



平成28年度標準ガスクラブ・温室効果ガス観測データ標準化
ワーキンググループ合同講演会@大手町、気象庁 2017 2/17

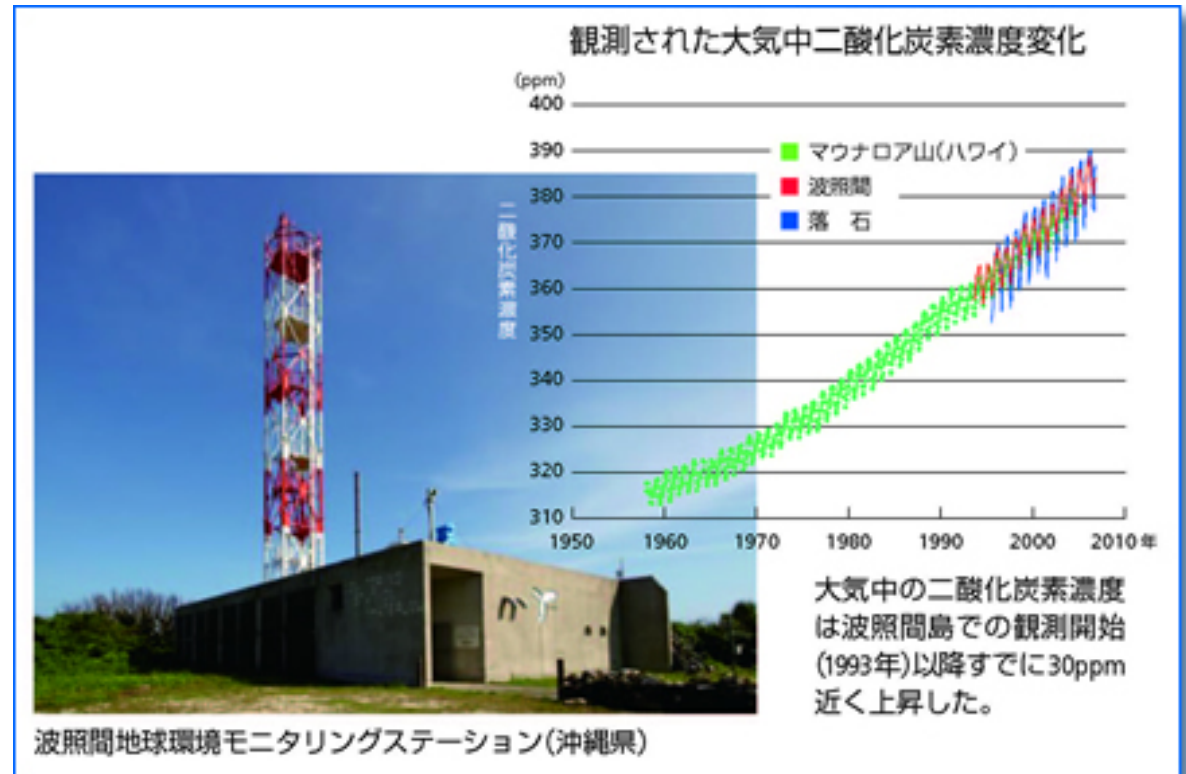
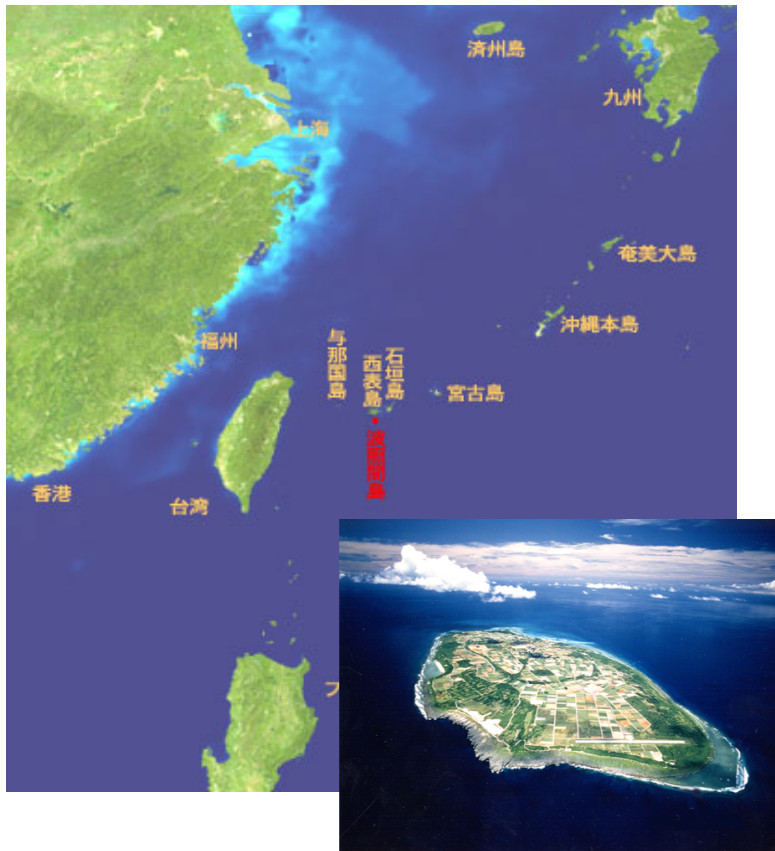
レーザー吸収分光法と温室効果ガスモニタリング

