

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年3月20日 (20.03.2003)

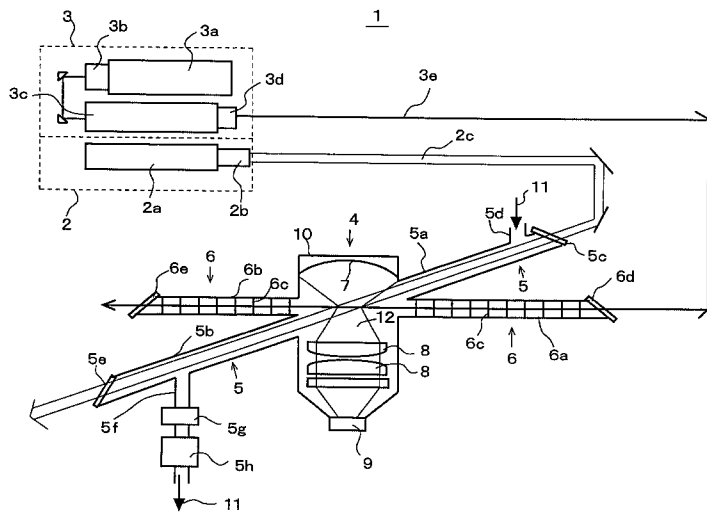
PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/023378 A1

- (51) 国際特許分類⁷: G01N 21/64 (74) 代理人: 平山 一幸 (HIRAYAMA, Kazuyuki); 〒160-0022 東京都 新宿区 新宿 2-3-10 新宿御苑ビル 6階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/09050
- (22) 国際出願日: 2002年9月5日 (05.09.2002) (81) 指定国 (国内): CA, US.
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2001-270301 2001年9月6日 (06.09.2001) JP 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市 本町 4-1-8 Saitama (JP). 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 梶井 克純 (KAJII, Yoshizumi) [JP/JP]; 〒157-0067 東京都 世田谷区 喜多見 6-1 3-8 Tokyo (JP).

(54) Title: METHOD FOR ESTIMATING CONCENTRATION OF GENERATING PHOTO-CHEMICAL OZONE BY THE USE OF PUMP-PROBE METHOD, AND APPARATUS FOR ESTIMATING CONCENTRATION OF GENERATING PHOTO-CHEMICAL OZONE UTILIZING THE METHOD

(54) 発明の名称: ポンプ・プローブ法による光化学オゾン発生濃度推定方法及びその方法を利用した光化学オゾン発生濃度推定装置



(57) Abstract: A method for estimating the concentration of a generating photochemical ozone by the use of the pump-probe method which comprises irradiating the atmosphere (11) with a pump laser light (2C) to decompose ozone contained therein and form an excited oxygen atom O (¹D) and react the excited oxygen atom O (¹D) with steam, thereby forming an OH radical, irradiating the OH radical with a probe laser light (3e) to excite an electron of the radical,

[続葉有]



WO 03/023378 A1



and measuring the fluorescence (12) emitted in the relaxation and transition of the excited electron with the elapse of time. The strength of the fluorescence is proportional to the concentration of the OH radical, and thus the concentration of the generating photochemical oxidant is estimated from the change with time of the concentration of the OH radical. The above method allows the estimation of the concentration of a generating photochemical ozone, without the use of a method comprising measuring the respective concentrations of a great number of types of reactive hydrocarbons and estimating the concentration of a generating photochemical ozone based on the respective reaction rates with a OH radical.

(57) 要約:

反応性の炭化水素の種類毎に濃度を測定し、OHラジカルとの反応速度から光学的オゾンの発生濃度を予測すること無しに、光化学オゾンの発生濃度を推定できる、ポンプ・プローブ法による光化学オゾン発生濃度の推定方法及びポンプ・プローブ法による光化学オゾン発生濃度の測定装置を提供する。ポンプ・レーザー光(2c)を照射して、大気(11)中のオゾンを光分解し、励起酸素原子O(¹D)を生成し、励起酸素原子O(¹D)と水蒸気が反応してOHラジカルが生成する。OHラジカルにプローブ・レーザー光(3e)を照射してOHラジカルを電子励起し、励起された電子が緩和し遷移する際の蛍光(12)を時系列で測定する。蛍光強度はOHラジカルの濃度に比例し、OHラジカル濃度の時間変化から、光化学オキシダントの発生濃度を予測する。

明 細 書

ポンプ・プローブ法による光化学オゾン発生濃度推定方法 及びその方法を利用した光化学オゾン発生濃度推定装置

技術分野

この発明は、ポンプ・プローブ法により光化学オゾンの発生濃度を推定する方法及び装置に関する。

背景技術

人間活動の活発な都市部では、大気汚染物質である NO_x 、 SO_2 及び一酸化炭素の排出に加えて揮発性有機物（VOC）の排出も著しい。特に都市部においては、都市部以外の地域と較べてVOCの排出が多く、このVOCのうち、OHラジカルと反応する反応性の炭化水素が都市部における光学的オゾンの濃度を決定している。反応性の炭化水素の種類は、メタン系炭化水素、非メタン系炭化水素（NMHC）、アルコール類、カルボニル化合物（ケトン類、アルデヒド類）等の多岐にわたるが、NMHCは反応性が高く、オゾン前駆物質として重要である。

