

# 温室効果ガスの高精度モニタリング技術の開発

## Development of High-Precision Monitoring Technology of Green House Gases



牟田 研 二\*1  
Kenji Muta

田 浦 昌 純\*2  
Masazumi Tanoura

飯 嶋 正 樹\*3  
Masaki Iijima

菊 川 知 之\*4  
Tomoyuki Kikugawa

中 屋 耕\*5  
Ko Nakaya

大気環境中やプラント周辺における温室効果ガス（CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>Oほか）の高精度モニタリング技術を開発した。本技術は、波長可変半導体レーザー吸収分光法に基づき、これに、独自の波長変調技術やレーザー波長安定化技術を加え、高い計測感度・高い応答性・高い安定性を実現した。

### 1. はじめに

地球温暖化対策には、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>Oの排出量削減、温室効果ガス吸収源対策の推進などの、環境と経済の両立が可能な実践プログラムの推進・実行と併せて、その効果を定量的に評価・認証するための、温室効果ガスの監視が必須である。

筆者らは、発電用ボイラや大型ごみ焼却炉などの炉内におけるO<sub>2</sub>、CO、NO<sub>x</sub>などの濃度監視のために、近赤外波長可変半導体レーザー吸収分光（TDLAS：Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy、以下TDLASと呼ぶ）法を利用したガス濃度計測システムを開発し、パイロットプラントや実機などでの炉内ガス濃度計測<sup>(1) - (3)</sup>、大気中のCO<sub>2</sub>濃度への自動車排ガスの影響の計測試験等<sup>(4)</sup>を通じて、その有効性を確認してきた。

本方法は、共存ガスなどの影響を受けずに、ガス濃度を高感度で連続計測可能であり、排出源・吸収源及び広域における温室効果ガスのモニタリング技術として、最も実用に近い技術の一つである。本報では、本技術の原理と特徴、温室効果ガスの計測例、応用展開について報告する。

### 2. 測定原理と特徴

#### 2.1 測定原理

開発したガスモニタリング技術は、波長可変半導体レーザー吸収分光法に基づいている。ガス状分子は、波長1～2 μmの近赤外領域に、分子内振動に起因する特性吸収を有する。表1に、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O等の特性吸収帯を示す<sup>(5)</sup>。一つの吸収帯は、多数の吸収線からなり、この吸収線のいずれか一本に合致した波長

表1 温室効果ガス及び大気汚染ガスの計測波長

	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9 μm
CO <sub>2</sub>	-			-	-	-		
CH <sub>4</sub>						—		
N <sub>2</sub> O	-	-		-	-	-	-	
CO	-				—			
NO							—	
NO <sub>2</sub>						-		

—：特性吸収帯

の光を、分子に照射すると、分子による光吸収が起こり、その吸収強度から分子の濃度の情報が得られる。

#### 2.2 装置構成及び機能

装置のブロックダイアグラムを図1に、測定ユニット外観を図2に示す。装置は、以下で構成される<sup>(6)</sup>。

- (1) 光源：アンリツ(株)でガス検知用途に開発した、近赤外領域の光を室温で発振する、歪多重量子井戸構造を持つ分布帰還型(MQW-DFB)InGaAs(P)半導体レーザー(LD)で、特定のガス種に対応した単色の波長の光を発振する<sup>(7)</sup>。
- (2) 受光器：InGaAsフォトダイオード(PD)で、レーザー光の強度を計測する。
- (3) 参照セル：既知濃度の標準ガスを一定圧力で封入し、濃度校正とレーザーの波長安定化に使用する。
- (4) 測定ユニット：レーザーの波長に変調をかけ、受光した光信号の中から、その変調周波数に同期した信号を取り出し、濃度情報を得る。
- (5) LDドライバユニット：LDの温度・電流設定を行い、レーザーの発振波長を設定する。  
LDから発振したレーザー光は、ハーフミラーで2つ

