

## アクロレインDNPH 誘導体化反応： 何故アクロレインがなくなってしまう どうすれば解決可能か

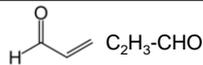
日本自動車研究所 秋山 賢一

2014年5月30日 ガスクロマトグラフィー研究懇談会

## Contents

1. 背景
2. CNETの適用と問題の発覚
3. アクロレインの連続測定とヒント
4. 捕集法の改良

### アクロレイン



- 非発ガン性の最も重要な有害物質(米EPA)  
(1999 National Air Toxics Assessment, EPA)
- 呼吸器系に障害  
(DeWoskin R.S., et., al, J. Toxicological Review of Acrolein; EPA 635-R-03003; <http://www.epa.gov/iris/toxreviews/0364-tr.pdf> (accessed 2007).)
- 発ガンの可能性  
(Feng Z., et., al, ; Moon-Shong, T.; Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2006, 103,15404-15409.)
- 可燃性強い, 重合を起こしやすい, 油酔い(食用油を使って揚げ物等の調理作業を長時間行ったために気分が悪くなる現象)加熱分解された油脂から発生するアクロレインが原因, **光化学スモッグの目がチカチカする原因?**.....
- (ガソリンエンジン・ディーゼルエンジン及びタバコ, 工場排ガスの)不完全燃焼でも発生

### 背景

- アクロレインは有害大気汚染物質のひとつ
- 非発ガンで最も重要な有害物質(1999 National Air Toxics Assessment, EPA)
- CARB(California Air Resource Board)でも長年測定を試みたがうまくゆかなかった
- 環境中の有害大気汚染物質(HAPs)については, 自動車をはじめ多くの発生源があり, その排出実態を明確とするために信頼性の高い計測は重要
- 以下の使用データは以下の論文から引用
  - 岩本, 佐々木, 秋山, 環境化学誌, Vol.8 No.4 (1998)
  - 中山, 秋山, 自動車研究, Vol24.No.3 (2002)
  - K. Akiyama, A. Nakayama, SAE 2005-01-2152 (2005)
  - W. B. Knighton, K. Akiyama, J. Air & Waste Manage. Assoc. 57: (2007)
  - K. Akiyama, A. Nakayama, SAE 2010-01-2207 (2010)

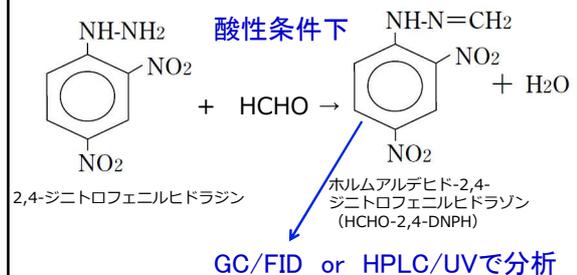
### アクロレインの計測

一般的にはDNPHカートリッジによる捕集,  
HPLC/UV or GC/FIDで分析.

カートリッジ中で生成したDNPH-アクロレイン  
が, 時間とともに減少する.

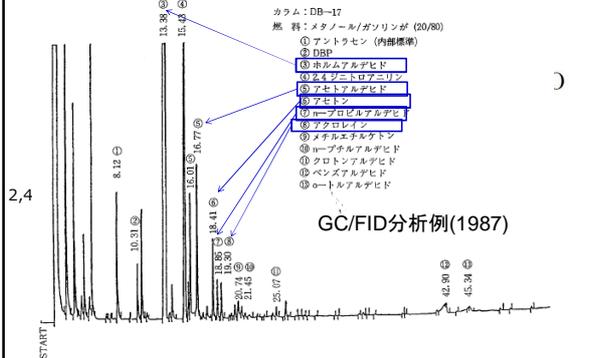
↓  
CARBでは, 精度管理できない物質として分類

### DNPHによるアルデヒド類の誘導体化 定量分析



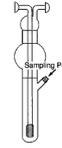
酸の種類や濃度によっては反応が進まない(加熱が必要)  
ほとんどのアルデヒドケトン類に適用可能

