

キーワード：二酸化炭素，安定同位体比，波長変調吸収分光法，大気化学，中赤外

1. 背景

産業革命以降，大気中の二酸化炭素(CO_2)濃度は年々増え続けており，地球温暖化の主要な原因の一つと考えられている．地球温暖化による今後の気温の上昇を予測したり，解決策を講じたりするためには，大気中で CO_2 がどのように存在しているか正確に把握し管理する必要がある． CO_2 は化石燃料の燃焼由来で排出されるほか，海洋や土壌，植物など様々なリザーバー間で交換されながら循環している．それらの排出・吸収挙動を正確に把握するために，本研究では CO_2 の安定同位体に着目した． CO_2 の安定同位体比はその排出源によって異なることが知られており [1]， CO_2 濃度に加えて安定同位体比を計測することで排出源の特定や，大気中での動態解明に向けた重要な指標とすることができる．

従来の CO_2 安定同位体比計測手法には同位体比質量分析法(IRMS)が使われてきた．この手法は非常に精度が高いという点では優れた手法であるが，装置が大がかりであり実験室内でしか計測できない．そのため，一般的にはサンプリングしたものを実験室に持ち帰ってきて計測するため，その際に水などと同位体交換を起こしてしまう場合がある．また，同質量の物質を見分けることができないため，ガスクロマトグラフによる前処理の手間がかかってしまう．したがって IRMS はリアルタイム計測ができない．また，IRMS は非常に高価であり，扱いも難しいため基本的には分析機関に委託することが多いので，結果を得るまでに時間とコストを要してしまう．

そこで，本研究ではレーザーを用いた吸収分光法に着目した．吸収分光法の利点は計測対象化学種の吸収線を適切に選択することで干渉物質の影響を排除できる点と，装置をコンパクトに構築し可搬性に優れる点である．そのため，サンプルの複雑な前処理などはなくドライアーで水を除くだけでよく，装置を測りたい場所に直接持っていくことができるため，サンプルを装置に直接導入することでリアルタイムな計測が可能となる．先行研究では吸収強度の強い $4 \mu\text{m}$ の波長域で QCL レーザーを使って直接吸収分光法によって高精度に大気 CO_2 の安定同位体比計測が行われた [2]．しかしながら，QCL レーザーは非常に高価であるということと，検出器に液体窒素冷却が必要でフィールド計測に向かないということの二つの点で問題があった．そこで本研究室では， $2 \mu\text{m}$ 付近の波長域を用いて計測を行ってきた． $2 \mu\text{m}$ 付近の波長域は光通信用に開発が進んでおり，比較的安価で安定した性能の光源や検出器が手に入る点で有用である．しかしながら，吸収強度が弱いため波長変調吸収分光法と組み合わせることで高感度な計測としてきた．田中らは 2008 nm の DFB レーザーを用いて大気 CO_2 の炭素安定同位体比の計測に成功した [3]．また，児島は 2045 nm のレーザーを用いて炭素安定同位体比と酸素安定同位体比の同時計測可能な計測装置の開発を行っていたが，精度の面で課題があった [4]．そこで，本研究では $2.0 \mu\text{m}$ 付近の近赤外の波長域よりも吸収の強い中赤外の $2.8 \mu\text{m}$ の波長域から，新たな光源を用いることとした．この波長域は今まで発振できるレーザーがなく，周波数の高い(波長の短い)レーザー二つを組み合わせた差周波発振が用いられてきた [5]が，近年ようやくこの波長を発振できるレーザーが開発された．そこで，本研究では新たに 2830 nm のレーザーを光源とし， CO_2 安定同位体比計測装置の開発を行い，大気中の CO_2 の酸素・炭素安定同位体比計測の実現可能性について検討を行った．

