

1	背景と目的	2
2	環境汚染	3
2.1	地球温暖化問題	3
2.1.1	地球温暖化問題の対策	4
2.2	二酸化窒素 NO ₂	5
2.3	二酸化窒素による環境汚染	6
2.3.1	光化学スモッグ	6
2.3.2	酸性雨	7
3	DOAS 法	8
3.1	DOAS 法	8
3.1.1	望遠鏡	10
3.1.2	分光器	10
3.1.3	航空障害灯	11
3.1.4	光の散乱	12
3.1.5	スペクトルデータ取得	12
4	理論	13
4.1	NO ₂ コラム量の導出	13
5	解析方法	15
5.1	観測スペクトル	16
5.2	吸収断面積	18
5.3	差分光学的厚さ $\Delta \tau$ の導出	18
5.4	波長分解能補間	20
5.5	スペクトルマッチング	20
5.6	コラム量から濃度への変換	22
6	波長解析精度の向上	23
6.1	残差	23
6.2	波長解析精度向上の手順	23
6.3	向上結果	29
7	まとめ	31
8	謝辞	32
9	参考文献	33

1 背景と目的

第二次産業革命以降、急速に発展している近代化により我々の生活はとても豊かなものとなってきている。だが、それと同時に地球環境の悪化が伴っている。

その中でも酸性雨や森林の減少などの地球温暖化問題は、国際的な問題としてメディア等で大々的に報じられ、各自治体や企業の関心を集めている。地球温暖化の原因の多くは、二酸化炭素や窒素酸化物などの温室効果ガスによるものである。そのため、それらの温室効果ガスに代表される微量気体成分を測定することは今後の地球環境の変化を知る上でとても重要な意味をもつ。

温室効果ガスの一つである二酸化窒素は人体や植物に影響を与えることが知られている。二酸化窒素は主に工場などの固定発生源や自動車などの移動発生源で高密度発生していることが確認されている。

これまでの気体成分の観測手法は定点での濃度測定が主流であった。しかしそれは定点だけの観測値であり、広域にわたる濃度の代表値として扱うことは難しい。現在問題となっている汚染物質は広域に分布しているものが多く、広域の平均濃度を測定できる手法が求められている。従来の方法では観測機器周辺の気体をサンプリングしており、広域にわたる濃度を測るためには同時に複数台の設置を必要とし現実的ではない。

これまでに広域にわたって測定が可能な差分吸収分光法を利用して大気中の二酸化窒素の濃度の測定が行われてきた。しかし、しばしば負の濃度が測定されることがあり、その原因の特定と適正な値が測定できる解析手法が求められている。

本研究では差分吸収分光法により得られたスペクトルについて周波数解析を行うことで、濃度解析精度を向上させることを目的とした。

2 環境汚染

2.1 地球温暖化問題

森林伐採、水質汚染、砂漠化など数ある世界規模の環境問題のうち、特に人々の関心を集めているのが地球温暖化問題である。

地球温暖化問題とは、地球表面の大気や海洋の平均温度が長期的に見て上昇する現象であり、大気や海洋の平均温度の上昇だけではなく、生態系の変化や海水面の上昇による島々の浸水といった、気温上昇に伴うものまで全てを指す。具体的なある地点、ある時間に気温の急激な上昇が観測されたとしても、それは地球温暖化と直接的な関係は無いといえる。長期的（数十年）に大気、や海洋を観測し、観測結果を統計学的に計算して気温上昇の傾向を知ることができる。

地球全体の温度が上昇すると南極を覆う氷が溶けて海水面が上昇し島々が沈み、海溝付近での地震や台風の際に洪水の危険性が増すとも考えられている。また、もう一つの影響として農林水産の産業力の低下が挙げられる。気候変化により冷夏や暖冬などで作物が育ちにくくなり、それが影響して畜産業への影響も心配されている。

地球温暖化の原因の我々人類の活動により排出される窒素酸化物、二酸化炭素、メタンなどに代表される温室効果ガスが大気中に蓄積され長期的に滞留することとされている。この蓄積は化石燃料の消費による二酸化炭素などの増加と森林減少による二酸化炭素吸収源の低下などにより進行する。

2.1.1 地球温暖化問題の対策

①化石燃料に変わる新エネルギーの代用

我々が普段移動に使用する自動車や電気を供給する電力会社の多くは石油や石炭などの化石燃料を使用している。しかし、この化石燃料の燃焼には二酸化炭素の排出を伴う。二酸化炭素が地球に与える影響は酸性雨や森林減少の地球環境問題の原因となっている。そのため、二酸化炭素を排出しないクリーンな新エネルギーが必要となってくる。以下にその対策例を示す。

- ・ 風力、地熱、水力、波力、太陽光など温室効果ガスがでない発電の普及
- ・ 人通りの多い駅や空港などに振動で蓄電できる蓄電器を埋め込む。
- ・ 現在主流であるガソリンとモーターのハイブリッド車から、電気や水素で動く二酸化炭素排出ゼロの自動車への切り替え

②二酸化炭素排出の抑制

1997年に行われた京都議定書や2008年の洞爺湖サミットなどで言われているように、近年世界的に問題になっている地球温暖化の影響源である二酸化炭素を抑制することは重要である。日本でもチーム-6%やクールビズなどによる二酸化炭素排出の抑制を呼びかける働きが目立ってきている。以下にその代表例を示す。

- ・ 生産段階での徹底した省エネルギーや消費電力の少ない製品の開発などによる二酸化炭素の排出の抑制
- ・ 空調システムなどの改善や製造工程内設備の停止
- ・ 燃料使用量の計測・数値化による石油類の全体使用量の効率化
- ・ アイドリングストップの実施
- ・ 効率の良い輸送システムの構築
- ・ トラック輸送から、環境悪化への負荷が小さい鉄道輸送への切り替え
- ・ 二酸化炭素の排出削減に繋がる熱効率の向上を進める技術の開発

2.2 二酸化窒素 NO₂

二酸化窒素は物質が高温で燃焼する際に窒素が酸化されて生成される。しかし二酸化硫黄とは異なり、二酸化窒素の供給源は空気中の大気構成の中で最も多く含まれている窒素である。また、土壌での微生物による窒素化合物の分解によって発生するものや、山火事等の自然現象で生成される窒素酸化物も多く、自然発生した分だけでも大気中では 0.002～0.003ppm 程度の濃度となる。人為的な発生源は固定発生源として工業用・家庭用ボイラーや各種工業用炉を設置した工場など広範囲に至る。さらに一番主となっているのは航空機、船舶、自動車等の移動発生源である。窒素を含む燃料の燃焼及び窒素化合物の製造ばかりでなく、空気をを用いる燃焼が発生源となり、複数ある大気汚染物質のなかでも特異なものである。その中でも高圧で燃料を燃焼させるディーゼルエンジンは二酸化窒素濃度の高い排出源であり、モータリゼーションによる自動車台数の増加により二酸化窒素の総量は日本では減少しない傾向がある。しかし、ディーゼル車を中心に排出濃度を低減した低公害車の取り組みも進んでいる。

二酸化窒素が人体に与える症状として、他の大気汚染物質と同じように肺胸部の呼吸系、気管支、目などを刺激し悪影響を引き起こす。また、光化学オキシダントの一次生成物質とされており、夏季の日中に窒素酸化物濃度が上昇するとオキシダント濃度の上昇が懸念されている。さらには硫黄酸化物と同様に大気中で酸化され硝酸塩となり、雨と混ざり酸性雨の原因ともいわれている。そのため煤煙発生施設及び自動車エンジンの燃焼効率向上、発生した煤煙中の窒素酸化物の除去が汚染防止の課題となる。

大気汚染防止法により二酸化窒素は排出源を持つ施設の種類、規模、使用燃料の種類などにより排出基準が定められている。

2.3 二酸化窒素による環境汚染

2.3.1 光化学スモッグ

工場や自動車の排気ガスから大気中に排出された窒素酸化物や炭化水素、揮発性の有機化合物などが、紫外線を受け光化学反応を起こし、二次的汚染物質を生成することにより光化学スモッグは発生する。このとき発生される物質のうち、酸化性物質のオゾン、過酸化物質、パーオキシ・アセチル・ナイトレート、アルデヒドなどの総称を光化学オキシダントという。気温が高い、日差しが強い、風が弱いなどの気象条件が重なり、この光化学オキシダントが大気中で拡散されずに滞留することで濃度が高くなり光化学スモッグが発生する。

空気中の光化学オキシダントの濃度が 0.12ppm に達すると、注意報が各自治体から発令される。濃度 0.1ppm を超えると、人間の粘膜に刺激を与えるため、目、鼻、喉に異常が起き、流涙、咳といった症状を引き起こす。さらに重度の場合には皮膚の発赤、手足の痺れ、めまい、頭痛、発熱なども引き起こす。光化学スモッグによる被害にはこれといった予防法はない。晴天で、気温の高い日が続く夏場に発生しやすいため、猛暑時には発生回数が多くなり、冷夏時には発生回数が少ない傾向がある。以下に光化学スモッグが発生しやすい時の条件を示す。

- ・ 午前 9 時以降で日照時間が 2 時間半以上
- ・ 日中の最高気温が 25 度以上
- ・ 無風時、または風の弱いとき
- ・ 夏型の気圧配置で等圧線の間隔が広い
- ・ 地表と高度の 1000m の気温差が 7 度以上

