

東京大学大学院新領域創成科学研究科
環境システム学専攻

平成 27 年度
修士論文

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 2 月 25 日提出
指導教員 戸野倉賢一 教授

47-146663 河杉 翔伍

目次

1. 緒言	1
1.1. 窒素酸化物による環境問題とその計測意義	1
1.2. 既往の研究事例とその課題	4
1.3. Lambert-Beer 則とキャビティリングダウン分光法 (CRDS)	8
1.3.1. Lambert-Beer 則とレーザー吸収分光法	8
1.3.2. キャビティリングダウン分光法 (CRDS)	11
1.4. 紫外 LED コンバータ	13
1.5. 本研究の目的、方針とその利点	15
2. 実験計画	20
2.1. 装置の概要	20
2.1.1. 配管および光学系	20
2.2. 使用したレーザーの仕様について	25
2.3. データの解析について	27
3. 予備実験	30
3.1. レーザーの発振波長の特定及び吸収スペクトル	30
3.1.1. シミュレーションによる波長の選定	30
3.1.2. 発振波長の特定及び計測条件の決定	33
3.2. CRDS の評価	37
3.2.1. キャビティ内圧力条件の選定	37
3.2.2. フィッティング範囲の最適化	40

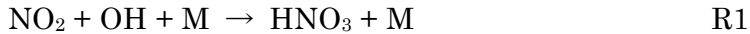
3.2.3. アラン分散を用いた装置の時間安定性の評価.....	43
3.2.4. 検出限界の算出.....	47
3.3. 紫外 LED コンバータの作製とその評価.....	51
3.3.1. 紫外 LED コンバータの作製にいたる経緯.....	51
3.3.2. 紫外 LED コンバータの作製.....	53
3.3.3. 紫外 LED コンバータの変換効率の評価.....	61
3.3.4. 紫外 LED コンバータの時間安定性の評価.....	67
4. 本実験.....	70
4.1. 紫外 LED コンバータとキャビティリングダウン分光法を組み合わせた装置による 大気連続計測.....	70
5. 結言.....	75
謝辞.....	76
参考文献.....	77

1. 緒言

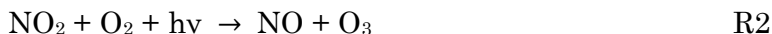
1.1. 窒素酸化物による環境問題とその計測意義

窒素酸化物 (NO_x) には一酸化窒素 (NO)、二酸化窒素 (NO₂)、一酸化二窒素 (N₂O)、三酸化二窒素 (N₂O₃)、五酸化二窒素 (N₂O₅) などがあるが、対流圏における大気汚染物質という狭義の意味では主に NO と NO₂ の二つを合わせたものをいう^[1]。NO や NO₂ といった窒素酸化物は大気濃度が数 ppbv~100 ppbv 程度とごく微量な物質ではあるが、その反応経路は多岐にわたり、対流圏大気化学において重要な役割をはたしている^[2]。

NO_x は大気中で以下の反応を示し、酸性雨の原因物質である硝酸の前駆体となる。

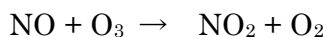


上述の式によって生成された硝酸は大気中の水蒸気に溶解込み、pH を下げる。こうして pH = 5.6 以下となり、地上に降り注ぐ雨となると酸性雨と定義され、湖沼や土壌の酸性度を上げたり、建造物、さらには人体への悪影響もあるなど国境を越えた世界的な問題となっている^[3]。また NO₂ は太陽光による光分解を経て、オゾンの生成に関与する^[4]。Figure 1 対流圏における NO_x のオゾン生成機構に対流圏における NO_x のオゾン生成機構を示す。



光分解によって生成された NO は、大気中で O₃ と反応することにより再び NO₂ へと

戻る。



R3

さらに NO₂ 自身は毒性が強く、低濃度でもヒトの呼吸器系に悪影響を及ぼす有害物質であるため、日本では「一時間値の一日平均値で 0.04 ppmv から 0.06 ppmv までのゾーン内またはそれ以下であること」と環境基準が定められている⁵⁾。このような背景から NO_x の削減努力が世界中で進められており、大気中の NO_x の動態把握はこうした排出削減のための評価には不可欠なものである。

NO_x の排出源を考える。NO_x の主要な排出源として自動車排ガスがあげられ、日本で排出される NO_x のうち約 50% は自動車が発生源となっている⁶⁾。自動車の排ガスは、空気中の窒素分が高温下で酸化されるため NO や NO₂ を多く含む。排出源での状況を考察し改善につなげていくため、道路近辺で大気濃度を実測することに加え、排ガスそのものを計測対象とすることも有効であり、自動車の試験においては NO_x 濃度計測が義務付けられている。自動車排ガスの成分は走行状態によって時々刻々と変化するため、その測定においては高い時間分解能を実現しつつ、十分な正確性と安定性を確保できる測定手法が求められる。また自動車排ガス以外にも NO_x の生成源としては、土壌中の微生物による脱窒や雷による大気中窒素と酸素の化合など自然起源によるものや、農業での肥料の使用や工業による化石燃料、生物燃料の燃焼など人為起源によるものなど多岐にわたっている。また対流圏における NO_x の寿命は一日程度と短く、その動態を把握することは非常に難しい。

以上から排出源が多岐に渡り、排出源ごとの動態を把握することが必要であること、寿命が短く、高い時間分解能と感度をあわせもつ計測手法が必要であることから、近

年では高感度その場連続計測を行うことができる計測手法が求められてきている。そしてこれによって正確な濃度計測を行うことができるようになり、大気反応モデルへのフィードバックを行うことで大気化学の理解がより深まることも期待できる。

1.2. 既往の研究事例とその課題

現在 NO と NO₂ の測定には、ともに公定法である化学発光法 (Chemiluminescence analysis : CL 法) が一般的に用いられている。CL 法の原理概要図を Figure 2 に示す。

CL 法により NO 濃度を求める際には、まず NO を O₃ と反応させ、NO₂ の励起状態とする。この状態から基底状態にエネルギー状態が落ちる際の発光強度を測定することで NO の濃度を求める。続いて CL 法により NO₂ 濃度を求める際には、NO₂ を加熱した金属酸化触媒や炭素系触媒 (一般的に酸化モリブデン触媒やグラファイトカーバイドが用いられる) によって一度 NO に還元したのち、さきほどと同じ手順で O₃ と反応させ NO₂ の励起状態とし、そこから基底状態にエネルギー状態が落ちる際の発光強度を測定することで今度は NO_x 全体の濃度を求める。このとき触媒による変換効率を事前に設定しておき、その値を用いて NO_x 濃度を換算している。そこから先に求めた NO の濃度を差し引くことで NO₂ の濃度とする。一般に市販されている CL 法を用いた NO_x 計測装置の感度はおよそ数百 pptv である。

CL 法は高感度な計測手法である一方でいくつかの問題点がある。NO を励起させる際に有毒物質である O₃ を使用してしまうことに加え、NO₂ を触媒によって酸化する際に、計測しようとするサンプルガス中に NO₂ 以外の窒素化合物 (例として HONO や PAN (peroxy acetyl nitrate, CH₃COONO₂), ニトロメタンなど) が含まれていると、それらも同様に NO に変換されてしまうため NO_x 濃度を過大評価してしまうという問題もある。これは原理的に NO₂ 濃度の過大評価につながることにもなる。実際にモリブデン触媒を用いた CL 法による NO_x 計測装置において、O₃ 濃度が 100 ppbv を

超える条件だと 5 ppbv 程度の過大評価がおこる事例が報告されており^[7]、NO₂の大気濃度が数 ppbv～数十 ppbv、O₃の大気濃度は数 ppbv～百数 ppbvであることを考えるとこの過大評価は無視できない。

また大気中 NO_x 計測は環境省が一般環境大気測定局で、自動車排ガス中 NO_x 計測は同省が自動車排出ガス測定局で行っているが、どちらも局に設置された計測装置で局付近の大気をサンプルとして計測している。緒言において、NO_xは排出源が多岐にわたること、そして寿命が短く、大気中の移動・拡散の影響を受けることなどからその場連続計測を行うことが必要となってきたと述べた。こういった観点からみると測定局付近の大気を計測するだけではNO_xの大気中における動態把握を正確に行うことは極めて難しいといえる。それぞれのNO_x排出源付近や、またその動態把握を行うために必要となる地点ごとの濃度データを正確に把握するためには可搬な計測装置によるその場連続計測を行うことが必要不可欠である。

また装置に用いられるコンバータ（触媒）の寿命が短いという問題もある。常監局で用いられているNO_x計には金属カーバイドや、グラファイトカーバイド等の炭素系コンバータがよく利用されているが、これらは大気中に含まれる水分の影響や、計測における反応によってコンバータ自体が酸化されることで消耗する^[8]ため、1、2年に一度交換する必要があり、長期使用が難しい。コンバータの変換効率は測定機の見盛校正によって補償されることを考えると、コンバータには高い変換効率よりも安定性や寿命が長いことのほうが重要であるとの考え方もあり、長期間使用できるようなコンバータの開発が求められている。

そういった問題点を含めた背景から CL 法にかわる方法として注目されてきている

のが、中赤外波長のレーザーを用いたレーザー吸収分光法である。これは計測しようとする目的物質の吸収強度が強く、干渉物質となりうる物質の吸収強度が小さな波長をうまく選定することで、微量物質を干渉物質による影響を抑えて高感度に計測できる手法である。レーザー吸収分光法の一つであるキャビティリングダウン分光法 (CRDS) と呼ばれる手法がある。これは比較的小型の装置ながら長光路を達成できるため、高感度計測を行うことができ、光源の強度の揺らぎに影響されないという点で安定であるという特長があるため、近年様々な研究が行われている^{[9]~[18]}。原理については後述する。

このなかで中赤外量子カスケードレーザー (QCL) を光源とした CRDS による NO の計測が試みられている。実験室レベルでは、5.2 μm の連続発振 QCL を用いた CRDS により、0.7 ppbv の NO 濃度検出下限 (8 秒積算) が達成されている^[19]。またほかの方法で、CRDS に関連した手法として Integrated cavity output spectroscopy (ICOS) 法があるが、こちらはヒトの呼気をサンプルとして、5.2 μm の連続発振 QCL を用いて 2 ppbv の検出下限 (15 秒積算)^[20]、同波長のパルス発振 QCL を用いて 1 ppbv の検出下限 (4 秒積算)^[21] がそれぞれ報告されている。

自動車排ガス中の NO_x 濃度が規制されてくるに従って、CRDS による自動車排ガス中の NO 計測もおこなわれるようになった。ディーゼル自動車排ガス中の NO 濃度を計測した事例として、パルス発振レーザーである Nd:YAG レーザーと波長可変色素レーザーを光源とした波長 226 nm の紫外光による計測事例^[22]がある。特定の定常走行状態においてフィルターで微粒子を除去した排ガスを直接セルに導入する測定により、212 \pm 22 ppmv の NO 検出下限が報告されている。また CRDS ではないが QCL

を用いた計測事例としては、 $5.2\ \mu\text{m}$ の連続発振 QCL によって光路長 $23\ \text{cm}$ でのガソリン車の排ガス中の NO 直接計測が行われており、 $8\ \text{ppmv}$ の検出下限（1 秒積算）が報告されている^[23]。

窒素酸化物の計測の目的物質の主たるものとして、窒素酸化物の排出源の半分以上を占める自動車排ガスがあるが、こちらは走行時のモードの変化によって排出される窒素酸化物の挙動が時々刻々と変化するため分解能の短い（1 秒程度）計測手法が必要となってくる。

1.3. Lambert-Beer 則とキャビティリングダウン分光法 (CRDS)

1.3.1. Lambert-Beer 則とレーザー吸収分光法

本研究では測定法としてキャビティリングダウン分光法 (CRDS) を採用するが、この手法の原理を説明する際に必要となってくる法則が Lambert-Beer 則である。まずこちらについて述べる。

各分子は常に一定のエネルギー状態にあるわけではなく振動、回転、分子軌道上の電子配置等により、さまざまなエネルギー状態をとる。このときのエネルギー状態は任意のエネルギー状態をとれるわけではなく、離散化したエネルギー状態をとる^[24]。振動については 2 原子分子の場合は原子間の伸縮振動のみ、3 原子分子の場合は対象伸縮振動(ν_1)、変角振動(ν_2)、反対称伸縮振動(ν_3)の 3 種類があり、それぞれの振動について振動準位が存在する。

異なる軌道間での電子の移動を電子遷移、同じ電子準位内で異なる振動準位間の遷移を振動遷移、同じ振動準位内で異なる回転準位間の遷移を回転遷移とよぶ。そしてそれぞれの準位間の遷移ではエネルギーの吸収、及び放出が行われる。上位の準位へ遷移するときは光エネルギーを吸収し、下位の準位へ遷移するときは発光することによりエネルギーを放出するのである。ここでエネルギー差の大きさの関係は電子遷移 > 振動遷移 > 回転遷移である。

ここでこのとき吸収または放出するエネルギーの大きさはそれぞれの準位間のエネルギー差に相当する。この性質から分子の遷移に必要な特定波長の光を物質中に通すと、励起するために必要なエネルギーのぶんだけ光が吸収される。この吸収されたエネルギーの大きさは光路長とその物質の数密度や吸収断面積により次のように記述される。

$$-\ln(I/I_0) = \sigma CL \quad (1)$$

I: 透過光強度 I_0 : 入射光強度 σ : 吸収断面積 [$\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$]

C: 数密度 [molecule cm^{-3}] L: 光路長 [cm]

これを Lambert-Beer 則という。光の吸収量 $I_{\text{abs}}=I_0-I$ が入射光強度 I_0 に対して十分に小さければ(1)式を 1 次で Taylor 展開で近似することにより

$$I_{\text{abs}}=\sigma CL \quad (2)$$

と簡単にかける。つまりこれは吸収される光の量が光路長や物質の吸収断面積と数密度に比例するというを示している。このことから物質の濃度を特定したいときは、吸収断面積が一定の領域内で光路長を一定にした状態で物質に光を照射し、その吸収光量を測定することで目的物質の濃度を知ることができる。これが吸収分光法の原理である。

目的物質の濃度をより正確に把握するためには、物質が吸収する光量を大きくすることが必要である。吸収が大きくなるほどそれだけノイズの影響が小さくなるからである。

そこで吸収分光法によって微量気体の測定を行う際には、上記の (2) 式から、吸収光量を大きくするために、物質の吸収断面積がおおきい領域の波長を選択し、また光路長をできるかぎり長くすることが必要であるとわかる。

吸収分光法による微量物質の測定に用いる光源の一つとしてレーザーがあげられる。特定波長の光を高い出力で発振することができるため高感度で選択性に優れており有用である。なかでも中赤外領域は分子の基準振動遷移 ($v = 1 \leftarrow 0$) に相当する吸収線が多数存在し、一般的に吸収断面積もこのほかの波長と比較して大きい。また吸収線の広がりを見ると、中赤外の波長領域のほうが紫外～可視光の波長領域における電子遷移よりも小さいため、選択性に優れていると考えられる。このような背景から中赤

外波長のレーザーを用いた吸収分光法による微量物質の計測への注目が高まっている。

1.3.2. キャビティリングダウン分光法 (CRDS)

こうしたレーザーを用いた吸収分光法の一つにキャビティリングダウン法(CRDS)というものがある。キャビティリングダウン分光法の概略図を Figure 3 (a)に示す。キャビティリングダウン分光法では、レーザーから発振された光がミラーによって反射されたのちにサンプルガスの入ったキャビティに導入される。このキャビティの両端には高反射率ミラー(部材: ZnSe, 誘電体多層膜コーティング, 反射率>99.9%)がとりつけられており、導入された光はキャビティの間を繰り返し多重反射する。このときミラーからわずかに透過して出てくる光を検出することで Figure 3 (b)のような減衰曲線が得られる。もしこのときキャビティ内に光を吸収する物質があれば、光が減衰する速度は濃度に応じて速くなるはずである。したがってキャビティ内に吸収する物質があるときとないときの減衰速度を比べ、その速度の差分と Lambert-Beer 則からサンプルガスの濃度を測定することができる。

検出光が入射光の $1/e$ に減衰するまでの時間をリングダウンタイム(以後 RDT とよぶ)といい、ミラーの反射率にもよるがおおよそ数~数百 μs となる。

この関係を具体的に式にすると^[25]

$$\tau = \frac{l}{c\{(1-R)+\sigma Cd\}} \quad (3)$$

τ : RDT l : ミラー間距離 R : ミラーの反射率 d : キャビティ内に気体が存在する部分の長さ

となる。一般的には d と l はほぼ等しいので

$$\tau = \frac{l}{c\{(1-R)+\sigma Cl\}} \quad (4)$$

と書ける。

キャビティ内に吸収物質がない(ゼロガスを流したとき)ときの RDT (τ_0) は上記の式に $C=0$ を代入すれば求めることができ、

$$\tau_0 = \frac{1}{c(1-R)} \quad (5)$$

となる。

以上の式から

$$\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} = c\sigma C \quad (6)$$

を得る。

これはすなわち一定の吸収断面積の領域内では目的物質の濃度と RDT の逆数値が線形の関係にあるということを示している。また吸光度 A (Absorbance) は

$$A = \sigma CL = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (7)$$

より求められる。

キャビティリングダウン分光法は小型で可搬性に優れていることもさることながら、数~数十 km という長光路を実現でき高感度な測定ができることに加えて、検出光の減衰速度を記録するので光源の時間のゆらぎに影響されず長時間安定して連続計測できるという利点がある。こうしたことからキャビティリングダウン分光法は微量気体のその場連続計測に適している。またキャビティリングダウン分光法を用いて NO を測定することにより、有毒物質であるオゾンを使用せずにすむという利点もある。

1.4. 紫外 LED コンバータ

現在 NO_x 計測における公定法として用いられている化学発光法 (CL 法) では、NO₂ を NO に変換するときに加熱酸化モリブデンやグラファイトカーバイドを使用したコンバータを用いるが、その際に硝酸やニトロメタンなど目的物質である NO₂ 以外の窒素化合物も同時に変換してしまうといった問題点があり、さらにこれらのコンバータは大気中の水分の影響や測定のための反応によって寿命が 1, 2 年程度しかもたないという課題もあると先述した。そういった背景から寿命が既存のものより長く、かつ NO_x 計測において NO₂ 以外の窒素化合物を変換せずに NO₂ だけを選択的に変換するコンバータが追求されてきた。

その中で近年高出力紫外 LED の開発に伴い、これを用いた NO₂ 光分解コンバータが注目されてきている^[26]。これは他の窒素化合物の吸収が少なく NO₂ の吸収が大きい領域の波長の光を照射することで NO₂ のみを選択的に変換することで従来の問題であった NO_x 濃度の過大評価を解決することができるというものである。また LED の平均寿命は約 5 年であり、寿命という観点からも非常に有効な手法として注目されている。

NO₂ の吸収線と、大気を測定する際に干渉してくる可能性がある物質の吸収線の兼ね合いから、360~380 nm 付近の紫外光を用いて NO₂ を変換するコンバータを用いることとした。本研究を始めた当初、調布市にある交通安全環境研究所から Figure に示す紫外 LED コンバータをレンタルし、こちらを用いて研究を行っていた。このコンバータに使用されている LED の発振波長は約 360 nm であり、コンバータのサイズは 80×80×20 cm で重さは約 10 kg である。このコンバータの発振波長のスペクトルと、この波長における NO₂ の吸収線のほか、大気中のこの波長域における干渉物質の吸収を Figure と Figure に示した。Figure, Figure の通り、先に述べた硝酸のほか、HONO

