U. D. C. 629.113-784.222

自動車排気ガスの測定法

Analytical Methods of Auto Exhaust Gases

中島史登* 鈴木彦**
Fumito Nakashima Hiko Suzuki

要旨

自動車の排気ガス浄化および機関の性能試験に必要な排気ガス測定法を種々検討した。非分散形赤外分析計，赤外分光光度計による一酸化炭素，炭化水素，二酸化炭素の連続測定，窒素酸化物の測定法，ガスクロマトグラフによる分析および酸素の連続測定について各方法の概要を述べた。さらに測定データの評価方法，機関や浄化装置の性能を評価するためのデータ解析法に関して考察を加えた。

1. 緒言

自動車排気ガスによる大気汚染は深刻な公害問題となっており，立法措置によってこれを規制する段階に至っていて，その現況は表1に示すとおりである。そのため，その防止対策と同時に排気ガス組成の測定が重要となっている。カリホルニア州[1]および全米[2]の規制によると，測定法についても非分散形赤外分析計を用いて未燃焼炭化水素 (HC)，一酸化炭素 (CO)，二酸化炭素 (CO_2) を連続分析するよう詳しく指定しており，わが国でも類似の方法が JIS[3] として制定された。このように法的規制をうけている汚染成分はもちろんであるが，その他の成分の分析もエンジンや新しく開発されつつある浄化装置の特性，性能を試験するうえで必要である。

自動車排気ガスの組成は複雑であるからただ一種の分析手段では十分とはいえず，いくつかの方法を併用するのが好ましい。本報ではこれまで筆者らが検討し活用してきた種々の方法を述べる。

表1 自動車排気ガスの規則の現況

国（州）	規制値 HC (ppm)	CO (%)	NO_x (ppm)	車種*	実施年度
カリホルニア	275	1.5	—	2293 cc 以上	1966-1969
	180	1.0	—	2293 cc 以上	1970-
	180	1.0	350	2293 cc 以上	未定
全米	410	2.3	—	819-1638 cc	1968-
	350	2.0	—	1638-2293 cc	1968-
	275	1.5	—	2293 cc 以上	1968-
日本	—	3.0	—	全四輪車	1967-

* 規制対象はガソリンを燃料とする新車

2. 各種の測定法

2.1 非分散形赤外分析計による連続測定

非分散形赤外分析計は光源からの赤外線が比較セルと試料セルの双方を通り，分光されないで直接検知器に達する構成となっている。検知器には測定成分のガスが封入されていて，その測定成分に選択的に応答するようになっている。これを用いる自動車排気ガス測定装置の系統図は図1のとおりで，排気ガスの連続サンプリング系と4台の非分散形赤外分析計とからなる。各分析計の測定範囲は

HC (L) 計： 0–2,000 ppm (n–ヘキサンとして)
HC (H) 計： 0–10,000 ppm (n–ヘキサンとして)
CO 計： 0–12%
CO_2 計： 0–16%

であって，ガソリン車の排気ガス中の3成分の測定に適当である。

ガス・サンプリング系は2流路に分かれ，HC(L) 計は独立して HC 濃度が 2,000 ppm を越えるとき自動的に空気に切り換わる機構を備えている。また，冷却器，粗微2段フィルタ，校正ガスの切換機構，圧力計を設けている。ガスの流量は HC(L) 計側 7 *l*/min, CO 計，CO_2 計はそれぞれ 3 *l*/min である。これらの構成および機能はカリホルニア州[1]，全米[2]および JIS[3] の規定をすべて満足するものである。特に応答をよくし HC の Hang up 現象を押えるために，サンプリングには吸引方式を採用して系の流路を簡単にするとともに，微フィルタを加熱して HC の吸着を防止した。

この測定装置は自動車をシャシダイナモメータで運転試験する場合に用いられる。試験方法はカリホルニアおよび全米規準にある Seven mode cycle test および運輸省案の試験法に従っているが，その詳細は各試験方法[1][2][4]にあるのでここでは省略する。HC, CO, CO_2 濃度の連続記録結果から平均排出濃度を算出する方法が定められているが，かなり面倒なので電子計算機によって計算している。

