

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 11 月 4 日現在

機関番号：82107

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25550021

研究課題名(和文)炭素ガス炭素安定同位体比高速測定システムの開発

研究課題名(英文)Development of continuous rapid measurements of carbon stable isotope of carbon gases

研究代表者

米村 正一郎 (Yonemura, Seiichiro)

国立研究開発法人 農業環境技術研究所・大気環境研究領域・主任研究員

研究者番号：20354128

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：メタンと一酸化炭素の安定同位体炭素の同位体比の連続測定を行うための技術開発を本研究では行った。ニッケル触媒を用い水蒸気改質によるメタンの完全酸化技術を確立した。ホプカライトによる一酸化炭素のみの選択的酸化および白金触媒の性能についても検討し、これら3つの触媒を用いることで、二酸化炭素、一酸化炭素、それ以外の成分についての3つの炭素成分を分離し、安定同位体炭素の同位体比の連続測定が可能になった。エアロダイン二酸化炭素安定同位体比分光装置は汎用的な大気濃度測定レンジ用への設定から生態系実験で想定される低濃度(20ppm)まで測定できるように光路長の延長を行った。

研究成果の概要(英文)：To be available for continuous measurements of CH₄ and CO stable carbon isotope, we conducted technical developments. At first, we developed technique to completely oxidize CH₄ using hand-made Ni catalyzers by steam reforming. We confirmed selective oxidation of CO by Hopkalite and tested performance of Pt catalyzers. Using the three catalyzers, it became possible to selectively analyze stable carbon isotope ratios of CO₂, CO, and other carbon gases (mainly CH₄). Because low emission of carbon gases such as CO and CH₄ is expected in ecosystem studies, optical lengths of Aerodyne CO₂ stable isotope laser spectroscopy was prolonged from 7.2m to 36m. It was achieved that detection level of CO₂ by the laser spectroscopy was improved from 100ppm to 20ppm.

研究分野：環境学

キーワード：同位体比 二酸化炭素 メタン 一酸化炭素 レーザー

1. 研究開始当初の背景

メタン(CH₄)は、還元状況下(湿地・水田還元土壌、水系、反芻動物の消化器内)の土・水から様々な経路を介して(Tokida et al., 2012 Plant and Soil)発生する温室効果ガスである。一酸化炭素(CO)は燃焼過程から発生する。CH₄、COの炭素安定同位体比 ^{13}C : $^{12}C = \{(\text{試料の } ^{13}C \text{ の } ^{12}C \text{ に対する比率}) / (\text{標準物質の } ^{13}C \text{ の } ^{12}C \text{ に対する比率}) - 1\} \times 1000$ (‰)の測定と各ガスの発生量測定を組み合わせることで、発生経路や発生源の特定をすることが可能になる。しかしながら、環境条件は刻々と変化し、CH₄、COの発生はそれに伴い素早く反応するため、環境中プロセスでのCH₄、CO発生過程を解明するためには、連続的にCH₄、COの ^{13}C を測定することで動的な解明が可能である。同時にCO₂の ^{13}C を連続測定すれば炭素動態とリンクした理解が可能になる。

一方、レーザー分光法によるCO₂安定同位体比を連続的に測定する手法が最近格段に進歩してきている(Wada et al., 2011 Atmos. Environ.)。例えば、Aerodyne社のCO₂安定同位体比計は、 $^{13}CO_2$ を±0.03の高精度で数秒~1分の実質的応答時間で連続測定することが可能である。CO₂の安定同位体測定はこれまでの技術的な蓄積があるが、他のガス種の安定同位体比測定を行うレーザー分光装置はまだ開発途上にあるため、光路長延長などのCO₂安定同位体比計の改良を行った上で、CO₂以外の炭素ガス成分でも酸化触媒など(表1)によりCO₂に変換して、 ^{13}C の連続測定が原理的に可能で実用的である。

