

大気中 O<sub>3</sub>・NO<sub>2</sub> 同時計測用 DIAL システムの開発  
Development of DIAL system for simultaneous measurement  
of atmospheric O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub>

名雪琢弥<sup>1</sup>、曹 念文<sup>1</sup>、森 秀人<sup>2</sup>、福地哲生<sup>1</sup>、  
藤井 隆<sup>1</sup>、根本孝七<sup>1,2</sup>、竹内延夫<sup>3</sup>  
T. Nayuki<sup>1</sup>, N. Cao<sup>1</sup>, H. Mori<sup>2</sup>, T. Fukuchi<sup>1</sup>,  
T. Fujii<sup>1</sup>, K. Nemoto<sup>1,2</sup> and N. Takeuchi<sup>3</sup>

(財)電力中央研究所<sup>1</sup>、東工大<sup>2</sup>、千葉大<sup>3</sup>  
CRIEPI<sup>1</sup>, Tokyo Institute of Technology<sup>2</sup>, Chiba University<sup>3</sup>

Concentrations of NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> in the lower troposphere were measured simultaneously and continuously by use of a four-wavelength differential absorption lidar (DIAL) system based on a pair of Nd:YAG laser pumped dye lasers each capable of emitting two wavelengths at alternate pulses. Longtime measurement of atmospheric NO<sub>2</sub> concentration has been made possible by a combination of LDS765 dye and sum-frequency generation (SFG) instead of Coumarin dye, which has been used in the past. The measurements at a fixed altitude were performed for 12 hours and showed that the O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> concentrations had a negative correlation. Ground concentrations using conventional methods showed the same trend.

### 1.はじめに

都市環境大気汚染を引き起こし、また大気中の化学反応に寄与する物質として NO<sub>x</sub> や O<sub>x</sub> は地表において定常的に日本各地にて計測されている[1]。一方、これらの高度方向における計測手法となると、航空機による空中サンプリングや気球によるゾンデ計測が通常用いられることになるが、定常的な計測を行なうためには DIAL などの地上からの遠隔計測が必要となる。差分吸収レーザレーダ (DIAL) は測定対象物質の吸収が大きい波長 ( $\lambda_{on}$ ) と吸収が小さい波長 ( $\lambda_{off}$ ) に相当する 2 つの異なる波長のレーザ光パルスを上空に出射し、その後方散乱光から測定対象物質の濃度を求める遠隔計測手法である[2]。DIAL 装置で用いられるレーザ装置は高出力かつ波長可変である必要があり、色素レーザはこの要求を満足している。NO<sub>2</sub> 計測の場合、従来はクマリン系色素が用いられていたが寿命が短いため、高出力での連続計測は困難であった。本研究ではクマリンの代わりに LDS765 色素と和周波発生器を用い、大気中 NO<sub>2</sub> の安定した計測が可能であることを示した。また 2 台の色素レーザシステムを同時に使用して NO<sub>2</sub> と O<sub>3</sub> の完全同時計測を行なった。

### 2.DIAL の測定原理

DIAL 計測では高度  $R$  から  $R+\Delta R$  までの対象物質濃度  $n$  [ppb] は次式によって与えられる。

$$n = \frac{10^9}{2\Delta R\{\sigma(\lambda_{on}) - \sigma(\lambda_{off})\}N_{atm}} \ln \left[ \frac{V(R+\Delta R, \lambda_{off})}{V(R+\Delta R, \lambda_{on})} \times \frac{V(R, \lambda_{on})}{V(R, \lambda_{off})} \right] \quad (1)$$

$$\sigma(\lambda_{on}) > \sigma(\lambda_{off}), \quad \lambda_{on} \approx \lambda_{off} \quad (2)$$

ここで  $\sigma(\lambda)$  はレーザ波長  $\lambda$  における対象物質の吸収断面積、 $N_{atm}$  は地表面における大気分子数密度であり、通常  $N_{atm} = 2.55 \times 10^{25}$  [m<sup>-3</sup>] となる。また  $\lambda_{on}$  と  $\lambda_{off}$  はそれぞれ対象物質による吸収が大きい波長と小さい波長を表す。 $V(R, \lambda)$  はレーザ波長  $\lambda$  において高度  $R$  から戻ってくる後方散乱受光信号である。本研究で用いた DIAL 波長対および各吸収断面積[3][4]を Table 1 に示す。

Table 1 DIAL wavelength-pair and absorption cross-sections of the measurement target species.

