

自動車排出ガス中の個別炭化水素解析システムの開発 (その1) 個別炭化水素の分析法

山本正美, 伊藤宏, 大嶋文子

Development of Quick Sampling GC system for Analyzing Specific Hydrocarbons in Exhaust gas. (Part 1) Method for Analyzing Specific Hydrocarbons.

Masami Yamamoto, Hiroshi Ito, Ayako Oshima

要 旨

低エミッション車を開発する上で、エンジンの過渡状態での炭化水素の組成変化を把握することが重要である。これにより、ガソリン車から排出される約300種類の個別炭化水素を分析するため、単一のカラムを用いた“個別炭化水素の分析法”を確立した。大口径のプレカラムを連結した分離カラムを用いることで、低温での排出ガス中の水分の氷結によるキャリアガスの流れの停止を防止

することができた。また、分析条件の最適化、解析プログラムの作成により、排出ガス中の全炭化水素量の98%にあたる250種類の炭化水素の定性、定量を可能とした。本法の保持時間の再現性はC.V.値で0.5%、検出下限は0.5ppmC、定量精度はC.V.値で8%、分析時間は約1時間であった。なお、本法を触媒前後の排出ガスなどの解析に適用した結果、いくつかの有用な知見が得られた。

Abstract

For developing low-emission vehicles, the understanding of the variations in the composition of hydrocarbons is very important. To analyze about 300 hydrocarbons with different components in the exhaust gas from a gasoline-fueled vehicle, therefore, a new method for analyzing specific hydrocarbons using a single column was developed. The use of a separation column with a 0.53-mm-diameter pre-column made it possible to prevent the freezing of the water in the exhaust gas and the resulting stopping of the carrier gas flow. Also, the use of the optimized gas chromatograph conditions and the developed software

for analyzing data enabled identification and quantification of 250 components of hydrocarbons which accounted for 98% of the total hydrocarbon contained in the exhaust gas. The performance of this method is explained as follows: The reproducibility of retention times of the hydrocarbons is within 0.5% in the coefficient of variation (C.V.), the detection limit is 0.5 ppmC, the precision of quantification is within 8% in the C.V., and the analysis time is about one hour. Additional useful information was obtained from analysis of the exhaust gases, such as engine-out and catalyst-out gases, using this method.

キーワード

分析, GC, 個別HC, ガソリンエンジン, 排出ガス

1. はじめに

1994年に実施された米国カリフォルニア州の規制に代表されるように、ガソリン車の排気規制がますます厳しくなっている。この規制は、従来からの総排出量規制の強化に加え、排出ガスのオゾン生成能を考慮したものである。このオゾン生成能は、炭化水素(HC)の種類と量により異なるため、これを求めるには排出ガス中のHCを個別に精度良く分析しなければならない。このためには、排出ガス中に含まれる約300種類のHCを全て定量できる“個別HCの分析法”が必要となる。

一方、車両から排出されるHCの大部分は、触媒活性がない低温始動直後の短時間に排出されている。従って、規制に対応した低エミッション車を開発するためには、排出ガスを短時間に任意の間隔でサンプリングできる“時分割サンプリング”が必要となる。

そこで、両者のニーズを満足させるべく、“個別HCの分析法”と“時分割サンプリング”とを組み合わせた“自動車排出ガス中の個別HC解析システム”を開発した。本報では“個別HCの分析法”を、次報では“時分割サンプリング”について報告する。

自動車排出ガス中のHCの分析はガスクロマトグラフ(GC)によって古くから行われている¹⁻³⁾。その方法は低級HCと中級HCを、それぞれ異なる複数のカラムを用いて分析するものである。カリフォルニア州の規制に定められている方法⁴⁾も低級HC(C2~C5)と中級HC(C6~C12)を別々に分析することになっており、複雑なシステムとなっている。

近年、分離カラムの性能が向上したことにより、希釈排気(モード走行中の排出ガスを空気で希釈した排気)を測定対象とした単一のカラムによる排出ガス中の個別HCの測定⁵⁻⁸⁾が行われるようになってきた。特に、メチルシリコンカラムは、一部のHCの分離に問題はあるものの⁹⁾低温からの昇温分析により低級HCから中級HC(C1~12のHC)まで幅広いHCの分析に適用可能^{7,8)}である。

