

平成 21 年 4 月 1 日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19710010
 研究課題名（和文）キャビティーリングダウン法による窒素酸化物の極微量迅速分析装置の開発
 研究課題名（英文）Development of a high-sensitive fast-response instrument for measuring atmospheric NO₃/N₂O₅ using a technique of cavity ring-down spectroscopy
 研究代表者
 高橋 けんし (TAKAHASHI, KENSHI)
 京都大学・次世代開拓研究ユニット・特定助教
 研究者番号 10303596

研究成果の概要：本研究では、夜間大気における重要な微量成分であるN₂O₅とNO₃を直接検出できる新奇な超高感度計測法の確立とプロトタイプ装置の開発を目指した。計測にはレーザーキャビティーリングダウン(CRDS)法を用いた。パルス発振の色素レーザーを用いて、100 秒積算で 2.2pptvの検出下限を達成することに成功した。これにより、CRDS法のN₂O₅/NO₃の大気計測への応用が有用であることが確認された。次に、半導体レーザーを使った実験でもS/N比の高い信号が得られるようになり、安価に入手できる光源を用いた次世代超高感度センサーの開発に道が拓かれた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,200,000	0	2,200,000
2008 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	360,000	3,760,000

研究分野：環境動態解析

科研費の分科・細目：環境動態解析 2001

キーワード：キャビティーリングダウン分光法、超高感度分析、迅速分析、レーザー、窒素酸化物

1. 研究開始当初の背景

窒素酸化物は酸性雨や光化学オキシダントの原因物質であるため、対流圏において重要な化学種である。光化学オキシダントに対する国の環境基準達成率は、一般環境大気局と自動車排出ガス測定局と併せて 0.3%(平成 17 年度)と極めて低い。従って、窒素酸化物の挙動を把握することは、オキシダントの発生過程の理解とその対策に向けて不可欠である。窒素酸化物と大気の酸性化の関連を議論するためには、昼間と夜間での反応過程の

相違に注目することが肝要である。昼間は、太陽光が存在するため、NO₂とNOが主要な役割を果たしている。夜間になると、太陽光が途絶え、NO₃ラジカルとN₂O₅分子が重要な役割を担うようになる。NO₃はモノテルペンや硫化ジメチルをはじめとする揮発性有機化合物(VOCs)との反応が速く、これらの化学種の大气寿命を支配する。また、N₂O₅はエアロゾル表面でのH₂Oとの不均一反応により、硝酸(HNO₃)を生成する。従って、窒素酸化物による大気の酸性化は、夜間においてはNO₃

およびN₂O₅の寄与が重要度を増す。

その重要度にも関わらず、これまでにNO₃およびN₂O₅の大気濃度の観測例は非常に少ない。NO₃濃度の対流圏濃度の測定に用いられてきた代表的な方法として、長光路差分吸収法(DOAS)がある(下表を参照)。しかし、計測には数キロ程度の光路が必要であるうえ、得られる値は光路上での平均濃度である。NO₃は反応性が高く、局所的に濃度が変動するため、DOAS法では空間分解能が不十分である。一方、近年のレーザー技術の進展によって、レーザー誘起蛍光(LIF)法も開発されている。LIF法は感度が高いものの、あらかじめ計測装置の絶対感度を校正する必要がある。濃度既知のNO₃/N₂O₅を用意することは、実験室においてさえも容易ではない。そこで私は、ラジカルや分子種の極微量分析法の一つとして、実験室分光において目覚ましい成果を挙げつつある、キャビティーリングダウン分光法に注目した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、夜間大気において重要な役割を担っているNO₃/N₂O₅の高感度な計測装置を開発することである。具体的には、実験室分光の一つの実験手段として、近年にその応用性を広げつつあるCRDS法を用いる。NO₃は反応性の高い活性種なので、夜間でも数10pptから数ppt程度しか存在しない。したがって、本研究で開発するNO₃/N₂O₅計測装置において目標とする性能や特長は、

- 1) 60秒積算で1pptの検出下限(超高感度)
 - 2) システムのレスポンスが一秒程度
 - 3) フィールドへの可搬が容易(省スペース・低重量)
 - 4) 計測の際に有害なガスや試薬を使用しない(安全性)
 - 5) 長期間安定した検出感度(メンテナンスがほとんど不要)
- などである。

