T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	大気環境センサネットワークの基礎的研究
Title(English)	
著者(和文)	辻田亘
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士（工学）, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第6084号, 授与年月日:2005年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第6084号, Conferred date:2005/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

大気環境センサネットワークの基礎的研究

東京工業大学　大学院理工学研究科

博士後期課程　電子物理工学専攻

学籍番号　02D14019

辻田　亘

2005 年 1 月

指導教官　森泉　豊榮　教授, 中本　高道　助教授

緒論

世界の主要都市において，大気汚染は依然深刻な問題である．現在，日本では大気汚染防止法に基づき，各都道府県が測定局を設け大気環境の常時監視を行っている．しかし，汚染物質濃度の測定には大型で高価な分析機器を用いているため，高密度に測定局を配置することができない．限られた代表点における汚染物質濃度を精度良く監視できるが，実際の生活空間における局所的な汚染の実態を測定することが困難である．この問題を改善する方法として，本研究では，大気環境測定点を高密度化しリアルタイムで処理し測定するネットワークシステムを提案しシステムの実現を目指した．高価な分析機器に変わる測定手段として安価で小型なガスセンサに着目した．しかし，ガスセンサを用いて正確なガス濃度を計測するためには，感度，選択性や長期安定性などの問題がある．そこで，複数の種類のセンサを用いた信号処理とセンサネットワークによる自動較正によってこれらの問題に取り組んだ．

汚染物質として環境基準達成率の低い二酸化窒素(NO_2)とオゾン(O_3)に着目し，市販の半導体式ガスセンサを用いたフロー系システムを作製した．半導体式ガスセンサは一般的に高感度であるが，一定電圧を印加したヒータによって高温で動作しているため気温が変化すると動作温度が変化し応答特性が変化する．また，湿度のような高濃度のガスにも応答してしまう．そこで，気温と湿度の変動によるガスセンサ応答の変動を補正するため温度センサと湿度センサをシステムに組み込み，感度補正式を実験から求めた．

作製したガスセンサシステムを用いて，大気中の NO_2 濃度と O_3 濃度の長期測定を行った．測定局で使用されているものと同タイプの分析機器による測定値とセンサシステムによる測定値を比較した結果，大気中の NO_2 と O_3 濃度を精度良く測定することができた．しかし，NO_2 センサ応答が徐々にドリフトしていくことが分かった．また，NO_2 センサは O_3 にも応答してしまうことが分かった．そこで，NO_2 センサ応答から NO_2 濃度を計算する感度補正式に新しく O_3 の干渉を考慮した項を加え，補正式と O_3 センサで測定した O_3 濃度を用いて O_3 の干渉を取り除くことができた．

大気環境測定など数ヶ月以上にわたる長期測定を行う際，ガスセンサの経時変化により測定精度が低下するという欠点がある．高い測定精度を保つためには，ガスセンサシステムを定期的に点検しガスセンサの再較正を行う必要がある．センサネットワークを構築した際，数多くのガスセンサを個別に再較正するには膨大な時間と労力がかかることが問題となる．そこで，システムをメンテナンスフリーにするためガスセンサシステムの自動較正方法について検討し

た．センサシステムがネットワークにつながっていることを利用し，同じガス濃度を複数のセンサシステムや大気環境測定局で測定している場合，測定値を比較しセンサシステムの較正を行う方法を提案した．

固定されたセンサノードから構成される静止型センサネットワークにおいて，ガスセンサの自動較正は，ある地域全体で同様の汚染物質濃度が仮定できる気象条件の時に行うことができる．東京工業大学にセンサシステムを配置し NO_2 濃度測定についてケーススタディーを行った．NO_2 濃度分布が一様になる気象条件があるか調査した結果，月に数時間，南風で強風の時，大学周辺の地域で濃度分布が一様に低くなることを見出した．これは，ガスセンサのベースライン補正を行うことができる条件である．近隣 4 測定局の測定値がすべて 10 ppb 以下となった時に，ガスセンサの出力を 4 局の平均値にあわせる較正を行った．その結果，ガスセンサシステムの測定精度を向上することができた．しかし，静止型センサネットワークでは，自動較正を行える頻度が気象条件に依存するという問題があることも分かった．

静止型センサネットワークに代わる測定方法として，大気環境計測に移動するセンサノードで構成された移動型センサネットワークを用いることを提案した．もし，センサを動かすことができれば，センサ同士やセンサと測定局が同じ場所で出会うことが期待できる．出会ったセンサ同士やセンサと測定局は同じ場所で同じ大気に曝されているので，気象条件に依存することなく測定値を比較することができガスセンサの自動較正を行える．シミュレーションにより自動較正方法の有効性を検討した．ガスセンサの測定誤差をモデル化し，同じ場所に存在するガスセンサ出力の平均値を正しいガス濃度としてガスセンサ出力の較正を行った．シミュレーション結果より，提案した較正方法を用いることでセンサネットワーク全体の誤差を減少させることができた．

NO_2 測定では交通量の多い道路沿いにセンサシステムを多数設置し汚染状況を測定する，O_3 測定では学校や公園にセンサシステムを設置し光化学オキシダントを常時監視する．本研究により，このような大気環境センサネットワークの実現に，作製したセンサシステムは有効であることが分かった．

目次

第 1 章　序論

1.1　はじめに ……. 1
1.2　大気汚染 …….. 2
　1.2.1　大気汚染の概要 ……. 2
　1.2.2　大気汚染物質の種類 ……. 3
　1.2.3　大気汚染物質の表示単位 ……. 6
　1.2.4　大気汚染物質の測定方法 ……. 7
　1.2.5　大気汚染物質の定性的な振る舞い ……. 16
　1.2.6　日本の大気環境 ……. 27
1.3　大気中の NO_2 と O_3 に関する最近の研究動向 ……..... 32
　1.3.1　広域における大気環境計測 ……. 32
　1.3.2　局所的な地域における大気環境計測 ……. 36
1.4　ガスセンサ …….. 48
　1.4.1　ガスセンサに要求される基本的な性質 ……. 48
　1.4.2　NO_2 および O_3 測定用ガスセンサの最近の研究動向 …… 50
1.5　センサネットワークの最近の研究動向 …….. 71
1.6　本論文の目的と本論文の構成 …….. 80

第 2 章　ガスセンサシステム

2.1　はじめに …….. 83
2.2　半導体式ガスセンサの動作原理 …….. 83
2.3　ガスセンサシステムの構成 …….. 85
2.4　ガスセンサシステムの仕様 …….. 87
　2.4.1　有線通信機能を組み込んだガスセンサシステムの仕様 . 87
　2.4.2　無線通信機能を組み込んだガスセンサシステムの仕様 . 96
2.5　まとめ …….. 98

第 3 章　ガスセンサの初期較正

3.1　はじめに …….. 99
3.2　NO_2 ガスセンサの初期較正 …….. 100
　3.2.1　NO_2 ガスセンサ較正装置の構成と初期較正手順 …….. 100
　3.2.2　NO_2 ガスセンサの較正結果 …….. 101
　3.2.3　較正直後の大気中の NO_2 濃度測定 ……. 106

3.3 O_3 ガスセンサの初期較正 …….. 109
3.3.1 O_3 ガスセンサ較正装置の構成と初期較正手順 ……..….. 109
3.3.2 O_3 ガスセンサの較正結果 …… 112
3.3.3 較正直後の大気中の O_3 濃度測定 …… 117
3.4 まとめ …….. 119

第 4 章 半導体式ガスセンサシステムの測定精度向上
4.1 はじめに …….. 120
4.2 測定精度向上の方法…… 121
4.2.1 NO_2 測定用ガスセンサシステム …….. 121
4.2.2 温度制御されたガスセンサシステムの
初期較正方法 ……. 123
4.2.3 パラメータの再較正方法 ……. 124
4.3 測定精度の評価 …….. 125
4.3.1 NO_2 ガスセンサの初期較正 …….. 125
4.3.2 再較正方法の検討 ……. 129
4.3.3 O_3 フィルタの検討 ……. 132
4.4 まとめ …….. 133

第 5 章 長期測定によるガスセンサシステムの測定精度評価
5.1 はじめに …….. 134
5.2 大気中の NO_2 濃度の長期測定 …….. 134
5.2.1 測定場所 ……. 134
5.2.2 測定結果 ……. 134
5.3 大気中の O_3 濃度の長期測定 ……. 138
5.3.1 測定場所 ……. 138
5.3.2 測定結果 ……. 139
5.4 大気中の NO_2 濃度と O_3 濃度の同時長期測定 …… 141
5.4.1 測定場所 ……. 141
5.4.2 測定結果 ……. 142
5.5 まとめ …….. 147

第6章 静止型センサネットワークにおけるガスセンサシステムの自動較正
6.1 はじめに …….. 148
6.2 ケーススタディーを行った場所 …….. 151
6.3 センサシステムの較正方法 …….. 152

6.4　大学周辺の測定局で測定された NO_2 濃度の解析 …….. 155
6.5　ガスセンサの較正結果 …….. 159
6.6　まとめ …….. 163

第7章　移動型センサネットワークにおけるガスセンサシステムの自動較正

7.1　はじめに ……..…… 165
7.2　シミュレーションセットアップ …….. 168
7.3　ガスセンサ応答モデルと自動較正方法 1 …… 170
　7.3.1　ベースラインドリフトを考慮した
　　ガスセンサ応答モデルと自動較正方法 ……. 170
　7.3.2　シミュレーション結果 ……. 172
7.4　ガスセンサ応答モデルと自動較正方法 2 …… 175
　7.4.1　ベースラインドリフトと感度劣化を考慮した
　　ガスセンサ応答モデルと自動較正方法 ……. 175
　7.4.2　シミュレーション結果 ……. 176
7.5　まとめ …….. 180

第 8 章　結論

8.1　本研究で得られた成果 …….. 181
8.2　今後の課題と展望 …….. 182

謝辞

研究業績

参考文献

第 1 章　序論

1.1　はじめに

世界の主要都市において，大気汚染は依然深刻な問題である．現在，日本では大気汚染防止法に基づき，各都道府県が測定局を設け，大気環境の監視を行っている．しかし，光化学反応により発生するオキシダント気団が校庭や人家を襲い，小学生が喉の痛みや吐き気などの症状を訴える事故が報告されている(平成 14 年には 410 名の被害者)．これは，現在の測定法では気団の発生と動きを捉える確率が低く，警報を出すことができないことを示唆している．気団の動きが測定時間間隔より速く，気団が測定局の間をすり抜けてしまうからであると考えられる．

大気汚染に適切な対策を講じるためには，汚染物質の実態を正確に把握する必要がある．そのため，環境アセスメント用や研究用として，簡易な測定法や新しい測定法が開発されている．簡易な測定法では，ガスセンサの開発が盛んに行われている．また，センサと無線技術を用いたセンサネットワークを環境計測に応用する研究も行われている．

本章では, 大気汚染, ガスセンサとセンサネットワークについて, 1.2 節では，大気環境の概要，大気汚染物質，大気汚染物質の測定法や大気中の大気汚染物質の振る舞いについて概説し，1.3 節で大気環境における研究動向について述べる．1.4 節では簡易な測定法や新しい測定法を実現するために研究開発されているガスセンサの最近の研究動向について，1.5 節ではセンサネットワークの研究動向について述べる．最後に本研究の目的と本論文の構成について述べる．

1.2　大気汚染

1.2.1　大気汚染の概要　[1], [9], [10], [16]

産業革命以来，人々は急速にエネルギーを消費するようになってきた．現在そのエネルギー源として，主に化石燃料と呼ばれる石炭，石油や天然ガスを利用している．しかし，化石燃料を燃焼させた時に出る排気ガスは，大きな問題である．例えば，石炭や石油の燃焼時に発生する硫黄酸化物(SO_x)や窒素酸化物

(NO_x)の排出による大気汚染である．また，二酸化炭素は温室効果ガスであり，地球温暖化の重要な原因物質になっている．

硫黄酸化物や窒素酸化物がもたらした大気汚染の有名な事件にロンドンとロサンゼルスで発生したものがある．これらの事件は大気汚染の典型的な例となっており，それぞれロンドン型およびロサンゼルス型と呼ばれている．これらの特徴を表 1.1 に示す．

表 1.1　ロンドン型スモッグとロサンゼルス型スモッグの特徴[1]

	ロサンゼルス・スモッグ	ロンドン･スモッグ
発生時の気温	70~80℉	30~40℉
発生時の湿度	70%以下	85%以上(+霧)
逆転の種類	沈降性逆転	放射逆転
風速	8km/h 以下	無風
スモッグ最盛時の視野	1.6km~0.8km 以下	100m 以下
最も発生しやすい月	8 月，9 月	12 月，1 月
使用されている主な燃料	石油系燃料	石炭および石油系燃料
主な成分	オゾン，有機物，亜硝酸ガス，一酸化炭素	硫化物，粒状物質，一酸化炭素
反応の型	光化学的＋熱的	熱的
化学的反応	酸化	還元
最多発生時間	日中	早朝

ロンドンでおきた大気汚染事件に，1952 年のスモッグ事件がある．スモッグとは煙(スモーク)と霧(フォグ)の合成語である．1952 年 12 月 5 日から 12 月 9 日まで 1 週間近くの間に発生したスモッグが原因となり，4000 人が気管支と肺の病気で死亡したといわれている．このスモッグは朝に多く発生したため，家庭の暖炉や炊事のために用いられた石炭の未燃焼分のばい煙および石炭に多く含まれる硫黄分からの二酸化硫黄(SO_2)によると考えられる．また，発生した汚染物質が拡散されにくかったという悪い気象条件も重なっていた．

ロサンゼルスでは，1955 年の 7 月末から 9 月末に中にスモッグが発生し，例年より 100 人以上の多くの人が呼吸器疾患で死亡した．ロンドンの場合と異なり，夏の日中に発生したため事件の原因が異なる．自動車の排出ガスに含まれる窒素酸化物や炭化水素類が，夏季太陽光の強い紫外線により光化学反応をおこし有害なオキシダントが発生したものと考えられる．

大気汚染の原因として，大きく分けて固定排出源によるものと移動排出源によるものとがある．前者の例は，工場の煙や排出ガスがあげられる．また，後者の例は，自動車などによるものがあげられる．大気汚染を軽減する方法は有害物質の排出を減らすことがある．有害物質の少ない燃料を選ぶこと，あらかじめ汚染の原因物質を燃料から取り除いてから使うといったことがあげられる．また，燃料の燃焼方法を工夫して有害物質の発生を抑えるという方法も考えられる．次節から大気汚染物質，大気汚染物質の測定法など大気汚染の詳細について述べる．

1.2.2　大気汚染物質の種類

[1],[3],[5],[9],[11],[12],[14],[15],[16],[17],[22]

以下に主な大気汚染物質について，発生源，発生メカニズムおよび人体への影響について述べる．

(a)　二酸化硫黄(SO_2)

大気中の二酸化硫黄は，硫黄を含む燃料の燃焼によって生成される．大気中の二酸化硫黄の大部分は固定発生源である工場などから排出される．二酸化硫黄は，無色で刺激性のある気体で水に溶けやすく，酸性雨の原因物質でもある．人が吸うと気管支炎や喘息などの障害を与える．石炭から石油への燃料の転換，非煙処理技術の進歩により，二酸化硫黄濃度は大幅に改善されている．

(b)　二酸化窒素(NO_2)

大気中の二酸化窒素は，大気中の排出された一酸化窒素(NO)が酸化することによって生成される．一酸化窒素は，燃焼によって大気中の窒素(N_2)が酸化されることによってできる．主な発生源は，自動車排気ガスだけでなく，ガスレンジなどのガス燃焼器具などからも発生する．二酸化窒素は水に溶け亜硝酸および硝酸となるため，酸性雨の原因物質である．また，光化学大気汚染物質の原因物質でもある．人が吸うと鼻や喉に刺激を与えるだけでなく気管支や肺機能への障害影響がある．最適な燃焼過程や触媒コンバータの使用により，濃度を減少させることができる．

(c)　一酸化炭素(CO)

一酸化炭素は，燃料の不完全燃焼により生成される．おもな発生源は自動車の排気ガスである．一酸化炭素は血液中のヘモグロビンと結合し，酸素運搬機能を阻害して酸素欠乏を生じる．二酸化硫黄と同様に技術の進歩により，一酸

化炭素濃度は大幅に改善されている．

(d)　浮遊粒子状物質(SPM)

粒径が 10 μm 以下の燃焼などによって発生するススなどを浮遊粒子状物質という．工場などの固定発生源や，自動車などの移動発生源(ディーゼル車の黒煙)が原因である．鼻腔や咽喉頭で捕捉されることはなく，気道や肺胞の呼吸器に沈着するため，発ガンなどの被害がある．

(e)　光化学オキシダント(O_x)

光化学オキシダントとは，光化学反応によって生成されたオゾン(O_3)，パーオキシアセチルナイトレート(PAN)などの強い酸化力をもった物質をいう．光化学オキシダントの 90 %以上はオゾンである．オゾンは目や喉などの粘膜を刺激し，呼吸器疾患などの原因となる．オゾンの発生メカニズムを以下に示す．

大気中において，オゾンは主に二酸化窒素の光化学反応により生成される．

$$\overset{+O_2}{NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O_3} \qquad \text{式 1-1}$$

しかし，二酸化窒素だけでは高濃度のオゾンは生成されない．式 1-1 より生成された一酸化窒素は

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad \text{式 1-2}$$

の反応によりオゾンを消費するためである．式 1-2 は式 1-1 の逆反応であり，オゾン，一酸化窒素，二酸化窒素は日中

$$NO_2 \leftrightarrow NO + O_3 \qquad \text{式 1-3}$$

の平衡状態にある．大気中における光化学反応により高濃度のオゾンが生成されるのは，式 1-2 以外の反応により一酸化窒素が二酸化窒素に酸化され，式 1-3 の平行が右側に移動するためである．

大気中において，NO は OH ラジカル(OH^*)など活性種と炭化水素により酸化される．OH^*は，オゾンの光分解反応

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O*$$

$O*$：励起状態

$$O* + H_2O \rightarrow 2OH^* \qquad \text{式 1-4}$$

または炭化水素の反応，例えば

$$O_3 + CH_2 = CH_2 \rightarrow \gamma OH^* + other\ products \qquad \text{式 1-5}$$

のようなオゾン＋オレフィン反応などにより生成する． γは生成率で 0.12 程度である．汚染大気中においては，*OH* ラジカル生成に対して式 1-5 の反応の寄与が大きくなる．生成した*OH* ラジカルが炭化水素と反応する際，*NO* は NO_2 に酸化される．例えば，プロピレンでは

$$\begin{aligned} & \overset{+O_2}{} \\ & CH_3CH = CH_2 + OH \rightarrow CH_3CH(OH)CH_2OO \\ & CH_3CH(OH)CH_2OO + NO \rightarrow NO_2 + HCHO + CH_3CHOH \\ & CH_3CHOH + O_2 \rightarrow HO_2 + CH_3CHO \\ & HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + OH \end{aligned} \qquad \text{式 1-6}$$

もしくは,

$$\begin{aligned} & \overset{+O_2}{} \\ & CH_3CH = CH_2 + OH \rightarrow CH_3CH(OO)CH_2OH \\ & CH_3CH(OO)CH_2OH + NO \rightarrow NO_2 + CH_2OH + CH_3CHO \\ & CH_2OH + O_2 \rightarrow HO_2 + HCHO \\ & HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + OH \end{aligned} \qquad \text{式 1-7}$$

の反応により, プロピレン 1 分子あたり 2 分子の *NO* が酸化される. さらに, *OH* ラジカルも生成されることから，式 1-6，式 1-7 の反応は連鎖反応であり，次々と NO_2 が発生するこの結果，式 1-1 の反応が起こり高濃度のオゾンが生成される.

1.2.3　大気汚染物質の表示単位[2]

大気汚染物質の表示は，一定の体積の大気中に占める汚染物質の体積比または重量比で表される．汚染物質が気体の時には体積比が用いられ，一般的にはppm(parts per million)が使われる．測定値の桁数の大小によっては%，pphm(parts per hundred million)，ppb(parts per billion)が使われることもある．これらの単位の関係を以下に示す．

$$10^{-6} = 10^{-4}\% = 1\ ppm = 10^{2}\ pphm = 10^{3}\ ppb \qquad \text{式 1-8}$$

汚染物質が浮遊粒子状物質や鉛のような粒子状の固体のときには，重量比で表され，一般的にはmg/m^3が使われる．他に，$\mu g/m^3$が使われることもある．これらの単位の関係を次に示す．

$$10^{-3}\ g/m^3 = 1 mg/m^3 = 10^{3}\ \mu g/m^3 \qquad \text{式 1-9}$$

以上の体積比と重量比の両方が表示単位としてあり，ときには同じ物質を両方の表示単位で示されることがある．この換算には次式が用いられるが，表 1.2 に主な物質の換算表を示す．

$$ppm = mg/m^3 \times \frac{22.41}{\text{物質の分子量}} \qquad \text{式 1-10}$$

$$mg/m^3 = ppm \times \frac{\text{物質の分子量}}{22.41} \qquad \text{式 1-11}$$

表 1.2　*ppm* と mg/m^3(0℃，1 気圧)の換算表[2]

成分名	1 *ppm* の mg/m^3 値	1 mg/m^3 の *ppm* 値
二酸化硫黄	2.86	0.350
一酸化窒素	1.34	0.747
二酸化窒素	2.05	0.487
塩化水素	1.63	0.614
塩素	3.17	0.316
シアン化水素	1.21	0.829
シアン	1.16	0.861
フッ素	0.848	1.18
一酸化炭素	1.52	0.800

1.2.4　大気汚染物質の測定方法[1][4][6][7][8][10][13][19][20][21][24]

大気汚染物質の測定法の分類として，湿式測定法と乾式測定法がある．湿式法では，試験薬である溶液に汚染物質を吸い込み，化学反応を量的に測定して汚染物質の量を求める．乾式法では，汚染物質の発光や吸光などから得られた分光データを電気量に変換して求める．

以下に，主な汚染物質の測定法を示す．

(a)　二酸化硫黄(SO_2)

・紫外線蛍光法(UVF)

試料大気に比較的波長の短い紫外線を照射すると，紫外線を吸収して試料大気に含まれる SO_2 が励起される．励起された SO_2 が基底状態に戻るときに蛍光を発する．この蛍光の強度と測定することにより，試料大気中の SO_2 の濃度を求めることができる．

反応機構は，紫外線($h\nu_1$，波長範囲 200-220 nm)の照射による励起二酸化硫黄(SO_2*)の生成と，励起された二酸化硫黄が基底状態に戻る際に蛍光($h\nu_2$，波長範囲 240-420 nm)を発する 2 段階からなる．

$$SO_2 + h\nu_1 \rightarrow SO_2 * \qquad \text{式 1-12}$$

$$SO_2^* \rightarrow SO_2 + h\nu_2 \qquad \text{式 1-13}$$

蛍光の強度(F)は二酸化硫黄の濃度[SO_2]に比例する．

$$F = K \cdot [SO_2] \quad (K \text{ は比例係数}) \qquad \text{式 1-14}$$

計測器の構成例を図 1.1 に示す．

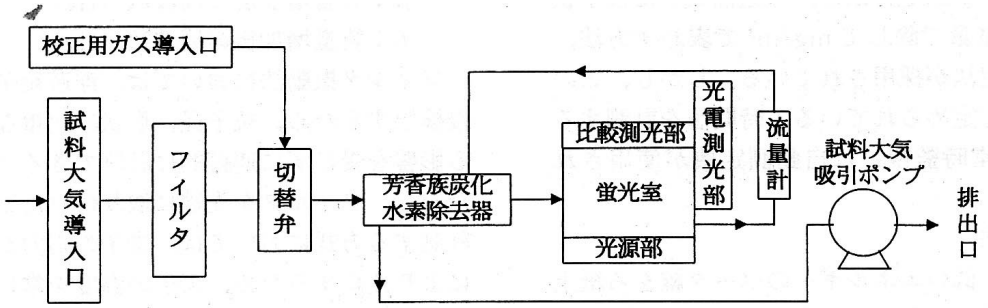


図 1.1　紫外線蛍光法の構成例[13]

・溶液導電率法

溶液導電率法は以下の原理に基づく．溶液は温度が一定ならば，それぞれの濃度に応じた一定の導電率をもっている．溶液が気体を吸収したり，気体と化学反応を起こすと，溶液の導電率が変化する．この時，溶液と気体の混合比が一定ならば，導電率の変化は気体の濃度に関連するので，気体に応じて適当な溶液を吸収反応液として選び，気体の濃度を求めることができる．

反応液の当量電動度を Λ_a，反応液が気体と反応した後の当量電導度を Λ_b とするとき，濃度 C ノルマル(規定)の反応液がガスと反応して，そのうち x %が気体と反応を起こした場合の導電率の変化 Δk は，

$$\Delta k = \frac{0.01x \cdot C}{1000}\left(\Lambda_a - \Lambda_b\right) \qquad \text{式 1-15}$$

で表される．ここで，溶液と気体の混合比を一定に保ち，反応液の温度も一定に保っておけば，x は測定ガスの濃度によって定まる．

試料大気を過酸化水素水溶液(H_2O_2)に通すと，試料大気に含まれる SO_2 が溶液中に吸収される．SO_2 は H_2O_2 によって酸化され硫酸が生じる．

$$SO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4 \qquad \text{式 1-16}$$

この結果，硫酸の生成に応じて過酸化水素水溶液の導電率が増加する．この導電率の変化を測定することにより，大気中の SO_2 の濃度を求める．

(b)　一酸化炭素(CO)

・非分散形赤外線吸収法(NDIR)

CO，CO_2，CH_4，NO，SO_2 など，異なった原子から構成されている分子はそれぞれ固有な赤外線吸収スペクトルを示す．吸収スペクトルは 1~25 μ の波長範囲に分布している．

いま，分子に固有の吸収を示す波長の赤外線単色光を，一定の厚みをもつその分子の層に入射すると，入射光の強さと，透過後の光の強さの間には，ランベルト・ベールの法則が成り立つ．

$$I_t = I_0 e^{-k \cdot c \cdot l} \qquad \text{式 1-17}$$

ここで，I_t は赤外線透過光の強さ，I_0 は赤外線入射光の強さ，k は分子の吸収係数，c は分子の濃度，l は分子の層の厚さである．

この原理に基づいて CO の 4.7 μm 付近における赤外吸収を計測することにより，その成分濃度を測定する方法がある．装置図を図 1.2 に示す．

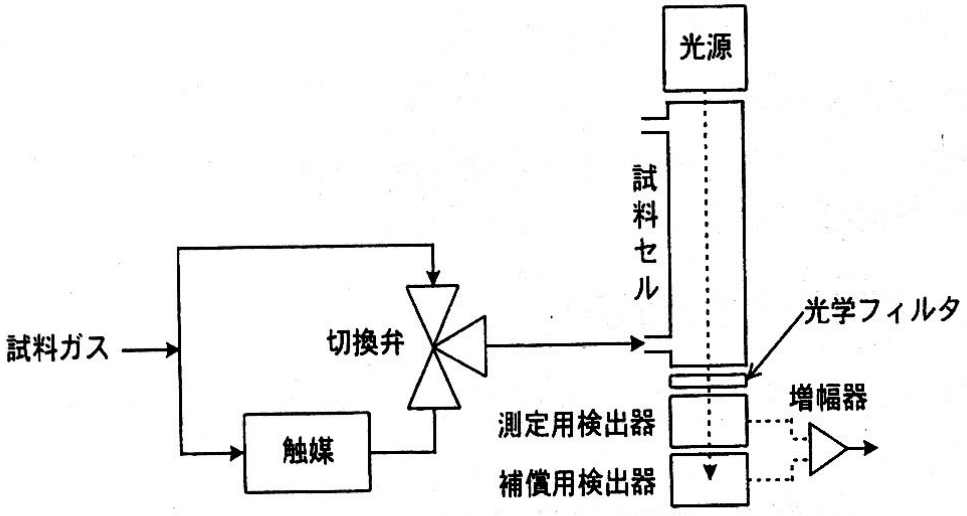


図 1.2　赤外線吸収法の構成例[13]

(c)　浮遊粒子状物質(SPM)

・ベータ線吸収法

ベータ線吸収法は，低いエネルギーのベータ線をろ紙上に捕集した粒子状物質に照射した場合，その物質の質量に比例してベータ線の吸収量が増加する原理を利用する測定方法である．ベータ線源として，^{147}Pm(半減期 2.623 年，最大エネルギー0.225 MeV)，または，^{14}C(半減期 5730 年，最大エネルギー0.156 MeV)の 3.7 MBq(100 μCi)以下の線源が用いられている．

透過ベータ線強度と捕集された粒子状物質の質量との関係は次式のとおりである．

$$In(I_0/I)=K_m \cdot X_m \qquad \text{式 1-18}$$

ここで，I はろ紙と捕集粒子状物質をともに通過したベータ線強度，I_0 はろ紙のみを通過した透過ベータ線強度，K_m は質量吸収係数(cm^2/g)，X_m は粒子状物質の質量(g/cm^2)である．K_m は粒子の組成に依らずほぼ一定であると見なせるので，I と I_0 の比から X_m を求めることができる．図 1.3 にベータ線吸収法の構成例を示す．

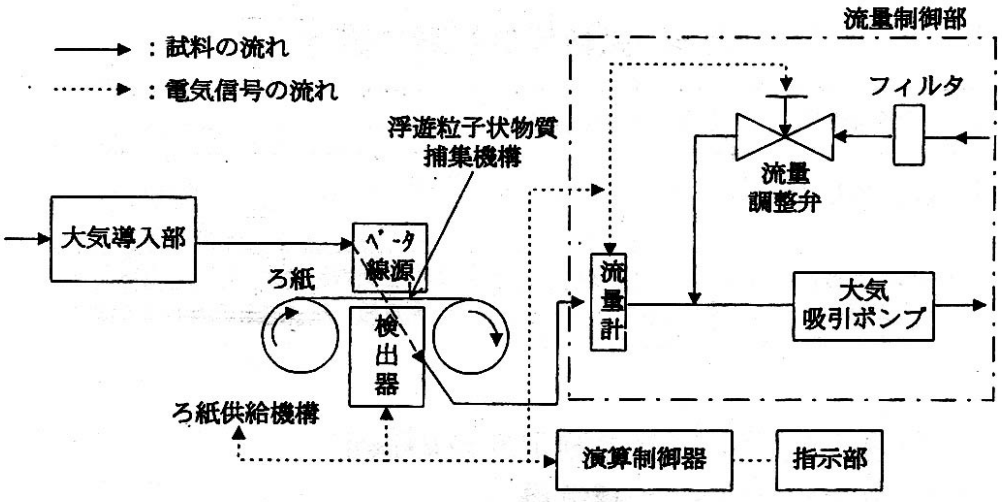


図 1.3　ベータ線吸収法の構成例[13]

・フィルタ振動法

フィルタ振動法は，固有の周波数で振動しているフィルタ又はフィルタを先端に取り付けた素子の振動周波数が，フィルタ上の捕集された粒子状物質の質量の増加に伴い，減少することを利用した測定方法である．

周波数と捕集された粒子状物質質量との関係は次式のとおりである．

$$\Delta m = K_o(1/f_1^2 - 1/f_0^2) \qquad \text{式 1-19}$$

ここで，Δm はフィルタ上に捕集された粒子状物質により増加した質量(g)，K_o は振動係数(g/s^2)，f_0 は質量増加前の周波数(Hz)，f_1 は質量増加後の周波数(Hz)である．図 1.4 にフィルタ振動法の構成例を示す．

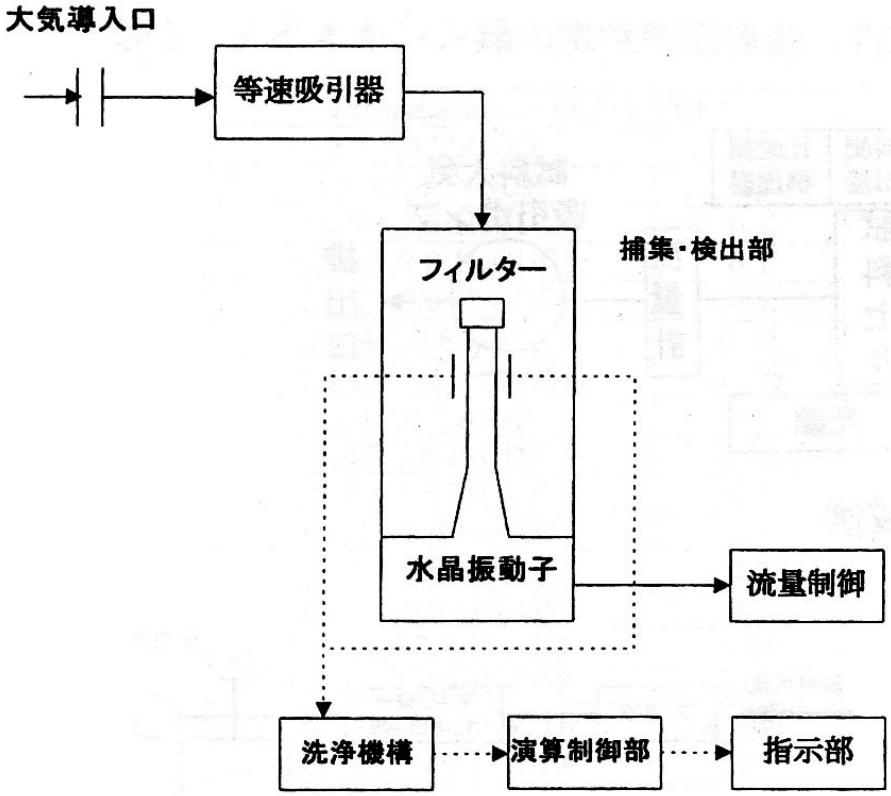


図 1.4　フィルタ振動法の構成例[13]

(d)　二酸化窒素(NO_2)

・化学発光法(CLD)

試料大気にオゾンを反応させると，一酸化窒素から励起状態の二酸化窒素(NO_2*)が生じ，これが基底状態に戻る時に光を発する．この化学発光の強度を測定することにより，試料大気中の一酸化窒素を測定することができる．オゾン濃度を十分に過剰にすれば，発光強度は一酸化窒素濃度と比例する．一方，試料大気をコンバータに通して二酸化窒素を一酸化窒素に変換した上で化学発光の強度を測定すると，試料大気中の窒素酸化物(NO_x)の濃度が測定できる．これらの測定値の差を求めることによって試料大気中の二酸化窒素濃度を測定することができる．

光化学反応は，以下の式のとおりである．

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2{}^* + O_2 \qquad \text{式 1-20}$$

$$NO_2 * \rightarrow NO_2 + h\nu \qquad \text{式 1-21}$$

図 1.5 に化学発光法の構成例を示す.

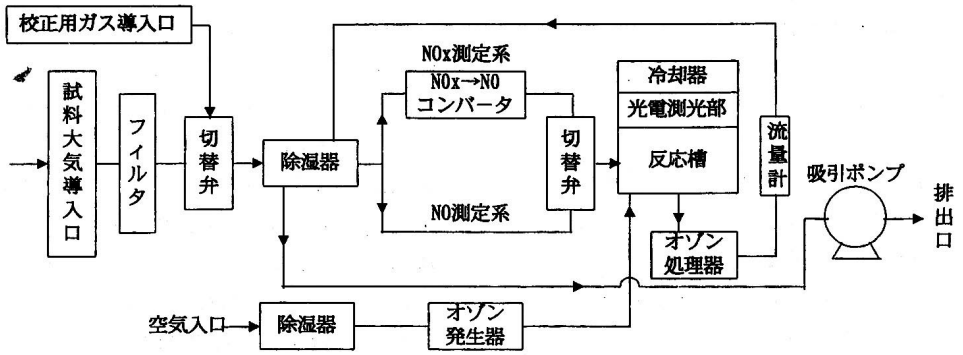


図 1.5　化学発光法の構成例[13]

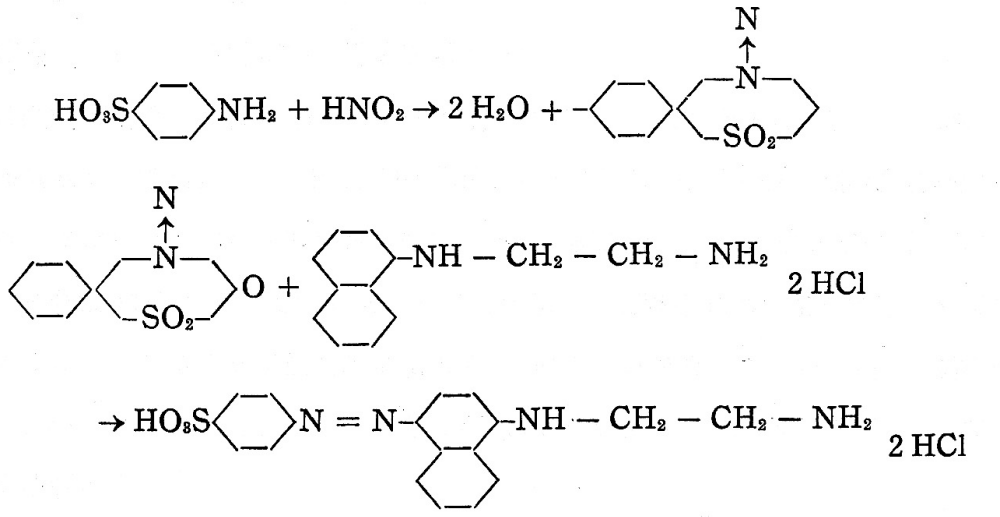
・ザルツマン試薬による吸光光度法

可視部吸光光度法を用いる．これは，可視部の領域に属する波長の光を用いて，着色溶液の濃度測定を行う方法である．一般的に，光が溶液を通過する際，その一部が吸収され，透過光の強度は入射光の強度に比べて小さい．光強度の関係は，赤外線吸収と同様にランベルト・ベールの法則が成り立つ.

大気汚染の分析に用いる場合は，適当な吸収発色液と試料大気を一定の割合で接触させて，発色試料と試料大気中の定量目的成分を反応させ，その際に生ずる発色または退色に基づく特定の波長の光に対する吸光度の変化を測定することにより，目的の成分の濃度を求める方法である.

ザルツマン試薬を用いる吸光光度法によって，試料大気中に含まれる NO と NO_2 を測定する方法である．二酸化窒素を吸収溶液（N-1-ナフチルエチレンジアミンニ塩酸塩とスルファニル酸及び氷酢酸の混合溶液）に通すと，二酸化窒素はまず水と反応してその 50 %が亜硝酸になる.

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$$ 式 1-22



[6]

式 1-23

この亜硝酸が吸収溶液と反応して，ばら色のアゾ染料を生成する．これを，分光光度計または光電比色計により標準比色し，含有二酸化窒素量を測定する．

(e)　光化学オキシダント(O_x)

・紫外線吸収法(NDUV)

オゾンは，波長 254 nm 付近の紫外線領域に極大吸収帯をもっている．この領域には，環境大気中に共存する一酸化炭素，二酸化炭素，一酸化窒素，二酸化窒素による吸収がない．この方法は，光源から光学フィルタを通して得られる短波長紫外線を測定光として，O_3 による吸光度を測定する方法である．紫外線の吸光度は，ランベルト・ベールの法則により，可視光や赤外線と同様に表すことができる．図 1.6 に紫外線吸収法の構成例を示す．

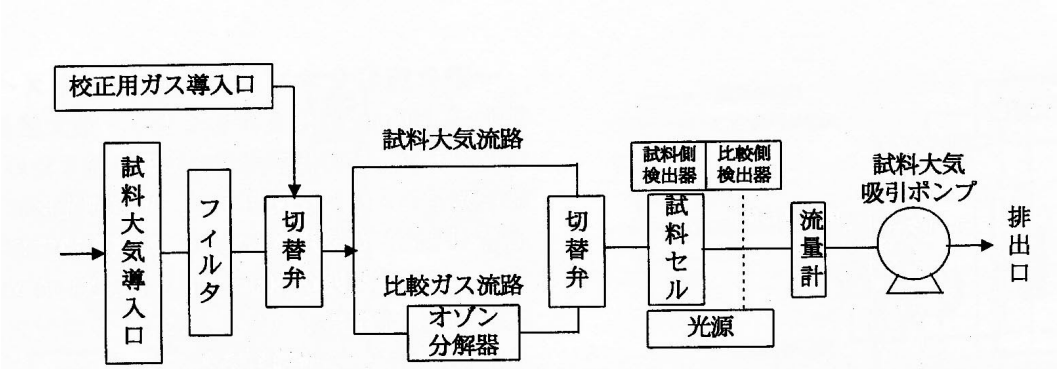


図 1.6　紫外線吸収法の構成例[13]

・吸光光度法

中性よう化カリウムはオゾンその他酸化性物質と反応するとよう素を遊離する.

$$2KI + H_2O + O_3 \rightarrow 2KOH + I_2 + O_2 \qquad \text{式 1-24}$$

この結果，反応液は黄色に発色する．吸光光度法は，この発色液の波長 365nm 付近における吸光度を測定することにより試料大気中のオキシダント濃度を測定する.

その他の大気汚染物質を含めて測定法を表 1.3 にまとめた.

表 1.3　大気汚染物質の測定方法[24]

対象物質	種別	測定法
二酸化硫黄	湿式	溶液導電率法
	湿式	定電位電解法
	乾式	紫外線蛍光法
	乾式	赤外線吸収法
	乾式	紫外線吸収法
窒素酸化物	湿式	ザルツマン吸光光度法
	乾式	化学発光法
	乾式	赤外線吸収法
	乾式	紫外線吸収法
	湿式	定電位電解法
光化学オキシダント	湿式	吸光光度法
	湿式	電量法
	乾式	紫外線吸収法
	乾式	化学発光法
一酸化炭素	乾式	赤外線吸収法
炭化水素	乾式	ガスクロマトグラフ法
	乾式	ガスクロマトグラフ－質量分析法
	乾式	メタン･非メタン炭化水素計測法
浮遊粒子状物質	乾式	光散乱法
	乾式	ベータ線吸収法
	乾式	フィルタ振動法

1.2.5　大気汚染物質の定性的な振る舞い[1][3][5][11][12]

大気中における汚染物質の動きにもっとも大きな影響を及ぼす気象要因は大気の乱れ，風と気温の鉛直分布である．この節では，大気汚染に関係する気象現象について述べが，はじめに大気環境について，次に大気汚染物質の振る舞いについて述べる．

(a)　大気の安定性

大気汚染物質の鉛直方向への運搬には大気の安定度が影響する．大気の安定度とは，気温の鉛直方向分布によって決定する．一般に空気の温度は上空に行くほど断熱膨張によって低下する．鉛直方向に熱の輸送がない基準大気(乾燥断熱状態の大気)において，高度と温度の間には以下の関係式が成り立つ．

$$T = T_0 - \Gamma_d z \qquad \text{式 1-25}$$

ここで，T は温度，T_0 は地上温度，z は高度である．Γ_d は乾燥断熱減率とよばれ 0.0098 ℃/m である．空気の温度は 100 m 上がると 1 ℃下がる．これを熱的に中立の大気という．これより，温度低下が急激な状態を不安定，緩い状態を安定という．以下に具体例を示す．

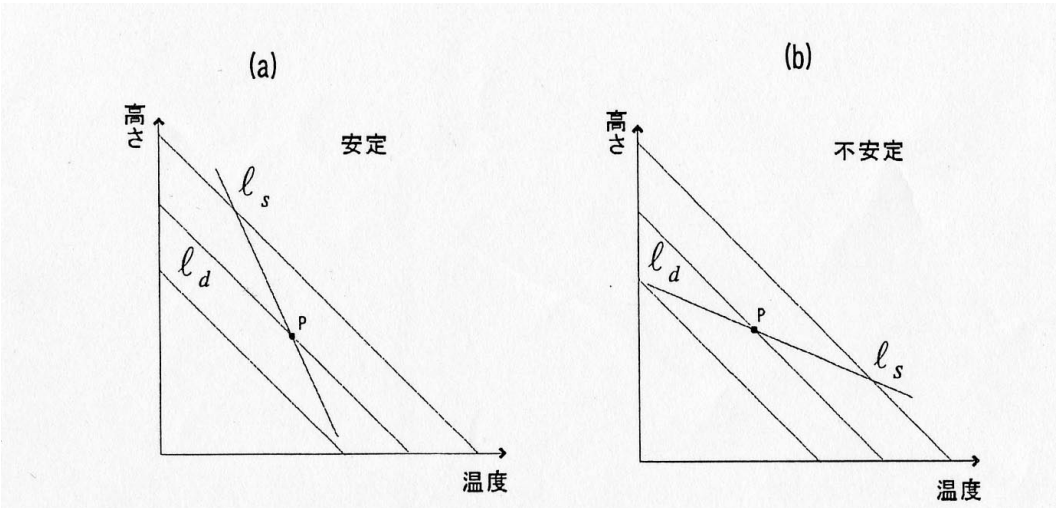


図 1.7　鉛直方向の温度分布[1]

図 1.7(a)に示したように，乾燥した空気がある高度である温度を持っていたとする．このとき，その高度と温度の点を通る乾燥空気の断熱減率を表す直線 l_d と実際の気温変化を表す直線を l_s とする．l_s の方が l_d より傾きが大きくなった時，P 点にある空気を強制的に持ち上げるとする．このとき，空気は l_d にしたがって，温度が変化する．ところが，周囲の空気の温度の方が高い．一方，持ち上げた空気の圧力は周囲の圧力と等しいから，状態方程式より温度の低い空気の密度が大きくなる．したがって，空気は重くなり下に押し戻される．また，P 点にある空気を下に押し下げると，空気は圧縮されて l_d にしたがって温度が上がるが周りの空気の温度の方が低い．押し下げられた空気は周囲の空気より軽くなり元に戻る．元に戻す力が働くため，大気は安定である．

一方，図 1.7(b)に示したように，l_d の方が l_s より傾きが小さい場合，逆の現象が起きる．空気を持ち上げると，周囲の空気の温度より高温になり，空気は上昇する．押し下げられると，周囲の空気の温度より低温になり，空気は下降する．大気は不安定である．

つまり，$\Gamma_s < \Gamma_d$ のとき安定で，$\Gamma_s > \Gamma_d$ のとき不安定ある．湿った空気の場合

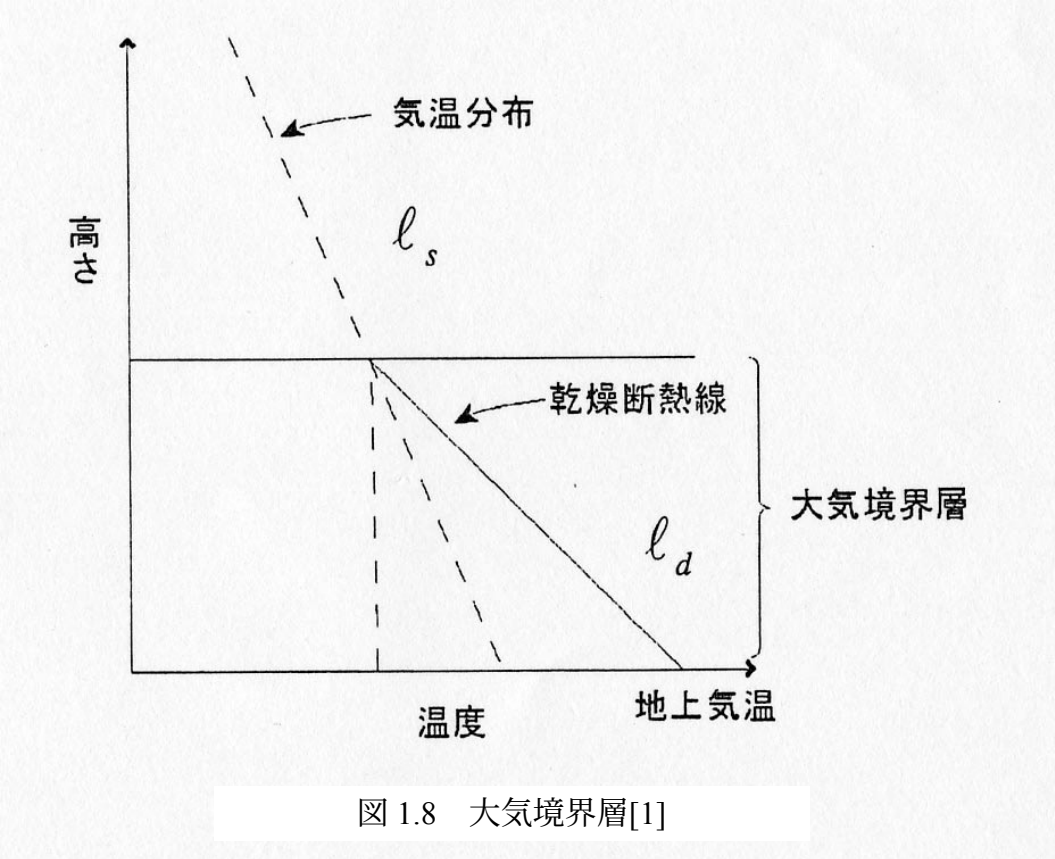


図 1.8　大気境界層[1]

も湿潤断熱減率Γ_wをとることにより同様の結果が得られる．

日射で地面が熱せられたとする．この時，地面付近の空気は軽くなり上空に昇りだす．ただし，この現象は際限なく続くわけではない．通常は，図 1.8 に示すように$\Gamma_s > \Gamma_d$が成り立っているので，ある程度の高さのところで周囲の空気の温度と同じになり，浮力を失う．このように，地表面付近の混合が盛んな部分は大気境界層と呼ばれる．地表面の粗度や熱の分布の影響を受ける層であり，通常，厚さは 1 km 程度である．その上空には自由大気層がある．

(b)　混合層と逆転層

大気が不安定のとき，地表付近で地面が加熱され，強い熱対流が発生して空気が鉛直方向に混ざりやすい層が形成される．これを混合層と呼ぶ.

大気が安定の時，大気の混合が起こりにくくなる逆転層ができる．逆転層の要因に接地逆転，沈降性逆転，地形性逆転などがある．

・接地逆転

接地逆転は放射性逆転とも呼ばれる．夜間になり太陽からの入射がなくなると，地表面が放射冷却により冷える．地表面付近から熱伝導によって大気が冷え，逆転層が発生する．特に，地表の温度が低く大気からの放射も少ない冬の晴天の夜に発生する．

・沈降性逆転.

高気圧では高圧部である中心から低圧部である外側に向かって空気が流れ出る．このとき，空気の不足分を補うように上空から空気が降りてくるが，空気は断熱圧縮されるため暖かくなる．上層部では温度が上昇するが，下層は冷たい層のままであるため逆転層ができる.

・地形性逆転

谷間や盆地では夕方から夜間に山の斜面の空気は冷やされて重くなるため，斜面に沿って谷間や盆地に流れ込み，底に冷たい空気の層をつくる．このとき，上空には暖かい空気が存在するので，逆転層を生じる.

接地逆転層と混合層の日変化を図 1.9 に示す．日の出とともに，地面が暖められ接地逆転層は地表から崩れていき，混合層が発達する．日射によって地表への熱の供給が続くと，上下の空気の混合が活発になり混合層が発達する．日没とともに熱の供給はとだえ放射冷却により地表に接する空気が重くなり接地逆転層が形成される．接地逆転層の厚さは明け方に最大になる．日の出とともに，逆転層が崩れていく．

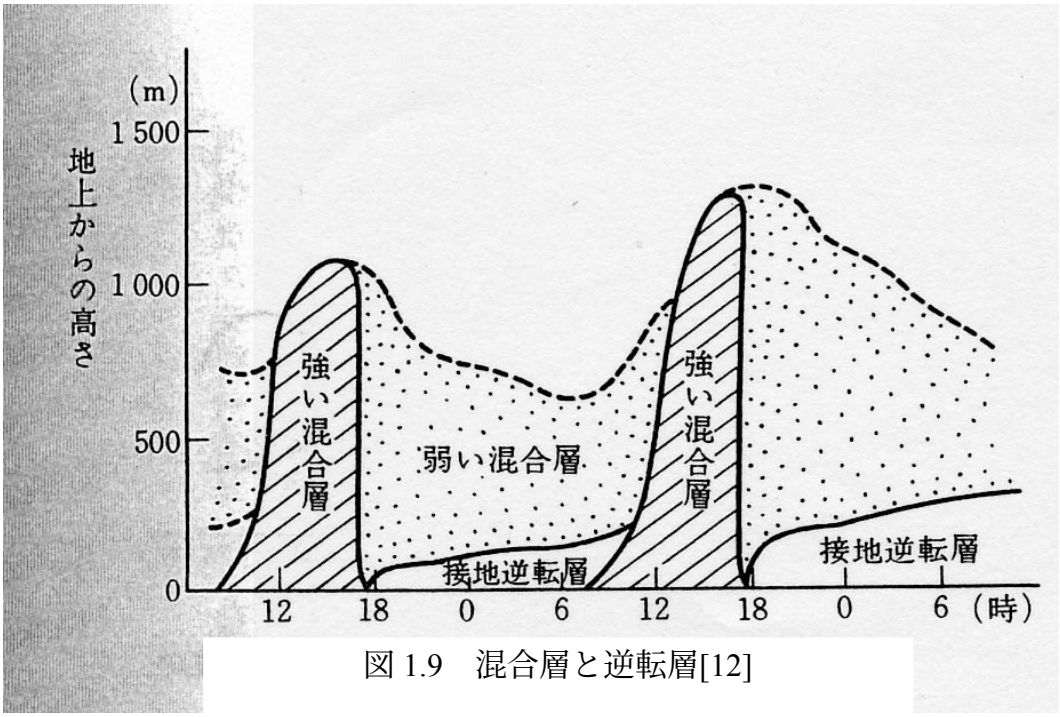


図 1.9　混合層と逆転層[12]

(c)　局地風

大気境界層の内部で起こる大気の運動についてのべる．代表的なものに陸海風と山谷風がある．

・陸海風

海は熱容量が大きく，暖まりにくく冷めにくいという性質をもっており，陸地はその逆である．そこで，日中は海上よりも陸上の空気が暖められるため，軽くなって上昇する．それをおぎなうように海から風が吹く．陸上で上昇した気流は上空 1 km ぐらいで浮力を失うが, 1 km の高さを陸側から海側へたどると軽い空気が下にたまっているため陸側は圧力が高く，海側は圧力が低くなっており, 水平方向に圧力差が生じ, 上空では陸側から海側に向かう流れが生じる．その結果，図 1.10 に示したように循環した流れを形成する．逆に夜間になれば陸地付近の空気が海上より冷たくなる．このとき，陸から海の方に向かって風が吹く．循環の形は，昼と逆方向になる．なお，朝と夕方，海風と陸風が交代する時間では風がとまるが，それぞれ朝凪，夕凪と呼ばれる．

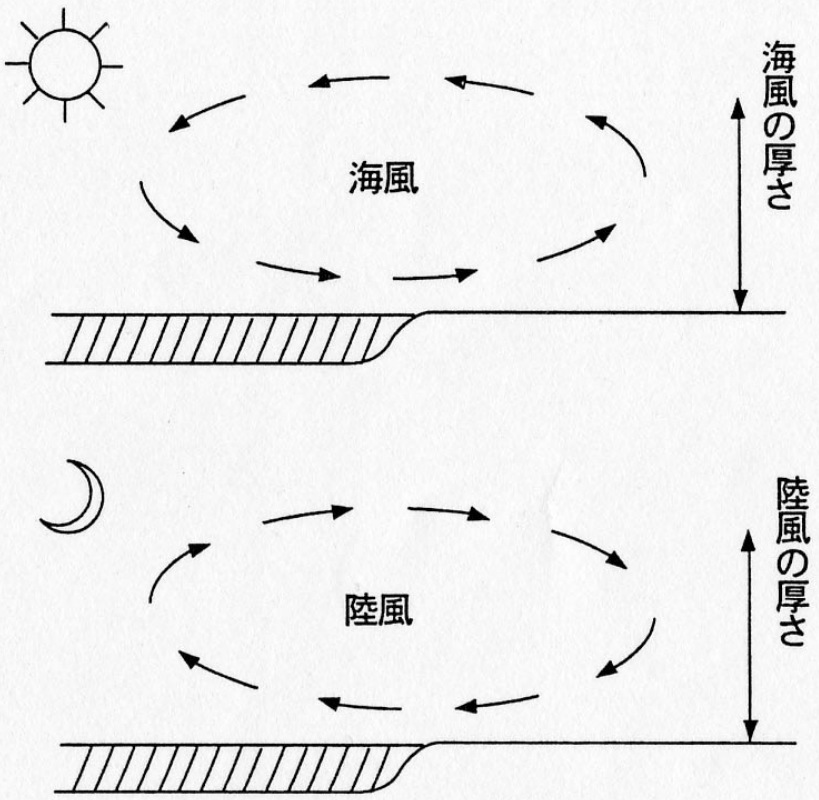


図 1.10　陸海風[1]

・山谷風

山沿いの地方で昼間はふもとから風が吹き，逆に夜間は山から吹き降りる風が観測される．図 1.11 に山谷風を示す．a は真夜中の様子で，山の斜面を吹き降りる風と谷底を吹き降りる風が合流している．b は明け方で，山の斜面を吹き降りる風はなくなり，谷底を吹き降りる風だけになる．c は日の出のすぐ後の様子で，谷底を吹き降りる風が，山の斜面の温度上昇の為に生じる山の斜面を吹き上がる風による弱い循環流と，谷の中央で合流する．d は日の出の 2～3 時間後で谷底を吹き降りる風はやみ，山の斜面で作られる循環流だけになる．e は昼ごろの流れで，山の斜面を吹き上がる循環流が強くなるとともに谷底に沿って吹き上がる風も生じる．f はその後，夕方までに山の斜面に沿った流れはなくなり，谷に沿った谷風だけになる．g は夕方になると山の斜面は冷え，斜面に沿って吹き降りる風による弱い循環が谷底に重なる．h はその後，谷風はやんで循環流だけになるが，さらにこれに谷を吹き降りる風が加わって a の状態になる．

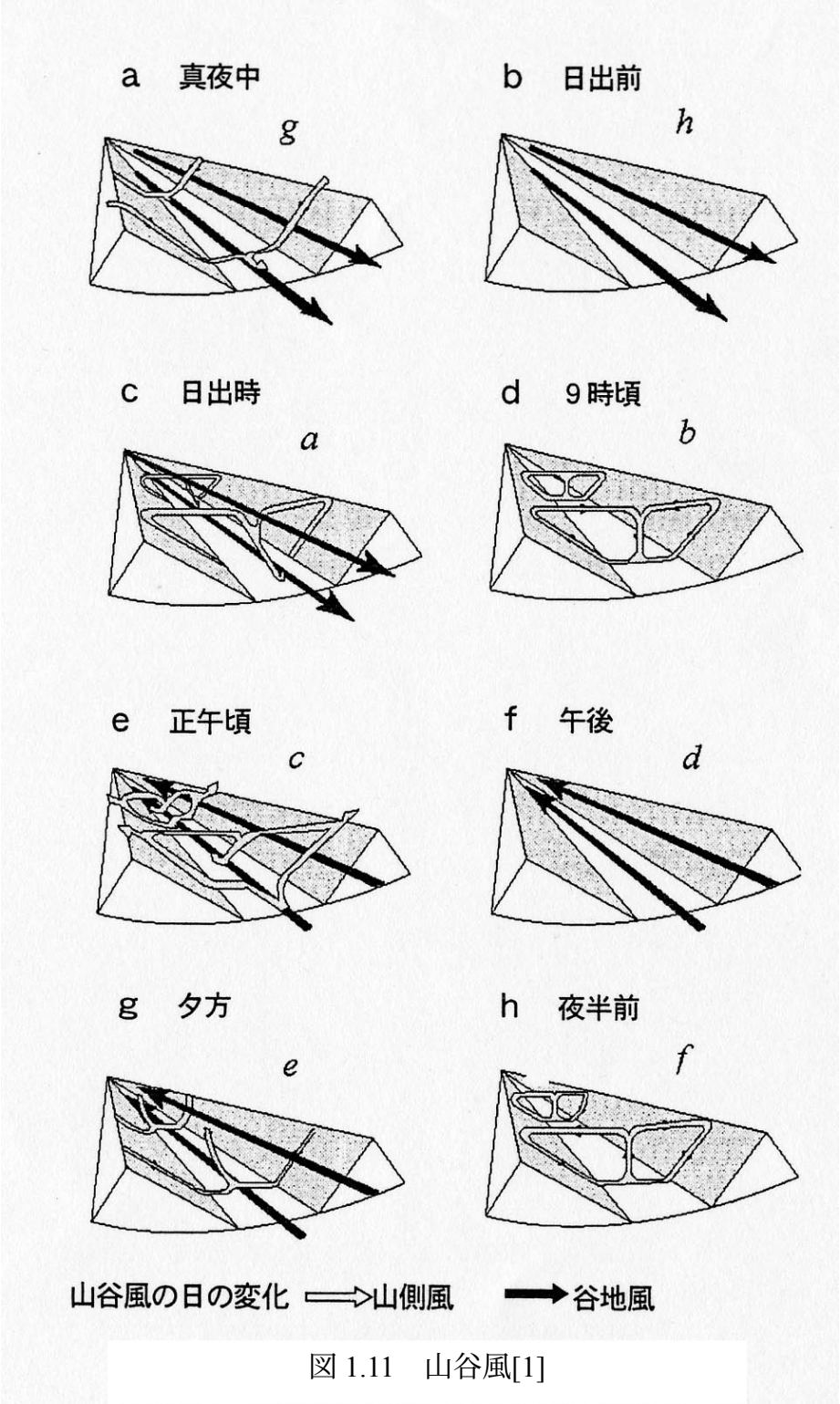

a 真夜中
g
b 日出前
h
c 日出時
a
d 9時頃
b
e 正午頃
c
f 午後
d
g 夕方
e
h 夜半前
f
山谷風の日の変化 ⟹山側風 ➡谷地風

図 1.11　山谷風[1]

(d)　煙の定性的なふるまい

・地形や構造物の影響

煙突などの固定排出源から排出された煙の振る舞いを考える．煙突周辺の風速分布はほぼ対数関数で表される速度分布を持っている．しかし，これは平均をとったときであり，実際には細かく変動している．さらに煙突周辺には背の高い建物が建っていることもあり，そのような場合には当然その建物の影響を受ける．また，周囲の地形により，その場所独自の風系ができることもある．地形や地物によって一度上空に排出された煙が地表まで降りてくる現象をダウンドラフトという．図 1.12 に示すように，風をさえぎる大きな障害物があったとする．障害物の下流には，図 1.12 に示すような循環流が乗じる場合がある．煙突の煙がこの循環流に巻き込まれれば，煙は地表に達することになる．また，煙は煙突自身が風をよけることによってできる複雑な流れによって地表にとどくこともある．これをダウンウォッシュと呼ぶ.

