

— 目 次 —

1. はじめに	1
2. 環境	2
2. 1 地球大気	2
2. 2 水蒸気	3
2. 3 エアロゾルの概略	3
3. 測定方法と装置	5
3. 1 航空障害灯	5
3. 2 望遠鏡	5
3. 3 分光器	6
3. 3. 1 分光原理	6
3. 3. 2 分光器の構成	6
3. 3. 3 分光器の製作	7
3. 3. 4 分光器の特性	23
3. 4 測定方法	25
3. 5 DOAS 法	26
3. 6 水蒸気の吸収断面積	27
4. 濃度算出	28
4. 1 ランバート・ピアの法則	28
4. 2 基本式	28
4. 3 濃度の算出	29
5. 結果	30
5. 1 観測スペクトル	30
5. 2 測定スペクトルと参照スペクトル	31
5. 3 吸収断面積の波長補正	31
5. 4 スペクトルマッチング	33
5. 5 水蒸気量の測定結果	34
6. まとめ	36
7. 今後の課題	36
参考文献	37

1. はじめに

急速に進んでいる近代化により私たちの生活は豊かなものになってきている。しかし、その結果地球に多大なダメージを与えていることも事実である。特に近年拡大している地球規模での環境汚染には国際的な関心が集まっている。このため、大気の変動や環境汚染物質の発生を調べることは、地球環境問題に対処するにあたり大変重要である。多くの気体成分がこれらに関与するなかで、水蒸気は大きなエネルギーを潜熱の形で運び、また地表面からの蒸発の速さや物体の乾く速さも大気中の水蒸気量に依存するため、地球の気候を決める上で重要な働きをしている^{1) 2)}。

これまで気体の種類に応じてさまざまな手法により定点での濃度測定が行われてきた。しかしそれらはいくまでもその定点における濃度しか測定しておらず、広域にわたる濃度分布の代表値として利用することは難しい。温暖化は影響が広域にわたり、これらにも対応できる測定手法が求められている。本研究は広域にわたる水蒸気濃度の測定システムを開発する事を目的とする。

2. 地球環境

2. 1 地球大気

地球大気の厚さは、おおよそ 1000km とみられているが、その全質量の 99%は約 50km 以下の成層圏と対流圏に含まれている。50km の厚さは、地球の半径約 6400km に比べると、1%弱である。また、大気組成のほんの一部を占める水蒸気などの温室効果をもたらす気体によって下層大気は高温に保たれている。気温の高度分布をもとに、大気の成層構造は次のように区分され、地上から対流圏、成層圏、中間圏、熱圏である。それぞれの層の境界面は圏界面と呼ばれ、地上から、対流圏界面、成層圏界面、中間圏界面である。対流圏の厚さは高緯度で薄く低緯度で厚く約 10~18km あり、そこでは大気は上下にかき混ぜられ、積乱雲の対流活動も活発である。雲や雨なども主にこの層内で起きている。対流圏では、気温は高度 1km につき平均的に約 6.5℃の割合で高度とともに低くなっている。地球大気的全質量の約 90%は対流圏に含まれている。対流圏の最下層は大気境界層と呼ばれ、その厚さは上下方向の混合状態や地表面の凸凹の状態によって変化し、300m 程度から 3km にまで及ぶことがある。地表面に凸凹があると、空気の流れが乱れ、かき混ぜる作用が働く。熱的な浮力によって生じる対流でも混合は盛んになる。大気境界層の中では乱流(上下左右への不規則な流れ)が活発で、気温や風速が空間的、時間的に激しく変化している。大気汚染が問題になるのも、主にこの層である。地球大気は、長い時間でみると混合されていて、地上から高度約 80km の中間圏界面付近まで、主要成分気体の割合は、ほぼ一定である。ただし、水蒸気のみ著しい変化を示す。

2. 2 水蒸気

水蒸気は、水が気化した蒸気のことをいう。特に、沸点以上における水の気体状態を指すこともある（＝過熱水蒸気、臨界状態は除く、また沸点以下でも水は気体として存在できる）。常圧において沸点以下の温度でも水は空気中にある一定量まで気化している（蒸気圧、飽和水蒸気量）。水蒸気は無色であり、目には見えない。雲は、水滴の集まりであり、水蒸気ではない。その他、霧、靄、湯気など白く見えるものは、水蒸気ではなく水滴の小粒である。水蒸気は赤外線を吸収して、宇宙空間に地上熱が逃げていくのをさまたげている。しかし、その一方で湖や海で水が蒸発するとき、その気化熱によって、地球は冷やされる。また、水蒸気が上空で雲に変わることによって太陽光を宇宙空間へ反射し、太陽の熱が地上に入ってくるのを妨げて温度の上昇を防ぐ。つまり、水蒸気は地球温暖化に対し、相反する作用を持っている。しかし、この相互の関係については解明されていない。

2. 3 エアロゾルの概略

環境に悪影響を与えるものの一つにエアロゾルがある。

大気中には、半径が数nmから数百 μm の様々な化学成分を持つ微粒子が浮遊している。これをエアロゾルと呼び、大気の光学的特性に大きく影響を与える。エアロゾルは、その生成過程の違いから粉じん、フェーム、ミスト、ばいじんなどと呼ばれ、また気象学的には、視程や色の違いなどから、霧、もや、煙霧、スモッグなどと呼ばれることもある。

エアロゾルの起源は、地表から巻き上げられる土壌粒子、海面のしぶきから発生する海塩粒子などの自然起源粒子と、人間活動によって放出される大気汚染粒子などの人為起源粒子がある。エアロゾルはその発生機構によって1次粒子と2次粒子に分類することができる。

1次粒子は、発生源から直接粒子として大気中に放出されるものの総称であり、自然起源のものとしては海塩粒子・土壌粒子・火山塵、人為起源のものとしては媒塵が代表的

なものである。これらの粒子の多くは、粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下の巨大粒子エアロゾルで、太陽の可視光を強く散乱・吸収する性質があり、光エネルギーの放射伝達過程で重要な役割を果たしている。

2次粒子は、硫黄化合物や窒素化合物のように発生時は気体状物質であったものが、大気中で光化学反応などの化学反応を経て粒子状物質に転化したものの総称である。粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下のエアロゾル粒子であることが特徴であり、他の粒子との凝集過程を通して成長してきたものである。

エアロゾル粒子の性状は、粒径や化学組成、形状、光学的・電気的特性など多くの因子によって表され、きわめて複雑であり、例えば粒径についていえば、分子やイオンとほぼ等しい $0.001\mu\text{m}=1\text{nm}$ 程度から花粉のような $100\mu\text{m}$ 程度まで約5桁にわたる広い範囲が対象となり、また個数濃度についても、超クリーンルームの 10^{-5} 個/ cm^3 程度から発生源近傍の $10^6\sim 10^{10}$ 個/ cm^3 程度まで15桁にもわたる。

3. 測定装置と測定方法

3. 1 航空障害灯

日本では高さ 150m 以上の高層建築物(高層ビルは除く)に高光度航空障害灯を設置するように定められている。また、60m 以上 150m 未満の高層建築物には従来の中光度赤色航空障害灯の代わりに中光度白色航空障害灯を設置することができる。ここで高光度とは 200,000cd、中光度は 20,000cd である。これらは航空法第 51 条、航空施行規則第 127 条および 132 条の 2 の規定によるものである。高光度航空障害灯の仕様を表 3.1 に示す。本研究では、富山新港火力発電所の航空障害灯 (高さ 97.1m)を利用した。

表 3.1 高光度航空障害灯の仕様

型番	サンケン電気FX-7S-200K
出力	900J/flash
実効光度	200,000cd(昼間), 20,000(夕方)
ビーム角	±60° (水平), ±1.5-3.5° (鉛直)
閃光回数	40回/分(間隔1.5秒)
閃光時間	0.5ms

3. 2 望遠鏡

望遠鏡は市販のものを使用した。仕様を表 3.2 に示す。望遠鏡での結像は薄レンズの結像公式と同様に扱われ、その式は、

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{z_1} + \frac{1}{z_2} \quad (3.1)$$

$$m = \frac{z_1}{z_2} \quad (3.2)$$

となる。ここで f は鏡(レンズ)の焦点距離、 z_1 、 z_2 はそれぞれ鏡と像点、鏡と光源までの距離、 m は像倍率である。式(3.1)より、鏡から光源までの距離が焦点距離に比べて非常に長い場合、像点はほぼ焦点の位置になる($z_1 \cong f$)。さらにこの時、式(3.2)により像倍率は焦点距離と光源から測定地点までの距離の比となり、2.6km 離れた 1m の物体は像面上で約 0.31mm の大きさとなる。また、望遠鏡で集光した光を分光器に入射させるために石英ファイバーを用いた。

表 3.2 望遠鏡仕様

型番	VIXEN R200SS
口径	200mm
焦点距離	800mm

3. 3 分光器

3. 3. 1 分光の原理

回折格子(グレーティング)を使った分光法を図 3.1 に示す。グレーティングに垂直な光を通すと、波長ごとに回折角が異なり、入射光は分光される。

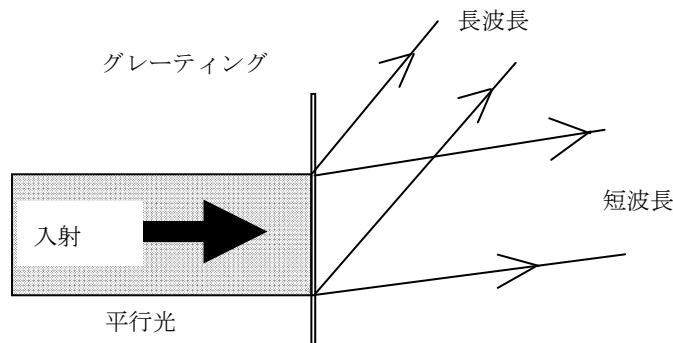


図 3.1 グレーティングを使った分光

3. 3. 2 分光器の構成

分光器の構成を図 3.2 に示す。分光器はスリット、透過型グレーティング、凸レンズ、CCDイメージセンサで構成される。

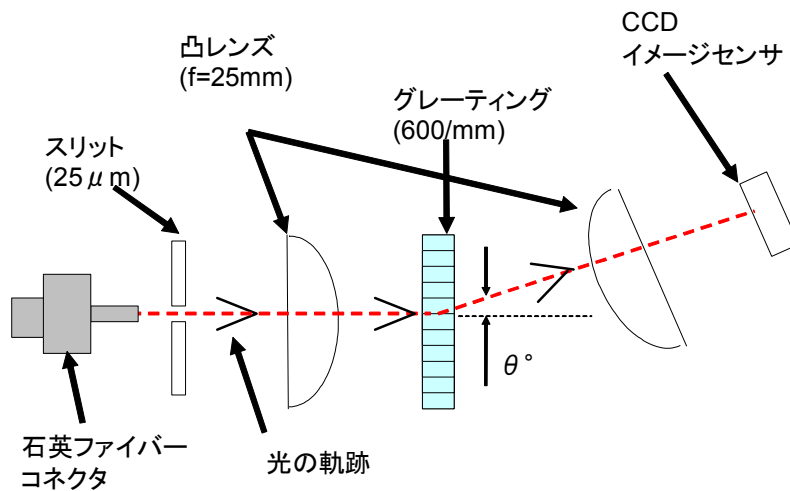


図 3.2 分光器の構成

3. 3. 3 分光器の製作

・測定波長

光源の航空障害灯はキセノンランプであり、図 3.3 にキセノンランプのスペクトルと水蒸気の吸収断面積を表す。キセノンランプは波長 350-800nm のスペクトルを示し、水蒸気は波長 720、820nm 付近で光を大きく吸収する。これより、測定波長として光源の強度と吸収断面積の双方が大きい 720nm 付近とする。