本研究では、ガソリン車からの排出ガス(空気

で希釈されていない排気管内の排出ガス)を測定対象とし、その排出ガスを直接GCに導入し、単一のメチルシリコンカラムを用いて簡便、迅速かつ高精度に個別HCを分析できる“個別HCの分析法”を確立した。なお、本法を触媒前後の排出ガスの解析などに適用した結果、いくつかの有用な知見が得られた。

2. 個別HC分析法の概要

Fig. 1に示すようにエンジンベンチ室内にGCを設置し、排気管とガスサンプラを内径3mmのステンレス管で接続した。排出ガス中の高沸点成分の吸着を防ぐため、ステンレス管とガスサンプラを150℃に加熱した。排気管内の排出ガスをガスサンプラを介して直接GCに導入し、GCで個別HCの分離を行い、独自に作成したデータ解析プログラムにより個別HCの定性、定量およびオゾン生成能を算出する。エンジンおよび触媒出口排出ガスは、ステンレス配管の途中の3方バルブを切り替えて分析される。

3. 個別HC分析法の検討

3.1 GC分離条件の選択

約300種類のHCを分離するため、内径が小さく、液相膜厚の厚いキャピラリーカラム(DB-1: J&W製、長さ60m、内径0.25mm、膜厚1.0 μ m、以後このカラムを分離カラムと称する)を用い、かつ、低沸点HC成分を分離するため、室温以下の低温からのプログラム昇温を行うことにした。

しかし、-50℃に保持した分離カラムに排出ガスを導入すると、Fig. 2(a)に示すようにHC成分の

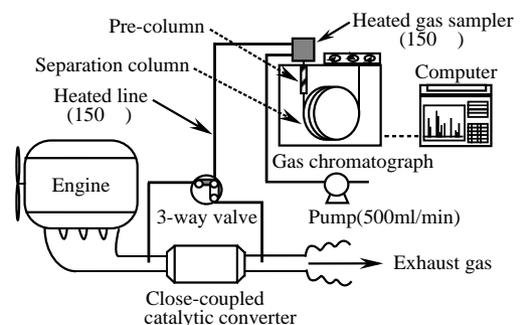


Fig. 1 Schematic diagram of analytical system.

保持時間が同一成分の標準ガスに対して遅くなった。また、測定毎にその保持時間は大きくばらついた。これは、排出ガス中に含まれている多量（十数vol%）の水分が氷結し、内径の小さい分離カラムが閉塞され、キャリアーガスの流れが停止したためである。保持時間は個別HCの定性に使用されるため、できるだけ変動しないようにしなければならない。水分の氷結は、排出ガスを希釈せずに直接分析する際の大きな課題となった。

この対策として、一般には冷却または脱水剤による水分除去、複数のカラムを使用した水分の分離などが行われる。しかし、は、冷却トラップや脱水剤の交換が必要である、高沸点成分の吸着がある、また、は、水分を分離するためのGC恒温槽が別に必要になり分析システムが複雑になる、などの問題がある。

そこで、水分が氷結してもカラム断面全体が閉塞しないように大口径のカラム（DB-1，長さ0.5m，内径0.53mm，膜厚0.25 μ m，以後このカラムをプレカラムと称する）を分離カラムの前に連結することを検討した。その結果，Fig. 2(b)に示すように排出ガス中のHC成分の保持時間は同一成分の標準ガスの保持時間と同じになった。この方法によれば，プレカラムを交換することなく何回でも繰り返し測定ができ，簡便である。

3.2 分離条件の最適化

プレカラムを連結した分離カラムを用いて，で

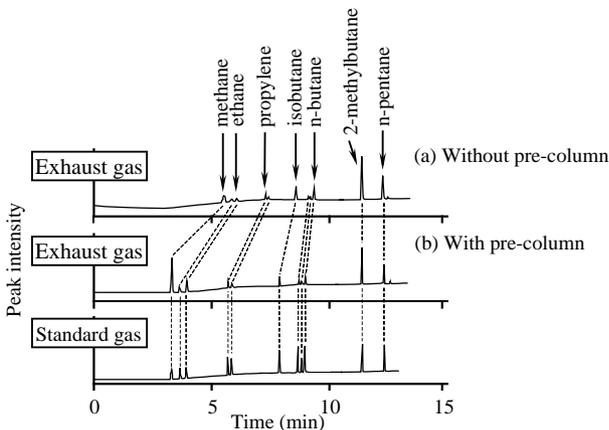


Fig. 2 Comparison of chromatograms of exhaust gas and standard gas (exhaust gas : catalyst-out gas).