2.3.2 酸性雨

pH が 5.6 以下の雨を酸性雨とよぶ。pH の値の範囲は 0~14 であり、7 を中性、それ以下は酸性でそれ以上は塩基性である。値が低いほど酸性度が高い。pH 値は、1 違うごとに酸性度は 10 倍違う。

酸性雨の発生原因は化石燃料の燃焼や火山活動により発生する硫黄酸化物(SO_x)、窒素酸化物(NO_x)、塩化水素(HCl)などである。これらの成分が大気中の水蒸気や酸素と反応することで塩酸や硫酸などの強酸が生じ、通常よりも強い酸性をもつ雨を降らす。酸性雨の問題は産業革命以降急激に進んでいることから、人間の活動による大気汚染との因果関係は強いと考えられる。

酸性雨の被害を最初に受けるのは湖沼に生息する生物である。酸性雨は湖沼を酸性化するだけでなく土壌をも酸性化し、植物に有害なアルミニウムや重金属イオンを溶け出させ結果森林にも影響を与える。また、生物だけではなく屋外にある銅像や歴史的建築物を溶かすなど文化財にも被害を与えている。

酸性雨発生の防止として以下のような対策があげられる。

- ・工場における脱硫装置・脱硝装置の設置
- ・徹底した燃焼管理・発生源の監視
- ・自動車排出ガスの抑制技術の活用
- ・灯油や天然ガスなどの硫黄分の少ない燃料の使用
- ・エネルギー効率も高く無公害な水素エネルギーや太陽電池の普及

3 DOAS 法

3.1 DOAS 法

本研究では、データ観測の方法として DOAS 法を用いる。

DOAS(Differential Optical Absorption Spectroscopy)法とは差分吸収分光法のことであり、広帯域の光源と分光器をくみあわせた長光路でのコラム量測定手法のことである。このコラム量より長距離にわたる平均濃度が求められる。

パルス光源(航空障害灯など)より出る光が、空気中にある微量大気成分によって吸収、または散乱され光の強度が減衰する。その光を望遠鏡が集めて、分光器によりスペクトルを得る。

DOAS 法での濃度算出は透過率と吸収断面積から直接濃度を計算する方法ではなく、観測した波形の山と谷(peak-to-peak)の差を比較して求める方法で行う。この方法はバイアス成分に関係なく濃度が算出できる利点があるが、少なくとも1組の山と谷が必要であり、精度を出すためには 30-100nm の波長幅が必要となる。また、吸収断面積の差が大きければ特徴が捉えやすく、データ解析が容易となる。

DOAS 法の特徴は以下の通りである。

- ・ある一定以上の高さを持つ煙突に取り付けられている航空障害灯(白色点灯)は広帯域・高輝度スペクトルとして利用することができる。

広帯域スペクトル

波長依存性が高いもの(分子の吸収)だけでなく、比較的低いエアロゾルの消散係数(オングストロームパラメータ)の導出も可能である。

また本研究では NO₂ のみを対象として測定しているが、それだけではなくオゾン、二酸化硫黄などの気体成分も同時に測定が可能である。

高輝度

遠方から観測することが可能となり、微量気体成分を計測するのに必要な長光路を確保することが可能である。

・点灯しているため、発光時のスペクトルから非発光時(背景光)を差し引くことで容易に扱いたい信号のみを取り出すことができる。

DOAS 法の概略図を図 3.1 に示す。

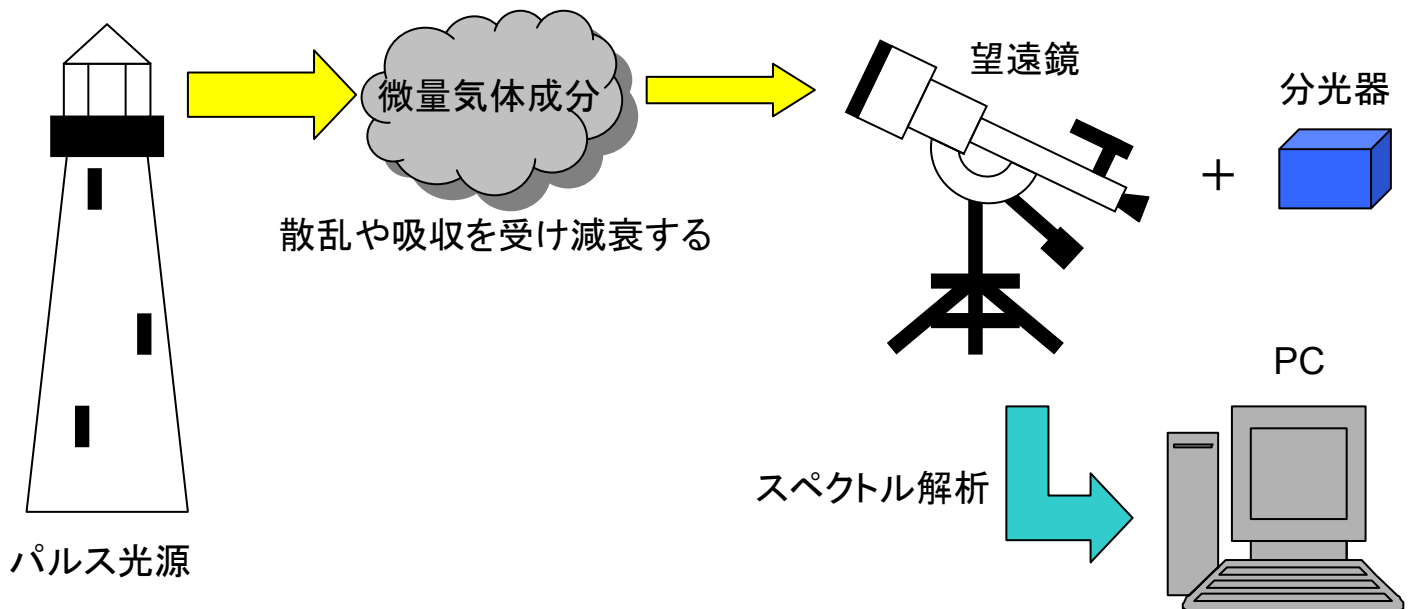


図 3.1 DOAS 法の概略

3.1.1 望遠鏡

集光用の望遠鏡は市販のものを使用した。仕様を表 3.1 に示す。

表 1 望遠鏡の仕様

型番	VIXEN RS200SS
構造	ニュートン式反射望遠鏡
口径	200mm
焦点距離	800mm

3.1.2 分光器

分光器は Ocean Optics 社の USB2000 を用いた。仕様を表 3.2 に示す。一般的に使用される分光器は出射光として単一波長を取り出すものであるが、この分光器では、広い波長範囲で焦点面とすることができる Czerny-Turner 型であるため、1 回の測定でスペクトルを取得することができる。

表 2 分光器の仕様

型番	Ocean Optics USB2000(2E915)
構造	asymmetric Cross Czerny-Turner
検出器	Sony ILX511, linear CCD array
スリット幅	5 μ m × 1mm
積算時間	3ms-65s
波長幅	190-860nm
分解能	0.3nm
感度	86 photons/count(max 4095 count)
SN 比	250:1(10ms)
読み出しノイズ	3.5 count(RMS), 20 count(peak-peak)
外形	L89mm × W64mm × H34mm, 200g

3.1.3 航空障害灯

現在の日本の法律では高層ビルを除く、高さ 150m以上の高層建築物には高光度の航空障害灯の設置が義務付けられている。60m以上 150m未満の高層建築物については、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可能である。ここでの高光度と中光度はそれぞれ 200,000cd、20,000cd である。これらの規定は航空法第 51 条、航空施行規則 127 条および 132 条の 2 によって定められている。

光源(航空障害灯)から望遠鏡までの地形図を以下の図 3.2 に示す。矢印の長さは 2.2km である。



図 3.2 航空障害灯から望遠鏡までの地形

3.1.4 光の散乱

太陽光や航空障害灯などの光が大気中にある微量気体成分(二酸化炭素や窒素酸化物など)を通過する際、光の強度は散乱か吸収を受け弱まる。その中でも物質の散乱は Mie 散乱と Rayleigh 散乱に分けられる。この Mie 散乱と Rayleigh 散乱の判別は光の波長と物質の大きさで決定される。

物質の大きさ R と波長 λ がほぼ等しい時は Mie 散乱、物質の大きさ R が波長 λ より非常に小さい時は Rayleigh 散乱である。

3.1.5 スペクトルデータ取得

航空障害灯を光源として NO_2 の濃度を 5 分おきに算出できるようにするため、スペクトルデータは 5 分間に 500 回測定される。この 500 回のスペクトルデータは、発光時と非発光時の両時間のスペクトルデータが含まれているため分離する必要がある。分光器の積算時間を 300ms 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 5 回に 1 回の割合で発光時のスペクトルデータを取得することができる。非発光時の強度より 5%以上大きいときのスペクトルを発光時として区別すると、500 回のうち発光時 100 回、非発光時 400 回をコンピュータにより自動で分離する。非発光時の光の強度は背景光によるものと考えられ、発光時より非発光時の値を引くことにより正味のスペクトルを得ることが可能になる。これらのスペクトルを用いて NO_2 の濃度解析をおこなう。

4 理論

4.1 NO₂コラム量の導出

NO₂コラム量を導出するにあたり、光学的厚さ τ_g の導出が必要となる。この光学的厚さ τ_g は観測スペクトルと参照スペクトル、透過率によりもとめられる。

観測スペクトルを I_1 、NO₂ の透過率を $T_{g1}(\lambda)$ とすると観測されるスペクトル $I(\lambda)$ は次式で表される。

$$I_1(\lambda) = kI_o(\lambda)T_{g1}(\lambda)T_a(\lambda)T_m(\lambda) \quad \dots (1)$$

