

【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

研究代表者: 猪俣 敏(国環研)



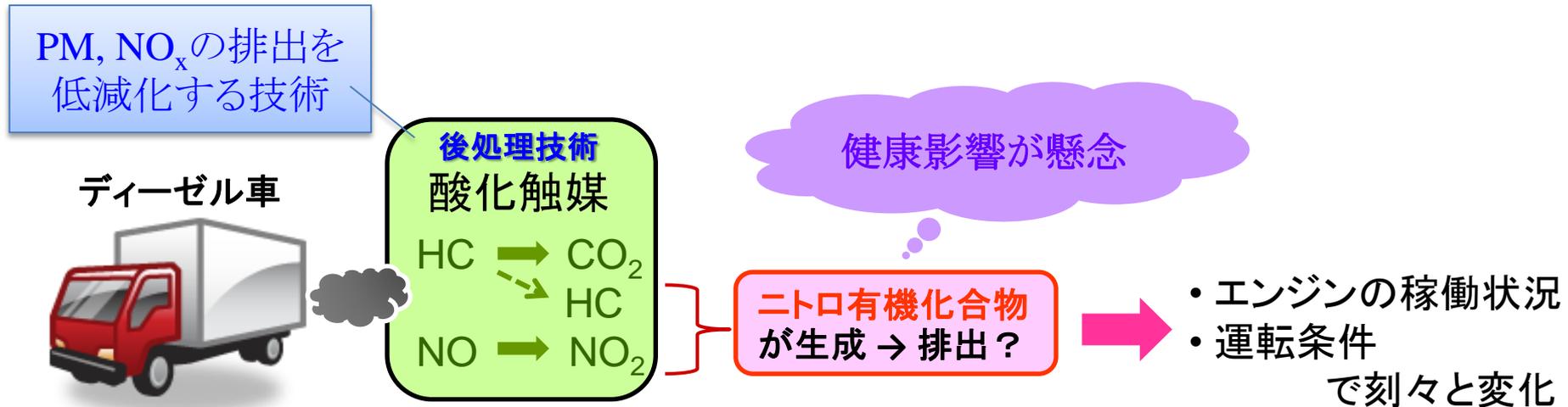
協力して研究を実施

【S2-05】

超高感度分光法(CRDS)によるニトロ化合物
リアルタイム検出器の開発

研究代表者: 山田裕之(交通研)

研究の背景と目的



ディーゼル車から排出されるニトロ有機化合物の

- **種類** (ニトロ多環芳香族炭化水素、ニトロフェノール類、他は?)
- **量**
- **性状** (ガス状なのか、粒子状なのか?)
- **運転条件による違い** (加速/減速、冷機始動/暖機始動)

をリアルタイムで把握できるようにする。

サブテーマ及び実施内容

1. 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(国環研)

H21: 22,270千円

H22: 19,770千円

H23: 20,895千円

<シャシーダイナモメータ実験>

- 後処理システムの違う車両でのPTR-MSによるガス状ニトロ有機化合物のリアルタイム計測
- LC/MS、TD-GC/MSによる粒子状成分の特定・定量
- PTR-TOFMSによる粒子状成分のリアルタイム計測の挑戦

<実大気観測>

- PTR-MSによる沿道での観測(ガス状成分のみ観測)

2. レーザー光イオン化法を用いたニトロ有機化合物の新規検出法の開発(広島大)

H21: 2,730千円

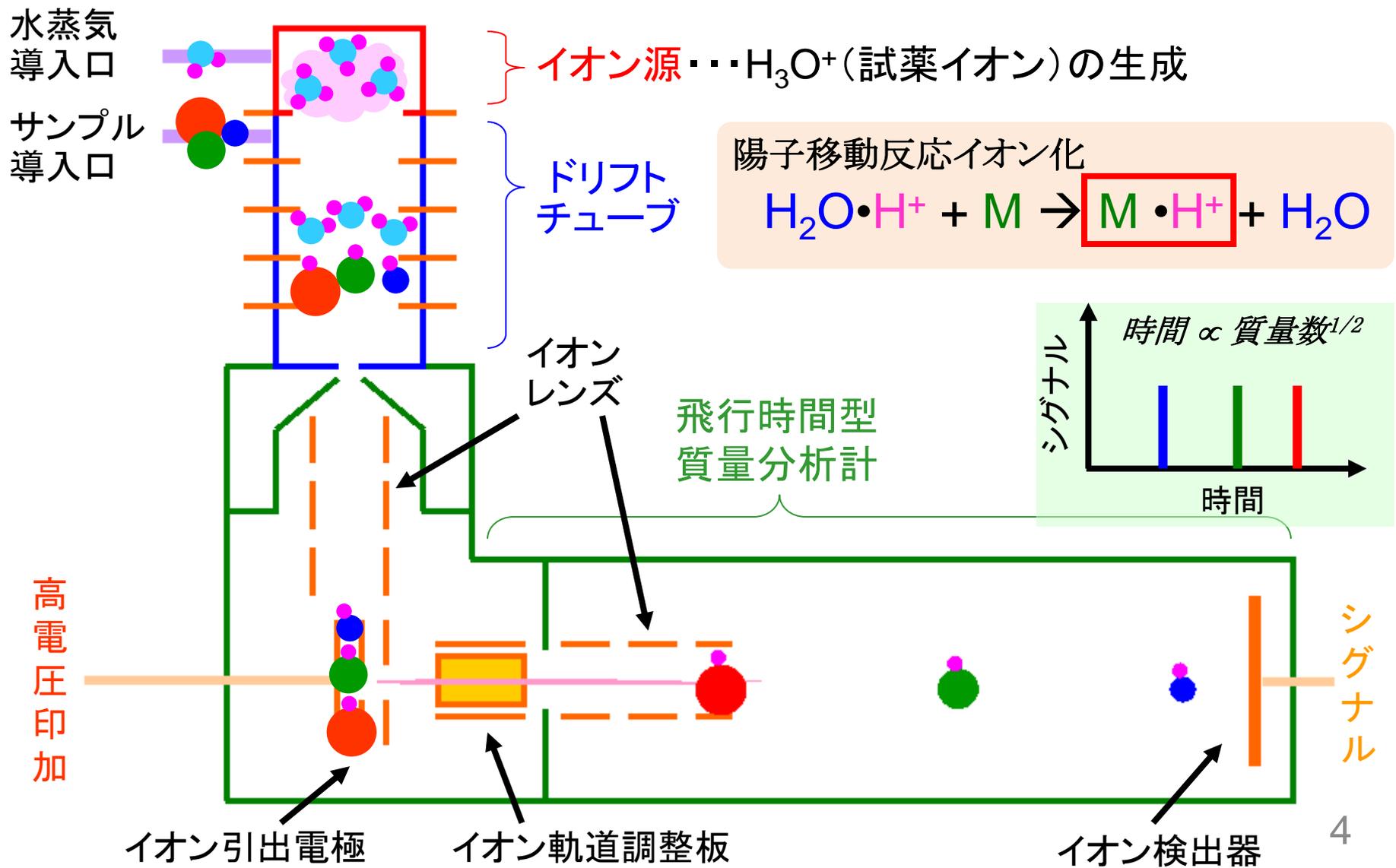
H22: 2,730千円

H23: 2,730千円

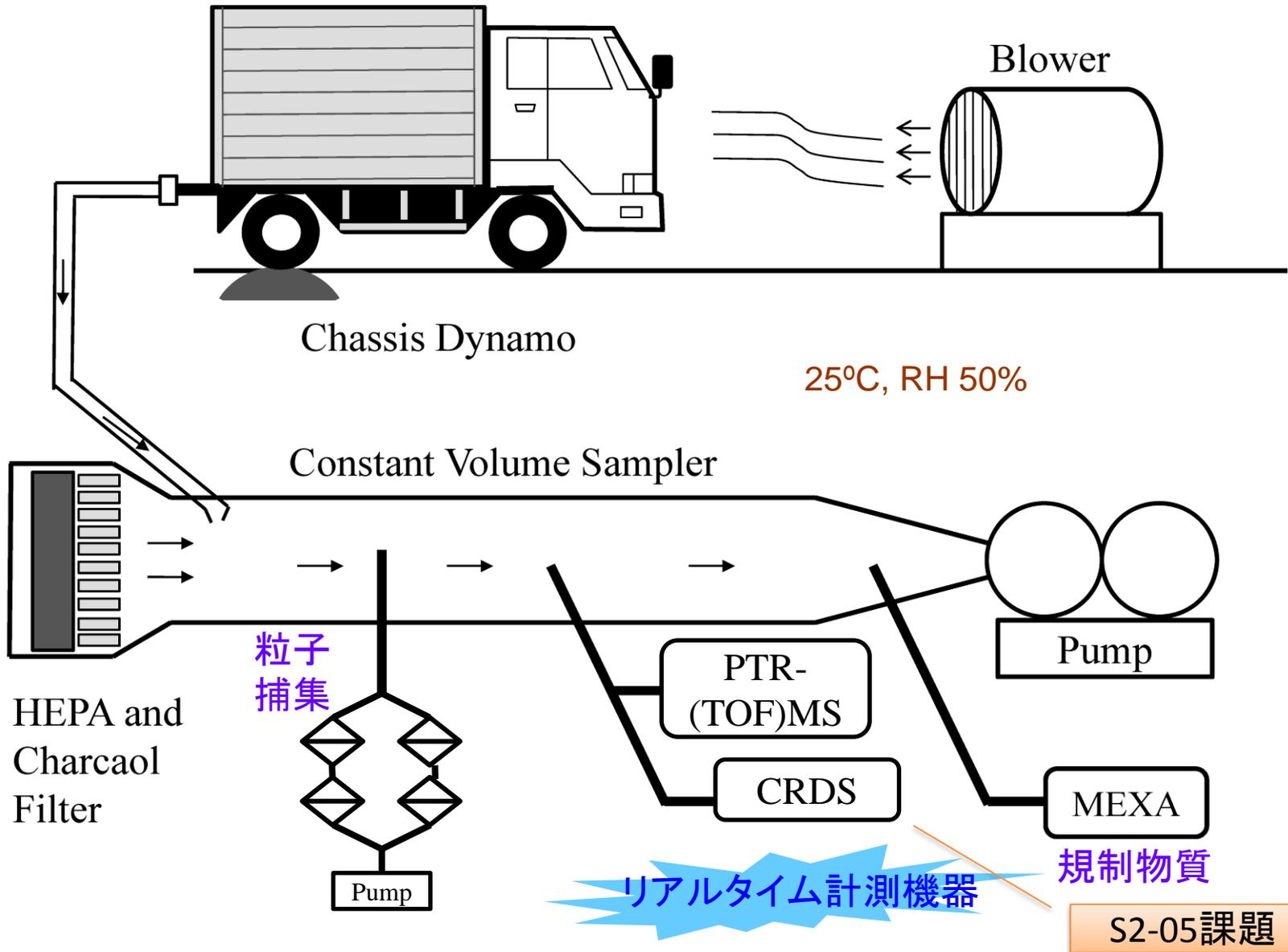
- 質量・反跳速度同時測定手法の新規手法開発及び本手法によるニトロ有機化合物の検出
- 本手法による異性体区別の成功(CH_3NO_2 vs CH_3ONO)

陽子移動反応－飛行時間型質量分析法

Proton Transfer Reaction – Time-Of-Flight Mass Spectrometry



交通研シャーシダイナモメータ実験



試験した車両と検出されたニトロ有機化合物

車両名	後処理システム	規制
DOC	ディーゼル酸化触媒	H15年(新短期)規制
w/o DOC	DOCから酸化触媒をはずす	—
DPNR	ディーゼルPM・NOx低減システム	H15年(新短期)規制
SCR	尿素SCR	H17年(新長期)規制
Gasoline	ガソリン車	H17年75%低減レベル

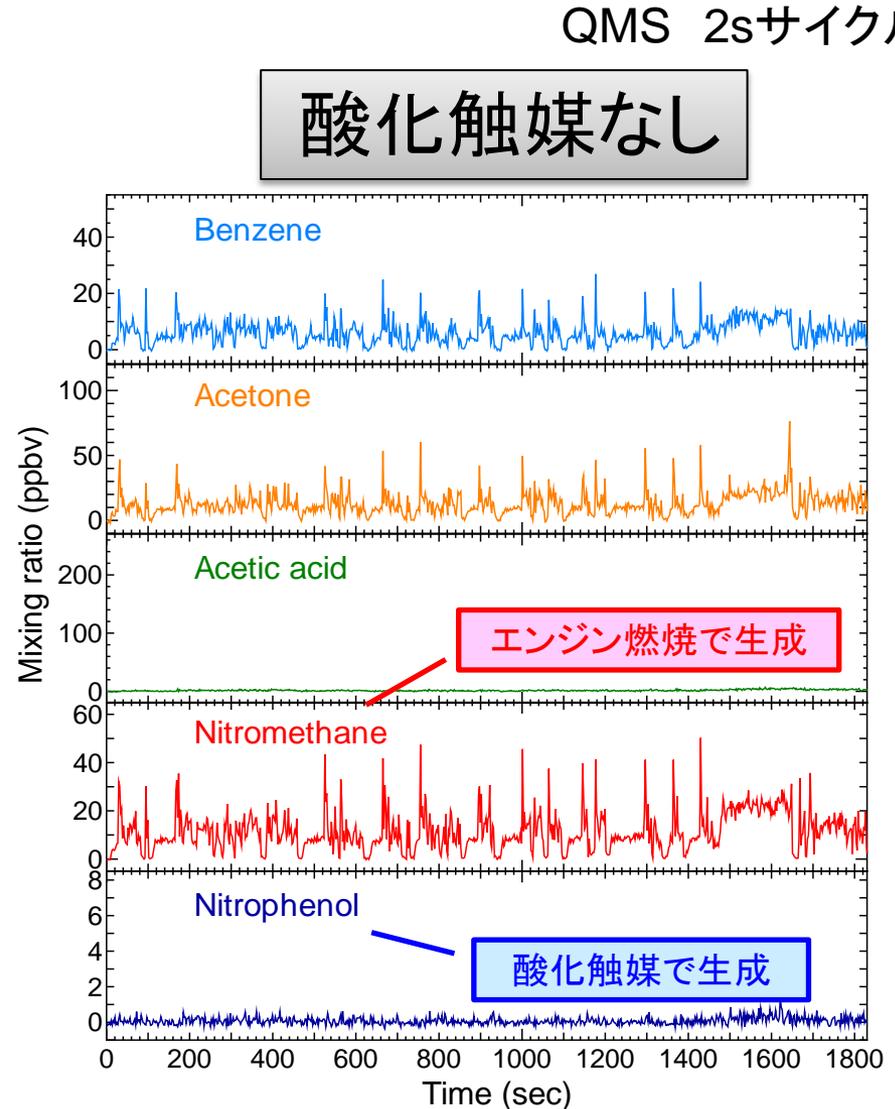
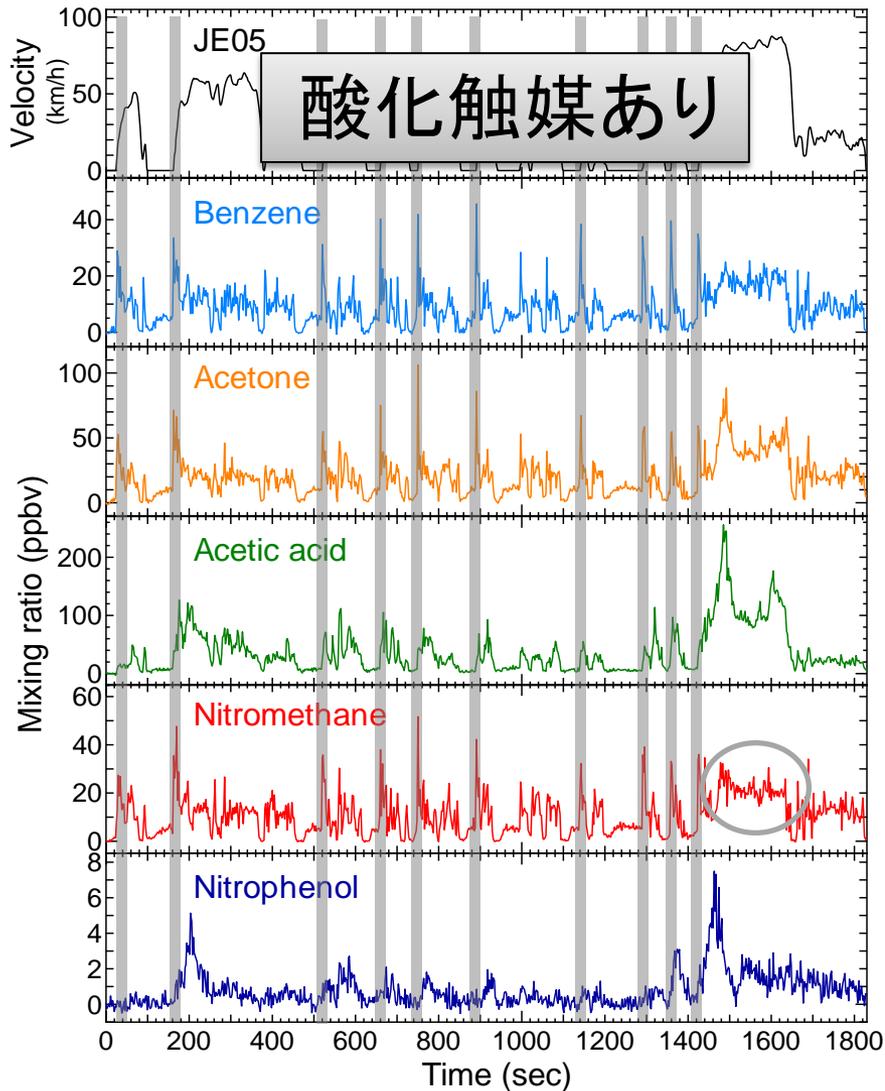
検出されたニトロ有機化合物

