

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 X線ではかる

August 1994 ■ No.9

FTIR方式エンジン排気ガス測定装置
MEXA-4000FT

MEXA-4000FT : Engine Emission Analyzer
Utilizing FTIR

井上 香・山岸 豊・足立正之

Kaori INOUE, Yutaka YAMAGISHI, Masayuki ADACHI

(Pages63-69)

株式会社 堀場製作所

FTIR方式エンジン排気ガス測定装置 MEXA-4000FT

MEXA-4000FT: Engine Emission Analyzer utilizing FTIR

井上 香・山岸 豊・足立 正之

Kaori INOUE, Yutaka YAMAGISHI, Masayuki ADACHI

【要旨】

排気ガス中に含まれる多成分の同時連続測定法として、フーリエ変換赤外分光法を用いるものがある。著者らは、この方法によるエンジン排気ガス測定装置の開発をすすめており、最近、広いダイナミックレンジと高速応答を特長とするMEXA-4000FTを開発した。MEXA-4000FTは、定容量希釈サンプリング装置を用いた希釈測定、および、希釈装置を介さないダイレクト測定の両方が可能である。濃度値出力間隔は1秒ごとであり、応答速度は90%応答として7秒以下を実現した。測定対象はガソリン、ディーゼル、メタノールの各エンジンからの排気ガスが標準であるが、オプションとして、圧縮天然ガスエンジン、液化石油ガスエンジンの排気ガスも測定可能となっている。本稿では、MEXA-4000FTの構成、および、エンジン排気ガス測定例について述べる。

Abstract

Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) can be used as an engine emission analyzer which is capable of multi-component continuous measurement. The MEXA-4000FT has been developed through ongoing efforts to improve FTIR utilization for automotive analysis.

The MEXA-4000FT features (1) wide dynamic ranges of measurement concentration which enables both non-diluted measurement and CVS diluted measurement, (2) fast response, and (3) shaped up system configuration. The interval of concentrations output is one second and the system's 90 percent response time including sampling and data calculation is less than seven seconds. A standard set of measurement components is dedicated for the measurements of emissions from gasoline, diesel, and methanol engines. Also, LPG and CNG dedicated component sets are available as options.

Detailed descriptions of the development concepts, system configuration, and obtained results are presented.

1. はじめに

近年、大気汚染をはじめとする環境問題への対応が、ますます重要さを増してきている。このような状況の中、自動車などのエンジンについても、排出物が環境に与える影響を低減するため、さまざまな見地から研究がおこなわれている。それにともない、エンジン排気ガス計測の分野では、より微量の成分、あるいはこれまで計測が困難であった成分を測定する必要性が高まっている。エンジン排気ガス成分のうち、一酸化炭素、二酸化炭素、窒素酸化物、全炭化水素は、通常、非分散赤外吸収法(Non-Dispersive Infrared Detection:NDIR)、化学発光法、水素炎イオン化法などによって測定される。一方、最近一台の分析装置で多くの成分が測定可能な方法として、フーリエ変換赤外分光法(Fourier Transform Infrared Spectroscopy:FTIR)がエンジン排気ガスの測定に応用されはじめている¹⁻⁵⁾。FTIR法は、NDIR法と同様、ガス成分の赤外吸収を利用して濃度を測定する方法である。排気ガス中のほとんどの成分は、FTIRで測定可能な400~4000 cm⁻¹の波数範囲に吸収をもっている。加えてFTIRでは赤外光を分光しており、波数分解能および波数精度も高い。このためNDIRでは測定が難しいホルムアルデヒドやアンモニアなどを含む、排気ガス中の多成分を同時分析することができる。さらに高速フーリエ変換(Fast Fourier Transform:FFT)や多変量解析法⁶⁾による濃度演算処理に高速のコンピュータを使用することで、数秒ごとの濃度出力による連続分析が可能である。

著者らは、以前よりこのFTIR法によるエンジン排気ガス測定装置の開発をおこなっている。本稿では、最近新たに開発したMEXA-4000FTの構成および排気ガス測定例について紹介する。

