

## ■原著論文/ORIGINAL PAPER■

## 半導体レーザー吸収分光法の自動車排気中の二酸化炭素炭素同位体比計測への応用

## Application of Diode-laser Absorption Spectroscopy for Measurements of Stable Carbon Isotope Ratio of Carbon Dioxide in Automobile Exhaust

田中 光太郎<sup>1\*</sup>・児島 涼太<sup>2</sup>・宮村 芽維<sup>1</sup>・金野 満<sup>1</sup>・戸野倉 賢一<sup>2\*</sup>TANAKA, Kotaro<sup>1\*</sup>, KOJIMA, Ryota<sup>2</sup>, MIYAMURA, Kai<sup>1</sup>, KONNO, Mitsuru<sup>1</sup>, and TONOKURA, Kenichi<sup>2\*</sup><sup>1</sup> 茨城大学工学部 〒316-8511 茨城県日立市中成沢4-12-1  
Ibaraki University, 4-12-1 Nakanarusawa, Hitachi, Ibaraki 316-8511, Japan<sup>2</sup> 東京大学大学院新領域創成科学研究科 〒277-8563 千葉県柏市柏の葉5-1-5  
The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8563, Japan

2013年9月5日受付; 2013年12月16日受理/Received 5 September, 2013; Accepted 16 December, 2013

**Abstract** : A high-sensitivity laser absorption spectroscopic technique has been employed for measurements of the stable carbon isotope ratio of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>/<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>, in automobile exhaust. The amounts of <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> and <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> were detected through wavelength modulation spectroscopy using a distributed feedback laser diode in the 2-μm wavelength region. A 0.15-L one-pass optical cell with an effective optical path length of 0.5 m was used for continuous measurements of automobile exhaust, with the intention of maintaining the residence time to less than 5 s. In addition, a 0.9-L Herriott-type multi-pass optical cell with an effective optical path length of 29.9 m was used for precise measurements of the stable carbon isotope ratio of CO<sub>2</sub> in automobile exhaust, which was collected in a sampling bag. Continuous measurements of the stable carbon isotope ratio were performed with a reproducibility of 0.28 ‰ (1σ) in 14.8 % CO<sub>2</sub> for every 1-s signal measurement without signal integration over an 1830 s period. The feasibility of the developed system was evaluated for continuous measurements of the CO<sub>2</sub> stable carbon isotope ratio in automobile exhaust. Resultantly, we successfully performed continuous measurements of the stable carbon isotope ratio of CO<sub>2</sub> in automobile exhaust and found that the stable carbon isotope ratio of CO<sub>2</sub> changed in accordance with the driving conditions.

**Key Words** : Carbon dioxide, Stable carbon isotopes, Wavelength modulation spectroscopy, Near-IR, Exhaust

## 1. 緒言

近年、化石燃料の消費に伴い、温室効果ガスである二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の大気濃度は年々増加し続けており、IPCC の第4次報告書では2007年の時点で、産業革命前の280 ppm (parts per million, 以下濃度は mol/mol で示す) から379 ppm に増加したと報告されている[1]。大気中のCO<sub>2</sub>の炭素の安定同位体比 <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>/<sup>12</sup>CO<sub>2</sub> (以下炭素同位体比) はCO<sub>2</sub>濃度の増加に伴い、減少傾向を示すことが報告されている[2]。大気には、化石燃料の燃焼によるCO<sub>2</sub>だけではなく、生物の呼吸や海洋との交換といった様々な排出源からCO<sub>2</sub>が排出されるが、発生源により炭素同位体比は異なることが明らかになっている[3]。炭素同位体比についても、化石燃

料の燃焼によるものと、生物の呼吸では異なることが示されている[4]。従って、CO<sub>2</sub>の安定同位体比の測定はCO<sub>2</sub>の排出源や吸収源の特定にとって有用な指標となり、CO<sub>2</sub>による炭素の物質循環の解明に有効である。

一般的に炭素同位体比は国際標準試料と比較した差を千分率(‰)で表すδ<sup>13</sup>C値で示し、以下の式で定義されている。

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \times 1000 \quad (1)$$

ここで、R<sub>sample</sub> はサンプルの<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>/<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>、R<sub>standard</sub> は国際標準試料の<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>Cで、その値は0.011237である[3]。

日本において、燃焼排気におけるCO<sub>2</sub>の中で、自動車からの排出は約20%を占めることが報告されている[5]。近年では様々な燃料を利用した自動車が走行しているが、炭

\* Corresponding author. E-mail: tonokura@k.u-tokyo.ac.jp, k\_tanaka@mx.ibaraki.ac.jp

