

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 量から質へ エンジン排ガス分析 September 1995 ■ No.11

高速自動車排ガス中炭化水素 (C₂-C₁₂) 分析装置 MEXA-3000GC

MEXA-3000GC high-speed Analyzer of
Hydrocarbons (C₂-C₁₂) in Automotive Emissions

大家 勉・大槻 聡

Tsutomu OIE, Satoshi OHTSUKI

(Pages 43-49)

株式会社 堀場製作所

高速自動車排ガス中炭化水素 (C₂-C₁₂) 分析装置 MEXA-3000GC

MEXA-3000GC High-speed Analyzer of Hydrocarbons (C₂-C₁₂) in Automotive Emissions

大家 勉, 大槻 聡
Tsutomu OIE, Satoshi OHTSUKI

【要旨】

世界的に大気汚染に対する関心が高まる中、特に自動車排ガスに対する規制はいつそう厳しいものとなってきている。近年、光化学反応の面から自動車排ガスのスピーシエーション、すなわち個々の成分の排出重量を測定する事が必要となってきた。そこで、当社では自動車排ガスのスピーシエーションを高速かつ簡易に行えるMEXA-3000GCを開発してきた。本稿ではこのMEXA-3000GCの測定原理と特長について述べる。

Abstract

High concern for air pollution throughout the world has been placing even stricter restrictions on automotive emissions. Recently, from the point of view of photochemical reactions, the speciation of automotive emissions, namely the measuring of the weight of the each component has been requested. For this reason, we at HORIBA have developed the MEXA-3000GC analyzer capable of easily and quickly measuring the speciation of automotive emissions. This paper describes the principles of operation and features of the MEXA-3000GC.

1. はじめに

近年、環境問題への対応が緊急の課題となっているが、その一つに自動車排ガス問題がある。この中には非常に多くの化合物が含まれているが、中でも炭化水素は光化学反応によりオゾンを生じ、光化学スモッグの原因の一つとなっている。

従来、これらの炭化水素は、全炭化水素 (Total Hydrocarbon: THC) として測定されてきたが、オゾン生成能力が個々の成分によって異なるため、近年、個々の炭化水素を測定する必要性が指摘されている。現在は主にガスクロマトグラフ法 (GC) が使われているが、排ガス中の炭化水素は、成分数として200以上あり、従来のGC装置では分離時間が約60分と非常に長くかかっていた。

MEXA-3000GC (図1) はこの分離時間を5分に短縮化した。

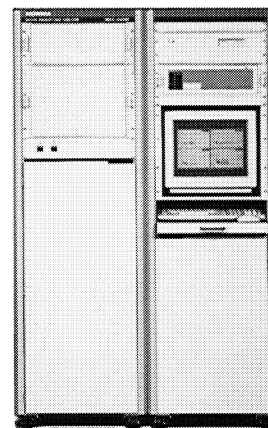


図1 MEXA-3000GC
MEXA-3000GC

2. 高速化の方法

2.1 並列マルチ4カラム方式

自動車排ガス中の炭化水素の成分数は200以上と非常に多く、その沸点の範囲も非常に広い。このため、これら個々の成分を沸点の違いを利用して1本の分離カラムのみで分離、分析しようとする、約40分を要してしまう。全ての成分がカラムから出てくる(溶出するという)時間を短縮する方法としては、分離中のカラムの温度を上げることがあるが、この方法では高速化はできるが、沸点の低い成分すなわち初期の溶出成分が十分に分離できない問題が生じる。つまり広い範囲の沸点を持つ多成分サンプルを1本のカラムで分離しようとする、高速化と高分離は両立しにくいことになる。この問題を解決する方法として考案したのがマルチカラム方式である。

MEXA-3000GCでは4本のカラムを用い、それぞれのカラムには異なった温度条件等を与えている。これが並列マルチ4カラム方式(Multi-4 columns method)方式であり、その概念図を図2に示す。以下にこの測定原理を示す。

