

# 19. CO<sub>2</sub>レーザによるオゾンモニター装置の実用性について

## On Development of Ozone Monitoring System using CO<sub>2</sub> Laser

浅井和弘                      五十嵐隆  
 Kazuhiko Asai                      Takashi Igarashi

郵 政 省 電 波 研 究 所

Radio Research Laboratories, Ministry of Telecom. and Posts

1. はじめに. レーザ光と物質との間で起る吸収効果を利用した, differential Absorption 法による大気汚染物質の遠隔測定法は, 非常に感度が良いことなどから注目を浴び, 現在, 多くの所で紫外, 可視として赤外の中広い領域に渡って各汚染物質 (NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> 等) に対し, 装置の実用化への研究が進められている。筆者らも, この方法による CW CO<sub>2</sub> レーザを用いた大気中のオゾン濃度測定法について考察ならびに実験的検討を進めて来ている。本文では, この方式に対する今までの実験結果の検討ならびに今後の方針について述べると共に, pulsed CO<sub>2</sub> レーザを用いたレーザレーダ方式に対する研究計画についても示し, 各種 CO<sub>2</sub> レーザによるオゾンモニター装置の実用性を考えてみたい。

2. 実用化への計画. 各方式に対する検討を行なう前に, differential absorption 法を用いる際に問題となる二, 三の基本的要因を述べ, それをもとに各方式の利点, 欠点等について述べてみる。よく知られている様に, differential absorption 法とは, 測定対象ガスにおいて非常に吸収の差よくおこる波長  $\lambda_1$ , 吸収効果の小さい波長  $\lambda_2$  に対して一組のレーザ光を同時に (あるいは交互に) 大気中に伝搬させ, 鏡, 窓物あるいは大気中の浮遊粒子等からの反射光を受け,  $\lambda_1, \lambda_2$  に対する送信, 受信電力  $P_t, P_r$  の各々の比をとることにより, 伝搬路中での汚染物質の濃度を測定しようとする方法である。

$$\eta = \frac{1}{2(\sigma_{\lambda_1} - \sigma_{\lambda_2})R} \left\{ \ln \frac{P_r(\lambda_1)}{P_t(\lambda_1)} / \frac{P_r(\lambda_2)}{P_t(\lambda_2)} + \ln \frac{T^2(\lambda_2)}{T^2(\lambda_1)} \right\} \quad (1)$$

ただし,  $\eta$  は測定対象物質の粒子数,  $\sigma_{\lambda_1, \lambda_2}$  は,  $\lambda_1, \lambda_2$  における吸収断面積,  $R$  は, 送信点から反射体までの距離を各々表わしている。この differential absorption 法において, 測定精度を決定づける大きな因子としてまず (1) 式にある値の決定である。オゾンの場合,  $(\sigma_{\lambda_1} - \sigma_{\lambda_2})$  が最大値をとる波長  $\lambda_1, \lambda_2$  は,  $9\mu$  CO<sub>2</sub> レーザの P(14), P(24) 線であり, Table 1 に比較検討のため, 今まで報告されて来た P(14), P(24) 線に対するオゾンの吸収断面積を示す。P(24) に関しては, 全々の測定値はほぼ等しいが, P(14) に関しては  $2.5 \sim 5.7 \times 10^{-19}$  とかなりバラつきがみられる。この理由として考えられるのは, オゾンは非常に活性であるため, Hg 灯, ユーター, ダイアフラム真空計, ピラニー真空計等の使用ができて

$\sigma_{\lambda_1} (\text{cm}^2)$	$\sigma_{\lambda_2} (\text{cm}^2)$	
$5.7 \times 10^{-19}$	$0.2 \times 10^{-19}$	Ref (5)
$5.2 \times 10^{-19}$	$0.3 \times 10^{-19}$	Ref (6)
$4.9 \times 10^{-19}$	$0.2 \times 10^{-19}$	Ref (5)
$4.2 \times 10^{-19}$	$0.3 \times 10^{-19}$	Ref (8)
$2.5 \times 10^{-19}$	$0.3 \times 10^{-19}$	Ref (4)

