

自動車排出ガス分析の精度と信頼性^{*1}

—その10 DNPHカートリッジブランク値の調査—

Accuracy and Reliability of Automotive Exhaust Analysis

—Tenth Report : Survey of DNPH Cartridge Blank Concentration—

中山 明美^{*2}
Akemi NAKAYAMA

萩野 浩之^{*3}
Hiroyuki HAGINO

佐々木 左宇介^{*2}
Sousuke SASAKI

秋山 賢一^{*4}
Ken-ichi AKIYAMA

1. はじめに

自動車から排出されるアルデヒド類はPRTR対象成分をはじめとして広く測定されており、測定値の信頼性を維持するために、捕集・前処理・分析の問題点を検討することは重要である。近年は自動車の排出ガス処理技術の向上により、排出ガスレベルが非常に低くなってきており、測定結果の信頼性の確保は以前にも増して難しくなっている。

アルデヒド類の分析方法は、自動車排出ガスではJASO TP06004¹⁾、排ガス全般ではJIS K 0303²⁾、室内大気汚染では厚生労働省ガイドライン³⁾、大気環境では有害大気汚染物質測定方法マニュアル⁴⁾に記載されている。測定はDNPH (2, 4- Dinitrophenylhydrazine) により反応して生成したアルデヒドのヒドラゾン誘導体を高速液体クロマトグラフ (HPLC) で分析する方法が一般的である。捕集基

材は、吸収液やカートリッジ^{1), 2)} が挙げられるが、カートリッジは捕集試料の運搬や交換の簡便さ、抽出量が吸収液に比べて少ないといった利点がある。しかし、アルデヒド類は大気中に微量に存在するため、カートリッジ生産過程や分析の前処理作業中における汚染の可能性が否定できない。

ここでは市販されているDNPHカートリッジの近年のブランク値について調べたので報告する。

2. 調査と結果

2.1 市販されているカートリッジの特性

DNPHカートリッジは、いくつかのメーカーにより市販されている。これらの主な仕様を表1にまとめた。誘導体化試薬であるDNPHの含浸量、カートリッジの形状やシリカゲルの粒径について、各社に違いが見られる。

表1 市販されているDNPHカートリッジの仕様^{*1}

カートリッジ	A	B	C	D	E	F	G	H	I
カートリッジ 基材	ポリエチレン	ポリエチレン	ポリエチレン	ポリエチレン	ポリエチレン	ポリエチレン	ポリエチレン	ポリエチレン	ガラス
推奨する使用温度範囲	10—100℃	10—100℃	10—100℃	10—100℃	10—100℃	10—100℃	10—100℃	10—100℃	10—100℃
Hold-up Volume (Dead Volume)	0.7 mL	1.6 mL	0.7 mL	0.6 mL	0.9 mL	0.4mL	データなし	データなし	データなし
シリカゲル粒径	55-105 μm	55-105 μm	500-1000 μm	75-150 μm	150-425 μm	150-250 μm (60/100mesh)	120 μm	150-250 μm (60/100mesh)	150-250 μm (60/100mesh)
シリカゲル充填量 (DNPH量)	0.35g/本 (1mg/本)	0.7g/本 (2mg/本)	0.35g/本 (1mg/本)	約 0.8g/本 (2mg/本)	0.4g/本 (1mg/本)	0.35g/本 (1mg/本)	0.35g/本 (1mg/本)	0.35g/本 (1mg/本)	0.35g/本 (0.25mg/本)
キャパシティ (μL 7μg ¹⁾ 換算)	約 70 μg	約 140 μg	約 75 μg	約 150 μg	約 75 μg	約 150 μg	データなし	約 75 μg	約 18.8 μg
全長(cm)	4.3	8.6	4.3	5.0	3.8	4.3	3.2	4.0	9.0
最大外形(cm)	2.0	2.0	2.0	1.9	1.9	1.6	1.8	1.5	0.61
ゲル充填部 最大内径(cm)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.3	1.1	0.40
ゲル充填部 長(cm)	0.9	1.8	0.9	1.6	0.8	1.0	0.5	1.2	1.9

