



本アプリケーションノートは、高速応答微粒子粒度分布計DMS500およびDMS50の新しいソフトウェアが、特にディーゼルエンジンのエミッション計測に特定し、どのようにリアルタイムのマス粒子を測定することができるかについて述べます。

本手法に対するアプリケーションは、ディーゼルパーティキュレートフィルタ (DPF) の評価や、エミッション規制に適合させるエンジンの、リアルタイムキャリブレーション等に関する資料でも触れています。本手法を用いたデータの有効性についても述べます。

全粒径に渡る粒子数の分解能は、粒径でウェイトングされたあらゆる関数の測定をも可能にします：例えば、粒子数、表面積または質量 (Fig. 1) 等。新しいソフトウェアは、それぞれのエアロゾルモードに対してログノーマルフィットを行い、マス計算で生じ得るいくつかの欠落部を穴埋めします。DMSを用いてマス計算を行う実際的なアドバイスを以下に述べます。重要なファクタに関する技術的な論議については、5ページのAppendixをご参照下さい。

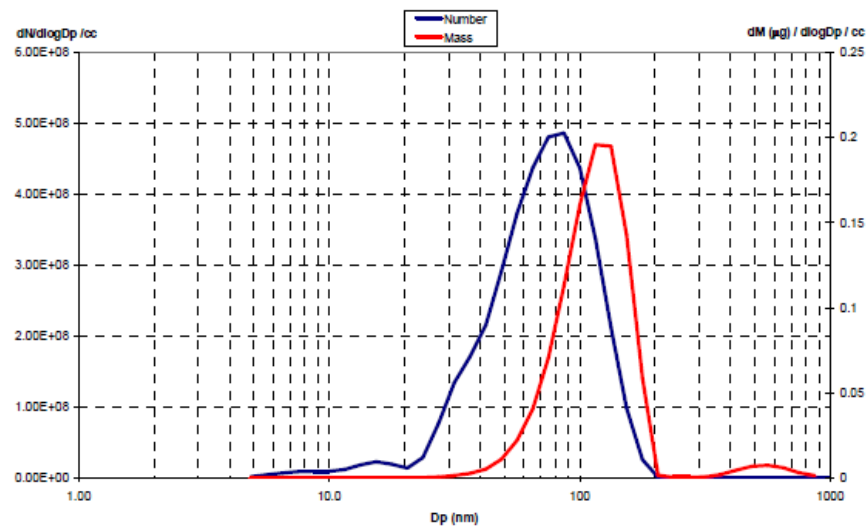


Fig. 1 : DMS500で測定したディーゼルエンジンのエアロゾル：粒径分布と質量加重分布

DMS500によるマスPMの測定

キャリブレーション (試験成績表) には固有のDMSと、実存するエアロゾルモードに関して計測しなければならない特定エアロゾルタイプの情報や、マス計算を行うときの密度等が含まれています。

DMSのユーザインターフェース (v2.01以降†) でこの情報を選択すると、DMSは通常粒度分布に併せて核生成モード粒子、および凝集モード粒子のログノーマルフィットを表示し、両モード粒子に対するマスをデータファイル、またはアナログ出力に書き込むことが可能となります。

正確な結果を得るにはDMSを十分に暖機し、"High"ゲイン (またはMedium) を選定してからオートゼロをとります。トランジェントのアプリケーションを行う場合には、積算マスに大きく影響するシャープなトランジェントスパイクがしばしば現れるため、最速の収録周期10Hz (DMSの応答性は200ms) で収録することを推奨します。オプションの加熱サンプルライン (アプリケーションノートのDMS03 およびDPFに関連したDMS05を参照) を使って、エキゾーストシステムからダイレクトにサンプリングする場合には、プライマリダイリューションを 4:1 に設定し、ダイナミックレンジを示すインジケータがテスト中にグリーンゾーンから外れないよう、内部の回転円板式ダイリュータ (セカンダリ) を十分高い希釈率に設定する必要があります。必要に応じ、プライマリおよびセカンダリダイリュータに対して濃度の掛け戻しを行う、希釈補正 (Dilution Correction) を "Enable" に設定することができます。

