

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

平成 27 年度

修士論文

2.8 μm DFB レーザーを用いた大気二酸化炭素
安定同位体比計測装置の開発

2016 年 2 月 25 日提出

指導教員 戸野倉 賢一 教授

金田一勇介

目次

目次.....	1
1. 諸言.....	3
1.1. 研究背景.....	3
1.1.1. 地球温暖化と二酸化炭素.....	3
1.1.2. 安定同位体比を指標とした計測.....	5
1.1.3. 従来の CO ₂ 安定同位体比計測手法.....	8
1.1.4. レーザー吸収分光法による計測.....	9
1.1.5. 先行研究.....	10
1.2. 本研究の目的.....	14
2. 原理.....	15
2.1. 赤外吸収分光法.....	15
2.2. Beer-Lambert の法則.....	18
2.3. スペクトルの形状.....	19
2.4. 波長変調吸収分光法.....	21
2.5. 非分散赤外線吸収分光装置(NDIR:Non Dispersive Infrared).....	23
2.6. レーザーパワーの変動の補正方法について.....	24
3. 実験.....	29
3.1. 実験概要.....	29
3.1.1. 計測波長の選択.....	29
3.1.2. 吸収線どうしの干渉について.....	34
3.1.3. セル外での吸収について.....	36
3.1.4. 実験装置の概略.....	38
3.1.5. アランプロットについて.....	43

3.1.6.	CO ₂ δ 値の濃度依存性について	46
3.2	実験結果と考察	48
3.2.1.	使用したレーザーについて	48
3.2.2.	波長変調吸収シグナルの濃度に対する線形性の確認.....	53
3.2.3.	変調条件の最適化	56
3.2.4.	連続計測による問題点の確認	60
3.2.5.	セル温調のヒーターから検出器への熱による影響	63
3.2.6.	CO ₂ 濃度計測の評価	67
3.2.7.	連続計測による性能評価	71
3.2.8.	大気 CO ₂ 安定同位体比計測短時間での計測について.....	74
3.2.9.	1f 信号で 2f 信号を規格化することによるレーザーパワー変動の補正.....	76
4.	結言	82
5.	参考文献	84
6.	謝辞	89

1. 諸言

1.1. 研究背景

1.1.1. 地球温暖化と二酸化炭素

二酸化炭素(CO₂)は温室効果ガスであり、地球温暖化の主要な原因の一つと考えられている。CO₂濃度は18世紀半ばの産業革命以降急激に増加し始め、現在も増え続けている。CO₂は陸上の生物や土壌、海洋など様々なリザーバーの間を循環していて、もともとはその排出と吸収のバランスが均等であったためCO₂濃度は一定を保っていた。しかし、産業革命以降化石燃料の燃焼や森林伐採などの人間の活動により、そのバランスは崩れCO₂の排出が吸収を上回りCO₂濃度は増加し続けている。京都議定書ではCO₂、メタン(CH₄)、亜酸化窒素(N₂O)、ハイドロフルオロカーボン類(HFCs)、パーフルオロカーボン類(PFCs)、六フッ化硫黄(SF₆)の6種類が温室効果の大きい代表的な物質として排出量削減対象とされており、環境省で年間排出量が把握されている。CO₂はこの中で単位体積当たりの温室効果は最も小さいが、大気中での存在比が圧倒的に大きいいため地球温暖化に与える影響は最も大きい。したがって、CO₂の濃度をしっかりと管理することは極めて重要である。これまでのCO₂濃度の推移のデータは長年蓄積されてきている。1950年以前のデータは直接の計測は行われていなかったため、アイスコア中の濃度を測ったものである。1950年代からはハワイのマウナ・ロアで観測されており、2015年には年平均値が400 ppmを超えた。図1にハワイのマウナ・ロアにおいて観測された大気中CO₂濃度変化を示す[1]。赤線が月平均で黒線が年平均を示す。さらに1980年代からは世界中で観測が行われてきている。これらの観測によるデータからCO₂の濃度が将来的にどう変化していくかといった予測や、各リザーバー間での排出量や吸収量の把握が積極的に行われてきているが、様々なリザーバーが複雑に関係しているため正確に把握することは困難である。また、大気中のCO₂濃度が上がることで各リザーバー間でのCO₂の交換に影響を与えることもある。例えば、CO₂濃度が

上昇すると海水中に溶け込む CO_2 が増え、それによって CO_2 が海水に吸収されづらくなり正のフィードバックとなる [2]。さらに、温度が上がり気候が変動することによる炭素循環への影響も不確かである。今後温暖化抑制に向けた取り組みにおいて温室効果ガスの削減目標を立てるためには、将来の濃度予測をより正確なものにし、削減による効果をしっかりと評価しなければならない。

1.1.2. 安定同位体比を指標とした計測

大気 CO₂ 濃度は長年計測されてきており、重要な情報ではあるが単に濃度から得られる情報だけでは CO₂ の循環を明らかにすることは難しい。そこで CO₂ の安定同位体を指標とする方法が有用である。原子には同じ原子番号のもので陽子の数は等しいが中性子の数が違っている原子が存在する。たとえば炭素原子には ¹²C や ¹³C, ¹⁴C が存在しており、¹²C や ¹³C は安定同位体であり、¹⁴C は放射性同位体である。安定同位体は自然界で安定に存在しているが、放射性同位体は不安定であり時間とともに放射線を発して崩壊し、違う原子へと姿を変える。放射性同位体である ¹⁴C はその崩壊速度(半減期)がわかっているため年代測定に用いられている。一方で、本研究で指標とする安定同位体は CO₂ の循環の解明や、吸収源・排出源を推定するために非常に有用な情報となる。CO₂ には安定同位体がいくつか存在し、大気中で存在比が大きい順から、¹²CO₂, ¹³CO₂, ¹²C¹⁸O¹⁶O となっていて、その存在比は 98 : 1.1 : 0.4 である。CO₂ は水圏、地圏、大気圏の様々なリザーバー間で交換されながら循環しており、その際に様々な同位体分別効果が発生する。例えば化学反応が起こる場合、基底状態から励起状態へ励起するのにエネルギーを要するが、重い同位体の場合ゼロ点エネルギーが低くなるため活性化エネルギーが大きくなり反応性に違いが生じる [3]。また、CO₂ が植物などに取り込まれる際は移動速度的な同位体効果によって軽いものが取り込まれやすい。上記のような同位体効果によって CO₂ の排出・吸収挙動は各リザーバー間で特徴が現れる。

一般的に同位体比を扱う場合は、国際標準物質に対する相対値の千分率によって δ 値で表される。δ 値は以下の式によって定義される [4]。

$$\delta(\text{‰}) = \frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \times 1000 \quad (1)$$

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。一般的に炭素同位体比はアメリカのノースカロライナ州のピーディー層のベレムナイトを基

準とした PDB スケールで、酸素同位体比は標準平均海水(Standard Mean Ocean Water)を基準とした SMOW スケールで表される。C の国際標準物質、O の国際標準物質の R_{standard} はそれぞれ 0.011237, 0.002005 である。

先ほど述べたように様々な同位体効果によって CO_2 の同位体比は排出源によって異なることが知られている。図 2 に排出源別の同位体比の違いを示す[5, 6]。植物の呼吸から放出される CO_2 が大気に比べて軽い同位体が多いのは、先ほど述べた移動速度論的な同位体効果によって光合成の際に軽い同位体が選択的に取り込まれるためと考えられる。化石燃料由来の CO_2 の $\delta^{18}\text{O}$ が低いのは燃焼の際にゼロ点エネルギーの低い ^{18}O よりも ^{16}O のほうが反応が進みやすいためであると考えられる。安定同位体を指標とすることで、濃度計測だけではわからない排出源の特定や、吸収挙動の把握が可能となり炭素循環を明らかにすることが出来る。植物や化石燃料由来の CO_2 だけでなく、火山から排出される CO_2 の同位体比の研究や、海水中の CO_2 の同位体比の計測なども行われている [7]。また、近年は CO_2 の大気中への排出を抑えるために CCS(Carbon dioxide Capture and Storage)が広く使われているが、CCS からの CO_2 の漏れ検知のために同位体を指標とする方法などが注目されている[8, 9]。さらに、 $\delta^{13}\text{C}$ を指標として呼気、胃や腸の診断に応用する研究が進められており、安定同位体は医療分野にも用いられている[10, 11]。

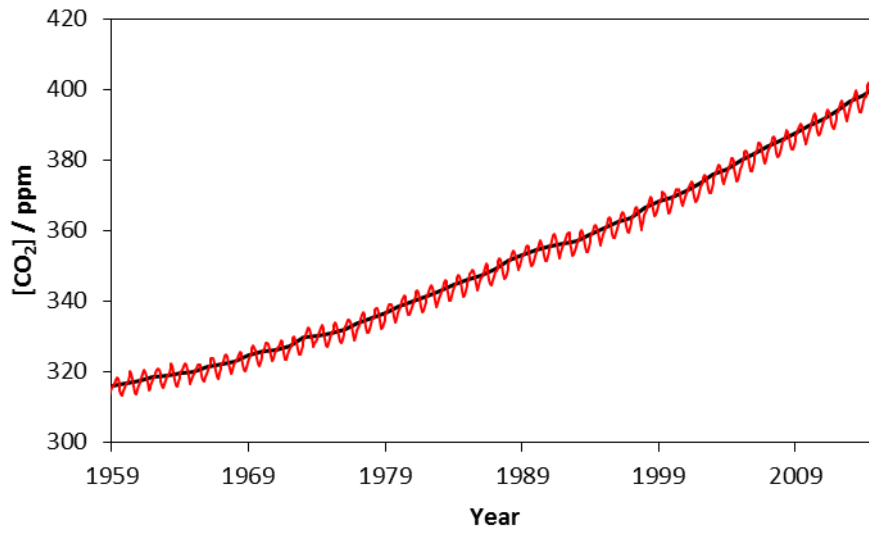


図 1 ハワイのマウナ・ロアで観測された大気 CO₂ の濃度変動 [1]

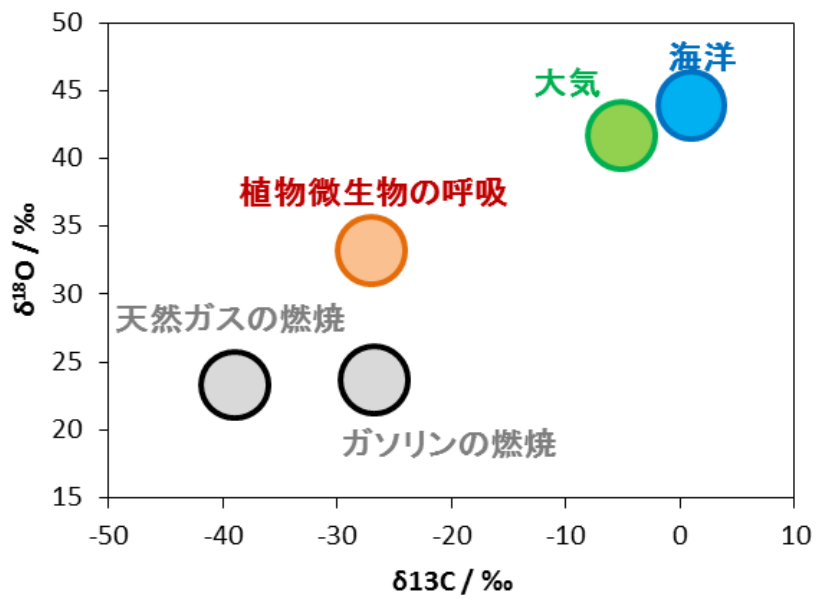


図 2 排出源による CO₂ 中の安定同位体比の違い [5, 6]

1.1.3. 従来の CO₂ 安定同位体比計測手法

従来は、CO₂ 安定同位体比の計測手法には同位体比質量分析法(IRMS)が用いられてきた。この手法は非常に計測精度が高く、同位体比を 0.01 ~ 0.1 ‰ の高精度で計測できる非常に優れた手法である。しかしながら、原理上同じ質量数の分子を見分けることが出来ないためガスクロマトグラフなどによって前処理を行った後に計測を行う手間がかかる。また、装置が非常に大きく実験室内での計測しかできないため、基本的にはサンプリングした試料を実験室に持ち帰ってきて計測を行うため、リアルタイムな計測には適していない。サンプルを持ち帰ってくる際にも水などと同位体交換が起こってしまい変質してしまうなどの問題点もある。さらに、IRMS は非常に高価な装置であり扱いも難しいため、一般的には分析機関などに委託するため結果を得るまでに時間とコストがかかってしまうという問題点があった。

1.1.4. レーザー吸収分光法による計測

近年, CO₂ の安定同位体比の計測手法としてはレーザー吸収分光法が注目されている。レーザー吸収分光法は計測対象の吸収線を適切に選択することで干渉物質の影響を受けずに計測することが可能である。したがって, 水を除くためにガスのラインにドライアーを入れる程度の前処理しか必要がないため, IRMS より手間がかからず装置に直接サンプルを導入可能である。また, 吸収分光法は装置をコンパクトに構築できるため可搬性に優れた小型な装置とし, フィールドの測りたい場所に直接持って行き, リアルタイムな計測をすることが可能となる。仮に IRMS で測る場合に 1 時間に一回サンプリングしたとしても一日当たり 24 個のデータしか取得できないが, レーザー吸収分光法の場合 100 秒積算でデータ取得するとして, 36 倍のデータ数を取得することができる。また, レーザー吸収分光法はコスト的にも IRMS に比べて安いため, 将来的には量産して様々な排出・吸収源の近くに設置して同時に観測することで炭素循環の解明に大きく貢献できると考えられる。

1.1.5. 先行研究

先行研究では $4\ \mu\text{m}$ 以上の中赤外の波長域において量子カスケードレーザー(QCL)を用いて、 CO_2 の基準振動遷移の強い吸収線を直接吸収分光法によって計測した例があり、 $0.1\ \%$ 以上の高精度な計測が可能である[12, 13]. しかし、この波長域は検出器に液体窒素冷却が必要であり、フィールド計測を想定した場合あまり適していない。また、QCL は非常に高価であるという点も課題である。一方、 $1.5\sim 2.0\ \mu\text{m}$ 付近の近赤外の領域においては分布帰還型(DFB) の半導体レーザーを用いて計測が行われてきた。この波長域は光通信で使うことを目的として開発されてきた波長域で、比較的安定した性能で安価なレーザーを用いることが出来る。しかしながら、この波長域の CO_2 の吸収は倍音と結合音の遷移で中赤外と比べると吸収強度が二桁以上小さくなってしまう。そこで本研究で用いられる波長変調吸収分光法(WMS)などの高感度な計測手法を用いることで高精度計測が可能となる。本研究室でも $2008\ \text{nm}$ の吸収線を用いて波長変調吸収分光法による CO_2 の炭素同位体比の計測装置の開発を行い、実際に東京都心において大気 CO_2 の炭素同位体比の計測に成功した。図 3 に CO_2 の濃度と炭素同位体比の変化を計測した結果、図 4 に Keeling プロットによる解析結果を示す[14 - 16]. また、 CO_2 の炭素同位体比の計測の応用として自動車排ガス中の CO_2 の炭素同位体比の計測も行われた。図 5 に自動車のエンジン回転数による排気中の CO_2 濃度と $\delta^{13}\text{C}$ 値の変動を示す[16, 17]. 以上のように、炭素同位体比については非常に高精度な計測に成功してきたが、これに加えて酸素同位体比の計測も出来れば CO_2 の循環に関してより詳細な情報を得ることが出来る。そこで、本研究室の児島は $2045\ \text{nm}$ の吸収線を用いて大気濃度レベルの CO_2 の酸素同位体比と炭素同位体比の同時計測を目指した装置開発を行っていたが、計測の安定性は $\delta^{13}\text{C}$ で $5.3\ \%$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ では $6.4\ \%$ という結果で、十分な精度は得られなかった [16]. そこで、本研究で着目したのが $2.8\ \mu\text{m}$ 付近の吸収帯である。この波長域は、 $2\ \mu\text{m}$ の吸収帯に比べると $10\sim 100$ 倍以上の吸収強度があり、 $4\ \mu\text{m}$ 付

近の吸収帯のように検出器に液体窒素冷却が不要で光源のコストも比較的抑えることが出来る。これまでは、 $2.5 \sim 4 \mu\text{m}$ 付近の波長は発振できるレーザーが開発されておらず、差周波発振という手法を用いて高周波数(低波長)域のレーザーを二つ組み合わせてその周波数の差を発振する方法が使われてきた[18, 19]。この手法を使う場合レーザーを二つ組み合わせるため装置が大がかりになってしまったり、二つのレーザー両方が安定しなければならなかったり、問題点があった。しかし、近年この波長域を発振できる光源の開発が進み注目されている。例えば、比較的吸収が強く液体窒素冷却不要で検出できることから、火星探査などで $3 \mu\text{m}$ 付近の吸収線を用いてメタンや水の計測が行われている[20, 21]。本研究ではこの波長域から $2.8 \mu\text{m}$ 付近の新たな光源を用いることにした。

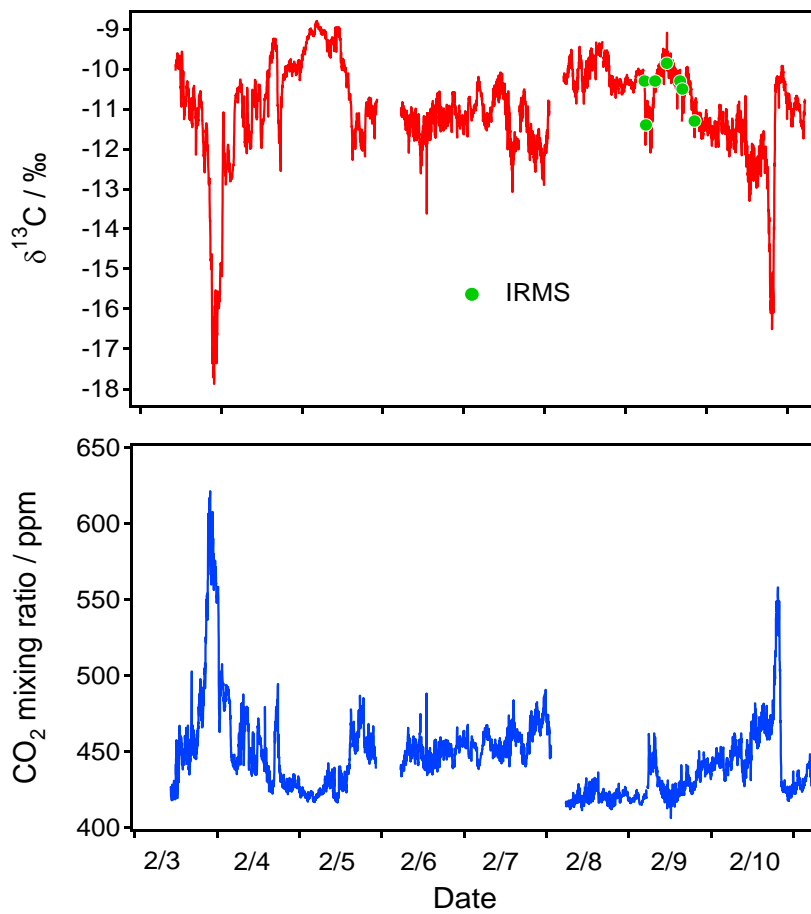


図 3 本郷キャンパスにおける CO₂ 濃度と δ¹³C 値の変動 [15]

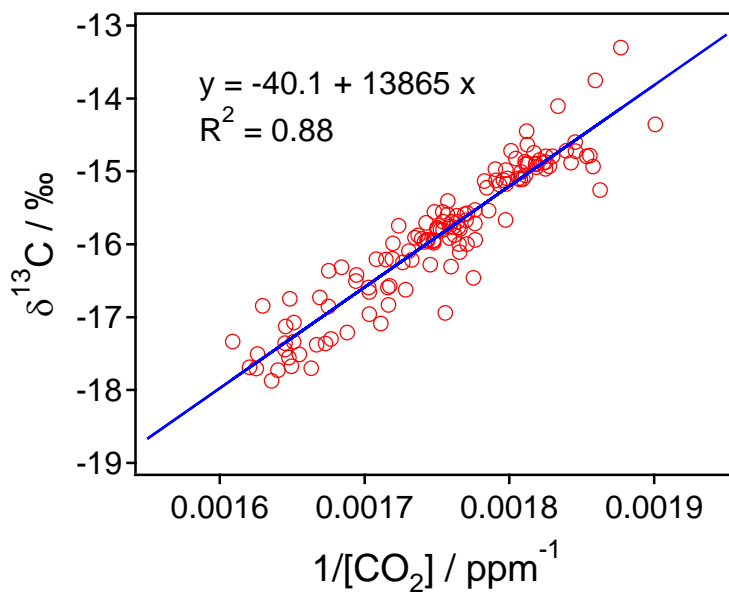


図 4 Keeling プロットによる CO₂ 排出源の推定 [15]