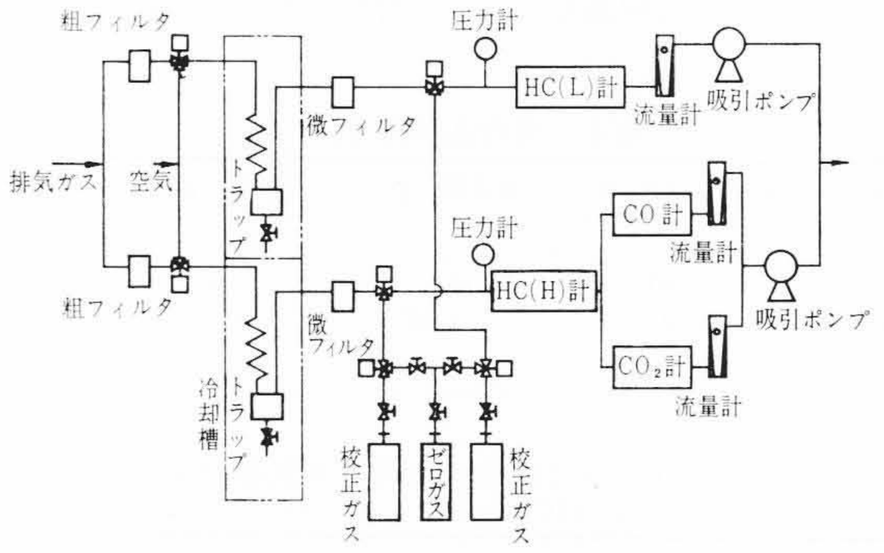

図1 ガソリン車用排気ガス測定装置

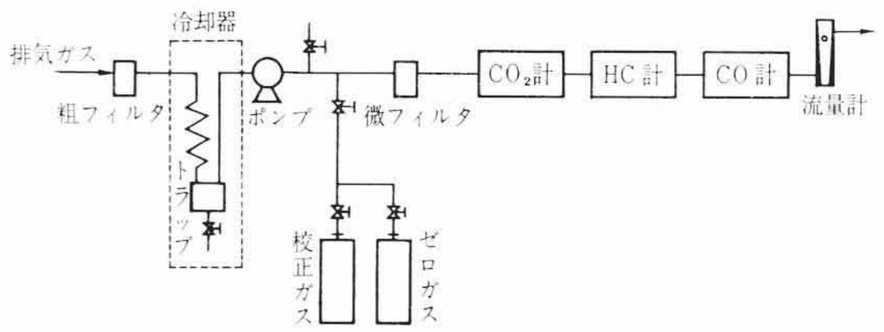

図2 ディーゼル車用排気ガス測定装置

ディーゼル車の排気ガスにはまだ法的規制はなくガソリン車のような試験法は確立されていないが，濃度が低いため上記装置では感度が不十分である。図2はディーゼル車用排気ガス測定装置の系統図で，3台の非分散形赤外分析計からなる。おのおのの測定範囲は

CO_2 計： 0–15%
HC 計： 0–1,000 ppm (n–ヘキサンとして)
CO 計： 0–2,000 ppm

である。これら3台の分析計はそれぞれ独立にセットされているので，いずれか1台のみを用いることができる。HC 計，CO 計には湿った CO_2 を封入したフィルタセルを設けて H_2O と CO_2 の妨害を防

* 日立製作所日立研究所 工学博士
** 日立製作所多賀工場

いでいる。主としてCOの測定を行なったが，後述するガスクロマトグラフによる測定値とよく一致した結果が得られた。

非分散形赤外分析計による連続測定は，応答がきわめて早く，運転条件の変化に伴う排気ガス組成の変化を忠実に記録できるので最もすぐれた方法であるが，校正ガスを用いて比較的ひん繁に感度を校正しなければならない。今後，感度の安定化とチェックフィルタによる簡便な感度校正機構の開発が望まれる。

2.2　赤外分光光度計による測定

赤外分光光度計は分光器によって分光して吸収スペクトルを測定するものであり，これまで自動車排気ガスの測定に応用した例が報告されている[5][6]。筆者らは非分散形赤外分析計を導入する以前から，現場でも使用できる簡易形赤外分光光度計を用いているのでその概略を説明する。

図3は自動車排気ガスの赤外吸収スペクトルの記録例であるが，HC, CO_2, CO, CH_4, C_2H_2, C_2H_4 の各成分の吸収ピークが認められる。排気ガス中のHCは数十種の成分からなるが，多くのHCは CH_3, CH_2 基の伸縮振動に基づく吸収を3.4 μ に与えるのでこれを尺度とすることができる。さらに次に述べるような方法によって連続測定を行なった[7]。

図4は連続測定法の系統図である。応答よく測定するために長さ10 cm，内容積約45 ml のセルを用いた。各成分を連続記録するため，それぞれHC 3.4 μ，CO 4.6 μ，CO_2 2.7 μ の波長に設定し測定した。この方法の測定範囲はHC 50～7,000 ppm，CO 0.1～14%，CO_2 0.3～15% であってガソリン車の排気ガス分析に適当である。測定精度は大体 HC±20 ppm，CO±0.15%，CO_2±0.3% である。応答は95% 指示まで約2秒であり，非分散形赤外分析計より劣る。シャシダイナモメータで車を運転して測定した例を図5に示す。