後処理計算でマスを求めるデータファイルは、DMS専用のExcelツールの一部とすることもできます(v4以降、2006年後半以降のウェブサイト (www.cambustion.co.uk) からダウンロードできます)。

マス濃度ではなく実際のマスエミッションを計算するには、排気ガスの体積流量を取り込むことが必要となります。マスエミッションを算出するには、排ガスの体積流量を取り込んで一点ずつの瞬時マスに変換し、関心ある区間の総和をとることで求められます。

$$\text{トータルエキゾーストマス (ug)} = \sum \text{マス濃度 (ug/cc)} \times \text{排ガス流量 (cc/s)} \times \text{サンプル間隔 (s)}$$

サンプル間隔は、DMSファイルのA列に記録されたタイムスタンプの、連続する2行の差から求めることができます。

マス濃度(全部のDMSデータを使って)は、厳密には標準状態(S.T.P., 即ち0°C, 絶対圧で1気圧)で有効となります;したがって排ガスの体積流量測定はS.T.P.に変換しなければなりません。

排ガスの体積流量は、エンジンの吸入空気マス流量から概算することができます。吸入空気の体積流量は、周囲温度を0°Cの密度に補正することで吸入マス流量から計算できます。運転条件がλ>2のディーゼルエンジンでは、吸入空気の体積流量(S.T.P.)と、排ガスの体積流量は約3~4%以内でほぼ等しいと仮定できます。理論空燃比付近では、燃料流量およびλを考慮する必要があります。

排気ガス流量、吸入空気流量、燃料流量およびλに相当するデータは、DMSのアナログ入力を介してリアルタイムで収録できます。Excelで後処理計算を行う際は、収録したデータを使ってリアルタイムの排ガス流量を求めます。

DMSのマス濃度測定と a) ろ紙によるCVSトンネル濃度, b) 煤のロードを行う前後のDPFの加熱計量による生ガス濃度(DMSによるダイレクトフィードガスサンプリング)の比較を行いました。CVSとDPF法は、4気筒2.2Lのコモンレールディーゼル(エンジン "A") を用いてシャシーダイナモメータ上で行い、またDPF法は、単体で4気筒2.0Lのコモンレールディーゼル(エンジン "B") をエンジンダイナモメータに載せて試験しました。DPFを計量するときの実機における設定をFig. 2 に示します。

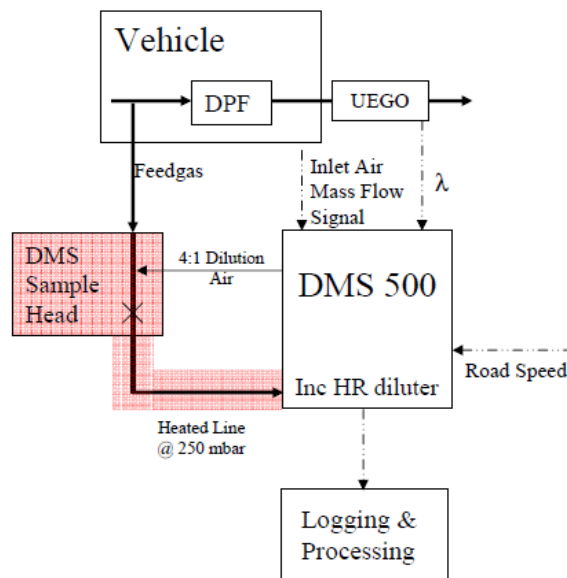


Fig. 2 : DPFのマスをテストするための機器類設定

以下に示すFig. 3のグラフには、新しいバージョンのソフトウェア（ソフトウェアで核生成モード粒子を切り分けて無視する）と、エンジンの吸入マス空気流量（アプリケーションノートDMS06参照：NEDC サイクル各モードの粒子数と粒径を示した一例）から求めた排気ガスの体積流量を使って得られた、NEDCのドライブサイクル全体に渡る凝集モード粒子マス濃度から算出した、リアルタイム煤のロードプロセスを示しています。