近年の都市部でのオゾン前駆物質NMHCの排出量の増加が、その地域での大気汚染を促すという問題に加えて、地球大気に及ぼす悪影響としてにわかに重要な問題となりつつある。

従来の大気汚染物質の濃度の測定は、 NO_x 、 SO_2 、COあるいはVOCのそれぞれの化学物質毎のセンサーを使用して測定するものであった。

しかしながら、NMHCは、オレフィンをはじめとして芳香族炭化水素に至るまで少なくとも200種以上は存在すると考えられ、これらの反応性炭化水素の濃度を全て測定し、OHラジカルとの反応速度からその都市での光学的オゾンの発生濃度を見積もることは、多大な労力を要するにも関わらず、大きな誤差を生み出す可能性がある。

発明の開示

上記課題に鑑み本発明は、反応性の炭化水素の種類毎に濃度を測定し、OHラジカルとの反応速度から光化学的オゾンの発生濃度を予測すること無しに、光化学的オゾンの発生濃度を推定できる、ポンプ・プローブ法による光化学オゾン発生濃度を推定する方法及びポンプ・プローブ法による光化学オゾン発生濃度の推定装置を提供することを目的とする。

上記目的を達成するため、本発明のポンプ・プローブ法による光化学オゾン発生濃度の推定方法は、大気にポンプ・レーザー光を照射してOHラジカルを生成し、OHラジカルにプローブ・レーザー光を照射して誘起される蛍光強度の時間変化を測定し、時間変化から大気汚染物質の濃度を測定することを特徴としている。

本発明において、前記ポンプ・レーザー光は、好ましくは、大気中のオゾンを光分解して励起酸素原子O (¹ D) を生成する波長のレーザーパルス光であり、OHラジカルは、励起酸素原子O (¹ D) と水蒸気の反応により生成する。また、前記プローブ・レーザー光は、OHラジカルを電子励起する波長のレーザーパルス光であってもよい。

本発明において、蛍光強度の時間変化の測定は、ポンプ・レーザー光の照射によるOHラジカル生成から、一定時間毎にプローブ・レーザー光を照射し、照射後毎の蛍光強度を測定することができる。

これらの構成の本発明のポンプ・プローブ法による光化学オゾン発生濃度の推定方法によれば、ポンプ・レーザー光が、大気中のオゾンを光分解して励起酸素原子O (¹ D) を生成し、励起酸素原子O (¹ D) と水蒸気が反応してOHラジカルが生成する。このOHラジカルにプローブ・レーザー光を照射するとOHラジカルが電子励起され、励起された電子が緩和し蛍光を発生する。蛍光強度はOHラジカル濃度に比例し、一定時間毎にプローブ・レーザー光を照射して蛍光強度を測定することによりOHラジカル濃度の時間変化がわかる。

大気中の反応性の炭化水素はOHラジカルと反応しOHラジカルを消費するから、反応性の炭化水素の濃度に比例してOHラジカル濃度の時間変化は大きくなる。従って、反応性の炭化水素の種類毎に濃度を測定して、炭化水素の種類毎に

OHラジカルとの反応速度を見積もり、光学的オゾン発生濃度を予測しなくても、OHラジカル濃度の時間変化から、測定地域の光化学オゾンの発生濃度を推定することができる。

本発明のポンプ・プローブ法による光化学オゾン発生濃度の推定装置は、ポンプ・レーザー光発振部と、プローブ・レーザー光発振部と、OHラジカルを生成するラジカル生成部と、プローブ・レーザー光導入部と、蛍光強度を測定する蛍光検出部と、ポンプ・レーザー光発振器、プローブ・レーザー光発振器及び蛍光検出部の動作タイミングを制御する制御部とを有することを特徴とする。

この構成によれば、制御部で動作タイミングを制御されて、ラジカル生成部を流れる大気にポンプ・レーザーパルス光が照射されて大気中にOHラジカルが生成し、OHラジカルを含む大気が蛍光検出部でプローブ・レーザー光導入部を介して導入するプローブ・レーザーパルス光を照射されて蛍光を発生し、この蛍光強度が蛍光検出部の集光ミラー、集光レンズで集光され光検出器で測定される。