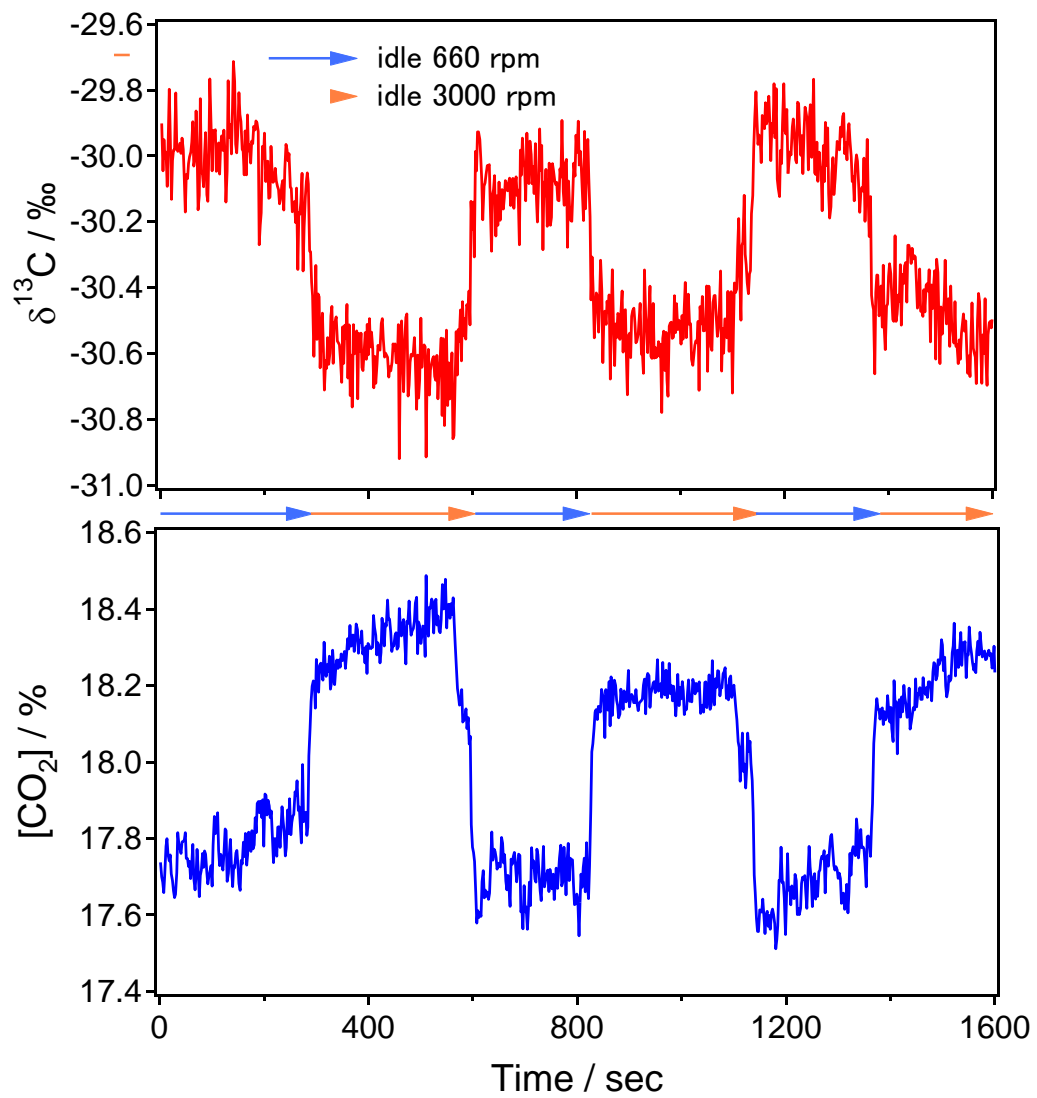


図 5 自動車のエンジン回転数による排気中の CO_2 濃度と $\delta^{13}\text{C}$ 値の変動 [17]

1.2. 本研究の目的

本研究では、先行研究で用いていた $2\ \mu\text{m}$ 帯の波長域より吸収の強い波長域から、 $2.8\ \mu\text{m}$ の DFB レーザーを光源として波長変調吸収分光法を用いた、大気濃度レベルの CO_2 の酸素同位体比と炭素同位体比を同時に計測できる高精度リアルタイム計測装置を新規に開発することを目的として、装置の性能評価を行った。計測精度としては図 3 の大気 CO_2 の炭素同位体比の計測結果からわかるように、日変動で数 ‰ 程度の変動が見られたため $1\sim 0.1\ \text{‰}$ の計測精度は必要であると考えられる。

2. 原理

2.1. 赤外吸収分光法

電磁波はその波長によって波長が短いものから順に、マイクロ波、赤外、可視、紫外、真空紫外という風に分類される。さらに、赤外波は $0.7 \sim 2.5 \mu\text{m}$ の近赤外領域、 $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$ の中赤外領域、 $25 \sim 500 \mu\text{m}$ の遠赤外領域に分類される。本研究で用いる $2.8 \mu\text{m}$ 付近は中赤外領域に分類される。

電磁波の波のピーク間の距離を波長と呼び、一般的に λ で表される。単位時間当たりには現れる波の数を周波数と呼び、 ν で表される。真空中での光の速さを c とすると、波長 λ と周波数 ν の関係は以下のようなになる [22]。

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

この電磁波のエネルギー E は周波数 ν とプランク定数 h を用いて以下の式となる。

$$E = h\nu \quad (3)$$

赤外領域においては、周波数 ν を波数 $\tilde{\nu}$ ($=1/\lambda$) を用いて表される。よって (2) 式は以下のように書き換えられる。

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = h\tilde{\nu}c \quad (4)$$

赤外吸収が起こる際、特定の波長の光を分子に照射すると、それを吸収することで分子が低いエネルギー状態から高いエネルギー状態へと遷移する。この遷移を観測するのが吸収分光法である。そして、分子のエネルギー順位は、電子エネルギー順位と振動エネルギー順位、回転エネルギー順位によって決まる。振動や回転エネルギーの遷移が赤外領域に相当する。

振動によって双極子モーメントが変化する分子を赤外活性であるという。CO₂ は直線型で対象分子であるため永久双極子モーメントを持たない。よって、非対称の振動や結合の角度が変わるような振動によって双極子モーメントが変化した場合に赤外活性とな

る。CO₂の基準振動を図 6 に示す。ν₁ (1388 cm⁻¹) は対称伸縮振動であり、二つの CO 間の結合が対象に振動する。ν₂ (667 cm⁻¹) は OCO の結合の角度が変化する振動であり、振動する面が直角で異なっているが要するエネルギーは等しい。ν₃ (2349 cm⁻¹) は逆対称伸縮振動であり、2 つの CO 間の結合が逆の位相で振動する。ν₁ は対称な振動なため双極子モーメントは変化しないが、ν₂ と ν₃ は双極子モーメントが変化するため赤外活性となる。図 7 に HITRAN データベースから CO₂ の赤外での吸収断面積を示す [23]。4 μm 以上の吸収帯は強い吸収を持つ基準振動であるが、本研究で用いる吸収帯は倍音や kν_i や、その結合音 kν_i + lν_j によるものであり、基準振動に比べると比較的弱い吸収となる。したがって、本研究で用いる波長変調吸収分光法(WMS)やキャビティリングダウン吸収分光法(CRDS)などと組み合わせることで高感度に計測する必要がある。

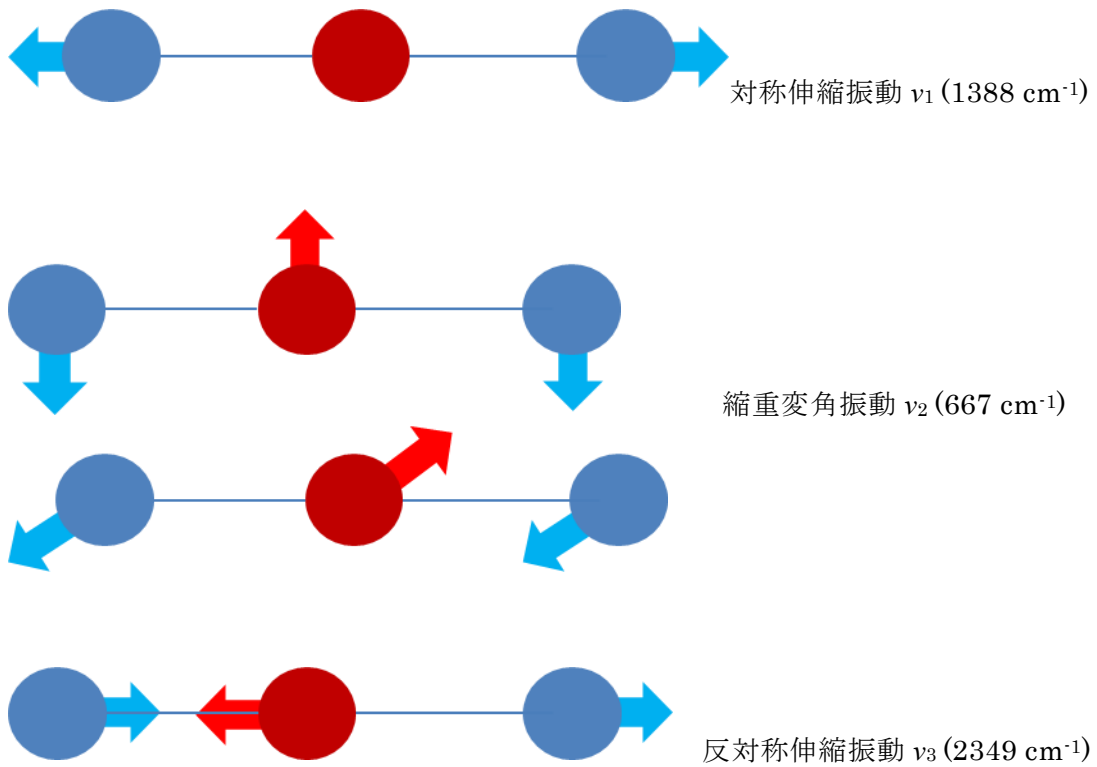


図 6 CO₂ 基準振動

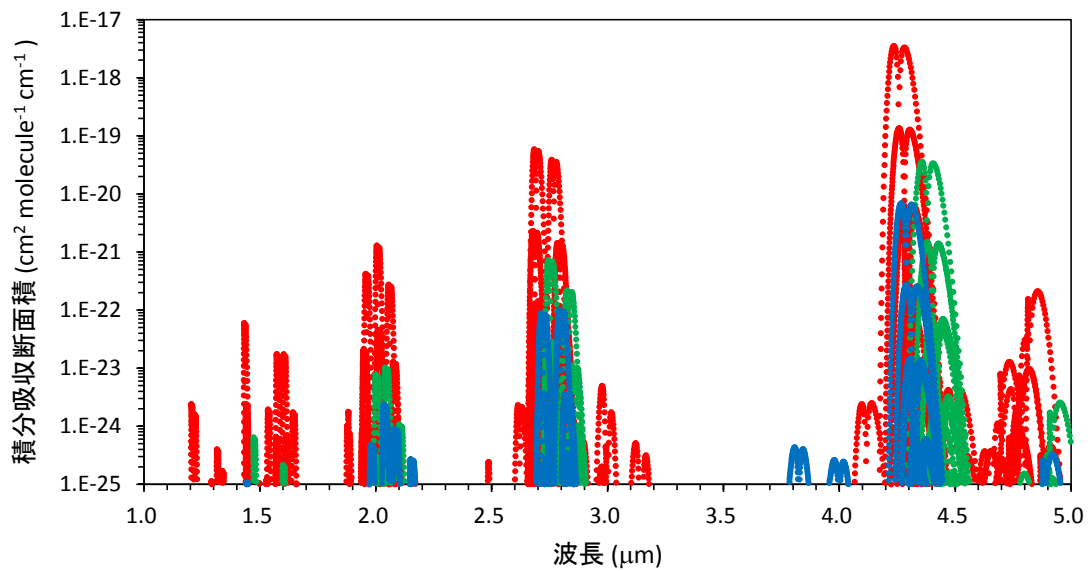


図 7 CO₂ の赤外領域の吸収強度 [23]. 赤：¹²CO₂, 緑：¹³CO₂, 青：¹²C¹⁸O¹⁶O.

2.2. Beer-Lambert の法則

吸収分光法の基本的な原理である Beer-Lambert の法則を以下に示す [22].

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-S(\nu)(PXN)l] \quad (5)$$

I_0 は入射された光の強度であり, I は吸収物質を透過して出てきた光の強度である. P はサンプルの圧力であり, X はサンプルの混合比, N は数密度, l は有効光路長である. S はスペクトル強度の形状関数であり, 2.3 で後述する. これらをまとめて吸光度 A として表す. 以下のように書き換えられる.

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-A(\nu)] \quad (6)$$

大気化学においては吸収物質の濃度は薄く, 吸光度 A が十分小さいため, テイラー展開の一次の項に近似できて以下の式で書ける.

$$\exp(-A) = (1-A) \quad (7)$$

よって, 吸光度 A は入射光と透過光の光の強度さを ΔI とすると,

$$A = \frac{\Delta I}{I_0} \quad (8)$$

というシンプルな形で表すことができ, A は吸収物質の濃度に比例するため, 吸収物質に入射した前後の光の差を計測することで物質の濃度を定量することが可能である.

2.3. スペクトルの形状

先ほど述べたように吸収分光法では得られる吸光度にスペクトル強度の形状関数が大きくかかわってくる。スペクトルの形状は圧力条件によって大きく三つに分類される。

まず、低圧条件下(1 kPa 以下)では分子の熱運動はマクスウェル・ボルツマン分布に従い、スペクトルの形状はドップラー効果による広がり支配的となり、ガウス分布型の関数となる。以下に各波数におけるスペクトルの強度を表す式を示す [22]。

$$\Gamma(\nu)_D = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D}\right)^2 \ln 2\right] \quad (9)$$

γ_D はドップラー半値半幅であり、分子量 M と温度 T を用いて以下の式で表される。

$$\gamma_D = 3.581 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (9)$$

軽い分子ほど移動速度が速くなるためスペクトルは広がる。スペクトルの中心波数での強度は以下の式になる。

$$\Gamma(\nu_0) = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \quad (10)$$

高圧条件の場合(数十 kPa 以上)には分子間の衝突による寄与が大きくなり以下で示すローレンツ型の分布関数となる。

$$\Gamma(\nu) = \frac{1}{\pi} \left[\frac{\gamma_L}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma_L^2} \right] \quad (11)$$

ここで、 γ_L はローレンツ半値半幅であり、温度 $T_0(=296\text{K})$ 、圧力 P 、温度依存指数 n 、圧力広がり係数 γ_L^0 を用いて以下の式で表される。

$$\gamma_L(T) = \gamma_L^0(T_0) \left(\frac{T_0}{T}\right)^n P \quad (12)$$

そして、中間の圧力条件(本研究で用いる圧力条件)では、上で示した分子の熱運動によるドップラー広がりとは分子間の衝突によるローレンツ広がりがどちらも寄与するため

((9)式と(11)式をコンボリューションしたフォークト型の分布関数となる。フォークト関数型の分布関数を以下に示す。

$$\Gamma(v) = \Gamma(v_0)_D \times \left[\frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{y^2 + (x-t)^2} dt \right] \quad (13)$$

$$x = \left(\frac{v-v_0}{\gamma_D} \right) \sqrt{\ln 2} \quad y = \left(\frac{\gamma_L}{\gamma_D} \right) \sqrt{\ln 2} \quad t = \left(\frac{\delta}{\gamma_D} \right) \sqrt{\ln 2} \quad (14)$$

フォークト関数で示した分布関数に積分吸収断面積 S をかけることで以下に示すスペクトルの形状関数を得ることが出来る。

$$S(v) = \Gamma(v)S \quad (15)$$

2.4. 波長変調吸収分光法

波長変調吸収分光法とは(Wavelength Modulation Spectroscopy: WMS)とは、レーザーの電流値に高周波数の変調をかけて計測対象に入射し、透過光の変調周波数の n 倍の成分を選択的に取り出すことにより、ノイズに埋もれた微弱な信号を高感度に検出する方法である [23]。一般的に $4 \mu\text{m}$ 以上の波長域では吸収が強いことに加えてレーザーの出力も高いため直接吸収分光法(Direct Absorption Spectroscopy)によって計測されるが、 $1.5 \sim 3 \mu\text{m}$ 付近の波長域では吸収がそれほど強くなく、レーザーの出力も QCL に比べて弱いため、シグナルに対してノイズレベルが大きくなってしまうため、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が行われている。

レーザーの発振波長はレーザーの素子の温度と電流値によって決まるが、一般的に温度を一定として印加電流値を変化させることにより波長を掃引して吸収スペクトルを取得する。波長変調吸収分光法ではそれに加えて高周波数の正弦波で印加電流値を変化させる。波長変調吸収分光法における瞬間的なレーザーの周波数は以下の式で表される[16, 24]。

$$\omega(t) = \frac{d}{dt}(\omega_0 t + \beta \sin \omega_m t) = \omega_0 + \Delta F \cos \omega_m t \quad (16)$$

β は変調指数、 β は最大周波数変位である。これを瞬間的な電流値に書き換えると、

$$i(t) = i_0 + \Delta i \cos \omega(t) \quad (17)$$

と表せる。同様にレーザーの強度を $I(t)$ とすると、瞬間的なレーザー光の強度は以下の式で表せる。

$$I(t) = I + \Delta I \cos \omega(t) \quad (18)$$

光路長 L の計測対象を透過した光は先に述べたベール・ランベルトの法則から次式で表される。

$$I(\omega) = I_0(\omega) \exp[-\alpha(\omega)L] \quad (19)$$

$\alpha \ll 1$ の場合は次式で近似される.

$$I(\omega) = I_0(\omega)[1 - \alpha(\omega)L] \quad (20)$$

吸収係数を α はフーリエ級数展開することが出来るので, 以下のように書き表すことが出来る[25, 26].

$$\alpha(\omega) = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(\omega_0) \cos n\omega t \quad (21)$$

H_n は n 次のフーリエ成分であり, 以下の式で表される.

$$H_n = \frac{2^{1-n}}{n!} (\beta\omega_m)^n \frac{d^n \alpha(\omega)}{d\omega} \bigg|_{\omega=\omega_0} \quad (22)$$

得られるフーリエ成分はロックインアンプを用いて n 次で位相敏感検出することにより, S_n が得られ, レーザー光の強度 I_0 と光路長 L , H_n のかけ合わせによって以下の比例関係で表せる.

$$S_n \propto I_0 H_n(\omega) L \quad (23)$$

得られるスペクトルは n 次微分のような形状になる. 本研究では得られるシグナルを変調周波数の2倍の成分を選択的に取り出すことにより, 2次変調スペクトルを取得した.

得られるスペクトルは吸収の中心波数で極大を取り, ベースラインがゼロとなる. この手法によってノイズに埋もれた微弱な信号を高感度で検出することが可能となり, スペクトルのシグナルのピークを取り出すことで物質を定量することが出来る.

2.5. 非分散赤外線吸収分光装置(NDIR:Non Dispersive Infrared)

本研究では構築した WMS 計測装置の性能評価の一つとして大気 CO₂ 濃度計測の評価を行うため、既存の CO₂ 計測手法である NDIR と WMS の比較を行ったため、簡単に NDIR の原理を説明する。

通常赤外吸収分光法を使う際は本研究のように波長幅の狭いレーザーによって特定の化学種の波長に絞って計測する必要がある。特定の波長のみを選択的に出す方法としてはプリズムを使って赤外光を分散させて波長ごとに分ける方法がある。しかしながらプリズムは高価であるうえに取り扱いの難しさもあるため、それに代わる手法として用いられている方法が非分散で計測する NDIR である。分散させない場合は測定対象以外の物質もそれぞれの波長で吸収が起こってしまうため透過前後の光の強度を見ても定量出来ない。そのため透過光を光学フィルターやガスフィルターを通すことで目的の化学種の吸収成分のみを検出する方法である。

2.6. レーザーパワーの変動の補正方法について

吸収分光法において、計測の不安定さの要因の一つにレーザーの出力の変動が挙げられる。レーザーパワーはその性能にもよるが短いタイムスケールでは安定しても、大気計測のような長時間の計測を想定した場合常に一定の出力を維持することは難しい。そこで、レーザー吸収分光法では様々な方法でレーザー光の強度補正が行われている。

一般的に最も簡単な方法として計測セルの他にリファレンスセルを用いる方法がある [12]。リファレンスセルを用いる方法の模式図を図 8 に示す。この手法はレーザー光をスプリッターを用いて二つに分岐して、一方を計測セルに、もう一方を計測対象と同じ物質を濃度一定としたリファレンスセルに入射し、それぞれの透過光をそれぞれ検出器で受け取り、リファレンスで得られたシグナルで、計測シグナルを割り算することで、レーザーパワーの変動をキャンセルすることができる方法である。しかしながら、この手法はレーザーをスプリットさせる分、得られるシグナルが小さくなってしまうため S/N が小さくなってしまう。したがって、レーザーの出力が強い QCL レーザーなどで使われることが多い。また、セルと検出器を二つずつ用意しなければならないため、装置が大がかりになってしまい、コストや可搬性という点で問題がある。さらに、近年レーザーを台形波でスキャンし、電流値一定の部分でレーザーパワーを取得する手法が開発され装置が大がかりにせずにレーザーパワーの変動を補正するシステムも提案されている [27]。

波長変調吸収分光法においてよく用いられる手法は $2f$ シグナルと同時に $1f$ シグナルを取得して $1f$ シグナルによって $2f$ シグナルを規格化する手法であり、数多くの先行研究がなされている [26]。図 9 に $2f$ スペクトルと $1f$ スペクトルを示す。角周波数 $\omega=2\pi f$ で変調されているレーザーの瞬間的な強度は、レーザーの平均強度を I_0 とすると以下の式で表される。

$$I_0(t) = \bar{I}_0[1 + i_0 \cos(\omega t + \psi_1) + i_2 \cos(2\omega t + \psi_2)] \quad (24)$$

i_0 は線形強度変調振幅で、その位相シフトが ψ_1 、 i_2 は非線形強度変調振幅でその位相シフトが ψ_2 である。吸収物質のある長さ L の媒質を透過する場合の透過率 τ は、ランベルトベールの法則により、以下の式で表される。

$$\tau(\nu) = \left(\frac{I_t}{I_0} \right)_{\nu} = \exp[-\alpha(\nu)] \quad (25)$$

I_0 は入射光強度であり、 I_t は透過光強度である。 α が十分小さい場合は (<0.1) には、式 (25) は以下のように近似できる。

$$\tau(\nu) \approx 1 - \alpha(\nu) \quad (26)$$

ここで α をフーリエ級数展開すると、以下の式で表すことができる。

$$\tau(\nu(t)) = \sum_{k=0}^{\infty} H_k(\bar{\nu}, a) \cos(k\omega t) \quad (27)$$

