

キャビティーリングダウン法を用いた大気NO<sub>3</sub>およびN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の計測装置の開発Development of a detection system for atmospheric NO<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> using cavity ring-down spectroscopy

# 松見 豊 [1]; 井出 智幸 [2]; 中山 智喜 [3]; 高橋 けんし [4]

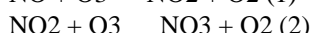
# Yutaka Matsumi[1]; Tomoyuki Ide[2]; Tomoki Nakayama[3]; Kenshi Takahashi[4]

[1] 名大 STE 研; [2] 名大・理・素粒子宇宙物理; [3] 京大院工; [4] 京大次世代ユニット

[1] STE Lab., Nagoya Univ.; [2] Particle and Astrophysical Sci., Nagoya Univ.; [3] Kyoto Univ.; [4] KUPRU, Kyoto Univ.

<http://www.stelab.nagoya-u.ac.jp/ste-www1/div1/matsumi/>

NO<sub>3</sub> ラジカルは、大気中で NO<sub>x</sub>(= NO+NO<sub>2</sub>) が O<sub>3</sub> により酸化され、生成する。



NO<sub>3</sub> は大気中で NO<sub>2</sub> と反応し、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を生成する。一方、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は熱分解反応により NO<sub>3</sub> を再生する。



NO<sub>3</sub> は可視領域に強い吸収帯を持つため、NO<sub>3</sub> や N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の化学反応は特に夜間に重要となる。NO<sub>3</sub> は、夜間、いくつかの有機物 (特に不飽和炭化水素や硫黄化合物) の酸化過程に重要な寄与を持つと考えられている。また、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は、エアロゾル表面上で H<sub>2</sub>O との反応により HNO<sub>3</sub> を生成することから、NO<sub>x</sub> の除去過程として重要である。そのため、NO<sub>3</sub> および N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を高精度に計測する装置が必要となる。とりわけ、熱分解反応 (-3) は温度依存性が大きいので、低温では N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の濃度が高くなる。北極域の冬季の長い夜間では、NO<sub>3</sub> や N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の大気反応が非常に重要である。

従来、大気中 NO<sub>3</sub> の測定は、主に長光路差分吸収 (DOAS) 法が用いられてきたが、空間分解能が数 km と低い問題点があった。近年、キャビティーリングダウン (CRD) 分光法やレーザー誘起蛍光 (LIF) 法を用い、NO<sub>3</sub> および N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を高い時間・空間分解能で検出できる装置が開発されているが、未だ測定例は少ない。本研究では、CRD 分光法を用いた大気中の NO<sub>3</sub> および N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のリアルタイム計測装置の開発を行なった。

CRD 分光法は非常に高感度な吸収分光法であり、検出光が 2 枚の高反射率ミラー間を、数千から数万回往復することにより、極めて長い実効光路長が得られる。CRD 分光法では、検出用レーザーパルスが 2 枚の高反射率ミラーで構成された光学キャビティーへ注入し、もう一方のミラーから漏れ出した光を検出する。漏れ出した光の強度は、指数関数的に減衰する。キャビティー内に、検出光を吸収する物質が存在すれば、減衰の時定数 (リングダウンタイム) が短くなることを利用し、吸収物質の濃度を測定する。

レーザー、光学キャビティー、検出部を含む全ての光学系は、0.6 × 1.5 m の光学台に設置した。NO<sub>3</sub> 検出には 662 nm を極大とする B<sub>X</sub> 遷移を利用した。662 nm 付近の検出光 (0.8 mJ/pulse, 10 Hz) は、Nd:YAG レーザー励起の色素レーザー (Dakota Technologies, Northern Light, DCM/EtOH 溶液) を用いて発生させた。検出光波長は分光器 (Ocean Optics, HR2000) を用いて校正した。色素レーザーの線幅 0.5 cm<sup>-1</sup> (FWHM) は、NO<sub>3</sub> の 662 nm 付近の吸収帯 80 cm<sup>-1</sup> (FWHM) に比べ十分狭い。2 枚の高反射率ミラー (LosGatos Research, 直径 20 mm, 曲率 6 m, 反射率 99.99 %) を用いて構成した光学キャビティーに 662 nm レーザー光を注入し、漏れ出した光を、長波長透過フィルター (CVI, 620 nm) を通過後、アバランシェフォトダイオード (浜松ホトニクス, C5460) により検出した。データ取得ボード (Gage, Compuscope 1450, 50 MS/s, 14 bit) および LabVIEW 7.1 (National Instruments) ソフトウェアを用い、データの取得、解析、および保存を行なった。

外気は、エアロゾルフィルター (Membrane filter, 5.0 μm) を通過させた後、PFA チューブを経て、検出セル (Pyrex, 内径 20 mm) に導入し、ダイヤフラムポンプにより排気した。流量はマスフローコントローラ (MFC) を用いて 6.5 slm に保った。検出セル内を 353 K に加熱し、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を熱分解し NO<sub>3</sub> に変換して NO<sub>3</sub> を検出することにより、NO<sub>3</sub> および N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の総量を測定した。セル内の温度は、熱電対温度計を用いて測定した。

NO<sub>3</sub> の測定には滴定反応 (NO<sub>3</sub> + NO → 2NO<sub>2</sub>) を利用した。滴定反応を用いて NO<sub>3</sub> のみを除去することにより、外気中に含まれる他の気体成分やエアロゾルによる影響を除去することが可能となった。電磁弁を用いて、NO ガスの検出セルへの流入の有無を制御することにより測定を切替えた。測定においては、NO (30 ppm in N<sub>2</sub>) を、15 sccm 加えた。このとき、検出セル内の NO 濃度は 1.712 molecules cm<sup>-3</sup> であり、外気が検出セルに到達する前に、NO<sub>3</sub> を除去するのに十分である。

合成した N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を熱分解させ NO<sub>3</sub> を生成させ、NO<sub>3</sub> の検出を試みた。N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は実験室で、NO と O<sub>3</sub> とを混合し、反応 (1-3) により合成した。乾燥空気を 220 K に保った N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 捕集トラップを流通させ、検出セルに導入した。

合成した N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の熱分解により生成した NO<sub>3</sub> の CRD スペクトル (点) を測定した。検出セルの温度は、353 K に保ち測定を行った。測定結果から計算される NO<sub>3</sub> の濃度は、7 ppbv である。これらの測定により、開発した装置により、NO<sub>3</sub> および N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が測定可能であることが確認された。また、実際の大気中の N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の計測に成功した。