

DETECTION OF AIR POLLUTANT GASES BY USING FOURIER TRANSFORM TECHNIQUES

斎藤 成文 藤井 陽一 松村 文雄
S.Saito Y.Fujii F.Matsumura

東京大学生産技術研究所

Institute of Industrial Science, University of Tokyo

1. はじめに

大気汚染測定システムの課題のひとつとしてレーザを利用した実時間リモートセンシング可能な計測システムの研究が進められている。その中で最新のレーザ技術例えば同調可能色素レーザ及びミニコン技術を応用して1回の掃引により多成分を分離定量できる方法が提案されている。1) 2) 3)

図1にRh6G色素レーザによって測定される NO_2 などの589nm付近の吸収スペクトルを示す。文献1ではこれらの混合スペクトルを最小二乗法により相関をとり分離定量している。しかし測定スペクトルにジッタ等の測定波長のずれがあると大きな誤差を生じる。図2に各スペクトルの自己相関係数を示す。

ジッタ等の影響を補正するためフアブリペロー干渉計を基準として波長補正を加えているが複雑な光学系の調整や処理が必要となる。基本的な対策として掃引系の改善があるが、現在の色素レーザ設計技術では十分な精度で掃引することがかなり困難である。従ってスペクトルの特徴を抽出してジッタ等の影響を除くような処理が必要である。

一方赤外のフーリエ分光装置⁴⁾・NMR⁵⁾・質量分析装置⁶⁾などにフーリエ変換を利用してSN比や測定時間の短縮などの点で改善を行なった例が報告されている。筆者らはフーリエ変換によってスペクトルの特徴を抽出してジッタ等の影響を除く方法について検討したので以下に述べる。

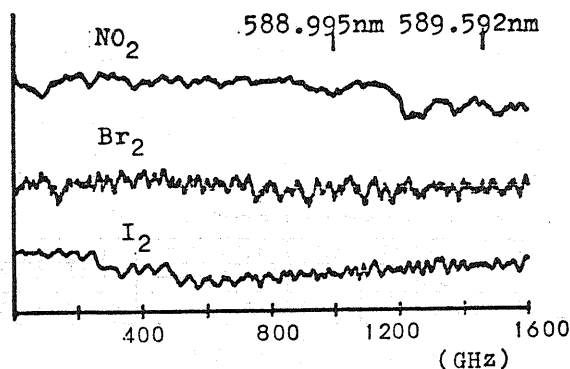


図1 Rh6G色素レーザによる
吸収スペクトル

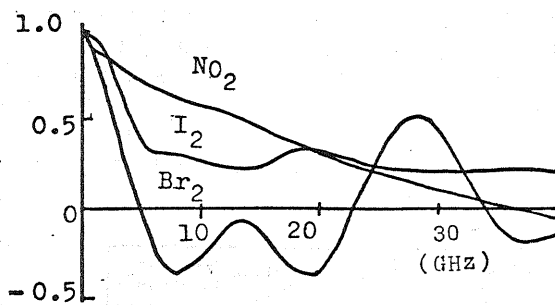


図2 各成分の自己相関係数

2. スペクトルのフーリエ変換

NO_2 などの大気汚染気体分子は2・3原子からなる簡単な分子である。その可視光領域における性質について考える。2・3原子分子においても電子スペクトル・振動スペクトル及び回転スペクトルによる複雑な構造を持つが、測定の対象となる細かな周期スペクトルは回転-振動スペクトルによるものと考えられる。⁷⁾

そこでまず周期的なスペクトルについて簡単なモデルにフーリエ変換を行なうことを考える。この場合ジッタが存在してもピークの位置は変化せずその大きさや広がりの方が変化するだけであることがわかる。

