

ISSN 0452-2982
UDC 621.438
543.61

NAL TM-728

航空宇宙技術研究所資料

TECHNICAL MEMORANDUM OF NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

TM-728

ファンジェットエンジン FJR710/20 の排気に含まれる
炭化水素，アルデヒドおよび有機物の成分測定

林 茂・山田秀志・堀内正司・斉藤 隆

1998年7月

航空宇宙技術研究所
NATIONAL AEROSPACE LABORATORY

目 次

1．まえがき	1
2．対象エンジンとその運転条件	2
3．排気採取方法	4
4．分析方法	4
4.1 メタン	4
4.2 $C_2 \sim C_6$ 炭化水素	4
4.3 $C_6 \sim C_{14}$ 炭化水素	5
4.4 アルデヒド類	6
4.5 GC-MS による排気中の有機物の定性分析	6
5．分析結果	6
5.1 メタン	6
5.2 $C_2 \sim C_6$ 炭化水素	6
5.3 $C_6 \sim C_{14}$ 炭化水素	6
5.4 アルデヒド類の分析	15
5.5 有機物の定性分析	17
6．まとめ	19

研究計画・報告：航空宇宙技術研究所

熱流体力学部

反応流体研究室

分 析： 東レリサーチセンター

井垣浩侑，神鳥恒夫，嘉藤一夫，

宮嶋 修，山下 寛

ファンジェットエンジン FJR710/20 の排気に含まれる炭化水素 , アルデヒドおよび有機物の成分測定 *

林 茂^{*1}, 山 田 秀 志^{*1}

堀 内 正 司^{*2}, 齊 藤 隆^{*2}

Species-Resolved Measurements of Hydrocarbons, Aldehydes, and Organics in Exhaust from FJR710/20 Fan Jet Engine

Shigeru HAYASHI, Hideshi, YAMADA, Shoji HORIUCHI, and Takashi SAITOH

ABSTRACT

There is growing evidence that trace species, both gaseous and particulate, from aircraft play an important role in the chemistry of the atmosphere. Currently, very little is known about the concentration of these species.

This paper describes the concentrations of speciated hydrocarbon constituents, aldehydes in the exhaust of a fan jet engine, FJR710/20, at operating conditions of idle-in, idle-out, and approach. More than 20 organic species in the exhaust were identified by GC-MS.

Key words: Aero Engine Emissions, Hydrocarbons, Aldehydes, Organics, Gas Chromatography, Mass-Spectroscopy

1. まえがき

航空機の排気の影響は、空港周辺の空気への影響と巡航高度を中心として空気への影響とに分けられよう。前者については、地上の発生源からの排出に対する規制と同じように、もともと周辺住民の健康被害を防止する観点から必要とされ、すでに、ICAOにより離着陸サイクルに対し NO_x, CO, HC およびスモークの排出基準が定められている。一方、巡航時の排出については、その後の地球環境保護への意識の高まりのなかで空気への影響が議論されるようになり、規制の導入が議論されている。確かに航空に使用される燃料が全化石燃料の使用量に占める割合は現在、CO₂ 量で 3 % 程度と他の発生源

に比べると少ない。しかし、巡航時の排出は、その成分によっては直接的な影響を与えるものもあって、単に CO₂ 量、あるいはエネルギー使用量が相対的に少ないからといって無視することはできない。

航空輸送の成長率は今後 20 年よりも長期にわたって GDP の伸び率を上回ることが予想されている。航空網の発達したヨーロッパでは、将来の SST よりもむしろ現在飛んでいる亜音速機の排気による大気環境への影響に対する関心が高い。NO_x に起因するオゾン生成による温暖化が懸念される一方、飛行機雲による日照時間や日照量の減少による寒冷化の兆しも指摘されている。そのため、ヨーロッパコミッションは 1992 年以降、AERONOX、これに続く POLINAT、STREAM、MOZAIC、AEROTRACE

* 受付け 平成 9 年 6 月 27 日受付 (received 27 June 1997)

* 1 熱流体力学部

* 2 元熱流体力学部

など、いくつかのフィールド測定プログラム^{1,2,3)}を進めてきている。研究活動をさらに強化するために、1996年から POLINAT , STREAM , MOZAIC のほか、AEROCHEM , AEROCONTRAIL , AEROJETC , CARIBIC , TOASTE-C が始まった。

現時点では、シミュレーションは航空機排気の大気への影響を予測する唯一の手段であるが、その信頼性を高めるには大気の観測とともに、エンジンから排出される成分についての確かなデータが不可欠である。ICAOの規制物質についてはデータベースも整ってきているが、炭化水素について成分別に測定されることはこれまででなかった。上記の AEROTRACE⁴⁾では炭化水素の成分分析が、NO_x、微粒子の計測とともに研究の柱になっているのは、そのような事情を反映している。

航空宇宙技術研究所では、ファンジェットエンジンの研究開発の最終段階において、試作エンジン FJR710/20 から排出される炭化水素等の成分分析を行った。このエンジンは実用機用ではないので、そのデータは、現在使用されているエンジンからのデータに比べると、大気影響シミュレーションに使うデータベースとしての価値は少ない。しかし、排気試料の採取法や成分分析法についての知見は、今後新たに同様の計測を行う上で非常に有益であると考えられるので、整理して公表することにした。

2．対象エンジンと運転条件

エンジン

1979年3月19,20日、航空宇宙技術研究所原動機6号館エンジンテストセルにおいてFJR720/20 ファンエンジン試作6号機の第23回運転が行われた。燃焼器ライナーとしては#30ライナーが組み込まれた。規制成分については、19日に3回、20日に1回、計4回の運転サイクル(図1)において、堀場製作所製 MEXA-2000N 連続分析計を用いて従来からの手法により測定が行われた。これと同時にEPA/SEA方式のスモーク濃度計を用いたスモークの測定も行われた。毎回の運転サイクルにおける出力スケジュールや高圧軸、低圧軸の回転数などが図2に記されている。

上記の測定においては、試料ガスはエンジンのPt7(低圧タービン出口)計測座に取り付けられた6本の4点集合プローブで採取され、まとめて上記分析計に導入された。導入管は内径5mmのステンレス管で、134℃に保温された。この取り付け位置ではファンバイパス空気による希釈の影響はない。第1,第2サイクルの各出力条件でのCO,HC,NO_xの濃度および排出指数は、残存酸素濃度などとともに付録の表にまとめた。

炭化水素の成分分析は、19日に行われた第1運転サイクルの - 2 , - 9 ,および第2サイクルの - 2 ,

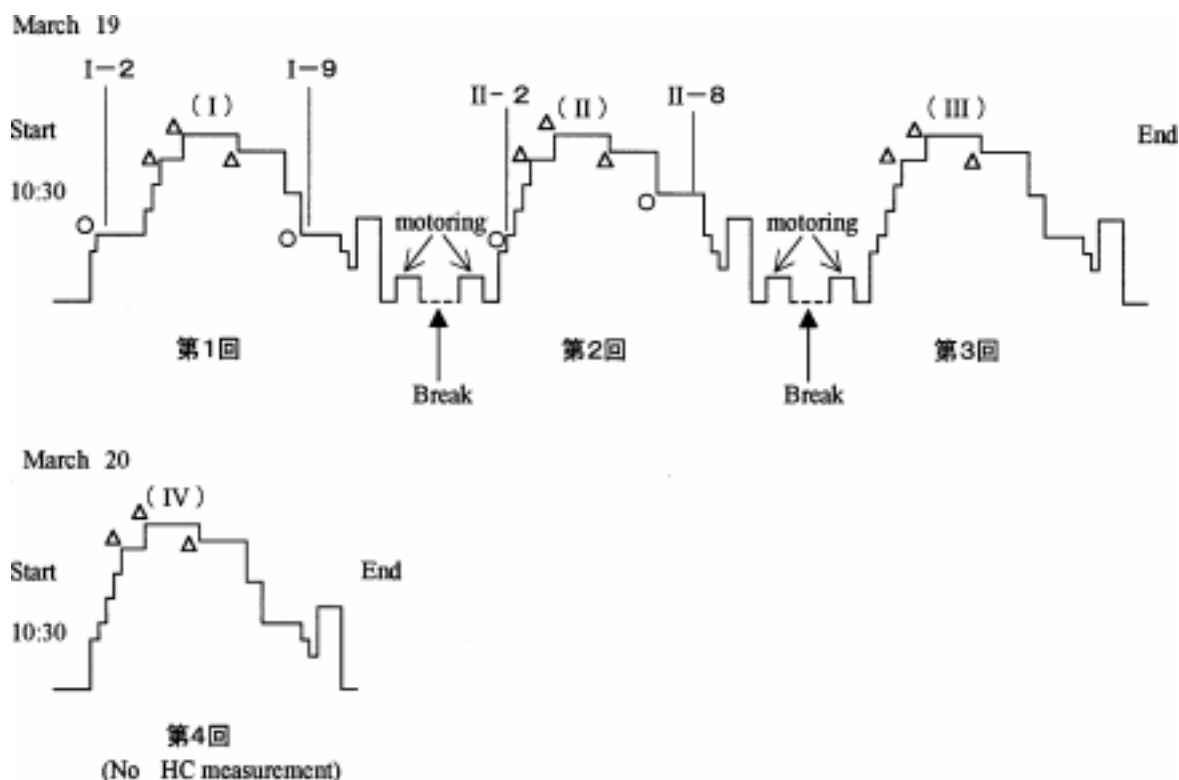
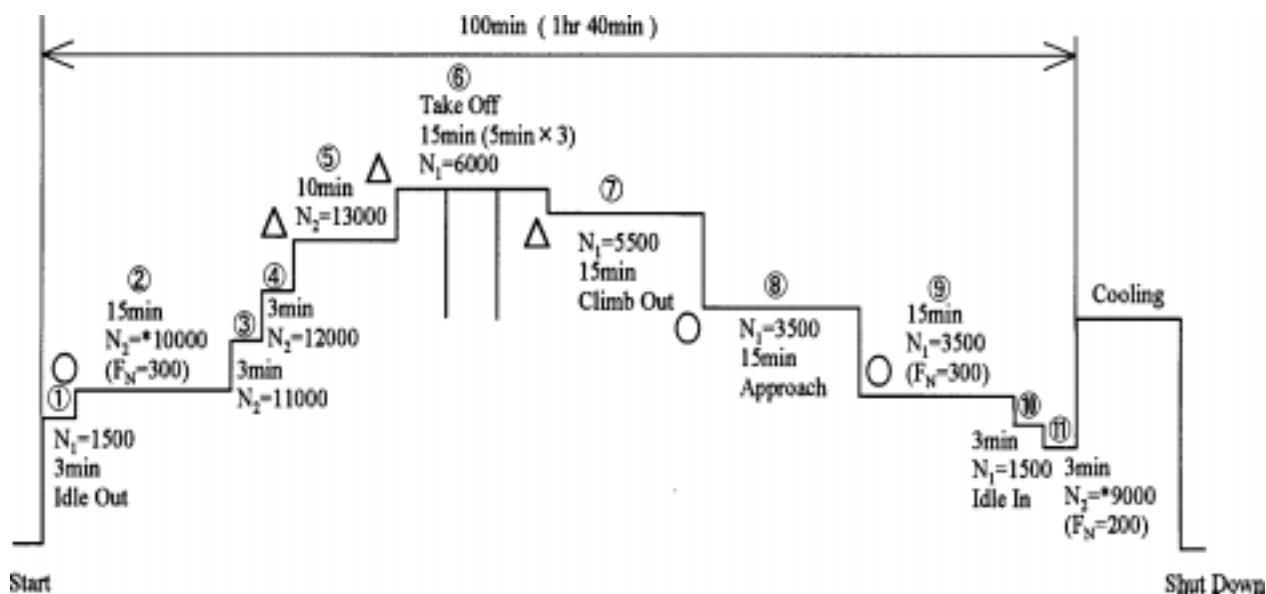


図 1・1 FJR720/20 ファンエンジン試作 6 号機の第 23 回運転における排気計測スケジュール



注 1) 最長時間を記してある。

注 2) 印モードは炭化水素の微量分析を行うモードであり，これを行わない時は 3 min。

注 3) 印モードは排煙濃度測定を行うモード。

注 4) * 印モードの回転数はチェックラン時に決定する。(出来る限り推力 F_N (Kgf) を合わせる) 計測しないサイクルもあり。

図 1 - 2 E/G 排気計測サイクルの運転モード

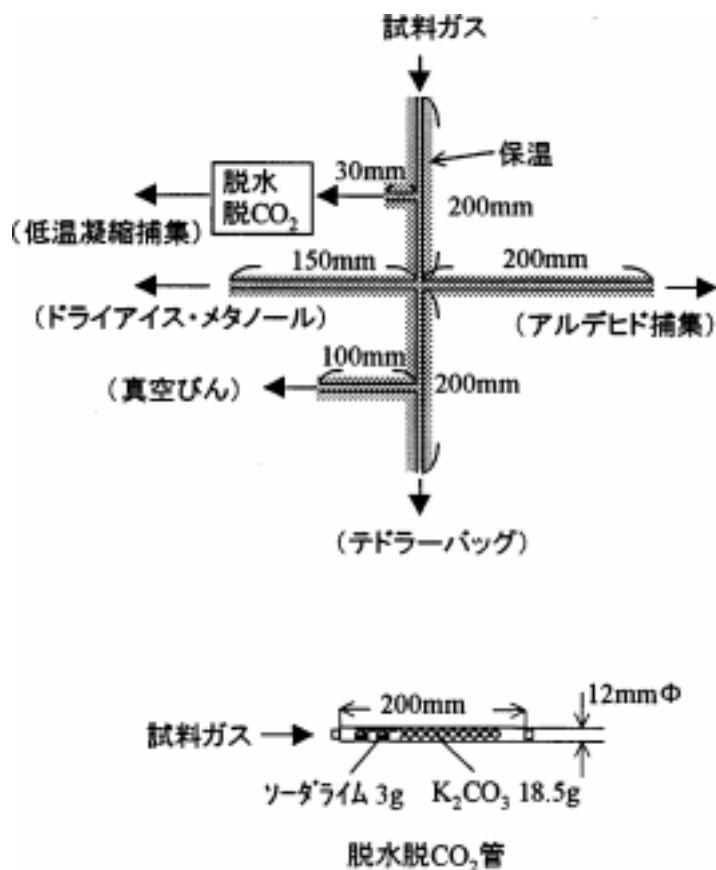


図 2 排気採取系の概要

- 8において行った。本文中ではこれらの記号は試料番号としても使用する。それぞれのエンジン作動条件における修正推力，および水素炎イオン化法を用いて測定した全炭化水素（THC）濃度を表 1 に示す。

