

# ⑩レーザーイオン化分析装置を用いた自動車排気ガス中の有害有機物の高感度リアルタイム計測手法の研究

環境研究領域 ※須崎 光太郎 山田 裕之 後藤 雄一

## 1. はじめに

自動車からの未燃炭化水素排出量は、近年、規制値を十分に満たし、中央環境審議会第8次答申では総量規制の達成については凡そ問題がないとしているものの、未規制の排出物に関しては継続的な排出量、環境影響の調査が必要であるとしている<sup>(1)</sup>。自動車排出ガスに含まれる未規制物質は多種多様で、微量でも人体に有毒な可能性がある揮発性有機化合物(VOC)や多環芳香族(PAH)が含まれており<sup>(2)</sup>、対策の必要性を検討するためにも、それらの排出実態を把握することが求められる。そのためにはPAHやVOCを成分別に高感度な計測を行うことが必要である。また、自動車からの排気は運転状況により排出成分の種類と濃度が増減するため、排出状況を正確に把握するためには微量成分のリアルタイム計測も必要である。しかし、これまで一般的に用いられてきた自動車排出ガス中の炭化水素計測手法では成分別、高感度、リアルタイム計測を同時に実現することはできない。

そこで、本研究では超音速・共鳴多光子イオン化法(Jet-REMPI法)を、新たに自動車排出ガス成分分析に適用し、過渡モードにおける微量成分のリアルタイム計測を行った。

## 2. 実験手法

### 2. 1. 超音速・共鳴多光子イオン化(Jet-REMPI)法

排出ガス中の微量成分は、煩雑な前処理の後、高感度検出が可能なガスクロマトグラフ質量分析計などにより観測されているが、運転状況の変化に伴う過渡的な微量成分の排出状況は観測できない。そこで、連続的にガスを導入し、過渡的な微量成分の計測も可能である新規手法として共鳴多光子イオン化(REMPI)法を用いた。その原理を図1に示した。REMPIはレーザーを用いたイオン化法の一つである。分子に十分強力なレーザー光を照射すると、分子は2個以上の光子を同時に吸収してイオン化する。またレーザーの波長が分子の電子励起状態に共鳴した場合にはイオン化強度が著しく増大する。この共鳴効果によるイオン化を共鳴多光子イオン化という。励起光源としては光子密度の大きいパルスレーザーを用いる。本方法では

分子ごとに共鳴波長が異なることから、励起光の波長を選択することにより特定の分子だけをイオン化することができる。また導入した試料分子は超音速ジェットとして真空槽内に供給することにより、数~数十Kの極低温に冷却する。このとき対象分子のエネルギーレベルが最低準位にそろい、得られるREMPIスペクトルを先鋭化する。そのため、高いS/N比を実現し、高感度な計測が可能である。

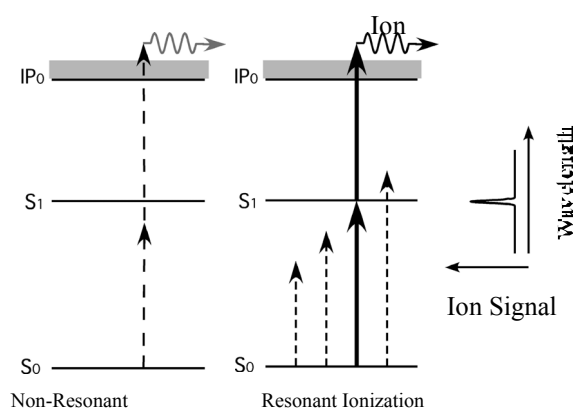


図1 共鳴多光子イオン化(REMPI)の原理

### 2. 2. 実験装置概要

計測試料または自動車排気はイオン化チャンバーに直接導入し、パルスレーザーを照射することによりイオン化する。生成イオンを電場で加速し、飛行時間型質量分析装置(TOFMS)により連続的に検出する。本手法は分子の分光特性(励起波長)と分子量(検出質量数)の2次元分析により高度な分子選択を実現できる。

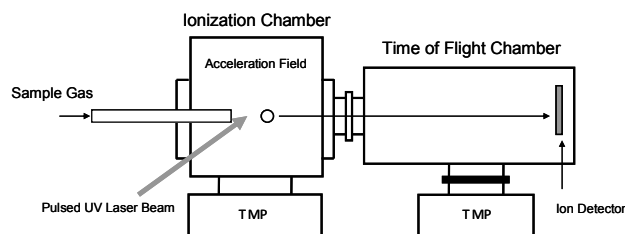


図2 Jet-REMPI-TOFMS 実験装置概要

## 3. 実験結果及び考察

### 3. 1. 分子選択性の確認

分子選択計測が可能であることを確認するため、灯油中のキシレンの計測を行った。本装置は液体を直接

導入することが困難なため、ガラス容器に一定量採取した灯油から揮発した蒸気を空気で希釈して装置に導入した。図3に、質量分析器により質量数106の分子を測定し、レーザーの波長を変化させた場合に得られたシグナルを示した。キシレンは質量数106でメチル基の位置により3つの構造異性体を持つ。グラフ中のb、c、dはオルト、メタ、パラキシレンの標準試料を用いた場合のシグナルで、波長を変化させると共鳴波長においてシグナルが得られ、異性体別に観測することができた。灯油蒸気から得られたそれぞれのシグナルとも良く一致し、灯油蒸気に含まれるキシレンを構造異性体別に観測できることを確認した。

