

平成21年度環境省 環境研究・技術開発推進費 戦略指定領域(3)

S2-05

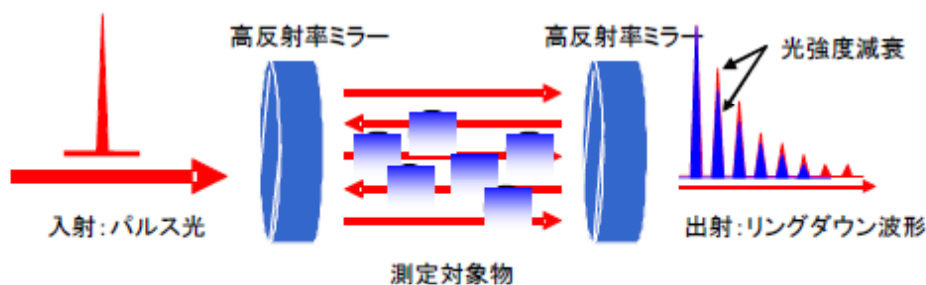
# 超高感度分光法によるニトロ化合物 リアルタイム検出器の開発

○(独)交通安全環境研究所 山田裕之  
東京大学大学院新領域創成学専攻 戸野倉賢一

# 計測原理

## キャビティリングダウン分光(CRDS)法

レーザー吸収法の感度は測定対象物内のレーザー光路長で決まる  
高反射率ミラーにより、数十cm程度のセル長で数km以上の光路長が可能

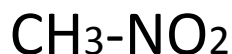


	CW-CRDS	Pulsed-CRDS
線幅	0.001cm <sup>-1</sup> 以下	1cm <sup>-1</sup> 程度
特徴	他物質の干渉 影響小 非常に繊細	他物質の干渉 影響大 比較的容易

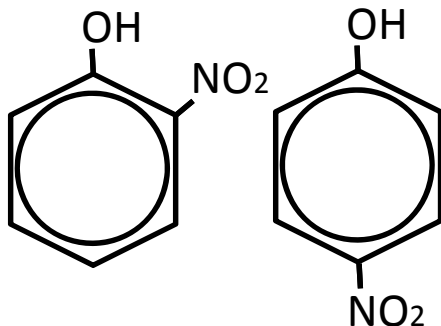
本プロジェクトは、他の物質の干渉が予想される自動車排出ガス測定のため、実験室レベルでの測定例しかない**CW-CRDS**を採用

