

# Feature Article

## 特集論文

### 自動車排ガス硫黄成分測定装置 MEXA-1170SX

村上 慎一

MEXA-1170SXはエンジン排ガス中の硫黄化合物の連続測定装置である。二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)と全還元性硫黄化合物(TRS, 例えば硫化水素(H<sub>2</sub>S))との分離計測およびPM中の三酸化硫黄(SO<sub>3</sub>)も含めた全硫黄化合物(TS)としての計測の両方が可能で、触媒のS被毒の評価やSストレスによるオイル消費計測に応用できる。測定原理としては高感度・高速応答を特長とする紫外蛍光(UVF)法が採用されている。UVF法によるSO<sub>2</sub>計は主にNO干渉の問題により、これまでエンジン排ガス計測には利用されてこなかった。MEXA-1170SXでは、オゾン添加という独自の発想によってこの問題を解決している。

#### はじめに

排ガス中の硫黄化合物は、粒子状物質(PM)の周囲に付着するなどして呼吸器系に入り、健康に悪影響を与えることが懸念されている。また、PM低減用の酸化触媒や窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)の吸蔵触媒を被毒・劣化させることが知られている。PM・NO<sub>x</sub>の低減などを目的にさまざまな触媒の研究・開発が進められている中、排ガス中の硫黄成分の測定はますます重要になっている。

また別の断面からの硫黄計測の要求として、エンジンにおけるオイル消費量計測に関するものがある。オイル消費を測定する方法としては、現在、エンジンの動作前後のオイル重量の差から消費量を直接測定する重量法が一般的である。この方法はエンジンを定常運転させる条件での測定には適しているものの、運転中の状態変化に応じたオイル消費量の動きを追跡することは難しい。これに対し排ガス中の全硫黄濃度を計測できれば、硫黄をトレーサとするオイル消費の連続分析が可能である。

これらの要求を背景に、HORIBAでは高感度・高速応答の紫外蛍光(Ultra Violet Fluorescence : UVF)法硫黄成分測定装置MEXA-1170SXを開発した。本稿ではこのMEXA-1170SXの原理と排ガス測定例について紹介する。

#### 装置の概要

##### 仕様

図1にMEXA-1170SXの外観を、表1に仕様概略を示す。MEXA-1170SXでは、二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)と全還元性硫黄化合物(Total Reduced Sulfur : TRS)とを分離測定する“SO<sub>2</sub>・TRS同時測定モード”，およびPM中のサルフェート(Sulfate : 硫酸塩)を含む全硫黄化合物(Total Sulfur : TS)を測定する“TS測定モード”の2通りの使用法が可能である。なおTRSは、硫化水素(H<sub>2</sub>S)などSO<sub>2</sub>よりも還元性の高い硫黄化合物の総称である。



図1 MEXA-1170SX

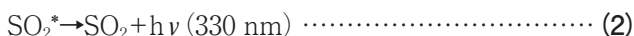
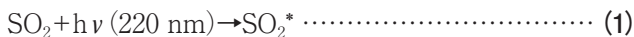
表1 MEXA-1170SXの仕様概略

型式	MEXA-1170SX
測定対象	エンジン排ガス
測定成分	SO <sub>2</sub> ・SUM・TRS測定モード SO <sub>2</sub> : SO <sub>2</sub> ガス SUM : SO <sub>2</sub> ガスおよび全還元性硫黄化合物ガス TRS : 全還元性硫黄化合物ガス (TRSは差量法による) TS測定モード TS : 気相およびPM中の全硫黄化合物 (SO <sub>2</sub> ・SUM・TRS測定モードとTS測定モードは切り替え)
測定原理	紫外蛍光(UVF)法
測定範囲 SO <sub>2</sub> ・SUM・TRS 測定モード	SO <sub>2</sub> : 0-20~100ppm / 0-200~2000ppm SUM : 0-20~100ppm / 0-200~2000ppm TRS : 0-20~100ppm / 0-200~2000ppm (SO <sub>2</sub> ・SUM・TRSのレンジは連動)
TS測定モード	TS : 0-10~100ppm / 0-200~2000ppm

