

Feature Article

特集論文

気化・酸化還元法PM分析装置MEXA-1370PM —PM成分分離性能の改良—

篠原 政良, 吉村 友志

自動車エンジンから排出される粒子状物質は、現在、フィルタ重量法と呼ばれる測定方法で規制されている。フィルタ重量法では、希釈排ガスをフィルタに導き捕集された粒子状物質(PM)質量を精密天秤で秤量する。しかしこの方法は手間がかかるうえに、最近ではPM排出量が減少しているため、更なる精度向上が望まれている。そこで著者らはフィルタに捕集したPMを、気化および熱分解と酸化還元反応によりガス化して、可溶性有機成分(SOF)・すす(Soot)・サルフェート(Sulfate)および全PM(Total PM)として測定するMEXA-1370PMを開発した。MEXA-1370PMは捕集されたPM質量を簡便に計測でき、天秤によるPM秤量結果との相関も良い。一方、SOFとSootとの分離性能としてみた場合、PM捕集量0.5 mg以下ではSOFとSootの検出比率のばらつきが大きくなるケースがあった。この主要因となっているSOF測定中のO₂混ざり込みを抑制するように装置構成や条件の改良を実施した結果、0.2 mgまでのSOFとSootを精度よく分離できることが確認できた。

はじめに

近年、エンジン排ガスの後処理を目的として、ディーゼルパーティキュレートフィルタ(DPF)をはじめとする新技術の開発・改良が進められている。これにより、自動車からの粒子状物質(PM)排出量は非常に少なくなってきている。従来、エンジン排ガス中のPMは精密天秤を用いた重量法^[1]によって測定されてきた。ただし重量法では微量PMの計測が難しい上に、測定に多くの手間と時間を必要とする。加えて、SOF・Sootの成分分離計測を行う場合、ソックスレー抽出^[1]という作業がさらに必要であるという煩雑さがあった。この代替法としてHORIBAでは、気化・熱分解/酸化還元方式(以下、気化方式)を用いたPM分析装置MEXA-1370PMを2001年より販売している^{[2]~[4]}。MEXA-1370PMは、PMの成分分離計測が容易かつ迅速に行えるのが特長である。

著者らは今回、このMEXA-1370PMにおける成分分離精度をさらに向上させ、より低濃度のPM計測に適用可能とすることを目的に、装置構成や測定条件の改良を実施した。本稿では、改良にあたって検討したポイント、およ

び改良後の分離精度と従来法との相関試験結果について紹介する。

*1: 固体の試料を入れた容器の上部に冷却管を連結し、最下部のフラスコに溶媒を入れて加熱することで、溶媒の蒸気が冷却管で液体となり固体試料の上に落ちて、固体中の不揮発物質を溶媒で効率よく抽出する。

MEXA-1370PMの概要

MEXA-1370PMの外観と仕様

図1にMEXA-1370PMの装置外観を示す。また、表1に装置の概略仕様を示す。



図1 MEXA-1370PM

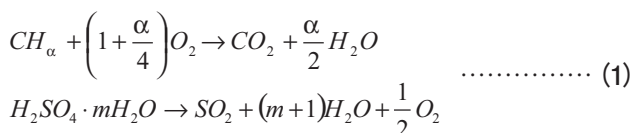
表1 MEXA-1370PMの概略仕様

型式	MEXA-1370PM
測定対象	内燃機関から発生する粒子状物質(フィルタ捕集後)
測定原理	酸化・酸化還元法(ガス検出器: 赤外線吸収法)
測定成分	SOF 可溶性有機成分 (Soluble Organic Fraction) Soot すず Sulfate サルフェート (硫化物) Total PM 全PM (SOF+ soot+ sulfate)
分析時間	240秒 (1サンプルあたり)
PM捕集フィルタ	専用石英フィルタ
表示	CRT上に表示(分析結果, グラフィック)
出力	ファイル保存, 検出器出力のアナログ出力(0-1V), プリンタ出力可(分析結果, 設定値)

測定原理

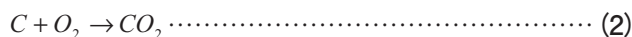
図2にMEXA-1370PMによるPM計測の概要を示す。分析サンプルとなるPMは重量法と同様、ダイリュージョントンネルを用いてフィルタに捕集する¹⁾。ただしフィルタには、高温でも変化をおこさない石英フィルタを使用する。

