

研究報告

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2) 時分割サンプリング

伊藤宏，山本正美，大嶋文子

Development of Quick Sampling GC System for Analyzing Specific Hydrocarbons in Exhaust Gas (Part 2) Time Resolved Sampler

Hiroshi Ito, Masami Yamamoto, Ayako Oshima

要 旨

ガソリン車から排出される約300種類の炭化水素の短時間（秒単位）での組成変化を解析するため，排出ガスを任意の時間，任意の間隔で解析できる“時分割サンプリング”を開発した。採取管にガラスライニング管を用いることで，採取したガスを10時間まで安定に保存できるようにした。また，ソフトウェアを開発することで，任意の間隔（最短0.2秒）で自動採取できるようにした。本サン

プリングと前報の“個別炭化水素の分析法”を組み合わせることで，従来困難であった，短時間内での排出ガスの急激な組成変化を捉えることができる“自動車排出ガス中の個別炭化水素解析システム”が開発できた。また，本システムを低温始動時の排出ガスの組成変化解析などに適用し，その有用性を確認した。

Abstract

For developing low emission vehicles, the understanding of the variations in the composition of hydrocarbons is very important. In conventional methods for analyzing specific hydrocarbons during engine operation, exhaust gases have been sampled with gas-sampling bags and analyzed using gas chromatography (GC), one after another. Because of long sampling duration, these methods are not adequate to analyze the emission change in the transient state of engine operation.

Therefore, a quick sampling GC system was developed by combining a new analytical method for analyzing specific hydrocarbons (described in Part 1) with a new time-resolved sampler.

This sampler is applicable to analysis of specific hydrocarbons in very short duration in the transient state of engine operation.

The time-resolved sampler consists of 6 sample tubes kept at a constant temperature, computer-controlled switching valves with pneumatic actuators, a sample suction pump and a sample feeder with helium gas. A glass-lined stainless steel tube is used in the sample tubes, which makes it possible to stably store hydrocarbons. The time-resolved sampler is capable of quick sampling of exhaust gases for the duration as short as 0.2 seconds and of stable storing of the gases for 10 hours.

キーワード

分析，燃焼，低温始動，触媒，排気，ガソリンエンジン，個別炭化水素，時分割採取

1. はじめに

'94年に実施された米国カルフォルニア州の排気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“時分割サンブラ”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“時分割サンブラ”と組み合わせた“自動車排出ガス中の個別HC解析システム”を開発した。前報で“個別HCの分析法”について報告した。本報では、“時分割サンブラ”について報告する。

従来からの自動車排気ガス自動分析装置では、全炭化水素（THC）の連続測定が可能であるが、個別HCを分析することができない。一方、個別HCの分析に用いられるガスバッグ法では、採取に時間を要し、排気組成の急激な変化を捉えることが困難である。また、バック内での高沸点成分の吸着・変質¹⁾などの問題があり、個別HCを短時間で採取し、分析するために適した方法はない。

本研究では、排出ガスを短時間で採取し、長時間安定に保存できる“時分割サンブラ”を開発し、前報の“個別HCの分析法”と組み合わせることにより、短時間の個別HCの変化が解析できるようにした。また、本システムを低温始動時の排出ガス解析に適用した結果、いくつかの有用な知見を得ることができた。

2. 個別炭化水素解析システム

本システムは、前報の“個別HCの分析法”と

“時分割サンブラ”を組み合わせたものでサンブラとガスクロマトグラフ（GC）およびデータ処理プログラムで構成される（Fig. 1）。“個別HCの分析法”では、プレカラムを用いることで水の影響を回避し、低温から分析することで250成分のHCを1時間で分析できるようにした。サンブラは、高速に切り替わるバルブと保存性に優れた複数の採取管を採用し、そのバルブの切り替え間隔と通過するガスの流速を制御することにより、任意の時間、任意の間隔で排出ガスを採取し保存できるようにした。

