

差分吸収方式による NO<sub>2</sub> 濃度の測定  
Measurement of the NO<sub>2</sub> Concentration  
by a Differential Absorption Method

国立公害研究所：竹内延夫，成田郁美，奥田典夫  
Nobuo Takeuchi, Ikumi Narita, Michio Okuda

〔はじめに〕 二酸化窒素 (NO<sub>2</sub>) は健康被害や光化学反応などに関連した代表的な大気汚染物質で、現在環境基準のありかたが重要な問題となっている。環境基準を明確にするには、NO<sub>2</sub> の生体への影響と同時に、NO<sub>2</sub> の実際の存在状態を明らかにする必要がある。NO<sub>2</sub> の生成には工場排煙や自動車から直接排出される NO<sub>2</sub> だけでなく、NO が大気中で変換される過程もあり、正確な分布の計測が重要となる。地上の濃度は各測定局でかなり詳しく測定されているが、上空の汚染物質濃度は飛行機などを用いて稀に捕集され、測定されているにすぎない<sup>1)</sup>。上空を含めた広域の分布を、任意の時刻に、任意の条件下で測定するには、レーザー・レーダー・システムによって測定するのが最適である。NO<sub>2</sub> のレーザー・レーダーの測定には排煙中での蛍光の測定<sup>2)</sup>および差分吸収散乱方式のレーザー・レーダー<sup>3)</sup> (Differential Absorption Lidar, 以下 DIAL と略す) などが試みられている。NO<sub>2</sub> の DIAL の実験は、現在までのところいずれも色素レーザーを用いて行われている。木村ら (東芝) は窒素レーザー励起の色素レーザーを用いて、建物の反射を利用し、NO<sub>2</sub> の平均濃度を測定し、ザルツマン法と比較している<sup>4)</sup>。Stamford 研究所 (SRI) の Grant らは試料箱を用いてモデル実験を行っている<sup>5)</sup>。Rothe らは約 10 時間かけて、ドイツ化学工場の上空の NO<sub>2</sub> の分布を 0.3 ppm の精度で測定している<sup>6)</sup>。しかし、まだ、短時間で NO<sub>2</sub> の立体分布を遠隔的に測定した例は報告されていない。ここでは、高出力 (100 mJ/パルス) の色素レーザーを利用して、排煙中の NO<sub>2</sub> や、比較的高濃度の地域 (0.1 ppm 以上) の NO<sub>2</sub> の立体分布を測定する目的で試料セルを用いた実験を試みた。

〔実験方法〕 測定のプロック図を図 1 に示した。色素レーザーから出された光は、ビーム・エキパンダーで拡がり角を小さくして送光され、エアロゾルによって反射されて戻ってくる。その際、試料セル通過の前後を比較すると吸収の強い波長では、反射光信号に大きな減衰があり、吸収の小さい波長では影響が小さい。したがって試料セルの長さを  $d$ 、2 波長での吸収断面積を  $\sigma_1$ 、 $\sigma_2$  とすると、両波長での信号の比は  $\exp(-2N(\sigma_1 - \sigma_2)d)$  と表わせる。N は吸収気体の濃度である。その際、レーザー光強度のゆらぎを去除するためにレーザー光を一部ビーム・スプリッターで分けてレーザー出力をモニターし、信号光を規格化して、発振出力のゆらぎを去除している。