## 対象物質

ニトロメタン



ニトロフェノール

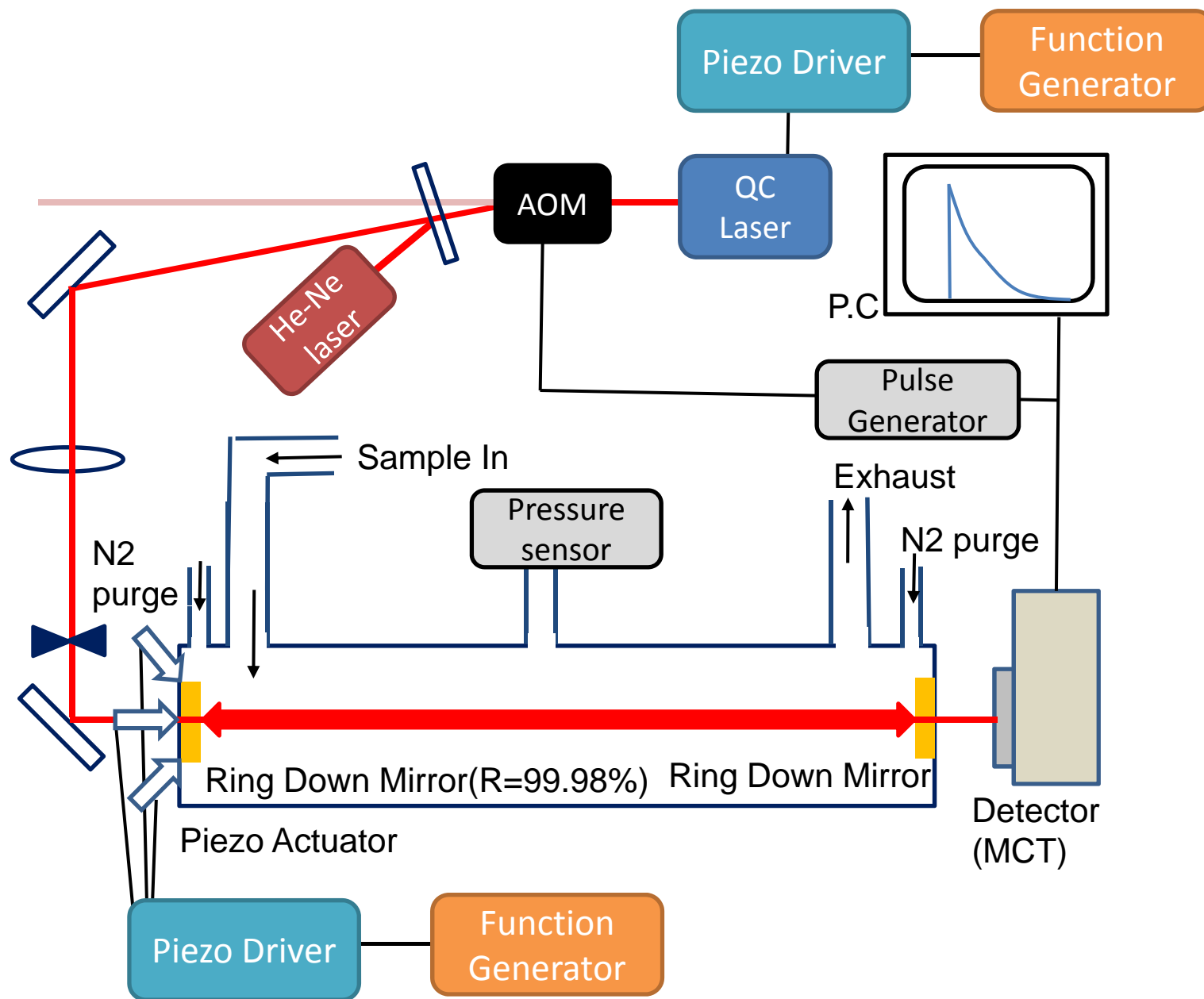


GC-MSでの予備試験で確認された、ニトロメタン、ニトロフェノールを対象

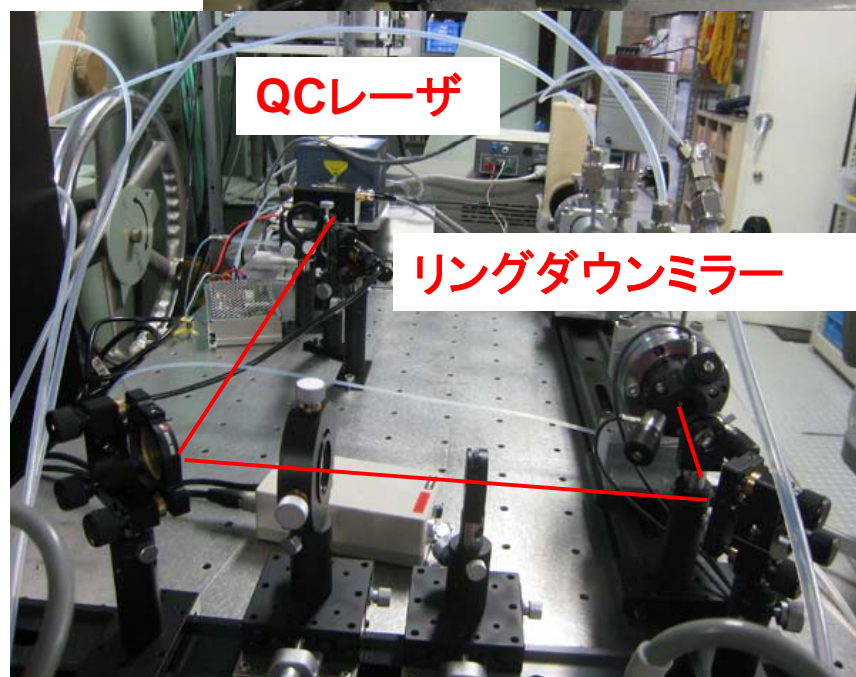
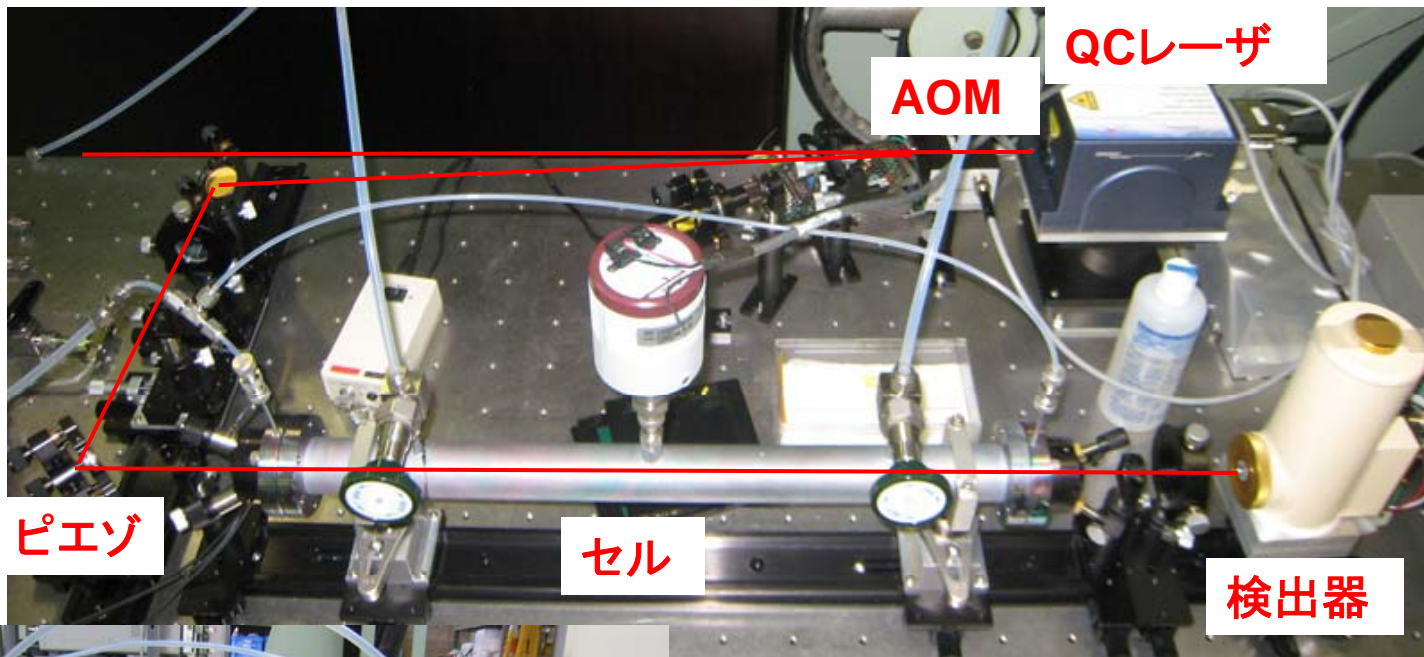
ニトロフェノールはオルト体とパラ体を確認