きるだけ多数のHCを分離するため，HC分離条件の最適化の検討を行った。

3.2.1 カラムの入口圧力

Fig. 3にカラムの入口圧力と線速度の関係を示す。線速度はカラムの分離効率を決定する重要な因子であり，カラムの入口圧力に依存する。また，カラム温度によっても変化する。昇温分析によりカラム温度の範囲が広がるため，できるだけ分析温度の全域において，最適線速度（分離効率が最も高くなる線速度：16～32cm/sec）が得られるようにカラムの入口圧力を設定する必要がある。本法では，Fig. 3に示すように分析温度範囲である-50～250で最適線速度が得られる195kpaに設定した。

3.2.2 キャリアーガスの供給流量

Fig. 4にキャリアーガスの供給流量（GCに供給

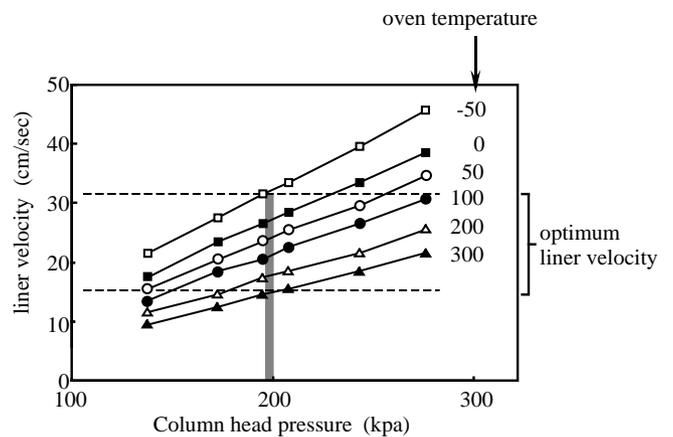


Fig. 3 Relationship between column head pressure and liner velocity (carrier gas : helium).

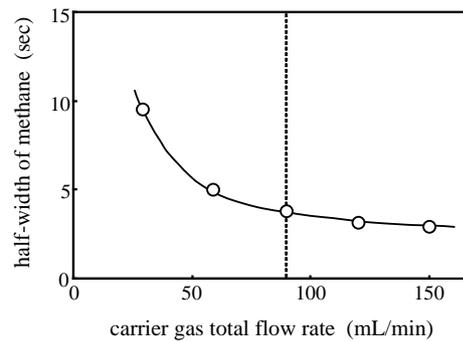


Fig. 4 Relationship between carrier gas total flow rate and half-width of methane (oven temperature : -50).

されるトータル流量)とメタンの半値幅の関係を示す。キャリアーガスは、ガスサンプラにサンプリングされた排出ガスを押し出しながらカラム内に流れていく。その流量はHCのピーク幅に影響を与える。特に、メタンは低温におけるカラムトラップ効果が小さいため、ピーク幅をできるだけシャープにして、保持時間が近接するC2のHCとの分離を行う必要がある。Fig. 4より、キャリアーガスの流量が多いほど半値幅は小さくなりピークはシャープになる反面、カラムへの試料導入量が低下する。キャリアーガスの供給流量が90mL/min以上では半値幅は大きく変化していないことから、本法では、キャリアーガスの供給流量を90mL/minとした。

3.2.3 分析温度

初期温度は低沸点HC成分(C1~C3)の分離に大きな影響を与える。その様子をFig. 5に示す。この結果から、初期温度を-50にすることで低沸点HC成分の分離ができることを確認した。

昇温速度は遅くするほどより多くのHCの分離が期待されるが、本法ではカラムの冷却時間を含めて約1時間程度の分析時間を目標に検討した。その結果、Fig. 6に示すように3段階の昇温で約300種類のHCを分離することができた。

以上の検討結果から、Table 1に示すGC分析条件で個別HCの分析を行うことにした。

3.3 データ解析プログラムの作成

GC分析で得られる多くのHCの定性、定量およびオゾン生成能の算出を行うため、独自のデータ解析プログラムを作成した。GC分析で得られた各HCの保持時間と面積値を受取り、あらかじめ作成した250種類のHCのデータベースと照合してHC名(定性)、濃度(定量)およびオゾン生成能をオンラインで算出できるようにした。

定性の指標となる保持時間は分析毎に変動するため、定性精度を確保することがデータ処理で最も重要となる。保持時間の変動の影

響を受けない保持指標で定性を行う方法¹⁰⁾もあるが、本法では以下の手順によりHCの定性精度を確保した。すなわち、排出ガス中のHCから、保持時間の基準となるHCを任意に選択(最大20成分)し、選択したHCのデータベースに入力されている保持時間とのずれを計算した後、基準ピーク間に存在する他のHCの保持時間にそのずれ分を補正するようにした。

