可同調レーザーによる複合大気汚染の局所的計測法

——測定精度の検討——

古賀隆治*・棚田嘉博*・佐野博也*

A Point Monitoring Method for Multiple Gaseous Air Pollutants by a Tunable Laser

——A Study for the Accuracy——

Ryuji KOGA*, Yoshihiro TANADA* and Hiroya SANO*

Small concentration of some gaseous pollutants in the atmosphere can be monitored by the absorption of tunable laser light along a short path, which allows a point monitoring. This scheme can be a standard for other simpler methods on different principles.

This paper reports a possibility to design a compact and practical air-pollution monitor based on this principle which can detect small light attenuation of 10^{-4} Np. A setup of a pulsed tunable dye laser and photo diodes associated with an electronic signal processor designed particularly for this purpose was examined.

This report specifies noises that may deteriorate the accuracy, and proposes countermeasures. Major noise sources are the fluctuation in the energy of each laser pulse and the fluctuation of the beam splitting ratio. A special electronic circuit, named an instantaneous difference compensator, was designed to suppress the influence of the laser energy fluctuation. The fluctuation in the beam splitting ratio can be eliminated by choosing a proper polarization angle of the incident light. The use of a pulsed laser light allows a reduction of the stationary noise in an electronic circuit used as a very-fast time window.

The magnitude of residual noise is estimated. The theoretical ultimate accuracy is 3.4×10^{-4} Np $\cdot \sqrt{\text{pulse number}}$ with SNR=1, whereas the result in an experiment with the test setup shows an accuracy of 4.2×10^{-3} Np $\cdot \sqrt{\text{pulse number}}$.

1. ま え が き

環境濃度の大气汚染ガスの定量にあたり、従来から対象ガス分子との化学反応を利用する方法が多く用いられているが、これらは長い測定時間を要したり、試

料大気を採取して反応容器に導く必要があって、その間に希薄な汚染ガスが器壁に付着したり、異種ガス分子の存在によって測定値が干渉を受けたりする問題がある。さらに同一の試料に対しても異なる方法を用いると、測定結果の数値に大きな差が出ることもあり、相互の比較を行うためにも信頼度の高い局所的測定が行える標準測定法の確立が望まれる。

化学的方法に対し、光と気体分子の反応を利用する方法は非接触な測定が可能で、反応時間がきわめて短い点に特徴がある。特にレーザーを光源とすれば長光路上の共鳴吸収を測定して、きわめて希薄な汚染ガスの濃度を干渉を受けずに測定できる¹⁾。この方法は、光の減衰量が気体の濃度と光路長の積に比例することを原理とするので、従来は高い感度を得るために数十 m から数 km に及ぶ長い光路を用いる場合の検討が多く行われている^{2), 3)}。

ただかだか 1 m 程度の短い光路を用いた小形の機器によって、環境濃度の大气汚染の局所的計測が可能であるためには、 10^{-5} Np 程度のきわめて小さな減衰量を取り扱う必要があり、光学系と電子信号処理系の信号対雑音比が大きくなければならない。筆者らはすでに、可同調パルスレーザーを用いると複数成分からなる大气汚染濃度の同時計測が、マイクロコンピュータで実現できるような数値フィルタを用いて、可能になることを示した⁴⁾。またパルスレーザー光を対象とした汎用性のある電子信号処理装置をウォルシュ波形分析器を中心として試作し、その雑音抑制効果について検討した⁵⁾。

本報告はこれらを組み合わせて得られるシステムについて、雑音発生の原因と対策、ならびにその定量的評価を行った結果について述べ、方式としての精度の理論的限界値および実験値を報告する。

2. 混合ガス濃度分離の原理と測定方式

2.1 原理——随伴スペクトルの概念——

一酸化窒素、二酸化いおう、アンモニアは波長 220

* 岡山大学工学部 岡山市津島中 3-1-1

* Faculty of Engineering, Okayama University, Okayama

(Received October 19, 1978)

～230 nm の領域に鋭い吸収線をもち、同時にこの領域では酸素、窒素、二酸化窒素などの吸収スペクトルは滑らかである。また可視領域に吸収線をもつ大気汚染ガスは二酸化窒素に限られる。