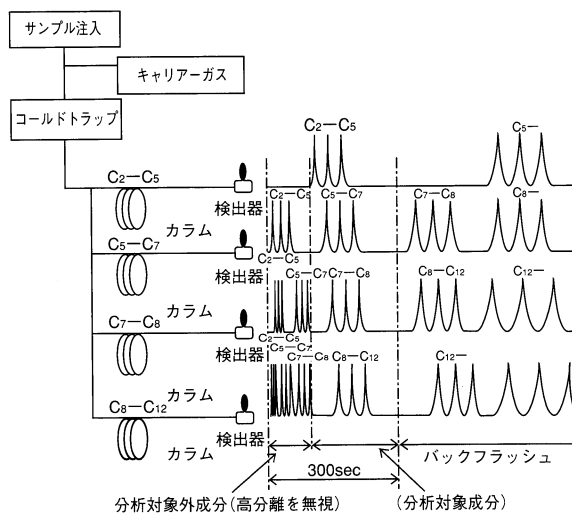


図2 マルチ4カラム方式の概念図
Image of Multi-4 columns

測定の目的成分である炭素数 $2\sim 12$ の成分をほぼ沸点の順に4グループに分け、低沸点成分、中沸点成分、中高沸点成分、高沸点成分をそれぞれGr1、Gr2、Gr3、Gr4と命名する。各グループの内分けはほぼGr1： $C_2\sim C_5$ 、Gr2： $C_5\sim C_7$ 、Gr3： $C_7\sim C_8$ 、Gr4： $C_8\sim C_{12}$ となる。各グループには1本ずつのカラムを用意し、排ガスサンプルを4つに分けそれぞれのカラムに導入する。そして各グループの測定成分が5分で分離するようにそれぞれのカラム条件を最適に設定する。

たとえば第1のカラムではカラムの温度を最も低く設定し、Gr1の低沸点成分が明確に分離出来るように条件を決める。

一方、この条件下では、Gr2、3、4の成分はカラムから溶出してくるのが遅いので、これらの成分はバックフラッシュつまりキャリアーガスとは逆方向にパージガスを通して追い出してしまい、検出器に到達しないようにする。

次に第2のカラムでは $C_5\sim C_7$ の成分が分離するように条件を最適化する。ここではGr1の成分は分離しなくなるが、この分の測定は行わない。

一方、Gr3、4の成分は5分以上の時間で溶出してくるため、バックフラッシュ

をかけて追い出してしまう。Gr3, 4の成分の測定もGr2同様の手法で行う。

このようにして4つのグループの測定成分を個別に測定し、それらの結果を総合することにより、C₂~C₁₂までの成分を分離時間5分で高速に測定できることになる。

2.2 ミッドポイントバックフラッシュ法

自動車排ガス中の成分にはC₁₂より沸点が高いC₁₃以上の成分も含まれる。これらの成分はC₁₂より溶出時間が長いので、C₂~C₁₂の測定が終了した時点でカラムに残存し、次の測定サイクルの障害となってしまう。このため測定を連続で行うためには、次の測定を行う前に残存成分をバックフラッシュして追い出す必要がある。

1本のカラムでの分析では、C₁₂が溶出してくるまで時間が長く、またバックフラッシュもC₁₂の測定が終了するのを待ってから行う必要がある。さらにバックフラッシュの時間もできる限り短くしたい。

この問題を解決したのがミッドポイントバックフラッシュ法である。2.1章で述べたマルチ-4カラム方式では、各カラムでバックフラッシュを行うので、全成分が溶出するまで待つ必要はなく、各グループの測定成分の溶出が終わった時点でバックフラッシュをかけることも高速化の方法となっている。さらにミッドポイントバックフラッシュ法によりバックフラッシュに費やす特別な時間も省くことができる。

図3にミッドポイントバックフラッシュ法の概念図を示す。図中aは各グループの測定対象外成分であり、bは測定成分、たとえばGr1ではC₂~C₃の成分である。

各カラムの中央付近(ミッドポイント)にT字型分流路②と電磁弁SV₁を設ける。図3(A)では全成分が分離カラムに導入され、カラムの前半①~②で分離されながら検出器(Flame Ionization Detector:FID)へ運ばれる。このときSV₂は閉じている。図3(B)では測定成分bがミッドポイントを通過した瞬間、電磁弁SV₁を開ける。すると測定成分bは引き続きカラムで分離されながらFIDへ運ばれ分析を続ける。

