

Feature Article

特集論文

内燃機関から排出される ナノ粒子の質量分析装置の開発

Olfert Jason

内燃機関から排出される粒子は、視界を悪化させ、健康を害し、気候に影響を及ぼすことで知られる。ナノ粒子の質量を計測するクエット遠心粒子質量分析装置(クエットCPMA)を新たに開発した。独自の作用力が働く系により、広範囲、高分解能の粒子質量計測が可能になる。クエットCPMA法を使用して、軽量ディーゼル車から排出される粒子の有効密度、フラクタル次元、質量濃度を計測した。

はじめに

大気中の粒子は気候変動や視界に影響を及ぼす^[1,2]。また、粒子が人の健康にも害を与えることを示唆する研究結果もある^[3]。粒子には自然的及び人為的なさまざまな発生源が存在するが、大気中の超微粒子の主な発生源となっているのは、内燃機関からの粒子状物質排出である。粒子やエアロゾルは個数濃度、質量濃度、粒子径、質量、密度、体積、フラクタル次元等といった特性で表されるが、粒子が気候、健康、視界に及ぼす影響を理解する上で、これら特性の一つ一つがある割合で重要となる。

クエット遠心粒子質量分析装置(クエットCPMA)と呼ばれる計測装置を新たに開発した。クエットCPMAは内燃機関発生のもを含め、ナノ粒子の質量計測に使用できる。粒子の質量と径の計測値から、有効密度やフラクタル次元など、他の重要な特性を求められることができる^[4,5]。粒子の有効密度は、エアロゾル粒子径分布を質量分布に変換するのに必要で、それによって総質量濃度が算出できるため、重要なパラメータである^[6]。また、フラクタル次元は粒子の“糸曳き”の指標となるもので、凝集粒子の形態を特徴づける。フラクタル次元3は球状粒子を示し、これが2以下の場合には長い鎖状の凝集構造である。形態は大気中の粒子の挙動に影響^[7]するので、人の健康にも影響を及ぼしている可能性が高い。

クエット遠心粒子質量分析装置

クエットCPMAは、粒子を質量によって分級する新しい分析装置で^[8,9]、異なる角速度で回転する二つの同軸円筒電極から構成される(図1)。荷電粒子が電極間を通過するとき、互いに反対方向に作用する静電気力(F_e)と遠心力(F_c)、更に動きとは反対方向の流体抵抗を受ける。2つの電極の回転速度と電圧差によって、特定の質量電荷比を持つ粒子だけがクエットCPMAを通過し、それ以外の粒子は、遠心力が静電気力より大きい場合は外側電極に、静電気力が大きい場合は内側電極に押しやられる。内側または外側電極に衝突する粒子は電極表面に付着し、クエットCPMAを通過しない。粒子の電荷がわかれば分級

