

# 連続発振キャビティーリングダウン分光法による二酸化窒素計測手法の開発

2015 年 3 月 環境システム学専攻 47-136690 修士 1 年 鍾水修平

指導教員 戸野倉賢一 教授

(キーワード：窒素酸化物、 $\text{NO}_2$ 、CRDS、吸収分光、大気化学、大気微量物質計測)

## 1. 背景

二酸化窒素( $\text{NO}_2$ )などの窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )は大気濃度が数 ppb から 100 ppb 程度の微量物質ではあるが、対流圏大気化学において重要な役割を果たしている。 $\text{NO}_x$  は図 1 のような連鎖反応を起こし光化学オキシダントである  $\text{O}_3$  を生成することが知られており、酸性雨の原因である硝酸の前駆体でもある。また、 $\text{NO}_2$  は呼吸器に悪影響を与える有害物質であり、日本の環境基準では「1 時間値の 1 日平均値が 40 ppb から 60 ppb までのゾーン内又はそれ以下であること」と定められている。こうしたことから、世界各国において  $\text{NO}_x$  の排出削減努力が進められている。

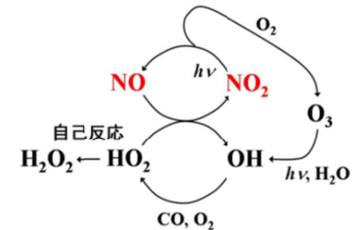


図1 対流圏における $\text{O}_3$ 生成機構

現在  $\text{NO}_2$  の測定には公定法として高感度な化学発光法(CL 法)が一般的に用いられているが、CL 法では金属酸化触媒等によって  $\text{NO}_2$  を  $\text{NO}$  に変換する過程で、硝酸や  $\text{PAN}(\text{CH}_3\text{COONO}_2)$  など窒素を含む物質も  $\text{NO}$  に変換されてしまうため、 $\text{NO}_2$  濃度を過大評価してしまう。実際、 $\text{O}_3$  濃度が 100 ppb を超える条件だと 5 ppb 程度の過大評価が起こる事例が報告されている<sup>[1]</sup>。 $\text{NO}_2$  の大気濃度は数 ppb ～数十 ppb であるため大気環境の状態把握をする上ではこの過大評価は無視できない。そのため CL 法と同程度の検出感度・時間分解能・安定性を持ち直接計測が可能な新たな手法の開発が必要である。本研究では吸収分光法の一つである連続発振キャビティーリングダウン分光法(cw-CRDS)による高感度な  $\text{NO}_2$  計測装置の構築を行うことを目的とする。

CRDS<sup>[2]</sup>は両端に高反射ミラー(反射率 99.9%以上)を取り付けた光学セル内でレーザー光を多重反射させ、漏れ出た透過光の減衰時間を測定する手法である。概略図を図 2 に示す。セル内に吸収物質が存在する時と存在しないときの減衰時間の差から、吸収物質の濃度を求めることができる。小型の装置で数 km 以上の長光路長を実現できるため、高感度かつ可搬性に優れている。また、透過光強度から直接濃度を求めるわけではないので、光源とするレーザーの発振強度の揺らぎに影響されないため、安定性に優れている。以上のことから大気微量気体の長期間連続計測に適している。

$\text{NO}_2$  計測は当研究室の住澤<sup>[3]</sup>によりパルス発振のレーザーを用いた CRDS において 30 秒積算で 9 ppb 程度の検出限界を得ているが、大気計測のためにはもう一桁以上感度を上げ、サブ ppb 程度の検出感度が必要である。連続発振のレーザーを用いた場合、パルス発振レーザーに比べキャビティーに注入できる光量が大きく、また線幅が狭いためより選択性が高い。そのためパルス発振 CRDS より高感度化が期待できる。

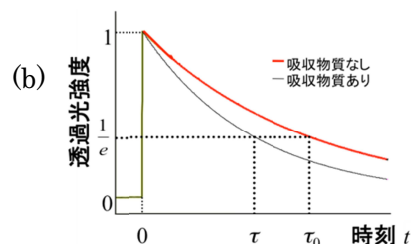
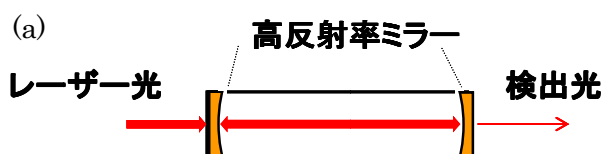


