報 文

紫外線吸収方式簡易形NO₂計の試作A simplified NO₂ gas meter by the ultraviolet absorption method

南 任 靖 雄*

Abstract

A simplified NO₂ (or SO₂) gas meter at the emission sources of air pollutants was developed by the ultraviolet absorption method. It is based on such principle that the ultraviolet rays are absorbed by NO₂ or SO₂ gases and the relation between the gas concentration and the transmission light quantity obeys Lambert-Beer's law. The system of the experimental apparatus consists of a halogen-lamp light source, photodiodes as the photoelectric transducers, the optical configuration of doublebeam and dual-wavelength, and the simplified analog IC data processing circuits. The prototype performance characteristics such as the detection characteristics and the measuring error were discussed theoretically and the experimental results were compared with the theoretical ones. The experimental results show that the sensitivity is 5 ppm·m and the measuring error is ± 2 percent in the range from 20 to 2000 ppm. The prototype instrument was found to be useful for the measurement of air pollutants at the emission sources.

摘 要

大気汚染ガスの測定法は、測定の迅速性、自動計測などの必要性から、最近では、化学的方法から物理的電子工学的方法へと移行している。物理的方法のうち紫外線吸収法は水分の干渉がないことなどから注目されている。従来の紫外線吸収方式大気汚染ガス測定装置は大型で高価なものが多い。本研究では、簡便な測定器を得る目的で、紫外線吸収原理を用い、光源にハロゲンランプ、光電変換素子にホトダイオードを用い、複光束、2波長方式併用により両者の特徴を生かし、ホトダイオード出力をアナログICによる単純な信号処理回路で、Lambert-Beerの法則にもとづいて演算、デジタル表示する簡単なNO₂計を試作し、その設計法、ガス濃度検出特性、誤差などを実験的に検討した。その結果、検出感度 5 ppm·m、試料セル長を 10cm とした場合、測定レンジ 20～2000 ppm において、平均誤差 $\pm 2\%$ 程度の NO₂ 計が得られた。これは大気汚染ガス発生源用として有効であると考えられる。

1. まえがき

環境汚染のうち大気汚染はほとんどが人為的に発生した汚染物質によるが、大気汚染ガスの主要なものは、硫黄酸化物 (SO₂, SO₃)、窒素酸化物 (NO, NO₂)、一酸化炭素 (CO)、炭化水素、硫化水素 (H₂S) など、

各種工場からの排ガス、自動車排気ガス、暖房用ボイラの排ガス、焼却炉などからの排ガスがその主な発生源である¹⁾。

大気汚染ガスの測定法には、化学的方法および物理的電子工学的方法があり、最近では次第に後者に移りつつある²⁾。化学的測定法は、ある程度時間をかけて汚

* 神奈川県工業試験所

Yasuo Nantou
Industrial Research Institute of Kanagawa Prefecture.

染物質を捕集し、濃度を積分して測定するもので、主なものには電気伝導法、比色法などがあり、現在環境濃度で実用化されているものには、化学的方法が多い。これは0.1ppm以下の環境濃度の測定が可能であるが、他のガスの妨害を受け、測定誤差を生じること、1回の測定に30分～1時間くらいの時間がかかること、水を使うため、捕集液の交換など煩雑である欠点を有する。これらの欠点を解消するため、物理的電子工学的方法が求められてきた。従来の方法には、非分散形赤外吸収法、ケミルミネッセンス法、水素炎イオン化法、炎光光度法、相関分光法、非分散形赤外相関分光法およびレーザを用いる方法などがある。また最近の研究例にはコンピュータを用いて信号処理を行ない、精度をあげようと試みた例がいくつかある^{3), 4), 5)}。一方、大気汚染ガスのうち、 SO_x 、 NO_x などの測定法として紫外線吸収方式が、水分の干渉がなく、自動計測に適しているため、脚光をあびている^{6), 7), 8)}。

