

固体電解質型NOx計と化学発光法NOx計とによるディーゼル車排ガス中NOx濃度の比較

中澤 誠、鈴木正明、鷲山享志
(大気環境部)

Note

Comparison of solid electrolyte method with chemical luminescence method
in measuring of nitrogen oxides in diesel exhaust

Makoto NAKAZAWA, Masaaki SUZUKI, Takasi SAGIYAMA
(Air Quality Division)

キーワード：固体電解質、ジルコニア、窒素酸化物計、車載用、ディーゼル車排ガス

1. はじめに

大都市地域においては二酸化窒素の環境基準の達成率が依然低く、自動車等から排出される窒素酸化物（NOx）の削減が課題となっている。NOx等の汚染物質対策を進めるにあたっては、その排出実態の把握が必要となる場合が多いが、自動車、特に大型ディーゼル車の汚染物質排出実態を把握することは容易ではない。

通常、自動車から排出される汚染物質量の測定では、試験車両をシャシダイナモメータ（台上試験装置）上において走行させ、排ガス測定を行う方法が用いられているが、大型試験装置であるシャシダイナモメータを設置することは容易ではなく、この方法によって排ガス測定が行える機関は限られている。

そのため、シャシダイナモメータを使用しないで汚染物質量を簡易に測定する方法、例えば、実際に路上を試験車両で走行しながら車載型の測定機によりこれを測定する方法の開発が望まれていた。

しかし、この方法を実現するためには、いくつかの課題があり、その一つに排ガス分析計に関する問題、即ち、現在市販されている化学発光法、赤外線吸収法、定電位電解法などのNOx連続分析計を車載用として用いるには、大きさ、耐振動性、耐久性、試料ガス採取法等の点において問題があった。

一方、これまでの測定原理と異なる固体電解質であるジルコニア（ZrO₂）を用いたNOxセンサーの開発が近年進められている¹⁾²⁾。このNOxセンサーは排気管（排ガス）内にセンサー自身を直接挿入する直挿型であり、ポンプ等のサンプリン

グ系統が不要のため装置が小型化できることから、車載用NOx計への利用が期待されている。

本研究では、この固体電解質型NOxセンサーを使用した車載用NOx計（以下、「固体電解質型NOx計」という。）の実用性を検討するため、ディーゼル車排ガスを対象にして、排ガス規制試験に用いられている化学発光法NOx計を基準分析計とした比較試験を行い、その精度等について検討した。

2. 固体電解質型NOx計

2. 1 測定原理

試験をした固体電解質型NOx計は、センサー部と本体部から構成されている。このセンサーは、試料ガス中のNOxをN₂とO₂に分解し、生成したO₂量を計測することにより、最初に存在したNOx量を求めている。

まず、試料ガスはセンサーの第1室内に細孔を通じて導入され、ここで試料ガス中に存在するO₂はジルコニア酸素ポンプによって室外にくみ出され、一定濃度までに下げられる。次に試料ガスは第2室内に導入され、O₂濃度はさらにゼロ付近まで下げられる。この時、試料ガス中に存在するNOxは解離平衡によってN₂とO₂へ分解反応が進み、NOx量に比例してO₂が生成する。生成された酸素はジルコニア酸素ポンプによって室外へくみ出されるが、このとき流れる電流値からO₂量が計測される。この値からNOx濃度が換算、算出される。

2. 2 諸元

試験をした固体電解質型NOx計（堀場製作所

MEXA-120NOx) の諸元を表1示す。

表1 固体電解質型NOx計諸元

型式	堀場製作所 MEXA - 120NOx
測定原理	固体電解質
測定範囲	NOx : 0~5000ppm
外形寸法 (mm)	幅150 奥行275 高さ125
重量	約3kg
電源	AC、DC (12~24V)