排出ガスは、排気管からポンプで引き出され、次の手順で解析される。

バルブの切り替え操作により複数の採取管に排気を順次採取する。

採取管に保持されている排出ガスを逐次GCに送り、分析する。

データ処理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などを算出する。

3. 時分割サンブラの試作検討

3.1 サンブラの構成

サンブラの構成をFig. 2に示す。耐熱性の多方向切り替えエア駆動バルブ、タイマ、ヒータおよび温度制御器で構成し、試料数の変更などにも柔軟に対応できるようにユニット構造とした。すなわち、ガス流路の切り替えおよびGCへの導入などを行うメインユニットと排出ガスを保存する採

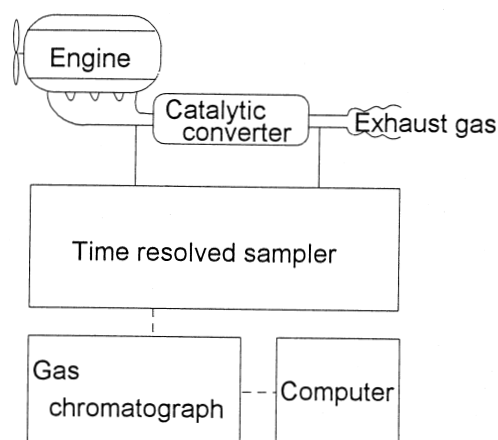


Fig. 1 Schematic diagram of quick sampling GC system.

取管をまとめたサブユニットに分けた。また、サンプラは触媒前後の2点同時採取などが可能なように2組作成し、反応解析ができるようにした。

メインユニット

サンプラへの入口は、排出ガスの採取、配管の洗浄用ガス（He）と校正ガスの取り込みのため3系統とした。出口は、採取・保存した排出ガスのGCへの転送、排出ガスの吸引・洗浄・圧力調整のため2系統とした。また、これらの流路を切り替えるため6方バルブを用いた。

サブユニット

採取管は、6方ロータリーバルブ2個の同じ位置を配管で連結した。採取管容量は、0.8mlとした。今回は、6方ロータリーバルブを採用したため採取管の数は6本となる。ただし、その内1本は配管系の洗浄用に使用するため採取できるのは5試料となる。なお、ロータリーバルブの口数の変更、複数の組み合わせるなどにより試量数を変更することが出来る。

メインユニットおよびサブユニットは、手動操作と外部制御による自動操作ができるようにし

た。また、そのためのソフトウェアも開発した。このソフトウェアは、エンジン排気を任意の時間、任意の間隔でサンプラに採取・保存した後、試料を分析時間ごとにGCへ送り解析ができるようにした。また、操作性にも配慮し、画面を見ながらほとんどの操作を視覚とマウスで操作できるようにした。

3.2 最適仕様の検討

採取ガスは、必要な点数だけ採取した後GCで1点ずつ分析を行うため、採取から分析までの間に排出ガスの組成が変化しないことが重要である。そこで、採取管の種類と温度を変えて、排出ガスの濃度変化を調べた。また、採取可能な最短時間も調べた。なお、検討には低温始動時のエンジン排出ガスを用いた。

3.2.1 採取管の種類

テフロン管、ステンレス管およびガラスライニング管（ステンレス管の内面にガラスをコートしたもの）の3種類で採取管を作製し、これらを用いてガスの保存性を調べた。採取管は120℃に保温した。Fig. 3にTHC濃度の経時変化を示す。