参照スペクトルを I_2 、NO₂ の透過率を T_{g2} とすると次式で表される。

$$I_2(\lambda) = kI_o(\lambda)T_{g2}(\lambda)T_a(\lambda)T_m(\lambda) \quad \dots (2)$$

観測スペクトルと参照スペクトルの比をとることにより、次式が導出される。

$$\frac{I_1(\lambda)}{I_2(\lambda)} = \frac{T_{g1}(\lambda)}{T_{g2}(\lambda)} \quad \dots (3)$$

$T_{g2}(\lambda)$ は清浄状態であるため 1 とすると

$$\frac{I_1(\lambda)}{I_2(\lambda)} = T_{g1}(\lambda) \quad \dots (4)$$

となる。

ランバート・ビアの法則より光学的厚さ τ_g は次式で表される。

$$\tau_g = -\log T_{g1}(\lambda) = -\log \frac{I_1(\lambda)}{I_2(\lambda)} \quad \dots (5)$$

大気中で光は様々な成分の影響を受け、観測されるスペクトル $I(\lambda)$ は吸収のある波長範囲内では次式で表される。

$$I(\lambda) = kI_o(\lambda)T_g(\lambda)T_a(\lambda)T_m(\lambda) \quad \dots (6)$$

ここで、 k は装置定数、 $I_o(\lambda)$ は光源スペクトル、 $T_g(\lambda)$ 、 $T_a(\lambda)$ 、 $T_m(\lambda)$ はそれぞれNO₂、空気分子、エアロゾル粒子による透過率である。NO₂による光の透過率は以下のランバート・ビアの法則で表される。

$$T_g(\lambda) = \exp(-\tau_g(\lambda)) \quad \dots (7)$$

また、NO₂の光学的厚さは次の式で表される。

$$\tau_g(\lambda) = \sigma(\lambda) Nl \quad \dots (8)$$

ここで、 σ は吸収断面積、 N は分子数密度、 l は光路長である。

コラム量は次式で示される。

$$Nl = \frac{\tau_g(\lambda)}{\sigma(\lambda)} \quad \dots (9)$$

(9)式より、コラム量は縦軸を光学的厚さ、横軸を吸収断面積としたデータを最小二乗法で近似した直線の傾きであることがわかる。

5 解析方法

従来は光学的厚さのスペクトルと吸収断面積のスペクトルをスペクトルマッチングすることでコラム量を求めていた。しかし、天候などにより、光学的厚さのスペクトルのSN比が悪くなったときコラム量が負になる場合がある。そのため本研究では、DOAS法によって得られた光学的厚さのスペクトルをフーリエ変換し、波長依存性の高い部分を取り除いた後のデータを逆フーリエ変換した後、スペクトルマッチングし、改善されたコラム量を求める。

図 5.1 にスペクトル解析と波長解析精度の向上の流れを示す。

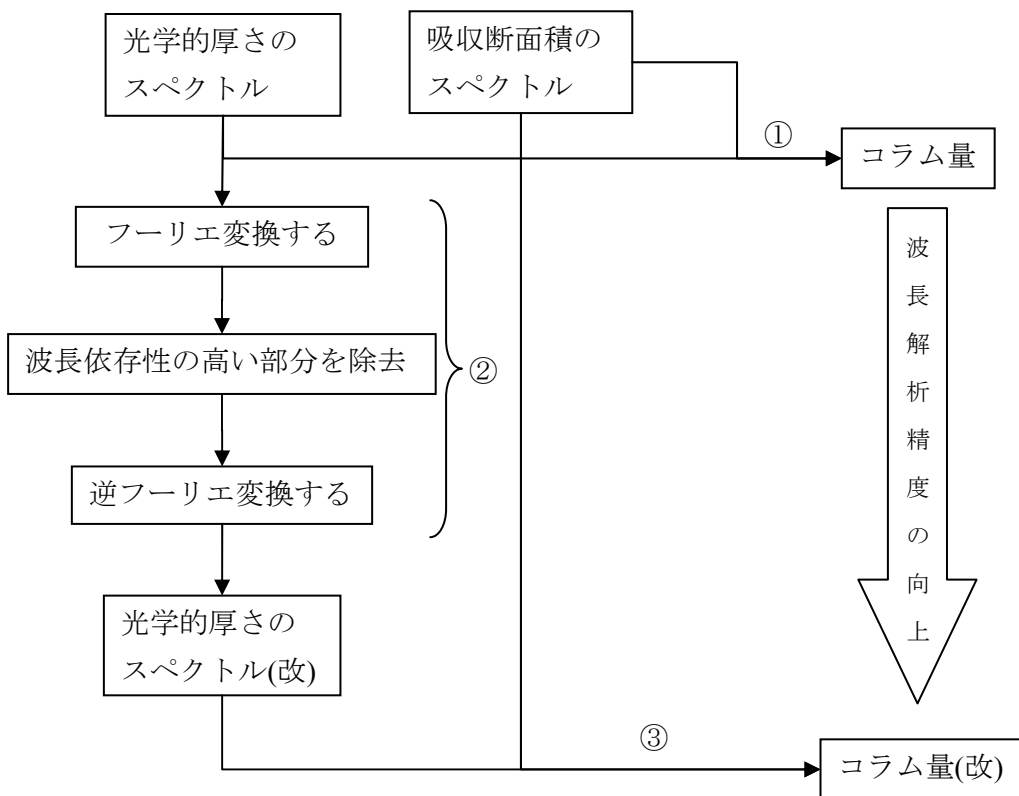


図 5.1 周波数解析と波長解析精度の流れ

5.1 観測スペクトル

濃度を算出するために必要となるコラム量は、(9)式より光学的厚さと吸収断面積より求められる。ここでは光学的厚さを求めるために必要となる観測スペクトルと参照スペクトルのデータを使用する。今回はコラム量が正のときの観測スペクトル(2008-04-17 08:50)と、負のときの観測スペクトル(2008-04-17 14:20)を図 5.2、図 5.3 に示す。

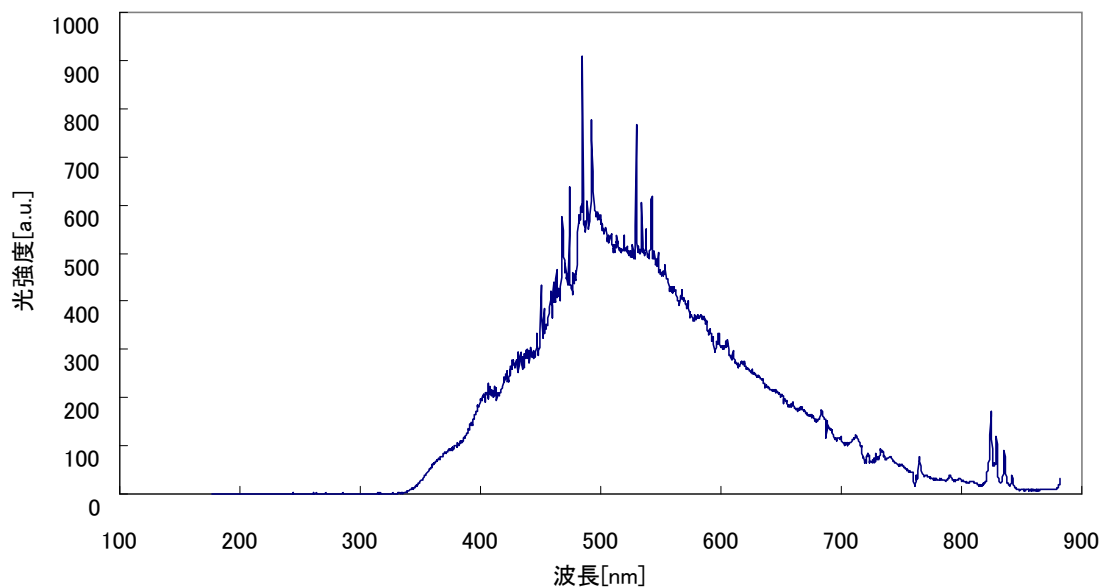


図 5.2 観測スペクトル(2008-04-17 08:50)

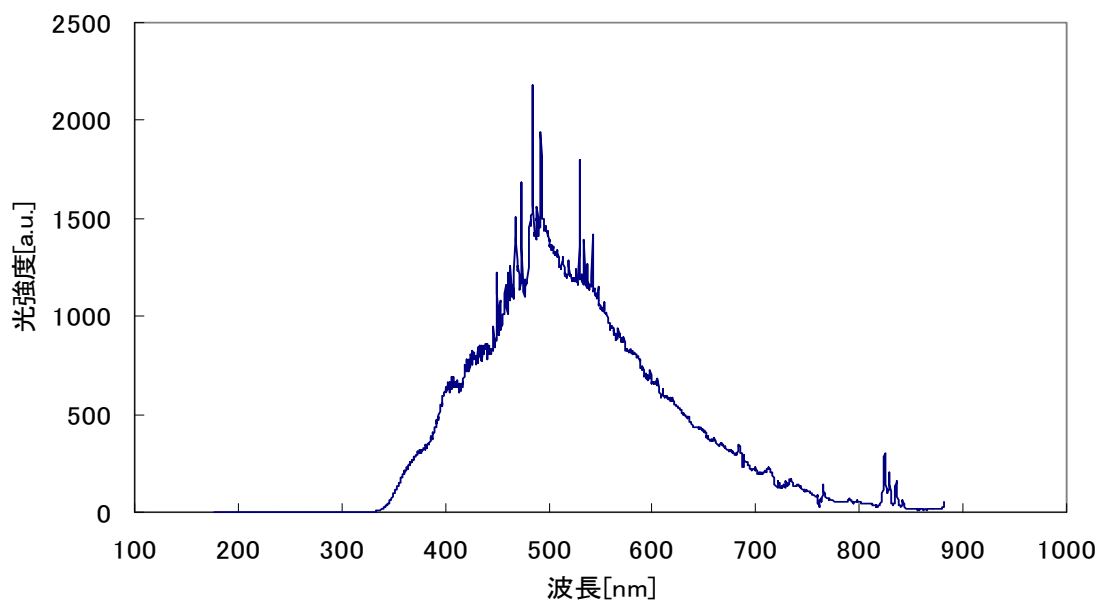


図 5.3 観測スペクトル(2008-04-17 13:10)

