

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 環境・エンジン・計測 September 1997 ■ No.15

ディーゼル排気微粒子の測定法

Analyses of Diesel Exhaust Particles(DEP)

by Microwave Induced Plasma Emission Spectroscopy

坂本 淳仁
Soji SAKAMOTO

(Pages 31-35)

株式会社 堀場製作所

ディーゼル排気微粒子の測定法

Analysis of Diesel Exhaust Particles (DEP) by Microwave Induced Plasma Emission Spectroscopy

坂本 淳仁
Soji SAKAMOTO

【要旨】

自動車排ガスによる大気汚染の健康に対する影響を示唆する多くの報告があるものの、自動車排ガスに曝露される地域が限定されていることと、自動車排ガス中に含まれる物質が多様であることから、原因を特定することができていないのが現状である。そこで、当社では自動車排ガス中の微粒子の同定を行う手法の一つとしてマイクロ波誘導プラズマ発光分光法(He-MIP)を用いたパーティクルアナライザでの測定の可能性を検討してきた。本稿ではこの測定方法の原理と特徴について述べる。

Abstract

The application of helium microwave induced plasma emission spectroscopy (He-MIP) to analyze unidentified particles in diesel exhaust that may affect human health is discussed. He-MIP can detect light elements such as boron and carbon with sufficient sensitivity. HORIBA has been studying the applicability of particle analysis using the He-MIP. The article here refers to the principle and characteristics of this analysis procedure.

1. はじめに

ディーゼル車は燃料が安いことと燃費が良いことなどから近年増加の一途をたどっている。最近ではRV車にまでディーゼル車が増え続け、大都市部の浮遊粒子状物質(以下SPM)の汚染は深刻な状況にある。

一方、米国では大気汚染による健康影響に関する調査から、SPMが問題視され始めている。現状の環境基準以下であっても健康影響から死亡率の増加につながるという指摘がされている調査結果もでている¹⁻⁴⁾。

SPMの人の健康におよぼすリスク評価を行うためには、人がどのような性状のSPMに、どの程度さらされているのかを明らかにする必要がある。しかし、現在、正確なSPMの測定法や汚染の実態は明らかでない。

そこで、マイクロ波誘導プラズマ発光分光法(Helium-Microwave Induced Plasma : He-MIP)を用いたパーティクルアナライザ(図1)で、SPMの一つ一つの同定を行うことができる分析方法の検討を行ってきた。以下にその方法について詳しく述べる。

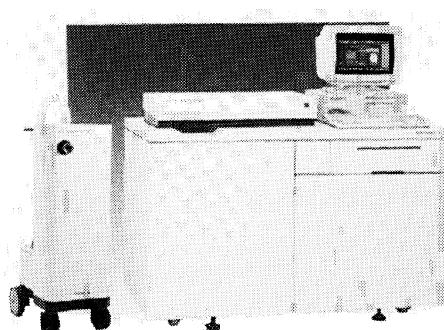


図1 パーティクルアナライザ
Particle analyzer

元素	測定範囲*
Si	0.90 ~ 6.7
Fe	0.15 ~ 1.2
Ni	0.40 ~ 2.8
Al	0.55 ~ 3.5
Pb	0.30 ~ 1.7
Cr	0.50 ~ 3.0
Cu	0.25 ~ 1.8
C	1.00 ~ 7.5
Mo	0.35 ~ 1.9
Ca	0.20 ~ 1.0
W	2.2 ~ 12.7
B	0.50 ~ 3.9
Ti	0.70 ~ 4.2
Na	0.45 ~ 2.6
K	2.3 ~ 16.4
Zn	0.35 ~ 2.7
Mn	0.25 ~ 1.8
Co	0.75 ~ 4.6
Au	0.50 ~ 3.6
Mg	0.25 ~ 1.8
V	0.55 ~ 4.2
F	6.6 ~ 20
Cl	5.3 ~ 20
S	3.2 ~ 19.6
N	3.4 ~ 20
Ag	0.20 ~ 1.5
Zr	0.50 ~ 3.8
P	0.70 ~ 5.3
Ba	0.60 ~ 3.5
Ga	0.15 ~ 1.1
As	0.30 ~ 2.3
Ce	1.80 ~ 9.8

*等価粒子径 [μm]

表1 検出可能元素と粒子サイズ
Detectable elements and particle size

2. パーティクルアナライザの原理

2.1 微粒子原子化と励起

245GHzのマイクロ波を電磁空洞共振器(共振モードTM010, Beenakker型キャビティ⁵⁾)に導入し, キャビティの中心部にある石英管の中にエネルギーを集中させ, Heを流し, 放電開始電圧の高いHe-MIPを大気中で発生させている。こうして得られた大気圧He-MIPは電子密度 $5 \times 10^{13}/\text{cm}^3$ ⁶⁾, 励起温度3,300Kの高温のプラズマであり, この中に微粒子を導入すると, 蒸発, 原子化され, さらに原子やイオンも励起される。この励起に伴う発光スペクトルを利用して元素分析を行う。

