

近赤外レーザー吸収分光法による二酸化炭素安定同位体計測

2014年3月修了 環境システム学専攻 47-126697 児島涼太

指導教員 戸野倉 賢一 教授

キーワード: 二酸化炭素, 安定同位体, 自動車排ガス, レーザ吸収分光法, 波長変調吸収分光法

1. 背景

大気中に存在する主要な温室効果ガスの1つである二酸化炭素(CO₂)の炭素循環の解明に関して、安定同位体を利用する手法が注目されている。地球上にはCO₂の安定同位体として¹²C¹⁶O₂, ¹³C¹⁶O₂, ¹²C¹⁸O¹⁶Oなどが存在するが、CO₂の安定同位体の存在比(安定同位体比)は、植物や海洋、化石燃料の燃焼など、その排出源によって異なることが報告されている[1]。したがって、安定同位体比を指標とすることで、CO₂排出源の特定や、各CO₂リザーバ間のCO₂交換フラックスの推定が可能である。

一般的に、安定同位体比は国際標準物質に対する相対値(δ値)で表され、その差が非常に小さいことから千分率(‰)としてδ値を用いて表され、以下の式で定義される。

$$\delta(\text{‰}) = (R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}) / R_{\text{standard}} \times 1000$$

ここで、R_{sample}はサンプルの同位体比、R_{standard}は国際標準物質の同位体比であり、CO₂の炭素同位体比(¹³C/¹²C)の場合、R_{standard} = 0.011237である[1]。

CO₂安定同位体比の計測手法として、比較的簡便で高感度な計測装置を構築できることから、レーザー吸収分光法が注目されている。この手法は、計測対象化学種の振動回転線を適切に選択することにより、他の化学種の干渉なしに安定同位体比を計測できる。また、サンプルの前処理が比較的簡便であるため、連続的にサンプルを装置に導入しながらのリアルタイム計測が可能である。これまでに本研究室では、波長2088 nmの近赤外半導体レーザーを光源に用いた、大気CO₂炭素同位体比の連続計測装置の開発を行い、大気中のCO₂濃度と炭素同位体比の連続計測に成功している[2]。

2. 目的

本研究では、本装置の応用として、CO₂の主要な排出源の1つである自動車排ガスのCO₂炭素同位体比を計測し、CO₂排出挙動を明らかにすることを目的とした。また、本波長域では、CO₂酸素同位体の計測も可能であることから、新規に大気中のCO₂の炭

素同位体比と酸素同位体比の同時計測装置を開発することも目的とし、装置の性能評価と大気計測の実現可能性について検証した。

3. 実験方法

3.1 CO₂安定同位体比計測装置

本装置は波長変調吸収分光法(WMS: Wavelength Modulation Spectroscopy)を基盤としたCO₂安定同位体比計測装置である。WMSは、測定する信号にあらかじめ参照周波数信号(f)で変調を掛けて、検出した信号から特定の周波数成分(1f, 2f, ...)の信号だけをロックインアンプを用いて計測する計測手法である。WMSで得られる2fスペクトル信号強度は、測定対象化学種の濃度に比例し、吸収のない領域では信号強度がゼロとなることから、ゼロバックグラウンドでの計測が可能である。本装置の概略図を図1に示す。光源に2 μm帯の分布帰還型(DBF)半導体レーザーを用いた。

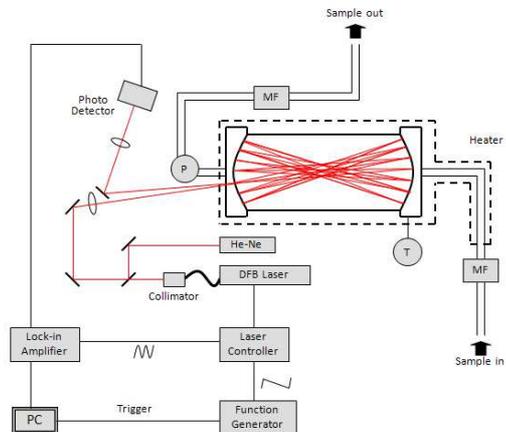


図1 実験装置概略図

レーザー光は、変調周波数11 kHzで変調させ、ヘリオット型の多重反射セルを透過させた後に、InGaAsフォトダイオード検出器で検出した。検出した信号は、ロックインアンプを用いて変調周波数の2倍の成分(2f)を位相敏感検出し、PCに取得した。自動車の排ガスの炭素同位体比計測には、¹²C¹⁶O₂(4978.205 cm⁻¹, R(17))と、¹³C¹⁶O₂(4978.022 cm⁻¹, P(16))の吸収線を用いた。大気CO₂の炭素・酸素同位体比の同時計測には、¹²C¹⁶O₂(4890.819 cm⁻¹, R(56)), ¹³C¹⁶O₂(4891.185 cm⁻¹, R(4)), ¹²C¹⁸O¹⁶O(4890.586 cm⁻¹,