## 測定原理

### 紫外蛍光法の原理

UVF法は、紫外域における蛍光発光を利用する分析法である。図2にUVF検出器の構造を示す。検出部に導入されたサンプルガス中のSO<sub>2</sub>の一部は紫外光を吸収して励起状態(SO<sub>2</sub><sup>\*</sup>)になる。この励起SO<sub>2</sub><sup>\*</sup>が基底状態に戻る際、紫外光を放出する。式(1)、式(2)にSO<sub>2</sub>の励起・脱励起の反応式を示す。



UVF法によりSO<sub>2</sub>濃度を測定するには、330 nm付近の光を検出できる光電子増倍管(Photomultiplier Tube : PMT)を紫外光源と垂直方向に設置する。これにより光源から散乱光が入ることを防ぎ紫外蛍光のみを検出する。サンプルガス中のSO<sub>2</sub>濃度はこの紫外蛍光の強度から求められる。

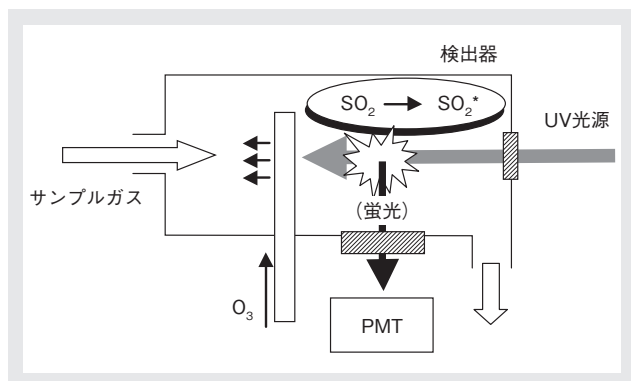
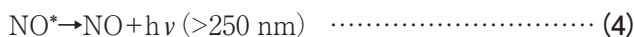


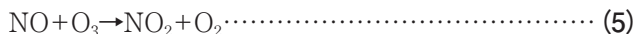
図2 UVF法によるSO<sub>2</sub>検出の概念図

### NO干渉の低減

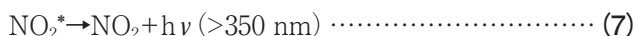
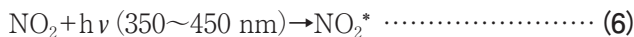
UVF法はSO<sub>2</sub>と同じ機構により一酸化窒素(NO)にも感度を示す。紫外光によるNOの励起・脱励起と、その際の吸収・発光波長を式(3)、式(4)に示す。



このようにNOはSO<sub>2</sub>と近い波長の蛍光を発するため、サンプル中にNOが存在するとSO<sub>2</sub>指示に干渉影響が出る可能性がある。従来、UVF法はエンジン排ガスの測定にはあまり用いられてこなかったが、それは主にこのNO干渉による。対策として本装置ではサンプルガスにオゾン(O<sub>3</sub>)を添加し、含まれているNOを二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)に酸化している(式(5))。



NO<sub>2</sub>もNOと同様に紫外蛍光を示すが発光波長はSO<sub>2</sub>より長波長にあたる350 nm以上である。そのため、250 nmから340 nmの光を選択的に透過する光学フィルタをPMTの前に設置することにより、NO<sub>2</sub>の発光による干渉は回避することができる(式(6)、式(7))。



### 炭化水素(HC)干渉の低減

芳香族に代表される不飽和炭化水素も紫外蛍光を発することが知られている。そのため炭化水素もUVF法の干渉成分となり得る。このHC干渉についても、光学フィルタをPMTの前に置くことでキャンセルしている。またTS計測をおこなう場合は、後述するように、サンプルガスは検出器前段で電気炉を通過する。サンプル中の炭化水素はここで燃焼するためSO<sub>2</sub>指示への干渉影響は無視できる。

## 測定モードとガスフロー

### TRSモード

図3にTRSモード(SO<sub>2</sub>・TRS同時測定)のガスフローを示す。TRSモードでは、サンプルガスを流路の途中で分岐させSO<sub>2</sub>を測定するラインと、SO<sub>2</sub>・TRSをまとめて測定するライン(SUMライン)とに分ける。SO<sub>2</sub>ラインでは検出

器にサンプルガスをそのまま導入する。一方、SUMラインではサンプルガスにオゾンを追加したのち600℃の電気炉に通す。TRSは電気炉でSO<sub>2</sub>に変換され、サンプル中に元から存在していたSO<sub>2</sub>とあわせてSUMとして検出される。TRS濃度はSUM濃度からSO<sub>2</sub>濃度を引き算することで求められる。