解析処理を行う波長範囲は 400nm-450nm とし、400nm-450nm の波長範囲の観測スペクトルをそれぞれ図 5.4、5.5 に示す。

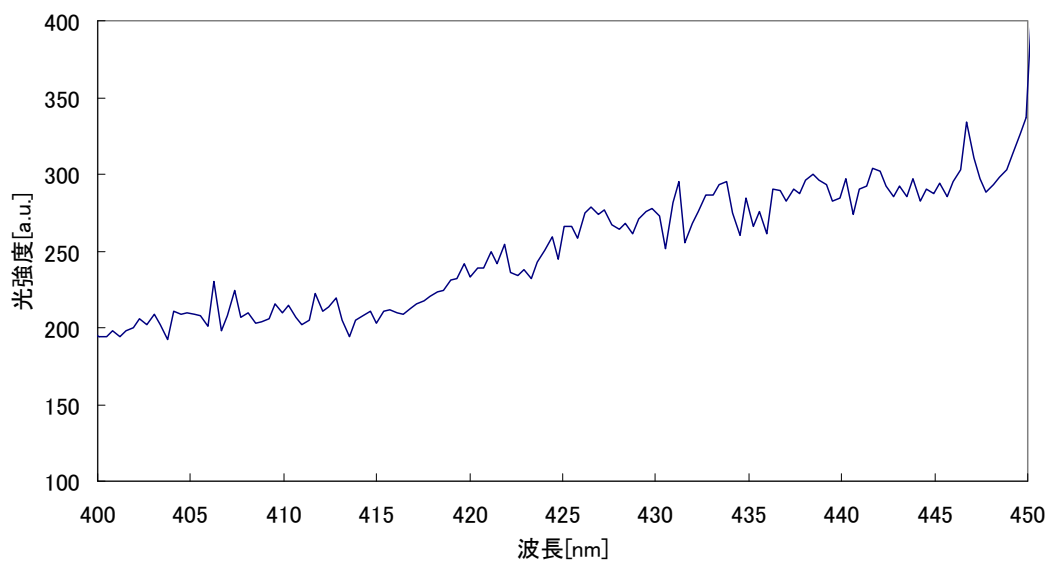


図 5.4 波長範囲 400nm-450nm の観測スペクトル(2008-04-17 08:50)

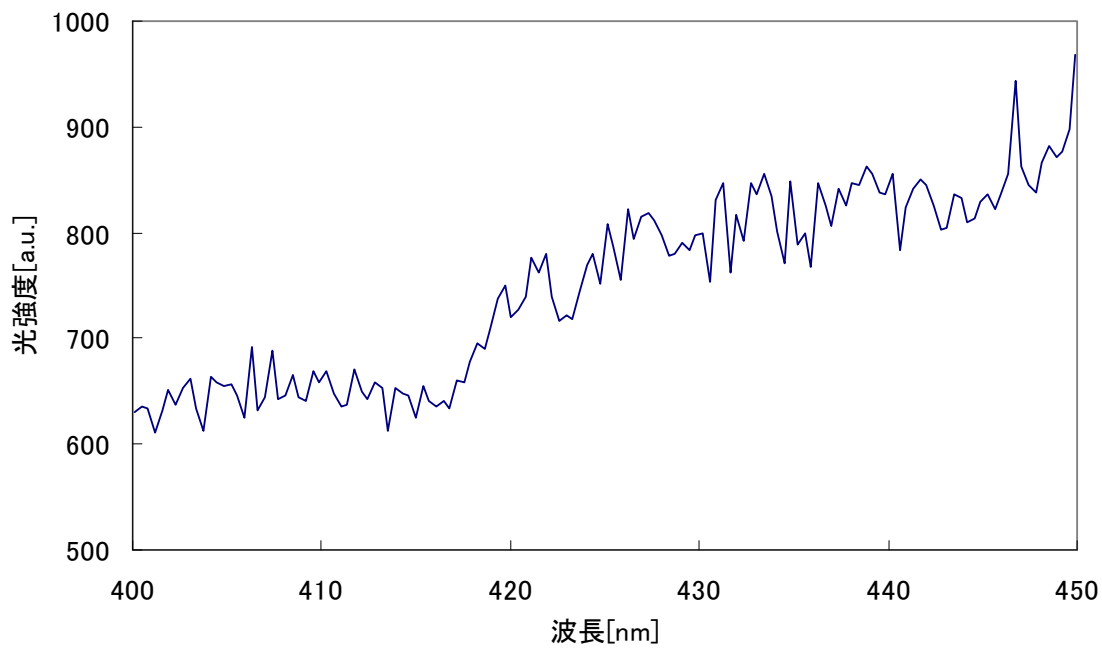


図 5.5 波長範囲 400nm-450nm の観測スペクトル(2008-04-17 13:10)

5.2 吸収断面積

吸収断面積とは、一個の分子が光を吸収する度合いを表したものである。二酸化窒素の吸収断面積を図 5.6 に示す。この二酸化窒素の吸収断面積のデータは、真空中に二酸化窒素を注入し、実験したもの(参考文献[4]より)で吸収断面積が大きくなると光の透過率が減少する。

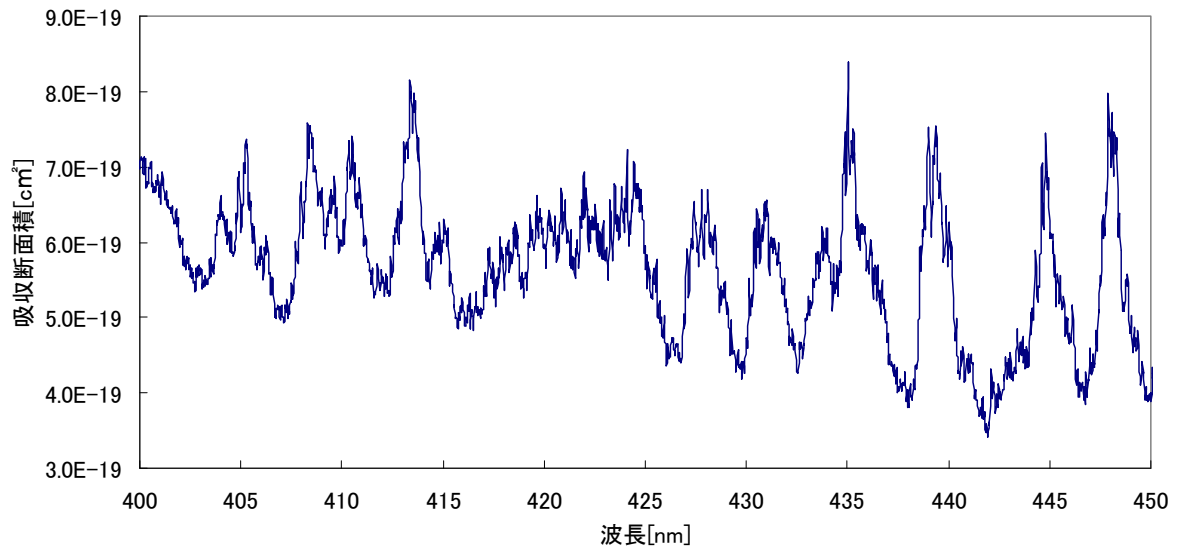


図 5.6 吸収断面積データ

5.3 差分光学的厚さ $\Delta \tau$ の導出

観測スペクトルと参照スペクトルより光学的厚さ τ を求めたが、この光学的厚さはバイアス成分が含まれているものである。そのため τ を最小二乗法で直線近似し、この直線部分(バイアス成分)を取り除き光学的厚さ τ から差分光学的厚さ $\Delta \tau$ にする。この差分光学的厚さのスペクトル(2008-04-17 08:50、2008-04-17 13:10)をそれぞれ図 5.7、5.8 に示す。また同様に 400nm-450nm の吸収断面積のスペクトルでもバイアス成分を取り除いた差分吸収断面積を算出する。この $\Delta \sigma$ のスペクトルを図 5.9 に示す。

