

# Readout

HORIBA Technical Reports

特集 高機能分析

March 1999 ■ No.19

---

## 水素炎イオン化検出器を用いた 粒子状物質の連続測定

Real-time Measurement of Particulate Matter Using  
a Flame Ionization Detector

福島宏和

Hirokazu FUKUSHIMA

(Page40-44)

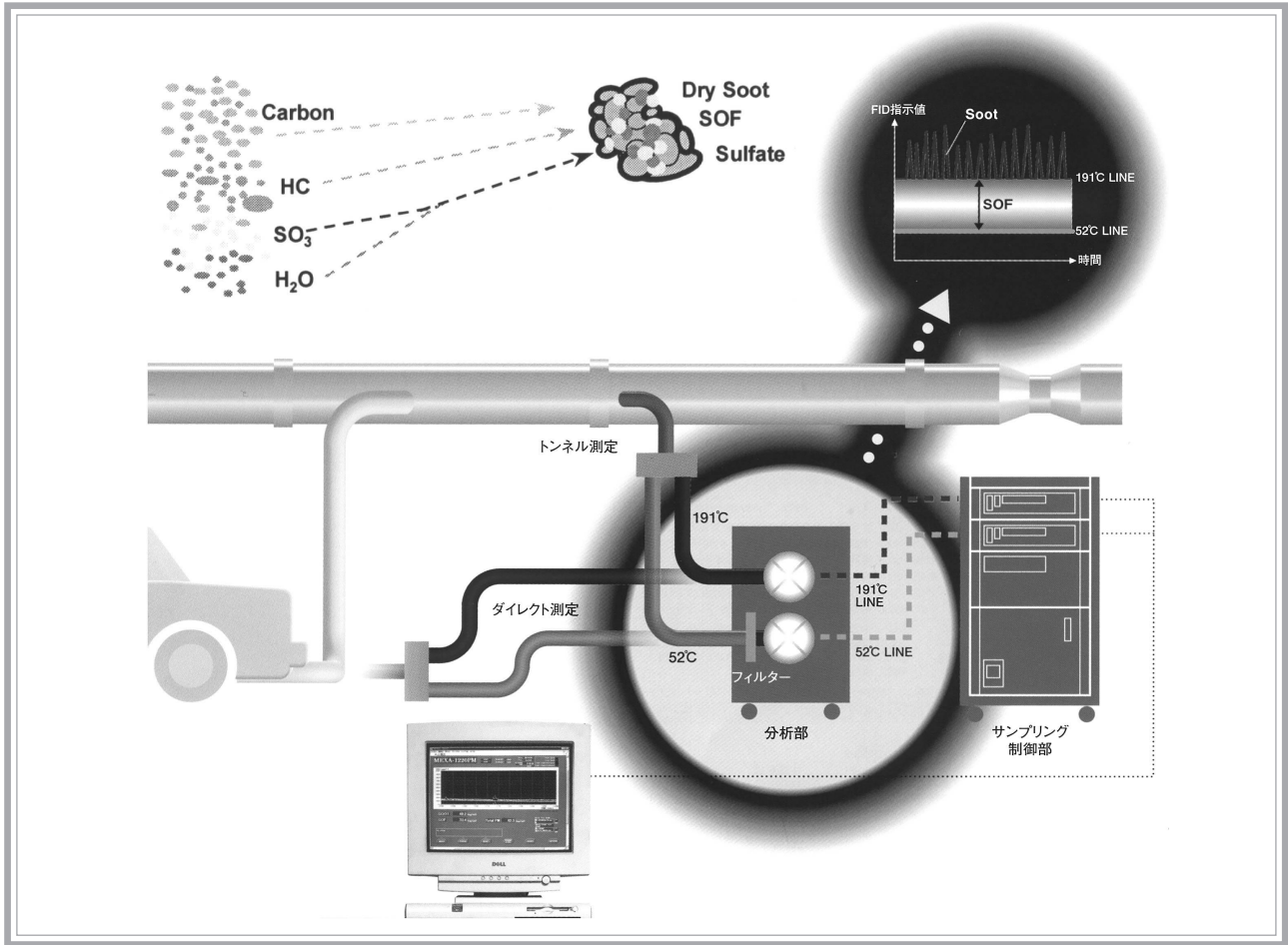
---

株式会社 堀場製作所



# 水素炎イオン化検出器を用いた粒子状物質の連続測定 Real-time Measurement of Particulate Matter Using a Flame Ionization Detector

福島 宏和



## 要旨

車輛から排出される粒子状物質は環境面及び人体への影響という観点から、大きな問題の一つとして取り上げられている。粒子状物質の排出量を削減するためには、まず、いかなる運転状況において粒子状物質が生成されるのかを過渡的に把握する必要がある。そこでPMの連続測定を可能とする製品を開発した。原理として水素炎イオン化検出器がカーボン粒子に対してパルス状の信号を出力することを利用して、Sootの連続測定を可能とした。またサンプルガスを低温と高温ラインに分岐し、それぞれのラインでのTHC濃度の差を求めることにより、SOFの連続測定も可能とした。本稿では、本測定方法の測定原理および装置の構成を解説する。また、実エンジンを用いた多数のデータから、従来法との相関を確認し、連続測定の可能性を示した。

## Abstract

Reduction of the particulate matter in engine emissions has been one of the major technical challenges in the industry. Total PM emissions can be reduced by precisely controlling sophisticated powertrain systems. Precise control requires obtaining information about the timing and quantity of PM emissions during transient operation. A product has been developed that can separately measure soot and soluble organic fraction in real-time. The product uses two fast FIDs: a high-temperature nonfiltered FID for soot and THC detection, and a room-temperature filtered