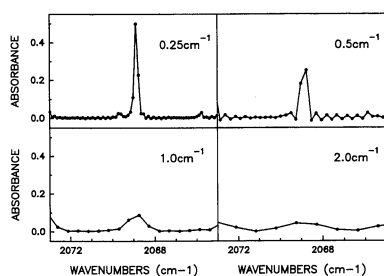


図1 (A) FTIRの波数分解能と吸収ピークの形状⁵⁾
Wavenumber resolution of FTIR and shapes of absorption peaks⁵⁾

2. FTIR法エンジン排気ガス測定装置のパラメータ

FTIR法による排気ガス計測法の原理については、本誌既刊等で以前に紹介している^{3,4)}。そこで、本稿ではその応答速度およびダイナミックレンジの両方に非常に大きく影響する要素として、FTIR分析計の波数分解能およびガスセルの構成について述べる。

2.1 FTIR分析計の波数分解能

FTIR法による測定間隔は、移動鏡が一往復するのに必要な時間、および、検出器から得られる信号の処理に要する時間に依存する。これらの時間は、いずれも、FTIR分析計の波数分解能を低くするほど短縮できる。また波数分解能は、得られる分光スペクトルのS/N比に影響するため、測定可能な濃度のダイナミックレンジにも関係している。

(1)波数分解能と吸収スペクトル形状

図1 (A)に波数分解能の違いによる一酸化炭素の吸収ピークの形状を、図1 (B)に吸収のない波数領域でのスペクトルノイズの変化を示す。図中の各分解能のスペクトルは、同一のインターフェログラムをもとに、FFTに使用するデータ量を変えてコンピュータ上で作成したものである。このように、高分解能であるほど情報量が多く吸収ピークもシャープになり、他の成分との分離に有利である。その一方、吸収スペクトル中のノイズは低分解能ほど小さくなる。実際の装置では、低分解能であるほど検出器に入る光量を増やせるため⁷⁾、得られるス

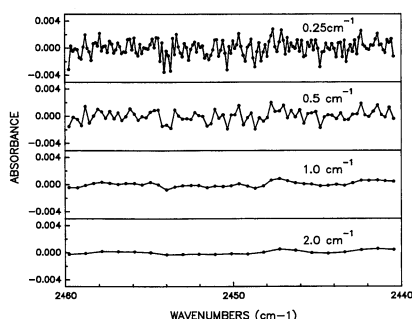


図1 (B) FTIRの波数分解能と
吸収スペクトルのノイズ⁵⁾
Wavenumber resolution of FTIR and
absorption spectrum's noise⁵⁾

ペクトルのノイズはさらに減少する。そのため、スペクトルのS/N比は波数分解能の低い方が高くなる可能性もある。

(2)波数分解能と分析性能

図2に、各波数分解能のスペクトルに基づいて多成分の濃度計算をした場合の、濃度値のゼロ点におけるばらつき(ゼロノイズ)と他成分から受ける干渉影響の大きさを算出した例を示す。計算に使用した各分解能のスペクトルは、図1におけると同様に、実際のインターフェログラムのうちFFTに用いるデータ量を変えて作成したものである。ホルムアルデヒドでは、分解能を下げるとゼロノイズおよび干渉影響ともやや増加しているが、他の成分ではほぼ横ばいである。また前述したように、低分解能のFTIR分光計で実際に得られるスペクトルのノイズは、ここで使用したスペクトルにおけるものよりもさらに小さいと見込まれるため、ゼロノイズの増加は抑制できる可能性が高い。この例から、0.25~2.0 cm⁻¹の範囲であれば、いずれの分解能を用いても多成分の分離定量は可能と考えられる。

2.2 ガスセルの構成

より速い応答を得るにはガスセルの小容積化が不可欠である。ガス分析によく用いられるセルに、内部に反射鏡を設けた多重反射型セルがある。このタイプのセルの場合、反射鏡間の距離と反射回数の組み合わせが、セルの容積と吸収スペクトルのS/N比の両方に大きく影響する。スペクトルのS/N比におけるシグナル、つまり吸収強度をあげるには、反射鏡間の距離および反射回数を大きくして長光路セルにする必要がある。ところが、反射鏡における光の反射率は100%ではないため、反射回数を増やすと光量が低下してノイズも増加する。また、反射鏡間の距離を長くするほど、セルの容積を小さくすることは難しくなる。