素同位体比は燃料により異なり, 例えばガソリンで  $-20 \sim -30 \%$ , 天然ガスでは  $-35 \sim -50 \%$  になることが示されている[4]. また, バイオマス燃焼による  $\text{CO}_2$  の炭素同位体比計測によると,  $\text{CO}_2$  の炭素同位体比は燃焼状態に寄らず概ね基質に近い値 (稲わら, 赤松, エゾ松: 約  $-26 \%$ , トウモロコシ: 約  $-12 \%$ ) になることが報告されている[6]. その一方で, 自動車排気中の  $\text{CO}$  の炭素同位体比を計測した結果, 排気浄化用の触媒機能の状態によって炭素同位体比が大きく変動することが報告され, 触媒の活性な状態において, 触媒上での炭素同位体の反応性に違いがあることが指摘されている[7]. これらの研究では, 採取した燃焼排気中の  $\text{CO}$  の炭素同位体比を, ガスクロマトグラフ / 質量分析計を組み合わせた安定同位体比質量分析計 (IRMS) により, 高い精度で計測している. 自動車排気の場合は運転条件で変化するエンジンの燃焼状態により排気温度が変動することで, 触媒の浄化能力が変化し, テールパイプから排出される排気成分は様々に変化する. そのため, 温度が過渡的に変化する条件において変動する触媒上での反応メカニズムを明らかにし, 触媒の浄化率を向上させることが望まれる. 近年, そのような条件下での触媒反応メカニズムの解析を行うために, 温度により反応性が変化する安定同位体を指標とし, 触媒反応により生成する中間生成物の安定同位体比の変化をリアルタイムに計測する手法が用いられてきた[8,9]. 特に炭素同位体の排気温度により変動する触媒上での反応性の違いをリアルタイムに計測することは, 炭化水素や  $\text{CO}$  の浄化を目的とする触媒の, 温度により変化する活性状態の判別や炭化水素や  $\text{CO}$  の酸化過程の解明に利用でき, 浄化効率の高い触媒開発などにも応用することが可能である. このように, 自動車に装着される後処理システム内の触媒における排気浄化メカニズムなどを明らかにするためには, 安定同位体比のリアルタイムでの計測を実施することが有用である.

上述したように,  $\text{CO}_2$  を含め, 安定同位体比の計測には IRMS が用いられてきた. IRMS は高精度な安定同位体比計測ができる反面, 同じ質量数で異なる化学種を計測する場合には前処理が必要でリアルタイムでの計測が難しいといった短所がある. 近年, 安定同位体比をリアルタイムに計測する手法として, レーザー吸収分光法の応用が注目されている. 本手法の長所の一つは, 計測対象化学種の振動回転遷移に対応する吸収線を適切に選択すると, 他の化学種の干渉なしに計測することができる点である. そのため, サンプルを前処理せずに直接計測装置に導入することができることから, 安定同位体比のリアルタイムでの変化を捉えることができる. レーザー吸収分光法を用いた  $\text{CO}_2$  の安定同位体比計測には, これまで中赤外領域である  $4.3 \mu\text{m}$  帯の量子カスケードレーザーを用いた直接吸収分光法による計測が行われてきた[10-16]. 量子カスケードレーザーは近年その技術発展が著しいレーザーであるが, リアルタイム計測装置の光源に用いる場合は, 出力の安定性, 寿命の面で信頼性の評価が必要である. 近赤外領域では, 小型, 高

出力で安定した  $1.6 \mu\text{m}$  帯の分布帰還型 (DFB) 半導体レーザーを光源としたレーザー吸収分光法による  $\text{CO}_2$  の炭素同位体比計測が行われてきた[17-21]. DFB 素子を用いたコンパクトな微量ガス計測装置の設計が可能となったが, 一般に, 大気中に存在する分子の基音は中赤外領域にあるのに対し, 近赤外領域では倍音遷移となる. このため, 吸収断面積が中赤外に比べ約二桁以上小さいことから, キャビティリングダウン分光法 (CRDS) [17]や波長変調吸収分光法 (WMS) [18-20]といった高感度レーザー吸収分光法と組み合わせた計測が行われている. しかし, 計測精度は IRMS に比べて十分ではないといった問題があった.

