

キーワード：装置開発、温室効果ガス、吸収分光法、光音響分光法、近赤外

1. 研究背景

近年、大気中の温室効果ガス濃度の急激な増加に伴い地球の平均気温が上昇しており、その対策のためにも温室効果ガスの大気中における動態を明らかにすることが求められる。特に地球温暖化への寄与度が大きい温室効果ガスとしてはメタン (CH_4) や二酸化炭素 (CO_2) が挙げられる。

CH_4 は高い温室効果を有する気体であり、燃焼時の CO_2 排出量が少ないエネルギー資源としての側面も持つ。 CH_4 の排出状況や循環の過程は未だ明らかになっていない部分が多く、より安価で扱いやすい測定装置の開発が重要である。

CO_2 は化石燃料の燃焼により排出される他、海洋や植物、堆積物といったリザーバー間を循環している。この炭素循環の過程を把握するために重要な指標として下式で表される安定同位体比がある。

$$\delta [\text{‰}] = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000$$

R_{sample} ：試料の同位体比

R_{standard} ：国際標準物質の同位体比

安定同位体比は排出源ごとに異なることが知られており¹⁾、排出源の特定や大気動態の解明に役立てることができる。 CO_2 濃度の測定装置は既に安価で高性能なものが出回っているが、炭素循環の過程や排出収支をより正確に把握するためにはより簡便に安定同位体比を測定できる装置の開発が求められる。

2. 研究目的と方針

従来、 CH_4 の測定法としては水素炎イオン化検出法(FID)が、 CO_2 安定同位体比の測定法としては同位体比質量分析法(IRMS)が多く用いられてきた。いずれも高精度な測

定が可能であるが、その一方で事前にガスクロマトグラフィーによる分離など前処理が必要である点や、装置が大規模かつ高額である点などの課題がある。現場でのリアルタイム測定を可能にするためには、より小型で可搬性の高い測定方法の開発が重要である。そこで本研究では、試料の前処理が容易であり装置の小型化が可能である吸収分光法、光音響分光法を採用し、安価な近赤外レーザーと組み合わせた測定装置の開発を目指した。

3. CH_4 測定装置開発

3.1. 実験方法

大気中 CH_4 の測定に最適なレーザー波長を決定するために、HITRAN データベースを用いた吸収スペクトルのシミュレーションを行った。その結果を図 1 に示す。大気測定における干渉物質には H_2O 、 CO_2 、 N_2O などが挙げられ、シミュレーション結果からこれらの干渉物質の影響を受けない吸収線として 6057 cm^{-1} の吸収線が最適であることが確認できた。

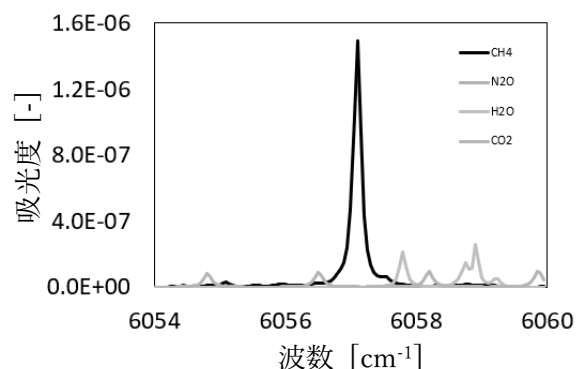


図 1 CH_4 スペクトルシミュレーション

光吸収特性はランベルト-ベールの法則により示される。試料にレーザーを通した際の吸光度を A 、吸光断面積を σ 、物質濃度を c 、光路長を l とおくと、ランベルト-ベ

ールの法則は(1)式のように表される。

$$A = \sigma c l \quad (1)$$

この式より、1.8 ppm 程度の低濃度の大气中 CH₄ 測定で高精度の結果を得るためには光路長を長くする必要があることが分かる。本研究では $f = 200$ mm シリンドリカルミラーの間でレーザーを往復させることで光路長を延長させた^{2,3)}。実験に先立ち、シミュレーションにより光路長が 16 m となるようなミラー配置を決定し、可視領域のレーザーを用いてその再現性を確認した。その結果を図 2 に示す。その後ミラー間距離 20 cm の多重反射セルを開発し、セル内でミラーを対面させた。開発した多重反射セルを図 3 示す。

