

# 粒子状物質の計測法と動向

株式会社 堀場製作所

中村 成男

Explore the future

**HORIBA**

## 目次

- 粒子状物質PMとは
- マイクロトンネルの規格の成立
- EPA 2007年対応 フルトンネル
- 微量PM計の紹介
- PMP 活動と粒子数計測の動向

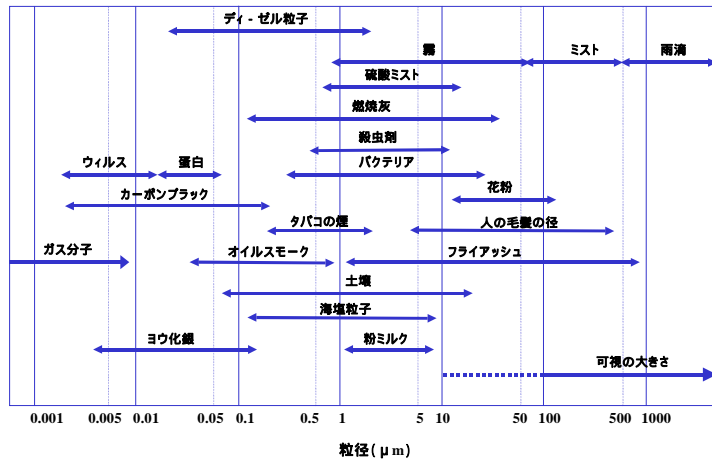
Explore the future

**HORIBA**

## 浮遊粒子状物質 SPM

浮遊粒子状物質:大気中に浮遊する粒子状物質で粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下

ディーゼル粒子は $0.02\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 程度の粒子径となる。

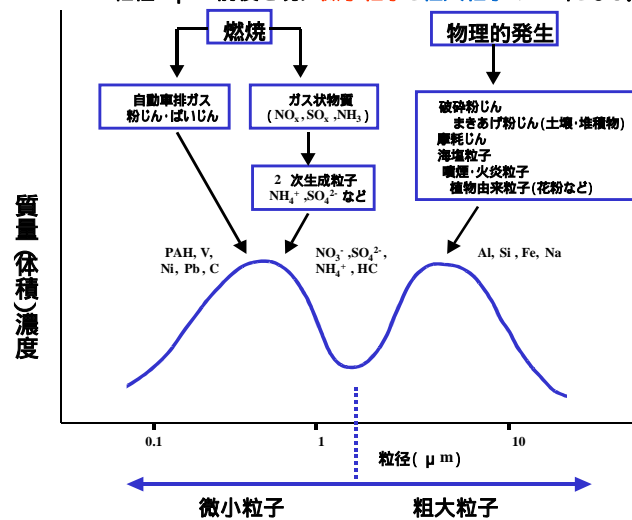


Explore the future

HORIBA

## 大気中におけるSPMの粒子径と分布

粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$ 前後を境に微小粒子と粗大粒子の二山となる。

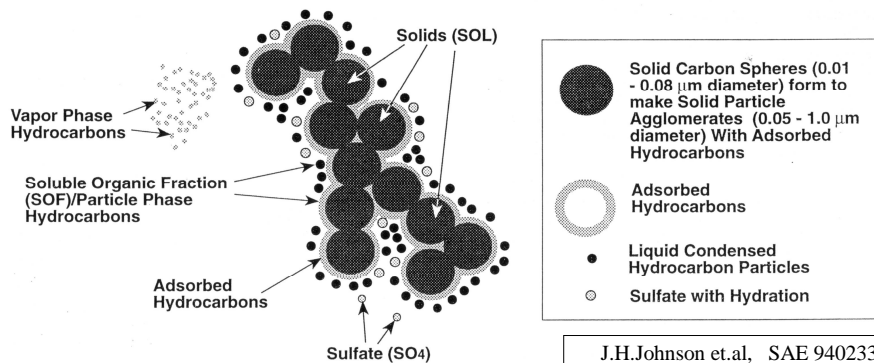


Explore the future

HORIBA

## PM=Diesel Particulate Matters

## What is PM?



Schematic of Diesel Particulates and Vapor Phase Compound

- PM can be divided into SOF (soluble organic fraction), soot and sulfate

Explore the future

**HORIBA**

## 粒子状物質 (PM) とは

### ■ フィルタ重量法によって定義されている

- エンジン排ガスを、希釈トンネルを用いて空気で希釈する。
- 5.2 以下まで希釈冷却してPM用フィルターにより捕集する。
- フィルタは、0.3 μmの標準粒子を95%以上捕集出来る事。
- フィルタ上の固形および液状の微粒子の総和をPMという。
- 通常25 湿度60%の雰囲気中に8時間放置した後の重量をPMの重量という。

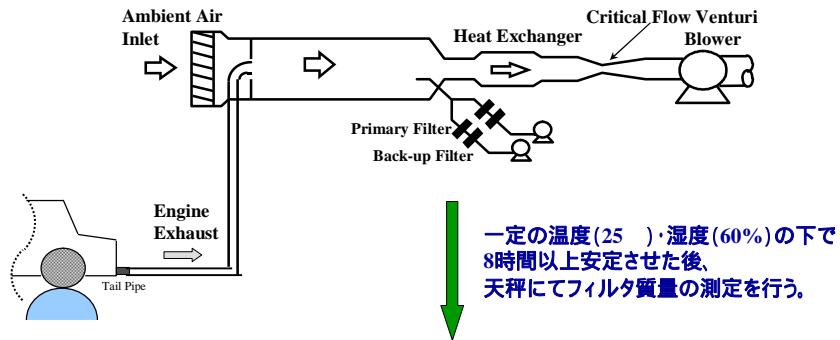
粒子状物質 = PM    SPM = 浮遊粒子状物質  
PM    スス = Soot、PM    スモーク