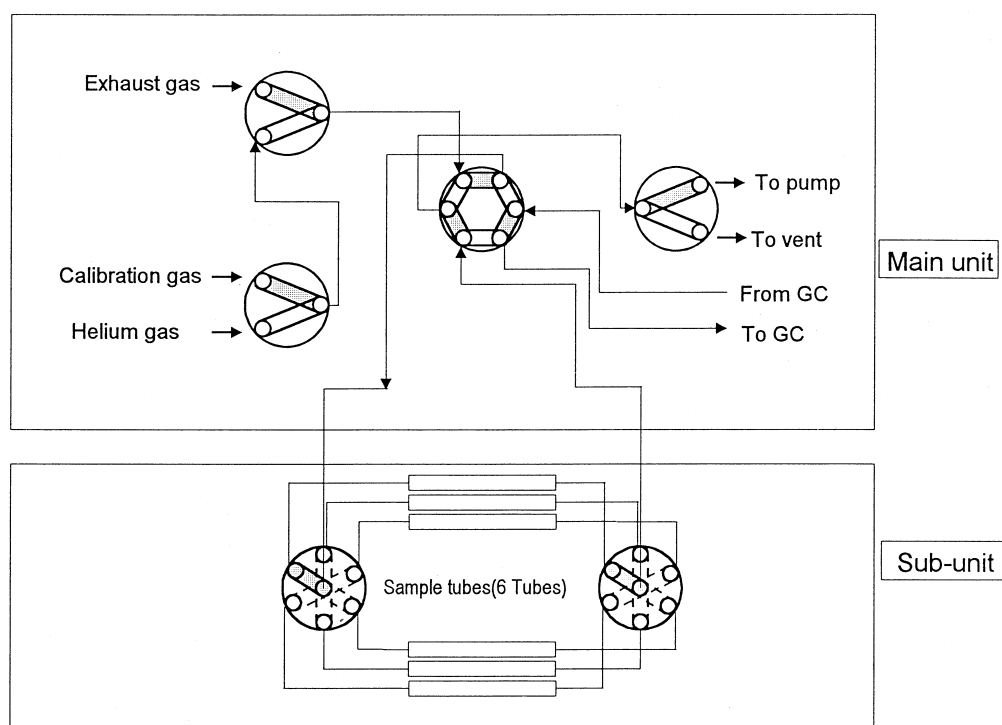


Fig. 2 Schematic diagram of time resolved sampler.

この結果，ステンレス管とガラスライニング管では，10時間経過後も90%以上の保存率であった。しかし，テフロン管では，4時間後で40%まで低下した。これは，保温温度（120℃）によりテフロンが軟化・膨張してシール性が悪くなり，採取ガスが洩れたことによるものと考えられる。

次に，保存率がよいステンレス管とガラスライニング管について個別HCの濃度変化を調べた。Fig. 4に排出ガス中の代表的なアロマ成分のみを選び，その濃度変化を示す。

この結果，時間経過に伴いスチレン，1,2,4-トリメチルベンゼンが大きく減少した。これはステンレス管の触媒作用により成分が分解したこと

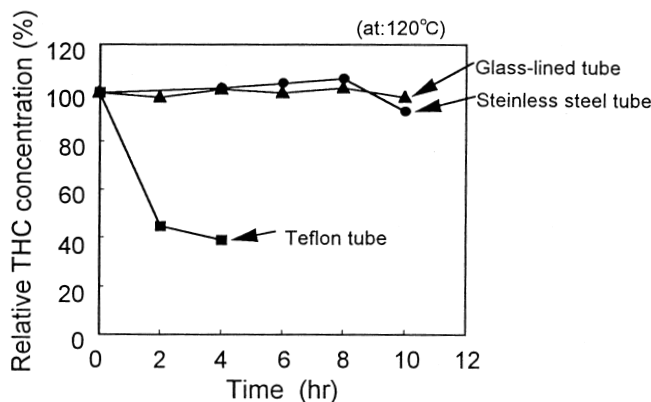


Fig. 3 Storage stability of total hydrocarbon.