紫外線吸収方式は、J I S K0104, K0103, B7981など窒素酸化物や硫黄酸化物の測定に採用されている。

これらのガスは、図-1に示すように紫外域に特有の吸収スペクトルを有している(NO :195~230nm, NO_2 :350~450nm, SO_2 :250~310nm)。排ガスでは、一般に NO_x より SO_x の濃度が大きく、 NO 測定に SO_2 の干渉がみられ、それを避けるため、紫外吸収法では NO を NO_2 に変換することで NO_x として測定する方式が普及している。紫外吸収法では、 NO 、 NO_2 、 SO_2 の吸収位置を分光素子(フィルタや回折格子)により固定して測定するいわゆる分散形が採用され、従来、単光束、複光束、2波長の三方式がある。図-2に各方式の光学系統図を示す。複光束方式は、セルの汚れの影響もあり、ブランク補償対策が不十分であるので、低価格の単光束方式か、ブランク補償のよい2波長方式が一般に用いられている。この他に、2波長測光方式であるが、煙道自体を直接測光セルとする直

図-1 紫外吸収曲線

図-2 紫外線吸収方式の種類

接導入形紫外吸収法(NO 、 NO_2 、 SO_2 および硫黄化合物が炎中で S_2 の分子発光を生じ、発光強度が SO_2 濃度の約2乗に比例するため、波長394nmの干渉フィルタを用いて SO_2 や硫黄系悪臭成分を分析するのに利用される炎光光度検出法(FPD)などがある。⁶⁾

本報告には、紫外線吸収方式のうち、複光束および2波長方式を併用し、試料セル窓の汚れの影響を少なくするなど、2方式の特徴を生かして、信号処理演算回路をアナログICを用いて簡単化した、大気汚染ガス測定器を設計、試作、その動作特性、ガス濃度特性、測定誤差など基本的な事項を実験検討し、設計データを収集した。すなわち、光源としてはハロゲンランプを使用、紫外域に感度を有するホトダイオードを光電変換素子として用い、試料ガスの種類に応じて分光素子(光学フィルタ)を切り換え、検出電流を超低バイアス電流オペアンプにより増幅、その出力をIC-LOG AMPに加え、Lambert-Beerの法則にもとづいて濃度を算出し、A/D変換してデジタル表示する方式である。以下にその概要を述べる。

2. 測定原理

紫外線吸収方式は、ガス状分子スペクトル特有の吸収を利用するものである。実験では NO_2 ガス(吸収波長350~450nm)について測定を行なった。 NO ガスについては NO_2 に変換して NO_x として測定されるのが通例である。また SO_2 ガスについては光源、光電変換素子、分光素子の選択により測定可能である。

図-3に試作装置の光学系統に関する原理図を示す。 NO_2 ガスの吸収位置を分光素子(光学フィルタ)で固定して測定する分散形とし、複光束方式と2波長方式の両方式を併用する複光束2波長方式として試作し、

図-3 試作NO₂計光学系統図

試料セル窓の汚れによる影響をなくし、機械的光チョップ機構は用いないなど簡素化した。光源にはハロゲンランプ(12V-6A)を採用、光束はスリットを通り、ハーフミラーで二分され、干渉フィルタ λ_1 、 λ_2 によって、NO₂ガスの最大吸収波長附近の410nmおよび不感帯の600nmの波長の光に区分され、セル中の試料ガスを通して紫外領域に感度を有するホトダイオードで検出される。600nmの波長の光はNO₂ガスによって減衰を受けないが、410nmの波長の光はNO₂ガス濃度に応じて吸収を受け、光度が減少する。

煙道排ガスなどの試料ガスをセル中に導入して、紫外線吸収法により、ガス濃度を測定する場合、ガス濃度(C)と入射光 $L_I(\lambda)$ および透過光 $L_T(\lambda)$ の関係