NEDCサイクル全体のリアルタイム凝集モードマス粒子

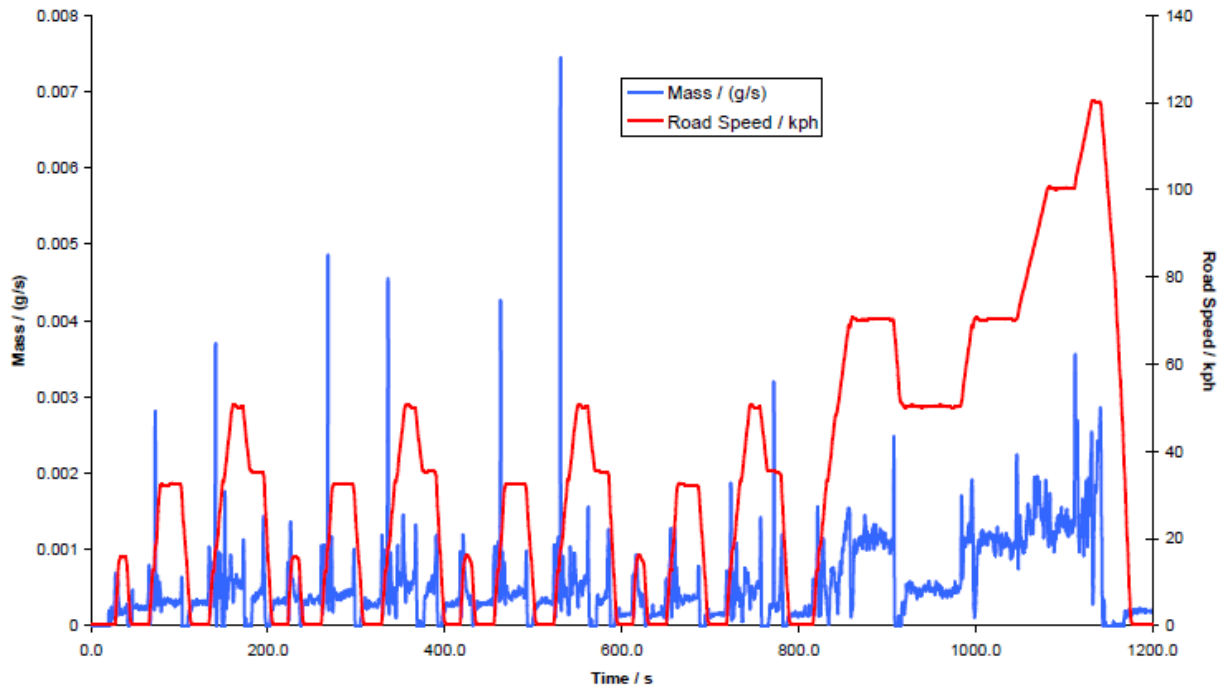


Fig. 3 : NEDCサイクル全体のマススタートロード量（エンジン ‘A’）

マスで観たこのグラフのランジェントスパイクは事実であり、これは加速中におけるスタートの急増による粒子数濃度と対応し、粒子の粒径も多少大きくなりほんの短時間でより大量のマスを排出しています。DMS500のような高速応答の測定器を使うことは、サイクル全体に渡って排出されるマスの重要な部分を捉えることが、如何に重要であるかということを正当化しています。

