

Česká zemědělská univerzita v Praze

Technická fakulta

Analýza metod pro měření emisí pevných částic spalovacích motorů

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Martin Kotek, Ph.D.

Autor práce: Tomáš Hajlich

PRAHA 2018

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Technická fakulta

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Tomáš Hajlich

Silniční a městská automobilová doprava

Název práce

Analýza metod pro měření emisí pevných částic spalovacích motorů

Název anglicky

Analysis of methods for measuring particulate matter emissions of internal combustion engines

Cíle práce

Cílem práce bude literární rešerše zaměřená na rozbor přístrojů a metod pro měření emisí pevných částic spalovacích motorů.

Metodika

- prostudovat základní literaturu, normy, internetové odkazy a další dostupné prameny z celého světa a provést literární rešerši v oblasti metod měření a přístrojů pro měření produkce pevných částic spalovacích motorů
- vytvořit přehled používaného přístrojového vybavení
- provést porovnání jednotlivých technických parametrů vybraných přístrojů

Doporučený rozsah práce

30-40 stran textu včetně tabulek a obrázků

Klíčová slova

PM, částice, analyzátor, EEPS, ELPI

Doporučené zdroje informací

- Giechaskiel, B. et al., Review of motor vehicle particulate emissions sampling and measurement: From smoke and filter mass to particle number, *Journal of Aerosol Science* 67, 2014
- Grondin, D et al.: Development of a Particulate Matter Sensor for Diesel Engine, *Procedia Engineering*, vol. 100, 2015, pp. 1237–1240
- HROMÁDKO, J.: Spalovací motory, Grada Publishing a.s., Praha, 2011, 296s, ISBN 978-80-247-3475-0
- Zimmerman, N. et al.: A source-independent empirical correction procedure for the fast mobility and engine exhaust particle sizers, *Atmospheric Environment* 100, 2015, pp. 178–184
-

Předběžný termín obhajoby

2017/18 LS – TF

Vedoucí práce

Ing. Martin Kotek, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra vozidel a pozemní dopravy

Elektronicky schváleno dne 16. 1. 2017

doc. Ing. Miroslav Růžička, CSc.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 23. 1. 2017

prof. Ing. Vladimír Jurča, CSc.

Děkan

V Praze dne 20. 03. 2018

Prohlášení

„Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma: **Analýza metod pro měření emisí pevných částic spalovacích motorů** vypracoval samostatně a použil jen pramenů, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů. Jsem si vědom, že odevzdáním bakalářské práce souhlasím s jejím zveřejněním dle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů, a to i bez ohledu na výsledek její obhajoby. Jsem si vědom, že moje bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitní databázi a bude veřejně přístupná k nahlédnutí. Jsem si vědom, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů, především ustanovení § 35 odst. 3 tohoto zákona, tj. o užití tohoto díla.“

V Praze dne 28.3.2018

Tomáš Hajlich

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Martinu Kotkovi Ph.D. za odborné vedení, za pomoc a cenné rady při zpracování této práce a všem kteří mi při psaní bakalářské práce jakkoli pomáhali. Také děkuji mé rodině za podporu během celého mého studia.

Analýza metod pro měření emisí pevných částic spalovacích motorů

Abstrakt: Bakalářská práce se zabývá aktuální problematikou emisí produkovaných spalovacími motory, zejména pak s důrazem na pevné částice. Úvodní část práce se zabývá mechanismy vzniku těchto emisí u vznětových i zážehových spalovacích motorů a dále pak příčinami vzniku škodlivých látek ve spalinách a opatřeními, jež se využívají před motorem, v motoru i za motorem pro jejich snížení. V hlavní části práce jsou následně probrány nástroje a metody využívané pro měření pevných částic. Je zde zaměřena pozornost na již dříve používané metody měření jako jsou filtrační gravimetrie a opacimetr a na nejmodernější prostředky v oboru, jakými jsou měření pomocí chemické analýzy filtru, záření světla či absorpční přístroje a nástroje založené na elektrickém rozpoznávání výfukových aerosolů. V poslední kapitole práce jsou pak probrané metody shrnuty a závěrečně porovnány.

Klíčová slova: PM, částice, analyzátor, EEPS, ELPI

Analysis of methods for measuring particulate matter emissions of internal combustion engines

Summary: Bachelor's thesis describes actual topics of the emissions from internal combustion engines with emphasis on the emissions of particulate matter (PM). The introduction part deals with a mechanism of formation of these emissions in spark ignition and compression ignition engines. Then it includes a description of the causes of the formation of harmful substances in exhaust gas and means for their mitigation used before, in the engine and after it. The main part of the thesis describes the tools and the methods used for the PM measurement. The attention is focused on the state of the art means of the PM measurement as a filter gravimetry, opacimeter, a chemical analysis of the filter content, a visible light absorption and description devices for the recognition of exhaust aerosols. The last chapter concludes the discussed methods and compares them.

Key words: PM, particle, analyzer, EEPS, ELPI

Obsah

1	ÚVOD.....	1
2	Cíl práce.....	2
3	Metodika.....	2
4	Tvorba emisí.....	2
4.1	Popis vzniku emisí u spalovacích motorů.....	2
4.2	Podrobnější popis emisí a důvody jejich vzniku.....	3
5	Opatření pro snižování emisí vozidel.....	10
5.1	Opatření u zážehových motorů.....	10
5.1.1	Před motorem.....	10
5.1.2	U motoru.....	11
5.1.3	Opatření za motorem.....	14
5.2	Opatření u vznětových motorů.....	17
5.2.1	Opatření u motoru.....	17
5.2.2	Opatření za motorem.....	18
6	Měření pevných částic.....	22
6.1	Právní předpisy.....	23
6.2	Přístroje na měření.....	25
6.2.1	Gravimetrická metoda.....	25
6.2.2	Analýza chemické skupiny.....	26
6.2.3	Optické metody.....	29
6.2.4	Metody mikrobalance.....	37

6.2.5	Metody založené na elektrickém náboji.....	38
6.2.6	Metody měření rozměrů.....	39
7	Závěr.....	44
8	Seznam použitých zdrojů.....	46
9	Seznam obrázků.....	52

1 ÚVOD

Za poslední dvě desetiletí se pohled na pevné částice a jejich měření změnil a tím zvýšil jejich pozornost kvůli vypozařovaným účinkům pevných částic na zdraví a životní prostředí. Toto pozorování vedlo k řadě změn v celosvětových emisních předpisech, včetně jejich přísnějších norem a omezení v jejich vypouštění do okolí. Výfukové plyny jsou již dlouho považovány za významný zdroj antropogenních emisí pevných částic. Důsledkem je neustálá snaha regulačních orgánů po celém světě snížit emise výfukových plynů vozidel. Původně byla legislativa založena na měření pevných částic pomocí opacimetru. Nyní ale za posledních 35 let byla jako regulační metoda použita gravimetrická kvantifikace pevných částic zachycených ve filtru.

S příchodem filtru pevných částic (DPF-diesel particulate filter) na začátku roku 2000 přestal být limit detekce gravimetrickou metodou pevných částic dostatečně citlivý, aby zaznamenal koncentrace pevných částic podle platných předpisů. Ve spojených státech (USA) bylo usilováno o vylepšení a tím snížení limitu detekce pevných částic na 3mg/mil. a později až na hodnotu 1mg/mil. Evropská unie zahájila svůj program na měření částic (anglicky: Particle Measurement Program – PMP) v roce 2001 díky iniciativě několika států z Evropské unie, aby vyvinuly citlivější, a hlavně přesnější metody měření, než byla metoda měření hmotnosti pevných částic (PM). Metoda měření množství pevných částic (anglicky: The Solid Particle Number – SPN), kterou PMP navrhla v roce 2007 založená na počítání pevných částic >23nm, byla v roce 2009 uvedena do praxe v evropských právních předpisech o lehkých emisích v oblasti automobilového průmyslu. Pro neustálé inovování metod měření bylo zapotřebí zavedení nových definic do legislativy, zejména tu, která definuje, co lze a co nelze považovat za pevnou částici. Přestože se stále diskutuje o přesných definicích těchto částic, tato práce považuje částice za pevné nebo netěkavé ty, které se neodpařují až do 350 °C ty, které se odpařují v rozmezí 100–350 °C jsou částečně těkavé a za těkavé se považují v případě odpaření do 100°C.

Emise pevných částic z motorových vozidel získaly během posledních dvou desetiletí zvýšenou pozornost díky pozorovaným hodnotám pevných částic v okolí a účincích na lidské zdraví. Tyto poznatky vedly k řadě změn v celosvětových emisních předpisech, včetně zavedení přísnějších norem, a to hlavně v zavádění nových vozidel do provozu. Tyto změny vytvořily poptávku po nových nástrojích na sběr a měření pevných částic v reálném čase,

zvýšenou citlivost a tím přesnost a jejich použitelnost při měření v provozu. V reakci na tuto problematiku výzkumníci a výrobci vyvinuli řadu nových nástrojů na měření koncentrace aerosolů v emisích spalovacích motorů.

2 Cíl práce

Cílem práce bude literární rešerše zaměřená na rozbor přístrojů a metod pro měření emisí pevných částic spalovacích motorů.

3 Metodika

Základní metodika práce bude spočívat v prostudování doporučené literatury, příslušných norem, internetových odkazů a dalších dostupných informačních pramenů z celého světa. Provést literární rešerši založenou na aktuálních vědeckých článcích týkajících se dané problematiky. Podrobně prozkoumat metody měření emisí pevných částic a na základě získaných informací vytvořit stručný přehled. Z těchto přístrojů poté vytvořit jednoduchý přehled a porovnat jednotlivé technické parametry.

4 Tvorba emisí

Při spalování paliva, a to jak pevného, tak kapalného dochází k přirozené tvorbě emisí. U spalovacích motorů vozidel dochází k tvorbě primárních (vlastní spalovací motor, odvětrání palivové nádrže) a sekundárních (brzdy spojka a jiné části vozidla) emisí. Tyto emise mají různé složení, které je závislé na dokonalém či nedokonalém spalování. Tato kapitola se zabývá tvorbou emisí u spalovacích motorů vznětových a zážehových, příčinou jejich vzniku a možné redukce.

4.1 Popis vzniku emisí u spalovacích motorů

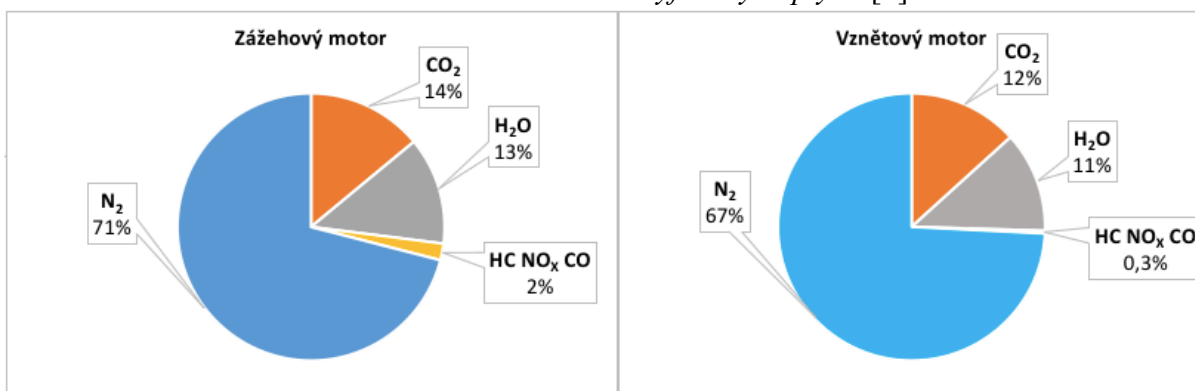
Pro spalování paliva je potřeba nejdříve vytvořit směs kapaliny a plynu nejčastěji vzduchu nabitého z okolí. Při spalování směsi paliva dochází ke dvěma druhům spalování. Dokonalému a nedokonalému. Při ideálním neboli dokonalém spalování, vzniká oxid uhličitý (CO_2) a voda (H_2O) v podobě páry. V opačném případě, a to při nedokonalém spalování, se ve spalínách objevují navíc oxid uhelnatý (CO) a vodík (H_2). Zpravidla největší problém

s produkcí oxidu uhelnatého mají zážehové motory, naopak téměř desetkrát menší koncentrace oxidu uhelnatého se vyskytují u vznětových motorů, které pracují s přebytkem vzduchu. Oxid uhelnatý zde oxiduje na oxid uhličitý (CO_2). [1]

Další škodlivé látky vznikají při nedokonalém rozprášení paliva v prostředí s vysokou teplotou s velmi špatným přístupem molekul kyslíku k rozprášenému palivu. Tímto jevem vznikají velmi malé uhlíkové částice zvané PM (z anglického výrazu: particular matters). Také se tato skutečnost označuje jako „kouřivost“. Pevné částice se vyskytují v různých velikostech, které mohou být pro lidský organizmus nebezpečné. [1]

Ve složení atmosférického vzduchu převládá Dusík (N_2) 78,08 %, významný podíl ve vzduchu má také kyslík (O_2) 20,95 %. [2] Díky tomu má dusík významný podíl ve spalínách. U vznětových motorů je to téměř 67 % a u zážehových motorů dosahuje 71% obsahu ve výfukových plynech. Orientační složení výfukových plynů zobrazeno na obrázku 1.

