

LDS 色素レーザーの第3高調波を用いた大気中水銀計測のための DIAL システム  
 A DIAL system for atmospheric atomic Hg measurement using third harmonic of LDS dye laser

名雪琢弥<sup>1</sup>、丸本幸治<sup>1</sup>、藤井 隆<sup>1</sup>、福地哲生<sup>1</sup>、根本孝七<sup>1</sup>、  
 白川 晃<sup>2</sup>、植田憲一<sup>2</sup>

T. Nayuki<sup>1</sup>, K. Marumoto<sup>1</sup>, T. Fujii<sup>1</sup>, T. Fukuchi<sup>1</sup>, K. Nemoto<sup>1</sup>,  
 A. Shirakawa<sup>2</sup>, and K. Ueda<sup>2</sup>

(財)電力中央研究所<sup>1</sup>、電通大レーザー研<sup>2</sup>

Central Research Institute of Electric Power Industry<sup>1</sup>,  
 Institute for Laser Science in University of Electro Communications<sup>2</sup>

A differential absorption lidar system using a long-life transmitter for concentration monitoring of atomic Hg in the atmosphere was developed. The third harmonic of a tunable dye laser with LDS 765 dye pumped by the second harmonic of a Nd:YAG laser was used as the emitted beam from the transmitter. By use of this system, atmospheric atomic Hg concentrations of under 0.4 ppt were measured. The time trend of the measured concentration agreed with that obtained by a conventional gold amalgamation method combined with atomic absorption spectroscopy on the ground.

1. はじめに

水銀は人体に蓄積されやすい環境汚染物質の 1 つである。自然発生源である海面、土壌、植物等からは様々な形態で水銀が大気中に放出されるが、大気中には 2 ~ 3 ng/m<sup>3</sup> (0.2 ~ 0.4 ppt) の水銀蒸気が主に存在していることが知られている[1]。一方、人体への水銀の蓄積は主に食物連鎖に関わる魚介類の摂取に依ることが大きいことが知られている[2]。従って水域から大気中へ揮発する水銀を遠隔計測することは生物地球化学の分野において長距離輸送モデルの検証や 3 次元分布の作成に有意義である。特に水銀蒸気の吸収断面積は NO<sub>x</sub> や SO<sub>x</sub> と比べ 5 桁分大きいので、DIAL 技術により ppt レベルの濃度計測が可能であるが、実用化のためには安定かつコンパクトな光源が求められる。LDS 色素は Coumarin 色素と比べ寿命が長く[3]、Ti:Sapphire との置換が容易であるので LDS 色素レーザーは DIAL システムの光源として有望である。

2. 第3高調波発生器

水銀蒸気の吸収波長 254 nm を発生させる手段として従来は Coumarin 色素レーザーの第2高調波発生が用いられてきた[4]。LDS 色素レーザーの場合は第3高調波発生が必要となる。KDP 結晶は Nd:YAG レーザーの高調波発生によく用いられる。このとき Doubler として Type I、Tripler として Type II の位相整合条件を用いると偏光成分に無駄がない(Fig. 1(a))。一方、LDS 色素レーザーの基本波 762 nm は Nd:YAG レーザーのそれより短いので Tripler として Type II を用いることができない。本研究では Type I のみで第3高調波を発生させる結晶配置を検討した(Fig. 1(b))。結晶設置角度  $\alpha_1, \alpha_2$  を変化した場合の第3高調波エネルギーの実測値を Fig. 2 にプロットした。Doubler を通過した基本波は一般に楕円偏光となるので常光線と異常光線との位相差  $\Delta\varphi = 60 \sim 65^\circ$  とした計算値を Fig. 2 に上書きした。最適な結晶配置は  $\alpha_1 = 17^\circ, \Delta\alpha = 38^\circ$  付近にあることが示される。

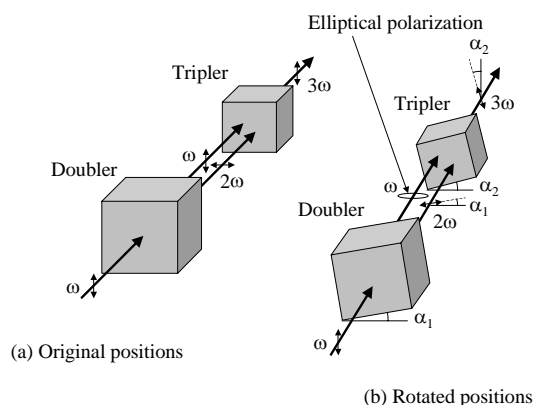


Fig. 1. Geometrical setup of the tripler system.

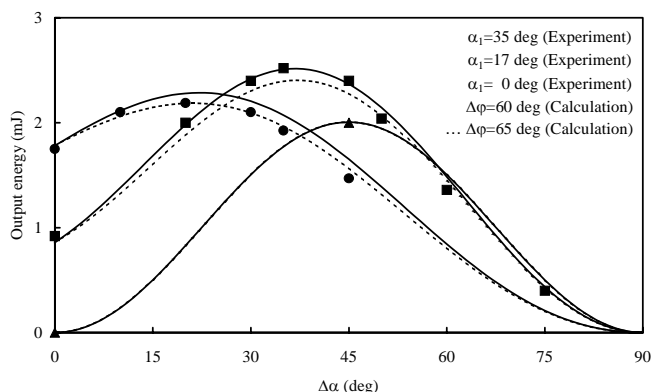


Fig. 2. Experimental and calculated output energies of the third harmonic.  $\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1$ .

