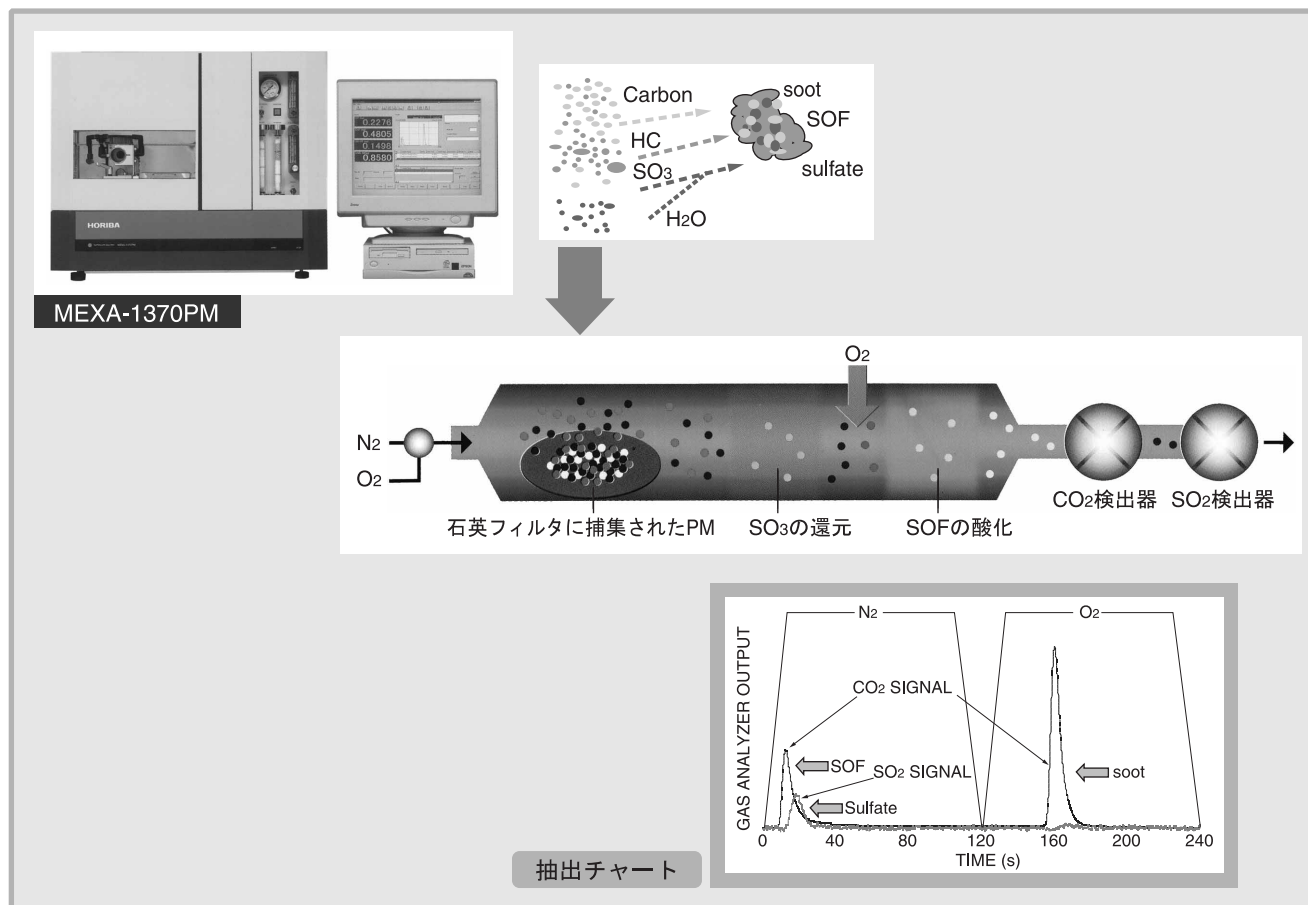


超微量 PM 分析装置 MEXA-1370PM

Super-Low-Mass PM Analyzer MEXA-1370PM

福島 宏和, 内原 博



要旨

大気中の粒子状物質 PM の削減という社会的ニーズにより、ディーゼルエンジンシステムは積極的に開発・改良が行われている。最新の技術を駆使したエンジンから排出されるPMは非常に微量であり、天秤を用いる従来の重量法では測定が非常に困難になっている。そこで、PMを気化・熱分解させた後、酸化還元反応により発生したCO₂およびSO₂ガス濃度を測定することにより、0.2μgと超微量のPMを分析できる超微量PM分析装置MEXA-1370PMを開発した。本装置はPMを構成するSOF、soot、sulfateの分離測定が、わずか4分間で可能である。本稿では、新測定法の測定原理、実測結果について報告する。

