

# Product Introduction

新製品紹介

## 中赤外レーザ吸光法自動車排ガス分析計QL-N2O

Laser Spectroscopic Motor Exhaust Analyzer QL-N2O

原 健児

Kenji HARA

近年、亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)は気候変動に大きな影響を与える温暖効果ガスとして注目されている。米国運輸省は米国環境保護庁とともに軽量車および重量車用エンジンからのN<sub>2</sub>O排出量の規制を開始した。これまでのCO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>等の規制と同様に、N<sub>2</sub>O排出量の測定においても希釈サンプリング装置を使用することが定められており、サブppmオーダーの低濃度の測定が求められている。この規制に対応するために、エンジン排ガス測定装置MEXA-ONEの1分析計として組み込み可能なガス分析計QL-N2Oを開発した。QL-N2Oは、量子カスケードレーザを用いており、数十ppbオーダーの極低濃度のN<sub>2</sub>Oを測定可能な分析計である。

Nitrous Oxide (N<sub>2</sub>O) emission reduction has gained large prominence recently due to its contribution to the climate change as a greenhouse gas. The United States Environment Protection Agency together with the United States Department of Transport has already regulated the N<sub>2</sub>O emissions from Light-Duty Vehicles and Heavy-Duty Engines. N<sub>2</sub>O measurement should be done from sample storage bags. Performance requirement of the analyzer is to be able to measure N<sub>2</sub>O gas concentration of sub-ppb order. N<sub>2</sub>O gas analyzer, QL-N2O has been developed as one analyzer for integrated to MEXA-ONE. QL-N2O is utilizing Quantum Cascade Laser and this analyzer can measure N<sub>2</sub>O concentration of ten ppb order.

### はじめに<sup>[1]</sup>

自動車からの排ガスに含まれる窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)は、以前より排ガス規制の対象となっている。世界的な環境意識の高まりもあって、自動車排ガス規制はさらに強化される流れにあり、NO<sub>x</sub>排出量もさらなる削減が求められている。そのため、ガソリン車・ディーゼル車を問わず、さまざまなNO<sub>x</sub>後処理装置が活発に研究・開発されている。このような後処理装置の評価には、NO<sub>x</sub>としての一酸化窒素(NO)・二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)だけでなく、亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)・アンモニア(NH<sub>3</sub>)といったその他の窒素化合物の測定も要求される。たとえば、ディーゼル重量車では、選択触媒還元(SCR)法の一つである尿素注入SCRがすでに実用化されているが、このシステムでは、注入する尿

素水の量を最適化するためにNH<sub>3</sub>の測定が重要となる。実際、欧州では、SCR装着車からのNH<sub>3</sub>排出に対し、すでに濃度規制が導入されている。この規制値は、「Euro VI」といわれる次期規制で、今後さらに強化されることが決定している。一方、米国では、温室効果ガス(GHG)の一つとしてN<sub>2</sub>Oの排出量の規制または報告義務化が決まるなど、N<sub>2</sub>O計測のニーズが高まっている。

N<sub>2</sub>Oは大気中に300 ppb程度自然に存在する微量ガスで、これは窒素分子を除いて最も一般的な対流圏窒素種である。安定した分子であるため、存在期間が非常に長く、130~170年と言われている<sup>[2]</sup>。N<sub>2</sub>Oは二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)よりも赤外線を吸収しやすいため、N<sub>2</sub>Oが地球の温暖化に大きく影響する可能性がある<sup>[3]</sup>。米国運輸省(DOT)と

環境保護庁(EPA)は、国家プログラムとして軽量車(LDV)からの $N_2O$ 排出量を規制している。LDVからの $N_2O$ 排出量は、0.010 g/mileに制限されている<sup>[4]</sup>。またLDVにおける、 $N_2O$ 計測はバッグサンプリング法を使用することが義務付けられている。EPAは重量車用エンジン(HDE)に対しても、0.10 g/bhp-hrの排出規制を最終決定している<sup>[5]</sup>。最新の $N_2O$ 規制は2017年式のディーゼルエンジンから適用され、通常、HDEからの排ガスは、バッグサンプリングではなく実排ガスもしくは希釈排ガスの直接測定になる。それゆえ、LDVおよびHDEの両方の規制に対応するために、希釈排ガスのバッグ測定および連続測定が可能な分析計が必要とされる。これらの規制値を精度よく算出するためには、少なくとも50 ppbの濃度差が測定できなければならない。