Table. 1

す 圧力測定の不十分さや、気体セル、セル窓等の材料によるものであると推察され、さらに精密な値の決定が今後の課題の一つである。次に、 $\lambda_1, \lambda_2$  の波長決定がある。何故なら、(1)式に表わされている  $T(\lambda_1)/T(\lambda_2)$  の項は、測定対象物質以外の空気分子、塵埃粒子等により生ずる吸収、散乱による大気透過率である。一般に、吸収効果は、周波数に強く依存しているため、測定に使用するレーザ光は、他ガスの吸収効果による干渉の最、とも少ない波長線を用いねばならぬ。

次に、最小測定可能濃度についておいてみる。Fig. 1 は、 $(P(\lambda_1) - P(\lambda_2)) \approx 2 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$  として平均してみた吸収量に対する単位長当り (m) の測定可能濃度 (ppm-m) を示す。通常、汚染されている地表々面上でのオゾンは、太陽光と地表との光化学反応により、このみ発生せられており、その濃度は  $\leq 0.03$  ppm 程度である。又、自動車等から排出された  $\text{NO}_x$  と太陽光と地表との光化学反応により生ずるオゾン濃度は、5月下旬~9月中旬の間においては 0.3 ppm にも達する場合は、この電波研究所内でも測定されている。と見做し、測定系全体の測定精度を 1.5% 以内におさえる事が出来れば、光化学スモッグ発生時に原因解明の手がかりを得るに必要な濃度範囲 0.03~0.3 ppm を測定するには、約 250 m 程度の伝搬路が最低必要である。

• plan 1: CW方式  
 筆者らは、当初  $10 \mu\text{C O}_2$  レーザの共振波長領域内には、オゾンの吸収帯が存在しない事、近接(共振線間  $\leq 10 \text{ cm}^{-1}$ )に波長差がうまくおこなえなかつた事等の理由により、 $\lambda_1$  としては PC(14) 線、 $\lambda_2$  としては他ガス ( $\text{H}_2\text{O}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{NH}_3$  等) の影響の最、とも少ない  $10 \mu$  帯 R(16) 線の二本を用い実験を行な、ていた。その時に得られたデータ一例を Fig. 2.3 に示す。なお反射体までの距離 R は、約 80 m であった。Fig. 2 は、測定系の信頼性および測定可能最小濃度を求める為に、色々な天候(夜中、強風、雨)のもとでおこな、た実験結果である。この実験より、測定時間各々の 30 分間ではあったが、3 日間にわたり全測定値の平均値に対するバラつきを算出してみた結果

