

4P113

LD および LD 励起 YAG レーザーによる大気中の NO₂ の検出と定量

(名大 STE、名大院理) 高橋 けんし、竹谷 文一[†]、川合 恵巳、松見 豊

[†] 現・JAMSTEC

対流圏 NO_x はオゾン濃度に影響を与えるなど、対流圏大気の化学過程に重要な役割を担っている。また、NO_x は人体や植物への毒性を示す。これらの背景から、大気中における窒素酸化物の挙動を理解することが求められている。本研究では、レーザー誘起蛍光(LIF)法を用いた大気中 NO₂ の定量分析装置の開発を行った。計測器には、十分な検出感度、高い分子選択性、高い計測精度、広いダイナミックレンジ、速いレスポンス、などの性能が求められる。LIF 用の光源には、半導体レーザーと半導体励起 YAG レーザーを用いている。これらの光源は、実験室における LIF 計測で汎用される色素レーザーや大型固体レーザーに比べて、省スペースであること、消費電力が小さいこと、メンテナンスがほとんど不要である、操作が容易であるなどの多くの利点を有している。本研究で開発した NO₂ 計測器の特長や性能について発表する。

図 1 に開発中の計測装置の概略図を示す。蛍光セル内での試料大気の圧力は 0.5 Torr である。排気はスクロールポンプにより連続的に行われている。試料の流量は 1 slm 程度である。NO₂ 分子は、250nm から 600nm にかけて有意な光吸収帯を持ち、400-450nm 付近にピークがある。NO₂ の光励起用光源として、半導体励起 Nd:YAG レーザーの第二高調波(波長 473nm, 14kHz, 15mW)、または GaN-based のレーザーダイオード(波長 410nm, 100kHz, 10mW)の 2 種類を用いた。NO₂ の蛍光発光を、レンズを用いて光電子増倍管(PMT)の光電面に集光する。図に示すように、PMT の出力信号は、波高分別器を通して光子計数ボードでカウントする。

光子計数法で測定される信号のノイズの主たる要因が、Poisson 分布で与えられる光子計数のふらつきである場合、システムの最小検出限界[NO₂]_{min} は、以下の式で与えられる。

$$[NO_2]_{min} = \frac{(S/N)}{C} \sqrt{\frac{S_{bg}}{t}}$$

ただし、S/N はシグナルノイズ比、C は単位時間・単位濃度あたりの LIF 信号、S_{bg} は背景ノイズ、t は信号積算時間である。この式は、より小さな最小検出限界を得るためには、S_{bg} をできる限り小さくし、C をできるだけ大きくすればよいことを示している。本研究では、PMT と蛍光セルの間にロング

