

REALTIME MEASUREMENT OF AIR POLLUTANT GASES
BY TUNABLE DYE LASER

藤 井 陽 一 正 村 達 郎 ※

YOICHI FUJII

TATSURO MASAMURA

東京大学 生産技術研究所 (※現 電電公社)

INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE, UNIVERSITY OF TOKYO

◎ 1 は じ め に

このレーザーによる長光路差分吸収方式の感度の良さと、相関分光法の多成分の定量分析が可能という、両者の利点を兼ね備えた新しい分光法——連続掃引法の開発を行なったものである。

この方式は、レーザーとして同調可能な色素レーザーを用いて、可視光域のある波長範囲において連続的に波長を掃引して吸収スペクトルを測定し、被測定ガスに含れる各成分の標準濃度のガスの既知固有スペクトルと相関をとることにより、最小二乗法を用いて各スペクトルの分離を行なって、各成分濃度を一度に算出する方式である。

◎ 2 連 続 掃 引 法

まず、Lambert-beerの法則、及び、吸収スペクトルに重ね合せの定理が成り立つと仮定する。成分数 m の混合物の波長 λ_i の光に対する吸収係数を n_i 、 j 成分の標準濃度における吸収係数を a_{ij} ($i=1, \dots, n$) とすると、各成分の規格化された濃度 $x_1, \dots, x_n$ は、 $a_{i1}x_1 + a_{i2}x_2 + \dots + a_{im}x_m = n_i$ (1) となる。

最小二乗法の原理に従うと、(残差) 2 が最小となるような最確値 x_j は、

$$\begin{bmatrix} [a_{11}a_{11}] & \dots & [a_{1n}a_{11}] \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ [a_{m1}a_{11}] & \dots & [a_{m1}a_{1n}] \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} [a_{11}\alpha] \\ \vdots \\ [a_{m1}\alpha] \end{bmatrix} \dots\dots\dots (2)$$

により得られる。ここで

$$[a_{jak}] = \sum_{i=1}^n (a_{ij}a_{ik})$$

である。

◎ 3 最小検出可能分子数

連続掃引法の S/N は、差分吸収法の S/N の $2n$ 倍となることがわかる。従って、連続掃引法の最小検出可能分子数は、

$$\Delta\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum (\Delta\sigma_i)^2} \dots\dots (3)$$

$$\Delta\sigma_i = \sigma(\lambda_i) - \sigma(\lambda)$$

なる等価吸収断面積差

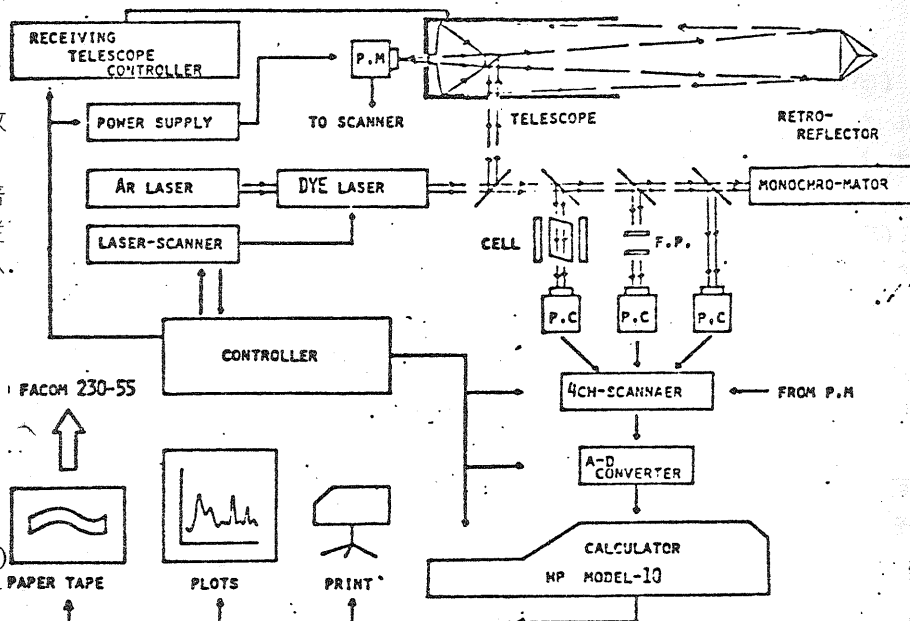
を用いて

$$NL = \frac{1}{\Delta\sigma}$$

..... (4)

$$x \sqrt{\frac{4qB}{SdPr} \frac{1}{2n} \left(\frac{S}{N} \right) \left(1 + \frac{I_d}{SdPr} \right)}$$