やその他の窒素化合物の吸収がほとんどなく NO_2 のみを選択的に変換できることが分かる。 HONO と N_2O_5 の吸収断面積が NO_2 の吸収断面積のおよそ 4 分の 1 程度あり、干渉が懸念されるが、 HONO も N_2O_5 もどちらも大気中の濃度は 1 ppbv 以下であり吸収の影響はないと評価できる。

このように NO_2 を選択的に NO に変換することができる光コンバータを用いれば NO_2 以外の窒素化合物を変換することがなくなるので NO_2 の濃度を過大評価してしまう可能性がなくなるという利点がある。

このコンバータは研究を始める際に、紫外 LED によって NO_2 が十分に変換できることを示し、本手法における紫外 LED コンバータの有用性を証明するために用いたものであり、可搬性については特に着目していなかった。しかし、本研究においては装置全体が可搬性をもつことが必要不可欠であり、こちらのコンバータでは重く、かつ大きすぎるという問題点があった。そこで可搬性を持ち、高変換効率なコンバータを探したが、こういった LED コンバータは一般的には実験室内で用いることを想定したものばかりで、十分な変換効率を有し、かつ可搬性をもった紫外 LED コンバータは存在が確認できなかった。そこで交通研のものと同程度の変換効率（約 90 %）を達成し、かつコンパクトで軽量の紫外 LED コンバータを自作することとした。こちらを作成した手順や、その評価については後ほど記述する。

1.5. 本研究の目的、方針とその利点

加熱酸化モリブデンやグラファイトカーバイド等を用いた従来の化学発光法では、NO を励起させて NO₂* とするときには有毒物質であるオゾンを用いてしまうこと、また NO₂ を NO に変換する際に NO₂ 以外の窒素化合物を同時に変換してしまい、NO₂ の濃度を過大評価してしまうといった二つの大きな問題点の他に装置が可搬性を有さないことによりフィールド計測に不適という問題点もあった。そうした問題点を克服するために、本研究では高出力紫外 LED を用いて NO₂ の NO への変換を選択的に起こったのち、中赤外量子カスケードレーザーを光源としたオゾンが必要としないキャビティリングダウン分光法によりサンプルガス中の NO, NO₂ の濃度を測定する手法を開発することを目的とした。

本研究の最終到達点として、完成した装置を使って、野外でのフィールドワークを行い、大気測定を実施する予定であるので、装置の安定性、感度、選択性などに留意しながら開発をすすめる。

CRDS を用いた NO_x 計測手法は先行研究で開発されてきた¹⁰⁾が、NO, NO₂ を同時に測定するためには NO, NO₂ それぞれの吸収領域の波長領域を発振する二つの光源を用いる必要があった。そのために装置の配置や設定も複雑になりがちであった。本研究では光コンバータを用いることで NO と NO_x の濃度の差分から NO₂ の濃度を測定するといった手法となっており、用いる光源並びに検出器は一つで済む。よって装置は比較的簡便なものとなり、可搬性もあるので屋外でのフィールド測定などに際しても有利である。こういった点が本手法の大きな利点であるといえる。

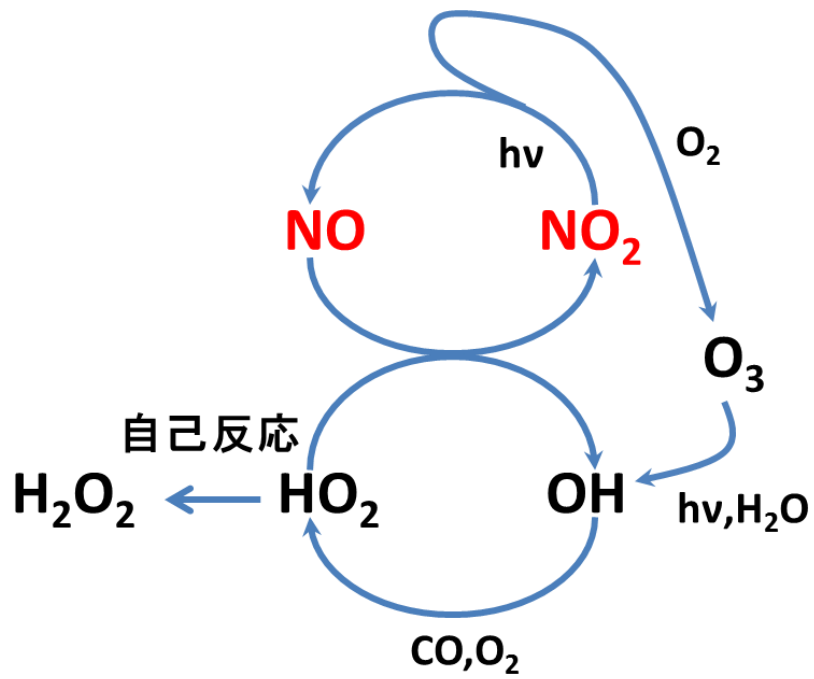


Figure 1 対流圏における NO_x のオゾン生成機構

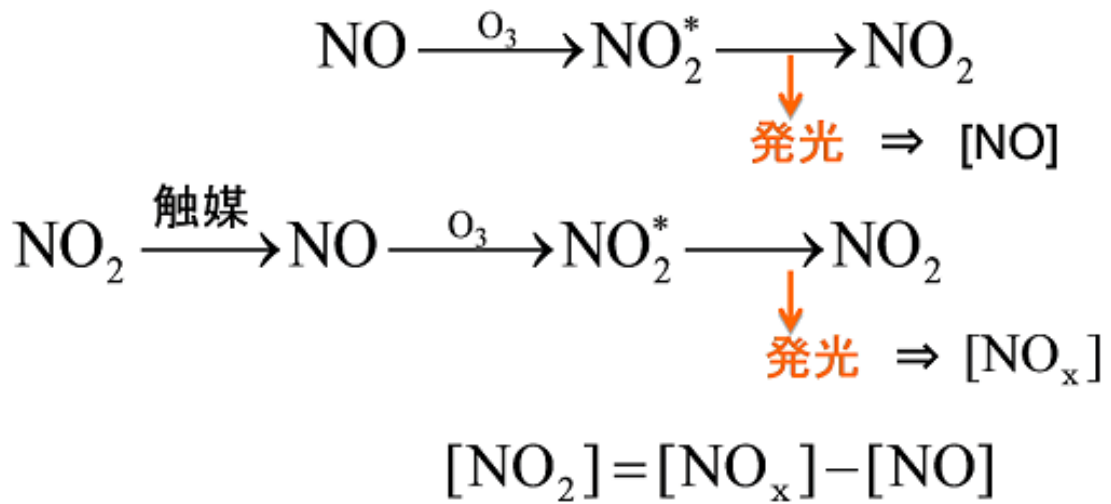
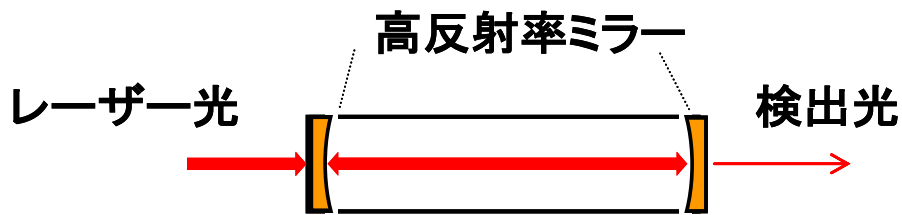


Figure 2 化学発光法における NO_x 計測方法

(a)



(b)

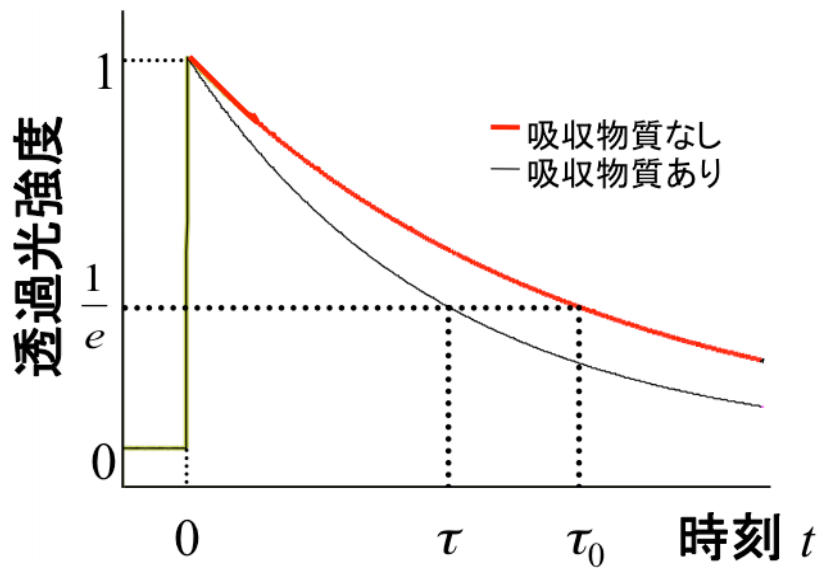


Figure 3 CRDS の概略図 (a) 装置の模式図 (b) 検出光の減衰曲線

(a)



(b)

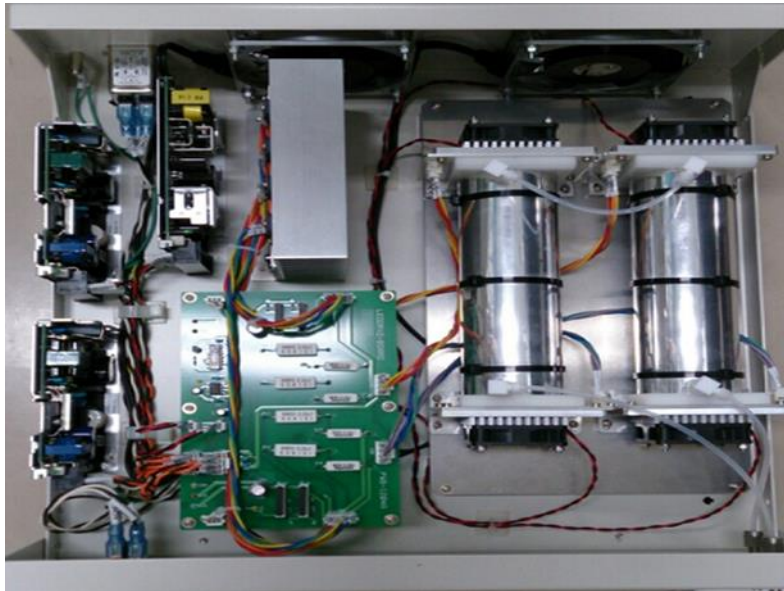


Figure 4 交通研から借りたコンバータ (a) 装置外観 (b) 装置の内部

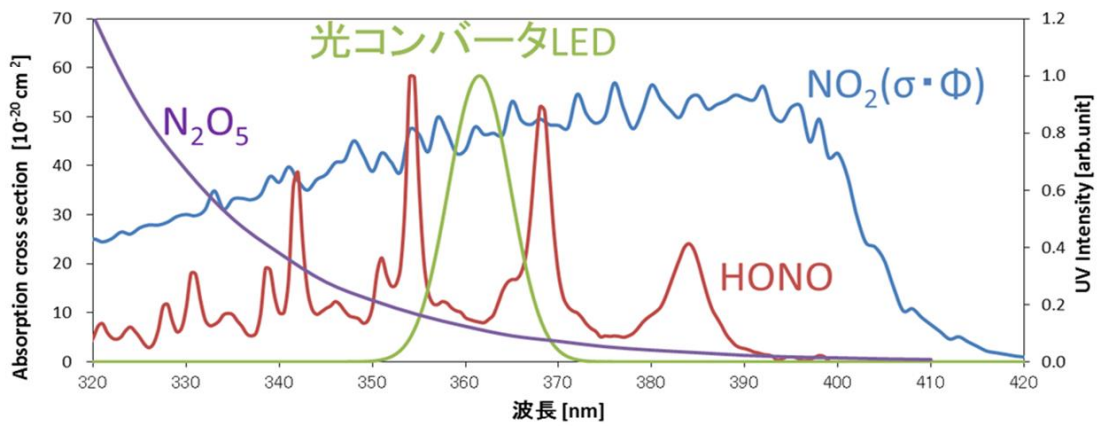


Figure 5 光コンバータ LED (交通研からレンタル) の発振波長と干渉物質 (HONO, N_2O_5) のスペクトルの関係^{[27][28]}

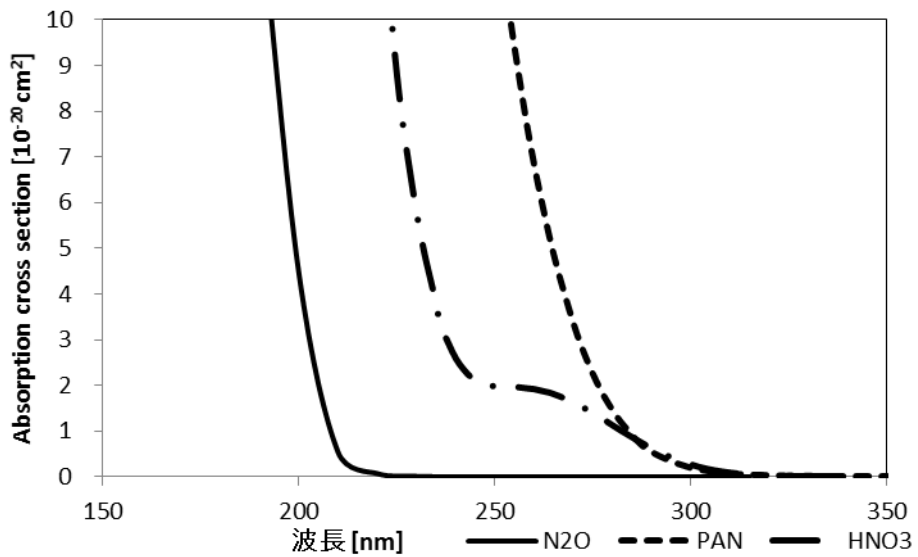


Figure 6 その他の干渉物質 (N_2O , PAN, HNO_3)^[28]

2. 実験計画

2.1. 装置の概要

2.1.1. 配管および光学系

本研究ではスパンガスを用いた装置の評価の際には **Figure 7** に示したような配管を組み、実験を行った。大気計測時は **Figure 8** のようにサンプルガスが流れる配管の構成が変わり、コンバータを通すことで NO_x 濃度をみる流路と、コンバータを通さずに大気中 NO をみる流路をバルブで手動により切り替える。

装置の写真を **Figure 9** に示す。また装置図について説明する。量子カスケードレーザー (QCL) から約 $5.2 \mu\text{m}$ の波長のレーザーを発振する。発振されたレーザー光は金コートミラーによって二回ほど反射したあと、キャビティに導入される。キャビティは内径が 2 cm 、長さ(ミラー間距離)が 50 cm 、体積は約 160 cm^3 である。セルには温度変化を防ぐためにアルミホイルを巻いている。アルミホイルとセルの間にリボンヒーターを巻き、温度調節器 (オムロン株式会社製、型番 **E5CN**) とヒーター用ソリッドステートリレー (オムロン株式会社製、型番 **G3PE-215B**) を用いてセルの温度を 0.1°C 単位で制御している。このセルの両端には高反射率ミラー (反射率 $> 99.9 \%$) が設置されており、その間をレーザー光は多重反射しその際に少しずつ透過していく。このキャビティの中にはサンプルガスが充填されており、レーザー光の波長を吸収する物質があればここでレーザー光は吸収される。透過してでてきたレーザー光を液体窒素冷却型の検出器によって検出する。研究の初期段階では液体窒素冷却型 HgCdTe (MCT) 検出器 (Kolmar Technologies Inc. 製、型番 **KMPV8-1-J2/1333**) を用いて

いたが、途中から InSb 赤外検出器（Kolmar Technologies Inc.製、型番 KTSDP-1-J1/DC）に変更した。MCT 検出器では目的とする $5.2\ \mu\text{m}$ よりも長い波長の光も感知してしまうため、周囲に人が存在するとその熱や動きによってノイズとして影響してしまうことが問題となった。一方 InSb 検出器では $5.2\ \mu\text{m}$ よりも長い波長の光はカットされるため周囲からのノイズの影響を少なくすることができる。両検出器を使用しているときは、周囲からのノイズの影響を極力抑えるため、キャビティ出口～検出器の検出部までの間をアルミ板で覆うこととした。

検出されたシグナルは、1MHz 低ノイズプリアンプ（Stanford Research systems 製、型番 SR560，以下アンプと呼ぶ）によって増幅されたのち PC に取り込まれる。このアンプによって検出器が感知したシグナルを何十倍、何百倍にも増幅できる。PC にとりこまれたシグナルは解析ソフトによって解析され、得られた減衰波形を Exponential Fitting することで RDT（正確には RDT 逆数値）が得られる。

次に光学系について説明する。キャビティリングダウン分光法は、キャビティ間をレーザー光を多重反射させることで光路長を稼ぐ手法であり、ミラーの間で光を同軸にのせ、何度も往復させる必要があるため、アライメント（光軸調整）という作業が非常に重要になってくる。アライメントではレーザー光がキャビティの中心軸上を通るようにキャビティ前のミラーを調整し、またキャビティの中で光が中心軸上で反射するよう両端の高反射率ミラーを調整するという作業を行う。アライメントの具体的手順は後述する。

高反射率ミラー（Los Gatos Research Inc.製）の材質は ZnSe であり、直径 2.54 cm、曲率半径は 1 m である。またキャビティの前に焦点距離が 50 cm の CaF_2 レンズをおくことでキャビティの中心で光が集光するようにした。また検出器の手前 5cm のところに焦点距離 5 cm の CaF_2 レンズを置くことで検出器に光が集まるようにした。アパチュアは光軸調整のときのみ使用し測定時には使用していない。

アライメント（光軸調整）について詳述する。本研究で用いるレーザーの波長は約 $5.2\ \mu\text{m}$ であり、中波長赤外線にあたるのでレーザー光を肉眼でみることはできない。そこで可視光である He - Ne レーザーを用い、QCL と He-Ne レーザーを同軸にのせたうえでアライメントを行う。まず最初に QCL と He - Ne レーザーのどちらもキャビティの中心軸上を通るように調整する。二つの光が同軸上を通っていることは感熱紙 (IR プレート) を用いて双方のビームスポットの位置をみながら確認する。またレーザー光がキャビティの中心を通っているかどうかについてはキャビティの前後に設置したアパチュアの穴を通過しているかどうかで確認する。この段階ではミラーマウントは外してある。これらの調整が終わったのちに検出器に近い側のミラーマウントを取り付ける。ここで一回反射光がセルの中心軸上を通るようにミラーマウントを調節する。この調節がおわったのち、もう片方のミラーマウントもとりつける。その後二回反射光がキャビティの中心軸上を通るようにもう一度ミラーマウントを調節する。ミラーマウントの調節方法であるが、ミラーマウントには回転軸が 3 つついておりこれを回すことでミラーの向きを微調整することができる。この際 QCL は肉眼で確認することができないため He - Ne レーザーのビームスポットをみながら調整を行う。これらの調節が済んだのち、オシロスコープ（または PC 上の解析ソフト）によりシグナルを取り込み減衰波形を得る。得られた減衰波形を見ながら、シグナルの強度が最大となるようにミラーマウントの回転軸や、レンズの位置、向きを調整しなおす。特に検出器前の集光レンズと検出器の距離、集光レンズの向きと検出器の位置、高反射率ミラーの向きは感度に大きな影響を及ぼすので注意して調節する必要がある。また先に述べた解析ソフトは、積算回数や Fitting 領域をさまざまに設定することができるので、アライメントが終わったのちにこれらの値を調整することでさらに感度を上げることができる。以上がアライメントの詳細である。

