

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01823

研究課題名（和文）周波数標準にリンクした安定性ppmレベルのガス濃度計測法の開発

研究課題名（英文）Development of a method for gas concentration measurement with stability of a ppm-level linked to a frequency standard

研究代表者

阿部 恒（Abe, Hisashi）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・上級主任研究員

研究者番号：20356372

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,000,000円

研究成果の概要（和文）：国際単位系(SI)にトレーサブルな微量水分の一次標準ガスを試料ガスとし、波長計制御型キャビティリングダウン分光法(CRDS)を用いたSIトレーサブルな測定を行い、1392 nm帯での水の線強度(Line intensity)をSIトレーサブルに決定した。フィールド計測に有効な小型CRDS微量水分計の分解能を向上させた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

吸収線の線強度(Line intensity)のSIトレーサブルな値とSIトレーサブルなCRDSを用いることで、標準ガスを用いた定期校正なしで、ガス濃度を信頼性高く計測することが可能となった。これは、例えば、温室効果ガスの観測のように、地球規模で収集したデータに基づき、ガス濃度の僅かな変動を長期に渡って精確に捉える必要がある場合などに極めて有効な測定法と期待される。小型サイズを維持したまま、小型CRDSの分解能を向上させた。従来はサイズ・重量の問題で困難だった、半導体製造ラインへ直接組み込んだ使用や、月面氷水探査への応用を可能とした。

研究成果の概要（英文）：Using a primary standard gas of trace amounts of moisture traceable to the International System of Units (SI) as a sample gas, the line intensities of water absorption lines in the 1392 nm region was determined in an SI-traceable manner using wavelength-meter-controlled cavity ring-down spectroscopy (CRDS). The spectral resolution of a compact CRDS trace moisture meter, which is effective for field measurements, was improved.

研究分野：湿度標準、湿度計測、分子分光

キーワード：微量水分 キャビティリングダウン分光法 国際単位系 濃度測定

1. 研究開始当初の背景

NO_x や SO₂ 等の大気汚染物質の常時監視、CO₂ や CH₄ 等の温室効果ガスの観測、ゲリラ豪雨予測のための大気中 H₂O 量のモニター等、ガス濃度の計測は幅広い分野で日々行われている。信頼性の高い計測結果を得るには、標準ガスを用いた計測器の定期校正が不可欠となる。特に、温室効果ガスの観測のように、地球規模で収集したデータに基づき、ガス濃度の僅かな変動を長期に渡って精確に捉える必要がある場合、入手した地域や時期で値が異なることのない、安定した正確な標準ガスが必要となる。しかし、このような標準ガスの入手は必ずしも容易ではない。また、そのような標準ガスが入手可能であっても、校正の度に購入費用が必要であり、さらに校正を行うには計測を一時中断する必要がある。以上から、標準ガスを用いた定期校正には経済的負担・時間的損失を伴う課題がある。本研究ではこの課題の解決を目指し、標準ガスを用いた定期校正が不要となる、ガス濃度計測技術の確立を目指す。

2. 研究の目的

高フィネスの共振器(キャビティ)をガスセルに用いたキャビティエンハンス分光法による、分光データ参照型のガス濃度の高感度・高精度計測法を確立する。国際単位系(SI)にトレーサブルとなる計測法を確立し、測定結果の不確かさの評価を行う。ガス中の微量水分を測定対象として、標準ガスを用いた定期校正が不要となる、周波数標準にトレーサブルとなる分光法に基づくガス濃度計測技術の確立を目指す。ガス濃度決定に不可欠な分光データである吸収線の線強度(line intensity)について、SI トレーサブルとなる値を決定する。フィールド計測に有効な小型CRDS 微量水分計の性能向上を図る。

3. 研究の方法

当初の計画では高フィネスキャビティを用いた分散分光法による研究を予定していた。しかし、コロナ禍の影響(FY2021~FY2022)によるサプライチェーンの乱れによって、購入装置の納期に大幅な遅れが生じた。さらに感染症対策のための長期の出勤制限によって、分散分光用の計測システム開発に必要な時間の確保が難しくなった。そのため、研究計画を一部変更して、既に稼働中であった吸収分光法用の高フィネスキャビティを本研究用に改良しながら研究を進めた。ここで採用した分光法はキャビティリングダウン分光法(CRDS)である(図1参照)。CRDS で測定した吸収スペクトルの縦軸は $(c\tau)^{-1}$ で横軸は波数 (λ^{-1}) で通常表される。ここで c は光速、 τ はリングダウン時間と呼ばれる光の減衰信号の時定数、 λ は波長を表す。 τ は高速デジタイザー、 λ は高精度波長計で測定した。高速デジタイザー及び高精度波長計は SI トレーサブルな周波数標準に繋がる方法で校正した。また、実験に使用した温度計・圧力計も SI トレーサブルとなる方法で校正した。