分析の際はまず、PMを捕集したフィルタを980℃の炉に挿入し、キャリアガスとして窒素(N₂)を導入する。PM中のSOFおよびSulfateは、このN₂雰囲気下で気化または熱分解される。気化したSOFは、炉の下流側で供給される酸素(O₂)により酸化され二酸化炭素(CO₂)となる。また、Sulfateは高温環境下のもとで二酸化硫黄(SO₂)に還元される。生成されたCO₂およびSO₂の濃度は、下流に配置した非分散赤外線吸収(NDIR)ガス検出器で測定する。この段階の炉内の反応は次の式(1)で表される。



α : 炭素に対する水素の比率
 m : PM中の硫酸に対する結合水の比率

次にSOFの気化が完了した後、炉に導入するキャリアガスをO₂に変更する。フィルタ上に残っていたSootはこの段階で酸化されてCO₂となる。このCO₂濃度も同様に下流のNDIR検出器にて測定する。Sootの反応は式(2)のように表される。



サンプルPM中に含まれていたSOF, Soot, Sulfateの質量は、対応するガス濃度ピークの面積から算出される。

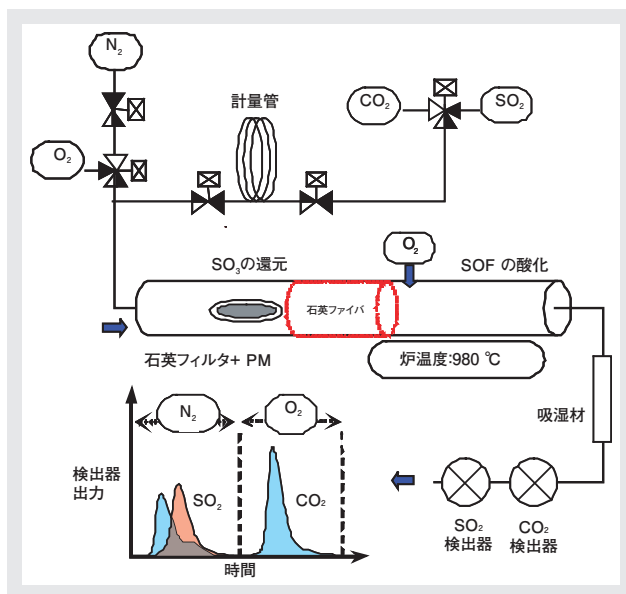


図2 MEXA-1370PMの測定原理

装置の改良

従来のSOF/Soot分離性能

図3に、従来のMEXA-1370PMによるCO₂濃度ピークの典型的なチャート例を示す。図中、90秒付近のものがSOF由来、350秒付近のものがSoot由来のCO₂である。SOFとSootの分離精度を確保するには、この2つのピークが完全に分離していることが望ましい。ところがこのチャートを拡大すると、SOFピーク出現後のベースラインが完全にはゼロに戻らずテーリングしていることがわかる。本装置では、このテーリング部分はSOFとみなしている。しかしSOFの化学的物性からは、このように長時間にわたるテーリングは考えにくく、フィルタ上に残っているべきSootの一部がCO₂に変換されている可能性がある。例えば、200～300秒部分のテーリング部の面積から計算したSOF量は約0.012 mgに相当する。これが仮にSoot由来であった場合、本来よりもSOF比率の大きい測定結果が得られてしまうことになる。実際にこのような現象が一因となり、従来のMEXA-1370PMの成分分離性能の下限は0.5 mg程度となっていた。

