

自動車排気中のアルデヒド分析方法の進歩

Development of Determination-Methods for Aldehyde in Exhaust Emission of Vehicles

環境研究領域 阪本 高志

排気中の各種アルデヒドを一度の分析で評価する方法は各アルデヒドをジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) の誘導体化することにより安定化させ、捕捉しやすくかつ分離しやすいかたちにして分離・定量する方法が一般的である。この捕集方法・抽出方法・分離方法・定量方法についてそれぞれ検討を加えた。

1. 捕集・抽出方法の検討

捕集方法としてはバブラーやインピンジャーを用いて DNPH の酸性溶液中に排気を通過させ、各アルデヒドのジニトロフェニルヒドラジンとして捕捉する方法がある。本手法では捕集効率の関係から氷冷したバブラーやインピンジャーを2直列で使う必要があった。また、分析する前に四塩化炭素やクロロホルムで抽出を2回行う必要があった。この抽出操作は1サンプルにつき1時間程度必要であった。さらに抽出後溶媒を濃縮した後メスフラスコで定容した。この操作に約30分を要する。また、抽出溶媒として塩素系有機化合物を使う必要があるなど、環境汚染を考えると推奨できない。そこで、シリカゲルカートリッジに塩酸酸性 DNPH を含浸させ窒素通気乾燥したものを作成し、捕集剤として使用する方法(DNPH カートリッジ法)を検討した。まず、捕集までの流路での水分凝縮を無くすため、図1のように排ガス採取流路をすべて加熱した捕集装置を試作した。捕集装置は2系統の流路をもち、自動車排出ガス中アルデヒドの測定には希釈排出ガスと希釈空気を同時に捕集できる。一度に6×2個のカートリッジまで装着でき、バルブを切り替えて連続捕集加納である。捕集カートリッジは1段で破過無く捕集を行えた。捕集後、アセトニトリル5mLで抽出しメスフラスコで定量後、分析を行った。この方法では1サンプル約5分で抽出定容が行え、塩素系有機溶媒も使用せずにすむ。現在では自分で調製しなくても市販の DNPH カートリッジを利用できる。

2. 分離・定量方法の検討

分離・定量方法としてはガスクロマトグラフ・炎イオン化

検出 (GC-FID)法、高速液体クロマトグラフ・紫外吸光光度 (LC-UV) 法、高速液体クロマトグラフ・マススペクトル (LC-MS)法を検討した。さらに参考として、連続計測法として優れたフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 法の結果も記載する。

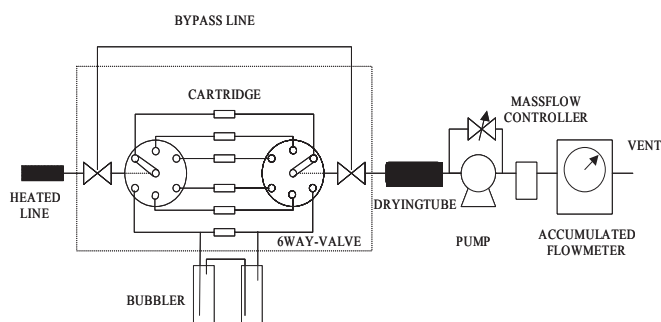


図1. 捕集装置の流路図

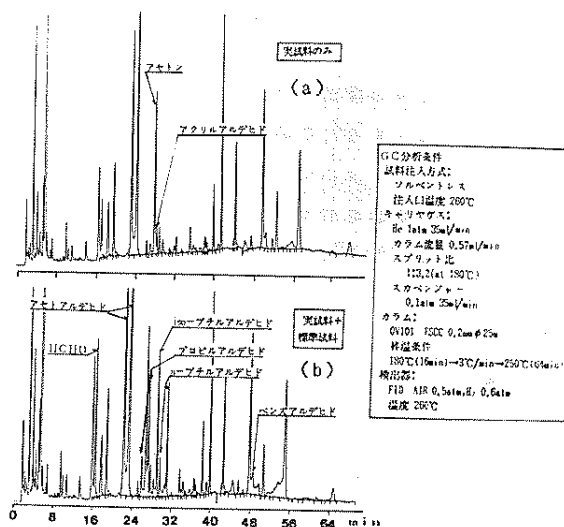


図2 クロマトピークの同定例

2. 1 ガスクロマトグラフ・炎イオン化検出 (GC-FID)法の検討

GC-FID では、実資料のみのピークパターンと実資料+標準資料のピークパターンを比較することによりピークの同

定を行った。図2にそのクロマトグラムを示す。定量結果は同一日での変動は変動係数で7%程度と比較的少なかったが、一連の実験トータル(約30サンプル)では10%程度の変動係数を示した。これは試料打ち込み時やカラム内での熱分解等が推察できる。また、分析時間は1サンプル約2時間であった。