Explore the future

**HORIBA**

## 法規に基づくPM測定方法

### 全量希釈トンネル(フルトンネル)



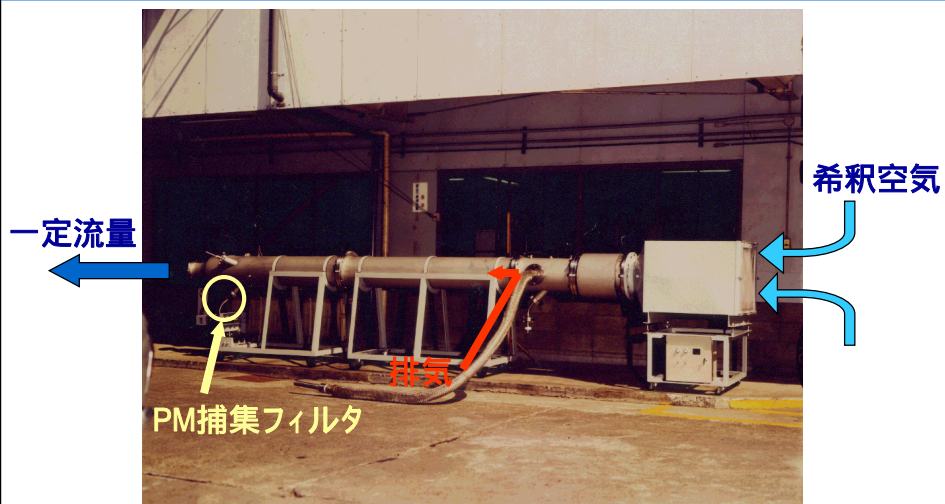
PM質量 = 捕集後のPMフィルタ質量 - 捕集前のフィルタ質量



Explore the future

HORIBA

## フルトンネル



装置が大きくなり高価である

Explore the future

HORIBA



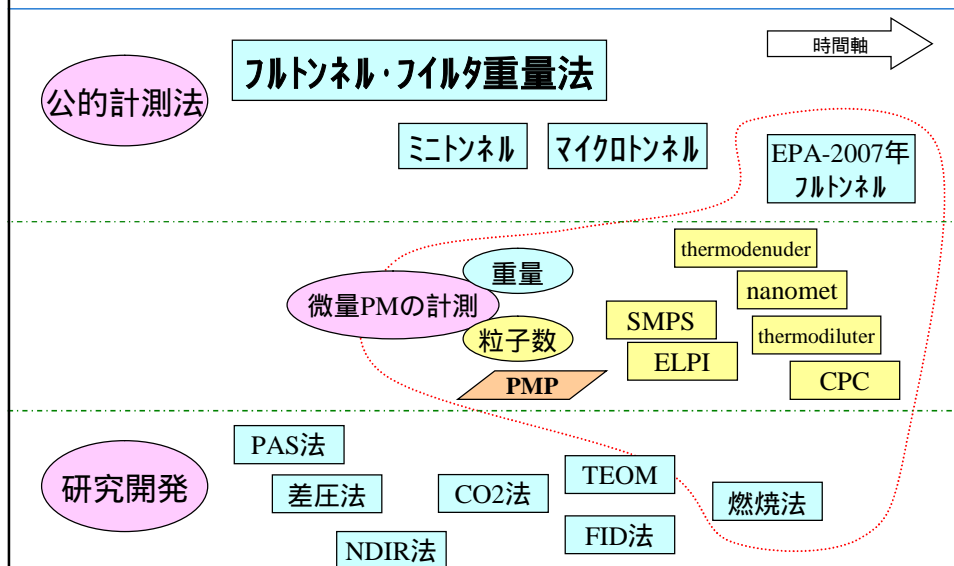
## フィルターの調質と秤量



Explore the future

**HORIBA**

## 各種のPM計測法と変遷



Explore the future

**HORIBA**

## PM計測の困難さ

- 校正する物質がない
- 計測系でPMが生長、消滅する
  - － PM量が加熱、冷却、希釈比、滞留時間の関数として変化する。
- 微量になると天秤での計測が問題
  - － PM重量に対して風袋が数十倍重たい
- リアルタイムで計測する良い方法がない

Explore the future

**HORIBA**

マイクロトンネルの改良と  
ISO-16183の成立

Explore the future

**HORIBA**

## トンネルの改良と変遷

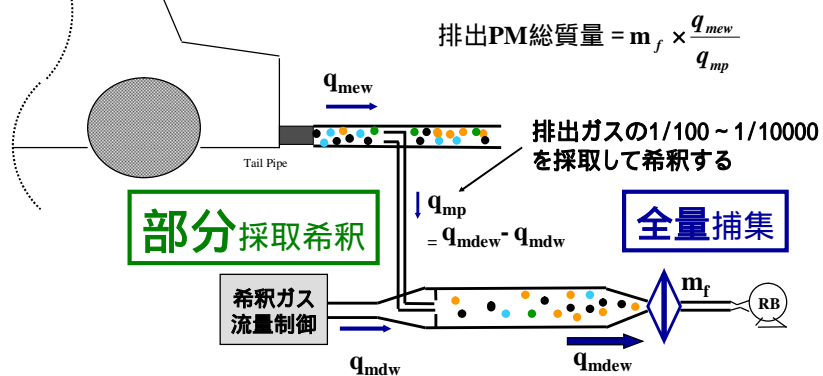
- フル・トンネル
  - EPA規格
  - 排出ガスの全量をトンネルに入れ、希釈してフィルタに部分採取
  - トンネル流量 200 m<sup>3</sup>/min程度まで
- ミニ・トンネル
  - 日本固有の分割式希釈トンネル
  - 排ガスを分割して一部を希釈、フィルタにその一部を採取
  - 分割比:1/10から1/100程度、トンネル流量 5 m<sup>3</sup>/min程度
- マイクロ・トンネル
  - ISO標準として認められる予定
  - 排ガスを分割して希釈、フィルタにその全量を採取
  - 分割比:1/1000から1/10000程度、トンネル流量 100 L/min程度