は、Lambert-Beerの法則により次式で与えられる。⁵⁾⁷⁾⁸⁾

$$\alpha C l = \ln [L_I(\lambda) / L_T(\lambda)] \quad \cdots \cdots (1)$$

ここで α : 定数, l : 試料セルの長さ, λ : 光の波長,

したがって、ガス濃度(C)は、試料セルの長さ(l)を一定にすれば、波長(λ)における入射光と透過光の比を測定することによって(1)式から求められる。波長600nmにおいては、NO_x、SO_xなどのガスによる吸収は、1000ppm以下の低濃度ではほとんどゼロと考えられ、入射光 $L_I(\lambda)$ を波長600nm(λ_2)の干渉フィルタを通した光を検出することによって測定する。また、透過光 $L_T(\lambda)$ は、波長410nm(λ_1)の干渉フィルタを透過した光により測定する。

3. 測定回路および実験結果

図-4に測定回路を示す。PD₁、PD₂は光電変換素子で、同一規格の紫外域用ホトダイオードを用いた(S社製 9.0×9.0mm, $\lambda=200\sim1100\text{nm}$)。ホトダイオードPD₁、PD₂は照度—出力電流特性が直線的なものを選べば、その出力電流は照度に比例すると考えてよい。ホトダイオードPD₁は、波長 λ_1 (410nm)の光を検出し、NO₂ガスによる光の吸収はホトダイオードの出力電流の減少となって表われる。また、ホトダイオードPD₂は波長 λ_2 (600nm)の光を検出し、試料ガスによる吸収はほとんど行なわれなれないと考えられるので、ホトダ

図-4 測定回路

イオードPD₂の出力電流は入射光に比例した電流と考えても差しつかえない。したがって入射光および透過光の比はこれら二つの電流比として計算できる。図-4において、超低バイアスオペアンプA₁、A₂は電流-電圧変換器を構成し、その出力電圧 e_{A_1} および e_{A_2} はそれぞれ、 $e_{A_1} = -i_{sig} \cdot R_{f1}$ 、 $e_{A_2} = -i_{ref} \cdot R_{f2}$ であるから、LOG AMP入力電流 I_{sig} および I_{ref} はそれぞれ、

$$I_{sig} = e_{A_1} / R_{01} = -i_{sig} \cdot (R_{f1} / R_{01}) \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$I_{ref} = e_{A_2} / R_{02} = -i_{ref} \cdot (R_{f2} / R_{02}) \quad \dots\dots\dots(3)$$

となり、 I_{sig} 、 I_{ref} はそれぞれ透過光、入射光に比例した電流になる。オペアンプA₁、A₂は超低バイアス入力電流オペアンプ（A社製、最大バイアス電流 10^{-14} A）であるので、入力の微弱な電流変化をも増幅できる。電流 I_{sig} 、および I_{ref} は次のIC LOG AMPの入力端子に印加され、(1)式が演算される。IC LOG AMP出力（ e_o ）は、スケールファクタ（ k ）を用いて次式で表わされる。すなわち、

$$e_o = k \log_{10} (I_{ref} / I_{sig}) \doteq 0.434 k \ln (I_{ref} / I_{sig}) \quad \dots\dots\dots(4)$$

一方、(1)式からガス濃度（ C ）は

$$C = \frac{1}{k'} \ln (I_{ref} / I_{sig}) \quad \dots\dots\dots(5)$$

ここで $k' = \alpha \cdot l = \text{const.}$

(4)、(5)式からガス濃度 C は次式のようにになる。

$$C = \left(\frac{1}{0.434 k} \right) \cdot \left(\frac{1}{k'} \right) e_o = F e_o \quad \dots\dots\dots(6)$$

ここで $F = (1 / 0.434 k k')$

したがって、ガス濃度 C はLOG AMP出力電圧（ e_o ）に比例し、スケールファクタ（ k ）を既知のガス濃度によって調整しておくことにより、D. V. M. で直読でき、デジタル表示される。