我々のグループでは, これまで  $\text{CO}_2$  の炭素同位体に焦点を当て,  $1.6 \mu\text{m}$  帯に比べ吸収断面積が約 100 倍大きな  $2 \mu\text{m}$  帯の吸収帯に着目し,  $2 \mu\text{m}$  帯の発振が可能な DFB 半導体レーザーを光源とし, WMS と Herriott 型の多重反射光学セルを用いて, 高精度なリアルタイム計測装置の開発を行ってきた[22-24]. スペクトル強度に与える圧力, 温度, 隣接ピークの影響を評価し, できるだけ影響の少ない吸収線を選択するとともに, 圧力, 温度の高精度な制御を行った. これらにより, 大気濃度レベル ( $424 \text{ ppmv}$ ,  $\delta^{13}\text{C} = -10.5 \%$ ) の  $\text{CO}_2$  サンプルを用いて, 120 秒毎の計測で  $\delta^{13}\text{C}$  の測定安定性として  $0.02 \%$  を達成した[24]. また, 本装置を用いた大気中の  $\text{CO}_2$  炭素同位体比の計測を行い, 東京都心の  $\text{CO}_2$  濃度と炭素同位体比のリアルタイム計測に成功した[23,24].

本研究では, WMS を基盤として我々が開発した安定同位体比計測装置を用い, 主要な  $\text{CO}_2$  排出源の一つである自動車排気に含まれる  $\text{CO}_2$  の炭素同位体比の計測を行った. 自動車排気は大気に比べ  $\text{CO}_2$  濃度が高いことから,  $\text{CO}_2$  濃度の高いサンプルを用いた場合でも, 本装置を炭素同位体比のリアルタイム計測ができるよう装置の最適化を行った. 自動車排気は運転条件により大きく変化し, 触媒が活性な状態において, 炭素同位体分別が起きていることが示唆されている[7]が, これまでリアルタイムでの計測例は報告されていない. そのため, 自動車排気中の  $\text{CO}_2$  の炭素同位体比計測に最適化した装置により, 自動車の運転条件を変化させ, 排気浄化のために装着されている触媒後で, リアルタイムな  $\text{CO}_2$  炭素同位体比計測を行った. 触媒前における排気中の  $\text{CO}_2$  炭素同位体比計測も行い,  $\text{CO}_2$  の排出挙動と炭素同位体比の相関について検討した.

## 2. 実験概要

炭素同位体比は既往の報告[23,24]で述べている WMS を基盤とした装置で計測し, 大気に比べて高濃度である自動車排気を秒単位の時間分解能で計測できるよう用いる光学セルを変更した. 自動車排気をリアルタイム計測する際の実験装置の概要を図 1 に示す. 光源を  $2.008 \mu\text{m}$  の DFB レーザーとし, コリメーターを透過させた後に, 光学セルに入射した. レーザー光が光学セルの中心で焦点を結ぶように

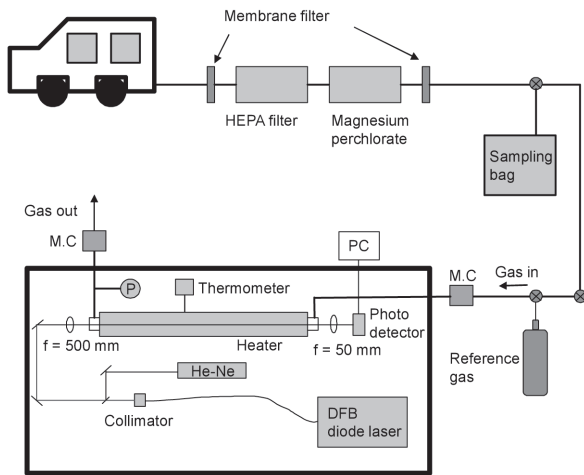


Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus for the continuous measurements of CO<sub>2</sub> stable carbon isotope ratios in automobile exhaust. M.C: Mass flow controller, P: Capacitance manometer.

焦点距離 500 mm の反射防止コーティングされたレンズを光学セル入射前に設置した。光学セル透過後のレーザー光は、同様に反射防止コーティングされた焦点距離 50 mm のレンズで集光し、InGaAs フォトダイオード検出器で検出した。レーザーの波長はファンクションジェネレーターからの三角波もしくはのこぎり波で掃引し、掃引周波数は 0.77 または 0.97 Hz とした。WMS は、吸収線の半値半幅の周波数よりも十分小さな数 kHz ~ MHz の周波数を、レーザーの掃引周波数に印加し、吸収成分が存在するときのみ現れる変調吸収成分を、検波するという手法である。変調成分は微弱であるが、吸収成分がない場合には信号はゼロとなり、ゼロバックグラウンド測定が可能であることから、高感度な測定が可能になる。本計測では、変調周波数は 11 kHz とした。フォトダイオードで検出した信号はロックインアンプを用いて位相敏感検出し、変調周波数の 2 倍の成分を検波した。得られた信号は AD 変換ボードにより PC に取得した。CO<sub>2</sub> の炭素同位体比の計測には他の分子の干渉がない同位体の区別可能で近接した吸収線を選択し、<sup>12</sup>CO<sub>2</sub> は  $4978.205 \text{ cm}^{-1} (2\nu_1 + \nu_2^1 - \nu_2^1 + \nu_3, R(17)e)$ , <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> は  $4978.023 \text{ cm}^{-1} (\nu_1 + 2\nu_2^1 + \nu_3, P(16)e)$  を用いて行った。