Explore the future

HORIBA

## マイクロトンネル

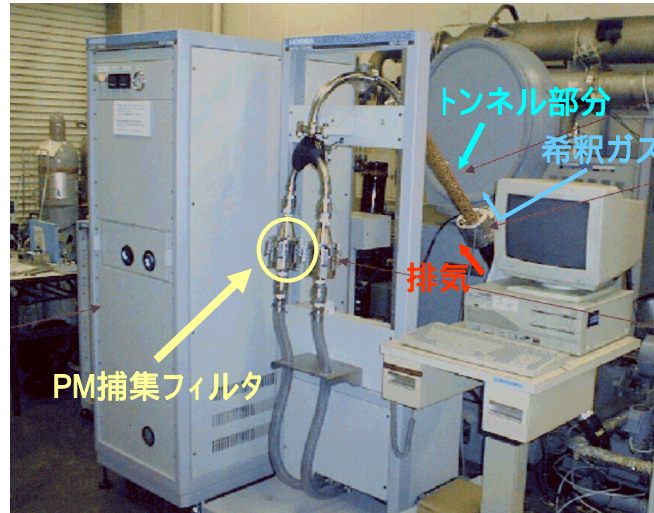
### 排出ガス流量の計算か計測が必要



Explore the future

HORIBA

## マイクロトンネル

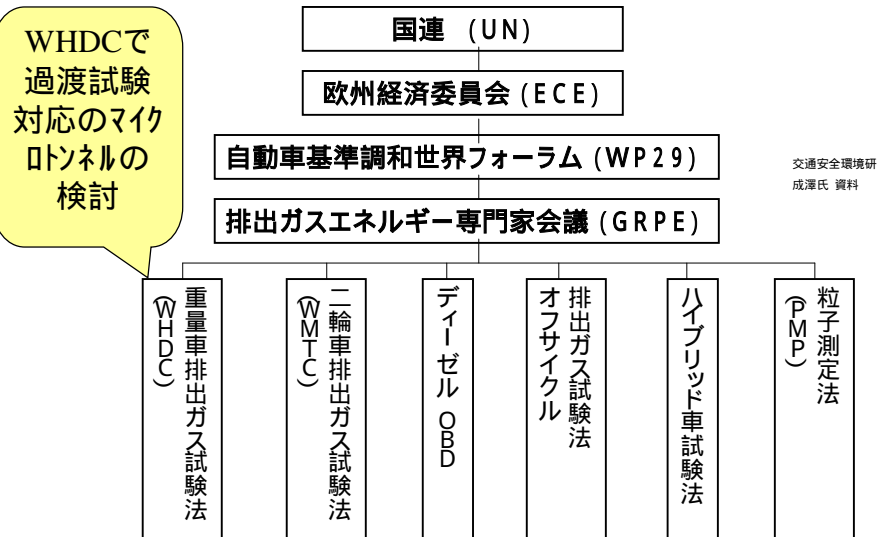


装置が非常にコンパクトである

Explore the future

HORIBA

## GRPEでの試験法の検討

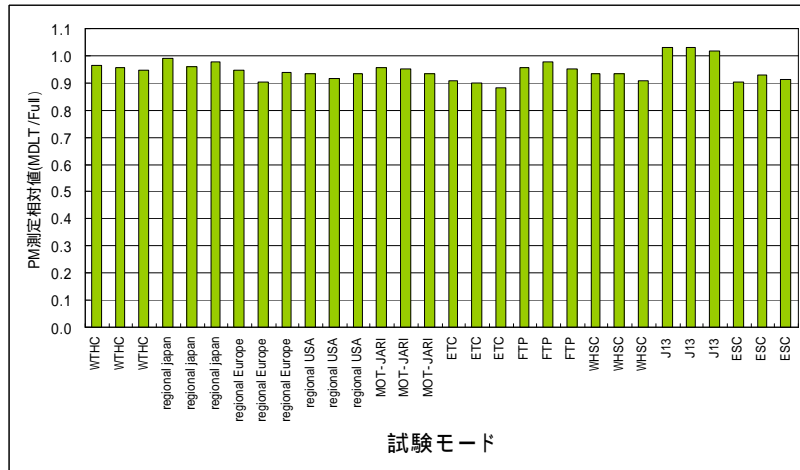


Explore the future

HORIBA

## 各種試験モードでの マイクロ/フル PM相対値

■ フルトンネルとの相対値は95% ± 5%が得られている



■ 2001年6月ISO/WG提出JARI試験データ

Explore the future

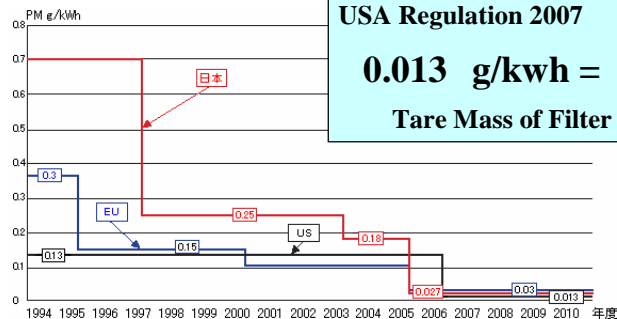
**HORIBA**

EPA 2007年対応  
フル・トンネル

Explore the future

**HORIBA**

## フィルタ上のPMの量



USA Regulation 2007

**0.013 g/kwh = 0.2 mg/TEST**

Tare Mass of Filter = 200 mg

PM Mass	=	PM+Filter		New Filter
	=		-	
0.20 mg	=	200.20 mg	-	200.00 mg

Explore the future

**HORIBA**

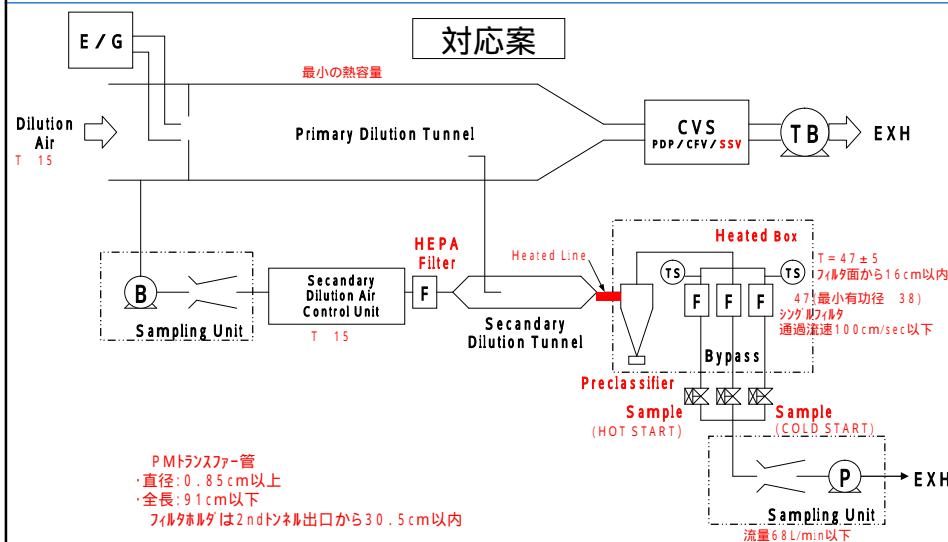
## EPAはトンネル装置の細部仕様を規定

- 希釈空気温度 15 以上
- フィルタ表面温度  $47 \pm 5$
- フィルタ上部に分球器の設置  $2.5 \sim 10 \mu m$ 以上のPMを排除
- フィルタの直径 47mm