海岸近くに工場がある場合には，煙の拡散は海陸風の影響を直接受けることになる．また，山間部の谷間に煙突がある場合には，地形による独特の山谷風がふくため，それらの影響を考える必要がある．

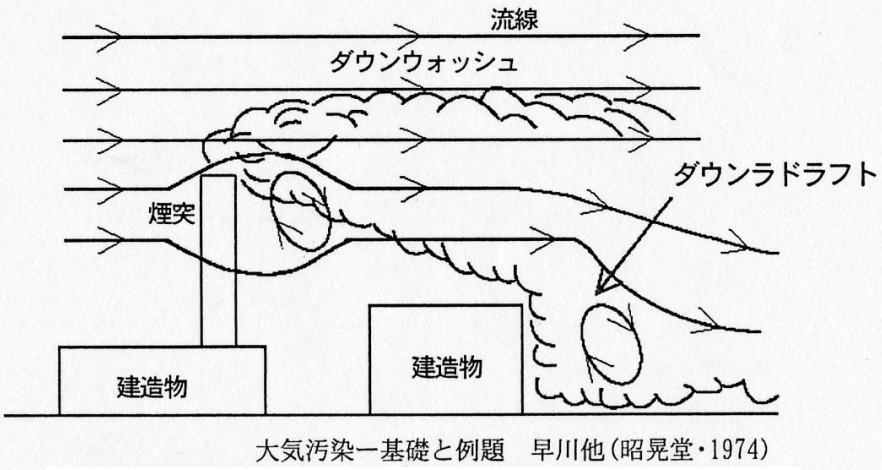


図 1.12　ダウンウォッシュとダウンドラフト[1]

・温度分布の影響

大気の安定度による煙の拡散への影響を，図 1.13 に示す．ループ型または，蛇行型は，夏の日中のような，大気が最も不安定な時に生じ，煙は風下に向かって大きく蛇行する．煙の拡散は速いが，風下で瞬間的に高濃度の汚染状態になることがある．錐型は，冬や曇りの日の日中に見られる．気温の低下率が小さく，煙は錐のような形状で流れる．一般に水平方向の拡散が大きい．扇形は，大気の下層全体が逆転層の場合で，垂直方向の拡散が弱く，水平方向の拡散が強い場合にみられる．逆転層は風のない晴れた日の夜間や早朝によく生じる．そのため，真横から見ると煙は薄いが，上から見ると煙は広がって扇形に見える．屋根型では，煙突出口より下層で安定，上層で不安定であるため，煙は地上には降りないが，上空にはすぐに拡散する．このような温度分布は晴天の日の日没時に起こりやすいが持続時間は短い．いぶし型では，下層が不安定，上層が安定であるため，煙は下層に閉じ込められる．このような温度分布は，夜間形成された逆転層が朝日の照射により解消する時に起こる．また，朝遅くか午後の早い時刻に，弱い海風によって起こることもある．

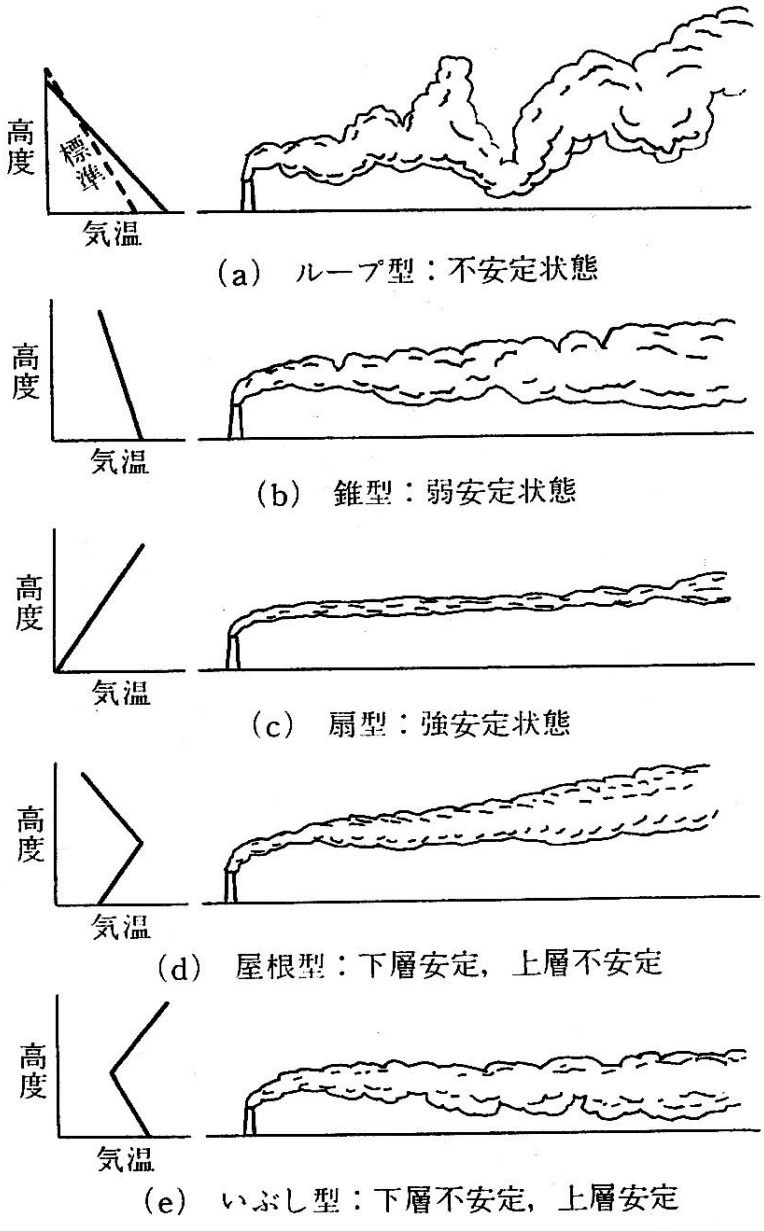


図 1.13　煙の振る舞い[3]

(e)　大気汚染物質の風による輸送と汚染物質の寿命

主な大気汚染物質の大気中での寿命を表 1.4 に示す．窒素酸化物，硫黄酸化物は比較的短い寿命であるが，二酸化炭素やフロンなどは数十年の寿命を持っている．また，大気中における輸送過程の時間の長さを表 1.5 に示す．大気中の汚染物質の 70〜80 %は大気境界層内にあり，自由大気に出て行く割合は小さい．地上に近い大気境界層では乱流拡散や，日中，地面が暖められて生じる対流によって 1 時間から 1 日程度の時間スケールでよく混合される．これに対して，自由大気では，偏西風と高気圧，低気圧による混合が支配的である．ここでの特徴として, 水平風速が 10〜数十 m/s であるのに対して, 鉛直風速は 1〜数 cm/s と小さいことがあげられる．このため，自由大気に入った汚染物質が地球を一周するには約 2 週間程度であるが，鉛直方向の混合には 1 ヶ月程度を必要とすることになる．また，北半球から南半球への輸送には 1 年程度を要することになる．

表 1.4　大気汚染問題に関する気体成分の特性[3]

気体	濃度増加率 (%)	大気中の寿命	現在の濃度 (ppb)
二酸化炭素	0.5	50~200 年	350 ppm
二酸化硫黄		4 日	.0.1
窒素化合物			
亜酸化窒素	0.3	120 年	375
窒素酸化物		0.5~1 日	<1
フロン･ハロン			
フロン 11	4~5	65 年	0.24
フロン 113	10~20	90 年	0.65
ハロン 1301	10~20	110 年	0.002
有機塩素化合物			
四塩化炭素		20~50 年	0.13
トリクロロエチレン		7 日	0.005
炭化水素			
メタン	0.9	5~10 年	1.7 ppm
プロパン		10 日	0.05
オゾン	1.0	0.1~0.3 年	高度依存

表 1.5　大気中での輸送過程の時間スケール[3]

輸送現象	輸送時間スケール
大気境界層内での混合	1 時間~1 日
地球 1 周を輸送(北緯 45 度，風速 20 m/s)	2 週間
対流圏内の鉛直方向の混合	1 ヶ月
赤道を越える輸送	1 年
対流圏空気の成層圏空気との交換	2~50 年

輸送過程の時間と距離のスケールと汚染物質の寿命とを結びつけて考えると，個々の大気汚染物質の特徴が把握されることになる．例えば，酸性雨の原因物質である硫黄酸化物と窒素酸化物は，どちらも短い寿命であるが，自由大気の水平風速で，窒素酸化物は数百から数千 km 程度の移動距離であるが，硫黄酸化物は数千 km 移動する．これより，窒素酸化物の移動は国内の都市間を移動するレベルであり，硫黄酸化物の移動は，国境を越えて大陸全体で移動するレベルであるということができる．

また，寿命が長いことは，排出量が小さくても大気中に蓄積されやすいことになり，排出がなくなっても長期間影響が続くことを意味する．

1.2.6　日本の大気環境

[1],[2],[3],[22],[23],[25],[26],[27],[28],[29]

(a)　日本の大気環境基準

大気汚染に関る環境基準を表 1.6 に示す．大気汚染の法的規制は，環境基準と大気汚染防止法を中心にして行われている．

環境基準は維持されることが望ましい基準であり，行政上の政策目標である．これは，人の健康などを維持する為の最低限度としてではなく，より積極的に維持されることが望ましい目標として，その確保を図っていこうとするものである．また，汚染が現在進行していない地域については，少なくとも現状より悪化することとならないように環境基準を設定し，これを維持していくことが望ましい．

また，環境基準は，現に得られる限りの科学的知見を基礎として定められている物であり，常に新しい科学的知見の収集に努め，適切な科学的判断が加えられていかなければならないものである．

大気汚染防止法では，都道府県知事に，大気汚染の状況を常時監視し，その結果を公表することを義務付けている．また，工場，事業場などから排出されるばい煙などの排出量を規制し，あわせて自動車排出ガスに関る許容限度を定めることなどを目的としている．

大気汚染常時監視の目的は，緊急時対策や環境基準の適否判断だけでなく，環境影響評価，広域汚染のメカニズム解明，環境基本計画等の策定のための基礎資料とするなど活用範囲が広がっている．

大気汚染を常時監視するために測定局が設けられている．測定局には，一般環境大気測定局(一般局)と自動車排出ガス測定局(自排局)がある．一般局は，住宅地などの一般的な地域の汚染状況を把握する為に設置した測定局である．自排局は，主要道路沿道や交差点などの汚染状況を把握する為に設置した測定局である．測定項目は，環境基準設定項目(5 項目)とその他の項目(7 項目)がある．環境基準設定項目は，二酸化窒素，浮遊粒子状物質，光化学オキシダント，二酸化硫黄，一酸化炭素である．その他の項目は，一酸化窒素，メタン，非メタン炭化水素，風向，風速，温度，湿度である． 2002 年度において，一般局は 1711 局，自排局は 416 局，設置されている．

測定データの収集には，大気汚染常時監視テレメータシステムが用いられている．常時監視システムにおいて，データ収録にテレメータによるオンライン・リアルタイム処理を導入しておりデータ処理が行われている．環境省では，これら測定局で観測された測定結果の 1 時間値を Web 上に情報公開している．システムの概念図を図 1.14 に示す．また，東京都環境局でも同様に web 上に測定結果を情報公開している．また，これらの web から測定データを入手することが可能となっている．

表 1.6　環境基準[23]

物質名	環境基準
二酸化窒素	1 時間値の 1 日平均値が 0.04 ppm から 0.06 ppm 間でのゾーン内．または，それ以下であること．
浮遊粒子状物質	1 時間値の 1 日平均値が 0.10 mg/m^3 以下であり,かつ，1 時間平均値が 0.20 mg/m^3 以下であること．
光化学オキシダント	1 時間平均値が 0.06 ppm 以下であること．
二酸化硫黄	1 時間値の 1 日平均値が 0.04 ppm 以下であり,かつ,1 時間が 0.1 ppm 値以下であること．
一酸化炭素	1 時間値の 1 日平均値が 10 ppm 以下であり，かつ，1 時間値の 8 時間平均値が 20 ppm 以下であること．

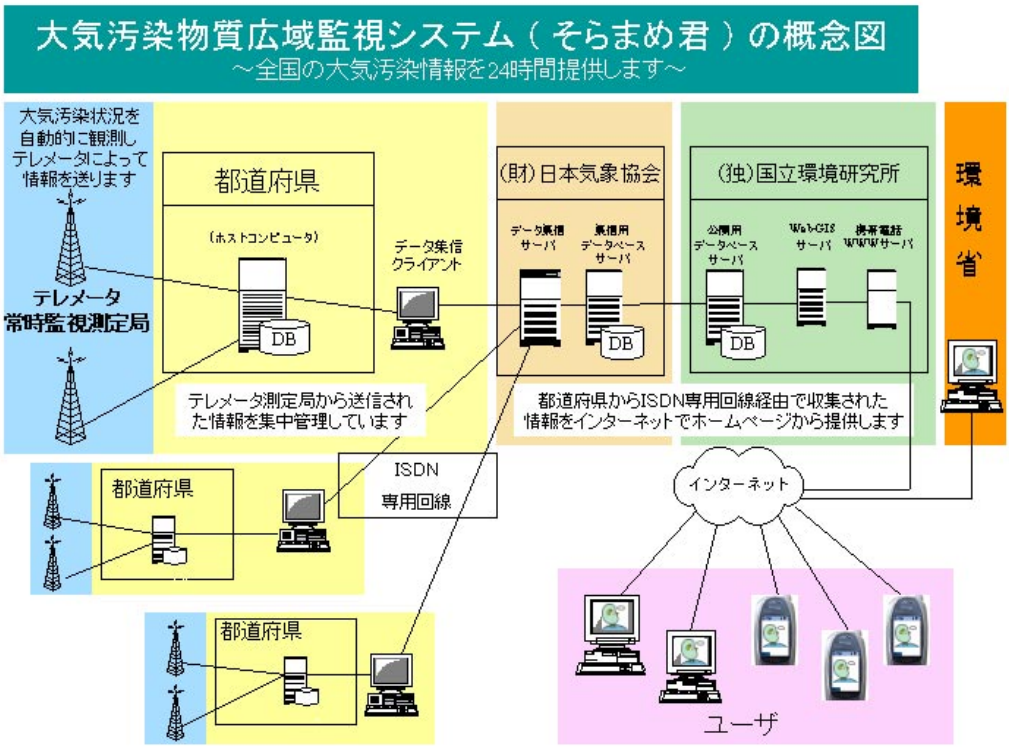


図 1.14　大気汚染物質広域監視システム概念図[26]

(b)　日本における環境基準の達成状況

環境基準達成状況を表 1.7，各汚染物質の平均濃度の推移を図 1.15 に示す．環境基準の達成状況と見ると，二酸化硫黄や一酸化炭素については，全ての測定局環境基準を達成しており，年平均濃度も減少傾向にある．一方，二酸化窒素，浮遊粒子状物質については，環境基準達成率が低く，光化学オキシダントについては，全ての測定局で環境基準を達成していない．年平均濃度の推移を見ると，二酸化窒素はほぼ横ばい，浮遊粒子状物質は減少傾向にある．光化学オキシダントの年平均濃度については，増加傾向にあり，光化学スモッグ注意報の発令日数も増減を繰り返している．光化学スモッグ注意報等発令日数及び光化学スモッグによると思われる被害届出状況の推移を表 1.8 に示す．依然，光化学スモッグによる被害は深刻であり，被害を未然に防ぐ対策が必要である．

本研究では，測定対象ガスとして環境基準達成率の低い NO_2 と O_3 に着目する．次節では，大気中の NO_2 と O_3 について環境計測を行った研究例について述べる．

表 1.7　環境基準達成状況[25]

物質	環境基準達成率%			
	一般局		自排局	
	平成 14 年度	平成 15 年度	平成 14 年度	平成 15 年度
NO_2	99.1	99.9	83.5	85.7
SPM	52.5	92.8	34.3	77.2
O_x	0	0	0	0
SO_2	99.8	99.7	99.9	100
CO	100	100	100	100

表 1.8　東京都における光化学スモッグによると思われる被害届出状況の推移[28]

年度	発令日数			被害者数
	注意報	警報	予報	
平成 10	11	0	0	333
11	5	0	0	0
12	23	0	5	16
13	23	0	2	52
14	19	0	6	410
15	8	0	2	12

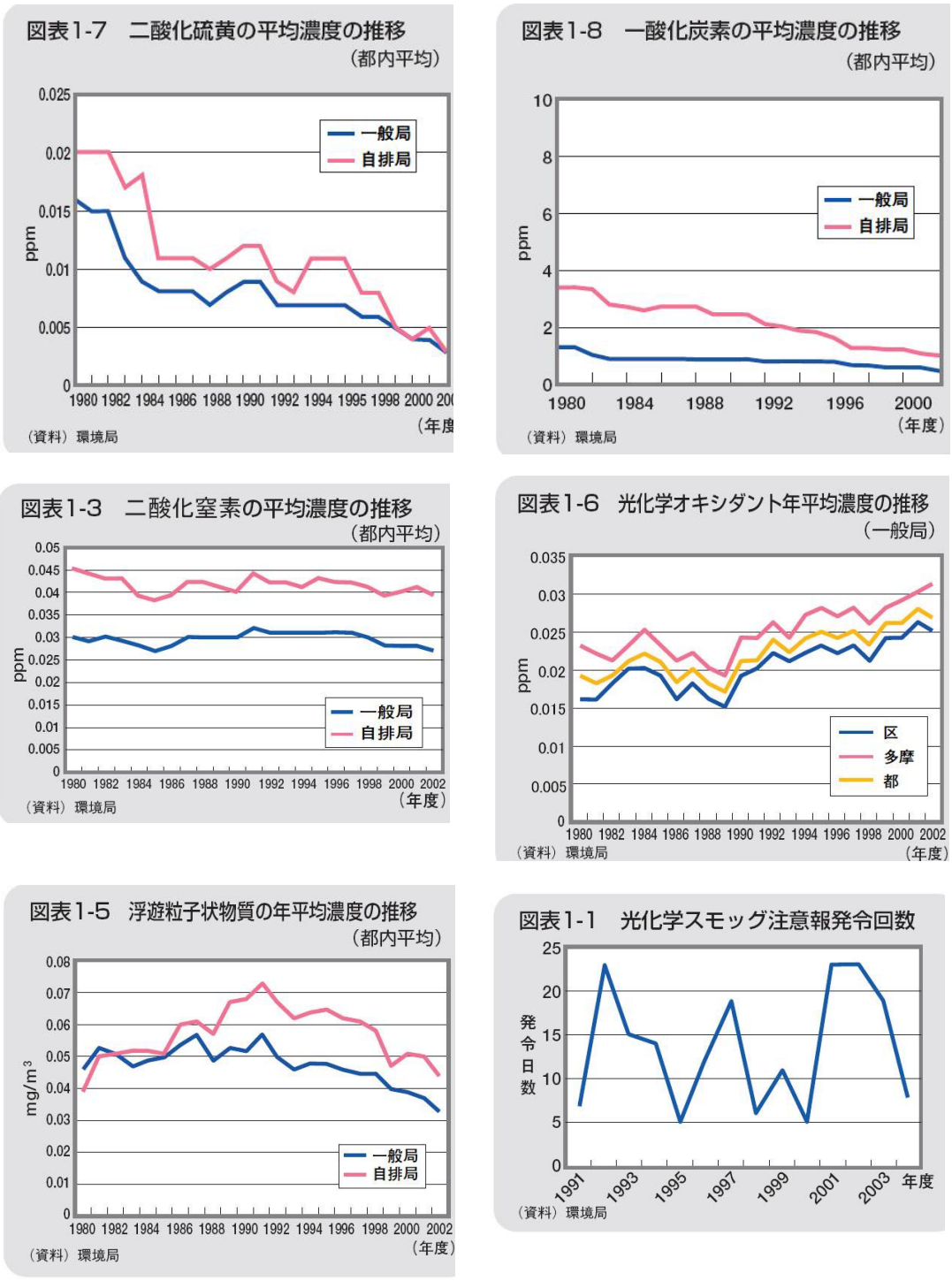


図 1.15　各汚染物質の平均濃度の推移[23]

1.3　大気中の NO_2 と O_3 に関する最近の研究動向

1.3.1　広域における大気環境計測

K. Stevenson らは，1993 年から 1997 年の 5 年間にわたり，イギリス全土にパッシブサンプラを 1254 個配置し NO_2 測定を行った[30]．測定の目的は，イギリス全土における NO_2 の時間分布と空間分布を把握し，より詳細な測定が必要な地域を明らかにすることである．

パッシブサンプラを配置した場所を次の 3 つに分類し測定結果を分析した．

- Kerbside，道路から，1 m から 5 m 離れた場所．
- Intermediate，道路から，20 m から 30 m 離れた場所．
- Urban Background，道路から，50 m 以上離れた場所．

図 1.16 に NO_2 年平均濃度の等高線図, 表 1.8 に 12 地域における NO_2 年平均濃度を示す. 図 1.16 は 10 km×10 km のグリッドで Intermediate と Urban Background における濃度を補間して作成した．NO_2 年平均濃度は 1995 年まで増加傾向にあるが 1996 年以降減少傾向にあることがわかる．

イギリスの大気環境基準では，NO_2 において 2005 年までに以下の基準を達成

表 1.8　NO_2 年平均濃度の推移

Summary of regional annual average NO_2 concentrations in the UK from the UK NO_2 diffusion tube network

	Annual average (ppb)					% Change			
	1993	1994	1995	1996	1997	1993–1994	1994–1995	1995–1996	1996–1997
1. Kerbside									
Scotland	22	22	23	19	19	0	5	−17	0
The North	20	16	19	18	19	−20	19	−5	6
North West	27	25	26	25	26	−7	4	−4	−4
Yorkshire and Humberside	23	28	29	26	27	22	4	−10	4
East Midlands	27	27	28	27	26	0	4	−4	−4
West Midlands	17	20	28	26	24	18	40	−7	−8
Wales	19	20	20	20	19	5	0	0	−5
East Anglia	27	29	27	26	23	7	−7	−4	−12
London	26	31	30	30	26	19	−3	0	−13
South East	22	25	25	24	23	14	0	−4	−4
South West	20	21	21	22	22	5	0	5	0
Northern Ireland	20	21	22	21	19	5	5	−5	−10
2. Intermediate and urban background									
Scotland	13	12	13	11	10	−8	−7	−15	−9
The North	12	12	13	12	11	0	8	−8	−8
North West	19	16	16	18	17	−16	0	13	−6
Yorkshire and Humberside	18	19	19	17	18	6	0	−11	6
East Midlands	17	18	18	18	17	6	0	0	−6
West Midlands	12	13	16	16	14	8	23	−0	−13
Wales	12	12	12	12	10	0	0	0	−17
East Anglia	16	17	15	16	14	6	−12	7	−13
London	18	22	20	20	19	22	−9	0	−5
South East	15	16	15	16	14	7	−7	7	−13
South West	12	12	12	13	13	0	0	8	0
Northern Ireland	12	11	11	10	8	−8	0	−9	−20

することが法律によって定められている.

・ 1 時間平均値が 150 ppb もしくはそれ以下である.

・ 1 年平均値が 21 ppb もしくはそれ以下である.

1997 年の測定結果では，166 の Kerbside(58 %)，46 の Intermediate(16 %)，31 の Urban Background(5 %)で年平均濃度が 21 ppb を上回った. 現在の政策では, 2005 年までに交通に関する NO_x 排出量を 50 %減少し, NO_2 濃度も約 30 %減少すると予想される．この予想に基づくと，現在，NO_2 年平均濃度が 30 ppb 以上の地点では，環境基準を達成できない可能性があるが分かった.

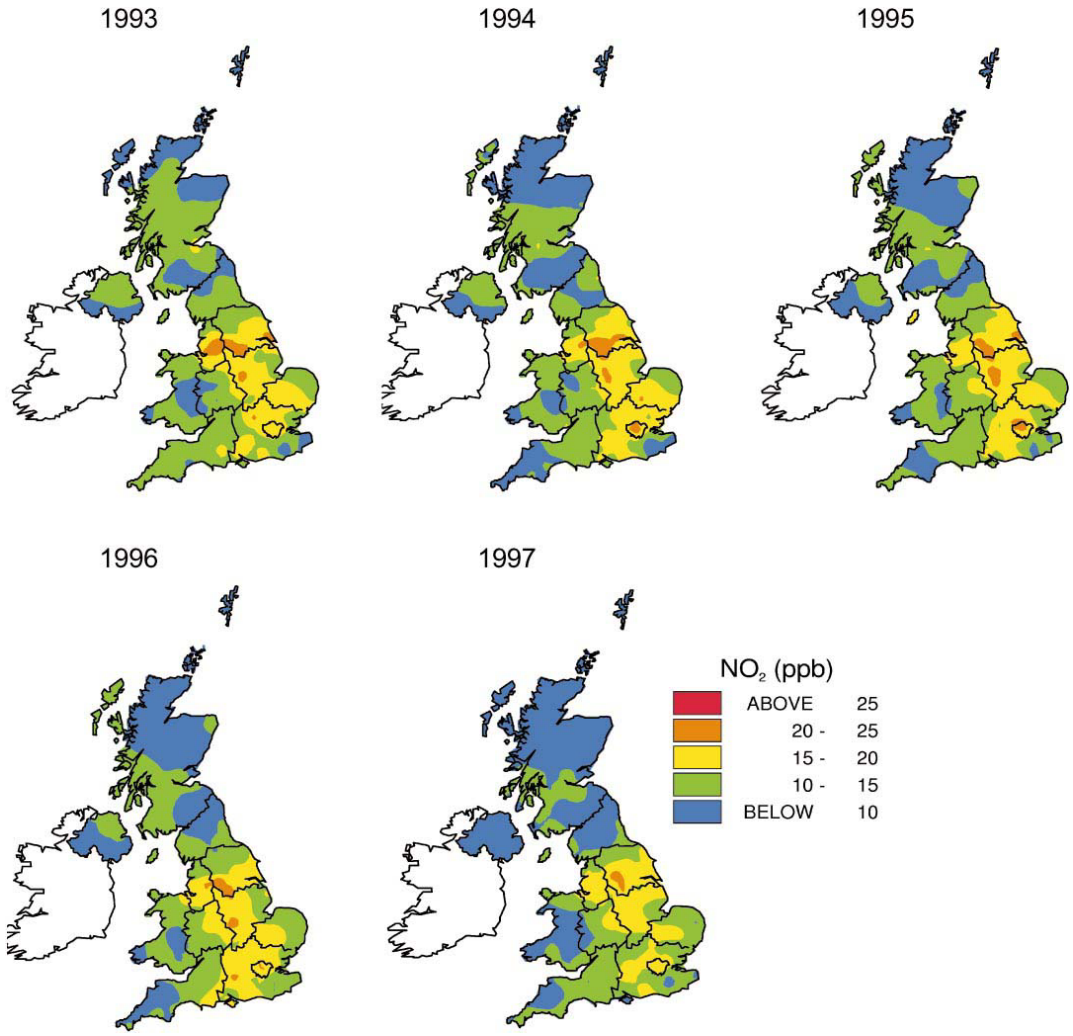


図 1.16　NO_2 年平均濃度の推移

G. C. K. Lam らは，香港にパッシブサンプラを配置し，SPM と NO_2 測定を行った[31]．自動車から排出される汚染物質とその特徴を調べるために，道端における汚染物質濃度に着目した．

図 1.17 と表 1.10 に，測定を行った場所と場所の特徴を示す．サンプラは道路から少なくとも 1 m 離れた場所に高さ 3.5 m のところに設置した．

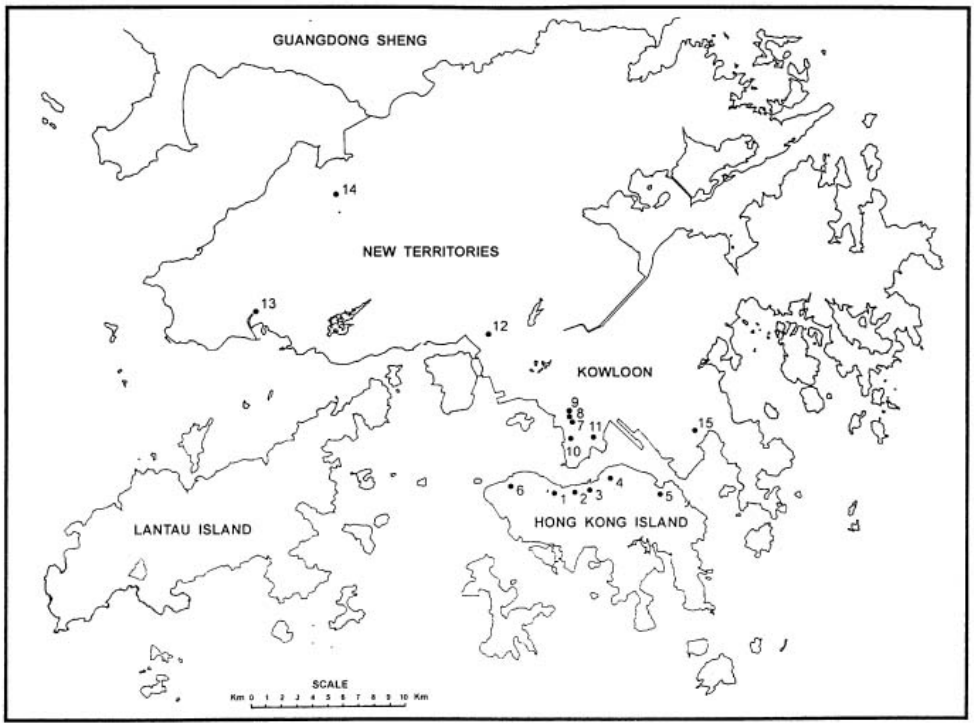


図 1.17　測定を行った場所

表 1.10　サンプラを配置した場所

Locations and features of sampling sites

Site No.	Location	Land use	Road gradient	Site environment
1	Queen's Road, Central	Residential	Flat	Street canyon
2	Hennessy Road, Wanchai	Res/Comm	Flat	Street canyon
3	SOGO, Causeway Bay	Commercial	Flat	Street canyon
4	King's Road, North Point	Res/Comm	Flat	Open street, Minibus stop
5	Shau Kei Wan Road, Shaukeiwan	Residential	Flat	Street canyon
6	Belcher Street, Kennedy Town	Residential	Flat	Street canyon
7	Argyle Street, Mongkok	Residential	Flat	Street canyon
8	Nathan Road, Mongkok	Res/Comm	Flat	Street canyon
9	Mongkok AQMS, Mongkok	Residential	Flat	Street level
10	Shanghai St., Yau Tsim, Kowloon	Residential	Flat	Street canyon
11	Mau Tau Wai Road, Hung Hom, Kowloon	Residential	Flat	Street canyon
12	Sha Tsui Road, Tsuen Wan, N.T.	Residential	Flat	Street canyon
13	Tuen Mun Heung Sze Wui Rd, Tuen Mun, N. T.	Residential	Flat	Street canyon
14	Castle Peak Road, Yuen Long, N. T.	Residential	Flat	Street canyon
15	Junk Bay, N. T.	Residential	Flat	Open street

図 1.18 に PM10 と PM2.5 と NO_2 の月平均濃度を示す．SPM 濃度が高い時は NO_2 濃度も高く, 同様なパターンを示していることがわかる. 図 1.18 より PM2.5 濃度と PM10 濃度と NO_2 濃度には高い相関があることが分かった.

図 1.19 に月平均濃度と交通量との関係をしめす．交通量とそれぞれの月平均濃度の相関は小さいが，交通量が増加すると濃度も高くなっていることが分かる.

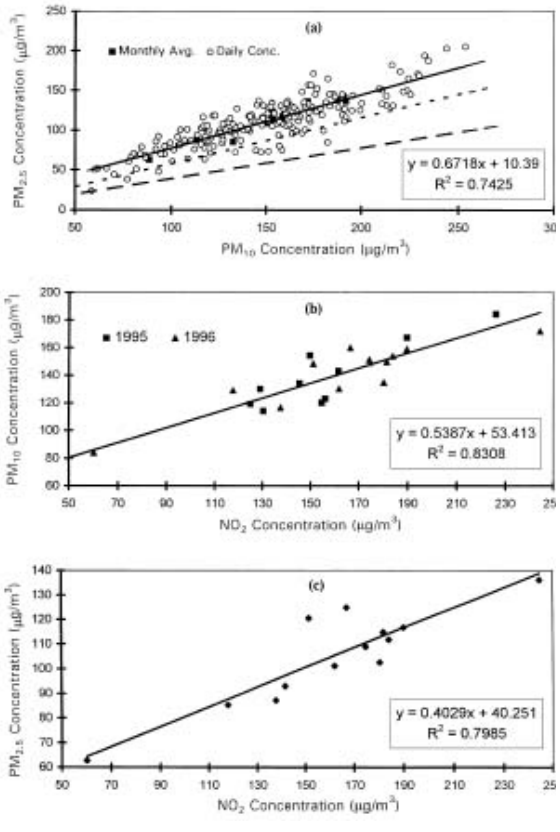


図 1.18　NO_2 と SPM の関係

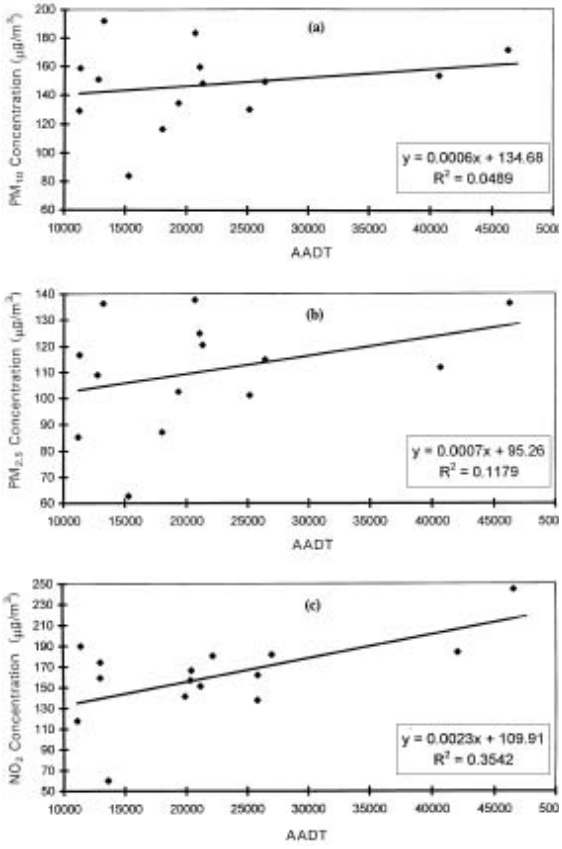


図 1.19　月平均濃度と交通量の関係

1.3.2　局所的な地域における大気環境計測

Y. Y. Maruo らは，ガスセンサを用いた NO_2 測定システムを開発した．ガスセンサは試薬を浸透させた多孔質ガラスで構成されており，光透過度の変化から NO_2 濃度を求める．開発した装置を札幌市内の交差点近傍に 10 箇所配置し，2001 年 7 月 9 日から 7 月 22 日にわたって NO_2 測定を行った[32,33].

開発した装置を図 1.20 に示す位置に配置した．装置は図 1.21 のように電信柱の高さ 2.25m の地点に取り付けた．この地域には，一日約 24000 台の交通量のある道路 L1，L2 と，7 階建てビル B1 および 11 階建てビル B2 がある．サイト 1 の近くには，一般局があり，風向や風速などの気象情報を得ることが可能である．

図 1.22 に各測定点における 1 時間平均値の 24 時間変動を示す．二つのピークを持ち比較的低濃度の測定点 1,2,3,4,5,7 と一つのピークを持つ高濃度の測定点 6,8,9,10 にグループ分けできることがわかった．朝と夕方にピークを持つ 2 山構造の原因は，交通量と相関がある．この地域には市場があり，早朝に多くのトラックが待機しているため早朝にピークが見られる．1 山構造の原因は，実験を行った期間において主に南東の風が吹くことが多く，測定点 6,8,910 はビル B1 に対して風下となる．そのため，ビル B1 の北西側にストリートキャニオンが形成され，測定点 6,8,910 で高濃度の状態が長時間続いたと考えられる．図 1.23 に南東風と北西風における測定点 9 と測定点 7 の NO_2 濃度をプロットした結果を示す．南東風のとき，測定点 9 のほうが測定点 7 よりも NO_2 濃度が高いことからも，ストリートキャニオンが形成されていることがわかる．図 1.24 に南東風における測定点 7 と測定点 10 の NO_2 濃度をプロットした結果を示す．測定点 10 の NO_2 濃度の方が測定点 7 の NO_2 濃度よりも高濃度であることから，ストリートキャニオンの影響がビルの高さとほぼ同じである 20 m 先の測定点にまで及んでいることがわかる．

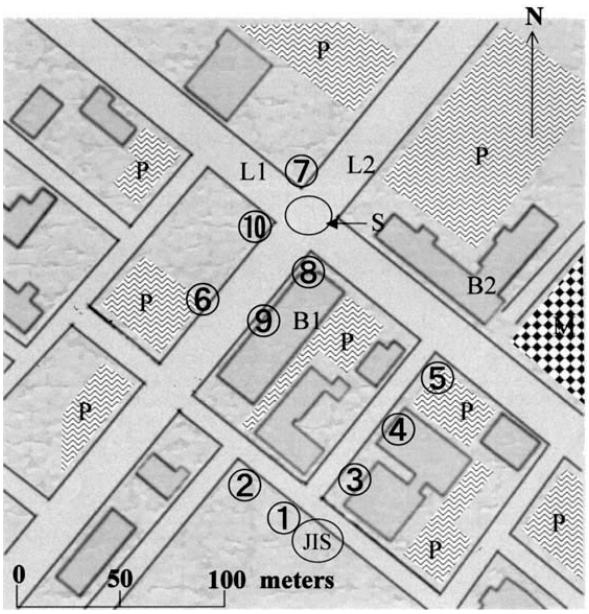


図 1.20　測定を行った場所

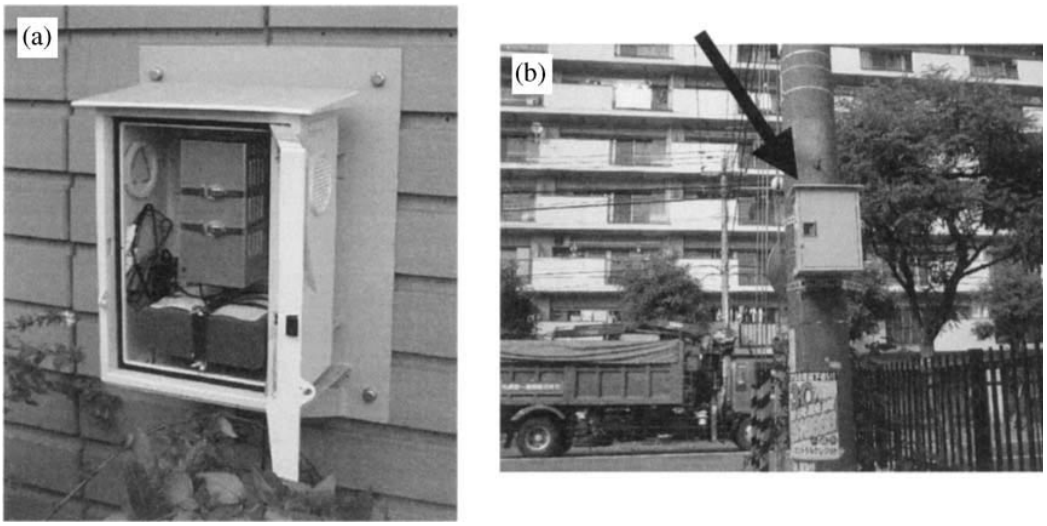


図 1.21　測定装置の写真

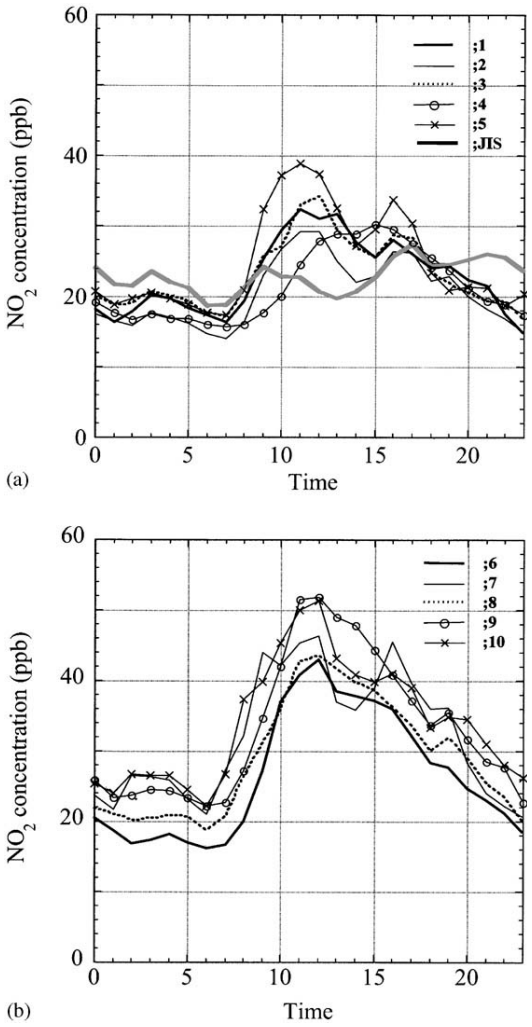


図 1.22　NO_2 濃度の時間推移

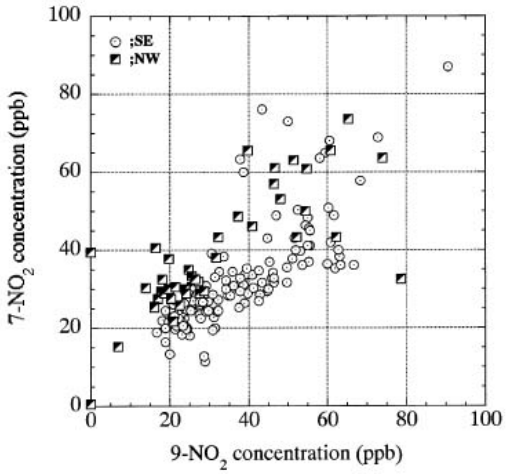


図 1.23　サイト 7,9 における NO_2 濃度と風向の関係

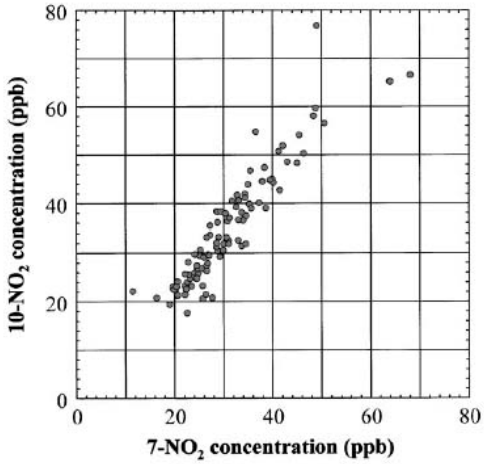


図 1.24　サイト 7,10 における NO_2 濃度

M. Pujadas らは，パッシブリモートセンシング技術を用いて，マドリードにおける NO_2 の調査を行った. 測定には, 相関スペクトルメータ(COSPEC)を用いた. 太陽光が大気圏を通過する時，大気中のエアロゾルやガスによる散乱や吸収によりスペクトルが変化する．ガス種により吸収される波長が異なることから，ガス種を区別することが出来る. 都市部の NO_2 の様子を観測するため, COSPEC と化学発光式のアナライザを搭載した自動車で市内を移動する(図 1.25).

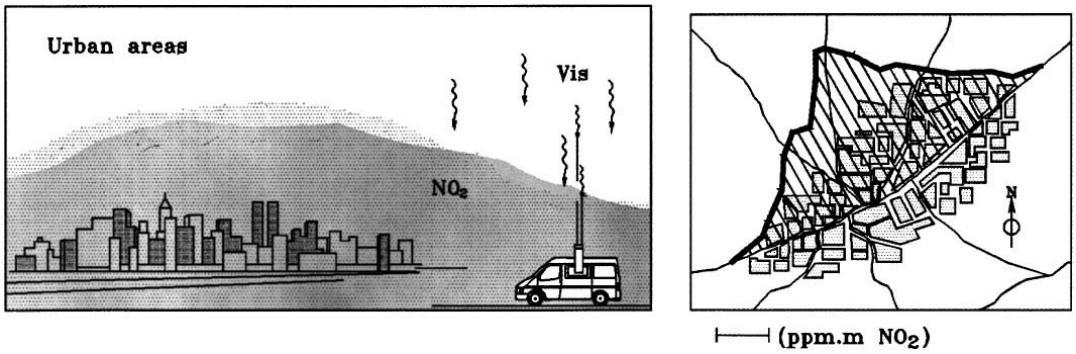


図 1.25　測定概要図

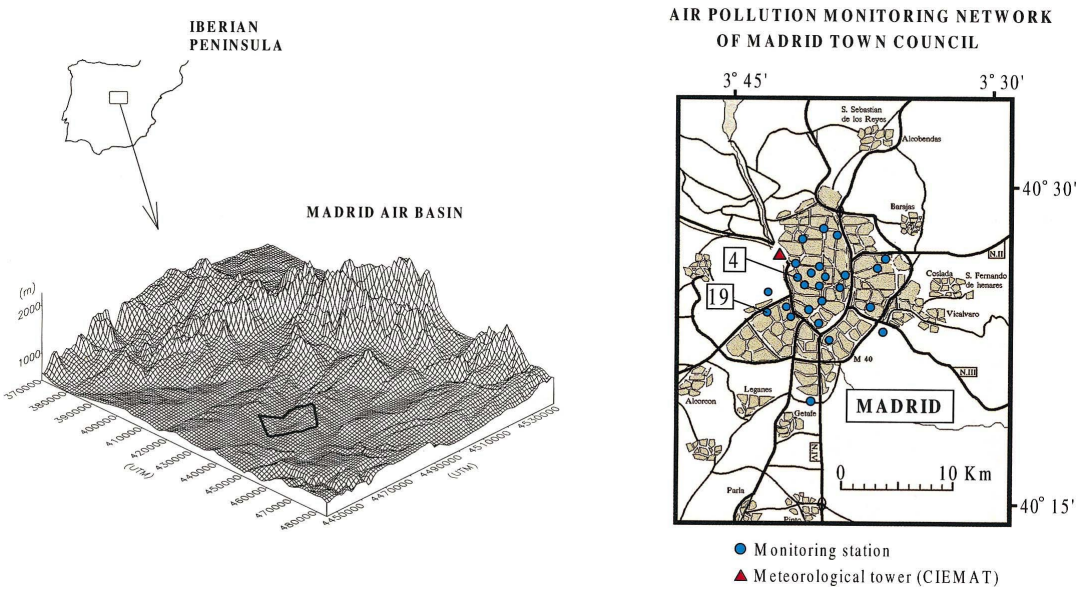


図 1.26　マドリッドの地図

マドリードはイベリア半島のほぼ中央に位置している(図 1.26)．冬季，この地域は高気圧におおわれているため，大気が循環しにくい気候である．マドリード周辺には，軽工業地域が点在しており，重工業地域は遠く離れた場所に存在する．その結果，冬季のおけるマドリードの大気汚染物質は，自動車の排気ガスや家庭内のガス燃焼器具による典型的な都市特有のものである．

マドリードには 24 測定局からなる大気汚染モニタリングネットワークがある．各測定局は，高さ 2.5 m における大気を測定している．

最初のフィールド実験を 1992 年 1 月 15〜20 日に行った．この期間，イベリア半島は高気圧におおわれていた．このことは，図 1.27 よりマドリードにおける大気が循環していないことからでも分かる．17 日の異なる時間帯に南北 A-B の道筋に沿って測定した結果を図 1.28 に示す．両者から NO_2 分布が劇的に変化していることが分かる．この変化は，マドリードでは昼より朝のほうが交通量が多いので交通量の変化によるものではない．その上，単にプルームの移動では説明することができない．なぜなら，図 1.27 より風速約 1.5 m/s で風向はバラバラだからである．この場合，NO_2 のプルームの重要な変化はプルーム中の化学物質と関係がある．マドリードの中心で，NO_2 は光化学反応や地表における熱逆転の崩壊により発生している．しかし，既存のネットワークのデータによるこの現象の像は少々異なる．個々の測定局における NO_2 濃度の違いが COSPEC のデータよりも目立つ．ネットワークによって得られた NO_2 濃度の増加は，測定局の場所の違いによる結果のように見える．

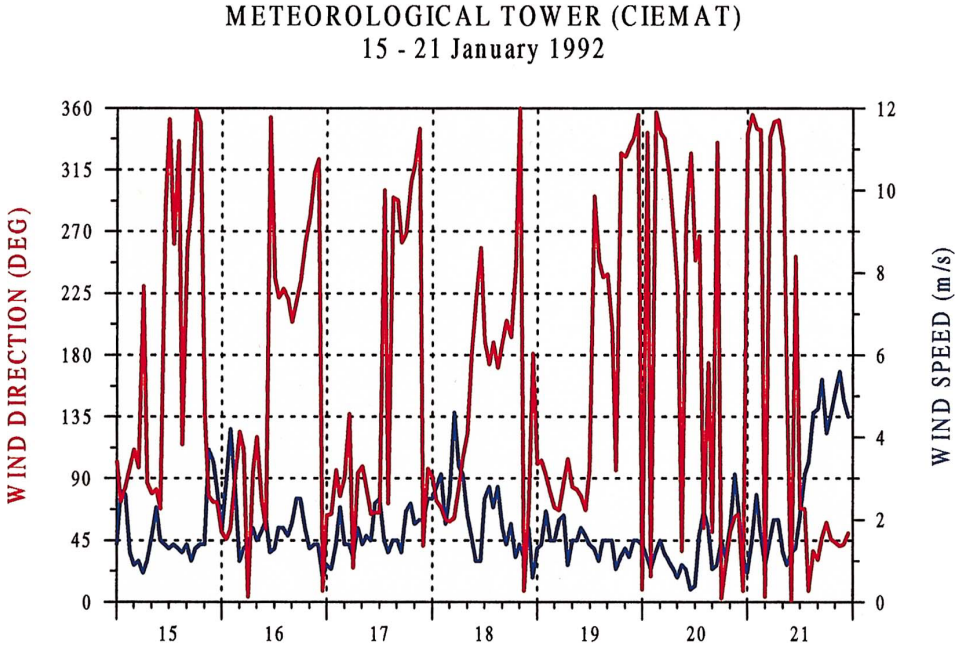


図 1.27　風向と風速の測定結果

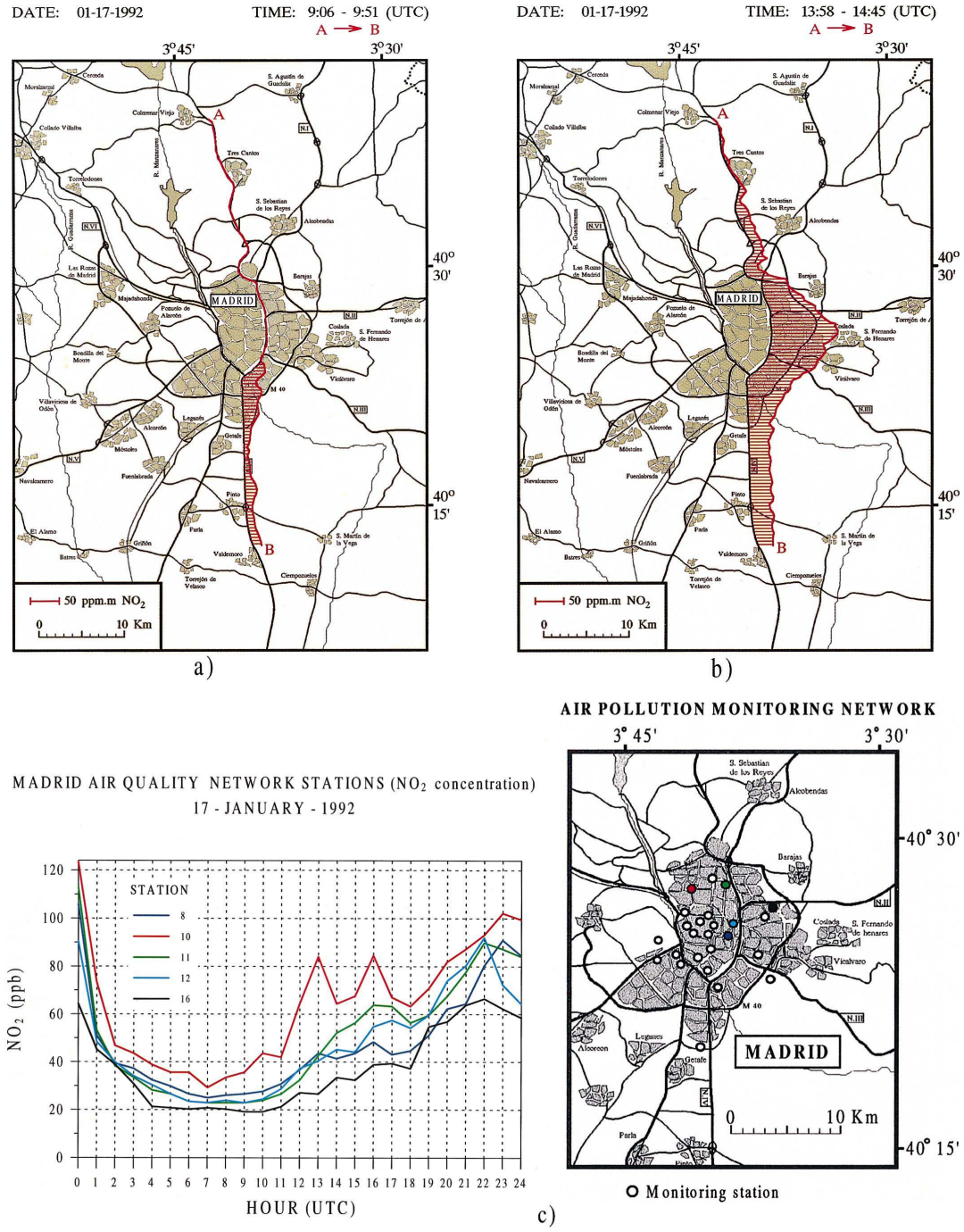

DATE: 01-17-1992
TIME: 9:06 - 9:51 (UTC)
A → B
3°45'
3°30'
40°30'
40°15'
MADRID
50 ppm.m NO2
0 10 Km
a)
DATE: 01-17-1992
TIME: 13:58 - 14:45 (UTC)
A → B
b)
MADRID AIR QUALITY NETWORK STATIONS (NO2 concentration)
17 - JANUARY - 1992
STATION
8
10
11
12
16
NO2 (ppb)
HOUR (UTC)
c)
AIR POLLUTION MONITORING NETWORK
3° 45'
3° 30'
40° 30'
40° 15'
MADRID
0 10 Km
Monitoring station

図 1.28　測定結果 1

図 1.27 より，1992 年 1 月 21 日の昼に天気が変化した．4 m を超える北東の風が吹き，汚染物質を排除した．図 1.29 に NO_2 が移動していく様子が観測されている．

気候が安定している 1992 年 11 月に COSPEC と Scintrex を用いて大気の NO_2 と地表の NO_2 を同時に測定した．11 月の気候は，午前は北東風で午後は南西風である．その時の結果を図 1.30,31 に示す．COSPEC のデータより次の三つの結果を得た．一つ目は，朝大気中の NO_2 は南北に渡り釣り合いが取れていない．この結果は，夜間における風の振る舞いと直接関係がある．二つ目は，プルーム中で NO_2 特有の増加が観測された．三つ目は，汚染された空気が北へ流されている様子が観測された．

図 1.30,1.31 において, 地表の NO_2 測定は COSPEC と同じような結果となった．異なる部分は以下のように説明することが出来る．地表の NO_2 測定は，道路における局所的な汚染の影響を受ける．また，高さ方向において，NO_2 発生過程の周期が異なる．

図 1.30(a)と図 1.31(a)では, 両者とも北部において 40 ppb の NO_2 が観測された．これは，自動車の排気ガスの影響である．しかし，COSPEC では観測されていないことが分かる．

冬季の安定した天候において，マドリードの NO_2 プルーム発生の明確な画像を記録した．高気圧が停滞している時の風速風向情報より，マドリードにおける汚染物質の移動の様子が観測された．汚染物質が比較的小さなプルームを保ちつつ循環していることがわかった．

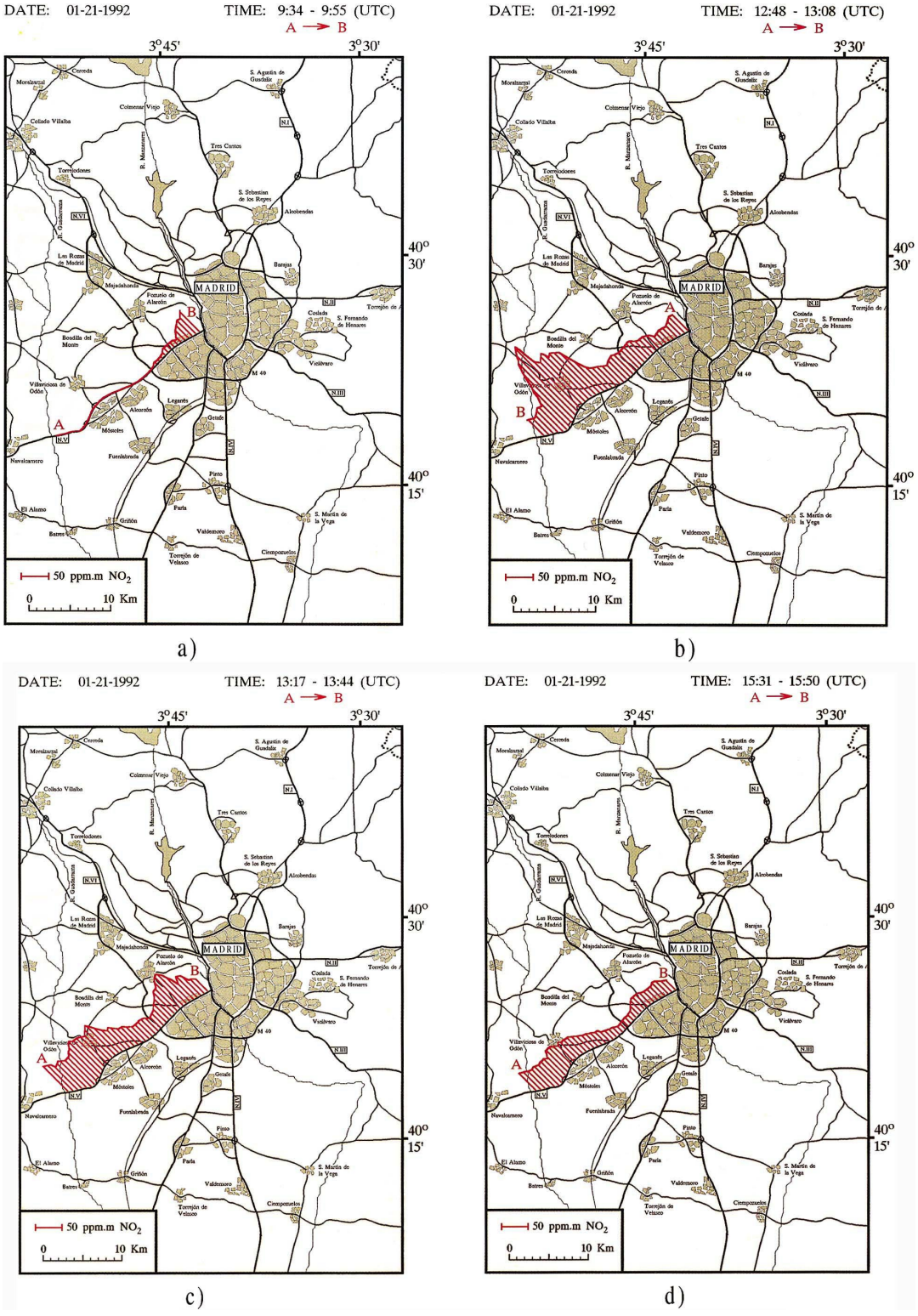
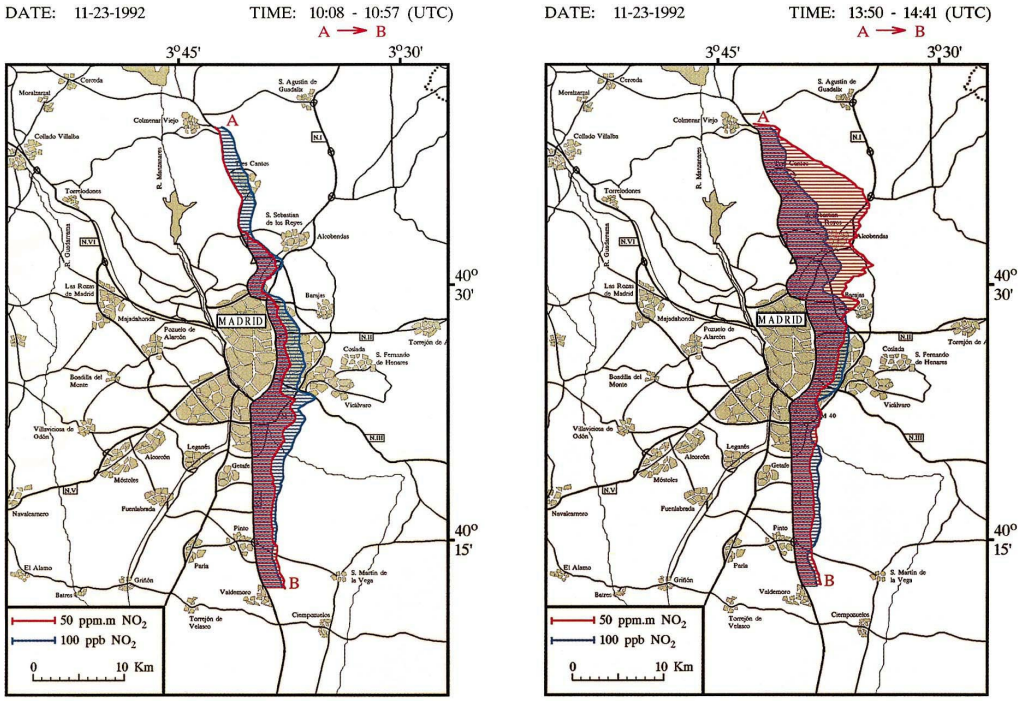
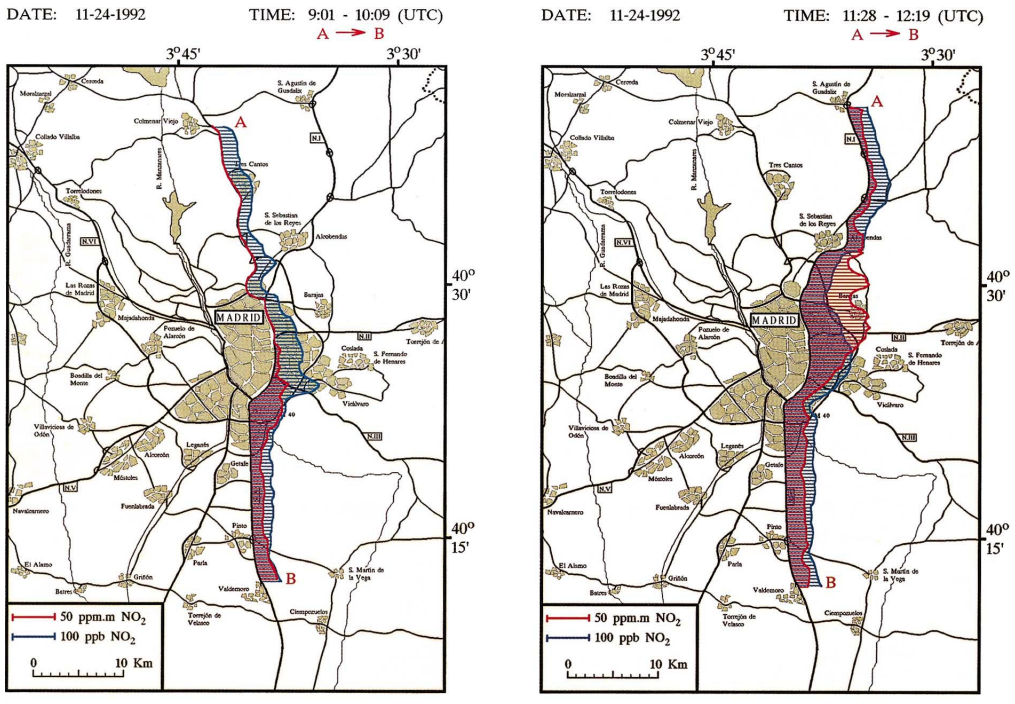

DATE: 01-21-1992
TIME: 9:34 - 9:55 (UTC)
A → B
3°45'
3°30'
40°30'
40°15'
MADRID
50 ppm.m NO2
0 10 Km
a)
DATE: 01-21-1992
TIME: 12:48 - 13:08 (UTC)
A → B
b)
DATE: 01-21-1992
TIME: 13:17 - 13:44 (UTC)
A → B
c)
DATE: 01-21-1992
TIME: 15:31 - 15:50 (UTC)
A → B
d)

図 1.29　測定結果 2



a) b)

図 1.30　測定結果 2



a) b)

図 1.31　測定結果 3

J. C. ST. John らは，アトランタにおける O_3 の調査を行った．調査の目的は，環境基準値を 1 時間平均値 120 ppb 以下から 8 時間平均値 80 ppb 以下に変更した場合，環境基準を達成していない地域数が変化するか評価するためである．調査には 1987 年から 1993 年まで 7 年間の測定局のデータを用いた．アトランタの地図を図 1.32 に示す．

1 時間平均値と 8 時間平均値の関係を図 1.33 に示す．両者に相関があることがわかり，以下の関係式を得た．また，相関係数は 0.92 であった．

$$C_{\max 8-h} = 5.27\,ppbv + 0.744 C_{\max 1-h} \qquad \text{式 1-26}$$

7 年間のデータを調査した結果，1 時間平均値の基準を達成できなかった日数よりも 8 時間平均値の基準を達成できなかった日数のほうが 3 日間多いことが分かった．

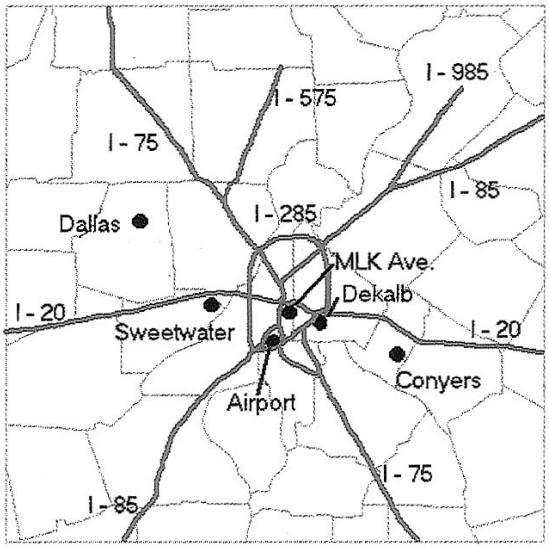


図 1.32　アトランタ周辺地図

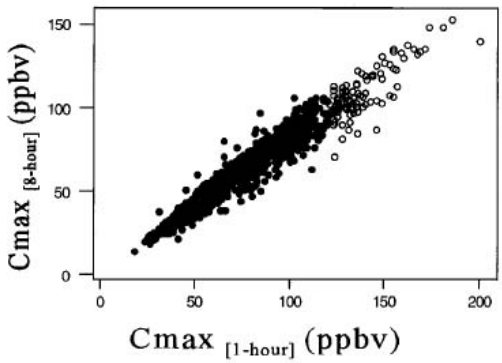


図 1.33　1 時間平均値と 8 時間平均値の関係

環境基準を超えた O_3 濃度の日時を調査した結果，高濃度の O_3 は数日間連続して観測されていることが分かった．一例として，1987 年 7 月 19 日から 8 月 11 日における O_3 測定結果を図 1.34 に示す．7 月 23 日から 26 日までと 7 月 29 日から 8 月 5 日までの 2 つの期間にそれぞれ高濃度の O_3 が観測された．

この出来事を解析するため，新たに ΔO_3 というパラメータを用いた．ΔO_3 は平均値の最小値と最大値の差と定義した．この時，最小値をバックグラウンドとし，最大値はバックグラウンドと光化学反応によって生成された O_3 の和とみなすことができる．図 1.35 より 7 月 29 日から 7 月 31 日にかけて ΔO_3 が増加していることが分かる．高濃度の O3 が観測された測定局が 3 日間で異なる．29 日では，南東に位置する Dekalb で高濃度の O_3 が観測された．その後，30 日では北西の Dallas で観測され，31 日に再び Dekalb で観測された．これは風と関係がある．図 1.36 より，29 日に北西だった風向が，29 日の深夜から 30 日に早朝にかけて南東に変化し，31 日に再び北西に変化していることが分かる．ガスプルームが風に運ばれて移動し都市部を循環し O_3 が再生成されることによって，O_3 濃度が高くなっていくことが分かった．

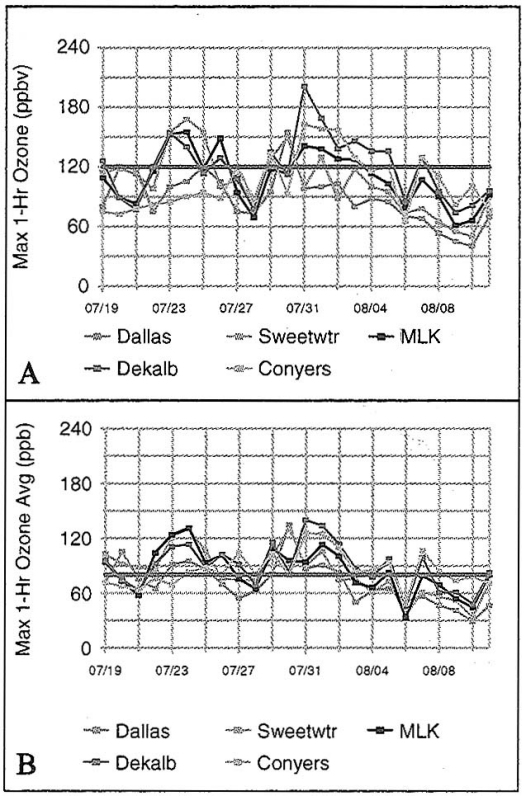


図 1.34　O_3 濃度の時間推移

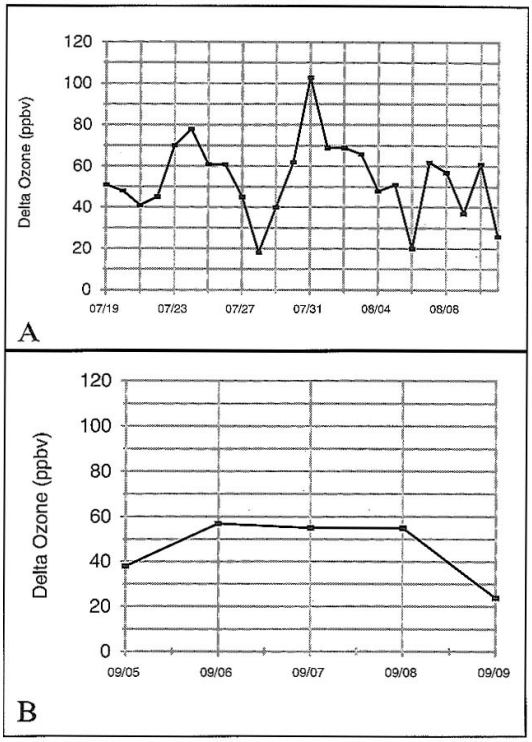


図 1.35　ΔO_3 の時間推移

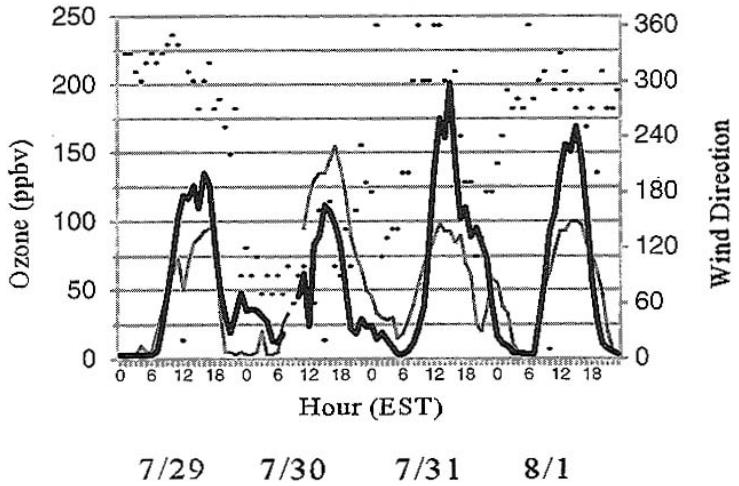


図 1.36　O_3 濃度と風向の時間推移

アナライザによる測定では，連続的な大気汚染物質の測定が可能であるが，電源確保や費用などの問題から任意の場所に多数配置し測定することが困難である．パッシブサンプラーによる大気汚染物質の測定では，時間分解能の高い測定値は得られないが，測定のために電源を必要とせず，取り扱いが比較的簡便で安価なため，任意の場所に多数配置できる．

また，大気汚染物質の動的振る舞いは，局所的な地域における気候や地形と関係があることが分かる．局所的な地域における大気汚染物質の振る舞いをより詳細に把握するためには，アナライザとパッシブサンプラーの両方の長所を併せ持ち，安価かつ小型で連続測定が可能なシステムが必要であり開発が望まれている[18].

