

## 論文

## 深紫外 LED を用いたオゾン濃度測定装置の開発

中村 広隆\*<sup>1)</sup> 武田 有志\*<sup>2)</sup> 菅野 裕靖\*<sup>3)</sup> 阿彦 由美\*<sup>3)</sup> 青柳 克信\*<sup>4)</sup>

## Development of the ozone measuring instrument using the deep ultraviolet light-emitting diode

Hirotaka Nakamura\*<sup>1)</sup>, Yuji Takeda\*<sup>2)</sup>, Hiroyasu Sugano\*<sup>3)</sup>, Yumi Ahiko\*<sup>3)</sup>, Yoshinobu Aoyagi\*<sup>4)</sup>

Monitoring of the ozone concentration in the atmosphere or in a work environment is important as ozone is harmful for the natural environment and human body depending on its density. Therefore, A high sensitivity and convenient ozone sensing system needs to be developed in order to measure the ozone concentration. Presently, the Hg lamp is used for measuring the ozone concentration by ultraviolet absorptivity, but it has challenges such as the use of the harmful mercury and a big size. In this study, we have developed an ozone concentration measuring equipment using the deep ultra-violet light emitting diode (DUV-LED), instead of the Hg lamp. We confirmed that the DUV-LED is a very useful lighting source for ozone sensing.

キーワード：オゾンガス, 深紫外 LED, オゾン濃度測定, Si フォトダイオード

Keywords : Ozone gas, Deep ultra-violet light emitting diode (DUV-LED), Ozone concentration measurement, Si-PD

## 1. はじめに

水処理プラント等では殺菌処理のためオゾンガスが使用されている。しかし、オゾンは自然環境や人体に影響を及ぼすため、大気に放出されるガスや作業環境のオゾン濃度の測定やモニタリングが重要となっている。作業環境基準として、日本産業衛生学会からオゾンの許容濃度は 0.1ppm 以下であることが勧告として出されている<sup>(1)</sup>。そのため、利便性が良く、低濃度計測が可能なオゾン濃度計が必要とされている。また、紫外線吸収方式のオゾン濃度の計測に使用される水銀ランプは有害な水銀が含まれており、更に小型化が不向き等の課題がある。そこで本研究では、水銀ランプに代わる新たな光源として、深紫外 LED (DUV-LED) に着目し<sup>(2)</sup>、この光源を用いたオゾン濃度測定装置の開発を行ったので報告する。

## 2. オゾン濃度測定方法とオゾン濃度測定装置の評価・校正用装置

2.1 オゾン濃度測定方法 紫外線吸収方式のオゾン濃度の測定方法は、図 1 に示すように、測定用セルにオゾンガスを流し、測定セルの片方の端面から光 (約 254nm 付近での紫外光) を照射する。この時、測定用セル内のオゾンはこの光を吸収し、測定用セルを透過した光の量が減衰することを利用して測定する。光量の減衰は測定用セル内に

おいて、オゾン ( $O_3$ ) が紫外線を吸収し、酸素分子 ( $O_2$ ) と酸素原子 ( $O$ ) に分解する光化学反応によって生じる。

オゾン濃度は、光の減衰量から濃度を決定するランバート・ベールの法則に基づいて算出される<sup>(3)</sup>。実際のオゾン濃度の算出手順は次の通りである。測定用セル内にオゾンが無い場合 (ゼロガス) の光検出器の出力 ( $I_0$ ) 及び測定セル内にオゾンがある場合の光検出器の出力 ( $I$ ) を各々測定し、この出力値の比  $I/I_0$  の値を予め測定した校正値と比較することにより、測定試料のオゾン濃度を算出する。図 1 にオゾン濃度測定方法の概略を示す。

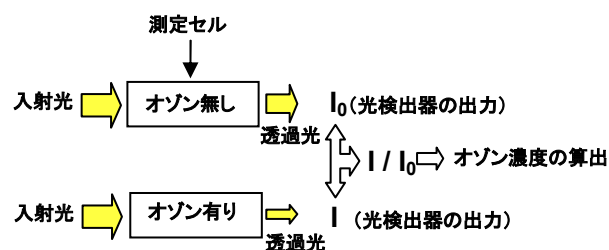


図 1. オゾン濃度測定方法の概略図

2.2 評価・校正用装置の製作 2.1 節に示す測定方法を用いて開発したオゾン濃度測定装置及び測定セルを評価するために、図 2 に示す評価・校正用実験装置を製作した。実験装置は、主に①オゾン発生装置により発生させたオゾンガスを測定セルに供給するためのオゾン供給システム、②校正用オゾン濃度計、③測定セルに光を照射するための光源部、④測定セルを透過した光を受光するための受光部