回路の調整は、濃度既知の標準ガスを試料セル中に導入して行ない、図-4において、ガス濃度0（ppm）のとき、 $I_{sig} = I_{ref}$ となるようボリューム R_{01} 、 R_{02} を調整する。次に標準ガス濃度を測定レンジの最大値附近にして、最大目盛値となるようボリューム R_{k1} 、 R_{k2} を調整することによりスケールファクタ k を調整する。そのときのD. V. M. の読み（ e_o ）が濃度 C （ppm）にな

写真1 検出部内部構造

写真2 実験装置

る。

次に試作装置の動作特性およびガス濃度特性などの実験結果について述べる。写真1に試作装置のガス導入セルおよび光学系統から成る検出部内部構造を、写真2に実験装置を示す。一般にハロゲン電球は、可視域から紫外域まではほぼ等しい分光分布をもっているといわれている⁹⁾。NO₂ガスの光吸収は、350～450nm（SO₂では250～310nm）附近にあり、光源としてハロゲン電球（DC12V—6A）を用いた。分光素子には、光学フィルタ（干渉フィルタ、中心波長、410nmおよび600nm、半幅幅18μm、および15μm以下）を使用した。光電変換素子はホトダイオード（素子寸法9.0×9.0mm、波長λ200～1100nm）を用いた。

図-5にホトダイオードの照度-出力電流特性の実測例を示す。照度対出力電流特性は照度20ルクス以上で直線性を有している。

入射光を波長λ₂（600nm）の光電変換出力すなわちレファレンス入力（ I_{ref} ）とした場合の影響を調べるため、試料セルに標準ガス発生器から各種濃度のNO₂

図-5 ホトダイオード特性

図-7 検知部ガス感度特性

図-6 レファレンス電流変動率

図-8 測定例 (NO₂ガス)

ガスを導入し、ガス濃度に対するレファレンス入力 (I_{ref}) の変動率を測定した結果を図-6に示す。グラフからガス濃度2000 (ppm) で I_{ref} 変動率は2%程度となっており、1000 (ppm) 以下の濃度では変動はほとんどゼロとみてよいことがわかる。したがってこの程度のガス濃度測定においては、入射光照度がレファレンス入力 (I_{ref}) に比例するとしても差しつかえない。

次に、試作装置の検出部のガス感度特性を調べるため、検出部について、ガス濃度距離積と、 $\tau(\lambda) = \ln(i_{ref}/i_{sig})$ の関係を測定した。すなわち、試料セル長 (l) は10cmであるので、標準ガス発生器から規定のガス濃度のガスを試料セル中に導入 (バランスガスはN₂純ガスを用いた)、ホトダイオードPD₁、PD₂の出力電流 (i_{sig} , i_{ref}) を測定し、Lambert-Beer の

法則により、実際のガス濃度は $\tau(\lambda)$ に比例するので、 $\tau(\lambda) = \ln(i_{ref}/i_{sig})$ を計算し、横軸に濃度距離積 ($C \cdot l$) を、縦軸に $\tau(\lambda)$ をとってグラフに表わした。図-7にその測定結果を示す。グラフから、ガス濃度距離積 5 ppm·m 以上ではほぼ直線性を有し、この検出部のガス検知感度はおよそ 5 ppm·m であることが判る。

図-8には、試作NO₂計を用いて、標準ガス発生器から各濃度のNO₂ガスを試料セル中に導入して測定した実測例を示す。試作では、セル長さ10cmとしたので、

20ppm以下では誤差が大きくなっているが、5%の許容誤差範囲では、50~2000ppmが測定可能であった。

図-7の結果から推測されるように、セル長を1mにすれば、5ppmの分解能で測定可能と思われる。

4. 測定誤差および考察

誤差要因としては、大きく分けて、①ホトダイオードの量子雑音、②光源出力変動、③光学系効率の変動、④電子信号処理系の内部雑音（負荷抵抗の熱雑音、A/Dコンバータの量子化雑音など）が考えられ、精度向上のためには、主として、S/N比良く光電変換を行なう方法、光源の出力ゆらぎの対策などが重要である。そこで光源の出力ゆらぎが、ガス濃度測定精度に与える影響について検討する。

