

# Readout

HORIBA Technical Reports

特集 自動車をはかる

January 1993 ■ No.6

---

## フーリエ変換赤外分光法を用いた 自動車排出ガス分析

Automotive Emission Analysis Using FTIR

加地浩成・山岸 豊

Hironari KACHI, Yutaka YAMAGISHI

(Pages 38-43)

---

株式会社 堀場製作所



## フーリエ変換赤外分光法を用いた自動車排出ガス分析

## Automotive Emission Analysis Using FTIR

加地 浩成\*・山岸 豊

Hironari Kachi, Yutaka Yamagishi

---

**要旨**

フーリエ変換赤外分光法 (FTIR) は多くのガス成分を同時にリアルタイムに分析できるという従来の分析法にはない特徴をもっており、今後、ますます厳しくなる大気環境問題への対応に有効な測定方法としての発展が期待できる。本稿では、FTIR を用いた自動車排出ガス分析計について、その原理・構成を述べ、さらに、FTIR と従来法との比較、及び各種自動車排出ガスの測定例などを紹介する。

**Abstract**

FTIR allows many gas components to be analyzed simultaneously in real time. This feature has never been available before on any other analyzer. FTIR has been developed as an effective analysis method to meet future environmental needs, which are anticipated to become even more severe. This paper describes the principle and configuration of Horiba's FTIR-type automotive emission analyzer. Also included is a comparison between FTIR and conventional methods, with examples using the system to make measurements of automotive emission.

---

**1. はじめに**

近年、地域的あるいは地球規模の環境問題に世界的な関心が寄せられている。自動車排出ガスの環境問題に対する社会的な要求も大きく、燃費低減と排出ガスの制御という課題のもとで、燃料の面からは、従来の燃料の改良に加えて、代替、低公害燃料とされるメタノール燃料車、CNG 燃料車などの開発が行われている。また、新しいエンジン技術を利用した低燃費、低公害エンジンの開発や後処理技術としての NO<sub>x</sub> 処理触媒等の研究開発が行われている。このような状況のもとで排出ガス測定に対する要求も高度化しており、これまで測定が困難であった環境・健康影響上重要な成分の測定も求められている。例えば、ホルムアルデヒド、メタノール、光化学活性炭化水素成分、温暖化ガスとしてのメタン、亜酸化窒素 (N<sub>2</sub>O) 等があげられる。

\* 財団法人 日本自動車研究所

従来の分析計は、水素炎イオン化法 (Flame Ionization Detection : FID) のよう

に全炭化水素(Total Hydrocarbon: THC)を測定するか, 単一成分を測定対象とするのに対して, フーリエ変換赤外分光法(Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FTIR)は原理的に赤外線吸収するあらゆる低分子量気相化合物の測定ができるために多成分連続分析計としてのポテンシャルを有しており, その動向が注目されている. 欧州では, FTIR を直接排出ガスの時間分解測定と定容量試料採取装置(Constant Volume Sampler: CVS)による希釈ガス測定を一台で出来る多成分連続分析計として開発が進められている. 米国においては, メタノール等の代替燃料車からの未規制成分の連続測定に使用するための研究が行われ, その成果をもとにした装置化も行われている. 米国環境保護庁ではプロトタイプFTIRについて評価実験を行い, 開発要素はまだあるものの, 従来の分析計にはない特徴を多く有していると報告している. 日本ではFTIRを用いた自動車排出ガス分析計を掘場製作所が開発し, 製品化している.

本稿では, FTIR方式の自動車排出ガス分析計について, その原理, 構成及び測定例について述べる.

## 2. FTIRの原理と分析計の構成

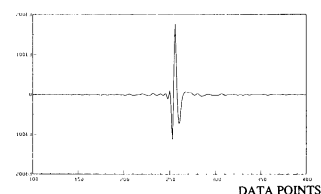
FTIRの測定原理と掘場製作所のFTIR方式の自動車排出ガス分析計MEXA-2000FTの構成を以下に述べる.

### 2.1 FTIRの原理と濃度演算

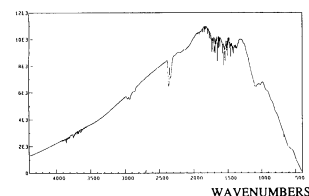
FTIRはマイケルソン干渉計などを用い, 干渉分光法により赤外吸収スペクトルを測定して, 濃度分析を行う分析法である.