- バックアップ・フィルタ なし
- フィルタ通過流速 100cm/sec 以下
- フィルタ・ソーク環境 温度  $22 \pm 3$  、露点  $9.5 \pm 1$
- マイクロバランス環境  $22 \pm 1$
- 静電気対策 必要
- 浮力補正 必要

Explore the future

**HORIBA**

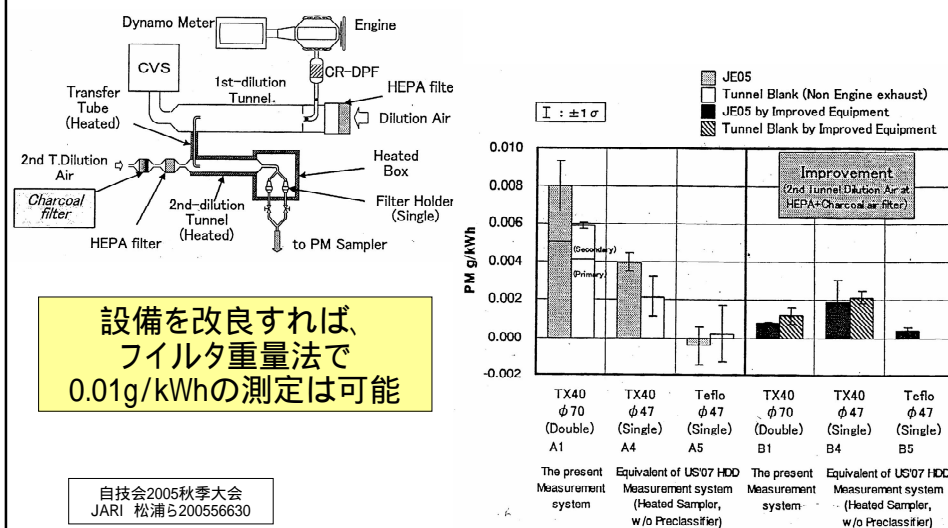
## HDD EPA-2007規制対応



Explore the future

HORIBA

## EPA '07装置と従来法の比較



Explore the future

HORIBA

## 微量 PM計

Explore the future

**HORIBA**

## 燃焼法による低濃度PM計

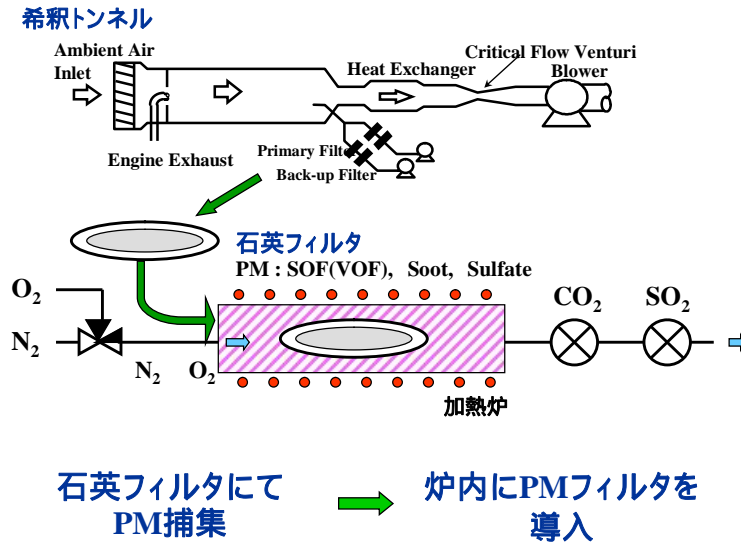


Explore the future

**HORIBA**



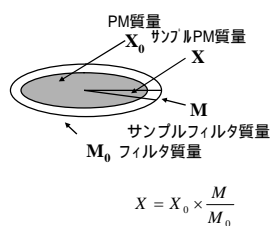
## 燃焼法による測定原理



Explore the future

HORIBA

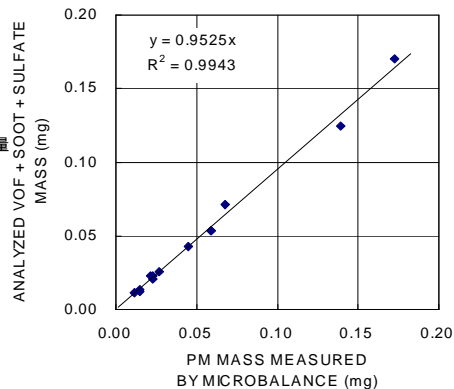
## 微量領域 PM 相関



数枚のフィルタにPM (0.2 ~ 0.5mg) を採取して、そのPM質量を天秤にて測定。

その後フィルタを扇形にカットして微量PMサンプルを作製 (最小サンプル: 32等分)。

これらの微量PMサンプルを用いて相関実験をおこなう。



Diesel Engine : 2.5L, NA

	SOF (μg)	Soot (μg)	Sulfate (μg)
Detection Limit	0.17	0.15	6.1

Calculated from the standard deviation of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> analyzers.

