

CRDS によるアンモニアガス中の $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 比

山中 千博¹, 橋爪 光², 村山 純平¹

¹大阪大学 理学研究科 (〒560-0043 豊中市待兼山町 1-1)

²茨城大学 理学部 (〒310-8512 茨城県水戸市文京 2-1-1)

Measurement of $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ isotope ratio in ammonia gas by CRDS

Chihiro YAMANAKA¹, Ko HASHIZUME² and Jyunpei MURAYAMA³

¹Osaka Univ., 1-1 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-0043

²Ibaraki Univ., 2-1-1 Bunkyo, Mito, Ibaraki 310-8512

Abstract: The nitrogen isotope analysis in ammonia gas was successfully performed by CRDS at 1495nm. Because the proper wavelength region is similar between H₂O and NH₃, both species would be analyzed by the same CRDS device. The significance of nitrogen isotopes in planetary science is also described.

Key Words: water isotopes, CRDS: cavity ringdown spectroscopy, planetary mission, snow line, ammonia

1. はじめに

大気中の微量成分を検出する手段として、CEAS or CES (Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) は広く用いられるようになった。CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy) は、その端緒ともいべき手法であるが、現在は多くのバリエーションが生まれ、CRDS は CES の範疇になっている。筆者らは、JAXA 宇宙探査イノベーションハブ研究の支援に基づく「ガス中微量水分計の小型・軽量・ロバスト化技術の研究」(2016-19, 神栄テクノロジー, 産総研, 阪大, 茨城大, 鹿児島大) にて、共振器長 5cm の超小型 CRDS の開発を行った。この成果を踏まえ、2023 年 7 月には、(株)神栄テクノロジー社から 1 気圧中の 12 ppbv ~ 20 ppmv (-100~-55°C DP: dew point: 露点) の微量水分を測定できる装置として販売されている。これは半導体製造時のガス中の水分のモニタリングなどに使われるものである。

一方で、我々はこの小型装置をオンサイトにおける惑星探査に用いることを想定し、低圧力時の水分測定、および水蒸気中の水同位体分析に使用するための研究を行ってき¹⁾(昨年度 LS 学会でも発表)。波長 1.4 μ m、共振器長 5cm の CRDS でも、重水素同位体偏差 $\delta D \sim -990$ 程度の判別が可能となっている。これは標準的な地球水における水素同位体比 $(D/H)_{\text{vsMOW}} = 155.76 \pm 0.1 \text{ ppm} \sim 1/6420$ に対し D が 1/100 のケースまで測定できることを示している。現在、月の表面に飛来する太陽風中の水素は、D が極端に枯渇していることが知られており、このため太陽風水素と月表面の酸素が反応してできる OH あるいは H₂O は 軽い水素だけでできていると考えられており、一方彗星などが月面にもたらす水は重水素濃度が高く、CRDS で月の微量水分を調べることにより、この差異を明らかにすることを目指している。ちなみに同位体の δ 値は、標準とするべき試料中の同位対比に対する測定試料中の同位対比の偏差を以下で表したものである。

$$\delta \text{値} = \left(\frac{\left(\frac{\text{minor}}{\text{major}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{\text{minor}}{\text{major}} \right)_{\text{STD}}} - 1 \right) \times 1000 \text{ (‰)}$$

2. アンモニアの同位体と惑星科学

原始惑星系円盤において分子が凍結・昇華する境界のことをスノーラインと呼ぶ。惑星空間には H, C, N, O などの軽元素からなる揮発性分子が存在する。希ガスや水素を別にすれば、揮発性分子といえども冷温では凝縮する。よってスノーラインを境に、ガスと固体 (氷+ダスト) の元素組成が大きく変わるため、スノーライン位置の同定とそこでの組成の変化を理解することは、惑星系の歴史を理解する上で重要である。

スノーラインは、中心恒星の活動度や惑星空間の光学的厚さなどによって、時間とともに変化したと考えられている。実際、スノーラインの外で形成された太陽系小天体は、固化した物質を集積することができ、その後、軽元素からなる固体/有機分子を内側の地球型惑星に移送することで、これらを生命居住可能とする惑星へ導いた、と考えられている。実際、月面においても間接的に H₂O, NH₃, といった分子の存在

が観測されている^{2,3)}。

月面に落下した揮発性物質は、隕石衝突や太陽光照射などによる影響で、その多くは散逸するが、通常の月面昼間温度であれば、 H_2O 分子程度だとその脱出速度に達せず、よって、月面の低温域に移動しながら集積することになる。極域などの低温域で地下に潜り込めば、蒸気圧は低く、太陽光も受けないため長く存在することも可能である。月境域の地下は、長年にわたってスノーライン外部からもたらされた揮発性物質の情報を持っていることが期待されるのである。