いまこれらのガスが混在する空气中を、波長が λ でエネルギー P_I の光パルスが距離 L だけ進んで共鳴吸収を受け、エネルギー P_T をもつに至ったとする。このとき光の空間的パワー密度が極端に強くなければ、ランバート・ベールの法則から

$$\tau(\lambda) = \ln \frac{P_I}{P_T} = \sum_{i \in I} \alpha c_i L s_i(\lambda) \quad (1)$$

が成り立つ。ただし α は気温と圧力によって定まる濃度 [ppm] と分子密度 [m^{-3}] の変換係数、 c_i と s_i は第 i 種ガスの濃度とその吸収断面積、 τ は減衰量である。

波長 λ の特定の集合 A の上で随伴スペクトル $s_j^*(\lambda)$, $j=1, \dots, I$ を $s_i(\lambda)$ との内積について

$$\int_A s_j^*(\lambda) s_i(\lambda) d\mu(\lambda) = \delta_{ij} \text{ (Kronecker)} \quad (2)$$

が成り立つように準備しておけば、ある混在ガスに対して観測された吸収スペクトル $\tau(\lambda)$ から

$$c_j = \frac{1}{\alpha L} \int_A s_j^*(\lambda) \tau(\lambda) d\mu(\lambda) \quad (3)$$

なる演算によって目的とするガスの濃度が求められる⁴⁾。干渉スペクトルを具体的に予測できない場合でも、波長 λ に無関係な定数と、 λ について線形に変化するか、あるいは他のものに比べてゆっくりと変化するようなものを基底スペクトル $s_i(\lambda)$, $i=1, \dots, I$ のうちに採用しておけば、窓ガラスの曇りや波長域 A から遠く離れたところに吸収の中心をもつような干渉スペクトルの影響などを排除できる。このような操作は、対象とするスペクトルの2次以上の導関数成分だけを取り扱うことに相当し、従来からの高次導関数分光光度計⁶⁾と同じ特徴をもつ。すなわち、孤立的に存在する吸収線を強調して示すことができる。

実際の測定で得られる減衰量 $\tilde{\tau}(\lambda)$ には、真の減衰量の他に、波長とは独立なガウス雑音が含まれ

$$\tilde{\tau}(\lambda) = \tau(\lambda) + n \quad (4)$$

と表わされる。雑音 n が平均値0のガウス雑音であれば、上記フィルタの出力 $\tilde{c}_j$ の分散は

$$\sigma^2(\tilde{c}_j) = \frac{\sigma^2(n)}{(\alpha L)^2} \int_A \{s_j^*(\lambda)\}^2 d\lambda \quad (5)$$

となる。この表現から随伴スペクトル $s_j^*(\lambda)$ の選びかたによって、フィルタ出力のゆらぎが左右されることがわかる。また $\sigma^2(n)$ は計測装置の性能として決まるものであって、本報告ではこの量の評価を主として

Fig. 1 Schematic of short path absorption method for the point air-pollution monitoring

述べる。

2.2 測定装置の構成

光学系の構成を Fig. 1 に示す。パルス動作する可同調レーザーの出力はビーム・スプリッターによって2本に分けられ、一方は直接フォトダイオード（以下 P.D. と略す）に導かれ、正規化信号 p_I を電圧波高値として発生し、他は窓ガラスで仕切られた光路長 L の大気中を通過して、減衰を受けた後に P.D. で透過光信号 p_T を与える。これらの P.D. はいずれも逆バイアスがかけられており、入射光エネルギーを調整して線形領域で動作している。このときレーザー出力パルスのエネルギーを P_0 とすると、光の伝達率および光電変換の効率を含めた係数 ξ_I, ξ_T を用いて

$$p_T = \xi_T P_0 e^{-\tau} \quad (6)$$

$$p_I = \xi_I P_0 \quad (7)$$

と表わされる。ただし $e^{-\tau}$ は測定対象である大気による減衰を表わす。これから減衰量を

$$\tilde{\tau} = \ln \frac{\xi_T p_I}{\xi_I p_T} = \ln \frac{\xi_T}{\xi_I} + \ln \frac{p_I}{p_T} \quad (8)$$