FID for low-temperature THC detection. Pulse signals from the nonfiltered FID are used to quantify the amount of soot, and the difference between the baselines of the two FIDs is used to quantify the SOF amount. Evaluation using a variety of conditions shows a relatively high correlation with conventional methods and indicates feasibility for real-time measurement.

## 1. はじめに

ディーゼルエンジンから排出される粒子状物質 (PM) の削減要求は、年々厳しくなっており、PM 排出の瞬時的挙動を捉えることがエンジンの開発に必要不可欠な課題となってきた。

現在の規制に基づくPM測定法は、排ガスを希釈トンネルに導入し、52 以下の状態でPMをフィルタに捕集し、その質量をマイクロ天秤にて測定する。しかし、この手法はバッチ測定であるため、PM中の煤成分である Soot、有機溶媒に可溶性成分である SOF (Soluble Organic Fraction) およびトータルPM (Soot+SOF) が、いかなるエンジン状態でいかなる挙動を示すのかを解析することが困難であった。

そこで、連続的にPM排出の挙動を捉えるため、水素炎イオン化検出器 (FID) を利用することにより、Soot と SOF の分離測定およびトータルPMの測定が可能な測定装置 MEXA-1220PM を開発した。以下に本測定装置の原理および実エンジンをを用いた実験結果を報告する。

## 2. 測定原理

### 2.1 水素炎イオン化検出器

FID は、炭化水素に対して高感度な検出器として、一般的に使われている。その測定原理は、水素と空気を混合させて燃焼させ、ノズルの部分からサンプルガスを流す。その際、ノズルと水素炎の周囲 (コレクタ) に一定の高電圧を印加しておく。水素炎の高温環境下 (1500K 以上) では、サンプルガス中の炭化水素分子の一部はイオンとなるため、ノズルとコレクタ間にイオン電流が流れる<sup>(1)(2)</sup>。そのイオン電流を増幅して検出することにより、炭化水素の濃度を測定することが可能である。

### 2.2 PM 中の Soot 測定

FID をエンジン排ガス測定に使用する場合、通常はサンプルガスをフィルタに通し、気体成分のみを FID に導入する。しかし、PM を含むディーゼルエンジン排ガスをフィルタなしで、直接 FID に導入した場合、スパイク状の信号が発生していることがわかった<sup>(3)</sup>。そこで、スパイク状信号が PM に含まれるカーボン粒子によるものであることを確認するため、以下の実験を行なった。

