

課題名	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
課題代表者名	山田 裕之（独立行政法人交通安全環境研究所環境研究領域）
研究実施期間	平成21～23年度
累計予算額	78,587千円（うち23年度 21,594千円） 予算額は、間接経費を含む。

## 研究体制

- (1) 赤外キャビティーリングダウン吸収分光法によるニトロ化合物計測手法に関する基礎的研究（東京大学）
- (2) 自動車用ニトロ化合物計測装置の開発および排出実態に関する研究（交通安全環境研究所）

## 研究協力機関

### 研究概要

#### 1. はじめに（研究背景等）

自動車の排出ガス規制は年々厳しくなっているが、規制項目以外の有害物質の排出増加が懸念されている。このような未規制物質の中で、ニトロ化炭化水素が注目されている。特に*p*-ニトロフェノールは、高い急性毒性、生殖器官への影響、変異原性があり、自動車排気からの排出が確認されている。これらのニトロ芳香族炭化水素は窒素酸化物と芳香族が混在する条件で生成する。したがって近年の厳しい規制に適合するために、燃焼で生成した窒素酸化物を後処理で削減している尿素選択触媒還元（SCR）等の最新のシステムを搭載した車両で、ニトロ化合物の排出が増加している恐れがある。

一般的に排出ガス中の粒子に付着したニトロ芳香族炭化水素は溶媒抽出後、液体クロマトグラフを用いて分析が行われるが、本手法では測定に多大な時間が必要であり、リアルタイム計測ができないため新たな測定法の開発が急務である。

ニトロ化合物以外の近年の自動車排出ガスの懸案としては、窒素酸化物はNO<sub>x</sub>として総量で規制されているが、物質ごとに環境影響が異なるため、化学種ごとの排出実態把握が必要とされている。

#### 2. 研究開発目的

本研究では、自動車排出ガス中に含まれるニトロ化合物の検出が可能な計測器を開発し、実際の車両からの排出実態調査を行う。検出器は赤外レーザーを光源とした、キャビティーリングダウン（CRDS）赤外吸収分光法を原理とするものとする。計測対象とするニトロ化合物を、自動車排出ガス分析により決定し、対象物質の分光データを得ることにより、最適な計測波長を決定する。また、排出ガス成分より、測定の際の干渉が考えられる物質を調査し、影響が考えられる場合はその対策を考える。

以上のように開発した装置の検出限界等基礎的性能評価を行った後、実際の自動車排出ガスの評価を行う。排出ガス試験は、リアルワールドで環境へのインパクトが大きいと考えられるトラックを対象とし、その測定結果から環境への影響を類推し、早急な行政的対応が必要かどうかを確認する。

また、規制年次の異なる車両を調査することにより、未規制物質であるニトロ化合物と規制物質の排出量の相関を得る。

#### 3. 研究開発の方法

##### (1) 赤外キャビティーリングダウン吸収分光法によるニトロ化合物計測手法に関する基礎的研究

本サブテーマでは交通安全環境研究所で開発するニトロ化合物計測装置の仕様を決定するために基礎的考察を行う。はじめに、すでに保有する大気計測用のCRDS装置を用いて、自動車排出ガス中のNOおよびNO<sub>2</sub>を測定する。今回本プロジェクトで採用したCRDS（キャビティーリングダウン分光法）は、セルの両端に高反射率ミ

ラーを設置して光を多重反射させ、透過光強度の減衰速度から物質の濃度を求める手法である。気体の入ったセルにパルス光を入射して透過光を測定すると、ミラー透過によるセル内の光の減少に伴い透過光強度が指数関数的に減衰する。さらにセル内に吸収物質がある場合には吸収された分だけ減衰が速くなる(図 1)。透過光強度が減衰して $1/e$ になるまでの時間をリングダウンタイム(RDT、 $\tau$ )と呼ぶ。Beer-Lambert則に従えば、 $\tau$ は以下で表わされる<sup>1)</sup>。

$$\tau = \frac{L}{c\{(1-R) + \sigma CL\}} \quad (1)$$

ここで、 $L$ はミラー間の距離、 $c$ は光速、 $R$ はミラーの反射率、 $\sigma$ は吸収断面積、 $C$ は吸収物質の濃度である。吸収物質がない場合 $C=0$ となるので、

$$\tau_0 = \frac{L}{c(1-R)} \quad (2)$$

式(1)、(2)から、RDTと濃度の関係は以下となる。

$$1/\tau = 1/\tau_0 + c\sigma C \quad (3)$$

CRDSは、kmの光路長を確保することができるため大きな吸収の検出が可能であること、また透過光強度の減衰速度を用いて解析するためレーザー光強度の時間的変化に影響されないことが挙げられる。

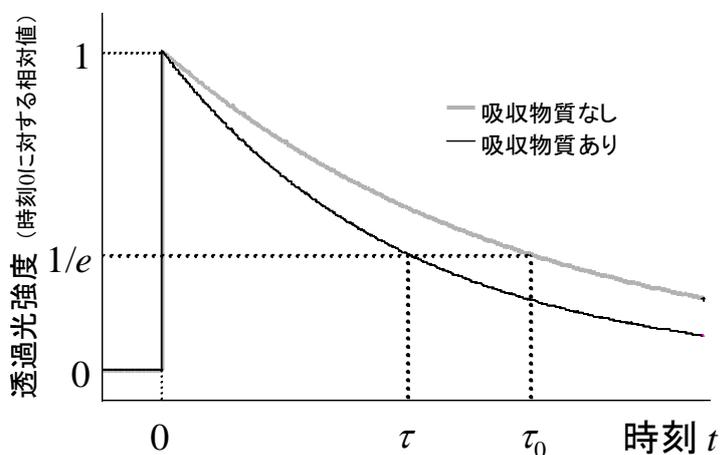


図 1 CRDS法により得られるシグナル

本研究で用いた装置の概略図を図 2に示す。計測におけるレーザーのパルス幅はNO、NO<sub>2</sub>でそれぞれ50、100 ns、繰返し周波数10 kHzで行った。焦点距離50 cmのCaF<sub>2</sub>レンズで、中赤外レーザー光をセルに導入した。高反射率ミラー(Los Gatos Research Inc.製)の材質はZnSeであり、直径2.54 cm、曲率半径1 mである。セル内にNO、NO<sub>2</sub>がない場合のRDTがそれぞれ7.1、5.3  $\mu$ sであることから、ミラーの反射率はそれぞれ99.976%、99.969%、有効光路長はNOで2.1 km、NO<sub>2</sub>で1.6 kmであると推定される。検出光はCaF<sub>2</sub>レンズ( $f = 5$  cm)を用い検出器に集光した。検出器はNO<sub>2</sub>計測には9 $\mu$ mまで感度がある液体窒素冷却型HgCdTe (MCT)検出器(Kolmar Technologies 社製、KMPV8-1-J2/1333)を、NO計測には5.3 $\mu$ mまで感度がある液体窒素冷却型InSb検出器(Kolmar Technologies 社製、型番KISDP-0.5-J1/DC)を用いた。

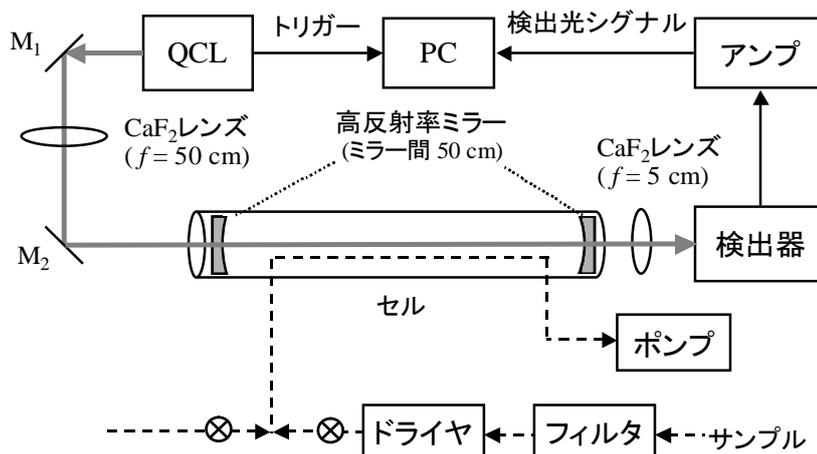


図 2 基礎検討に用いた大気中のNO、NO<sub>2</sub>計測用plus-CRDS実験装置

次にGC-MSによる自動車排出ガス分析の結果、排出ガスに含まれていることが確認されたニトロメタン、ニトロフェノールの検出に最適な波長を決定した。

## (2) 自動車用ニトロ化合物計測装置の開発および排出実態に関する研究

東大のサブテーマによる仕様決定を受けて、実際のニトロ化合物測定装置を開発する。その際、排出ガスに含まれる様々な成分の干渉が予測されるため、東大の大気計測用装置で採用されているパルスレーザーを光源とした装置ではなく、連続光源を用いたCW-CRDS法によるものとした。本手法だと、レーザーの線幅が非常に狭く、他の物質の干渉影響を受けにくい、非常に繊細な装置であるため自動車排出ガス等リアルワールドへの応用は世界的に例がない。したがって今回開発した装置が世界で初めて、CW-CRDS法を原理とするリアルワールドへの適用可能な装置である。この装置の概要を図 3に示す。東大装置との大きな違いは、連続光源を用いるため、信号測定時にレーザー光を速やかに遮断するAcoustic optical modulatorを使用している点と、リングダウン信号を得るために光路長を微小振動させるピエゾアクチュエーターをミラーホルダーに内蔵している点である。今回開発した装置での検出限界はNO<sub>2</sub>、ニトロメタン、*p*-ニトロフェノールそれぞれ2 ppbv, 3 ppbv, 5 ppbvと非常に高感度な計測が可能かつ、1Hzのリアルタイム計測を30分以上測定可能な安定性を備えている。また、他の炭化水素からの干渉影響に関しては58種類の代表的な炭化水素を用いて干渉影響が無いことを確認した。今回の試験では新短期規制適合トラックのからの排出ガスを主に測定した。

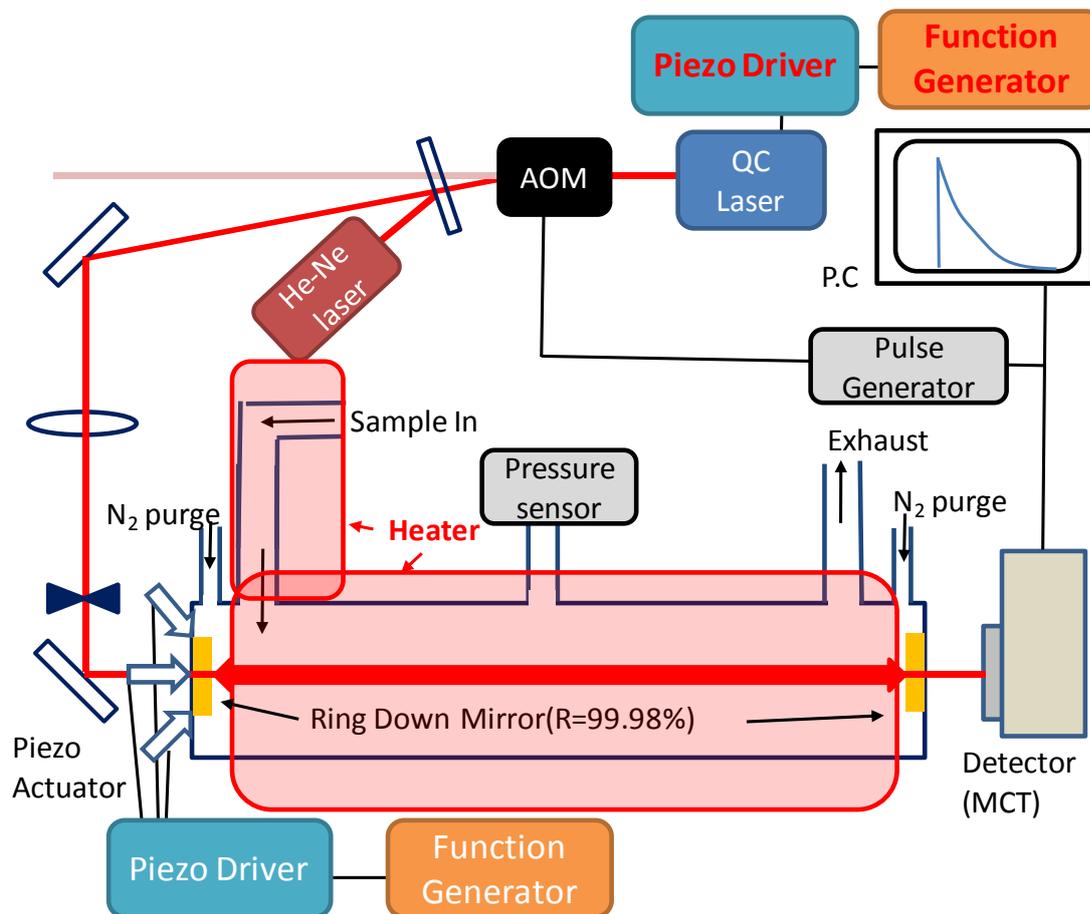


図 3 今回開発したCW-CRDS装置の概要

#### 4. 結果及び考察

##### (1) 赤外キャビティリングダウン吸収分光法によるニトロ化合物計測手法に関する基礎的研究

図 4に大気計測用装置で得られたNO、NO<sub>2</sub>のシグナルを示す。車両は新短期規制適合トラックとして、走行モードは日本の認証モードであるJE05モードとした。これによるとドライヤの有無によりシグナルに違いが見える、すなわち水の干渉が影響していることが判る。したがって、自動車排出ガス中のニトロ化合物計測装置では、水による干渉に対する何らかの対策が必要であることが判った。

次に測定対象としたニトロメタン、*p*-ニトロフェノールの最適測定波長を決定した。はじめにFT-IRにより対象物質の赤外領域でのスペクトルを採取したのち、吸収の強い領域で、さらに精密な干渉影響の評価を行った。その際の他の物質の干渉影響を図 5と図 6に示す。それぞれの図中で、矢印で示された波長が他の物質の干渉がすくないため、これらの波長で測定することとした。

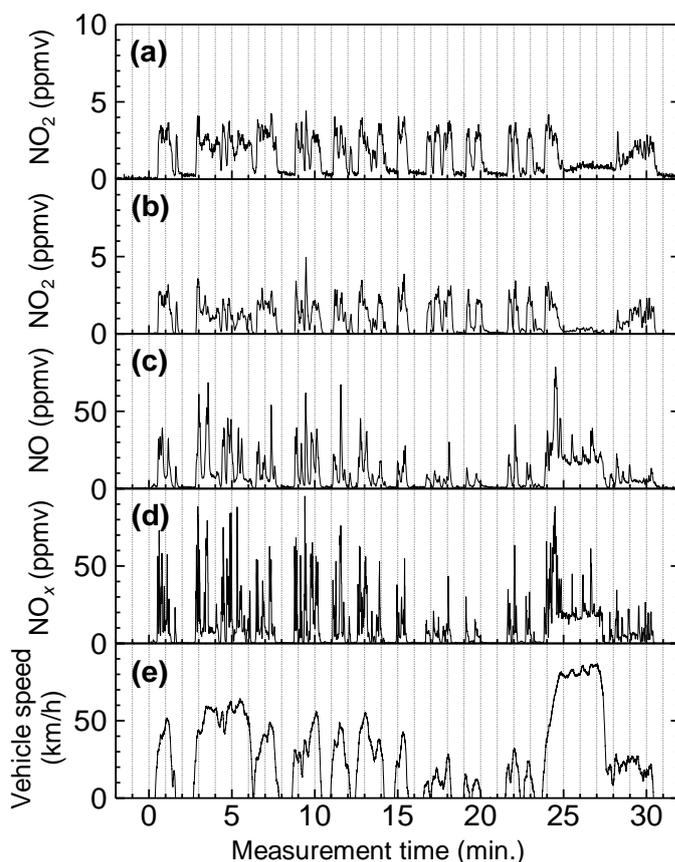


図 4 (a)メンブレンドライヤ無でのNO<sub>2</sub>のCRDSによる測定結果、(b)メンブレンドライヤ有でのNO<sub>2</sub>のCRDSによる測定結果、(c)メンブレンドライヤ有でのNOのCRDSによる測定結果、(d)CLによるNO<sub>x</sub>測定結果、(e)車速

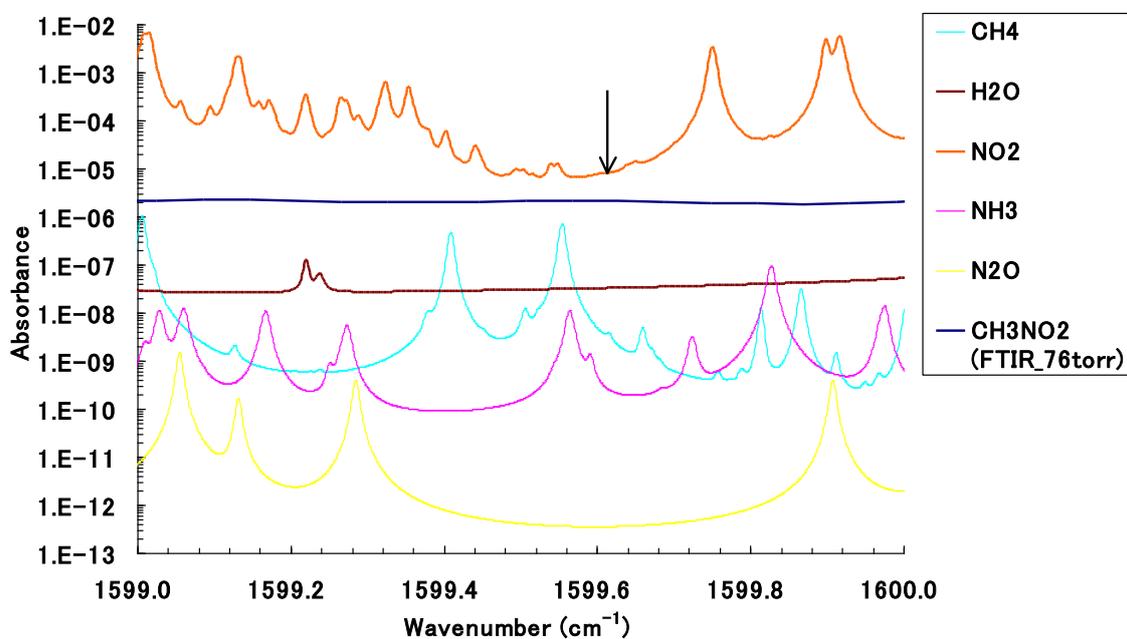


図 5 1599 ~ 1600 cm<sup>-1</sup>での全圧0.05 atmにおけるニトロメタン及び干渉物質(CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>O)の吸光度。矢印はニトロメタン計測に使用した波数1599.58 cm<sup>-1</sup>

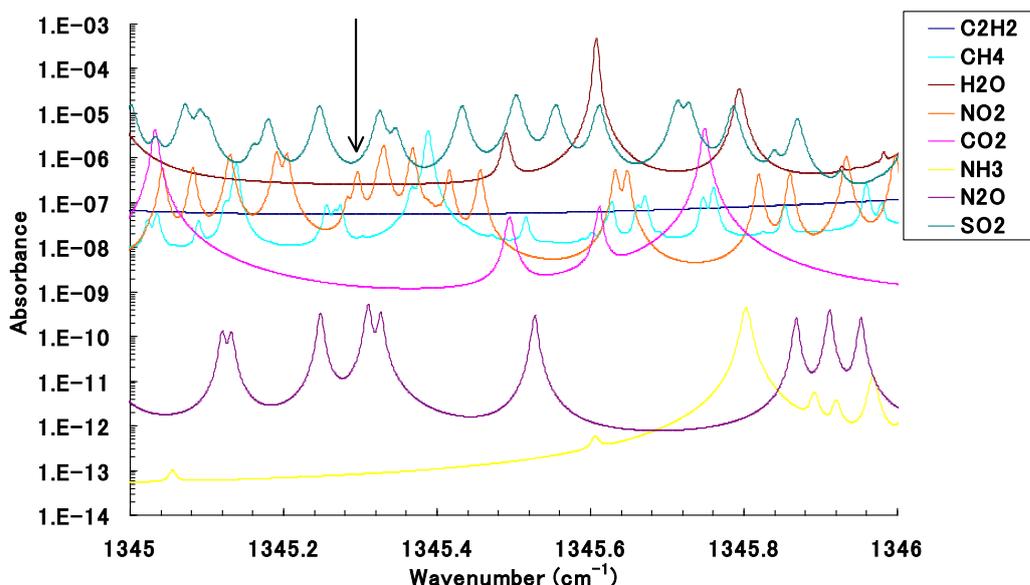


図 6 1345 ~ 1346  $\text{cm}^{-1}$ での全圧0.05 atmにおける干渉物質( $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_2$ )の吸光度。矢印は

-ニトロフェノール計測に使用した波数1345.3  $\text{cm}^{-1}$

## (2) 自動車用ニトロ化合物計測装置の開発および排出実態に関する研究

東大の検証結果を受けて、決定した波長により、ニトロメタン、*p*-ニトロフェノールの測定を行った。実際の自動車排出ガスの測定を行うに際して、水、炭化水素成分、ニトロメタン計測の際の $\text{NO}_2$ 、*p*-ニトロフェノール計測の際の異性体による干渉の影響は前処理による除去、もしくは影響が無いことを確認した。図 7には新短期規制適合トラックからのニトロメタンのCW-CRDS装置による測定結果およびS2-06プロジェクトで取得したPTR-MSでの結果を示す。これによると、それぞれの装置で得られた結果は非常によい一致を示していることが判る。

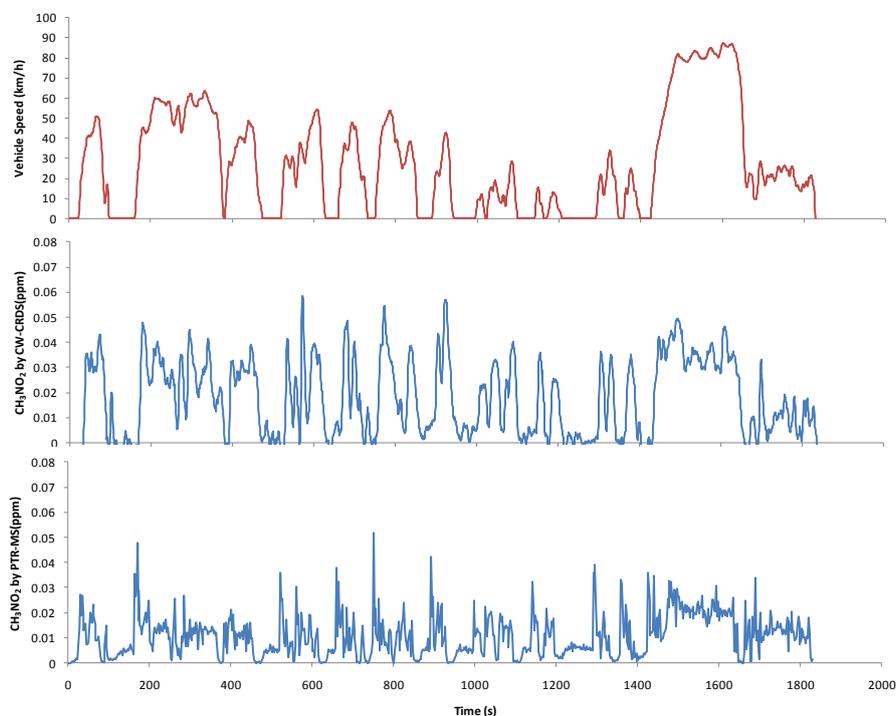


図 7 CW-CRDS装置およびPTR-MSによるニトロメタンの測定結果

図 8には

-ニトロフェノールの測定結果を示す。この図には冷態始動から試験を始めるコールド試験と、暖気後に試験を開始するホット試験の結果を示す。コールド試験で始動直後に多量に排出され、その後はホット試験と同程度の排出となっていることが確認できる。また、この

-ニトロフェノールの結果に関してもPTR-MSでの結果と大まかに一致するレベルであった。

図 9には新長期規制適合トラックからのニトロメタンの排出結果を示す。新長期規制ではNO<sub>x</sub>の排出量が前記の試験車両である新短期規制適合トラックと比べると40%程度減少しているが、ニトロメタンの結果をみると排出量が50倍程度と大量に増加していることが確認される。今回確認されたように、より厳しい規制に適合するために開発されたトラックが、規制物質に関しては排出が減少しているが、未規制の有害物質の増加を誘発しているケースは多々存在すると思われる。

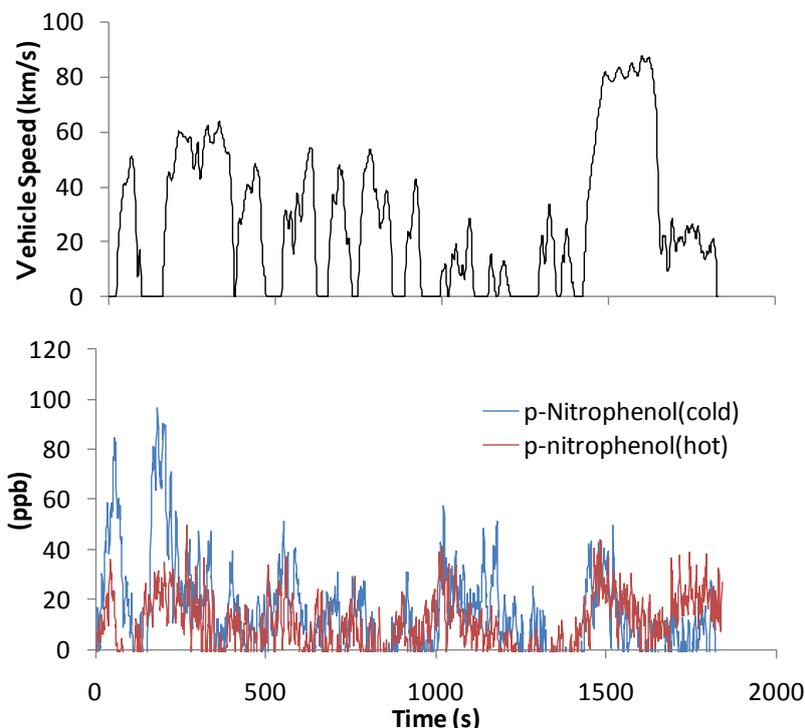


図 8 CW-CRDS装置による*p*-ニトロフェノールの測定結果

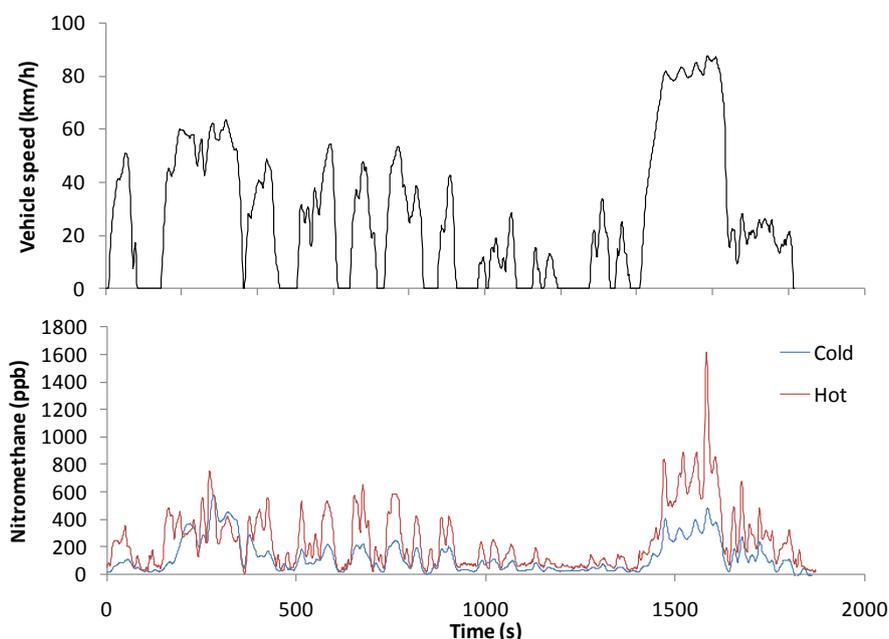


図 9 新長期規制適合車両からのニトロメタン測定結果

今回の計測で確認されたニトロ化合物が、行政対応が早急に必要レベルなのかどうかを、NO<sub>2</sub>と比較することにより確認した。その結果を表 1に示す。自動車排出ガスの影響を最も受ける車道上のNO<sub>2</sub>濃度は高いところで250 ppbv程度である。今回新短期規制適合トラックからの排出レベルが5 ppmvであるので、今回得られたニトロメタン、*p*-ニトロフェノールの排出レベルから同様に車道上に拡散していると考え、車道上のそれぞれの予測濃度は2.5 ppbv、3 ppbvとなる。一方作業環境の8時間暴露許容値はACGIHによるとNO<sub>2</sub>で3 ppmv、ニト

ロメタンで20 ppmvである。*p*-ニトロフェノールに関しては定められていないため、NO<sub>2</sub>と毒性が等しいとしてNO<sub>2</sub>の値と比較しても十分に少ない値である。乳幼児、病人等の弱者への影響を考え、一般環境での1時間暴露許容値をみるとEPAが最近定めた値がNO<sub>2</sub>で100 ppbvであるが、その他の物質については定められていない。前出の労働環境8時間許容値と一般環境1時間暴露許容値の割合から、ニトロメタン、*p*-ニトロフェノールについても予測すると、それぞれ666 ppbv、100 ppbvとなりこの値と比べても車道上予測濃度は低い。したがって、今回確認された排出レベルはそれほど環境に影響を与えないレベルと思われる。

表 1 NO<sub>2</sub>との比較によるニトロメタン、*p*-ニトロフェノールの環境影響評価

化学種	新短期車	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>
<i>p</i> -ニトロフェノール	60 ppb	<b>3 ppb</b>	<b>-(3 ppm)</b>	<b>-(100 ppb)</b>

以上まとめると今回世界で初めてリアルワールドでの使用が可能なCW-CRDS法を原理とする排出ガス測定装置を開発した。これによるニトロ化合物の検出限界はNO<sub>2</sub>、ニトロメタン、*p*-ニトロフェノールそれぞれ2, 3, 5 ppbvと非常に高感度である。

この装置により新短期規制適合トラックのニトロメタン、*p*-ニトロフェノールのリアルタイム計測を行った結果は、別のプロジェクトによるPTR-MSの結果とよく一致し、双方の計測結果が正当なものであると考えられる。ただし、計測された結果は環境に対しての影響は少ないと思われるほど微量であり、ただちに行政対応が必要なレベルとは考えにくい。一方より厳しい規制に適合しているトラックの排出ガス中のニトロメタンは、上記の車両の50倍と非常に大きな値であった。したがって、規制物質の排出を抑制した結果、未規制有害物質の排出が増大するケースが起こりうることを、今回の結果で示された。今後も新しい後処理装置等が開発された場合は、規制ガスのみならず、未規制有害物質の排出動向を把握する必要がある。

## 5. 本研究により得られた主な成果

### (1) 科学的意義

今回開発したCW-CRDS計測装置は従来から行われているパルス-CRDS計測に比べ、線幅が細く、干渉物質の影響を受けにくいと、自動車排出ガス等の様々な物質が存在する条件下での計測に有利である。一方でその不安定さから、それらの用途へ応用された例は報告されていない。したがって今回の開発した装置が世界で初めてである。この装置の性能も、計測の難しいニトロメタン、ニトロフェノールを数 ppbvの検出限界で30分程度の長時間1Hzのリアルタイム計測が可能と、従来の技術と比較すると非常に高性能である。また、得られた測定結果に関して、本プロジェクトでの赤外分光、国立環境研でのPTR-MSというそれぞれ違った計測法で同様な結果が得られており、このように非常に高い信頼性を持った計測結果の検証を行った例はほかにない。

### (2) 環境政策への貢献

今回の結果により自動車排出ガス中にニトロメタン、*p*-ニトロフェノールが含まれていること、さらにはこれらの物質が社会へ与える影響が現状では少なく、早急な行政対応が必要ではないことが確認された。また一方で、自動車排出ガス規制が厳しくなる一方で、その厳しい排出ガス規制に適合させるための技術により、未規制有害物質の排出増加が発生していることを、新長期規制適合車両、新短期規制適合車両のニトロメタン排出量比較によりえられた。これより、単純に規制値を厳しくすれば環境は改善するわけではなく、常に未規制物質の排出実態を注視しなければならないことが示された。

## 6. 研究成果の主な発表状況(別添作成要領参照)

### (1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) H. Sumizawa, H. Yamada, K. Tonokura: 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, H. Sumizawa, H. Yamada, and K. Tonokura: Real-time measurement of nitrogen dioxide in

vehicle exhaust gas by mid-infrared cavity ring-down spectroscopy, *Appl. Phys. B*, 105, 923-931 (2011).

3) Y. Yamamoto, Y. Kambe, H. Yamada, and K. Tonokura: Measurement of volatile organic compounds in vehicle exhaust using single photon ionization time-of-flight mass spectrometry, *Anal. Sci.* 28, 385 (2012).

<査読付論文に準ずる成果発表> (「持続可能な社会・政策研究分野」の課題のみ記載可)

## (2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) 住澤・坂本・山田・戸野倉、“中赤外量子カスケードレーザーを用いた自動車排気ガス中の窒素酸化物計測”、第15回大気化学討論会、つくば (2009)
- 2) 住澤・坂本・山田・戸野倉、“中赤外量子カスケードレーザーを用いた自動車排気ガス中の一酸化窒素計測”、第47回燃焼シンポジウム、札幌 (2009)
- 3) H. Sumizawa, H. Yamada, Y. Yamamoto, and K. Tonokura “Real time monitoring of NO<sub>x</sub> in automotive exhaust gas by mid infrared cavity ring-down spectroscopy”, 33rd International Symposium on Combustion, China (2010)
- 4) 山本・戸野倉・山田、“中赤外吸収分光法による自動車排気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)
- 5) 山本・戸野倉・山田、“赤外吸収法による自動車排気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)
- 6) S. Inomata, K. Tanimoto, Y. Fujitani, H. Yamada, S. Hori, A. Shimono, T. Hikida, “Real-time measurements of nitrogen-containing organic compounds emitted from diesel vehicle exhaust” The 1st Asian & Oceanic Mass Spectrometry Conference, Tsukuba, Japan (2010)
- 7) 藤谷・猪俣・関本・谷本・山田・堀・下野・疋田、“ディーゼル車排気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)
- 8) 猪俣・谷本・藤谷・山田・堀・下野・疋田、“ディーゼル車排気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
- 9) 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気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)
- 10) 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)
- 11) 山本・戸野倉・山田、“中赤外吸収分光法による自動車排気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)
- 12) 山本・山田・戸野倉、“レーザー吸収分光法による自動車排気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、宇治 (2011)
- 13) 山本・山田・戸野倉、“レーザー吸収分光法による自動車排気ガス中の窒素酸化物の排出挙動追跡”、第7回エアロゾル学会若手フォーラム、東京 (2011)
- 14) 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)
- 15) H. Yamada “Real-time Monitoring of NO<sub>x</sub> 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)
- 16) 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)
- 17) 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).
- 18) H. Yamada, “Real time measurement of NO<sub>2</sub> from automobile exhaust with CW-IR-CRDS method”, ACS 242th National Meeting, Denver (2011)
- 19) 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)

- 20) 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)
- 21) 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)
- 22) 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)
- 23) 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)
- 24) 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 meeting2011, Fan Francisco (2011)
- 25) 山田・戸野倉, “赤外CRDS分光法を用いた自動車排出ガス中の窒素化合物計測”,日本機械学会2012年度年次大会,(2012),(採択済み)

## 7. 研究者略歴

課題代表者:山田 裕之

1972年生まれ東京大学大学院工学系研究科博士課程修了、工学博士  
現在交通安全環境研究所主任研究員

研究参画者

(1):戸野倉 賢一

1966年生まれ、北海道大学大学院博士課程修了、理学博士、  
現在東京大学大学院新領域創成科学研究科教授

**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****(1) 赤外キャビティーリングダウン吸収分光法によるニトロ化合物計測手法に関する基礎的研究**

東京大学 大学院新領域創成科学研究科

戸野倉賢一

平成21～23年度累計予算額：36,087千円（うち、平成23年度予算額：11,755千円）

予算額は、間接経費を含む。

**【要旨】** 本研究では、中赤外量子カスケードレーザーを光源としたキャビティーリングダウン吸収分光法（CRDS）による自動車排ガス中のNOおよびNO<sub>2</sub>の高感度計測装置の開発を行った。NO<sub>2</sub>について、CRDSを測定手法として用いppbvの感度を実現した。自動車排気ガス計測に応用できるよう、可搬型CRDS装置を設計し完成させた。前年度検証したNOと同様にNO<sub>2</sub>についても自動車排気ガス測定において、30分以上にわたる長時間安定性が、フィルタおよびパージガスを用いて微粒子によるミラーの汚染を防ぐことにより簡単に実現できることを実証した。ドライヤを用いて水分を除去し、配管を加熱することで干渉影響が軽減でき、選択性も保証された。

自動車排ガス中の主要ニトロ化合物であるニトロメタンと*p*-ニトロフェノールの中赤外CRDS法による検出を目的とした、基礎分光データ調査および、ニトロメタンについては検出波長の決定と検出下限の測定等の基礎研究を行った。NO<sub>2</sub>計測についてもCRDS法による基礎実験を行った。ニトロメタンの検出波長としては、1590 cm<sup>-1</sup>付近が最適であった。Allan Valiance プロットの結果からCRDS装置によるニトロメタンの検出精度は、1秒積算で3.7 ppbv、17秒積算で127 pptv であり、高感度にニトロメタンを検出可能であることがわかった。

**【キーワード】** ニトロ化合物、窒素酸化物、自動車排気ガス、キャビティーリングダウン分光、計測技術

**1. はじめに**

大気中の窒素酸化物（NO<sub>x</sub>；NOやNO<sub>2</sub>）は、光化学スモッグや酸性雨等の原因になる物質とされ、工場や自動車の排気ガスなど人為起源による排出の削減が進められている。NO<sub>x</sub>の大気濃度を測定するうえでは、数ppbv～数百ppbvという極めて微量の物質を高感度に検出することが求められる。自動車排気ガス中のNO<sub>x</sub>計測においては、サブppmv～数十ppmvという比較的高い濃度ではあるが微粒子等の多いサンプルを1秒以上の時間分解能で測定する必要がある。またさまざまなフィールドで計測するため装置の小型化・可搬化が求められている。

自動車排気ガス計測においてはニトロ基等を含む有機物の存在が、ガスクロマトグラフ（GC）を用いた分析から示唆されている。このGCを用いた方法では自動車排ガスは時々刻々運転条件により変化するのに対して、様々な運転条件（負荷、エンジン回転）からなる走行モード全体での平均排出量としての検出しかできない。つまりある特定の運転条件で大量の有害物質が排出されているが、その他の条件で排出されないためモード全体の平均値として低い排出レベルとなって

いる場合に危険性を過小評価する結果となる。自動車の走行モードに即したニトロ化合物の実時間測定法の開発が望まれている。

吸収分光法は、サンプルガスに特定波長の光を通すとエネルギー準位間の遷移により光が吸収される性質を用い、吸光度から目的物質の濃度を知る手法である。吸収線の波長は分子に固有であるため、選択的な検出が可能である。特にキャビティーリングダウン分光法（CRDS法）は小型の装置で数km～数十kmの有効光路長を形成して高感度な測定ができ、かつ光源強度のゆらぎに依存しないため長時間の安定性にも優れている。

## 2. 研究開発目的

本研究では、中赤外波長のレーザーを光源としたCRDS法を基盤とした自動車排ガスの実時間計測が可能な可搬型のニトロ化合物の高感度計測装置の開発を目指す。実際に自動車排気ガスの測定を行いその有用性を検証することを目的とし、小型化した可搬型CRDS装置の開発を行い、NO<sub>x</sub>計測によるCRDS装置の評価を行う。さらに、自動車排ガス中の主要ニトロ化合物であるニトロメタンと*p*-ニトロフェノールのCRDS検出に関する基礎データの取得を目的とする。

## 3. 研究開発方法

中赤外域には分子の基準振動に帰属される強い吸収帯がある。本研究では中赤外分光と高感度吸収分光法であるキャビティーリングダウン分光法（CRDS）の組み合わせるによる可搬型中赤外CRDS装置の開発を行った。CRDSはセルの両端に高反射率ミラーを設置して光を多重反射させ、透過光強度の減衰速度から物質の濃度を求める手法である。気体の入ったセルにパルス光を入射して透過光を測定すると、ミラー透過によるセル内の光の減少に伴い透過光強度が指数関数的に減衰する。さらにセル内に吸収物質がある場合には吸収された分だけ減衰が速くなる（図(1)-1）。透過光強度が減衰して1/e倍になるまでの時間をリングダウンタイム（RDT、 $\tau$ ）と呼ぶ。Beer-Lambert則に従えば、 $\tau$ は以下で表わされる<sup>1)</sup>。

$$\tau = \frac{L}{c\{(1-R) + \sigma CL\}} \quad (1)$$

ここで、 $L$ はミラー間の距離、 $c$ は光速、 $R$ はミラーの反射率、 $\sigma$ は吸収断面積、 $C$ は吸収物質の濃度である。吸収物質がない場合 $C=0$ となるので、

$$\tau_0 = \frac{L}{c(1-R)} \quad (2)$$

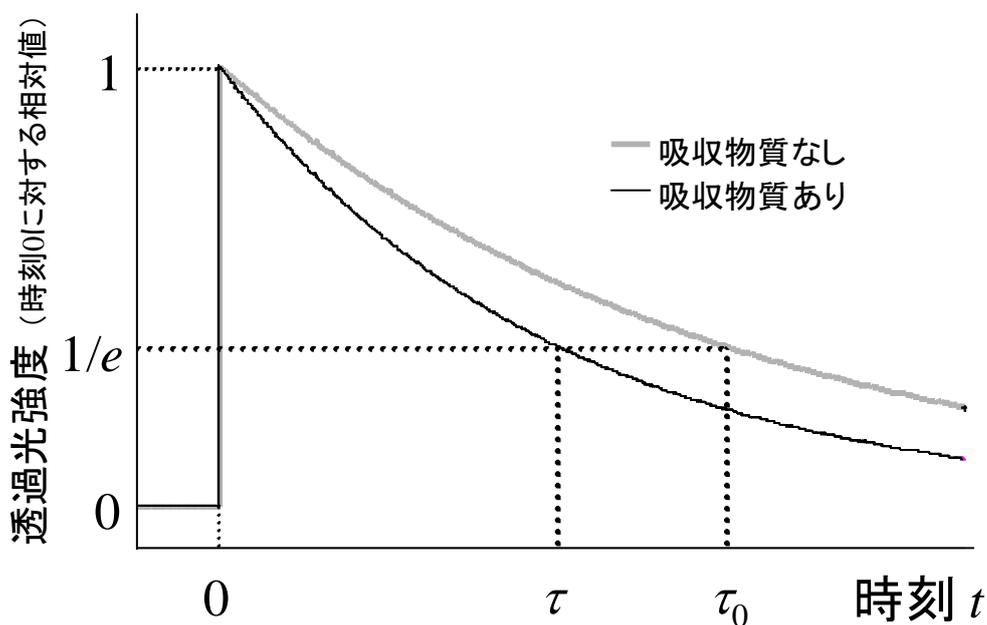
式(1)、(2)から、RDTと濃度の関係は以下となる。

$$1/\tau = 1/\tau_0 + c\sigma C \quad (3)$$

CRDSは、kmの光路長が確保することができるため大きな吸収が検出可能であること、また透過光

強度の減衰速度を用いて解析するためレーザー光強度の時間的変化に影響されないことが挙げられる。

吸収断面積は物質と波長により異なるため、光源としてはNOとNO<sub>2</sub>のそれぞれについて適切な波長のレーザーを選択する必要がある。NOの測定においてはN-O伸縮振動準位間の遷移に相当する5.26 μm付近の波長域を発振するパルス中赤外量子カスケードレーザー（QCL、浜松ホトニクス社製、型番L10195）を、NO<sub>2</sub>については反対称伸縮振動（ν<sub>3</sub>）準位間の遷移に相当する6.13 μm付近を発振するパルスQCL（浜松ホトニクス社製、型番LC0916）を、それぞれ用いた。いずれもレーザー素子の温度を変えることでレーザーの波長を制御でき、パルス幅は20 ns以上の幅を任意に設定できる。



図(1)-1 CRDS法における波形の減衰

CRDS法においては同軸上で光を複数回往復させるため、光の干渉が生じる。光路差が波長の整数倍であれば強め合うので問題ないが、そうでない場合は打ち消しあうので光をうまく検出できない。すなわちミラーを固定している状態では、特定の波長の光のみしか測定に利用できない。隣接した検出ピーク間の周波数間隔は自由スペクトル領域（FSR）と呼ばれ、

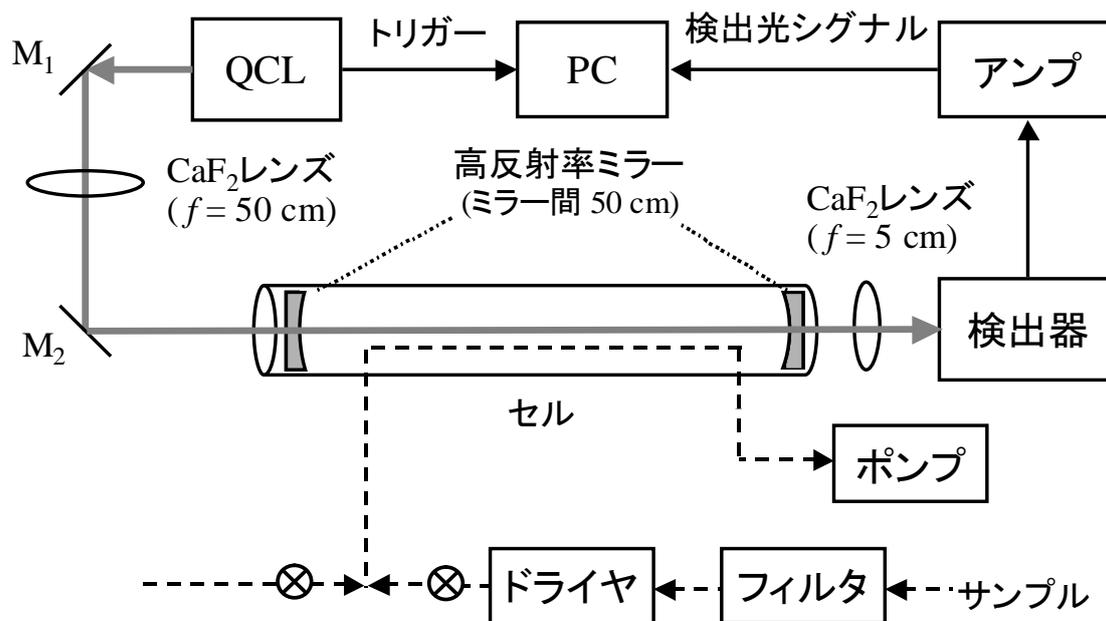
$$\Delta\nu = c/2n_rL \quad (4)$$

$\Delta\nu$  : FSR(周波数),  $n_r$  : 媒質の屈折率

と表される。屈折率を1とみなしてFSRを波数表記にすると

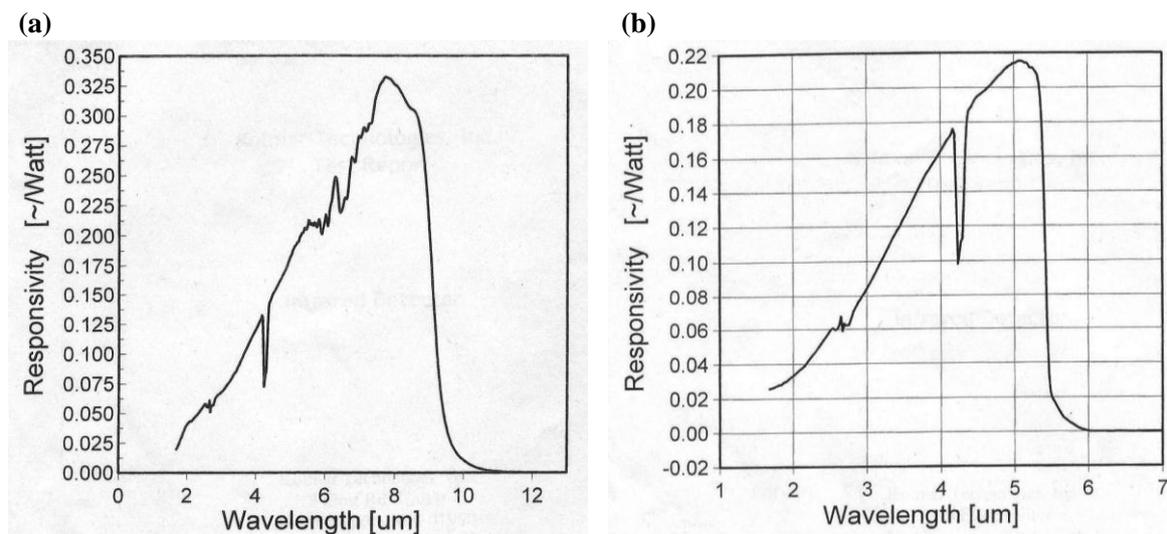
$$\Delta\tilde{\nu} = 1/2L \quad (5)$$

となる。本研究で用いたセルでは $L = 50 \text{ cm}$ であるからFSRは $0.01 \text{ cm}^{-1}$ である。一方レーザーの線幅は、パルス幅が最小の $20 \text{ ns}$ の場合、約 $0.2 \text{ cm}^{-1}$ と推定され、キャビティのFSRよりも十分に大きい。よってCRDSによる測定を行う上で特に問題はないと考えられる。本研究で用いた装置の概略図を図(1)-2に示す。計測におけるレーザーのパルス幅はNO、NO<sub>2</sub>でそれぞれ $50$ 、 $100 \text{ ns}$ 、繰り返し周波数 $10 \text{ kHz}$ で行った。焦点距離 $50 \text{ cm}$ のCaF<sub>2</sub>レンズで、中赤外レーザー光をセルに導入した。高反射率ミラー（Los Gatos Research Inc.製）の材質はZnSeであり、直径 $2.54 \text{ cm}$ 、曲率半径 $1 \text{ m}$ である。セル内にNO、NO<sub>2</sub>がない場合のRDTがそれぞれ $7.1$ 、 $5.3 \mu\text{s}$ であることから、ミラーの反射率はそれぞれ $99.976\%$ 、 $99.969\%$ 、有効光路長はNOで $2.1 \text{ km}$ 、NO<sub>2</sub>で $1.6 \text{ km}$ であると推定される。検出光はCaF<sub>2</sub>レンズ ( $f = 5 \text{ cm}$ ) を用い検出器に集光した。検出器はNO<sub>2</sub>計測には $9 \mu\text{m}$ まで感度がある液体窒素冷却型HgCdTe (MCT) 検出器 (Kolmar Technologies 社製、KMPV8-1-J2/1333) を、NO計測には $5.3 \mu\text{m}$ まで感度がある液体窒素冷却型InSb 検出器 (Kolmar Technologies 社製、型番KISDP-0.5-J1/DC) を用いた。



