

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5010512号
(P5010512)

(45) 発行日 平成24年8月29日(2012.8.29)

(24) 登録日 平成24年6月8日(2012.6.8)

(51) Int. Cl.	F I
GO 1 N 15/14 (2006.01)	GO 1 N 15/14 K
GO 1 N 27/60 (2006.01)	GO 1 N 27/60 C
GO 1 N 27/64 (2006.01)	GO 1 N 27/64 B
GO 1 N 27/62 (2006.01)	GO 1 N 27/62 K
	GO 1 N 27/62 V

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2008-69655 (P2008-69655)	(73) 特許権者	000173809 一般財団法人電力中央研究所 東京都千代田区大手町1丁目6番1号
(22) 出願日	平成20年3月18日(2008.3.18)	(73) 特許権者	000006208 三菱重工業株式会社 東京都港区港南二丁目16番5号
(65) 公開番号	特開2009-222659 (P2009-222659A)	(73) 特許権者	501273886 独立行政法人国立環境研究所 茨城県つくば市小野川16-2
(43) 公開日	平成21年10月1日(2009.10.1)	(74) 代理人	100089118 弁理士 酒井 宏明
審査請求日	平成22年5月20日(2010.5.20)	(72) 発明者	出口 祥啓 横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1 三菱重工業株式会社 先進技術研究センター内
(出願人による申告)平成17年度、環境省、大気中ナノ粒子の多元素・多成分同時計測技術を用いた環境評価技術の開発委託事業、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ナノ粒子成分計測装置の異常判定方法、ナノ粒子成分計測装置の異常判定及び校正方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

計測ガス中のナノ粒子成分を分級する静電分級器と、
前記分級したナノ粒子の成分を計測する計測装置と、
前記静電分級器に導入する計測ガス中に第1の内部標準ガスを供給する第1の内部標準ガス供給部とを具備してなる排ガス中のナノ粒子を計測するナノ粒子成分計測装置を用い、
静電分級器への電圧をオフとし、第1の内部標準ガスを流入させ、装置内部の配管付着の有無を判断することを特徴とするナノ粒子成分計測装置の異常判定方法。

【請求項2】

請求項1において、
前記静電分級器を直列に2台以上有することを特徴とするナノ粒子成分計測装置の異常判定方法。

【請求項3】

排ガス中のナノ粒子を計測するナノ粒子成分計測装置であって、
計測ガス中のナノ粒子成分を分級する静電分級器と、
前記分級したナノ粒子の成分を計測する計測装置と、
前記静電分級器に導入する計測ガス中に第1の内部標準ガスを供給する第1の内部標準ガス供給部と、
前記分級した計測ガス中に第2の内部標準ガスを供給する第2の内部標準ガス供給部と

を具備してなる排ガス中のナノ粒子を計測するナノ粒子成分計測装置を用い、

静電分級器への電圧をオフとし、第1の内部標準ガスを流入させ、装置内部の配管付着の有無を判断すると共に、

所定濃度の第2の内部標準ガスを流入させ、計測装置の感度校正を行うことを特徴とするナノ粒子成分計測装置の異常判定及び校正方法。

【請求項4】

請求項3において、

前記静電分級器を直列に2台以上有することを特徴とするナノ粒子成分計測装置の異常判定及び校正方法。

【請求項5】

請求項3において、

前記静電分級器に導入する計測ガス中に第1の内部標準ガスを供給する第1の内部標準ガス供給部を並列に2台以上有することを特徴とするナノ粒子成分計測装置の異常判定及び校正方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば車両から排出される排ガス中のナノ単位の微量成分を計測するナノ粒子成分計測装置の異常判定方法、ナノ粒子成分計測装置の異常判定及び校正方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、大気汚染の問題は計測技術の進展により、複雑なメカニズムが徐々に明らかとなってきている。例えば、分析技術では有害大気汚染物質を代表とする微量化学物質の分析が可能となり、シミュレーションを用いた大気中拡散や光化学反応などのメカニズム解明に貢献している。これらの結果として、大気汚染が様々な化学物質である一次汚染物質と共に、光化学反応を介した二次汚染物質、二次粒子として拡散していることが判明してきている。

【0003】

また、これらの既存の大気汚染に加え、粒子状物質の中で、50nm以下のナノ単位の極めて微小な粒子（以下、「ナノ粒子」という）が計測可能となっており、ナノ粒子による環境問題や健康障害も懸念されている。