ν は瞬間的なレーザー光の波数であり、 a は変調振幅である。

ここで H は以下の式で表すことができる。

$$H_0(\bar{\nu}, a) = -\frac{PXL}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \sum_j S_j \varphi_j(\bar{\nu} + a \cos \theta) d\theta \quad (28)$$

$$H_k(\bar{\nu}, a) = -\frac{PXL}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \sum_j S_j \varphi_j(\bar{\nu} + a \cos \theta) \cos k\theta d\theta \quad (29)$$

H_k は計測対象の濃度と光路長に比例している。また、物理的なパラメータ以外にも変調パラメータにも依存している。詳しくは後で述べるが、変調振幅 a は吸収線の半値半幅の 2.2 倍となるときの得られるシグナルは最大となる [28]。

本研究では検出したシグナルを再びロックインアンプを通して変調周波数の 2 倍の 2ω 成分のみを取り出すことで $2f$ スペクトルを取得している。 $2f$ スペクトルのシグナルの大きさは以下の式で表せる。

$$S_{2f}(\bar{\nu}) = \frac{GI_0}{2} [H_2 - \frac{i_0}{2} (H_1 + H_3)] \quad (30)$$

また、 $1f$ スペクトルの場合は変調と同じ周波数の成分を取り出すことで得られ、シグナ

ルの大きさは以下の式のようになる.

$$S_{1f}(\bar{\nu}) = \frac{G\bar{I}_0}{2} [H_1 - i_0 \left(H_0 + \frac{H_2}{2} \right)] \quad (31)$$

式(30)を式(31)で割ることによって $1f$ 規格化 $2f$ シグナルを取得することができ、
図9で示すように、 $2f$ スペクトルはスペクトルのピークシグナルを、 $1f$ スペクトルは
 $2f$ ピークと同じ波数のシグナルを取得する。これによってレーザー強度 \bar{I}_0 やロックイ
ンアンプの増幅率 G をキャンセルすることができる。したがってレーザーパワーの変動
に強い安定した計測が可能となる [26]。本研究ではこの手法を用いてレーザーパワーの
変動を補正することを試みた。

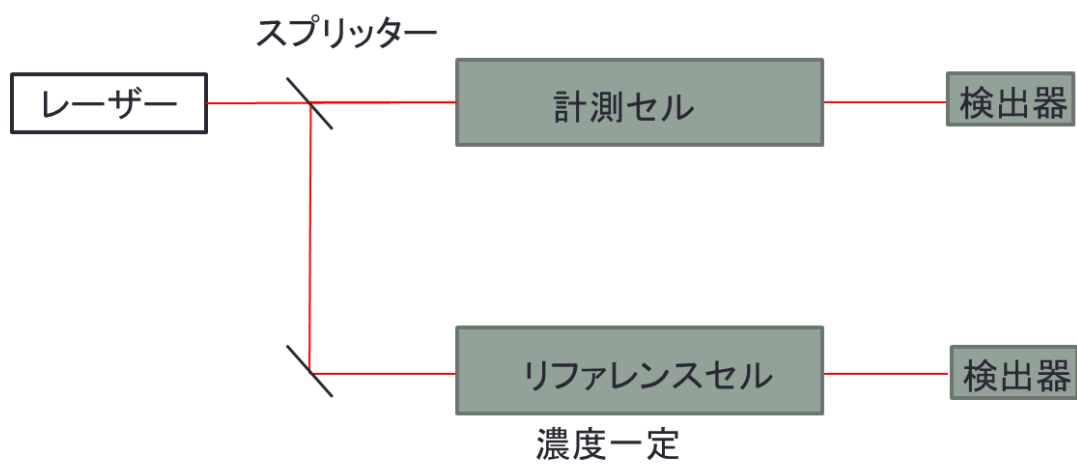


図 8 リファレンスセルを用いたレーザーパワーの補正方法

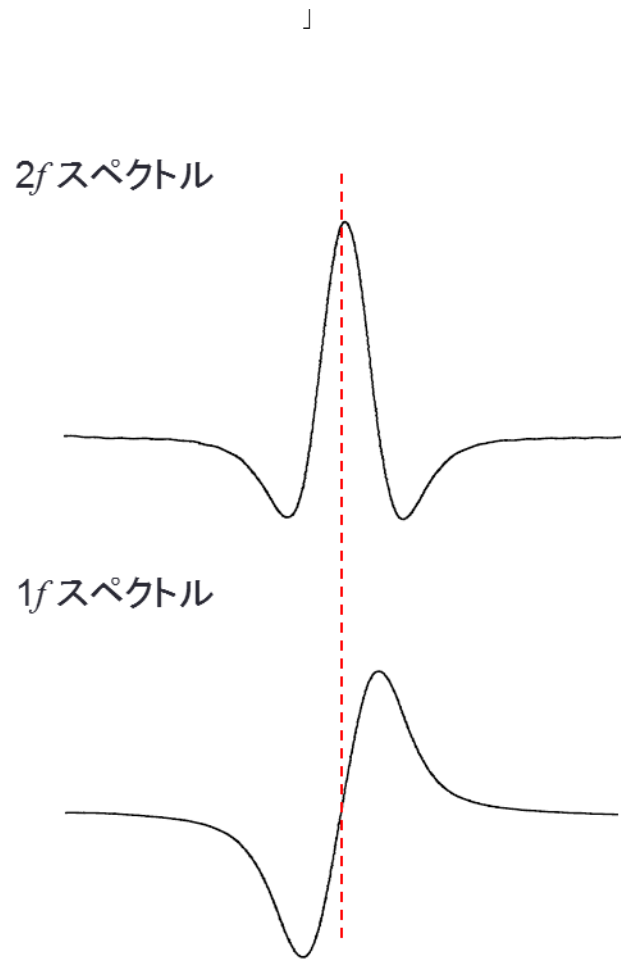


図 9 典型的な $2f$ スペクトルと $1f$ スペクトル

3. 実験

3.1. 実験概要

3.1.1. 計測波長の選択

波長を選択するにあたって考慮しなければならない条件がいくつかある。まず一つ目の条件は、 $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ の三つの吸収線が隣り合って並んでいることである。酸素同位体比と炭素同位体比を同時に一度のスキャンで計測するためにはある程度吸収線どうしが近くなければならない。次に二つ目の条件は、他の物質の吸収が干渉していないことである。本研究で用いる波長域には水の大きな吸収があり、干渉物質として考慮する必要がある。そして、三つ目の条件として先行研究で用いていた 2045 nm の吸収線の組み合わせより強い吸収を持っている必要がある。先行研究で用いていた吸収線は $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ それぞれ、 4890.819 cm^{-1} R(56), 4891.185 cm^{-1} R(4), 4890.586 cm^{-1} R(18)である [16]。本研究では、これらの吸収線より吸収の強い、 $^{12}\text{CO}_2$ 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、HITRAN データベースを参照して選択した [29]。HITRAN データベースを参照してそれぞれのスペクトルを CO_2 400 ppm, 10 kPa, 298.15 K でフォークト関数によってシミュレーションした。各吸収線の吸収断面積と吸光度を、先行研究のものを

表 1 4891 cm^{-1} の吸収線 に、本研究のものを

表 2 に、シミュレーションしたスペクトルについては先行研究のものを図 10 に、本研究のものを図 11 に示す。 CO_2 の吸収は赤線で、水の吸収線は青線で示した。本研究で用いる吸収線は先行研究で用いた吸収線と比較して吸収強度が $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ それぞれで、12.7 倍, 31.4 倍, 7.46 倍となっており、精度の向上が期待される。また、

ドライヤーを用いることで少なくとも $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ の露点を達成できるため、水は150 ppmまで減らすことが出来る。水150 ppmでシミュレーションをして見積もった、各吸収線波数での水の吸収の大きさを表3に示す。 $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ それぞれの吸収に対して水の吸収強度の大きさは0.017%, 0.006%, 0.07%であり、それぞれの吸収強度に対して水の吸収強度は十分干渉が小さい。吸光度の比を取った場合に水なしと水150 ppmでどの程度吸光度が変わるかをシミュレーションした結果を表4に示す。それぞれを比較した場合に R^{13}C , R^{18}O に対して水150 ppmの場合と水なしの場合で、それぞれ0.04%, 0.3%程度の違いしかないと計測値に対して十分無視できると考えられる。また、ドライヤーを用いて露点を一定に維持すればベースラインとして差し引くことが可能になる。

表 1 4891 cm⁻¹ の吸収線(先行研究) [29]

	波数(cm ⁻¹)	吸収断面積(cm ⁻¹ moleculecm ²)	吸光度
¹² C ¹⁶ O ₂	4890.819	5.72 × 10 ⁻²⁴	0.000511
¹³ C ¹⁶ O ₂	4891.185	4.46 × 10 ⁻²⁴	0.000452
¹² C ¹⁸ O ¹⁶ O	4890.586	2.08 × 10 ⁻²⁴	0.000227

表 2 3533.3 cm⁻¹ の吸収線(本研究) [29]

	波数(cm ⁻¹)	吸収断面積 (cm ⁻¹ moleculecm ²)	吸光度	先行研究と比 較した吸光度
¹² C ¹⁶ O ₂	3533.187	4.87 × 10 ⁻²³	0.00649	12.7 倍
¹³ C ¹⁶ O ₂	3533.077	1.37 × 10 ⁻²²	0.0142	31.4 倍
¹² C ¹⁸ O ¹⁶ O	3533.271	2.11 × 10 ^{-298.15}	0.0017	7.46 倍

表 3 各吸収線での CO₂ 吸光度に対する水の吸光度の大きさ

波数	CO ₂ abs	H ₂ Oabs	H ₂ Oabs/CO ₂ abs
3533.187	0.00649	5.0×10^{-7}	0.0077%
3533.077	0.0142	4.0×10^{-7}	0.0028%
3533.271	0.0017	7.0×10^{-7}	0.041%

表 4 水がない場合と水 150 ppm の場合の吸光度比に対する影響

	水なし	水 150 ppm	$\Delta R/R \times 1000(\%)$
R ¹³ C(¹³ CO ₂ abs/ ¹² CO ₂ Abs)	2.185559	2.185453	0.048
R ¹⁸ O(¹² C ¹⁸ O ¹⁶ Oabs/ ¹² CO ₂ abs)	0.260365	0.260453	0.34

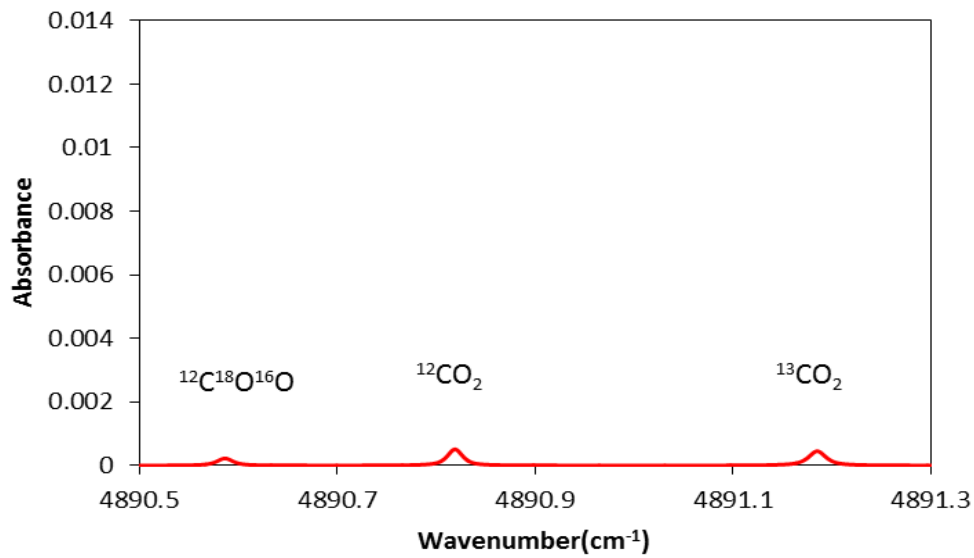


図 10 先行研究で児島が用いた吸収線のシミュレーション
(CO₂ 400 ppm, 10 kPa, 298.15 K)

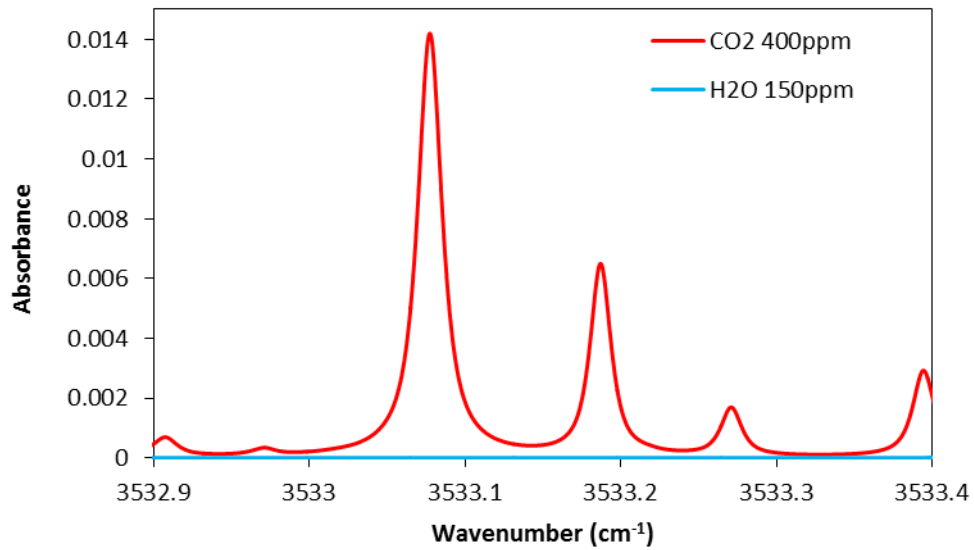


図 11 本研究で用いる吸収線のシミュレーション
(CO₂ 400 ppm, H₂O 150 ppm, 10 kPa, 298.15 K)

3.1.2. 吸収線どうしの干渉について

本計測で用いる吸収線は先行研究で用いていた吸収線と比較すると互いの吸収線どうしが近くなっており、スペクトルの圧力広がりによって隣の吸収線の裾の部分が干渉していると考えられる。本研究では定量の際に得られるスペクトルのピークの値を用いている。同位体比を測る場合、スペクトルのピーク強度の比を取るため、 δ 値を変化させた場合ピーク波数での吸光度の比が δ 値に対しての線形性を保つか確認した。吸光度は HITRAN データベースを用いて、条件 400 ppm, 10 kPa, 298.15 K でフォークト関数によってシミュレーションした。 δ 値をそれぞれ -10% ~ 10% で変化させたときのシグナル強度比との線形性を確かめた。 $\delta^{13}\text{C}$ 値と $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$ の吸光度比の関係を図 12 に、 $\delta^{18}\text{O}$ と $^{12}\text{CO}_2$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 吸光度比の関係を図 13 にそれぞれ示す。この結果から、吸光度の比と δ 値の線形性は保たれることが確認された。吸収線どうしの干渉は信号のピーク強度比と δ 値の線形性には影響は無視できると考えられる。したがって、本研究でもスペクトルのピーク強度比から δ 値を算出することとした。

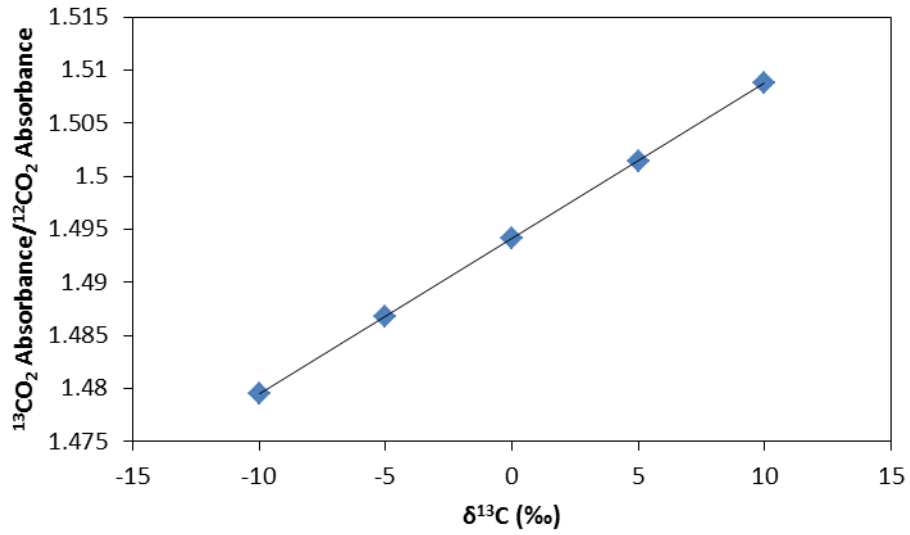


図 12 $\delta^{13}\text{C}$ 値と $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$ の吸光度比の関係

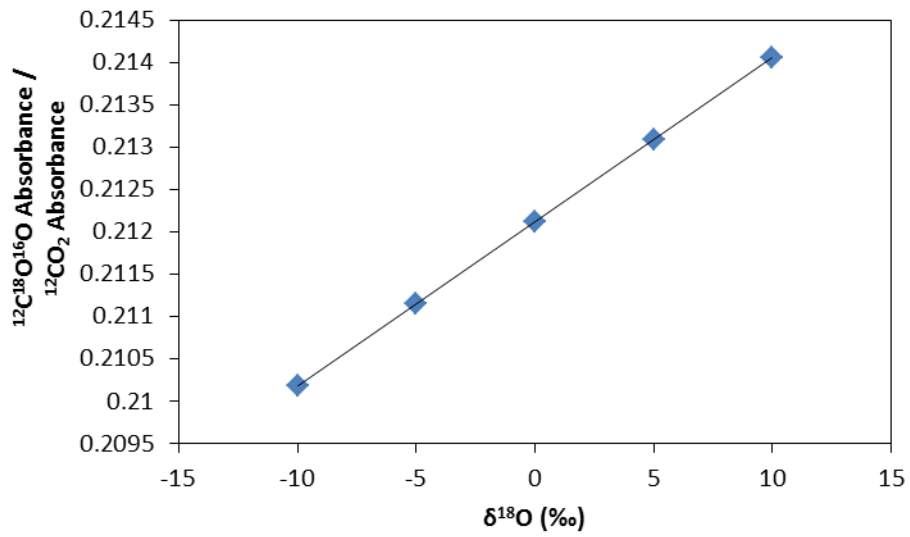


図 13 $\delta^{18}\text{O}$ 値と $^{12}\text{CO}_2$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 吸光度比の関係

3.1.3. セル外での吸収について

本研究の計測対象は CO_2 であるので、計測セルの外の光路上で空気中の CO_2 を吸収してしまう。そのため、セル外の光路上でどの程度の吸収があるかスペクトルシミュレーションによって見積もった。セル外の光路約 1 m で大気圧 CO_2 を 400 ppm, 500 ppm, 600 ppm とした時の吸収と、セル内の吸収を重ねたものを図 14 に示す。セル外の吸収がセル内の吸収と違い広範囲に広がって見られるのはセル外では大気圧のためローレンツ広がりの影響が支配的であり、スペクトルの圧力広がりが大きいためである。セル外での吸収は無視できないほど大きいことがわかる。したがって、本研究では計測セルの外側での吸収による影響を排除するために、装置の光学系全体をボックスで覆い、ボックス内を N_2 でパージした。

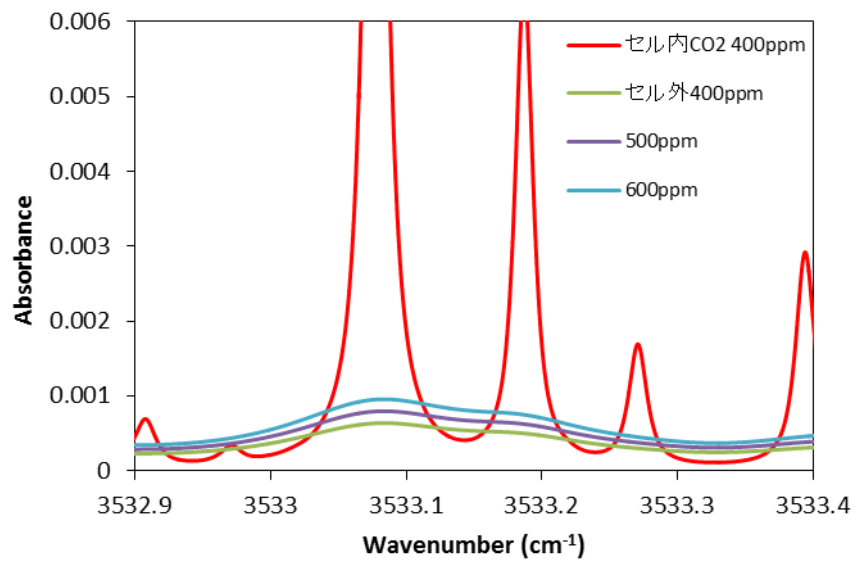
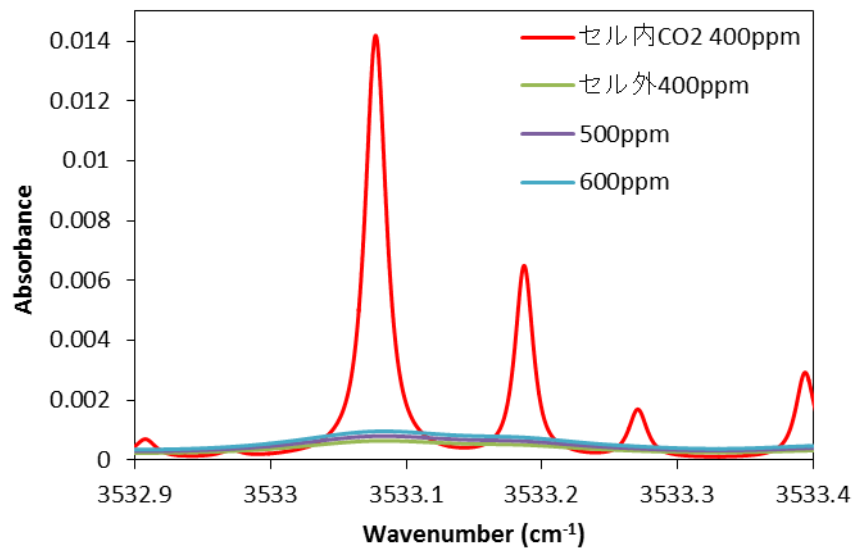