Explore the future

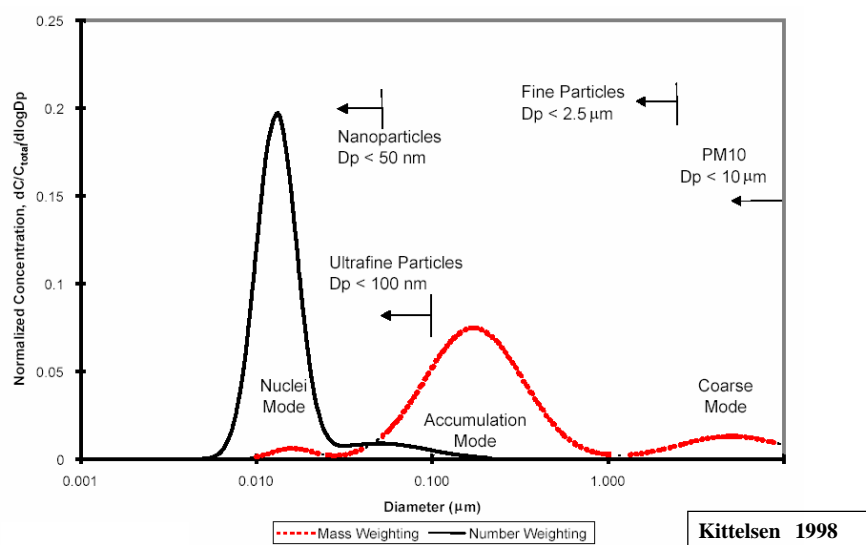
HORIBA

## PMP活動と 粒子数計測の動向

Explore the future

HORIBA

## PM粒子数と重量の関係



Explore the future

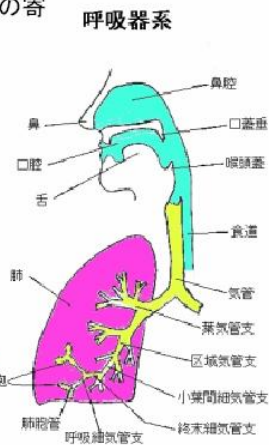
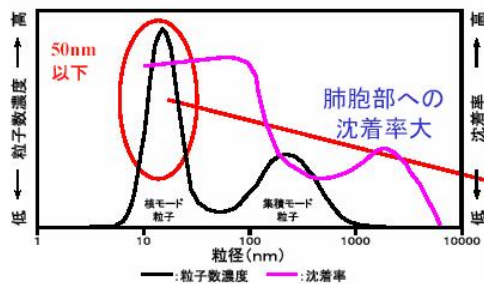
HORIBA

## 微小粒子の特性と健康影響への懸念

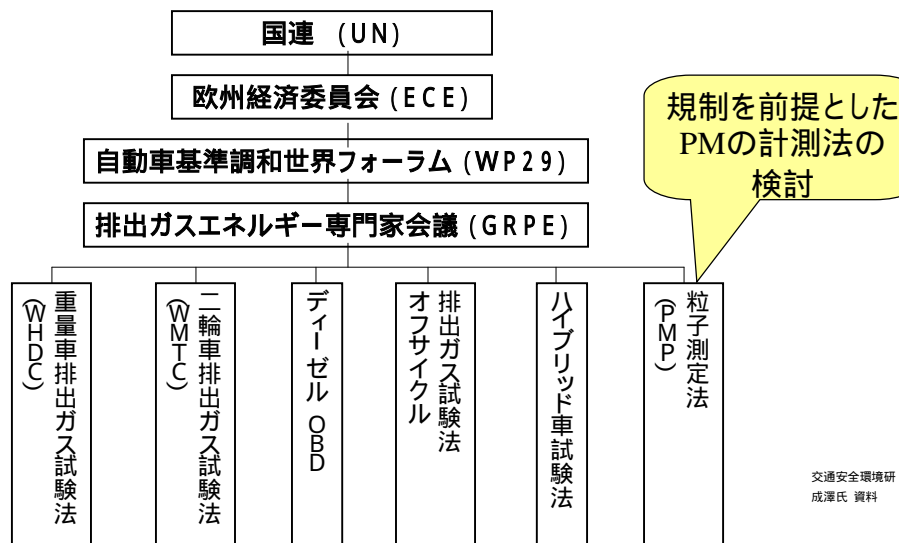
- 健康影響
  - 肺胞部への吸入による沈着率の高いナノ粒子(粒径50nm以下)の影響が懸念されている
- 大気環境
  - 沿道で観測されるナノ粒子への自動車排出物の寄与が不明

⇒自動車排出微小粒子の実態把握が必要

ディーゼル排気粒子の粒径分布と沈着率



## GRPEでの試験法の検討



## P M 粒子数 測定法制定の動き

### PMP Particulate Measurement Programme

- ナノサイズのPMが健康に影響がありそうである
  - 従来の重量法による規制に代わる計測法の開発をする
  - 規制当局に新しいPM計測法を提案する
  - 2003年6月までに完了さす。
- 議長：英国環境運輸省 Mr.Dunne  
France, Germany, Netherlands, Sweden, UK., Japan, Switzerland.

