

21. 長光路差分吸収法による大気中オゾンの測定結果

Measurement of Ambient Ozone with Long Path Absorption

浅井 和 弘 黒 岩 博 司 五 十 嵐 隆

Kazuhiro ASAI Hiroshi KUROIWA Takashi IGARASHI

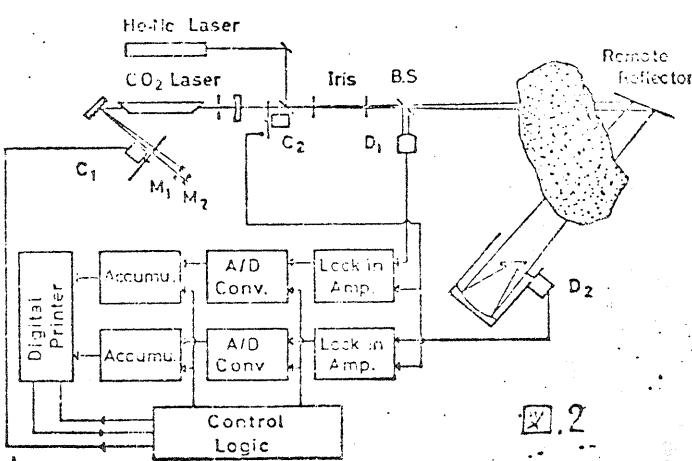
郵政省 電波研究所

Radio Research Laboratories, Ministry of Posts and Telecommunications

1. はじめに

差分吸収法は、光源としてパルスレーザを用いるレーザレーダ方式と、CWレーザ（気体、半導体レーザ）を用いる長光路方式の二つに分けられる。CWレーザを光源として用いた場合、三次元的汚染濃度分布の測定は不可能であり、又遠隔地点にレーザ光折り返し用反射鏡を必要とする等の短所があるが、レーザ光源自体は、小電力（ $\leq 1\text{ mW}$ ）ですみ、測定系も簡単なもので良い事などの長所を持つ。

筆者らは、4年前よりCW CO₂ レーザを用いた長光路差分吸収法による大気中オゾンの測定法について、理論的ならびに室内、野外等の実験を重ね、検討をおこなって来だ。そして、昨春より定常観測ができる様になった。今回は、長光路差分吸収法の原理を含め、今までに得られたデータについて報告する。



