

〈特別研究課題〉 環境計測のための小型一酸化窒素計測システムの開発

助成研究者 名古屋大学 山口 浩樹



## 環境計測のための小型一酸化窒素計測システムの開発

山口 浩樹  
(名古屋大学)

### Development of small NO measurement system for environment

Hiroki Yamaguchi  
(Nagoya University)

#### Abstract :

Nitrogen oxide (NO) is an important gas species from an environmental viewpoint. NO has been measured by several methods, like chemiluminescence, absorption spectrophotometry, infrared or ultraviolet absorption. In this study, the laser induced fluorescence (LIF) was selected as the measurement method of NO. NO-LIF is normally excited by the light with a wavelength of 226nm. However, it is not easy to generate a laser beam of the wavelength, and normally dye laser or Optical Parametric Oscillation (OPO) laser is employed, which are large and expensive. To realize a small and cheap measurement system, NO-LIF was tried to be realized by the two-photon absorption process. By employing the process, the visible laser of 452nm instead of ultraviolet was needed, which was available with a diode laser. By choosing an appropriate sample, the emission of 452nm was monitored by controlling temperature. The measurement system of NO was constructed with quartz -glass channel. The image captured at pressure of 60 kPa indicated the successful measurement of two-photon NO-LIF.

#### 1. はじめに

窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) は、光化学スモッグや酸性雨の要因となる大気汚染物質であるため、大気中や発生源における濃度のモニタリングが重要である。自動車やボイラーの排気ガスなどに含まれてお

り、エネルギーを作り出すために広く用いられている化石燃料の燃焼によって生成するため、その発生源は非常に広範囲にわたっている。また、窒素酸化物の中でも特に一酸化窒素(NO)は、人の健康においても重要な物質として知られており、例えばぜん息の診断においても呼気に含まれているNOの濃度から気道の炎症状態が評価できることから、現在では卓上タイプのハンドヘルド機器も開発されて有効に活用されている<sup>[1]</sup>。

このNOの濃度計測手法としては、NOのオゾンとの反応による発光強度が濃度と比例することを用いた化学発光法、NOを二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)にしてから吸収液に吸収させて吸光度の変化から濃度計測を行う吸光光度法、赤外線領域における特定の波長の光の吸収から濃度を求める赤外線吸収法、紫外線を用いる紫外線吸収法などが知られている。固定発生源からのNOの計測においては計測装置の大きさは問題とはならないが、特に環境計測において広い範囲における多点のサンプリング計測を行う場合や健康に関する計測を行う場合などを想定すると、さらに小型かつ安価で手軽な計測システムの開発が望ましい。

NOの濃度計測手法としては他にもレーザー誘起蛍光法(LIF)が知られている。LIFによる蛍光発光強度はNOの濃度に依存しており、ppb程度の極低濃度でもカメラで十分計測できることが知られている<sup>[2]</sup>。そのため、NOのLIFによる可視化は低密度気体流の可視化や気体流の流速分布計測にも利用されている<sup>[2-4]</sup>。ただ、NOを励起するために最適なレーザー光の波長は226nmの紫外光である。そのため、一般的には波長可変の色素レーザーやOptical Parametric Oscillation(OPO)レーザーなどが用いられるが、これらは出力の大きなレーザーをポンプ光として必要とするため、どうしても大規模かつ高額な設備となってしまうことが問題である。そこで、本研究では近年開発が盛んに進められている半導体レーザーを用いたNOのLIFによる濃度計測の実現可能性を探る。半導体レーザーを用いることで従来のLIFの計測システムに対して小型かつ安価で手軽となることが期待できる。

## 2. レーザーダイオードの選定

NOのLIF計測を実現するためには、上述の通り226nmの光が適している。現在様々なレーザーダイオードが開発されているとはいえ可視光領域のものが多く、紫外光でも350nm以下のものはほとんど見られない。そこで、多光子吸収による励起の可能性を考える。多光子吸収とは、レーザー光を集光するなどして光子密度を高くすることにより、複数の光子が同時に吸収される現象である。二光子吸収の場合、励起するのに必要なエネルギーを二光子によって獲得するため、一光子当たりのエネルギーは半分、つまり波長では2倍、つまり可視光領域である452nmの光を照射すれば良いことになる<sup>[5]</sup>。ただ、多光子吸収は非常に低い確率でしか発生しないため、レーザーダイオードのパワーはある程度大きいものが必要となることに注意が必要である。