Abstract

Due to the community's need for reduction of particulate matter (PM) in the atmosphere, development and improvement of diesel engine systems is being actively implemented. Engines exploiting the latest technology emit extremely minute amounts of PM which are extremely problematic to measure with conventional scale-based weighing methods. Accordingly, Horiba developed the MEXA-1370PM Super-Low-Mass PM Analyzer, which can detect minute amounts of PM down to 0.2 microgram by means of vaporizing and thermally decomposing the PM, then measuring the CO₂ and SO₂ gas concentrations resulting from the oxidation reduction reactions. This device can perform separation measurement of the PM constituents - - SOF, soot and sulfate -- in just 4 minutes. This paper describes the principles of the new measurement method, and reports results of measurement using it.

1 はじめに

ディーゼルエンジンから大気中に排出される粒子状物質 (PM : Particulate Matter) は、単に視界を悪くするだけでなく、生態系や人体への影響も大きいと考えられている。その一方で、ディーゼルエンジンは、ガソリンエンジンと比較してCO₂排出量が少なく、地球の温暖化防止という面からは大きく期待されている。それゆえ、ディーゼルエンジンから排出されるPMの削減は急務である。実際にエンジンの開発・改良をはじめとするさまざまな努力により、一昔前とは比べものにならない低濃度のPMしか出さないエンジンシステムが開発されつつある。それにともない、従来の天秤を用いる方法では、このような少量のPMを測定することが非常に困難となってきた。

そこで、赤外線ガス分析計を用いることにより、PM中の、有機溶媒可溶成分 (SOF: Soluble Organic Fraction)、すす (soot) およびサルフェート (sulfate) の3成分を同時に短時間で分離測定を可能とした MEXA-1370PM を開発した。

2 法定 PM 測定方法と限界

PM は、ディーゼルエンジンからの排出物として、現在の排ガス規制の対象となっている物質の一つである。図1に、法規に基づくPM排出質量測定に用いられる希釈トンネルシステムの構成を示す。清浄な空気を流した希釈トンネルで、エンジンからの排ガスを52°C以下になるように希釈・冷却し、その一部を捕集フィルタに導く。フィルタ上に採取されたPMの質量は、フィルタごとに天秤で測定される¹⁾。

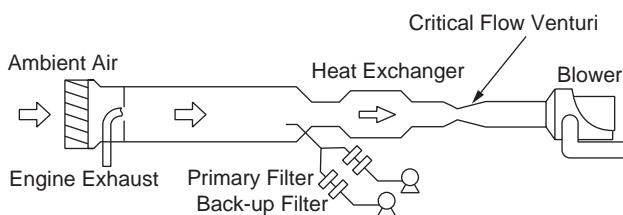


図1 フルトンネルを用いたPM補集システム

表1は米国環境保護局 (U.S. EPA) の重量車エンジンに対応する規制値である。PM 排出量を 2004 年から 2007 年までの間に現在の1/10にするという大変厳しいものとなっている。一般に、重量車エンジンテストに使用されているPM補集用フィルタの直径は70mm、質量は約200mgである。これに対し、EPAの2007年規制値に合格する車両では、1回の試験で捕集されるPM質量は、わずか0.2mg以下に相当する。このように測定対象のPM質量に対してフィルタ質量が大きい場合、従来のフィルタ重量法では、天秤の測定精度やフィルタに吸着する水分質量等が非常に大きな誤差要因となる。そのため、粒子状物質の規制が厳しくなるのにともない、PM質量測定法の高感度化・高精度化の必要性が高まってきている。