図2 CRDSの概略図 (a) レーザー光多重反射 (b) 透過光強度の減衰波形

## 2. 実験

### ・検出波長の選定

NO<sub>2</sub> 測定的光源として、反対称伸縮振動( $\nu_3$ )における振動遷移( $\nu = 1 \leftarrow 0$ )に相当する 6.1  $\mu\text{m}$  付近の波長を連続発振できる電子冷却型量子カスケードレーザー(QCL)を用いた。同レーザーにて発振可能な 1628~1633  $\text{cm}^{-1}$  において、HITRAN データベースを基にスペクトルシミュレーションを行った(図 2)。その結果より、検出波長として NO<sub>2</sub> の吸収が強く、干渉物質である H<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub> の影響が少ない 1630.3  $\text{cm}^{-1}$  付近を選定した。

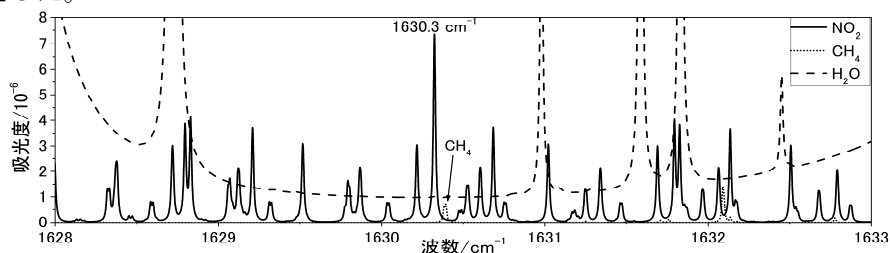


図 3 スペクトルシミュレーション

(NO<sub>2</sub>:3 ppb, H<sub>2</sub>O:140 ppm, CH<sub>4</sub>:2 ppm, 全圧:0.1 atm, 温度:298 K、光路長: 50 cm)

### ・実験装置

構築した装置の概略図を図 4 に示す。QCL から発振されたレーザー光は音響光変調器(AOM)により屈折させた後、2 枚の高反射率ミラー(反射率 99.9 %以上)によって構成された光学キャビティー(ミラー間距離: 63.3 cm)に導入した。光軸の調整のためにビームコンバイナを用いて可視光レーザーと QCL のレーザー光を同軸上に合わせた。検出した透過光強度が一定の値以上になると、パルスジェネレータをトリガーとし AOM によりレーザー光の屈折を止めることで、減衰信号を検出することができる。また、キャビティー入口のミラーを圧電素子により振動させて光路長を数  $\mu\text{m}$  変化させ、光路差を波長と合わせることで共鳴条件を満たした。

CRDS では高反射率ミラーの向きの調節が計測感度・精度に大きく影響するため、セル両端のミラーマウントを新規に設計・製作し、セル内圧力変化の影響を抑え、光軸調節を簡便にすることで装置の性能向上を図った(図 5)。NO<sub>2</sub> のスペクトル測定の際は、光源の cw-QCL のレーザードライバにファンクションジェネレーターをつなぎ、QCL の電流値を周期的に変化させることで波長を掃引した。セル内の圧力・温度・相対湿度は圧力計と温湿計によりモニターしており、排気ラインを電磁弁とマスフローコントローラーにより制御することで、セル内圧力を一定に保った。大気計測の際には、HEPA フィルターとメンブレンドライヤにより、大気中の微粒子と H<sub>2</sub>O を一定量まで除去した。

