

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 自動車をはかる

January 1993 ■ No.6

低濃度測定用自動車排出ガス分析装置

Automotive Emission Analyzer for
Measuring Low Concentrations

武田 賢二

Kenji TAKEDA

(Pages 55-61)

株式会社 堀場製作所

低濃度測定用自動車排出ガス分析装置

Automotive Emission Analyzer for Measuring Low Concentrations

武田 賢二
Kenji Takeda

【要旨】

近年、地球環境の問題が叫ばれ、それに呼応して自動車の排出ガスもより厳しく規制されていく方向にある。とりわけ、1990年の米国・カリフォルニア州大気資源局(CARB)の新しい法律では、排出ガスに含まれる有害成分の規制を一層強化している。これに伴い排出ガスの測定装置も、さらに高感度でかつ安定性が要求されることになった。

本稿では、米国・カリフォルニア州の新規制に対応した低濃度用自動車排出ガス分析装置について、当社で検討した内容について報告する。

Abstract

As global environmental issues come under greater scrutiny, automotive emissions are being controlled more and more strictly. In particular, the 1990 regulation by the California Air Resource Board (CARB) provides for stricter control of the toxic components contained in exhaust gas. This will require emission analyzers of improved sensitivity and stability. This paper reports on Horiba studies of an automotive emission analyzer designed for the measurement of low concentrations in compliance with the California regulation.

1. はじめに

近年、地球環境問題が高まり、自動車の排出ガスもより厳しく規制されていく方向にある。特に米国では住民の声が高まり、1990年に改正された大気浄化法に基づいて、米国環境保護庁(Enviromental Protection Agency: EPA)は、排出ガス規制を24年ぶりに大幅に改正した。また、これに先立ちカリフォルニア州では、従来の規制では大気汚染の抑制が困難であるとして、より厳しい内容の排出ガス規制を独自に検討してきた。米国・カリフォルニア州大気資源局(California Air Resource Board: CARB)の基本姿勢は排出ガスの全くない機関を広げることではないかと思えるほどの厳しい規制内容となっている。単に規制値を厳しくしただけではなく、従来の規制概念の枠を越えた新しい考え方が導入され、排出ガス低減化のために代替燃料の使用までを検討している。

本稿では、カリフォルニア州の新規制に対応できる計測システムを検討し、

当社で開発した低濃度測定用自動車排出ガス分析装置について報告する。

2. 新規制における排出ガス濃度の推定^{1, 2)}

モード	成分	排出割合	計算推定濃度(ppm)
CT	T. HC	4.0	12.4
	CO	12.0	416.4
	NOx	7.0	24.5
S	T. HC	1.6	1.9
	CO	0.3	10.4
	NOx	0.5	1.8
HT	T. HC	1.0	3.1
	CO	1.0	34.7
	NOx	1.0	3.5

表1 ULEV 規制における排出濃度の推定結果
Estimation of emission data on ULEV regulation

*1

CTモード：LA-4モードにおけるコールドスタート後の505秒間の運転モード
(Cold Transient Mode)

Sモード：LA-4モードにおけるコールドスタート後505秒後から最終1372秒までの運転モード
(Stabilized Mode)

HTモード：LA-4モードにおけるコールドサイクル後10分間のSOAKモード後に行う505秒間の運転モード
(Hot Transient Mode)

規制の厳しさを認識するため、CARBが1997年から導入を義務づけているULEV(Ultra Low Emission Vehicle)の排出ガスの規制基準濃度を、適当な仮定の基に計算した。ガソリンを燃料として‘ULEV’規制に適合する場合のLA-4試験の排出ガスの濃度レベルを規制値の方から逆算した。

〈計算条件〉

- ①各走行モードの排出比率を成分ごとに仮定する
- ②自動車排出ガス定容量試料採取装置(Constant Volume Sampler : CVS)の流量は一定(6 m³/min)とする
- ③LA-4モードの走行距離は、CT+S+HTモード*1で3.6+3.9+3.9mileとする
- ④NOxは湿度補正後の値とする