2. 実験

CO_2 の安定同位体比計測には区別可能で近接した吸収線を HITRAN データベースか

ら選択し、干渉物質として考えられる水の影響を考慮した。 $^{12}\text{CO}_2$ は 3533.187 cm^{-1} P(51), $^{13}\text{CO}_2$ は 3533.077 cm^{-1} R(6), $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ は 3533.271 cm^{-1} P(44) の吸収線を用いた。この波長域は倍音や結合音の遷移であり、近赤外の波長域よりは吸収が強いが、 $4\text{ }\mu\text{m}$ の吸収帯の基準振動の遷移と比較すると吸収はそこまで強くはない。そこで波長変調吸収分光法(WMS)と組み合わせることで高感度な計測が可能になる。 CO_2 400 ppm, H_2O 150 ppm, 10 kPa, 298.15 K の条件でフォークト関数によりシミュレーションした結果を図1に示す。 H_2O を 150 ppm としたのはドライアーを用いることで -40°C の露点を達成できるからである。

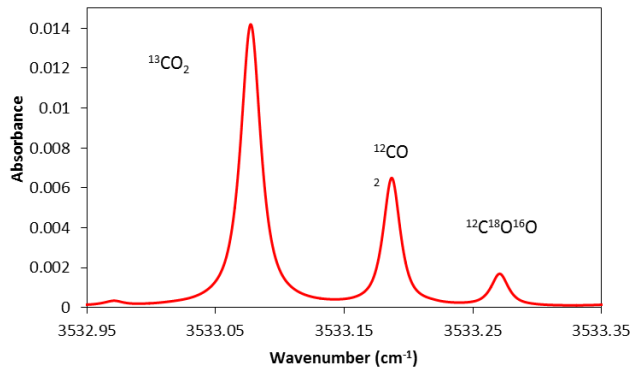


図1 吸収線シミュレーション

実験装置の概要を図2に示す。2830 nm のDFBレーザを光源として計測セルに入射し、透過後のレーザ光はInSb検出器で検出した。レーザは1.03 Hzで掃引した。計測セルには光路長2990 cm, 容積0.9 Lのヘリオット型の多重反射セルを用いた。レーザ光はファンクションジェネレーターによって50%のランプ波で掃引し、ロックインアンプを用いて11 kHzの高周波数の正弦波で変調をかけた。ファンクションジェネレーターのランプ波とロックインアンプの正弦波はミキサーを用いて重ね合わせてレーザードライバーに入力した。検出器からの信号を再びロックインアンプを用いて変調周波数の2倍の成分のみを選択的に取り出すことで、ノイズに埋もれた微弱な信号を高感度に検出した。圧力10 kPa, 温度298.15 K, 400 ppmの条件で取得した波長変調吸収スペクトルを図3に示す。