図1(A)は分析部の検出器からの実際の信号を示しており, インターフェログラムと呼ばれている. 横軸は干渉計の移動鏡の位置である. このインターフェログラムをフーリエ変換すると, 図1(B)のパワースペクトルが得られる. パワースペクトルの横軸は波数で, その形状はサンプルセルで吸収された赤外光の強度分布に検出器の感度分布を掛け合わせたものとなる. 図中には分析部光学系内に存在している二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)と水の吸収が見られる.

吸収スペクトルを得るための測定の流れを図2に示す. ガスセル中でサンプル



(A) インターフェログラム  
Interferogram



(B) パワースペクトル  
Power spectrum

図1 インターフェログラムとパワースペクトル  
Interferogram and power spectrum

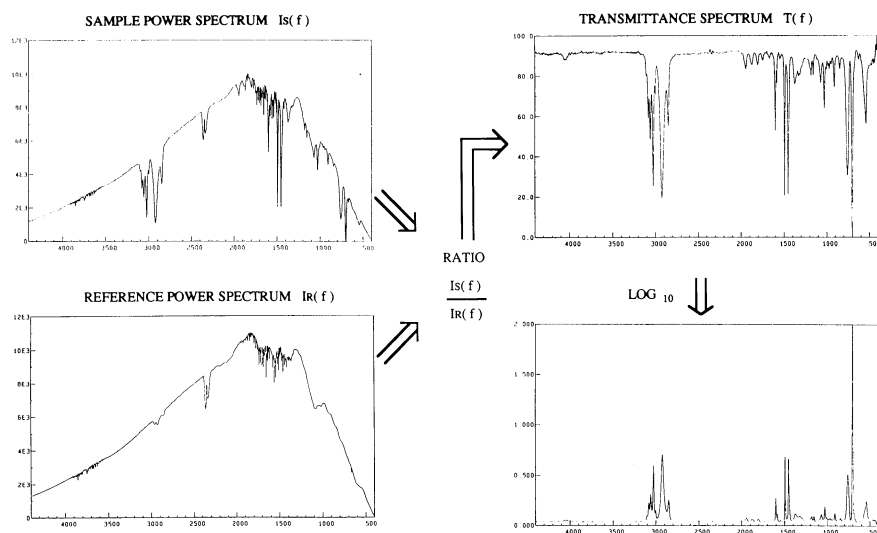


図2 吸収スペクトルを得る測定の流れ  
Measurement processes used in obtaining the absorption spectrum

ルガスによる吸収がない場合をリファレンススペクトルとし、サンプルガスによる吸収がある場合をサンプルスペクトルとする。これらの2つのパワースペクトルの比から透過率スペクトルを求め、その対数をとることにより吸光度スペクトルを得る。

ランバート・ベールの法則によれば、サンプル中の成分濃度は吸光度に比例するため、吸光度スペクトル中の個々の波数のピークの高さからサンプルガス成分の濃度を求めることができる。この関係のある成分についてみると以下のように表される。

$$A(\nu) = C \alpha(\nu) \dots\dots\dots (1)$$

ここで  $A(\nu)$  は波数  $\nu$  でのある成分の吸光度、 $C$  はその濃度、 $\alpha(\nu)$  は単位濃度の吸光度である。実際の排出ガス中には赤外線を吸収する多くのガス成分が共存しているため、個々の成分に固有でかつ他の成分の吸収のないピークは少なく、多くのピークは他の成分と吸収が重なっている。これらの吸収の重なったピークでは、共存成分ガスの吸収ピーク高さの総和として得られたものが実測される吸光度スペクトルである。複数の成分の吸収が重なり合っている場合、

(1)式は

$$A(\nu) = \sum C_i \alpha_i(\nu) \dots\dots\dots (2)$$

という単なる線形結合で表される。ここで  $C_i$ 、 $\alpha_i(\nu)$  はそれぞれ各成分濃度及び各吸収スペクトルである。(2)式を別の波数点  $\nu_j$  に適用して以下の式が得られる。

$$A(\nu_j) = \sum C_i \alpha_i(\nu_j) \dots\dots\dots (3)$$

連立一次方程式(3)を解くことにより、個々の成分濃度を求めることが可能となる。実際の分析計では、フーリエ変換から各成分の濃度を求めるまでの一連の過程はコンピュータで処理され、3秒間隔で連続して濃度値が出力される。