ろ紙とDPF : DMSの相関性 : 指数= 3.19

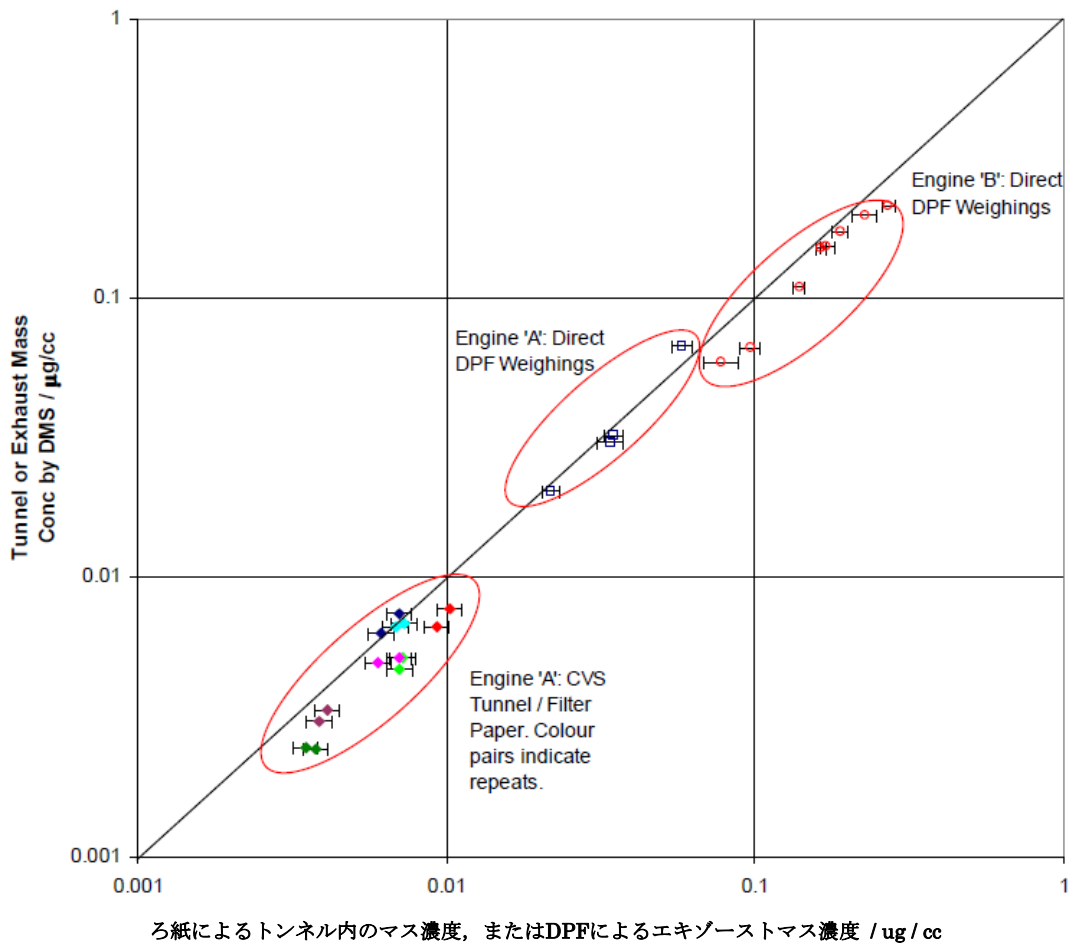


Fig. 4 : DMS500で測定したマス粒子濃度と、ろ紙による重量法を比較したグラフです。45度の線は1 : 1の相関を示すものであり、プロットデータに対する最適な近似線ではありません。DPF秤量のエラーバーは使用した天秤に基づき、ろ紙のエラーバーは文末のref³で見込んだ再現性に基づいています。

これらのテストで得られたすべてのマス濃度の結果を、Fig. 4 でまとめています。ろ紙によるマス測定との相関をとるには、この方法によるいくつかの欠点を知る必要があります。テスト中にろ紙へ付着した物質が、実質的には排気ガス中の蒸発物質である、何らかの重質炭化水素物質の凝縮を起こりやすくしています。

その結果、ろ紙によるマス測定ではこれらのガス状汚染物質が含まれているためであり、これらの物質が変動の原因となっています。

高速応答の微粒子粒度分布計DMSシリーズは、リアルタイムマス粒子と、テストの間におけるトータルマスエミッションを計算できる非常に便利なツールです。新しいバージョンのソフトウェアは、排気ガスの体積流量を取り込むことにより、データの後処理がこれらの変動を最小限に抑えることを保証します。

