

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288086

研究課題名(和文) 一酸化炭素の安定同位体比のリアルタイム計測手法の開発

研究課題名(英文) Measurement of stable isotopes in carbon monoxide using laser absorption spectroscopy

研究代表者

戸野倉 賢一 (TONOKURA, KENICHI)

東京大学・新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：00260034

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：中赤外レーザーと多重反射長光路セルを用いた赤外波長変調吸収分光法による一酸化炭素(CO)の大気連続計測システムの開発、ならびにCO安定同位体比測定を行った。最適な波長を選択することによりCOの炭素安定同位体ならびに酸素安定同位体の測定が可能であることを明らかにした。開発装置を用いた大気COの4日間の連続観測を行い、本装置の大気化学研究における有用性を明らかにした。大気微量気体の発生源の特定などにおける大気微量気体の環境動態解析に関して本研究の果たすべき役割は大きい。

研究成果の概要(英文)：We developed a mid-infrared laser absorption spectrometer for the detection of stable isotopes of carbon monoxide (CO) and the measurement of ambient carbon monoxide that uses a mid infrared interband cascade laser and a multi-pass cell with wavelength modulation spectroscopy. At 4.57 μm wavelength region, stable carbon and oxygen isotopes could be detected. The CO mixing ratios were measured with a high reproducibility. Measurements of outside air were conducted over 4 days. Usability of the developed laser absorption spectrometer has been proven for the research of atmospheric environment.

研究分野：大気化学

キーワード：環境計測 一酸化炭素 同位体計測

1. 研究開始当初の背景

化石燃料やバイオ燃料の燃焼過程で生成する二酸化炭素 (CO₂) や一酸化炭素 (CO) を代表とする微量気体は、大気中に放出されたのち、地球規模での気候変動や大気化学反応に大きく影響を及ぼす。大気中の微量気体の安定同位体組成比は、発生源を反映しているため、発生源の特定や大気中の物質収支、すなわち物質循環を知る上で大きな手がかりとなる。温室効果ガスである CO₂ については、これまで現場での迅速分析が困難であった安定同位体比を高い時間分解能で高精度に連続計測が可能なレーザー吸収分光システムが開発されている。

燃焼由来の炭素の物質循環を詳細に検討するには、CO₂ に加えて CO の安定同位体比 (炭素同位体および酸素同位体) の測定が有用である。CO₂ や CO 中の炭素同位体及び酸素同位体比は以下で示す値 (¹³C、¹⁸O) で表すのが一般的である。

$$\text{値} = (R_{\text{sample}} - R_{\text{ref}}) / R_{\text{sample}} \times 1000 \text{ ‰}$$

ここで、 $R = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ 、または ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ である。自動車排気からの CO は、安定同位体比の計測結果に基づいた寄与率の推定から都市大気中の CO の主要起源の一つであることが知られている。また、ガソリン、ディーゼル、天然ガス等の燃料の違いにより CO の安定同位体比が 10‰ 前後異なることや、自動車の後処理装置中の触媒の活性度合い (劣化の有無や製造年) によって CO の安定同位体比に数‰ の違いがあることが報告されている。このように、精度の高い CO の安定同位体比の計測は、燃焼過程によって大気中に排出された CO の起源の特定や自動車触媒における触媒の活性度合いの特定に対して非常に有用であり、その重要性が指摘されている。

一般的な大気微量気体の安定同位体比の計測方法は、気体を現場にてサンプリングし実験室にいったん持ち帰ってから同位体比質量分析計で分析する手法である。CO の安定同位体比についても同様に、フラスコ中に捕集したサンプリングガスを干渉ガスである CO₂、H₂O、CH₄ 等を取り除く前処理工程を経たのちに、同位体比質量分析計により測定する方法により求められてきた。同位体比質量分析計を用いた方法は、高い精度での安定同位体比計測が可能である反面、採取から分析までの間のサンプルの変質が懸念されることや、現場での実時間計測ができない等の問題が指摘されている。このように、従来方法ではオンサイトでの連続的に CO の安定同位体比を測定するのは困難であることから、CO の安定同位体比を連続計測できる新たな手法の開発が望まれている。

大気における CO は CO₂ に比べその濃度は 1/1000 以下であるが、適切な吸収波長の選択と光学セルを長光路化する等の装置の高感度化を図ることにより、中赤外レーザー

吸収分光法によって CO のリアルタイム測定が可能になると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、近年開発された中赤外域の発振が可能なインターバンドカスケードレーザーと多重反射長光路セルを用いた中赤外波長変調吸収分光法による CO の大気連続計測システムの開発、ならびに CO 安定同位体比測定の実現に向けた開発を目指す。本研究は、レーザーを用いたオンサイトでのリアルタイムでの CO の大気連続測定や排ガス中の CO 測定を実現するものであり、大気微量気体の発生源の特定などにおける大気微量気体の環境動態解析に関して本研究の果たすべき役割は大きい。

