

大気中汚染ガスのレーザースペクトルによる 局所的計測

A Monitoring Method by Laser Spectrum
for Local Air-pollution

古賀 隆治

小坂 恵

佐野 博也

Ryuji KOGA

Megumi KOSAKA

Hiroya SANJO

岡山大学 工学部

The School of Engineering, Okayama University

1. はじめに

我々はかねてより、実時間かつ局所的計測が可能になることを目指して、色素レーザーと短い光路上の共鳴吸収を利用した大気汚染濃度計測システムの開発を行ってきた¹⁾²⁾のでその結果を報告する。

新しく考案された方式の特徴は 10^{-4} Np程度までの微小な減衰量をいかにして雑音を抑圧して測定するかという点と、レーザー波長の絶対誤差の補正を行う方法にある。前者はパルスレーザー出力のゆらぎを高い精度で補正しながら小さな減衰量の変化のみを拡大する瞬時差分補正方式(IDC)と名付けた電子回路³⁾とこれに協力する計算機アルゴリズムによって、そして後者はやはり計算機によって実行される別のアルゴリズムによって、ている。

実験のために対象としたガスはNOとSO₂で、前者のσ-Oバンドの存在する、波長226 nm付近の波長を用いた。

2. 測定原理のあらまし

分子密度Nのガスが存在し、長さLの区間を通過するパルスレーザー光エネルギーを電荷に変換して測定し、これを P_0 , P_T とすると、ランベルトベールの法則から次式が導かれる。すなわち

$$P_T = P_0 \exp\{-\tau_0(\lambda) - NL\sigma(\lambda)\} \quad (1)$$

ただし $\tau_0(\lambda)$ は測定システムの光学的、電気的伝達率を総合した見かけの透過率に相当し、 $\sigma(\lambda)$ に比べてその λ についての変化はゆるやかであるとする。

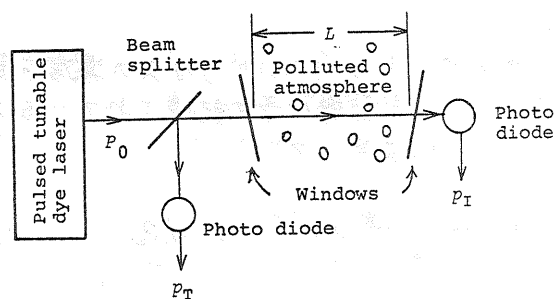


Fig.1 The measurement of the Attenuation for light.

このときFig.1のようにビームスプリッターよりレーザービームを分割してレーザー出力 P_0 をモニタし、その変動の影響を除かぬばならないが、 P_0 と P_T を独立な系統を用いて信号処理したのでは各種の雑音のために小さな減衰量 $NL\sigma$ は測定できない。そこで減衰を受けた分、 $P_0 - P_T$ について信号処理を行い、そのうえで正規化する。すなわち見かけの減衰量として

$$\tilde{\tau} = \frac{P_I - P_T}{P_I} \quad (2)$$

を得る。これを実現する電子信号処理系を Fig.2 に示す。ビームスプリッタの分割比、

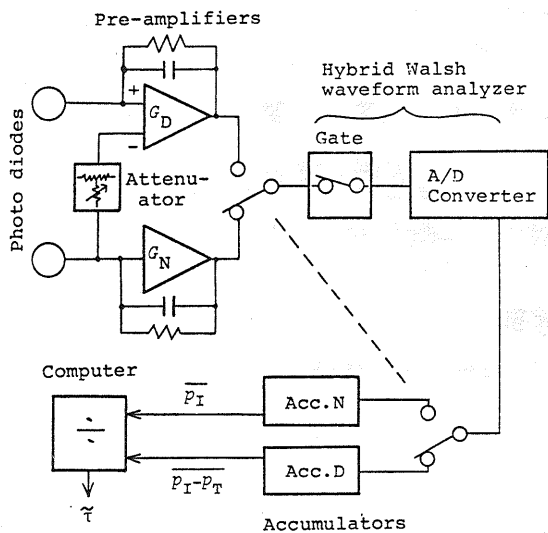


Fig.2 A schematic diagram of the instantaneous difference compensation system.