P(18)の吸収線を用いた。

3.2 自動車排ガス計測

自動車排ガス計測は、バッグサンプリングによる方法と連続計測の2つの方法で行った。粒子状物質や水分を除去するために、排ガスは各種フィルターに透過させてからサンプリングした。バッグサンプリングでは、採取したサンプルを窒素で1/10に希釈し、ヘリオット型多重反射セルに導入し、セル圧力10 kPa、温度313 Kで計測した。連続計測では体積0.15 L、有効光路長50 cmのシングルパスセルを用い、サンプルガスの流量を大きくすることでセル内滞留時間を短くし、時間分解能1秒で計測を行った。

試験車両には、三元触媒を装着したガソリン車で、平成17年排出ガス規制の50%低減を満たしたものをを用いた。エンジン始動直後のアイドル、暖機後のアイドル、暖機後にエンジン回転数を3000回転にした場合と、三元触媒処理前後の排ガスをそれぞれ採取し、CO₂濃度と $\delta^{13}\text{C}$ 値を比較した。また、自動車に用いられている燃料を定容容器で燃焼させ、CO₂炭素同位体比の計測も行った。

3.3 大気CO₂安定同位体計測装置の性能評価

波長2045 nmのDFB半導体レーザーを用いて、¹²C¹⁶O₂、¹³C¹⁶O₂、および¹²C¹⁸O¹⁶Oの同時計測を行った。本波長域はCO₂炭素同位体比計測に使用した2008 nmの波長領域に比べて1/9程度吸収が弱い領域であるため、2fスペクトル信号がノイズの影響を受けやすくなる。そこで、スペクトル信号強度に対する温度・圧力影響を評価するとともに、光源の強度の揺らぎの影響を取り除くため、1f信号で2f信号を規格化し、信号の安定化を行った。装置の基本性能評価として、CO₂濃度既知の空気希釈CO₂ ([CO₂] = 431.5 ppm)を用いて、CO₂濃度を変化させた時の実測結果より¹³C¹⁶O₂と¹²C¹⁸O¹⁶Oの検出限界を求めた。また、CO₂高濃度条件と低濃度条件でCO₂炭素・酸素同位体比連続計測を行い、本計測装置を用いたCO₂炭素・酸素同位体比計測の安定性を評価した。

4. 実験結果及び考察

4.1 自動車排ガス計測

表1に、各条件でバッグサンプリングした自動車排ガスのCO₂濃度と $\delta^{13}\text{C}$ 値の計測結果を示す。触媒前のCO₂は定容容器内の燃焼排気のCO₂の $\delta^{13}\text{C}$ 値に近い値となり、CO₂濃度は最も低くなった。触媒後では、エンジン始動直後に比べ、暖機後のCO₂の濃度は高くなり、 $\delta^{13}\text{C}$ 値は低くなった。また、エンジン

の回転数が3000回転となると、CO₂濃度はさらに高くなり、 $\delta^{13}\text{C}$ 値は最も低い値となった。これは、エンジンの暖機や回転数を上げたことにより、自動車の排ガス温度が上昇し、触媒機能が活性化され、より多くのCOや炭化水素が触媒上でCO₂に酸化されたためであると考えられる。また、触媒上での酸化反応では、速度論的同位体効果により、¹³COに比べて、より軽い¹²COが選択的に酸化されることが報告されている[3]。したがって、触媒後のCO₂の $\delta^{13}\text{C}$ 値の減少は、¹²Cを含むCOや炭化水素が選択的にCO₂酸化された結果、¹²C¹⁶O₂の割合が増加したためと考えられる。

表1 サンプリングバッグによる自動車排気計測結果

計測条件	CO ₂ 濃度 (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
エンジンスタート直後アイドル (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