## DNPヒによるアルデヒド類の誘導体化 定量分析



## 捕集法

- 溶液吸収法
  - 信頼性は高い
  - 自分で調整
  - 取り扱いが大変



- 含浸カートリッジ法
  - 取扱いは容易
  - 市販されている
  - 幾つかの問題がある



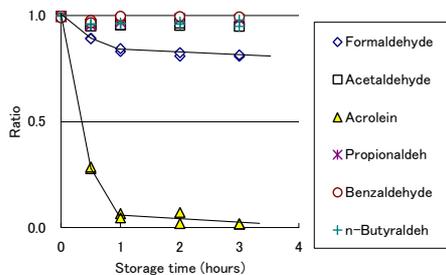
## DNPヒ誘導体化によるアルデヒド分析の メリット

- 反応効率が良い
- 反応の操作が簡単
  - 昔, 加熱が必要だった時代もあった
- アルデヒドケトン類の一斉分析可能
- 標準物質が作り易く取り扱いも容易
- 分離分析も容易

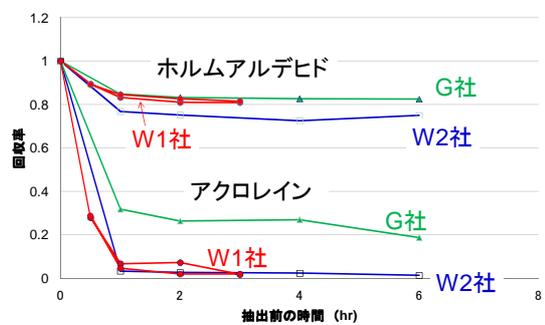
## DNPヒアルデヒド分析の問題点

- NOxがアルデヒド類より先にDNPヒと反応する
- NOx-DNPヒとHCHO-DNPヒの保持時間が同じ  
(C18・25cm)
- アクロレインなどは, DNPヒ法では信頼できる計測が出来なかった
- カートリッジでは無視できない濃度のブランクがランダムに存在する
- 溶液吸収法は面倒(ハンドリングが悪い・ブランクの問題は少ない)

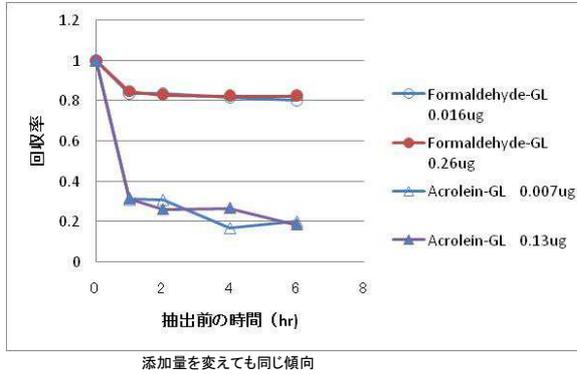
## DNPヒカートリッジ中でのアクロレインの安定性 (W1)



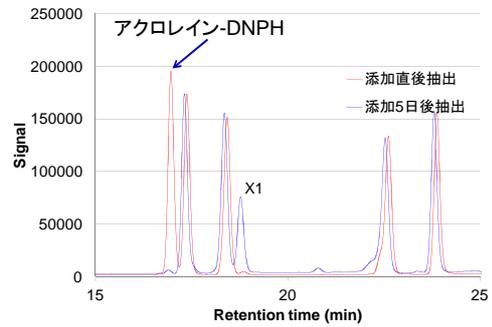
## 抽出前の経時変化



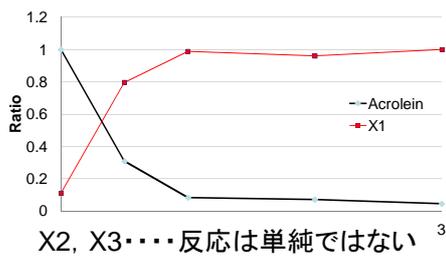
### 添加量違いによる経時変化 (G社)