自動車排気測定を行う前に、計測する信号の再現性の確認と濃度較正を行った。再現性の評価は炭素同位体比  $\delta^{13}\text{C} = -29.7 \text{ ‰}$ 、濃度 14.8 % の CO<sub>2</sub> をリアルタイム計測に用いる 0.15 L の光学セル内に導入し、信号を約 1 秒ごとに 1830 秒間リアルタイム計測し、得られた炭素同位体比のばらつきを評価した。信号をリアルタイムに計測する期間は、道路運送車両の保安基準で定められる JE05 モードの試験時間を目安とし、1830 秒間とした[25]。

自動車排気をリアルタイム計測する場合は、長さ約 10 m のテフロンチューブを通して、自動車排気を直接計測装置

Table 1 Specification of the test gasoline vehicle.

項目	仕様
エンジン	4 気筒水平対向ガソリン
吸気	過給, EGR
排気量 / L	2.0
最大出力 / kW/rpm	169/5600
後処理装置	三元触媒
車両重量 / kg	1520
排気規制	平成 17 年度 50%低減

に導入した。自動車排気中の粒子状物質や水分を除去するため、メンブレンフィルター、HEPA フィルター及び過塩素酸マグネシウムを透過させた。このガス流通系に CO<sub>2</sub> ( $\delta^{13}\text{C} = -29.7 \text{ ‰}$ , CO<sub>2</sub> concentration = 14.8 %) を、後述する自動車排気計測時の流量と同じ流量で透過させた場合でも、CO<sub>2</sub> の炭素同位体比の変動は約 0.02 ‰ となり、3 章で示す計測誤差以内であることを確認した。計測応答時間を短くするため、体積が 0.15 L、有効光路長が 50 cm の光学セルを用いた。これまでに開発した装置では、有効光路長が 29.9 m の多重反射光学セルを用い、検出感度が 16 ppb (parts per billion) であるが、自動車排気中の CO<sub>2</sub> 濃度は % オーダーであることから、有効光路長が 50 cm であっても十分計測は可能である。サンプル流量は 5.6 slm (standard liter per minute)、光学セル内圧を 25 kPa とした。この条件において、サンプルがセル内を通過する時間は約 5 秒となった。波長掃引周波数は 0.97 Hz とした。信号は積算せずに取得した。光学セルの温度は排気ガス温度が光学セル直前で室温程度であったため、313 K とし、 $\pm 0.1 \text{ K}$  で制御した。自動車排気は大気に比べ水分が多く約 20 % である[26]が、過塩素酸マグネシウムを透過することで、サンプルに含まれる水の濃度は 0.7 % 以下となった。WMS により炭素同位体比を決定する際、<sup>12</sup>CO<sub>2</sub> と <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> のスペクトルのピーク強度を用いるため、水の濃度の変化による <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> と <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> のスペクトルの圧力広がりによりピーク強度が変化し、炭素同位体比に誤差が生じる可能性がある。これまでの検討により、水の濃度が 0 ~ 0.7 % の範囲で変化すると、炭素同位体比について最大で約 +0.03 ‰ の計測誤差が生じると見積もられた[24]。しかし、後述する計測した炭素同位体比の再現性評価の結果から、本計測においては計測誤差以内に含まれ、直接的な影響は及ぼさないことを確認した。自動車排気測定に用いた車両の諸元を表 1 に示す。車両は水平対向 4 気筒ターボガソリンエンジンを搭載し、排気量は 2.0 L である。後処理システムとして三元触媒を装着し、平成 17 年排気規制の 50 % 低減を満たした車両である。

炭素同位体比の計測はエンジンを十分に暖機させた後のアイドル (エンジン回転数約 660 rpm (rounds per minute)),

暖機後にエンジン回転数を 3000 rpm にした場合を繰り返して行った。燃料は本車両の使用に推奨されている高オクタン価ガソリン (JIS 規格でオクタン価 96 以上) を用いた。実験は夏の野外で行い、外気温は約 30°C であった。