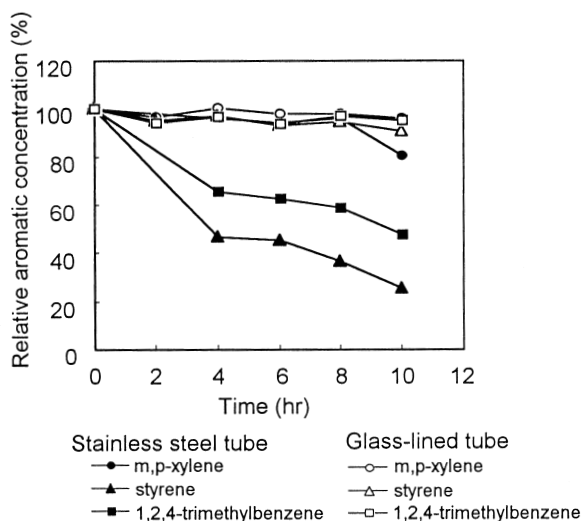


Fig. 4 Storage stability of aromatic hydrocarbons.

よるものと考えられる。一方，ガラスライニング管では10時間経過後でも，アロマ成分の濃度はほとんど変化しなかった。

従って，採取管はガラスライニング管を用いることにした。

3.2.2 保存温度

ガラスライニング管を用いて排出ガスの保存温度（100℃，120℃，150℃）の影響を調べた。得られたクロマトグラムの一部をFig. 5に示す。

この結果，検討した温度では，10時間経過後も採取管内でのTHC濃度の変化はほとんどなかった。しかし，150℃では分解生成物が認められた。この分解生成物をGC/MS（質量分析計）で分析した結果，含酸素化合物であることが分かった。従って，排出ガスの分解を考えると保存温度は低い程良いが，100℃以下では，採取管内での温度差によって水蒸気の凝縮と高沸点成分の吸着が懸念される。

そこで，保存温度は120℃とした。

3.2.3 採取時間

標準ガス（炭素数1～4）を用いて採取管内のガス置換時間を調べた。測定は，採取管内を予め不活性ガス（He）で置換した後，標準ガスと切り替え，時間毎のGC強度（面積）を測定した。Fig. 6に吸引流量ごとの置換時間に対する置換割合を示す。

この結果，採取管内が置換される時間は100ml/minで1秒，300ml/minで0.5秒，500ml/min

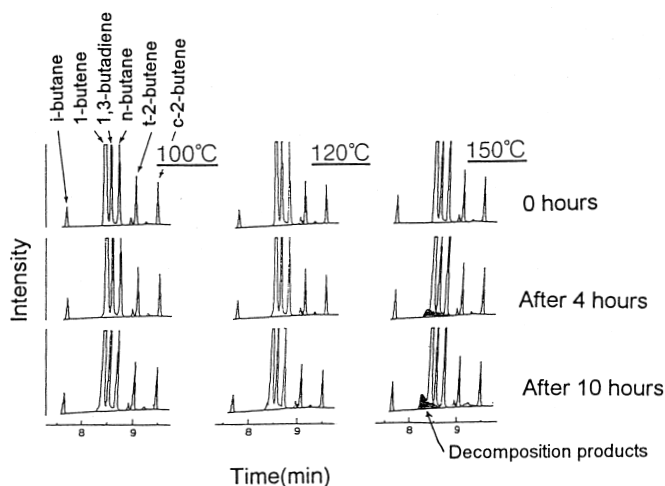


Fig. 5 Storage stability of exhaust gas sampling tube.

では0.2秒であった。従って、サンブラは最短0.2秒 (500ml/min) でガスの置換が行われることが分かった。

3.2.4 時分割サンブラの評価

時分割サンブラを用いることで、前報の“個別HCの分析法”の性能が損なわれないか否かを調べた。分析条件は“個別HCの分析法”で確立した条件を用いた (Table 1)。Fig. 7に本サンブラを用いた時のクロマトグラムを示す。

その結果、本サンブラを用いて得られた定量再現性は、C.V.値で6%、検出下限は0.5ppmCであり、クロマトグラムも“個別HCの分析法”で得られたものと一致し、本サンブラを用いても“個別HCの分析法”の性能が損なわれないことがわかった。