$N_2O$ の計測原理として、非分散赤外吸収法(NDIR)フーリエ変換赤外吸収法(FTIR)、ガスクロマトグラフ法(GC)などが一般的に使用されている。これらはいずれも実績のある分析計ではあるが、現在の $N_2O$ の規制に対する計測要求に対しては感度・干渉影響など、必ずしも最適とはいえない点があるのも事実である。そのため2011年に感度・干渉影響等の向上が見込まれるレーザーを使用した赤外分光法がEPAの規制における使用可能計測原理に定義された。自動車排ガス中の超低濃度 $N_2O$ を測定するために、中赤外量子カスケードレーザー分光法(QCL-IR)を用いた自動車排ガス測定装置MEXA-1100QL-N2Oを2012年に開発した<sup>[6]</sup>。このMEXA-1100QL-N2Oは単独もしくは自動車排ガス測定装置MEXA-7000と統合し使用する装置であり、EPAによるGHG規制対応の分析計として40 CFR Part 1065/1066の規定に準拠している。本稿で紹介する中赤外レーザー吸光法自動車排ガス分析計QL-N2OはMEXA-1100QL-N2Oのガス分析部を用い、エンジン排ガス測定装置MEXA-ONEへの統合し、規制要件に対応した1分析計として開発したものである。

## 測定原理

量子カスケードレーザー(QCL)は、比較的最近実用化され始めた新しい方式のレーザーで、従来のダイオードレーザーでは実現できなかった中赤外光の発振が可能である。QCL-IRは、この中赤外レーザーを光源とし、レーザー自体の性質を利用して微小領域で波長をスキャンする赤外分光法である。

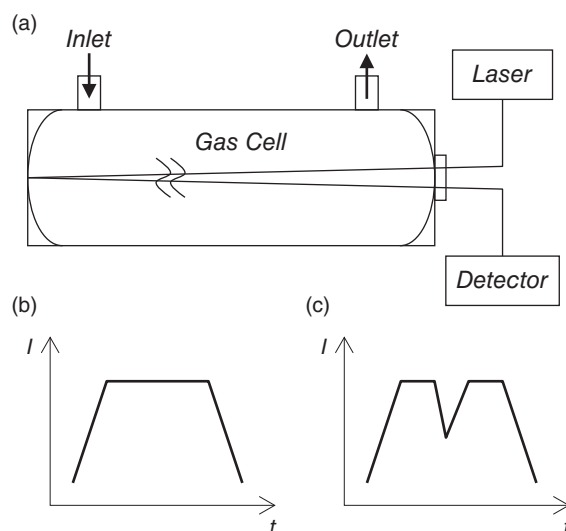
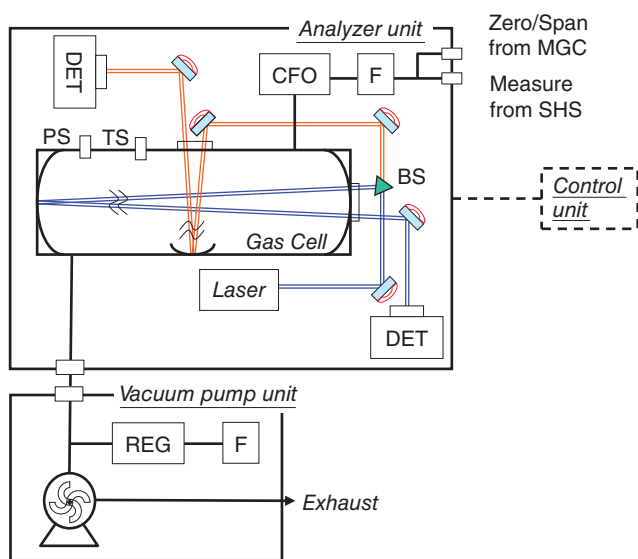