Appendix

非球形の形をした粒子の直径は定義できないため、粒子の分級は等価直径に基づいて行う必要があります。単一荷電粒子のDMA（即ちSMPS）をベースとした測定器の分級は、同一の空力的引き力を有する球と同じ性質をもつ粒子のモビリティ直径で行います。SMPSの中に複数荷電した粒径の大きな粒子（>100nm）や、DMSの中に多量の燃焼粒子（>30nm）があると、データ処理毎（DMSシリーズが備えた）に荷電数の補正を行えばモビリティ直径を測定することができます。非球形粒子の体積は通常、モビリティ直径が等価な球形粒子と同じでないため、マス計算を行う際はこの補正が重要となります。そのうえ、凝集モード粒子は実際の体積と等価な球との体積比が一定ではなく、その比は粒子の直径で変わります。このような粒子は非常に小さな球（直径~20nm）の集合体で構成されているためであり、一房が大きくなるため粒子塊の荷電効率はや更低くなります。この影響は、可変実行密度（球の体積とモビリティ直径の関係）または、粒子の体積が dp^3 に比例しないフラクタル形状のいずれかに等価である、と文献には記載されています。

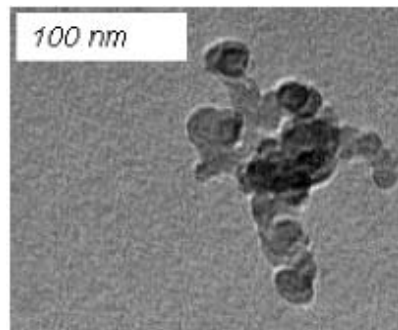


Fig.5 : ディーゼルエンジン凝集モード粒子の典型的なフラクタル塊⁴

モビリティ直径の測定は粒子密度に関する情報が何もないため、密度を仮定する以外に方法はありません。空力的直径（ELPIのようなインパクトで測定された）は、同じ質量：粒子の荷電比を持つ単一密度の球の直径となります。密度によりますが、正確なマスを予測することが必要以上に強いため、空力的粒径からマスを見込むには、密度を知ることが必要となります。空力直径やモビリティ直径の測定は、実効密度を測定するひとつの方法となります。

文献によれば、凝集モード粒子の密度とフラクタル構造の影響は一般に、実効密度の測定と合わせて検討されます。空力直径およびモビリティ直径⁴に基づくデータの他に、DMAとAPM⁵（Aerosol Mass Analyser）の分級を比較する測定があり、これらは電荷：質量比に関するエアロゾルの単分散を選択します。APMで得られたデータ^{4,5}は、上記で述べた大型ディーゼルエンジンから排出された凝集モード粒子に対するモビリティ直径と、 $マス = \rho \cdot dp^n$ モデル、 $\rho = 6.05 \times 10^{-24}$ および平均的な $n = 2.34$ (Fig. 6) で回帰した粒子マスの関係を示しています。遠心力を用いたPMマスアナライザ⁷（CPMA：APMの改良型）とSMPSの最近の研究⁶ではべき数が $dp^{2.34}$ に近くなり、小型ディーゼル車にも適用できます。