Phase 1: Development of Candidate Procedure/Instrument

Phase 2: Testing and Validation of Procedure

Phase 3: Characterisation of Advanced Technology

Explore the future

**HORIBA**

## P M P で検討された粒子計測装置

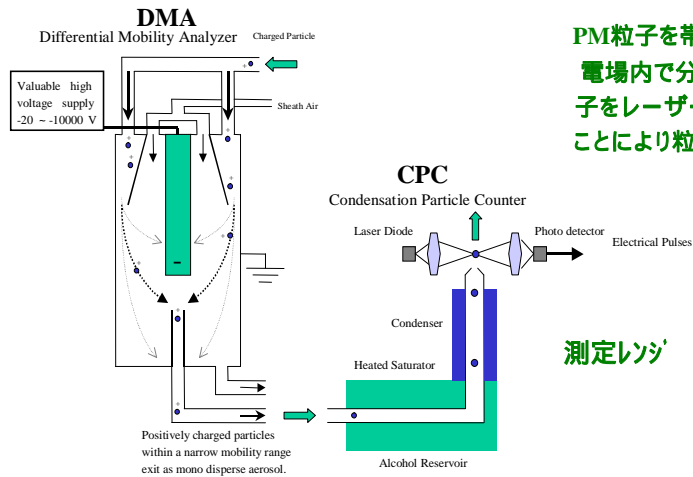
- Gravimetric Filter based mass measurement
- SMPS            Scanning Mobility Particle Sizer
- ELPI            Electric Low Pressure Impactor
- LII              Laser Induced Incandescence
- DC              Diffusion Charger Sensor
- PAS            Photoelectric Aerosol Sensor
- DMS            Differential Mobility Spectrometer
- CPC            Condensation Particle Counter
- TEOM          Tapered Element Oscillating Microbalance
- QCM            Quartz Crystal Microbalance
- MEXA          Enhanced Filter based mass measurement

Explore the future

**HORIBA**

## 粒子の大きさと個数の計測

### SMPS : Scanning Mobility Particle Sizer



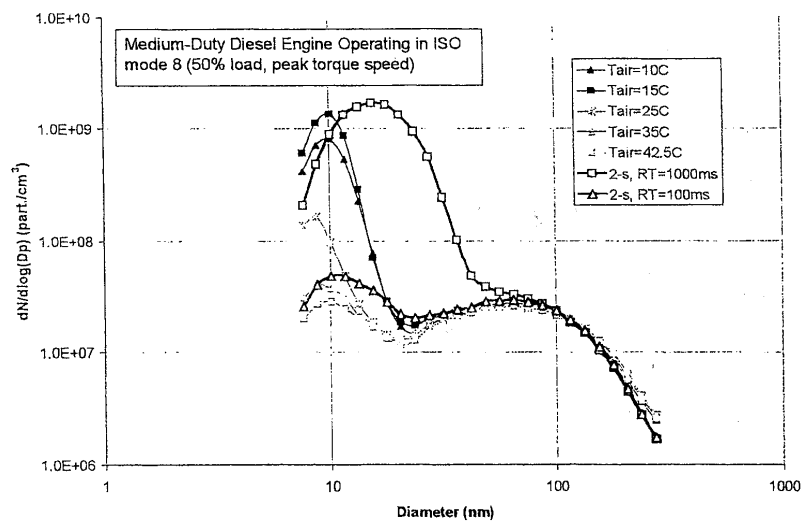
PM粒子を帯電させ、帯電粒子を電場内で分級する。分級した粒子をレーザー光にてカウントすることにより粒径分布が測定できる。