	$\lambda_{on}$ [nm]	$\lambda_{off}$ [nm]	$\sigma(\lambda_{on})$ [m <sup>2</sup> ]	$\sigma(\lambda_{off})$ [m <sup>2</sup> ]
NO <sub>2</sub>	448.10	446.80	$7.11 \times 10^{-23}$	$4.19 \times 10^{-23}$
O <sub>3</sub>	285.00	290.00	$2.49 \times 10^{-22}$	$1.42 \times 10^{-22}$

### 3.DIAL 装置

O<sub>3</sub>とNO<sub>2</sub>の同時計測に用いたDIALシステムの構成をFig.1に示す。本システムは繰り返し周波数10Hzの外部クロックパルスと同期する構成とした。

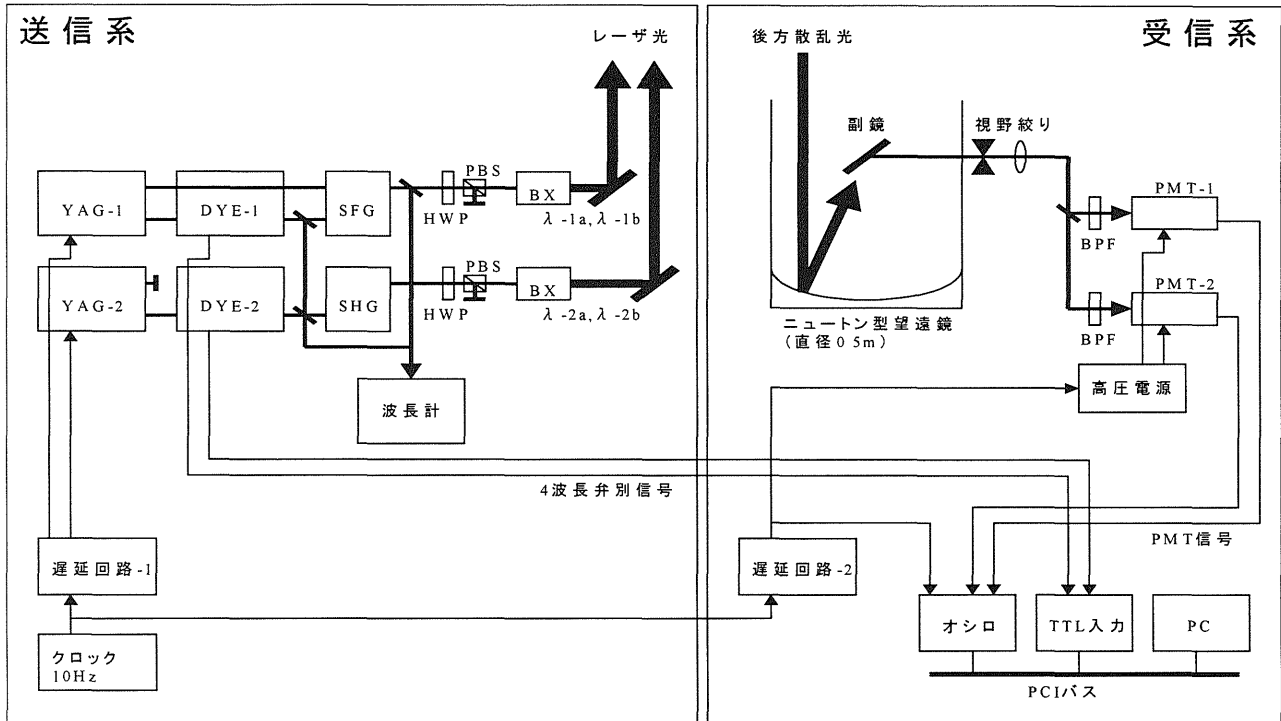


Fig.1 Schematic diagram of the DIAL system configured for simultaneous measurement of O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub>. SFG: sum-frequency generator, SHG: second harmonic generator, HWP: half-wave plate, PBS: polarizing beamsplitter, BX: beam expander, BPF: band-pass filter, PMT: photomultiplier tube, PC: personal computer, ( $\lambda -1a, \lambda -1b$ ) = (446.80nm, 448.10nm), ( $\lambda -2a, \lambda -2b$ ) = (285.00nm, 290.00nm)