毒性の強いp-ニトロフェノールを対象とする

# ニトロ化合物計測用CRDS装置の製作

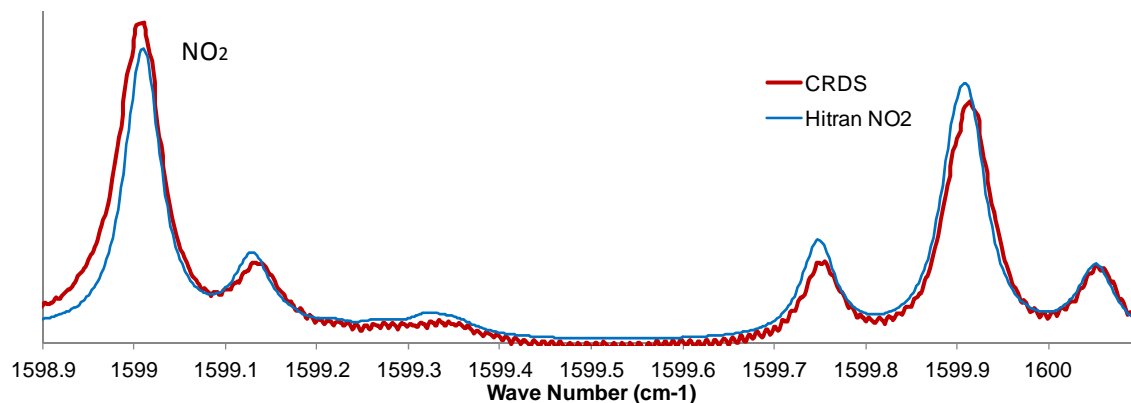


# CRDS装置図



# CRDS法によるNO<sub>2</sub>、ニトロメタンスペクトル

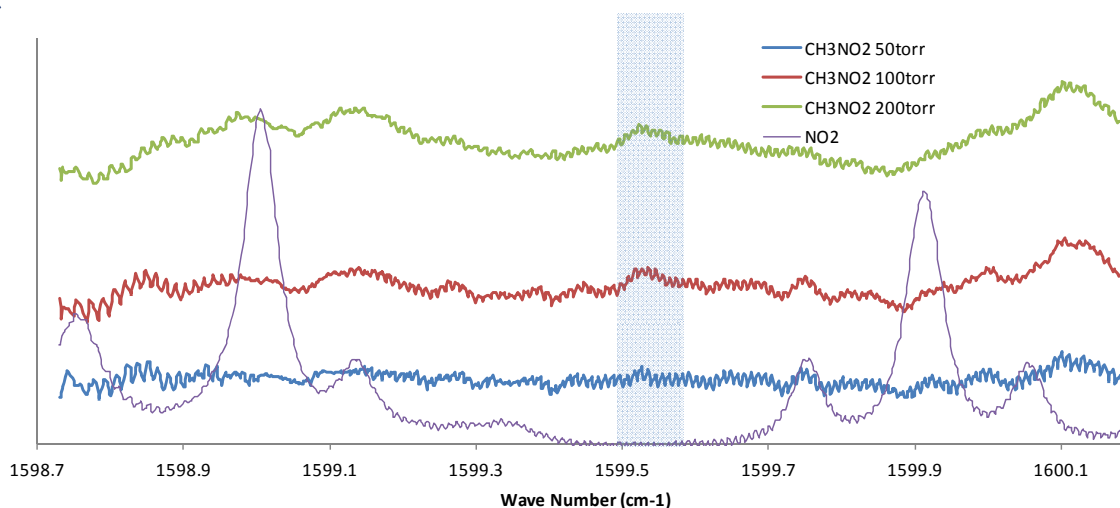
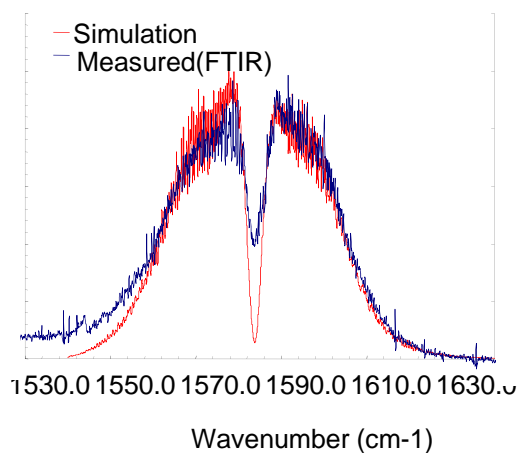
## NO<sub>2</sub>スペクトル、HITRANによる計算結果



CRDSによるNO<sub>2</sub>スペクトルは計算結果とよく一致する

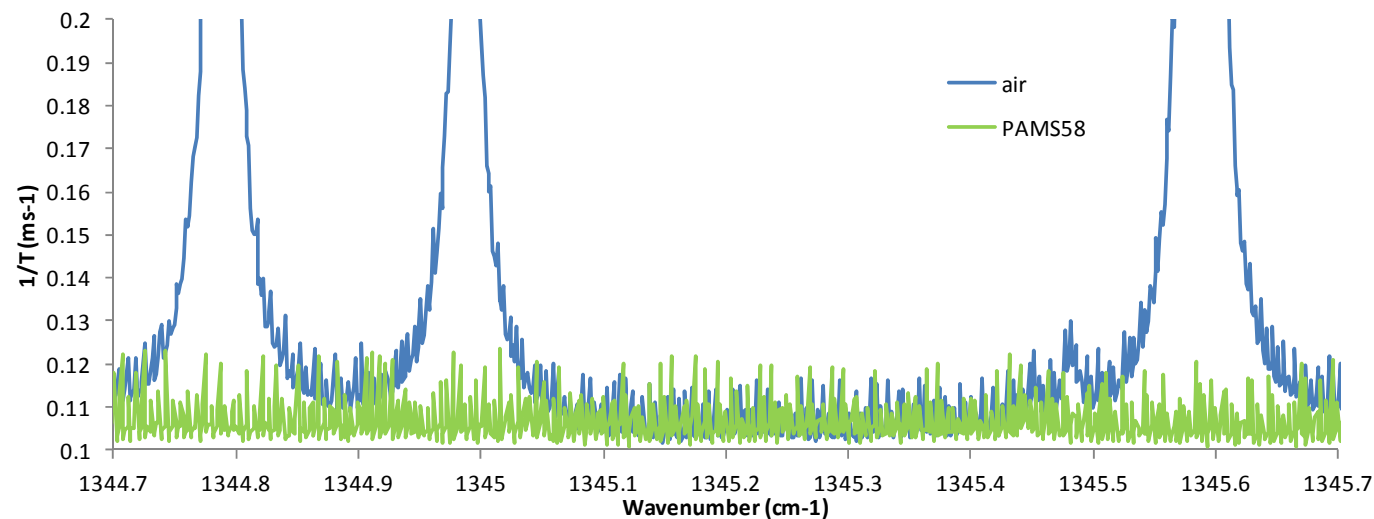
計測法に問題はない  
NO<sub>2</sub>を測定する際の検出限界は0.7 ppb(5秒移動平均、評価時間60sec)

## FT-IRでのニトロメタンスペクトル



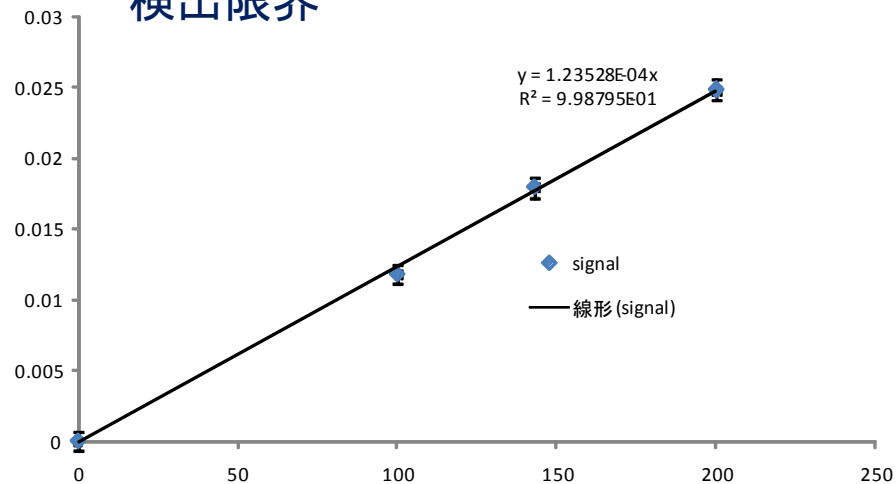
ニトロメタンのスペクトルを取得、1599.5 cm<sup>-1</sup>で計測 検出限界は8 ppb (5秒移動平均、評価時間60sec)

