

波長変調吸収分光法による大気中の二酸化炭素安定炭素同位体比のリアルタイム計測

Real-time measurements of CO₂ stable carbon isotope ratio in the atmosphere using wavelength modulation spectroscopy

田中 光太郎^{1*}, 高橋 けんし², 戸野倉 賢一¹
Kotaro Tanaka^{1*}, Kenshi Takahashi², Kenichi Tonokura¹

¹ 東京大学環境安全研究センター, ² 京都大学生存圏研究所
¹ESC, Univ. of Tokyo, ²RISH, Kyoto Univ.

1. 緒言

温室効果ガスである二酸化炭素の安定同位体比は排出起源により異なることから、発生源の特定には安定同位体比のリアルタイム計測が有効である。二酸化炭素安定同位体比の計測には、同位体比質量分析計が汎用されており、精度は高いものの(約0.01~0.1 per mill) 同じ質量の同位体分子種の識別が困難であること(¹³CH₄と¹²CH₃D)や、前処理が必要で扱いが難しいといった問題から、リアルタイム計測には適していない。近年、レーザー吸収分光法を応用した安定同位体比の計測が行われてきている。この手法では、計測対象化学種の吸収振動回転線を適切に選択することにより、他の化学種の干渉なしに計測することができる。そのため、サンプルガスを直接計測部に導入できることから、連続計測が可能になる。これまで、中赤外域での直接吸収分光法や、吸収断面積が約一桁落ちる近赤外域では、キャビティリングダウン吸収分光法や波長変調吸収分光法(WMS)といった高感度吸収分光法を用いた計測が行われている。しかし、計測精度は質量分析計ほどまでは達しておらず、さらなる改良が必要である。そこで、本研究では、二酸化炭素安定炭素同位体比に焦点を当て、高精度リアルタイム計測が可能な装置を構築し、大気中の二酸化炭素安定炭素同位体比を計測することを目的とした。

2. 実験

二酸化炭素の安定炭素同位体比の計測はヘリオット型長光路多重反射セル(光路長約30m)とWMSを用いて行った。光源には2008nm帯のDFBレーザーを用いて、安定炭素同位体比の計測を行った。ヘリオット型のセルに導入したビームは、InGaAsフォトダイオード検出器で計測した。用いたセルの体積は0.9L、セル長は50cmで、有効光路長は約29.9mである。セルの温度は一般的な大気最高温度よりも高い313Kとし、計測圧力は10kPaとした。レーザーの波長挿引は0.77Hzで行い、変調周波数は11kHzとした。フォトダイオードで検出したシグナルはロックインアンプで位相敏感検出し、変調周波数の2倍の成分を検出した。得られたシグナルはAD変換ボードによりPCに取得した。計測には区別可能で近接した吸収線を選択し、¹²CO₂は4978.205cm⁻¹、¹³CO₂は4978.023cm⁻¹を用いて行った。吸収断面積はそれぞれ4.47×10⁻²³、7.07×10⁻²⁴cm²molecule⁻¹cm⁻¹である。安定炭素同位体比は検出したシグナルの強度比と国際標準試料値(¹³C/¹²C=0.011237)を比較して求めた。

3. 結果と考察

濃度379ppm、安定炭素同位体比-30.1per millの二酸化炭素サンプルガスをを用いて、安定炭素同位体比の計測を行った。選択したピークにおける¹²CO₂及び¹³CO₂のWMSスペクトルを計測し、大気存在比の低い¹³CO₂においても、S/N=66でシグナルを得ることができた。このことから、本装置が大気混合比レベルでの二酸化炭素安定炭素同位体比を計測できる十分な感度を持つことが確認された。同じピークを用いて約10時間の連続計測を行い、装置の計測安定性を確認した。連続計測は約5分間隔で行った。このとき、セルの温度・圧力も、それぞれ±0.1K、±0.01kPaの精度で制御した。その結果、二酸化炭素サンプルガスをを用いて、精度0.1per millを達成した。次に、野外大気中の二酸化炭素安定炭素同位体比の連続計測を試みた。二酸化炭素濃度は市販の非分散型赤外分析計(NDIR)の結果と比較した。本装置とNDIRで得られた濃度変動はよく一致した。また、二酸化炭素濃度の急激な変動と呼応して、安定炭素同位体比の急激な変化が観測され、気塊の輸送に伴う大気質変動をトレースできていることが示された。

4. 結論

2008nmDFBレーザーを用いて、ヘリオット型長光路多重反射セルと波長変調吸収分光法により、二酸化炭素の安定炭素同位体比計測装置を新たに構築した。安定同位体比を得ることができ十分な感度を持ち、長時間計測において、精度0.1per millを達成した。本装置により、実大気中の二酸化炭素安定炭素同位体比のリアルタイム計測ができることを示した。

キーワード: 安定炭素同位体計測, 二酸化炭素, 波長変調吸収分光法, 多重反射, DFB レーザー

Keywords: Measurements of carbon isotope ratio, Carbon dioxide, Wavelength modulation spectroscopy, Multi-pass cell, DFB laser