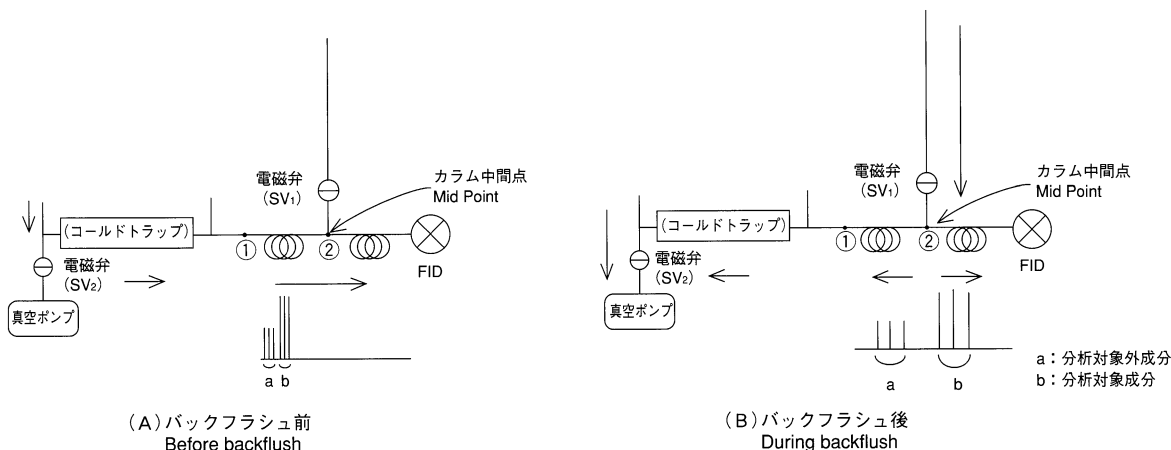


図3 ミッドポイントバックフラッシュ
Midpoint backflush

一方、同時に測定対象外成分aはSV1からのキャリアガスの逆流で、バックフラッシュされ追い出される。この時バックフラッシュ時間とbの分析時間とがほぼ同じになるので、測定成分bの分析が終了した時、測定対象外成分aのバックフラッシュも終了する。このためバックフラッシュのための特別な時間は必要としなくなる。この結果、マルチ-4カラム方式とミッドポイントバックフラッシュ法を合わせると、5分で測定が終了するのである。

3. デュアルトラップと高速気化法

ガスクロマトグラフィでは、分離カラムに導入されるサンプルバンド幅をいかに小さくできるかが高速・高分離を達成する鍵となっている。

サンプルが液体の場合には、サンプル注入口の温度をあらかじめ250度近くまで加熱しておき、シリンジで注入されたサンプルを一気に加熱、気化することができる。さらに、サンプルバンド幅を小さく保つためにサンプルの大部分を捨て、一部のみをキャピラリカラムに導入するスプリットと呼ばれる技法を用いることにより、サンプルバンド幅を非常に小さくすることができる。

自動車排ガスのようにサンプルが気体の場合には、これらの方法は用いることができず、クライオトラップ(コールドトラップ)と呼ばれる技法を用いる。

この技法は、あらかじめ冷却したトラップ管にサンプルを導入し凝縮させトラップする。次にトラップ管を急速に加熱し、サンプルを短時間に気化させサンプルバンド幅を小さくしてからカラムに導入する技法である。加熱速度が大きいほど小さいサンプルバンド幅が得られる。

また正確に定量分析するためには、注入したサンプルを100%トラップする必要がある。前述したように、自動車排ガスの成分は広い沸点範囲を持っており、 $C_2 \sim C_{12}$ だけでも最低沸点の約 -100°C から最高沸点は約 200°C までである。従って、低沸点成分を全てトラップするには、 -100°C より更に低い温度が必要になる。一方、より低温でトラップすれば高沸点成分が気化するのに時間がかかってしまう問題が生じる。