### アクロレイン-DNPHの変化



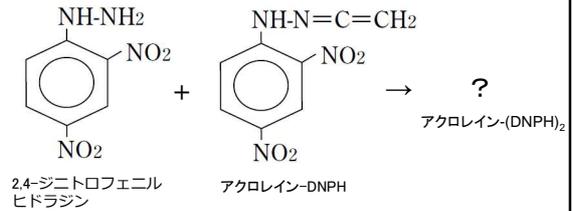
### アクロレイン-DNPHの変化



アクロレイン-DNPH → アクロレイン-(DNPH)<sub>2</sub>  
=X1

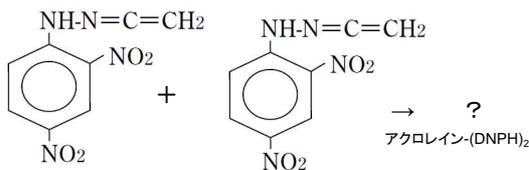
### アクロレイン-DNPHの誘導体化

ヒドラゾン→加水分解 知られている ×



### アクロレイン-DNPHの誘導体化

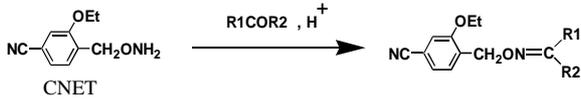
ヒドラゾン→加水分解 知られている ×



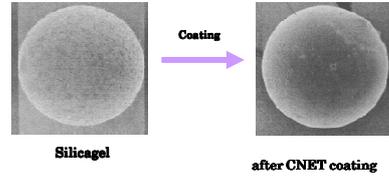
### Contents

1. 背景
2. CNETの適用と問題の発覚
3. アクロレインの連続測定とヒント
4. 捕集法の改良

## CNETとの反応

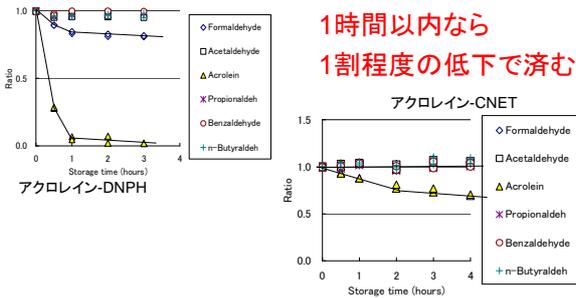


## アルデヒド-CNETの安定性



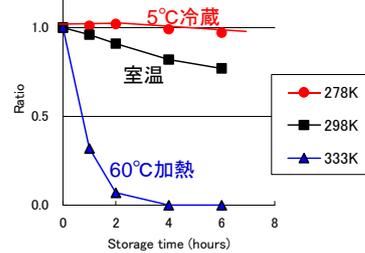
The special features of CNET compared with DNPH is **CNET combined to catalytic acid directly**, then derivatives of collected carbonyl compounds (**CNET-carbonyl compounds**) are stable because **CNET-carbonyl compounds are not directly touched to acid**.

## 抽出までのアクロレインの安定性の比較



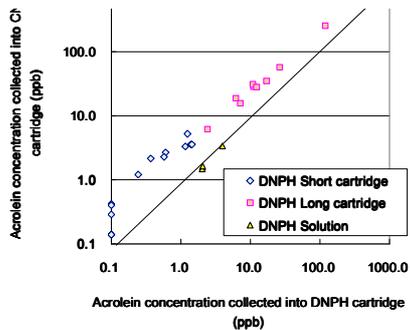
## 抽出までの保存環境の影響 (アクロレイン-CNET)