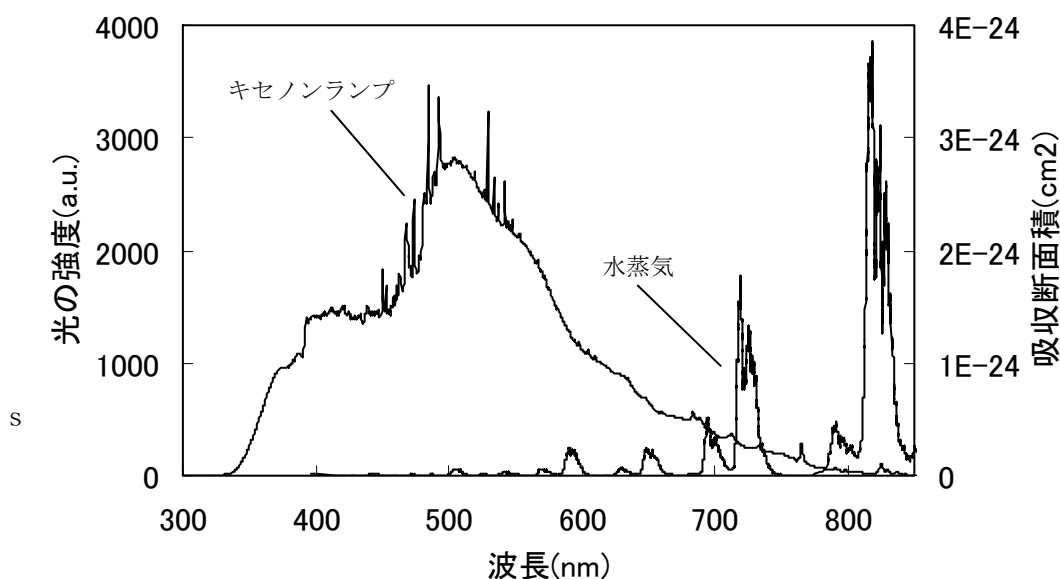


図 3.3 光源スペクトルと吸収断面積

・グレーティングの格子周波数

グレーティングの格子周波数と分光波長の関係は次式で表される。

$$\lambda = \frac{\sin \theta_i - \sin \theta_o}{m \cdot N} \quad (3.3)$$

ここで、 λ は分光波長、 θ_i は入射角度、 θ_o は回折角度、 m は回折次数、 N はグレーティングの格子周波数を表す。図 3.4 に格子周波数と最大分光波長の関係を示す。ここでは、式(2.3)に $\theta_i=0^\circ$ 、 $\theta_o=89^\circ$ 、 $m=-1$ を代入し計算を行った。格子周波数を高くすると分光波長は低くなる。450-1100nm の波長範囲の観測スペクトルを CCD イメー

ジセンサの前画素数幅約 29.2mm で観測するために 600 本/mm とした。

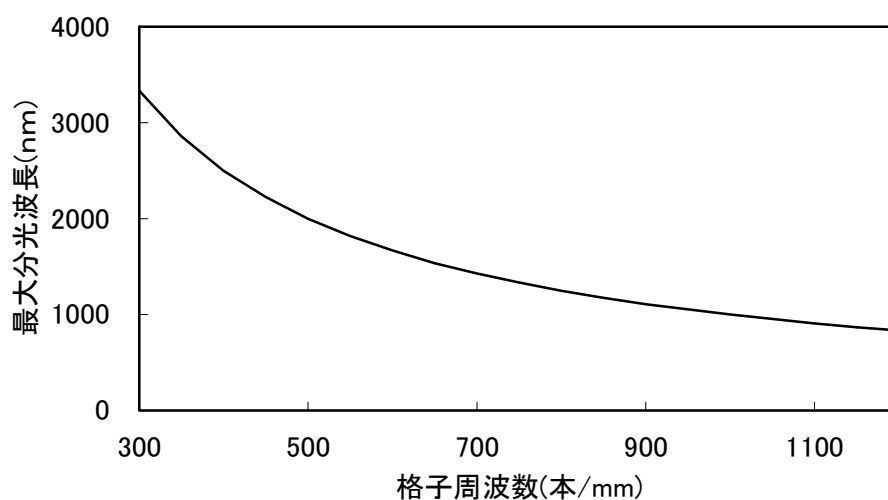


図 3.4 格子周波数と最大分光波長の関係

・ CCD イメージセンサの取付け角度

CCD イメージセンサ前で波長 720nm の光が集光するような凸レンズ、CCD イメージセンサの取付け角度を式(3.3)から算出した。図 3.5 に波長と回折角度の関係を示す。ここでは $N=600$ 本/mm、 $m=-1$ 、 $\lambda=720\text{nm}$ 、 $\theta_i=0^\circ$ を代入し計算を行った。この結果から CCD イメージセンサ前のレンズと、CCD イメージセンサの角度を 25.6° とした。

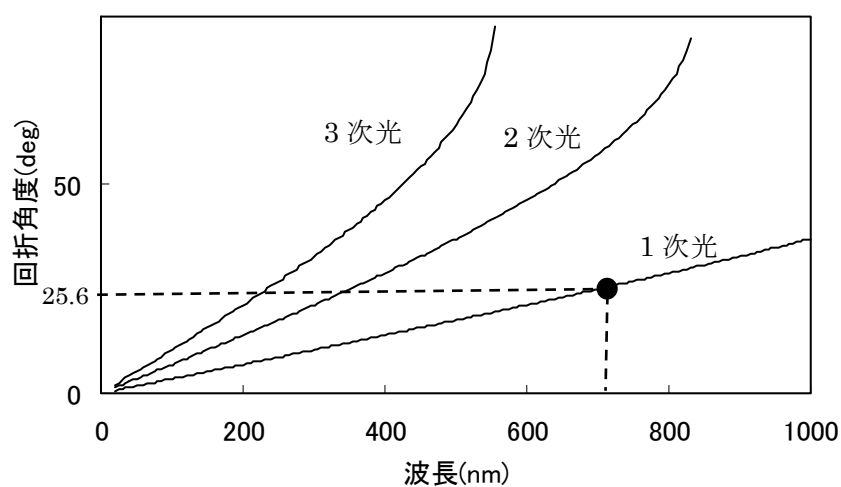
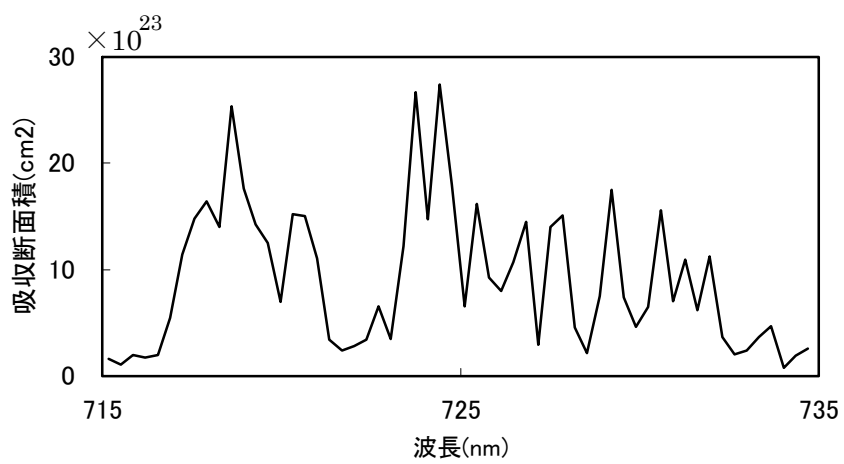


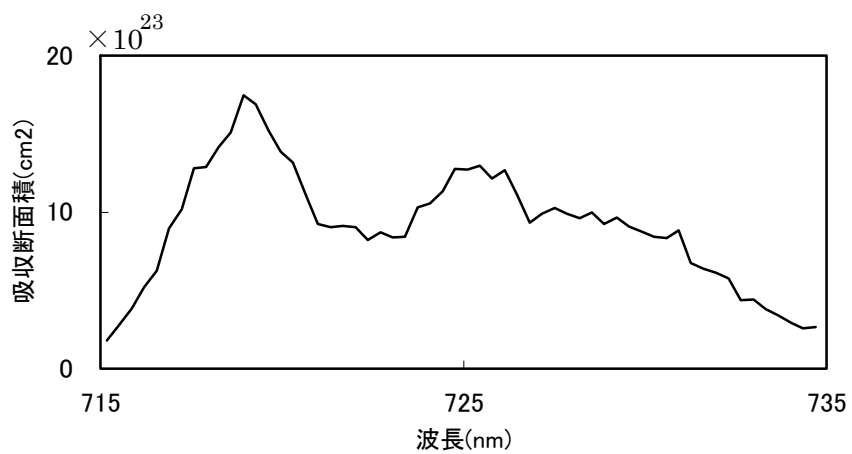
図 3.5 波長と回折角度の関係

- ・ 分解能

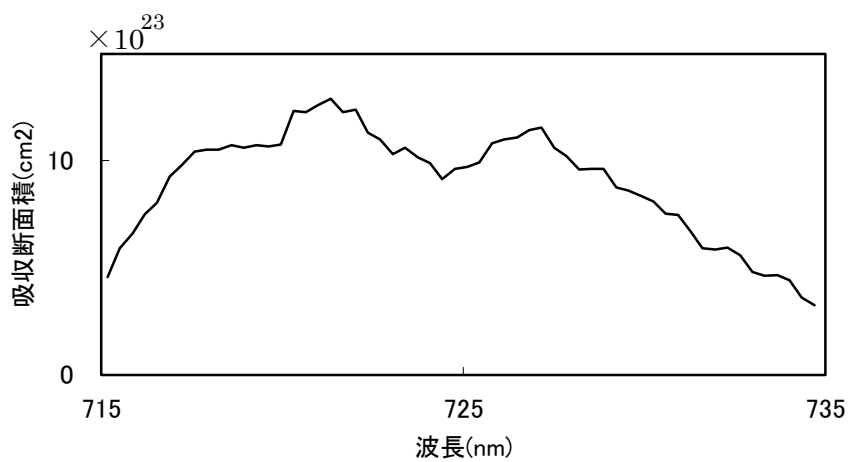
図 3.6 はそれぞれ分解能が違う波長 720nm 付近における水蒸気の吸収スペクトルである。分解能が 7.0nm の場合、DOAS 法で重要となる極大値と極小値の差が見えにくくなる。一方、分解能が 0.5nm の場合、極大値と極小値の差が大きくなるが、分光器内のレンズの焦点距離を伸ばす必要あり、分光器が大きくなってしまう。以上より中間の値である 4.0nm を目標分解能とした。