2. 研究の目的

温室効果(関連)ガスであるCH₄、一酸化COの炭素安定同位体比(^{13}C)は従来、同位体比質量分析器(IRMS)で分析されてきた。最近、レーザー分光法の発展により、二酸化炭素(CO₂)の ^{13}C を連続的に測定する手法が著しく進歩しており、CO₂以外の含炭素成分でもCO₂に変換出来れば ^{13}C の連続測定が可能である。この研究では、CH₄およびCOを連続的に触媒酸化してCO₂に変換するシステムを作成し、レーザー分光法に適用して高精度かつ時間分解能の高い ^{13}C の測定方法を開発し、生態系から発生するCH₄および燃焼過程から発生するCO、の ^{13}C をCO₂の ^{13}C と高精度測定することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究ではレーザー分光二酸化炭素安定同位体測定装置(が主役となるが、二酸化炭素以外の成分に適應するために、前処理が最も重要なものとなる。前処理としては対象成分をいかに選択的にCO₂まですることが課題となる。

CH₄およびCOの酸化系の検討をまず行った。

技術的な中心としては、相対的に安定で酸化が難しいCH₄の酸化を行うかが中心的な技術となるので、実験的にCH₄酸化技術の確立を行った。

触媒としては同位体分析計の小流量(2ml min⁻¹程度)での酸化で用いられるNiを用いた。いかに大流量(1000ml min⁻¹程度)でのCH₄酸化を行えるかがキーとなる。触媒は以下のものを準備した。

ニッケル金属板(三菱マテリアル製)を破碎して荒いもの

(農業環境技術研究所技術支援室特製)

ニッケル金属板を破碎して細かいもの

(農業環境技術研究所技術支援室特製)

2mmの粒状ニッケル(添川理化学)

粉末状ニッケル(キシダ化学)

これらの触媒を別々に耐熱性(1000 までの耐熱チューブ)に入れ込んだ(実重量で数百g)を用意して詰め込んだ。そして耐熱性チューブを電気管状炉の中に配置した。この電気炉(Furnace: 石塚製作所製)

はCH₄の酸化に必要な1000の高温まで制御可能である。

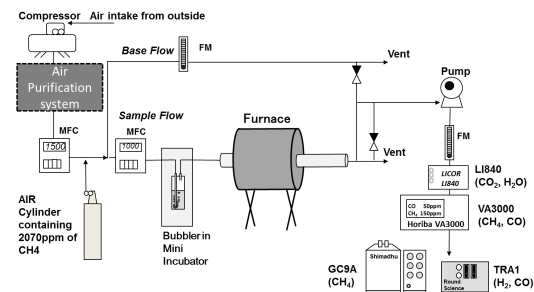


図1 メタンの完全酸化装置の性能評価システム

そして、この酸化システムを図1のような実験装置を組み完全酸化が行われているかのチェックを行った。CH₄の標準ガス(窒素バランス)と通常の空気を混合して、CH₄の濃度制御を行った。そして、触媒にさまざまな条件(流量、温度、触媒の種類、水蒸気)でどのような酸化効率になるかをCH₄の酸化で関係するCH₄、COおよびH₂(CH₄酸化の中間生成物)、CO₂の測定を行った。また触媒酸化後の空気採取して同位体比が保存されているかのチェックを行った。

COについては、COが199.6ppmのものを含む標準ガスに空気を混ぜてホブカライト(100mlの瓶につめたもの)をエアロダイナ同位体分光装置に導いた。

(2) レーザ分光二酸化炭素安定同位体測定装置と光路長延長

本研究ではレーザー分光二酸化炭素安定同位体測定装置(アメリカエアロダイナ社製CW-QC-TILDAS-ISO)が主役となるが、他の成分に適應するためには、より低い濃度まで測定できるような改良が必要である。現行のセルで可能な光路長(7.2m->36m)の延長を研究

の中盤から後半にかけて行った。

次に標準ガスをシステムに導入して同位体比が測定出来ることを確かめた。2種類の標準ガスについて確かめた。CO 201ppm のみ含むもの、CO と CH₄ の混合標準ガスである。

(3)各ガス発生条件の検討

還元系のシステムの作成

CH₄ を土壌から発生させるためには、土壌を還元状態におくことが必要である。本課題では連続的に通気させるシステムが必要である。このため、低酸素濃度状態をどれ位達成できているかを酸素濃度計（研究所内予算で導入）でチェックを行った。

4. 研究成果

(1) CH₄ および CO の酸化系の検討

最初、ニッケル触媒で、乾燥空気中の CH₄ を酸化しようとした。完全に参加することは出来なかったが、CH₄ の濃度に対してどのようなガス濃度比になるか図2に示す。