【0004】

上記環境汚染対策としてPRTTR（Pollutant Release and Transfer Register：環境汚染物質排出移動登録制度）制度などがあるが、全体像の把握や将来に懸念される新たな環境汚染などの抑制には、さらなる排出原因・メカニズムの特定が不可欠である。

【0005】

しかしながら、微量成分の分析が困難なこともあり、全体像の解明には至っていないのが現状である。特に、大気汚染に関しては、その形態変化を捕らえることが難しく、極微量環境物質の直接・多元素・多成分が同時計測出来る分析技術が切望されている。

また、将来のナノテクノロジー産業などにより生成される粒子サイズレベルの環境汚染も懸念されており、極微量環境物質の直接・多元素・多成分計測技術は、国民の安全、安心を確保するためのキー技術となっている。

【0006】

ところで、近年の化学成分組成計測では、計測対象を構成する全体の成分分布を把握すると共に、重要な計測化学種に対し、高感度な分析が求められている。

これは、計測対象を構成する成分に関して「平均的な分析感度」と特定な成分に対する「選択的な分析感度」の互いに矛盾する分析特性を求めることになり、従来手法では、達成できなかった課題である。また、元素組成分析では、計測対象を元素レベルに分解・計測する必要があるが、化学成分組成計測との両立は困難であった。そのため、多元素

10

20

30

40

50

・多成分を計測するためには、GC - MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometry)、ICP - MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)、蛍光X線分析などの複数の分析手法を用いる必要があり、前処理などを含め、多大な分析コスト、分析時間を必要としていた。

【0007】

そこで、排ガス中のナノ粒子の化学成分をレーザーイオン化することにより測定する方法の提案がある(特許文献1)。

【0008】

この特許文献1にかかる排ガス中のナノ粒子を計測するナノ粒子成分計測装置の一例を図16に示す。

図16に示すように、ナノ粒子成分計測装置100は、計測ガス101中のナノ粒子成分を分級する静電分級器102と、前記静電分級器102により分級したナノ粒子の粒子数を計測する粒子数計測装置103と、分級したナノ粒子を加熱するヒータ105と加熱されたナノ粒子をレーザーイオン化するレーザ装置107を備えたレーザーイオン化飛行時間型質量分析装置(質量分析装置)106とを具備するものであり、例えばディーゼルエンジンから排出されるナノ粒子を分級し、多環芳香族炭化水素(PAH)を高感度で計測するようにしている。

【0009】

【特許文献1】特開2004-219250号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

ところで、排ガス中の微量成分であるナノ粒子は装置の配管内部に付着しやすく、その付着によるトレース効果により、計測を繰り返していくと、本来含まれていない付着成分も計測することとなり、適切なリアルタイム計測ができない結果、ナノ粒子組成が精度良く且つ高感度に計測できるナノ粒子成分計測装置の出現が切望されている。

【0011】

本発明は、前記問題に鑑み、ナノ粒子組成が精度良く且つ高感度に計測できるナノ粒子成分計測装置の異常判定方法、ナノ粒子成分計測装置の異常判定及び校正方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上述した課題を解決するための本発明の第1の発明は、計測ガス中のナノ粒子成分を分級する静電分級器と、前記分級したナノ粒子の成分を計測する計測装置と、前記静電分級器に導入する計測ガス中に第1の内部標準ガスを供給する第1の内部標準ガス供給部とを具備してなる排ガス中のナノ粒子を計測するナノ粒子成分計測装置を用い、静電分級器への電圧をオフとし、第1の内部標準ガスを流入させ、装置内部の配管付着の有無を判断することを特徴とするナノ粒子成分計測装置の異常判定方法にある。

【0013】

第2の発明は、第1の発明において、前記静電分級器を直列に2台以上有することを特徴とするナノ粒子成分計測装置の異常判定方法にある。

【0014】

第3の発明は、計測ガス中のナノ粒子成分を分級する静電分級器と、前記分級したナノ粒子の成分を計測する計測装置と、前記静電分級器に導入する計測ガス中に第1の内部標準ガスを供給する第1の内部標準ガス供給部と、前記分級した計測ガス中に第2の内部標準ガスを供給する第2の内部標準ガス供給部とを具備してなる排ガス中のナノ粒子を計測するナノ粒子成分計測装置を用い、静電分級器への電圧をオフとし、第1の内部標準ガスを流入させ、装置内部の配管付着の有無を判断すると共に、所定濃度の第2の内部標準ガスを流入させ、計測装置の感度校正を行うことを特徴とするナノ粒子成分計測装置の異常判定及び校正方法にある。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 5 】