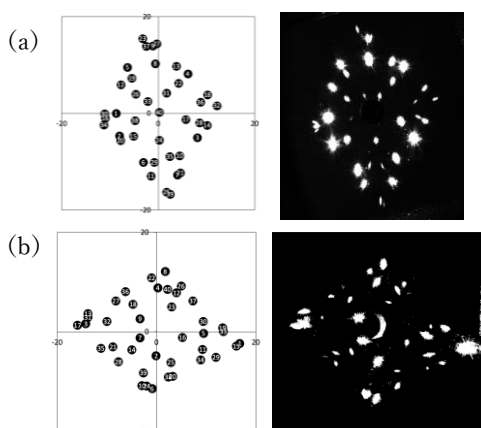


図 2 (a)反射シミュレーション (b) 再現実験結果

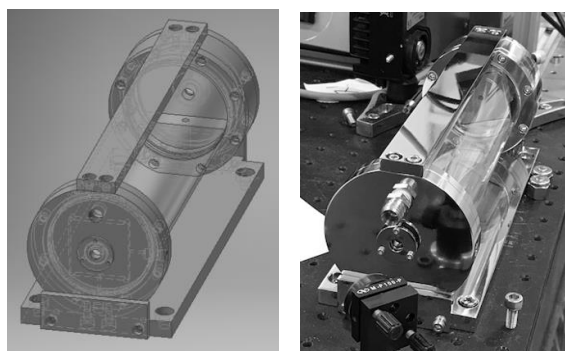


図 3 開発した多重反射セル (左)3D-CAD (右) 実物

多重反射セルを用いて図 4 の実験装置を組み立てた。波長 1650 nm の半導体レーザーを光源として光路長 16 m の多重反射セ

ルに入射し、セルから出てきたレーザー光を InGaAs フォトダイオード検出器で検出した。掃引周波数は 1 Hz、変調周波数は 11.226 kHz として、検出した信号はロックインアンプを用いて変調周波数の 2 倍の周波数で測定した。

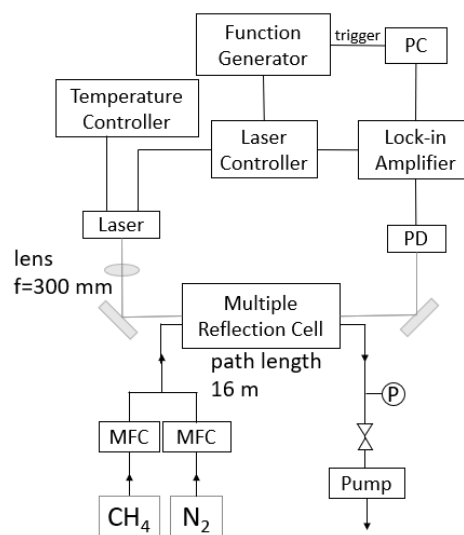


図 4 実験装置概要図

3.2. 実験結果

開発した装置で観測した CH₄ の変調波長スペクトルを図 5 に示す。作成した検量線から装置の検出限界が 0.13 ppm と求めた。実験室内の CH₄ 濃度を 8 時間連続計測した。計測時には温度センサーでセル内の温度変化を記録し、予め作成していた関数をもとに温度補正係数を算出して信号強度を補正した。その結果を図 6 に示す。連続測定の結果、最大誤差 0.021 ppm、精度が 1.6% となった。

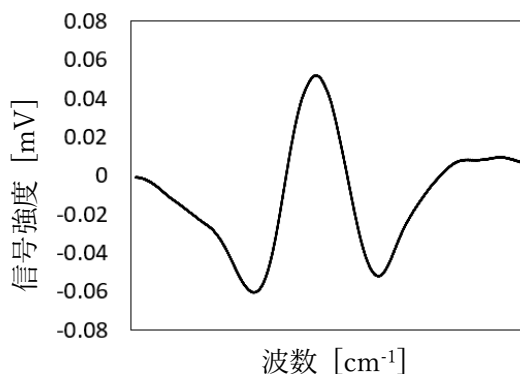


図 5 CH₄ の波長変調スペクトル

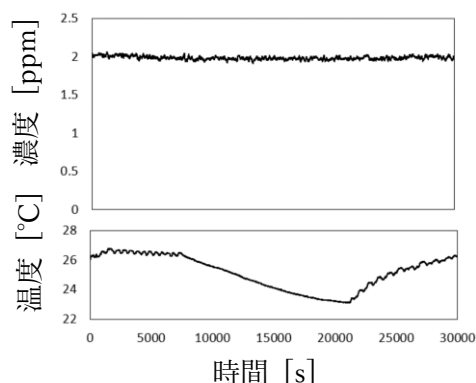


図6 CH₄の連続測定結果(100秒積算)