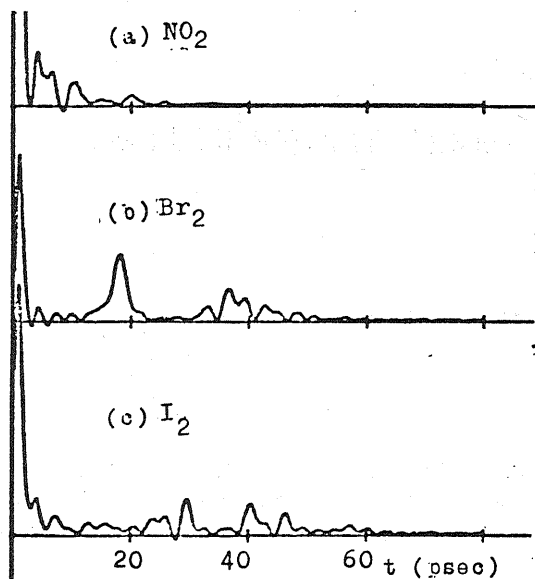


図3 各成分のフーリエ変換例

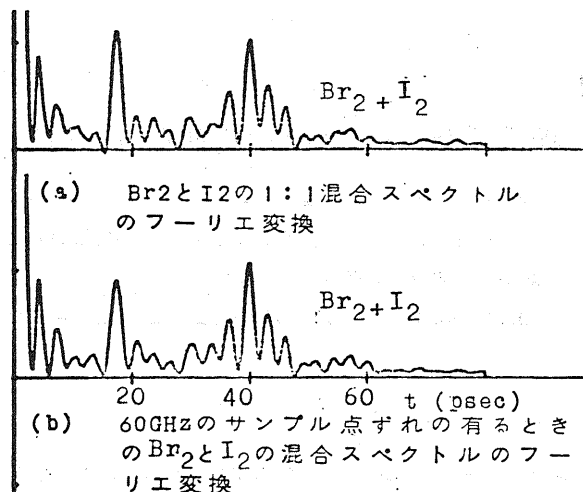


図4 混合スペクトルの処理例

又このような簡単な周期スペクトルにおいてはサンプル点のずれも周期に対して十分大きな区間をとればフーリエ変換されたスペクトルが不変であることは明白である。

従って測定対象スペクトルに簡単な周期的構造を持つ場合フーリエ変換は適当な処理方法であることがわかる。

3. データ処理方法と処理例

実際のスペクトルは図1に示したように複雑な重なりを持つスペクトルなのでまず自己相関関数を計算する。次にフーリエ変換することでウィナーの定理によりパワー密度スペクトルを求める。そして図6に示すように標準スペクトルと測定スペクトルの間で最小二乗法 (MLS) を行ない測定スペクトル中の各成分の相対濃度を求める。

図3・図4に図1のスペクトルを利用した仮想スペクトルの処理例を示した。又表1より表5に故意にジッタやサンプル点ずれを与えた場合の処理結果を示す。

これらより図1の仮想スペクトルを利用した計算ではフーリエ変換により測定精度の改善が可能なが示された。

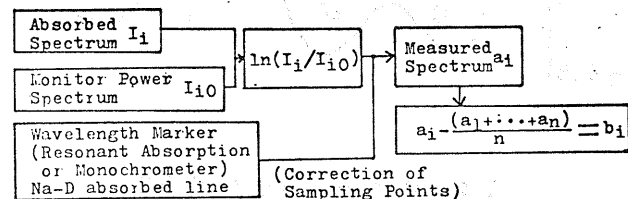


図5 測定スペクトル

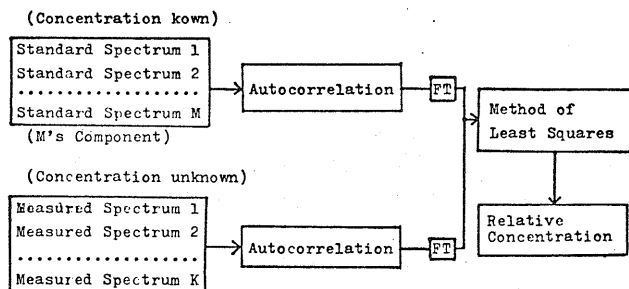


図6 スペクトル処理

表1 Br2濃度へのジッタの影響

ジッタ (GHz)	1.5	4.5	7.5	10.5	15
直接MLS法	0.991	0.953	—	0.786	0.627
FT-MLS法	1.002	1.004	0.996	0.972	0.887

表2 Br2濃度への積分ずれの影響

積分ずれ (GHz)	0	30	60	90	12
相対濃度	0.990	0.993	0.935	1.042	1.004

表3 Br2濃度へのサンプル点ずれの影響

ずれ (GHz)	0	6	12	18
直接MLS法	1	0.851	0.440	-0.510
FT-MLS法	1	0.981	0.976	0.946

表4 Br2とI2の混合スペクトルへのサンプル点ずれの影響

ずれ (GHz)	7.5	15	30	60
Br2相対濃度	1.000	0.995	0.905	0.925
I2相対濃度	0.998	1.011	1.017	0.983