図 14 計測セル外での CO₂ の吸収(下が拡大図)

3.1.4. 実験装置の概略

発振波長 3533 nm の分布帰還型半導体レーザー(DFB: Distributed Feedback Laser)を光源とし、計測法に波長変調吸収分光法を用いた大気濃度レベルの CO₂ の酸素安定同位体比と炭素安定同位体比を同時に計測できる計測装置を構築した。実験装置の概略図を図 15 に装置の写真を図 16 に示す。

本計測には発振波長 2830 nm の分布帰還型の半導体レーザー(Nanoplus 製)を用いた。レーザーの動作範囲と出力を

表 5 レーザーの動作範囲に示す。DFB レーザーは回折格子内で格子幅の二倍の波長の光のみが強め合うことで選択的に単一波長のみを強め合うことで、特定の波長を狭い波長幅で発振できるレーザーである。

レーザーの発振波長は素子の温度と印可電流値によって決まる。温度を一定とし、電流値を変化させることでレーザーの波長を掃引する。レーザーの電流値のコントローラには LDC205C(THORLABS)を温度制御器には TED200C(THORLABS)を用いた。レーザーの電流値はファンクションジェネレーター(33521A, Agilent)から 50%のランプ波の電圧をレーザードライバーに印加することスキャンした。また、ファンクションジェネレーターにデジタルロックインアンプの高周波数正弦波を重ね合わせることで高周波数の変調をかけた。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た。レーザーの掃引周波数は 1.03 Hz とし変調周波数は 11 kHz とした。レーザー光は CaF₂ ウィンドウを透過させ、そのウィンドウに可視光の He-Ne レーザーを反射させ二つのレーザーを同軸に合わせた。その際に中赤外レ

レーザーは IR プレートによって感知した。レーザー光のアライメントは可視光によって行い、レーザー光はセル入射前に $f = 500 \text{ mm}$ の CaF_2 レンズによって集光し、セルの中心で焦点を結ぶように調整した。セルには本研究室の先行研究[16, 30]で使用されていたヘリオット型の多重反射セル(CMP-30, Toptica)を用いた。ヘリオットセルの詳細について表 6 に示す。セルは焦点軸のずらされた 2 枚の凹面金コートミラーによって構成され、片側に空けられた直径 4mm の入射口から入射されたレーザーはミラー間を 37 往復し、計 74 回のパスを通過して再び入射光から透過光として出てくる。セル体積は 0.9 L と比較的コンパクトであるが、レーザー光はセル内で多重反射されることで有効光路長は 29.9 m となっている。光路長を長くすることで吸光度を大きくしシグナルを大きくとることが可能となる。また、金コートミラーの反射率は $1 \mu\text{m}$ 以上の波長範囲で 98.2%を超えるため、汎用性に優れている。サンプルガスはマスフロー(Kofloc 3660)で流量を制御し、サンプルはセルに導入される前に配管に巻きつけたリボンヒーターによって 298.15 K に暖めた。また、セルの外側にもリボンヒーターを巻き付け 298.15 K に温調した。ヒーターは温度調節器(E5CN-RQ2BT, OMRON)によって制御した。セル内の圧力は圧力計(Baratron 722B, MKS)でモニタリングした。透過光は $f = 50.0 \text{ mm}$ の CaF_2 レンズを用いて集光して検出器(浜松ホトニクス製)に入射し、検出したシグナルを再びロックインアンプを通して変調周波数の 2 倍の周波数成分を選択的に取り出すことによりノイズに埋もれた微弱な信号を高感度に検出し、波長変調吸収スペクトルを得た。ロックインアンプからの出力は AD 変換ボードを通して PC に取得した。装置の光学系はボックスで覆い窒素ガスをパージすることでセル外の光路上での吸収を抑えた。

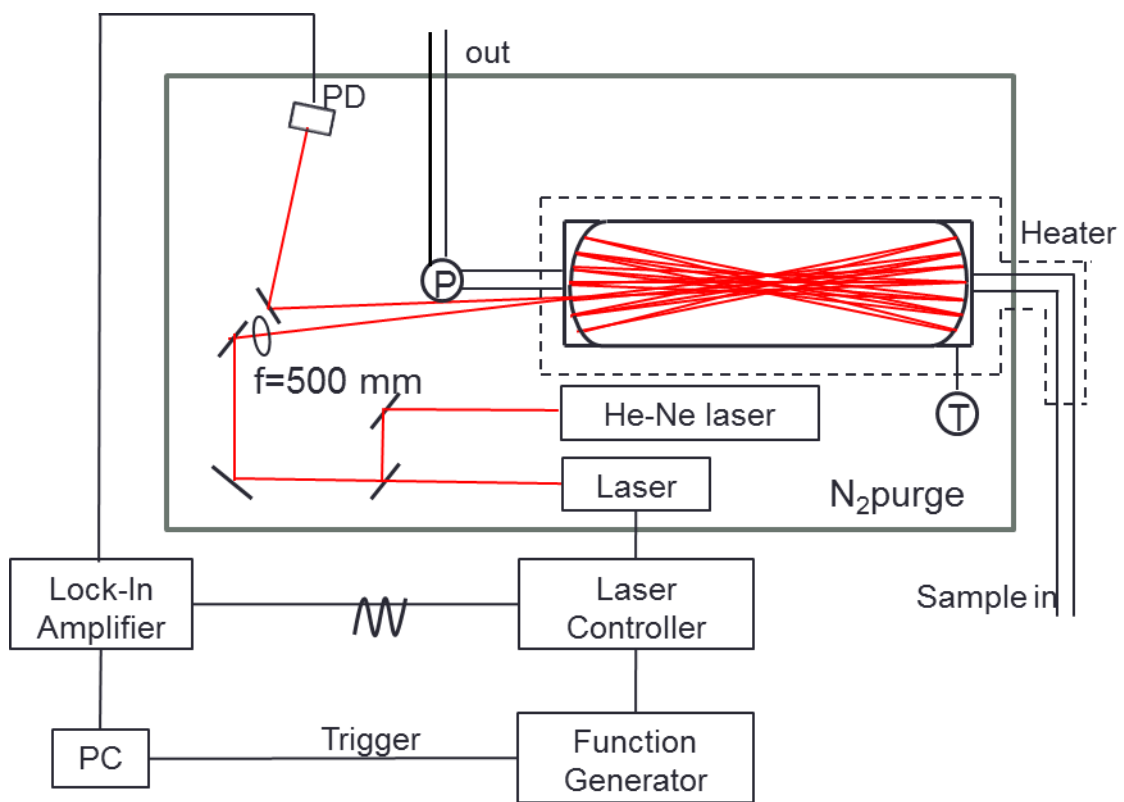


图 15 実験装置概略図

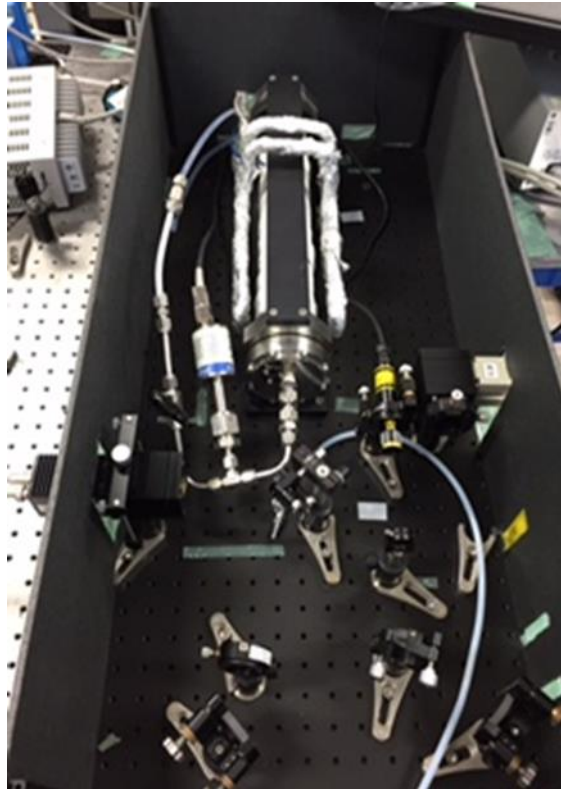


图 16 实验装置写真

表 5 レーザーの動作範囲

	最小	中心値	最大
温度(°C)	20	25	30
λ (nm)		2830.3	
電流値 (mA)		70	
出力 (mW)		3.0	

表 6 ヘリオット型多重反射セルの詳細[16, 30]

反射回数	73 回(74 パス)
ミラー間距離	40.4 cm
光路長	29.9 m
体積	900 mL
セル長	50.2 cm

3.1.5. アランプロットについて

連続計測の評価をする際に一般的にアランプロットというものが用いられる [31]. アランプロットを用いることで隣り合ったデータのばらつきを評価することができ、本研究のように連続計測を行う際の性能評価の指標となる. 典型的なアランプロットの例を図 17 に示す.

ある計測において、パラメータ x の N 個の時系列データ (x_1, x_2, \dots, x_N) の連続計測の安定性について、通常の分散の場合は平均値からのばらつきの大きさを評価するが、アラン分散の場合は隣り合ったデータのばらつきを評価する. N 個のデータを k 回積算で計測する場合、 M 個のデータセットに分けられる.

$$M = \frac{N}{k} \quad (32)$$

n 番目のグループの平均値 A_n は以下の式となる.

$$A_n = \frac{1}{k} \sum_{l=1}^k x_{(n-1)k+l} \quad (33)$$

このとき、アラン分散 σ_A は以下のように定義される.

$$\sigma_A^2(k) = \frac{1}{2(M-1)} \sum_{n=1}^M [A_{n+1}(k) - A_n(k)]^2 \quad (34)$$

積算回数 k に対して、アラン分散 $\sigma_A^2(k)$ をプロットすることにより、アランプロットが得られる. アランプロットからアラン分散が最小となる積算時間を求めることができる. 積算時間をのばしていくとアラン分散は小さくなっていく. これはランダムなノイズが積算により平均化されていくからである. しかしながら、ある積算回数を越えたところで装置の不安定性などによりアラン分散はドリフトしてしまう. 例えば、レーザー吸収分光法の場合、レーザーの強度が時間とともに変化してしまったり、ガス温度や圧力が変化してしまったりといった影響で積算時間をそのまま延ばしても計測値のばらつきが

大きくなってしまふことがある。アラン分散が最小となる積算回数とすることで計測値のばらつきをもっとも小さくすることができる。また、欲しい時間分解能に応じてアランプットを読み取ることで最適な積算時間を決定することができる。例で示した図 17 の場合 500 秒積算で最も計測精度が良くなることになる。しかしながら、例えば計測対象の細かい時間変化を把握したい場合などは、積算時間を必要に応じて短くとる必要がある。また、アラン分散の平方根をとることでアラン標準偏差を取得することができる。本計測ではアランプットを用いて連続計測の安定性について評価した。

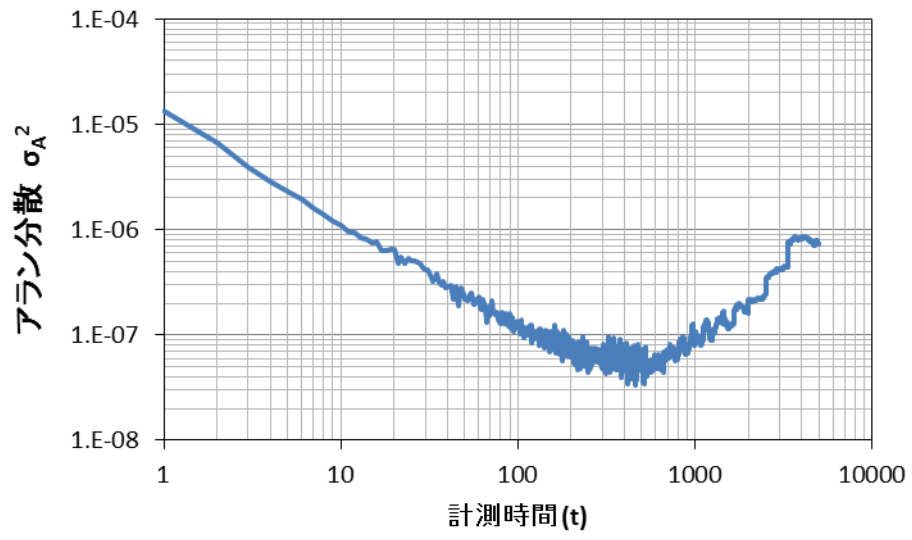


図 17 アランプラット例

3.1.6. CO₂ δ 値の濃度依存性について

基本的に吸収分光法において各吸収線のシグナル強度は吸収物質の濃度に比例する。したがって、シグナル比をとれば同位体比，すなわち δ 値に比例することになる。しかしながら，吸収分光法で CO₂ の安定同位体比を計測する場合，同じ δ 値を持つ場合でも CO₂ 濃度が変わるとシグナル強度比が異なってしまい，CO₂ 濃度に対して信号強度比が線形に変化することが知られている [12, 13]。したがって濃度に対する補正をしなければならぬ。補正方法についての例を図 18 に示す。まず，δ 値の異なるサンプルをいくつか用意して，それぞれの δ 値のガスの濃度を変えながらシグナル強度比を取得し，信号強度比の濃度依存直線を取得することで検量線とする。計測値の解析方法は例えば CO₂ 濃度が 440 ppm の場合は 440 ppm のときの信号強度比をそれぞれの δ 値の濃度依存直線から取得し，その信号強度比と δ 値でさらにプロットをとることで，440 ppm の時の δ 値と信号強度比の関係を知らることができ，計測したシグナル強度比から δ 値へ変換することができる。参考文献では CO₂ 濃度の代わりに一番存在比の大きい ¹²CO₂ のシグナルを用いてプロットしている [12, 13]。

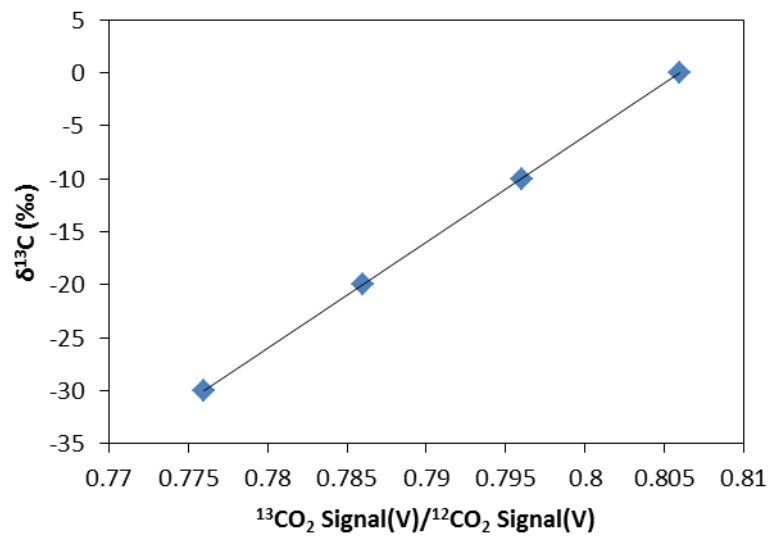
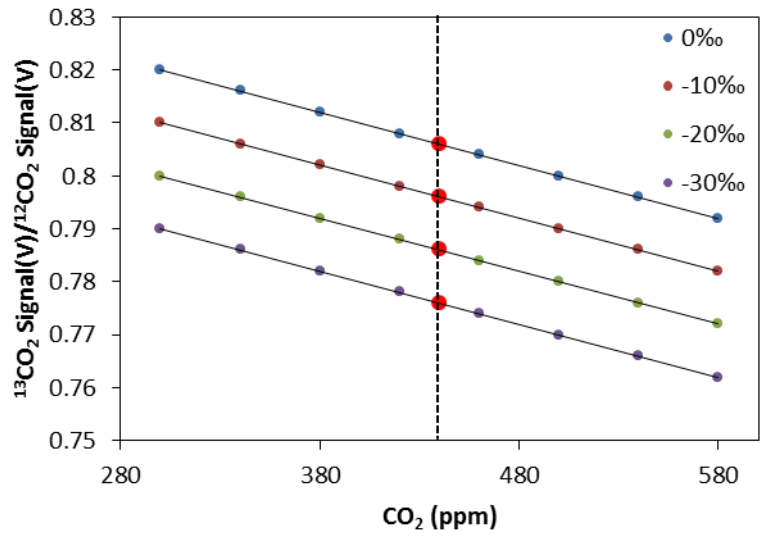


图 18 CO_2 安定同位体比検量線

3.2 実験結果と考察

3.2.1. 使用したレーザーについて

まず，レーザーの出力をパワーメーターで確認した．レーザーの温度を $21^{\circ}\text{C}\sim 29^{\circ}\text{C}$ で 2°C 刻みに，レーザーの電流値を $60\sim 90\text{ mA}$ で 5 mA 刻みに変化させてそれぞれの出力をパワーメーターで計測した．計測したレーザーの発振条件と出力(mW)の関係を

表 7 と図 19 に示す。

次に本計測で用いたレーザーの発振波長を調べた。約 1 % の高濃度の CO₂ サンプルを用いて直接吸収分光法によりスペクトルを取得した。レーザーの動作範囲内でレーザーの温度と電流値を変えながらスペクトルを取得し、実測値と HITRAN によるシミュレーションとを比較して各温度・電流値に対応する波長を調べた。レーザーの温度は 21 ~ 27 °C の範囲で、電流値は 50 ~ 85 mA の範囲で変化させながら計測を行った。レーザーは 50% のランプ波によって 1Hz で ±300mV 掃引し、100 sec 積算でスペクトルを取得した。計測条件は室温(約 298.15 K)で圧力 10kPa とした。CO₂ 約 1 %, 298.15 K, 10 kPa でシミュレーションした。レーザーの温度は 21 ~ 27 °C の範囲で、電流値は 50 ~ 85 mA の範囲で変化させながら計測を行った。図 20 に温度 298.15 K, 中心電流値 63.52 mA で取得した直接吸収スペクトルを、図 21 にそのシミュレーション結果を示す。各スペクトルと HITRAN によるシミュレーションによる比較から得られた発振条件と発振波長の関係を図 22 示す。同じ波長でもレーザーの温度を下げた方が電流値を上げて高出力を得ることが出来る。しかしながら、レーザーの動作範囲の下限や上限に近くなると不安定になり、ノイズレベルが大きくなる場合がある。本研究ではレーザーの温度を動作範囲の中心である 298.15°C に設定して中心電流値 63 mA の条件で計測を行った。

表 7 レーザーの発振条件と出力(mW)の関係

電流値 mA	21°C	23°C	25°C	27°C	29°C
60	1.86	1.81	1.73	1.67	1.57
65	2.17	2.11	2.03	1.99	1.86
70	2.47	2.41	2.32	2.24	2.14
75	2.76	2.7	2.61	2.52	2.42
80	3.06	2.99	2.89	2.81	2.7
85	3.35	3.27	3.17	3.08	2.96
90	3.63	3.56	3.45	3.35	3.22