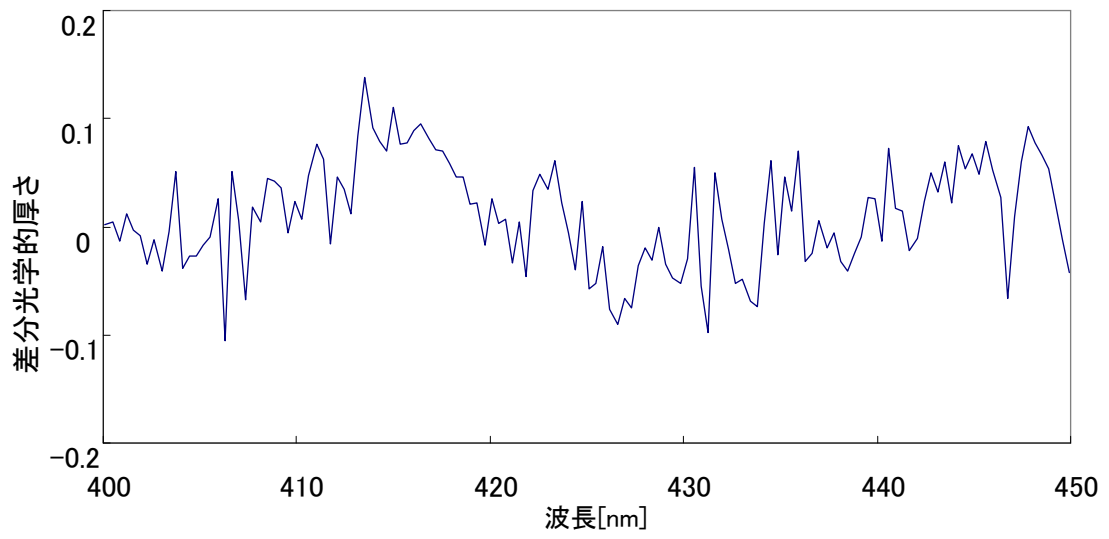


図 5.7 差分光学的厚さのスペクトル(2008-04-17 08:50)

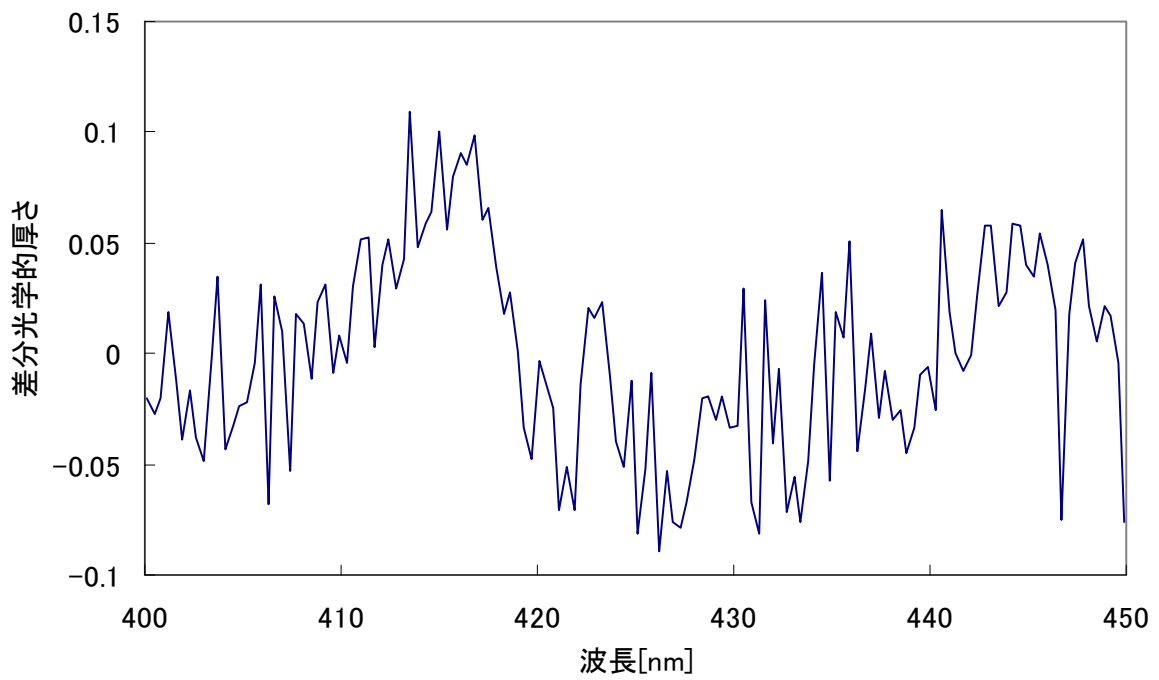


図 5.8 差分吸光学的厚さのスペクトル(2008-04-17 13:10)

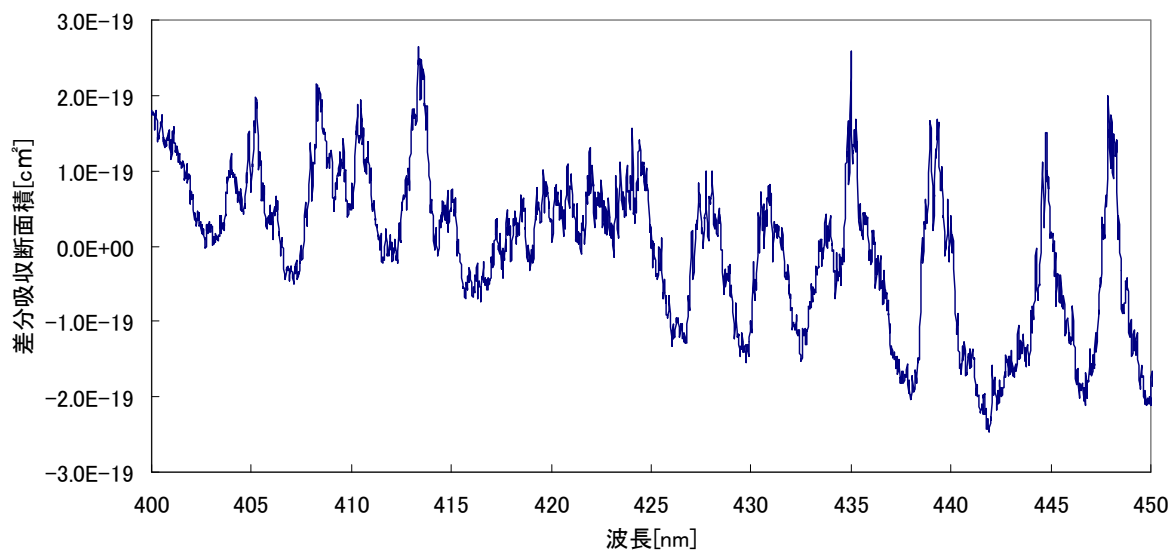


図 5.9 差分吸収断面積のスペクトル

5.4 波長分解能補間

差分光学的厚さ $\Delta \tau$ と差分吸収断面積 $\Delta \sigma$ をスペクトルマッチングすることにより濃度は算出される。しかし、差分光学的厚さと差分吸収断面積では波長分解能が異なるため、濃度を算出する際に値の個数を合わせてやる必要がある。ここでの測定データでは、 $\Delta \tau$ より $\Delta \sigma$ のほうが値の数が多いため $\Delta \tau$ の分解能に合わせる。

方法として独立/従属変数の値である x と y を表形式で受け、各 x_i 位置に対応する補間値 y_i を算出することにより補間値を設定した。

5.5 スペクトルマッチング

差分光学的厚さと差分吸収断面積をスペクトルマッチングする。2008-04-17 08:50 のスペクトルマッチングのグラフを図 5.10 に、2008-04-17 13:10 のスペクトルマッチングのグラフを図 5.11 に示す。このグラフは縦軸に差分光学的厚さ、横軸に差分吸収断面積をとったものである。コラム量はこのグラフの傾きとなるため、プロットされた点を最小二乗法で近似して直線を算出する。