図(1)-2 CRDS法による装置の概略図

両者の検出感度を図(1)-3に示す。MCT検出器では目的とする $6.13 \mu\text{m}$ より長波長の光も検出するため、周囲の人や熱からの熱ノイズに影響されやすい。一方、InSb検出器では $5.26 \mu\text{m}$ より長波長の光がカットされるため周囲からの影響が少ない。MCT検出器を使用する場合は、熱ノイズの影響を受けやすいため必要に応じてセル出口～検出器の検出部をアルミ板で覆って周囲からのノイズを軽減した。

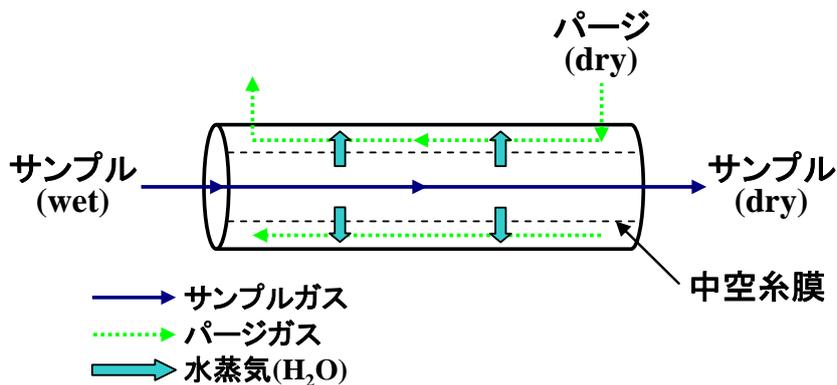


図(1)-3 検出器の種類による感度の違い。(a) MCT、(b) InSb  
(Kolmar Technologies 社のデータシートより)

検出器からの信号はBNCケーブルを通じ帯域1 MHzの低ノイズアンプ (Stanford Research Systems 製、型番SR560) で数十倍に増幅し、12ビットA/Dコンバータ搭載のPCIカード (Gage Applied Technologies製、型番CompuScope 12100) で取り込んだ。LabVIEW (National Instruments 社製) による自作解析ソフトウェアを用いてPC上で波形を一定時間ごと (1秒ごと) に自動で指数フィットしてRDTを得た。

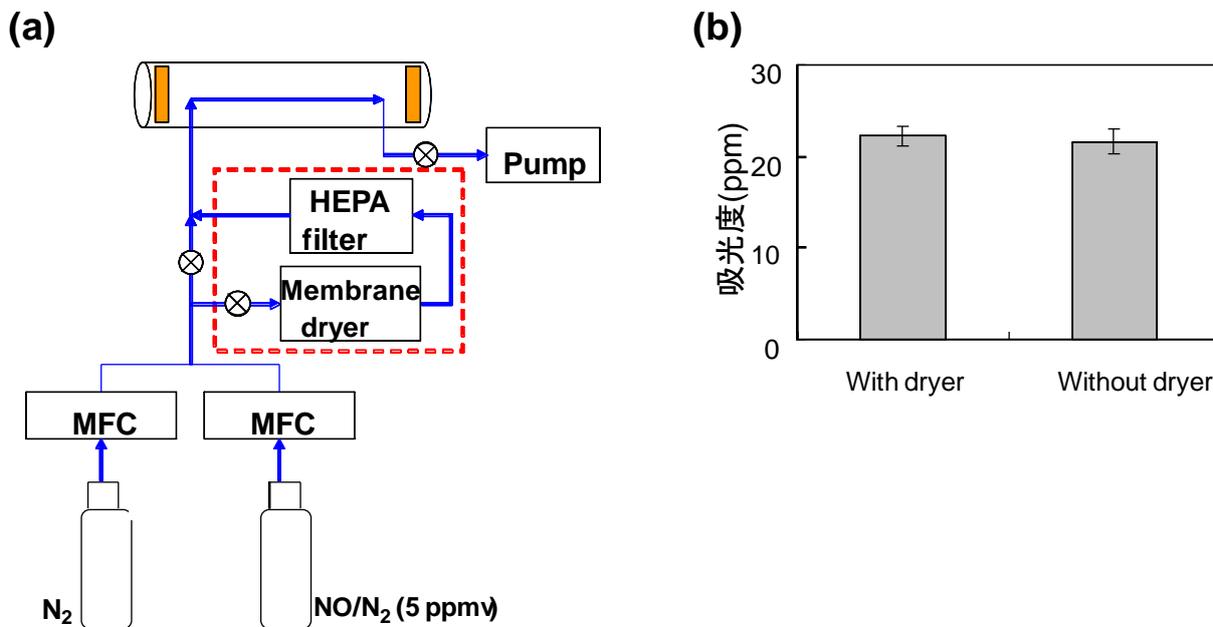
NOの校正ガスとして45 ppmvのNO/N<sub>2</sub>を用い、0-45 ppmvの範囲で濃度校正を行った。NO<sub>2</sub>の校正ガスとしては10 ppmvのNO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>を用い、0 ~ 10 ppmvの範囲で濃度校正を行った。セルはステンレス製であり、大きさは内径が3 cm、長さが50 cm (ミラー間距離) であるので、その体積は約350 cm<sup>3</sup>となる。セル内の圧力を約23 kPaで一定とした場合、ガスの滞留時間は0.96秒であるので、自動車排ガス計測で要求される1秒の時間分解能を満たしている。

サンプルガス導入は、質量流量制御器 (Horiba STEC 社製、型番SEC-400MK3) を用いて行い、4.5 ~ 5 SLMの流速とした。セル内の圧力は~ 30 kPaに制御した。また、HEPAフィルタ (TSI Incorporated製、型番EEPS3090) を用いて粒径0.3 μm以上の微粒子を99.97%除去し、排ガス中の水分を除去するためメンブレンドライヤ (Perma Pure 社製、PD-200T-48MSS) を通してセルにサンプルガスを導入した。メンブレンドライヤの原理を図(1)-4に示す。中空糸膜の内側にサンプルガスを、外側に乾燥したパージガス (N<sub>2</sub>または乾燥空気) を、互いに逆方向に流す。すると膜の内外における水蒸気圧の差を推進力としてH<sub>2</sub>Oが内側 (サンプルガス) から外側 (パージガス) へ移動し、乾燥したサンプルガスが得られる。この原理から、サンプルガスの入口圧力が高いほどパージガスとの圧力差が大きくなるため乾燥性能は上がる。またサンプルガスの流量が少ないほどドライヤ内での滞留時間が長くなり乾燥性能は上がる。サンプルガスの入口圧力と流量が一定の条件下では一定の露点温度での飽和蒸気圧までH<sub>2</sub>Oが除去されるため、得られる乾燥ガス中のH<sub>2</sub>O濃度は一定と考えられる。



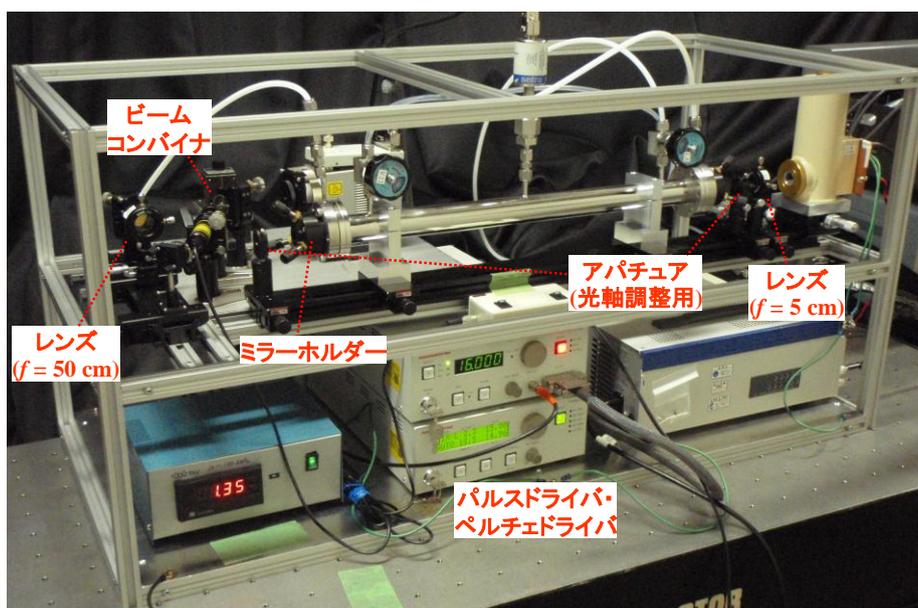
図(1)-4 メンブレンドライヤの原理

ドライヤを用いるにあたり、ドライヤによりNO<sub>x</sub>が除去していないことを確認する必要がある。確認実験のため、図(1)-5 (a) に示すように、校正ガスをセルに導入する際の配管を2つに分岐させ、メンブレンドライヤおよびHEPAフィルタを通すルートと通さないルートを作った。ドライヤとフィルタがあるルートとないルートのそれぞれに5 ppmvのNOを流し、吸光度を測定した結果を図(1)-5(b)に示す。ただしエラーバーは3回測定したときの標準偏差を $\sqrt{3}$ で割って誤差範囲を推定したものである。この結果により、ドライヤ・フィルタのいずれにおいてもNOの損失は測定誤差範囲より小さく無視できると言える。NO<sub>2</sub>についても同様の結果となった。以後の自動車排気ガス計測実験において、サンプルガスのみドライヤを通し校正ガスはドライヤを通していないが、ドライヤの有無による校正時の誤差は無視して問題ない。



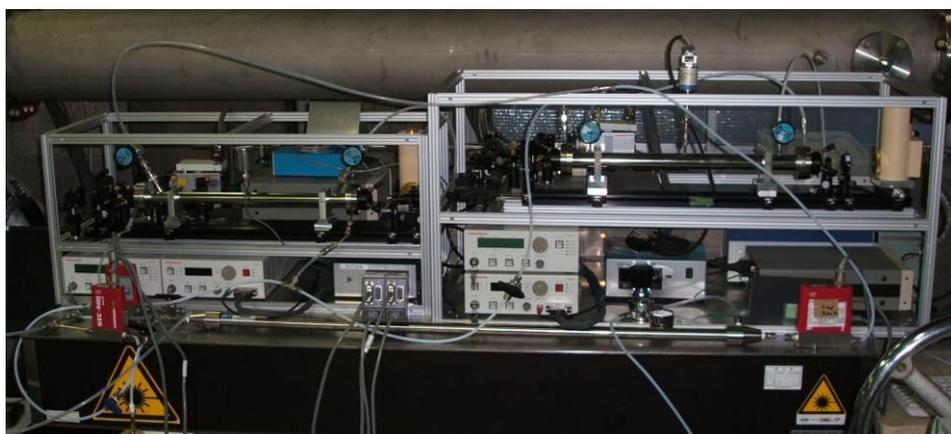
図(1)-5 ドライヤとフィルタによるNO除去の検証、(a) 配管図、(b) 測定結果

装置は図(1)-6の写真に示すように持ち運びできる可搬型装置を開発した。2 × 2 cm<sup>2</sup>のアルミプロファイルを用いて装置枠を作りその中に光学系部分と電気系部分のすべてを配置した。一段目が電気系部分で二段目が主に光学系部分となっている。図(1)-6は平成21年度に開発した装置でありサイズは47 × 104 × 50 cmである。



図(1)-6 アルミプロファイルを用いて作製した可搬型の実験装置

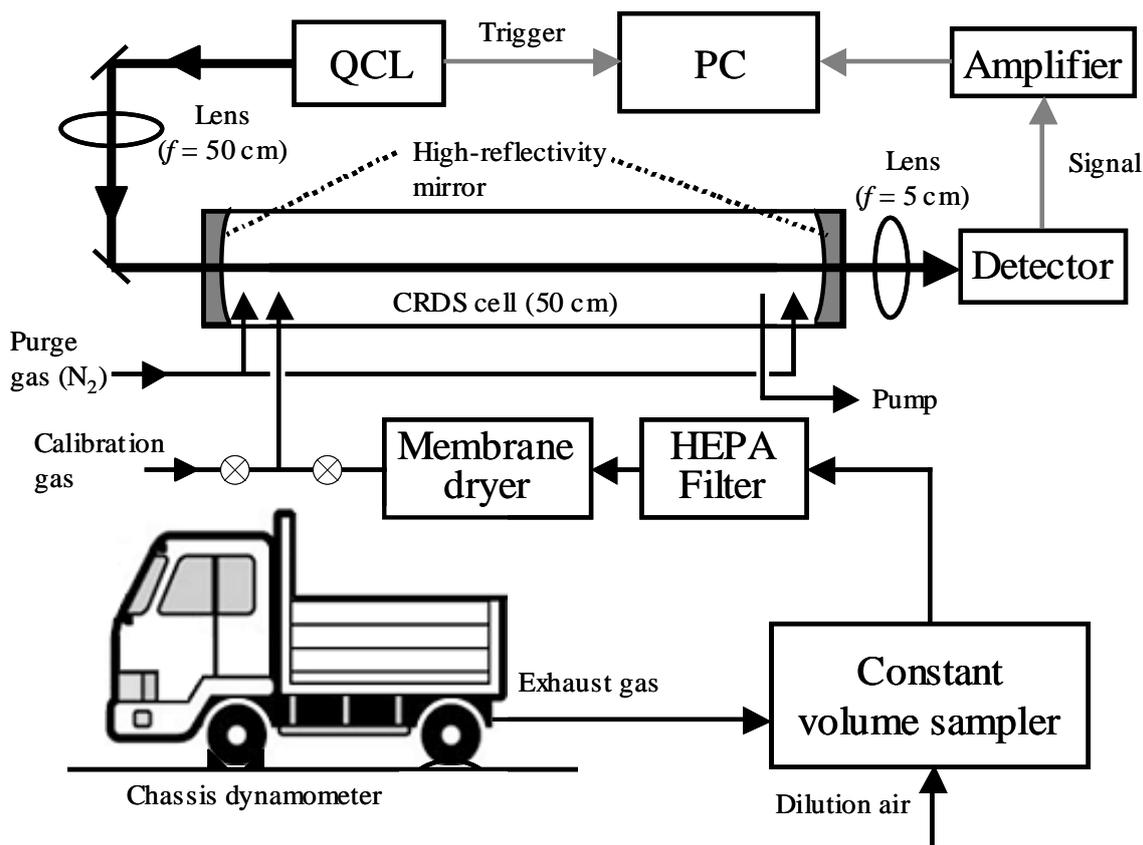
平成22年度開発装置は、平成21年度開発装置を参考に改良し、主に光学系のデッドスペースを除去することにより小型化を行った。40 × 89 × 40 cmと平成21年度開発装置に比べて約15%のダウンサイズを行い、より可搬性を高めた。図(1)-7に平成21年度開発装置と平成22年度開発装置を比較した写真を示す。



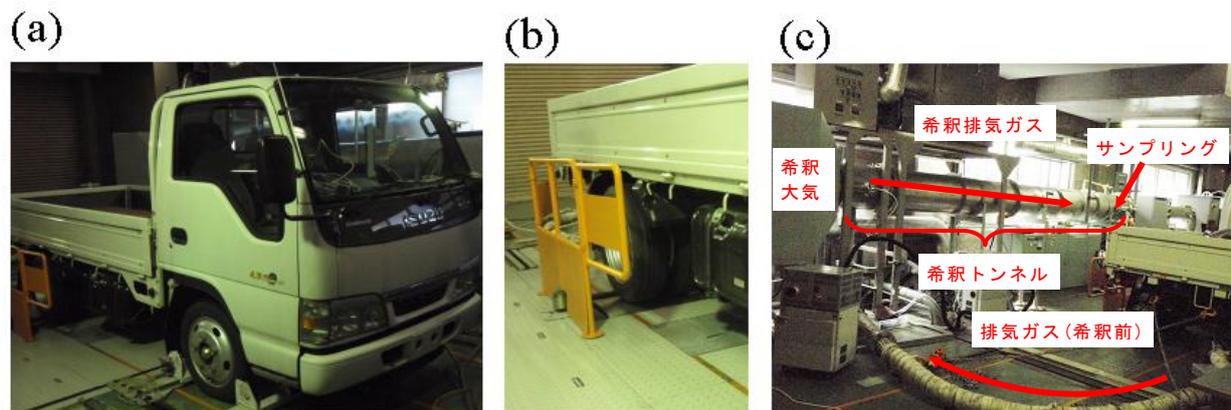
図(1)-7 可搬型CRDS装置の写真。左が平成22年度開発装置、右が平成21年度開発装置。

自動車排ガス計測における計測システムの概略図を図(1)-8に示す。また、写真を図(1)-9に示す。シャーシダイナモーター上で車両を試験走行させ、定流量希釈装置（CVS、堀場社製、型番DLT-1860、流速 $40 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ ）を用いて排気ガスを大気で希釈し、流量が一定となったものをサンプルガスとして用いた。希釈サンプルの総流量が一定であるから、サンプル中の $\text{NO}_x$ 濃度は $\text{NO}_x$ の絶対排出量に換算できる。室温下における濃度 $1 \text{ ppmv}$ の $\text{NO}$ は、排出量に直すと約 $0.8 \text{ mg s}^{-1}$ に相当する。希釈率は平均10倍程度と推算されるが、走行状態により排気ガスの排出総量が大きく変化するため希釈率の変動も大きい。また希釈トンネルの内径 $46 \text{ cm}$ 、長さ $4.6 \text{ m}$ であることから、トンネル内の滞留時間は1秒程度となる。なお試験室内の空調の設定は室温 $25^\circ\text{C}$ 、湿度 $50\%$ （ $\text{H}_2\text{O}$ の混合比 $1.6\%$ ）となっているが、実際には局所的な差がかなりあると思われる。

CVSにて大気で希釈して一定流量になった排ガスは、HEPAフィルタ、メンブレンドライヤを通すことによりそれぞれ粒径 $0.3 \mu\text{m}$ 以上の微粒子と水分を除去したが、さらにミラーの直前に窒素をパージガスとして $0.1 \sim 0.2 \text{ SLM}$ の流速で流すことによりミラー付近を清浄な雰囲気にしてミラー表面への微粒子や水蒸気等の付着を防ぎ、反射率が下がらないようにした。反射率が低下するとベースラインが上昇する。



図(1)-8 自動車排ガス計測における計測システムの概略図



図(1)-9 自動車排気ガスの試験設備、(a) 前輪、(b) 後輪、(c) 希釈装置

計測に用いたテスト車両の概要を表(1)-1に示す。テスト車両は排気量4.8 Lもしくは4 Lのディーゼルトラックである。テスト車Aはコモンレール式燃料噴射システムとDOC (diesel oxidation catalyst) を有し、2003年の新短期規制に適合した車両である。テスト車Bはコモンレール式燃料噴射システムとDOCおよびDPNR (Diesel Particulate-NO<sub>x</sub> Reduction system) を有し、2003年の新短期規制に適合した車両である。

表(1)-1 計測に用いたテスト車両の概要

Test vehicle	A	B
Engine type	L4, DI	DI
Intake air management	NA, EGR	NA, EGR
Displacement (L)	4.8	4.0
MAX. power (KW/rpm)	96/3000	110/3000
Injection system	Common rail	Common rail
Aftertreatment device	DOC	DOC, DPNR
Vehicle weight (kg)	4485	5955
Emission regulation	03 JAPAN	03 JAPAN

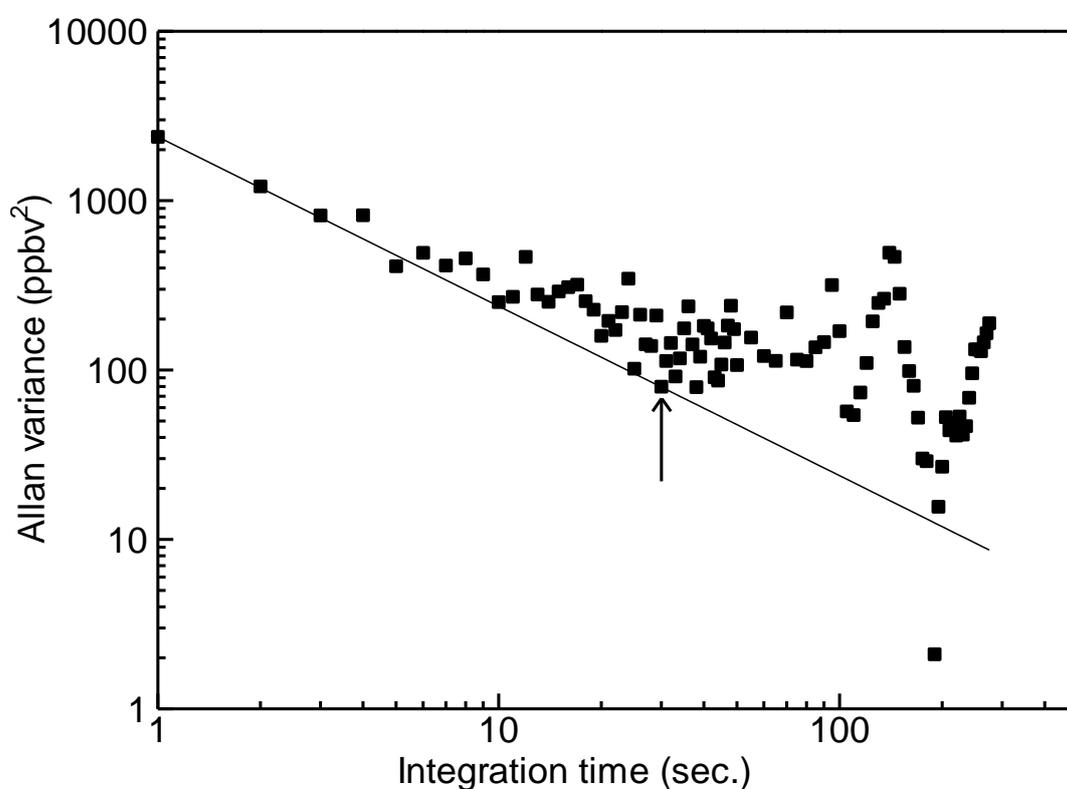
計測はJE05モードの走行パターンを基本に、冷態始動 (cold start) と暖機後始動 (hot start) の両方について行った。測定の前後で校正ガスを流し、時間経過における感度のふらつきがないことを随時確認した。また試験走行前後数分間大気を導入することにより、ミラーの汚れによる反射率の変化が原因のベースラインの上昇が無いことを確認した。

#### 4. 結果と考察

##### (1) パルスCRDS装置におけるNOとNO<sub>2</sub>の検出限界

CRDS装置の性能評価を行うに当たりNOとNO<sub>2</sub>の検出限界の測定を行った。レーザーパルス幅20 ns、圧力18 kPa、積算時間20秒の条件では、検出下限は $\approx 10$  ppbv (S/N = 2)であった。1秒積算における検出下限は50 ppbv以下であり、排ガス中のNOを計測するには十分な感度を有している。

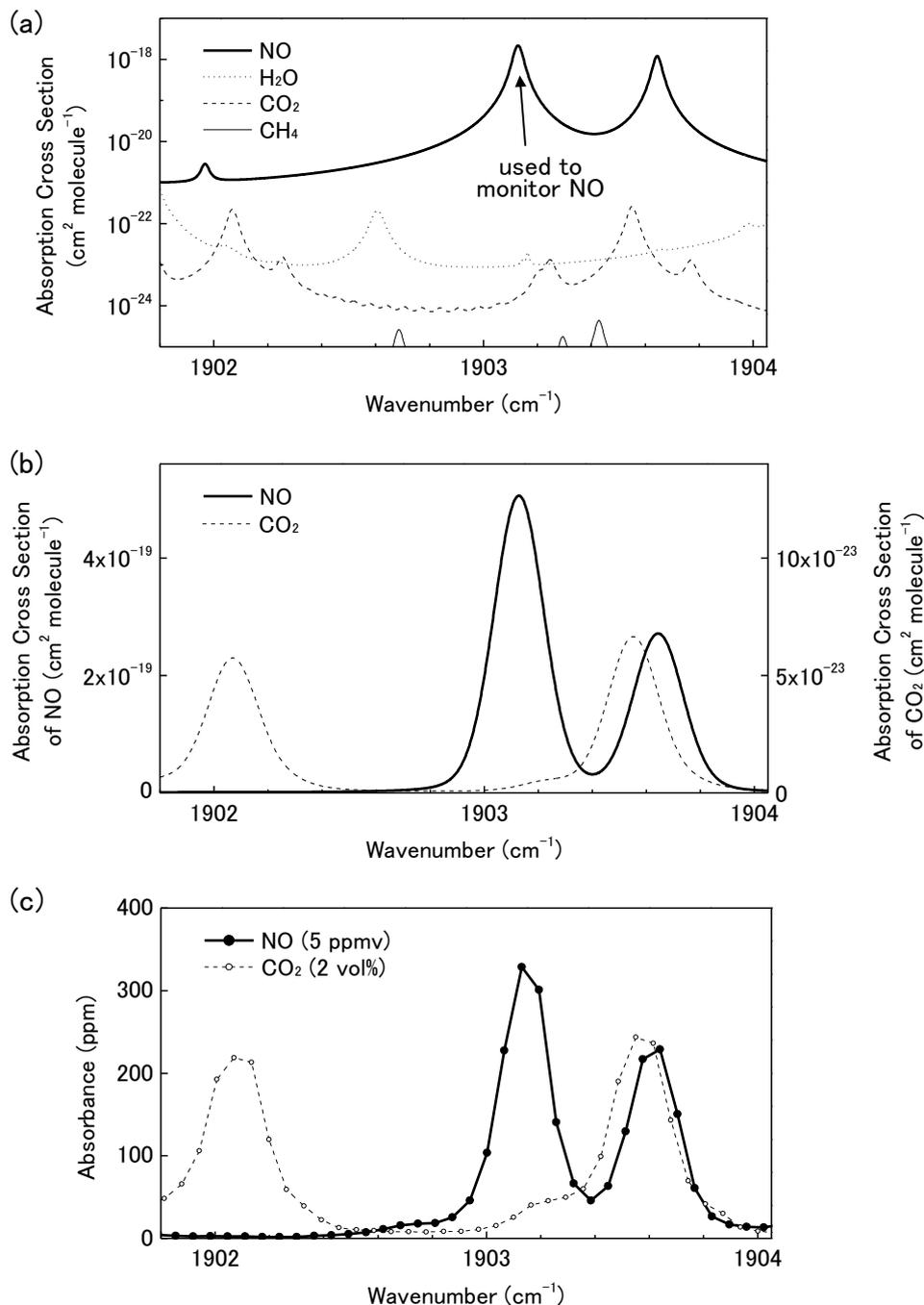
NO<sub>2</sub>の検出下限についても、1秒積算における検出下限は50 ppbv以下であり、排ガス中のNO<sub>2</sub>を計測するには十分な感度を有していることが確認された。図(1)-10 に示すアラン分散解析によると、積算時間30秒の時に測定精度が一番良いことが分かった。



図(1)-10 NO<sub>2</sub>のアラン分散解析

##### (2) 自動車排気ガスのNO計測

NOの計測を行うに当たり、検出波長の検討を行った。HITRANデータベース<sup>2)</sup>の分子パラメータを用い温度296 K、圧力30 kPaとして吸収スペクトルのシミュレーションを行った。その結果を図(1)-11に示す。

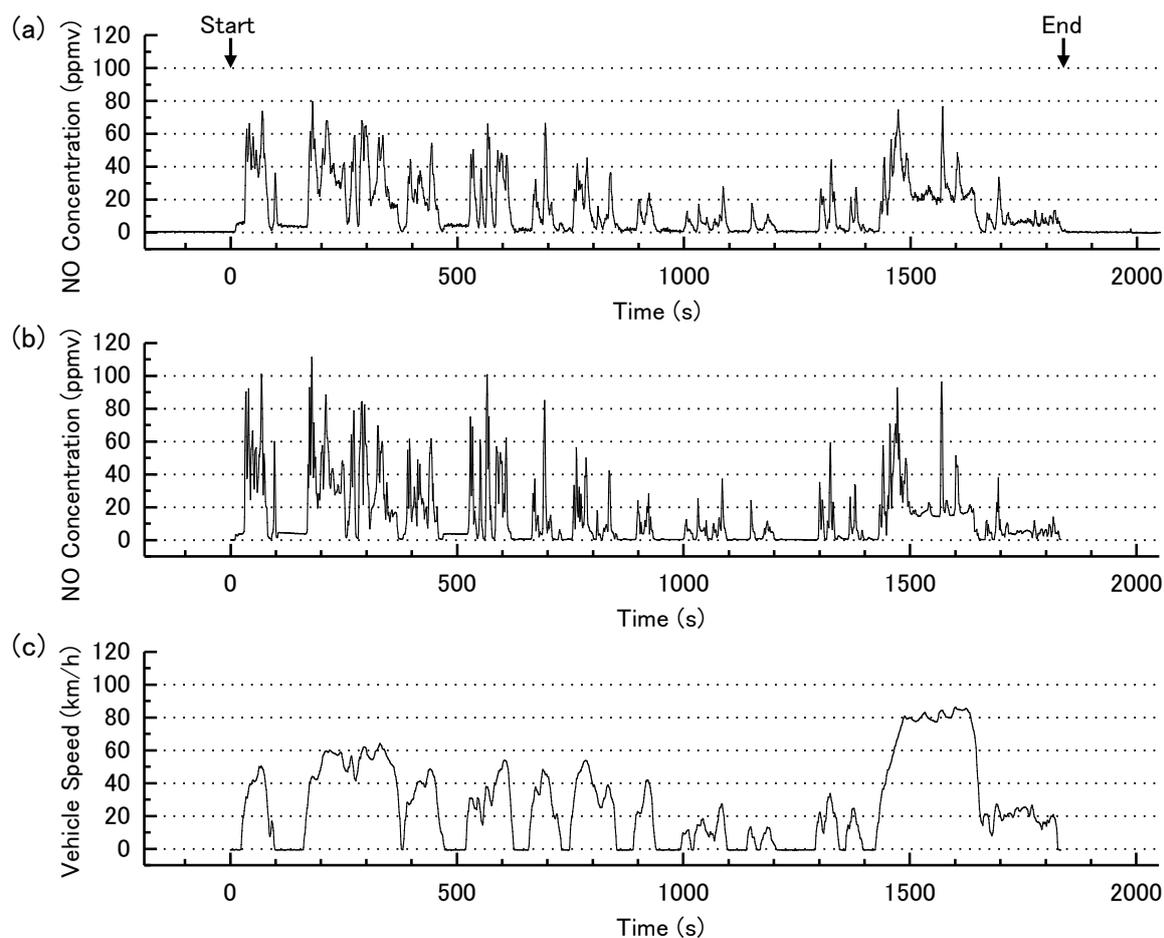


図(1)-11 (a) NOおよび排ガス中に含まれる干渉物質であるH<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>の予想される吸収断面積、(b) 2 vol%のCO<sub>2</sub>および2 ppmvのNOの予想される吸収強度、(c) 2 vol%のCO<sub>2</sub>および2 ppmvのNOのCRDSによる測定結果

図(1)-11 (a) は、NOおよび、排ガス中に含まれる干渉物質であるH<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>の予想される吸収断面積である。H<sub>2</sub>Oについてはドライヤの使用により、干渉影響を除くことが可能である。CH<sub>4</sub>については、CVSで希釈後の排ガス中の濃度がNOと同じ数10 ppmvであり、1900 cm<sup>-1</sup>付近の吸

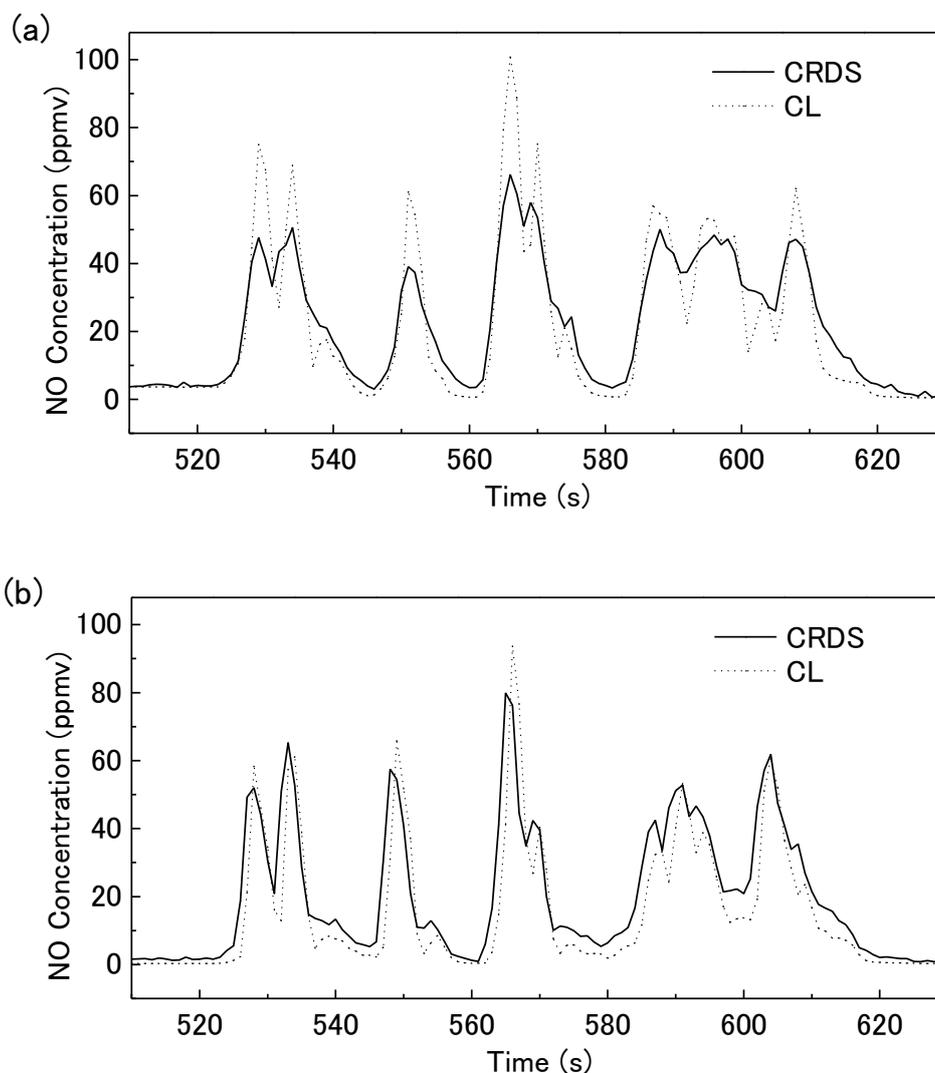
収断面積がNOに比べて2桁以上小さいことから干渉を受けないことが確認された。図(1)-11 (b)はCO<sub>2</sub>を2 vol%、NOを2 ppmvとしたときの吸収強度のシミュレーション結果であり、図(1)-11 (c)は2 vol%のCO<sub>2</sub>、2 ppmvのNOをサンプルガスとして用いた時のCRDSによる測定結果である。CVSにより希釈された排気ガス中のCO<sub>2</sub>の濃度は0.5 vol%であり、1903.1 cm<sup>-1</sup>を検出波長とした場合、CO<sub>2</sub>の干渉をほとんど受けずにNO計測が可能であることが確認できた。

シャーシダイナモメーターを用いた自動車の試験走行（走行モード：冷態始動JE05モード）における排気ガス中のNO濃度のリアルタイム計測を行った結果を図(1)-12に示す。試験に用いた車両はテスト車Aである。NOの検出には1903.1 cm<sup>-1</sup>での吸収を用い、検出光強度を大きくし測定感度を上げるためレーザーのパルス幅を50 ns（線幅約0.5 cm<sup>-1</sup>）とした。この条件においてCO<sub>2</sub>による干渉の影響はNOによる吸収に比べ十分小さいことを確認した。バックグラウンド（N<sub>2</sub>導入時）のRDTが7.1 μsであったことから、ミラー反射率99.976%、有効光路長2.1 kmと計算される。試験時間の1830秒間とその前後約200秒間について、毎秒120パルスを積算し1秒ごとにRDTを記録した。試験終了後、校正ガスを用いて濃度較正を行った。また比較のため化学発光法（CL法）によるNO<sub>x</sub>計の測定値を（b）に、車速を（c）にそれぞれ示す。



図(1)-12 自動車排気ガス中NO濃度の測定結果、(a) CRDS法、(b) CL法、(c) 車速

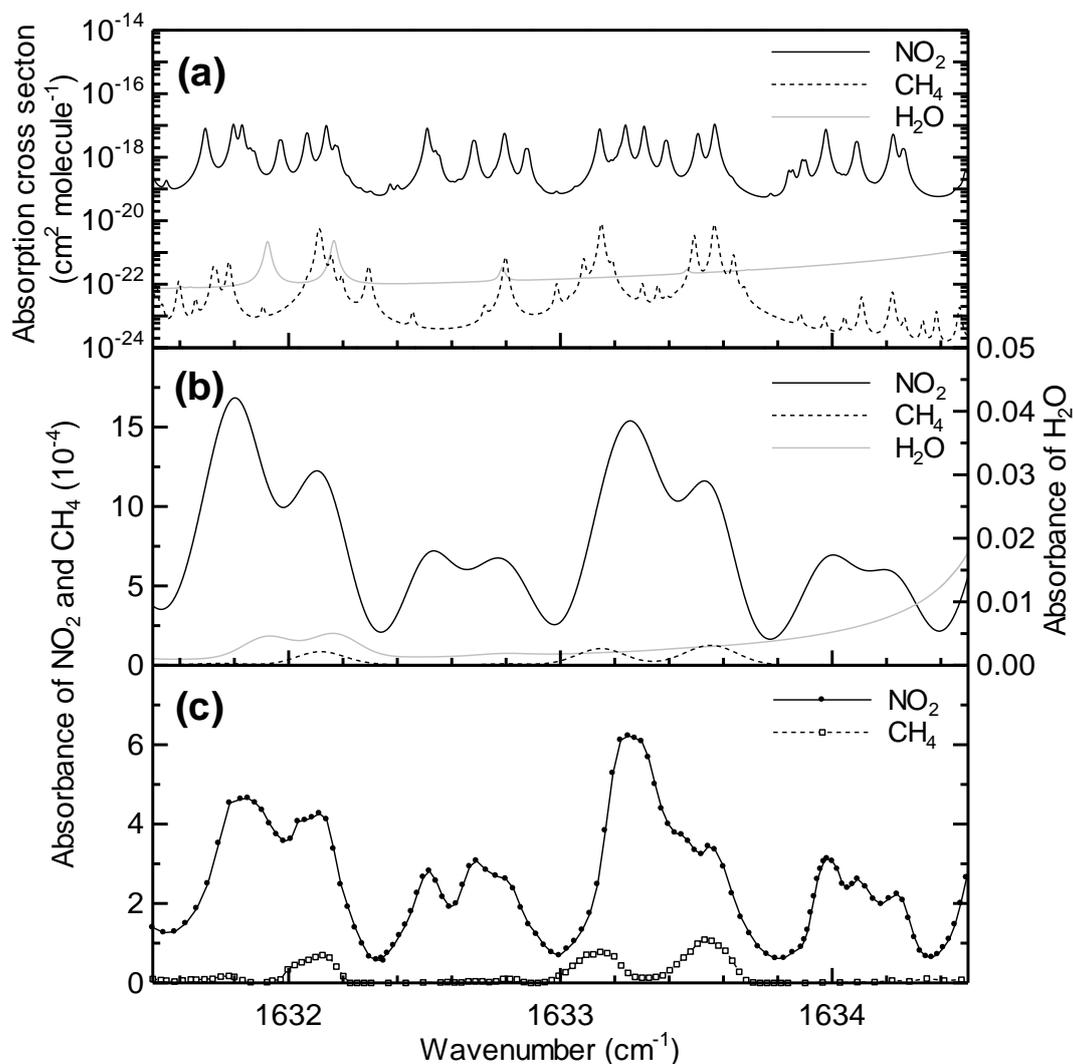
CRDS法による測定結果はCL法のデータと概ね一致した。また試験前後の大気導入時においてベースラインのRDTが保存していることから、フィルタやパージガスは微粒子によるミラーの汚れを防止するのに十分であり、30分以上にわたり安定した測定が可能であることが示された。またドライヤ不使用時には大気導入時にも10 ppmv以上のNOに相当する吸収が観測されたが、ドライヤを用いてH<sub>2</sub>Oを除去することにより干渉影響は無視できるレベルになった。上述したように校正ガスを用いた実験でメンブレンドライヤ有、無による信号強度の違いは見られなかったため、ドライヤによるNOの損失はないと考えられる、これらのことから、ドライヤの使用によりNOの吸収に干渉する水蒸気等の除去に成功したと考えられる。なお、図(1)-12を見るとCRDSの方がピークでの濃度を低く見積もる傾向があるが、図(1)-13に示すように流量を2倍にして時間応答を改善することでピークの高さも概ね一致することが確認できた。



図(1)-13 流量を変えたときのNOの時間応答性変化、(a) 4.5 SLM、(b) 9.0 SLM

(3) 自動車排気ガスのNO<sub>2</sub>計測

HITRANデータベースを基にNO<sub>2</sub>の検出波長の検討を行った。分子パラメータを用い温度296 K、圧力30 kPaとしてNO<sub>2</sub>および干渉物質の吸収スペクトルのシミュレーションを行った。その結果を図(1)-14に示す。



図(1)-14 (a) NO<sub>2</sub>および排ガス中に含まれる干渉物質であるH<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>の予想される吸収断面積、  
(b) 1020 ppmvのCH<sub>4</sub>および5 ppmvのNO<sub>2</sub>の予想される吸収強度、(c) 1020 ppmvのCH<sub>4</sub>および5 ppmvのNO<sub>2</sub>のCRDSによる測定結果

図(1)-14 (a) は、NO<sub>2</sub>およびこの波長域に吸収を持つ排ガス中に含まれる干渉物質であるH<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>の予想される吸収断面積である。H<sub>2</sub>Oについては後で述べるドライヤの使用により、干渉影響を除くことが可能である。図(1)-14 (b) はNO<sub>2</sub>を5 ppmv、CH<sub>4</sub>を1020 ppmvとしたときの吸収強度

のシミュレーション結果である。この図より1020 ppmv CH<sub>4</sub> と 5 ppmv NO<sub>2</sub> の吸収強度比 (Abs[CH<sub>4</sub>]/Abs[NO<sub>2</sub>]) を求めたところ、1632.1、1632.7、1633.3 cm<sup>-1</sup> の検出波数に対して、各々0.028、0.036、0.059であった。最もCH<sub>4</sub>の干渉影響が小さい波数領域は、1632.1 cm<sup>-1</sup>であることがわかる。図(1)-14 (c) は、5 ppmvのNO<sub>2</sub>、1020 ppmvのCH<sub>4</sub>をサンプルガスとして用いた時のCRDSによる測定結果である。CVSにより希釈された排気ガス中のCH<sub>4</sub>の濃度は最高でも数十ppmvであり、1632 cm<sup>-1</sup>を検出波数として測定を行った場合、CH<sub>4</sub>の干渉をほとんど受けずにNO<sub>2</sub>計測が可能であることが確認できた。

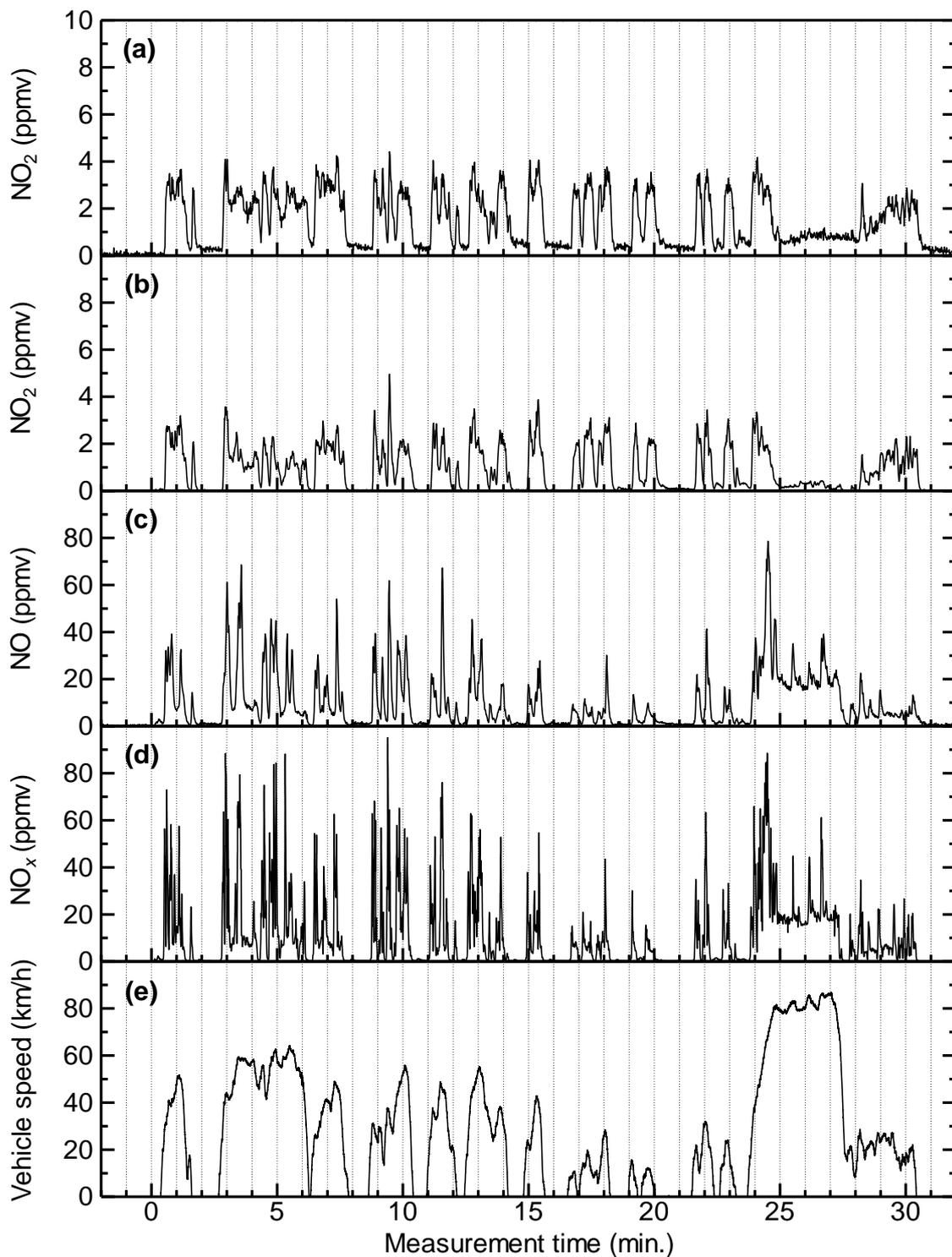
以上のシミュレーション結果を踏まえ、NO計測のときと同じテスト車Aおよびテスト車BでのJE05走行モードによる試験走行を行い、CRDSによる排気ガス中のNO<sub>2</sub>濃度のリアルタイム計測を行った。また、同試験期間にNO計測を、CRDS装置を用いて行い、車両の差異によるNOとNO<sub>2</sub>の排出挙動について考察を行った。

サンプルガス流量5.0 SLM、ミラーのパージガス流量0.1 SLM、セル内の圧力22 kPaとし、滞留時間は約0.9秒で計測を行った。NO<sub>2</sub>の検出には干渉物質の影響を受けない1632.1 cm<sup>-1</sup>近傍での吸収を用い、レーザーのパルス幅は100 ns (線幅約1.0 cm<sup>-1</sup>) とした。バックグラウンド (N<sub>2</sub>導入時) のRDTが5.3 μsであったことから、ミラー反射率99.969%、有効光路長1.6 kmと計算される。試験走行時間の1830秒間とその前後約200秒間について1秒おきにNOおよびNO<sub>2</sub>濃度をテスト車Aで同時測定した結果を図(1)-15に示す。図(1)-15 (a) はメンブレンドライヤ無しでのNO<sub>2</sub>のCRDSによる測定結果、(b) はメンブレンドライヤ有でのNO<sub>2</sub>のCRDSによる測定結果、(c) はメンブレンドライヤ有でのNOのCRDSによる測定結果、(d) はCLによるNO<sub>x</sub>測定結果、(e) は車速である。

図(1)-15 (a) と (b) を見比べてわかるように、(a) は水の干渉影響により走行速度0 km/hにおいて、バックグラウンド信号が観測されているが、メンブレンドライヤを用いてサンプルガスを導入した (b) では、バックグラウンド信号が除去されているのがわかる。また、ドライヤ無の場合は、全体的にNO<sub>2</sub>濃度を数10%高く見積もっている傾向があるのが (a) よりわかる。以上のことから、NO<sub>2</sub>の計測においてもメンブレンドライヤを用いることが正確に排気ガス中のNO<sub>2</sub>濃度を計測するうえで有効であることが確認された。

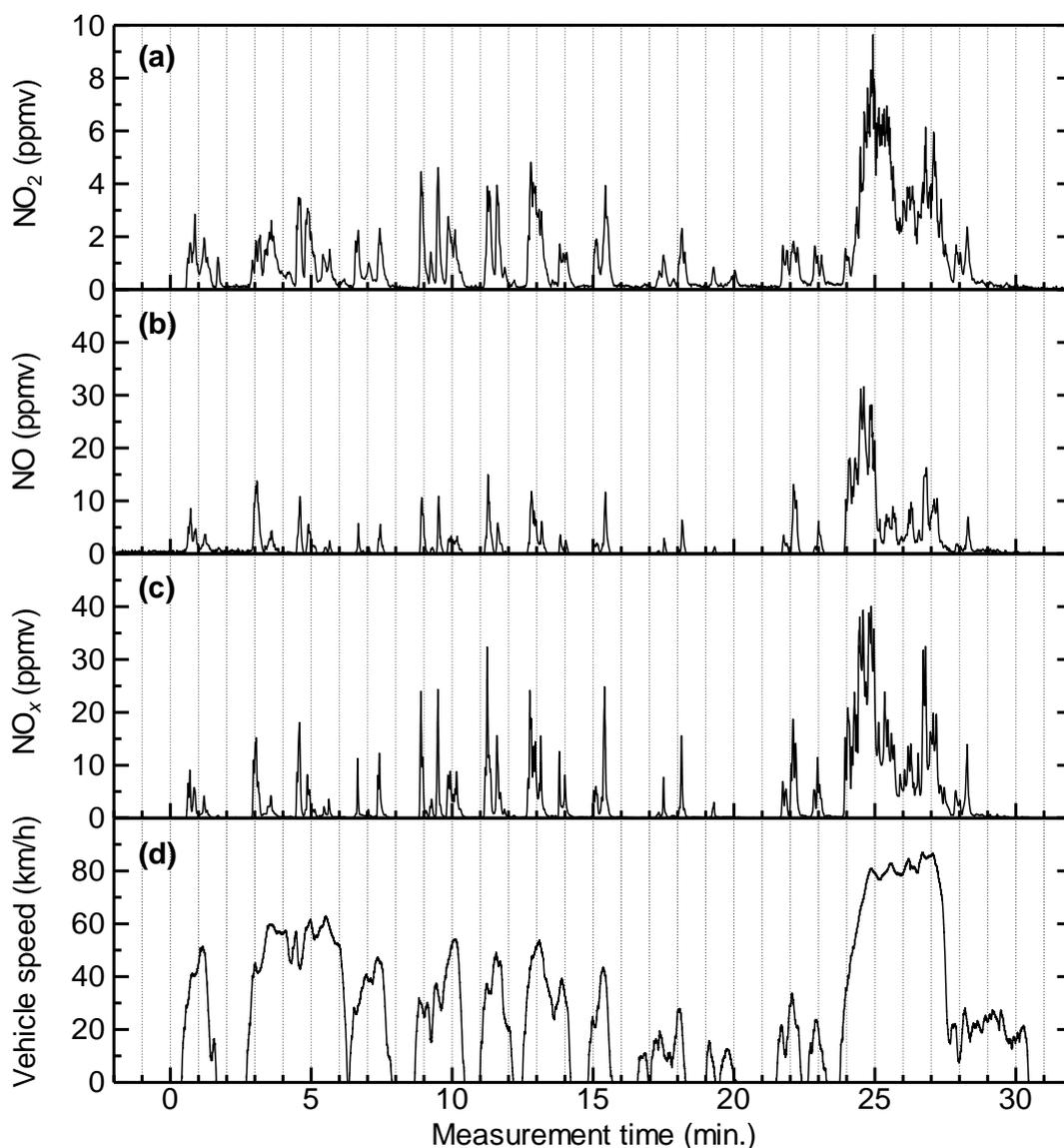
従来からCLの測定により加速の際にNO<sub>x</sub>濃度が高くなることが確認されていたが、実際にCRDSによるNO、NO<sub>2</sub>の個別測定によりNO、NO<sub>2</sub>ともに加速時に高い濃度を示すことが確認された。一方、高速走行時 (1400秒から1600秒) においては、NOのみ多く検出されNO<sub>2</sub>は加速時には検出されたが定速走行時にはほとんど検出されないことがわかった。また、NOの場合と同じく、CRDS法により高感度 (数10 ppbv) ・高時間分解能 (1秒) での安定した排気ガス中のNO<sub>2</sub>計測が実現できている。