Year	CO g/bhp-hr	HC g/bhp-hr	NOx g/bhp-hr	NMHC+NOx g/bhp-hr	NMHC g/bhp-hr	PM g/bhp-hr
1998	15.5	1.3	4.0			0.1/0.05*
2004				2.4	n/a	
				2.5	0.5	
2007			0.2		0.14	0.01

*Urban Bus Engine

表1 EPA (U.S.) のディーゼル規制 (EPA 2007 Plans for HDD Highway Engines)

また重量法の欠点として、PMの各成分の分離測定に長時間を要することもあげられる。エンジンシステムの開発において、このような各成分質量の情報は非常に重要であり、低濃度測定と並んで短時間で分離測定に対する要求も大きい。重量法以外の測定法としてPMを燃焼させる方法²⁻⁴⁾ や水素炎イオン化検出器 (FID) を利用する方法⁵⁻⁸⁾ などがあるが、両方を同時に満たすのは難しかった。

3 MEXA-1370PMの測定原理

MEXA-1370PM は、PM 各成分を気化・熱分解後酸化還元反応によりCO₂およびSO₂に変換し、それぞれのガス濃度を赤外線ガス分析計で測定する。

3.1 PM成分の分離検出

図2にMEXA-1370PMのシステム構成を示す。まず、希釈トンネルを用いてPMを捕集する。ただし、フィルタにはテフロンコーティングを施したのではなく、高温でも変化を起こさない石英フィルタを使用する。次に、PM捕集後の石英フィルタを、980°Cの炉に挿入しN₂ガスを流す。このとき、PMのSOF成分およびsulfate成分が窒素雰囲気下で気化し熱分解される。このうちのSOFは炉の後段から供給されるO₂により酸化されてCO₂となる。また、sulfateは高温環境下のもとでSO₂に還元される⁹⁾。生成したCO₂およびSO₂の濃度は、下流の赤外線ガス分析計で測定される。さらに、SOFの気化・熱分解が完了した時点で炉にO₂を流す。フィルタに残っていたsootはこの段階で酸化されてCO₂となる。このCO₂濃度も同じくガス分析計により測定される。

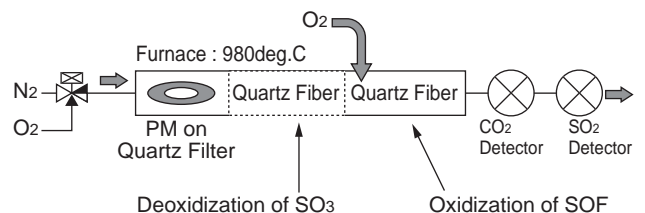


図2 MEXA-1370PMの分析フロー

3.2 CO₂ と SO₂ 発生量の算出

図3にPMを炉内に入れて測定を行ったときの、CO₂分析計およびSO₂分析計の指示を示す。1つのサンプルの測定に要する時間は約4分間である。SOF成分は、N₂が流れている間(0-120秒)のCO₂指示強度(出力信号の時間積算値)を積算し、soot成分は抽出過程の後半で酸素ガスを流している間(120-240秒)のCO₂指示強度を積算する。また、sulfate成分は全測定時間(0-240秒)のSO₂指示強度を積算する。それぞれの積算値を演算すると、最終的にPMの質量が算出される。

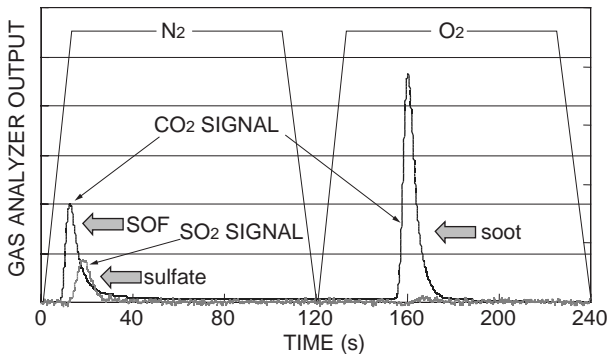
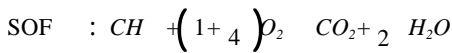


