

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 6日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23651014

研究課題名（和文） 量子カスケードレーザーを用いた高感度亜硝酸計測装置の開発

研究課題名（英文） Development of a quantum-cascade laser-based instrument for high sensitivity measurement of nitrous acid

研究代表者

藪下 彰啓 (YABUSHITA AKIHIRO)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：70371151

研究成果の概要（和文）：

連続発振する量子カスケードレーザーを光源とした波長変調分光法、もしくはキャビティリングダウン分光法を用いたガス状亜硝酸の計測装置を開発した。二酸化窒素と水の気液不均一反応によって生成するガス状亜硝酸を計測し、水溶液に 20 mM KI、20 mM NaBr、もしくは 100 mM NaClO<sub>4</sub> が含まれる場合に、これらの物質がガス状亜硝酸生成に及ぼす影響について調べた。その結果、純粋な水の場合と比較して、KI と NaClO<sub>4</sub> が含まれる水溶液の場合にはガス状亜硝酸の生成量が減少するが、NaBr が含まれていても HONO(g) 生成量はほとんど変化しなかった。

研究成果の概要（英文）：

Laser-based instruments for measurement of gaseous nitrous acid were developed by using techniques of cavity ring-down spectroscopy and wavelength modulation spectroscopy with a continuous-wave quantum cascade laser in the mid-infrared region. The heterogeneous reactions of NO<sub>2</sub>(g) with water in the presence of 20 mM KI, 20 mM NaBr or 100 mM NaClO<sub>4</sub> have been investigated by direct monitoring of HONO(g) in the gas phase. The formation of HONO(g) was decreased by addition of KI or NaClO<sub>4</sub>, while NaBr have little effect on the formation of HONO(g).

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：物理化学

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

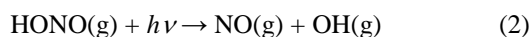
キーワード：ガス状亜硝酸、エアロゾル、レーザー、装置開発、大気環境化学

## 1. 研究開始当初の背景

二酸化窒素(NO<sub>2</sub>(g))は燃焼によって工場の煙突や自動車などから大気中に排出された一酸化窒素(NO(g))が大気中を移動する過程で酸化されて生成する。生成した NO<sub>2</sub>(g) は、気相中において、昼間は光分解され、夜間は酸化されて三酸化窒素(NO<sub>3</sub>(g))になる。また、一部は雲や霧上で不均一加水分解反応し液相に取り込まれることで大気中から消失し、その過程でガス状亜硝酸(HONO(g))を生じる。



HONO(g)は近紫外領域の光を吸収して分解し、OH(g)を生成する。



そのため、HONO(g)は対流圏でのほとんどの大気汚染物質の分解における主要オキシダントであるヒドロキシルラジカル(OH(g))の重要な光化学前駆物質である。また、HONO(g)は呼吸毒性の可能性もあるため、

HONO(g) 自体が大気汚染物質である。HONO(g)は自動車排ガスによる直接放出と、反応(1)の不均一反応による間接放出によって大気中に存在しているといわれているが、その生成メカニズムや発生源については未だ不明な点が多い。

HONO(g)のフィールド測定方法としては差分吸収分光法が広く利用されている。しかしながら、一般に一キロ以上の測定距離を必要とし、視程の悪い日は測定ができない。拡散デニューダ法とイオンクロマトグラフィーを組み合わせた方法は単純でコストも低いために広く使われているが、長い測定時間がかかり、人為的な影響が入る可能性がある。そのほか、Long-path absorption photometer、Fourier transform infrared spectroscopy、mist chamber/ion chromatography、photo-fragment/laser-induced fluorescence 法などもあるが、コンパクトで、高時間分解能でかつ高感度な装置が求められている。

多くのガスの近赤光吸収強度と比較して、中赤外領域での相対吸収強度は極めて強い。その理由は、近赤外領域は、分子振動の高励起準位への遷移または特別に低い電子励起準位への遷移による吸収がある領域で、特殊な化合物を除いて吸収は極めて弱いが、さらに波長の長い中赤外領域 (2.5~25 $\mu\text{m}$ ) は多くの分子の振動の第一励起準位への振動数に相当し、多数の吸収スペクトルが現れ、その吸収は強くなるためである。近年、量子カスケードレーザーと呼ばれるレーザーが開発され、いくつか市販されるようになってきた。量子カスケードレーザーは小型で、中赤外領域の光を発振するという特徴がある。このレーザーを HONO(g)計測に利用することで、吸収分光法による感度の向上が期待できる。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、量子カスケードレーザーを光源とした波長変調分光法、もしくはキャビティリングダウン分光法を用いたガス状亜硝酸の計測装置を開発することである。また、NO<sub>2</sub>(g)と水の気液不均一反応によるHONO(g)計測を通じて、水中に共存する物質が反応(1)にどのような影響を与えるかについての理解を試みた。