これまでの金属酸化物触媒を用いた化学発光法での自動車排気ガス中のNO<sub>2</sub>計測では、硝酸やニトロ化合物などの干渉物質が金属酸化物触媒により還元されてしまうためNO<sub>2</sub>濃度を高めに見積もっていたが、今回開発したCRDS法では干渉物質の影響を受けないためより正確な計測が可能になったと言える。



図(1)-15 (a) メンブレンドライヤ無でのNO<sub>2</sub>のCRDSによる測定結果、(b) メンブレンドライヤ有でのNO<sub>2</sub>のCRDSによる測定結果、(c) メンブレンドライヤ有でのNOのCRDSによる測定結果、(d) CLによるNO<sub>x</sub>測定結果、(e) 車速。

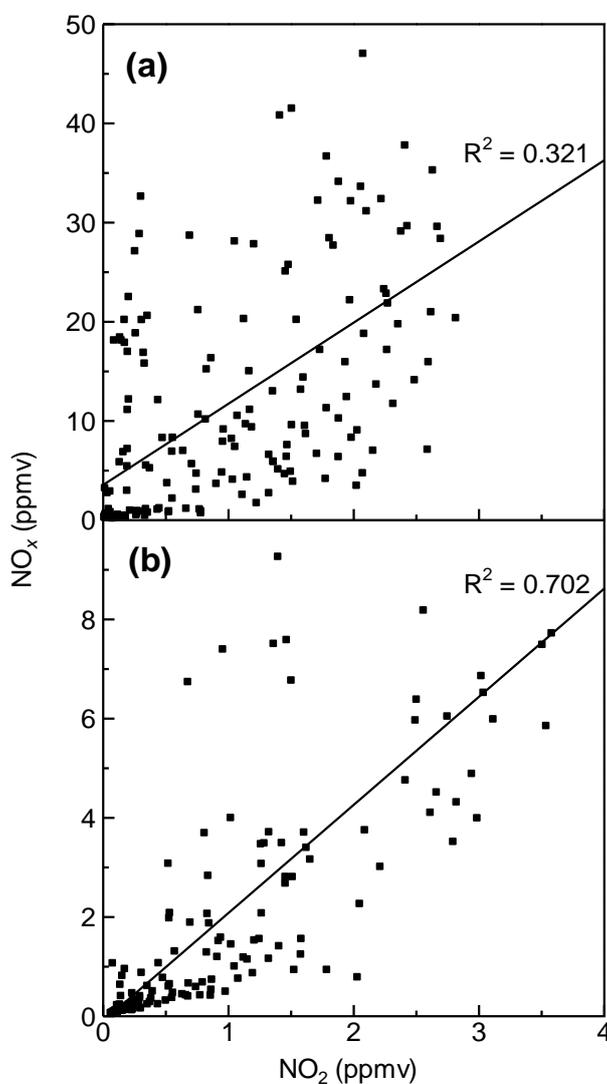
同様な計測をテスト車Bにおいても行った。その結果を図(1)-16に示す。図(1)-16 (a) はメンブレンドライヤ有でのNO<sub>2</sub>のCRDSによる測定結果、(b) はメンブレンドライヤ有でのNOのCRDSによる測定結果、(c) はCLによるNO<sub>x</sub>測定結果、(d) は車速である。



図(1)-16 (a) メンブレンドライヤ有でのNO<sub>2</sub>のCRDSによる測定結果、(b) メンブレンドライヤ有でのNOのCRDSによる測定結果、(c) CLによるNO<sub>x</sub>測定結果、(d) 車速。

図(1)-15と図(1)-16に示すように、テスト車の違いによるNOおよびNO<sub>2</sub>の排出挙動の違いがCRDS装置を用いることで確認できた。例えば、テスト車Aにおいて排ガス中のNO<sub>2</sub>は最大でも数ppmvとNO濃度（最大約100 ppmv）に比べて濃度が低く、高速走行時（計測時間24分付近以降）に低濃

度であるようにNOとは排出特性が異なることが判明した。一方、NO<sub>2</sub>の場合はテスト車A、Bともに数ppmvと濃度の差は見られず、高速走行時にはDPNR付きのテスト車Bの方が、NO<sub>2</sub>濃度が高い。また、hot startとcold startでの濃度変化を比較することにより、NO、NO<sub>2</sub>両方において、最初の10分程度においてcold startではhot startに比べて高濃度でNO、NO<sub>2</sub>が排出されていることが確認された。図(1)-17にテスト車Aおよびテスト車BにおけるNOとNO<sub>2</sub>濃度の相関図を示す。この図においてNO<sub>2</sub>とNO<sub>x</sub>は10秒平均値をとっている。テスト車Aとテスト車BにおけるNO<sub>x</sub>とNO<sub>2</sub>相関係数は各々0.321と0.702である。これはテスト車BのNO<sub>2</sub>とNO<sub>x</sub>の排出挙動の方がテスト車Aより相関が高いことを示している。テスト車BはDPNRを装着しており、一方、テスト車AはDPNRを装着していない。本結果は、このように、運転状況や、エンジンの暖気具合の違い、後処理装置によるNO<sub>x</sub>の排出挙動の違いを開発したCRDS装置で計測可能であることが実証できたことを示していると言える。

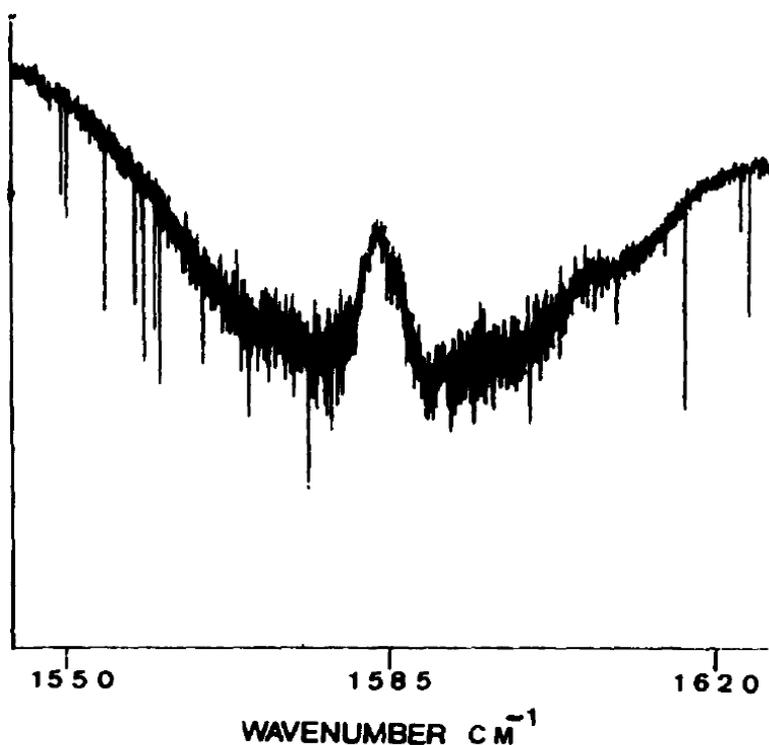


図(1)-17 NO<sub>2</sub>とNO<sub>x</sub>の相関図、(a) テスト車A、(b) テスト車B

#### (4) 直接吸収法によるニトロメタン計測についての検討

自動車排ガス中のニトロ化合物としてGC/MSおよび猪俣らによるプロトン移動反応質量分析計(PTR-MS)の測定<sup>3)</sup>で、CVS後のサンプリングで数10 ppbvの濃度で検出が確認されているニトロメタンについてCRDS装置を用いて高感度計測が可能であるかの検討を行った。具体的には、連続発振量子カスケードレーザー(cw-QCL)を用いた直接吸収法によるニトロメタンの吸収スペクトルの測定、スペクトルシミュレーション、FT-IRによる吸収スペクトル測定を行い、排ガス中のニトロメタン計測に最適な吸収波長の選定を行った。

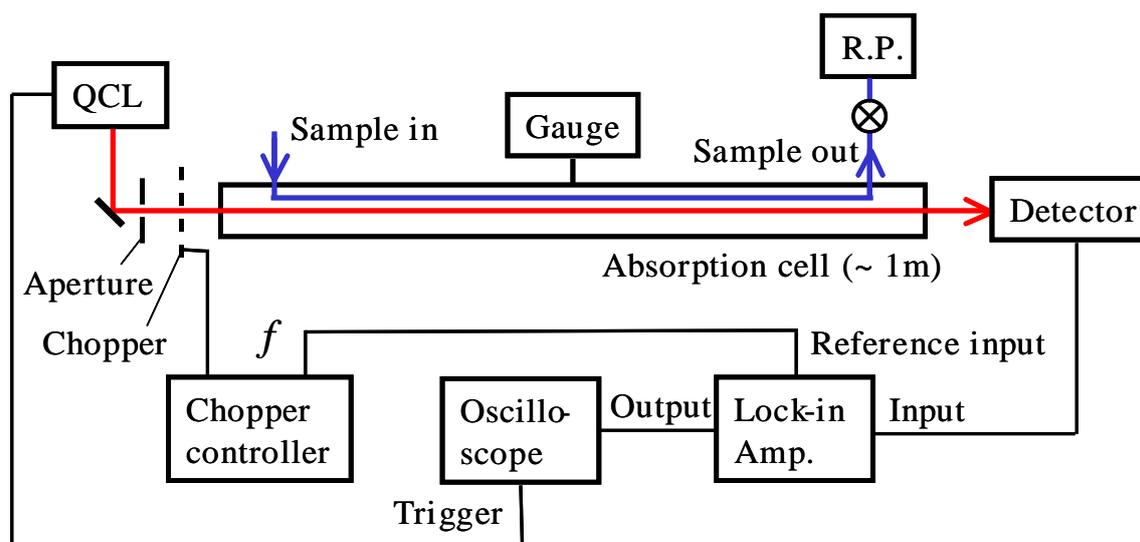
交通安全環境研究所が所有するcw-QCLを使ったcw-CRDSによる自動車排ガス中のニトロ化合物計測へ向けて、ニトロメタンとその干渉物質であるNO<sub>2</sub>の中赤外吸収スペクトル計測を行った。Palらにより報告されているFT-IRによるスペクトル<sup>4)</sup>を図(1)-18に示す。これより、ニトロメタンには1580 cm<sup>-1</sup>付近と1590cm<sup>-1</sup>付近に吸収極大を持つことがわかる。



図(1)-18 FTIRによるニトロメタンの吸収スペクトル<sup>4)</sup>。

使用するcw-QCL (Daylight Solutions社、型番TLS-CW-MHF) の発振可能波数範囲から、1590cm<sup>-1</sup>付近にて最適な計測波数を探した。実験装置図を図(1)-19に示す。吸収セルは石英製の長さ約1 m、内径約20 mmのセルを使用した。セル両面の窓はレーザー方向から45度角度をつけた窓を使用した。また、セルを通過したQCLの検出にはCRDSで用いた液体窒素冷却MCT検出器を使用した。測定条件として、QCL光の電流値は510 mA、スキャンモードは低波数から高波数に向けて一方向(Forward sweep)、スキャンレートは設定範囲のうち最も遅いモード(1μSteps/int)で行った。チョッパー

の回転数は4.5 kHzまたは5 kHzにて行った。検出器の印加電圧は15 V、オシロスコープ (LeCroy 社、型番WaveSurfer 24Xs) においてノイズフィルタをかけた場合とかけなかった場合とあるが、どちらで計測したかはその都度説明する。また、ロックインアンプ (Stanford Research System社、型番SR830 DSP) で時定数を調整して計測をおこなった。また、計測時のセル温度を373 Kに設定して行った。これは後述のとおりニトロメタンのサンプルを発生させるパーミエーターの恒温槽温度を最高373 Kで使用しているため、これより低い温度だとセルへのニトロメタンの吸着が考えられたためである。



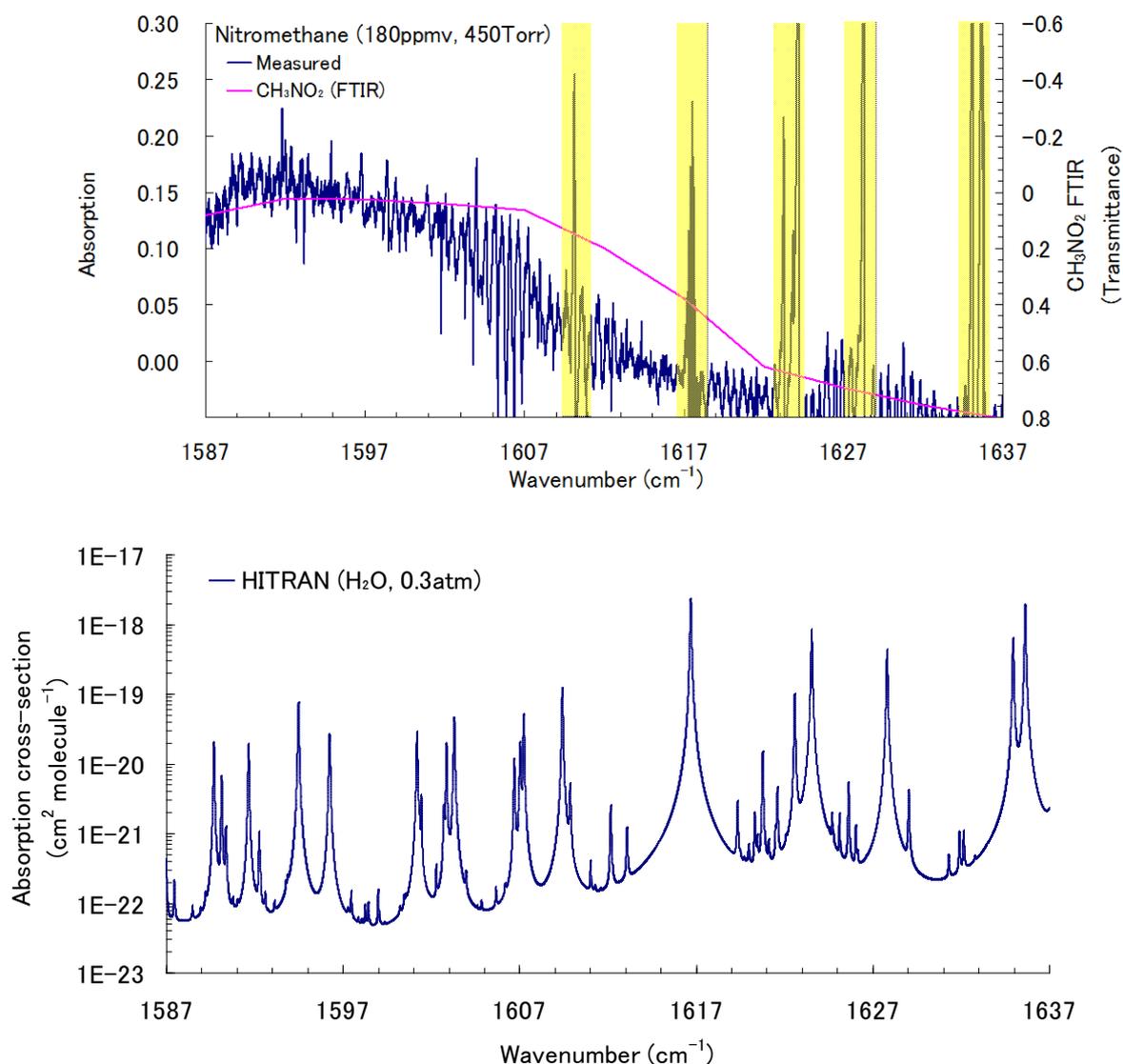
図(1)-19 中赤外吸収スペクトル計測装置の概略図。

サンプルはNO<sub>2</sub>として30 ppmv NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>ボンベ、ニトロメタンはパーミエーター (ガステック、PD-230) にて調整した。ニトロメタンの濃度はパーミエーター恒温槽温度が100℃、80℃のときそれぞれ約180 ppmv、約65 ppmvである (希釈ガス流量は2 SLM)。パーミエーターから石英セルまでの配管は銅パイプを使用し、パーミエーター恒温槽温度と同じ温度 (373 Kまたは353 K) で加熱することで配管へのニトロメタンの付着による濃度低下を防いだ。

スペクトルの計測は、ニトロメタンの吸収波数領域で妨害となりうるNO<sub>2</sub>の吸収が見られないような波数領域にて行った。計測した吸収スペクトルはHITRANデータベースから予測される吸収断面積との比較を行った。HITRANでのシミュレーションは実際の計測と同じ温度条件である373 Kで行った。

波数範囲1587 ~ 1637 cm<sup>-1</sup>において計測した180 ppmvニトロメタンの吸収スペクトルをFT-IR (島津製作所、FTIR8700、光路長、10 cm、分解能0.5 cm<sup>-1</sup>) にて計測した透過率、HITRANデータベースから予測される吸収断面積とあわせて図(1)-20に示す。この時の測定条件は時定数1 ms、ノイズフィルタは不使用である。セル内の圧力は450 Torrで、計測は100回積算で行った。ニトロメタンの吸収スペクトルの傾向は、吸収が低下する波数範囲で若干異なるものの (図の中央部)、FT-IR

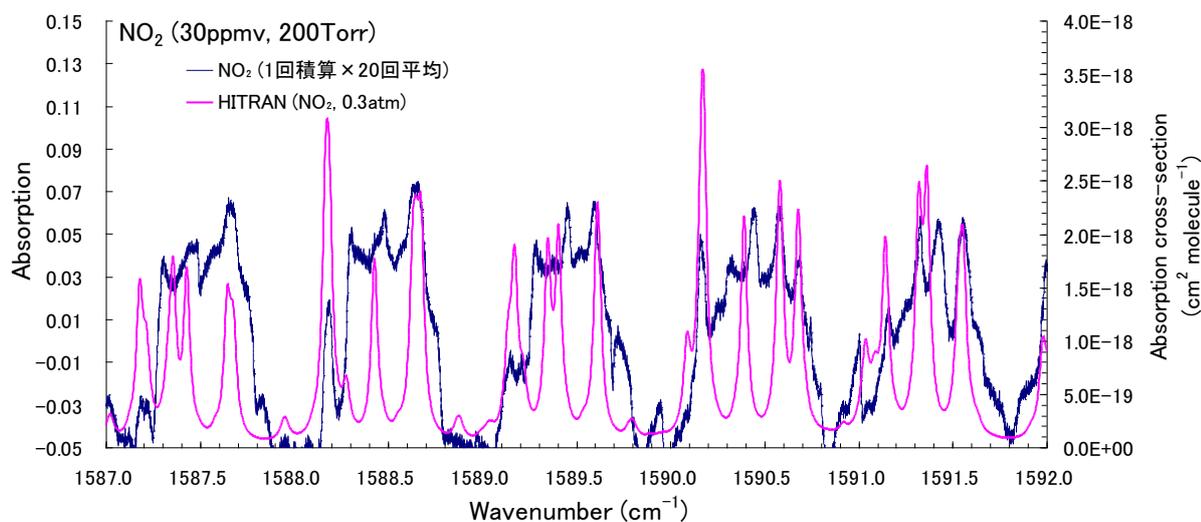
で計測された透過率と良い一致を示した。また、スペクトル中、 $1610 \sim 1635 \text{ cm}^{-1}$ にかけて5つの大きなピーク（図中のハッチの領域）があるが、HITRANデータベースから予測される吸収波数と比較すると、これらのピークは水によるものであることがわかった。ニトロメタンの吸収の構造は若干観測されたものの、 $1605 \sim 1607 \text{ cm}^{-1}$ 付近に目立ったノイズがあるほか、再現できないノイズが観測された。これらはレーザーの出力が約 $0.5 \text{ cm}^{-1}$ 周期で振動しており、バックグラウンドとして計測したセルを真空にした状態でのスペクトルとニトロメタンのスペクトルでその振動にずれがあるため生じたものである。このずれのため、排ガス中のニトロメタンの最適計測波長を決定するうえでの詳細なスペクトルを直接吸収法で取得することはできなかった。



図(1)-20 (上) cw-QCLにて計測したニトロメタンの吸収スペクトル（青）とFTIRにて計測したニトロメタンの透過率（赤）。（下）HITRANデータベースから予測される水の吸収断面積（0.3 atm）。

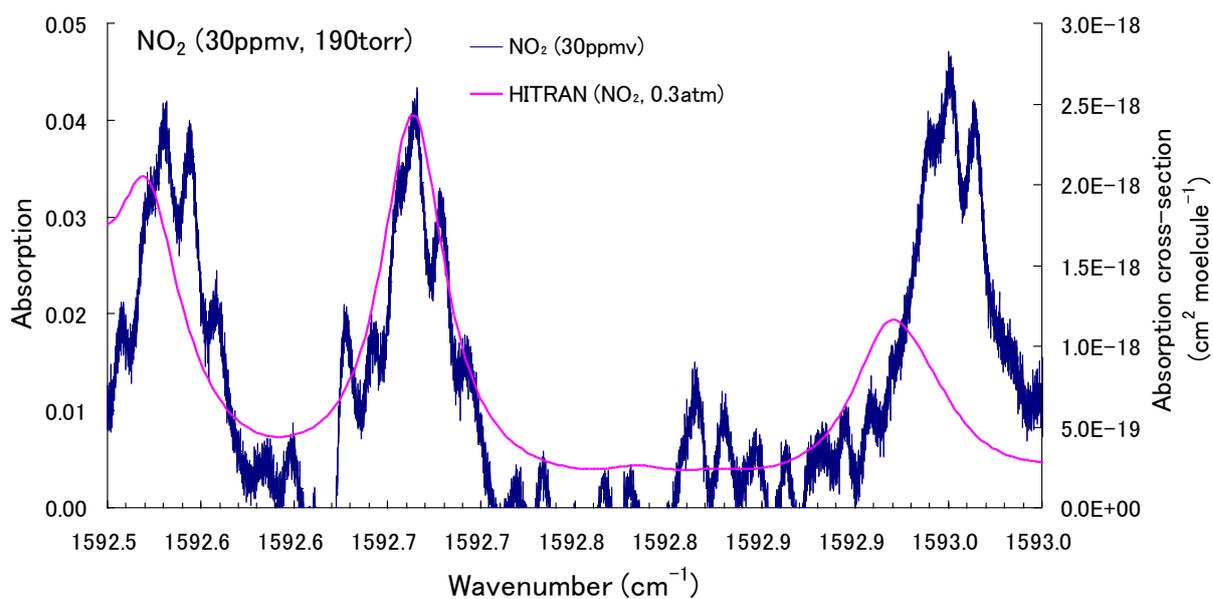
次に、ニトロメタンの吸収がある波数領域で $\text{NO}_2$ の吸収がない波数範囲を探すために、 $1600 \text{ cm}^{-1}$

以下の波数範囲での30 ppmv NO<sub>2</sub>の吸収スペクトルを測定した。1587 ~ 1592 cm<sup>-1</sup>での結果を図(1)-21に示す。この時の条件は、時定数 1ms、ノイズフィルタは不使用、セル内の圧力は200 Torrである。計測は1回のスキャンで得られた結果を20回分平均した。測定された吸収スペクトルは吸収がマイナスになる箇所があるが、これはバックグラウンドとしてセルを真空にして計測した時と比べてレーザー出力が低下したためと考えられる。測定された吸収スペクトルをHITRANデータベースから予測される吸収断面積と比較すると、約1 cm<sup>-1</sup>ごとの3 ~ 4本の吸収スペクトルがまとまったピークとなって計測されている、またピーク位置に若干のずれがある。

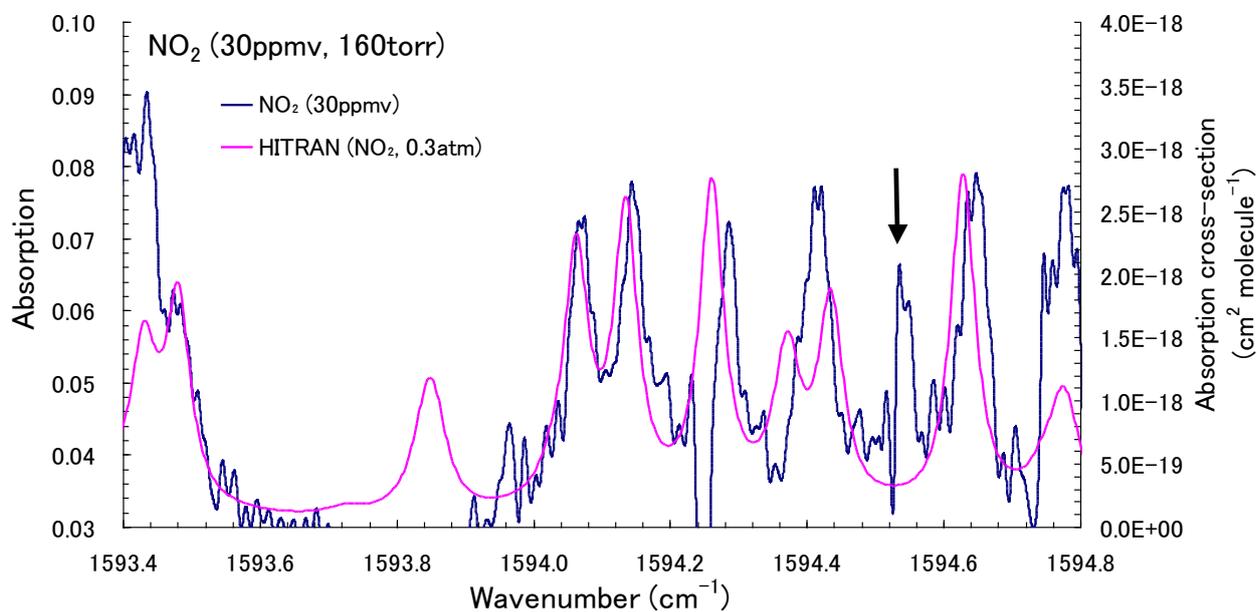


図(1)-21 1587 ~ 1592 cm<sup>-1</sup>におけるNO<sub>2</sub>の吸収スペクトル（青）とHITRANデータベースから予測されるNO<sub>2</sub>の吸収断面積（赤）。

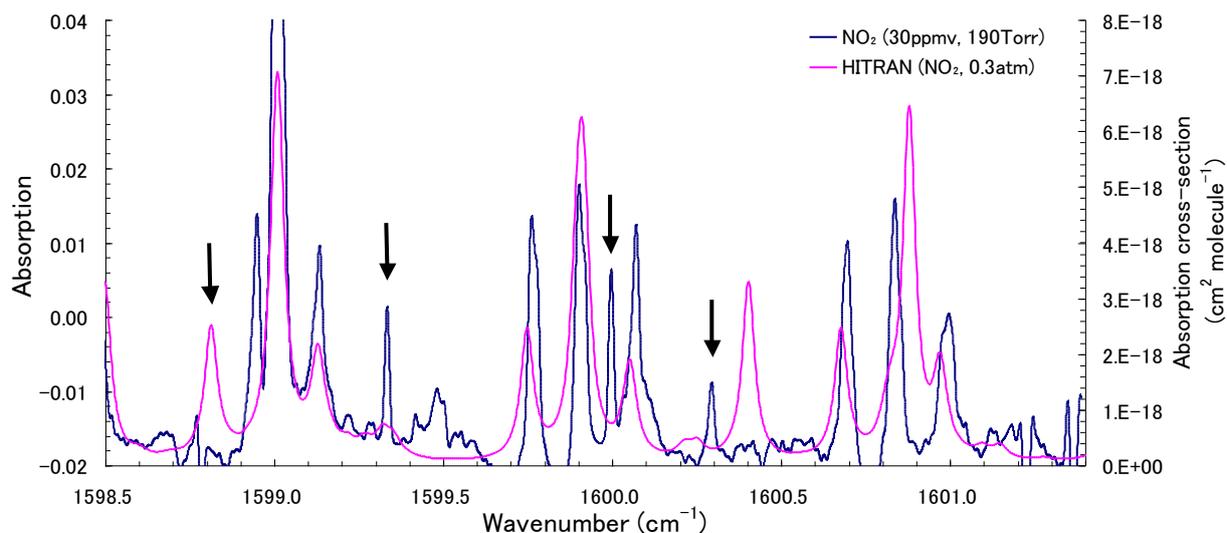
さらに詳細なスペクトルを得るために、波数範囲1592.5 ~ 1593.0 cm<sup>-1</sup>と1593.4 ~ 1594.8 cm<sup>-1</sup>、1599 cm<sup>-1</sup>におけるNO<sub>2</sub>の吸収スペクトルを計測した。結果をHITRANデータベースから予測される吸収断面積とあわせてそれぞれ図(1)-22から図(1)-24に示す。測定条件は図(1)-22については、時定数1 ms、ノイズフィルタ不使用、セル内の圧力は160 Torrである。図(1)-23については、時定数300 μs、ノイズフィルタ使用、セル内の圧力は190 Torrである。図(1)-24についてはセル内の圧力は190 Torr、また時定数1 ms、ノイズフィルタを使用して計測した。データは図(1)-22、図(1)-23共に50回積算で取得した。図(1)-24は20回積算で取得した。図(1)-23の1594.55 cm<sup>-1</sup>付近のピークはHITRANデータベースから予測される水の吸収断面積と比較した結果、水の吸収によるものであると考えられる。図(1)-22、(1)-23、(1)-24の結果より、1592.83 cm<sup>-1</sup>または1593.65 cm<sup>-1</sup>、1599.55 cm<sup>-1</sup>付近にてNO<sub>2</sub>の吸収が見られないため、現有のcw-QCLを用いた場合は、それらの波数領域でのニトロメタンの計測が最適であると考えられる。



図(1)-22 1592.5 ~ 1593.0  $\text{cm}^{-1}$ における $\text{NO}_2$ の吸収スペクトル（青）とHITRANデータベースから予測される $\text{NO}_2$ の吸収断面積（赤）。



図(1)-23 1593.4 ~ 1594.8  $\text{cm}^{-1}$ における $\text{NO}_2$ の吸収スペクトル（青）とHITRANデータベースから予測される $\text{NO}_2$ の吸収断面積（赤）。矢印の位置のピークは水の吸収によるものと考えられる。

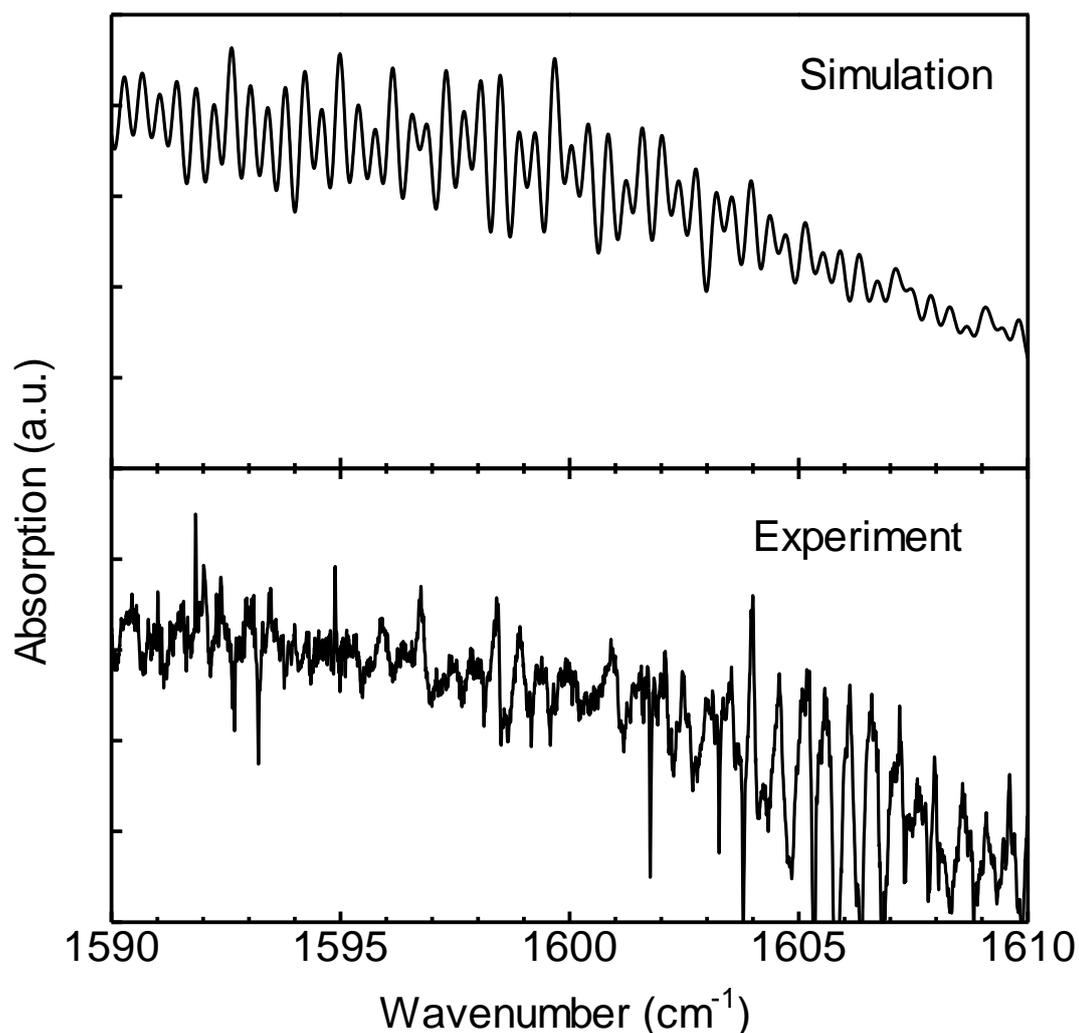


図(1)-24 1598.5 ~ 1601.4  $\text{cm}^{-1}$ の $\text{NO}_2$ の吸収スペクトル（青）とHITRANデータベースから予測される $\text{NO}_2$ の吸収断面積（赤）。矢印はレーザー出力の不連続点に起因するものと考えられる。

1590 ~ 1610  $\text{cm}^{-1}$ 付近のニトロメタンのニトロ基の非対称伸縮振動に帰属される吸収についてシミュレーションにより吸収スペクトルの計算を行った。計算はシミュレーションソフト”AsyrotWin”を用いて行った。計算に必要なパラメータはPalらによる報告値<sup>4)</sup>を使用した。計算に用いたパラメータを表(1)-2に示す。計算条件としては、直接吸収法によるニトロメタン計測と同じ温度である373 K、0.1 atmでの圧力広がり を考慮し線幅0.3  $\text{cm}^{-1}$ で行った。計算結果と先ほどの直接吸収法による測定結果を図(1)-25に示す。個々の回転線が分離できていない理由として、測定圧力が590 kPaであり圧力広がり の影響を受けているためであることがわかった。実験において1602  $\text{cm}^{-1}$ 以降はシミュレーション結果とずれており、ノイズが多くなっているのは光路上の水による干渉影響のためである。

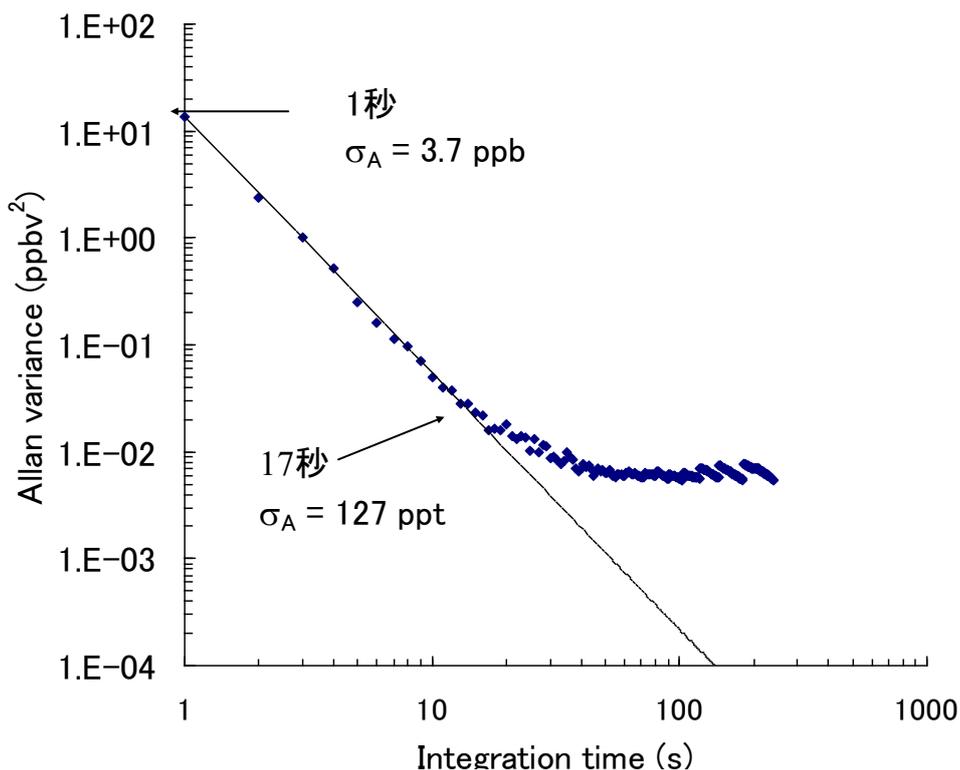
表(1)-2 ニトロメタンのスペクトルシミュレーションに使用した分子パラメータ(単位: $\text{cm}^{-1}$ )<sup>4)</sup>

	Lower state	Upper state
$\nu_0$	-	1583.81163
A	0.4450372	0.4449620
B	0.3517224	0.3516826
C	0.1959942	0.1960255
$\Delta_g (10^{-6})$	0.2048000	0.2431
$\Delta_{gK} (10^{-6})$	0.5921000	0.6822
$\Delta_K (10^{-6})$	-0.2515000	-1.5701
$\delta_\phi (10^{-6})$	0.0823000	0.0717
$\delta_\kappa (10^{-6})$	0.5254000	0.4573



図(1)-25 ニトロメタンの1590 ~ 1610  $\text{cm}^{-1}$ の赤外吸収スペクトルの（下）直接吸収法による吸収スペクトル測定結果（温度373 K）と（上）シミュレーション結果(温度353K、線幅0.3  $\text{cm}^{-1}$ )

CRDS法によりニトロメタンの検出精度の見積りを $\text{NO}_2$ の吸収とかぶらない1599.44  $\text{cm}^{-1}$ を検出波数として行った。積算時間に対するのアラン分散解析の結果を図(1)-26に示す。積算時間1秒のときの検出精度は3.7 ppbvであり、積算時間17秒では127 pptvであった。ニトロメタンのCVSで希釈後の排ガス中の濃度が $\sim 50$  ppbvであること、およびこの実験結果から、cw-CRDSを用いて排気ガス中のニトロメタンを高感度・高精度に計測できることが確認された。



図(1)-26 アラン分散解析の結果

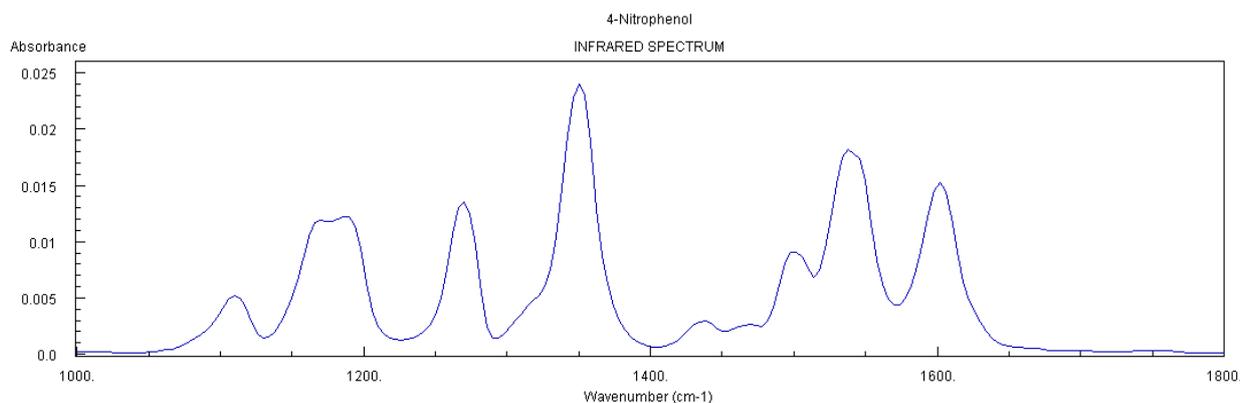
同波長領域のcw-QCLを光源としてcw-CRDSにて排ガス中の*p*-ニトロフェノールを計測するにあたり、測定波数について考察を行った。排ガス中の*p*-ニトロフェノールを計測する際に干渉物質として上げられる物質として、排ガス中の濃度が高いH<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>や、*p*-ニトロフェノールと同波数域に吸収があるNO<sub>2</sub>が挙げられる。よって、*p*-ニトロフェノールの計測に適した波数の条件は次のようになる。

- *p*-ニトロフェノールの吸収が大きい波数域。
- *p*-ニトロフェノールの吸収が大きい波数域で、NO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>の吸収がない波数。

図(1)-27、図(1)-28にそれぞれ*p*-ニトロフェノール、NO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oの吸収スペクトルを示す。*p*-ニトロフェノールの吸収スペクトル<sup>5)</sup>より、交通安全環境研究所所有のcw-QCLにて1591 cm<sup>-1</sup>に大きな吸収が見られる。図(1)-28からNO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oの吸収がない波数を探すと、表(1)-3に示す5つの波数が*p*-ニトロフェノール計測波数の候補として挙げられる。

*p*-ニトロフェノールの吸収断面積についての詳細は不明なので、この5つの波数についてNO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oの関与のみについて表(1)-3にまとめた。NO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oの濃度は過去の計測した結果より得られたおおよその最大濃度である。また吸光度は298 K、0.3 atmの条件で計算した。この表よりNO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oの関与が少ないのは「1」の1587.844 cm<sup>-1</sup>であり、交通安全環境研究所所有のcw-QCLを用いる場合は、「1」の1587.844 cm<sup>-1</sup>が適していると考えられる。

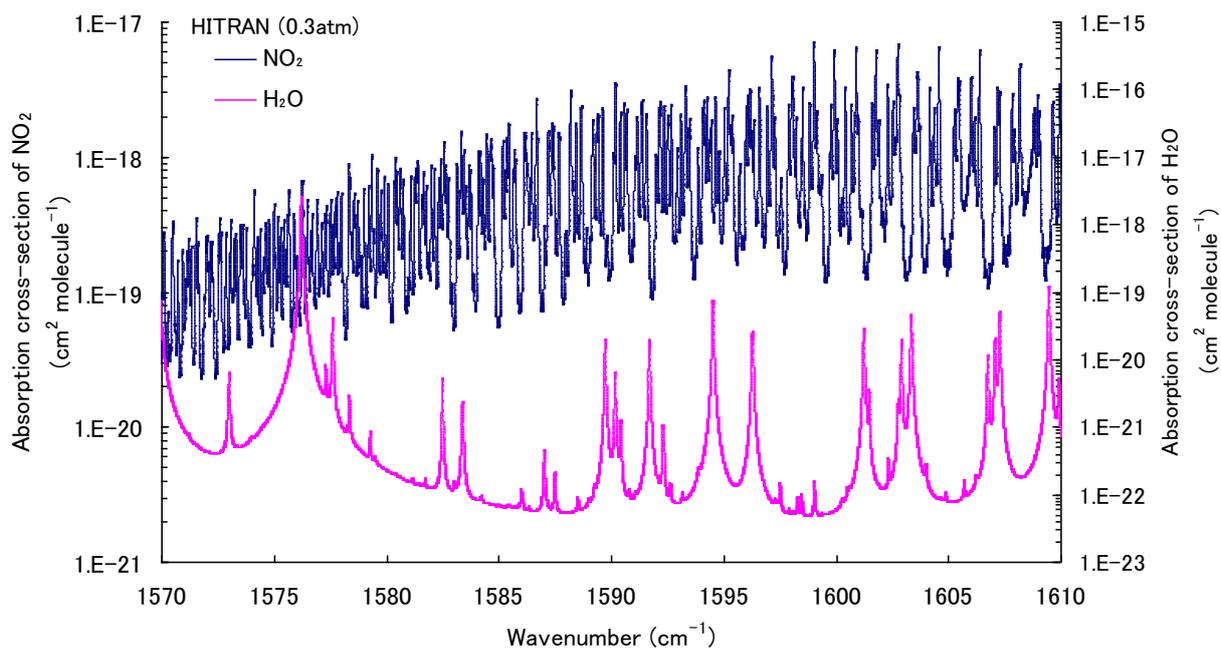
しかしながら、この周波数域には、ニトロメタンの吸収があり、分離が不可能である。図(1)-27に示される $1351\text{ cm}^{-1}$ の領域の吸収は、 $\text{CO}_2$ の干渉がなく、 $\text{H}_2\text{O}$ による干渉も少ない。よって、排ガス中の $p$ -ニトロフェノールを、他の物質からの干渉がない状態で計測するには $1350\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収が最適であると考えられる。



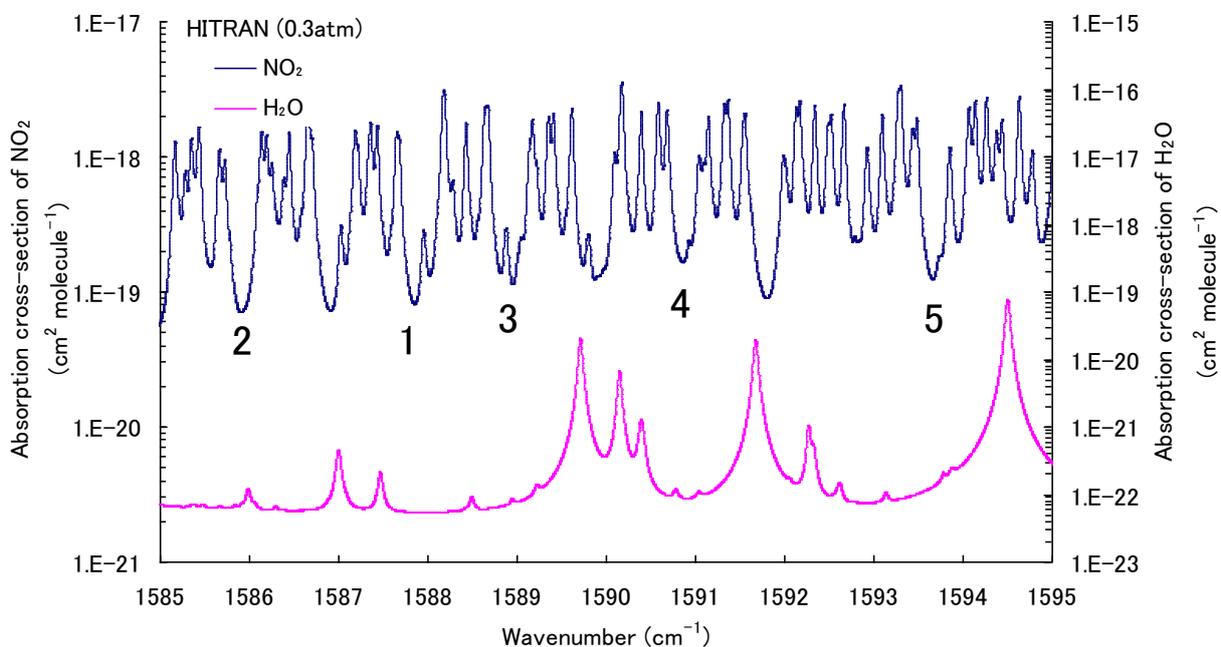
図(1)-27  $p$ -ニトロフェノールの吸収スペクトル。NIST chemistry webbook<sup>5)</sup>より。

表(1)-3  $p$ -ニトロフェノール計測の波数の候補。

	1	2	3	4	5
<b>波数 (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>1587.844</b>	<b>1585.888</b>	<b>1588.952</b>	<b>1590.864</b>	<b>1593.648</b>
<b><math>\text{NO}_2</math> (最大 10 ppm)</b>					
吸収断面積 ( $\text{cm}^2\text{ molecule}^{-1}$ )	8.12E-20	7.08E-20	1.13E-19	1.66E-19	1.25E-19
Absorbance	0.0003	0.0003	0.0004	0.0006	0.0005
<b><math>\text{CO}_2</math> (最大 1%)</b>					
吸収断面積 ( $\text{cm}^2\text{ molecule}^{-1}$ )	$\sim 1\text{E}-22$				
Absorbance	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004
<b><math>\text{H}_2\text{O}</math> (最大 10%)</b>					
吸収断面積 ( $\text{cm}^2\text{ molecule}^{-1}$ )	5.50E-23	6.95E-23	8.44E-23	8.90E-23	1.28E-22
Absorbance	0.0020	0.0026	0.0031	0.0033	0.0047
Absorbance ( $\text{NO}_2+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ )	0.0027	0.0032	0.0039	0.0043	0.0056
Absorbance ( $\text{NO}_2+\text{CO}_2$ )	0.0007	0.0006	0.0008	0.0010	0.0008



図(1)-28 HITRANデータベースから予測されるNO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oの吸収断面積。



図(1)-29 HITRANデータベースから予測されるNO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oの吸収断面積。1590 cm<sup>-1</sup>付近。図中の番号は表(1)-3にて候補に挙げた波数位置。