### 3. DIAL システム

大気中の水銀濃度を計測する実験装置を Fig. 3 に示す。繰り返し 10Hz で同期した Nd:YAG レーザーの第 2 高調波 750 mJ/pulse により LDS 色素レーザーを励起し、波長 762 nm においてエネルギー 47 mJ/pulse のレーザー出力を得た。前節の第 3 高調波発生器により波長 254 nm、エネルギー 1 mJ/pulse の高調波を発生させ、望遠鏡の副鏡背後より大気中へ出射した。大気からの散乱光は直径 0.5 m の主鏡により集光され、中心波長 262 nm、半値全巾 34 nm の干渉フィルタで背景光を除去してから光電子増倍管(Hamamatsu R3896)で検出した。副鏡の影響を受けず出射ビームが完全に望遠鏡視野内に収まる最低高度は 500 m となる。本研究では地表付近の濃度計測を行なうため、大型平面鏡を望遠鏡開口部に設置することでビームを水平に出射した。このときの計測高度は 20 m となる。

### 4. 計測結果

(財)電力中央研究所構内(東京都狛江市岩戸北 2-11-1)において 2003 年 8 月 25 日 18 時から 21 時まで計測した大気中水銀濃度を Fig. 4 に示す。また、市販水銀モニタ(Nippon Instruments AM-2)による測定結果も Fig. 4 に上書きした。ビームを水平に出射したため、両者の計測地点は 500 m 離れるが、相関係数は 0.86 となった。計測地点周辺には化学工場のような人為的発生源が無いいため、地理的な差異は無いと考えられる。

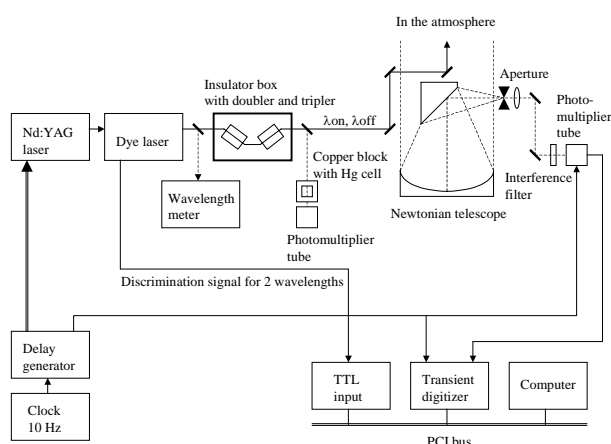


Fig. 3. Block diagram of the DIAL system. DIAL measurement near the ground was performed using a large flat mirror, pointing with an elevation angle of 2.2 degrees from the horizontal direction, supported above the telescope.

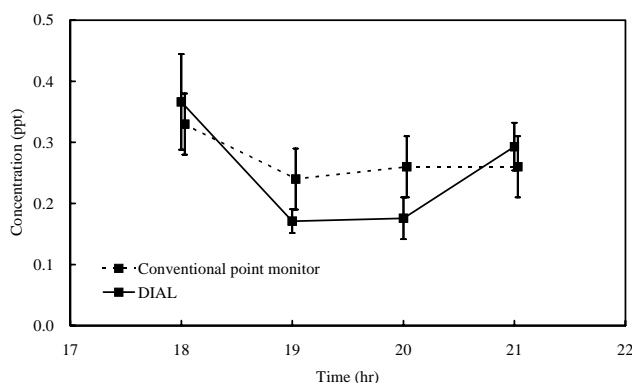


Fig. 4. Concentration trend of atmospheric atomic Hg at low altitude. The correlation coefficient between the two methods was 0.86.

### 5. まとめ

大気中の水銀濃度を計測するための長時間運転可能な DIAL システムを開発した。大気中へ出射したビームは Nd:YAG レーザーの第 2 高調波で励起した LDS 色素レーザーの第 3 高調波である。地表における一般大気中の水銀濃度は平均 2 ~ 3 ng/m<sup>3</sup> (0.2 ~ 0.4 ppt) 程度であるが、本研究でもこのレベルの濃度変化を捕らえることができた。

### 参考文献

- [1] 丸本、坂田、「大気中の水銀に関する研究の現状」、地球化学 **34**, 59-75 (2000).
- [2] S. Spuler, M. Linne, A. Sappey, and S. Snyder, "Development of a cavity ringdown laser absorption spectrometer for detection of trace levels of mercury," Appl. Opt. **39**, 2480-2486 (2000).
- [3] T. Nayuki, T. Fukuchi, N. Cao, H. Mori, T. Fujii, K. Nemoto, and N. Takeuchi, "Sum-frequency-generation system for differential absorption lidar measurement of atmospheric nitrogen dioxide," Appl. Opt. **41**, 3659-3664 (2002).
- [4] H. Edner, G. W. Faris, A. Sunesson, and S. Svanberg, "Atmospheric atomic mercury monitoring using differential absorption lidar techniques," Appl. Opt. **28**, 921-930 (1989).