

14 短光路共鳴吸収法による多成分大気汚染同時検出システムの開発

AN AIR-POLLUTION MONITORING SYSTEM FOR MULTIPLE POLLUTANTS OVER SHORT PASS

佐野 博也

Hiroya SANO

古賀 隆治

Ryuji KOGA

棚田 嘉博

Yoshihiro TANADA

岡山大学工学部電子工学科

Department of Electronics, Okayama University

1 緒言 環境基準濃度の窒素酸化物の濃度測定にあたって湿式法が用いられることが多いが対象とする汚染ガスの濃度が極めて希薄な場合は試料大気のサンプリング時の器壁への付着、前処理段階での他物質からの干渉を受ける、などの問題がある。

これに対し複数の波長のレーザー光に対する長光路の吸収を利用した方法は測定感度、干渉の排除、*in situ* である...等の利点はあるが反射鏡の設置やレーザーダ構成を必要とするなど計測方式としては大がかりとなる。

レーザーを用いない相関分光計では同一の波長域に吸収線を共有する複数のガスが混在する汚染大気に対して各成分の濃度を分離して知ることができる。この方式において分光器を可同調レーザーに置き換えるとレーザーのスペクトル中が狭いことから混在ガス相互の干渉の少ない測定方式が得られると期待できる。

いずれの吸収法にも共通してその感度は濃度距離積の形であらわされ、短い光路長しか持たない小形の機器において検出可能最低濃度を下げるためには光電変換における信号対雑音比を高めることが必要である。光源としてパルス動作レーザーを用いるならば電子工学的な技術の利用によって総合的な光電変換の信号対雑音比を向上させ得るのでこの目的に沿うことができる。

以上の理由により我々は測定対象としての大気に触れず、短光路を用いた小型の、そして複数の大気汚染ガスが混在していても個々の濃度を相互の干渉なしに分離できる測定方式を目指し、パルス動作の色素レーザーと on-line の小

形計算機を結合した方式の開発に当たってきた。

基礎となる技術的問題を解明するために第一段階として NO_2 ガスを対象とし可視領域 460 ~ 470 nm におけるスペクトルが安定に採れる装置の開発を行った。同時に、得られた数値データを計算機により数値処理して NO_2 の濃度を雑音の中から拾い出し、また機器システム全体の動作を自動的に制御するソフトウェアの開発を行った。

2 測定原理と個別ガス濃度の分離

図1は光学的な構成を主としたブロック図である。色素レーザーのパルス出力光はビームスプリッタにより分けられ、1部は入射光エネルギーを測定するためフォトダイオード#1に導かれ、残りは測定すべき汚染大気中を $L[m]$ 通

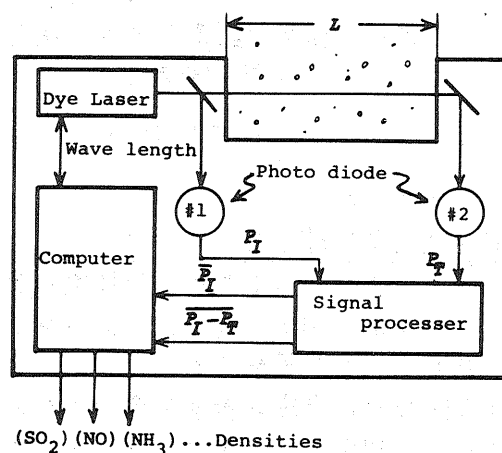


図1 吸収法による多成分大気汚染計測システムの概念図

過した後、フォトダイオード#2に至る。室内実験では汚染大気の部分は熔融石英の窓を持つセルに置き換えられている。2つのダイオードの出力は電子回路によって整合フィルタリングとAD変換を受けた後、計算機に送られる。

いま波長域 $\Lambda = [\lambda_{\min}, \lambda_{\max}]$ において測定の対象となる有色ガスも含めて混在するガスの吸収断面積と濃度をそれぞれ $\sigma_i(\lambda)$ [m^2], C_i [ppm], $i=1 \dots I$ とすれば雑音を考えないこととして透過光と入射光のエネルギー P_T, P_I [J] について Lambert-Beer の法則

$$P_T = P_I \exp[-\alpha \sum_{i=1}^I (C_i \cdot L) \sigma_i(\lambda)] \quad (1)$$

が成立つ。但し α は分子密度 [m^{-3}] と濃度 [ppm] との換算係数で温度が 300 K のとき $\alpha \approx 2.7 \times 10^{19}$ [m^{-3}] である。ここで波長に依存する光学的厚み $f(\lambda)$ 、すなわち

$$f(\lambda) = \alpha \sum_{i=1}^I (C_i \cdot L) \sigma_i(\lambda) \quad (2)$$

が測定によって得られるならば区間 Λ において

$$d\langle \sigma_i(\lambda), \sigma_j^*(\lambda) \rangle_{\Lambda} = \delta_{ij} \text{ (Kronecker)} \quad (3)$$