## 3. 研究の方法

サンプリングを必要とせず、直接的にリアルタイムで可能にするためには、吸収分光法が汎用分析法である。しかし、一般にその測定感度は低い。吸収分光法の感度を向上させる方法としては、波長変調分光法、キャビティリングダウン分光法などがある。この二

つの方法を試した。

波長変調分光法では、ガスによる吸収波長を中心として、可変波長発振レーザーを短い周期で発振させると、ガスによって特定波長が吸収される。この透過する光(波長変調分光出力)は、入力の変化周波数  $f$  の倍周波数  $2f$  を含んで出力する。ノイズ成分は波長の違いによらずに均一に混じっているため、この方法よりノイズ成分が差し引かれ、直接吸収分光法に比べて、2桁以上感度を向上させることが可能となる。

キャビティリングダウン分光法では、2枚のミラーを対向させたキャビティの中に一方のミラーから入射したレーザー光が、ミラー間で多数回往復することで測定感度の向上となる長光路化が可能となり、気相中であれば1回の光通過とくらべ2桁以上の測定感度の向上が望める。

NO<sub>2</sub>(g)と水の気液不均一反応によって生成するHONO(g)計測を通じて、水中に共存する物質が反応(1)にどのような影響を与えるかについて調べた。また、カリフォルニア工科大学と共同で、エレクトロスプレーイオン質量分析計を改造した装置を用いて、水中に共存する物質が反応(1)に及ぼす影響についての研究を行った。

## 4. 研究成果

両吸収分光法の光源には、安定性に優れた分布帰還型(distributed feed-back: DFB)の連続発振する量子カスケードレーザーを用いた。発振波長は 7.74  $\mu\text{m}$ (1290  $\text{cm}^{-1}$ )付近である。HONO(g)はこの波長付近に $\nu_3$ バンドに帰属される吸収を持つ。出力は 40 mW である。量子カスケードレーザーから出力された光はセレン化亜鉛の平凸レンズでコリメートして用いた。HONO(g)サンプルは、ガラス容器に 20 torr の水と 150 torr の酸素を導入したのち、全圧が 615 torr になるまで一酸化窒素を加えて用意した。

波長変調分光法では、量子カスケードレーザードライバーに、変調波ジェネレーターにより正弦波を加えて電源出力を制御し、スキャン波ジェネレーターにより三角波を加えて一定速度でレーザー波長を変調した。レー

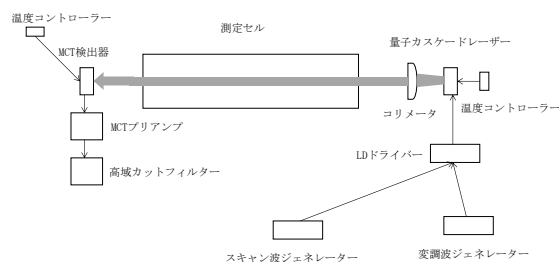


図1 波長変調吸収分光法の装置概略図

ザー光を、両端にフッ化カルシウムの窓がついたステンレス製のセルに導入した。セルには上記方法によって発生させた混合ガス 6 torr を封入した。このとき、300 K での平衡定数から見積もった HONO(g) の分圧は約 7500 ppm である。セルを通過して出てきた光をペルチェ冷却した MCT 受光素子で検出した。検出した光はプリアンプで増幅したのち、広域カットフィルターで 3 kHz 以上のノイズを除去して計測した。

製作したキャビティリングダウン分光法を用いた装置を図 2 に示す。キャビティリングダウン分光を行うためには連続発振している量子カスケードレーザーをパルス化する必要がある。そのため、ゲルマニウム結晶の音響光学変調器を用いた。音響光学変調器に超音波(高周波)を加えると、ピエゾ変換子がゲルマニウム結晶内に粗密波の回折格子を伝搬させる。この格子にレーザー光が入射するとビームの一部が回折する。キャビティリングダウン分光には、この回折したレーザー光を用いる。このレーザー光を高反射率ミラー(反射率 99.98 % 以上)2 枚で構成された光学キャビティに導入した。レーザー光をキャビティ内で共鳴させるため、片側のミラーにはピエゾ素子を取り付けて、キャビティ長を一定周期で変化させた。片側のミラーから漏れ出てきた光は、ペルチェ冷却した MCT 受光素子で検出した。この光がある強度を超えたときに、音響光学変調器により回折光を遮断すると、キャビティに蓄積されていた光によりリングダウン波形が得られた。