^{*1} : カートリッジは当研究所が使用した経験があるものを抜粋したもので、市販されているすべてのカートリッジを示したのではなく、各社のカタログ、問い合わせ、当研究所での実測により作成した。示した値は、これを保障するものではないので、厳密な仕様については個々に確認する必要がある。

*1 原稿受理 2008年11月11日

*2 (財)日本自動車研究所 エネルギー環境研究部

*3 (財)日本自動車研究所 エネルギー環境研究部 博士 (学術)

*4 (財)日本自動車研究所 エネルギー環境研究部 博士 (工学)

2.2 カートリッジblank値について

DNPHカートリッジのblank値、すなわち捕集を行う前に検出される物質の濃度値は、低濃度のガスを測定する場合は重要になる。

カートリッジの汚染となる主な原因とblankに関する概念を図1に示す。blankは大きく三つに分けられ、カートリッジblank（購入時にカートリッジそのものが持つもの）、操作blank（分析の前処理作業中の汚染によるもの）、トラベルblank（捕集作業から分析までの汚染によるもの）である。

図2は希釈空気（BG）約10L捕集、blankの高いカートリッジ（Cartridge A）、blankの低いカートリッジ（Cartridge E）のクロマトグラムを例として示したものである。

図2に示すとおり、blankとして検出される主要な成分は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンである。これらのピークについて、blankの高いカートリッジは希釈空気と比べてピークが高く検出され、実測値の算出に影響を及ぼす場合もある。

市販されているカートリッジは、blank値に対する証明証が発行されているほか、生産されたときの管理番号（ロット番号）が明記されている。測定者はその番号とblankレベルを管理することが必要とされる。

