

## 自動車排ガス中微量硫黄化合物の分析法の研究

Analysis of the Trace Concentration of Sulfur  
Compounds in Automotiv Exhaust

李 章 鎬\*・早 野 茂 夫\*

Jang Ho LI and Shigeo HAYANO

## 1. は じ め に

自動車排出ガス中の硫黄化合物（無触媒車では主として二酸化硫黄で触媒車では三酸化硫黄）の排出濃度はボイラー等の固定発生源に比べかなり低く、またガソリン車とディーゼル車でも燃料中の硫黄含有量が異なるため排ガス中の  $\text{SO}_x$  濃度も異なり通常前者が数10 ppmであるのに対して後者は約10倍前後高いと言われている。

自動車排出ガス中の有害成分のうち窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ )、一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC) の排出濃度が通常数1,000 ppmであるのに対して  $\text{SO}_x$  の濃度が相対的に低く、光化学スモッグとの関連がうすいところから自動車排ガス中の  $\text{SO}_x$  の測定法はこれまで比較的立ち遅れていた。

現在使用されている大気中の  $\text{SO}_2$  分析法には溶液導電率法<sup>1)</sup>が最も広く採用されており、その他パラロザニン法<sup>2)</sup>、クーロメトリ法、赤外線分析法<sup>3)</sup>、フレイム分析法<sup>4),5)</sup>等がある。溶液導電率法は、吸収液（硫酸酸性の過酸化水素溶液）に試料大気を通したときの吸収液の導電率の変化から、試料大気中に含まれる  $\text{SO}_2$  を測定する方法でありパラロザニン法では塩化第二水銀-塩化ナトリウム混合溶液 [ $\text{Na}_2(\text{HgCl}_4)$ ] に  $\text{SO}_2$  を吸収させて安定な錯塩としてパラロザニン-ホルマリン発色試薬と反応させ吸光度を測定する方法である。フレイム光度法 (FPD法) は水素炎の中に硫黄化合物を含有する試料大気が導入されると、その硫黄化合物が炎中で熱分解する際に近紫外域に、かなり強い発光現象が見られる。この光の強度を光電子増倍管によって測定し、試料中に含まれる硫黄化合物を測定する方法である。いずれも検出感度は0~数 ppm と低いが、妨害成分の存在が測定値に大きく影響を与える。

著者らは R. K. Stevens<sup>5)</sup> らが用いた方法の通りに自動車排ガス中に含まれる微量の硫黄化合物をガスクロマトグラフィで分離し、検出器に FPD法を用いて分析するとともに、硫黄含有量の異なる燃料を用いてエンジンの種々の操作条件における排ガス中の硫黄化合物の変化を検討したので報告する。

## 2. 試薬および装置

## 2-1 試 薬

本実験に用いた硫黄含有の燃料は市販のレギュラーガソリンに和光純薬工業製の特級チオフェン、ジメチルスルフィド、ジメチルスルホキシド、亜硫酸ジメチル、硫酸ジメチルを加えた。

## 2-2 装 置

2-2-1 燃料、エンジンオイル中の全硫黄量 (Total Sulfur以後 T. S. と略す) は東京科学精機製の酸素素炎式硫黄分析装置を用いた。

## 2-2-2 エンジン

自動車のモデルエンジンとして発電機用 HONDA EM 300 (55.4 cc)、HONDA E1200 (171cc)、YANMAR Diesel NSA 40c (269 cc) を用いた。

## 2-2-3 ガスクロマトグラフその他

ガスクロマトグラフ: 島津 GC 6A

試料導入装置: 島津ガスサンプラー

## 2-2-4 標準ガス発生器、標準ガス

スタンダードテクノロジー社製 SGGU12

製鉄化学製標準ガス  $\text{SO}_2$  5950 ppm, 19700 ppm  
 $\text{H}_2\text{S}$  6120 ppm

## 3. 実験方法

排ガスの分析は図1に示す方法で行った。サージタンク、丸型ノズル、ビュレットを利用して空燃比 (以後 A/F と略す) を測った。赤外線反射方法の回転計 (小野測器製 HT-430型) を用いてクランク軸よりエンジンの回転数を測定した。

燃料中の T. S. は酸素素炎式燃焼装置で硫黄化合物を  $\text{SO}_2$  とし、過酸化水素水で吸収、酸化し硫酸とした後ジ

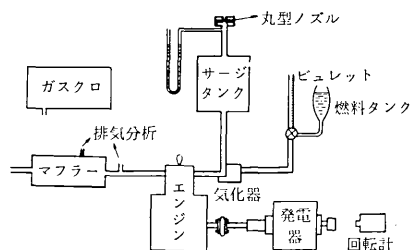


図1 排ガス分析装置の構成

\* 東京大学生産技術研究所 付属計測技術開発センター

メチルスルホナゾⅢを指示薬として過塩素酸バリウムで滴定して求めた。

排出ガスの導入には多量に含まれる水分の凝縮と硫黄化合物の吸着を防ぐため 1 m × 4 mm φ のテフロン管を用いてなるべくエンジンと分析器を接近させ、図 2 に示した流路切換コックにより計量された一定量がガスクロカラムに導入される。