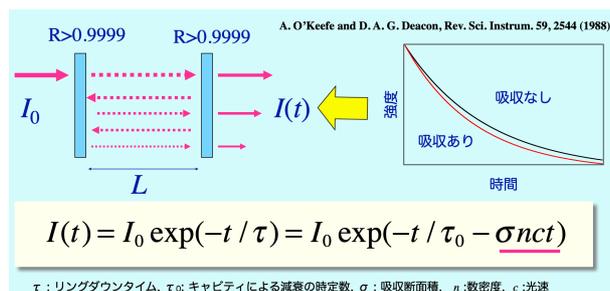


図1 CRDS の概念図

4. 研究成果

(1) SI トレーサブルとなる吸収線の線強度(Line intensity)の決定

CRDS で測定した τ から水のモル分率 x_w を求めるには次の式を用いる：

$$x_w = \frac{Ak_B T}{S(T)P}, \quad (1)$$

$$A = \int \alpha(\nu) d\nu, \quad (2)$$

$$\alpha(\nu) = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau(\nu)} - \frac{1}{\tau_0(\nu)} \right) \quad (3)$$

ここでは k_B ボルツマン定数、 T はガスの熱力学温度、 $S(T)$ は温度 T における Line intensity、 P は圧力、 $\tau_0(\nu)$ はリングダウン時間のベースライン(吸収がない場合のリングダウン時間)を表す。従って、CRDS で SI トレーサブルとなる x_w を決定するには、分光データである $S(T)$ の SI トレーサブルな値が必要となる。そのような $S(T)$ と CRDS による $\tau(\nu)$ 、 $\tau_0(\nu)$ 、 ν の測定と、 P 、 T の測定及び式(1)~(3)を用いることで、標準ガスを参照した校正を行うことなしに、 x_w を決定することができる。一方、逆に式(1)~(3)から $S(T)$ を決定するには、モル分率 x_w が既知の SI トレーサビリティが確保された標準ガスを用いて測定を行う必要がある。本研究では、 $S(T)$ を信頼性高く正確に決定するために、既に開発済みの多種ガス用微量水分標準装置を用いた。この装置で発生させた SI トレーサブルな微量水分標準ガスを、当研究グループが開発した波長計制御型 CRDS 微量水分計に導入して測定を行った。その結果、1.392 μm 帯における複数の水の吸収線に対して、SI トレーサブルな $S(T)$ を決定することが出来た。微量水分計測によく用いられる比較的強度の強い吸収線の $S(T)$ の相対拡張不確かさ(包含係数 $k = 2$, 信頼の水準 95 % に相当)は 2 % 未満であった。分光データベースとしてよく使用される HITRAN の場合、それらの吸収線の不確かさは 5 % 以上なので、本研究の成果を用いることで、より高精度な計測が可能と期待できる。

(2) 小型 CRDS 微量水分計の分解能向上

フィールド計測、ハイテク産業の製造ラインでの残留水分管理、月面での水氷探査への応用を目指して、小型 CRDS 微量水分計の開発を当該研究以前に行った。小型化による課題の一つに分解能の低下がある。CRDS はキャビティの共振周波数でのみ測定が可能な分光法であり、隣り合う 2 つの共振周波数の間隔(FSR)は共振器長 L に反比例する。小型化によって L が短くなると、FSR が広がり周波数軸上での測定点が減ることで分解能が低下する。この問題は L を変化させることで回避可能となる。すなわち L を変化させると、共振周波数が周波数軸上で移動するので、共振周波数間のギャップを埋めることが出来る。 L を変化させる方法として、キャビティの一部にピエゾ素子を埋め込む方法がよく使用されるが、これを用いるとキャビティサイズが大きくなり、小型化には適さない。そこで本研究では、キャビティ周辺にペルチェ素子を取り付けて、熱膨張による L の変化を利用して分解能の向上を目指した。この方法であれば、追加のスペースも殆ど必要なく、小型サイズを保つことが可能である。図 2 はヘリウム中の微量水分測定の結果である。測定は水のモル分率 500 ppb (0.5 ppm) 付近で行った。ヘリウム中の水の吸収線は線幅が細いため、ペルチェ素子を用いないと分解能が不足して測定結果の不確かさが大きくなるが、ペルチェ素子を用いることで分解能が向上して精度よく測定できることが示された。ペルチェ素子を用いた場合のモル分率 500 ppb での測定結果の拡張不確かさ($k=2$)は約 10 ppb であった。同様の測定を 10 ppb~1.5 ppm の範囲で行ったところ、測定結果の相対拡張不確かさ($k=2$)は全て 2 % 以下であった。