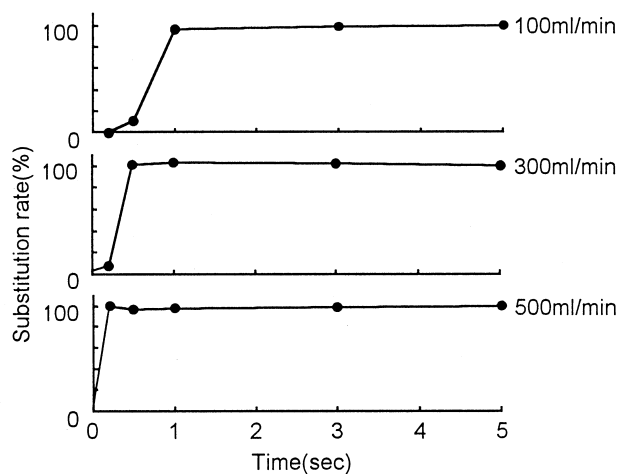


Fig. 6 Substitution rate of sampling gas in sampler.

Table 1 Operating condition of gas chromatograph.

Equipment	: HP 5890A gas chromatograph
Column	: DB-1 (0.5m × 0.53φ, 0.25μm) +DB-1(60m × 0.25φ, 1.0μm)
Carrier Gas	: He (195kpa)
Split Ratio	: 1/35
Temperature program	: -50°C (2min Hold) 20°C/min → 20°C 4°C/min → 100°C 8°C/min → 250°C (5.75min Hold)
Detector	: FID

4. 応用

本システムを、自動車排出ガスの分析に応用した例を示す。

4.1 低温始動時の排出ガスの分析 (エンジンベンチ試験)

トヨタ5S-FE型エンジンを用いて、エンジン始動より0.3秒後から4.3秒後までの触媒前後の排出ガスを1秒間隔で採取し、分析した。Fig. 8に排出ガスのHC組成変化を示す。

その結果、始動後0.3秒では燃料組成に比べバ

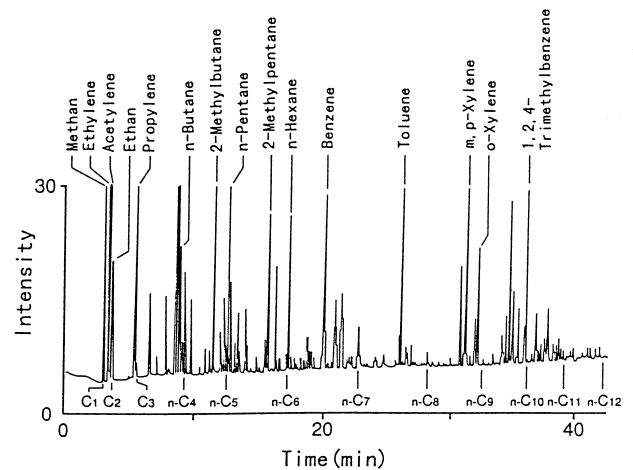
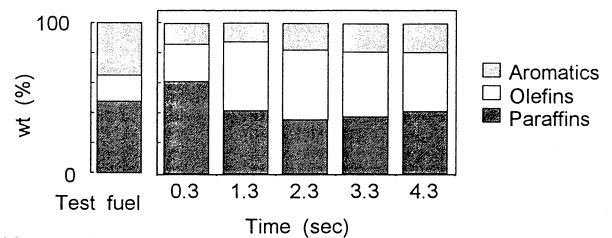


Fig. 7 Gas chromatogram of exhaust gas.

(1)Before catalyst



(2)After catalyst

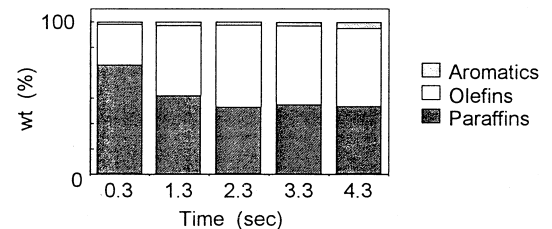


Fig. 8 Composition of hydrocarbon emissions during cold start-up.