規定³⁾に示されている各成分の排出重量演算式に従って、排出量がULEVの規制値に等しいと仮定し、各モードのバックグラウンドを差し引いた濃度を表1に示す。これよりSモードおよびHTモードにおける排出濃度は、現行のCVSの希釈空気バックグラウンドと大差ないほど低いことが判かり、希釈空気中の不純物の低減を含め、より低い濃度を計測するために分析システム全体の改良・開発を行った。

3. 低排出ガス自動車用計測システム

当社では自動車排出ガス分析装置(MEXA-9000シリーズ)やCVSなど、従来の規制を対象とした計測・評価装置を製作してきた。現在のMEXA-9000の最小濃度レンジは、CO計で0-100ppm、NOx計で0-10ppm、全炭化水素(Total Hydro Carbon : T・HC)計で0-10ppmCとなっている。

ところで、前述したように新しい規制に対応するためには、最小検出感度がさらに一桁高い分析装置が必要となる。以下に、新たに開発した低濃度自動車排出ガス分析装置(LEV用MEXA)の技術ポイントを報告する。

表2にLEV対応のMEXAシステムと、従来のMEXA-9000システムの主な仕様比較、およびEPAの連邦規制(Code of Federal Regulations : CFR)を示す。

	CFR Subpart B	MEXA-9000	LEV用MEXA
測定範囲	—	CO : 100ppm~20vol% HC : 10~50000ppmC NO, NOx : 10~10000ppm CO ₂ : 1~20vol% CH ₄ : 10~50ppm	CO : 10~50ppm HC : 1~50ppm NO, NOx : 1~50ppm CO ₂ : 1~20vol% CH ₄ : 1~5ppm
応答速度	—	T90 : 1.5S以下 ただしCO 100ppmを除く	T90 : 3S以下
直線性	レンジの15~90%にて各データ点の2%以下	±1% FS以下	±1% FS以下
ドリフト	—	±1% FS/8H以下	±1% FS/8H以下
ノイズ	—	±1% FS以下	±1% FS以下
FID相対感度	—	±5% C ₃ H ₈ 基準	—
CO干渉影響 (300ppm以下レンジ)	3% CO ₂ in N ₂ ガスを室温飽和水分量にて3ppm CO以下	同左	2% CO ₂ in N ₂ ガスにて0.2ppm CO以下
設置周位温度	—	5~35℃	20~30℃
サンプリング	BAG測定 : WET	CVS連続測定 : DRY BAG測定 : WET	CVS連続測定 : DRY BAG測定 : COのみDRY 他WET

表2 MEXA-9000とMEXA-9000 LEVの主な仕様の比較
Specification comparison between MEXA-9000 and MEXA-9000 LEV

3.1 低濃度分析計(LEV用 MEXA)

分析計の最小検出感度を一桁上げるためには、単に検出器の感度の向上だけでなく、共存する干渉ガスの影響や安定性に対しても改良が必要となる。

3.1.1 低濃度 CO 計

(1)測定原理

図1にMEXA-9000に組み込まれている複光路式・非分散型赤外線COガス分析計(Non-Dispersive Infrared Analyzer: NDIR)の基本原則を示す。

光源から等しく放射された赤外線は、それぞれ試料セル、比較セルを通過し検出器に入射する。このとき試料セル内の測定成分の濃度が変化すると、それに対応した赤外線の吸収が起り、検出器に到達する光量が変化する。一方、比較セルにはアルゴン(Ar)などの不活性ガスが封入されており、常に一定光量が検出器に到達する。両セルを通過した光は回転チョッパにより断続されており、検出器内部のコンデンサマイクロフォンが振動する。この振動の振幅が両方の光量差、すなわち測定ガスの濃度が、静電容量の変化となって検出される。