	ニトロメタン	ニトロフェノール	ニトロクレゾール	ジヒドロキシニトロベンゼン	ニトロアントラセン	ニトロピレン
ガス状—PTRMS	○	○	○	○	—	—
—CRDS	○	○	—	—	—	—
粒子状—LCMS	—	○	—	○	—	○
—TD-GCMS	—	—	—	—	○	○

S2-05課題

今日の発表の中心

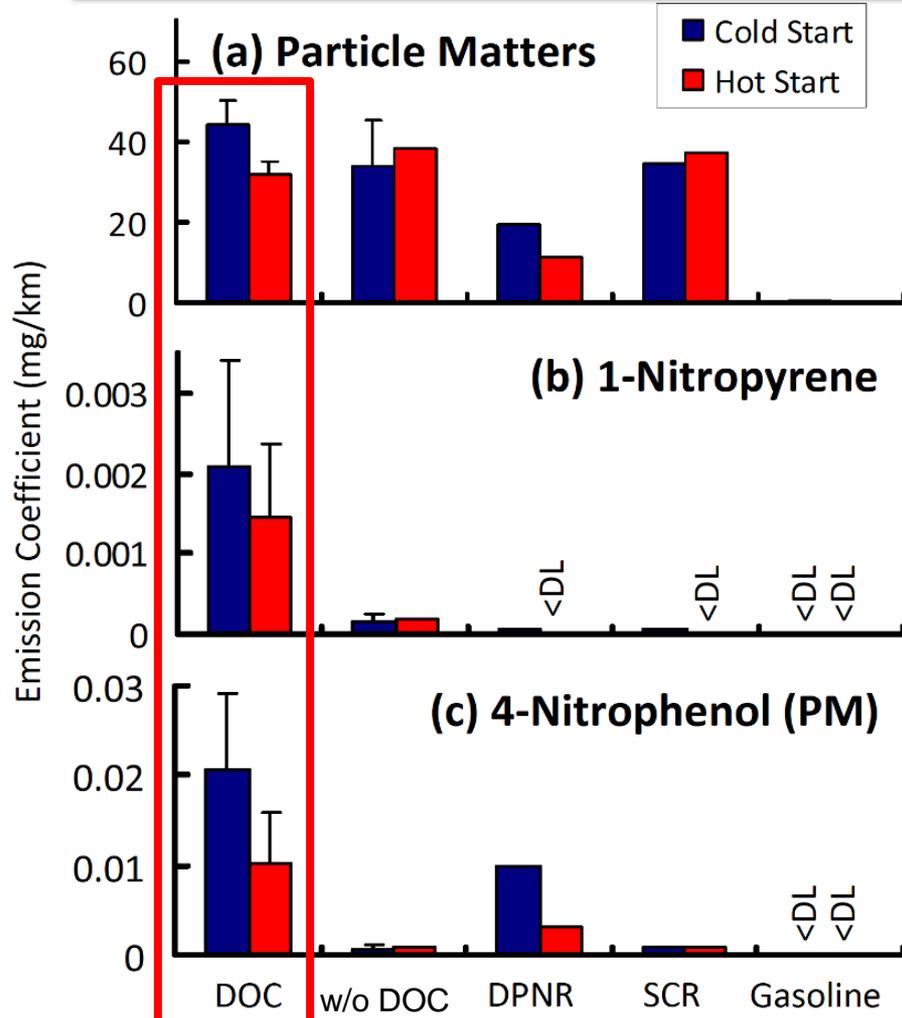
【DOC】JE05モードでの時間変化の様子



- ニトロメタンの排出は、加速時と定常走行時。車種に寄らず排出
- ニトロフェノールの排出は後処理システムに依存

排出係数 — ガス状 vs 粒子状

粒子状成分の排出係数 (LC/MSの結果)



PTR-MS

LC/MS

車両DOCでまとめると

単位: mg/km

		ガス状	粒子状
ニトロメタン	hot	2.1	
	cold	2.7	
ニトロフェノール	hot	0.25	0.01
	cold	0.28	0.02
1-ニトロピレン	hot		0.001
	cold		0.002

- 粒子状ニトロ有機化合物は、粒子量全体の0.1%以下
- ニトロフェノールの場合、粒子状成分はガス状成分の数% 8
- ニトロピレンはさらにその10分の1以下の量

粒子状ニトロ有機化合物のリアルタイム計測

TOFMS 10sサイクル

車両DOC

レジデンスタイム:約5s

エアロゾル
を気化

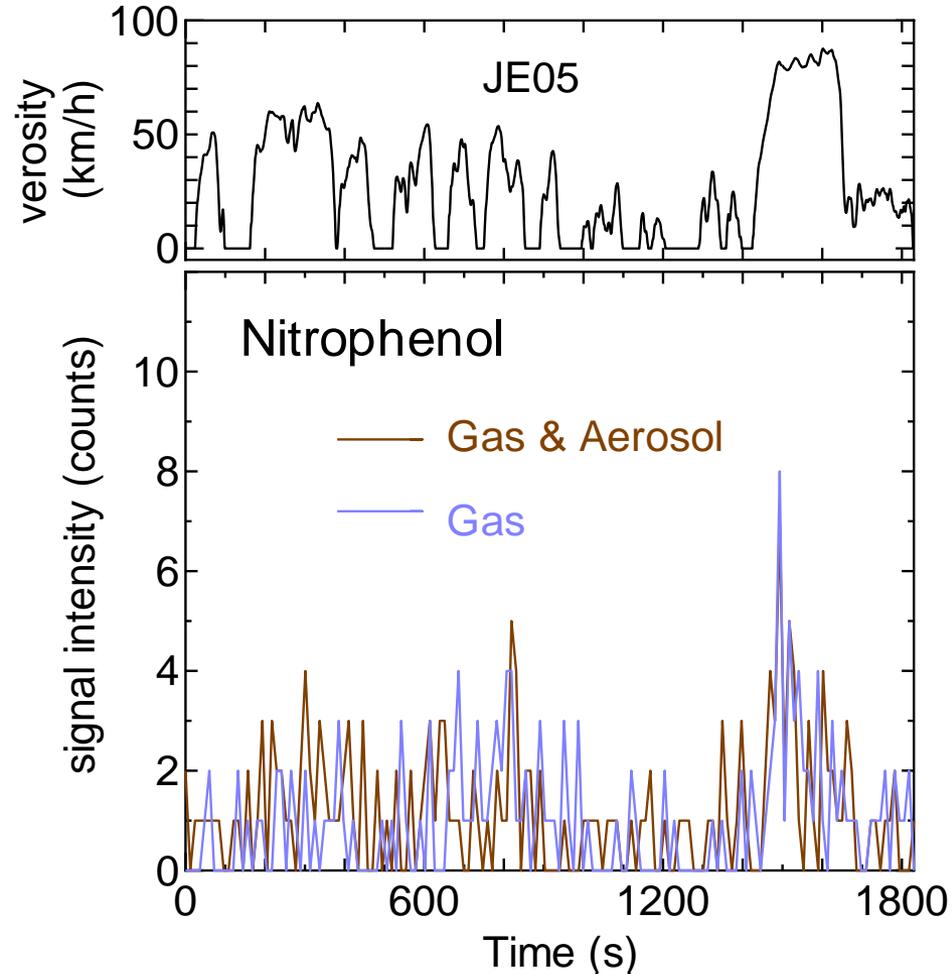
Gas and Aerosol

ヒーター

PTR-TOFMS

Gas

PTR-TOFMSインレット部分



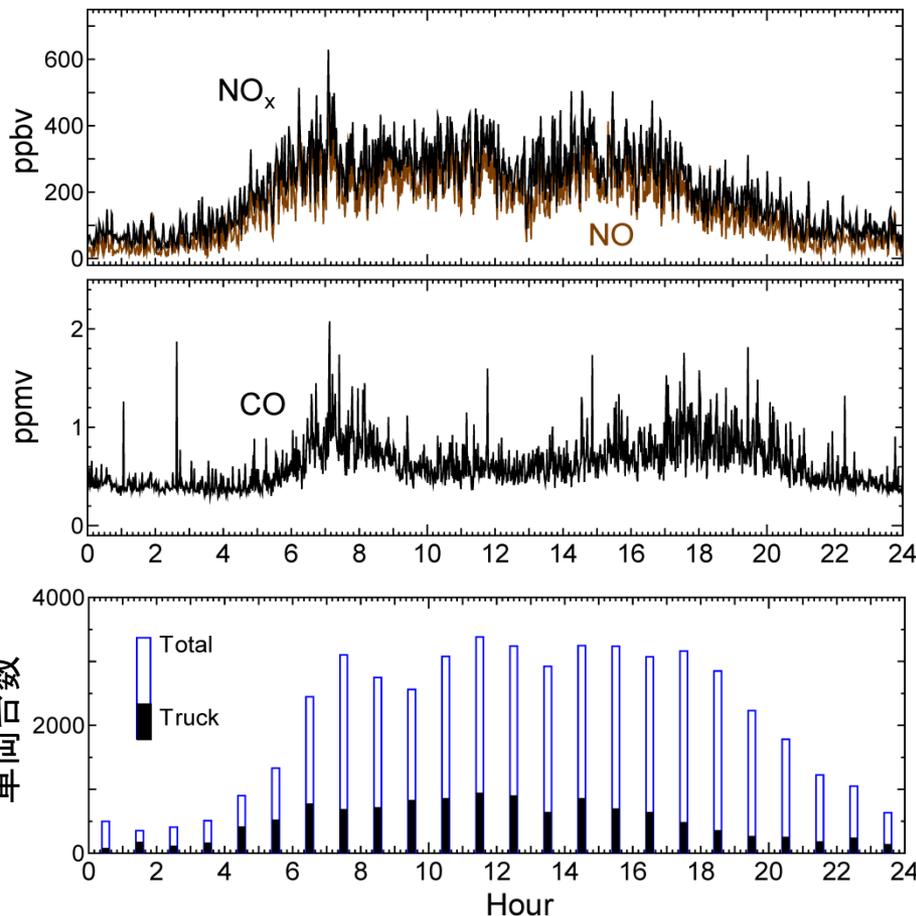
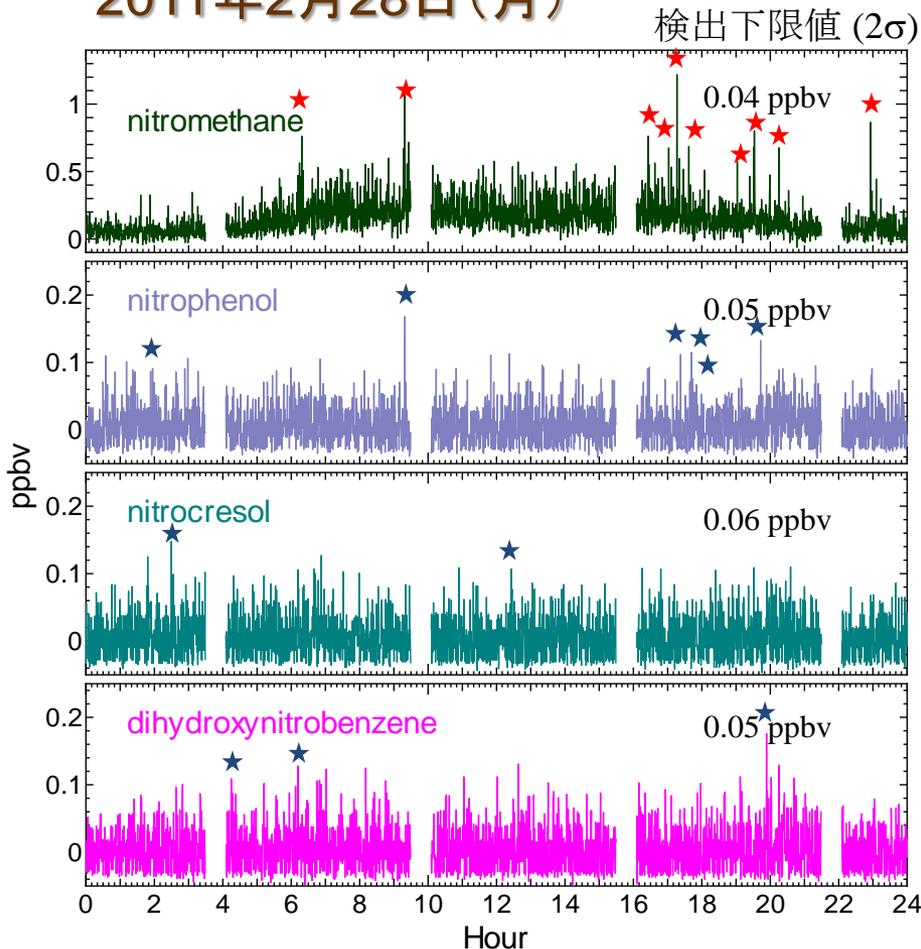
- ペンタメチルベンゼン(分子量148)等、いくつかの粒子状有機化合物を捉えた
- しかし、ニトロ有機化合物では Gas & AerosolとGasで差が見られず
...ガス状vs粒子状での存在量の問題

PTR-MSによる沿道での観測

QMS
30sサイクル

2011年2月28日(月)

場所: 川崎市池上新町交差点



- ニトロメタンの日変化は、NO_xと酷似
- 信号の周期と同期した変化 (定常走行時の排出)
- 左折車の加速による大きな排出★を検出

- シャンダイ実験で捉えたニトロフェノール類の有意な排出★も確認 (排出は車両に依存)
- ニトロベンゼン等のニトロ芳香族炭化水素の排出があることを確認

ニトロ有機化合物排出状況のまとめ

JE05-hot平均

JC08-hot
平均

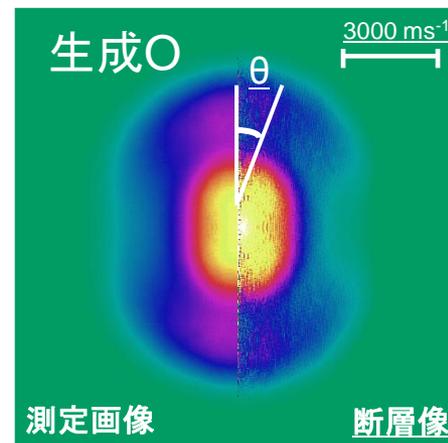
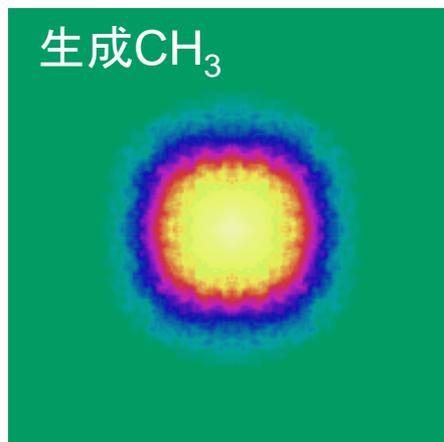
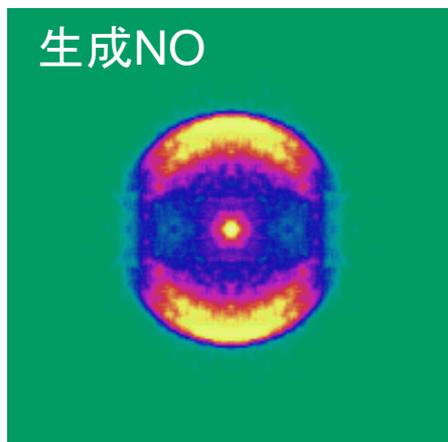
G: ガス状
A: 粒子状