3. 研究の方法

キャビティーリングダウン分光法のレーザー光源には、取り扱いが容易で、運用動作時間や安定性に優れた、小型の色素レーザーや、可視半導体レーザーを用いる。NO₃は662nm付近に、第一電子励起状態への電子遷移に伴う強い吸収バンドを有するので、その可視吸収を利用する。高反射率ミラーで構成される光学キャビティーにレーザー光を導入し、レーザー光を数百回往復させる。これにより、実効光路長は数kmに達する。N₂O₅は、計測システムの外気導入部を摂氏70度程度に加熱することによってN₂O₅を熱分解し、NO₃に変換して計測する。

4. 研究成果

はじめに、CRDS法の大気計測法への有効性を検証するため、YAGレーザー励起の色素レーザーを用いたパルス型CRDSによる実験から取りかかった。本研究で開発した装置の概略図を図1に示す。0.6 × 1.5m²のハニカムボード上にレーザーや光学ミラーをすべて乗せた。色素レーザーは662nm付近で発振させた。NO₃は662nm付近にB←X遷移に伴う強い吸収がある。レーザー強度は0.8mJ/pulse、繰り返し周波数10Hzとした。線幅は0.5cm⁻¹であった。CRDS法ではミラーの性能によって検出下限が大きく左右されるため、特異的に高い反射率を有するミラーが必要となる。本研究では、Los Gatos Research社製のミラー(直径20mm、曲率6m、反射率99.9985% @ 662nm)を用いた。ミラー間隔は690mmとした。ミラーはジナル型ホルダーにセットし、両方のホルダーを超低膨張性金属のロッドで強固に固定した。片方のミラーから漏れ出したレーザー光をアバランシェフォトダイオード(浜松ホトニクス, C5460)または光電子増倍管(浜松ホトニクス, H6780-02)により検出した。漏れ出した光を集光するには、合成石英の平凸レンズ(シグマ光機)、または、軸はずしミラー(Edmund Opt.)を使用した。光検出器からの信号は、ディジタイザ(Gage, Compuscope 1450, 50Ms⁻¹, 14-bit)を経由してPCへ取り込んでいる。

大気のサンプリングラインは、テフロンチューブやパイレックスガラスから成る。空隙サイズ2μmのテフロンフィルターを通した大気を、ダイヤフラム型ポンプ(ULVAC, DA-40S)により連続的に光学キャビティーへと導く。流量は質量流量制御器(Horiba, SEC-500)により6.5slmにした。光学ミラーへの微粒子の集積を防ぐため、200scmの乾燥窒素を10mmのオリフィスを通じてミラー表面付近に連続的に吹き付けている。N₂O₅の計測の際には、パイレックスガラスを353Kに加熱している。N₂O₅は熱分解してNO₃とNO₂を生成する。

NO₃濃度は次式で与えられる。

$$[NO_3] = \frac{R_L}{c\sigma} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right)$$

cは光速、σはNO₃の662nmにおける吸収断面積、R_Lは全キャビティー長とNO₃の存在領域長の比率(1.35)、τとτ₀はそれぞれNO₃が在るときと無いときのリングダウン時定数である。τ₀の測定時は、キャビティーにNOを添加することによって、下記の滴定反応によるNO₃の消費を利用している。