#### (5) FT-IRによるニトロメタンおよび*p*-ニトロフェノール計測についての検討

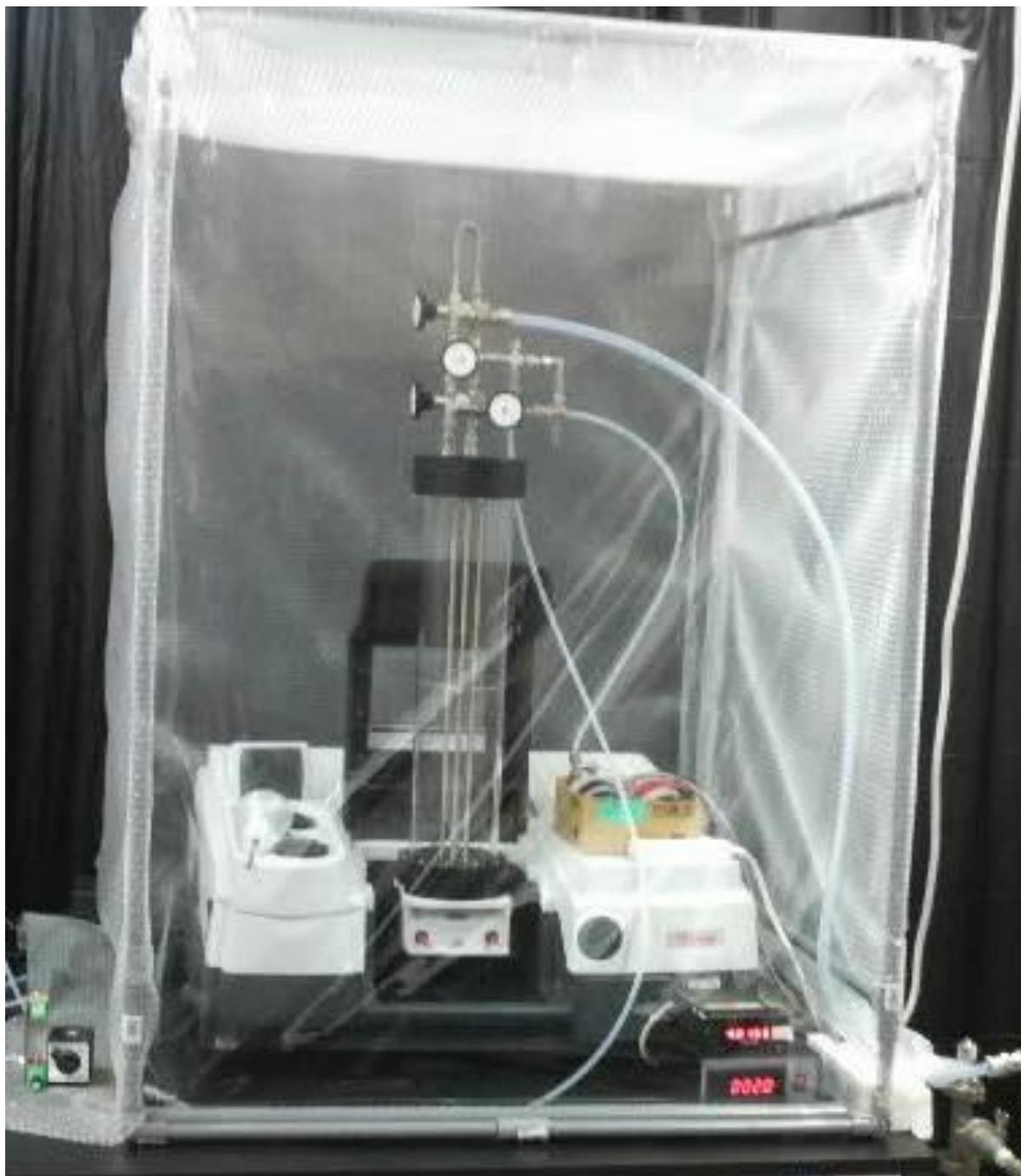
中赤外領域のcw-CRDSにて自動車排ガス中のニトロメタンおよび*p*-ニトロフェノールを精度よく計測するにあたり、それぞれの計測時におけるNO<sub>2</sub>やアセトン等の炭化水素の干渉物質の影響について定量的に検討する必要がある。交通安全環境研究所が所有している1600 cm<sup>-1</sup>付近が発振可能なcw-QCLによるニトロメタンの計測と、1350 cm<sup>-1</sup>付近が発振可能なcw-QCLによる*p*-ニトロフェノールの計測において必要なニトロメタンおよび*p*-ニトロフェノールの吸収断面積の見積もり、および干渉物質の吸収断面積を測定して排ガス中の濃度から吸光度を計算し、干渉物質の割合を定量的に見積もった。その上でニトロメタンおよび*p*-ニトロフェノールそれぞれに対する干渉物質の割合が最も少ない波数を探し出して、ニトロメタンおよび*p*-ニトロフェノールを計測する際の波数とした。

ニトロメタンの赤外領域の吸収断面積に関するデータは文献には存在しなかったため、25 mの長光路ガスセルを装備したガスセルーフーリエ変換型赤外分光計装置（FT-IR）による赤外吸収スペクトルの測定を行った。長光路ガスセルーFT-IR（Thermo Fisher Scientific社製、型番Nicolet 6700、波数分解能: 0.125 cm<sup>-1</sup>）を使用して既知濃度のニトロメタンの吸収スペクトルを計測し、その結果より吸収断面積を算出した。

図(1)-30に使用した長光路ガスセルーFT-IR装置の写真を示す。FT-IR装置には、White型長光路光学セルが装着されており、有効光路長は25 mとなっている。また、FT-IR装置及び長光路ガスセルは大気中の水蒸気由来H<sub>2</sub>Oの吸収の影響を防ぐためにFT-IR装置内部を窒素ガスにてパージし、また装置全体をビニールシートで覆い、覆い全体を窒素ガスにてパージした。さらにH<sub>2</sub>Oの吸収スペクトルを同波数領域で取得し、ニトロメタンの吸収スペクトルと比較することによりH<sub>2</sub>O由来の吸収を可能な限り差し引いた。

図(1)-31に計測用サンプルを作成したガスハンドリングラインを示す。ガスハンドリングラインは液体窒素トラップを経由しロータリーポンプで10<sup>-1</sup> Paまで真空排気する。計測用サンプルは、ガスハンドリングラインにて液体試薬（和光純薬、特級）を揮発させ、それを高純度窒素ガス（>99.999%）で希釈することにより500 ppmvのニトロメタンを10 Lのガス玉の中に作成した。調整したガス玉中のサンプルガスを長光路ガスセルに圧力0.1 atmで導入し、FT-IRにて赤外吸収スペクトルを計測した。1回の計測において650 cm<sup>-1</sup>から4000 cm<sup>-1</sup>までを15回スキャンし、その平均を取った。スペクトルの測定は2回行い、それぞれの結果が一致していることにより計測の妥当性を確認した。

FT-IRによる赤外吸収スペクトルの測定時の誤差については、サンプル作成時の濃度の誤差（数%程度）、計測の繰り返し誤差（<1%）、計測時のサンプル圧力に依存する吸光度のばらつき（数%）等を考慮して、10%と見積もった。計測した吸光度から計算したニトロメタンの吸収断面積を図(1)-32に示す。

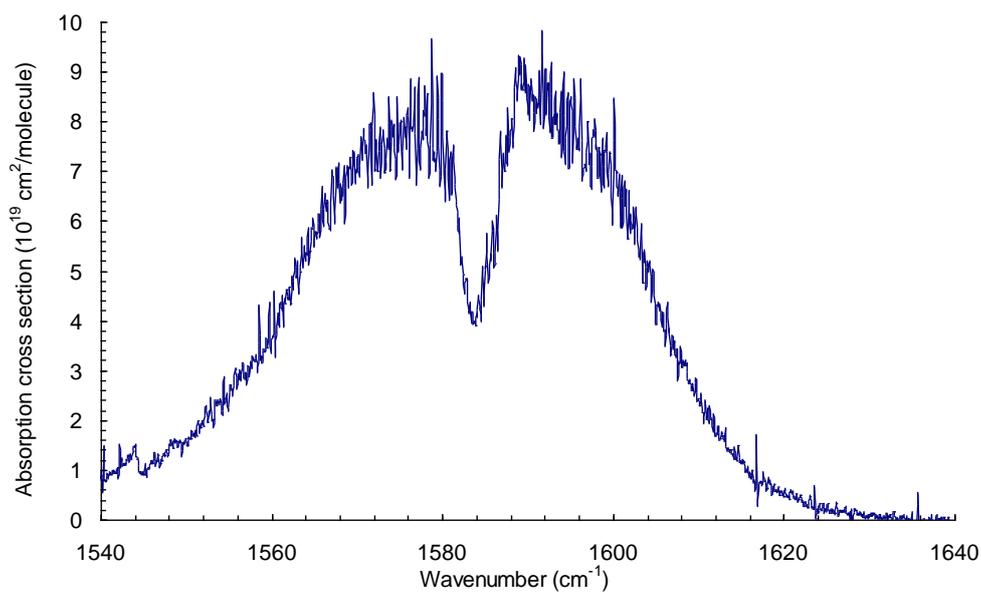


図(1)-30 ニトロメタンの吸光度計測に使用したFT-IR装置。気体サンプル計測用の25 mのWhite型長光路光学セルが取り付けられており、水蒸気の干渉影響を防ぐため、装置全体をビニールシートで覆い、内部を窒素ガスにてパージしている。



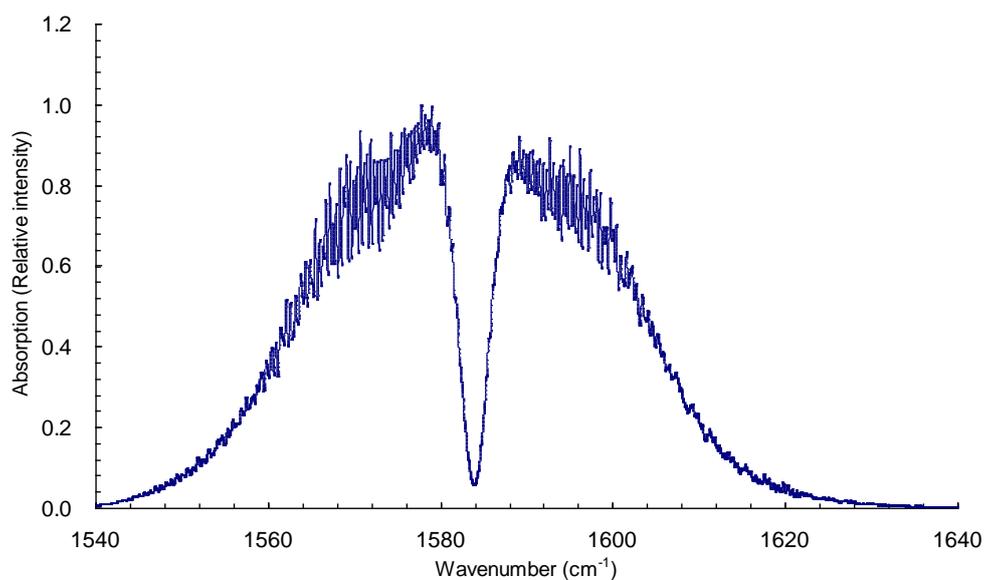
図(1)-31 FT-IRにて吸光度計測のためのサンプル作成に使用したガスハンドリングライン。写真中のダンボール箱に入っているのはガス玉。

吸光度から計算した吸収断面積を縦軸としたニトロメタンの $1540 \sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ での赤外吸収スペクトルを図(1)-32に示す。パージを行うことと、水由来のスペクトルを差し引くことにより水の干渉影響を抑えているが、若干、水由来の吸収が観測されている。



図(1)-32 FTIRにて計測した吸光度から算出したニトロメタンの吸収断面積。測定波数範囲1540 ~ 1640  $\text{cm}^{-1}$ 、温度298 K、圧力0.1 atm

1585  $\text{cm}^{-1}$ を中心とする吸収帯全体に対してのスペクトルのシミュレーション結果を図(1)-33に示す。この結果と図(1)-32の測定により得られた吸収スペクトルが概ね再現できていることから、吸収スペクトルにみられている吸収強度の凸凹は構造であると確認された。



図(1)-33 シミュレーションによるニトロメタンの吸収スペクトル。計算波数範囲1540 ~ 1640  $\text{cm}^{-1}$ 、温度298 K、圧力0.1 atm

*p*-ニトロフェノールについては、蒸気圧が低いため、常温でのガスハンドリングラインにて気体サンプルの作成が不可能だったので、FT-IRでの吸収断面積の計測ができなかった。そのため、文献により報告されている*o*-ニトロフェノールの吸収断面積 ( $0.82 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1} @ 1379 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>6)</sup>を用い、*p*-ニトロフェノールも同程度の吸収断面積であると推定し、吸収断面積を  $1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{molecule}^{-1}$  として吸光度を計算した。吸光度の計算においては、ニトロメタン、*p*-ニトロフェノールの計算共に温度は298 K、光路長はCRDSセル長の50 cmにて行った。

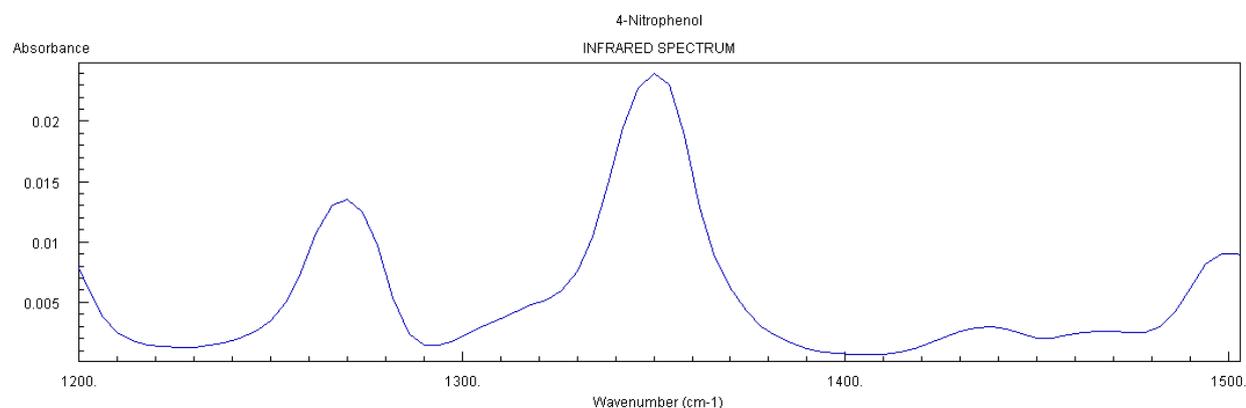
干渉物質は、HITRANデータベースにて吸収断面積を計算できる物質 (NO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>) に関してはデータベースを使用し、HITRANデータベースを利用できない物質は上記のFT-IRにてニトロメタン同様に吸光度を計測し、その結果より吸収断面積を計算した。干渉物質として考えられる物質はGC/MS、PTR-MS<sup>3)</sup>、および真空紫外一光子イオン化飛行時間質量分析計 (VUV-SPI-TOFMS)<sup>7)</sup>による測定結果から下記の物質を選択し吸収スペクトルをFT-IRにて計測し、吸収断面積を計算した。

- 1-3-5 トリメチルベンゼン
- アセトン
- ベンゼン
- シクロヘキサン
- エチルベンゼン
- メチルシクロヘキサン
- *m*-キシレン
- *n*-ヘキサン
- ニトロベンゼン
- ニトロメタン (*p*-ニトロフェノール計測時の干渉物質)
- スチレン
- トルエン

排ガス中のニトロメタン、ニトロフェノール (*o*-、*p*-混合体) の混合比に関しては、PTR-MS<sup>3)</sup>にて測定されている最大混合比、干渉物質に関してはFT-IRおよびVUV-SPI-TOFMS<sup>7)</sup>にて計測した混合比をCVSにて希釈した後の混合比に換算した。ニトロメタンと*p*-ニトロフェノールの干渉物質中、H<sub>2</sub>Oの混合比に関しては、ニトロメタン計測時にはメンブレンドライヤにてH<sub>2</sub>Oを除去することが可能であり、サンプル流量2 SLM時のドライヤの露点-40°Cの飽和水蒸気量を使用したのに対し、*p*-ニトロフェノール計測時にはドライヤへの吸着により使用できないので排ガス中の混合比をそのまま使用した。また、炭化水素類についてはアセトン (10 ppbv)、ベンゼン (10 ppbv)、スチレン (2 ppbv)、トルエン (2 ppbv)、および*p*-ニトロフェノール計測時においてはニトロメタン (50 ppbv) を干渉物質として考慮した。その他の干渉物質に関しては、ニトロメタンおよび*p*-ニトロフェノールそれぞれの計測時の干渉が無視できることが判明したので、以後考慮していない。

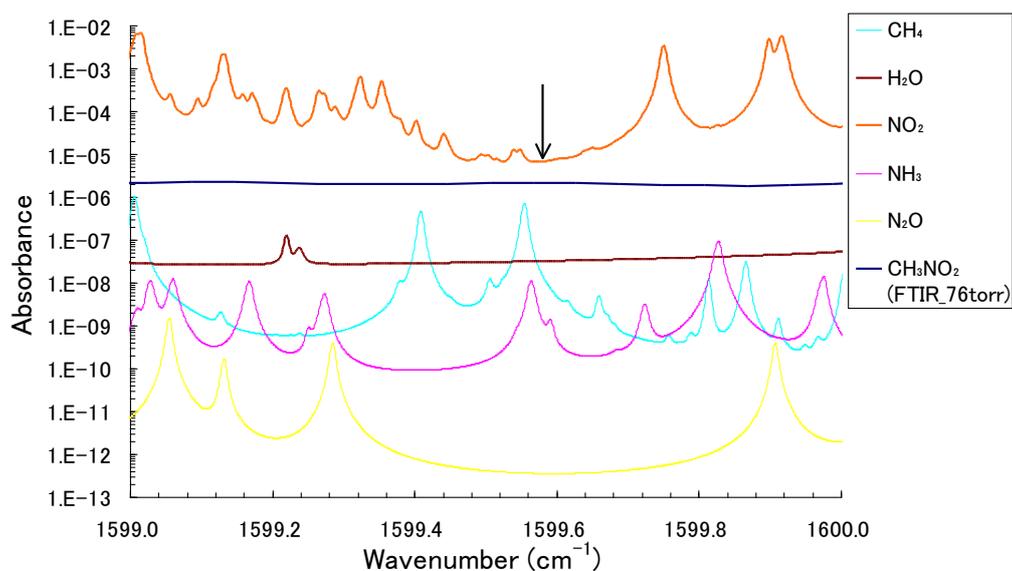
計測波数については、ニトロメタンは図(1)-32及び図(1)-33に示した計測結果やシミュレーション結果より1600 cm<sup>-1</sup>付近に、*p*-ニトロフェノールについては図(1)-34に示したNIST chemistry webbook<sup>5)</sup>の吸収スペクトルより1350 cm<sup>-1</sup>付近に大きな吸収があることがわかっているので、その

付近にて干渉物質の影響が最も少ない波数を選択した。

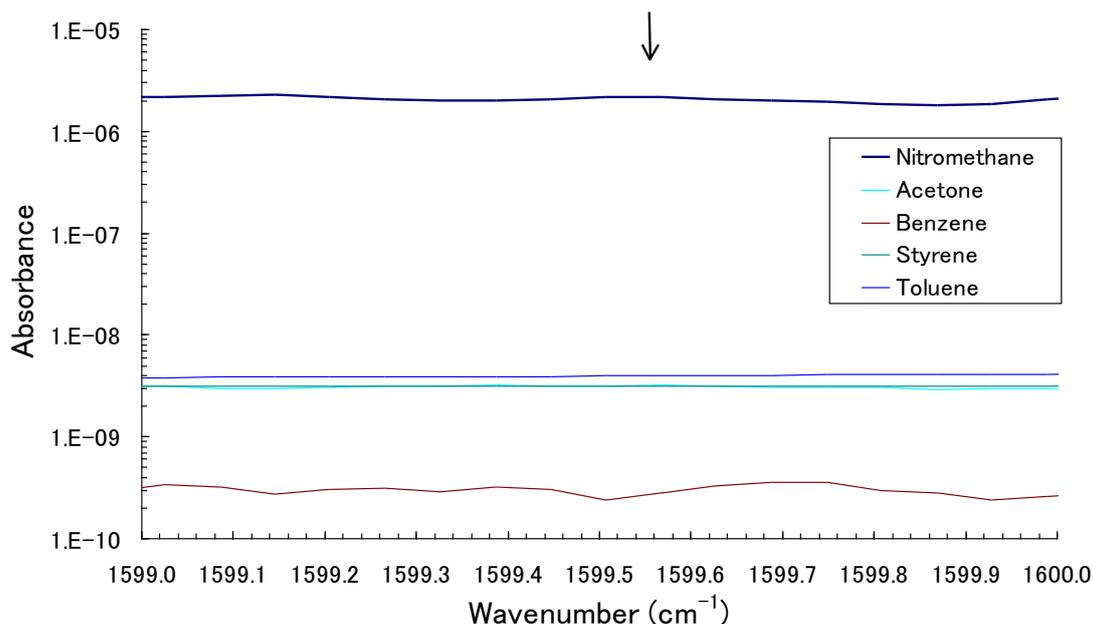


図(1)-34 *p*-ニトロフェノールの吸光度のスペクトル。波数範囲1200 ~ 1500 cm<sup>-1</sup>。NIST chemistry webbook<sup>5)</sup>より。

全圧0.05 atmにおける1599 ~ 1600 cm<sup>-1</sup>のニトロメタンおよび干渉物質 (CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>Oおよびアセトン、ベンゼン、スチレン、トルエン) の吸収スペクトルを図(1)-35と図(1)-36に示す。図(1)-35と図(1)-36より1599.6 cm<sup>-1</sup>付近においてより干渉物質の影響が最も少ないことがわかる。図(1)-36のデータについてはFT-IR測定で得られた吸収スペクトルのデータを用いている。



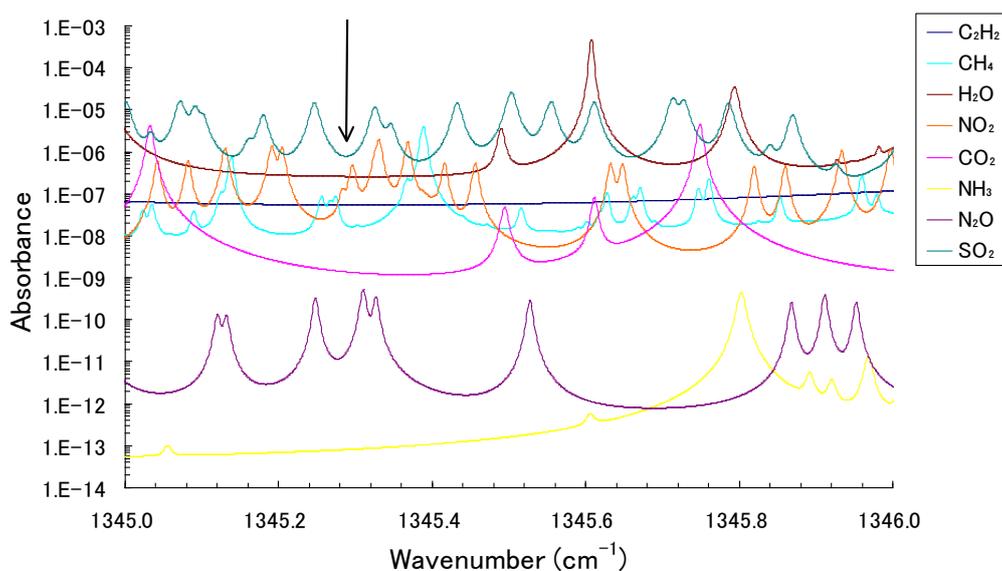
図(1)-35 1599 ~ 1600 cm<sup>-1</sup>での全圧0.05 atmにおけるニトロメタン及び干渉物質 (CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>O) の吸光度。矢印はニトロメタン計測に使用した波数1599.58 cm<sup>-1</sup>。



図(1)-36 1599 ~ 1600  $\text{cm}^{-1}$ での全圧0.05 atmにおけるニトロメタン及び干渉物質（アセトン、ベンゼン、スチレン、トルエン）の吸光度。矢印はニトロメタン計測に使用した波数1599.6  $\text{cm}^{-1}$ 。

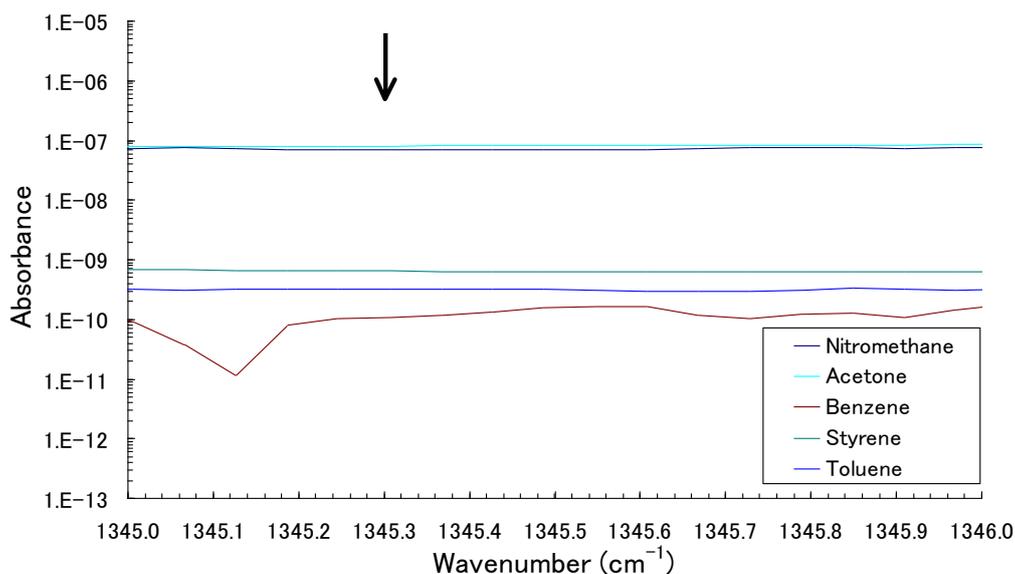
同様に、図(1)-37および図(1)-38に全圧0.05 atm、1345 ~ 1346  $\text{cm}^{-1}$ の範囲での

-ニトロフェノール計測時の干渉物質の吸収スペクトルを示す。*p*-ニトロフェノールの吸収スペクトルはFTIR、HITRANのいずれでも得られなかったため図(1)-37および図(1)-38には載せていない。



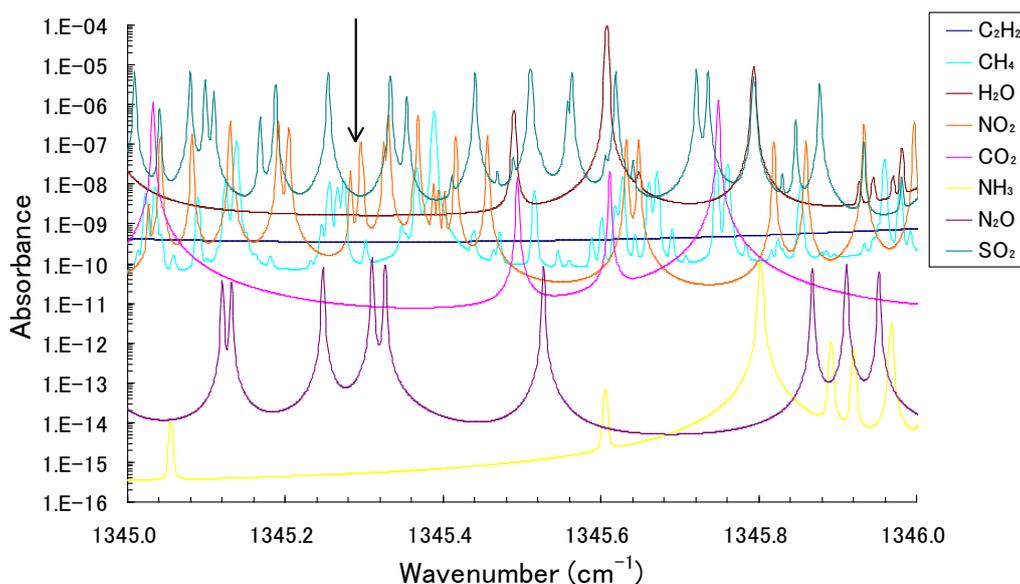
図(1)-37 1345 ~ 1346  $\text{cm}^{-1}$ での全圧0.05 atmにおける干渉物質 ( $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_2$ ) の吸光度。矢印は

-ニトロフェノール計測に使用した波数1345.3  $\text{cm}^{-1}$ 。

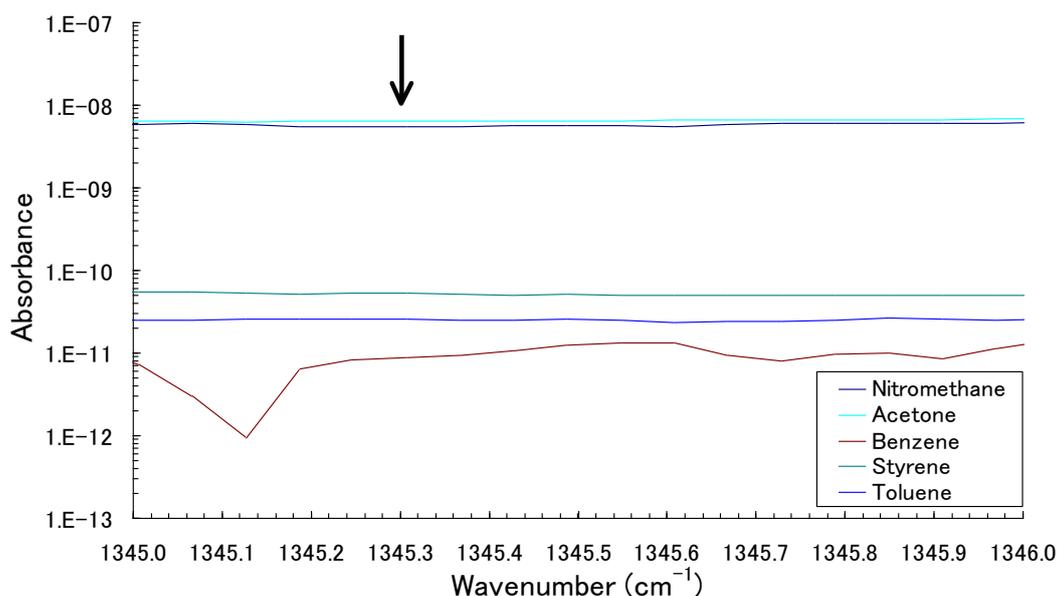


図(1)-38 1345 ~ 1346  $\text{cm}^{-1}$ での全圧0.05 atmにおける干渉物質（アセトン、ベンゼン、スチレン、トルエン）の吸光度。矢印はニトロフェノール計測に使用した波数1345.3  $\text{cm}^{-1}$ 。

図(1)-37および図(1)-38から全圧0.05 atmにおいては干渉物質による影響が大きいことが予測される。そこで、圧力を下げ、全圧0.004 atm、1345~1346  $\text{cm}^{-1}$ の範囲での*p*-ニトロフェノール計測時の干渉物質の吸収スペクトルを示す。図(1)-39および図(1)-40より*p*-ニトロフェノールの計測においては1345.3  $\text{cm}^{-1}$ にて最も干渉物質の影響が少なくなることが判明した。



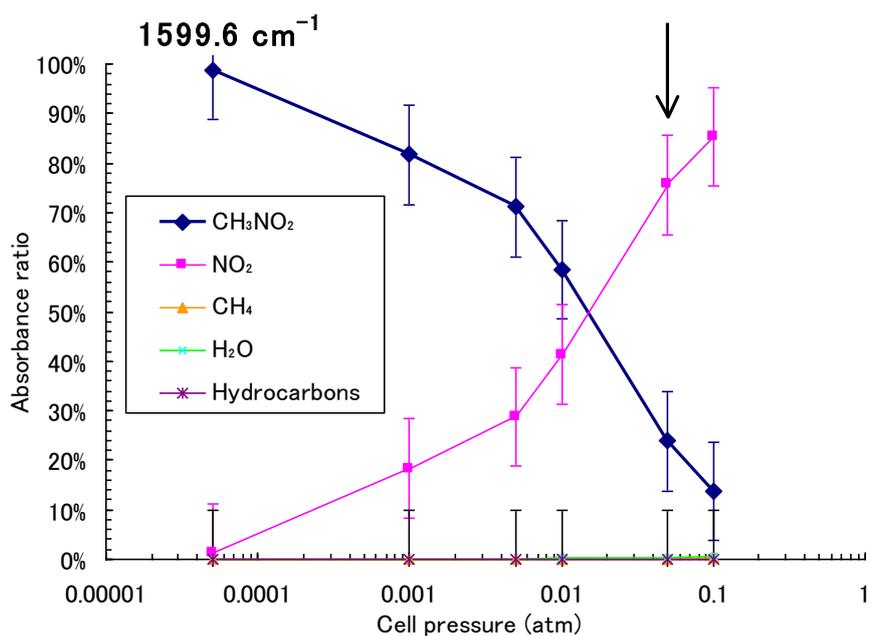
図(1)-39 1345 ~ 1346  $\text{cm}^{-1}$ でのサンプル圧力0.004 atmにおける干渉物質（ $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_2$ ）の吸光度。矢印は*p*-ニトロフェノール計測に使用した波数1345.3  $\text{cm}^{-1}$ 。



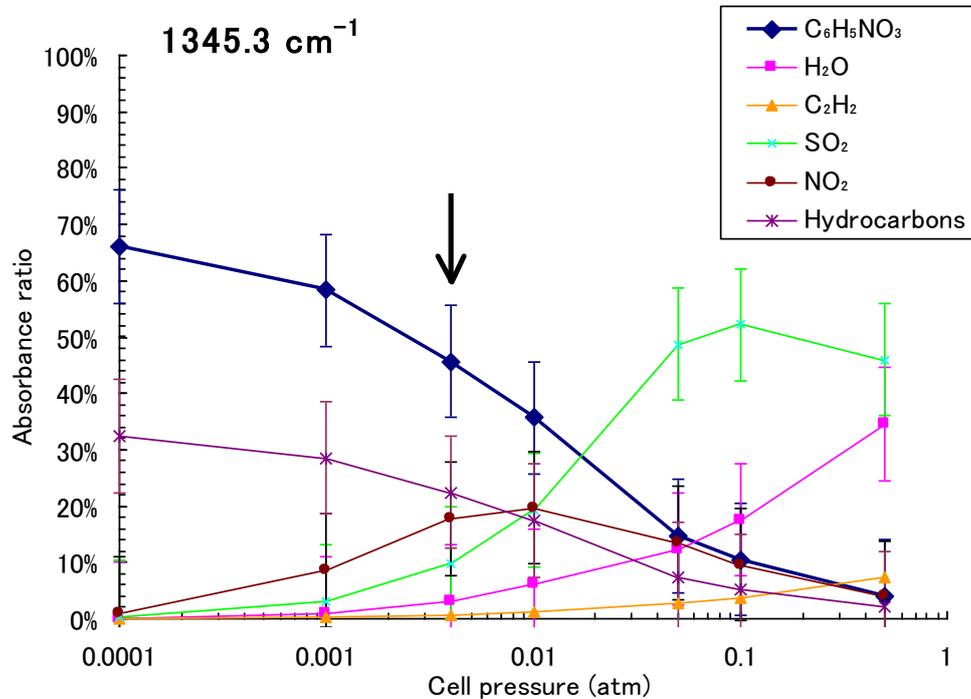
図(1)-40 1345 ~ 1346  $\text{cm}^{-1}$ でのサンプル圧力0.004 atmにおける干渉物質（アセトン、ベンゼン、スチレン、トルエン）の吸光度。矢印はニトロフェノール計測に使用した波数1345.3  $\text{cm}^{-1}$ 。

圧力を下げることにより吸収スペクトルの圧力広がりを抑えることができ、ニトロ化合物と干渉物質の吸収のピークを分離できることが予想されるので、圧力に対する干渉物質の影響を見積もった。図(1)-41および図(1)-42にそれぞれ全圧を変化させた時のニトロメタン、*p*-ニトロフェノール、およびそれぞれの干渉物質の吸光度の変化を示す。これらの図より、サンプル圧力を低下させることにより干渉物質の影響を低減することができることがわかるが、圧力を下げるとニトロ化合物自体の吸収強度も小さくなる。そこで、cw-CRDS装置のニトロメタンおよびニトロフェノールの検出限界から計測可能な圧力の下限值を見積もったところ、ニトロメタン計測時は0.05 atm、*p*-ニトロフェノール計測時は0.004 atmとなった。その時のニトロ化合物および干渉物質の吸光度の割合を図(1)-40および図(1)-41にて矢印で示す。

表(1)-4および表(1)-5にそれぞれニトロメタン、*p*-ニトロフェノール及び干渉物質の排ガス中の混合比、吸光度とその割合を示す。表(1)-4と表(1)-5に掲載していない干渉物質はその吸光度の割合が0.1%未満である。また表(1)-5における*p*-ニトロフェノールの吸光度は、報告値がある*o*-ニトロフェノールの吸収断面積から計算した値を記載した。表(1)-4と表(1)-5より最も良い計測条件としては、ニトロメタン計測に関しては波数1599.6  $\text{cm}^{-1}$ 、サンプル圧力0.05 atmで、その時得られたシグナルの約24%がニトロメタン由来であることがわかる。*p*-ニトロフェノールに関しては計測波数1345.3  $\text{cm}^{-1}$ 、サンプル圧力0.004 atmで、シグナルの約45%がニトロフェノール由来である。



図(1)-41 1599.6 cm<sup>-1</sup>におけるニトロメタン及び干渉物質の吸光度の割合の圧力依存性。矢印はサンプル圧力0.05 atm。



図(1)-42 1345.3 cm<sup>-1</sup>におけるニトロフェノール及び干渉物質の吸光度の割合の圧力依存性。矢印はサンプル圧力0.004 atm。

表(1)-4 計測波数1599.6 cm<sup>-1</sup>、サンプル圧力0.05 atmにおけるニトロメタン及び干渉物質の混合比、吸光度とその割合

物質	混合比	吸光度 (10 <sup>-6</sup> )	割合 (%)
ニトロメタン	50 ppbv	4.2	24
NO <sub>2</sub>	5 ppmv	24	75
H <sub>2</sub> O	148 ppmv <sup>(a)</sup>	0.2	<1
CH <sub>4</sub>	2 ppmv	<0.1	<1
炭化水素類	<sup>(b)</sup>	0.5	<0.1

<sup>(a)</sup>メンブレンドライヤ使用時

<sup>(b)</sup>各炭化水素混合比は本文中にて記述

表(1)-5 計測波数1345.3 cm<sup>-1</sup>、サンプル圧力0.004 atmにおけるニトロフェノール及び干渉物質の混合比、吸光度とその割合

物質	混合比	吸光度 (10 <sup>-6</sup> )	割合 (%)
ニトロフェノール	5 ppbv	2.5	~ 45
NO <sub>2</sub>	5 ppmv	5.2	~ 20
SO <sub>2</sub>	100 ppbv	0.5	~ 10
H <sub>2</sub> O	0.2 %	0.2	数%
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5 ppmv	<0.1	<1%
CH <sub>4</sub>	2 ppmv	<0.1	<1%
炭化水素類	<sup>(a)</sup>	1.1	~ 20

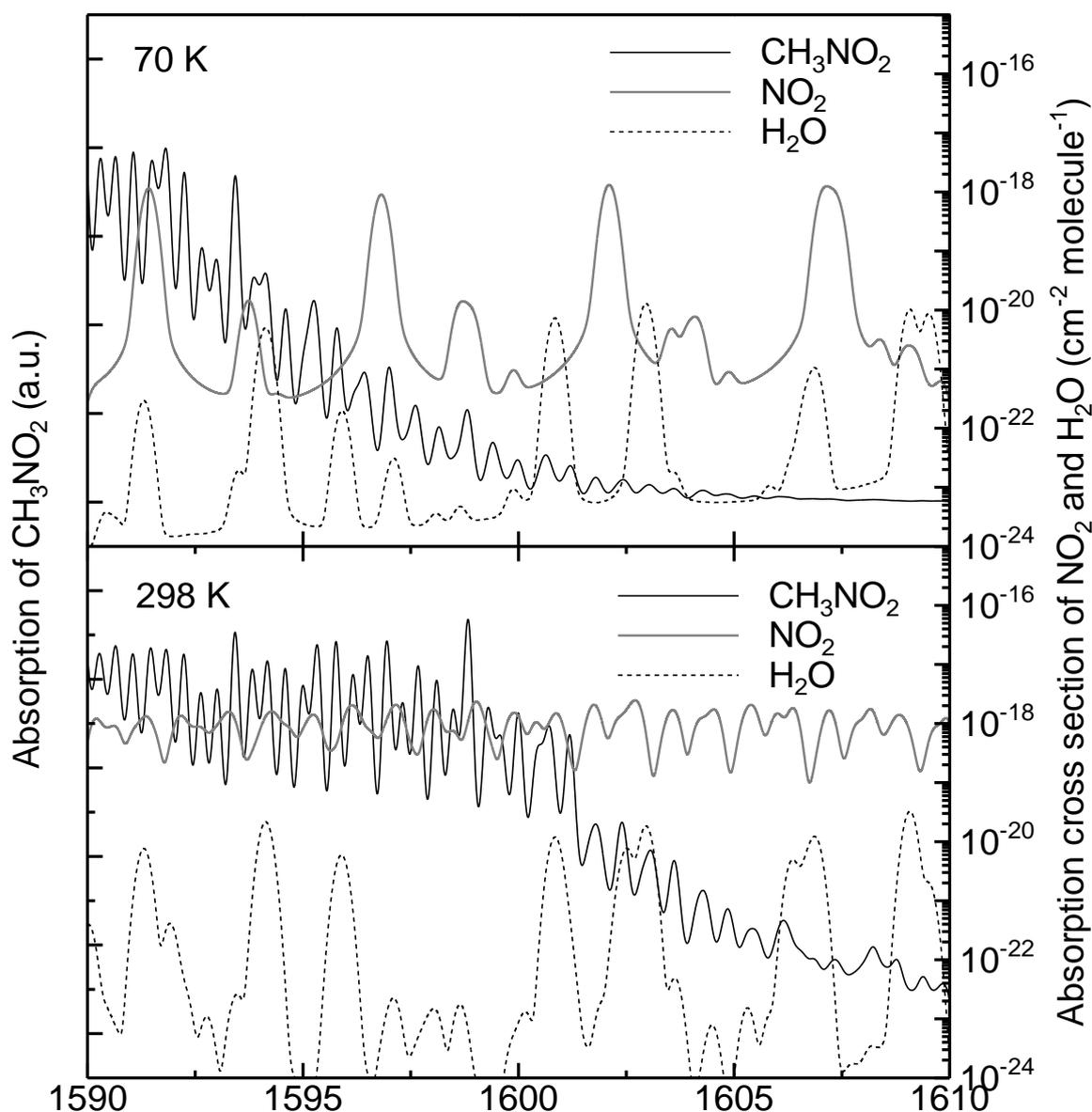
<sup>(a)</sup>各炭化水素混合比は本文中にて記述

ニトロメタン計測に関しては波数1599.6 cm<sup>-1</sup>、サンプル圧力0.05 atmの条件ではNO<sub>2</sub>による干渉影響が大きい。これに対しては、380 nm付近のLEDを光源として用いたNO<sub>2</sub>計用に開発された光コンバータによりNO<sub>2</sub>を光分解して濃度を下げ、その干渉影響を低減できる可能性がある。

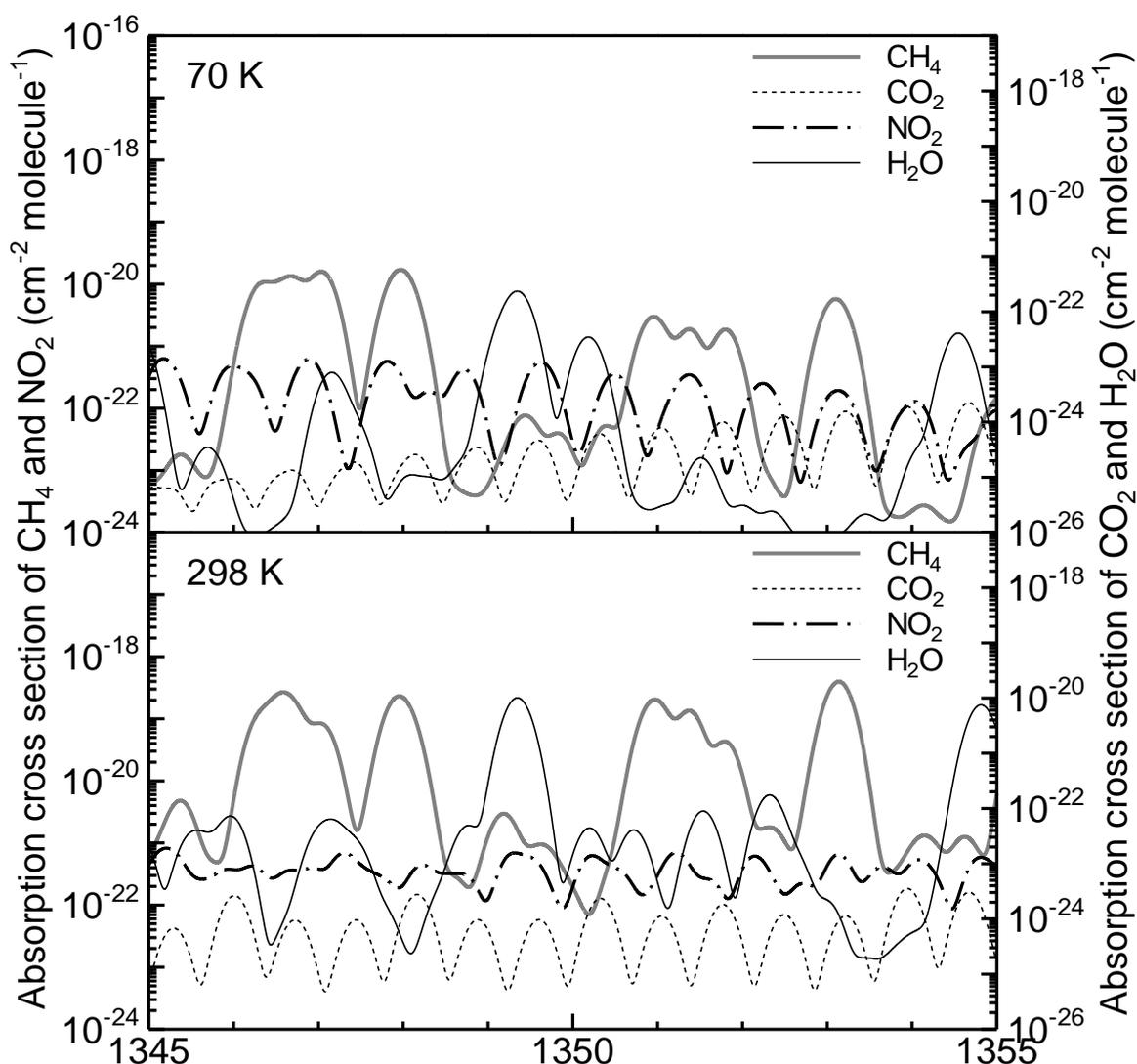
#### (5) 分子線を用いた場合のニトロメタンおよび*p*-ニトロフェノールの測定検討

CRDS装置によるNO<sub>x</sub>の計測において、水の干渉影響を取り除くためにメンブレンドライヤを用いて対応した。しかし、蒸気圧が低い物質については、ドライヤ壁面での吸着の影響が考えられる。分子線としてCRDS装置に排気ガスを導入することにより分子の回転温度を冷却すれば、水等の干渉影響を極めて小さくすることが可能であると考えられる。図(1)-43はガス温度70 Kおよび298 Kにおけるニトロメタン、水、NO<sub>2</sub>の1590 ~ 1610 cm<sup>-1</sup>の領域のシミュレーションによって得られた吸収スペクトルである。分子線を用いる場合は、1592.5 cm<sup>-1</sup> 付近を検出波長として選択することによりNO<sub>2</sub>と水の干渉影響を抑えることができることがわかる。自動車排ガス中で検出されて

いる*p*-ニトロフェノールは $1350\text{ cm}^{-1}$ に強い赤外吸収を持つ。この吸収帯について干渉ガスである $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、水の影響をガス温度 $70\text{ K}$ および $298\text{ K}$ について検討した。その結果を図(1)-44に示す。これらの結果からも分かるように、サンプルガスを分子線にして装置に導入することにより、ガス温度が冷却され低回転状態に分子が局在化されることでメタンと水等の干渉影響を1桁小さくすることが出来る。しかしながら、分子線でCRDS装置に排ガスを導入した場合の問題として、流通型のセルにガスを導入する場合に比べ光路上のガス全量が減少することが挙げられる。装置を設計する際には、光路上でのガス全量が流通型のセルと同レベルになるようにガス導入系と排気系を最適化する必要がある。



図(1)-43 70 Kおよび298 Kにおけるニトロメタン、水、 $\text{NO}_2$ の $1590\sim 1610\text{ cm}^{-1}$ での吸収スペクトルシミュレーション結果



図(1)-44 *p*-ニトロフェノール計測の干渉ガスであるCH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、およびH<sub>2</sub>Oの70 Kと298 Kにおける1345 ~ 1355 cm<sup>-1</sup>領域の吸収断面積のシミュレーション結果。

## 5. 本研究により得られた成果

### (1) 科学的意義

CRDSを基盤とした可搬型のNO、NO<sub>2</sub>高感度計測装置を開発し、ディーゼル車を用いた自動車排気ガス計測を実施し、排気ガス計測に求められる感度・選択性・時間分解能・長時間安定性を持つことが実証された。また、自動車排気ガス中の主要ニトロ化合物であるニトロメタンおよび*p*-ニトロフェノールを選択的にかつppbvレベルで高感度・高精度に計測可能であることが実証できた。本研究成果は他のニトロ化合物の計測にも応用可能であり、排気ガス計測分野や分析化学分野の研究発展を促すものである。

## (2) 環境政策への貢献

本研究成果であるCRDS装置による自動車排ガス中のNO<sub>x</sub>計測については、日本自動車技術会、大気環境学会、大気化学討論会、燃焼シンポジウム等の関連学会で、成果の広報・普及に努めた。

## 6. 国際共同研究等の状況

「特に記載すべき事項はない」

## 7. 研究成果の発表状況

### (1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

- 1) H. Sumizawa, H. Yamada, K. Tonokura: 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, H. Sumizawa, H. Yamada, and K. Tonokura: Real-time measurement of nitrogen dioxide in vehicle exhaust gas by mid-infrared cavity ring-down spectroscopy, *Appl. Phys. B*, **105**, 923-931 (2011).
- 3) Y. Yamamoto, Y. Kambe, H. Yamada, and K. Tonokura: Measurement of volatile organic compounds in vehicle exhaust using single photon ionization time-of-flight mass spectrometry, *Anal. Sci.* **28**, 385 (2012).