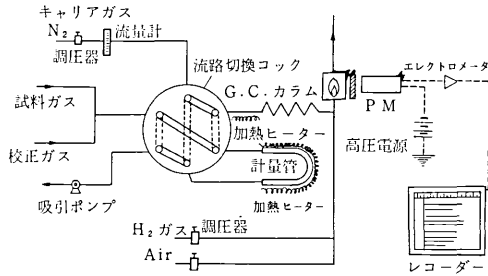


図 2 G.C.-FPD法による硫黄化合物の測定

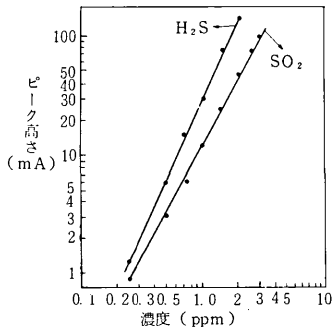


図 3 硫化水素、二酸化硫黄の検量線

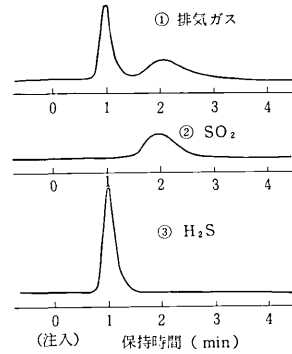


図 4 硫黄化合物のガスクロマトグラム

またガスクロマトグラフィーにより測定する場合の、最も重要な標準ガスによる検量線の作成には流量比混合法による標準ガス発生器を用いた。図 3 に示すように硫黄化合物 (H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>) の濃度とピーク高さの log - log プロットは直線になる。

ガスクロマトグラムの充てん剤はポリフェニルエーテル系の APS-1000、テフロンカラム 2 m × 4 mm φ、カラム温度 70°C、キャリアーガス流速 N<sub>2</sub> 60 ml/min、ガスサンプラーを 70°C の恒温にしカラムまでのステンレス管はリボンヒーターで 75°C に保った。検出器温度 180°C。図 1 の実験方法により排ガスを 5 ml 採集して分析した時のガスクロマトグラフを図 4 に示した。保持時間約 1 分に硫化水素 (H<sub>2</sub>S)、約 2 分に二酸化硫黄 (SO<sub>2</sub>) の吸収が現れ、その他の硫黄化合物は認められなかった。

3 種類の市販レギュラーガソリンを用いたがそれぞれの T. S. は 20, 30, 37 ppm でまたジーゼンエンジン用軽油の T. S. は 4150 ppm、エンジンオイルの T. S. は

表 1 \*HONDA EM 300 (55.4 cc) 排ガス中の硫黄化合物

回転比 (r. p. m.)	添加化合物	燃料中の全硫黄量	空燃比	排ガス中の硫黄化合物濃度 (ppm)		回転比 (r. p. m.)	添加化合物	燃料中の全硫黄量	空燃比	排ガス中の硫黄化合物濃度 (ppm)		
				H <sub>2</sub> S	SO <sub>2</sub>					H <sub>2</sub> S	SO <sub>2</sub>	
3000	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	124 (ppm)	13.9	0.25	3.4		(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> SO	122 (ppm)		0.71	7.22	
				0.18	3.7					0.65	7.22	
				0.18	3.4					0.73	7.22	
		213		0.29	8.0		234			0.66	10.10	
				0.29	8.1					0.78	10.78	
				0.35	8.9					0.94	9.78	
		380		0.78	11.0		340			1.12	16.05	
				0.99	11.6					1.18	16.40	
				1.00	11.7					1.24	16.40	
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	171		0.62	6.5		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	97			0.59	5.39
				0.66	6.6						0.59	5.04
				0.75	6.7						0.59	4.59
		225		0.87	9.6		190			0.62	7.80	
				0.87	8.4					0.75	8.30	
				0.75	9.4					0.72	7.57	
		386		0.97	11.5		322			0.70	10.55	
				1.18	12.6					0.92	11.35	
				1.05	12.6					0.93	11.40	
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	130		0.60	5.9							
				0.66	5.3							
				0.64	5.8							
		234		0.59	8.9							
				0.83	9.4							
		519		0.18	16.6							
				0.89	17.2							