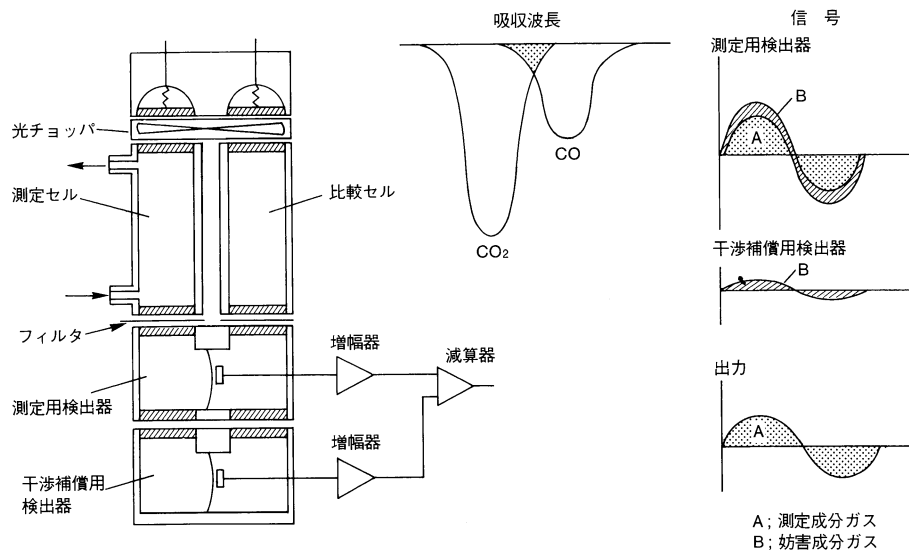


図1 非分散形赤外線ガス分析計の原理
Principle of non-dispersive infrared gas analyzer

(2)プリアンプのS/N比の改良

高感度化のためには、まず検出器とプリアンプからの雑音の低減が必要となる。プリアンプの雑音は、高抵抗の熱雑音とFETのノイズがあり、とくにFETが問題となる。今回は高絶縁性のオペアンプを使用し、検出器からの電荷を高抵抗を通して電圧として取り出す電流増幅型プリアンプを採用した。図2に従来の電圧増幅型プリアンプと今回採用した電流増幅型プリアンプの構成を示す。

