

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：82655
研究種目：若手研究(B)
研究期間：2012～2014
課題番号：24750152
研究課題名(和文) 高感度赤外吸収分光法による窒素酸化物の計測法高度化

研究課題名(英文) Measurement of Nitrogen Compounds with IR-CRDS

研究代表者
山田 裕之(Yamada, Hiroyuki)

独立行政法人交通安全環境研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：60419124

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：赤外連続発振式レーザーを用いたCavity Ring Down Spectroscopyによる自動車排出ガス分析装置を改良したJET-CRDS法を実施可能な装置の開発を行った。
CW-CRDS法を用いて自動車からのニトロメタン、p-ニトロフェノールの測定を行った。排出ガス測定に用いた車両は新短期規制適合トラックであり、シャーシダイナモ上を走行した際の排出ガスを、全量希釈装置を用いて希釈し、それぞれの成分をリアルタイム測定した。

研究成果の概要(英文)：A measurement system based on a continuous wave infra-red cavity ring down spectroscopy (CRDS) has been developed. The CW-CRDS method was applied for the measurement of exhaust nitromethane and p-nitrophenol from a heavy duty truck using a chassis dynamometer with constant volume sampler.

研究分野：自動車工学

キーワード：赤外吸収 CRDS ニトロメタン ニトロフェノール 自動車排気

1. 研究開始当初の背景

近年の研究によると、高速道路等を走行中の車室内は自動車排出ガスに起因した非常に高濃度の有害物質にさらされる危険があり(山田ら、2012)、自動車からの排出ガスは依然として改善の必要がある。これらへの重量車の寄与は大きく、重量車からの有害物質の削減は自動車排出ガスによる健康被害を削減するために重要である。このような状況において、重量車からの有害物質に関する調査が積極的に行われている。その結果によると、ニトロメタン、ニトロフェノールといったニトロ化合物の排出が確認されており、これらを含めた窒素酸化物が自動車排出ガスの人体影響の中心物質と考えられている。

ニトロ化合物は検出が難しく、通常はGC-MS等に前処理を加えて計測を行うのが一般的であるが、自動車の排出ガスは時々刻々変化する運転条件に合わせて変わるため、リアルタイムの計測手法が望ましい。これらの要求を受ける方法としては、proton transfer reaction mass spectroscopy (PTR-MS)を用いる方法と赤外 continuous wave cavity ring down spectroscopy (CW-CRDS)法を用いる方法の2つが考えられる。ただしPTR-MSを用いる方法はソフトイオン化質量分析法であるため、異性体分離を行うことが原理的にできない。ニトロフェノールは3つの異性体が存在し、その異性体ごとに毒性が大きく異なるため、毒性評価を行うためには異性体分離を行うことが必要不可欠である。

2. 研究の目的

本研究では、CW-CRDS法を発展させたJET-CRDS法により、他の物質による干渉影響を排除しニトロメタンをより高感度で計測すると共に、ニトロフェノールの異性体間での干渉影響も同様に排除し、異性体ごとのリアルタイム計測手法の確立を目的とする。また、自動車からのニトロメタン、ニトロフェノールの排出実態の調査を行う。

3. 研究の方法

このJET-CRDS法は、現在10kPa程度の圧力で実施している計測を分子ターボポンプを用いて減圧し、0.1Pa程度とし、サンプルガスを光路上にジェットで噴き出すことにより冷却する。これらにより、分子衝突によるスペクトルの圧力広がりを抑えると共に、冷却により基底状態に近い状態に分子を集める。その結果として干渉物質を含めすべての物質のスペクトルのピークを細く、少なくすることにより、他の物質の干渉影響を排除し、より高感度化を目指す。

4. 研究成果

作成したJET-CRDS装置を図1に示す。JETを作成するノズルの径は10 μ mとし、セル内はターボ分子ポンプにより10⁻⁴Paまで減圧可能な仕様とした。レーザー光は外部からピエゾ素子により波長を調整し、形のよいring downシグナルを得るためにacoustic optic modulator (AOM)を用いてring downシグナルが発生したのちはレーザー光がキャビティー内に入らないようにした。また、中赤外光のアライメント調整には、ヘリウムネオンレーザー光を同軸で照射することにより行った。CRDS用のミラーはチャンバー側面に設置し、チャンバーとはOリングを介して接しており、3本の光軸調整用の軸で後方から押すことにより、シールをするだけでなく真空引き後も光軸調整が可能な仕様とした。また、片側のミラーを支える3本の軸にはピエゾ素子を内蔵させ、この3本の素子を同時にfunction generatorにより発生させた正弦波を用いて振動させることにより、ring downシグナルを作成した。このシグナルはMCTを用いて測定し、PCに取り込んだのち、ring down timeをリアルタイム解析した。本装置の写真を図2に示す。