この方法では1台の装置で3成分の同時測定はできないが，波長を切り換えて別に測定すれば3成分の測定が可能である。分光器のSlit program を一定に保てば感度は変動しないので非分散形赤外分析計のようにたびたび校正する必要はない。また，測定セルが汚染した場合でも容易に清掃でき，保守は簡単である。この場合セルの窓材として CaF_2 を用いれば空気中の水分による曇りはない。

2.3　窒素酸化物の測定

カリホルニア州では窒素酸化物（$NO+NO_2=NO_x$）が規制されるが，その測定法としてフェノールジスルホン酸比色法[8]を指示している[9]。この方法は操作がやや厄介なので，これに代わる方法としてナフチルエチレンジアミン比色法[10]を用いて分析した。さらに簡単な方法を得るために赤外分光光度計による方法を検討した。簡易形赤外分光光度計の測定セル（CaF_2 窓付）を真空にし0.5気圧だけ試料ガスを吸引し，酸素を加えて大気圧にしてNOを NO_2 に酸化する。NO_2 の生成とともにその吸収ピーク（6.1 μ）が増大し，酸化が完結すると一定値に達する。このときの透過率から検量線を用いて NO_x の濃度を求めた。本法の定量下限は50 ppmである。表2はガソリン車についての測定例である。

NO_x についても連続測定が好ましく，今後検討する必要がある。

2.4　その他の方法

大気汚染成分以外の成分もあわせて測定できれば，エンジンや浄化装置の特性を解析するうえで有用である。また2種以上の方法で測定できるような方法を確立しておくと，常用法のレフリー的な手段として役だて得るので実用機器分析においてしばしば活用できる。筆者らはガスクロマトグラフによる無機ガス成分の分析および電気化学式酸素計による O_2 の連続測定を利用している。