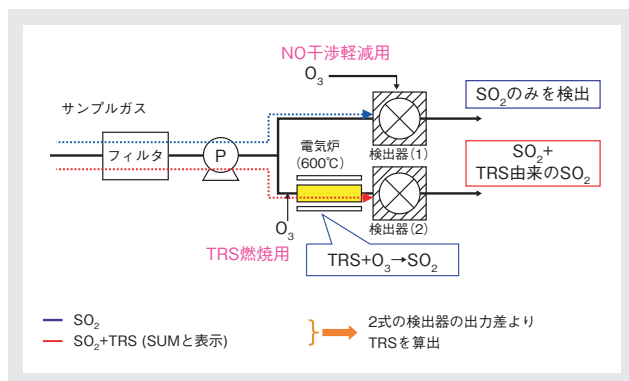


図3 SO<sub>2</sub>・TRS同時測定のためのガスフロー

なお、NO干渉を抑えるため本装置では電気炉を通さないSO<sub>2</sub>ラインでもオゾンを追加している。このオゾン添加はNO干渉低減には有効だが、一方でTRSの一部をSO<sub>2</sub>に酸化してしまう可能性がある。これを回避するため、SO<sub>2</sub>ラインではサンプルガスにオゾンを追加するポイントをできるだけ検出部分に近づけている。これはオゾンによるTRS酸化速度はNO酸化速度より遅いためであり、検出器内におけるTRSからSO<sub>2</sub>への変換量は事実上無視できる。

### TSモード

図4にTSモード(TS測定)のガスフローを示す。まず、サンプルガスは350℃の加熱配管で装置に導入される。この温度は排ガス中に含まれる硫酸(蒸発温度 約330℃)を気化できるように選定したものである。サンプルガスには次に酸素(O<sub>2</sub>)が添加され1100℃の電気炉1に導かれる。電気炉1はPM中の炭素化合物を燃焼させると同時に、SO<sub>3</sub>を熱分解によりSO<sub>2</sub>へ還元する。さらに1100℃の電気炉1を出たガスはオゾンとともに600℃の電気炉2に導入される。600℃の電気炉2ではTRSがSO<sub>2</sub>に酸化される。このように、2つの電気炉により、サンプル中の三酸化硫黄(SO<sub>3</sub>)をはじめ、TRS、サルフェートがSO<sub>2</sub>に変換される。サンプルガスは最終的にSO<sub>2</sub>検出器に導かれ、SO<sub>2</sub>、TRSおよびPM中のサルフェートのすべてがTSとして検出される。

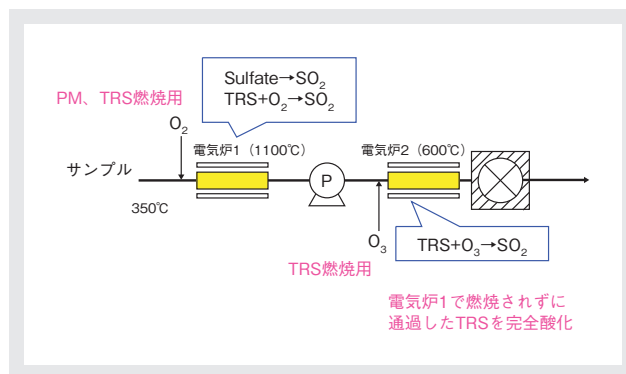


図4 TS測定のためのガスフロー

## 基本性能の確認

### 応答時間

図5にSO<sub>2</sub>・TRS測定時(SO<sub>2</sub>・SUM)およびTS測定時の応答速度を示す。確認試験にはいずれもSO<sub>2</sub>ガスを使用し装置内部でゼロとスパンを切り替えた。応答速度は各検出器ともほぼ等しく、90%応答(T<sub>90</sub>)で約4秒となっている。

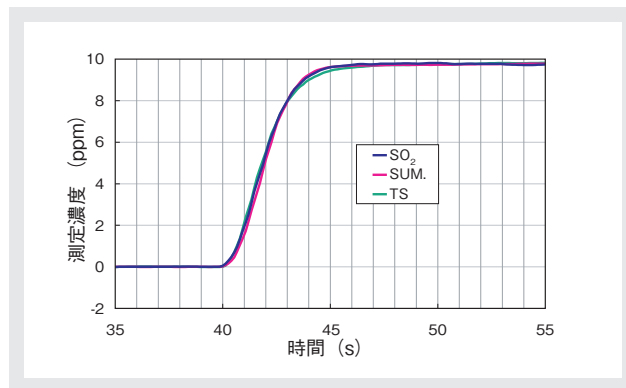


図5 校正ガスラインからの応答速度

なお、10 mのサンプルラインを装置に接続した構成での応答速度は、サンプルライン入口でガスを切り替えた場合、応答開始までの遅れ時間(T<sub>d</sub>)は約3秒、T<sub>90</sub>は約4秒であった。

