

⑦ レーザーイオン化質量分析法を用いた自動車排気ガスに含まれる有害有機物の高感度リアルタイム分析

環境研究領域 ※須崎 光太郎 山田 裕之 後藤 雄一

1. はじめに

自動車の排気ガス中の未規制物質は多種多様で、微量でも人体に有害な揮発性有機化合物(VOC)や多環芳香族(PAH)も含まれている⁽¹⁾。しかし、炭化水素に関しては排出総量を規制しているに過ぎず、VOC や PAH の排出実態はよくわかっていないのが現状である。これらの対策の必要性を検討するためにも、まずは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 を分子種別に高感度な計測をすることが必要である。さらに、自動車からの排出ガスは運転状況によりその濃度、成分が変化することから、排出実態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。これまでの計測手法では、これらを実現することができないことから、本研究では超音速-共鳴多光子イオン化法(JET-REMPI 法)という新たな計測手法を用いることとした。昨年度、本手法が自動車排出ガス計測に適用可能であることを報告した。今年度は本手法を用い、1環から2環の芳香族で有害性の高い、ベンゼン、フェノール、ナフタレンを計測対象として、全炭化水素計測ではわからない分子種別の排出ガス特性について明らかにした。

2. 実験手法

REMPI 法について簡単に述べる。REMPI はレーザーを用いたイオン化法の一つで、分子に十分強力なレーザーを照射すると、分子は2個以上の光子を吸収し、イオン化する。レーザーの波長が分子の電子励起状態に共鳴した場合はイオン化効率が著しく増大する。この共鳴効果によるイオン化を REMPI と呼ぶ。分子種ごとにこの共鳴波長は異なることから、レーザーの波長を選択することにより特定の分子のみをイオン化し、質量分析等を行うことなく、高感度なリアルタイム観測が可能となる。この原理を用いた計測装置の概要を図1に示した。自動車排出ガスサンプルは自動車の触媒前後配管部から、インラインフィルターを装着した長さ約5m、太さ1/8インチの加熱配管により行い、大きさ150μmのピンホールからイオン化チャンバーに連続的に導入した。各成分のイオン化波長はベンゼンが259.03

nm、フェノールが275.03 nm、ナフタレンが301.61 nmである。イオン化後、飛行時間差質量分析器により質量分析した。各計測ガスの濃度は既知の濃度の標準サンプルを質量分析して得られたシグナル強度と排気ガスサンプルから得られたシグナル強度を比較して得た。測定にはディーゼルトラックを用いた。その諸元表は表1の通りである。

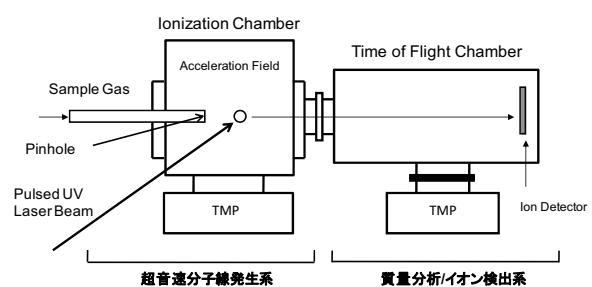


図1 JET-REMPI 実験装置概要

表1 試験ディーゼルトラック諸元

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

3. 実験結果及び考察

ディーゼルトラックを用いてJE05モード走行時の触媒前で計測した分子種別排出結果を図2に示した。図2(a)は車速、(e)は触媒後で計測した全炭化水素(THC)排出濃度変化を示している。ベンゼン、ナフタレン、フェノールともに、運転条件の変化に伴い変化する排出濃度変化をリアルタイムに計測することができた。触媒前の各化学種の排出傾向は全て同じで、アイドリング時に排出濃度が高い。これらは、アイドリング時に、エンジン筒内で不完全な燃焼が起きているためであると考えられる。従って排出ガス温度も低下し、触媒の酸化能力低下に伴い、触媒後のアイドリング時のTHC排出濃度も高くなったと考えられる。その一方で、1500秒近辺の加速時では、触媒前においてベンゼン、ナフタレン、フェノールは排出していないにもかかわらず、触媒後でTHCが排出している。

その原因を考えるため、触媒後においても各化学種を計測した。その結果を図3に示した。ベンゼンは触媒前と同様、触媒後でもアイドリング時に排出濃度が高い。その一方、ナフタレンは触媒後、アイドリング

