

## D 3

PbSnSe半導体レーザーによるオゾン濃度計測

Ozone Concentration Measurements Using a PbSnSe Diode Laser

大井 みさほ

Misao Ohi

東京学芸大学 物理学教室

Department of Physics, Tokyo Gakugei University

オゾンは不安定な分子であるため、オゾン測定器の絶対校正は重要であるが、難しい点が多い。わが国では、オゾン測定器の校正には一定濃度のオゾンをオゾン発生器で発生させ、その濃度を中性ヨウ化カリウム溶液を用いる手分析法によって決定する方法がJISにより定められている。中性ヨウ化カリウム法は、細かい手法の差によって実際と比べるとかなり高い値を示すなど、疑問が持たれており、他の方法による絶対校正法が研究されているが、その中では赤外吸光光度法がもっともよいとされている。Pittsら、秋元らはオゾンの $1054/\text{cm}$ における吸収のピークを用いて、オゾン測定器の絶対校正をめざして赤外吸光光度法で実験を行った(1),2)。

この研究では、半導体レーザーを光源に用いた赤外吸光光度法がオゾン測定器の校正に適しているかどうかを検討した。半導体レーザーでは、低圧の気体で実験した場合、スペクトルの分解能がよいため水蒸気などの影響を取り除ける利点がある。実験装置の構成を図1に示す(3),4)。レーザー光は容積200l、光路長32mの多重反射吸収セルを通過して検出器にはいる。PbSnTeレーザーは温度を15-56Kの間で変えることにより、波数を約930-1030/cm変えられる。レーザー電流は50-300mAで可変で同調の割合は $0.003/(\text{cm}\cdot\text{mA})$ である。レーザー電流には微小振幅変調がかけられているので、検出器から2つのロックインアンプをとおして吸収信号Pとその2次微分P''が得られる。これら2つの比は吸収線の中心波数の位置で取れば、吸光係数、濃度、光路長の積となり、レーザー光強度や光軸調整のずれには依存しない。ガスの圧力を低くすれば、観測にかからない吸収でも鋭い2次微分が得られる。変調振幅は2次微分の中心が最大となるように決める。これはおよそ半値全幅に相当し、2次微分振幅の変調振幅依存性は図2に示すように緩やかである。吸収セルに入れるオゾンを含んだ試料ガスは、精製したガスをオゾン発生器を通して後、比較用の基準器として使われているオゾンモニターでオゾン濃度を測定した。吸収セルはガスを一定圧力で流し続けることの出来る構造になっている。

図3に、 $1030/\text{cm}$ 付近で繰り返し描かせた2次微分P''の形を示す。P''の強度はガスの圧力に依存する。その様子を図4に示す。圧力が20-30 Torrの間では、一定の強度が得られるのが分かる。オゾンはセル壁への吸着や破壊により不安定であるので、P''信号を時間の関数として調べた。結果を図5に示す。試料ガスを流さない場合には長時間バージの後にもP''は時間と共に減少するが、定常的に一定圧力でガスを流し続けるとP''は変化しない。それ故、25 Torr付近で圧力を一定に保ちながら流し続けて測定すればよいことが分かる。

図6は種々の濃度のオゾンで信号を測った結果である。異なる日の測定は丸や四角などを変えて示した。一直線によく乗っており、100ppb程度まで測ることが出来た。100ppb付近のデータが余りよくないのは干渉フリンジの影響である。100ppb付近を除くと、標準偏差は2-3%である。更に精度をよくするためには、干渉フリンジの除去や出力の大きいレーザーを用いるなどの工夫を要する。また吸収線の中心で周波数安定化をしておけば連続測定が出来る。今回の測定では、半導体レーザーの都合で $1054/\text{cm}$ 付近の吸収線を探すことは出来なかったが、さらに強い吸収線を用いて、上述のような工夫を行えば、10ppb迄の測定は可能と考えられる。

参考文献：1) J.N.Pitts, Jr. et al.: Environ. Sci. Technol.10(1976)787. 2) 秋元、井上、酒巻、星野、奥田：国立公害研究所報告、第4号(R-4-78)(1978)39. 3) 大井：光学、14(1985)127. 4) 大井：分光研究 34(1985)169.

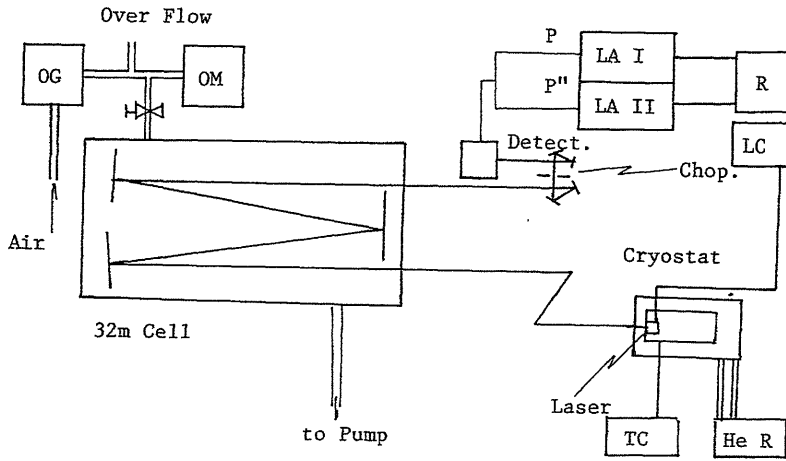


図1 実験装置の構成 OG: オゾン発生器, OM: オゾンモニター, LA I, II: ロックインアンプ I, II, R: 記録計, LC: レーザー電源, TC: 温度調整器, He R: ヘリウム冷凍機