3．排気採取方法

炭化水素の成分分析のために，図 2 に示すバンドヒータ加熱のガラス製分岐管，真空びん，テドラーバッグなどを用いて各種の試料採取が行われた。分析は20日～30日の間に 東レリサーチセンターにおいて行われた。

試料採取に先立って各種器具を下記のように洗浄した。

ガラス製分岐管 バンドヒーターを用いて150℃に保って，N₂を約30分間流した。

真空びん ヘヤードライヤーで温風を当てながら（約40℃）真空ポンプで脱気した。

テドラーバッグ オキシゾルブ（oxisorb）で精製したヘリウムをテドラーバッグ内に入れ，内部に残留する気体を希釈したアスピレーターで吸引した。

ガスクロマトグラフ試料管 試料管の一端をシリコン

表 1 炭化水素の成分分析を行った運転条件

エンジン運転条件（図1-1）	修正推力*%	THC ppm
- 2 idel-in	9.1	4.9
- 9 idle-out	8.0	4.1
- 2 idle-in	8.3	4.6
- 8 approach	31	4.1

* 定格推力 44.7 kNに対する値

ゴム栓で閉じ，他端から真空ポンプで減圧しながら200℃で60分間加熱し，さらに真空に引きながら室温まで冷却した。

アルデヒド捕集器具 水洗し，100℃で一夜乾燥した。

4．分析方法

4.1 メタン

試料採取：真空にした真空びん（草野科学社製，1リットル）のcockを開け，排気を真空びん中に採取した（図3）。

分析：ガスタイトシリンジ（Pressure - Lock 社製，2リットル）を用いて真空びんまたはテドラーバッグから試料を採取し，ガスクロマトグラフに注入した。分析条件は表 G 1 に示す。検量には，メタンガスを真空びん中で逐次希釈して作成した標準気体を用いた。その 1 を注入し，ピーク高さ測定による絶対検量線法で行った。

4.2 C₂～C₆炭化水素

試料：メタン分析のために採取したのと同じの試料を用いた。

試料濃縮：注射器（容量 250 μl）を用いて，テドラーバッグから 250 μl の試料気体を採取し（図 3），その注射器を脱水・炭酸ガス剤を介して液体窒素で冷却された GC 試料管（C-22，42～60 メッシュ）に接続した。真空びん（容量 1 リットル）のcockを開けて試料気体を GC 試料管の充填剤に吸収させた。同じ操作でさらに同量の試料気体を吸収させた。試料気体の流入速度は，真空びんと GC 試料管との間の流路にガラス製毛细管を挿入することによって一定（185 ml/min）に保った。

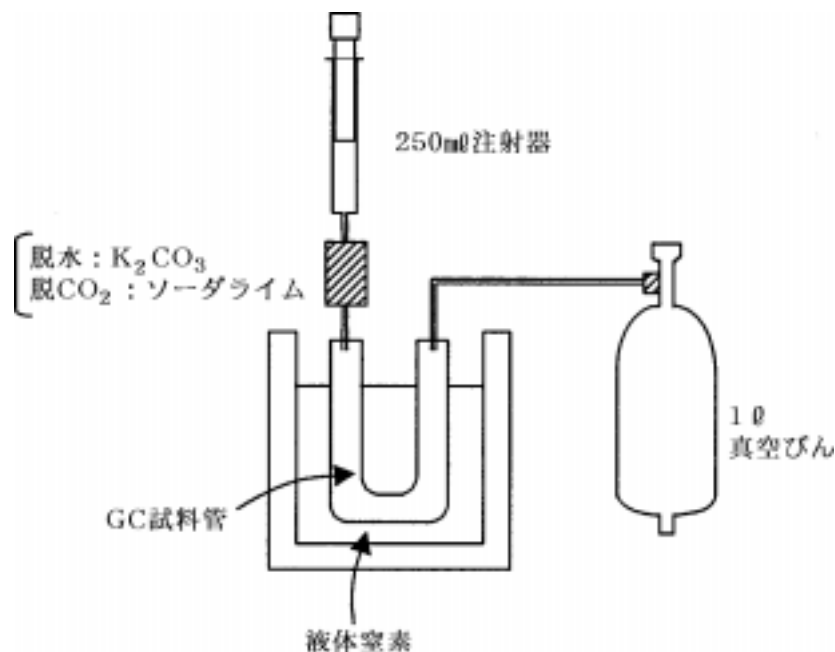


図 3 試料濃縮法

この GC 試料管をドライアイスで冷却しながら液化した酸素を気化させたのち、ガスクロマトグラフ流路に接続し、加熱導入装置（島津製作所、FLS - 1 型）で 80 に維持しながらキャリアガスでガスクロマトグラフに送り込んだ。検量は、標準気体を真空びん中で作成し、メタン分析の場合と同じ方法で行い、ピーク面積はピーク高さ×半値巾で求めた。測定条件を表 G 2 にまとめる。

4.3 C₆ ~ C₁₄ 炭化水素

試料採取：試作した GC 試料管を用いて、現地で試料気体を冷却捕集し、分析時までドライアイスで冷却保存した。この GC 試料管は、長さ 10 cm、外径 8 mm のガラス管を U 字形に曲げ、その両端にシリコンゴム栓止をつけ

たものである。これに Chromosorb P (30 ~ 40 メッシュ) を 0.85 g (2.2) 詰め、両端を石英綿で栓した。なお、この GC 試料管は、予め 200 , 1・10² Pa の減圧下で 1 時間かけて不純物除去処理を行なった。

GC 試料管の冷却はドライアイス - メタノール浴で行なった。オートサンプラー ~ 乾式ガスメータを GC 試料管に接続し、0.3 /min の流量で 5 分 ~ 10 分間排気を通した。その気体量はガスメータで測定した。

冷却捕集は、脱水管 (K₂CO₃, 8 g 充填)・脱炭酸ガス管 (ソーダライム, 3 g 充填) を通したものと、通さないものについて行なった。

この GC 試料管を 180 に加熱したシリコン浴に浸漬し

表 G1 ~ G4 ガスクロマトグラフ及び GC-MS の設定条件

表 G1 メタン

Date	Carrier Gas
Room Temp.	Flow Rate
Model Shimadzu GC-4BPF	Inlet Press.
Sample	H ₂ Flow Rate
Q.L.S.	Air Flow Rate
% Solvent	Detector
Column L.	Bridge Curr.
Temp.	Applied Voltage
Temp. Rate	Rad. Source
Packing	Range
Wt. %	Sensitivity
Support Molecular Sieve 5A	Detector Temp.
Mesh 60-80	Injection Temp.
Treatment	Chart Speed
Ref. Column	Operator

表 G2 C₂ ~ C₆ 炭化水素

Date	Carrier Gas
Room Temp.	Flow Rate
Model Shimadzu GC-4BPF	Inlet Press.
Sample	H ₂ Flow Rate
Q.L.S.	Air Flow Rate
% Solvent	Detector
Column L.	Bridge Curr.
Temp.	Applied Voltage
Temp. Rate	Rad. Source
Packing	Range
Wt. %	Sensitivity
Support Al ₂ O ₃	Detector Temp.
Mesh 60-80	Injection Temp.
Treatment	Chart Speed
Ref. Column	Operator

表 G3 C₆ ~ C₁₄ 炭化水素

Date	Carrier Gas
Room Temp.	Flow Rate
Model Shimadzu GC-6APF	Inlet Press.
Sample	H ₂ Flow Rate
Q.L.S.	Air Flow Rate
% Solvent	Detector
Column L.	Bridge Curr.
Temp.	Applied Voltage
Temp. Rate	Rad. Source
Packing	Range
Wt. %	Sensitivity
Support Chromosorb W HP	Detector Temp.
Mesh 80-100	Injection Temp.
Treatment	Chart Speed
Ref. Column	Operator

表 G4-1 アルデヒド類

Date	Carrier Gas
Room Temp.	Flow Rate
Model Shimadzu GC-4BPF	Inlet Press.
Sample	H ₂ Flow Rate
Q.L.S.	Air Flow Rate
% Solvent	Detector
Column L.	Bridge Curr.
Temp.	Applied Voltage
Temp. Rate	Rad. Source
Packing	Range
Wt. %	Sensitivity
Support Chromosorb W	Detector Temp.
Mesh 80-100	Injection Temp.
Treatment AW-DMCS	Chart Speed
Ref. Column	Operator

表 G4-2 アルデヒド類

Date	Carrier Gas
Room Temp.	Flow Rate
Model Shimadzu GC-6APF	Inlet Press.
Sample	H ₂ Flow Rate
G.L.S.	Air Flow Rate
% Solvent	Detector
Column L.	Bridge Curr.
Temp.	Applied Voltage
Temp. Rate	Rad. Source
Packing	Range
Wt. %	Sensitivity
Support Porapak Q-S	Detector Temp.
Mesh 100-120	Injection Temp.
Treatment	Chart Speed
Ref. Column	Operator

表 G-5 GC-MS 測定

装置 : Hewlett-Packard GC-MS 5992B
 カラム : Porapaks Q-S 100 ~ 120 メッシュ
 2 m × 2 mm
 SE-30 10%/chromosorb W,
 80 ~ 100 メッシュ 5 m × 2 mm
 キャリヤーガス
 セパレータ方式 : ジェット型

て高沸点成分を気化させ、表 G 3 の条件でガスクロマトグラフ装置に導入して分析した。

検量は C_5 , C_6 , C_7 , ベンゼン, トルエンを真空びんで気化させて作製した標準気体, および燃料 Jet A-1 1 %/ n -ペンタン溶液を用いて一定量を注入して行った。ピーク面積は自動インテグレータ(島津製作所製クロマトパック 4B)で測定した。

4.4 アルデヒド類

試料採取: 予め n -ヘキサンで精製した 2-4-ジニトロフェニルヒドラジン 0.5 g/2 N-HCl 300 溶液 25 を入れた木下式ガス吸収洗浄びんを 2 連に接続し, 一方を排ガス採取管に, 他方を臭気濃縮装置(日本オゾン 製, 容量 100 型)につなぎ, 1.3 /min の速度で約 15 分排ガスを捕集液に通した。終了後, 吸収びんに蒸留精製した四塩化炭素を各 10 加えて良く振り混ぜた。両液を合せて四塩化炭素層を分液後, さらに四塩化炭素 20 , 10 を加えて抽出した。これら四塩化炭素を合せてロータリエバポレーターで蒸発させ, 四塩化炭素 2.0 で再溶解し, ガスクロマトグラフ用試料とした。

検量は, 2, 4-DNP 誘導体を合成し, 四塩化炭素溶液として行なった。ピーク面積はクロマトパック 4B で自動測定した。測定条件を表 G4-1 に示す。

上記の方法とは別に, ドライアイス-ブチルクロリド浴で冷却した GC 試料管に, 試料をテドラーバッグから 0.2 /min で 10 分間通してアルデヒドを濃縮捕集し, ついで加熱追出して GC に導入する方法でも分析した。ガスクロマトグラフの条件は表 G4-2 である。検量はアルデヒドを真空びん中で気化させて標準気体を作成する方法によった。

4.5 GC-MS による排ガス中有機物の定性分析

試料採取: テドラーバッグに捕集した排気をドライアイス-メタノール浴で GC 試料管に冷却捕集した後, 180 に加熱して GC-MS 装置に導入し, 質量スペクトルを測定した。測定条件を表 G5 に示す。

5. 分析結果

5.1 メタン

分析で得られたクロマトグラムを図 C-1 に, 結果を表 2 に示す。前述のように全炭化水素値にはあまり大きな差がなかったが, メタンの定量値にも大きな差は認められなかった。真空びんとテドラーバッグとでは, 分析値に差異が生じたが, これは採取時間の長さの違いによるものであろう。真空びんによる採取は瞬間値を表すのに対し, テドラーバッグは約 5 分の平均値である。

5.2 $C_2 \sim C_6$ 炭化水素

分析で得られたクロマトグラムを図 C-2 ~ 7 に示す。多量存在成分は GC-MS で同定した。少量成分は, 標品と

表 2 メタンの定量

	真空びん	テドラーバッグ	ppm FID
- 2	4	3.3	4.9
- 9	2.8	2.7	4.1
- 2	-	2.8	4.6
- 8	2.3	2.3	4.1

の保持値の一致および硫酸/珪素土(1:2)によるオレフィンの消去(図 C-2 と図 C-6, 図 C-5 と図 C-7 の比較)で定性した。ピーク 5 までは $C_1 \sim C_3$ 化合物で炭素数が同じなら不飽和化合物の方が保持値が大きいこと, 図 C-2 と図 C-6 の比較でピーク 5 が硫酸で捕集されることから同定に問題ないと考えられる。図 C-2 と図 C-6 の比較でほとんどのピークが消え, 残っているのは少量成分のピーク 6, 7, 9, 10, 11, 12, 14 および 25 である。ピーク 9 は標品との保持値の比較によりアセチレンと同定された。他も飽和化合物であれば化合物の種類は少ないので保持値の比較で定性した。ピーク 18 にはテドラーバッグに由来するクロロホルムが重なっている。不飽和炭化水素は GC-MS で定性したように 1-オレフィンが存在するので各ピークを同定した。ピーク 25 はベンゼンである。ピーク 9 アセチレンの保持値は, スクアラン/活性アルミナカラムの活性に影響され, 分析回数と共に短くなる傾向があった。

n -ペンタンで面積感度を実測し, 各化合物の含有量を測定した結果を表 3-1 に示す。ピーク 10 メチルシクロプロパンは, 図 C-2 から分かるようにピーク 9 との分離が不十分であるので空欄になっている。また, ピーク 16, 17, 19 ~ 21 は成分が同定できなかった。主成分はエチレン, アセチレン, プロピレンおよびベンゼンである。概して, 排ガス中の炭化水素は成分数も含量もかなり少ないことが分かる。また, エンジン運転条件と排ガス組成を対応づけると, 成分の種類は同じで, 量だけが変化することが分かった。