また、オゾン生成能(SR: Specific Reactivity)

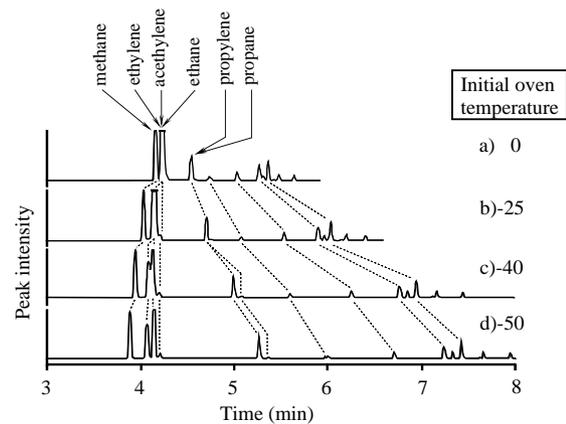


Fig. 5 Comparison of chromatograms of exhaust gases (exhaust gas : engine-out gas, temperature program : each initial oven temperature for 2min, then heated at 15 /min to 150).

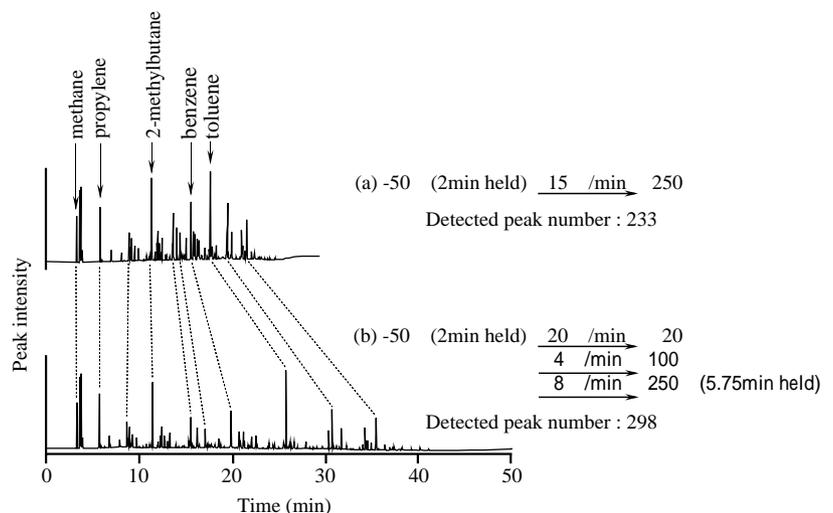


Fig. 6 Comparison of chromatograms of exhaust gases (exhaust gas : engine-out gas).

は各HCの濃度を用いて、次式より算出した。

$$SR = \Sigma(NMOGi) \times (MIR) / \Sigma(NMOGi)$$

NMOGi : i成分目の非メタン有機ガス濃度 (g/m^3) , ここではHC濃度とした。

MIR (Maximum Incremental Reactivity) : i成分目のHCのオゾン生成能力係数 ($gO_3/gNMOG$)⁴⁾

3.4 性能把握

3.4.1 個別HCの定性能力

GC分析により検出されたエンジン排出ガス中の約300種類のHCについて、標準物質の保持時間

Table 1 Gas chromatograph conditions.

Equipment	Hewlett-Packard 5890A gas chromatograph
Pre-column	DB-1, 0.5m, 0.53mm i.d. 0.25 μ m (film thickness)
Separation column	DB-1, 60m, 0.25mm i.d. 1.0 μ m (film thickness)
Carrier gas	Helium
Column head pressure	195kpa
Carrier gas total flow rate	90mL/min
Split ratio	35 : 1
Temperature program	-50 (for 2min) , 20 /min to 200 , 4 /min to 100 , 8 /min to 250 (for 5.75min)
Injection temperature	250
Detector temperature	280
Sample introduction	Heated gas sampler with a 5mL loop (150)
Detector	FID

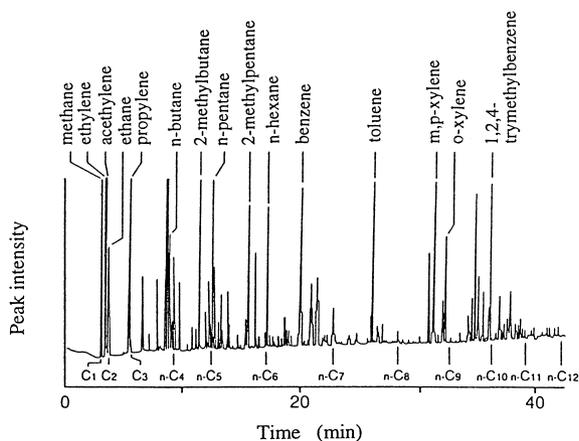


Fig. 7 Typical chromatogram of exhaust gas (engine-out gas).

