

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26740013

研究課題名(和文) 中間体ラジカルの反応性評価を含めた空気塊総体としてのオゾン生成能計測手法の開発

研究課題名(英文) Development of a total volatile organic compounds analyzer for the evaluation of photochemical oxidant formation potential

研究代表者

宮崎 洗治 (Miyazaki, Koji)

国立研究開発法人理化学研究所・光量子工学研究領域・特別研究員

研究者番号：30633581

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、赤外キャビティリングダウン(CRD)法によるOH、H₂O₂ラジカル直接計測法を新たに開発する。そして、その場の空気塊にOHラジカルをパルス的に極微量生成させ、その後のOH、H₂O₂ラジカルの生成・消失プロセスを高時間分解に計測するというレーザーポンプ・プローブ法を用いて、OH反応性(OH大気寿命)のみならず、オゾン生成能(オゾン生成の連鎖反応効率)を解析的に求める。これにより空気塊に含まれる数100種類に渡る揮発性有機化合物(VOCs)と個別反応過程を網羅的に、かつ迅速に評価できる手法を確立する。

研究成果の概要(英文)：Cavity ring down spectroscopy method was used to measure atmospheric hydro peroxy radical (H₂O₂). 1506 nm laser which is generated from injection-seeded optical parametric generator was focused into cavity ring down cell and output light leaking from the cavity was monitored by high speed photo detector. Limit of detection for absorbance of 3.7×10^{-10} cm⁻¹(1s) was achieved, which is corresponding to 100 ppt for atmospheric H₂O₂ concentration.

研究分野：大気化学、レーザー科学

キーワード：過酸化ラジカル キャビティリングダウン分光 中赤外レーザー分光

1. 研究開始当初の背景

光化学大気汚染の規制対象物質である光化学オキシダント(Ox)は、オゾン(O₃)がその大部分を占める。オゾン生成過程の概略を Figure 2 に示す。こうしたオゾン曝露による呼吸器系などに対するヒト健康被害や、農作物減収など植物への直接的な影響が強く危惧されているため、オゾンの環境基準は「1時間値が0.06 ppm 以下であること」と制定されている。しかし、年間を通じて環境基準を満たす測定局は圧倒的少数のみである。また、オゾンはCO₂、メタンに次ぐ温室効果気体であることから気候変動への影響も懸念されている(e.g. 中西ら, 2009)。

近年における排出ガス規制が功を奏し、オゾン生成の前駆物質となる NO_x や揮発性有機化合物(VOC)の大気濃度については 1970年代より減少傾向にある。しかし、オゾン濃度については1970年代から1980年代にかけて改善され、一時減少傾向にあったが、最近10年に渡って、前駆物質が減少傾向であるにも関わらず、オゾン濃度は増加傾向にあり、原因について議論が高まり、広く研究がなされている(e.g. 平成23年度光化学オキシダント調査検討会報告書, 環境省)。

こうした問題に対し、現状の大気モデルにおいて見逃している反応過程がオゾン濃度上昇の要因の一つと申請者は考え、オゾン生成の中間体として重要な OH, HO₂ ラジカルの反応性(s⁻¹, 大気寿命の逆数)を測定することで大気化学反応機構の評価・検証を行ってきた(e.g. Miyazaki et al., 2013)。

2. 研究の目的

本研究では、赤外キャビティリングダウン(CRD)法による OH, HO₂ ラジカル直接計測法を新たに開発する。そして、その場の空気塊にOHラジカルをパルス的に極微量生成させ、その後の OH, HO₂ ラジカルの生成・消失プロセスを高時間分解に計測するというレーザーポンプ・プローブ法を用いて、OH反応性(OH大気寿命)のみならず、オゾン生成能(オゾン生成の連鎖反応効率)を解析的に求める。これにより空気塊に含まれる数100種類に渡る揮発性有機化合物(VOCs)と個別反応過程を網羅的に、かつ迅速に評価できる手法を確立する。

3. 研究の方法

中赤外キャビティリングダウン(CRD)法による HO₂ ラジカル直接計測法を新規開発する。そしてレーザー光解離により、その場の空気塊に OH ラジカルをパルス的に極微量生成させ、その後の OH, HO₂ ラジカルの生成・消失プロセスを高時間分解に計測するとい

うレーザーポンプ・プローブ法を用いて、オゾン生成能を解析的に求める。これにより空気塊に含まれる数100種類に渡る揮発性有機化合物(VOCs)と個別反応過程を網羅的に、かつ迅速に評価できる手法を確立する。

(研究開発項目)

1. 中赤外 CRD 法による OH, HO₂ ラジカル直接計測法の開発・高感度化
2. レーザーポンプ・プローブ法を用いたオゾン生成能計測法の開発

(装置評価項目)

3. 既知反応系を用いたオゾン生成能の計測試験、システム評価
4. 実大気試料のオゾン生成能計測による大気診断

4. 研究成果

(平成26年度)

Cavity Ring Down 分光計測による HO₂ ラジカルの直接観測手法の開発を行った。近赤外領域における HO₂ ラジカルの吸収帯は A-X 電子遷移(1420 nm)、および禁制遷移である 2v₁ バンド(1506 nm)が存在する。A-X 電子遷移と禁制遷移とでは吸収線強度は同程度であるが、実大気観測を行うことを目的とするため、本研究では水蒸気の吸収がより少ない 2v₁ バンドを用いて開発を行った。