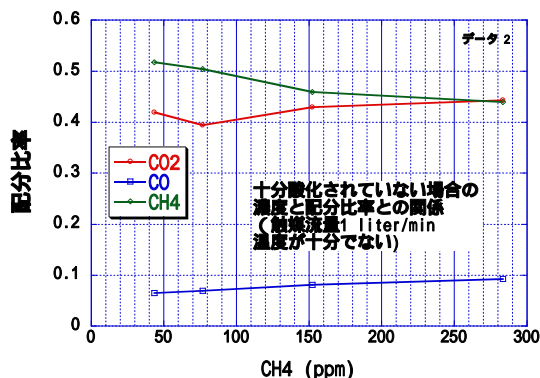


図2 CH₄ 濃度と触媒後のガス発生比

若干濃度比は変わることがわかったが、CH₄ 濃度が変化してもおおよその濃度比は同じであった。すなわち、濃度が変化しても変換効率みはあまり変化がないということである。そのため、以降はガスの配分比率で表現を行うこととする。

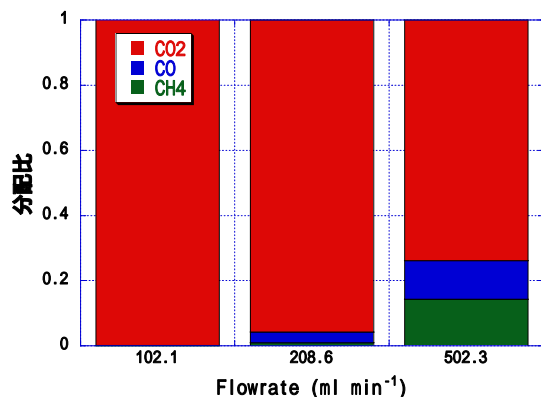


図3 流量と配分比

ニッケル金属板を破碎して細かいしたものが最も CH₄ 酸化効率がよかった。粉末状の Ni は比表面積は大きいはずなのにそれほどよくなかった。そのため、以下はニッケル金

属板を破碎して細かいしたもので実験を行った。

図3に示すように低流量ならば、ほぼ完全に CH₄ を酸化できることが分かった。しかしながら、これでは、低流量であり実際の CH₄ 酸化には実用的ではない。通常はこの種の実験は乾燥空気で行い図3まではそのようにしてきた。そして、偶然に発見したこととして、除湿をしない空気をたまたまいれたところ、乾燥空気中の CH₄ 酸化よりも格段により酸化効率が得られた。

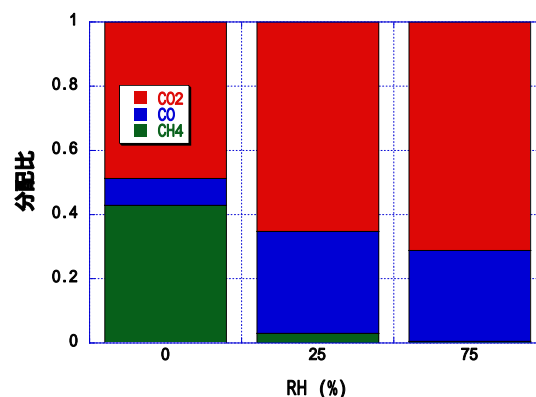


図4 湿度とガス配分比（流量は実用的は 1000ml/min

また、流量に対する特性は図5のように大きな流量では CH₄ がまだ残ってしまうことが分かった。

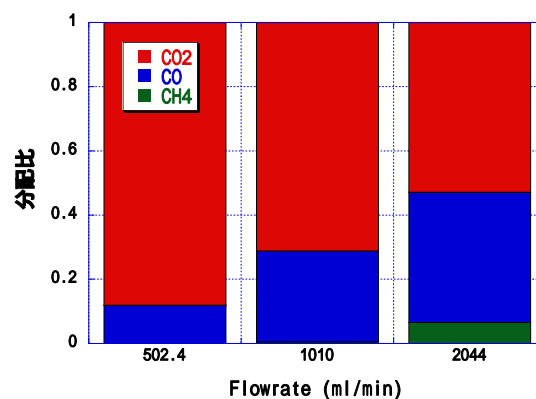
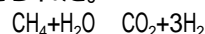


図5 流量と分配比

どうして水蒸気を加えると CH₄ の酸化効率が上がるかであるが、水素を炭化水素類から精製する際の水蒸気改質反応が効いているものと考えられた。



ただし、酸素条件下であったので、H₂ の反応も進み水になってしまうことがあり、結果として CH₄ の完全酸化が行われたと考えられる。なお、本実験では H₂ の測定もしていたが、条件によっては微量な H₂ の放出が観察されることがあった。