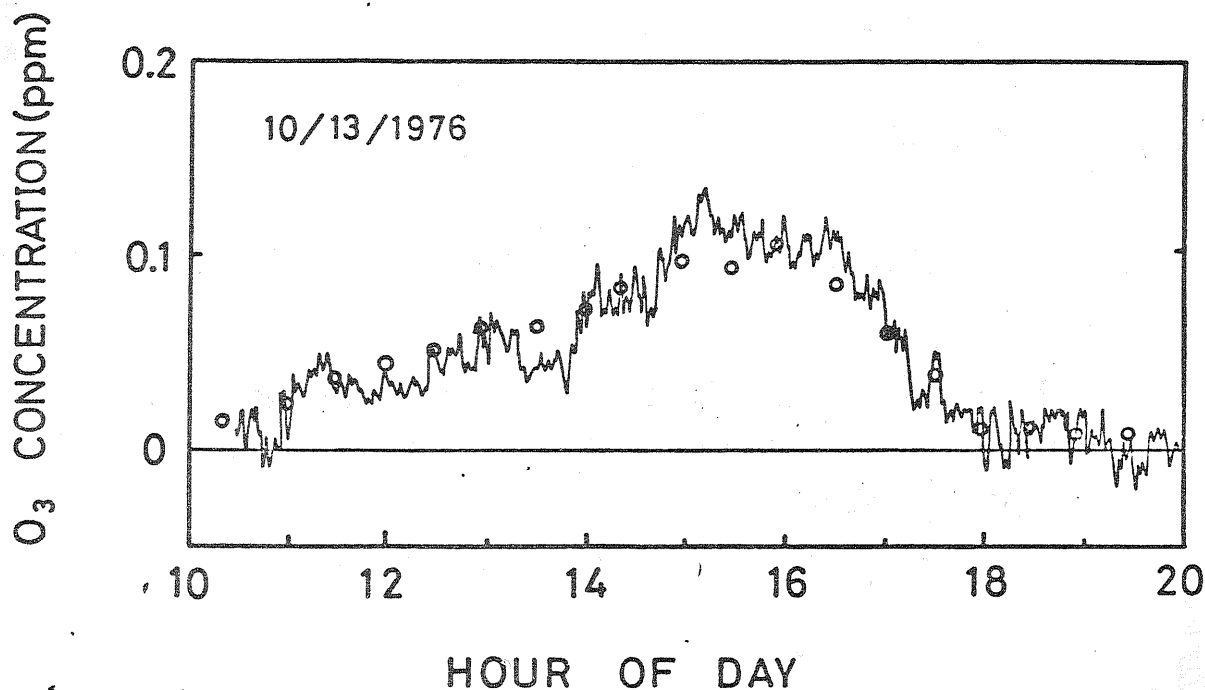
測定装置

表1 実験装置の諸特性

レーザ出力	$\leq 1\text{ mW}$
折り返し用反射鏡	30 cm dia
受信望遠鏡	15 cm dia
検出器	モニター用 パイロ型検出器
	信号用 HgCdTe 検出器
$\sigma_{P(14)} - \sigma_{P(24)}$	$5.5 \times 10^{-19}\text{ cm}^2$

2. 大気中オゾン濃度の測定結果

昨夏は全国的な異状気象にみまわれ、冷夏であった。それ故、通常では5月下旬頃から発生する光化学スモッグも昨夏ではほとんど起らず、



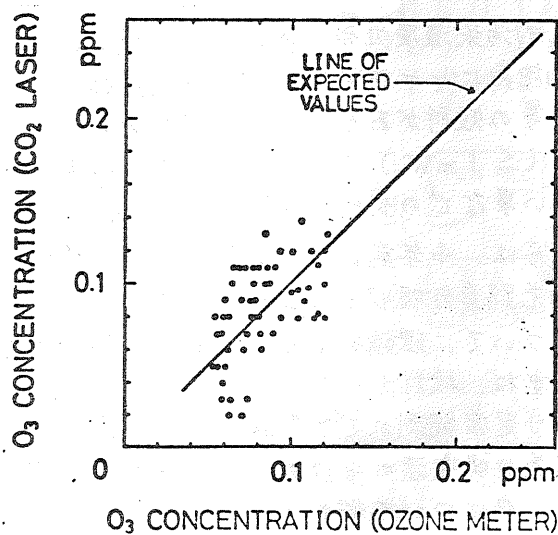
第1図 CO_2 レーザを用いて差分吸収法で求めたオゾン(O_3) 濃度の測定結果。実線がレーザによるものであり、○印はオゾンメータ(ケミルミ法によるもの)による値

わずかに8月～9月にかけて4回程オゾン濃度が0.15 ppmを越えたにすぎなかった。そして、通常では9月下旬で光化学スモッグシーズンは終了するはずなのに、昨年(1975年)は10月下旬まで0.1 ppmの濃度を越える日が多くみうけられた。

第2図は、この CO_2 レーザオゾンモニター装置で測定した測定結果と、従来からあるエタレンとオゾンの化学発光を利用したオゾンメータ上での測定濃度との比較を示す。図中実線はレーザでの測定結果、○印はオゾンメータによる測定結果である。なお、オゾンメータはオゾンモニター装置のある実験室内におかれ、吸入口は、屋外のレーザ光伝搬路に近いところに設置してある。

第3図は、この時の各測定装置による測定値に対する相関度を示している。濃度0.03 ppm以下では相関がくずれているが、これはこの時の $\sigma/\bar{y}$ が $\approx 0.8\%$ (すなわち最小測定可能濃度0.03 ppm)である為、当然と言えよう。

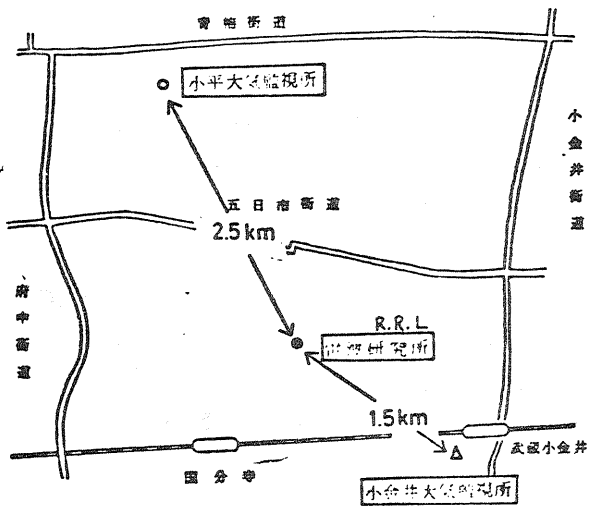
次に、他の監視所での測定結果との比較を示す。現在電波研究所の附近には、都の公害監視施設が小金井、小平、田無の各市役所屋上に設置されており、オゾン(オキシダント)濃度を