国立環境研究所 地球環境研究センター
炭素循環研究室
奈良 英樹



温室効果ガスモニタリング

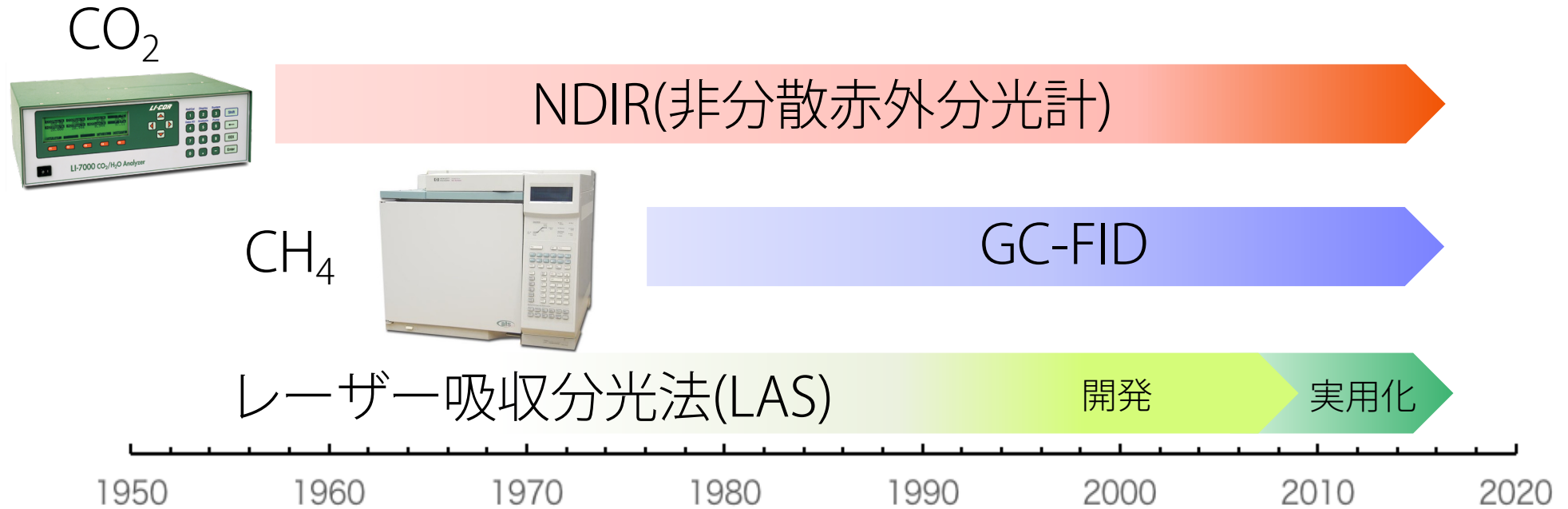
2



NIESホームページより

- CO₂は年約2~3 ppm、CH₄は最近では10ppb前後で増加
- WMO(世界気象機関)による推奨観測指針
 - ✓ 異なる研究機関間でCO₂で0.1 ppm未満、CH₄で2 ppb未満で一致
- 高水準の計測技術、モニタリング体制の管理が必要

温室効果ガスの観測装置



- キャビティーリングダウン分光法(CRDS) (O'Keefe and Deacon, 1988)



OA-ICOS (Baer et al., 2002)
軸外統合キャビティ出力分光法



PICARRO

WS-CRDS (Crosson, 2008)
波長スキャン型キャビティーリングダウン分光法



- 量子カスケードレーザー (McManus et al., 2002)



QC-TILDAS (Santoni et al., 2012)
量子カスケードレーザー赤外差分吸収分光法



CRDS方式分光計の特徴とアドバンテージ

4

■ 多成分の連続かつ高精度同時分析が可能

✓ CO₂、CH₄、CO、およびH₂O

✓ 優れた直線性と精度・確度

➤ CO₂ ±0.03 ppm, CH₄ ±0.3 ppb

NDIR : ±0.03 ppm
GC-FID : ±1.7 ppb

■ フィールド観測に適う高パフォーマンス

✓ 持ち運び可能

✓ 高いrobust (堅牢)性

✓ 優れた長期安定性(校正頻度が少)

➤ 遠隔地観測、移動プラットフォーム
(車、船舶、航空機)観測へ適用

➤ 温室効果ガス観測で急速に普及



PICARRO G2401



LGR
ultraportable analyzer

世界でのCRDS方式分光計普及状況：アメリカ

5



Earth Networks webサイトより (<https://www.earthnetworks.com>)