このように自動車排ガスサンプルのトラップには、広い沸点範囲の成分の確実なトラップと、トラップ管の加熱速度を大きくすることが重要な技術となる。

これらの問題を解決する方法がデュアルトラップ方式とコンデンサを用いた高速加熱方式である。

(1) デュアルトラップ法

デュアルトラップ法は低沸点成分($C_2 \sim C_5$)用と、中・高沸点成分($C_5 \sim C_{12}$)用の2本のトラップ管を用いる方法である。低沸点用のトラップ管は、確実なトラップのために極端に低い温度になるのを避ける目的で、内部に吸着剤をコーティングした管を用いる。このため低沸点用のトラップ管をプロットトラップと呼ぶ。

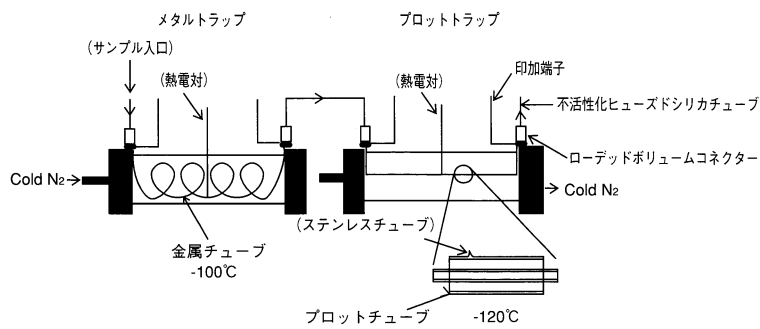


図4 デュアルトラップ
Dual trap

一方、中・高沸点用のトラップ管はコーティングなしの金属管を用いておりメタルトラップと呼ぶ。デュアルトラップは、図4に示すようにこれら2種類のトラップを直列につないだ構造となっている。各々のトラップは冷却されたN₂ガスを流すことによって、内部を冷却した石英のチャンバー内に各々のトラップ管が通る構造となっている。それぞれの温度はプロットトラップが-120℃、メタルトラップが-100℃である。そしてサンプル吸引時は、上流にメタルトラップを、下流にプロットトラップとなるように2つのトラップを直列に配置している。このように配置することにより全ての成分を確実にトラップ、気化させることができるようにしている。

(2) 高速加熱方式

サンプルの気化のためのトラップ管の加熱は、特製のコンデンサを用い、電気的にも直列に接続した2つのトラップ管に一気に電流を流すことにより行っている。このため数msの時間でトラップ管を加熱することができる。なおプロットトラップ自体は導電性ではないためステンレスのチューブをかぶせている。このようにして非常に小さなサンプルバンド幅を得ることが出来、高速高分離が得られるのである。

4. サンプルフローとフローシーケンス

4.1 サンプルフロー

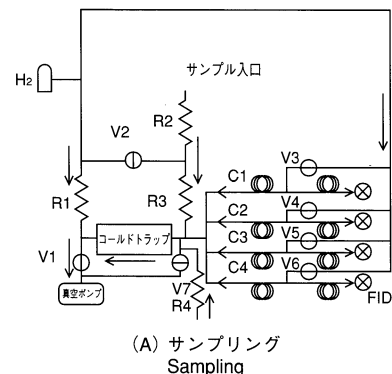
図5にMEXA-3000GCの流路を示す。

R1~R4、は流路抵抗、V1~V7は電磁弁、C1~C4はカラムである。トラップ部は、メタルトラップ(M)、プロットトラップ(P)のデュアルトラップ構造となっている。また4カラムの流路はキャリアガスが均等に流れる構成となっている。

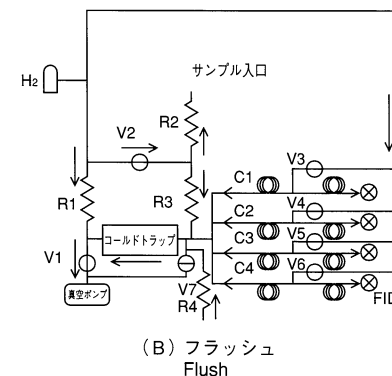
4つのカラムは各グループの測定対象成分に最適な条件が設定できるように、個別の4個のオープンに収納されている。V3~V6はミッドポイントバックフラッシュ用の電磁弁である。

