

20. 色素レーザーと TOSCAL 電卓との連動による NO₂ 濃度の定量化

NO₂ GAS ABSORPTION EXPERIMENTS AND MEASUREMENTS OF
THE CONCENTRATION USING A 500PPS PULSE DYE LASER AND
A TOSCAL ELECTRONIC CALCULATOR

木村 博一 樋口 義則 後藤 顕也
Hiroichi KIMURA, Yoshinori HIGUCHI, Kenya GOTO

東京芝浦電気株式会社 総合研究所・計測事業部
TOSHIBA R & D CENTER and INSTRUMENT & AUTOMATION
DIVISION, TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO., LTD.

1. はじめに

世の大気汚染はますます深刻化し、予測や監視体制の整備が急がれている。しかし、種々の汚染ガスの大気環境濃度を場所的、時間的に的確に測定しうる手段は未だ完全でなく、環境基準の制定も測定手段によって限定されている現状であり、より良い大気汚染の測定手段の実現が叫ばれている。

この報告は、NO₂ガスの紫外域吸収帯を DYE レーザを用いて調べ、その定量化を試み、新しい測定方法実現の検討を行なった結果である。データはデジタル化し、プログラム可能でプリントアウト付の卓上電子計算機 TOSCAL を用いて自動測定ならびに演算を行なった。

2. NO₂の紫外吸収帯

NO₂ 電子準位による光吸収帯は 3,000Å~10,000Å に広がっている。低圧での NO₂ 紫外吸収スペクトルに関しては、かなりの測定がなされているが⁽¹⁾⁽²⁾ 数多くのバンドから成り立っており、顕著な規則性は見出せない。大気圧では、低濃度 NO₂ の吸収スペクトルは圧力によって広がっており 数 10Å 程度の不規則な周期で山谷が連続した吸収を示す。(図 1)

3. 分光光源としての DYE レーザ

ある程度の波長域にわたる分光をレーザーで行なう方法は、DYE レーザ、パラメトリック発振、スピンプリップラマンレーザー、半導体レーザーと多くの研究がなされ、従来の分散型の分光器では不可能だった測定が可能となっている。⁽³⁾⁽⁴⁾ NO₂ の大気圧中における紫外吸収では、数 Å が分解できれば十分であり、波長域の関係から、共振鏡にグレーティングを用いた DYE レーザを分光光源として測定した。

N₂分子レーザ(3371Å, 出力100kW, 立上り4 n sec, 半値幅10 n sec, 最高くり返し500pps)で4-MUを横方向から励起し, 共振鏡のグレーティングを回転させることにより, 4100Å~4450Åにわたり, 連続可変波長レーザを得ている。DYEレーザのパルス出力は, 10μJ~100μJ/pulse, 半値幅約5 n secで, スペクトル半値幅は5 Å程度である。N₂レーザの出力は極めて安定であるが, DYEレーザパルスは出力変動が大きくその値は10%にも及んでいる。

サンプリングホールド回路とX-Yレコーダを用いて(図2)レーザ波長を連続的にスキャンさせ, そのレーザ出力を描かせたのが図(3)である。図(4)は, 光検出器との間にNO₂ガスセルを入れ, その吸収スペクトルを描かせたものである。

4. NO₂ガス濃度定量化とデジタル信号処理

NO₂吸収スペクトルの山と谷の大きさから, その濃度を定量することができ, 次のような関係が成り立つ。

$$\bar{n}L = \frac{1}{\sigma_1 - \sigma_2} \ln \frac{I_{01} I_2}{I_1 I_{02}} \quad (1)$$

ここで, \bar{n} は光路長L中の平均濃度, σ_1, σ_2 は波長 λ_1, λ_2 におけるNO₂の吸収断面積, I_1, I_2 は波長 λ_1, λ_2 における信号強度, I_{01}, I_{02} は波長 λ_1, λ_2 におけるレーザ出力である。

σ_1, σ_2 は λ_1, λ_2 に4400Å付近の吸収の山と谷をえらべば

$$\sigma_1 - \sigma_2 \approx 2 \times 10^{-19} \quad [\text{cm}^2] \quad (2)$$

となり, $I_{01}I_2/I_1I_{02}$ の精度で, 定量できる最小値濃度が決定される。(図5)