# ニトロフェノール干渉物質の影響



PAMS58による干渉は見られない

## 検出限界

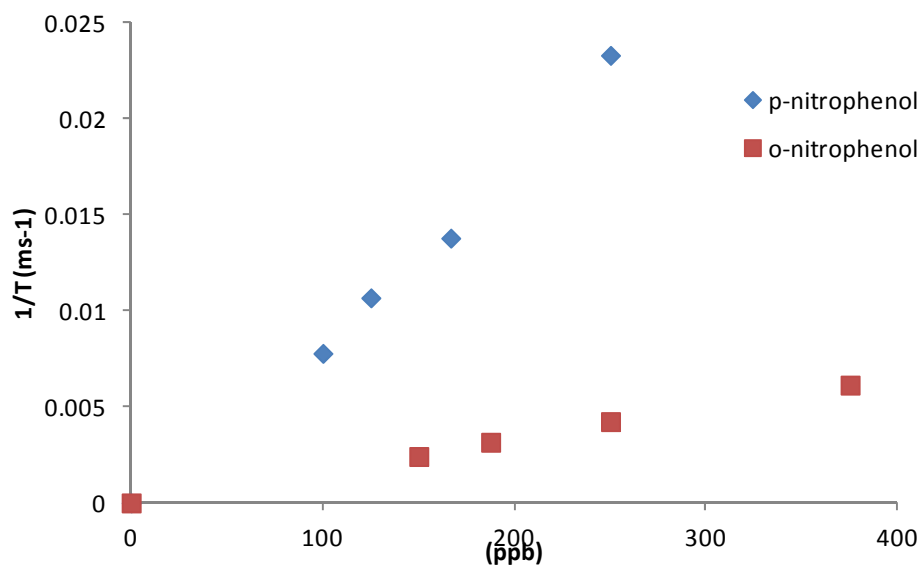
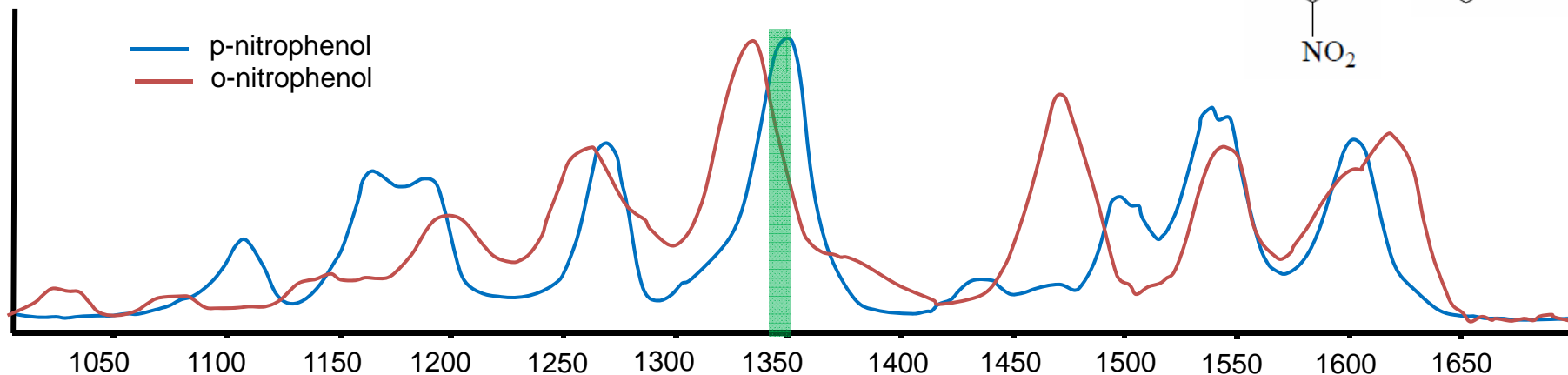
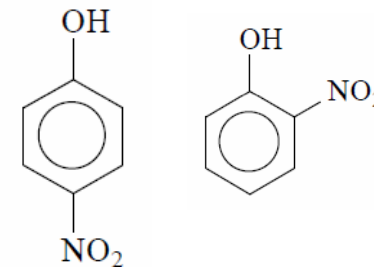


**検出限界5 ppb**  
 (5秒移動平均、評価時間  
 60sec)

- 1 アセチレン
- 2 エチレン
- 3 エタン
- 4 プロピレン
- 5 プロパン
- 6 i-ブタン
- 7 n-ブタン
- 8 1-ブテン
- 9 t-2-ブテン
- 10 c-2-ブテン
- 11 i-ペンタン
- 12 1-ペンテン
- 13 2-メチル-1,3-ブタジエン
- 14 n-ペンタン
- 15 t-2-ペンテン
- 16 c-2-ペンテン
- 17 2,2-ジメチルブタン
- 18 シクロペンタン
- 19 2,3-ジメチルブタン
- 20 2-メチルペンタン
- 21 3-メチルペンタン
- 22 2-メチル-1-ペンテン
- 23 n-ヘキサン
- 24 メチルシクロペンタン
- 25 ベンゼン
- 26 シクロヘキサン
- 27 2-メチルヘキサン
- 28 2,4-ジメチルペンタン
- 29 2,3-ジメチルペンタン
- 30 3-メチルヘキサン
- 31 2,2,4-トリメチルペンタン
- 32 n-ヘプタン
- 33 メチルシクロヘキサン
- 34 2,3,4-トリメチルペンタン
- 35 トルエン
- 36 2-メチルヘプタン
- 37 3-メチルヘプタン
- 38 n-オクタン
- 39 エチルベンゼン
- 40 p-キシレン
- 41 m-キシレン
- 42 o-キシレン
- 43 スチレン
- 44 n-ノナン
- 45 i-プロピルベンゼン
- 46 n-プロピルベンゼン
- 47  $\alpha$ -ピネン
- 48  $\beta$ -ピネン
- 49 1,3,5-トリメチルベンゼン
- 50 1,2,4-トリメチルベンゼン
- 51 4-エチルトルエン
- 52 3-エチルトルエン
- 53 2-エチルトルエン
- 54 n-デカン
- 55 1,2,3-トリメチルベンゼン
- 56 m-ジエチルベンゼン
- 57 p-ジエチルベンゼン
- 58 n-ウンデカン

