ガスクロマトグラフィーによるディーゼル排気微粒子中の タール状物質生成源の決定

新 井 実*

(1993 年 4 月 8 日受理)

ディーゼルエンジンより排出される微粒子の特性を把握するために、微粒子構成成分であるタール状物質の定量を行った。燃料及び潤滑油が変化したものであるタール状物質 (soluble organic fraction: SOF) について、ガスクロマトグラフィーを用いて燃料と潤滑油の構成比を明らかにした。非常に多種の高沸点炭化水素の混合物である SOF は分離が事実上不可能であるため、燃料、潤滑油の各々の寄与率を求めるための工夫が必要である。本報文では数種の燃料、潤滑油の既知混合比試料を用いて、SOF の燃料、潤滑油構成比を求める方法の妥当性を検証した。その後、揮発性を変化させた潤滑油を使用した場合の SOF の構成比の変化を調査した。その結果、揮発性の増加に伴ってクロマトグラム上の潤滑油相当成分は増加することから、潤滑油寄与率が増加することが明らかとなった。

1 緒 言

ディーゼル車より排出される排気微粒子の組成はカーボン粒子と燃料、潤滑油の未燃焼物質であるタール状の可溶有機成分 (SOF) に大別される。SOF の分析法として、ガスクロマトグラフィーを用いた先行例には、ガスクロ蒸留曲線を利用したもの¹⁾や、本報文のようにクロマトグラム分割による方法²⁾、ガスクロマトグラフィーへの試料前処理に関する例²⁾³⁾、ガソリンエンジンの試料による例等があるが⁴⁾、試料を多量に必要としたり、燃料、潤滑油が変化した場合について述べられていない等の問題があった。その他、SOF 中の物質を詳細に分析する方法としては、多環芳香族炭化水素を定量する高速液体クロマトグラフィーによる報告例がある^{6)~9)}。これらに示されているように^{1)~5)}、排気微粒子中の SOF は非常に多くの炭化水素より構成されており、そのガスクロマトグラムは通常、二つの不完全に分離された山のようになる²⁾。これは多数の炭化水素が近接していて、現状のカラムでは分離が不可能なためである。そして、前半の山は燃料成分であり、後半は潤滑油成分である。クロマトグラム上に前半と後半で重なり合う部分が存在するため、燃料、潤滑油成分の各々の寄与率をクロマトグラムより求めるためにはなんらかの工夫が必要となる。SOF 中の燃料、潤滑油成分を定量する

方法については前述のように数編の先行例があるが^{1)~3)}、確定されるに至っていない。目的である SOF の組成に与える燃料、潤滑油の影響を明らかにするために、キャピラリーガスクロマトグラフィーの手法を用いた。燃料、潤滑油の既知混合比の試料を用いた際に得られるクロマトグラムを分割線により分ける検量法の妥当性を確認後、SOF 中の燃料、潤滑油成分の割合を求めることを試みた。その結果、燃料、潤滑油の性状が SOF の組成に及ぼす影響が明らかとなり、又、手法として実用に供し得ることが実証できた。

2 実 験

2・1 装 置

測定に用いたガスクロマトグラフの仕様を Table 1 に示す。検出器には水素フレイムイオン化検出器 (FID) を用い、カラムは液相が 5% メチルフェニルシリコンの溶融キャピラリーのワイドボアを使用した。注入口での熱分解を避けるためと、定量性のある試料注入法としてオンカラムインジェクションを用いた。

2・2 燃料・潤滑油

燃料はセタン価 47 の高硫黄軽油 (0.2 wt%) とセタン価 57 の低硫黄軽油 (0.05 wt%) を用いた。潤滑油は揮発性を 7 段階に変化させたシングルグレード #30 及びマルチグレード 10W-30 を使用した。Table 2 に仕様を示す。

* (株)いすゞ中央研究所: 252 神奈川県藤沢市土棚 8

2・3 排気微粒子, SOF の採取法

排気微粒子の採取は排気量 2.8 l の直接噴射式ディーゼル機関を搭載した車両を用い、車両走行装置により走行負荷を与えながら、排気ガスを排気希釈トンネルに導入し希釈後、Pallflex 社製グラスファイバーフィルター(型番 TX40HI20WW, 直径 47 mm)に捕集した。このフィルターをジクロロメタンを溶媒とするソックスレー抽出 8 時間によって SOF を抽出した。この溶液からロータリーエバポレーターを用いて、ジクロロメタンを取り除き、SOF 試料を得た。なお、採取された SOF の重量は抽出前後のフィルター重量差によって求めた。トンネルを通過した排気希釈ガスの全量は下流側にあるベンチュリーによって測定した。