図3に、多重反射型セルの反射鏡間距離を固定した場合に、得られるスペクトルのS/N比が総光路長によってどのように変化するかを計算した例を示す。図中、白丸等の上の数字はセル内での反射回数である。同一の光路長では、反射鏡間の距離が長い、すなわち反射回数が少ないほど光量のロスが小さいため、S/N比は高い。また、反射鏡間の距離が一定の場合、S/N比はある反射回数(光路長)で最大になる。セル容積を小さく抑えるためにはセルの反射鏡間距離は短いほどよいが、たとえば、その距離を0.1mとするとS/N比からは光路長2~4m程度が望ましいことがわかる。

3. MEXA-4000FTの構成

3.1 装置の構成

図4に、MEXA-4000FTの外観を示す。装置は、ガスサンプリング部、分析部(FTIR干渉計およびガスセル)、演算処理部(操作・表示部を含む)に大きく分けられる。このうち、分析部と演算処理部は19インチラック1本に収納されている。サンプリング部は別架台で、最長15mの加熱導入管で本体架台内の分析部と接続するようになっている。

図5に、試料ガスのサンプリングフローを示す。ダイレクトサンプリング*1、および、定容希釈サンプリング装置(Constant Volume Sampler:CVS)*2による希釈サンプリングの両方が可能である。サンプルガス流量は20l/min.となっている。また、排気ガス中の水蒸気の凝縮を防止するため、試料採取点から分析部

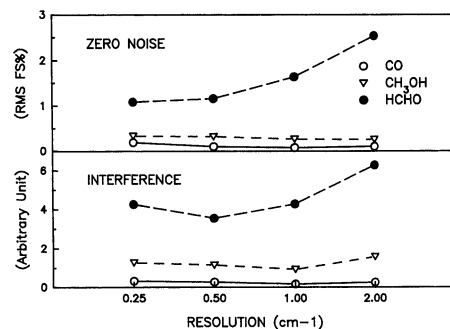


図2 波数分解能と定量性能(ゼロノイズ・干渉影響)⁵⁾
Wavenumber resolution and quantitative performance (zero noise and effect of interference)⁵⁾

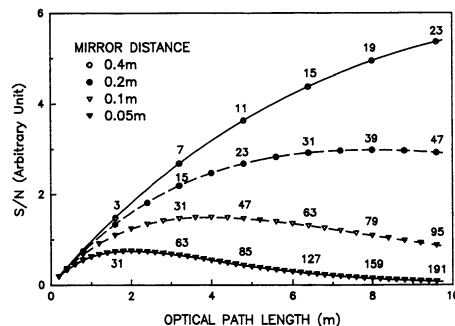


図3 ガスセルの構成と吸収スペクトルのS/N比⁵⁾
Construction of gas cell and S/N ratio of absorption spectrum⁵⁾

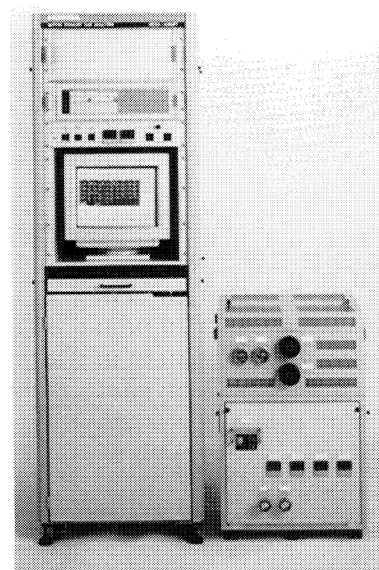


図4 MEXA-4000FT 外観
Appearance of MEXA-4000FT

*1 ダイレクトサンプリング
 エンジンからの排気ガスを希釈せず、その一部を直接分析計へサンプリングする方法。

*2 定容量希釈サンプリング装置
 エンジン排気ガスの希釈測定に一般的に用いられる装置。排気ガスを全量採取し、排気ガス流量と希釈空気流量の和が常に一定になるように希釈する。希釈された排気ガスの一部をそのまま分析計に導入して連続分析する場合と、希釈された排気ガスの一部を一定流量でバッグにサンプリングしておき、サンプリング終了後、バッグにたまったガスを分析計で測定する場合とがある。