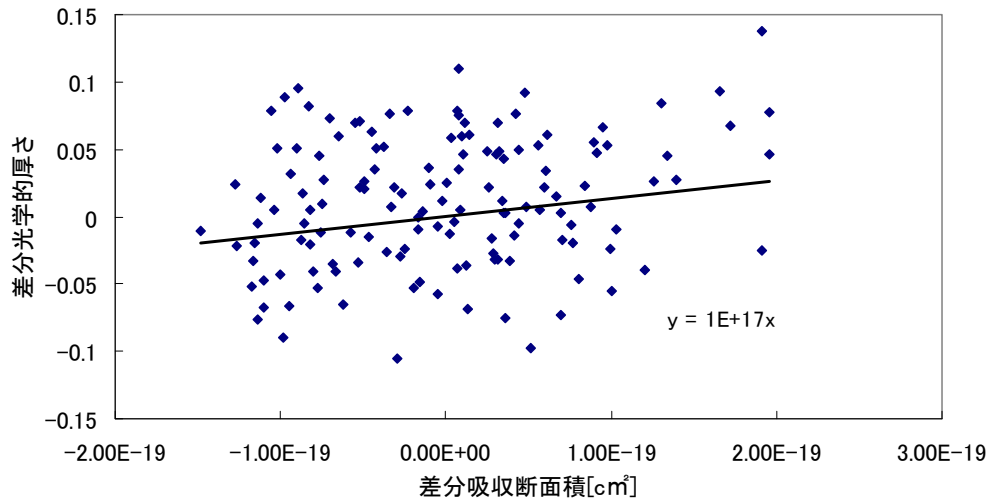


図 5.10 2008-04-17 08:50 のスペクトルマッチング

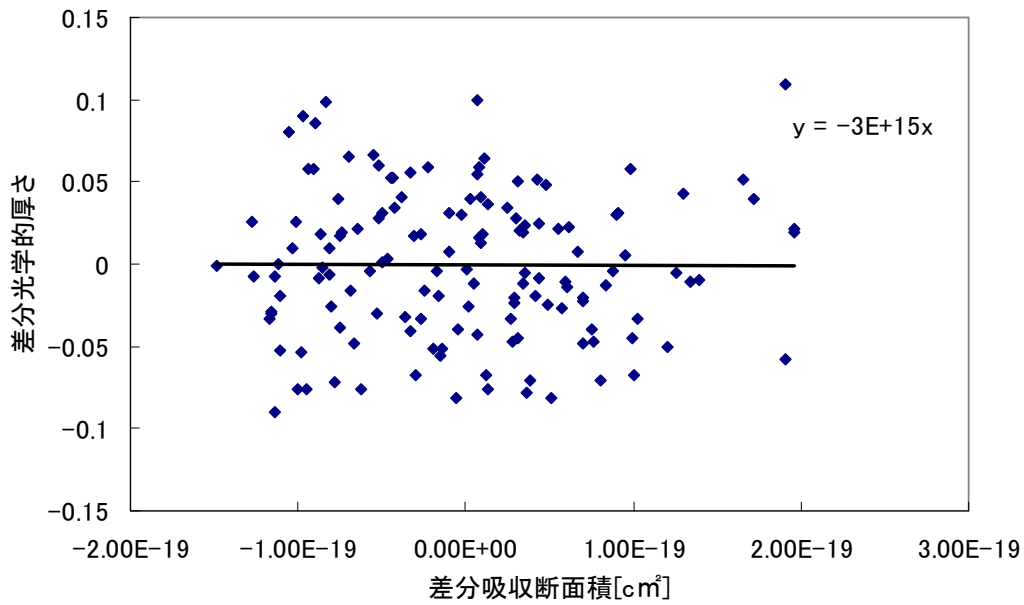


図 5.11 2008-04-17 13:10 のスペクトルマッチング

図5.10よりコラム量は $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ となった。同様に図5.11のコラム量は $-3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ となった。この結果よりコラム量の値が負になっていることがわかる。

5.6 コラム量から濃度への変換

濃度とは標準状態において占める気体の割合である。標準状態では 22.4 リットルの体積中にアボガドロ数に等しい数の気体分子が含まれている。理想気体の状態方程式は以下の式で表される。

$$pV = nRT \quad \dots (1)$$

ここでの P は圧力、 V は体積、 n はモル数、 R は気体定数、 T は絶対温度である。アボガドロ数を N_A 、 1cm^3 に含まれる分子数を N とすると n は以下のように表される。

$$n = \frac{N}{N_A} \quad \dots (2)$$

(1)に(2)を代入し整理すると、 1cm^3 に含まれる分子数(分子数密度)は以下の関係が成り立つ。

$$N = N_A \cdot \frac{pV}{RT} \quad \dots (3)$$

アボガドロ数 $N_A=6.0225 \times 10^{23}$ 、 $T=293\text{K}$ 、気体定数 $R=8.314$ より

$$6.0225 \times 10^{23} \cdot \frac{1013 \times 10^2 \cdot 1 \times 10^{-6}}{8.314 \cdot 293} = 2.504 \times 10^{19} \text{ 個/cm}^3$$

である。

算出した NO_2 の分子数密度は、観測距離 $L=2.2\text{km}$ より標準状態のコラム量を N_{max} 、測定したコラム量を N とすると以下の関係が成り立つ。

$$C_{\text{max}} = N \cdot L = 2.504 \times 10^{19} \text{ 個/cm}^3 \cdot 2200 \times 10^2 \text{ cm} = 5.5088 \times 10^{24} \text{ 個/cm}^2$$

よって濃度はつぎの比の関係より求まる。

$$C_{\text{max}} : 1 = C : x$$

$$x = 1.3314 \times 10^{17} / 5.5088 \times 10^{24} = 24.17\text{ppb}$$

以上より濃度は 24.17ppb であることがわかる。単位である ppb とは part per billion のそれぞれの頭文字を略したもので、10 億分の 1 を示す単位である。

6 波長解析精度の向上

図 5.11 では濃度が負になることが確認できた。それが起こる原因として天候などにより、光学的厚さのスペクトルの SN 比が悪くなることが考えられる。そのため SN 比が悪くなることに起因していると思われるノイズなどの波長依存性の高い部分を取り除き波長解析精度の改善を行った。

6.1 残差

残差とは相関を表すものであり、グラフなどで一般的に相関があるかを求める値となる相関係数は 1 に近いほどよいが、残差は 0 に近いほどよい。以下に計算方法を示す。

$$\frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} (f_i - y_i)^2$$

ここでの N はデータの個数(139 個)、 f_i は各差分吸収断面積に対する差分光学的厚さの最小二乗フィットの値、 y_i は各差分吸収断面積に対する差分光学的厚さの値である。

6.2 波長解析精度向上の手順

図 5.10 や図 5.11 のスペクトルマッチングのグラフにある複数のプロットは、差分光学的厚さ、差分吸収断面積のスペクトルの集合である。以下にその関係の概略を示したものを順に図 6.1、6.2、6.3 に示す。図 6.1 における波長約 415nm の点と、図 6.2 における波長約 415nm の点ではそれぞれ縦軸の値が約 0.15、約 $2.0E-19c \text{ m}^2$ であることがみてとれる。これらより図 6.3 において値が約 0.15 と約 $2.0E-19c \text{ m}^2$ の点を結んだところにプロットされている点が波長約 415nm の差分光学的厚さと差分吸収断面積のスペクトルの集合であることがわかる。