(a)分解能 0.5nm



(b)分解能 4.0nm



(c)分解能 7.0nm

図 3.6 水蒸気の吸収スペクトル

・入射スリット幅

入射スリット幅と分解能の関係は次式で表される。

$$d\lambda = \frac{\cos\theta_0}{N \cdot m \cdot f} dx \quad (3.4)$$

ここで、 $d\lambda$ は分解能、 θ_0 は回折角度、 N はグレーティングの格子周波数、 m は回折次数、 dx はスリット幅、 f はレンズの焦点距離を表す。図 3.7 にスリット幅と分解能の関係を示す。ここでは、式(3.4)に $\theta_0=25.6^\circ$ 、 $N=600$ 本/mm、 $m=-1$ 、 $f=25$ mm を代入して計算を行った。また、回折角度は式 (3.3)に $\theta_i=0^\circ$ 、 $\lambda=720$ nm を代入して求めた。スリット幅を大きくすると分解能は低くなっていく。スリットは分解能 4.0nm 以下で一般的に市販されている $25\mu\text{m}$ とした。

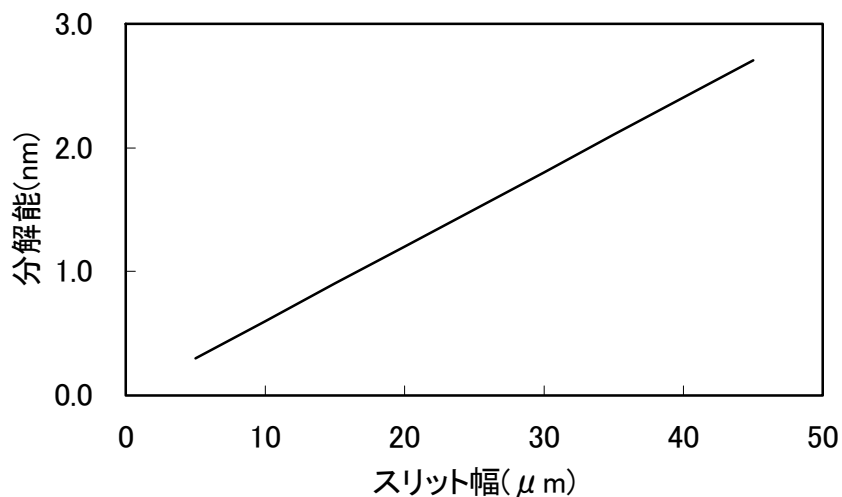


図 3.7 スリット幅と分解能の関係

・ CCD イメージセンサ³⁾

CCD(Charge Coupled Device)とは、信号電荷をためて転送するという機能のことをいう。CCD イメージセンサ(以下、CCD)の動作は、次に示すような四つの基本動作から成り立っている。

- (1)光電変換(光を信号電荷に変換)
- (2)電荷の蓄積(信号電荷をためる)
- (3)電荷の転送(信号電荷を送る：CCD の機能)
- (4)電荷の検出(信号電荷を電気信号に変える)

これらの動作を図 3.8 に示す。CCD の概略構造では、光電変換と電荷の蓄積はフォトダイオード、電荷の転送は垂直 CCD と水平 CCD、電荷の検出は FD アンプをさす。

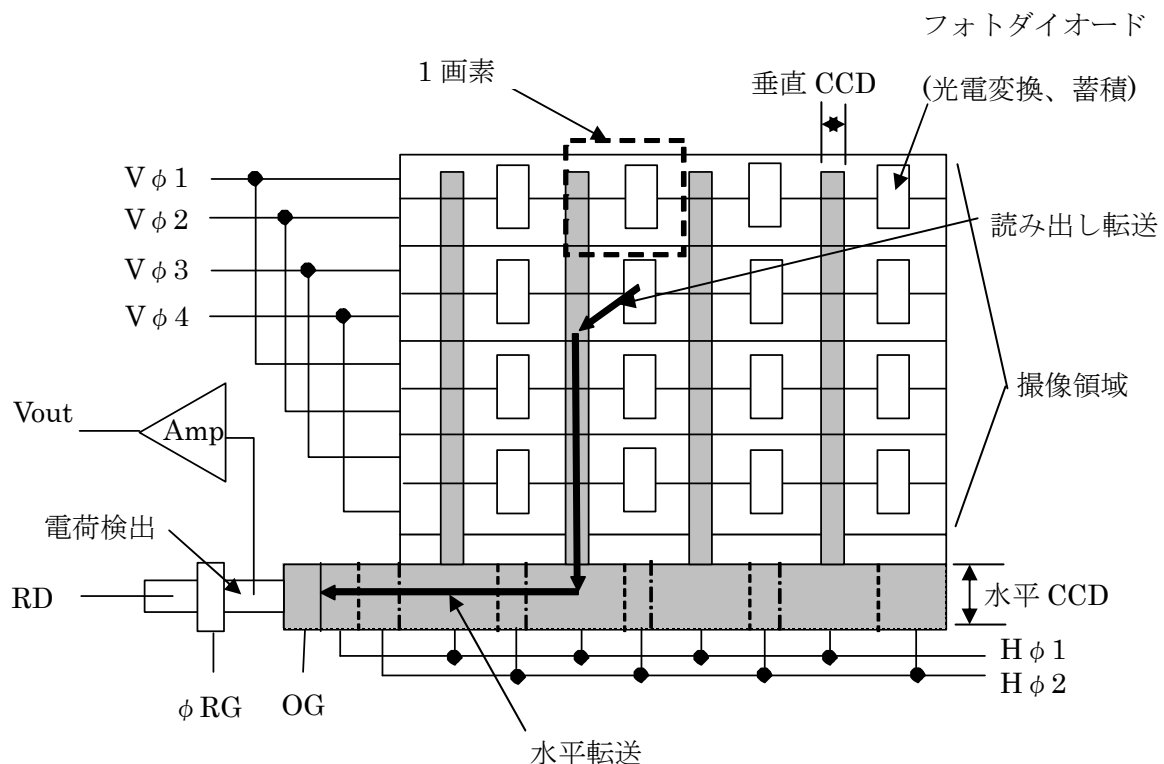


図 3.8 典型的な CCD イメージセンサの概略構造と四つの動作

光電変換とは、撮像面に当たった光の強さに応じて電荷が発生することをいう。CCD は固体の内部で電子のとりうる幾つかのエネルギー準位のうち、エネルギーの低いほうにある電子が、光子のエネルギーにより高いほうに励起される図 3.9 に示す内部光電効果を利用して、光電変換による信号電荷を得ている。

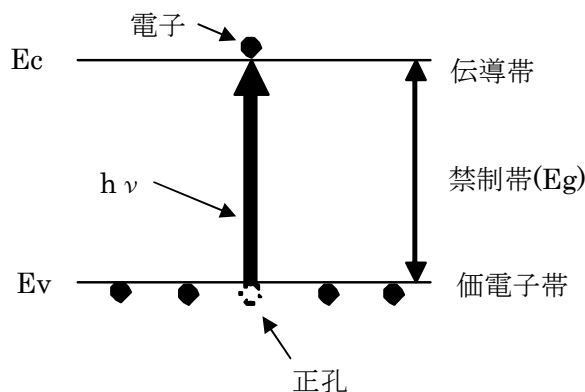


図 3.9 内部光電効果

電荷の蓄積とは、光電変換で得られた信号電荷を集め、出力するまでにためておく動作のことをいう。図 3.8 に示す CCD の概略構造では、フォトダイオードが光電変換した信号電荷をその場で蓄積する部分をさす。信号電荷は負の電荷をもった電子(エレクトロン)を使う。

電荷の転送とは、図 3.8 に示す CCD の概略構造では、垂直 CCD と水平 CCD にあたる。電荷の転送は CCD の機能をさす。ここで、CCD の原理について述べる。CCD の基本的な構造である 4 相 CCD の例を図 3.10 に示す。複数の MOS キャパシタが隣接した構造になっており、均一な Si 基板上に 2 層の Poly-Si 電極が酸化膜を絶縁材料として間に挟みながら、オーバーラップして配置されている。各電極に電圧を独立に与えることができるため、おのおの MOS キャパシタは異なる電位の井戸を形成することが出来る。また、四つの電極は一つの繰り返しになるように四つの端子に接続されており、4 相のクロック・パルスを与えることができるようになっている。図 3.10 に示すように、四つの端子に適切なクロック・パルスを与えると、電位の高い井戸と電位の低い部分を形成しながら、電極の並びに従って移動することが可能である。こ

の方法で、基板表面に配置した電極の電圧を図 3.10(c)に示した駆動パルス・タイミングのように適切に制御を行うと基板内部に発生している電位の井戸に蓄積された信号電流を電極の並びに従って移動することが可能である。この電位の井戸を制御して信号電荷を転送することが CCD の機能になる。転送できる信号電荷の量は、CCD を構成する MOS キャパシタを電気回路の容量に見立てた容量モデルに近似できる。図 3.11 に示すような CCD の電極が $\phi 1$ の下に信号電荷が蓄積されている部分を一つの電極と仮定する。電極 $\phi 1$ と基板の空乏層端で挟まれた二つの容量 C_g と C_s を直列接続したキャパシタンスモデルとして仮定できる。 C_g と C_s の接続が信号電荷のたまる電位の井戸であることから、その電圧を V_c とし、信号電荷がない状態を V_{c-emp} とした場合、信号電荷量 Q_c と蓄積されると電位の井戸の関係は次式で表させる。

$$V_c \cong V_{c-emp} + \frac{Q_c}{C_g + C_s} \quad (3.5)$$

電子は負の電荷を持っているため、 Q_c は負の値をとる。また、信号電荷の最大値 Q_{c-full} は、信号電荷が隣の電極にあふれない条件を満たす必要があり、そのときの電位 V_{c-full} は隣の電位 V_N よりやや高い値で、電位差を持っていなければならない。その電位差 v_d は、電子の熱エネルギーによる拡散が無視できるほど小さい値を示す。