図 1 に、実験概略図を示す。炭化水素を含まない純粋なカーボン粒子を用いて評価を行なうため、700

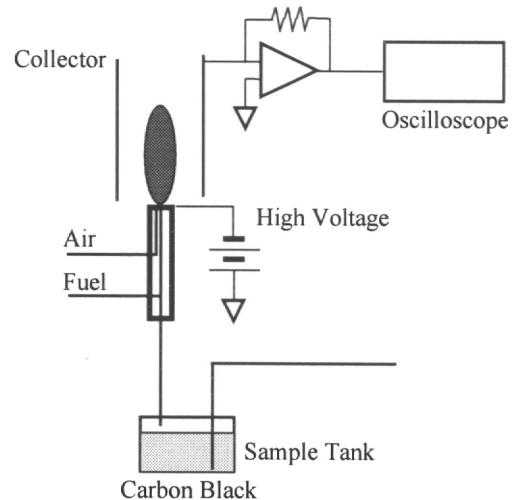


図 1 カーボン粒子導入実験概略図  
Schematic of carbon sample introduction into a FID

24時間真空状態にて精製したカーボンブラックを容器に入れ、振動させながら容器に空気を送り込むことにより、カーボンブラックを直接 FID に導入した。また、高速応答で FID 出力を観測するため、FID の出力を直接オシロスコープに接続した。

図 2 に、実験により得られた FID 出力の一例を示す。ここでは、4 個のパルス状信号を観測することができた。最初の 3 個のパルス状信号の半値幅は同じで、この値は FID の時定数によって決まっているものである。また、半値幅が同じであるということから、これらのパルス状信号は一つのカーボン粒子が FID 内部を通過したときに発生したものであると考えられる。パルス状信号のピーク高さの違いは、カーボン粒子のサイズの違いにより引き起こされたものと考えられる。また、時刻 6 ミリ秒から 8 ミリ秒の間の 4 個目のパルス状信号には 2 個以上のピークが含まれており、複数の粒子による信号が重なり合ったものと考えられる。

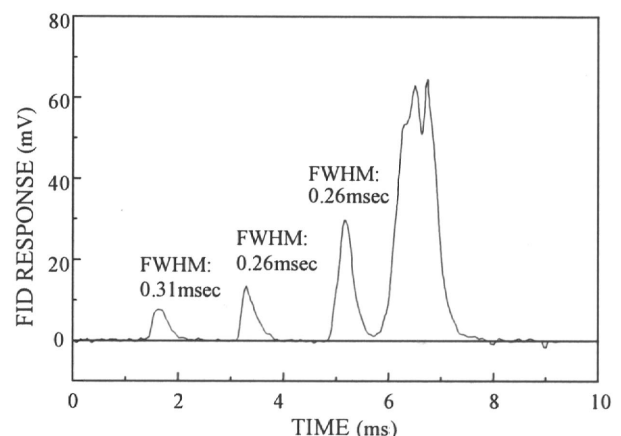


図 2 カーボン粒子に対する FID の感度  
FID response to carbon black

以上より、FIDが純粋なカーボン粒子に対して、パルス状の応答を示すことを確認することができた。よって、ディーゼルエンジンから排出されるPMを直接FIDに導入し、発生するパルス状信号のみを検出することによって、PM中のSoot成分のみを連続的に測定することが可能であると考えられる。

### 2.3 PM中のSOF測定

図3に、PM中のSOF分の信号を得るためのフローを示す。PMを含む排ガスを2つのラインに分岐し、一方は191にて加熱を行い、直接FIDにPMを含む排ガスを導入し<sup>(4)</sup>、もう一方は52にて排ガスを導き、フィルタにてPMを取り除くことにより、気体成分のみをFIDに導くようにしている<sup>(3)</sup>。

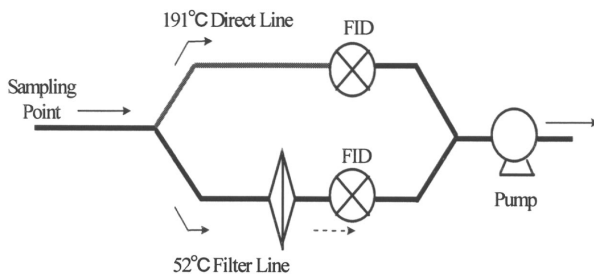


図3 SOF測定のためのガスフロー  
Gas flow of SOF measurement

図4に、ディーゼルエンジンからの排ガスを図3のフローにて測定したときに、2台のFIDから得られた信号を示す。191ラインのFID出力は、191にて気体状態となっている炭化水素の指示がベースをつくり、そのベース信号にSootによるパルス状信号が加わったものとなる。また、52ラインのFID出力は、52にて気体状態になっている炭化水素によるものである。よって191ラインのベース信号と52ラインの信号の差は、52から191の間に液体から気体に変化した高沸点の炭化水素の濃度を表している。