5.3 $C_6 \sim C_{14}$ 炭化水素

排気中に存在する炭化水素を, 種々の分析上の妨害を排除して確認するためには, 気体濃縮-加熱追出し-ガスクロマトグラフ分析が連続的に行なえる装置が必要である。そこで図 4 の装置を組立ててテドラーバッグ内の排ガスを分析した。テドラーバッグに N_2 ガスを入れてブランク値を測定した結果を図 C-8 に示す。最も大きなピークはクロロホルムで, 他に気体採取量を 3 とすれば 1 ppb 程度の成分が数種検出された。排気の分析結果を図 C-9 ~ 12 に示す。濃縮管の冷却にドライアイス-メタノール浴を用いた場合が図 C-8 で, ドライアイス- n -ブチルクロリド浴を用いた場合が図 C-9 ~ 12 である。クロマトグラ

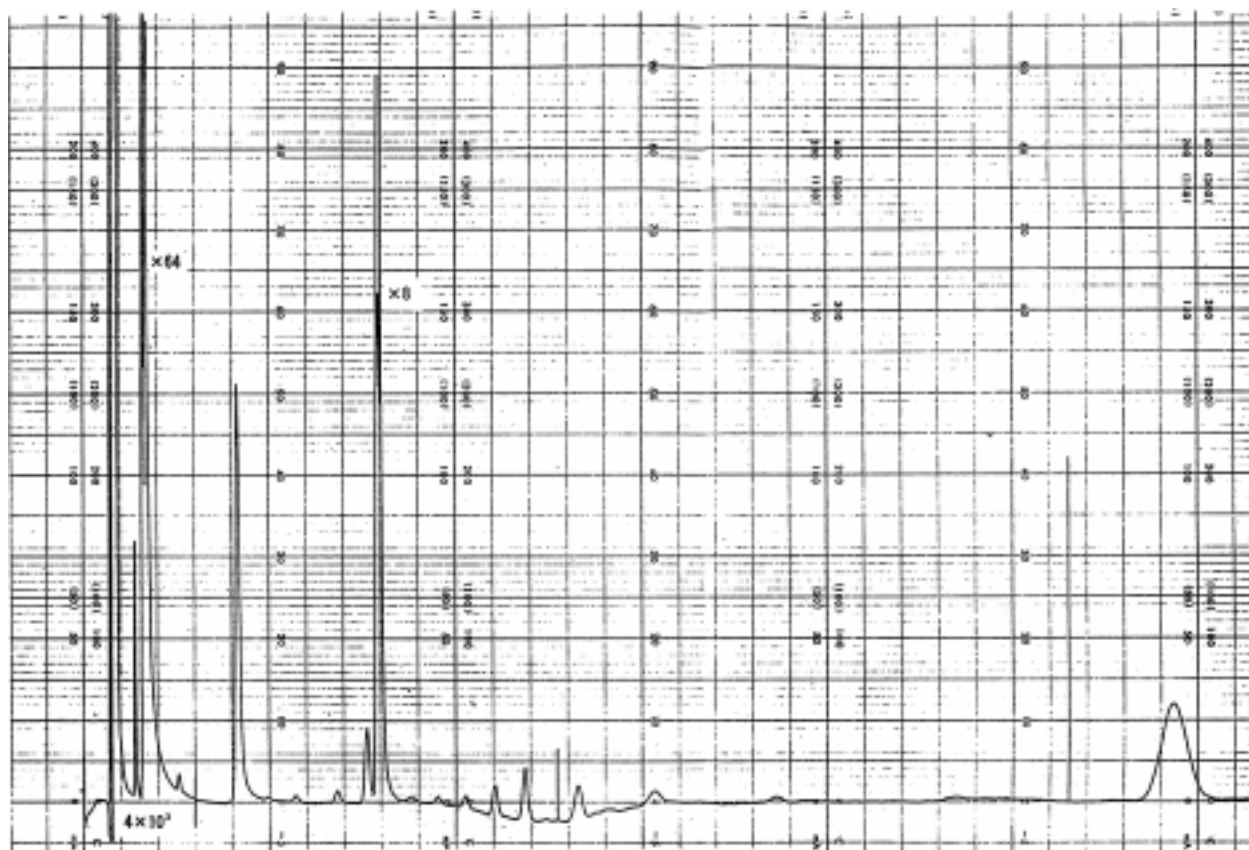


図 C-3 試料 -2 $C_2 \sim C_6$ 炭化水素 500 - 脱水・脱管炭酸ガス管

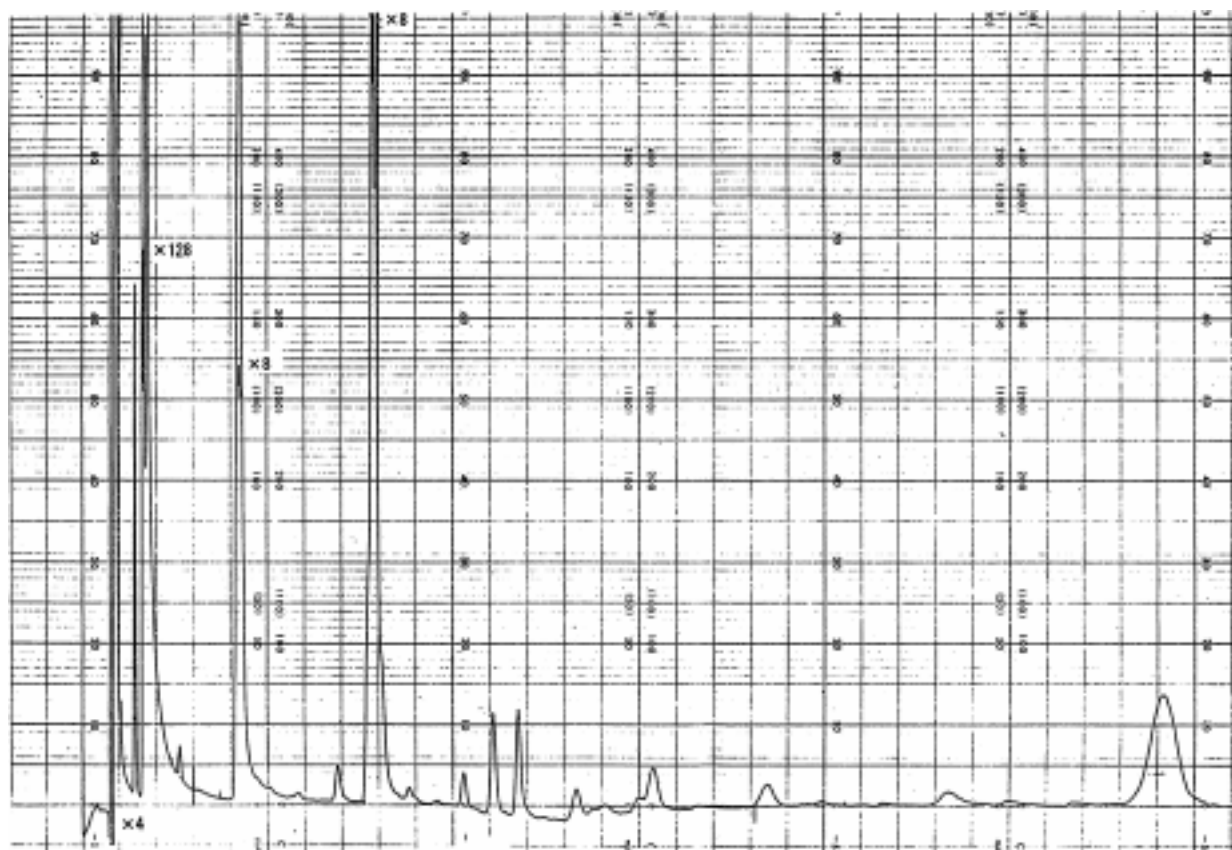


図 C-4 試料 -2 $C_2 \sim C_6$ 炭化水素 500 - 脱水・脱炭酸ガス管

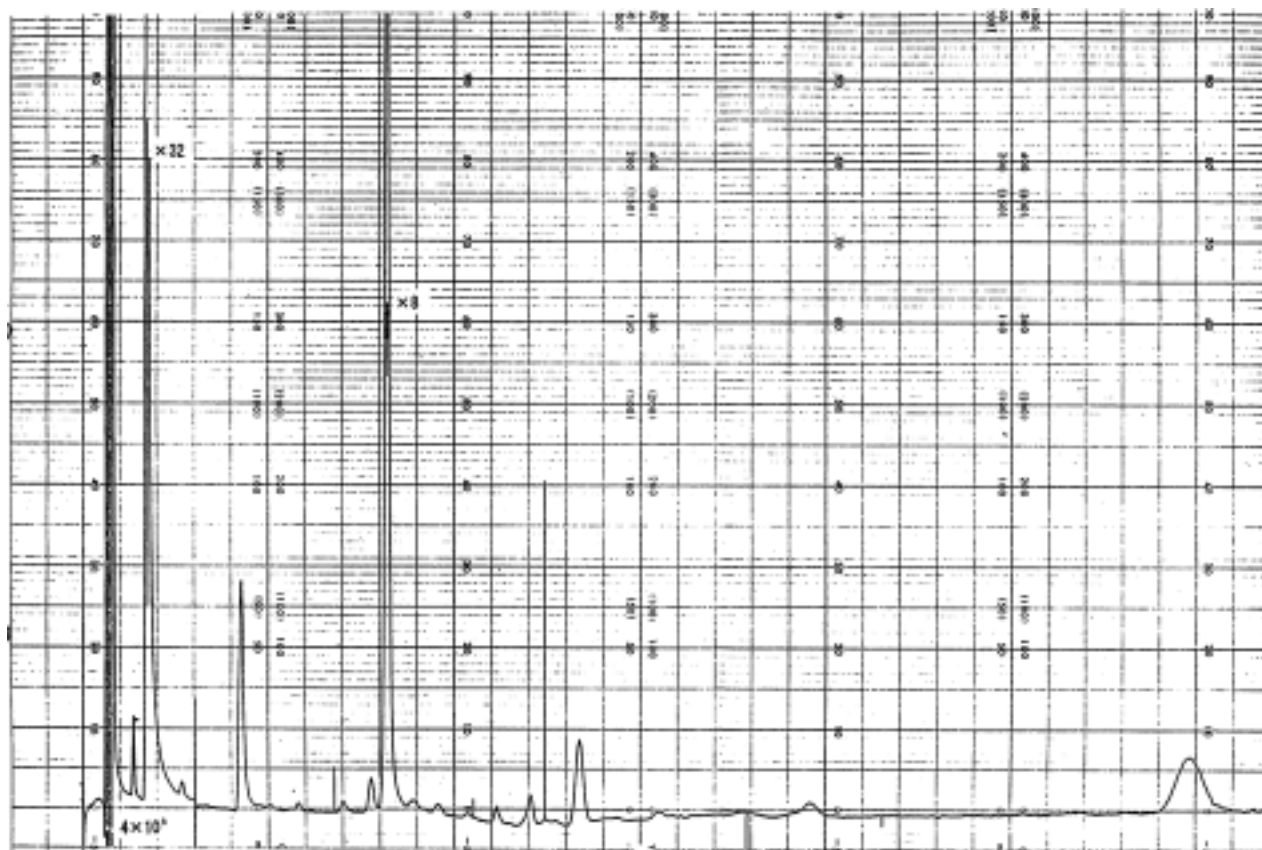


図 C-5 試料 -8 $C_2 \sim C_6$ 炭化水素 500 - 脱水・脱炭酸ガス管

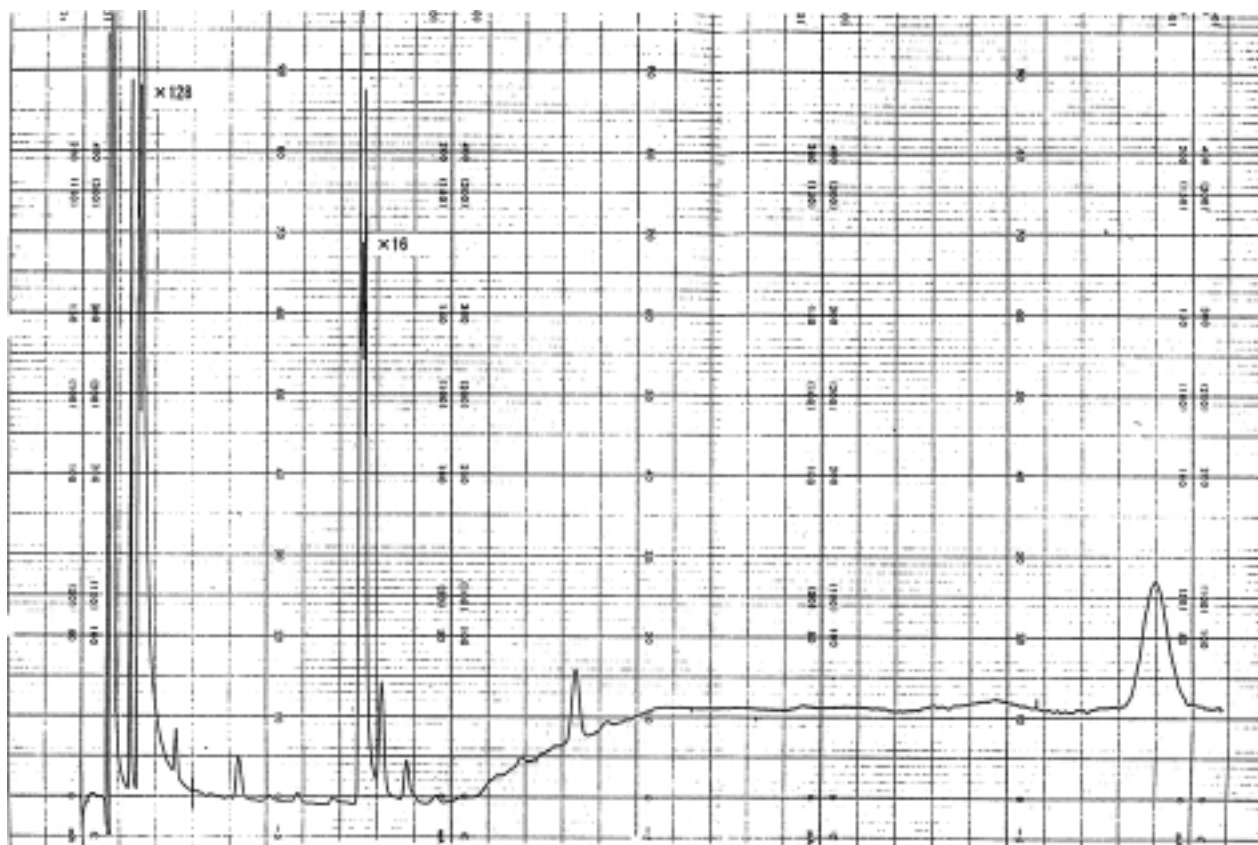


図 C-6 試料 -2 $C_2 \sim C_6$ 炭化水素 500 - H_2SO_4 カラム

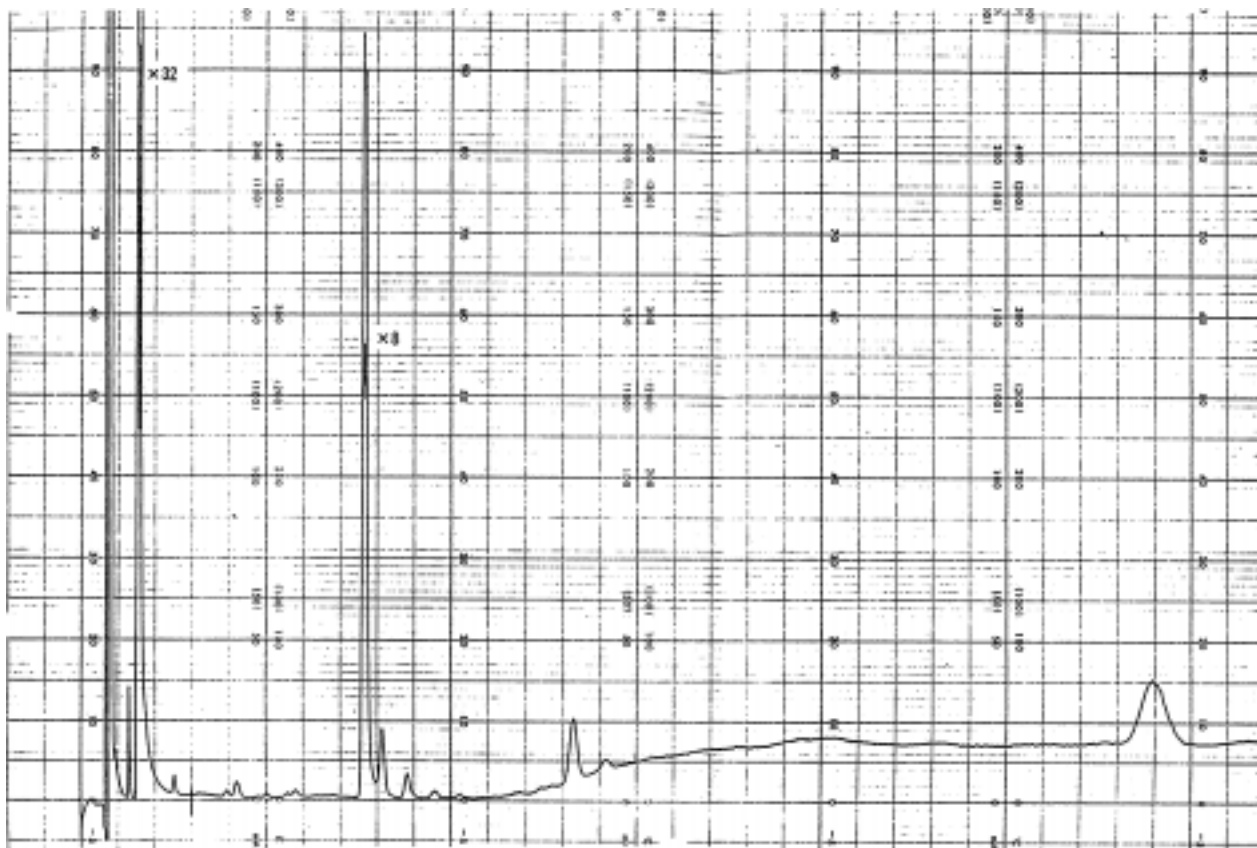
図 C-7 試料 -8 C₂ ~ C₆炭化水素 500 - H₂SO₄カラム

表 3-1 炭化水素の分析結果

化合物	濃度 (ppb)			
	- 2	- 9	- 2	- 8
1 メタン	3700	2700	2800	2300
2 エタン	70	26	51	8
3 エチレン	2620	1030	2100	770
4 プロパン	5	2	3	2
5 プロピレン	270	72	188	40
6 イソブタン	tr	tr	tr	tr
7 n-ブタン	1	tr	tr	tr
8 プロパジェン	6	2	5	1
9 アセチレン, 1-ブテン	580	260	510	250
10 メチルシクロプロパン				