によって得るが、この右辺第1項は前述の数値フィルタによって排除されるべきもので具体的な値を知る必要はない。

(8)式第2項をデジタル計算機で計算を行うとすると、その演算速度に制限されて測定時間が長くなり、しかも、きわめて小さな減衰を測定しようとするとき大きなビット数の AD 変換器が必要になって現実的でない。そこで、つぎの瞬時差分補正と名付けた方式を採用した。これは $p_I/p_T \sim 1$ のとき、(8)式第2項が

$$\ln \frac{p_I}{p_T} = \frac{p_I - p_T}{p_I} \quad (9)$$

と近似されることを利用するものである。

Fig. 2はこれを実行する電子回路のブロック図である。

(9)式において必要な差分信号は差動増幅器によって得られる。AD 変換における量子化雑音の影響を避けるために、大きなゲインが必要であるが、このよう

Fig. 2 Block diagram of the electronic signal processor based on the instantaneous difference compensation method

に差分信号を取り扱うことによって、線形増幅器のダイナミックレンジの制限内で十分大きなゲインを与えることができる。ゲートは $1\mu\text{s}$ の時間窓として働き、P. D. の背景光電流と暗電流によるショット雑音を抑圧する。その効果については後述する。ゲート部および AD 変換器をスイッチで切り換え、差分信号と正規化信号の両方に用いたのは部品点数の低減を目的としている。

実験において、ゲート部分は筆者らの一部が開発したハイブリッド・ウォルシュ波形分析器⁵⁾を用いた。

3. 雑音の原因と対策・評価

3.1 レーザー出力の変動と瞬時差分補正方式による抑圧

本研究において用いた色素レーザー(注1)の出力を各パルスごとに記録したものを、異なる時間スケールで Fig. 3, 4 に示す。これからレーザー出力のゆらぎは長時間にわたって変動する成分に分けられる。後者について棚田が開発した近似アルゴリズム⁷⁾を用いて求めたウォルシュパワースペクトルは、白色に近く、ヒストグラムの形状もガウス分布によく一致した。そこで各パルス出力を、ドリフト成分を含む P_0 とガウスのゆらぎ x_p に分けると、計算機による割算の結果 $\bar{\tau}$ は差分信号と規格化信号が別のパルスに対して得られるので

$$\bar{\tau} = \left(1 - \frac{\xi_T}{\xi_I}\right)(1 + x_p - x'_p) + \tau \cdot \frac{\xi_T}{\xi_I} \quad (10)$$

となる。特に τ がきわめて小さいときのゆらぎについて

$$\sigma^2(\bar{\tau}) = 2 \left(1 - \frac{\xi_T}{\xi_I}\right)^2 \sigma^2(x_p) \quad (11)$$

Fig. 3 Long time record of the laser output

Fig. 4 Record of laser output energy of every pulse

であり、 ξ_T/ξ_I をできるだけ1に近づけることによってレーザー出力のゆらぎの影響を抑圧できる。

3.2 機械的振動による光学素子の振動

外部からの機械的振動により光学素子の位置と取り付け角が変動し、レーザーからフォトダイオードに至る経路の光学的伝達率が変化することが考えられる。

その形態として、モード間干渉と反射率の変動を考える。モード間干渉はレーザーから P. D. に至る間に複数の反射面が存在し、P. D. の受光面には異なる経路を通った光が到達することによって生ずる。そこには干渉縞が生じ、波長程度の光路長の変動によって大きく移動する。もし光ビームの断面より小さい受光面をもつ P. D. を用いるとこの干渉縞を拾うことになるが、逆に受光面が十分に大きく、光束を全部とらえるときは光パルスの全エネルギーをとらえるのでこの問題はなくなる。また光ビームを横切るような平行面、あるいは共焦点球面があるとこれが望ましがらざるエタロンとして働き、偽のスペクトルとして統計処理では取り除けない誤差を与える(注2)。