となるよう選んだ随伴スペクトル $\sigma_j^*(\lambda)$, $j=1 \dots I$ を用いて

$$C_i \cdot L = \langle \sigma_i^*(\lambda), f(\lambda) \rangle_{\Lambda} \quad (4)$$

なる演算によって濃度 C_i が算出される。

実際の測定にあたっては f の値に雑音 n が混入するので最終的結果は誤差を含み、雑音 Gaussian 的であれば $C_i L$ の標準偏差は

$$\sigma(C_i L) = \sigma(\langle \sigma_i^*, n \rangle) \quad (5)$$

によって与えられる。

3 電子的信号処理方式について

フォトダイオードの出力から計算機に至るまでのブロック図を図2に示す。図の中で遅延回路は色素レーザーを駆動する N_2 レーザ装置の発生する衝撃性の電磁気雑音を避けるためのものである。相関フィルタはフォトダイオードからの電気信号が $1 \mu\text{s}$ のゆらぎを持たないのでその間のみレーザー光に同期して予め設定した波形との相関をとるもので Walsh-Fourier 変換を基に設計され、高速の電子スイッチ群により

構成されている。^[1]

この信号処理系統は単一の系統により2つの信号 P_T, P_I を測定するため電子スイッチにより差動アンプの出力 $K(P_I - P_T)$ と正規化信号 P_I を交互に測定して2つの累算器に蓄える。

使用しているレーザーは Molelectron 社のもので N_2 レーザ励起のパルス動作色素レーザーであるがその出力の変動は $10^4/\text{s}$ 程度のドリフトと1発毎にほぼ無相関で約5%の標準偏差を持つゆらぎに分けられる。^[2] これらのゆらぎは前記累算器の内容の比を取るにより2次の微小量となる。

電子信号処理系の発生する内部雑音はフォトダイオードの出力が充分大きいのでAD変換の量子化雑音に比べ充分小さくすることができる。

最終的に取り除き得ないのはビームスプリッタのスプリット比 γ (≈ 1) のゆらぎ $\delta\gamma$ とフォトダイオードの量子雑音 n_q (信号に対する相対値) である。我々の場合については $\lambda \approx 460 \text{ nm}$, 光入力が約 1 nJ , 量子効率 30% の値を用いると理論的に

$$\sigma(n_q) \sim 10^{-5} \quad (6)$$

が得られる。また信号レベルが大きい事と相関フィルタの利用によりショット雑音は無視できる。

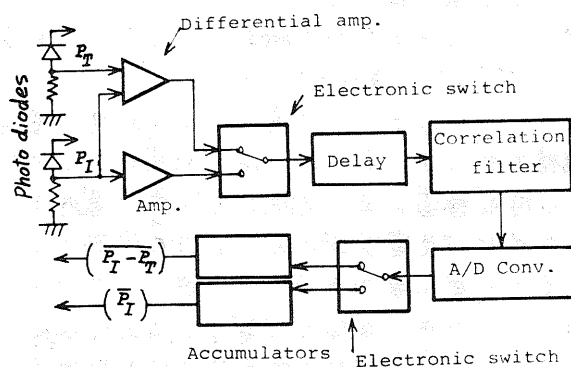


図2 電子信号処理系統のブロック図

ビームスプリット比のゆらぎ $\sigma(\delta\gamma)$ については実測値を得ていないが仮にこれを0とすると波長 462.7 nm と 462.8 nm を用いた差分吸収方式による NO_2 の濃度測定を想定すれば、その測定値のゆらぎ(標準偏差)は

$$\sigma(C_{NO_2} \cdot L) = 0.04 \text{ [ppm} \cdot \text{m]} \quad (7)$$

となる。 $S/N = 1$ によって検出限界を定義するならばこの $0.04 \text{ [ppm} \cdot \text{m]}$ が本方式の1つの検出限界と言える。

4 パルス数配分の最適化 この方式を実用化するためにはレーザパルスの総発射数を制限したうえで、複数のガスのいずれに対しても良い S/N を得る必要がある。

光学的厚み f の測定値に雑音が混入すると計算機による数値処理の結果には標準偏差が(5)式で与えられるようなゆらぎが生ずる。レーザを1回発射した結果の f のゆらぎを n とすればこれがガウス性雑音であると考えて M_j 回の平均を取ると、そのときの波長 $\lambda = \lambda_j$ における f のゆらぎは見かけ上

$$n_j = \frac{1}{\sqrt{M_j}} n \quad (8)$$

で与えられる。

極めて多くの波長 $\lambda = \lambda_j, j=1 \cdots J$ において f を測定する場合を考えて総パルス数 $M = \sum M_j$ が一定という拘束条件の下で $\sigma(C_i L)$ を最小にするパルス数配分は波長の割りあてを連続的にした時の変分法の適用により

$$M_j \propto \lambda_j^* (\lambda_j) \quad (9)$$

によって与えられる。

さらに複数の物質の同時測定を行う場合は測定波長 λ_j の選択とパルスの配分を適当にして複数の $\sigma(C_i L)$ $i=1 \cdots I$ を同時に引き下げる、いわゆる多目的最小化問題が生ずる。