表2 \*HONDA EM 300 (55.4cc) 排ガス中の硫黄化合物

回転比 (r. p. m.)	添加化合物	燃料中の 全硫黄量	空燃比	排ガス中の硫黄化合物濃度		回転比 (r. p. m.)	添加化合物	燃料中の 全硫黄量	空燃比	排ガス中の硫黄化合物濃度	
				H <sub>2</sub> S (ppm)	SO <sub>2</sub> (ppm)					H <sub>2</sub> S (ppm)	SO <sub>2</sub> (ppm)
2150		30 (ppm)	11.8	0.32	0.16		(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> SO	122 (ppm)		1.65	1.03
				0.35	0.12					1.51	0.89
				0.31	0.13					1.47	0.92
	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	124		1.18	1.03			234		2.50	2.87
				1.18	0.89					2.37	2.87
				1.06	0.92					3.36	2.75
		213		1.63	1.72			340		3.07	5.22
				1.77	1.82					3.31	6.20
				1.65	1.95					3.18	6.99
		380		2.95	4.47		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	97		1.36	0.47
				2.71	5.50					1.30	0.45
				2.89	5.85					1.16	0.45
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	171		1.42	0.34			190		1.83	0.87
				1.36	0.37					1.94	0.88
				1.30	0.45					1.83	1.15
		225		1.77	1.43			322		4.14	3.32
				1.65	1.83					4.36	3.90
				1.84	1.83					4.36	3.10
		386		2.83	5.16						
				2.95	5.04						
				2.42	3.84						
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	130		1.36	0.33						
				1.47	0.29						
				1.49	0.26						
		234		2.33	1.28						
				2.30	1.46						
				2.30	0.92						
		519		4.83							
				4.60	8.02						

4204 ppmであった。

初めにEM 300のエンジンを用い、A/F 13.9、回転比3000 r. p. m. で負荷をかけずに30 ppmのガソリンにチオフェン(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S)、ジメチルスルフィド(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S、ジメチルスルホキシド(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO、亜硫酸ジメチル(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>SO、硫酸ジメチル(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を少量加え、それぞれT. S. が97~519 ppmの3種類の燃料を用いて運転した時の結果を表1に示した。排出ガス中の硫黄化合物はH<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>でH<sub>2</sub>Sが0.2~1.2 ppm、SO<sub>2</sub> 3~17 ppmと高い値を示す。表1をグラフにした図5

から分るように燃料中のT. S. の増加に従ってH<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>も増加する。

同様な実験を回転比2150 r. p. m. A/F 11.8で行った場合表2に示す様にH<sub>2</sub>Sが0.2~5 ppmと増加するのに比べSO<sub>2</sub>では0.1~4 ppmと逆に減少する。表2をグラフにしたものが図6である。つぎにE 1200のエンジンを用いた場合の結果を表3に示した。排ガス中のH<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>はエンジンの回転数よりむしろA/Fに強く影響される。即ちA/Fの減少により空気が不足する条件下で硫黄化合物が十分に酸化されずにSO<sub>2</sub>が減少し、H<sub>2</sub>Sが

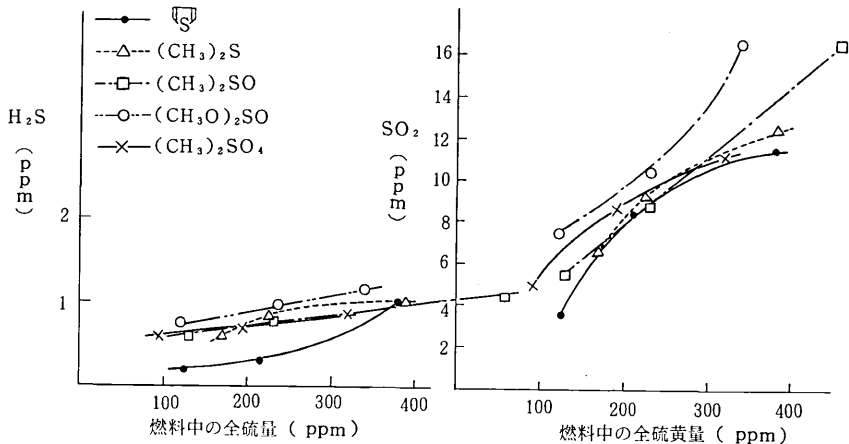


図5 排ガス中のH<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub> (HONDA EM 300, A/F 13.9)