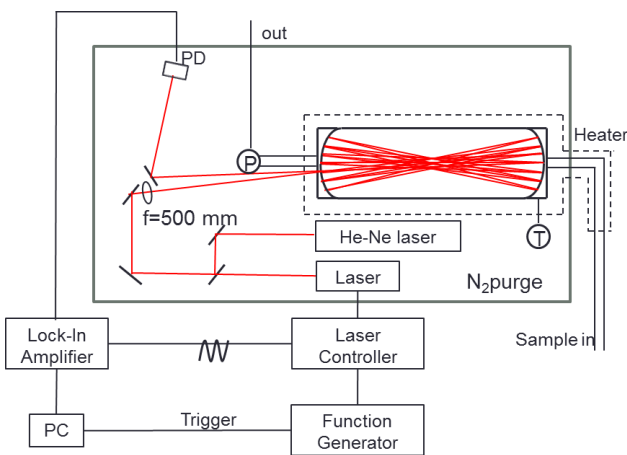


図2 実験装置概略図

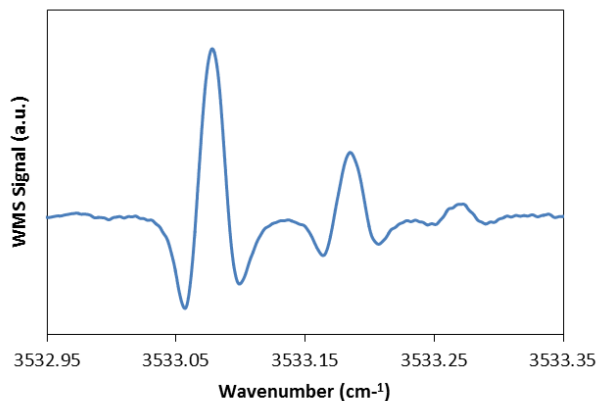


図3 波長変調吸収スペクトル

CO_2 の安定同位体比は国際標準物質に対する相対値の千分率(‰)で δ 値を用いて表される。

$$\delta(\text{‰}) = \frac{R_{\text{sample}} + R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \times 1000$$

R_{sample} は計測対象の同位体比であり、 R_{standard} は国際標準物質の同位体比である。 R_{sample} は得られるスペクトルの信号強度比に比例するため、本研究では計測した信号強度比から同位体比の計測精度の評価を行った。

3. 結果と考察

まず、CO₂ 濃度計測の性能評価を行った。CO₂ 440 ppm, δ¹³C = -10.3 ‰, δ¹⁸O = 34.7 ‰ の標準ガスを用いて時間連続計測を行い ¹²CO₂ 計測の安定性を評価した結果を図 4 に示す。得られた ¹²CO₂ シグナルは平均値 2.17 V に対して ±0.022 V の精度であった。大気濃度レベルの CO₂ を計測値に対して約 1 ‰ の精度で計測できることになるので、

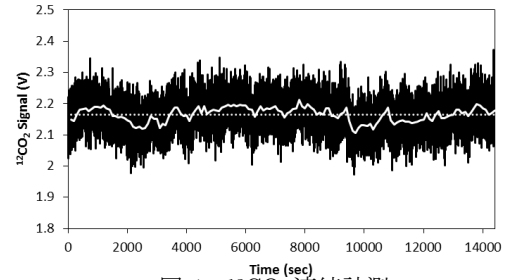


図 4 ¹²CO₂ 連続計測

¹²CO₂ の濃度については十分に計測できる性能がある。そこで、本装置を用いて大気 CO₂ 濃度の長時間連続計測を行った。まず、CO₂ 濃度を変えながら WMS シグナルを取得し、検量線を作成した。CO₂ 濃度と WMS シグナルの関係を図 5 に示す。濃度とシグナルはいい直線性を示した。計測の妥当性を確かめるために既存の NDIR CO₂ 濃度計測装置(LI-840)を用いて同時に計測を行い、計測値を比較した。計測結果を図 6 に示す。WMS と NDIR の計測は概ねいい一致を示した。NDIR との誤差は平均すると約 5 ppm であり、大気の CO₂ の濃度に関しては計測するのに十分な性能があることが確かめられた。