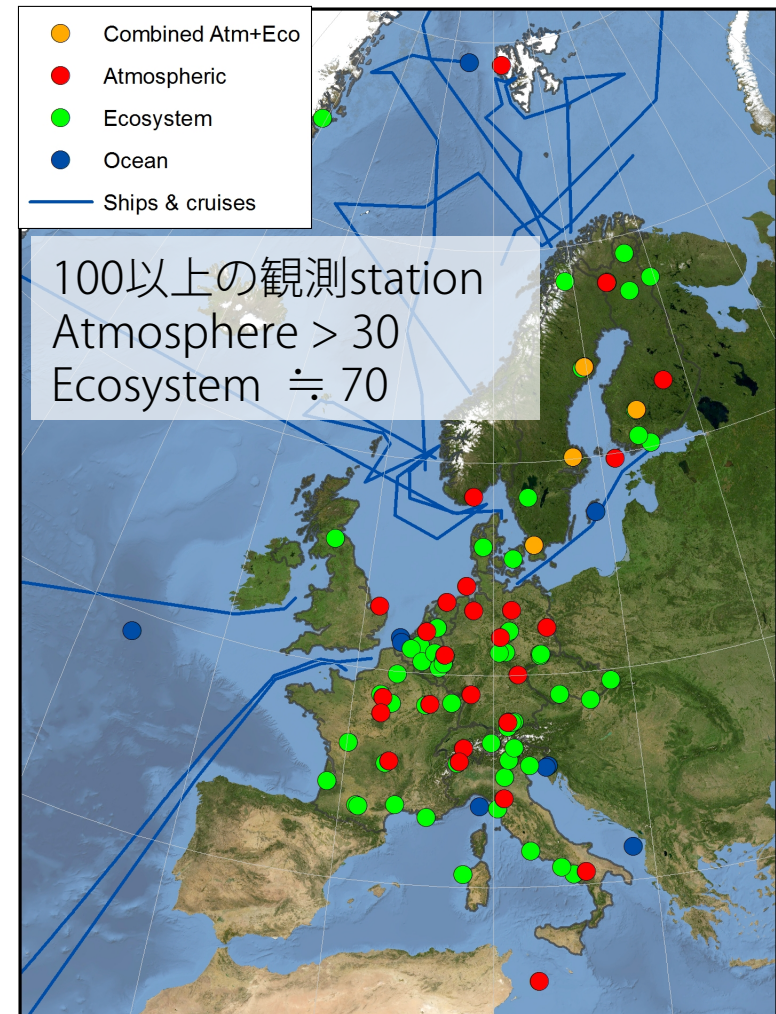
- Earth Networks: 世界100地点でのCO₂,CH₄の観測体制
 - ✓ 米国内：50サイト、ヨーロッパ+その他：50サイト
 - ✓ 2014年冬季時点で米国内35サイト (Welp et al., AGU 2014)
- EN社はWS-CRDSをCO₂とCH₄のモニタリングに採用
 - ✓ Scripps海洋研究所と共同でシステム開発

世界でのCRDS方式分光計普及状況：ヨーロッパ

6

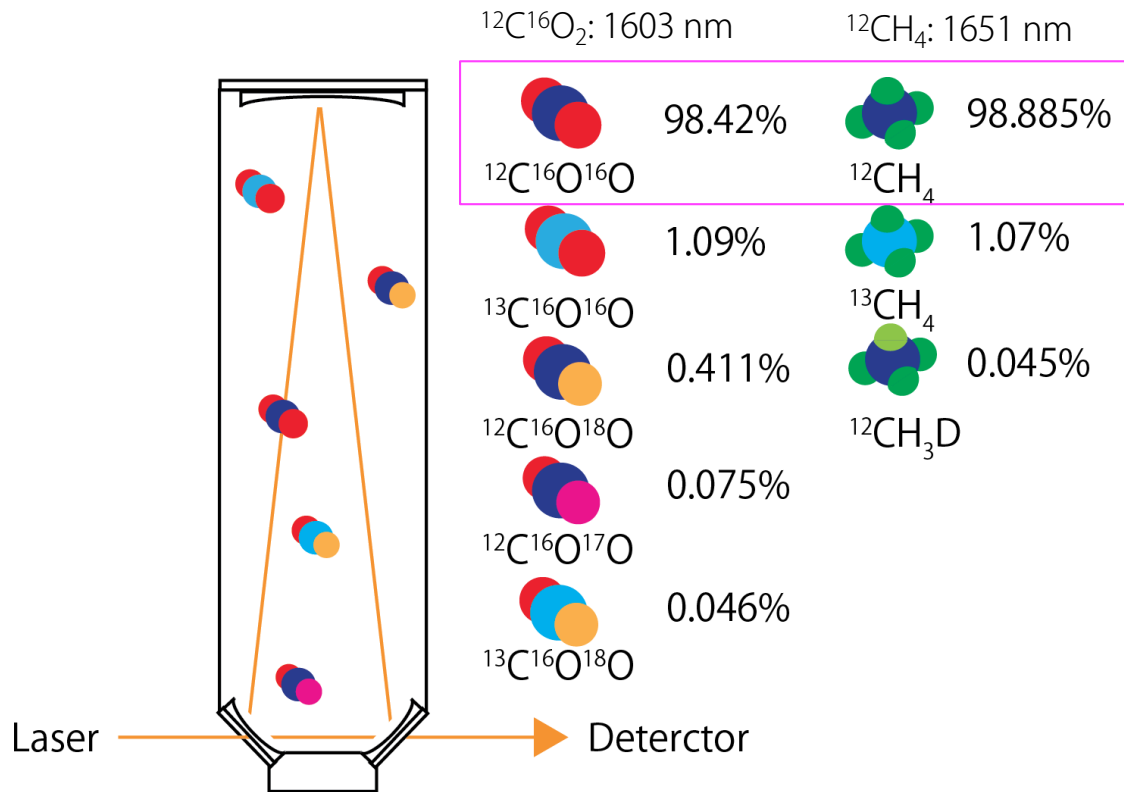


ヨーロッパおよびその周辺における温室効果
気体の正味の発生量を定量する研究枠組み



分光法による温室効果ガスモニタリングの問題点

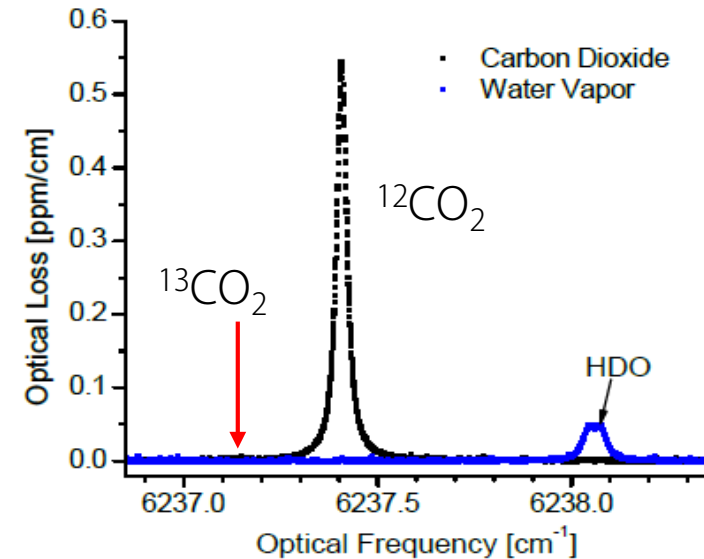
■ CRDSの原理(WS-CRDSの例)