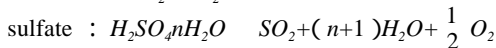
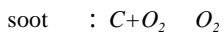
図3 ガス分析計の出力変化

3.3 PM 質量への換算

SOF, soot, sulfateが炉内で起こす反応は以下のように表される。



ただし、は炭素に対する水素の比を示す。



ただし、nは無水硫酸に対する結晶水の比率を示す¹⁰⁾。

本測定法では、上の反応式に基づき、ガス分析計で得られたCO₂質量・SO₂質量から、SOF, soot, sulfateそれぞれの質量を算出する。

4 基本性能の評価試験

4.1 フィルタの材質とPM捕集効率

一般に使用されているテフロンコーティングフィルタ(Pall Corporation製Pallflex TX40HI20-WW)と本方法で使用する石英フィルタ(ADVANTEC製, QR-100)の捕集効率の比較実験を行った。

ディーゼルエンジン(2.5l, NA)を、定常状態(日本ディーゼル13モードの第2および第5, 第10モード)で運転し、テフロンコーティングフィルタおよび石英フィルタにPMを捕集後、天秤で質量を計った。両フィルタによる測定結果の相関関係は図4に示すように、いずれのフィルタも捕集効率は同じものと考えている。

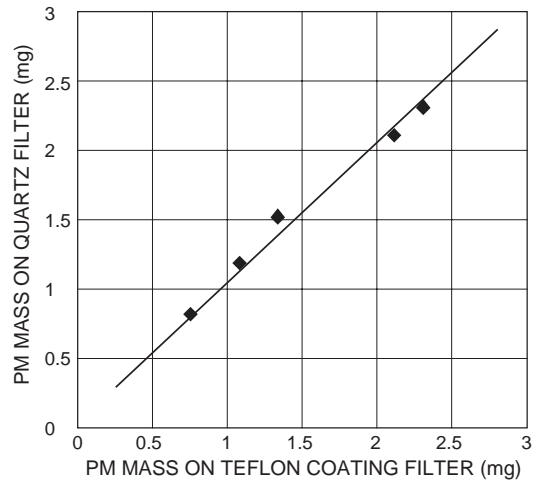


図4 テフロンコート・フィルタと石英フィルタのPM捕集効率の関係

4.2 最小検出限界

PM計測用標準試料が確立されていないため、炉内にサンプルを入れない状態(ブランク)で10回くり返し測定し、その標準偏差を本装置の検出限界とした。表2にSOFとsoot, sulfateの検出限界を示す。この結果、MEXA-1370PMが数μgの微量PMまで測定できることが確認できる。

	SOF	soot	sulfate
DETECTION LIMIT(μg)	0.17	0.15	6.1

表2 MEXA-1370PMの検出限界

4.3 模擬サンプルを用いた相関性の評価

SOF, soot, sulfateそれぞれの模擬サンプルを用いて、天秤による実測質量と本装置による測定結果との相関関係を試験評価した。1) SOFの模擬サンプルとしては潤滑油を、2) sootにはカーボングラファイトを、3) sulfateには硫酸水溶液をそれぞれ使用した。なお、微量試料調製時の秤量誤差の影響を極小にするため、soot模擬サンプルはカーボングラファイト0.01 gを9.99 gの酸化アルミニウムと完全に混合し、それを秤量した。また、同じく微量試料の精度を確保するため、sulfate模擬サンプルの硫酸水溶液は、0.188 mol/lと0.0188 mol/lの2通りの濃度を使用した。

図5, 6, 7に、各模擬サンプルについて、天秤秤量値と本法の測定値との比較を示す。潤滑油、カーボングラファイト、硫酸水溶液それぞれの相関係数は0.9993, 0.9997, 0.9997であり、いずれも高い相関を示すことが確認できた。また、微量域まで直線関係が保たれているということは、本法が数μgの微量PMも測定できることを示している。