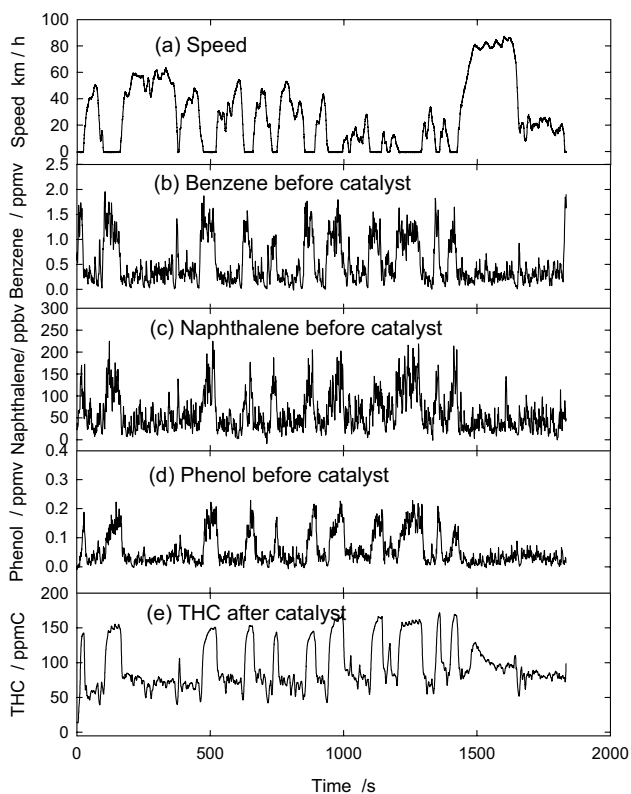


図 2 触媒前で計測した分子種別リアルタイム計測結果

時には排出していないが、アイドリング後の加速時に排出している。フェノールは、触媒後、アイドリング時には全く排出されず、1500 秒近辺の高速走行時に排出されている。アイドリング時は触媒の酸化能力が低下するため、触媒後も全ての化学種が排出すると考えられたが、ナフタレンやフェノールは触媒後で排出されないことから、触媒に吸着していると考えられる。表 2 に計測化学種の沸点を示したが、ベンゼンがナフタレンやフェノールに比べ 100°C 以上も低く、ベンゼンが最も吸着しにくいいため、他の化学種に比べ多く排出したのと考えられる。ナフタレンはアイドリング後の加速時に排出され、フェノールは 1500 秒の加速、高速走行時にのみ排出している。これらは排出ガス流量の増加と排気ガス温度の上昇により吸着していたものが触媒後に排出されるためであると考えられ、その排出傾向の差は触媒での吸着、及び酸化力の差によるものと考えられる。表 2 に示した浄化率をみるとフェノールの浄化率が最も高く、吸着と同時に酸化もされていると考えられる。これらのことから、1500 秒付近の THC は触媒に吸着されながらも酸化されなかった炭化水素が排出流量の増加と排気温度上昇により排出されたものと考えられ、THC

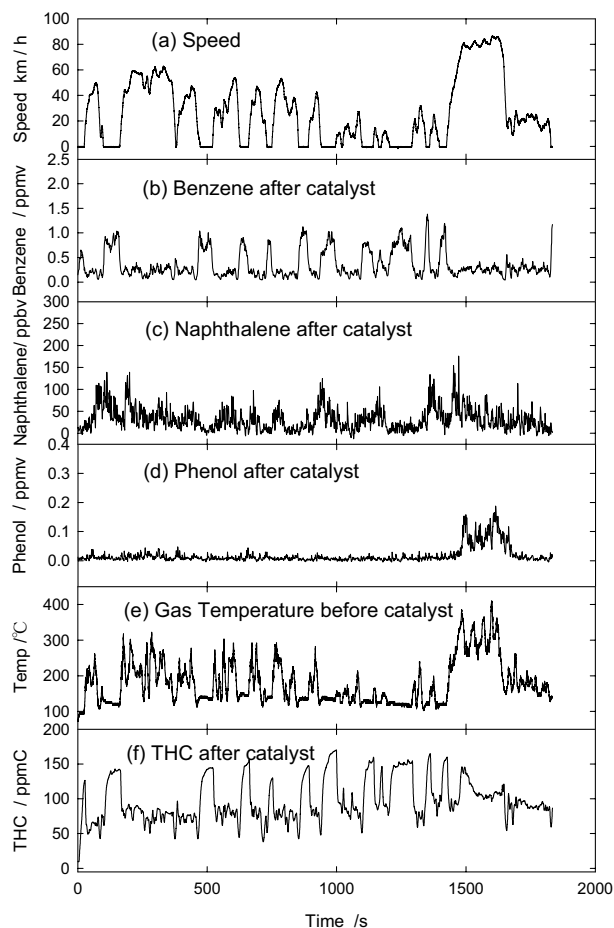


図 3 触媒後で計測した分子種別リアルタイム計測結果

表 2 計測化学種の沸点及び浄化率

化学種	沸点°C	浄化率%
ベンゼン	80	25
ナフタレン	217	29
フェノール	182	33

シグナルに寄与する炭化水素成分は運転条件により異なることが明らかとなった。

4. まとめ

JET-REMPI 法を用いて、JE05 モード走行時のディーゼル自動車から排出されるベンゼン、ナフタレン、フェノールの分子種別リアルタイム計測を行った。その結果、分子種毎に排出傾向が異なることが明らかになった。本手法により、分子種毎の計測ができ、より有害性を反映した炭化水素排出評価を実施することが可能となる。今後は触媒機能の異なる車両、ガソリン車においても計測を行っていく。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。

参考文献

- (1) I. C. T. Nisbet et al., Regulatory Toxicology and Pharmacology, 16, 290-300, (1992)