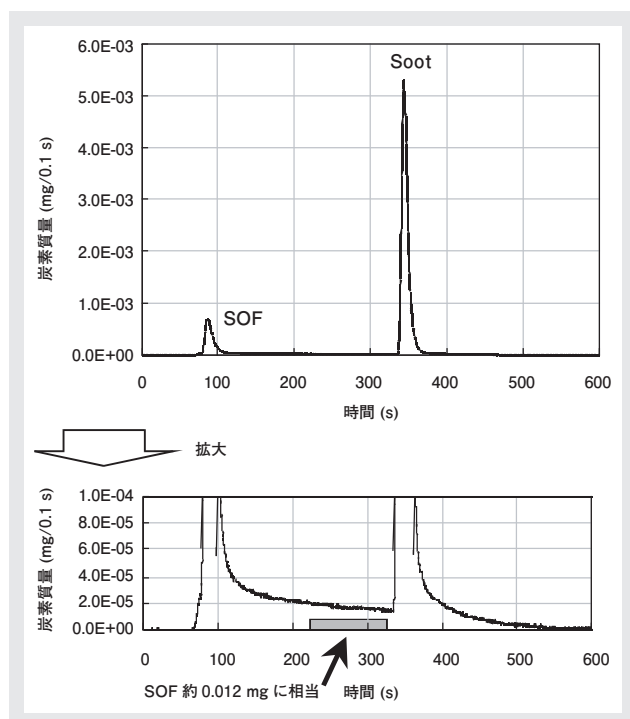


図3 CO₂濃度ピークのテーリング

改良点

前述のようなテーリングの主要因となるのは、SOF測定中に何らかの理由で燃焼炉内に侵入してくるO₂である。すなわち、キャリアN₂中に混入したO₂によって、SOF測定段階でフィルタ上のSootが燃焼する“先燃え現象”が起きている可能性が高い。そこで、O₂混入の原因となる次の3点について装置の改良を実施した。

- ・下流側からの拡散によるO₂混ざり込み
- ・フィルタ挿入時の大気への侵入
- ・キャリアガス切り替え時の配管内残留O₂

O₂の拡散

従来の測定シーケンスでは、測定開始時点から60秒間、キャリアN₂の導入を停止していた。これは後段の燃焼管をSOF酸化用のO₂で充分置換するためである。ただしこの時間が長すぎると、後段で添加しているO₂が前段のサンプルフィルタ部分まで拡散してくる可能性がある。そこで、この拡散時間の最適化を実施した。

図4に、模擬サンプル(カーボングラファイト)を用いた場合の拡散時間とSOF計測結果を示す。カーボングラファイトからは理論上、SOFは検出されないはずである。しかし標準の拡散時間である60秒では、60 μg以上のSOFが検出されている。さらに検出されるSOF量は拡散時間が短いほど小さくなり、20秒付近ではほぼゼロになる。これより、従来の拡散時間では確かに先燃え現象が起きていることがわかる。この結果に基づき、拡散時間を60秒から20秒に変更した。

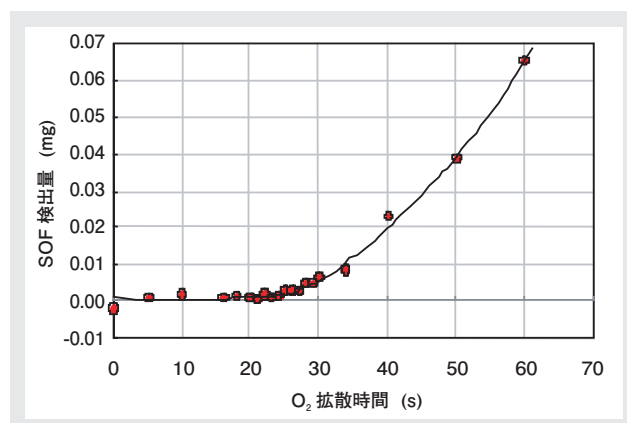


図4 拡散時間とSOF計測結果への影響

大気の混入

図5に装置のサンプル挿入口の断面図を示す。図中の右側が装置前面で左側が電気炉の中心部である。装置の外部(図中右側)と内部(図中左側)はシャッター(青色部分)で区切られる。シャッターは開閉時には上下に動く。図5(a)はシャッターが開いている時、図5(b)はシャッターが閉まっている時の状態である。また、図中の赤色部分は燃焼管を密閉するための押さえ板で、シャッターが開いている時には右側へ、閉まっている時は左側へ移動する。図5に示すように、シャッターが開いている時、押さえ板の左側には空間がありここに大気が存在している。その状態でシャッターを閉めると、押さえ板によりこの分の大気が燃焼管内に押し込まれてしまう。この大気中の O_2 も、SOFとSootの測定成分比率の誤差要因となりうる。

