

紫外LED コンバータ及びキャビティリングダウン分光法を用いた
新規窒素酸化物計測手法の開発

2016年3月 環境システム学専攻 47-146663 修士2年 河杉翔伍

指導教員 戸野倉賢一 教授

(キーワード：窒素酸化物、CRDS、吸収分光、紫外LED コンバータ、大気微量物質計測)

1. 背景

窒素酸化物 (NO_x) は大気濃度が数 ppbv から 100 ppbv 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。NO_xは図1のような連鎖反応により光化学スモッグの原因となるオゾン(O₃)を生成し、また酸性雨の原因である硝酸の前駆体でもある。さらに、NO₂は呼吸器に悪影響を与える有害物質であり、このような背景から、世界各国において NO_xの排出削減努力が進められている。

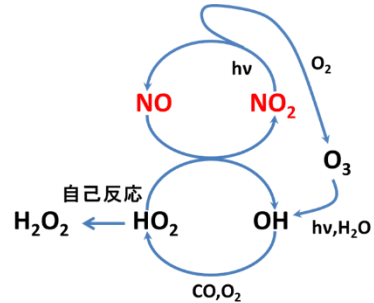


図1 対流圏における O₃生成機構

現在、NO₂の測定には公定法である化学発光法 (CL 法) が一般的に用いられている。CL 法は高感度な手法である一方で NO₂を NO に変換する過程で、金属酸化触媒やカーボングラファイトによって硝酸や PAN など、窒素を含む物質も NO に変換されてしまうため、NO₂濃度を過大評価してしまうという問題がある。実際、O₃濃度が 100 ppbv を超える条件だと 5 ppbv 程度の過大評価が起こる事例が報告されている^[1]。NO₂の大気濃度は数 ppbv~数十 ppbv であるためこの過大評価は無視できない。また CL 法を用いた NO_x計測装置は、可搬性を持たないという問題もある。NO_xは排出源が多岐にわたり、寿命が短いため排出源特定のためにもその場連続計測を行うことができる装置が必要である。そのため CL 法と同程度の検出感度・時間分解能・安定性をもち、可搬性をもった新たな手法が必要である。本研究では、NO₂の分解法として紫外 LED コンバータを用いることで、濃度の過大評価を無くし、計測に吸収分光法の一つであるパルス発振キャビティリングダウン分光法(pulsed-CRDS)を用いることで高感度で可搬な NO_x計測装置の開発を行うことを目的とする。

CRDS^[2]は両端に高反射率ミラー(反射率 99.9%以上)を取り付けた光学キャビティ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し、キャビティ内の目的物質の濃度を計測する手法である。概略図を図2に示す。キャビティ内に吸収物質がある場合とない場合の減衰時間の差から、吸収物質の濃度が Lambert-Beer 則より求まる。小型の装置ながら数 km 以上の長光路を達成できるため、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、レーザーの強度のゆらぎに影響されず安定性に優れている。以上のことから大気微量物質のその場連続計測に適していると考え、この手法を採用した。

NO 計測は当研究室の住澤^[3]により pulsed-CRDS において 30 秒積算で 10 ppbv 程度の検出限界を得ているが、大気計測のためにはもう 1 桁感度を上げ、サブ ppbv 程度の検出感度が必要である。