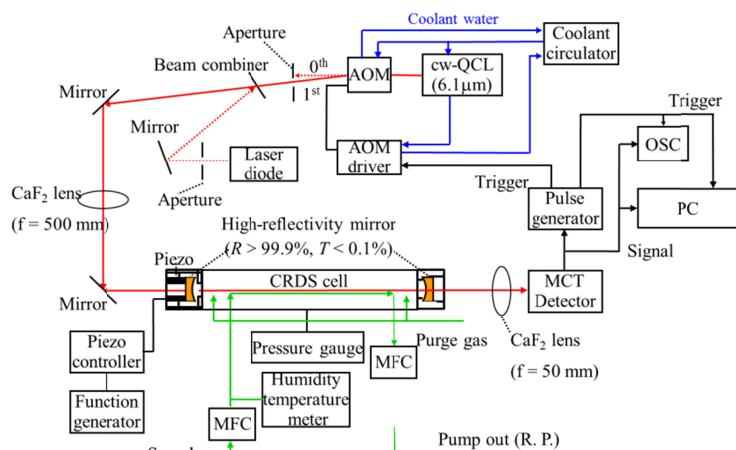


図 4 装置の概略図

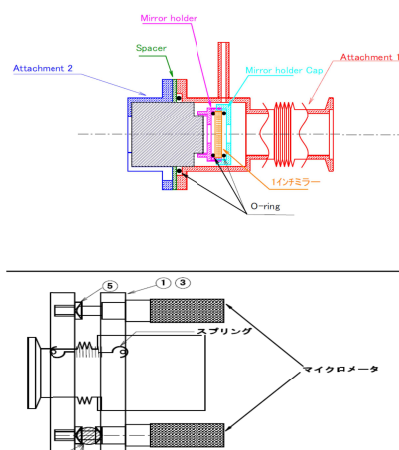


図 5 新規ミラーマウント

### 3. 結果

#### ・測定条件の決定

1630.3  $\text{cm}^{-1}$ に相当する QCL の発振条件を決定するために、 $\text{NO}_2$  標準ガスを用いて  $\text{NO}_2$  の吸収スペクトルを測定した(図 6)。より大きな光強度を達成するため、素子温度が低く、電流値が大きい条件である素子温度 34  $^{\circ}\text{C}$ 、電流値 678.0 mA の設定値で実験を行った。また、最適積算時間を決定するために、アラン分散プロットを行った(図 7)。ドリフトの影響を避け、ホワイトノイズを最小にする最適積算時間は約 100 秒であると考えられる。

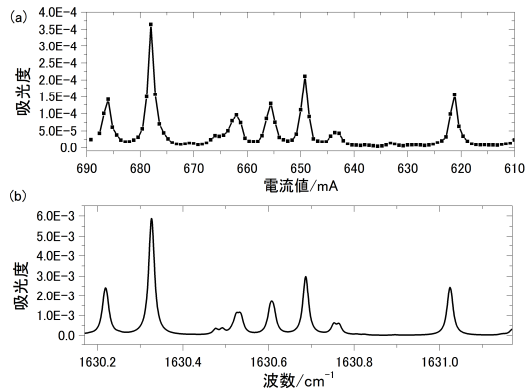


図 6  $\text{NO}_2$ : 1.89 ppmv の吸収スペクトル

(a) CRDS による実測 (b) シミュレーション

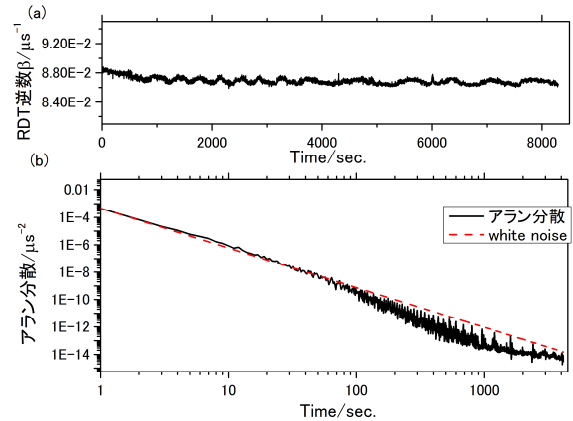


図 7  $\text{N}_2$  ガス連続計測のアラン分散プロット

#### ・装置の性能評価

装置の感度を評価するために、濃度既知の標準ガスを、吸収がない  $\text{N}_2$  ガスで希釈倍率を変化させることにより、1630.3  $\text{cm}^{-1}$  の条件における検量線を作成した(図 8)。吸光度が、 $\text{N}_2$  のみのシグナルの標準偏差の 2 倍となる濃度を検出限界として求めた。その結果、検出限界は 0.96 ppb となり、住澤らの先行研究より約 10 倍向上し、大気中の  $\text{NO}_2$  を計測できる感度を達成できた。

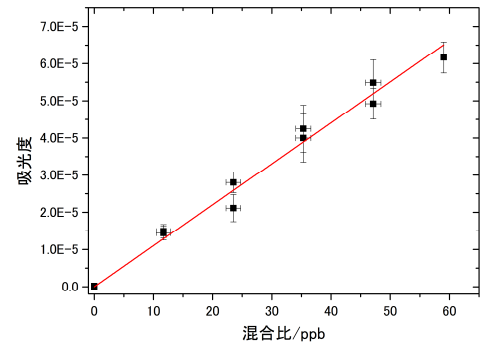


図 8  $\text{NO}_2$  混合比に対する吸光度プロット

#### ・大気 $\text{NO}_2$ の実測

実際に大気中の  $\text{NO}_2$  計測を行った。図 9 に大気  $\text{NO}_2$  の吸収スペクトルを示す。大気中の  $\text{H}_2\text{O}$  の吸収により、ベースの上昇を補正すると、この時の  $\text{NO}_2$  濃度は 約 39 ppb であると見積もられ、大気中の  $\text{NO}_2$  が計測可能であることが確認できた。