との照合, およびガスクロマトグラフ/質量分析法 (GC/MS) で得られたマススペクトルと標準マススペクトルとの照合により定性を行った。この時のクロマトグラムをFig. 7に示す。その結果, 250種類のHCを定性することができた。これは全炭化水素 (THC) 濃度に相当するGC分析の全ピーク面積に対して98%を占めていた。

3.4.2 保持時間の再現性

定性の指標になる保持時間の再現性を調べた。種々のエンジン条件 (回転数-トルク : 650rpm-0Nm , 1000rpm-20Nm , 2000rpm-60Nm , 3000rpm-108Nm) 下でエンジンおよび触媒出口ガスの分析を行った。その結果, 各HCの保持時間の再現性はC.V.値で0.5%以内であった。これにより, 各HCの保持時間は排出ガス中の水分の影響を受けていないことは明らかであり, プレカラムの有用性が確認された。

3.4.3 HCの検出下限

主要HC (C1 ~ C10のn-パラフィンとベンゼン, トルエン, o-キシレン) の数十ppmCのガスを作製し, プロパン1ppmCを基準とした感度比を求めた。Fig. 8に示すように, 各HCの感度比はメタン以外は $\pm 5\%$ 以内で一致していた。これにより, 全てのHCの定量は

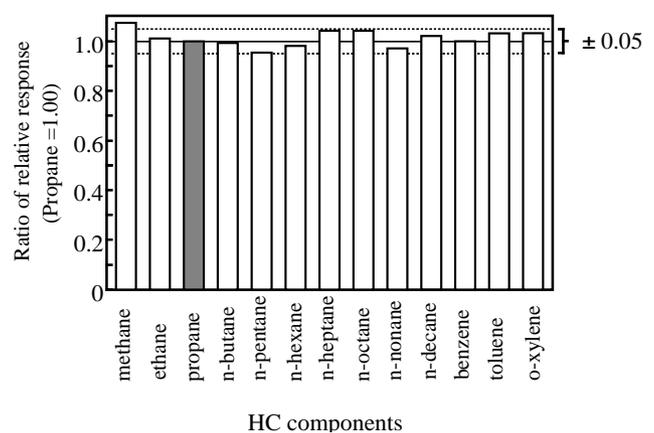


Fig. 8 Ratio of relative response of typical hydrocarbons (Relative response : GC area counts/ppmC).

プロパンの標準ガスを基準として定量した。本法の検出下限は0.5ppmC (S/N = 2) であった。

3.4.5 定量値の再現性

エンジンを定常運転 (回転数-トルク : 1600rpm-70Nm) させた時のエンジンおよび触媒出口ガスの個別HC濃度の繰り返し測定 (n = 3) を行った。エンジン出口ガスの個別HC濃度は20 ~ 200ppmCであり、定量値の再現性はC.V.値で4%以内であった。触媒出口ガスの個別HC濃度は1 ~ 9ppmCであり、定量値の再現性はC.V.値で8%以内であった。触媒出口ガス中の個別HC濃度のばらつきはエンジン出口ガスに比べて大きかったが、エンジン燃焼および触媒システムの変動も含まれていることから、本法の定量値の再現性はおおむね良好であると考えられる。

3.4.6 本法と排ガス連続分析計とのクロスチェック

Fig. 9に本法で得られたTHC濃度 (GC-THC濃度) と排ガス連続分析計で得られたTHC濃度 (FIA-THC濃度) との関係を示す。GC-THC濃度はFIA-THC濃度に比べて約8%低い値であった。GC-THC濃度は3.1項で述べたように、排出ガス中の水分を除去せずに定量しているのに対し、FIA-THC濃度は水分を除去して定量しているためと考えられる。しかし、エンジン燃焼および触媒システムの変動に対して許容できるものと考えられる。

