

# 近赤外領域の差分吸収分光法を応用した大気中二酸化炭素の吸収測定 Measurement of atmospheric carbon dioxide by applying differential absorption spectroscopy in the near infrared region

齊藤 隼人<sup>1</sup>、眞子 直弘<sup>1</sup>、栗山 健二<sup>2</sup>、久世 宏明<sup>1</sup>

H. Saito<sup>1</sup>, N. Manago<sup>1</sup>, K. Kuriyama<sup>2</sup>, H. Kuze<sup>1</sup>

<sup>1</sup>千葉大学環境リモートセンシング研究センター、<sup>2</sup>静岡大学工学部

<sup>1</sup>CEReS Chiba University, <sup>2</sup>Faculty of Engineering Shizuoka University

## Abstract:

Carbon dioxide has a large impact on the Earth's radiation budget because of its absorption in the infrared spectrum as well as its long lifetime in the atmosphere. Monitoring carbon dioxide concentrations is important for the precise estimation of future climate change. Although precise measurement of CO<sub>2</sub> concentrations can be carried out by means of ground-based or airborne sampling instruments, it is desirable to develop systems that are capable of monitoring the values in the lower troposphere. In this study, we report the long-path measurement of CO<sub>2</sub> based on the scheme of differential optical absorption spectroscopy (DOAS) technique by employing a super-luminescent diode as a light source. The laboratory experiment with a 2.2 m absorption cell has indicated that the absorption structure observed in the wavelength range of 1568-1583 nm is well reproduced with the spectrum simulated from the HITRAN data.

## 1. はじめに

二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) は赤外スペクトル領域に強い吸収を示し、人間活動に伴う排出量の多さと大気中での寿命の長さから、地球の放射収支に大きな影響を及ぼしている。現在、二酸化炭素濃度の計測法は数多く行われており、地上や航空機などを利用したサンプリング計測 [1]、差分吸収ライダーによる広域大気計測 [2]、そして GOSAT 衛星による計測 [3] などが行われている。今後、都市域における排出量や森林域における固定量を実地に計測するためには広域での吸収計測手法の確立が必要であると考えられ、長光路を利用した計測 [4] は、その有力な手段を与えるものとして期待される。

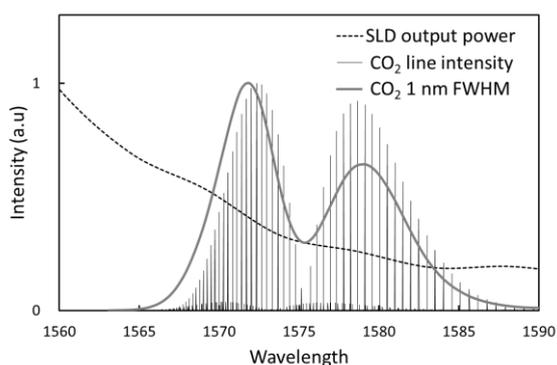
DOAS法(Differential Optical Absorption Spectroscopy: 差分吸収分光法)は長光路大気中における気体の平均濃度を計測する手法であり、紫外-可視光領域では大気中の各種汚染物質においては広範囲で高い精度の計測を実現している。二酸化炭素は近赤外から熱赤外領域でいくつかの強い吸収帯を持つため、同波長領域で高い出力を持つ光源及び感度を有するディテクターを使用することにより、二酸化炭素濃度の計測へ応用可能である。

本研究では DOAS 法の観測光源に近赤外 SLD (Super Luminescent Diode, Table. 1) を採用し、二酸化炭素の 1.6 μm バンドの吸収構造から長光路大気中での平均濃度の計測の