<その他誌上発表（査読なし）>

「特に記述すべき事項はない」

### (2) 口頭発表（学会等）

- 1) 住澤 寛史・坂本 陽介・山田 裕之・戸野倉 賢一、“中赤外量子カスケードレーザーを用いた自動車排気ガス中の窒素酸化物計測”、第15回大気化学討論会、つくば (2009)
- 2) 住澤 寛史・坂本 陽介・山田 裕之・戸野倉 賢一、“中赤外量子カスケードレーザーを用いた自動車排気ガス中の一酸化窒素計測”、第47回燃焼シンポジウム、札幌 (2009)
- 3) H. Sumizawa, H. Yamada, Y. Yamamoto, and K. Tonokura “Real time monitoring of NO<sub>x</sub> in automotive exhaust gas by mid infrared cavity ring-down spectroscopy”, 33<sup>rd</sup> International Symposium on Combustion, China (2010)
- 4) 山本征生・戸野倉賢一・山田裕之、“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)
- 5) 山本征生・戸野倉賢一・山田裕之、“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)
- 6) 山本征生・戸野倉賢一・山田裕之、“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)

- 7) 山本征生・山田裕之・戸野倉賢一、“レーザー吸収分光法による自動車排気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、宇治 (2011)
- 8) 山本征生・山田裕之・戸野倉賢一、“レーザー吸収分光法による自動車排気ガス中の窒素酸化物の排出挙動追跡”、第7回エアロゾル学会若手フォーラム、東京 (2011)

### (3) 出願特許

「特に記述すべき事項はない」

### (4) シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

「特に記載すべき事項はない」

### (5) マスコミ等への公表・報道等

「特に記載すべき事項はない」

### (6) その他

「特に記載すべき事項はない」

## 8. 引用文献

- 1) A. O'Keefe and D. A. G. Deacon, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 2544 (1988).
- 2) L. S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D.C. Benner, M. Birk, L. R. Brown, M. R. Carleer, C. Chackerian Jr., K. Chance, L. H. Coudert, V. Dana, V. M. Devi, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, J.-M. Hartmann, K. W. Jucks, A. G. Maki, J.-Y. Mandin, S. T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, J. Tennyson, R. N. Tolchenov, R. A. Toth, J. V. Auwera, P. Varanasi, and G. Wagner, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **96**, 139 (2005).
- 3) 関本奏子・猪俣敏・谷本浩志・藤谷雄二・山田裕之・堀重雄・下野彰夫・疋田利秀, 大気環境討論会要旨集, P-36、南大沢 (2010)
- 4) C. Pal, A. Hazra, P. N. Ghosh, and R. J. Kshirsagar, *J. Mol. Spectrosc.* **407**, 165 (1997).
- 5) <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- 6) S. Jagiella and F. Zabel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 5036 (2007).
- 7) Y. Yamamoto, Y. Kambe, H. Yamada, and K. Tonokura, *Anal. Sci.* **28**, 385 (2012).

## (2) 自動車用ニトロ化合物計測装置の開発および排出実態に関する研究

交通安全環境研究所 環境研究領域

山田裕之

平成21～22年度累計予算額：42,500千円（うち、平成22年度予算額：9,839千円）

予算額は、間接経費を含む。

【要旨】本研究では従来の赤外吸収分光法をさらに高感度化するキャビティーリングダウン(CRDS)赤外吸収分光法を自動車排出ガスに応用し、ニトロ化合物のリアルタイム計測法を確立すること、および開発した方法により様々な自動車から排出されるニトロ化合物を評価することを目的とする。

プロジェクトの初年度に当たる平成21年度の結果によると、ディーゼルトラックの排出ガス中に含まれるニトロ化合物としては、ニトロフェノール類、ニトロメタンが計測された。したがって、ニトロメタン、ニトロフェノールを計測対象とする初期型CRDS計測装置を平成22年度に開発し、その性能を評価した。その結果を踏まえ改良型CW-CRDS装置の開発、評価を平成23年度に実施した。これらの開発に必要な装置校正、前処理装置、測定波長に関しては、東大の研究成果を利用し使用を決定した。本方式により実用化され、長時間の排出ガス計測が可能な装置としては本プロジェクトが世界初めてである。

改良型CW-CRDS装置の性能評価を行った結果、NO<sub>2</sub>、ニトロメタン、*p*-ニトロフェノールの検出限界がそれぞれ2 ppbv, 3 ppbv, 5 ppbvと非常に高感度に計測可能であることが確認された。排出ガスには様々な成分が含まれており、それらによる干渉が懸念される。水、NO<sub>2</sub>による干渉は、ドライヤ、NO<sub>2</sub>光分解コンバータ等で除去可能なことが確認されると共に、炭化水素成分に関しては代表58成分に関して問題が無いことを確認した。また、*p*-ニトロフェノール測定時の異性体である*o*-ニトロフェノールの干渉は、蒸気圧の違いを利用した、配管温度の異なる条件での計測結果の比較により十分に除去ができることを確認した。

実際の排出ガス測定に関して、得られた測定対象物質の排出プロファイルはS2-06で実施されている国立環境研究所のグループのPTR-MSの結果とよく一致しており、それぞれの測定結果が信頼できるものであることが確認された。

現在の自動車沿道の有害物質の主な原因と考えられる新短期規制適合車両からのニトロメタン、*p*-ニトロフェノールの排出は、NO<sub>2</sub>の測定結果、健康影響を基にそれと比較する形で行った影響調査では特に問題ないレベルであることが確認された。

より新しい規制である新長期規制適合車両からの排出を確認したところ、規制物質であるNO<sub>x</sub>に関しては、新短期規制適合車両より低い、その中で毒性の高いNO<sub>2</sub>は同等、ニトロメタンに関しては50倍程度の増加が確認された。このように、規制物質を減らすために付けられた装置が未規制有害物質を増加させるというケースがあることが本プロジェクトにより確認された。

【キーワード】自動車排出ガス、ニトロメタン、ニトロフェノール、赤外吸収分光法、連続発振キャビティーリングダウン分光法

## 1. はじめに

自動車の排出ガス規制は年々厳しくなっているが、規制項目以外の有害物質の排出増加が懸念されている。このような未規制物質の中で、ニトロ化炭化水素が注目されている。特にニトロフェノールは、高い急性毒性、生殖器官への影響、変異原性があり、自動車排気からの排出が確認されている<sup>1)2)</sup>。これらのニトロ芳香族炭化水素は窒素酸化物と芳香族が混在する条件で生成する。ガソリンの場合は燃料中に多量の芳香族化合物が含まれており、ディーゼルエンジンで排出されるすすの前駆体は芳香族化合物である。これらの芳香族化合物が、燃焼により生成した窒素酸化物と反応しニトロ芳香族炭化水素が排出されることが考えられる。最も注意が必要なのが、近年の厳しい規制に適合するために、燃焼で生成した窒素酸化物を後処理で削減している尿素選択触媒還元（SCR）、ディーゼル粒子NO<sub>x</sub>低減システム（DPNR）等の最新のシステムを搭載した車両である。これらのシステムでは反応活性の高い条件を作り出して窒素酸化物を分解しているが、この条件で未規制のニトロ芳香族炭化水素も多量に生成されている危険がある。

一般的に排出ガス中の粒子に付着したニトロ芳香族炭化水素は溶媒抽出後、液体クロマトグラフを用いて分析が行われるが、本手法には様々な問題点があり新たな測定法の開発が急務である。新測定法に求められる第一条件は、リアルタイム計測が可能であることである。現在行われている方法では、自動車排ガスは時々刻々運転条件により変化するのに対して、様々な運転条件（負荷、エンジン回転）からなる走行モード全体での平均排出量としての検出しかできない。つまり、ある特定の運転条件で大量の有害物質が排出されているが、その他の条件で排出されないためモード全体の平均値として低い排出レベルとなっている場合に危険性を過小評価する結果となる。また、分析には数日単位の時間がかかるため、分析できるサンプル数が制限される。加えて開発された装置が広く使用され社会的に貢献するには、極力簡便な構造、システムでなければならない。

ニトロ化合物以外の近年の自動車排出ガスの懸案としては、窒素酸化物はNO<sub>x</sub>として総量で規制されているが、物質ごとに環境影響が異なるため、化学種ごとの排出実態把握が必要とされている点がある。NO<sub>x</sub>の中で、NO<sub>2</sub>は人体に対して強い急性毒性がある一方で、N<sub>2</sub>Oは地球温暖化原因物質であり、それぞれの環境影響は大きく異なる。そのためNO<sub>x</sub>総量が減少したとしても、各物質が一様に減少しているとは限らず、排出ガス規制が大気環境改善に所定の効果を上げない可能性がある。特に、上記で注目した新たな後処理装置を装着した車両では、排出ガスのNO、NO<sub>2</sub>比が従来のディーゼルエンジンからの排出ガスと大きく異なるとの報告もある<sup>3)</sup>ので、N<sub>2</sub>Oも含め排出ガス中のNO<sub>x</sub>構成種の調査を行う必要がある。

## 2. 研究開発目的

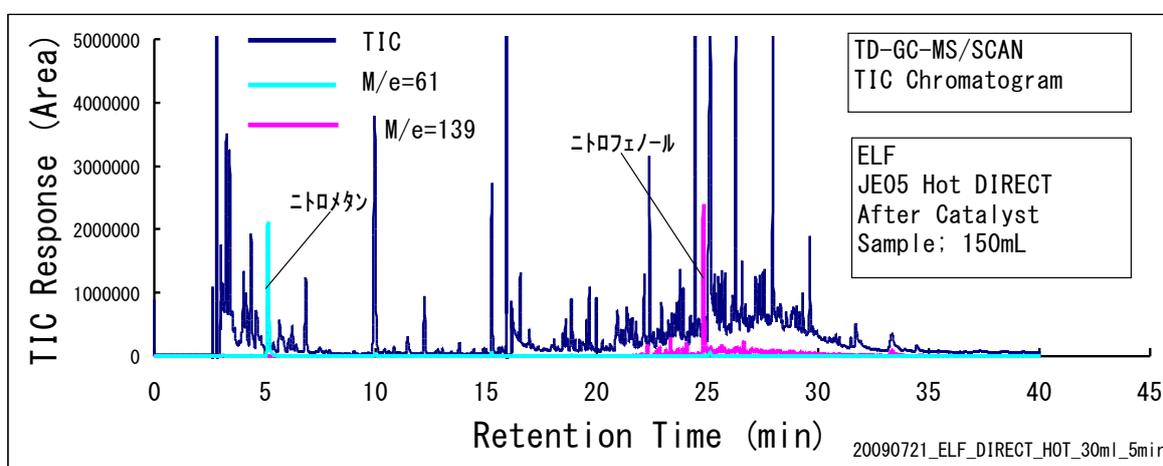
本研究では、自動車排出ガス中に含まれるニトロ化合物の検出が可能な計測器を開発し、さまざまな車両からの排出実態調査を行う。検出器は赤外レーザーを光源とした、キャビティリングダウン(CRDS)赤外吸収分光法を原理とするものとする。平成22年度は本方式による計測装置を作成し、その性能を確認する。また、この装置を用いて自動車排出ガス中のニトロメタン計測を行う。さらには本プロジェクト開始時から掲げてきた、ニトロフェノール類の計測も試みる。

## 3. 研究開発方法

### (1) 初期型CW-CRDS装置の開発

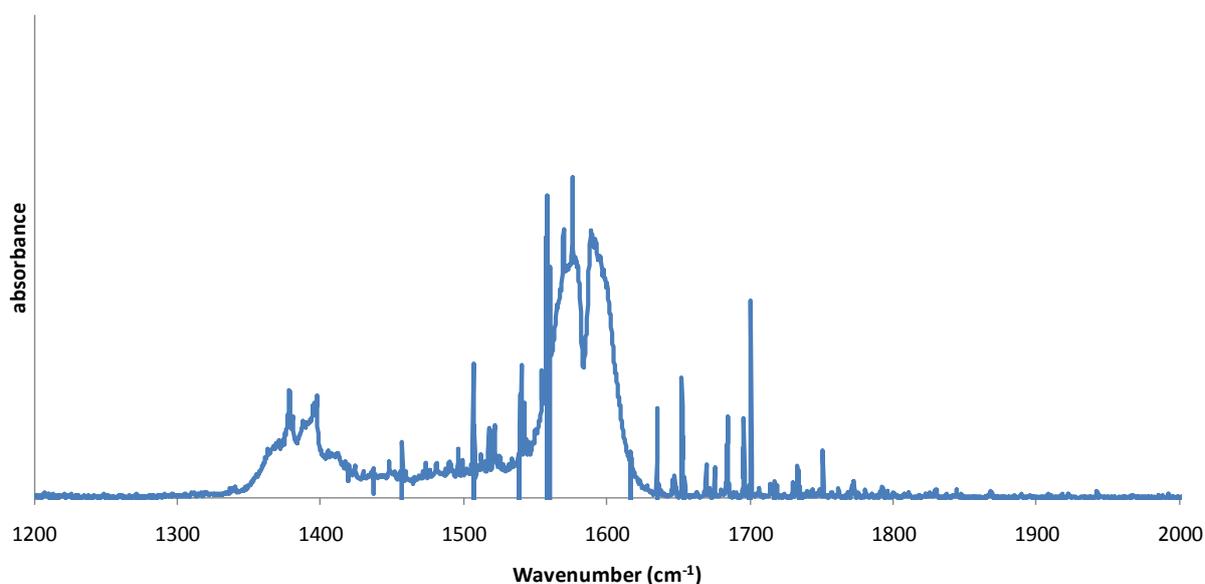
平成22年度の研究において、初期のCW-CRDS装置開発を行った。本節ではその当時の結果について示す。この初期型の装置は、平成21年度の研究においてディーゼルトラックの排出ガスに含まれるニトロ化合物として存在が確認された、ニトロメタン、ニトロフェノール類の中で、最初のターゲット物質をニトロメタンとした。この平成21年度に実施した自動車排出ガスのGC-MS分析の際の確認されたピークを図(2)-1に示す。

ニトロメタンの計測を行う波長を決定するために、FTIR分光計測装置を用いてニトロメタンのスペクトルを取得した。その結果ニトロメタンは $1600\text{ cm}^{-1}$ 付近に強い吸収を持つことが確認されたため、この波長近辺を用いることとした。図(2)-2にFTIR分光装置により取得したスペクトルを示す。

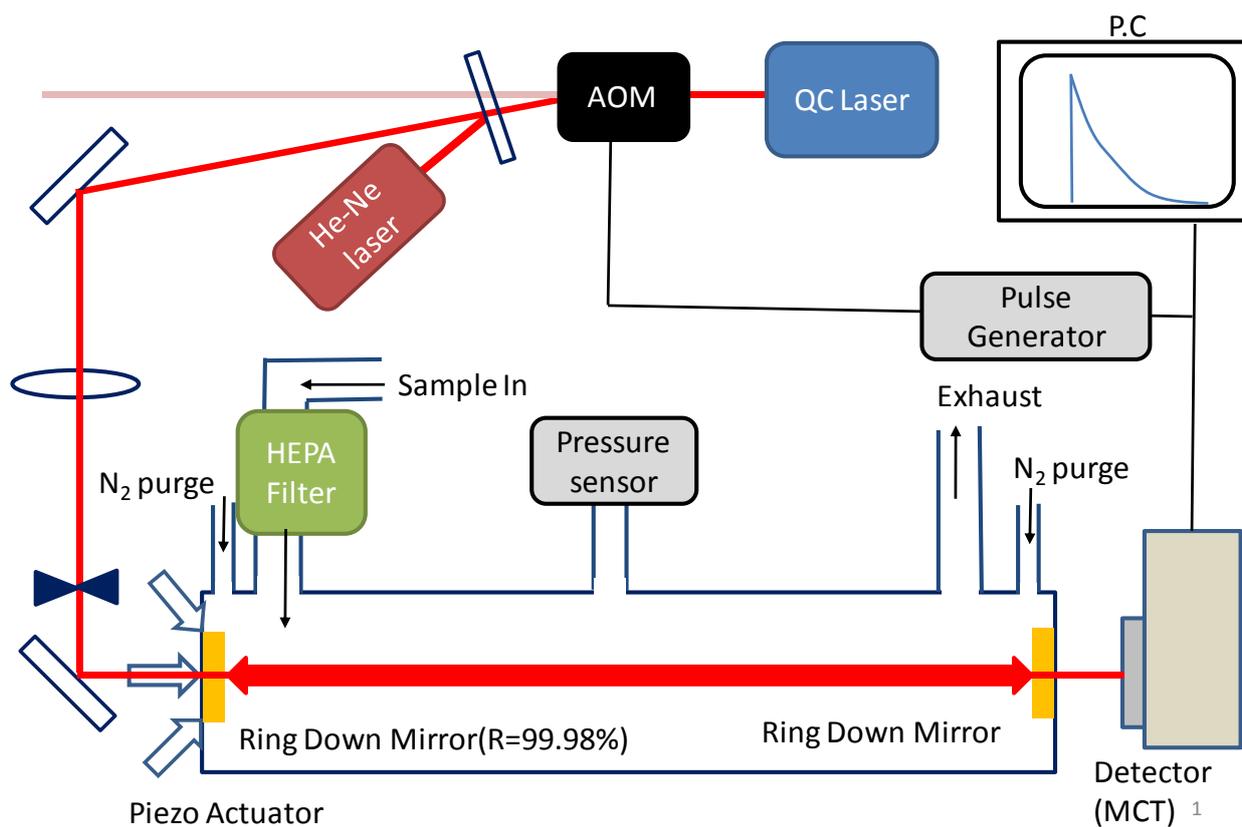


図(2)-1 GC-MSによる自動車排出ガス分析結果（トータルイオンとニトロメタン、ニトロフェノールに相当する各質量数のシグナル）

ニトロメタンの計測を $1600\text{ cm}^{-1}$ 付近で行うに際して、この波長付近には $\text{NO}_2$ の吸収帯が存在するため、干渉が予想される。東京大学が保有する大気計測用CRDS装置では、レーザー光源をパルス光源としているが、パルス光源は計測安定性が高くなるが、線幅が $1\text{ cm}^{-1}$ 程度と広く、この $\text{NO}_2$ の干渉影響を強く受ける可能性がある。そこで今回はパルスレーザーではなく、連続発振型の量子カスケードレーザーを用いることとした。この連続発振型のレーザーは線幅が $0.001\text{ cm}^{-1}$ 以下と非常に狭く、干渉物質の影響を受けにくい特徴があるが、装置が非常に繊細であり、実際の自動車排出ガス等に適応された例はない。



図(2)- 2 FTIR分光器によるニトロメタンスペクトル

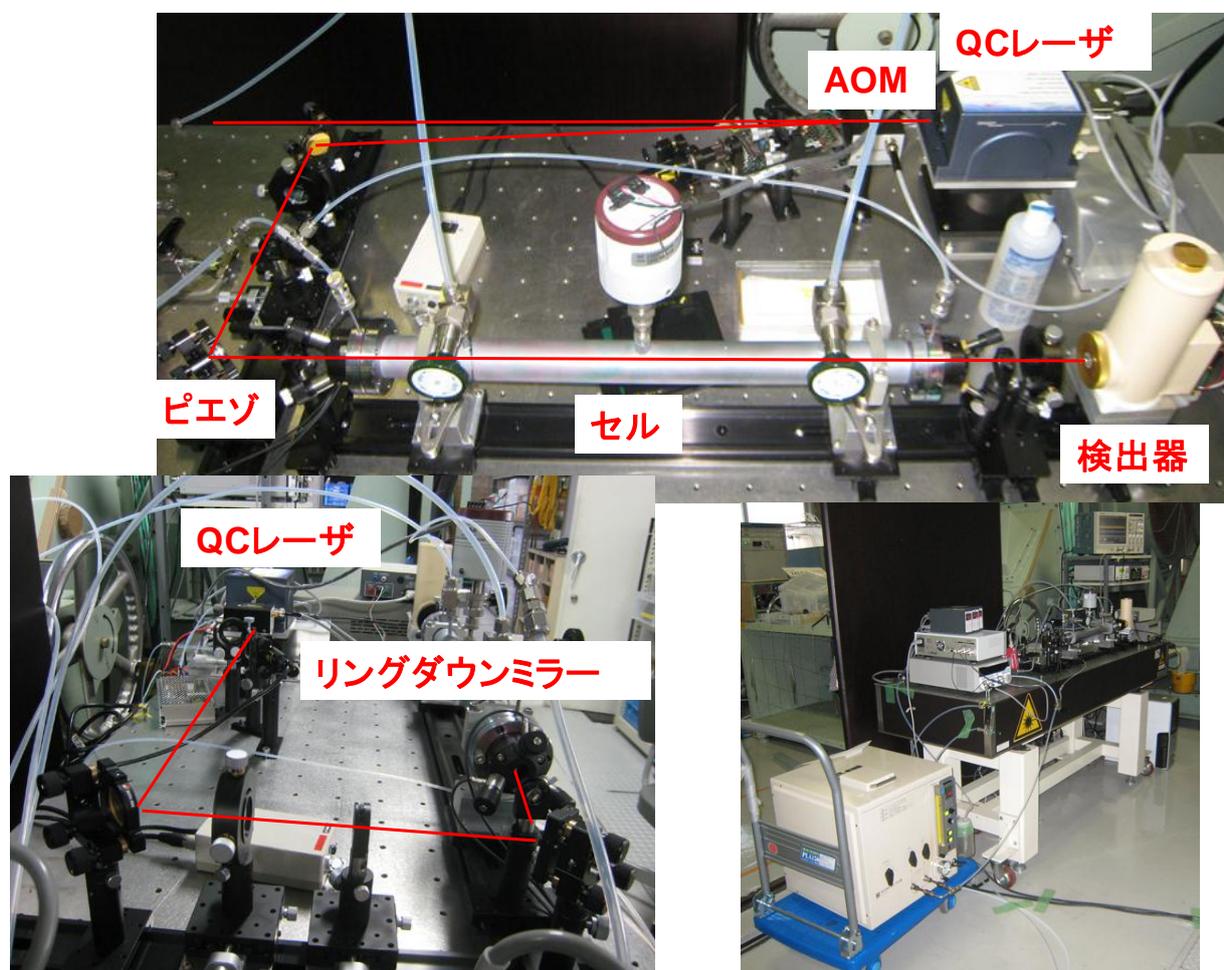


図(2)- 3初期型CW-CRDS計測装置概要

今回開発した初期型の装置 (CW-CRDS) の概要を図(2)- 3に、実際のCW-CRDS装置の写真を図(2)- 4に示す。量子カスケードレーザー (QCL) から連続発振されたレーザー光は、Acoustic Optic

Modulator (AOM)を経て、CRDSセル内に導かれる。このセルの片側のミラーはピエゾアクチュエータを用いて、500 Hz程度で振動させている。この振動により光路長は時々刻々変化しており、光路長がレーザー波長の整数倍となる一瞬だけリングダウンシグナルが発生する。発生したシグナルの減衰を正確に計測するために、リングダウンシグナルが発生した時点で、AOMの1次回折光を遮断し、後続のレーザー光による干渉が起きないように回路とした。発生したリングダウン光はMCT検出器により計測し、PCに取り込まれる。また、ミラーの汚染防止には平成21年度東大分の研究で有効と確認された、窒素ガスによるパージを行った。今回開発した装置の仕様と、東大が所有する大気計測用CRDS装置の比較を表(2)- 1に示す。

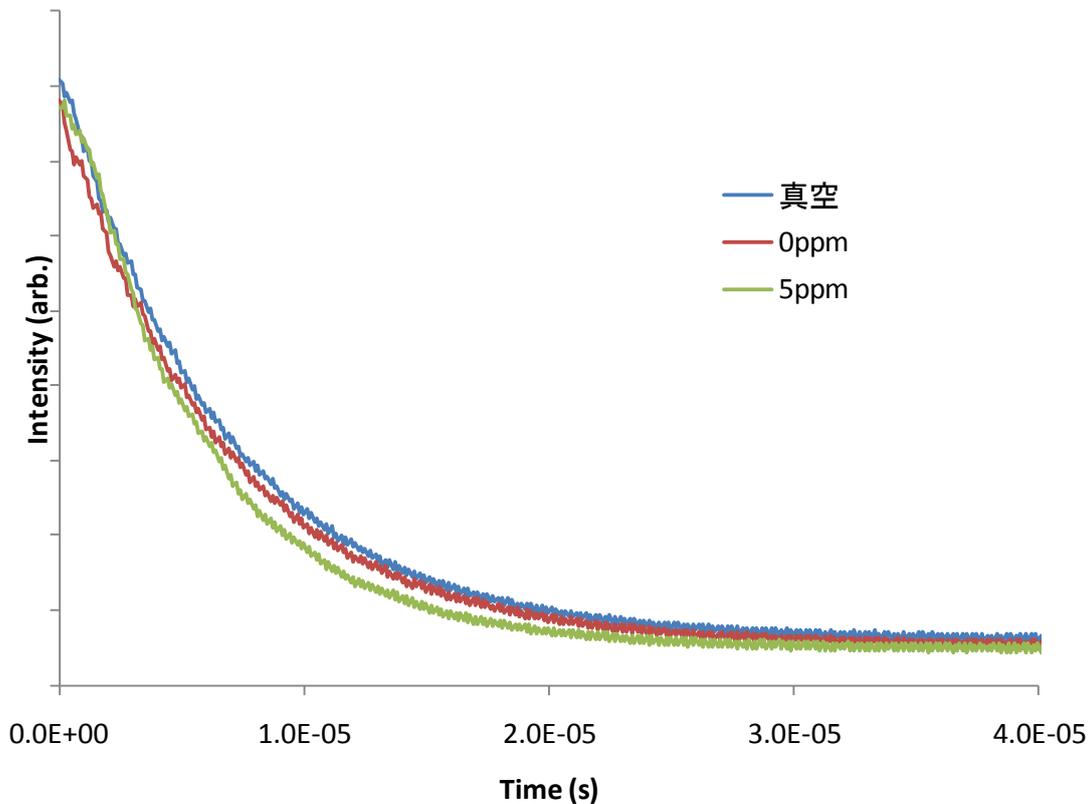
図(2)- 5には初期型CW-CRDS装置を用いてNO<sub>2</sub>を計測した際のリングダウンシグナルを示す。この図にはセル内を真空にした場合、28 torrでN<sub>2</sub>のみを流した場合、28 torrの窒素にNO<sub>2</sub>を5 ppmv添加した場合の3種類を示す。真空と比較すると窒素のみの場合の方が、若干減衰が速い。またそれ以上にNO<sub>2</sub>を添加した場合の減衰が速く、リングダウンシグナルの正しい特性が確認できる。



図(2)- 4 CW-CRDS装置の写真

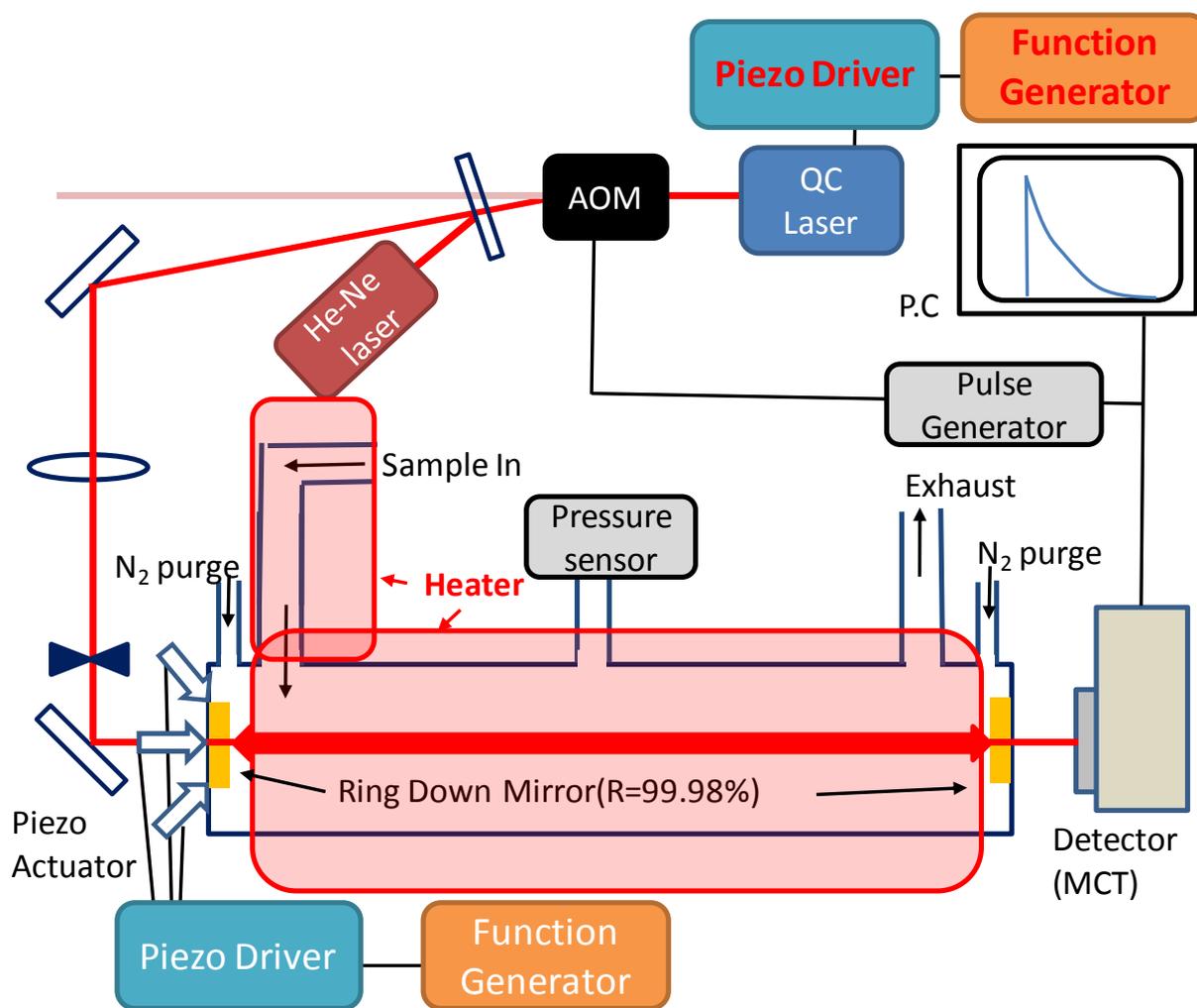
表(2)- 1初期型CW-CRDS装置と東大装置(大気計測用)の比較

	交通研装置	東大装置
対象物質	ニトロメタン	NO <sub>2</sub>
波長	1590-1650cm <sup>-1</sup>	1590-1640cm <sup>-1</sup>
ミラー反射率	99.98%	99.98%
サイズ	パッケージされておらず	1000x500x500
レーザー	CW-QCL	Pulsed-QCL
線幅	0.001cm <sup>-1</sup> 以下	1cm <sup>-1</sup> 程度
サンプル前処理	HEPAフィルタ	HEPAフィルタ メンブレンドライヤ
共鳴on-off	AOM + ピエゾ	レーザー発振

図(2)- 5 NO<sub>2</sub>計測時のリングダウンシグナル圧力:真空、28 torr、波長1599.5 cm<sup>-1</sup>

## (2) CW-CRDS装置の改良

平成22年度に製作した初期型CW-CRDS計測装置での結果を受けて、平成23年度には改良型のCW-CRDS測定装置を開発した。ただしこの改良型CW-CRDS計測装置は初期型の装置を大部分踏襲し、若干の仕様変更を行ったものである。改良後のCW-CRDS装置の概要を図(2)-6に示す。図中の赤字の部分が増加した点である。今回の改良で3つの改良を行った。また改良前後の装置写真を図(2)-7に示す。



図(2)-6 改良後のCW-CRDS装置

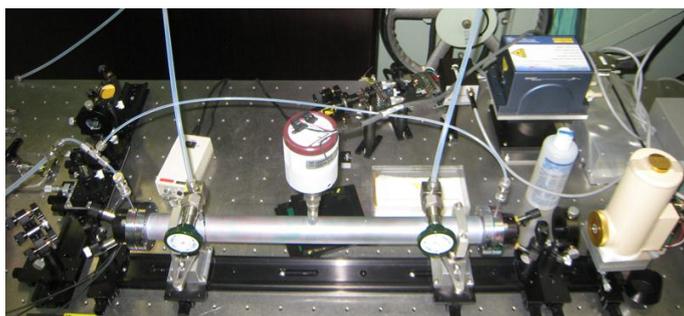
改良点のひとつめとしてはレーザー波長の制御を従来はレーザーコントローラーの指示値の変更により行っていたが、これを大まかな波長の決定のみに使用し、精密な波長の決定はレーザー内のピエゾ素子を駆動し、レーザー素子のグレーティングを動かすことにより行うこととした。これにより、波長制御が以前は $0.01 \text{ cm}^{-1}$ 単位でしかできなかったものを、 $0.001 \text{ cm}^{-1}$ 以下で可能となった。また、波長をスキャンしてスペクトルを得る際に、コントローラーの指示値変更で対応する場合は、1点1点グレーティングの角度調整を行うため、その誤差により波長の連続性が保障

されない。それに対して piezo 素子で駆動する場合は、piezo 素子にかかる電圧をファンクションジェネレータにより連続に変化させることにより、波長を連続的に変更することが可能となった。加えて、今回使用したレーザーは波長をわずかに変更した際に、 $0.01 \text{ cm}^{-1}$  間隔程度でレーザー強度が周期的に強弱し、それに伴ってリングダウンタイムも振動することが確認された。波長を固定し長期の計測を行う際、温度等の周辺環境の変化により、その程度の波長シフトは頻繁に発生し、それに起因するリングダウンシグナルのノイズが見られた。そこでこのノイズを除去するために、波長固定で測定する際もファンクションジェネレータで作成した電気信号に合わせて piezo 素子を駆動することにより、波長を  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ 、70 Hz 程度で駆動し、リングダウンシグナルの上下を強制的に発生させ、観測されたシグナルを 100 回程度積算した。

ふたつめの改良点としては、*p*-ニトロフェノールの計測を行う際、沸点が  $279^\circ\text{C}$  と非常に高いため、配管等での付着を防止するためサンプルラインを  $150^\circ\text{C}$  に加熱すると共に、セルを  $90^\circ\text{C}$  に加熱した。

3 つめの改良点としては従来の装置ではセル内の光路長を  $0.5 \text{ m}$  としていたが感度を上げるために  $1.0 \text{ m}$  とした。これにより理論上は倍の感度が得られることになる。

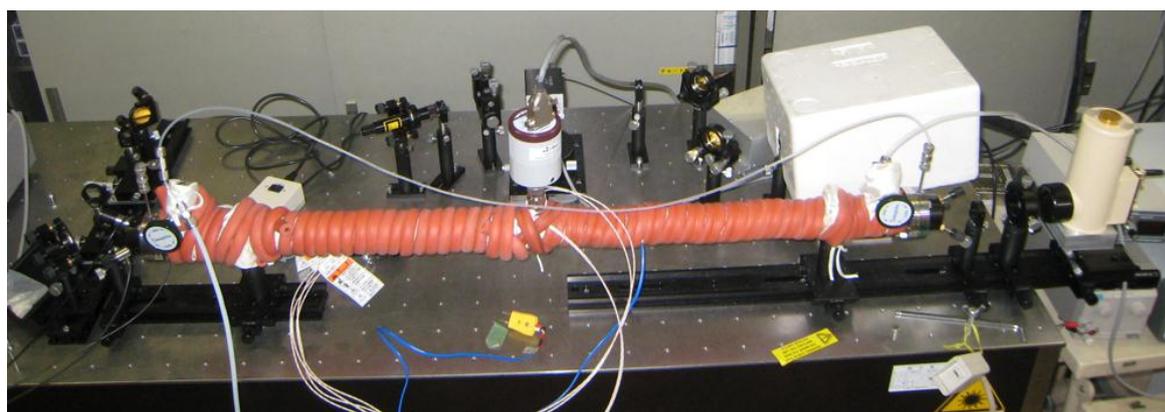
これらの改良による効果は次章で議論する。



変更点①  
レーザー内臓 piezo による精密波長制御

変更点②  
長光路セル(1m)の採用

変更点③  
セル、配管の加熱  
(セル  $88^\circ\text{C}$ 、配管  $150^\circ\text{C}$ )



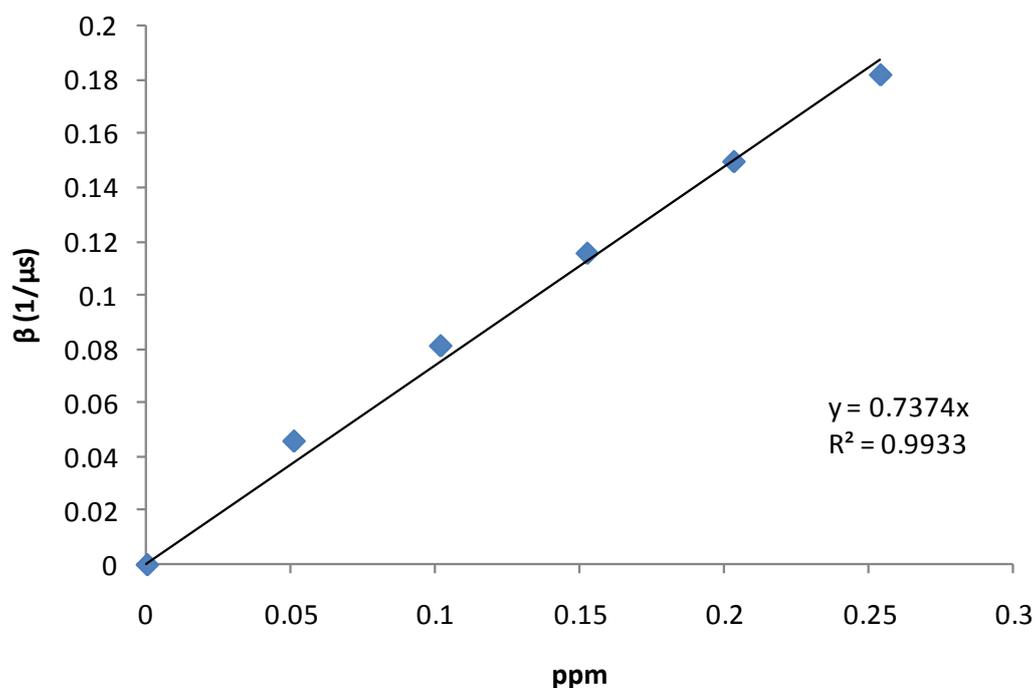
図(2)-7 改良前後の装置比較および改良点

## 4. 結果及び考察

### (1) 初期型 CW-CRDS 装置の性能評価

平成22年度に開発した初期型 CW-CRDS 装置の性能を確認するために、 $\text{NO}_2$  のサンプルガスを用い

て、計測精度を確認した。図(2)- 8にはその際の濃度とリングダウンタイムの逆数の関係を示す。このときの波長は $1599.75\text{ cm}^{-1}$ であり、のちのグラフに示すように $\text{NO}_2$ の吸収に合わせた波長とした。また、圧力は $560\text{ torr}$ とした。これによると、リングダウンタイムの逆数は濃度に対してほぼ線形である。また、ゼロ点ではリングダウンタイムの逆数のノイズは $0.0005$ 程度であり、この値から $S/N=3$ の検出限界を算出すると、 $2.0\text{ ppbv}$ と非常に高感度な計測が可能であることが判る。



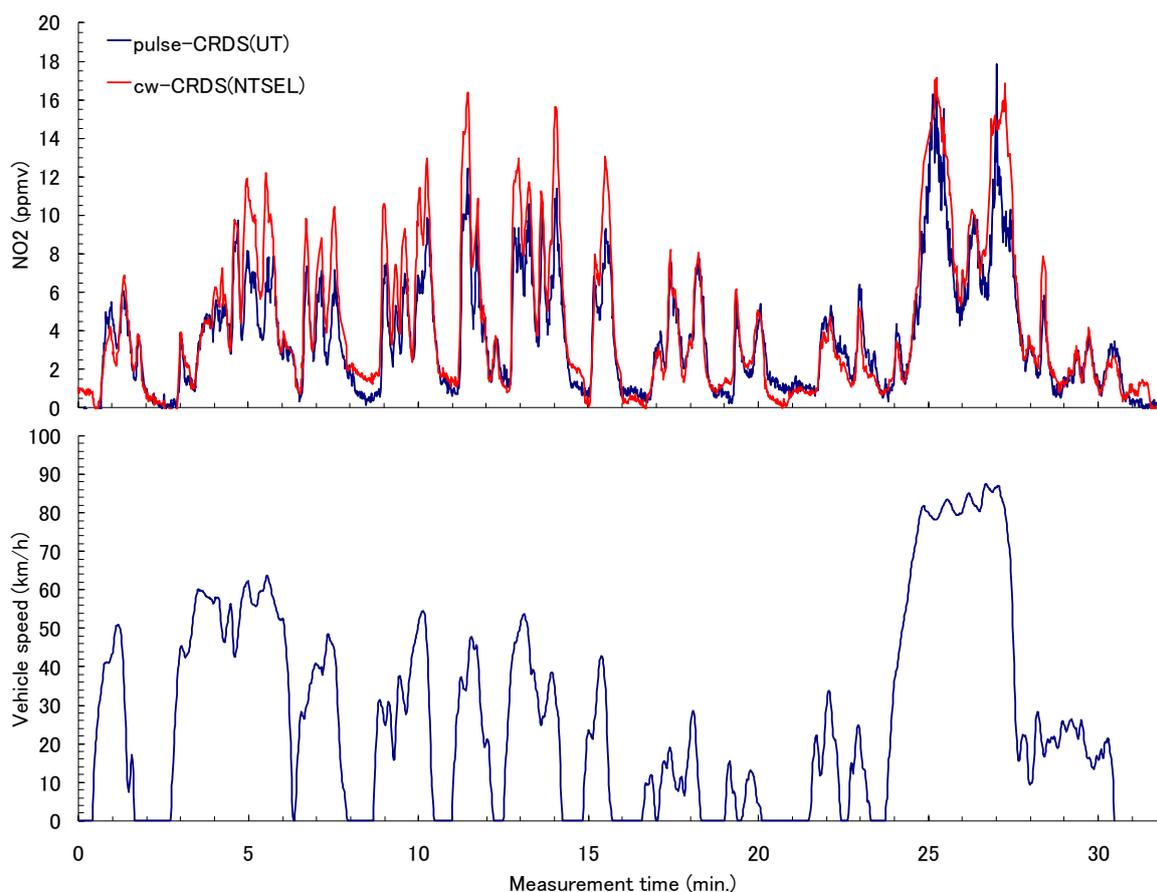
図(2)- 8 さまざまな濃度の $\text{NO}_2$ ( $\text{N}_2$ 希釈)におけるリングダウンタイムの逆数の変化。レーザー波長 $1599.75\text{ cm}^{-1}$ 、圧力 $560\text{ torr}$

Engine Type	L4 DI
Intake air management	NA, EGR
Displacement(L)	4.8
Max. power (kW/rpm)	96 / 3000
Injection System	Common rail
Aftertreatment	DOC
GVW (kg)	4485
Emission Regulation	03 Japan (新短期)



図(2)- 9試験車両の諸元と写真

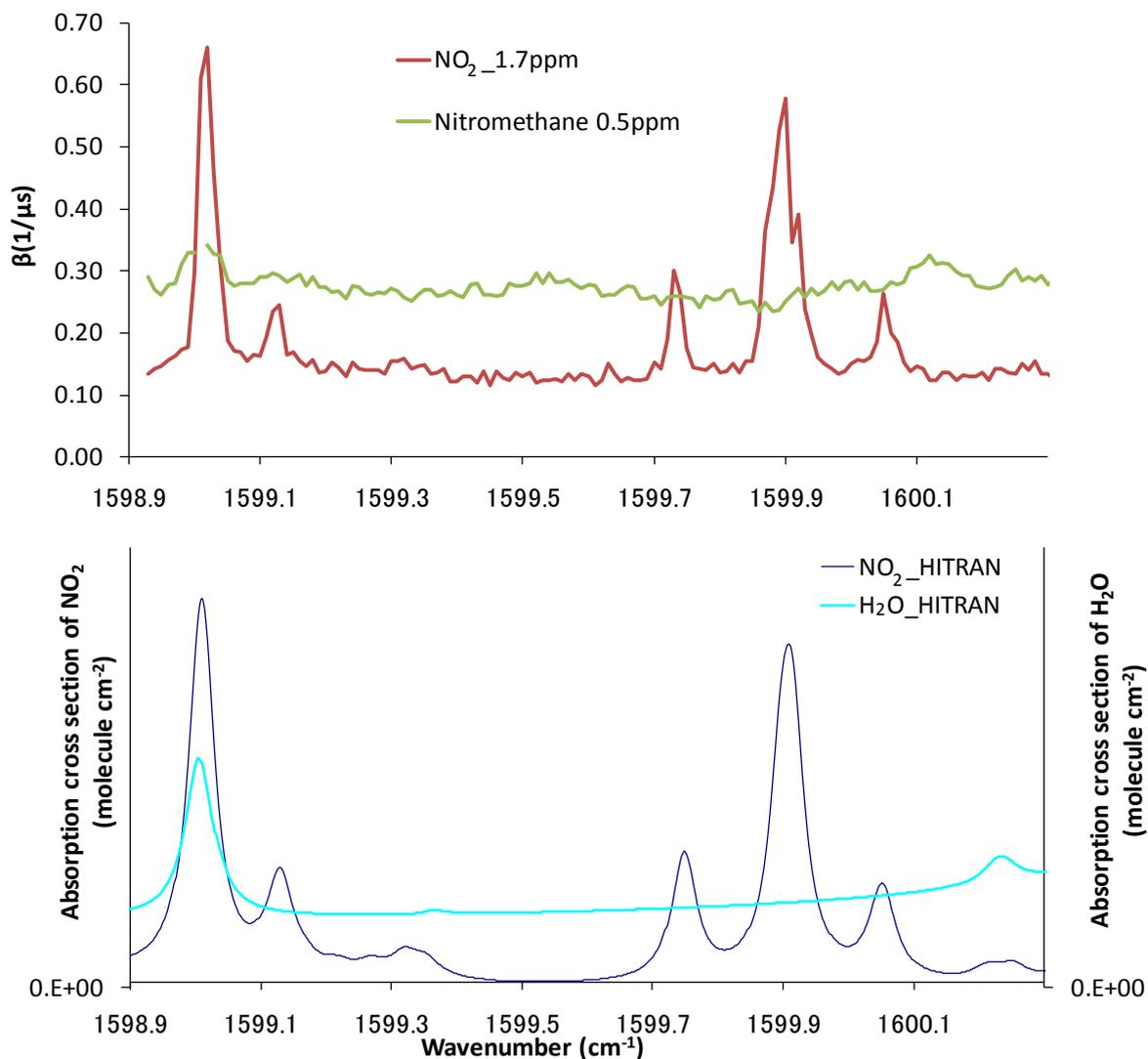
次に自動車排出ガス中の $\text{NO}_2$ の計測を行った。車両は新短期規制適合の小型トラックであり、ディーゼルエンジンに後処理装置として酸化触媒を有する。その写真と諸元を図(2)- 9に示す。その際、結果の比較のために東京大学が所有するパルスレーザーを光源としたCRDS装置も用いて $\text{NO}_2$ の計測を行った。その結果を図(2)- 10に示す。パルス-CRDSの結果とCW-CRDSの結果では $\text{NO}_2$ が排出されるタイミングが非常によく一致する。一方で、全般的にパルス-CRDSの結果は低めの濃度を示す傾向がある。これはパルス-CRDSはレーザーの線幅が広く水の影響を受けるため、サンプルガス中の水分をサンプルガス入口に設けたメンブレンドライヤを用いて物理的に除去していることに起因する。このドライヤは性能上、 $\text{NO}_2$ を5 %程度吸着してしまうため、 $\text{NO}_2$ 濃度を過小に評価する傾向がある。言い換えると、線幅が狭く、波長選択により水の干渉を抑制できるCW-CRDS装置では前処理を行う必要がないため、前処理装置での $\text{NO}_2$ 濃度の減少の影響を受けることなく $\text{NO}_2$ 計測が可能と言える。



図(2)- 10 CW-CRDSとパルスCRDSによるNO<sub>2</sub>計測結果。モード:JE05、車両：新短期規制適合ディーゼル小型トラック、後処理装置：酸化触媒

## (2) 初期型CW-CRDS装置による自動車排出ガス中のニトロメタンの計測

自動車排出ガス中のニトロメタンを計測するに当たり、ニトロメタンのスペクトル、干渉が予想されるNO<sub>2</sub>のスペクトルを採取した。また、同範囲においてNO<sub>2</sub>、水のスペクトルを、HITRANを用いて計算した。その結果を図(2)- 11に示す。NO<sub>2</sub>のスペクトルに関して、実験結果とHITRANによる計算結果は非常によく一致しており、実験でのスペクトル計測が問題なく行われていると言える。また、ニトロメタンのスペクトルは回転、振動の構造に分けられず計測した領域全体にわたるブロードなものであった。この結果は以前に求めたFTIRの結果、赤外での直接吸収での結果、さらには文献等での結果ともよく一致する。また、計算で得られた水のスペクトルでは1599 cm<sup>-1</sup>程度に吸収が存在することが確認された。以上のことから1599.5 cm<sup>-1</sup>近辺の波長を選ぶことにより干渉の影響を最小限とし、ニトロメタンの計測が可能であることが確認された。

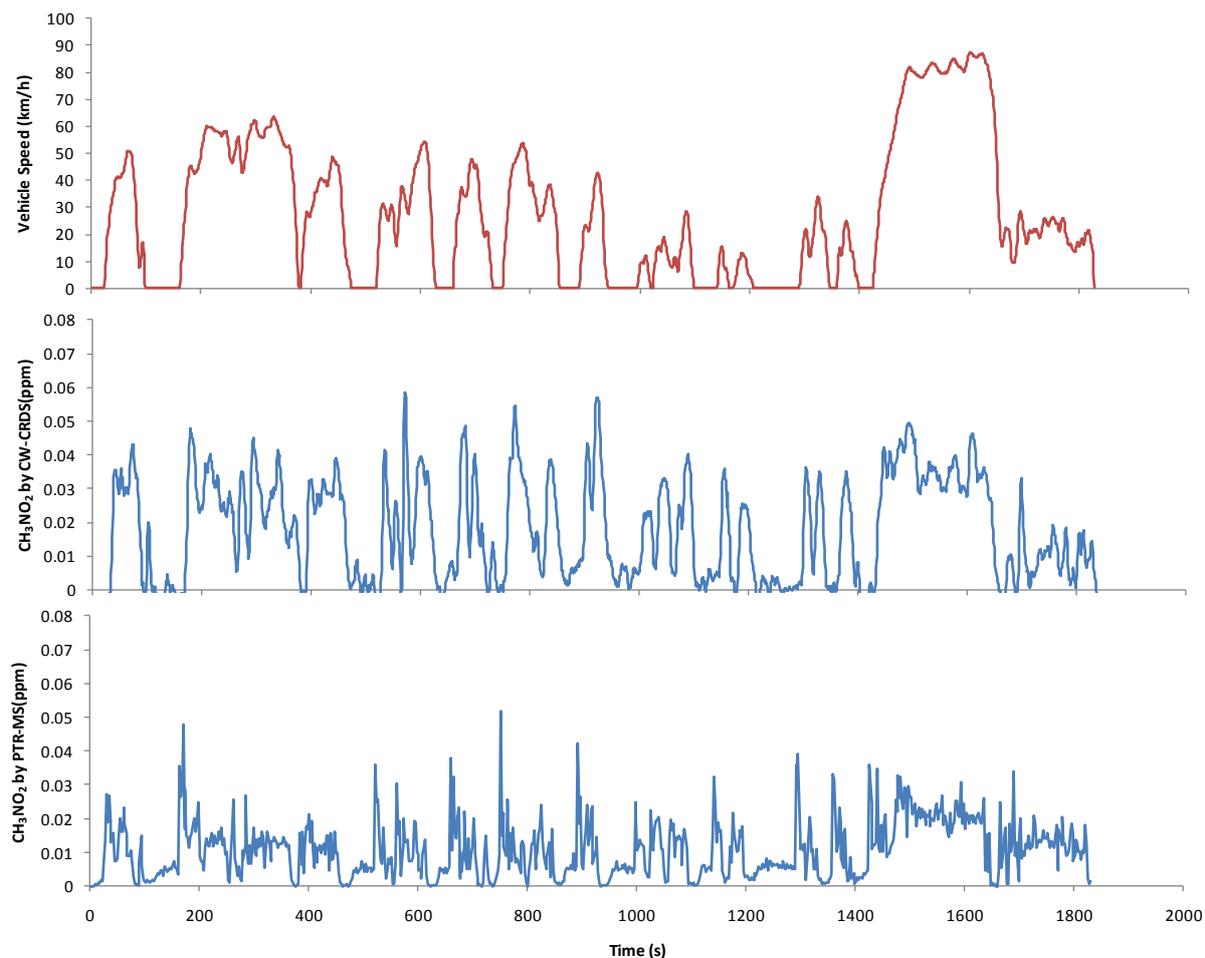


図(2)- 11 CW-CRDS装置によるニトロメタン、 $\text{NO}_2$ のスペクトル(上段)およびHITRANによる $\text{NO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ のスペクトル