これらのことから、取り扱い電荷量 Q_{c-full} は次式で表される。

$$Q_{c-full} \cong (C_g + C_s)(V_{c-emp} - V_N - v_d) \quad (3.6)$$

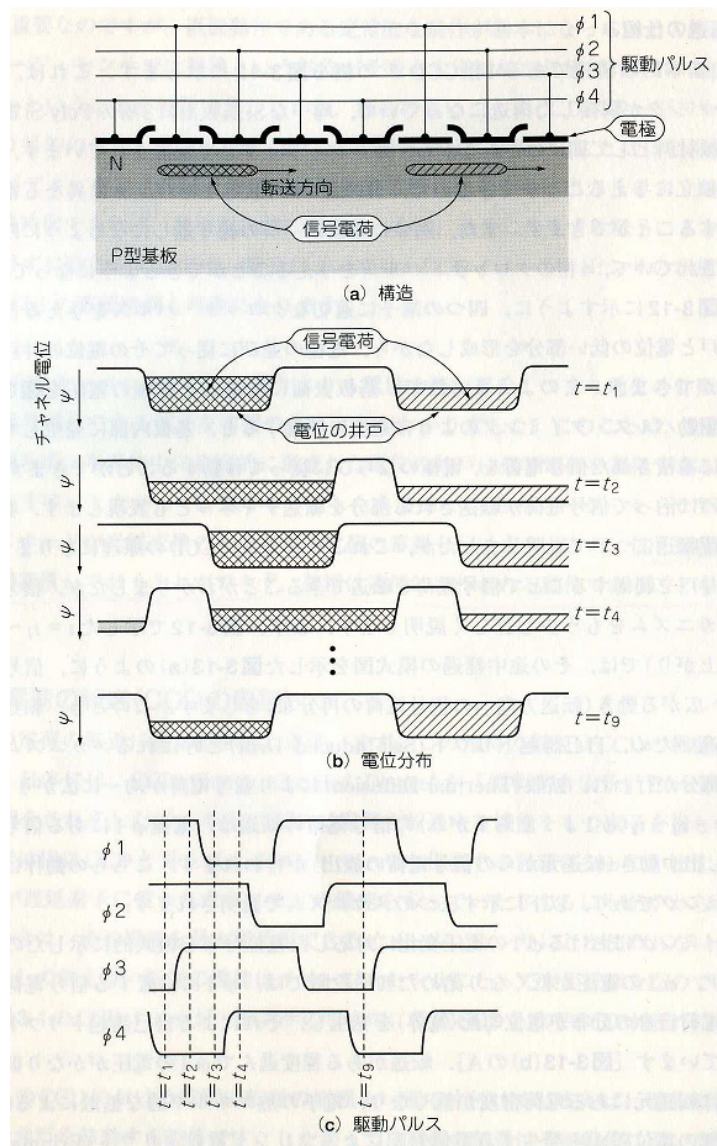


図 3.10 4相 CCD の構造、電位分布、駆動タイミング

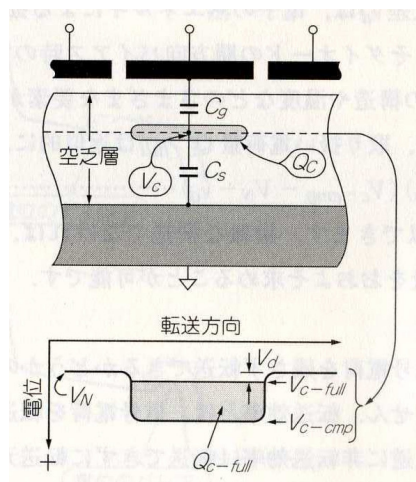


図 3.11 取り扱い電荷の容量モデル

電荷の検出とは CCD イメージセンサのフォトダイオードから出力部直前まで転送されてきた信号電荷を電気信号に変換する動作をいう。電荷の検出は、転送されてきた電荷をキャパシタの両端の電圧変化に変えることで行われる。単純化された等価回路を図 12 に示す。信号電荷を転送すると CCD とキャパシタだけで表現できる。キャパシタに送られてきた信号電荷は電圧の変化になって現れるため、キャパシタの両端の電圧変化 ΔV_{FD} は次式で表される。

$$\Delta V_{FD} = \frac{Q}{C_{FD}} \quad (3.7)$$

Q は転送されてきた信号電荷量、 C_{FD} はキャパシタの容量を表す。この電圧変化を入力抵抗の非常に高いアンプで増幅することで、イメージセンサから信号電圧を出力される。

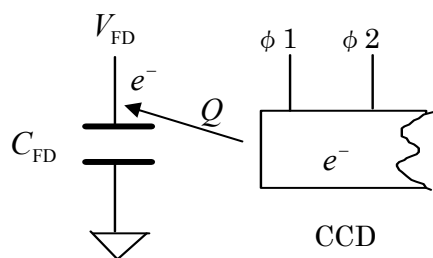


図 3.12 信号電荷検出の原理

実際に使われている電荷の検出方式は、フローティング・ディフュージョン・アンプ (FDA ; Floating Diffusion Amplifier, FD アンプ) である。フローティング・ディフュージョン・アンプの動作について、図 3.13 に示す CCD イメージセンサの水平 CCD 最終段付近における断面構造より説明する。水平 CCD の最終段に隣接して形成されている PN 接合ダイオードは、逆バイアスがかかった状態にしてあり、信号電荷を電圧に変えるキャパシタの役割を果たす。この PN 接合ダイオードの N 型領域は、電気的に浮遊状態になっていることから、フローティング・ディフュージョン (FD) という。信号電荷が水平 CCD から転送された場合、接合容量や寄生容量を含めた N 型領域の持っているキャパシタンスに従って、その両端の電圧が変化する。それに接続されたアンプは緩衝増幅をおこない、イメージセンサの外に信号電圧として出力される。ま

た、FD は出力の完了した画素の信号電荷を次の画素の信号電荷が送られてくるまえにリセットが必要となる。信号電荷を検出している状態ではカットオフの状態だったリセット・ゲート(RG)が、このリセット動作の時にオン状態になり、FD がリセット・ドレイン(RD)の電圧 V_{FD} にリセットされる。リセット動作の直後は、FD の電圧が基準電圧になり、その次の信号電荷が FD に転送されて現れた信号電圧との差を取ると ΔV_{FD} が得られる。この基準電圧と信号電圧は、水平 CCD の駆動パルス $\phi 1$ の立ち下りに同期して、その前後に出力される。

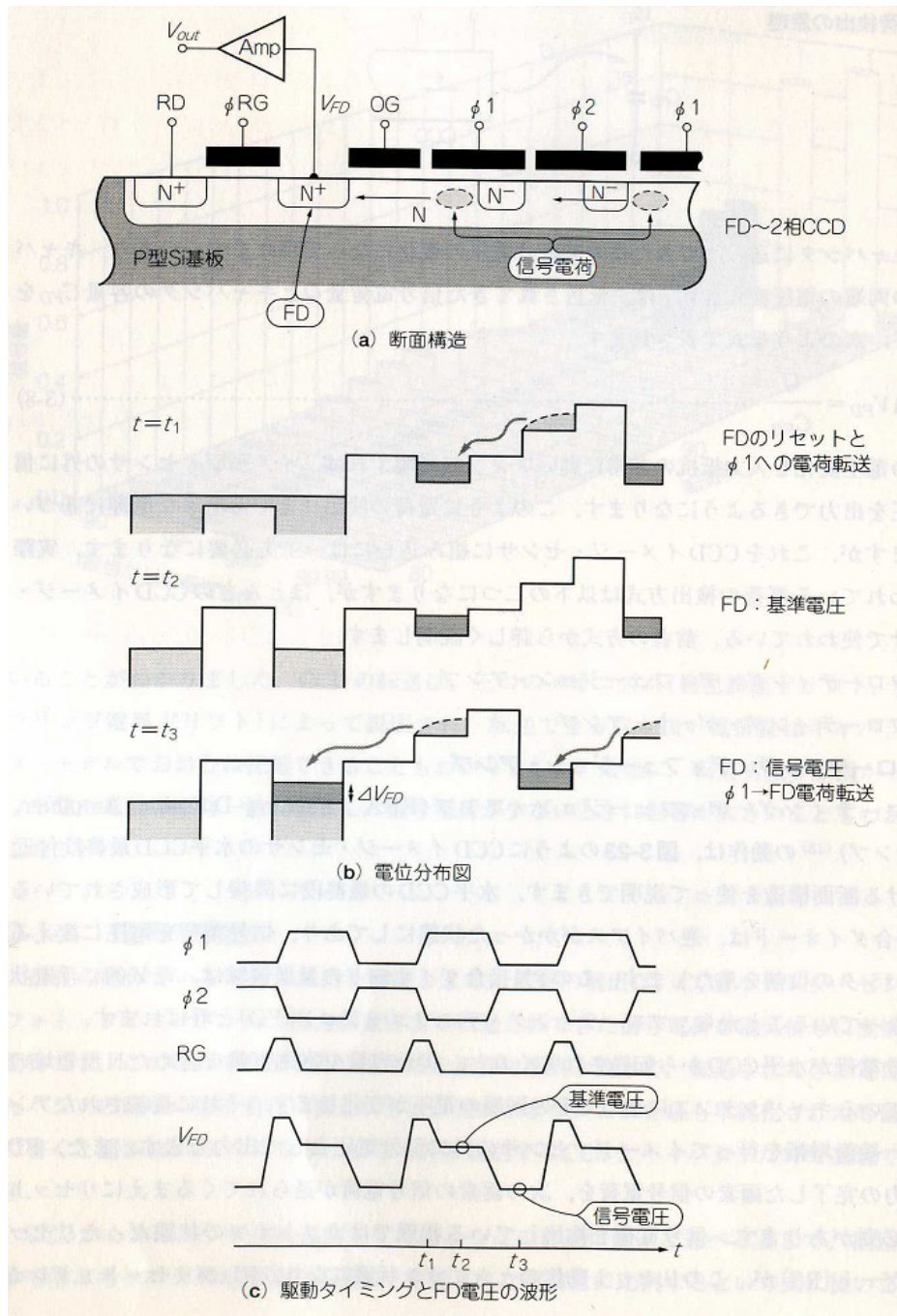


図 3.13 FD アンプの構造、電位分布と駆動タイミング

CCD イメージセンサの 3 つの重要な基本特性を下記に示す。

- (1)感度
- (2)ダイナミック・レンジ(飽和信号量)
- (3)解像度

感度とはどれくらい暗い状態まで撮像できるかを示す。また感度は

- (1)フォトダイオードの量子効率
- (2)マイクロレンズの集光効率
- (3)FD の変換効率
- (4)光学サイズ(画素サイズ)

の以上 4 つが起因する。

フォトダイオードの量子効率とは、光子が電子または正孔に変換される効率を表し、光子 1 個あたり電荷が 1 個発生することが、電子増倍管やアバランシェ・フォトダイオードの場合を除いて物理的な限界になり、その時の量子効率が 1 または 100%であることをいう。量子効率はインターライン・トランスファ方式の垂直 CCD 上での反射により大きく損失をする。そのため、図 3.14 の画素断面構造に示すように画素ごとにマイクロレンズを形成し、撮像面に入射した光をフォトダイオードに集めることで開効率の影響を受けないようにして量子効率を高めている。