差動増幅器に至る2系統の信号系の利得の差、光学系の減衰等は(1)式における τ となってあらわれ、 $\tilde{\tau}$ はガスの真の減衰を示すものではない。

このスペクトル $\tilde{\tau}(\lambda)$ からガスの濃度を算出するために、計算機に予め記憶されているスペクトル $S^*(\lambda)$ を用いて

$$NL = \int_{\lambda} S^*(\lambda) \tilde{\tau}(\lambda) d\lambda \quad (3)$$

なる演算を行う。荷重 $S^*(\lambda)$ としてはそれ以前に混入している干渉スペクトル $\tau(\lambda)$ を排除するために

$$\int_{\lambda} S^*(\lambda) \tau(\lambda) d\lambda = 0 \quad (4)$$

が成立するようなものを選ぶ必要がある。これは $\tau(\lambda)$ の含まれる属を予め指定することにより定めることができる。我々はこのような $S^*(\lambda)$ を $\{\sigma(\lambda), \tau(\lambda)\}$ に対する随伴スペクトルと呼んでいる。⁴⁾

3. 測定精度の検討

測定精度を制限する要因とその対策について述べる。

a) レーザ出力のゆらぎ

各パルス毎にレーザ出力が基本波で5%、第2次高調波で10%以上の標準偏差でゆらぐ。¹⁾ これに対し、瞬時差分補正方式と正規化によって抑圧を行うが、その補正残があり、実際には他の雑音中で最大となる。

b) ビームスプリッタの分割比のゆらぎ

光学系を支持する枠の幾何学的変形により分割比が変動する。しかし、入射光を直線偏波とし、その偏波面と入射面(入射光と出射光の作る面)のあいだの角を適当に選べば入射角の微小変動による分配比のゆらぎを零にできる。Fig.3はこの効果を示す実験結果で、ビームスプリッタを含む光学系に故意にモーターで振動を与え、見かけのその分散を測定したものである。最適偏光角が存在し、その許容範囲は極めて狭いことがわかる。

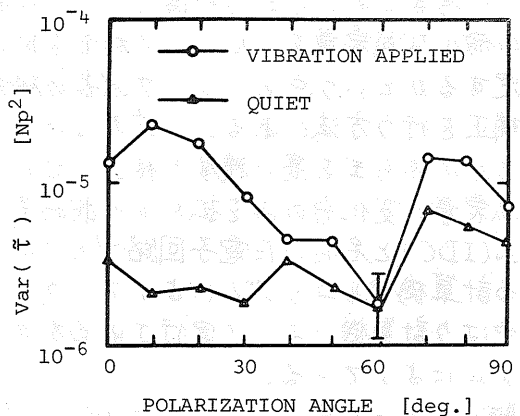


Fig.3 An effect of polarization angle on the beam-splitting ratio.

c) 電子信号処理系の定常雑音

抵抗の温度雑音、フォトダイオード、増幅器のショット雑音などから成るが、レーザパルスが理想的インパルスならば、プリアンプのバン

ド幅 B_p と、その直後に設けられ、 t_g 秒間のみ導通する電子スイッチによりこの雑音は抑圧される。その効果は $\alpha = B_p t_g$ なる量で定まり、 α が小さい程良い。Fig. 4 にこの過程を示す。最後に付けられた積分器はAD変換器の機能を示す。

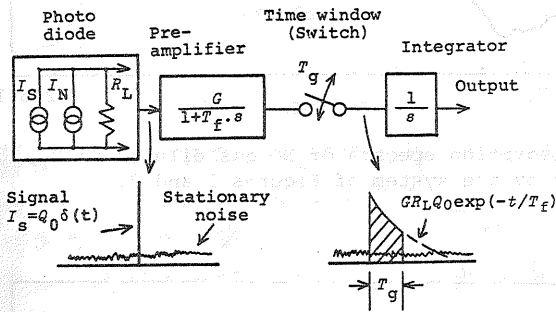


Fig. 4 Suppression of stationary noise by a time window and an integrator.