用いた燃料を定容容器で燃焼した場合の CO<sub>2</sub> 炭素同位体比の計測も行った。ガソリンは沸点より高い 503 K で全て気化させて定容容器に導入し、火花点火により完全燃焼させた。燃焼後の CO<sub>2</sub> はビニルアルコール系ポリマーフィルム製のサンプルバッグに採取した。サンプルバッグにサンプルを一旦採取した場合でも同位体比が変化しないことを確認した。定容容器の耐圧を考慮したため、採取後の CO<sub>2</sub> 濃度は約 1% であり、本サンプルの炭素同位体比を計測する場合は、大気計測用の、体積 0.9 L、光学セル長 40 cm、有効光路長が 29.9 m の Herriott 型の多重反射光学セルを用いた。光学セル温度は 313 K とし、圧力は 10 kPa とした。得られた信号は 100 回積算し、精度の高い計測を行った。この定容燃焼容器で得られた燃料の CO<sub>2</sub> 炭素同位体比と自動車排気中の CO<sub>2</sub> 炭素同位体比を同じサンプリング条件で比較するため、後処理システムの前後での自動車排気も一旦サンプルバッグに採取し、同じ光学セルを用いた計測も行った。条件はリアルタイム計測と同様に暖機後のアイドルとエンジン回転数を 3000 rpm にしたものに加え、エンジンスタート直後の排気ガスも採取した。このとき、CO<sub>2</sub> 濃度が高いことから、自動車排気に関しては、1/10 に希釈して計測を行った。

### 3. 結果および考察

#### 3.1. 濃度較正と再現性の評価

自動車排気をリアルタイム計測する際に用いた容積 0.15 L の光学セルと、サンプルバッグに採取した燃料の燃焼排気及び自動車排気を計測する際に用いた容積 0.9 L の Herriott 型の多重反射光学セルにおいて、濃度較正を行った結果を図 2 に示す。容積が 0.15 L の光学セルでは自動車排気を直接計測することから CO<sub>2</sub> 濃度を 0~20% まで変化させた。容積 0.9 L の多重反射光学セルでは CO<sub>2</sub> 濃度が約 1% の燃焼排気もしくは、1/10 に希釈した自動車排気を計測するため、CO<sub>2</sub> 濃度を 0~2% まで変化させた。本計測の際、変調条件は <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> の吸収ピークの信号とノイズの比が最もよくなるように最適化した。0.15 L の光学セルを用いた計測と 0.9 L の多重反射光学セルを用いた計測では、ロックインアンプの計測レンジが異なるため、信号強度を直接比較はできない。<sup>12</sup>CO<sub>2</sub> と <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> のシグナル強度を濃度の 1 次関数として近似すると、相関係数は 0.998 以上となった。このことから、同じ計測レンジにおいてはどちらの濃度条件においても、<sup>12</sup>CO<sub>2</sub> と <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> の信号強度と濃度の直線性は保たれている。

リアルタイム計測が可能であることを確認するため、容積 0.15 L の光学セルを用いて炭素同位体比の再現性を評価した。リアルタイム計測の場合は、自動車排気を希釈せず

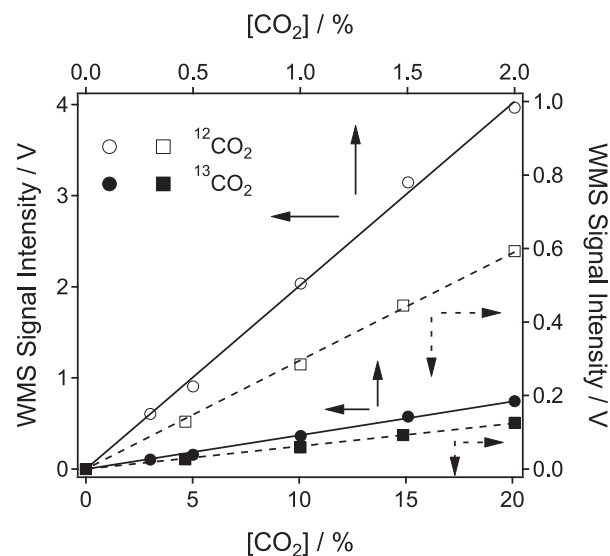


Fig.2 Signal intensity as a function of CO<sub>2</sub> concentration. Line and circle markers: Low CO<sub>2</sub> concentration. Dashed line and square markers: High CO<sub>2</sub> concentration. Open markers: <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>. Close markers: <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>.

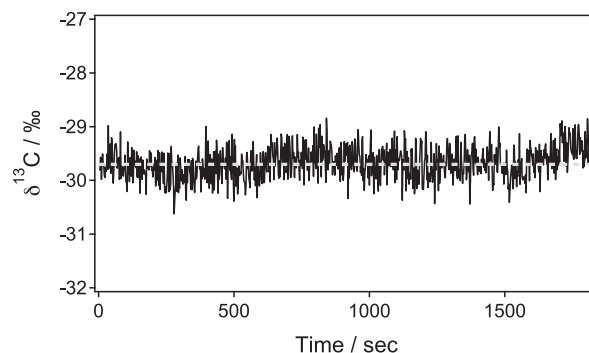


Fig.3 Continuous measurements of CO<sub>2</sub> stable carbon isotope ratio ( $\delta^{13}\text{C} = -29.7\text{‰}$ , CO<sub>2</sub> concentration = 14.8%) using a 0.15-L one-pass optical cell.

