

自動車排出ガス分析の際の アーティファクトの実例紹介

(財)日本自動車研究所 エネルギー・環境研究部
秋山 賢一

1

Contents

- はじめに
- 捕集の段階のアーティファクト
- 前処理の段階のアーティファクト
- 分析の段階のアーティファクト
- バッグ捕集のアーティファクト
- 思い込みアーティファクト
- まとめ

2

アーティファクト (Artifact)

- 英和辞典
 - (特に文化的に価値のある)人工物, 加工品:《考古学》(先史時代の)人工遺物, 《生物》人為構造, 人工産物, 直接的な結果. (Goo辞書, <http://dictionary.goo.ne.jp>)
 - (天然物に対して)人工物, 工芸品; 芸術品, 【考古】(自然の遺物に対して)人工遺物, 文化遺物. (Weblio, <http://ejje.weblio.jp>)
などと出てくるが, 自然物に対して「人の手が加わったもの」といったニュアンス.
- JIS K0214の分析化学用語(クロマトグラフィー部門)
 - 「分析操作における人為的要因に起因して生じる生成物又は分析種の消失, 若しくはクロマトグラムに生じるピーク又は信号のゆがみ。」と定義されている.

3

アーティファクト

- 現場では広範な意味で使われている
 - サンプリングや前処理の際の予期せぬ物質の生成や消失だけでなく, 気が付かずに**夾雑物を定量**してしまったりする場合.
 - 測定された結果が**勘違い**や**思い込み**で誤った解釈がなされている場合. などの場合にも使用されている
- 非常に大切な問題であるのに実態が明らかにされていることは少なく, ノウハウとして門外不出となっている場合も多い.
- そこで, 実例を紹介した上で参加者からの話題提供も含めて意見交換したい.

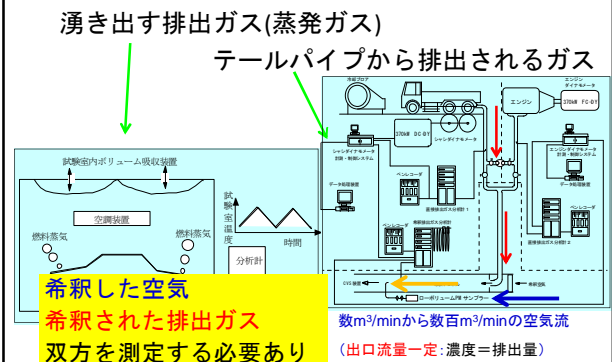
4

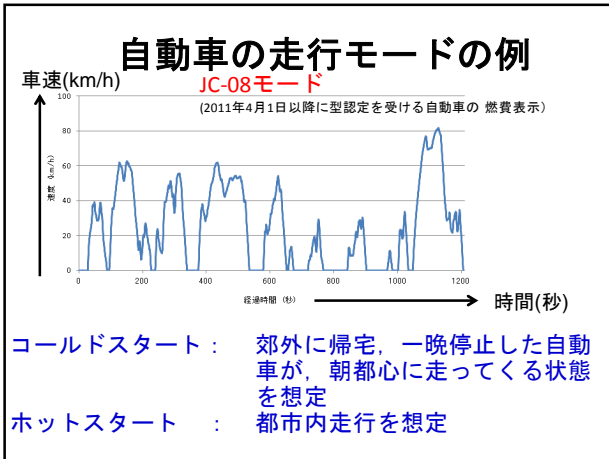
Contents

- はじめに
 - 自動車排出ガスの分析
- 捕集の段階のアーティファクト
- 前処理の段階のアーティファクト
- 分析の段階のアーティファクト
- バッグ捕集のアーティファクト
- 思い込みアーティファクト
- まとめ

5

自動車排出ガスと試験設備





自動車排出ガス規制と測定値

- 自動車排出ガスは規制測定法があるためそれにとられてしまう傾向あり
- NO_x として測定されている物質がNO_xだけで無い場合でも, 測定 NO_x =ケミルミの応答をNO₂濃度に換算れいになる. NO_x って何? ($NO_x=NO+NO_2$)
- THC(FIDの応答を濃度に換算した値)が下がれば排出さ

THC=FIDの応答をプロパン標準ガスでメタン濃度に換算 THCって何?

- 大気汚染を研究するのに, 規制値を出すための測定法で得た数値を使うのは? **それで良いの?**

8

Contents

- はじめに
- 捕集の段階のアーティファクト
- 前処理の段階のアーティファクト
- 分析の段階のアーティファクト
- バッグ捕集のアーティファクト
- 思い込みアーティファクト
- まとめ

9

Contents

- はじめに
 - 自動車排出ガスの分析
- 捕集の段階のアーティファクト
 - 捕集温度, 時間
 - 共存物質の影響
- 前処理の段階のアーティファクト
- 分析の段階のアーティファクト
- バッグ捕集のアーティファクト
- 思い込みアーティファクト
- まとめ