ガスクロマトグラフにより，次の操作条件下で H_2, O_2, N_2, CH_4, COが順次分離されてピークとしてあらわれ，それぞれ定量できる。

分離カラム：　4 mmϕ×1 m，Molecular Sieve 5A

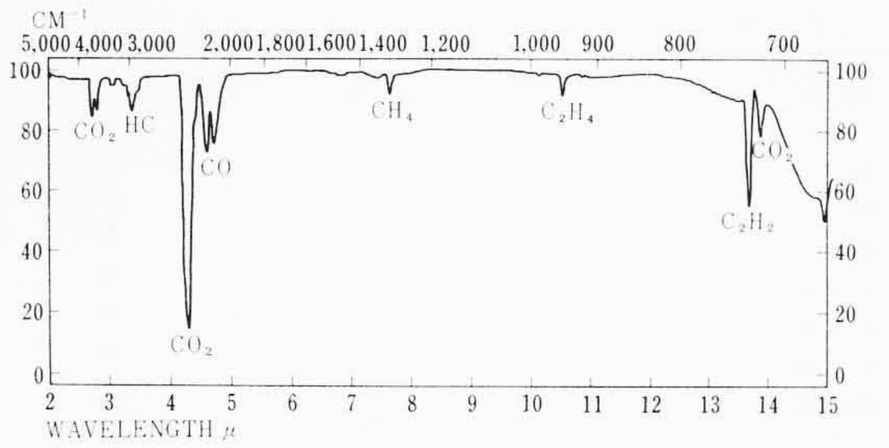

図3　赤外吸収スペクトルの記録例

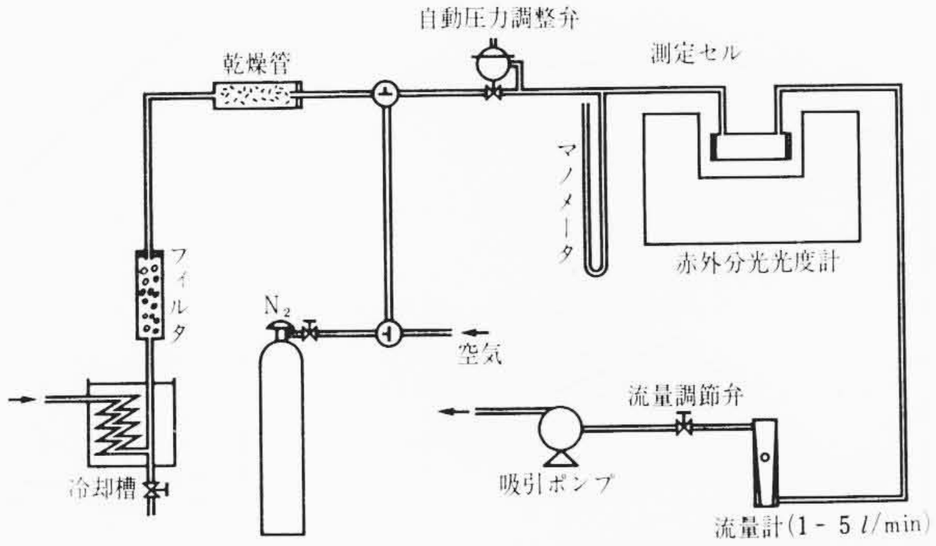

図4　赤外分光光度計による連続測定法

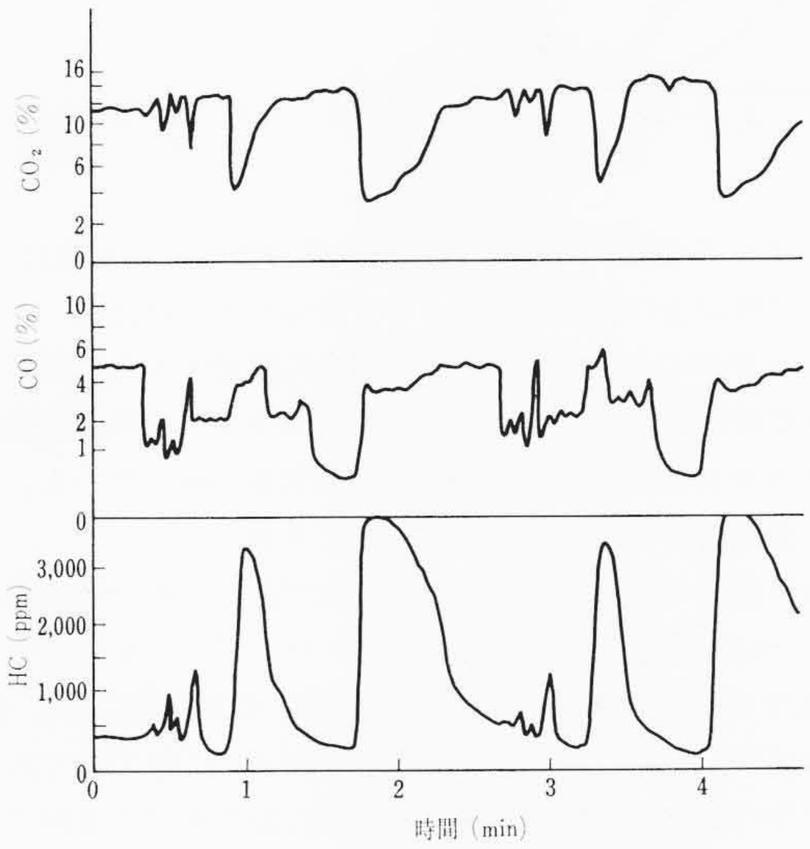

図5　赤外分光光度計による連続測定例

キャリヤガス：　Ar 60 ml/min，サンプル量：　1 ml

検　知　器：　熱伝導度形，ブリッジ電流：　135 mA

この方法はガソリン車の排気ガス測定に適している。表3はその測定例を赤外分光光度計による測定結果とともに示したものである。

ディーゼル車のCOの分析にはこのガスクロマトグラフを用いて測定感度を高めることにより，10 ppm まで定量でき，5 ppm まで検出できた。測定例を表4に示す。

O_2 の連続測定はエンジンの燃焼状態，二次空気を導入して再燃焼する方式の浄化装置（空気噴射方式，触媒方式，火炎燃焼方式）の性能を調べるうえできわめて有意義である。そこで，各種の酸素計の中では応答が比較的早く，他の成分の妨害をうけず取り扱いが簡単な隔膜電極形電気化学式酸素計を選んで用いた。測定下限は0.1% で感度は十分であるが，応答が90% 指示まで10秒であるので，今後より早い応答を示す酸素計の開発が望まれる。

3.　データの評価解析法および応用例

3.1　データの評価法

得られたデータが妥当であるかどうか判定することは機器分析に

表2　NOx 測定例

運転条件 (km/h)	NOx (ppm)
アイドル	29
40	177
60	471
80	857
0 → 40	1,164
0 → 60	1,534
0 → 80	1,996
80→ 20	28