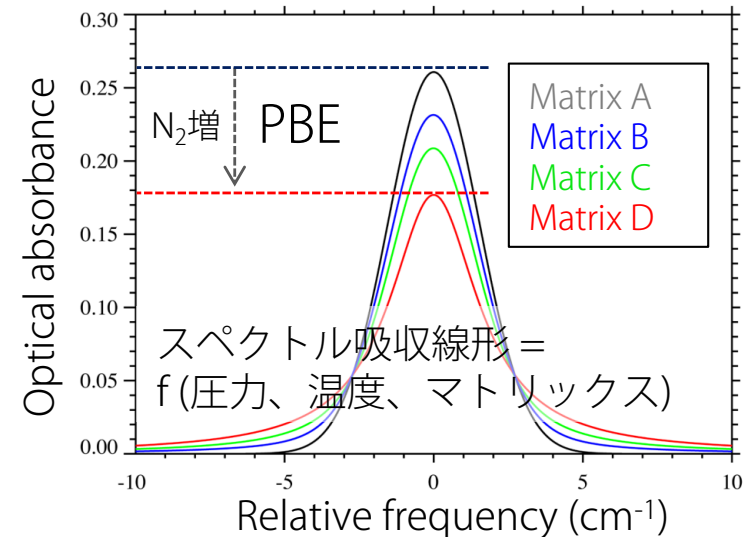
● 計測上のバイアスを生む原因

- ✓ 同位体分子種の変動
- ✓ マトリックス組成(N₂, O₂, Ar)の変動

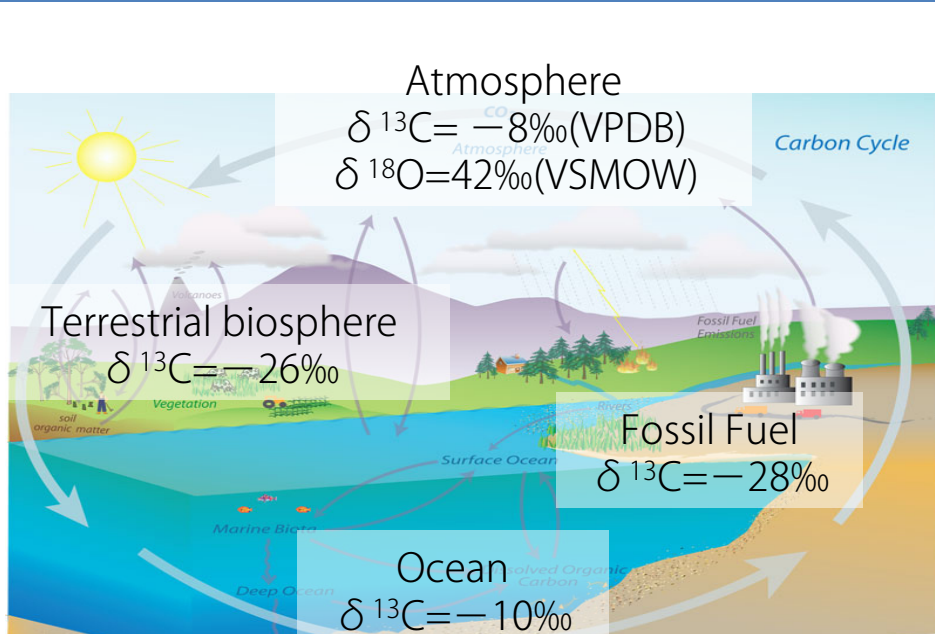
● 特定同位体分子種のみを計測



● スペクトルピーク高さで定量

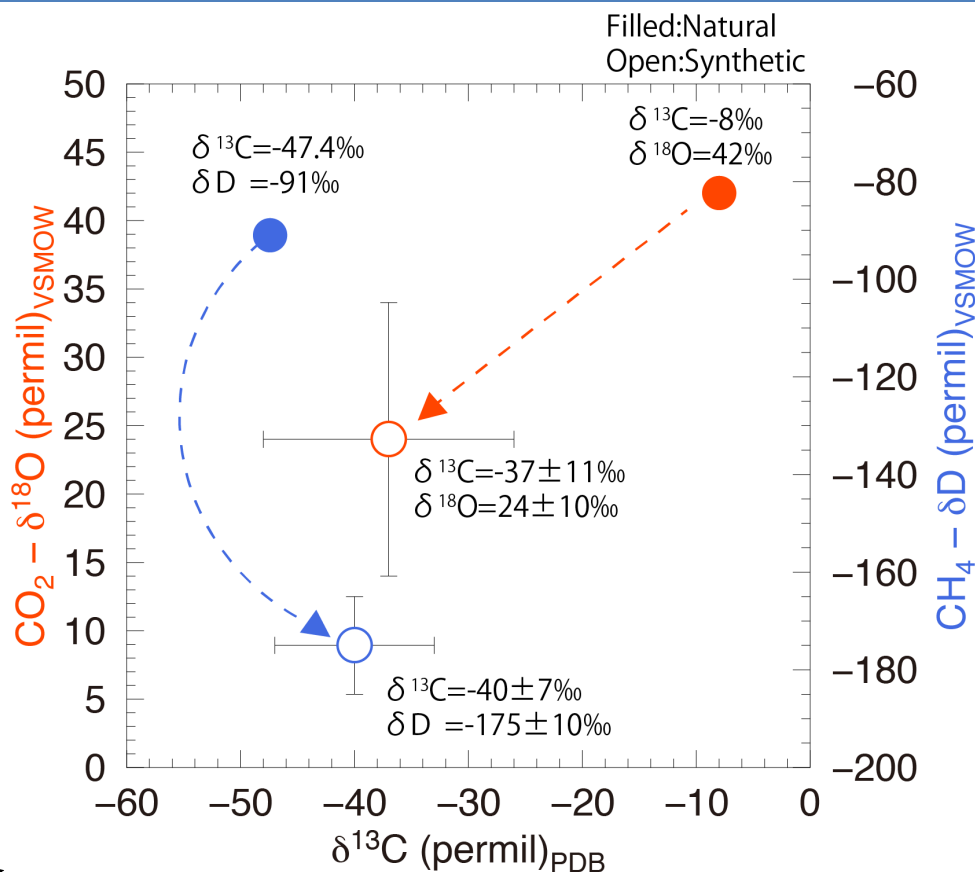


同位体分子種の変動に起因するバイアス



NOAA ESRL web site の図を改変 (<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/>)

同位体の表記
$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = \left(\frac{^{13}\text{C}_{\text{sample}} / ^{12}\text{C}_{\text{sample}}}{^{13}\text{C}_{\text{ref}} / ^{12}\text{C}_{\text{ref}}} - 1 \right) \times 1000$$



