

## 大気中二酸化窒素濃度の高確度連続計測

### Continuous Concentration Measurements of Nitrogen Dioxide in the Atmosphere with High Accuracy

定永 靖宗

Yasuhiro SADANAGA

二酸化窒素( $\text{NO}_2$ )は環境基準値が設けられている主要な大気汚染物質の一つであるが、現在 $\text{NO}_2$ のモニタリングで広く用いられているオゾン化学発光法では $\text{NO}_2$ 濃度を過大評価することが知られている。一方、現在の高確度な $\text{NO}_2$ 測定技術では、光軸調整など高い技術を必要とする。モニタリング装置として広く用いられるには、高確度であることだけでなく、連続測定可能でかつ高いメンテナンス技術を要さないことも必要である。本研究では、発光ダイオードを用いた $\text{NO}_2$ 濃度を高確度でモニタリング可能な装置を二種類開発したので報告する。

Nitrogen Dioxide ( $\text{NO}_2$ ) is one of the major atmospheric pollutants and many countries set an air quality standard for  $\text{NO}_2$ . However, an ozone chemiluminescence method, which is widely used for current  $\text{NO}_2$  monitoring, overestimates  $\text{NO}_2$  concentrations. On the other hand, current  $\text{NO}_2$  measurement techniques with high accuracy require high operational techniques such as optical alignment. In order to be widely used as monitoring instruments, the following two points as well as high accuracy are required. First,  $\text{NO}_2$  can be observed continuously. Second, high operational techniques are not required. In this research, two kinds of atmospheric  $\text{NO}_2$  monitoring instruments with high accuracy have been developed and the details of the instruments are reported in this article.

#### はじめに

窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )の一つである二酸化窒素( $\text{NO}_2$ )は主要な大気汚染物質の一つであり、環境基準値も設けられている。それと同時に、光化学オキシダントであるオゾンの重要な前駆物質である。近年、日本においては $\text{NO}_x$ の排出量、濃度ともに減少傾向にあるが、光化学オキシダント濃度については上昇傾向にあり、このパラドックスの解明が急務とされている。

現在、 $\text{NO}_2$ 濃度については多くの地域でモニタリングが行われており、オゾン化学発光法(CLD: Chemi-Luminescence Detector)がモニタリングの公定法として広く用いられている。しかしながら、CLD法による $\text{NO}_2$

測定では、硝酸や有機硝酸エステル(ANs)など他の窒素化合物種の干渉があり、濃度を過大評価してしまうことが知られている<sup>[1-3]</sup>。CLD法で直接測定しているのはNO濃度であり、 $\text{NO}_2$ についてはコンバータと呼ばれる $\text{NO}_2$ をNOに還元する触媒を通した後、還元されたNO濃度を計測することにより、 $\text{NO}_2$ 濃度を測定する。そのコンバータが $\text{NO}_2$ 以外の窒素化合物種も還元してしまうのが、 $\text{NO}_2$ 濃度を過大評価する原因である。研究ベースでは、レーザー誘起蛍光法(LIF: Laser Induced Fluorescence)<sup>[4-6]</sup>など高確度な $\text{NO}_2$ 濃度測定技術は10年以上前から存在するが、レーザーの光軸調整等高い技術を要することから、モニタリング用の測定装置には向いていない。確度の低い $\text{NO}_2$ 濃度モニタリングの現状を打破するには、単に高確度な測定装置だけでなく、連続測定可能で、高いメ

メンテナンス技術を要さないことも必要である。

本研究では、上記の背景をふまえ、NO<sub>2</sub>濃度を高精度でモニタリング可能な装置の開発を行った。一つはNO<sub>2</sub>を近紫外光でNOに光解離する装置(光解離変換器: PLC)であり、公定法のオゾン化学発光法で用いられているコンバータの代わりに設置するだけで、NO<sub>2</sub>濃度測定を高精度化できる。このようなNO<sub>2</sub>をNOに光解離する装置は約20年前から存在するが、光源にランプ<sup>[7-9]</sup>が用いられており、高頻度の校正が必要となるなど、連続測定には向いていなかった。本研究で開発した装置は近紫外発光ダイオード(LED)を用い、変換効率を劇的に安定化させることで、モニタリング可能な装置にすることが可能となった<sup>[10]</sup>。

