

自動車排出ガス用混合標準ガスの値付け

発 表 者：山澤 賢（化学標準部門）

1. はじめに

自動車排出ガスは一酸化炭素、二酸化炭素、窒素酸化物、炭化水素、粒子状物質等を含む自動車から排出されるガスの総称である。自動車は、ガソリンや軽油を燃料としてエンジンで燃焼させて動力を得ている。この際、完全に燃焼すれば、理想的には二酸化炭素と水分になるが、不完全燃焼を起こすと一酸化炭素、炭化水素、粒子状物質等が排出される。古くは光化学スモッグの要因の一つとされたことにより、自動車排出ガスが測定されるようになり、大気汚染や健康被害の観点から規制の対象となった。日本では規制基準等の見直しを繰り返しつつ今日も規制の対象となっている。このような自動車排出ガスの測定のために、標準ガスメーカーにより混合標準ガス（以下、市販混合標準ガス）が販売されている。正しい測定結果を得るためには、標準ガスの信頼性が重要であることから、市販混合標準ガスにおいても高い信頼性が求められている。

本機構は、計量法トレーサビリティ制度（JCSS）に基づく指定校正機関として経済産業大臣により指定を受け、国家標準に相当する特定標準ガスの製造、維持、管理を実施し、登録事業者が所有する特定二次標準ガスの値付け（校正）を実施している。このような業務を通じて、標準ガスの信頼性向上に取り組んできた。

以上の背景から、本機構では、市販混合標準ガスの信頼性を確保するために、様々な検討を行った。その一例を紹介する。また、市販混合標準ガスの信頼性を確保するための濃度確認試験のイメージを図 1 に示す。

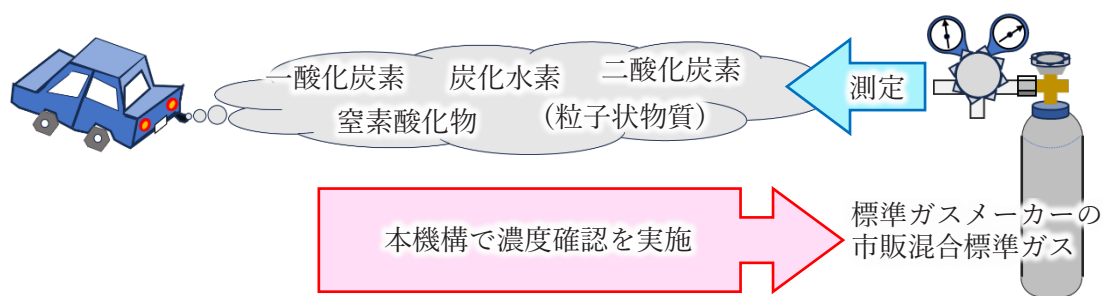


図 1 市販混合標準ガスの濃度確認

2. 本機構の技術能力の証明

濃度確認試験を実施する上で、本機構の技術能力の確認が必要である。その一例として基幹比較の結果を示す。本機構は、国立研究開発法人産業技術総合研究所から指名された指名計量標準機関として、JCSS に関連する基幹比較に参加している。基幹比較と

は、国家計量標準機関間で実施される国際比較であり、国家計量標準の同等性の確立に必要な比較であり、各機関の標準物質の調製能力及び/又は測定能力を検証するために行われる。本機構は、自動車排出ガス用標準ガスを対象とした基幹比較に参加した。その基幹比較用試料の各成分濃度を表 1 に示す。基幹比較用試料と同様の成分及び濃度の混合ガスを調製し（以下、基準用混合標準ガス）、それを基準に測定を行った。その結果を図 2 に示す。図 2 の横軸は参加機関、縦軸は参照値（幹事機関の調製値）と参加機関の報告値との差を表している。この基幹比較において、本機構の報告値はいずれの成分においても参照値と不確かさの範囲内で一致した。これにより濃度確認試験を実施する機関として、十分な技術能力の証明ができたと考えられる。

表 1 自動車排出ガス用標準ガスの
基幹比較用試料の成分及び濃度

成分	濃度 (mol/mol)
プロパン	0.02×10^{-2}
酸素	3×10^{-2}
二酸化炭素	2×10^{-2}
一酸化炭素	1×10^{-2}
希釈ガス：窒素	