までのラインはすべて加熱されている。これにはアルコール類の吸着と分解の両方を避ける目的もあり、温度は113℃となっている。

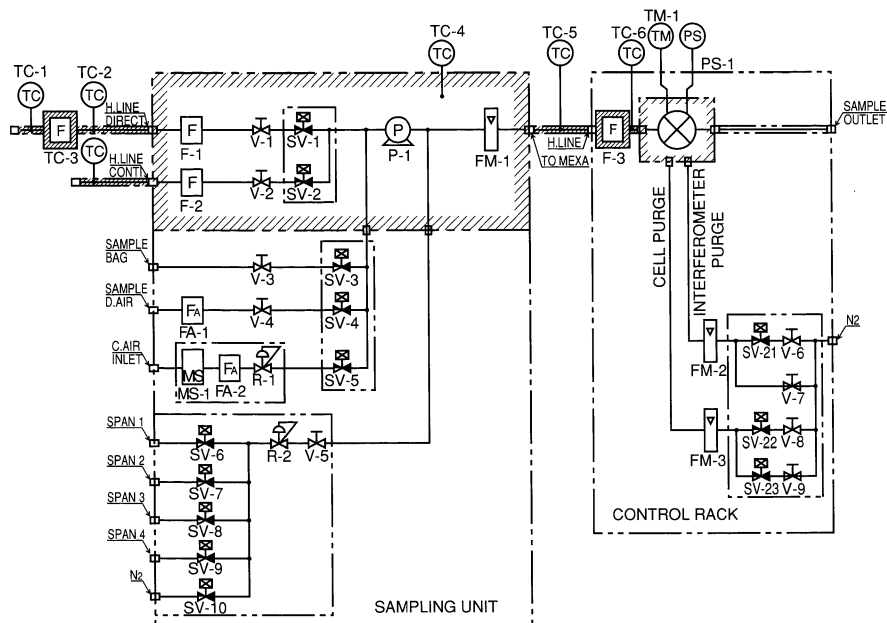


図5 MEXA-4000FT ガスサンプリングフロー
 Gas sampling flow of MEXA-4000FT

3.2 分析部

分析部は高さ約80cmのユニットで、本体架台の下部に収納される。ガスセルは他のサンプリングライン同様、113℃で温調されている。このセルの容積は約600mlで、セル単体のガス置換速度は T^{90} (90%応答)として3秒以内となっている。なお、サンプリング架台の入口からガスを流した場合、装置全体としての応答は T^{90} として7秒以内である(ともに一酸化炭素の場合)。また、干渉計の移動鏡が一往復するのに要する時間、および濃度測定値の出力間隔はいずれも1秒となっている。

3.3 測定成分

MEXA-4000FTの測定成分の特長としては、ダイレクト測定に対応するため比較的高濃度まで測定可能となっていること、およびオプションとして圧縮天然ガス(Compressed Natural Gas:CNG)エンジン、液化石油ガス(Liquid Petroleum Gas:LPG)エンジンからの排気ガスも測定対象としていることがあげられる。

表1に、MEXA-4000FTの測定成分・レンジを示す。表中、標準セットは、ガソリン、ディーゼル、メタノールエンジンからの排気ガスを測定対象としている。CNGセットとLPGセットは、ともに標準セットを基本として、ほとんど排出されないと考えられるメタノールやメチルターシャリブチルエーテルなどを削除し、逆に、排出が予想されるプロパンとブタンを追加している。このように標準セットとCNG・LPGセットを分けた理由は、CNG・LPGエンジンの排気ガス組成は通常のエンジンに比べて単純であり⁹⁾、測定対象を限定することで測定結果の信頼性の向上がはかれるためである。なお、通常ガソリンエンジンなどでは、排気ガスに含まれる炭化水素の種類が非常に多いため、吸収スペクトルに特徴の少ない炭素数3以上のアルカンを分離定量するのは難しい。