DMA直径とマスの関係

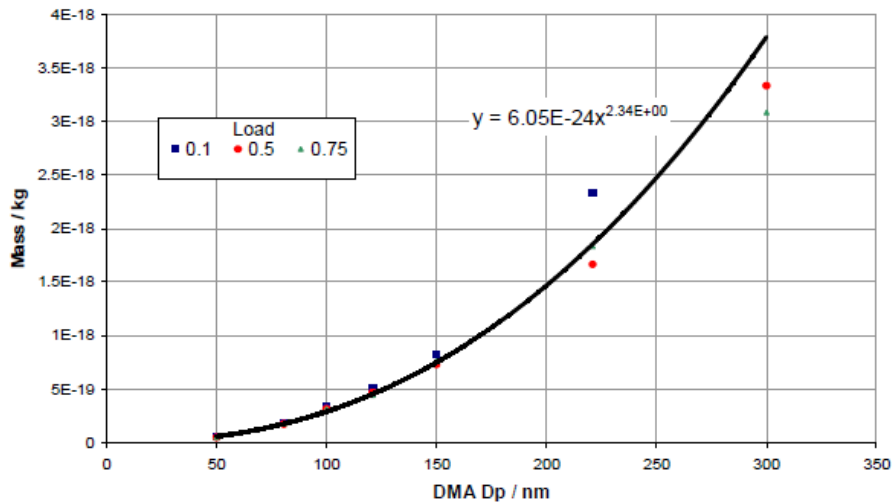


Fig. 6 : ディーゼル粒子の粒径 (SMPSで測定) とマス⁵ の関係. 太線は負荷全体での平均

凝集モード粒子の粒径範囲では、この式がマスの予測をするベストの関係式と考えられます。上記で述べたように、フラクタル粒子塊の直径を定義することが困難であると仮定すると、粒子の引き力だけ (SMPS等) で粒径を計測する測定器は、荷電と引き力の比から粒径を算出 (DMSシリーズやその同等品) する測定器に比べ、微妙に異なった粒子塊の直径を示すはずで、この違いは粒子の直径が100nmを超えた (すなわち多重荷電が増えると) 場合にのみに顕著であり、ディーゼル粒子の粒子数測定にはあまり影響しません。とは言え、マスでウェイティングすると、凝集モード分布のテール部はマス全体に大きく影響することになります。この部分を計算に取り込むため、最近の実験¹ では、DMS500とSMPSを比較してPark 等のデータと関連付け、DMS500の粒径とマスの正確な関係を次の式で表すことになりました (Fig.7) :

$$\text{Mass (ug)} = 1.53 \times 10^{-16} \cdot d_p^{3.19} \text{ (nm)}$$

DMS直径とマスの関係

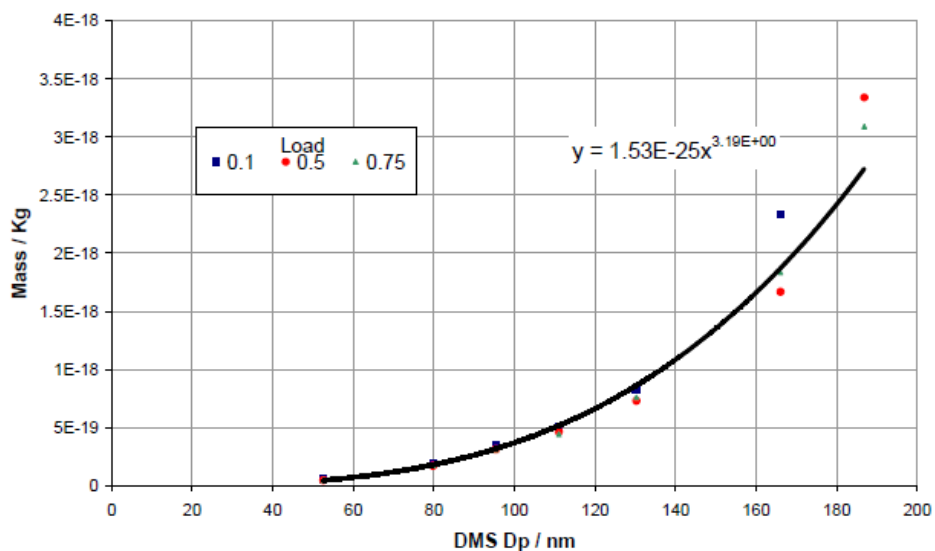


Fig. 7 : ディーゼル粒子の粒径 (DMS500で測定) とマス¹ の関係

しかし2008年以来Cambustionは、新規販売の測定器には実スートによるキャリブレーションを提供してきました (既存顧客のアップグレードでも入手可能)。これに関するより詳細な内容については、

Cambustionのウェブサイトから入手可能な「*Calibration of the DMS Series*」ノートや、アプリケーションノート「DMS09」で詳述しています。この中にはDMA（モビリティ等価直径を測定する）を用いてDMSをキャリブレーションする方法が含まれ、このキャリブレーションを行った機器は最小限の「補正」で済みます。