に光学セルに導入するため、自動車排気と同程度の  $\delta^{13}\text{C} = -29.7\text{‰}$ 、濃度 14.8% の CO<sub>2</sub> サンプルを用い、0.97 Hz で炭素同位体比を測定し、リアルタイム計測における再現性の評価を実施した。計測時間は 1830 秒とした[25]。図 3 にリアルタイム計測結果を示す。炭素同位体比の再現性は  $1\sigma$  の標準偏差で 0.28‰ と得られた。

#### 3.2. 自動車排気のリアルタイム計測

エンジンを暖機した後、エンジン回転数 660 rpm と 3000 rpm を交互に繰り返した場合の CO<sub>2</sub> の濃度と炭素同位体比のリアルタイム計測結果を図 4 に示す。エンジンの回転数が低いときに CO<sub>2</sub> 濃度が低く、エンジン回転数が高いときに CO<sub>2</sub> 濃度が高くなり、炭素同位体比は CO<sub>2</sub> 濃度の変化とは逆の変化となった。連続計測の再現性は 1830 秒以内では 0.28‰ と得られており、濃度が変動した場合でも信号の再現性は同様であったことから、運転条件の違いによ

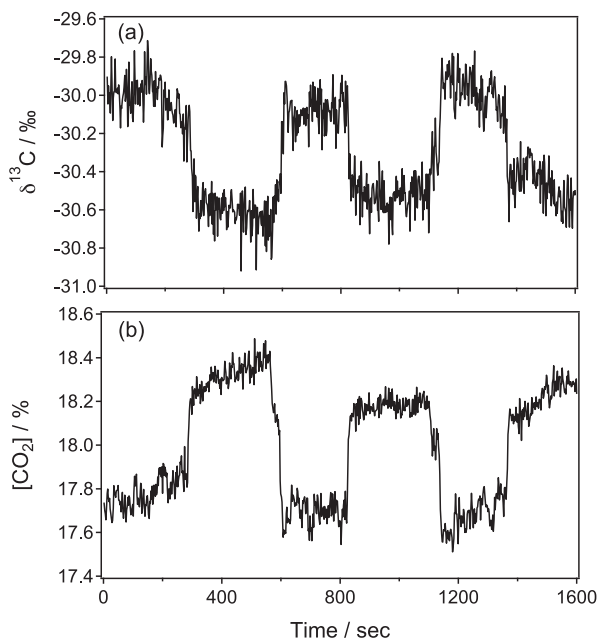


Fig.4 Continuous measurements of (a) stable carbon isotope ratios and (b) CO<sub>2</sub> concentration in automobile exhaust.

り変動する炭素同位体比を計測できていると考えられる。本計測から、新たに構築した 2 μm 帯の光源を用いた新規炭素同位体比リアルタイム計測装置により自動車排気中の CO<sub>2</sub> の濃度と炭素同位体比を約 5 秒の時間分解能でリアルタイム計測できることが示された。

### 3.3. 二酸化炭素排出挙動と炭素同位体比の相関

CO<sub>2</sub> の排出挙動と炭素同位体比の相関について検討するため、サンプルバッグに採取した自動車排気と定容容器で燃料を燃焼させたときの CO<sub>2</sub> 炭素同位体比の計測を行った。本計測では、多重反射光学セルを用いて信号を 100 回積算し、高精度な計測を行った。得られた CO<sub>2</sub> 濃度と炭素同位体比を表 2 に示す。エンジンを暖機させた場合の CO<sub>2</sub> 濃度はエンジンをスタート直後に採取した排気に比べて高い値となり、炭素同位体比は小さな値となった。エンジン回転数を上げた場合は CO<sub>2</sub> 濃度がさらに高くなり、炭素同位体比は小さな値を示した。また、エンジンスタート直後に採取した排気の炭素同位体比は定容容器で燃焼させた排気中の CO<sub>2</sub> の炭素同位体比に近い値を示した。暖機後の触媒前の排気では、CO<sub>2</sub> 濃度は触媒後に比べ低く、炭素同位体比は定容容器で燃焼させた排気の値に近い値になった。定容容器における燃焼排気、暖機後の触媒前の排気及びエンジンスタート直後の触媒後の排気中の CO<sub>2</sub> は燃料の燃焼により生成されており、それらの炭素同位体比が概ね近い値を示すことは、エンジン燃焼において同位体分別効果は効いていないことを示している。触媒を持たないガソリン自動車において、エンジンスタート直後と暖機後のアイドル時では、CO の炭素同位体比は概ね近い値を示すという報告があり[7,27]、燃焼における同位体分別は、本運転条

Table 2 CO<sub>2</sub> concentrations and stable carbon isotope ratios in automobile exhaust.