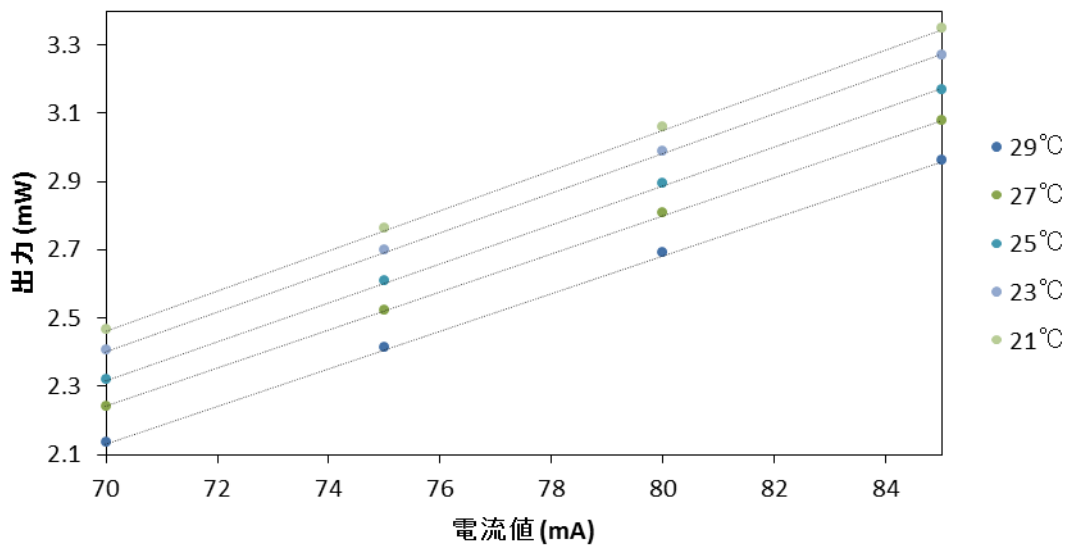


図 19 レーザーの発振条件と出力の関係

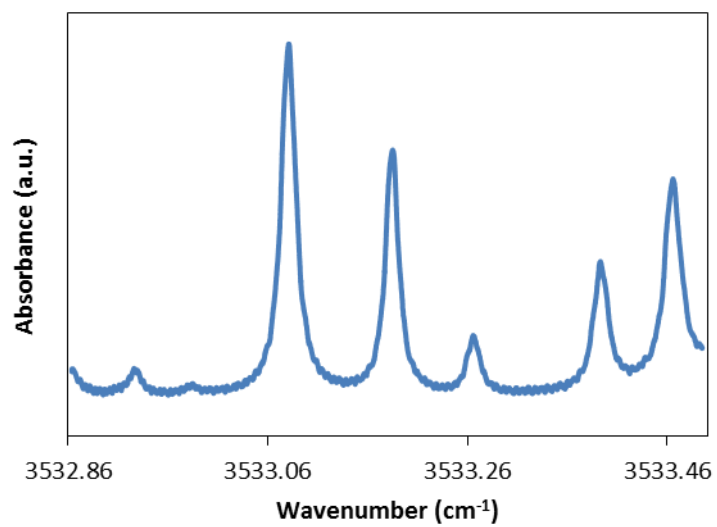


図 20 温度 298.15 K, 中心電流値 63.52 mA における 1 % CO₂ の直接吸収スペクトル

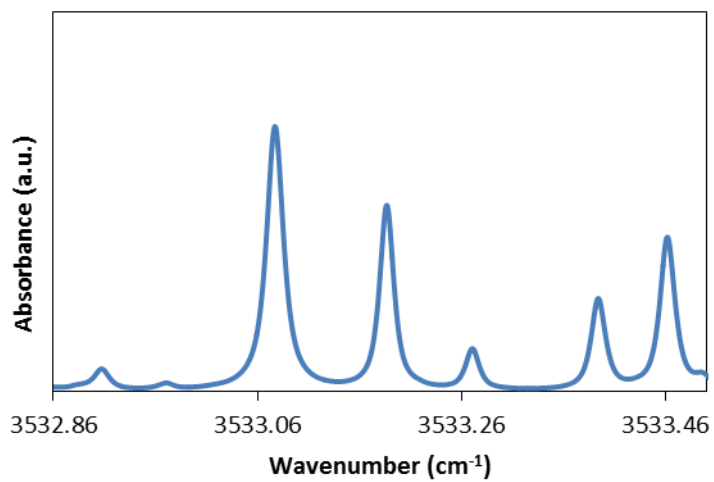


図 21 スペクトルシミュレーション

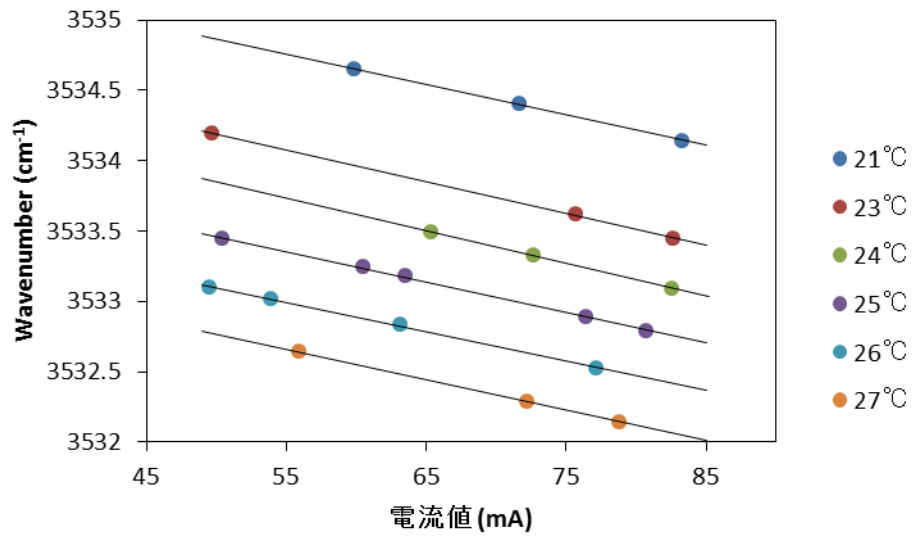


図 22 レーザーの発振条件と発振波長の関係

3.2.2. 波長変調吸収シグナルの濃度に対する線形性の確認

しばしば、吸収分光法ではレーザーパワーが強すぎたり、検出器の感度が良すぎたりする場合に、得られるシグナルが濃度に対して線形性を保たない場合がある。そのため、まず最初に波長変調吸収分光法で得られる $2f$ スペクトルの吸収ピーク値が濃度に対する線形性を持つことの確認を行った。CO₂ 濃度 440 ppm, $\delta^{13}\text{C} = -10.3 \text{ ‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 34.7 \text{ ‰}$ の標準ガスを Air(N₂+O₂)で希釈しながら濃度を変えて各吸収線の濃度とピークシグナルの値をプロットした。圧力は 10 kPa とし、25°Cで計測を行った。得られたシグナルと濃度との関係を $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ のそれぞれに対してプロットしたものを図 23 から図 24 に示す。得られたシグナルは濃度に対して線形に変化していることが確認された。 $^{12}\text{CO}_2$ と $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ の低濃度側でシグナルがばらついているのは濃度が薄くなったことで吸光度が下がり S/N が悪くなってしまったためと、それに加えて後述するようにシグナルの安定性に問題があったためであると考えられる。

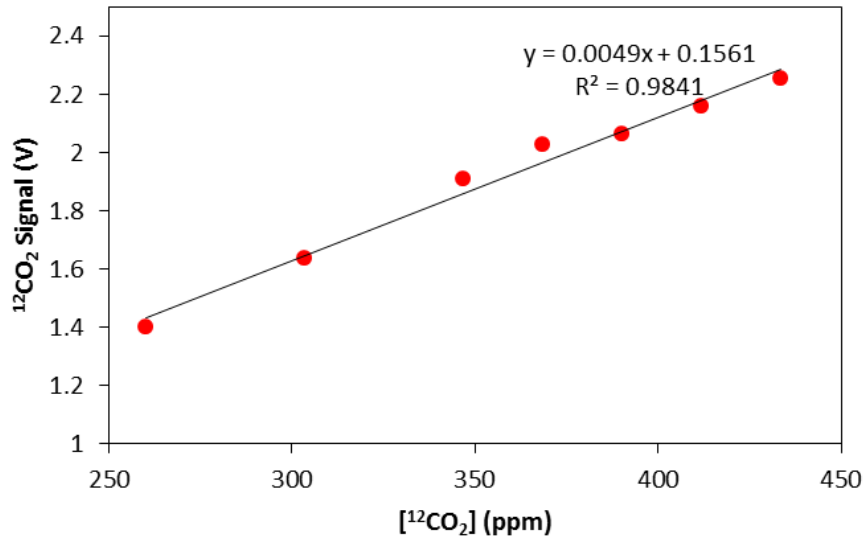


図 23 $^{12}\text{CO}_2$ 濃度と WMS シグナルの関係

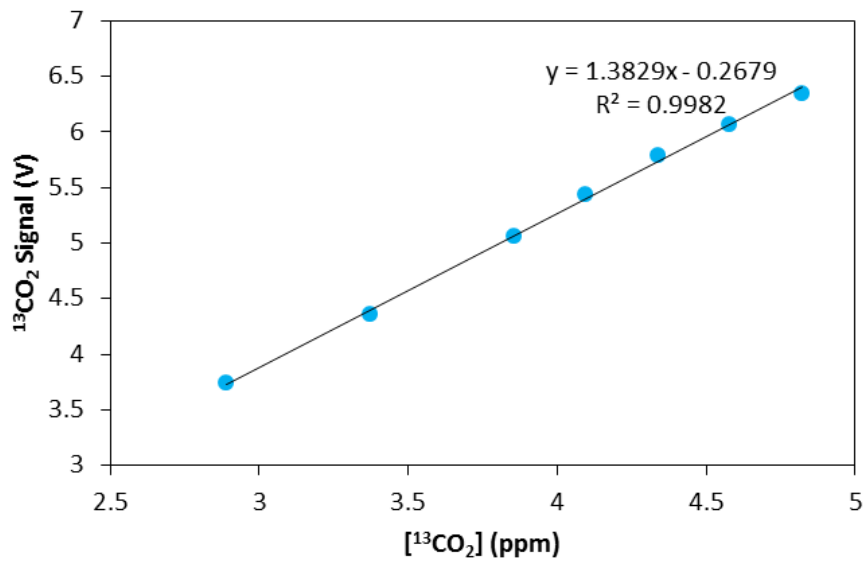


図 24 $^{13}\text{CO}_2$ 濃度と WMS シグナルの関係

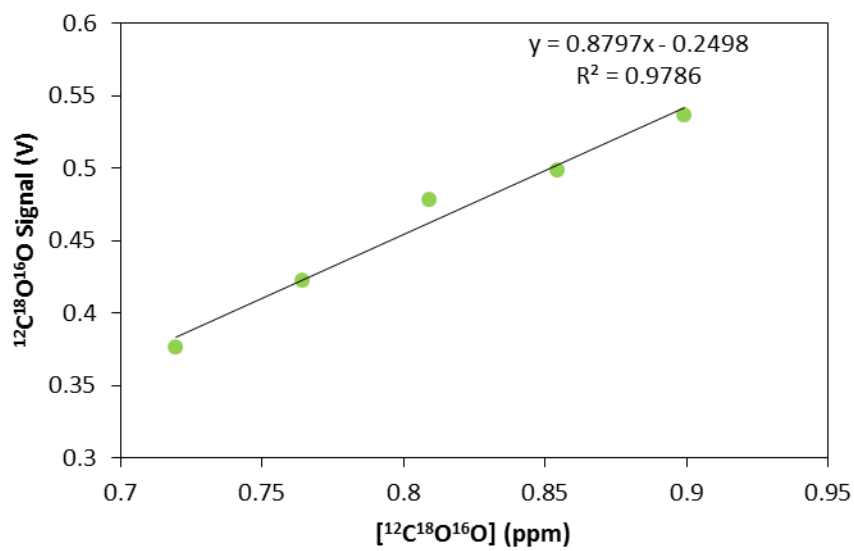


図 25 ¹²C¹⁸O¹⁶O 濃度と WMS シグナルの関係

3.2.3. 変調条件の最適化

変調振幅を決定するために、まず最適変調振幅の推定を行った。変調振幅は吸収線の半値半幅の 2.2 倍としたときに得られる WMS シグナルが最大になることが先行研究でわかっている [16, 28]。そこでスペクトルシミュレーションを行い吸収線の半値半幅を取得した。圧力を 3~10 kPa で変化させて各圧力での半値半幅を取得した。実測によるスペクトルから波数(cm^{-1})と電圧値(V)の関係がわかっているため、半値幅を半値電圧幅に書き換えて 2.2 倍することで最適変調振幅を推定した。表 8 に各圧力における半値半幅、半値電圧幅、最適変調振幅を、図 26 に各圧力における $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ の各吸収線の最適変調振幅を示す。圧力が上がっていくと先に述べた圧力広がりの影響でローレンツ幅が広がっていくため変調振幅も高くなっていく。各吸収線によってその広がり方が違うのはそれぞれの物質、吸収線に応じて圧力広がり係数が異なっているためである。本研究では三つの同位体を同時に高精度に計測することを目的としているため、最も吸収の小さい $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ のシグナルが最大となるように変調振幅を設定するべきである。

計算的に最適変調振幅を計算したが実際はロックインアンプに設定した変調振幅は設定どおりの値にはならない。変調周波数が上がるにしたがって変調振幅は設定値より小さくなってしまふ。したがって、波長変調吸収分光法によってスペクトルを実測し、そのシグナルがさいだいとなる変調振幅を求めた。計測圧力は 10 kPa、セル温度は 27 °C で行った。変調周波数は 11 kHz とした。その他の計測条件は表に示す、取得した WMS スペクトルは計測条件によってベースラインの高さが変わってしまっていたため、ベースラインを吸収のない Air($\text{N}_2 + \text{O}_2$)のスペクトルを取得して差し引くことでベースラインからのシグナルを求めた。図 27 に変調振幅を変化させたときの各吸収線のシグナルを、図 28 と図 29 にはそれぞれ $^{12}\text{CO}_2$ と $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ を拡大したものを示す。 $^{13}\text{CO}_2$ は 0.052 V, $^{12}\text{CO}_2$ は 0.038 V, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ は 0.044 V で最大となった。最適変調振幅の

大小関係はシミュレーションと同じ順番となっている。本研究では最も吸収の小さい $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ のシグナルが最大となる0.044 Vで計測するのが望ましいが、計測の安定性なども考慮して変調振幅を決定する必要がある。また、変調振幅を大きくしていくとスペクトルが広がっていくため、吸収線どうしの干渉なども含めて最も精度が良い条件を決定しなければならない。

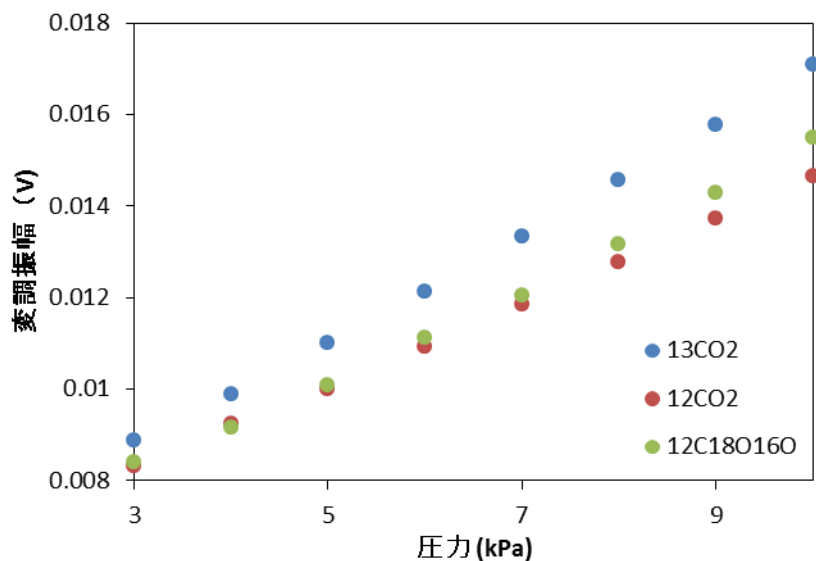


図 26 圧力と変調振幅最適値の関係

表 8 各圧力に対する半値幅と変調振幅の最適値

半値半幅 (cm ⁻¹)	10kPa	9kPa	8kPa	7kPa	6kPa	5kPa	4kPa	3kPa
¹³ CO ₂	0.0092	0.0085	0.0078	0.0072	0.0065	0.0059	0.0053	0.0048
¹² CO ₂	0.0079	0.0074	0.0069	0.0064	0.0059	0.0054	0.005	0.0045
¹² C ¹⁸ O ¹⁶ O	0.0083	0.0077	0.0071	0.0065	0.0060	0.0054	0.0049	0.0045
半値電圧幅 (V)	10kPa	9kPa	8kPa	7kPa	6kPa	5kPa	4kPa	3kPa
¹³ CO ₂	0.0078	0.0072	0.0066	0.0061	0.0055	0.005	0.0045	0.004
¹² CO ₂	0.0067	0.0062	0.0058	0.0054	0.0050	0.0045	0.0042	0.0038
¹² C ¹⁸ O ¹⁶ O	0.0070	0.0065	0.006	0.0055	0.0051	0.0046	0.0042	0.0038
最適変調振幅 (V)	10kPa	9kPa	8kPa	7kPa	6kPa	5kPa	4kPa	3kPa
¹³ CO ₂	0.0171	0.0158	0.0146	0.0133	0.0121	0.011	0.0099	0.0089
¹² CO ₂	0.0147	0.0137	0.0128	0.0119	0.0109	0.01	0.0092	0.0083
¹² C ¹⁸ O ¹⁶ O	0.0155	0.0143	0.0132	0.012	0.0111	0.0101	0.0091	0.0084

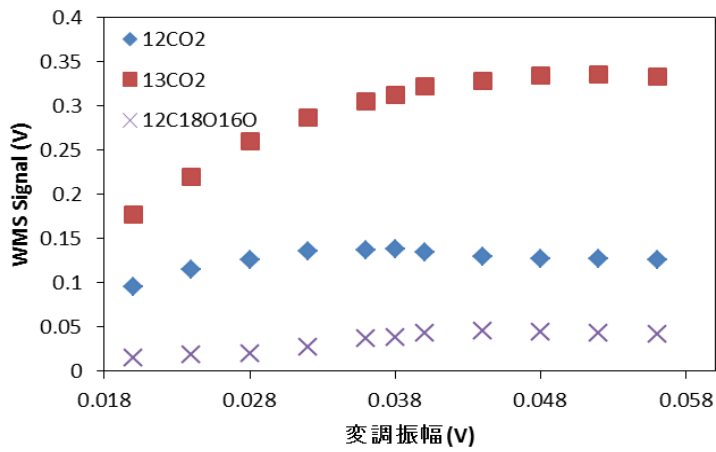


図 27 変調振幅とシグナルの関係

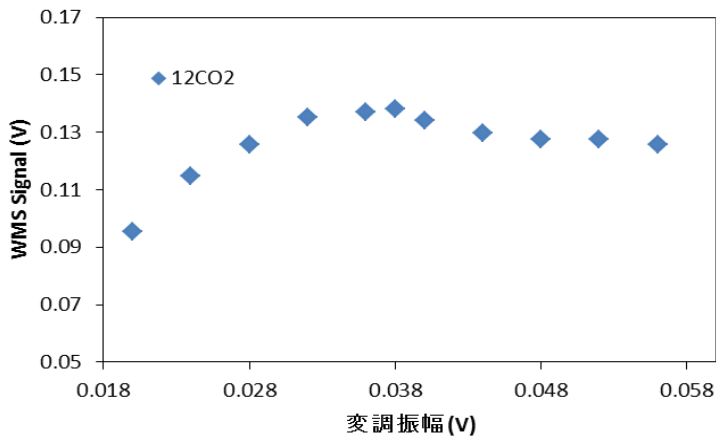


図 28 $^{12}\text{CO}_2$ の変調振幅とシグナルの関係

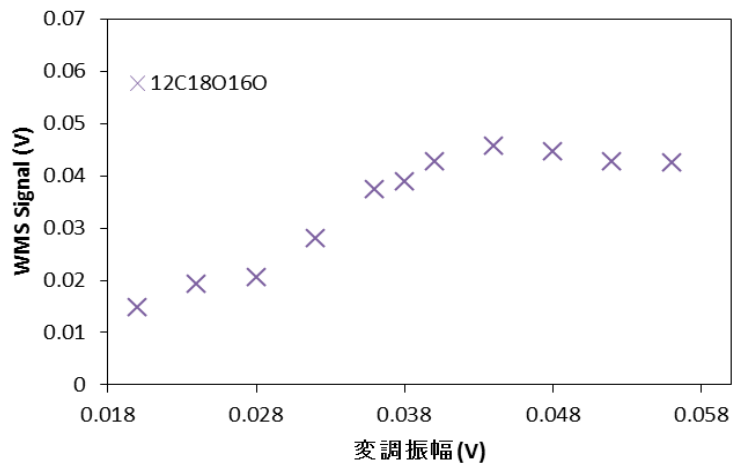


図 29 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ の変調振幅とシグナルの関係

3.2.4. 連続計測による問題点の確認

CO₂ 濃度 440 ppm, $\delta^{13}\text{C} = -10.3 \text{ ‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 34.7 \text{ ‰}$ 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. 変調種波数は 11kHz, 掃引周波数は 3.07 Hz として計測を行った. 標準ガスは 100 sccm で計測セルに流入し, セルはリボンヒーターで 313.15 K に温調した. ¹²CO₂, ¹³CO₂, ¹²C¹⁸O¹⁶O のそれぞれの吸収ピークのシグナルを連続的に取得した結果をそれぞれ図 30~図 32 に示す. 薄い色が積算前のシグナルで, 濃い色が 100 秒積算したシグナルである. 濃度が一定にも関わらず, 得られるシグナルは一定値とはならず計測が不安定であることが分かった. 100 秒積算のデータで見た場合でも ¹²CO₂, ¹³CO₂, ¹²C¹⁸O¹⁶O それぞれで最大値と最小値の差が平均値に対して, 約 5.4 %, 4 %, 30 % 変動している. また, それぞれのシグナルが別々の挙動を示しているため, シグナル強度比をとっても安定しないことがわかる. そこで計測の不安定さの要因としては先行研究と異なっている点を考えると, 光源と検出器の不安定さが挙げられる. そこで, 検出器とレーザーの不安定性について検討した.

