

論 文 内 容 の 要 旨

論文題目 Development of a sensitive instrument for measuring atmospheric NO₂ by LIF technique and field studies on photostationary-state processes of NO_x in the marine boundary layer

(LIF 法を用いた大気中 NO₂ の高感度測定装置の開発と
海洋大気境界層における NO_x の光化学平衡過程の観測研究)

氏 名 松 本 淳

窒素酸化物 (NO_x = NO + NO₂) は、光化学反応を通してオゾンの生成前駆物質として働くうえ、酸性雨物質である硝酸の原料物質であり、対流圏大気化学において重要な化学種である。近年、海洋大気境界層における光化学現象に注目が集まっているが、一般に人為発生源から遠く離れているために NO_x 濃度は非常に低い。したがって、NO_x 濃度を pptv (= 10⁻¹² v/v) レベルで正確に測定することは、対流圏大気化学の研究において重要な課題である。現在、最も一般的に用いられている NO_x 測定法はオゾン化学発光法である。この方法では、NO₂ を光解離法により NO に変換した後、NO とオゾンとの反応の際の化学発光を検出して測定するので、変換効率の変動・光変換器内における大気中オゾンと NO の反応・共存する NO 変動の影響などの欠点が知られており、これにかわって NO₂ を直接・高感度に測定する手法の開発が急務となっている。NO₂ 分子は可視領域に広い吸収帯を持ち、励起状態から蛍光を発することが知られている。本研究では、レーザー誘起蛍光 (LIF) 法を用いた NO₂ 測定装置を開発し、清浄な海洋大気での測定を目指して高性能化を行なった。次に、実大気における NO₂ の関与する大気光化学反応を調べることを目標として、海洋大気境界層においてこの装置を用いて観測を行なった。

測定装置の概要を図 1 に示す。半導体レーザー励起の高繰り返しパルスレーザーを励起光として用いた。試料大気は小孔板により流量・圧力を制御してからセルに導入し、油回転ポンプを用いて排気した。ここにレーザー光を照射して試料中の NO₂ 分子を励起し、発せられる蛍光をレンズ系を通して光電子増倍管の光電面上に集光・検出した。レーザー散乱光による信号を

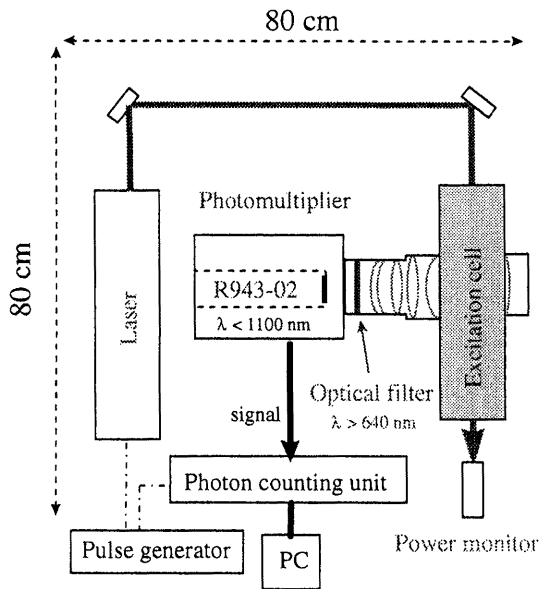


図 1 LIF 法による NO₂ 測定装置の概略図。

表 1 測定装置の高性能化の履歴。

	S_{NO_2} (cps ppbv ⁻¹ W ⁻¹)	S_{BG} (cps W ⁻¹)	I (W)	LOD* (pptv)
A	278	6667	0.36 ^a	89
B	56	278	0.36 ^a	101
C	56	61	0.36 ^a	43
D	70	29	6.50 ^b	5
E	69	14	6.50 ^b	4

* $m = n = 1$, $S/N = 1$, $dt = 60$ s; ^a Nd:YLF; ^b Nd:YAG.

抑制するため、励起光学系に衝立板、集光系に光学フィルタをそれぞれ設置した。検出精度の向上のため、レーザーパルスを基準としてゲートにより検出時間を制御した光子計数法を用いた。さらに、ゼロ点の変動を定期的に測定するために、自動的に制御した三方バルブを用いて NO₂ を除去した空気を導入した。PC によって信号の取り込みと試料の制御を行ない、自動連続測定を可能とした。装置の感度および検出下限は、励起セル内の圧力、光子計数におけるゲート設定、レーザー光強度、散乱光によるバックグラウンド信号等により決定される。さらに、文献値を用いて消光による感度減少を推定し、実験と比較したところ、海洋大気中に多く存在する水蒸気による影響は補正可能であることが示された。以上をふまえて、装置の設定と測定条件を詳細に調査し、装置の高性能化を実施した。