3. NOx計の試験方法

固体電解質型 NOx 計を積載した試験車両をシャシダイナモメータ (直流方式、1ローラ型) 上で10・15モード (平均車速 22.7km/h、最高車速 70km/h) 等で走行させ、排ガス中 NOx 濃度を固体電解質型 NOx 計と比較対照用の化学発光法 NOx 計 (堀場製作所 MEXA-2100D) で同時測定した。固体電解質型の NOx センサーの取り付け位置は排気管のプレマフラーとメインマフラーとの間であり、化学発光 NOx 法計の試料ガス採取位置は排気管テールパイプ部である。両 NOx 計によるアナログデータは、ペン記録計 (日本電子科学 U-1232、平衡実線記録方式、ペン走行時間 1/3s 以下、精度 ± 0.25%) に連続記録した。また、同時に排ガス中の O₂、HC、CO 濃度を連続測定した。

試験に使用した車両は、ディーゼルエンジン搭載のマイクロバス (三菱 U-BE449F : 排気量 3907cc、乗車定員 26 人、車両重量 3540kg、初度登録 平成 3 年 10 月) である。

4. 結果

4.1 応答速度

図1は、10・15モード走行時におけるペン記録計に記録された固体電解質型と化学発光法の NOx 計による濃度測定例 (一部) である。なお、ペン記録計の各チャンネル間のペン位置の差 (ズレ) はシンクロナイザ機能によりゼロになるように補正されて記録されている。

この図からも両 NOx 計の濃度は近似した変化をしており、また、両 NOx 計の応答時間は固体電解質型の方が化学発光法よりも4秒速いことがわかる。これは化学発光法 NOx 計では、テールパイプ部から採取した試料ガスを分析部まで吸引導入するためのサンプリング管を有し、この管の長さに影響される応答遅れが存在しているのに対し、固体電解質型 NOx 計では、センサー自体が排気管内へ挿入されているため、サンプリング管に起因した応答遅れがなく、速い応答性を示した

ものと考えられる。

なお、この4秒の遅れは記録紙上のそれぞれの濃度変化 (ピーク) のずれ時間から求めた値であるが、コンピュータに自動入力された化学発光法 NOx 計による濃度から求めた応答遅れ時間は3秒であり、1秒間の相違があった。ここでは記録計のチャートの値を採用したが、コンピュータに入力されたデータを用いた後の解析では化学発光法 NOx 濃度の応答遅れ時間を3秒として処理した。

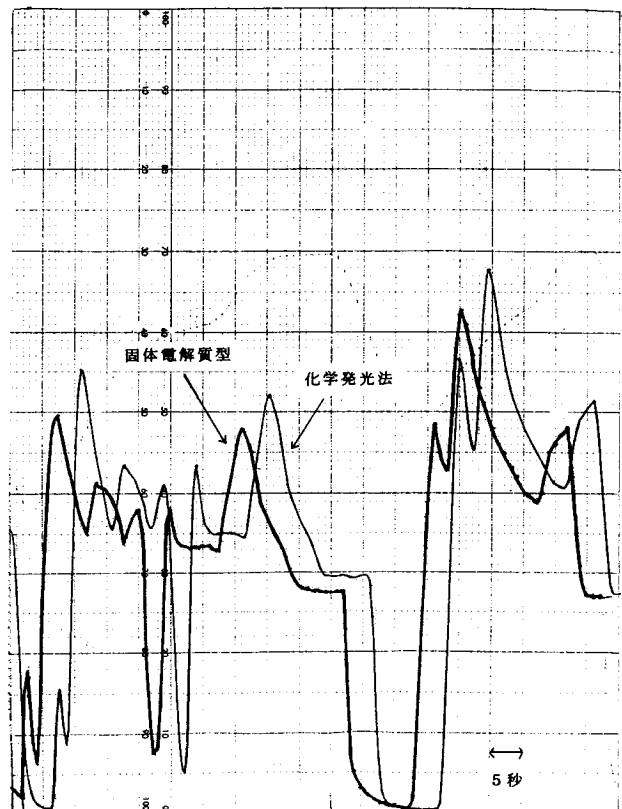


図1 固体電解質型NOx計と化学発光法NOx計によるNOx濃度測定例 (10・15モードの一部)