\*1 技術本部先進技術研究センター化学・反応プロセスグループ

\*2 技術本部先進技術研究センター化学・反応プロセスグループ 首席理

\*3 プラント・交通システム事業センターCO<sub>2</sub>事業推進グループ長

\*4 アンリツ(株)コアテクノロジーR&Dセンター ガスセンサ開発プロジェクトCチーム部長

\*5 (財)電力中央研究所環境科学研究所生物環境領域主任研究員

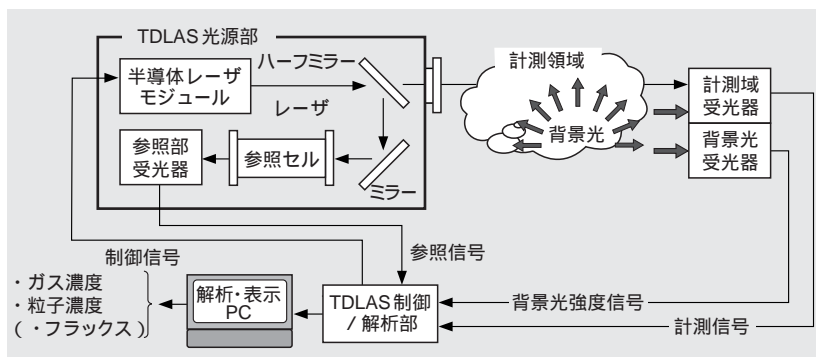


図1 TDLAS法によるガスモニタリング装置の基本構成 半導体レーザーを用いた波長変調方式のガスモニタリング装置の系統図を示す。



図2 ガスモニタリング装置の測定ユニットの外観

に分けられ、1つは、参照セルを通り、参照部受光器で受光され、ガス濃度の校正と波長安定化に用いられる。もう一つは計測領域へ導かれ、計測域受光器で受光され、計測領域にて吸収された光の量から、濃度を算出する。レーザー光の光軸と離れたところに設置された背景光受光器は、レーザー光以外の光（例えば火災や太陽光など）の影響を除去するために使用する。3つの受光器からの電気信号を測定ユニットで処理して、ガス濃度を計測する。著者らは、波長変調法を採用し、高度化した。レーザー発振波長を注入電流で制御できるというLDの特徴をいかし、LDへの注入電流に変調を加えることで、レーザー波長を変調する。ガスによって吸収され、受光された信号中から、変調に同期した成分やその高調波成分のみを同期検波することで、ガスによる光吸収量を高感度に計測できる。さらに、参照セルを用いて、レーザー波長を計測波長に安定させる技術や、二つの変調周波数で変調する二重変調方式を独自開発し、通常のTDLAS法と比較して大幅に感度を向上した。また、これにより長時間の計測安定性を飛躍的に向上させることに成功し、屋外での長時間計測を可能とした。

### 2.3 特徴

TDLAS法によるガスモニタリング装置は、以下の特徴を有する。

ppmレベル、または、それ以下のガス濃度を高感度かつリアルタイムで計測可能である。

ガスやばいじん・雨滴などの共存物質の影響を受けず、ガスと粒子濃度の同時計測が可能である。

試料の吸引が不要なことから、応答が早く、また、ばいじん除去フィルタが不要なことから、長期間にわたり、メンテナンスフリーである。

コンパクト、低コストな装置で、連続自動計測が可能である。

### 2.4 計測可能な温室効果ガス

TDLAS法で計測可能なガス種とその計測感度、計

表2 TDLAS法により計測可能なガス種と計測感度

化学種	感度*1*2	室内実験	燃焼炉	計測実績長
CO <sub>2</sub>	3.0 ppm・m		*3	30m
N <sub>2</sub> O	3.0			
CH <sub>4</sub>	~0.07	-	-	
H <sub>2</sub> O	~0.002(0.73)			
O <sub>2</sub>	9.1			
CO	3.6			
NO	1.3		-	
NO <sub>2</sub>	~0.01(2.0)		-	
HCl	~0.006(0.56)			
NH <sub>3</sub>	0.06			

\*1: ~は予想感度、( )内は現状感度、

\*2: 煤塵許容濃度10g/m<sup>3</sup>N (油焚ボイラ炉内、微粉炭焚ボイラ煙道部の条件に相当)