# ニトロフェノール異性体分離

以前のGCの結果によると排ガス中にパラ以外にオルトが存在



今回の計測波長ではp-ニトロフェノールの感度が5倍程度高い

融点の違い

p-ニトロフェノール 113°C

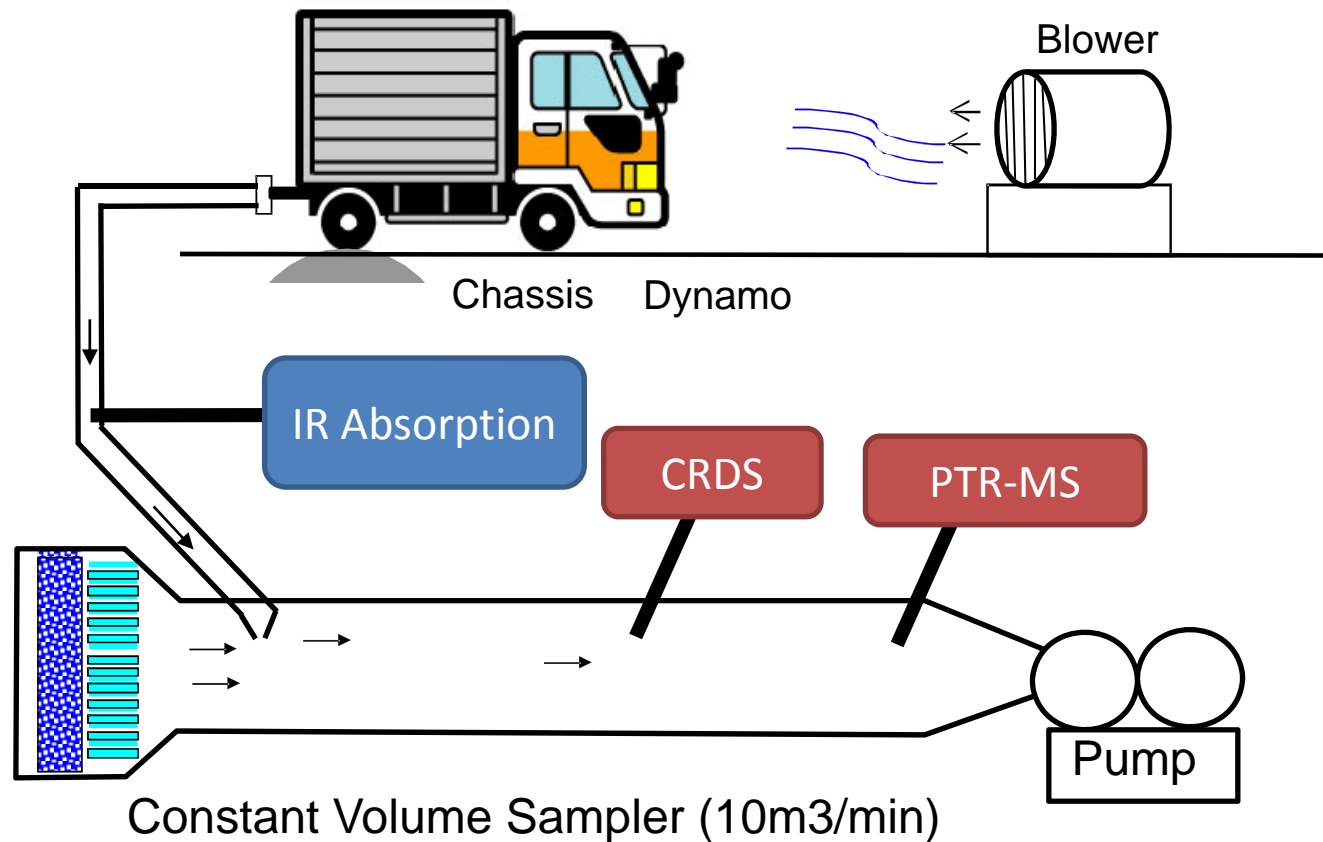
o-ニトロフェノール 45°C

配管加熱なしだとp-ニトロフェノールは測定されず  
配管温度を変えた測定により、o-ニトロフェノールの影響を検証

# 排ガス測定



# シャーシダイナモを用いたニトロメタン計測



## 試験車両

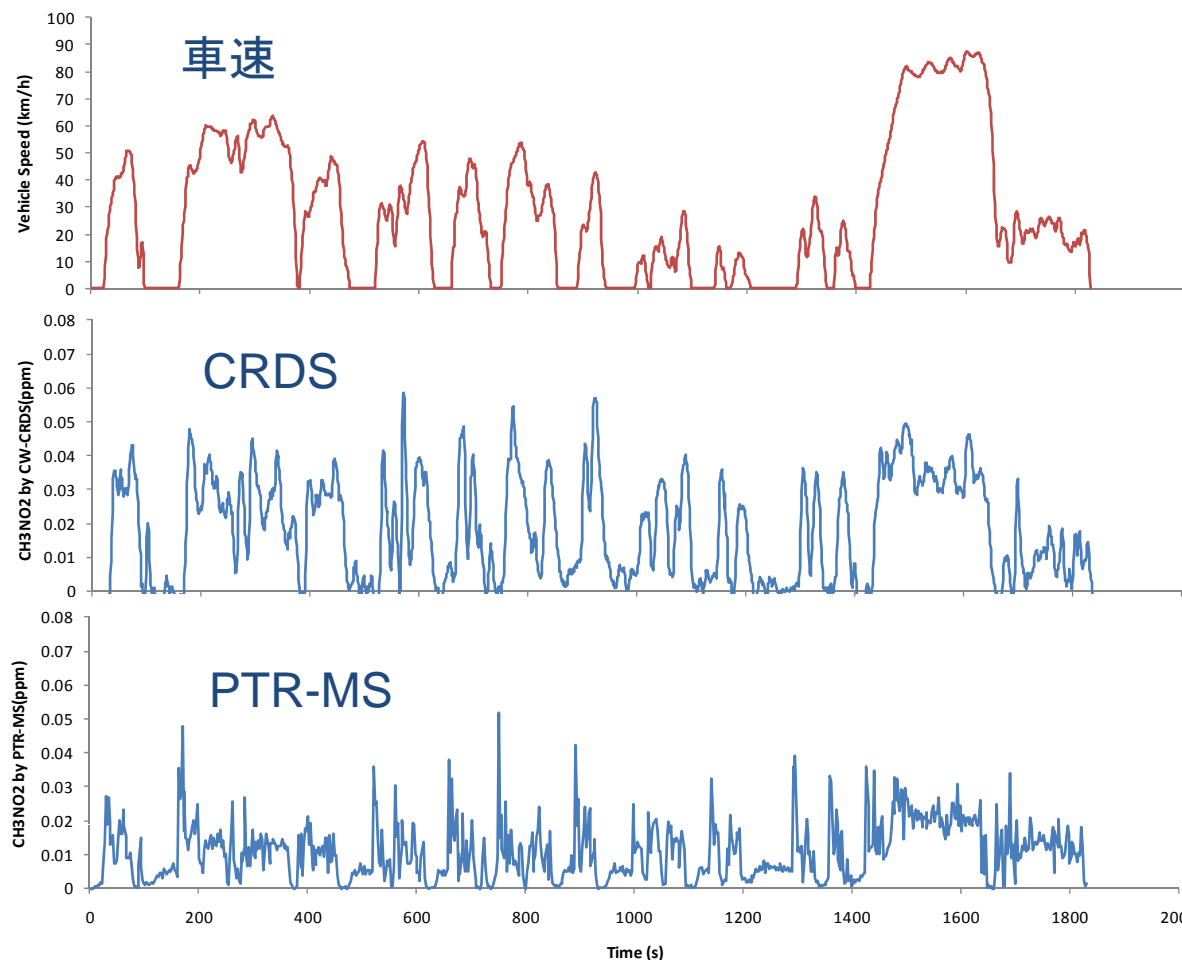
Vehicle	Diesel
Engine Type	L4, DI
Intake Management	NA, EGR
Displacement (L)	4.8
Max. Power (kW/rpm)	96/3000
Transmission	5MT
After Treatment Device	DOC
Emission Regulation	'03 Japan