Obrázek 1 Složení výfukových plynů [1]



4.2 Podrobnější popis emisí a důvody jejich vzniku

Z pravidla se výfukové plyny skládají ze směsi několika plynů a částic. Hlavní složky při dokonalém spalování jsou oxid uhličitý (CO_2) a vodní pára (H_2O). Nadále složky vznikající při nedokonalém spalování, a to oxid uhelnatý (CO), oxidy dusíku (NO_x), oxidy síry (SO_2), nespálené uhlovodíky (HC) a pevné částice (PM)

Oxid uhličitý

Vzniká reakcí kyslíku s uhlíkem.

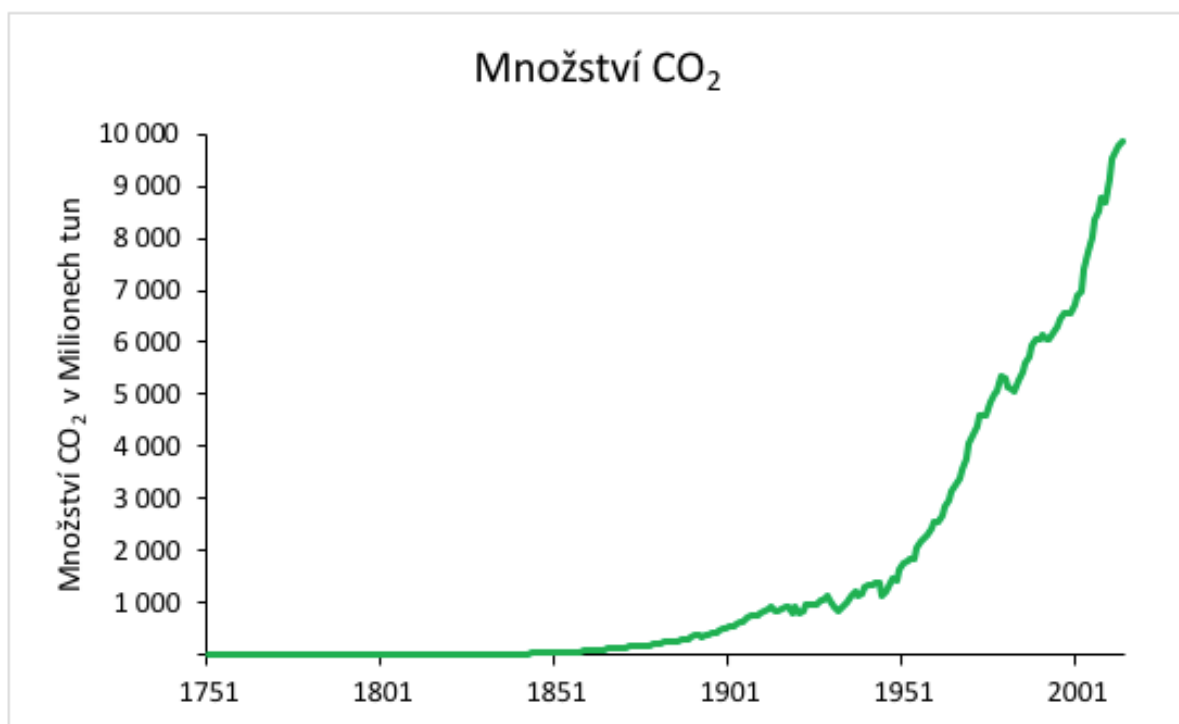


Jeho výskyt ve výfukových plynech je důkazem dokonalé oxidace. Je přímo úměrný spotřebě paliva a ukazuje, zda nám spalovací motor funguje správně. Plyn je bezbarvý, bez zápachu, stabilní a je těžší než vzduch. Má široké využití například jako ochranný plyn při svařování nebo je součástí perlivých nápojů.

Do obsahu 3 % v ovzduší člověk nereaguje, od 5 % může způsobovat závratě, zhoršené dýchání a pocitu ospalosti. V koncentraci 8-10 % způsobuje bezvědomí s následkem smrti. [3]

Největší vliv na produkci CO₂ mají lidé. Organizace CDIAC (Carbon Dioxide Information Analysis Center) neustále měří koncentraci CO₂ a na následujícím obrázku 2 ukazuje jeho množství. Data se shromažďují od roku 1751 a zobrazují množství CO₂ v atmosféře.

Obrázek 2 Množství CO₂ [4]



Oxid uhličitý je jeden ze skleníkových plynů, avšak mnohem větší podíl na skleníkovém efektu má vodní pára.

Oxid uhelnatý

U zážehových motorů vzniká vlivem nedokonalé oxidace uhlíku, který je obsažen v uhlovodíkovém palivu. Vzniká důsledkem nedostatku kyslíku ve spalované směsi paliva se vzduchem. Odpovídá to akceleračnímu provozu, kdy je součinitel $\lambda < 1$, což odpovídá bohaté směsi. Tento problém může vznikat i pouze místně a časově, kdy některé válce fungují při $\lambda = 1$ a některé mají bohatou směs, a tak se může kyslík vyskytovat ve výfukových plynech. [1]

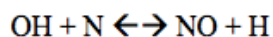
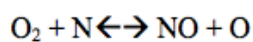
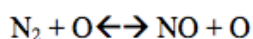
Vznětové motory zpravidla nemají s tímto jevem problém, jelikož pracují s přebytkem vzduchu, kdy přebytečný kyslík (O_2) oxiduje s oxidem uhelnatým (CO) a vzniká oxid uhličitý (CO_2). K nárůstu CO by mohlo teoreticky dojít při prudké akceleraci, ale dříve, než k tomu dojde je dosažena hranice kouře, která je omezena dodávkou paliva dorazem regulační tyče na vstřikovacím čerpadle. [1]

Pro lidský organismus je oxid uhelnatý (CO) jedovatý. Má schopnost tvořit s krevním barvivem pevný karboxyhemoglobin, který zamezuje přenos kyslíku z plic do krve. Otrava oxidem uhelnatým (CO) je jednou z nejčastějších intoxikací po celém světě, představuje více než polovinu smrtelných otrav ve většině zemí. Mírné příznaky otravy oxidem uhelnatým mohou být bolest hlavy, závratě u závažných příznaků patří zmatení, ztráta vědomí a poté i smrt. [5]

Oxidy dusíku

Mezi oxidy dusíku lze považovat oxid dusnatý (NO), který je závislý na vysokých teplotách. Jeho vznikání popisuje Zeldvičova řetězová reakce zobrazené na obrázku č.3.

Obrázek 3 Zeldvičova řetězová reakce [1]



Tyto reakce nemusí být nutně v tomto pořadí, ale mohou probíhat i obráceně, a to v závislosti na koncentraci volných radikálů dusíku (N), kyslíku (O), vodíku (H) a teplotě při reakci. Aby se této reakce dosáhlo je zapotřebí hodně vysoké teploty, a to 1900-2000 °C a dostatečné množství času, jinak tyto reakce zamrzají a nedojde k tvorbě oxidu dusíku. [1]

Vysokých spalovacích teplot se dosahuje při spalování bohatších směsí paliva. Aby vznikalo hodně NO_x je potřeba také hodně kyslíku v nasávaném vzduchu. Maximální koncentrace NO_x je dosažena při $\lambda = 1,05-1,1$. Zážehové motory spalují homogenní směsi, kdy se do motoru nasává už připravená směs paliva se vzduchem, kde jsou typické koncentrace NO a nízké koncentrace NO₂. Vznětové motory mají nižší výskyt NO_x oproti zážehovým motorům (při optimalizaci z hlediska energetických vlastností) je to zapříčiněno přebytkem vzduchu. Přímé vstřikové motory mají větší problémy s emisemi NO_x oproti motorům komůrkovým.[1]

Oxid dusnatý není sám o sobě pro lidský organizmus škodlivý. V atmosféře po čase oxiduje na oxid dusičitý, v této formě je klasifikován závažnější škodlivostí. Při vdechování se vytváří kyselina dusičná (HNO₃). Následkem tohoto jevu tělo reaguje automatickým přivíráním přístupu do plic a projevuje se pocitem dušení a následným kašláním. [1]

I když je tento plyn jedovatý, jeho funkce v organismu je nenahraditelná jako signální molekula. Její funkce má zásadní vliv na funkci kardiovaskulárního a neurovaskulárního systému. Další zásadní funkce spočívá v prokrvování orgánů. [6]

Oxidy síry

Oxidy síry se nejčastěji v emisích vyskytují jako SO₂, jedná se o bezbarvý a nehořlavý plyn. Na lidské zdraví má vliv v podobě dráždivého dýchání a bolesti hlavy.

Zásadní vliv na produkci mají vznětové motory, a to díky obsahu síry v motorové naftě. Postupem času díky zdokonalování procesu výroby se snižuje i obsah síry v naftě a díky tomu se obsah síry v emisích postupně snižuje. Na celkovou produkci oxidu síry nemají emise spalovacích motorů zásadní vliv. [1]

Nespálené uhlovodíky

Nespálené uhlovodíky (HC) vznikají vždy při nedokonalém spalování. Na jejich tvorbu má zásadní vliv teplota motoru, konstrukce spalovacího prostoru a bohatosti směsi. Do motoru

vstupují jako palivo nebo vznikají při procesu spalování ve spalovacím prostoru motoru. Vizualním efektem výskytu nespálených uhlovodíků může zpozorovat jako bílý kouř z výfuku. [1] [7]

Ideální směšovací poměr pro obsah uhlovodíků je v oblasti chudé směsi při přebytku vzduchu $\lambda = 1,1-1,2$. Jakákoli změna v koncentraci směsi směřuje ke zvýšení koncentrace nespálených uhlovodíků ve spalinách spalovacího motoru. [1]

Skupina polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU) zastupuje velikou škálu různorodých látek. Vyznačují se tím, že ve své molekule obsahují kondenzovaná aromatická jádra a nenesou žádné heteroatomy ani substituenty. Čisté sloučeniny jsou bílé nebo nažloutlé krystalické pevné látky. Špatně se rozpouštějí ve vodě, naopak v olejích a tucích se rozpouštějí bez větších problémů. [8]

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) mají zásadní vliv na život mnoha organismů, jsou pro ně totiž toxické. Mohou způsobovat poruchy reprodukce, rakovinu a u zvířat způsobovat mutaci. Největší jejich problém je perzistence, což je schopnost odolávat přirozeným rozkladným procesům. Pro člověka představuje velmi vážné zdravotní riziko. Souvisí především s jeho karcinogenitou a ohrožením vývoje plodu dítěte.[8]

Pevné částice

Pevné částice nazývané zkratkou PM (z anglického: „Particulate Matter“) také označované jako kouřivost. Primární problém vznikající u vznětových motorů, v dnešní době pomalu objevující se problém u zážehových motorů s přímým vstřikem paliva do spalovacího prostoru.

PM vznikají díky nespálených, špatně odpařených kapek paliva při vysoké teplotě spalovacího prostoru a při extrémním a lokálním nedostatku vzduchu. Emise PM jsou tedy úměrné kvalitě rozprášení paliva do spalovacího prostoru. Díky zlepšování přísunu kyslíku k rozprášeným kapičkám paliva, což automaticky roste při zvyšování celkového objemu vzduchu, se snižují emise PM s rostoucí hodnotou objemu vzduchu. [1]

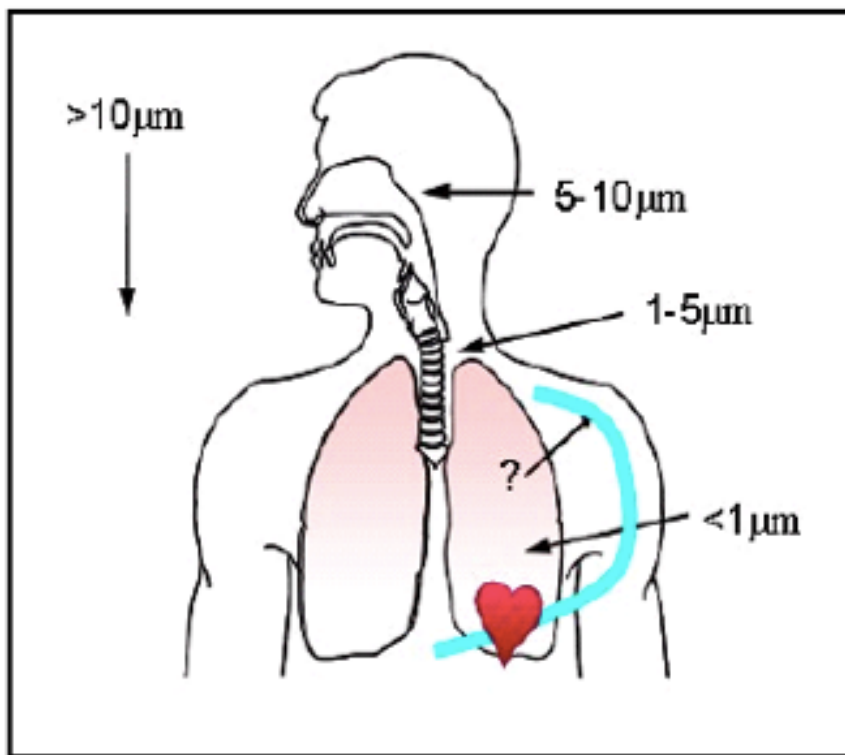
Pevné částice v emisích spalovacího motoru jsou tvořeny primárně elementárním uhlíkem, organickým uhlíkem, malém množství sulfátu, dusíku, vody, a malém množství neidentifikovatelných složek. K tvorbě přispívají otěrové částice v motoru, jejich oxidy a

nespalitelnou částí paliva a mazacího oleje. Emise PM patří mezi viditelné emise, můžeme je vnímat jako tmavý kouř z výfuku, proto se tomu také říká kouřivost. [1] [9]