装置の高性能化の履歴を表 1 に示す。最初に、感度向上を目的として、Nd:YLF レーザー第二高調波 (0.36 W、3 kHz、波長 523.5 nm) を励起光として、光路数 18 の多重反射型励起セルを用いた。その結果、感度は 278 cps ppbv⁻¹W⁻¹ となったが、同時に散乱光によるバックグラウンドも非常に大きく、検出下限は 89 pptv にとどまった (表中 A)。多重反射型ではバックグラウンド抑制に限界があるため、光路数 1 の単光路型励起セルに変更し、衝立板の小孔を絞って散乱光を制御した。その結果、光路数が 1/18 になったにもかかわらず感度は 1/5 に、バックグラウンドは 1/24 になり、検出下限は 101 pptv で A と同程度となった (表中 B)。このことは、セルの中心での励起が有効である集光系の特性を反映しており、散乱光の制御を含めて単光路型が有利であることを示唆している。ここで集光系の光学フィルタを選定し、バックグラウンドを 1/4 に抑えることに成功した (表中 C)。次に、励起光をより高出力の Nd:YAG レーザー第二高調波 (6.5 W、10 kHz、波長 532.1 nm) に変更し、ゲートと圧力の最適化を行なった結果、検出下限は 5 pptv に到達した (表中 D)。最後に、衝立板の枚数・向き・配置・小孔の径を再

検討した結果、バックグラウンドの低下により検出下限 4 pptv の性能が得られ、pptv レベルの NO_2 の測定を十分に可能とすることができた (表中 E)。高出力のレーザー光の使用による NO_2 励起状態の飽和について理論計算から検討した結果、現在のレーザーパルス幅とエネルギーの空間分布では飽和は無視できることが確認された。したがって、今後さらに高出力のレーザーが開発されれば、性能の向上が可能である。

標準試料に対する応答を調べた結果、数 10 pptv から数 ppbv の濃度領域について、非常によい直線応答性が得られ (図 2)、清浄海洋大気での NO_2 濃度の観測が十分に可能となった。

A の装置を用いて 1999 年 8 月に沖縄辺戸岬において、さらに E の装置を用いて 2000 年 6 月に北海道利尻島において、実大気中の NO_2 濃度の観測を行なった。沖縄で 10 日間、利尻で 18 日間の自動連続測定を実施した結果、図 3 の NO_2 濃度変動を得た。実大気中の連続観測における装置の動作安定性が確認された。さらに利尻島における観測値を、従来法である光解離・化学発光法 (PLC-CL 法) による観測結果と比較した。PLC-CL では、光変換器内での NO との反応による大気中オゾンの影響を受けるため、 NO_2 に対して 8-12 % の補正が必要であることがわかった。一方、LIF 法では、試料導入管内でのオゾンと NO の反応を考慮した補正量は 1 % 以下であり、無視できる量であった。この点で、LIF 法による NO_2 直接測定が PLC-CL 法よりも有利であることが確認された。オゾン補正後の両者のデータを比較した結果、大気中 NO_x 変動と測定誤差の範囲内でよく一致した応答を示し (図 4)、LIF 法の測定値が妥当であることが確認された。実大気測定と相互比較の結果、LIF 法による装置が清浄大気測定への実用化に成功したことが示された。

今回得られた NO_2 濃度と、同時に観測した NO ・オゾン・ NO_2 光解離係数を用いて、海洋大気境界層における光化学反応について検討した。(1) NO - NO_2 交換におけるオゾンの反応を考え、光化学平衡を仮定して NO 観測値から NO_2 を推定する方法がしばしば用いられてきた。しかし