2.2 高速液体クロマトグラフ・紫外吸光光度(LC-UV)法の検討

暖機後のガソリン車(A車)やディーゼル車(B車)から排出されるアルデヒド類の計測方法としてカートリッジ捕集・LC-UV法を採用し定量分析を試みた。HPLC分析条件は表1に示す。分析時間は約1時間である。使用溶媒量は約60mlである。LC-UV分析のみの再現性は自動試料注入装置を使用したこともあり約2%と良好であった。11モード10サイクルでは1~5サイクルまではサイクルごとに、6~10サイクルはまとめて1つのカートリッジに捕集を行った。B車から排出されたアルデヒド分析結果のクロマトグラムを図3に示す。図中のアクロレインとアセトン以外は図の簡略化のため成分名からアルデヒドを除いて示してある。表2に両車の諸元を示す。

表1 HPLC分析条件

カラム: ODS, 4.6mmID × 250mmL (5 μm)
 ガードカラム: ODS, 4.6mmID × 10mmL (5 μm)
 カラム温度: 50°C
 流速: 1.0ml/min
 検出波長: 360 ± 5nm
 検出波長: 360 ± 5nm
 溶媒条件(アセトン/水)(min):
 (50/50)(0) → (50/50)(10) → (65/35)(15)
 → (65/35)(30) → (100/0)(35) → (100/0)(40)

表2 供試車両諸元

| | A | B |
|------------------|----------------|---------|
| 燃料 | ガソリン | 軽油 |
| 排気量(cm³) | 1994 | 2446 |
| シリンダ数 | 4 | 4 |
| 最大出力 (kw/rpm) | 182/6500 | 94/4000 |
| 車両質量(kg) | 1420 | 1370 |
| 排気対策触媒 | プレ三元 & 床下三元 | |
| 備考 | H7年製 | H2年製 |

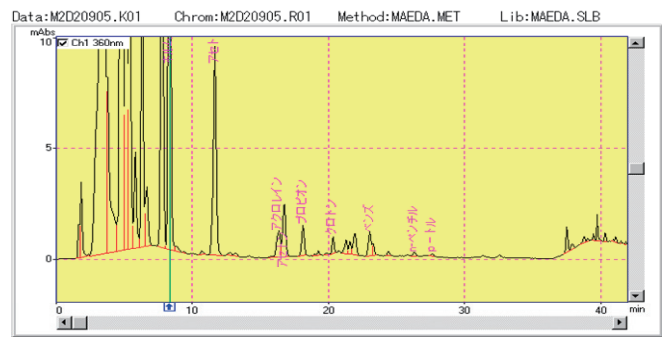


図3 アルデヒド類のクロマトグラム例

2.2.1 LC-UV法による計測結果と考察

図4にA車とB車の10・15モード測定結果を示す。アルデヒドの中で最も排出量が多いのはホルムアルデヒドでありアセトアルデヒドの数倍排出された。また、アクロレインやクロトンアルデヒドのような炭素間に二重結合を有するアルデヒドはB車の方がA車よりも10倍近い排出率を示した。このことはこれらのアルデヒドの浄化には触媒浄化装置が有効であることを意味している。

次にコールドスタート11モード10サイクルの結果を図5 a,bに示す。コールドスタートの1サイクル目ではA車の方がホルムアルデヒドの排出率が2倍程であった。また、アクロレインやクロトンアルデヒドも1サイクル目ではA車の方が数倍多く排出されるが、触媒浄化装置が十分機能する3サイクル目からは排出量が数分の一以下になっている。このことはB車でも触媒浄化装置によりアルデヒド類は大幅に低減できることを示している。B車も1サイクル目のホルムアルデヒドの排出量は他のサイクルよりも大幅に多かった。これらの結果から、LC-UV法は自動車排ガスのアルデヒド類の分析に適用可能であると言える。