	DOC 希釈率 ~ 58	w/o DOC 希釈率 ~ 58	DPNR 希釈率 ~ 14	SCR 希釈率 ~ 61	Gasoline 希釈率 ~ 40	Roadside	有毒性
NMe	G: 2 mg/km A: -	G: 2 mg/km A: -	G: 0.1 mg/km A: -	G: 3 mg/km A: -	G: 0.02 mg/km A: -	G: 0.1 ppbv (ave) 5 ppbv (max) A: -	急性毒性: 0.5-5g/kg体重(ヒト、経口) ACGIH TLV: TWA 20 ppm 発がん性分類: 2B
4NPh	G: 0.3 mg/km A: 10 µg/km	G: 0.03 mg/km A: 0.9 µg/km	G: 5 µg/km A: 3.2 µg/km	G: 0.01 mg/km A: 0.8 µg/km	G: 1 µg/km A: 0	G: 0.2 ppbv (max) A: -	NOAEL: 1.8mg/kg/day (ヒト、経口) NOAEL: 0.077mg/m ³ (ヒト、吸入)
PNMC	G: 検出(未定量) A: 0	G: - A: 0	G: - A: 0	G: - A: 0	G: - A: 0	G: 0.1 ppbv (max) A: -	急性毒性: 90mg/kg体重(マウス、腹腔)
PNOC	G: 検出(未定量) A: 0	G: - A: 0	G: - A: 0	G: - A: 0	G: - A: 0	G: 0.1 ppbv (max) A: -	魚毒性: 20.4ppm/48hr(ヒメダカ)
DHNB	G: 0.03 mg/km A: +	G: 3 µg/km A: -	G: - A: -	G: - A: -	G: - A: -	G: 0.2 ppbv (max) A: -	—
9NAn	G: - A: 1.7 µg/km	G: - A: 分析中	G: - A: 分析中	G: - A: 分析中	G: - A: 分析中	G: - A: -	リンパ細胞(ヒト)への遺伝毒性 哺乳類体細胞中の変化
1NPyr	G: - A: 1.4 µg/km	G: - A: 0.2 µg/km	G: - A: 0	G: - A: 0	G: - A: 0	G: - A: -	生殖細胞変異原性: DNA損傷 発がん性分類: 2B
NBenz	G: - A: -	G: 0 A: -	G: - A: -	G: 0.02 mg/km A: -	G: - A: -	G: 0.1 ppbv (max) A: -	急性毒性: 0.5g/kg体重(ラット、経口) ACGIH TLV: TWA 1 ppm 発がん性分類: 2B
NTol	G: - A: -	G: - A: -	G: - A: -	G: - A: -	G: - A: -	G: 0.1 ppbv (max) A: -	急性毒性: 0.9g/kg体重(ラット、腹腔)
NNaph	G: - A: -	G: - A: -	G: - A: -	G: - A: -	G: - A: -	G: 0.2 ppbv (max) A: -	急性毒性: 86mg/kg体重(ラット、腹腔)

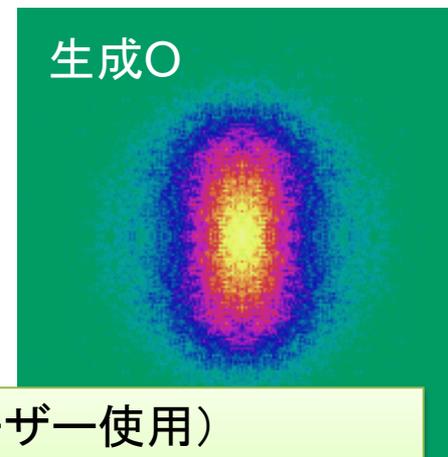
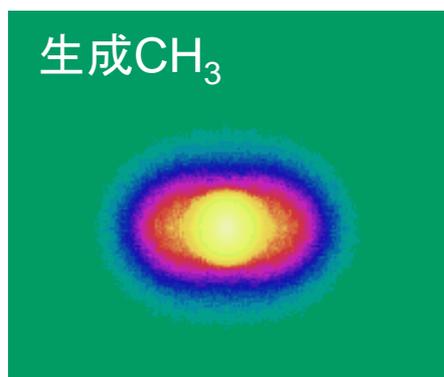
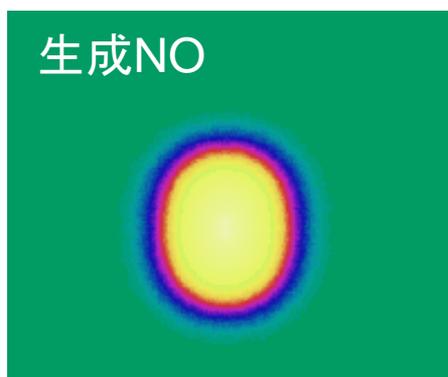
NMe: Nitromethane, 4NPh: 4-Nitrophenol, PNMC: *p*-Nitro-*m*-cresol, PNOC: *p*-Nitro-*o*-cresol, DHNB: Dihydroxynitrobenzene, 9NAn: 9-nitroanthracene, 1NPyr: 1-Nitropyrene, NBenz: Nitrobenzene, NTol: Nitrotoluene, NNaph: Nitronaphthalene

サブテーマ2: 質量・反跳速度同時測定法

- ニトロ有機化合物が紫外光で解離することを積極的に利用
- 解離の速度、方向が化合物によって異なる ⇒ 異性体の区別に利用可能



＜散乱分布により異性体親分子の識別可能＞



【現状】 5000ppmvの試料を30分積算(10Hzレーザー使用)

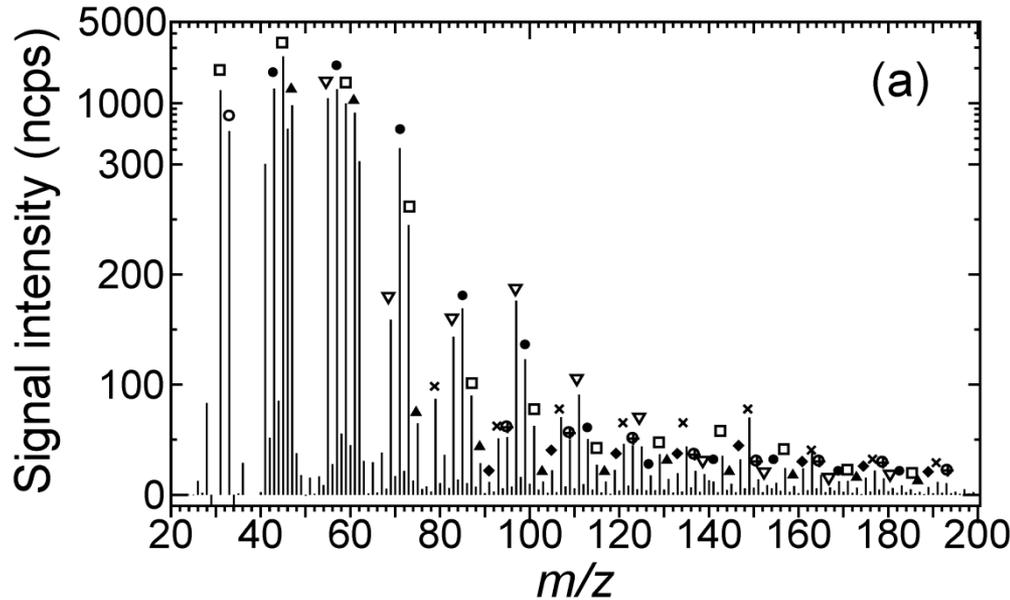
➡ (最新のレーザー等技術) 1s積算で100ppbvの検出は可能

プロジェクトのまとめ

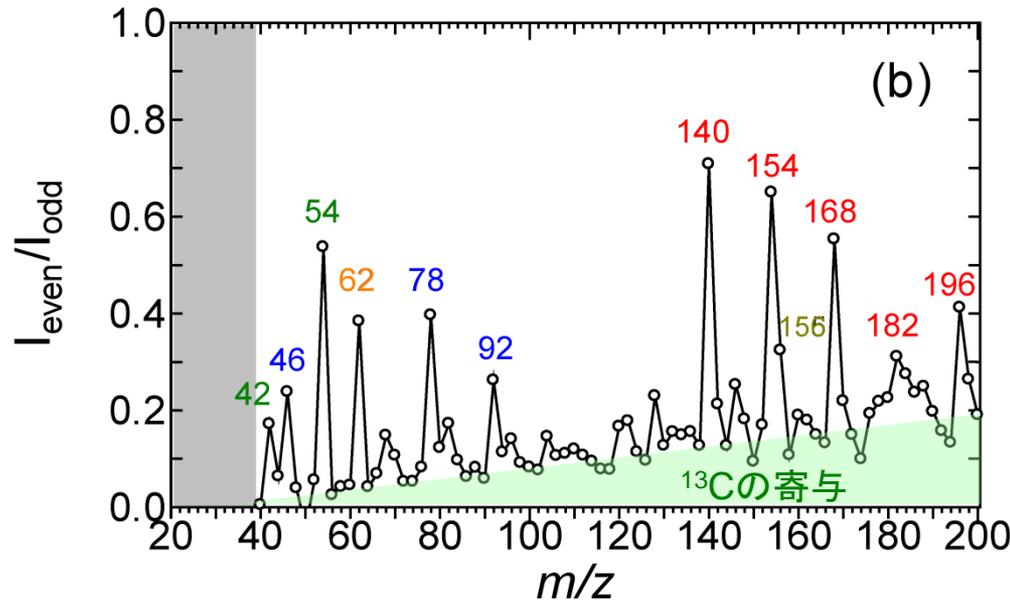
- PTR-(TOF)MSを用いた後処理システムの違いによる
ニトロ有機化合物の排出状況の把握について
 - ガス状: 多種類のニトロ有機化合物をリアルタイムで測定
(弱い)酸化触媒がニトロフェノールを生成していることを実証
 - 粒子状: フィルター捕集&LC/MS, TD-GC/MS分析を実施
粒子状有機化合物のリアルタイム計測に成功
粒子状ニトロ有機化合物のリアルタイム計測には
粒子状成分の量が少ないため、さらなる高感度化が必要
- 沿道での排出状況を高時間分解(秒オーダー)で把握
 - ニトロメタンの排出は、定常走行時と加速時(シャシダイ実験と整合)
 - ニトロフェノール類の排出は、車両依存(シャシダイ実験と整合)
 - シャシダイ実験で捉えなかったニトロ芳香族炭化水素の排出を捉えた
- 質量・反跳速度同時測定手法の開発
 - より選択的なニトロ有機化合物の検出法の開発に成功
 - 異性体の区別に利用可能なことを実証

補足資料

【DOC】 定常走行時のPTR質量スペクトル



- : aldehyde/ketone
- : alkene, *f*(alcohol), (○: methanol)
- ▲: acid
- ▽: diene
- ×: aromatics



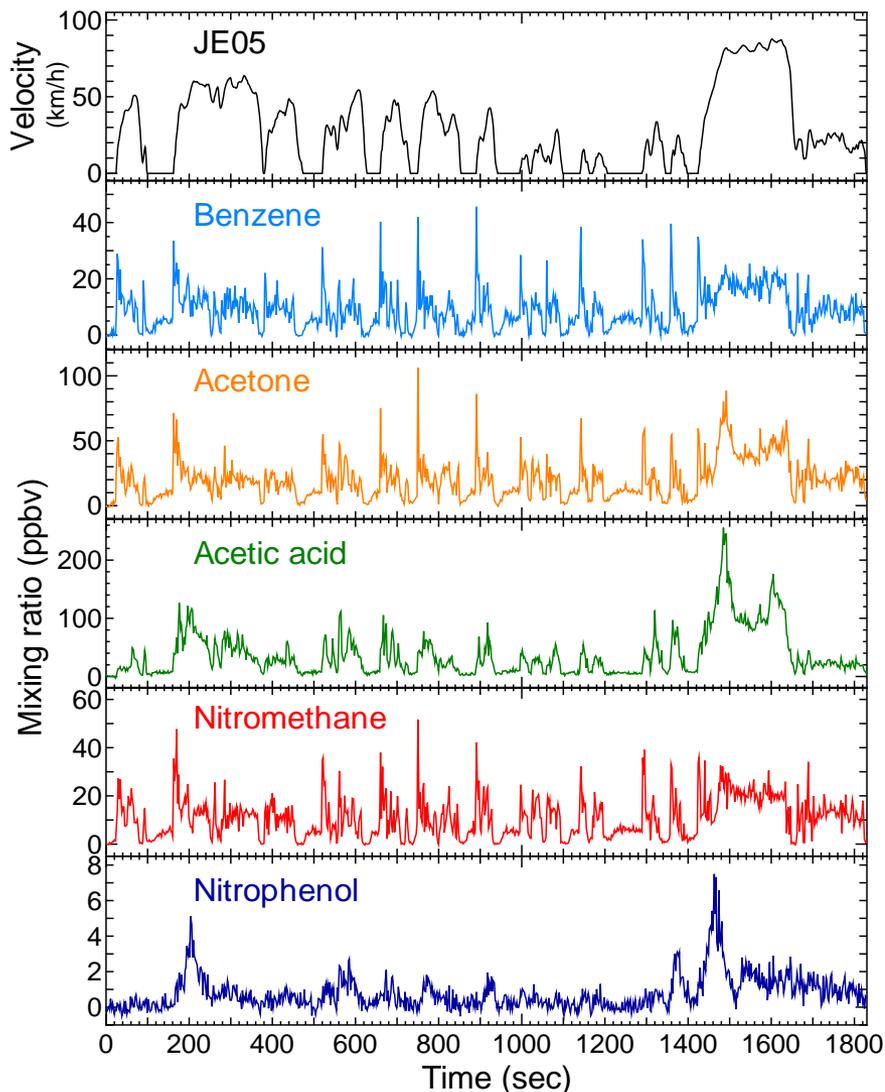
含窒素有機化合物

- Acetonitrile(42), Acrylonitrile(54)
- Nitromethane(62)
- Methyl nitrate(78), Ethyl nitrate(92)
- Nitrophenol(140), C₇-, C₈-, C₉-, C₁₀-nitrophenols(154,168,182,196)
- Dihydroxynitrobenzene(156)