d) AD変換器の量子化雑音

瞬時差分補正方式によってアナログ処理された信号を扱うので、量子化雑音はAD変換器のビット数と扱おうとするその最大値によって決まる。すなわち対象ガスによる変動のみを拡大して量子化することができるので P_L 、 P_T を直接量子化する場合に比べて少いビット数で同じ精度が得られる。

以上 a)~d) に示した雑音は、それに相加的な、いわゆる零誤差を与える。これに対し、以下のレーザスペクトルのゆらぎ、ひろがり、および絶対波長誤差は、算出されたガス濃度値に相乗的な、いわゆるスパン誤差を与える。

e) レーザスペクトルのひろがり

γ -0 バンドのNO スペクトルのように孤立した線スペクトルの場合、その半値全幅 $\Delta\nu$ よりレーザスペクトルの半値全幅 $\Delta\nu_L$ の方が大きくなると両者のコンボリューションで与えられる減衰量は小さくなり、濃度との比例関係も損われる。計算の結果では $\Delta\nu_L/\Delta\nu$ が10以下で、| ϵ | が 10^{-1} 以下の場合、気体の濃度と ϵ の非線形性はほとんど無視できる。⁵⁾

f) レーザ波長の絶対誤差

機械的方法で波長掃引を行う色素レーザを光源とするとき、その波長には系統的偏差がある。この偏差に対しては、計算機で(3)式の演算を行うとき、すでに得られているスペクトルに対して適当な波長のシフト $\Delta\lambda$ を仮想的に導入し、

$$NL = \int_{\lambda} S^*(\lambda) \tilde{\tau}(\lambda + \Delta\lambda) d\lambda \quad (5)$$

として計算する。このとき算出された濃度値と既知スペクトルから逆に合成スペクトル $\hat{\tau}(\lambda)$ が計算できるが、相対的残差

$$R = \left[\frac{\int_{\lambda} \{ \tilde{\tau}(\lambda) - \hat{\tau}(\lambda) \}^2 d\lambda}{\int_{\lambda} \{ \tilde{\tau}(\lambda) \}^2 d\lambda} \right]^{1/2} \quad (6)$$

が最小になる $\Delta\lambda$ を選ぶアルゴリズムを実行すると微小な波長偏差の影響が除かれる。

4. 実験結果

希薄なNOのスペクトルを採った例をFig. 5に示す。試料は窒素バランス5750 ppmの標準ガスを乾燥窒素で希釈したものでセル長は3.5 cmである。NOの全くならばランクのスペクトルを同時に示すが、両端で落ち込んでいるのは、レーザビームが波長につれて動き、その一部がフォトダイオードの光電面から外れるためである。1つのスペクトルは151の波長から成り、その測定には約5分を費した。2つのスペクトルは同一試料について、ほぼ連続して採られているが、この間にも濃度は変化している。濃度値は(5)式による計算で得られたもので、(4)式を満す λ の属としては λ の2次関数としている。

この実験とは別に、先に述べた零誤差を波長を固定して測定した結果によればレーザ1発当りの ϵ の分散は $10^{-8} \times \frac{1}{4} \text{M}^2$ であった。これと、Fig. 5のスペクトルから試算すると、 $S/N = 1$ で測定できるNOの濃度・距離積はおよそ0.01 ppm・mとなる。

さらに濃度範囲を広げ、波長範囲も広くして採ったものをFig. 6に示す。上測3本はランクが零になるよう調節してあるが、最も下の

ものはこの調整が不完全である。しかし(3)式の演算によって、濃度値への影響は断たれている。

Fig. 7はNOとSO₂の混在ガス、およびそれぞれの単独のスペクトルの1例である。それぞれをスムージング処理した後、—●—で示された波長のみを用いた簡単な処理を行った結果、この場合についてはNO 7%、SO₂ 17%の誤差で得られている。

この計算は400語の記憶容量を持つ計算機で行われた。このように少いサンプル波長数で計算を行っても(5)式による波長偏差の補正が十分に行えず、誤差が大きくなる。この誤差はさらに記憶容量の大きい計算機の使用により、サンプル波長を多く取れば減少すると同時に算出値の信頼性も向上する。