以上、水蒸気を加えることによって高い酸

化効率を得られ大流量でも実用的な CH_4 酸化効率を得られることがわかった。そして、水蒸気を加温して、Ni 量を多くして CH_4 を完全酸化するシステムを完成させた。さらに重要なのは CH_4 酸化効率が完全でない場合の程度同位体比の変化が起きてしまうことである。

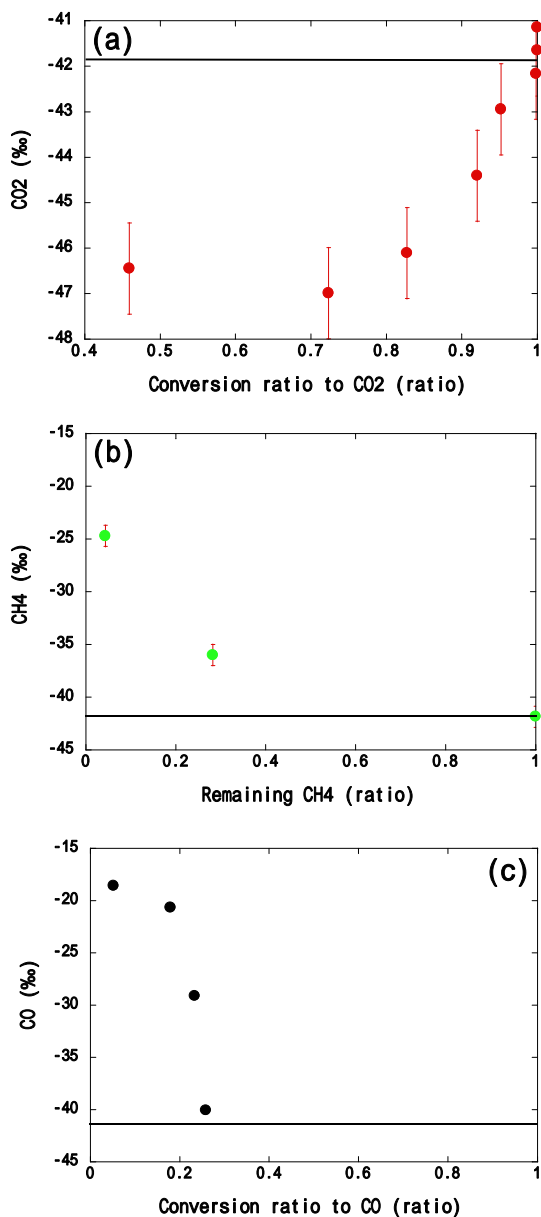


図6 酸化が不完全な時の同位体比の変化

図6では大きな傾向を見るために、不完全な場合でも広い範囲をとって図示してある。酸化効率が99.99%であれば、同位体比は0.02‰以下に防げることがわかった。

(2) レーザ分光二酸化炭素安定同位体測定装置と光路長延長

アメリカのエアロダイン社にエアロダインセルに漏れなどの大きな問題が見つかった(新しいセルにしてリーク率が8.2から0.027Torr/hrに改善された)(半年間)とともに、返却された後、制御パラメータに問題

があり光路長を伸ばしてきちっと測定できるようにするまでに、時間がかかった(数か月)。

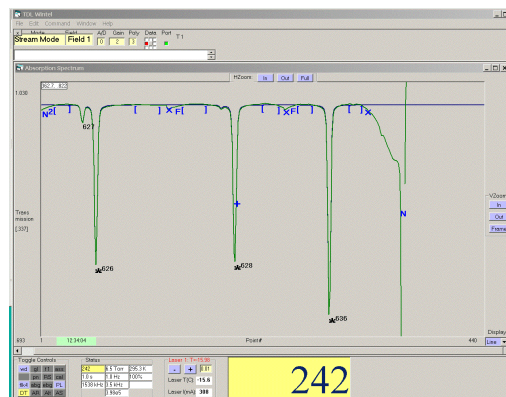


図7 光路長延長後に得られた吸光度の相対値(627: $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$, 626:通常の CO_2 : $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, 628: $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, 636: $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$)