11 イソペンタン	4	tr	2	tr
12 n-ペンタン	2	tr	tr	2
13 ブタジエン	6	2	5	tr
14 メチルアセチレン	16	4	12	2
15 1-ペンテン	16	6	13	4
16	tr	-	-	tr
17	tr	-	-	tr
18 n-ヘキサン (クロロホルム)*	11	6	5	14
19	tr	-	tr	-
20	tr	-	tr	-
21	tr	-	tr	-
22 1-ヘキセン	15	4	11	2
23	7	tr	6	tr
24 1-ヘプテン	7	tr	5	-
25 ベンゼン	66	51	59	29
total	7402	4165	5775	3424

*) テドラーバッグ内不純物

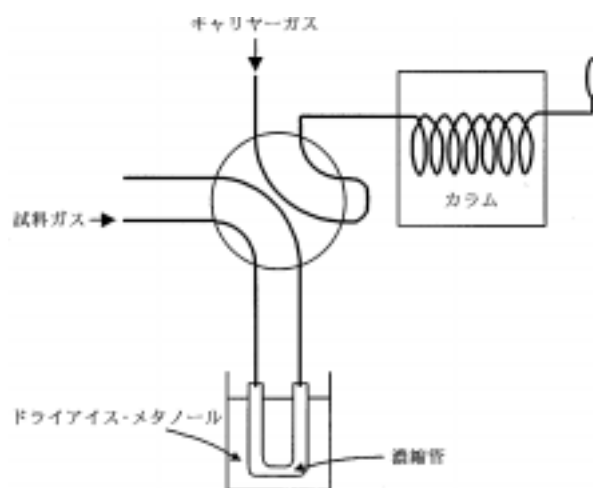


図 4 試料濃縮 - 加熱供給系統

ム上に検出された n - ブチルクロリドが濃縮管内に混入してきたと考えられる。また、排気では水分量が多いため、脱水管で除去されなかった水分が濃縮捕集される。水分が追出される時にシリコンゴムから珪酸エステルを抽出し、保持値約 10 分に不純物ピークを示す。全般的に検出される炭化水素の種類が少ないことが分る。エチレン、プロピレンピークが小さいのはドライアイス冷却ではこれらの成分が定量的に捕集されないことを示す。また、高沸点成分は、テトラバッグ内で濃度低下している可能性がある。しかし、 -2 ， -2 で炭化水素含量が高く、ついで -9 ， -8 の順であることはエンジンの運転条件および THC 値から考えて妥当である。

$C_6 \sim C_{14}$ 炭化水素の定量は、上記の測定値ではなく、現地で濃縮捕集したガスクロマトグラフ試料管を 200 に加熱してガスクロマトグラフにより分析することによった。得られたクロマトグラムを図 C-13・18 に示す。図 C-9・12 では検出されていないが図 C-13・18 では検出された成分は、濃縮および分析過程で混入した妨害成分（特にシリコンゴムに由来する）である。図 C-9・12 に検出された成分を $C_5 \sim C_7$ ，ベンゼン，トルエンで面積感度を求めて定量した結果を表 3-2 に示す。 $C_{10} \sim C_{14}$ については、Jet A-1 燃料がそのままの形で検出されているので Jet A-1 で検量して Jet A-1 量として示した。この分析結果から