事業名 平成 22 年度, 23 年度 共同研究

\* 1) 光音技術グループ

\* 2) 生活技術開発セクター

\* 3) 有限会社光電鍍工業所

\* 4) 立命館大学

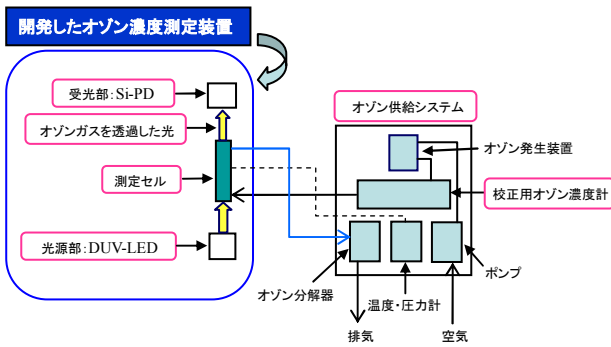


図2. オゾン濃度計の評価・校正用実験装置の構成

(光検出器: Si-PD) で構成されている。この装置を用いて、測定セル内に任意の既知の濃度のオゾンガスを流して、オゾン濃度測定装置及び測定セルの評価を行った。

### 3. オゾン濃度測定装置の試作と評価

**3.1 DUV-LED 光源** 本研究で使用する DUV-LED がオゾン計測に適した発光波長であるかを確認するため、相対分光分布測定を行った。図3は、スリット波長幅 5nm の設定での測定結果を示し、図中に示す各線は、DUV-LED の駆動電流を 1mA, 5mA, 9mA と変化させた時の発光強度の変化を示している。この結果から、ピーク波長は 265nm であり、オゾンの検出に適した波長域 (254nm 付近) での発光を有していることを確認した。この DUV-LED を使用して、オゾン計測の実験を行った。

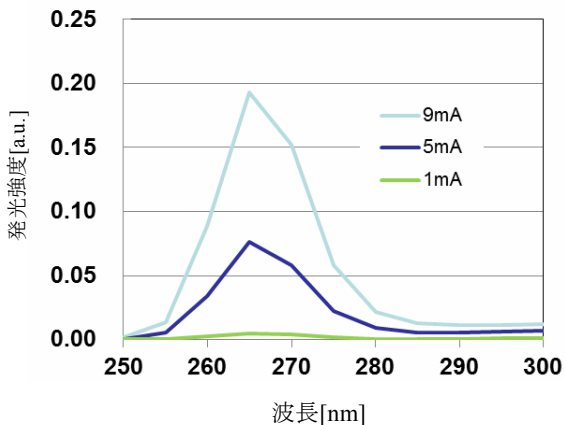


図3. DUV-LED の分光分布

**3.2 測定セルの試作と評価** 測定セルの試作では、2種類の測定セルを試作し評価を行った。一つは、オゾンゼロガス生成部を必要としない構造のため、装置を小型化できるチャンバー型測定セルである。この測定セルは、低真空によるオゾンゼロガス状態を作ること、ゼロガス生成部を不要としている。本測定セルにより、セル長約 30cm の従来品に対して、セル長約 9cm を実現した。

一方、従来型測定セル (セル長約 30cm) を製作し、2種類の測定セルの比較性能評価を行った。各測定セルの性能

評価は、ゼロガス (オゾン濃度 0ppm) 及びオゾン濃度 0~約 2.5ppm のオゾンガスを測定セルに流し、この時のオゾンガスによる紫外光の減衰率の測定を行った。図4, 図5は製作した測定セルの外観を示し、各測定セルの性能評価の測定結果を図6に示す。図6の縦軸は光検出器 (Si-PD) の出力、横軸は時間を示しており、オゾンガスによる紫外光の減衰率が高いほど、出力が低い値を示す。図6では、時間と共に出力が低下しているが、これはオゾン濃度が時間と共に高まっていることを示している。