現在数多く走行しており、環境負荷が高いと思われる新短期規制適合トラックを用いて試験を実施

# CW-CRDSによる二酸化窒素計測

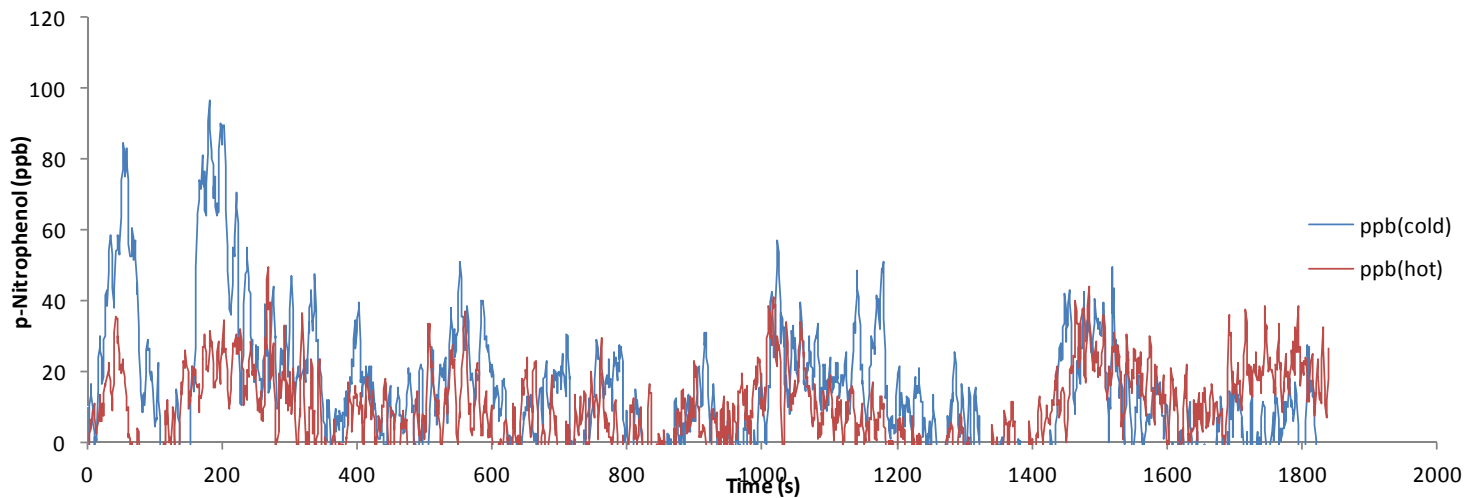
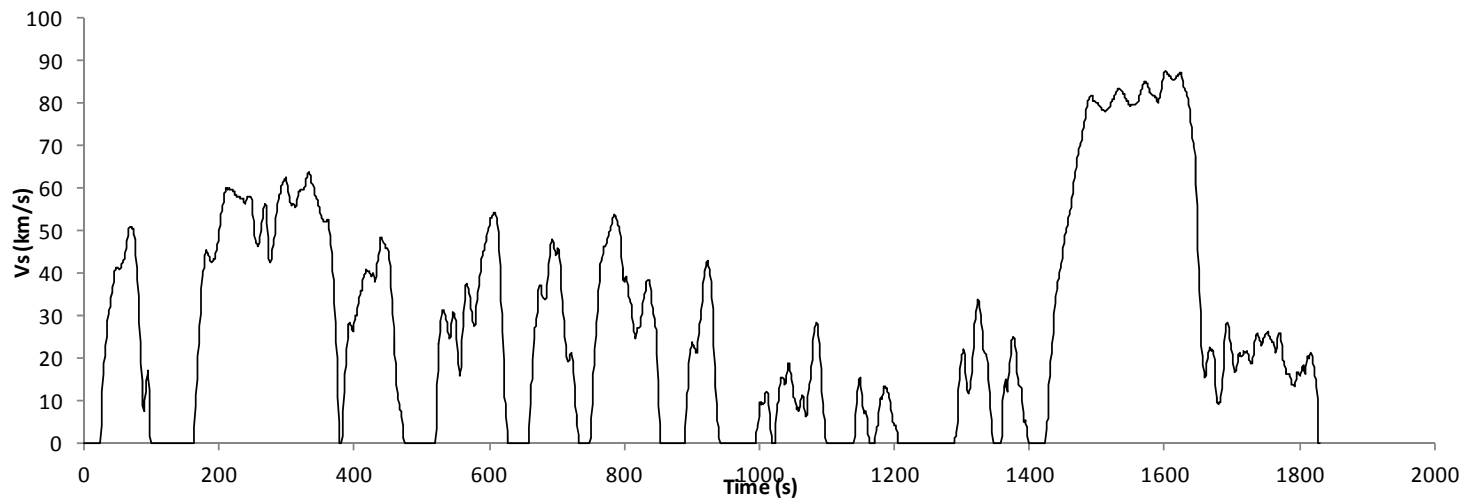


JE05における二酸化窒素計測結果



NO<sub>2</sub>干渉を他の計測データからの差分をとる手法により、測定結果はPTR-MSの結果とよく一致、最大50ppb程度の排出を確認

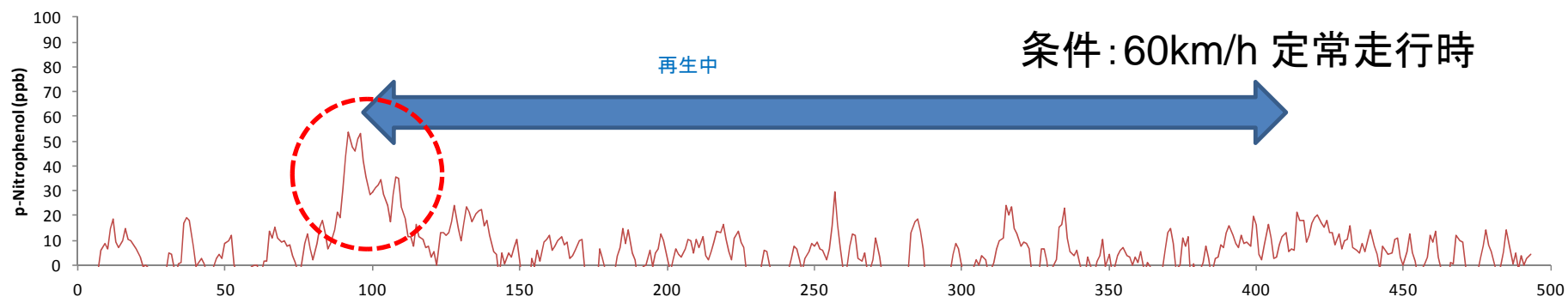
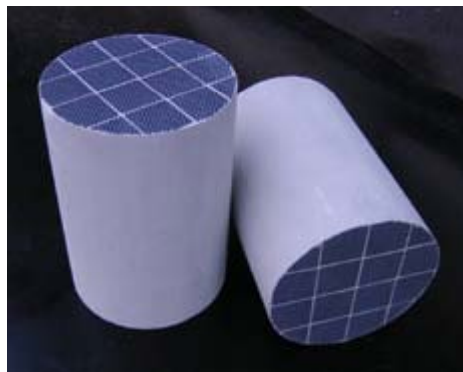
# p-ニトロフェノール測定