第4の発明は、第3の発明において、前記静電分級器を直列に2台以上有することを特徴とするナノ粒子成分計測装置の異常判定及び校正方法にある。

【 0 0 1 6 】

第5の発明は、第3の発明において、前記静電分級器に導入する計測ガス中に第1の内部標準ガスを供給する第1の内部標準ガス供給部を並列に2台以上有することを特徴とするナノ粒子成分計測装置の異常判定及び校正方法にある。

【発明の効果】

【 0 0 1 7 】

本発明によれば、ナノ粒子の付着成分の有無を検出することで、常に正常状態で計測が可能となる。また、所定濃度の標準ガスを供給することで常に感度を校正しつつ計測することとなるので、ナノ粒子組成が精度良く且つ高感度に計測できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 8 】

以下、この発明につき図面を参照しつつ詳細に説明する。なお、この実施例によりこの発明が限定されるものではない。また、下記実施例における構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、あるいは実質的に同一のものが含まれる。

【実施例1】

【 0 0 1 9 】

本発明による本実施例に係るナノ粒子成分計測装置の異常判定及び校正方法を実施するナノ粒子成分計測装置について、図面を参照して説明する。

図1は、実施例に係るナノ粒子成分計測装置図である。図1に示すように、本実施例に係るナノ粒子成分計測装置10Aは、計測ガス11である排ガス中のナノ粒子を計測するナノ粒子成分計測装置であって、計測ガス11中のナノ粒子成分を分級する静電分級器12と、前記分級したナノ粒子の成分を計測するレーザ装置17を有する質量分析装置16と、前記静電分級器12に導入する計測ガス中に第1の内部標準ガス14-1を供給する第1の内部標準ガス供給部とを具備してなるものである。符号18は切替え弁である。

【 0 0 2 0 】

第1の内部標準ガス14-1を用いることにより静電分級器12の異常の有無を判断することができる。

【 0 0 2 1 】

図6に前記静電分級器の一例を示す。図6に示すように、静電分級器12は、帯電した荷電微粒子を導入する分級装置本体30内に配設され、所定粒径の微粒子を分級粒子33として排出する環状スリット34を有すると共に高電圧源35に接続されてなるロッド36と、前記分級装置本体30内を循環するキャリアガス31と、分級された分級粒子33を排出する分級管37とから構成されており、ここで分級された所定粒径の分級粒子33を前述した粒子数計測装置13及び質量分析装置16に供給して分析している。

また、分級されない粒子は排気管38を介して、外部に排気39される。

【 0 0 2 2 】

よって、静電分級器12で電圧を印加しない場合(OFF)には、全て外部に排出されるが、静電分級器12の配管内部にナノ粒子の付着が生じると分級された粒子として計測装置で計測され、この結果配管付着(トレース効果)の有無を判断することができる。

【 0 0 2 3 】

次に、装置の異常の有無を判断する場合について図7及び図8を参照して説明する。

図7に示すように、ナノ粒子の計測を行った後(S10)に、所定時間の計測(例えば30~40分)が経過しているか否かを判断する(S11)。

所定時間が経過している場合(Yes)には、静電分級器12の印加をOFFとし、第1の内部標準ガス14-1を流す(S12、図8)。

粒子数計測装置13と質量分析装置16とのいずれか一方又は両方のナノ粒子計測装置でナノ粒子の計測の有無を判断する(S13)。

10

20

30

40

50

ナノ粒子が計測された場合 (Yes) には、静電分級器の異常と判断し、以後のナノ粒子の計測を中止する (S14)。そして、静電分級器12の内部の洗浄等、交換等の必要な対策を直ちに行う (S15)。

一方、ナノ粒子が計測されない場合 (No) には、計測を再開する (S16)。

【0024】

これにより、静電分級器の異常の有無を判断することができ、常に正常な状態での計測であることを保証することができる。

【0025】

図9はノイズの計測例であり、図10は内部標準として用いたキシレンの計測例である。図11は自動車排ガス中のナノ粒子を計測した一例である。

10

【0026】

ここで、第1の内部標準ガス14-1としては、例えばキシレン(分子量:106.17)、トルエン(分子量:92.1)、ジエチルベンゼン(分子量:134.2)、ビニルベンゼン(スチレン)(分子量:104.15)、トリメチルベンゼン(分子量:120.2)等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