本研究では，安価かつ小型な測定手段として各種ガスセンサに着目する．次節ではガスセンサの研究動向について NO_2 センサと O_3 センサについて述べる．

1.4　ガスセンサ

1.4.1　ガスセンサの要求される基本的な性質

[36][37][38][39][40][41][42]

我々の生活環境には，可燃性ガスや大気汚染ガスなど危険ガスが多数存在している．危険ガスによる事故を未然に防ぐため，ガスの種類や濃度を測定するガスセンサが開発された．ガスセンサには同じガスに対して違った動作原理を利用した物があり，素子構成材料にも様々なのもが使用されている．そこで，使用に際しては目的に適したセンサを選ばなければならない．ガスセンサの選択基準には，

(a)　検知・測定ガスの種類と濃度
(b)　要求される精度
(c)　検知期間
(d)　設置条件
(e)　設置および稼動のための経費

などがある．各項目について，より詳細な要件を表 1.11 に示す．実際にガスを検知する時，検知する対象ガスとその濃度が既知であるとガスセンサの選択方法は自然としぼられてくると考えられる．また，設置場所には家庭などの屋内と工場現場などの屋外が考えられ，選択基準がそれによって異なってくる．例えば，屋内に設置する場合と異なり屋外に設置する場合には温度や湿度や風速などが大きく変化する為，環境条件が過酷となる．一方で，家庭に設置する場合には，保守不要なものが望ましい．しかし，表 1.12 に示した各種ガスセンサのほとんどは，選択基準のうちいくつか欠けており，性能改善が必要である．また，ガスセンサシステムを作製の際，用途に応じた項目をできるだけ満たすように設計する必要がある．

表 1.11　センサの選択基準[50]

センサ選択基準

- 測定条件
  - ① 測定の目的：ガスの種類，警報の計測か
  - ② 測定量と範囲：どの程度のガス濃度，要求される最大および最小濃度
  - ③ 要求精度：許される誤差の大きさ
  - ④ 測定期間：どのくらいの時間の間か
  - ⑤ その他：連続測定か，一定時間ごとの測定か，遠隔測定かなど対象ガスの比重や拡散係数など
- センサの性能
  - ① 精度：測定値に対する許容誤差
  - ② 能力：測定できる最大および最小ガス濃度
  - ③ 応答：ガス濃度の変化に対する応答速度
  - ④ 安定性：湿度，温度，熱，振動などへの信頼性と長期性能
  - ⑤ 電気特性：素子抵抗値，必要な電力と電圧，各種ガスに対する感度特性，出力特性は直線か指数形か，ヒステリシスの有無
  - ⑥ その他：素子構造，複合IC化など
- 使用条件
  - ① 設置場所：建物内か屋外か，警報の場合はガスの滞留場所を予測
  - ② 環境：風向，風速，温度などの気象条件，ボイラ，加熱炉などの熱源の付近か
  - ③ 出力表示：センシング結果の表示方法
  - ④ その他：対象ガスの性質など
- 入手と保守
  - ① 価格　② 納期　③ サービスと保証期間
  - ④ 標準品か特注品か　⑤ 保守の難易度　⑥ その他

表 1.12　各種ガスセンサの性能比較[50]

	半導体ガスセンサ	固体電解質酸素センサ	接触燃焼式センサ	湿度センサ	電気化学式ガスセンサ	熱伝導式ガスセンサ	半導体化学センサ
感度	◎	◎	○	○*	◎	×	△
精度	○	○	◎	○	○	○	○
選択性	△*	—	△	—	○*	×	○
応答速度	◎	◎	○	△*	△	○	△
長期安定性	○*	○*	○*	△*	×*	○	×
メンテナンス	◎	◎	○	○	×*	○	○
経済性	◎	○	◎	◎	○	○	◎
測定範囲	数ppm～LEL	1ppm～100%	10ppm～3LEL	相対湿度1～100%	1～1000ppm	1～100%	数ppm

◎ 非常によい　○ よい　△ あまりよくない　× 悪い

LEL：爆発下限界濃度

＊ 研究開発が特に重点的に行われている。

1.4.2　NO_2 および O_3 測定用ガスセンサの最近の研究動向

現在までに研究開発されている NO_2 センサと O_3 センサを表 1.13 に示す. これらのガスセンサは，検出原理やガス感応膜材料の種類から次の 5 種類に大別される.

(a)半導体の電気伝導変化
(b)有機半導体の電気伝導変化
(c)圧電素子による質量変化
(d)固体電解質の電圧変化
(e)光学的変化

表 1.13　現在研究開発されている NO_2 センサと O_3 センサの感応膜材料の種類

NO_2 センサ		
ガスセンサの種類	感応膜材料	参考文献
半導体ガスセンサ		
	In_2O_3	[56]
	SnO_2	[63], [64]
	WO_3	[61], [62]
	In-Sn Oxide	[45]
	Bi_2O_3	[46]
	$Sc_2Cu_2O_5$, NiO, CuO	[55]
	InP	[57], [58], [59]
	Irdium oxide	[60]
	Au/n-Si	[67]
	Zn_2SnO_4	[44]
	SBA-15, SBA-16	[69]
有機半導体ガスセンサ		
	CuPc	[53], [57]
	PbPc	[44]
固体電解質ガスセンサ		
	NASICON/pyrochlore oxide	[54]
	$Pb_2M_2O_{7-y}$	[54]

	$Ba(NO_3)_2$	[44]
	Na-β / β”-alumina/$NaNO_3$	[44]
	NASICON/$NaNO_2$+Li_2CO_3	[44]
	Y_2O_3-ZrO_2/$CdCr_2O_4$	[44]
圧電素子ガスセンサ		
	CrTPP	[73]
	o-tokidine and indigocarmine	[52]
電気化学式ガスセンサ		
	Pt/Nafion	[66]
光学変化ガスセンサ		
	$Ti(Pc)_2$	[49]
	$[Ru(bpy)_3]Cl_2$	[50]
	Saltzman reagent	[50]
	CoO/SiO_2	[48]
	aqnacyanocobalt(3)-cobyrinate	[51]
	diazotizing, N,N-dimethyl-1-naphthylamine	[68]

O3 ガスセンサ

ガスセンサの種類	感応膜材料	参考文献
半導体ガスセンサ		
	SnO_2	[74]
	In_2O_3	[73], [74]
	ZnO	[70]
	InP	[57], [58], [59]
	In-Sn Oxide	[45], [76]
	WO_3	[44], [71], [74]
	Fe_2O_3+In_2O_3	[44]
	$Zn_2In_2O_5$-$MgIn_2O_4$	[44]
	SiO_2-CeO_2-In_2O_3	[44]
有機半導体ガスセンサ		
	CuPc	[57], [58], [59], [72]
	InAcAc	[75]
固体電解質ガスセンサ		
	KI	[77]

以下に，それぞれのガスセンサの例を示す.

(a)半導体の電気伝導変化

J. Tamaki らは，SiO_2/Si 基板上に WO_3 を成膜した NO_2 センサを開発した[61]. センサ構造を図 1.37 に示す．表 1.14 に示した 4 種類の WO_3 センサを作製し，NO_2 に対する応答特性を測定した．図 1.38 より，温度や湿度が制御されている環境下では，低濃度の NO_2 ガスに対して半導体式ガスセンサでも高感度を示すことが分かる．湿度や温度に対する特性に関してはこれからの課題である.

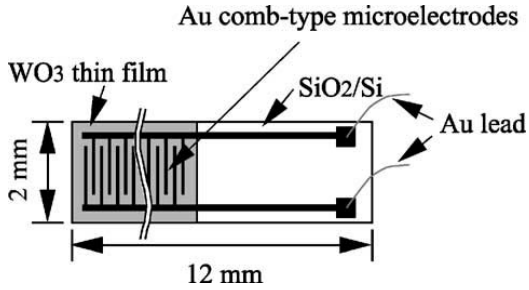


図 1.37　センサの構造

表 1.14　作製したセンサの種類

Table 1
Preparation conditions of WO_3 thin film sensors

Sensor	Amount of WO_3 (g)	Pentanol (ml)	Number of dropping	Thickness
A	0.02	2.0	1	Thin
B	0.02	2.0	2	Thick
C	0.01	2.0	1	Very thin
D	0.02	2.0	3	Very thick

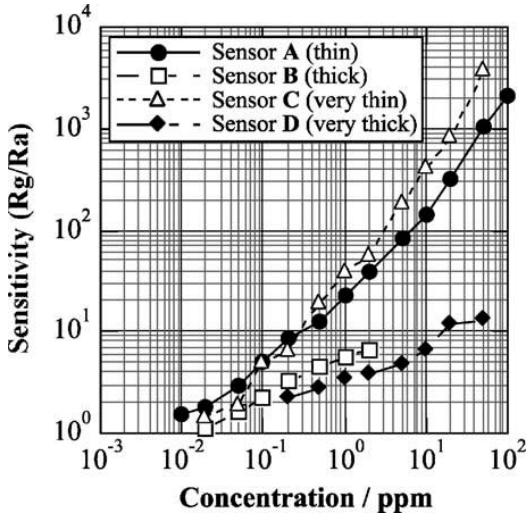


図 1.38　NO_2 に対する応答特性

山田らは，Surface Photo Voltage(SPV)法を用いた NO,NO_2 ガスセンサを作製した[69]．SPV 法は，Metal Insulator Semiconductor(MIS)構造を用い，次の方法でガスを検出する. (a)絶縁層へのガス吸着により, 絶縁層の静電容量を変化させる. (b)静電容量の変化により，半導体表面電位を変化させる．(c)半導体表面電位の変化を LED 誘起の光電流で測定する. 絶縁層としてメソポーラスシリカ SBA-15 と SBA-16 を作製し，それぞれ n-Si 基板上に成膜した．MIS 構造を作製するた

め，Au 電極をメソポーラスシリカ上スパッタ法で蒸着した．

一次元ヘキサゴナル構造を有する SBA-15 薄膜を導入した SPV-hex と，キュービック構造を有する SBA-16 薄膜を導入した SPV-cub を作製し，NO と NO_2 と標準空気に対する応答特性を測定した．それぞれの構造を図 1.39 に示す．測定装置を図 1.40 に示す．100 ppm の NO と 50 ppm の NO_2 と標準空気をそれぞれセンサに曝露できる構造になっている．LED をパルス照射し，バイアス電圧－光電流特性を観測し，SPV センシング特性を評価した．

測定結果を図 1.41 に示す．NO と NO_2 に対して応答していることが分かる．特に，NO_2 に対して応答した．また，キュービック構造をもつ SBA-16 薄膜を用いた SPV デバイスの方が大きなバイアスシフトを示した．感度の向上がこれからの課題である．

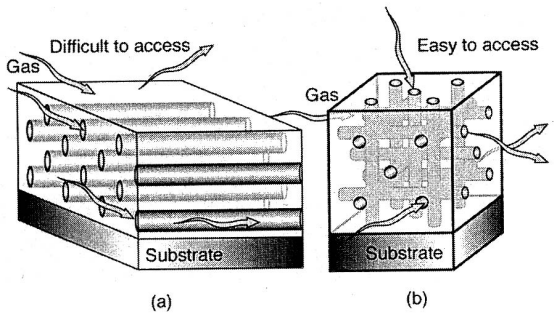


図 1.39　感応膜の構造(a)一次元ヘキサゴナル構造(b)キュービック構造

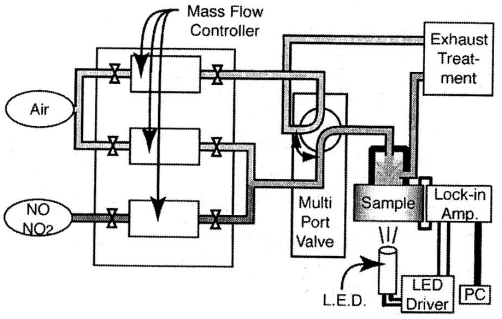


図 1　SPV 測定系
Fig. 1.　The SPV gas sensor detection system.

図 1.40　測定装置図

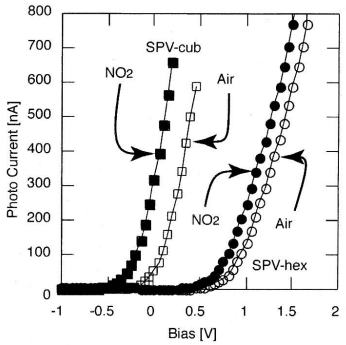


図 1.41　測定結果

Takadaらは, 半導体式ガスセンサを作製し大気中のO_3の長期測定を行った[73]. 作製した半導体式ガスセンサの構造を示す．一対のくし型 Pt 電極と Pt 薄膜ヒータがアルミナ基板上に堆積されている．ヒータは Pt 膜温度計として機能し，センサの動作温度を制御するために使用される．センサ素子は，In_2O_3 薄膜，酸化鉄の添加物と SiO_2 から較正される．

O_3 モニタリングの概要を図 1.42 に示す．半導体式ガスセンサの動作温度は 420 ℃に制御されており，周囲の温度変化の影響はほとんどない．図 1.43 に示すように, 絶対湿度の変化の影響を受ける．半導体式ガスセンサには 200 ml/min で大気が吸引されている．また，比較のために紫外線吸収方式(UV 法)の分析機器を用いて同じ大気を測定した．

測定結果を図 1.44 に示す．ガスセンサは初期較正のみ行い再較正を行っていないにもかかわらず，ガスセンサの測定値は 2 年間にわたって UV 法で測定した結果とよく一致した．夏季と冬季で測定誤差が見られ, 1 年を通じて測定誤差は 30 %以内となった．夏季にはガスセンサの測定値が UV 法よりも低くなり，冬季には高くなったことから，誤差の原因は湿度の変動の影響であると考えられる．

より高い精度を得るために湿度センサを用いて湿度補正を行った．恒温槽内で実験を行った結果，ガスセンサの測定値と UV 法の測定値には図 1.45 のような関係となった．次式の回帰方程式で記述することができ，相関は 0.999 となった．これより，恒温槽を用いた実験において，絶対湿度 1.8 から 40.9 g/m3 の範囲で湿度補正を行うことができた．大気測定において，湿度補正を行った時の結果を図 1.46 に示す. 測定誤差が減少し精度良く測定できていることが分かる．

ここで，開発された O_3 センサは，ポータブルオゾン検出器に組み込まれ，オゾンキャッチャー(AET-030P，新コスモス電機)として約 30 万円で販売されている．

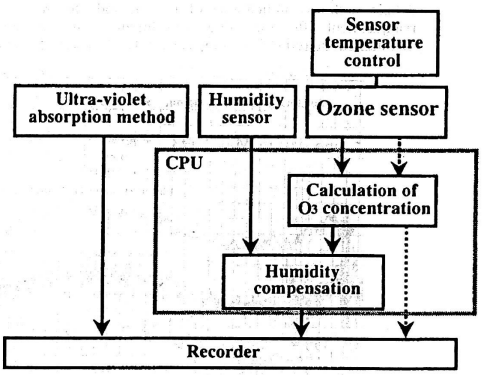


Fig.3. Block diagram of the present monitoring

図 1.42　測定装置概略図

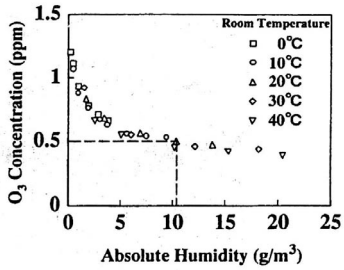


Fig. 4. Absolute humidity dependence of In2O3-based semiconductc O3 sensor

図 1.43　湿度依存

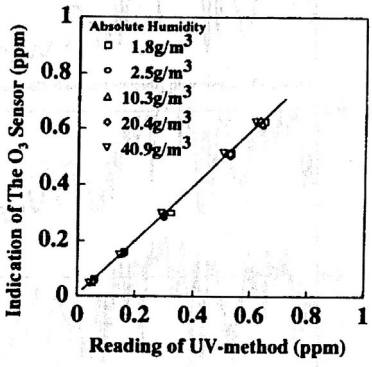


Fig. 6 Correlation between indication of the present O_3 sensor after the absolute humidity compensation and reading of the UV-method.

図 1.45　湿度補正曲線

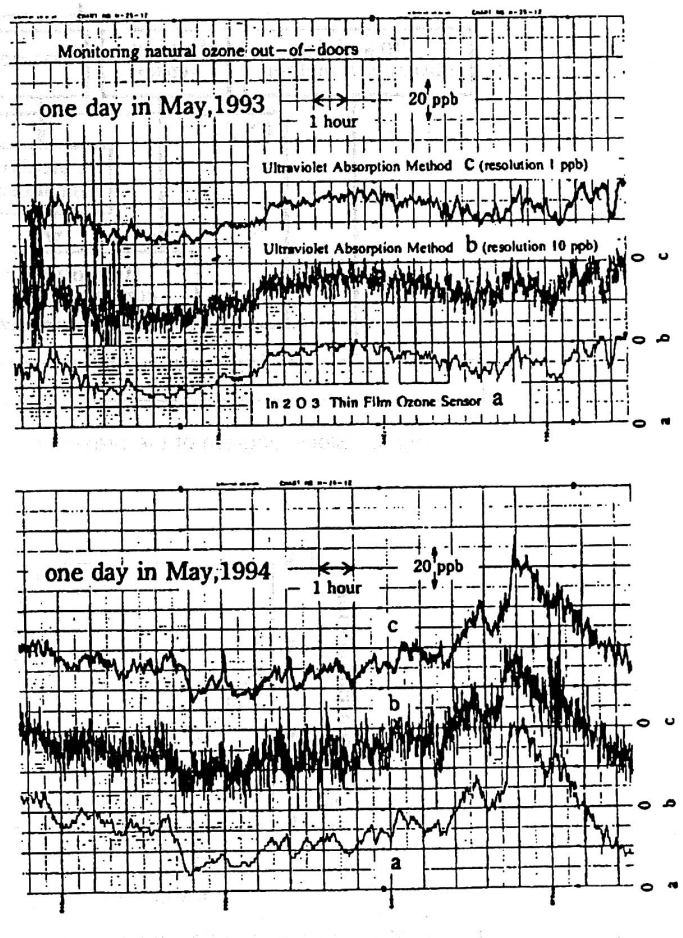


図 1.44　O_3 長期測定結果

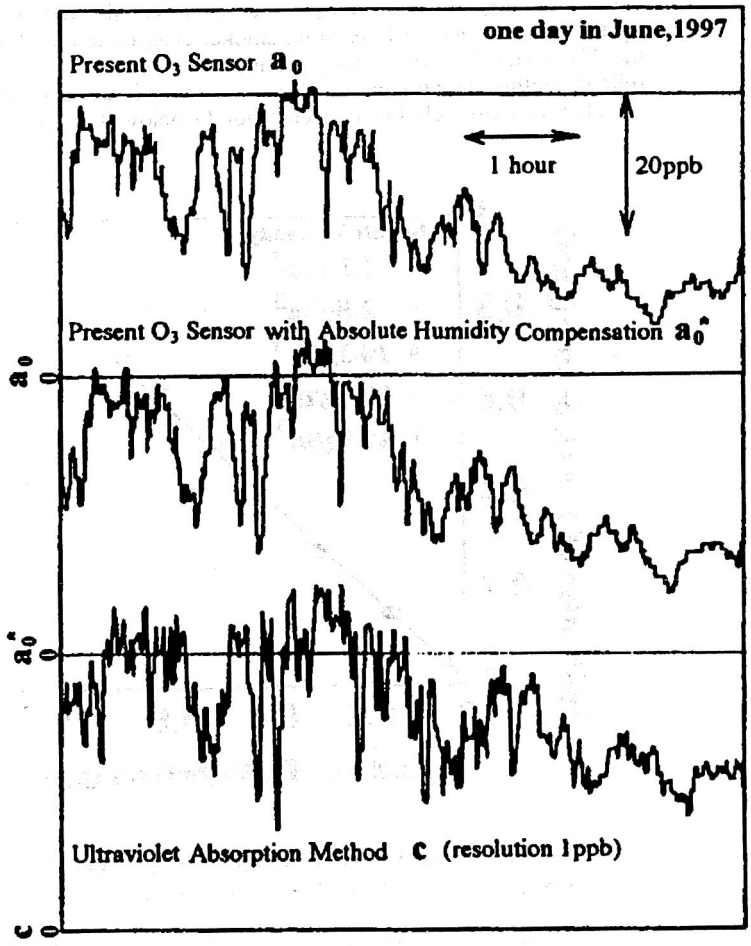


図 1.46　O_3 長期測定結果，湿度補正あり

Hattori らは，ITO 薄膜を用いた半導体式オゾンセンサを開発した[76]．ガスセンサの構造を図 1.47 と図 1.48 に示す．アルミナ基板に ITO 薄膜とヒータを堆積したセンサをセラミックベースにマウントした．

図 1.49 に示す実験装置を用いて，O_3 に対する良好な感度と応答速度を得るために最適な動作温度とスズの含有量の検討をした．その結果，動作温度 350℃でスズの含有量を 3 mol%にすることで，感度と応答速度と安定性のバランスが取れることが分かった．ガスセンサのオゾンに対する応答を図 1.50，湿度変化による応答の影響を図 1.51 に示す．相対湿度 20 %RH から 80 %RH において，ほとんど湿度の影響がないことが分かった．

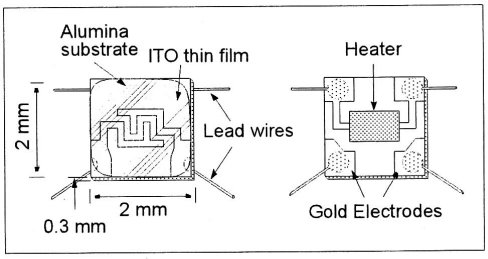


Fig. 1 Sensing Elements

図 1.47 ガスセンサの構造 1

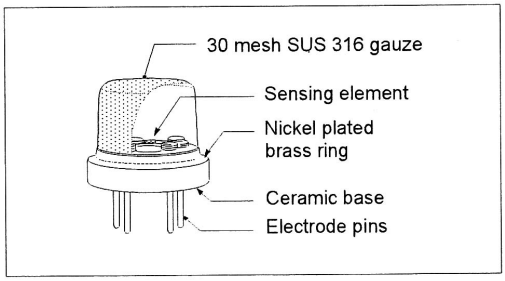


Fig. 2 Structure

図 1.48 ガスセンサの構造

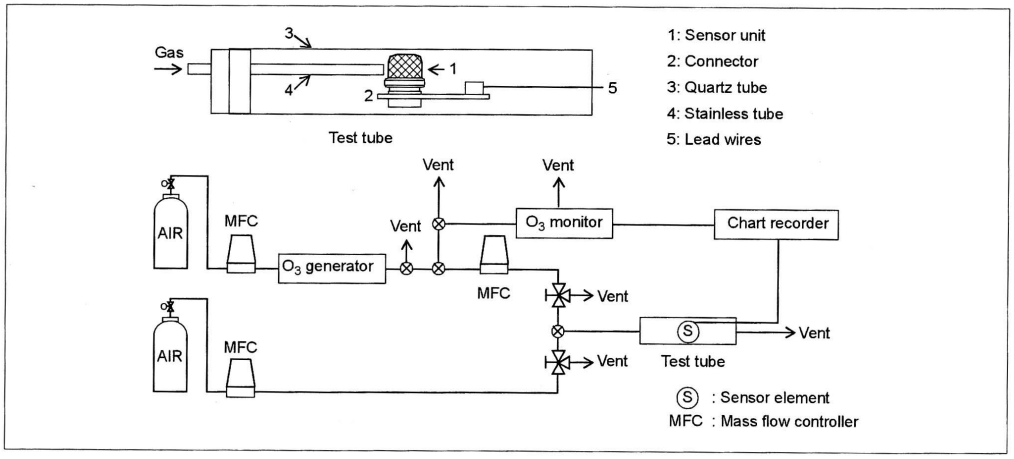


Fig.5 Sensor characteristic measuring apparatus

図 1.49　測定装置概略図

オゾンモニタの試作機を作製し, コピー機から発生する O_3 の変化を測定した．図 1.52 に見られるピークは, すべてコピー機が使用された時の O_3 と関係がある．コピー機のメンテナンスを行うため様々な溶媒が使用されたが，これら溶媒の影響は見られなかった．これより，O_3 検出用に用いることができると考えられる．開発された O_3 ガスセンサは FIS から SP-61 として販売されており，本研究

ではこのガスセンサを用いた.

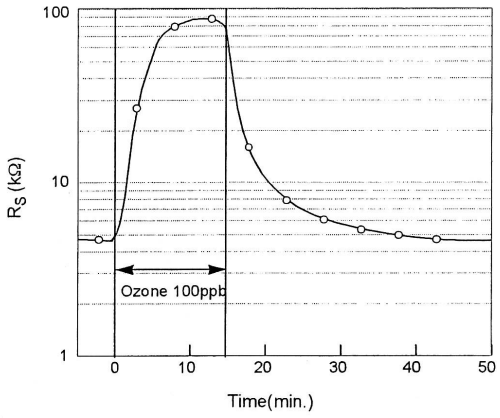


Fig. 10 Response speed

図 1.50　O_3 に対する応答スピード

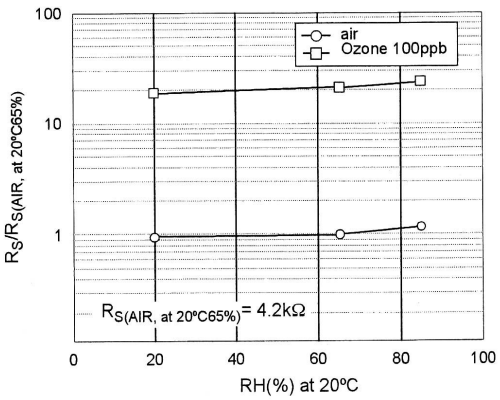


図 1.51　湿度依存性

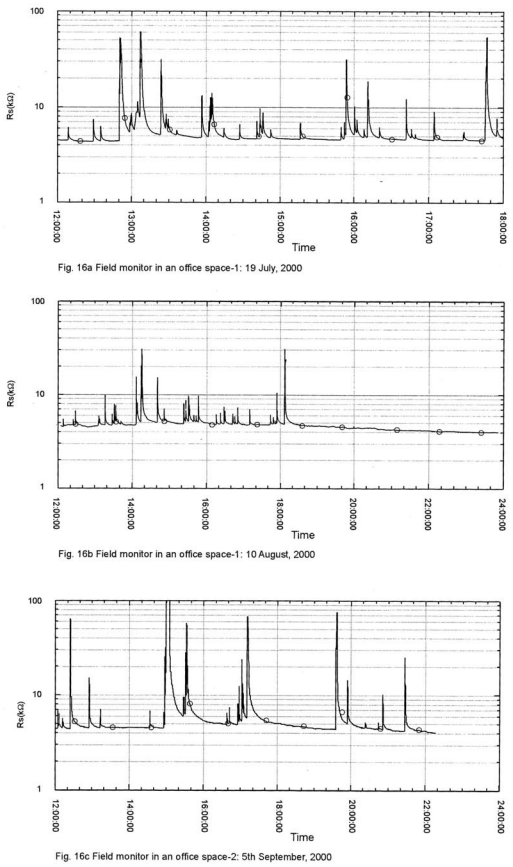


図 1.52　コピー室におけるモニタリング結果

(b)有機半導体の電気伝導変化

J. Brunet らは，銅フタロシアニン(CuPc)を用いたセンサを開発した[57]．CuPc センサの構造を図 1.53 に示す. アルミナ基板上に, くし型 Pt 電極と膜厚 3000 Å の CuPc を蒸着した．膜のサイズは，5×3 mm である．作製したガスセンサをステンレス製のセル内に配置し，ポンプによって大気をセル内へ 100 L/h で導入した．CuPc ガスセンサの応答メカニズムを図 1.54 に示す．導電率変化はガス濃度変化と関連がある．CuPc センサに DC1 V 印加して電流を測定した.

センサセルを France の Clermont-Frerand にある大気環境測定局と同じ場所に設置し, 測定局で測定された NO_2 濃度と O_3 濃度とセンサ応答を比較した. 図 1.55 より，測定した期間は NO_2 より O_3 の方が大気中に高濃度で存在していたので, ガスセンサ応答と O_3 濃度に相関があることが分かる．NO_2 に対しても応答しているので，ガスセンサは 2 つのガスの平均的な応答を示し大気中の酸化性ガスの総量を評価することができる．低濃度のガスに対して感度はあるが，選択性がない．また，フィルタを用いることで妨害ガスを取り除けるとあるが，実際に使用して大気を測定した結果がないのでフィルタの効果がわからない.

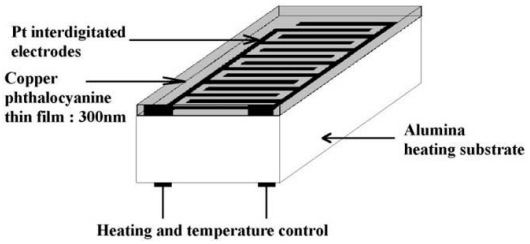


図 1.53　センサの構造

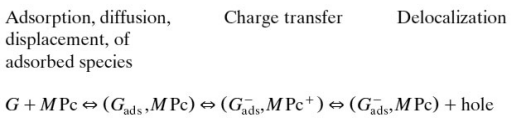


図 1.54　応答メカニズム

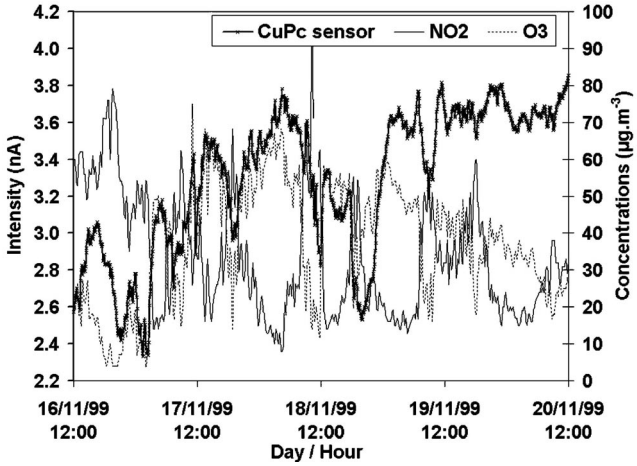


図 1.55　フィールド測定結果

(c)圧電素子による質量変化

花里らは，SAW 素子を用いた NO_x センサを作製した[43]．センサの構造を図 1.56 に示す．1 個のセンサ基板内に SAW 素子を 2 個並列に集積化しており，その一方の SAW 素子上に金属ポルフィリン CrTTP を真空蒸着法した．SAW 素子は温度依存性があるので，ガス感応用と参照用 SAW 素子の差動出力を検出するように構成され，SN 比の向上を図っている．

作製したセンサをセンサセル内に取り付け，ガスを 700 ml/min の流速で流してセンサ応答を測定した．センサ応答の測定結果を図 1.57 に示す．定常に達するのに 20 分，応答回復に 40 分かかっていることから，応答スピードの改善が今後の課題である．

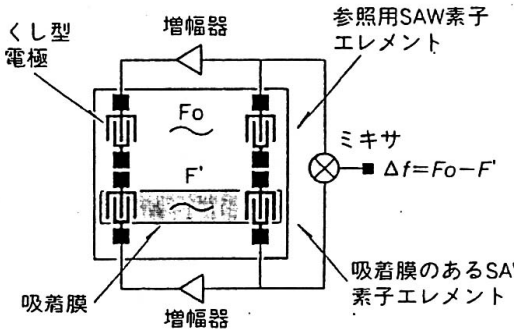


図 1.56　SAW 型センサの構造

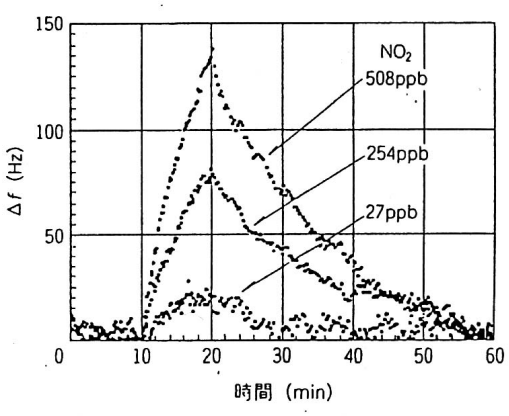


図 1.57　センサの応答曲線

(d)固体電解質の電圧変化

Y. Shimizu らは，固体電解質 NO_x センサを作製した[54]．センサは，伝導体に NASICON，電極にパイロクロア酸化物($Pb_2M_2O_{7-y}$: M = Ir, $Ru_{1-x}Pb_x$; x = 0-0.75)を用いて図 1.58 に示す構造となっている．センサを動作温度 400 ℃で駆動し，100 ml/min の流量でガスに曝した．20 から 200 ppm の NO と NO_2 それぞれに対する応答を測定した結果，ガス濃度の対数とセンサ応答に直線関係が得られた．各電極における直線の傾きを図 1.59 に示す．NO_2 に対して傾きは正となり，NO に対して傾きは負となった．他の妨害ガスに対する応答など選択性について今後検討する必要がある．

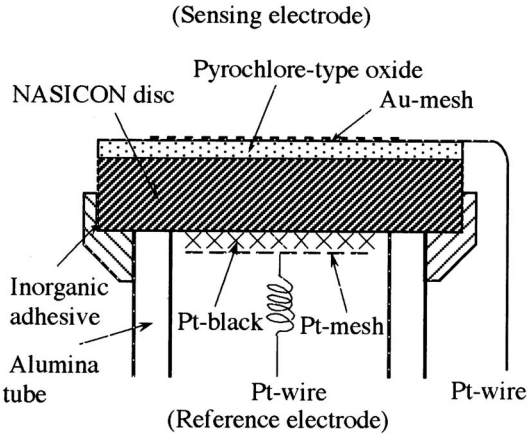


図 1.58　センサの構造

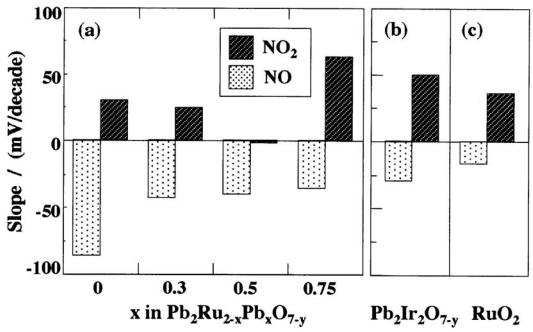


図 1.59　NO_x に対する応答

村上らは，市販の電気化学式ガスセンサ(A3OZ, CITY TECHNOLOGY)を用いた NO_2 測定システムを作製した[65]．測定系は図 1.60 に示すようなフロー系で構成されている．大気はポンプで吸引されガスセンサセルと温度湿度センサセルを通過し排気される．流量はマスフローコントローラーによって 500 ml/min に制御されている．また，ガスセンサの長期ドリフトを定期的に補償することを想定して，20 時間は外気，4 時間はゼロガス発生器からのゼロガスを測定するよう三方弁をタイマにより切り替える機能が備わっている．

作製したシステムと NO_x アナライザで実際に大気を測定した結果を図 1.61 と図 1.62 に示す．図 1.61 より，システムと NO_x アナライザの 1 時間平均値を比較すると精度良く測定できていることが分かる．しかし，図 1.62 のように 5 分値を比較すると，ガスセンサ応答が湿度変化の影響を受けていることが分かる．より短時間の濃度変化を測定するためには，湿度の変化による影響を補償する必要がある．実験的に湿度補償する感度補正式を求め，湿度保証した結果を図 1.63 に示す．図 1.63 より，湿度変化による影響を補償することができ，精度良く測定できることが分かった．ゼロガス発生器を取り付け，自動でゼロ点を較正できる機能がついている点が興味深い．

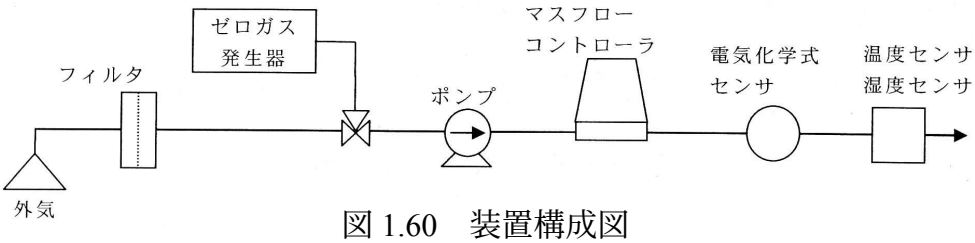


図 1.60　装置構成図

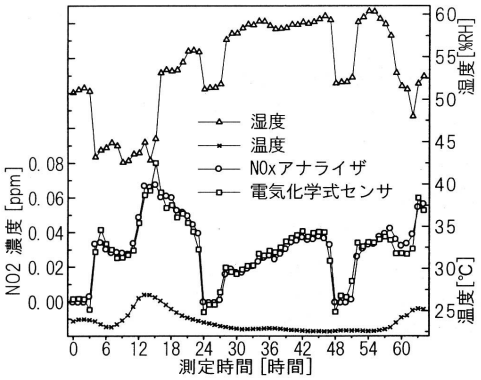


図 1.61　測定結果(1 時間値)

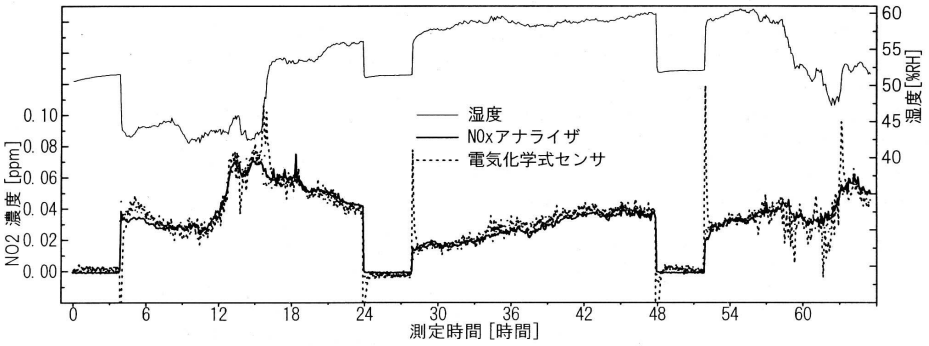


図 1.62　測定結果(5 分値)

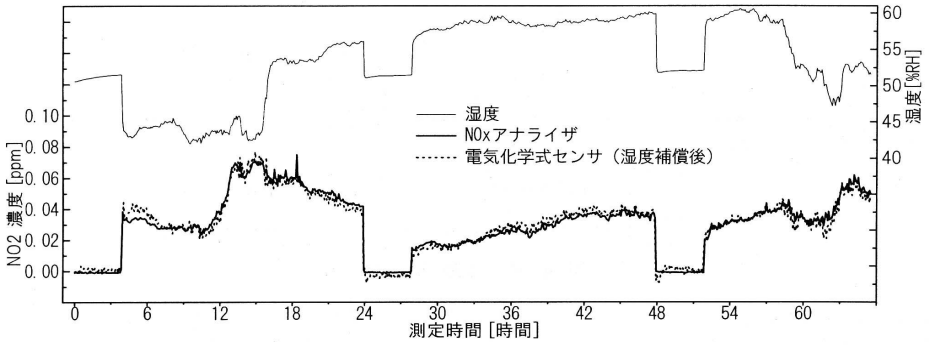


図 1.63　湿度補償後の測定結果(5 分値)

(e)光学的変化

Koshizaki らは，NO によって光の透過率が変化する CoO を分散させたナノ複合材料フィルムを同時スパッタ法により SiO_2 基板上に堆積し，新しい NO_x センサを作製した[48]．マトリックスには，SiO_2 を用いた．作製したフィルムは，350 ℃で NO に曝すと 400 nm から 800 nm の波長で透過率が可逆反応する．NO 感度を NO(1 %)/N_2 と空気中における透過率の比とした時，NO に対する応答特性を図 1.64 に示す．フィルムの応答特性は，(a)光透過率を変化させる CoO ナノ粒子，(b)ガス分子の道を作る微細孔(c)光透過率が測定可能とする透明な SiO_2 マトリックスから構成されるナノ構造から生じていると考えられる．感度の向上が今後の課題である．

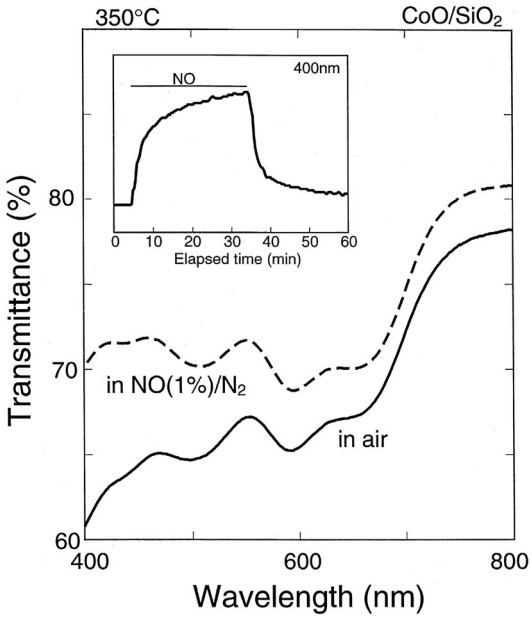


図 1.64　NO に対する応答

T. Ohyama らは，NO_2 に対して呈色反応を示す試薬を多孔質ガラスに塗布した NO_2 センサを作製した[68]．試薬には，sulfanilamide(SFA) と N,N-dimethyl-1-naphthylamine(DMNA)を用いた．試薬は NO_2 と反応して赤色に呈色する(図 1.65)．作製したシステムを図 1.66 に示す．センサと 525 nm 一定の波長を出す LED と photodiode から構成されており，吸光度変化から NO_2 濃度を計算によって求める．

実際の大気を測定した結果を図 1.67 に示す．参照用として NO_x アナライザを用いた．測定した期間において，温度変化は 9±2 ℃で相対湿度変化は 35 %か

ら 70 %であった．作製したセンサシステムによる測定値と NO_x アナライザによる測定値は，1 時間平均値において湿度の影響を受けることなくよく一致した．センサに用いた試薬と NO_2 の反応は可逆反応ではないので，長期間測定するためにはセンサを交換する必要がある．

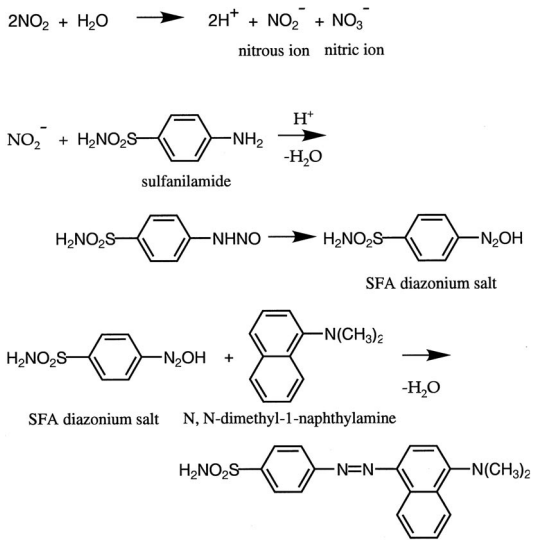


図 1.65　呈色反応のメカニズム

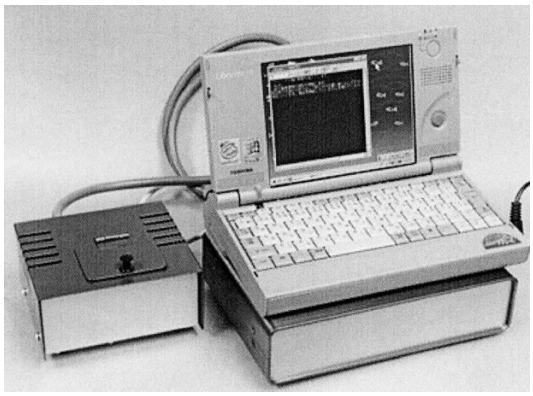


図 1.66　開発した装置の写真

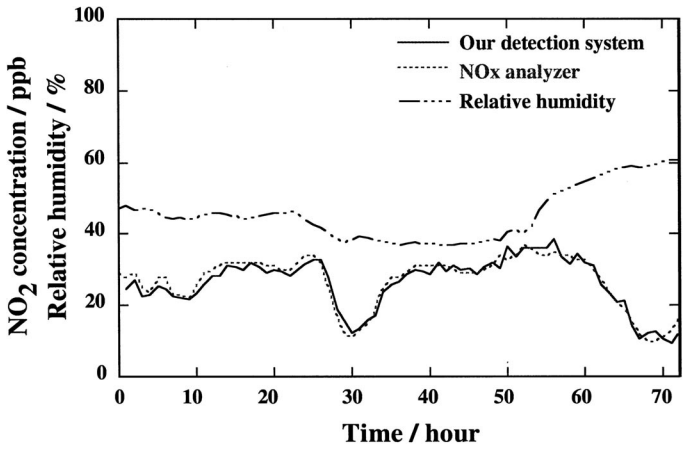


図 1.67　NO_2 測定結果

F. Baldini らは金属ジフタロシアニンである bis(phtalocyaninato)titanium(Ⅳ) [Ti(Pc)$_2$]を光学的に NO_2 を検出するために提案した[49]．Ti(Pc)$_2$ をアルミナメンブレン上に成膜した．Ti(Pc)$_2$ は NO_2 に曝されると以下の酸化反応が起き，可視光において赤と緑のスペクトルに変化が起きる．

$$Ti(Pc)^2 + NO_2 \leftrightarrow (Ti(Pc)_2^{+} NO_2^{-}) \qquad \text{式 1-27}$$

$$Ti(Pc)_2^{+} NO_2^{-}) + NO_2 \leftrightarrow [(Ti(Pc)^2)^{++} 2NO_2^{-}] \qquad \text{式 1-28}$$

最初の反応スピードのほうが二番目の反応よりもはやい．また共に可逆反応であるが，はじめの反応は 1 日単位で二番目の反応は分単位である．そこで，UV を照射することで，物理的化学的にセンサを傷つけることなく，還元反応を起こさせることができる．

測定結果を図 1.68 と図 1.69 に示す．検出限界は 0.6 ppm となり，環境計測に用いるためには感度向上が今後の課題となる．

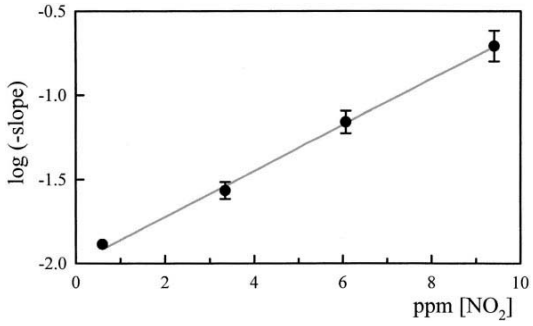


図 1.68　NO_2 に対する応答

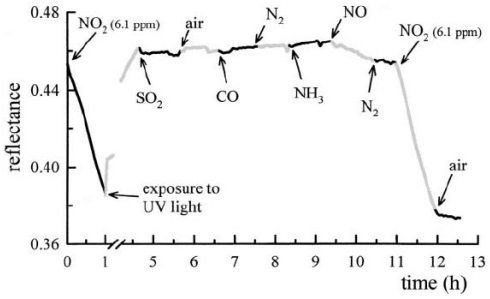


図 1.69　その他ガスに対する応答

福地らは，高輝度 LED を用いた NO_2 計測用差分吸光装置を開発した[47]．装置の概念図を図 1.69 に示す．差分吸収分光法は，既知のスペクトルの光源からの光を長光路伝搬させた後のスペクトルとの比較から光路中の測定対象物質の線積分濃度を求めるものである．

大気中の NO_2 濃度測定を模擬するために，図 1.70 に示すような長光路を用いた実験を行った．送光系からの LED 光は 46.5 m 伝搬させた後，径 50 mm のアルミ平面鏡によって反射され，受光系によって検出される．送光系から 15 m 離れた地点において(N_2＋NO_2)混合ガス(4300 ppm)を放出しその後放出を停止した時の測定結果を図 1.71 に示す．測定できた最低 NO_2 濃度を 0.2 ppm(放出停止後 3 分後)とすると，測定感度は 18.6 ppm-m となった．測定区間に障害物などが存在した場合には測定が困難になると考えられる．

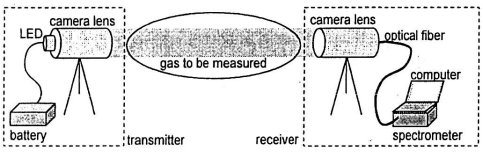


図 1.69　装置の概念図

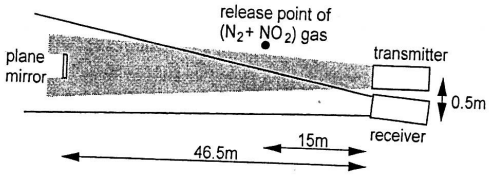


図 1.70　実験の配置図

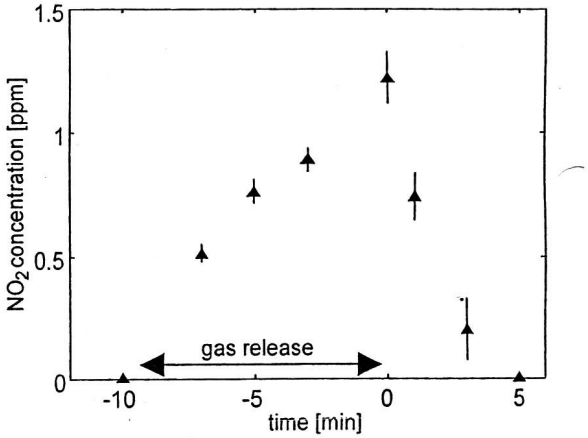


図 1.71　NO_2 測定結果

(f)その他
特定のガスに対してのみ選択性をもつガスセンサを開発するだけでなく，選択性がなくても複数のセンサを使用し，主成分分析やニューラルネットワークなどのパターン情報処理によりガスを識別したり検出したりする方法が提案されている．大気環境計測への応用に向けて，ガス種の識別やガス濃度の定量を行った研究例について以下に示す．

I. Sayago らは, 8 種類の半導体式ガスセンサを用いたガスセンサアレイによるフロー系システムを作製し，ニューラルネットワークによるパターン処理によりガス種の識別を行った[64]．50 ppm から 200 ppm の CO，propanal，toluene と 0.5 ppm から 2 ppm の NO_2 の単一ガスもしくは 2 成分混合ガスに対するガスセンサ応答を測定し，ニューラスネットワークで学習し識別を行った．識別率は 93.6 %となり精度良く測定を行えた．今後の予定は，3 種類以上の混合ガスについて検討を行う．しかし，実験には乾燥空気が用いられているので，湿度を含んだ大気の時に識別できるかが課題となる．

S. Zampolli らは，室内空気質の監視を行うため，小型で安価な e-nose に基づいた半導体式ガスセンサアレイと信号処理技術を用いたシステムを開発した[79]．4 種類のガスセンサで構成されたガスセンサアレイと湿度センサの応答パターンと菅野タイプのファジー理論を用いて CO と NO_2 の識別と定量を行った．45 日間にわたって 2000 パターンのデータを収集し，1400 パターンをファジーシステムの学習に用いて残りの 600 パターンを学習の評価に用いた．図 1.72 より，NO_2 は 20 ppb，CO は 5 ppm の低濃度まで識別定量することができた．測定誤差が大きいので改善する必要があると考えられる．

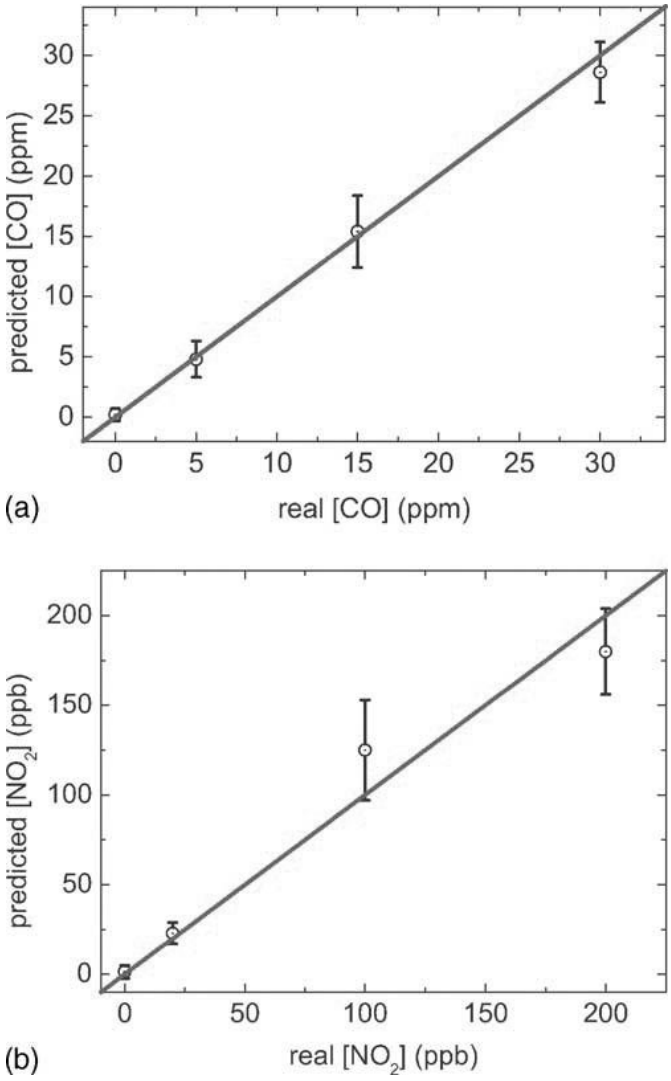


図 1.72　濃度推定結果

Th. Becker らは，大気汚染物質を観測するために 2 つの SnO_2 ガスセンサを用いたフロー系システムを開発した(図 1.73)[80]．厚膜センサと薄膜センサをそれぞれ 270 μL のセルに設置した．大気汚染物質として，CO，NO，CH_4，NO_2，O_3 に着目した．測定は表 1.15 に示すような 6 ステップからなり，はじめにガスセンサを較正し次に大気の測定を行う手順になっている．測定前に，ガスセンサを較正するので信頼性のあるデータが得られる．ステップ 5 で，センサセルに閉じ込められた汚染ガスに対するガスセンサ応答が個々のガスに対して独特の特徴を持った応答波形となった．大気の連続モニタリングを実現するためには，時間分解能の向上が課題である．

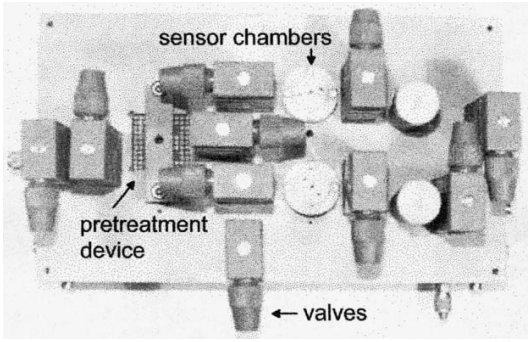


図 1.73　作製した装置の写真

表 1.15　測定手順

Sequence of operational steps used in carrying out measurements on polluted gas samples

Step	Duration (min)	Function	Test gas	Flow condition
1	60	calibration	humidified synthetic air	constant flow 500 sccm
2	90		humidified synthetic air	no flow
3	20		humidified synthetic air	constant flow 500 sccm/min
4	30	measurement	polluted air	constant flow 500 sccm
5	90		polluted air	no flow
6	20		humidified synthetic air	constant flow 500 sccm

A. Roncaglia らは，6 つのガスセンサで較正されたガスセンサアレイの応答パターンと PCA と nearest-neighbor を用いて混合ガスの種類の識別と定量化を行った[81]．対象ガスを BTX(benzen，toluen，xylen)，CO と NO_2 として行った結果，CO に対しては識別率は 69 %となったが BTX と NO_2 では識別率は 80 %以上となった．しかし，温度一定，湿度一定の環境下で実験が行われているので，温度と湿度が変化した場合について検討する必要がある．