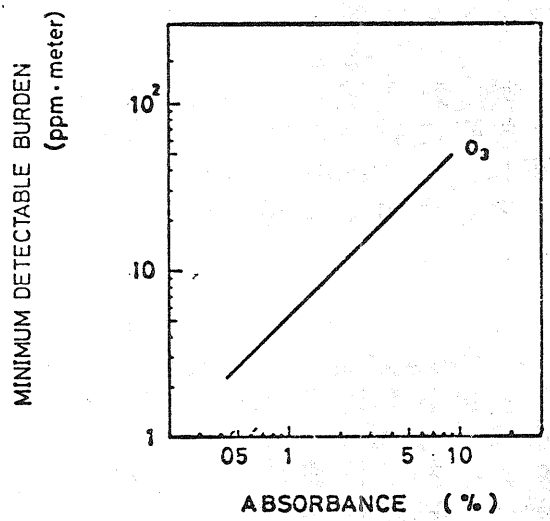


Fig. 1

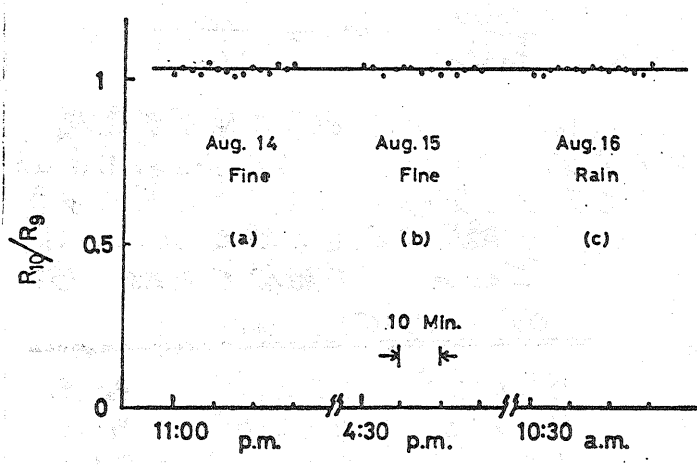


Fig. 2

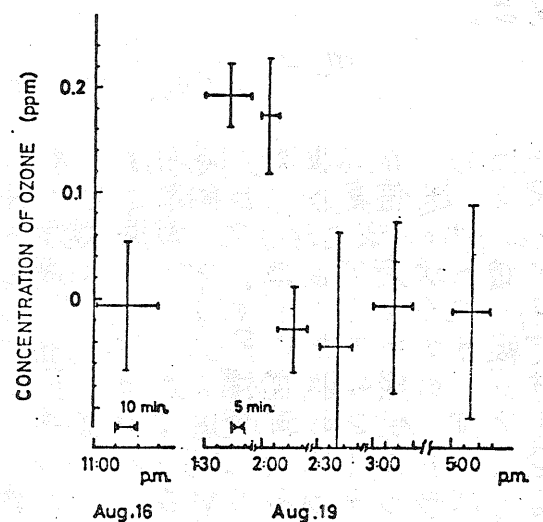
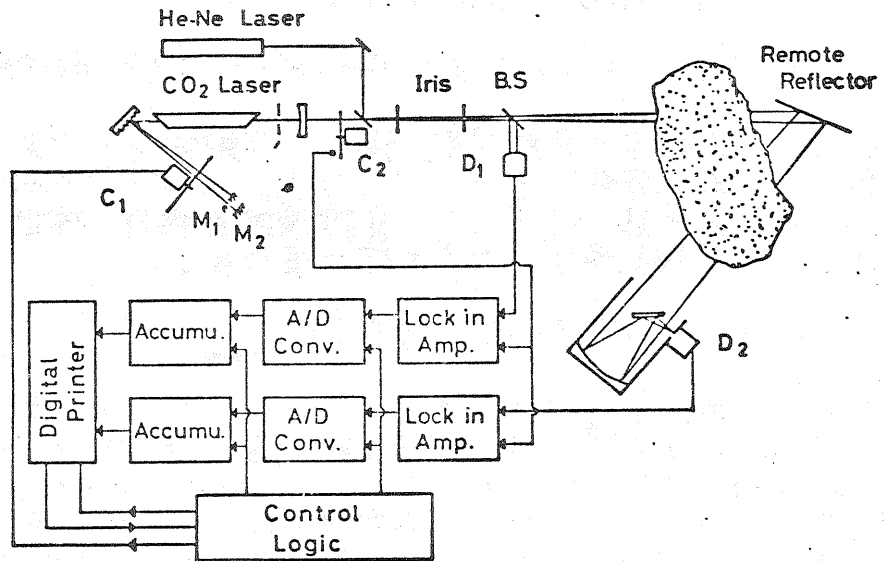


Fig. 3

Fig. 4



約1.5%であり、この事より他ガス(特に水蒸気、炭酸ガス)からの干渉等の影響がなく、且つ、この測定系のもつ測定可能最小濃度は12.4 ppm-mであることを確認した。又、Fig. 3は、実際にミナト地方に光化学スモッグ注意報が出されている時に測定した結果である。

一般に、differential absorption法を用いる場合、測定対象物質以外の他の物質からの影響を避けたり、検出器の波長依存性を打ち消したりする為に波長 $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ の波長差は小さく、且つ $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ からできる限り大きい事が望ましい。昨年(1974年)度においては、 $\lambda_1 - \lambda_2 = 79 \text{ cm}^{-1}$ であったが、現在では、近接二波長共振の方法が解決され、波長差 $9 \text{ cm}^{-1}$ のP(14)、P(24)の二本のレーザ線を用い、データの自動処理化をおこなって実験を進めている。Fig. 4は、現在の測定装置のブロック図を示す。