また、エンジン排ガス中のナノ粒子の計測では、図12に示すように、ベンゼン環にメチル基(-CH₃)、ビニル基(-C₂H₃)を有する化学種が多く存在するので、ベンゼン類などよりは、キシレンを内部標準として用いるのが好ましい。

【実施例2】

【0027】

20

図2は、実施例に係るナノ粒子成分計測装置の異常判定及び校正方法を実施するナノ粒子成分計測装置図である。図2に示すように、本実施例に係るナノ粒子成分計測装置10Bは、計測ガス11である排ガス中のナノ粒子を計測するナノ粒子成分計測装置であって、計測ガス11中のナノ粒子成分を分級する静電分級器12と、前記分級したナノ粒子の成分を計測するレーザ装置17を有する質量分析装置16と、前記静電分級器12で分級したナノ粒子を含むガス中に第2の内部標準ガス14-2を供給する第2の内部標準ガス供給部とを具備してなるものである。符号19は切替え弁である。

【0028】

第2の内部標準ガス14-2を用いて感度を校正することで常に適正な感度で計測することを保証することができる。

30

【0029】

本実施例の第2の内部標準ガス14-2は、前述した第1の内部標準ガス14-1と同じものを用いることができる。

【0030】

次に、装置を校正する場合について図13及び図14を参照して説明する。

図13に示すように、ナノ粒子の計測を行った後(S20)に、所定時間の計測(例えば30~40分)が経過しているか否かを判断する(S21)。

所定時間が経過している場合(Yes)には、静電分級器12の印加をOFFとし、所定濃度(例えば1ppb)の第2の内部標準ガス14-2を流す(S22、図14)。

第2の内部標準ガスの濃度を質量分析装置16で計測し、感度を計測する(S23)。

40

計測感度にズレがあるか否かを判断する(S24)。

感度にズレがある場合(Yes)には感度校正をおこなう(係数補正など)(S25)。

。

その後、計測を再開する(S26)。

一方、S21において、所定時間が経過していない場合(No)には、計測を再開する(S26)。

また、レーザ装置17の窓のくもり等により、大幅に感度が低下して感度校正で対応できない場合には、直ちに計測を停止して、メンテナンスを行う。

【0031】

これにより、常に質量分析装置16での感度の適正を保証することができる。

50

【実施例 3】

【0032】

図3は、実施例に係るナノ粒子成分計測装置の異常判定及び校正方法を実施するナノ粒子成分計測装置図である。図3に示すように、本実施例に係るナノ粒子成分計測装置10Cは、計測ガス11である排ガス中のナノ粒子を計測するナノ粒子成分計測装置であって、計測ガス11中のナノ粒子成分を分級する静電分級器12と、前記分級したナノ粒子の成分を計測するレーザ装置17を有する質量分析装置16と、前記静電分級器12に導入する計測ガス中に第1の内部標準ガス14-1を供給する第1の内部標準ガス供給部と、前記静電分級器12で分級したナノ粒子を含むガス中に第2の内部標準ガス14-2を供給する第2の内部標準ガス供給部とを具備してなるものである。

10

【0033】

内部標準ガスは同じものを用いる場合には、図15に示すように時間差を持って第1の内部標準ガス14-1と第2の内部標準ガス14-2とを供給することで計測の重なりを防止することができる。

なお、異なる種類の内部標準ガスを用いる場合には、同時に供給するようにしてもよい。

【0034】

本実施例では、第1の内部標準ガス14-1と第2の内部標準ガス14-2とを用いて、図7の計測と図13の計測とを行うことにより静電分級器12の異常の有無を判断することができると共に、感度を校正することで常に適正な感度で計測することを保証することができる。

20

【実施例 4】

【0035】

図4は、実施例に係るナノ粒子成分計測装置の異常判定及び校正方法を実施するナノ粒子成分計測装置図である。図4に示すように、本実施例に係るナノ粒子成分計測装置10Dは、計測ガス11中のナノ粒子成分を分級する静電分級器を直列に2台(12-1、12-2)設けたものである。