10

捕集までのアーティファクト

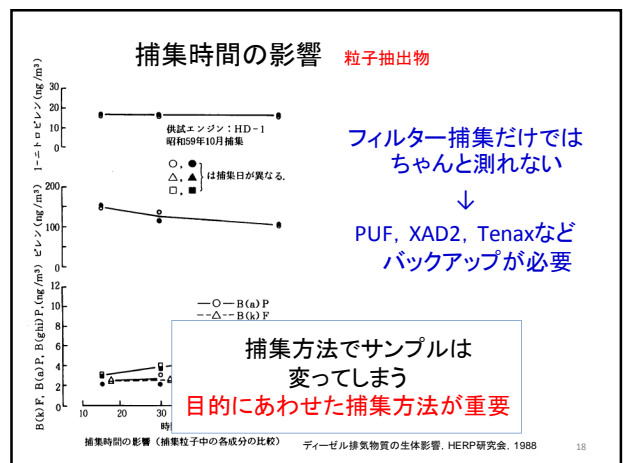
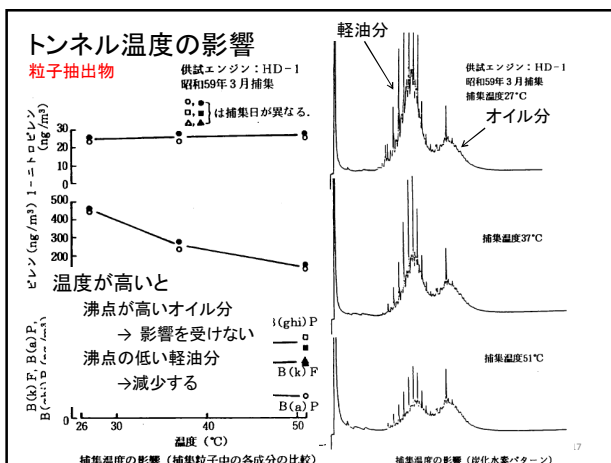
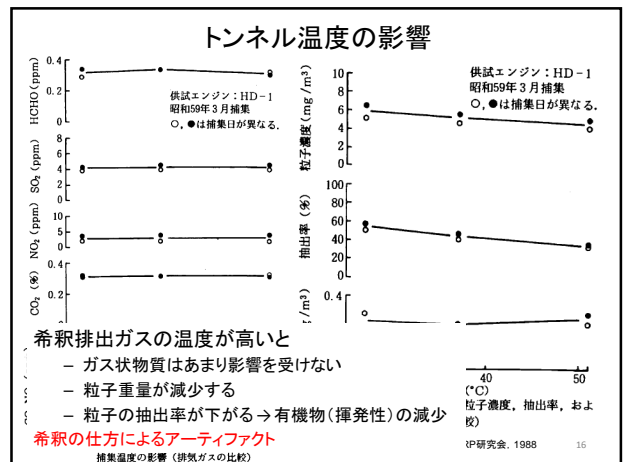
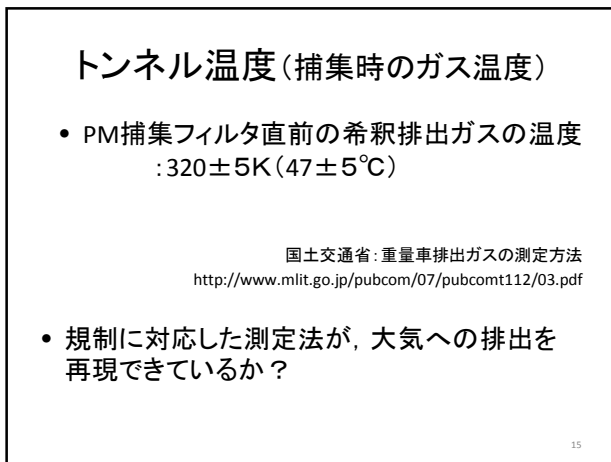
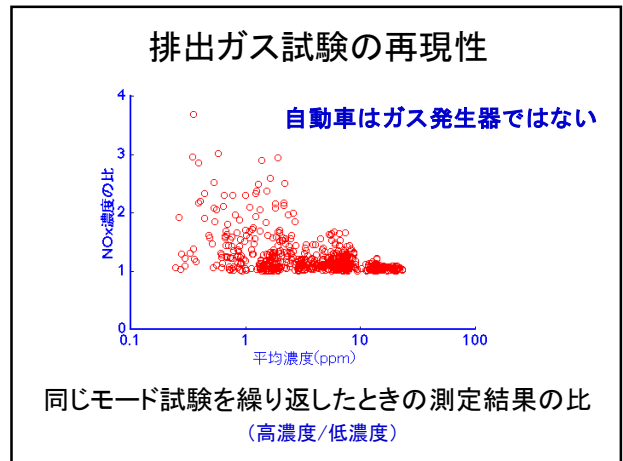
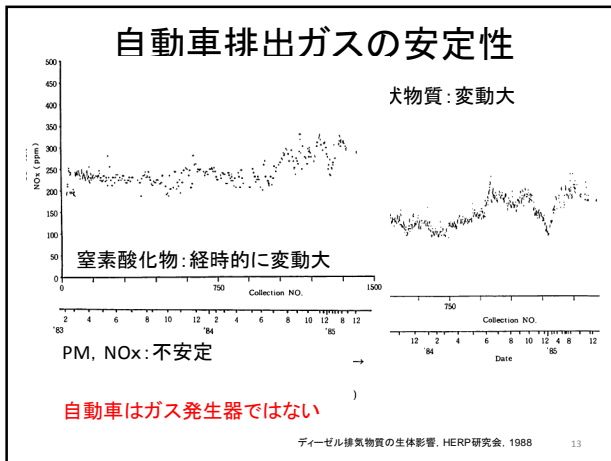
- 本来, 目的にあわせて捕集法を決める必要あり
- 自動車排出物質
=テールパイプから出たときに存在する物質
- 自動車排出ガスがテールパイプから出てバッグやフィルター, 吸収液, 固体捕集管そして連続分析計などに導入されるまでのアーティファクト