水の干渉を避けるために圧力は3 torr程度、そのため検出限界は20 ppb程度  
冷態始動によると思われるピークがコールド試験では確認できる  
PTR-MSの結果と比較すると排出量が多いがこれは、配管加熱有無の影響と思われる

# 新長期規制車両からの排出(再生時)

後処理装置:酸化触媒 + DPF



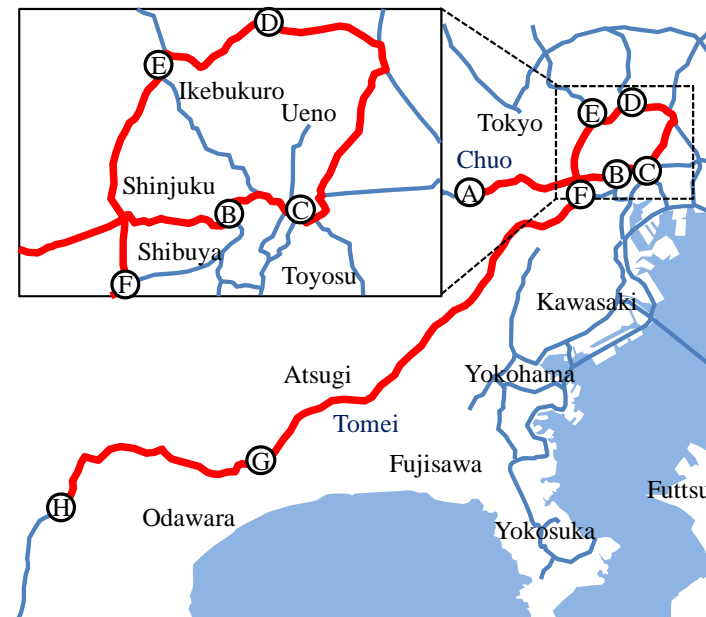
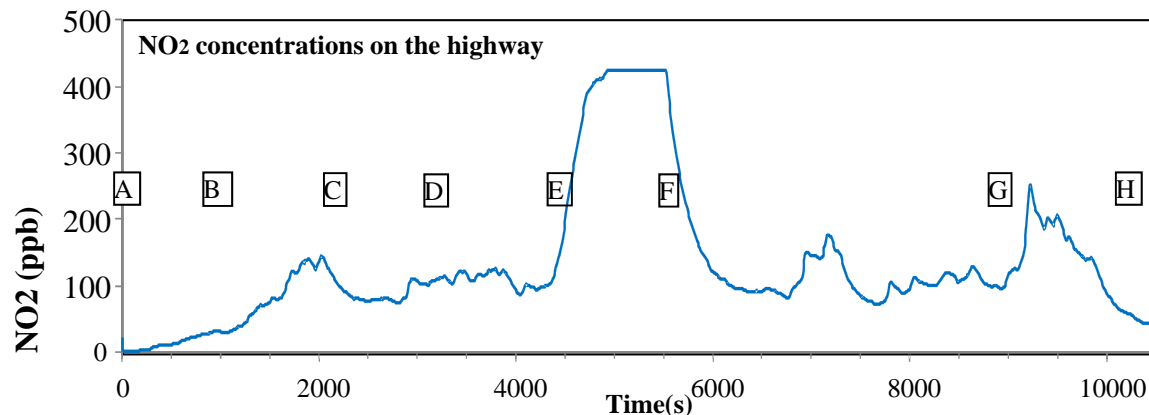
DPF再生(蓄積したすすの再燃焼)時に、燃焼初期に60 ppb程度のp-ニトロフェノールのピークを確認

再生はモード5回走行時に1回発生

別途行ったJE05モード試験では検出されず

# 排出ガスの影響

NO<sub>2</sub>高速道路上濃度を元に影響を評価



化学種	新短期車排出レベル	車道上濃度	労働環境許容8時間平均値 (ACGIH-TWA)	一般環境許容1時間平均値 (EPA 短期暴露)
NO <sub>2</sub>	5 ppm	250 ppb	3 ppm	100 ppb
ニトロメタン	50ppb	<b>2.5 ppb</b>	20 ppm	<b>666ppb</b>
P-ニトロフェノール	60 ppb	<b>3 ppb</b>	<b>-(3 ppm)</b>	<b>-(100 ppb)</b>

- ・ニトロ化合物に関する暴露基準値等はほとんど設定されていないため、NO<sub>2</sub>の検討結果を参考に影響を評価
- ・現状ではニトロ化合物の毒性評価が行われていない、もしくはNO<sub>2</sub>より低く見積もられており、それに基づくと、影響はない
- ・より正確に評価するためには、ニトロ化合物の疫学調査が必要

# まとめ

## 計測手法の開発

- ・CW-CRDSを原理とした自動車排出ガス計測手法を開発
- ・検出限界は、NO<sub>2</sub>で0.7 ppb、ニトロメタンが8 ppb、p-ニトロフェノールが2 ppb (5秒移動平均、評価時間60秒)
- ・炭化水素の干渉影響がないことを58種類の炭化水素で確認

## 排出ガスの調査

- ・新短期規制適合トラックからニトロメタンは50 ppb程度、p-ニトロフェノールは60 ppb程度の排出が確認
- ・新長期規制適合トラックからは排出は検出限界以下
- ・DPF再生の初期にp-ニトロフェノールの排出ピークが確認
- ・高速道路上のNO<sub>2</sub>濃度の関係等により環境影響評価をしたところ、ニトロ化合物の濃度はそれほど問題となるレベルではない
- ・詳細な影響検討のためには、許容限度値を早急に設定する必要あり

# 成果発表

## 投稿論文

1. H. Sumizawa, et al., "Real-time monitoring of nitric oxide in diesel exhaust gas by mid-infrared cavity-ring-down spectroscopy. *Appl. Phys. B*, **100**, 925-931 (2010)
2. Y. Yamamoto et al. , "Real-time measurement of nitrogen dioxide in vehicle exhaust gas by mid-infrared cavity ring-down spectroscopy" *Applied Physics B*, **105**, 923-931 (2011)