2台の静電分級器を直列に設けることで、第1の静電分級器12-1で分級したナノ粒子のみをさらに分級することで配管付着を防止するようにしている。

30

【実施例 5】

【0036】

図5は、実施例に係るナノ粒子成分計測装置の異常判定及び校正方法を実施するナノ粒子成分計測装置図である。図5に示すように、本実施例に係るナノ粒子成分計測装置10Eは、計測ガス11中のナノ粒子成分を分級する静電分級器を並列に2台(12-1、12-2)設けると共に、各々に第1の内部標準ガス14-1の供給を行うものである。この結果、第1の静電分級器12-1で計測している場合に、第2の静電分級器12-2で内部に浄化ガスを供給して清浄化を行うようにすることができる。符号18a~18eは切替え弁である。

また、いずれかの静電分級器が停止した場合でも復旧まで1台で計測を継続して行うことができるので、所定間隔での自動車排ガスデータの取得が可能となる。

40

【0037】

このように、ナノサイズのナノ粒子は微量であるために、配管付着によるノイズの発生の防止は急務であったが、本発明により内部標準ガスを供給することで装置内の配管付着(トレース効果)の有無の判断と感度校正を行うことができ、計測感度の現実性の向上を図ることができる。

【産業上の利用可能性】

【0038】

以上のように、本発明に係るナノ粒子成分計測装置は、計測感度の現実性の向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 3 9 】