\*3: 自動車排ガス計測  
: 実証済, : 未実施

測例を表2に示す。ここで、計測感度の単位(ppm・m)は、計測長が1mの場合に、その光軸上に存在する対象ガスの濃度の変化をとらえることができる計測下限界を示す(例えば、CO<sub>2</sub>の場合、3 ppm・mの計測感度を持つが、これは、計測長1mでは、3 ppm、計測長100mでは0.03 ppmの濃度まで計測可能であることを示す)。表に記すように、TDLAS法では温室効果ガスの代表であるCO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>Oはすべて数ppm・mレベルの計測が可能である。

## 3. 温室効果ガスの計測例

### 3.1 汚泥焼却実炉でのN<sub>2</sub>O濃度計測

TDLAS法を汚泥焼却実炉燃機でのN<sub>2</sub>O濃度計測に適用した。試験は、図3(a)に示すように、炉出口付近の両側に光学窓を設置し、一方に光源部を、反対側に受光部を設置し、両者間にレーザーを通しながら、N<sub>2</sub>O濃度の連続計測を行った。また、比較のために、ほぼ同一位置でガスサンプリング式N<sub>2</sub>O濃度計を用いた計測を行った。計測結果の一例を図3(b)に示す。TDLAS法での計測結果は全炉幅(90cm)のN<sub>2</sub>O平均

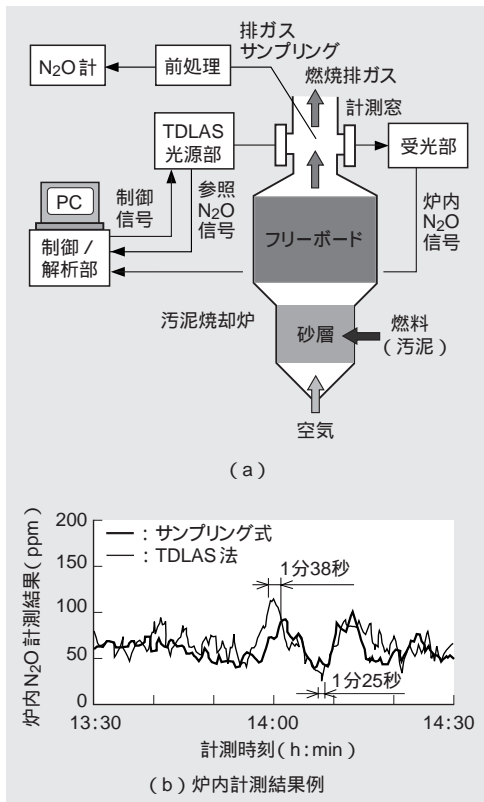


図3 TDLAS法による汚泥焼却炉の炉内N<sub>2</sub>O計測例 (a) 炉内計測の装置系統, (b) その計測結果を示す。

濃度を示し、サンプリング式での計測結果はサンプリング位置の局所濃度を示す。両者の平均値はほぼ60 ppmと一致している。また、燃料投入量変動等の影響で急激な濃度変化が起きた場合、TDLAS法ではリアルタイムで現象をとらえているが、従来のサンプリング式濃度計では、2分ほど遅れて検出しており、TDLAS法が、従来の計測法と比べ、リアルタイムで計測できることを確認できた。

3.2 屋外での大気中CO<sub>2</sub>濃度の観測例

本技術を、CO<sub>2</sub>地下処分プラントのCO<sub>2</sub>モニタリング、森林におけるCO<sub>2</sub>吸収量のモニタリング等に適用するための予備検討を実施中である。

TDLAS法を計測長25 mの条件で大気中CO<sub>2</sub>を計測した結果を図4に示す。試験は、地表面に光源部と受光部とを25 m離して設置し、大気中CO<sub>2</sub>濃度の計測を行った。また、TDLAS法による濃度計測値の妥当性検証のため、計測光路の中央でガスサンプリング式CO<sub>2</sub>濃度計による計測を行った。計測結果の一例を、図4(b)に示す。上記3.1項の炉内計測結果と同様に、TDLAS法による計測値とガスサンプリング式CO<sub>2</sub>濃度計による値の平均値は一致した。さらに、TDLAS法による計測データのノイズレベルは、図4(b)のTDLAS法によるデータの百分の一程度であり、図4(b)のデータは、実際のCO<sub>2</sub>濃度が変動していることを示している。これは、TDLAS法では、大気のゆらぎや車両通行に起因する周囲環境の変化をとらえることができおり、実際の現象をリアルタイムでモニタリング可能であることを示している。