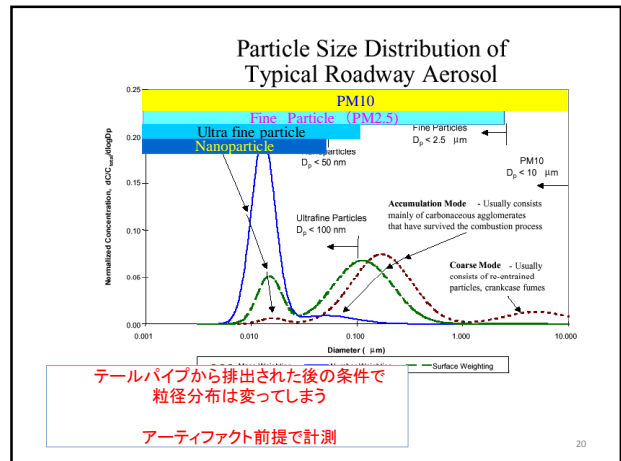
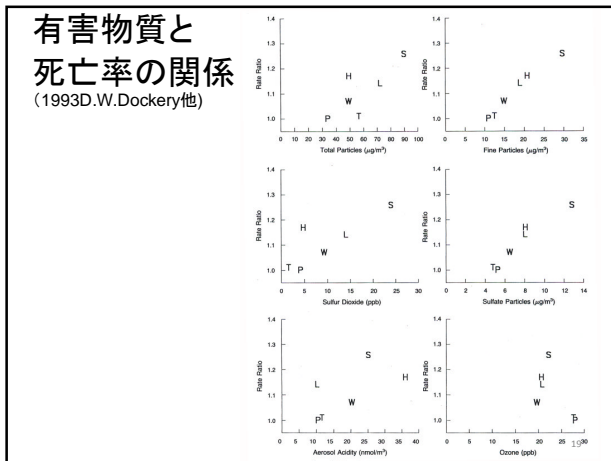
11

自動車排出ガスの希釈

室温では結露する

- 水溶性の物質(アルコール, ホルムアルデヒドなど)捕集されない
- 排出ガスの試験法には無くても, 必要に応じて加熱が必要





自動車が排出するナノ粒子

- DPFが着いた頃, 自動車排出ガス中にナノ粒子が検出されるようになった
- 有機物粒子は排出されたガスが, 温度が下がって凝縮する段階に生成するものもある

↓

- 大気に放出された粒径分布を実験室で再現するのが難しかった

Contents

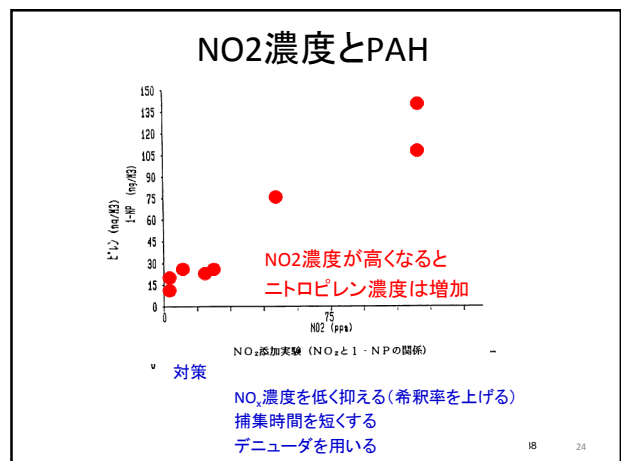
- はじめに
 - 自動車排出ガスの分析
- 捕集の段階のアーティファクト
 - 捕集温度, 時間
 - 共存物質の影響
- 前処理の段階のアーティファクト
- 分析の段階のアーティファクト
- バッグ捕集のアーティファクト
- 思い込みアーティファクト
- まとめ

燃焼排出ガス

- ガス中にNOxが存在
 - 捕集中にニトロ化合物が生成する
 - 測定対象がニトロ化合物の場合要注意 (窒素化合物, 含酸素化合物を生成する場合もあり)
 - 生成物質が妨害となる

GC-FID, HPLC-UVなど要注意

DNPHでアルデヒドを捕集:
アルデヒドよりNOxの方が反応速度が速い
DNPH-NOxがホルムアルデヒド-DNPHと重なる



Contents

- はじめに
- 捕集の段階のアーティファクト
- 前処理の段階のアーティファクト
- 分析の段階のアーティファクト
- バッグ捕集のアーティファクト
- 思い込みアーティファクト
- まとめ

25

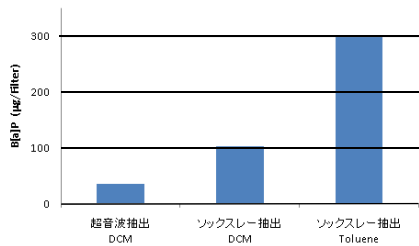
Contents

- はじめに
- 捕集の段階のアーティファクト
- 前処理の段階のアーティファクト
 - 抽出
 - 乾固
 - 化学反応
- 分析の段階のアーティファクト
- バッグ捕集のアーティファクト
- 思い込みアーティファクト
- まとめ