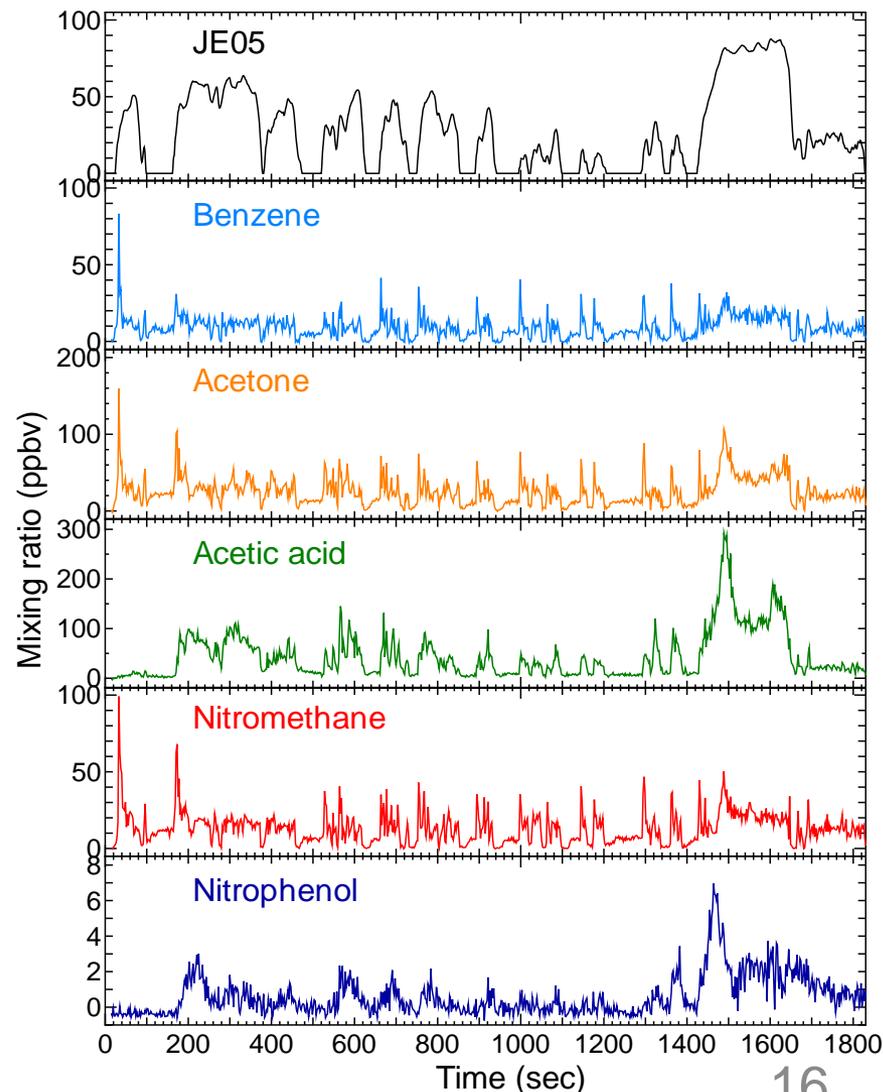
【DOC】 暖機始動 vs 冷機始動

QMS
2sサイクル

JE05暖機始動

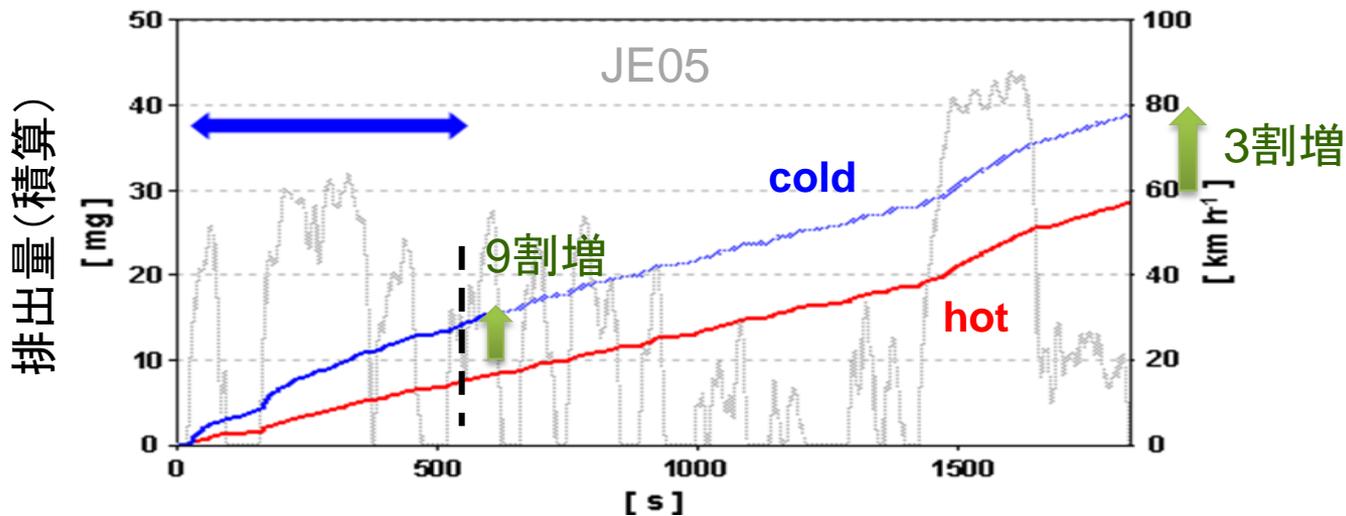


JE05冷機始動

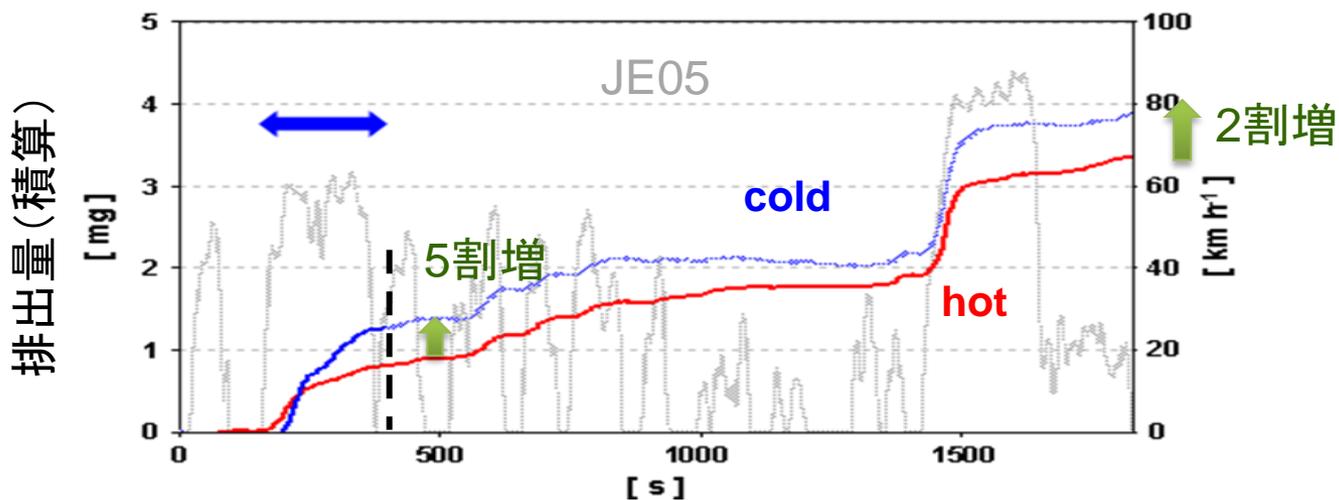


【DOC】 暖機始動 vs 冷機始動

ニトロメタン

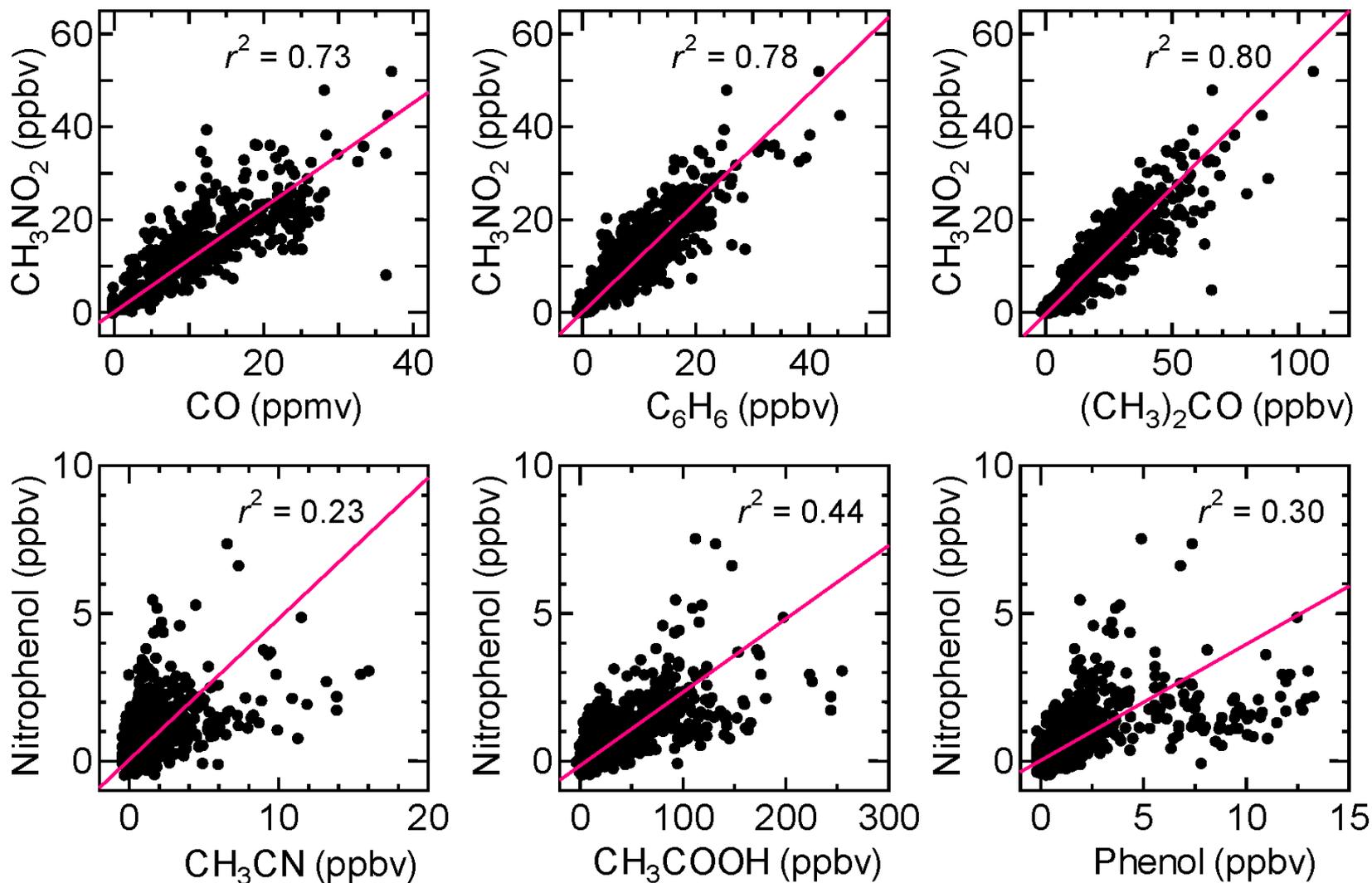


ニトロフェノール



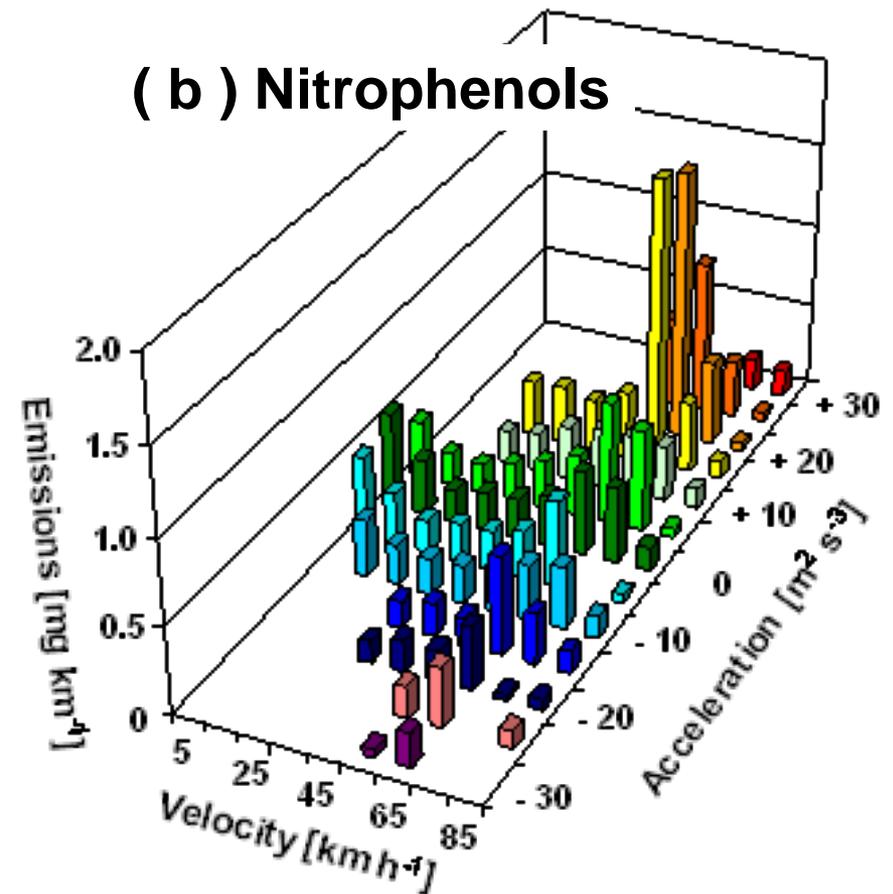
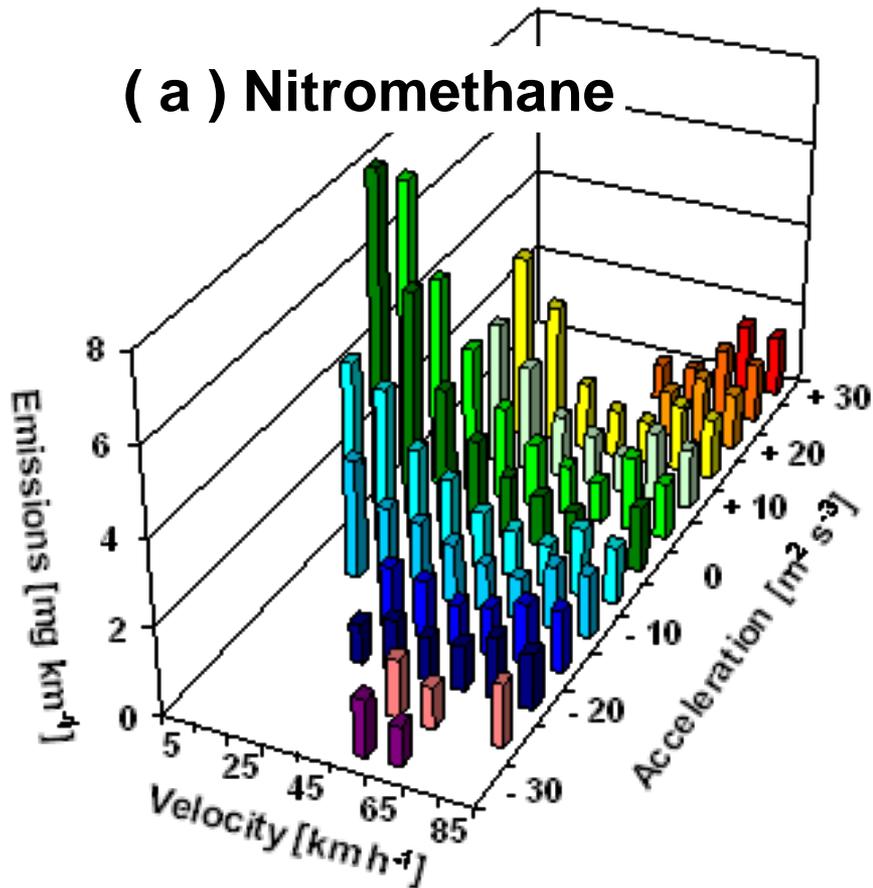
• 冷機始動時、最初の約10分間、暖機始動に比べ排出が増える