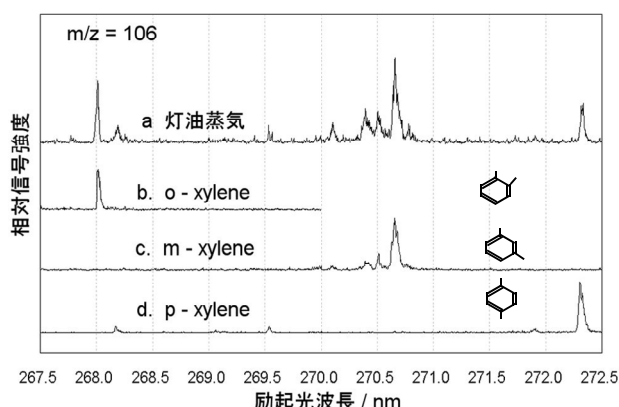


図3 質量数106における標準試料及び灯油中のキシレンのJet-REMPIスペクトル

### 3. 2. 自動車排気の実タイム計測

ディーゼルトラックを用いてJE05モード走行時の排出ガス中のベンゼン濃度のリアルタイム測定を行った。用いた車両の諸元は表1に示した。排出ガスサンプルは自動車のマフラーより、インラインフィルターをつけた長さ5m、太さ1/8インチの配管を通し、100 $\mu$ mのピンホールから真空チャンバー内に連続的に導入した。ベンゼンは共鳴波長259.03nmで質量数78のイオンシグナルを検出して測定した<sup>(3)</sup>。得られたシグナルは予め標準試料を用いて作成した校正曲線を用いて濃度に変換した。図4にその結果を示した。ベンゼンのシグナルは車両から装置までの配管の影響で遅れが約10秒あるため補正している。また比較のため、水素炎イオン化(FID)法による全炭素排気濃度と車速も示した。図4aに示した通り、車速に応じてベンゼン濃度が変化する様子が初めて明らかになり、本装置により秒単位の濃度変動をリアルタイム

表1 エンジン諸元

Engine Type	L4, DI	Injection System	Common Rail
Intake air management	NA, EGR	Aftertreatment device	DOC
Displacement (L)	4.8	GVW (kg)	4485
MAX. Power (kW/rpm)	96/3000	Emission regulation	03

に捉えることが可能であることが確認できた。本計測からアイドリング中のベンゼン濃度は約0.6ppmであった。またTHCとベンゼンの濃度変動はよく一致し、ベンゼンは他の炭化水素と同様の排出挙動を示すと考えられる。1500秒付近ではTHC濃度にピークがみられるがベンゼンにはピークがみられない。これは急加速時の燃焼過程および排気系での状態変化により反応性が異なる成分の炭化水素が排出され、THC濃度変動がみられたと考えられる。このようにTHC観測だけでは捉えられないベンゼンの濃度変動が捉えられ、今後はさらに観測化学種を増やし、PAH類の排出実態を把握していく。

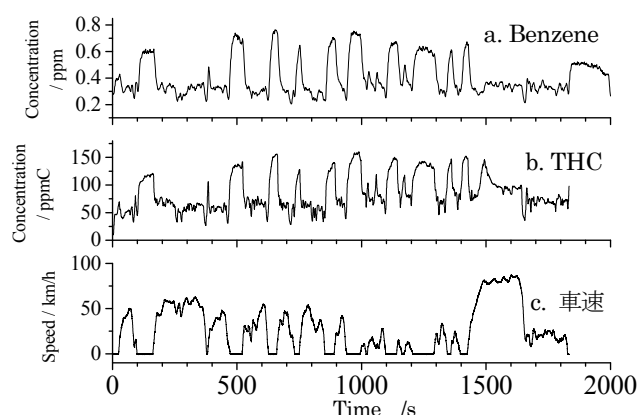


図4 JE05モードにおけるベンゼンのリアルタイム測定

### 4. まとめ

未規制物質の成分別、高感度、リアルタイム計測を実現するため、新たにJet-REMPI法を用いた計測を行った。キシレンの観測から成分別計測が可能であることを確認した。また、自動車排気に含まれるベンゼンのリアルタイム計測を初めて行い、その排出特性は概ねTHCの場合と一致したが、急加速時など排出特性の異なる運転条件もあることが明らかになった。

今後は本装置を用いて観測化学種を増やし、危険性の高いPAH類の排出実態の把握をより詳細に行う。

本研究は東京工業大学及び株式会社トヤマと共同で進めている。

### 5. 参考文献

- (1) 環境省 中央環境審議会：今後の自動車排出ガス低減対策のあり方について（第8次答申）、(2005)
- (2) I. C. T. Nisbet et al., Regulatory Toxicology and Pharmacology, 16, 290-300, (1992)
- (3) T. Imasaka et al., Pure Appl. Chem., 75, 975-998, (2003)