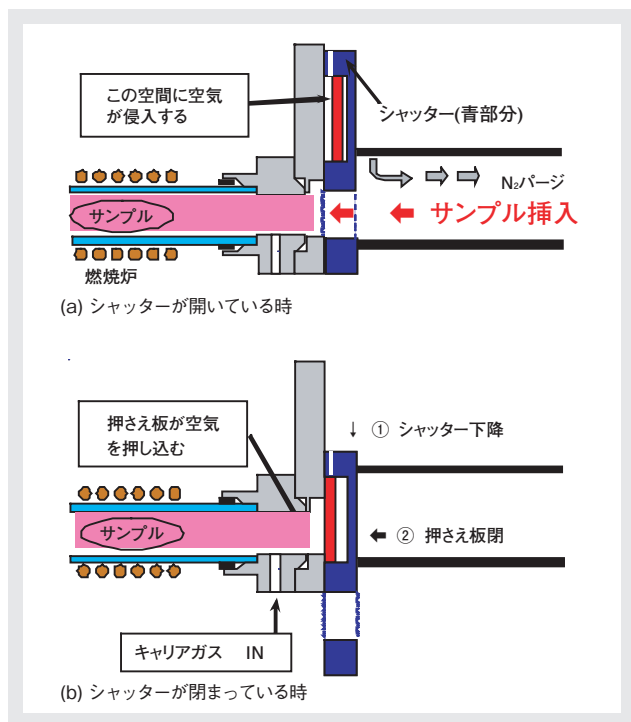


図5 サンプル挿入口の断面図

この問題に対する対策として、押さえ板の空間部分に N_2 を2 L/minで導入するラインを追加した。図6に、この対策の有無によるSOF測定結果の比較を示す。試料にはカーボングラファイトを使用した。 N_2 導入がない場合、シャッターを開けている時間を1, 2, 5分と増加させていくにつれ、誤ってSOFとして検出されるカーボングラファイト量も増加する。5分間シャッターを開けていた場合、検出されるSOF量は $10.9 \mu\text{g}$ であった。一方、対策後は同じように5分間シャッターを開けていても、SOFは全く検出されていない。実際の測定時においてサンプル挿入にか

かる時間は1分以内であり、この対策にはSootの先燃え現象を抑える効果があることが確認できた。

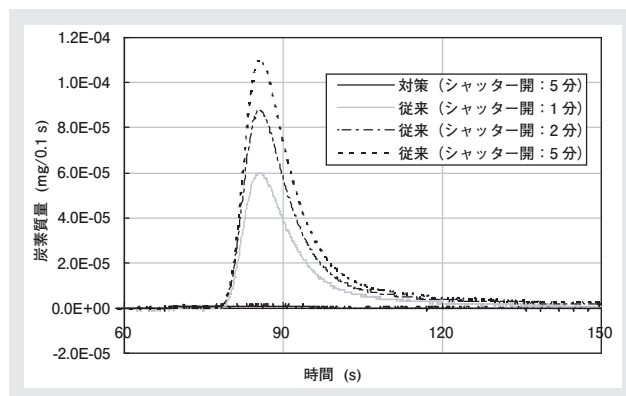


図6 大気混入対策の効果(カーボングラファイト分析時のSOFピーク)

配管内の残存 O_2

装置の内部には N_2 キャリアガスと O_2 キャリアガスで共通の配管を使っている部分がある。前回の測定後半に流したキャリア O_2 の一部が配管内壁に吸着する、あるいは分岐部などのデッドボリューム部に残留していると、次の測定時のキャリア N_2 に O_2 が混入する可能性がある。このような残存 O_2 もSootの先燃え現象に影響すると考えられる。

この対策として、上述のキャリアガスラインをそれぞれ独立したラインに分割した。図7に対策前後の濃度ピーク波形の比較を示す。サンプルとしてはほぼ同量の標準資料(SRM1650)を用いた。図より、対策によってSOFピークのテーリングがほとんど見られなくなっていることがわかる。