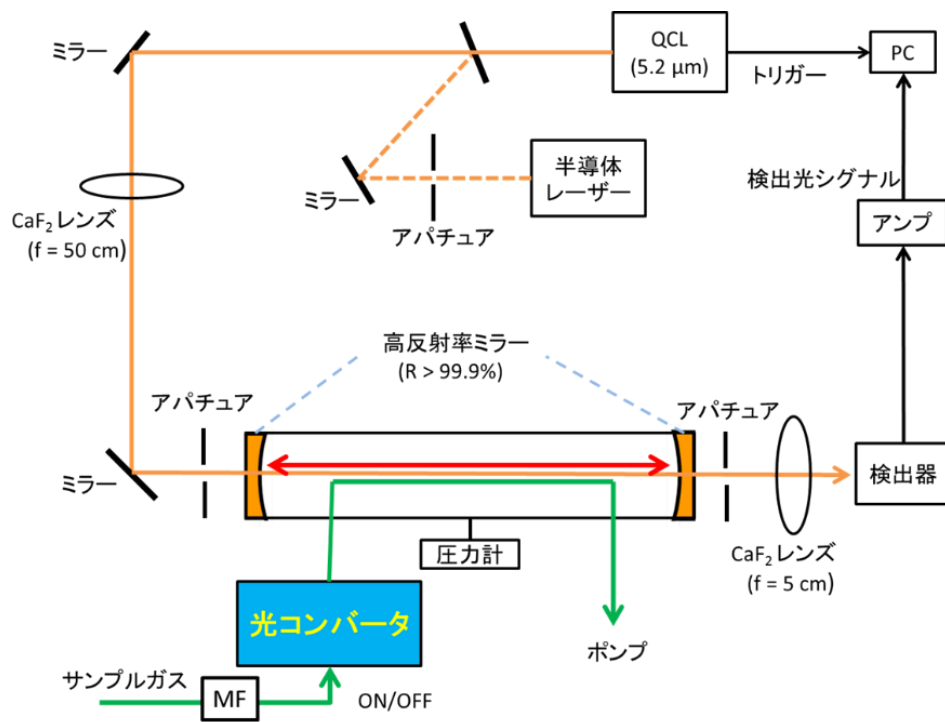


Figure 7 実験室でのスパンガス計測時の装置概略図

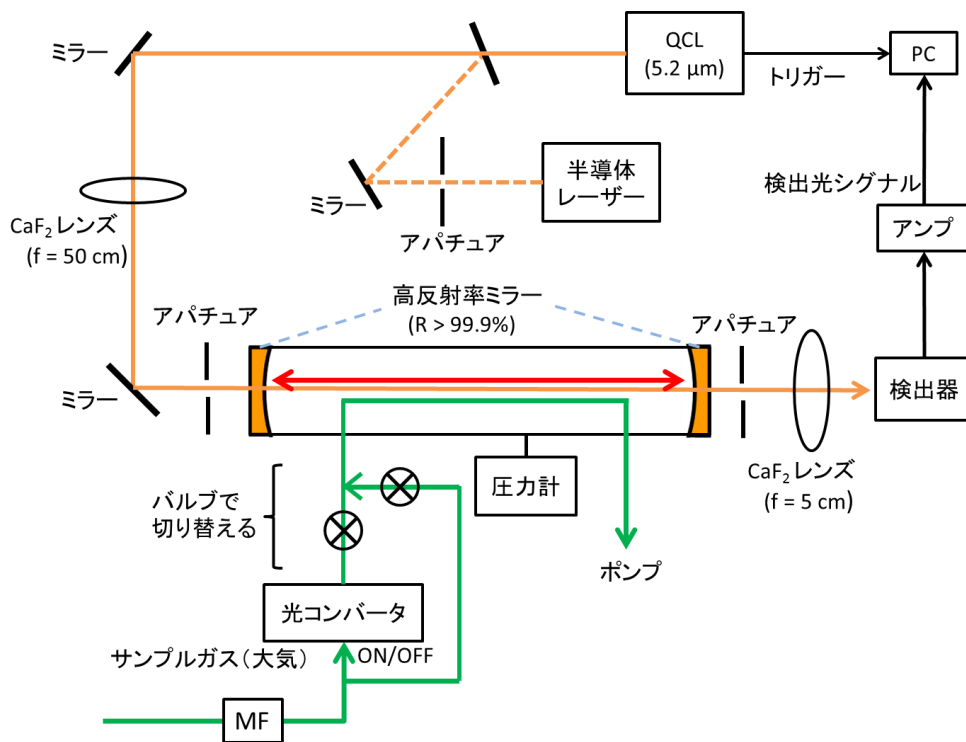


Figure 8 大気計測時の装置概略図

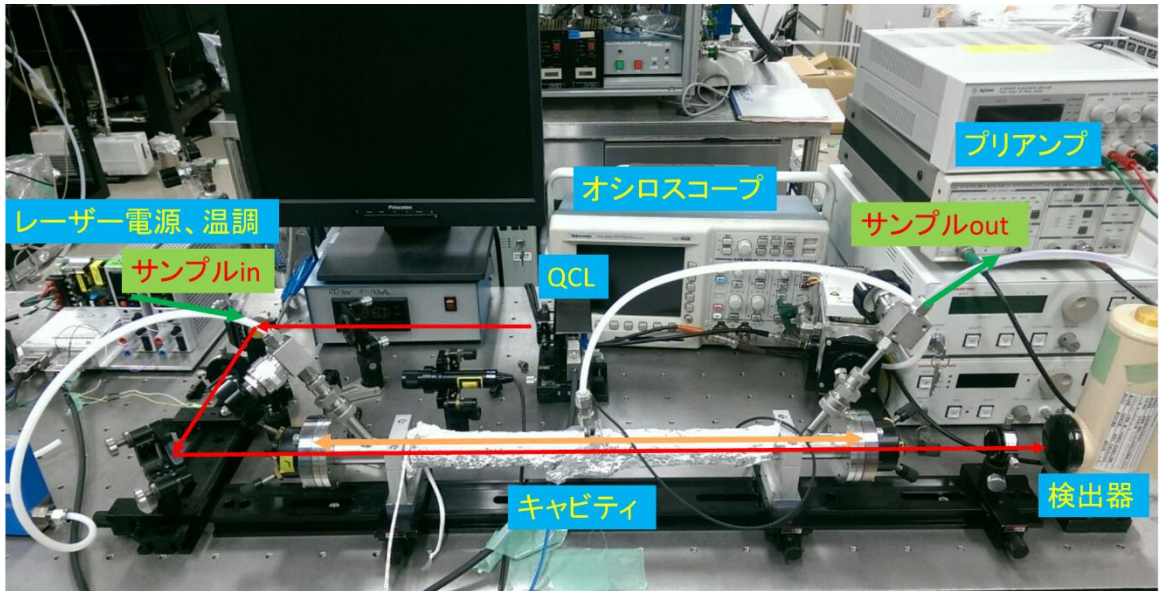


Figure 9 装置写真

2.2. 使用したレーザーの仕様について

量子カスケードレーザー (QCL) は、伝導体内で量子井戸などの量子閉じ込めにより形成される量子準位であるサブバンド間の遷移を利用した半導体レーザーである。通常の pn 接合のダイオードレーザーでは電位正孔対の発光、再結合によりキャリアは消滅するが、量子カスケードレーザーはサブバンド間での電子の発光遷移であるため一つの電子をキャリアとしてそのカスケードの結合の段数分だけ発光することができる^[29]。

本研究を始めてしばらくしたのちに、同じ波長でよりビームクオリティがよい QCL が開発されたのでそちらに切り替えて実験を行うということをしたので、用いたレーザー2種類についてそれぞれの仕様を説明する。

本研究を始めた当初は、一酸化窒素の N-O 伸縮振動準位間の遷移 ($v=1\leftarrow 0$) に相当する約 5.2 μm の波長を発振できる熱電的冷却型パルス QCL (浜松ホトニクス株式会社製, 型番 L10195-5261A) を使用した。このレーザーは付属のペルチェドライバ (型番 C10638-01) を用いて温度を変えることで波長を設定することができる。温度は 0.01°C 単位で変化させることができ、操作温度範囲は -30 ~ +35 °C である。またパルスドライバ (浜松ホトニクス株式会社製, 型番 C10338) を用いることで電圧値、パルス幅、繰返し数を設定することができる。パルス順方向電流はドライバの電圧を操作することで調整できる。ドライバ電圧は 0.001 V 単位で指定することができ、レーザー仕様書によると最大定格電流は 1.5 A である。パルス幅は 20 ~ 500 ns の範囲で 10 ns ごとに設定でき、繰返し数は 1 ~ 1000 kHz について 1 kHz 単位で設定できる。

続いてもう一つのレーザーの仕様について説明する。本研究の途中から同じ発振波長でよりビームクオリティが良い熱電的冷却型パルス QCL (浜松ホトニクス株式会社製, 型番 L12015-1901T-C) を用いた。このレーザーは別置き Vic 電源、HV 電源と

接続し、さら TEC コントローラ(浜松ホトニクス株式会社製、型番 C1130-01)に接続することで発振できるようになる。TEC コントローラは PC 上のソフトウェアにより制御しており、レーザー素子の温度を 0.01℃単位で調節することで発振する波長を設定することができる。操作温度範囲は-15℃~+60℃である。このレーザーにはアライメント用と計測用の二つのオシレータボード(オシレータボード A、オシレータボード B とする)が付属しており、同波長でパルス幅と繰返し数を変えることができる。オシレータボード A はアライメント用のボードで、パルス幅が 10 nsec~50 nsec で、繰返し数は 150 kHz~1 MHz の間で変化させることができ、繰返し数を上げることで感熱紙上でビームスポットを視認できるようにする役割がある。オシレータボード B は計測用のボードでパルス幅が 20 nsec~100 nsec で、繰返し数は 5 kHz~50 kHz の間で変化させることができる。

2.3. データの解析について

本研究では検出器で得たシグナル（減衰波形）を PC へ転送し、PC 上の CRDS_Gage という LabVIEW ソフトを用いて解析を行う。CRDS はリングダウンタイムから濃度を求める手法であると先述したが、解析を行う時点ではリングダウンタイムの逆数値（ B 値とする）を用いる。このソフトでは主に AD 設定とリングダウン設定というものを最適化することにより検出の精度を上げ、検出限界の向上を図る。以下ではそれら二つの設定を行うページを簡単に説明する。

○AD 設定

AD 設定を行うページを Figure 10 に示す。このページでは、シグナルを取り出す頻度を変えたり、トリガーのカップリングの仕方を変更したりすることができる。基本的にこのページでは一度設定すると変更することはほとんどない。実際に Figure 10 の状態から研究中は一度も変更を行わなかった。

○リングダウン設定

リングダウン設定を行うページを Figure 11 に示す。このページでは、ページ上の右側に示されているリングダウンの波形のどの部分を Exponential Fitting するか、その範囲を設定したり、得られたデータを何回積算するか等を設定することができる。得られるリングダウン波形によってフィッティング範囲は変更することがある。オシロスコーププロットの赤く色づいているところがフィットの範囲であり、フィッティング範囲はノイズの影響を受けにくい範囲に設定する必要があるので、偏差の大きくなりがちな波形の下の部分と、装置が電氣的なノイズなどの様々なノイズを受け、少し波が変形している上部分をあまり用いないようにしている。

上記の二つの設定を行った後に、サンプリングを始める。サンプリングを終えた後はデータを Excel ソフト等によって改めて解析を行い、結果とした。

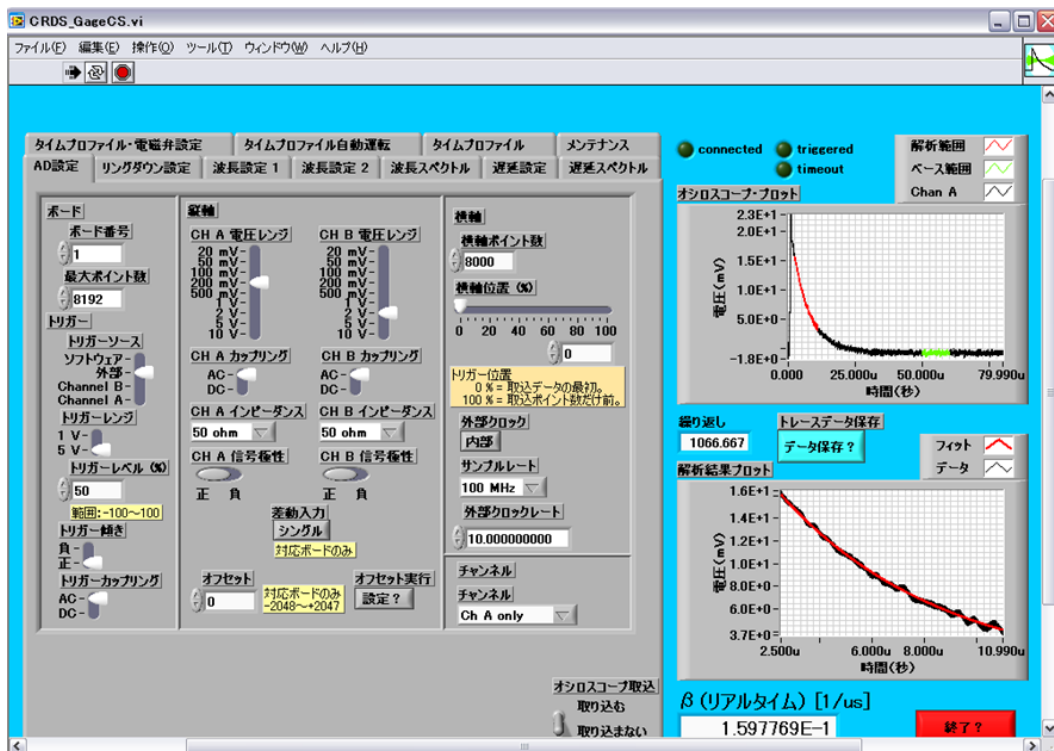


Figure 10 CRDS_Gage AD 設定ページ

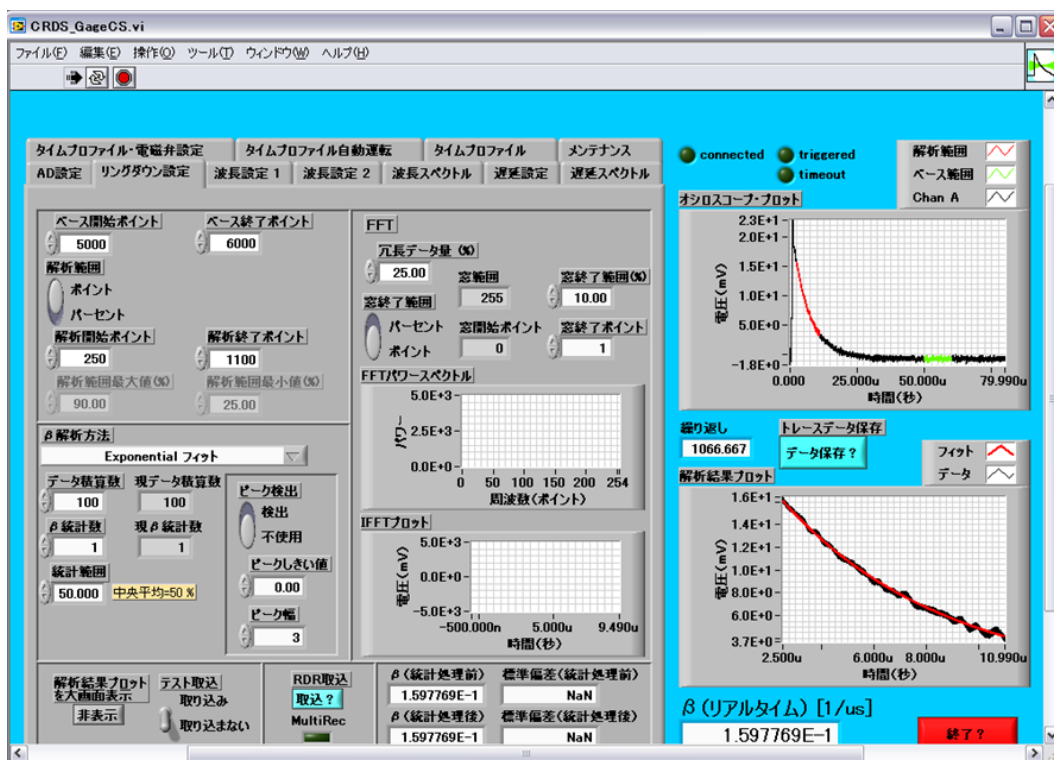


Figure 11 CRDS_Gage AD 設定ページ

3. 予備実験

3.1. レーザーの発振波長の特定及び吸収スペクトル

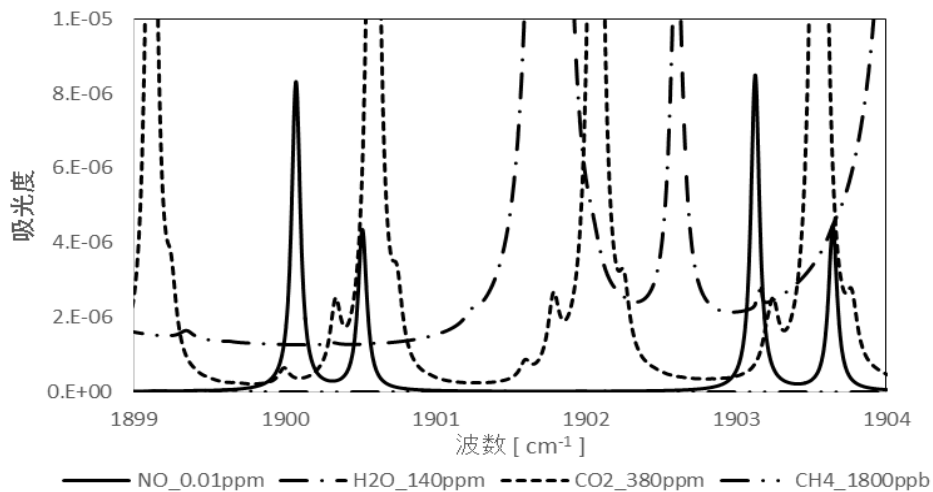
3.1.1. シミュレーションによる波長の選定

吸収スペクトルを計算によって予測することで、目的物質の吸収線の大きさやその波長を定量的に見積もることができるだけでなく、他の干渉物質 (CO_2 , H_2O , CH_4 等) の吸収の大きさや波長から、それらの影響がどの程度のものか評価をすることにも役立つ。また、吸収線は温度・圧力条件によっても変化するので、実験を行う上で最適な条件を見出すためにも非常に有用である。使用するレーザーの波長を直接測定することは難しいが、指標となる物質の計算による予測スペクトルと実測で得られたスペクトルを照合することで発振波長の特定を行うことが可能である。