26

抽出率

自動車排出粒子中のB[a]Pの抽出率の例



27

抽出溶媒による抽出率

Effect of Solvent on Extraction of PAH (µg/g-particulate)

| Component | Dichloro-Methane | Benzene | Benzene-Ethanol (4:1) | Methanol |
|----------------------------|------------------|---------|-----------------------|----------|
| Phenanthrene | 32.4 | 31.1 | 38.4 | 8.15 |
| Anthracene | 1.25 | 1.79 | 0.20 | 0.75 |
| Fluoranthene | 21.4 | 24.0 | 21.5 | 16.0 |
| Pyrene | 42.0 | 43.1 | 16.0 | 25.1 |
| Benz (a) anthracene | 19.4 | 21.0 | 16.3 | 2.01 |
| Chrysene | 43.8 | 43.8 | 41.5 | 100 |
| Benzo (k) fluoranthene | 1.23 | 1.46 | 0.70 | 0.08 |
| Benzo (a) pyrene | 0.91 | 1.24 | 0.06 | 0.03 |
| Benzo (ghi) perylene | 1.43 | 2.10 | 0.37 | Trace |
| Indeno (1, 2, 3-cd) pyrene | 1.02 | 1.70 | Trace | Trace |
| Coronene | 0.25 | 0.64 | Trace | Trace |
| Extraction Ratio (%) | 36.2 | 33.4 | 54.8 | 51.9 |

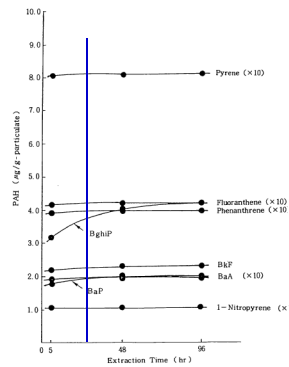
目的にあわせた選択が必要
データの比較は難しい

ディーゼル排気物質の生体影響, HERP研究会, 1988 28

抽出率のと抽出時間

ソックスレー抽出
ジクロロメタン

抽出時間: 24時間



ディーゼル排気物質の生体影響, HERP研究会

29

Contents

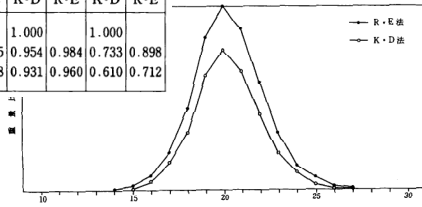
- はじめに
- 捕集の段階のアーティファクト
- 前処理の段階のアーティファクト
 - 抽出
 - 乾固(濃縮)
 - 化学反応
- 分析の段階のアーティファクト
- バッグ捕集のアーティファクト
- 思い込みアーティファクト
- まとめ

30

乾固方法による差

抽出物の濃縮乾固方法の比較 (抽出量とB(a)P量)

| 処理温度 (°C) | 抽出物量 (mg) | | 抽出物量比 | | B(a)P量比 | |
|-----------|-----------|-------|-------|-------|---------|-------|
| | K-D | R-E | K-D | R-E | K-D | R-E |
| 23.5 | 201.8 | | 1.000 | | 1.000 | |
| 30 | 192.6 | 198.5 | 0.954 | 0.984 | 0.733 | 0.898 |
| 40 | 187.8 | 193.8 | 0.931 | 0.960 | 0.610 | 0.712 |



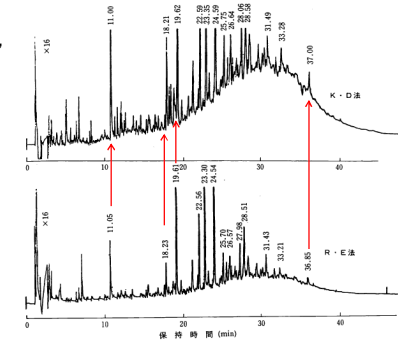
K-D法とR-E法の比較 (パラフィン)

ディーゼル排気物質の生体影響, HERP研究会, 1988

31

濃縮方法による差

乾固方法で、成分が変わってしまう。



パラフィン以外の中性成分

32

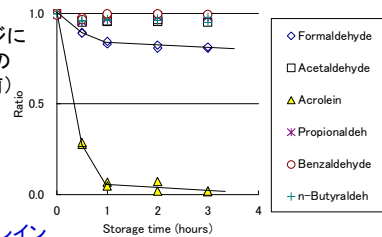
Contents

- はじめに
- 捕集の段階のアーティファクト
- 前処理の段階のアーティファクト
 - 抽出
 - 乾固(濃縮)
 - 化学反応(アクロレインの例)
- 分析の段階のアーティファクト
- バッグ捕集のアーティファクト
- 思い込みアーティファクト
- まとめ

33

Stability of DNPH-carbonyl compounds in the DNPH cartridge

DNPHカートリッジによるアクロレインの濃度減少(抽出前)



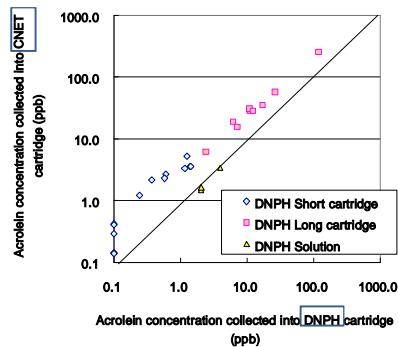
DNPH-アクロレイン
↓
(DNPH)₂-アクロレイン

Storage at room temperature, Sep-PakTM XPoSure Aldehyde Sampler (Waters)

SAE 2005-01-2152

34

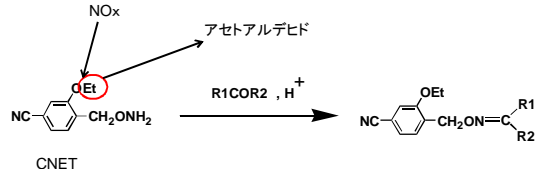
Correlation of automotive exhaust acrolein concentrations.