そこで、この波長帯のレーザーダイオードの候補の調査を行った。実際、400~480nmの範囲の製品はいくつか存在するものの、定格で452nmかつ高出力

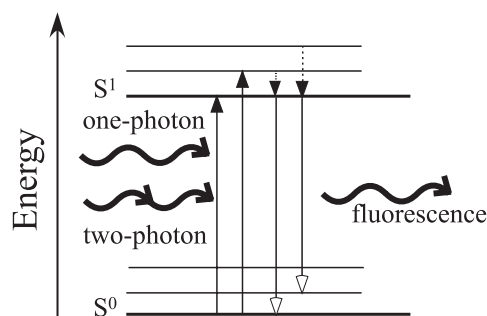


図1 二光子吸収によるLIFのイメージ

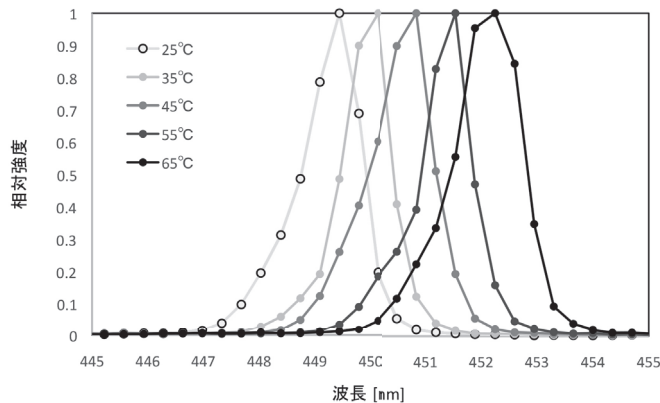


図2 レーザーダイオード発光波長の温度特性

の特性を持ったものは見られなかった。しかし一方で、レーザーダイオードの発光波長は温度依存性があるため、452nm近傍で発光するレーザーダイオードを温度管理することによって適切な波長を得られる可能性があることが期待できる。

そこで最終的に、定格450nmのレーザーダイオード (Osram, PL TB450B, 1.6W) を候補として、実際の波長を計測してみた。レーザーダイオードの発光波長は温度とともに長波長側へシフトしていくことが知られている。そこで、温度を変化させながら分光器 (Ocean Optics, USB2000) により発光波長のスペクトルを計測した。計測した波長の温度特性を図2に示す。65°C程度に加熱することにより、452nmの発光が得られることが確認できた。ただ、注意が必要な点として、レーザーダイオードの特性波長は比較的大きく、今回の場合は440~460nm程度である。一方で温度管理による波長の変化は65°Cまで加熱しても3nm程度であることから、本研究のように特定の波長が必要な場合には予め使用するレーザーダイオードの波長特性を調査した上で、複数サンプルの中から適切なものを選択する必要がある。

### 3. NO計測実験

LIFを用いてNOの計測を行うために、計測実験系を構築した(図3)。NOからのLIFによる発光は紫外光であることから、計測部には合成石英製の流路を用いた。NO(濃度1%, 窒素バランス)の試料気体をガスボンベより供給し、流量や流路内の圧力をモニターするために流路上流に圧力計を、流路上下流間に差圧計を配置した。流路下流は真空タンク及び真空ポンプに接続されており、