表5 Br2とI2混合スペクトルへのサンプル点ずれの影響

ずれ (GHz)	7.5	15	22.5	30	60
Br2相対濃度	1.035	0.943	0.924	0.978	1.019
I2相対濃度	0.964	1.003	0.930	0.925	0.898

(ジッタ: 7.15GHz)

4. 相関分光法・直接MLS法・フーリエ変換MLS法（FT-MLS法）の比較

ここで筆者らが検討したFT-MLS法は相対濃度計算の際処理データの適当な部分のみを利用することにより電源ノイズ・大気ゆらぎ等の影響とジッタ・サンプル点のずれ等の与える誤差を低減できる点にあると定性的には説明できる。ここでは更に誤差がランダムな分布を持つという統計的仮定のもとで若干の定量的考察を示す。付録に示した結果より測定値の残差と誤差の分散に次のような関係が存在する。

$$S^2 = \frac{1+mr-2r}{1+mr-r} \cdot \frac{1}{(1-r)} \cdot \frac{m}{n-m} \cdot \frac{[s^2]}{K} \quad \text{※付録2} \quad K: \sum_{i=1}^n a_i^2/n$$

(S^2 : 誤差の分散, $[s^2]$: 測定値の残差, r : 成分間の相関係数, m : 成分数, n : 測定点数)

※付録1 表6.1 各方式の特徴の比較

	誤差の分散	ジッタ等の影響	多成分分離	その他の特徴
相関分光	$S_1^2 = 8S_0^2/n^2 I^2 *$ $\sum_{i=1}^n (1/a_i^2)$	マスクのずれの影響あり (△)	一成分につきマスク2個相互相関誤差除けない	マスクの位置の精度が要求される
直接MLS法	$S_2^2 = (S_0^2 + S_0^2/n) *$ $1/I^2 \sum_{i=1}^n (1/a_i^2)$	誤差への影響 大 (×)	—	波長掃引に非常な正確さもしくは波長補正を厳密にやる必要がある
FT-MLS法	$S_3^2 \doteq S_2^2 < S_1^2$	サンプル点を適当に選べば誤差は小さくなる (○)	r を小さくできる可能性があり分離精度改善	自由にフィルタ (マスク) がかけられるので測定フレキシブルティが大ハードの負担小

(掃引ずれなし)

S_0 : 1点あたりの誤差の平均 $[s^2]$: 各点の残差の二乗の総和 a_i : 1点の吸収係数

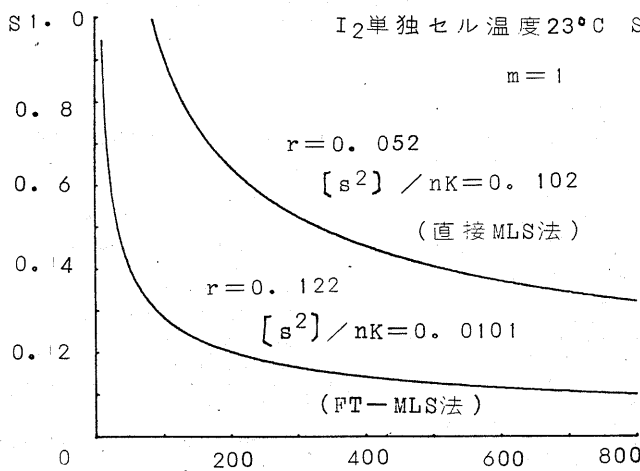


図7 測定誤差と残差との関係

($S - [s^2]/nK$)