Pevné částice jako takové nejsou pro lidský organizmus nebezpečné. Krátkodobé vystavení jejich působení může vést k podráždění oka, problémy s dýcháním, podráždění jícnu, z čehož může dojít i ke zvracení. Hrubý odhad takzvané referenční koncentrace PM, která nezpůsobuje rakovinotvorný efekt se uvádí $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^3$. Pevné částice mají velký povrch, díky kterému mohou adsorbovat různorodé směsi, které mohou mít toxický charakter, mutagenní a karcinogenní, což jsou rakovinotvorné látky. [1]

Veliký problém pevných částic spočívá v jejich různorodé velikosti. Pohybuje se od $10 \mu\text{m}$ až do velmi malé velikosti 1 nm . Čím jsou částice menší, tím více nám pronikají do organismu a mohou způsobovat řadu problémů. Částice jsou postupně zachycovány v ústech, nosních dutinách, a to ve velikostech $10 \mu\text{m} - 5 \mu\text{m}$, v horních dýchacích cestách jsou odstraňovány částice o velikosti do $1 \mu\text{m}$. Menší částice o velikosti menší než $0,1 \mu\text{m}$ mohou pronikat až na povrch plic. V případě, že je částice ještě menší až na velikost 1 nm , může se dostat skrze plicní stěnu do lymfatického systému nebo krevního řečiště a nekontrolovatelně se distribuovat do celého těla, kde, když se nahromadí, může způsobovat velké problémy. [1] [10]

Obrázek 4 Pronikání PM do lidského těla [1]



Na obrázku 4 je podrobně vidět pronikání PM do lidského organismu. Velikosti a problematika byla popsána v předchozím odstavci.

Kittelson popisuje produkci pevných částic ve třech základních módech rozdělených dle velikosti.

- Mód nukleační
- Mód akumulární
- Mód hrubých částic

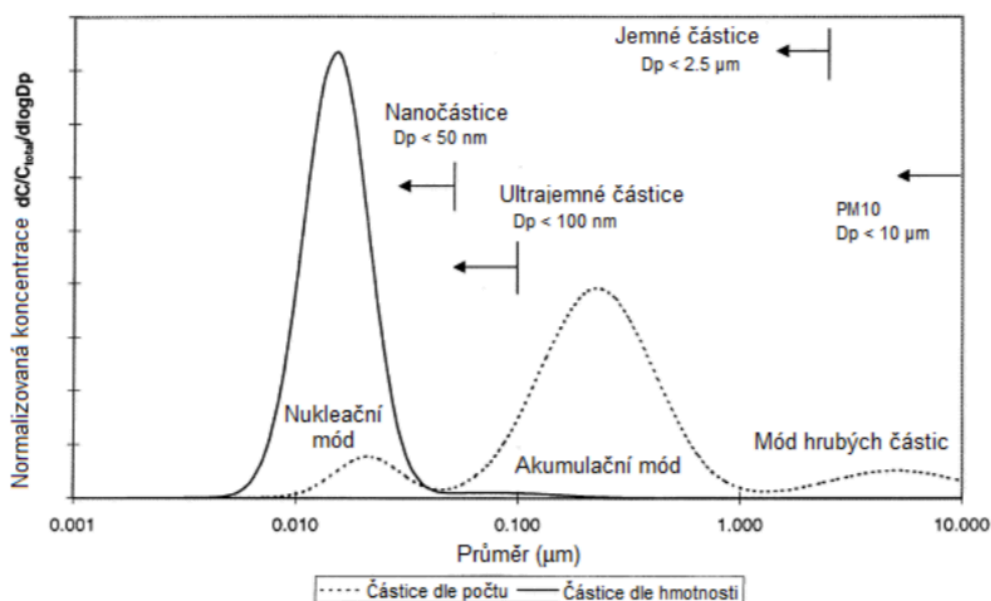
Mód nukleační obsahuje nejmenší částice. Tyto částice jsou produktem kondenzace atmosférických vlivů nebo z emisí vysokoteplotních dějů. Částice mají ve většině případů rozměr menší, než je 30nm.

Mód akumulární jsou částice vytvořené koagulací menších částic. Nejčastější velikost částic je mezi 100-500 nm.

Mód hrubých částic jsou částice vznikající mechanickým zapříčiněním, mají velikost přibližně 2 μm .

Podrobně zobrazené rozložení pevných částic ve výfukových plynech nalezneme v obrázku 5. Obrázek je převzatý a přeložený. [11]

Obrázek 5 rozložení produkce Pevných částic, podle hmotnosti a počtu [11]



5 Opatření pro snižování emisí vozidel

V předchozí kapitole byli popsány aspekty tvorby emisí a jejich škodlivost na lidském organismu. Tato kapitola se zabývá možnostmi, jak omezit jejich tvorbu a vypouštění do ovzduší, protože emise spalovacích motorů je setrvávající problém. Postupem času jsou motory upravovány a vybavovány různými zařízení pro snížení tvorby emisí. Důvodem je postupně se zpřísnující zákon o emisích a ekologické aspekty z důvodu dopadu na životní prostředí a zdraví lidí.

Opatření u spalovacích motorů se liší podle typu a to na zážehový a vznětový. Základ emisí mají stejný. Každý má ale jiný způsob spalování a jiné palivo, a tak se technologie opatření musí lišit. Motory vypouštějí emise v různých koncentracích, proto se dlouho u zážehových motorů nijak neřešila produkce pevných částic, které se u vznětových řeší již poměrně dlouho.

Tyto opatření lze rozdělit do 3 základních skupin:

- Úprava směšovacího poměru a tvorba směsi – Opatření před motorem
- Ovlivnění průběhu spalování – Opatření u motoru
- Redukce škodlivin ve výfuku – Opatření za motorem

5.1 Opatření u zážehových motorů

5.1.1 Před motorem

Logicky nejde úpravou směšovacího poměru snížit produkci všech emisí škodlivin současně. Pokud bude malá koncentrace oxidu uhelnatého (CO) a nespálených uhlovodíků (HC), bude maximální koncentrace oxidů dusíku (NO_x).

Oxid uhelnatý (CO), který je pro lidské zdraví velmi škodlivý, vzniká při nedokonalém spálení směsi paliva a vzduchu. Snížení se může docílit změnou směšovacího poměru na $\lambda = 1$. Nesmí se směs ochudit příliš, aby nedošlo k vynechávání zápalů, což by vedlo ke zvýšení emisí nespálených uhlovodíků (HC). Nejlepších výsledků se dosáhne dokonalým rozprášením a promícháním optimálního množství paliva se vzduchem a dodržení stanoveného součinitele λ . [1]

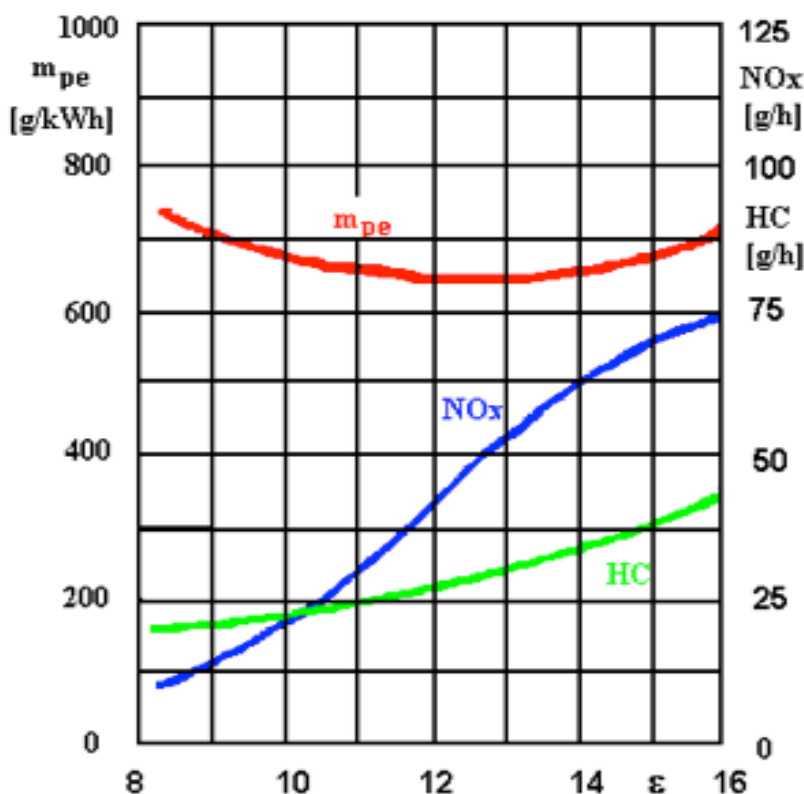
5.1.2 U motoru

Úpravou průběhu spalování můžeme snižovat emise HC a NO_x . Snižování produkce nespálených uhlovodíků docílíme potlačením „zhášecích zón“ a dohořováním uhlovodíků během expanze a výfuku. Naopak snížení oxidů dusíků (NO_x) docílíme snížením spalovací teploty. Ke snížení tvorby CO nestačí pouze pracovní cyklus s přebytkem kyslíku, ale také přiměřené spalovací teploty. [1]

Volba kompresního poměru

Snižováním kompresního poměru snižujeme teplotu ve spalovacím prostoru, což vede ke snížené tvorbě NO_x . Snižování tvorby nespálených uhlovodíků se také docílí spalováním stechiometrické směsi. Nevýhody snížení kompresního poměru se značně projeví na výkonu motoru, teplotní účinnosti, zvýšení měrné spotřeby paliva a měrných emisí (v extrémních případech i NO_x). Tvorbu nespálených uhlovodíků ovlivňuje tvar spalovacího prostoru. Účinný je kompaktní spalovací prostor s malým poměrem povrchu k objemu. Zhášecí zóny lze potlačit vysokou teplotou stěn spalovacího prostoru. Závislost výkonu a tvorby HC a NO_x je zobrazena na obrázku 6. [1]

Obrázek 6 Závislost M_{pe} , HC, NO_x na volbě kompresního poměru [1]



Předstih zážehu a energie zážehu

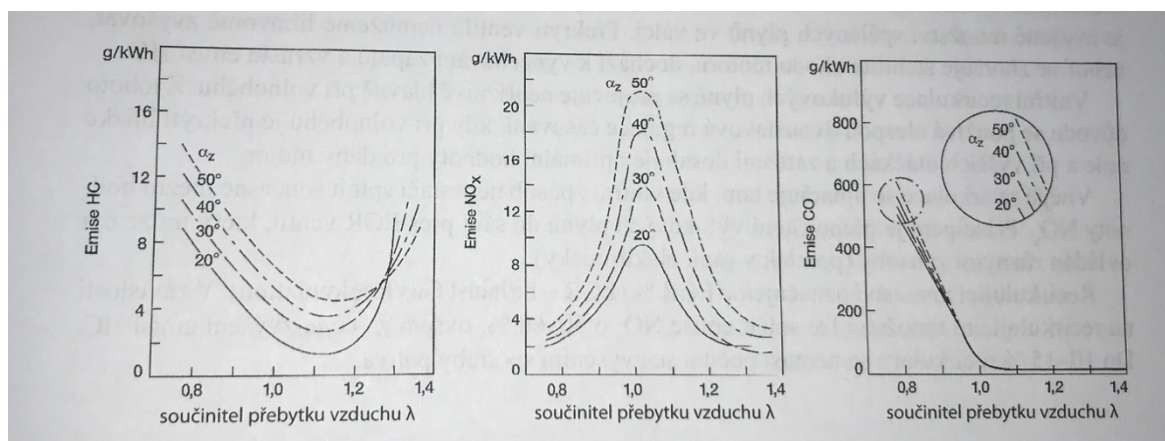
Zmenšením úhlu předstihu zapalování směsi pod ideální hodnoty se snižuje termická účinnost, roste měrná spotřeba paliva, ale současně se dosahuje snížení teploty spalování a rostoucí teploty výfukových plynů. Tím se snižují emise NO_x a HC. Pro snížení emisí HC zvyšujeme energii zapalování, čímž zvyšujeme jistotu zapálení paliva a tím potlačení vzniku nespálených uhlovodíků (HC).[1] [12]

Při volbě bodu zážehu se berou v potaz tato kritéria, které je potřeba splnit v co nejoptimálnější rozsahu:

- Maximální moment motoru
- Nízká spotřeba paliva
- Eliminace klepání motoru
- Nízké emise

Tyto podmínky však nelze splnit zároveň. Zmenšením předstihu se snižuje měrná spotřeba paliva na úkor zvýšení emisí. Zvýšení předstihu motoru má za následek zvýšení točivého momentu, kterým se ale zvyšuje četnost klepání. Z těchto důvodů nelze zmenšit ani zvýšit předstih, ale je potřeba volit nejrozmumnější kompromis pro dobrý chod motoru a nízké emise. Obrázek 7 ukazuje vliv úhlu předstihu na tvorbu jednotlivých emisí. [1]

Obrázek 7 Vliv součinitele přebytku vzduchu λ a předstihu α_z na emise škodlivin [1]



Recirkulace výfukových plynů

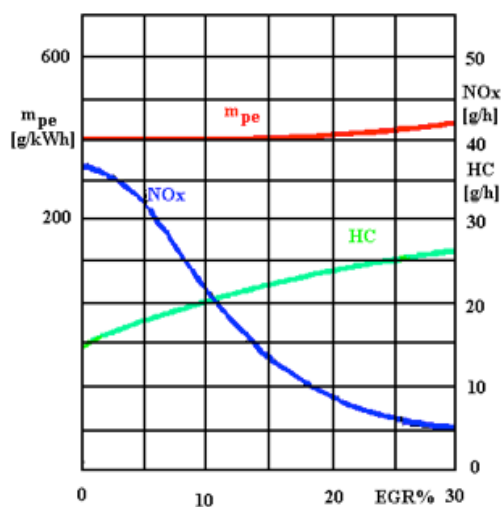
Recirkulací určitého množství výfukových plynů snižujeme teplotu spalování a díky tomu klesá produkce NO_x . Výfukové plyny obsahují velmi málo kyslíku v důsledku spálení ve

spalovacím prostoru motoru, a proto se dají považovat za inertní plyn. Při recirkulaci se nezúčastňuje spalování a jen do sebe absorbuje teplo vznikající hořením, díky tomu se snižuje maximální teplota, od které se odvíjí tvorba NO_x . Recirkulaci dělíme na vnitřní a vnější.