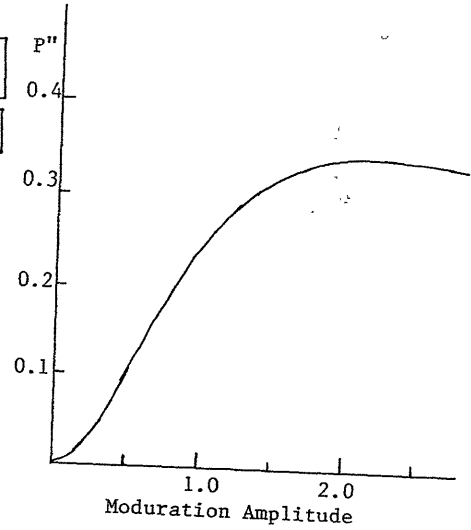


図2 2次微分振幅の変調振幅依存性

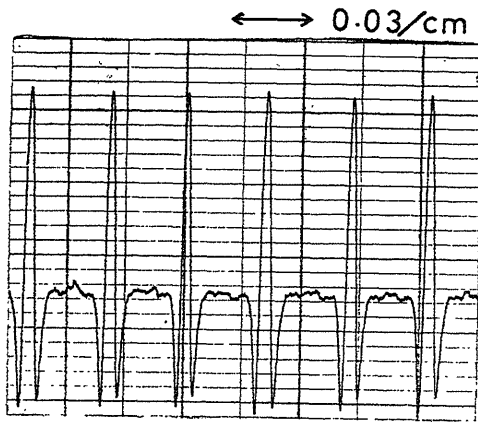


図3 オゾン吸収線2次微分の繰り返し記録の一部

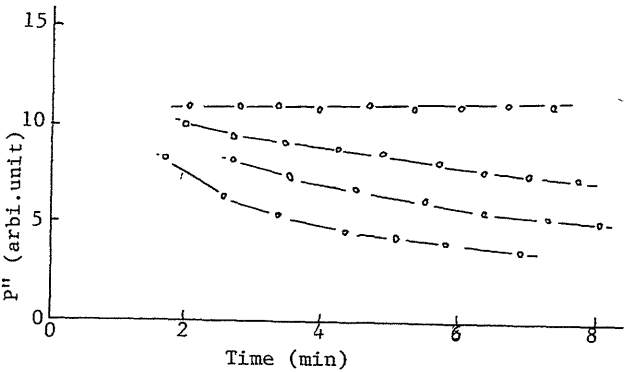


図5 2次微分P''の中心強度の時間依存性  
a)100s, b)42min, c) 72min purge, d)with gas flow.

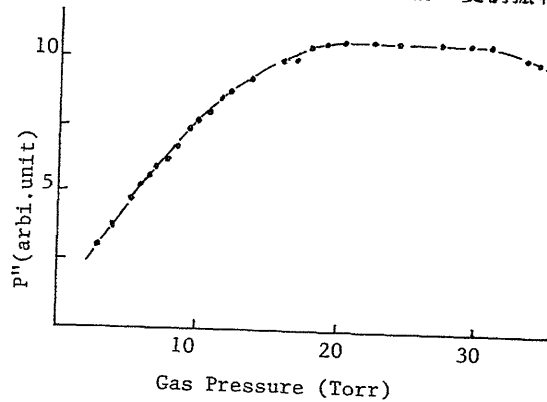


図4 2次微分P''の中心強度のガス圧力依存性

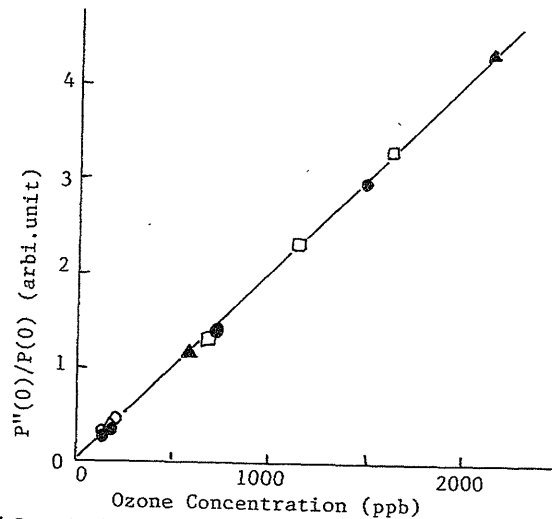


図6 オゾンモニター濃度に対するレーザー信号強度