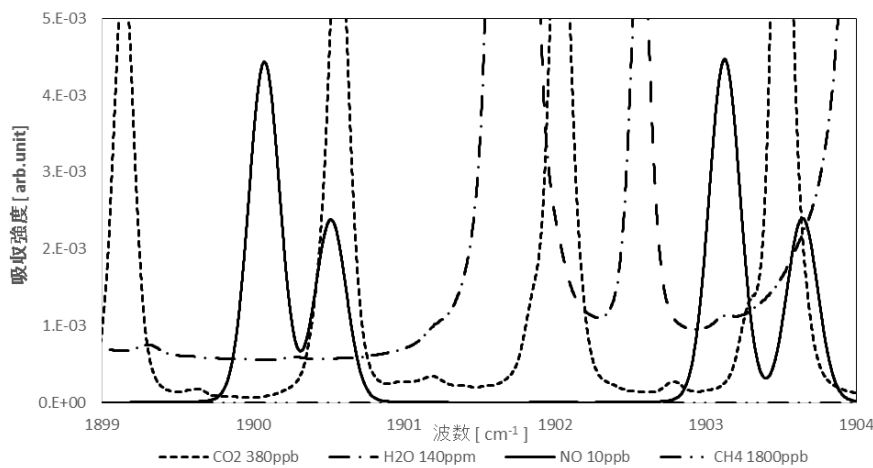
本研究で用いる pulsed-QCL の発振波長を選定するために、 $5.2 \mu\text{m}$ 付近において HITRAN ベース^[31]による NO と干渉影響が考えられる CO_2 , H_2O , CH_4 等について吸収スペクトルのシミュレーションを行った。使用する QCL の試験成績書に記載されている使用可能温度範囲と与えられたスペックシートから計算したところ、発振できる波数が $1899\sim 1908 \text{ cm}^{-1}$ と求まったので、この波数域におけるシミュレーションを行った。その際の条件はキャビティ内圧力 60 kPa , キャビティ内温度 30°C とした。その結果を Figure 12 に示す。(a)はレーザーの線幅を考慮せず吸収線の広がりのみを考慮した予測、(b)はレーザーの半値幅を考慮したうえでコンボリューションを行った予測である。NO, CH_4 , CO_2 に関しては大気濃度レベルとし、 H_2O に関してはメンブレンドライヤを用いることで除去することが可能である性能上の最小値である 140

ppmv として計算している。この結果から NO の吸収が強く、他の干渉物質の影響を最も受けない、 1900.1 cm^{-1} の波数を測定に用いることとした。

NO 選定ピークにはすぐ隣に CO_2 と H_2O の吸収が存在するため、圧力が高い条件下では干渉影響を考慮する必要がでてくる。しかし、 60 kPa 条件で計測をおこなっているため、 CO_2 と H_2O による干渉はブロードの吸収とみなすことができ、それに対する影響評価を行うのみでよく、 H_2O と CO_2 を合わせたブロードな吸収をベース補正として考慮することで、それらの干渉影響を最小限に抑えることができると考えた。



<計算条件>
 圧力条件 : 60 kPa
 温度条件 : 303 K



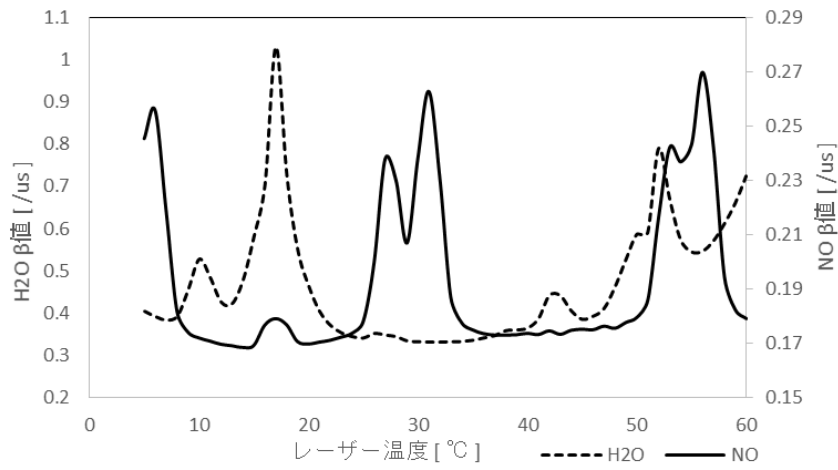
<計算条件>
 圧力条件 : 60 kPa
 温度条件 : 303 K
 レーザー半値幅 0.2 cm⁻¹
 (コンボリューション時)

Figure 12 大気計測条件における NO, H₂O, CH₄, CO₂ のシミュレーション結果

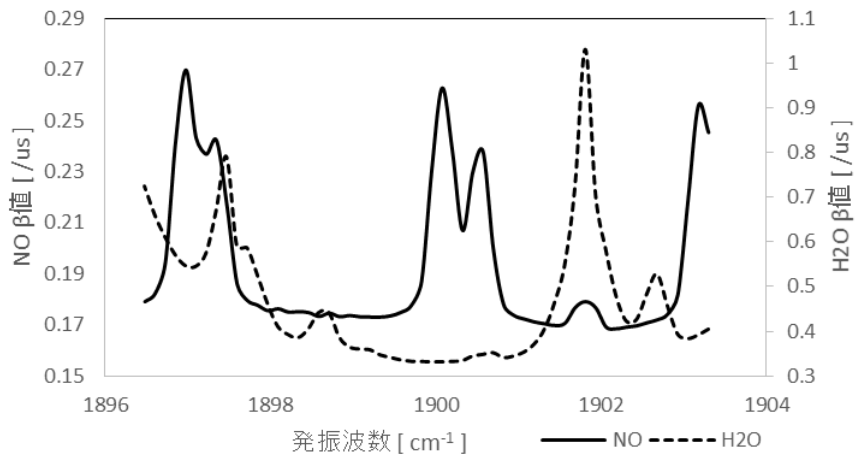
3.1.2. 発振波長の特定及び計測条件の決定

本研究では二種類のレーザーを用いたと先述したが、途中から使用することとした QCL のほうが小型軽量で、パワーも強く、ビームクオリティもよいため、大気計測を目的としたレーザー条件の調整などはこちらのレーザーを使用する前提で行った。そのためこの章ではこちらのレーザーについてのみ述べていくこととする。こちらのレーザーは温度条件によってのみ発振波数が増加する(正確には HV 電源の電圧値によっても増加するが、その変化量は微量なため無視できると考える)。QCL 温度と発振波数の関係を調べるため、NO と H₂O の吸収スペクトルを実測し、そちらとシミュレーションで得た予測スペクトルとを比較した。Figure 13 (a)は 1 ppmv NO と実験室内 H₂O の吸収スペクトルをレーザー温度を 5~60℃の範囲で 1℃ずつ変化させて求めたものである。(b)は(a)の横軸をレーザー温度から発振波数に変換したものである。こちらを Figure 14 で示した NO と H₂O の予測スペクトルと照らし合わせることでレーザー温度を 30℃付近に設定すると、レーザーの発振波数が目的波数である 1900.1 cm⁻¹となることがわかった。また Figure 15 にレーザー温度を 30 °C から 31 °C の間で 0.1 °C ずつふったときの NO スペクトルをとるとレーザー温度が 30.5 °C のときにスペクトル強度が最も高くなっており、この結果から 1900.1 cm⁻¹ の波数を発振するのはレーザー温度が 30.5 °C のときであると断定した。

(a)



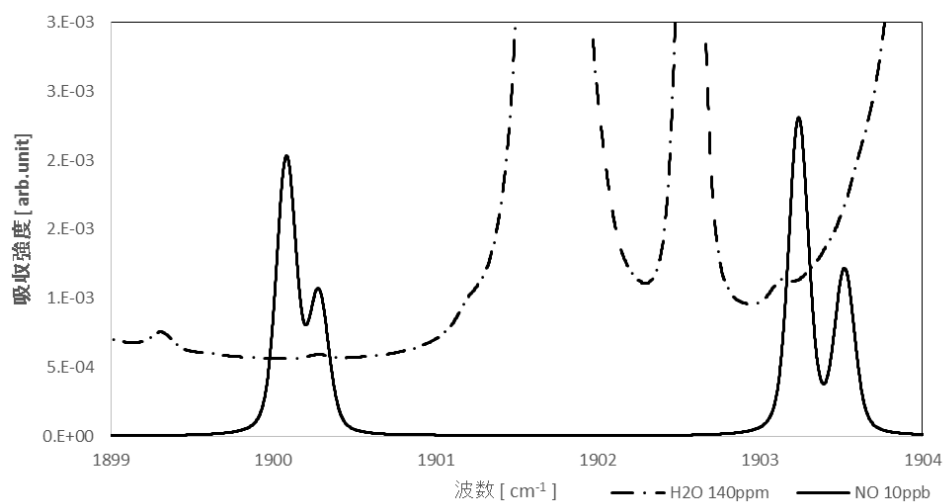
(b)



< 測定条件 >
圧力条件: 60 kPa
温度条件: 303 K

Figure 13 (a) NO, H₂O の実測吸収スペクトル 横軸レーザー温度

(b) NO, H₂O の実測吸収スペクトル 横軸発振波数



<計算条件>

圧力条件: 60 kPa

温度条件: 303 K

レーザー半値幅 0.2 cm⁻¹

(コンボリューション時)

Figure 14 NO と H₂O の予測スペクトル

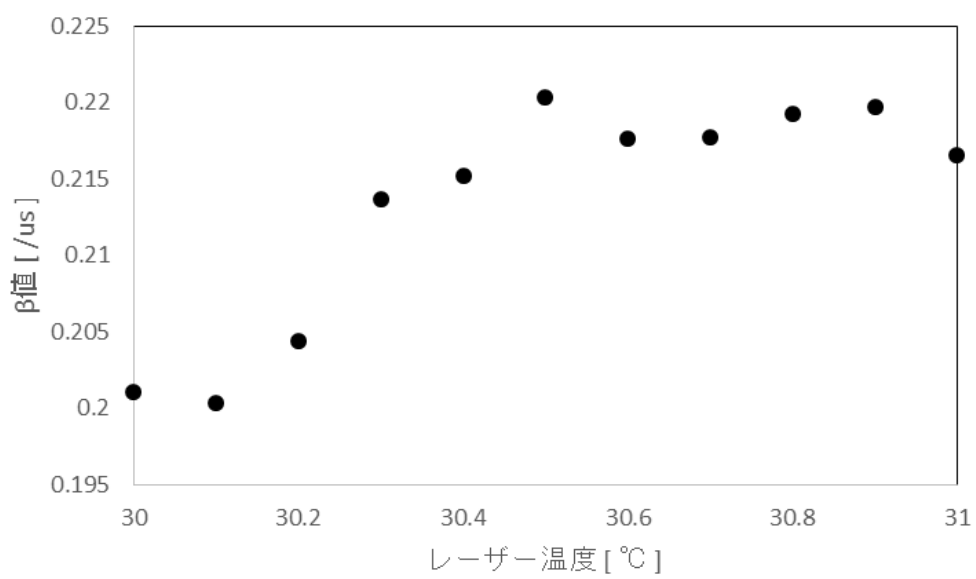


Figure 15 レーザー温度 30°C~31°Cのときの NO スペクトル

3.2. CRDS の評価

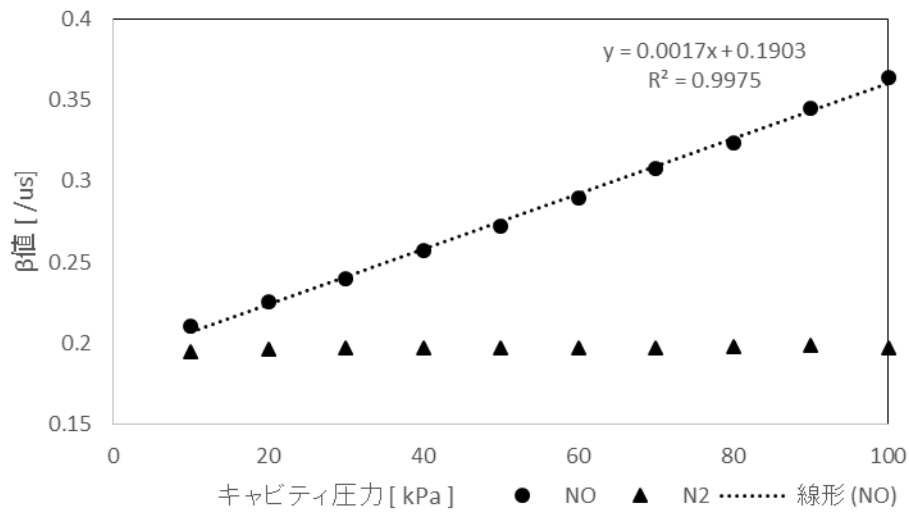
3.2.1. キャビティ内圧力条件の選定

CRDS はキャビティ内に吸収物質がある場合とない場合のレーザー光の減衰速度の差から濃度を求める手法だが、キャビティ内圧力が上昇していくと、存在する分子数が増えるため、吸収が強くなり減衰速度が速くなると予想できる。しかし圧力を高くしていけばいくほど目的物質は圧力広がりの影響を受け、吸収がブロードになっていく（吸収強度が下がる）ため、減衰速度が落ちていくということも予想される。それらの相関から本研究において最適な圧力条件が存在するという考えから、 N_2 と NO のそれぞれについて 10 kPa~100 kPa の間で圧力を変化させつつ、計測される β 値について調べてみた。この圧力範囲に設定した理由としては、本研究が大気計測を目的としているため、大気圧以下での計測を念頭としているからである。

レーザーの条件を温度 30.5°C、ドライバ電圧 13.30 V、パルス幅 20 nsec~100 nsec、繰返し数 5 kHz とし、キャビティ内圧力を 10 kPa~100 kPa の間で 10kPa ずつ変化させたときに NO ならびに N_2 の吸収がどのように変化するか計測した。その結果 Figure 16 で示すように、 NO については吸収の大きさが圧力に概ね比例するという結果が得られた。圧力広がり と 分子数の増加 という二つの影響を考えると一次で近似することは適切でないような気がしたが、少なくともこの条件下におけるこの圧力範囲では一次で近似して問題ないことが分かった。 N_2 に関しては、圧力を変化させても β 値に大きな変化は見られなかった。 N_2 の結果から圧力変化によるミラー間距離の変化（ミラーマウントの押しつけの仕方の変化による光路の微小な変化）は無視できると評価できる。

この実験から、この条件下におけるこの圧力範囲では分子数の増加による吸収強度の増加の

影響のほうが、圧力広がりによる吸収強度の減少の影響よりも十分に大きく効いており、圧力広がりの影響は無視することができるという結論を得られた。この結果から圧力がこの範囲では高ければ高いほどシグナル強度が強くなり、検出限界が向上することが予想できるが、実際に大気計測を行う際には目的物質である NO の他に H₂O や CO₂ の干渉影響が懸念されるため、圧力は低いほうが望ましい。しかしシグナル強度がある程度強くないと感度が下がってしまうため、本研究では 60 kPa 条件で計測することで、他の物質の干渉影響をできるだけ抑え、比較的強いシグナル強度も確保できるようにした。



< 測定条件 >

温度条件: 303 K

レーザードライバ電圧 : 13.30 V

レーザー温度 : 30.5 °C (波数 1900.1 cm⁻¹)

サンプルガス : NO ガス 1 ppmv

Figure 16 圧力を変化させたときの N₂, NO の吸収の変化

3.2.2. フィッティング範囲の最適化

2.3. で検出器が受け取ったシグナルはアンプによって増幅されたのち PC に取り込まれ、PC 上の LabVIEW 解析ソフトによって解析されると述べた。解析ソフトにより得られた減衰波形を Exponential Fitting することで RDT (正確には RDT 逆数値 : β 値) が得られる。この際 Exponential Fitting は得られた減衰波形のすべての部分について行うわけではなく、あらかじめ手動でフィッティング範囲をプログラム上で設定し、以後はそのフィッティング範囲のもとで解析を行っていくという仕様である。

このフィッティングは、ノイズの大きさがどの範囲においても一様でシグナルが安定したものならば減衰波形中の初期の範囲で行ったほうが減衰速度を正しく評価できる。時刻が遅くなればなるほど減衰の絶対量に対してノイズが相対的に大きくなり評価を適正に行えない可能性があるからである。しかし、実際にはレーザー、検出器、キャビティ圧力、ポンプの引き方による流速の微細な変化等様々な要因により、ノイズが一様に乗らず、シグナルが不安定となる範囲が存在してしまうことが一般的である。フィッティングはそういった範囲を除いて行ったほうが計測精度が向上するため、どの範囲でフィッティングを行うべきか本装置における最適なフィッティング範囲を調べてみた。

Figure 17 に PC 上の LabVIEW 解析ソフトのリングダウン設定のページを示す。橙色の丸で囲んだ部分でフィッティングを行う範囲がデータのポイント数で設定できる。一度フィッティング範囲を設定してしまうと計測を行っている間はその範囲を変更することはできない。その仕様のため、 N_2 ガスをキャビティに流し続け、セルの温度を 30°C で固定し、圧力は 10 kPa として、一定時間ずつフィッティング範囲を変更しながら計測される β 値の分散を標準偏差として求めた。その結果を Figure 18 にまとめた。Figure 18 から N_2 ガスを流すときはフィッティング範囲を 250 ポイント

～1600 ポイントとすることで B 値の分散を最小に抑えることができた。またフィッティング範囲を広くすればするほど分散を抑えることができるとわかった。これは得られた減衰波形にランダムノイズしか乗っていないため、広い範囲でフィッティングしたほうがランダムノイズの影響を小さくすることができるためである。

この実験と同じときに、250～1600 ポイントと 250～1100 ポイントのそれぞれのフィッティング範囲で 10 ppmv NO ガスを用いて検出限界を計測したところ、250～1100 ポイントでフィッティングを行ったほうが、検出限界は向上するという結果が得られた。これは N₂ をみているときは吸収がないため減衰波形が緩やかだが、NO ガスを見ているときは吸収の影響で減衰波形が急になり、最適なフィッティング範囲が変わってしまうことに問題がある。