となり、差分吸収法に比



(図 1) システムの概要

べて感度が $\sqrt{2n}$ 倍となる。

◎4 検出可能成分数

最小二乗法により求められた最確値 x_j の二乗平均誤差 σ_{xj} は、残差の二乗和 $[p^2]$ と(2)式の係数行列の逆行列の対角成分 λ_{jj} を用いて $\sigma_{xj} = \sqrt{\lambda_{jj}[p^2]/(n-m)}$ (5)と表わされる。さて、実際の測定では、 $[p^2]$ は成分数 m 、測定点数 n にほぼ比例する。これは、 a_{ij} に誤差が存在することと、波長掃引に非線形性、及び、絶対波長のずれが存在するために生じる。

◎5 システムの概要

(図1)にシステムの概要を示す。レーザは、Arレーザ励起、CW同調可能色素レーザ(ローダミン6G)を用いた。発振波長は、プリズムの角度、キャビティ、及びキャビティ内に入れられたエタロンの間隔を変えて掃引される。

波長掃引方式には(1)プリズムをモータで回転させる広範囲同調方式

(2)エタロンの間隔を圧電素子により変え、キャビティ長の変化をこれに同調させる高分解広域掃引方式

(3)キャビティ長を変え、エタロンがこれに同期する超高分解掃引方式

の三種があるが、本システムでは、スペクトルが大気圧下、常温で測定されるため、圧力広がりにより、スペクトル幅が広く高分解能を要求しない上、各成分のスペクトルの特長をとらえるために、 $20\text{\AA}$ 程度の広い範囲を掃引する必要があることから、方式(1)を主として用いる。この時、発振線幅は約 10GHz である。

色素レーザの出力は、大気中又はガスセルを透過して、光電子増倍管により検出される。同時に、既知吸収線を有するガス(ex. Na)を入れたセル、及びフアブリ・ペロー干渉計からの透過光を検出して、掃引周波数をモニター、又フォトセルによりレーザ出力強度もモニターされる。この四つの信号は、スクアナ、ハビットA/D変換器を通して、一時四Kのメモリーに記憶される。記憶されたデータは、シンクロスコープ、又はペンレコーダで随時モニターすることができ、又、紙テープに出力して保存したり、Offラインで処理することも可能である。必要があれば、大型計算機にテープを介して入力できる。メモリーに記憶されたデータは、パーソナル・コンピュータ(CPU)の指令によりCPUに転送され、あらかじめ用意されたソフトウェアにより処理される。この操作以後の処理、及び操作は、すべてプログラムされ自動的に濃度算出までを行なうことができる。

◎5 連続掃引法の実験結果

5・1 NO_2 についての濃度測定

(図2)は、 29.7cm のセルを用いて NO_2 について、種々の濃度の吸収スペクトルを測定したものである。図におけるガスは、 $\text{NO}_2 \cdot 3380\text{ppm}$ 標準ガスから希釈することにより作製され、すべて大気圧にバランスされている。

5・2 成分分離についての測定

(図3)の(A)(B)(C)は、それぞれ、 NO_2 (5500ppm)、 Br_2 、 I_2 (130ppm)の三つの成分の吸収スペクトルを示している。

二成分間の相関は、 $r_{\text{NO}_2-\text{Br}_2}=0.495$ 、 $r_{\text{NO}_2-\text{I}_2}=0.588$ 、 $r_{\text{Br}_2-\text{I}_2}=0.370$ である。各成分のスペクトルの相関をとり、最小二乗法により分離定量分析を行なった結果、それぞれ平均誤差2%、8%で濃度の算出が行なわれた。