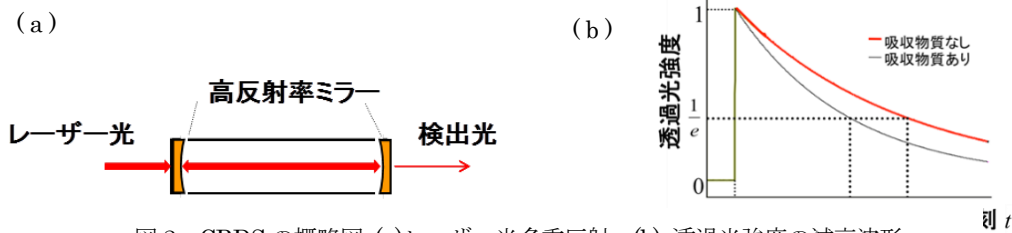


図2 CRDSの概略図 (a)レーザー光多重反射 (b)透過光強度の減衰波形

2. 実験

・測定波長の選定

NO 測定的光源として、N-O 伸縮振動準位間の遷移 ($v=1 \leftarrow 0$) に相当する約 $5.2 \mu\text{m}$ の波長をパルス発振できる熱電的冷却型パルス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 $1899 \sim 1906 \text{ cm}^{-1}$ 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 3)。その結果から、検出波長として NO の吸収が強く、干渉物質である H_2O , CH_4 , CO_2 の影響が少ない 1900.1 cm^{-1} 付近を選定した。

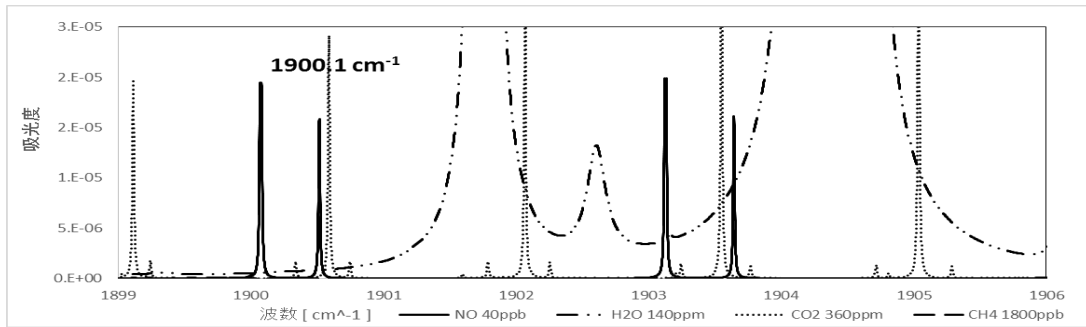


図 3 スペクトルシミュレーション(全圧 0.1 atm, 温度 303 K, 光路長 50 cm)

・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 2 枚の高反射率ミラーによって構成された光学キャビティ(ミラー間距離: 50 cm)に導入した。光軸調整のためビームコンバイナを用いてアライメントを行い、可視光レーザーと QCL のレーザー光を同軸に乗せようえで、減衰波形が得られる。キャビティ内の圧力、温度は圧力計と温度計によってモニターしており、排気ラインのバルブと吸ラインのバルブの調節により、キャビティ内圧力は一定に保たれる。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_2O を一定量まで除去した。

目的物質を含んだサンプルガスは紫外 LED コンバータを通過したのち光学キャビティに導入される。このコンバータの電源が on のときはサンプルガス中の NO_2 が変換され得られる濃度は NO_x の濃度となる。また off のときは NO 濃度が得られるため、その差分から NO_2 濃度を求めることができる。コンバータに用いられている LED の発振波長は 375 nm 付近であり、図 5 に示すように、大気中 NO_2 を変換しようとする際に干渉してくると予想される HONO や N_2O_5 の吸収が小さく、 NO_2 の吸収が大きい波長を選定することで CL 法で問題であった、濃度の過大評価という問題を解決できる。また小型軽量のため可搬性も有しているという利点もある。

