

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22310007

研究課題名（和文）大気中の亜硝酸の高感度オンサイト計測装置の開発

研究課題名（英文）Development of onsite measurement system of atmospheric nitrous acid

研究代表者

戸野倉 賢一（TONOKURA KENICHI）

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：00260034

研究成果の概要（和文）：亜硝酸は（HONO）は OH ラジカルのソースであるとともに室内における汚染物質である。HONO は反応性が高い不安定物質であり、新たな HONO の高感度・高精度計測手法の開発が望まれている。本研究では、中赤外域でのキャビティリングダウン吸収分光法（CRDS）および紫外域でのパルス型差分吸収分光法（DOAS）をこれまで環境動態把握が困難であった HONO の新しい計測技術として確立する。CRDS については、中赤外域の吸収を用いた場合の HONO の検出下限と吸収断面積を明らかにした。一方、DOAS については、システムの改良等により検出下限の向上を図った。両手法ともに、大気濃度レベルの HONO の観測が可能である結果を得た。本研究においては HONO の合成法についても検討を行い、純度の高い HONO 合成法を確立した。

研究成果の概要（英文）：Nitrous acid (HONO) is a significant source of hydroxyl (OH) radicals and an indoor pollutant. HONO is difficult to accurately measure since the species is prone to losses due to its high reactivity and solubility. Thus, this research concentrates on the development of a measurement system utilizing cavity ring down spectroscopy (CRDS) and differential optical absorption spectroscopy (DOAS). The former is used to provide a basic detection limit of HONO and to determine HONO's absorption cross-section in the mid-IR region while the latter is used to increase the sensitivity of the system and improve on the detection limit. The study also includes examination of the effects of temperature, carrier gas flow rate and reactant amount on the HONO synthesis. Current results show an encouraging detection limit and that the reaction synthesis yields HONO of satisfactory purity.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	9,200,000	2,760,000	11,960,000
2011 年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2012 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：亜硝酸・オンサイト計測・分光計測

1. 研究開始当初の背景

大気中の亜硝酸 (HONO) は、早朝におけるヒドロキシ (OH) ラジカルの主発生源であり、一日を通して 20% 以上の寄与があるといわれている。後続の大気酸化反応により生成する 2 次有機エアロゾルの生成・成長反応機構を理解する上ではその動態把握は重要な課題である。

HONO の生成源としては、化石燃料燃焼からの直接排出、 NO_2 の不均一反応が主要と考えられているが、未だその生成源や反応経路についての解明には至っていない。また、HONO は NO_2 に比べて水溶性が高く、酸であるので人体の呼吸器疾患に影響を与えることが考えられている。このように、HONO の大気中での生成・反応機構の理解は対流圏大気環境の理解・改善をする上で新たな重要課題である。大気中の HONO 濃度は日中を通して数 ppb 以下であるので、その計測には ppb 以下の感度を有する計測機器が必要である。HONO の大気中での生成・反応機構に関する研究においては、HONO を高感度で検出可能な化学イオン化質量分析法や水溶液膜デニューダ蛍光法などによる大気濃度計測を通じて行われている。しかし、装置に大気を導入する際の変質、定量の不確かさや長期間安定性などが問題となっており、新たな HONO の高感度・高精度計測手法の開発が望まれている。

近年、パルス型差分吸収分光法 (P-DOAS) を用いた都市域での大気微量気体計測の有用性が報告されている。この方法は、高層建築物の航空障害灯を光源とし、市販の天体望遠鏡とリニアアレイ型小型分光器を利用したユニークな計測装置構成であり、都市大気における大気微量気体の広領域空間分布を知る新しい手法として有用であることが示されている。このように、パルス型差分吸収分光法は、紫外可視波長領域に吸収を持つ大気化学種の広領域空間濃度分布を高感度に計測可能である。HONO は紫外領域に吸収を持ち、装置の高感度化を図ることによりパルス型差分吸収分光法によっても大気 HONO の高感度計測が可能であることが示唆されている。

大気微量気体のオンサイト高感度計測手法として中赤外吸収分光法がある。中赤外吸収分光法は、ppm レベル以下の濃度の CH_4 や N_2O をはじめとした大気微量気体の高感度計測が可能である。HONO の大気濃度は数 ppbv 以下と低濃度であるが、近年開発された量子カスケードレーザーを光源とした中赤外吸収分光法と高感度分光法であるキャビティリングダウン吸収分光法 (CRDS) との組み合わせは、従来の吸収分光法に比べ数桁検出感度が高いので、可搬型装置の開発が可能であるので HONO のオンサイト計測が可能であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、本研究では、中赤外域での CRDS および紫外域でのパルス型差分吸収分光法 P-DOAS をこれまで環境動態把握が困難であった HONO の新しい計測技術として確立する。本研究は、HONO のみならず幅広い微量気体計測への応用も可能であるので、大気環境計測の分野においてブレイクスルーを与えることが期待される。

3. 研究の方法

吸収断面積は物質と波数ごとに異なるため、計測するには適切な波数の選択が必要である。CRDS 法については、 1277 cm^{-1} 付近 ν_3 バンドについて中赤外光を安定に発振する、連続発振 (cw) 量子カスケードレーザー (QCL) を光源として用いて測定を行った。

キャビティリングダウン分光法 (CRDS) は、光吸収に基づいたもので、発光しない物質を含めた様々な物質の解析に適用が可能である。2 枚の高反射率ミラーで構成される光学キャビティでの、入射光の多重反射に伴う光減衰時間を測定する。この分光法の特徴として、長い光路長を得られるため高感度な計測が可能であること、光源のゆらぎに依存しないため長時間にわたる安定した計測が可能であることが挙げられる。