光路長延長にともないセル内の CO_2 による吸収が強くなったので、セルに入れる空気量は30Torrから6.5Torrまたは10Torrまで下げることにした。そして、図7のようなスペクトルが得られた。それぞれのピークについてよりシャープなピークになっており、延長前は通常の CO_2 と $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ が重なり合っていたのに対して、より分離が行われるようになった。

光路長延長に伴い、それぞれの分子のピークの分離がよくなり、精度がよくなるかとも予想されたが、実際の精度は0.03‰程度と多少精度は悪くなってしまった。スペクトルフィッティングを行う点数の確保が少なくなることに加えて測定時の微妙な波数のずれが原因ではないかと予想される。多少精度が悪くなったとはいえ、十分な精度が確保されており、低濃度(20ppmまでの低い CO_2 濃度についても)まで連続的に測定できるようになったメリットが大きい。

次に標準ガスを入れてみて、実際に安定炭素同位体比の連続測定が可能かどうか検討した。50ppm濃度の CO 濃度および CH_4 濃度に調整して、連続測定が可能ながわかった。また、ホブカライトおよび白金触媒についても性能を検討し、ホブカライトについては CH_4 については何ら酸化せず CO のみを酸化すること確認したので、 CO については、 CO_2 を取り除いた後でホブカライトで酸化し、同位体比の連続測定が行えることを確認した。

(3) 各ガス発生条件の検討

湿地のリターを詰め込んだ実験を行い、メタンが発生してくるか調べた。土壌ガス交換量自動測定システムに湿地リターを入れて、 N_2 ガスを導入するようにした。

低酸素濃度条件がなかなか達成されず、水素が発生はするもメタンの発生が起きなかった。ただし、ブドウ糖添加後数日で H_2 が発

生してきているので、還元状況の前状態にあるものと考えられる。

この原因として、酸素濃度計を用いてチェックしたところチャンバー内のリター付近で酸素が 30ppm 程度あることがわかった。N₂ ガスに含まれる酸素は 1ppm 程度であり、ガス交換量自動測定システム内の配管等で酸素が混入してくることが分かった。チャンバーのフランジ部分でも混入してくることが考えられ、今後は還元系システムの開発が必要ではないかと考えられた。

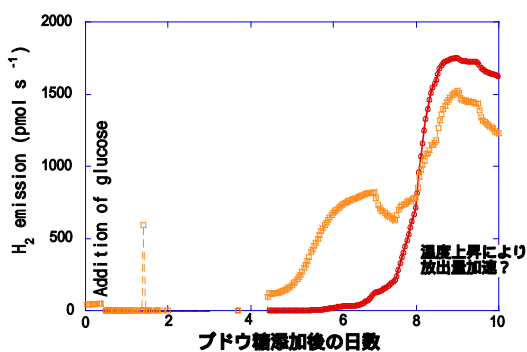


図8 リターから発生する H₂

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計3件)

米村正一郎, 常田岳志, 児玉直美, 和田龍一, 松見豊 (2014) メタンの完全酸化, 第20回大気化学討論会 講演要旨集, 20
Yonemura S., Tokida T., Kodama N., Wada R., Matsumi Y., Complete oxidation of CH₄ by easily-prepared catalyst, Asiafluxworkshop 2014 (IRRI Phillipines), pp.49, 2014

米村正一郎, 大浦典子 (2015) 酸素濃度による土壌のガス交換量, 日本農業気象学会 2015年全国大会講演要旨, 91

[図書](計0件)

なし。

[産業財産権]

なし。

[その他]

一連の成果は論文として公表後、研究所のホームページなどから公開する予定である。

6. 研究組織

(1)研究代表者

米村 正一郎 (YONERMURA, Seiichiro)

(国) 農業環境技術研究所 大気環境研究領域・主任研究員

研究者番号: 20354128

(2)研究分担者

児玉 直美 (KODAMA, Naomi)

兵庫県立大学・研究員

研究者番号: 60594611

常田 岳志 (TOKIDA, Takeshi)

(国) 農業環境技術研究所 物質循環研究領域・任期付研究員

研究者番号: 20585856

(3)連携研究者

和田 龍一 (WADA, Ryuichi)

帝京科学大学 生命環境学部・准教授

研究者番号: 90566803

松見 豊 (MATSUMI, Yutaka)

名古屋大学 宇宙地球環境研究所・教授

研究者番号: 30209605