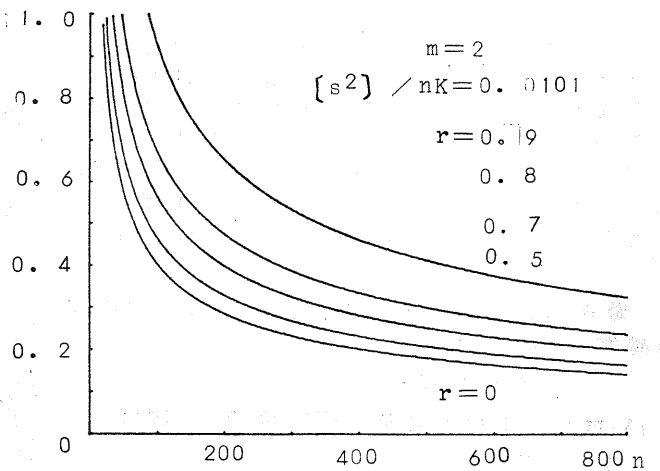


図8 測定誤差と相互相関係数との関係

($S - r$)

表6は3つの方法についてそれぞれの特徴を比較したものである。誤差の分散の項はn点のサンプリングを仮定して相関分光法の場合はマスク1個の測定をn/2点と考える。FT-MLS法の直接MLS法に対する利点は相互相関rを小さくできることとレーザの掃引系等のハードの負担を軽減できる点にあると考えられる。又図7・図8は上記の測定誤差の分散の式を利用して残差と相関係数をパラメータとして測定点数nとの関係を後に述べる実験データの値を代入して示した。

5. 実験

SP社の System 580 Dye Laserを利用して図9の測定系を $I_2 \cdot Br_2 \cdot NO_2$ について実験を行なった。波長掃引はピッチ7mmの段付ベルトとギヤによりパルスモータでDye Laserヘッドのプリズムを動かすことで行なわれる。

約20Åを8secで掃引したが、NaのD線の2本の間隔の変動は1.5% (20GHz) 以下であり、ファブリペロー干渉計によって調べたジッタは2.5GHz以下を得た。

測定サンプルとして11cmのセルに I_2 と Br_2 の飽和水溶液を密封し恒温装置(温水)により温度を変えて測定した。 NO_2 は29.5cmのセルに3380ppmのスタンダードガスを分圧し空気バランスして用いた。

I_2 単独・ I_2 と Br_2 混合・ NO_2 単独(約100Å掃引)の3つについて直接MLS法(表7)・FT-MLS法(表8)により計算した結果を示した。

I_2 単独の測定よりFT-MLS法の方が s^2/nK の値が2倍から10倍程度小さいことが示された。又混合スペクトルでの Br_2 の値もFT-MLS法の方が安定性が良いと思われる。 I_2 のみの場合のセルなしにおいてFT-MLS法の相関が非常に小さいことが示されている。

以上に示したように測定対象によりサンプリング区間を適当に選ぶことによりFT-MLS法によって精度の改善が可能なが示された。

6. まとめ

ここに示したようにフーリエ変換によりスペクトルの特徴を抽出するFT-MLS法を利用することで簡単なハードにより精度の良い測定が可能となり実時間自動計測システムが任意の波長で構成できると思われる。

又 $NO_2 \cdot SO_2$ などの汚染気体の低濃度測定にもこの方法の利用が有効と考えられる。

最後に日ごろ多くの御助言頂く浜崎教授に感謝いたします。

(参考文献)

- 1) 藤井・正村：光量子研究会資料OQE75-128 (1976)
- 2) 斎藤・藤井・山下：同資料OQE76-104 (1977)
- 3) 佐野・古賀他：第4回レーザレーダシンポジウム予稿集 P21 (1977)
- 4) 南：計測と制御, Vol. 43, No. 13, 1812 (1971)
- 5) T.C.Farrar et. all : Pulsed and Fourier Transform NMR (Academic Press, 1971)
- 6) P. C. Jurs : Analy. Chm. Vol. 46, No. 6, 637 (1974)
- 7) 藤岡編：分光學 (講談社, 1967)

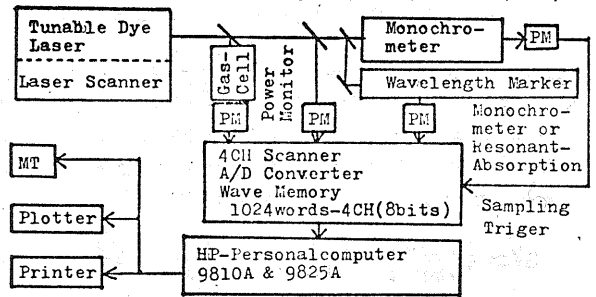


図9 測定系概略図

表7 直接MLS法による計算 (r=0.952)