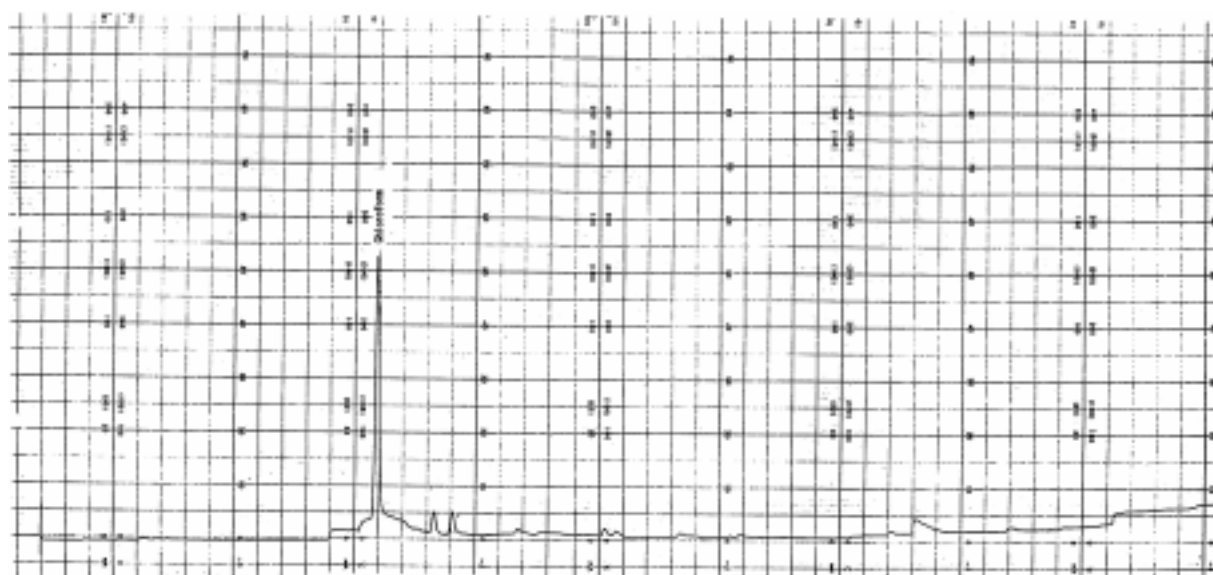


図 C-8 テトラバッグ ブランク測定

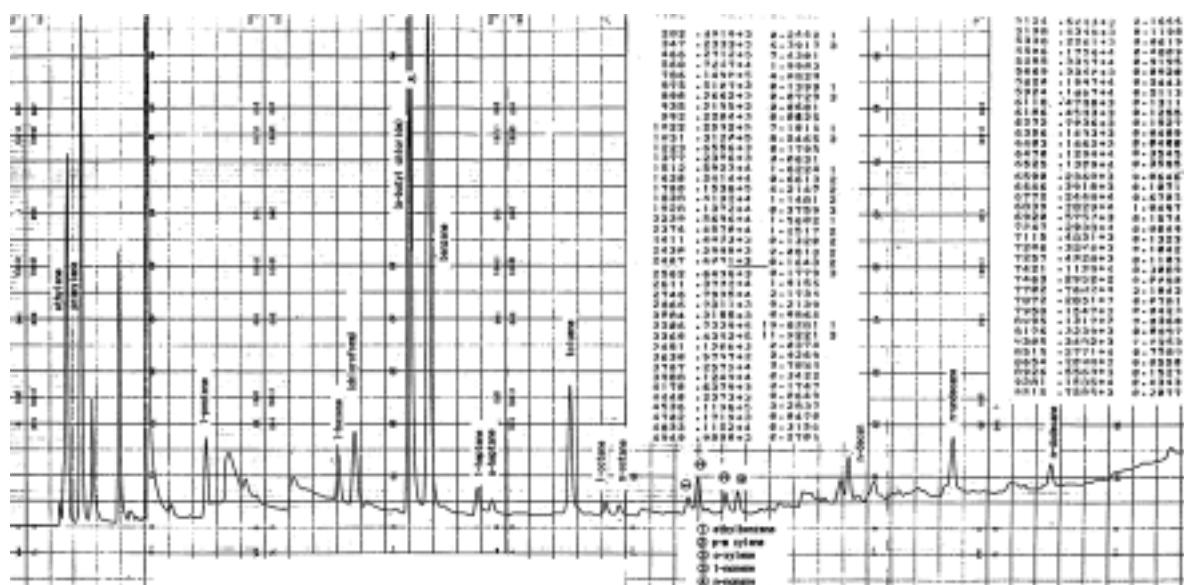


図 C-9 試料 - 2 炭化水素 3 - 脱水・脱炭酸ガス管

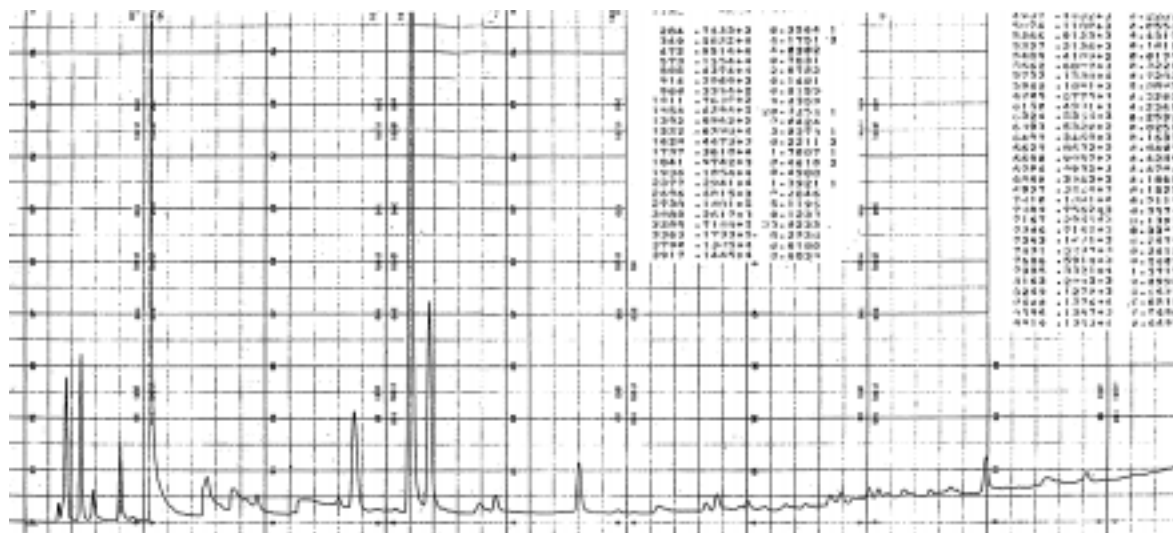


図 C-10 試料 - 9 炭化水素 3 脱水・脱炭酸ガス管

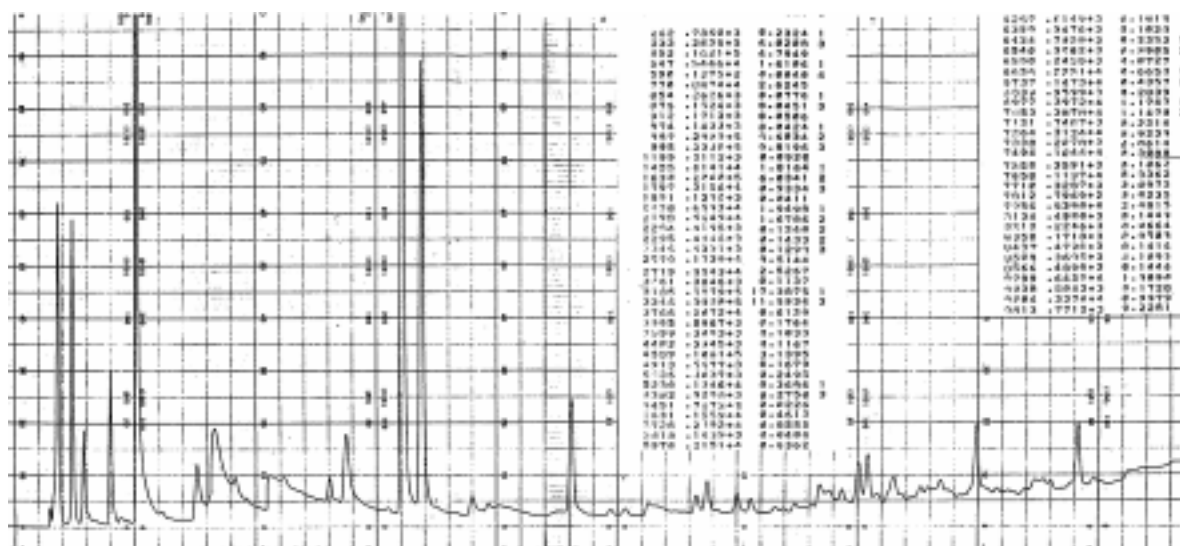


図 C-11 試料 - 2 炭化水素 3 - 脱水・脱炭酸ガス管

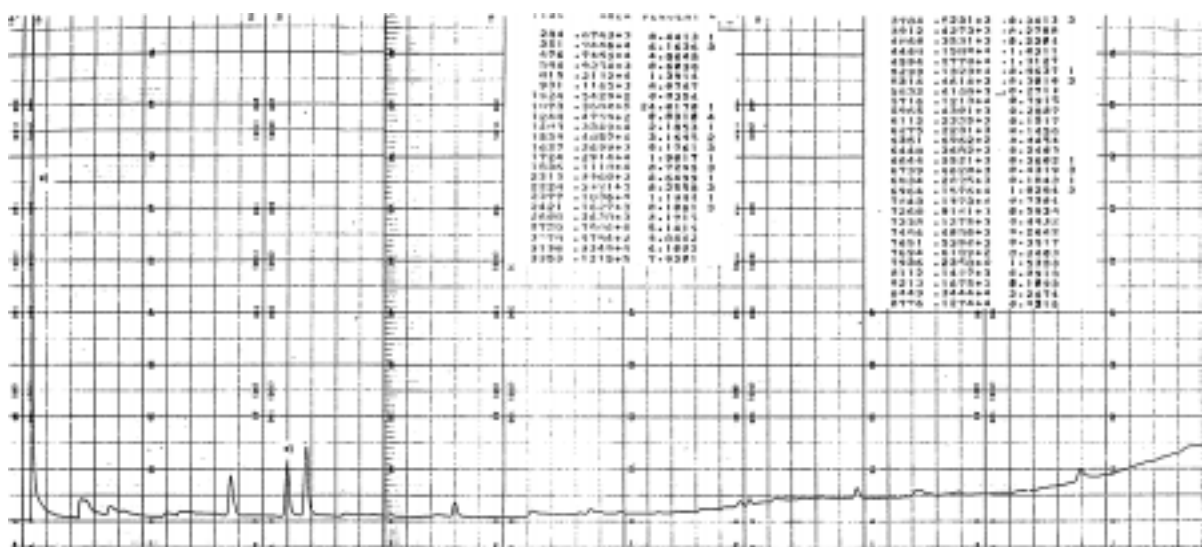


図 C-12 試料 - 8 炭化水素 2 - 脱水・脱炭酸ガス管

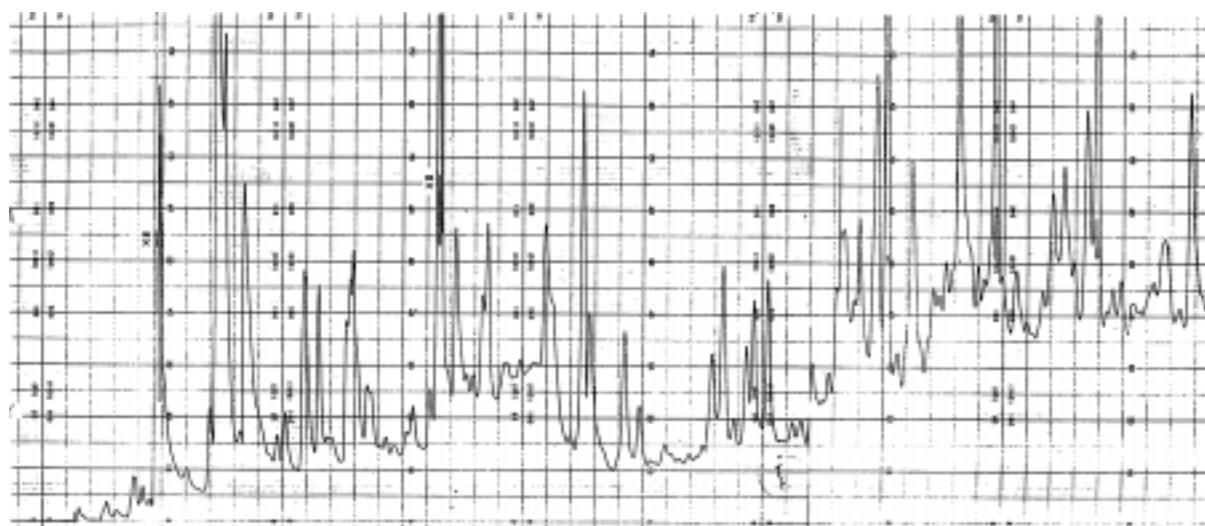


図 C-13 試料 -2 $C_6 \sim C_{14}$ 炭化水素 (直接) 2.59

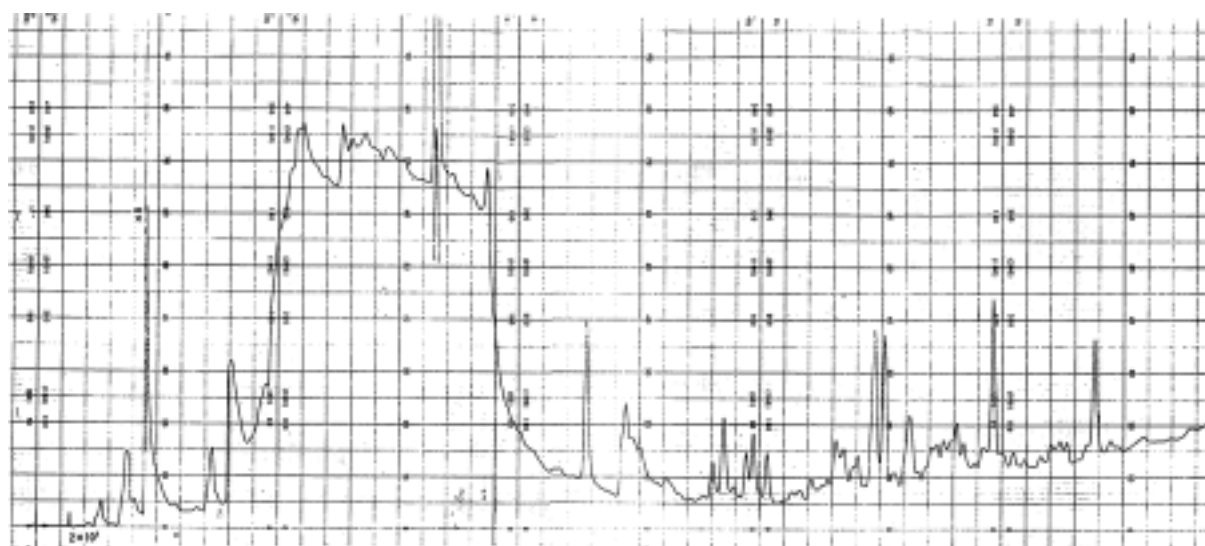


図 C-14 試料 -2 $C_6 \sim C_{14}$ 炭化水素 (脱水) 1.63

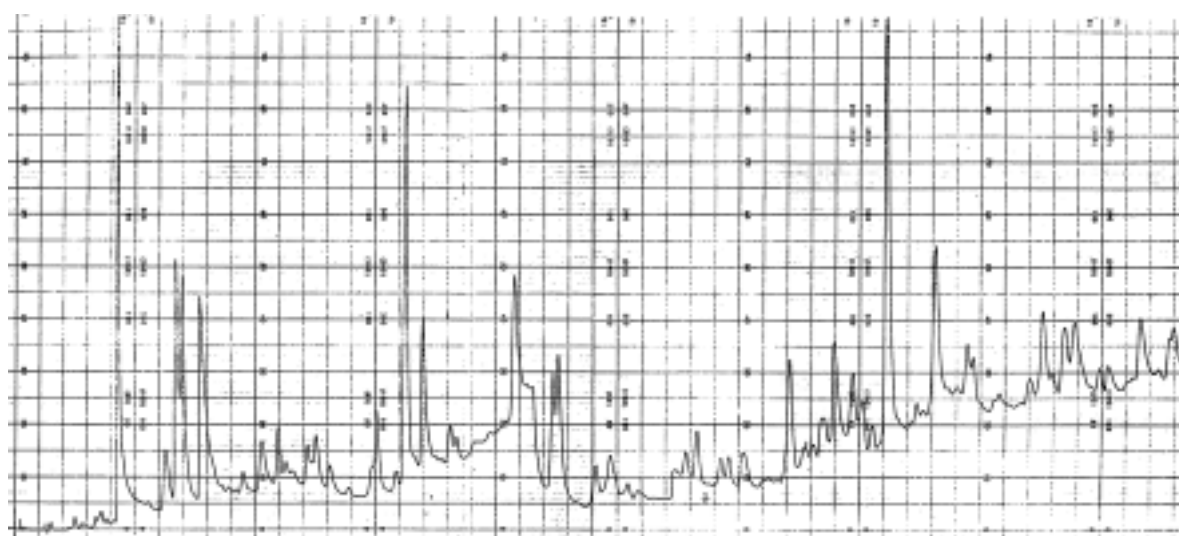
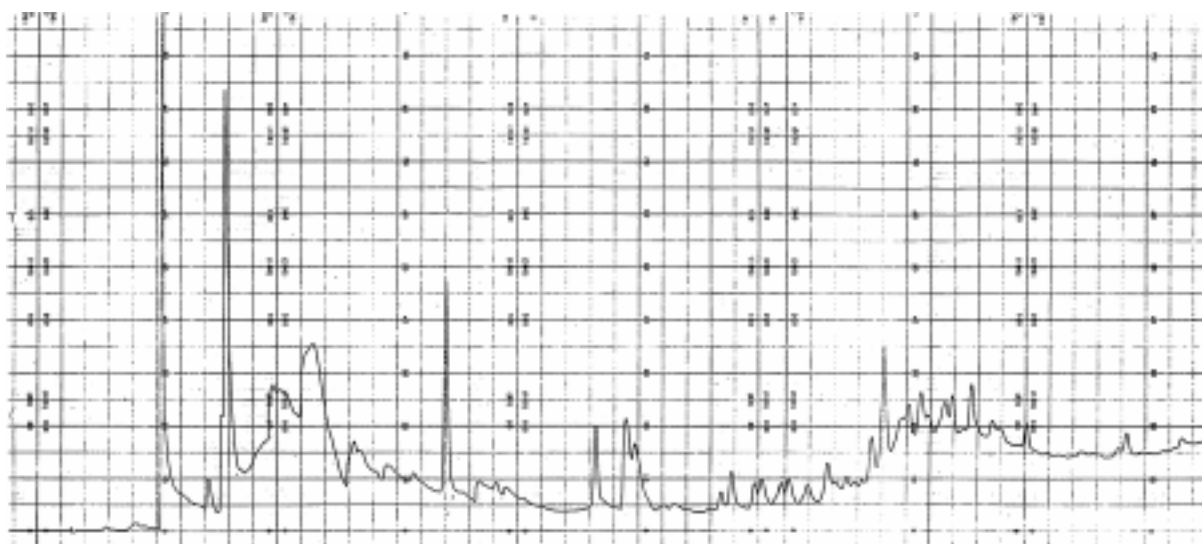