この問題の解として非劣解と呼ばれるものがあるがこれを求めることは徒に計算を複雑にすることになるので我々は代りに $\min \cdot \max$ 問題を考えようとしている。すなわち対象とする複数の汚染物質があるときその中で検出精度の最も悪いものができるだけ良くなるようなパルス数配分を求める問題が得られる。

5 可視域 $462.5 \sim 463.0 \text{ nm}$ における NO_2 吸収スペクトルの測定例

この方式のハードウェアは本質的には複光束形の吸光光度計を可同調レーザと電子回路によって構成しようとするものであるから、その精度は例えば希薄

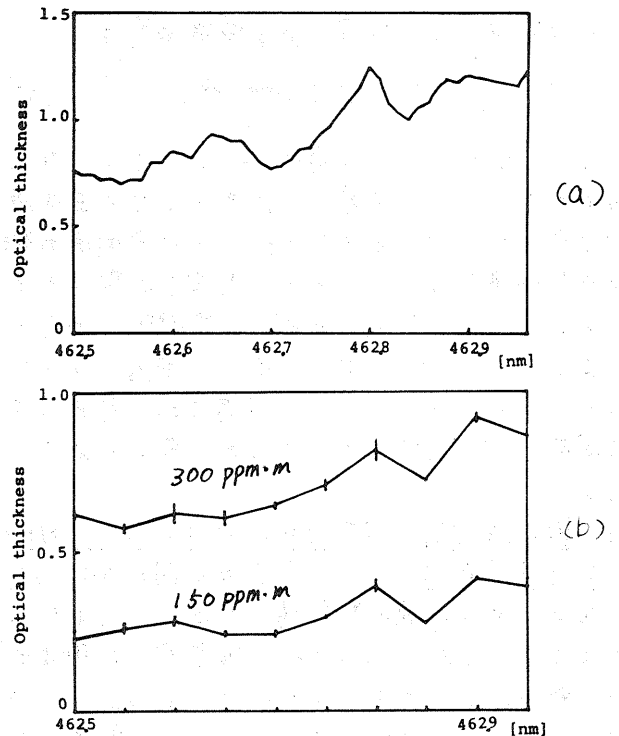


図3 NO_2 の吸収スペクトル (a) Wilkerson によるもの、(b) 本研究における測定例

な NO_2 の吸収スペクトルをどれだけ精度良く、安定に採れるか、によって評価することができる。図3は本研究で採った NO_2 の吸収スペクトルと Wilkerson ら^[2] によって報告されている吸収スペクトルを試料の濃度距離積が等しくなるよう尺度を調節して示したものである。

図4は本システムにおいて清浄大気を対象としてその減衰を長時間測定し、システムの時間安定性を測定した結果である。これら2つの結果から $\lambda = 462.7, 462.8 \text{ nm}$ の2波長を用いる差分吸収方式を仮定すれば本システムのハ

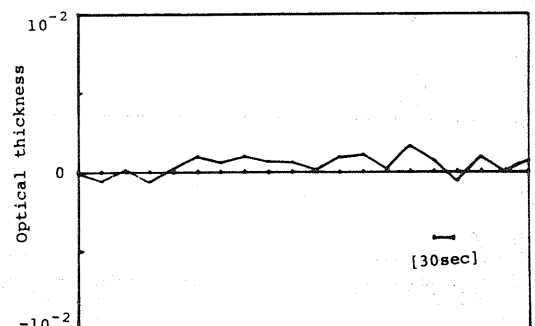


図4 空セルの長時間測定

ードウェアによって得られる標準偏差は

$$\sigma(C_{NO_2} \cdot L) \approx 2 \text{ [ppm} \cdot \text{m]} \quad (10)$$

と算出される。この値は(6)式によって与えられるものに比べて著しく大きい。その主な原因は電子信号処理系統が N_2 レーザ発射時の衝撃性電磁雑音を拾うことと、光学系の剛性不足によるスプリット比、あるいは透過率のゆらぎによるものと推測されている。前者についてはシールド、タイミング、回路方式の変更により容易に $1/10$ 程度にできるものと考えられている。