さて、仮に月面揮発性試料の H, O, N の同位体を考えることにする。水素に関しては、その供給源は太陽風の影響が圧倒的であり、いわゆる軽い水素 (H) が支配的になる。しかし、軽い水素は容易に同位体分別するため、わずかな同位体差異の計測をもって起源の判別には使いづらい。一方で、酸素、窒素は小惑星起源の隕石、あるいは月岩石由来と考えられる。しかし、そもそも地球や月の材料は、その元素・同位体組成の類似性(全岩組成)から、コンドライト隕石とよばれる始原惑星物質であるとされている。そのため、小惑星物質由来とする証拠を月試料に求めるのは、実は簡単ではない。実際、多くの小惑星隕石における酸素同位体は、相対存在度で 0.5 % 以内の変動にすぎない。ところが、 $^{15}N/^{14}N$ 比は、太陽風との対比では地球大気より約 40 % 低く⁴⁾、微小隕石では、平均的に 20 % ほど高い⁵⁾ことが知られている。また月表土の全岩 $^{15}N/^{14}N$ 比では、およそ地球大気に比べて +10 % から -20 % までの変動があることが知られており⁶⁾、これは、太陽風と小惑星物質起源窒素の混合比の変動によるもの、と解釈されている。すなわち、窒素同位体の測定は、隕石起源であることの指標となりうるということがわかる。ここに、アンモニアの同位体測定の重要性がある。

アンモニアは、工業・農業的に重要な資源であるとともに、水素燃料の輸送媒体や燃料そのものとしての期待もされている。また地球環境を考える上でも重要な物質であり、分光学的にも古くから研究されている。しかし、その同位体に関しての分光学データは一部の波長を除いて乏しく、HITRAN database などを探しても総括的なものはない。赤外分光で環境中のアンモニア濃度を測定する機材や報告は多々あるが、同位体測定に関してはまとまったものはない。本研究では、この点に注目して、気体アンモニア中の $^{15}N/^{14}N$ 測定を行った。

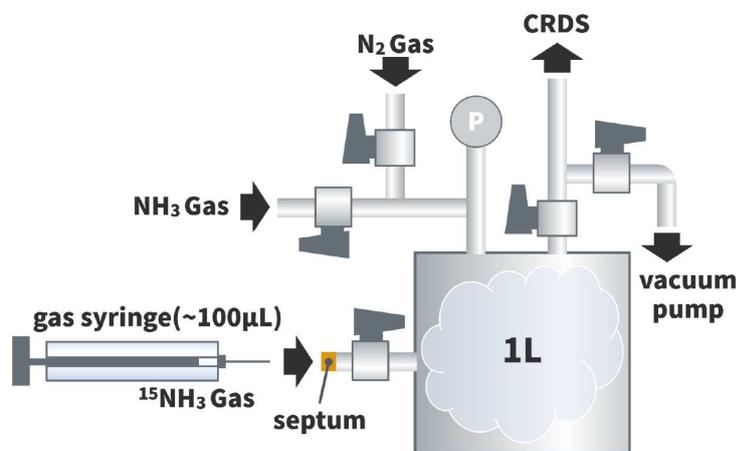


Fig.1 Schematic diagram of sample line. “P” represents a pressure gage.

3. 実験装置と結果

実験は、現在我々が使用している自作の共振器長 50cm の近赤外域 CRDS を転用した。但し、LD 波長に関しては 1495nm のものを新たに用意した。CRDS は、セルを 30°C に保持したが、共振器長についてはピエゾ素子などを用いずに測定を行った。

Fig.1 に ガスのサンプルラインを示す。 NH_3 ガスとしては、1) 1%アンモニア水を気化させたもの 2) ガス会社から購入した通常の NH_3 (99.9%) 3) $^{15}NH_3$ ($\geq 98\%$) 4) N_2 (99.999%) 希釈用 を用いた。このほか、濃度測定用として NH_3/N_2 (20, 100, 1000 ppm) などを用意した。以下では 同位体測定について述べる。

同位体濃縮ガスは、1 気圧下でシリンジに移した後、セプタムを介して 1 気圧窒素で満たした前段タンク (1L) に注入し、時間をおいたのち、真空にした CRDS セルに通じるバルブを開けた。このとき、同位