図1のシステムを組み上げた後、検出下限

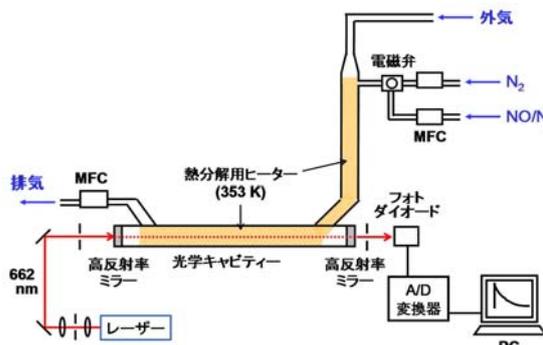


図 1 本研究で開発を行ったNO₃/N₂O₅大気計測用CRDS装置の概略図

の評価を行った。検出下限の見積もりにおいては、実験室で互生したN₂O₅を使用した。検出限界は、下記の式により与えられる。

$$[\text{NO}_3]_{\text{min}} = \frac{\sqrt{CR} \cdot \Delta\tau}{CS \tau_0^2}$$

ただし、 $\Delta\tau$ は $\tau_0 - \tau$ である。図 2 にNOの添加の有無でのリングダウン時定数の測定結果を示した。 $\tau_0 = 125 \pm 0.2 \mu\text{s}$ と測定された。N₂O₅の検出下限は 100 秒信号積算で 2.2 ppptvと見積もられた。測定精度は、N₂O₅の熱分解効率や、NO₃ラジカルの吸収断面積の不確定性、サンプリングシステムにおけるNO₃/N₂O₅の消失などを考慮して $\pm 20\%$ と見積もった。この検出下限は、先に述べた目標値と非常に近い。CRDS法がNO₃/N₂O₅の新たな測定法として非常に有効であることを示すことができた。

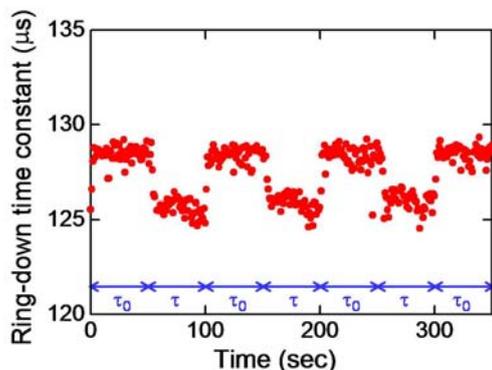


図 2 検出下限の見積もりを行うために、 τ_0 と τ を測定した結果

次に、可視半導体レーザーを用いた研究を行った。使用した素子は三菱製のML101J8、電源は旭データシステムズ製のALP-7033CA、マウントはThorlab製のTCLDM9である。半導体レーザーは、色素レーザーに比べて取り扱いが平易であり、運用動作時間や安定性に優れている。しかしながら、色素レーザーを光源とした場合は、レーザー線幅(0.5 cm⁻¹)が光学キャビティモード間隔よりも広いので、モード共鳴の必要がないのに対し、連続発振の半導体レーザーでは波長分解能が 0.001 cm⁻¹以下と高いため、レーザー線と光学キャビティのモードを共鳴させる必要がある。そこで、CRDミラーの片方に圧電素子を取り付け、ミラーの位置を光学キャビティの軸方向に沿って微振動させた。キャビティ内にレーザーパワーが蓄積されたときに、レーザーをOFFにする。

当初、三点軸に圧電素子を取り付けたマウントを使用したが、三点の移動距離がわずかに異なり、共鳴状態が安定に維持されなかった。そこで、円筒状の一軸動作型圧電素子を用いることで、均一な共鳴条件が安定に達成されることが分かった。圧電素子の動作振動数は 300 Hz とした。この方法により、リングダウン信号を観測することに成功した。安価な光学素子を用いながらも(素子単価はせいぜい一万円程度)、超高感度な先端的ガスセンシング技術に道が拓かれた。

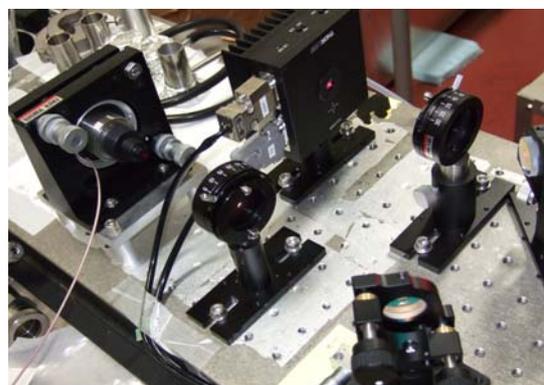


写真 半導体レーザーおよびレーザー光をCRD用光学キャビティへ導入する光学系。662 nmの赤色光が確認できる。

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 15 件)