SAE 2005-01-2152

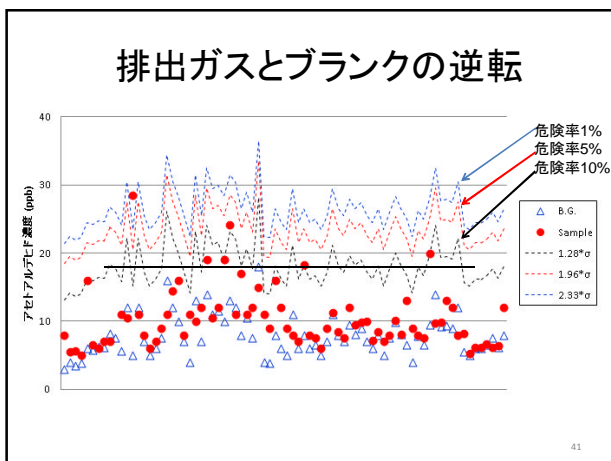
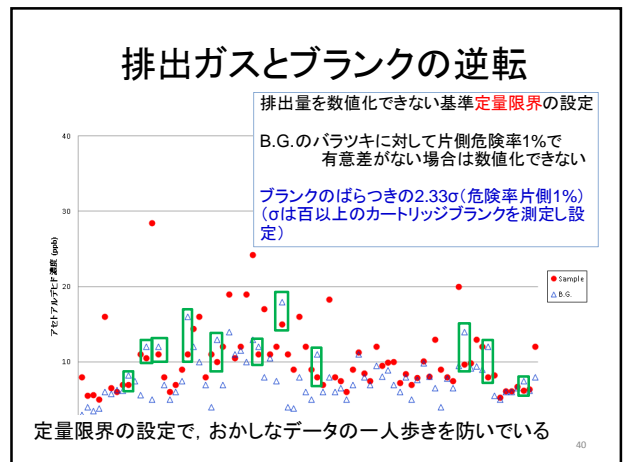
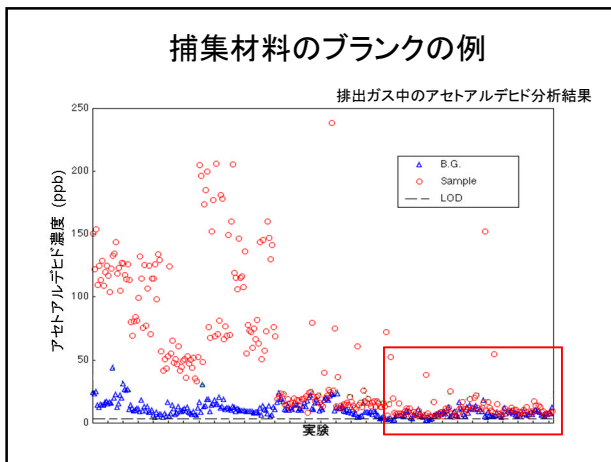
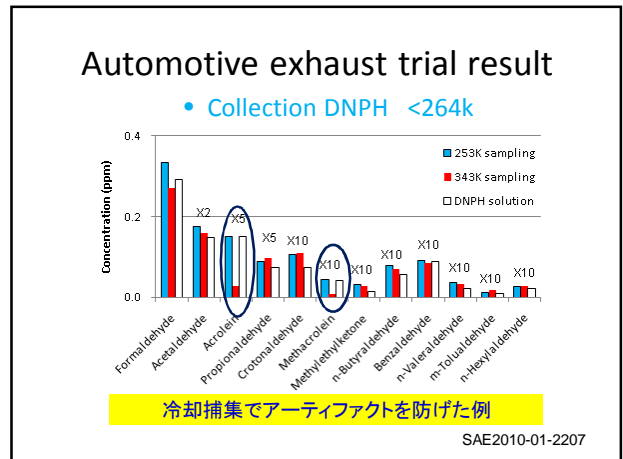
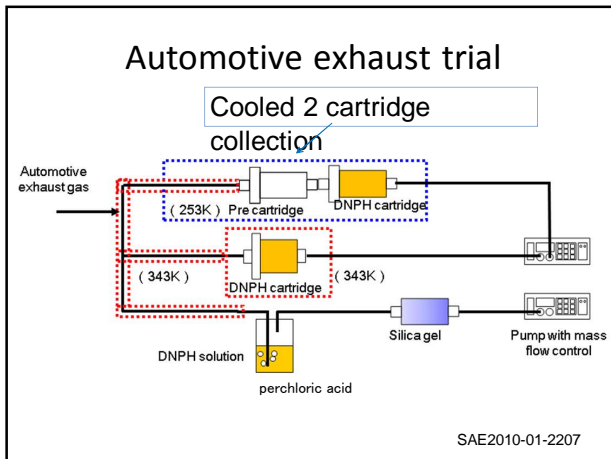
35

Chemical reaction of O-(4-cyano-2-ethoxybenzyl)hydroxylamine and carbonyl compounds



NO₂存在下でCNETのエトキシ基からアセトアルデヒド生成

SAE 2005-01-2152



- ### Contents
- はじめに
 - 自動車排出ガスの分析
 - 捕集の段階のアーティファクト
 - 前処理の段階のアーティファクト
 - 分析の段階のアーティファクト
 - バッグ捕集のアーティファクト
 - 思い込みアーティファクト
 - まとめ

分析の際のアーティファクト

- GC注入口ディスクリミネーション
- 溶媒効果によるピークの移動
- 装置への理解不足
- サンプルの変質: 溶媒・酸化・吸着・化学反応
- 熱脱着: 理論と現実の差
- データ処理: 多くのケース
-