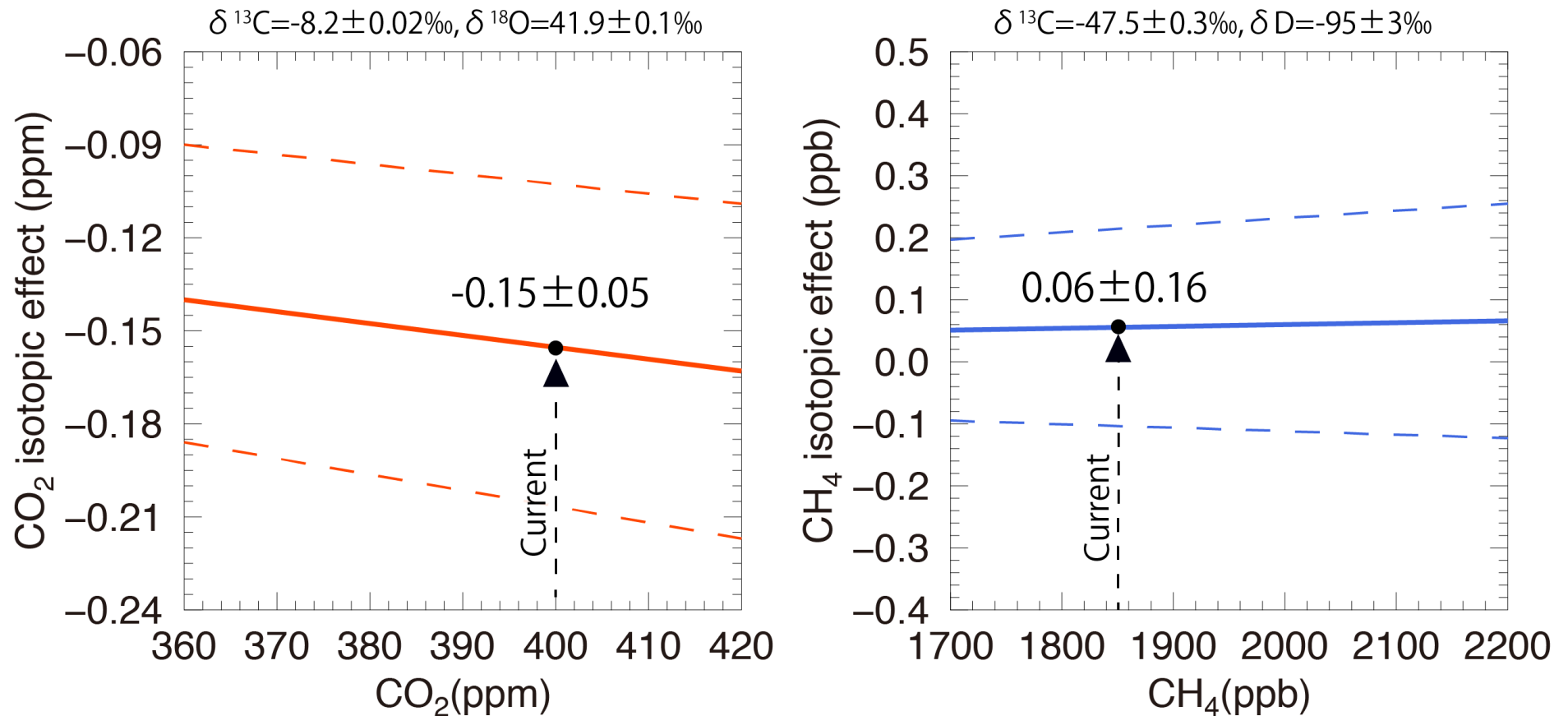
- 温室効果ガスモニタリングでは

- ✓ 標準ガスの安定同位体比組成を平均的な安定同位体比組成へ
- ✓ 化石燃料起源 CO_2 と CH_4 は天然の安定同位体比組成と異なる

➤ 一般的な標準ガスを使用すると計測にバイアスを生じる

標準ガスによって発生するバイアスの見積

9



- 化石燃料起源原料を用いた標準ガスによる計測上のバイアス

CO_2 : -0.15 ± 0.05 ppm

CH_4 : 0.06 ± 0.16 ppb



WS-CRDS 1σ

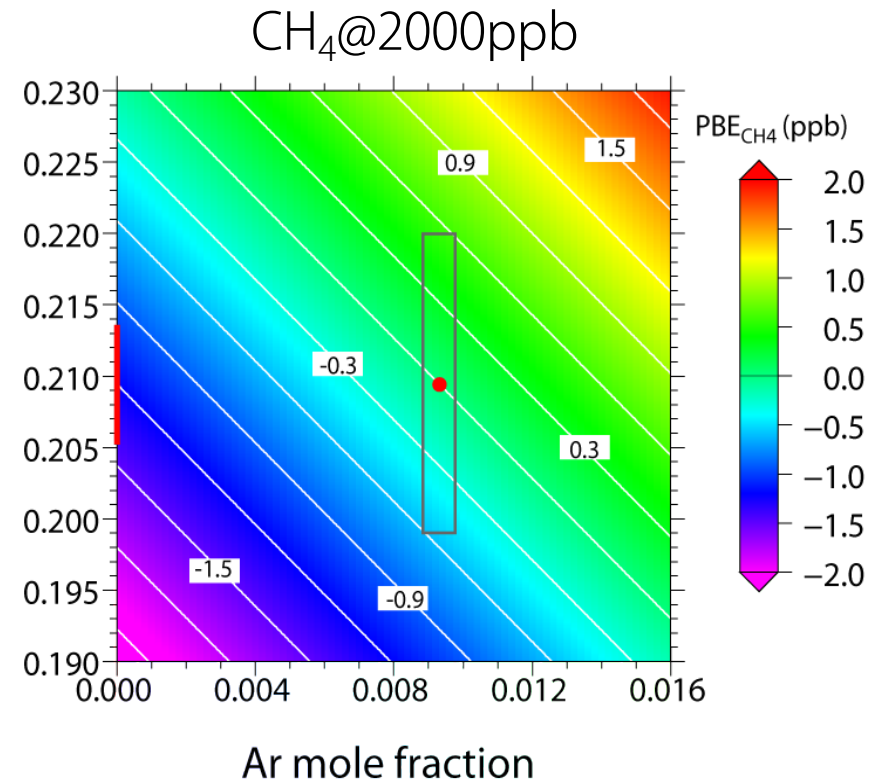
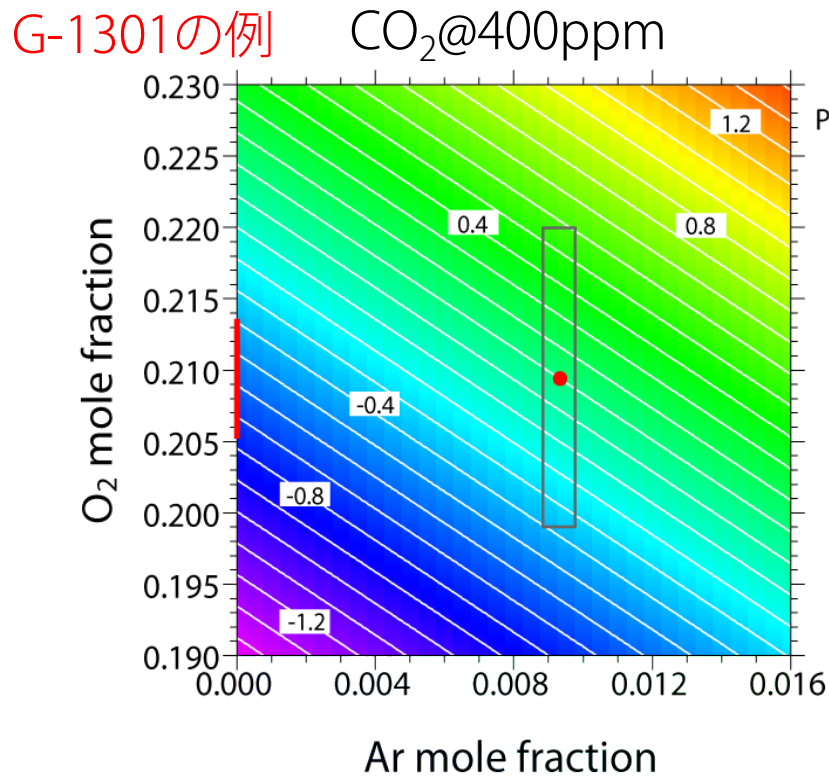
$\text{CO}_2 = 0.03$ ppm