図 C-15 試料 -9 $C_6 \sim C_{14}$ 炭化水素 (直接) 2.49



炭化水素の濃度が低く，かつ成分数が少ないことが明らかである。

5.4 アルデヒド類の分析

ホルムアルデヒド

ホルムアルデヒドは，水素炎イオン化検出器でほとんど検出されないためホルムアルデヒド - ジニトロフェニルヒドラゾンとして捕集し，水素炎イオン化検出器で検出できるようにして分析した。図C-19は検量線，図C-19は検量で得られたクロマトグラム，図C-21は試薬ブラン

ク，図C-22～24は試料のクロマトグラムを示す。定量分析の結果を表3に示す。試薬は前もって精製しておいたにもかかわらず，操作中に再汚染されたようである。カバーに用いたパラフィルムによると推定される。但し，ホルムアルデヒドの定量は妨害していない。

ここで用いた分析法では，ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドしか検出されていない。他のアルデヒドは含量が低いためにガスクロマトグラフの感度が不十分で検出されなかったのか，高級アルデヒドとDNPの反応速度

表 3-2 炭化水素の分析結果 (2)

化合物	濃度 (ppb)							
	- 2		- 9		- 2		- 8	
	脱水直接		脱水直接		脱水直接		脱水直接	
22 1 - ヘキセン	10	19	-	-	-	-	-	-
25 ベンゼン	74	105	26	38	57	?	33	24
26 1 - ヘプテン	10	17	4	-	5	-	-	-
27 n - ヘプタン	-	4	-	-	-	?	7	-
28 トルエン	21	22	8	12	15	-	-	-
29 1 - オクテン	11	8	-	3	-	-	-	-
30 n - オクタン	3	4	-	-	-	-	-	-
31 エチルベンゼン	4	5	2	4	3	-	1	-
32 p-m-キシレン	9	12	3	5	6	-	3	-
33 O - キシレン	4	7	2	2	3	-	1	-
34 1 - ノネン	6	14	3	2	3	-	1	-
35 n - ノナン	4	1	22	3	2	-	?	-
36 JETA - 1	190	480	-	-	54	106	-	-
total	346	709	50	69	148	106	46	24

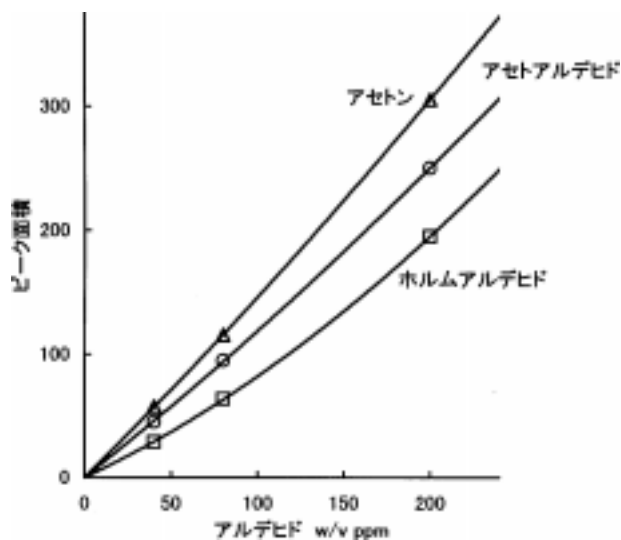


図 C-19 検量線

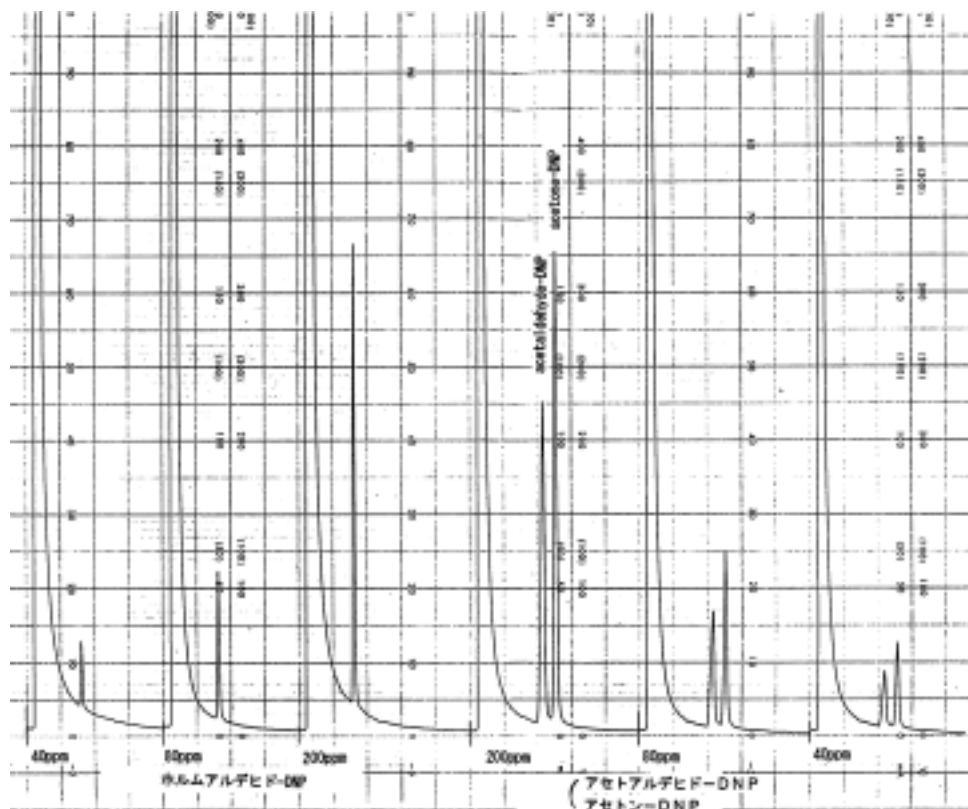


図 C-20 アルデヒド類の検量

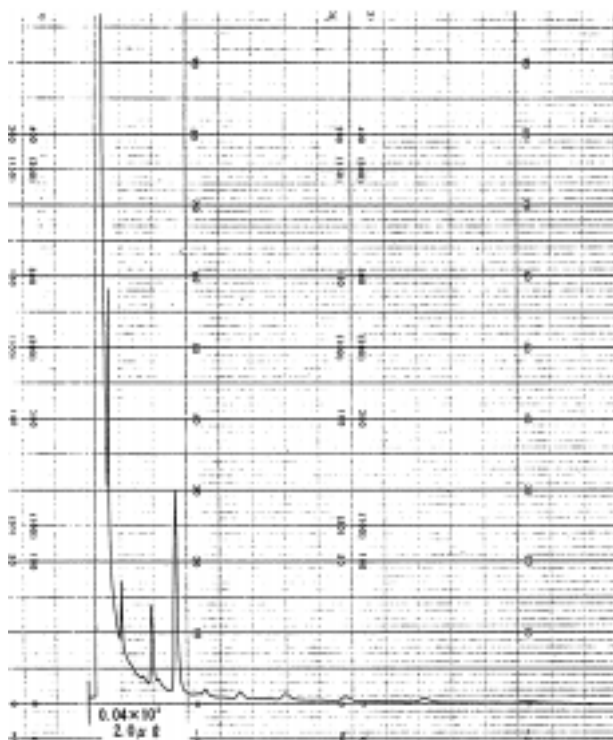


図 C-21 試薬ブランク測定

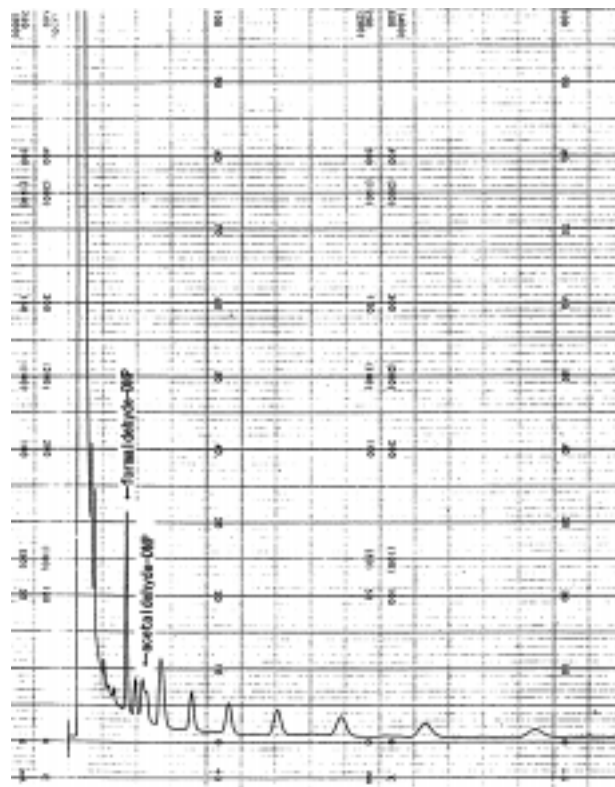


図 C-22 試料 - 2 ホルムアルデヒド

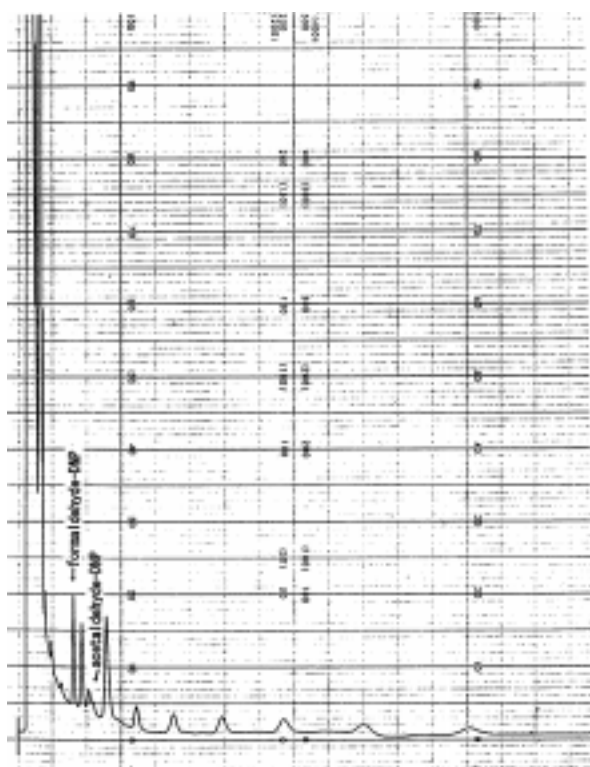


図 C-23 試料 - 9 ホルムアルデヒド

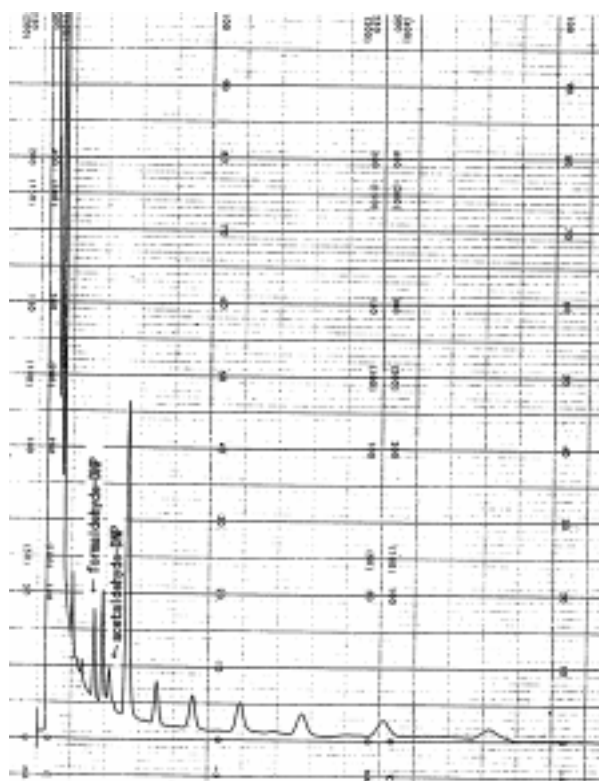


図 C-24 試料 - 8 ホルムアルデヒド

が遅くて捕集されなかったのか、それとも排ガス中に存在しなかったためかは、不明である。

その他のアルデヒド

ドライアイス - *n* - ブチルクロリド浴でGC試料管を冷却し、テドラバッグ内の排ガスを直接(脱水せず)送りこんで凝縮捕集し、ガスクロマトグラフ分析した結果を図C-25・28に示す。定性はGC - MSの結果と標品との保持値の一致で行なった。

アルデヒドとしてアセトアルデヒド、アクロレイン、プロピオンアルデヒドが検出された。標準気体を調製して定量した結果を表5にまとめた。いずれも高い出力条件で排出は少なく、また、¹のほうが²よりも約30%少ないことからエンジンが暖まると減少することが分かる。THCの排出の多い運転時に排出が多い。