実現を目指す。SLD は室温動作の超小型光源であり、取扱いの容易さに加えて価格や入手性等の面でも利点が多い。

## 2. 方法

DOAS 法では大気中を通過した参照光源のスペクトルから、計測対象気体の吸収スペクトル成分(差分吸収断面積)を分離する事によって観測光路上における気体平均濃度の導出を行う。二酸化炭素は分子内振動モードによる多数の吸収線を持ち、本研究ではそのうちの 1568 ~ 1583 nm の吸収構造(Fig. 1)を利用して濃度を導出する。1568 ~ 1583 nm の振動モードは  $(\nu_1, \nu_2', \nu_3) = (2, 2^0, 1)$  で表わされ、対称伸縮振動の 2 倍波、縮重変角振動の 2 倍波、反対称伸縮振動の基本波の組み合わせである。なお、一般的な分光器は近赤外領域に感度を持たないため、専用の分光器を開発してスペクトルの取得を行った。(Table. 2, Fig. 2)



**Fig. 1** CO<sub>2</sub> absorption line intensity and SLD output power.

**Table. 1** SLD specifications.

Model	DL-CS5403A
Operation current	650 mA (Typ)
Operation temperature	-40 ~ 65°C (Case) 0 ~ 70°C (SLED)
Power in SMF	40 mW (Typ)
Central WL	1550 nm (Typ)
Bandwidth	30 nm FWHM (Typ)
Cooling	Peltier device and natural air cooling

**Table. 2** Specifications of NIR spectrometer.

Sensor	Hamamatsu G10768-1024D
	1024 pixels InGaAs liner array
Grating	500 / mm, 1500 nm blazed
Slit width	Single mode fiber aperture (10 μm)
Spectral resolution	0.7 nm FWHM
Sampling resolution	0.15 nm / pixel
Measurement range	1540 ~ 1600 nm

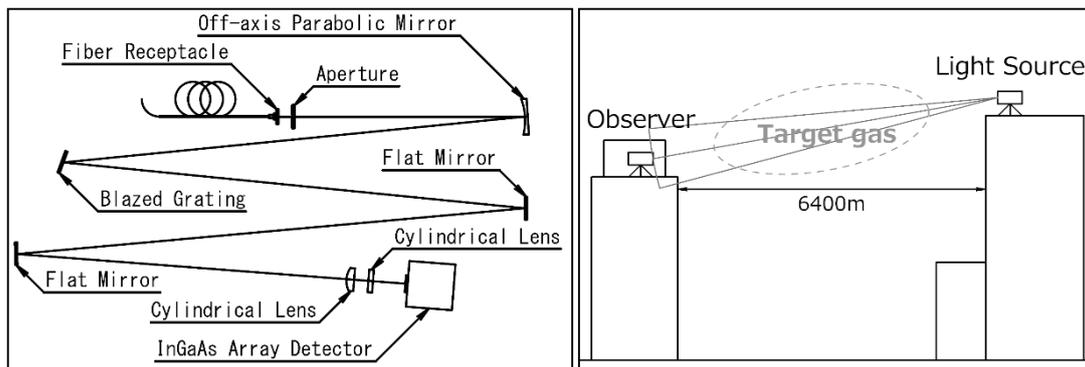


Fig. 2 Configuration of NIR spectrometer.

Fig. 3 The schematic of NIR-DOAS.