測定レンジ : 3 ~ 1000 nm

Explore the future

HORIBA

## 希釈条件による粒子数の変化

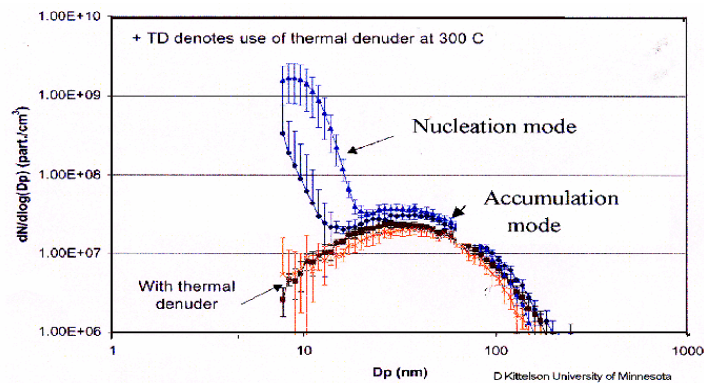


Explore the future

HORIBA

## 固体粒子を計測する

- 揮発成分が計測を不安定にする
- Liquidを除去してSolid PM.を計測すれば良い



Explore the future

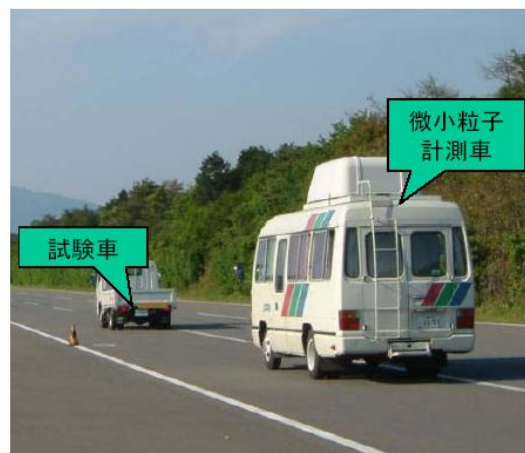
HORIBA

## JAMAによるJARIでの実験



### 大気放出時の実態把握(追従走行試験)

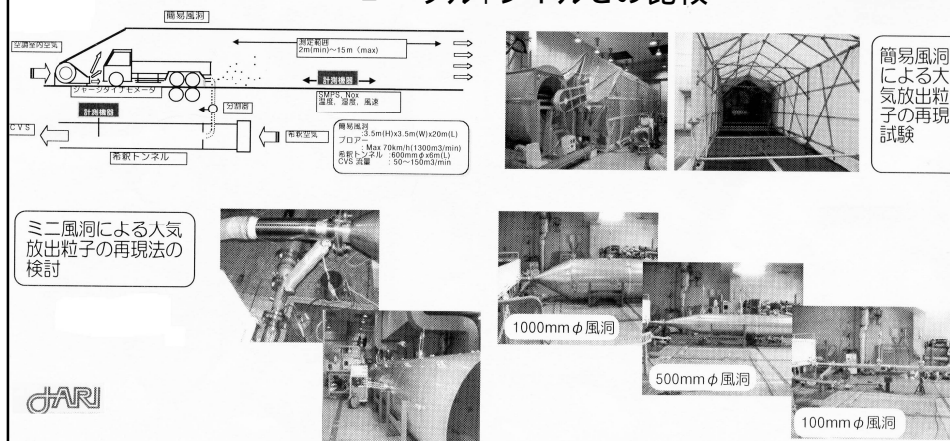
- 実走行時の微小粒子排出の測定
  - 先行する試験車の  
大気放出時の微小  
粒子を、追従走行す  
る計測車により測定  
(JARIテストコース)



## JAMAによるJARIでの実験

### リアルワールドの再現

- 路上での追跡計測：リアルワールド
- 簡易風洞での実験
- 簡易小型希釈器での実験
- フルトンネルとの比較



## PMP の結論 July 2003

- Modified 2007 PM
  - a gravimetric filter based mass measurement system
- CVS + thermodiluter + CPC
  - a number based measurement system

## 規制への動き

### EURO 規制

- EURO (2010~) ECE R.83 Light Vehicle
- EURO (2013~) ECE R.49 Heavy Duty Vehicle

### PMPによるインターラボ試験

- PM計測器を持ちまわり9ラボで試験、欧州、日本、韓国

### スイス

- PM は粒子数で規制.

Explore the future

**HORIBA**

## インターラボ試験

- Golden Engineer
- Golden Vehicle
- Golden Measurement System

A really “golden” vehicle!



NO	Address
1	JRC, Ispra, Italy
2	AVL MTC, Sweden
3	Ricardo Consulting Engineers, UK
4	RWTUV Essen, Germany
5	Lab of Applied Thermodynamics, Greece
6	NTSEL, Japan
7	National Motor Vehicle Emission Research Laboratory, Korea
8	Shell Global Solutions, UK
9	UTAC, France