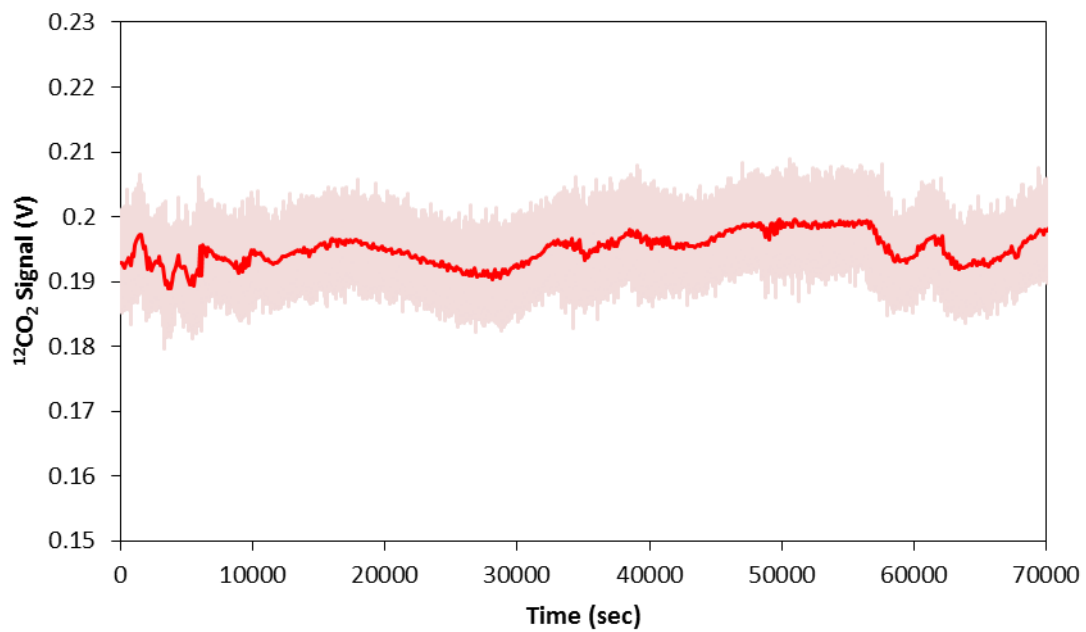


図 30 $^{12}\text{CO}_2$ シグナル(313.15K)

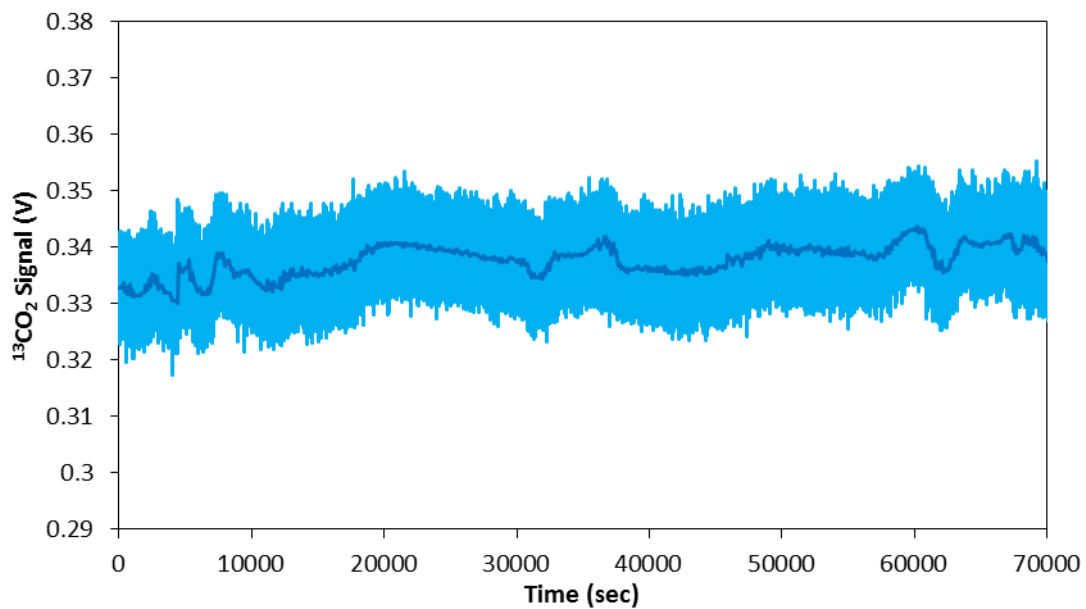


図 31 $^{13}\text{CO}_2$ シグナル(313.15K)

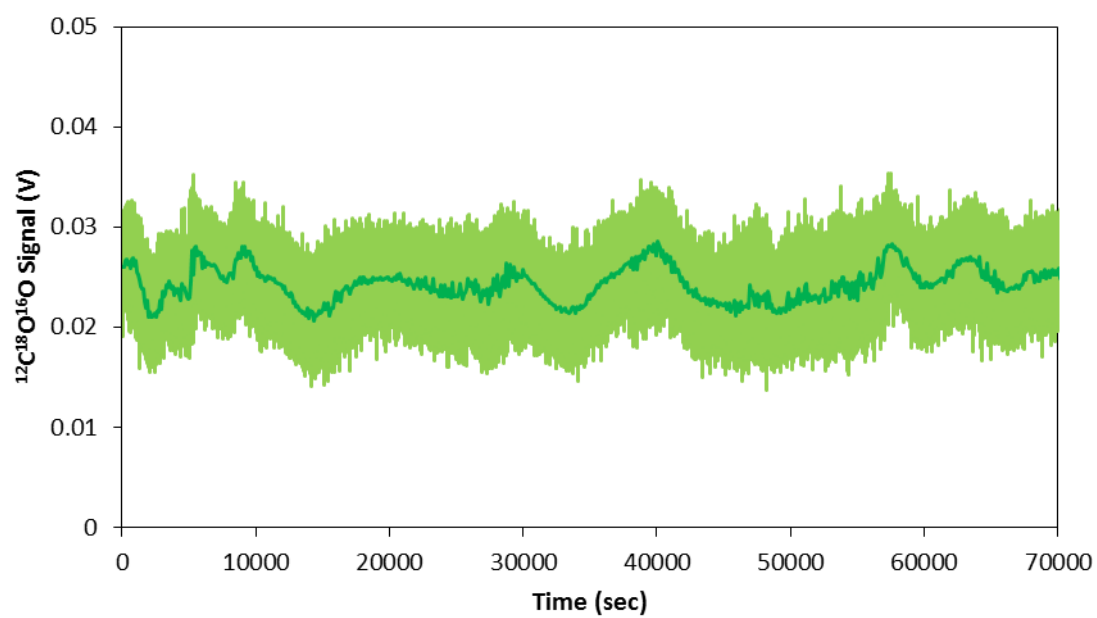


図 32 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ シグナル(313.15K)

3.2.5. セル温調のヒーターから検出器への熱による影響

まず、不安定さの要因として考えられるものは検出器である。先行研究で用いていた 2 μm 帯の検出器は冷却が不要なものとなっている。一方で、本研究で用いている波長域では検出器に冷却が必要である。4 μm 帯の波長域の検出器でも冷却を行っているが液体窒素冷却によって検出器の温度が安定していると考えられるが、本研究で用いた検出器は電子冷却による温度制御であり、そこが従来の検出器と大きく異なっている点である。したがって検出器の冷却に対して、周辺からの熱の影響が考えられた。

そこで、検出器に一番近い熱源として考えられるセルの温調用のリボンヒーターの影響を評価した。まず、ヒーターの温調を 313.15 K にセットして計測を行い、6000 秒付近でヒーターを切って、設定温度を 298.15 K とした。変調周波数は 11 kHz で、掃引周波数は 1.03 Hz とした。この時の圧力は 10.05 kPa で、温調を切った後温度が下がることで圧力が変化したため、温度が 298.15 K となった後にサンプルの排気を調整して 10.05 kPa となるようにした。10000 秒を超えたあたりで温度が 298.15 K となり、その後温度は安定した。 $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ のそれぞれの吸収ピークのシグナルを連続的に取得した結果をそれぞれ図 33~図 35 に示す。また、 $^{13}\text{CO}_2$ のシグナルについて 0~3000 秒, 11000~14000 秒の部分のみ拡大したものを図 36, 図 37 にそれぞれ示す。ヒーターを切った後、 $^{13}\text{CO}_2$ のシグナルが上昇しているのはこの温度域での吸収強度は温度が下がるほど上がるためである。逆に、 $^{12}\text{CO}_2$ と $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ のシグナルが下がるのは温度が低い方が吸収が強いためである。温調を 313.15 K に設定している場合はシグナルが不安定に上下に揺れていることがわかる。逆に温調を低めの 298.15 K に設定した方がシグナルの揺れは小さく比較的安定した挙動を示した。以上の結果から検出器はヒーターからの熱による影響を大きく受けており、シグナルを安定させるためにはより熱による影響が小さくなるようにセルの温調を 298.15 K に設定することとした。

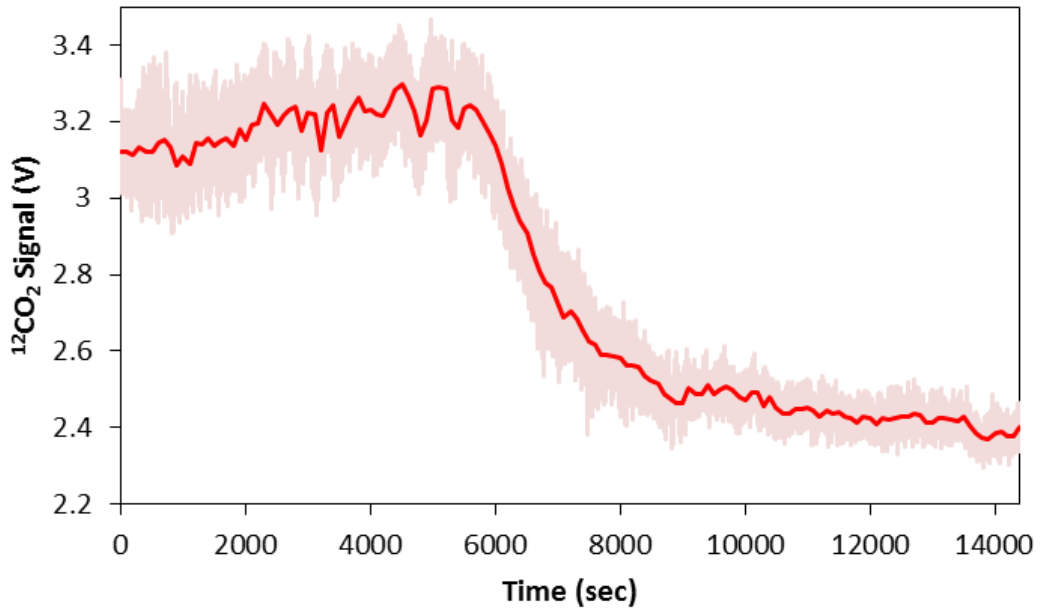


図 33 温調を 313.15 K から 298.15 K へ変えた時の $^{12}\text{CO}_2$ シグナル

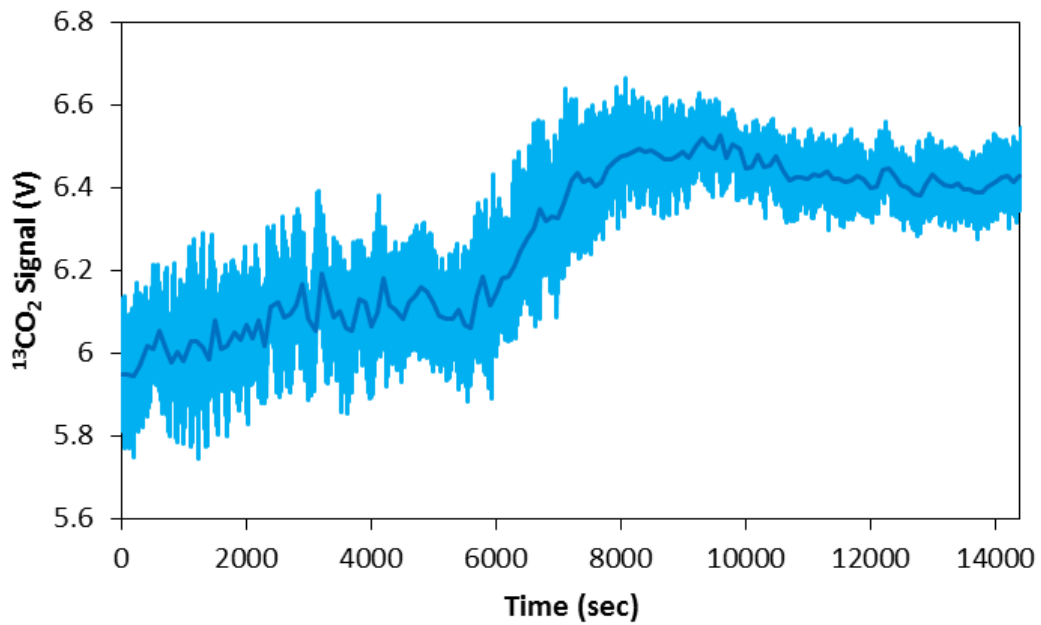


図 34 温調を 313.15 K から 298.15 K へ変えた時の $^{13}\text{CO}_2$ シグナル

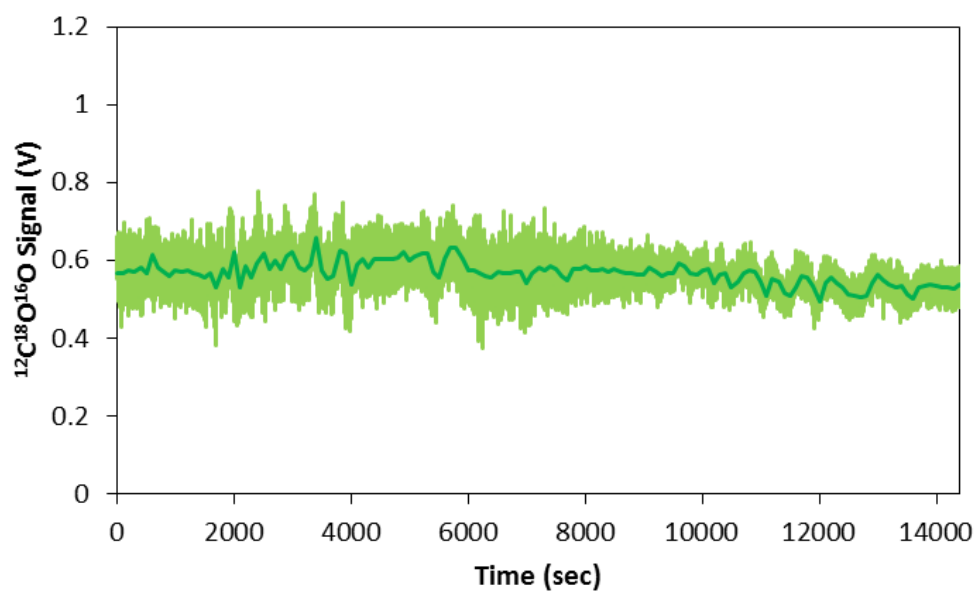


図 35 温調を 313.15 K から 298.15 K へ変えた時の $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ シグナル

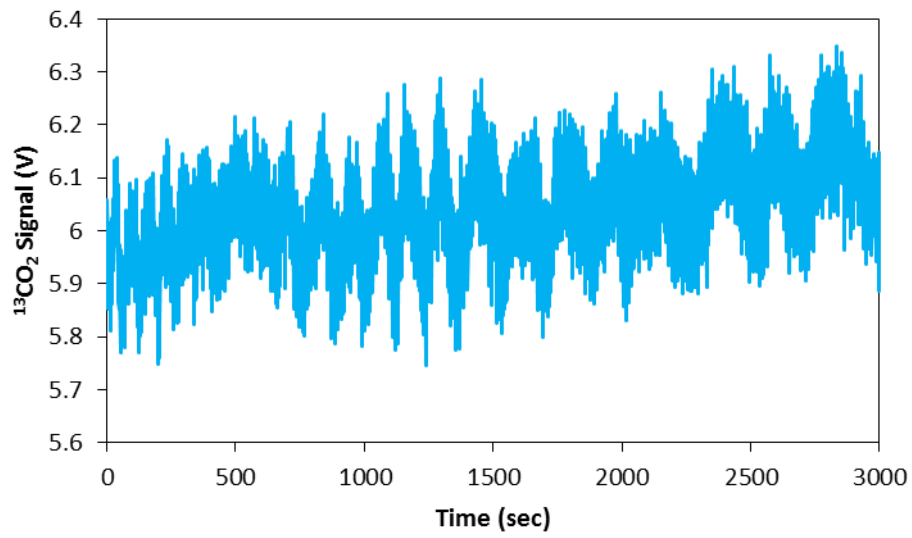


図 36 313.15 K の時の $^{13}\text{CO}_2$ シグナル

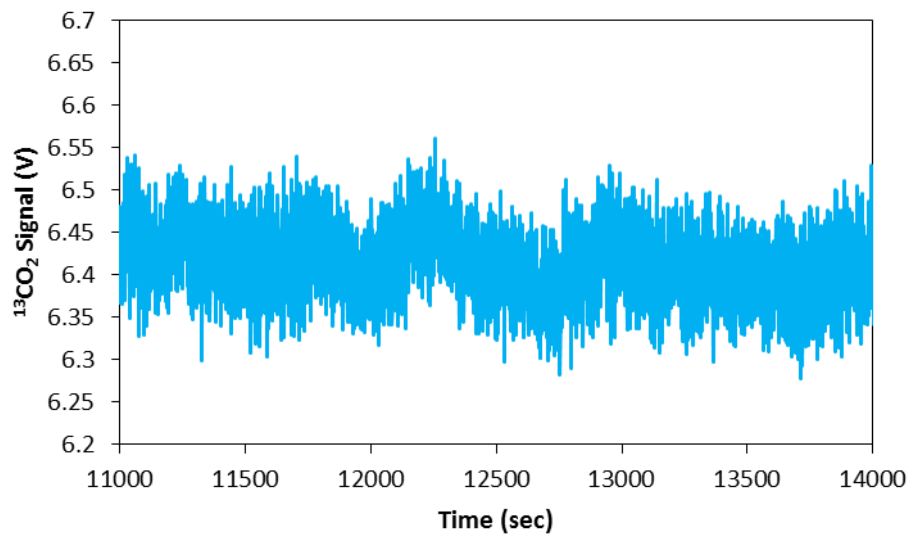


図 37 298.15 K の時の $^{13}\text{CO}_2$ シグナル

3.2.6. CO₂ 濃度計測の評価

まず、大気 CO₂ 濃度計測の評価を行った。440 ppm, $\delta^{13}\text{C} = -10.3 \text{ ‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 34.7 \text{ ‰}$ の標準ガスを用いて連続計測を行い ¹²CO₂ シグナルの計測精度について評価した。4 時間連続計測した結果を図 38 に示す。100 秒積算で計測誤差は約 1 %であった。これは大気 CO₂ 濃度が約 400~500 ppm 程度に対して 4~5 ppm 程度の計測精度になる。

次に実大気の計測を行い大気 CO₂ 濃度計測の性能を評価した。CO₂ の濃度を変えながら波長変調吸収スペクトルのピークシグナルを取得して、検量線を作成した。CO₂ 濃度を 459, 436.05, 413.10, 390.15, 367.2 ppm と変化させたときの ¹²CO₂ シグナルとの関係を図 39 に示す。CO₂ 濃度は 459 ppm 標準ガスを Air(N₂+O₂)で希釈することで変化させた。トータル流量を 100 sccm とし、流量比を変えて希釈した。この検量線を用いて、得られる波長変調吸収スペクトルのシグナルを濃度に変換した。大気を装置に取り込む際には、ダイアグラムポンプで大気を引き込んで HEPA フィルター、メンブレンドライヤーを通したのちに NDIR と WMS に同時にサンプルを導入した。メンブレンドライヤーにはポンプを用いて大気を引き込み 1SLM でサンプルを流し、ドライヤーの反対側からは N₂ を 2.5 SLM で流した。ドライヤーを通したサンプルは WMS には 100 sccm で流し込んだ。NDIR は本体のポンプによって自動でサンプルを引き込み、NDIR の排気はそのまま実験室内に大気圧で解放した。装置に導入されないサンプルはオーバーフローさせた。NDIR 装置は既存の Li-840 を用いて計測し、WMS と比較した。実大気を計測した波長変調吸収スペクトルを図 40 に示す。また、WMS と NDIR の計測結果を比較したものを図 41 に示す。計測は 2 月 25 日の朝 5 時から始め 11 時までの 6 時間行った。計測開始直後は約 415 ppm であった。8 時前後で最も濃度が上がり 450 ppm となった。だんだん濃度が上昇していたのは夜間の植物の呼吸や近くの自動車などから排出された二酸化炭素が溜まっていったためであると考えられる。夜中は逆転層ができ、大気が安定するため拡散されずに濃度が上がっていったと考えられる。その後朝になっ

て太陽によって少しずつ地面が暖められ、上昇気流などで二酸化炭素が拡散していき濃度が下がっていったと考えられる。計測値の大まかな傾向はNDIRと一致を示した。しかしながら、4000秒付近と17600秒付近で大きくシグナルが下がっており、装置の不安定さが原因であると考えられる。NDIRとの計測値の最大誤差は21 ppmであり平均誤差は5.1 ppmであった。大気CO₂の濃度に関しては1%程度の誤差で計測できることがわかった。