次にCW方式における必要レーザパワーについて示してみる。受信電力 $P_r$ は、

$$P_r(\lambda) = P_t(\lambda) \cdot A_r \cdot T^2(\lambda) \cdot K(\lambda) / \pi R^2 \Omega^2 \quad (2)$$

ここで、 $A_r$ は受信望遠鏡の有効面積、 $K$ は光学系の効率、 $\Omega$ はビーム広がり。現在、 $9 - 11 \mu\text{m}$ の赤外線検出器には $\text{HgCdTe}$ 、 $\text{Ge:Cu}$ 等の液体窒素冷却型と焦電型の二種類が高い応答検出器としてある。このCW方式は、位相検出法が用いられることができる為、背景雑音光は無視でき、且つ故受信光は、検出器の暗雑音によるのみ制限を受ける。 $S/N = 100$ で受信する為に必要な送信電力 $P_t$ は、 $T^2(\lambda_1) \approx T^2(\lambda_2) = 0.8$ 、 $K(\lambda_1) \approx K(\lambda_2) = 0.1$ 、 $A_r = 700 \text{ cm}^2$ 、 $L = 500 \text{ m}$ 、 $\Omega = 3 \text{ mrad}$ 、

$$P_{t, \text{HgCdTe}} = 3 \mu\text{W} \quad (\text{Hg: Cd: Te} - \text{NEP} = 3 \times 10^{-14} \text{ W/Hz}^{1/2})$$

$$P_{t, \text{pyroelec.}} = 50 \mu\text{W} \quad (\text{焦電検出器} - \text{NEP} = 5 \times 10^{-10} \text{ W/Hz}^{1/2})$$

CW方式は、反射鏡を遠隔地点に必ず必要とし、反射鏡までの平均濃度が測定できないが、お金のとおりに電力レーザで十分装置ができる為、測定装置自体簡単になる。そして、送信点を中心に半径 $R$ の内周上の各處に反射鏡を設置することにより、広域オゾンモニターが可能である。

plan 2 今後の方針

CW方式によるオゾンモニターがある程度ルーチン測定が出来ると見通したため、今、筆者らは、モニター装置のより一応の実用化をめざし、パルスレーザを用いたレーダ方式の検討を進めている。

良く知られている様に、レーザ出力  $P_s$ , パルス中でのレーザ光を大気中に発射した時、受信望遠鏡で受信されるエネルギーは、

$$P_r(\lambda, R) = P_s(\lambda, R) \cdot A_r \cdot K(\lambda) \cdot \rho(\lambda, R) \cdot \exp\{-2(\mu_r + \beta)R\} / R^2 \quad (3)$$

ここで  $\rho$  は、反射体の反射係数であり、反射体として大気中の浮遊粒子を考慮する場合には、散乱係数とも呼ばれている。 $\beta$  は、空気分子等の減光係数である。一方、S/N を考慮した  $P_r$  は、直接検波の場合、検出器の暗雑音および背景雑音により、検出限界を受け、(4)式の様に書ける。