一方、オゾン化学発光法によるNO<sub>2</sub>濃度測定は本質的に差分法であり、道路沿道大気などNO濃度の変動が激しいところでは精度が悪くなるため、理想的にはNO<sub>2</sub>を直接測定し、かつ、モニタリングが可能な装置が望ましい。本研究では青色LEDを用いた誘起蛍光法(LED-IF)を用いてNO<sub>2</sub>を直接測定する装置の開発も行い、世界で初めて実大気観測に成功した<sup>[11]</sup>。

### 近紫外LEDを光源としたNO<sub>2</sub>光解離変換器

開発したPLCをFigure 1に示す。大気をガラスセル内に導入し、その中で円柱の底面2方向からLEDより発せられた紫外光を照射し、NO<sub>2</sub>をNOに光解離する。1方向あたりLEDは16個取り付けられている。LEDの発光中心波長は385 nm、波長半値幅は10 nm、最大出力は1個あたり約350 mWである。ガラスセルの材質はパイレックスであり、ガラスセルの側面の外側には鏡面加工を施した。変換器の大きさは9 cm×26 cm×9 cmであり、消費電力は約45 Wである。本PLCのNO<sub>2</sub>からNOへの変換効率は約90%であり、ランプを用いたPLC<sup>[7-9]</sup>(変換効率<70%)

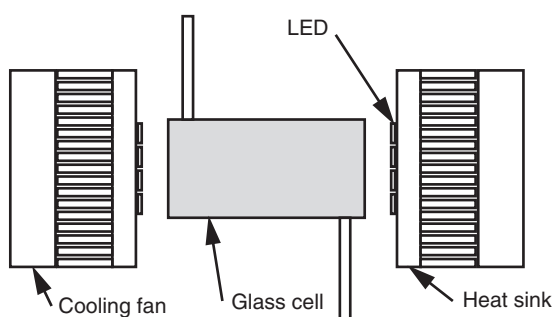


Figure 1 Schematic drawing of a photolytic converter.

よりも高い。

中心波長385 nmのLEDを用いる場合、硝酸やANsによる干渉は無視できるが、亜硝酸・PAN (Peroxyacetyl Nitrate)がそれぞれ光解離・熱分解し、干渉となる可能性がある。実際に亜硝酸とPANをPLCに導入し、変換効率を実測した。その結果、PANからNOへの変換効率は2.6%と十分低い値であったものの、亜硝酸については28.5%と比較的高い値となった。しかしながら、通常大気中の亜硝酸濃度はNO<sub>2</sub>に対して高くとも10%以下であるため、それを考慮すると亜硝酸の干渉は多くとも3%以下と十分低い値であると結論した。

本PLCの精度を確かめるため、PLCを設置したCLD法NO<sub>x</sub>計(PLC-CLD)とLIF法によるNO<sub>2</sub>測定装置との相互比較を行った。その結果をFigure 2に示す。Figure 2(a)は両測定装置および、公定法による市販CLD法NO<sub>x</sub>計(Mo-CLD)で測定されたNO<sub>2</sub>濃度の時間変化を示している。Mo-CLDで測定されたNO<sub>2</sub>濃度は系統的に過大評価していることがわかる。これは前述の通り、Mo-CLDでは他の窒素酸化物種の干渉が存在するためである。Figure 2(b)には、PLC-CLDとLIFで測定したNO<sub>2</sub>濃度