図6の測定結果から、今回使用した DUV-LED、ピーク波長約 265nm は、オゾンの吸収係数が最大となる約 254nm (吸収ピーク) からずれているが、オゾン計測用光源として利用可能であることが確認できた。また、各測定セルの減衰率を比較すると、チャンバー型測定セルの検出感度は、従来型測定セルに比べて、約 0.13 倍の検出感度となる結果が得られた。チャンバー型測定セルを使用するには、感度

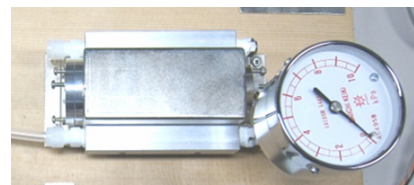


図4. チャンバー型測定セル



図5. 従来型測定セル (セル長約 30cm)

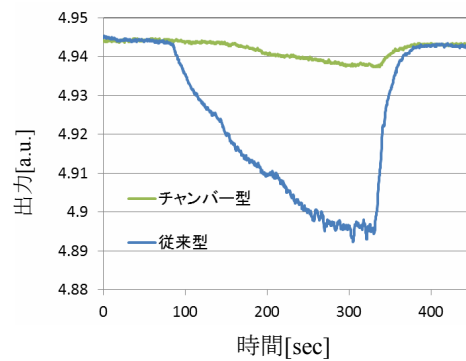


図6. 試作した測定セルの性能評価

の向上、ガス流体の制御、ノズル形状の改良など多くの課題を検討する必要がある。この結果から、本研究では、実用化の可能性が高い従来型測定セルを用いたオゾン濃度測定装置の開発を行った。

### 4. データ処理部の試作

データ処理部の試作に当たっては、以下の点に着目して回路を設計した。

- (a) 検出精度を維持するためには、光量の安定性が重要である。しかし、今回使用した DUV-LED は点灯時間と LED の発熱による温度上昇にしたがって、徐々に光量が低下する。
- (b) LED の点灯には、低電力化と長寿命化の観点でパルス駆動を用いる。しかし、その駆動において電氣的ノイズが発生する。必要とする 0.1ppm 以下の精度を達成するためにはノイズ除去手段が必要である。
- (c) A/D 変換器のビット分解能を考慮すると、微小変化を読み取るには、入力レベルからある一定のベース値を引いた値で増幅することが望ましい。しかし、LED は点灯後に徐々に光量が下がるため、入力レベルが小さくなった時に検出範囲から外れる可能性が高まる。

(a) については、一定の光量に調整するための電流調整回路を埋め込み、(b) については、ロックインアンプを組み込むことで解決する。また (c) については、パルス駆動に最小レベルを設けることで解決する。

**4.1 アナログ処理部** 図7は、アナログ処理部の回路構成を示している。発光素子への電流出力は、DAC (D/A Converter) による電圧設定に従い、MOSFET 出力からのフィードバックとの差により調整がなされる。DAC の精度は 14bit であり、LED の出力レベルは理論上 3.05 $\mu$ A 刻みの 0~50mA の範囲で調整される。

受光素子の電流出力は、電流電圧変換を行った後に LPF (Low Pass Filter) を通り、DAC との電圧差で差動アンプにかけられ、ADC (A/D Converter) によってデジタル化される。電流電圧変換では 20 万倍程度、差動アンプでは 100 倍程度に増幅される。ADC は 5V, 14bit であることから、理論上 15.3pA の変化を読み取ることができる。

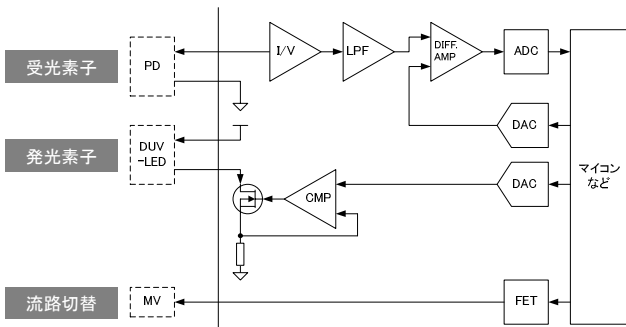


図7. アナログ処理部の回路構成

**4.2 デジタル処理部** 図8は、デジタル処理部の回路構成を示しており、FPGA で実装することを前提としている。ロックインアンプでは、掛け算器、LPF、位相検波が必要であるが、全てをハードウェアで実現するにはハードウェアリソースが非常に多く消費される。そこで、リアルタイム性の要求される A/D 変換処理、D/A 変換処理、そして LPF 処理はハードウェア化して単一のアドレス空間に配置し、その他の処理は、CPU (Altera 社 Nios II/s Processor) によるソフトウェアとの組み合わせによって実現した。