計測条件	[CO <sub>2</sub> ] / %	δ <sup>13</sup> C / ‰
エンジンスタート直後の アイドル 660 rpm 触媒後	15.0	-27.5
暖機後アイドル 660 rpm 触媒後	15.5	-29.9
暖機後アイドル 3000 rpm 触媒後	16.9	-31.1
暖機後アイドル 660 rpm 触媒前	14.0	-26.5
定容容器での燃焼排気	-	-26.6

件においても起きていないと考えられる。

エンジンを暖機した場合やエンジン回転数を増加させた場合は、エンジン本体での燃焼が促進され、自動車排気温度が上昇し、後処理システムの触媒機能が活性化する。従って、排気中の炭化水素や CO などの触媒での酸化が促進され、テールパイプからの CO<sub>2</sub> 濃度が増加したものと考えられる。暖機後の触媒が活性な状態では、触媒後の炭素同位体比はエンジン始動直後の触媒が活性ではない時の炭素同位体比に比べ、小さな値になっており、触媒において、<sup>13</sup>C に比べて <sup>12</sup>C の酸化反応が促進されたと考えられる。触媒機能が活性化した暖機後に触媒前で炭素同位体比を計測すると、定容容器での燃焼排気やエンジン始動直後の触媒が活性でない時の炭素同位体比に近い値となり、触媒上では、<sup>12</sup>C の方が <sup>13</sup>C に比べ反応性が高いことが示された。触媒での CO の酸化反応は、<sup>13</sup>CO に比べ、<sup>12</sup>CO のほうが優位であることは、自動車排気中の CO の炭素同位体比計測結果からも示唆されている[5,6]。炭化水素についても、触媒を透過すると <sup>13</sup>C の割合が増加することが報告されており[28]、炭化水素の触媒酸化についても CO と同様に <sup>12</sup>C の反応が優位であると考えられる。以上から、排気温度の上昇に伴い触媒の酸化機能が活性化すると、自動車排気に含まれる CO 及び炭化水素中の <sup>12</sup>C が優先的に酸化され、触媒後の CO<sub>2</sub> には <sup>12</sup>C が多く含まれるようになることが本計測により明らかになった。

## 4. 結言

2 μm 帯の DFB レーザーを光源とし、WMS による新規開発装置を用いて、自動車排気中の CO<sub>2</sub> 炭素同位体比の計測を行った。自動車排気中の CO<sub>2</sub> 濃度は大気と異なり % オーダーの濃度となることから、大気計測用に開発した装置が高濃度な CO<sub>2</sub> 計測にも適用できることを確認するため、信号強度と濃度の直線性が保たれていることを確認し

た. 自動車排気は運転条件により変化することから, 運転条件の変化に伴う排気成分の変動を捉えられるよう応答速度を速くするため, 0.15 L の光学セルを新たに導入した. 応答速度を速くするため (本計測では約 5 秒) に用いた光学セルでは CO<sub>2</sub> 濃度が 14.8 % のサンプルを用い, 積算をしない約 1 秒毎の計測で, 1830 秒のリアルタイム計測において, 炭素同位体比の再現性は 0.28 ‰ (1σ) となった. 自動車排気中の炭素同位体比を計測した結果, 自動車の運転条件の変化に伴う CO<sub>2</sub> 炭素同位体比の変動を捉えることに成功した. 以上から, セルを小型化した装置を用いることにより, 自動車排気中の CO<sub>2</sub> 炭素同位体比を約 5 秒の時間分解能でリアルタイム計測できることが示された.

運転条件による CO<sub>2</sub> の炭素同位体比の変化の原因を明らかにするため, 触媒前後における計測と, 燃料を定容容器で燃焼させた CO<sub>2</sub> の炭素同位体比の計測を行った. その結果, 排気温度の上昇に伴い触媒機能が活性化した場合は, 触媒において自動車排気に含まれる CO 及び炭化水素中の <sup>12</sup>C が優先的に酸化されることが明らかになった.

## 謝辞

本研究は, 科学技術振興機構先端計測分析技術・機器開発事業の一環として行われた.