これを考慮した「Diesel_Agg....dmd」ファイルで使用する機器の推奨マスとサイズの関係（.dmdファイルをデフォルト）は次のようになります：

$$\text{Mass (ug)} = 2.20 \times 10^{-15} \cdot d_p^{2.65} \text{ (nm)}$$

GDIのマスについては、単位密度を仮定した標準的な粒子である「spherical calibration：球形粒子を対象としたキャリブレーション」ファイルの使用をお勧めします。

$$\text{Mass (ug)} = 5.20 \times 10^{-16} \cdot d_p^3 \text{ (nm)}$$

（GDIサンプリングに関する詳細については、アプリケーションノート「DMS08」をご参照ください）。繰り返しますが「GDI....dmd」ファイルが、この設定のデフォルトとなります。

いくつかの測定器により粒度分布を広げることは、マス計算をする際のエラー源を取り込むこととなります。物理的影響（すなわち、拡散、荷電確率、限定されたサンプル流量および不連続検出）の数は、粒度分布計の出力が、実際の粒度に較べて広い粒度域まで広がっていることに帰着します。もしこれが補正されないとすると、マスを表す際にリウエイティングする粒度分布の中心は正しいところから更にシフトすることになり、トータルマス計算で重大なエラーを生ずることになります。DMSの標準的なデータ処理は、分布が最小化されて $\sigma_g = 1.2^\dagger$ より広くなるよう本機の拡張機能を用いて各行の出力を逆畳み込み計算処理します。この新しいログノーマルデータ処理のアルゴリズム（以下に解説）は、エアロゾルモードの分解能が $\sigma_g = 1.05$ とできるだけ狭くする手法です。

$\dagger \sigma_g = \text{GSD} = \text{幾何学的標準偏差} =$

ログノーマルデータ処理

Cambustionでは最近、DMSで得られたエアロゾルの粒度分布を、ログノーマル粒度分布の粒子数に換算してパラメータライズするユニークなデータ処理システムを取り入れました。本ソフトはリアルタイム、または後処理ユーティリティで使用できます。詳細についてはDMSのアプリケーションノートDMS06をご参照下さい。エンジンから排出されるエアロゾルマスの計算に関する、本手法の原理的な優位点は次の通りです：

- ・核生成および凝集モード粒子の自動識別；”ソフトウェア的なサーモデニューダ”になり得るモードがオーバーラップしたとしても
- ・標準の粒度分布をリウエイティングするより、マスの感度が10倍高い。
- ・粒径の分解能が大幅に上がった — $\sigma_g \doteq 1.05$ の狭いエアロゾルまで計測可能、粒度の線に近似するだけでなく装置の基本的な応答性で働くため、従来のスキヤニングタイプではない高速エアロゾルモビリティサイザ（アプリケーションノートDMS06参照）では不可能でした。
- ・装置のノイズベース（ゼロをとるときに自動で測定）を考慮し、実際に必要なエアロゾルモードだけに戻す。
- ・大容量の扱いにくいデータファイルを簡単にし、アナログアウトプットに必要量のシンプルなりリアルタイム出力をアウトプットします。DMSからのデータを分かりやすくし、従来の高速応答ガスアナライザとして使用します。

粒度分布データからマス計算をするには一般に、使用したウェイトングによってノイズによる大きな粒子の間違った検出に非常に敏感となります。ログノーマル機能でフィティングすると、粒度分布のピークから離れたところのノイズを抑えます。これによってマス測定の感度を10倍まで上げることが可能になります。DMS500の感度を「パーフェクト」にすると、安定した核生成モードのエアロゾルを計算して本装置のノイズベースに加算します。これを通常の方法とログノーマルの両アルゴリズムでデータ処理すると、Fig. 8のようにマスでウェイトングされた結果が示されます。

Fig. 8 より :