今光源のゆらぎから生じる指示誤差を求めてみよう。ガスの測定濃度は前述の(6)式で示され、回路の調整により、ガス濃度1000 (ppm) のとき、LOG AMP出力が1000 (mV)、すなわち、ガス濃度を1mV/ppmとなるように設定すると、(6)式は次式のようになる。

$$C = 1000 e_o \text{ (ppm)} \quad \dots\dots\dots(7)$$

(7)式において、 e_o はmV、 C はppmの単位を有する。ここで光源のゆらぎは入力電流の変動となって表われるので、入力電流の変動分を Δ とし、ガス濃度誤差 ΔC (ppm) を求めてみる。(5)式から

$$\begin{aligned} C + \Delta C &= \frac{1}{k'} \ln \left(\frac{I_{ref} + \Delta I_{ref}}{I_{sig} + \Delta I_{sig}} \right) \\ &= \frac{1}{k'} \ln \left(\frac{I_{ref}}{I_{sig}} \right) \left(\frac{1 + \Delta I_{ref}/I_{ref}}{1 + \Delta I_{sig}/I_{sig}} \right) = \frac{1}{k'} \ln \left(\frac{I_{ref}}{I_{sig}} \right) \\ &+ \frac{1}{k'} \ln \left(\frac{1+x}{1+y} \right) \quad \dots\dots\dots(8) \end{aligned}$$

ここで $k' = \alpha l = \text{const}$, $x = \Delta I_{ref}/I_{ref}$,
 $y = \Delta I_{sig}/I_{sig}$ である。

(8)式にテーラー展開を用いて書き変えると、ガス濃度誤差は次式のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta C &= \frac{1}{k'} \ln \left(\frac{1+x}{1+y} \right) = \frac{1}{k'} \left(x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots \right) \\ &- \frac{1}{k'} \left(y - \frac{y^2}{2} + \frac{y^3}{3} - \frac{y^4}{4} + \dots \right) \\ &= \frac{1}{k'} \left\{ (x-y) - \left(\frac{x^2-y^2}{2} \right) + \left(\frac{x^3-y^3}{3} \right) - \right. \\ &\quad \left. \left(\frac{x^4-y^4}{4} \right) + \dots \right\} \quad \dots\dots\dots(9) \end{aligned}$$

ここで $x \ll 1$, $y \ll 1$ であるから、(9)式の2乗以上の項を省略すると、

$$\Delta C \doteq \frac{1}{k'} (x-y) = \frac{1}{\alpha l} \left\{ \frac{\Delta I_{ref}}{I_{ref}} - \frac{\Delta I_{sig}}{I_{sig}} \right\} \quad \dots\dots\dots(10)$$

となる。

一方実験装置を用いて定数 k' を求めるため、標準ガス発生器により、各種濃度のNO₂ガスを試料セル中に導入し、各ガス濃度に対する $\ln(I_{ref}/I_{sig})$ を求めた。その結果から定数 k' の平均値は 1.69×10^{-4} /ppmになった。(6)式に定数 k' (1.69×10^{-4} /ppm)を代入し、また、(7)式から定数 $F=1000$ であるから、スケールファクタ(k)の値は約13.7になる。(10)式に k' の値 1.69×10^{-4} /ppmを代入すると光源のゆらぎによる誤差は次式になる。

$$\begin{aligned} \Delta C &\doteq \frac{1}{k'} \left\{ \Delta I_{ref}/I_{ref} - \Delta I_{sig}/I_{sig} \right\} \\ &= \left\{ \Delta I_{ref}/I_{ref} - \Delta I_{sig}/I_{sig} \right\} \times 5.93 \times 10^3 \text{ (ppm)} \\ &\quad \dots\dots\dots(11) \end{aligned}$$