減衰の様子は吸収物質やそのときの様々な要因によるノイズの影響などによって変わるため、このフィッティング範囲は減衰波形の様子を見てその都度変更する必要がある。

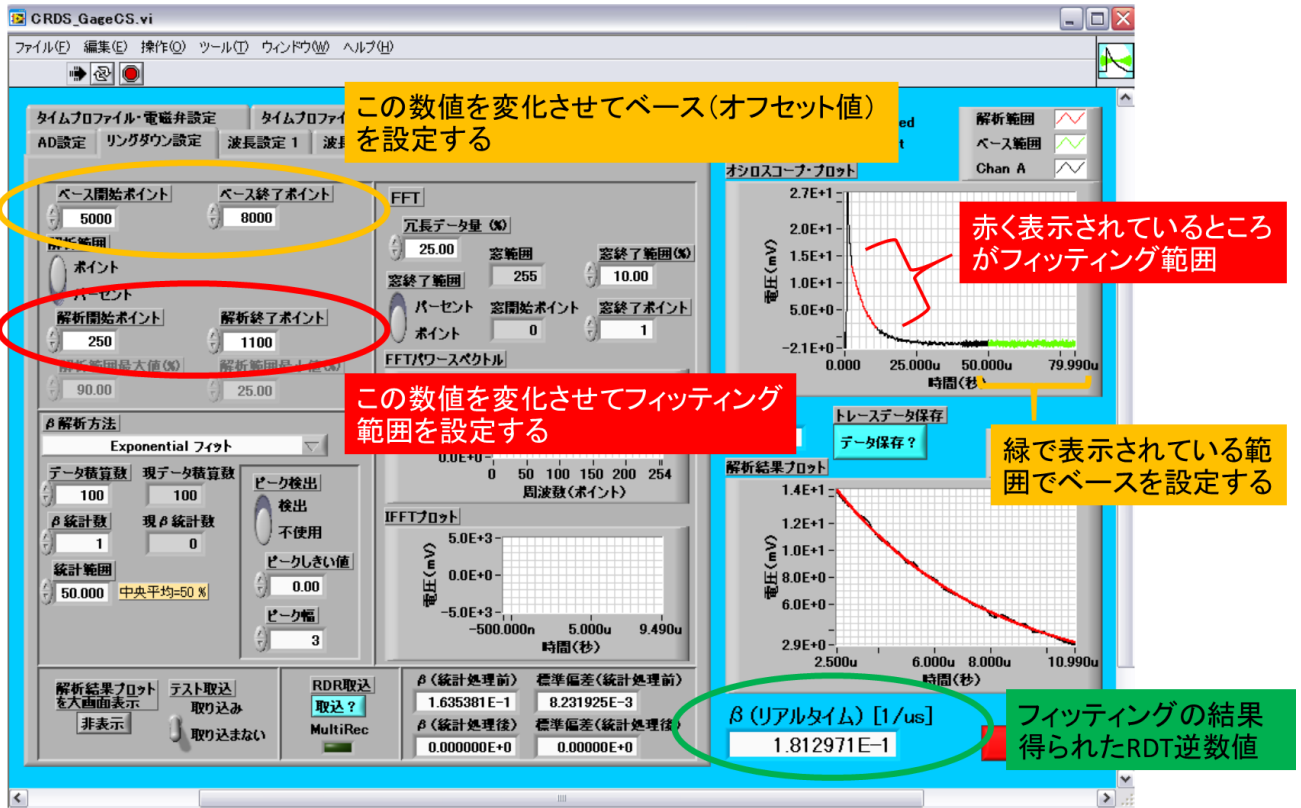


Figure 17 解析ソフト上のリングダウン設定ページ

フィット範囲(ポイント)	標準偏差	順位
250~1600	7.55E-04	1
250~1300	8.68E-04	2
250~1100	1.03E-03	3
400~1300	1.17E-03	4
250~1000	1.19E-03	5
250~800	1.36E-03	6
400~1100	1.60E-03	7
600~1300	1.86E-03	8
250~600	2.38E-03	9
400~800	2.38E-03	10
600~1100	3.40E-03	11
400~600	5.92E-03	12
250~400	7.76E-03	13
600~800	8.06E-03	14
800~1100	1.08E-02	15

Figure 18 フィッティング範囲ごとのβ値の偏差

3.2.3. アラン分散を用いた装置の時間安定性の評価

アラン分散とはレーザーの強度やスペクトルの中心波数、レーザー温度・電流値・周波数などの安定性の評価に使われる指標の一つである^[30]。アラン分散からは評価対象のノイズ特性を評価することができる。アラン分散プロットは計測時間間隔 τ と、その時間間隔で平均したデータの分散 σ_A^2 の関係性を示したものであり、縦軸にアラン分散 σ_A^2 、横軸に計測時間間隔 τ をとることでノイズの特性を評価するとともに、安定性を見積もることができる。ある計測パラメータ x の N 個の時系列データ (x_1, x_2, \dots, x_N) の安定性を評価するとする。この時系列データの平均値 \bar{A} と分散 σ^2 は次のように定義される。

$$\bar{A} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (8)$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{A})^2 \quad (9)$$

一般的に N 個の時系列データは m 個のデータセットごとに平均化処理（積算処理）が行われ、 S 個のサブセットに分けられる。

$$S = \frac{N}{m} \quad (10)$$

S 個のサブセットのそれぞれの時間平均値 \bar{A}_n は次のようになる

$$\bar{A}_n = \frac{1}{m} \sum_{l=1}^m x_{(n-1)m+l} \quad (11)$$

ここで、 n はサブセット番号、 m はサブセット中のデータの個数を表す。このときのアラン分散 $\sigma_A^2(m)$ は定義により次式で与えられる。

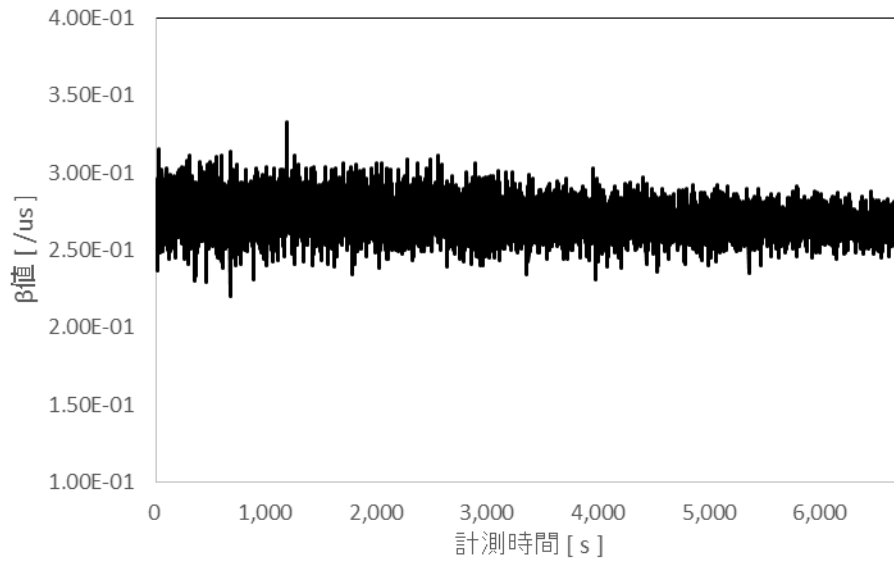
$$\sigma_A^2(m) = \frac{1}{2(S-1)} \sum_{n=1}^S [A_{n+1}(m) - A_n(m)]^2 \quad (12)$$

$\sigma_A^2(m)$ を m に対してプロットすることで、アラン分散プロットが得られる。1つのデータを取得するのにかかる時間を Δt とすると、データを時間平均することを含めた計

測時間間隔（積算時間） τ は $m\Delta t$ となる。アラン分散プロットは、アラン分散 $\sigma_A^2(m)$ を縦軸、計測時間間隔 τ を横軸にそれぞれ対数軸でプロットしたものである。計測パラメータ x に影響するノイズがホワイトノイズであるとき、ノイズの大きさは m 個のデータを平均化することによって $1/\sqrt{N}$ の大きさになる。アラン分散プロットにみられるように、平均化するデータ数を多くとり、計測時間間隔を長くするほどホワイトノイズは小さくなり、アラン分散は小さくなる。しかし、ノイズはホワイトノイズのように一様なノイズだけでなく、ガス圧力・温度変化、電磁的ノイズなど多岐にわたって存在し、これらが原因である時間で値がドリフトすることがある。こうしたドリフトの影響でアラン分散はある時間間隔のときに最小値をとり、このときの積算時間は最適となりもっともよいデータがとれる。本研究では、計測したデータは時間ごとの連続したデータであるので、このアラン分散プロットを用いて本装置の安定性を評価することとした。また本研究は大気中 NO_x 濃度計測を主眼に置いており、大気中 NO_x 濃度は 1 分～2 分間隔で変化していると考えられるので、大気計測時の本手法における最適な積算時間は 100 秒程度と考える。

実際にアラン分散プロットを作成する際には、キャビティ中に N_2 ガスを数時間程度連続して流し、それによって得られたデータからアラン分散プロットを作成し、評価を行う。本研究を行う中で、レーザーや検出器を途中から同じタイミングで別のものに変更したが、この変更によって装置に影響するノイズが変化すると考えられるので、その際の安定性の変化を調べた。レーザー、検出器を変更する前に得られたアラン分散プロットを **Figure 19 (a)** に、変更後のアラン分散プロットを **Figure 19 (b)** に示す。これらのプロットから、レーザーと検出器を変更した後の 100 秒積算におけるアラン分散の値はそれらを変更する前の 100 秒積算におけるアラン分散の値よりも 1 桁以上小さくなっていることがわかる。アラン分散が小さくなることでホワイトノイズの影響を小さくすることができ、結果的に S/N の向上につながる。

(a)



レーザーと検出器変更前のアラン分散プロット

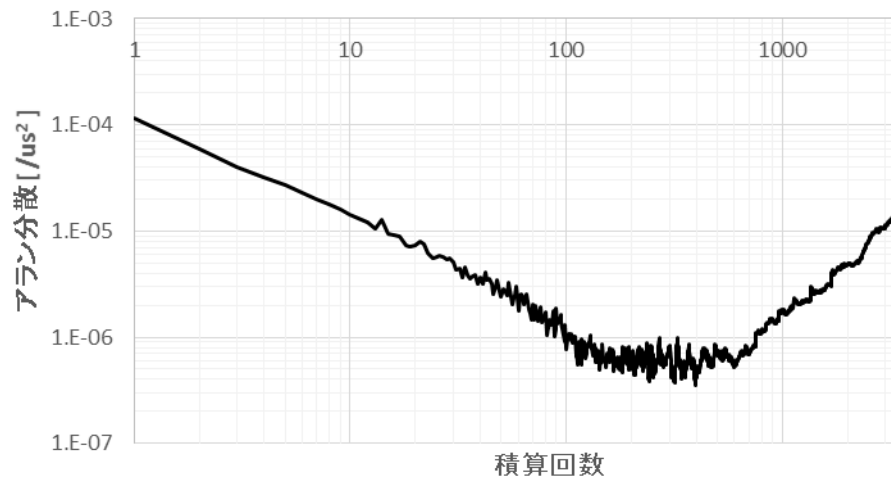


Figure 19 (a) レーザーと検出器変更前のアラン分散プロットとそのときの生データ

(b)

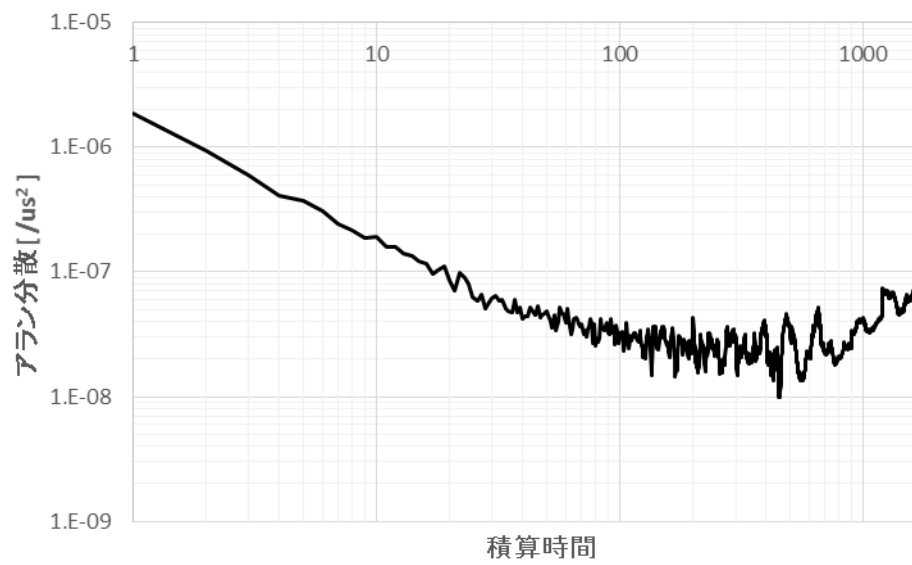
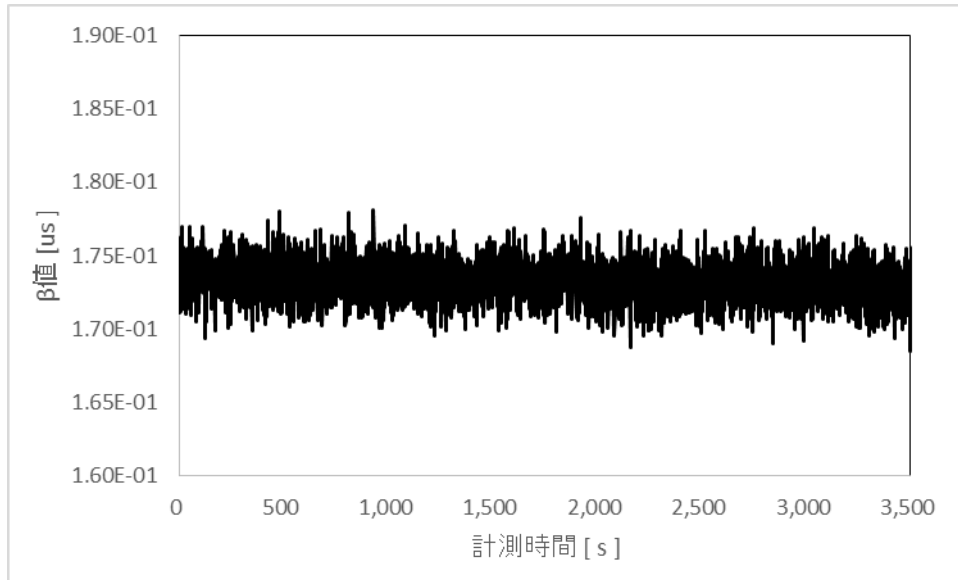


Figure 19 (b) レーザーと検出器変更後のアラン分散プロットと生データ

3.2.4. 検出限界の算出

3.2.1.でキャビティ内圧力条件について考察し、干渉物質の影響とシグナル強度の兼ね合いから 60 kPa 条件で計測を行うこととした。しかし干渉物質の影響を今よりも抑えることができるようなリムーバーやドライヤが開発されれば、圧力条件はより高い圧力条件で計測したほうが感度は向上すると考えることができる。実際に CO₂ に関しては二酸化炭素ガス除去装置というものが存在し、大気中 CO₂ 濃度を 10 ppm 以下にまで下げることができるものも開発されている^[32]。

そこで大気を実際に計測することを想定して、以後の実験ではキャビティ内圧力を 60 kPa, 100 kPa として行うこととした。これについては大気 (約 100 kPa) をそのままポンプで引きながらフローで計測する場合 (キャビティ内圧力を 60 kPa に維持できると想定) と、大気を一度ダイヤフラムポンプ等で引き入れ、大気圧力よりも高い圧力でキャビティに導入する (キャビティ内圧力を 100 kPa に維持できると想定) 場合の二つを想定している。

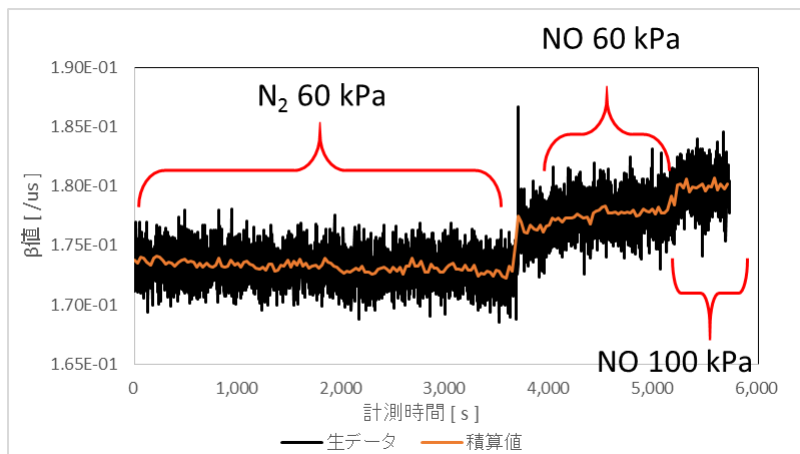
検出限界を求めるにあたり、大気濃度レベルの NO を計測できる必要がある。そのため 1 ppmv の NO ガスを N₂ ガスによって 50 倍に希釈し、20 ppbv の NO ガスを作成し、これを用いてキャビティ内圧力が 60 kPa, 100 kPa のときのそれぞれで検出限界を求めた。このとき得られた RDT 逆数値 (8 値とする) の推移とそれぞれの条件における積算回数 1, 50, 100 回積算のときの検出限界の値を Figure 20 に示した。この結果より、キャビティ内圧力が 60 kPa のときの検出限界は 1 回積算時 12 ppbv, 50 回積算時 3.2 ppbv, 100 回積算時 2.9 ppbv となり、100 kPa における検出限界は 1 回積算時 8.3 ppbv, 50 回積算時 2.2 ppbv, 100 回積算時 2.0 ppbv と求まった。またこのときの NO 計測時の標準偏差の値からおよそ 1 ppbv の精度で検出できることも計算から求まった。

また別の手法で、標準ガスを N₂ ガスによって希釈し、NO の混合比を変化させるこ

とにより、その時に得られる検量線からシグナル強度とノイズの比 (S/N)が 2 となる
ときの濃度を、近似線を外挿して求めることで検出限界を算出した。そのときの結果
を Figure 21 に示す。

この値から自動車排ガス中 NO_x濃度が数 ppmv～数十 ppmv、大気中 NO_x濃度が数
ppbv～100 ppbv であることを踏まえると、本手法は検出限界という点において、自動
車排ガス中 NO_x計測、実大気中 NO_x計測において十分な感度を有するということが
示された。パルス発振の QCL を用いた NO 計測は本研究室の住澤が先行研究として
行っている^[33]が、そのときの検出限界は 30 秒積算で 10 ppbv であり、本研究ではこ
の値を 5 倍程度向上することができただけでなく、パルス発振レーザーによる大気中
NO_x濃度計測の可能性を示唆することができたという大きな意義があると考ええる。

(a)



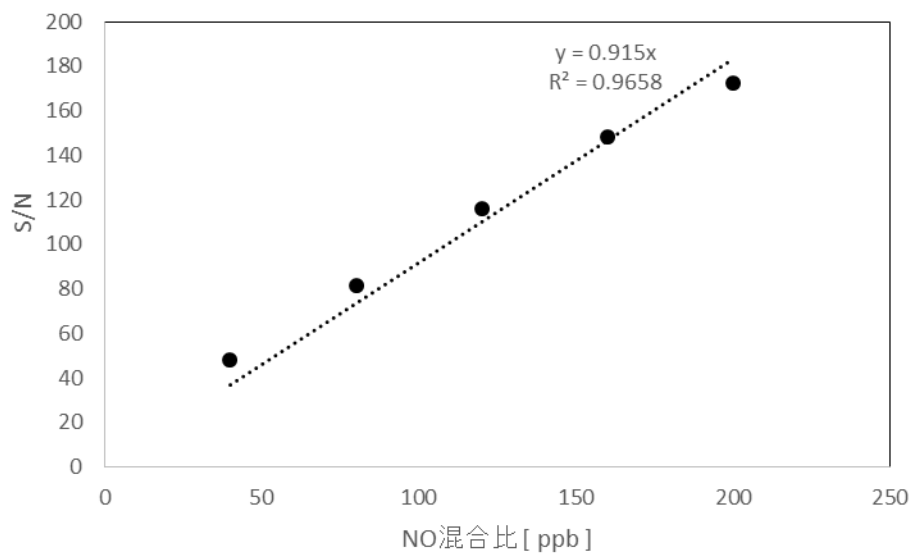
< 測定条件 >
 キャビティ内温度 : 30.0 °C
 ガス流量 : 2 slm
 レーザー温度 : 30.50 °C