4.2 固体電解質型と化学発光法のNOx濃度との関係

図2は、化学発光法 NOx 濃度の遅れを3秒間として補正した (3秒間速めた) ときの両 NOx 計の濃度変動である。両 NOx 濃度の変化は良く一致している。しかし、高濃度 (ピーク) 時には固体電解質型の値は、化学発光法よりも低い値を示している。

表2は10・15モード走行時における化学発光法と固体電解質型 NOx 計により得られた1秒ごとの濃度 (n=656) の概要である。NOx 濃度の最大値は固体電解質型が化学発光法よりも 98ppm 低い。これは図2でみられたように高濃度時に固体電解質型の濃度がやや低い値を示すことに起因

表2 10・15モードにおけるNOx濃度

	化学発光法NOx計	固体電解質型NOx計
試料数	656	656
最大値(ppm)	968	870
最小値(ppm)	1	0
平均(ppm)	299.9	299.5
標準偏差(ppm)	206.4	188.4

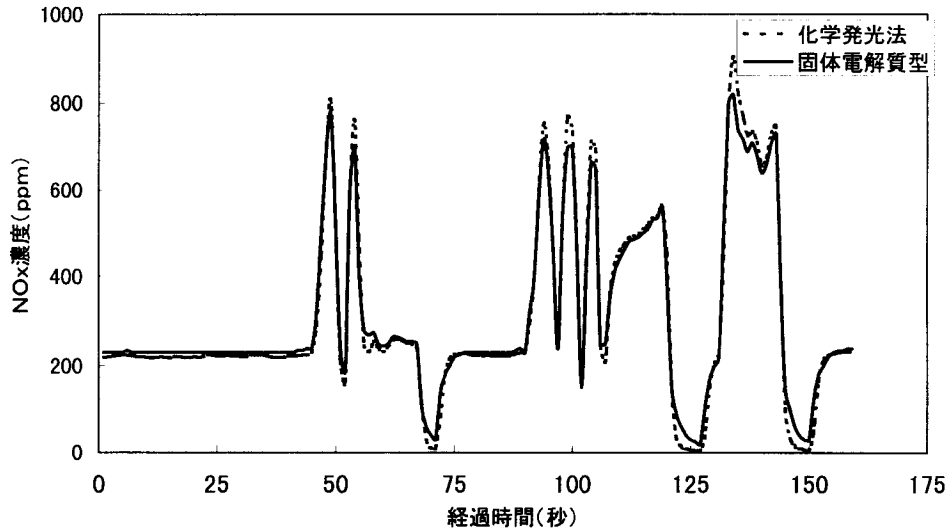


図2 固体電解質型NOx計と化学発光法NOx計によるNOx濃度（10・15モードの一部）

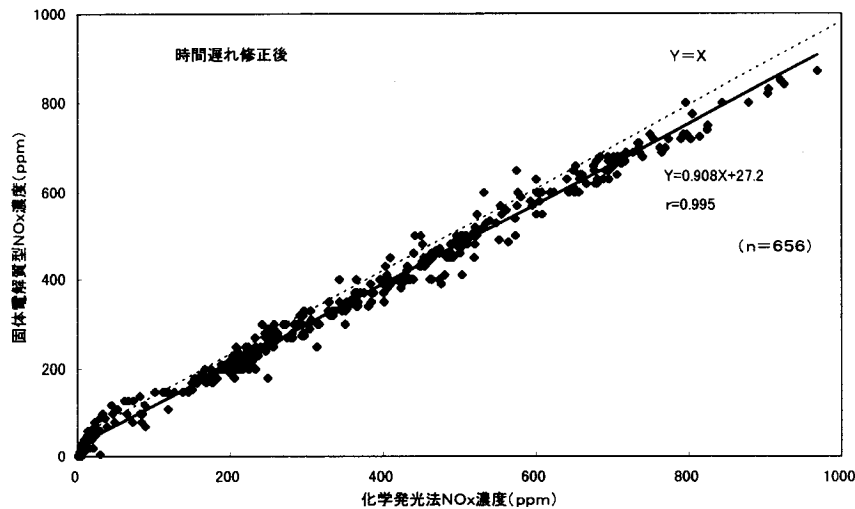


図3 固体電解質型と化学発光法のNOx濃度の関係

している。濃度の平均値は化学発光法が299.9ppm、固体電解質型が299.5ppmでほぼ等しい値を示している。標準偏差は化学発光法の方が固体電解質型よりもやや大きく、化学発光法の方が固体電解質型よりも若干感度が高いことを示唆しているとも考えられる。