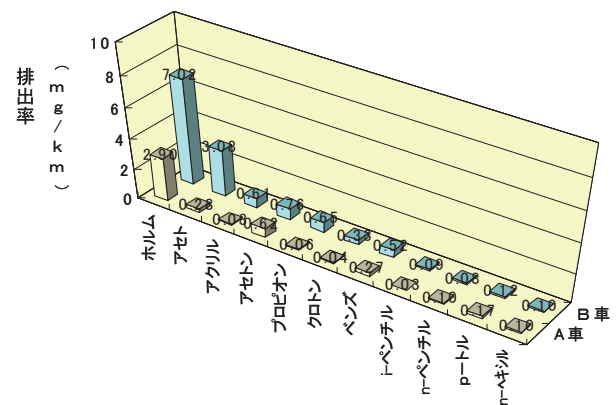


図4 10-15モード運転時のアルデヒド排出状況

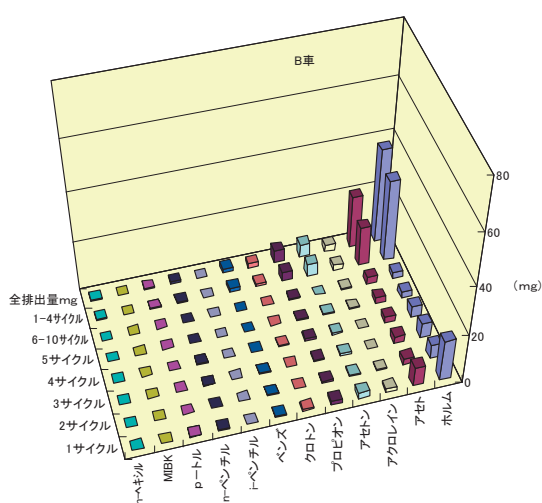
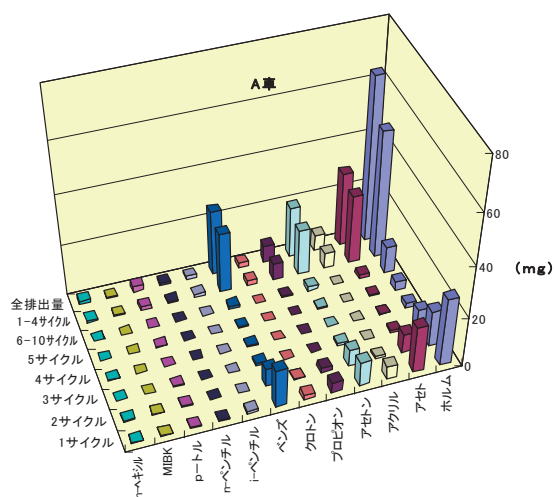


図5 11モト[®]運転時のアルデヒド類排出状況、A車(a)、B車(b)

2.3 高速液体クロマトグラフ・マススペクトロメトリー(LC-MS)法の検討

自動車排出ガス中アルデヒドの測定には、アルデヒドを2,4-DNPH 含浸カートリッジに対応するヒドラゾンとして捕捉し、溶媒抽出後LC-UVにより分離定量する方法がよく用いられている。しかし、筆者の知る限りでは、その検出下限に対する考察やLC-MSによる分析例をほとんど見かけない。本節では、検出下限に対する考察を行うと伴に検出器にMSを使用する分析方法について報告する。

2.3.1 LC-MS法の実験方法

アルデヒドのカートリッジ捕集には試作した捕集装置を使用した。捕集装置は2系統の流路をもち、自動車排出ガス中アルデヒドの測定には、希釈空気中にもアルデヒドは存在するので、希釈排出ガスと希釈空気を同時に捕集した。カー