3 結果及び考察

3・1 燃料, 潤滑油, SOF のクロマトグラム

燃料, 潤滑油成分が重なり合うために、各々の含有率

Table 1 Specifications of chromatograph and analytical conditions

Instrument	Hewlett Packard HP5890 Series II	
Detection	FID (detection temperature 450°C)	
Column	Hewlett Packard HT-5 (liquid phase: 5% methyl phenyl silicon) length: 6 m; inside diameter: 0.53 mm; film thickness: 0.15 μ m	
Carrier gas	He 9 cm ³ /min (1×10 ⁴ Pa)	
Solvent for SOF sample	carbon disulfide CS ₂	
Concentration of SOF sample in solvent	1.5 wt%	
Sample injection	0.1 mm ³	
Temperature at column and sample inlet	Column	Sample inlet
Initial temperature	50°C	53°C
Ramp rate	10°C/min	10°C/min
Final temperature	400°C	503°C
Hold time	15 min	15 min

はそのままでは求められない。そこであらかじめ燃料の高沸点側成分(325°C 以上, 20 vol%)と潤滑油の各々のクロマトグラムを個別に求める。ここで燃料の高沸点側成分を用いる理由としては実際の SOF の試料中には 325°C 以下の燃料の成分は含まれないことが挙げられる。Fig. 1 は燃料の高沸点側成分と潤滑油の各々のクロマトグラムを重ね合わせたものであり、この図において S05C57 は硫黄含有率 0.05 wt%, セタン価 57 の燃料であることを示しており、この燃料の高沸点成分のクロマトグラムはこの図の前半の部分として示されているが、分離がされずに全体としては一つの山となる。そして、等間隔に現れている鋭いピークは直鎖型アルカンであることが確認されている⁵⁾。そして、この報告では直鎖型アルカンとして C₂₆ までが認められ、芳香族では三員環のフェナンスレンまで検出されている。又、潤滑油 SD-P1 のクロマトグラムは同じく Fig. 1 の後半の部分として示されているようにピークも存在せずに一つの山となる。このことから非常に近接した多量の炭化水素の混合物であることが分かる。これらの中には直鎖型アルカンは C₄₀ までが含まれ¹⁾、芳香族ではベンゾ[ghi]ペリレン、6-ニトロ-[a]ピレン等の五員環、六員環までが検出されている¹⁰⁾。

Fig. 1 Chromatogram of fuel residue and lubricant 20% fuel residue of S05C57; lubricant SD-P1=50; S05C57: sulfur 0.05 wt%, cetane No. 57

Table 2 Volatility and viscosity of lubricants

		SD-P1 30	SD-P2 30	SD-P3 10W/30	SD-P4 10W/30	SD-P5 10W/30	SD-P6 10W/30	SD-P7 10W/30
Viscosity	@ 40°C	89.75	91.31	62.44	62.44	63.38	64.74	65.52
(m ² /s)	@100°C	11.20	11.48	10.55	10.52	10.59	10.36	10.47
Viscosity index		112	114	159	158	157	148	148
Volatility(%)		5	5	10	10	10	20	20

3・2 定量分析の方法、その妥当性の検証

実際の SOF のクロマトグラムは燃料、潤滑油を主成分とする大きな二つの山となるので各々のクロマトグラムをデータ処理上のソフトウェアで重ね合わせる (Fig. 1 参照)。芳香族を含む炭化水素類に対する FID の相対重量感度は 4, 5 種類を除き、0.96~1.04 の範囲にあるので¹¹⁾、いま、SOF 中の燃料高沸点成分と潤滑油成分が等重量比 (50:50) と仮定すれば、各々の成分に相当するクロマトグラムの面積はほぼ等しくなるので、ソフトウェア上で面積を 50:50 として重ね合わせたクロマトグラム上で二つの山の重なり合う点の保持時間は SOF の試料中のこれらの成分比が 50:50 のときのクロマトグラム上で二つの山が重なり合う点の保持時間と同一となると予想される。この保持時間を与える点に分割線を引き、クロマトグラムを分割する。ここで二つの山の他の一方に含まれる面積は互いに等しいと仮定する。