4. 今後の応用展開と課題

本技術の応用展開先の候補を図5に示す。工場地帯、都市環境、自然界にて様々な応用展開が期待できる。

4.1 広域モニタリングへの応用

TDLAS法によるガスモニタリング手法を、CO<sub>2</sub>地下処分プラントや天然ガスプラントやパイプラインでのCH<sub>4</sub>漏洩検知、トンネルや交差点などの都市環境計測等の各種用途への適用を検討している。

さらに広域のガスモニタリングのためには、計測長の長距離化が必要であり、現在、レーザ光軸の自動制御機構や集光光学系を組み合わせ、1 km程度の長距離計測を目指している。さらに、レーザの走査機能を加え、面計測を可能とし、これにより、1 km 四方程度の広域のガス漏洩モニタリングへの適用を検討予定である。

4.2 フラックス計測への応用

TDLAS法によるガス濃度計測技術を発展させ、ガスフラックス（計測対象ガスの鉛直方向移動量）を計

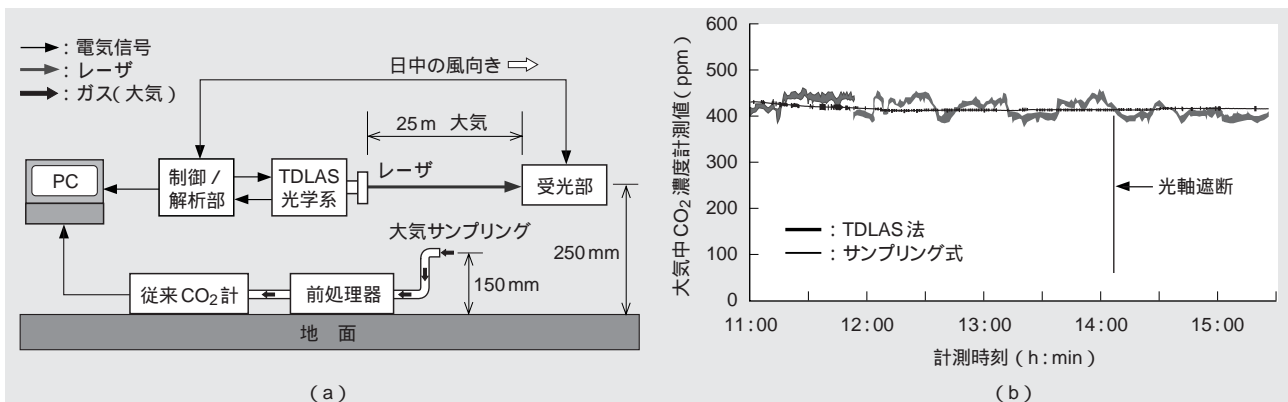


図4 TDLAS法による大気中CO<sub>2</sub>濃度計測例 (a) 大気監視の装置系統, (b) その計測結果を示す。

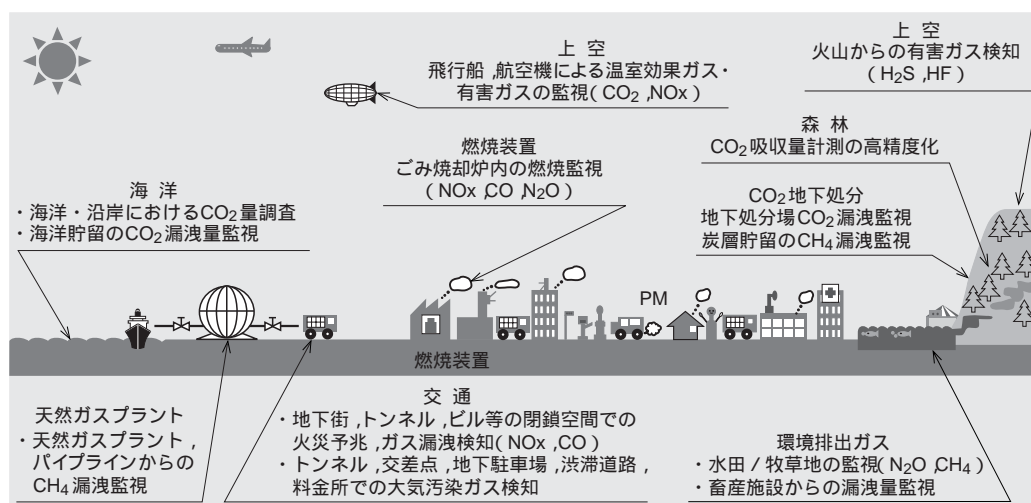


図5 温室効果ガス及び大気汚染ガスの広域モニタリング技術の適用先候補 TDLAS法による広域監視システムのプラント漏洩監視，都市環境監視，森林監視などへの適用候補例を示す。

測できる技術を開発中である。レーザ光路上の大気が乱流状態になると、光路上の屈折率も不規則に変化し、受光するレーザ強度が不規則に変動するため、その変動量から、光路上の運動量フラックス、熱フラックスを計測可能であり（シンチレーション法と称されている）、この手法とTDLAS法による濃度計測技術を組み合わせたガスフラックス計測技術を開発中である。この手法は、局所的なフラックス計測法として知られる渦相関法と、数百kmを対象とする地球監視衛星からのリモートセンシングの中間の計測スケールを有しており、これらのデータを統合・解析することで、監視対象が数百km<sup>2</sup>にも及ぶ広域監視ネットワークの構築が可能と考えている。

## 5. ま と め

温室効果ガス（CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>Oほか）の高精度モニタリング技術を開発した。本技術は、波長可変半導体レーザ吸収分光法に基づく、試料非吸引方式の自動計測装置であり、独自の波長変調技術やレーザ波長安定化技術の開発により、高い計測感度・高い応答性・高い安定性・共存物質の影響を受けないなどの特徴を有する。