1.5　センサネットワークの最近の研究動向 [82][83][84][85][86]

近年，MicroElectroMechanical System(MEMS)加工技術により，センサの小型化と低消費電力化が進んでいる．これに伴い，電源が確保できないような場所など従来では不可能だった場所にセンサを配置することが可能となった．また，無線通信技術と半導体実装技術が進展したことに伴い，無線通信デバイスの小型化も進んでいる．多数の小型化したセンサと無線通信技術を用いて，位置検出，温度分布，湿度分布，ガス分布などの環境情報を把握する事を目的としたセンサネットワークの研究が盛んになってきた．センサネットワークを構築するための主な技術的課題は，小型化，低消費電力，ネットワーク，センサノードのメンテナンスが考えられる．

(a)　小型化・低消費電力

代表的な例として，University of California Berkeley の研究プロジェクト，Smart Dust がある[89]．Smart Dust プロジェクトは，高密度なセンサネットワークを構築するため，センサ，トランシーバーやコンピュータを組み込んだ立方ミリメートルの Mote と呼ばれる小型の自立型センサノードを開発することである．MEMS 技術により，小型のセンサや光通信部品などを作製し，狭いスペースに低消費電力の部品を配置することができる．図 1.74 に Smart Dust Mote の概念図を示す．Mote は光信号による無線通信機能と太陽電池による発電機能をもつ．

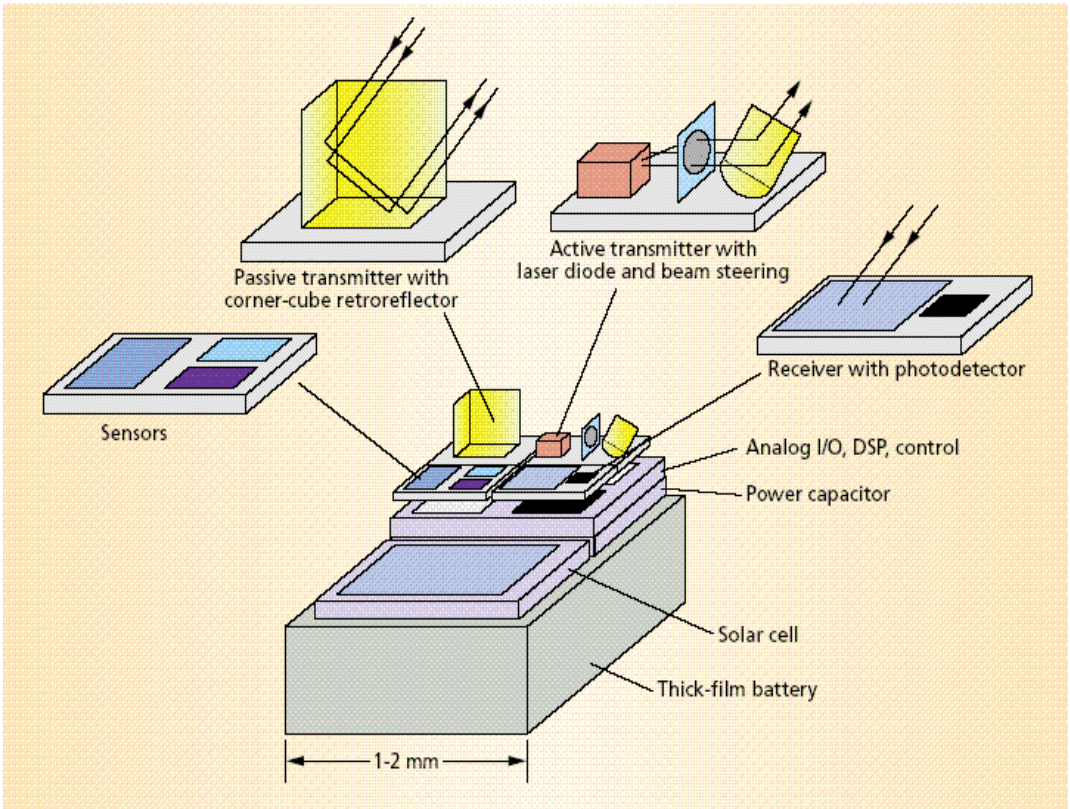
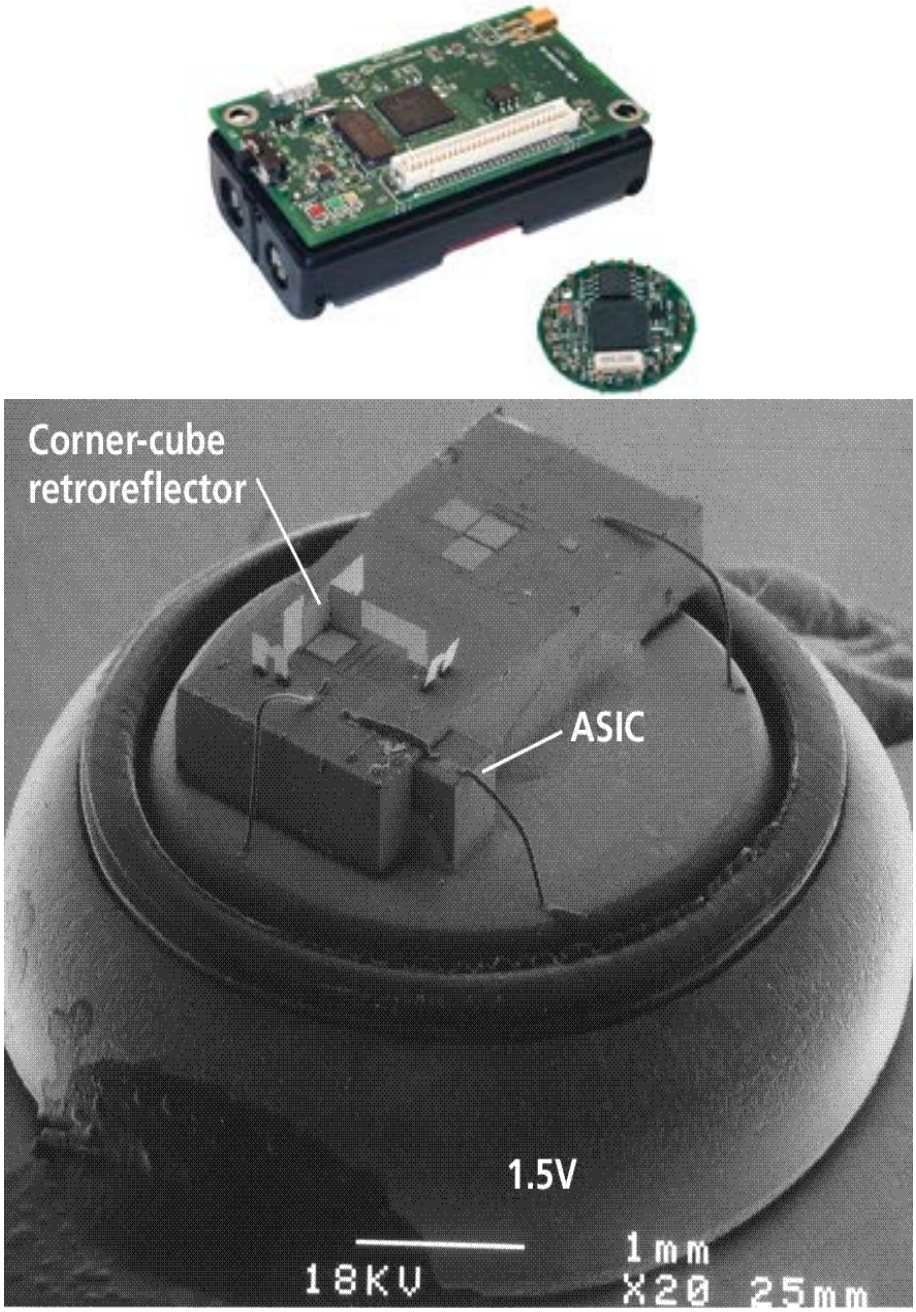


図 1.74　Smart Dust 概念図[89]

また，ネットワークアルゴリズムの試験を行うため，ハードウェアとして市販の部品を使用して無線センサノードを作製した．例として，インテル･リサーチの iMote[92]やクロスボー社の Mica[91]，UC Berkely が開発した Smart Dust の試作機[4]などがある(図 1.75)．これらの Mote を用いて，表 1.16 に示すような無線センサネットワークの試験プロジェクトが行われている．



(b)　UC Berkeley による試作機[89]

図 1.75　Mote の写真

表 1.16　無線センサネットワークの試験プロジェクト[85]

無線センサー網の試験プロジェクト

目的	センサー	ノード数	実施組織
メーン州グレートダック島で，海鳥の営巣行動や周囲の気候を観察する	温度センサー，湿度センサー，赤外線センサー	150	カリフォルニア大学バークレー校，インテル
オレゴン州ポートランドとラスベガスで，高齢者施設の居住者の行動を分析する	モーション（運動）センサー，圧力センサー，赤外線センサー	130	インテル
対戦車用地雷に通信機能を持たせ，地雷原での位置調整を自動化する	位置センサー，方向センサー，加速度センサー	96	米国防総省高等研究計画局（DARPA）
レッドウッドの木の周りの微気候を観測する	温度センサー，湿度センサー，光センサー，大気圧センサー	80	カリフォルニア大学バークレー校，インテル
マイクロチップ工場で，ポンプや集塵モーターの運転状態を監視する	振動センサー，回転センサー	70	カリフォルニア大学バークレー校，インテル
ブドウ園で，ブドウの成長状況や真菌感染への耐性を調査する	温度センサー	65	インテル
射撃音を感知し，三角測量を用いて射撃手の位置を特定する	音センサー，衝撃波センサー，位置センサー	45	米国防総省高等研究計画局（DARPA），バンダービルト大学
カリフォルニア州ジェームズ・サン・ジャシント山脈保護区で微気候の記録を行う	温度センサー，湿度センサー，雨量センサー，光センサー，風力センサー	30	カリフォルニア大学ロサンゼルス校
ゴールデンゲートブリッジの動きを監視する	振動センサー，加速度センサー	設計中	カリフォルニア大学バークレー校

(b)　ネットワーク

一般的なセンサネットワークの構造を図 1.76 に示す[90]. センサノードの集合，プロセシングエレメント(PE)の集合，PE 間を相互に連結する通信ネットワークから構成されている．PE と PE につながっているセンサをクラスターと呼ぶ．データはセンサから PE へ送られ，PE でデータの統合が行われる．データ処理は，クライアント/サーバーモデルが使用されている．クライアントがデータをサーバーに送信し，サーバーでデータ処理を実行する．しかし，ネットワークを介して多くの相互通信が必要になったり，処理を行っている間ネットワークに常時つながっていなければならない．多数のノードからなる無線ネットワークで一般的なセンサネットワークの構造を用いると，集約されたデータ量が多くなること，無線ネットワークにおける通信帯域が狭くなること，電力が限られていること，ネットワーク接続が不安定であることなど問題が生じる．

.

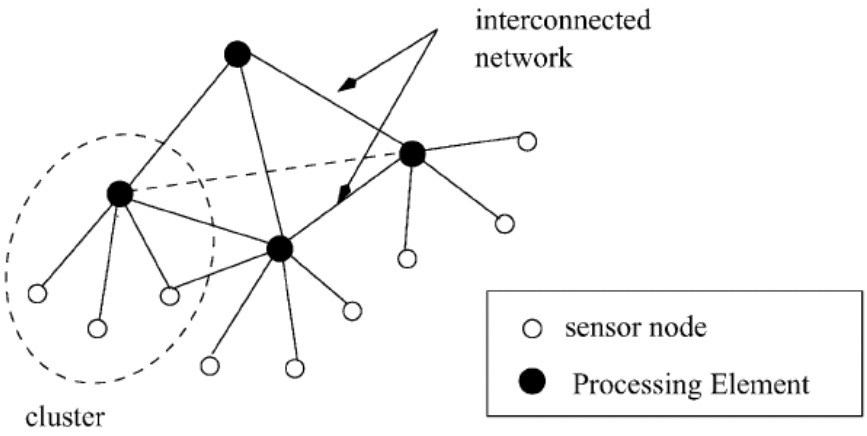


図 1.76　ネットワークの構造[90]

表 1.17　無線ネットワークの代表例[84]

表1　センサ向け近距離無線ネットワークの代表例

名称	微弱無線*1	無線LAN（IEEE802.11b）	Bluetooth（IEEE802.15.1）	ZigBee（IEEE802.15.4）	特定小電力無線*5
変調方式	FSK方式	直接拡散方式のスペクトラム拡散技術	周波数ホッピング方式のスペクトラム拡散技術	直接拡散方式のスペクトラム拡散技術	FSK方式など
送信出力	500μV/m以下（3m法）*2	30mW～100mW	1mW（100mW版も）	1mW（100mW版も）	10mW以下
利用する周波数帯	316.74MHz/307.74MHz	2.4GHz帯	2.4GHz帯	2.4GHz帯および868MHz帯（欧州）/915MHz帯（米国）	400MHz帯，1200MHz帯など
現状の送受信モジュールの大きさ	38mm×28mm×3.6mm	CompactFlashカード大（36.4mm× 42.8mm×3.3mm）	9.8mm×9.6mm×1.8mm*3	開発中	26mm×29mm×8mm*6
現状の消費電流/電力	データ送信時に約20mA，データ受信時に約10mA，待機時の平均が約1mA	送信時が300mA程度，受信時が200mA程度	送信時および受信時が60mA程度	単3型の乾電池2本で6カ月～2年間利用することを目指す*4	送信時26mA，受信時11mA*6
伝送距離	50m	50m～100m	10m（パワーアンプを利用した場合100m）	10m～75m*4	数百m～1km*5
最大データ伝送速度	512ビット/秒	11Mビット/秒	721kビット/秒	115k～250kビット/秒，10k～28kビット/秒（868MHz帯および915MHz帯の場合）*4	4.8kビット/秒*6

*1 セイコーエプソンの送受信モジュールの場合
*2 日本の法規制での微弱無線の定義では，周波数が322MHz未満の場合，3m離れた位置での電界強度が500μV/m以下と規定されている。ダイポール・アンテナを使った場合では50nW程度になるという　*3 村田製作所の送受信モジュールの場合　*4 ZigBee Allianceで想定する値　*5 コードレス電話向けモジュールも，特定小電力無線並みに出力が小さく，モジュールの小さな製品がある　*6 上田日本無線の送受信モジュールの場合

多数のセンサを使いどのようにネットワークを構築するかが課題となる．この課題に対して，アドホックネットワークの研究が行われている．複数のセンサノードを無線でつなぎ，マルチホップ接続する．センサは，自分自身が測定した情報を付近にあるノードを介して伝達し，付近のノードからの情報も伝達する．個々のノードが長距離の無線伝送能力がなくても，情報の長距離伝送が可能となる．個々のノードの消費電力を抑えることも出来る．ネットワークの構成が固定せず，新たに追加されたり移動するノードを用意しネットワークに取り込むことが出来る．University of California Berkeley は，センサ向けの OS，TinyOS にマルチホップ接続機能を組み込む研究を進めている．

無線を利用したセンサネットワークは大きく二つに分けることができる．ネットワークにつなぐセンサ間の距離が数 km 以上離れているネットワークと，センサ間の距離が数百 m 以下というネットワークである．前者の場合に利用できる無線インフラの一つは，携帯電話網がある．後者の場合に利用できる無線通信技術は現在開発が進んでいる．出力が非常に小さく伝送距離が数 m の微弱無線や，出力が 1mW 程度で伝送距離が 10m から 100m の Bluetooth や ZigBee，出力が 10mW 以下の特定小電力無線などが挙げられる．主な例を表 1.17 に示す．

多数のノードからなるネットワークを構築する際，マルチホップ接続だけでは不十分である．Smart Dust のように多くのセンサをばらまいた場合は，センサの位置を把握し，どこのデータを計測しているかを明確にする必要がある．そのため，一つ一つのセンサの位置を把握するための研究も行われている．

また，高密度でノードが設置されたセンサネットワークでは，同じ現象を複数のノードが測定する可能性がある．そのため，ノード間で時刻が同期している必要がある. 安藤らは, Bayes 推定に基づく最適同期手順を提案している[93]. センサの周りで雑音電波の発生などありふれて生じる事象が同期の手がかりとなり，近隣のセンサが同期グループを形成し，これらが併合されながら単一の時刻に収束していくことを示している．

(c)　センサの較正法

従来の少数のセンサで構成されるネットワークでは，装置に較正インターフェースが組み込まれていたり，工場で較正され長期間構成する必要がないように作られていた．また，センサノードの数も少なくセンサを個別に管理し較正を行うことが可能であった．

多数のノードで構成されたセンサネットワークでは，新たなセンサの較正方法が必要となる．なぜなら，小型化されたセンサの多くは較正を行うためのインターフェースを持っておらず，仮に持っていたとしても人手を介して個々のセンサを較正するには時間と労力が必要となるからである．そこで，センサを自動較正するための研究が行われている．以下にその研究例をあげる．

K. Whitehouse らは，センサネットワークにおけるアドホック位置測定システムの較正方法について研究した[87]．各デバイスを個別に較正する代わりに，較

正をパラメータ推定に置き換え，各デバイスをパラメータで表示しシステム全体の誤差が最小となるようにパラメータを最適化を行った．

図 1.77 のように，作製したアドホック位置測定システム Calamari を 30cm×30cm のグリッド内に 32 個配置し実験を行った．Calamari は RF パルスと音波パルスの到達時間差から送信機と受信機間の距離を推定する．較正を行う前に距離を推定した結果，平均誤差が 74%となった(図 1.78).

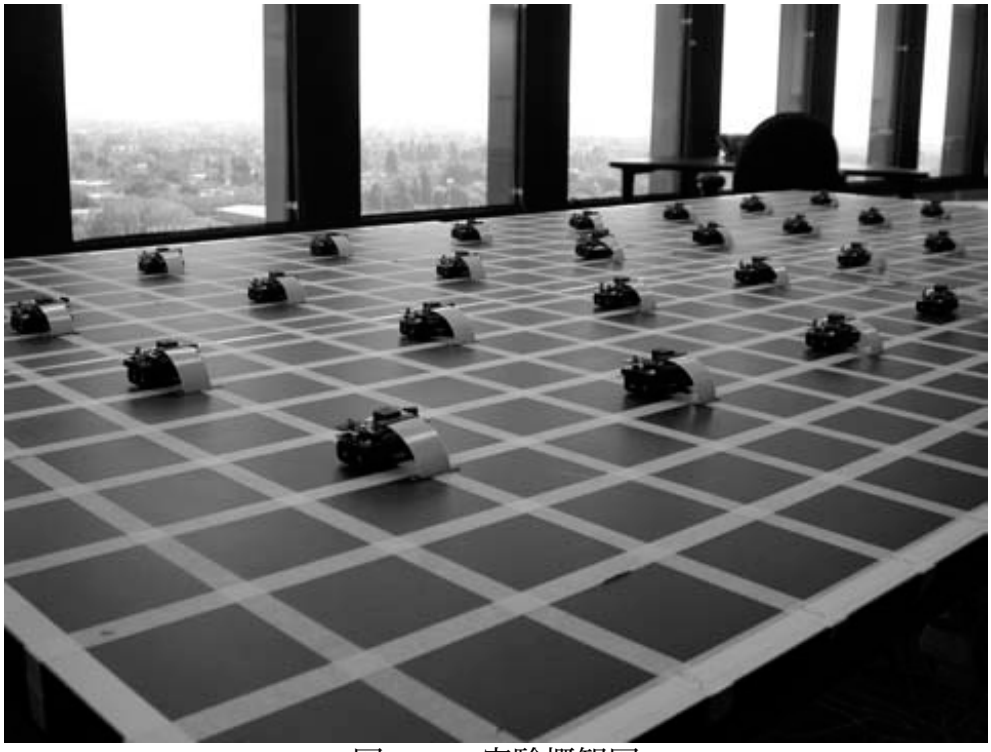


図 1.77　実験概観図

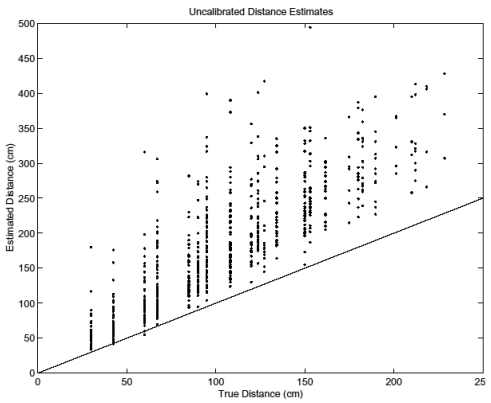


図 1.78　較正前の結果

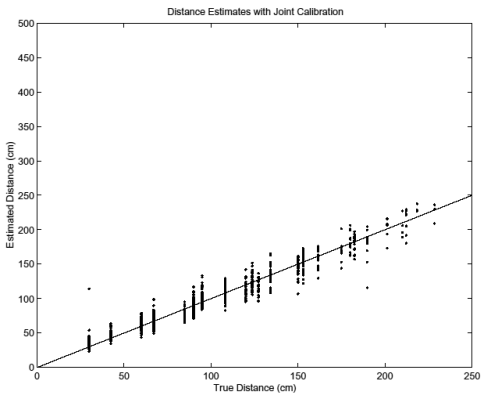


図 1.79　較正後の結果

推定距離はシステムの個体差の影響を受けることから，センサのモデルを次式とした.

$$r^* = B_T + B_R + G_T \times r + G_R \times r \qquad \text{式 1-29}$$

ここで，r は推定されたノード間距離，r^*は本当のノード間距離，B_T，B_R は音波発振器が発振した時間，G_T，G_R は送信機の音量と受信機の感度である．これよりシステムは以下の行列で表すことができ，パラメータを最小二乗法で求めた.

$$Ax = b \qquad \text{式 1-30}$$

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0\cdots & 0 & 1 & 0\cdots & d_{1,2} & 0\cdots & 0 & d_{1,2} & 0\cdots \\ 1 & 0\cdots & 0 & 0 & 1\cdots & d_{1,3} & 0\cdots & 0 & 0 & d_{1,3}\cdots \\ \vdots & & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \end{pmatrix}$$

and

$$b = \begin{pmatrix} d^*_{1,2} \\ d^*_{1,3} \\ \vdots \end{pmatrix}$$

where

$$x = \begin{pmatrix} B_{T_1} \\ \vdots \\ B_{T_n} \\ B_{R_1} \\ \vdots \\ B_{R_n} \\ G_{T_1} \\ \vdots \\ G_{T_n} \\ G_{R_1} \\ \vdots \\ G_{R_n} \end{pmatrix}$$

図 1.79 に示すように，平均誤差が 10.1%まで誤差が減少した．また，ノード間の本当の距離を知らない時は，事前に分かっている情報を用いることで条件付最適化問題として扱うことを提案している．送信機 *i* と受信機 *j* のペアは受信機 *i* と送信機 *j* のペアでもあるので以下の関係がなりたつ．

$$d_{ij}^{*} = d_{ji}^{*} \qquad \text{式 1-31}$$

ここで，d_{ij}^{*}は送信機 *i* と受信機 *j* のペアで推定された距離であり，d_{ji}^{*}は送信機 *j* と受信機 *i* のペアで推定された距離である．任意の 3 つノード *i*，*j*，*k* におけるそれぞれの距離には，三角形の不等式を満足することが考えられる．

$$d_{ij}^{*} + d_{jk}^{*} - d_{ik}^{*} \geq 0 \qquad \text{式 1-32}$$

また，J. Feng らも，無線センサネットワークにおけるセンサの較正方法について提案した[88]. 無線ネットワークの構成にはノードが移動しない静的なネットワークを仮定し，センサの測定誤差には一定のバイアス成分とランダムノイズを仮定した．オフライン較正とオンライン較正を用いたバイアス成分の較正方法について，光源と光センサを用いた実験を行った．

実験にはポイントライトモデルを用いた．ポイントライトモデルは，位置の分かっている n 個の光センサがあった時, k 個の光源の位置と光の強度を推定するモデルである．光センサ *i* と光源 *j* があった時，次の関係式が成り立つ．

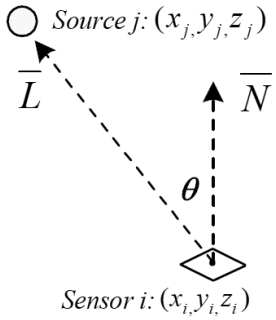


図 1.80　ポイントライトモデル

$$d_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2} \qquad \text{式 1-33}$$

$$\cos(\theta ij) = \frac{\overline{N} \cdot \overline{L}}{\left|\overline{N}\right\|\overline{L}\right|} \qquad \text{式 1-34}$$

$$I_{S_i} = \frac{I_{l_j}}{d_{ij}^{\,2}} \cos(\theta_{ij}) \qquad \text{式 1-35}$$

d_{ij}は距離，I_{Si}は光センサの応答値，I_{li}は光源の強度である．これより，k 個の光源があった時，I_{si}は以下の式で表すことができる．

$$I_{S_i} = \sum_{j=1}^{k} \frac{I_{l_j}}{d_{ij}^{\,2}} \cos(\theta_{ij}) \qquad \text{式 1-36}$$

オフライン較正では，測定精度が良い高価な装置を参照として使用し，光センサの配置してある場所と同じ場所の光強度を測定しセンサの較正を行う．実験では，センサの出力値と装置の出力値から較正曲線を得た．

オンライン較正では，オフライン較正と異なり参照となる高価な装置を用いないでセンサを較正する．式のポイントライトモデルに誤差の項を加えた次式を用いた．

$$(I_{M_S_i} + B_i + \varepsilon_i) = \sum_{j=1}^{k} \frac{I_{l_j}}{d_{ij}^{\,2}} \cos(\theta_{ij}) \qquad \text{式 1-37}$$

I_{M_Si}はセンサの較正していない出力値で B_iはセンサ i のバイアス， ε_iはランダム誤差である．さらに式を次式に変形する．

$$\varepsilon_i = \sum_{j=1}^{k} \frac{I_{l_j}}{d_{ij}^{\,2}} \cos(\theta_{ij}) - (I_{M_S_i} + B_i) \qquad \text{式 1-38}$$

式は光源の座標と光源の強さとセンサのバイアス B の未知数 5 つを含んでいる．そして，ランダムノイズ εを最小とするように，未知数を共役勾配法により推定した結果，精度良くパラメータ推定ができた．

以上のように，MEMS 技術により小型で低消費電力のセンサノードの研究開発が盛んに行われている．アドホックセンサネットワークにより，データの通信に必要な消費電力を抑えたネットワークを構成することが可能となり，大気環境センシングネットワークにも応用することが期待される．

しかし，センサノードの自動位置検出，時刻同期，センサの較正など課題も多い．センサの自動較正において，音波や光などは伝達モデルが確立しているのでモデル化が可能である．しかし，大気中を漂うガスの伝達モデルは未だに確立されていないので，上記で提案された自動較正方法をそのままガスセンサネットワークに適応することができない．ガスセンサネットワークの自動較正方法について検討する必要がある．

1.6 本研究の目的と本論文の構成

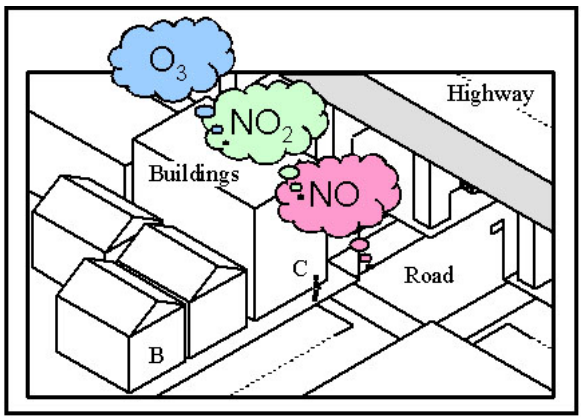
本研究では，大気環境測定点を高密度化しリアルタイムで処理し測定するネットワークシステム(GASDAS, gas distribution analyzing system)を提案する．GASDAS の概略図を図 1.81 に示す．システムが実現できれば，測定したい場所に簡易にシステムを配置してネットワークを構成し多点計測が容易となる．例えば，オキシダントによる被害を防ぐ為に，学校にシステムを配置し警報機として使用することが可能となったり，幹線道路沿線や駐車場周辺の住宅において住民が生活している空間の実情を測定することが可能になる(図 1.81(a)). また，日本の大都市は多くの測定局を持っているのに対し，諸外国における測定局数は少ない[16]. 近年，開発途上国においても都市部の環境問題が深刻になっており，安価で高精度なシステムが実現できれば，既存の測定局を補間するようにシステムを配置することが可能となり環境監視網整備に貢献できると期待される(図 1.81(b)).

大型で高価な分析機器を使用すれば，大気汚染物質濃度を精度良く監視できるが，高密度に多数配置することが困難である．また，分子拡散方式のサンプラを用いて大気汚染物質を測定した際は，バッテリー不要で配置する場所にも制限がない反面，時間分解能の高い測定ができないだけでなくリアルタイムで汚染物質濃度を得ることができない．そこで，高価な分析機器やサンプラに変わる測定手段としてガスセンサに着目する．ガスセンサは，ガス濃度を連続モニタリングでき，高価な分析機器と比較しても低消費電力であると言う利点がある．また，小型で安価なため多数配置することも可能となる．ガスセンサには，研究レベルのものから，市販品まで様々な種類があることを述べた．しかし，対象ガスに対する感度や選択性や長期安定性すべてを満たしたガスセンサは少ない．大気汚染物質濃度の測定には数十 ppb レベルの低濃度ガスに応答するガスセンサを用いる必要がある．

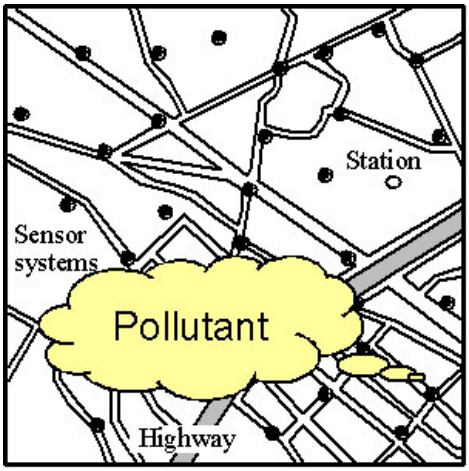
本研究では，市販の半導体式ガスセンサを用いて測定システムの開発を試みた．市販のガスセンサの中には ppm レベルのガスを検出する目的で使用されているものでも，数十 ppb のガスにも応答し大気汚染物質を測定できる可能性がある．一方，長期にわたって高精度に測定するためには技術的な課題も多い．なぜなら，ガスセンサは，温度や湿度の変動，妨害ガスによる干渉，経年変化など様々な要因により測定誤差を生じるからである．そこで，より信頼性の高い測定を行うためのセンサ系の構築およびセンサ応答処理技術の確立を目指す．また，測定対象ガスとして，環境基準達成率の低い NO_2 と O_3 に着目した．

第 2 章では，半導体式ガスセンサを用いたガスセンサシステムについて述べ

る．各種センサをセンサセル内に設置したフロー系システムを作製した．第 3 章では，作製したガスセンサシステムの初期較正方法について述べる．前述したようにガスセンサは温度や湿度の変動により測定誤差を生じる．そこで，様々な温度と湿度の条件下でガスセンサ応答特性を調べ，ガスセンサ応答からガス濃度を求めるため感度補正式を得た．また，実際に大気を測定し得られた感度補正式の評価を行った．　第 4 章では，ガスセンサシステムの精度向上の検討を行った．センサセルの温度制御をおこない，測定精度の向上を試みた結果について述べる．第 5 章では，センサシステムを用いて大気中の NO_2 濃度と O_3 濃度を長期測定し，センサシステムの測定精度について検討した．また，多数のガスセンサシステムを用いてセンサネットワークを構成した際，システムを手動でメンテナンスすると時間と労力がかかる．そこで，システムをメンテナンスフリーにするため，ガスセンサシステムの自動較正方法について検討した結果について第 6 章と第 7 章で述べる．最後に，第 8 章では，本研究で得られた成果をまとめ，今後の展望について述べる．



(a)



(b)

図 1.81　GASDAS 概念図

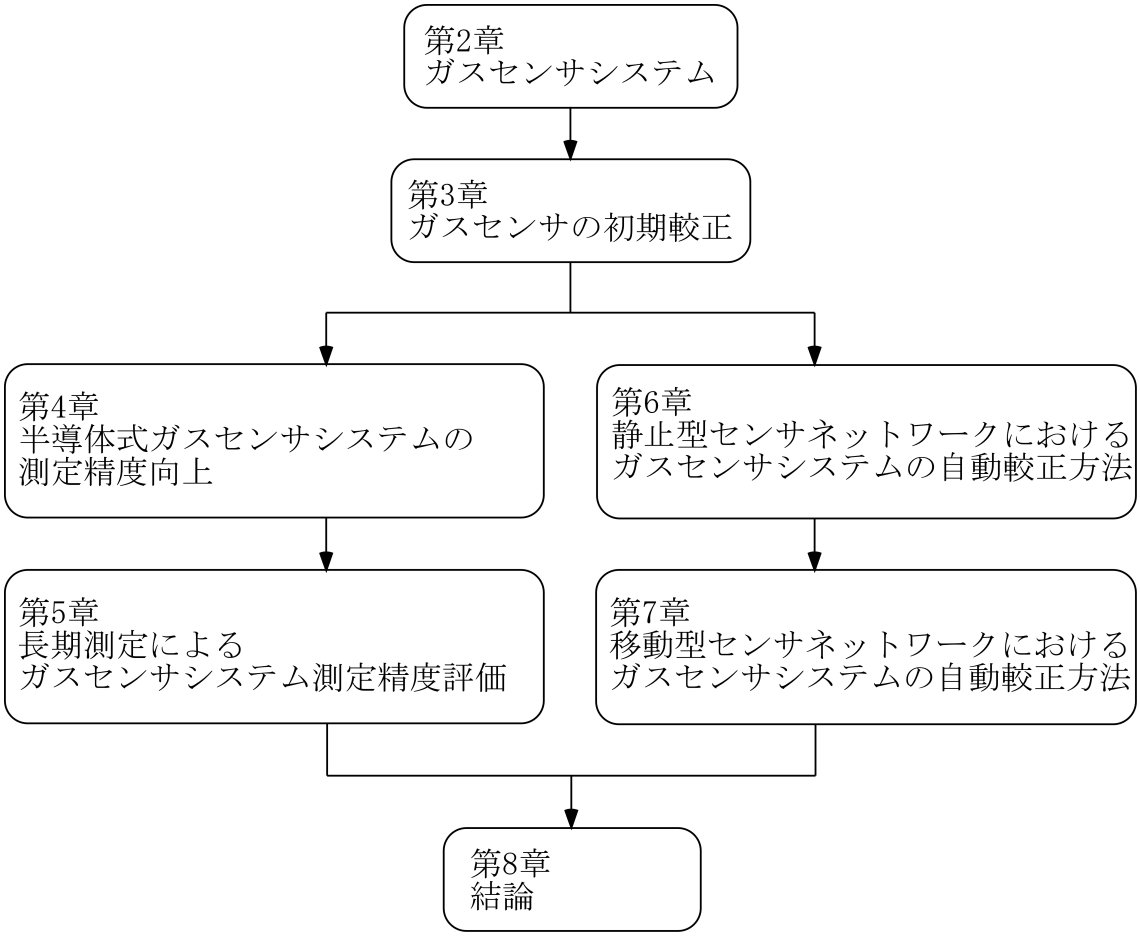

第2章
ガスセンサシステム
第3章
ガスセンサの初期較正
第4章
半導体式ガスセンサシステムの
測定精度向上
第6章
静止型センサネットワークにおける
ガスセンサシステムの自動較正方法
第5章
長期測定による
ガスセンサシステム測定精度評価
第7章
移動型センサネットワークにおける
ガスセンサシステムの自動較正方法
第8章
結論

図 1.81　本論文の構成

第 2 章　ガスセンサシステム

2.1　はじめに

本章では，ガスセンサシステムの構成について述べる．大気中の NO_2 濃度と O_3 濃度を測定するため，半導体式ガスセンサを用いたフロー系システムを作製した．2.2 節では半導体式ガスセンサの動作原理について概説する．2.3 節では，ガスセンサシステムの構成について，2.4 節では有線通信機能と無線通信機能を組み込んだガスセンサシステムの仕様についてそれぞれ述べる．

2.2　半導体式ガスセンサの動作原理

SnO_2 ガスセンサを例にとり半導体式ガスセンサについて概説する．

図 2.1 に半導体式ガスセンサの構造を示す．図 2.1(a)は，内径 0.5 mmφ程度のセラミック絶縁管の内部に白金線のヒータが挿入され，管の表面には SnO_2 の焼結体が焼き固められ，その両側に抵抗測定用のリード線が取り付けられている．図 2.1(b)は，アルミナ基板上にスクリーンプロセスで電極，ヒータ，センシング材料が塗布され，焼結され，最後にリードフレームとの間にリード線がボンディングされる．この方法では，センサを小型化することができる．

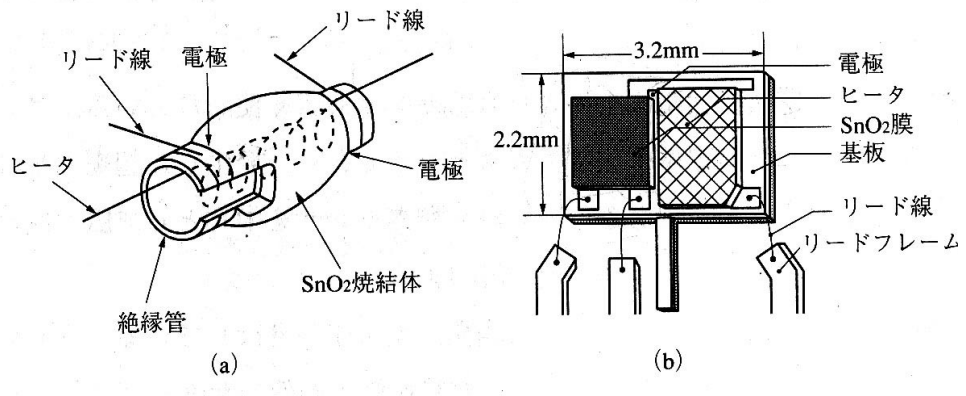


図 2.1　SnO_2 ガスセンサの構造[41]

SnO_2 ガスセンサの動作原理について述べる．センサ周辺の雰囲気に酸素が存在しない状態では，センサを高温(例えば 300 ℃)に保つと，自由電子が酸化スズ粒子の粒界を通って流れる．清浄な大気中では，酸化スズの表面に酸素が吸着する．酸素は電子親和力が高いため，式 2-1 のように酸化スズ中の自由電子をトラップして粒界にポテンシャル障壁を形成する(図 2.2).

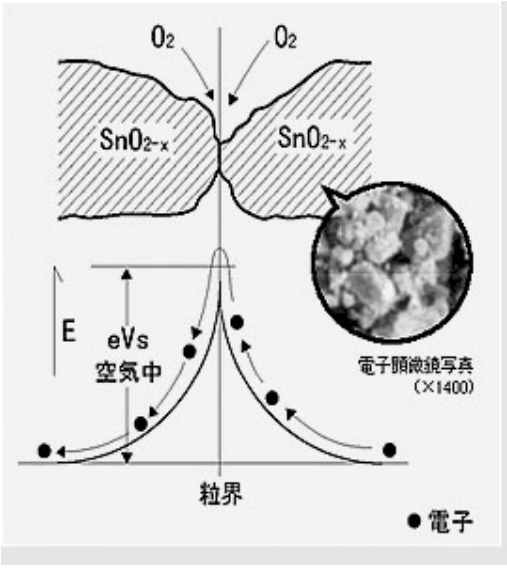
$$\frac{1}{2}O_2 + e^- \rightarrow O^- \qquad \text{式 2-1}$$

このポテンシャル障壁は電子の流れを妨げ，この結果電気抵抗が増加する．

還元性ガスにセンサが曝露されると，酸化スズ表面でガスと吸着酸素との酸化反応が起こる．その結果，酸化スズの表面に吸着していた酸素は消費され，その際電子を放出しポテンシャル障壁が低下し電気抵抗が低下する(図 2.3)．例えば，CO ガスの場合の反応は次式である．

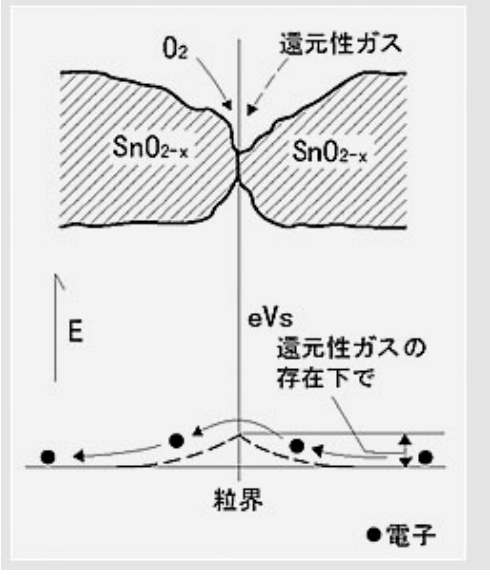
$$CO + O^- \rightarrow CO_2 + e^- \qquad \text{式 2-2}$$

逆に，酸化性ガスにセンサが曝露されると，酸化スズ表面で酸化反応がおこる．この結果，ポテンシャル障壁が大きくなり電気抵抗が増加する．



大気中

図 2.2　SnO_2 ガスセンサの動作原理
[100]



還元ガス中

図 2.3　SnO_2 ガスセンサ動作原理
[100]

2.3　ガスセンサシステムの構成

ガスセンサシステムの構成を図 2.4 に示す．システムは，フロー系システム，センサ信号処理回路部，データ取得部，データ通信部の 4 つの部分から構成されている．

フロー系は，測定したい場所の空気をポンプで吸引しセンサを設置したセルに導入するシステムである．フロー系システム以外に，大気開放系システムがある．大気開放系システムは，家庭用都市ガス検知器のように測定したい場所にセンサを配置し大気にセンサを曝すシステムである．大気開放系システムではポンプを使用しないのでフロー系システムよりもガスセンサシステムの消費電力を抑えることができ，さらにセンサを配置するセルも不要なのでシステム構成をより簡素にできるという利点がある．しかし，屋内にガスセンサシステムを配置し屋内の空気の測定を行うのと異なり，大気環境計測では屋外にシステムを配置することが多い．大気開放系システムでは太陽光，雨や風などの過酷な気象の変化にセンサのみならず電気回路も曝される．一方，フロー系システムでは，大気吸引口のみが大気に曝され，吸引した大気中の塵埃や妨害ガスを取り除くためにフィルタを取り付けるなどセンサセルに導入する大気をある程度制御することができるという利点がある．そこで，ガスセンサシステムに

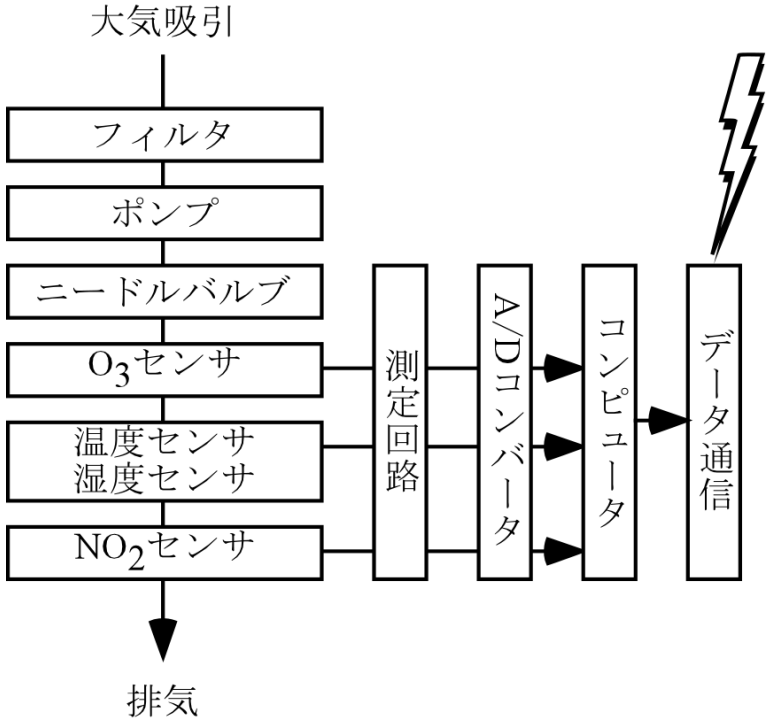


図 2.4　ガスセンサシステム概略図

はフロー系を採用した．

図 2.4 のフロー系においては，NO_2 ガスセンサが設置されたセルと O_3 ガスセンサが設置されたセルと温度センサと湿度センサが設置されたセルが直列につながれており，各センサは同じ大気に曝される．また，吸引される大気の流量をニードルバルブで制御し一定流量に保つことで風の変化が直接センサに到達することを防いだ．

センサ信号処理回路とデータ取得部では，センサ信号を A/D コンバータを介してコンピュータで取得し保存する．コンピュータの内部時計は時間の経過と共に少しずつ狂いが生じるので，ガス濃度の時間推移を正確に把握することができなくなる．そこで，コンピュータの内部時計を正確に保つ機能が必要となる．ガスセンサシステムがネットワークにつながっていることから，タイムサーバを利用してコンピュータの内部時計を正確に合わせる．

ガスセンサシステムにデータ通信可能な機能をもたせた．これより，ガスセンサシステムを多点に配置し大気汚染物質の計測を行った時，各測定点の汚染物質濃度を遠隔から観測し，各測定点のガス濃度をリアルタイムに近い時間で把握することができる．さらに，測定したデータを定期的にサーバーに送信する機能をガスセンサシステムに組み込んだ．これより，データ収集のために測定データを一箇所ずつ人手を介して収集する時間と労力を削減できる．

第 1 章で，既存の有線通信網だけでなく無線通信網の技術開発が進み，様々な通信手段があることを述べた．作製したガスセンサシステムを様々なフィールドに配置し測定精度の評価を行ったり，また，数ヶ所に配置してフィールド測定を行うためには，伝送距離の長いネットワークを使用したほうがフィールド試験を行う場所の選択肢が広がると考えられる．また，専用線を使えばネットワークに必要な初期の整備が不要であり，容易にネットワークを構築できる．

そこで最初のステップとして，伝送距離の短い Bluetooth や微弱無線を採用するのではなく，既存のネットワークや携帯電話網を本研究では採用した．インターネットに接続可能な場所や携帯電話通信が可能な場所にガスセンサシステムを配置できれば，大学内に設置したサーバ機へデータ転送が可能となり，少数のガスセンサシステムで構成されたネットワークを構築することができる．本研究で採用したセンサネットワークの概要を図 2.5 に示す．

将来の展望として，Bluetooth などの近距離型無線を使用し個々のシステムの消費電力を抑え，局所的な地域にセンサシステムを高密度に配置した小規模ネットワークを構築したり，局所的な地域で構築された近距離型無線通信網と長距離型無線通信網を組み合わせたセンサネットワークを構築し環境計測を行うことが考えられる．

次節からは，作製したガスセンサシステムの詳細について述べる．

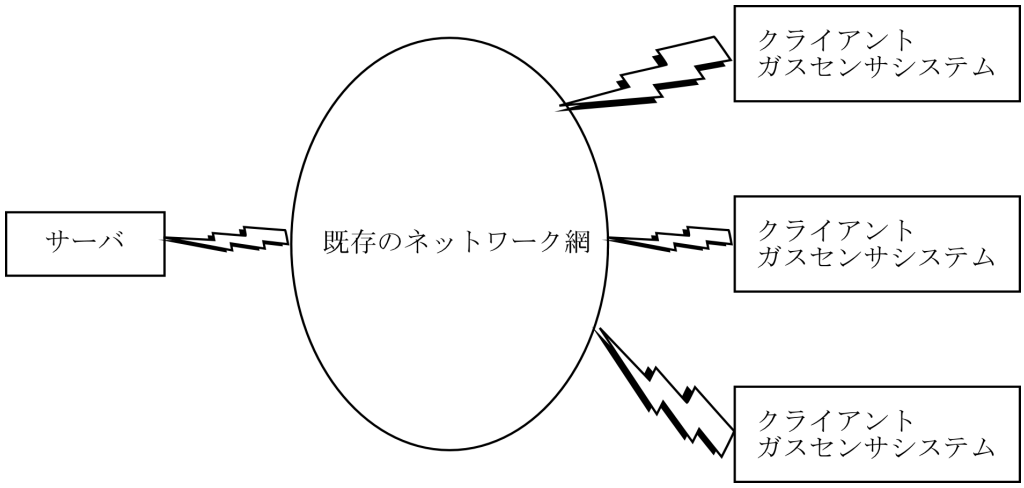


図 2.5　本研究で用いたガスセンサネットワーク構成の概略図

2.4　ガスセンサシステムの仕様

2.4.1　有線通信機能を組み込んだガスセンサシステムの仕様

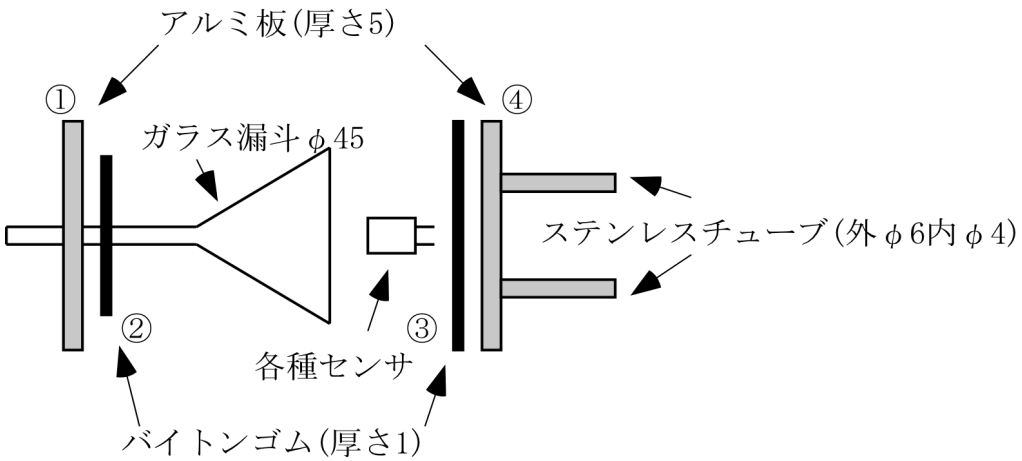
有線通信機能を備えたガスセンサシステムの仕様を以下に示す.

(a)　フロー系

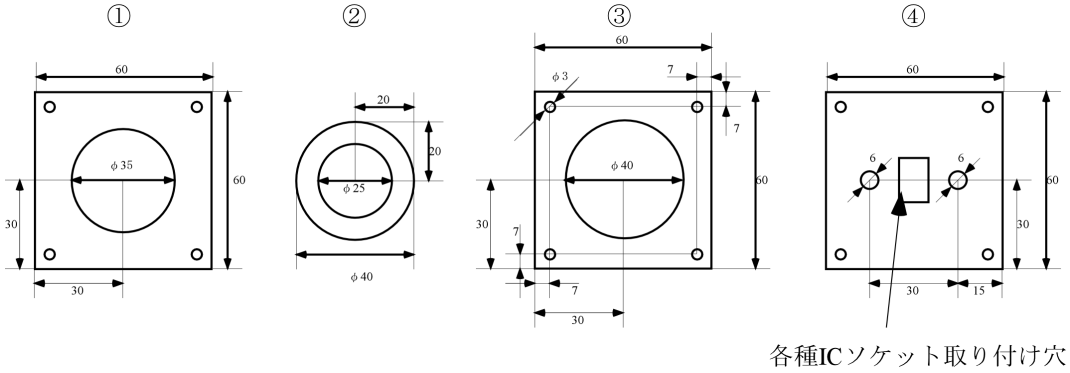
ポンプ(MV-10，榎本マイクロポンプ製作所)によって吸引された大気は，フィルタ(孔径 3.0 μm，SSWP04700，MILLIPORE)によって塵埃が取り除かれた後，各センサセルを通過し排気される．各センサセルは直列につながっており同じ大気に曝される．流量は，ニードルバルブによって 500 mL/min とした.

センサセルはアルミ板とガラス漏斗で作製し，その中に各種センサを取り付けた．センサセルの概略図を図 2.6，写真を図 2.7 に示す．ガラス漏斗がアルミ板によって蓋をされている構造となっている．大気は漏斗側からセンサセル内に導入され，2 本のステンレスパイプから排出される．ガラス漏斗とバイトンゴ

ム(図中③)の隙間から大気が漏れることを防止するため，ガラス漏斗のバイトンゴムと接する面を紙やすりを使用して平らになるように研磨した．アルミ板とステンレスパイプ，アルミ板と各種 IC ソケットはエポキシ系接着剤を用いて接着した．配管にはテフロンチューブ(外φ6，内φ4)を用いて，配管とセンサセルやセンサセル同士などの接続には TYGON チューブ(外φ6，内φ4)を用いた．接続部からの空気漏れを防ぐため，テフロンテープを用いてテーピングを施した．アルミ板同士(図中①④)をアルミ板の四隅に長ネジがとおる穴をあけ，長ネジを用いてアルミ板でガラス漏斗を挟むようにしてガラス漏斗とアルミ板を密着させた．



(a)　センサセル上面図



(b)　センサセル正面図

図 2.6　センサセル上面図と正面図

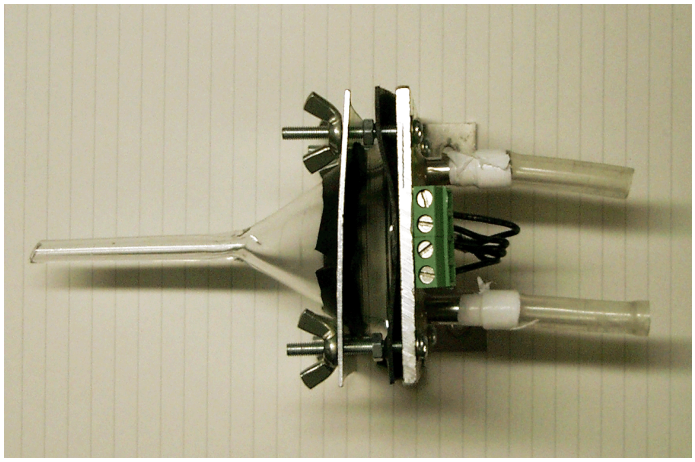


図 2.7　センサセルの写真

(b)　センサ信号処理系

・NO_2 ガスセンサ[94],[100]

NO_2 濃度測定には，市販の半導体式ガスセンサ(TGS2106，フィガロ技研)を用いた(図 2.8)．薄膜センサ素子とヒータが共にアルミナ基板上に形成された構造となっている．センサ素子には SnO_2 と金属触媒が用いられている．測定では，ヒータに一定電圧 6.2 V を印加して駆動し，センサ素子の抵抗値 R_S の変化を負荷抵抗間の電圧を計測し以下の式により求めた(図 2.9).

$$R_S = \frac{V_c - V_{R_L}}{V_{R_L}} \times R_L \qquad \text{式 2-3}$$

ここで，V_c はセンサ素子印加電圧，V_{R_L} は負荷抵抗間の電圧，R_L は負荷抵抗である．

センサ素子において NO_2 は，式 2-4，2-5 のように反応し，その結果センサ素子の抵抗値が増大する[80].

$$NO_2 + O + e^- \rightarrow NO_3^- \qquad \text{式 2-4}$$

$$NO_3^- \rightarrow NO + O^- + O \qquad \text{式 2-5}$$

・O_3 ガスセンサ[95]

O_3 測定には，市販の半導体式ガスセンサ(SP-61，FIS)を用いた(図 2.10)．ITO 薄膜センサ素子とヒータがアルミナ基板に形成されている．測定では，ヒータに一定電圧 5 V を印加して駆動し，センサ素子の抵抗値の変化を NO_2 ガスセンサと同様に計測した(図 2.11)．

センサ素子における O_3 の反応は，式 2-6 で表すことが提案されている[80]．

$$O_3 + e^- \rightarrow O^- + O_2 \qquad \text{式 2-6}$$

これより，O_3 に曝されるとガスセンサ素子の抵抗値は増加する．

・温度センサ[96]

温度の測定には，National Smiconductor 社製の LM35DZ を用いた．LM35DZ の出力は摂氏温度にリニアに比例する電圧 V_{out} [V]で，温度係数は 10.0 mV/℃であり，式 2-7 に従って温度 T [℃]を計算した．計測回路を図 2.12 に示す．

$$T = 100 \times V_{out} \qquad \text{式 2-7}$$

・湿度センサ[97]

湿度の測定には，TDK 社製の CHS-GSS を用いた．回路一体型のセンサユニットとなっており，相対湿度 H_R [%]が電圧 V_{out} [V]で出力される．湿度係数は，10.0 mV/%で相対湿度と出力電圧には以下の関係式がなりたつ．計測回路を図 2.13 に示す．

$$H_R = 100 \times V_{out} \qquad \text{式 2-8}$$

・電源[6]

電源には 2 出力(5 V,12 V)のコーセル社製 MMB50A-1-N を用いた．NO_2 ガスセンサの駆動電圧 6.2 V などは可変型電圧レギュレータを作製し必要な電圧を得た．

可変型電圧レギュレータの回路図を図 2.14 に示す. レギュレータ IC(LM317T, National Semiconductor)[99]は，出力端子とアジャストメント端子間に基準電圧 V_{REF}＝1.25 V を発生して動作する．この基準電圧は出力電圧設定用の抵抗 R_1 の両端で発生する．この時，一定電流が出力電圧設定抵抗 R_2 を通って流れ次式右辺の第一項に従って出力電圧を生じる. I_{adj} はグランド方向に流れる電流であり，同式の第 2 項は誤差項である．

$$V_{out} = 1.25\left(1+\frac{R_2}{R_1}\right)+I_{adj}R_2 \qquad \text{式 2-9}$$

作製した電圧レギュレータには R_2＝2 kΩの可変抵抗を使用し，レギュレータへの入力電圧 12 V に対して 2 V から 10 V までの任意の電圧を出力できることを確認した．

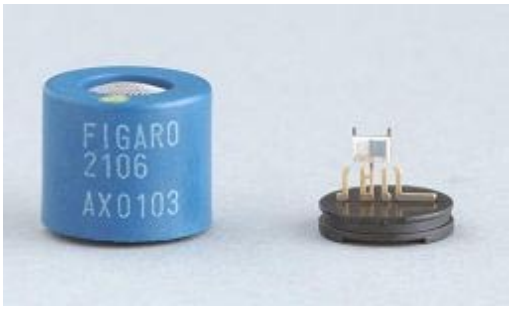


図 2.8　TGS2106 の写真[100]

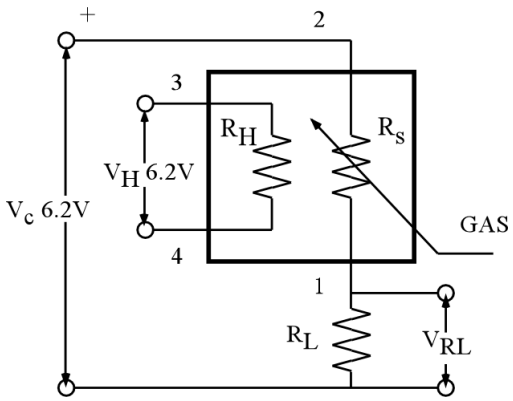


図 2.9　TGS2106 測定回路

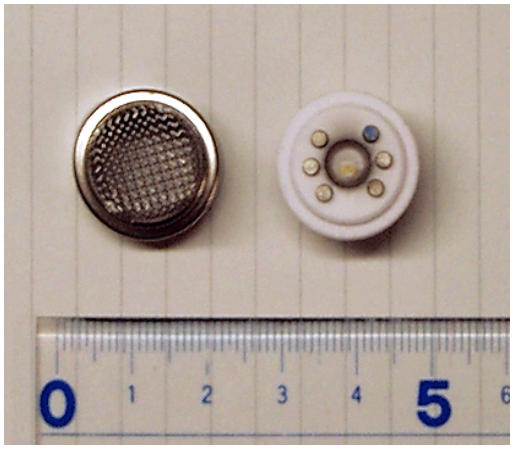


図 2.10　SP-61 の写真

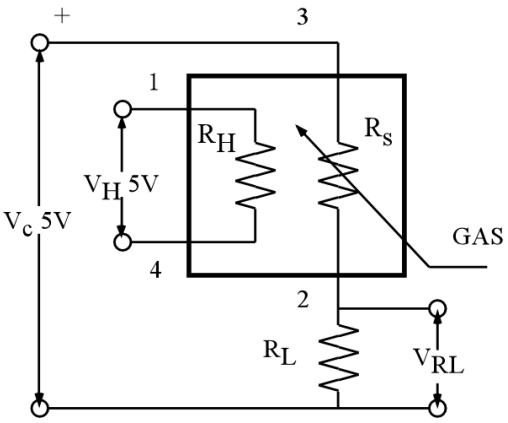


図 2.11　SP-61 測定回路

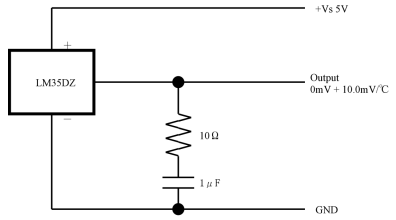


図 2.12　温度センサ測定回路

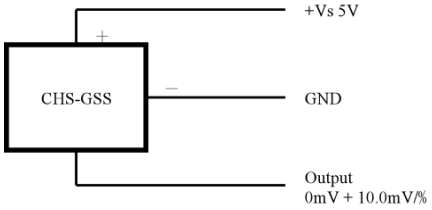


図 2.13　湿度センサ測定回路

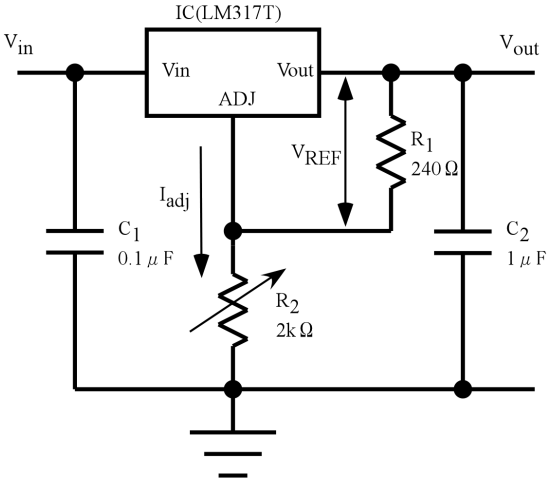


図 2.14　3 端子可変レギュレータ回路

(c)　データ取得部とデータ通信部

データ取得部とデータ通信部には，マイクロコンピュータ TINI(Dallas Semiconductor)[103]を用いた．TINI は SIMM サイズのコンパクトなワンボードマイコンで，1-wire と呼ばれるバスに A/D コンバータ等のデバイスを接続することで測定機器の制御やデータの測定が可能となる[101][103]．1-wire バスシステムとは，Dallas Semiconductor 社が考案したシステムであり，対応デバイスをデイジィ･チェーン方式で配置するものである．各デバイスは 64 bits のユニークな ID で識別され，任意のデバイスをコントロール可能である．また，デバイスはバス上の寄生電源で稼動させることができ，外部電源を必要としない設計が可能である．また，TINI は Ethernet もサポートしており，既存のインターネットへの接続も可能である．これにより，汎用の TCP/IP を通信プロトコルとして使用し，データの送信が可能となる．

A/D コンバータには，1-Wire バス上でアナログ電圧を測定する DS2450(Dallas Semiconductor)を用いた．A/D コンバータの回路図を図 2.15 に示す．入力電圧範囲 5.12 V，分解能 16 bit で使用した．作製した A/D コンバータの精度を調べるために，電源(PMC18-2, KIKUSUI)を用いて任意の電圧を入力し測定された電圧との関係を調べた結果(図 2.16)，以下の A/D コンバータの精度補償式を得た．

$$V_{in} = 1.01 \times V_{out} - 0.052 \qquad \text{式 2-10}$$

但し，V_{in} は実際の入力電圧，V_{out} は測定電圧である．

測定プログラムには，データ取得だけでなく，サーバへデータ転送，内部メモリ容量を確保するため転送したデータの消去，タイムサーバを利用して TINI の内部時計を自動調節する機能を加えた．