本発明の装置において、前記ラジカル生成部は、好ましくは、蛍光検出部の側壁に軸を揃えて接続された、先端が透明性窓で密封されかつ先端近傍に大気導入口を有する直管と、先端が透明性窓で密封されかつ先端近傍に大気排気口を有する直管とを有し、直管に大気を流すと共に直管の軸方向にポンプ・レーザーパルス光を導入して、OHラジカルを生成する。上記ラジカル生成部は、好ましくは、大気排出口に流量制御装置と排気ポンプとを有し、流量制御装置で流量を制御する。

この構成によれば、大気排出口の流量制御装置により、測定に最適な大気の層流を形成できるから、測定を正確に行うことができる。また、直管の両端に設けた透明性窓で大気を密閉できると共に、ポンプ・レーザーパルス光を管軸に沿って導入でき、再現性良くOHラジカルを生成させ、かつ装置内に迷光を生じさせることなく通過させることができる。

前記プローブ・レーザー光導入部は、蛍光検出部側壁に軸を揃えて接続された、先端が透明性窓で密封されかつ複数のバッフル板を有する直管と、先端が透明性窓で密封されかつ複数のバッフル板を有する直管とを有し、直管にプローブ・レーザーパルス光を導入してOHラジカルを電子励起するようにしてもよい。こ

の構成によれば、プローブ・レーザーパルス光を管軸に沿って導入でき、再現性良くOHラジカルを電子励起させ、かつ装置内に迷光を生じさせることなく通過させることができる。また、複数のバッフル板によって微小な迷光も伝搬させないので、高感度な測定が可能になる。

前記蛍光検出部は、ラジカル生成部の直管の軸とプローブ・レーザー光導入部の直管の軸が交叉する部分で発生する蛍光を集光する集光ミラー、凸レンズ及び集光された蛍光の強度を測定する光検出器と、集光ミラー、凸レンズ及び光検出器を密閉して保持する非透光性部材からなる容器とから構成してもよい。この構成によれば、狭い領域から発生する蛍光を、集光ミラー及び凸レンズで集光するから、ほとんど全ての蛍光を集光でき、高感度、かつ高精度に測定することができる。

好ましくは、前記制御部はシステムクロックを有し、システムクロックに基づいて、ポンプ・レーザー光発振部のポンプ・レーザーパルス発信部の発振タイミングを制御し、このタイミングを基準とした一定時間毎の前記プローブ・レーザー発振部の発振タイミングを制御し、この発振タイミングと同期して光検出器の測定タイミングを制御する。この構成によれば、OHラジカル生成タイミングと、電子励起タイミングと、蛍光検出タイミングとを正確に制御できるので、再現性良く、正確にかつ高感度に測定することができる。

前記ポンプ・レーザー光発振部は、好ましくは、波長266nmのレーザーパルスをくり返し周波数1Hzで発振する。この構成によれば、波長266nmのレーザーパルスが大気中のオゾンを高効率に光分解し、励起酸素原子O(¹D)が生成され、生成した励起酸素原子O(¹D)と水蒸気が反応してOHラジカルが生成する。くり返し周期が1Hzで短いので測定時間が短い。

また、前記プローブ・レーザー光発振部は、好ましくは、波長281.9nmのレーザーパルスをくり返し周波数1kHzで発振する。この構成によれば、高効率でOHラジカルが電子励起される。くり返し周期が1kHzで短いので、ポンプ・レーザーパルス照射間隔時間中に多数回の電子励起ができ、OHラジカル濃度の変化を高精度に測定できる。

前記光検出器は、好ましくは、PMT（フォトマルチプライヤー）である。こ

の構成によれば、PMTの増幅率が大きいので高感度に測定することができる。

図面の簡単な説明

本発明は、以下の詳細な説明及び本発明の実施の形態を示す添付図面に基づいて、より良く理解されるものとなろう。なお、添付図面に示す実施の形態は本発明を特定又は限定することを意図するものではなく、単に本発明の説明及び理解を容易とするためだけに記載されたものである。

図中、

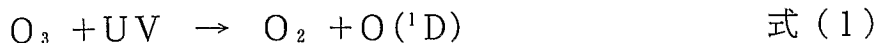
図1は、発明のポンプ・プローブ法による大気汚染物質の濃度測定装置の構成を示す図である。

図2は、本発明のポンプ・プローブ法による大気汚染物質の濃度測定装置の制御系を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

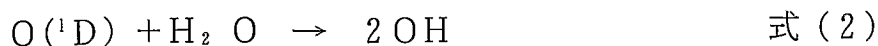
以下、本発明を幾つかの好適な実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

はじめに、光学的オゾンの生成メカニズムについて説明する。対流圏の大気中でオゾン（光化学オキシダントの主要成分）が生成するためには、窒素酸化物（ NO_x ）と一酸化炭素あるいは炭化水素（メタンおよび非メタン炭化水素）が必要となる。まず、大気中に存在するオゾンが太陽の紫外線UV（波長が300nmよりも短い）を吸収して、