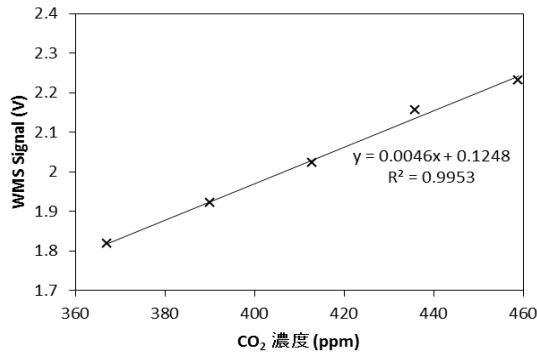


図 5 CO₂ 濃度とシグナルの関係

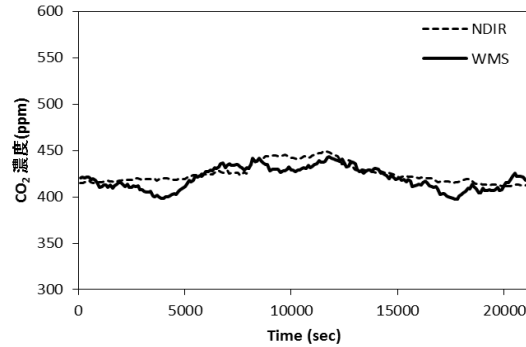


図 6 大気 CO₂ 濃度計測結果

次に大気 CO₂ の安定同位体比計測へ向けた性能評価を行った。440 ppm, δ¹³C = -10.3 ‰, δ¹⁸O = 34.7 ‰ の標準ガスを用いて連続計測を行い装置の安定性を評価した。図 7 と図 8 に計測した ¹³CO₂ と ¹²CO₂ のシグナル比, ¹²C¹⁸O¹⁶O と ¹²CO₂ のシグナル比それぞれの時間変化とアランプロットを示す。アランプロットから R¹³C, R¹⁸O はそれぞれ 64 回積算, 55 回積算で最も精度が良くそれぞれ 4.3 ‰, 2 ‰ 程度の計測精度であることが分かった。しかしながら、大気濃度レベルの同位体比の変化を正確に計測するためには、0.1 ‰ 程度の計測精度は必要である。図からわかるように計測が安定せずばらつきが大きい。これはレーザーの不安定さなどからくるものであり、レーザーパワーの変動を補正する必要があると考えられる。長時間の計測を考えた場合レーザーパワーが変動してしまうと、較正から外れてしまうことになる。また、同位体比の大気中での変動は数 ‰ 程度なので、少なくとも 1 ‰ 以下の計測精度は必要である。

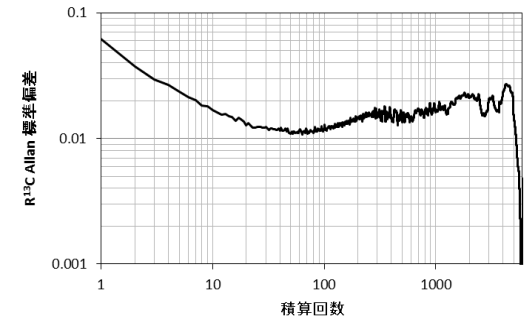
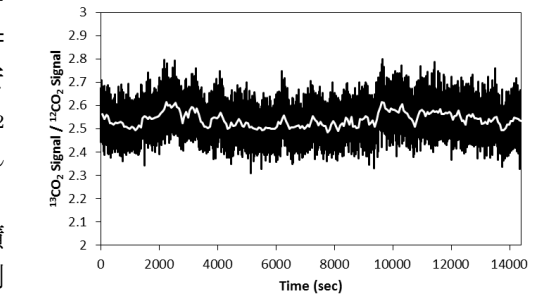


図 8 ¹³CO₂ と ¹²CO₂ の信号強度比の計測結果とアランプロット

現状、微小な δ 値の変動を計測できる制度や長時間の安定性は大気 CO_2 安定同位体比を計測可能なレベルには至っていない。しかしながら、短い時間スケールで大きな δ 値の変化であれば見分けられるかを検証した。最初に 440 ppm, $\delta^{13}\text{C} = -10.3\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 34.7\text{‰}$ の標準ガスを流し、800 秒経過したところで 459 ppm, $\delta^{13}\text{C} = -33.4\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 12.5\text{‰}$ の標準ガスに交換した。その時に計測した信号強度比の時間変化を図 9 に示す。 δ 値の変化に応じて信号強度比が変化していることがわかる。したがって、20% 程度の大きな変動であれば本装置でも計測可能である。