比 ξ_T/ξ_I の不規則な変動は、ビームスプリッタの機械的振動によるスプリット比の変動によるものが最も大きい。しかし直線偏波のレーザーを用いる場合、その偏光方向と反射方向の角度を適当に選んで振動の影響をさけることができる。Fig. 5 は、とくに防振対策を施していないビーム、スプリッタを用い、偏光フィ

(注 1) 窒素レーザー (Molelectron 社, UV-1000) で励起された可同調色素レーザー (同社 DL-200), 色素: 7D4MC

(注 2) Reid⁸⁾ によれば慎重な光学設計を行うことによって、この効果を 10^{-4}Np 以下にできるとしている。

Fig. 5 Effect of a linear polarizer on the fluctuation of beam-splitting ratio

ルタを用いて適当に調節した場合と、そうでない場合について τ の変動を記録したもので、偏光フィルタの効果をはっきりと現われている。図中の偏光角 ϕ とは入射面と偏波面のなす角である。

いま真空と屈折率 n の媒質を隔てる平面を考え、入射角 θ 、偏光角 ϕ でもって真空側から入射する平面波に対する反射率 R を解析的に求められるが、これを θ で微分して得られる方程式

$$\frac{\partial}{\partial \theta} R(\phi, \theta, n) = 0 \quad (12)$$

の解を θ, n をパラメータとして ϕ について解いた結果を Fig. 6 に示す。偏光角 ϕ をこのようにとれば、ビームスプリッタの振動による反射率の変動は高次の無限小となる。この結果は、上の実験事実を定性的に説明している。

長光路を用いる共鳴吸収方式⁹⁾で問題となるような光路上の大気密度のゆらぎについては、本方式では光路が短いので考えない。

3.3 光電変換における雑音

光電変換素子として逆バイアスされた P.D. を用いているので、信号電流によるショット雑音、暗電流と背景光電流によるショット雑音、および熱雑音を考える。

Fig. 6 Optimal angle ϕ between the incident and the polarization plane to the index of refraction n , for some incidence angle θ . Resulting reflectance, R , are associated

信号電流は N_p 個のフォトンからなる光パルスによって、量子効率 η を発生確率として生ずる空孔電子対からなる。したがって負荷抵抗に流れる全電荷の変動分の相対値 x_q について

$$\sigma^2(x_q) = \frac{1-\eta}{\eta N_p} \quad (13)$$

となる。

またこの P.D. からプリアンプに供給される定常雑音は直流電流によるショット雑音と熱雑音であり、飽和電流を I_0 、背景光電流を I_B 、電子電荷を q 、ボルツマン定数を k 、負荷抵抗を R_L とすると雑音電流のパワースペクトル密度 p は

$$p = 2q(I_B + I_0) + 4kT/R_L \quad (14)$$

で与えられる¹⁰⁾。

3.4 時間窓と積分器による定常雑音の抑圧

レーザーパルスによる P.D. の出力電流は、半値全幅 (FWHM) が約 70 ns の鋭いパルスであり、その積分値が入射光エネルギーに比例する。したがってできるだけ短い時間窓を設け、その出力を積分する事により、従来から知られているボックスカー積分器と同じ原理で定常雑音による出力値のゆらぎを抑圧できる。解析に用いたモデルを Fig. 7 に示す。図中のスイッチはレーザーパルスに同期して開閉するアナログスイッチで、 T_w 秒間だけ閉じるものとする。定常不規則雑音の時間平均値に関する議論の結果¹⁰⁾を利用すると、スイッチが再び開いた後の出力電圧中の雑音対信号比 x_e について

$$\sigma^2(x_e) = \frac{pT_w}{(\eta N_p q)^2} \cdot \frac{x + e^{-x} - 1}{(1 - e^{-x})^2} \quad (15)$$