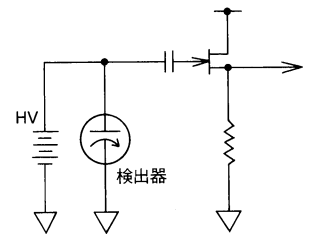
(3)チョッパモータ駆動電源の周波数安定化

電源の周波数の変動による分析計の指示変動を避けるために、水晶発振による周波数安定化電源を採用した。図3に電源周波数の安定度と分析計の出力の比較を示す。

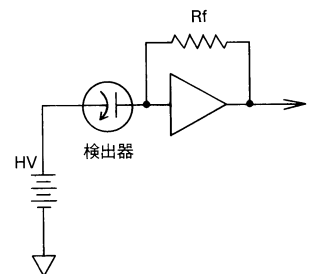
(4)温度制御と同期整流

周囲温度の変動影響をさけるため、温調ポイントの最適化や各光学部品の熱解析を行い、分析ユニット全体の温度分布の均一化と温調精度を向上させた。

また、信号処理は絶対値整流方式から同期整流方式に変えた。図4に両方式

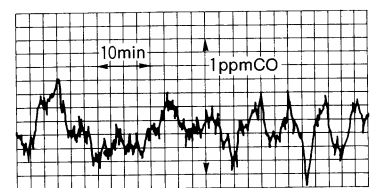


(A)電圧増幅型
Voltage amplification type

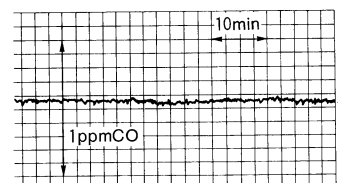


(B)電流増幅型
Current amplification type

図2 プリアンプの回路構成
Schematic diagram of preamplifier



(A)安定化前
Without stabilizer



(B)安定化後
With stabilizer

図3 チョッパモータ駆動電源周波数安定化の効果
Effect of stabilization on the chopping-motor

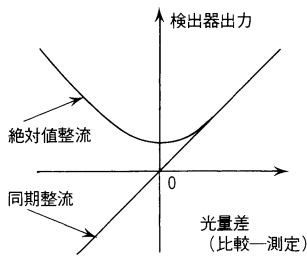


図4 検出器の出力特性
Characteristics of detector-signal

*2 光学シフト
絶対値整流回路での検出器出力は、
光量変化に対してアンバランスな領域をもつ。その為リニアな領域で使用
する目的で、光量を調整すること。

*3 応答速度(T₉₅)
計測器の入力を急激に変化させたとき、出力が最終値の95%に達するまでの時間

*4 ハングアップ現象
排ガス中の炭化水素が測定系の流路中に吸着された後、再び脱着する現象

による複光路式 NDIR の検出器の出力特性図を示す。同期整流方式は、光学シフト*2が原理的に不要で、ダイナミックレンジが広く、試料セルの汚れや光源の変化などの補正が容易となる。

(5) 干渉影響対策

NDIR 法では、測定成分と妨害成分の吸収波長帯が重なる場合が少なくない。従来、所望の吸収波長帯域だけを透過させる多層膜赤外線干渉フィルタ、さらに図3に示す補償用検出器を用いて妨害成分による干渉影響を低減してきた。

ところで CO10ppm 計では、CO₂(5 vol%) と H₂O(2.3vol%) の干渉影響を最低 ±0.2ppmCO 相当以下にするため、従来法だけでは両方を同時に満たすことは困難である。そこで、分析計の前段に高分子半透膜を使った除湿装置を用い、サンプル中の水分量を露点 -10℃ 相当以下に除湿した。これにより、干渉補正の対象を CO₂ に限定することができ、両方の妨害影響を目標値以下にすることができた。

3.1.2 低濃度 T・HC 計

低濃度 T・HC 計は、サンプリング系の汚れなどの影響を取り除くため、加熱型の水素炎イオン化検出器(Flame Ionization Detector : FID)を用いた。検出器への試料流量の増加、プリアンプの温調などにより S/N の改善と安定化を図った。

HC を安定に計測するためには、ディーゼルエンジンの排出ガス分析と同様、サンプルラインを加熱したり電氣的積算により平均濃度を算出するのの一つの方法であろうと考えている。

3.1.3 低濃度 NOx 計

低濃度 NOx 計は化学発光法(Chemiluminescence Detector : CLD)を用いている。検出素子(シリコンフォトダイオード)を2個にすることで検出感度の改善を図った。また、NOx を NO 変換するコンバーターの触媒量を調整して応答速度(T₉₅)*3 6秒を達成した。

3.2 サンプリング系

低排出ガス車用計測システムの全体の構成例を図5、フローを図6に示す。サンプリング系の汚れによるハングアップ現象*4を防ぐため、LA-4モードの排出レベルの高いCTモード計測時と、低いレベルのS、HTモード計測時とにガス流路を分けた。

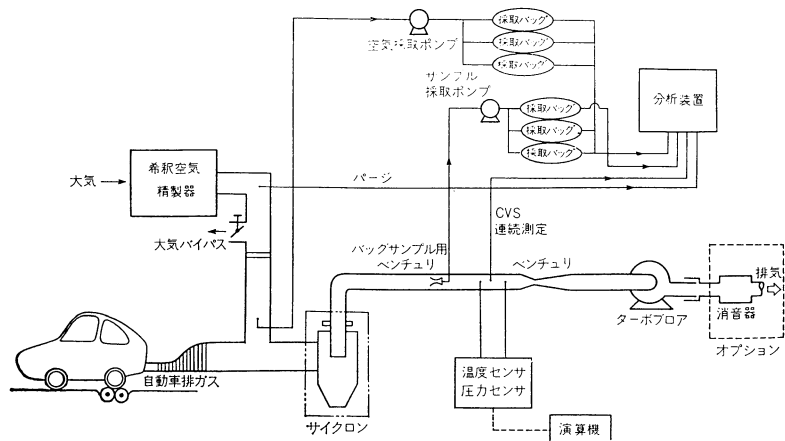


図5 低濃度自動車排出ガス計測システムの構成
Configuration of low-concentration automotive emission analysis system