前述のようにDYEレーザ出力には10%以上もの変動があり, 低濃度の定量には I_{01}, I_{02} も測定し, (1)式の演算を行なう必要がある。測定値である I_{01}, I_1, I_{02}, I_2 をA/Dコンバータによって12bitのデジタル量に変換し, TOSCALに入力し, 割算, 平均計算, 誤差計算, \ln 演算等の処理を行なうことによって, $I_{01}I_2/I_1I_{02}$ の精度が1%の信号処理系を構成した。(図6) TOSCAL(BC-1492PR)は簡単な改造でデジタル信号入力が可能であり, 演算処理(判断, ジャンプを含む)を128ステップまで記憶し, 自動的にプログラムを実行でき, 磁気テープやマークカードによるプログラムの保存も可能である。

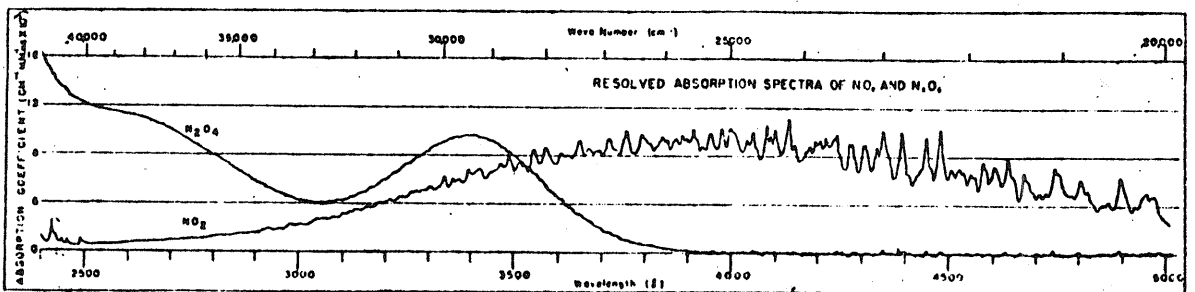
この信号処理系を用い、純粋窒素で希釈した0.10%と1.20%のNO₂標準ガス(当社堀川町工場製)を20cm長のセルに入れ定量したところ、ほぼ計算値との一致をみた。0.10% 20cmセルでは、600ppm-mに相当する。S/N=1とすればこの測定系で20ppm-mまで定量できることになる。

5. おわりに

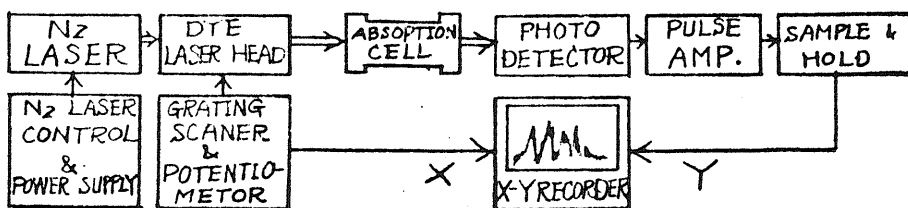
パルスDYEレーザを用いて、NO₂ガスの紫外吸収スペクトルを分光し、その定量が20ppm-mまで可能なことを実験によって確かめた。分解能の点では従来の分光器に比らべて有効性はないが、レーザ光源であることによる有効性は大きく、吸収形レーザ、レーダ等への応用が考えられる。(5)(6)(7)