【図 1】実施例 1 に係るナノ粒子成分計測装置の概略図である。

【図 2】実施例 2 に係るナノ粒子成分計測装置の概略図である。

【図 3】実施例 3 に係るナノ粒子成分計測装置の概略図である。

【図 4】実施例 4 に係るナノ粒子成分計測装置の概略図である。

【図 5】実施例 5 に係るナノ粒子成分計測装置の概略図である。

【図 6】静電分級器の概略図である。

【図 7】実施例 1 に係るフローチャートである。

【図 8】実施例 1 の計測のタイムチャートである。

【図 9】ノイズの計測結果の一例を示すグラフである。

10

【図 10】キシレン計測例を示すグラフである。

【図 11】ナノ粒子計測例を示すグラフである。

【図 12】ナノ粒子の分析結果の一例の測定図である。

【図 13】実施例 2 に係るフローチャートである。

【図 14】実施例 2 の計測のタイムチャートである。

【図 15】実施例 3 の計測のタイムチャートである。

【図 16】従来 of ナノ粒子成分計測装置の概略図である。

【符号の説明】

【 0 0 4 0 】

1 0 A ~ 1 0 E ナノ粒子成分計測装置

20

1 1 計測ガス

1 2 静電分級器

1 3 粒子数計測装置

1 4 - 1 第 1 の内部標準ガス

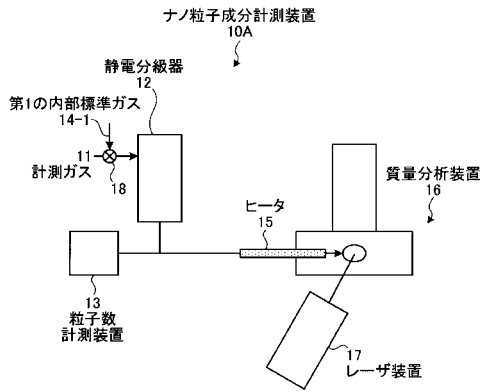
1 4 - 2 第 2 の内部標準ガス

1 5 ヒータ

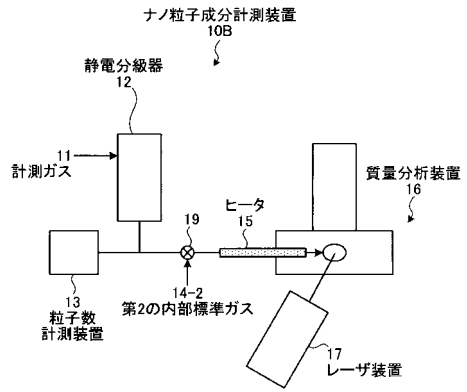
1 6 質量分析装置

1 7 レーザ装置

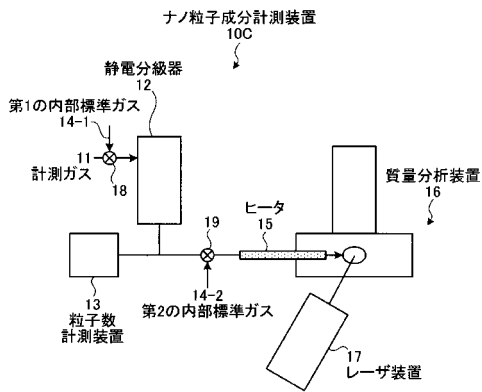
【図1】



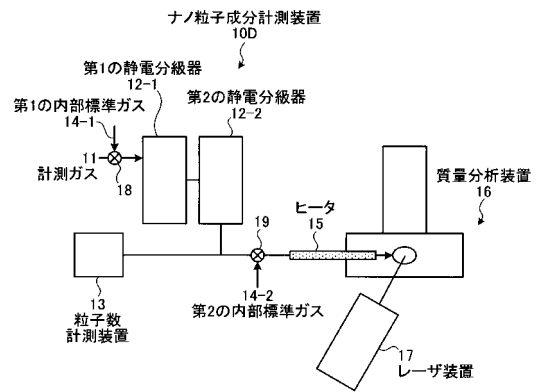
【図2】



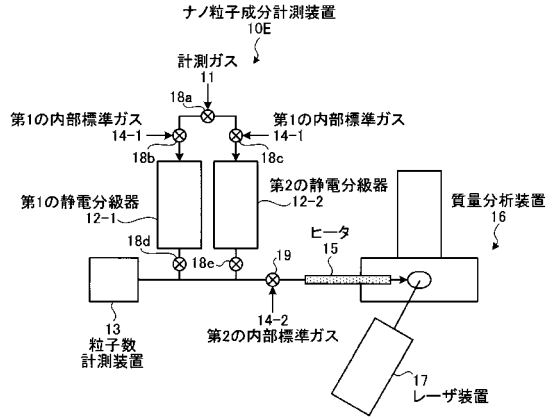
【図3】



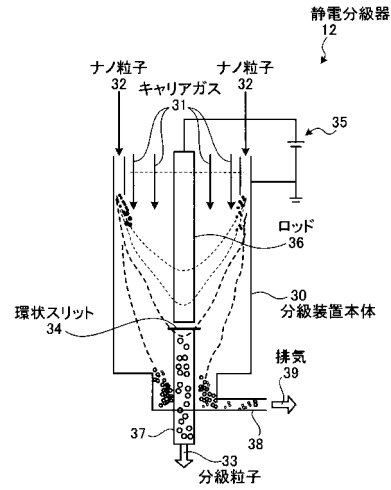
【図4】



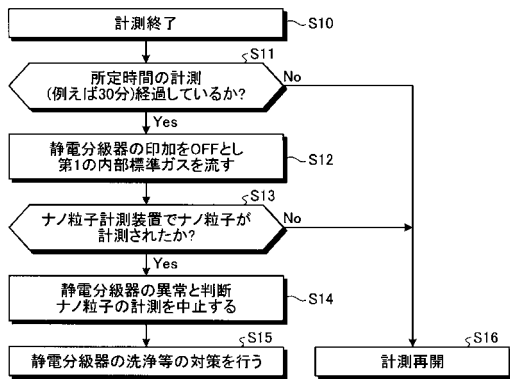
【図5】