6 紫外域 220~227 nm における NO , NH_3 , SO_2 の同時測定

図5及び図6(a)に NO , SO_2 及び NH_3 の吸収断面積を示す。これから判るように 220~227 nm の波長域を利用すれば3種のガスの同時測定が可能である。その場合 NH_3 と SO_2 の吸収スペクトルに一部重なりがあるのでこれを分離するため2節で述べた数値フィルタが用いられる。

実際の測定に当っては色素レーザに非線形光学結晶 KPB を用いた逓倍器を装着する事以外は可視光の場合と全く同じ機置構成である。

この場合の測定精度についてはフォトダイオードの量子効率が約 $1/10$ に下るので検出精度の理論的限界は悪化する筈であるが我々の場合、前述したように電子信号処理系統の発生する雑音の音が卓越しているので精度の悪化は観測さ

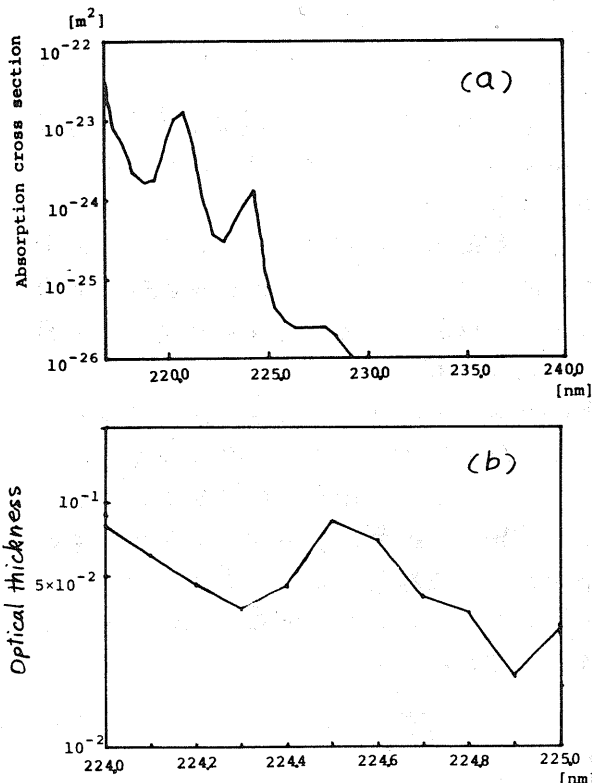
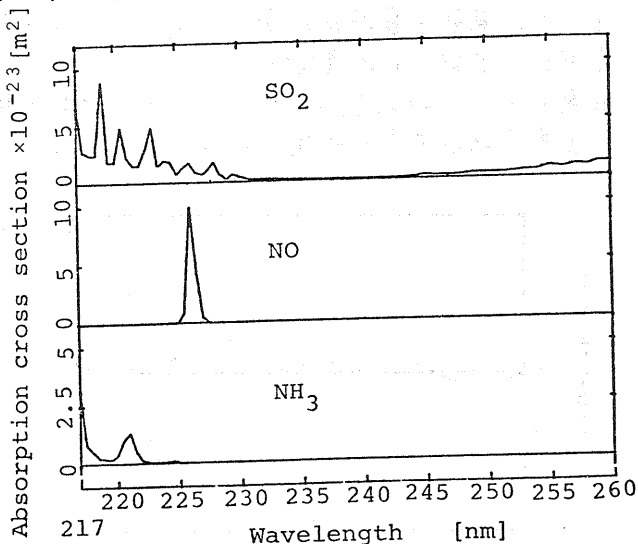


図6 NH_3 の吸収断面積(a)^[4]と測定された吸収(b)。

されなかった。

図6は既に報告^[4]されている断面積と本装置によって測定した例を比較したものである。試料はセル中に滴下したアンモニア水からのガスで濃度は不明であるが 224.5 nm 付近の吸収のピークについては両者の間に良い一致が見られる。

7. まとめ 短光路上の吸収を測定して希薄な大気汚染ガスを測定するための方式としてパルス動作可同調レーザを用いるシステムの開発を行ってきた。現在までに得られた精度の実測値は NO_2 に対して 2 ppm·m であり、理論的限界はフォトダイオードの量子化雑音から 0.04 ppm·m であることを示した。さらに UV 域においては NO , SO_2 , NH_3 の同時測定が可能であることと実験結果の一部を示した。

- 文献 [1] 佐野他: 照明学会誌 Vol. 61, 169 (1977)
 [2] 佐野他: 第4回 レーザ・レーザ・シンポジウム #7 (1977)
 [3] Wilkerson et al.: Univ. of Maryland Technical Note BN-184, 1974.
 [4] Thompson et al.: J. of Geophysical Research, Vol. 68, p. 6431, 1963.