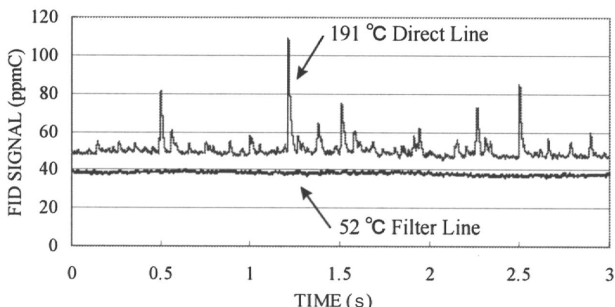


図4 191ラインと52ラインにおけるFID指示  
FID Signals from 191 Line and 52 Line

つまり、191ラインと52ラインのFID指示のベース信号の差を求めることにより、PM中のSOF成分のみを連続的に測定することが可能であると考えられる。

## 3. 連続PM測定装置

### 3.1 構成

図5に、トンネルも含めた連続PM測定装置のシステム構成図を示す。装置は加熱導入部、FID分析部、サンプリング制御部、表示・操作部から構成されている。

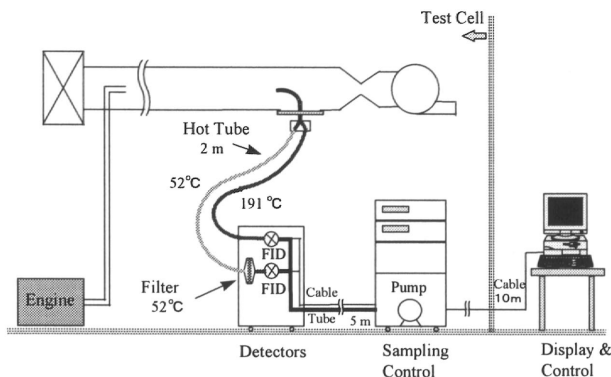


図5 PM測定システムの構成図  
System block diagram for PM measurement

サンプル導入部より採取されたPMを含む排ガスは、191および52にて温度調節された加熱配管へ分岐される。191ラインでは、排ガスが直接FIDへ導かれ、52ラインでは、排ガス中のPMが52にて温度調節された加熱フィルタにより捕集され、気体成分のみがFIDへ導かれる。また、サンプルラインでPM粒子のたまりが生じないように、サンプルポイントからFIDまでの配管は段差がないように配慮し、ポンプもFIDの後段に接続している。2台のFIDからのアナログ出力はパーソナルコンピュータ(PC)に取り込まれ、Soot・SOFおよびトータルPMの濃度が0.5秒毎に演算出力される。また、表1に連続PM測定装置(MEXA-1220PM)の主な仕様を示す。

表1 MEXA-1220PMの主な仕様  
Specifications for the MEXA-1220PM

型式	MEXA-1220PM
測定成分	Soot, SOF, Total PM (Soot+SOF)
分析器	2 Hot FID
サンプル流量	7 L/min
FIDレンジ	100 / 200 / 500 / 1000 ppmC
FID応答速度	T90 < 1 sec (プロパンガスによる)
電源	AC100V 50or60 Hz (標準)
外形寸法	
分析部	400(W) × 593(D) × 800(H)
サンプリング制御部	570(W) × 710(D) × 1000(H)
表示・操作部	410(W) × 450(D) × 520(H)

### 3.2 演算処理

2台のFIDからのアナログ信号は、5KHzのサンプリング周波数にてPCに取り込まれ、以下に示す演算処理が0.5秒毎に行われる。

191ラインの信号には、Soot濃度の情報を持つパルス状信号が含まれており、その信号のみを抽出する必要がある。しかし、小さなパルス状信号はノイズに埋もれて検出できない可能性がある。このことを回避するため、PC上でフィルタリング処理を施している。フィルタリングされた信号は、Soot濃度情報であるパルス部分と191において気体状態の炭化水素濃度を示すベース部分とに分離される。次に191ラインのベース信号と52ラインのベース信号との差がSOF濃度情報として演算される。