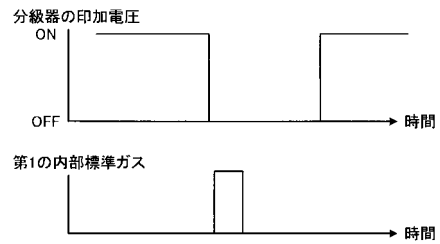
【図6】



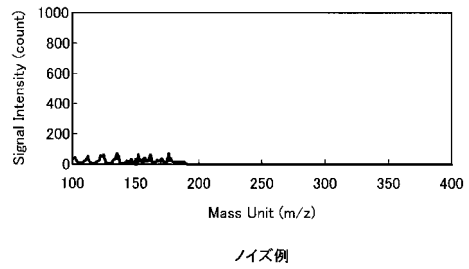
【図7】



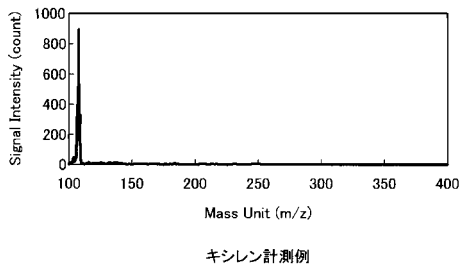
【図8】



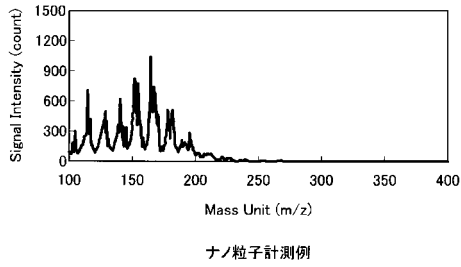
【図9】



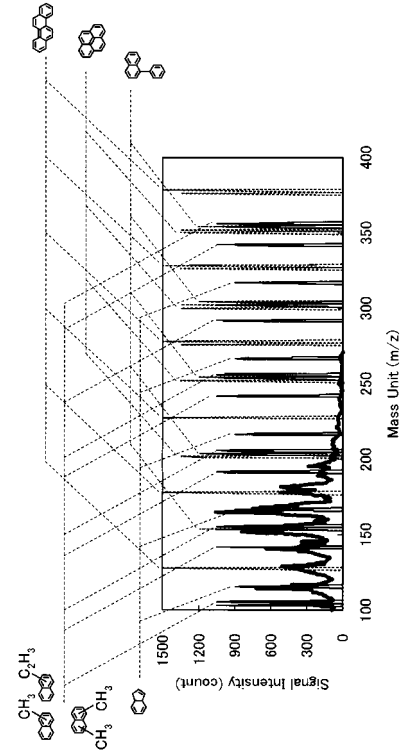
【図10】



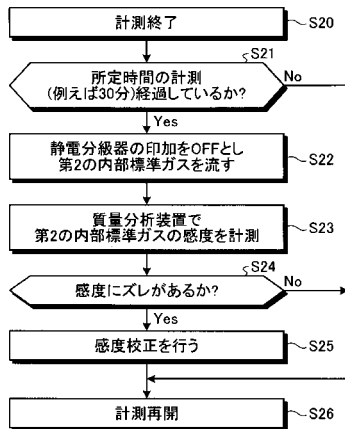
【図11】



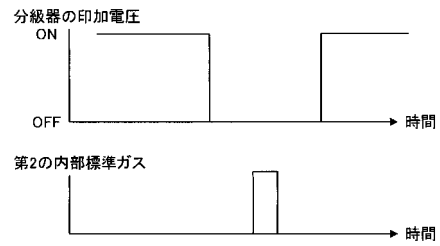
【図12】



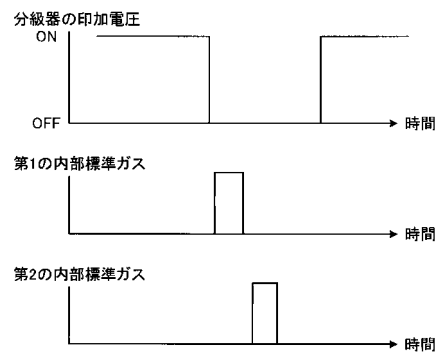
【図13】



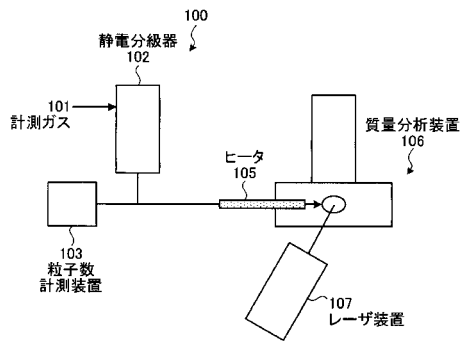
【図14】



【図15】



【図16】



フロントページの続き

- (72)発明者 川添 浩平
長崎市深堀町五丁目717番1号 三菱重工業株式会社 長崎研究所内
- (72)発明者 田中 伸幸
千葉県我孫子市我孫子1646 財団法人電力中央研究所 環境科学研究所内
- (72)発明者 津崎 昌東
千葉県我孫子市我孫子1646 財団法人電力中央研究所 環境科学研究所内
- (72)発明者 田邊 潔
茨城県つくば市小野川16-2 独立行政法人国立環境研究所内
- (72)発明者 小林 伸治
茨城県つくば市小野川16-2 独立行政法人国立環境研究所内
- (72)発明者 伏見 暁洋
茨城県つくば市小野川16-2 独立行政法人国立環境研究所内

審査官 高橋 亨

- (56)参考文献 特開2004-219250(JP,A)
特開2006-145383(JP,A)
特開2007-064893(JP,A)
特開平10-288602(JP,A)
特開2008-111756(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 15/14
G01N 27/60
G01N 27/62
G01N 27/64