3. 研究の方法

CO の赤外吸収は 4.4 μm から 4.6 μm 付近に存在する。この吸収帯で CO の吸収分光するにあたり、干渉物質として H₂O、N₂O、CO₂、O₃ 等が考えられる。実験に先立ち、これらの干渉物質が大気中の CO を測定するにあたり影響を及ぼさない最適なレーザー波長を決定するための吸収スペクトルシミュレーションを行った。シミュレーションは 4.5 ~ 4.6 μm の波長範囲で、H₂O、N₂O、CO₂、O₃ について大気濃度レベルを仮定して行った。その結果を図 1 に示す。これら干渉物質の影響を受けない吸収線として、2130~2132 cm⁻¹ の吸収線が最適であると結論された。2131 cm⁻¹ には ¹³CO の吸収が、2131.7 cm⁻¹ には ¹²CO の吸収がある。この波長域において CO の濃度測定を行い、組み立てた装置の性能評価を行い、その後に大気 CO の連続計測を行った。

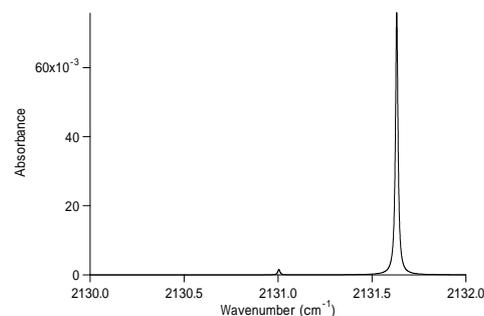


図 1 CO の中赤外吸収スペクトルシミュレーション

本研究で組み立てた中赤外波長変調吸収分光装置の概要を図 2 に示す。波長 4.57 μm の室温動作のインターバンドカスケードレーザーを光源として、多重反射セル (セル長 40 cm、容積 0.9 L、反射回数 74 回、有効光路長 29.9 m) に $f = 50 \text{ cm}$ の CaF レンズで集光したのちに入射した。セル透過後のレーザー光は液体窒素冷却型の MCT 検出器で検出した。掃引周波数は約 1 Hz、変調周波数は約 11 kHz とした。セル圧力は 10.10 kPa、温度

は 313 K に制御し、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 倍成分を位相敏感検出し、USB データ収録インタフェースおよび LabVIEW プログラムを用いて計測用ノート PC に信号を取得した。

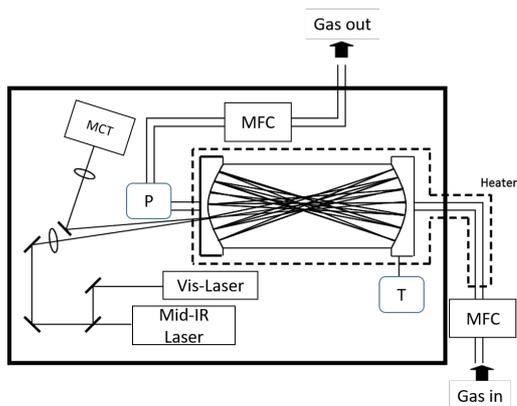


図 2 中赤外波長変調レーザー吸収分光装置

4. 研究成果

図 1 に CO の 2130~2132 cm^{-1} 付近の中赤外波長変調吸収スペクトルを示す。2131.0 cm^{-1} 付近に ^{13}CO 、2131.7 cm^{-1} 付近に ^{12}CO 炭素安定同位体の吸収が確認された。このほかに、2130.25 cm^{-1} 付近に $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ の酸素安定同位体の吸収も確認されていることから、この波長領域を選択することにより CO の安定同位体測定が可能であることが確認できた。図 2 のスペクトルシミュレーションスペクトルに比較して ^{13}CO と $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ の強度が相対的に強いのは低波数側で吸収強度が強くなるように変調パラメータ等の最適化を行って測定したからである。

2134.7 cm^{-1} の ^{12}CO の吸収線にレーザー波長を固定し、1.02 ppm の空気希釈の CO サンプルガスを多重反射セルに流通させ、7 時間の連続測定を行い、装置の安定性を検証した。その結果を図 4 に示す。レーザーの発振周波数が室温の変化により影響を受けることから、部屋の温度を空調で 25 度に設定した。温度変化による濃度変化は、 ± 0.01 ppm であった。7 時間の連続測定における測定精度は 0.4 % (1σ) であった。