本分析方法の特長としては次の3点が上げられる。

- (1) 高温・高密度のHeプラズマの採用によりほとんど全ての元素の分析が可能。
- (2) 微粒子個々の情報が, 短時間で得られる。
- (3) 発光の同時性で組成の解析が可能。

He-MIPはその励起エネルギーが大きいために, 理論的にはすべての元素の発光線を通常の可視・紫外領域で測定できる。その結果, 蛍光X線分析(XRF)やICP発光分析では感度不足であったハロゲンやボロン, 炭素等の軽元素も高感度で分析できる 表1にその測定可能元素と測定粒径領域を示すが, 適切な粒子状標準試料の有無や発光スペクトルの重複などから測定元素が絞られ, 現在32元素の測定が可能である。この装置では特に有機物のような軽元素の検出ができるところから発塵源の特定に有効となる。

2.2 微粒子の導入

大気圧He-MIPは大きな励起エネルギーを持つ反面, プラズマは内径の小さな石英トーチ内に点灯するため, He以外の不純物ガスが存在するとプラズマが不安定になり, 萎縮や片寄りを生じる またプラズマ中の熱分解が不完全となり, 発光強度が変化し, マトリックスや分子イオンの影響, クエンチングといった現象が発生する。したがって微粒子だけをプラズマに導入する手法が必要となる。

微粒子は, ポア径0.4 μm, 外径2.54mmのニューカレポアフィルタに集塵し, そのフィルタをHe雰囲気中に置き, Heをキャリアガスとするアスピレータを用いて吸引ノズルの先端から吸い上げ, 順次プラズマの中心に導入する。

He-MIPの発光強度は物質の質量に比例するので, 真球で单一組成の物質であれば発光強度は粒径の3乗に比例する。

2.3 等価粒径

上述のように各元素は, 信号強度の3乗根を求めることによって, 各元素を真球とみなした場合の下記の式を用いることにより(等価)粒径を求めることが出来る。

$$D = K I^{1/3}$$

D : 等価粒径, K : 粒径感度補正係数, I : 発光強度

なお, 粒径感度補正係数は以下の方法でもとめる。

- (1) 粒径が公称数 μm で, しかも粒径分布が正規分布している標準サンプルを各元素ごとに探す。
- (2) この標準サンプルをアスピレータにより凝集している微粒子を1個づつ分離させ, フィルタ上に捕集する。フィルタ上に捕集した粒子を走査型電子顕微鏡: SEMで写真を撮り, 画像処理装置で粒径を求める。この粒径はSEM写真において微粒子の面積と等しい円の直径即ち, 円相当径であらわす。
- (3) パーティクルアナライザでこの標準サンプルの発光強度の3乗根を測定する。
- (4) (2)で求めた粒径と(3)で求めた発光強度を比較して, 粒径感度補正係数(1 μmに相当する発光強度の3乗根)を求める。

自然界に存在する微粒子は真球ではなく、また単一組成ではないことが一般的である。パーティクルアナライザではこのような微粒子については各元素の発光強度を測定し、これと同じ発光強度の単一組成の真球に換算して測定・表示しており、この粒径を等価粒径と呼ぶ。

3. パーティクルアナライザの構成

図2にパーティクルアナライザのシステムブロック図を示す

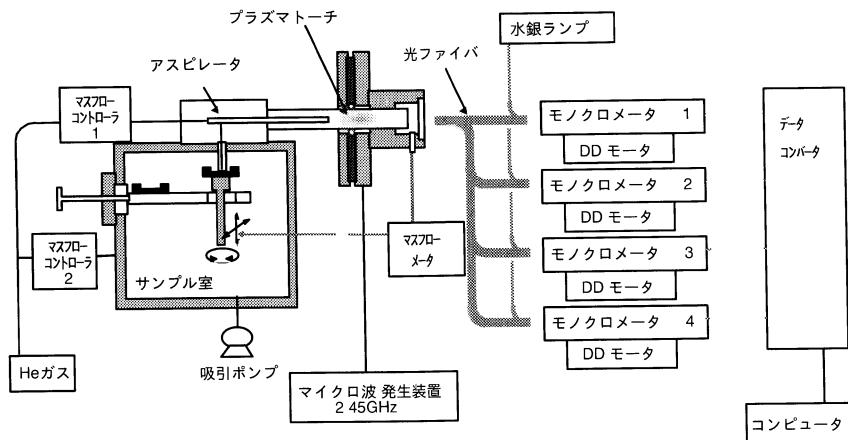


図2 システムブロック
Schematic diagram

微粒子を集塵したフィルタは、ターレットに1つのバックグラウンド測定用フィルタと4つのサンプルをセットすることができる(図3)。そのフィルタはHe雰囲気中にあってX軸(スキャン軸), Z軸(ギャップ軸), 回転の3方向の駆動が可能であり、フィルタ表面とアスピレータのギャップを制御しながらアスピレータでフィルタ上をスキャンすることができる。スキャン幅は16mmで、最大15スキャンが可能である。1スキャンが終わるとフィルタを12度回転させ次のスキャンに移る。1枚のフィルタで最大15スキャンが可能で、フィルタ面積の約60%をスキャンすることが出来る(図4)。