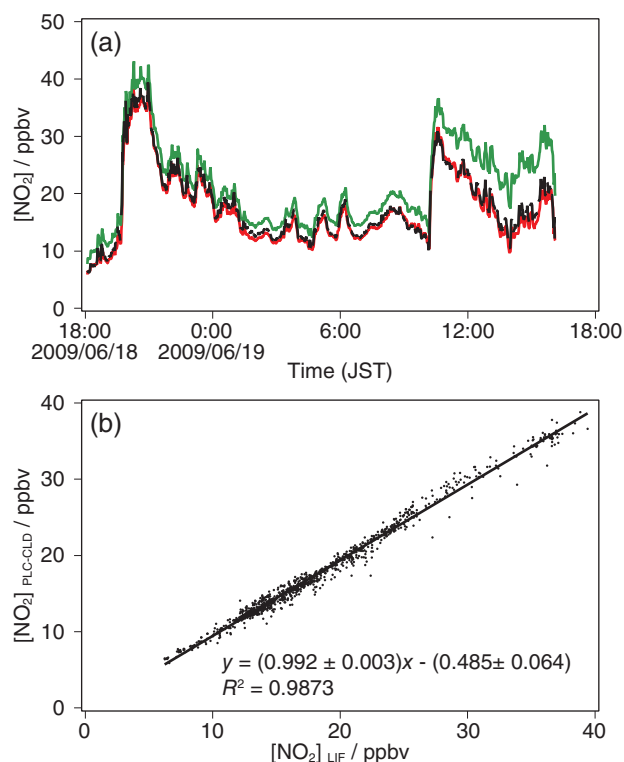


Figure 2 (a) Temporal variations of NO<sub>2</sub> concentrations measured by LIF (black line), PLC-CLD (red line) and Mo-CLD (green line) methods. (b) Relationship between NO<sub>2</sub> concentrations (1-min values) measured by LIF ([NO<sub>2</sub>]<sub>LIF</sub>) and PLC-CLD ([NO<sub>2</sub>]<sub>PLC-CLD</sub>) techniques. Solid line indicates the regression line. Errors show one standard deviation(1σ).

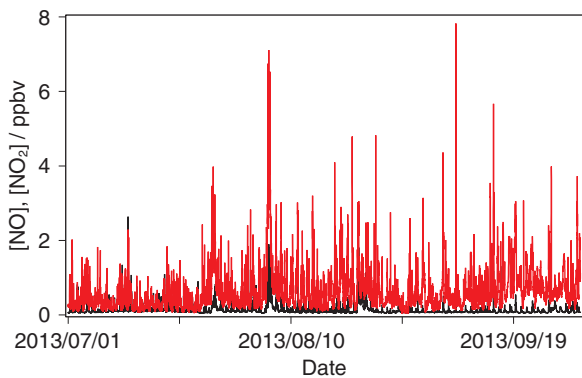


Figure 3 Temporal variations of NO (black line) and NO<sub>2</sub> (red line) concentrations (10-min values) observed at Fukue Island.

の関係を示している。このプロットの線形回帰直線を求めたところ、傾き・切片はそれぞれ  $0.992 \pm 0.003$ ,  $-0.485 \pm 0.064$  (誤差は両方  $1\sigma$ ) と得られ、両方法で測定された NO<sub>2</sub> 濃度は良い一致を示していると結論した。

本装置を2010年3月より、五島列島福江島に設置し、連続観測を行っている。その結果の一部である2013年7月～9月におけるNO<sub>2</sub>濃度変動をFigure 3に示す。福江島に設置した本装置によるNO<sub>2</sub>の検出下限は58 pptv ( $2\sigma$ , 1分積算)である。福江島の観測では、3, 4ヶ月に1度現地へ出向き、変換効率の測定を行っている。本装置は2010年3月に設置して以来4年の間、LEDを交換することなく、変換効率はほぼ一定を保っていた。福江島での観測を通じて、本装置によりNO<sub>2</sub>濃度を3, 4ヶ月に1度のメンテナンスのみで無人連続観測を行うことが可能であることを示すことができた。

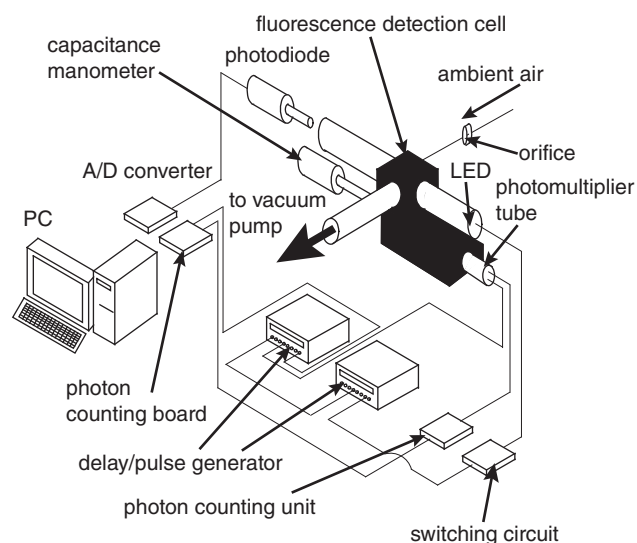


Figure 4 A schematic diagram of an NO<sub>2</sub> measurement system based on an LED-IF technique.