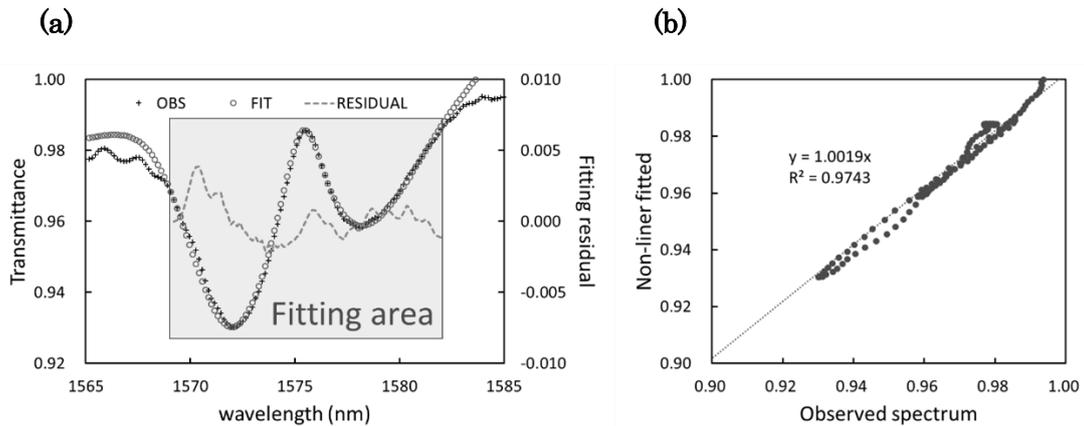
近赤外光を利用した DOAS 法による二酸化炭素濃度定量の実証のため、実験室内でセルに封入した二酸化炭素の分光透過率(ただし二酸化炭素封入時/室内空気)を測定、DOAS 法と同様の解析を行い、HITRAN データベースに基づくシミュレーションによって得られた二酸化炭素の吸収スペクトルと比較した。シミュレーション及び計測によるデータの波長分解能を 1.0 nm にあわせ、非線形最小二乗法によって二酸化炭素による吸収の成分とその他の成分を分離する。その他の成分に関しては、実際の大气中ではエアロゾルによる消散、装置定数の変動等が該当し、いずれの場合も波長依存性が小さい。実験室内での計測においても、温度、湿度変動による光軸の移動によって若干の装置定数変動を生じる可能性がある。

実際の大气中における DOAS 観測装置の構成としては、SLD 光源拡大平行化及び集光に市販の天体望遠鏡( $\phi=130$  mm, 200 mm)を使用した。(Fig. 3) 集光された光はシングルモードファイバを通して分光器へ導かれる。近赤外光源の光軸調整はそのままでは困難であるため、光源部、受光部よりお互いに可視(532 nm)レーザーを射出し、望遠鏡方位及び射出、受光ファイバ端の位置調整を行った。その際の光路長は 6.4 km、計測試験は夜間に行った。

### 3. 結果と考察

SLD を使用した室内の実験では、本研究で開発した分光装置を用いて数秒の露光時間で十分なカウント数を取得することができた。二酸化炭素の 1.6  $\mu\text{m}$  バンドの吸収形状を HITRAN データに基づくシミュレーションと比較し、妥当な結果が得られた(Fig. 4)。

光路長 6.4 km の対流圏下層大气中での実験では、これまで SLD による近赤外光を十分にコリメートして送受信できることは確認している。今後、装置の安定性などの改善を加え、長光路での実験につなげていく予定である。



**Fig. 4 Spectral matching between the observed and simulated CO<sub>2</sub> absorption: (a) Comparison is made within a wavelength range of 1568-1583 nm. Simulation spectrum includes the instrumental effect in the form of the extinction slightly dependent on the wavelength; (b) correlation between the observed and fitted spectra.**

#### 4. 結論

実験室内環境における DOAS 法による二酸化炭素濃度の定量実験及び実際大気中における近赤外光の長光路伝搬受光試験を行い、近赤外光を利用した DOAS 法による二酸化炭素濃度測定の実現性を十分に実証した。またスペクトルマッチングより導出される計測濃度の誤差は 0.1%程度であり、適切な露光時間を設定することにより実際の大気中でも 1 ppm レベルの精度で計測することが可能であると見積もられた。

#### 参考文献

- [1] CONTRAIL Group., CONTRAIL, <http://www.cger.nies.go.jp/contrail/>
- [2] S. Ishii et al., Ground-based integrated path coherent differential absorption lidar measurement of CO<sub>2</sub>: hard target return, Atmos. Meas. Tech. Discuss., 5, 8579–8607, 2012.
- [3] NIES, GOSAT PROJECT, <http://www.gosat.nies.go.jp/>
- [4] T. Somekawa et al., Differential optical absorption spectroscopy measurement of CO<sub>2</sub> using a nanosecond white light continuum, Optics Letters, Vol. 36, Issue 24, pp. 4782-4784, 2011.