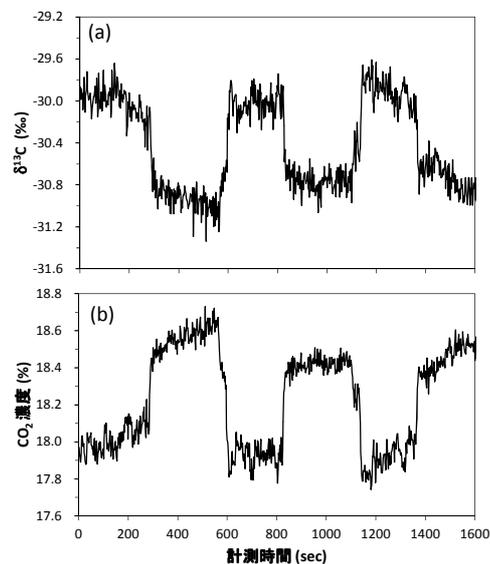


図2 自動車排ガスの(a)CO₂濃度および(b)炭素安定同位体比($\delta^{13}\text{C}$ 値)の時間変化

自動車排ガスの連続計測結果を図2に示す。エン

ジンの回転数を繰り返し変化させて計測を行ったところ、バッグサンプリングの結果と同様に、エンジンの回転数の変化に伴って、CO₂濃度と $\delta^{13}\text{C}$ 値は変化した。このことから、本装置を用いて自動車排ガスのCO₂炭素同位体比のリアルタイム計測ができることが示された。

4.2 大気 CO₂ 安定同位体比計測

4.2.1 温度依存性, 圧力依存性評価

温度・圧力を変化させたときの CO₂ 安定同位体の 2f スペクトルを取得し、スペクトル強度比の変化から、 $\delta^{13}\text{C}$ 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値の温度依存性と圧力依存性を評価した。CO₂濃度 5%, 温度 310~316 K, 圧力 10.4~11.6 kPa とした。図 3 に $\delta^{13}\text{C}$ 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値の圧力・温度依存性の計測結果を示す。図3の結果より、 $\delta^{13}\text{C}$ 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値の圧力依存性はそれぞれ、19.0 ‰/kPa と 7.54 ‰/kPa が得られた。 $\delta^{13}\text{C}$ 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値の温度依存性はそれぞれ、5.20 ‰/K と 4.43 ‰/K が得られた。

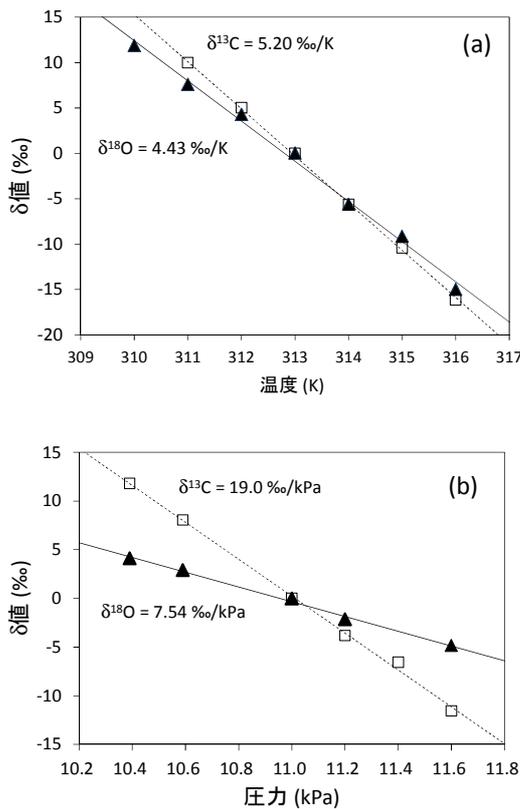


図 3 $\delta^{13}\text{C}$ 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値の(a)温度依存性と(b)圧力依存性