【DOC】 相関図



- ニトロメタンは、CO、ベンゼン、アセトンと相関が強い
- ニトロフェノールは、他の化学種との相関は良くない

【DOC】排出の速度・加速度依存性



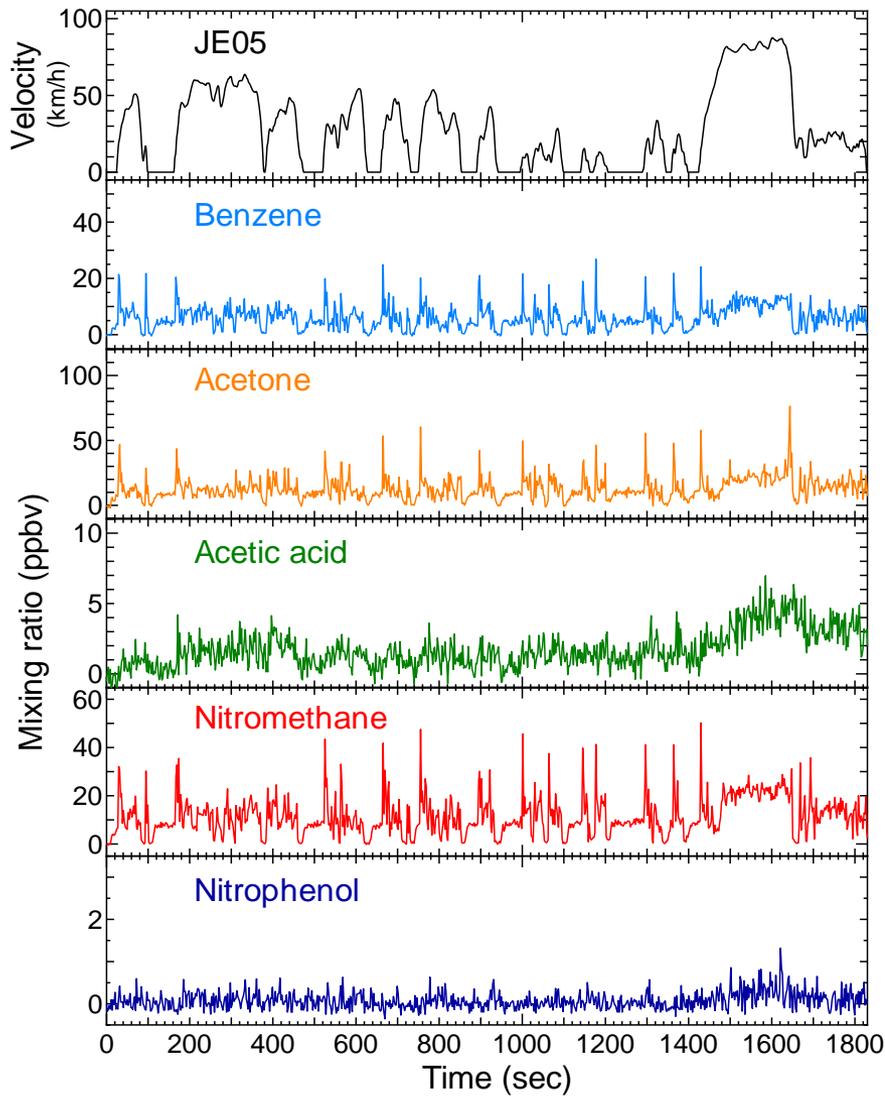
- 加速時の排出が最大
- 定常走行時にも排出有り
- 特徴は、CO, ベンゼンと同じ