$$P_r^D = (NEP + P_b) \cdot B \cdot \left(\frac{S}{N}\right)_{power} \quad (4)$$

ここで  $B$  は測定系のバンド幅であり、レーザパルス中では  $B = c/\tau$  の関係にある。 $B$  Brandewie 等の  $\rho, \beta$  に対する測定値  $\rho = 1.9 \times 10^{-5} (\text{km}^{-1} \cdot \text{str}^{-1})$ ,  $\beta = 0.26 (\text{km}^{-1})$ ,  $\tau = 100 \text{ nsec}$ ,  $B = 2 \text{ MHz}$ ,  $A_r = 700 \text{ cm}^2$ ,  $K = 0.1$ ,  $P_b = 4 \times 10^{-8} \text{ W}$ , オゾン濃度  $0.15 \text{ ppm}$ ,  $S/N = 100$  の各数値を用いて、(3)(4)式から距離  $R$  に対する  $P_s$  を求めてみた結果、たとえば  $R = 15 \text{ km}$  を  $S/N = 100$  で測定するために必要なレーザパワーは、 $P_s = 25 \text{ kJ}$  ( $25 \text{ GW}$ ) という途方もなく大きな出力を必要とする。この数値解は、現実的な値であり、事実上オゾン中の浮遊粒子を用いたレーザレーダ方式は、直接検波では不可能であることを示している。しかし、最近 SRI の Murray 等は、出力  $1 \text{ J}$  の TEA  $\text{CO}_2$  レーザを用い、 $1.5 \text{ km}$  からのエコーを  $S/N = 100$  位で観測しており、さきほどの数値解より桁以上遠く、この相違は主に散乱係数  $\rho$  によるものと考えられ、Murray 等の装置の数値より逆算してみたところ、 $\rho \approx 4.4 \times 10^{-2} (\text{km}^{-1} \cdot \text{str}^{-1})$  の値が得られた。この  $\rho$  の値をもとにもとめたレーザパワー対距離の値を  $P_s^D (\text{J})$  で、又山本等の提案している<sup>9)</sup>二本のレーザを用いたヘテロダイニ方式のレーザレーダ方式の  $P_s^H (\text{J})$  をまとめて  $P_s^D$  と共に Table 2 に示す。確かに、ヘテロダイニ方式は感度の良さから必要レーザパワー値が小さくて済む。しかし、散乱係数  $\rho = 10^{-2} (\text{km}^{-1} \cdot \text{str}^{-1})$  の場合、 $P_s^D$  も、又現在のレーザ工学からすれば、十分可能なレーザ出力値である。そして、 $P_s^D$  と  $P_s^H$  にあらわされた相違は、 $\rho$  から来ており、この  $\rho$  なる散乱係数は Visibility が等しい場合でも大都市等と海岸地方、又山中では異なる値であろうと推察される。従って、筆者らは、この  $\rho$  に対する考察を行う、ていくとともにも、もっとも実用性のあるレーザレーダ装置の開発をめぐり、基礎的実験を今後方針としていく計画である。

R (km)	$P_s^D$ (J)	$P_s^D'$ (J)	$P_s^H$ (J)
0.5	162	0.06	$0.3 \times 10^3$
1	841	0.34	$1.6 \times 10^3$
2	5658	2.26	$1 \times 10^{-2}$
3	21414	8.6	$4 \times 10^{-2}$
4	64035	25.6	$1.2 \times 10^{-1}$

Table 2

3. おわりに、以上、 $\text{CO}_2$  レーザを用いたオゾンモニター装置の実用化について述べて来た。そして、次頁に現在実験がおこなわれている又は提案されている各方式について特徴をらびにブロック図をもてまとめてみた。その結果、各方式とも一長一短があり、より一層の実用化研究が望まれる。筆者らは、昭和51年度から環境庁の試験研究費を得ることが出来たので、広域オゾンモニター用としてのCWおよびパルス方式の実験的検討を始めていく予定である。

参考文献

1) Rote et al : A.P 3 (1974)115  
 2) H. Inomata et al : J.J.A.P 14 (1975)1751  
 3) W. Grand et al : A.P.L 24 (1974)550  
 4) K. Asai et al : J.J.A.P 14 (1975) Supl K-1  
 5) R. Patty et al : Appl. Opt 13 (1974) 2850  
 6) E.H. Christy et al : 2nd Joint Conf. Sens. of Env. 1973  
 7) R.L. Hansel : Appl. Spectro 24 (1970)161  
 8) T. Kobayashi et al : Opt and Q.E 7 (1975)319  
 9) R.A. Brandewie et al : Appl. Opt 11 (1972)1526  
 10) R.T. Mengies et al : 1975 CLEA at 7th ILRC of California (1975)