図C-29と図C-30に、排ガスを各種処理して濃縮し、ガスクロマトグラフ分析した場合のクロマトグラムの差異を示す。図C-29は直接濃縮した場合で、多量の水と共に成分が凝縮捕集される。なお寒剤は、ドライアイス - メタノールである。一方、図C-30は脱水処理した場合で、図C-29と比較すると、脱水により低級炭化水素の回収率は向上し、アルデヒドは減少していることが分る。これは、水により珪藻土の吸着性が失活したために低級炭化水素が保持されなかったが、脱水すると低級炭化水素が

定量的に吸着捕集されることを示す。したがって、低級炭化水素の分析には脱水は不可欠であり、極性物質の分析には、脱水操作は好ましくないといえる。

5.5 有機物の定性分析

排ガス中の有機物については低沸点成分はPorapak Q-Sカラムで、高沸点成分はSE-30 10%カラムで分離し、質量スペクトルを測定した。排ガスはドライアイス - メタノールで冷却したGC試料管を通して冷却凝縮捕集した後、シリコン浴で180℃に加熱してGC - MSに導入した。GC-MSの感度を考慮して有機物濃度の高い²の排ガスを試料とした。

Porapak Q-Sカラムによる低沸点成分の固定においては次の成分を検出した。

- 1) propylene ; 2) methylacetylene または allene ^{*)} ;
- 3) acetaldehyde ; 4) 1-butene または *iso*-butene ^{*)} ;
- 5) acrolein ; 6) propionaldehyde, acetone, furan ^{**)} ;
- 7) 1-pentene ; 8) benzene

^{*)} 同一の質量スペクトルを示しガスクロマトグラフの保持値も同一

^{**)} 1 ピークに3成分が含まれる

一方、SE-30カラムによる高沸点成分の固定においては次の物質を検出した。

- 1) acetaldehyde; 2) acrolein; 3) C₆H₁₂ (3-methyl *cis*-2-

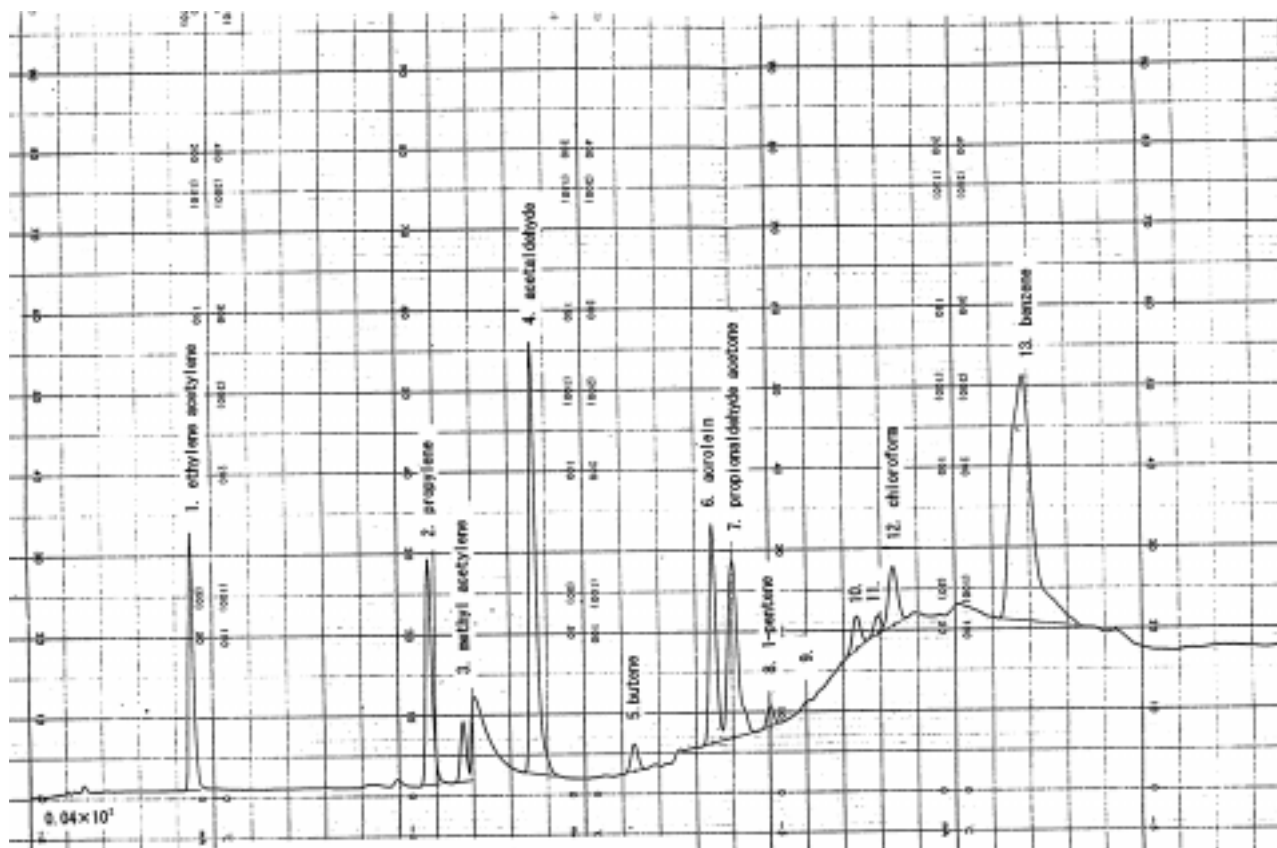


図 C-25 試料 - 2 アルデヒド 2.0

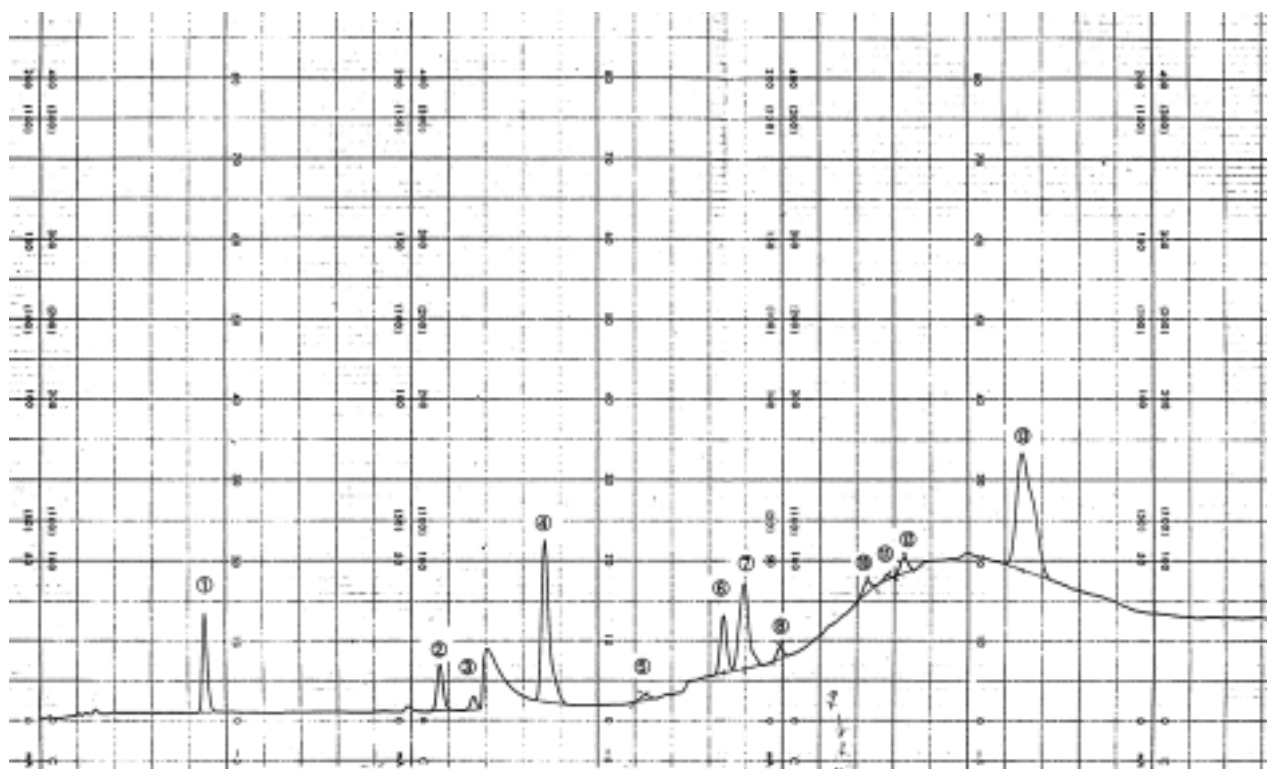


図 C-26 試料 - 9 アルデヒド 2.0

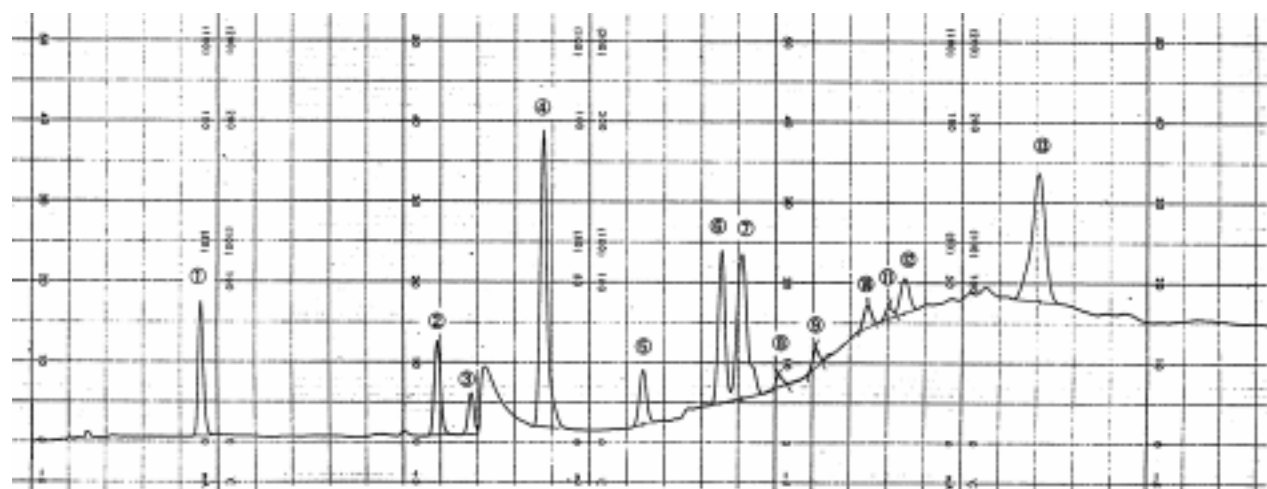


図 C-27 試料 - 2 アルデヒド 2.0

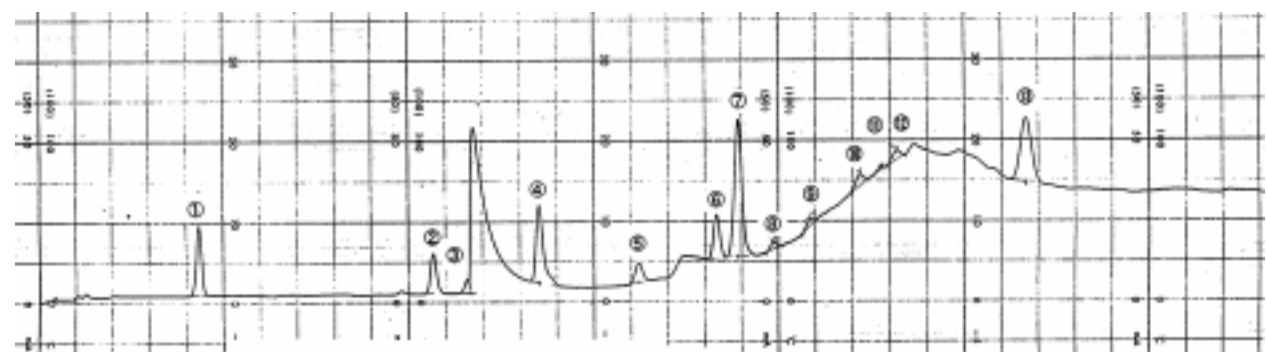


図 C-28 試料 - 8 アルデヒド 2.0

表 5 アルデヒド類の分析結果

化合物	ppb			
	- 2	- 9	- 2	- 8
ホルムアルデヒド	1440	860	*)	610
アセトアルデヒド	510	200	350	92
アクロレイン	140	35	95	26
アセトン				
プロピオンアルデヒド	110	48	87	63