アスピレータとフィルタのギャップは、アスピレータ先端から微粒子とともに吸い上げるHe流量と一次相関にあり、吸引流量を制御することで一定に抑えられる。マスフローメータで検出されるプラズマガス流量はキャリアガス流量と吸引流量の和であり、キャリアガス流量は一定なので、プラズマガス流量のみを制御すれば、ギャップを一定に保つことが出来る。プラズマトーチはキャビティの中心を貫通するディスチャージ管(石英製)と内管であるセンター管(SUS:ステンレス製)とで構成される二重管構造のセンターフロートーチである(図5)。

プラズマガスと微粒子はセンター管から導入されるので、プラズマはディスチャージ管の中心にたち、微粒子はプラズマの中心に効率よく導入される。

Heプラズマトーチで粒子は原子化され、発光し、この発光強度を波長の異なる4個の検出器で同時に測定する。

微粒子1個の発光はディスチャージ管の横軸方向から取り出され、ファイバーを通して4台の分光器に入る。4つの検出器は測定前に水銀ランプにより自動校正される。分光された光は光電子増倍管により電気信号に変換され、このピークをデータコンバータに送られる。データコンバータでは、 $130\mu s$ の時間分解能で出力信号のピークをサーチし、その時間と電圧をメモリする。ピークと同時に時間情報も得られる。発光波長から元素種を、発光強度から粒径、発光数から粒子数を読み取る。また、発光を4種類の波長で同時に測定することにより、組成の4項目を同時に解析できる。

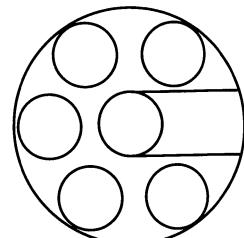


図3 サンプルターレット
Sample tarlet

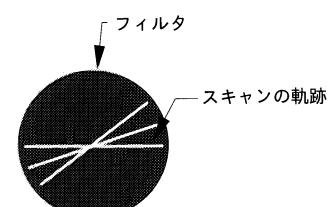


図4 スキャニングの例
Typical scanning pattern on filter

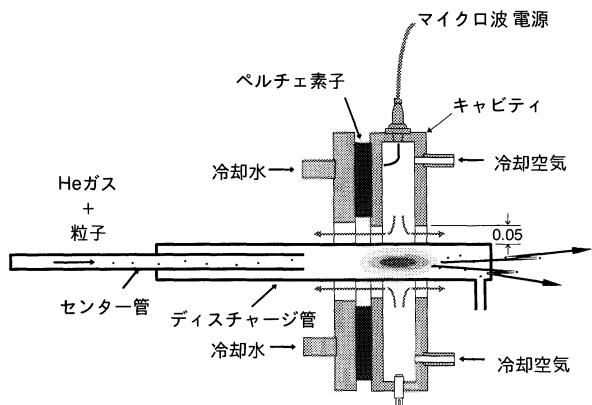


図5 プラズマトーチ
Plasma touch unit

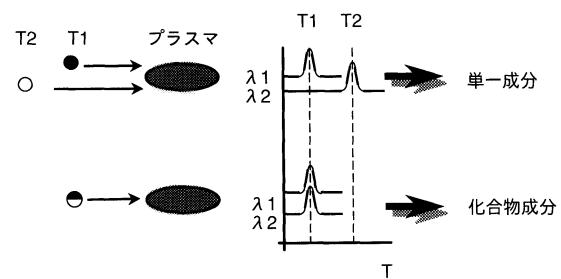


図6 組成解析のメカニズム
Mechanism of composition explanation

組成解析のメカニズムを図6に示す。微粒子が2元素以上の成分で構成されている場合はプラズマ励起によりそれぞれの波長で発光する。それを、装置が同時に発光の有無を判断し、単一組成か化合物かを識別する。例えばステンレス微粒子の場合、Fe, Cr, Ni等の成分の同時発光性を評価できれば、発塵源特定の切り分け、微粒子の発生源を特定するためには非常に有効となる。