(b)

1回積算	平均値	標準偏差	検出限界 [ppbv]
N2	0.173	1.40E-03	
NO (60kPa)	0.178		12.08
NO (100kPa)	0.180		8.29
50回積算	平均値	標準偏差	LOD
N2	0.173	3.69E-04	
NO (60kPa)	0.178		3.18
NO (100kPa)	0.180		2.18
100回積算	平均値	標準偏差	LOD
N2	0.173	3.39E-04	
NO (60kPa)	0.178		2.92
NO (100kPa)	0.180		2.00

Figure 20 (a) 20 ppbv NO ガスの 60 kPa,100 kPa 圧力条件における β 値の推移

(b) 得られたデータから求めた各条件における検出限界



混合比 [ppb]	S/N
200	172.6
160	148.0
120	115.9
80	81.3
40	47.9

< 測定条件 >

キャビティ内温度 : 30.0 °C

ガス流量 : 1 slm

レーザー温度 : 30.50 °C

Figure 21 NO 濃度変化における S/N 比の推移

3.3. 紫外 LED コンバータの作製とその評価

3.3.1. 紫外 LED コンバータの作製にいたる経緯

1.4.で述べたとおり、本研究では当初 NO₂ の NO への変換において調布市にある交通安全環境研究所からレンタルした紫外 LED コンバータ (Figure) を使用し、本研究における紫外 LED コンバータの役割やその扱いについて習熟した。こちらのコンバータは直列につないだ二つのセルの中にサンプルガスを導入し、そこに 360 nm 付近の波長の紫外光を照射することで NO₂ を NO に変換するものである。セルの長さは 17 cm、直径 5.7 cm、チューブ部分を合わせた体積が 438 cm³ となっている。Figure 22 をみるとわかるように、セルの両端には 12 個の LED がとりつけられており、片側 6 個ずつ発振することで一回の照射あたり 1.8 W の出力をする。1 ppmv NO₂ ガスを流量を 1 Lm~400 ccm の間で 200 ccm ずつ変化させながら変換効率を求めたところ、どの流量においてもおよそ 90 % の変換効率を達成することができた。

この実験のなかで紫外 LED コンバータの扱いを習熟し、またコンバータによって NO₂ が十分に NO に変換できることを示し、本研究における有用性を示すに足る結果を得た。一方でこうした LED を用いたコンバータは一般的に常監局や実験室等での使用を想定したものが多く、可搬性を有しないためフィールド計測に不適切であるという問題については解決にいたらなかった。

本研究においてはフィールド計測を行うために装置全体として可搬性を有することが必要条件だったため、可搬性を有し、かつ公定法に準じた手法として使用されている化学発光法の規定である変換効率 95 % 程度を達成できるような高変換効率のコンバータを作製することとした。

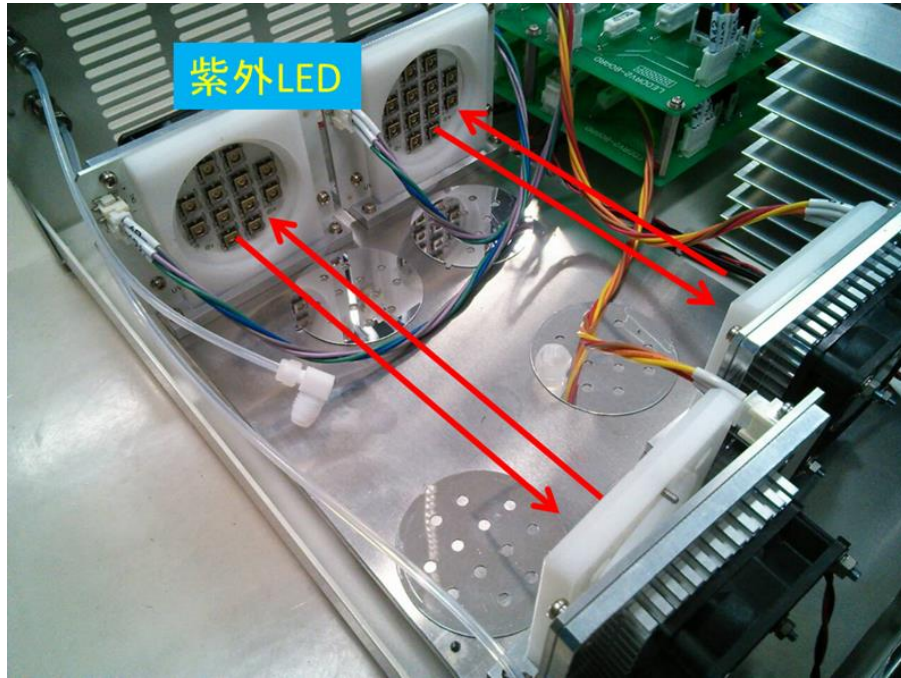


Figure 22 交通研からレンタルしたコンバータのセルの両端に設置された LED 構成

3.3.2. 紫外 LED コンバータの作製

紫外 LED コンバータを作製するにあたり、まず使用する LED を探した。Figure に示した図をみると、360 nm の波長よりも 375 nm 付近の波長のほうが干渉物質の影響をより小さく、かつ NO₂ の吸収がより大きいことがわかる。そこで 375 nm 付近の波長の光を発振する LED を探したところ、Figure 23 のような LED を見つけることができた。この LED (ナイトライドセミコンダクター社製 型番 NS375L-6SVG 寸法 6.3×6.3×1.4 mm) の一つ当たりのパワーは 0.71 W である。この波長域における干渉物質と NO₂ の吸収の関係を Figure 24 に示す。この波長域に変更することで交通研からレンタルしたコンバータよりも干渉物質の影響を減らすことができ、かつ NO₂ の吸収がより強いため変換効率の向上が期待できる。

次に目標の変換効率を 90% に設定し、必要となる LED の総パワーを下記の式から計算して求めた。

$$N_p \times \sigma_{NO_2} \times \Phi = \text{変換効率} \quad (13)$$

N_p : 光子数 σ_{NO_2} : NO₂ 分子の 375 nm における吸収断面積

Φ : 量子収率

$$N_p = \frac{P \times \Delta t}{hc/\lambda} \quad (14)$$

P : LED の総パワー

Δt : セル中の滞留時間

h : プランク定数

λ : 375 nm

この計算から必要となる総パワーは 4.05 W と求まり、必要な LED の個数が 6 個以上と求まった。以上と書いたのは LED の上に置くサンプルガスが通るガラスセルのこの波長における透過率をまだ設定していなかったためである。

続いて LED を照射するサンプルガスが通るガラスセル（パイレックス製：組成石英 80.7%、酸化ホウ素 12.9%、酸化ナトリウム 3.8%、酸化アルミニウム 2.2%、酸化カリウム 0.4%）を 2 種類設計した。それぞれをガラスセル A、ガラスセル B と呼ぶこととし、Figure 25 に示す。それぞれのセルで変換効率を求めた結果については後述する。このガラスセルの透過率はどちらも Figure 26 のようになっており、375 nm の波長に対しては約 83 %の透過率である。

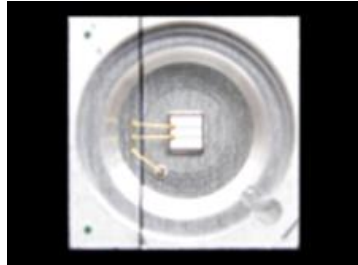
この透過率等から必要な LED の個数を再計算し、合計で 10 個の LED を使用することとした。Figure 27 のように 10 個の LED を 5 個ずつ縦に並べ、ガラスセルが二つのときは直列にセルをつないで LED の上に配置できるようにした。

最後にガラスセルの上に設置するミラーを設計した。作成したミラーの写真を Figure 28 に示す。このミラーは LED から発振された紫外光がガラスセルを透過したのちに再度ガラスセル中に戻るようにするためのものである。このミラーによりさらなる変換効率の向上が見込める。

以上の工程を踏まえ、紫外 LED コンバータを作製した。作製したコンバータを Figure 29 に示す。内部の構造がわかるようにミラーは取り外して写真を撮ってあるが、実際に使用する際にはガラスセルの上にミラーをかぶせた状態で行う。コンバータの概略図についても Figure 30 に示す。LED の基板を設置した台の下に小型のファンを取り付け、LED により発せられた熱が逃げるようにした。

蛇足だが、コンバータ用の電源（Vic 電源と HV 電源）と温度調節用 TEC コントローラも持ち運びしやすくするために固定する台を設計して電源、温調ユニットとして使用しやすくした。こちらを Figure 31 で示す。

(a)



(b)

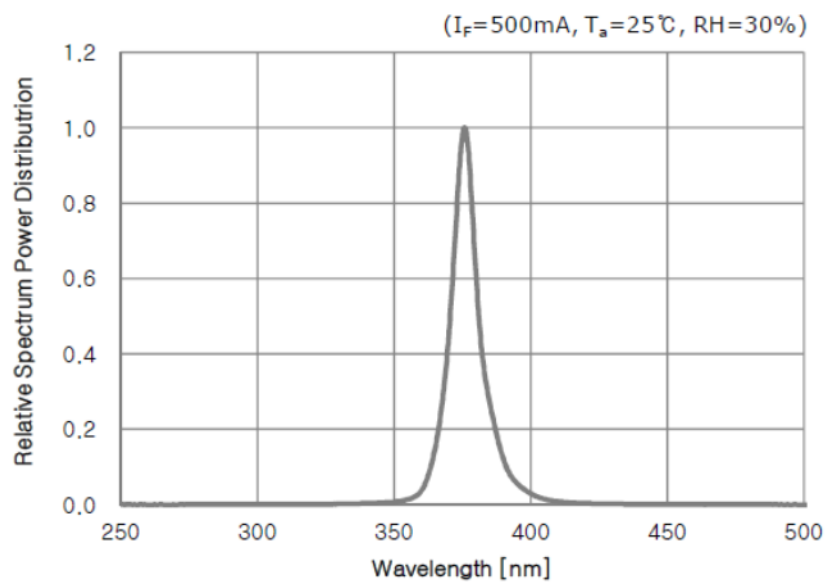


Figure 23 (a) 紫外コンバータ用 LED 写真^[34] (b) LED の発振スペクトル^[35]

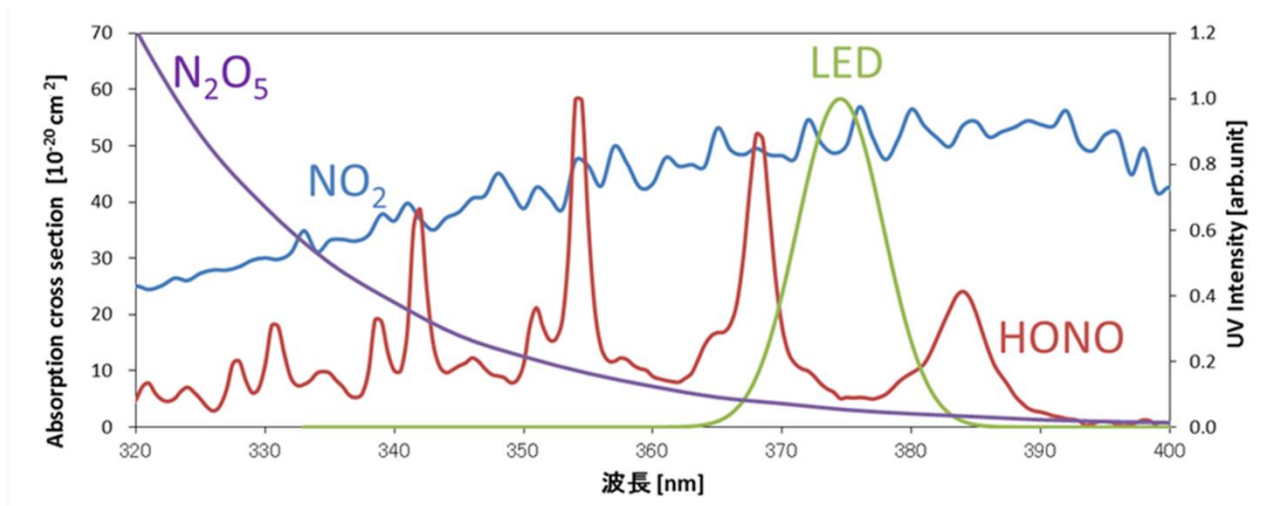
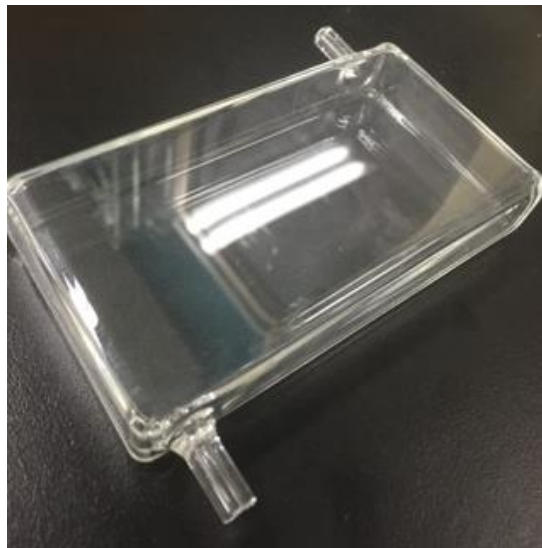


Figure 24 ナイトライド製LEDの発振スペクトルと NO_2 と干渉物質のスペクトル

(a)



ガラスセル A

寸法 100×140×10 mm

材質 パイレックス製

(b)



ガラスセル B

寸法 90×15×10 mm

材質 パイレックス製

Figure 25 (a) 設計したガラスセル A (b) 設計したガラスセル B

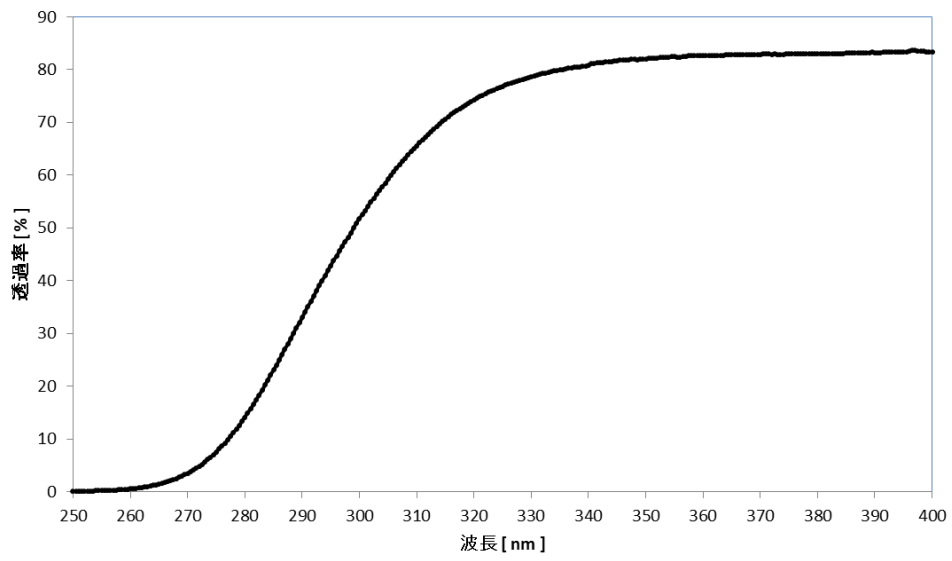


Figure 26 ガラスセルの透過率

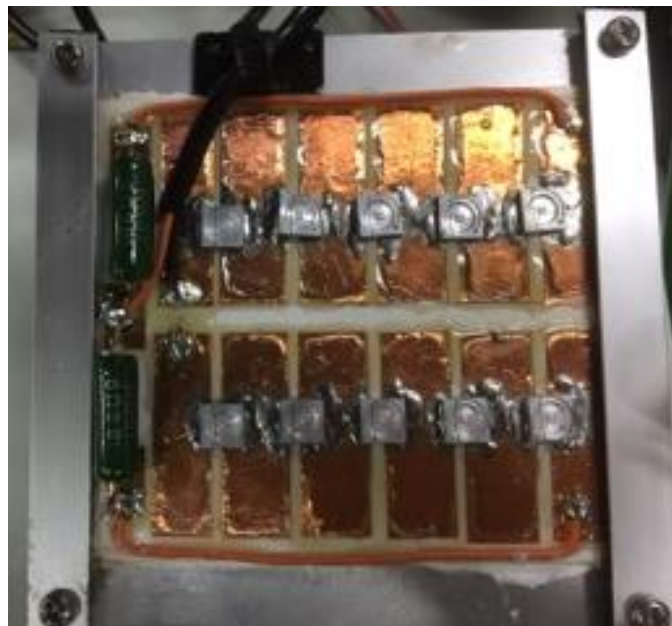
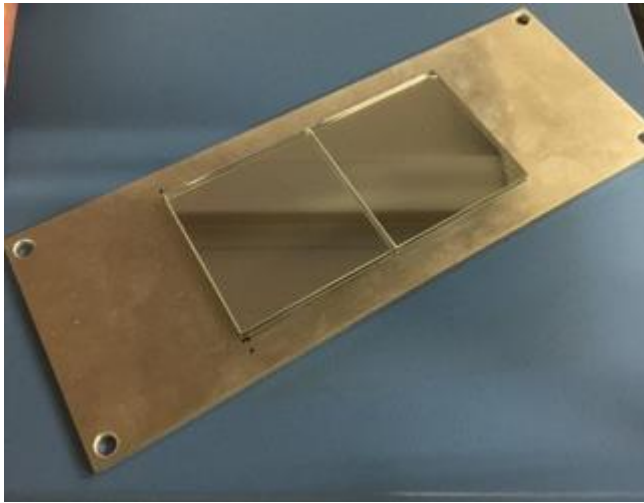


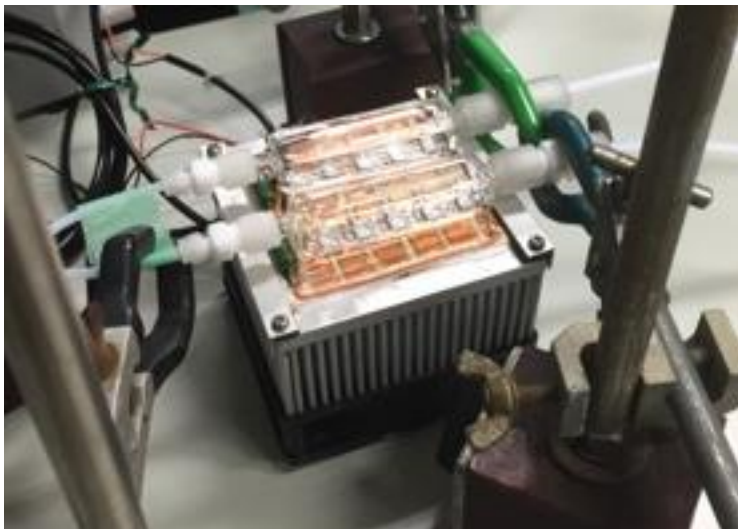
Figure 27 紫外LEDコンバータのLED基板（中央に5個ずつ2列にLEDを配置）