43

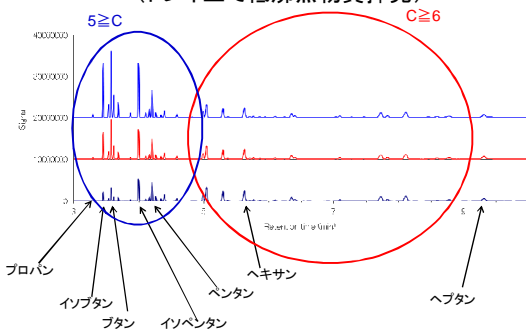
Contents

- はじめに
 - 自動車排出ガスの分析
- 捕集の段階のアーティファクト
- 前処理の段階のアーティファクト
- 分析の段階のアーティファクト
 - GC注入----->省略
 - GCとLC, 分析法, 分析機関
- バッグ捕集のアーティファクト
- 思い込みアーティファクト
- まとめ

44

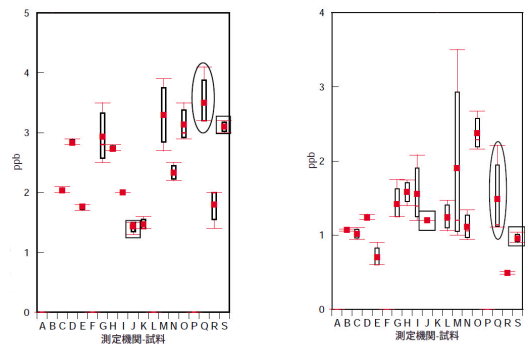
サンプルの変質

(トレイ上で低沸点物質揮発)



45

分析法や機関による検出値の不一致



ベンゼンと1,3-ブタジエンの標準ガスのクロスチェック結果
(ガソリン車11モードレベル) ○: ATRI □: JARI

自動車研究 第21巻 第5号 (1999年5月)

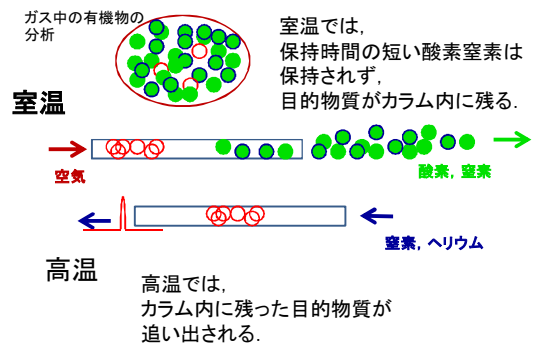
46

Contents

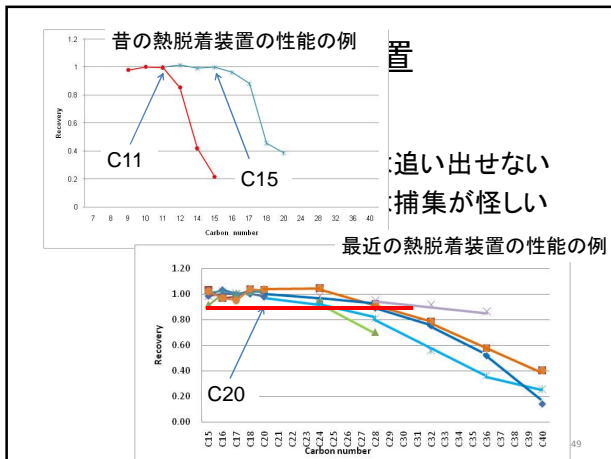
- はじめに
 - 自動車排出ガスの分析
- 捕集の段階のアーティファクト
- 前処理の段階のアーティファクト
- 分析の段階のアーティファクト
 - 熱脱着
- バッグ捕集のアーティファクト
- 思い込みアーティファクト
- まとめ