4 自動車排ガスの測定と結果

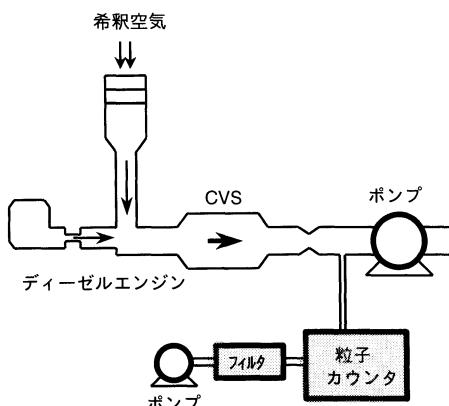


図7 サンプルコンディショニング(自排ガス)
Sample conditioning

自動車排ガスをパーティクルアナライザ用のフィルタへ捕集し、測定を行った。サンプル捕集用のシステムはCVS (Constant Volume Sampler : 定容量採取装置)の終端にサンプル採取用のライン(微粒子の採取孔)を設け、そのラインにパーティクル・カウンタとフィルタ、吸引ポンプを設け、サンプルをフィルタ上に捕集した。カウンタには $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上を検出できるものを使用し、200,000個の粒子をサンプリングした(図7)。

また、測定対象のエンジンはノーマルアスピレーション、直接噴霧、排気量3.0L、4気筒直列ディーゼルエンジンを使用した。サンプル条件はサンプル1では回転数2500rpm、トルク167Nmの高回転・高負荷のものを、サンプル2は回転数1800rpm、トルク13Nmの低回転低負荷とした。

測定した元素は自動車の燃料、エンジンオイル、エンジン構成物と考えられるものに着目しFe, Si, Ca, Zn, C, Sを測定した。

測定の結果より着目した元素は簡単に測定することが出来た。測定した結果の一例として、それぞれのカーボンのヒストグラムを図8に示す。

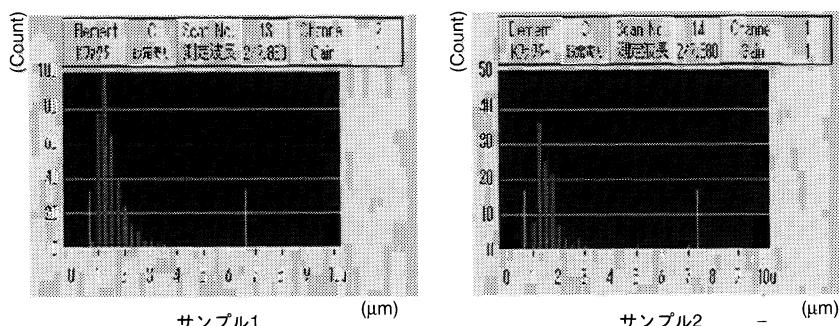


図8 測定例(自排ガス)
Example of measurements

次に組成解析データ中の微粒子解析結果の一例を示す(図9)。このデータはディーゼル車のオイルを測定した物で、CaとCの組成解析を行った。この図から、軸上にあるCおよびCaは単一成分、その他の部分は同時に発光していることからCとCaは化合物になっていることが分かる。

5 おわりに

従来は微粒子のスペクトラル解析は非常に困難かつ時間を要するものであった。しかし、パーティクルアナライザによりディーゼル排気微粒子のスペクトラル解析が短時間におこなえ、今までにはなかった多くの情報が得られると考えられる。この装置の開発により環境問題の解決の一翼をなえることを期待している。

＜謝 辞＞

本研究を推進するにあたり、共同研究者である横河電機株式会社PTセンター殿のご尽力に感謝いたします。

参考文献

- 1) Reichardt, T ; Environmental Science and Technology 29, 360A-364A, 1995
- 2) Dockey, D W et al ; N Engl J Med 329, 1753-1759, 1993
- 3) Pope, C A et al ; Am J Respir Crit Care Med 151, 669-674, 1995
- 4) "Air Quality Criteria for Particulate Matter" U S EPA EPA600-AP-95-1001A, 1995
- 5) C I M Beenakker ; Spectrochimica Acta, Vol 31B p 483, 1976
- 6) K Tanab, H Haraguti, K Fuwa ; Spectrochimica Acta, Vol 38B p 49, 1983



坂本 濑仁

Soji SAKAMOTO

基礎技術開発部 ジョブリーダー

1989年入社

微粒子分析関連製品の開発

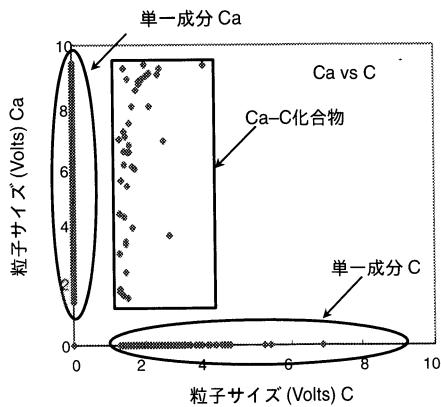


図9 組成解析
Correlation diagram