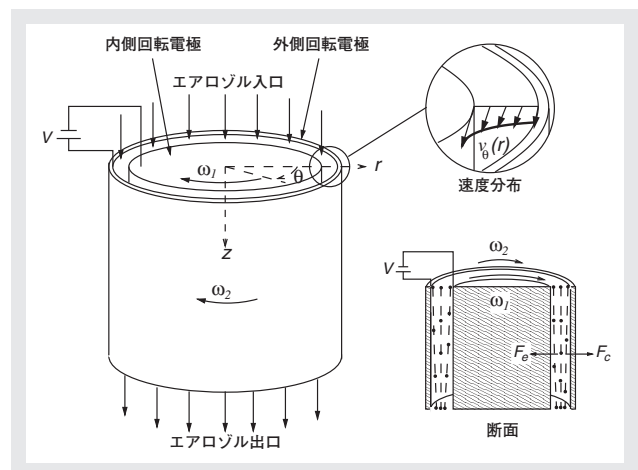


図1 クエット遠心粒子質量分析装置概略図

された粒子の質量もわかる。電圧と回転速度を段階的に変化させ、異なる質量電荷比を持つ粒子を分級することができる。

クエットCPMAの設計はエアロゾル粒子質量(APM)分析装置と比べ、大きく向上している。榎原等が開発したAPMは^[10]、クエットCPMAと似た方式で作動するが、クエットCPMAと異なりAPMの内側電極と外側電極は同じ角速度で回転する。APMの大きな欠点の一つとして、力が安定しないために分級器内で粒子ロスが発生することが挙げられる。APMに作用する外力は、 r に比例する遠心力と $1/r$ に比例する静電気力である(r は回転中心からの距離)。目的の質量電荷比を持つ粒子は平衡半径(r^*)で平衡を保つ。粒子を $r > r^*$ となるように配置すると、遠心力が静電気力よりも大きくなり、粒子は外側電極に向かうが、力の不平衡、軸方向の流速、分級器の長さ、粒子の流体抵抗によって、粒子は外側電極に衝突する可能性がある。同様に、粒子が $r < r^*$ の配置にある場合は内側電極に衝突する可能性がある。APMは、この不安定な力の系によって多くの粒子ロスが発生することで、伝達関数が大きく損なわれている。一方、クエットCPMAの内側電極は外側電極よりわずかに速く回転する。このため、電極間でクエット流れと呼ばれる凹型の速度分布(図1右上)が形成され、粒子にかかる遠心力は半径が大きくなるにつれて小さくなる。この系では、目的の質量電荷比を持つ粒子は平衡半径に向かって移動するため^[1]、クエットCPMAの伝達関数はAPMと比較して大幅に向上する。同じ質量電荷比を持つ粒子の、APMとクエットCPMAにおけるそれぞれの軌跡を図2(a)と図2(b)に示す^[8]。ここでの平衡半径は二つの円筒の間中点である(r_c)。クエットCPMAでは粒子が平衡半径に向かって移動するが(図2(b))、APMでは平衡半径から離れ(図2(a))、粒子ロスが生じていることが分かる。クエットCPMAにおける伝達関数の改善により、より高分解能の計測と計測範囲の拡大が実現する。

*1: この形式の計測器では、溝付きCPMAと呼ばれるもので、計測器の形状を変えて静電場を操作し^[11]、作用する力の安定した系を生成することができる。しかし、伝達関数の改善はクエットCPMAほど顕著ではない。

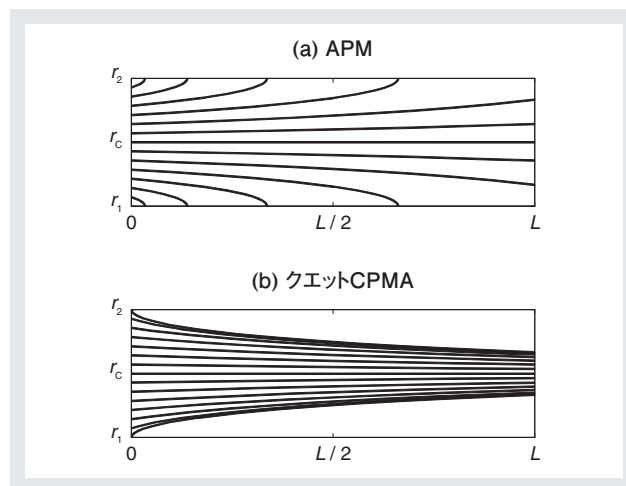


図2 同一の質量電荷比を持つ粒子のAPMとクエットCPMAにおける軌跡
横軸は粒子が分析装置(長さL)を移動した距離、縦軸は回転中心からの半径距離
で、 r_1 と r_2 はそれぞれ内側円筒と外側円筒の半径を表す。静電気力と遠心力は2つ
の円筒の間中点で平衡を保つ($r^*=r_c$)。

内燃機関への応用

粒子の質量をクエットCPMAで計測し、粒子径を微分型電気移動度分析装置(DMA)という計測器で計測することで、粒子の有効密度とフラクタル次元が求められる。クエットCPMAとDMAを使用し、ディーゼル酸化触媒(DOC)を装着した軽量ディーゼル車両から排出される粒子の有効密度とフラクタル次元を、様々なエンジン負荷で計測した^[12]。エンジン負荷が大きい場合、DOCの温度と粒子状物質(PM)の硫酸塩レベルが上がるのが分かったが(フィルタサンプルの計測において)、これは高温時の硫酸塩生成の増加やDOCからの硫酸塩の放出が考えられる。エンジンの低負荷時(8%)と高負荷時(40%)における粒子の有効密度計測値を図3に示す。低負荷時(8%)の硫酸塩レベルは低く、これは低い有効密度に相当した。しかし高負荷時(40%)では硫酸塩レベルが高く