## 青色LED-IF法によるNO<sub>2</sub>直接測定装置

開発した測定装置の概略図をFigure 4に示す。大気を蛍光検出セル内に導入し、その中で青色LEDから発せられるパルス光を照射、NO<sub>2</sub>分子を励起させる。励起NO<sub>2</sub>分子が基底状態に戻るときに発せられる蛍光を光電子増倍管(PMT)で検出することによりNO<sub>2</sub>濃度を決定する。蛍光検出セル内は0.8 Torrと減圧にし、蛍光寿命を延ばすことで、PMTにタイムゲートをかけ、蛍光と励起光による散乱光とを時間的に区別することで測定のス/N比を向上させている。本装置で用いているLEDの発光中心波長は430 nm、波長半値幅は20 nm、連続点灯時における最大出力は約22 mWである。LED発光のパルス幅と繰り返し周波数は、それぞれ2.7  $\mu$ s、16 kHzとした。また蛍光検出セル内のLED光の通り道にはLED散乱光によるバックグラウンドを低減させるため、任意の位置にレンズやバフ板を設置できるようにしている。装置の検出下限は現時点での最適条件下では、S/N=2、1時間積算で0.91 ppbvとなった。この性能であれば、都市大気においては実大気濃度測定が可能であると考えられる。

本装置を用いて都市大気である大阪府立大学構内で試験観測を行った。また、同時にPLC-CLDとの相互比較を行った。Figure 5に両装置による濃度測定値の関係性を示す。このプロットの線形回帰直線を求めたところ、傾き・切片はそれぞれ  $1.01 \pm 0.04$ ,  $-1.91 \pm 1.11$  (誤差は両方  $1\sigma$ ) と得られ、また、両者による測定データのおよそ90%が $\pm 25\%$ の範囲内で一致した。以上のことより、本装置を用いて都市大気中のNO<sub>2</sub>濃度を確度・精度良く直接測定することが可能であることを示すことができた。

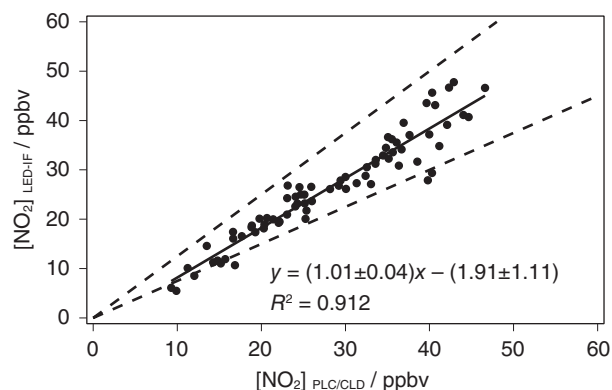


Figure 5 Relationship between NO<sub>2</sub> concentrations (1-h values) measured by PLC-CLD ([NO<sub>2</sub>]<sub>PLC/CLD</sub>) and LED-IF ([NO<sub>2</sub>]<sub>LED-IF</sub>) methods. Solid line shows the regression line. Dashed lines indicate 1.25:1 and 0.75:1 lines. Errors show one standard deviation ( $1\sigma$ ).

## おわりに

NO<sub>2</sub>測定に限らず、モニタリング装置として普及するためには「比較的低コストで済む」「高い技術を必要としない」「測定にあたり、人手を必要としない」ことが重要である。PLCを用いたNO<sub>2</sub>測定では、現在使用されている化学発光式NO<sub>x</sub>計のコンバータの部分だけを交換すれば済み、装置全体を一新する必要はないため、測定装置を変更するためのコストを抑えることができる。また、本PLCを動作させるのに高い技術を必要としない。さらに、本PLCは4年の間交換なしで安定したNO<sub>2</sub>からNOへの変換効率を保っており、現在用いられているコンバータから光解離変換器に変更しても、現状の公定法に比べてメンテナンス頻度を増やす必要がなく、少なくとも従来と同じ人手でモニタリングが可能であると考えられる。

一方、理想的にはNO<sub>2</sub>濃度を差量法ではなく直接測定できる装置を用いてモニタリングできるほうが望ましい。本研究で開発したLED-IF法によるNO<sub>2</sub>直接測定装置がモニタリング用の装置として使えるようにするためには、更なる高感度化、小型化、省電力化が必要である。また、連続観測の耐久性についても現状では未知数である。しかしながら、LEDはレーザーのような取り扱いに高い技術を要せず、汎用性も高く、安価であること、および日進月歩で発光強度の向上が進んでいることから、将来的にはNO<sub>2</sub>濃度をモニタリングすることが可能な装置に発展できると考えている。