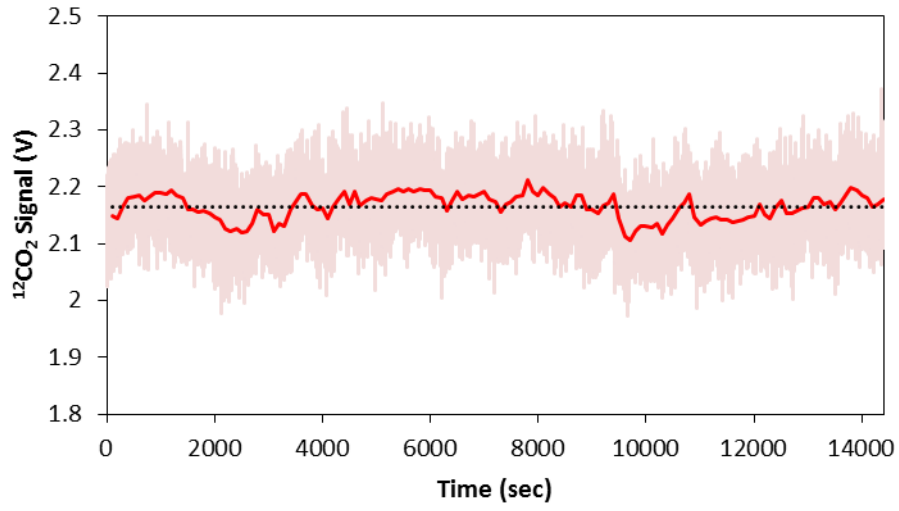


図 38 440ppm CO₂ 連続計測

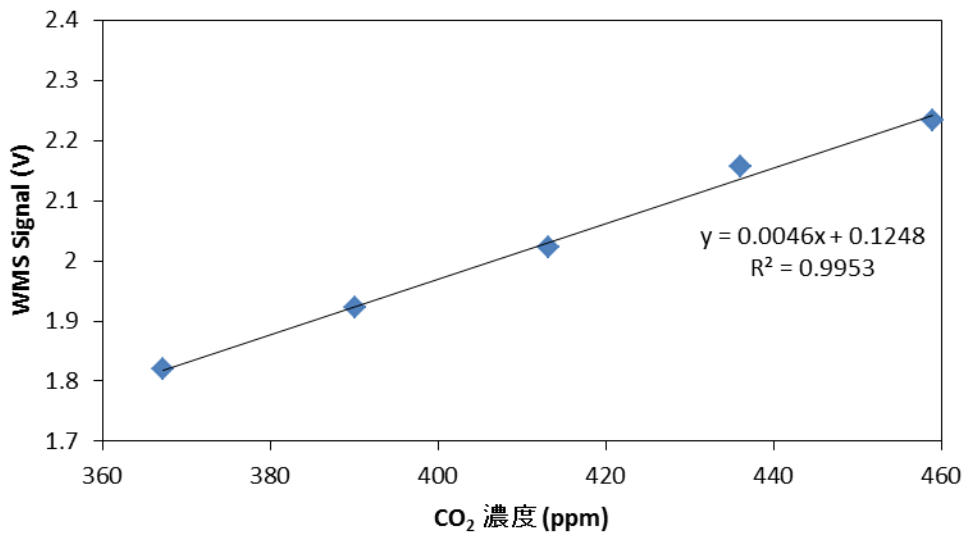


図 39 CO₂ 濃度と WMS シグナルの関係

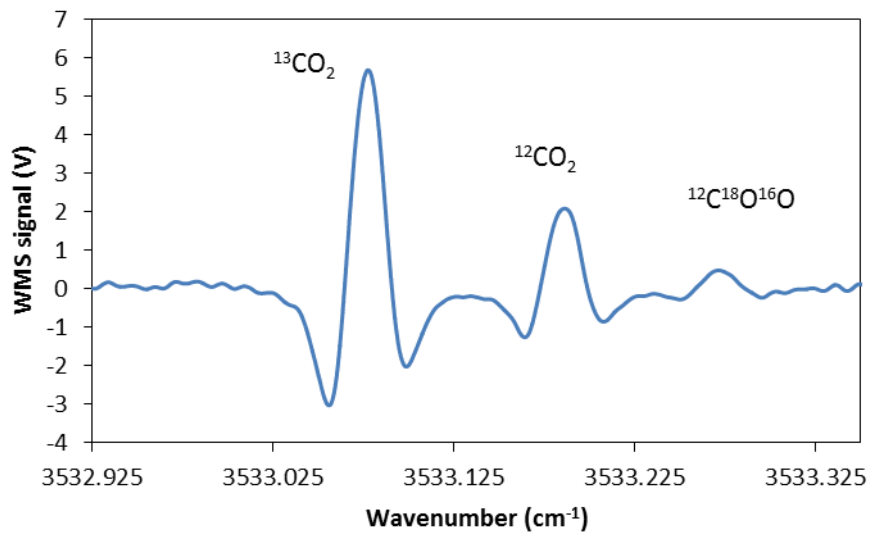


図 40 大気 CO₂ WMS スペクトル

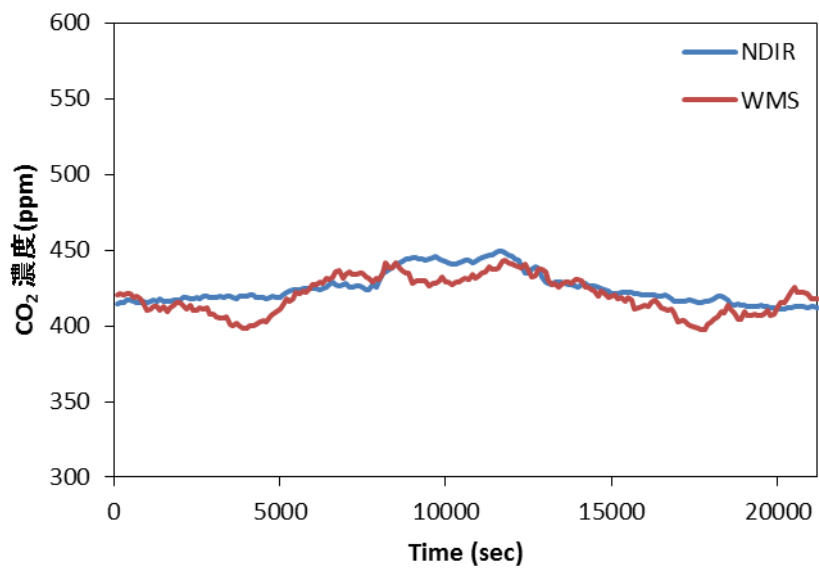


図 41 WMS と NDIR の比較

3.2.7. 連続計測による性能評価

連続計測を行い安定同位体比計測精度の評価を行った. 440 ppm, $\delta^{13}\text{C} = -10.3\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 34.7\text{‰}$ の標準ガスを用いて連続計測を行った. 掃引周波数は 1.03 Hz で変調周波数は 11 kHz, 変調振幅は 0.038 V とした. 圧力は 10 kPa としセルの温調は 298.15 K とした.

図 42, 図 43 に $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$, $^{12}\text{CO}_2$ と $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ のシグナル強度比の連続計測結果とアランプロットをそれぞれ示す. アランプロットから R^{13}C は 64 回積算 62.14 秒のデータで計測精度約 4.3 ‰であった. R^{18}O は 55 回積算 53.40 秒のデータで 2 ‰程度の計測精度だった. 現状では大気濃度レベルの同位体比を計測するには安定性が十分ではない. シグナルが一定値にはならず, 濃度レベルでは 1 ‰程度の誤差ならおよその時間変化を計測することができるが, 同位体比という微小な変化をとらえるためには少なくとも計測値は誤差 1 ‰以内に収まらなければならない. これを改善するためにはレーザーの強度変化を補正する必要がある.

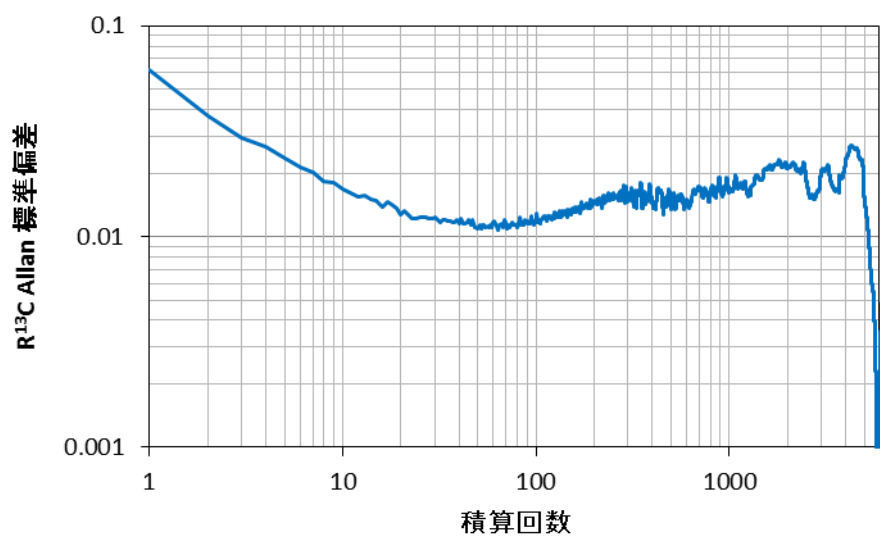
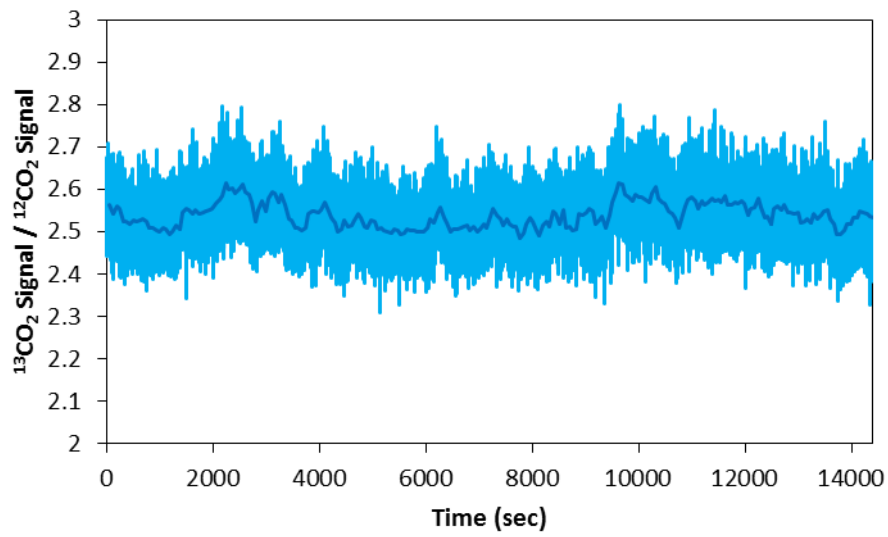


図 42 R^{13}C 連続計測結果とアランプロット

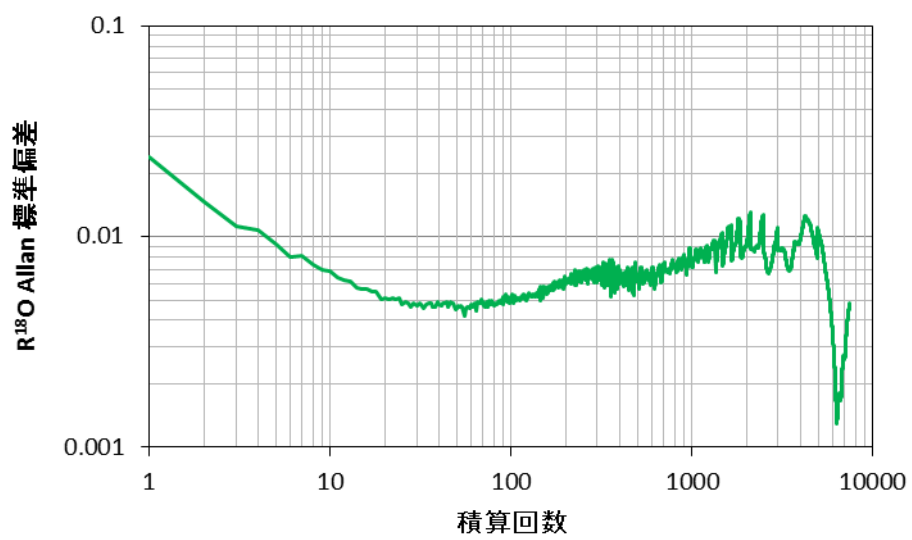
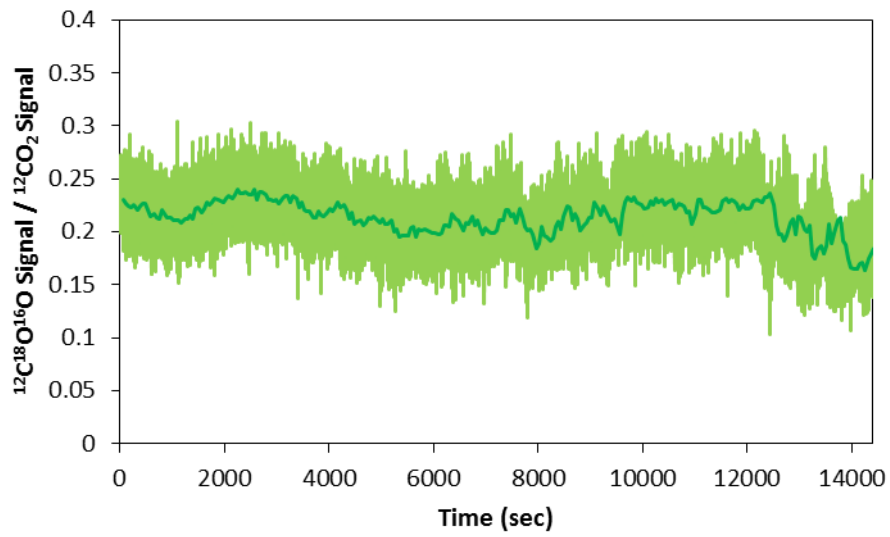


図 43 R^{18}O 連続計測結果とアランプロット

3.2.8. 大気 CO₂ 安定同位体比計測短時間での計測について

現状、微小な δ 値の変動を計測できる精度や長時間の安定性は大気 CO₂ 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, $\delta^{13}\text{C} = -10.3\%$, $\delta^{18}\text{O} = 34.7\%$ の標準ガスを流し、800 秒経過したところで 459 ppm, $\delta^{13}\text{C} = -33.4\%$, $\delta^{18}\text{O} = 12.5\%$ の標準ガスに切り替えた。計測圧力は 10.08 kPa, 298.15 K で計測を行った。その時に計測した信号強度比の時間変化を図 44 に示す。ガス切り替えの際に一瞬圧力が上がってしまったため、 $R^{13}\text{C}$ の方でガス切り替え直後に少しシグナル比が上昇している。 $R^{13}\text{C}$ の方ではシグナル比がはっきりと変わっており、20% 程度の変動であれば十分に計測できることがわかる。また、S/N の悪い $R^{18}\text{O}$ の方でも多少計測のばらつきは大きい。20% 程度の大きい変動は十分に計測できるポテンシャルがある。しかしながら、実際は較正直線を引く時間とその後数時間は安定した計測ができないと信号強度比を δ 値に定量化することはできない。したがって、長時間安定した計測をするためにはレーザーや検出器の性能を改善するか、その変動を補正する必要がある。

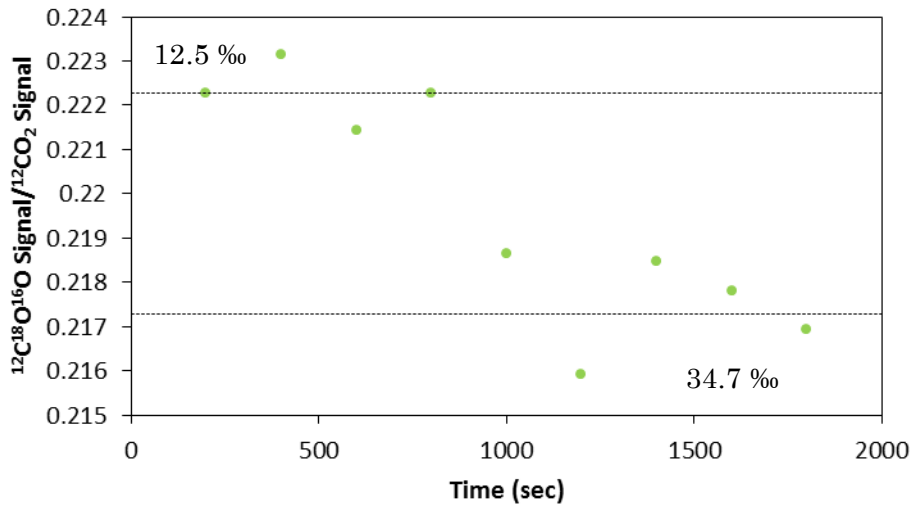
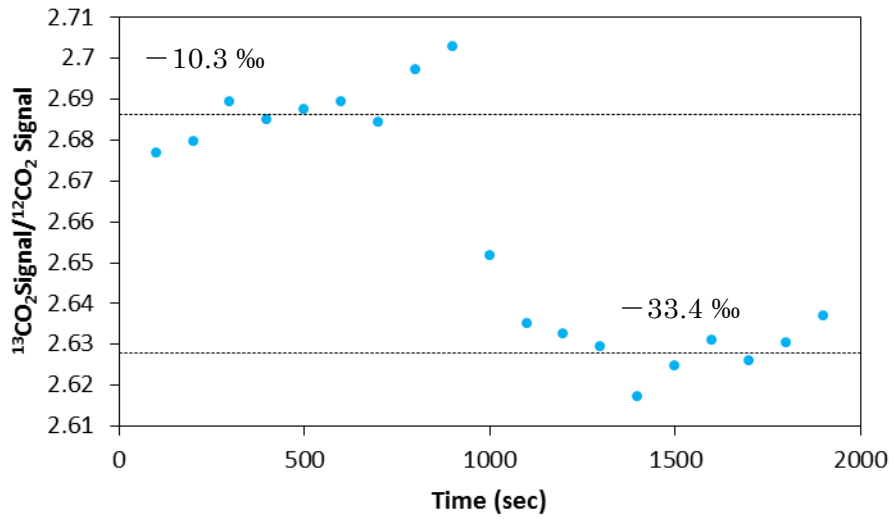


図 44 ガスの δ 値を変えた時の信号強度比の変化

3.2.9. 1f信号で2f信号を規格化することによるレーザーパワー変動の補正

シグナルの不安定性がレーザーパワーの変動によるものならば、1f信号で規格化することによって変動をキャンセルでき、安定性を向上することができる。そこで、2fスペクトルと1fスペクトルを同時に取得して1f規格化を試みた。2fシグナルを取得する際は、吸収ピークにゲートをかけてその間の最大値を取得するプログラムになっている。1fシグナルは吸収のない部分を計測するため、そのような取り込み方はできない。本計測では2fスペクトルの最大値を取得した後でその最大値を取った入力電圧値での1fスペクトルの値を読み取るプログラムになっている。データの取り込み方を図45に示す。実際に、0.5% CO₂を用いて2fシグナルと1fシグナルを同時に連続計測したときの結果を¹²CO₂と¹³CO₂、¹²CO₂と¹²C¹⁸O¹⁶Oそれぞれを図46～図48に示す。高濃度の条件で計測を行ったのは、S/N比をよくすることで2fスペクトルのピーク位置を正確に取得し、1fスペクトルの中心を精度よく取り出すためである。高濃度条件であっても2fシグナルが安定していないことから計測が安定しないのはS/N比の問題ではなく、シグナルそのものの大きさが変動しているためであると考えられる。また、2fシグナルと1fシグナルを比較したときに違う挙動を示していることがわかる。計測の不安定さがレーザーパワーの変動によるものだけであれば、2fシグナルと1fシグナルは同期した挙動を示すはずである。したがって、レーザーパワー以外に検出器の不安定さやその他の電氣的ノイズなどの影響が考えられる。しかしながら、現状では検出器の不安定さを計測と同時にモニターする方法はなく、補正することはできていない。レーザーパワーの変動と検出器の不安定さが重なり合うことで複雑な挙動になっていると考えられる。本装置の精度を改善するための手段の一つとしては液体窒素冷却検出器を使うという方法がある。液体窒素で冷やすことで窒素の沸点に検出器の温度が安定するため検出器の問題を取り除くことができる。しかしながら、本波長域では一般的に電子冷却の検出器の方が感度は良く、液体窒素冷却の検出器はより高波長側を対象としているため2.8 μm

付近では感度があまり良くない。また、液体窒素を使わないことが本波長域での大きな利点となるため現状の検出器をうまく使う方法を考えるべきである。電子冷却の検出器の不安定さを補正する手段としては検出器の素子温度をモニターする方法が考えられるが、本研究ではそこまで検証することはできなかった。本研究では三つの吸収線を約 1 秒のスキャンレートで計測したが、50%のランプ波でレーザーの電流値を変えることで波長を掃引していた。実際にスペクトルを取得する時間はスキャンレートの 50%の約 0.5 秒間である。したがって約 0.5 秒の間に三つの吸収線のピークを取得するため、さらに 3 分の 1 の時間分解能で検出器の素子温度をモニターする必要がある。検出器の素子温度をモニターするシステムを構築することで検出器の挙動を解明できる可能性がある。