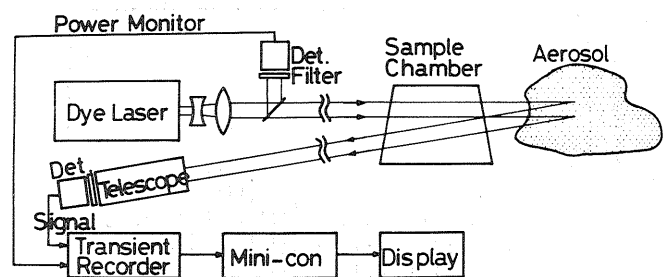


図 1 測定のプロック図

本装置では、表1に示した仕様の色素レーザーを用いている。ランプおよびセルは同軸4重構造で、パルス幅は、半値幅で600ms(空間分解能90 $\mu$ m)であり、遅延値で1.0 $\mu$ s(150 $\mu$ m)である。波長選択はプリズムで粗調し、エタロンの角度を変えて微調を行っている。スペクトル幅は、0.1nm以下である。波長はデジタル的に増減でき2波長を予め設定することが可能である。色素溶液はC1Hのエチルアルコール溶液を2L循環しているが、約300パルスで出力は $\frac{1}{2}$ に減衰する。受光部望遠鏡、データ処理部のコンピュータ関係は本シンポジウム講演番号25のものと同じ装置を利用している。

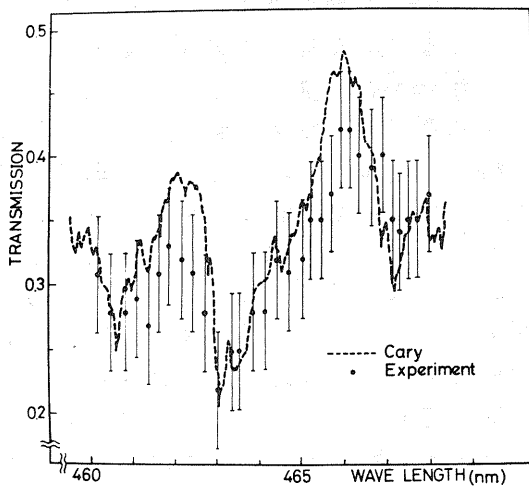


図2 NO<sub>2</sub>のスペクトル

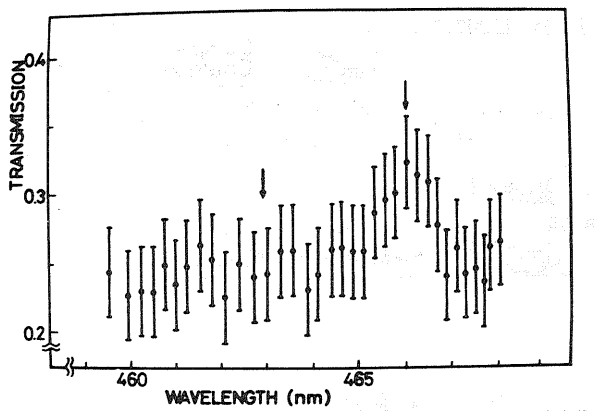


図3 長光路NO<sub>2</sub>濃度測定値

表1 色素レーザーの特性

方式	フラッシュランプ励起 同軸4重構造
色素	C1H(日本感光色素社製)
波長範囲	450-480 nm
波長選択	プリズム+エタロン角度
スペクトル幅	0.1nm以下
入力エネルギー	200J/パルス
レーザー出力	100mJ/パルス
パルス幅	600ms
繰返し	0.5pps

図2に10cmセルを用いたCARYのスペクトルメーターのスペクトルと色素レーザーの波長を掃引したスペクトルを示す。レーザーの波長はほぼ0.2nmの刻みである。この測定では、2チャンネルのボックスカー積分器の両チャンネルを用い、両者の比を記録計に書かせた。●印は平均値であり、誤差範囲は5 $\sigma$ としたときの標準偏差である。

図3には、115mの光路内に1mのセルを置いたときの反射信号を示した。各測定点の値は8 $\sigma$ の平均値である。試料セルは純N<sub>2</sub>かす中にNO<sub>2</sub>を0.2Torr(0.03%)封入してあり、矢印で示した波長(吸収の最大(463nm)と最小(4658nm))から濃度を求めると、500ppm $\cdot$ mとなり試料の値とよく一致する。

【参考文献】

1. 大平俊男：大気汚染研究 12 (1977) 425
2. 井沢他：第3回レーザー・レーダ・シンポジウム(1976) No.3
3. K.W. Rothe et al: Appl. Phys. 4 (1974) 181
4. 木村他：電通学会(昭49) No.1106
5. W. G. Gramt et al: Appl. Phys. Letters. 24 (1974) 550