表3　赤外分光光度計，ガスクロマトグラフによる測定例

試験番号	赤外分光光度計			ガスクロマトグラフ			
	CO_2 (%)	HC (ppm)	CO (%)	H_2 (%)	O_2 (%)	N_2 (%)	CO (%)
23	10.9	80	0.1	<0.1	3.4	84	<0.1
24	11.5	<50	0.1	<0.1	3.2	84	<0.1
25	12.8	<50	0.2	<0.1	1.4	84	0.3
26	12.8	<50	0.5	0.1	1.0	84	0.5
27	11.5	70	3.1	0.2	0.5	84	3.2
28	10.3	130	6.4	1.5	<0.5	82	6.3
29	7.0	205	9.6	4.0	<0.5	80	9.8

表4　ディゼル車の CO 測定例

車速 (km/h)	ギヤ段	CO (ppm)
10	1	185
20	2	78
30	3	101
40	4	112
50	4	196
50	5	140

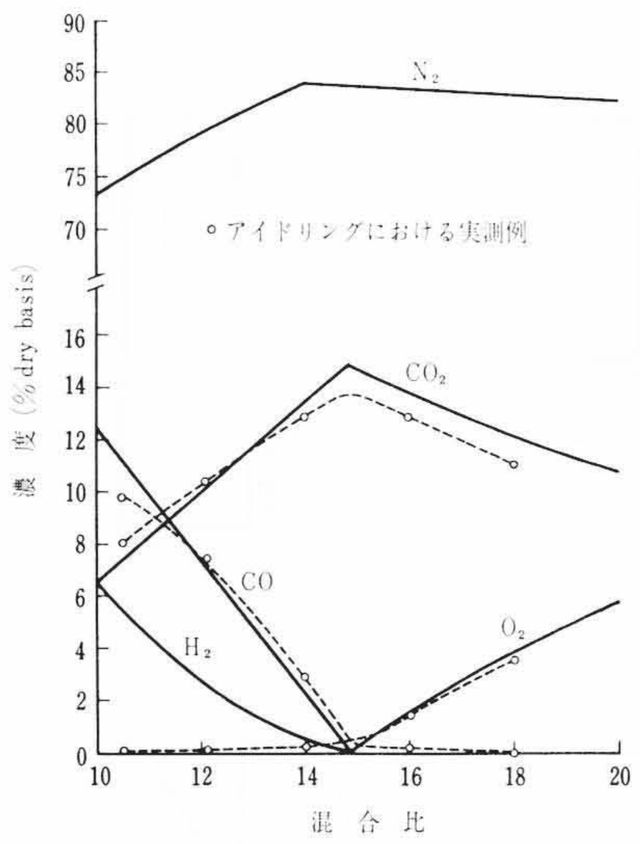

図6　排気ガス組成と混合比との関係

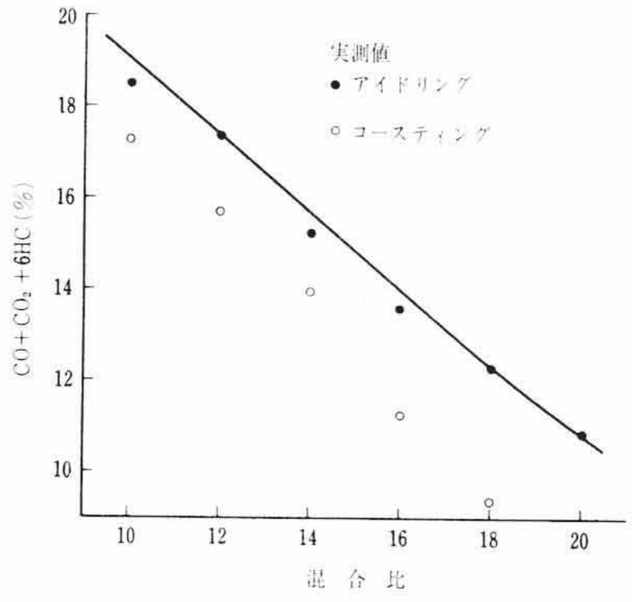

図7　〔CO＋CO_2＋6HC〕と混合比との関係

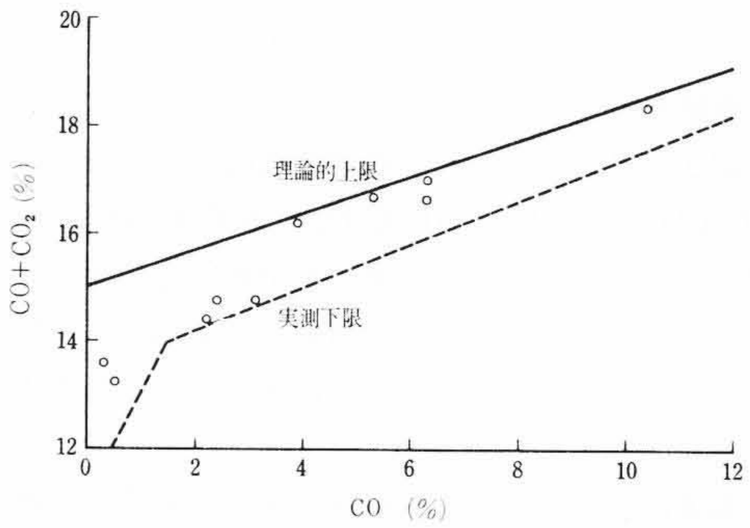

図8　〔CO＋CO_2〕と CO の関係

おいてしばしば必要であり，これは次の諸方法によって検討できる。

（1）　2種以上の測定方法によって得られる値の比較

異なる方法によって測定しても同時に測定するならば等しい値を示さなければならない。**表3**に示したように赤外分光光度計とガスクロマトグラフによる CO の値は大体一致している。

（2）　全分析を行ない各成分の総和より判定

各成分濃度の和は100%となるべきである。非分散形赤外分析計あるいは赤外分光光度計とガスクロマトグラフを併用すると乾燥排気ガスの中の Ar を除いて他の CO，CO_2，HC，H_2，O_2，N_2 の測定が可能である。ガソリン車の場合 Ar は約1% であって上記6成分の総和は 98.5～100% の範囲にあり測定誤差内で一致することを認めた。

（3）　混合比と排気ガス組成との関係

ガソリン車の場合にはエンジンにおける物質収支と水性ガス反応平衡の条件から混合比と排気ガス組成の関係を計算できるので，混合比を変え排気ガスを測定し理論値と比較できる。**図6**に計算値（燃料組成 $C=85.5\,wt\%$，$H=14.5\,wt\%$，水性ガス反応の平衡定数 $K_p=3.8$）を実線で示し，アイドリング時の実測値を点記したが大体一致している。しかし，HC の多いコースティング時には一致しなかった。

（4）　混合比と〔CO＋CO_2＋6HC〕との関係

ガソリン・エンジンについて物質収支を考えるとガソリン中の C は排気ガス中の全C量〔CO＋CO_2＋6HC〕に等しいはずであり，これと混合比との間には**図7**の実線のような関係がある。実測値はアイドリングのときは一致するが，コースティングのときは低い。これは非分散形赤外分析計が HC の C の量に比例した指示を示さないことおよび HC が多い場合には一部サンプリング系に付着してロスがあることに起因している。