DMS500のマス感度: 読み値の0.1% + 2 ug m⁻³

60nmの粒子に対するノイズを含めたDMS500の粒子マス濃度感度, $\sigma_g = 1.9$

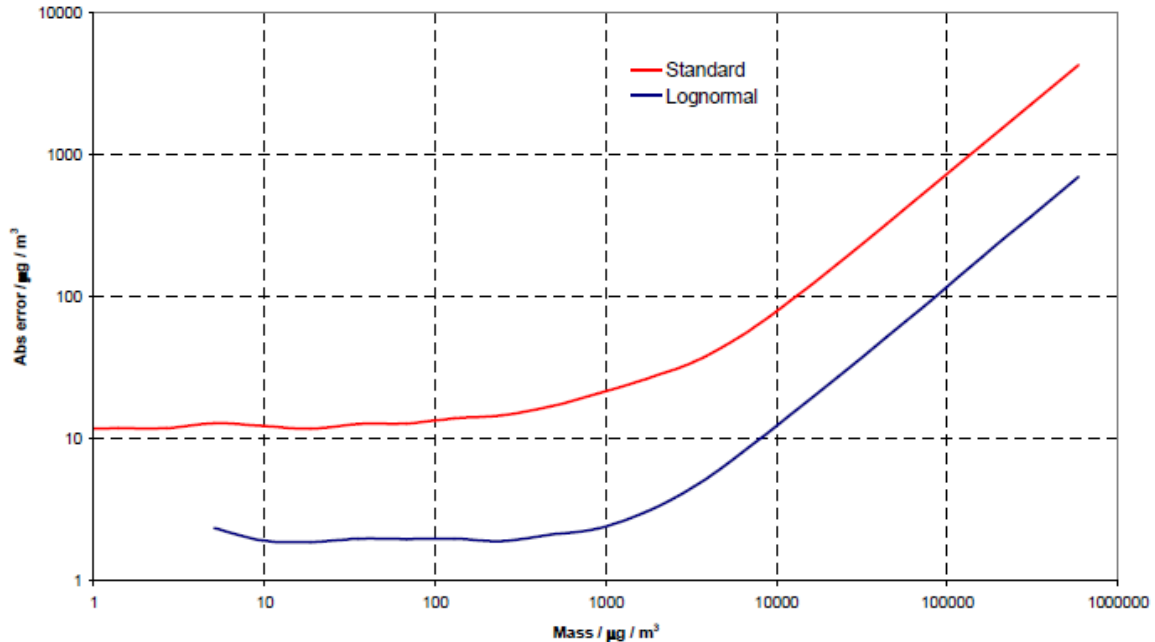


Fig. 8: 標準アルゴリズム, およびログノーマルデータ処理アルゴリズムのマス感度. 測定器のノイズを加えた後, コンピュータで合成したエアロゾル感度の「真」のマスと, 両方式で処理したマスとをRMS差として表示.

¹ Diesel soot mass calculation in real-time with a Differential Mobility Spectrometer. J.P.R. Symonds, K. St.J. Reavell, J.S. Olfert, B.W. Campbell, S.J. Swift. Submitted to Journal of Aerosol Science **2006**

² Real-Time Diesel Particulate Filter Efficiency and Mass Measurement From Spectral Data. T. Hands, C. Nickolaus, J. Symonds, American Association of Aerosol Research, Austin, USA **2005**

³ UN-ECE Particle Measurement Programme (PMP) Light Duty Inter-laboratory Correlation Exercise, Report on First Results. J. Andersson, P. Dilara, **2005**

⁴ Performance of SMPS and ELPI with Diesel Exhaust Particles. Imad Abul Khalek, paper 19 from 4th ETH Conference on Nanoparticle Measurements, Zurich **2000**

⁵ Relationship between particle mass and mobility, and between aerodynamic and mobility size distributions for diesel exhaust particles. K. Park, F. Cao, D.B. Kittelson, P.H. McMurry, Environmental Science & Technology **37** 577–583 **2003**

⁶ The effective density and fractal dimension of particles emitted from a light-duty diesel vehicle with a diesel oxidation catalyst. J.S. Olfert, J.P.R. Symonds, N. Collings. Submitted to Journal of Aerosol Science **2006**

⁷ New method for particle mass classification — the Couette centrifugal particle mass analyser. J.S. Olfert, N. Collings, Journal of Aerosol Science **36** 1338–1352 **2005**

⁸ Correlation of Particle Mass Measurements with Electrical Mobility Classified Spectra. K. Reavell, J. Symonds, 9th ETH Conference on Combustion Generated Nanoparticles, Zurich **2005**