1年間、百回以上の排出ガス試験でDNPHとCNETを比較



## 自動車から排出されるアクロレインの比較

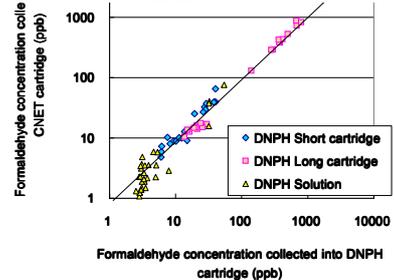
濃度が高いところでは数倍、低濃度では一桁差

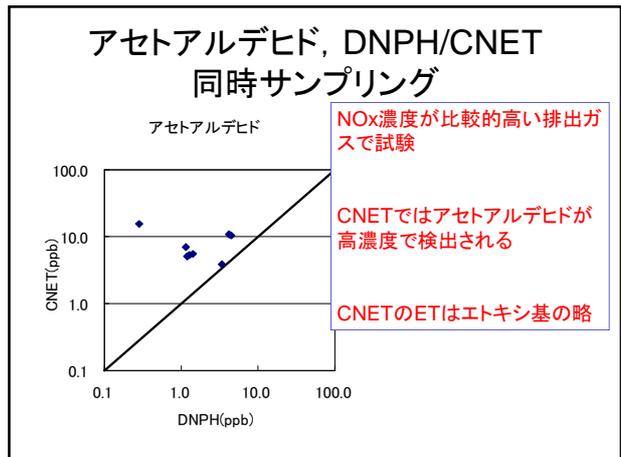
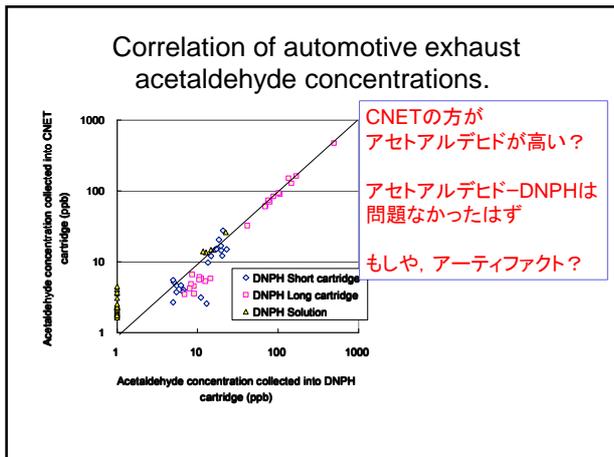


## Correlation of automotive exhaust formaldehyde concentrations.

傾きは1.1

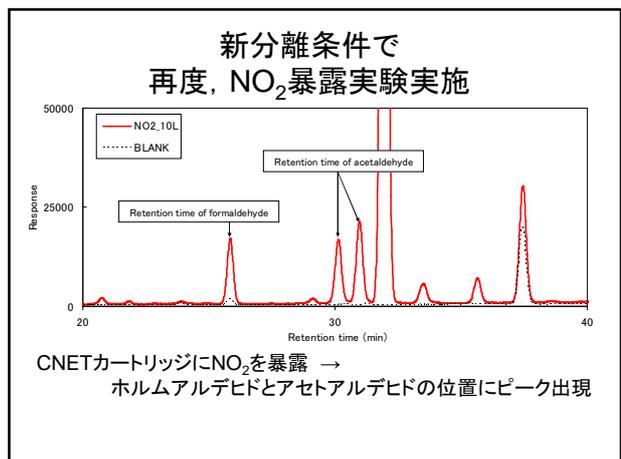
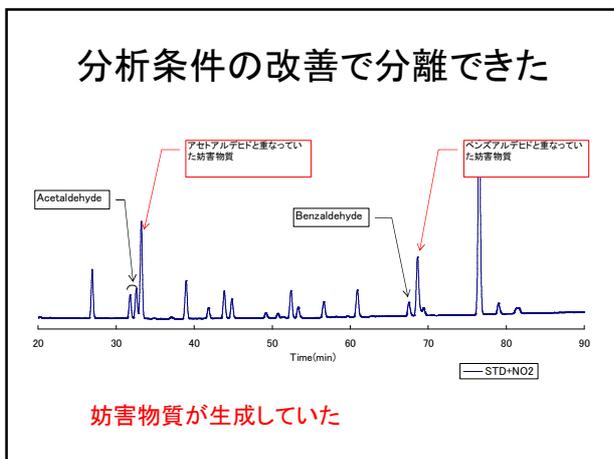
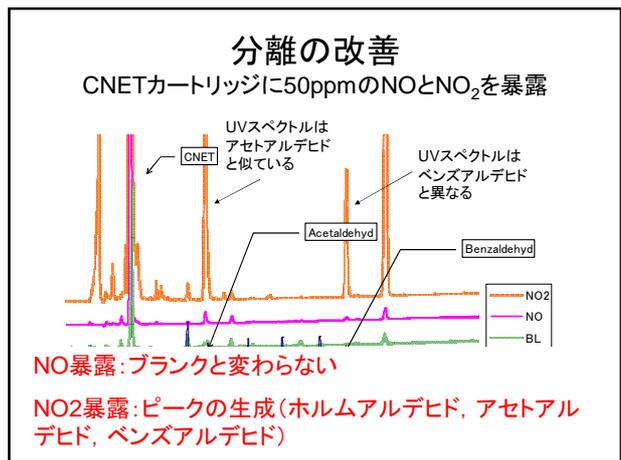
DNPHでは測れない低濃度まで検出可能(ブランク)





