

大垣 龍男      古川 悟      小林 喬郎  
 Tatsuo Ohgaki    Satoshi Furukawa    Takao Kobayashi  
 福井大学工学部  
 Faculty of Engineering, Fukui University

Two long-path absorption methods were compared for high sensitive measurements of air pollution molecules. First, the differential absorption method was realized by switching alternately two CO<sub>2</sub>-laser branches, which is suitable for pressure broadened lines of pollutants under high atmospheric pressure. Secondly, the derivative absorption method using a frequency-modulated CO<sub>2</sub> laser in one branch was also tested and was capable of high sensitive detection of Doppler broadened lines of pollutants under low atmospheric pressure. Sensitivities of detecting concentration of Freon-12 molecules were analyzed for these two methods.

1. はじめに

現在、フロンガス等の微量な大気汚染分子は、ポイントサンプリング法により計測が行われているが、この方法は濃度の実時間で空間分布を測定することが不可能であるため、新計測法の開発が期待されている。フロンガス等の多原子分子は、赤外域に多数の強い吸収スペクトルを持っているため、赤外レーザーを用いる吸収分光法により高感度計測が可能である。

そこで本報告では、高出力な導波路型CO<sub>2</sub>レーザーを用いて、フロンガスを中心とした大気汚染分子濃度の高感度な計測法として、差分及び微分吸収分光法について理論及び実験により比較検討したので、その結果を報告する。

2. システム及びレーザーの構成

差分及び微分吸収分光の両方を兼ねる分子濃度測定システムのブロック図をFig. 1に示す。周波数  $f_m$  で共振器長を変調して得られたFMレーザー光は長光路吸収セルに入射され、透過光をHgCdTe検出器で検出し、ロックインアンプにより分子濃度を測定する。Fig. 2 に吸収分光用に試作したRF励起導波路型CO<sub>2</sub>レーザーの構成図を示す。出力ミラーをPZTに取り付けて共振器長可変とし、さらに中間鏡及び回折格子よりなる複合共振器構成とした。

Fig. 3 に、PZT印加電圧、すなわち発振周

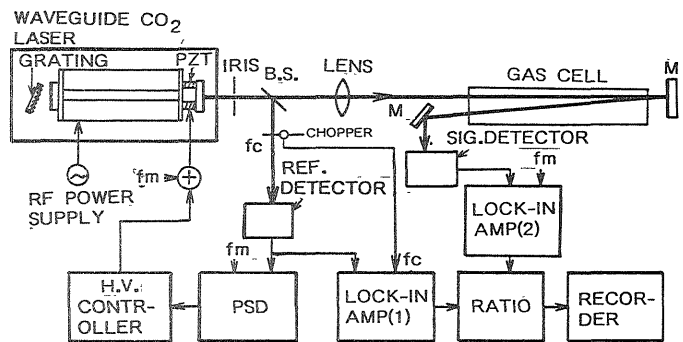


Fig. 1 Block diagram of the measurement system for differential and derivative absorption spectroscopy.

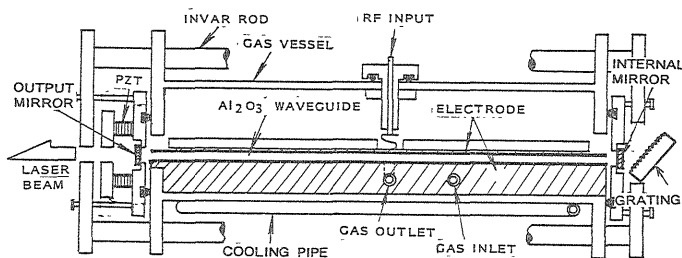


Fig. 2 Schematic of the RF excited waveguide CO<sub>2</sub> laser.

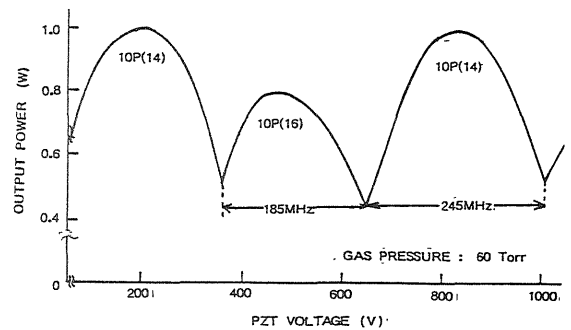


Fig. 3 Laser output power as a function of the cavity length and the frequency.

波数の変化に対する出力、及びモード競合により他のブランチへの出力の跳びの様子を示す。微分吸収分光を行うときには、同一ブランチにおいてP Z Tを小振幅で変調しFMを加えた。また、差分吸収分光には大振幅で変調し、2つのブランチの交互発振出力を利用した。このとき、2つのブランチの出力が等しくなるように位相検波器 (PSD) を用いてP Z T電圧を制御した。

### 3. 2波長交互発振レーザーによる差分吸収分光法

まず、2波長 (周波数  $\nu_1, \nu_2$ ) の交互発振による差分吸収計測法について示す。2波長のレーザー出力が等しく ( $P_0(\nu_1) = P_0(\nu_2)$ )、かつ低濃度で吸収が小さい場合 ( $\bar{N}\sigma L \ll 1$ )、分子濃度は次式で表される。

$$\bar{N} = [1/L \{ \sigma(\nu_1) - \sigma(\nu_2) \}] \cdot [ \{ Pr(\nu_2) - Pr(\nu_1) \} / Pr(\nu_2) ] \quad \text{---- (1)}$$