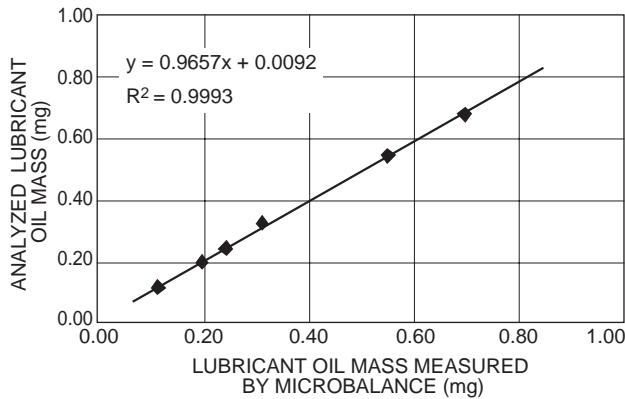


図5 潤滑油による本装置の測定結果と天秤計量値との相関関係:SOF

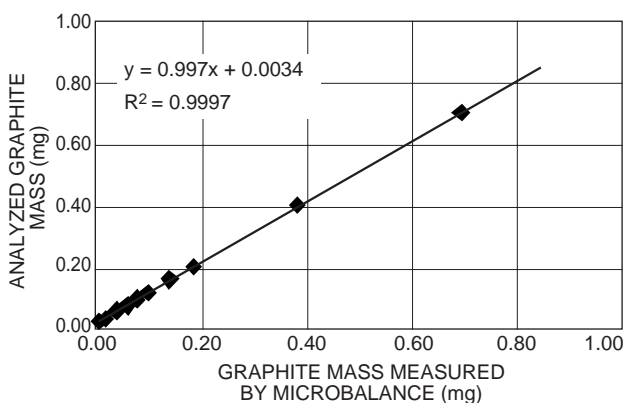


図6 カーボングラファイトによる本装置の測定結果と天秤計量値との相関関係:soot

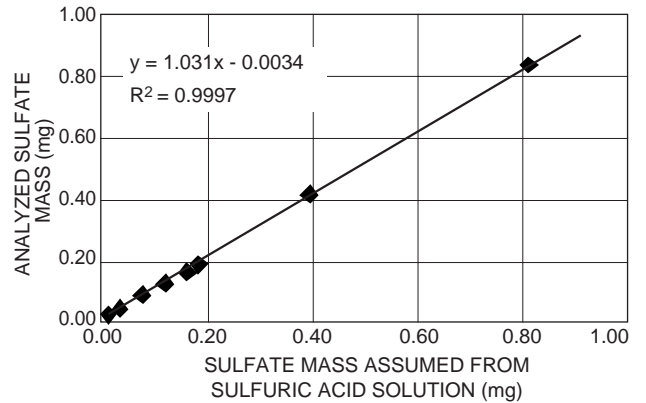


図7 硫酸水溶液による本装置の測定結果と天秤計量値との相関関係:sulfate

5 エンジンダイナモによる評価

実際のディーゼルエンジンから排出されたPMをサンプルとして、重量法と本測定方法の相関試験を行った。ディーゼルエンジン(2.5L, NA)を、定常状態(日本ディーゼル13モードの第2, 第5, 第10モード)で運転し、石英フィルタにてPMを捕集した。フィルタを温度25°C, 相対湿度60%の条件下にて8時間安定させた後、天秤で全PM質量を測定した。その後、本測定方法によりSOFとsoot, sulfateの質量を測定した。

図8に、天秤により秤量した全PM質量と、本測定方法にて測定した全PM質量(SOF, soot, sulfateの総和)の比較を示す。両者の相関係数は0.9653であり、重量法とよい相関があることがわかる。なお、sulfateの質量換算は、結晶水の質量が硫酸の0.7倍であると仮定して計算した。