作製したガスセンサシステムの写真を図 2.17 示す．

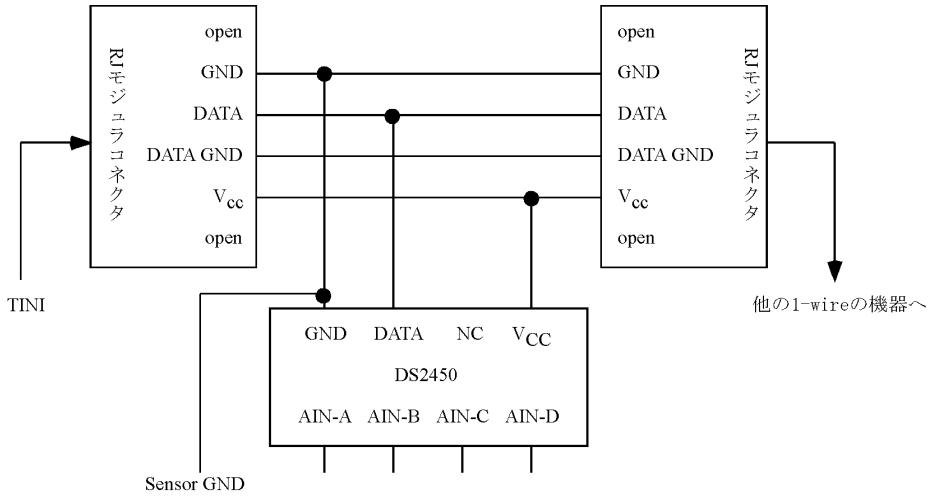


図 2.15　A/D コンバータの回路図

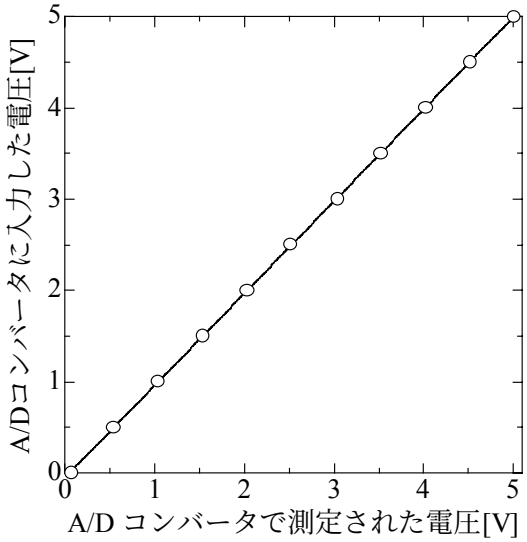
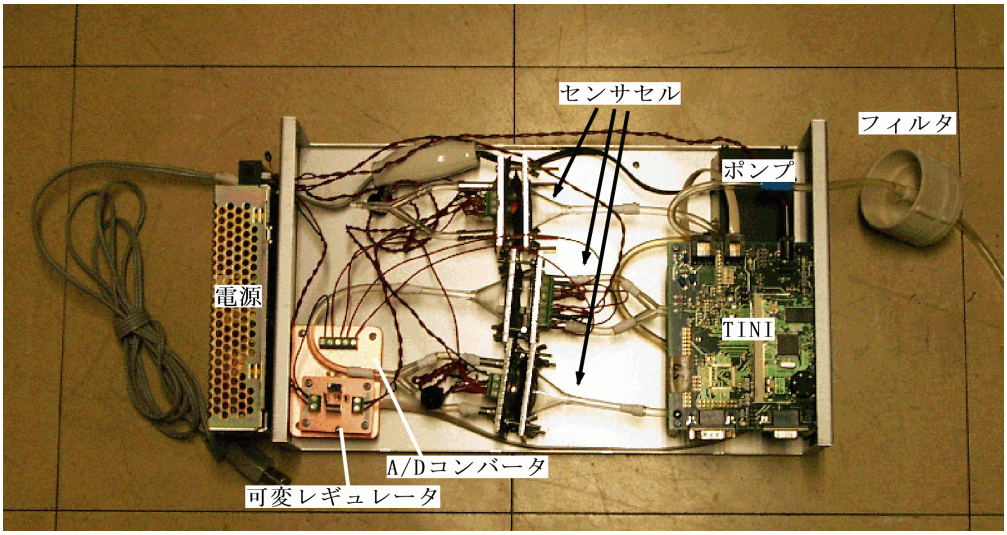
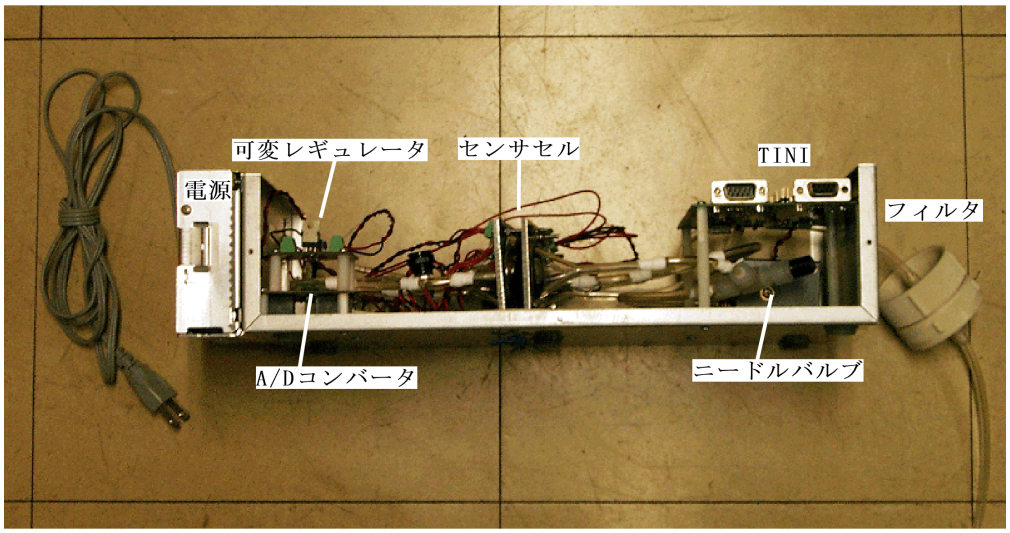


図 2.16　A/D コンバータの精度式
(入力した電圧と実際に測定される電圧の関係)



(a)　上面



(b)　側面

図 2.17　有線通信機能を搭載したガスセンサシステム写真

2.4.2　無線通信機能を組み込んだガスセンサシステムの仕様

株式会社メルコテクノレックスとの共同開発により，無線通信網を利用してデータを送信する機能をもつガスセンサシステムの試作機を作製した．装置の仕様は，データ取得部とデータ通信部以外は 2.4.1 節で述べたのとほぼ同じであり，仕様を表 2.1，装置の写真を図 2.18 に示す．無線通信網には，DoPa を利用した．DoPa とは, NTT ドコモのパケット通信サービスである．伝送距離は数 km に及び，NTT ドコモの携帯電話基地局の電波が及ぶ範囲であれば全国どこでも利用できる

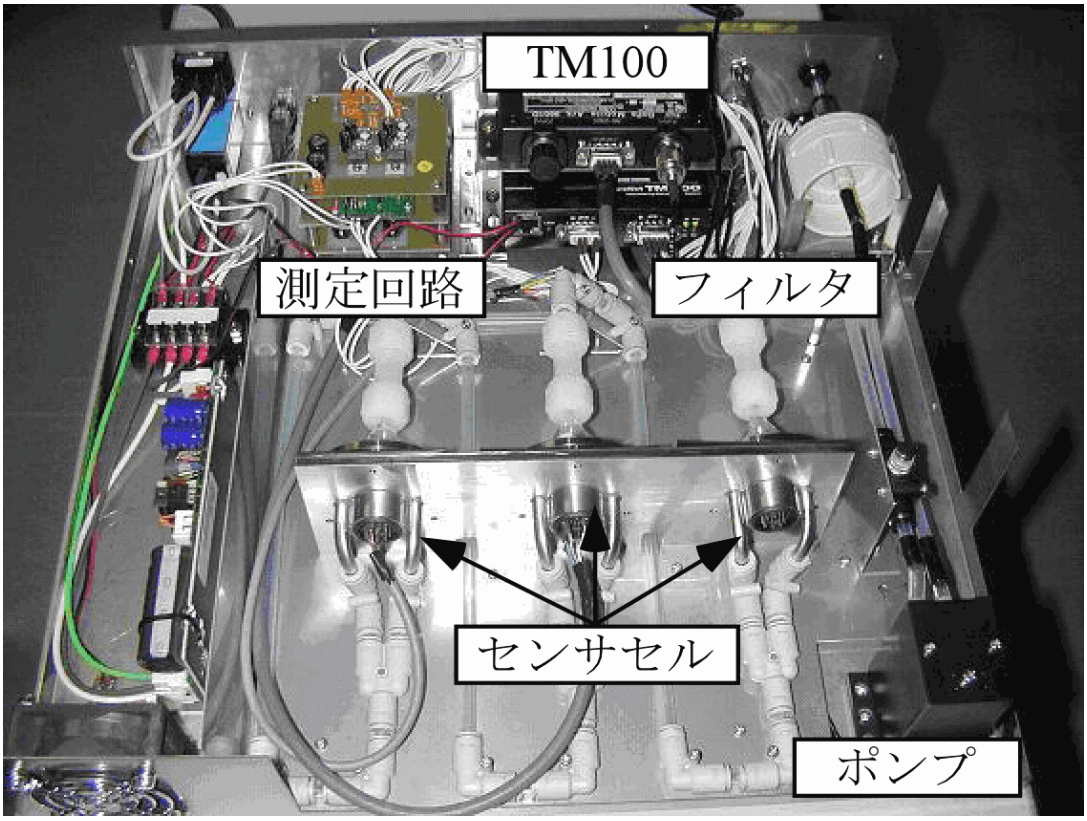


図 2.18　無線通信機能を搭載したガスセンサシステムの写真

表 2.1　試作機の仕様

電源		AC100V
NO_2 センサ	メーカ	フィガロ技研
	品名	TGS2106
	負荷抵抗	20 kΩ
	素子印加電圧	DC 6.2 V
O_3 センサ	メーカ	FIS
	品名	SP-61
	負荷抵抗	39 kΩ
	素子印加電圧	DC 5 V
温度センサ	メーカ	MTR
(サーミスタ)	品名	DLD103-3680
	測定範囲	0～80 ℃
	負荷抵抗	10 kΩ
	素子印加電圧	DC 5 V
湿度センサ	メーカ	TDK
	品名	CHS-UGS
	測定範囲	5～95 %RH
	素子印加電圧	DC 5 V
AD 変換器		12 bit　シリアル(RS232c) ボーレート：　1200 データビット：8 パリティ：　なし Stopbit：　1 フロー制御：　なし
ネットワーク	送信	TM100
	通信網	DoPa　パケット網
	受信	MMQUBE

＊温度センサ(サーミスタ)の抵抗値 R [kΩ]と温度 T [K]との関係は

$$R = 10 \times \exp(3680(1/T - 1/(273+25)) \qquad \text{式 2-11}$$

となっている.

2.5　まとめ

本章では，半導体式ガスセンサの動作原理と作製したガスセンサシステムの構成について述べた．屋外の大気を測定するため，ガスセンサシステムは，大気開放系ではなくフロー系によりシステムを構成した．センサ応答取得にはマイクロコンピュータを使用し，データの通信には既存のインターネット網を利用して有線通信と無線通信をそれぞれ搭載したガスセンサシステムを作製した．汚染物質濃度の時間推移を正しく把握するため，マイクロコンピュータの内部時計をタイムサーバによって正確に合わせる機能を備え付けた．次章では，作製したガスセンサシステムを用いて，センサ応答からガス濃度を求める方法について述べる．

第 3 章　ガスセンサの初期較正

3.1　はじめに

作製したガスセンサシステムを用いて，大気を吸引し NO_2 センサと O_3 センサの応答をそれぞれ数日間測定した．大気環境測定局で用いているのと同タイプのアナライザを用いて，センサシステムと同じ場所から大気を吸引し NO_2 濃度と O_3 濃度も同時に測定した．ガスセンサの応答波形とアナライザで測定したガス濃度の波形を比較した結果，ガスセンサは大気中の NO_2 や O_3 に応答していることが確認できた．しかし，応答波形が温度や湿度の変化などの影響を受けていることが明らかになり，それらの影響を補正する必要があることが分かった．

本章では作製したガスセンサシステムを用いて，ガスセンサ応答からガス濃度を求める方法について述べる．ガスセンサ応答 r を測定対象ガス雰囲気中のセンサ抵抗値とゼロガス(湿度を含んだ清浄空気)におけるベースライン抵抗値の比と定義した．

$$r = \frac{R_{gas}}{R_{air}} \qquad \text{式 3-1}$$

ただし，R_{gas} は対象ガス雰囲気中のガスセンサ抵抗値，R_{air} はゼロガス中のガスセンサのベースライン抵抗値である．温度や湿度の変化にともない抵抗値 R_{gas} と R_{air} は共に変化するが，一般的に r は温度や湿度の変化による影響が小さいことが知られている．任意の温度と湿度の環境下におけるベースライン抵抗値 R_{air} を温度センサと湿度センサの測定値を用いて計算により推定することができれば，測定した R_{gas} から r を求めることができる．ガスセンサの対象ガスに対する応答特性を明らかにすることで対象ガスの濃度を求めることができる．

そこで，様々な温度と湿度の環境下で対象ガスに対するガスセンサ応答を測定し較正曲線を求める実験を行った．この初期較正後，実際の大気中のガス濃度を測定し，ガスセンサシステムによる測定精度をアナライザによる測定値と比較し評価した．3.2 節では NO_2 ガスセンサの初期較正方法と較正直後における大気中の NO_2 濃度測定精度について，3.3 節では O_3 ガスセンサの初期較正方法と較正直後における大気中の O_3 濃度測定精度について述べる．

尚，本章で行った実験では，センサ応答の取得に，前章で述べたマイクロコンピュータではなく Windows PC を使用した．National Instruments 社の Labview で測定プログラムを作成し，A/D コンバータに National Instruments 社製 DAQCard-6024E(PCMCIA 用)[102]を用いて測定を行った．

3.2　NO_2 ガスセンサの初期較正

3.2.1　NO_2 ガスセンサ較正装置の構成と初期較正手順

NO_2 ガスセンサの初期較正を行った装置の構成を図 3.1 と図 3.2 に示す．乾燥した清浄空気に湿った空気や NO_2 ガスを混合する装置とセンサセルの温度を変化させる装置で構成されている．図 3.1 のように，乾燥した清浄空気と湿った清浄空気と NO_2 ガスの流量をマスフローコントローラー(MFC)によりそれぞれ制御した．異なる NO_2 濃度は空気ベース 5 ppm の NO_2 を清浄空気で希釈することで得た．NO_2 ガスの流量は清浄空気の流量と比較して非常に小さいので，逆流を防ぐ弁を取り付けた．湿った空気は，ボトル内の純水をバブリングすることによって作り出し，異なる湿度は乾燥空気との混合比を変化することで得た．図 3.2 のように，センサセルを恒温槽内に設置することで温度の変化を与えた．全体の流量を 500 mL/min とした. また, 排気の一部を NO_x アナライザ(Model 42C, Thermo Electron)に導入し，正確な NO_2 濃度を測定した．NO_x アナライザは化学発光式の分析計であり，大気環境測定局で使用されているものと同タイプである.

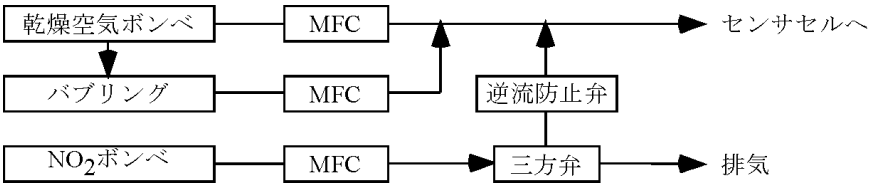


図 3.1　較正ガス発生装置

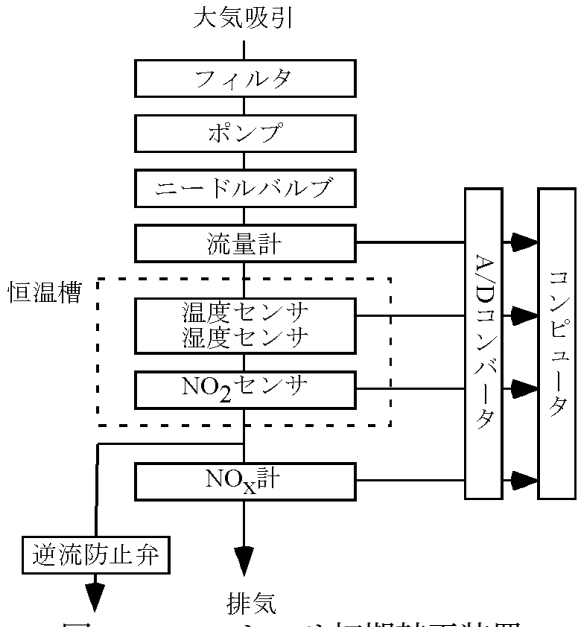


図 3.2　NO_2 センサ初期較正装置

NO_2 センサの初期較正手順を以下に示す．作製した装置において，各手順に要する時間の目安を併せて示す．

・NO_2 センサの較正手順.

Step 0: NO_2 センサ TGS2106 を通電し，ガスセンサ応答の初期動作が安定するまで待つ．(最低 3 日間)

Step 1: 恒温槽を任意の温度に設定し，任意の湿度になるように乾燥した清浄空気と湿った清浄空気を混合する．清浄空気に対するガスセンサ応答が安定するまで待つ．(設定温度を変更した時：最低 5 時間，設定湿度を変更した時：最低 1 時間)

Step 2: ガスセンサのベースライン抵抗値を測定する．(10 分間)

Step 3: NO_2 濃度が約 30ppb になるように MFC を調整する．(5 分間)

Step 4: NO_2 濃度約 30ppb に対するガスセンサ応答を測定する．(10 分間)

Step 5: NO_2 濃度が約 60ppb になるように MFC を調整する．(5 分間)

Step 6: NO_2 濃度約 60ppb に対するガスセンサ応答を測定する．(10 分間)

Step 7: NO_2 濃度が約 90ppb になるように MFC を調整する．(5 分間)

Step 8: NO_2 濃度約 90ppb に対するガスセンサ応答を測定する．(10 分間)

Step 9: 清浄空気に戻し，ガスセンサのベースライン抵抗値を再び測定する．(10 分間)

Step 10: Step 1 から Step 9 を様々な温度と湿度の組み合わせで繰り返し行う．

測定では，Step 2, 4, 6, 8 における測定の最後の 1 分間平均値をセンサ応答の定常値とした．温度センサと湿度センサの応答値をガスセンサセルに導入される大気の温度と湿度とした．

3.2.2 NO_2 ガスセンサの較正結果

乾燥した清浄空気における温度とガスセンサの抵抗値の関係を図 3.3 に示す．温度の変化によりガスセンサの抵抗値も変化した．半導体ガスセンサは，一定電圧を印加したヒータにより高温で動作している．ガスセンサ周囲の気温が変化すると，ガスセンサの動作温度が変化し抵抗値が変化する．温度の変化によるガスセンサの抵抗値の変化は複雑な挙動を示し，両者の関係を一般的に表す理論式は存在しない[104]．ここでは 10℃から 40℃の間で指数関数的な変化を仮定した．乾燥した清浄空気環境下において温度とガスセンサの抵抗値の間に以下に示す関係式を得た(図 3.3 の実線)．

$$R_T = a\exp(bT) \qquad \text{式 3-2}$$

ここで，R_T [kΩ]は乾燥した清浄空気雰囲気中のガスセンサの抵抗値，T [℃]は温度，a，b は定数である．

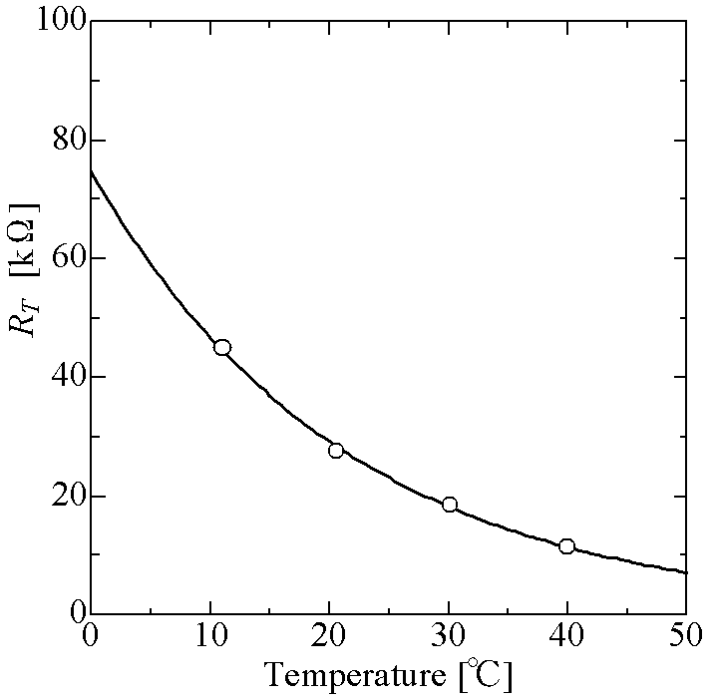


図 3.3　NO_2 センサ抵抗値の温度依存性

ゼロガス環境下における，絶対湿度とガスセンサの抵抗値の関係を図 3.4，相対湿度とガスセンサの抵抗値の関係を図 3.5 に示す．図 3.4，3.5 では，それぞれの温度下におけるガスセンサの抵抗値 R_{air} を R_T で規格化した．一般に半導体ガスセンサの湿度依存性は絶対湿度の変化に対して論じられることが多い[73]．しかし，TGS2106 の絶対湿度の変化に対するセンサ抵抗値の変化は，図 3.4 に示すように温度によって異なる結果となった．一方，相対湿度の変化に対しては図 3.5 に示すようにセンサ抵抗値は温度が異なる場合でも温度に依存せず同様の変化を示した．横軸を相対湿度に変えたことにより，低い気温におけるプロット点が図 3.4 に比べて右へ移動し，高い気温におけるプロット点は左へ移動した．この結果，気温変化によるセンサ抵抗値のばらつきが改善された．較正式を簡単にするため，相対湿度とセンサ抵抗値を一本の較正曲線で表すことにした．湿度のような高濃度のガスに対してガスセンサ応答はべき乗則に従うことが示されており[104]，以下の関係式を得た(図 3.5 の実線).

$$R_{air} = R_T \times c \times H_R{}^{d} \qquad \text{式 3-3}$$

ここで，H_R [%]は相対湿度，c と d は定数である．式 3-2 と式 3-3 から，任意の温度と湿度の環境下におけるベースライン抵抗値 R_{air} を求めることができる．

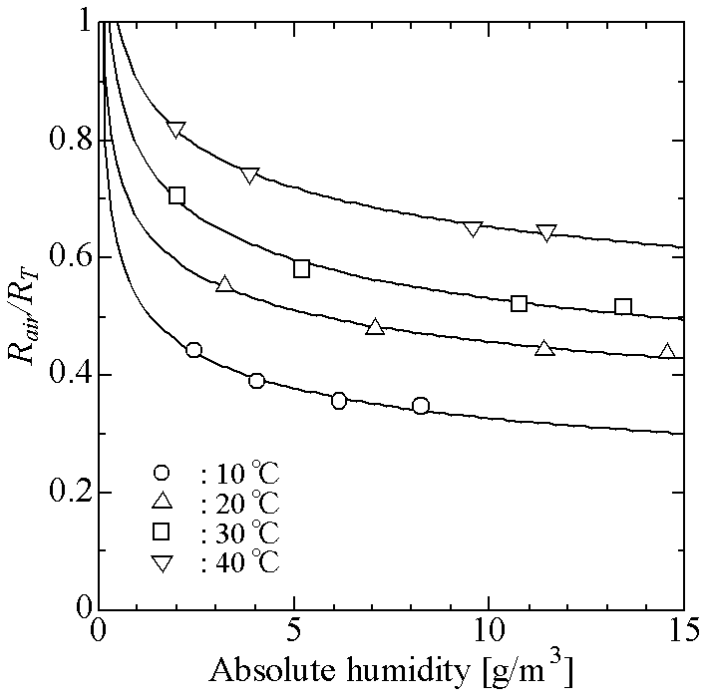


図 3.4　NO_2 センサ抵抗値の絶対湿度依存性

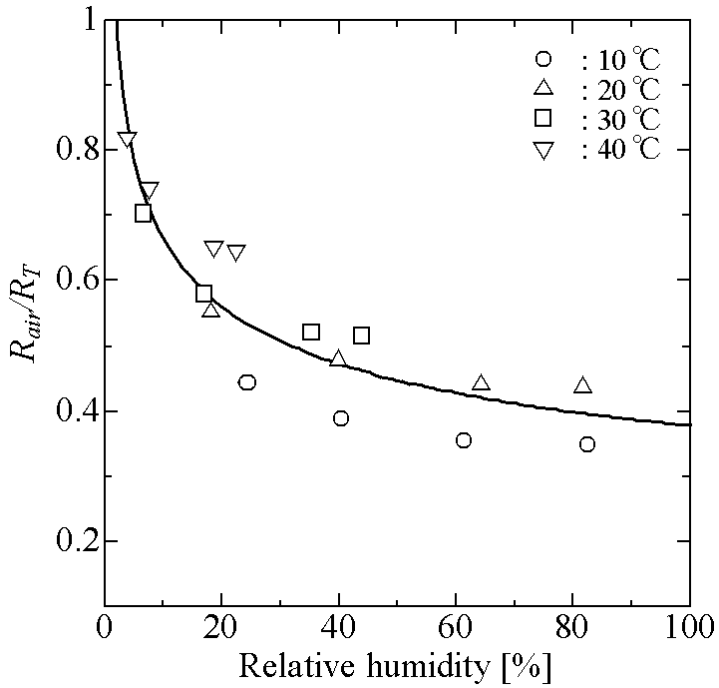


図 3.5　NO_2 センサ抵抗値の相対湿度依存性

次に，NO_2 に対するガスセンサの応答特性を測定した結果について述べる．温度 20 ℃，湿度 20 %のとき，Step 2 から Step 9 の測定結果の例を図 3.6 に示す．温度と湿度が制御された環境下では，ガスセンサは数十 ppb レベルの NO_2 に対して十分に応答した．しかし，応答速度が速い一方で回復速度が若干遅いことが分かった．

図 3.7 に様々な温度と湿度の環境下における NO_2 濃度とガスセンサの応答の関係を示す．低温で相対湿度が極端に低いときを除けば，すべてのガスセンサ応答を一本の較正曲線で表すことが可能である．NO_2 ガスに対するガスセンサの応答は，センサ材料やその作製方法により異なるが，還元性ガスに対する応答と同様のべき乗則に従うことが多い[105]．そこで，低濃度のガスに対して提案されているガスセンサ応答のモデル式[106]を用い，以下に示すような関係式を得た(図 3.7 の実線)．

$$r = \frac{R_{gas}}{R_{air}} = (1 + eC_{NO_2})^f \qquad \text{式 3-4}$$

ただし，C_{NO_2} [ppm]は NO_2 濃度，e と f は定数である．

NO_2 濃度を求める際は，温度センサと湿度センサの出力値を式 3-2 と 3-3 にそれぞれ代入し R_{air} を求めた．これをガスセンサ抵抗の測定値 R_{gas} と共に式 3-4 に代入し C_{NO_2} を求めた．

初期較正実験結果により, TGS2106 には, 以下の特性があることが分かった．

- 大気環境レベルの NO_2 に十分応答する．
- 温度と湿度の変化により，ガスセンサ抵抗値が大きく変化する．
- NO_2 に対するガスセンサ抵抗値を清浄空気環境下の抵抗値で規格化することで，温度と湿度の変化の影響を補正できる．
- NO_2 に対する応答速度は速いが，回復速度が若干遅い．

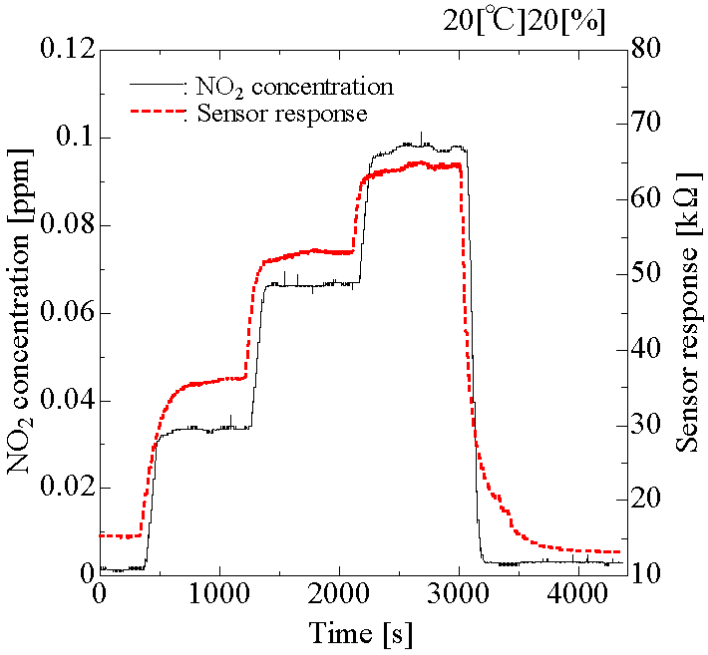


図 3.6　NO_2 センサの応答波形

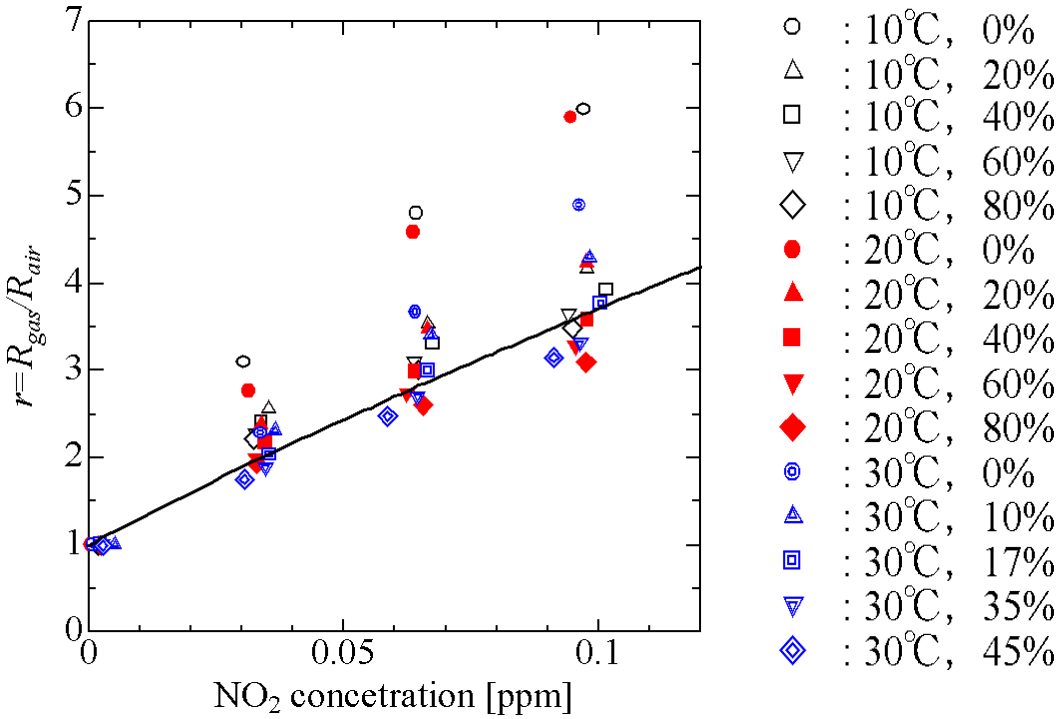


図 3.7　ガスセンサの NO_2 応答特性

3.2.3　較正直後の大気中の NO_2 濃度測定

較正された NO_2 センサを用いて大気中の NO_2 濃度の測定を行い，センサシステムによる測定値と NO_x アナライザによる測定値を比較してセンサシステムの測定精度を評価した．測定システムと NO_x アナライザを東京工業大学内に配置し，同じ場所から大気をそれぞれ吸引した．測定期間は 2003 年 3 月，5 月と 7 月のそれぞれ約 10 日間行った．温度湿度補正の効果を見るため，大気の測定前にガスセンサの初期較正を行い，感度補正式を得た．

3，5 月に行った測定における NO_2 濃度の時間推移をそれぞれ図 3.8，3.9 に示す．妨害ガスと考えられる NO の濃度が 0.2 ppm を超えることがあったが，ガスセンサによる測定値は NO_x アナライザによる測定値と比較すると精度よく測定できていることが分かる．

2003 年 7 月 26 日から 8 月 1 日まで行った測定は，システムを大学敷地内の 2 研究室に配置し，NO_2 測定を 2 地点で同時に行った．一つ目のシステムは 10 階建ての建物の 5 階(以下 S3-5F と呼ぶ)に配置し，窓からチューブをのばして外気を測定した．二つ目のシステムは，10 階建ての建物地下 2 階(以下 W8-B2 と呼ぶ)に配置し，室内の NO_2 濃度を測定した．W8-B2 は，午前 8 時から午後 8 時まで空調により外気が取り込まれているがそれ以外の時間帯において空調は停止している．S3-5F と W8-B2 間の距離は約 230 m である．両地点とも，ガスセンサによる測定値の精度を評価するため NO_x アナライザを用いた測定も同時に行った．

2 地点における NO_2 濃度測定値をそれぞれ図 3.10 に示す．W8-B2 における夜間の空調の停止によって，2 地点間で 10-20 ppb の濃度差が生じていることが分かる．ガスセンサ応答のドリフト等による較正パラメータの変化がない短期間の測定であれば，ガスセンサによって測定した NO_2 濃度の波形は NO_x アナライザによる NO_2 濃度の波形と特徴が似ている．その結果，夜間の空調停止時における NO_2 濃度の違いがガスセンサによる NO_2 測定値でも識別可能となった．従って，ガスセンサを用いたシステムによって生活空間における分布など，より詳細なガス分布を把握できる可能性があると考えられる．

測定期間における温度変化，湿度変化と平均誤差を表 3.1 に示す．表 3.1 に示す温度と湿度の変化において測定誤差の平均値は 10 ppb 以内となった．しかし，所々にピーク状の不一致が見られた．温度や湿度など様々な要因を検討した結果，O_3 に NO_2 ガスセンサが応答してしまうことが分かった．O_3 アナライザを用いて O_3 濃度を測定した結果と NO_2 濃度の測定誤差の関係を図 3.11 に示す. 両者に相関があることが分かる．ここでは，両者に直線関係があると仮定し，O_3 アナライザの測定値を用いて O_3 の影響を除去した結果を図 3.12 に示す．ピーク状の不一致がなくなり測定誤差が減少していることが分かる．フィルタを使用して NO_2 センサの入ったセルに導入される大気中の O_3 を除去するか, O_3 センサを用いて O_3 濃度測定が可能になれば，O_3 の干渉を除去し，さらに測定精度を向上することができると考えられる．

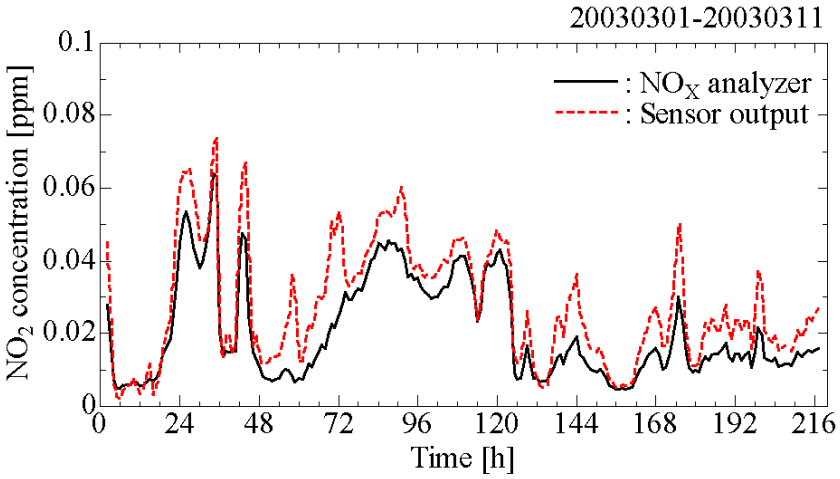


図 3.8　大気中の NO_2 濃度測定結果 1

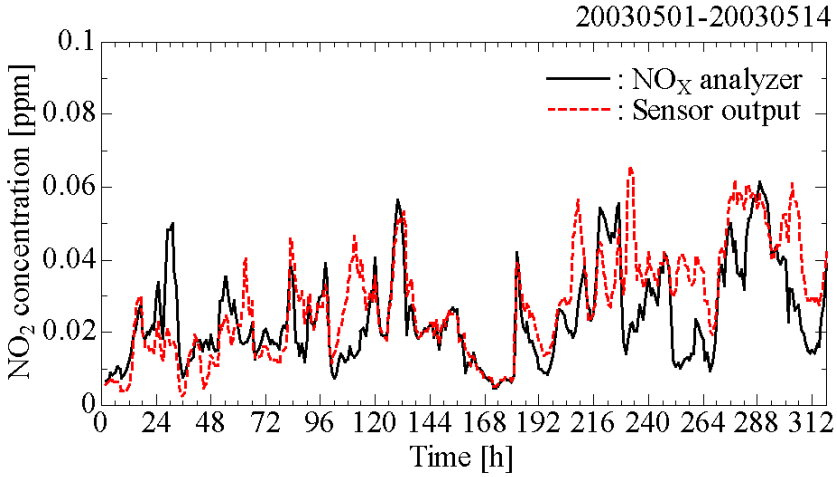


図 3.9　大気中の NO_2 濃度測定結果 2

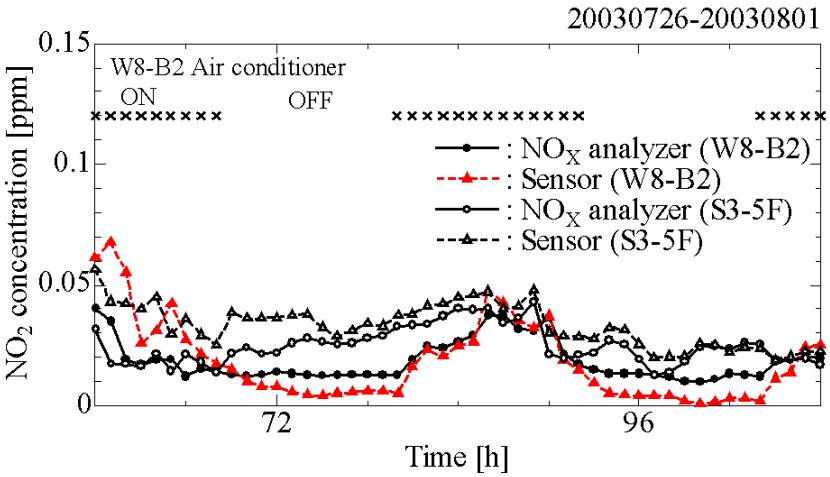


図 3.10　大気中の NO_2 濃度測定結果 3

表 3.1　測定中の温度湿度変化と平均誤差

日付	温度 [°C]	相対湿度 [%]	平均誤差 [ppb]
20030302-20030311	15-24	10-60	7.3
20030501-20030514	19-33	10-64	8.6
20030726-20030801	24-28	40-82	8.5

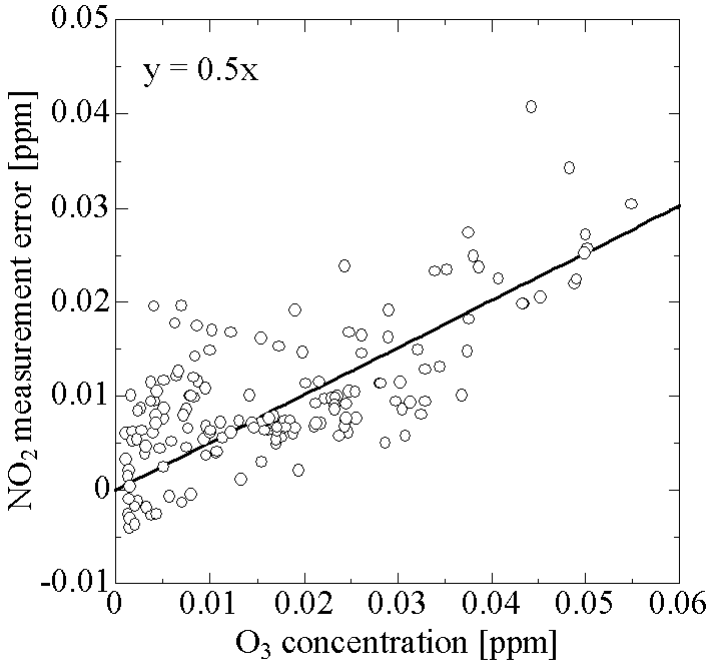


図 3.11　測定誤差と O_3 濃度の相関

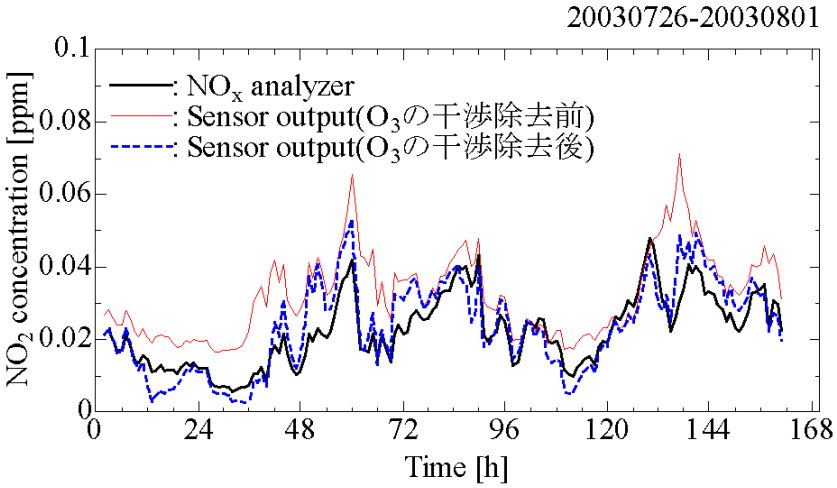


図 3.12　O_3 の干渉を除去した時の測定結果

3.3　O_3 ガスセンサの初期較正

3.3.1　O_3 ガスセンサ較正装置の構成と初期較正手順

O_3 センサの初期較正は，2 段階に分けて行った．はじめに清浄空気環境下におけるガスセンサ抵抗値の温度と湿度依存性を測定し，次に O_3 応答特性を測定した．

清浄空気環境下におけるガスセンサのベースライン抵抗値の測定を行ったシステムの構成を図 3.13 と図 3.14 に示す．図 3.13 は乾燥した清浄空気と湿った清浄空気の流量を MFC によりそれぞれ制御する装置である．湿った空気は，ボトル内の純水をバブリングすることによって作り出し，湿った空気と乾燥した空気の混合比を変更することで，異なる湿度を得ることができる．図 3.14 は，センサセルを恒温槽内に設置することで温度の変化を作り出す装置である．システムに流す空気の流量を 500 mL/min とした．

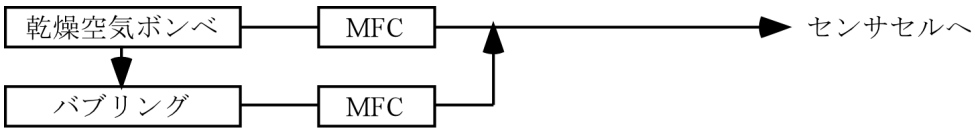


図 3.13　清浄空気発生装置

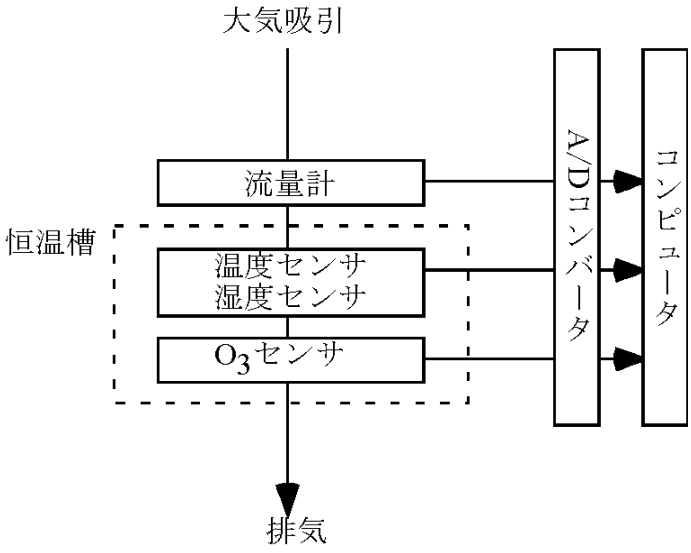


図 3.14　O_3 センサベースライン抵抗値測定装置

任意の温度と湿度の条件下における，ベースライン抵抗値測定の手順を以下に示す．各手順に要する時間の目安を併せて示す．

・乾燥した清浄空気におけるベースライン抵抗値の温度特性を測定する手順．
Step 0: O_3 ガスセンサ SP-61 を通電し，初期動作が安定するまで待つ．(最低 1 日)
Step 1: 恒温槽を任意の温度に設定する．
Step 2: ガスセンサ応答が安定するのを待つ．(4 時間)
Step 3: Step 1 から Step 2 を繰り返し行う．

・清浄空気におけるベースライン抵抗値の温度湿度特性を測定する手順．
Step 0: O_3 ガスセンサ SP-61 を通電し，初期動作が安定するまで待つ．(最低 1 日)
Step 1: 恒温槽を任意の温度に設定する．
Step 2: 乾燥した清浄空気に対するベースライン抵抗値が安定するまで待つ．(4 時間)
Step 3: 目的の湿度になるように湿った清浄空気を混合する．
Step 4: 湿った清浄空気に対するベースライン抵抗値が安定するまで待つ．(12 時間)
Step 5: 様々な湿度において Step3 から Step4 を繰り返し行う．

次に，ガスセンサの O_3 に対する応答特性を測定した．図 3.15 に較正ガス発生装置の構成を示す. NO_x アナライザ内の O_3 発生器から発生する O_3 を清浄空気で希釈することで異なる O_3 濃度を得た．O_3 発生器は無声放電により O_3 を発生する. 湿った空気は, ボトル内に純水をバブリングすることによって作り出した. システムに導入する全体の流量を NO_2 センサの較正と同じ 500 mL/min とした. 希釈された O_3 濃度は O_3 アナライザ(Model 49C, Thermo Electron)を用いて測定した．O_3 アナライザは紫外線吸収方式の分析計である．O_3 アナライザの大気を吸引する流量が約 1400 mL/min なので，センサシステムに導入する流量よりも大きい．NO_2 センサの較正と同様に，センサシステムとアナライザを直列に配管することができない. そこで, 混合ガスを一度ポリエチレン製チャンバ(容量 2 L)内に導入し，ガスセンサシステムと O_3 アナライザへそれぞれ導入した．チャンバ内には軸流ファンが取り付られており, チャンバ内の空気を撹拌した．また，三方弁により清浄空気と O_3 を含んだ空気のどちらか一方をセンサシステムに導入することができる．図 3.16 のように，センサセルを恒温槽内に設置することで温度の変化を作り出し，様々な温度と湿度の環境下における O_3 応答特性を測定することができる．

O_3 に対するガスセンサ応答を測定する手順を以下に示す．作製したシステム構成において，各手順にかかった時間の目安を併せて示す．

・ガスセンサの O_3 応答特性測定手順．
Step 0: O_3 ガスセンサ SP-61 を通電し，初期動作が安定するまで待つ．(最低 1

日)

Step 1: 任意の温度の清浄空気に対するガスセンサ応答が安定するのを待つ．(1 時間から 4 時間)
Step 2: ガスセンサ応答のベースラインを測定する．(60 分間)
Step 3: O_3 濃度約 30 ppb に対するガスセンサ応答を測定する．(60 分間)
Step 4: ガスセンサ応答のベースラインを測定する．(60 分間)
Step 5: O_3 濃度約 60 ppb に対するガスセンサ応答を測定する．(60 分間)
Step 6: ガスセンサ応答のベースラインを測定する．(60 分間)
Step 7: O_3 濃度約 90 ppb に対するガスセンサ応答を測定する．(60 分間)
Step 8: ガスセンサ応答のベースラインを測定する．(60 分間)
Step 9: O_3 濃度約 120 ppb に対するガスセンサ応答を測定する．(60 分間)
Step 10: ガスセンサ応答のベースラインを測定する．(60 分間)
Step 11: O_3 濃度約 90 ppb に対するガスセンサ応答を測定する．(60 分間)
Step 12: ガスセンサ応答のベースラインを測定する．(60 分間)
Step 13: O_3 濃度約 60 ppb に対するガスセンサ応答を測定する．(60 分間)
Step 14: ガスセンサ応答のベースラインを測定する．(60 分間)
Step 15: O_3 濃度約 30 ppb に対するガスセンサ応答を測定する．(60 分間)
Step 16: ガスセンサ応答のベースラインを測定する．(60 分間)
Step 17: Step1 から Step16 を繰り返す.

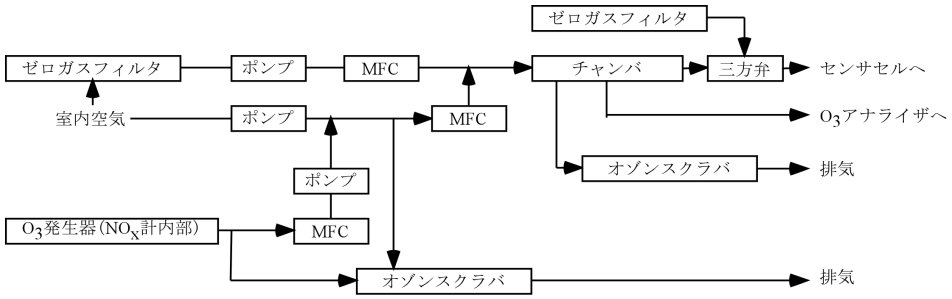


図 3.15　較正ガス発生装置

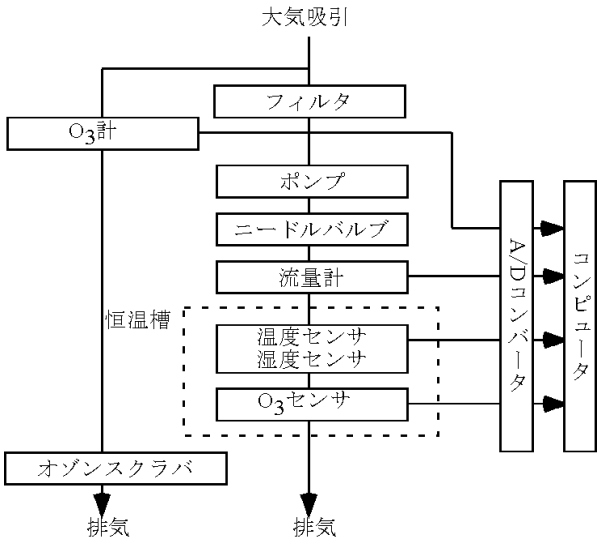


図 3.16　O_3 センサ較正装置

3.3.2　O_3 ガスセンサの較正結果

乾燥した清浄空気中における温度とガスセンサの抵抗値の関係を図 3.17 に示す．NO_2 ガスセンサと同様の理由により，温度の変化によりガスセンサの抵抗値も変化した．ここでは 10 ℃から 40 ℃の間で指数関数的な変化を仮定した．乾燥したゼロガス環境下において温度とガスセンサの抵抗値の間に以下に示す関係式を得た(図 3.17 の実線).

$$R_T = a\exp(bT) \qquad \text{式 3-5}$$

ここで，R_T[kΩ]は乾燥した清浄空気中のガスセンサの抵抗値，T [℃]は温度，a と b は定数である．

ゼロガス環境下における，絶対湿度とガスセンサの抵抗値の関係を図 3.18，相対湿度とガスセンサの抵抗値の関係を図 3.19 に示す．図では，それぞれの温度下におけるガスセンサの抵抗値 R_{air} を R_T で規格化した. 図 3.18 に示すように，温度が異なっていてもセンサ抵抗値は絶対湿度の変化に対して同様の変化を示した．一方，相対湿度の変化に対しては図 3.19 に示すように温度が異なるとセンサ抵抗値は異なる変化を示すことが分かった. 絶対湿度の変化に対する R_{air}/R_T を，以下の関係式により表す(図 3.18 の実線).

$$R_{air} = R_T \times c \times H_A{}^d \qquad \text{式 3-6}$$

ここで，H_A [g/m^3]は絶対湿度，c と d は定数である．絶対湿度が極端に小さくなるような低温で低湿度の時をのぞいて，湿度を含んだ清浄空気に対するガスセンサのベースライン抵抗値はほぼ一定である．後述するように，O_3 に対するガスセンサ抵抗値の変化は，湿度依存性よりも非常に大きいので，較正式を単純にするために湿度の影響は考慮しない.

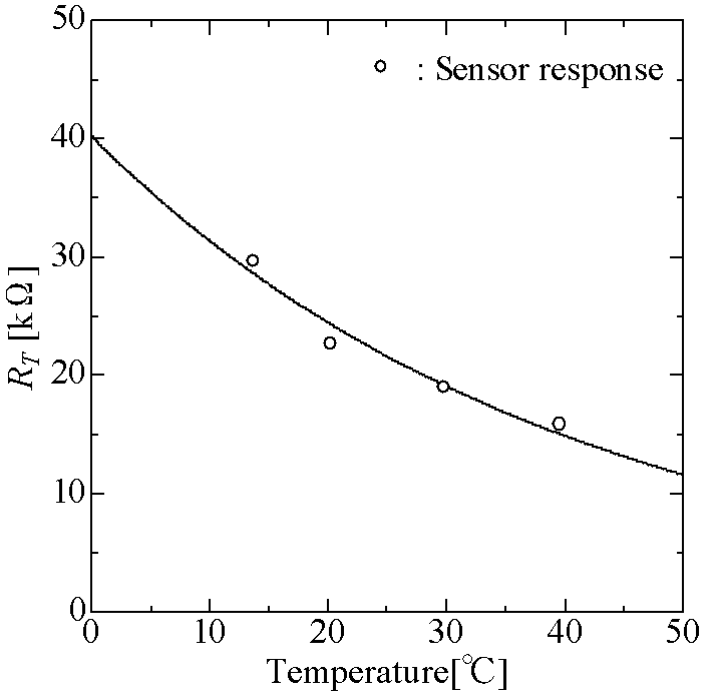


図 3.17　O_3 センサ抵抗値の温度依存性

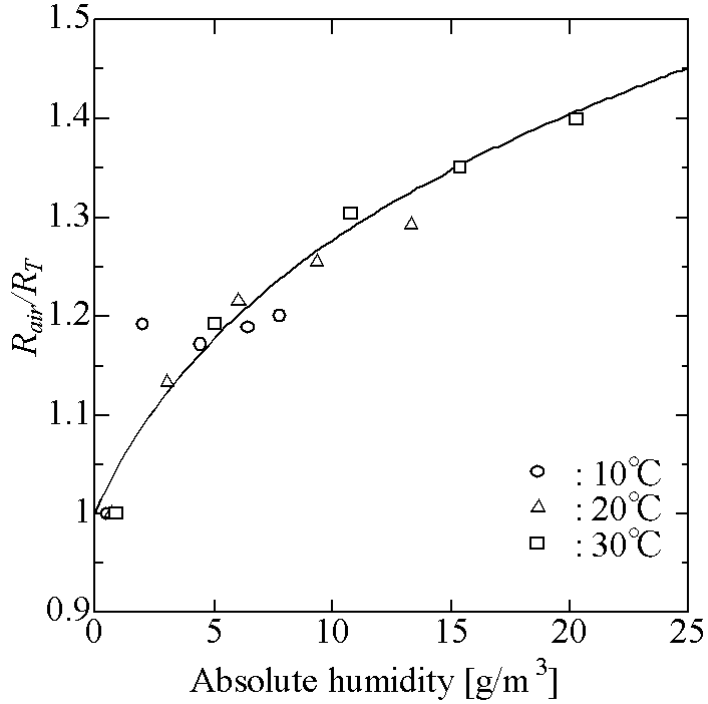


図 3.18　O_3 センサ抵抗値の絶対湿度依存性

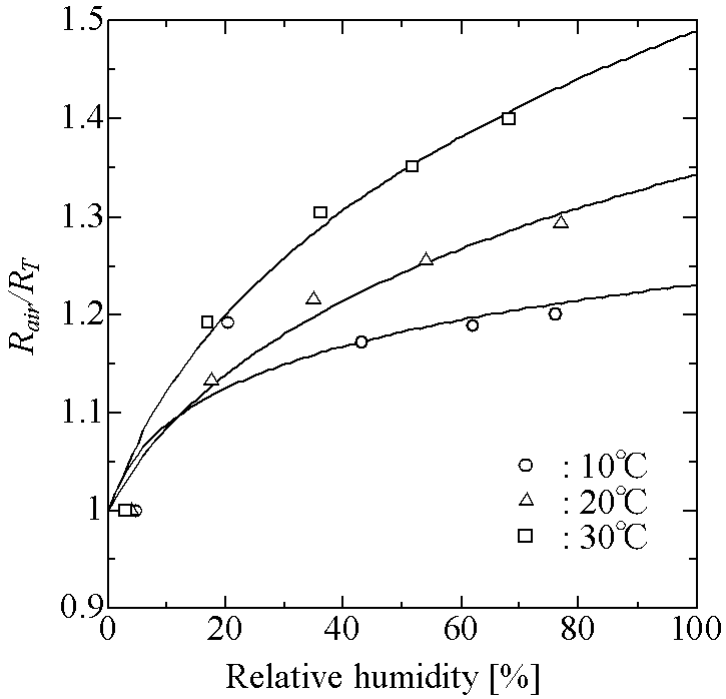


図 3.19　O_3 センサの相対湿度依存性

図 3.20 に温度 30 ℃, 湿度 50 %の環境下における O_3 に対する較正実験を行った結果を示す．図中には，ガスセンサセルに導入した空気が清浄空気か O_3 を含んだ空気かを併せて示す．センサ応答波形より，数十 ppb の O_3 に十分な感度を示しているが応答回復速度が遅いことが分わかった．

図 3.21 に様々な温度と湿度の環境下におけるガスセンサの O_3 応答特性を示す．同じ温度で湿度が異なる場合には，ガスセンサ応答は一本の較正曲線で表すことができる．ガスセンサ抵抗値の湿度依存性は温度依存性や O_3 応答特性と比較して小さいので，ガスセンサのベースライン抵抗値の湿度補正を行わなくても，O_3 濃度 120 ppb に対して較正曲線における誤差はわずかに 10 ppb 以下となった．

しかし，図 3.22 より異なる温度の環境下では，ガスセンサ応答が異なり一本の較正曲線で表すことができない．そこで，ガスセンサ感度の温度依存を補正する関数 *f(T)*を新たに用いた．低濃度のガスに対して提案されているガスセンサ応答のモデル式[106]を用い，以下に示すような関係式を仮定した．

$$r = (1 + \frac{C_{O_3}}{f(T)})^e \qquad \text{式 3-7}$$

C_{O_3} [ppm]は O_3 濃度, e は定数である．較正実験結果より温度と感度補正関数 *f(T)* の関係を図 3.23 に示す．*f(T)*として，

$$f(T) = \exp(g + hT) \qquad \text{式 3-8}$$

図 3.23 の実線，g と h は定数を採用することにした．

O_3 濃度を求める際は，湿度を含んだ清浄空気におけるガスセンサ抵抗値の温度依存性を求め，式 3-5 の近似により R_{air} を求める．これをガスセンサ抵抗測定値 R_{gas} と共に式 3-7 に代入し C_{O_3} を求めた．

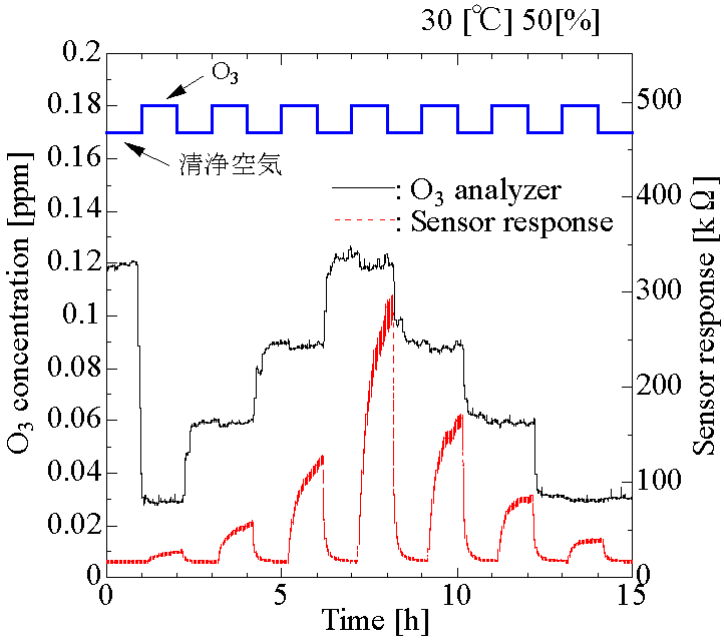


図 3.20　O_3 センサ応答波形

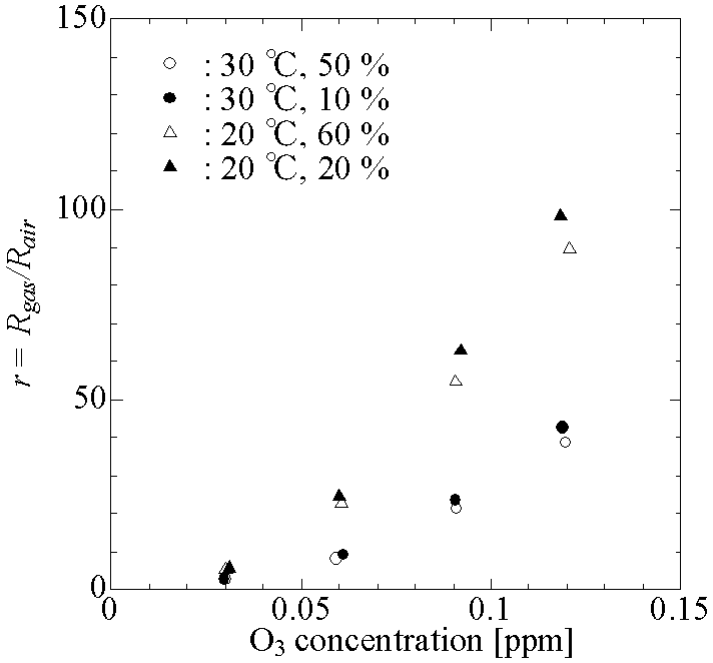


図 3.21　ガスセンサの O_3 応答特性(湿度ありなし)