4. 応用

本法の応用として、エンジンベンチテストでの排出ガスの分析と市販燃料の分析を示す。

4.1 定常運転時の排出ガスの分析

Fig. 10に、回転数およびトルクが異なる2種のエンジン運転条件におけるタイプ別のHC濃度とオゾン生成能の結果を示す。回転数およびトルクが高くなるとエンジンおよび触媒出口ガス中のHC濃度は低くなる傾向にある。これは、回転数およびトルクが高くなると、エンジン側ではHCの燃焼が進行し、触媒側では触媒温度が高くなって浄化能が向上するためである。

一方、排気の質を表すオゾン生成能でみると、エンジン出口ガスでは、回転数およびトルクの高い方がオゾン生成能は高くなっている。これは、燃焼が進行するとオゾン生成能の高いオレフィンの割合が増加^{11, 12)} するためである。触媒出口ガスでは、回転数およびトルクの高い方がわずかに高い程度で、回転数およびトルクの低い場合と大きな差は見られない。但し、上記の結果はオゾン生成能がHCの単位重量当りで表すことによるもので、排出ガス量当りのオゾン生成能を算出するとエンジン出口ガスも触媒出口ガスも回転数および

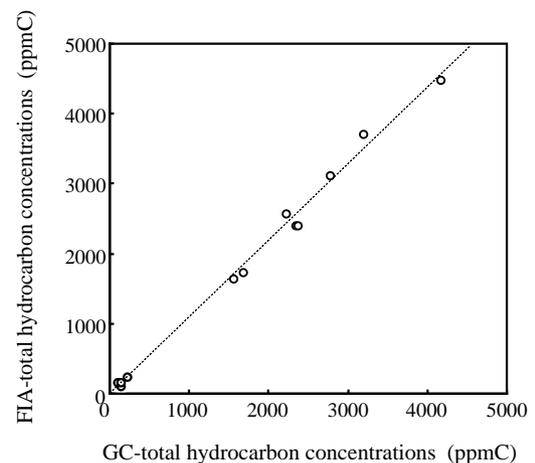


Fig. 9 Comparison of total hydrocarbon concentrations of exhaust gases measured by GC and FIA.

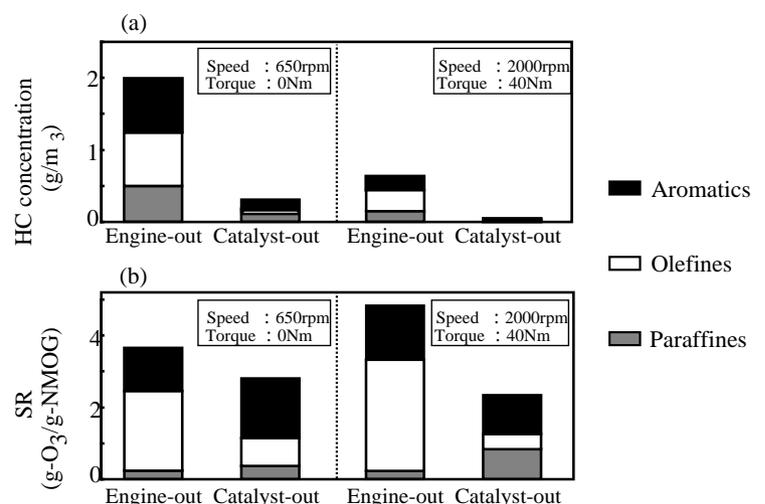


Fig. 10 Results of (a) hydrocarbon concentration and (b) specific reactivity of engine-out and catalyst-out gas.

びトルクの高い方がオゾン生成能は低くなる。

4.2 低温始動時の排出ガスの分析

回転数650rpm, トルク制御なしで設定されたエンジンを低温始動させ, 始動後15秒におけるエンジンおよび触媒出口ガスを分析した。Fig. 11にこの時のクロマトグラムを, Fig. 12にタイプ別のHC濃度とオゾン生成能の結果を示す。Fig. 11のクロマトグラムをみると, 触媒出口ガスではGC分析の20分以降のHCがほとんど排出されていないことがわかる。これは, アロマを主成分とする高沸点のHCであり, 低温始動直後の短時間では触媒温度が低いため, 沸点の高いHCが触媒内で吸着する^{11,12)}ものと考えられる。このため, 触媒出口ガスでは, 低沸点成分を主成分とするオレフィンの排出ガス濃度全体に占める割合がエンジン出口ガスに比べて高くなっている。低沸点のオレフィンはオゾン生成能が高いものが多いことから, 触媒出口ガスのオゾン生成能はエンジン出口ガスとほぼ同等であった。