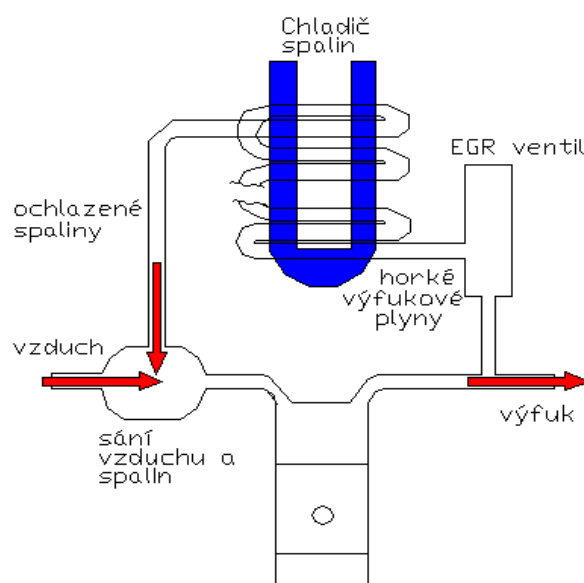
Vnitřní recirkulace funguje na principu překrytí sacího a výfukového ventilu v přesném okamžiku výměny náplně válce. Ve chvíli pohybu pístu nahoru (horní úvrati) odchází, díky již otevřenému sacímu ventilu, část výfukových plynů do sání. Při pohybu pístu dolů (dolní úvrati), dochází díky podtlaku a otevření výfukového ventilu, nasátí část spálených plynů do válce. Výsledkem je více spálených plynů ve válci, a tak méně místa pro čistý vzduch. Toto překrytí ventilů nelze libovolně zvyšovat, neboť by se zhoršoval chod motoru a docházelo by k vynechání zápalů a vzrůstu emisí nespálených uhlovodíků (HC). Tato recirkulace má největší problémy při volnoběhu. Z tohoto důvodu se používá alespoň dvoustavová regulace časování, aby při volnoběhu bylo překrytí téměř nulové a při zatížení a vyšších otáčkách dosahovalo ideálních hodnot pro daný motor. [1]

Vnější regulace se používá v případě, že vnitřní nestačí pro plnění emisních limitů pro tvorbu NO_x . Funguje na principu přepouštění výfukových plynů přímo do sání z výfukového potrubí pomocí EGR ventilu, který je ovládán různými způsoby – podtlak v sání, elektronicky. Množství recirkulace označujeme EGR% (EGR – Exhaust Gas Recirculation). V této závislosti lze snížit emise až o 50-60 % na úkor zvýšení produkce emisí HC. Schéma recyklace a závislost výkonu a tvorby HC a NO_x lze vidět na obrázku 8 a obrázku 9. [1] [13]

Obrázek 8 Závislost m_{pe} , HC, NO_x na podílu recirkulace [1]



Obrázek 9 Schéma vnější recirkulace (EGR) [1]



5.1.3 Opatření za motorem

Nejčastějším a v dnešní době nejpoužívanějším způsobem snižování emisí za motorem u zážehových motorů jsou katalyzátory. Katalyzátor je látka, která urychluje anebo způsobuje chemickou reakci bez toho, aby se sama změnila. Díky nedokonalé přípravě směsi a průběhu spalovacího procesu vznikají škodlivé emise CO, HC, NO_x. Tyto látky jsou ve výfukových plynech a katalyzátor má úkol tyto emise přeměnit na neškodné látky. Dlouhou dobu nemuseli zážehové motory řešit emise PM, ale to se brzy změní. [1]

Chemické reakce v katalyzátoru jsou dvojího druhu:

Oxidace:

Oxid uhelnatý se mění na oxid uhličitý



Nespálené uhlovodíky se mění na oxid uhličitý a vodní páru



A vodík měnící se na vodní páru



Redukce:



Oxid dusnatý se redukuje na dusík a oxiduje oxid uhelnatý na oxid uhličitý



Oxid dusnatý se redukuje na dusík a oxiduje oxid uhelnatý na oxid uhličitý



Oxid dusnatý se redukuje na dusík a oxidují nespálené uhlovodíky na oxid uhličitý a vodu

Aby k redukci nebo oxidaci došlo je potřebný nějaký kyslík pro oxidaci a oxid uhelnatý a nespálené uhlovodíky pro redukci. Katalyzátory ale fungují bez externího přidání média, proto musí být tyto látky přiváděny spolu s nežádoucími zplodinami plynoucích ze spalování. Pokud motor funguje na směs chudou (co obsahuje méně paliva), zůstává v palivu více kyslíku, který je potřebný pro oxidaci v katalyzátoru. Naopak při bohaté směsi z motoru odchází dostatek oxidu uhelnatého a nespálených uhlovodíků k potřebné redukci v katalyzátoru pro reakci s oxidem dusnatým. Katalyzátor, který má funkci obou těchto procesů se říká třicestný katalyzátor (TWC – Three Way Catalyst). Někdy je nazýván oxidačně-redukční katalyzátor. V názvu jsou obsaženy oba procesy snižování emisí spalovacích motorů. [1][14]

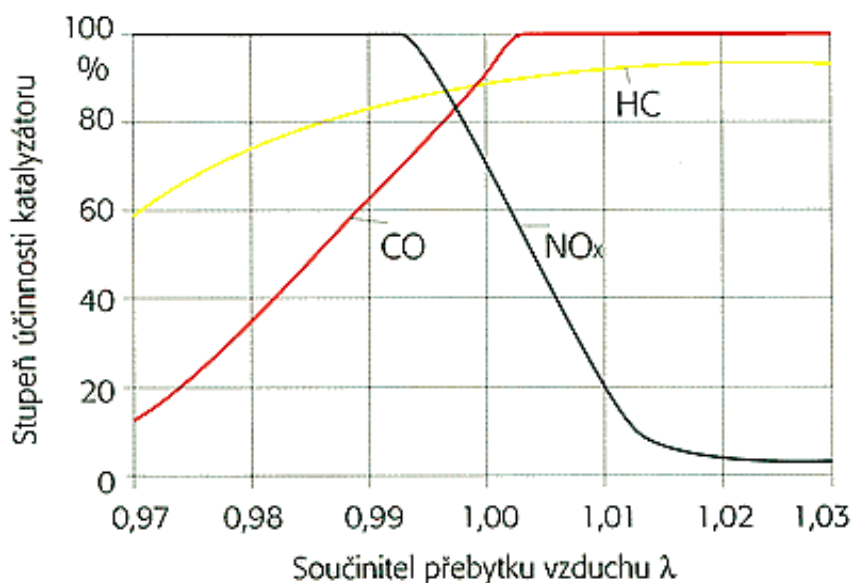
Pokud má v katalyzátoru dojít ke snížení všech tří složek škodlivin oxidací a redukcí, je potřeba aby směs se blížila složením, které odpovídá přebytku vzduchu $\lambda = 1$. Přesně v tomto složení obsahují výfukové plyny dostatek složek jak pro oxidaci, tak pro redukci.

Aby tento katalyzátor co nejlépe pracoval je před něj zařazena lambda sonda, která měří množství kyslíku ve výfukových plynech a podle toho řídicí jednotka upravuje směs. Možnosti lambda sondy jsou buď skoková nebo širokopásmová. Takto pracující systém se nazývá řízený třicestný katalyzátor, i když nemá žádné řízení ani cesty. Obrázek 10 ukazuje účinnost katalyzátoru v závislosti na bohatosti směsi. [1]

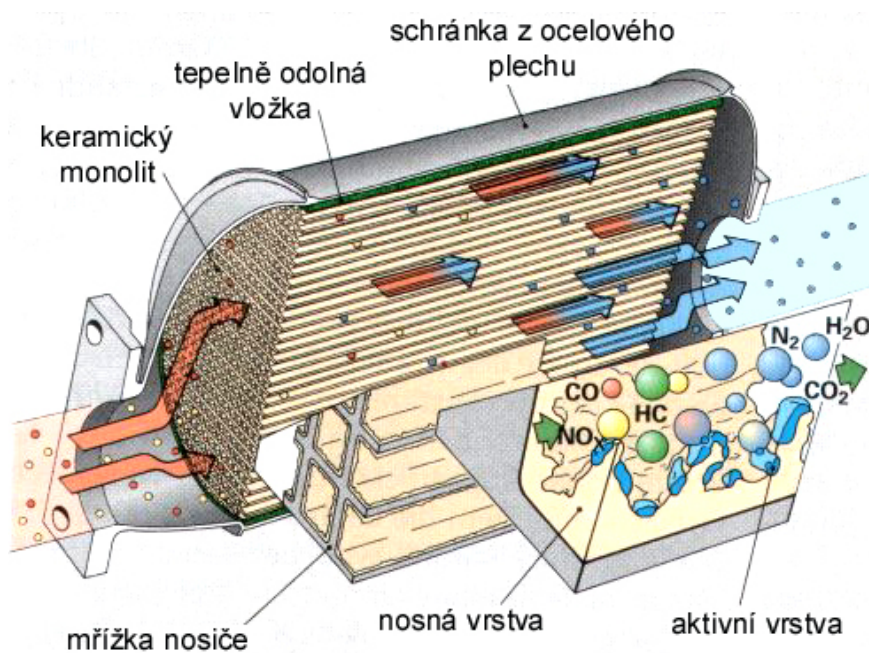
Katalyzátor není žádný filtr, který zachycuje nečistoty ze spalin, ale působí svou přítomností ve výfukovém systému. Skládá se ze slabých vrstviček drahých kovů, jako jsou platina, paladium a rhodium, nanesené na mřížce katalyzátoru, které vyvolávají a urychlují reakce produktů nedokonalého hoření a jejich rozklad na méně škodlivé látky. Složení

katalyzátoru můžeme vidět na obrázku 11. Ideální pracovní teplota katalyzátoru je 250-800 °C. Dokud se nedosáhne teploty 250 °C je katalyzátor neúčinný, což trvá přibližně 30-90 s od startu motoru. Pokud je teplota nedostačující (do 600 °C), katalyzátoru se silně zanáší jeho aktivní plochy s pomalým termický stárnutím. Naopak při vyšších teplotách (600-800 °C) se snižuje zanášení, ale naopak se zvyšuje termické stárnutí. V městském provozu je katalyzátor méně účinný v důsledku stylu jízdy start-stop. [1] [14]

Obrázek 10 Závislost účinnosti katalyzátoru na součiniteli přebytku vzduchu[1]



Obrázek 11 Řez třicestným katalyzátorem výfukových plynů [1]



Pro motory s přímým vstřikováním, které mají problémy s tvorbou NO_x , je potřeba použít sběrný nebo zásobníkový katalyzátor. Při spalování vrstvené směsi vznikají velké emise NO_x , které běžný katalyzátor nedokáže odstranit. Je zařazen před normální třicestný katalyzátor v motoru, který pracuje v režimu $\lambda = 1$. Při provozu s přebytkem vzduchu ukládá s pomocí oxidu baria na jejich povrchu oxidy dusíku ve formě barium nitrátů. Ke své omezené kapacitě se musí regenerovat pravidelně, a to v intervalech 30-60 s. Řídící jednotka na základě čidla NO_x přepne režim na 1-2 s na režim s bohatou směsí. Stoupne produkce CO, které reaguje s oxidy dusíku v katalyzátoru. [1]