送信系は主に2系統のQスイッチNd:YAGレーザー(Hoya-Continuum Powerlite Precision 8010)励起色素レーザー(Hoya-Continuum ND6000)から構成される。各色素レーザーは2枚のチューニングミラーを搭載しているため、1パルス毎に4つの異なる波長を交互に出力できる[5]。1系統目はNO<sub>2</sub>のDIAL送信系であり[6]、DIAL波長対(446.80nm, 448.10nm)を色素レーザー波長対(770.10nm, 773.97nm)とNd:YAGレーザー基本波(1064nm)との和周波合成によって発生させた。和周波発生器(SFG)は2つのKD\*P(KD<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)結晶を直列に配置した構成であり、各DIAL波長の位相整合角は各結晶マウントに取り付けたマイクロメータを用いて独立に微調整した。色素レーザーにはメタノールを溶媒とするLDS765色素溶液を使用した。従来、NO<sub>2</sub>計測に使用されるクマリン色素はNd:YAGレーザーの第3高調波を必要とするのに対しLDS765色素は発振波長が近赤外域であるため、Nd:YAGレーザーの第2高調波が励起源として使用できる。2系統目はO<sub>3</sub>のDIAL送信系であり[7][8]、色素レーザー波長対(570.00nm, 580.00nm)の第2高調波発生によってDIAL波長対(285.00nm, 290.00nm)を得る。第2高調波発生器(SHG)は2つのBBO( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)結晶を1系統目と同様の配置で使用した。色素レーザーにはメタノールを溶媒とするローダミン590とローダミン610混合溶液を使用した。励起源は1系統目と同様、Nd:YAGレーザーの第2高調波である。各色素レーザー波長はパルス波長計(Burleigh WA-4500)を用いて $\pm 0.005$ nmの精度で絶対波長を計測した。波長計の計測範囲が400~1100nmであるため、1系統目の和周波出力についても併せて絶対波長を計測した。各系統から出力されるレーザー光は $\lambda/2$ 板と偏光ビームスプリッターを用いて出力調整し、拡大率5倍のビームエキスパンダを用いて直径25mmの平行ビームを上空に出射した。受信系は直径0.5mのニュートン型望遠鏡、バンドパスフィルタ、光電子増倍管、計測用コンピュータから構成される。ここではNO<sub>2</sub>とO<sub>3</sub>の計測波長域が異なるのでビームスプリッターによって紫外光と可視光を分離し、各バンドパスフィルタ(NO<sub>2</sub>:中心波長448.2nm半値全巾3.2nm、O<sub>3</sub>:中心波長290.5nm半値全巾19.0nm)に合わせ光電子増倍管(Hamamatsu R3896)を2チャンネル用いた。また各色素レーザー装置からTTLパルスとして出力される波長弁別信号を計測用コンピュータへ入力し、4波長分の受光信号を記録した。

#### 4.計測結果

本 DIAL システムを用いて計測した 4 波長分の受光信号  $V(R, \lambda)$  [V] および距離自乗補正信号  $V(R, \lambda) \times R^2$  [V $\cdot$ m $^2$ ] を Fig.2 に示す。

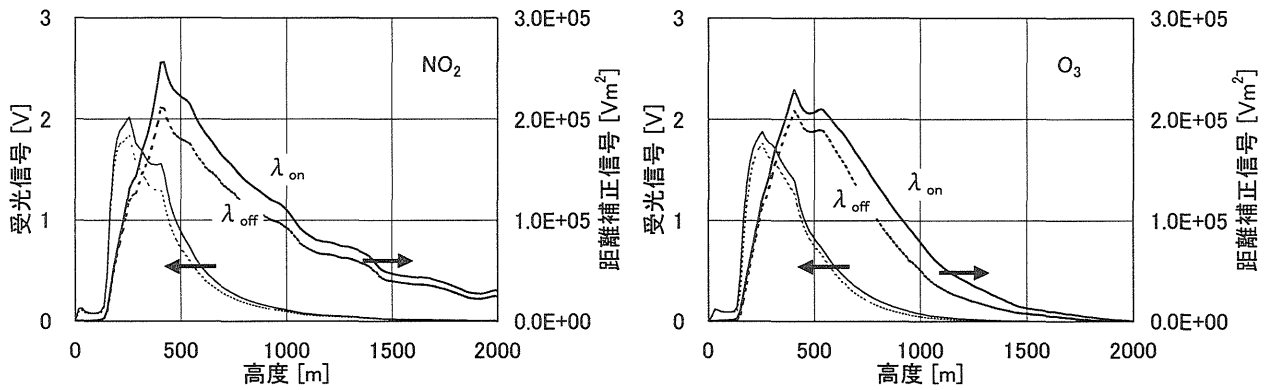


Fig.2 Return signals and the range-corrected back scattered signals for the four-wavelength laser beams. The solid lines and the broken lines are the signals corresponding to the on-wavelength laser beams and the off-wavelength laser beams, respectively. Each range corrected signal has a maximum peak around 500m and slowly decreased at higher altitude.