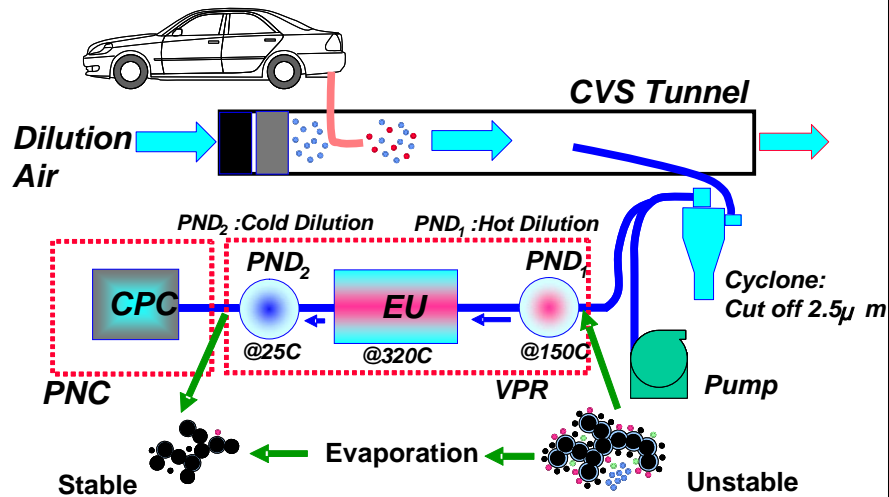
Working paper No.  
GRPE-PMP-14-3

Explore the future

**HORIBA**



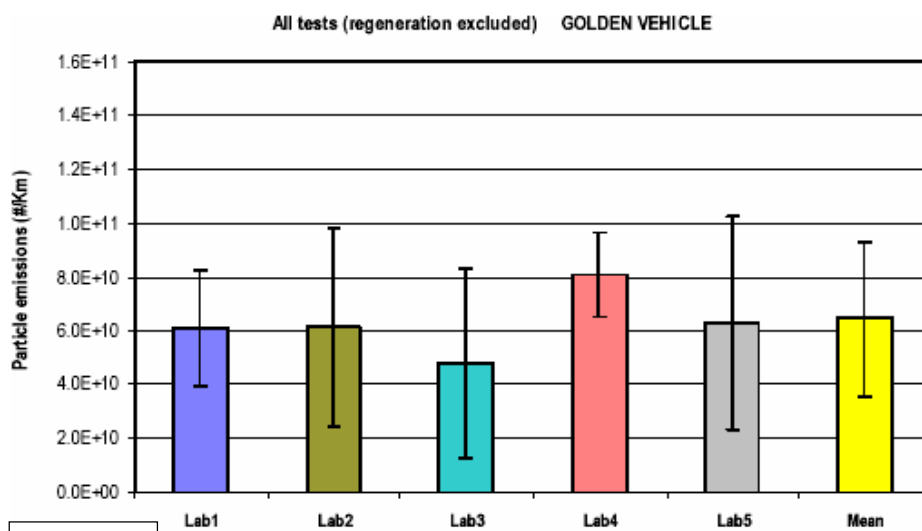
## PMP 推薦の計測システム



Explore the future

**HORIBA**

## Particle Numbers during NEDC (#/km)



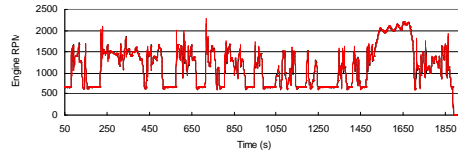
Working paper No.  
GRPE-PMP-15-2

Explore the future

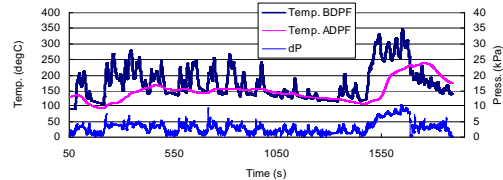
**HORIBA**

## 重量車での固体粒子数 測定例

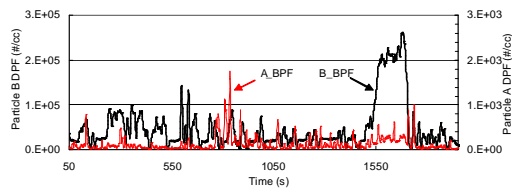
エンジン  
回転数



DPF  
入口、出口  
温度



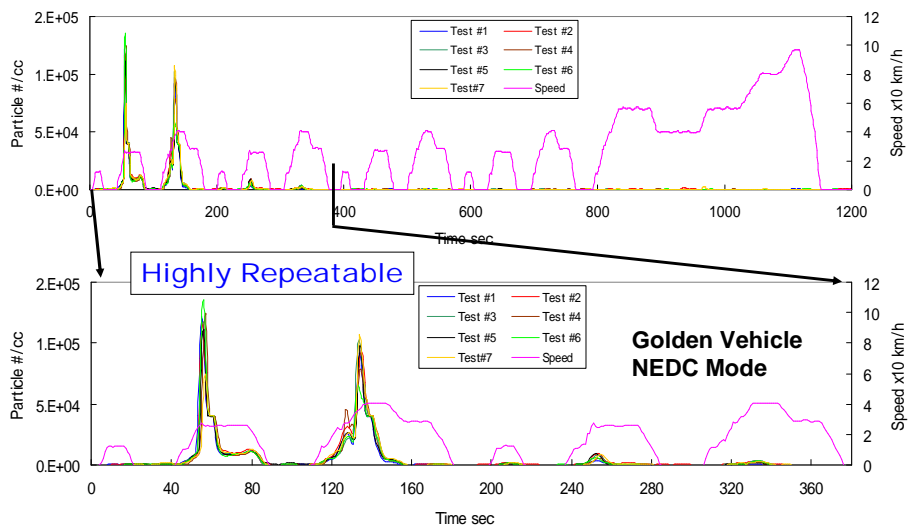
粒子数  
濃度



Explore the future

HORIBA

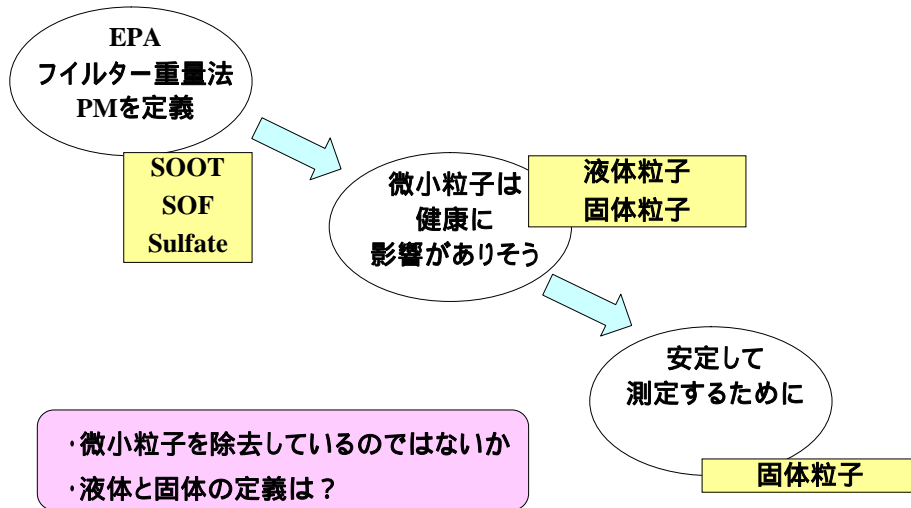
## 粒子数計測での高い再現性



Explore the future

HORIBA

## PM 計測法の変遷



Explore the future

HORIBA

## まとめ : 計測システムとしてのむづかしさ

### ■ 計測装置

- Gravimetric
- SMPS
- ELPI
- LII
- DC
- PAS
- DMS
- CPC
- TEOM
- QCM
- Enhanced Gravimetric

### ■ サンプリング装置

- CVS・トンネル法
- 直接法
- 高倍率希釈法
- 簡易希釈法
- 前処理の有無

### ■ 計測目的

- 認証試験
- 開発・研究試験
- 使用過程車検査

### ■ 計測対象

- 重量
- 粒子数
- 粒子分布
- 表面積
- 化学成分

### ■ 校正方法

### ■ トレーサビリティ

健康影響

### ■ 希釈条件

- 希釈率
- 希釈温度

■ 何の為に何を計るのか

■ それは、健康に影響があるのか

Explore the future

HORIBA

## まとめ

- 法規に基づくPMの測定方法は、フルトンネルを使用したフィルタ重量法として規定されているのみである。
- マイクロトンネル法がISO標準として認められたが、今後、公式試験法として採用する国が増加するものと思われる。
- 将来、PM排出量が極めて小さくなると天秤法では計測が難しくなると予想される。
- 燃焼法などで低濃度のPM重量が正確に計測できる計器が開発されて、代替法としての可能性を持っている。
- 欧州を中心として、新しいPM計測法が討議されているが、各国の思惑が相違して、今後とも論争が続くものと予想される。
- 将来にわたっては、計測の目的別に計測法が別れてくことや、複合的な計測法が出てくると予測される。

Explore the future

**HORIBA**

## Preliminary Conclusions and Next Steps of PMP

- Mass method sufficiently sensitive to permit repeatable measurements at well below 2.5 mg/km level.
- Number method ~20 times more sensitive than mass.
- Number method less variable than mass for EURO-4 non-DPF diesel cars.
- Analyze all data and prepare final reports for PMP WG.
- Further revision of draft regulatory documents.
- Submission of drafts to EC in Brussels as protocols in regulation format for consideration as part of Euro V.

Working paper No.  
GRPE-PMP-15-2

Explore the future

**HORIBA**