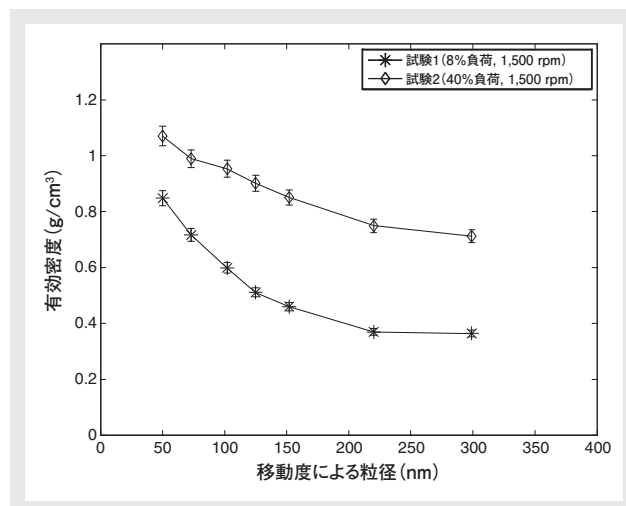


図3 高負荷時と低負荷時に計測したディーゼル粒子の有効密度

なり、硫酸塩が粒子上に凝縮したために粒子の有効密度が急激に上昇した。低負荷時と高負荷時の試験における粒子径と質量の関係を図4に示す。両試験における粒子のフラクタル次元は、質量と径の関係曲線をべき乗則関係にあてはめて求めることができる^[5]。エンジンの低負荷時(8~15%)の試験における粒子のフラクタル次元は2.22~2.48で、これは過去の研究と一致する^[4,13]。高負荷時(40%)では硫酸塩レベルが更に高まり、フラクタル次元は2.76となり、粒子がより球状になっていることを示している。

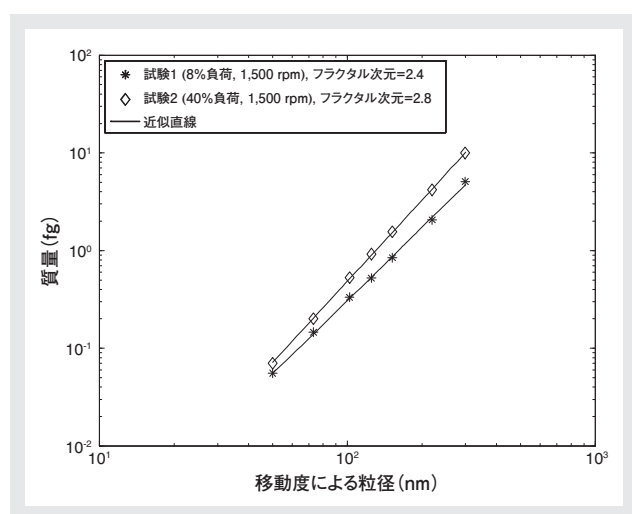


図4 軽量ディーゼル車両から排出される粒子径と質量の関係

クエットCPMA計測から導き出された有効密度はエアロゾル粒子径分布を質量分布に変換する際に必要で、得られた質量分布を積分することによりエアロゾルの総質量濃度が算出できる。現行の米国環境庁(EPA)やEUの大気PM規制とディーゼルPM規制は、フィルタ重量法で計測したエアロゾルの総質量濃度を基準にしているが、フィルタ重量法はフィルタの蒸気吸着、ろ過後の半揮発性化合物の揮発化、ろ過粒子・ガス・フィルタ材料間の一連の化学反応など、さまざまな人為現象の影響を受けることが確認されている。加えて、フィルタ重量法はサンプリング時間が長いことが多く、過渡計測ができない。一方、本研究では微分型移動度粒子分光器(DMS)を使ってエアロゾル粒子径分布をリアルタイムに計測し、クエットCPMAで径依存の有効密度関数を計測することにより、ディーゼル排気の質量濃度をリアルタイムに計測した^[6]。この方法では、フィルタ重量法で生じる計測時の人為現象の影響を受けずに質量濃度のリアルタイムの計測が可能である。ディーゼル車両2台(エンジンAとB)の粒

子状排出物の質量濃度を、DMS-CPMA法で計測するとともに、CVS²のフィルタペーパーと車両のディーゼル排気微粒子除去フィルタ(DPF)で捕らえた粒子状排出物の重量を計測した。図5にその計測結果の比較を示すが、概してDMS-CPMA計測が広範囲な質量濃度範囲においてフィルタを用いた計測値の20%以内であることが分かる。