47

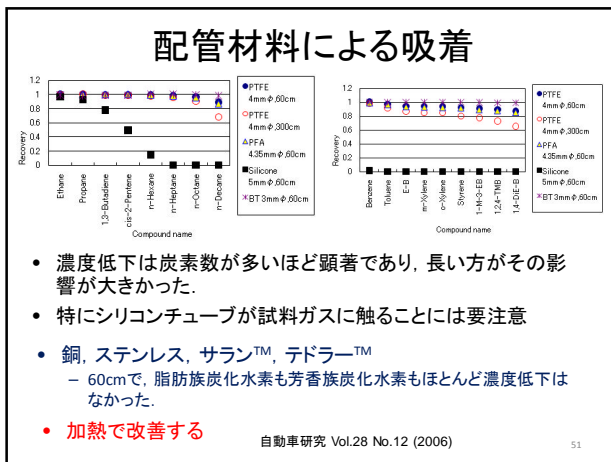
熱脱離



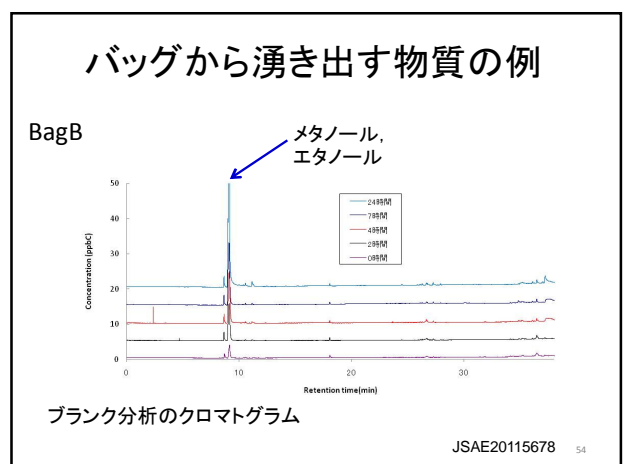
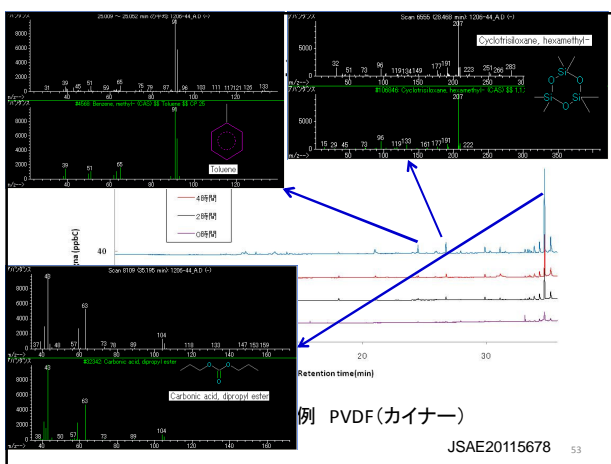
48

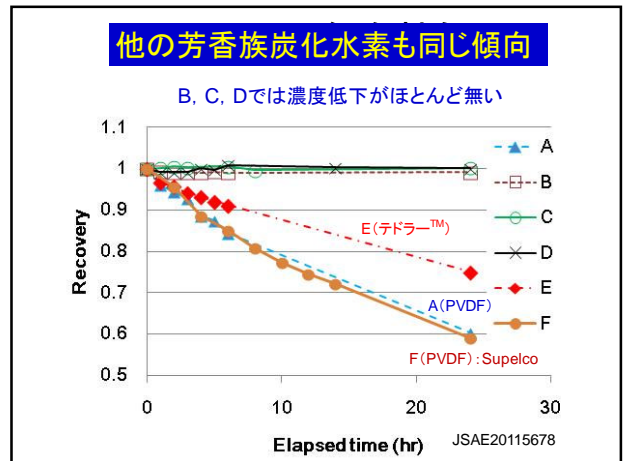
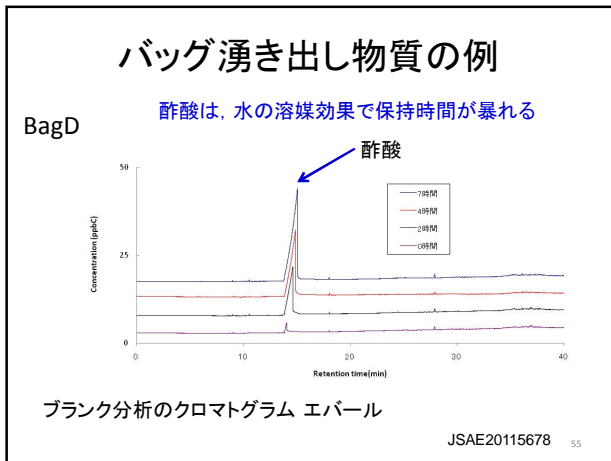


- ### Contents
- はじめに
 - 自動車排出ガスの分析
 - 捕集の段階のアーティファクト
 - 前処理の段階のアーティファクト
 - 分析の段階のアーティファクト
 - バッグ捕集のアーティファクト**
 - まとめ



- ### バッグ略号
- A ポリフッ化ビニリデン樹脂(PVDF)
 - カイナーと同種(カイナーは発生ガス, 保存性とも劣っていた)
 - B ポリエチレンテレフタレート樹脂(PET)表面加工
 - 二酸化炭素の保存性に優れている
 - ガラス転移温度: 約80°C
 - C 酢酸-エチレン共重合樹脂(EAAC)
 - 新開発, エパールに近い物性
 - D エチレン-ビニルアルコール共重合(EVOH)
 - JARIで保存性に優れていることを見つけた(エパール)
 - E ポリフッ化ビニル樹脂(PVF)
 - =テドラー™バッグ: 比較対照用





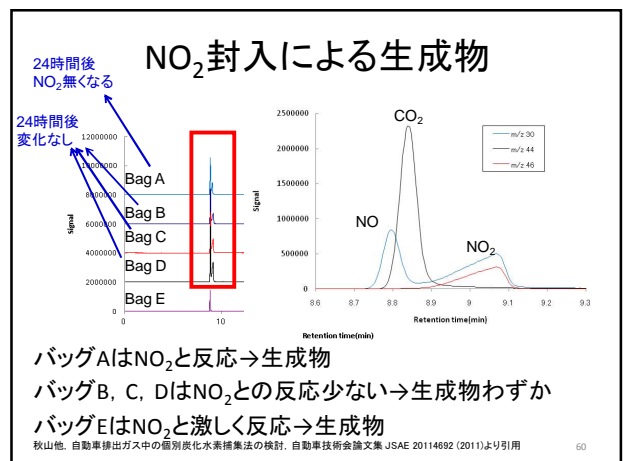
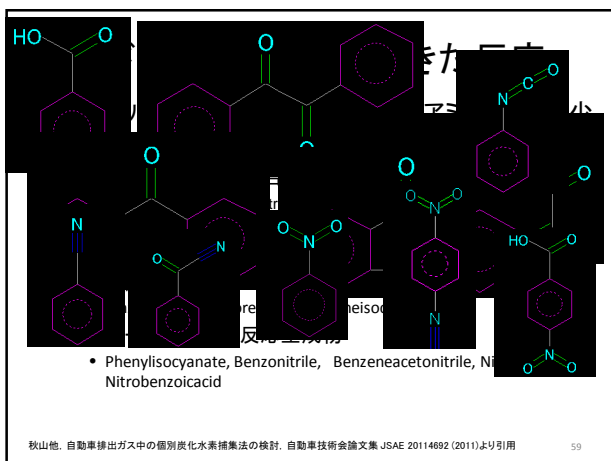
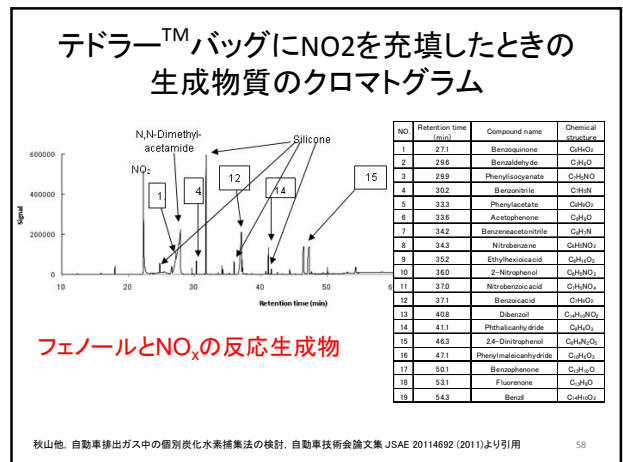
バッグ捕集時のアーティファクト