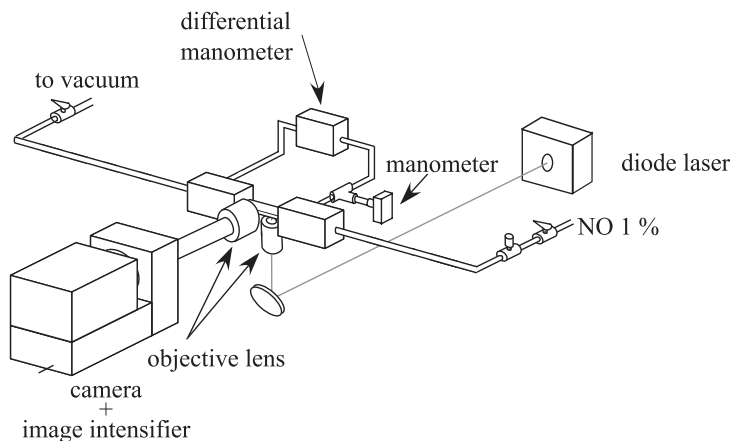


図3 NO計測実験系の構成

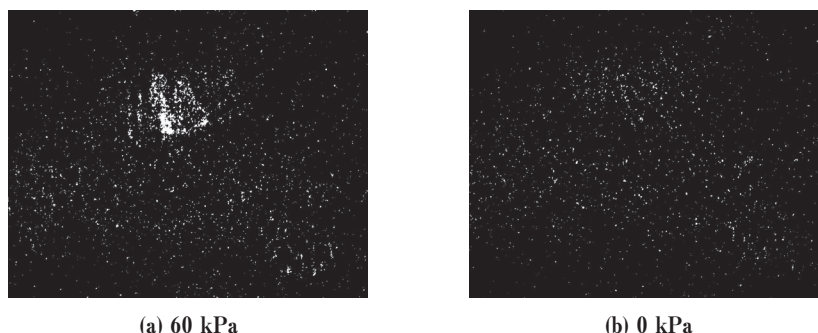


図4 NOの検出実験結果

流路内は常に大気圧以下の圧力条件で計測を行った。流路下面よりレーザーダイオードからのレーザー光を反射型顕微鏡用対物レンズ(Thorlabs, LMM-40X-UVV, 40x NA0.50)により流路内に集光した。また流路側面からイメージンテンシファイア付のCCDカメラを用いてNOのLIFによる発光の計測を行った。なお、流路における反射光の影響を抑えるためにフィルター(Schott, UG5)を用いた。レーザーダイオードは準連続発振モードを利用し、イメージンテンシファイアのゲートとともに10Hzで駆動した。まずレーザーダイオードを10ms発光させ、その直後にイメージンテンシファイアのゲートを50ms開放し、100パルスの積算を行った。同じ光路上にOPOレーザーからの226nmの光を通して撮影することにより位置合わせを行った。

実際に計測した結果を図4に示す。散乱光の影響を除去するために、まず真空引きした状態で背景画像を取得した。その後、NO 1%を絶対圧で60 kPaまで導入し、背景画像との差分を得た(図4 (a))。その後、再度真空引きして(0 kPa)撮像し、同様に背景画像を差し引いた画像も取得した(図4 (b))。得られた二枚の画像は、さらに見やすくするために同じ閾値で二値化を行った。比較してみると非常に微弱ではあるものの、試料気体を導入した場合(a)で発光の様子が捉えられていることが分かる。更なる検証が必要ではあるものの、NOの二光子吸収LIFによる発光を捉えることができた可能性が高いと考えられる。

今後は、光電子増倍管(PMT)モジュールを用いて圧力を変化させながら計測を行い、この発光がNOのLIFによるものであることを検証するとともに定量的な計測の実現可能性を追求する必要がある。

#### 4. まとめ

小型かつ安価で手軽なNOの計測を実現することを目的として、半導体レーザーを用いたNOのLIF計測の実現可能性を探った。LIFのためにNOを励起するのに最適なレーザー光の波長は226nm程度の紫外光であることから、二光子吸収によるNOのLIFの実現可能性を検討した。二光子吸収では、励起のためのエネルギーを二光子によって獲得するため、一光子当たりのエネルギーは半分、つまり波長では2倍の452nm程度の光を照射すれば良いことになる。一方で多光子吸収は非常に低い確率でしか発生しないことに注意が必要である。そこで、定格450nmのレーザーダイオードを用い、65℃に温度管理することによって452nmの発光を確認した。なお、サンプル毎の発光波長のばらつきの方が温度管理による波長変化よりも大きいため、サンプルの発光波長の確認は不可欠である。続いて、NOの計測実験を行うために、濃度1%のNOを用い、合成石英製の流路を採用した実験系で計測を行った。流路の底面よりレーザー光を対物レンズによって集光し、側面よりイ

メージインテンシファイア付のCCDカメラによりNOからのLIFによる発光の検出を行った。その結果、試料気体を60kPa導入したところ、NOの二光子吸収によるLIFの発光と考えられる画像の取得に成功した。今後は、LIFによる発光であることの更なる検証を行うとともに、定量的な計測の可能性を検討する必要がある。

#### 参考文献

- 1.小児気管支ぜん息における呼気NO測定ハンドブック, 独立行政法人 環境再生保全機構, 2012.<http://www.erca.go.jp/yobou/pamphlet/form/06/pdf/a17112.pdf>
- 2.中谷辰爾, 笠原希仁, 津江光洋, 河野通方, NO<sub>2</sub>の光解離を利用したNO-LIF法による流速測定法, 日本機械学会論文集B編, 69(686), pp.2299-2304 (2003).
- 3.Hsu, A.G., Srinivasan, R., Bowersox, R.D.W., North, S.W., Two-component molecular tagging velocimetry utilizing NO fluorescence lifetime and NO<sub>2</sub> photodissociation techniques in an underexpanded jet flowfield, *Applied Optics*, 48(22), pp.4414-4423 (2009).
- 4.山口浩樹, 中嶋悠貴, 山口顕央, 松田佑, 新美智秀, 矩形管内気体流れに対するMTV の適用, 可視化情報学会論文集, 32(6), pp.15-20 (2012).
- 5.Reeves, M., Musculus, M., Farrell, P., Confocal, two-photon laser-induced fluorescence technique for the detection of nitric oxide, *Applied Optics*, 37(28), pp.6627-6635 (1998).