$\text{CH}_4 = 0.3$ ppb

- WS-CRDSの計測では CO_2 では有意、 CH_4 では分析誤差の範囲内

マトリックスの違いによる圧力広がり効果

10



Nara et al., AMT 2012

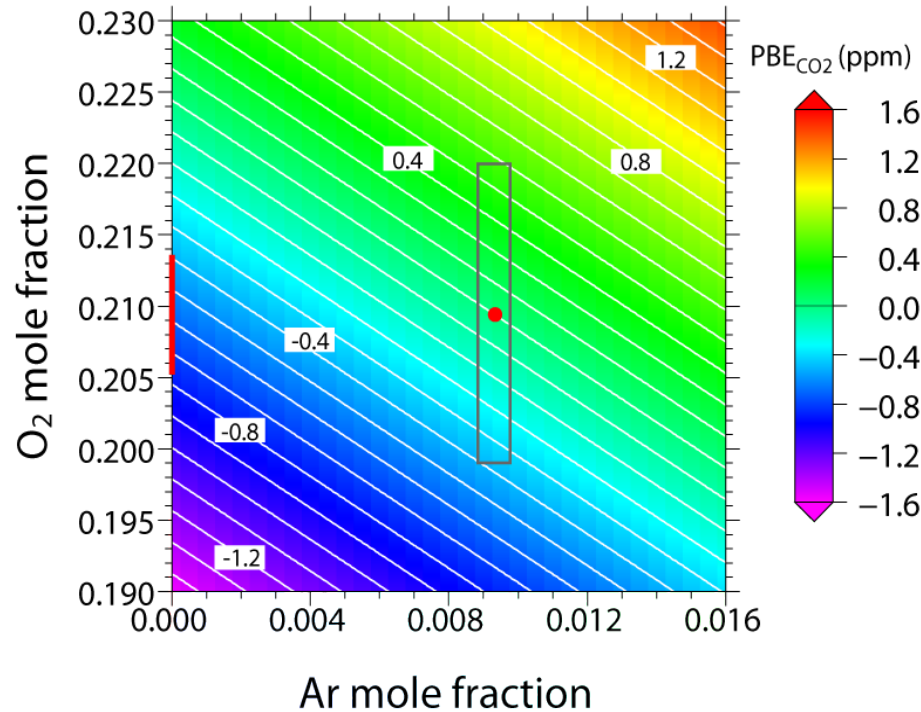
- 標準ガスの製造プロセスでマトリックスが変化する可能性
- Japan Fine Products (JFP)によると・・・
 - ✓ 精製空気：O₂は最大で-1000 ppm (Tohjima et al. 2009)
 - ✓ 3成分合成空気：N₂+O₂+Arの場合、O₂とArの相対誤差±5% (N₂ balance)
 - ✓ 2成分合成空気：N₂+O₂の場合、O₂の相対誤差±2% (N₂ balance)