## References

1. IPCC Annual reports 4, 2007.
2. Trudinger, C. M., Enting, I. G., Francey, R. J., Etheridge, D. M., and Rayner, P. J., *Tellus* 51B: 233-248 (1999).
3. Hoefs, J., Stable isotope geochemistry 5th eds., Springer, (2004).
4. Pataki, D. E., Alig, R. J., Fung, A. S., Golubiewski, N. E., Kennedy, C. A., Mcpherson, E. G., Nowak, D. J., Pouyat, R. V. and Romerolankao, P., *Global Change Biology* 12: 2092-2102 (2006).
5. National GHGs Inventory Report of Japan (2012), <http://www-gio.nies.go.jp/aboutghg/nir/nir-e.html>. (2012/2/25)
6. Tsunogai, U., Nakagawa, F., and Akiyama, K., NISSAN GLOBAL FOUNDATION report (in Japanese), <http://www.nissan-zaidan.or.jp/membership/7405/upfiles/01052.pdf>. (2012/2/25)
7. Tsunogai, U., Hachisu, Y., Komatsu, D. D., Nakagawa, F., Gamo, T., and Akiyama, K., *Atmos. Environ.* 37: 4901-4910 (2003).
8. Chansai, S., Burch, R., Hardacre, C., Breen, J., and Meunier, F., *J. Catal.* 281: 98-105 (2011).
9. Yang, Y., Disselkamp, R. S., Szanyi, J., Peden, C. H. F., Campbell, C. T., Goodwin Jr, J. G., *Rev. Sci. Instrum.* 77: 094104 (2006).
10. Weidmann, D., Wysocki, G., Oppenheimer, C., and Tittel, F. K., *Appl. Phys. B* 80: 255-260 (2005).
11. McManus, J. B., Nelson, D. D., Shorter, J. H., Jimenez, R., Herndon, S., Saleska, S., and Zahniser, M., *J. Modern. Optics* 52: 2309-2321 (2005).
12. Tuzson, B., Zeeman, M. J., Zahniser, M. S., and Emmenegger, L., *Infrared Phys. Technol.* 51: 198-206 (2008).
13. Tuzson, B., Mohn, J., Zeeman, M. J., Werner, R. A., Eugster, W., Zahniser, M. S., Nelson, D. D., Mcmanus, J. B., and Emmenegger, L., *Appl. Phys. B* 92: 451-458 (2008).
14. McManus, J. B., Nelson, D. D., and Zahniser, M. S., *Isot. Environ. Health Stud.* 46: 49-63 (2010).
15. Tuzson, B., Henne, S., Brunner, D., Steinbacher, M., Mohn, J., Buchmann, B., and Emmenegger, L., *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 11: 1685-1696 (2011).
16. Wada, R., Pearce, J. K., Nakayama, T., Matsumi, Y., Hiyama, T., Inoue, G., and Shibata, T., *Atmos. Environ.* 45: 1168-1174 (2011).
17. Wahl, E. H., Fidric, B., Rella, C. W., Koulikov, S., Kharlamov, B., Tan, S., Kachanov, A. A., Richman, B. A., Crosson, E. R., Paldus, B. A., Kalaskar, S., and Bowling, D. R., *Isot. Environ. Health Stud.* 42: 21-35 (2006).
18. Gagliardi, G., Castrillo, A., Iannone, R. Q., Kerstel, E. R. T., and Gianfrani, L., *Appl. Phys. B* 77: 119-124 (2003).
19. Castrillo, A., Casa, G., Burgel, M. V., Tedesco, D., and Gianfrani, L., *Opt. Express* 12: 6515-6523 (2004).
20. Castrillo, A., Casa, G., Palmieri, A., and Gianfrani, L., *Isot. Environ. Health Stud.* 42: 47-56 (2006).
21. Wehr, R., Kassi, S., Romanini, D., and Gianfrani, L., *Appl. Phys. B* 92: 459-465 (2008).
22. Tanaka, K., and Tonokura, K., *Appl. Phys. B* 105: 463-469 (2011).
23. Tanaka, K., Takahashi, K., and Tonokura, K., *JSME Trans. B.* (in Japanese) 78: 56-60 (2012).
24. Tanaka, K., Kojima, R., Takahashi, K., and Tonokura, K., *Infrared Phys. Technol.* 60: 281-287 (2013).
25. Ministry of Land, Infrastructure, Transport and Tourism (in Japanese). (2012/2/25) [http://www.mlit.go.jp/jidosha/kijyun/saimokubetten/saibet\\_041\\_00.pdf](http://www.mlit.go.jp/jidosha/kijyun/saimokubetten/saibet_041_00.pdf).
26. Koike, S., Suzuki, H., Forum at National Traffic Safety and Environmental Laboratory (in Japanese). (2013/11/1) <http://www.nts-el.go.jp/forum/13files/13-12p.pdf>.
27. Kato, S., Akimoto, H., Braunlich, M., Rockmann, T., and Brenninkmeijer, Carl A. M., *Geochem. J.* 33 : 73-77 (1999).
28. Akiyama, K., *Proc. JSAE Annual Congress (Spring)*. (in Japanese) 79-12: 13-16 (2012).