Figure 1 Principle of QCL-IR

Figure 1に、QCL-IRのイメージ図を示す。サンプルガスの流れている測定セルにQCL素子から発振されるレーザー光を照射し、検出器でセルを透過した後の強度をモニターする。QCL素子は一定間隔の電流パルスによりレーザー光を発振しており、一回のパルスごとにFigure 1b, 1cのような出力波形(時間vs赤外光透過強度)がモニターされる。ここで、パルス電圧が印加されている間、QCL素子の温度が上昇し、この上昇に影響されて発振波長が微小領域内で変化する。この現象はパルスごとに繰り返されるため、レーザーの発振波長は一回のパルス内で一定範囲をスキャンする形になる。すなわち、Figure 1b, 1cのようなパルスごとの検出波形は、「波長vs赤外光透過強度」に変換することができる。QCL-IRでガス成分濃度を定量するには、対象成分の吸収ピークの波長がこのスキャン範囲内に入るように中心波長を調整した素子を使用する。選択する対象成分の吸収ピークは、干渉成分の吸収ピークと極力重ならないことが望ましい。このような波長範囲の素子にて、セル中にサンプルガスが流れている場合(Figure 1c)の波形を採取し、あらかじめ採取しておいたゼロガス波形(Figure 1b)との強度比を対数に変換して、該当範囲の吸光度スペクトルを得る。吸光度は濃度に比例するというランバート・ベールの法則に基づき、このスペクトルから対象成分の濃度を計算する。また、実際のスペクトル強度は温度・圧力に影響されるため、その影響の補正も行う。QCL-IRは、中赤外領域に吸収を持つ多くの化合物の定量に応用できる可能性がある。さらに、減圧セルと組み合わせることにより極めて高分解能のスペクトルが得られることから、成分間の干渉も最小限に抑えられると期待される。



F: Filter                      PS: Pressure Sensor  
 CFO: Orifice                TS: Temperature Sensor  
 DET: Detector              REG: Vacuum Regulator  
 BS: Beam Splitter

Figure 2 Block diagram of QL-N20

### 分析計の構成

Figure 2に、QL-N20のブロック図を示す。レーザー光はビームスプリッターで分岐され、セル内に構成された短(0.8 m)・長(30 m)の2通りの光路を経由して検出器に導かれる。セル内に存在する同じサンプルガスに対し、長光路側ではより強い吸収が観測されるため、低濃度の検出に使用する。一方、短光路側は、高濃度時にも光吸収量が飽和しにくく、高濃度の測定に有利である。長光路では0.5~5 ppmレンジ、短光路では20~200 ppmレンジが実現可能である。このように、2種類の光路長で同時にスペクトルを採取することにより、低濃度から高濃度までの広い濃度範囲が測定可能である。なお、検出器には、常温動作型のMCT半導体赤外検出器を使用している。

サンプルガスは、前処理フィルタと臨界流量オリフィスを通してガスセルに導入される。臨界流量オリフィスは、ガス流量を一定に制御する働きがあり、セル下流の真空ポンプと組み合わせることで、セル内を約25 kPa(絶対圧)に維持する。一般に、光路を減圧状態にすると、吸収ピーク形状がよりシャープになる効果がある。そのため、共存する他成分とのスペクトル分離がしやすくなり、干渉影響の低減に有利になる。

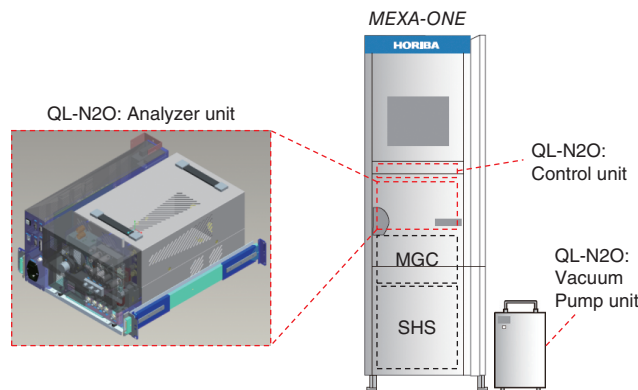


Figure 3 MEXA-ONE with QL-N20

QL-N20はMEXA-ONEの1分析計であるため、ガスを分析するための必要最小限のユニットで構成されており、19インチラックに搭載して使用する。校正用ガスおよびサンプルガスの供給はMEXA-ONEのマルチガスコントローラ(MGC)およびサンプルハンドリングシステム(SHS)を使用する(Figure 3)。

### 装置性能

#### ノイズ・検出感度

QL-N20ではノイズを2倍の標準偏差( $2\sigma$ )で定義しており、Zero点での基準は10 ppb以下である。Figure 4にN<sub>2</sub>O 10 ppbからZero(N<sub>2</sub>)ガスへ切り替えた際の結果を示す。Zeroガス供給時のデータから $2\sigma$ を計算すると0.5 ppbであった。また10 ppb濃度の際の $2\sigma$ は0.8 ppbであり、10 ppbの濃度差が明確に判別できることがわかる。

#### 目盛精度・直線性

QL-N20は5 ppmおよび200 ppmの2レンジにおいて、21点の分割点で濃度補正を行い、補正後の直線性を切片・

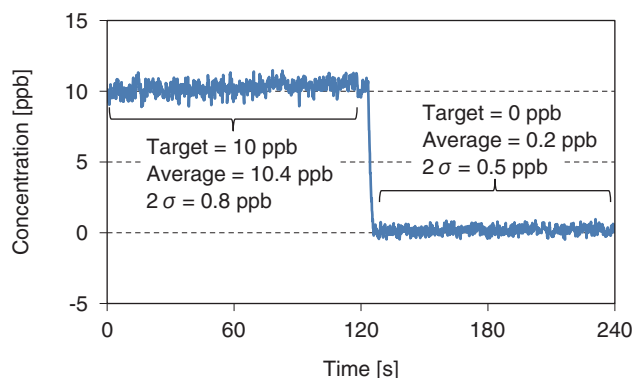


Figure 4 Noise and detection limit

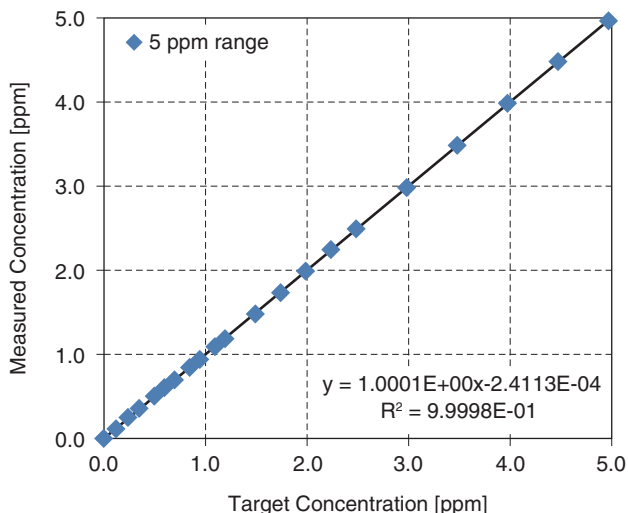


Figure 5 Corrected linearization curve at 5 ppm range

傾き・決定係数( $R^2$ )の規格にて検査を行っている (Figure 5)。

Figure 6に $N_2O$ の大気中濃度レベルでの測定結果を示す。ガス分割器を用いて600 ppbのボンベガスから300 ppbおよび306 ppbのガスを作成し、測定を行った。それぞれの平均測定濃度は299.8 ppbおよび306.3 ppbであり、 $2\sigma$ は0.5 ppbおよび0.6 ppbであった。これより大気濃度レベルの $N_2O$ が高精度で測定可能であることがわかる。

### 干渉影響

QL-N2Oでは4.7  $\mu m$ 付近の $N_2O$ 吸収ピークを用いて濃度計算を行っている。この4.7  $\mu m$ 付近には $CO_2$ および $H_2O$ の吸収ピークがあるため、これらのガスの干渉影響を受ける可能性がある。しかし、本分析計では $CO_2$ および $H_2O$ の吸収ピークの影響を最小化しており、これらの干渉影

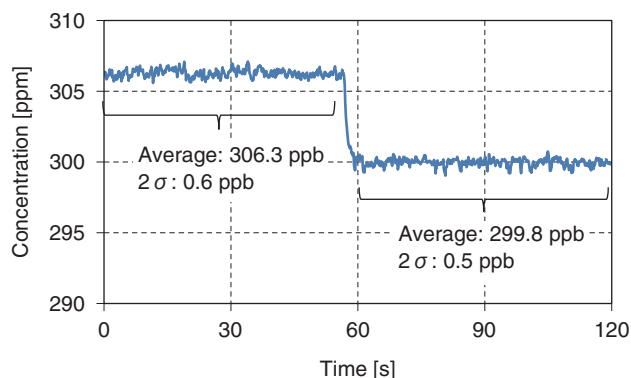


Figure 6 Measurement resolutions at atmospheric  $N_2O$  concentration

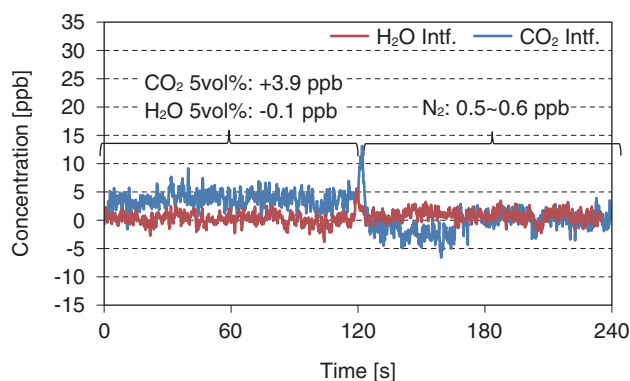


Figure 7 Interference test of  $CO_2$  and  $H_2O$

響の仕様は $\pm 10$  ppb以内である。Figure 7に $CO_2$ および $H_2O$ 干渉影響試験結果を示す。干渉影響は干渉成分ガス( $CO_2$ または $H_2O$ )を流した際の濃度平均値とZeroガス時の濃度平均値の濃度差にて判定した。 $CO_2$ 干渉は+3.3 ppb,  $H_2O$ 干渉影響は-0.6 ppbとなった。

QL-N2Oと同じ分析部(MEXA-1100QL-N2O)を用いて行った干渉影響試験の結果をFigure 8に示す。この試験は一般財団法人日本自動車研究所(Japan Automobile Research Institute)にて実施した結果を提供いただいたものである。この試験では5種類のガス( $N_2O$ ; 100~200 ppm,  $CO$ ; 100~250 ppm,  $H_2O$ ; 2.0~2.5%,  $CO_2$ ; 1.5~4.5%)をバッグ内にサンプリングし、その際 $N_2O$ の濃度を0.4~1 ppmの間で変化させたサンプリングバッグを6つ作成した。この6つのサンプリングバッグ内の $N_2O$ 濃度をGC-ECDとMEXA-1100QL-N2Oで比較測定した結果、傾き1.0055, 切片0.0008と非常に高い相関が得られている。

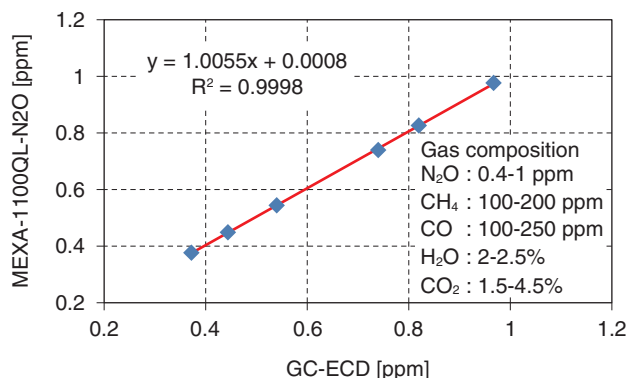


Figure 8 Correlation with GC-ECD in JARI(Standard gases)



## まとめ

以上、本稿では、中赤外レーザー吸光法自動車排ガス分析計QL-N2Oの概要を紹介した。QL-N2OはMEXA-1100QL-N2Oで実現した性能をそのままにMEXA-ONEの1分析計として組み込むことが可能となった。以下に特徴をまとめる。

### (1)高感度計測

- ・ 10 ppb濃度レベルまで測定可能
- ・ 大気濃度レベルでの測定分解能は6 ppb以下

### (2)広い測定可能範囲

- ・ 10 ppb(検出下限)~200 ppm(最大測定レンジ)

### (3)低干渉影響

- ・ CO<sub>2</sub>及びH<sub>2</sub>Oからの干渉影響は±10 ppb以内

## おわりに

本装置によって、MEXA-ONEのアプリケーションが拡充できた。この装置が米国EPAによるGHG規制対応の分析計として活用され、地球環境問題解決に貢献できれば幸いである。

## 参考文献

- [1] 原健児, Montajir RAHMAN, “中赤外レーザー吸光法分析装置を用いた自動車排ガス中N<sub>2</sub>Oの測定”, *Readout*, **40**, 34(2013)
- [2] Ballantyne, V., Howes, P., and Stephanson, L., “Nitrous Oxide Emissions from Light Duty Vehicles,” SAE Technical Paper 940304, 1994, doi: 10. 4271/940304.
- [3] IPCC/UNEP/OECD/IEA. Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Paris: Intergovernmental Panel on Climate Change, United Nations Environment Programme, Organization for Economic Co- Operation and Development, International Energy Agency(1997)
- [4] Environmental Protection Agency”, Electronic Code of Federal Regulation, Title 40, Parts 85, 86, 600, 1033, 1036, 1037, 1039, 1065, 1066, and 1068.
- [5] Environmental Protection Agency”, Electronic Code of Federal Regulation, Title 49, CFR Parts 523, 534, and 535.
- [6] Montajir, R., “Development of an Ultra-Low Concentration N<sub>2</sub>O Analyzer Using Quantum Cascade Laser (QCL),” SAE Technical Paper 2010-01-1291, 2010, doi: 10. 4271/2010-01-1291.



### 原 健児

Kenji HARA

株式会社 堀場製作所  
開発本部 アプリケーション開発センター  
エネルギーシステム計測開発部  
博士(理学)