図3は、表2に示した10・15モード走行時において両分析計により1秒ごとに得られたNOx濃度の相関図である。両分析計の濃度の相関係数は0.995で高い相関が認められる。また、

両濃度の回帰式は $Y = 0.908 X + 27.2$ （Y：固体電解質型NOx(ppm)、X：化学発光法NOx(ppm)）で傾きは1よりも若干小さく、また、Y切片27.2ppmを有していることから、固体電解質型の濃度は、化学発光法に比べ低濃度では若干高く、高濃度では若干低い値を示す傾向があることがわかる。

この回帰式から、化学発光法を基準としたときの固体電解質型の平均的な濃度差を推定すると、100ppmにおいては+18ppm（誤差18%）、300ppm

においては-0.4ppm（同-0.13%）、500ppmでは18.8ppm（同-3.8%）となる。これらの濃度差は両分析計が測定原理が異なっていることを考えると大きくはなく、両分析計の濃度は比較的良く一致していると判断される。

4.3 固体電解質型と化学発光法の濃度差の原因

固体電解質型 NO_x 計が化学発光法 NO_x 計と濃度差（以下、「両分析計の濃度差」という。）を生ずる原因について検討するため、両分析計の濃度差と他の汚染物質濃度等との関係について調べた。

図4～図8は、10・15モードにおける結果である。

図4は化学発光法 NO_x 濃度と両分析計の濃度差との関係であり、濃度差は化学発光法 NO_x 濃

度が低いときにはプラスに大きく、濃度が高い時にはマイナスに大きくなる傾向が認められるが、ばらつきは大きい。

図5は炭化水素(HC)濃度と両分析計の濃度差との関係であり、濃度差はHC濃度が高いときに、マイナスに大きくなる傾向がわずかにみられるが、ばらつきは大きい。

図6はCO濃度と両分析計の濃度差との関係であり、両者にはほとんど関係がみられない。

図7は排ガス中 O₂ 濃度と両分析計の濃度差との関係であり、O₂ 濃度が高いときに、濃度差はプラスに大きくなる傾向がみられる。しかし、そのばらつきは大きい。

図8は車速と両分析計の濃度差との関係であり、両者の間にはほとんど関係がみられない。

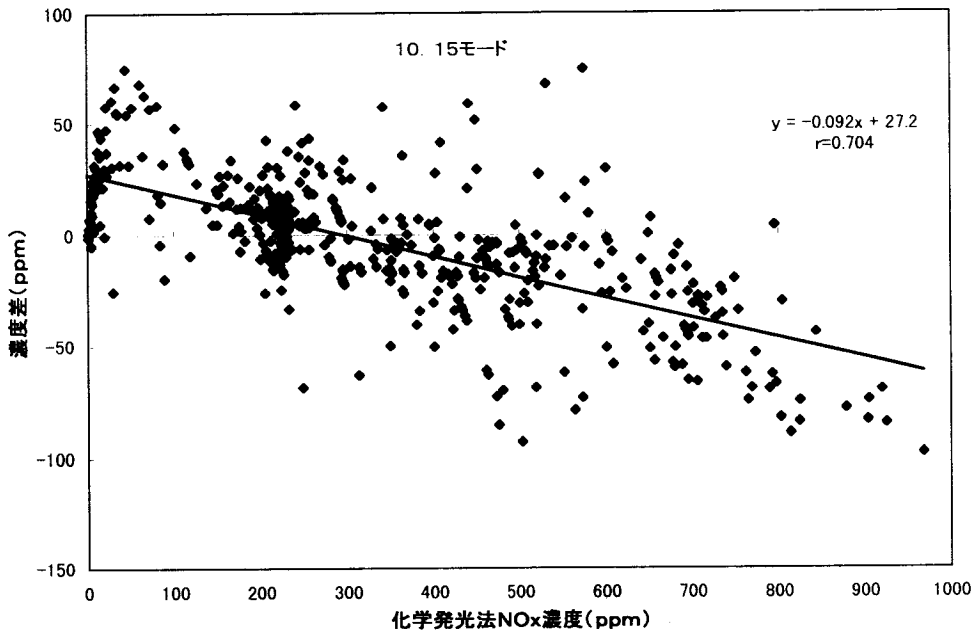


図4 化学発光法によるNO_x濃度と両分析法の濃度差との関係

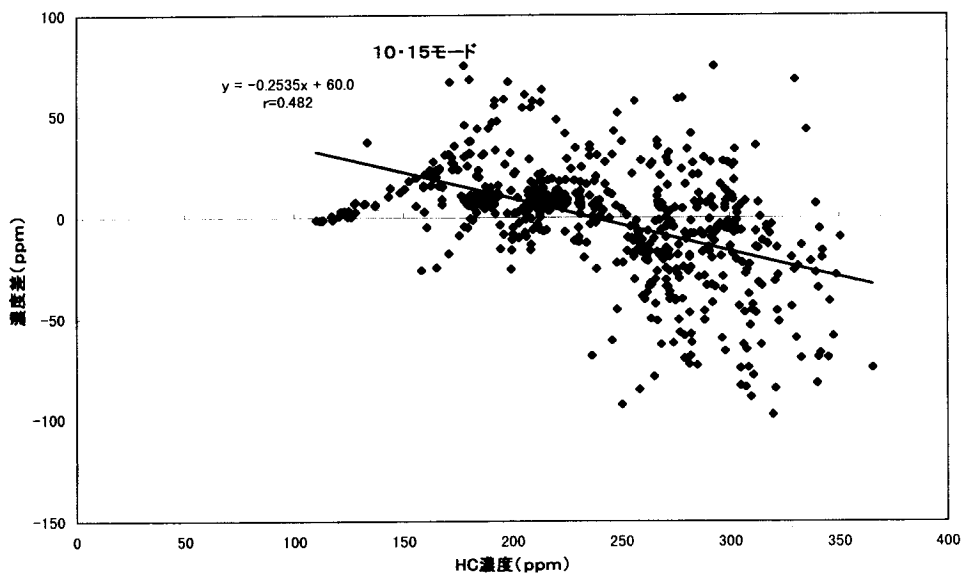