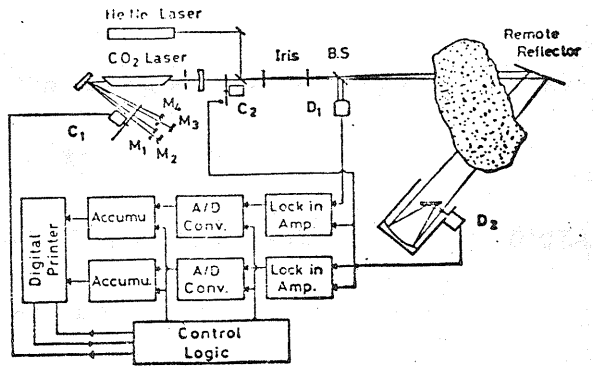
各方式に対するブロック図ならびに特徴

(1) CW方式

① 直接検波法

長所  
 ・小電力レーザで済み、装置が簡単である。  
 ・送信光を中心にし、半径Rの内周上の直に反射鏡を設置することにより広域モニターが可能

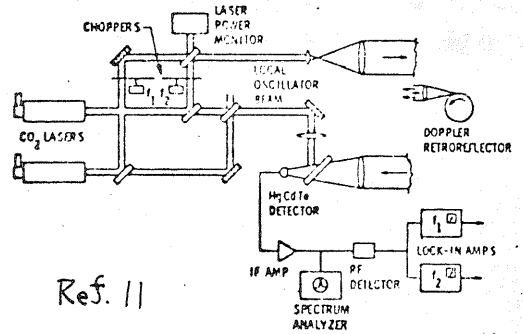
短所  
 ・遠隔地等に反射鏡の設置が必要  
 ・振動、風などに弱い。  
 ・平均濃度が測定できない。



② ヘテロダイン法

長所 ① とほぼ同じ

短所  
 ・ヘテロダイン法を用いる為、①にくらべ装置が複雑になる。  
 ・光学的調整が複雑となる。  
 ・振動に弱い。  
 ・平均濃度が測定できない。



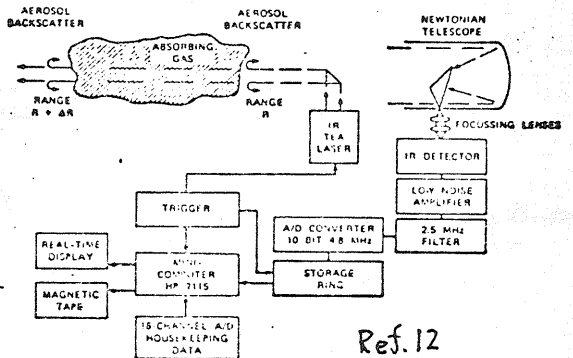
Ref. 11

(2) パルス方式

① 直接検波法

長所  
 ・CW方式にくらべ、振動、風等に強  
 ・②にくらべ装置が、簡単

短所  
 ・レーザ、パワーの大きいものを必要とする。  
 ・散乱係数が小さい為、浮遊粒子を反射体として必ずしも必要。  
 ・したがって、平均濃度が測定できない場合もある。

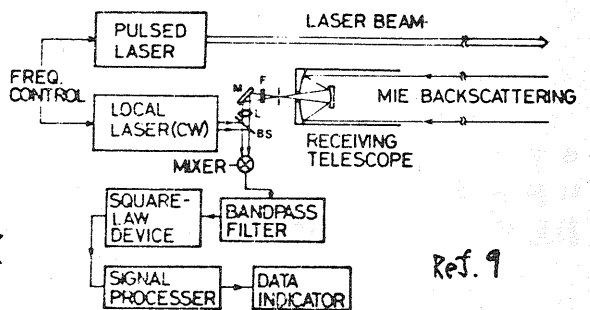


Ref. 12

② ヘテロダイン法

長所  
 ・実験室では他の方式にくらべ、もっともメリットの大きい方式。すなわち、距離分解が可能且つ測定可能距離は、①に比して大である。

短所  
 ・二つのレーザを用い、且つ周波数安定をせねばならない。  
 ・ものすごく装置が複雑になる。



Ref. 9

(3) 熱輻射体を利用する方法

長所  
 ・ローカルオシレータ用の小電力レーザのみを必要とする為、装置が簡単。

短所  
 ・一般的に、光源として太陽を使用している為、測定場所の制限を受ける。  
 ・広域モニター装置として使用する場合、多数の装置を必要とする。