マトリックスの違いによる圧力広がり効果

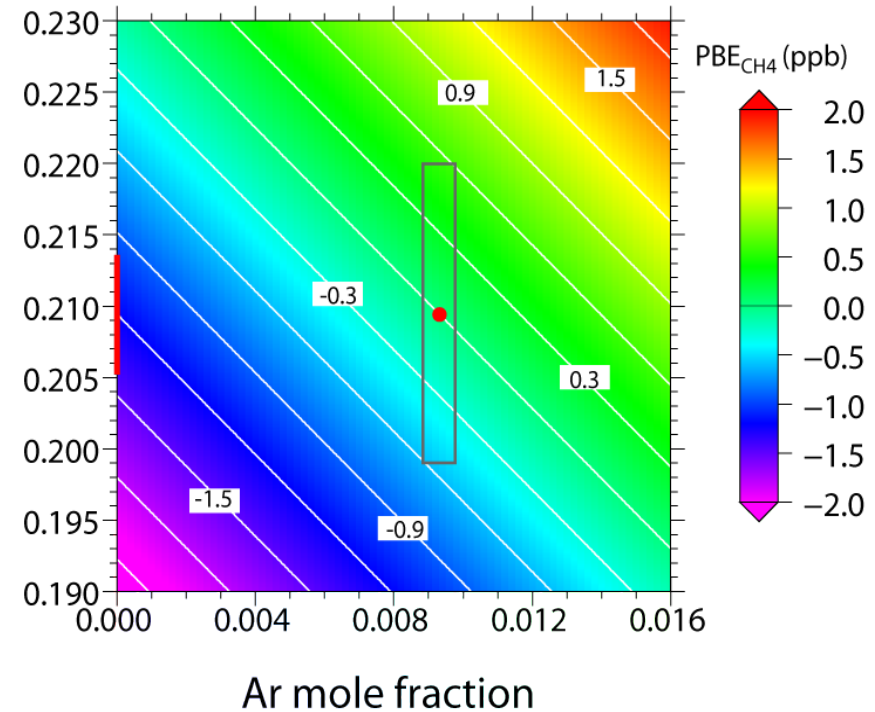
11

G-1301の例

CO₂@400ppm



CH₄@2000ppb

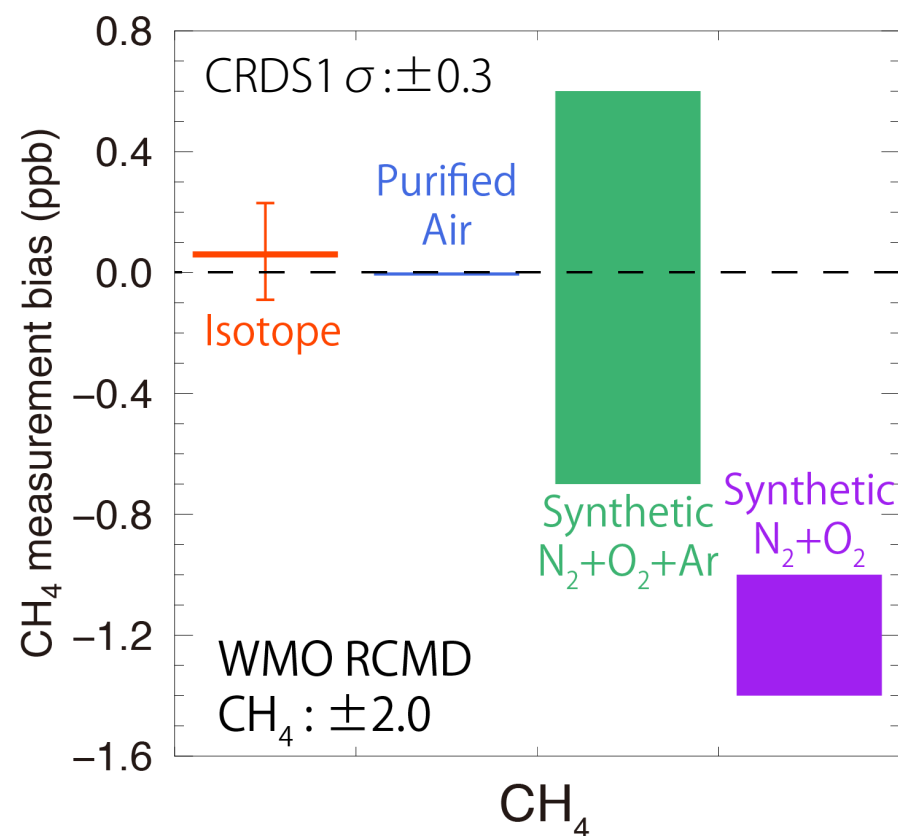
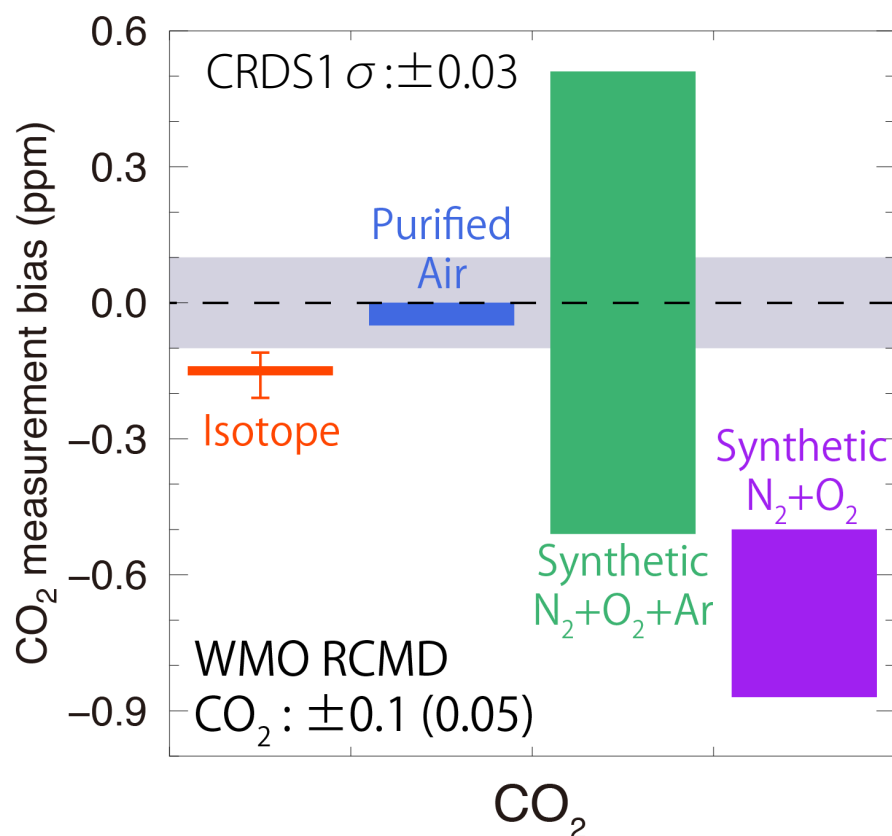


Nara et al., AMT 2012

- JFPの標準ガス製造プロセスで想定されるPBEの大きさ
 - ✓ 精製空気: CO₂ ~ -0.05 ppm, CH₄ ~ -0.01 ppb
 - ✓ 3成分合成空気: CO₂ -0.51 ~ +0.51 ppm, CH₄ -0.7 ~ +0.6 ppb
 - ✓ 2成分合成空気: CO₂ -0.87 ~ -0.50 ppm, CH₄ -1.4 ~ -1.0 ppb
- 装置の較正に用いる標準ガスによって有意なバイアスが発生

標準ガスに起因するレーザー計測上のバイアス

12



- 自然大気に近い組成を持つ標準ガスが不可欠
 - NIESでは精製空気バランスの標準ガス+ $^{13}CO_2$ 計測で補正
- 海外市場では精製空気(バランスの標準ガス)は一般的ではない
 - 一部の研究機関(NOAAやMax-Planck等)でしか自作できない

□ NIST (National Institute of Standards and Technology), USA

- レーザー分光法の普及を考慮、天然空気SRMを開発
 - SRM1720 : Baring Head(NZ)の清浄空気(Roderick et al., 2015)