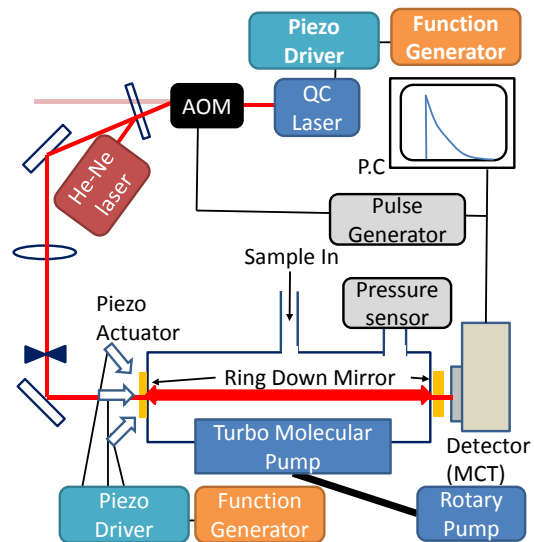


図1 JET-CRDS 装置概要

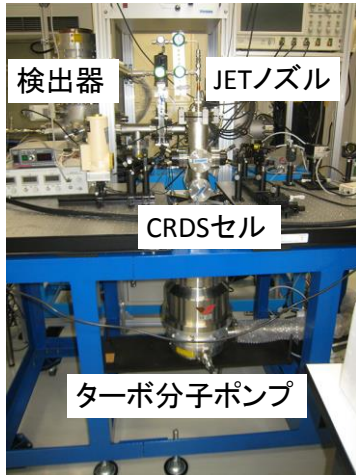
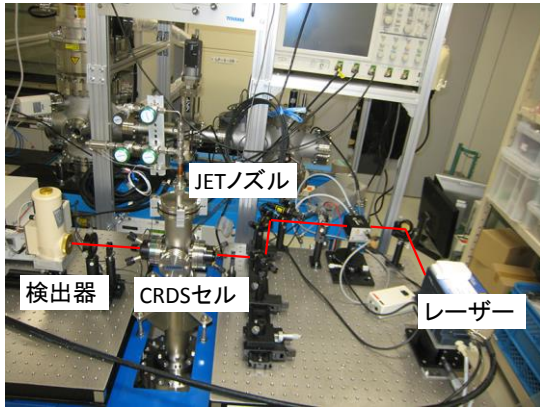


図 2 作成した JET-CRDS 装置

つぎに CW-CRDS 装置を用いて、ニトロメタン、*p*-ニトロフェノールの測定を行った。図 3 に示すように、試験車両をシャーシダイナモに設置し、その走行中の排出ガスを全量希釈装置に導入し希釈したのち、各物質の濃度を測定した。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 NO₂、*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について、前処理による除去もしくは影響が無いことを確認した。

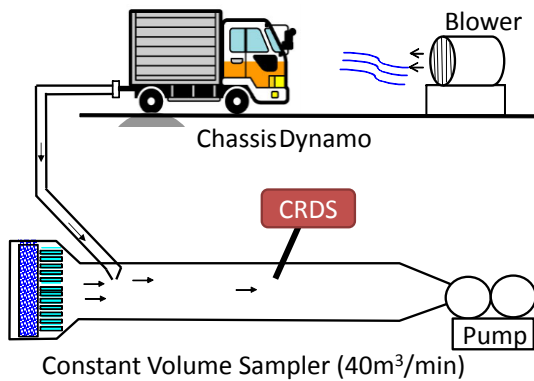


図 3 実験装置図

図 4 には新短期規制適合トラックが日本の

認証モードである JE05 モードを走行した際のニトロメタン排出濃度のリアルタイム結果を CW-CRDS 装置により測定した結果を示す。これによると、加速時、高速走行時に 0.05ppmV 程度の排出が確認される。