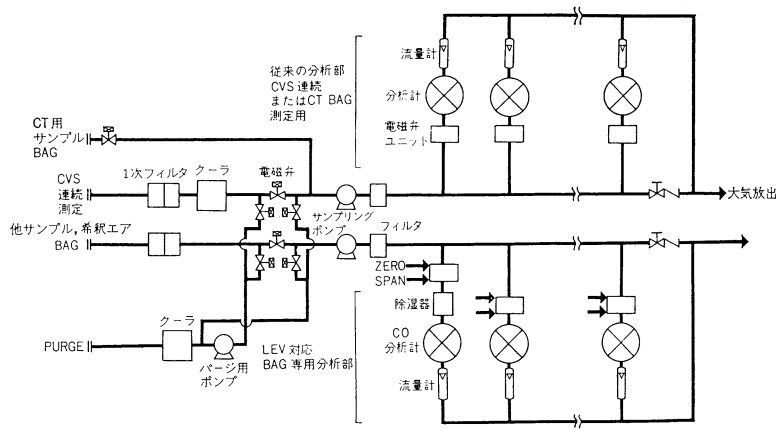


図6 低濃度自動車排出ガス分析装置の流れ図
Flow diagram of low-concentration automotive emission analysis system

3.2.1 加熱型 CVS

同様に、吸脱着によるハンゲアップ現象を防ぐため、CVSを加熱型にすることも有効である。加熱温度はガソリンに含まれるHCの沸点が約30~220℃、90%の成分が留出できる温度が180℃であることを考慮して、CVSは希釈導入空気を100~200℃に加熱できるように設計した。

3.2.2 CVS バッグ

CVS バッグはHCの吸着や放出のない材質を選択する必要がある。今回、ガスクロ用(Gas Chromatography: GC)として広く使われているフッ素樹脂バッグとフッ化ビニル製バッグの比較試験を行った。

まず、それぞれのバッグに窒素充填し、一日放置後バッグ内のガスをGC分析した結果、数種類の高沸点HCが確認された。さらに精製空気を充填し、高感度T・HC分析計を使って同様の試験をした結果を図7に示す。フッ素樹脂バッグの方は安定でバックグラウンドの少ない指示が得られることがわかった。

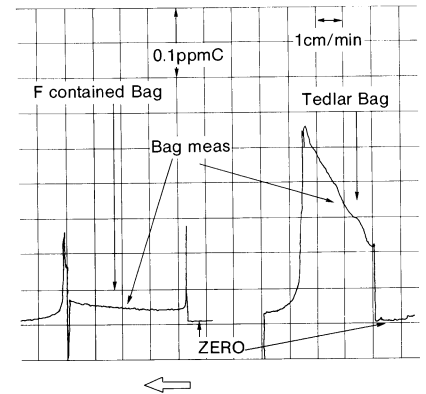


図7 バッグ材質の比較データ
Comparison data of bag materials

3.2.3 希釈空気精製器

低濃度測定では、CVSに使用する希釈ガス中の不純物(バッグクラウンド)はとくに低くしなければならず、このため希釈空気精製装置を使用した。希釈空気中のCO、HC、NOxを効率よく取り除き、長時間使うため、酸化燃焼触媒(CO、CH₄用)と吸着剤(NOx用)を採用した。これによりCO濃度を0.05ppm以下に、HCを0.5ppm以下にすることができた。また、触媒の交換周期は約5年と長く、ほとんどメンテナンスフリーである。系の概略のフローを図8に示す。

4. 連続 CH₄/NMHC/T・HC 分析計

大気中には非常に多くのHCが存在するが、CH₄はO₃との光化学反応性が低いため、CARBではHCからCH₄を除いた非メタン炭化水素(Non-Methane Hydro Carbon: NMHC)を規制の対象としてきた。

当社では、従来T・HCおよびCH₄を別々に測定し、それぞれの値からNMHCを算出するFIA-121を製品化している。最近、天然ガスなどの低公害燃料を用いた自動車の排出ガス中のCH₄、NMHCを連続測定したいとの要望が有り、当社ではCH₄/NMHC/T・HC3成分連続分析計(FIA-222)を製品化した。