1. " *In-situ* measurements of ambient N_2O_5 , NO_2 , O_3 , and NO in a suburban area, Toyokawa, Japan ", Tomoki Nakayama, Tomoyuki Ide, F. Taketani, M. Kawai, K. Takahashi, and Y. Matsumi, *Atmos. Environ.*, **42**, 1995-2006 (2008).
2. " Pulsed laser photolysis vacuum UV laser-induced fluorescence kinetic study of the reactions of $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$ atoms with ethyl formate, *n*-propyl formate, and *n*-butyl formate ", T. Ide, E. Iwasaki, Y. Matsumi, J.-H. Xing, K. Takahashi, and T. J. Wallington, *Chem. Phys. Lett.* **467**, 70-73 (2008).
3. " Vacuum UV laser-induced fluorescence study of the collisional removal of $\text{Br}(^2\text{P}_{1/2})$ atoms by small molecules ", K. Takahashi, E. Iwasaki, and Y. Matsumi, *Chem. Phys. Lett.* **463**, 50-53 (2008).
4. " Kinetics and Mechanism of the Reaction of Chlorine Atoms with *n*-Pentanal ", E. Iwasaki, T. Nakayama, Y. Matsumi, K. Takahashi, T.J. Wallington*, M.D. Hurley and E.W. Kaiser, *J. Phys. Chem.* **A112**(8), 1741-1746 (2008).
5. " Atmospheric Chemistry of Cyclohexanone: UV Spectrum and Kinetics of Reaction with Chlorine Atoms ", E. Iwasaki, Y. Matsumi, K. Takahashi, T.J. Wallington, M.D. Hurley, J. J. Orlando, E.W. Kaiser, and J. G. Calvert, *Int. J. Chem. Kinet.*, **40**(5), 223-229 (2008).
6. " Approach to Thermal Equilibrium in Atomic Collisions ", P. Zhang, V. Kharchenko, A. Dalgarno, Y. Matsumi, T. Nakayama, and K. Takahashi, *Phys. Rev. Lett.*, **100**(10), 103001-1 – 103001-4 (2008). (DOI : 10.1103/ PhysRevLett.100.103001)
7. " Single Particle Analysis of Secondary Organic Aerosols Formed from 1,4-Cyclohexadiene Ozonolysis Using a Laser-Ionization Single-Particle Aerosol Mass Spectrometer", M. Narukawa, Y. Matsumi, J. Matsumoto, K. Takahashi, A. Yabushita, K. Sato, and T. Imamura, *Bull. Chem. Soc. Japan.* **81**(1), 120-126 (2008).
8. " Pulsed laser photolysis vacuum UV laser-induced fluorescence kinetic study of the gas-phase reactions of $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$ atoms with C_3 - C_6 ketones ", K. Takahashi, E. Iwasaki, Y. Matsumi, and T. J. Wallington, *J. Phys. Chem.* **A111**, 1271-1276 (2007). **Errata** : *J. Phys. Chem.* **A111**(32), 8044 - 8045 (2007).
9. " Thermal decomposition rate of N_2O_5 molecules measured by cavity-ring down spectroscopy ", T. Nakayama, T. Ide, K. Takahashi, and Y. Matsumi, *Int. J. Chem. Kinet.*, **40**, 679-684 (2008). (DOI: 10.1002 /kin.20351)
10. " Atmospheric Chemistry of $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ and $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}=\text{CH}_2$: Products of the Gas-Phase Reactions with Cl Atoms and OH Radicals", T. Nakayama, K. Takahashi, Y. Matsumi, A. Toft, M. P. Sulbaek Andersen, O. J. Nielsen, R. L. Waterland, R. C. Buck, M. D. Hurley, and T. J. Wallington, *J. Phys. Chem.* **A111**, 909-915 (2007).
11. " Trace detection of atmospheric NO_2 by laser-induced fluorescence using a GaN diode laser and a diode-pumped YAG laser ", F. Taketani, M. Kawai, K. Takahashi, and Y. Matsumi, *Appl. Opt.* **46**, 907-915 (2007).
12. " Vacuum ultraviolet laser-induced fluorescence kinetic study of the reactions of Cl atoms with fluoroalkenes ($\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{CH}=\text{CH}_2$, $x=1,2,4,6$, and 8) at low pressures ", K. Takahashi, E. Iwasaki, T. Nakayama, Y. Matsumi and Timothy J. Wallington, *Int. J. Chem. Kinet.* **39**, 328-332 (2007).
13. " Mechanism of the Gas Phase

Reaction of Chlorine Atoms with Butanone ", E. Iwasaki, F. Taketani, K. Takahashi, Y. Matsumi, T. J. Wallington, and M. D. Hurley, *Chem. Phys. Lett.* **439**, 274-279 (2007).