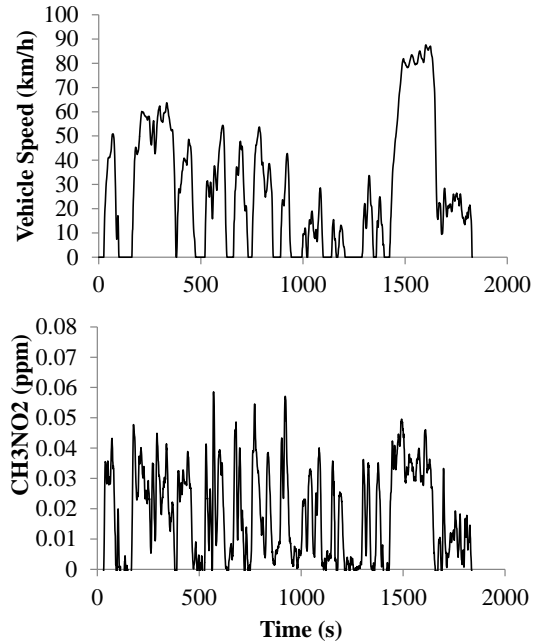


図 4 新短期規制適合トラックからのニトロメタンの排出

図 5 には *p*-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 *p*-ニトロフェノールの結果についても PTR-MS での結果と大まかに一致するレベルであった。

図 6 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_x 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は、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。

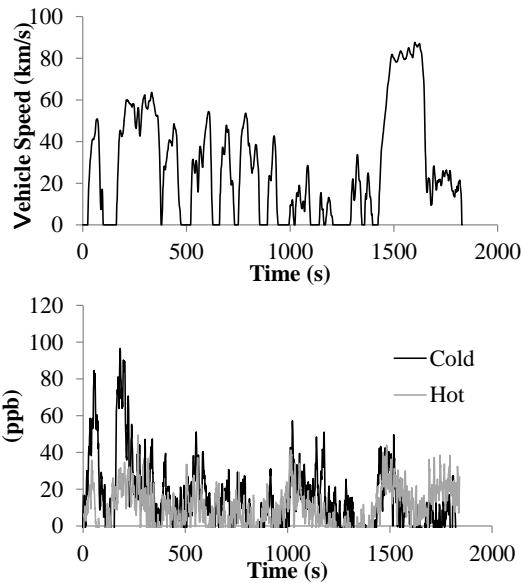


図5 CW-CRDS装置によるp-ニトロフェノールの測定結果

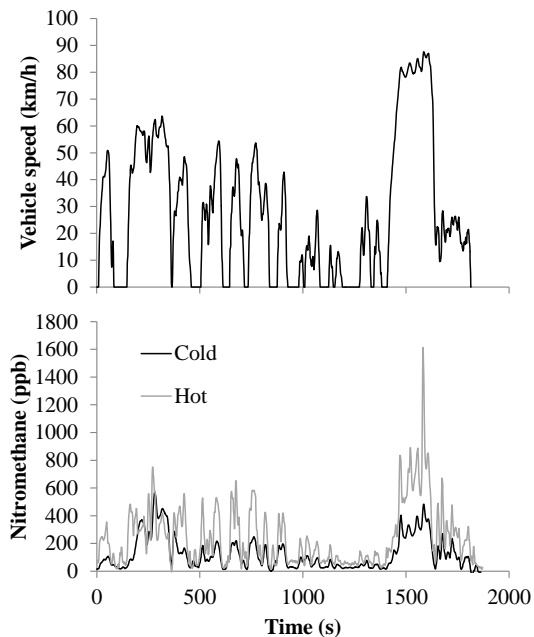


図6 新長期規制適合トラックからのニトロメタン測定結果

参考文献

山田裕之・林瑠美子・戸野倉賢一、“道路上でのNO₂濃度状況とその走行中車室内および周辺生活環境への影響” 大気環境学会誌, 47, (1), 67-74, (2012)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

1. 山田裕之、“Diesel Particulate Filter および Urea-SCR システムを有する

ディーゼルエンジンからの粒子状物質排出実態”, 自動車技術会論文集, 45, 735-740, (2014).

2. H. Yamada, “PN Emissions from Heavy-Duty Diesel Engine with Periodic Regenerating DPF”, *SAE International Journal of Engines*, 6, 1178-1189, 2013-01-1564 (2013).

[学会発表] (計2件)

1. H. Yamada, R. Hayashi, K. Tonokura, “On-road and in-vehicle concentrations of NO₂ and PNC in highway” 248th ACS National Meeting & Exposition, San Francisco (2014).
2. H. Yamada, K. Funato, H. Sakurai, “Measuring Particles less than 23 nm using PMP Methodology” Proceedings of 18th ETH Conference on Combustion Generated Nanoparticles, Zurich, Switzerland (2014)

6. 研究組織

(1)研究代表者

山田 裕之 (YAMADA HIROYUKI)

交通安全環境研究所・研究員

研究者番号：60419124