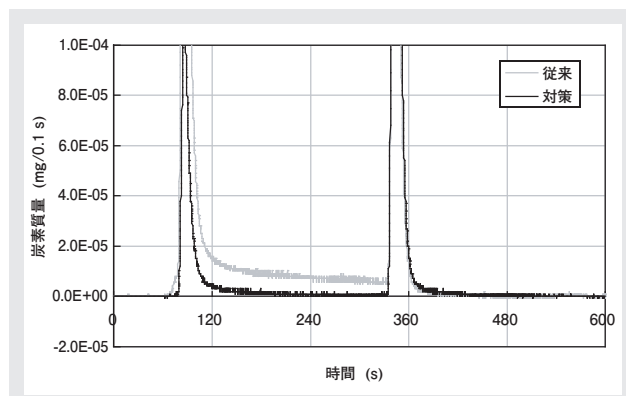


図7 キャリアガスライン分離の効果

改良後の評価

次に改良の効果を確認した結果を示す。

PM成分分離の確認

図8にサンプル量を変化させながらSOF・Soot・Sulfateの成分比率を分析した結果を示す。使用したサンプルはSRM1650である。図8(a)は従来の装置構成による結果で、全体的にばらつきが大きく、特に0.5 mg以下の領域ではSOF・Sootの成分比率が大きくSOF側に片寄ることがわかる。これは、サンプル量が少ない場合、Sootの先燃え現象の影響をより大きく受けていることを示している。一方、改良後の装置による図8(b)の結果では、0.2 mgまでは安定した成分比率が得られ、SOF・Sootの分離性能が向上していることがわかる。