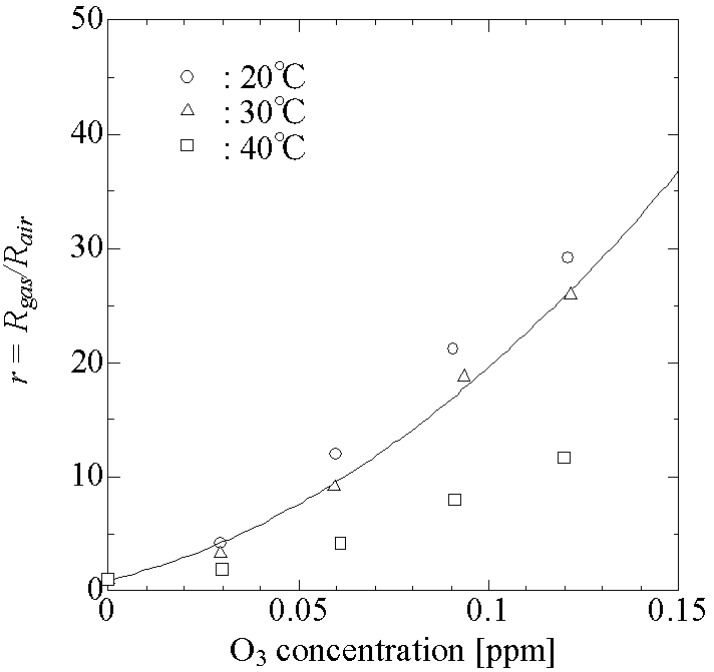


図 3.22　ガスセンサの O_3 応答特性(温度依存)

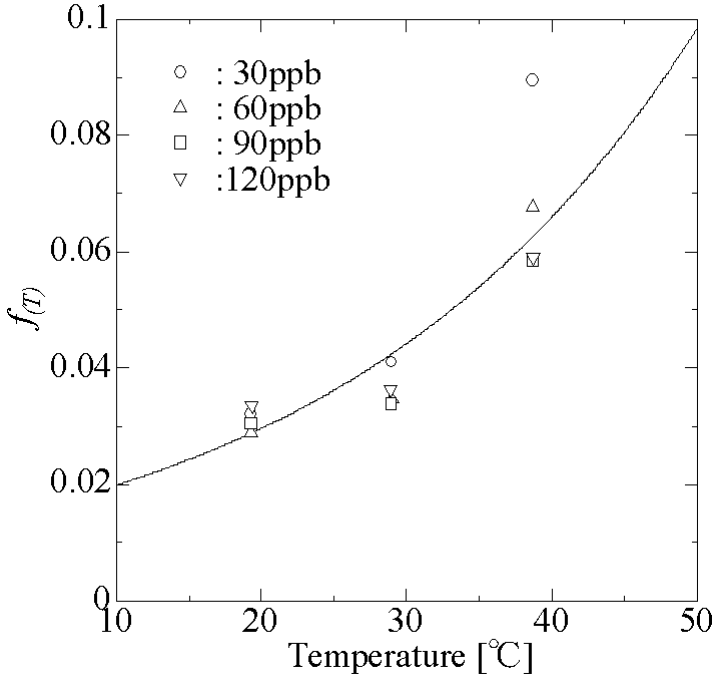


図 3.23　温度と感度補正関数 *f(T)*の相関

較正結果より，SP-61 には以下の特性があることが分かった．

・ 環境レベルの O_3 に対して十分な感度を持つ．
・ 温度の変化によりベースライン抵抗値が変化する．
・ 湿度の変化によるベースライン抵抗値の変化が非常に小さい．
・ 温度の変化によりガスセンサの O_3 応答特性が変化する．
・ O_3 に対する応答速度と回復速度が遅い．

3.3.3　較正直後の大気中の O_3 濃度測定

初期較正をした O_3 センサを用いて，大気中の O_3 濃度測定を行い，ガスセンサによる測定値と O_3 アナライザによる測定値を比較してセンサシステムの測定精度を評価した．システムと O_3 アナライザを東京農工大学工学部と東京農工大学農学部農場の 2 箇所に配置し，2004 年 8 月から 2004 年 9 月にかけて約 2 週間測定を行った結果を図 3.24 と図 3.25 に示す．測定期間において，妨害ガスである NO_2 濃度が 0.05 ppm を超えることがあったが，センサシステムによる測定値と O_3 アナライザによる測定値の時間推移は一致しており，温度によるガスセンサ応答の変動を補正することで精度良く測定できていることが分かる．

測定期間における温度と湿度の変化と測定誤差を表 3.2 に示す．表 3.2 に示す温度と湿度の範囲において測定誤差の平均値は 10 ppb 以下となり精度良く測定が行えることが分かった．

表 3.2　測定中の温度湿度変化と平均誤差

測定期間	温度 [℃]	湿度 [%]	測定誤差 [ppb]
20040825-20040911	26-30	16-60	4
20040824-20040904	18-42	14-98	7

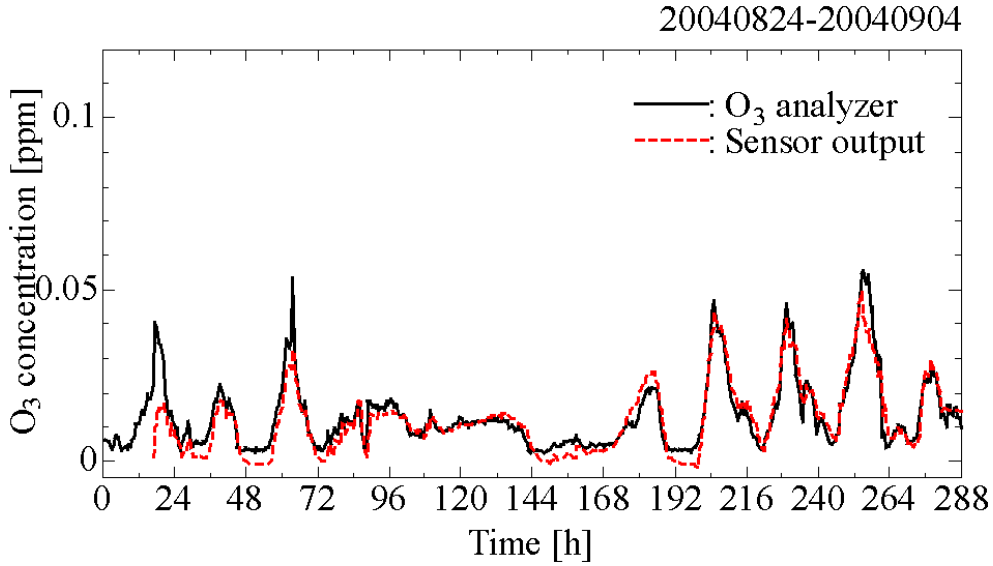


図 3.24　大気中の O_3 濃度測定結果 1

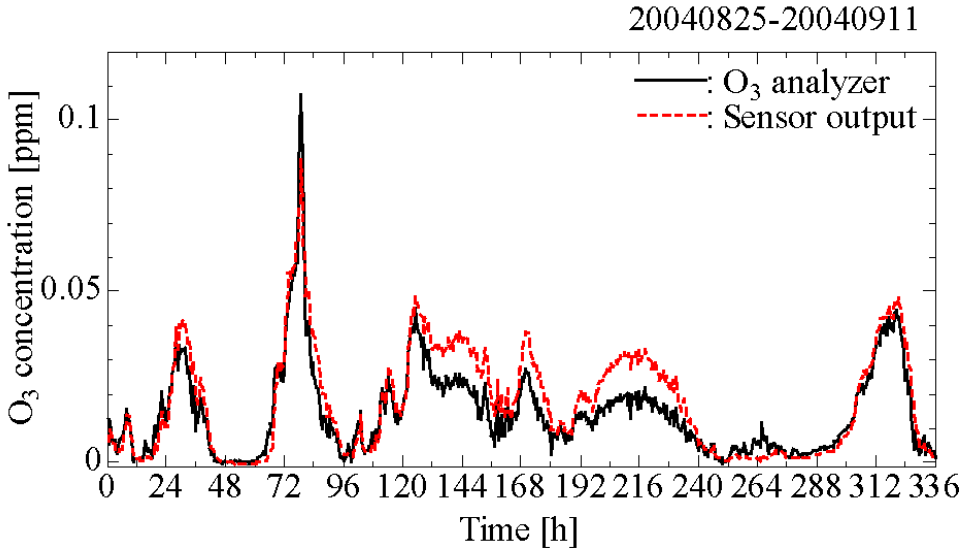


図 3.25　大気中の O_3 濃度測定結果 2

3.4 まとめ

本章では，ガスセンサ応答からガス濃度を求める方法について述べた．システムに組み込まれた温度センサと湿度センサの測定値を用いて，温度と湿度の変化によるガスセンサ抵抗値の変化を補正する感度補正式を得た．これにより，ガスセンサ応答のソフトウェアによる温度と湿度の補正が可能になった．感度補正式の精度を評価するために, 大気中のガス濃度を 10 日間程度測定した. NO_2 濃度測定および O_3 濃度測定においてそれぞれアナライザの測定値と比較した結果，ガスセンサシステムは NO_2 と O_3 濃度の測定が精度良く行えることが分かった．

第 4 章では，ガスセンサシステムの測定精度向上について検討し，第 5 章では，センサシステムの長期安定性の評価を行った結果について述べる．

第 4 章　半導体式ガスセンサシステムの測定精度向上

4.1　はじめに

半導体式ガスセンサはヒータにより数百℃に加熱して用いるため，気温のわずかな変化には影響されないと思われている．しかし，前章で述べたように，ヒータから大気中に奪われる熱量が気温によって変化する．これは，測定誤差の原因となる．したがって，センサ素子の温度が変わり，センサ素子の抵抗値も変化する．このような事態を防ぐため，センサセルの温度を制御することを本章では試みた．

NO_2 ガスセンサを用いた NO_2 濃度測定の精度向上について検討する．セル内の温度変化を簡易的に制御した場合と温度制御をせずに温度センサによる補正のみを用いた場合の NO_2 濃度測定結果を比較する．なお，ガスセンサ応答は湿度にも依存するため，前章で述べた湿度センサを用いた補正を温度制御ある無しに係らず行い，測定結果の検討を行った．

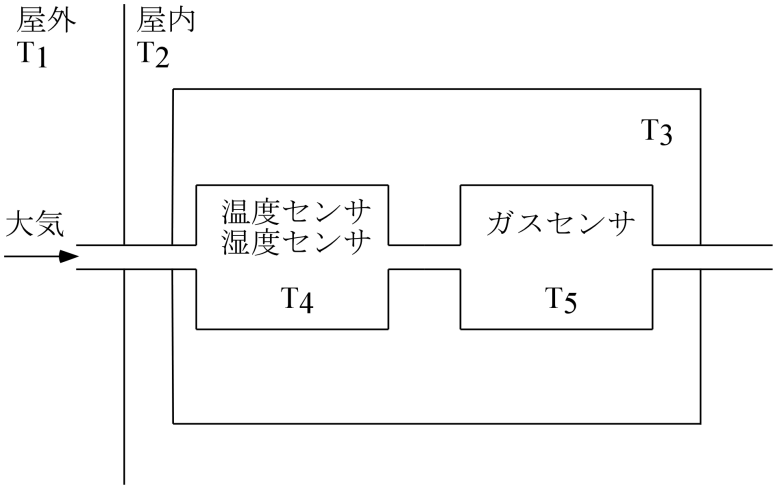
半導体式ガスセンサの中にはヒータ温度を制御可能なものもある[73]．しかし，特殊な構造の素子が必要であり，そのようなセンサがいつも使用できるとは限らない．そこで，温度制御システムを作り，その効果を知ることは，半導体式ガスセンサを用いて高精度かつ安価な大気環境測定システムを実現するための基礎実験として重要である．

また，半導体式ガスセンサの応答ドリフトは，数週間にわたって連続使用しても十分小さい．しかし，ヒータ電源を切った後にセンサシステムを設置した場合，再び電源を投入しても電源切断前の較正時とは異なる測定値を示すことが多い．また，数ヶ月以上にわたる長期測定を行う際は小さなドリフトも徐々に蓄積するため，定期的に一部のセンサを回収し，再較正を行う必要が生じる．そこで，較正がずれたセンサを簡便に再較正する手法についても検討を行った．

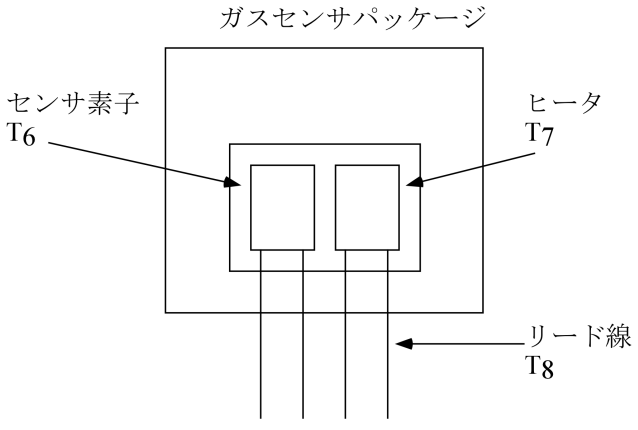
4.2　測定精度向上の方法

4.2.1　NO_2 測定用ガスセンサシステム

ガスセンサシステムの概略図を図 4.1 に示す. 屋内にガスセンサシステムを配置しチューブを延ばして外気を吸引し，温度センサと湿度センサの入ったセルに導く．ガスセンサの感度補正に用いる温度と湿度の測定値を得た後，ガスセンサの入ったセルに大気を導き，NO_2 濃度を測定する．このとき，図 4.1 の各部で温度が異なる．ここでは，それぞれの温度を以下のように定義する．



(a)



(b)

図 4.1　(a)　NO_2 測定装置の概略，および(b)　ガスセンサの構造

T_1：外気温
T_2：室温
T_3：装置内の温度
T_4：温度センサと湿度センサセルの温度
T_5：半導体式ガスセンサセルの温度
T_6：半導体式ガスセンサのセンサ素子の温度
T_7：半導体式ガスセンサのヒータの温度
T_8：ガスセンサのリード線の温度

外気温 T_1 は，室温 T_2 と異なる．吸引した大気の温度は配管の中を通過する間に変化するため，装置内の温度 T_3 および温度センサと湿度センサセル内の温度 T_4 は，外気温 T_1 の影響をほとんど受けず，主に室温 T_2 に依存して変化する．T_3 と T_4 はほぼ等しい値となるが，電子部品の発熱のため室温よりわずかに高い温度となる．ガスセンサのヒータが発する熱のため，ガスセンサセル内の温度 T_5 は T_4 よりもさらに高温となる．

はじめに，センサのヒータ抵抗が一定となるように電流を制御し，ヒータ温度 T_7 を安定化することを試みた．しかし，T_2 の変化に伴い，センサ素子の抵抗値が変化した．センサセルのプラスチックパッケージを開封し，室温 26 ℃の下でセンサ素子の温度 T_6，T_7 を赤外線放射温度計(THI-301S, TASCO)で測定したところ，それぞれ 280 ℃，300 ℃であった．実際に大気を測定している際のセンサ素子の温度は，パッケージの存在によって赤外放射温度計を用いて測定することができない．

また，ヒータに通電しながら，プラスチックパッケージ表面の温度を赤外放射温度計で測定すると，60 ℃にも達し，またセンサから外に延びるリード線部分も 45 ℃に加熱されており，これらの場所から熱が外に逃げていることが分かる．T_7 が一定であっても，センサ素子まで伝わる熱量が外気温によって変化し，センサ抵抗が変化したことが分かる．

したがって，特殊な構造のセンサでなければ，T_7 の制御によってセンサ素子の温度 T_6 を安定化するのは困難である．そこで，T_5 を制御できるセンサセルを作製し，外気温に対する T_6 の変化を低減することを試みた．作製したセンサセルの構造を，図 4.2 に示す．

アルミ製容器の周囲にコードヒータを巻き付けた．セル内の熱電対で測定した温度が一定になるように，温度コントローラを用いてコードヒータの電力を制御する．そのままではセル内に温度のむらができてしまうため，二つのファンで空気を撹拌した．また，保温効果を更に高めるため，セル周囲をグラスウールでおおい，金属製の箱に入れた．しかし，半導体式ガスセンサ自身も発熱

体であり，室温に近い空気がセル内に流入するため，後述するように，セル内の温度を完全に一様にすることは難しい．

今回の実験では，ガスセンサセルに導く空気の流量を 500 mL/min とした．また，センサセルの設定温度は 50 ℃とした．室温よりも低い温度設定にすると，冷却器が必要となるだけでなく，外気を吸引した際に結露が生じる可能性もある．そこで，室温よりも十分に高い温度にセル温度を設定した．センサシステムによる NO_2 濃度の測定値は，NO_x アナライザによる測定値と比較し，誤差を検討した．

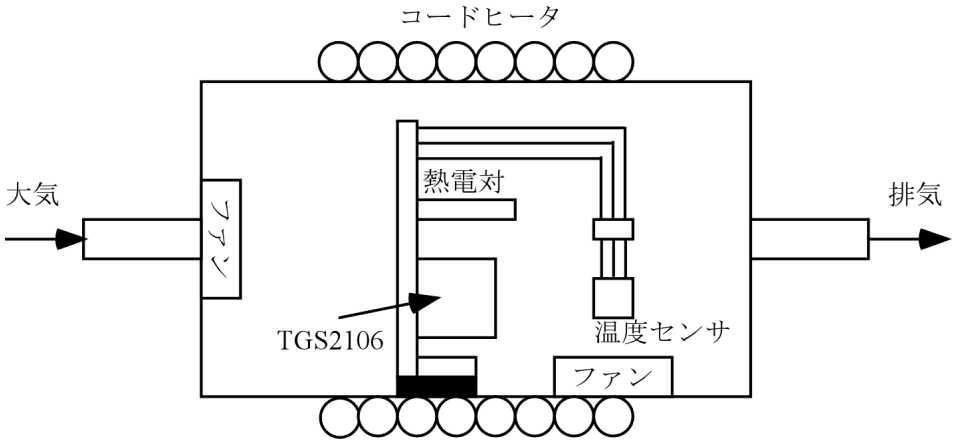


図 4.2　温度制御を行うガスセンサセルの構造

4.2.2　温度制御されたガスセンサシステムの初期較正

半導体式ガスセンサの応答は温度と湿度の変化の影響を受けるため，補正が必要になる．第 3 章で述べた方法に従って，ガスセンサを較正し，得られた感度補正式を用いてセンサ応答から NO_2 濃度を計算した．

乾燥した清浄空気中におけるガスセンサ抵抗値 R_T の温度依存性は，

$$R_T = a\exp(bT) \qquad \text{式 4-1}$$

と表すことができる．a と b は定数である．

湿度を含んだ清浄空気中におけるガスセンサの抵抗値の相対湿度依存性は，湿度に応答する前の抵抗値 R_T で規格化すると，

$$R_{air} = R_T \times c \times H_R{}^{d} \qquad \text{式 4-2}$$

と表すことができる．H_R [%]は相対湿度，c と d は定数である．

最後に濃度 C_{NO_2} の NO_2 に対するガスセンサの応答特性は，ゼロガスに対するガスセンサのベースライン抵抗値 R_{air} で規格化すると，

$$\frac{R_{gas}}{R_{air}} = (1 + eC_{NO_2})^{f} \qquad \text{式 4-3}$$

と表すことができる．ここで，e と f は定数である．

以上の式をまとめると，C_{NO_2} は，

$$C_{NO_2} = \frac{1}{p_4}\left[\frac{R_{gas}}{p_1 \exp(p_2 T_4) RH^{p3}}\right]^{1/p5} - 1 \qquad \text{式 4-4}$$

により表すことができる．ここで，新たにパラメータ p_1，p_2，p_3，p_4，p_5 を定義した．ただし，$p_1=ac$, $p_2=b$, $p_3=d$, $p_4=e$, $p_5=f$ である．

4.2.3　パラメータの再較正

半導体式ガスセンサは，時間が経つと較正結果が狂うことがある．2 週間程度の測定では，連続使用時の応答経時変化は小さいが，長期にわたる測定では問題となる．一方，半導体式ガスセンサのヒータに対する通電を止めると，再び電源を入れても全く同じ抵抗値には戻らず，NO_2 濃度測定誤差の原因となる．したがって，定期的に再較正を行う必要がある．しかし，前章で述べた較正を行うためには，測定器を標準ガスボンベに接続し，温度や湿度，NO_2 濃度を変えた測定を多数行う必要がある．センサネットワークを構成する多数の測定器を較正のために回収したとしても，1 台の較正に多数の測定が必要では労力がかかり，実用的ではない．

そこで，簡便な再較正法を検討した．NO_x アナライザなど信頼できる測定器を用意し，その隣にガスセンサシステムを並べる．再較正の場合，応答が極端にずれていることは少ない．大気を測定しながらセンサシステムの出力値を NO_x

アナライザの測定値に合わせるよう，式 4-4 の較正パラメータを微調整すれば，システムの較正を行うことができる．

NO_x アナライザとセンサシステムを並べ、NO_2 濃度の 1 時間平均値を 5 日間にわたって測定した．センサシステムのパラメータ調節は非線形最小二乗問題となり，NO_x アナライザとの二乗誤差が最小となるようにパラメータを変更すれば良い．

ここでは最も単純な非線形最適化手法である軸方向繰り返し探索法を用い，以下の手順でパラメータを変更した．

パラメータ変更手順

Step 1: p_1 の値を 80%から 120%まで 1%刻みで変え，二乗誤差が最小となるように p_1 の値を更新する．

Step 2: p_2，p_3，p_4，p_5 についても同様の操作を行い，順に値を更新する．

Step 3: 以上の結果，パラメータの値がいずれか一つでも変更された場合には，新しく得られたパラメータ値に対して残りのパラメータの最適値を求めなおす必要があるため，Step 1 と Step 2 の操作を繰り返す．一方，前回 Step 1 と Step 2 の操作を行った際と全く同じ値が全てのパラメータに対して得られた場合には，二乗誤差を最小化する p_1 から p_5 までの値の組が得られたと判断し，パラメータの変更を終了する．

NO_2 半導体式ガスセンサは大気中のオゾンに対しても若干応答を示すことが分かっているので，O_3 に応答しているセンサに対してパラメータ調整を行うと、逆に較正を狂わす結果となってしまう．これを防ぐため，NO_x アナライザに加えて O_3 アナライザもセンサシステムに並べ，同じ場所から大気を吸引して測定を行った．二乗誤差を求める際は，0.01 ppm 以上の O_3 が存在した時間のデータを除外し，計算を行った．

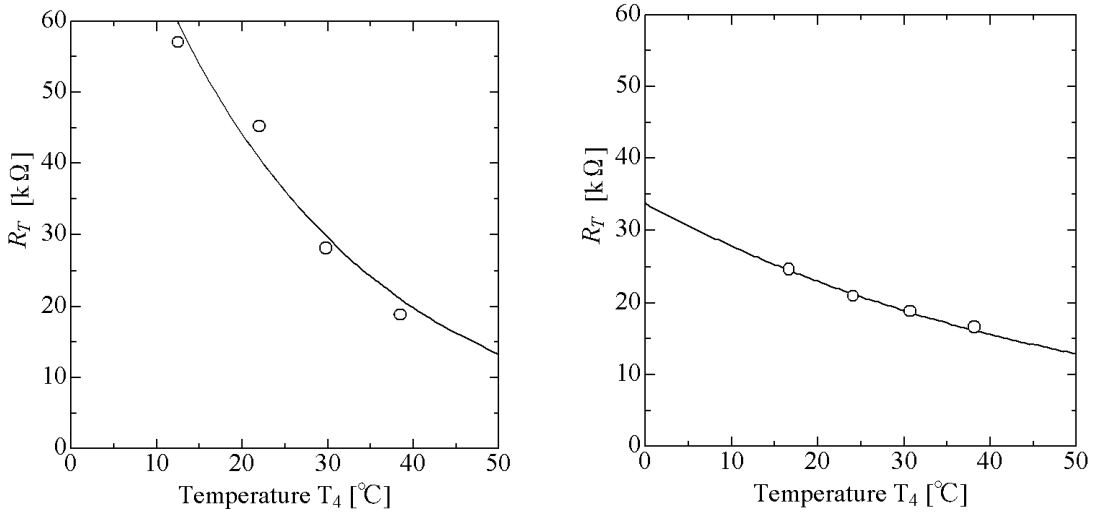
4.3 測定精度の評価

4.3.1 NO_2 ガスセンサの初期較正

気温に対するガスセンサ抵抗値の変化を図 4.3(a)に示す．図中の曲線は、式 4-1 をカーブフィットして求めた．半導体式ガスセンサの周囲温度制御を行うことで，図 4.3(b)のように，気温に対する抵抗値変化を小さくすることができた．しかし，簡易な温度制御であるため，気温変化に対して抵抗値を完全に一定に保

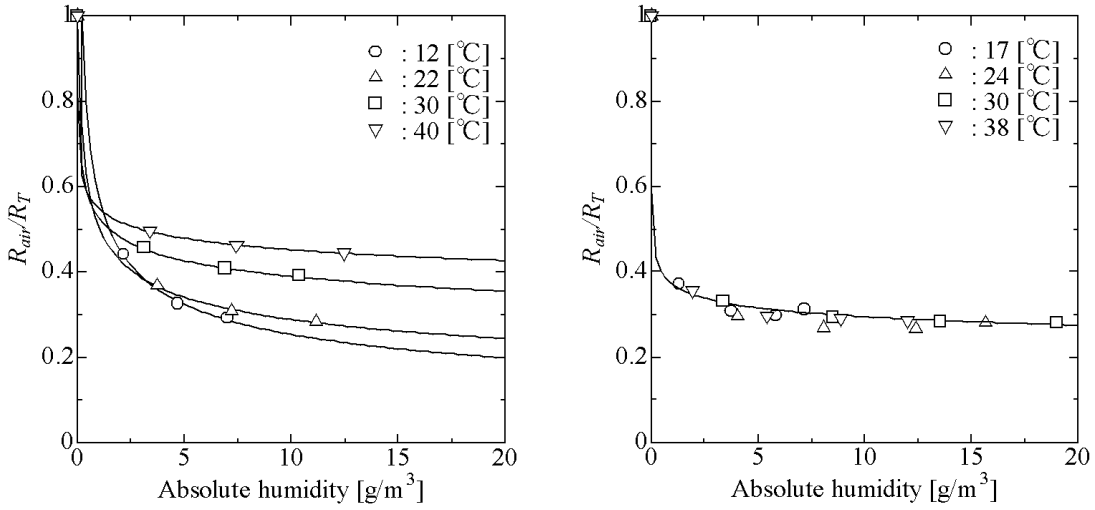
つことはできなかった．したがって，温度制御をした場合でも，温度センサを用いた補正は必要となる．気温を変えた測定中，熱電対による温度測定値は 50 ℃で一定であったが，同じくガスセンサセル内に取り付けた温度センサの指示値は 49 ℃から 54 ℃まで変化した．ファンを用いてセル内の空気を撹拌したにもかかわらず，セル内が均一な温度になっていないことが分かる．

一見すると，温度制御は無駄であるかのように思われる．しかし以下に示すように，ガスセンサ抵抗の周囲温度変化を緩和することによりセンサの応答特性を安定化する効果がある．図 4.4 は，絶対湿度を変えた場合のセンサ抵抗値変化を示す．図中の曲線は，式 4-2 をカーブフィットすることで求めた．ガスセンサの周囲温度制御を行わない場合，図 4.4(a)のように気温によって異なる較正曲線が必要となる．



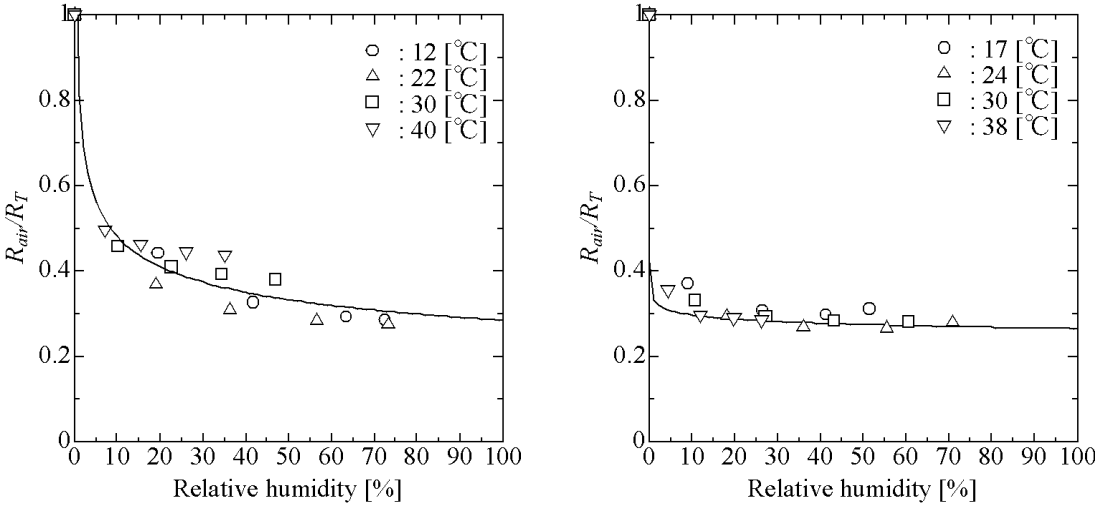
(a)　温度制御なし　　(b)　温度制御あり

図 4.3　ガスセンサ抵抗の温度依存性



(a)　温度制御なし　　(b)　温度制御あり

図 4.4　ガスセンサ抵抗の絶対湿度依存性



(a)　温度制御なし　　(b)　温度制御あり

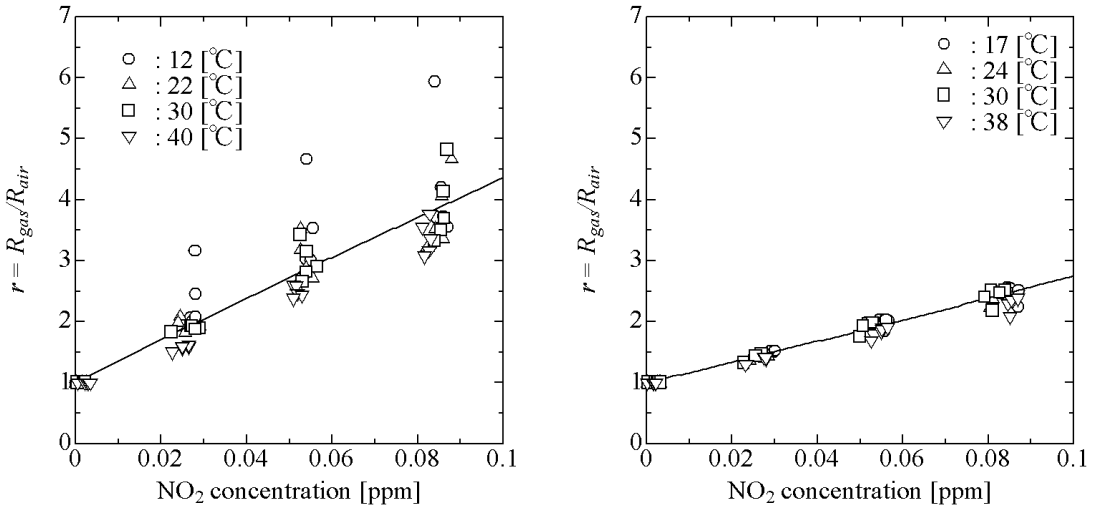
図 4.5　ガスセンサ抵抗の相対湿度依存性

一方，センサセルの温度を制御した場合，図 4.4(b)のように，気温によるセンサ素子の温度変化が小さくなり，湿度に対する応答特性が安定化され，ばらついていた抵抗値が一本の曲線付近にまとまった。

また、センサ抵抗値と相対湿度の関係を図 4.5 に示す．横軸を相対湿度に変えたことにより，低い気温におけるプロット点が図 4.4 に比べて右へ移動し，高い気温におけるプロット点は左へ移動した．この結果，温度制御を用いない図

4.5(a)の場合でも, 気温変化によるセンサ抵抗値のばらつきが改善された. 一方, 温度制御を行った図 4.5(b)の場合は，図 4.4(b)の場合と同様，測定値が気温変化によらない. 今回用いた TGS2106 ガスセンサの場合, 相対湿度を用いることで, 温度制御の有無に関わらず湿度に対する応答特性を一本の較正曲線で近似できた．そこで，以降の実験では全て，較正に相対湿度を用いた.

NO_2 に対する応答特性を図 4.6 に示す．図中の曲線は、式 4-3 をカーブフィットすることで求めた．図中の各温度についてプロット点が五つあるのは，図 4.5 に示すように湿度を 5 通りに変えて測定を行ったためである．温度制御をしない場合，前述したように気温の低下に伴って応答値が増加する傾向がある(図 4.6(a))．特に，低温・低湿度な条件における測定点が他から大きく上に離れている．一方，温度制御を行った場合，図 4.6(b)のように気温や湿度によらず，全ての測定点が一本の較正曲線上に集まった．以上のように，半導体式ガスセンサは気温によって応答特性が変化する．センサの周囲温度を制御することで応答特性の変化が緩和され，数式による温湿度補正が容易になることが分かった.



(a)　温度制御なし　　(b)　温度制御あり

図 4.6　ガスセンサの NO_2 応答特性

4.3.2　再較正法の検討

ガスセンサを用いた測定システム，ならびに NO_x アナライザ，O_3 アナライザを実験室に設置し，窓の外から同じ場所の外気をそれぞれ吸引して測定を行った．図 4.2 に示すシステムに対して 2003 年 4 月 14 日から 4 月 22 日にかけて較正を行い，その後，システムの電源を切った．同じシステムの電源を再び入れ，2003 年 7 月 28 日から 8 月 2 日にかけて大気の測定を行った結果を図 4.7 に示す．同じ場所に設置された NO_x アナライザの測定値に比べ，センサシステムの測定値が全般的に小さいことから，較正が狂ってしまったことが分かる。

図 4.7 には，4.2.3 節の再較正法を適用した結果もあわせて示した．図に示した 5 日間のデータについてパラメータを微調整した．調整前後のパラメータ値を表 4.1 に示す．最も大きく値が変化したパラメータは p_1 である．これは，NO_2 濃度がゼロの時のセンサ抵抗値を決めるパラメータであることから，センサの経時変化は主にベースライン抵抗値のドリフトとして表れたと考えられる．p_1 ならびに p_4 の値をわずかに調整することにより，測定誤差が大きく減少した．NO_x アナライザと通信を行う機能をセンサシステムに組み込めば，較正のためフィールドからセンサシステムを回収した際に，アナライザ 1 台の隣に多数のガスセンサシステムを並べておくだけで自動的に再較正を行うことが可能となる．

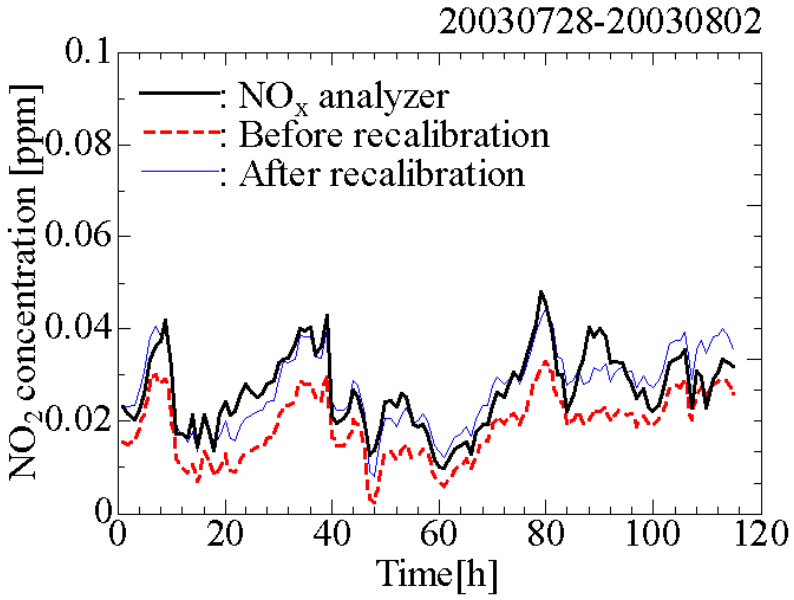
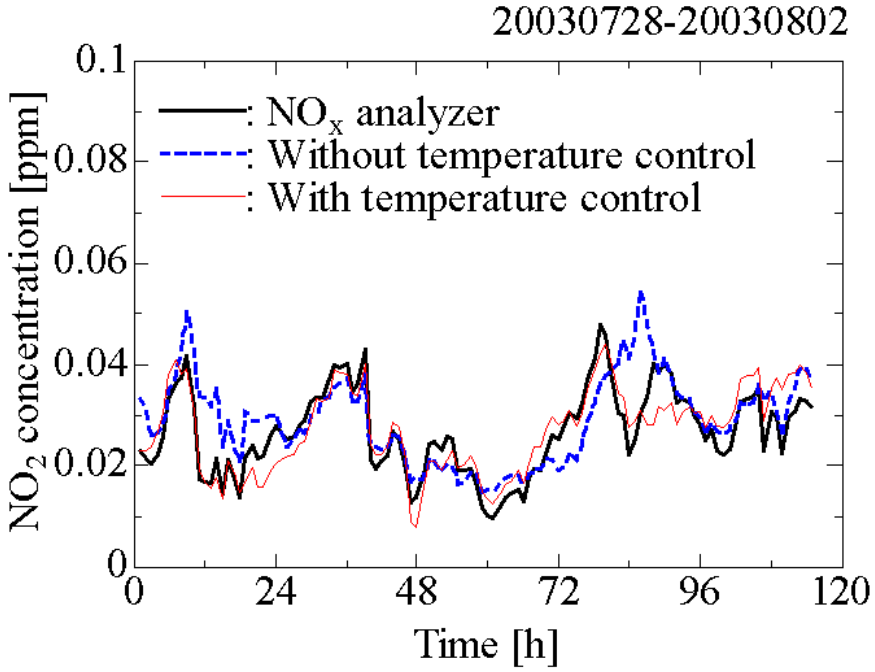
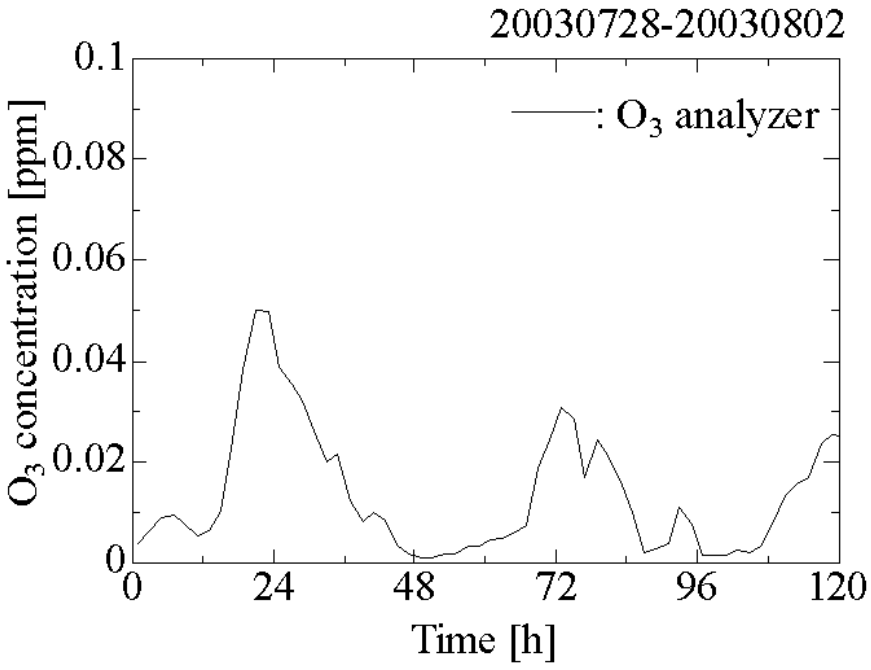


図 4.7　再較正の効果



(a)　測定値の比較



(b)　測定中の O_3 濃度

図 4.8　大気中の NO_2 濃度の測定結果

温度制御を行わないシステムに対しても同様の再較正を行い，測定値を比較した結果を図 4.8(a)に示す．図 4.8(b)に O_3 アナライザを用いて同じ時期に同じ場所から大気を吸引して O_3 濃度を測定した結果を示す．各較正パラメータの値を表 4.2 に示す．センサセルの温度制御を行ったシステムと行わないシステムでは同じ型番ではあるが別の半導体式ガスセンサを用いている．ガスセンサの個体差により，個々のパラメータ値が大きく異なることが分かる．図 4.8(a)に示すように，温度制御を行わないシステムの測定値は，時折，NO_x アナライザの測定値から大きく外れた．温度や湿度など様々な要因を検討した結果，この大きな誤差は O_3 によるものであることが分かった．図 4.9 に示すように，O_3 濃度の上昇に伴って NO_x アナライザとの誤差は増加する．一方，温度制御を行ったシステムでは，O_3 に対する応答がほとんど見られない．O_3 は不安定な物質である．複雑な構造のセンサセルを通過してガスセンサに到達する前に，ほとんどが分解・反応したものと考えられる．

表 4.1　図 7 における較正パラメータの値

	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5
再較正前	31.5	-0.0145	-0.133	34.7	0.691
再較正後	30.6	-0.0145	-0.133	35.1	0.691

表 4.2　図 8 における較正パラメータの値

	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5
温度制御なし	4.21	-0.0491	-0.161	55.1	0.662
温度制御あり	30.6	-0.0145	-0.133	35.1	0.691

また，O_3 濃度が低い時間帯において測定精度を比較すると，今回は温度制御の有無によらず，ほぼ同等の結果となった．5 日間の測定中，温度の変化した範囲は 24-27 ℃，湿度の範囲は 45-82 %であった．図 4.6 に示すように，この範囲であればセンサの応答特性が安定しており，温度制御を用いなくても高い測定精度が得られる．しかし，冬場の乾燥した時期でも同等の測定精度を得るためには，温度制御を行うことが有効であると考えられる．

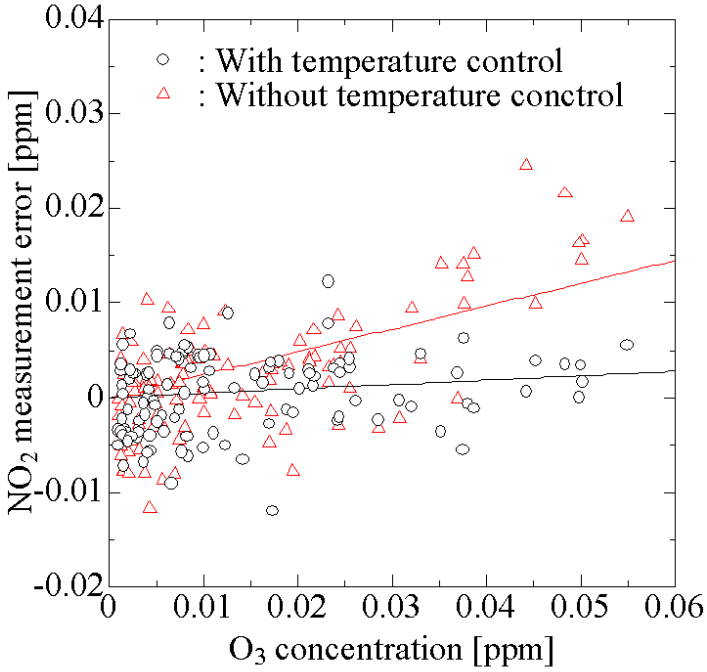
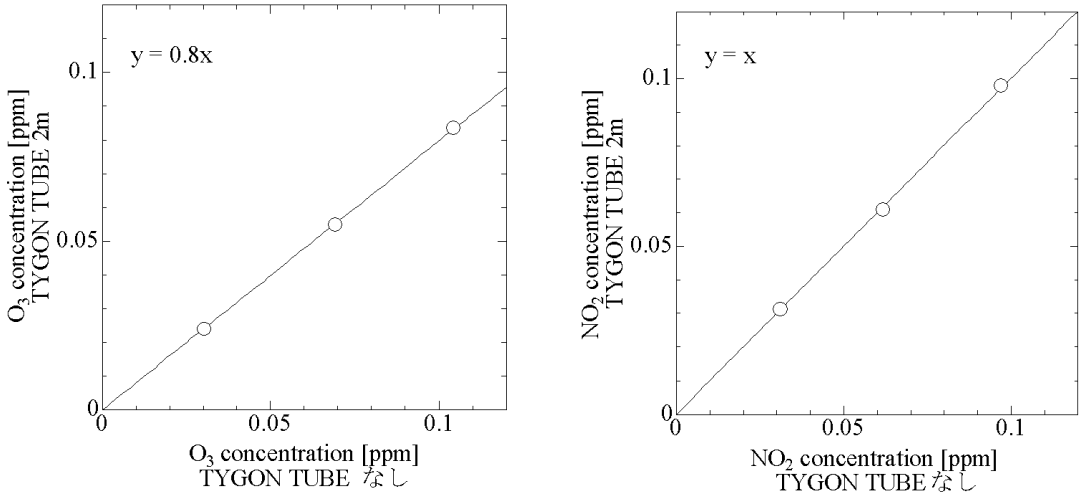


図 4.9　測定誤差と O_3 濃度の相関

4.3.3　O_3 フィルタの検討

前節で述べたように，NO_2 ガスセンサは O_3 にも応答してしまうという問題がある．そこで，大気をガスセンサシステムの NO_2 ガスセンサに導入する前に，O_3 を除去するためのフィルタを取り付けることを検討した．O_3 は非常に反応性が高いので，花田らは NO_x センサのハウジングに樹脂製ベースと開口部にメッシュの細かい二重の SUS 網を使用することで NO_x センサ素子に到達する O_3 を分解している[45].

本研究では，ガスセンサシステムに配管として使用している TYGON チューブに着目した. TYGON チューブの使用による O_3 濃度の変化を図 4.10(a)に示す．図 4.10(b)に TYGON チューブの使用による NO_2 濃度の変化を示す．図より，TYGON チューブを使用することによって O_3 濃度が 2 割減少していることが分かる．しかし，NO_2 は TYGON チューブを通過しても濃度の減少が見られない．よって，TYGON チューブは O_3 のみ分解し NO_2 は分解しないフィルタとして使用できることが分かった．以降の大気測定においては，NO_2 センサの O_3 の影響を軽減するために，2 m の TYGON チューブをシステムに取り付け，NO_2 ガスセンサのセルに到達する O_3 濃度を減少させることにした．



(a)　O_3 濃度の変化　　(b)　NO_2 濃度の変化

図 4.6　TYGON チューブによるフィルタ効果

4.4　まとめ

本章では，温度制御を簡易的に行い気温が変化しても半導体式ガスセンサの動作温度変化を小さく抑えるセンサセルを作製した．応答特性を気温によらない一本の較正曲線で表すことができ，センサ応答から NO_2 濃度を算出するのが容易となる．半導体式ガスセンサの周囲温度制御が，測定精度と信頼性向上のために有効であることが分かった．

また，センサシステムの再較正方法についても検討を行った．センサシステムを較正のために回収した場合を想定し，NO_x アナライザと並べて大気を測定し，測定値の誤差が最小となるように較正パラメータの再調整を行った．実験の結果，センサの較正がずれてしまった場合でも，再較正方法によって高い測定精度が得られることが分かった．この再構成方法は，電源を一旦切ったのち，再びガスセンサシステムを駆動した場合にも有効な方法である．

温度制御機能を加えることにより測定システムが大型化し複雑になるので，低温で低湿度の時の測定精度は温度制御を行った時と比較して劣るが，温度制御機能のないより簡便な装置を用いてその後の測定を行った．

第 5 章　長期測定によるガスセンサシステムの測定精度評価

5.1　はじめに

作製したガスセンサシステムは，ガスセンサの初期較正を行った直後の約 2 週間の測定で，大気中の NO_2 濃度と O_3 濃度を精度良く測定できることが分かった．

そこで，ガスセンサシステムの長期安定性について検討した．測定精度の低下をもたらす要因には，ガスセンサ応答ドリフトやガスセンサの感度劣化などの経時変化が考えられる．この結果，センサ応答からガス濃度を求める較正式の各パラメータが変化してしまうため，計算されたガス濃度が正しいガス濃度からずれてしまう．センサシステムを様々な場所に配置し，大気中の NO_2 濃度と O_3 濃度の 1 から 2 ヶ月間の連続測定を行い測定精度を評価した．

5.2　大気中の NO_2 濃度の長期測定

5.2.1　測定場所

東京工業大学内にガスセンサシステムと NO_x アナライザを配置し，大気中の NO_2 濃度の長期測定を行った．東京工業大学周辺の地図を図 5.1 に示す．大学周辺は，住宅街となっており住宅地を囲むように環状七号線や環状八号線などの主要な道路が走っている．NO_x は自動車の排気ガスより放出されるので，これらの主要道路は NO_x 発生源となる．

センサシステムとアナライザは，10 階建ての建物の 5 階実験室に配置した．屋内に配置したため，システムは屋外の天候の変化に直接さらされることはない．センサシステムとアナライザの外気取り込み口を並べて設置し，同じ場所から大気を吸引した．

5.2.2　測定結果

2004 年 5 月 1 日から 2004 年 7 月 15 日まで大気中の NO_2 濃度を連続測定した結果を図 5.2 に示す．表 5.1 に，測定期間におけるガス濃度，温度と湿度の変化幅と平均測定誤差を示す．

測定開始後数日間を，センサの初期動作安定期間とし，さらにその後数日間の測定値を用いて，第 4 章で提案した方法により感度補正式のパラメータを再較正した．NO_2 センサ応答から NO_2 濃度を計算する感度補正式は，

$$R_T = a\exp(bT) \qquad \text{式 5-1}$$

$$R_{air} = R_T \times c \times H_R{}^d \qquad \text{式 5-2}$$

$$r = \frac{R_{gas}}{R_{air}} = (1 + eC_{NO_2})^f \qquad \text{式 5-3}$$

である．ここで，R_{gas} は測定されたガスセンサ抵抗値，T は温度，H_R は相対湿度，R_{air} はベースライン抵抗値，C_{NO_2} は NO_2 濃度である．a，b，c，d，e，f は定数である．

ガスセンサによる測定値は NO_x アナライザによる測定値とほぼ一致しており，精度よく測定されていることが分かる．表 5.1 に示す温度と湿度の変化において測定誤差の平均値は 10 ppb となった．26 日目から 30 日目にかけてセンサシステムによる NO_2 濃度の測定値が低下しているが，システムに導入される大気の流量が低下したことが原因である．

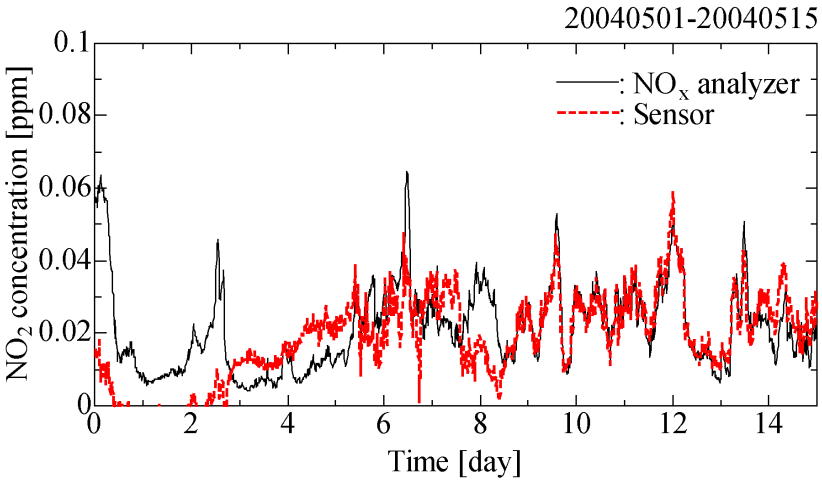
測定開始後の平均測定誤差は 5 ppb であったが，測定終了時には平均誤差は 11 ppb と増加した．様々な要因を調べた結果，ガスセンサ応答ドリフトが原因であることが分かった．また，NO_2 センサの O_3 による干渉を取り除くためのフィルタとしてタイゴンチューブ使用したが，大気環境基準レベルを超えるような高濃度の O_3 が発生したときは，O_3 の影響を取り除くことができなかった．

表 5.1　東京工業大学における大気中の NO_2 濃度測定結果

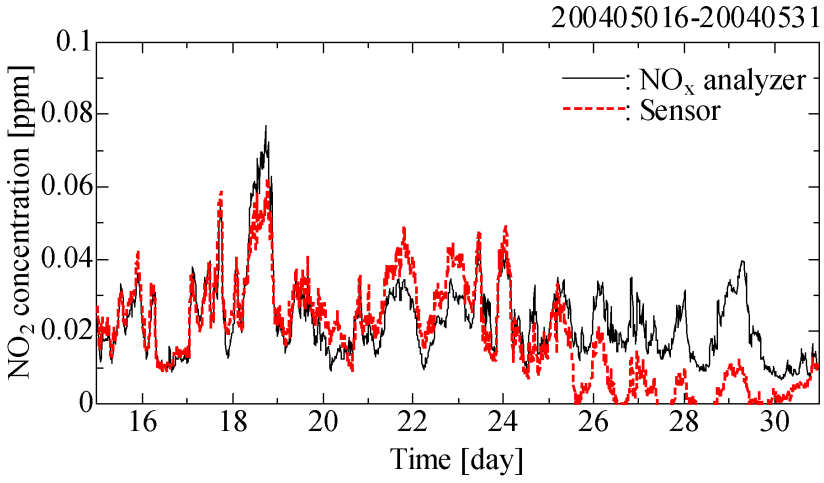
測定期間	温度 ℃	湿度 %	NO ppb	NO_2 ppb	NO_x ppb	O_3 ppb	測定誤差平均値 ppb
2004/5/1-2004/7/15	23-38	7-62	0-83	0-93	0-140	0-150	10



図 5.1　東京工業大学周辺地図

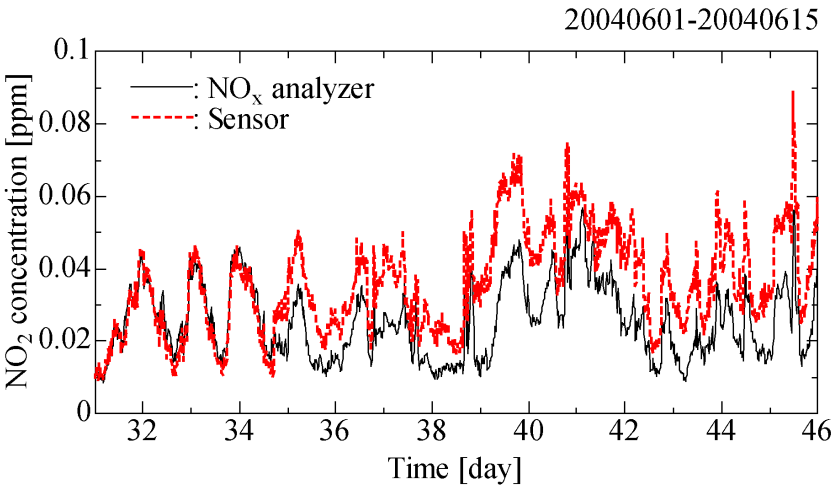


(a)

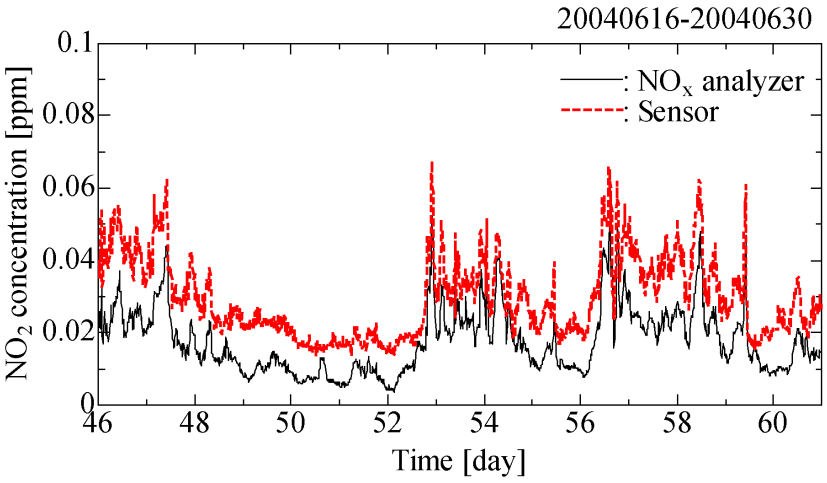


(b)

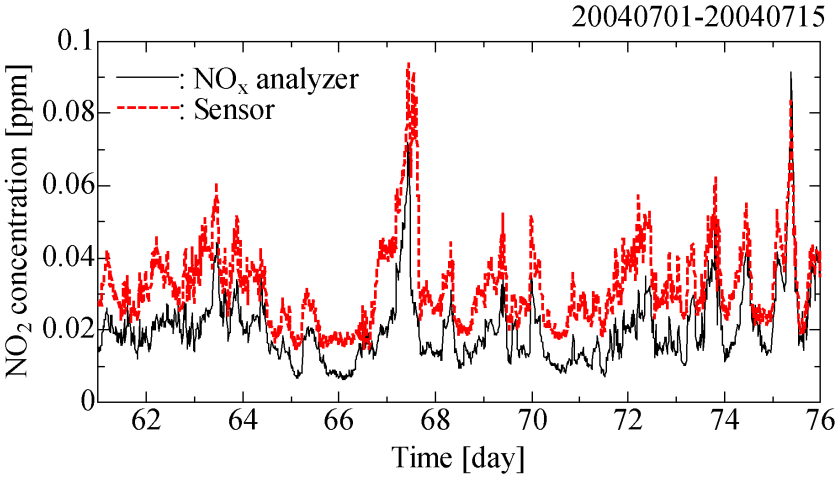
図 5.2　大気中の NO_2 濃度測定結果



(c)



(d)



(e)

図 5.2　大気中の NO_2 濃度測定結果

5.3　大気中の O_3 濃度の長期測定

5.3.1　測定場所

東京農工大学農場にガスセンサシステムを設置し，大気中の O_3 濃度の長期測定を行った．東京農工大学府中農場周辺の地図を図 5.3 に示す．東京都健康保健部環境保健課の報告によると，過去数年間にわたり東京都西部で光化学オキシダントによる被害届が出されており，高濃度の O_3 が発生もしくは輸送される地域である．

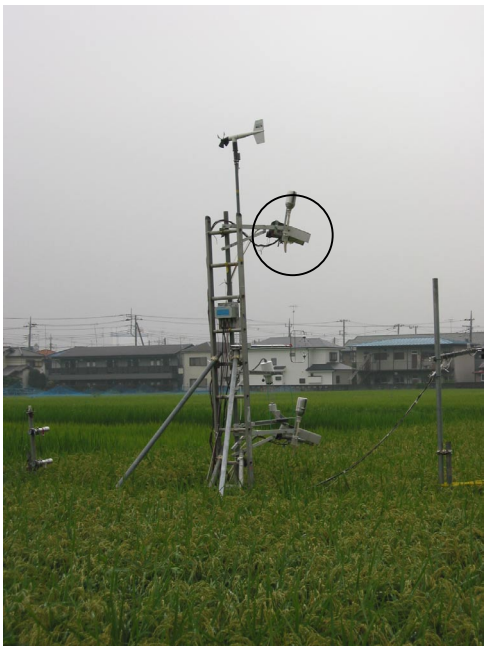
図 5.4 は設置した場所と大気取り込み口の写真である．センサシステムは農場内の物置に配置し，物置から約 30 m 離れた場所に建てられた高さ約 5 m の鉄柱に大気を吸引する漏斗を取り付けた．物置内に設置されているため，センサシステムは屋外の気温や湿度変化の影響を直接受ける．また，測定期間，農場は水田になっていたので，高湿度になりやすい環境であった．



図 5.3　東京農工大学工学部と東京農工大学農場周辺地図



(a)　装置設置の様子



(b)　大気吸引口

図 5.4　東京農工大学農場の写真

5.3.2　測定結果

2004 年 8 月 24 日から 2004 年 9 月 28 日まで大気中の O_3 濃度を連続測定した結果を図 5.5 に示す．表 5.2 に，測定期間におけるガス濃度，温度と湿度の変化幅と平均測定誤差を示す．

O_3 センサ応答から O_3 濃度を計算する感度補正式は，

$$R_{air} = a\exp(bT) \qquad \text{式 5-4}$$

$$r = \frac{R_{gas}}{R_{air}} = (1 + \frac{C_{O_3}}{f(T)})^e \qquad \text{式 5-5}$$

$$f(T) = \exp(g + hT) \qquad \text{式 5-6}$$

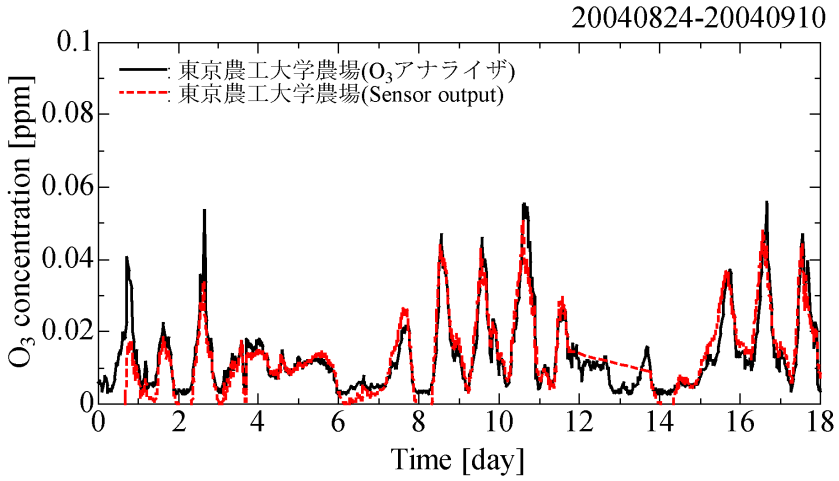
である．ここで，R_{gas} は測定されたガスセンサ抵抗値，T は温度，R_{air} はベースライン抵抗値，C_{O_3} は O_3 濃度，$f(T)$は O_3 応答特性の温度依存性を補正する関数である．a，b，e，g，h は定数である．

測定開始後数日間を，センサの初期動作安定期間とし，さらにその後数日間の測定値を用いて，第 4 章で提案した方法により感度補正式のパラメータを再較正した．パラメータの再較正は 2 段階にわけて行った．測定データを，O_3 が発生していない時と発生している時に分けた．O_3 が発生していない時のデータを用いて，式 5-4 のパラメータを再較正した．O_3 が発生している時のデータを用いて式 5-5，5-6 のパラメータを再較正した．

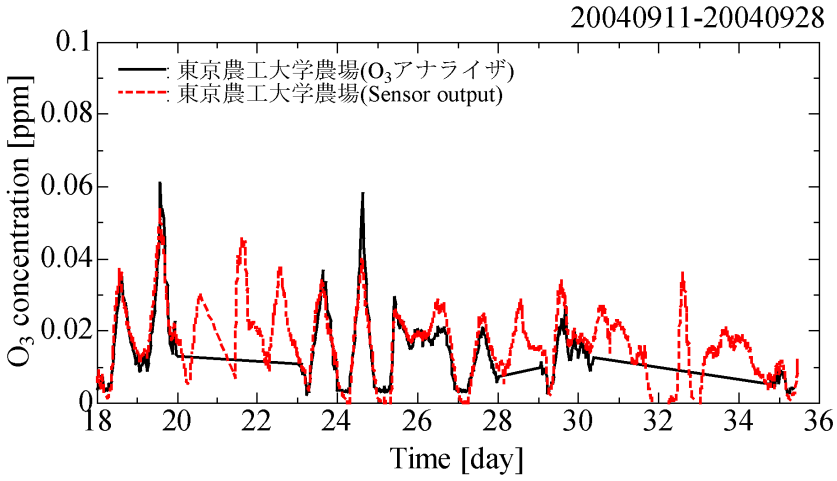
作製したガスセンサシステムは，表 5.2 に示す温度と湿度の変化において測定誤差の平均値は 3 ppb となり，大気中の O_3 濃度を精度良く測定できることが分かった．図中の波形が所々直線になっているのは，停電のため測定器が停止したからである．

表 5.2　東京農工大学農場における大気中の O_3 濃度測定結果

測定期間	温度 ℃	湿度 %	NO ppb	NO_2 ppb	NO_x ppb	O_3 ppb	測定誤差平均値 ppb
2004/8/24-2004/9/28	17-42	14-98	0-90	0-62	0-110	0-61	3



(a)



(b)