### アセトアルデヒド-CNETが高くなる可能性

- 不分離ピークが存在する
- 実験系にアセトアルデヒドブランクが存在する
- CNETからアセトアルデヒドが生成する
- その他



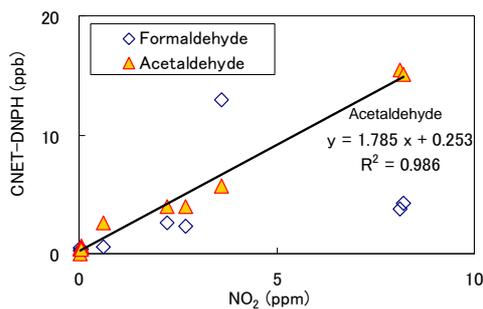
## CNETとNO<sub>2</sub>のホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの保持時間のピーク

- まだ不分離の妨害物質がある？
- 実験系から、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの発生がある？
- ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドが生成した？

## CNETとNO<sub>2</sub>のホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの保持時間のピーク

- まだ不分離の妨害物質がある  
UVスペクトル: CNET-ホルムアルデヒド, CNET-アセトアルデヒドと一致
- 実験系から、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの発生がある  
DNPHで同様の実験  
DNPH-ホルムアルデヒド, DNPH-アセトアルデヒド  
不検出 → 実験系はクリーン
- **ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドが生成した可能性**

## 排出ガス中のNO<sub>2</sub>濃度と生成量 (自動車排ガス試験)



## CNETのまとめ

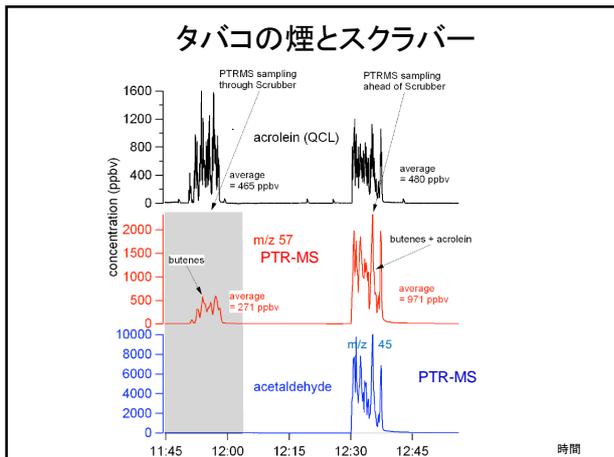
- CNETは、DNPHで測定信頼性が低いアクロレイン分析には優れていた
- NO<sub>2</sub>存在下では、CNETはホルムアルデヒドとアセトアルデヒドを生成する
- アセトアルデヒドの生成は、オゾンスクラバーで半分程度に抑えられる
- 自動車排出ガスや浴道、燃焼関連でのCNET使用には注意を要する
- 当面、自動車研では、排出ガス分析にDNPHを用い、アクロレインの信頼性が必要な場合は、DNPH + CNETを用いる