◎6 おわりに

本研究では、新しく開発した連続掃引法が、大気汚染の高感度で遠隔測定の可能な多成分同時定量分析の手段として、極めて実用性が高いことを述べた。その特長を列挙すると、

(1)単一レーザで多成分の同時定量分析が可能。

(2)他の成分ガスによる干渉妨害効果を受けない。

(3)光路長に比例した感度特性を持ち、極めて高感度。

(4)測定スペクトルの平均レベルからの変動分が分析に利用されるため

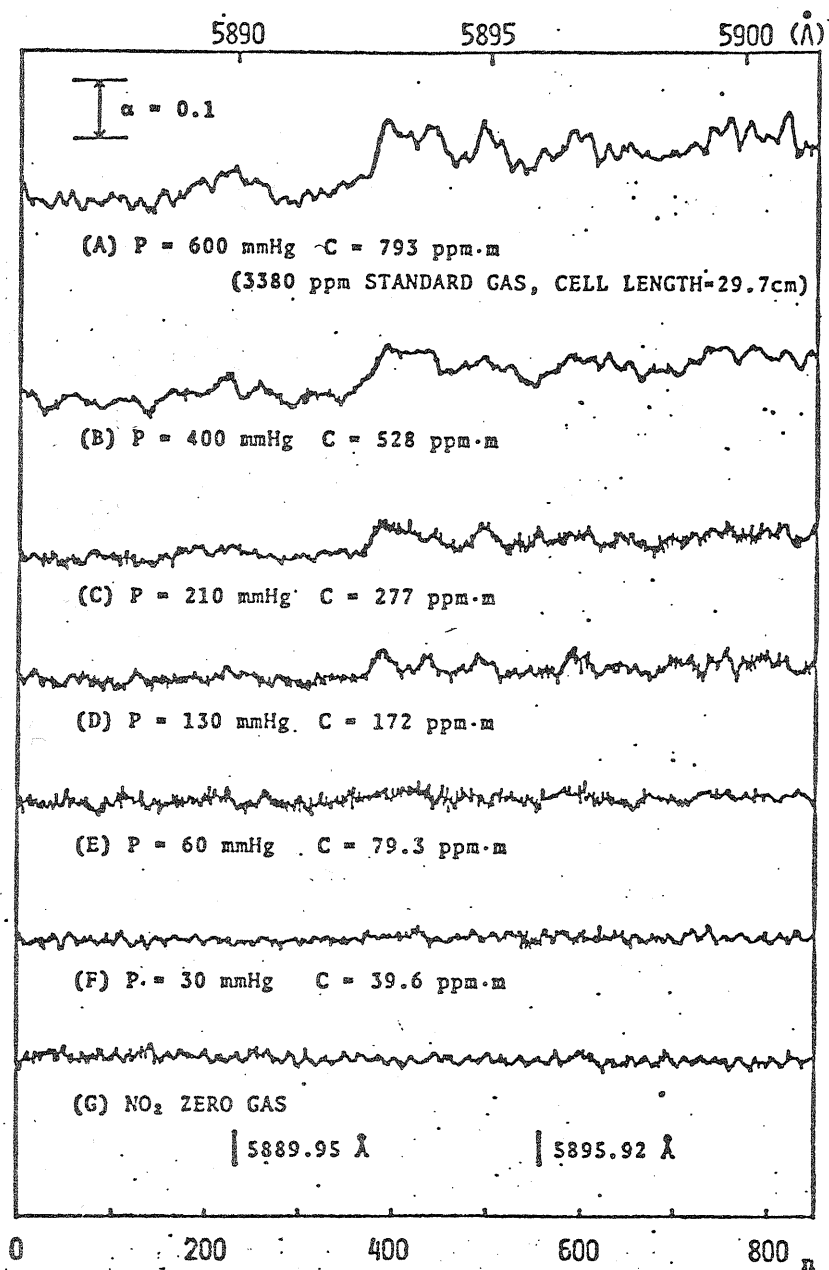
大気状況、測定系の特性変化を知ることなしに、濃度の絶対測定が可能。

(5) 測定波長数が多いため S/N が改善され、未知成分の存在による系統誤差の影響を受けにくい。

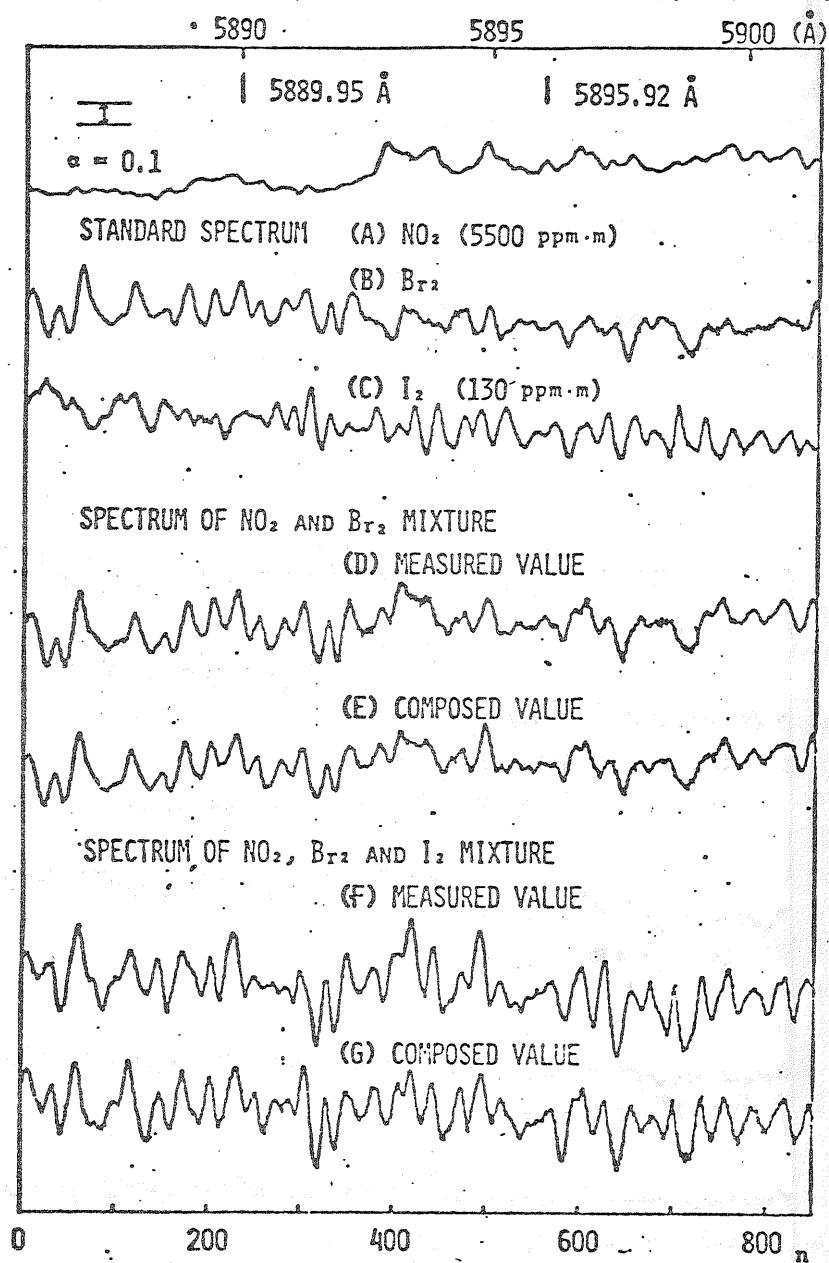
最後に、本研究を行なうにあたり、御指導をいただいた藤井助教授、及び、数々の御助言をいただいた斎藤教授、浜崎教授、柗助教授に深く感謝いたします。

◎ 7 参 考 文 献

- (1) H. Inaba, Opt. Elec., 4, p101 (1972)
- (2) K.W. Rothe, Appl. Phys., 3, p115 (1974)
- (3) D.T. Williams, Appl. Opt., 7, 4, p607 (1968)
- (4) R.L. Byer, Proc. IEEE, 59, 12, p1644 (1971)



(図2) NO₂の吸収スペクトル



(図3) 三成分 NO_2 , Br_2 , I_2 のスペクトルと混合ガスのスペクトル