ラフィンとオレフィンの割合が高くなったが、アロマの割合は低くなった。これは、オイルへの溶解などで、アロマがエンジン内に留った²⁾ためと思われる。1.3秒～2.3秒にかけてはオレフィンが急激に増加したが、2.3秒～4.3秒ではパラフィン、アロマの割合が徐々に増加したため、オレフィンの割合は相対的に減少した。これは、暖機が進むに従いアロマおよびパラフィンの高沸点成分が徐々に排出されるためと思われる。

一方、触媒後では、アロマがほとんど排出されなかった。これは、始動後、4.3秒までと短時間であるため、触媒温度が上昇せず、アロマが触媒に吸着したためと思われる。他の成分はそのまま排出されていた。

本サンプラを用いることにより、従来では不可能であった、短時間内での排出ガス組成の変化を把握できることが確認できた。

4.2 加速時の排出ガスの分析 (エンジンベンチ試験)

4.1の実験に続いて、定常状態から加速した時の触媒前後のHC組成変化を調べた。結果をFig. 9に示す。

その結果、加速後1.3秒から4.3秒にかけてHC濃度の変化が認められた。特に、触媒後でのHCの濃度変化が著しいことがわかった。これは、加速に伴う燃料増量によりA/Fが一時的に変化したため、触媒の浄化能が一時的に低下したためと思われる。

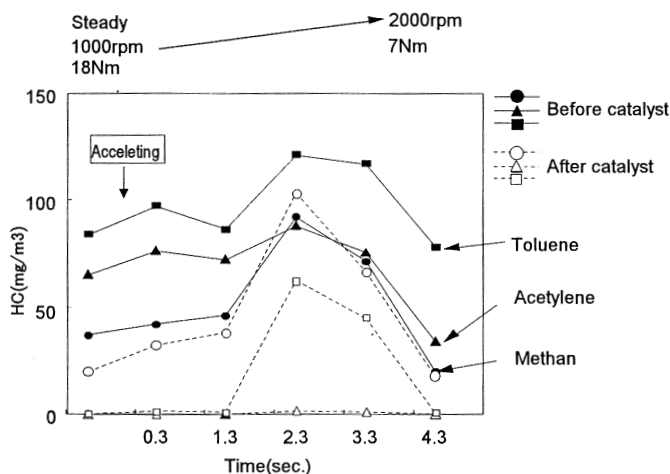


Fig. 9 Hydrocarbon change during the acceleration.

従来のガスバッグ法などでは、採取に3秒から5秒程度必要であるため、このような急激な組成変化を捉えることはできないが、本サンプラではこの変化を捉えることができ、触媒開発などに有効な知見が得られることが確認できた。

4.3 モード走行時の排出ガスの分析 (シャーシーダイナモ試験)

モード走行 (LA#4 Cold start) における排出ガス採取した。Fig. 10にモード走行時の車速とTHCの排出割合を示す。測定時期は、2回目の加速開始直後の171秒と定常域の248秒を選んだ。Fig. 11にTHC濃度, Fig. 12にオゾン生成能を示す。

Fig. 11より、加速域が定常域に対して低い浄化率を示すことがわかった。これは、主に触媒温度 (171秒: 440°C, 248秒: 650°C) の差によるものと思われる。Fig. 12よりオゾン生成能は両運転域とも触媒により減少している。これは、光化学反応

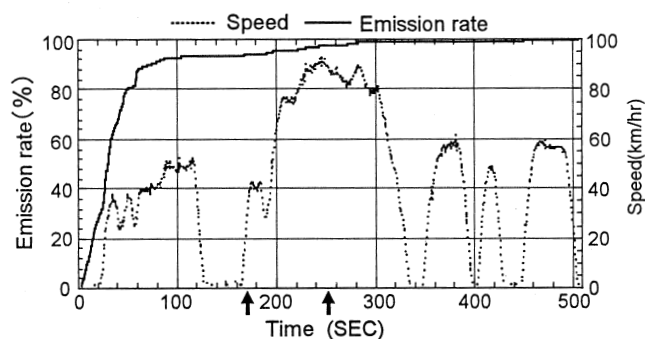


Fig. 10 Emission rate of LA#4 cold start.