第2図 オゾンメータで測定した O_3 濃度と CO_2 レーザでのそれとの相関図

はじめ、 NO_x 、 SO_x 等の汚染物質の監視をおこなっている。なお、オキシダントとはオゾンを主成分とする O_x の総称である。第3図は地理的關係を、第4図は1週間のデータ比較をそれぞれ示す。この測定期間中の $\sigma/\bar{y} \approx 1.2\%$ (すなわち0.04 ppmの最小検出可能濃度)であった。

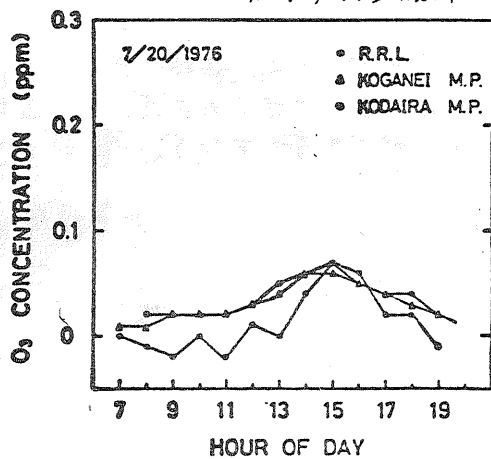
オ3図 電波研及び都の公害監視所（電波研近
辺の）の位置



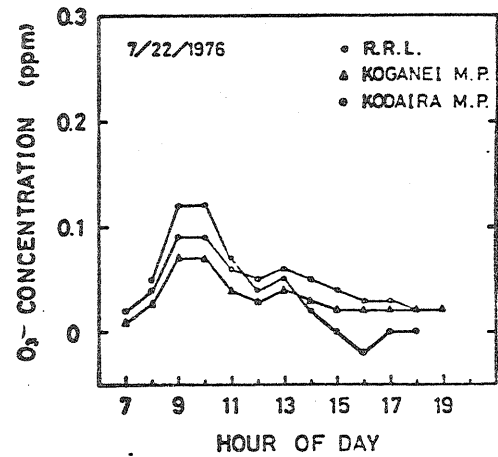
オ4図

1週間のデータ比較

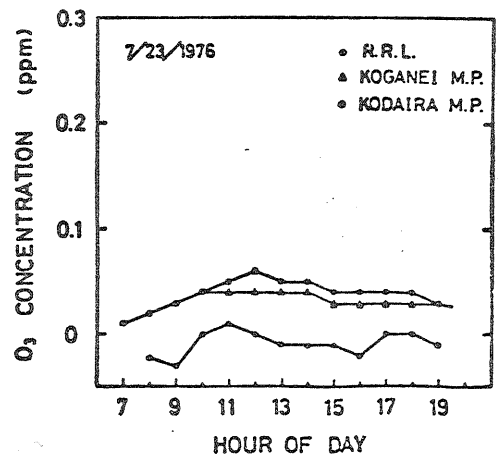
- ----- 電波研(R.R.L.)
- △ ----- 小金井大気監視所
- ----- 小平大気監視所



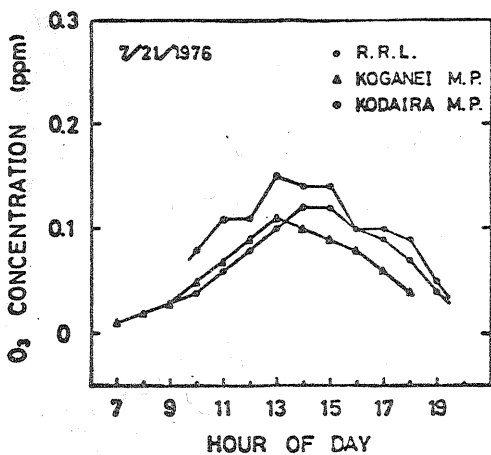
(a)



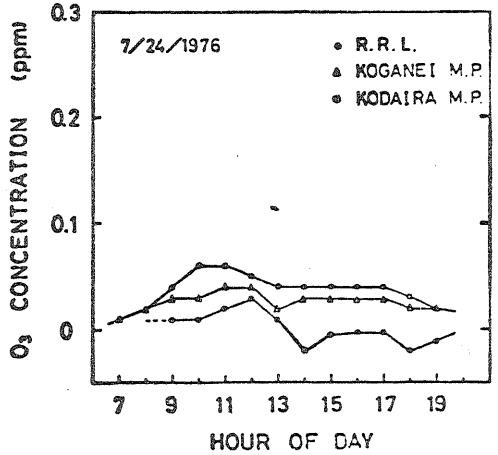
(c)