- 速度、加速度に無関係

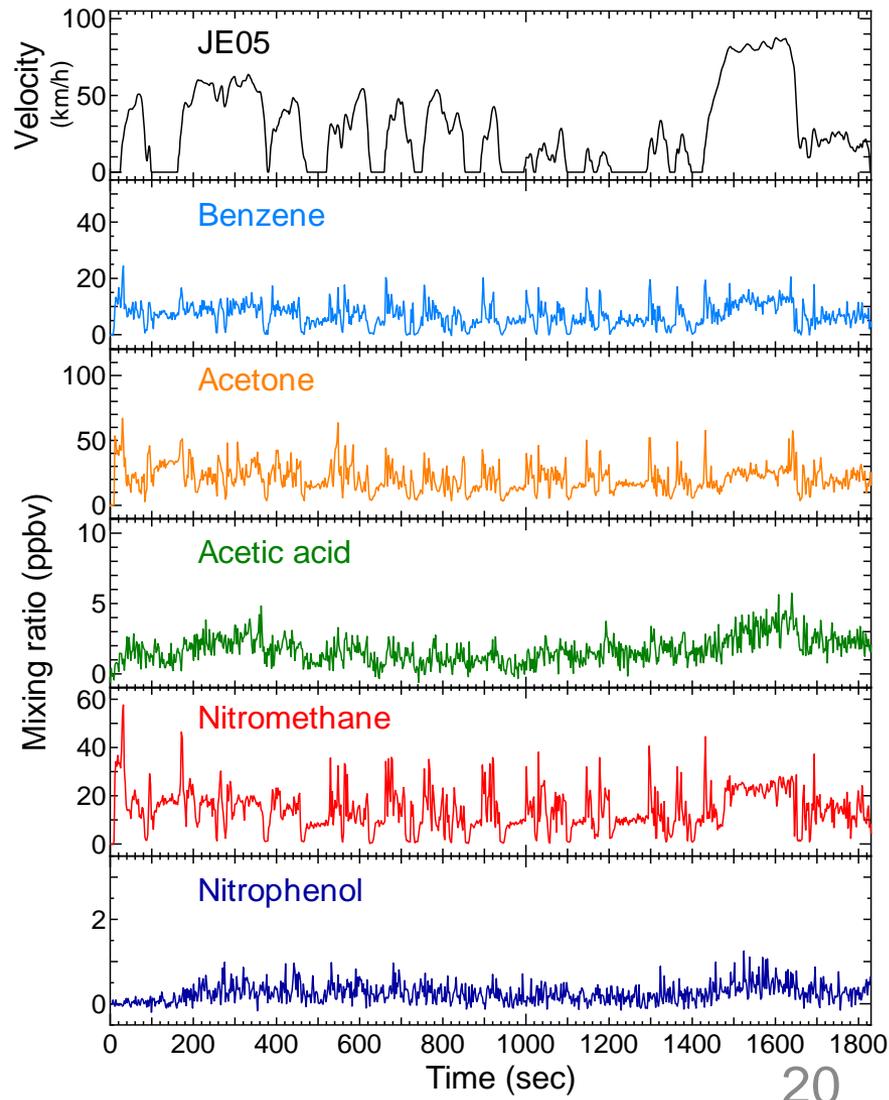
後処理システムでの生成を示唆

【w/o DOC】 暖機始動 vs 冷機始動 QMS 2sサイクル

JE05暖機始動



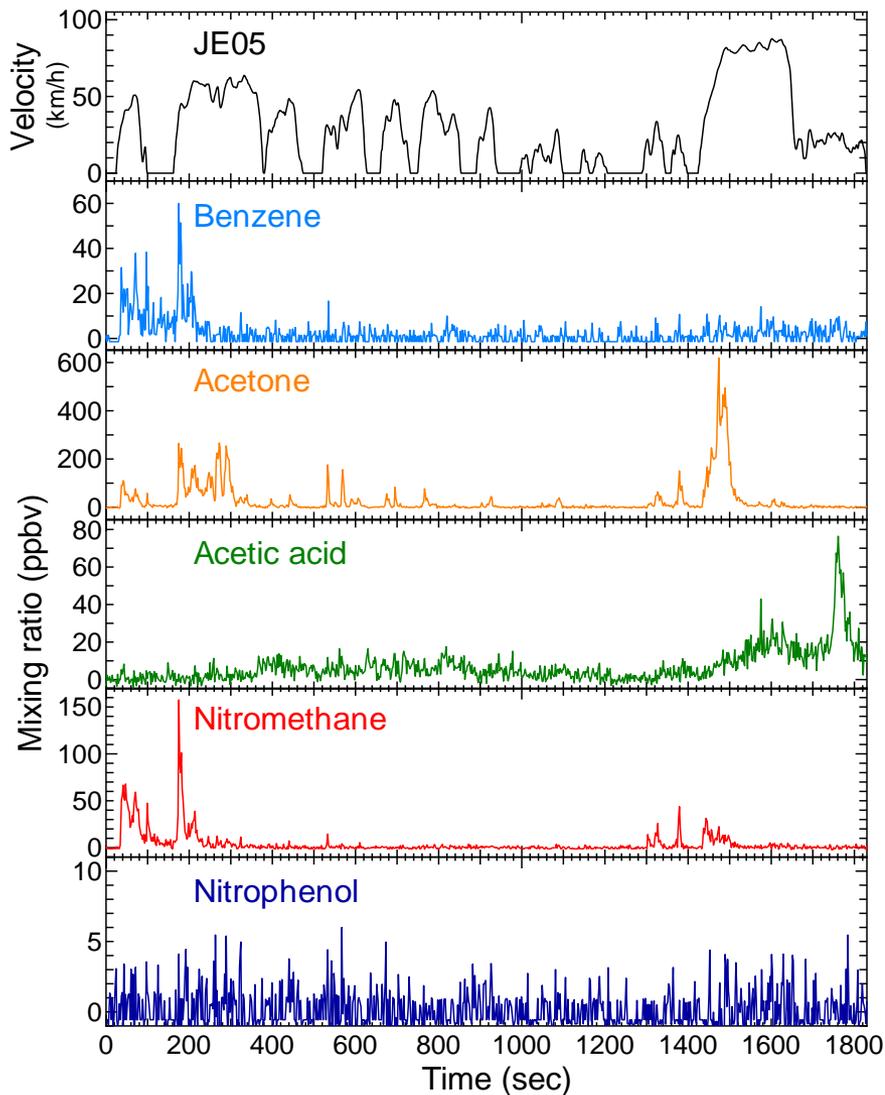
JE05冷機始動



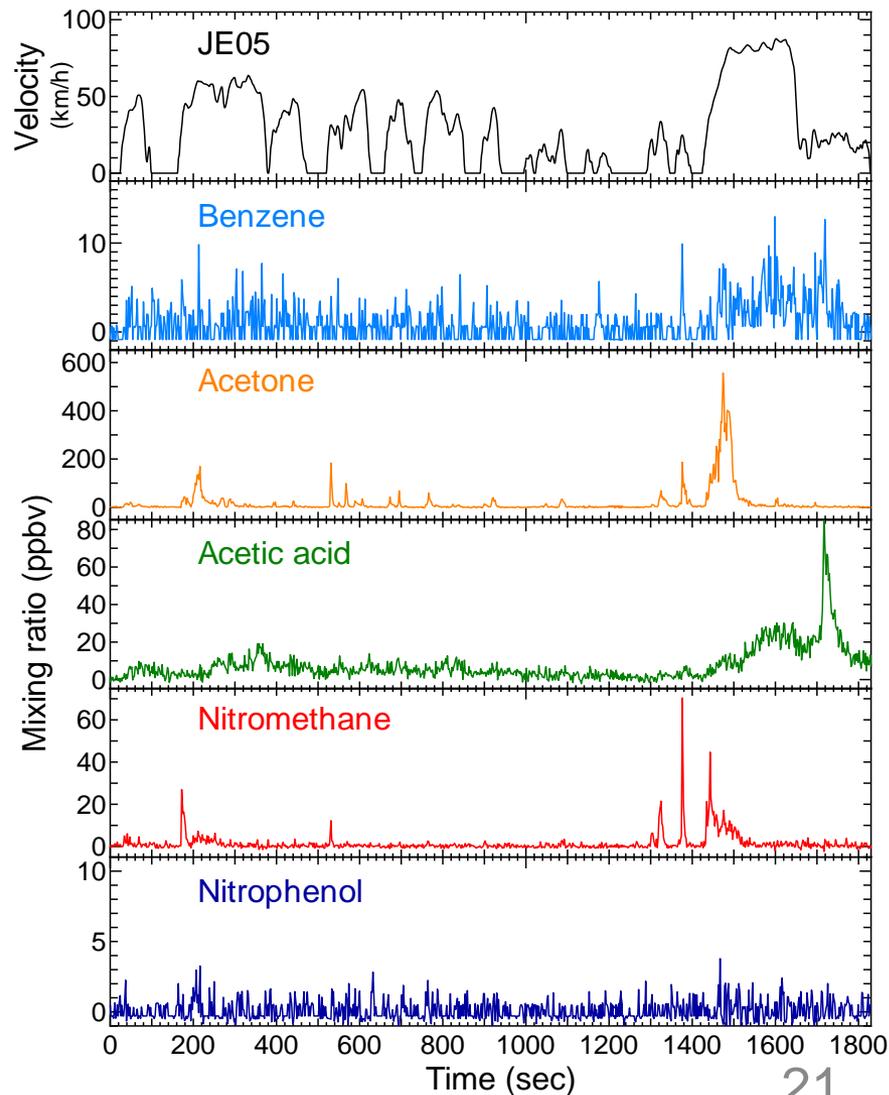
【DPNR】 暖機始動 vs 冷機始動

QMS
2sサイクル

JE05暖機始動



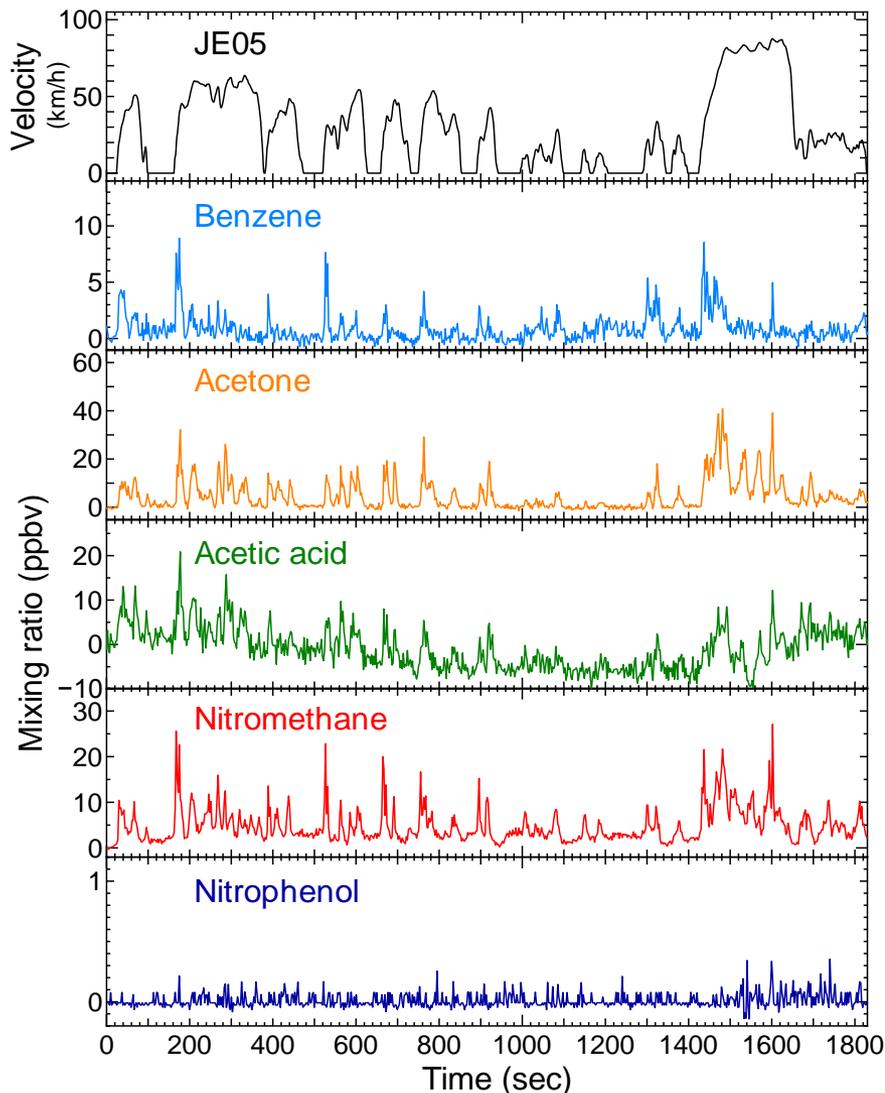
JE05冷機始動



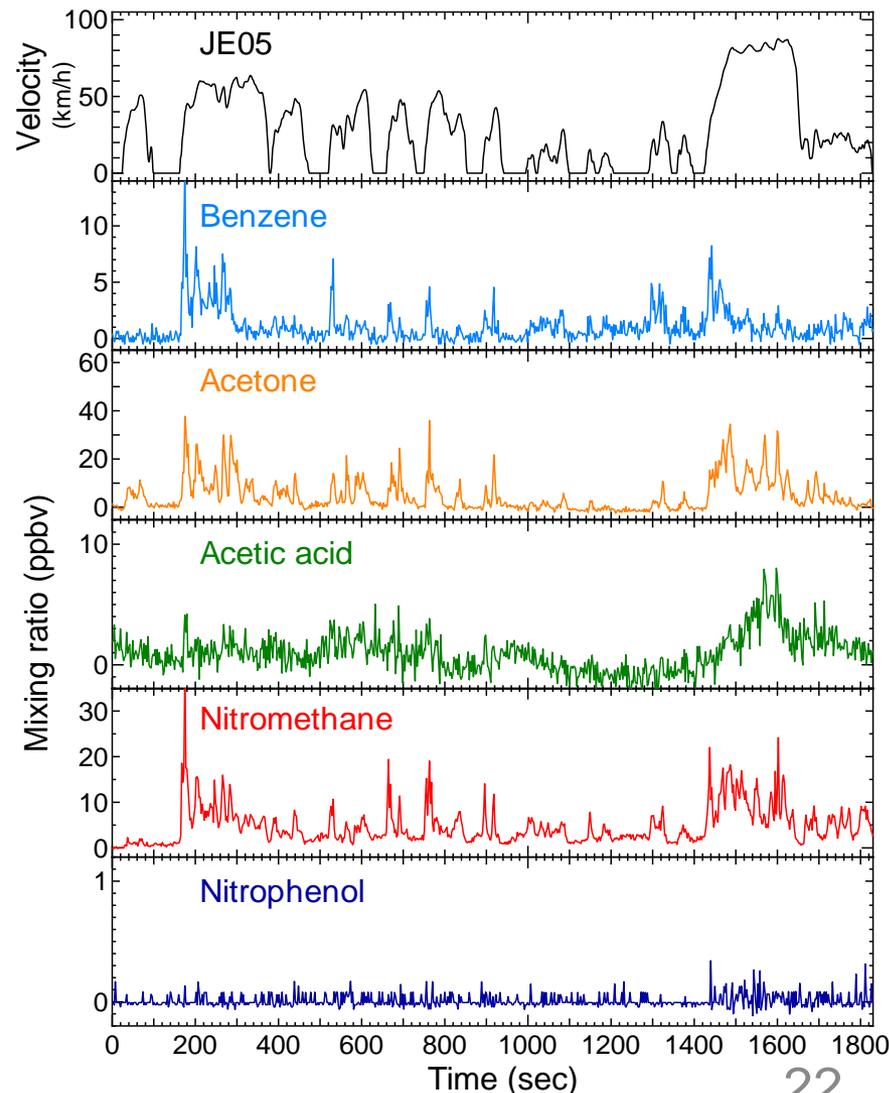
【SCR】 暖機始動 vs 冷機始動

QMS
2sサイクル

JE05暖機始動

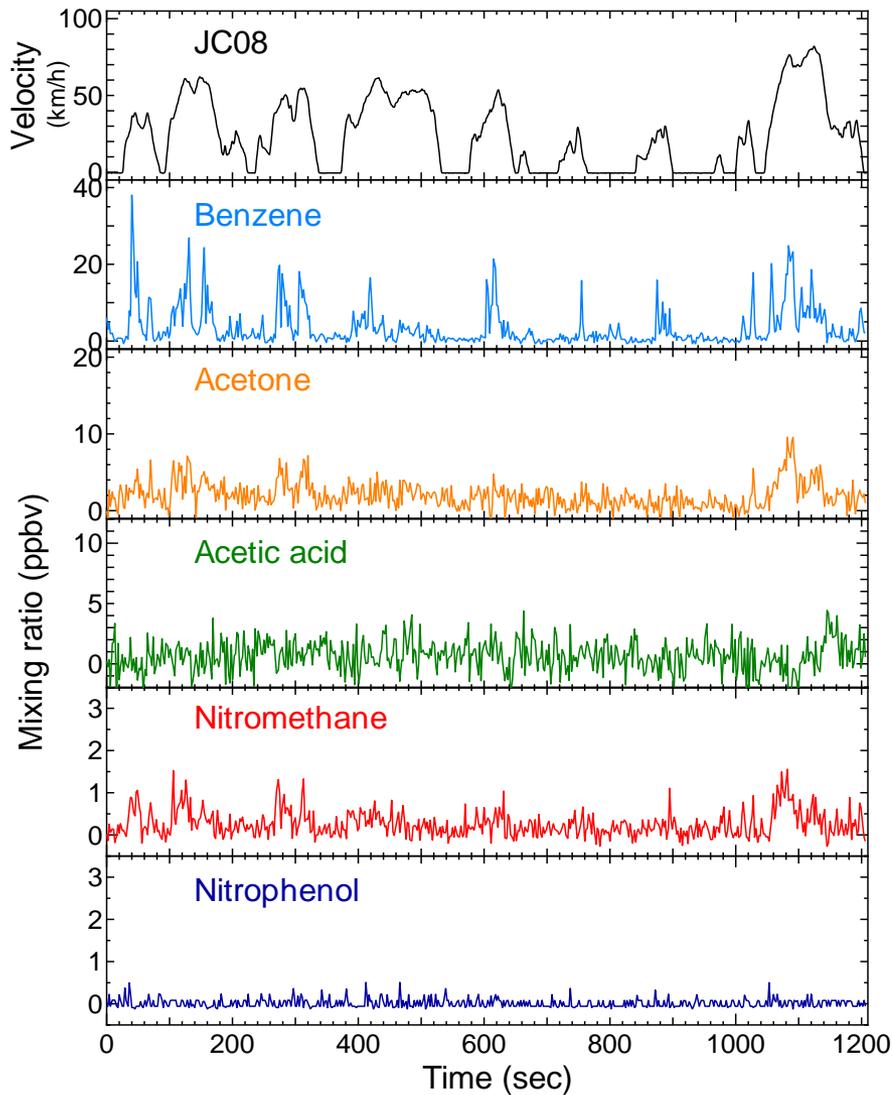


JE05冷機始動

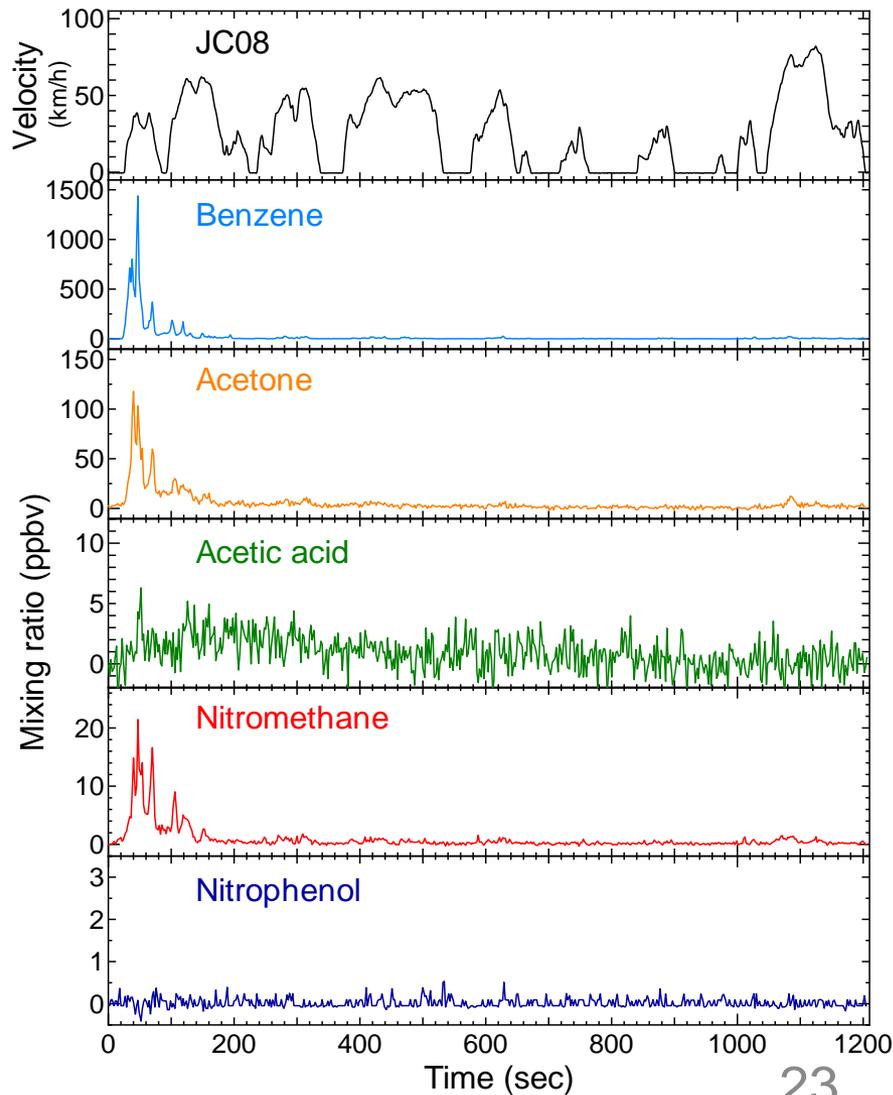


【Gasoline】 暖機始動 vs 冷機始動 QMS 2sサイクル

JE05暖機始動



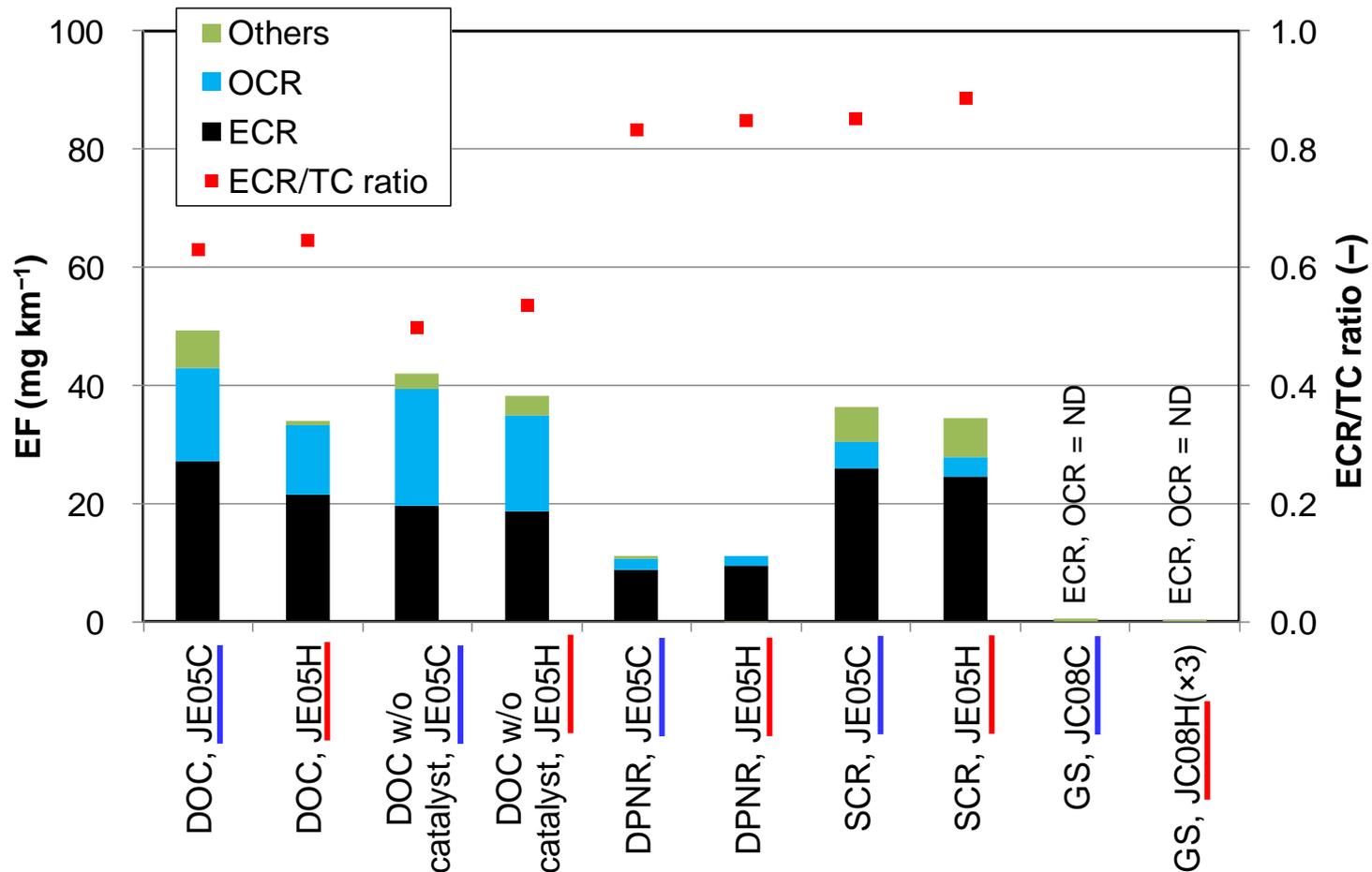
JE05冷機始動



炭素分析結果

ECR: 元素状炭素 (反射光で補正) TC: 全炭素
 OCR: 有機炭素 (反射光で補正) Others = 粒子質量 - TC

熱分離光学補正炭素分析計
 DRI Model 2001 Carbon Analyzer
 IMPROVEプロトコル



TD-GC/MS: 装置と分析条件

③ TDUで加熱脱着後, 冷却導入装置(CIS4)で一旦冷却濃縮後, 加熱脱着し, GCカラムに導入

② 内標準物質を粒子表面に添加後加熱脱着装置(TDU)へ



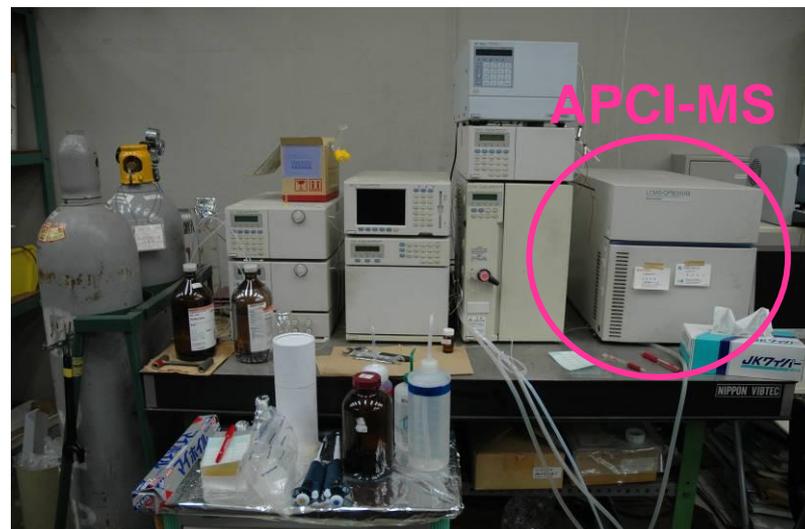
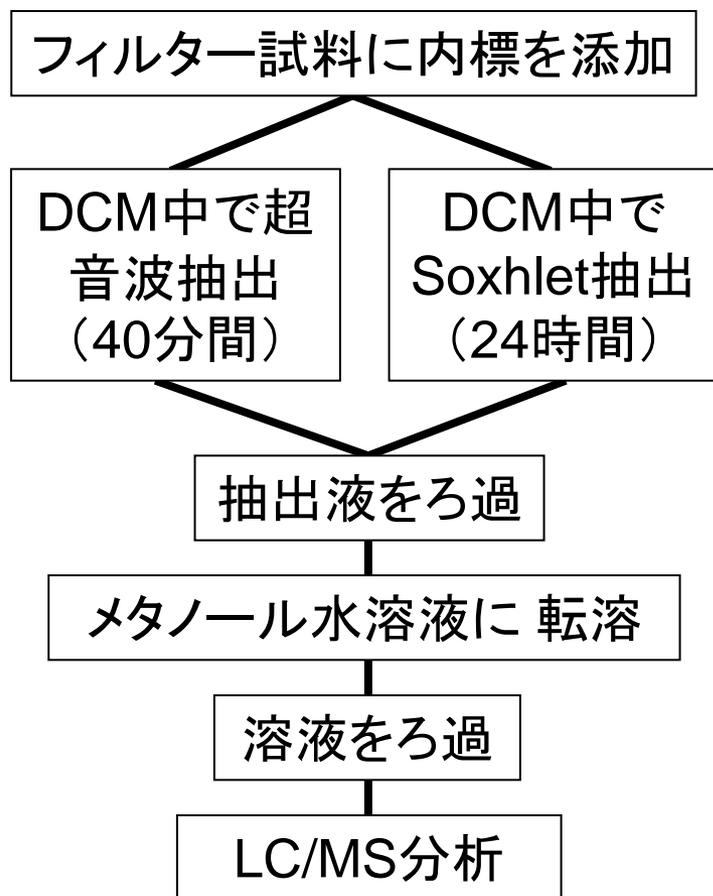
① フィルター試料 (8 mmφ = 12~14μ g)を挿入

GCカラム: DB-5MS (長さ30m, 内径0.25mm, 膜厚0.25μ m; Agilent)