## 学会発表

1. 山本・戸野倉・山田、“赤外吸収法による自動車排ガス中の窒素酸化物計測”，第51回大気環境学会年会，大阪，(2010)
2. 山本・戸野倉・山田、“中赤外吸収分光法による自動車排ガス中の窒素酸化物計測”、第48回燃焼シンポジウム，福岡(2010)
3. H. Yamada“Real-time Monitoring of NOx by Mid-infrared Cavity Ring-down Spectroscopy”，4th Workshop on “Quantum Dot and Nano-Engineered Semiconductor Lasers” and “Nanoanalytics”，The university of Tokyo, Komaba Research Campus, February 15 (2011)
4. 山本・戸野倉・山田、“中赤外吸収分光法による自動車排ガス中の窒素酸化物のリアルタイム計測”、自動車技術会2011年春季大会，横浜(2011)
5. 山田・山本・戸野倉、“赤外CW-CRDS分光法による自動車排出ガス中の窒素酸化物計測手法の開発”第52回大気環境学会年会、1A1000、長崎(2011)
6. 山本・山田・戸野倉、“レーザー吸収分光法による自動車排ガス中の窒素酸化物の排出挙動追跡”第17回大気化学討論会、P14、京都、(2011)
7. H. Yamada, Y. Yamamoto, K. Tonokura, “New Technique of Nitrogen Compounds Causing Secondary Aerosol Formation in Automobile Exhaust Based on IR – CRDS” *Proceedings of 15th ETH Conference on Combustion Generated Nanoparticles*, Zurich, Switzerland (2011).
8. H. Yamada, “Real time measurement of NO2 from automobile exhaust with CW-IR-CRDS method”, *ACS 242th National Meeting*, Denver (2011)
9. H. Yamada, Y. Yamamoto, K. Tonokura, “Application of IR-CRDS for Detection of Nitrogen Oxide in Automotive Exhaust” *Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies conference 2011*, Reno (2011)
10. S. Inomata, K. Tanimoto, Y. Fujitani, H. Yamada, S. Hori, A. Shimono, T. Hikita, “Real-time measurements of nitrogen-containing organic compounds emitted from diesel vehicle exhaust” *The 1st Asian & Oceanic Mass Spectrometry Conference*, Tsukuba, Japan (2010)
11. 猪俣・谷本・藤谷・山田・堀・下野・疋田、“ディーゼル車排ガス中の含窒素有機化合物のリアルタイム計測”自動車技術会2010年春季大会，横浜，49-10 (2010) 11-14
12. 藤谷・猪俣・関本・谷本・山田・堀・下野・疋田、“ディーゼル車排ガス中のガス状ニトロ有機化合物の排出”，第51回大気環境学会年会，大阪，(2010)
13. 関本・猪俣・谷本・藤谷・山田・堀・下野・疋田，“PTR-MSを用いたディーゼル車排ガス中ガス状ニトロ有機化合物のリアルタイム測定”大気環境討論会，首都大学東京(2010)
14. K. Sekimoto・S. Inomata・H. Tanimoto・Y. Fujitani・H. Yamada・S. Hori・A. Shimono・T. Hikida，“Dependence of driving condition on emission factor of nitrated organic compounds in diesel vehicle exhaust”大気環境討論会，首都大学東京(2010)
15. K. Sekimoto, S. Inomata, H. Tanimoto, Y. Fujitani, H. Yamada, S. Hori, A. Shimono, T. Hikida, “On-line measurements of gaseous nitrated organic compounds in diesel vehicle exhaust by proton transfer reaction mass spectrometry” *5th International PTR-MS Conference*, Obergurgl, Austria (2011)
16. 猪俣・谷本・伏見・佐藤・藤谷・山田・下野・疋田，“ディーゼル車から排出されるニトロ有機化合物”、第28回エアロゾル科学・技術研究討論会、京都(2011)
17. 伏見・猪俣・山田・佐藤・藤谷・橋本・田邊、“酸化触媒付ディーゼル車から排出される粒子状PAHs及びPAH誘導体(oxy, nitro, methyl化体)”第52回大気環境学会年会、1E1039、長崎(2011)
18. 佐藤・伏見・猪俣・谷本・今村・山田、“酸化触媒付ディーゼル車からの粒子状ニトロ有機物のLC/MS分析”第52回大気環境学会年会、P-61、長崎(2011)
19. 猪俣・関本・谷本・藤谷・伏見・佐藤・山田・下野・疋田、“高時間分解測定による排ガス中ニトロ有機化合物の排出特性”自動車技術会2011年秋季大会、131-11、札幌(2011)
20. S. Inomata, H. Tanimoto, Y. Fujitani, A. Fushimi, K. Sato, K. Sekimoto, H. Yamada, S. Hori, A. Shimono, T. Hikida, “On-line measurements of nitro organic compounds emitted from automobiles by proton transfer reaction mass spectrometry: Laboratory experiments and a field measurement” *AGU Fall meeting 2011*, Fan Francisco (2011)

# 自動車排出ガス測定体験教室の開催

2011年秋にS2-06と共同で、高校生向けに“自動車排出ガス測定体験教室”を開催  
 3日間で50人ほどの学生に、実際の自動車排出ガス計測、大気計測を通して、最も身近な環境問題である、自動車排出ガスによる大気汚染を説明



くまもと県立大学の秋

2011年9月23日/24日  
**自動車排出ガス計測体験教室**

実際に自動車の排出ガス・空気中の有害物質の測定をするなど、体験しながら学べるイベントです。大気汚染と環境問題について勉強しよう!!

日時：9月23日、24日  
 高校生対象、各日15名程度  
 参加費は無料ですが事前予約が必要  
 予約お問い合せ 0422-41-3460  
 場所：交通安全環境研究所

主催  
 交通安全環境研究所  
 国立環境研究所

後援 東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻  
 協力 SHIMADZU HORIBA  
 TISE 東京国際科学フェスティバル

**自動車排出ガス計測体験教室**

—講演「自動車の排出ガスと大気汚染」—  
 大気汚染にはどのような歴史があるのか?、原因は何か?、どのような物質が問題なのか?を学習します。また最新の計測方法を紹介します。

—自動車排出ガス計測体験—  
 シャーシダイナモという自動車を実際に走っている状態を模擬する大型の装置を使った排出ガス試験を体験します。

—排出ガス微量成分分析—  
 ガスクロマトグラフという微量の化学物質の検出ができる装置で、排出ガス中にどんな有害物質が含まれているかを調べます。

—大気中の有害物質計測—  
 道路わきの空気に含まれる有害物質を計測し、道路上の車の状況と有害物質の状況の関係を調べます。

—大気汚染物質広域監視システム「そらまめくん」の紹介—  
 環境省が実施している大気汚染監視システムについて勉強します。

これらの体験を通して、自動車排出ガス、大気汚染の実態とその取り組みを学びます  
 なお、本教室は受講後、いくつかの課題レポートを提出していただきます。  
 提出いただいた方には後日修了証をお送りします。

本イベントは環境省環境研究総合推進費課題 [S2-05] “超高度分光法による二酸化物リアルタイム検出器の開発” [S2-06] “PTR-TOFMSを用いたディーゼル車排ガス中二酸化炭素化合物のリアルタイム計測”の研究成果について国民の皆様と対話させていただく目的で行います。