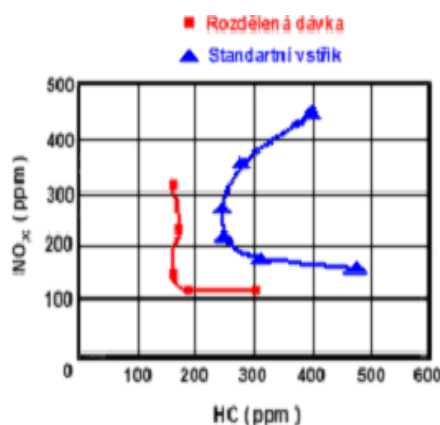
5.2 Opatření u vznětových motorů

Při přípravě směsi je nejdůležitějším aspektem optimální návrh soustavy motoru s vytvořením řízeného pohybu náplně válce. Jeho důležitost se umocňuje s klesající energií vstřiku paliva do válce, menším počtem vstřikovacích bodů a u atmosférických motorů (v dnešní době se už vznětové atmosférické motory téměř nevyrábějí) kde je nižší rychlost nátoky vzduchu do válce. Cílem je za co nejkratší čas optimálně promísit palivo se vzduchem ve válci a ideální průběh spalování. V případě přeplňovaných motorů záleží na stupni přeplnění a obvykle již bývá mezichladič stlačeného vzduchu, který také ovlivňuje plnění. [1]

5.2.1 Opatření u motoru

Velký vliv na emise NO_x a HC má tvorba směsi. Na obrázku 12 je vidět dávkování paliva u motoru s přímým vstřikem. Výsledek byl naměřen na jednoválcovém motoru při volnoběhu s otáčkami $n = 800 \text{ min}^{-1}$. Je srovnán standardní vstřik a rozdělená dávka paliva při úhlovém odstupu 5° otočení klikového hřídele mezi první a druhou dávkou paliva. Za uvedených podmínek se u rozdělené dávky snížili emise NO_x i HC. [1]

Obrázek 12 Emise NO_x a HC pro standardní a rozdělenou dávku [1]



Pro snížení NO_x se u vznětových motorů nedá využívat řízený třicestný katalyzátor, proto se používá nejvíc vnější recirkulace výfukových plynů pomocí EGR ventilu. Systém recirkulace zde funguje podobně jako u zážehových motorů, který byl popsán výše. U moderních vznětových motorů se pro ovládání recirkulace výfukových plynů používá širokopásmová lambda sonda, která data odesílá do řídicí jednotky a ta vyhodnocuje, zda má zvýšit recirkulaci, či snížit, dle množství kyslíku ve výfukových plynech. Zároveň ovlivňuje plnění, tlak a okamžik vstřiku paliva. Tyto parametry zásadně ovlivňují emise vznětových motorů. Další vliv na emise má před-vstřik paliva, který snižuje emise NO_x . Avšak před vstřikem stoupá spotřeba, kouřivost a produkce CO. Přepřehované motory tento problém mohou řešit mezichladičem stlačeného vzduchu a tím sníží produkci NO_x . [1] [12]

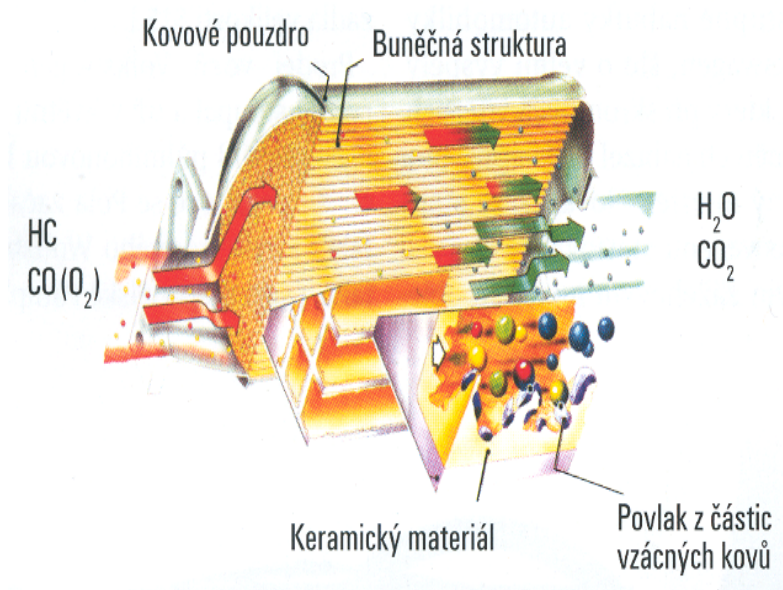
5.2.2 Opatření za motorem

Protože vznětové motory pracují s přebytkem vzduchu nelze používat redukční katalyzátor, ale pouze oxidační, pro oxidaci oxidu uhelnatého (CO) a nespálených uhlovodíků (HC). Dále mají vznětové motory potíže s tvorbou pevných částic (PM), které lze redukovat pomocí speciálních filtrů ve výfukovém potrubí. Tyto filtry jsou filtry pevných částic někdy označovány jako DPF. Dnes již v automobilech je využíváno selektivní katalytické redukce pro snížení emisí NO_x . Zde se využívá externí médium zvané Adblue což je amonia nebo močovina. [1]

Oxidační katalyzátor

Stejně jako u zážehových motorů je oxidační katalyzátor složený z drahých kovů (Platina, Paladium), které vyvolávají reakci nepříznivých produktů hoření v emisích s kyslíkem. Aby se zaručila co největší účinnost je potřeba co největší plocha nanesená drahými kovy. Umožňuje to katalyzátorový nosič, což je keramický monolit, nebo kovový článek s kanálky, cca 60 na cm^2 . Plocha využitá pro pokovení by pokryla téměř celé fotbalové hřiště. Jeho schéma zobrazeno na obrázku 13.

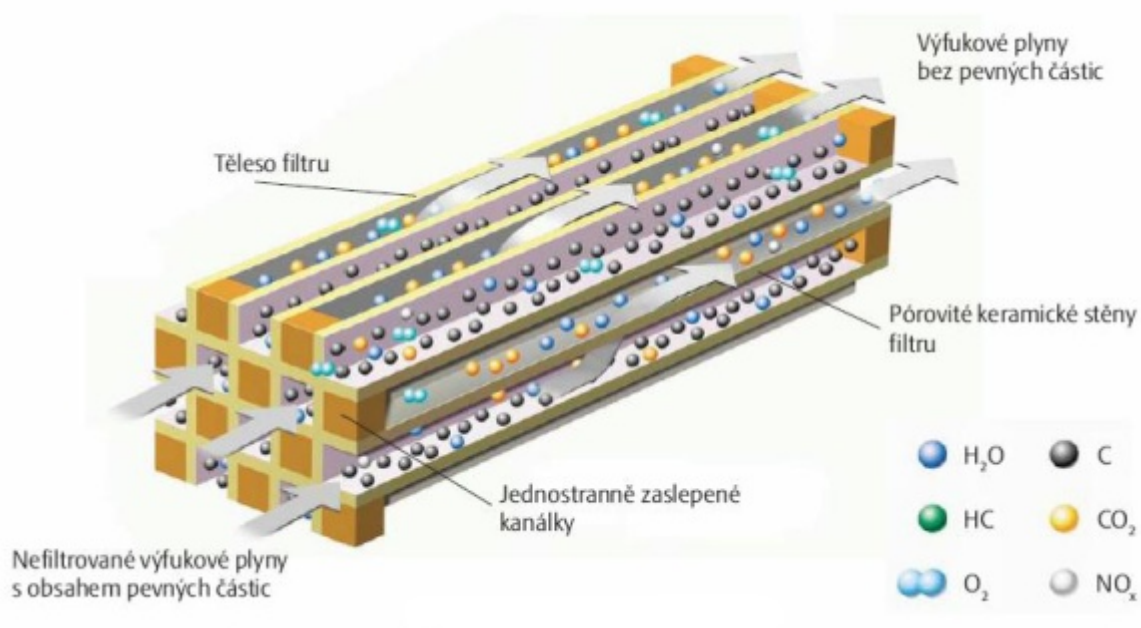
Obrázek 13 Oxidační katalyzátor [1]



Filtr pevných částic (DPF)

Filtr pevných částic (DPF – diesel particulate filter) je hlavní členem při snižování emisí pevných částic do ovzduší. Je umístěný za oxidačním katalyzátorem. Snižuje emise PM až o 95 %. Má porézní strukturu tvořenou oxidem křemičitým, která mechanicky zachycuje pevné částice uhlíku při průchodu DPF. Nespálené částice uhlíku jsou zachytávány polo průchodnými kanálky, jak je možné vidět na obrázku 14.

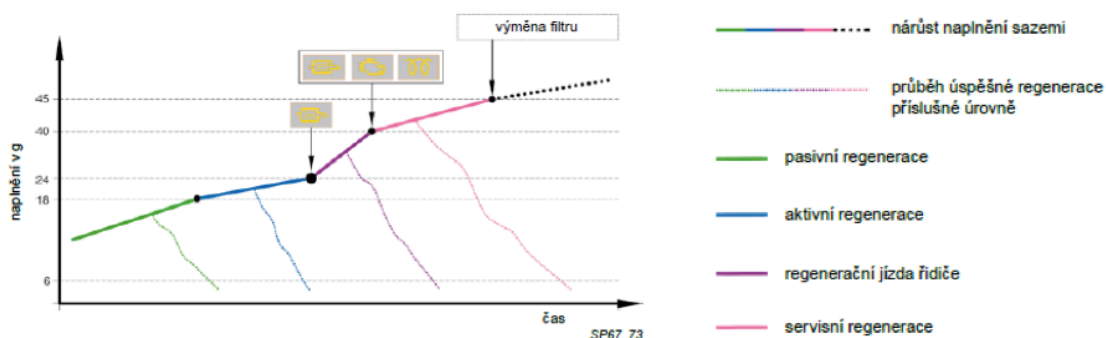
Obrázek 14 Polo průchodné kanálky v DPF [15]



Díky zachytávání pevných částic v DPF je potřeba provádět regeneraci v podobě vypalování. Čím více se zachytí PM ve filtru, tím se snižuje jeho účinnost. Vypalování probíhá ve chvíli, kdy teplota výfukových plynů přesáhne 550 °C. Tato teplota výfukových plynů není běžná, a tak je potřeba ji nějak pomoci. Dělá se to ve dvou fázích vstřikování paliva systémem Common rail. Dodatečné vstříknutí paliva při pohybu pístu do horní úvrti je vstříknuta malá dávka paliva, která zvýší teplotu výfukových plynů až o 200-250 °C. Ve druhé části jsou využity nespálené uhlovodíky vzniklé díky první fázi a to tím, že dohořívají ve filtru pevných částic a tím zvýší teplotu o 100 °C. Taková údržba se provádí ve 4 cyklech. [1] [16]

- **Pasivní regenerace:** Probíhá samovolně, není potřeba vstříkovat dodatečné palivo. Je způsobena jízdou ve vyšších otáčkách motoru a vyššího zatížení, například jízdou do kopce. Teplota výfukových plynů stoupne na teplotu 350-500 °C. Díky této teplotě je umožněno vypálení uhlíkových částic uvnitř DPF.
- **Aktivní regenerace:** Probíhá v intervalech 300-1000 km a je vyvolaná absencí pasivní regenerace a potřebou vypálení DPF. Tlakové snímače před a za DPF poznají, že filtr je zanesen a je potřeba ho zregenerovat. Teplota výfukových plynů je uměle navýšena na 550-600 °C, a to buď výše popsáním dostřikem paliva, vyšší dávkou paliva, anebo speciálním dávkovacím zařízením paliva ve výfukovém potrubí.
- **Regenerační jízda řidiče:** Dochází k ní z důvodu absence jak pasivní, tak aktivní regenerace DPF. Rozsvítí se kontrolka filtru což řidiči signalizuje změnu jízdního stylu na styl jízdy pod zatížením motoru. Stává se to často pokud vozidlo je využíváno pro městský provoz.
- **Servisní regenerace:** Poslední řešení v případě, že nedošlo ani k regenerační jízdě. Rozsvítí se kontrolka filtru a žhavení a kontrolky MIL. Signalizuje tím nutnost servisní regenerace, která je velmi časově náročná.

Obrázek 15 Regenerační úrovně motoru 2,0 TDI se systémem vstřikování paliva Common rail [15]



Závěr z regenerací dle grafu zobrazeném na obrázku 15 lze uvést, že čím později je regenerace DPF provedena, tím je časově náročnější.