による光分解をし、酸素分子（ O_2 ）と励起状態の酸素原子 $\text{O} (^1\text{D})$ となる。励起状態の酸素原子 $\text{O} (^1\text{D})$ とは、電子励起状態にある酸素原子を意味する。

ここで生成した励起酸素原子は、非常に反応性が高いので水蒸気と反応して、



によりOHラジカルが生成する。

このOHラジカルは反応性が高く、さまざまな化学種と反応する。比較的清浄な大気中（郊外およびリモートな地域）に存在するOHラジカルと反応できる化

学種は、一酸化炭素あるいはメタンに限られるので、比較的清浄な大気中では、一酸化炭素とメタンがOHラジカルと反応する。一酸化炭素と反応する場合は、

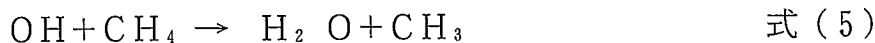


により水素原子(H)ラジカルが生成する。水素原子ラジカルは大量に大気中に存在する酸素分子と反応し、

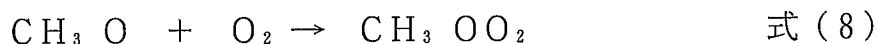
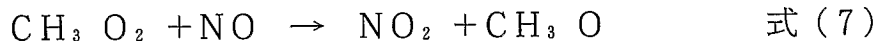


によりHO₂ラジカルとなる。

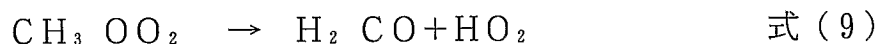
OHラジカルとメタンが反応する場合は



という反応を経由して、過酸化ラジカル(メチルパーオキシド:CH₃O₂)が生成する。このラジカルは大気中にNO(NO_xの主要成分)が存在する場合は、



によりCH₃OO₂ラジカルとなり、これは単分子分解反応を起こし、



によりホルムアルデヒド(H₂CO)とHO₂ラジカルとなる。

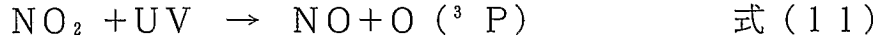
このようにOHラジカルは、紫外光を吸収した大気中のオゾンが分解して励起酸素原子O(¹D)を生成し、この励起酸素原子O(¹D)が水蒸気と反応することによって生成される。また、生成されたOHラジカルは、大気汚染物質、例えば一酸化炭素やメタノールと反応し消費される。

次に、OHラジカルの一酸化炭素やメタノールとの反応の結果生じるHO₂ラジカル作用を説明する。

一酸化炭素やメタンと反応して最終的に生成されたHO₂ラジカルはNOと反応し、



により自身はOHラジカルへと戻され、NOはNO₂に変換される。NO₂は太陽光により、



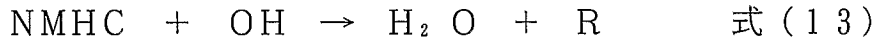
によりNOと基底状態の酸素原子O (³ P)になる。基底状態の酸素原子は酸素分子と反応し、



によりオゾンが生成する。

このように、太陽の光がある限りは、OHはHO₂となり、またOHに戻り、NOはNO₂となり、また分解しNOへと戻るから、式(3)～式(11)の反応はサイクルを形成し、何回も反応を繰り返す。そして、その副産物として式(12)によりオゾンが蓄積されていく。これが大気光化学理論である。

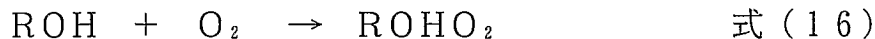
一方、都市大気中では人間活動により放出される非メタン炭化水素 (Non-methane hydrocarbons: NMHC) が大量に存在することから、式(3)や式(5)で示されたOHラジカルの一酸化炭素やメタンとの反応以外にNMHCと反応し、飽和炭化水素の場合は



という反応により式(8)と同様のアルキルパーオキシラジカルRO₂が生成する。また、不飽和炭化水素の場合は、OHラジカルは付加反応を起こし、



によりROHラジカルとなり、さらに、酸素と反応し



により水酸基置換されたRO₂ラジカルを生成する。

いずれの場合でも最終的には式(9)で示したようにHO₂ラジカルが生成し、その後は、一酸化炭素やメタンの場合と同様に式(10)～式(12)に従いオゾンを生成する。

NMHCとOHラジカルの反応速度は、メタンや一酸化炭素とOHラジカルとの反応速度に比べてはるかに早いので、NMHCが多く存在し、かつNO_xが多く存在する大気においては、NMHC濃度が光化学オゾン濃度を決定する。都市大気中にはNO_xが多く存在し、かつNMHCが多く存在する。また、オゾン濃度は、NMHCの種類とによっても異なる。