4.2 フローシーケンス

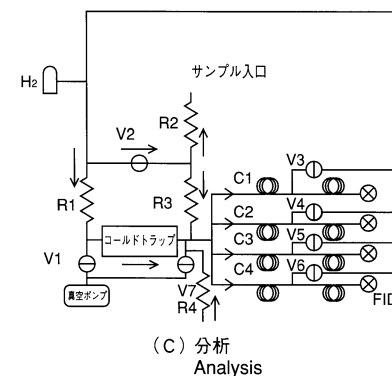
図5のように、電磁弁の開閉によって、(A) サンプルング、(B) フラッシュ、(C) 分析、(D) 分析とバックフラッシュの4つのモードがある。これらはコンピュータで制御されている。



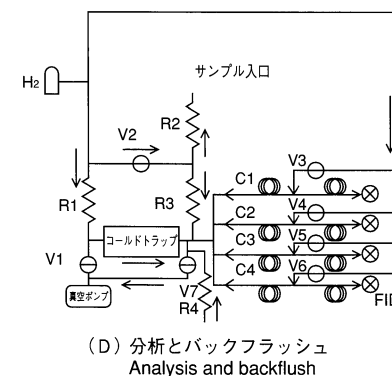
(A) サンプルング
Sampling



(B) フラッシュ
Flush



(C) 分析
Analysis



(D) 分析とバックフラッシュ
Analysis and backflush

図5 MEXA-3000GCのガスフロー
Gas flow in the MEXA-3000GC

- (A) サンプルモードが始まると、サンプルガスは真空ポンプによって注入口 (Inletport) からコールドトラップに吸引され凝縮される。
 - (B) 次に、電磁弁V2を開きフラッシュモードにして、サンプリングを止めてサンプリングラインをクリーンアップする。
 - (C) 次に電磁弁V1, V3～V6を閉めて、図に示すようにキャリアガスの方向を変える。この時コールドトラップを急速に加熱すると、凝縮しているサンプルが急速に気化して同時に4本のカラムに運ばれる。そこで分離された後、FIDによって分析される。
 - (D) 分析対象成分がカラムの中間点を通じた時、電磁弁V3～V6を開き、測定外成分はバックフラッシュし、カラムから排出する。
- 図6に分析サイクルのタイムチャートをしめす。1分析サイクルは約10分である。

5. 結果と機器構成

図7(A)は自動車排ガスのクロマトグラフ、図8はグループ4の拡大図である。なお本サンプルはCVS装置を通してバックに採集したものを使用した。また図7(B)は標準ガスのクロマトグラフである。定性、定量した結果を表1に示す。保持時間 (Retention Time) の変動係数 (CV値) はグループ4のp-Xylene, n-Undecaneではそれぞれ0.19%, 0.14%である。またノイズ幅に対するピーク高をS/N比として、S/N=2を検出限界とすると、Benzene, Toluene, n-Octaneはそれぞれ、24.8ppbc, 25.3ppbc, 24.0ppbcとなる。

図9にMEXA-3000GCの機器構成を示す。

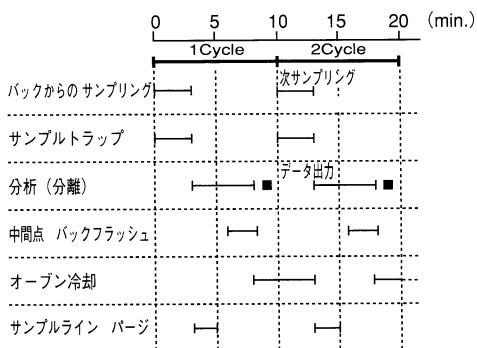
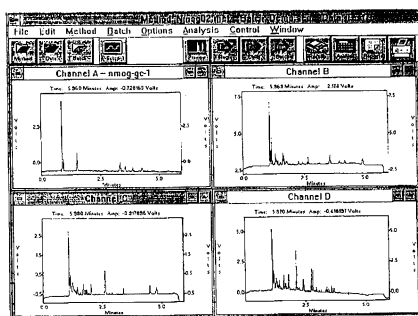
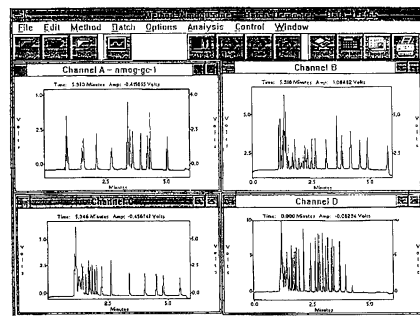