測定範囲 (レンジ)		測定成分 (レンジ)		
		標準*	CNG (オプション)	LPG (オプション)
一酸化炭素	CO	0-200ppm 0-1000ppm 0-5000ppm 0-2% 0-10%	0-200ppm 0-1000ppm 0-5000ppm 0-2% 0-10%	0-200ppm 0-1000ppm 0-5000ppm 0-2% 0-10%
二酸化炭素	CO ₂	0-1% 0-5% 0-20%	0-1% 0-5% 0-20%	0-1% 0-5% 0-20%
一酸化窒素	NO	0-200ppm 0-1000ppm 0-5000ppm	0-200ppm 0-1000ppm 0-5000ppm	0-200ppm 0-1000ppm 0-5000ppm
二酸化窒素	NO ₂	0-200ppm	0-200ppm	0-200ppm
亜酸化窒素	N ₂ O	0-200ppm	0-200ppm	0-200ppm
水	H ₂ O	0-24%	0-24%	0-24%
アンモニア	NH ₃	0-500ppm	0-500ppm	0-500ppm
二酸化硫黄	SO ₂	0-200ppm	0-200ppm	0-200ppm
ホルムアルデヒド	HCHO	0-500ppm	0-200ppm	0-200ppm
アセトアルデヒド	CH ₃ CHO	0-200ppm	0-200ppm	0-200ppm
メタノール	CH ₃ OH	0-500ppm 0-2000ppm	—	—
アセトン	CH ₃ COCH ₃	0-100ppm	—	—
メチルターシャリブチルエーテル	(CH ₃) ₃ COCH ₃	0-200ppm	—	—
蟻酸	HCOOH	0-100ppm	0-100ppm	0-100ppm
メタン	CH ₄	0-500ppm	0-500ppm 0-2000ppm 0-1%	0-500ppm
エチレン	C ₂ H ₄	0-500ppm	0-200ppm	0-200ppm
エタン	C ₂ H ₆	0-200ppm	0-500ppm	0-200ppm
プロピレン	C ₃ H ₆	0-200ppm	0-100ppm	0-200ppm
プロパン	C ₃ H ₈	—	0-200ppm	0-500ppm
1,3-ブタジエン	1,3-C ₄ H ₆	0-200ppm	—	—
イソブチレン	iso-C ₄ H ₈	0-200ppm	—	—
n-ブタン	n-C ₄ H ₁₀	—	0-100ppm	0-100ppm
イソブタン	iso-C ₄ H ₁₀	—	0-100ppm	0-100ppm
ベンゼン	C ₆ H ₆	0-500ppm	—	—
トルエン	C ₇ H ₈	0-500ppm	—	—
(NO+NO ₂)		加算値	加算値	加算値

*: 標準セット—ガソリン・ディーゼル・メタノール車用

表1 MEXA-4000FTの測定成分・レンジ
Measurement components and ranges of MEXA-4000FT

4. 自動車排気ガスの測定例

4.1 測定条件

図6に、測定システムの構成を示す。自動車をシャシダイナモメータ*3上で走行させ排気ガスをサンプリングした。MEXA-4000FTはダイレクト測定、CVS希釈測定のため可能であるため、サンプリングラインも二系統あり、測定時にいずれか一方を選択した。

*3 シャシダイナモメータ
排気ガスの試験の際に自動車を室内に固定して走行させるための装置。路上走行時の負荷を再現できるようにしたローラの上に自動車をのせて走行する。