このように、オゾン濃度を支配している要因が炭化水素の濃度である場合は、Hydrocarbon Limited Conditionと呼ぶ。

一方、清浄な空気中では NO_x が少ないので、オゾン濃度は式(10)に示したNOから NO_2 への反応によって律速される。それ故、この条件下では NO_x (= $\text{NO} + \text{NO}_2$)の濃度に強くオゾンの生成が依存することから、この大気条件のことを、 NO_x Limited Conditionと呼ぶ。

以上説明したように、NMHCは、OHラジカルと高い反応性をもつことから、一連のラジカル連鎖反応による光学的オゾン生成を加速する働きを有し、一連のラジカル連鎖反応の律速段階は、OHラジカルとNMHCとの反応である。従って、NMHCの濃度がOHラジカルの大気中での寿命を規定している。例えば、一定量のOHラジカルを想定した場合、NMHCの濃度が高い場合には、速やかにOHラジカルは減少し、NMHCの濃度が低い場合には、緩やかにOHラジカルは減少する。すなわち、OHラジカルは濃度の時間変化を測定すれば、NMHCの濃度を推定することができる。OHラジカルは清浄な大気中で約1秒程度なのに対して、都市大気中では数10から数100ミリ秒と見積もられている。

次に、本発明のポンプ・プローブ法による光化学オゾン発生濃度推定方法及びその装置を説明する。

図1は本発明のポンプ・プローブ法による光化学オゾン発生濃度の推定装置の構成を示す図であり、図2はこの装置の制御系を示す図である。

図1において、本発明のポンプ・プローブ法による光化学オゾン発生濃度推定装置1には、Nd:YAGレーザー発振器2aと第4高調波発生器2bとからなるポンプレーザー発振部2と、ダイオード・ポンプNd:YAGレーザー発振器3aと第2高調波発生器3bと可変波長色素レーザー発生器3cと第2高調波発生器3dとからなるプローブレーザー発振部3とが含まれている。ポンプレーザー発振部2は波長266nmのポンプ・レーザーパルス光2cを発振し、プローブ・レーザー発振部3は波長281.9nmのプローブ・レーザーパルス光3eを発振する。

4は蛍光検出部であり、蛍光検出部4の側壁にラジカル生成部5とプローブ・

レーザー光導入部 6 が接続されている。ラジカル生成部 5 は、互いに軸を一致させて蛍光検出部 4 の側壁に接続した非透光性部材からなる直管 5 a 及び直管 5 b を有しており、直管 5 a は、直管 5 a の先端を密封して固着した透光性窓 5 c と先端近傍に大気導入口 5 d とを有しており、直管 5 b は直管 5 b の先端を密封して固着した透光性窓 5 e と先端近傍に大気排出口 5 f を有し、大気排出口 5 f には流量制御装置 5 g と排気ポンプ 5 h が備えられている。

プローブ・レーザー光導入部 6 は、互いに軸を一致させて蛍光検出部 4 の側壁に接続した非透光性部材からなる直管 6 a 及び直管 6 b を有しており、直管 6 a 及び直管 6 b は、管軸方向の光線のみを通過させるための複数のバッフル板 6 c と、先端を密封して固着した透光性窓 6 d, 6 e を有している。

ラジカル生成部 5 とプローブ・レーザー光導入部 6 は、互いの軸が蛍光検出部 4 の内部の一点で交叉するように蛍光検出部 4 の側壁に互いに対して傾けて接続されている。

蛍光検出部 4 は、ラジカル生成部 5 の軸とプローブ・レーザー光導入部 6 の軸が交叉する部分で発生する蛍光を集光するための、集光ミラー 7、凸レンズ 8 及び集光された蛍光の強度を測定する光検出器 9 と、集光ミラー 7、凸レンズ 8、及び光検出器 9 を密閉して保持する非透光性部材からなる容器 10 とを有している。

本発明のポンプ・プローブ法による光化学オゾン発生濃度推定装置は図 2 に示した制御系 20 によって制御される。制御部 20 において、演算処理・統合制御部 21 は、システムクロック発生部 22 に測定開始の制御信号 23 を送出手する。制御信号 23 を受信したシステムクロック発生部 22 はシステムクロックを発生してシステムクロックを計数し、予め組み込んだ所定の計数値毎に制御信号を以下の順序で発生する。

はじめに、ポンプ・レーザー発振部 2 に制御信号 24 が送出手され、ポンプ・レーザー発振部 2 はポンプ・レーザーパルス光 2 c (図 1) を発振する。次に、プローブ・レーザー発振部 3 に制御信号 25 が送出手され、プローブ・レーザー発振部 3 がプローブ・レーザーパルス光 3 e を発振する。そして、蛍光検出部 4 に制御信号 26 が送出手され、蛍光検出部 4 は蛍光強度を所定の時間計測する。次に検出