図5 炭化水素濃度と両分析計の濃度差との関係

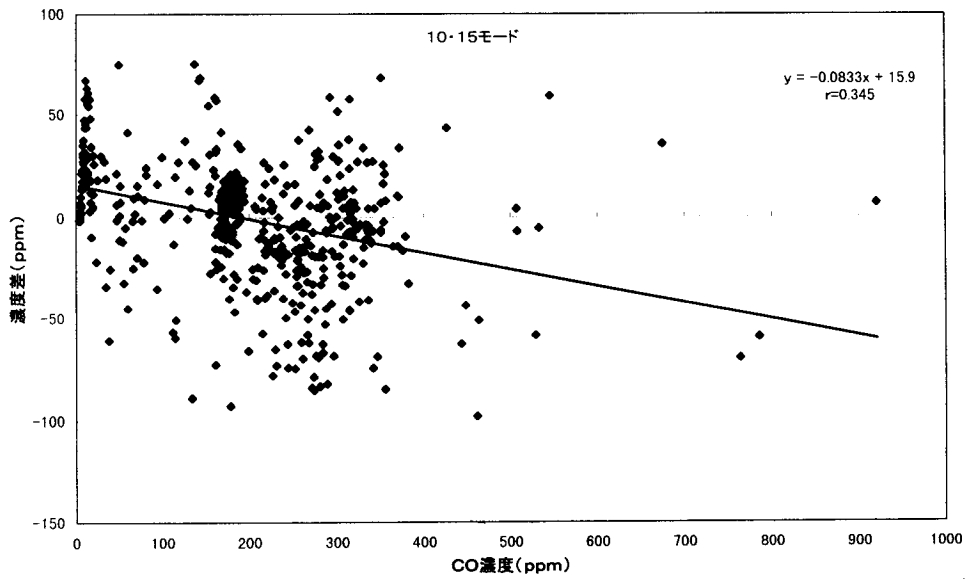


図6 CO濃度と両分析計の濃度差との関係

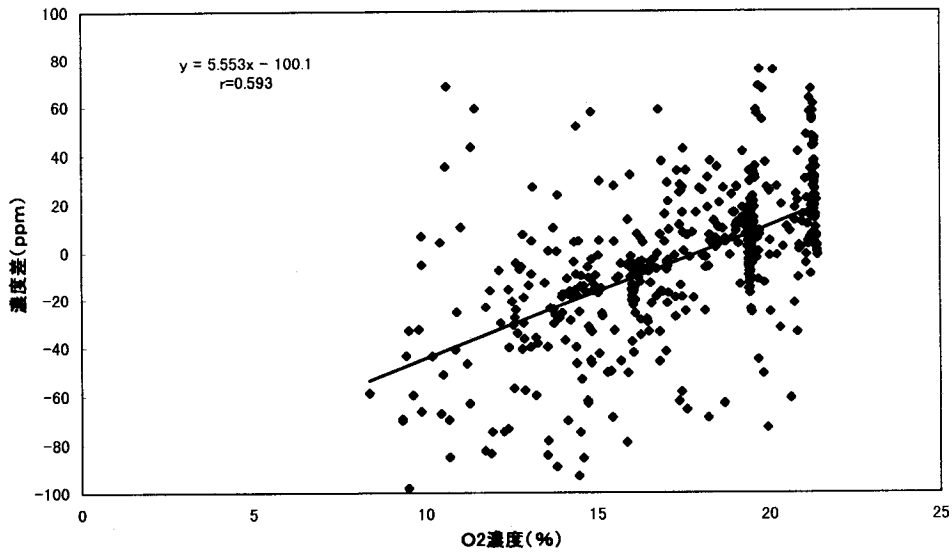


図7 O₂濃度と両分析計の濃度差との関係

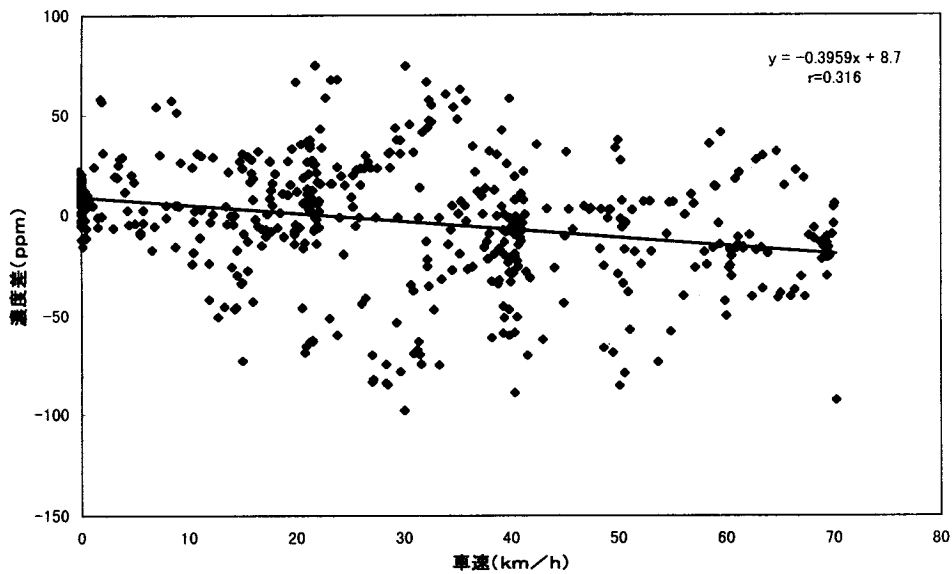


図8 車速と両分析計の濃度差との関係

以上のように、10・15モードにおいては両分析計の濃度差との間に特に高い相関を示す要因はみられなかった。これは、ここでは各要因の分析計の応答遅れ時間を化学発光法 NOx 計の応答遅れに合わせて一律に3秒間として処理しているため、10・15モードのように車速の変化が大きい走行状態では、応答遅れの誤差が実際よりも相関を低く評価している可能性がある。

そこで、次に応答遅れ時間の相違が評価に影響しないように、一定濃度が継続される定速走行時を対象にして、両分析計の濃度差と排ガス濃度等との関係を検討した。

図9は、定速0、20、40、60、80、90 km/hにおける両分析計の濃度差とNOx、NO2、HC、CO、O2及び排ガス温度（テールパイプ部）との関係を示した。

図9から、両分析計の濃度差は排ガス中 O2 濃度及び排ガス温度の変化と対応する傾向がみられる。即ち、定速走行0～90km/hではO2濃度は14.6～18.5%の範囲で変化しているが、O2濃度が高

くなるほど濃度差はプラスに大きく（化学発光法よりも高く）なる傾向がみられる。また、排ガス温度は64～242℃の範囲で変化していたが、排ガス温度が低いほど濃度差はプラスに大きくなる傾向がみられた。

表3には定速走行時における両分析計の濃度差と各種要因との相関係数等を示したが、O2濃度及び排ガス温度は両分析計の濃度差と高い相関を有している。

このように、両分析計の濃度差は排ガス中のO2濃度及び排ガス温度の変化と比較的よく対応していたが、今回の実験だけでは、これら2つの因子が固体電解質型のNOx濃度に影響を及ぼす要因であるかどうかは、不明である。

しかし、NOxセンサーの測定原理から推測されるように、NOxセンサーの第2室内から試料排ガス中O2の室外へのくみ出しが十分でなかった場合、排ガス中O2濃度に対応して残存O2量も増加し、NOx濃度は実際よりも高い値を示すことが考えられる。