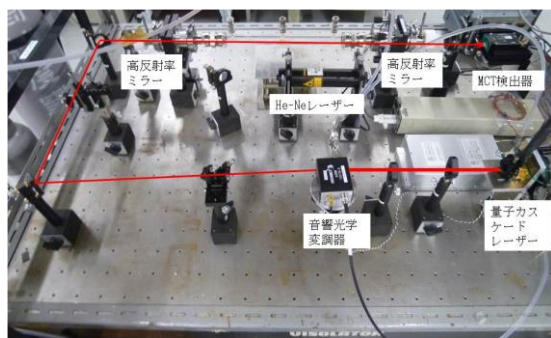


図 2 キャビティリングダウン吸収分光装置の写真

いくつかの吸収線を測定できたが、HONO の  $\nu_3$  バンドには HITRAN のような詳しいデータベースがないため、まだ帰属を行う事はできていない。現装置ではまだ実大気濃度の HONO(g) を計測する事ができないため、今後、さらなる感度の向上を目指して改良する。

$\text{NO}_2(\text{g})$  と水の気液不均一反応によって生成する HONO(g) を計測し、水中に共存する物質が反応(1)にどのような影響を与えるかについて調べた。水溶液に 20 mM KI、20 mM

NaBr、100 mM  $\text{NaClO}_4$ 、10 mM フェノール、100 mM シクロヘキセンがそれぞれ含まれる場合に、これらの物質が反応(1)に及ぼす影響について調べた。反応セルと検出セルの 2 つのガラスセルを用いた。反応セルには 150 ml の水溶液を満たし、1000 sccm で  $\text{NO}_2(\text{g})$  を導入した。 $\text{NO}_2(\text{g})$  の濃度は、 $2.4 \times 10^{16}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$  である。水溶液表面と  $\text{NO}_2(\text{g})$  の平均接触時間は約 18 秒である。HONO(g) は  $\text{NO}_2(\text{g})$  を導入してから 60 秒後に計測した。その結果、純粋な水の場合と比較して、NaBr、フェノール、シクロヘキセンが含まれていても HONO(g) 生成量はほとんど変化しないが、KI と  $\text{NaClO}_4$  が含まれる場合には生成量が減少することが明らかになった。KI 水溶液において HONO(g) が減少する理由は、HONO(aq) が酸性条件下でヨウ化物イオンを酸化するためである。一般的に、大きくて極性のアニオンの方が小さくて無極性のカチオンよりも界面に集まりやすい。それゆえ  $\text{ClO}_4^-$  は界面付近を覆うように存在していると考えられるため、 $\text{NO}_2(\text{g})$  の水への吸着を妨げている可能性がある。また、反応(1)が進行したとしても、 $\text{ClO}_4^-$  は界面付近に生成した  $\text{NO}_2(\text{aq})$  や  $\text{NO}_3^-(\text{aq})$  を静電的な相互作用により、バルク内部へと押しやっしまい HONO(g) が放出されるのを阻害するとも考えられる。実際のエアロゾルや海洋表面には様々な物質が含まれているため、このような共存物質の影響を考慮する必要があることが示された。

カリフォルニア工科大学と共同で、市販のエレクトロスプレーイオン化質量分析計を改造し、微粒子とガスの反応により微粒子表面上に生成した反応物を選択的に測定する装置を用いて、反応(1)により  $\text{NO}_2$  が微小液滴に取り込まれる機構についての研究を行った。純粋な水微粒子と  $\text{NO}_2$  の反応は非常に遅いが、0.1-1 mM のハロゲン化物イオンを含む微小液滴では、界面での  $\text{NO}_3^-$  生成が促進されることを明らかにした。続いて、微小液滴中に共存する物質が反応(1)に及ぼす影響についての研究を行った。少量のハロゲンイオン ( $\text{Br}^-$ ) と、陰イオン性、陽イオン性、もしくは非イオン性の界面活性種を含む微小液滴を用いて実験を行った。実際の雲や霧には様々な界面活性種が含まれているからである。陰イオン性のものでして Perfluorooctanesulfonate ( $\text{PFOS K}^+$ ) と Fulvic Acid を、非イオン性のものでして 1-octanol を、陽イオン性のものでして、Tetrabutylammonium ( $\text{TBA}^+\text{Br}^-$ ) と Tetradecyltrimethylammonium ( $\text{TDTMA}^+\text{Br}^-$ ) を用いた。その結果、陽イオン性界面活性種は  $\text{NO}_2$  の取り込みを促進させ、陰イオン性界面活性種は少し抑制し、非イオン性界面活性種は何も影響を及ぼさなかった。また、反応(1)による  $\text{NO}_3^-$  生成量は界面のハロゲンイオン