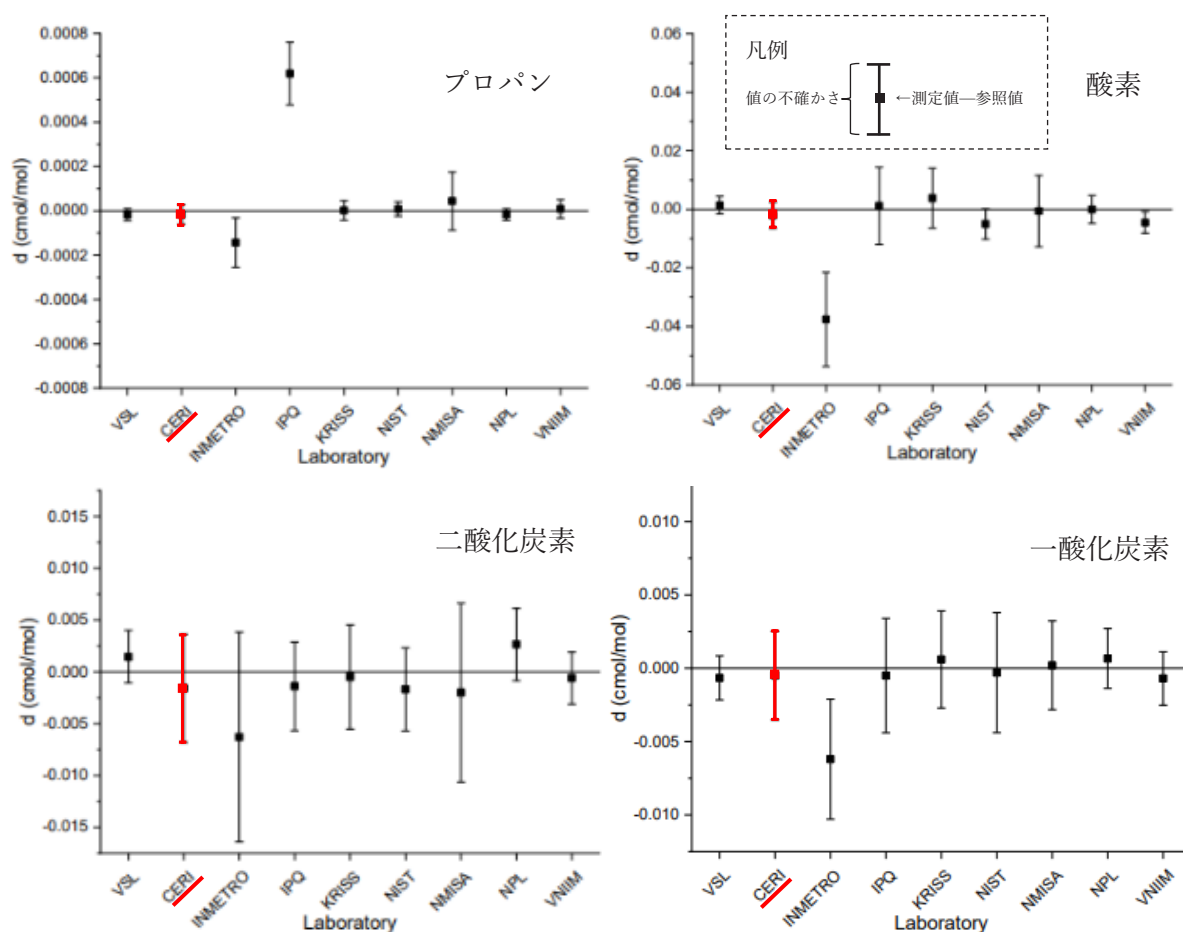


図 2 自動車排出ガス用標準ガスの基幹比較の結果

3. 市販混合標準ガスの濃度確認

3.1 多種多様な市販混合標準ガス

自動車排出ガスは自動車から排出されるガスの総称であることから、その成分や濃度は多岐にわたることが推測できる。したがって、その市販混合標準ガスの成分及び濃度についても多種多様なものが想定される。濃度確認を実施する方法としては、基幹比較の測定と同様に、成分及び濃度を市販混合標準ガスに合わせて調製した基準用混合標準ガスを用いる方法と濃度を市販混合標準ガスに合わせた単成分標準ガスを用いる方法が考えられる。