また、CL 法を用いた市販の  $\text{NO}_x$  計とともに連続計測を行った結果を図 10 に示す。

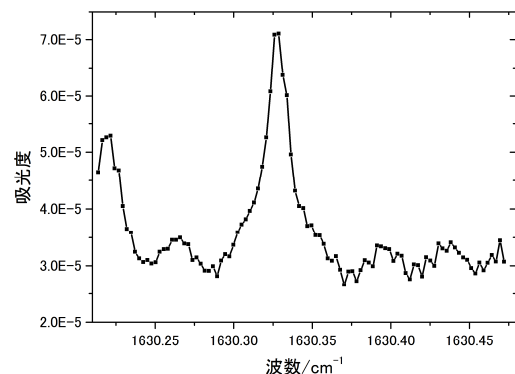


図 9 大気  $\text{NO}_2$  吸収スペクトル

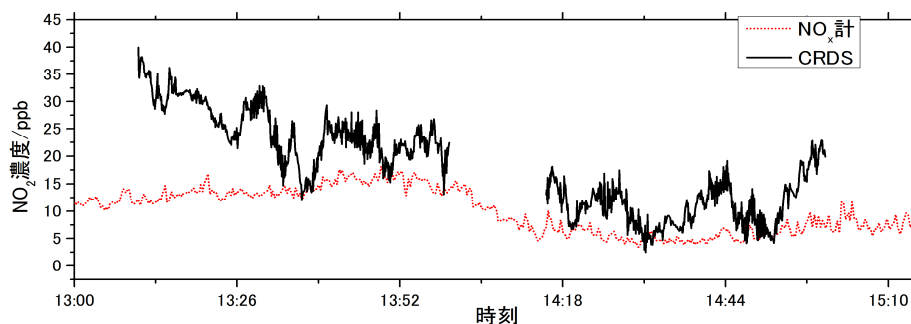


図 10 大気 NO<sub>2</sub> 連続計測

連続計測においては、1 時間ごとに N<sub>2</sub> ガスと濃度既知の NO<sub>2</sub> ガスを用いて較正を行った。また、H<sub>2</sub>O の吸収による影響を補正するため、連続計測の前後に大気 NO<sub>2</sub> スペクトル強度を計測し、濃度既知の NO<sub>2</sub> スペクトル強度と比較しベースの上昇分を差し引くことで、NO<sub>2</sub> の濃度を計算した。

計測開始から 30 分程は計測値が安定せず、NO<sub>x</sub> 計による値と大きなずれが見られるが、30 分後からは濃度変化の傾向は一致している。以上より、計測の安定性と濃度の定量性に課題はあるものの、cw-CRDS による大気連続計測の可能性を示すことができた。

#### 4. 考察

cw-CRDS による大気連続計測における課題について、原因とその対策について提案する。不安定性の最大の原因として、ミラーマウントの温度変化による膨張・収縮のため、ミラー向きの微小な変化が生じていることが考えられる。ミラーマウントの材質である SUS304 の 0~100℃における平均熱膨張係数は  $17.3 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  である。これは 0.1 °C の温度変化に対し、1.1 μm の変化に相当する。本装置では構造上、ミラーマウントの温度制御はできていないため、セルから伝わる熱により、数度から数十度の温度変化があったと考えられる。精度の向上のためには、ミラーマウントまでを含めてケースに入れるなどの方法で、温度変化を厳密に制御する必要があると判明した。もしくは、SUS304 の平均熱膨張係数より一桁ほど平均熱膨張係数が小さいスーパーインバー ( $< 0.9 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) 等で、光学セルを製作することが望まれる。

定量性については、H<sub>2</sub>O による吸収の影響をいかに排除するかが重要である。本実験ではメンブレンドライヤがうまく機能しなかったため、H<sub>2</sub>O 濃度の時間変化により測定値のずれが生じたと考えられる。本装置では較正に乾燥標準ガスを用いているため、連続計測中の H<sub>2</sub>O 較正は不可能であった。連続計測を可能にするためには、H<sub>2</sub>O センサなどを組み込むことで H<sub>2</sub>O 濃度を精度良くモニターすることが必要であると考えられる。

#### 5. まとめ

本研究では中赤外 QCL を用いた cw-CRDS により NO<sub>2</sub> 高感度計測手法の開発を行った。検出限界は 0.96 ppb であり、実際に大気計測が可能な感度があることが確認できた。また、実際に cw-CRDS により大気連続計測を行い、実用的な計測を行う際の課題に対する提案を行った。

#### 6. 参考文献

- [1] H. Suzuki *et al.*:" Atmospheric Environment 45 (2011) 6233-6240
- [2] A. O'Keefe and D. A. G. Deacon, Rev. Sci. Instrum. 59, 2544 (1988).
- [3] 住澤寛史, "中赤外吸収分光法による窒素酸化物の高感度計測手法の開発", 東京大学, 2010, 修士論文