Table 3 The correlation between mixture ratio (fuel/lubricant, vol/vol) calculated from chromatogram and known mixture ratio of sample

Fuel	Lubricant	Divided line	Known	Calc.
S05C57	SD-P1	12.5 min	80/20	79/21
	SD-P1	12.5	50/50	51/49
	SD-P4	12.3	80/20	80/20
	SD-P4	12.3	50/50	53/47
	SD-P7	11.5	80/20	76/24
S20C47	SD-P7	11.5	50/50	54/46
	SD-P1	12.5	80/20	79/21
	SD-P1	12.5	50/50	52/48
	SD-P4	12.3	80/20	80/20
	SD-P4	12.3	50/50	54/46
	SD-P7	11.5	80/20	77/23
	SD-P7	11.5	50/50	54/46

Table 4 Effects of volatility of lubricant on the SOF composition

Fuel	Lubricant	Divided line	SOF composition, vol. %	
			Fuel	Lubricant
S20C47	SD-P1	12.5 min	67	33
	SD-P2	12.5	68	32
	SD-P3	12.3	68	32
	SD-P4	12.3	66	34
	SD-P5	12.3	69	31
	SD-P6	11.5	57	43
	SD-P7	11.5	61	39

そして、分割されたクロマトグラムの面積比より燃料、潤滑油成分の比を求める。この考えに基づいて、燃料 2 種類、潤滑油 3 種類の組み合わせ計 6 種類について、燃料高沸点成分と潤滑油の既知混合比 80:20 と 50:50 の試料での検証を行った。結果は Table 3 に示すように $\pm 4\%$ 以内の差で一致し、実用上問題のない範囲と考えられた。

3・3 潤滑油揮発性が可溶有機成分中の潤滑油寄与率に与える影響

3・2 で確認を行った燃料、潤滑油成分の寄与率決定法に従い、潤滑油の揮発性を変化させた際の SOF 中の滑

Fig. 2 Chromatograms of SOF extracted from particulate under the condition of emission test mode without catalyst

Fuel S20C47 was used for all cases. S20C47: sulfur 0.20 wt%, cetane No. 47

潤滑油成分の寄与率の変化を調べた。潤滑油の揮発性はエンジン内の高温状態における気化性に影響を与え、排気微粒子中の SOF の含有率に影響を及ぼす可能性がある。2・3 で述べた方法によって得た SOF 試料を FID 検出器を備えたガスクロマトグラフにシリンジで注入した。カラムや採取を行った排気ガス測定車両や関連測定装置は 2・1～2・3 で述べたものを用いた。試験に用いたのはセタン価 47 の高硫黄軽油（硫黄 0.2 wt%, S20C47 と表した）と前述の揮発性を 3 種類変えた潤滑油を用いた。Table 4 に結果を示す。これらの結果の数字からは、はっきりとした傾向は認められないが、SD-P1, SD-P4, SD-P7 の結果を示した Fig. 2 のクロマトグラムからは揮発性が高くなるにつれ、潤滑油成分の寄与率

が高くなる傾向が読み取れる。すなわち、揮発性の高い潤滑油を使用した場合にはクロマトグラム上での潤滑油相当部分の増加が認められ、SOF 中の潤滑油成分寄与率は増加する傾向にあると言える。

3・4 酸化触媒が可溶有機成分中の燃料、潤滑油寄与率に与える影響（応用例）

後処理装置として SOF を酸化燃焼させる触媒が研究、開発されているが、燃料、潤滑油成分のいずれに対し、触媒の作用が有効に働くのかについては不明であった。本研究において、これまでに述べてきた手法の応用例として、この点を調べた。採取を行った排気ガス測定車両や関連測定装置は前述のものを用いた。試験に用い

Fig. 3 Chromatograms of SOF extracted from particulate under the condition of emission test mode with (right) and without (left) catalyst

Fuel S05C57 was used for all cases. S05C57: sulfur 0.05 wt%, cetane No.