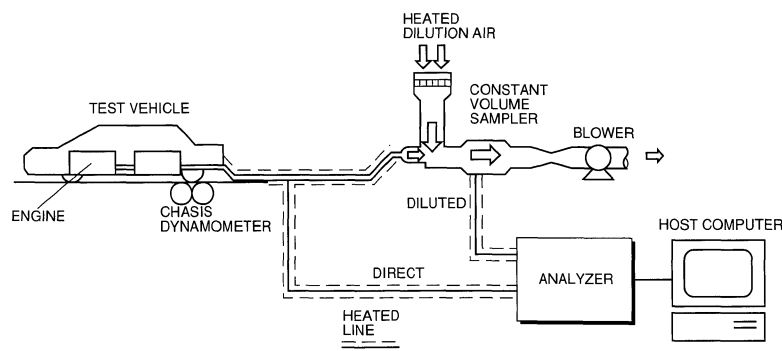


図6 自動車排気ガス計測システムの構成
System configuration for automotive emission measurement

*4 走行モード：
日本や欧米各国におけるエンジン排気ガスの規制では、排出成分の測定の際に自動車(またはエンジン単体)を運転する速度パターンが定められている。

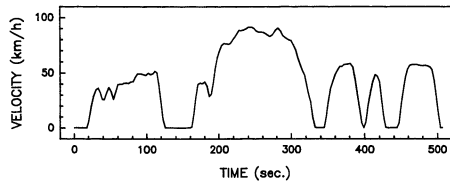


図7 走行モード
(FTP75モード、コールドトランジェント)⁵⁾
Traveling mode (FTP75 mode, cold transient)⁵⁾

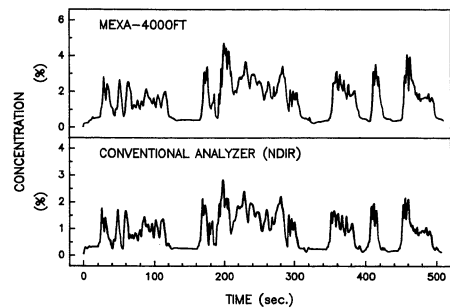


図8 ガソリン車排気ガス測定例
(CVS希釈測定、二酸化炭素)⁵⁾
Example of gasoline car exhaust gas measurement (CVS dilution measurement, carbon dioxide)⁵⁾

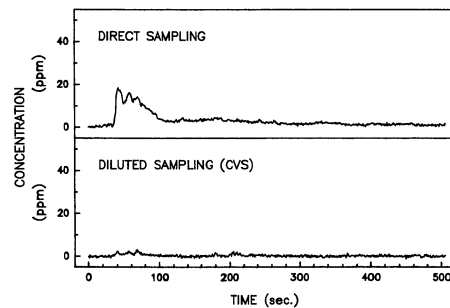


図9 MEXA-4000FTによるガソリン車排気ガス測定例(ホルムアルデヒド)⁵⁾
Example of gasoline car exhaust gas measurement by MEXA-4000FT (formaldehyde)⁵⁾

図7に、測定時の走行モード*4を示す。これは、米国で自動車の認証テストに用いられるFTP75モードのうち、コールドトランジェントとよばれる0～505秒の部分である。このモードは、エンジンが冷えた状態から試験を開始するため、炭化水素成分などが比較的高濃度で排出されやすい。

4.2 ガソリン車測定例

(1)CVSによる希釈測定

図8に、MEXA-4000FTと従来のNDIR法分析装置との、ガソリン車排気ガス測定結果の比較例を示す。成分は二酸化炭素で、サンプリングにはいずれもCVSを使用している。ただし、希釈流量、測定日時、試験車両等の条件は異なっている。このように、CVSを用いた測定では、MEXA-4000FTはNDIR法分析装置とほぼ同等の応答を示していることがわかる。

(2)ダイレクト測定

図9に、MEXA-4000FTによる、ガソリン車排気ガスのダイレクトおよびCVS希釈測定例を示す。成分はホルムアルデヒドである。CVS希釈測定の場合は排出は認められるものの、その濃度は数ppm程度である。一方、ダイレクト測定では、触媒が活性化していない40～100秒付近で、最高20ppm弱のホルムアルデヒドが排出されている。このように、ダイレクト測定を用いることで、低濃度成分が検出しやすくなることがわかる。なお、これらのデータは同一車両によるものであるが、同時に測定したものではない。