ここで、Lは光路長、 $\sigma(\nu)$ は吸収断面積、Pr( $\nu$ )は吸収セルを透過した受信パワーである。

最小可能検出濃度は検出系の雑音による相対誤差  $\epsilon_d$ 、2波長出力制御の相対誤差  $\epsilon_p$ 、及び大気の乱流や光学系の変動などの雑音による相対誤差  $\epsilon_t$  を考慮すると、次式で表される。

$$\bar{N}_{\min} = (\epsilon_d^2 + \epsilon_p^2 + \epsilon_t^2)^{1/2} / [L \{ \sigma(\nu_1) - \sigma(\nu_2) \}] \quad \text{---- (2)}$$

フロン-12分子の場合、10P(32)と10P(30)ブランチの組合せのとき、吸収係数はそれぞれ、36及び20 [atm·cm]<sup>-1</sup>であり、例として、2波長の出力の制御誤差  $\epsilon_p = 0.1\%$ が他の誤差より大きい場合、光路長を1 kmとすると  $\bar{N}_{\min} = 0.62$  ppbとなる。さらに高感度化のためには長光路とし、吸収係数の差分を大きくするための任意の2波長交互発振動作のCO<sub>2</sub>レーザーが必要となる。

### 4. FMレーザーによる微分吸収分光法

Fig. 1の装置でCO<sub>2</sub>レーザーにFMを加えることにより微分吸収分光が可能となる。1次微分吸収計測法を用いた分子濃度は、 $\bar{N}\sigma L \ll 1$ のとき、次式で表される。

$$\bar{N} = Pr(\nu') / [ Pr(\nu) (Z/r_0) L \{ d\sigma(\nu) / d\nu \} ] \quad \text{---- (3)}$$

ここで、Pr( $\nu$ )は受信パワー、Pr( $\nu'$ )はその1次微分成分、Zは変調周波数振幅であり、 $\sigma(\nu)$ は低圧でのドップラー拡がりで決まるガウス型スペクトル形状を仮定しており、 $r_0$ はその半値幅である。

Fig. 4 (a) に10P(30)ブランチでのP Z T印加電圧 (発振周波数) に対するフロン-12の低圧 (0.6 Torr)での透過出力の測定結果を示す。また、それらの1次微分出力をFig. 4 (b) に示す。変調振幅Z=4 MHz, 変調周波数  $f_m = 200$  Hzで測定した。

微分分光法の最小検出濃度は次式で表される。

$$\bar{N}_{\min} = (\epsilon_d^2 + \epsilon_t^2 + \epsilon_l^2)^{1/2} / [ (Z/r_0) L \cdot \{ d\sigma(\nu_1) / d\nu \} ] \quad \text{(4)}$$

ここで、 $\nu_1$ は1次微分出力の極大又は極小値を与える周波数である。また、低圧では(4)式の分母の最大値は、Zを変化させることにより  $0.57\sigma(\nu_0)L$ とできる。1)ここで、 $\nu_0$ は吸収線の中心周波数である。測定結果では、光路長  $L=1$  mで  $\bar{N}_{\min} = 3.5$  ppbとなり、この場合レーザー光の出力変動誤差  $\epsilon_l$ が主であった。さらにレーザー出力の安定化及び変調振幅の最適化により、高精度化が期待される。

### 5. 結び

CO<sub>2</sub>レーザーを用いた差分及び微分吸収分光システムを試作し、検出感度について検討を行った。その結果、低圧 (~ 10 Torr)でのドップラー幅領域では微分吸収法により高感度特性が示された。また、大気圧中での分子は圧力拡がりでスペクトル幅が増大するので、差分吸収法が適していることが分った。また、エチレン、オゾンのような大気汚染分子も両方式で測定可能であると考えられる。

参考文献 1) 新井、佐藤、中根、竹内：国立公害研究所研究報告，第39号 P102 (1983)

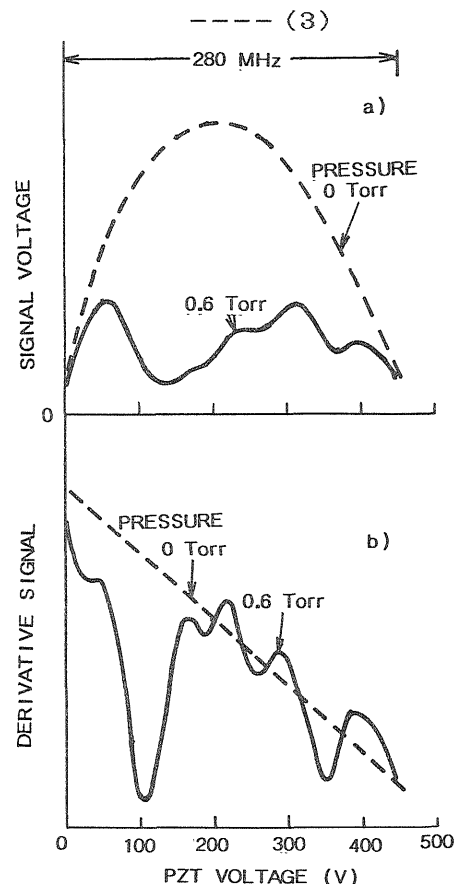


Fig. 4 Freon-12 absorption characteristic for the FM CO<sub>2</sub> laser spectrometer.  
a) Cell transmitted power vs laser frequency.  
b) First derivative signal power.