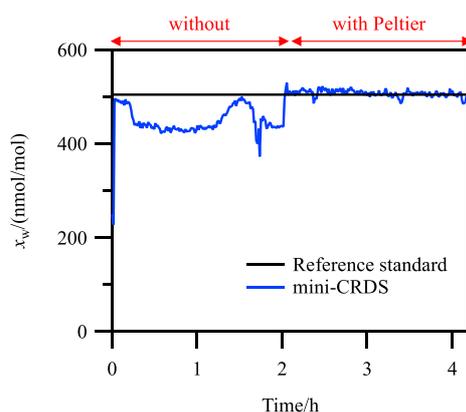


図 2 ペルチェ素子なし・ありの比較

(3) まとめ

相対拡張不確かさ 2 % レベルであれば、標準ガスを用いた定期校正なしでも、SI トレーサブルな CRDS 実験システムと本研究で決定した SI トレーサブルな $S(T)$ を用いて、水分濃度を信頼性高く決定できる。ただし、SI トレーサブルな CRDS 実験システムの長期安定性については未評価なので、今後はその評価も行っていきたい。また、当初計画していた分散分光法による研究も今後進め CRDS との比較を行っていきたい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Hashiguchi Koji, Amano Minami, Cygan Agata, Lisak Daniel, Ciurylo Roman, Abe Hisashi	4. 巻 311
2. 論文標題 Accurate determination of line intensity of H ₂ O near 7181 cm ⁻¹ : SI-traceable measurement using primary trace-moisture standard in N ₂ gas	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer	6. 最初と最後の頁 108784 ~ 108784
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jqsrt.2023.108784	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Koji Hashiguchi, Minami Amano, Agata Cygan, Daniel Lisak, Roman Ciurylo, Hisashi Abe	4. 巻 9
2. 論文標題 Improvement of the Cavity in CRDS for High-precision Measurement of Trace Moisture	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 AIP Conference Proceedings, Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 H. Abe	4. 巻 9
2. 論文標題 Water measurement on the Moon	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 AIP Conference Proceedings, Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Abe H., Amano M., Hashiguchi K., Lisak D., Honda S., Miyake T.	4. 巻 351
2. 論文標題 Improvement of spectral resolution in a miniaturized trace-moisture sensor using cavity ring-down spectroscopy: Performance evaluation using a trace-moisture standard in He	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Sensors and Actuators A: Physical	6. 最初と最後の頁 114146 ~ 114146
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.sna.2022.114146	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Abe H.	4. 巻 2439
2. 論文標題 Trace-moisture measurement using cavity ring-down spectroscopy at NMIJ	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Conference Series	6. 最初と最後の頁 012001 ~ 012001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1742-6596/2439/1/012001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計7件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 H. Abe
2. 発表標題 Water Measurement on the Moon
3. 学会等名 10th International Temperature Symposium (ITS10) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Koji Hashiguchi, Minami Amano, Agata Cygan, Daniel Lisak, Roman Ciurylo, Hisashi Abe
2. 発表標題 Improvement of the Cavity in CRDS for High-precision Measurement of Trace Moisture
3. 学会等名 10th International Temperature Symposium (ITS10) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 阿部恒, 天野みなみ, 橋口幸治, D. Lisak, 本田真一, 三宅伴季
2. 発表標題 小型CRDS微量水分計を用いたHeガス中の微量水分計測
3. 学会等名 第70回応用物理学会春期学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 阿部恒
2. 発表標題 小型CRDS微量水分計を用いた減圧下での微量水分計測
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 H. Abe
2. 発表標題 Trace-moisture measurements using cavity ring-down spectroscopy
3. 学会等名 25th International Conference on Spectral Line Shapes (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 H. Abe, M. Amano, K. Hashiguchi, S. Honda, T. Miyake
2. 発表標題 A miniaturized CRDS-based trace-moisture sensor
3. 学会等名 Field Laser Applications in Industry and Research 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 阿部恒, 天野みなみ, 橋口幸治 D. Lisak, 本田真一, 三宅伴季
2. 発表標題 小型CRDS微量水分計を用いたHeガス中の微量水分計測
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	石渡 尚也 (Ishiwata Naoya) (10803877)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・研究員 (82626)	
研究分担者	天野 みなみ (Amano Minami) (80586321)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員 (82626)	
研究分担者	橋口 幸治 (Hashiguchi Koji) (00712506)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員 (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
ポーランド	Nicolaus Copernicus University		