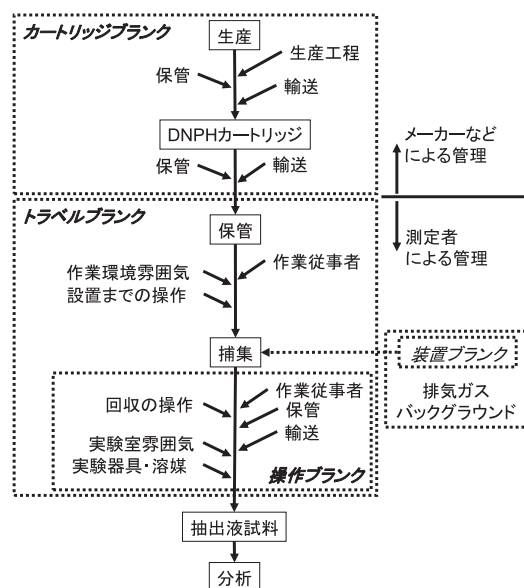


図1 blankの概念と考えられる主な汚染原因

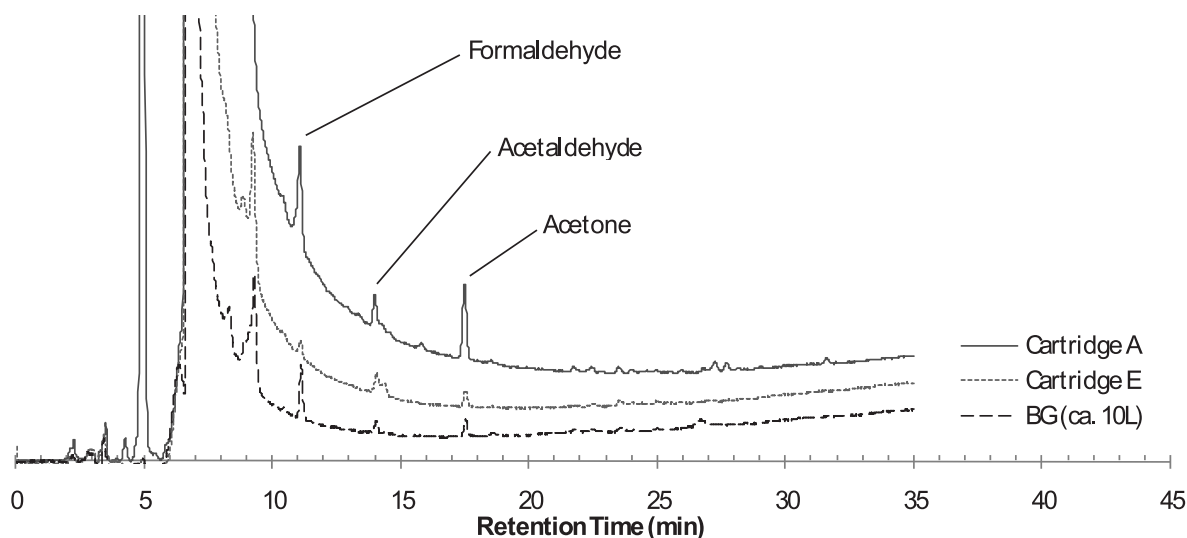


図2 カートリッジblankと室内大気を比較したクロマトグラム

2.3 カートリッジblankのレベル範囲

調査したカートリッジblankの濃度範囲を示すため、2007年から2008年にかけて測定したカートリッジblankの頻度分布を図3に示す。カートリッジの種類は表1のカートリッジA～Hで、測

定した各カートリッジの個数は一定ではない。排気ガス測定のための希釈空気の濃度範囲は図に示すとおりで、化合物ごとに異なる。カートリッジblankは、希釈空気より十分に低い値であることが望まれる。

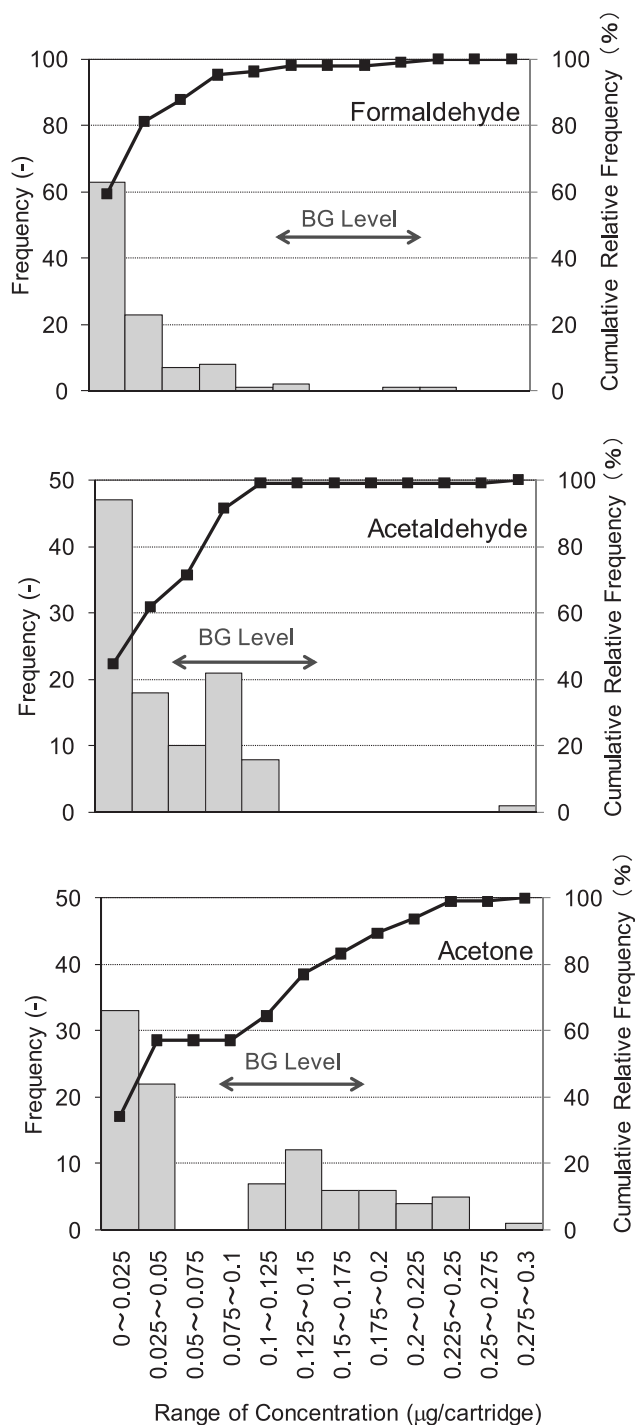


図3 主要成分のカートリッジブランク頻度分布（2007年～2008年のデータ、カートリッジA～H）※BG：Back Ground（排ガス用希釈空気）

2.4 トラベルブランクとカートリッジブランク

カートリッジを購入後に起こる主な汚染の原因は、図1に示すトラベルブランクである。カートリッジFについて、カートリッジブランクとトラベルブランクを比較検討した。その結果を図4に