また、光化学オキシダントの生成・消失過程を議論するにあたり、NO+O<sub>3</sub>→NO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>の反応による「見かけの」オゾン濃度減少の影響をなくすため、近年ではポテンシャルオゾン(PO=O<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>)と呼ばれる値を用いることが多い<sup>[12-15]</sup>。正確なPOを用いて光化学オキシダントの生成過程を議論するためには、正確なNO<sub>2</sub>濃度を用いることが必要である。今後、高確度なNO<sub>2</sub>モニタリングが広まれば、多くの地域で高確度なPOも求めることもでき、光化学オキシダントの生成過程や、光化学オキシダント濃度が近年上昇している原因の解明に向けて大きく前進することが期待される。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、多大なるご協力・ご支援をいただいた大阪府立大学の坂東博教授および、坂東研究室の現旧メンバーの皆様に厚く御礼申し上げます。また、五島列島福江島における大気観測は国立環境研究所との共同研究であり、観測にご協力いただいた方々に深く感謝いたします。

## 参考文献

- [1] Y. Sadanaga, A. Yuba, J. Kawakami, N. Takenaka, M. Yamamoto and H. Bandow, *Anal. Sci.*, **24**, 967(2008)
- [2] Y. Sadanaga, H. Imabayashi, T. Suzue, H. Kimoto, T. Kimoto, N. Takenaka and H. Bandow, *Geophys. Res. Lett.*, **35**, L21810, doi:10.1029/2008GL035557(2008)
- [3] A. Yuba, Y. Sadanaga, A. Takami, S. Hatakeyama, N. Takenaka and H. Bandow, *Anal. Chem.*, **82**, 8916(2010)
- [4] J. Matsumoto, J. Hirokawa, H. Akimoto and Y. Kajii, *Atmos. Environ.*, **35**, 2803(2001)
- [5] J. Matsumoto and Y. Kajii, *Atmos. Environ.*, **37**, 4847(2003)
- [6] Y. Sadanaga, J. Matsumoto, K. Sakurai, R. Isozaki, S. Kato, T. Nomaguchi, H. Bandow and Y. Kajii, *Rev. Sci. Instrum.*, **75**, 864(2004)
- [7] D. D. Parrish, C. H. Hahn, D. W. Fahey, E. J. Williams, M. J. Bollinger, G. Hübler, M. P. Buhr, P. C. Murphy, M. Trainer, E. Y. Hsie, S. C. Liu and F. C. Fehsenfeld, *J. Geophys. Res.*, **95**, 1817(1990)
- [8] T. B. Ryerson, E. J. Williams and F. C. Fehsenfeld, *J. Geophys. Res.*, **105**, 26447(2000)
- [9] M. Steinbacner, C. Zellweger, B. Schwarzenbach, S. Bugmann, B. Buchmann, C. Ordóñez, A. S. H. Prevot and C. Hueglin, *J. Geophys. Res.*, **112**, D11307, doi:10.1029/2006JD007971(2007)
- [10] Y. Sadanaga, Y. Fukumori, T. Kobashi, M. Nagata, N. Takenaka and H. Bandow, *Anal. Chem.*, **82**, 9234(2010)
- [11] Y. Sadanaga, K. Suzuki, T. Yoshimoto and H. Bandow, *Rev. Sci. Instrum.*, **85**, 064101, doi:10.1063/1.4879821(2014)
- [12] Y. Itano, H. Bandow, N. Takenaka, Y. Saitoh, A. Asayama and J. Fukuyama, *Sci. Total Environ.*, **379**, 46(2007)
- [13] Y. Kanaya, M. Fukuda, H. Akimoto, N. Takegawa, Y. Komazaki, Y. Yokouchi, M. Koike and Y. Kondo, *J. Geophys. Res.*, **113**, D06301, doi:10.1029/2007JD008671(2008)
- [14] Y. Sadanaga, S. Shibata, M. Hamana, N. Takenaka and H. Bandow, *Atmos. Environ.*, **42**, 4708(2008)
- [15] Y. Sadanaga, M. Sengen, N. Takenaka and H. Bandow, *Aerosol Air Qual. Res.*, **12**, 161(2012)



定永 靖宗

Yasuhiro SADANAGA

大阪府立大学大学院 工学研究科  
准教授  
博士(理学)