小型の二重収束型MS (Mate II, JEOL) から変更

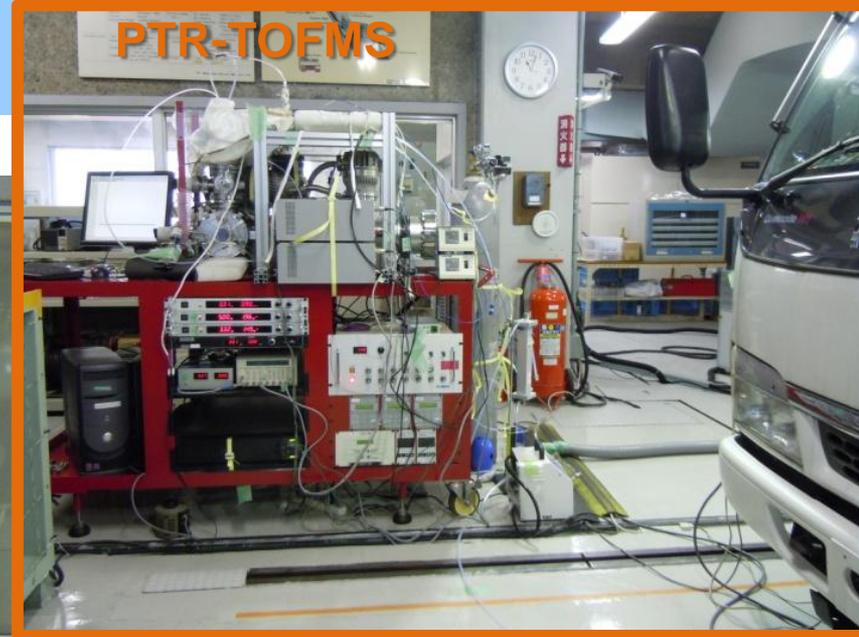
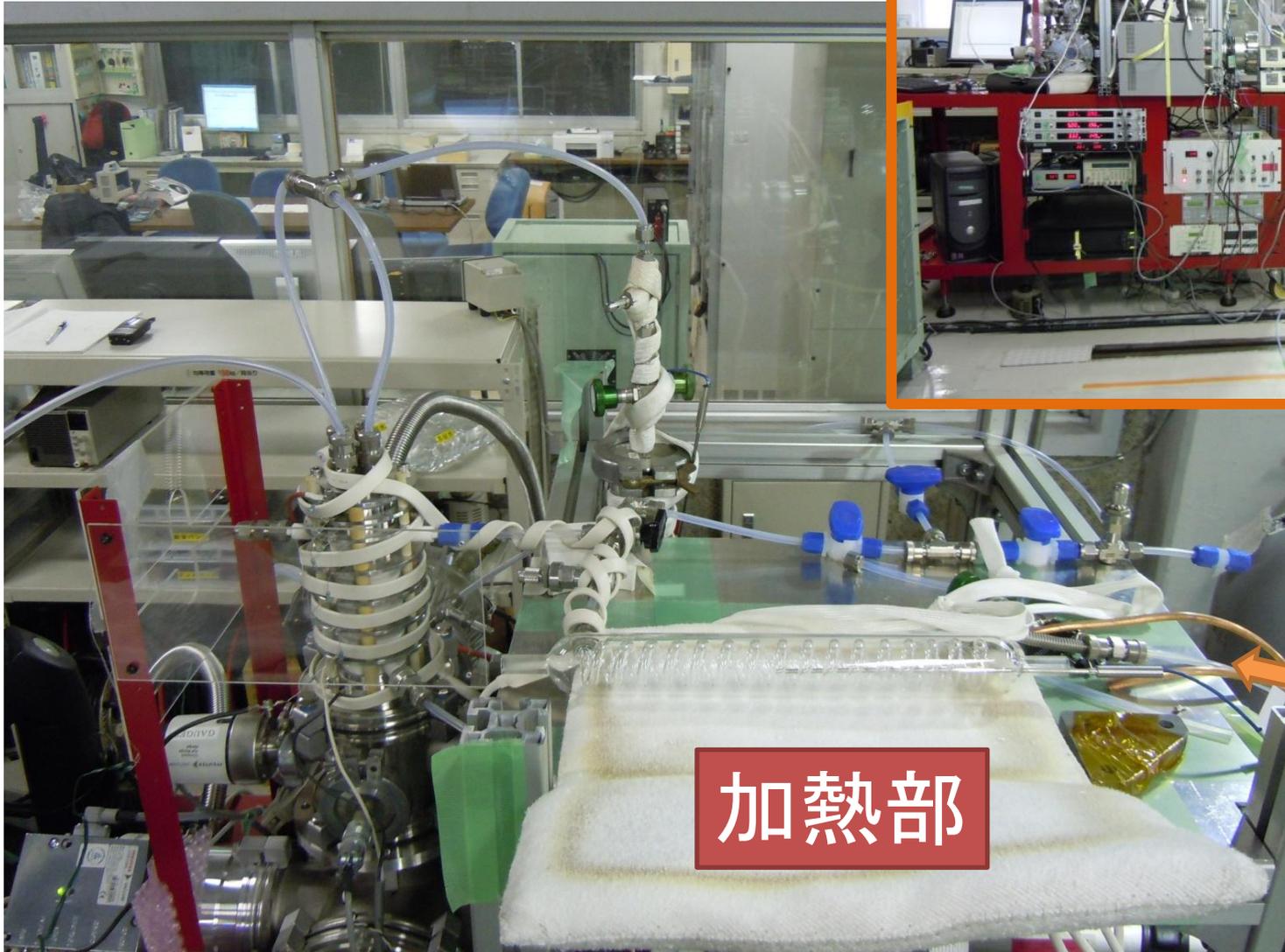
- TDU: 50°C → 50°C/min → 350°C (3min)
- CIS4: 0°C → 720°C/min → 350°C (10min)
- GCオープン: 40°C(3min) → 20°C/min → 150°C → 10°C/min → 320°C(15min)
- MS: 電子イオン化 (70 eV, 600μ A) により, 高分解能 (分解能1万) でSIM測定。加速電圧9.0kV, 検出器電圧0.62 kV
- 内標準物質:
 - PAHs: 各13C体
 - oxy-PAHs (BP-O, 9FLE-O): 各13C体
 - 他のoxy-PAHs, methyl-PAHs: AQ-Oの13C体
 - nitro-PAHs: 各D体

LC/MS分析プロトコル



- C_{18} シリカゲルカラム
- APCI-MS (陰イオン化)
- 内部標準法
 - 4-ニトロフェノール-2,3,5,6- d_4
 - 1-ニトロピレン- d_9

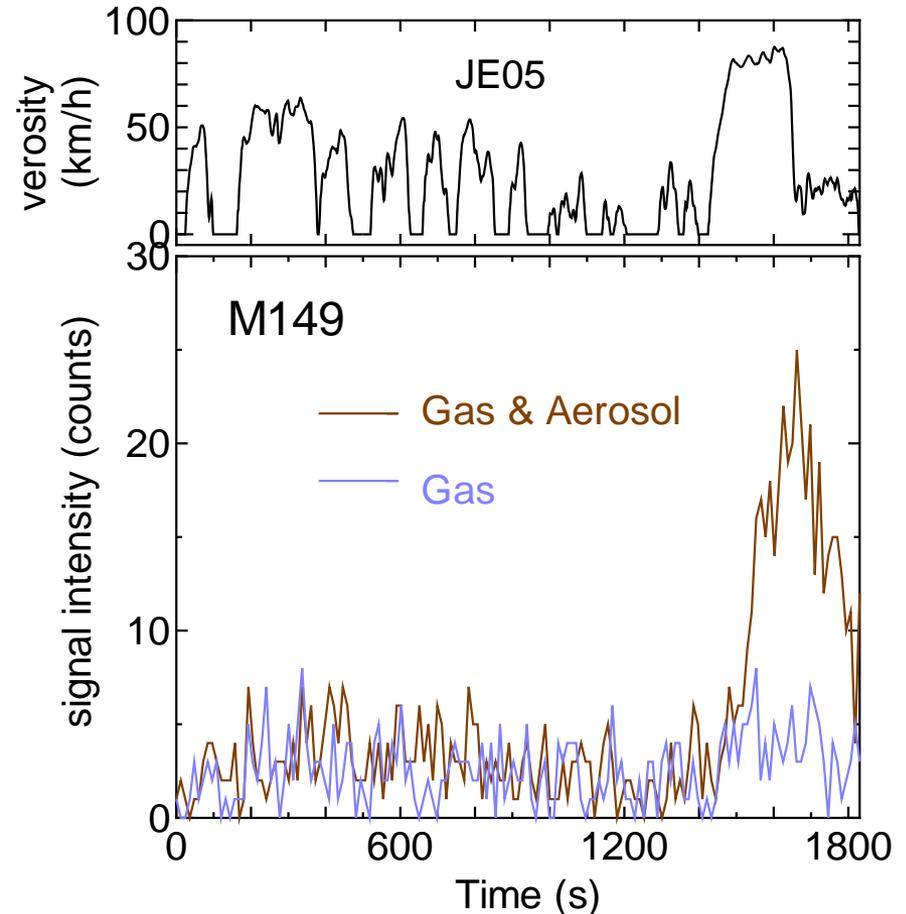
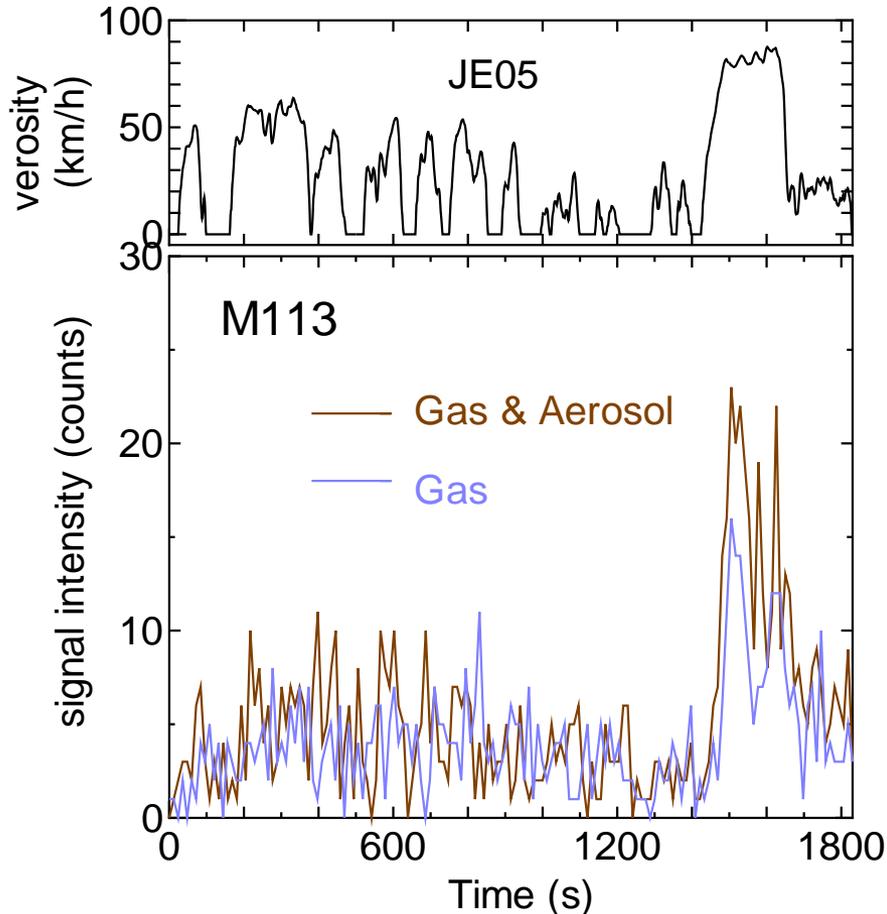
PTR-TOFMSによる粒子状成分のリアルタイム計測 (Gas & Aerosol / Gas)



希釈トンネル
からの試料

【DOC】粒子状有機化合物を検出

TOFMS 10sサイクル



- M113(分子量112のもの)とM149(分子量148のもの)は、Gasと比較して、Gas & Aerosolで優位な差が見られた。高速モードで差が生じる
...粒子成分を確かに検出

二口有機化合物の沿道での観測(川崎)

【観測場所】川崎市池上新町交差点観測サイト

【観測期間】2011年2月26日(土)~3月6日(日)

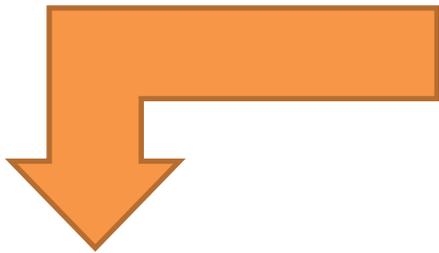
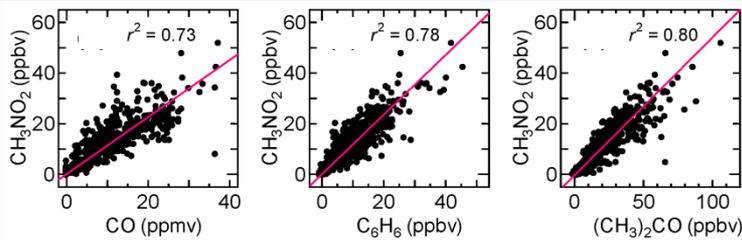
【観測装置】陽子移動反応質量分析計(PTR-MS)
CO計、NO_x計、SO₂計、走査型移動度粒径分析器(SMPS)
気温、湿度、風向、風速



ニトロメタンの排出状況・・・CO, Benzene, Acetoneとの相関

シャシーダイナモメータ実験

ニトロメタンは、CO、ベンゼン、アセトンと強い相関

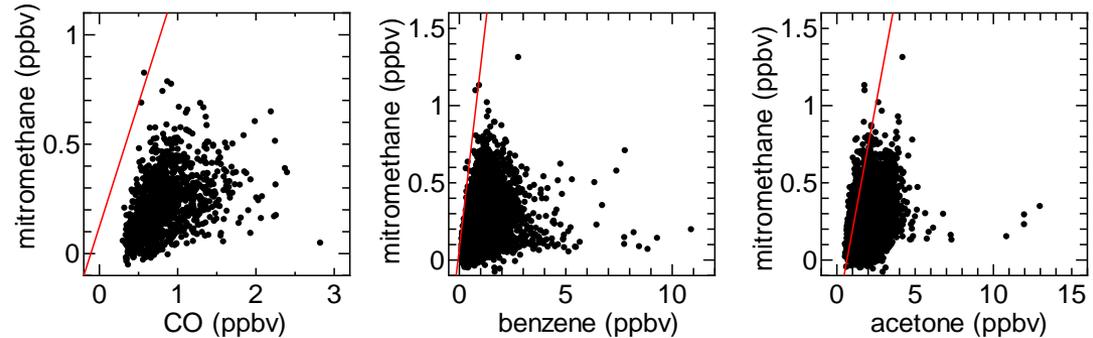


シャシーダイナモメータ実験で得られた傾きが上限値

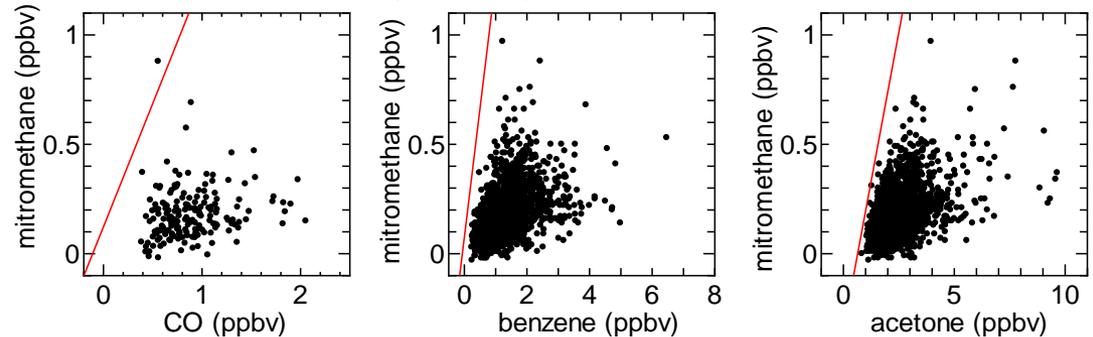
- CO、ベンゼン、アセトンの起源は他にもあるため
- シャシーダイナモメータ実験で得られた値は代表的な値であった