たのはセタン価 57 の低硫黄軽油 (0.05 wt%) と前述の揮発性を変えた潤滑油 3 種類である。Fig. 3 に結果を示す。まず、触媒なしの条件では SD-P1, SD-P4, SD-P7 と揮発性が高くなるにつれ、Fig. 3 のクロマトグラムに示す様に潤滑油成分の寄与率が大きくなり、これまでの結果と同様の傾向を示している。次に触媒を使用した条件では Fig. 3 中のクロマトグラムのように揮発性の高い潤滑油の条件のほうが潤滑油成分が減少しており、触媒なしの条件とは逆の傾向を示した。触媒有無の両方のクロマトグラムを比較してみると、触媒なしの条件では揮発性の高い SD-P7 の潤滑油を使用した場合、クロマトグラムの潤滑油成分の部分が大きく増加しているのが認められるが、触媒使用条件では潤滑油の揮発性が高くなってもクロマトグラムにさほど大きな変化は認められない。触媒の作用によって、潤滑油の揮発性の高い成分が燃焼、除去されたと考えられる。このように本手法によるクロマトグラムの形状及び分割線を境にした面積比から求めた結果より、触媒を用いて SOF の低減を行う場合、潤滑油の揮発性の影響は、ほぼなくなると考えられる。

文 献

- 1) W. Cartellieri, P. Tritthart: *Soc. Automotive Eng.*, **1984**, 840418.
- 2) R. D. Cuthbertson, P. R. Shore: *J. Chromatogr. Sci.*, **26**, 106 (1988).
- 3) R. D. Cuthbertson, P. R. Shore, L. Sundstrom, P.-O. Heden: *Soc. Automotive Eng.*, **1987**, 870626.
- 4) N. M. Dempster, G. E. Hundleby, P. R. Shore: *Soc. Automotive Eng.*, **1990**, 902074.
- 5) G. S. Petch, C. J. Trier, M. M. Rhead, D. E. Fussy, G. E. Millward: Mechanical Engineering Publications Limited, C340/87, 109 (1987).
- 6) D. Schuetzle, T. L. Riley, T. J. Prater, T. M. Harvey, D. F. Hunt: *Anal. Chem.*, **54**, 265 (1982).
- 7) 泉川碩雄, 伊瀬洋昭, 菅 邦子, 福岡三郎, 舟島正直, 横田久司, 中村 健, 梅原秀夫: 東京都環境科学研究所年報, pp. 3~10 (1990).
- 8) 鈴木政之, 河合昭宏, 秋山賢一, 佐々木左宇介, 河合サチ子, 坂入恵子, 末吉靖夫, 渡辺末男, 加地浩成: 財団法人日本自動車研究所昭和 63 年度自工会受託研究報告書, p. 20 (1989).
- 9) P. R. Shore, J. M. Tesh, J. Bootman: *Soc. Automotive Eng.*, **1987**, 870627.
- 10) J. Schulze, A. Hartung, H. Kiess, J. Kraft, H. Lies: *Chromatographia*, **19**, 391 (1984).
- 11) W. A. Dietz: *J. Gas Chromatogr.*, **5**, 68 (1967).

Determination of soluble organic fraction in particulates emitted from diesel engines by GC. Minoru ARAI (Isuzu Advanced Engineering Center, Ltd., 8, Tsuchidana, Fujisawa-shi, Kanagawa 252)

Soluble organic fraction (SOF) in particulates emitted from diesel engines was examined to understand the characteristics of the particulates. SOF is a tarlike material which is derived from diesel fuel and lubrication oil. This paper describes a gas chromatographic method for determining the ratio of diesel fuel-derived SOF to lubrication oil-derived one. Since it is generally impossible to separate many high boiling point hydrocarbons in SOF samples by gas chromatography, special techniques are required to determine the ratio of diesel fuel to lubrication oil in SOF. Mixtures of fuel residue and lubrication oil at a known ratio were used to determine divided lines of chromatograms for the calculation of fuel derived portion and lubrication oil derived portion. The divided lines were confirmed to be effective for determining the ratio of fuel-derived portion to lubrication oil-derived portion. The changes in the ratio of their components were observed when the volatilities of lubrication oils were changed. As a result, the lubrication oil-derived portion was found to increase on a chromatogram as the volatility of lubrication oil was increased. The technique of gas chromatography was demonstrated to be effective for the determination of the sources of SOF.

(Received April 8, 1993)

Keyword phrases

GC; fuel; lubricant; volatility; soluble organic fraction; combustion analysis; simplified analysis.