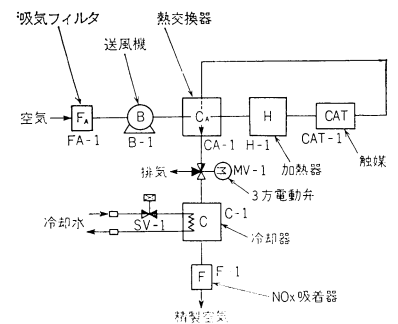


図8 希釈空気精製器の流れ図
Flow diagram of dilution air purifier

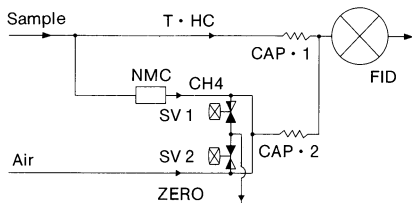


図9 FIA-222の流れ図
Flow diagram of FIA-222

FIA-222は、検出器にFIDを用い、測定方式として選択燃焼方式および流体変調方式を用いることにより3成分の同時測定を可能にしている。

4.1 測定原理

図9にサンプルガスの導入から、検出器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T・HC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CH₄を測定するラインとに分離される。NMCはサンプルガスの中からCH₄を除く総てのHCを燃焼し、CH₄のみを通過させるものである。

検出器にはT・HCラインとCH₄ラインの合成されたガスが導入される。このとき出力は、図10に示すように、T・HCの直流信号とCH₄とZEROで変調された交流信号の合成波形(T・HC+CH₄)となる。ここでCH₄とZEROの変調を流体変調方式とす。この方式は、サンプルガスからNMHCを分離したCH₄ガスと、HC成分を含まないゼロガスを、電磁弁で2Hzの周期で交互に検出器に送り込む方法である。

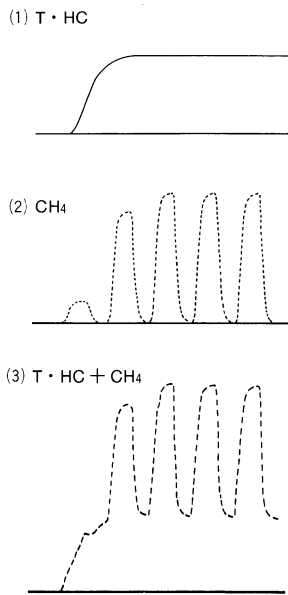


図10 FIA-222の出力
Output of FIA-222

4.2 信号処理

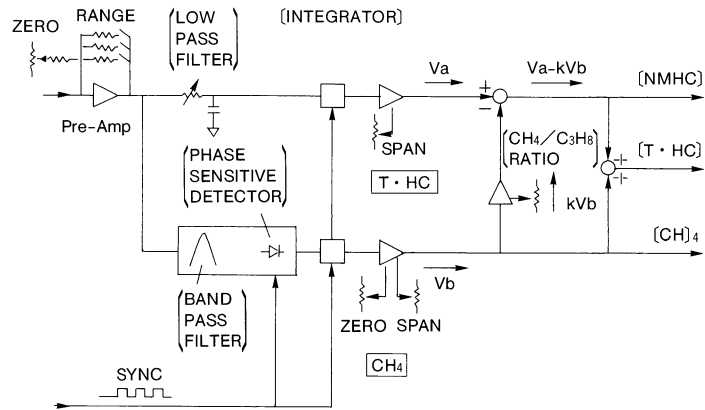


図11 FIA-222の信号処理ブロック図
Signal processing diagram of FIA-222

先の合成された信号(図10中のT・HC+CH₄)は、同期平滑回路(Integrator)により平均化される(この信号をV_aとする)。一方CH₄とZEROで変調された交流信号は、帯域通過増幅器(Band-Pass Filter : BPF)および同期整流回路(Phase Sensitive Detector : PSD)を通り直流となり、さらに同期平滑回路により平均化される(この信号をV_bとする)。