体ガスの注入量と、前段タンク／CRDSセルの体積比を考慮したうえで、CRDS内の圧力を調整して、希釈率を目的値に合わせることにした。

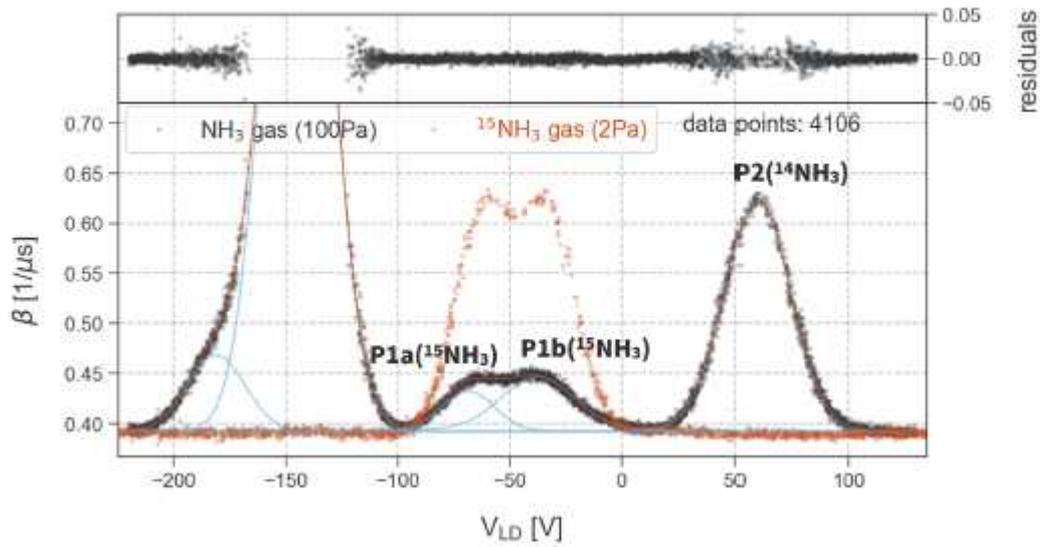


Fig.2 CRDS absorption spectra of NH_3 gas at 2 Pa and 100 Pa. Horizontal axis shows the input voltage to the LD, which corresponds to the laser wavelength, namely 1494.2 nm at $V_{\text{LD}} = 0$ V. The wavelength span is approximately 0.03 nm. Black and Red points represent the β values (reciprocal of ringdown time) of NH_3 and $^{15}\text{NH}_3$ standard, respectively. Blue lines represent fitted spectra with Voigt model, while red line represents the summation of these spectra.

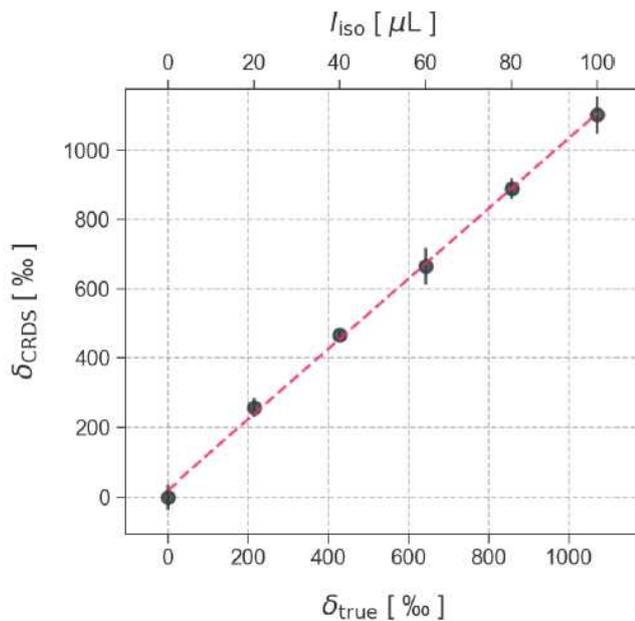


Fig.3 Calibration plot of $^{15}\text{NH}_3$ isotopes sample. The Horizontal axis, $\delta^{15}\text{N}_{\text{true}}$ is the isotopic ratio estimated from the amount of $^{15}\text{NH}_3$ and pure N_2 gas. The vertical axis shows the measured isotopic δ value by CRDS assuming $\delta = 0$ for pure $^{14}\text{NH}_3$ gas.

Fig.2 に得られた CRDS スペクトルおよびそのフィッティング例を示す。 $^{15}\text{NH}_3$ のスペクトルにおいては、分子の対称性から吸収ピークが分裂して(図中 P1a,P1b)見えている。

Fig 3 に、本研究で得られた検量線を示す。ノーマルの 99.9% $^{14}\text{NH}_3$ の δ 値を基準とした場合のケースに当たる。グラフより、濃度の高い領域において広い範囲で同位体測定が可能であることがわかる。

4. まとめ

今回、アンモニアガス中の窒素同位体の CRDS による検出を検討し、50cm の試料セルおよび波長 1495nm にて実測したところ、標準ガスを含むそれ以上の同位体濃度において安定に測定が可能であった。よって 1.4 μm 帯の LD の切り替えを行えば、水-アンモニア系の CRDS 測定が同一装置で可能であると考えられる。アンモニアは水に容易に可溶し、水とともに惑星空間における移動が可能である。よって H,O,N の同位体測定が可能となれば、惑星探査の見地から重要な観測がなされることが期待できる。今後は、標準より薄い濃度における窒素同位体測定およびアンモニア中の水素同位体の測定について進めていく予定である。

謝 辞

本研究は JSPS 科研費 20H00190 「深宇宙プローブとしての窒素同位体研究」の支援を受けた。

参考文献

- 1) J. Murayama et al., *Sensors and Actuators A: Physical* **338**, (2022) 113481.
- 2) A. Colaprete, et al., *Science* **330**, (2010) p.463. DOI: 10.1126/science.1186986
- 3) S Jin, et al., *Earth and Planetary Astrophysics* (2023) arXiv:2305.05263
- 3) A. Grimberg et al., *Science* **314**, (2006) 1133.
- 4) S. G.Love, and D. E. Brownlee, *Science* **262** (1993) 550.
- 5) J. F. Kerridge, *Rev. Geophys.* **31**, (1993) 423.