示す。トラベルブランク（5本）は喫煙所室内で捕集操作を再現することで採取し、カートリッジブランク（5本）は開封直後に抽出作業を行ったものである。つまり、カートリッジブランクには操作ブランクが含まれる。カートリッジは同じロット番号で測定を行った。アセトンについては検出されなかった。

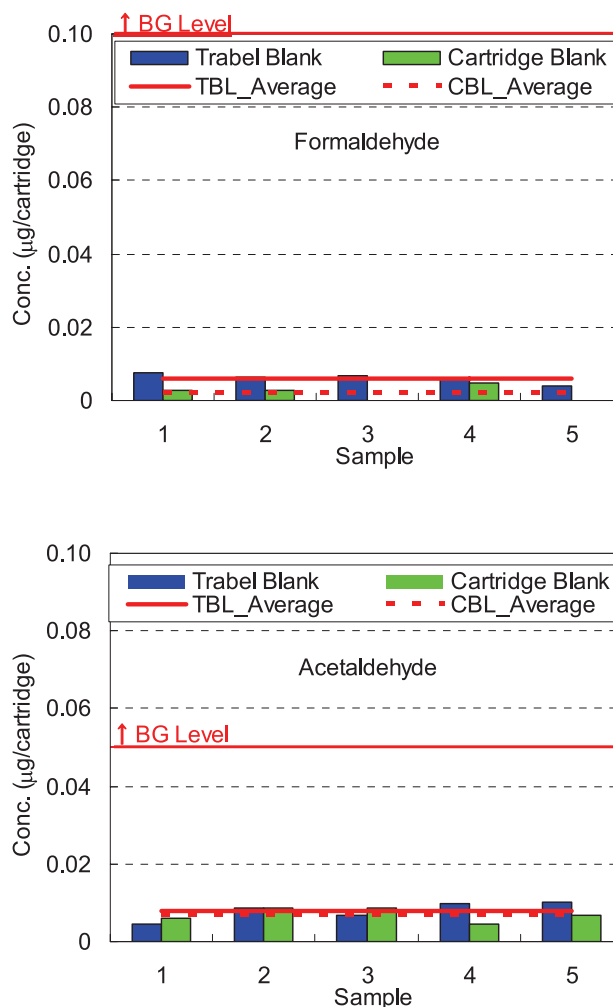


図4 トラベルブランク（TBL）とカートリッジブランク（CBL）の比較（カートリッジFを例として）

この結果では、トラベルブランクと操作ブランクの大きな差は見られなかった。交換作業が迅速に行え、保管条件が良い場合にトラベルブランクは高くはないことが考えられる。

ただし、作業従事者もしくは作業環境雰囲気によってトラベルブランク値が変動すること考えられるため、捕集作業や前処理作業に注意を要する。

2.5 カートリッジの保存安定性

カートリッジの保障期間は、約6ヵ月～1年程度である。購入後から1年経過したカートリッジのブランクレベルを確認するため、同一のロット番号（1年前のもの）、異なるロット番号、メーカーの異なるカートリッジについて、それらのブランク値を比較した。カートリッジD、E、Gのデータについてまとめたものを図5に示す。いずれの結果も、一部のデータを除いて顕著な差は見られなかった。しかし、アセトアルデヒドは1年経過したカートリッジブランク値（図5の◆）が高い場合もあった。