が得られる。ただし

$$x = T_w/T_f \quad (16)$$

である。

3.5 電子装置の内部雑音

雑音指数 F で代表されるプリアンプの内部雑音と、AD 変換に際しての量子化誤差を考える。すると内部

Fig. 7 Suppression of stationary noise by a time window and an integrator

雑音については(14)式で与えた p を

$$p^* = 2q(I_0 + I_B) + 4FkT/R_L \quad (17)$$

で置き換えることにより考慮できる。

取り扱う減衰量 τ のフルスケールを $\tau_{\max}$ とし、これを M ビットのディジタル信号に変換するものとする。このとき等間隔 AD 変換を行うものとするれば、その量子化誤差による $\tilde{\tau}$ の変動 x_{AD} について

$$\sigma^2(x_{AD}) = \frac{1}{12} (\tau_{\max})^2 \cdot 2^{-2M} \quad (18)$$

が得られる。

以上で述べた変動のうち、エタロン効果を除いては不規則雑音であり、Fig. 2 中に示す累算器を用いて差分、規格化信号をそれぞれ N 回ずつ累算することにより、それぞれの分散は $N^{-1/2}$ 倍に減少する。

4. 試作装置についての試算と実測値

試作した装置のパラメータを Table 1 に、前章の結果を用いて各雑音による $\tilde{\tau}$ の分散を求めたものを Table 2 に示す。実験を通じて得た経験では、透過光信号と正規化信号のバランズ $\Delta\xi = |1 - \xi\tau/\xi_1|$ を 10^{-2} 以下に保つことは電子技術的にも困難であり、また光学素子、特に大気に直接触れる窓ガラスの汚れによってもこの値は変化する。したがって、Table 2 から瞬時差分補正方式 (IDC) によるレーザー出力変動の補正残が支配的雑音であって、これが検出限界を定めることがわかる。

波長域を 462.0~463.0nm および 226.2~226.3nm にとった場合の実験では、測定値の分散はおよそ 1.8

Table 1 Parameters for the calculation of the fluctuation in $\tilde{\tau}$

SNR in laser output	$\sigma^2(x_p)$	2.21×10^{-3}	
Photon numbers of incident light	N_p	15×10^9	a)
Photo diodes			
Quantum efficiency	η	0.3	
Dark current	I_0	1 μ A	
Background current(outdoors)	I_B	25 μ A	
Load resistance	R_L	2 k Ω	
Pre-amplifier			
Noise figure	F	10	b)
Corner frequency	$1/T_f$	1 MHz	
Window time	T_g	1 μ s	
Analog to digital converter			
Full scale	$\tau_{\max}$	10^{-2}	
Number of bits	M	8	
Balancing limit of the IDC	$\Delta\xi$	10^{-2}	c)
Ambient temperature	T	295 K	

a) Limited by the range of linear response

b) Not measured by a presumable practical value

c) Empirical value through this experiment

Table 2 Fluctuations in $\tilde{\tau}$ calculated from the Table 1

Terms	Eqs.	$\sigma^2(\tilde{\tau})$
		$\times \frac{1}{4} N_p^2$
IDC residue	(11)	4.42×10^{-7}
Shot noise		
by signal	(13)	1.56×10^{-9}
by background and dark current	(15), (17)	1.42×10^{-9}
Thermal noise and amplifier noise	(16), (17)	1.44×10^{-8}
Quantization noise in AD conversion	(18)	1.27×10^{-10}
Total		4.60×10^{-7}

$\times 10^{-5} N_p^2$ (パルス数) であった。さらに P.D. をパルス・ジェネレータによって置き換え、レーザーを停止して電子装置の内部雑音および AD 変換雑音を測定した結果は $1.0 \times 10^{-6} N_p^2$ (パルス数) であった。

レーザーを動作させて実験を行う際、色素レーザーを励起するための窒素レーザーの動作に伴って衝撃性電磁雑音が発生し、厳重なシールドを施してあってもこれを貫いて電子回路に影響する。上記の二つの数値の差は、瞬時差分方式による補正残とこの電磁雑音からなると考えられる。