信号A/D変換部27に制御信号28が送出され、検出信号A/D変換部27は蛍光検出部4が計測した蛍光強度をA/D変換し、演算処理・統合制御部21へ送出する。

プローブ・レーザー発振部3への制御信号25の送出から検出信号A/D変換部27への制御信号28の送出までを一周期として、所定の回数だけくり返す。上記周期を所定の回数繰り返した後、再びポンプ・レーザー発振部2に制御信号24が送出され、上記の工程を繰り返す。例えば、ポンプ・レーザー発振部2に制御信号24が送出される周期は1Hzであり、プローブ・レーザー発振部3へ制御信号25が送出される周期は1kHzである。

演算処理・統合制御部21は、レーザー揺らぎ補償システム29からの信号を基に、ポンプ・レーザー発振部2及びプローブ・レーザー発振部3に逐次制御信号を送出しレーザー発光強度を所定の値に保持し、また流量制御装置5gに制御信号30を送出しラジカル生成部5の大気の流量を所定の値に保持する。

本発明のポンプ・プローブ法による光化学オゾン発生濃度推定装置1を動作させると、大気導入口5dから導入した大気11は排気ポンプ5hと流量制御装置5gにより、測定に最適な流速に制御されて層流となってラジカル生成部5を流れる。ラジカル生成部5の透光性窓5cを介してポンプ・レーザーパルス光2cが管軸に沿って導入され、ラジカル生成部5中の大気11がポンプ・レーザーパルス光2cを吸収して励起状態の酸素原子O(¹D)を生成し、大気中の水蒸気と反応してOHラジカルを生成する。OHラジカルは、大気中の大気汚染物質、すなわち、NMHC、メタン等の反応性炭化水素と反応し、濃度がしだいに減少する。プローブ・レーザー導入部6の透光性窓6dを介してプローブ・レーザーパルス光3eが管軸に沿って導入され、蛍光検出部4中のラジカル生成部5とプローブ・レーザー導入部6の軸が交差する部分の大気11中のOHラジカルが、プローブ・レーザーパルス光3eを吸収して電子励起し、基底状態への遷移に伴って蛍光12を発生する。

蛍光12は、集光ミラー7、集光レンズ8によって集光され、PMT9によって蛍光強度が測定される。ポンプ・レーザーパルス光2cの照射後にプローブ・レーザーパルス光3eを複数回照射して、照射毎に蛍光強度を測定し、蛍光強度

の時間変化を測定する。蛍光強度はOHラジカルの濃度に比例するので、OHラジカルの寿命、すなわち、OHラジカル濃度の時間変化がわかる。

式(13)～式(16)で説明したように、NMHCはOHラジカルと反応してOHラジカルを消費する。従って、大気中のNMHCが多ければOHラジカル濃度の時間変化が大きく、NMHCが少なければOHラジカル濃度の時間変化が小さい。

また、式(10)～式(12)で説明したように、NMHCとOHラジカルとの反応によって生成したHO₂ラジカルが光化学オゾンが発生させるので、OHラジカル濃度の時間変化の大小から光化学オゾンの発生濃度を推定できる。すなわち、NMHCが多く存在し、かつNO_xが多く存在する大気においては、光化学オゾンの生成が上記に説明したようにHydrocarbon Limited Conditionとなるので、OHラジカル濃度の時間変化の大小から、発生する光化学オゾンの濃度を予測することができる。

本発明の方法は、光化学オゾン生成過程の律速反応を実際に生起し、律速化学反応速度に対応する量を測定するものであるから、大気汚染物質の種類によらず、実際に生成される光学オゾン濃度を容易にかつ正確に予測できる。すなわち、例えば、照射するポンプ・レーザーパルス光のエネルギーと実環境における太陽光エネルギーとの相似係数が求めれば、本発明の方法及び装置によって測定したOHラジカル濃度の時間変化から、光化学オゾンの実際の発生濃度を予測することができる。

産業上の利用可能性

上記の説明から理解されるように、本発明によれば、反応性の炭化水素の種類毎に濃度を測定し、OHラジカルとの反応速度から光学的オゾン発生濃度を予測すること無しに、容易に、かつ正確に光学的オゾン発生濃度を推定することができる。従って、本発明によれば、都市部の大気汚染計測、更には地球大気の大気汚染計測を容易に、かつ正確に行うために、必要不可欠な方法及び装置が提供される。

請 求 の 範 囲

1. 大気にポンプ・レーザー光を照射してOHラジカルを生成し、該OHラジカルにプローブ・レーザー光を照射して誘起される蛍光強度の時間変化を測定し、該時間変化から大気汚染物質の濃度を測定することを特徴とする、ポンプ・プローブ法による光化学オゾン発生濃度推定方法。

2. 前記ポンプ・レーザー光は、前記大気中のオゾンを経分解して励起酸素原子O (¹D) を生成する波長のレーザーパルス光であることを特徴とする、請求項1に記載のポンプ・プローブ法による光化学オゾン発生濃度推定方法。