 - SRM1721 : Niwot Ridge(USA)の清浄空気 (Roderick et al., 2015)
- 現在、同位体も含めたPSMの開発に着手
 - 📎 CO₂, CH₄ :PICARRO G1301 + G2101-I; CO, N₂O: LGR model23d (CEAS)

□ NPL (National Physical Laboratory), UK

- レーザー分光法対応の標準ガスを重量法で開発
 - 精製空気バランス標準ガス(Brewer et al., 2012)
 - CO₂ :工業起源純CO₂に純¹³CO₂をスパイクして天然同位体比に調整
 - CH₄ :同位体比調整無し

📎 CO₂, CH₄ :PICARRO G2301



□ WMO/GAW 観測station

□ NOAA(米海洋大気庁)



Central Calibration Laboratory

WMO CO₂, CH₄, CO, N₂O scale
を管理

● Secondary以下の標準ガスの検定方法

CO₂: 2016年4月～ NDIR, **WS-CRDS+OA-ICOS+QC-TILDAS**

CH₄: 2013年7月～ GC-FID+**CRDS**

¹²C¹⁶O¹⁶O

¹³C¹⁶O¹⁶O

¹²C¹⁸O¹⁶O

➤ レーザー分光法による検定システムへ移行

- レーザー分光法(特にCRDS)の普及により、従来装置よりも温室効果ガスの測定精度・確度が向上、主流装置となりつつある
- レーザー分光法の抱える問題
 - ✓ 同位体分子種の変動
 - ✓ マトリックスの変動
- レーザー分光法に適した(大気組成に近い)標準ガスが必要
- 世界の主要計量機関、観測機関でレーザー分光法への対応・導入が進んでいる