5. 結 論

本方式による測定値の変動は、レーザー光源の出力ゆらぎによって支配され、透過側および参照側の両経路についての信号伝達比の差 $\Delta\xi$ に依存する。したがって偏位法ではなく、Fig. 2 に示した減衰器を用いた零位法によれば、レーザー出力の変動の影響をさらに小さくできる。光学素子の機械的振動による変動は光束を直線偏波とし、さらに偏光方向を適当に選ぶことと口径の十分大きいフォトダイオードを用いることにより除去できる。フォトダイオードおよび電子装置の発生する定常雑音は、パルス信号だけを通過させるようなゲートと積分器の組合せにより抑圧できる。

本方式における測定値のゆらぎの下限は、フォトダイオードに入射するパルス光エネルギーの上限によって定められる。試作した装置のパラメータを用いて、試算した結果は $\sigma(\tilde{\tau}) = 3.4 \times 10^{-4} N_p \cdot \sqrt{\text{パルス数}}$ であった。また実測の結果は、レーザー装置の発生する衝撃性電磁雑音の影響があり、電子装置の内部雑音も大きかったので $\sigma(\tilde{\tau}) = 4.2 \times 10^{-3} N_p \cdot \sqrt{\text{パルス数}}$ であった。さらに電子回路の改良を行えば、この値が理論値に近づく余地は十分にあると思われる。

これらの値を具体的に評価するために大気中の NO_2 の濃度測定を考える。繰り返し速さ 50 Hz、波長 462.8 nm の単色光を発生させるパルス動作色素レーザーと、全光路長 10 m の折り返し光路を使用すると、4 秒間で 100 個の測定値が得られ、その結果、 NO_2 の濃度の標準偏差は、上の実験値に対しては 79.4 ppb、理論値に対しては 6.33 ppb となる(注 3)。したがって、瞬時的に数 ppm に至るような NO_2 の局所的濃度を実時間的に測定する目的に対し、本報告の方式を使用できる。

最後に、本研究の遂行にあたり協力を得た小坂恵嬢、および岡田安晴氏をはじめとする学生諸氏に深く感謝する。また本研究の一部は(財)鉄鋼窒素酸化物防除技術開発基金の援助により行われた。

参 考 文 献

- 1) E. D. Hinkley, T. T. Ku and P. L. Kelley: Techniques for Detection of Molecular Pollutants by Absorption of Laser Radiation, Laser Monitoring of the Atmosphere (E. D. Hinkley, Ed.), Topics in Appl. Phys., **14**, 237/295, Springer-Verlag (1976)
- (注 3) 大気圧、波長 462.8 nm における NO_2 の吸収断面積は $4.3 \times 10^{-23} \text{m}^2$
- 2) T. Tsuji, H. Kimura, Y. Higuchi and K. Goto: NO_2 Concentration Measurement in the Atmosphere Using Differential Absorption Dye Laser Radar Technique, Jap. J. Appl. Phys., **15**-9, 1743/1752 (1976)
- 3) R. L. Byer and M. Garbuny: Pollutant Detection by Absorption Using Mie Scattering and Topographic Targets as Retroreflectors, Appl. Opt., **12**-7, 1496/1505 (1973)
- 4) 古賀, 棚田, 佐野: パルス動作レーザーによる大気汚染測定のための数値フィルタ, 分光研究, **27**-4, 297/303 (1978)
- 5) 佐野, 棚田, 古賀, 小野: レーザーによる大気汚染検出のための光パルス計測法, 照明学会誌, **61**-3, 159/166 (1977)
- 6) 柴田和雄: スペクトル測定と分光光度計, 232/234, 講談社 (1974)
- 7) 棚田, 佐野: ウォルシュ変換による時間信号の線形ろ波, 電子通信学会論文誌, **J61-A**-6, 597/603 (1978)
- 8) J. Reid, J. Shewchun, B. K. Garside and E. A. Ballik: High Sensitivity Pollution Detection Employing Tunable Diode Lasers, Appl. Opt., **17**-2, 300/307 (1978)
- 9) R. T. Ku, E. D. Hinkley and J. O. Sample: Long Path Monitoring of Atmospheric Carbon Monoxide with a Tunable Diode Laser System, Appl. opt., **14**-4, 852/861 (1975)
- 10) 宮脇一男: 雑音解析, 35/96, 朝倉書店 (1961)