（5）　〔CO＋CO_2〕と CO との関係

これはカリホルニア試験法[1]に記載してある方法で混合比を測定しなくてもよい。計算で求めた理論的関係は**図8**の実線であるが，HC の少ない減速時以外には大体近い値が得られる。

以上の方法はデータが正常に得られているかどうかの判定に利用できるが（3），（4），（5）は4サイクル・ガソリン機関で減速時以外にのみ適用可能である。

3.2　混合比の計算法

ガソリン機関の排気ガス分析値から混合比を求める方法は古くより提案されており，D'Alleva (1936)，Lichty (1951)，Leonard (1961)，Spindt (1965)，Gerrish (1943) の各方法がある[11]。これらの多くは機器分析が発展する以前のオルザット分析にもとづいて CO，CO_2，O_2 を用いて計算するものであるが，筆者ら[7]は非分散形赤外分析計で得られる CO，CO_2，HC の3成分の分析値を用いて算出する方法を提案し，加速時のように運転状態が変化するときの過渡時の混合比も計算できることを示した。

ガソリン中の C と H は排気ガス中では CO，CO_2，HC，H_2，H_2O に変化して排出され，空気からもたらされる N_2 はそのまま排出されるから，吸入空気と燃料の重量比で定義される混合比 A/F は

$$\frac{A}{F}=\frac{\rho\ V_m\ N_2/0.781}{12.00(CO+CO_2+6HC)+1.008(2H_2+2H_2O+14HC)} \quad \cdots\cdots(1)$$

ただし，空気の密度 $\rho=1.293\times10^{-3}$，分子容 $V_m=22.41\times10^3$ ml/mole (at STP) である。燃料中の H と C の原子比 (H)/(C)＝γ とすると，排気ガスについては $(2H_2+2H_2O+14HC)/(CO+CO_2+6HC)=\gamma$ となる。γ は燃料の組成によって定まるが，ガソリンの代表的近似値を用いても排気ガスの測定誤差に比べると問題ない。$\gamma=2.02$ を用いると（1）式は

$$\frac{A}{F}=\frac{2.64\ N_2}{CO+CO_2+6HC} \quad \cdots\cdots(2)$$

さらに，N_2 は**図6**に示したように A/F が変わってもあまり変化しないから，CO，CO_2 の測定値に対する N_2 を**図6**より求めて計算に用いてさしつかえない。結局，CO，CO_2，HC の3成分の測定値から混合比を求めることができる。吸入燃料および空気の流量を測って求めた実測値と（3）式による計算値とを比較して**表5**に示した。アイドリングでは大体一致しているが，コースティングでは計算値が低い。この原因は HC の測定上の問題，すなわちコースティ