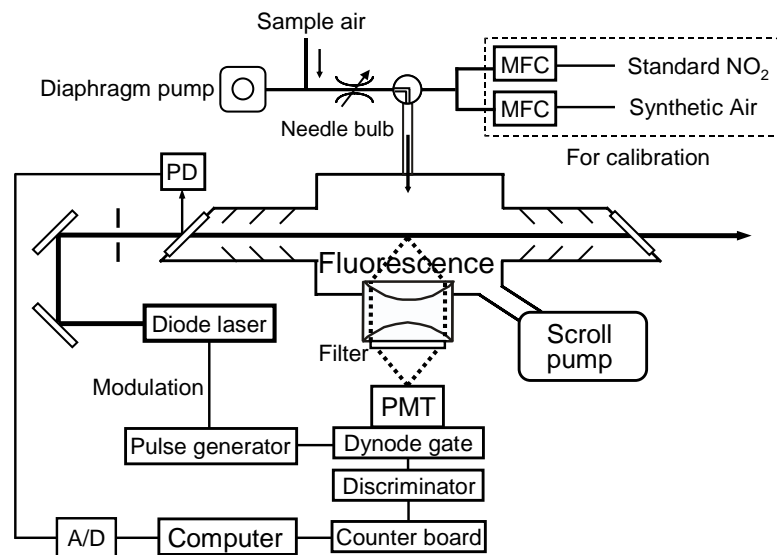


図 1 本研究で開発した大気中 NO₂ 計測装置の概略図

パスフィルターを挿入し、蛍光検出セルの壁や窓によるレーザー散乱光や、試料大気による Rayleigh 散乱の観測を抑制している。さらに、PMT 用の高電圧はゲート回路によりスイッチングし、レーザー光による蛍光検出セル内の壁散乱や Rayleigh 散乱が現れる時間の蛍光を計数しないようにしている。すなわち、壁による散乱や Rayleigh 散乱は、レーザーパルス(300ns)と時間的にほぼ同じであるのに対し、NO₂の蛍光寿命は 0.5Torr 全圧でも数 μ s 程度の時定数を持つので、レーザーパルスが終了後に、光子計数器の前ゲートを 5.5 μ s の間だけ開ける。これにより、レーザー散乱を避け NO₂の蛍光信号のみを計数できる。

NO₂分子を 400nm 付近で光励起すると、蛍光発光は最大 1100nm 付近まで伸びていることが知られている。したがって、できるだけ高い検出感度を得るために、浜松ホトニクス社製の複数の PMT を使って検出感度の試験を行った。波長の長い領域まで高い量子効率を有する PMT は NO₂の蛍光発光をできるだけ広い波長域で観測するには有利であるものの、熱によるダークカウントが大きくなる。他方、長波長領域に高い量子効率を持たない PMT はダークカウントは抑制できるが、蛍光のカウント数も小さくなる。実験の結果、マルチアルカリ材質の光電面を有する R928 がもっとも小さな最小検出限界[NO₂]_{min}を達成させることができることが分かった。

LIF 法は、高感度な分光計測法として知られているが、蛍光信号の観測のみからでは、NO₂の相対濃度しか求められない。つまり、システムの絶対検出感度(C の値)を知る必要がある。濃度既知の[NO₂]を標準試料として蛍光セルに導入し、LIF 信号強度を調べる。信号強度と NO₂濃度の線形関係が得られれば、その直線の傾きが C となる。図 2 に 473nm レーザー励起システムにおける感度較正実験の結果を示した。この図では最大 62ppbv の NO₂までの結果をプロットしている。別途の実験により、最大 3.2ppmv まで線形性が維持されることを確認した。このことは、開発した測器が、ppbv から ppmv まで幅広いダイナミックレンジを有することを示している。感度較正実験により、473nm では、S/N 比が 2 のときに、60 秒の計測時間により、[NO₂]_{min} = 0.14ppbv の検出下限を持つことが分かった。また、410nm では、同じ S/N 条件、測定時間の場合、[NO₂]_{min} = 0.39ppbv であった。

最初に述べたように、NO₂の関与する大気化学過程は非常に重要であり、また、大気質にも大きな影響を及ぼす。そのため、国では、環境基本法に基づく大気環境基準(40 – 60ppbv 以下)を定めている。本研究で開発した測定装置は、国の定める大気環境基準レベルの NO₂濃度を確度高く計測できる検出感度を達成していることが分かる。従来、NO_x計測には化学発光法が用いられているが、有害なオゾンを使ったり、測定条件によっては NO₂のみを高い精度で計測できないという問題があった。本研究の装置は、操作の簡便性、オゾンなどの試料の不要さ、メンテナンスの不要さ、可搬性などの観点から、新しい大気計測装置として有利な面を多く兼ね備えている。講演では、愛知県豊川市で実施したフィールド計測による性能実証の結果についても紹介する。

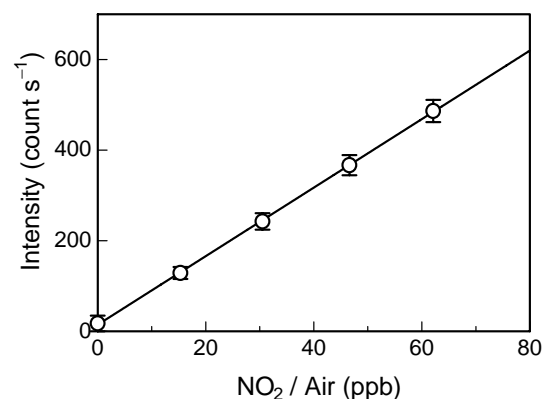


図 2 NO₂濃度と信号強度の線形関係。励起光源は、473nm レーザーを使用した。

(謝辞) 本研究は NEDO 産業技術研究助成事業として実施されている。