上式から、光源のゆらぎによる誤差はホトダイオードの出力電流変動率の差に比例することになる。標準ガス発生器により、試料セルに導入するガス濃度を特定の値(100, 500, 1000ppmの3点)とし、光源の供給電圧を変えて、ホトダイオードの出力電流を変化し、 $\Delta I_{ref}/I_{ref}$, $\Delta I_{sig}/I_{sig}$ のそれぞれの値に対するガス濃度誤差を実測した結果、上の(11)式による計算結果と良く一致した。

図-9は光源の供給電源に定電圧電源(リップル; 2mVrms以下、出力安定度; 電源電圧 $\pm 10\%$ に対し、 ± 25 mV以下、負荷変動; 0~100%に対し、 $0.2\% \pm 25$ mV以下)を使用し、システム総合の指示誤差を測定した結果を示す。ガス濃度20ppm~2000ppmでは誤差最大 $\pm 4\%$ 、平均 $\pm 2\%$ 程度であった。

図-9 システム総合測定誤差

5. むすび

複光束2波長併用方式の光学系で構成される検出部を有し、光源にハロゲンランプを用い、紫外域に検出感度を有するホトダイオードで光電変換し、超低バスアスICによる信号処理を行なった、簡易形の紫外吸収方式NO₂計を試作し、その設計法、ガス濃度検出特性、測定誤差などについて述べたが、要約すると、以下のとおりである。

- (1)この程度の処理回路による簡単な方式でも、NO₂ガス濃度5ppm程度の分解能をもつものが製作可能である。
- (2)試作装置は、測定光学窓の汚れなどの影響をうけず大気汚染ガス発生源用として有効であると考えられる。
- (3)測定誤差は、光源のゆらぎによるものが大きいと考えられるので、光源の供給電源は安定化する必要がある。
- (4)さらに測定感度をあげるため、紫外域において光強度の大きい安定な光源および光電変換効率のよい光電変換素子についての検討が必要である。
- (5)測定精度をあげるためのシステムの検討は、光学系統を多チャンネルにするなど検出部光学系の検討およびマイクロコンピュータによる適切な信号処理の方法などを考慮する必要がある。
- (6)SO₂ガスについても、フィルターなど光学素子の変更により、同様に測定可能と考えられるが、最適化のための今後の実験的検討が必要である。

引用文献

- 1) 岡正太郎, 田中正男: 環境システムにおける計測法, 電気学会誌, Vol. 95, No.11, p. 982~989(昭50-11)
- 2) 五十嵐隆: 大気汚染の検出, 電子通信学会誌, Vol. 56, No. 5, p. 651~656(1973-5)
- 3) J. Johansson他: Computer Automation and Error Analysis of a CO₂-Laser Long-path Absorption System for Air pollution Monitoring, IEEE Trans. Instrum. Meas., Vol. IM-27, No.4, p. 358~363, Dec. 1978.
- 4) D. Onderdelinden, L. Strackee: Computer Assisted Correlation Spectrometer for the Remote Sensing of Air Pollution, Rev. Sci. Instrum., Vol. 48, No.7, p. 752~756, July 1977.
- 5) 佐野, 古賀他: パルス動作可調レーザーによる大気汚染測定システム, 電子通信学会論文誌, Vol. J61-C, No.11, p. 743~744(1978-11)
- 6) 酒井馨: 大気汚染の自動計測, 日本化学会関東支部講習会テキスト, p. 1~23 (昭53-3)
- 7) 近藤凱昭: 新しい紫外線吸収方式の排ガス自動計測器, 電子計測, Vol. 14, No.10, p. 17~22 (昭49-10)
- 8) 菊池誠: 煙道ガス測定器とその適用, 計測技術, Vol. 4, No.7, p. 62~71 (昭51-7)
- 9) 吉永弘: 応用分光光学ハンドブック, p. 228, 朝倉書店 (昭48)