ここで得られたSoot濃度を示すパルス状信号とSOF濃度を示すベース信号の濃度差は、FIDから得られた信号であるため単位がppmCであり、これらの値を質量濃度の単位に換算する必要がある。そのためPCにて予め設定したSootおよびSOFの換算係数を用い、 $\text{mg}/\text{m}^3$ の単位に換算して出力している。

また、測定されたSoot・SOFおよびトータルPM質量濃度は、デジタルデータとして保存することが可能である。

## 4. 実エンジン測定結果

### 4.1 フィルタ重量法との相関

本測定装置のSootおよびSOFの測定値と、現在の規制に基づく希釈トンネルを用いたフィルタ重量法との間に相関があることを確認するため、以下の実験を行った。

ディーゼルエンジンをダイナモに接続し、負荷および回転数一定の状態にて運転を行なった。定常運転状態において発生するPMを含む排ガスをトンネルへ導き、52以下の状態でフィルタにより捕集すると同時に、ほぼ同一ポイントから本測定装置へのサンプリングを行い測定を行なった。

図6にSoot及びSOFに関する相関の結果を示す。グラフのプロット点は、ディーゼル13モードの代表的な各モードでの定常運転において、フィルタ重量法により得られたSoot質量濃度( $\text{mg}/\text{m}^3$ )と本測定装置のパルス状信号強度(=Soot, ppmC)、フィルタ重量法により得られたSOF質量濃度( $\text{mg}/\text{m}^3$ )と本測定装置の2台のFIDのベース信号の濃度差(=SOF, ppmC)の関係を示している。

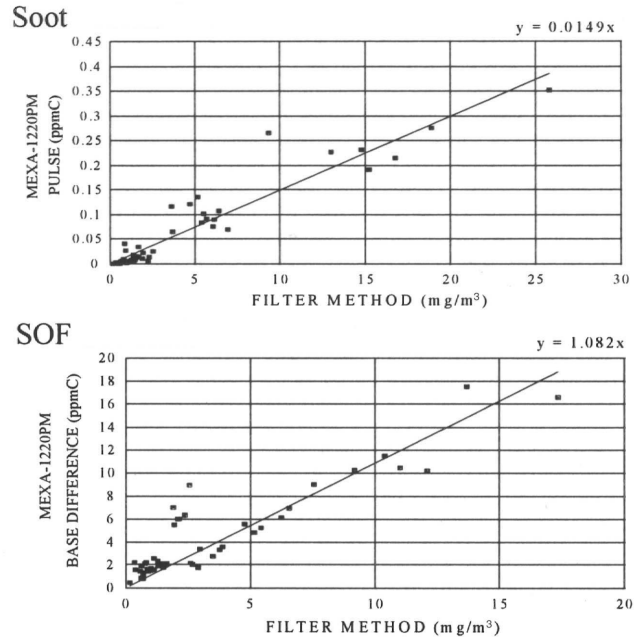


図6 フィルター法とFID法の相関関係  
Correlation between filter method and FID method

これらの実験結果より、SootおよびSOFに比較強い相関関係があることがわかる。このことから191ラインのFIDのパルス状信号強度を求めることによりSoot質量濃度が測定可能であり、また2台のFIDのベース信号濃度の差を求めることによりSOF質量濃度の測定が可能であることが確認できた。

現在、SootおよびSOFの標準物質がないため、実エンジンを用いたフィルタ重量法と本測定装置の相関データを数多く求めた。これらのデータより、ppmCから $\text{mg}/\text{m}^3$ への換算係数を決定することができ、この係数を用いることによってSootおよびSOFの質量濃度を求めることが可能となる。

図7に、ディーゼル13モードの代表的なモードにおけるフィルタ重量法のトータルPM質量濃度( $\text{mg}/\text{m}^3$ )と本測定装置のトータルPM質量濃度( $\text{mg}/\text{m}^3$ )の比較を示す。