図6 タイムチャート
Time chart



(A) 自動車排ガス実サンプル
Exhaust gas



(B) 標準ガス
Standard gas

図7 自動車排ガスの4チャンネルクロマトグラム
4-channel chromatograms of exhaust gas

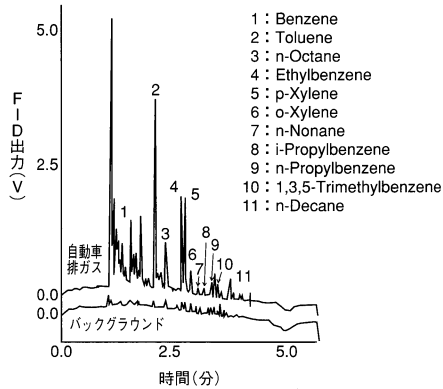


図8 排ガスのGr.4のクロマトグラム
chromatogram of exhaust gas of Gr.4

成分	濃度 (ppm)
Ethylene	9.60
Ethane	1.32
Propane	1.97
iso-Butane	0.12
l-Butene+Isobutylene	1.02
n-Butane	0.48
t-2-Butene	0.34
c-2-Butene	0.37
n-Pentane	0.87
Cyclohexene	0.46
n-Hexane	1.43
Benzene	1.05
Methylcyclohexane	0.13
Toluene	2.13
n-Octane	0.59
Ethylbenzene	1.05
p-Xylene	1.17
o-Xylene	0.15
n-Nonane	0.015
n-Propylbenzene	0.035
1,3,5-Trimethylbenzene	0.10
n-Decane	0.09

表1 排ガス中の成分濃度
Calculated concentrations of representative compounds

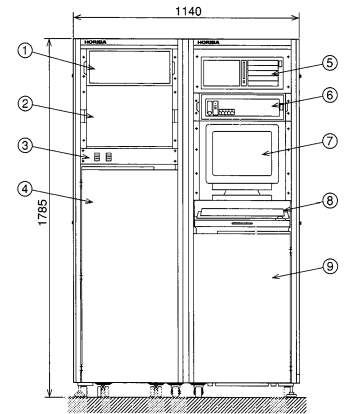


図9 MEXA-3000GCの機器構成
Construction of MEXA-3000GC

- ① 電源ユニット
- ② サンプルングユニット
- ③ 電源スイッチ
- ④ 分析ユニット
- ⑤ コンピューター
- ⑥ インターフェイスユニット
- ⑦ ディスプレイ
- ⑧ キーボードとマウス
- ⑨ 冷却ユニット

6. おわりに

自動車排ガス中の炭化水素のスピシエーションは、従来、汎用GCによる1時間以上の長時間を必要としていた。今回開発したMEXA-3000GCによって約10分で測定できるようになった。今後はMEXA-3000GCの高速性が、自動車排ガスの分析、解析を更に発展させ、環境問題の解決のお役に立てることを願っている。

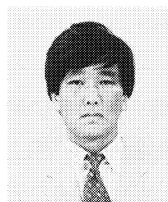
参考文献

- 1) S.Ostuki,T.Oie,K.Ishida,"Hydrocarbons Speciation of Automotive Emissions Using High Speed Gas Chromatography",SAE Paper 950513,1995.
- 2) California Air Resources Board,"Proposed Regulations for Low-Emissions Vehicles,Technical Support Document",August 13,1990.
- 3) Klomp,M.,et.al.,"High Speed GC Analysis of VOCs: Sample Collection and Inlet Systems", Environ.Sci.Technol., Vol.28,No.8,1994.



大家 勉
Tsutomu OIE

エンジン計測開発部 係長
1991年入社
エンジン排ガス分析装置の研究・開発



大槻 聡
Satoshi OHTSUKI

エンジン計測開発部 主任
1992年入社
エンジン排ガス分析装置の研究・開発