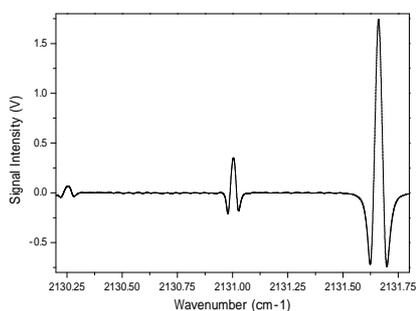


図 3 CO の中赤外波長変調吸収スペクトル

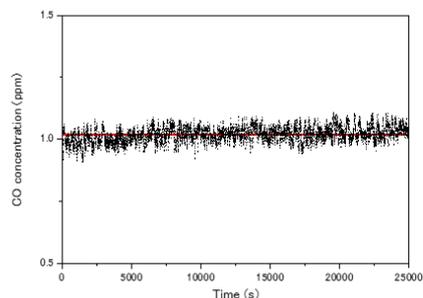


図 4 1.02 ppm の CO の連続測定

開発した装置を用いて東京大学柏キャンパス (35.90° N, 139.93° E) にて大気中の CO の連続観測を 4 日間実施した。観測地の南 20 km には京葉工業地域が位置する。大気は質量流量コントローラを用い $0.11 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ の流量で多重反射セルに導入した。またセルは、圧力 10 kPa、温度 313 K に制御した。大気は長さ 2-m、内径 4.6-mm の PTFE チューブを用いサンプリングし、HEPA フィルターを用いてエアロゾルを除去したのちにセルに導入した。6 時間から 12 時間毎に濃度校正を行った。信号は 100 秒間積算した。

図 5 は、CO の大気観測結果であり、CO 濃度が 0.1 ppm 以下から 0.5 ppm の間で変動しているのが観測されている。2 日目の朝から夕方にかけて CO 濃度が 0.1 ppm 以下と低い値を示した。この日の日中は北風が吹いており、観測地の北方向には CO の主だった排出源がないために、低濃度であったと考えられる。一方で夜間においては急激な濃度上昇がみられたが、これは逆転層が形成されたためであると考えられる。3 日目に CO 濃度が何回かスパイク状で上昇しているのが観測されているが、これは観測地から 20-m 離れた道路からの局所排出の影響を受けたためであると考えられる。

このように、CO の安定同位体測定が可能で、かつ数分の時間分解能で CO の大気観測が可能である装置の開発に成功した。今後、本装置を用いた大気観測の実施による CO の環境動態や自動車排ガス中の CO の環境影響についての詳細な検討なされていくことが期待される。

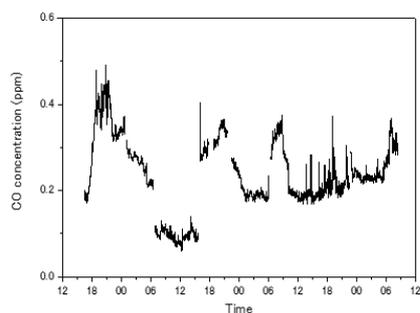


図 5 CO の大気観測結果

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)

[雑誌論文](計3件)

Kotaro Tanaka, Kei Miyamura, Kazushi Akishima, Kenichi Tonokura, Mitsuru Konno, "Sensitive measurements of trace gas of formaldehyde using a mid-infrared laser spectrometer with a compact multi-pass cell", Infrared Physics and Technology, 2016, 79, 1-5. (査読有)

戸野倉賢一, "大気化学における光を用いた計測・分析技術の新展開", 大気化学研究, 2016, 34, 8-11. (査読無)

戸野倉賢二, "高感度レーザー吸収分光法による大気微量ガス成分の検出", 光アイアンズ, 2015, 26, 28-31. (査読無)

[学会発表](計2件)

Chikara Hashimoto, Kenichi Tonokura, "Real-time measurement of atmospheric carbon monoxide combined with mid-infrared wavelength modulation spectroscopy", JpGU-AGU Joint Meeting 2017, 2016年5月24日, 幕張メッセ(千葉県・千葉市)
金田一 勇介, 戸野倉 賢二, "燃烧由来の二酸化炭素安定同位体のレーザー吸収分光法による計測", 第53回燃焼シンポジウム, 2015年11月17日, つくば国際会議場(茨城県・つくば市)

[その他]

ホームページ等

<http://www.tonokura-lab.k.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

戸野倉 賢一 (TONOKURA KENICHI)
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授
研究者番号: 00260034

(2) 研究分担者

田中 光太郎 (TANAKA KOTARO)
茨城大学・工学部・准教授
研究者番号: 10455470