dac\_source/sink は、LED 電流の大きさを一定時間間隔で制御するものであり、矩形波やサイン波など様々な波形を出力できるハードウェア IP である。ここで、source/sink はストリーミング転送を意味し、パイプラインでデータが流れることを示す。adc\_source/sink は、ADC で読み取った値を一定時間間隔で取り込むハードウェア IP であり、取り込まれたデータはメモリあるいは FIR (Finite Impulse Response) 回路に直接渡すことができる。fir\_source/sink は LPF を実現するために使用した FIR 回路であり、32 ビット入力、256 タップ、1 タップ当たり 16 ビットの係数により、最終結果は 56 ビットで出力される。ビット長については、A/D 変換器のビット長とロックインアンプで掛け算するサイン及びコサインのビット長以上で、かつ、FPGA 容量を超えない程度の大きさで決定した。

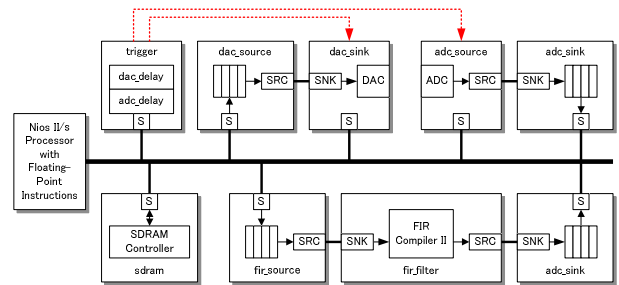


図8. デジタル処理部の回路構成

今回採用した FPGA は Altera 社 EP3C16 であり、以上のハードウェア IP 以外にもパソコンとの通信を果す UART 等を搭載した。その結果、消費ロジックエレメント数は 13,422 / 15,408 LEs (87%) となった (表1)。A/D 変換器は 200Ksps であるが、システムクロック 50MHz において CPU 占有率は 10%程度で測定可能である。本システムは比較的安価な FPGA で十分に実装可能である。

表1. 論理合成結果

項目	内容
Quartus II 64-Bit Version	12.1 Build 243
Device	EP3C16F484C6
Timing Models	Final
Total logic elements	13,422 / 15,408 ( 87% )
Total registers	8684
Total pins	190 / 347 ( 55% )
Total memory bits	27 / 112 ( 24% )
Embedded Multiplier 9-bit elements	27 / 112 ( 24% )

**4.3 ソフトウェア処理部** 基本ソフトウェアとしては、パソコンとの通信等の非同期処理に伴うため組み込み OS の一つである TOPPERS / ASP バージョン 1.8.0 を使用した。図8はその上で動作する計測タスクの流れを示している。条件分岐後のゼロガス流路開、O<sub>3</sub> ガス流路開は、ゼロガスとオゾンガスを交互に計測することを表す。

振幅上下限探索は、LED を矩形波で点灯する際に、矩形波の最小・最大レベルを求める処理である。この最小・最

大レベルを求めておくことは、パルス点灯におけるLEDの大きな電流変動を防ぐ効果があり、検出範囲から外れる状態が防げる。

振幅上下限探索には、A/D変換器の入力の許容範囲の10%と90%とした。また、その探索に当たっては、二分探索を用いた。これにより、LEDの電流を決定するDACの分解能が $2^N$ ビットであればN回の探索で済む。