表5　混合比の実測と計算の比較

アイドリング		コースティング	
実測値	計算値	実測値	計算値
12.0	12.5	10.0	12.2
14.0	14.0	12.0	13.6
16.0	16.3	14.0	15.5
18.0	18.0	16.0	19.4
20.0	19.4	18.0	23.6

ング運転ではHC濃度が高いためにサンプリング系で凝縮または吸着して低い値が得られることおよびHC計がn-ヘキサン基準で較正されていてC，Hの数に比例した指示を示していないことにあると考えられる。HC濃度の低いアイドル，加速，定速時には(2)式右辺分母でHCの寄与が小さくなるので正確な混合比が求められる。

3.3　二次空気導入量の算定

二次空気を導入して再燃焼する方式の浄化装置においては導入される二次空気量が装置の性能を左右する重要な因子である。よって，排気ガスの測定からこれを算定する方法を検討した。

(1)　再燃焼に必要な空気量

排気ガス中の不完全燃焼物CO，H_2，HCを再燃焼するためには次の燃焼反応に対して当量以上のO_2が必要である。

$$\left.\begin{aligned} &CO+0.5O_2=CO_2\\ &H_2+0.5O_2=H_2O\\ &C_6H_{14}+9.5O_2=6CO_2+7H_2O\ (\text{ヘキサン}) \end{aligned}\right\} \quad \cdots\cdots(3)$$

二次空気導入前の各成分の濃度p_{O_2}，p_{CO}，p_{H_2}，p_{HC}，空気中のO_2濃度P_{O_2}，排気ガス量Q_E，二次空気量Q_Aとすると，O_2が常に当量以上であるためには，

$$P_{O_2}Q_E+P_{O_2}Q_A \geqq (0.5p_{CO}+0.5p_{H_2}+9.5p_{HC})\,Q_E \quad \cdots\cdots(4)$$

したがって二次空気量と排気ガス量との比Q_A/Q_Eは

$$\frac{Q_A}{Q_E} \geqq \frac{0.5p_{CO}+0.5p_{H_2}+9.5p_{HC}-p_{O_2}}{P_{O_2}} \quad \cdots\cdots(5)$$

を満足すべきでCO，H_2，HC，O_2の測定値(H_2は図6より近似値を用いてもよい)より必要な二次空気の割合を推定できる。

(2)　導入された二次空気量(二次空気過剰率)

二次空気導入後(3)式の反応が進行しない点でガス組成の測定が可能な場合には，次式によってQ_A/Q_Eを求め得る。

$$\frac{Q_A}{Q_E}=\frac{p-p'}{p'-P} \quad \cdots\cdots(6)$$

p，p'，Pはそれぞれ特定の成分(たとえばCO_2，O_2)の二次空気導入前後の排気ガス中の濃度および空気中の濃度である。

しかし，空気噴射方式などのように二次空気導入と同時に燃焼が起こる場合には複雑である。この場合にはまず(2)式を用いて混合比を比較する方法がある。二次空気導入前の排気ガス測定から機関の(A/F)を，また，二次空気導入後の測定からoverallの(A/F)′を求めると，その差から吸入燃料量に対する二次空気量の割合が求められる。

さらに，この場合Q_A/Q_Eは次のように算出される。二次気空導入前後におけるO_2についての物質収支より，

$$P_{O_2}Q_A=\Phi Q_E-\Phi' Q_T \quad \cdots\cdots(7)$$

ただし，$\Phi=0.5p_{CO}+0.5p_{H_2}+9.5p_{HC}-p_{O_2}$(導入前)

$\Phi'=0.5p'_{CO}+0.5p'_{H_2}+9.5p'_{HC}-p_{O_2}$(導入燃焼後)

Q_Tは二次空気導入燃焼後の排気ガス量。p_{H_2}は図7より近似値を用い，$p'_{H_2}=0$としてよい。同様にCについての物質収支より，

$$\kappa Q_E=\kappa' Q_T \quad \cdots\cdots(8)$$

ただし，$\kappa=p_{CO}+p_{CO_2}+6p_{HC}$(導入前)