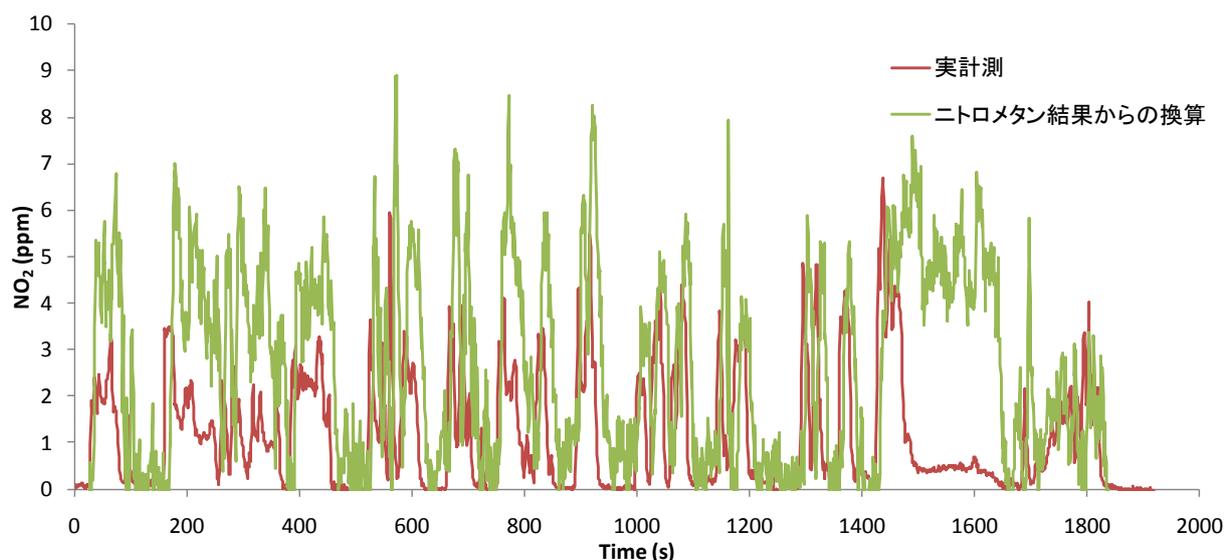
そこで $1599.5 \text{ cm}^{-1}$ の光源を用いてニトロメタンの計測を行うことにした。車両、モードは図(2)-10の結果と同じ、新短期規制適合のディーゼルトラック、JE05モードとした。その結果と国立環境研のグループがPTR-MSを用いて計測したニトロメタンの結果を図(2)- 12に示す。PTR-MSとCW-CRDSの試験は同時に行っていないため、運転状況の違いがあるのに加え、配管長、吸い込み速度の違いによるピーク高さの違いがあるが、それらを考慮すると形状はよく一致していると言える。ただし、絶対濃度ではCW-CRDSの結果が、PTR-MSの結果のほぼ倍の値となっている。

この原因としては、今回の $\text{NO}_2$ 濃度レベルは想定よりも高い値であり、ニトロメタンの計測に $\text{NO}_2$ の干渉が影響しているものと考えられる。実際に、ニトロメタンの計測を行った波長において、今回計測した車両から排出されるレベルの濃度の $\text{NO}_2$ を装置に流通させると、リングダウンタイムの減少が確認される。図(2)- 13にはニトロメタンを計測した際にその得られた実験結果をニトロメタンではなく $\text{NO}_2$ で校正した際の結果と、 $\text{NO}_2$ のピークに波長を固定して実際に $\text{NO}_2$ を計測した際の結果を示す。この結果をみると、ニトロメタンの波長の結果を $\text{NO}_2$ で校正した値が実際の $\text{NO}_2$ の

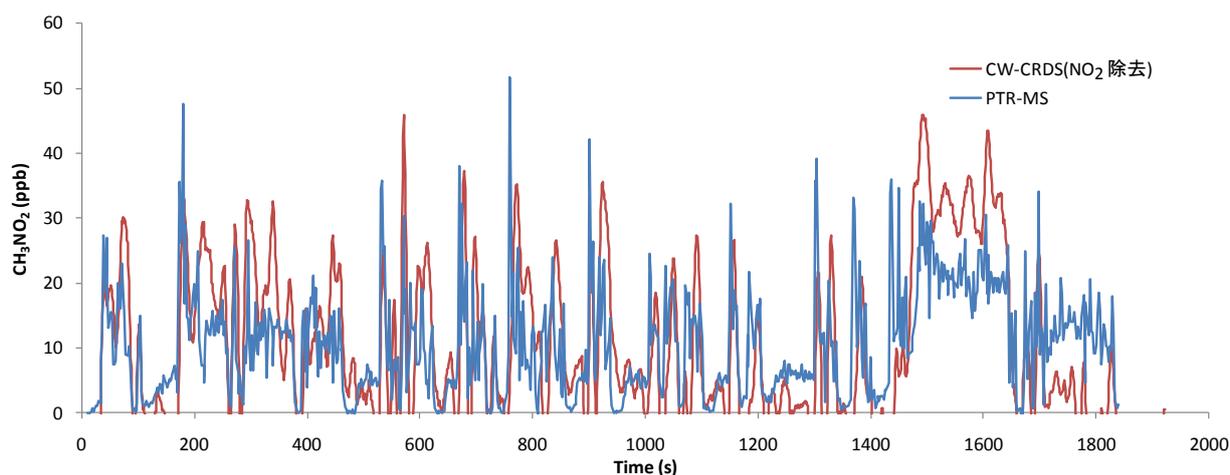
濃度より高くなっている。つまり、この増加分が実際のニトロメタンに起因するシグナルであり言い換えるならば、図(2)- 12に示したCW-CRDSのニトロメタンのシグナルには、この図(2)- 13に示された実NO<sub>2</sub>濃度分のNO<sub>2</sub>の干渉があることになる。そこで図(2)- 12に示したCW-CRDSの計算結果から、別の試験で採集したNO<sub>2</sub>の計測結果分を差し引き、NO<sub>2</sub>の干渉影響を排除したニトロメタンの計測結果と、国立環境研のグループが計測したPTR-MSによるニトロメタンの計測結果を図(2)- 14に示す。これによると、それぞれの結果はよい一致を示している。



図(2)- 12 CW-CRDSとPTR-MSによるニトロメタン計測結果。モード:JE05、車両:新短期規制適合ディーゼル小型トラック、後処理装置:酸化触媒



図(2)- 13 ニトロメタン計測波長での結果から得られたNO<sub>2</sub>濃度とNO<sub>2</sub>計測波長でのNO<sub>2</sub>濃度



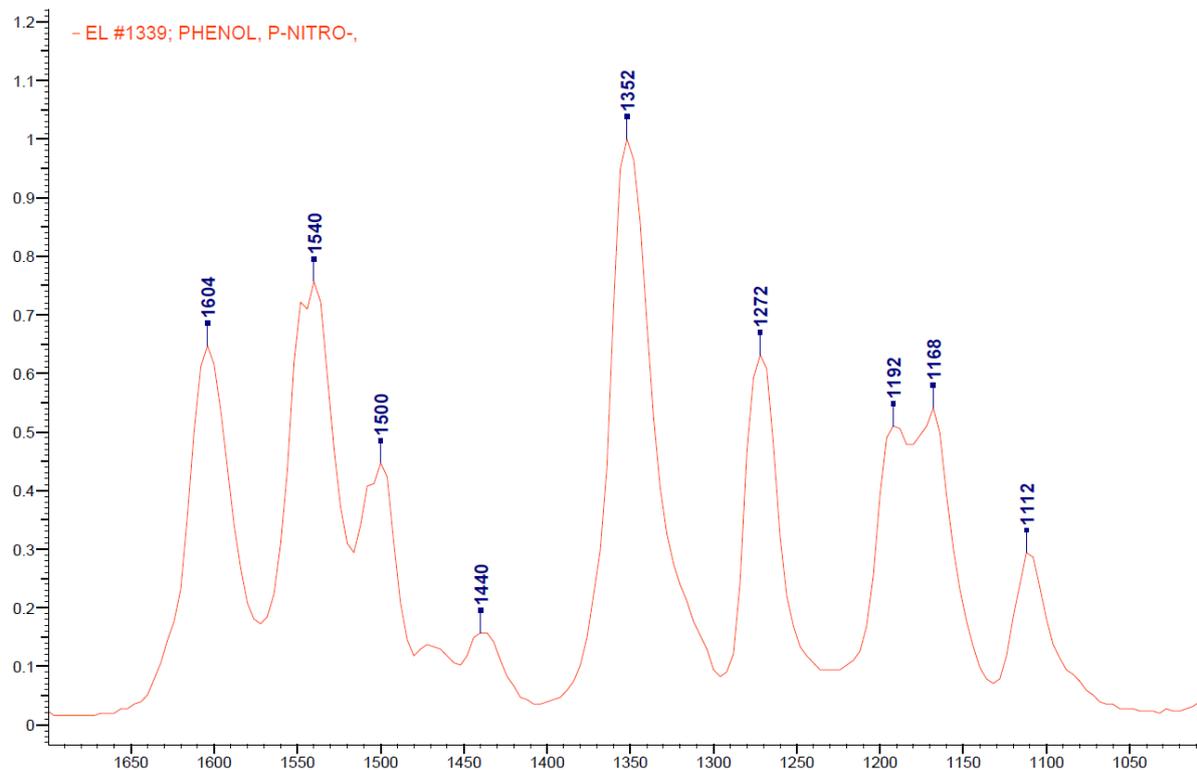
図(2)- 14 NO<sub>2</sub>の干渉影響を除去したCW-CRDSおよびPTR-MSによるニトロメタン計測結果

### (3) 初期型CW-CRDS装置による自動車排出ガス中の*p*-ニトロフェノールの計測

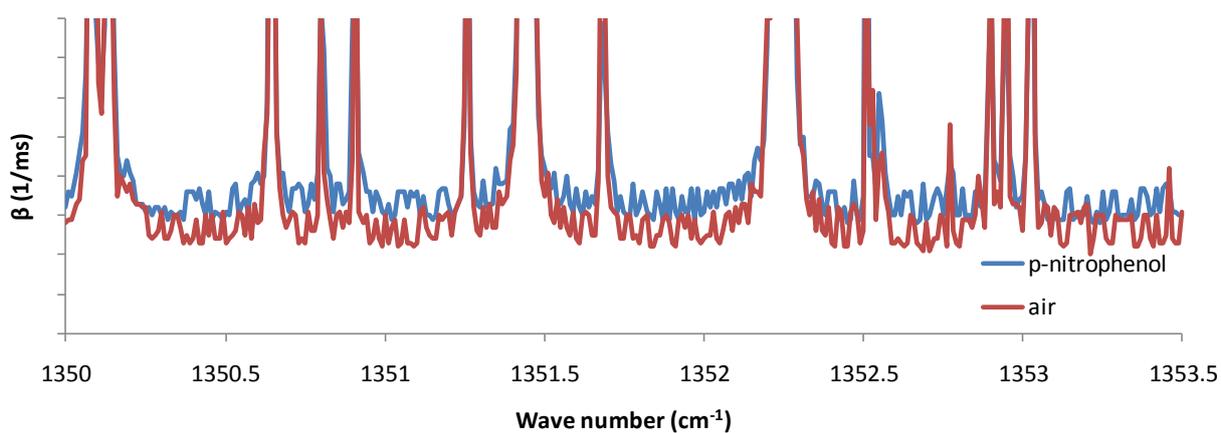
次に当初から計測対象として示しており、平成21年度のGC-MSの試験においても排出が確認されたニトロフェノール類の計測を検討した。図(2)- 15にはFTIRにおける*p*-ニトロフェノールのスペクトルをしめす。これによると、ニトロメタンの計測を行った1600 cm<sup>-1</sup>付近にも吸収が存在するが、もっとも大きな吸収は1350 cm<sup>-1</sup>付近に存在するため、この波長域で計測を行うこととした。この波長での計測を行うに際して、ニトロメタンの計測に用いた装置から変更した箇所としては、レーザー、CRDS用ミラーおよびレンズである。この中でミラーとレンズはターゲットの波長が大きく異なるため、1350 cm<sup>-1</sup>付近をターゲットとしたAnti-Reflectionコーティングを行ったものである。また、*p*-ニトロフェノールは常温で固体であり、融点も113°C程度と非常に高いため、配管途中での吸着を防ぐために、セルの導入部の配管を銅配管とし、ヒーターにより加熱を行った。

図(2)- 16には排出ガス試験を行うに当たり取得した、1352 cm<sup>-1</sup>付近での*p*-ニトロフェノールのス

ペクトルと大気のスpekトルを示す。*p*-ニトロフェノールのspekトル計測時の希釈ガスは大気とした。2つのspekトルに一致したいくつかのピークが確認できるが、これは大気中に含まれる水のピークである。また、*p*-ニトロフェノールのspekトルはニトロメタン同様ブロードなピークとなっていることが確認された。そこで、実際の計測では水の影響を排除するために、 $1351.9\text{ cm}^{-1}$ を計測波長と決定した。



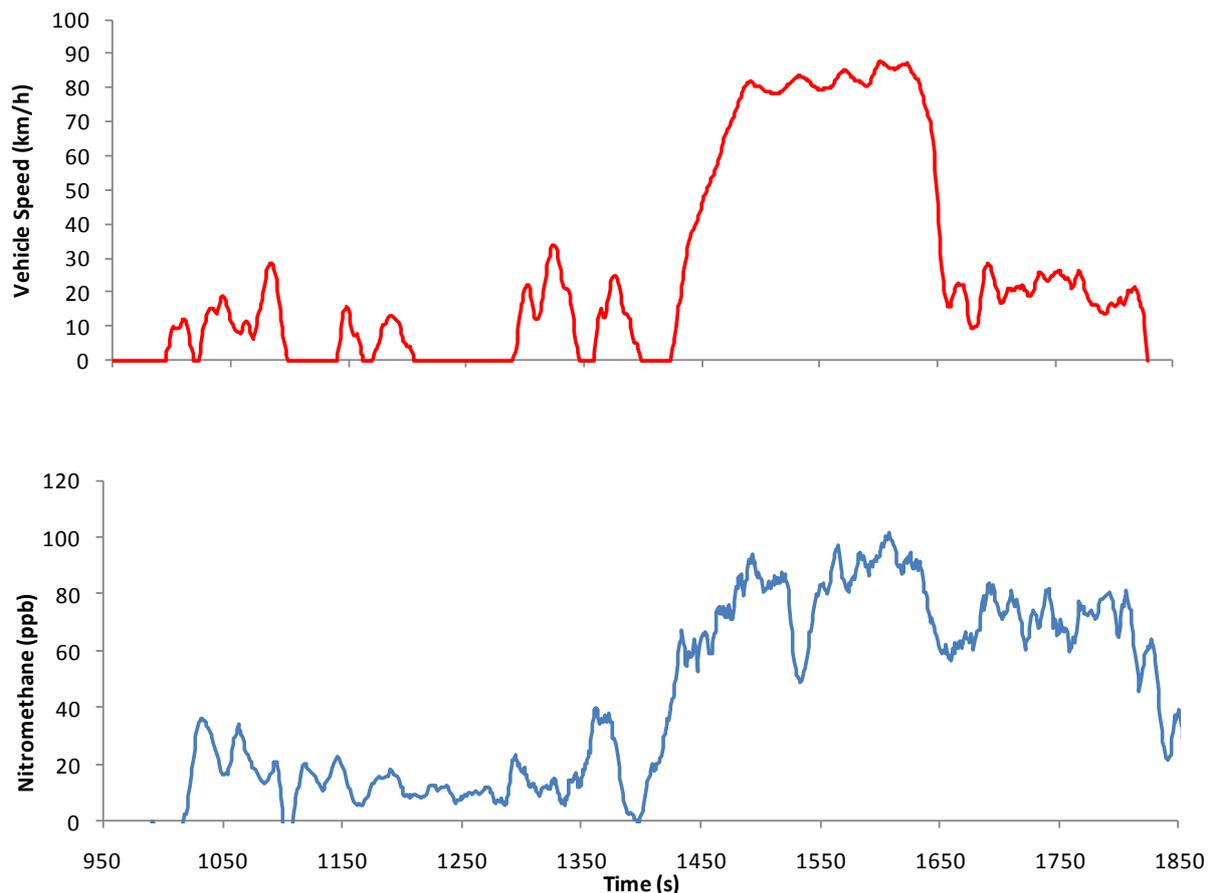
図(2)- 15 FTIRによる*p*-ニトロフェノールのspekトル



図(2)- 16 *p*-ニトロフェノールのspekトル

図(2)- 17には自動車排出ガス計測を行った際の、JE05モード後半における*p*-ニトロフェノールの計測結果を示す。車両はここでも新短期規制適合の小型トラックとした。この結果をみると高速

走行で多量に排出される傾向が確認される。排出レベルとしては100 ppbv程度であり、国立環境研のグループによるPTR-MSの結果の5倍程度であるが、これは国立環境研の試験を行ったときとくらべ全量希釈装置の希釈率が4倍程度低いためそれを考慮するとほぼ同じレベルと言える。

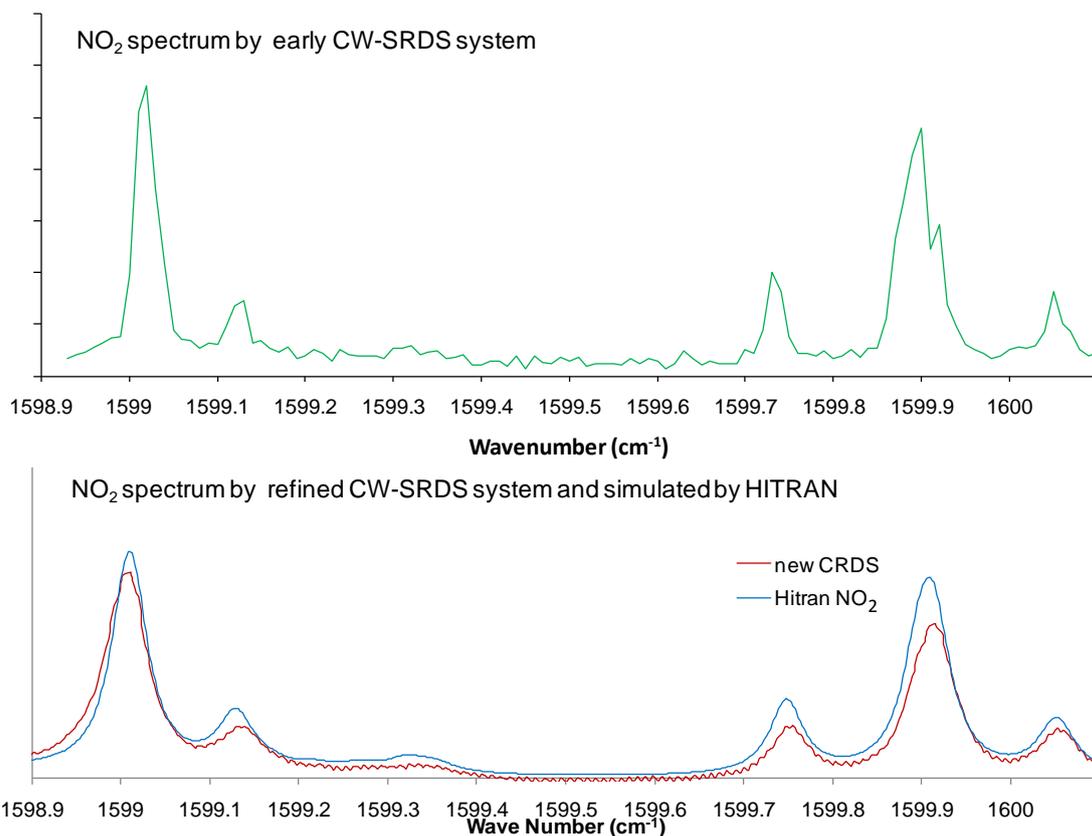


図(2)- 17 CW-CRDSによる*p*-ニトロフェノール計測結果。モード:JE05、車両：新短期規制適合ディーゼル小型トラック、後処理装置：酸化触媒

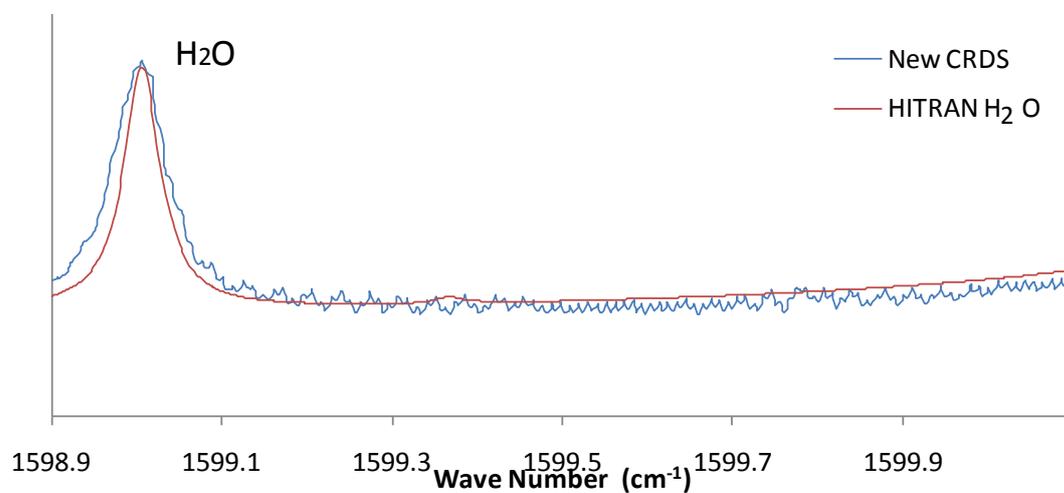
#### (4) 改良型CW-CRDS装置の評価

本結果と考察の章において、これまでは平成22年度までに行った初期型装置による計測例を示してきた。その後平成23年度にはこの初期型装置の結果をもとに、対策を行った改良型装置を製作し試験を行った。その改良内容は第3章2節に示したが、ここではその改良の効果を検証した結果を示す。図(2)- 18に初期型装置および改良型装置を用いて測定したNO<sub>2</sub>スペクトルおよびHITRANによる計算結果を示す。これによると、改良により波長分解能が向上すると共に、S/Nも向上し、計算結果とほぼ等しいスペクトルが得られている。また、図(2)- 19には改良型装置による図(2)- 18と同一波長帯におけるH<sub>2</sub>Oのスペクトルおよび、HITRANによる計算結果を示す。この図においても取得したスペクトルはHITRANの結果とほぼ等しい結果であった。この図(2)- 18と図(2)- 19のスペクトル計測においては、波長シフトが起きていると想定しそれぞれ0.5cm<sup>-1</sup>波長をずらして計算

結果と比較したが、双方のスペクトルが一致していることより、この想定が正しいことおよびCW-CRDS計測が正しく行われていることを示唆している。今回使用したレーザーはこの程度の波長シフトが頻繁に発生するため、以降に示すデータを含め試験を行う前にNO<sub>2</sub>等の既知のスペクトルを採取し、その結果からシフト量を計算し、その値による補正を毎回行った。



図(2)- 18 初期型装置、改良型装置によるNO<sub>2</sub>スペクトルおよびHITRANによる計算結果(200torr)



図(2)- 19 改良型装置によるH<sub>2</sub>OスペクトルとHITRANによる計算結果(200torr)

初期型装置で実際の車両の排出ガス計測を行っている際等は車両から発する熱と、空調による冷却で装置の温度変化が頻繁に発生する。これにより波長は $0.1\text{cm}^{-1}$ 程度シフトしていくがこれによりレーザーの強度が変化し、その結果リングダウンタイムにステップ状の変化がしばしば確認されていた。その状況を図2- 20に示す。このようなパターンは比較的長周期でランダムに発生し、計測結果のノイズ要因となり、測定物質の検出限界の悪化をもたらす。そこで、その対策として測定波長をレーザー内に装着されたピエゾを用いて $0.1\text{cm}^{-1}$ 程度、70Hzという比較的高周波で振動させ強制的に波長シフトを発生させ、得られた結果を1秒程度積算処理することにより測定結果を安定化させた。その結果の例を図(2)- 21に示す。このように波長固定して測定する際に波長を微振動させることにより、測定の再現性は非常に向上した。

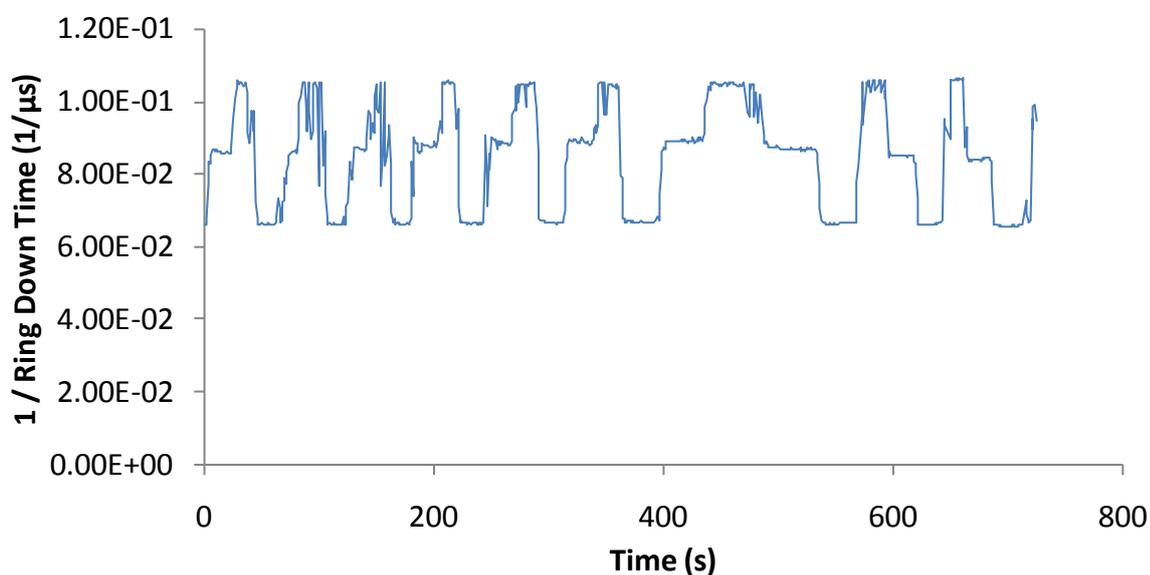
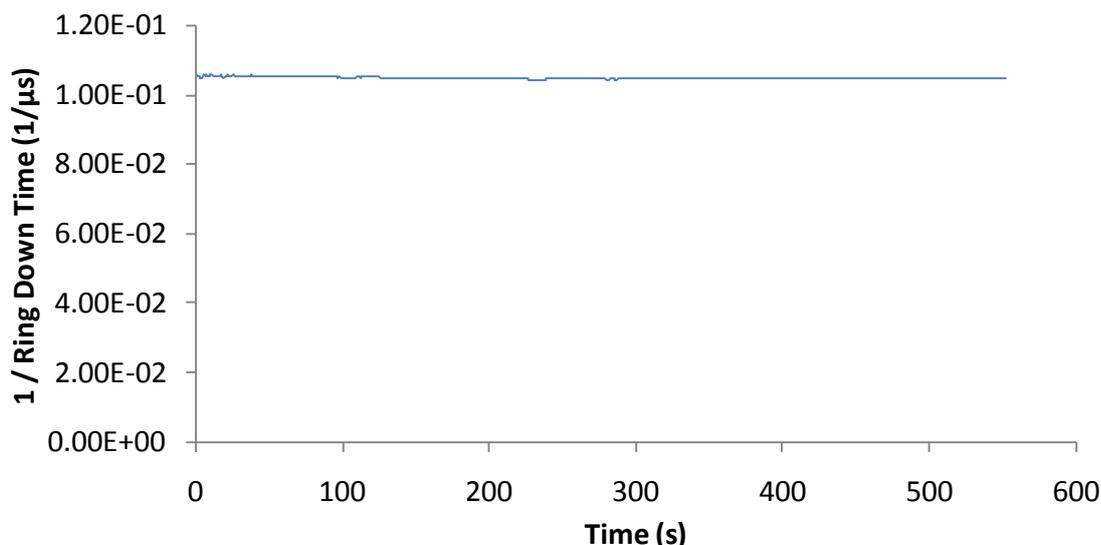
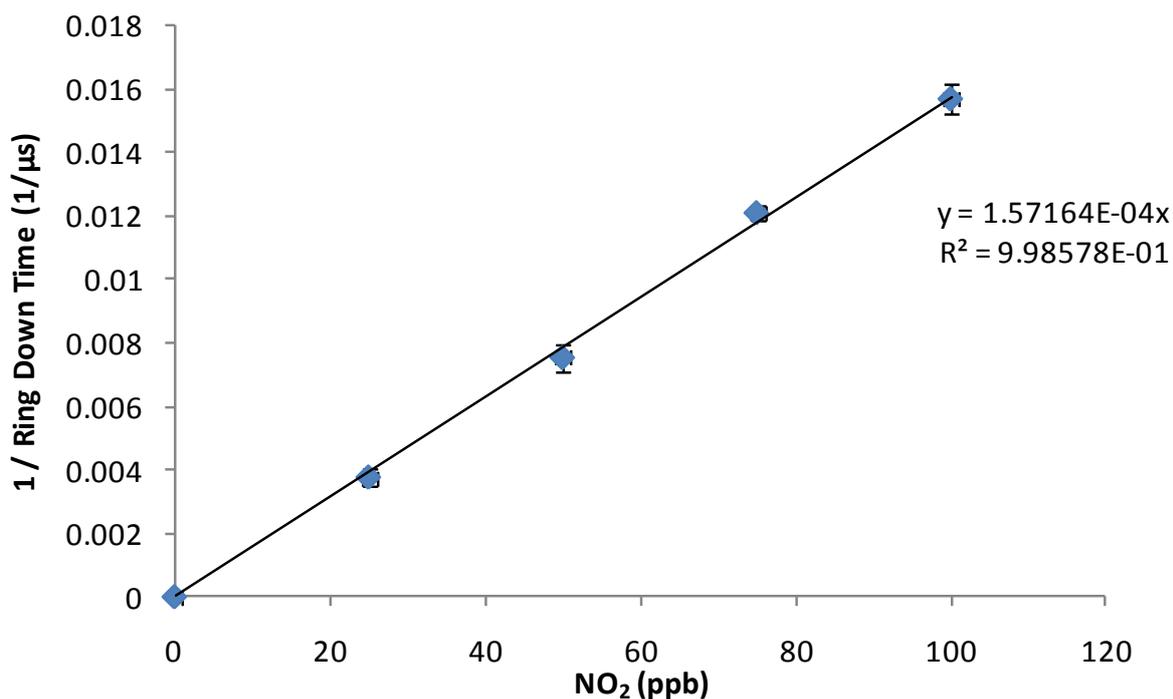


図2- 20 波長シフトによるリングダウンタイムへの影響

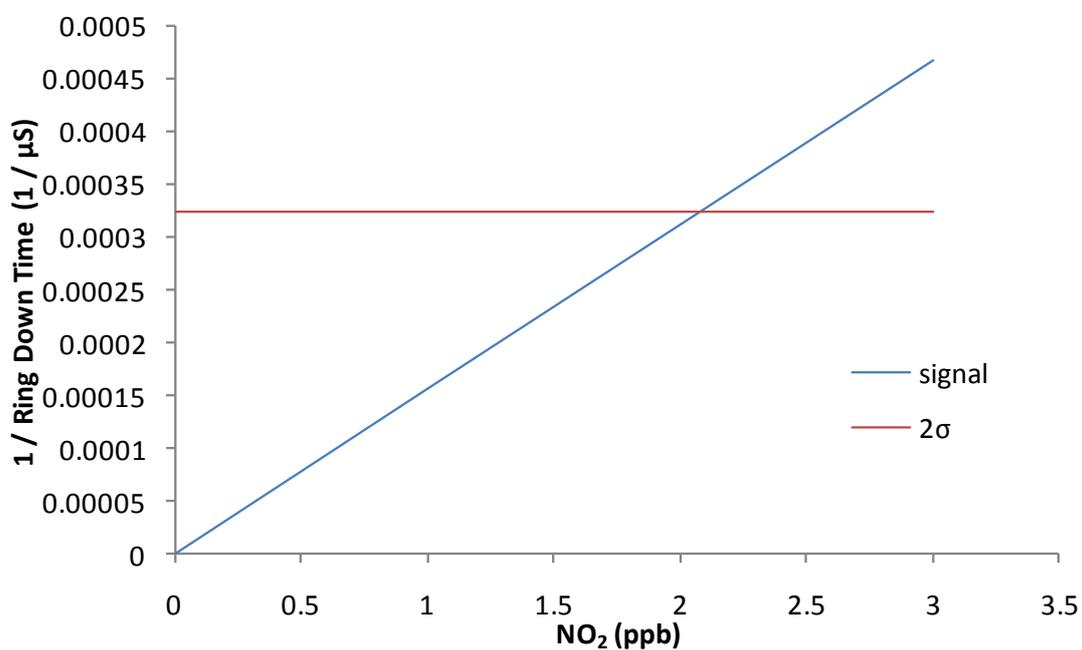


図(2)- 21 ピエゾを用いた波長変動によるリングダウンタイムの安定化結果

改良型装置の性能を確認するために検出限界の測定を行った。4章第1節に述べた初期型装置の検出限界の計測の際には、セル内圧力を560torrで実施したが、実際に自動車排出ガスを計測する際はこの圧力だとプレッシャーブロードニングによる他成分の干渉が頻発するため実用的ではない。そこで今回は290 torrで計測を行った。波長はスペクトル解析によると $1599.0\text{cm}^{-1}$ および $1599.9\text{cm}^{-1}$ のピークが最も高い吸収断面積を示す。ただし $1599.0\text{cm}^{-1}$ は水の吸収とも被るため、今回は $1599.9\text{cm}^{-1}$ のピークをターゲットとした。ただし前出のように今回使用したレーザーは $0.1\text{cm}^{-1}$ 程度の波長シフトが頻繁に起こるため、シャープなピークをターゲットとすると波長シフトによる吸収断面積の変化の影響でデータが大きく歪んでしまうため、 $1599.8\text{cm}^{-1}$ 付近のピークとピーク間の緩やかな吸収で計測を行った。図(2)- 22に今回測定した校正結果を示す。100 ppbvまでの濃度で25 ppbv刻みで測定を行った。直線近似した際の $R^2$ は0.9986と非常に高い直線性を示した。また、図(2)- 23には60秒間測定による $2\sigma$ の値と校正直線を示す。この図から算出される検出限界は2 ppbv程度であり、これは初期型装置の結果と同等である。つまり、圧力を半分程度まで減圧しプレッシャーブロードニングの影響を抑えたが、それによる検出限界の悪化は、波長振動によるシグナルの安定化、長光路化による感度の上昇により相殺され、確認されなかった。



図(2)- 22 NO<sub>2</sub>サンプルガスによる改良型装置の校正直線

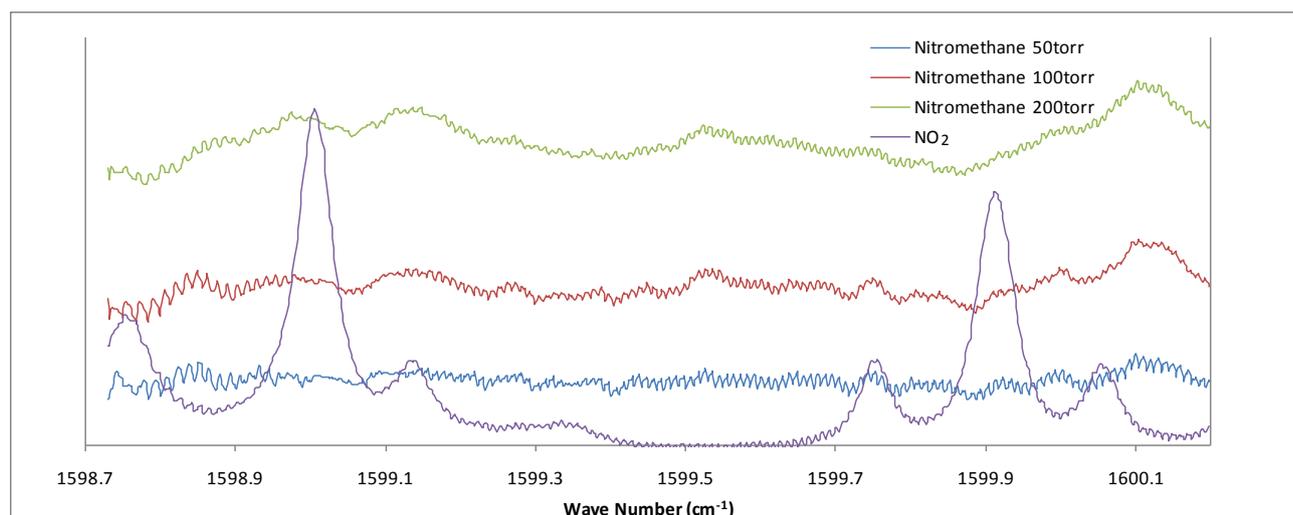


図(2)- 23 NO<sub>2</sub>計測時の検出限界の算出結果

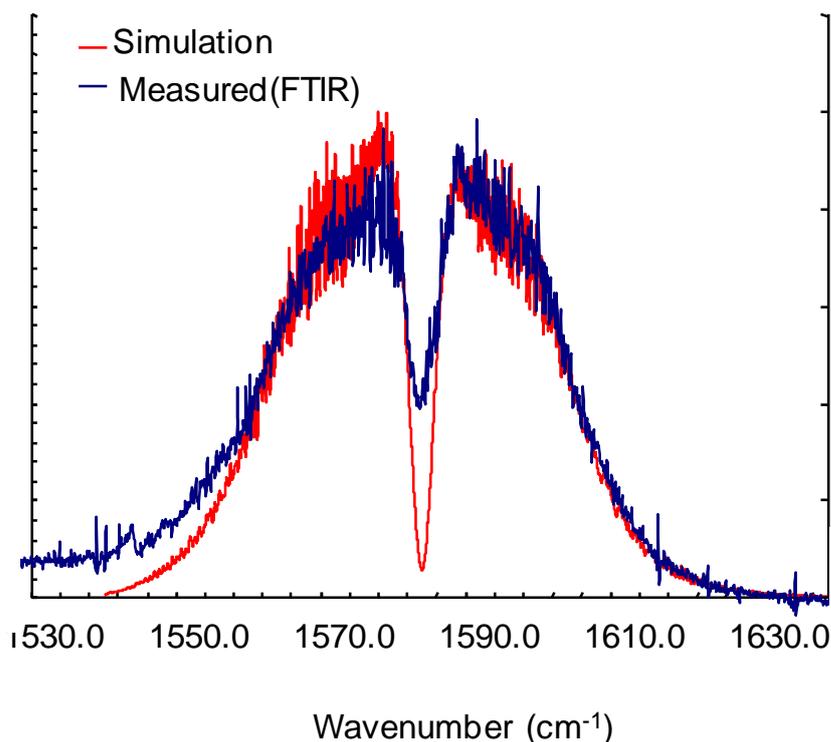
#### (5) 改良型CW-CRDS装置によるニトロメタンの測定

本節では改良型CW-CRDS装置を用いてニトロメタンを計測する際の性能評価に関して、校正ガスを用いて評価した結果を示す。なお、本装置を用いた自動車排出ガスの評価に関しては、本節ではなく以降の節で述べる。

まず、ニトロメタンのスペクトルを50torr、100torr、200torrの3つの圧力で取得した。その結果を図(2)-24に示す。これらのデータ取得の際、希釈ガスは $N_2$ とし、ニトロメタンの濃度はすべての条件で500 ppbvとした。また、選択した波長は東大チームによる波長決定の結果を受けて $1599\text{ cm}^{-1}$ 付近とした。図(2)-24にはニトロメタンのスペクトルのほかに同じ波長領域での $NO_2$ のスペクトルも併せて示す。この図によると、圧力を上げることにより光路上のニトロメタン数密度が上昇するため、吸収が大きくなっていることが判る。さらにスペクトルと思われる吸光度の極大点がいくつか存在する。今回測定した3つの圧力条件において、このピークが確認される波長領域が全て等しいことから、これらはノイズではなくスペクトルと考えることが妥当である。FT-IRにより取得したスペクトルおよび計算結果を図(2)-25に示す。ここでシミュレーション、FT-IRによるスペクトル双方で多くのピークが密集している状態が確認できるが、図(2)-24で確認されたピークもこれらのピークの一部と思われる。ただし、今回の結果ではFT-IRのスペクトルの分解能、シミュレーションの精度の問題から図(2)-24で確認されたピークの同定には至らなかった。図(2)-24の結果より、 $NO_2$ の干渉を受けず最も効率的にニトロメタンの測定ができる波長は $1599.5\text{ cm}^{-1}$ であることが確認された。

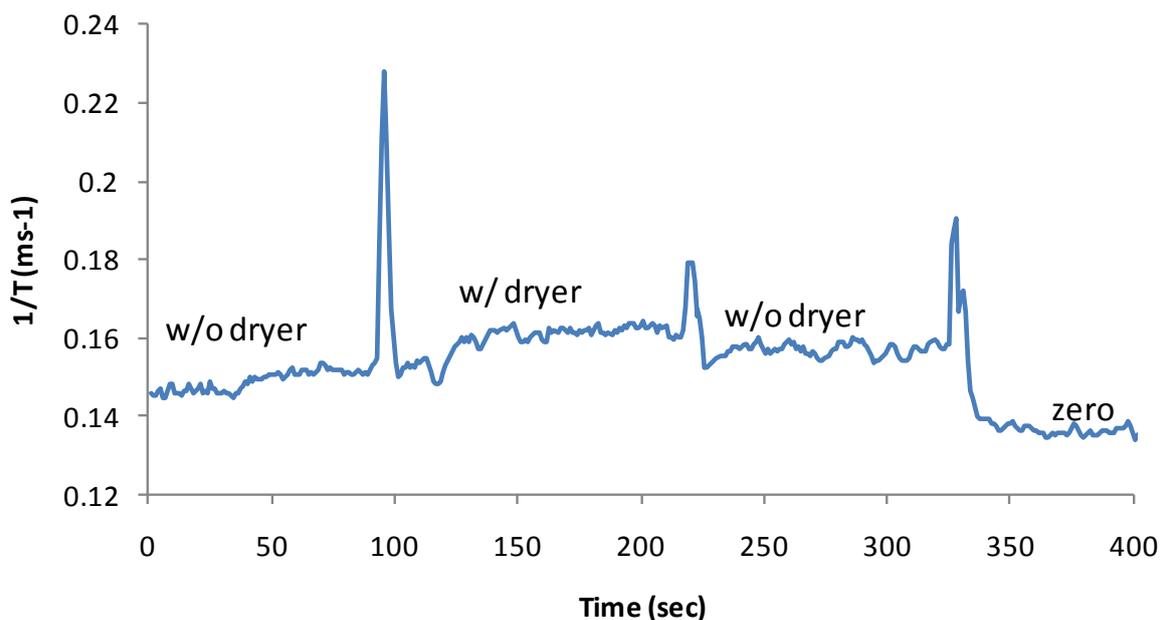


図(2)-24 ニトロメタンのスペクトル(50torr, 100torr, 200torr)および $NO_2$ のスペクトル



図(2)- 25 FT-IRおよびシミュレーションによるニトロメタンのスペクトル

ニトロメタンの測定を行う際に、問題となってくる干渉物質としては水がまず考えられる。図(2)-19に示したように今回測定を行う  $1599.5\text{cm}^{-1}$  付近には水のピークは存在しないが、自動車排出ガス中には数パーセント程度の水が混在しており、ピークではなくてもそれらによる影響が懸念される。そこで、干渉を防ぐために水を物理的に除去するドライヤを使用することとした。ドライヤはパーマピュア社製のナフィオンドライヤを用いた。このドライヤは水以外の物質への影響が少ないことで知られているが、今回測定対象としているニトロメタンに関するデータは存在しない。そこでドライヤによるニトロメタン濃度への影響を調査した。その結果を図(2)-26に示す。この試験では、ニトロメタンを流し、ドライヤ有無での信号の変化、最後にゼロガスによるゼロ点の評価を行っている。試験開始から100秒程度、および220秒から330秒程度までがドライヤを使用しない場合のシグナル、それら二つの領域の間がドライヤありの領域である。これによるとドライヤの有無双方においてゼロ点よりも高い値が計測されていることからニトロメタンのドライヤ吸着による影響はあまりないと考えられる。今回の結果ではドライヤを通した場合の方が、シグナルが大きくなっている。これはドライヤを通したため圧損が代わり、セル内の圧力が上昇したため、対象物質の数密度に変化が起きたためであり、ドライヤによる吸着の影響ではない。

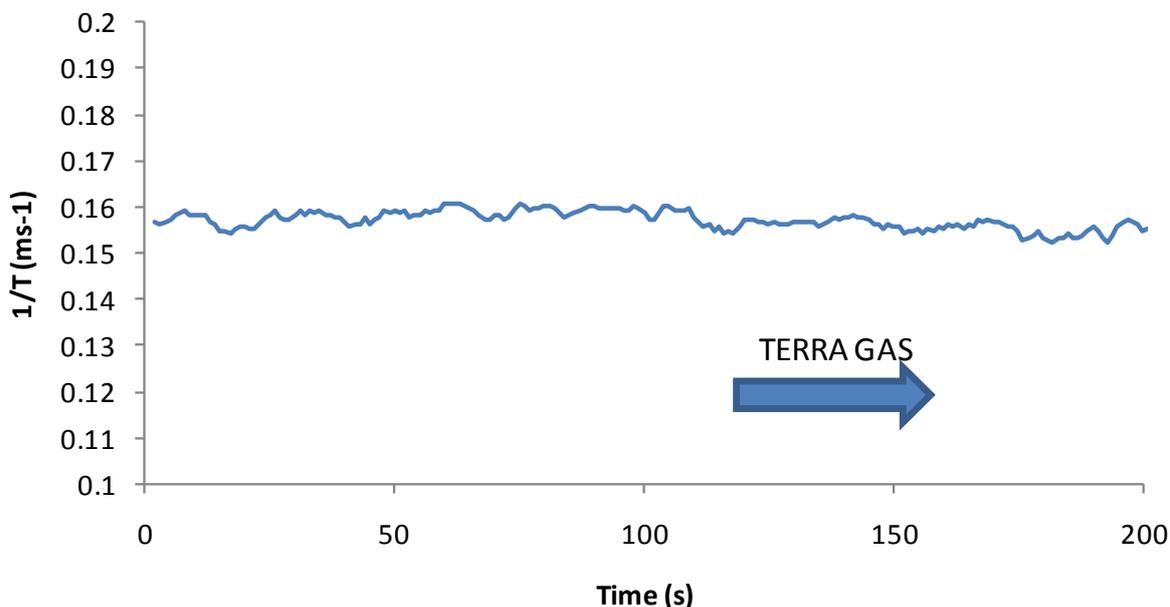


図(2)- 26 ドライヤによるニトロメタン吸着影響の評価

自動車排出ガス中には様々な炭化水素成分が含まれていることが知られている。そしてそれらがニトロメタン測定に影響を与える恐れがあるため、炭化水素成分の干渉影響の調査を行った。方法としては表2- 2に挙げた58成分を考慮しこれらすべての成分が100 ppbvずつ含まれているサンプルガスを作成し、このサンプルガスにより影響調査を行った。その結果を図(2)- 27に示す。この際、試験開始から120秒付近までは $N_2$ を測定器に導入し、120秒以降に前記のサンプルガスを導入した。この結果をみると、サンプルガスを導入することによるシグナルの変動は全く確認されない。したがって、今回の測定領域において、炭化水素の影響はないと考えられる。