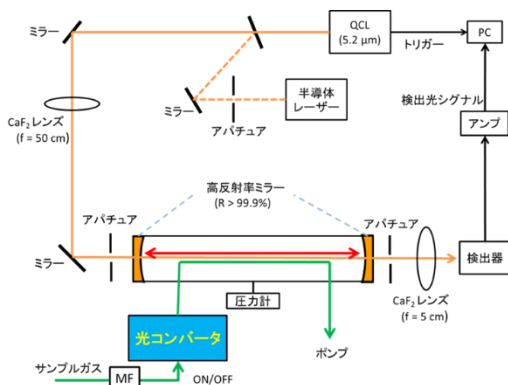


図 4 装置概略図

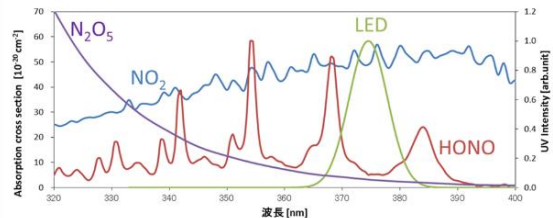


図 5 紫外 LED コンバータの発振波長と干渉物質の吸収の関係

3. 結果

・測定条件の決定

1900.1 cm^{-1} に相当する QCL の発振条件を決定するために、NO 標準ガスと大気中の H_2O を用いて NO の吸収スペクトルと H_2O のスペクトルを QCL の温度を変化させながら測定し、シミュレーションした予測スペクトルと比較した(図 6)。この結果からレーザー温度を 30.5°C に設定することで目的波数の 1900.1 cm^{-1} が発振できることが分かった。また、最適積算時間を決定するために、 N_2 ガスを一定時間流し続け、アラン分散プロットを行った(図 7)。ドリフトを避け、ホワイトノイズを小さくし、かつ大気計測という点を考えた時に最適な積算時間は約 100 秒であると考えられる。

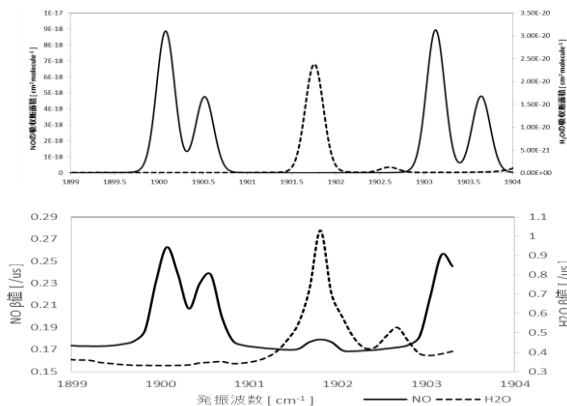


図 6 上：シミュレーション 下：実測スペクトル

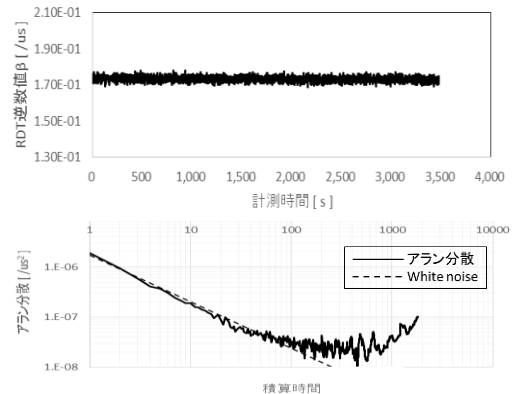


図 7 N_2 ガス連続計測のアラン分散プロット

・検出限界の評価

装置の感度を評価するために、濃度既知の標準ガスを、 N_2 ガスによって希釈し 20 ppbv の NO ガスを合成し、キャビティ内圧力を 60 kPa と 100 kPa としそれぞれについて検出限界を求めた(図 8)。その結果検出限界として 60 kPa のとき 2.9 ppbv (100 秒積算)、100 kPa のとき 2 ppbv (100 秒積算) が得られた ($\text{S/N}=2$)。住澤による先行研究で得られた検出限界よりも約 5 倍程度向上し、pulsed-CRDS による大気連続計測の可能性を示唆することができた。

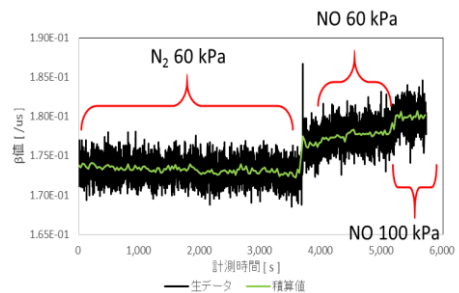


図 8 20 ppbv NO ガスの各圧力条件における β 値の推移

・紫外 LED コンバータの作製と変換効率の評価

従来の CL 法による NO_x 計の問題点である、濃度の過大評価がおこる、可搬性を有さないという問題を解決するために紫外 LED による NO_2 変換をともなったコンバータの作製を行った(図 9)。変換効率 90% を目標として必要な LED のパワーを計算し、LED 基板やサンプルガスが流れるガラスセル、熱を逃がすためのファン等、一から自作した。また作製した紫外 LED コンバータの変換効率を、サンプルガスである NO_2 の濃度をさまざまに変えつつ 7 回測定したところ、平均値 76%、偏差 2% という結果が得られた。10 ppbv の NO_2 を変換した際に 200 pptv の変換誤差につながる。