Selektivní katalytická redukce (SCR)

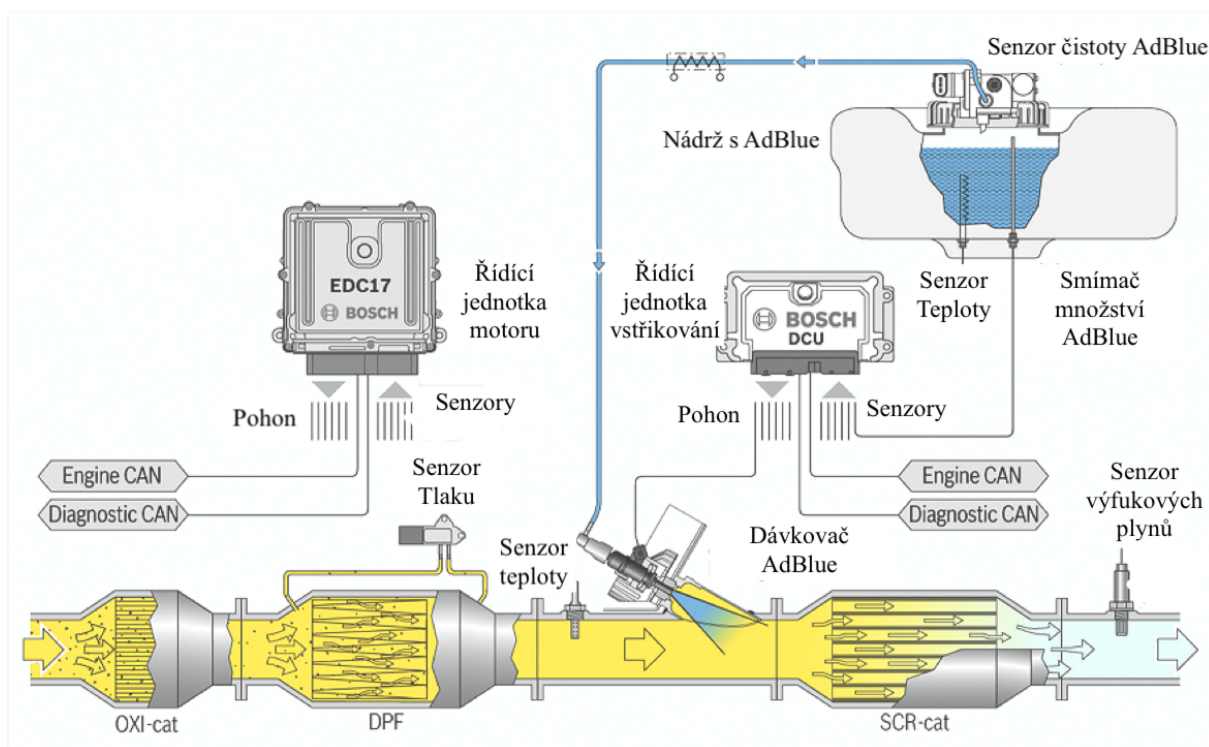
Využívána na snížení emisí NO_x , a to na principu vstříknutí reakční látky nazývané Adblue. Látka se vstříkuje před SCR, kde se postupně oxidy dusíku postupně redukují amoniakem na dusík a vodní páry.

Reakce v SCR katalyzátoru:



Adblue je externí medium, které je v dnešní době standardně dáváno do vznětových motorů z důvodu postupně zpřísnujících se emisních limitů. Načerpát se dá na čerpací stanici, má oddělenou nádrž. Emise NO_x snižuje až o 85 %. Momentálně se jedná o nejúčinnější technologii na snížení emisí NO_x u vznětových motorů. Dlouho byla využívána u nákladních automobilů, avšak nyní je zaváděna i do osobních vozidel. Schéma motoru se systémem Adblue je vidět na obrázku 16.

Obrázek 16 Schéma snížení emisí vznětového motoru s Oxidačním katalyzátorem, DPF filtrem a SCR katalyzátorem se vstřikováním Adblue [17]



6 Měření pevných částic

Emise pevných částic z motorových vozidel získaly během posledních dvou desetiletí zvýšenou pozornost kvůli jejich pozorovaným hodnotám v okolí a účincím na lidském zdraví. Tyto poznatky vedly k řadě změn v celosvětových emisních předpisech, včetně zavedení přísnějších norem, a to hlavně v zavádění nových vozidel do provozu. Tyto změny vytvořily poptávku po nových nástrojích na sběr a měření pevných částic v reálném čase, zvýšenou citlivost a tím přesnost a jejich použitelnost při měření v provozu. V reakci na tuto problematiku výzkumníci a výrobci vyvinuli řadu nových nástrojů na měření koncentrace aerosolů v emisích spalovacích motorů.

Evropské předpisy stejně jako v USA obsahují legislativu na emise vozidel v provozu. Aby se tyto testy shodovaly je potřeba testovat vozidla v laboratoři z normálního provozu po komunikacích. Nedávno tyto předpisy byly doplněny o měření emisí vozidel přímo v provozu po veřejných komunikacích. Tyto testy vyžadují větší a robustnější techniku měření hmotnosti pevných částic a měření SPN. Z důvodů nevhodného prostředí v reálném provozu po komunikaci, nelze použít citlivé a složité přístroje pro měření pevných částic jako jsou čítače

kondenzovaných částic, ředící tunely a další používané výhradně v laboratořích. Stále jsou potřebné nové nástroje pro měření a revize, nové nástroje pro údržbové zkoušky správné funkce systému a nástroje pro regulaci a snížení emisí pevných částic u moderních vozidel.

6.1 Právní předpisy

Tato část práce se zabývá krátkým shrnutím právních předpisů týkajících se emisí spalovacích motorů v Evropské unii. Vývoj emisních norem v Evropské unii lze vidět rozepsané na obrázku 17 i s podrobným popiskem. Nyní je platná emisní norma EURO VI zavedená v roce 2015, kterou můžeme podrobně rozepsanou vidět na obrázku 19. Předcházející norma EURO V je vidět na obrázku 18.

Aby se držely stále nízké úrovně emisí u vozidel, je potřeba konat pravidelné technické prohlídky na stanicích technické kontroly, ale hlavně na stanicích měření emisí, kde se kontroluje v předem stanovených hodnotách, jaké mají být emisní limit. Tato zkouška běžně zaznamenává opacitu výfukových plynů během zvýšení otáček motoru bez zatížení z volnoběhu na předem stanovené otáčky. V Evropě probíhají diskuze ohledně využití alternativních metod z důvodu nepřesnosti měření u motorů s filtrem pevných částic (DPF), jelikož opacimetry nejsou dostatečně citlivé. [18]

Obrázek 17 Vývoj EURO normy (upraveno - [19])

Rok platnosti/norma		CO [g/km]		NO _x [g/km]		HC + NO _x [g/km]		HC [g/km]	PM [g/km]		PN [počet/km]	
1993	EURO I ^[84]	3,16	3,16	–	–	1,13	1,13	–	0,18			
1996	EURO II ^[83]	2,20	1,00	–	–	0,50	0,70*	–	0,08**			
2000	EURO III ^[86]	2,30	0,64	0,15	0,50	–	0,56	0,20	0,05			
2005	EURO IV ^[87]	1,00	0,50	0,08	0,25	–	0,30	0,10	0,025			
2009	EURO V ^[88]	1,00	0,50	0,06	0,18	–	0,23	0,10	0,005	0,005****	6 × 10 ¹¹	
2015	EURO VI ^[88]	1,00	0,50	0,06	0,08	–	0,17	0,10	0,005	0,005****	6 × 10 ¹¹	6 × 10 ¹¹ ***

ZÁŽEHOVÉ (BENZÍNOVÉ) MOTORY, VZNĚTOVÉ (NAFTOVÉ) MOTORY

- * 0,90 pro motory s přímým vstřikováním paliva
- ** 0,10 pro motory s přímým vstřikováním paliva
- *** 6 × 10¹² / km během prvních tří let od data účinnosti Euro 6
- **** Platí pouze pro vozidla se zážehovými motory s přímým vstřikováním

Obrázek 18 Mezní hodnoty Emisí EURO V [20]

Kategorie	Třída	Referenční hmotnost (RM) (kg)	Mezní hodnoty													
			Hmotnost oxidu uhelnatého (CO)		Celková hmotnost uhlovlodíků (THC)		Hmotnost uhlovlodíků neobsahujících methan (NMHC)		Hmotnost oxidů dusíku (NO _x)		Součet celkové hmotnosti uhlovlodíků a hmotnosti oxidů dusíku (THC + NO _x)		Hmotnost částic (PM)		Počet částic (P)	
			L ₁ (mg/km)		L ₂ (mg/km)		L ₃ (mg/km)		L ₄ (mg/km)		L ₂ + L ₄ (mg/km)		L ₅ (mg/km)		L ₆ (#/km)	
			PI	CI	PI	CI	PI	CI	PI	CI	PI	CI	PI (P)	CI	PI	CI
M	—	Všechny	1 000	500	100	—	68	—	60	180	—	230	5,0	5,0		
N ₁	I	RM ≤ 1 305	1 000	500	100	—	68	—	60	180	—	230	5,0	5,0		
	II	1 305 < RM ≤ 1 760	1 810	630	130	—	90	—	75	235	—	295	5,0	5,0		
	III	1 760 < RM	2 270	740	160	—	108	—	82	280	—	350	5,0	5,0		
N ₂			2 270	740	160	—	108	—	82	280	—	350	5,0	5,0		

Klíč: PI = zážehový motor, CI = vznětový motor

Obrázek 19 Mezní hodnoty emisí EURO VI [20]

Kategorie	Třída	Referenční hmotnost (RM) (kg)	Mezní hodnoty													
			Hmotnost oxidu uhelnatého (CO)		Celková hmotnost uhlovlodíků (THC)		Hmotnost uhlovlodíků neobsahujících methan (NMHC)		Hmotnost oxidů dusíku (NO _x)		Součet celkové hmotnosti uhlovlodíků a hmotnosti oxidů dusíku (THC + NO _x)		Hmotnost částic (PM)		Počet částic (P)	
			L ₁ (mg/km)		L ₂ (mg/km)		L ₃ (mg/km)		L ₄ (mg/km)		L ₂ + L ₄ (mg/km)		L ₅ (mg/km)		L ₆ (#/km)	
			PI	CI	PI	CI	PI	CI	PI	CI	PI	CI	PI (P)	CI	PI	CI
M	—	Všechny	1 000	500	100	—	68	—	60	80	—	170	5,0	5,0		
N ₁	I	RM ≤ 1 305	1 000	500	100	—	68	—	60	80	—	170	5,0	5,0		
	II	1 305 < RM ≤ 1 760	1 810	630	130	—	90	—	75	105	—	195	5,0	5,0		
	III	1 760 < RM	2 270	740	160	—	108	—	82	125	—	215	5,0	5,0		
N ₂			2 270	740	160	—	108	—	82	125	—	215	5,0	5,0		

Legenda: PI = zážehový motor, CI = vznětový motor

6.2 Přístroje na měření

Pro měření výfukových aerosolů se používá řada přístrojů založených na různých principech měření. Základní informace o těchto přístrojích lze nalézt v odborných publikacích. Tato práce se však zaměřuje na přístroje využitelné v současných a nadcházejících podmínkách předpisů pro aerosolové výfukové plyny. Krátký přehled metod měření je vidět na obrázku 20.

Obrázek 20 Metody a přístroje pro měření PM (přeloženo - [18])

Princip metody	Název metody	Vlastnost	Informace v reálném čase	Informace o velikosti	
<i>Gravimetrická metoda</i>					
Vážení filtru	PM*	m	Ne	NE	
<i>Analýza chemické skupiny</i>					
Rozpuštění	Soxhletova extrakce	PM=SOL+SOF+SUL	Ne	Ne	
Tepelné odpařování	Teplotní/optická*	PM=EC+OC	Ne	Ne	
	TGA	PM=SUL+VF+EC+Ash	Ne	Ne	
Hmotnostní spektrometrie	Aerosolová hmotnostní spektrometrie	m	Ano	Ano	
<i>Optické metody</i>					
Rozptyl	Rozptyl fotometru	m (kouřivost)	Ano	Ne	
	OPC (Počítadlo optických částic)	N	Ano	Ano	
	CPC* (koncentrační čítače částic)	N	Ano	Ne	
Absorpce	Spotmetr* (Odraz)	množství kouře na filtru	Ne	Ne	
	Aethalometr	m (BC)	Ano	Ne	
	PASS* (Fotoakustický senzor sazi)	m (BC)	Ano	Ne	
	LI* (laserové záření)	m (BC)	Ano	Ne	
Zánik	Opacimetr*	Opacita	Ano	Ne	
<i>Metody mikrobalance</i>					
Mikrobalance	TEOM (kvantitativní mikrobalance)	m	Ano, kumulativní	Ne	
	QCM (Mikrobalance z křemeného křišťálu)	m	Ano, kumulativní	Ne	
<i>Metody založené na elektrickém náboji</i>					
Elektrická korona	Difúzní náboj	S (aktivní)	Ano	Ne	
Ultrafialové světlo	Fotoelektrický senzor	S (Fotoelektrický)	Ano	Ne	
<i>Metody měření rozměrů</i>					
Mikroskopická	Mikroskop	N, S	Ne	Ano	
Impakt	Impaktor	m	Ne	Ano	
Difúze	Difúzní baterie	N	Ano	Ano	
Náboj	DMA (Analyzátor diferenciální mobility)	N	Ne	Ano	
Náboj + klasifikace + počítání	SMPS* (Mobilní skenování pevných částic)	N	Ne	Ano	
	CMPA (Odstředivé měření hmotnosti částic)	m	Ne	Ano	
	DMS (Spektrometr diferenciální mobility),				
	EEPS* (Měření velikosti částic výfukových plynů)	N	Ano	Ano	
	FIMS (Integrovaný mobilní rychlý spektrometr)	N	Ano	Ano	
	ELPI (Koncepte elektrického nízkotlakého nárazu), DMM*(Dekati hmotnostní monitor)	N, m	Ano	Ano	
	EDB	N	Ano	Ano	

*Obvykle používané metody v automobilovém průmyslu
m=hmotnost ; N=počet ; S=povrch ; PM=Pevné částice ; BC=černý uhlík

6.2.1 Gravimetrická metoda

Zabývá se měřením hmotnosti pevných částic (PM). Hmotnost se určuje sběrem částic na filtr po zředění v tunelu CVS nebo ředidlem s částečným průtokem. Velikost emisí se poté měří zvážením filtru před a po zkoušce. Filtr na sebe nabaluje veškeré frakce velikosti částic, pokud neexistuje cyklon nebo impaktor, který odstraní větší částice z filtru. Tato metoda také poskytuje definici, co je pevná částice, protože hmotnost odebraného materiálu z filtru po zředění má teplotu <52 °C.