FD に接続されたソース・フォロワ回路を含め、CCD イメージセンサの信号出力は映像信号になるまでに通る回路でノイズが発生する。そのため、入射する光の強さが同じ(信号電荷量が同じ)でも、信号電圧が大きいほうが SN 比の高い映像を得られるため、変換効率を高くすれば感度が高くなる。FD の容量 C_{FD} は図 3.15 に示す N^+ 拡散領域と基板の PN 接合が逆バイアス状態になっているときの接合容量や FD に接続されているバッファアンプの入力容量、FD と隣接しているリセット・ゲートと水平出力ゲートとの寄生容量などを示す。この構造から決まる変換効率 η は、次式に近似される。

$$\eta = \frac{q}{C_{FD}} G \quad [\mu V/e] \quad (3.8)$$

ただし、 $C_{FD} \cong C_J + C_H + C_R + C_D + (1-g)C_S$

q は電子1個の電荷量、 C_J はFDの接合容量、 C_H は水平出力ゲートとの寄生容量、 C_R はリセット・ゲートとの寄生容量、 C_D はバッファアンプの入力MOSトランジスタのゲート・ドレイン間容量、 C_S は同ゲート・ソース間容量、 G はソース・フォロワ全体の利得、 g はソース・フォロワ初段の利得を表す。感度を高めるにFDの容量を低く抑えることが必要である。また、撮像光学系のレンズを通した光はCCDイメージセンサの撮像面に次式で決まる単位面積当たりの明るさを表す照度 E で結像する。

$$E \propto \frac{1}{F^2} \quad (3.9)$$

同じF値のレンズを使用した場合、単位画素面積(光学サイズ)で感度が決まることを意味する。

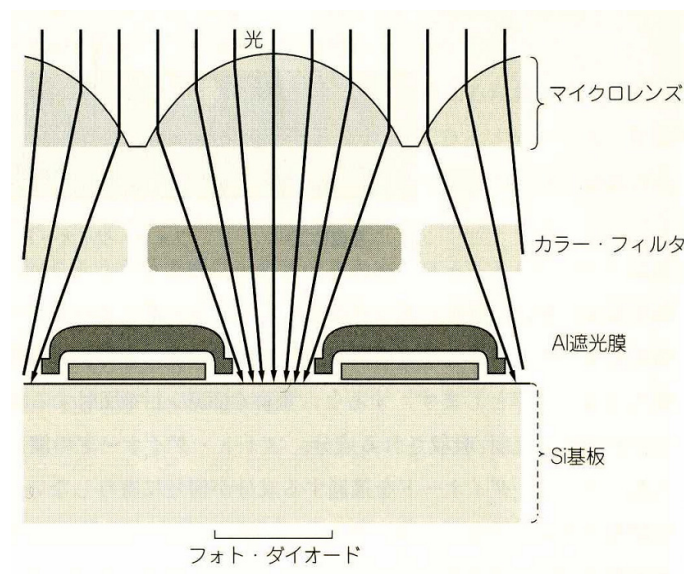


図 3.14 マイクロレンズの構造

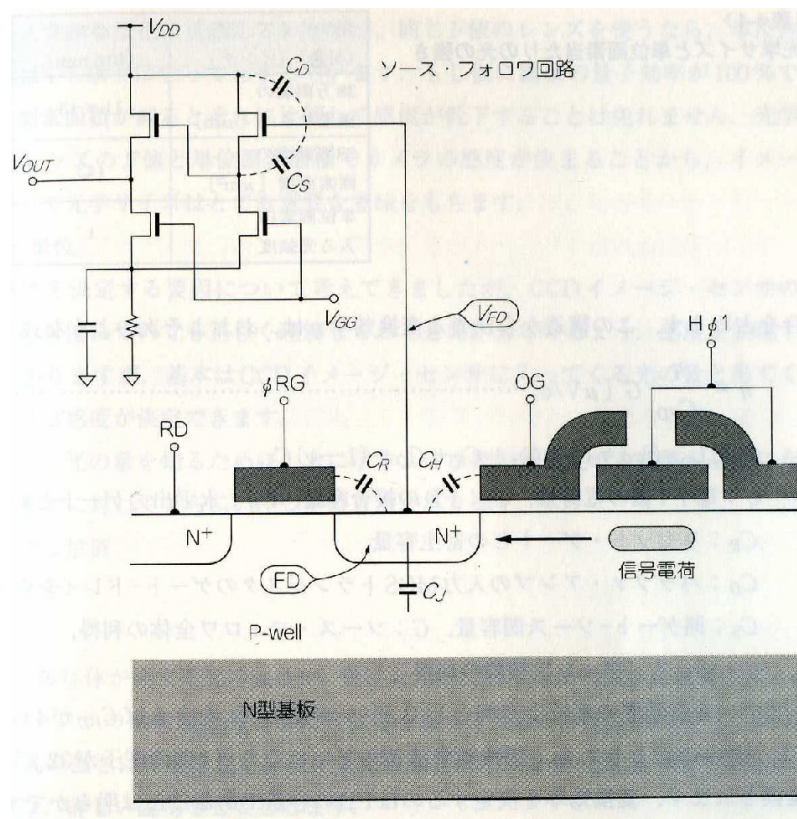


図 3.15 FD の変換効率

今回、CCD イメージセンサは(以下、CCD)は、TOSHIBA 社製 TCD1304AP を使用した。CCD の仕様を表 3.3、分光感度特性を図 3.16 に示す。分光感度特性のグラフより、目標とする波長 720nm 付近の光を 550nm に比べて約 70%の感度で受光できる。CCD の駆動に必要な信号はプログラムが書き込める IC(Peripheral Interface Controller) で製作した。また CCD は積算時間が増加すると、素子内に光量が蓄積されるため、出力電圧も増加する。積算時間は 20ms、200ms、2s を設定できる。

表 3.3 TCD1304AP 仕様

Pixel Number	3648
Pixel Size	8 μ m \times 200 μ m

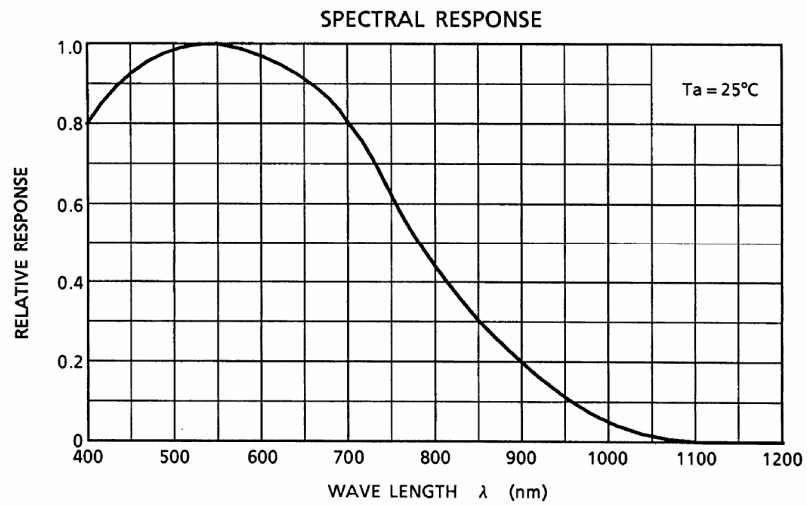


図 3.16 CCD イメージセンサ感度特性

- ・ A/D 変換ボード

A/D 変換ボードは、National Instruments 社製 DAQPad-6016 を使用した。このボードを使って、CCD の出力を取込み、同社製 LabView ソフトによってデータファイルを作成した。

3. 3. 4 分光器の特性

・ CCD イメージセンサ素子番号と波長の関係

図 3. 17 に測定概略を示す。測定はポリクロメーターで分光した光を分光器に入射することによって行う。そこから特定の波長と素子番号と一致させる。その結果を図 3.18 に示す。1、2 次光は共に素子番号に対し比例関係である。

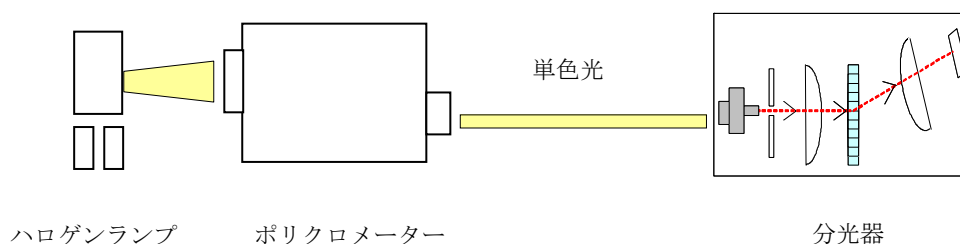


図 3.17 測定外略

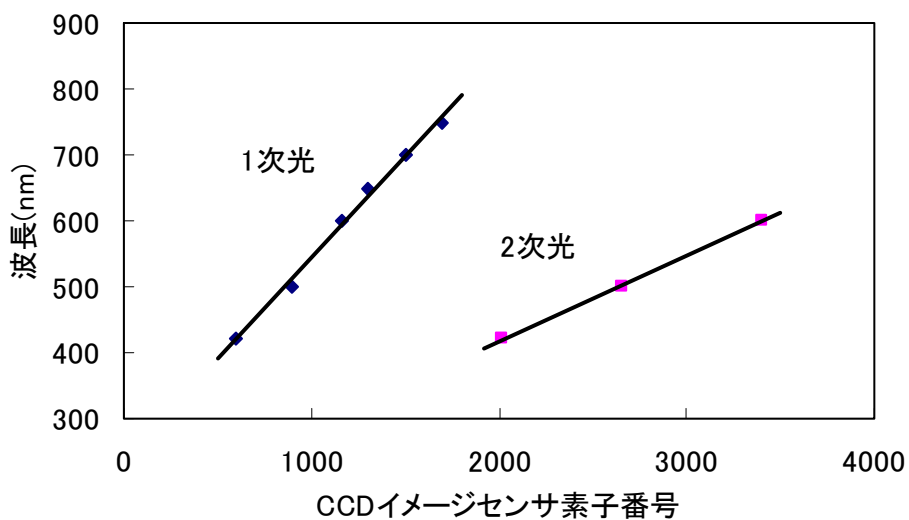


図 3.18 素子番号と波長の関係

光源に水銀を用いた分解能測定の結果を図 3.19 に示す。波長 435.8nm において分解能は 4.1nm である。また分光器の概観を図 3.20 に示す。サイズは縦 200×横 120mm×高さ 90mm である。