定量化のデータ量、演算処理時間等には不満な点があり、また、系のリニアリティやNO₂以外のガス混入による影響等の問題が残されている。

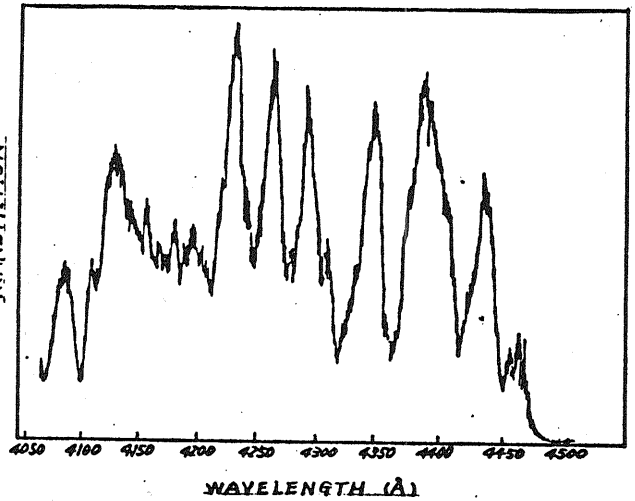
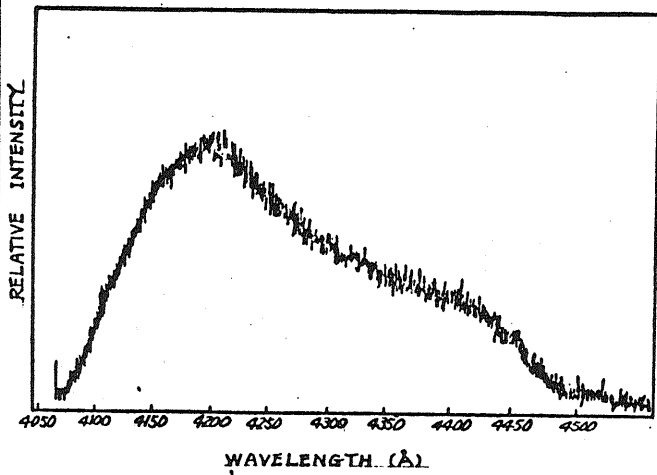
文献 (1) A.E. Douglas & K.P. Huber ; Canadian J. of Phys., 43, 74 (Jan. 1965)
 (2) T.C. Hall, JR. & F.E. Blacet ; J. of Chem. Phys. 20, 1745 (Nov. 1952)
 (3) E.D. Hinkley & P.L. Kelky ; Science, 171, 635 (Feb. 1971)
 (4) H.R. Schlossberg & P.L. Kelly ; Physics Today (July 1972)
 (5) 猪股, 五十嵐 ; 量エレ研資料 QE70-36 (Dec. 1970)
 (6) H. Kildal & R.L. Byer ; Proc. IEEE 59, 1644 (Dec. 1971)
 (7) 伊東(克), 伊東, 中原 ; 47年電通学会 S-10-3



(図1) NO₂とN₂O₄の吸収係数(1/Pl log₁₀ I₀/I) 文献(2)より

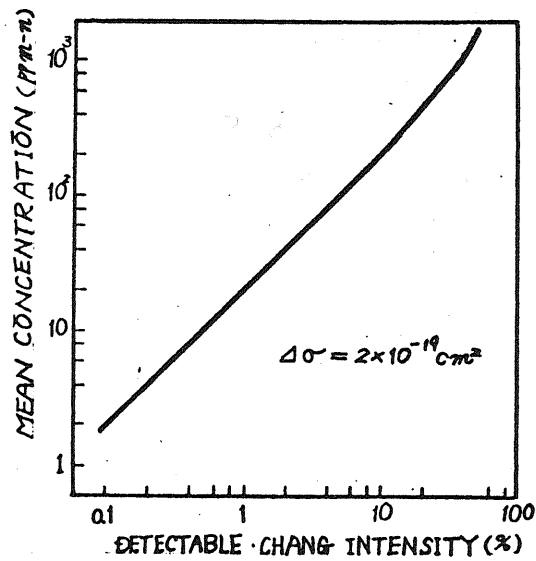


(図2) DYEレーザによる分光実験系統図

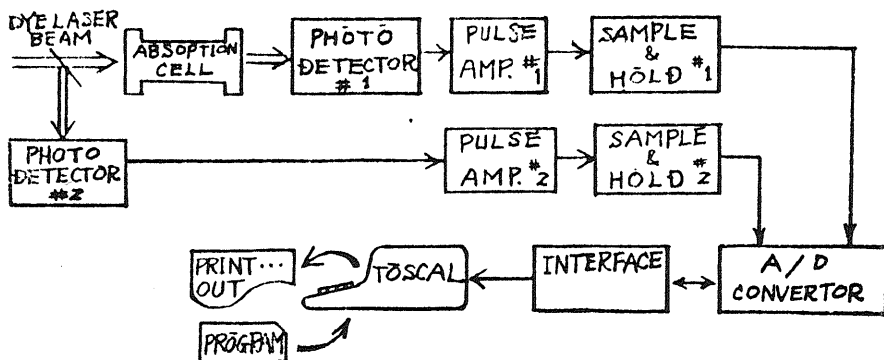


(図3) 波長-DYEレーザー出力特性

(図4) DYEレーザーによるNO₂吸収スペクトルの分解



(図5) $I_{01}I_2 / I_1I_{02}$ の測定精度と最小検出濃度の関係



(図6) デジタル信号処理系系統図