3.2 基準用混合標準ガスを用いた濃度確認

本機構では標準ガスを調製する場合、不確かさが小さいことが要求されることから ISO 6142-1 に則った信頼性の高い方法である質量比混合法により調製を行っている。この調製には、通常、1 日以上を必要としている。したがって、基準用混合標準ガスにおいても、質量比混合法により調製する。その工程の概要は、まず調製に必要な成分の原料ガスを準備し、純度を決定する。次に高圧ガス容器を準備し、調製に適した高圧ガス容器を選別する。選別した高圧ガス容器、原料ガス及び希釈ガスを用いて標準ガスを質量比混合法により調製する。この混合標準ガスの場合、3 回以上の調製を繰り返すことにより、適切な濃度の混合標準ガスを調製できる。試験依頼を受けるたびに基準用混合標準ガスの調製から実施すると、このような多くの工程が加わり、納期及びコストの観点から柔軟な対応が困難である。

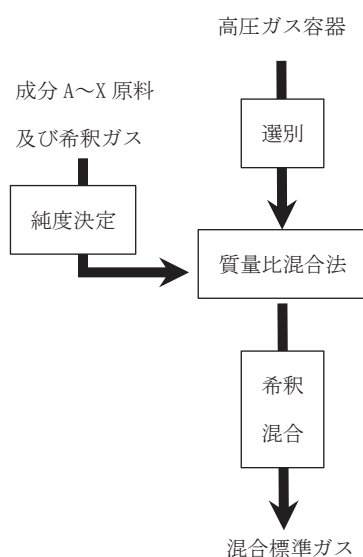


図 3 一般的な混合標準ガス調製フロー

3.3 単成分標準ガスを用いた濃度確認

本機構では、様々な成分及び濃度において単成分の標準ガスを維持管理している。自動車排出ガスに含まれる一酸化炭素、一酸化窒素、プロパン等においても単成分の標準ガスを維持管理している。そこで単成分標準ガスを基準として、市販混合標準ガスの濃度確認を実施するための検討を行った。

単成分標準ガスを用いて市販混合標準ガスを測定する場合には、対象成分以外の共存成分の影響が問題となることが考えられる。そこで共存成分が測定装置の感度に与える影響について確認した。4 成分において濃度の組合せが異なる市販混合標準ガス（その 1 及びその 2）を 3 種類の測定装置により単成分標準ガスを用いて測定した結果を表 2 及び表 3 に示す。表 2 及び表 3 のそれぞれの表示値との差は、概ね 1 %以内であった。表 3 の化学発光式窒素酸化物分析計における一酸化窒素の測定結果のみ、1 %を超える

結果となった。これは共存成分の二酸化炭素の影響により感度低下が起こったことによる。適切な測定装置を用いれば、単成分標準ガスで市販混合標準ガスの濃度確認試験を実施できることが示唆された。今後も濃度確認試験を実施する上で、単成分標準ガスで対応できるよう、基礎的なデータを蓄積する。

表 2 自動車排出ガス用混合標準ガスの各種測定装置による測定値（その 1）

（ ）：表示値との差(%)

成分	一酸化炭素 vol%	二酸化炭素 vol%	一酸化窒素 vol ppm	プロパン vol ppm
表示値	0.6169	0.8952	993.3	444.9
フーリエ変換赤外分光光度計	0.6165(+0.06)	0.8891(+0.69)	990.4(+0.29)	441.0(+0.88)
ガスクロマトグラフ	—	0.8986(-0.38)	—	442.1(+0.63)
化学発光式窒素酸化物分析計	—	—	991.7(+0.16)	—

表示値との差：(表示値-測定値) / 測定値×100

表 3 自動車排出ガス用混合標準ガスの各種測定装置による測定値（その 2）

（ ）：表示値との差(%)

成分	一酸化炭素 vol%	二酸化炭素 vol%	一酸化窒素 vol ppm	プロパン vol ppm
表示値	0.9133	14.99	106.5	149.7
フーリエ変換赤外分光光度計	0.9170(-0.40)	14.87(+0.81)	106.3(+0.19)	149.2(+0.34)
ガスクロマトグラフ	—	14.95(+0.27)	—	149.1(+0.40)
化学発光式窒素酸化物分析計	—	—	104.9(+1.53)	—

表示値との差：(表示値-測定値) / 測定値×100

4. おわりに

自動車排出ガスの測定において、測定に用いる標準ガスの信頼性は必須であり、本機構は濃度確認試験を通じて信頼性確保に貢献できると考えている。多種多様な成分及び濃度に対応可能なため、お気軽にお問い合わせいただきたい。

5. 参考文献

- 1) 大気汚染研究全国協議会. 大気汚染研究. 1976, 11(1).
- 2) 高見明秀. 日本燃焼学会誌. 2010, 52(161), 198-205.
- 3) ISO 6142-1:2015 Gas analysis - Preparation of calibration gas mixtures
Part 1: Gravimetric method for Class 1 mixtures