今後は、CO<sub>2</sub>地下処分プラントや天然ガスプラントでのガス漏洩監視などに活用するとともに、広域のガス濃度モニタリング、ガスフラックス計測技術の開発も並行して進め、森林CO<sub>2</sub>吸収量計測や埋立地からのCH<sub>4</sub>放出量の見積り等、排出権取引事業に必要な調査及び認証のための計測への展開を考えている。

N<sub>2</sub>O分子の吸収強度の温度依存性の評価においてご指導頂いた独立行政法人産業総合技術研究所環境管理研究部門 山田耕一博士に深く感謝致します。

## 参 考 文 献

- (1) 松寺ほか，流動炉排ガス計測へのレーザ分析計の適用，第40回下水道研究発表会講演集（2003）p.976
- (2) Muta K, et al., Simultaneous Detection of oxygen molecule and soot particles by visible diode laser absorption spectroscopy, European Sensing Symposium (1997)
- (3) Muta K, et al., In-situ Measurement of CO by Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy in a Large Scale Waste Test Furnace, International Laser Sensing Symposium (1999)
- (4) Tanoura M, et al., Tunable diode laser measurements of nitrous oxide and carbon dioxide at 1.5 μm, Conference on Tunable Diode Laser Spectroscopy (2001)
- (5) Tanoura M, et al., Detection of nitrogen oxides by high resolution near-infrared absorption spectroscopy, European Sensing Symposium (1997)
- (6) Tanoura M, et al., An In-situ Gas Analyzer Based on Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, International Laser Sensing Symposium (1999)
- (7) 東門ほか，ガスセンシング用分布帰還型半導体レーザ，アンリツテクニカル76号（1998）p.114



牟田研二



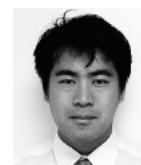
田浦昌純



飯嶋正樹



菊川知之



中屋耕