1506 nm レーザーは KTP 結晶をゲイン媒質とした注入同期光パラメトリック発振(OPO: Optical Parametric Oscillator)により出力した。OPOにより出力したレーザー光は2枚のミラーを用いてCRD共振器へと導いた。CRD共振器は300 mmの共振器長となるように2枚のConcaveミラー(曲率:R=1000 mm)を配置した。TEM₀₀モードが伝播するビーム径を算出し、レーザー光がこの領域に入射されるようレンズを用いて、焦点がCRD共振器の中心となるように調整した。ガスセル内を窒素充填し、光減衰速度(リングダウンタイム)を計測した。t₀においてパルスレーザー光を入射し、出射ミラーからの光強度は指数関数的に減衰する。

得られた光強度減衰を指数関数フィット処理することにより、リングダウンタイムは50.1 μsecと計測された。開発したCRD分光計測装置の検出下限は1秒積算で3.7×10⁻¹⁰ cm⁻¹となった。1506 nmにおけるHO₂ラジカルの吸収断面積(cm² molecule⁻¹)から、これはHO₂ラジカル検出下限において100 ppt程度に相当する。

(平成27年度)

中赤外レーザー分光計測による HO₂ ラジカルの直接観測手法の開発を行った。HO₂ ラジカ

ルは基本音振動遷移による吸収断面積が大きく、選択性の高い吸収を中赤外領域に持つ。HO₂ラジカルの吸収帯は、OH伸縮振動に帰属されるν₁バンド(3μm)、変角振動に帰属されるν₂バンド(7μm)、OO伸縮振動に帰属されるν₃バンド(9μm)が存在する。本研究では、レーザー出力が比較的容易なν₁バンドを計測対象として開発を行った。

本試験では、HO₂ラジカルの代わりに、CH₄を試験ガスとして開発を進めた。CH₄ガスの測定波長として3.4μmの中赤外光は、2台のDFBレーザー(分布帰還型半導体レーザー)を用いて、非線形結晶中における差周波混合法(DFG: Differential Frequency Generation)により出力した。差周波混合法は非線形結晶に2つの異なる周波数のレーザーを入射し、その差分の周波数の光を出力する手法である。本研究では、1064nm光と1550nm光を用いて3.4μm光(=1/(1/1064 - 1/1550)nm)を出力した。非線形結晶には周期分極反転ニオブ酸リチウム(PPLN: Periodically Poled Lithium Niobate)を用いた。Geフィルターにより近赤外光を取り除いた中赤外光は、サンプルガスを含むヘリオット型マルチパスセルへと導入され、透過光強度を液体窒素冷却した光導電MCT赤外検出器を用いて計測した。これらの計測における波数分解能は10⁻⁴cm⁻¹である。得られたスペクトル計測値をVoigt関数によりフィッティングを行い、メタン濃度検出下限を見積もった。吸光度として4.26×10⁻⁵Hz^{-1/2}の検出限界が得られ、これはメタン濃度検出限界に換算すると0.5ppbHz^{-1/2}に相当する。

これらの結果からHO₂ラジカルのν₁バンドを計測対象とした場合のHO₂ラジカル濃度検出限界を見積もったところ20ppbHz^{-1/2}の結果が得られた。

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2件)

- 1) 梶井克純、井田明、宮崎洸治”レーザー分光法による都市大気質診断-トップダウン計測によるHO_xラジカルの挙動追跡-”, 日本工業出版「光アライアンス」, 査読無し, No.26-2, 23-27(2015).
- 2) Koji Miyazaki, Norihito Saito, Kotaro Okamura, Yu Oishi, Oleg A. Louchev, Masahiko Iwasaki, and Satoshi Wada, “Tunable 820.65 nm light source by injection-seeded optical parametric oscillator and amplifier for Muonium Lyman-alpha generation”, JPS Conf. Proc, 査読有り, 2, 10107(2014).

〔学会発表〕(計4件)

- 1) 宮崎洸治等, “レーザー分光法による微量ガス成分計測・反応動態解析”, 理研シンポジウム第3回「光量子工学研究」, 2015年11月12日, 理化学研究所(埼玉県和光市)
- 2) 宮崎洸治等, “波長可変中赤外レーザー分光法による植物放出ガス分析”, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015年9月16日, 名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)
- 3) **【招待講演】**宮崎洸治等, “レーザー分光法による微量ガス成分計測・反応動態解析”, 電気学会電子・情報・システム部門大会, 2015年8月26日, 長崎大学(長崎県長崎市)
- 4) 宮崎洸治等, “近赤外域における注入同期光パラメトリック発生・増幅”, レーザー学会学術講演会第35回年次大会, 2015年1月12日, 東海大学高輪校舎(東京都品川区)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計3件)

(1)

名称: ガス分析装置、ガス分析方法、メタローム解析方法およびデータベース
発明者: 宮崎洸治、湯本正樹、神成淳司、和田智之
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 2014-216254
出願年月日: 2014年10月23日
国内外の別: 国内

(2)

名称: ZnSe波長変換素子およびそれを用いる赤外またはテラヘルツ波光源
発明者: 湯本正樹、宮崎洸治、和田智之
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 2014-215896
出願年月日: 2014年10月23日
国内外の別: 国内

(3)

名称: ガス分析装置およびガス分析方法
発明者: 湯本正樹、宮崎洸治、和田智之、小川貴代、今井信一
権利者: 同上
種類: 特許

番号：2014-004597
出願年月日：2014年9月8日
国内外の別：外国

取得状況（計0件）

〔その他〕

理化学研究所・光量子制御技術開発チーム
http://www.riken.jp/research/labs/rap/adv_photon/photon_ctrl/

6．研究組織

(1)研究代表者

宮崎 洸治（Koji Miyazaki）

国立研究開発法人理化学研究所・光量子工
学研究領域・特別研究員

研究者番号：30633581