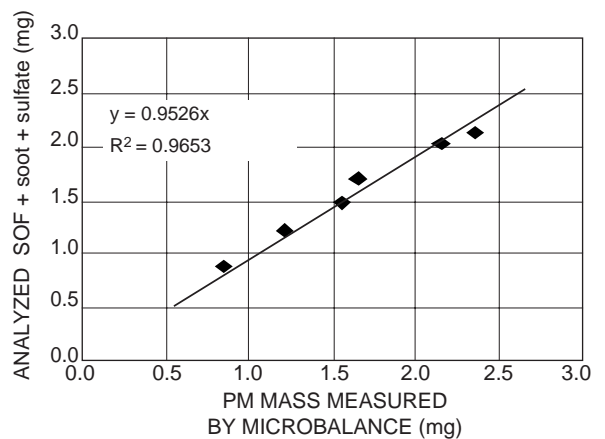


図8 ディーゼルエンジン排ガス実サンプルによる本装置と重量法による全PM量の相関関係

また、微量域での相関を確認するため、天秤にてフィルタに捕集されたPM質量を測定した後、このフィルタの中心を頂点に扇形状にカット(32等分)したものを微量PMサンプルとして本測定方法で測定した。図9にフィルタ全体とフィルタ片の質量比から推定したPM質量と、本測定方法によって得られたPM質量との比較を示す。相関係数は0.9943で、この結果からも、微量PMの測定が可能であることが示されている。なお、本法での測定値がフィルタ重量法よりやや小さい原因として、フィルタをカットした際にPMの一部が剥落したためと考えている。

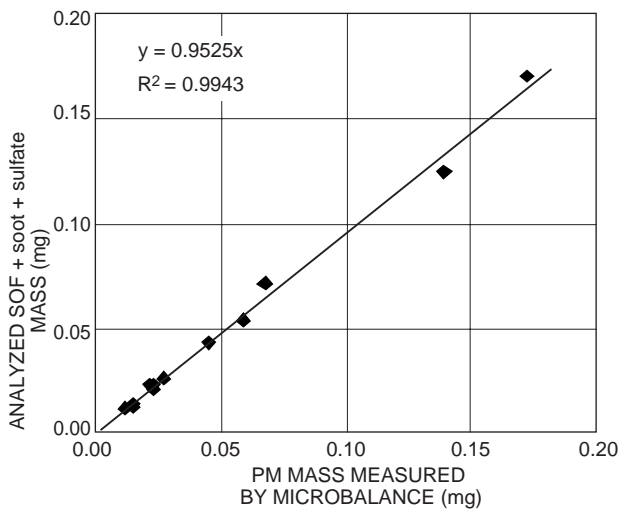


図9 微量域の全PM量の相関関係

6 おわりに

MEXA-1370PMは、気化・熱分解/酸化還元を利用することにより0.2μgと超微量PM測定を実現した。しかも、SOF, soot, sulfateそれぞれを約4分間で測定できる点は、従来の天秤を使ったトータルPM測定方法からは得られない多くの情報をもたらしてくれるに違いない。本測定装置が、新しい低濃度PM測定法として、PM削減の取り組みにいろいろな面から貢献することを期待している。

参考文献

- 1) U.S. Federal Register: 40CFR Part 86, 110-90 Exhaust Gas Sampling System; diesel Vehicle
- 2) Novakov, T., Soot in the atmosphere, Plenum Press, New York, P.19-41
- 3) Cadle, S., et.al., Problems in the Sampling and Analysis of Carbon Particulate, Atmospheric Environment, Vol. 17, No.3, 1983, P.593-600
- 4) 山崎 均, 堀 政彦
ディーゼル微粒子の簡易測定装置に関する研究, 自動車技術会学術講演会前刷集 911 1991-5
- 5) Sun, J. H., et.al., A Time-resolved Measurement Technique for Particulate Number Density in Diesel Exhaust Using a Fast-response Flame Ionization Detector, Meas. Sci. Technol. 8, 1997
- 6) C.Arcoumanis, et.al., Real-Time Measurement of Particulate Emissions in a Turbo charged DI Diesel Engine, SAE Paper 922390
- 7) Kawai, T., et.al., Real Time Analysis of Particulate Matter By Flame Ionization Detection, SAE Paper 980048
- 8) Fukushima, H., et.al., Signal Processing and Practical Performance of A Real-time particulate Analyzer Using Fast FIDs, SAE Paper 2000-01-1135
- 9) 千谷 利三
無機化学(産業図書), 1964, P.961
- 10) Wall J.C., et.al., Fuel Composition Effects on Heavy-Duty Diesel Particulate, the Fuels and Lubricants Meeting and Exposition Paper 841364



福島 宏和
Hirokazu FUKUSHIMA
応用設計部



内原 博
Hiroshi UCHIYAMA
分析センター
部長