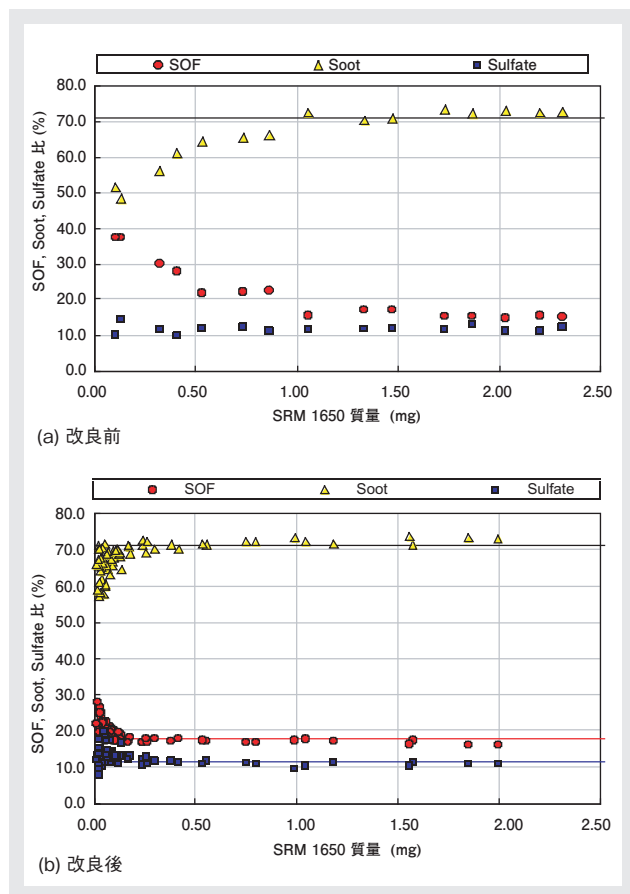


図8 標準PM(SRM1650)による改良効果確認

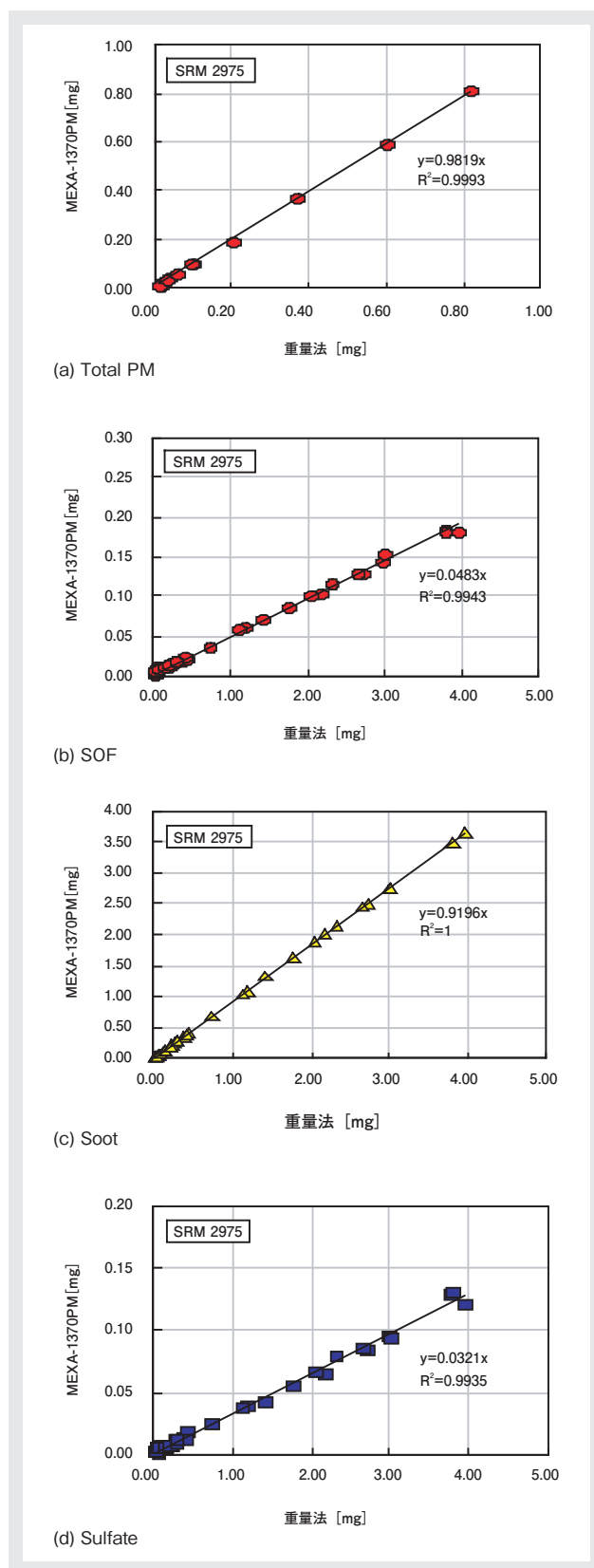


図9 重量法との比較

重量法との相関確認

図9に、改良後の装置について精密天秤との相関および成分比率の直線性を評価した結果を示す。試験では、サンプル(SRM2975)を精密天秤で秤量し、本装置にて分析を実施した。図9(a)にTotal PMでみた精密天秤との比較を示す。このように相関は良好で、 R^2 も良い値を示した。図9(b), (c), (d)は、本装置で得られたSOF・Soot・Sulfateの重量を天秤によるTotal PM量に対してプロットしたものである。それぞれ直線性は良好で、 R^2 の値はいずれも0.99以上であった。

まとめ

本稿ではMEXA-1370PMにおける成分分離精度を向上させることを目的に、SOF測定中にSootの一部が CO_2 になる“先燃え現象”を抑制するための改良について紹介した。主な改良点を次に示す。

- ・測定開始時の O_2 の拡散時間を従来の60秒から20秒に短縮
- ・開閉時の大気の混入を防止するため、シャッター部に2 L/minの N_2 によるパージを追加
- ・配管内の残存 O_2 対策として、 N_2 と O_2 のキャリアガスラインをそれぞれ独立したラインに分割

これらの対策の組み合わせにより、PMの成分分離精度を0.2 mgまで向上させることができた。近年、エンジン機関や後処理システムの進歩によって排出されるPMはさらに低濃度となってきている。MEXA-1370PMがこのような低濃度PMの分析を通じて、PM排出削減の取り組みに貢献できることを期待したい。

参考文献

- [1] U.S. Federal Register: 40CFR part 86, 110-90 *Exhaust Gas Sampling System for Diesel Vehicle.*
- [2] Steven H. Cadle, Peter J. Groblicki, David P. Stroup: Automated carbon analyzer for particulate samples., *Anal. Chem.*, 52 (13), 2001-2206 (1980).
- [3] 福島宏和, 内原博, 浅野一朗, 足立正之, 中村成男, 池田昌彦, 石田耕三, ガス分析を用いた微量粒子状物質の測定, 自動車技術会論文集, 33, 57-61, (2001).
- [4] Michael Akard, Karl Oestergaard, Richard E. Chase, Jowl F. O. Richert, Hirokazu Fukushima, Masayuki Adachi, Comparison of an Alternative Particulate Mass Measurement with Advanced Microbalance Analysis, SAE paper, 2004-01-0589.



篠原 政良

Masayoshi Shinohara

株式会社堀場製作所
自動車計測システム統括部
自動車計測開発部
ジョブリーダー



吉村 友志

Tomoshi Yoshimura

株式会社堀場製作所
自動車計測システム統括部
Integrated System Project