### TRSの酸化効率

表2に600℃の電気炉におけるTRSの酸化効率を示す。“O<sub>2</sub>添加”の列はサンプルガスを電気炉に導入する前にO<sub>2</sub>を添加した時の効率を、“O<sub>3</sub>添加”の値はオゾンを追加した時の効率を示している。すべてのTRSについてオゾン

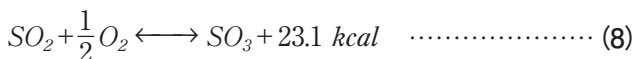
を添加した時の方が酸化効率は高く、ほぼ9割以上が酸化できている。このように、サンプルガスを電気炉に通す前にオゾン添加することでTRSを効率的に酸化できていることがわかる。

表2 還元性硫黄化合物の酸化効率

化合物および濃度	炉温600℃における酸化効率	
	O <sub>2</sub> 添加	O <sub>3</sub> 添加
H <sub>2</sub> S 45.9ppm	58.8%	91.3%
CS <sub>2</sub> 26.5ppm	8.1%	89.9%
COS 50.1ppm	1.7%	92.3%
(CH <sub>3</sub> )SH 49.3ppm	55.1%	90.7%
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S 53.2ppm	11.8%	89.1%
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )SH 10.4ppm	76.9%	100.0%
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> S 52.3ppm	32.7%	90.2%

### SO<sub>3</sub>還元効率の電気炉温度影響

図6にTSモードにおける電気炉1の温度とSO<sub>3</sub>還元効率の関係を示す。測定では、電気炉1の温度を300℃から1150℃まで変化させた。図中にひし形でプロットされているのが実際に測定した還元効率、実線で示すのがSO<sub>3</sub>とSO<sub>2</sub>との平衡定数から計算される理論的な還元効率である。式(8)に、SO<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>の平衡反応式を示す。



還元効率の実測値は理論曲線より若干高温側にシフトしているものの、勾配については理論曲線と比較的よく一致していることがわかる。

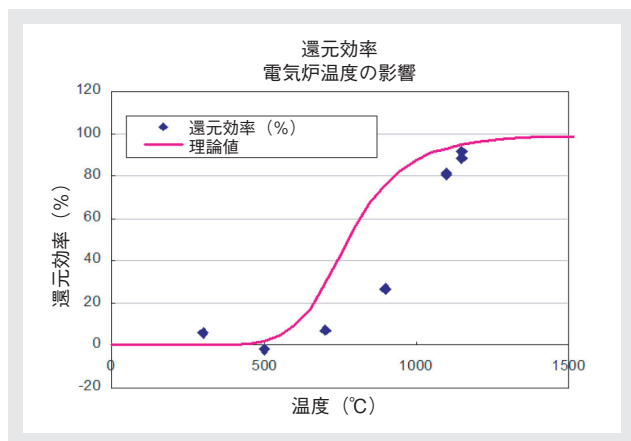


図6 SO<sub>3</sub>還元効率の温度影響

## 実ガス測定例

### TRS測定の場合

図7にディーゼルエンジン(排気量2.5 L)の排ガス中のSO<sub>2</sub>・TRSを測定した例を示す。サンプリングポイントは触媒後で、この場合、燃料噴射により触媒から離脱する硫黄成分が計測されると考えられる。図では、燃料噴射に対して、SO<sub>2</sub>・TRSがそれぞれ異なる挙動を示していることが明確に捉えられている。