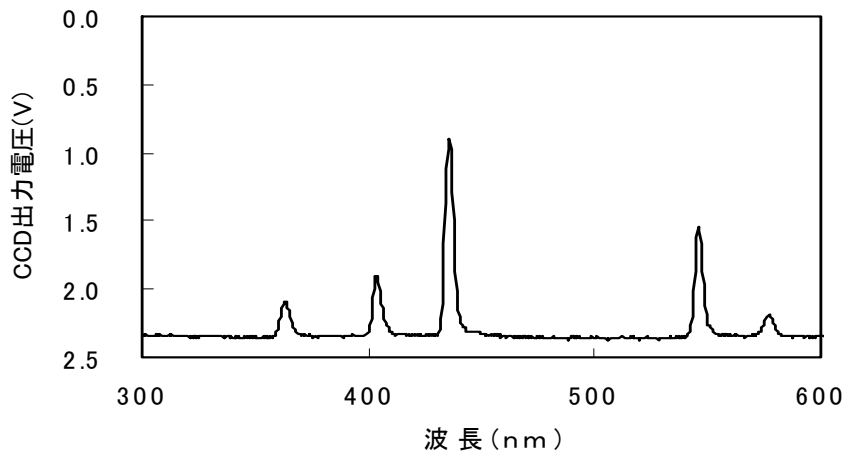


図 3.19 水銀スペクトル

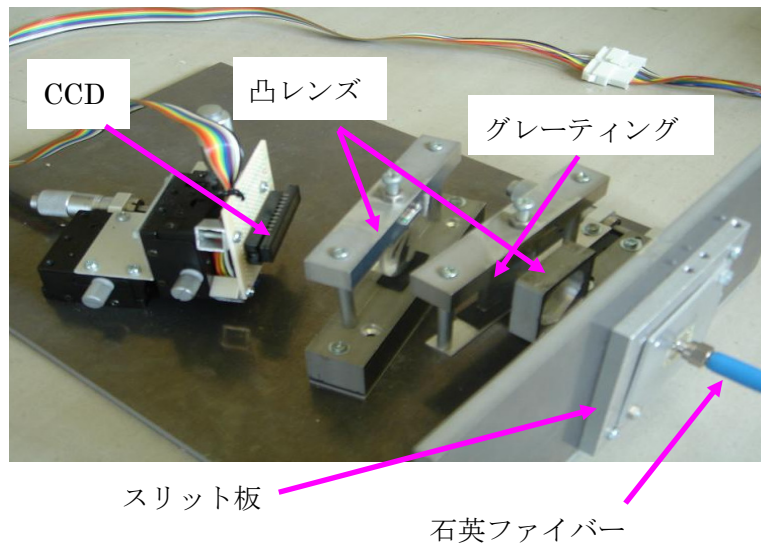


図 3.20 分光器の概観

3. 4 測定方法

測定には差分吸収分光法(DOAS : differential optical absorption spectroscopy)を用いる⁴⁾。図 3.21 にこの方法の概略を示す。光源は富山新港火力発電所の航空障害灯を利用し、受光は富山商船高等専門学校 5F にて行う。光路中で気体の吸収散乱により減衰した光を望遠鏡で集光し分光器でスペクトルの測定をする。このスペクトルを解析することで濃度算出を行う。観測周辺地図を図 3.22 に示す。富山新港火力発電所は富山商船高等専門学校の西南西、約 2.6km に位置している。

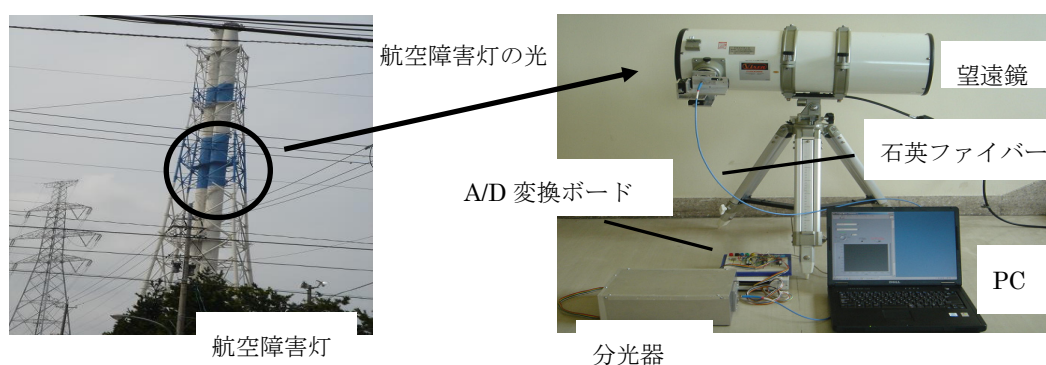


図 3.21 DOAS 法の概略

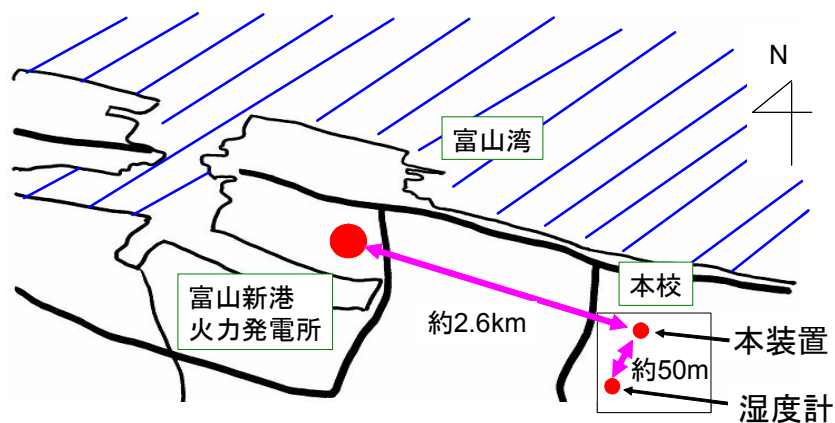


図 3.22 観測周辺地図

3. 5 DOAS 法

大気中を通る光は、そこに存在する物質に吸収され減衰する。吸収量は、物質によって、さまざまに光の波長によっても大きく異なる。このことより、吸収スペクトルから物質を特定することが可能であり、大気中を通った光の減衰量を波長別に調べることで特定物質の濃度を求めることができる。DOAS 法とは、この原理を利用し、光源から離れた地点で測定したスペクトルを測定対象気体の吸収断面積の極大値と極小値の差と比較して濃度を算出する手法である。波長帯域の広い光源と分光器を組み合わせることで、長距離の平均濃度の測定が可能である。更に、点在する点滅灯を光源として利用することで大気中の複数の微量気体成分の測定も同時に行うことができる。また、この手法は他の大気成分、装置係数に関係なく濃度が算出できるが、最低 1 組の極大値と極小値が必要である。極大値と極小値の一例を図 3.23 に示す。

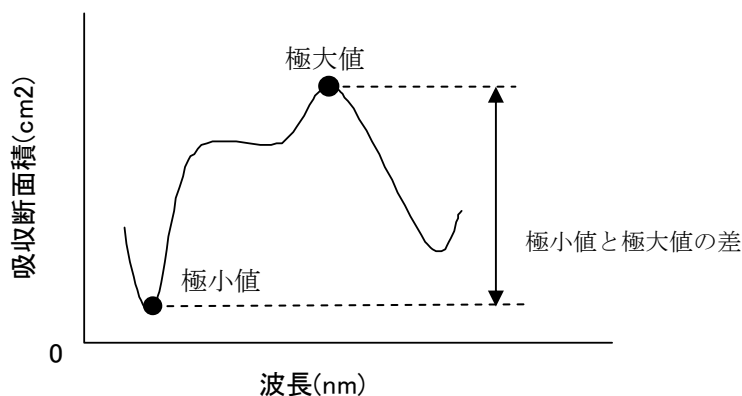


図 3.23 吸収断面積による極大値と極小値の一

3. 6 水蒸気の吸収断面積

水蒸気の吸収断面積を図 3.24 に示す⁵⁾。吸収断面積とは、分子 1 個が光を吸収する度合を表したものである。吸収の度合や吸収波長は物質によって異なる。吸収断面積の単位は面積であり、 cm^2 で表す。また、吸収断面積は値が大きいほど強い吸収があることを示す。波長 720nm、820nm 付近において吸収断面積が大きい。

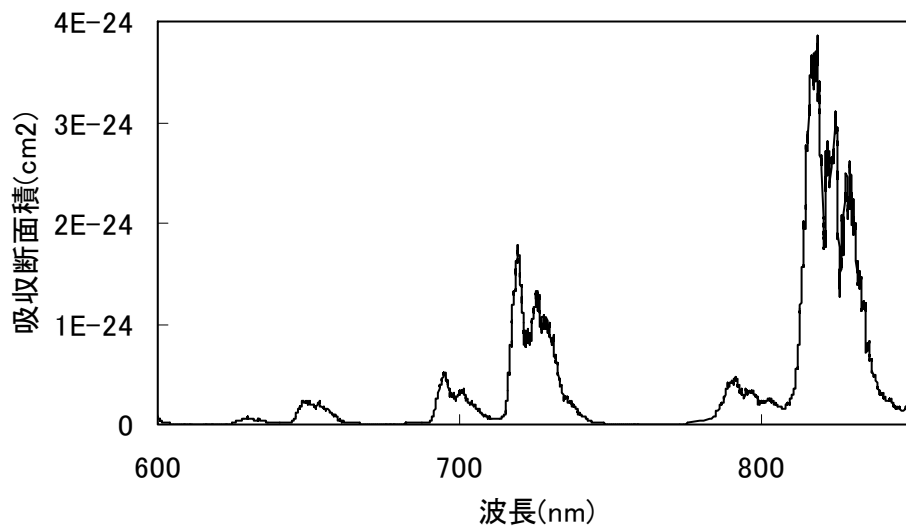


図 3.24 水蒸気の吸収断面積

4. 濃度の算出

4. 1 ランバート・ビアの法則

光学的に計測する最も基本的な方式は直接吸収法である。この方法では、測定対象となるものを光が透過する前後の比を透過率として測定し、その透過率から測定対象の濃度を算出する。透過率は、ランバート・ビアの法則と呼ばれる方式に従う。

$$T(\lambda) = \exp(-\alpha(\lambda) \cdot l) \quad (4.1)$$

ここで、 T は透過率、 α は単位長さあたりの吸収率、 l は光路長である。また、 $\alpha(\lambda) \cdot l$ を光学的厚さと呼ぶ。

4. 2 基本式

測定スペクトルは光源から離れた地点で測定したスペクトル、参照スペクトルは光源から近い地点で測定した大気の影響が少ないスペクトルとする。大気中で伝播した光はさまざまな成分の影響を受け、測定されるスペクトルは、

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \sum_{n=1}^m T_n(\lambda) \quad (4.2)$$

と表される。ここで、 I_0 は光源スペクトル、 T_n は各成分による透過率、 m は成分の数である。ここでは成分として水蒸気に限定して考察する。測定されるスペクトル $I(\lambda)$ は、吸収のある波長範囲内(710.1-742.94nm)では次式のように示される。

$$I(\lambda) = k I_{\text{ref}}(\lambda) T_g(\lambda) T_m(\lambda) T_a(\lambda) \quad (4.3)$$

ここで k は装置定数、 $I_{\text{ref}}(\lambda)$ は同装置で測定された参照スペクトル、 $T_g(\lambda)$ 、 $T_m(\lambda)$ 、 $T_a(\lambda)$ はそれぞれ水蒸気、空気分子、エアロゾル粒子による透過率である。空気分子による1kmの光学的厚さは次の近似式⁵⁾で示され、

$$\tau_m(\lambda) = (0.00097272\lambda^{-(3.916+0.074\lambda+0.05/\lambda)}) \quad (\lambda \text{ in } \mu\text{m}) \quad (4.4)$$