この分析はサンプリング方法の制約から, エンジン出口ガスをサンプリングしてからエンジンを停止し, 24時間放置後, 再び同一条件で始動させて触媒出口ガスを分析している。これをそれぞれ2回繰り返し, THC濃度の再現性が $\pm 10\%$ 以内であることを確認している。

4.3 市販燃料の分析

本法の分析条件で排出ガスだけでなく燃料も分析することが可能である。Fig. 13に市販のレギュラーおよびプレミアムガソリンのタイプ別のHC組成とオゾン生成能の結果を示す。プレミアムガソリンのアロマの割合がレギュラーガソリンに比べて高くなっている。従って, 燃料としてのオゾン生成能もプレミアムガソリンの方が高くなっていることがわかる。また, 排出ガスと同一の分析条件で燃料を分析することから, Fig. 14に示すように使用燃料成分と排出ガス(エンジン出口ガス, エンジン運転条件: 回転数-650rpm, トル

ク-0Nm)成分をクロマトグラム上で容易に比較することができ, 燃料成分と主要燃焼生成物との違いを明確にすることが可能である。Fig. 14の分析例では, エンジン出口ガスには未燃の燃料成分

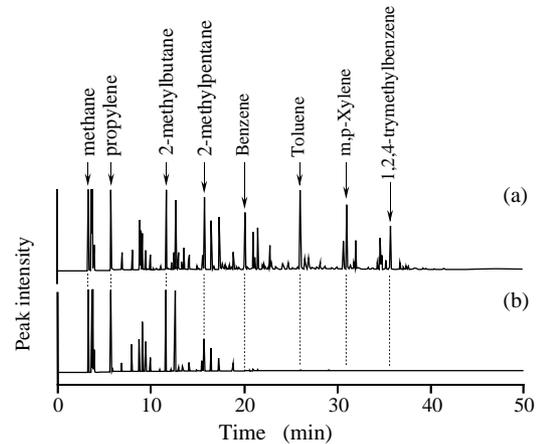


Fig. 11 Comparison of chromatograms of (a) engine-out and (b) catalyst-out gas at 15sec after cold start.

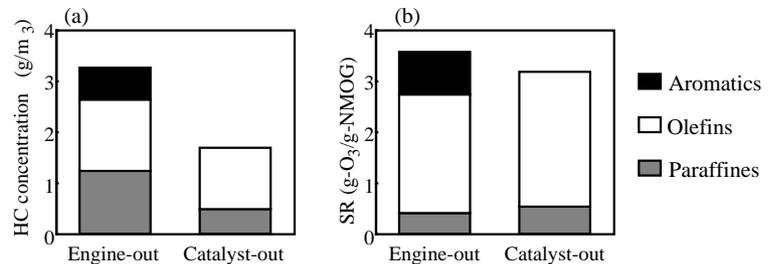


Fig. 12 Results of (a) hydrocarbon concentration and (b) specific reactivity of engine-out and catalyst-out gas at 15sec after cold start.

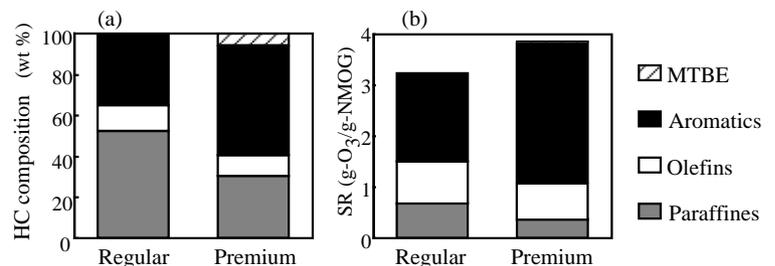


Fig. 13 Results of (a) hydrocarbon composition and (b) specific reactivity of regular and premium gasoline.