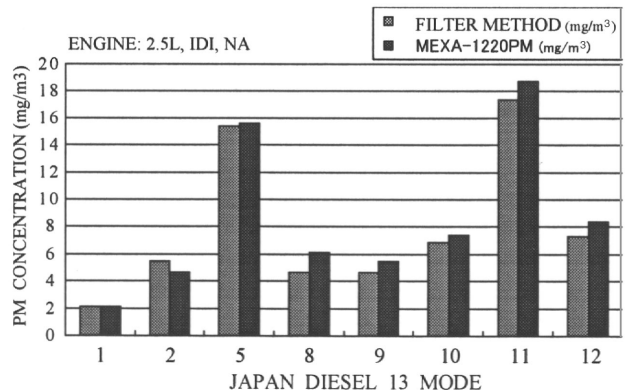


図7 13モード走行時のトータルPM質量濃度  
Total PM concentration on Japan 13 mode

なおトータルPM 質量濃度算出に必要な Soot および SOFの質量濃度は、図6のプロットより最小二乗法を用いて得られた換算係数を用いた。この手法によってトータルPM濃度においても、本測定装置の質量濃度がフィルタ重量法の値に近い結果を得ることができた。

#### 4.2 連続測定

本測定装置がエンジン状態の変動に伴うPM 排出の挙動の変化を測定できることを確認するため、ディーゼル車をシャーシダイナモ上で走行させ、テールパイプより排ガスのサンプリングを行なった。

図8に、測定結果を示す。このグラフより車の走行状態に応じた Soot および SOF の挙動の変化を見ることができる。

このように本測定装置を用いることにより、エンジン状態の変化にともなう Soot および SOF の挙動の変化を解析することが可能であり、PM 削減を目的とするエンジン開発の有効なツールとして機能することが確認できた。

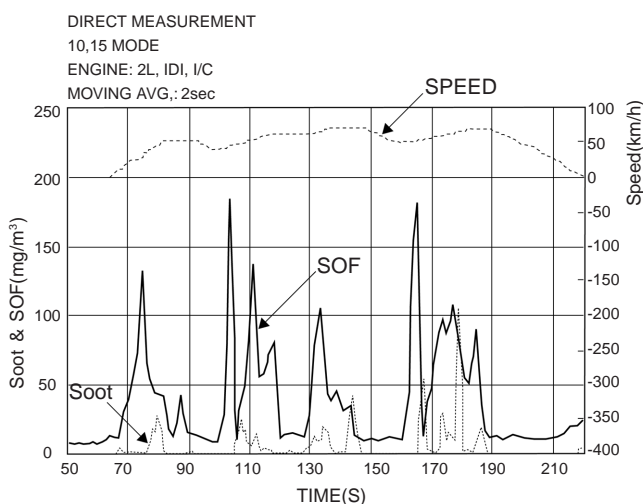


図8 Soot と SOF の分離連続測定例  
Example of continuous measurement ( Soot & SOF )

## 5 . おわりに

以上、FID を利用した連続 PM 測定装置 MEXA-1220PM の紹介を行った。本測定装置の特長は、従来、測定不可能であった、エンジン状態の変動に伴う Soot・SOF およびトータルPM の連続測定を可能とした点にある。言い換えれば、本測定装置にて連続測定を行なうことにより、PM 排出量の削減に必要な情報を容易に得ることが可能となる。

現在の深刻な環境問題に対し、MEXA-1220PM が問題解決の有効なツールとして利用され、PM 削減に貢献できることを期待している。

また、従来のPM計測は質量測定にのみ焦点がおかれていたが、最近ではPMの粒子径が人体へ及ぼす影響についての研究がさかんに進められている。今後は、粒子径測定をも含めたPM計測に範囲を広げ、分析機器メーカーとして環境問題解決に取り組んでいきたいと考えている。

#### 参考文献

- (1) T. A. Cool and E. M. Goldsmith "Laser-Enhanced Flame Ionization Detector", Appl. Opt., Vol. 26, No. 17, pp3542-3551
- (2) J. Staab and J. D. Baronick, Armin Kroneisen "Improving the Method of Hydrocarbon Analysis." SAE 810427
- (3) Terunao Kawai, Yutaka Iuchi, Shigeo Nakamura, and Kozo Ishida "Real Time Analysis of Particulate Matter By Flame Ionization Detection" SAE980048
- (4) C. Arcoumanis and A. Megaritis "Real-Time Measurement of Particulate Emissions in a Turbocharged DI Diesel Engine" SAE922390



福島宏和  
Hirokazu FUKUSHIMA  
エンジン計測開発部