ここで光学的厚さ τ と透過率 m はランバート・ビアの法則である $T = \exp(-\tau)$ によって関係付けられる。また、エアロゾル粒子による光学的厚さは

$$\tau_a(\lambda) = B\lambda^{-4} \quad (\lambda \text{ in } \mu\text{m}) \quad (4.5)$$

となる。ここで、 B は混濁係数(波長 $1\mu\text{m}$ における光学的厚さ)、 A はオングストロームパラメータと呼ばれ1前後の値を取る。参照スペクトルと空気分子の透過率は時間変化しないものと考えることができ、式(3.2)は次のように簡略化される。

$$I'(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_{\text{ref}}(\lambda) T_m(\lambda)} = k T_g(\lambda) T_a(\lambda) \quad (4.6)$$

またガスによる透過率と光学的厚さは、

$$T_g(\lambda) = \exp(-\tau_g(\lambda)) \quad (4.7)$$

$$\tau_g(\lambda) = \sigma(\lambda) N l \quad (4.8)$$

となる。ここで、 $\sigma(\lambda)$ は水蒸気の吸収断面積、 N は分子数密度、 l は光路長である。

よって、コラム量 Nl は

$$Nl = \frac{\tau_g(\lambda)}{\sigma(\lambda)} \quad (4.9)$$

によって算出される。ここでコラム量とは長さが分からない単位面積当たり内に存在する分子数をいう。

4. 3 濃度の算出

水蒸気の濃度算出の手順を下記に示す。

1. $\ln I'(\lambda)$ に $a\lambda + b$ を最小二乗法で近似。エアロゾル及び装置に関する値の波長依存性が低いため、線形近似を行い取り除く。
2. 差分光学的厚さ $\Delta\tau_g(\lambda) = -(\ln I'(\lambda) - (a\lambda + b))$ を得る。
3. 同様に吸収断面積 $\sigma(\lambda)$ より差分吸収断面積 $\Delta\sigma(\lambda)$ を得る。
4. $\Delta\tau_g(\lambda)$ と $\Delta\sigma(\lambda)$ の間で相関計算を行い、コラム量 Nl を得る。
5. コラム量は単位面積当たりの分子数を表す。濃度(空気中の水蒸気量)は次式から求まる。

$$\text{水蒸気量}(\text{g}/\text{cm}^3) = \text{コラム量} \times \frac{\text{分子量}}{\text{アボガドロ数} \times \text{光路長}} \quad (4.10)$$

5. 結果

5.1 観測スペクトル

測定されるスペクトルには光源スペクトルと背景のスペクトルが含まれているため、それらを分離する必要がある。分光器の積算時間を 200ms に設定すると、航空障害灯の発光間隔が 1.5 秒であるため、7.5 回に 1 回の割合で発光時のものを測定できる。非発光時の強度は背景光強度であり、発光時のスペクトルより非発光時のスペクトルを引くことにより光源のスペクトルを得ることができる。この差分のスペクトルを用いて解析を行う。観測したスペクトルの一例を図 5.1 に示す(2006/08/05 10:00)。720nm 付近において水蒸気の吸収が見られる。

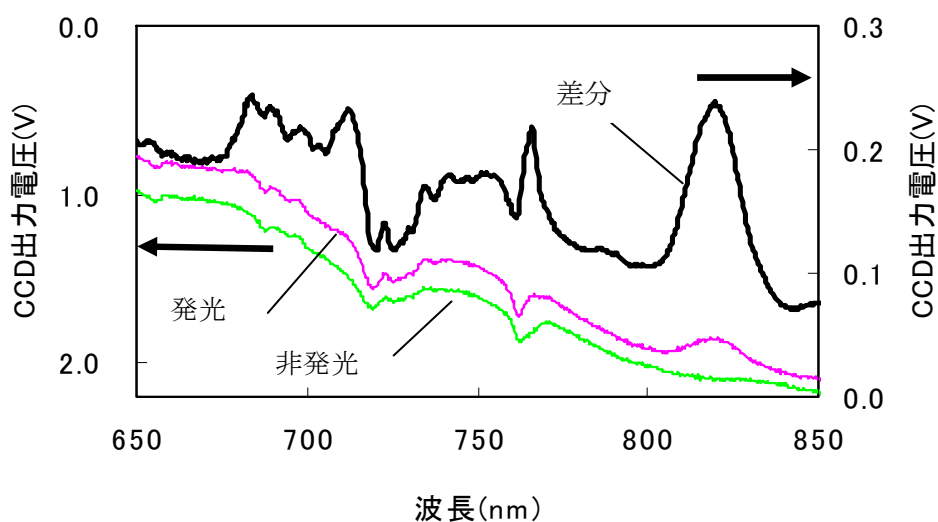


図 5.1 観測したスペクトル

5. 2 測定スペクトルと参照スペクトル

図 5.2 に測定スペクトル(2006/07/31 16:00)、参照スペクトル(2006/08/05 10:00)を示す。ここで測定スペクトルとは、光源の富山新港火力発電所の航空障害灯から東北東、約 2.6km に位置する富山商船高等専門学校 5F で光源を測定したスペクトルのことをいい、参照スペクトルとは、光源から東北東、約 1km に位置する路上で光源を測定したスペクトルのことをいう。参照スペクトルには 720nm において吸収が見られない。

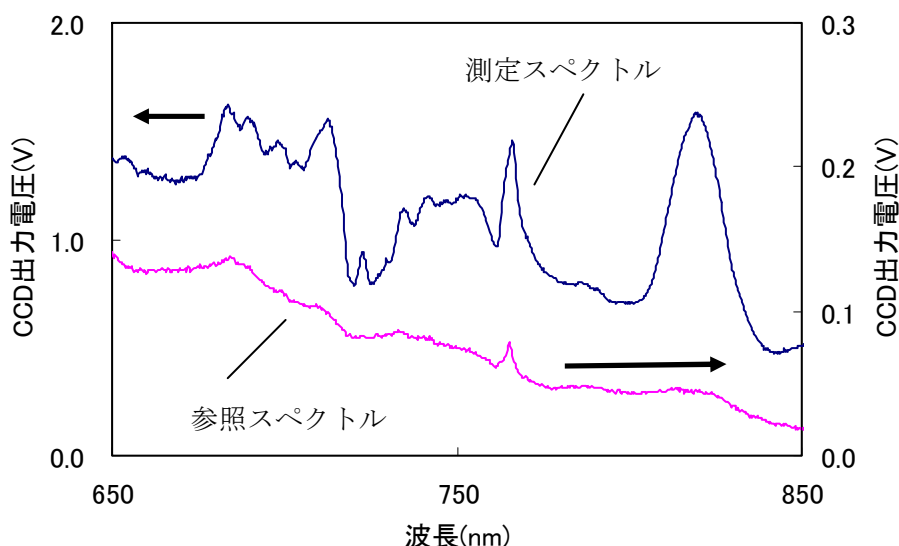


図 5.2 測定スペクトルと参照スペクトル

5. 3 吸収断面積の波長補正

参照スペクトルと測定スペクトルは同じ側器により測定しているため、それぞれの測定時の条件に大きな違い(10℃以上の温度差など)がない場合はそのスペクトルの波長はほぼ等しいと考えてよい。しかし、光学的厚さと吸収断面積の分解能は異なっており(分解能はそれぞれ約 4.0nm、約 0.014nm)、このままでは正確なコラム量が算出できない。そのため、波長補正を行う必要がある。今回は光学的厚さより吸収断面積の方が、分解能が高いことから光学的厚さの分解能に合わせる。手順を下記に示す。

1. 光学的厚さの各波長から中心波長を選ぶ。

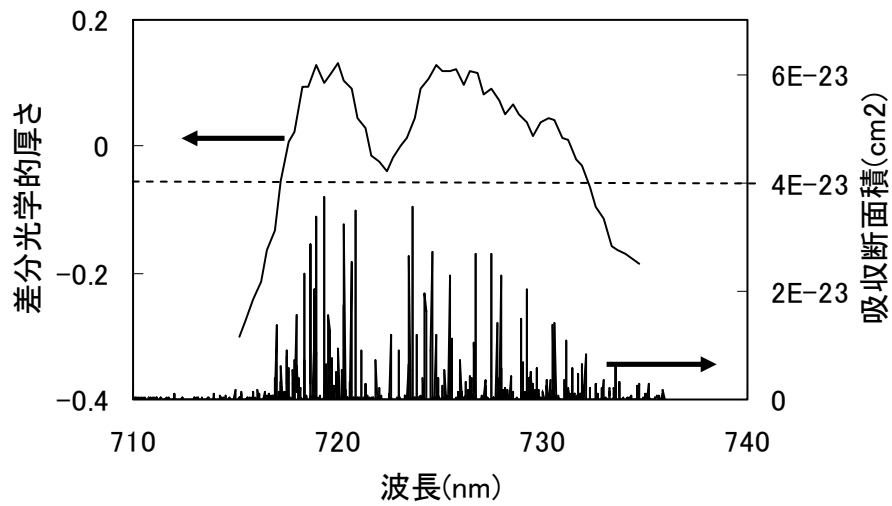
2. 中心前後の波長に挟まれる領域の吸収断面積の平均をとる。

(今回は分解能が 4.0nm のため、中心波長を $\pm 2\text{nm}$ とする。)

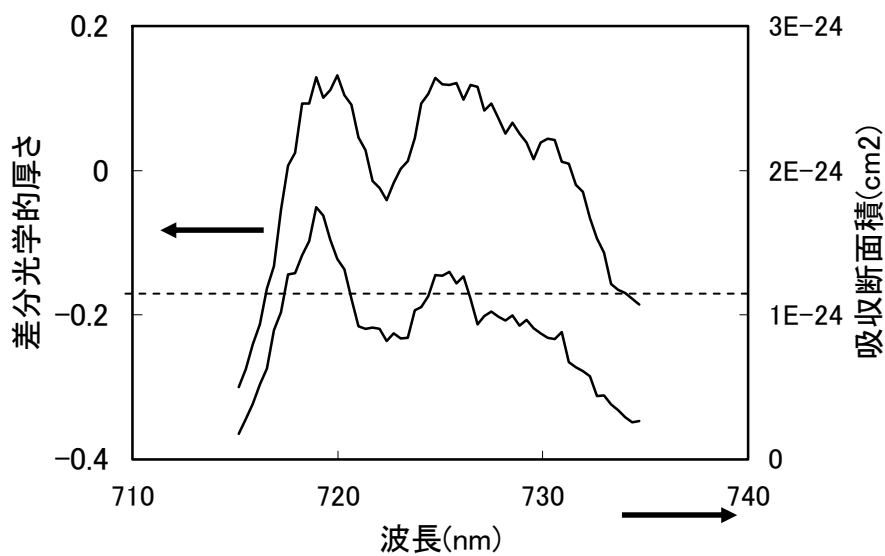
例. 光学的厚さ 720nm の時、718nm~722nm の区間の吸収断面積の平均をとる。