の他に、35wt%程度の燃焼生成物が含まれていることがわかった。

5. まとめ

ガソリンエンジン排出ガスを直接GCに導入し、個別HCを単一カラムで分析する方法を確立した。本法の特徴を以下に示す。

(1)プレカラム (DB-1, 内径0.53mm, 長さ0.5m) を連結した分離カラムを用いたことにより、排出ガス中の水分の氷結による分離カラムの閉塞を防止し、排出ガスの簡便な分析が可能となった。

(2)GC分析条件の最適化, 解析プログラムの作成により、排出ガスのTHC濃度の98%にあたる250種類のHCを迅速かつ高精度に分析することが可能となった。

(3)保持時間の再現性はC.V.値で0.5%以内, 検出下限は0.5ppmC, 定量精度はC.V.値で8%以内, 分析時間は約1時間であった。

なお, 本法を触媒前後の排出ガスなどの解析に適用した結果, その有用性が確認された。

謝辞

本研究は, トヨタ自動車(株)との共同研究によるもので, 御討議頂いた関係各位に深く感謝します。また, 当所TQM推進室荒賀年美氏, 機械1部柴山登氏ならびに関係各位に多大なるご協力を頂いた。

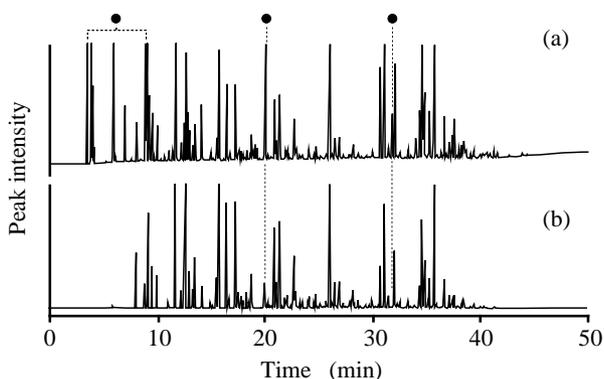


Fig. 14 Comparison of chromatograms of (a)engine-out gas and (b)test fuel (: Typical combustion products).

参考文献

- 1) Jackson, M. W. : "Effects of Some Engine Variables and Control Systems on Composition and Reactivity of Exhaust Hydrocarbons", SAE Tech. Pap. Ser., No.660404(1966)
- 2) Papa, L. J. : "Gas Chromatography-Measuring Exhaust Hydrocarbons Down to Parts Per Billion", SAE Tech. Pap. Ser., No.670494(1967)
- 3) (財)日本公衆衛生協会 : "ガソリン組成の変化に対応する自動車排出ガス組成変化に関する調査-炭化水素組成分析-", 昭和48年度環境庁委託事業報告書, (1974)
- 4) CARB : Non-METHANE Organic Gas Test Procedures, (1993)
- 5) Dempster, N. M., et al. : "An Investigation into the Production of Hydrocarbon Emission from a Gasoline Engine Tested on Chemically Defined Fuels", SAE Tech. Pap. Ser., No.900354(1990)
- 6) Pelz, N., et al. : "Analysis of Low Molecular Weight Hydrocarbons Including 1,3-Butadiene in Engine Exhaust Gases Using an Aluminum Oxide Porous-Layer Open-Tubular Fused-Silica Column", J. Chromatographic. Sci., 28(1990), 230 ~ 235
- 7) Hoekman, S. K. : "Speciated Measurements and Calculated Reactivities of Vehicle Exhaust Emissions from Conventional and Reformulated Gasolines", Environ. Sci. Technol., 26(1992), 1206 ~ 1216
- 8) Lipari, F. : "Determination of individual hydrocarbons in automobile exhaust from gasoline-, methanol- and variable fueled vehicles", J. Chromatogr., 503(1990), 51 ~ 68
- 9) Schuetzle, D., et al. : "Analytical Chemistry and Auto Emissions", Anal. Chem., 63(1991), 1149 ~ 1159
- 10) 秋山賢一 : "リテンションインデックスを利用したガソリン自動車排出ガス中の炭化水素組成分析結果解析ソフトウェア", 化学とソフトウェア, 15(1993), 239 ~ 240
- 11) Kubo, S., et al. : "Speciated Hydrocarbon Emissions of SI Engine During Cold Start and Warm-up", SAE Tech. Pap. Ser., No.932706(1993)
- 12) 久保修一 : 豊田中央研究所R&Dレビュー, 30-2(1995), 23 ~ 33

著者紹介



山本正美 Masami Yamamoto

生年 : 1960年。

所属 : 有機分析研究室。

分野 : 自動車排気, 環境大気の分析を主体としたガス分析。

学会等 : 日本分析化学会会員。



伊藤宏 Hiroshi Ito
生年：1953年。
所属：技術開発研究室。
分野：空気質向上。
学会等：日本分析学会，イオンクロマトグラフィー研究懇談会，自動車技術会会員。



大嶋文子 Ayako Oshima
生年：1972年。
所属：有機分析研究室。
分野：自動車排気，環境大気の分析を主としたガス分析。