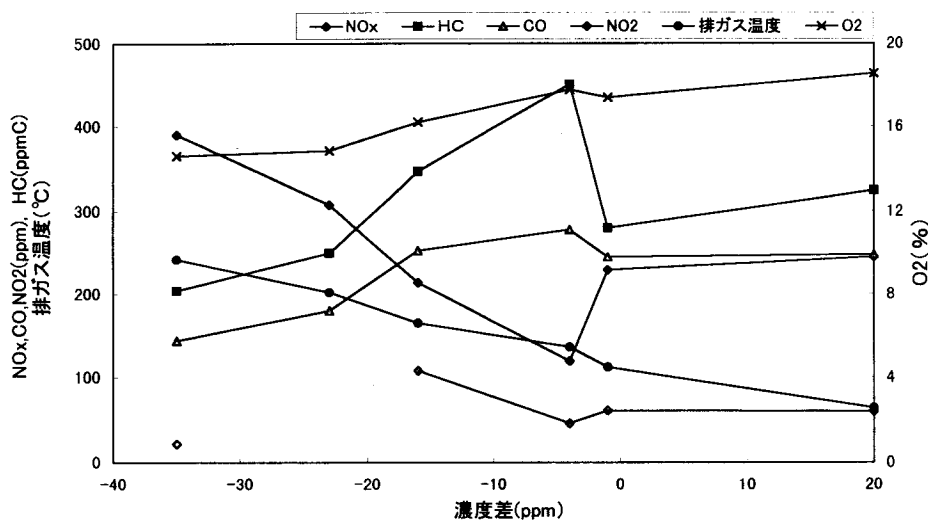


図9 固体電解質型と化学発光法との濃度差と各種要因との関係

表3 定速走行時における固体電解質型と化学発光法との濃度差と各種要因との関係

因子 (x)	相関係数	試料数	回帰式 (y : 濃度差 (ppm))
NOx 濃度 (ppm)	0.587	6	$y=11.381 x - 198.2$ $y=-0.2985 x + 36.0$
NO2 濃度 (ppm)	0.234	5	
HC 濃度 (ppmC)	0.512	6	
CO 濃度 (ppm)	0.738	6	
O2 濃度 (%)	0.954	6	
排ガス温度 (°C)	0.982	6	

参考文献

- 1) Nobuhide Kato, Kunihiko Nakagaki, and Noriyuki Ina :Thick Film ZrO₂ NO_x Sensor, SAE technical paper series 960334 (1996)
- 2) Nobuhide Kato, Yasuhiko Hamada, and Hiroshi Kurachi :Perfomation of Thick Film NO_x Sensor on Diesel and Gasoline Engine,SAE technical paper series 970858 (1997)
- 3) 日本ガイシ株式会社セラミックス事業部 : N G K NO_x 分析計技術資料 (1997)
- 4) 日比野高士 : 固体電解質を使用した排ガスセンサー、触媒、Vol.39、No.8(1997)
- 5) T.Hibino, Y.Kuwahara, T.Otsuka, N.Ishida, T.Oshima: NO_x detection using the electrolysis of water vapour in a YSZ cell Part I .NO_x detection, Solid States Ionics 107,213 ~ 216 (1998)
- 6) T.Hibino, Y.Kuwahara, T.Otsuka, N.Ishida, T.Oshima: NO_x detection using the electrolysis of water vapour in a YSZ cell Part II .Electrochemical oxygen pump, Solid States Ionics 107,217 ~ 220 (1998)

また、NO_x センサーは電解質中の酸素イオンの移動効率を上げるために、常時約 700 ~ 800 °C に加温されているが、仮にセンサー室温が排ガス温度に影響された場合、一定容積のセンサー室内に導入される試料ガス量(重量)は、排ガス温度が低いほど増加するため、NO_x 濃度は高い値を示す可能性がある。

前述したように、これら排ガス中 O₂ 濃度と排ガス温度が固体電解質型の NO_x 濃度に影響を及ぼす因子であるかどうかは、今回の実験では明らかにできないが、上記推測は実験結果を矛盾しないので説明できる。なお、これらの点については、今後さらに検討したい。

また、今回の実験では検討を行わなかったが、排ガス中水分の処理の有無による濃度の相違が存在していることが考えられる。即ち、固体電解質型は湿りガス濃度で測定されているのに対し、化学発光法は乾きガス濃度に近い値で測定されており、排ガス中の水分量による濃度への影響も検討課題と考えられる。

5. まとめ

固体電解質型 NO_x 計の実用性を検討するため、ディーゼル車排ガスを対象にして、排ガス規制試験に用いられている化学発光法 NO_x 計との比較試験を行った。その結果、次のことがわかった。

(1) 両分析計の応答速度は、固体電解質型 NO_x 計の方が化学発光法 NO_x 計よりも速い。これは、固体電解質型は直挿型センサーであるのに対し、化学発光法ではサンプリング管の長さ起因する応答遅れが存在することが影響しているものと考えられた。

(2) 両分析計の NO_x 濃度は比較的よく一致しており、高い相関($r=0.995$)が認められた。しかし、固体電解質型は化学発光法に比べ低濃度時では若干高く、高濃度時では若干低い値を示す傾向がみられた。

(3) 両分析計にみられた濃度差は、排ガス中の O₂ 濃度及び排ガス温度に対応する傾向がみられた。

今後、これら O₂ 濃度と排ガス温度が固体電解質型の NO_x 濃度に与える影響をさらに検討したい。

6. 謝辞

本研究は慶應義塾大学川嶋弘尚教授、(株)数理計画斉藤正明部長にご協力いただきました。ここに感謝申し上げます。