表1に測定成分とその濃度範囲を示す。

測定対象成分	濃度範囲(ppm)
一酸化炭素	0-200/2000/30000
二酸化炭素	0-2%/10%
一酸化窒素	0-400/2000
二酸化窒素	0-100
亜酸化炭素	0-100
水	0-15
アンモニア	0-200
二酸化硫黄	0-500
ホルムアルデヒド	0-100/1000
アセトアルデヒド	0-100
メタノール	0-200/2000
エタノール	0-100
アセトン	0-100
MTBE	0-100
蟻酸	0-50
メタン	0-500
エチレン	0-100
エタン	0-100
プロピレン	0-100
1,3-ブタジエン	0-100
イソブチレン	0-100
ベンゼン	0-500
トルエン	0-500

表1 MEXA-2000FTの測定成分と測定範囲  
MEXA200FT: Measuring components and ranges

## 2.2 FTIR方式の自動車排出ガス分析計の構成

分析計は分析部、濃度演算用コンピュータ及びサンプリング部より構成されている。以下にその概要を示す。

### (1)分析部の構成

分析部光学系の構成を図3に示す。光源から出た光は集光され、放物面鏡で

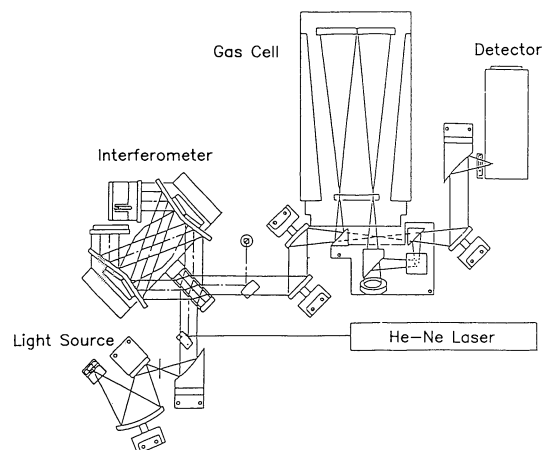


図3 MEXA-2000FTの光学系  
MEXA-2000FT optical system



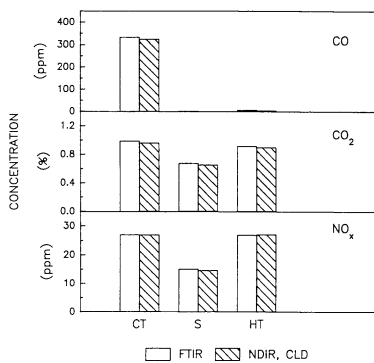
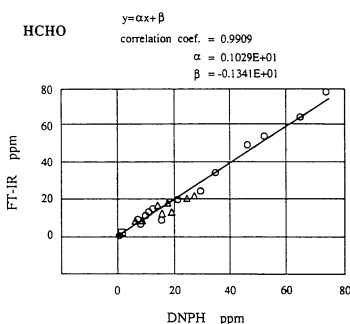
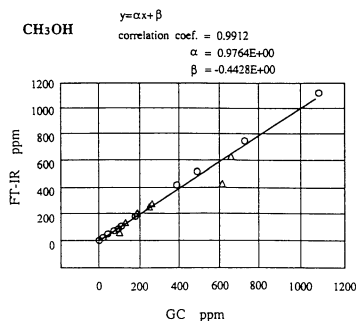


図9 FTIR法と従来法によるCO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>の測定結果の比較(バッグ測定)<sup>1)</sup>  
Results of CO, CO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> by (1) FTIR and by (2) conventional bags sampling methods



(A) DNP法との比較(HCHO)  
Correlation with DNP method on HCHO



(B) GC法との比較(CH<sub>3</sub>OH)  
Correlation with DNP method on CH<sub>3</sub>OH

図10 アルデヒドとメタノールの分析におけるFTIR法と従来法の相関関係<sup>2,6)</sup>  
Correlations of results (between the FTIR and conventional methods) on aldehyde and methanol analysis