大気中の細かな δ 値の変動を計測するためには光学系により高反射率のミラーを用いるなどして S/N を改善する必要がある。現在ヘリオットセルで用いている金コートミラーは $1\ \mu\text{m}$ 以上のすべての波長域で 98.2% 程度の反射率があり汎用性に優れているが、用いているヘリオットセルは 73 回多重反射するためレーザーのパワーが 26% 程度まで減少してしまう。仮に、CRDS に匹敵する 99.9% のミラーを用いるとすると、レーザーパワーは 93% 程度までしか減少せず、より反射回数を増やし光路長を伸ばすことも可能になる。また、計測が不安定な要因としてはレーザーパワーの変動による影響が大きいと考えられる。そのため、レーザーパワーの変動を補正できるシステムの導入が必要である。

4. まとめ

本研究では 2830 nm の DFB レーザーを光とし、大気濃度レベルの CO_2 酸素安定同位体比、炭素安定同位体比を同時に計測できる装置を構築した。実際の大気中の CO_2 の計測において、 CO_2 濃度に関しては、数 ppm 程度の誤差で計測できるレベルを達成した。しかしながら、安定同位体比レベルの計測については、装置の計測精度、安定性に問題がある。光学系の改善とレーザーパワーの変動補正をすることで、大気 CO_2 安定同位体比の計測が可能になると考えられる。

参考文献

- [1] Hoefs, J., et al. Stable isotope geochemistry 5th eds., Springer, (2004)
- [2] Tuzson, B., et al. Appl. Phys. B, 92, pp. 451-458 (2008)
- [3] Tanaka, K., et al., Infrared Phys. Technol., 60, pp. 281-287 (2013)
- [4] 児島涼太、東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻、修士論文 (2014)
- [5] Kasyutich, V., et al. Appl. Phys. B 92 pp. 271-279 (2008)

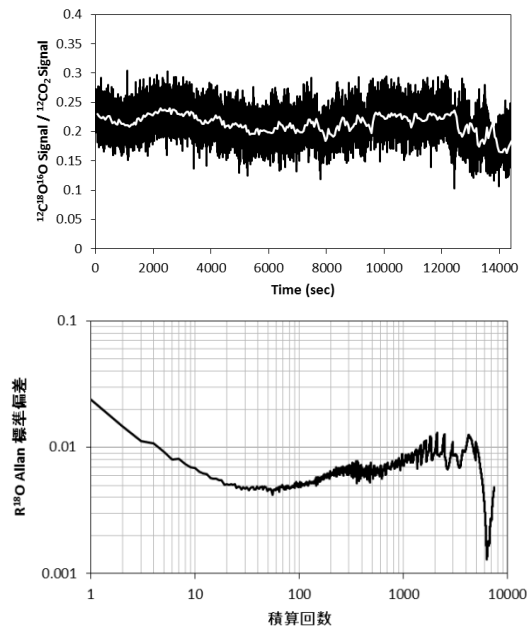


図 8 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ と $^{12}\text{CO}_2$ の信号強度比の計測結果とアランプロット

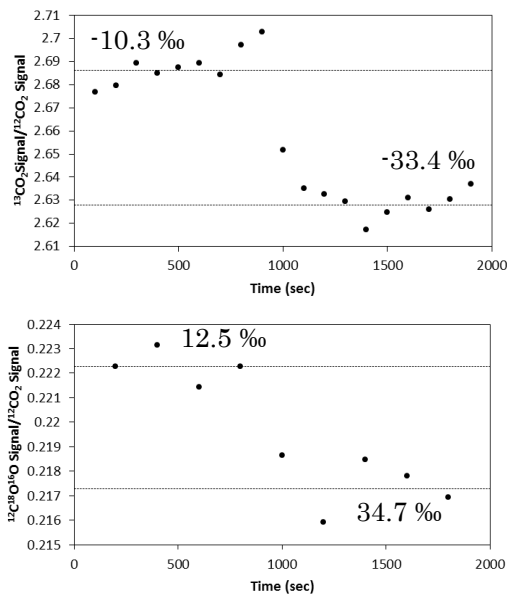


図 9 δ 値を変えた時のシグナル強度比の変化