Obvykle jsou filtry vyrobeny ze skleněných vláken s mezivrstvami (například Polytetrafluoroethylenový PTFE), které chrání povrch před chemickými reakcemi. V USA je předpisy doporučováno použití nejnovějších PTFE filtry. Výsledky vážení filtrů jsou ovlivněny

adsorpci výparů na substrátech a reakcemi mezi shromážděnými (amoniovými) částicemi a substráty. [21] Každá manipulace s filtrem hraje důležitou roli, díky které může docházet ke ztrátě materiálu, a to obzvláště u křemencových filtrů. Tento problém může být až v řádech 20 μ g a mohou záviset na množství nashromážděných pevných částic na filtru. [22] Kondicionování filtru v místnosti tomu určené může také váhu ovlivnit o několik μ g. Z tohoto důvodu jsou filtry upravovány za předem regulované teploty a relativní vlhkosti. Tlak je zohledněn v korekci vztlaku. Aby nedocházelo k elektrostatickým účinkům nabitých částic a manipulací filtru jsou neutralizovány bezprostředně před jejich umístěním na váhu. [23]

U moderních vozidel s mnoha opatřeními za motorem pro úpravu emisí jako jsou například filtry pevných částic (DPF) dosahuje Gravimetrická metoda měření pevných částic svých limitů. Filtr sám o sobě váží 150 mg, zatímco hmotnost naměřených pevných částic shromážděných na filtru ve vozidlech vybavených filtrem pevných částic může dosáhnout až 10 μ g což je <0,1 % hmotnosti filtru. Při nejnižších úrovních emisí mohou vlivy popsané výše znamenat až 90 % zaznamenané změny hmotnosti. Z důvodu nedostatečné citlivosti Gravimetrické metody měření bylo zahájeno zkoumání alternativních metod měření pevných částic. [18]

6.2.2 Analýza chemické skupiny

Předpisy limitující tvorbu pevných částic nijak neupřesňují chemické složení PM. Jejich provádění je pouze pro výzkumné účely a poskytují informace pro následné studie. Analýza se provádí na vzorcích odebraných z filtru. Rozlišujeme dvě základní metody separace chemických druhů: Tepelné odpařování a rozpouštění (extrakce rozpouštědlem).

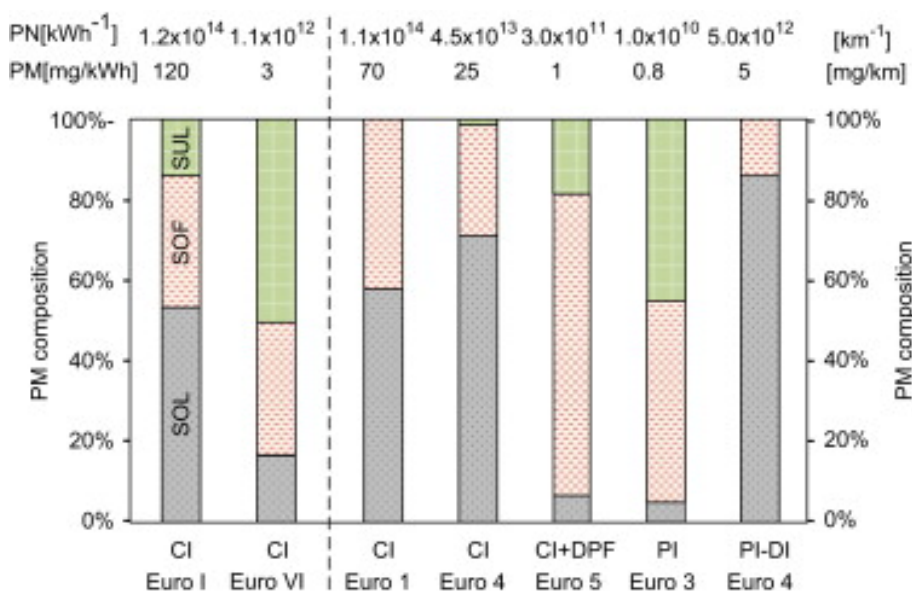
První postup, který se skládá z chemické charakterizace aerosolovou hmotnostní spektrometrií v reálném čase, zaznamenal v posledních 20 letech důležitý pokrok. Pomocí této metody lze analyzovat jednotlivé částice nebo sbírku částic s časovým rozlišením v sekundách anebo i méně.

Druhý postup založený na extrakci ložiska částice pomocí organického rozpouštědla a vodou, čímž se odstraní organické a anorganické frakce. V druhém případě se výfukové emise pevných částic shromáždí na křemencový filtr a následně analyzuje tepelnou desorpcí spojenou s chemickou analýzou snížení hmotnosti nebo v plynné fázi. Podrobně se těmito metodám budeme věnovat v dalších částech práce. [24]

6.2.2.1 Rozpuštění (extrakce soxhlet)

Tradiční analýza výfukových plynů motorových vozidel se provádí sběrem částic z filtru a následnou extrakcí pomocí rozpouštědla (například dichlormethanem) a plynovou analýzou chromatografií/hmotnostní spektrometrií (GS/MS). [25] Toto je charakteristika toho, co se nazývá Rozpustná organická frakce (SOF z anglického: Soluble Organic Fraction). Po odpaření rozpouštědla se může hmotnost SOF stanovit odvážením zbytku. Obvykle se rozpouštědlo částečně odpaří, aby koncentrace SOF pro GC/MS analýzu pro analýzu polyaromatických uhlovodíků (PAH), nitro-PAH, hopanů, steranů a plného seznamu dalších sloučenin. Extrakce ethanolem (nebo izopropanolem) – vodou může určit obsah síranu (SUL). Alternativně může být stanovena iontovou chromatografií. Filtr může být vážen znovu a rozdíl váhy oproti původnímu vážení udává hmotnost PM (SOL). Nakonec může být zbylá látka analyzována metodami, jako je rentgenová fluorescence dispergovatelná energií a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou pro elementární složení. Takovéto komplexní analýzy PM jsou velmi nákladné a časově náročné, z tohoto důvodu se používají výhradně pro akademické účely z hlediska výzkumu. [18]

Obrázek 21 Typické složení emisí PM při různých emisních normách [18]



Pro typické složení emisí při různých emisních normách pro těžká nákladní vozidla popsaná římskými číslicemi a lehká nákladní vozidla popsaná arabskými číslicemi je použit obrázek 21. CI=Přepřehovaný motor (Diesel), PI=atmosférický motor (Benzínový), DPF=Filtr pevných částic, DI=přímé vstřikování. Typická hmotnost PM je zde uvedena pro oba typy vozidel. Pro těžká (kWh⁻¹) a lehká (km⁻¹) [26]

6.2.2.2 Tepelná/optická analýza

Tepelná/optická analýza se provádí ve dvou krocích. V prvním kroku se zahřeje vzorek v inertní atmosféře, typicky až na 600 °C, až k odpaření organického materiálu, který se následně oxiduje a detekuje jako CO₂ nebo se převede na metan (CH₄) pro detekci ionizace plamenem (FID). Měřený uhlík v tomto kroku je označen jako organický uhlík (OC). V druhém kroku je zaváděn ke zbývajícím vzorku kyslík a zahřívá se na mnohem vyšší teploty až na teplotu 900 °C. Zde naměřený uhlík je označen jako elementární uhlík (EC).

V tomto procesu může organický uhlík v atmosféře bez kyslíku charakterizovat a být chybně detekován jako elementární uhlík. Konečně, některé elementární uhliky mohou být počítány jako organické kvůli aktivitě katalytických nebo oxidačních druhů adsorbovaných v pevných částicích. Z toho důvodu není rozdělení mezi elementárním a organickým uhlíkem touto metodou přesné. Mohou být použity různé protokoly pro měření z hlediska rychlosti ohřevu a oxidační teploty, jakož i metody optické korekce pro náboj. Rozdělení EC/OC je funkčně definováno, pokud se jedná o tepelnou/optickou analýzu. [18]

Organický uhlík stanovený touto metodou je pouze částí celkové organické hmoty (OM), která obsahuje další prvky, jako je vodík (H), kyslík (O), dusík (N) a síra (S). Předpokládá se, že poměr OM/OC je po desetiletí 1,2-1,4 na základě vzorků z okolního prostředí. [27] Pozdější studie však naznačují, že poměr 1,4 je vhodný pouze pro městské aerosoly, ale vyšší hodnoty 1,9 a někdy i více, jsou přesnější pro aerosoly starší nebo byly ovlivněny kouřem ze spalování dřeva. Čerstvý výfukový plyn obsahuje primárně neoxygenované uhlovodíky, takže OM je asi 1,15 krát OC předpokládající průměrný poměr H/C 1,85. [28]

Komerční přístroj pro termochemickou analýzu pevných částic ve vzorcích vozidel rozšiřuje měření OC a EC také o detekci sulfátů. Toho je dosaženo redukcí sulfátů na SO₂, který je pak detekován NDIR detektorem. Současně se vyvíjí tepelný/optický elementární analyzátor, který současně měří více složek: uhlík, vodík, dusík, síru a kyslík ze vzorků filtru. [29] [30]

6.2.2.3 Aerosolová hmotnostní spektrometrie

Analýza pevných částic aerosolovou hmotnostní spektrometrií zaznamenala značný vývoj za posledních pár let. Podrobně se tím zabývají různé celosvětové články. V tomto případě jsou jednotlivé částice detekovány, rozmístěny, odpařovány a ionizovány a výsledné

ionty jsou analyzovány z hlediska hmoty, nebo jsou částice shromažďovány na substrátu ve vakuu, zahřívány k desorbování semi-volatilních druhů a ionizovány působením elektronů. [31] Přístup k jednotlivým částicím má výhody, že může v zásadě poskytnout úplné chemické složení na částice. To umožňuje rozlišovat aerosoly uvnitř i vně smíchané dohromady. Za nevýhodu by se dalo považovat obtížnost při kvantifikaci kompozice, protože ionizační účinnost je závislost na velikosti a složení. Naopak výhodou u druhého postupu je, že ionizační účinek elektronů umožňuje použití standartních hmotových spektrálních databází pro identifikaci a kvantifikaci chemických druhů. Nevýhodou toho postupu však je, že se detekuje pouze polopevné látky a žáruvzdorné složky. Nedávné zavedení schématu založeného na laseru je slibné pro odpařování i nerefrakčních složek. [18] [32]

Tyto přístroje detekují s dobrou účinností částice větší než 100-200 nm. Nejmenší měřitelná velikost komerčními přístroji je ve vakuu v aerodynamickém průměru asi 30 nm. Modifikované systémy aerodynamických čoček byly použity pro laboratorně generovaných částic do velikosti 3 nm. [33] Dnes je nejnáročnější součástí analýzy ultra jemných částic při určování organických sloučenin. Veliká fragmentace těžkou ionizací způsobuje ztráty původní molekulární stopy, naproti tomu měkká ionizace je citlivá pouze na omezené selektivní chemické skupiny. Přítomnost mnoha podobných a reaktivních organických sloučenin v částicích také komplikuje interpretaci dat. [18]

6.2.3 Optické metody

V metodách optické detekce slouží interakce aerosolových částic s dopadajícím světlem jako základ pro měření koncentrace částic v reálném čase. Částice aerosolu osvětlené paprskem světla jej znovu označí ve všech směrech (rozptyl) a současně přeměňují jeho část na jiné formy energie (absorpce). Když sečteme rozptyl a absorpci dostaneme zánik. Podrobněji je o této problematice hovořeno v literatuře (např. Moosmüller a kol., 2009). Zde jsou popsány pouze základy měření výfukových plynů. [34]

6.2.3.1 Rozptyl světla

Interakce částic světla včetně rozptylu světla jsou velmi dobře prostudovaná odvětví. Rozptyl světla má velké uplatnění v měření velikosti částic a měření koncentrace, například měření sazí v plamenu. Spolu s přenosovou elektronovou mikroskopií byl klíčovým nástrojem pro studium morfologie saze. [35] Vzor a intenzita rozptylu světla silně závisí na poměru velikosti částic k vlnové délce dopadajícího světla. Pro sférické částice to může být vyjádřeno

parametrem $x = 2\pi\alpha / \lambda$, kde α je poloměr sférické částice a λ je vlnová délka. U velmi malých částic ve srovnání s vlnovou délkou ($x \ll 1$) působí částice jako dipoly, proto je rozptyl symetrický v dopředném a zpětném směru a intenzita rozptylu je nezávislá na tvaru částic. Toto definuje režim Rayleighova rozptylu. [35]

Komerčně dostupné přístroje se tu objevovaly už někdy v polovině 20. století. Pro praktické využití se tu vyskytují dva druhy nástrojů. Rozptyl světla jednotlivými částicemi a rozptyl světla souborem částic. Nejběžnějším přístrojem první kategorie je optický čítač částic (OPC). Speciální kategorie je čítač částic kondenzace (CPC), kde částice rostou kondenzací do opticky zjistitelných velikostí. Druhá kategorie zahrnuje rozptyl fotometrů, které měří intenzitu rozptýleného světla v jednom nebo více úhlech.