3. 前記OHラジカルは、前記励起酸素原子O (¹D) と水蒸気の反応により生成することを特徴とする、請求項1に記載のポンプ・プローブ法による光化学オゾン発生濃度推定方法。

4. 前記プローブ・レーザー光は、前記OHラジカルを電子励起する波長のレーザーパルス光であることを特徴とする、請求項1に記載のポンプ・プローブ法による光化学オゾン発生濃度推定方法。

5. 前記蛍光強度の時間変化の測定は、前記ポンプ・レーザー光の照射後から、一定時間毎に前記プローブ・レーザー光を照射し、該照射後毎の蛍光強度を測定することを特徴とする、請求項1に記載のポンプ・プローブ法による光化学オゾン発生濃度推定方法。

6. ポンプ・レーザー光発振部と、
プローブ・レーザー光発振部と、
OHラジカル生成部と、
プローブ・レーザー光導入部と、
蛍光強度を測定する蛍光検出部と、

上記ポンプ・レーザー光発振器、プローブ・レーザー光発振器及び蛍光検出部の動作タイミングを制御する制御部と、
を有することを特徴とする、ポンプ・プローブ法による光化学オゾン発生濃度推定装置。

7. 前記ラジカル生成部は、前記蛍光検出部の側壁に軸を揃えて接続された、先端が透光性窓で密封されかつ該先端近傍に大気導入口を有する直管と、先端が透光性部材で密封されかつ該先端近傍に大気排気口を有する直管とを有し、該直管に大気を流すと共に該直管の軸方向にポンプ・レーザーパルス光を導入してOHラジカルを生成することを特徴とする、請求項6に記載のポンプ・プローブ法による光化学オゾン発生濃度推定装置。

8. 前記ラジカル生成部は、該ラジカル生成部の大気排出口に流量制御装置と排気ポンプとを有し、該流量制御装置で流量を制御することを特徴とする、請求項6に記載のポンプ・プローブ法による光化学オゾン発生濃度推定装置。

9. 前記プローブ・レーザー光導入部は、前記蛍光検出部側壁に軸を揃えて接続された、先端が透光性窓で密封されかつ複数のバッフル板を有する直管と、先端が透光性窓で密封されかつ複数のバッフル板を有する直管とを有し、該直管にプローブ・レーザーパルス光を導入してOHラジカルを電子励起することを特徴とする、請求項6に記載のポンプ・プローブ法による光化学オゾン発生濃度推定装置。

10. 前記蛍光検出部は、前記ラジカル生成部の直管の軸と前記プローブ・レーザー光導入部の直管の軸が交叉する部分で発生する蛍光を集光する集光ミラー及び凸レンズと、集光された蛍光の強度を測定する光検出器と、上記集光ミラー、凸レンズ及び光検出器を密閉して保持する非透光性部材からなる容器とから構成されることを特徴とする、請求項6に記載のポンプ・プローブ法による光化学オゾン発生濃度推定装置。