測定装置を図 1 に示す。cw-QCL の場合、線幅が狭く、連続光の半波長の整数倍とキャビティ長を等しくする必要があるので、発振したレーザーを音響光学変調素子 (AOM) によって屈折させて光学キャビティへ導入した。キャビ

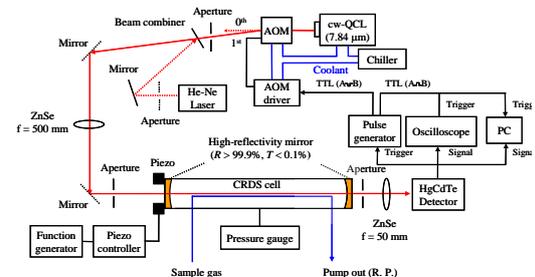


図 1 CRDS 装置

ティは両端に ZnSe 製の高反射率ミラーを 0.5 m 隔てて構成し、片方に圧電変換器 (PZT) を取り付け、ファンクションジェネレータを用いて振動させた。これにより、連続光の半波長レーザーモードの整数倍とキャビティモード長を合わせ、検出器まで到達した光を検出した。検出器の信号があるレベルに達した時に AOM に電圧を印可しレーザーを屈折させることによりキャビティに導入するレーザー光をパルス化した。

P-DOAS 装置概要を図 2 に示す。計測システムは光源、望遠鏡、小型 CCD 分光器と取り込み用ノート PC からなる。光源には東京都墨

田清掃工場にある高光度航空障害灯を用い、観測は東京大学本部棟の8階から行った。観測地点からの光源位置は、直線距離で6.3 kmである。観測した航空障害灯はXeランプで昼間の光軸実行光度が200,000 cd以上であり、光源からの光を望遠鏡で集光した。望遠鏡には凹面鏡の直径が200 mm、焦点距離が800 mmの反射望遠鏡を用いた。望遠鏡によって集光された光は光ファイバーを通してCCD分光器に導入し検出した。データは190-860 nmの波長範囲で出力された。HONOは紫外域の385 nmの吸収でモニターした。

4. 研究成果

図3にCRDSにより測定された全圧5 kPa、298 Kの条件下での1.2 ppmのHONOの赤外吸収スペクトルを示す。HONOの濃度を変化させて、検出下限を求めたところ3 ppb程度であった。現在用いているミラーの反射が99.97%程度であり、現在市販されている99.99%の反

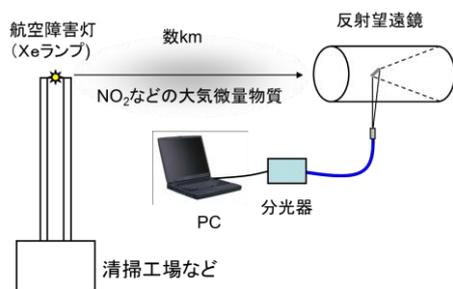


図2 DOAS 装置

射率のミラーの使用により検出限界は一ケタ程度向上することが考えられ、CRDSにより大気中のHONOの計測が可能であることが示唆された。

今回測定した 1277 cm^{-1} の吸収についての吸収断面積は圧力依存があり、1-3 kPaの圧力条件においては、 $(1.5 \pm 1.0) \times 10^{-18}\text{ cm}^2\text{ molecule}^{-1}$ であると見積もられた。

P-DOASによって東京都市大気でのHONO計測を行った。HONOを計測する上で、図4に示すように分光器を温調することにより、温度変化による検出感度のふらつきを抑制し検

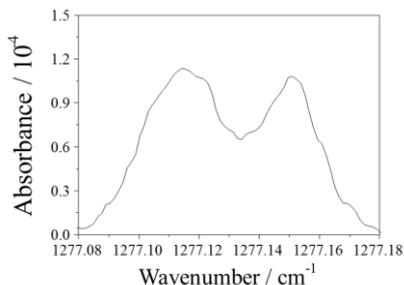


図3 HONOの吸収スペクトル

出限界の向上を図った。HONOが吸収を持つ紫外波長範囲においては、 NO_2 の吸収が重なっているため、 NO_2 の吸収率を400-450nmの波長域で計測したうえで差引を行い、HONOの差分吸収スペクトルを得た。これにより数ppbのHONOに帰属される吸収をP-DOASにより初めて取得することに成功した。

以上、中赤外レーザー光源を用いたCRDS及びP-DOASにより大気濃度レベルのHONOの計測に成功した。長時間の大気連続計測を行うに当たっては、CRDSにおいてはミラー等の変更による高感度化、P-DOASにおいては低温冷却等による検出器の更なる安定化が課題として挙げられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)



図4 分光器温調装置

- ① Y. Kambe, Y. Yoshii, K. Takahashi, K. Tonokura, "Monitoring of atmospheric nitrogen dioxide by pulsed differential optical absorption spectroscopy with two different light paths", J. Environ. Monitor., 査読有, 14, 944-950 (2012).

[学会発表] (計2件)

- ① 高橋遼、戸野倉賢一、連続発振レーザーキャビティリングダウン吸収分光法による亜酸化窒素および亜硝酸の大気計測、日本化学会第93春季年会、2013年03月23日、立命館大学
- ② コリントー、高橋遼、林瑠美子、山本征生、戸野倉賢一、Measurement of atmospheric NO_2 using mid-infrared cavity ring-down spectroscopy、第17回大気化学討論会、2011年10月17日、京都大学

[その他]
ホームページ等
<http://www.tonokura-lab.k.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

戸野倉 賢一 (TONOKURA KENICHI)
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・
教授
研究者番号：00260034

(2) 研究分担者

林 瑠美子 (HAYASHI RUMIKO)
東京大学・環境安全本部・助教
研究者番号：50508421