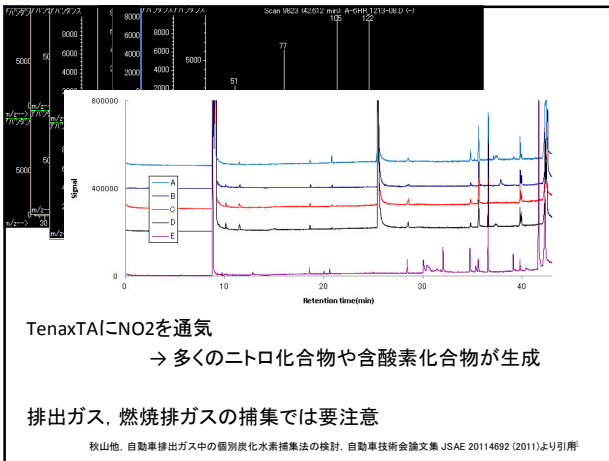
- 自動車排出ガス中の反応性が高い物質と湧き出し物質が反応し、種々の物質を生成する
- 反応性が高い物質
- SO_x, NO_x

燃料中の硫黄分が微量→NO_x

NOとNO₂でほぼ同じ物質を生成、NO₂の方が反応性が高い
排出ガス中であり得る濃度より少し高濃度
→ 50ppmのNO₂を使用

57





Contents

- はじめに
 - 自動車排出ガスの分析
- 捕集の段階のアーティファクト
- 前処理の段階のアーティファクト
- 分析の段階のアーティファクト
- バッグ捕集のアーティファクト
- **思い込みアーティファクト**
- まとめ

62

自動車からのテールパイプ排出ガス

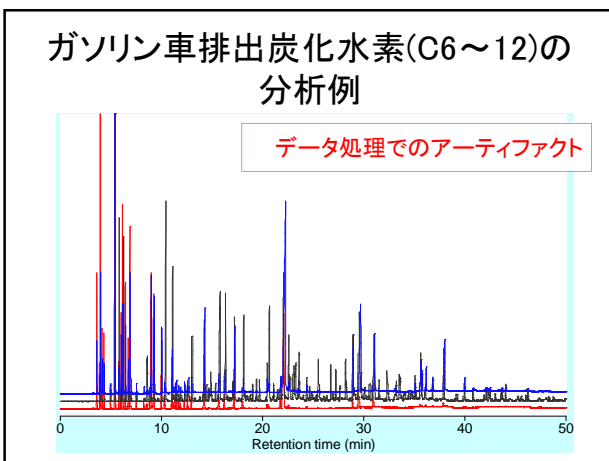
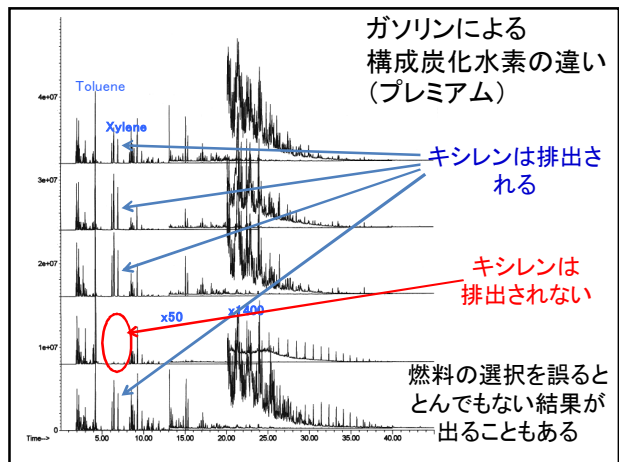
燃烧生成物 + 燃料やオイルの未燃物

燃烧生成物: CO₂, CO, NO_x, エチレン, 黒煙

未燃物: トルエン, キシレン, トリメチルベンゼン

燃烧生成物 & 未燃物: ベンゼン.....

63



Contents

- はじめに
 - 自動車排出ガスの分析
- 捕集の段階のアーティファクト
- 前処理の段階のアーティファクト
- 分析の段階のアーティファクト
- バッグ捕集のアーティファクト
- 思い込みアーティファクト
- **まとめ** → まとまりませんので, 座談会へ

65

Thank you for your attention