## Contents

1. 背景
2. CNETの適用と問題の発覚
3. **アクロレインの連続測定とヒント**
4. 捕集法の改良

## アクロレインを直接連続計測する測定法

- PTR-MS (Proton transfer reaction mass spectrometer)
  - 同じ分子量の物質が妨害となる.  
アクロレインの分子量56  
C4オレフィンの分子量56
- 赤外チューナブルレーザー  
QCL(Quantum cascade laser infrared absorption spectroscopy)  
エチレンが妨害となる.



### 発生ガスによるアクロレイン計測値の比較

DNPHカートリッジはアクロレイン計測に使えるという先入観

↓

DNPHカートリッジでもアクロレイン濃度が下がらないことがある

Labon Volun

### 何がいつもと違ったか？

液体窒素の蒸発ガスを希釈ガスに用いた

↓

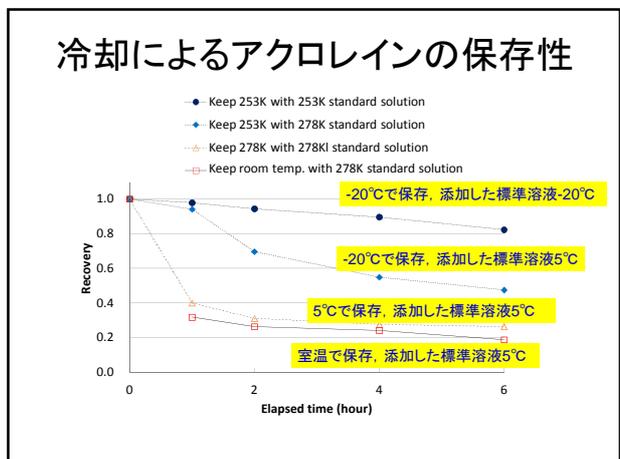
温度が低い

酸素が無い(濃度が低い)

- ### Contents
1. 背景
  2. CNETの適用と問題の発覚
  3. アクロレインの連続測定とヒント
  4. 捕集法の改良

### DNPHカートリッジでアクロレインを高い信頼性で捕集する方法？

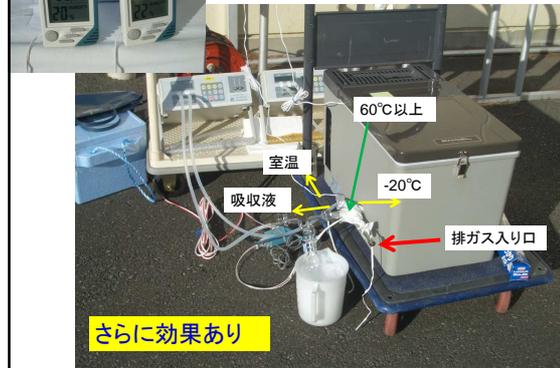
- 酸の濃度を下げる アルデヒド類を同時分析したい→×  
反応しないアルデヒドの存在  
→ アクロレインだけならOK
- 酸素を除く 捕集後窒素パージするだけでも改善効果はあったが不十分 △  
QCLの実験で液体窒素から蒸発した窒素で希釈
- 温度を下げる この方法を選択  
QCLの実験で液体窒素から蒸発した窒素で希釈  
CNETでアクロレインとの反応速度を落とすことが出来た



## サンプリング試行1



## サンプリング試行2



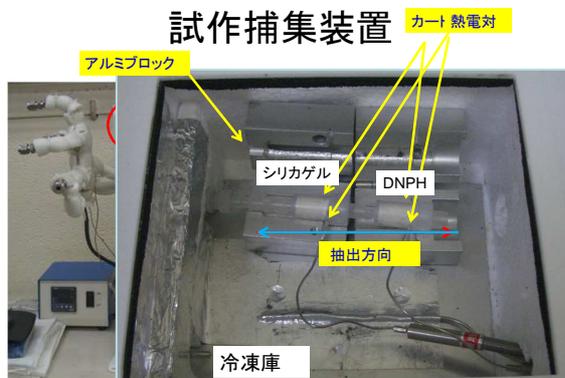
## 検討課題

- カートリッジの形状
- 冷却方法(温度の安定化)
- 中身 酸濃度をさらに減らせないか?
- 他のアルデヒドの反応を阻害しないか?
- 最終的に良い効果が出るか?