375 nm における反射率 : 95 %

寸法 50×100×3 mm

Figure 28 ミラー写真



チューブ部分を除いた寸法

10×10×14 mm

重量 : 1 kg

Figure 29 作製した紫外 LED コンバータ

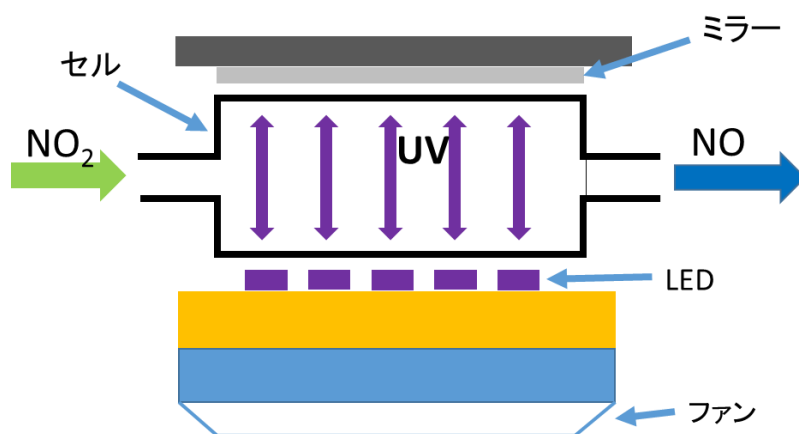


Figure 30 紫外 LED コンバータ概略図



Figure 31 レーザー用電源、温調ユニット(左手前 :TEC コントローラー
中央 :Vic 電源 右 :HV 電源)

3.3.3. 紫外 LED コンバータの変換効率の評価

作製した紫外 LED の変換効率を求めるにあたり、NO₂ ガスと N₂ ガスを用いて様々な濃度のサンプルガスを合成したものを紫外 LED コンバータに導入し、それぞれの濃度において市販の NO_x 計（日本サーモ製、型番: Model 42i）により計測した。このときサンプルガスが通過するガラスセルがガラスセル A のときとガラスセル B を直列につないだときのそれぞれにおいて変換効率を求めた。

まずミラーの性能についても確認したかったため、ミラーがある場合とない場合のそれぞれをガラスセル B が一つのとくと二つのとこのそれぞれで確認した。そちらを Figure 32 に示す。この実験によりミラーにより変換効率が 5 %～8 %向上していることがわかった。

緒言でも述べたとおり、コンバータに求められているものは高い変換効率よりも変換効率をどの濃度、計測時間においても安定した変換効率をだせることであるという考え方もあるため、変換効率の安定性についても評価していく。

まずガラスセル A を用いて変換効率を求めた。10 ppmv NO₂ ガスをコンバータ内を通過させ市販の NO_x 計に導入した。始めの一定時間はコンバータの電源をいれずに NO₂ の濃度を読み取り、その後コンバータの電源をいれて NO₂ を変換し、NO_x 計の読みから変換効率を求めるという手順を取った。このときの市販 NO_x 計の読み取ったデータを Figure 33 に示す。10 ppmv NO₂ ガスを用いたが NO_x 計の読みは 8 ppmv 程度となった。NO₂ ガスボンベの中で NO₂ の劣化が起きており、NO₂ 混合比が変化したことが原因と考えられる。こういった劣化は 1 ppmv NO₂ ガスボンベを使用した時も同様のことが起きており、本論文の中では NO_x 計の読んだ混合比を正しい値として表記することとした。このデータから変換効率を求めると 88 %と求まり、理論値の 90 %よりも少し低い値となった。ガラスセル A の LED が照射される

面の面積が、基板上の LED の設置された面積に対して大きいので、光があたらずに通過してしまう NO₂ が存在するため、変換効率が理論値に達しなかったのではないかとと思われる。またセルのサイズが LED 面積に対して大きいと、サンプルガスの流量が変化した際にセル内での滞留の仕方が変わってしまうことにより、変換効率を安定して出せないという問題が生じることが懸念されるので、こちらのセルよりもガラスセル B のほうが安定性という面で有利であると考ええる。

続いてガラスセル B を用いた時の変換効率を求めた。Figure 34 に濃度を変化させたときの市販 NO_x 計の読み取った濃度データとそれぞれの濃度における変換効率を示す。計 7 回ほど濃度を変化させ、それぞれの濃度のときの変換効率について求めたところ、7 回の平均変換効率は 76 %、標準偏差は 2 % と求めた。これは大気計測を考えた時に、たとえば NO₂ の濃度が 10 ppbv だったときに 200 pptv 程度の誤差範囲であり、濃度が増えたとしても十分に安定した効率で変換する能力があるということを示せた。理論的にはこのコンバータを用いれば変換効率 90% を達成できるはずだが、セルと接続するジョイントのサイズの関係でミラーが最適な配置で設置できないことや、LED 基板の抵抗の位置によりガラスセルが少し LED に対して浮いてしまったことによる光の照射量の減少が原因であると考えられる。今回は時間の都合上ガラスセルと基板の再設計を行うことはできなかったが、より高い変換効率を求める際にはそういったことも考慮にいれるべきだろう。

二つの実験により、ガラスセル A のほうがガラスセル B よりも高い変換効率を達成することができたが、先に述べたようにセルのサイズが LED の設置面積に対して大きいためセル内での滞留の仕方が一定でなくなり、変換効率の安定性という面で脆弱であると考えた。対してガラスセル B は変換効率は 80 % 弱ではあるが、安定した変換効率をだせるので、大気計測を行う際にはガラスセル B を用いて計測を行うこととした。

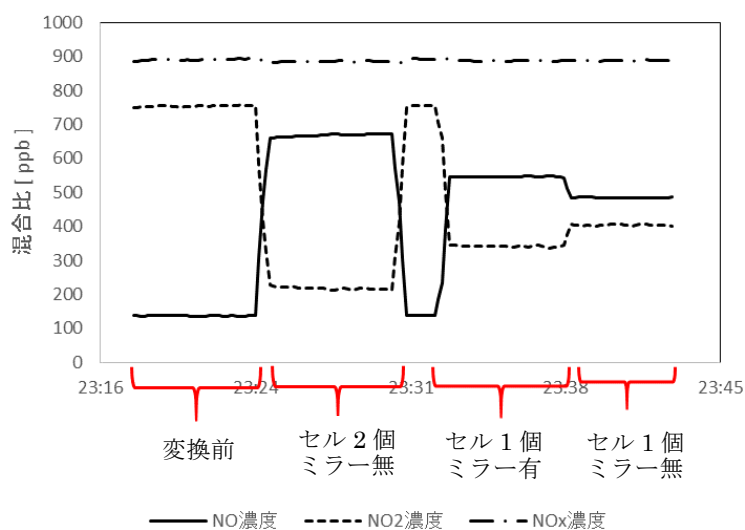
ガラスセル A、B それぞれで求めた変換効率は理論値よりも低いものとなったが、この結果からガラスセルの設計がうまくできていない可能性についても考え、二つの追加実験を行った。

一つはガラスセル B を二つ直列につなぎ、その上にさらにガラスセル A を置き変換するというものであり、その結果を **Figure 35** に示した。これによるとガラスセル A を追加したものは追加する前よりも変換効率が 5%程度向上する結果となった。

もう一つはガラスセル B を縦に二つ重ね、変換するというものであり、こちらの結果を **Figure 36** に示す。こちらもガラスセル B が一つのときの変換効率よりも 6% 向上した。

この二つの追加実験から、設計したガラスセルの高さ方向のサイズが適切でなかったという可能性が示唆された。

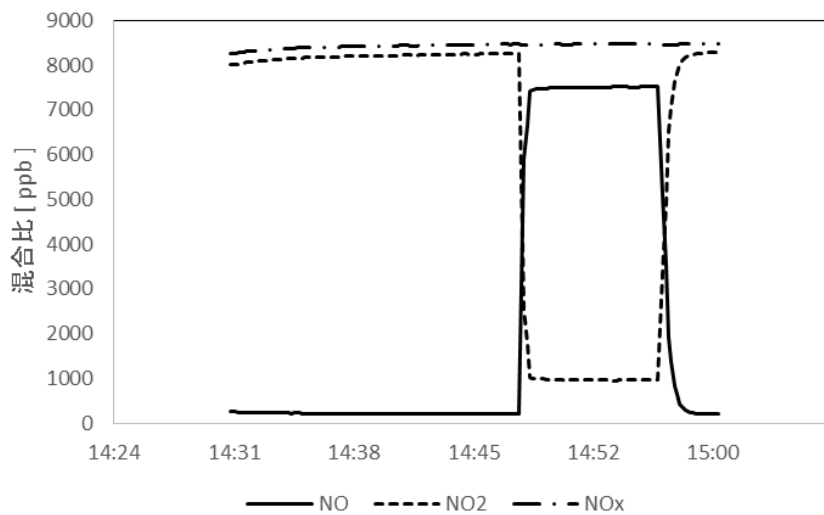
また紫外光がセルの横方向へ逃げて行ってしまうことも変換効率が上がらない原因とも考えられるので、ガラスセル B の側面にそれぞれミラーを配置して、極力 LED からの紫外光が漏れないようにすることがさらなる高変換効率達成への条件であるように考えた。



サンプルガス
 NO₂ 700 ppbv
 流量 : 300 sccm

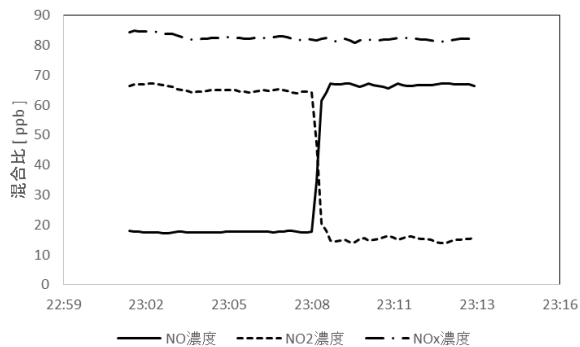
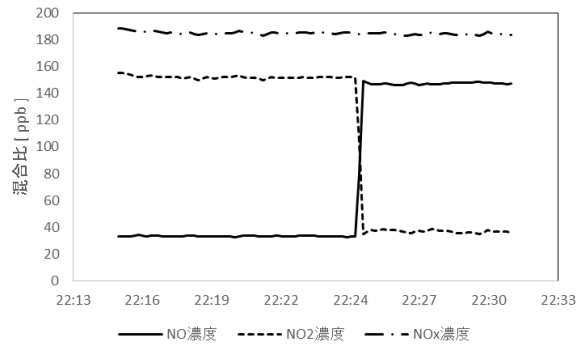
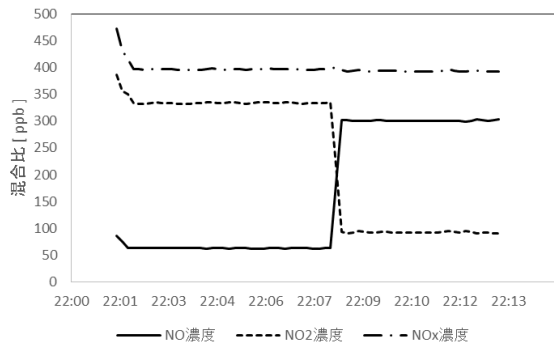
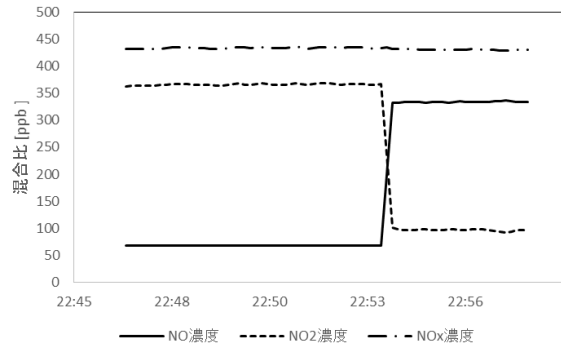
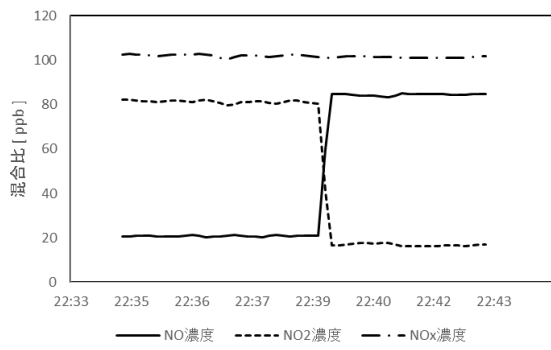
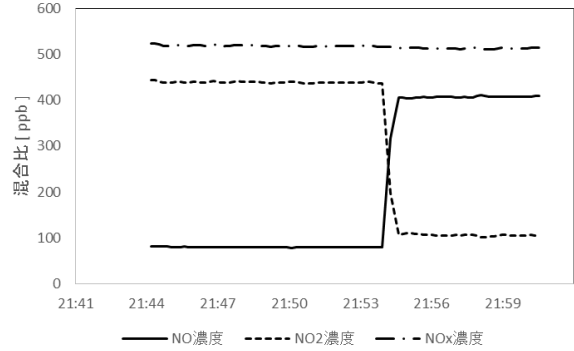
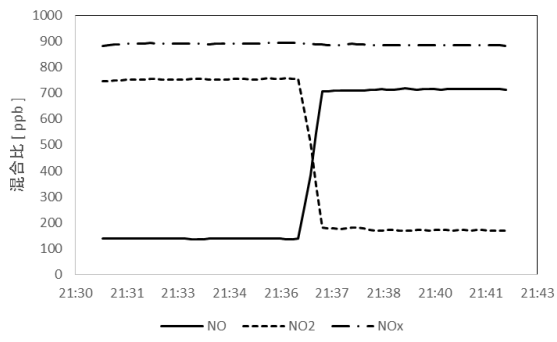
		変換効率
セル2個	ミラー無	0.710
セル1個	ミラー有	0.546
セル1個	ミラー無	0.463

Figure 32 セルの個数ごとのミラーがある場合とない場合の変換効率



サンプルガス
 NO₂ 8 ppmv
 流量 : 300 sccm
 変換効率 88 %

Figure 33 ガラスセル A を用いた時の変換効率



NO2初期濃度[ppb]	変換効率
65	0.766
81	0.791
152	0.759
334	0.722
366	0.737
439	0.761
753	0.774

Figure 34 ガラスセル B を用いた時の変換効率

セルAをセルB上に追加した場合の変換効率

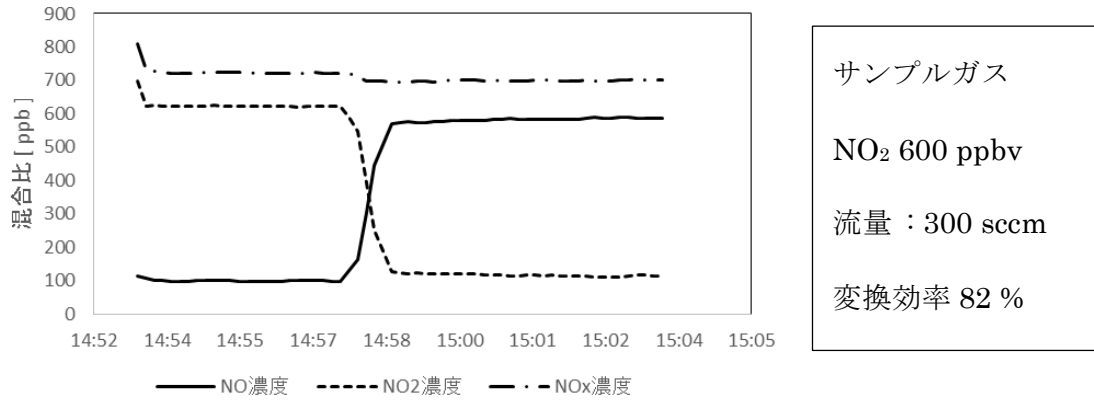


Figure 35 ガラスセル A をガラスセル B の上に配置した時の変換効率

セルを縦に重ねた場合の変換効率

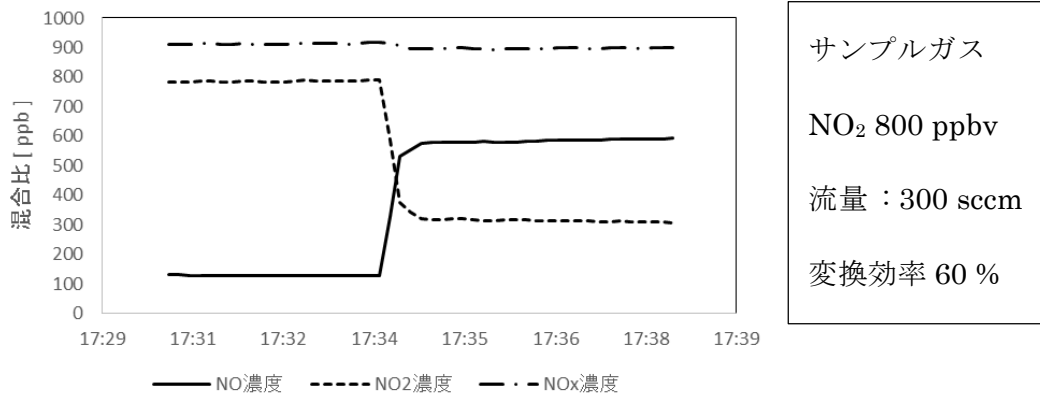


Figure 36 ガラスセル B を一つずつ縦に重ねた時の変換効率

3.3.4. 紫外 LED コンバータの時間安定性の評価

本研究においては紫外 LED の電源を on/off と切り替えることで、on のときは NO と NO₂ をあわせた NO_x 濃度、off のときは NO 濃度のみを計測し、その差分から NO₂ 濃度を求めるという予定であったが、そうした場合 on/off の動作を計測中に何度も行う必要があり、LED への負荷が大きく、コンバータとしての寿命を縮めてしまうことにつながる。また LED にいきなり高い電圧をかけると大きな負荷がかかってしまうため、ゆっくりと電圧をあげていく必要があるが、電圧をすこしずつあげていき LED のパワーが一定になるまでに時間が 10 秒程度かかってしまうことを考えると、連続計測に不向きな方策であると考えた。そこで長時間にわたる連続計測を行うためには変換を行わずに NO 濃度を計測するパスと、コンバータによる変換を行い NO_x 濃度を計測するパスのふたつにわけてそれぞれをバルブで切り替えるという方法をとることとした。こうすることでコンバータは常時電源を on の状態で維持できるため、on/off で切り替える方法に比べ、比較的負荷をかけずにすみ、コンバータの寿命を長くもたせることができる。

このようにしてパスを二つに分けるといった方法をとった場合、紫外 LED を常時点灯させたままにしておく必要がある。このときコンバータ中の LED のパワーが計測中に電圧の微小な変化等によって変化してしまい、変換効率が時間変化してしまうことが考えられる。この影響について評価するために、1 ppmv NO₂ ガスを LED コンバータ中を通して市販の NO_x 計に導入し、3 時間超の連続計測を行った。その計測結果を Figure 37 に示す。

Figure 37 をみると、変換を始めた当初から NO₂ 濃度の値は微小ではあるが徐々に低下していていることがわかる。このことから変換を始めた当初と 3 時間後における変換効率をもとめたところ、それぞれ 73 %と 74 %であり 1 %の差が生まれた。この差について考察する。まず原因を考えると、この実験を行う前と後で LED 電源の電流値等に変化は見られなかったため、LED パワーの影響であると結論づけるのは一概には言えない。他の原因として考えられることとして NO₂ ガスの流量の微小な変化によるものという可能性がある。NO₂ ガスはマスフローによって流量を制御しているが、この流量が微小ずつ変化したのではないかと考えられる。