14. " Real-time analysis of secondary organic aerosol particles formed from cyclohexene ozonolysis using a laser-ionization single-particle aerosol mass spectrometer ", M. Narukawa, Y. Matsumi, J. Matsumoto, K. Takahashi, A. Yabushita, K. Sato, and T. Imamura, *Anal. Sci.* **23**, 507-512 (2007).
15. " Measurements of Ammonium- and Sodium-Salt Aerosol Particles Using a Laser-Ionization Single-Particle Aerosol Mass Spectrometer", M. Narukawa, Y. Matsumi, K. Takahashi, and A. Yabushita, *Chem. Lett.* **36**(7), 904-905 (2007).

以上すべて査読有り。

[学会発表] (計 9 件)

1. 原田一平, 片岡大祐, 松本 拓, 増田健二, 久世宏明, 由井四海, 一ノ瀬俊明, 戸野倉賢一、高橋けんし、DOAS法とMAX-DOAS法を用いた大気汚染成分の同時計測、SICE (計測自動制御学会) リモートセンシングシンポジウム、2008年11月6-7日、気象庁気象研究所
2. 朝川貴司、戸野倉賢一、高橋けんし、山農大輔、坂本陽介、川崎昌博、2ミクロン帯レーザーを用いたCO₂その場計測法の開発、第14回大気化学討論会、2008年10月29-31日、海洋研究開発機構 横浜研究所。
3. 神戸康聡、戸野倉賢一、宮尾優香、中山智喜、松見豊、高橋けんし、川崎昌博、2007年夏季東京大気観測：パルス差分吸収分光法によるNO₂計測、日本地球惑星科学連合2008年大会、2008年5月25日-30日、幕張メッセ 国際会議場
4. Laser-induced fluorescence study of the Cl-atom initiated oxidation of biogenic carbonyl compounds, K. Takahashi, E. Iwasaki, T. Nakayama, Y. Matsumi, and T.J. Wallington,

ACS National Meeting, Apr.5-10, 2008, The Ernest N. Morial Convention Center, New Orleans, USA.

5. 宮尾優香、井出智幸、中山智喜、松見豊、高橋けんし、戸野倉賢一、2007年夏季東京観測：Moコンバータ化学発光法NO₂計測の問題点—レーザー誘起蛍光法との比較—、第13回大気化学討論会、2007年11月27-29日、名古屋大学野依記念学術交流館。
 6. Laboratory studies of the atmospheric photodissociation processes affected by intensity variations of solar ultraviolet radiation during solar cycles, K. Takahashi, Y. Matsumi, and T. Nakayama, *Int'l symposium on CAWSES*, Oct.23-27, 2007, Tokeidai Memorial Hall, Kyoto University, Kyoto, Japan.
 7. A laboratory study on the atmospheric fate of fluorotelomer olefins relevant to perfluorinated acids, K. Takahashi, E. Iwasaki, T. Nakayama, Y. Matsumi, and T. J. Wallington, *The 27th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants*, September 3-7, 2007, Hotek Okura Tokyo, Japan.
 8. 松見 豊、成川正広、高橋けんし、松本淳、藪下彰啓、高見昭憲、畠山史郎、沖繩辺戸岬におけるレーザーイオン化個別粒子質量分析計を用いた大気エアロゾル観測、第24回エアロゾル科学・技術研究討論会、2007年8月9-11日、埼玉県国立保健医療科学院。
 9. 井出智幸、岩崎絵利果、高橋けんし、松見 豊、真空紫外レーザー誘起蛍光法を用いたCl(²P_{3/2})原子とギ酸エステルとの反応速度定数の計測、第23回化学反応討論会、2007年6月13-15日、神戸大学百年記念館六甲ホール。
6. 研究組織
(1) 研究代表者
高橋 けんし(TAKAHASHI, Kenshi)
京都大学・次世代開拓研究ユニット・特定助教
研究者番号 10303596

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
なし