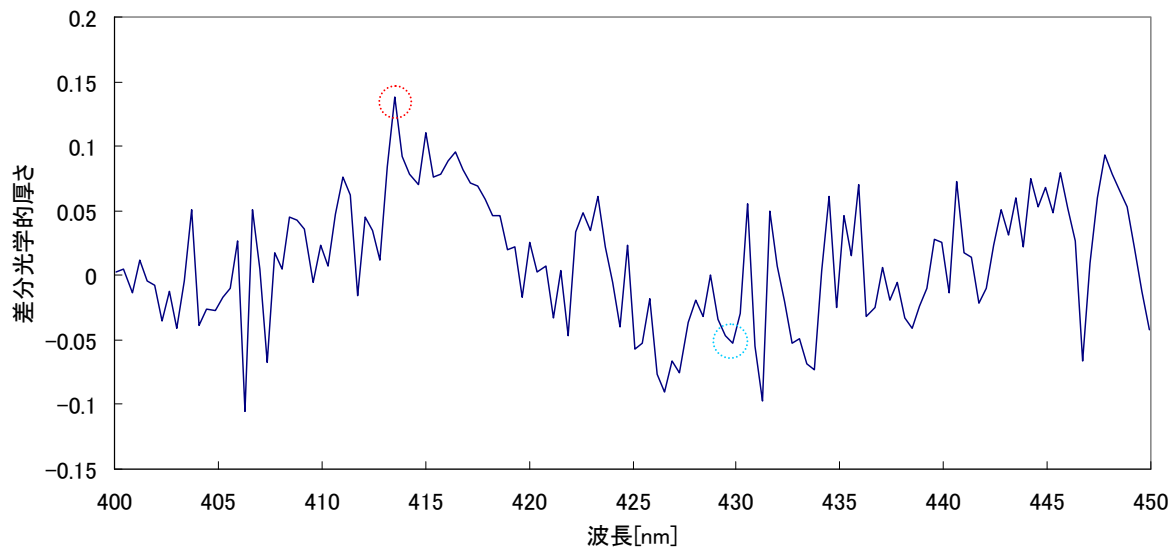


図 6.1 差分光学的厚さのスペクトル

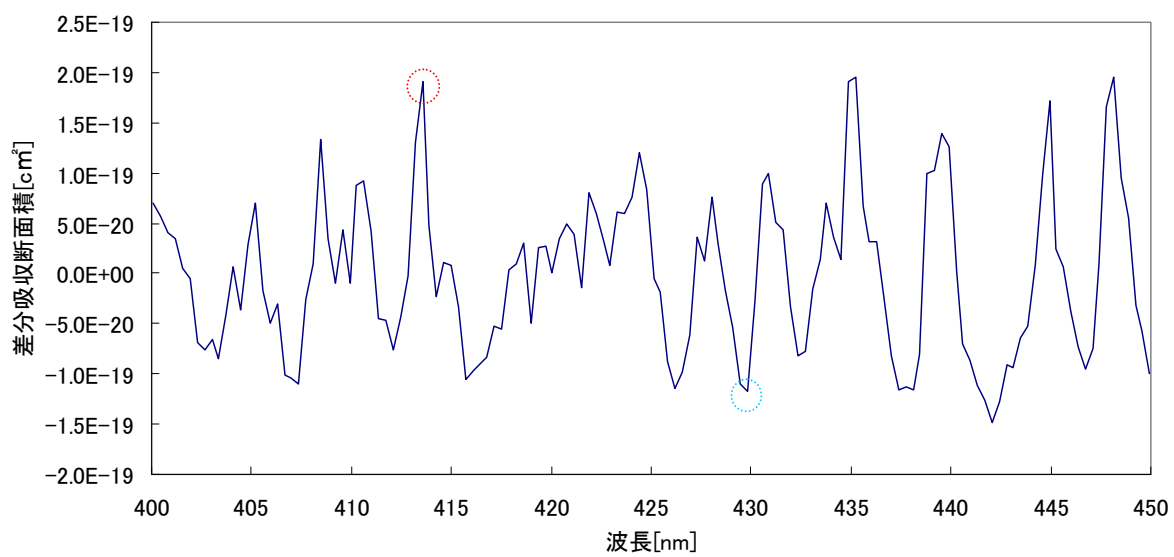


図 6.2 差分吸収断面積のスペクトル

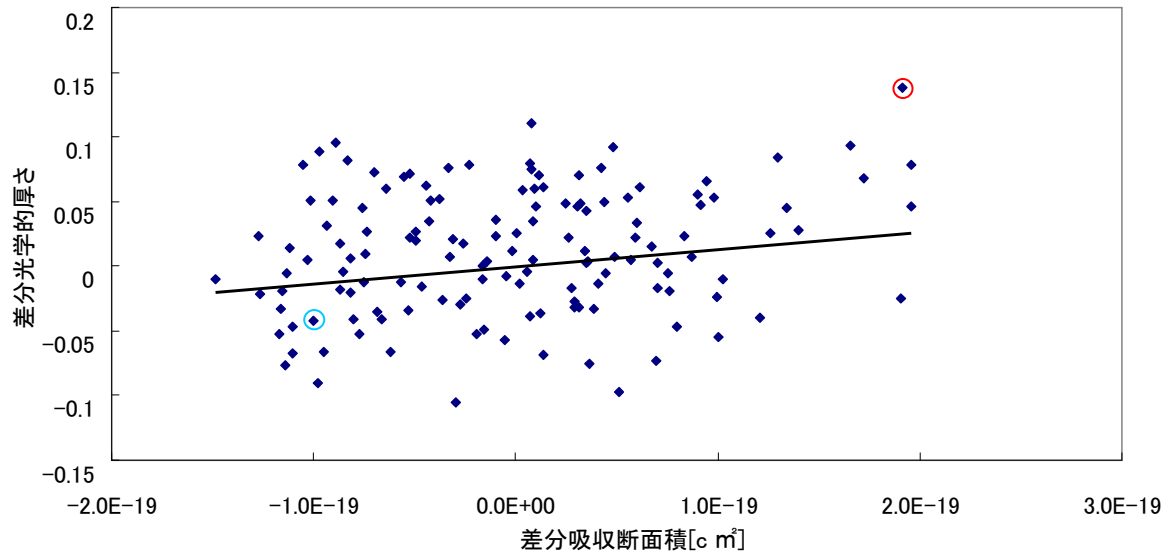


図 6.3 ある波長における差分吸収断面積と差分光学的厚さの対応

波長範囲 400nm-450nm での光学的厚さのスペクトルのデータ数は 140 である。しかし、波長依存性の高い 30 から 110 前後はノイズなどの影響が多く、コラム量を負にしている原因と考えられるので、30 から 110 前後の値を 0 に変える。その前後の中でも 28-111、29-110、30-109、31-108、32-107 のうちどれが適当かを測定した。その結果をそれぞれ表 6.1、表 6.2、表 6.3、表 6.4、表 6.5 に示す。

表 6.1 対象範囲(28-111)

時刻(4月17日)	コラム量(補正前)	コラム量(補正後)	残差(補正前)	残差(補正後)
8:50	1.31E+17	1.26E+17	0.002226	0.001619
9:45	1.01E+17	9.57E+16	0.00225	0.001627
10:20	8.15E+16	8.39E+16	0.002227	0.001664
15:10	5.67E+16	5.51E+16	0.002208	0.001614
17:25	5.23E+15	7.30E+15	0.001918	0.001454
12:40	-9.77E+15	-2.45E+15	0.001879	0.001454
13:00	-2.84E+14	4.92E+15	0.001996	0.00149
13:35	-6.52E+15	1.77E+15	0.001972	0.001485
14:30	-4.34E+15	-2.38E+15	0.001972	0.001483
16:40	-1.59E+15	3.89E+15	0.00198	0.001512

表 6.2 対象範囲(29-110)

時刻(4月17日)	コラム量(補正前)	コラム量(補正後)	残差(補正前)	残差(補正後)
8:50	1.31E+17	1.28E+17	0.002226	0.001619
9:45	1.01E+17	9.75E+16	0.00225	0.001628
10:20	8.15E+16	8.25E+16	0.002227	0.001623
15:10	5.67E+16	5.63E+16	0.002208	0.001615
17:25	5.23E+15	8.49E+15	0.001918	0.001456
12:40	-9.77E+15	-4.77E+14	0.001879	0.001458
13:00	-2.84E+14	6.67E+15	0.001996	0.001494
13:35	-6.52E+15	3.86E+15	0.001972	0.001491
14:30	-4.34E+15	-1.11E+15	0.001972	0.001485
16:40	-1.59E+15	5.47E+15	0.00198	0.001516

表 6.3 対象範囲(30-109)

時刻(4月17日)	コラム量(補正前)	コラム量(補正後)	残差(補正前)	残差(補正後)
8:50	1.31E+17	1.29E+17	0.002226	0.001647
9:45	1.01E+17	9.79E+16	0.00225	0.001646
10:20	8.15E+16	8.30E+16	0.002227	0.001642
15:10	5.67E+16	5.68E+16	0.002208	0.001636
17:25	5.23E+15	8.98E+15	0.001918	0.001476
12:40	-9.77E+15	-1.59E+14	0.001879	0.001472
13:00	-2.84E+14	7.08E+15	0.001996	0.001513
13:35	-6.52E+15	4.20E+15	0.001972	0.001509
14:30	-4.34E+15	-7.03E+14	0.001972	0.001502
16:40	-1.59E+15	5.85E+15	0.00198	0.001533

表 6.4 対象範囲(31-108)

時刻(4月17日)	コラム量(補正前)	コラム量(補正後)	残差(補正前)	残差(補正後)
8:50	1.31E+17	1.32E+17	0.002226	0.001665
9:45	1.01E+17	1.02E+17	0.00225	0.001667
10:20	8.15E+16	8.64E+16	0.002227	0.001657
15:10	5.67E+16	6.03E+16	0.002208	0.001658
17:25	5.23E+15	1.15E+16	0.001918	0.001494
12:40	-9.77E+15	2.35E+15	0.001879	0.001493
13:00	-2.84E+14	1.03E+16	0.001996	0.001533
13:35	-6.52E+15	6.70E+15	0.001972	0.001527
14:30	-4.34E+15	2.10E+15	0.001972	0.001521
16:40	-1.59E+15	8.37E+15	0.00198	0.001553

表 6.5 対象範囲(32-107)

時刻(4月17日)	コラム量(補正前)	コラム量(補正後)	残差(補正前)	残差(補正後)
8:50	1.31E+17	1.30E+17	0.002226	0.001673
9:45	1.01E+17	9.92E+16	0.00225	0.001674
10:20	8.15E+16	8.39E+16	0.002227	0.001664
15:10	5.67E+16	5.85E+16	0.002208	0.001661
17:25	5.23E+15	9.17E+15	0.001918	0.001497
12:40	-9.77E+15	-2.19E+15	0.001879	0.001503
13:00	-2.84E+14	6.57E+15	0.001996	0.00154
13:35	-6.52E+15	2.66E+15	0.001972	0.001534
14:30	-4.34E+15	-1.15E+15	0.001972	0.001526
16:40	-1.59E+15	4.61E+15	0.00198	0.001559

値を 0 とする対象範囲の基準としてコラム量の高い部分が変わらずに補正されているかとコラム量がマイナスのとき、補正したことによって値がプラスとなっているかの 2 点のみをみたところ、対象範囲 31-108 が一番適していると表からいえる。

対象範囲 31-108 での 2008-04-17 08:50 と 2008-04-17 14:20 の差分光学的厚さのフーリエスペクトルをそれぞれ図 6.4、6.5 に示す。