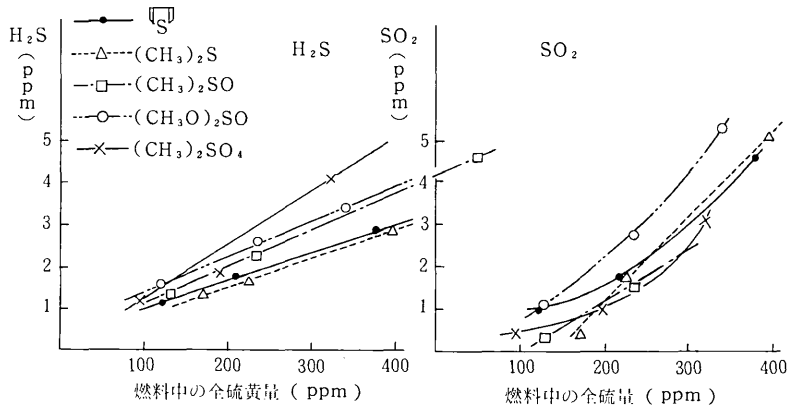


図6 排ガス中のH<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> (HONDA EM 300, A/F 11.8)

表3 \*HONDA E 1200 (171cc) 排ガス中の硫黄化合物

燃料中の全硫黄量	回転比	空燃比	排ガス中の硫黄化合物濃度 H <sub>2</sub> S (ppm) SO <sub>2</sub> (ppm)		燃料中の全硫黄量	回転比	空燃比	排ガス中の硫黄化合物濃度 H <sub>2</sub> S (ppm) SO <sub>2</sub> (ppm)			
84 ppm	1500	17.3	<0.10	2.98	84 ppm	1500	9.1	1.21	1.08		
			<0.10	2.96				1.17	1.08		
			<0.10	3.15				1.24	1.12		
	2000	14.5	0.10	0.10		2.76	2000	10.4	10.4	1.52	0.46
				0.10		2.76				1.52	0.46
				0.10		2.75				1.52	0.46
	2500	15.7	<0.10	<0.10		2.75	2500	12.3	12.3	0.71	0.34
				<0.10		2.71				0.71	0.34
				<0.10		2.77					
	3000	17.3	<0.10	<0.10		2.72	3000	13.2	13.2	0.33	0.46
				<0.10		2.80				0.40	0.68
				<0.10		2.76				0.40	0.94

が増加するものと思われる。

燃料中の T. S. に対する H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>の排出は亜硫酸ジメチルが比較的高く、チオフェンで低い。硫黄分をまったく含まないイソオクタンを燃料に用いると 1000r.p.m. 付近で H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>の排出はなく 2000 ~ 3000 r.p.m. にかけてわずかに H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> が現れるがいずれも 0.1 ppm 以下である。これはエンジンオイルがシリンダー内に入り燃焼されるものであるがその燃焼は極く少ないものと思われる。

一方ディーゼルエンジンの場合表 4 に示したように H<sub>2</sub>S の排出はなく 1000 ~ 3000 r.p.m. でそれぞれ 40 ~ 50 ppm の SO<sub>2</sub>を検出した。この場合はガソリンエンジンに比べかなり A/F が高く空気が過剰なために燃料中の硫黄化合物が SO<sub>2</sub>まで酸化されるためであろう。

本研究は無触媒車から発生する二酸化硫黄の分析法の検討を主体としたものであるが、これに引きつづき触媒車から発生する三酸化硫黄の分析法の研究を行う予定である (本研究に協力された研究生松本徹君に感謝いたします)。(1977年 8月29日受理)

参 考 文 献

1) JIS B 7952 大気中の二酸化硫黄自動計測器

表4 \*YANMAR Diesel NSA 40C (269cc) 排ガス中の硫黄化合物

燃料中の全硫黄量	回転比 (r.p.m)	空燃比	排ガス中の硫黄化合物濃度 H <sub>2</sub> S (ppm) SO <sub>2</sub> (ppm)		
4150 ppm	960	68.8	-	45.55	
			-	46.67	
			-	44.03	
	1330	72.9	72.9	-	42.51
				-	40.24
				-	44.79
				-	44.79
	1700	76.0	76.0	-	41.75
				-	43.65
				-	43.65
2050	80.4	80.4	-	41.37	
			-	43.65	
			-	43.65	
2520	72.3	69.8	-	43.65	
			-	37.96	

JIS B 7952 大気中の二酸化硫黄自動計測器の解説

2) P. W. West, G. C. Galke : *Anal. chem.*, **28**, 1816 (1956), 柳沢, 光沢, 森 *分析化学* **17**, 580 (1968)  
 3) JIS K 0151 赤外線ガス分析計  
 4) 電力中央研究所 研究報告 第9報  
 5) R. K. Stevens, A. E. O'Keefe : *Anal. Chem.* **42**, 143 A (1970), R. K. Stevens, J. D. Mulik, A. E. O'Keefe, K. J. Krost : *ibid.*, **43**, 827 (1971)