I_2 セル温度 (°C)	23	32	45	54	59	65	(セルなし)
I_2 単独の場合							
相対濃度	.224	.432	.669	—	1.04	1.275	8420-4
[s ²]	.114	.429	.458	—	1.0	.799	1160-2
nK	1.1	197	305	456	4.2	582	3840-3
[s ²]/nK	.102	.217	.149	—	.243	.515	303
Br_2 と I_2 混合の場合の Br_2 (23°C)							
相対濃度	.345	.789	-.0212	-.1867	-.226	-.0249	
Br_2 と I_2 混合の場合の I_2							
相対濃度	.273	.490	1.183	1.184	1.070	1.360	
混合 NO_2 濃度 (ppm-m)	0	30	65	130	1000		
測定濃度 (ppm-m)	16	52	154	139	915		

表8 FT-MLS法による計算 ※ $\sigma-n=10^{-n}$ (r=0.122)

I_2 セル温度 (°C)	23	32	45	54	59	65	(セルなし)
I_2 単独の場合							
相対濃度	.076	.238	.530	—	1.292	2.85	1030-3
[s ²]	.6920-5	1.110-3	.9860-3	—	.0111	.0307	1900-7
nK	.8660-3	.0241	.0476	.892	.115	.05	1030-5
[s ²]/nK	.0101	.0463	.0841	—	.0968	.255	1840-4
Br_2 と I_2 混合の場合の Br_2 (23°C)							
相対濃度	.578	2.003	2.761	—	—	3.388	
Br_2 と I_2 混合の場合の I_2							
相対濃度	.313	.500	.783	1.461	1.390	1.405	
混合 NO_2 濃度 (ppm-m)	0	30	65	130	1000		
測定濃度 (ppm-m)	1	5	27	164	942		

I_2 セル : 11cm, 飽和溶液 54°C-3mmHg 450ppm-m (相対濃度1)

NO_2 セル : 29.5cm, 3380ppm-m 空気バランス

Br_2 セル : 65°C (相対濃度1)

付録1 誤差の式

I: 平均検出電流, $A_1: \ln(I_1/I_0)$, x: 相対濃度
 $\Delta A_1: A_1$ の誤差, $\Delta I: I_1$ の誤差, n: サンプル点数
 $(\Delta A_1)^2 = (1+1/n^2) (\Delta I)^2 / I^2$

$$a_1 x = A_1 \quad \left(\sum_{i=1}^n a_i^2 = [a] \right)$$

相関分法: $[a]x = [A]$

直接MLS法: $[a^2]x = [AA]$

これらを用いた計算により以下の結果を得る。

$$s_1^2 = 8s_0^2/n^2 \sum (1/a_i^2)$$

$$s_2^2 = (s_0^2 + s_0^2)/I^2 \sum (1/a_i^2)$$

付録2 測定濃度の分散 s^2 と $m \cdot n \cdot r$ の関係

x: 相対濃度の真値, Δx : 相対濃度の誤差

$a_1: A_1$ の誤差, $a_1: A_1$ の誤差

$$\sum (x_j - \Delta x_j) a_{j1} = A_1 - a_1$$

$$\sum x_j a_{j1} = A_1 - a_1$$

これらの式を利用して次の式をえる。

$$\sum [a_j a] = [a^2] - [aa]$$

$$\sum [a_j a] = [aa] - [a^2]$$

この式を用いて次の結果を得る。

$$s_0 = \sqrt{\frac{[a^2]}{n-m}}$$

ここで成分間の相互相関係数をr(一定)と仮定して次の結果を得る。

$$s^2 = \frac{1+m^2-2r}{1+m^2-r} \cdot \frac{1}{1-r} \cdot \frac{m}{n-m} \cdot \frac{[a^2]}{K}$$