本研究では大気中 NO_x 計測を主眼に置いており、大気中の混合比が数十 ppbv であることを考えると、この 1 %の差は数百 pptv の差に相当するといえる。

本研究では数日単位といった長時間の連続計測は行うことは今のところ視野に入れていないため、数時間の連続計測の際には、今回のように 1%程度の変換効率の差を見積もるだけでよいが、実用化され、十数時間や何日もかけて行うような計測の際には、より大きな変換効率の差が生まれることも予想できるので、一定時間ごとに校正を行う必要があるといえる。

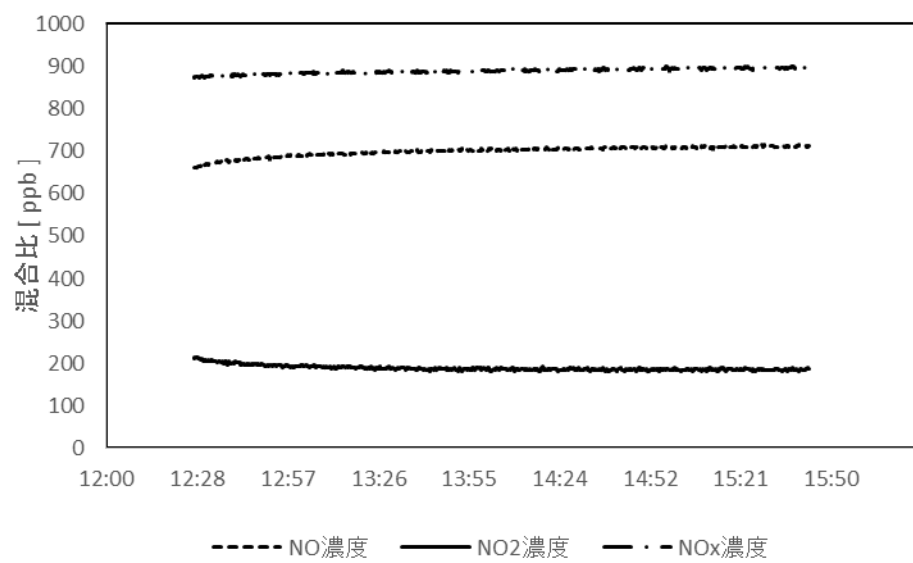


Figure 37 紫外LEDコンバータによる連続NO₂変換

4. 本実験

4.1. 紫外 LED コンバータとキャビティリングダウン分光法を組み合わせた装置による大気連続計測

紫外 LED コンバータ、CRDS の個別評価を行い、本手法による大気中 NO_x を検出可能と判断できたため、pulsed-CRDS による大気 NO_x の連続計測を行うこととした。

大気連続計測時には Figure 8 に示したような配管を組んだ。東京大学柏キャンパス環境棟において、計測は当研究室の実験室(環境棟 1F 137 号室)で行い、サンプルは実験室の壁に取り込み用の穴をあけ、そこから中庭付近の大気を連続で取り込んだ。大気をサンプルとして導入する際は、大気中の微粒子を除去する必要がある。微粒子がセル内に入ると、光を散乱させるため、NO による吸収の検出を妨げてしまう。また、高反射率ミラーに付着することで反射率を低下させ、計測の精度・感度を下げる原因となる。そのため、本実験では空気試料の取り込みラインには HEPA フィルター (TSI Incorporated 製、型番 EEPS3090) を用いて、粒径 $0.3 \mu\text{m}$ 以上の微粒子を 99.97 % 除去した。また、大気中の水分を除去し、 H_2O による干渉影響を軽減するため、メンブレンドライヤ (GL サイエンス製、型番 PD-50T-48MPS) を用いた。メンブレンドライヤとは、吸湿性の樹脂膜を用いた除湿器である。湿潤サンプルガスを樹脂膜の内側に、乾燥パージガスを膜の外側に逆方向に流すことにより、 H_2O が内側のサンプルガスから外側のパージガスに移動し、乾燥したサンプルガスが得られる。製品の仕様上では、サンプルガスの流量が一定であれば、一定の露点温度での飽和水蒸気量まで H_2O が除去されるため、得られる乾燥サンプルガス中の H_2O 濃度は一定であると考

えられる。ドライヤの仕様としてサンプルガスに対し、パージガスは 3 倍程度の流量で流す必要があるため、本研究ではサンプルガス流量を 1 L/min で流し、パージガスを 3 L/min で流すよう流量計で調節した。メンブレンドライヤを用いる際は、ドライヤを通すことによる NO_x の損失を考慮する必要があるが、本研究では時間の都合上、定量的な評価を行えていないため、今後検証を行う必要がある。

本手法では NO と NO_x の二つの濃度を求めるために、コンバータ前でバルブにより、コンバータを通し NO_x 濃度を計測するパスと、通さずに NO 濃度を計測するパスの二つに分け、バルブを 1,2 分間隔（最適積算時間が 100 秒なのと大気中 NO_x 濃度の変化する単位が数分単位であることから）で、手動で切り替えることにより連続計測が行えるようにした。しかし、実際に連続計測を始めるとバルブを手動で切り替える際に、キャビティに導入される流量が変化したり、その影響でキャビティ内圧力が変化したり、またそれによるミラーの押しつけの微小変化が起こってしまうなど問題点が数多く発生し、本手法では安定した大気計測を行うに至らなかった。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不安定な動作を行わず、NO_x 濃度を長時間連続してモニターし、それを同じ時間で同大気を計測している市販の NO_x 計（日本サーモ製、型番: Model 42i）の読んだ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。

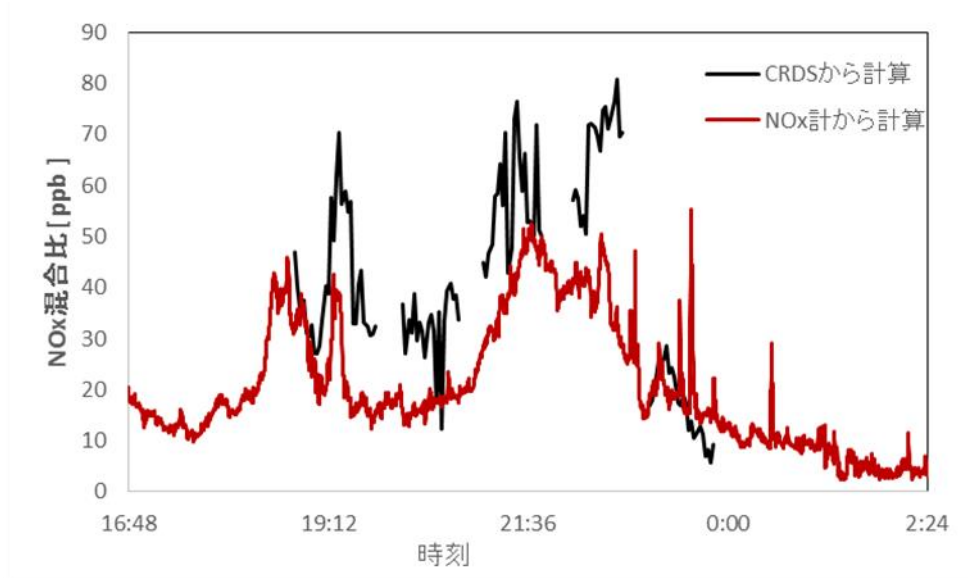
大気連続計測を行い、得られたシグナルを濃度に変換する手順を示す。まず連続計測を始める前に吸収のない N₂ ガスでベースをとり、濃度既知 NO ガスを用いて検量線を作る。また H₂O と CO₂ による干渉影響を排除するため、連続計測の途中で何度か NO_x スクラバーを通した大気を計測することでベースの上昇分として補正を行った。約 5 時間の本計測のなかで、1 時間に 1 度、20 分間のベース計測を行い、計 4 回補正を行った。Figure 38 の中で実測のグラフが途切れている箇所が 4 か所あるがこれが補正を行った箇所である。このとき二つの干渉物質の吸収をブロードな吸収と

して補正したが、CO₂に関しては計測した時間帯の濃度時間変化が一般的に大きい
ため(数十 ppbv 程度の変動)、ベース補正を 1 時間に一度程度で行うことでその影響を
最小限に抑えられたと考える。実際に得られた CRDS のデータにベース上昇ぶんの
補正を行い、得られた β 値を検量線を用いて濃度に変換する。また NO_x 計のデータ
は、NO₂ 濃度に紫外 LED コンバータの変換効率である 76%をかけてその値と NO 濃
度を加えて変換効率を加味した NO_x 濃度を得る。これら二つの濃度を比較したもの
が Figure 38 である。

Figure 38 をみると、濃度の絶対量の誤差が標準ガスを計測しているときに比べて
大きいことがわかる。本計測は NO_x 濃度の比較的高い時間帯に行い、実際に NO_x 濃
度が 20~50 ppbv 程度となるときに計測したため、感度の面でも十分な濃度条件だっ
たはずだが、最大で 50 ppbv 程度の差がある時間も存在し、定量的な評価を行うには
まだ装置として精度が不十分である。しかし一方で一部の時間帯をのぞき、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。

この結果を考察する。濃度の絶対量の差という面では、連続計測に際し、補正を何
度も行う必要があり、バルブを切り替える作業を伴うが、その際にキャビティ内圧力
が変化してしまい、それによってミラーの押しつけ方が変わってしまっているのでは
ないかと考えられる。現在ミラーマウントは 3 つの回転軸によって固定されている
が、こちらの改良を行い、キャビティ内圧力変化によってミラーの押しつけ方が変わ
らないようなマウントを設計するというのが一つの解決策だと考える。また CRDS
により得られた β 値を濃度に換算する際に、事前に計測して得られた検量線を用いる
が、この検量線を作るときに NO 濃度をもっと細かく分けたうえで検量線とするべき
だった。今回は時間の都合上 NO 濃度 1 ppmv のときと 0 ppmv (N₂ ガス時) の二点

で検量線を引いてしまったため、シグナル強度の小さいときの濃度を正確に換算できていないおそれがある。今回のようにシグナル強度が小さいことが予想されるような条件では、検量線を作る際に用いる NO 濃度を大気と同じ程度の濃度を計測して検量線とすべきだった。



キャビティ圧力 : 60 kPa
 キャビティ内温度 : 30.0 °C
 サンプルガス流量 : 1 slm
 積算回数 : 100 回

Figure 38 大気 NO_x 連続計測

5. 結言

本研究では、 NO_2 の NO への変換法として紫外 LED コンバータを使用し、計測法として中赤外パルス発振 QCL を光源としたパルス発振キャビティリングダウン分光法を用い、それらを組み合わせた窒素酸化物計測手法の開発を行った。

紫外 LED コンバータの作製により、従来の問題であった NO_x 濃度の過大評価という問題を抑え、また可搬性を持たせることにより、フィールド計測を行えるようになった。

また pulsed-CRDS では、検出器やレーザーをより安定なものに交換することで、安定性を向上し、検出限界 2 ppbv (100 回積算) を得た。これにより実際に大気中 NO_x が検出可能であることを確認した。

そして二つを組み合わせた本装置により、大気中 NO_x 連続計測を行った。濃度の絶対量の誤差という面で精度に課題はのこるものの、 NO_x 計による計測濃度変化の傾向のおおまかな一致が見られた。これにより本手法の大気連続計測の可能性を示唆することができた。

また研究により判明した課題の解決について提案を行った。得られた知見の多くは NO_x だけでなく、他の物質を LED コンバータと組み合わせた pulsed-CRDS により計測する場合にも応用できる。コンバータにより物質を変換し、その差分から濃度を求める手法により、本来では必要となるレーザー、検出器等の機材を一つで賄うことができ、装置に可搬性をもたせることができるようになるという本研究の意義は、今後様々な大気微量物質のフィールドにおける連続計測手法の開発に対して可能性を提示することができたと考える。

謝辞

修士研究を進めるにあたり、多くの方々から助言・指導・協力をいただきました。簡単にではございますが、ここに謝辞を述べさせていただきます。

まず指導教員である戸野倉賢一先生（東京大学新領域創成科学研究科環境システム学専攻教授）には、大変お世話になりました。大気化学や分光学に関する知識が全くない状態で本研究室に所属した私に懇切丁寧な指導をしてくださり、修士論文研究テーマの選定や研究の方針、装置の扱い方、学内での発表や論文の書き方などすべてにおいてきめ細やかな指導・助言をしていただき、レーザーやそれに関わる電源など高額な実験装置を惜しみなく適切に手配して下さったおかげで、大きな事故等もなく無事に修士研究を終えることができました。修士研究以外でも私生活のことや、就職活動の進行状況など逐一気にかけてくださり、悩んでいた中でも励みになりました。

副査の井原智彦先生（同専攻環境社会システム学分野准教授）には二度のディスカッションでお世話になり、私の研究を興味深く聞いてくださり、研究内容についての的確な助言や今後の方針についての指導をいただきました。他分野の研究をされている先生に、自分の研究をディスカッションを通じてうまく伝えることの難しさを痛感すると同時に、説明しながら自身の理解も深まるという体験をした貴重な時間でした。大変お世話になりました。

そして当然ながら、毎日のように顔を合わせてきた戸野倉研究室のスタッフ・学生の皆様、専攻の皆様にもとても感謝しています。研究において指導や助言をいただき、切磋琢磨し合った間柄であるとともに、個性あふれる研究室のメンバーに囲まれて二年間を過ごせたことは一生の思い出となるでしょう。

二年間の生活を支え続けて下さった家族にも心から感謝しています。他にも公私共に多くの方々に支えられ、充実した二年間の大学院生活、研究生活を送ることができました。本当にありがとうございました。

河杉 翔伍

参考文献

- [1] 鈴木仁美, 窒素酸化物の事典, Maruzen, Tokyo, Japan (2008)

- [2] J. H. Seinfeld and S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley, Hoboken, NJ, USA (1998).

- [3] 酸性雨対策 環境省 HP <https://www.env.go.jp/air/acidrain/acidrain.html> (Accessed on January 25, 2016)

- [4] D. J. Jacob 大気化学入門, University of Tokyo Press, Tokyo, Japan (2002)

- [5] 環境省, 大気汚染に係る環境基準,
<http://www.env.go.jp/kijun/taiki.html> (Accessed on January 26, 2016).

- [6] 環境省, 「自動車 NO_x・PM 法の手引き」パンフレット,
<http://www.env.go.jp/air/car/pamph2/all.pdf> (2002) (Accessed on January 26, 2016)

- [7] H. Suzuki, Y. Miyao, T. Nakayama, J. K. Pearce, Y. Matsumi, K. Takahashi, K. Kita, and K. Tonokura, *Atoms. Environ.* 45 (2011) 6233-6240.

- [8] 環境大気常時監視マニュアル第4版
<http://www.env.go.jp/air/osen/manual1/06.pdf> (Accessed on January 26, 2016)

- [9] A. O'Keefe and D. A. G. Deacon, *Rev. Sci. Instrum.* 59 (1988) 2544

- [10] 朝川貴司, “赤外吸収分光法による温室効果ガスの高感度検出”, 東京大学工学系
研究科化学システム工学専攻修士論文, 2009年

- [11] M. I. Mazurenka, B. L. Fawcett, J. M.F. Elks, D. E. Shallcross, A. J. Orr-Ewing, *Chem. Phys. Lett.* 367 (2003) 1–9
- [12] M. Snels, T. Venezia, L. Belfiore, *Chem. Phys. Lett.* 489 (2010) 134–140
- [13] S. N. Mikhailenko, W. Le, S. Kassi, A. Campargue, *J. Mol. Spectrosc.* 244 (2007) 170–178
- [14] L. Pillier, A. El Bakali, X. Mercier, A. Rida, J.-F. Pauwels, P. Desgroux, *Proc. Combust. Inst.* 30 (2005) 1183–1191
- [15] G. D. Stancu, F. Kaddouri, D. A. Lacoste and C. O. Laux, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 124002
- [16] S. Kassi, P. Macko, O. Naumenkob and Alain Campargue, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 2460-2467
- [17] P. Gupta, D. Noone, J. Galewsky, C. Sweeney and B. H. Vaughn, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 23 (2009) 2534–2542
- [18] H. Chen, J. Winderlich, C. Gerbig, A. Hoefer, C. W. Rella, E. R. Crosson, A. D. Van Pelt, J. Steinbach, O. Kolle, V. Beck, B. C. Daube, E.W. Gottlieb, V. Y. Chow, G. W. Santoni, and S. C. Wofsy, *Atmos. Meas. Tech.* 3 (2010) 375–386
- [19] A. A. Kosterev, A. L. Malinovsky, F. K. Tittel, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, J. N Baillargeon, A. L. Hutchinson, A. Y. Cho, *Applied Optics* 40: (2001) 5522-5529
- [20] Y. A. Bakhirkin, a. A. Kosterev, C. Roller, R. F. Curl and F. K. Tittel, *Appl. Opt.* 43 (2004) 2257
- [21] M. L. Silva, D. M. Sonnenfroh, D. I. Rosen, M. G. Allen and A. O’Keefe, *Appl. Phys. B* 81 (2005) 705

- [22] R. Everts, A. Staicu, N. Dam, A. V. Vliet and J. J. T. Meulen, *Appl. Phys. B* 74 (2002) 465
- [23] V. L. Kasyutich, R. J. Holdsworth and P. A. Martin, *J. Phys. Conference Series*, 157 (2006) 012006
- [24] T. Kitamori and K. Miyamura, *分析化学 II ー分光分析ー*, Maruzen, Tokyo, Japan (2002)
- [25] M. Mazurenka, A. J. Orr-Ewing, R. Peverall and G. A. D. Ritchie, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C* 101 (2005) 100
- [26] Y. Sadanaga, Y. Fukumori, T. Kobayashi, M. Nagata, N. Takenaka, H. Bandow, *Anal. Chem.* 82 (2010) 9234–9239
- [27] NCCU033 のスペックシート
<http://www.datasheetarchive.com/dlmain/Datasheets-23/DSA-440572.pdf>
(Accessed on February 24, 2016)
- [28] Barbara J. Finlayson-Pitts and James N. Pitts, Jr., *CHEMISTRY OF THE UPPER AND LOWER ATMOSPHERE*, Academic Press ; 1 版, (1999)
- [29] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson and A. Y. Cho, *Science* 264 (1994) 553
- [30] The HITRAN Database, <http://www.cfa.harvard.edu/hitran/> (2004).
- [31] S. Kass, D. Romanini, A. Campargue, *C Chem. Phys. Lett.* 477 (2009) 17–21
- [32] 神鋼エアテック株式会社 HP, 二酸化炭素ガス除去装置のページ

http://shinko-airtech.com/equip_co2.html (Accessed on January 26, 2016)

[33] 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”, 東京大学工学系研究科化学システム工学専攻修士論文, 2010年

[34] ナイトライドセミコンダクター社 HP, NS375L-6SVG のカタログ

<http://www.nitride.co.jp/products/smd.html#NSxxxL-6SVG> (Accessed on

January 26, 2016)

[35] ナイトライドセミコンダクター社 紫外線 LED ランプ SMD タイプ標準仕様書 品番 : NS375L-6SVG (Accessed on January 26, 2016)