*) データなし

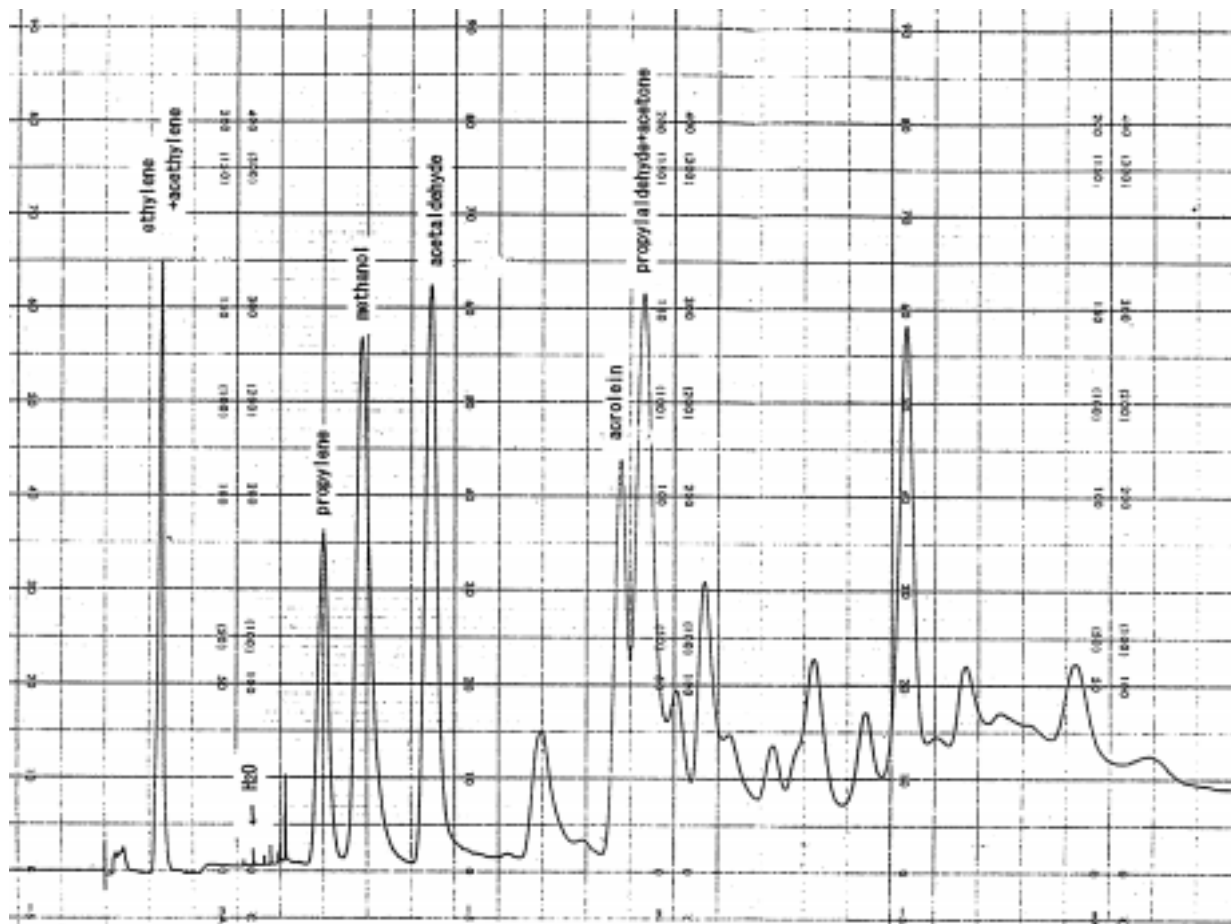


図 C-29 試料 - 2 直接濃縮処理 2.5

pentene } 4)1-hexene; 5)chloroform (テドラーバッグ中の不純物) 6)benzene; 7)1-heptene; 8)toluene; 9)1-octene; 10)n-octane; 11)ethylbenzene; 12)p,m-xylene; 13)o-xylene; 14)1-nonene; 15)n-nonane; 16)Jet A-1未燃焼物(C₁₀ ~ C₁₄)

この分析結果から，排ガスの特徴は，以下のようにまとめられる。

低沸点成分の種類は比較的少ない。

ベンゼン，トルエン，キシレンが含まれる。

アルデヒドが検出される。

炭化水素としては *n* - パラフィンと 1 - オレフィンが検出され，分岐したものは含量が低い。

THC 値の高いものは未燃焼物質を含む。

6 . まとめ

FJR710/20 エンジン 006 号機の Idle および Approach 時の排ガスをテドラーバッグおよび冷却凝縮捕集，2,4 - ジニトロフェニルヒドラゾン化捕集し，その成分をガスクロマトグラフ - 質量分析計で同定し，ガスクロマトグラフ法で定量した結果，次のことが判明した。

A) 試料採取法

1) 低沸点炭化水素の冷却凝縮捕集には脱水剤の使用が不可欠である。

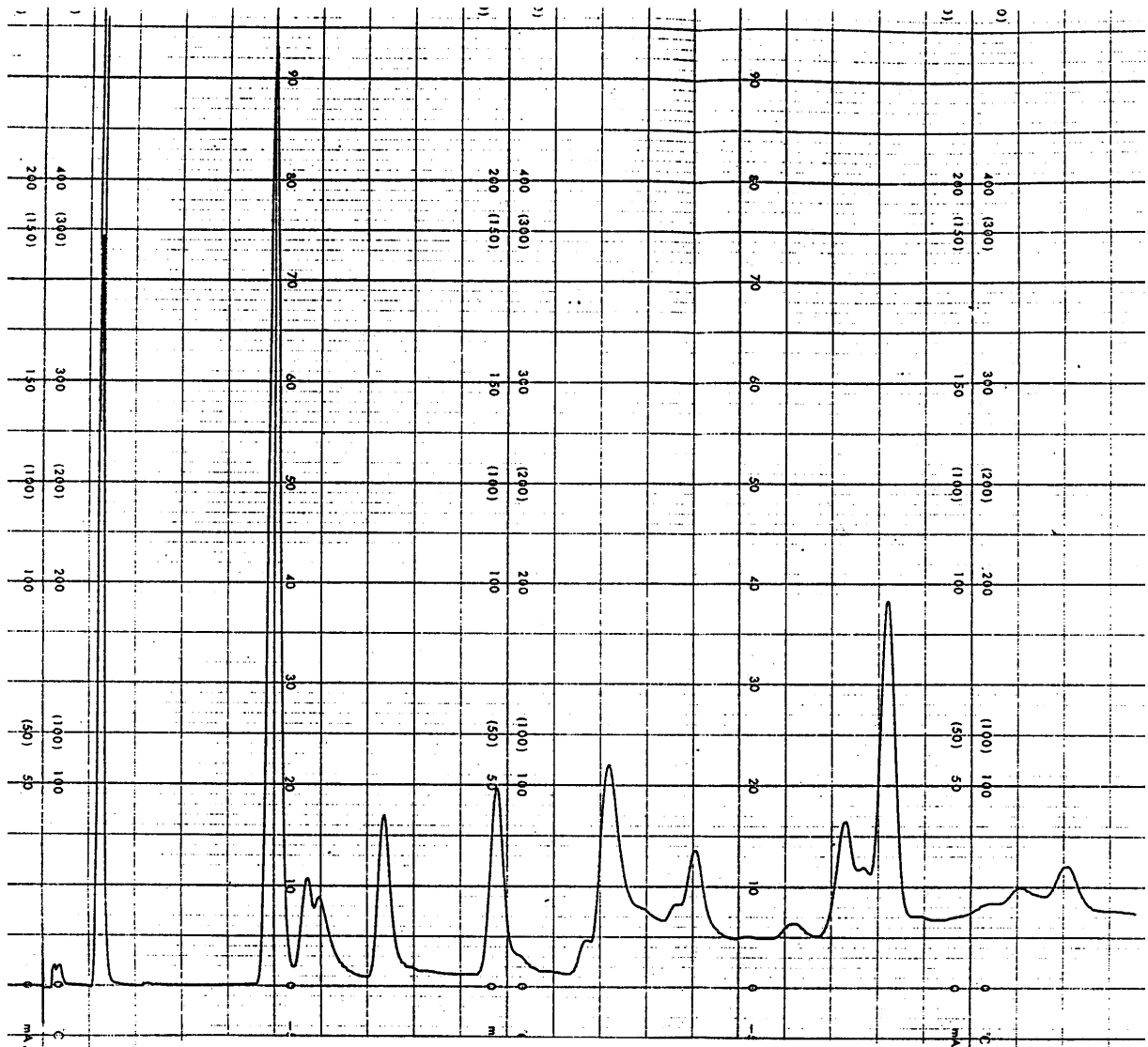


図 C-30 試料 - 2 脱水・脱炭酸ガス濃縮処理

- 2) 低沸含酸素化合物および $C_{10} \sim C_{14}$ 炭化水素の分に脱水剤を使用すると、脱水剤に一部成分が付着して分析値が低くなる。
- 3) 2, 4 - ジニトロフェニルヒドラジン法による高級アルデヒドの分析は、問題が多い。ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドとアセトンの一部は検出されたが、高級アルデヒドは検出できなかった。
- 4) コック無しガスクロマトグラフ試料管を炭化水素の捕集に用いたが、接続部にシリコンゴムを用いたため、加熱追出し時にシリコンゴムからシランが発生し、ある特定成分の定量を妨害した。
- 5) 冷却捕集においては、積算流量計を用いて採気量を把握した。
- 6) テドラーバッグからクロロホルムをはじめ、微量ではあるが、数種の成分が検出された。したがって、使用に際しては、 N_2 ガスによる洗浄が不可欠であ

る。

B) 分析法

- 1) 低沸点高沸点までの炭化水素を一度に測定できる分離管として OV-101 カラムが最適であった。この大きな利点は、Apiezon L や SE-30 はカラム温度が 50 以上でないと使用できないのに対し、20 から使えること、また、その最高使用温度は、スクアランの 150 に対して 350 と高く、使用温度範囲が極めて広いことである。担体はクロモソルブ W が良かった。
- 2) 極性物質の分離にはポラパック Q-S カラムが適していた。
- 3) 直接法で測定値の最大値をおさえたいうえ、濃縮法で個別を分析することで、測定結果に確信が持てた。
- 4) 低級炭化水素の分離にはスクアラン / 活性アルミナが適している。特に極性物質を含む試料では、極性物質が活性アルミナに吸着されて流出せず、炭化

水素だけが極性物質の妨害なく分析できる。しかし，分析回数が増すとアルミナの失活により分離特性が変化する。

C) 分析結果

- 1) 検出された主な炭化水素はメタン，エチレン，アセチレン，およびプロピレンで，種類は少ない。いずれも暖機状態では減少した。
- 2) 未燃焼燃料の排出はエンジンが暖まっている場合には著しく減少した。
- 3) アルデヒドとしてホルムアルデヒド，アセトアルデヒド，アクロレインなどが検出された。これらの量は炭化水素濃度が高い条件で増えた。

参考文献

- 1) Amanatidis, G.T. and Angeletti, G, European Commission reaserach on aircraft impacts in the atmosphere, *Impact of aircraft Emissions upon the Atmosphere*, Proceedings of an International Colloquium Paris, pp. 51-55, 1996.
- 2) Schumann, U., AERONOX, Final report, EC, Brussels, EUR 16209 (1995).
- 3) Schumann, U., POLINAT, Final report, Air Pollution Research Report N ° 58, EC, Brussels, EUR 16987(1996).
- 4) Cottington, R. V., AEROTRACE- Measurement of Trace Species in the Exhaust of Aero Engines, *Impact of aircraft Emissions upon the Atmosphere*, Proceedings of an International Colloquium Paris, pp. 69-74, 1996.

付表 第 1, 第 2 運転サイクルにおける主要成分の排出

EXP.NO	(%)	EI(CO)	EI(HC*)	EI(NOx)	H ₂ O(%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	CO(ppm)	HC(ppm)	NO(ppm)	NOx(ppm)
I-1	0.207	19.59	0.18	3.59	2.83	2.80	16.28	276.9	5.0	29.0	30.9
I-2	0.156	21.91	0.23	4.27	2.14	2.11	17.35	234.3	4.9	25.2	27.8
I-3	0.150	16.01	0.61	5.52	2.05	2.04	17.51	164.5	12.4	31.3	34.5
I-4	0.181	8.15	0.17	7.33	2.48	2.47	16.82	100.9	4.3	49.8	55.3
I-5	0.239	2.83	0.08	10.38	3.25	3.24	15.56	46.0	2.7	93.2	102.6
I-6	0.304	3.63	0.07	15.19	4.13	4.12	14.22	75.1	3.0	172.4	191.0
I-7	0.273	3.27	0.07	13.32	3.71	3.71	14.86	60.7	2.7	134.0	150.6
I-8	0.168	7.81	0.17	6.87	2.30	2.30	17.10	90.0	3.9	41.1	48.2
I-9	0.157	17.67	0.19	4.35	2.14	2.12	17.30	189.4	4.1	26.0	28.4
I-10	0.199	17.88	0.16	3.66	2.71	2.69	16.42	242.3	4.3	26.3	30.2
I-11	0.191	20.91	0.25	3.48	2.60	2.57	16.56	271.7	6.5	24.6	27.5

EXP.NO	(%)	EI(CO)	EI(HC*)	EI(NOx)	H ₂ O(%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	CO(ppm)	HC(ppm)	NO(ppm)	NOx(ppm)
II-1	0.207	99.54	18.85	0.17	3.50	2.84	16.40	268.1	4.8	28.2	30.3
II-2	0.162	99.50	20.23	0.21	4.15	2.23	17.30	225.8	4.6	26.1	28.2
II-3	0.150	99.55	16.36	0.64	5.20	2.06	17.63	168.9	13.3	29.9	32.7
II-4	0.181	99.78	8.38	0.18	6.87	2.48	16.87	103.9	4.5	46.0	51.8
II-5	0.234	99.92	3.18	0.09	9.75	3.20	15.73	50.8	2.9	87.0	95.0
II-6	0.304	99.91	3.62	0.07	14.43	4.18	14.35	75.7	3.0	166.0	183.4
II-7	0.270	99.92	3.15	0.07	12.77	3.70	58.3	2.6	128.4	144.0	
II-8	0.168	99.79	8.26	0.18	6.51	2.31	17.10	95.3	4.1	39.5	45.7
II-9	0.168	99.60	16.08	0.17	4.12	2.29	17.10	184.7	3.8	26.0	28.8
II-10	0.191	99.55	18.17	0.16	3.67	2.60	16.61	236.7	4.2	25.1	29.1
II-11	0.184	99.47	21.41	0.26	3.53	2.51	16.77	269.1	6.6	24.0	27.0

: Equivalence ratio

: Combustion efficiency

* : as CH₂

航空宇宙技術研究所資料 728 号

平成 10 年 7 月 発行

発行所 科学技術庁航空宇宙技術研究所
東京都調布市深大寺東町 7 丁目 44 番地 1
電話 (0422) 47-5911 〒182-8522
印刷所 株式会社 東京プレス
東京都板橋区桜川 2 - 27 - 12

禁無断複写転載

本書(誌)からの複写, 転載を希望される場合は, 管理部 研究
支援課係にご連絡ください。