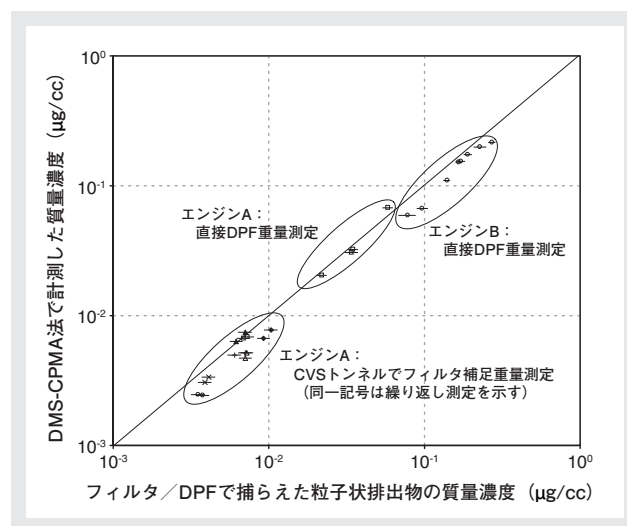


図5 2台の軽量ディーゼル車両から排出される粒子の質量濃度をDMS-CPMA法とフィルタ重量法で計測した結果の比較

*2: 定容量サンプリング(Constant Volume Sampling)。

おわりに

クエットCPMAは、粒子の質量を計測する新しい分析装置である。回転する円筒電極間のクエット流れによって力の安定した系が作り出され、分析装置の伝達関数が向上し、より高分解能、より広範囲の計測が可能になる。クエットCPMAを用いて軽量ディーゼル車両から排出される粒子の有効密度とフラクタル次元を計測した。凝縮性の硫酸塩の濃度が上がると、粒子の有効密度とフラクタル次元が上昇することが分かった。更にクエットCPMAとDMSを併用し、ディーゼル排気の質量濃度を計測した。これらの計測結果は、概してフィルタ重量法の20%以内であった。

参考文献

- [1] P. Forster, V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz, and R. V. Dorland, *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*, ch. 2. Cambridge University Press, 2007.
- [2] W. C. Hinds, *Aerosol Technology - Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. John Wiley and Sons, 1999.
- [3] C. A. Pope III, "Review: Epidemiological basis for particulate air pollution health standards," *Aerosol Science and Technology*, vol. 32, pp. 4-14, 2000.
- [4] K. Park, F. Cao, D. B. Kittelson, and P. H. McMurry, "Relationship between particle mass and mobility for diesel exhaust particles," *Environmental Science and Technology*, vol. 37, pp. 577-583, 2003.
- [5] G. Skillas, S. K ьnzell, H. Burtscher, U. Baltensperger, and K. Siegmann, "High fractal-like dimension of diesel soot agglomerates," *Journal of Aerosol Science*, vol. 29, no. 4, pp. 411-419, 1998.
- [6] J. P. R. Symonds, K. S. J. Reavell, J. S. Olfert, B. W. Campell, and S. J. Swift, "Diesel soot mass calculation in real-time with a differential mobility spectrometer," *Journal of Aerosol Science*, vol. 38, pp. 52-68, 2007.
- [7] R. Zhang, A. F. Khalizov, J. Pagels, D. Zhang, H. Xue, and P. H. McMurry, "Variability in morphology, hygroscopicity, and optical properties of soot aerosols during atmospheric processing," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, vol. 105, no. 30, pp. 10291-10296, 2008.
- [8] J. Olfert and N. Collings, "New method for particle mass classification - The Couette centrifugal particle mass analyzer," *Journal of Aerosol Science*, vol. 36, pp. 1338-1352, 2005.
- [9] J. S. Olfert, K. S. J. Reavell, M. Rushton, and N. Collings, "The experimental transfer function of the Couette centrifugal particle mass analyzer," *Journal of Aerosol Science*, vol. 37, pp. 1840-1852, 2006.
- [10] K. Ehara, C. Hagwood, and K. J. Coakley, "Novel method to classify aerosol particles according to their mass-to-charge ratio - aerosol particle mass analyser," *Journal of Aerosol Science*, vol. 27, no. 2, pp. 217-234, 1996.
- [11] J. Olfert, "A numerical calculation of the transfer function of the Fluted centrifugal particle mass analyzer," *Aerosol Science and Technology*, vol. 39, pp. 1002-1009, 2005.
- [12] J. S. Olfert, J. P. R. Symonds, and N. Collings, "The effective density and fractal dimension of particles emitted from a light-duty diesel vehicle with a diesel oxidation catalyst," *Journal of Aerosol Science*, vol. 38, pp. 69-82, 2007.
- [13] M. M. Maricq and N. Xu, "The effective density and fractal dimension of soot particles from premixed flames and motor vehicle exhaust," *Journal of Aerosol Science*, vol. 35, pp. 1251-1274, 2004.



Olfert Jason

University of Alberta