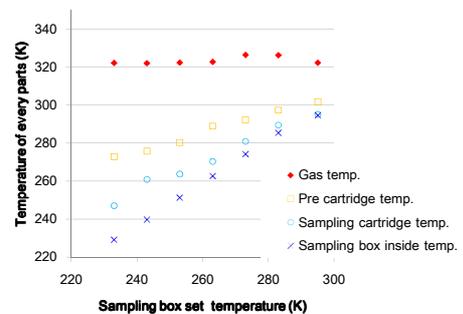
## 新しい捕集装置と結果

- カートリッジの形状
  - 細くして表面積を大きくした
- 冷却方法
  - 二連にして、つないだまま抽出  
(一連目:シリカゲルのみ, 二連目:DNPHカートリッジ)
- 温度のコントロール

## 試作捕集装置

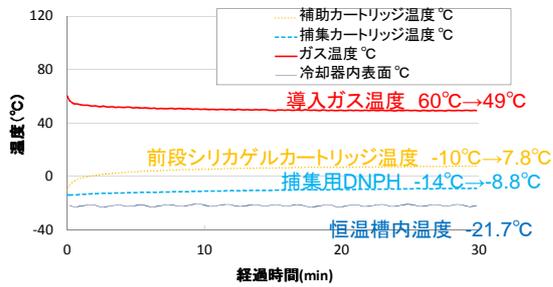


## サンプリング装置内温度分布



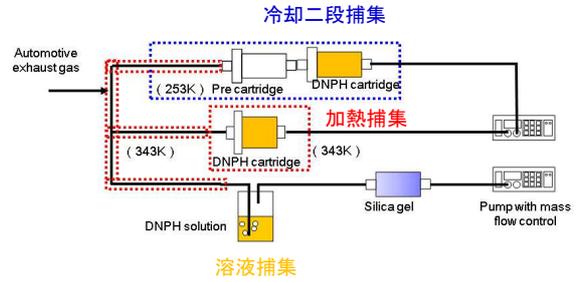
## サンプリング装置内温度分布

0.5L/min 加熱空気の吸引 -20°Cに冷却

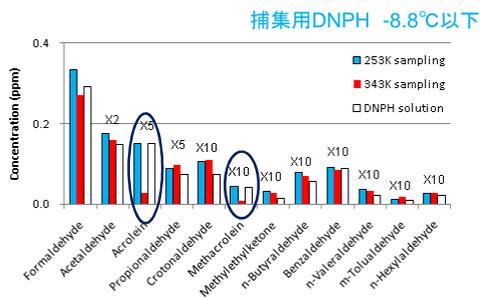


恒温槽を-20°Cに冷却して、49°C-60°Cのガスを導入した場合、30分捕集しても捕集カートリッジの温度を-8.8°C以下に保てた。

## 排出ガスサンプリングの模式図



## 自動車排出ガス同時捕集結果の例



## まとめ

- 試作捕集装置で、捕集時のカートリッジ温度をコントロールできた。
- 冷却捕集でアクロレインがほぼ濃度低下無しで測定できた。
- 他のアルデヒド類の反応は問題なく進んだ。

↓  
捕集温度を下げることで、他のアルデヒド類の反応を阻害することなく、DNPH-アクロレインとDNPHの反応のみ押さえることが出来た。

冷却捕集でDNPHカートリッジでもアクロレインを高信頼性で捕集することが出来た

Thank you for your attention