$\kappa'=p'_{CO}+p'_{CO_2}+6p'_{HC}$(導入燃焼後)

(7)，(8)式より，排気ガス測定からQ_A/Q_Eを求める式は

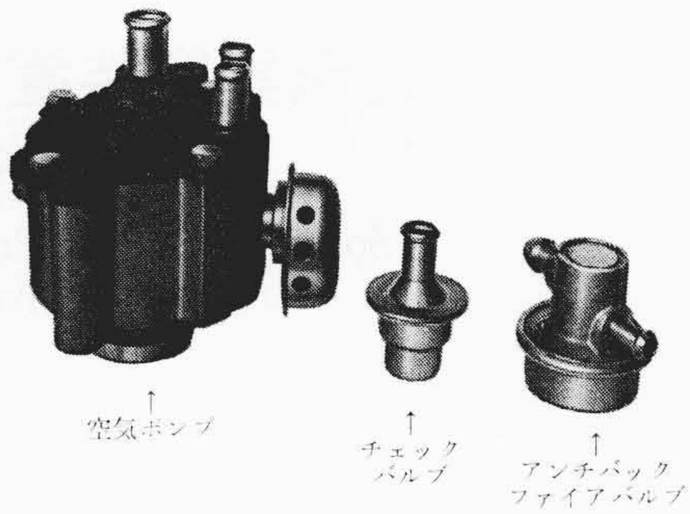

図9　空気噴射ポンプ

$$\frac{Q_A}{Q_E}=\frac{\Phi'}{P_{O_2}}\left(\frac{\kappa}{\kappa'}-\frac{\Phi}{\Phi'}\right) \quad \cdots\cdots(9)$$

Q_A/Q_Eが求められると，導入された二次空気は(3)式の燃焼反応に対して十分過剰であるかどうか，すなわち二次空気過剰率εは(4)式より得られる次式によって判定される。

$$\varepsilon=\frac{p_{O_2}+P_{O_2}(Q_A/Q_E)}{0.5\,p_{CO}+0.5\,p_{H_2}+9.5\,p_{HC}} \quad \cdots\cdots(10)$$

3.4　応　用　例

これまで述べた各種の排気ガス測定法および解析法はエンジンにおける諸機能の解析，各種方式の浄化装置の開発研究に応用されている。特に非分散形赤外分析計は各試験に最も広く活用され，得られるデータは直接排気ガス浄化効果の尺度となる。また，ほかの方法を併用して3章に述べた解析法を適用し，図9に示す空気噴射ポンプとこれを用いる浄化方法や触媒式浄化装置の性能の試験に役だてることができる。これらについての詳細は別の機会に報告する。

4.　結　　言

これまで検討し活用してきた自動車排気ガスの測定法とデータ解析法について述べた。これらをまとめて示すと次のようになる。

測定法
- 非分散形赤外分析計　CO，CO_2，HC　(連続法)
- 赤外分光光度計　CO，CO_2，HC　(連続，断続両法)
- ガスクロマトグラフ　H_2，O_2，N_2，CO　(断続法)
- 電気化学式酸素計　O_2　(連続法)
- 赤外分光光度計/比色計　NO_X　(断続法)

解析法
- 混合比の算定　CO，CO_2，HC，(N_2)を使用
- 二次空気過剰率の算定　CO，CO_2，HC，O_2，(H_2)を使用

HCの測定法，NO_Xの連続測定のように改良あるいは新方法の確立など今後検討すべき問題はあるが，これらの方法は一応満足に適用することができ，自動車排気ガス浄化対策の一助とすることができる。

終わりにのぞみ，種々ご指導，ご助力をいただいた日立製作所機械研究所杉本所長はじめ，多賀工場，日立研究所の自動車排気ガス対策関係者に厚くお礼申しあげる。

参　考　文　献

(1)　State of California MVPCB: California Test Procedure and Criteria for Motor Vehicle Exhaust Emission Control (Nov. 17, 1965)
(2)　HEW: Federal Register, Vol. 31, No. 61, Part II (March 30, 1966)
(3)　JIS D 1030 (1967)
(4)　運輸省：自動車排気ガス試験法 (1966)
(5)　E. R. Stephens, et al: J. Air Poll. Control Assoc., 8, 33 (1958)
(6)　八巻ほか：日本化学化第18年会 (1965)
(7)　中島，竹内：日本化学会第20年会 (1967)
(8)　ASTM D 1608-60 (1960)
(9)　California Department of Public Health: Notice of Proposed Changes in the Regulations of the State Board of Public Health (Sept. 20, 1966)
(10)　JIS K 0104 (1967)
(11)　L. C. Broering, Jr.: SAE Paper 660118 (1966)