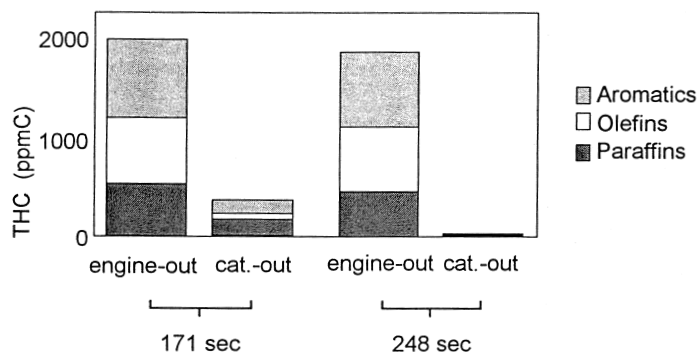


Fig. 11 Hydrocarbon emissions during LA#4 cold start.

性の低いパラフィン比率の増加によって説明できる。

これらの結果は、触媒開発において個別HC分析が重要であることを示唆している。

5. まとめ

低温始動時などの過渡状態での排出ガスを短時間で採取できる，“時分割サンブラ”を開発した。以下にサンブラの特徴を示す。

(1)保存安定性に優れた採取管を採用することにより，採取したガスを10時間まで安定に保存することができるようになった。

(2)ソフトウェアの開発により，任意の時間，任意の間隔（最短0.2秒）で排出ガスを自動採取できるようになった。

本サンブラと前報の“個別HCの分析法”を組み合わせることで，短時間内での排出ガスの急激な組成変化を捉えることができる“自動車排出ガス中の個別HC解析システム”を開発できた。また，本システムを低温始動時の排出ガスの組成変化解析などに適用し，その有用性を確認できた。

なお，本システムは，ジーエルサイエンス株式会社により製品化され市販されている。

謝辞

本研究は，トヨタ自動車株式会社東富士研究所第2エンジン技術部総括室と共同で実施いたしました。また，当所TQM推進室荒賀年美氏の指導，助言を，動力システム研究室柴山登氏の協力をいただきました。関係者の皆様には，この場をお借りいたしましてお礼を申し上げます。

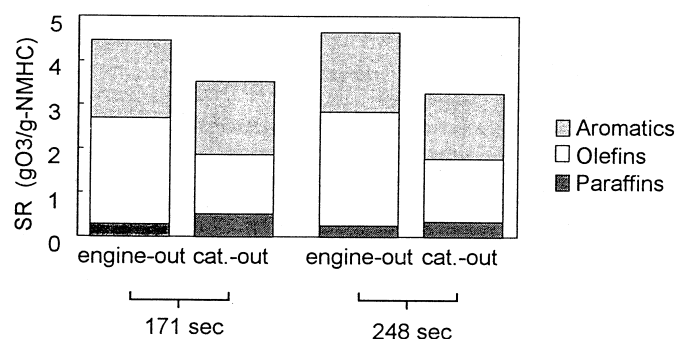


Fig. 12 Specific reactivity of hydrocarbons during LA#4 cold start.

参考文献

- 1) 秋山賢一，加地浩成：“自動車排出ガス中の炭化水素補集法の検討”，自動車研究，13-4(1994)，19
- 2) 田中俊明ほか5名：“ガソリン組成と排出個別HCの関係調査(第1報)”，自動車技術会前刷集952，(1995)，P187

著者紹介



伊藤 宏 Hiroshi Ito
生年：1953年。
所属：技術開発研究室。
分野：空気質向上に関する研究。
学会等：日本分析化学会，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。



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としたガス分析。
学会等：日本分析化学会会員。



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。