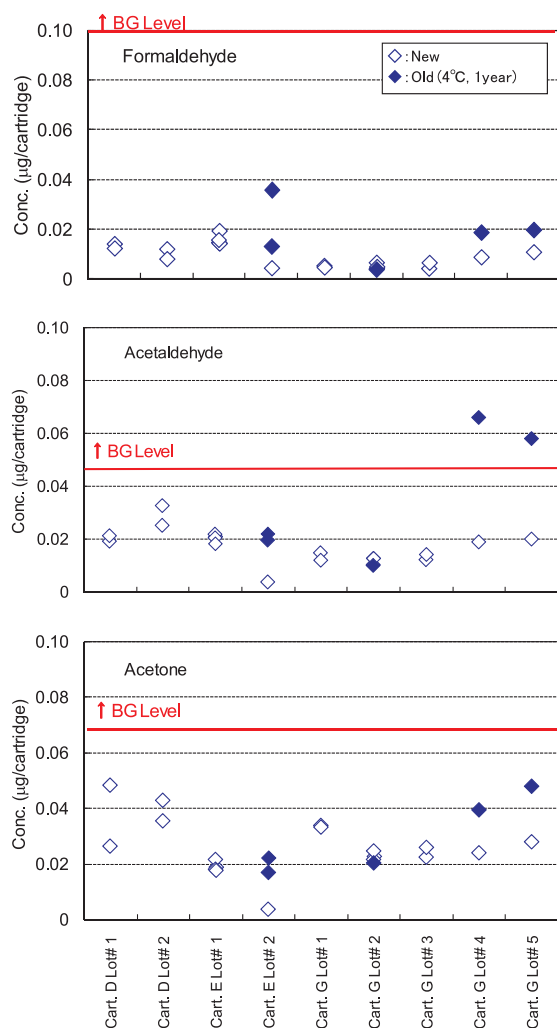


図5 長期保存試料（4℃、約1年）のカートリッジブランク値（カートリッジD、E、Gを例として）

2.6 ブランク値の生産年ごとの変化

定期的にカートリッジブランクの分析を行っていることから、図6はカートリッジGのブランクデ

ータを購入年ごとにまとめた。過去のデータに比べると、近年のカートリッジブランクのレベルは減少傾向にあり、改善されている傾向にあると思われる。

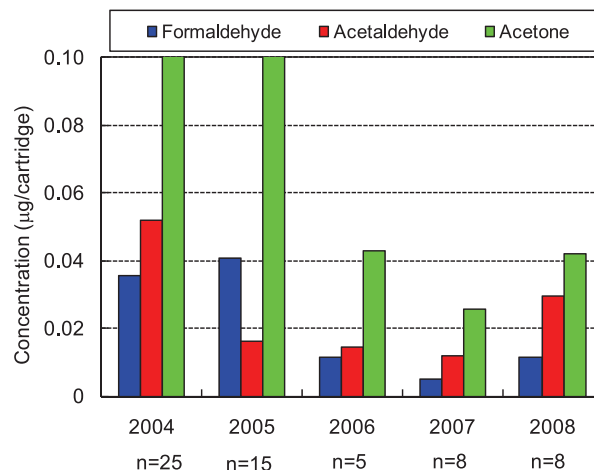


図6 購入年ごとの主要成分のブランク値変化の一例（カートリッジGを例として）

3. まとめ

市販されているDNPHカートリッジブランク値について調査した。カートリッジのブランクとして検出される主要な化合物は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンであり、近年のレベルは減少・改善傾向にある。しかし、実際に測定したカートリッジブランクは、排気ガス用希釈空気レベルを超えるものもあり、日々の管理が重要である。次にカートリッジブランクとトラベルブランクの差を調べたが、今回の結果では大きな差は見られなかった。トラベルブランクは、作業従事者や作業環境により変化するため、今後も継続的にデータを収集し、信頼性を確保する必要がある。

参考文献

- 1) 自動車技術会：ガソリンエンジン・ディーゼルエンジン排出ガス中のアルデヒド類測定方法の検討，JASOテクニカルペーパー，JASO-TP-06004（2007）
- 2) 日本規格協会：排ガス中のホルムアルデヒド分析方法，JIS K 0303（2004）
- 3) 厚生労働省 医薬食品局化学物質安全対策室：シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会
<http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/situnai/kentoukai.html>，2008年9月現在
- 4) 環境省 水・大気環境局：有害大気汚染物質測定方法マニュアル（1997）