赤い線: シャシーダイナモメータ実験で得られたもの

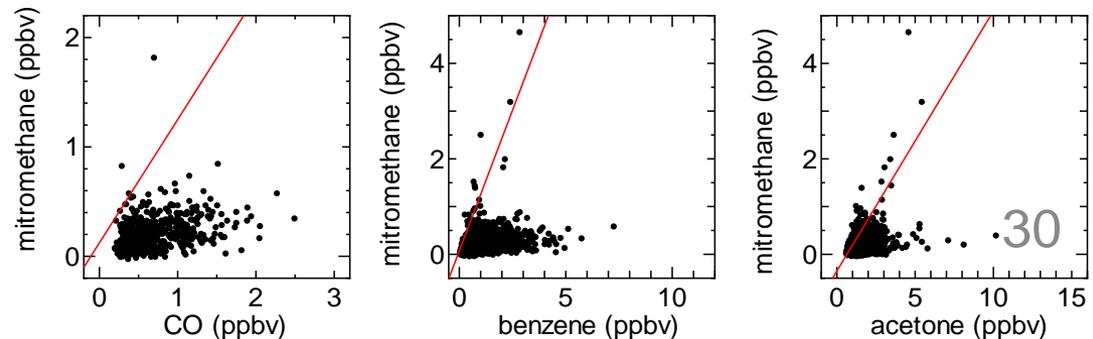
3月1日(火) 全日のデータ



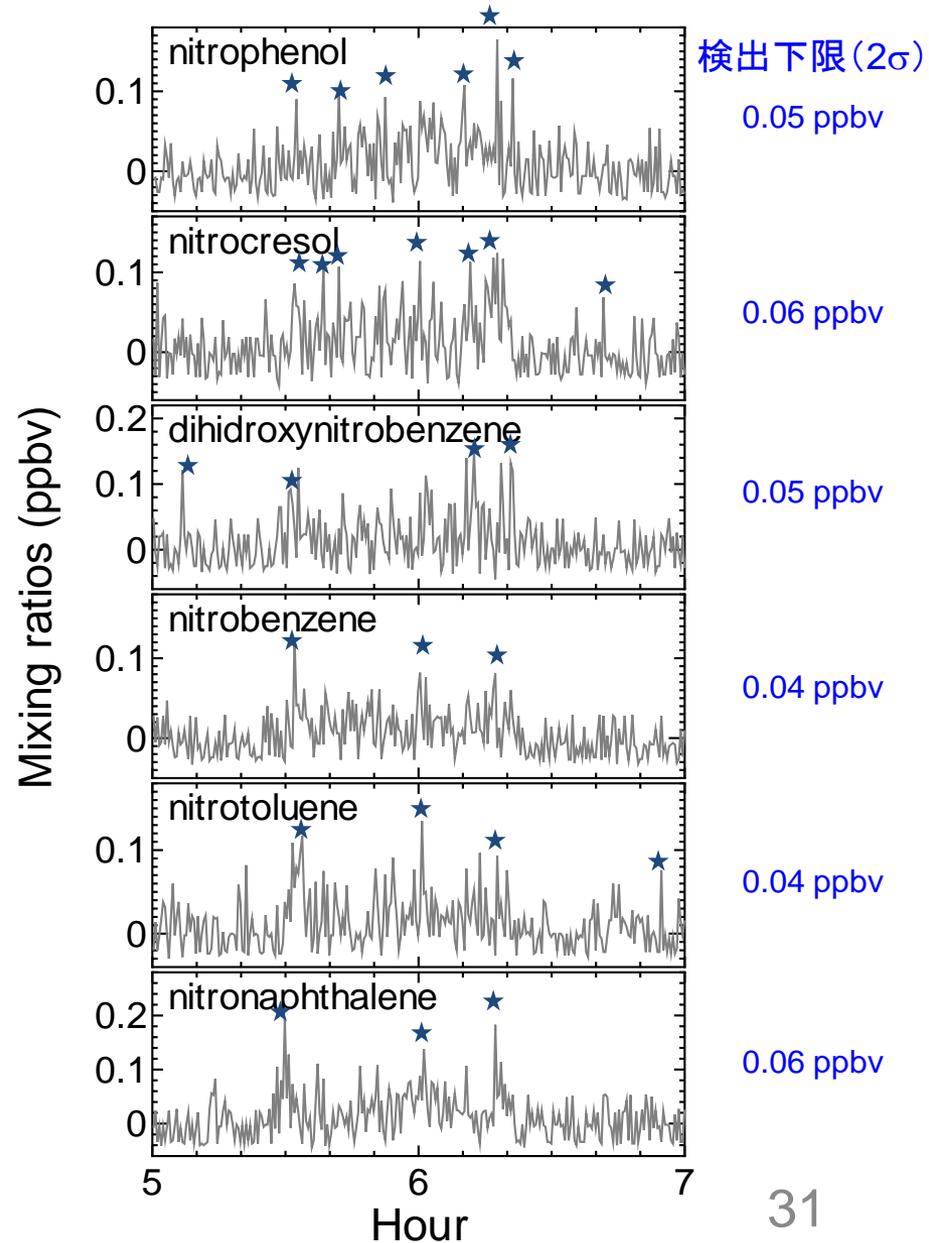
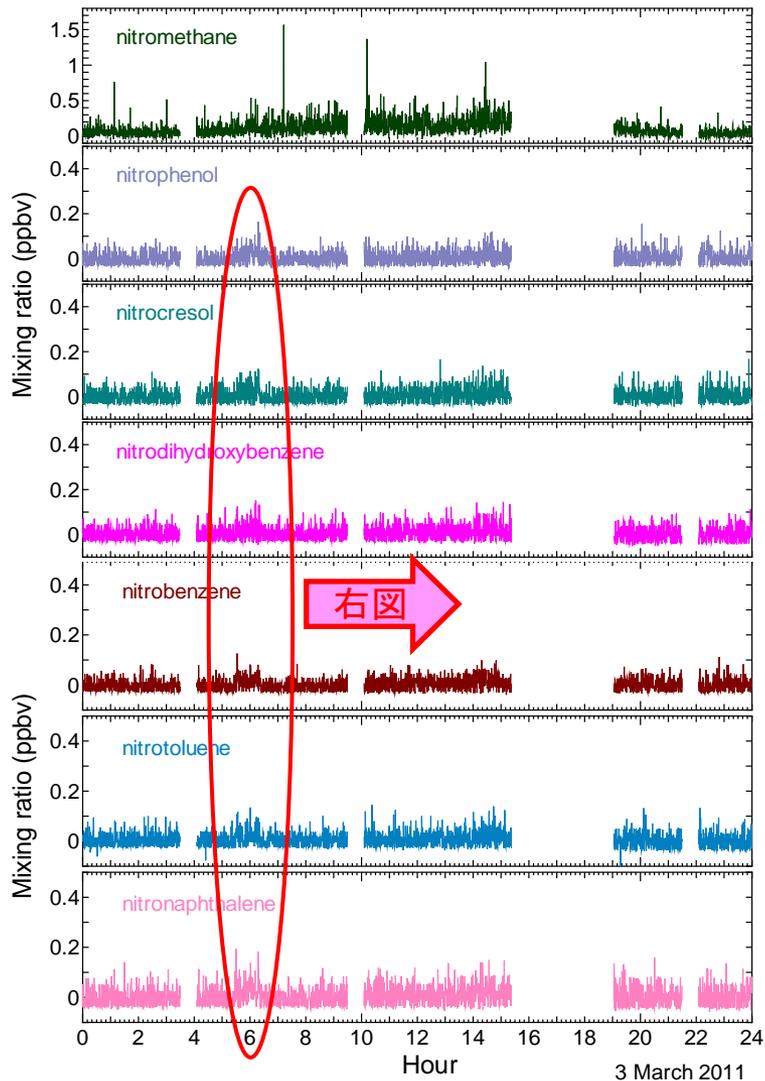
3月3日(木) 夕方のデータ



3月4日(金) 日中のデータ



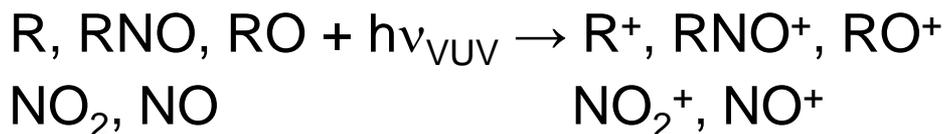
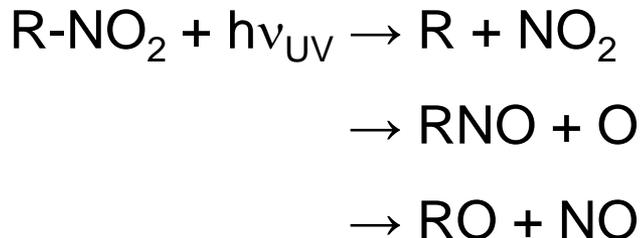
ニトロメタン以外のニトロ有機化合物の排出状況



ニトロ芳香族炭化水素の排出も捉えた

質量・反跳速度同時測定法

原理



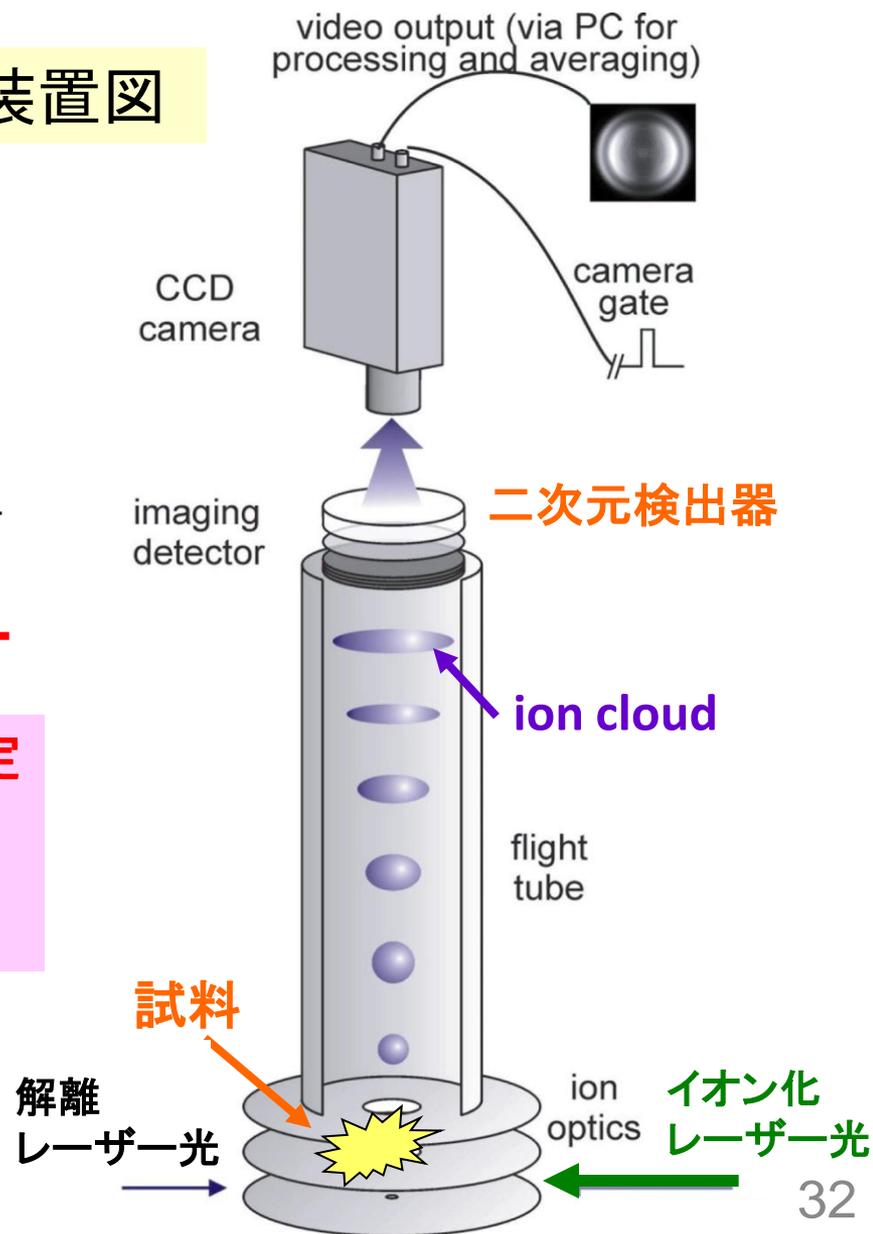
イメージング測定

- ・ 質量情報
- ・ 反跳速度情報
- ・ 分布情報

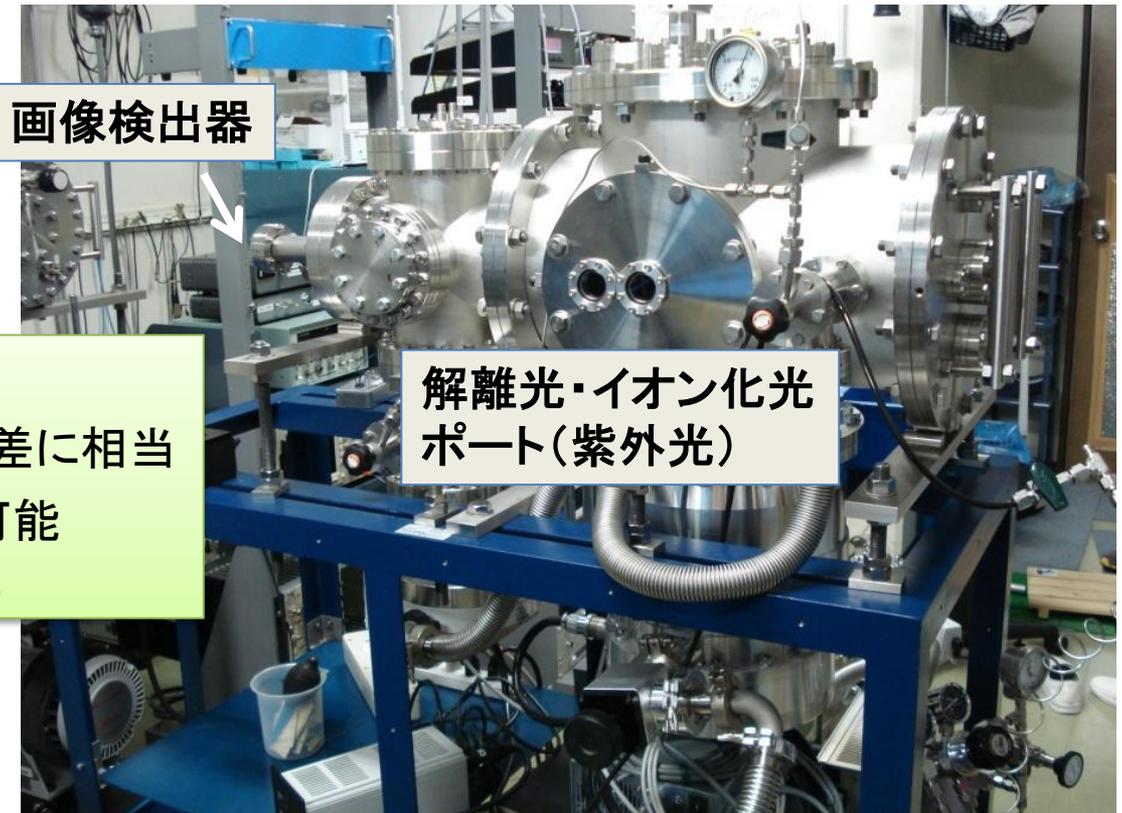
異性体(質量情報は同じ)によって、
反跳速度や分布が違う可能性

→ 異性体を区別した検出の可能性

装置図



質量・反跳速度同時測定装置



- 反跳速度分解能 $\sim 1\%$
 ... 数十 cm^{-1} のエネルギー差に相当
- 高強度レーザーの利用が可能
 ... 検出効率の **極限的** 向上

解離光・イオン化光
ポート(紫外光)

感度の向上の可能性

技術項目	現在の条件	既存技術で実現可能な条件	感度向上度
検出レーザー光繰り返し	10 Hz	1000 Hz	× 100 倍
検出体積	0.1mmφ x 0.1 mL	0.5 mmφ x 0.2 mL	× 50 倍
検出レーザー光強度	< 0.1 mJ/pulse	1 mJ/pulse	× 10 倍
ジェットのパルス幅	200 μs	20 μs	× 10 倍

有毒性の評価項目

➤ 急性毒性	致死性 吸入LC ₅₀ 経口LD ₅₀ 経皮LD ₅₀ 腹腔内LD ₅₀ 健康影響
➤ 刺激性/腐食性	皮膚/眼
➤ 感作性	呼吸器/皮膚
➤ 反復投与毒性	吸入/経口/経皮/腹腔内
➤ 生殖・発生毒性	吸入/経口/経皮/腹腔内
➤ 遺伝毒性	In vitro/in vivo
➤ 発がん性	吸入/経口/経皮