本計測装置を用いた CO₂ 炭素・酸素安定同位体比計測における圧力・温度変化による計測誤差を推定するために、実際にサンプルガス(室外空気, 気

温約 10°C)を 9 時間連続的に装置に取り込んだ状態で圧力・温度の変化をモニタリングし、圧力・温度変化の実測値と、実験的に得られた圧力・温度依存性から計測誤差を算出した。実験結果より、本装置の圧力と温度制御の精度(1 σ)はそれぞれ、 $\pm 0.01 \text{ kPa}$, $\pm 0.05 \text{ K}$ が得られた。先の実験で得られた圧力・温度依存性の結果より、圧力変化によって生じる δ 値の計測誤差の最大値は $\delta^{13}\text{C} = 0.20\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 0.08\text{‰}$, 温度変化による計測誤差は $\delta^{13}\text{C} = 0.26\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 0.22\text{‰}$ であると見積もられた。大気計測を実施する上では排出源の異なる CO₂ の安定同位体比を区別することができればよいので、1‰程度の計測精度があれば十分であると考えられる。したがって、本計測装置を用いた CO₂ 炭素・酸素安定同位体比計測における圧力・温度変化による計測誤差は、大気計測を実施できる範囲内にあることが確認された。

4.2.2 検出限界の評価

濃度既知の CO₂ 標準ガス([CO₂] = 431.5 ppm,)を窒素で希釈し、濃度を変化させたときの ¹³C¹⁶O₂ と ¹²C¹⁸O¹⁶O のスペクトルの信号強度の実測結果から検出限界を推定した。図 4 に濃度 313.9 ppm における CO₂ 安定同位体 (¹²C¹⁶O₂ 4890.819 cm⁻¹ R(56), ¹³C¹⁶O₂ 4891.185 cm⁻¹ R(4), ¹²C¹⁸O¹⁶O 4890.586 cm⁻¹ P(18))の WMS-2f スペクトルを示す。図 5 に濃度に対する ¹³C¹⁶O₂ と ¹²C¹⁸O¹⁶O の WMS-2f 信号強度変化を示す。信号強度がノイズ強度の 2 倍となるとき (S/N=2) を検出限界とすると、¹³C¹⁶O₂ と ¹²C¹⁸O¹⁶O の検出限界はそれぞれ、0.15 ppm, 47.2 ppb となった。この結果から、本装置を用いて大気中の CO₂ 安定同位体 (¹³C¹⁶O₂ 4 ppm, ¹²C¹⁸O¹⁶O 1.6 ppm) を計測できることが示された。

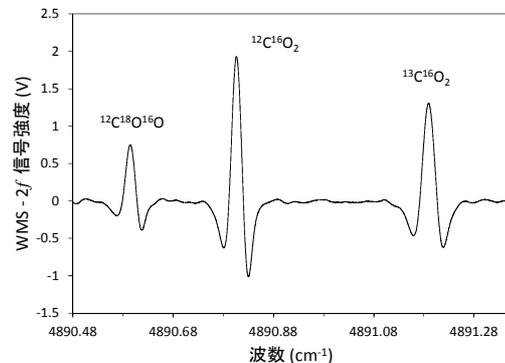


図 4 濃度 313.9 ppm における CO₂ 安定同位体の WMS-2f 信号強度

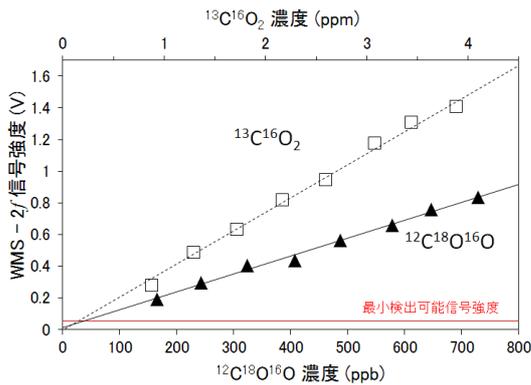


図 5 濃度に対する $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ (下軸) と $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ (上軸) の WMS-2f 信号強度変化