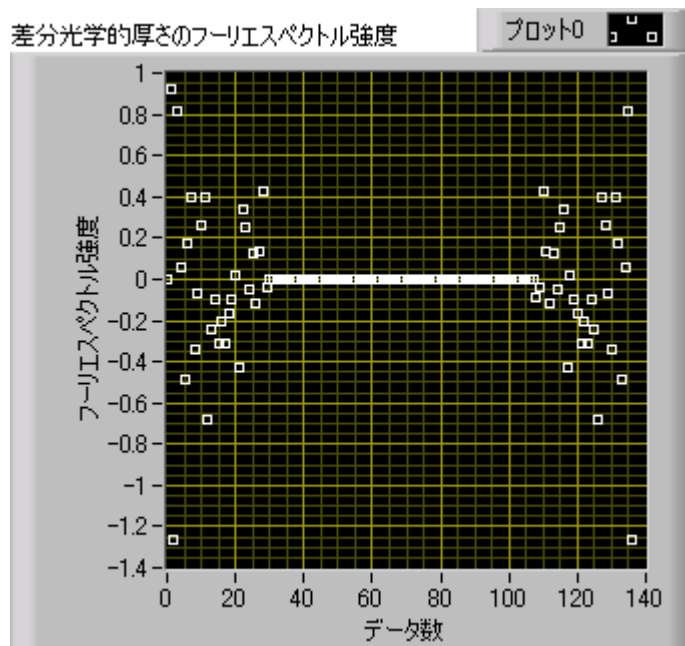


図 6.4 2008-04-17 08:50 のフーリエスペクトル

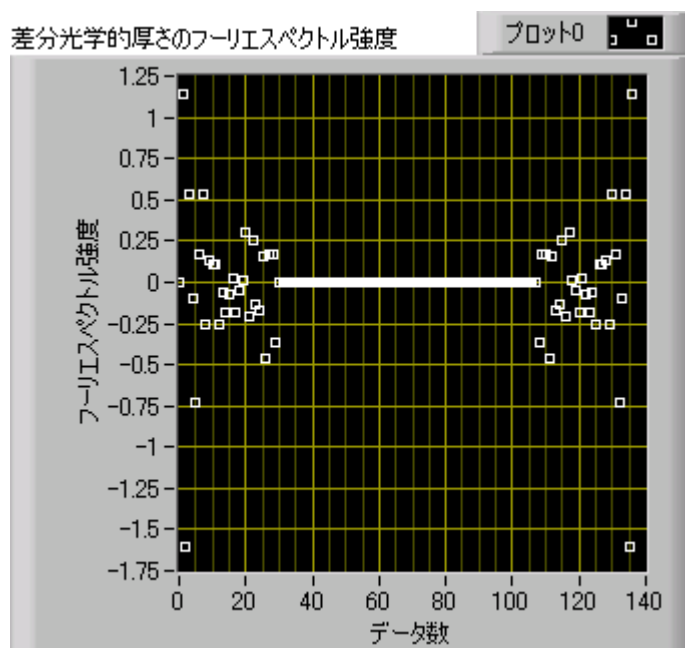


図 6.5 2008-04-17 13:10 のフーリエスペクトル

6.3 向上結果

図 6.2 は 4 月 17 日の一日の濃度変化を示したグラフである。グラフより全体的に濃度が改善されたことがわかる。

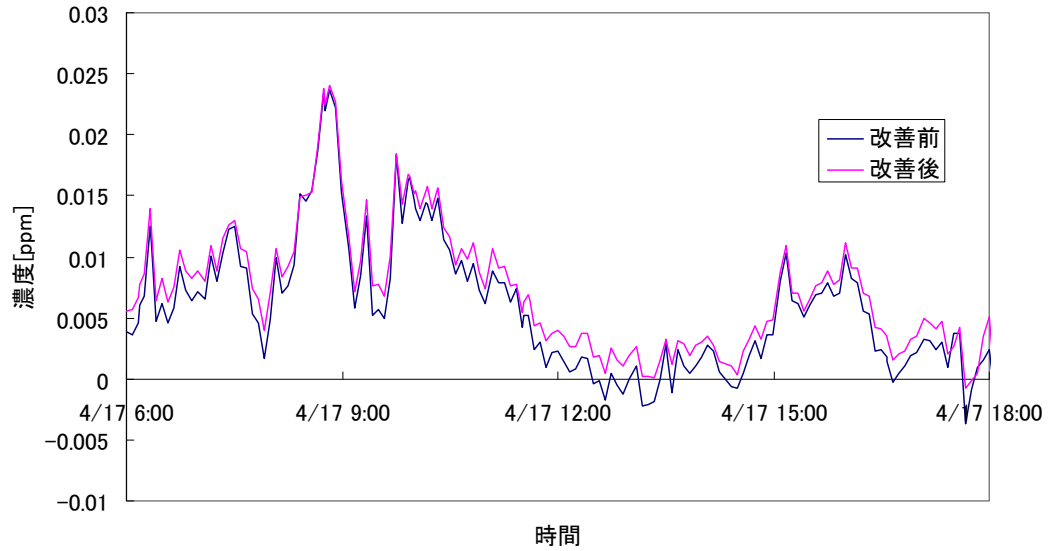


図 6.2 2008 年 4 月 17 日の NO₂ 濃度の変化

他の日の濃度変化を示したものもグラフにした。

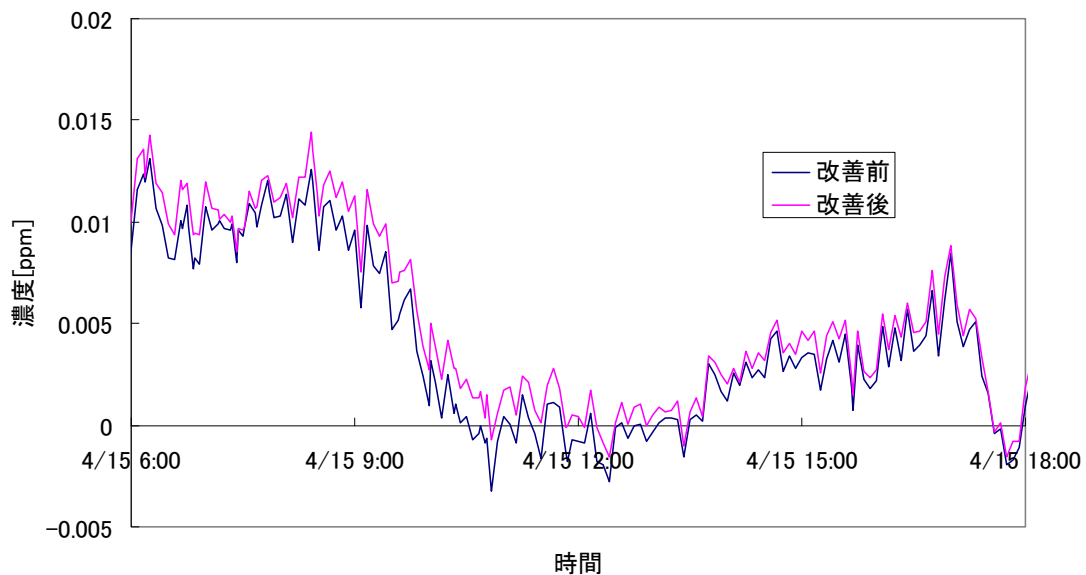


図 6.4 2008 年 4 月 15 日の NO₂ 濃度の変化

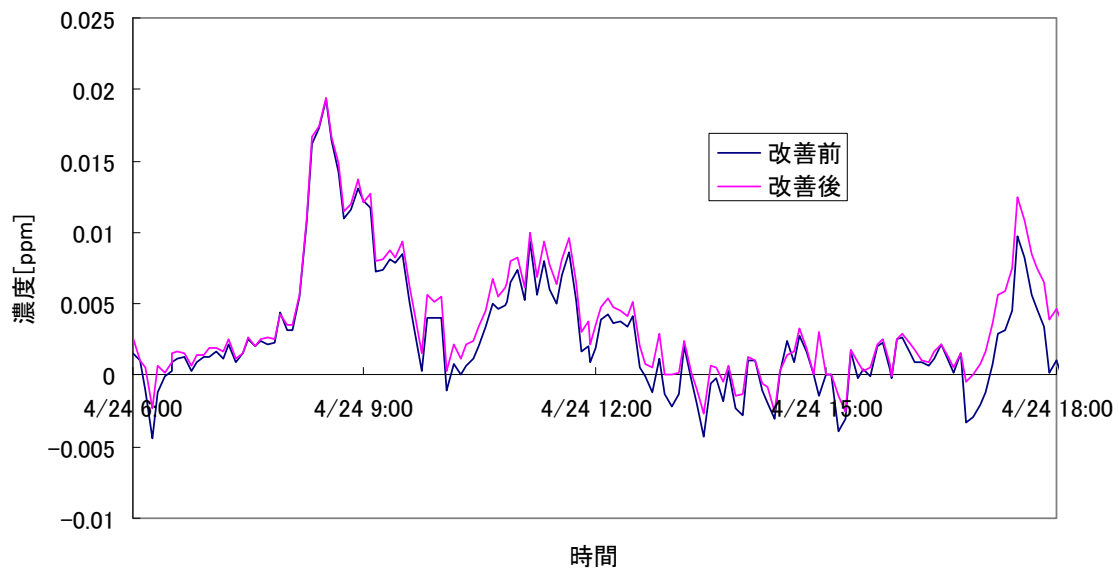


図 6.3 2008 年 4 月 24 日の NO₂ 濃度の変化

7 まとめ

光源として航空障害灯を利用した DOAS 法により二酸化窒素の濃度解析を行った。解析プログラムを作成することによりある時間での濃度を測定でき、またプログラムを応用することにより一日分の濃度変化を算出することができた。

今回の研究では濃度が負の値になるなど低濃度になる時があるため、波長依存性の高い部分をカットすることにより濃度を補正し、相関を向上することができた。しかし、負の濃度が算出された時間において、全ての負の値が改善され正になった訳ではないため、原因を追究してどのデータに対しても対応できる補正方法を考案することが重要だと考えられる。

8 謝辞

本研究を通してご指導を頂きました、富山商船高等専門学校 電子制御工学科講師、由井四海殿に尽きせぬ深謝の念を捧げます。

9 参考文献

- [1]新井敏弘・平井正光, 光工学入門, 講談社サイエンティフィック,1999
- [2]近藤純正, 地表面に近い大気の科学, 東京大学出版会,2000
- [3]Robert・H・Bishop 著 尾花健一郎訳, LabVIEW プログラミングガイド, 日本ナショナルインスツルメンツ株式会社,2007
- [4] A. C. Vandaele, C. Hermans, P. C. Simon, M. Carleer, R. Colin, S. Fally, and M. F. Mjerie. Measurements of the NO₂ absorption cross-section from 42000 cm⁻¹ to 10000 cm⁻¹ (238-1000 nm) at 220 K and 294 K. *J. Quant. Spec. & Radi. Trans.* , Vol. 59, pp. 171—184, 1998.