いる非分散形赤外分析法 (NDIR) による CO と CO<sub>2</sub> および化学発光法 (Chemical Luminescence Detection : CLD) による NO の測定結果の比較を示す<sup>1)</sup>。従来法の分析計の90%応答速度が約1.5~3秒であり, FTIRが約7秒であるため, 応答速度には差がみられるが, 全体的には排出パターンは一致している。

図9にはCVS用バッグにサンプリングした自動車排出ガスをFTIRで測定した結果と, 従来法による測定結果の比較を示す。FTIRによる濃度値は従来法とよく一致している<sup>1)</sup>。

## (2) メタノール, ホルムアルデヒドの測定

図10にFTIRによる自動車排出ガスの測定結果(排出ガスの連続測定から算出した平均濃度)と従来法による結果の比較を示す<sup>2)</sup>。サンプリングはCVSによる希釈サンプリング(流量4.5m<sup>3</sup>/min)である。従来法としてメタノールは水吸収-GC法, ホルムアルデヒドはDNPH(2,4-dinitrophenyl hydrazin)法を用いた。いずれもメタノール車の排気試験のために米国連邦規制(Federal Register)で規定されている方法である。図にはメタノール車(M85)の定常運転モード, LA-4モード及びガソリン車のLA-4モードの測定値をまとめて示した。FTIRによる濃度値は従来法とよく一致している。

## 3.2 各種燃料車の排出ガスの測定例

ガソリン車, ディーゼル車及びメタノール燃料車の排出ガスのリアルタイム測定の例を以下に示す。サンプリングは, CVSによる希釈サンプリング(流量9.0m<sup>3</sup>/min)である。走行モードはLA-4モードのCTである。

### (1) ガソリン車

図11に通常ガソリン燃料からの排出ガスと, 同じガソリンにMTBE(Methyl t-butyl ether)を15%添加した場合の排出ガスの比較を示す<sup>1)</sup>。試験車両は同一である。MTBEの添加によってCOの排出濃度が半減し, 逆にNOの濃度が若干高くなっている様子がわかる。さらに, MTBE添加ガソリンでは, 始動後20~40秒の間に最高9ppm程度の未燃MTBEが排出されていることがわかる。また, アンモニアについても, MTBE添加の有無で排出量に差がみられる。Bianchiらは模擬自動車排出ガスによる3元触媒の浄化率測定のためにFTIRを用いている。従来はCO, HC, NO<sub>x</sub>についてそれぞれ個別の検出器を用いていた。FTIRによって排出ガス組成をさらに細かく定量している。例えば, NO<sub>x</sub>をNO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>各々に分けて同時定量している<sup>3)</sup>。

### (2) ディーゼル車

図12にディーゼル車排出ガス中のSO<sub>2</sub>とNO<sub>2</sub>の測定例を示す<sup>1)</sup>。ディーゼル車に特徴的なSO<sub>2</sub>とNO<sub>2</sub>の排出挙動がわかる。

### (3) メタノール燃料車

図13はメタノール燃料車排出ガス中のCO, メタノール, ホルムアルデヒド, アンモニア, N<sub>2</sub>Oについて触媒がある場合と無装着の場合の排出パターンを比較したものである<sup>4)</sup>。触媒の有無にかかわらずいずれの場合も, モード運転の初期に高濃度のCO, メタノールが排出されているが, これは触媒がまだ低温のためである。始動後約50秒から触媒温度が活性化温度に達して, 両成分の排出パターンに触媒有無の差がでてくる。始動後約200秒ではほとんどのCO, メタノールが触媒で浄化され, 触媒後には検出していない。これに対して, アンモニアは始動後約20秒から排出されており, 300秒以降は一定濃度になる。これはアンモニアが触媒によって生成されているためと考えられる。N<sub>2</sub>Oは始動後約100秒と200秒近辺でピーク状に出現する。B. McCabe等はアルコール車

の冷始動時のホルムアルデヒドを減少させる触媒開発のため、触媒の温度特性をFTIRを用いて調べている。ラボ試験の結果、一連の金属触媒のメタノール酸化特性を明らかにした<sup>5)</sup>。