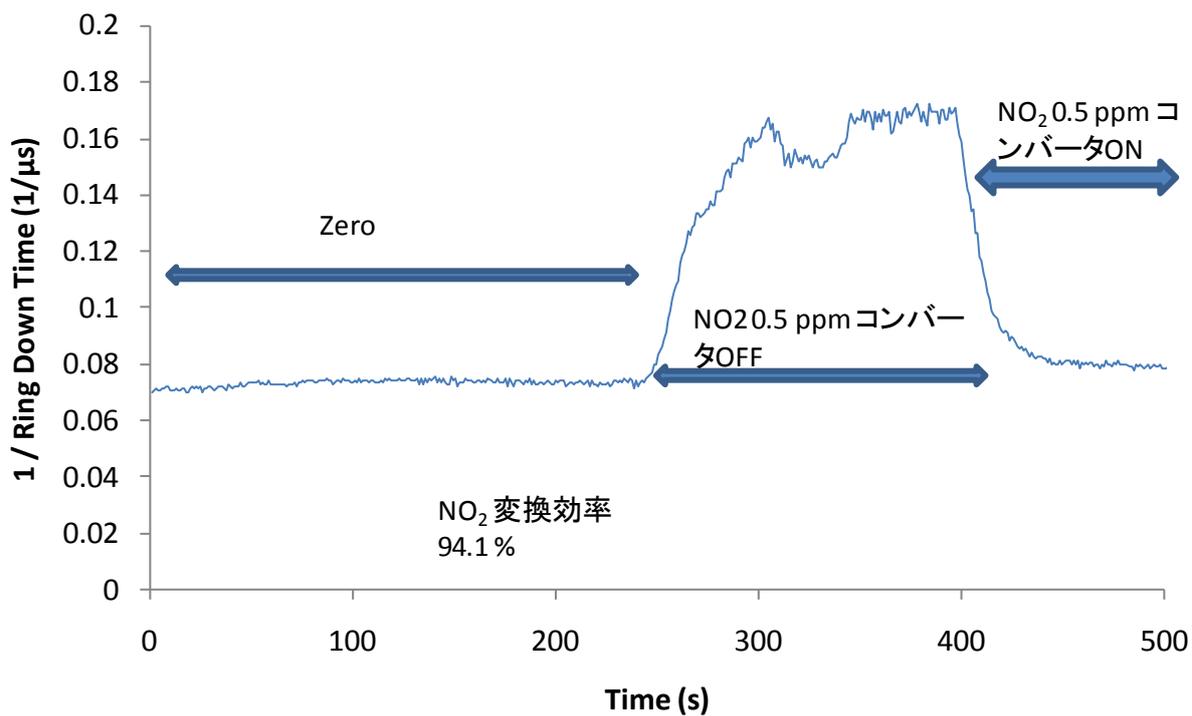
表2-2 影響を考慮した炭化水素成分58種類

Number	成分名	Component	化学式	分子量
1	アセチレン	Acetylene	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	26.04
2	エチレン	Ethylene	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28.05
3	エタン	Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30.07
4	プロピレン	Propylene	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42.08
5	プロパン	Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44.1
6	イブタン	i-Butane	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58.12
7	n-ブタン	n-Butane	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58.12
8	1-ブテン	1-Butene	1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56.11
9	t-2-ブテン	t-2-Butene	t-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56.11
10	c-2-ブテン	c-2-Butene	c-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56.11
11	イペンタン	i-Pentane	i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72.15
12	1-ペンテン	1-Pentene	i-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	70.13
13	2-メチル-1,3-ブタジエン	2-Methyl-1,3-butadiene	2-(CH <sub>3</sub> )-1,3-C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	68.12
14	n-ペンタン	n-Pentane	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72.15
15	t-2-ペンテン	t-2-Pentene	t-2-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	70.13
16	c-2-ペンテン	c-2-Pentene	c-2-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	70.13
17	2,2-ジメチルブタン	2,2-Dimethyl-butane	2,2-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	86.18
18	シクロペンタン	Cyclopentane	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	70.13
19	2,3-ジメチルブタン	2,3-Dimethyl-butane	2,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	86.18
20	2-メチルペンタン	2-Methylpentane	2-(CH <sub>3</sub> )C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	86.18
21	3-メチルペンタン	3-Methylpentane	3-(CH <sub>3</sub> )C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	86.18
22	2-メチル-1-ペンテン	2-Methyl-1-pentene	2-(CH <sub>3</sub> )-1-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	84.16
23	n-ヘキサン	n-Hexane	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86.18
24	メチルシクロペンタン	Methylcyclopentane	(CH <sub>3</sub> )C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	84.16
25	ベンゼン	Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78.11
26	シクロヘキサン	Cyclohexane	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	84.16
27	2-メチルヘキサン	2-Methylhexane	2-(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	100.2
28	2,4-ジメチルペンタン	2,4-Dimethyl-pentane	2,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	100.2
29	2,3-ジメチルペンタン	2,3-Dimethyl-pentane	2,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	100.2
30	3-メチルヘキサン	3-Methylhexane	3-(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	100.2
31	2,2,4-トリメチルペンタン	2,2,4-Trimethylpentane	2,2,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	114.23
32	n-ヘプタン	n-Heptane	n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100.2
33	メチルシクロヘキサン	Methylcyclohexane	(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	98.19
34	2,3,4-トリメチルペンタン	2,3,4-Trimethylpentane	2,3,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	114.23
35	トルエン	Toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92.14
36	2-メチルヘプタン	2-Methylheptane	2-(CH <sub>3</sub> )C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	114.23
37	3-メチルヘプタン	3-Methylheptane	3-(CH <sub>3</sub> )C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	114.23
38	n-オクタン	n-Octane	n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114.23
39	エチルベンゼン	Ethylbenzene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	106.17
40	p-キシレン	p-Xylene	p-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106.17
41	m-キシレン	m-Xylene	m-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106.17
42	o-キシレン	o-Xylene	o-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106.17
43	スチレン	Styrene	(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	104.15
44	n-ノナン	n-Nonane	n-C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	128.26
45	イプロピルベンゼン	i-Propylbenzene	i-(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	120.19
46	n-プロピルベンゼン	n-Propylbenzene	n-(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	120.19
47	α-ピネン	α-Pinene	α-C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24
48	β-ピネン	β-Pinene	β-C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24
49	1,3,5-トリメチルベンゼン	1,3,5-Trimethylbenzene	1,3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	120.19
50	1,2,4-トリメチルベンゼン	1,2,4-Trimethylbenzene	1,2,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	120.19
51	4-エチルトルエン	4-Ethyltoluene	4-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	120.19
52	3-エチルトルエン	3-Ethyltoluene	3-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	120.19
53	2-エチルトルエン	2-Ethyltoluene	2-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	120.19
54	n-デカン	n-Decane	n-C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	142.28
55	1,2,3-トリメチルベンゼン	1,2,3-Trimethylbenzene	1,2,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	120.19
56	m-ジエチルベンゼン	m-Diethylbenzene	m-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	134.22
57	p-ジエチルベンゼン	p-Diethylbenzene	p-(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	134.22
58	n-ウンデカン	n-Undecane	n-C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	156.31

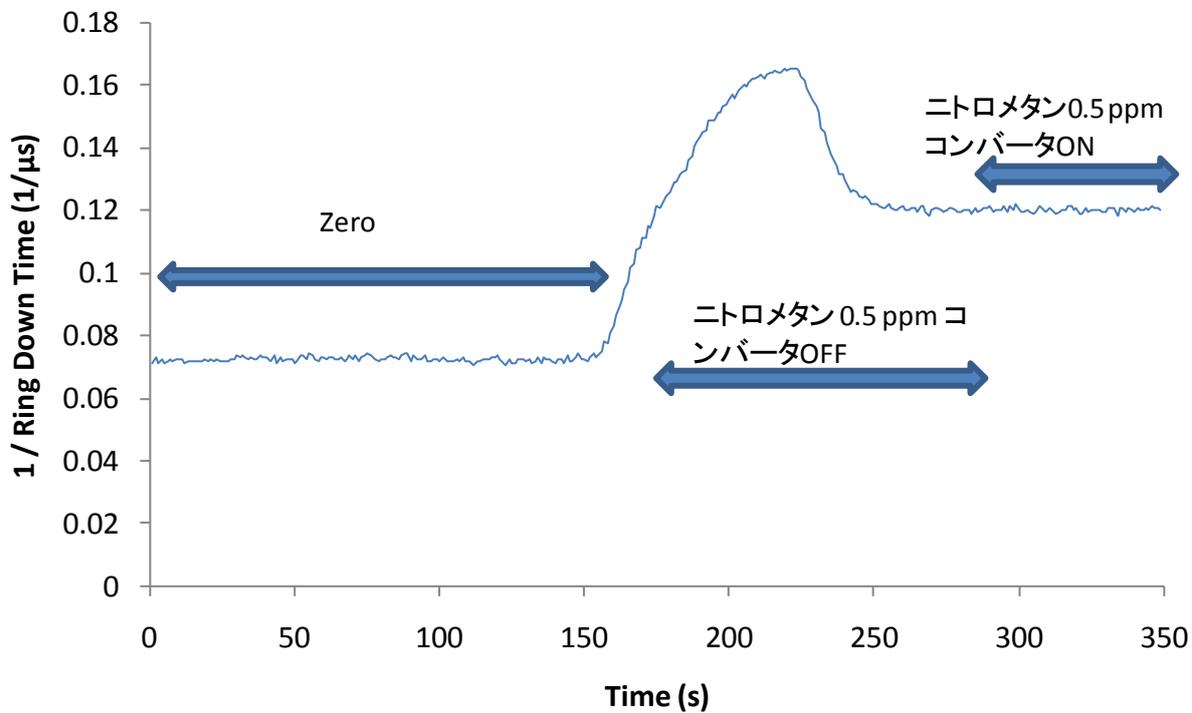


図(2)- 27 炭化水素58成分による干渉影響調査結果

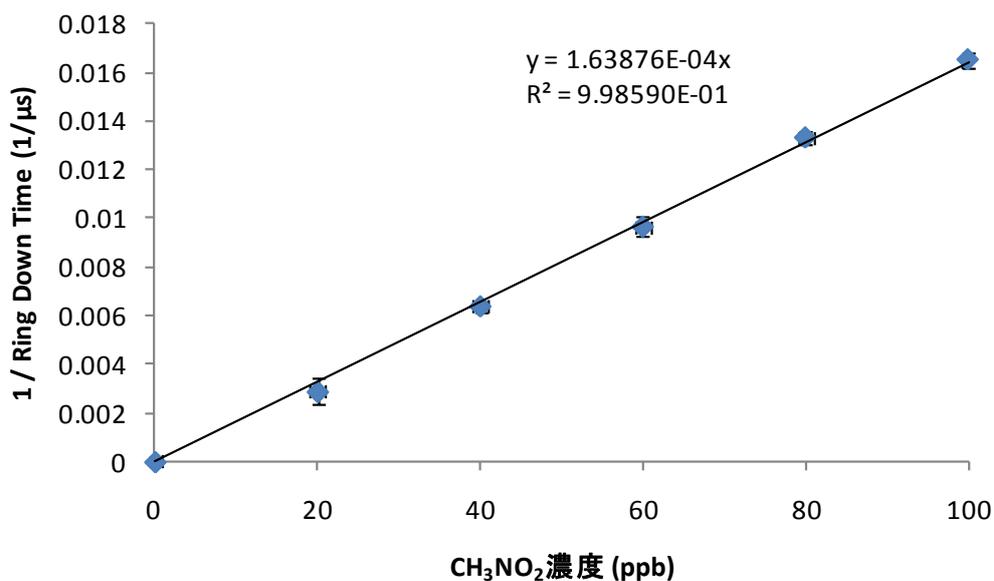
ここまでで干渉物質として水、炭化水素類を対象として調査を行ってきた。これら以外に考えられる物質としては $\text{NO}_2$ が考えられる。もともとは $\text{NO}_2$ に関しては影響の少ない波長を選択することにより影響の除去が可能と考えていたが、本章(2)節の結果に示された通り、実際の自動車排出ガス中では $\text{NO}_2$ のニトロメタンに対する割合が高く、干渉が確認された。そこで $\text{NO}_2$ コンバータを用いて排ガス中の $\text{NO}_2$ を分解し $\text{NO}_2$ の干渉影響を低減することとした。このコンバータは紫外LED光源を用いてガス中の $\text{NO}_2$ のみを選択的に分解するため、他の物質への影響はほとんどない。図(2)-28に今回使用した $\text{NO}_2$ コンバータでの $\text{NO}_2$ 除去性能評価を行った際の結果を示す。試験開始から250秒付近まではゼロガスを流し、その後400秒付近まで $\text{NO}_2$  0.5 ppmvのサンプルガスを $\text{NO}_2$ コンバータの電源を切った状態で流す。その後 $\text{NO}_2$ コンバータの電源を入れることによりシグナルの変化を見て、 $\text{NO}_2$ の変換効率を算出した。その結果、94.1%の効率で $\text{NO}_2$ が除去されていることが確認された。次にこの $\text{NO}_2$ コンバータによるニトロメタンへの影響を確認した。その結果を図(2)- 29に示す。この図において、150秒付近までゼロガスを流し、その後300秒までニトロメタン0.5 ppmvのサンプルガスを流す。この際、 $\text{NO}_2$ コンバータの電源は切った状態とし、その後 $\text{NO}_2$ コンバータの電源を入れる。この結果によると200秒付近に信号が最大となる点があるが、これはサンプルガスの流量制御がうまくいかなかったためニトロメタンの濃度が高くなったことによるものであり、安定状態での信号は250秒以降のものである。そして、コンバータの電源を入れた300秒以降の信号と強度に差はないため、コンバータを使用することによるニトロメタン計測への影響はないことが確認された。



図(2)-28 NO<sub>2</sub>コンバータによるNO<sub>2</sub>変換効率評価試験結果

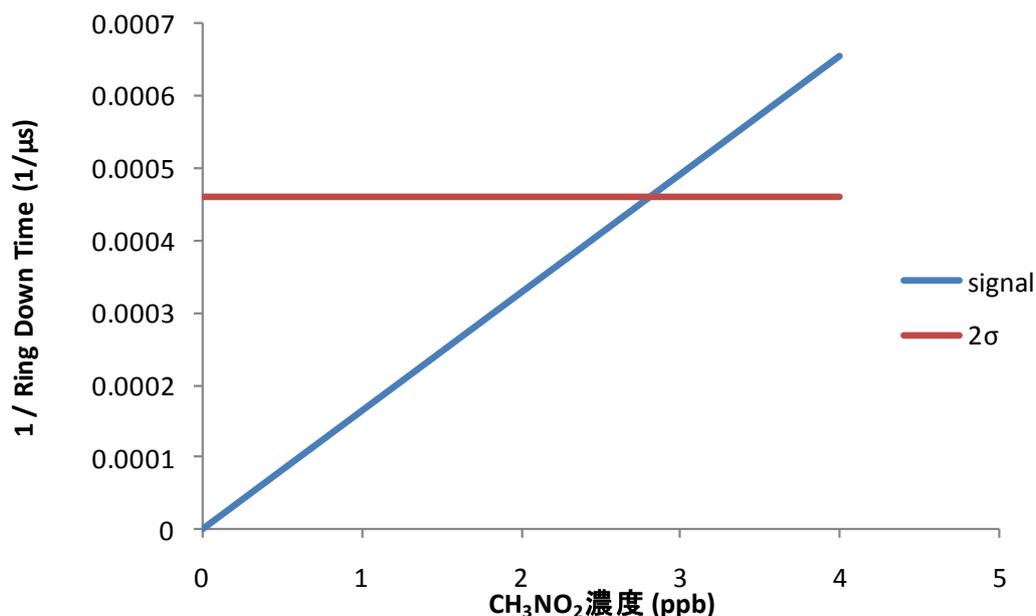


図(2)-29 NO<sub>2</sub>コンバータによるニトロメタンへの影響



図(2)- 30 改良型CW-CRDS装置によるニトロメタンの校正直線

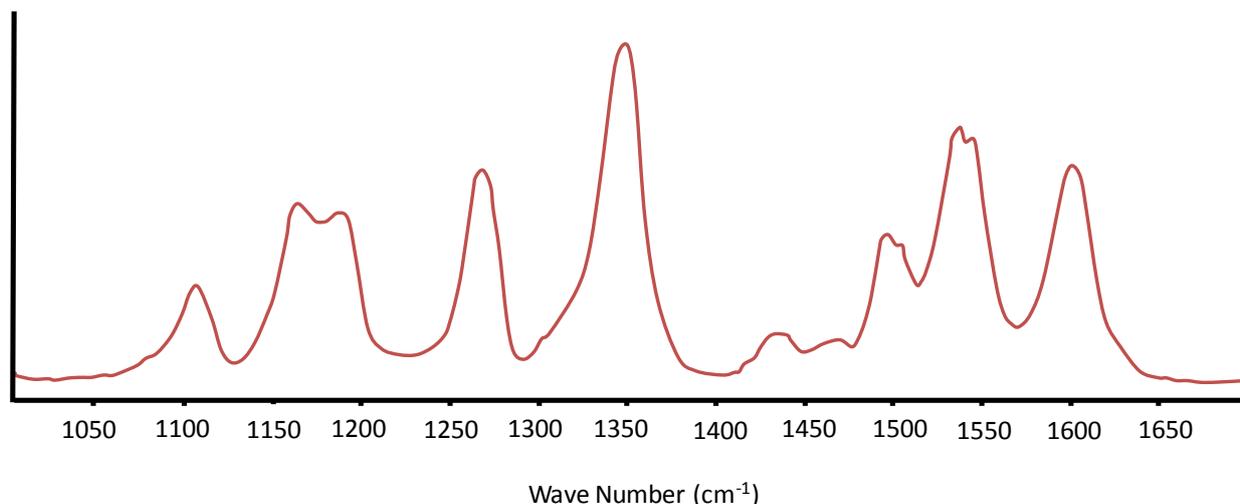
つぎに改良型CW-CRDS装置を用いてニトロメタンを測定する際の検出限界の評価を行った。図(2)- 30にその際の校正直線を、図(2)- 31に検出限界の算出結果を示す。図(2)- 30によると、今回校正を行った100 ppbv以下の領域において今回の装置は非常に高い直線性を示すことが確認された。また、図(2)- 31によると計測ばらつきを $2\sigma$ とした際の検出限界は2.7 ppbvであることが確認された。なおこのデータの算出には、60秒間1秒間隔で採集した試験結果を5秒間の移動平均したデータを用いた。改良を行う前の装置のニトロメタンの検出限界は13ppbvであったので、今回の改良により飛躍的に感度が向上したことが確認された。



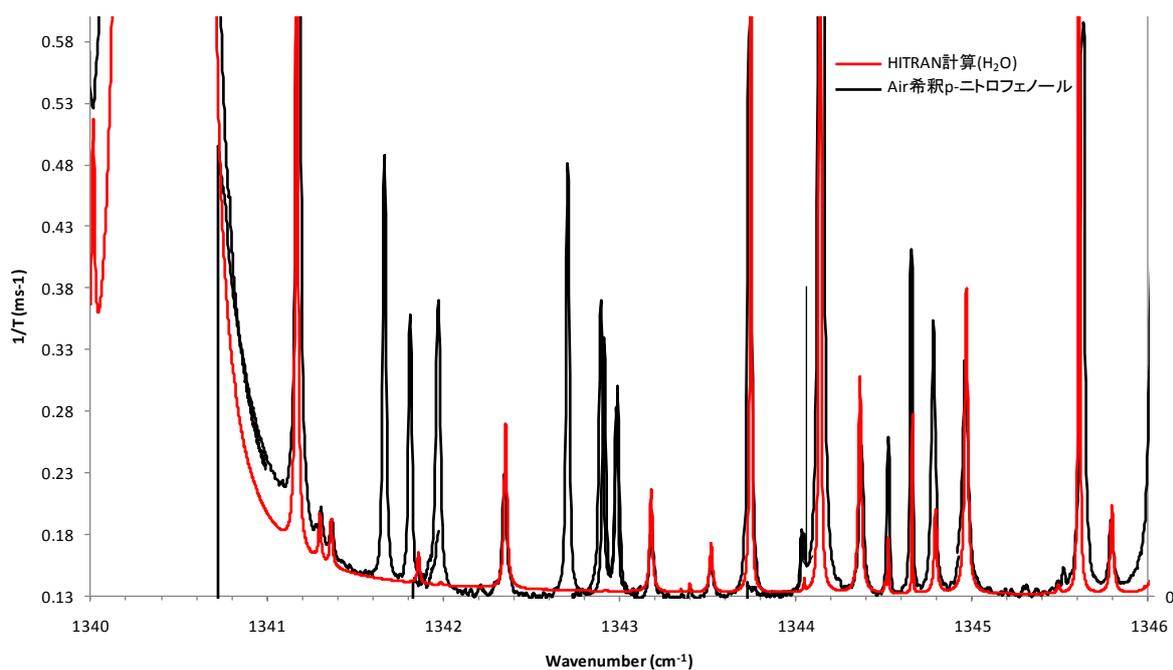
図(2)- 31 改良型CW-CRDS装置によるニトロメタン検出限界の算出結果

### (6) 改良型CW-CRDS装置によるニトロフェノールの測定

改良型CW-CRDS装置を用いたニトロフェノール計測の基礎検討に関してここでは示す。ニトロフェノールはオルト、パラ、メタの3つの異性体が存在するが、GC-MSによる自動車排出ガス分析結果ではパラとオルトの存在が確認され、メタ体に関しては検出されなかった。したがって、自動車排出ガス中にはオルトおよびパラ体のみが存在すると思われる。また、オルト体とパラ体の毒性を比較するとパラ体の方が格段に高いため、ここではパラニトロフェノール (*p*-ニトロフェノール)の測定を目的とする。この計測波長であるが、東大の研究結果を受け $1350\text{cm}^{-1}$ 付近とした。*p*-ニトロフェノールの赤外広域でのスペクトルを図(2)-32に示す。*p*-ニトロフェノールは蒸気圧が低いため、FT-IRセル内への導入が難しく試験ができなかったため、示したスペクトルはNISTのdatabaseに示されているHP-GC/MS/IRDにより取得したスペクトルである<sup>5)</sup>。これによると今回選択した $1350\text{cm}^{-1}$ 付近が最大のピークであることが確認できる。図(2)-33には今回測定波長とした $1345\text{cm}^{-1}$ 付近の*p*-ニトロフェノールスペクトルおよびHITRANによる水のスペクトルの計算結果を示す。取得した*p*-ニトロフェノールのスペクトルは濃度500 ppbvのair希釈サンプルガスにより取得した。したがって、airに含まれる様々な物質の干渉ピークが確認できる。その中でHITRANの計算結果に表れる水のピークはすべて確認できるため、波長シフトの補正等は問題ないものと思われる。また、このスペクトルに確認されるピークのうち水に由来しないピークに関して、詳細に検討を行った結果、*p*-ニトロフェノールによるピークではないことが確認された。詳細は下記する。

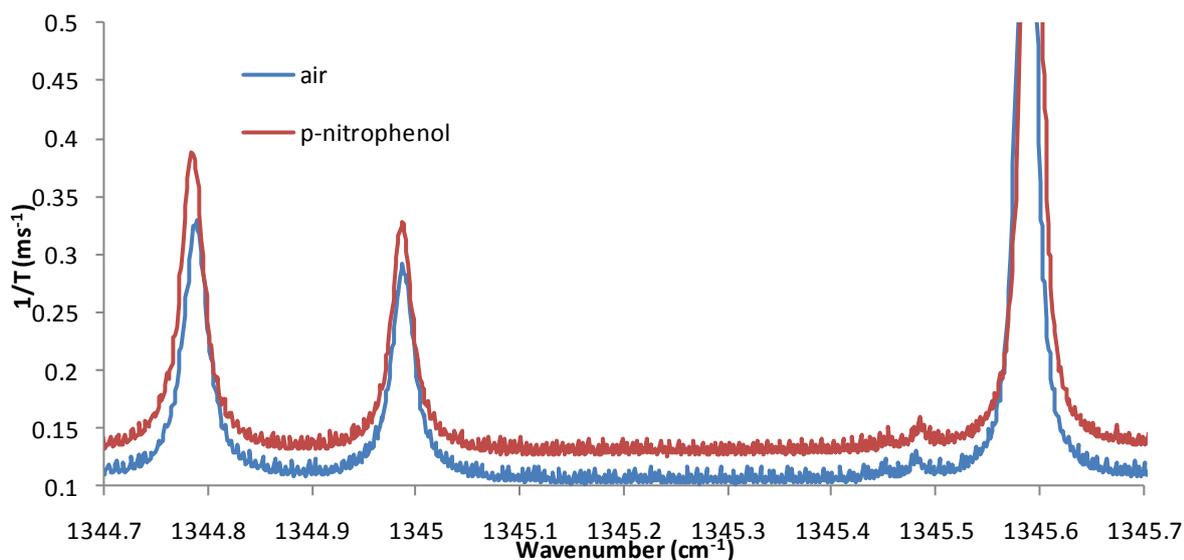


図(2)-32 *p*-ニトロフェノールのスペクトル<sup>5)</sup>



図(2)- 33 1345 $\text{cm}^{-1}$ 付近のair希釈 $p$ -ニトロフェノールスペクトル実験結果とHITRANによる水のスペクトル計算結果

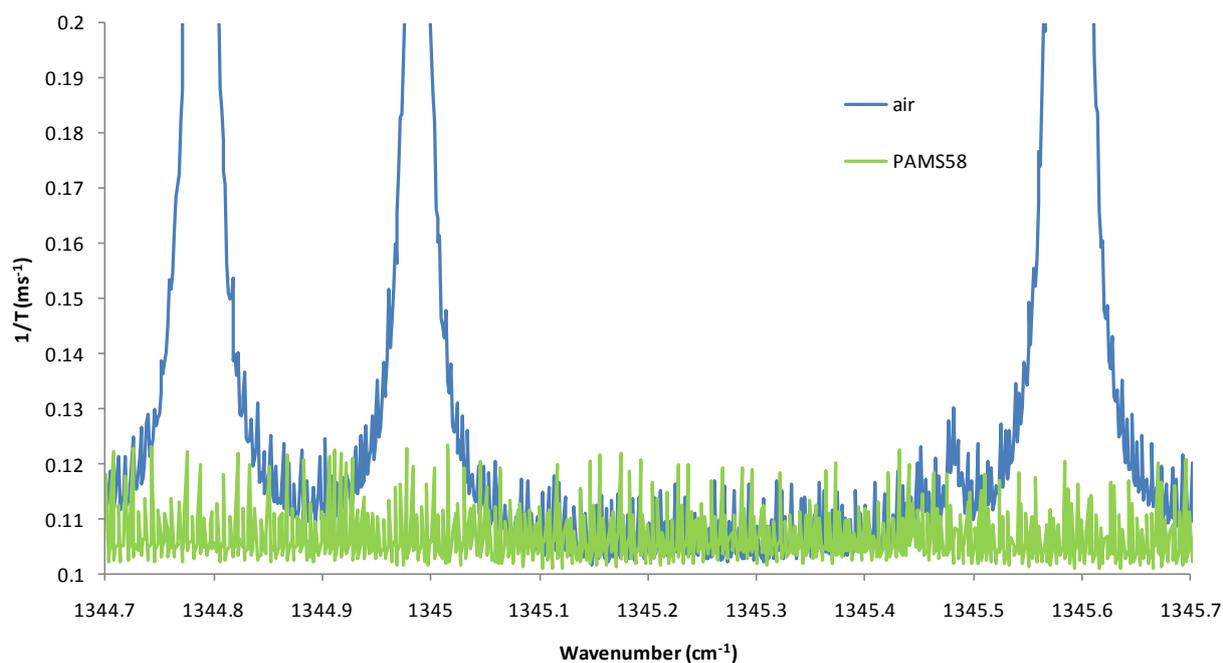
図(2)- 34には今回測定波長と設定した1345 $\text{cm}^{-1}$ 付近狭域でのair希釈 $p$ -ニトロフェノールのスペクトルおよびairのみのスペクトルを示す。なお、 $p$ -ニトロフェノールのサンプルガス濃度は500 ppbvである。これによると $p$ -ニトロフェノールのスペクトルで確認されるピークはすべてairスペクトルでも確認でき、これは $p$ -ニトロフェノール特有のものではない。解析の結果ここに見えるピークはすべて水のピークである。一方 $p$ -ニトロフェノールのスペクトルはairのスペクトルと比較すると全体が上にシフトしていることが判る。これは、 $p$ -ニトロフェノールは構成原子数がガス成分としては非常に多く、さまざまな振動モードが存在するため、振動のスペクトル構造がつぶれてブロードな吸収となっているためである。したがって、 $\text{NO}_2$ 、ニトロメタンで計測されたようなスペクトルはこのような狭域スペクトルでは確認されず、波長領域全体がオフセットしたような形状となる。また図(2)- 34より、測定波長を1345.3  $\text{cm}^{-1}$ に設定することにより水の干渉を最小限に抑えることが可能であることが確認された。



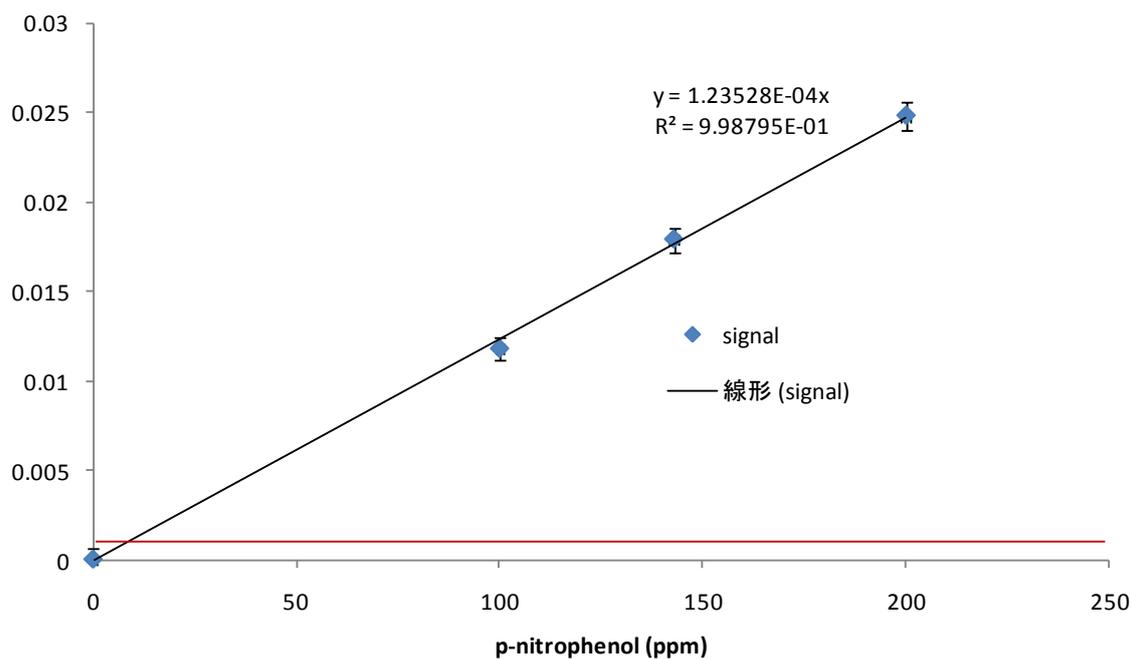
図(2)- 34 1345 $\text{cm}^{-1}$ 付近でのエアおよびエア希釈 $p$ -ニトロフェノールスペクトル

次にニトロメタン測定時と同様炭化水素の干渉影響を評価するために表2- 2に示した校正ガスそれぞれ100 ppbvからなるサンプルガスを用いて、同様な波長領域でのスペクトルを採取した。その際のスペクトルと図(2)- 34に示したairのスペクトルを図(2)- 35に示す。この際、58種類炭化水素混合ガスには水分が存在しないため、水によるピークは確認されなかった。一方この波長領域において炭化水素混合ガスは常にairスペクトルのベースラインとほぼ等しい値となっており、この領域において対象とした58種類の炭化水素の干渉は存在しないことが確認された。

図(2)- 36には改良型CW-CRDS装置を用いて $p$ -ニトロフェノールを計測した際の校正直線を示す。今回校正を行った200 ppbvまでの範囲で非常に高い直線性を示していることが確認された。また、この図からもとめた検出限界は5 ppbvであり初期型CW-CRDS装置での検出限界が110 ppbvであったことを考えると劇的に改善されていることが確認された。なお、この検出限界算出の際に変動は $2\sigma$ とし、1秒ごとのデータを5秒分移動平均した値を60秒間測定し $\sigma$ の算出を行った。



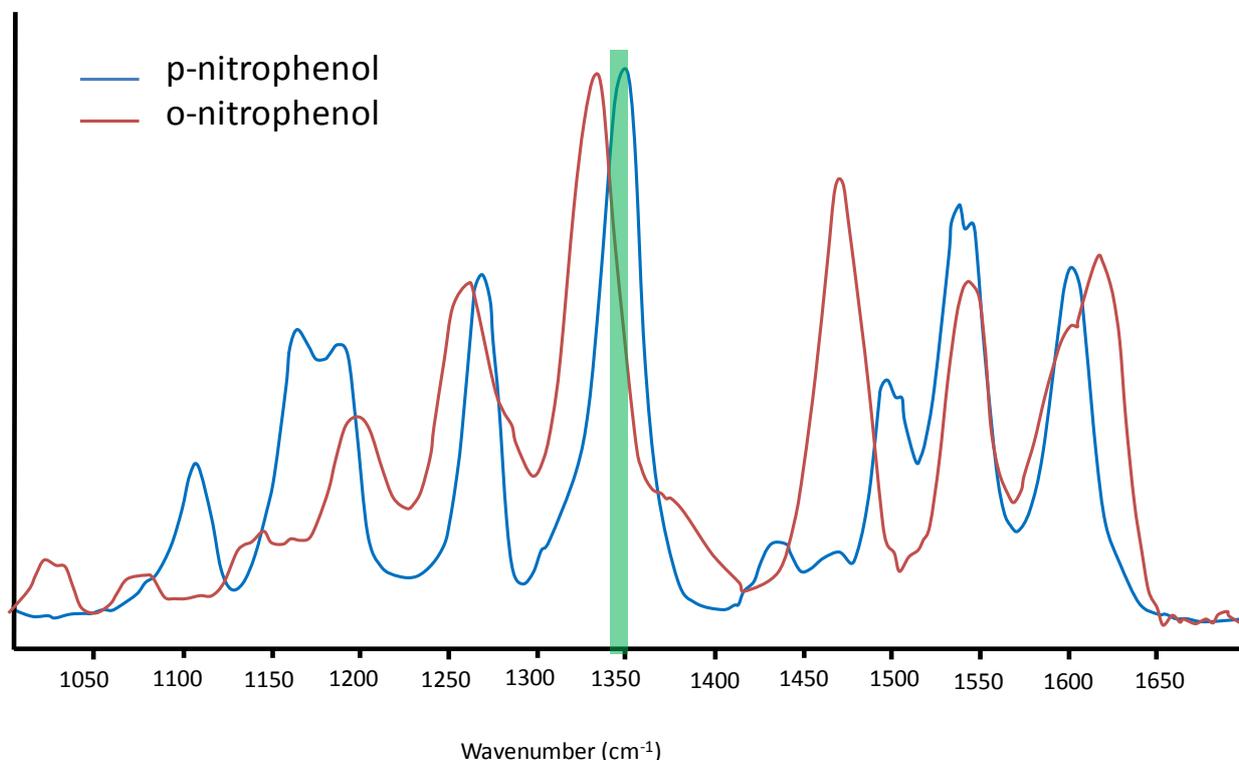
図(2)- 35 炭化水素58成分混合ガスとairスペクトル



図(2)- 36 改良型CW-CRDS装置による*p*-ニトロフェノールの校正直線および検出限界

上記のように自動車排出ガス中には*p*-ニトロフェノールのほかに*o*-ニトロフェノールも存在する。これらふたつを比較すると*p*-ニトロフェノールの方が強い毒性を示すため、自動車排出ガス計測の際には、正確な毒性把握のために、*o*-ニトロフェノールの影響を排除し*p*-ニトロフェノールのみを計測する必要がある。図(2)- 37にはNISTのデータベースより得られた*p*-ニトロフェノールおよび*o*-ニトロフェノールのスペクトルを示す。これによるとふたつのスペクトルの間には若干のピーク

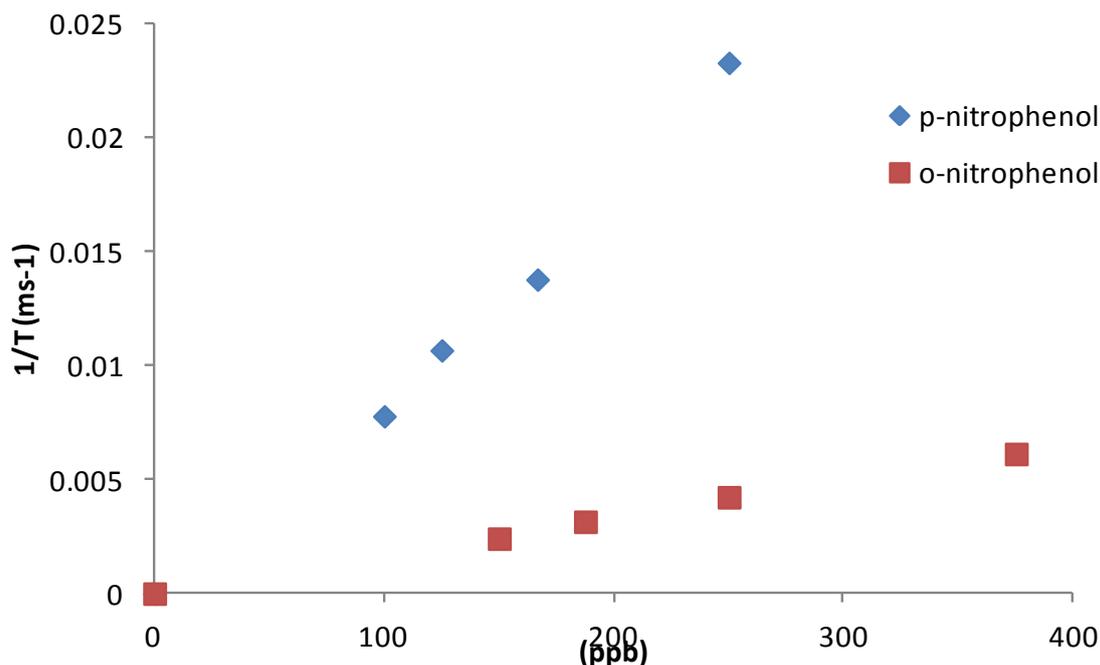
のずれが存在し、今回対象とした $1345\text{cm}^{-1}$ 付近は $p$ -ニトロフェノールのピークにはほぼ一致しているが $o$ -ニトロフェノールのピークからは若干ずれていることが確認される。したがって、今回選択した波長では $p$ -ニトロフェノールに対して $o$ -ニトロフェノールより高い感度を示すと思われる。



図(2)- 37 広域での $p$ -ニトロフェノールおよび $o$ -ニトロフェノールのスペクトル

そこで今回測定波長としている $1345.3\text{cm}^{-1}$ において $p$ -ニトロフェノール、 $o$ -ニトロフェノール双方のサンプルガスを用いて校正直線を求めた。その結果を図(2)- 38に示す。これによると $p$ -ニトロフェノールのシグナルは同一濃度の $o$ -ニトロフェノールのシグナルの5倍以上高いため、同程度の濃度であれば $p$ -ニトロフェノールのシグナルが支配的となることが確認された。

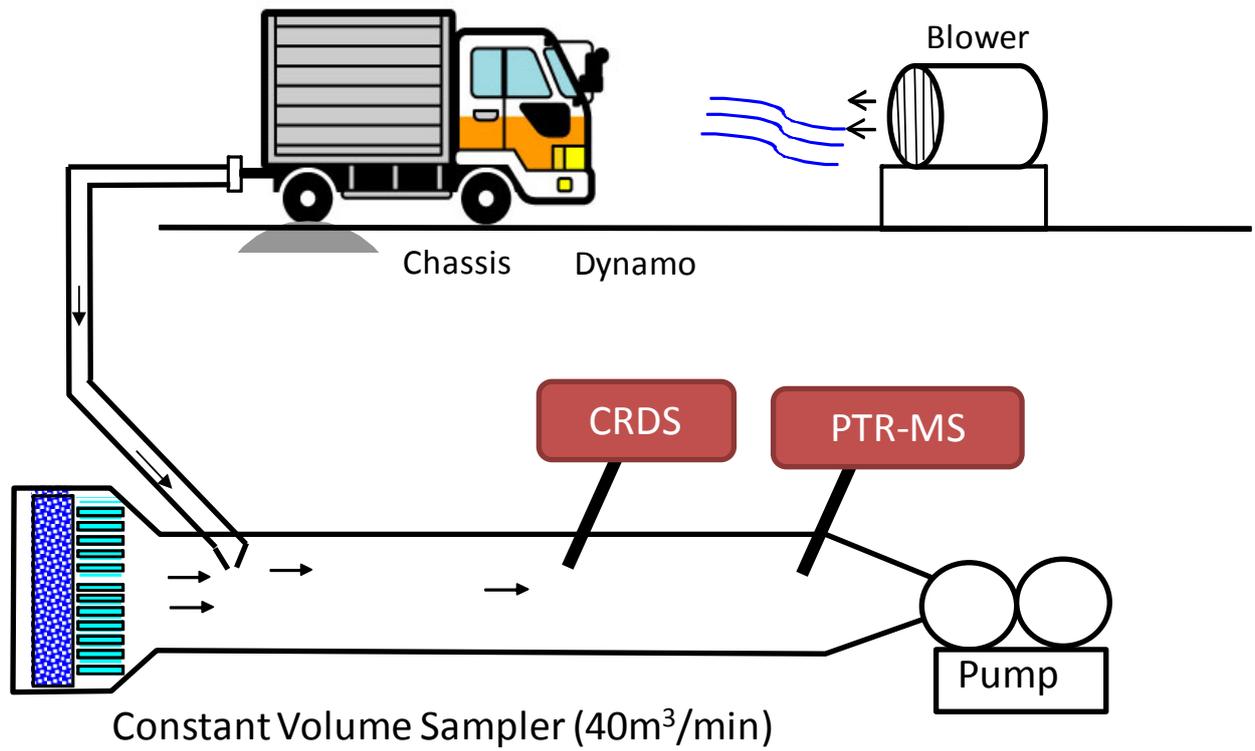
ただし上記のように $p$ -ニトロフェノールのシグナルが支配的となるためには $o$ -ニトロフェノールの量が $p$ -ニトロフェノールと同程度以下である必要があり、その条件が成り立っているかを確認する必要がある。その方法として $p$ -ニトロフェノール、 $o$ -ニトロフェノールそれぞれの蒸気圧の違いを利用することができる。 $p$ -ニトロフェノールは融点が $105^{\circ}\text{C}$ であるのに対して $o$ -ニトロフェノールは $45^{\circ}\text{C}$ である。今回の測定においては前記のように配管を $150^{\circ}\text{C}$ 程度まで加熱しているが、この加熱をやめて $45^{\circ}\text{C}$ 程度としたところ、 $p$ -ニトロフェノールのシグナルは配管への吸着の影響で消滅したが、蒸気圧の高い $o$ -ニトロフェノールに関しては $150^{\circ}\text{C}$ に加熱している場合と同等であった。このことから配管温度を $45^{\circ}\text{C}$ にすることにより、選択的に $o$ -ニトロフェノールを計測が可能である。したがって、試験をする際にまずこの手法で $o$ -ニトロフェノールを測定し、その後配管を加熱し $p$ -ニトロフェノール（と $o$ -ニトロフェノール）のシグナルを測定することにより、 $p$ -ニトロフェノールのシグナルのみを抽出することが可能となる。



図(2)- 38 1345.3cm<sup>-1</sup>における*p*-ニトロフェノールおよび*o*-ニトロフェノールの校正直線

#### (7) 改良型CW-CRDS装置による新短期規制適合ディーゼル車の排出ガス測定

改料化がCW-CRDS装置を用いて、初期型CW-CRDS装置でも測定を行った新短期規制適合ディーゼル車の排出ガス測定を行った。図(2)- 9に諸元が示されている車両を使用してニトロフェノールの測定を行った。ただし、ニトロメタン、NO<sub>2</sub>に関してはすでに初期型装置である程度測定ができているため今回は実施しなかった。図(2)- 39に今回の試験装置概要を示す。試験車両はシャーシダイナモに乗せ、過渡運転を行う。その際の排出ガスは全量希釈装置(CVS)に全量が導入される。このCVS内ではHEPAフィルタ、チャコールフィルタにより浄化された希釈ガスと混合希釈されたのち、40m<sup>3</sup>/min一定の流速で流通する。この希釈により、排出ガス中の水等の析出、その他成分の化学変化等が抑制される。自動車からの排出ガスの流速は時々刻々運転状態により変化するが、このCVS内で希釈されたガスは一定流速となる、すなわち排出ガスと希釈ガスの混合割合を変化させ一定流速を保つ。CVS内で十分に攪拌された希釈ガスをCW-CRDS装置により計測した。排気全量を希釈したのち、一定流量でCVS内を流通させるため、このCVS流通時の対象成分濃度をCW-CRDS装置により測定することにより、自動車からの対象成分排出総量を容易に計算することが可能となる。図(2)- 40には実験時の写真を、図(2)- 41にはシャーシダイナモの写真を、さらに図(2)- 42にはCVSの写真をそれぞれ示す。



図(2)-39 排ガス測定試験装置概要



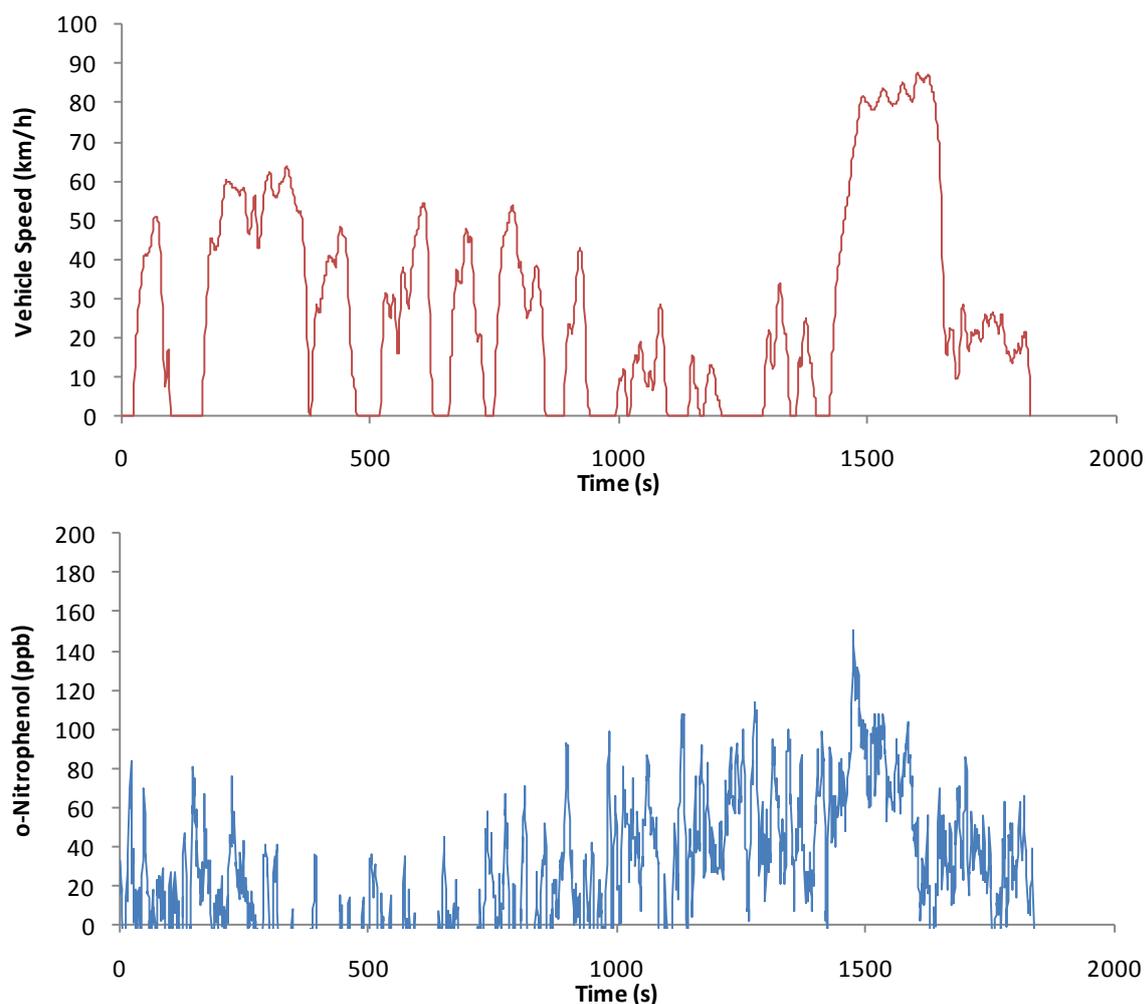
図(2)-40 実験風景



図(2)- 41 シャーシダイナモ写真



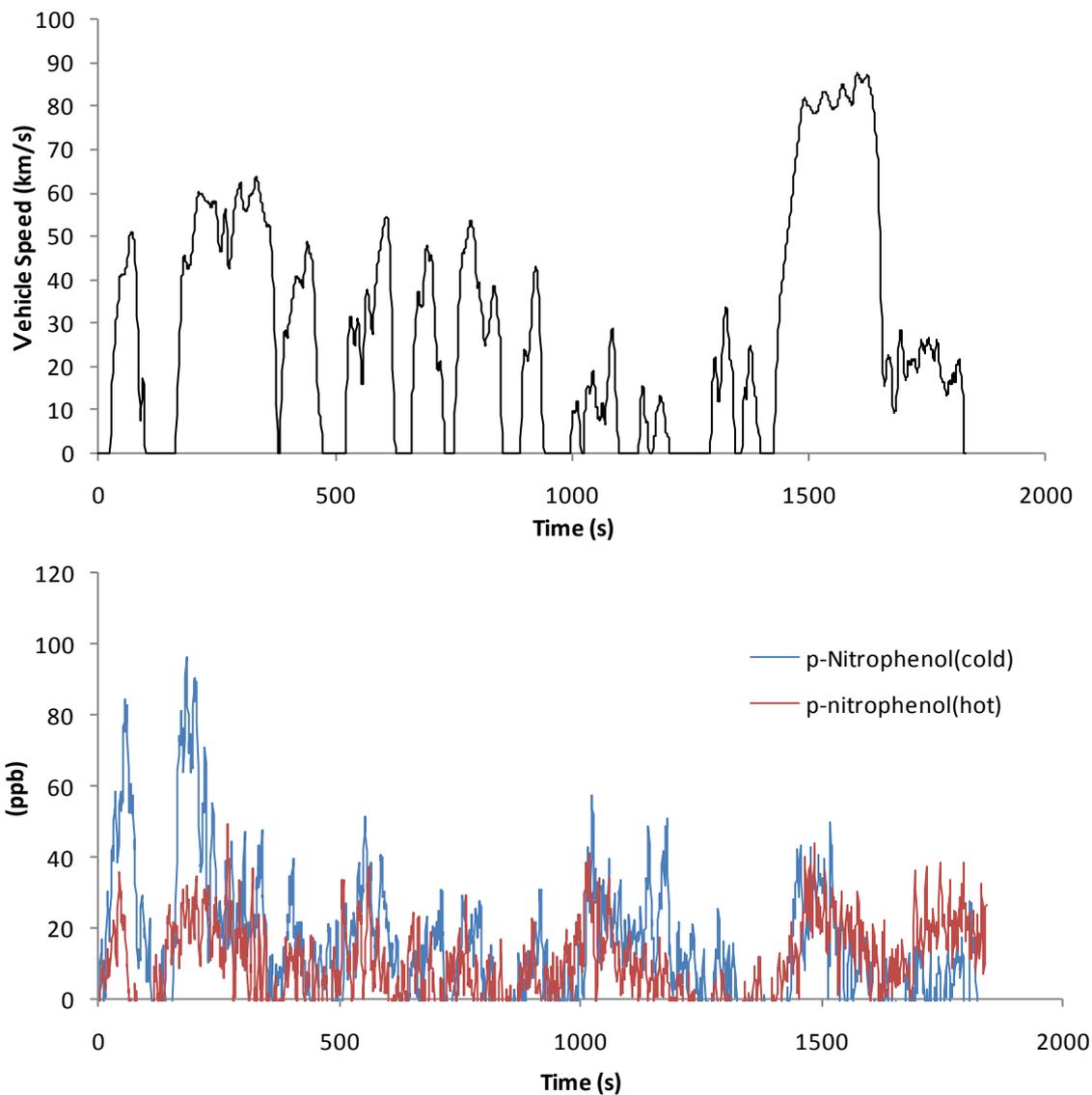
図(2)- 42 全量希釈装置(CVS)写真



図(2)- 43 新短期規制適合トラックからの*o*-ニトロフェノール測定結果

上記のような測定装置を用いて、*p*-ニトロフェノールの排出量を算出するために*o*-ニトロフェノールの測定を行った。その結果を図(2)- 43に示す。図(2)- 43上段には今回走行したモードの速度プロフィールを示す。今回使用したモードは日本の重量車用認証モードであるJE-05モードである。このモードは日本国内での重量車の平均的な過渡運転履歴から算出された日本での実走行に近い状態を模擬するモードである。この結果をみると*o*-ニトロフェノールは1400秒以降の高速モードを中心に最大100 ppbv程度排出されていることになるが、この事実は国立環境研のグループによるPTR-MSでの測定結果と大きく矛盾する結果となる。ただし、今回の結果を*o*-ニトロフェノールではなく*p*-ニトロフェノールの校正直線を用いて校正を行うと後述する*p*-ニトロフェノールの測定結果とよい一致を示すだけでなく、国立環境研のグループのPTR-MSの結果とも一致する。したがって、今回計測された物質は*o*-ニトロフェノールではなく*p*-ニトロフェノールと考えるのが妥当である。サンプルガスを用いた初期検討では配管温度を45°C程度に設定することにより*o*-ニトロフェノールのみ検出され*p*-ニトロフェノールは検出されなかった。これは室温のサンプルガスを使用したためであり、実際の排気ガス温度は特に高速モードで希釈したのちも70°C程度の温度であるため、その結果*p*-ニトロフェノールが吸着されず検出されたものと思われる。つまりここで確認され