4. CO₂測定装置開発

4.1. 実験方法

大気中 CO₂ の測定に最適なレーザー波長を決定するために、HITRAN データベースを用いた吸収スペクトルのシミュレーションを行った。その結果を図7に示す。シミュレーション結果から干渉物質の影響を受けない吸収線として、¹²CO₂と¹³CO₂の同時観測には 4980.1 cm⁻¹および 4980.4 cm⁻¹の吸収線が、¹²CO₂のみを観測する場合には 4978.2 cm⁻¹の吸収線が最適であることが確認できた。

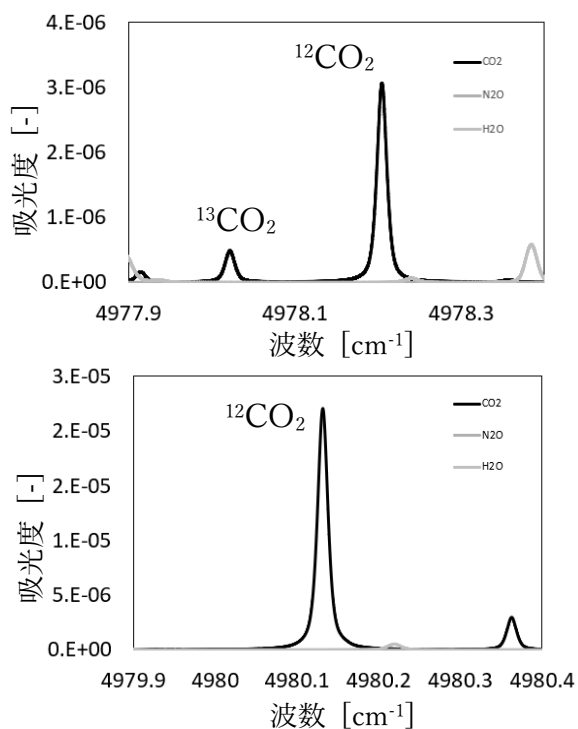


図7 スペクトルシミュレーション結果

CO₂ 測定については、多重反射セルを用いた吸収分光法による測定と光音響分光法を用いた測定の二通り行い、その性能について比較した。前者については CH₄用に開発した装置のレーザー波長を 2008 nm に変えて、室内空気をセルに導入後密閉することで測定を行った。後者については光音響分光法におけるマイクの代わりに石英音叉を用いる QEPAS⁴⁾と呼ばれる手法を用いて装置を開発した。測定前に装置の特性評価を行った。12460 Hz を中心として 30 Hz 幅で掃引を行った結果及び Beat Frequency (BF) 解析の結果を図8に示す。共振周波数が 12460.16 Hz、Q 値が 8757 と求まった。

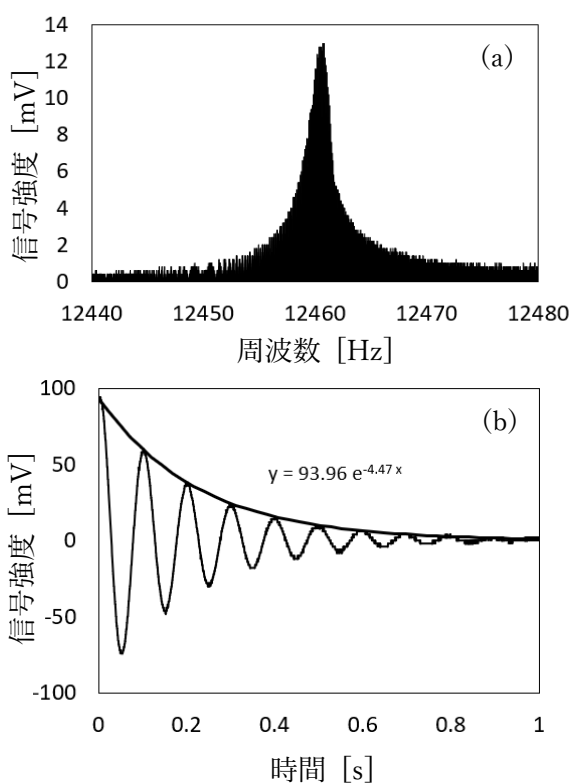


図8 QTF 特性評価結果
(a)共振周波数評価, (b)BF 解析

図9のような装置を組み立てた。波長 2008 nm の半導体レーザーを光源として焦点距離 50 mm の CaF₂ レンズを通して音響共振器に入射した。レーザーはファンクシ

ヨンジェネレータから共振周波数の 1/2 である 6.23008 kHz の正弦波で変調を加えた上で、20 mHz の三角波で走査した。検出された電気信号はモジュール内部のトランスインピーダンス・アンプで増幅された後、ロックインアンプを用いて共振周波数である 12460.16 Hz で検波した。