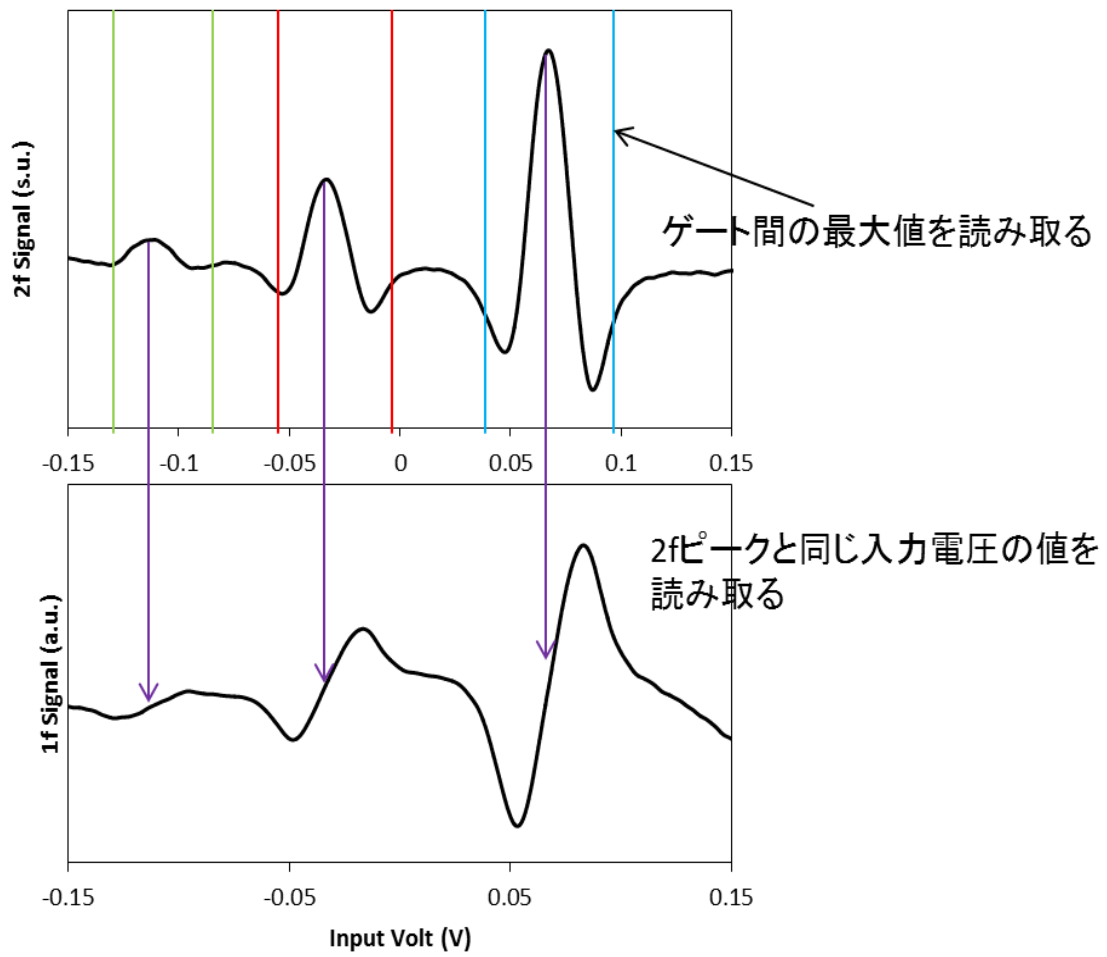


図 45 1fシグナル取得方法

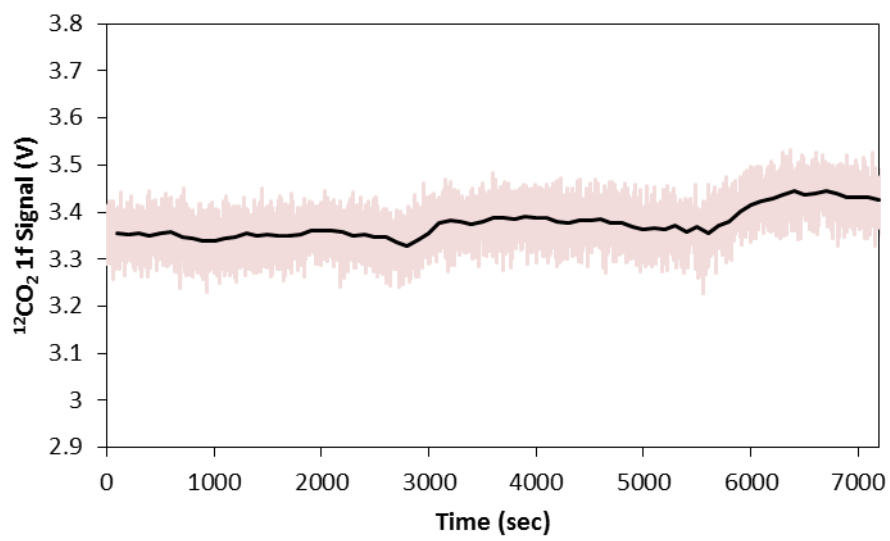
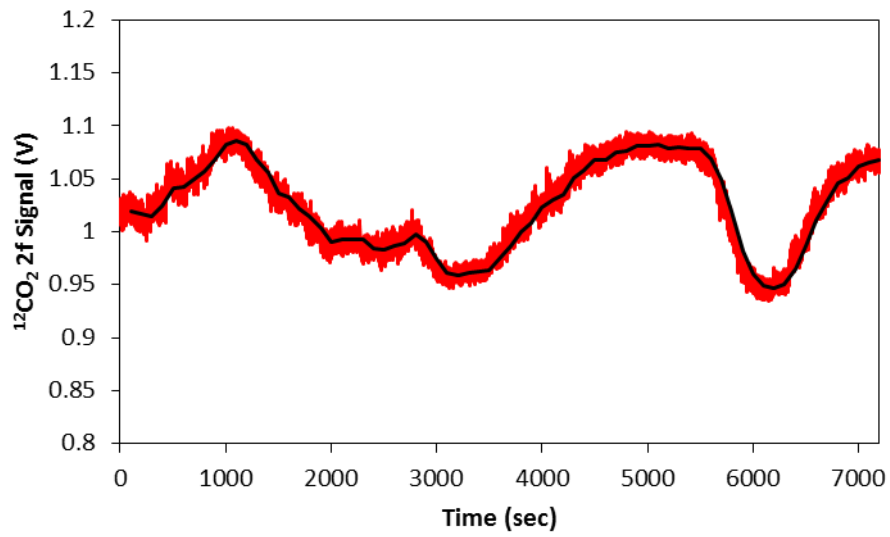


図 46 $^{12}\text{CO}_2$ 2f シグナル強度と 1f シグナル強度

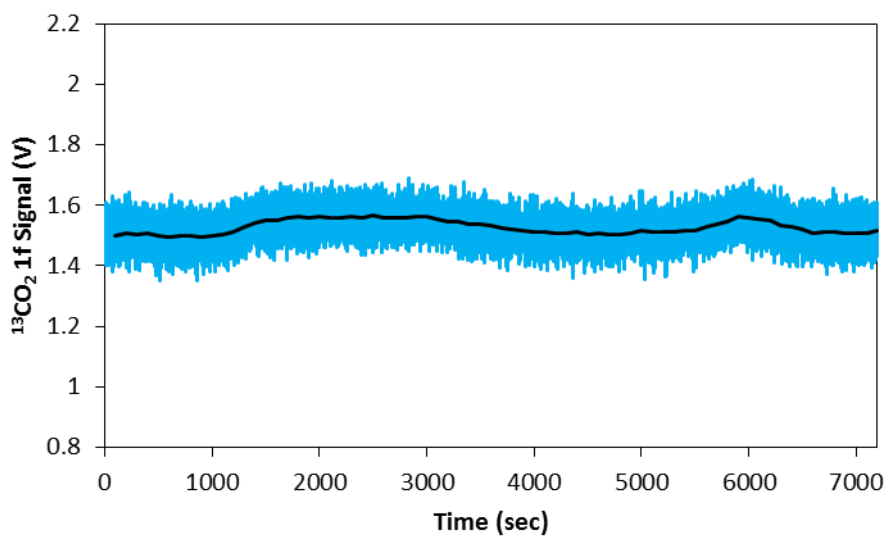
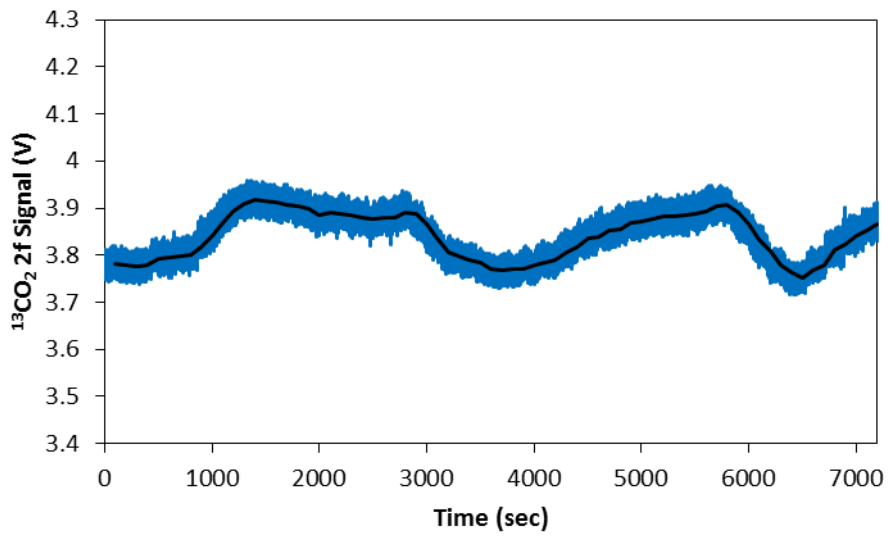


図 47 $^{13}\text{CO}_2$ 2f シグナル強度と 1f シグナル強度

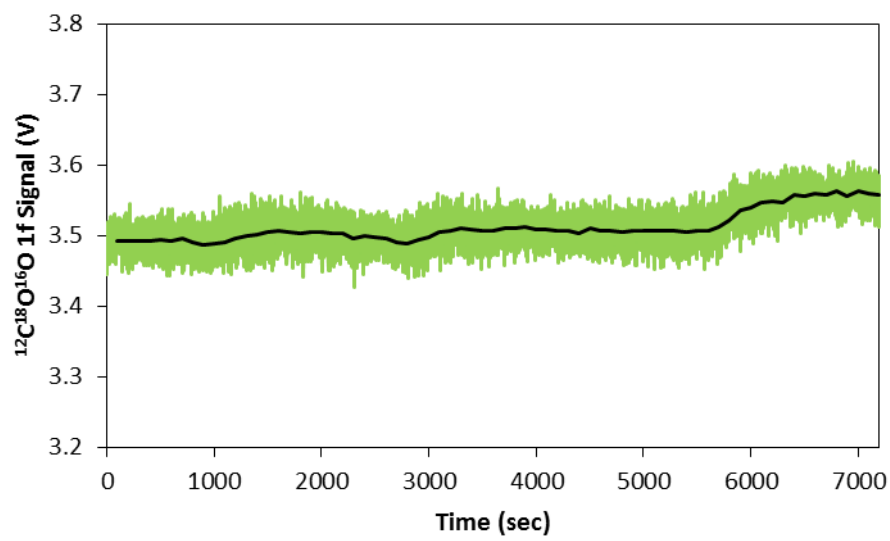
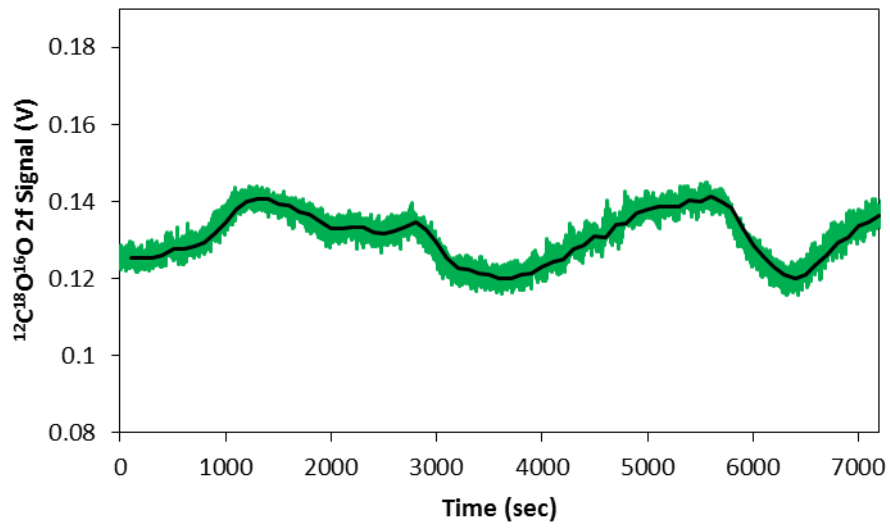


図 48 $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 2f シグナル強度と 1f シグナル強度

4. 結言

本研究では中赤外の波長域から新たに 2830 nm の波長のレーザーを光源にして、波長変調吸収分光法による大気 CO₂ 安定同位体比計測装置の構築を行った。CO₂ 濃度計測においては数 ppm 程度の計測精度を達成した。しかしながら、本研究では大気濃度レベルの同位体比の計測に十分な精度は得られなかった。本計測の不安定性の要因としてはレーザーと検出器の不安定さが挙げられる。レーザーが不安定な場合は得られるシグナルの絶対値が変わってしまうため計測にダイレクトに影響を与えてしまう。また、検出器の不安定性については熱による影響が考えられるがその挙動を解明することはできなかった。本研究で用いた波長は近年発振する技術ができたばかりで、レーザーや検出器そのものの不安定性は他の波長に比べるとまだまだ大きく、他の波長域での先行研究では見られなかったような挙動を示していた。今後の方針としては 1f 規格化のような変動を補正できるシステムを導入するほか、レーザーや検出器を作っている業者とより密に議論を交わして、性能を改善していく必要がある。

また、シグナルの出力が安定した場合でもシグナルとノイズの比 S/N が悪いと計測値のばらつきが大きくなる。本計測で用いたヘリオット型の多重反射セルは、ミラーに金コートミラーを用いている、金コートミラーは広い波長範囲で 98.2 % 以上の高い反射率を持っているため波長を変えても同程度のパフォーマンスが出せるという点では汎用性が高く優れている。しかし、今回のヘリオット型のセルのように反射回数が多いとそれだけレーザーのパワーを損失してしまう。本計測で用いたセルは 73 回の反射で 73% 程度レーザーパワーが落ちてしまう。そのため CRDS などのような高反射率ミラーを導入すべきである。仮にミラーの反射率を CRDS に匹敵する 99.9 % にすると 73 回反射させた場合でもレーザーパワーは 7 % 程度しか損失しない。したがってその分 S/N が向上できる。近年、反射回数を増やすようなスポットパターンの研究が進んでおり、リサーチを複数描き反射回数を格段に増やし光路長が長くとれる手法も提案されてい

る[32, 33]. 高反射率のミラーとより反射回数の多いマルチパスセルを導入することで精度を向上可能である.

本研究では目標とした計測対象を測れる制度を達成できなかったが, この波長域の発振が可能になったことで, 惑星探査などでは可能性が広がっている. 本研究の性能評価を一つの目安として他の計測対象に対してどの程度の濃度ならどのくらいの精度で計測可能かといった推定が可能となる.

5. 参考文献

- [1] “ ESRL/GMD. Carbon dioxide (CO₂), ” [オンライン]. Available: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/data.html>. [アクセス日: 16 1 2016].
- [2] D. J. Jacob, Introduction to Atmospheric Chemistry, Princeton University Press, 1999.
- [3] Peter Atkins, Julio de Paula, “22.7. 逐次素反応,” 著: アトキンス物理化学(下) 第8版, 東京化学同人, 2009, pp. 869-878.
- [4] H. Craig, “Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide, ” *Geochim. Cosmochim. Acta* 12, pp. 133-149, 1957.
- [5] D. Yakir, “The stable Isotopic Composition of Atmospheric CO₂,” 著: *The Atmosphere: treatise on Geochemistry. Elsevier*, 2006, pp. 175-212.
- [6] R. Wada, “Observation of carbon and oxygen isotopic compositions of CO₂ at an urban site in Nagoya using Mid-IR laser absorption spectroscopy, ” *Atmospheric Environment*, 45, pp. 1168-1174, 2011.
- [7] M. Becker, N. Andersen, B. Fiedler, P. Fietzek, A. Kortzinger, T. Steinhoff, and G. Friedrichs, “Using cavity ringdown spectroscopy for continuous monitoring of $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ and f CO₂ in the surface ocean,” *Limnol. Oceanogr. : Methods*, 10, pp. 752-766, 2012.
- [8] Alexandra Schulz, Carsten Vogt, Hendrik Lamert, Anita Peter, Ben Heinrich, Andreas Dahmke, and Hans-Hermann Richnow, “Monitoring of a Simulated CO₂ Leakage in a Shallow Aquifer Using Stable Carbon Isotopes,” *Environ.*

- Sci. Technol.* , 第 卷 46, pp. 11243-11250, 2012.
- [9] Ian McAlexander, Greg H. Rau, Jimmy Liem, Thomas Owano, Ray Fellers, Douglas Baer, and Manish Gupta, “Deployment of a Carbon Isotope Ratiometer for the Monitoring of CO₂ Sequestration Leakage,” *Anal. Chem.* , 83, pp. 6223-6229, 2011.
- [10] 中田浩二, 川崎成郎, 仲吉朋子, 羽生信義, 柏木秀幸, 矢永勝彦, “安定同位体利用技術 13C 呼気ガス診断の臨床応用-その現状と展望-,” *Radioisotopes*, 56, pp. 629-636, 2007.
- [11] L. sandstrom, S. Lundqvist, A. Petterson, and M. Shumate, “Tunable Diode Laser Spectroscopy at 1.6 and 2 μm for Detection of Helicobacter Pylori Infection Using 13C-Urea Breath Test,” *IEEE JOURNAL OF SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS*, 5, 4, pp. 1040-1048, 1999.
- [12] D. Nelson, J. Mcmanus, S. Herndon, M. Zahnier, B. Tuzson, and L. Emmenegger, “New method for isotopic ratio measurements of atmospheric carbon dioxide using a 4.3 μm pulsed quantum cascade laser,” *Appl. Phys. B*, 90, pp. 301-309, 2008.
- [13] B. Tuzson, J. Mohn, M. J. Zeeman, R. A. Werner, W. Eugster, M. S. Zahniser, D. D. Nelson, J. B. Mcmanus and L. Emmenegger, “High precision and continuous field measurements of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in carbon dioxide with a cryogen-free QCLAS,” *Appl. Phys. B*, 92, pp. 451-458, 2008.
- [14] K. Tanaka, K. Tonokura, “Sensitive measurements of stable carbon isotopes of CO₂ with wavelength modulation spectroscopy near 2 μm ,” *Appl Phys B*, 105, pp. 463-469, 2011.

- [15] K.Tanaka,R.Kojima,K.Takahashi,K.Tonokura,, “Continuous measurements of stable carbon isotopes in CO₂ with a near-IR laser absorption spectrometer,” *Infrared Physics & Technology*, 60, pp. 281-287, 2013.
- [16] 児島涼太, “近赤外レーザー吸収分光法による二酸化炭素安定同位体比計測,” 東京大学新領域創成科学研究科環境システム学専攻修士論文, 2014.
- [17] K.Tanaka,R.Kojima,M.Miyamura,M.Konno,and K.Tonokura,, “Application of Diode-laser Absorption Spectroscopy for Measurements of Stable Carbon Isotope Ratio of Carbon Dioxide in Automobile,” *Journal of the Combustion Society of Japan*, 56, 176, pp. 166-171, 2014.
- [18] V.L.Kasyutich,R.J.Holdsworth and P.A.Martin, “Mid-infrared Laser absorption spectrometers based upon all-diode laser difference frequency generation and a room temperature quantum cascade laser for the detection of CO,N₂O and NO,” *Appl. Phys. B*, 92, pp. 271-279, 2008.
- [19] K.Magari,T.Yanagawa,O.Tadanaga,Y.Nishida,M.Asobe,and H.Suzuki, "Fine CH₄ Absorption Observation by 3.3 μm Difference-Frequency Generation in Quasi-Phase-Matched LiNbO₃ Ridge Waveguide Pumped by Fiber-Bragg-Grating Stabilized Single-Mode Laser Diode Module," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 46, no. 9, pp. L209-L210, 2007.
- [20] C.Webster,et al., “Mars methane detection and variability at Gale crater,” *Science*, 2014.
- [21] V. A.Kraxnopolsky, “Variations of the HDO/H₂O ratio in the martian atmosphere and loss of water from Mars,” *Icarus*, 257, pp. 377-386, 2015.
- [22] Alan Fried,Dirk Richter, “Chapter 2 infrared absorption spectroscopy,” 著:

Analytical Techniques for Atmospheric Measurement, Blackwell publishing, 2006, pp. 72-100.

- [23] Y.Zakrevskyy,T.Ritschel,C.Dosche,H,-G.Lohmannsroben, “ Quantitative calibration- and reference-free wavelength modulation spectroscopy,” *Infrared Physics & Technology*, 55, pp. 183-190, 2012.
- [24] T.Asakawa, N.Kannno, K.Tonokura,, “Diode laser detection of greenhouse gases in the near-infrared region by wavelength modulation spectroscopy:pressure dependence of the detection sensitivity,” *Sensors*, 10, pp. 4686-4699, 2010.
- [25] K.Sun,X.Chao,R.Sur,J.B.Jeffries,R.K.Hanson, “Wavelength modulation diode laser absorption spectroscopy,” *Appl.Phys.B*, 110, pp. 497-508, 2013.
- [26] Gregory B. Rieker, Jay B. Jeffries, and Ronald K. Hanson, “Calibration-free wavelength-modulation spectroscopy,” *Applied Optics*, 48, 29, pp. 5546-5560, 2009.
- [27] Jie Shao, Jie Guo, Liming Wang, Chaofu Ying, Zhen Zhou, “Self-calibration methodology by normalized intensity for wavelength,” *Optics Communications*, 336, pp. 67-72, 2015.
- [28] J.Reid and D.Labrie, “Second-Harmonic Detection with Tunable Diode Lasers - Comparison of Experiment and Theory,” *Appl.Phys.B*, 26, 203-210, 1981.
- [29] “HITRAN” .
- [30] 坂本陽介, “対流圏微量気体計測と気液界面不均一反応に関する研究,” 東京大学大学院工学系研究科博士論文, 2012.

- [31] P.Werle,R.Mucke,F.Slemr, “The Limits of Signal Averaging in Atmospheric Trace-Gas Monitoring by Tunable Diode-Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS),” *Appl.Phys.B*, 57, pp. 131-139, 1993.
- [32] cellKun Liua, Lei Wanga, Tu Tana, Guishi Wanga, Weijun Zhanga, Weidong Chenb,Xiaoming Gaoa,, “ Highly sensitive detection of methane by near-Infrared laser absorption spectroscopy using a compact dense-pattern multipass cell,” *Sensors and Actuators*, 220, pp. 1000-10005, 2015.
- [33] Karol Krzempek,Mohammad Jahjah,Rafał Lewicki, Przemysław Stefan ˆski ,Stephen So, David Thomazy , Frank K. , “CW DFB RT diode laser-based sensor for trace-gas detection,” *Appl.Phys.B*, 112, 4, pp. 461-465, 2013.

6. 謝辞

本論文は、2014年4月から2016年2月にかけて行った研究成果をまとめたものです。修士の二年間の研究生活では多くの方からご指導ご助言を頂き本当に感謝しております。

研究を進めるにあたり、戸野倉教授にはディスカッションを通して多くの知識や考え方を教えて頂きました。たくさんの議論を交わした時間はとても貴重な財産になりました。ありがとうございました。

また、茨城大学の田中光太郎准教授には共同研究などで一緒させて頂いたり、研究のアドバイスを頂いたり大変お世話になりました。たびたび茨城大で実験に参加させて頂いた際には田中先生だけでなく、田中研究室の学生とも交流を持ってとても刺激になりました。大変感謝しております。

2年前に修了した児島さんには学部4年生の時に研究のアプローチの仕方や実験の基礎など一から丁寧に教えて頂いたことが自分の研究生活の土台になりました。修士に進学してからも多くのアドバイスをして頂きました。本当に感謝しております。

研究室の皆様にはゼミでのディスカッションを通して多くを勉強させて頂きました。皆様のおかげで辛いことも乗り越えてこられたと思います。ありがとうございました。

また、学生室で一緒だった同期の仲間には分野は違えども、研究に向かう姿勢など学ばせて頂きました。研究で行き詰るときも、仲間がいたおかげでとても心強かったです。心より感謝しております。

副査の多部田茂教授には、研究に対するアドバイスや励ましの言葉を頂き、最後まであきらめずに頑張ることができました。本当にありがとうございます。

最後に、学生生活を支えてくれた家族に本当に感謝しております。研究に打ち込める環境を作っていただき、充実した時間を過ごすことができました。深く感謝しております。

2016年2月 金田一勇介