4.2.3 計測の安定性評価

本装置を用いた CO_2 炭素・酸素安定同位体比の連続計測における安定性を評価するために、まず濃度 5% ($\delta^{13}\text{C} = -29.7\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 11.6\text{‰}$) の高濃度条件で $\delta^{13}\text{C}$ 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値の 3 時間連続計測を行った。図 6 に、3 時間連続計測における 2f/1f 信号強度比と 2f 信号強度比から算出した $\delta^{13}\text{C}$ 値のアンプロットを示す。図 6 のアンプロットより、2f 信号強度比から算出した $\delta^{13}\text{C}$ 値は、積算時間を長くすると、積算時間 10 秒を超えたあたりでドリフトの影響を強く受け、13 秒積算のデータにおいて安定性(1 σ)は 0.44% を得た。一方で、2f/1f 信号強度比から算出した $\delta^{13}\text{C}$ 値は、積算時間を長くしてもドリフトの影響を受けず、313 秒積算のデータにおいて安定性(1 σ)は 0.15% を得た。 $\delta^{18}\text{O}$ 値も同様に、2f 信号強度比から算出した $\delta^{18}\text{O}$ 値にはドリフトの影響があり、131 秒積算のデータにおいて安定性は 0.17% を得た。2f/1f 信号強度比から算出した $\delta^{18}\text{O}$ 値は、506 秒積算のデータにおいて安定性 0.13% を得た。これらの結果は、1f 信号で 2f 信号を規格化したことにより、レーザ強度変化などのドリフトの影響がキャンセルされ、計測の安定性が向上したためであると考えられる。

続いて、室内空気(500 ppm 程度)の低濃度条件において $\delta^{13}\text{C}$ 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値の 9 時間連続計測を行い、連続計測の安定性を評価した。計測はバッチの状態で行った。高濃度条件とは異なり、2f/1f 信号強度から算出した $\delta^{13}\text{C}$ 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値のアンプロットにはドリフトの影響がみられ、 $\delta^{13}\text{C}$ 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値の安定性(1 σ)はそれぞれ、積算時間 50 秒のデータ取得で 5.3%、積算時間 73 秒のデータ取得で 6.4% が得られた。大気中の CO_2 の δ 値の日変動は数% 程度であることから、本

装置を用いて大気計測を行うためにはさらなる安定性の向上が必要である。高濃度条件において十分な計測の安定性を達成できていることから、たとえば、光路長の長い光学セルの導入や、より吸収の強い CO_2 安定同位体の吸収線を用いて計測することで、本計測手法を用いて大気中の CO_2 炭素・酸素同位体比計測を実現できると考えられる。

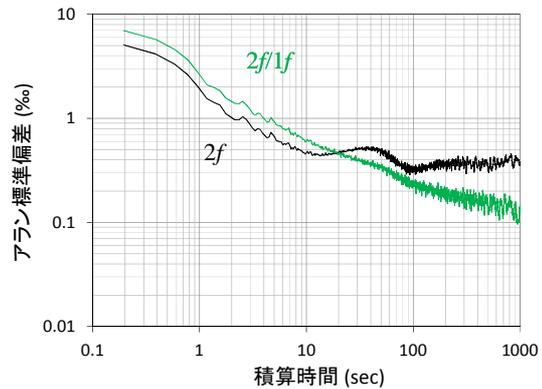


図 6 高濃度条件における $\delta^{13}\text{C}$ 値のアンプロット. 縦軸: アラン標準偏差(1 σ), 横軸: 積算時間

5. 結論

本研究では、新規に構築した CO_2 炭素同位体比計測装置を用いて自動車排ガス中の CO_2 炭素同位体比計測を行った。自動車の触媒前後における CO_2 炭素同位体比と CO_2 濃度計測の結果から、運転状態の変化に伴う炭素同位体比の変化には、排ガス温度変化に伴う触媒活性と、触媒上で起こる酸化反応が起こる際の速度論的な同位体効果が関係していることが示唆された。

2045 nm DFB 半導体レーザを光源に用いた大気 CO_2 炭素・酸素同位体比計測装置を構築し、性能評価を行った。 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ と $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ の検出限界はそれぞれ、0.15 ppm, 47.2 ppb を達成し、本装置が大気中の CO_2 安定同位体を検出できる十分な感度を有することが示された。高濃度条件における $\delta^{13}\text{C}$ 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値の計測の安定性(1 σ)は、それぞれ、0.15% と 0.13% を達成した。しかしながら、大気濃度レベルの CO_2 の $\delta^{13}\text{C}$ 値と $\delta^{18}\text{O}$ 値を計測するためには、さらなる装置の高感度・高精度化が必要である。

6. 参考文献

- [1] J. Hoefs, Stable isotope geochemistry 5th eds., Springer (2004).
- [2] K. Tanaka et al., Infrared Phys. Technol., 60, 281 (2013).
- [3] U. Tsunogai et al., Atmos. Environ. 37, 4901 (2003).