の量と比例していた。本共同研究により、界面活性種がハロゲン化物イオンと静電的な相互作用により界面のアニオン被覆率を変化させることで反応(1)に及ぼしている事を明らかにした。さらに、カルボン酸が反応(1)に及ぼす影響についての研究を行った。 $\text{NO}_2(\text{g})$ の取り込み係数が純粋な水の場合が $\gamma_w \sim 10^{-7}$ なのに比べ、 $\mu\text{M}$ から $\text{mM}$ のカルボン酸を含む場合には $\gamma_w \sim 10^{-4} \sim 10^{-3}$ 程度まで増加する事がわかった。このことは、2次有機エアロゾル表面で反応(R1)が促進されている事を意味し、対流圏化学におけるヒドロキシラジカル生成や $\text{NO}_2(\text{g})$ 消失過程に影響を及ぼしていると考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① Agustín J. Colussi, Shinichi Enami, Akihiro Yabushita, Michael R. Hoffmann, Wei-Guang Liu, Himanshu Mishra, William A. Goddard, III, Tropospheric aerosol as reactive intermediate, *Faraday Discussions*(査読有), in press, DOI: 10.1039/C3FD00040K
- ② Allen E. Haddrell, James F. Davies, Akihiro Yabushita, Jonathan P. Reid, Accounting for changes in particle charge, dry mass and composition occurring during studies of single levitated particles, *Journal of Physical Chemistry A*(査読有), **116**, 9941-9953 (2012), DOI: 10.1021/jp304920x
- ③ Conversion of gaseous nitrogen dioxide to nitrate and nitrite on aqueous surfactants, Takashi Kinugawa, Shinichi Enami, Akihiro Yabushita, Masahiro Kawasaki, Michael R. Hoffmann, Agustín J. Colussi, *Physical Chemistry Chemical Physics*(査読有), **13**, 5144-5149 (2011), DOI: 10.1039/c0cp01497d
- ④ 藪下彰啓、気液界面反応機構と大気化学、しょうとつ(査読有), **8**, 18-26 (2011), URL:[http://ci.nii.ac.jp/els/110009547311.pdf?id=ART0009990860&type=pdf&lang=jp&host=cinii&order\\_no=&ppv\\_type=0&lang\\_sw=&no=1370165868&cp=](http://ci.nii.ac.jp/els/110009547311.pdf?id=ART0009990860&type=pdf&lang=jp&host=cinii&order_no=&ppv_type=0&lang_sw=&no=1370165868&cp=)

[学会発表] (計 12 件)

- ① Agustín J. Colussi, Akihiro Yabushita, Shinichi Enami, Michael R. Hoffmann, Wei-Guang Liu, Himanshu Mishra, William A. Goddard, III, Known unknowns explained: HONO daytime production from

the anion-catalyzed uptake of  $\text{NO}_2$  on secondary organic aerosol, The American Geophysical Union's 45th annual Fall Meeting, 5 December, 2012, San Francisco, California, USA.

- ② 藪下彰啓、川崎昌博、大気化学における不均一反応研究への超長光路吸収分光法の応用、2012年度日本地球化学会年会、2012年9月11日、九州大学箱崎キャンパス文系地区
- ③ Akihiro Yabushita, Allen E. Haddrell, Jonathan P. Reid, Single particle Raman spectroscopy for measuring hygroscopic growth of aerosols in an electrodynamic balance, 第17回大気化学討論、2011年11月18-19日、京都大学宇治キャンパス
- ④ 藪下彰啓、中野幸夫、定森健悟、石渡孝、川崎昌博、Iodine emission from the heterogenous reactions of gaseous nitrogen dioxide with aqueous iodide、第27回化学反応討論会、2011年6月8日、東京工業大学大岡山キャンパス

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

藪下 彰啓 (YABUSHITA AKIHIRO)  
京都大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：70371151

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし