

# Readout

HORIBA Technical Reports

創刊記念号 地球環境をはかる

July 1990 ■ No.1

---

デュアルクロスモジュレーション方式を用いた  
ガス分析計と大気汚染監視用測定器への応用

Gas Analyzer for Monitoring Air Pollution  
Using Dual-Cross-Modulation Method

嘉田教夫

Norio KADA

(Pages 40-46)

---

株式会社 堀場製作所



デュアルクロスモジュレーション方式を用いた  
ガス分析計と大気汚染監視用測定器への応用Gas Analyzer for Monitoring Air Pollution Using  
Dual-Cross-Modulation Method嘉田 教夫  
Norio Kada

## 要 旨

大気中に微量に存在する炭化水素や窒素酸化物の濃度を測定することは、二酸化炭素やフロンガスの測定と同様に、地球環境の保護の面からますます重要となっている。欧米では、長期の連続測定に適した大気中の微量ガス分析技術としてCLD法やFID法などの乾式法が採用されており、当社では早くから乾式法による大気汚染監視用のガス分析計を開発・製品化してきた。今回、高精度かつ安定な測定方法として評価の高いクロスモジュレーション方式をさらに発展させたデュアルクロスモジュレーション方式のガス分析計を開発した。本方式は、多成分の同時測定が可能であり、とくに原理的にゼロドリフトフリーな測定方式であるなどの多くの特長を持っている。本稿では、大気汚染監視用炭化水素計（APHA-350E）および大気汚染監視用窒素酸化物計（APNA-350E）を中心として、デュアルクロスモジュレーション方式のガス分析計の動作原理と特長を述べる。

## Abstract

From the point of view of global environmental protection, the measurement of the minute amounts of atmospheric concentrations of hydrocarbons and nitrogen oxides has become as crucial as the measurement of carbon dioxide and freon gases. In Europe and America, dry methods, which are suited for continuous measurements over a long period (e.g. CLD and FID methods) are used as analysis techniques for minute amounts of gases in air.

Horiba has been developing and marketing gas analyzers for monitoring air pollution using these dry methods since our early involvement in this area. Now, we have developed new types of gas analyzers using the dual-cross-modulation method. This technique is an outgrowth of the cross-modulation method, a dry measurement method characterized by high stability and accuracy.

The dual-cross-modulation method allows the simultaneous measurement of several components. Its underlying principle affords many advantages, in particular the ability to conduct drift-free measurements. This paper discusses the underlying principle and futures of these new gas analyzers using the dual-cross-modulation method, with special reference to our Model APHA-350E hydrocarbon analyzer and our Model APNA-350E NO<sub>x</sub> analyzer for monitoring air pollution.

## 1. はじめに

窒素酸化物や炭化水素は、自然界からの発生以外に、固定発生源（燃料の燃焼、金属表面処理工程、無機および有機化学反応工程などを伴った工場やビル）や、移動発生源（ガソリン車やディーゼル車および航空機）からも放出されており、またその濃度は刻々と変化している。従って自然環境の保護の観点から、これらのガスの濃度を精度よくかつ連続して測定する必要がある。

そこで大気中の微量ガス分析技術として実績のあるクロスモジュレーション方式を発展させたデュアルクロスモジュレーション方式を開発した。本稿では開発したこのガス分析技術と今後の展開について述べる。

## 2. 従来の測定技術

### 2.1 窒素酸化物の測定

一般に窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) は  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}_5$  など各種のものが含まれるが、大気中には  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  が殆どである。

$\text{N}_2\text{O}$  は自然界からの発生以外に燃焼過程や脱硝過程からの生成が指摘されており、近年地球温暖化の要因の一つに上げられているが、大気中に存在する濃度でとくに人体に影響すると懸念されているものとしては  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  であり、現在環境基準として  $\text{NO}_2$  の1時間値の1日平均値が  $0.04 \sim 0.06 \text{ ppm}$  以下と定められている。

測定方式としては現在、国内ではザルツマン法<sup>3),4),5)</sup>と呼ばれる湿式吸収法が用いられているのに対し、海外では化学発光法 (Chemiluminescence 法)<sup>6)</sup>を基本とした乾式法が採用されている。湿式吸収法は基本的にはバッチ測定 (1時間平均) の間欠法であり、連続した瞬時値が得られない欠点がある。一方、乾式法は連続測定が可能であり、また測定装置の保守が容易であるなどの長所がある。

図1<sup>6)</sup>および図2<sup>7)</sup>に化学発光法による窒素酸化物自動計測器の基本的な構成例を示す。いずれの場合もまず  $\text{NO}_x$  ( $=\text{NO}+\text{NO}_2$ )、 $\text{NO}$  のそれぞれの濃度を測定し、両者の差量として  $\text{NO}_2$  を求めている。しかし、図1の方式では  $\text{NO}_x$  と  $\text{NO}$  を交互に測るために、サンプル中の  $\text{NO}_x$  や  $\text{NO}$  の濃度が急激に変化した場合には、 $\text{NO}_2$  の測定値が大きく変動し、結果的に測定誤差が生じることになる。一方、図2の方式では  $\text{NO}_x$ 、 $\text{NO}$  をそれぞれ個別の検出部で同時に測定するので、上で述べたような測定誤差は生じない。しかし、検出部が2つ必要となるために、検出部の感度差が生じたり、測定装置が割高になる欠点がある。

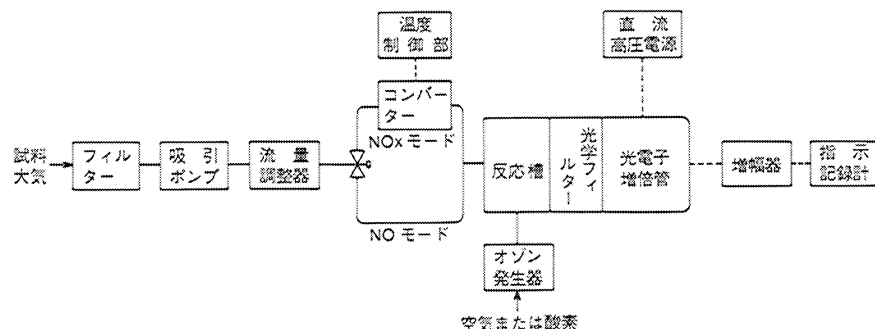


図1 窒素酸化物自動計測器 (化学発光法) 構成の一例  
Typical configuration of the automatic measuring system for the nitrogen oxides using the chemiluminescence method

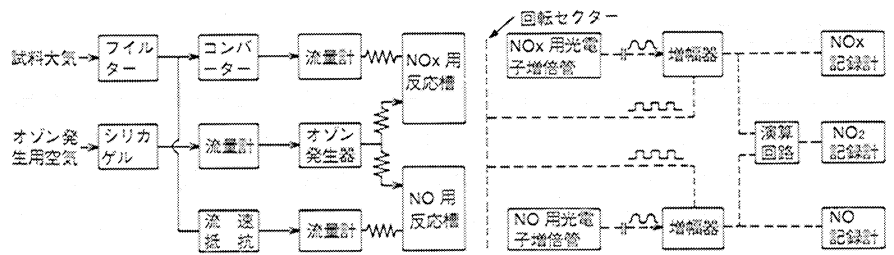


図2 窒素酸化物自動計測器（化学発光法）構成の他の例（NO、NO、NOxの3成分同時連続測定の場合）  
Another configuration of the automatic measuring system for nitrogen oxide using the chemiluminescence method (the simultaneous measurement of NO, NO<sub>2</sub>, and NO<sub>x</sub>)

## 2.2 炭化水素の測定

大気中に存在する炭化水素は非常に多くの種類があるが、測定の断面からはCH<sub>4</sub>とそれ以外の炭化水素(NMHC：非メタン炭化水素)とに分類され、これら両者を含めたものとして全炭化水素(THC)と呼んでいる。CH<sub>4</sub>はN<sub>2</sub>Oと同様に温暖化現象の一因に上げられているが、化学的には安定した物質である。またNMHCは反応性の高い物質を含んでいるが、環境基準は依然定められていない。

これらの炭化水素の測定方式<sup>8)9)</sup>は、検出器として水素炎イオン化検出器(Flame Ionization Detector：FID)を用い、前処理にはガスクロマトグラフィーや選択燃焼法を用いている。これらの方式はバッチ測定であったり、差量としてNMHC(=THC-CH<sub>4</sub>)を求めているために、前に述べた窒素酸化物の測定の場合と同様の問題がある。

このような問題を解決するために、従来のクロスモジュレーション方式を発展させたデュアルクロスモジュレーション方式を開発したので、以下に述べる。

## 3. デュアルクロスモジュレーション方式

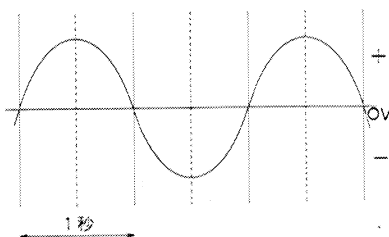
### 3.1 基本原理

クロスモジュレーション方式は、サンプルガスと被測定成分を含まないリファレンスガスを、ロータリーバルブを介して交互に検出部に導入する方式である。このロータリーバルブでのガスの切り替えは通常1 Hz程度の周期で行われる。

図3に示すように、サンプルガス中に被測定成分を含んでいる場合は、検出器からはその濃度に応じた信号が発生する。即ち、1 Hzでガスを切り換えた場合、1 Hz交流信号が得られ、さらにこの信号を整流することにより被測定成分に対応した直流信号が得られる。一方、サンプルガス中に被測定成分を含んでいない場合には交流信号はゼロとなる。このようにクロスモジュレーション方式は、サンプルガスとリファレンスガスとの物理量(吸収、発光、電流など)の差だけを交流信号として取り出し、それ以外の直流成分の信号は除かれるために、検出器の感度にドリフトがあっても結果的にはドリフトのない、非常に安定した信号が得られることになる。このことがクロスモジュレーション方式が原理的にゼロドリフトフリーと言われるゆえんである。

デュアルクロスモジュレーション方式は、複数の被測定成分を測定する場合、それぞれの成分を異なった周波数(例えば1 Hz、2 Hz、...)で切り換えて検出部に導入する。したがって得られる信号はその切り換えに同期して1 Hz、2 Hz、...となる。これらの信号を周波数分離し、それぞれを整流すると、複数の被測定成分に対応した信号が同時に得られ、しかもゼロドリフトフリーの特長も確保できることになる。

(A) サンプルガス中に目的とする測定成分を含んでいる場合  
When the component to be measured is found in the sample gas:



(B) サンプルガス中に目的とする測定成分を含んでいない場合  
When the component to be measured is not found in the sample gas:

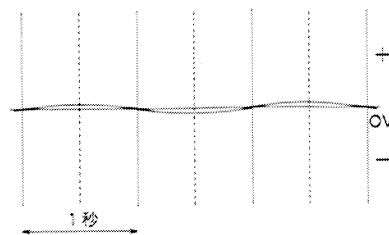


図3 クロスモジュレーション法における検出器の信号波形  
Signal waveforms from the detector in the cross-modulation method

以下に大気汚染監視用炭化水素計（APHA-350E）を例として、デュアルクロスモジュレーション方式を具体的に説明する。

(1) サンプルガスの分離

APHA-350Eは、THC、CH<sub>4</sub>の2成分を直接測定し、さらに両者の差からNMHCを求め、計3成分を同時に測定するデュアルクロスモジュレーション方式の大気汚染監視用炭化水素計である。

図4にサンプルガスを導入するところから、検出部へ導くまでのフローシートを示す。サンプルガスは、直接FIDに導かれてTHCを測定するラインと、選択燃焼方式の触媒（Non-Methane Cutter; NMC）を通過させた後FIDに導きCH<sub>4</sub>を測定するラインとに分離される。ここで使うNMCは、サンプルガスの中からCH<sub>4</sub>を除く総ての炭化水素を燃焼し、CH<sub>4</sub>のみを通過させるためのものである。

さらに、THCラインでのガスの置換速度の方がCH<sub>4</sub>ラインでの置換速度より速いために、応答速度の差が生じる。このためにサンプルガスの濃度が急激に変化した場合にはNMHCの指示に過渡応答が生じることになる。そこで、THCラインにバッファタンクを設け、THCとCH<sub>4</sub>の両ラインの応答差を無くし、過渡応答が生じるのを抑えている。このバッファタンクは炭化水素の吸着が少ない材質で、NMCとほぼ同じ程度の容量となっている。

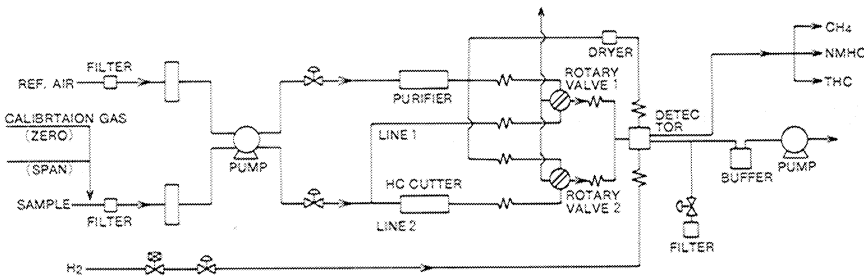


図4 APHA-350Eのフローシート  
Flow sheet for Model APHA-350E

(2) ガス流路の切換器（ロータリーバルブ）

つぎにTHCとCH<sub>4</sub>とを別々に測定するために、ロータリーバルブを介して、2つの異なる周波数（1 Hzと2 Hz）でガスを変調させる。

図5にその構造を示す。1つのモーター（回転数：60 RPM）を駆動源として、途中、ギヤを介してもう1つの回転数（30 RPM）を作り出す。それぞれの回転軸に2室からなるローターを取り付けており、周波数比とローターの位置を決定するために一体型の構造となっている。

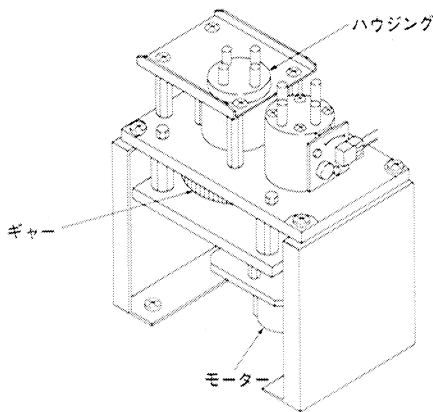


図5 デュアルクロスモジュレーション法に使われているロータリーバルブ  
Rotary valve used in the dual-cross-modulation method

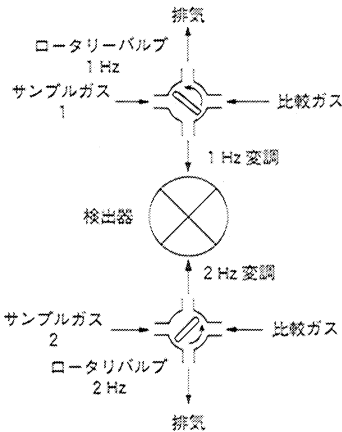


図6 ロータリーバルブによりガスの切り換え  
Gas-switching with the rotary valve

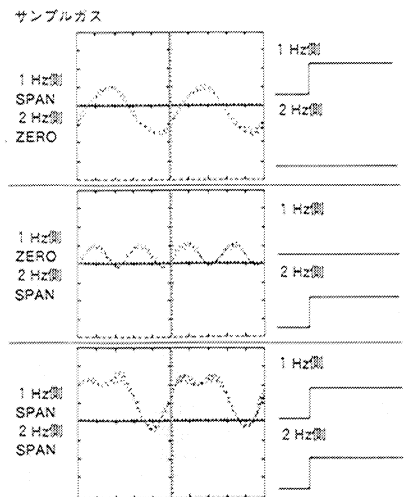


図7 スペクトルアナライザーによる信号の波形解析  
Spectral analysis of detector signals

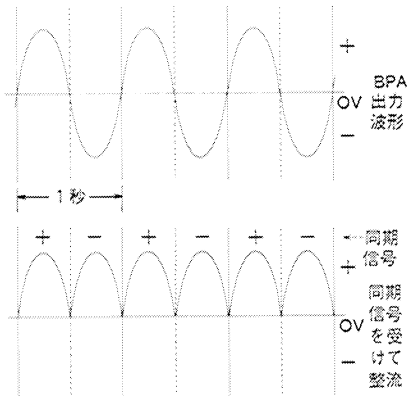


図9 PSDでの信号処理 (1 Hz)  
Signal processing with PSD (1 Hz)

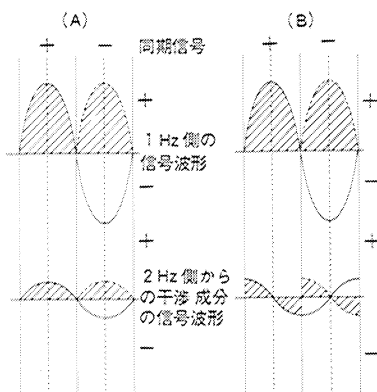


図10 位相調整による干渉影響の除去  
Eliminating interference by phase adjustment

- (A) 干渉成分がキャンセルされない場合  
When the interfering component is not canceled:
- (B) 干渉成分がキャンセルされる場合。図10(A)の干渉成分の信号出力の位相をシフトさせる  
When the interfering component is canceled:

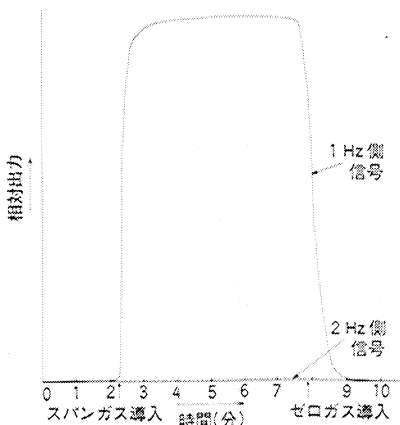


図11 一方の成分の濃度を急激に変化させたときに生じる他の成分への影響  
Influence on a component resulting from a rapid change in concentration of another component

一方、それぞれのローターには被測定成分ガスとリファレンスガスとが交互に流れる。その結果、30 RPM のローターからは 1 Hz に変調されたガスが、60 RPM のローターからは 2 Hz に変調されたガスがそれぞれ流れることになる。ロータリーバルブでのガスの切り換えを、模式的に図 6 に示す。

このようにして、リファレンスガスを含め 3 種類の変調されたガスが合流して 1 つの検出部に導入される。

### (3) 信号処理

図 7 にスペクトルアナライザーにより観察した検出器の出力信号波形を示す。1 Hz と 2 Hz の信号が重なり合い、歪んだ波形を示していることがわかる。

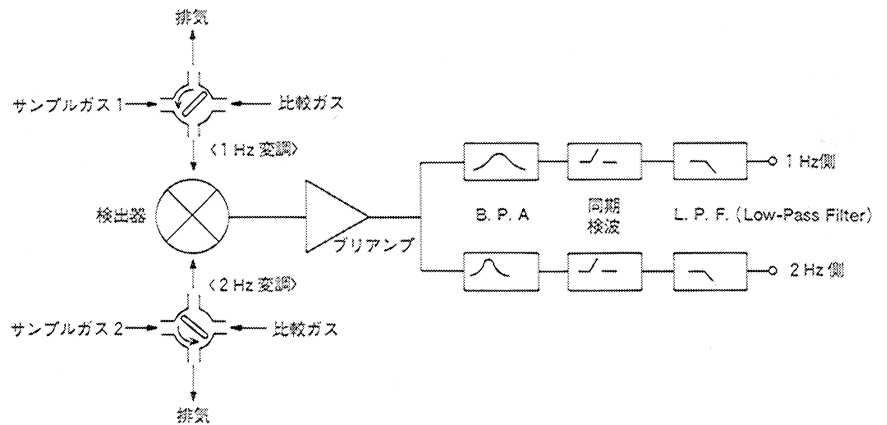


図8 APHA-350Eの信号処理のブロック図  
Block diagram of signal processing in APHA-350E

また、図 8 に信号処理のブロックダイアグラムを示す。図 7 に示した信号を 1 Hz 及び 2 Hz の狭帯域増幅器 (Band-Pass Amplifier: BPA) に通すと、1 Hz の BPA からは、1 Hz の信号が大きく増幅され、逆に 2 Hz の信号は減衰されて出てくる。一方 2 Hz の BPA からは、2 Hz の信号が大きく増幅され、逆に 1 Hz の信号は減衰されて出てくる。次に同期整流増幅器 (Phase-Sensitive Detector: PSD)<sup>10)</sup> により、ロータリーバルブからの同期信号を受けて、測定に影響する雑音はさらに減衰される。

次に PSD での信号処理を図 9 に示す。

ここでは BPA 出力と同期信号とを掛け合わせる事により、BPA 出力波形のマイナス部を反転させ、整流するものである。一方 BPA 出力の中に 1 Hz 以外の周波数成分が含まれていたとしても、同期信号と掛け合わされるため、他の周波数成分はほとんどゼロとなってしまう。したがって、BPA、PSD を通すことにより測定に必要な信号以外はほとんど取り除かれてしまうことになる。

しかしながら、現実にはロータリーバルブでガスの切換えを理想的に行うことは難しく、1 Hz 成分に 2 Hz 成分が重複する場合がある。この場合は、分析計の干渉成分としてゼロドリフトや直線性が変動する原因ともなる。

そこで、図 5 に示したロータリーバルブのハウジング部を移動し、2 つの信号成分の位相を調整することにより、この干渉影響を取り除けるようにした。図 10 に位相調整により干渉影響が取り除かれる様子を示す。図 11 には、1 Hz 側にはスパンガス (5 ppmC の CH<sub>4</sub>) を、2 Hz 側にはゼロガスを流したときの、各周波数成分の出力応答を示す。このように両者の位相関係を適正に調整することにより、2 つの成分を互いに影響することなく安定に測定することが出来る。

#### 4. 他のガス分析計の実施例

これまでに説明したデュアルクロスモジュレーション方式の他にも、ロータリーバルブ以外の切換器を用いて測定が可能な手法についても開発した。次に他の実施例として大気汚染監視用窒素酸化物計 (APNA-350E) について述べる。

図12に本分析計のフローシートを示す。ロータリーバルブの代わりに、ここでは電磁弁を用いてガスの切り換えを行っている。

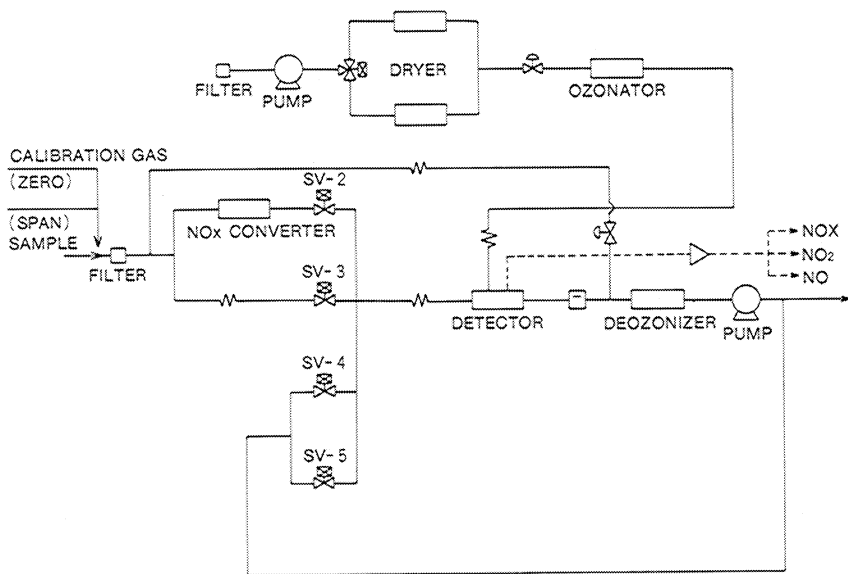


図12 APNA-350Eのフローシート  
Flow sheet for Model APNA-350E

検出部の出力信号と電磁弁の動作との関係を図13に示す。電磁弁 (SV-2 ~ SV-5) を SV-2 → SV-4 → SV-3 → SV-5 → SV-2 の順で、0.5秒毎に切り換えると、検出部からは NOx → ゼロガス → NO → ゼロガス → NOx の順に信号が出て来る。

この信号を 1 Hz と 0.5 Hz で同期整流すると、図14に模式的に示すように、1 Hz 側からは平均値として NOx + NO に対応した信号が、0.5 Hz 側からは平均値として NOx - NO に対応した信号がそれぞれ出力される。

これらの信号を加算すると NOx に対応した信号が、また減算すると NO に対応した信号が、さらに両者の差からは NO<sub>2</sub> に対応した信号が得られることになる。この信号処理のブロックダイアグラムを図15に示す。

このような測定方式を用いることによっても、デュアルクロスモジュレーション方式と同等な、ゼロドリフトフリーで信頼性の高い測定が可能となる。

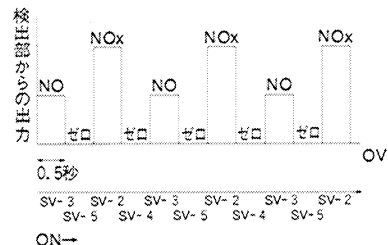


図13 検出部の信号と電磁弁の動作の関係  
Relation between the signals from the detector and the operation of the solenoid valve

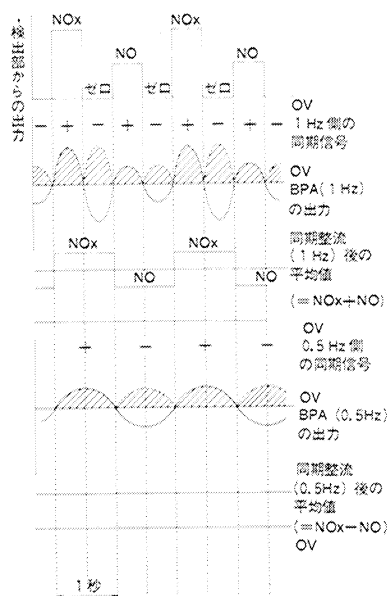


図14 演算処理の模式図  
Diagram of signal processing

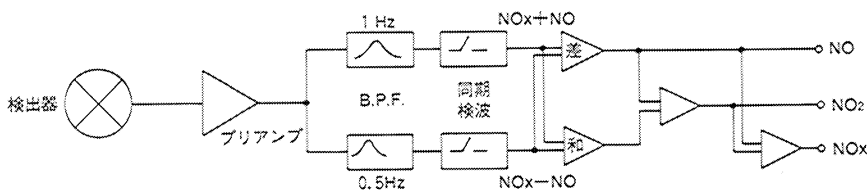


図15 APNA-350Eの信号処理のブロック図  
Block diagram of signal processing in APNA-350E



## 5. まとめ

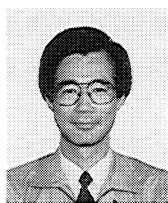
複数のガス成分を精度良く測定し、従来技術の欠点を解決することのできる測定方式として、デュアルクロスモジュレーション方式を開発し、APHA-350EやAPNA-350Eなどの大気汚染監視用ガス分析計に適用した。

この結果、1つの検出部で2成分の同時測定が可能となり、かつ急激な濃度変化にも追従できるため、両者の差から求める第3の成分もまた安定に測定することが可能となった。またクロスモジュレーション方式の特長であるゼロドリフトフリーもそのまま活かされているため、安定した長期連続測定が可能となった。

今後はこの技術を更に発展させ、より多成分のガスの同時測定に展開できるよう努めて行きたい。

## 引用文献

- 1) JIS B7953 大気中の窒素酸化物自動計測器
- 2) B.E. Saltzman, Anal. Chem., 26, 1949 (1954)
- 3) B.E. Saltzman, Anal. Chem., 32, 135 (1960)
- 4) 窒素酸化物等に係わる環境基準に関する試料 大気汚染研究7,33 (1972)
- 5) A. Fontijn, et al., Anal. Chem., 42, 575 (1970)
- 6) 環境汚染物質シリーズ 窒素酸化物, 日本化学会, 丸善, 昭和52年, p148
- 7) 環境汚染物質シリーズ 窒素酸化物, 日本化学会, 丸善, 昭和52年, p150
- 8) 坂田衛 炭化水素の測定法 産業公害, Vol. 13, No.6, p9(1977)
- 9) JIS B7956 大気中の炭化水素自動計測器
- 10) 内田照雄, 南茂夫 光の検出とデータ処理 第4講ロックイン増幅器とボックスカー積分器 分光研究 第23巻, 第4号 (1974) p196



嘉田 教夫

開発本部自動車計測部主任  
昭和29年11月8日生  
大阪府立大学工学研究科応  
用化学専攻