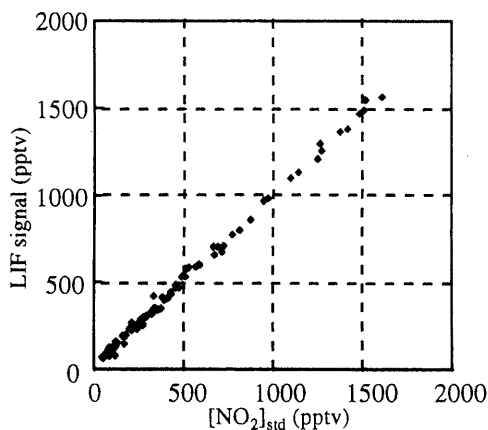


図 2 標準濃度 (横軸) に対する装置の応答 (縦軸)。

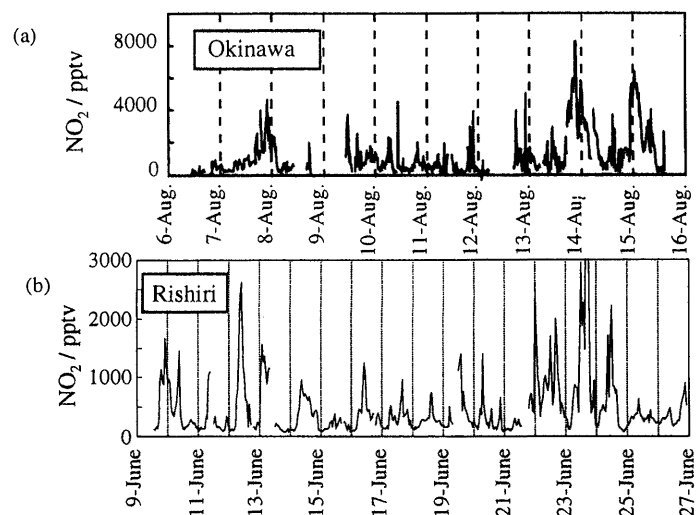


図 3 LIF 法によって観測された NO_2 濃度：
(a) 沖縄辺戸岬 (1999 年), (b) 北海道利尻島 (2000 年)。

この方法では、ペルオキシラジカル (HO_2 , RO_2) を無視しているために、 NO_2 を過小評価する傾向が見られた (図 5(a))。特に NO_x が 200 pptv 以下の低濃度領域では、平均 60 % の相違が生じ、清浄大気における対流圏光化学の正確な検討のためには、 NO_2 の観測が必須であることが確認された。(2) 次に、ペルオキシラジカルを考慮して、 NO_x の光化学平衡を検討した。まず、 NO - NO_2 交換について定常状態を仮定して、 NO ・ NO_2 の実測値からペルオキシラジカル濃度を予測した。一方で、0次元光化学反応モデルによるペルオキシラジカル濃度の計算を行った。その結果、ボックスモデルで計算されたペルオキシラジカル濃度が、 NO_x 交換の定常状態から予想された値より系統的に小さくなることが確認された (図 5(b))。このことから、光化学反応モデルで考慮していない NO - NO_2 交換反応が重要であることが示唆された。

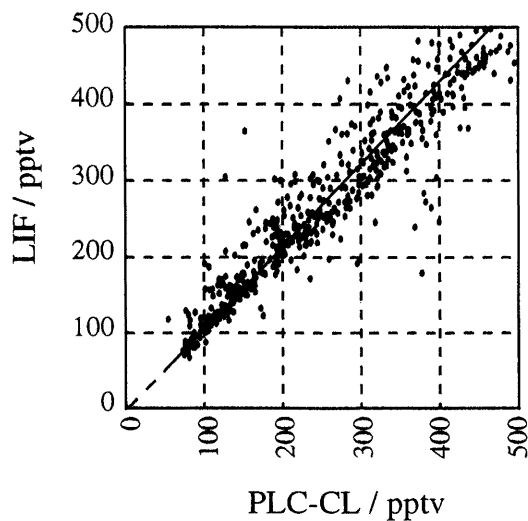


図 4 利尻島における LIF 法と PLC-CL 法の測定値の比較。
500 pptv 以下について。回帰直線は $y = 1.08x - 3.0$ ($r^2 = 0.89$)。

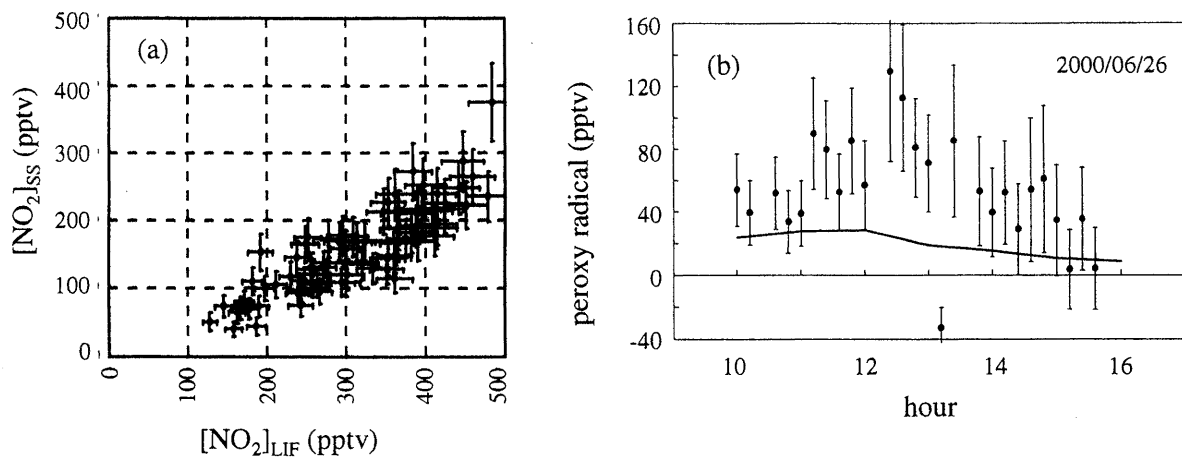


図 5 (a) 利尻島において観測された NO_2 濃度 (横軸) と、 NO 実測値から推定した NO_2 濃度 (縦軸) の比較。
(b) ペルオキシラジカル濃度推定値： NO_x 光化学定常状態 (●) と光化学反応モデル (実線)。