これらの距離補正信号は、高度 600~700m 付近にてレーザ光と望遠鏡視野の重なりが完全となり、高度が高くなるほど信号が減衰していることを示している。このため計測高度については受光信号レベルが比較的安定している高度 900m 付近に着目して NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub> 濃度の連続計測を行なうこととした。本 DIAL システムを用いて実施した高度 900m ± 150m における NO<sub>2</sub> と O<sub>3</sub> 濃度の 12 時間連続計測結果を Fig.3 に示す。

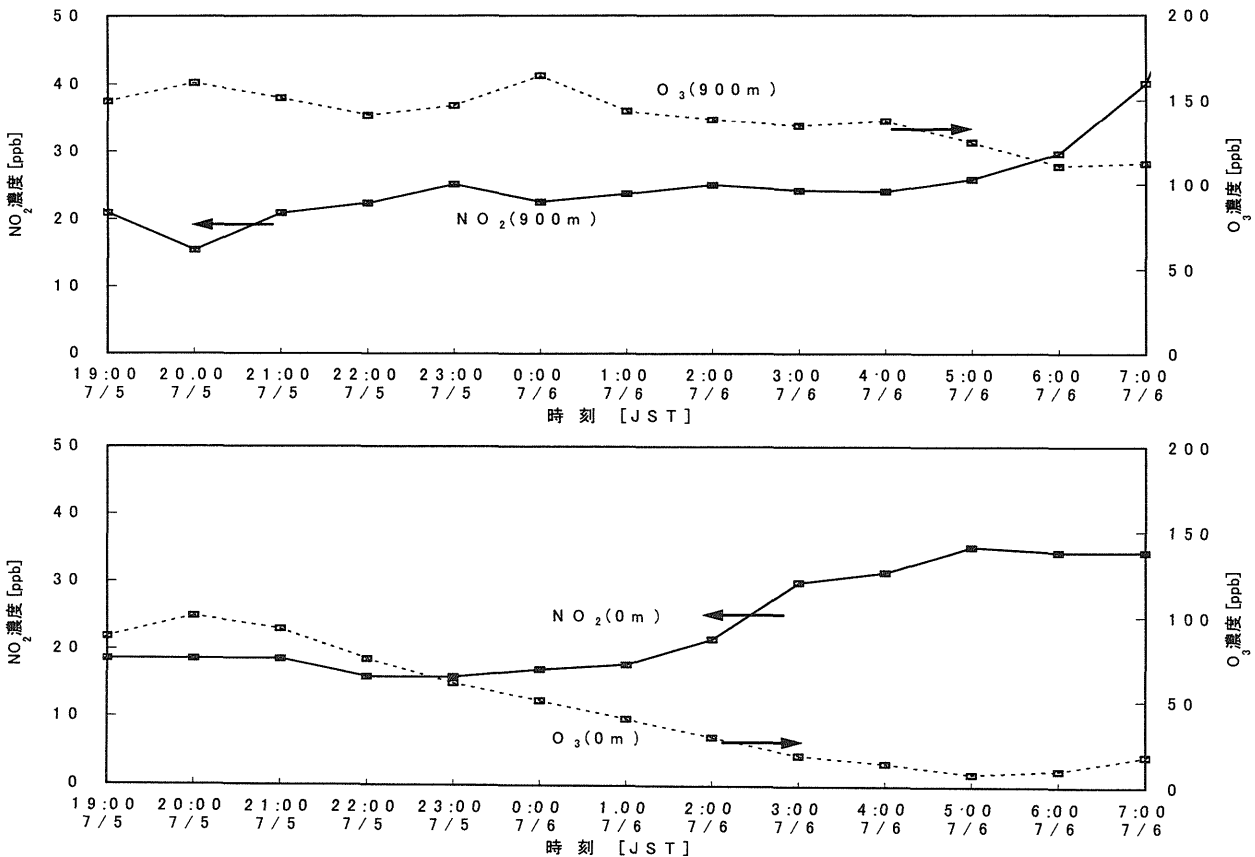


Fig.3 Time trend of the concentrations of NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> at vertical height of about 900m (upper figure). Time trend of ground concentrations using conventional methods (lower figure) [1]. The equipment of the conventional methods was located 1.2 km away from the DIAL system.