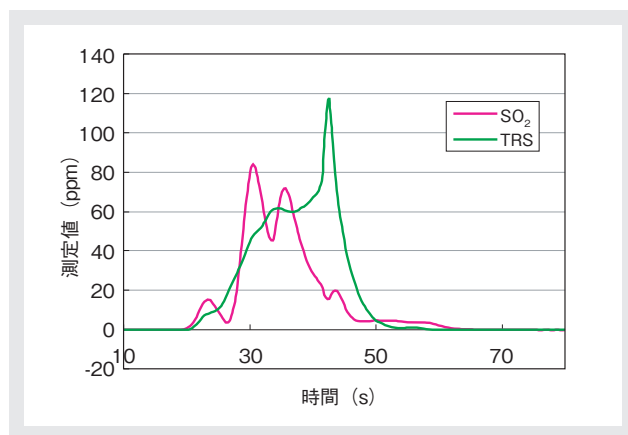


図7 ディーゼル排ガス中のSO<sub>2</sub>・TRS測定例

### TS測定の場合

#### エンジン回転数とTS濃度

図8にエンジン回転数を変化させTS濃度を測定した結果を示す。テストエンジンは排気量2.4 L、4気筒のガソリンエンジンである。燃料中の硫黄濃度は約5ppm、オイル中の硫黄濃度は質量として0.23%であった。エンジン回転数は1000 rpmから5000 rpmまで1000 rpm刻みで変化させた。高回転側ではTS濃度は不安定になるものの、全体の傾向としては、エンジン回転数の増加にともなってTS濃度も上昇する傾向が確認できる。濃度のレベルは1~2ppmである。検出されるTSの中には、オイル由来のものだけでなく燃料由来の硫黄も当然含まれていると考えられる。ただし排ガス流量が燃料流量にほぼ比例すると考えると、燃料由来のTSは濃度としてはエンジン回転数によらずほぼ一定になるはずである。したがって、図8でみられるTS濃度の増加分についてはオイル由来のものであると考えることができる。すなわちエンジン回転数の増加に伴い、オイル消費量が増加しているものと思われる。



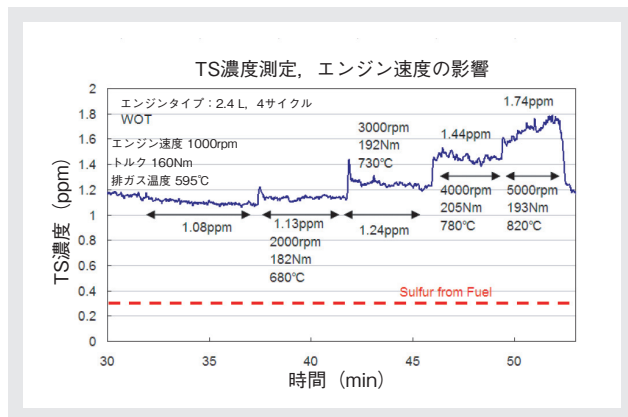


図8 回転数によるTS濃度の変化

### トルクとTS濃度・オイル消費

Sトレース法で精度よくオイル消費率を測定するためには、オイルの硫黄濃度が高く、かつ燃料の硫黄濃度が低いことがポイントとなる。Sトレース法によるオイル消費率は、燃料および空気の質量流量とオイル・燃料・空気・排ガスにそれぞれ含まれる全硫黄濃度から計算される。式(9)に、オイル消費率の一般的な算出式を示す。

$$m_{oil} = \frac{m_{fuel} ([S]_{exh} - [S]_{fuel}) + m_{air} ([S]_{exh} - [S]_{air})}{[S]_{oil} - [S]_{exh}} \dots (9)$$

$m_{oil}$  : オイル消費率 [kg/h]

$m_{fuel}$  : 燃料流量 [kg/h]

$m_{air}$  : 供給空気流量 [kg/h]

$[S]_{oil}$  : オイル中の硫黄質量濃度 [%]

$[S]_{fuel}$  : 燃料中の硫黄質量濃度 [%]

$[S]_{air}$  : 供給空気中の硫黄質量濃度 [%]

$[S]_{exh}$  : 排ガス中の硫黄(TS)質量濃度 [%]

図9にエンジントルクを変化させながら計測した吸入空気量・TS濃度と、そこから算出したオイル消費率を示す。エンジンの回転は1500 rpm一定である。試験には排気量2.2 Lの4気筒ディーゼルエンジンを使用した。燃料中の硫黄濃度は8ppm、オイル中の硫黄濃度は1%であった。図より、トルクを約50 N・mから300 N・mまで変化させたとき、TS濃度は0.5~2ppmのレベルで変動していたことがわかる。この変化はオイル消費率に換算すると5~35 g/hにあたる。また、トルクの大きい時ほどオイル消費量も大きくなるのが観察できる。