(d)



(b)



(e)

3. 測定法ならび測定結果に対する検討

以上、測定法ならびに昨夏のデータの一部を示し、CO₂ レーザを用いた大気中オゾンのモニターについて述べて来た。この章においては、前述の測定法ならびに測定結果に対する考察をおこなってみたい。

まず、光路長と二波長切り換え間隔時間の点について。今回の実験においては地理的、物理的要因により、全光路長は180mの距離しかとることができなかった。それ故、 Fig. 1 で示した様に、大気の中らぎによる測定への影響はほとんど無視できた為、P(14) から P(24) への切換え時間が60 secであったにもかかわらず、測定に際しては十分な精度を得ることが出来た。しかし、一般にシンチレーション効果により、伝搬中のレーザ光は、100 Hz を中心とする、10~100 Hz のスペクトラムをもつ振巾変調を受ける。そしてこの効果は、光路長の大小により変調度が変わる。従って、光路長を1 Km 以上とした場合、大気の中らぎによるレーザ光の強度変化は無視できなくなる。Hinkley 等は、この点に関して、1 KHz すなわち 1 msec 程度の切り換え間隔時間とすれば、これらの影響を除ける事を、PbSi_{1-x}Se_x (x=0.18) 半導体レーザを使って確かめている。

次に、レーザ及び送受信系を含む光学系と測定系の精度 $\sigma/\bar{y}$ との関係。章において、 $\sigma/\bar{y}$ は1ヶ月ごとの光学系の調整で常に一定の値ではなく、0.5~1.5(%) 程度の範囲であることを述べた。この原因としては、① P(14), P(24) の2つのレーザビームの重なり、② 横モードの変化、等の影響が考えられる。実験を通して筆者らは、差分吸収法におけるキーポイントは、この二点であることが判った。すなわち、上記の二点を極力おさえることにより、 $\sigma/\bar{y}$ すなわち最小検出可能濃度数を小さくすることができる。が、この調整は微妙であり、その為調整の度に0.5~1.5% の間で $\sigma/\bar{y}$ が変わったと思われる。

次に、測定結果についてふれてみる。 Fig. 2, 4 からわかる通り、従来のポイントサンプリング法による測定値と、レーザを使った長光路差分吸収法による全光路中での汚染ガスの平均濃度とはあまり違いはない。すなわち、

大気中のオゾン分子の分布が一様である為、このような結果が得られたものと思われる。そして多くの測定結果においても、同様な結果が得られた。しかし、レーザによる測定値とオゾンメータによる測定値とが、全く一致しなかったり、部分的にのみ一致する場合も実験中に起った。この原因が、大気中オゾンの不均一分布からくるものか、装置の異状動作によるものか正確に把握できなかったため、今回データとしてはのせていない。これは今後の課題である。

最後に、この方法による広域監視について述べてみる。 Fig. 3 の地図で示した様に、現在三多摩地域には、研究所を中心に半径2~3 Km 以内に前記の三監視所があり、その他この領域内には府中、国分寺、東久留米等の市も存在する。したがって、たとえば研究所を中心として各市役所の屋上にレーザ折り返し用反射鏡を設置することにより、一地点からの広域監視が可能と考えられ、現在の様に各監視所を設置する必要はなくなる。また、技術的には、2~3 Km のレーザ伝搬はあまり困難な事ではなく、以上の点を考えれば、十分この方法による広域オゾンモニターができるであろう。

4. おわりに

本文は、cw CO₂ レーザを用いた、大気中オゾンの測定法ならびに測定結果の一例を掲げ、この方法の長短所を含めた検討結果について述べてみた。

現在、国内外でレーザを用いた大気汚染物質測定について、多くの所で研究、開発が進められている。しかし、今回の様に長期にわたり実際に大気中汚染ガスの定量測定を行ない、かつ測定系が $\approx 1\%$ の高精度を得ている例は、筆者らが知る限りではほとんどない。筆者らは、過去十年間の成果を基に、今後より一層の実用化への研究を Pulsed CO₂ レーザによる、レーザレーダ方式を含め、推し進めていく予定である。

なお、この研究は「国立機関等公害防止に関する試験研究」の一つとして、環境庁のサポートを受け行なわれたものである。