本計測は（財）電力中央研究所構内（狛江市岩戸北 2-11-1）にて 2001 年 7 月 5 日 19 時から翌日 7 時まで行なった。また参考値として同時帯の東京都大気汚染測定室（狛江市中和泉 3-4-10）の地上観測結果[1]を併せて掲載した。本 DIAL 装置と都大気汚染測定室とは 1.2km 離れている。高度 900m における NO<sub>2</sub> 濃度については 20ppb から 40ppb にかけてほぼ単調に増加しており、地上観測結果もほぼ同様の変化を示している。一方、O<sub>3</sub> 濃度については本 DIAL 装置で計測した値が地上観測値よりも 50~100ppb 程度大きい値を示している。しかしながら、本 DIAL 装置、都大気汚染測定室ともに NO<sub>2</sub> と O<sub>3</sub> の増減が反転している結果が得られた。

## 5.まとめ

4 波長 DIAL システムを用いて、低層対流圏における NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub> 濃度の 12 時間連続計測を行なった。従来の NO<sub>2</sub> の DIAL 計測ではクマリン系色素を用いてきたことから頻繁な色素溶液の交換が必要であったが[9]、寿命の長い LDS765 色素と非線形結晶による和周波発生器（SFG）を用いることで連続運転が可能な遠隔計測システムを実現した。O<sub>3</sub> の DIAL 計測を同時に行なうことで、NO<sub>2</sub> と O<sub>3</sub> の経時変化に負の相関があることを確認し、さらに地上観測結果もほぼ DIAL 計測結果と同様の経時変化を示していることを確認した。今回は比較的受光信号が安定している高度のみについて観測を行なったが、今後は高度分布も含めた長時間観測を実施する。

## 参考文献

- [1] 環境省大気汚染物質広域監視システム (<http://w-soramame.nies.go.jp>)
- [2] R. M. Measures, Laser Remote Sensing, John Wiley & Sons, New York, 1984
- [3] A. C. Vandaele, C. Hermans, P. C. Simon, M. Carleer, R. Coln, S. Fally, M. F. Merienne, A. Jenouvrier and B. Coquart, “MEASUREMENTS OF THE NO<sub>2</sub> ABSORPTION CROSS-SECTION FROM 42000 cm<sup>-1</sup> TO 10000 cm<sup>-1</sup> (238-1000 nm) AT 220 K AND 294 K”, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer Vol. 59, pp. 171 (1998)
- [4] L. T. Molina and M. J. Molina, “Absolute Absorption Cross Sections of Ozone in the 185- to 350-nm Wavelength Range”, J. Geophys. Res. Vol. 91, pp. 14501 (1986)
- [5] Operation & Maintenance Manual ND6000 Series Dye Laser (Hoya-Continuum Co., California, 1994)
- [6] T. Nayuki, T. Fukuchi, N. Cao, H. Mori, T. Fujii, K. Nemoto and N. Takeuchi, “Sum-frequency generation system for DIAL measurement of atmospheric nitrogen dioxide”, submitted to Applied Optics.
- [7] T. Fukuchi, T. Fujii, N. Goto, K. Nemoto, N. Cao and N. Takeuchi, “Tropospheric profiling of SO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> by multiwavelength DIAL”, Proc. SPIE Vol. 4153, pp. 296 (2000)
- [8] T. Fukuchi, T. Fujii, N. Goto, K. Nemoto and N. Takeuchi, “Evaluation of differential absorption lidar (DIAL) measurement error by simultaneous DIAL and null profiling”, Opt. Eng. Vol. 40, pp. 392 (2001)
- [9] N. Cao, T. Fujii, T. Fukuchi, N. Goto, K. Nemoto and N. Takeuchi, “Estimation of DIAL measurement error for NO<sub>2</sub> profiling in the lower troposphere”, published to Opt. Eng., December (2001)