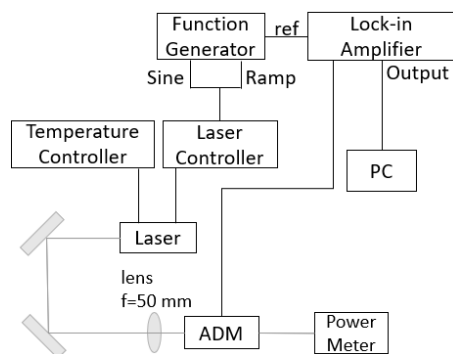


図 9 実験装置概要図

4.2. 実験結果

吸収分光法を用いて得られたスペクトルを図 10 に、室内空気を 1 時間連続測定した結果を図 11 に示す。 $\delta^{13}\text{C}$ の精度は 18‰ であった。検出限界は $^{12}\text{CO}_2$ が 16 ppm、 $^{13}\text{CO}_2$ が 0.59 ppm であった。

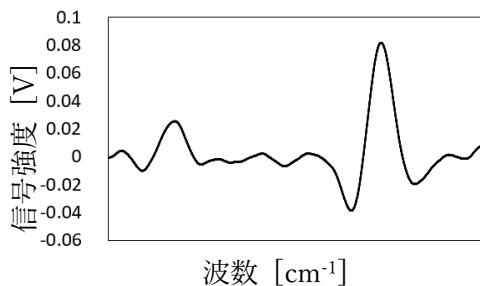


図 10 波長変調スペクトル (30 秒積算)

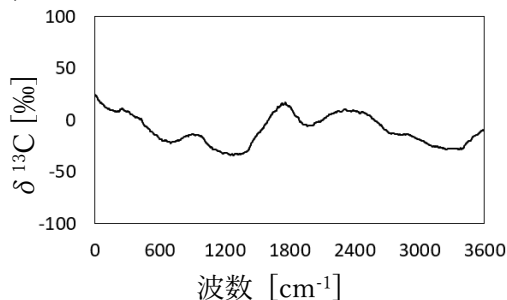


図 11 同位体比の連続測定結果 (200 秒積算)

光音響分光法を用いて室内空気を測定して得られた $^{12}\text{CO}_2$ のスペクトルを図 12 に示す。 CO_2 の検出限界は 63 ppm であった。

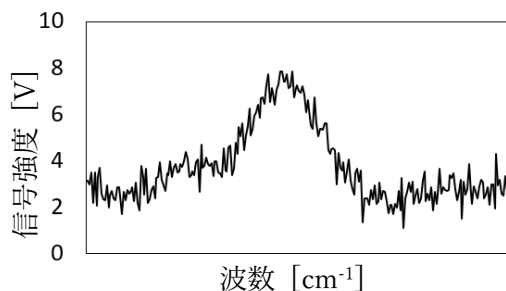


図 12 光音響スペクトル (50 秒積算)

5. まとめと今後の展望

シリンドリカルミラーによる小型多重反射セルを開発し、それを用いた大気濃度レベル CH_4 測定装置の開発に成功し、8 時間連続測定において最大誤差 0.021 ppm という高い精度が得られた。同装置を用いて CO_2 の炭素同位体比を測定し、検出限界が $^{12}\text{CO}_2$ は 16 ppm、 $^{13}\text{CO}_2$ は 0.59 ppm と高い感度を示すことが確認できた。その一方で同位体比の連続測定における精度は 18‰ と、同位体分析に必要な 1‰ に満たない結果となった。QEPAS による CO_2 測定装置を開発し装置の大幅な小型化に成功した。 CO_2 の検出限界は 63 ppm で、多重反射セルを用いた装置のほうが感度はまさる結果となった。今後は多重反射セルの光路長をさらに増幅させた際の安定性の向上や、QEPAS における減圧下の測定やマイクロ共振器チューブの改良等を通してさらなる性能向上が期待される。

6. 参考文献

- 1) J. Hoefs, et al. Stable isotope geochemistry 5th eds., Springer, 2004
- 2) V. L. Kasyutich, P. A. Martin, Applied Physics B 88, pp. 125-130, 2007
- 3) K. Tanaka, K. Miyamura, K. Akishima, K. Tonokura, M. Konno, Infrared Physics & Technology, 79, pp. 1-5, 2016.
- 4) A. Kosterev, Y. Bakhirkin, R. Curl, F. Tittel, Optics Letters, 27, pp. 1902-1904, 2002