トリッジからのアルデヒドの抽出溶媒はアセトニトリル5 mLを使用した。5 mL、10 mL、20 mLのメスフラスコにより定容した。マススペクトルの検出方法はソフトイオン化であるエレクトロスプレーイオン化陰イオン検出(ESI-)法を用いた。UV 検出よりも10倍程度の高感度を示した。分析条件の例を表3に示す。カラムの充填剤の微粒子化による理論段数の向上により、カラム長100mm、MS検出器による感度向上によりカラム径2.1mmφと小径化している。分析対象には化学物質排出移動量届出制度(PRT R)で自動車排出するとされているホルムアルデヒド(HCHO)、アセトアルデヒド(CH₃CHO)、アクロレイン(CH₂CHCHO)、ベンズアルデヒド(BzCHO)とした。検量には各アルデヒドと対応するヒドラゾンを用いた。各アルデヒドの検量線は良好な直線性を示した。ロットの異なるカートリッジを用意し、カートリッジブランクの分析を行った。その後、大気および自動車排気中アルデヒドの計測を行った。

表3 LC-MSの分析条件例

| 項目 | 条件 |
|--------|----------------------|
| カラム | C18 3.5μm 2.1φ×100mm |
| ガードカラム | C18 3.5μm 2.1φ×1.0mm |
| カラム温度 | 40℃ |
| 溶離溶媒 | ACN65%:H2O35% |
| 流速 | 0.225ml/min |
| 注入量 | 5μl |
| 検出モード | ESI- |

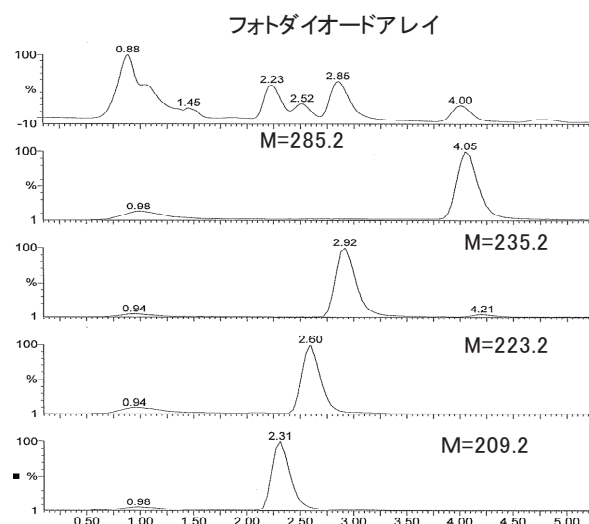


図6 MSとUVによるクロマトグラム

2. 3. 2 LC-MS 法の結果および考察

MS と UV によるアルデヒドの計測クロマトグラム例を図 6 に示す。MS の方が明らかに、選択性が高いことが解る。次にカートリッジブランクを計測したがアクロレインに関しては LC-MS の検出下限以下であったのでブランク値は 0 として扱った。ロットごとのブランク値は異なったのでロットごとの検出下限を決定する必要がある。自動車排気中アルデヒド量は希釈排ガスと希釈空気中のアルデヒドを、それぞれカートリッジに捕集し抽出分析後その差量を用いて排出率として算出するため、分析値が、ブランク値標準偏差の $3 \times (2)^{1/2}$ 倍以上あれば意味のある排出率として算出できる。アクロレインの検出下限は大気の大気分析の結果から推定した。JC08 モード運転時の検出下限濃度を表 4 に示す。これらの結果は全てサブ ppb レベルであるので ppb レベルであれば十分検出・定量が可能である。また、これを走行距離あたりに直すと $\mu\text{g}/\text{km}$ のオーダーである。この方法を用いて三元触媒装着ガソリン車のコールドスタート JC08C モード運転を行ったときのアルデヒド排出量を図 7 に示す。図には示さないが、暖機後スタートの JC08H モード運転を行ったときにも適用可能であった。これらの結果から、LC-MS 法は自動車排ガスのアルデヒド類の分析に適していることがわかる。

表 4 2.1L 吸引した時の検出下限濃度(ppb)

| | HCHO | CH ₃ CHO | CH ₂ CHCHO | BzCHO |
|--------|-------|---------------------|-----------------------|-------|
| 10mL抽出 | 0.085 | 0.173 | 0.016 | 0.029 |
| 20mL抽出 | 0.042 | 0.086 | 0.032 | 0.014 |

3. フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 法による計測結果

FT-IR 自動車排ガス分析装置を用いてガソリン車のアルデヒド (HCHO、CH₃CHO) 成分の排出挙動計測を試みた。市販の FT-IR 自動車排ガス分析装置は、自動車排ガスの赤外吸収スペクトルから 22 の物質濃度を同時に計測できる装置である。アルデヒドとしては C=O 伸縮振動の振動数が他のアルデヒドと少し異なる HCHO、CH₃CHO のみが計測可能である。FT-IR 自動車排ガス分析装置による計測は LC-UV 法での計測と同時にを行った。A 車でコールドスタート 11 モード 10 サイクルの計測結果を図 8 に示す。ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドについて、コールドスタート時の排出挙動が把握できることは図から明らかであり、FT-IR 法は高濃度で排出される場合は連続分析法として優れていることは明らかである。ただ、暖気された 5 サイクル以降ではホルムアルデヒドよりもアセトアルデヒドの方が高濃度に排出されているように見えるが、アルデヒド類は定量下限を下まわりっており、計測誤差以下であるためこのデータからではどちらが正しいとは言えない。LC-UV 法での実験結果では

明らかにホルムアルデヒドの方が高濃度に排出されている。すなわち、FT-IR 自動車排ガス分析計で計測を行う場合に、低濃度での計測は注意深く行う必要があることを示している。

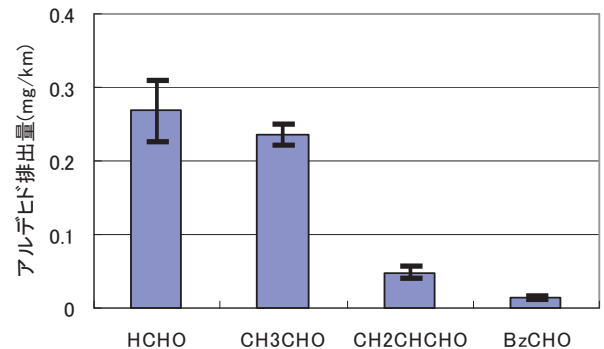


図 7 コールドスタート JC08C 運転時のアルデヒド排出状況

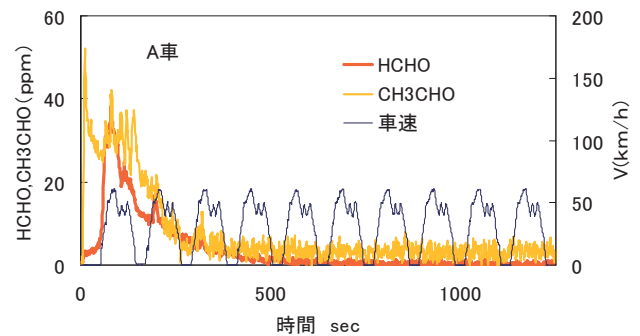


図 8 11 モード 10 サイクル運転時の HCHO、CH₃CHO の排出挙動 (A 車)

4. まとめ

排気中の各種アルデヒドの排出挙動解析のための方法として、各種の捕集方法・抽出方法・分離方法・定量方法について検討を加えた。その結果をまとめると捕集・抽出方法としては；

インピンジャヤー・バブラー法よりも DNPH カートリッジ法が簡便で約 1/10 の時間で済み、塩素系有機溶媒も使用せずすむので優れていることが判明した。

分析方法として；

GC-FID 法は分析時間が長く、変動係数も大きくアルデヒドの分析には適さないことが判明した。

HPLC-UV 法は、分析時間は約 1 時間で使用溶媒量は約 60ml であったが、暖機後のガソリン車やディーゼル車の排気中各アルデヒドの定量分析に適用可能であることが判明

した。

LC-MS 法は HPLC-UV 法に比べて検出器の選択性を利用して分析時間を 5 分以下と大幅に短縮でき溶媒使用量も 1.2ml 以下と大幅に低減できた。カートリッジ捕集・LC-MS 法の検出下限はカートリッジブランクの変動係数で規定されることを示し、自動車排出ガス中のアルデヒド分析に適用し良好な結果を得たので、自動車排出ガス中アルデヒド類の暖機後の測定にも適しているといえる。

FT-IR 法はコールドスタート時など高濃度のアルデヒドが排出されるとき挙動解析には向いているが、低濃度での計測は注意深く行う必要があることが判明した。