5. まとめ

パルス動作色素レーザーを光源とし、短光路上の共鳴吸収スペクトルを採り、NO濃度0.01 ppm·mを測定できることを実験的に示した。またレーザー波長の絶対誤差を計算機で補正することが可能である。

参考文献

- 1) 佐野、古賀、棚田：第4回レーザーダシンプジウム予稿集，p. 21 (1977)。
- 2) —、—、—：第5回レーザーダシンプジウム予稿集，p. 43 (1978)。
- 3) H. SANO, R. KOGA, Y. TANADA, M. KOSAKA: *Memoirs of the School of Eng., Okayama Univ.*, Vol. 13 (1979) 195.
- 4) 古賀、棚田、佐野：分光研究，Vol. 27 (1978) 297.
- 5) 佐野、古賀、棚田、小坂、岡田：応用物理，Vol. 48 (1979) 836.

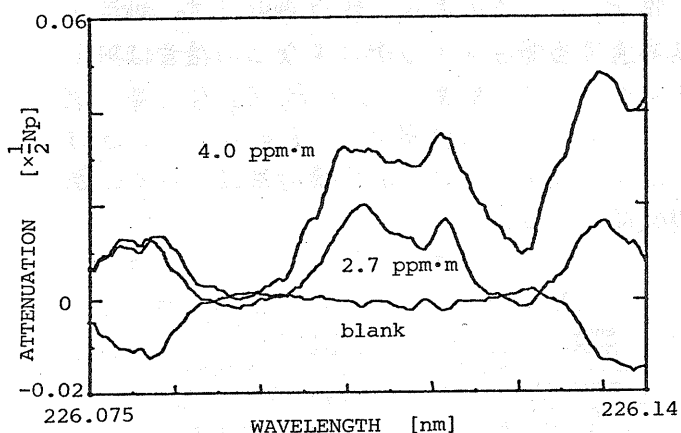


Fig. 5 Absorption spectra of NO gas diluted in N₂, taken by the system of Figures 1 and 2.

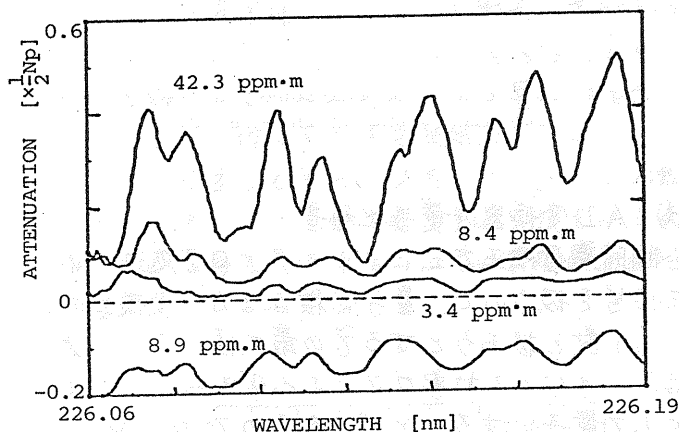


Fig. 6 Absorption spectra of NO. The lowest include offset, but the density can be calculated.

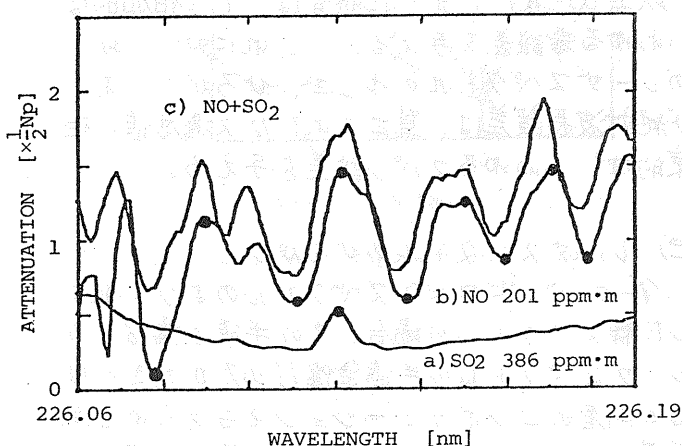


Fig. 7 Spectra of NO- and SO₂-simplex, and of the mixture. the densities are calculated separately.