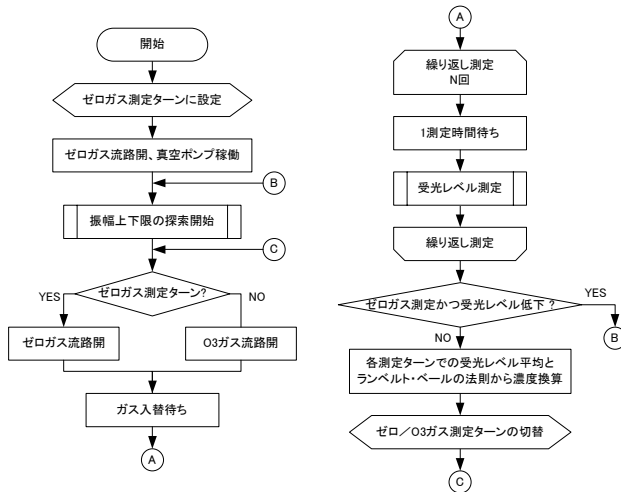


図9. ソフトウェアによる計測処理

### 5. 評価

図10は、セル長約30cmの測定セルを搭載した試作1号機の外観である。装置の左下には、FPGAとアナログ処理部が搭載されており、この下には測定セル、電磁バルブ、吸引ポンプが配されている。装置は、既存の測定器としてオキトロテック社製OZM-7000GNよりも小さい筐体サイズ（幅43cm、奥行き19.5cm、高さ10.5cm）にすることができた。しかし、装置を更に小形化するには、光源部、測定セル、ゼロガス生成部など装置の各構成部品の小型化を図っていく必要がある。

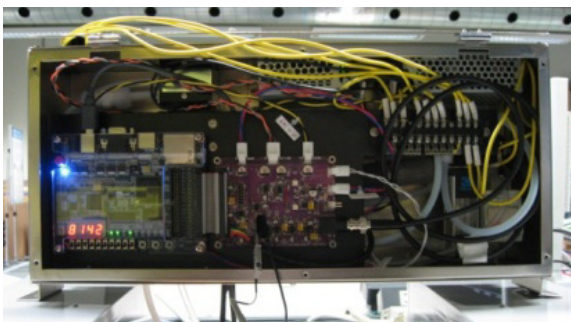


図10. 試作1号機

オゾンガスの測定性能を評価するため、既存の測定器での検出濃度に基づき、今回の試作装置でのオゾンガス0~1ppmにおける光の減衰量による検量曲線を求めた(図11)。

この結果、最大誤差については0.1ppm以下に留めることができたと共に、近似式の相関係数 $R^2$ 値については、ほぼ1に近づけることができた。

単純にパルス駆動を行っていた時点では、 $R^2 = 0.945$ 程度であったが、LEDの光量を一定レベルに調整する回路、パルス駆動の最小レベル設定、そして、最終段のロックインアンプを組み合わせると、測定性能を向上させることができた。

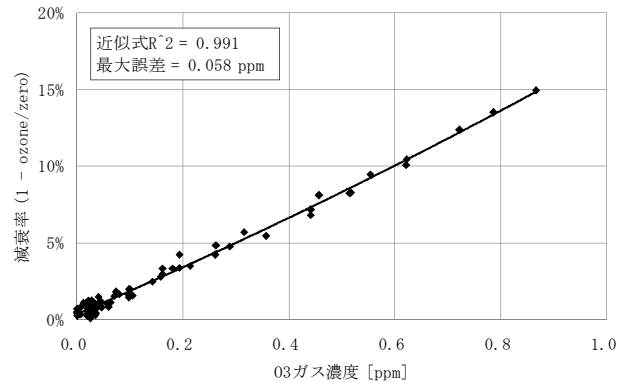


図11. 検量曲線

検出性能としてはOZM-7000GNを基準としているため、それを超える性能かどうかの判断は難しいが、 $R^2$ 値による相関性の観点から、本装置は、同等か、それ以上の性能が得られる可能性がある。

課題として、DUV-LEDの寿命について十分な測定データがないことである。今後は、連続運転が可能であるかどうかの長期的な評価が必要である。

### 6. まとめ

本研究では、DUV-LEDを用いた紫外線吸収方式のオゾン濃度測定装置の開発を行った。試作装置の性能評価を行った結果、オゾンガス濃度0~1ppmの測定における最大誤差は0.1ppm以下である測定性能を有することを確認した。また、DUV-LEDは、水銀に代わるオゾン計測用光源として利用可能であることが確認できた。今後は、産業利用に向けて、光源や装置の長期的な評価が必要である。

(平成26年7月8日受付、平成26年8月18日再受付)

### 文 献

- (1) 日本産業衛生学会：「許容濃度等の勧告」、産業衛生学会誌、Vol.55, pp.182-208 (2013)
- (2) 吉田薫, 黒内正仁, 武内道一, 荒木努, 名西やすし, 菅野裕靖, 阿彦由美, 中村広隆, 青柳克信：「深紫外線LEDを用いたオゾン濃度測定」、第71回応用物理学会学術講演会講演予稿集、15p-ZG-2 (2010)
- (3) JIS B 7957 大気中のオゾン及びオキシダントの自動計測器 (2006)