#### 4. まとめ

本稿では、FTIR方式の自動車排出ガス分析計によって、従来の規制物質以外にホルムルデヒド、メタノールについても従来の方法と同様に精度良く測定できることを述べた。

FTIRは測定例に示したように、多くの成分を同時にリアルタイムに分析できる等、従来の分析計にはない特徴をもっており、自動車排出ガスに関連した環境問題に対応できる多くの可能性を含んだ次世代の分析計としての発展が期待できる。

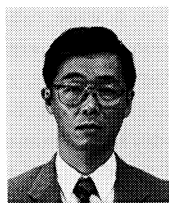
#### 参考文献

- 1) 井上香 他：各種燃料車の排気ガス特性，自動車技術会学術講演会要旨集 924, NO.924061.
- 2) S. Kawarabayashi, et al., Measurement of Vehicle Emissions with Fourier Transform Infrared (FTIR) Method, International Symposium COMODIA, 90, 365-369 (1990).
- 3) D. Bianchi, et al.; Determination of Efficiency of Exhaust Gas Catalyst by F. T. I. R Spectroscopy, SAE paper NO. 910839.
- 4) M. Adachi, et al.; Automotive Emission Analyses using FTIR Spectrophotometer, SAE Trans. Vol. 101 NO. 920723.
- 5) R. W. McCabe, et al.; Laboratory and Vehicle Studies of Aldehyde Emissions from Alcohol Fuels. SAE paper NO. 900708.
- 6) 山岸 他：FTIR方式自動車排ガス測定装置の開発，内燃機関，VOL. 30, NO. 380, 62~67 (1991).



加地 浩成  
Hironari Kachi

（株）日本自動車研究所  
第1研究部 主任研究員  
学術博士



山岸 豊

Yutaka Yamagishi  
（株）堀場製作所  
自動車計測開発部 係長

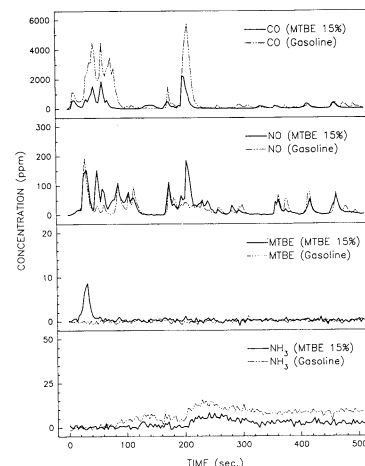


図11 ガソリン車の排出ガスの連続測定結果<sup>1)</sup>  
Real-time emission from gasoline-fueled vehicle

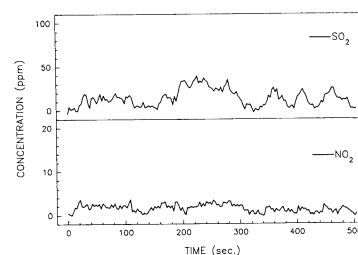


図12 ディーゼル車の排出ガスの連続測定結果<sup>1)</sup>  
Real-time emission from diesel-powered vehicle

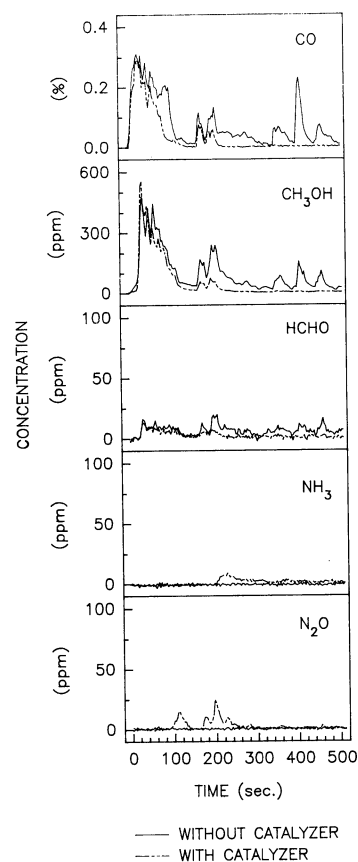


図13 メタノール車の排出ガスの連続測定結果<sup>4)</sup>  
Real-time emission from methanol-fueled vehicle