図 5.5　東京農工大学農場における大気中の O_3 濃度測定結果

5.4　大気中の NO_2 濃度と O_3 濃度の同時長期測定

5.4.1　測定場所

東京農工大学工学部にガスセンサシステムを設置し，大気中の NO_2 濃度と O_3 濃度の長期測定を行った．東京農工大学工学部周辺の地図を図 5.3 に示す．東京農工大学農場と同様に東京都健康保健部環境保健課の報告によると，過去数年間にわたり東京都西部で光化学オキシダントによる被害届が出されており，高濃度の O_3 が発生もしくは輸送される地域である．

図 5.6 は, 設置した場所と大気取り込み口の写真である. 屋内に配置したため, システムは屋外の天候の変化に直接さらされることはない．センサシステム, NO_x アナライザと O_3 アナライザは 5 階建ての建物の 2 階研究室に設置し，使用していない換気扇の隙間からチューブを伸ばしてそれぞれ大気を吸引した．



(a)　建物外観



(b)　大気吸引口



(c)　装置設置の様子

図 5.6　東京農工大学工学部敷地内の写真

5.4.2　測定結果

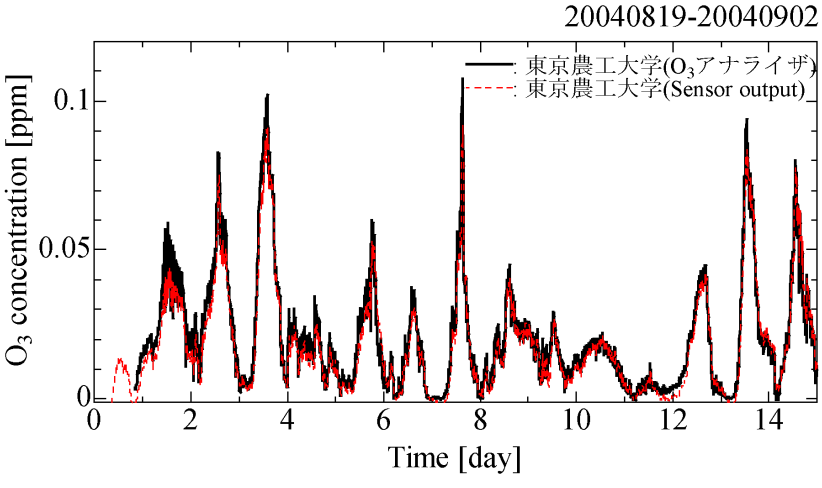
2004 年 8 月 19 日から 2004 年 9 月 17 日まで大気中の O_3 濃度と NO_2 濃度を同時に連続測定した結果を図 5.7 と図 5.8 に示す．

測定開始後数日間を，センサの初期動作安定期間とし，さらにその後数日間の測定値を用いて，感度補正式のパラメータを第 4 章で提案した方法により再較正した．ガスセンサ応答から NO_2 濃度と O_3 濃度を求める感度補正式には，それぞれ式 5-1 から式 5-3，式 5-4 から式 5-6 を用いた．

作製したガスセンサシステムは，大気中の O_3 濃度を精度良く測定できることが分かった．表 5.3 に示す温度と湿度の変化において測定誤差の平均値は 3 ppb となった．大気中の NO_2 濃度測定において，ガスセンサによる測定値は NO_x アナライザによる測定値と比較すると精度よく測定されていることが分かる．所々に見られるピーク状の不一致は，NO_2 センサが O_3 に応答してしまっているからである．

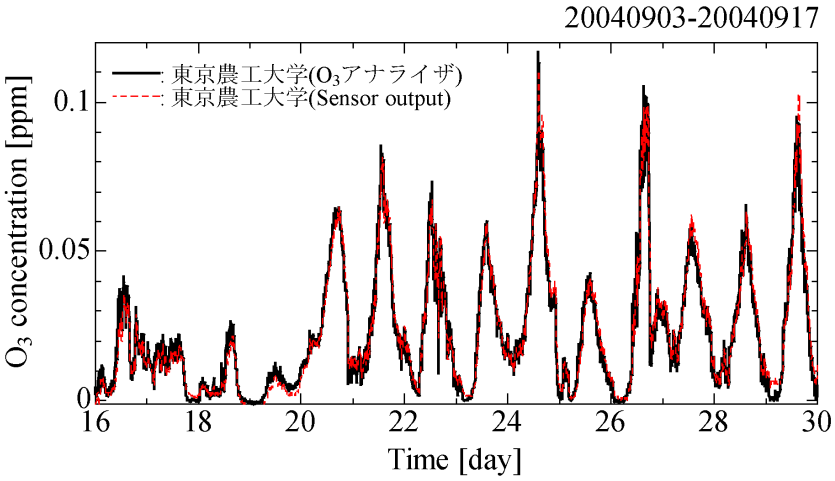
表 5.3　東京農工大学における大気中の O_3 濃度測定結果

測定期間	温度 ℃	湿度 %	NO ppb	NO_2 ppb	NO_x ppb	O_3 ppb	測定誤差平均値 ppb
2004/8/19-2004/9/17	26-30	16-60	0-57	0-62	0-120	0-120	3



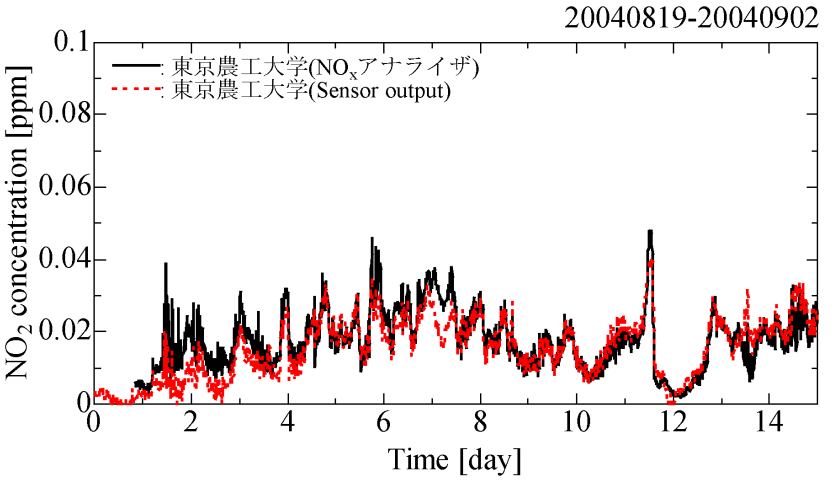
(a)

図 5.7　東京農工大学工学部における大気中の O_3 濃度測定結果

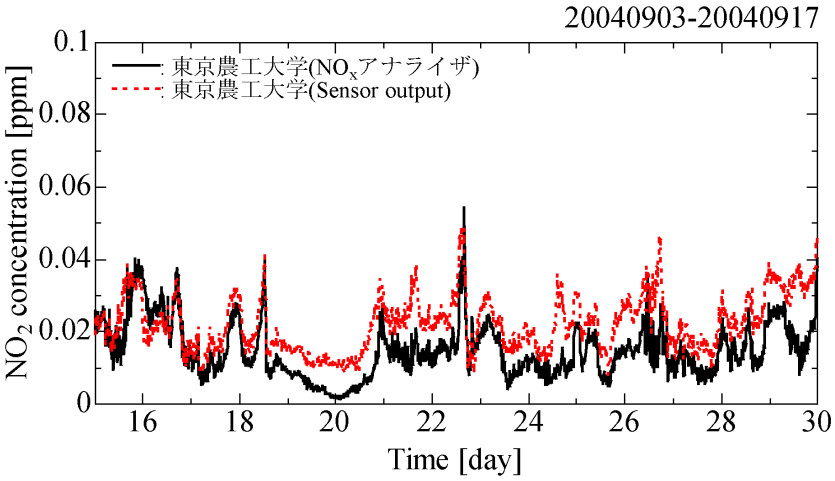


(b)

図 5.7　東京農工大学における大気中の O_3 濃度測定結果



(a)



(b)

図 5.8　東京農工大学における大気中の NO_2 濃度測定結果

NO_2 濃度測定の精度向上のため，NO_2 センサの O_3 の干渉を取り除くことを検討した．ガスセンサ応答の式 5-3 にかわり，新しく NO_2 に対する応答と O_3 に対する応答を考慮して，ガスセンサ応答を

$$r = r_{NO_2} \times r_{O_3} = \frac{R_{gas}}{R_{air}} \qquad \text{式 5-7}$$

と表した．ただし，r_{NO_2} は NO_2 に対する応答，r_{O_3} は O_3 に対する応答である．r_{NO_2} は式 5-3 と同様の NO_2 応答特性を示すとする．r_{O_3} が明らかになれば，O_3 センサで測定された O_3 濃度とガスセンサ抵抗値 R_{gas} より r_{NO_2} が求まり NO_2 濃度を計算することができる．

測定データを用いて計算された r_{O_3} と O_3 濃度の関係を図 5.9 に示す．両者に相関があり次式で表される実線で両者の関係を近似できるとした．

$$r_{O_3} = 1 + gC_{O_3}{}^2 \qquad \text{式 5-8}$$

ただし，C_{O_3} は O_3 濃度，g は定数である．式 5-1，5-2，5-7，5-8 と O_3 センサ応答から計算された O_3 濃度を用いて NO_2 濃度を計算した結果を図 5.10 と図 5.11 に示す．図 5.10 では時間軸が拡大されているが，NO_2 センサ応答から O_3 の干渉を除去すれば NO_x アナライザの出力によく一致していることがわかる．表 5.4 に，測定期間におけるガス濃度，温度と湿度の変化幅と平均測定誤差を示す．O_3 濃度が 100 ppb を越える状態を多数含む期間においても，測定誤差平均値は 5 ppb となり精度良く測定が行えていることが分かる．

表 5.4　東京農工大学における大気中の NO_2 濃度測定結果

測定期間	温度 ℃	湿度 %	NO ppb	NO_2 ppb	NO_x ppb	O_3 ppb	測定誤差平均値 ppb
2004/8/19-2004/9/17	26-30	16-60	0-57	0-62	0-120	0-120	5

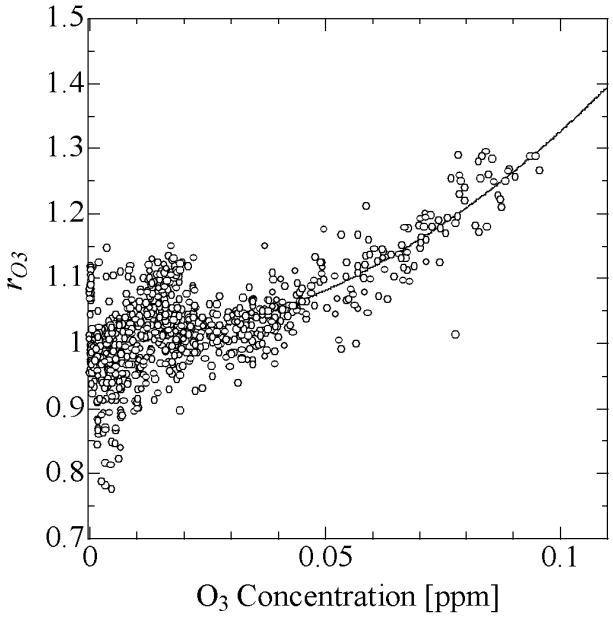


図 5.9　NO_2 センサの O_3 応答特性

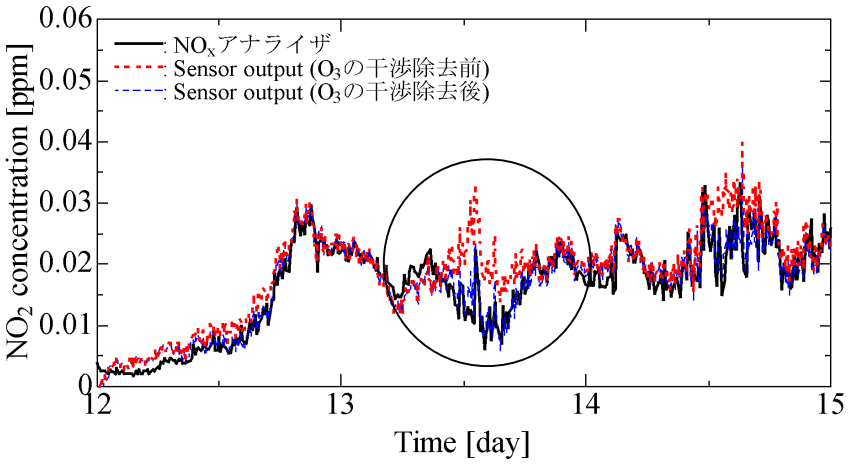
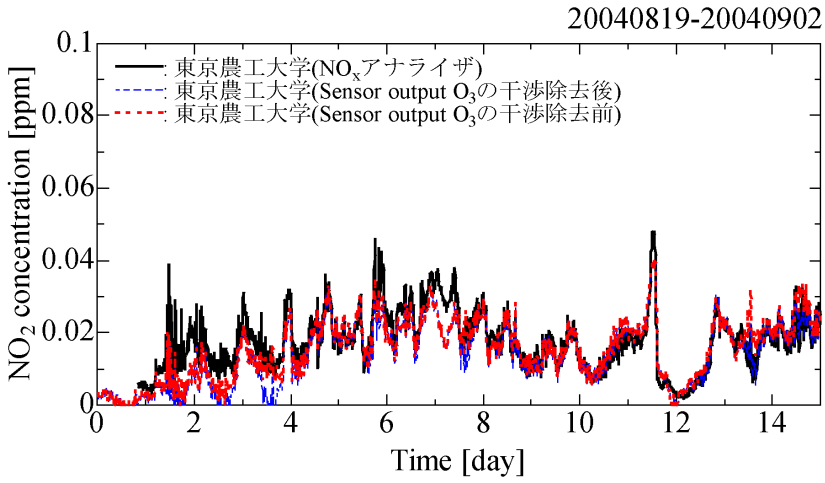
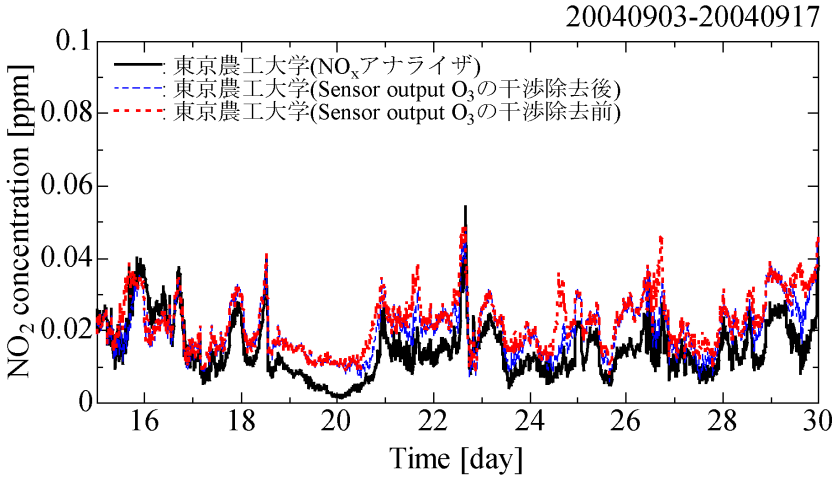


図 5.10　O_3 の干渉を補正した場合としない場合の比較



(a)



(b)

図 5.11　東京農工大学における大気中の NO_2 濃度測定結果
O_3 の干渉を除去した時としない時の比較

5.5 まとめ

ガスセンサシステムを様々な場所に設置し，大気中の NO_2 濃度と O_3 濃度の 1 ヶ月から 2 ヶ月間の長期測定を行った．O_3 センサによる測定結果を O_3 アナライザの測定値と比較した結果，センサは充分な測定精度を持っていることが分かった．農場で行った測定では，誤差の要因となる温度と湿度の変化が 17-42 ℃と 14-98 %であったが，測定誤差の平均値は 3 ppb となった．O_3 センサは NO_2 濃度が 50 ppb 以上存在していても干渉を受けないことが分かった．

NO_2 濃度測定において，NO_x アナライザによる測定値と比較した結果，2 ヶ月にわたる測定において測定誤差の平均値は 10 ppb となった．NO_2 センサ応答は徐々にドリフトしていくことがわかった．初期較正を行った直後数週間の測定誤差の平均値は 5 ppb であったが, 初期較正から数週間経つと測定精度が低下し測定誤差の平均値は 11 ppb となった．また，環境基準レベルである 60 ppb を超えるような高濃度の O_3 が発生している場合は, NO_2 センサは O_3 にも応答してしまうことがわかった．NO_2 センサ応答から NO_2 濃度を計算する感度補正式に，新しく O_3 の干渉を考慮した項を加え，O_3 の干渉を取り除くことができた．

第 6 章　静止型センサネットワークにおけるガスセンサシステムの自動較正

6.1　はじめに

ガスセンサは，小型で安価であるという利点がある一方で，大気環境測定など数ヶ月以上にわたる長期測定を行う際はベースラインのドリフトなど経時変化により測定精度が低下するという欠点がある．高い測定精度を保つためには，ガスセンサシステムを定期的に点検しガスセンサの再較正を行う必要がある．

通常，ガスセンサを較正するためには，標準ガスなどスパン較正を行うため装置を持ち歩いてガスセンサシステムを配置している場所に行き一つ一つガスセンサシステムを較正するか，ガスセンサシステムを一度回収し再較正を行った後に元の場所へ再び配置することが考えられる．しかし，センサネットワークを構築した際，数多くのガスセンサをこのような方法で個別に再較正するには膨大な時間と労力がかかることが問題となる．

センサネットワークをメンテナンスフリーで稼動させるためには，ガスセンサを人手を介さずに自動的に再較正することは重要な課題の一つである．ガスセンサシステムがネットワークにつながっていることに着目し，ネットワークを単に測定データ収集のみに利用するのではなく，ガスセンサシステムの自動較正や診断に利用することを検討する．ネットワークにつながっていることから，ガスセンサシステム同士やガスセンサシステムと大気環境測定局における測定値を容易に比較することができるからである．

ガスセンサシステムの自動較正方法について以下に述べる．図 6.1 のようにガスセンサシステム(図中の○，□)や大気環境測定局(図中の△)が配置され構築されたネットワークを静止型センサネットワークとする．この時，センサシステム(□)を再較正することについて考える．センサシステム(□)を配置した場所のガス濃度を周辺のセンサシステム(○)や測定局(△)における測定したガス濃度から推定することができれば，標準ガスなどを用いることなくセンサシステム(□)の測定したガス濃度を推定したガス濃度になるように再較正することができる．図 6.2(a)のように局所的な地域でガスが一様に分布していれば，すべての測定点で同じガス濃度を測定していることから□におけるガス濃度を周辺の測定点における測定値から推定することができる．

図 6.2(b)のようにガス濃度が一様に分布していない時，個々の測定点では異な

るガス濃度を測定していると考えられる．大気境界層におけるのガスの拡散や輸送のモデルが確立していないので，ガスがどのように振舞うかを推定することが困難である．ガスセンサシステム(○)や測定局(△)における測定値から，□の地点のガス濃度を推定することができず，ガスセンサの再較正を行うことが出来ない．

本章では，東京工業大学内にガスセンサシステムを配置し，NO_2 ガスセンサの再較正方法についてケーススタディーを行った結果について述べる．6.2 節ではケーススタディーを行った大学周辺の地理について概説し，6.3 節では，ガスセンサの自動再較法について述べる．6.4 節では大学周辺の大気環境測定局で測定された NO_2 濃度の解析結果について，6.5 節ではガスセンサの再較正を行った結果について説明する．

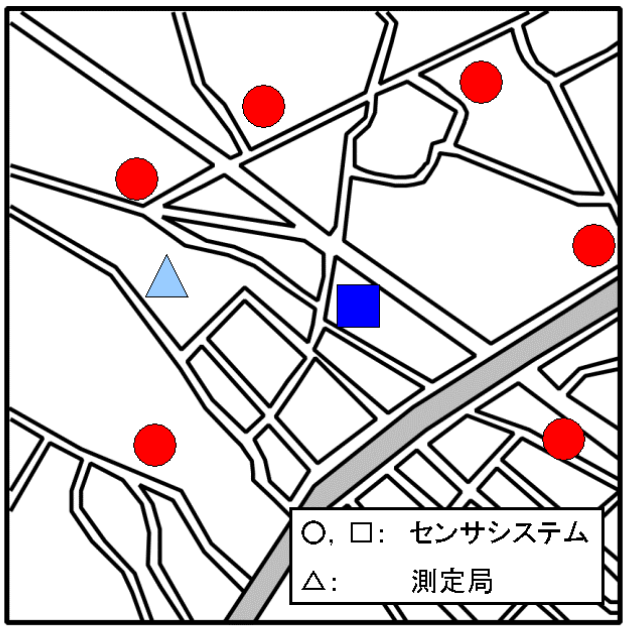
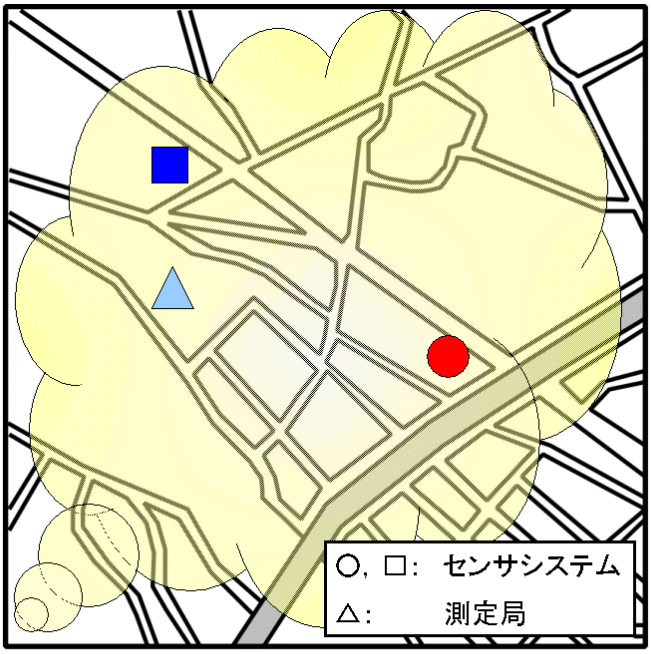
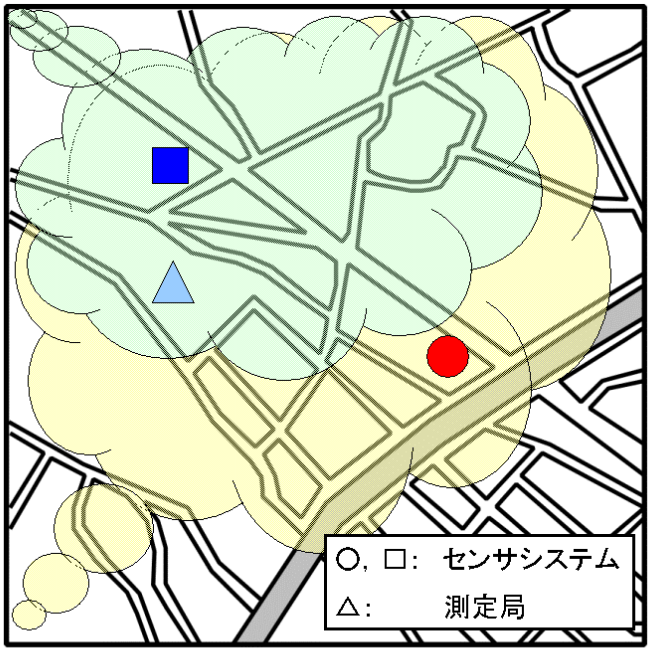


図 6.1　静止型センサネットワークの概念図



(a)　ガスが一様に分布



(b)　ガスが不均一に分布

図 6.2　ガス濃度分布の概念図

6.2　ケーススタディーを行った場所

NO_2 センサの再較正について，ケーススタディーを行った場所の地図を図 6.3 に示す．センサシステムと NO_x アナライザを東京工業大学の研究室に配置した．NO_x アナライザの測定値はセンサシステムの測定精度を評価するため用いた．大学周辺には，ほぼ東西南北四箇所に一般局が配置されている．大学と測定局の直線距離を表 6.1 に示す．NO_x は主に自動車の排気ガスから発生し，大学周辺の主要な道路には，環状七号線，環状八号線，目黒通り，中原街道などが存在する．また，十数 km 南東には東京湾が広がっている．

表 6.1　大学と測定局間の距離

測定局名	大学との距離
目黒区碑文谷	1.8 km
品川区豊町	3.6 km
中原区中原保健所	3.9 km
高津区生活文化会館	6.3 km



図 6.3　東京工業大学周辺地図

6.3　センサシステムの較正方法

ガスセンサの長期安定性についてガスセンサシステムの評価を行った結果，妨害ガスや経時変化などガスセンサ応答に影響を与える要因の中で，ベースラインドリフトが測定精度を悪化させる要因の一つであることが分かった．そこで，ガスセンサのベースラインを再較正する方法について検討する．

センサシステムで測定した NO_2 濃度とセンサを配置した場所における推定された NO_2 濃度を比較すればガスセンサの再較正が可能となる．しかし，数少ない測定局でしか，正確な NO_2 濃度を得ることができない．そこで，センサシステムを配置した場所における正確な NO_2 濃度を周辺の測定局における測定値から推定しなければならない．ガスセンサの初期較正後，ガスセンサシステムを用いた 2 週間程度の大気中の NO_2 濃度測定の結果，測定精度は 10 ppb 以内だったので，少なくとも 10 ppb の精度で NO_2 濃度を推定する必要がある．

もし，局所的な地域全体におけるガス濃度分布が一様であれば，地域内の周辺測定局における測定値は同じ値になり，大学に配置したガスセンサを周辺測定局の平均値となるように再較正することができる．

そこで, NO_2 濃度分布が一様になるような状況について以下の仮説をたてた．図 6.4 に大学周辺の地域における NO_2 濃度の概念図を示す．通常は，図 6.4(a)のように NO_2 濃度は測定する場所により異なる. NO_2 が高濃度で分布している時，地域内に NO_2 発生源が存在したり，高濃度の NO_2 が風に乗って運ばれたりしていると考えられる．大気環境測定局毎に異なる測定値を示し，4 測定局の測定値を用いて大学における NO_2 濃度を推定することは困難である．

一方，図 6.4(b)のように，低濃度の NO_2 が 4 測定局で測定された時，地域全体において NO_2 の発生が少ないと考えられる．地域全体で，NO_2 が低濃度で一様に分布していると仮定することができる．この仮定が成り立てば，ガスセンサのベースライン周辺を再較正することが可能となる．ケーススタディーにおいて，10 ppb の精度で NO_2 濃度推定を行うため，再較正を行う条件を 4 測定局すべての測定値が 10 ppb 以下となったら NO_2 濃度分布が一様になったとし，ガスセンサシステムの測定値 4 測定局の測定値の平均値にあわせる．

NO_2 濃度分布が一様になったとき，ガスセンサのベースラインの較正方法について述べる．ガスセンサ応答から NO_2 濃度をもとめる感度補正式は，第 3 章の結果より，

$$R_T = a\exp(bT) \qquad \text{式 6-1}$$

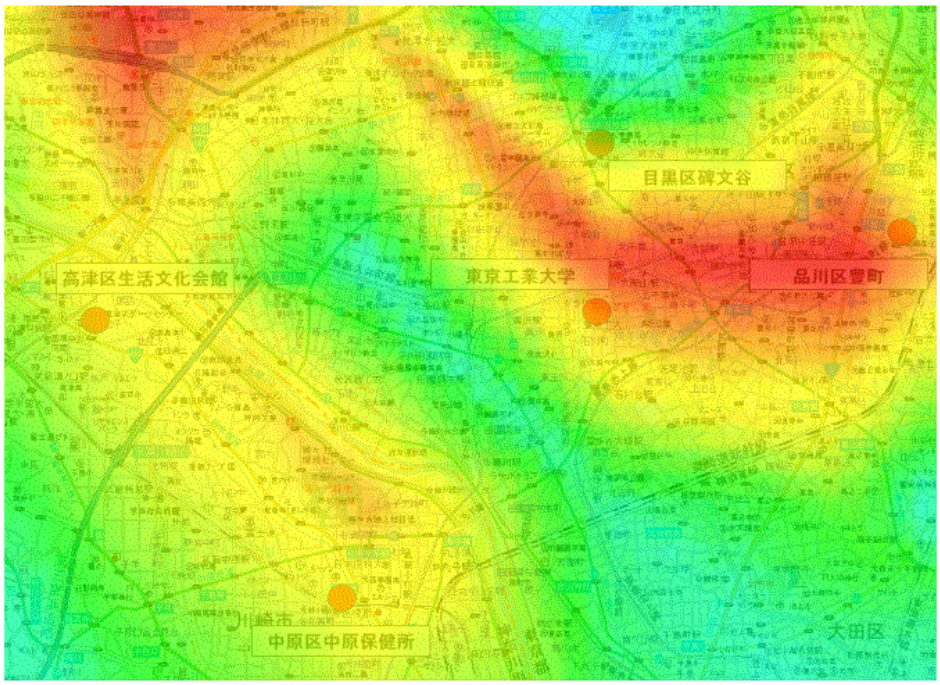
$$R_{air} = R_T \times c \times H_R{}^d \qquad \text{式 6-2}$$

$$r = \frac{R_{gas}}{R_{air}} = (1 + eC_{NO_2})^f \qquad \text{式 6-3}$$

と表すことができる．ただし，a, b, c, d, e, f は定数である．ベースラインの較正ではガスや湿度に対するガスセンサの応答特性は変化しないと仮定し，定数 c, d, e, f は変化しないとする．4 測定局の平均値 $C_{NO_2}{}^{est}$ とガスセンサシステムに配置した温度センサの測定値 T，湿度センサの測定値 H_R，ガスセンサの抵抗値 R_{gas} と式 6-2，6-3 を用いて，乾燥した清浄空気におけるガスセンサのベースライン R_T を計算により求めることができる．求まったベースライン抵抗値を $R_T{}^{cal}$ とおく．また，温度センサの測定値 T と式 6-1 を用いて推定したベースライン抵抗値 $R_T{}^{est}$ が求まる．両者にずれが生じていると，ベースラインがドリフトしており測定誤差が増加していると考えられる．そこで，$R_T{}^{est}$ から $R_T{}^{cal}$ となるように式 6-1 の a を

$$a' = \frac{R_T{}^{cal}}{R_T{}^{est}} \times a \qquad \text{式 6-4}$$

に従って a' に更新する．これが，ベースラインの再較正である．



(a)　高濃度で分布



(b)　低濃度で分布

図 6.4　NO_2 濃度分布の概念図

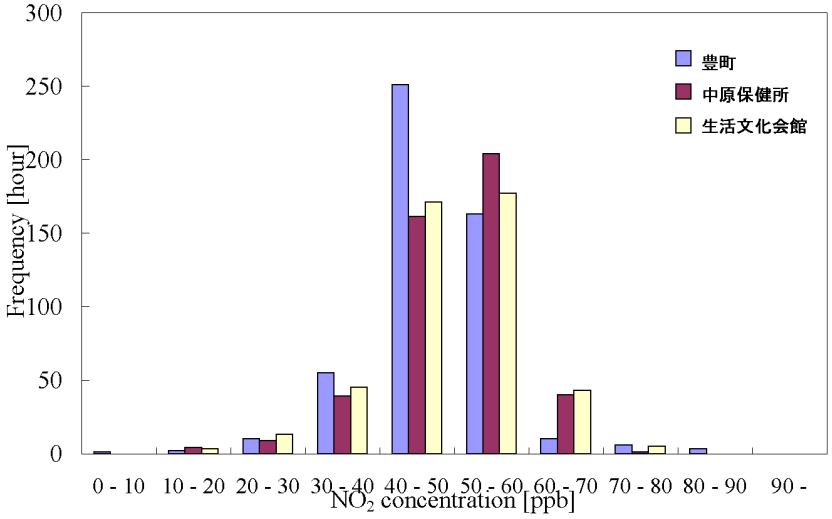
6.4 大学周辺の測定局で測定された NO_2 濃度の解析

6.3 節で提案した自動較正方法の妥当性を確認するため，4 測定局で測定された 2002 年 6 月から 2003 年 5 月の 1 年間における NO_2 濃度を統計的に解析した．解析結果を図 6.5 に示す．図 6.5(a)は，碑文谷測定局の NO_2 濃度が環境基準レベルの比較的高濃度な 50-60 ppb となった時, 残り 3 測定局の NO_2 濃度の度数分布を示す．3 測定局における NO_2 濃度の分布が 30-80 ppb まで広がっていることが分かる．このような状況では，異なる場所に配置されたセンサシステムは，ガス濃度分布の観測など本来の目的をはたす．

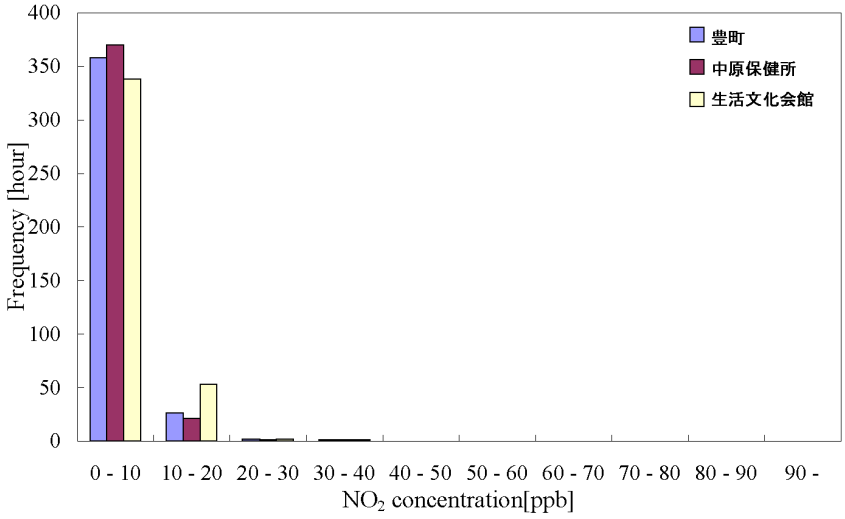
図 6.5(b)は，碑文谷測定局の NO_2 濃度が低濃度 0-10 ppb となった時，残り 3 測定局の NO_2 濃度の度数分布を示す．分布の幅がせまくほとんどの時間において，すべての測定局の測定値が 0-10 ppb となっていることが分かる．前節で述べた局所的な地域で一様なガス濃度分布が仮定でき，再較正を行うのに適当な状態である．

1 年間のデータを用いた解析の結果, このような再較正条件は 307 時間存在した. 図 6.6 に条件を満たした時間の月別度数分布を示す. 2003 年 2 月を除いて，少なくとも月に 1 時間は条件を満たし，ガスセンサシステムを少なくとも月に一度再較正することができる．

4 測定局の NO_2 濃度測定値が同時に 10 ppb 以下になる気象条件を調べるため, 大気環境測定局における NO_2 以外の測定値の解析を行った．再較正条件を満たしたとき, 碑文谷測定局における風速と風向の度数分布を図 6.7 に示す. 図より，南風で強風の時，条件を満たすことが分かった．地域内で発生したガスが強風により混合されすぐに拡散すること，海上には発生源が無いので東京湾から吹く南風は高濃度のガスを含まないこと，これらの理由から NO_2 濃度はこの地域で低くなると考えられる．



(a)　碑文谷測定局における NO_2 濃度が 50-60 ppb の時



(b)　碑文谷測定局における NO_2 濃度が 10 ppb 以下の時

図 6.5　3 測定局における NO_2 濃度の分布

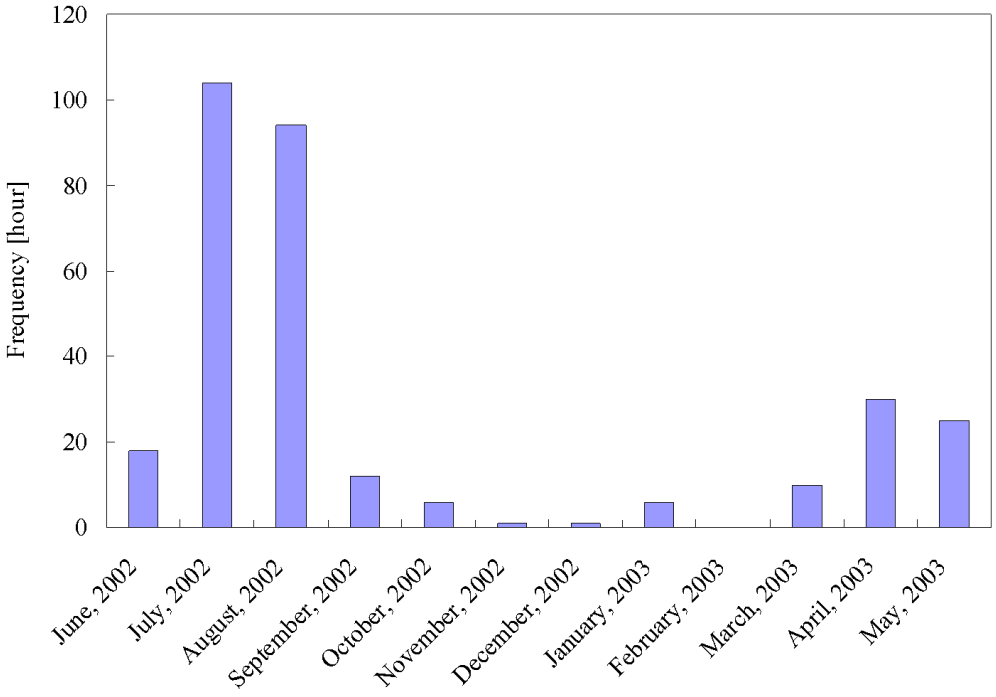
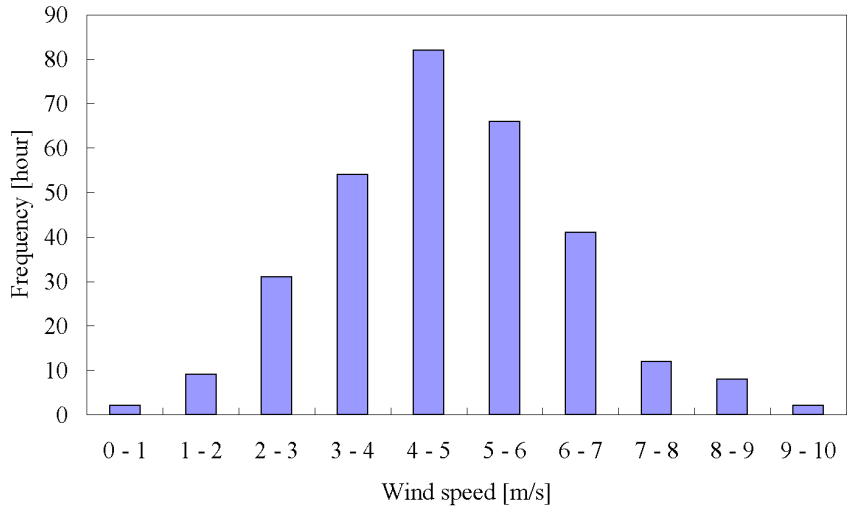
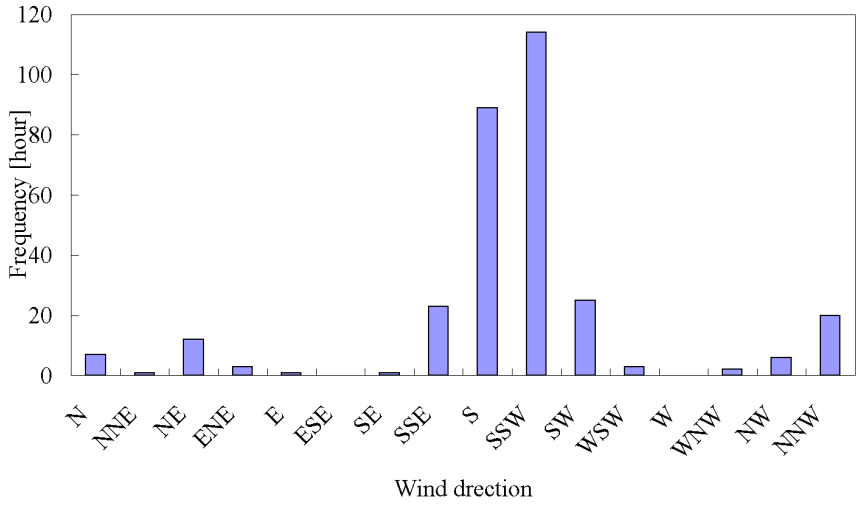


図 6.6　自動較正の条件を満たした時の月別の度数分布



(a)　風速



(b)　風向

図 6.7　自動較正の条件を満たした時の碑文谷測定局における風向と風速の度数分布

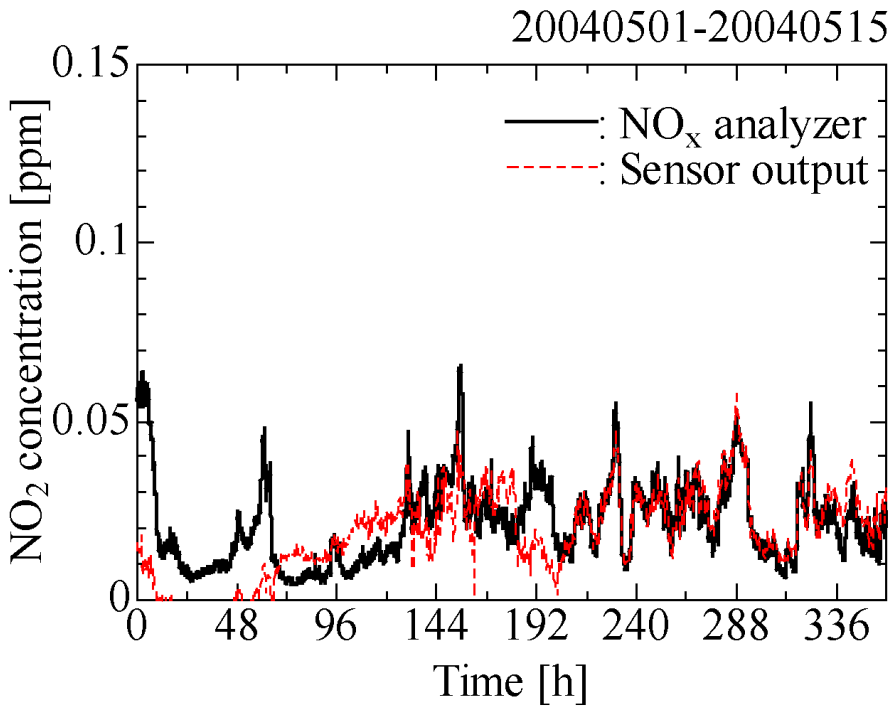
6.5　ガスセンサの較正結果

ガスセンサシステムと 4 測定局の測定値をあらかじめ約 2 ヶ月間測定し，収集したデータを使用して再較正の効果を評価した．長期測定を開始する前に，ガスセンサシステムの初期較正を行った．図 6.8 に最初の 2 週間における NO_2 濃度測定結果と 2 ヵ月後における NO_2 濃度測定結果を示す．ベースラインのドリフトにより測定精度が低下していることが分かる．再較正した時，ガスセンサシステムによる NO_2 濃度の変化を図 6.9 に示す．図中に再較正を行う条件を満たした時間を矢印で示す．周辺の 4 測定局の値を用いてベースライン補正を行った結果，ガスセンサシステムで測定した NO_2 濃度のベースラインドリフトが低減し，大学に配置した NO_x アナライザによる測定値とほぼ一致していることが分かる．

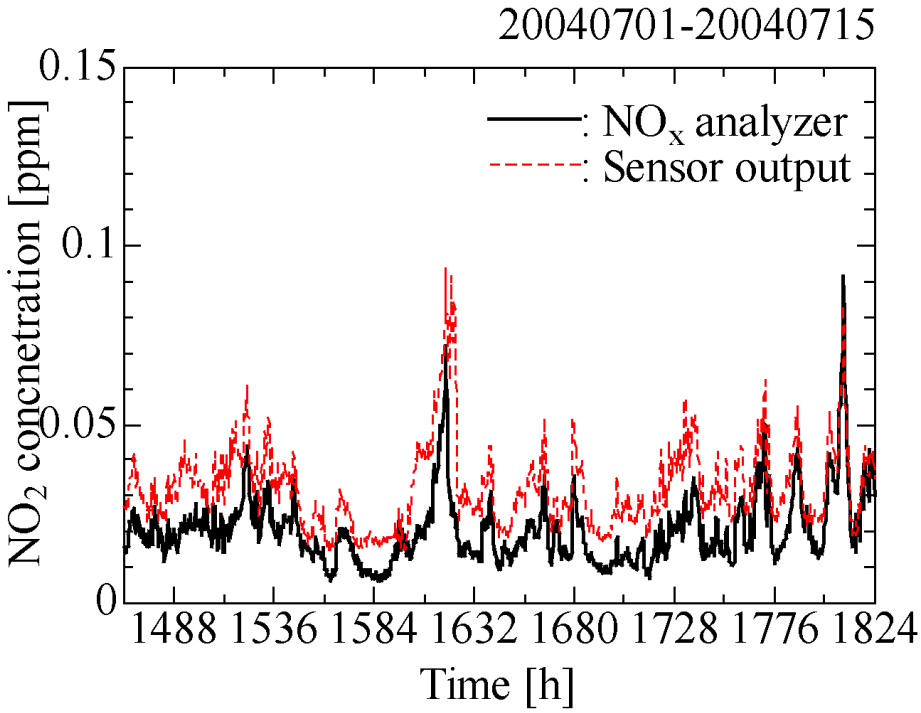
図 6.10 に，ガスセンサのベースラインを再較正したときとしなかった時の測定結果を示す．再較正を行うことにより，2004 年 7 月 1 日から 2004 年 7 月 15 日の 2 週間において，図 6.10(b)の期間ではガスセンサによる NO_2 濃度の測定誤差が 12 ppb から 4 ppb まで減少した．

表 6.2　温度と湿度の範囲

測定日時	温度範囲	湿度範囲
2004/5/1-2004/7/15	23-38 ℃	8-63 %

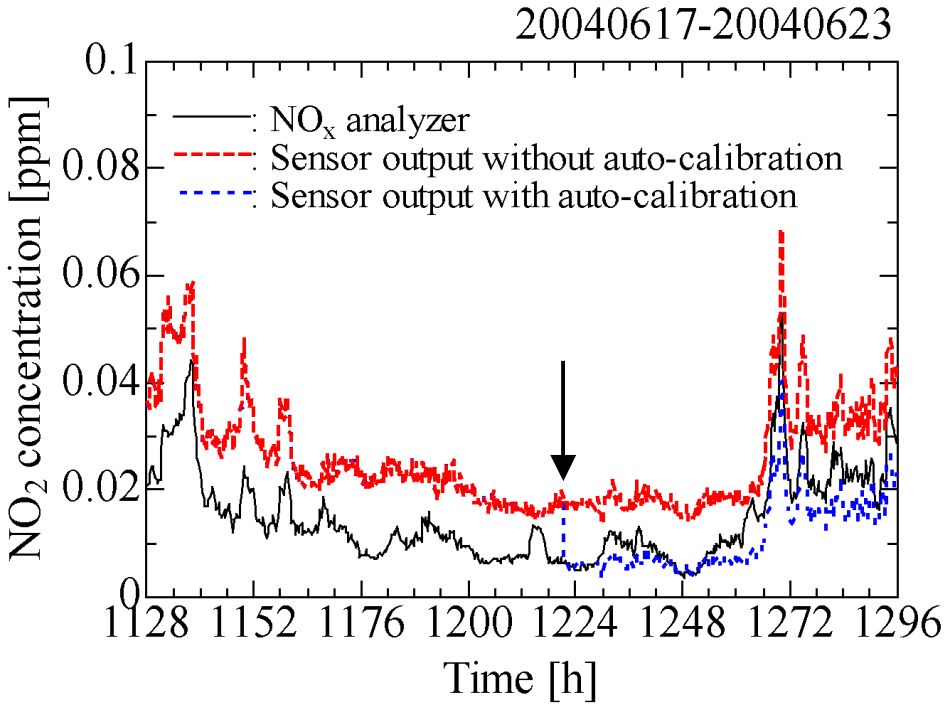


(a)　初期較正直後

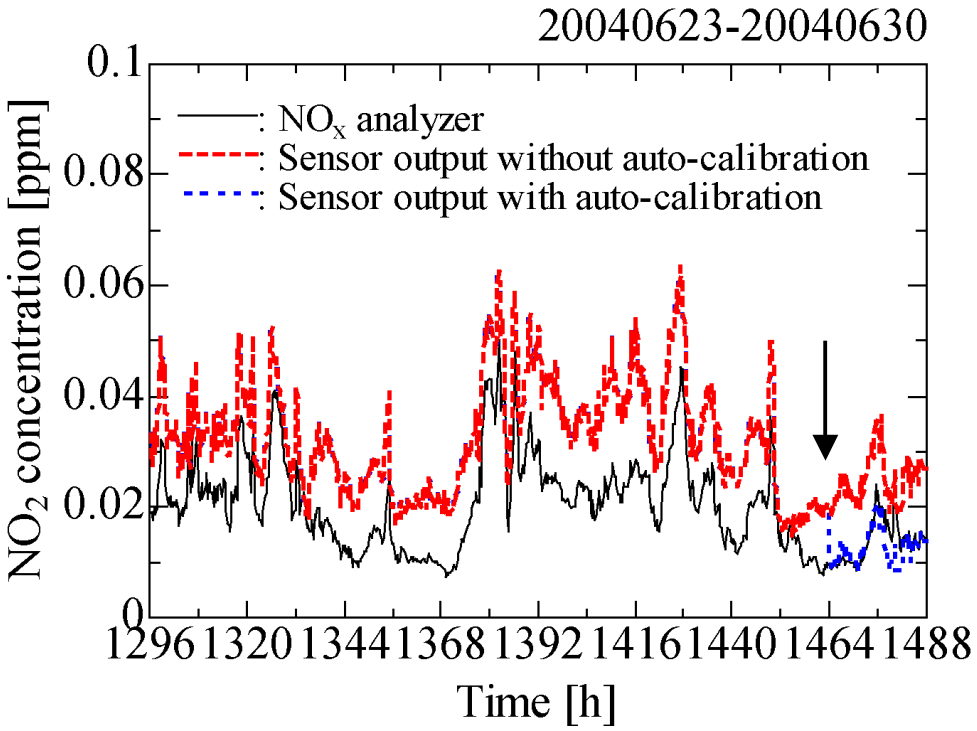


(b)　2 ヵ月後

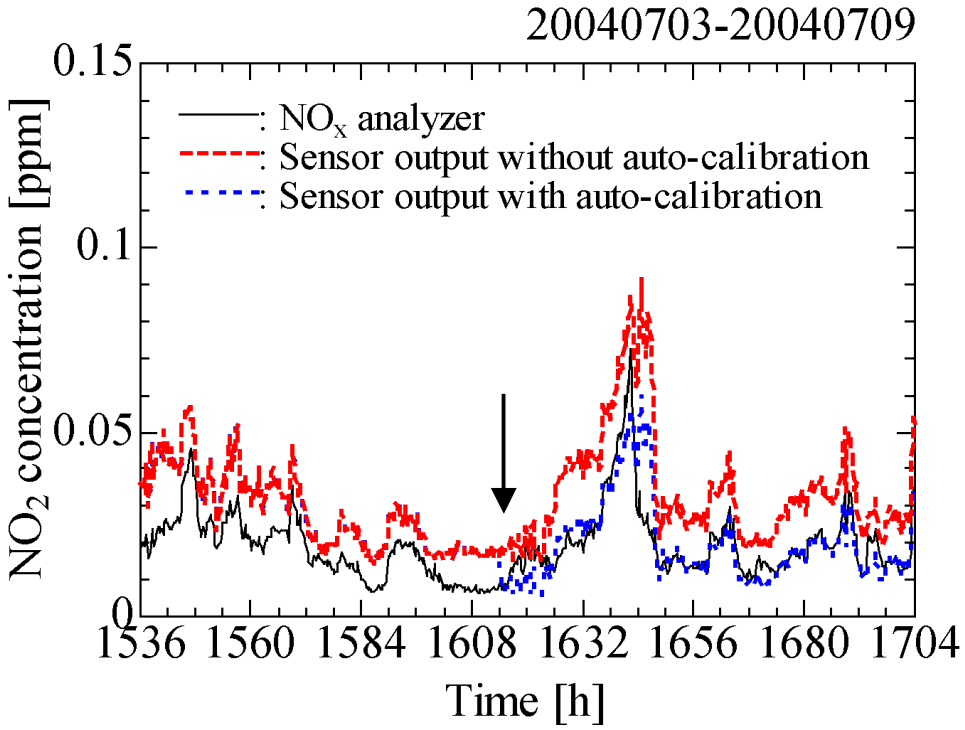
図 6.8　大気中の NO_2 濃度の測定結果



(a) 2004 年 6 月 20 日 21 時に再較正

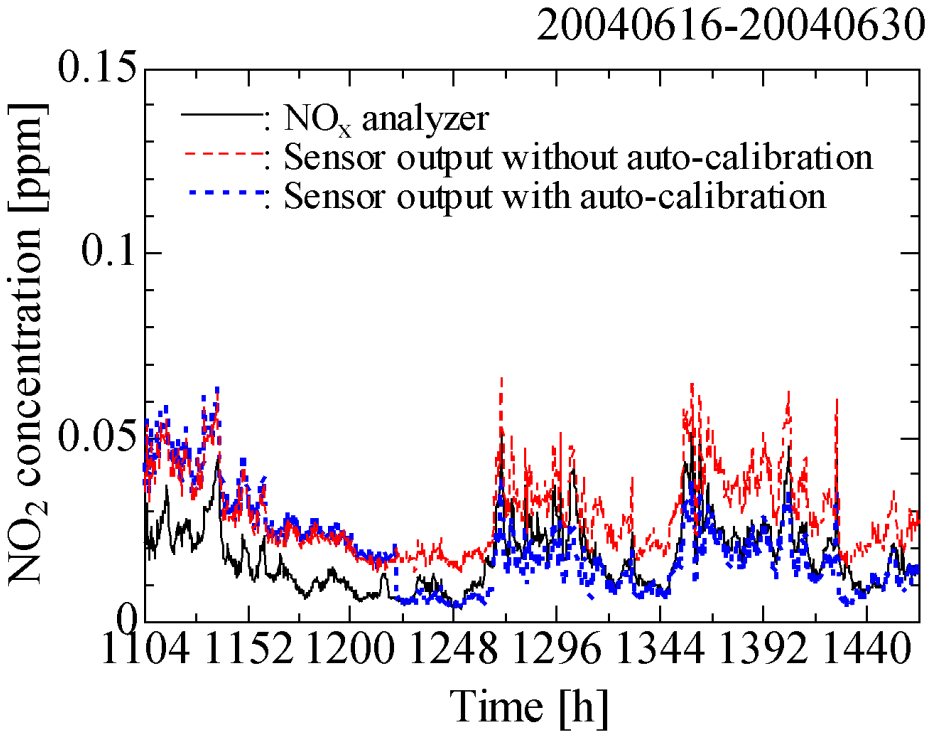


(b) 2004 年 6 月 29 日 22 時に再較正

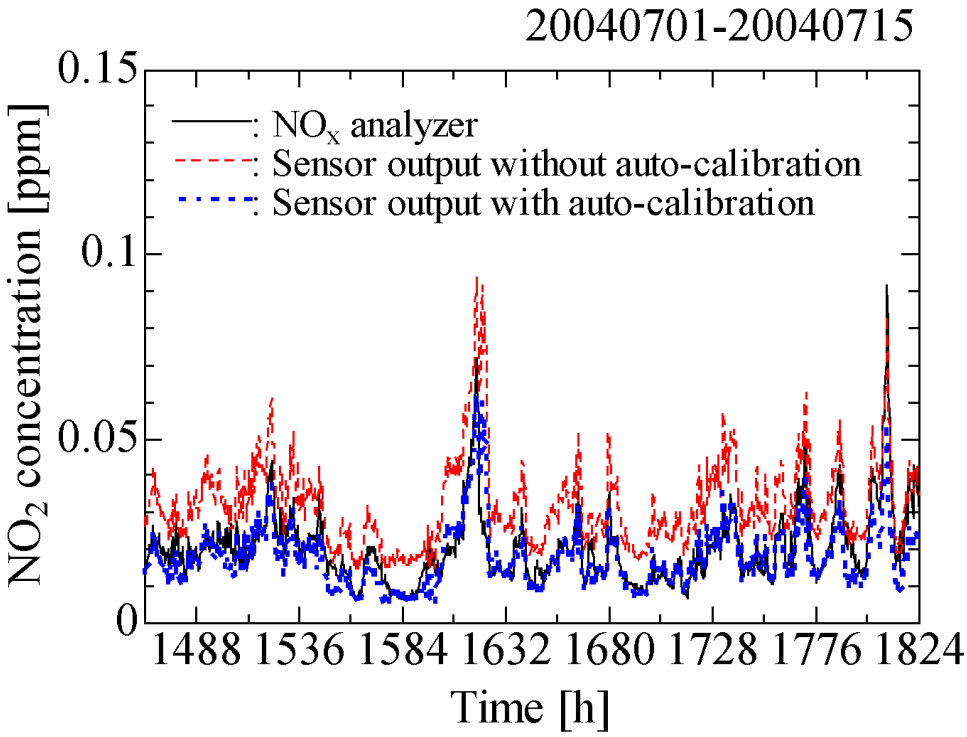


(c)　2004 年 7 月 5 日 19 時に再較正

図 6.9　周辺測定局の測定値を用いた再較正の効果



(a) 測定期間：2004 年 6 月 15 日から 2004 年 6 月 30 日



(b) 測定期間：2004 年 7 月 1 日から 2004 年 7 月 15 日

図 6.10 大気中の NO_2 濃度の測定結果

6.6 まとめ

本章では，静止型センサネットワークにおけるガスセンサの自動較正法について述べた．静止型センサネットワークでは，ガス濃度分布が局所的な地域全体にわたって一様になった時，その地域に配置してあるガスセンサシステムや大気環境測定局の測定値を用いてガスセンサの再較正を行う．

大学内にガスセンサシステムを配置し大気中の NO_2 濃度を長期測定したケーススタディーでは，局所的な地域全体において一ヶ月に数時間だけ NO_2 が 10 ppb 以下の低濃度で一様に分布する気象条件を見つけた．このような条件の時，同じガス濃度を局所的な地域に配置された複数のガスセンサシステムや測定局で測定しているので，測定局における測定値を用いてガスセンサの較正を行うことが可能になる．NO_2 が低濃度で一様に分布している時，大学内に配置したガスセンサのベースライン付近の測定値を周辺の測定局における測定値の平均値と一致させるように較正を行った．大学内に配置した NO_x アナライザの測定値と比較した結果，センサシステムの測定精度が向上することが分かった．すなわち，ガスセンサシステムをネットワークに接続し，大気環境測定局の測定値と比較する機能を実装することにより，前述の方法で自動再較正を行うことが可能となる．他の場所で提案した較正方法を利用することができるか検討する必要がある．

ベースライン付近においても再較正できる頻度が気象条件に依存するという問題があることが分かった．同様な気象条件でのみガスセンサの較正を行うと，それ以外の気象条件における測定制度が低下する可能性があるからである．

次章では，この問題を解決するために移動型ガスセンサネットワークを提案し，これによりガスセンサの自動較正を行う方法について述べる．

第 7 章　移動型センサネットワークにおけるガスセンサシステムの自動較正

7.1　はじめに

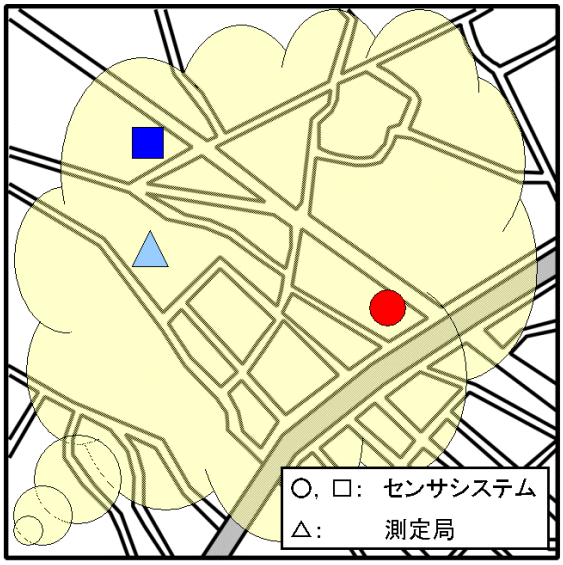
静止型センサネットワークにおける自動較正では，大気中のガスの輸送モデルが確立していないため，局所的な地域でガス濃度分布が一様になるような特殊な気象条件の時に限り，ガスセンサの較正を行うことができた．しかし，ガスセンサ応答のベースライン付近の再較正と高濃度の部分を含めスパン較正ができないという問題があることが分かった．また，較正を行う頻度が気象条件に依存するという問題もあることが分かった．これらの問題点を改善するために，本章では，静止型センサネットワークにかわり，移動型センサネットワークを大気環境計測に用いることを提案する．移動型センサネットワークとは，移動可能なセンサノードで構成されたネットワークである．

図 7.1 に局所的な地域におけるガス濃度分布の概念図を示す．図 7.1(a)のようにガスが一様に分布している時は，前章で提案した較正を行うことができる．しかし，図 7.1(b)のようにガスが一様に分布していない時は，静止型センサネットワークではガスセンサの較正を行うことができない．このような状況の時，もし，ガスセンサを移動させることができれば，個々のガスセンサは，ある頻度で他のガスセンサや測定局と出会うことが期待できる．図 7.2(a)のようにガス濃度分布が一様なときだけでなく，図 7.2(b)のようにガス濃度分布が一様でないときでも，出会ったガスセンサや測定局は同じ場所で同じ濃度のガスに曝されている．そこで，お互いの測定値を比較することにより，ガスセンサの再較正ができる．移動型と静止型センサネットワークが混在したとしても，上記の方法でガスセンサを再較正することができる．

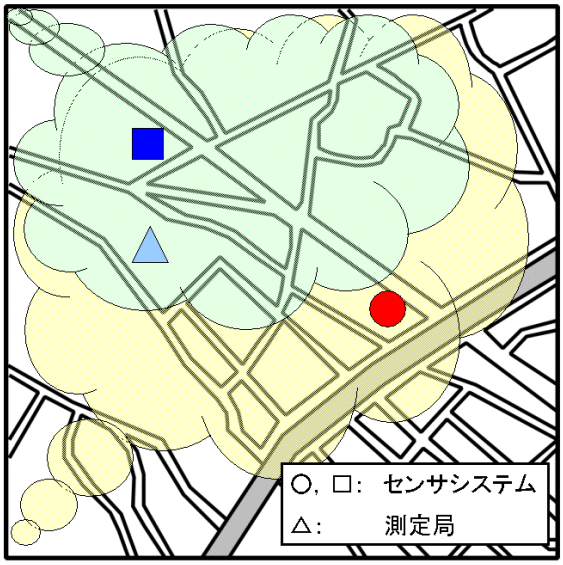
ガスセンサを走行する車などの乗り物に設置することができれば，ガスセンサをランダムに移動させることが可能となる．第 1 章で述べたように，MEMS 技術を用いたセンサノードの開発が行われており，また，無線技術を用いた無線センサネットワークの研究が盛んに行われている．これらの技術を用いれば，移動型センサネットワークを構築する事が可能になる．移動型センサネットワークの概念図を図 7.3 に示す．

本章では，ガスセンサの測定誤差をモデル化し，シミュレーションにより移動型センサネットワークの自動較正方法について検討した．測定誤差には，ラ

ンダム誤差ではなく原因が明らかで補正が可能な誤差を扱った．7.2 節では，シミュレーションセットアップについて，7.3 節と 7.4 節では測定誤差の原因としてベースラインドリフトとガスセンサの感度劣化に着目しそれぞれシミュレーションを行った結果について述べる．