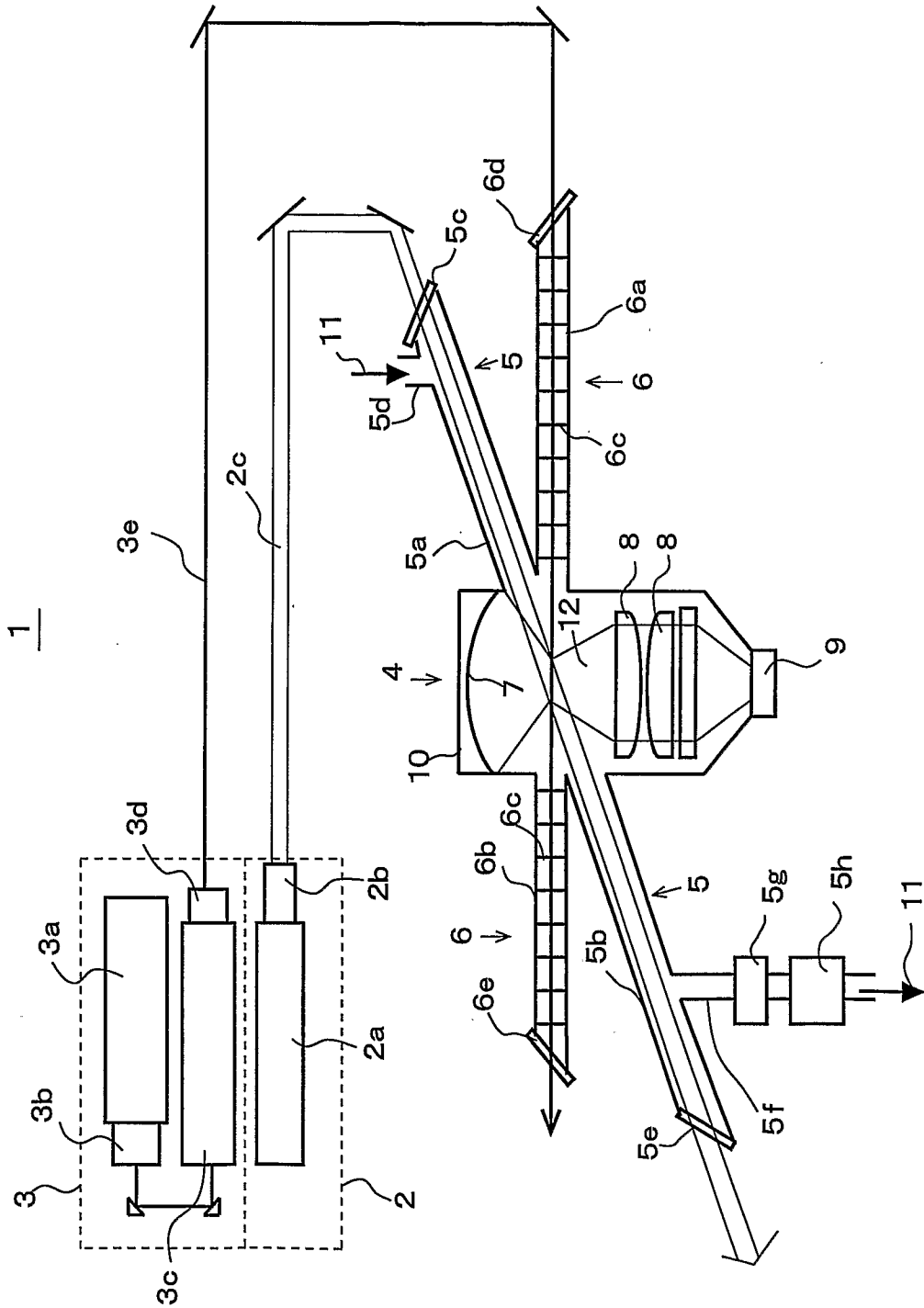
1 1. 前記制御部はシステムクロックを有し、該システムクロックに基づいて、前記ポンプ・レーザー光発振部のポンプ・レーザーパルス発信部の発振タイミングを制御し、該タイミングを基準とした一定時間毎の前記プローブ・レーザー発振部の発振タイミングを制御し、該発振タイミングと同期して前記光検出器の測定タイミングを制御することを特徴とする、請求項6に記載のポンプ・プローブ法による光化学オゾン発生濃度推定装置。

1 2. 前記ポンプ・レーザー光発振部は、波長266nmのレーザーパルスをくり返し周波数1Hzで発振することを特徴とする、請求項6に記載のポンプ・プローブ法による光化学オゾン発生濃度推定装置。

1 3. 前記プローブ・レーザー光発振部は、波長281.9nmのレーザーパルスをくり返し周波数1kHzで発振することを特徴とする、請求項6に記載のポンプ・プローブ法による光化学オゾン発生濃度推定装置。

1 4. 前記光検出器は、PMT（フォトマルチプライヤー）であることを特徴とする、請求項6に記載のポンプ・プローブ法による光化学オゾン発生濃度推定装置。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09050

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ G01N21/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ G01N21/62-21/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST FILE (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4698314 A (Agency of Industrial Science & Technology), 06 October, 1987 (06.10.87), Full text; Fig. 1 & JP 61-118647 A Full text; Fig. 1	1-14
A	JP 11-2605 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 06 January, 1999 (06.01.99), Full text; Fig. 1 (Family: none)	1-14
A	JP 7-63683 A (Shimadzu Corp.), 10 March, 1995 (10.03.95), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-14

 Further documents are listed in the continuation of Box C.
 See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
02 December, 2002 (02.12.02)Date of mailing of the international search report
17 December, 2002 (17.12.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09050

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-266673 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 29 September, 2000 (29.09.00), Full text; Fig. 1 (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))	
Int. CI ⁷ G01N21/64	
B. 調査を行った分野	
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))	
Int. CI ⁷ G01N21/62-21/74	
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの	
日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)	
J ICSTファイル (JOIS)	
C. 関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示
A	US 4698314 A (AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) 1987.10.06 全文, 第1図 & JP 61-118647 A 全文, 第1図
A	JP 11-2605 A (三菱重工業株式会社) 1999.01.06 全文, 第1図 (ファミリーなし)
A	JP 7-63683 A (株式会社島津製作所) 1995.03.10 全文, 第1-3図 (ファミリーなし)
	関連する 請求の範囲の番号
	1-14
	1-14
	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
02.12.02	17.12.02
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)
日本国特許庁 (ISA/JP)	横井 亜矢子
郵便番号100-8915	2W 9706
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101 内線 3250

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-266673 A (石川島播磨重工業株式会社) 2000.09.29 全文, 第1図 (ファミリーなし)	1-14