3. 各波長について、繰り返す。

波長補正結果を図 5.3 に示す。補正後には分解能が低くなり、吸収断面積値は約 26 倍小さくなる。これは波長補正する前に算出される水蒸気量が本来算出されるべき値より約 26 倍大きくなることを意味する。



(a)補正前



(b)補正後

図 5.3 波長補正

5. 4 スペクトルマッチング

スペクトルマッチングとは差分光学的厚さ $\Delta\tau_g$ と差分吸収断面積 $\Delta\sigma$ の値を波長ごとに比較することである。図 5.4 と図 5.5 をスペクトルマッチングした結果を図 5.6 に示す。

このグラフは、各波長における差分光学的厚さと差分吸収断面積の値をプロットしたものである。このプロットに最小二乗法で直線を近似する。コラム量は式(4.9)より直線の傾きと等しい。2006/08/05 10:00 のコラム量は $3.1 \times 10^{23}/\text{cm}^2$ 、水蒸気量は $3.57 \times 10^{-5} \text{g}/\text{cm}^3$ となった。

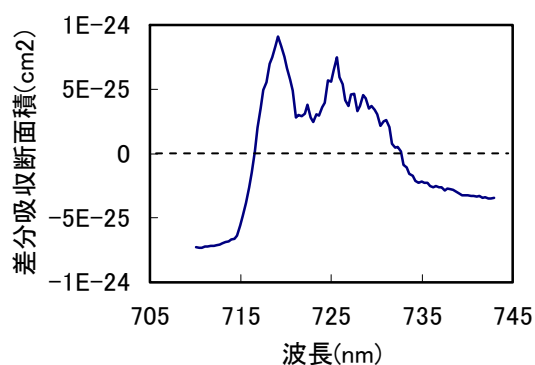


図 5.4 水蒸気の差分吸収断面積

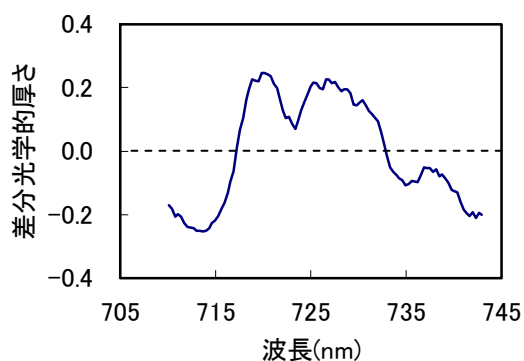


図 5.5 水蒸気の差分光学的厚さ

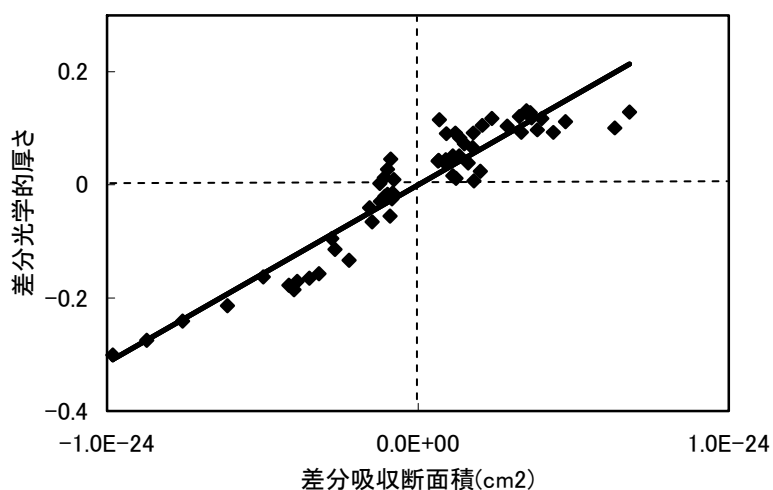


図 5.6 スペクトルマッチング

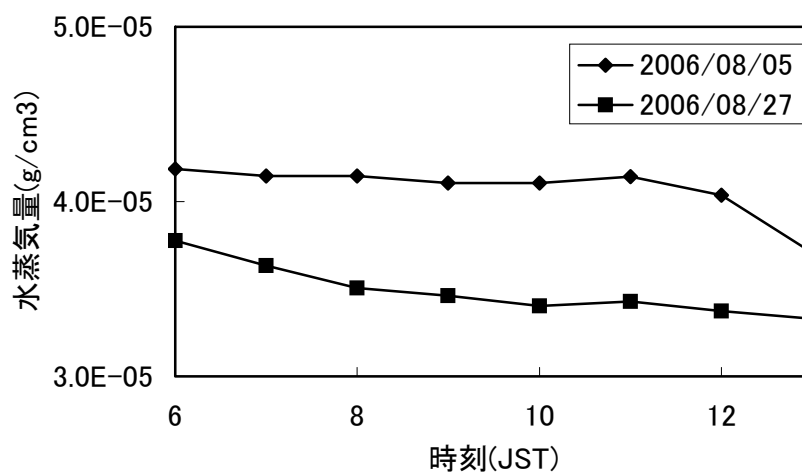
5. 5 水蒸気量の測定結果

富山新港火力発電所から本校まで約2.6kmの区間における水蒸気の平均濃度を測定した。地上測定(ポイント測定)での濃度と比較を行った。地上測定は本研究における測定光路近く本校屋上に湿度計を設置し測定を行う。

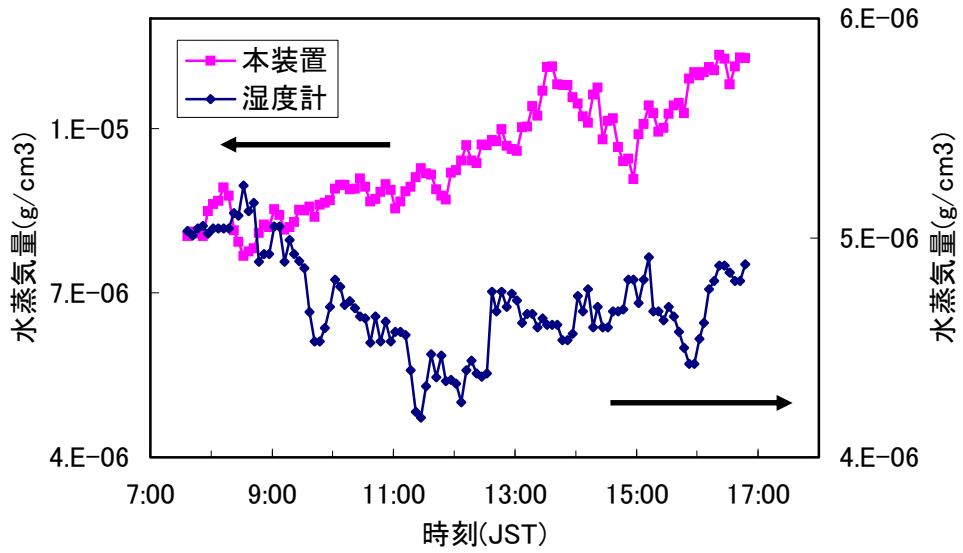
図 5.7(a)では、両日とも時間経過と共に水蒸気量が減少している様子が観測された。

図 5.7(b)では、本装置と湿度計の水蒸気量が時間変化に対し相関がないように思われる様子が観測された。図 5.7(c)では、本装置と湿度計の水蒸気量が時間変化に対し相関がある様子が観測された。また、本装置と湿度計の水蒸気量には湿度計で測定したもの

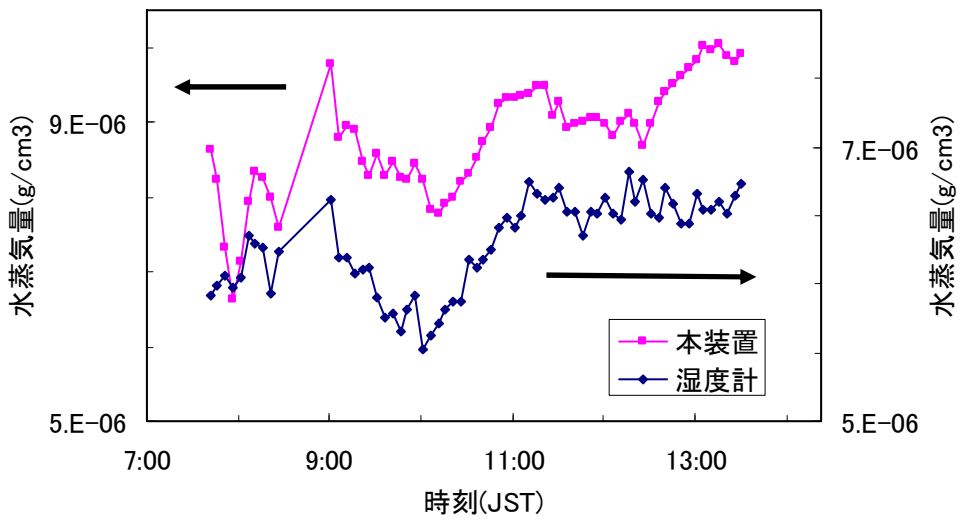
ものに比べて約1.7倍多いことが分かる。



(a) 2006/08/05 と 2006/08/27



(b) 2007/01/25



(c) 2007/01/30

图 5.7 水蒸気濃度測定結果

6. まとめ

本研究では水蒸気の濃度測定装置の製作と、測定を行った。光源から離れた地点でのスペクトルの測定のために光源のスペクトル、水蒸気の吸収スペクトル、光検出器の分光感度特性、分光器の分解能を考慮し分光器の製作を行った。分光器の分解能は **4.1nm** である。この測定したスペクトルを使って光学的厚さを求める。光学的厚さからエアロゾル、装置係数を差し引くことで差分光学的厚さを求め、**720nm** 付近の差分光学的厚さと差分吸収断面積の極大値と極小値の差を比較することで濃度を算出する。今回は、富山新港火力発電所から本校まで約 **2.6km** の区間における水蒸気の平均濃度を測定した。

7. 今後の課題

本装置と湿度計で測定した水蒸気量に約 **1.7** 倍の違いが生じた原因の検討。および、本装置と湿度計で測定した水蒸気量の時間変化の傾向検証がある。

参考文献

- [1]近藤純正：地表面に近い大気の科学，東京大学出版会，pp.1-6，2000
- [2]小倉義光：一般気象学，東京大学出版会，pp.1-25，1984
- [3]米本和也：CCD/CMOS イメージ・センサの基礎と応用，2003
- [4] Y. Yoshii, H. Kuze, and N. Takeuchi, Long-path measurement of atmospheric NO₂ with an obstruction flashlight and a charge-coupled-device spectrometer, Applied Optics, 42, 4362, 2003
- [5]HITRAN database, <http://cfa-www.harvard.edu/hitran/>