たものはすべて*p*-ニトロフェノールであり、*o*-ニトロフェノールはほとんど存在しないと考えるのが妥当である。



図(2)- 44 JE05モード (cold/hot) における*p*-ニトロフェノールプロファイル

図(2)- 44に新短期規制適合トラックからの*p*-ニトロフェノールの排出プロファイルを示す。モードは先ほどと同様JE05モードとし、冷態からエンジンを始動させモードを走行するcold試験と完全に暖気させた状態からモードを走行するhot試験の双方の結果を示す。この結果をみると、cold試験の前半に100 ppbv程度の排出が確認され、その後エンジンが温まるとhotモードとほぼ同様な排出パターンとなることが確認された。また、暖気後の排出濃度は最大で50 ppbv程度と国立環境研のPTR-MSでの結果と大まかに一致する。ただし、CW-CRDS装置で測定した結果が数倍高い値となっているが、これはCW-CRDS装置のサンプルラインが150℃程度に加熱されているのに対して、PTR-MSの配管は加熱されていなかったため、壁面での吸着が起きていたことが考えられる。

### (8) 改良型CW-CRDS装置による新長期規制適合ディーゼル車の排出ガス測定

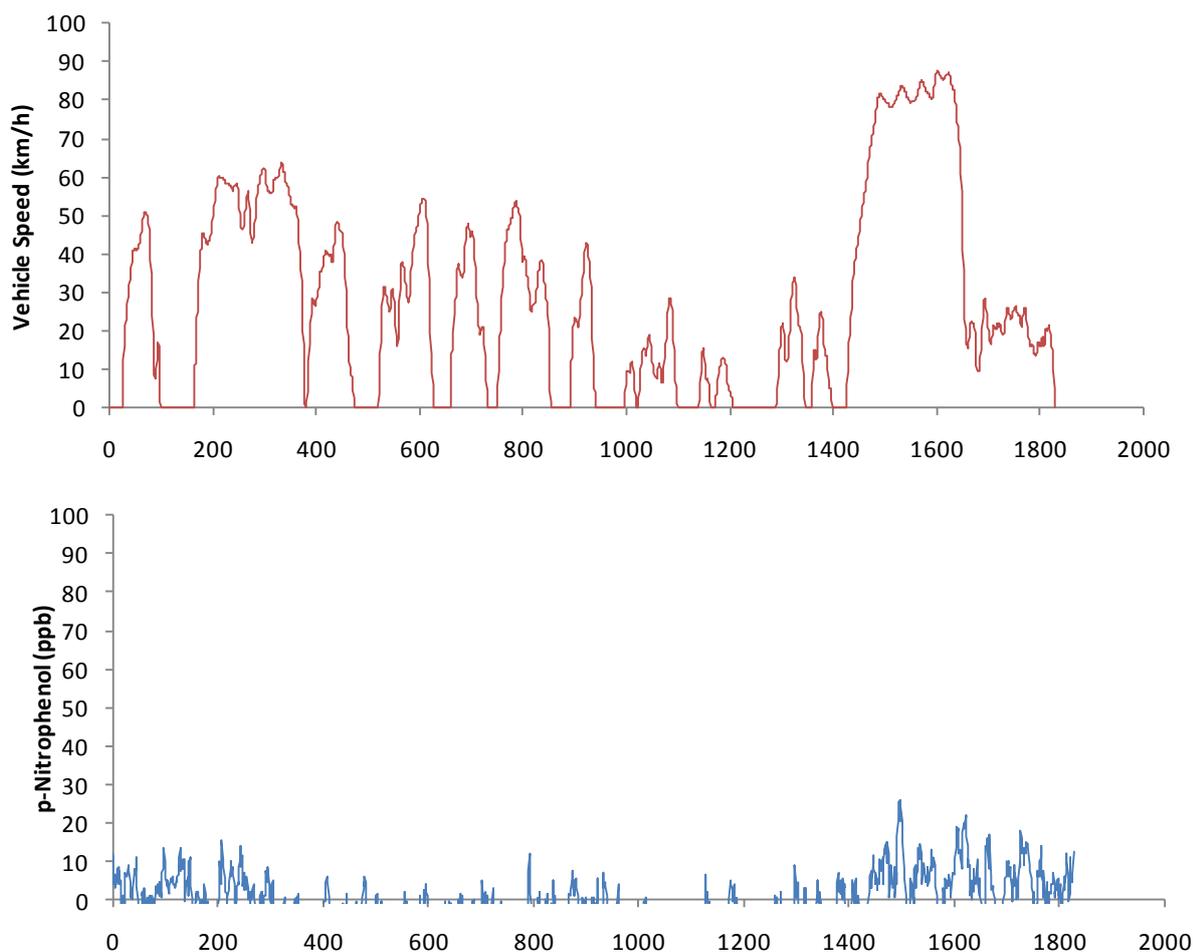
次に新長期規制に適合したトラックの排出ガス中の*p*-ニトロフェノール、ニトロメタンの排出を調査した。試験に使用した車両の諸元および写真を図(2)-45に示す。新長期規制適合のための新たな後処理技術としてDiesel Particulate Filter(DPF)と尿素SCRシステムがあげられるが、本車両はDPFのみを採用しており、尿素SCRシステムによるNO<sub>x</sub>低減は行っていない。またDPFは排気ガスを多孔質フィルタに流通させることにより、排気ガス中の粒子状物質(PM)を除去する機構である。この装置を有する車両の特徴として、フィルタがPMにより満たされてくると、フィルタに燃料を噴射しその場で燃焼を発生させ、DPF温度を上げることによりフィルタに捕集されたPMを燃焼により除去する周期再生と呼ばれる周期的制御を有している点である。また、DPFの前段には排気ガス中の有機物を除去することを目的とした酸化触媒(DOC)も備えている。本車両は規制ガス(NO<sub>x</sub>、CO、NMHC)の排出が前記の新短期適合車両より少ないため、対象となる*p*-ニトロフェノール、ニトロメタンも排出量が少なくなると思われるためCVSの流量は40 m<sup>3</sup>/minではなく10 m<sup>3</sup>/minとした。



Vehicle	Diesel
Engine Type	L4, DI
Intake Management	I/C-T/C, EGR
Displacement (L)	2.99
Max. Power (kW/rpm)	110/3000
Transmission	6MT
After Treatment Device	DOC DPF
Emission Regulation	'2005 Japan

図(2)-45 試験に使用した新長期規制適合車両の写真および諸元

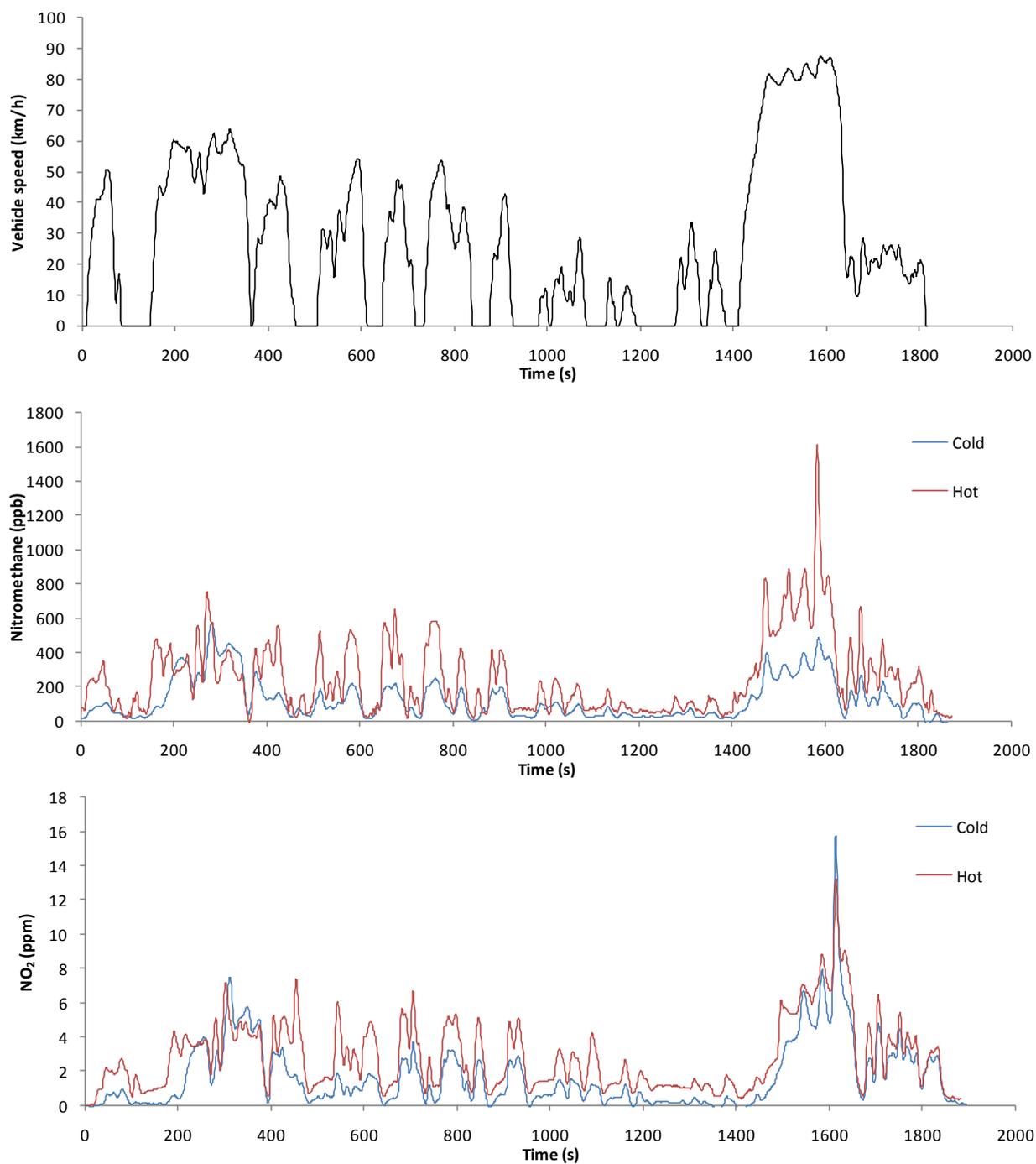
図(2)-46に新長期適合車両からの*p*-ニトロフェノール測定結果を示す。モードは新短期規制適合車両の試験時と同様に、JE05モードとした。今回の計測では*p*-ニトロフェノールはほとんど測定されなかった。高速モードで若干排出されているように見えるが、これはCVS流量を10m<sup>3</sup>/minとしたため、水分濃度が高くなったことに起因する水の干渉によるものである。



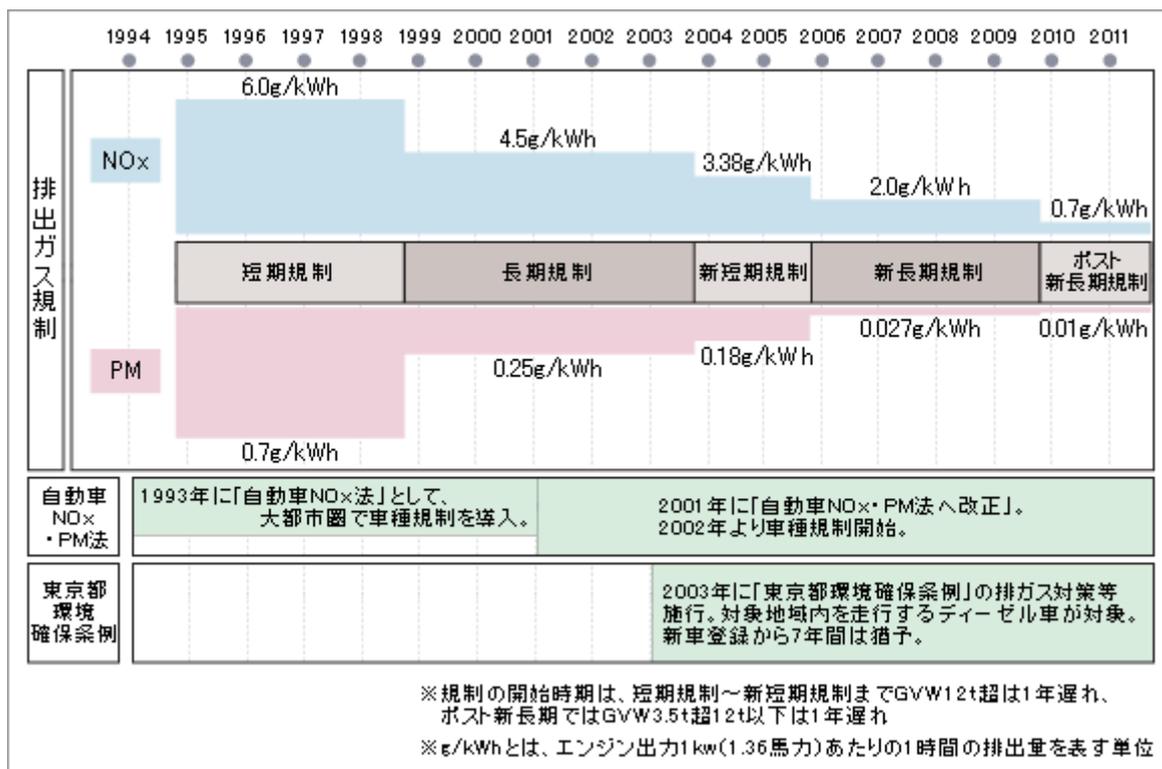
図(2)- 46 新長期適合車両からの*p*-ニトロフェノール排出測定結果

つぎにニトロメタンおよび $\text{NO}_2$ の測定結果を図(2)- 47に示す。この図にはコールド試験、ホット試験双方の結果を示す。なお、この試験時にはCVS流量を $40\text{m}^3/\text{min}$ と新短期規制適合車両を試験したときと同じ値に設定した。この結果で特徴的なのが、ホット試験の方がコールド試験の結果より高い値を示している点である。この傾向はニトロメタン、 $\text{NO}_2$ 双方に確認でき、それぞれの排出パターンはコールド試験の高速走行時に若干の違いが確認できるものの、ほぼ同一の結果となった。したがって、ニトロメタンと $\text{NO}_2$ の排出には強い相関があるものと思われる。新短期規制適合車両と排出量を比較する。 $\text{NO}_2$ に関しては、図(2)- 10に示される新短期規制適合車両の結果と図(2)- 47に示した新長期規制適合車両の結果はほぼ同等となっている。図(2)- 48に自動車排出ガス規制値の変遷を示すが、これによると新短期規制の $\text{NO}_x$ 規制値は $3.38\text{g} / \text{kWh}$ 、新長期規制値は $2.0\text{g}/\text{kWh}$ である。つまりこの2台の車両では $\text{NO}_x$ の排出量が4割程度削減されているはずであるが、 $\text{NO}_2$ の排出量には差が無い。つまり $\text{NO}_x$ の削減は $\text{NO}$ で行われており、毒性の強い $\text{NO}_2$ に関しては新しい規制に適合していても排出レベルが変化していないと言える。さらにニトロメタンでは図(2)- 12の結果と比較すると、新しい規制に適合している新長期規制適合車からは、50倍程度のニトロメタンが排出されていることになる。以上のことから、自動車排出ガスの $\text{NO}_x$ 規制の値を厳しくした場合に、毒性の低い $\text{NO}$ の排出を削減することにより、達成し結果として毒性の高い $\text{NO}_2$ の排出

に変化のないケース、規制ガスの排出を削減した結果、未規制物質であるニトロメタンの排出が大幅に増加していることが確認された。

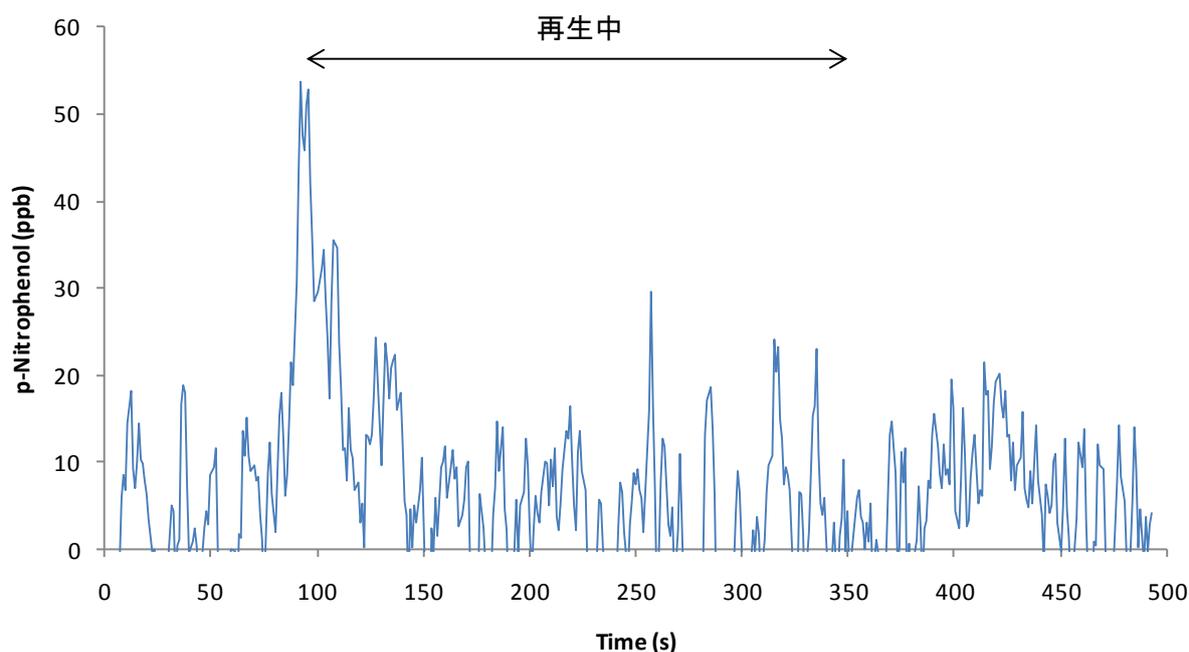


図(2)- 47新長期適合車両からのニトロメタンおよびNO<sub>2</sub>排出測定結果

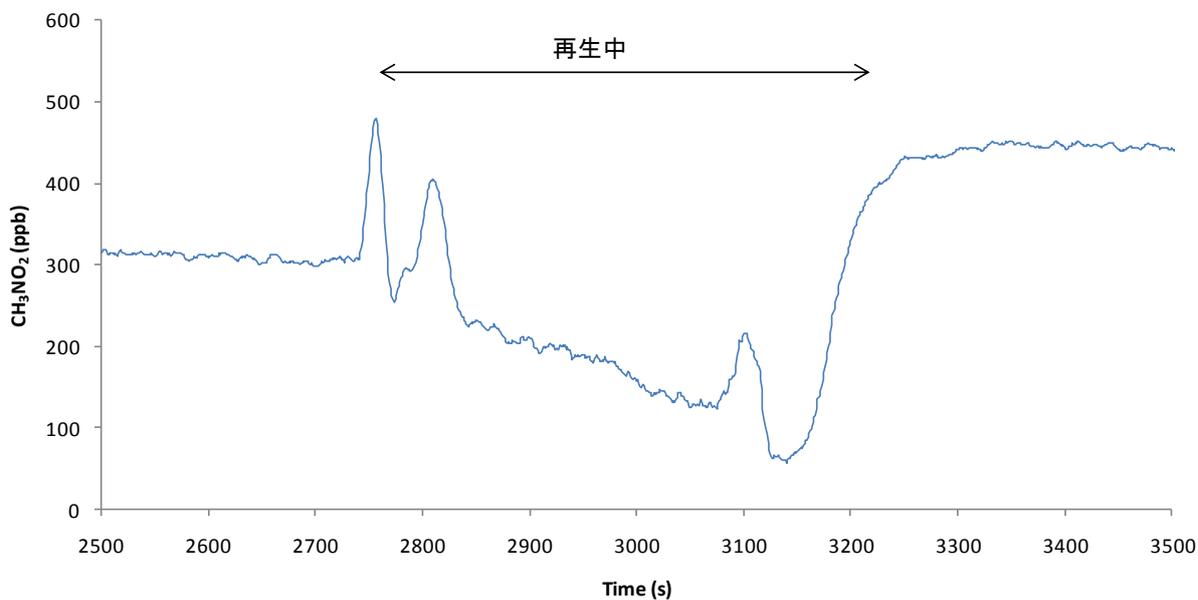


図(2)- 48 日本の重量車排出ガス規制の歴史<sup>6)</sup>

前記のように今回試験を行った車両はDPFを備えており、周期再生を行うことでDPFに溜まった粒子状物質の除去を行う。したがって、この際の排出ガスも確認しておく必要がある。そこで、車両を60 km/hで定常走行させ、再生が発生した際の $p$ -ニトロフェノール、ニトロメタンの排出量を調査した。その結果を図(2)- 49に示す。これによると再生開始時に $p$ -ニトロフェノールの排出ピークが確認できる。その排出レベルは50 ppbv程度であり、開始時に排出されたのちは再生中でも通常時同様に排出は確認されなかった。図(2)- 50には同じく60 km/h定常走行中に再生が発生した際のニトロメタンの排出プロファイルを示す。再生が起きる前は定常走行中の排出濃度は300 ppbv程度であるが、 $p$ -ニトロフェノールと同様に再生開始時にピークが確認できそのピークの最高濃度は500 ppbv程度である。その後再生中にニトロフェノールはそれ以前の定常走行時の排出量と比べても徐々に減少していく。そして再生が終了すると再び排出量は増加し、400 ppbv近辺で安定する。このように再生前後、再生中で排出挙動が大きく変化することから、ニトロメタンの生成にはDPFの状態が大きく影響する、すなわちDPFによりニトロメタンが生成されている可能性があると思われる。



図(2)- 49 DPF付車両の再生中の*p*-ニトロフェノールプロファイル



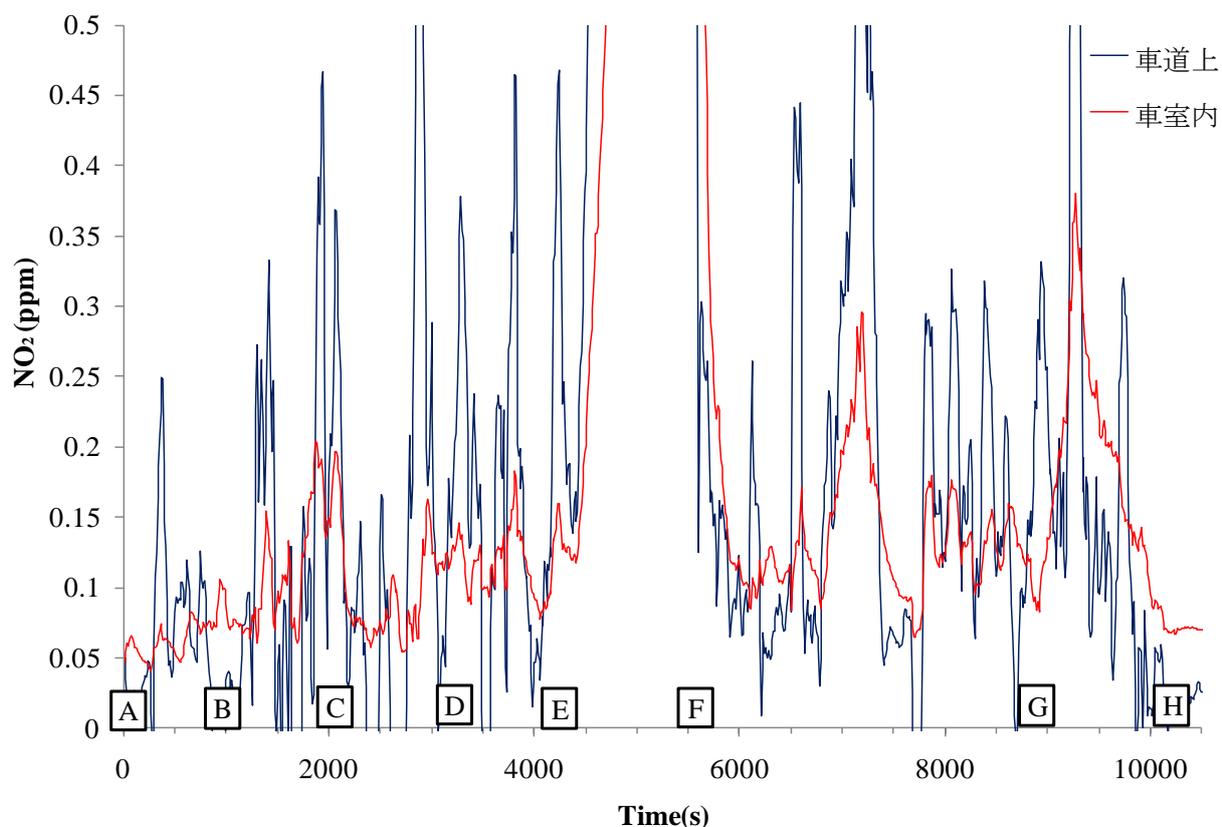
図(2)- 50 DPF付車両の再生中のニトロメタンプロファイル

#### (9) 今回計測されたニトロメタン、ニトロフェノールの排出が社会に与える影響評価

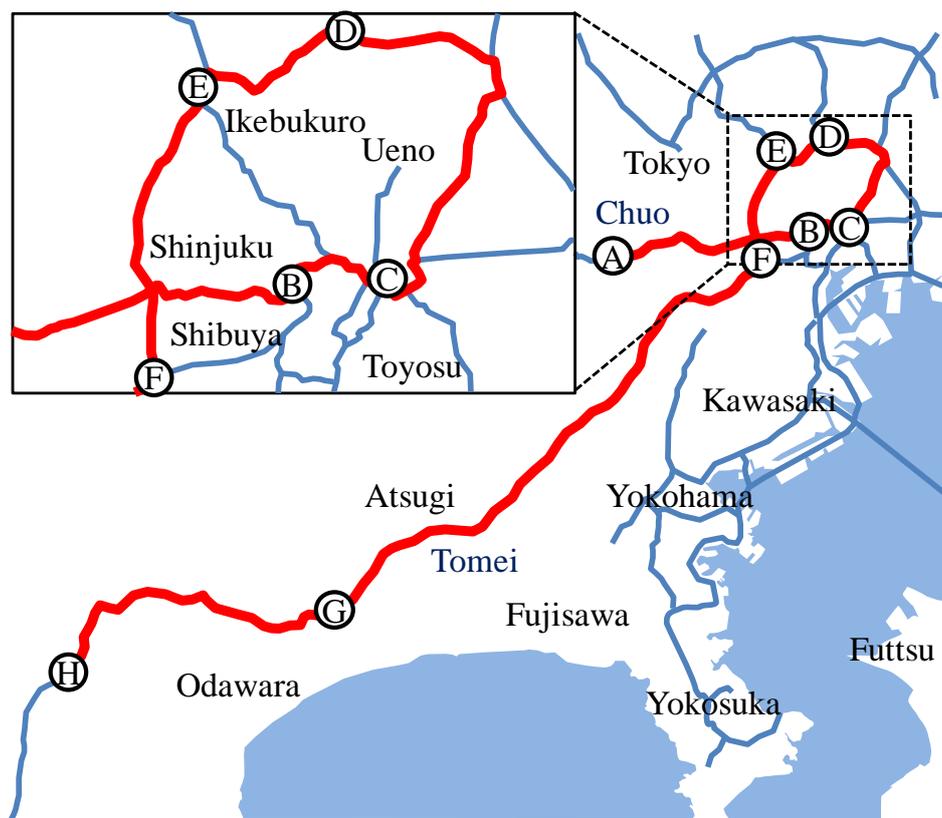
今回のプロジェクトの結果より、新短期規制適合トラック、新長期規制適合トラックからのニトロメタン、*p*-ニトロフェノールの排出レベルが明らかとなった。ただし、今回確認されたレベルが、実際に沿道等周辺環境およびそこで生活する人々にどのような影響を与えるかを明らかにする必要がある。ただし、自動車排出ガスの拡散状況、*p*-ニトロフェノール、ニトロメタンの許容暴露濃

度等不明な点が非常に多いため、影響の評価は非常に困難である。そこで今回は比較的毒性に関する知見があり、我々が自動車排出ガス中の濃度と沿道の濃度に関して調査を行ったことがあるNO<sub>2</sub>と比較することにより、*p*-ニトロフェノール、ニトロメタンの暴露状況を推測する。

図(2)- 51には車両にNO<sub>2</sub>測定装置を搭載し、走行中の車道上および車室内のNO<sub>2</sub>濃度を測定した例である。AからHまでのアルファベットは図(2)- 52に示した試験の走行経路上のアルファベットと対応している。ここでEからFの間は総延長10 km程度のトンネルであった。これをみると車道上のNO<sub>2</sub>濃度と車室内のNO<sub>2</sub>濃度はほぼ等しい、つまり自動車排出ガスにより高められた車道上NO<sub>2</sub>濃度がそのまま、自動車乗員に暴露されていることが確認された。つまり、自動車排気ガスの影響を最も受けやすい人々は車道上を走行中の車両の乗員と考えることができる。この乗員への影響を考える上で、簡単のため車道上大気に影響を与えているのはすべて、現在走行している車両の中では有害物質の排出量が非常に多い、新短期規制適合車両によるものとする。そうすると前記の新短期規制適合車両からのNO<sub>2</sub>排出量は5 ppmv程度であった。また、図(2)- 51より、トンネル内は特殊な条件なので無視すると、車道上は250ppbvであったことを考え、ニトロメタン、*p*-ニトロフェノールも同様な割合で車道上に広がると考えると、新短期規制適合トラックからの*p*-ニトロフェノールが60 ppbv程度、ニトロメタンが50 ppbv程度であったことを考えると、それぞれ車道上には3 ppbv、2.5 ppbv程度存在すると考えられる。



図(2)- 51 高速道路車道上および走行中車両内のNO<sub>2</sub>濃度（空調モード：外気導入）



図(2)- 52 高速道路上NO<sub>2</sub>測定試験時の走行経路

表(2)- 3 NO<sub>2</sub>との比較より考えられる各種車道上濃度と許容濃度

化学種	新短期車	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>

この車道上予測濃度と暴露許容濃度の比較により、それぞれの物質が問題なのかそうではないのかを考える。まず一般的に用いられる許容濃度としてACGIH-TWAがあるが、これは作業環境での8時間平均暴露許容濃度である。NO<sub>2</sub>は3 ppmv、ニトロメタンは20 ppbvという値があるが、*p*-ニトロフェノールは値が定められていないため、NO<sub>2</sub>と同じ3ppmvとかがえても、これらの値は路上濃度予測値とくらべ非常に高い値である。つまり、道路上を作業環境と考えると、特に問題となるレベルではない。ただし道路上は、作業環境という側面があるものの、健康管理をされた健常者のみが使用する場ではなく、乳幼児、老人、病人等の弱者も移動のために使用するので一般環境としても考える必要がある。一般環境としてはNO<sub>2</sub>に対してEPAが近年1時間暴露指針値を100 ppbvと定めたが、ニトロメタン、ニトロフェノールに関してはそのような短期暴露に関する報告

はない。そこで、ACGIH-TWAとEPA短期暴露指針値の割合と同じ割合でニトロメタン、*p*-ニトロフェノールの短期暴露許容値を推定するとそれぞれ666 ppbv、100 ppbvとなるが、これと比較しても車道上濃度予測値は十分に低い値である。以上のことから、今回排出が確認されたニトロメタン、*p*-ニトロフェノールの排出量は社会的に大きな問題とならないレベルと考えられる。この試算を表(2)-3に示す。

ただし、今回より厳しい規制に適合している新長期規制適合トラックにおいて、新短期規制適合トラックとくらべ非常に高いニトロメタンが計測されており、今後も規制成分だけでなく未規制有害物質の排出状況を監視していく必要がある。

## 5. 本研究により得られた成果

### (1) 科学的意義

今回開発したCW-CRDS計測装置は従来から行われているパルス-CRDS計測に比べ、線幅が細く、干渉物質の影響を受けにくいいため、自動車排出ガス等の様々な物質が存在する条件下での計測に有利である。一方でその不安定さから、それらの用途へ応用された例は報告されていない。したがって今回の開発した装置が世界で初めてである。この装置の性能も、計測の難しいニトロメタン、ニトロフェノールを数ppbvの検出限界で30分程度の長時間1Hzのリアルタイム計測が可能と、従来の技術と比較すると非常に高性能である。また、得られた測定結果に関して、本プロジェクトでの赤外分光、国立環境研でのPTR-MSというそれぞれ違った計測法で同様な結果が得られており、このように非常に高い信頼性を持った計測結果の検証を行った例はほかにない。

### (2) 環境政策への貢献

今回の結果により自動車排出ガス中にニトロメタン、*p*-ニトロフェノールが含まれていること、さらにはこれらの物質が社会へ与える影響が現状では少なく、早急な行政対応が必要ではないことが確認された。また一方で、自動車排出ガス規制が厳しくなる一方で、その厳しい排出ガス規制に適合させるための技術により、未規制有害物質の排出増加が発生していることを、新長期規制適合車両、新短期規制適合車両のニトロメタン排出量比較によりえられた。これより、単純に規制値を厳しくすれば環境は改善するわけではなく、常に未規制物質の排出実態を注視しなければならないことが示された。

## 6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

## 7. 研究成果の発表状況

### (1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

特に記載すべき事項はない

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない

<その他誌上発表（査読なし）>

特に記載すべき事項はない

## （２）口頭発表（学会等）

- 1) 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)
- 2) 藤谷雄二・猪俣敏・関本奏子・谷本浩志・山田裕之・堀重雄・下野彰夫・疋田利秀、“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)
- 3) 猪俣敏・谷本浩志・藤谷雄二・山田裕之・堀重雄・下野彰夫・疋田利秀、“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
- 4) 関本奏子・猪俣敏・谷本浩志・藤谷雄二・山田裕之・堀重雄・下野彰夫・疋田利秀, “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)
- 5) 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)
- 6) 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)
- 7) H. Yamada “Real-time Monitoring of NO<sub>x</sub> 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)
- 8) 山田裕之・山本征生・戸野倉賢一、“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)
- 9) 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).
- 10) H. Yamada, “Real time measurement of NO<sub>2</sub> from automobile exhaust with CW-IR-CRDS method”, ACS 242th National Meeting, Denver (2011)
- 11) 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)
- 12) 猪俣敏・谷本浩志・伏見暁洋・佐藤圭・藤谷雄二・山田裕之・下野彰夫・疋田利秀, “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)
- 13) 伏見暁洋・猪俣敏・山田裕之・佐藤圭・藤谷雄二・橋本俊次・田邊潔、“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誘導體 (oxy, nitro, methyl化体)” 第52回大気環境学会

年会、1E1039、長崎(2011)

14) 佐藤圭・伏見暁洋・猪俣敏・谷本浩志・今村隆史・山田裕之、“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)

15) 猪俣敏・関本奏子・谷本浩志・藤谷雄二・伏見暁洋・佐藤圭・山田裕之・下野彰夫・疋田利秀、“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)

16) S. Inomata, H. Tanimoto, Y. Fujitani, A. Fushimi, K. Sato, K. Sekimoto, H. Yamada, S. Hori, A. Shiono, 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 meeting2011, Fan Francisco (2011)

17) 山田裕之・戸野倉賢一、“赤外CRDS分光法を用いた自動車排出ガス中の窒素化合物計測”,日本機械学会2012年度年次大会,(2012),(採択済み)

### (3) 出願特許

特に記載すべき事項はない

### (4) シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

当プロジェクトの研究成果に関して国民と対話する目的で高校生向けに“自動車排出ガス計測体験教室”を2011年9月23, 24日,25日に実施。3日間で50人余りの高校生、大学生に自動車排出ガスが引き起こす大気汚染の現状と取り組みを紹介すると共に、計測装置を用いた測定体験を実施した

このイベントはS2-05、S2-06の共催として実施した。





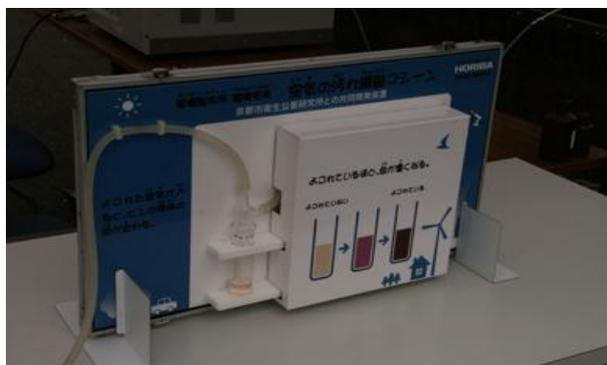
大気汚染に関する講演



GC-MSを用いた分析



敷地横の道路での実際の沿道計測結果と車両通行量の関係算出



自動車排出ガス中の有害成分可視化実験



シャーシダイナモを用いた車両試験の見学、排出量計算

くるまど空気とみんなの街



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  
各日15名程度  
参加費は無料ですが事前予約が必要です  
予約お問い合わせ 0422-41-3460  
場所：交通安全環境研究所

主催



東京都豊田市深大寺東町一-42-27、三鷹駅よりバス15分  
豊布駅よりバス15分  
豊布駅よりバス15分

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

TISF 東京国際科学フェスティバル  
Tokyo International Science Festival

体験イベントチラシ（表）

## 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”【S2-06】“PTR-TOFMSを用いた  
ディーゼル車排ガス中ニトロ有機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。



#### (5) マスコミ等への公表・報道等

学生向けイベント“自動車排出ガス計測体験教室”開催時にプレスリリースを実施、交通毎日新聞に8月8日付で案内が掲載、またイベントレポートが交通新聞に9月27日付で掲載。

#### 8. 引用文献

- 1) Nojima et al.: Chemical and Pharmaceuical Bulletin, 31:1047-1051 (1983).
- 2) Tremp et al.: Water, Air, and Soil Pollution, 68:113-123 (1993).
- 3) 村田豊ら：自動車技術会論文集, 39:27-32 (2008).
- 4) NIST Chemistry web book: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- 5) NIST/EPA Gas-Phase Infrared Database JCAMP Format, Stephen E. Stein:  
<http://www.nist.gov/srd/nist35.cfm>
- 6)いすゞホームページ： [http://www.isuzu.co.jp/technology/d\\_databook/regulation/regulation\\_01.html](http://www.isuzu.co.jp/technology/d_databook/regulation/regulation_01.html)

## Development of Novel Real-time Detector of Nitro-compounds Using High-sensitivity Spectroscopy

Principal Investigator: Hiroyuki YAMADA

Institution: National Traffic Safety and Environment Laboratory (NTSEL)  
7-42-27 Jindaiji-Higashimachi, Chofu, Tokyo, Japan 182-0012  
h-yamada@ntsel.go.jp

Cooperated by: The University of Tokyo

[Abstract]

**Key Words:** Automobile exhaust, Nitromethane, Nitrophenol, Infrared spectroscopy, Continuous wave cavity ring down spectroscopy

This study developed a high sensitivity measurement technique of nitro-organic compounds for an automobile exhaust gas based on infrared cavity ring down spectroscopy. For nitro species, we set nitromethane and nitrophenol for target species.

We chose external cavity continuous wave quantum cascade laser for light source. CRDS with continuous wave (CW) laser has a feature that it is hardly affected by interferences from other species compared with pulsed CRDS. It is because; line widths of CW-IR laser are usually quite narrow less than 0.0001  $\mu\text{m}$ . However the equipments are quite sensitive and it is difficult to achieve steady measurements. Therefore, there was no report developing the measurement device according this basis and put it into practical use. Thus our CW laser based CRDS system is a pioneer in the world for put it into practical uses. Detection limits for  $\text{NO}_2$ , nitromethane and p-nitrophenol were 2 ppbv, 3 ppbv and 5 ppbv respectively and can perform steady measurement more than 30 minutes with every second data monitoring. To prevent interferences from other species, which is often causes some problems when performing IR absorption measurement, gas dryer and  $\text{NO}_2$  decomposing converter were used. In addition, we checked the effects of interference from 58 hydrocarbon species and they have no effect on measuring nitromethane and p-nitrophenol.

The shapes of nitromethane and nitrophenol emissions from a light duty truck in JE05 mode were consistent with the data by PTR-MS performed by NIES research team. Emission levels of nitromethane and p-nitrophenol are low and there effects on environments along the road and human health seems to be negligible.

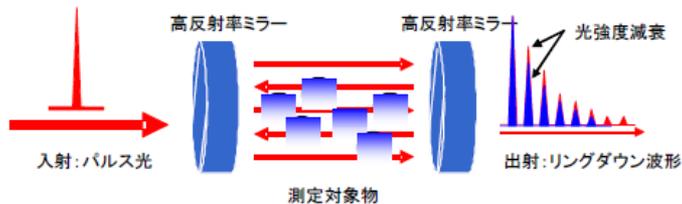
We compared the emissions of nitromethane and nitrophenol from two trucks. One meets Japanese emission regulation in 2003 and another meets that in 2005. The emission of  $\text{NO}_x$  from new truck was lower than old truck. But nitromethane emission from new truck was 50 times higher than that from old truck, suggesting recent devices which are attached to reduce regulated emissions have a possibility to

increase non regulative toxic species in vehicle exhaust.

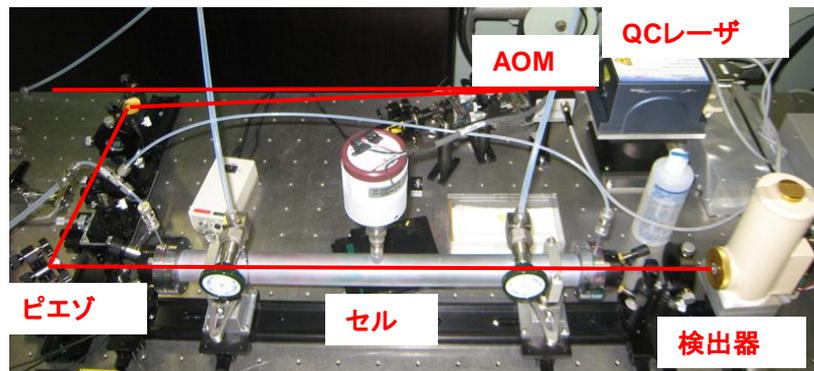
# 超高感度分光法によるニトロ化合物リアルタイム検出器の開発

(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科学研究科 戸野倉賢一

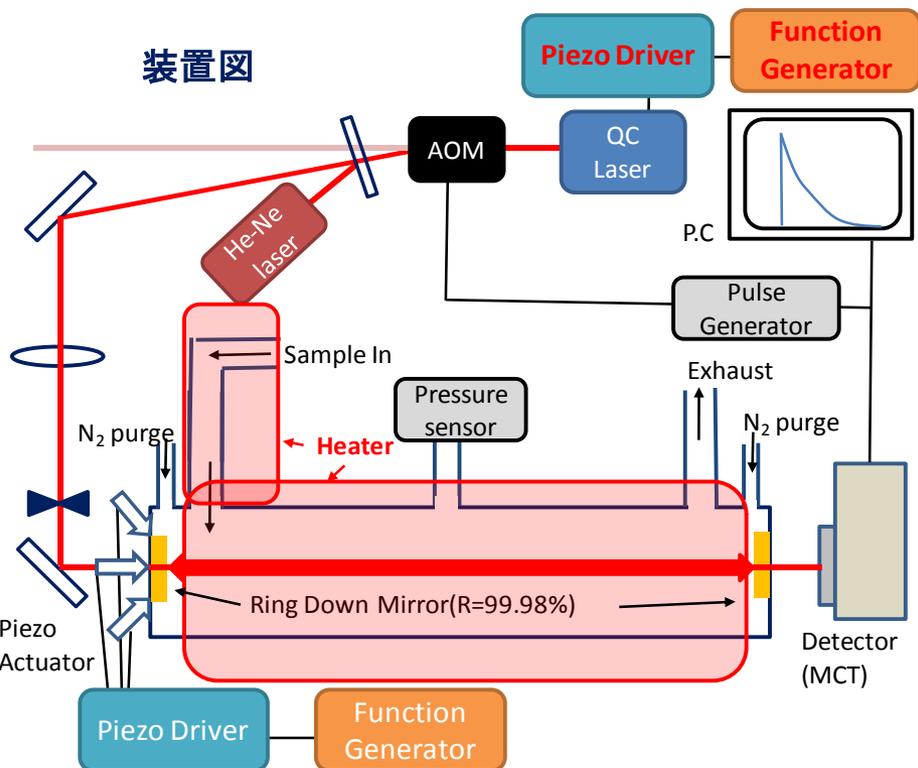
## キャビティリングダウン分光(CRDS)法



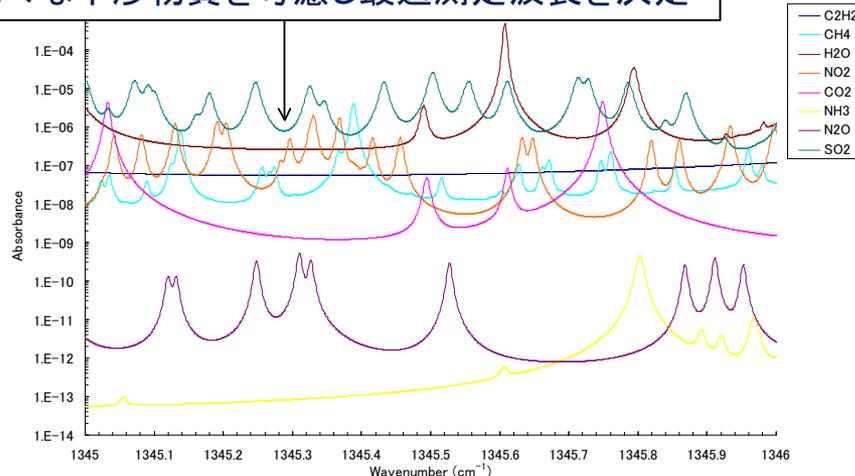
レーザー吸収法の感度は測定対象物内のレーザー光路長で決まる。高反射率ミラーをセルの前後に向かい合わせで配置することにより、数十cm程度のセル長で数km以上の光路長が可能。



## 装置図

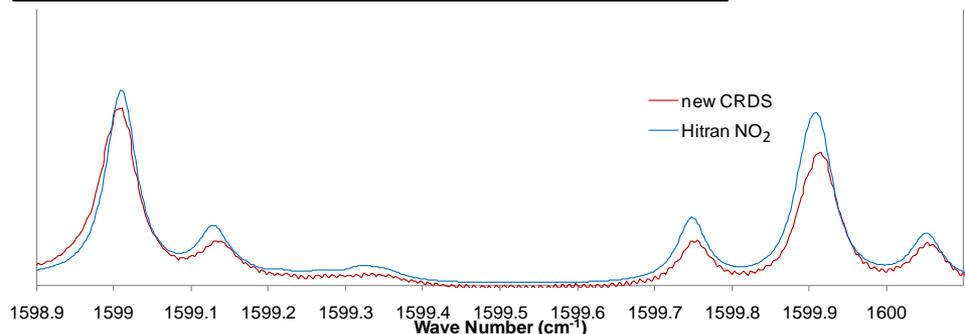


## 様々な干渉物質を考慮し最適測定波長を決定



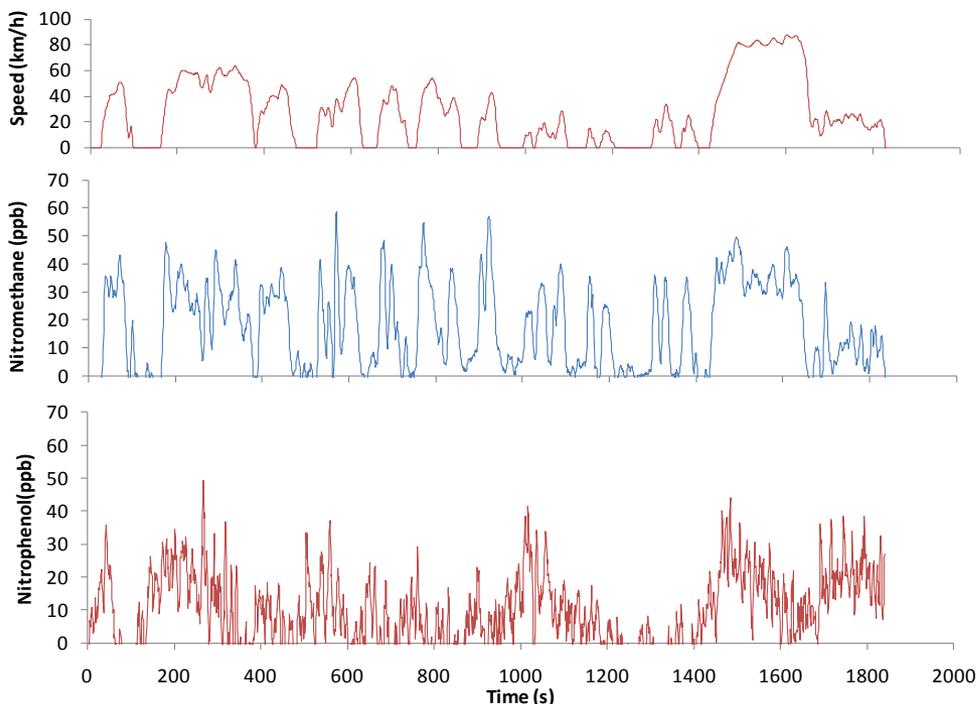
P-ニトロフェノールの干渉物質影響評価

## 開発装置によるNO<sub>2</sub>スペクトルと計算予測



計測結果は予測とよく一致し、計測が問題ないことを確認

## 短期規制適合トラックからの排出測定結果



排出ガス中のニトロメタン、*p*-ニトロフェノールのリアルタイム計測に成功、測定結果はPTR-MSでの結果とほぼ一致

## 本装置による検出限界 (1秒積算値)

NO<sub>2</sub>    ニトロメタン    *p*-ニトロフェノール  
**2 ppb**    **3 ppb**    **5 ppb**



## まとめ

- ・世界で初めてCW-CRDS法を原理としたリアルタイム排ガス計測装置を開発
- ・高感度にニトロメタン、*p*-ニトロフェノールを測定可能であることを確認
- ・排出ガスを評価した結果、ニトロ化合物の環境への影響は限定的
- ・厳しい規制に適合した車両から多量のニトロメタンが排出されている例を確認