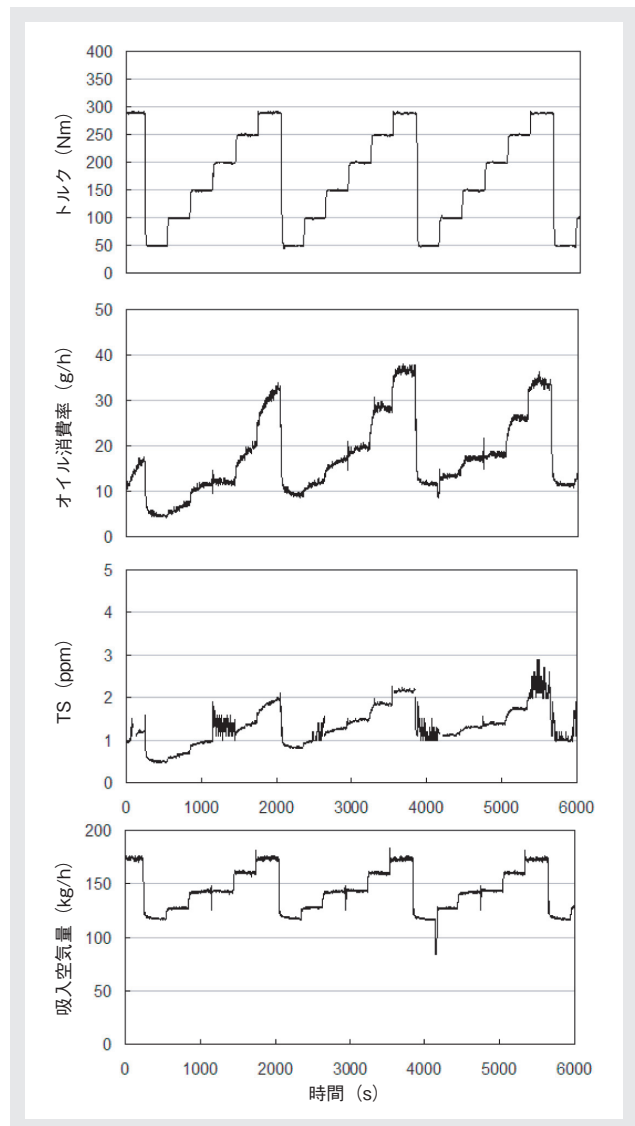


図9 オイル消費率測定例

### まとめ

本稿では、UVF法硫黄成分測定装置MEXA-1170SXの構成および性能評価、実ガス測定例について紹介した。UVF法SO<sub>2</sub>検出器は高感度・高速応答である反面、NO干渉があるため、これまで排ガス測定分野へは利用されてこなかった。これに対し、MEXA-1170SXではオゾン添加法によりこのNO干渉を抑制し、排ガス中の硫黄成分の連続・高感度計測を可能にした。さらにMEXA-1170SXでは、SO<sub>2</sub>とTRSの同時計測および、Sトレース法オイル消費計測に必要な低濃度TSの測定の両方が可能となっている。本装置が触媒評価・オイル消費計測の分野で、今後ますます有効活用されることを期待している。

## 参考文献

- [1] H.Nakamura,et.al., Development of a new UVF Analyzer with O<sub>3</sub> injection for Measurement of SO<sub>x</sub> and TRS in Vehicle Emission, SAE paper 2004-01-1959 (2004).
- [2] K.Froelund, Real-Time steady-state oil consumption measurement on commercial SI-engine, SAE paper 1999-01-3461 (1999).
- [3] W.B.DeMore,et.al., Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, NASA (1994).
- [4] 村上ほか, 自動車排ガス中の硫黄成分濃度測定装置の開発, Proceedings of JSAE, No.20055270 (2005).
- [5] 村上ほか, 紫外蛍光法によるリアルタイム硫黄分析計を用いたオイル消費率測定, Proceedings of JSAE, No.20075319 (2007).
- [6] 井上ほか, 新しいオイル消費計による過渡時オイル消費の現象解析, Proceedings of JSAE, No.842055. (1984).
- [7] 堀場製作所自動車計測システム統括部 著, エンジンエミッション計測ハンドブック, 山海堂(2006).



村上 慎一

Shinichi Murakami

株式会社堀場製作所  
自動車計測システム統括部  
自動車計測開発部