図 9 自作した紫外 LED コンバータ
寸法 10×10×14 cm 重量 1 kg
電源寸法 30×12×3 cm 重量 200g

・大気 NO_x の計測

実際に大気中の NO_x 計測を行った。大気計測を行う際には、コンバータを通過するパスと通過しないパスとをバルブで切りかえるようにした。それにより LED を on/off で連続で切り替えることにより負荷がかかってしまうことを防ぎ、また LED のパワーが安定するまでに時間がかかってしまうという問題を解決した。しかし、バルブで切り替える作業による流量の変化、キャビティ内圧力の変化や、それに伴うミラーの押しつけの微小な変化のため、本手法では安定して大気計測を行うまでには至らなかった。そこでパスを紫外 LED コンバータを通すパスのみに切り替え、バルブの開閉という動作をなくして NO_x 濃度を長時間モニターし、それを同時に同大気を計測している NO_x 計の値と比較することで本手法の有用性について述べることにした(図 10)。

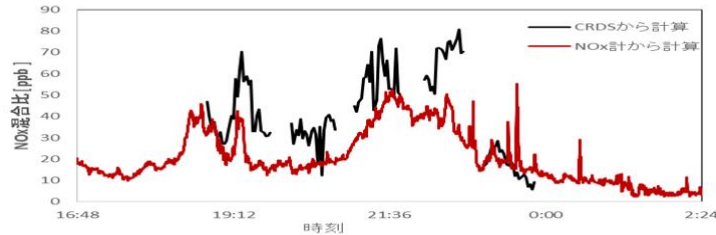


図 10 大気 NO_x 連続計測 (キャビティ内圧力 : 60 kPa 温度 : 303 K)

連続計測を行う際には、H₂O と CO₂ の吸収の影響を補正するため、連続計測の最後に NO_x スクラバーを通したサンプルを計測して得られたデータを H₂O と CO₂ によるベース上昇分として補正した。計測は夕方から深夜にかけて行ったが、この時間は NO 濃度が他の時間帯に比べ比較的高くなる傾向があり、このときは NO_x 濃度が 20~50 ppbv を超える条件での計測だったため、感度の面でも十分な濃度条件だったはずだが、大きいところで 50 ppbv の計測誤差があった。しかし一方で計測後半では NO_x 濃度変化の傾向は概ね一致しているという結果が得られた。以上より、計測の安定性と濃度の定量性に課題はまだまだあるものの、紫外 LED コンバータと組み合わせた pulsed-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

紫外 LED コンバータは可搬性を持たせることに成功し、かつ変換効率の安定性が確認できたが、その効率が計算で求めた理論値より低くなってしまった。ガラスセルの LED に対する配置、ガラスセルの形状、LED の光の漏れの影響等改めて最適化する必要がある。また大気計測がうまく行えなかった問題に対しては、キャビティ内圧力をプログラム等により制御する、圧力変化の影響が小さい流路の切り替え法を模索すること等が対策として考えられる。また圧力変化によるミラーマウントの押しつけの微小変化も抑えるべきである。ミラーマウントの再設計も視野に入れるべきである。

5. まとめ

本研究では測定法に中赤外 QCL を用いた pulsed-CRDS、NO₂ の変換法に紫外 LED コンバータを用い、それらを組み合わせた新規の窒素酸化物計測手法を開発した。CRDS の検出限界は 2 ppbv であり、またコンバータに可搬性を持たせることで大気計測を本手法で行う可能性を示唆できた。また実際に本装置で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, 6233-6240 (2011).
- [2] A. O'Keefe and D. A. 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