付録3 スペクトル処理

[1] Original Data

I_{10} : ith measured Data, I_{10} : ith monitor power

$$\ln(I_1/I_{10}) = a_i$$

a_{ij} : ith measured Data of jth standard gas

x_j : relative concentration of jth gas

a_i : ith measured Data of mixed gas

$$I_{10} x_j = a_i \quad (i=1 \sim n, j=1 \sim m) \quad (A)$$

[2] Normalization

$$a_{ij} = a_{ij} - 1/n \sum_{i=1}^n a_{ij}, \quad a_i = a_i - 1/n \sum_{i=1}^n a_i \quad (i=1 \sim n)$$

$$I_{10} x_j = a_i \quad (A)$$

[3] Autocorrelation

$$[a_{ij} x_j] [a_{ij} x_j] = a_i a_j + r_{ij} \quad (i=1 \sim n-1)$$

$$[a_{ij} x_j] [a_{ij} x_j] = a_i a_j + r_{ij} \quad (i=1 \sim n-1)$$

$$[a_{ij} x_j] [a_{ij} x_j] = a_i a_j + r_{ij} \quad (i=1 \sim n-1)$$

$$[a_{ij} x_j] [a_{ij} x_j] = a_i a_j + r_{ij} \quad (i=1 \sim n-1)$$

$$[a_{ij} x_j] [a_{ij} x_j] = a_i a_j + r_{ij} \quad (i=1 \sim n-1)$$

$$[a_{ij} x_j] [a_{ij} x_j] = a_i a_j + r_{ij} \quad (i=1 \sim n-1)$$

$$[a_{ij} x_j] [a_{ij} x_j] = a_i a_j + r_{ij} \quad (i=1 \sim n-1)$$

$$[a_{ij} x_j] [a_{ij} x_j] = a_i a_j + r_{ij} \quad (i=1 \sim n-1)$$

$$[a_{ij} x_j] [a_{ij} x_j] = a_i a_j + r_{ij} \quad (i=1 \sim n-1)$$

$$[a_{ij} x_j] [a_{ij} x_j] = a_i a_j + r_{ij} \quad (i=1 \sim n-1)$$

$$[a_{ij} x_j] [a_{ij} x_j] = a_i a_j + r_{ij} \quad (i=1 \sim n-1)$$

$$[a_{ij} x_j] [a_{ij} x_j] = a_i a_j + r_{ij} \quad (i=1 \sim n-1)$$

$$[a_{ij} x_j] [a_{ij} x_j] = a_i a_j + r_{ij} \quad (i=1 \sim n-1)$$

$$[a_{ij} x_j] [a_{ij} x_j] = a_i a_j + r_{ij} \quad (i=1 \sim n-1)$$

$$[a_{ij} x_j] [a_{ij} x_j] = a_i a_j + r_{ij} \quad (i=1 \sim n-1)$$

$$[a_{ij} x_j] [a_{ij} x_j] = a_i a_j + r_{ij} \quad (i=1 \sim n-1)$$

$$[a_{ij} x_j] [a_{ij} x_j] = a_i a_j + r_{ij} \quad (i=1 \sim n-1)$$

$$[a_{ij} x_j] [a_{ij} x_j] = a_i a_j + r_{ij} \quad (i=1 \sim n-1)$$

$$[a_{ij} x_j] [a_{ij} x_j] = a_i a_j + r_{ij} \quad (i=1 \sim n-1)$$

$$[a_{ij} x_j] [a_{ij} x_j] = a_i a_j + r_{ij} \quad (i=1 \sim n-1)$$

$$[a_{ij} x_j] [a_{ij} x_j] = a_i a_j + r_{ij} \quad (i=1 \sim n-1)$$

$$[a_{ij} x_j] [a_{ij} x_j] = a_i a_j + r_{ij} \quad (i=1 \sim n-1)$$

$$[a_{ij} x_j] [a_{ij} x_j] = a_i a_j + r_{ij} \quad (i=1 \sim n-1)$$

$$[a_{ij} x_j] [a_{ij} x_j] = a_i a_j + r_{ij} \quad (i=1 \sim n-1)$$

$$[a_{ij} x_j] [a_{ij} x_j] = a_i a_j + r_{ij} \quad (i=1 \sim n-1)$$

$$[a_{ij} x_j] [a_{ij} x_j] = a_i a_j + r_{ij} \quad (i=1 \sim n-1)$$

$$[a_{ij} x_j] [a_{ij} x_j] = a_i a_j + r_{ij} \quad (i=1 \sim n-1)$$

$$[a_{ij} x_j] [a_{ij} x_j] = a_i a_j + r_{ij} \quad (i=1 \sim n-1)$$

$$[a_{ij} x_j] [a_{ij} x_j] = a_i a_j + r_{ij} \quad (i=1 \sim n-1)$$