ここでV_a、V_bは(1)、(2)式となり、さらに|T・HC|は(3)式で表される。

$$V_a = |T \cdot HC| + V_b \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$V_b = [CH_4] \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$|T \cdot HC| = [NMHC] + [CH_4] \quad \dots\dots\dots (3)$$

一方、回路上の『CH₄/C₃H₈ RATIO』部では、V_b(=[CH₄])にCH₄/C₃H₈の相対感度を補正する調整係数k(あらかじめCH₄ガスおよびC₃H₈ガス単独でもとめる)を掛ける。そしてこのk・V_bは次式で定義される。

$$k \cdot V_b = V_a - [NMHC] \quad \dots\dots\dots (4)$$

k・V_bは電氣的にV_aより減算され、[NMHC]が(5)式により出力される。

$$[NMHC] = V_a - k \cdot V_b \quad \dots\dots\dots (5)$$

補正後の[T・HC]は、[NMHC]と[CH₄]を電氣的に加算して(6)式により出力される。

$$[T \cdot HC] = [NMHC] + [CH_4] \quad \dots\dots\dots(6)$$

そのほか信号処理上の特長としては、分離した信号ラインの応答時間を調整するために、低域通過フィルタ (Low-Pass Filter ; LPF) を設けている。

4.3 仕様

表3にFIA-222の主な仕様を示す。

測定レンジは、CVS測定の場合は0-5~5000ppmCとし、直接測定の場合は0-25~25000ppmCとした。また直接測定ではNMCの燃焼効率を維持・安定させるために、サンプルガスを分析計の前段で空気希釈することにした。

項目	仕様
形式	FIA-222
測定方法	水素炎イオン化検出法、選択燃焼法 フローチョッピング方式差量演算法 サンプルガス希釈法(ダイレクト測定のみ)
測定対象	自動車排ガス中のT・HC, CH ₄ , NMHC
測定範囲	0~ 5, 10, 50, 100, 500, 1000, 5000 ppmC(CVS測定) 0~ 25, 50, 250, 500, 2500, 5000, 25000 ppmC(ダイレクト測定)
再現性	フルケースの±1%以内(同一試料, 同一条件)
応答速度	T ₉₀ ; 3.0sec以内
ゼロドリフト	±1%F. S. / 8 hr以内(周囲温度±5℃以内)
スバンドリフト	±1%F. S. / 8 hr以内(周囲温度±5℃以内)
ノイズレベル	±1%F. S.以内
試料条件	サンプリング供給圧 ; 30 KPa + 10% - 0% 試料流量 ; 約4l/min
干渉影響	相対感度(C ₃ H ₈ 基準); ±5%以内 O ₂ 干渉(C ₃ H ₈ ガス); ±5%以内
NMHCカッターの酸化効率	CH ₄ 15%以内 C ₂ H ₆ 98%以上
直線性	フルケースの±1%以内

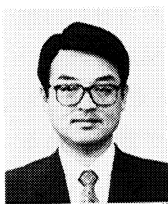
表3 FIA-222の主な仕様
Specifications of FIA-222

5. おわりに

米国の新しい規制は、地球規模で議論されている大気環境問題に対して、非常に大きな一石を投げた感がある。と同時に、自動車とその計測技術に対しては大きな課題を投げている。本稿では、多くの課題の中から、一つの計測技術について検討し、いくつかの提案をした。今後はさらに実験・開発を重ねて、より有効な計測システムについて提案していきたいと考えている。

参考文献

- 1) Proposed Regulations for Low-Emission Vehicles and Clean Fuels, State of California Air Research Board (1990)
- 2) 大橋秀樹, 河原林成行, 中村成男“米国カリフォルニア州におけるローエミッション車規制とその計測法”自動車技術 vol.45, 11, p.9-14(1991).
- 3) Code of Federal Regulations



武田 賢二
Kenji Takeda

生産本部自動車計測開発部 主任
1958年5月10日生
京都工芸繊維大学
工学部生産機械工学科卒業