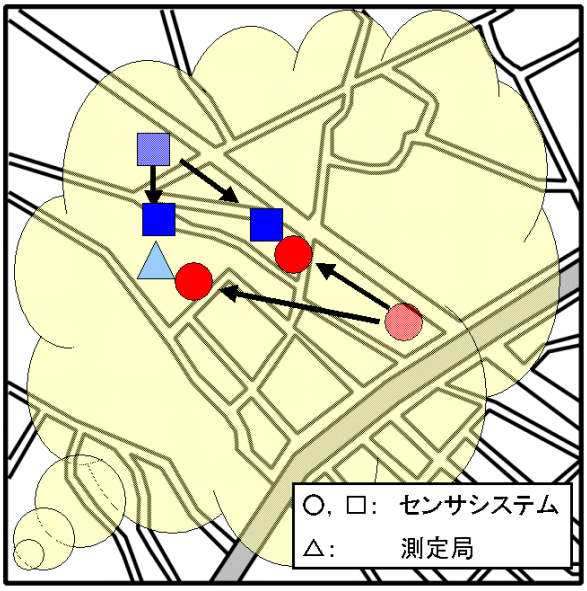


(a)　ガス濃度が一様に分布

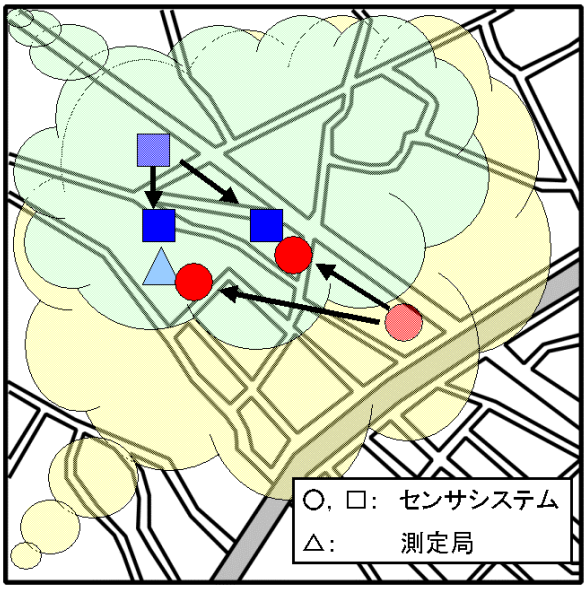


(b)　ガス濃度が不均一に分布

図 7.1　ガスセンサ較正の概念図 1



(a)　ガス濃度が一様に分布



(b)　ガス濃度が不均一に分布

図 7.2　ガスセンサ較正の概念図 2

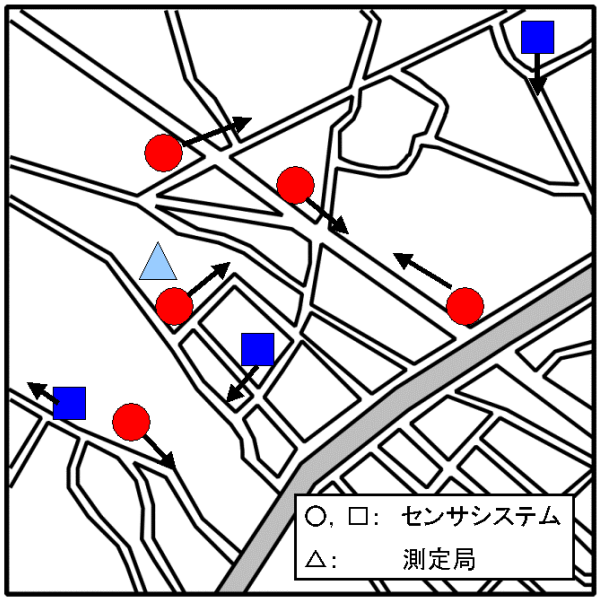


図 7.3　移動型センサネットワークの概念図

7.2　シミュレーションセットアップ

シミュレーションセットアップを図 7.4 に示す．センサが移動するフィールドの大きさは 10×10 のグリッドとした．仮想ガスセンサと仮想測定局は，このフィールド内に配置した．各ガスセンサは 1 時刻あたり，ランダムに上下左右にある隣のグリッドへ移動できるとし，フィールドの境界方向に移動した仮想ガスセンサは元の場所に戻ってくるとした．仮想測定局は初期設置された場所に固定され，実際の大気環境測定局と同じ役割を果たす．仮想測定局は常に正確なガス濃度を出力するとし，この値はセンサを較正するために使用できるとした．

図 7.5 にシミュレーションで設定したガス濃度分布を示す．10 から 100 まで 10 づつ階段状に変化する．単純化のため，ガス濃度分布は時間によって変化しないとした．

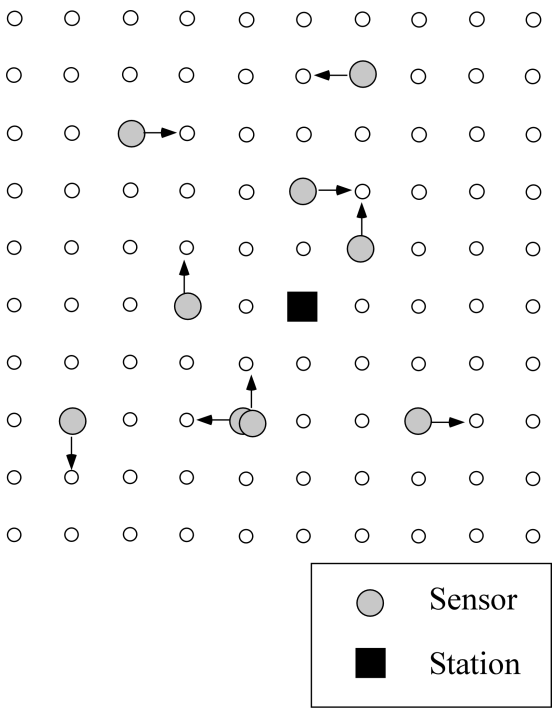


図 7.4　シミュレーションセットアップ

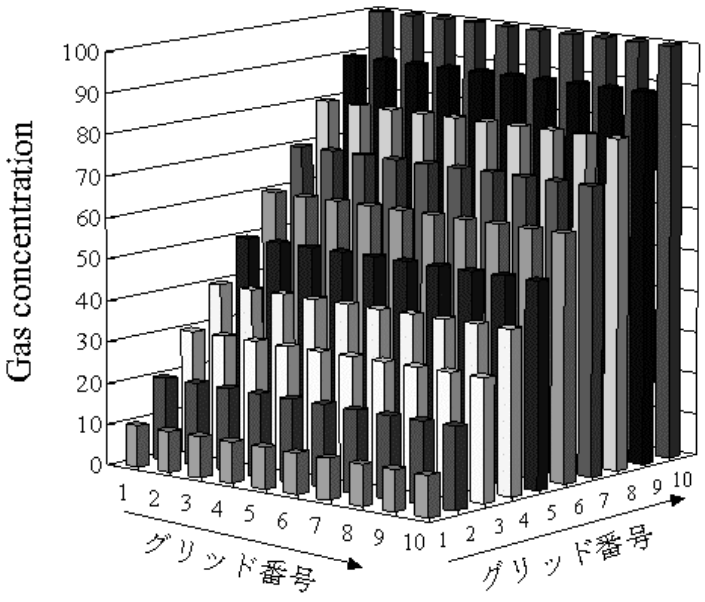


図 7.5　シミュレーションにおけるガス濃度分布

7.3　ガスセンサ応答モデルと自動較正 1

7.3.1　ベースラインドリフトを考慮したガスセンサ応答モデルと自動較正方法

ガスセンサの出力は，温度と湿度変化や妨害ガスなど様々な要因の影響を受ける．長期安定性という観点から考えると，ガスセンサの出力のドリフトは最も深刻な問題の一つである．そこで，ドリフト問題についてガスセンサの応答モデルを扱った．

仮想ガスセンサの出力は時間の経過と共に単調増加もしくは単調減少するとし，シミュレーションでは時間の経過と共に一定の割合でドリフトしていくとした．各センサのドリフトの割合は，-1 から 1 の間で一様に分布している乱数を割り当てた．時刻 t におけるガスセンサ i の出力を

$$C_m{}^i(t)=C_t + d^i \times (t-1) \qquad \text{式 7-1}$$

とした．ここで，C_t はセンサが存在する場所の正確なガス濃度，d^i はセンサ i のドリフト割合である．時間が経過するとともに，ガスセンサの出力が単調増加もしくは単調減少し測定誤差が増加する．ガスセンサドリフトを較正するために，較正パラメータ α^i をガスセンサ出力に加えた．

$$C_c{}^i(t)=C_m{}^i(t) + \alpha^i \qquad \text{式 7-2}$$

ここで，$C_c{}^i$ は較正されたガスセンサ i の出力，α^i はガスセンサ i の較正パラメータである．ガスセンサ応答モデルの概要を図 7.6 に示す．正確なガス濃度が一定の値であるにもかかわらず，ガスセンサの出力はドリフトにより単調減少し測定誤差が単調増加している．ここで，較正パラメータ α をガスセンサ出力に加え，較正パラメータを度々更新することで，ガスセンサ応答の出力の補正を行う．

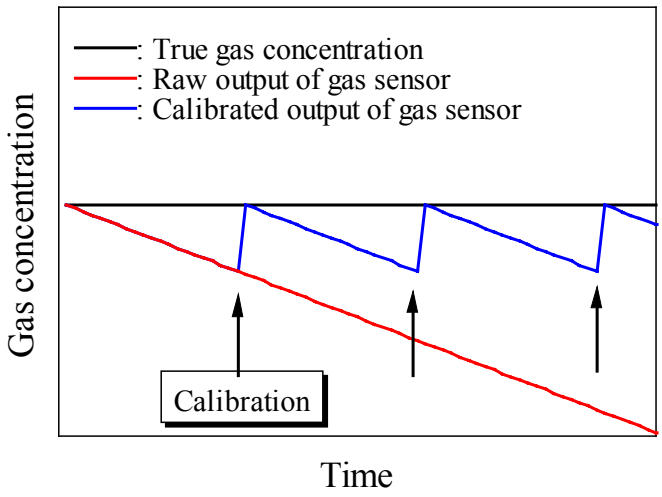


図 7.6　ガスセンサドリフトの較正の概念図

次に，ガスセンサの較正方法について述べる．ガスセンサ $i_1 \cdots i_k$ が同じグリッド上で出会ったとき，これらのガスセンサの出力から正確なガス濃度を推定しなければならない．シミュレーションでは，ガスセンサの出力の平均値を計算し，推定するガス濃度 $C_{est}(t)$ として用いた．

$$C_{est}(t)=\frac{C_c^{\,i_1}(t)+\cdots+C_c^{\,i_k}(t)}{k} \qquad \text{式 7-3}$$

一方で，ガスセンサが仮想測定局上に来たとき，仮想測定局から正確な濃度を知ることができる．そこで，

$$C_{est}(t)=C_t \qquad \text{式 7-4}$$

とし推定ガス濃度に正確なガス濃度を用いた．

各ガスセンサの較正パラメータ α は以下の式に従って更新した．

$$\alpha^i=C_{est}(t)-C_m^{\,i}(t) \qquad \text{式 7-5}$$

7.3.2　シミュレーション結果

シミュレーションには，Matlab ver. 6(The MathWorks, Inc.)を用いた．様々なガスセンサ数と測定局数の組み合わせにおいて，ガスセンサを 500 回移動させるシミュレーションを行った．シミュレーション結果は，同じガスセンサ数と測定局数の組み合わせでそれぞれ 10 回行った結果の平均値とした．

図 7.7 にシミュレーション結果の一例を示す．50 個の仮想ガスセンサと 4 つの仮想測定局を配置した時の結果である．ガスセンサ出力が時間の経過と共に徐々に増加し測定精度が低下しているにもかかわらず，較正したガスセンサ出力は正確なガス濃度と一致しており精度良く測定できていることが分かる．

ガスセンサ数と測定局数の組み合わせおよびガスセンサが他のガスセンサもしくは測定局と出会うまでの平均時間を計算した結果を図 7.8 に示す．ガスセンサの数が増加することにより，平均時間間隔が短くなっている．また，ガスセンサ数と測定局数が同じぐらいの時，測定局を配置する事で平均時間間隔が短くなることが分かった．

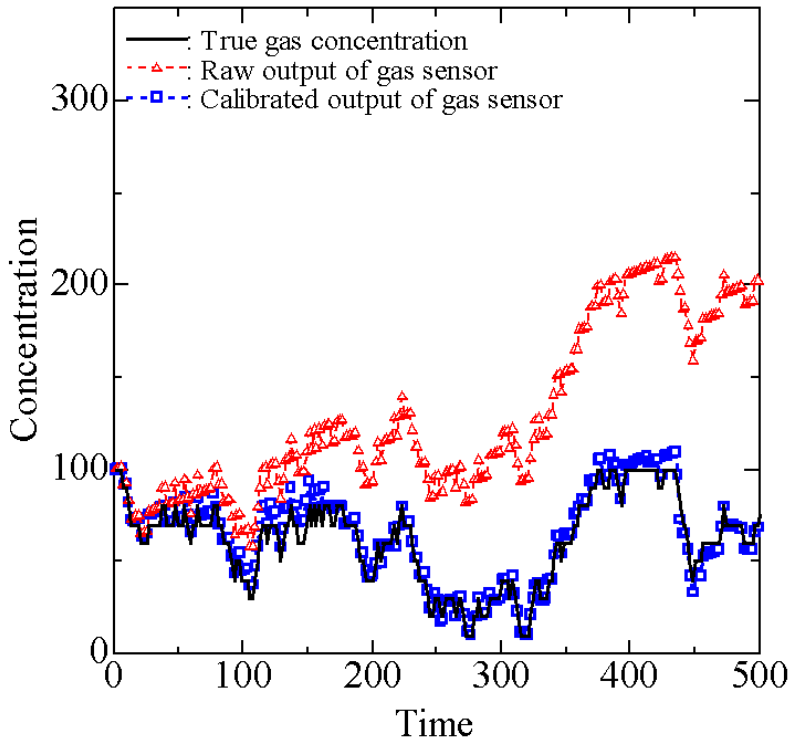


図 7.7　ガスセンサ出力の比較(仮想ガスセンサ数: 50，仮想測定局数: 4)

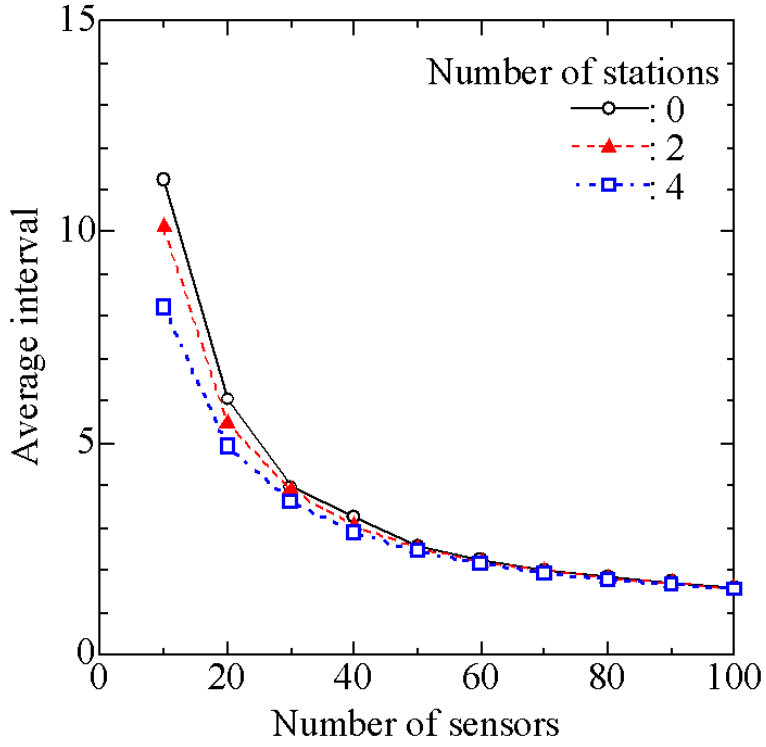


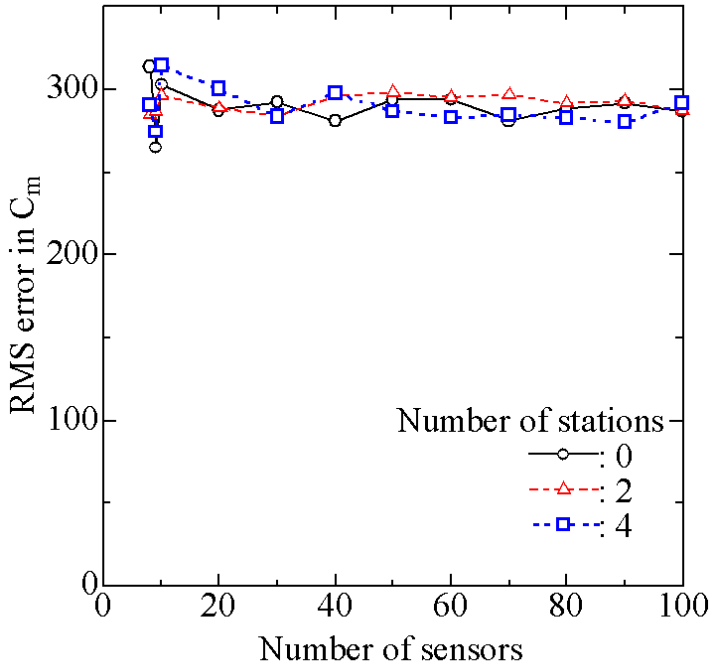
図 7.8　仮想ガスセンサ数と平均時間間隔の関係

ガスセンサを 500 回移動した時の，ガスセンサ数とガスセンサ出力の平均二乗誤差の関係を図 7.9 に示す．平均二乗誤差は以下の式により計算した．

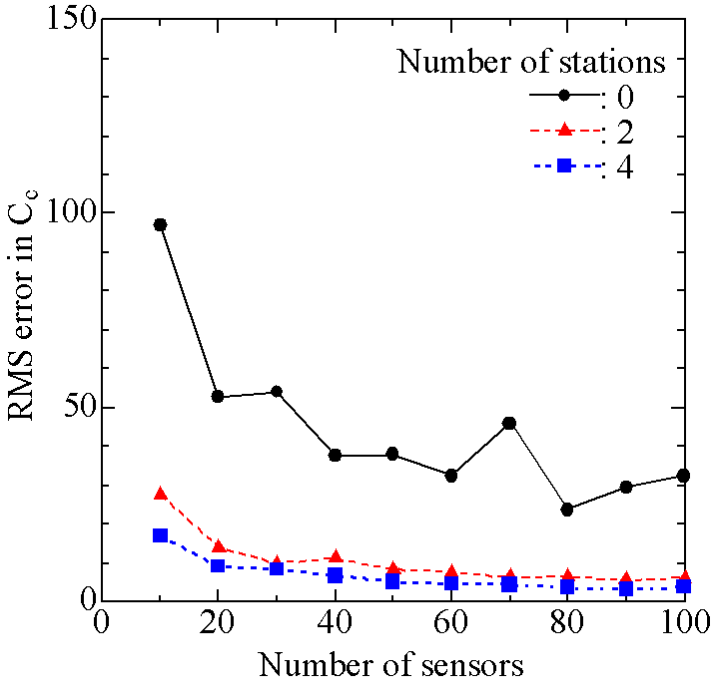
$$RMS error in C_m = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(C_m{}^i - C_t{}^i\right)^2} \qquad \text{式 7-6}$$

$$RMS error\ in\ C_c = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(C_c{}^i - C_t{}^i\right)^2} \qquad \text{式 7-7}$$

但し，N はセンサの総数，C_t^i はガスセンサ i が位置する場所の正確なガス濃度とする．ガスセンサ出力を較正することにより，平均二乗誤差が大幅に減少していることがわかる．ガスセンサ出力のドリフトを較正しない時すべてのシミュレーションでガスセンサ出力の平均二乗誤差が大きい(図 7.9(a))，しかしドリフトを較正したガスセンサ出力の平均二乗誤差は小さい(図 7.9(b))．仮想測定局を配置することで，ガスセンサの数が少なくても，センサネットワーク全体の誤差は小さくなっていることが分かる．



(a)　較正をしない場合



(b)　較正をした場合

図 7.9　仮想ガスセンサが 500 回移動した後の平均二乗誤差の比較

7.4　ガスセンサ応答モデルと自動較正 2

7.4.1　センサ感度劣化とドリフトを考慮したガスセンサ応答モデルと自動較正方法

次に，測定精度を低下させる要因として，ガスセンサのドリフトに加えて，ガスセンサの感度劣化について考えた．単純化するため感度劣化とベースライン変動は時間が経過しても変動しないとした．時刻 t の時のガスセンサ i の出力 $C_m^i(t)$を

$$C_m^{\,i}(t)=(1+a^i)C_t+b^i \qquad \text{式 7-8}$$

とした．ただし，C_tはガスセンサ i が存在する場所の正確なガス濃度，a^iはガスセンサの感度劣化因子，b^iはドリフトである．各センサに，a は-0.5 から 0.5 までの乱数，b は-20 から 20 までの乱数を割りふった．乱数は，a，b の範囲内で一様に分布しているとした．

ガスセンサ出力を，2 つの較正パラメータ c^i，d^i を用いて較正する．

$$\begin{aligned} C_c^{\,i}(t) &= c^i(C_m^{\,i}(t)+d^i) \\ &= \alpha^i C_m^{\,i}(t)+\beta^i \end{aligned} \qquad \text{式 7-9}$$

ここで, $C_c^{\,i}$は較正されたガスセンサ i の出力, α^i と β^i は較正パラメータで $\alpha^i=c^i$, $\beta^i=c^id^i$ である．尚， α^i と β^i の初期値をそれぞれ 1，0 とした．

仮想ガスセンサ同士が出会ったとき，その地点の正確なガス濃度を推定する方法と，仮想ガスセンサと仮想測定局が出会ったときその地点の正確なガス濃度を推定する方法は前節と同様の方法をとった. ガスセンサ $i_1\cdots i_k$が出会った時,

$$C_{est}(t)=\frac{C_c^{\,i_1}(t)+\cdots+C_c^{\,i_k}(t)}{k} \qquad \text{式 7-10}$$

に従って正しいガス濃度を推定し，ガスセンサと測定局が出会った時は，

$$C_{est}(t)=C_t \qquad \text{式 7-11}$$

に従って正しいガス濃度を推定した．推定されたガス濃度 $C_{est}(t)$と較正されたガスセンサ i の出力を表す式 7-9 を用いてパラメータ α と βを変更する．変更するパラメータ数が 2 個，式の数が 1 個で一致しない．非線形最小二乗問題と考え，最急降下法[107]を用いて，較正パラメータ α，β を以下の手順で変更した．

Step 1: 初期値 $\vec{\theta}^0=(\alpha^i,\beta^i)$ を与える．

Step 2: 二乗誤差を

$$S=(C_{est}-C_c{}^i)^2=(C_{est}-(\alpha^i C_m{}^i+\beta^i))^2 \qquad \text{式 7-12}$$

で表し，降下方向

$$\begin{aligned}\vec{g}&=\left(\frac{\partial S}{\partial \alpha^i},\frac{\partial S}{\partial \beta^i}\right)\\&=\left(-2C_m{}^i(C_{est}-(\alpha^i C_m{}^i+\beta^i)),-2(C_{estd}-(\alpha^i C_m{}^i+\beta^i))\right)\end{aligned} \qquad \text{式 7-13}$$

を定める．

Step 3: 前回(k 番目)の $\vec{\theta}^k=(\alpha^i,\beta^i)$ に対して降下方向 $\vec{g}$ と，$\vec{g}$ の方向に進むステップ幅 $\varepsilon\geq 0$ を定め，次($k+1$ 番目)の $\vec{\theta}^{k+1}=(\alpha^i,\beta^i)$ を

$$\vec{\theta}^{k+1}=\vec{\theta}^k-\varepsilon\vec{g} \qquad \text{式 7-14}$$

により求める．シミュレーションでは，$\varepsilon=0.00005$ とした．

Step 4: 二乗誤差が前回よりも小さくなれば，パラメータを更新する．そうでなければ，更新しない．再びガスセンサや測定局と出会ったとき Step 1 にもどる．

α と β が同じ幅だけ変更された場合，較正されたガスセンサ出力は α の影響を大きく受ける．そこで，α と β を更新するステップ幅に重みをつけるため，$\beta=w\beta'$ とおいた．α と β' について最急降下法により値を更新し，その結果に従って β も更新した．シミュレーションでは，w=50 とした．

7.4.2　シミュレーション結果

シミュレーションは，様々なガスセンサ数と測定局数の組み合わせで行った．ガスセンサを 500 回移動し，同じガスセンサ数と測定局数の組み合わせでそれぞれ 10 回シミュレーションを行った．

50 個のガスセンサと 4 つの仮想測定局を配置した時のシミュレーション結果を図 7.10 に示す．ガスセンサ出力が感度劣化とドリフトにより測定精度が低下しているにもかかわらず，較正したガスセンサ出力は徐々に正確なガス濃度に近づいてきて最終的にほぼ一致しており精度良く測定できていることが分かる．

ガスセンサ数と測定局数の組み合わせにおいてそれぞれ，ガスセンサが他のガスセンサもしくは仮想測定局と出会うまでの平均時間間隔を計算した結果を図 7.11 に示す．ガスセンサの数が増加する事により，平均時間間隔が短くなっている．また，ガスセンサ数と測定局数がほぼ等しいとき，仮想測定局を配置する事で平均時間間隔が短くなる．

500 回移動後における，ガスセンサ数とガスセンサ出力の平均二乗誤差の関係を図 7.12 に示す．平均二乗誤差は前節と同様に以下の式で計算した．

$$RMS\ error\ in\ C_m = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(C_m{}^{i} - C_t{}^{i}\right)^2} \qquad \text{式 7-15}$$

$$RMS\ error\ in\ C_c = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(C_c{}^{i} - C_t{}^{i}\right)^2} \qquad \text{式 7-16}$$

但し，N はセンサの総数，C_t^i はガスセンサ i が存在する場所の正確なガス濃度とする．

図 7.12(b)のように，ガスセンサの出力を較正することで，最小二乗誤差を効果的に減少することがわかる．較正を行わない時は，図 7.12(a)のようにすべてのシミュレーションでガスセンサ出力の平均二乗誤差は大きい．仮想ガスセンサの数が少なくても，仮想測定局を加えることにより，センサネットワーク全体の誤差は小さくなっていることが分かる．

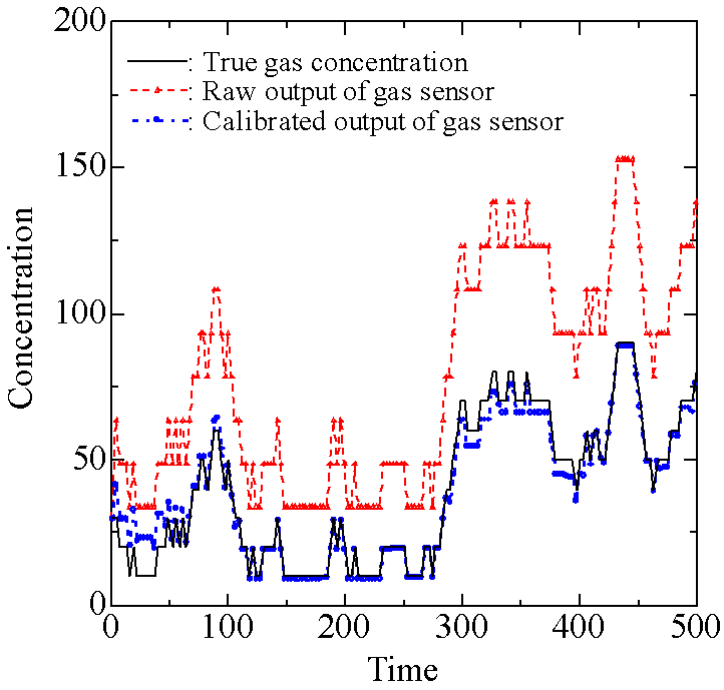


図 7.10　ガスセンサ出力の比較(仮想ガスセンサ数: 50，仮想測定局数: 4)

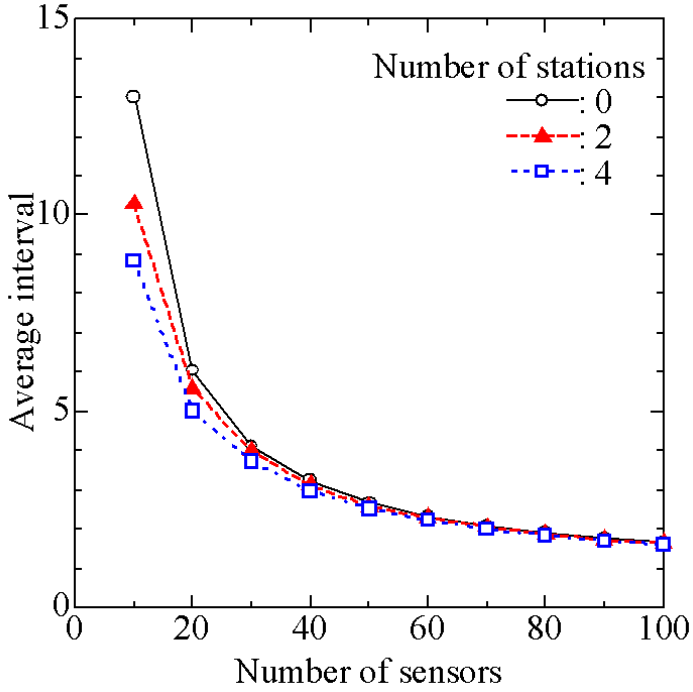
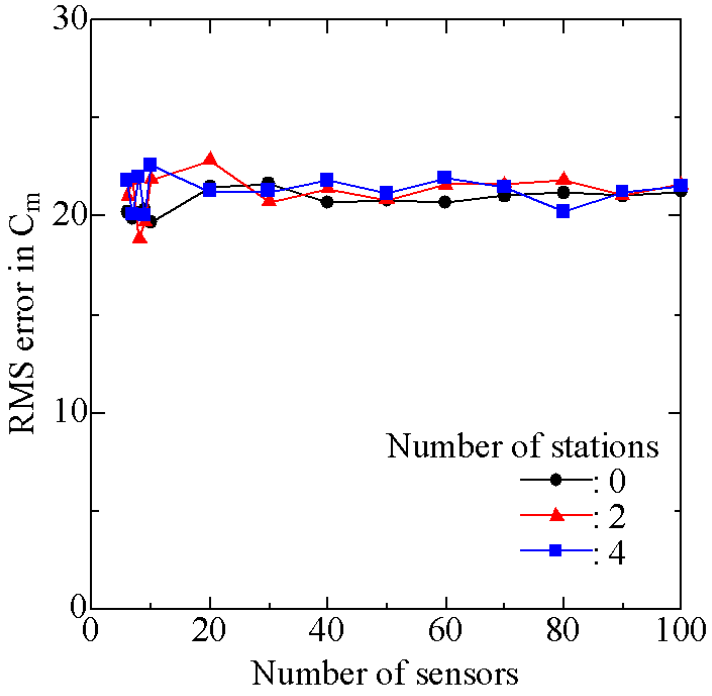
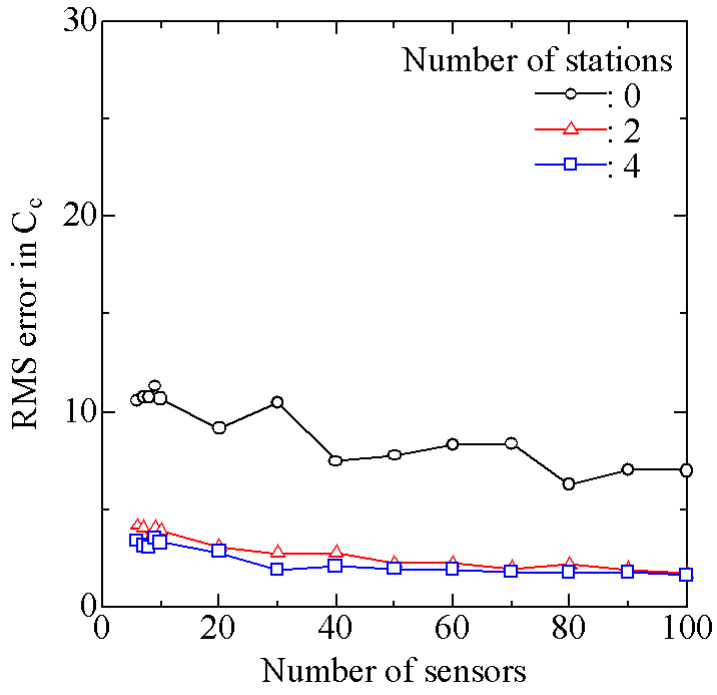


図 7.11　仮想ガスセンサ数と平均時間間隔の関係



(a)　較正しない場合



(b)　較正した場合

図 7.12　仮想ガスセンサが 500 回移動した後の平均二乗誤差の比較

7.6 まとめ

本章では，大気環境モニタリングの自動較正法として，移動型センサネットワークを利用することを提案した．シミュレーションでは，ガスセンサの測定誤差をモデル化し，同じ場所にいるガスセンサ出力の平均値を正しいガス濃度としてガスセンサ出力の較正を行った．シミュレーションの結果より，提案した較正方法を用いることでセンサネットワーク全体の誤差を減少でき，センサネットワークのメンテナンスフリー較正に応用できる可能性を示した．

今後の展望として，静止型センサノードと移動型センサノードによって構成されたセンサネットワークにおいて，提案した較正方法の有効性を示す必要がある．

第 8 章　結論

8.1　本研究で得られた成果

本研究では，大気環境測定点を高密度化しリアルタイムで処理し測定するネットワークシステム(GASDAS, GAS Distribution Analyzing System)を提案し，システムの開発を目指した．本研究で得られた成果を以下にまとめる．

・ガスセンサシステムの作製

高密度多点計測を実現するため，高価な分析機器に変わる安価な測定手段としてガスセンサに着目した．測定する大気汚染物質は，環境基準達成率の低い NO_2 と O_3 とした．

市販の半導体式ガスセンサを用いフローシステムを作製した．半導体式ガスセンサは一般的に高感度であるが，一定電圧を印加したヒータによって高温で動作しているため，気温が変化すると動作温度が変化し応答特性が変化する．また，湿度のような高濃度のガスにも応答してしまう．そこで，気温と湿度の変化によるガスセンサ応答への影響を補正するため温度センサと湿度センサをシステムに組み込んだ．

作製したシステムに，マイクロコンピュータを組み込んだ．データ取得だけでなくサーバへのデータ送信，タイムサーバを利用して内部時計を自動的に合わせるプログラムをマクロコンピュータに実装した．

・ガスセンサシステムの測定精度の評価

はじめに，ガスセンサ応答からガス濃度を求める方法について検討した．ガスセンサ応答の温度依存性，湿度依存性とガス応答特性を測定し，ガスセンサ応答からガス濃度を求める感度補正式を得た．

次に，大気中のガス濃度測定を行った．ガスセンサシステムによる測定値と測定局で用いられているのと同タイプのアナライザによる測定値を比較した結果，測定誤差の平均値は 10 ppb 以下となった．

NO_2 センサは，O_3 の干渉を受けることがわかった．NO_2 センサの O_3 応答特性を調べ，O_3 センサによる測定値をもちいて O_3 の干渉を取り除くことができた．

・ネットワークを利用したセンサの自動較正方法の検討

センサシステムを多点に配置しセンサネットワークシステムを構築した際，システムの測定精度を維持するため定期的にメンテナンスをする必要がある．しかし，数多くのガスセンサを個々に再較正すると膨大な時間と手間がかかるので望ましくない．この問題を改善する方法として，システムがネットワークにつながっていることに着目し，ネットワークを単にデータ収集のみに利用するのではなく，ガスセンサの自動再較正に利用することを検討した．

複数のセンサシステムや測定局が同じガス濃度を測定しているとき，互いの測定値を比較しセンサの自動再較正を行う

静止型センサネットワークでは，ガスセンサの自動再較正は局所的な地域全体で一様な汚染物質濃度が仮定できる気象条件の時に行う．汚染物質濃度分布が一様になった地域内に配置されているセンサシステムと測定局による測定値を比較することで，センサの較正をする．

東京工業大学にセンサシステムを配置しケーススタディーを行った．周辺の局所的な地域全体でガス濃度分布が一様になる気象条件があるか調査した結果，月に数時間，南風で強風の時，大学周辺の地域でガス濃度分布が一様に低くなることを見出した．この状態においてガスセンサのベースライン補正をおこなうことができる．近隣 4 測定局の測定値がすべて 10 ppb 以下となった時に，ガスセンサの出力を 4 局の平均値にあわせる較正を行った．その結果，ガスセンサシステムによる測定値はベースラインドリフトの較正を行うことができ，精度よく測定できた．

静止型センサネットワークでは，自動較正を行える頻度が気象条件に依存することや，ガスセンサのスパン較正が行えないという欠点があった．この欠点を解決するために，移動型センサネットワークを提案した．もし，センサを動かすことができれば，センサ同士やセンサと測定局が同じ場所で出会うことが期待できる．出会ったセンサ同士やセンサと測定局は同じ場所で同じ大気に曝されているので，お互いの測定値を比較することでガスセンサの自動較正が行えると考えられる．

移動型センサネットワークの自動較正方法について，ガスセンサによる測定値の誤差原因をモデル化し，シミュレーションにより検討した．その結果，センサネットワーク全体の測定誤差を減少できることがわかった．

本研究での成果が，大気環境計測だけでなく様々な計測現場において，今後のガスセンサシステムの実用化を促進する役割を担えればと期待する．

8.2 今後の課題と展望

今後の課題と展望として次のことが挙げられる．

・妨害ガスの干渉について

NO_2 測定において，NO_2 センサが妨害ガスである O_3 の干渉を受けることが分かった．本研究では，NO_2 濃度を求める較正式に新たに O_3 の干渉を考慮した項を加え，干渉を除去することができた．しかし，較正パラメータの数が多くなるとガスセンサの較正が複雑になるという問題がある．そこで，フィルタを用いて O_3 の干渉を除去する方法について検討する．

大気中の NO_2 濃度と O_3 濃度を長期測定している際に，様々な妨害ガスの干渉を受ける可能性がある．そこで，揮発性有機化合物(VOC)など様々なガスに対するガスセンサ応答を測定し妨害ガスを特定する．特定された妨害ガスの干渉を

除去する方法について検討する．

・静止型センサネットワークにおけるガスセンサの自動較正方法について

提案したガスセンサの自動再較正のアルゴリズムをプログラムとしてシステムのマイコンに実装し，大気中の汚染物質濃度測定を長期間行い，測定精度の検討を行う．ガスセンサ応答の経時変化以外にも，センサシステムをメンテナンスフリーで稼動するための新たな課題が明らかになると考えられる．
提案したガスセンサの自動較正方法を他の場所や他の大気汚染物質で利用することができるか検討する．

・移動型センサネットワークにおけるガスセンサの自動較正方法について

シミュレーションによる自動較正方法の検討についてさらに以下の検討を加える．

- フィールドに 2 種類以上のガスセンサを配置した場合．
- フィールドに故障したガスセンサを混入した場合．
- 移動型センサと静止型センサを混在して配置した場合．
- 実際のセンサ特性を考慮したガスセンサモデルを用いた場合．

実環境で移動型センサネットワークの自動較正が利用できる可能性について検討する．

・ネットワークによるセンサの監視と診断について

故障したガスセンサを自動で発見するため，ネットワークによるセンサの監視と診断について検討する．例えば以下に述べるようなことが考えられる．本研究より，ある地域全体で汚染物質が低濃度に分布する気象条件があることが分かった．このような気象条件のとき，地域内に配置されたセンサシステムの測定値が高濃度となっていたら故障している可能性が高いと考えられる．また，高密度に配置されたガスセンサシステムで測定したガス濃度と測定局で測定された風向や風速などの気象データを用いることにより，ガスの移動や発生状況の計測を行える可能性がある．ガス濃度分布とその移動や発生状況に基づき，ガスセンサシステムが互いの測定値を予測し監視することで較正が大きくずれたガスセンサシステムや故障したガスセンサシステムを発見することができると考えられる．

・浮遊粒子状物質(SPM)や揮発性有機化合物(VOC)など他の大気汚染物質の計測について

NO_2 や O_3 以外の大気汚染も深刻な問題である．そこで，他の大気汚染物質を計測できる安価なシステムの開発が望まれる．開発したシステムを作製したセ

ンサシステムに組み込むことができれば，ガスセンサシステムの用途が広がると考えられる．

・ガスセンサシステムを多数配置した，大気環境の多点計測の実施

環境工学，都市気象学の分野の研究者らと共同研究を行い，大気環境の多点計測を実施すれば，ガスセンサシステムの有効性を示すことができると考えられる．すなわち，局所的な地形やミクロな気象が公害発生にあたえる影響について検討することができる．例えば，NO_2 濃度測定では沿道にセンサシステムを多数設置し沿道の汚染状況を詳細に測定する，O_3 濃度測定では学校や公園にセンサシステムを設置し光化学オキシダントを常時監視する大気環境センサネットワークが実現できると考えられる．また，ガスセンサシステムは低消費電力で稼動するのでこれまで配置する事ができなかった場所に配置し，大気環境計測を行うことができる．

謝辞

本論文を結ぶにあたり，大学院修士課程および博士後期課程に在籍する 5 年間，ご指導を頂いた東京工業大学理工学研究科電子物理工学専攻森泉豊榮教授に心から深く御礼申し上げます．研究への取り組み方をはじめとして，学会発表など貴重な体験を得ることができました．

本研究を行うにあたりご指導を頂いた東京工業大学理工学研究科電子物理工学専攻中本高道助教授に感謝いたします．修士課程の 2 年間において直接ご指導を頂き，研究に対する興味と幅広い知識を与えてくださいました．

本研究を行うにあたり直接のご指導を頂いた東京農工大学工学部機械システム工学科石田寛助教授に感謝いたします．研究全般において，直接のご指導，ご助言ならびにご協力を日々頂きました．

東京工業大学理工学研究科電子物理工学専攻物性系の先生方には，ご指導およびご助言を頂きましたことに感謝いたします．

東京都環境科学研究所参事研究員岩崎好陽氏には，東京都の大気環境について有益なご助言を頂いたことに感謝いたします．

東京工業大学国際開発工学専攻神田学助教授には大気環境について数々のご助言を頂きましたことを感謝いたします．

フィールド測定を行うにあたり，東京農工大学農場に試作機を配置することを快く承諾してくださった東京農工大学農学部環境資源科学科青木正敏教授に感謝いたします．

NO_x アナライザおよび O_3 アナライザを貸与してくださいました東京工業大学情報理工学研究科情報環境学専攻藤井修二教授，鍵直樹博士に感謝いたします．

本研究で行った実験の一部は，上田堂弘君，金子英君，吉野哲人君，名嘉眞朝将君と一緒に行い，無事に研究を進めることができたことに感謝いたします．

東京工業大学森泉研究室秘書水野昌子さんと鈴木洋子技官には日頃から大変お世話になりましたことをここに感謝いたします．

最後に，東京工業大学森泉・中本研究室のみなさまには大変お世話になりましたことをここに感謝いたします．

皆様には，これからもご指導ご鞭撻の程をよろしくお願い致します．

最後になりましたが，励ましてくれた友人と家族に感謝します．

平成 17 年 1 月

研究業績

論文

1. 辻田　亘，中本　高道，石田　寛，森泉　豊榮，"ガス濃度分布可視化装置を用いたQCMガスセンサの過渡応答解析に関する研究"，電子情報通信学会論文誌C，Vol. J85-C，No. 4，pp. 269-276，2002.
2. 石田　寛，金子　英，辻田　亘，吉野　哲人，森泉　豊榮，"半導体ガスセンサを用いた大気環境測定システムにおける測定精度の向上"，電気学会論文誌，掲載許可.
3. W. Tsujita, A. Yoshino, H. Ishida, and T. Moriizumi, "GAS SENSOR NETWORK FOR AIR-POLLUTION MONITORING", Sensors and Actuators B，掲載許可.

国際会議論文

1. H. Ishida, W. Tsujita, and T. Moriizumi, "Compact atmospheric environmental monitoring system using gas sensors and network technology", SPIE's International Symposium on Smart Materials, Nano-, and Micro- Smart Systems, pp. 4935-75, 2002.
2. W. Tsujita, S. Kaneko, T. Ueda, H. Ishida, and T. Moriizumi, "Sensor-based Air-pollution measurement system for environmental monitoring network", Technical Digest of The 12th International Conference on Solid State Sensors, Actuators and Microsystems, vol. 1, pp. 544-547, 2003.
3. W. Tsujita, A. Yoshino, H. Ishida, and T. Moriizumi, "Sensor Network for Atmospheric Environmental Monitoring and Its Auto-Calibration", Conference Proceedings of International Conference on Electrical Engineering, Vol. 3-2, pp. 132-135, 2004.
4. W. Tsujita, A. Yoshino, H. Ishida, and T. Moriizumi, "Gas Sensor Network for Air-Pollution Monitoring", the 206th Meeting of The Electrochemical Society, 2004, *in press*.
5. W. Tsujita, H. Ishida, and T. Moriizumi, "Dynamic Gas Sensor Network for Air Pollution Monitoring and Its Auto-Calibration", IEEE Sensors, 2004, *in press*.

学会発表

1. 辻田　亘，石田　寛，中本　高道，森泉　豊榮，"ガス濃度分布可視化装置を用いた QCM ガスセンサの過渡応答解析"，3-154，平成 13 年電気学会全国大会，2001.
2. 辻田　亘，中本　高道，石田　寛，森泉　豊榮，"ガス濃度分布可視化装置を用いた QCM ガスセンサの過渡応答解析に関する研究"，CHS-01-9，電気学会研究会資料，2002.
3. 辻田　亘，中本　高道，石田　寛，森泉　豊榮，"ガス濃度分布計測システムの設計法に関する研究"，3-129，平成 14 年度電気学会全国大会，2002.
4. 辻田　亘，中本　高道，石田　寛，森泉　豊榮，"ガス濃度分布計測システムの設計法に関する研究"，C1-6，第 19 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム，2002.
5. 辻田　亘，金子　英，上田　堂弘，石田　寛，森泉　豊榮，"小型ガスセンサシステムを用いた大気環境計測", 3-117, 平成 15 年電気学会全国大会, 2003.
6. 辻田　亘，金子　英，吉野　哲人，石田　寛，森泉　豊榮，"ガスセンサを用いた大気環境モニタリングネットワークの研究"，OME2003-52，電子情報通信学会技術研究報告，2003.
7. 金子　英，辻田　亘，吉野　哲人，石田　寛，森泉　豊榮，"半導体ガスセンサの周囲温度制御による NO_2 測定精度の向上"，CHS-03-58，電気学会研究会資料，2003.
8. 辻田　亘，吉野　哲人，石田　寛，森泉　豊榮，"大気環境センサネットワークの自動較正に関する研究"，3-154，平成 16 年電気学会全国大会，2004.
9. 吉野　哲人，辻田　亘，石田　寛，森泉　豊榮，"半導体ガスセンサを用いた大気環境モニタリングネットワーク"，C-6-18，電子情報通信学会総合大会講演論文集，2004.

その他

1. 財団法人理工学振興会，平成 14 年度研究助成金，2003.4-2004.3.
2. 独立行政法人日本学術振興会，特別研究員 DC2，2003.4-2005.3.

参考文献

[1] 河村，久郷，大嶋，環境工学入門，インデックス出版

[2] 石井，環境工学，森北出版

[3] 羽田，江成，環境工学，森北出版

[4] 岡本，市川，長沢，環境学概論，産業図書

[5] 鈴木，大気の環境科学，内田老鶴圃

[6] 荒木，高橋，大気汚染の機器分析，化学同人

[7] 大気汚染研究全国協議会第二小委員会，大気汚染の測定，コロナ社

[8] 荒木，高橋，大気汚染の自動分析，化学同人

[9] 石田, 森泉,“「都市圏ガス環境センシングネットワーク調査専門委員会」活動報告”, 電子情報通信学会技術研究報告, Vol.103, No.279, pp.29-34, 2003

[10] 藤原，加藤,“ 環境モニタリングの現状と今後の展開”，電子情報通信学会技術研究報告，Vol.103，No.279，pp.35-40，2003

[11] 若松，篠崎，広域大気汚染，裳華房

[12] 伊藤，風のはなしⅡ，技報堂出版

[13] 三笠,“ 大気分野の環境計測”, 計測と制御, 第 40 巻, 第 4 号, pp.303-309, 2001

[14] 竹川, 箕浦,“ 汚染大気の光化学反応”, 豊田中央研究所 R&D レビュー, Vo.35，No.1，pp.13-20，2000

[15] H. Mayer, "Air pollution in cities", Atmospheric Environment, 33, pp. 4029-4037, 1999

[16] J. Fenger, " Urban air quality", Atmospheric Environment, 33, pp. 4877-4900, 1999

[17] P. Kumar, D. Mohan, "Photochemical smog: mechanism, ill-effects, and control", TERI Information Digest on Energy and Environment, Vol. 1 No. 3, pp. 445-456, 2002

[18] J. S. G. D. Santos-Alves, R. F. Patier, "The environmental control of atmospheric pollution. The framework directiv and its development. The new European approch", Sensors and Actuators B, 59, pp. 69-74, 1999

[19] 分析機器解説書作成小委員会，分析機器の手引き，日本分析機器工業会

[20] MODEL42C 取扱説明書，日本サーモエレクトロン

[21] MODEL49C 取扱説明書，日本サーモエレクトロン

[22] 東京都環境白書 2000，東京都環境保全局，東京都政策報道室

[23] 東京都環境白書 2004，東京都環境保全局，東京都政策報道室
[24] 気象・生物・環境計測器ガイドブック，日本農業気象学会
[25] 環境省 http://www.env.go.jp/kijun/index.html
[26] 大気汚染物質広域監視システム(そらまめ君)，http://w-soramame.nies.go.jp/
[27] 東京都環境局公式ウェブサイト「東京の環境」，http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/
[28] 東京都福祉保険局ウェブサイト，http://www.fukushihoken.metro.tokyo.jp/
[29] 東京の環境 2004，東京都環境局総務部企画調整課
[30] K. Stevenson, T. Bush, D. Mooney, " Five years of nitrogen dioxide measurement with diffusion tube samplers at over 1000 sites in the UK", Atmospheric Environment, 35, pp. 281-287, 2001
[31] G. C. K. Lam, D. Y. C. Leung, M. Niewiadomski, S. W. Pang, A. W. F. Lee, P. K. K. Louie, "Street-level concentration of nitrogen dioxide and suspended particulate matter in Hong Kong", Atmospheric Environment, 33, pp. 1-11, 1999
[32] Y. Y. Maruo, S. Ogawa, T. Ichino, N. Murao, M. Uchiyama, "Measurement of local variations in atmospheric nitrogen dioxide levels in Sapporo, Japan, Using a new method with high spatial and high temporal resolution", Atomspheric Environment, 37, pp. 1065-1074, 2003
[33] 丸尾　容子，小川　重男，市野　敏弘，村尾　直人，内川　正弘，“小型 NO_2 モニタリングシステムを用いた交差点での NO_2 測定”, 第 43 回大気環境学会年会講演要旨集，p. 238，2002
[34] M. Pujadas, J. Plaza, J. Teres, B. Artinano, M. Millan, " Passive remote sensing of nitrogen dioxide as a tool for tracking air pollution in urban areas: the Madrid urban plume, a case of study", Atomospheric Environment, 34, pp. 3041-3056, 2000
[35] J. C. ST. John, W. L. Chameides, "Climatology of ozone exceedences in the Atlanta metropolitan area: 1-hour vs 8-hour standard and the role of plume recirculation air pollution episodes", Environmental Science & Technology, 31, pp. 2797-2804, 1997
[36] エレセラ出版委員会，セラミックセンサ，技献
[37] 高橋，センサ技術入門，工業調査会
[38] 多田，センサー技術，丸善
[39] 大藪，勝部，木村，化学センサシステムとソフトコンピューティング，海文堂出版

[40] 新田，武田，原留，ガスセンサとその応用，パワー社
[41] 森泉，中本，センサ工学，昭晃堂
[42] 清山，化学センサ-，講談社
[43] 花里，木村，神谷，磯田，宮本，"大気環境モニタリング用高感度 NO_x センサ"，三菱電機技法，Vo. 69，pp.582-586，1995
[44] D. D. Lee, D. S. Lee, "Environmental gas sensor", IEEE Sensors Journal, Vol. 1, No. 3, pp. 214-224, 2001
[45] 花田, "高選択性 NOx センサー, オゾンセンサーの開発", セラミックス, 38，pp. 421-425，2003
[46] 酒井，神川，三浦，山添，"酸化ビスマスを用いた半導体 NO センサ"，T.IEE Japan，Vol. 118-E，pp. 578-583，1998
[47] 福地，名雪，森，後藤，藤井，根本，"高輝度 LED を用いた NO_2 計測用差分吸収分光装置の開発"，IEEJ Trans. EIS，Vol. 123，pp. 1382-1386，2003
[48] N. Koshizaki, K. Yasumoto, T. Sasaki, "Mechanism of optical transmittance change by NO_x in CoO/SiO_2 nanocomposites films", Sensors ans Actuators B, 66, pp. 122-124, 2000
[49] F. Baldini, A. Capobianchi, A. Falai, A. A. Mencaglia, G. Pennesi, "Reversible and selective detection of NO_2 by means of optical fibres", Sensors and Actuators B, 74, pp. 12-17, 2001
[50] S. A. Grant, J. H. Satcher Jr., K. Bettencourt, "Development of sol-gel-based fiber optic mitrogen dioxide gas sensors", Sensors and Actuators B, 69, pp. 132-137, 2000
[51] T. Nezel, A. Fakler, G. Zhylyak, G. J. Mohr, U. E. Spichiger-Keller, "A highly sensitive NO_2-selective optode membrane", Sensors and Actuators B, 70, pp. 165-169, 2000
[52] E. F. J. Schillinger, J. D. Wright, "Development and calibration of a multi-analyte piezo-optical dosimeter system for environmental monitoring of nitrogen dioxide and ozone", Sensors and Actuators B, 98, pp. 262-268, 2004
[53] M. I. Newton, T. K. H. Starke, M. R. Willis, G. McHale, "NO_2 detection at room temperature with copper phthalocyanine thin film devices", Sensors and Actuators B, 67, pp. 307-311, 2000
[54] Y. Shimizu, K. Maeda, "Solid electrolyte NO_x sensor using pyrochlore-type oxide electrode", Sensors and Actuators B, 52, pp. 84-89, 1998
[55] S. Banno, N. Imanaka, G. Adachi, "Selective nitrogen dioxide sensor based on nickel copper oxide mixed with rare earths", Sensors and Actuators B, 24-25, pp. 619-622, 1995

[56] M. Ivanovskaya, A. Gurlo, P. Bogdanov, "Mechanism of O_3 and NO_2 detection and selectivity of In2O3 sensors", Sensors and Actuators B, 77, pp. 264-267, 2001

[57] J. Brunet, L. Talazac, V. Battut, A. Pauly, J. P. Blanc, J. P. Germain, S. Pellier, C. Soulier, "Evaluation of atmospheric pollution by two semiconductor gas sensors", Thin Solid Films, 391, pp. 308-313, 2001

[58] V. Battut, J. P. Blanc, C. Maleysson, "Gas sensitivity of InP epitaxial thin layers", Sensors and Actuators B, 44, pp. 503-506, 1997

[59] L. Talazac, F. Barbrin, L. Mazet, C. Varenne, "Improvement in Sensitivity and Selectivity of InP-Based Gas Sensors: Pseudo-Schottky Diodes With Palladium Metallizations", IEEE Sensors Journal, Vol. 4, pp. 45-51, 2004

[60] A. Karthigeyan, R. P. Gupta, Klaus Scharnagl, M. Burgmair, M. Zimmer, T. Sulima, S. Venkataraj, S. K. Sharma, I. Eisele, "Iridium Oxide as Low Temperature NO_2-Sensitive Material for Work Function-Based Gas Sensors", IEEE Sensors Journal, Vol. 4, pp. 189-194, 2004

[61] J. Tamaki, A. Hayashi, Y. Yamamoto, M. Matsuoka, "Detection of dilute nitrogen dioxide and thickness effect of tungsten oxide thin film sensors", Sensors and Actuators B, 95, pp. 111-115, 2003

[62] 中込，佐藤，"蒸着形成 WO_3 薄膜の NO_x 検知特性に及ぼす酸素の影響"，T. IEE Japan, Vol. 120-E, pp. 468-475，2000

[63] E. Leblanc, L. Perier-Camby, G. Thomas, R. Gibert, M. Primet, P. Gelin, "NO_x adsorption onto dehydroxylated or hydroxylated tin dioxide surface. Application to SnO_2-based sensors", Sensors and Acutuators B, pp. 67-72, 2000

[64] I. Sayago, J. Gutierrez, L. Ares, J. I. Robla, M. C. Horrillo, J. Getino, J. A. Agapito, "The interaction of different oxidizing agents on doped tin oxide", Sensors and Actuators B, 24-25, pp. 512-515, 1995

[65] 村上，峰，持丸，"電気化学式ガスセンサに対する湿度補償"，電子情報通信学会技術報告書，OME2003-54，pp. 53-56，2003

[66] K. Ho, W. Hung, "An amperometric NO_2 gas sensor based on Pt/Nafion Electrode", Sensors and Actuators B, 79, pp. 11-16, 2001

[67] L. T. T. Tuyen, D. X. Vinh, P. H. Khoi, G. Gerlach, "Highly sensitive NO_x gas sensor based on a Au/n-Si Schottky diode", Sensors and Actuators B, 84, pp. 226-230, 2002

[68] T. Ohyama, Y. Y. Maruo, T. Tanaka, T. Hayashi, "A ppb-level NO_2 detection system using coloration reactions in porous glass and its humidity dependence",

Sensors and Actuators B, 64, pp. 142-146, 2000

[69] 山田，周，本間，富田，上野，内田，勝部，"均一細孔と規則構造を有するメソポーラス材料の Surface Photo Voltage(SPV)型 NO, NO_2 ガスセンサーへの応用"，IEEJ Trans. SM, Vol. 123, pp. 118-123, 2003

[70] N. Katsarakis, M. Bender, V. Cimalla, E. Gagaoudakis, G. Kiriakidis, "Ozone sensing properties of DC-Suttered, c-axis oriented ZnO films at room temperature", Sensors and Actuators B, 96, pp. 76-81, 2003

[71] W. Qu, W. Wlodarski, "A thin-film sensing element for ozone, humidity and temperature", Sensors and Actuators B, 64, pp. 42-48, 2000

[72] A. Schutze, N. Pieper, J. Zacheja, "Quantitative ozone measurement using a phthalocyanine thin-film sensor and dynamic signal evaluation", Sensors and Actuators B, 23, pp. 215-217, 1995

[73] T. Takada, T. Fukunaga, "Long term monitoring of natural O_3 using In_2O_3-based semicondutor sensor camparing wiht ultraviolet absorptionmethod", Ozone Science & Engineering, Vol. 20, pp. 499-505, 1998

[74] T. K. H. Starke, G. S. V. Coles, "High Sensitivity Ozone Sensors for Environmental Monitoring Produced Using Laser Ablated Nanocrystalline Metal Oxides", IEEE Sensors Journal, Vol. 2, pp. 14-19, 2002

[75] R. Frycek, M. Vladimir, V. Martin, V. Filip, M. Jelinek, J. Nahlik, "Laser deposited thin organic and inorganic active layers for low temperature ozone sensors", Sensors and Actuators B, 98, pp. 233-238, 2004

[76] A. Hattori, H. Koda, H. Nakajima, N. Yoshiike, "Development of Ozone Sensor Using Dip Coating Method", proceedings 10th International Conference Sensor, Vol. 2, pp. 111-116, 2001

[77] T. Doll, J. Lechner, I. Eisele, K. Schierbaum, W. Gopel, "Ozone detection in the ppb range with work function sensors operating at room temperature", Sensors and Actuators B, 34, pp. 506-510, 1996

[78] I. Sayago, M. C. Horrillo, S. Baluk, M. Aleixandre, M. J. Fernandez, L. Ares, M. Garcia, J. P. Santos, J. Gutierrez, "Detection of Toxic Gases by a Tin Oxide Multisensor", IEEE Sensors Journal, Vol. 2, No. 5, pp. 387-393, 2002

[79] S. Zampolli, I. Elmi, F. Ahmed, M. Passini, G. C. Cardinali, S. Nicoletti, L. Dori, "An electronic nose based on solid state sensor arrays for low-cost indoor air quality monitoring applications", Sensors and Actuators B, 101, pp. 39-46, 2004

[80] Th. Becker, St. Muhlberger, Chr. B. Braunmuhl, G. Muller, Th. Ziemanm, K. V. Hechtenberg, "Air pullution monitoring using tin-oxide-based microreactor

systems", Sensors and Actuators B, 69, pp. 108-119, 2000
[81] A. Roncaglia, I. Elmi, L. Dori, M. Rudan, "Adaptive K-NN for the Detection of Air Pollutions with a Sensor Array", IEEE Sensors Journal, Vol. 4, No. 2, pp. 248-256, 2004
[82] 安藤, "ネットワークセンシングの現状と展望　第 1 回：センサネットワーク化の目的・技術要素・発展方向・研究課題", 計測と制御, Vol.43, pp. 580-586, 2004
[83] 田村, 戸辺, "ネットワークセンシングの現状と展望　第 2 回：無線センサネットワークの動向", 計測と制御, Vol.43, pp. 633-638, 2004
[84] 日経エレクトロニクス 2002.7.15
[85] 日経サイエンス, Vol. 34, No.9
[86] 安藤, "ユビキタス情報環境におけるセンシング技術個別の知能化からネットワーク化と知識共有のセンシング技術へ", 電気学会論文誌 E, Vol. 123, No. 8, 2003
[87] K. Whitehouse, D. Culler, "Calibration as Parameter Estimation in Sensor Networks", WSNA2002, pp. 59-67, Sep. 28, 2002
[88] J. Feng, S. Megerian, M. Potkonjak, "Model-Based Calibration for Sensor Networks", Proceedings of IEEE Sensors, Vol. 2, pp. 737-742, 2003
[89] B. Warneke, B. Liebowithz, K. S. J. Pister, "Smart Dust: Communication with a Cubic-Millimeter Computer", IEEE Computer, Vol. 34, No. 1, 2001
[90] H. Qi, S. S. Iyengar, K. Chakrabarty, "Distributed sensor networks - a review of recent research", Journal of the Franklin Institute, 338, pp. 655-668, 2001
[91] Crossbow 社, http://www.xbow.com/
[92] IntelResearch, http://www.intel.com/research/exploratory/wireless_sensors.htm
[93] 安藤, 小野, "センサネットワークにおける自立的同期と校正の理論とシミュレーション", 電気学会研究会資料, MSS-04-20, pp.23-28, 2004
[94] TGS2106 仕様書, Figaro 技研
[95] SP-61 仕様書, FIS
[96] LM35-DZ 仕様書, National Semicondutor Application Note
[97] CHS-GSS 仕様書, TDK
[98] DS80C400, DALLAS SEMICONDUCTOR
[99] LM317 仕様書, National Semicondutor Application Note
[100] フィガロ技研株式会社 webpage, http://www.figaro.co.jp/
[101] DS2450 仕様書, DALLAS SEMICONDUTOR
[102] NI DAQCard-6024E for PCMCIA 仕様書, Natinal Instruments
[103] D. Loomis, The TINI TM Specification and Developers ' Guide,

Addison-Wesley Pub Co., Boston, Massachusetts, 2001.

[104] K. Ihokura, J. Watson, The stannic oxide gas sensor: principles and appkication, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1994

[105] C. Cantalini, L. Lozzi, M. Passacantando, and S. Santucci, "The comparative effect of two different annealing temperatures and times on the sensistivity and long-term stability of WO_3 thin films for detection NO_2", IEEE Sensors Journal, Vol. 3, pp. 171-179, 2003

[106] H. Ishida, T. Nakamoto, T. Moriizumi, "Remote sensing of gas/odor source location and concentration distribution using mobile system", Sensors and Actuators B, vol. 49, pp. 52-57, 1998

[107] 片山，システム制御情報学会編，システム同定入門，朝倉書店