4.3 CNG車測定例

図10に、MEXA-4000FTによる、CNG車排気ガスの測定例を示す。プロットされている成分は、すべて同時に測定されたものである。サンプリングにはCVSを用いた。この測定例では、排出された炭化水素の大部分はメタンであり、次にエタンが多い。エチレン・プロパンは多少排出されているが、プロピレン、n-ブタン、イソブタンの排出はほとんどみられない。

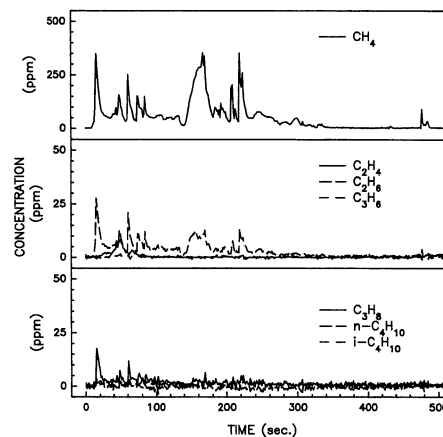


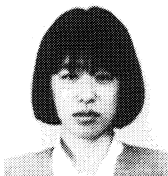
図10 MEXA-4000FTによるCNG車排気ガス測定例
(CVS希釈測定)⁵⁾
Example of CNG car exhaust gas measurement by MEXA-4000FT (CVS dilution measurement)⁵⁾

5. おわりに

本稿では、FTIR方式エンジン排気ガス測定装置 MEXA-4000FTについて述べた。このMEXA-4000FTの主な特長としては、90%応答7秒以下、データ出力間隔1秒と、NDIRなど他の排気ガス分析計にかなり近い応答速度が得られること、さらに、一台で希釈測定・ダイレクト測定両方が可能であることがあげられる。また、オプションとしてCNG・LPGエンジンも測定対象とすることができた。これらの特長と、従来法では測定困難だった成分を含む多成分同時測定ができるという利点を活かし、MEXA-4000FTがエンジンの研究に貢献できるものと期待している。

参考文献

- 1) Heller, B., et al. "Performance of a New System for Emission Sampling and Measurement (SESAM)", SAE Paper, 900275 (1990).
- 2) Adachi, M., et al. "Automotive Emission Analyses using FTIR Spectrometer", SAE Trans., Vol.101, Section4, p.820-827 (1992).
- 3) 加地 浩成, 山岸 豊 "フーリエ変換赤外分光法を用いた自動車排出ガス分析" Readout, No.6, p.38-43 (1993).
- 4) 井上 香, 山岸 豊, 足立 正之 "FTIR 法による自動車排気ガス測定" 自動車技術, Vol.47, No.3, p.22-27 (1993).
- 5) 井上 香, 山岸 豊, 足立 正之 "FTIR 法による自動車排気ガスの計測: 応答性の改善とダイレクト測定" 自動車技術会学術講演会前刷集, No.943, p.121-124 (1994).
- 6) Haaland, D.M. "Computer-Enhanced Analytical Spectroscopy, Vol.3" Plenum Press (1992).
- 7) Griffith, P.R., et al. "Fourier Transform Infrared Spectrometry" Wiley (1986).
- 8) California Air Resources Board "Proposed Regulations for Low-Emission Vehicles and Clean Fuels" (1990).



井上 香

Kaori INOUE

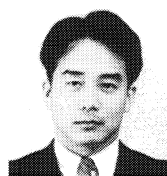
エンジン計測開発部 主任
1987年入社
エンジン排気ガス測定装置の
開発に従事



山岸 豊

Yutaka YAMAGISHI

エンジン計測開発部 係長
1973年入社
エンジン排気ガス測定装置の
開発に従事



足立 正之

Masayuki ADACHI

エンジン計測開発部 主任
1985年入社
エンジン排気ガス測定装置の
開発に従事