Rozptýlený fotometr

Rozptýlené světelné fotometry měří kombinované světlo rozptýlené ze všech přítomných částic v optickém snímacím objemu typicky pod úhlem se středem v 90° , 45° nebo méně než 30° . Většina komerčních přístrojů pro měření rozptylu světla používá viditelné světlo, například ~ 600 nm. Části výfukových plynů motoru obecně spadají do rozsahu 30-300 nm, proto jsou blízko Rayleighova rozptylu. Přístroje na měření rozptylu světla mají dostatečnou citlivost k detekci emisí částic i z vozidel, která produkují velmi málo emisí částic. Ale jejich reakce je ovlivněna velkými částicemi, díky tomu jsou silně závislé na distribuci velikosti částic. Odezvu přístroje na hmotnost částic lze kalibrovat, ale je citlivá na odchylky velikosti a složení částic od velikosti kalibračního aerosolu. Srovnání fotometrů s hmotností pevných částic může poskytnout rozdíly od 0,8 do 1,7 pro stejné vozidlo, anebo dokonce vyšší u vozidel vybavených filtrem pevných částic (DPF). Díky této odchylce, která je významná přístroje na založené na měření rozptylu nezaznamenaly širší využití při měření výfukových plynů motoru. Také jsou tyto měřidla necitlivé pro měření částic nukleačního módu. [18]

Díky nedávným zlepšením v přístupu k rozptylu byla zaznamenána při měření spalování pevných částic. Paralelní měření u dvou nebo více individuálních úhlů a/nebo vlnových délek polarizovaného nebo depolarizovaného světla umožňuje výpočet střední velikosti a odhadu hmotnosti teoretickými modely, jako je teorie Mie [36] nebo fraktální agregátní teorie. [37] Na základě těchto značných vylepšení byly nástroje pro měření rozptylu světla navrženy jako nástupce měření opacity pomocí opacimetru na program inspekcí/údržby. [38]

Počítadlo optických částic (OPC)

OPC metoda je podobná metodě měření pomocí fotometrů. Hlavní rozdíl je v tom, že OPC opticky snímá objem, tvořený průsečíkem zaměřeného světelného paprsku s úzkým paprskem částic, který je mnohem menší, takže je současně osvětlena pouze jedna částice. Rozptýlené světlo je detekováno fotoelektrickým detektorem jako elektrický puls. Velikost částic se stanoví z výšky impulsu pomocí kalibrační křivky, která se obvykle získá z měření sférických částic o známé velikosti a složení. Výška pulsu závisí na vlastnostech částic (velikosti, indexu lomu a morfologie). Nižší mezní velikost detekce (>100 nm) je nad typickou střední velikostí aerosolů výfuku motoru. Pro dostatečně velké částice, které mají být detekovány, jsou OPC schopny měřit koncentraci až na 10^3 cm^{-3} , než se náhodná chyba stane příliš velkou. Nevýhodou OPC je to, že nejistota indexu lomu často vede k významné variabilitě odvozených rozměrů velikosti, i pro ideální případ homogenních sférických aerosolových částic. Informace o tvaru částic lze odvodit měřením stupně symetrie pomocí tří fotodetektorů umístěných kolem optické osy elektricky nezávislých částic. [39] [40]

Koncentrační čítače částic (CPC)

CPC používají rozptyl světla k počítání částic po jejich růstu na velikost mikronů. Tři typy CPC, v závislosti na způsobu, který se používá k dosažení přesycení a růstu částic, využívají buď adiabatickou expanzi aerosolové páry nebo vodivé chlazení nebo míchání chladného a teplého vzduchu. [18]

Nedávno byly zavedeny CPC založené na vodě, ale v automobilovém průmyslu se nepoužívají kvůli hydrofobní povaze sazí po průchodu těkavým čistícím prostředkem. Typy míchání CPC dosahují kondenzace turbulentním mícháním studeného aerosolového toku s horkým průtokem nasyceným párou pracovní tekutiny. Ačkoli bylo zaznamenáno pouze omezené použití toho druhu CPC, míchání typů CPC může poskytnout rychlou odezvu, flexibilní průtok a vysokou detekční účinnost velmi malých částic. [41]

Jeden nedávny projekt prokázal, že horké CPC pracuje při teplotách ~ 200 °C, takže těkavé druhy nebudou kondenzovat. Kombinace tepelného systému předběžné úpravy (VPR) a CPC v jednom nástroji by mohla významně snížit velikost nástrojů SPN. [42]

6.2.3.2 Absorpce světla

BC silně absorbuje světlo a z tohoto důvodu je pozitivním činitelem působícím při radiaci, který přispívá ke změně klimatu. Z tohoto důvodu byl rozsáhle prozkoumán ve studiích atmosféry. Nejobvyklejšími technikami pro měření absorpce aerosolu jsou:

- Rozdílová metoda, při níž je absorpce odvozena z rozdílu mezi zánikem a rozptylem
- Metodami založenými na filtrech, které měří útlum světla na filtrech pro sběr pevných částic
- Foto akustickou spektroskopií a laserovou indukovanou žáruvzdorností (LII), která měří BC prostřednictvím tepelných částic, které absorbují světlo.

Spotmetr

Ve spotmeteru (také nazývaném reflektometr a sběr kouře pomocí filtru) se relativní koncentrace sazí získává filtrací výfuku papírovým filtrem a zaznamenává se poměr mezi světlem odraženým touto exponovanou skvrnou a neexponovaným bodem. Definiuje číslo kouře filtru (FSN – Filter smoke number). Vzhledem k tomu, že tato metoda se provádí na filtru sebraných pevných částic, mohou být naměřené vlastnosti odlišné od vlastností částic ve vzduchu. [18]

Jednoduché teoretické popisy navrhovaly, aby FSN koreloval s uhlíkovou frakcí výfukových plynů pevných částic. Jeden model se vztahuje na FSN na reprezentativní hmotnostní poloměr poloměru saze a jiný FSN na útlum světla přes částice podle zákona Lambert-Beer.[43] Experimentálně bylo prokázáno, že FSN úzce souvisí s emisemi BC – černý uhlík, pokud částice obsahují více než 15 % BC. [44] [43] Rozsah těchto studií byl FSN mezi 1 (~ 20 mg / m³) a 6 (~ 600 mg / m³). [18]

Vzhledem k jejich robustnosti byly spotmetry historicky oblíbenými články testování motoru. Detekční limit je okolo 0,002 FSN, což odpovídá koncentraci BC 25 µg / m³. Pro úroveň emisí po DPF mohou být požadovány časy odběru vzorků až 10 minut k získání přiměřené přesnosti. Navíc vztah k hmotě pevných částic je empirický a závisí na obsahu (distribuce velikosti, složení apod.), Takže jejich měření je pouze kvalitativně užitečné pro vývoj směrem k regulačním cílům. [18]

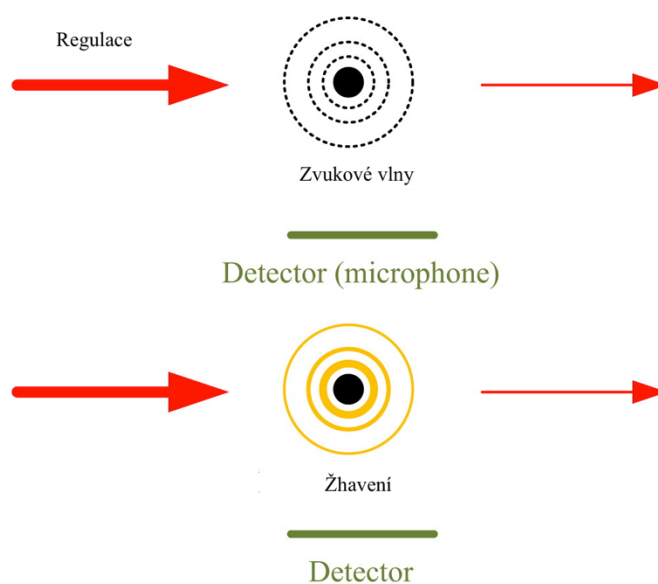
Aethalometr

Aethalometr shromažďuje pevné částice na filmu z křemenného vlákna a měří změnu v přenosu světla (absorpce) jako funkci času při vícenásobných vlnových délkách. [45] Aetalometry jsou tedy přístroje používané pro stanovení koncentrací BC. Konvenční aethalometry mají časové rozlišení několika minut, které je užitečné pro sledování okolního prostředí, ale příliš pomalé při zkouškách s přechodnými emisemi, ačkoli v poslední době byly k dispozici verze s časovým rozlišením 1 až 10 s. Mnoho studií našlo silnou korelaci mezi BC aethalometrem a EC tepelnými metodami.[46] Absolutní hladiny se však mohou lišit o 20-50 % s měřením aethalometrů nižších, což naznačuje, že přesnost aethalometru závisí na původu a fyzikálních a chemických vlastnostech aerosolu. Absorpce založená na filtrování je silně ovlivněna konstrukčním uspořádáním filtračních vláken, které mohou zvýšit absorpci v důsledku rozptýlení filtračním médiem. Může také záviset na vzoru uložení pevných částic, distribuci hmotnosti částic na filtru, úhlovém rozložení rozptýleného světla a změnách morfologie částic. [34] Multifunkční absorpční fotometr (MAAP) je vylepšenou verzí této techniky. [47] Kromě měření průměru umísťuje několik detektorů na měření rozptylu v několika úhlech. Tento přístup snižuje artefakty v důsledku zatížení filtrem a neabsorbujícího rozptylu aerosolu. [18]

Foto akustický senzor sazí (PASS)

Tato metoda je založena na foto akustickém principu. Absorpce světla modulovaného amplitudou periodicky zahřívá částice absorbující světlo ve vzorku aerosolu. Převod tohoto tepla do okolního plynu generuje tlakové vlny (akustické), které jsou zaznamenány mikrofonom, jak je znázorněno na obrázku 22. Ve výfukových plynech jsou saze převládající složkou absorbující světlo s malým příspěvkem z kondenzovaných materiálů. Proto koncentrace sazí měřená PASS je prakticky ekvivalentní BC frakci aerosolu. Účinnost absorpce světla je nezávislá na velikosti částic pro velikosti menší, než je vlnová délka světla. Signál mikrofону je tedy úměrný objemové koncentraci částic absorbujících světlo <300 nm. Je úměrná povrchu pro větší částice (typicky > 300 nm). [18]

Obrázek 22 Princip fungování foto akustického senzoru saze a laseru indukovaného žhavení. [18]



Vlastnosti částic se mohou lišit mezi různými formami sazí, a proto vyžadují kalibrační faktory pro přeměnu objemu na hmotnostní koncentraci. Saze vytvářené jiskrou mají typicky méně než polovinu koncentrace BC jak dieselové saze se stejným obsahem EC. Difuzní plamenové saze dávají podobné výsledky jako saze nafty, ale rozdílný poměr vzduchu a paliva může vést ke změnám koeficientu absorpce sazí. [48] Foto akustickou odezvu může ovlivnit také tloušťka kondenzovaného materiálu. [49] Tvar částic má jen malý vliv na hmotnostní specifickou absorpci. Částice s fraktálním rozměrem <2 , jako jsou čerstvě vytvořené spalovací saze, absorbují přibližně stejnou, ale rozptylují více než koule ekvivalentní hmotnosti. [18]

Přístroje PASS jsou komerčně dostupné a byly aplikovány na výfukové plyny dieselových motorů více než tři desetiletí. Přístroje mají rychlou odezvu s detekčním limitem lepší než $0,00500 \text{ m}^{-1}$ (pro integrační čas 1 s), což odpovídá $5 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$ BC. [18]

Laserové záření

Částice se zahřívají krátkým laserovým impulsem (několik ns) těsně pod teplotou sublimace uhlíku a následný rozpad žhavení se měří pomocí fotonásobiče. Komerční nástroje využívají signál žhavení z jednotlivých částic nebo ze souboru částic. Hodnocení dat je založeno na modelu záření a vyžaduje znalost optických vlastností sazí. Intenzita žhavení a rychlost rozpadu jsou analyzovány tak, aby odvozovaly počet a průměrnou velikost primárních částic a tím i objem sazí. Kondenzované materiály nejsou detekovány, protože se během

zahřívání předčasně odpařují a nepodílejí se na žhavení, ačkoli signál rozptylu před žhavením může být použit k vyhodnocení frakce kondenzovaných materiálů. Účinek popelu není dobře známý, ale je považován za malý, protože tato složka je obecně jen malá část pevných částic motoru. V poslední době byla představena dvoubarevná LII, ve které jsou detekovány žhavicí signály ve dvou vlnových délkách, takže teplota sazí může být odvozena pomocí modelu. [50] [51] [18]

LII byl poprvé použit jako nástroj pro výzkum spalování, ale byl následně rozšířen na měření výfukových plynů. Jedná se o rychlou metodu (10-30 Hz v závislosti na opakování laseru) s vysokou citlivostí ($<5 \mu\text{g} / \text{m}^3$). Vedle indexu lomu závisí signál na intenzitě laseru, optické sběrnici a citlivosti detektoru. Metoda LII vyžaduje kalibraci k měření hmotnosti pevných částic, obvykle ve srovnání s měřeními vyhoření v plamenu. [18] [52]

6.2.3.3 Oslabení světla

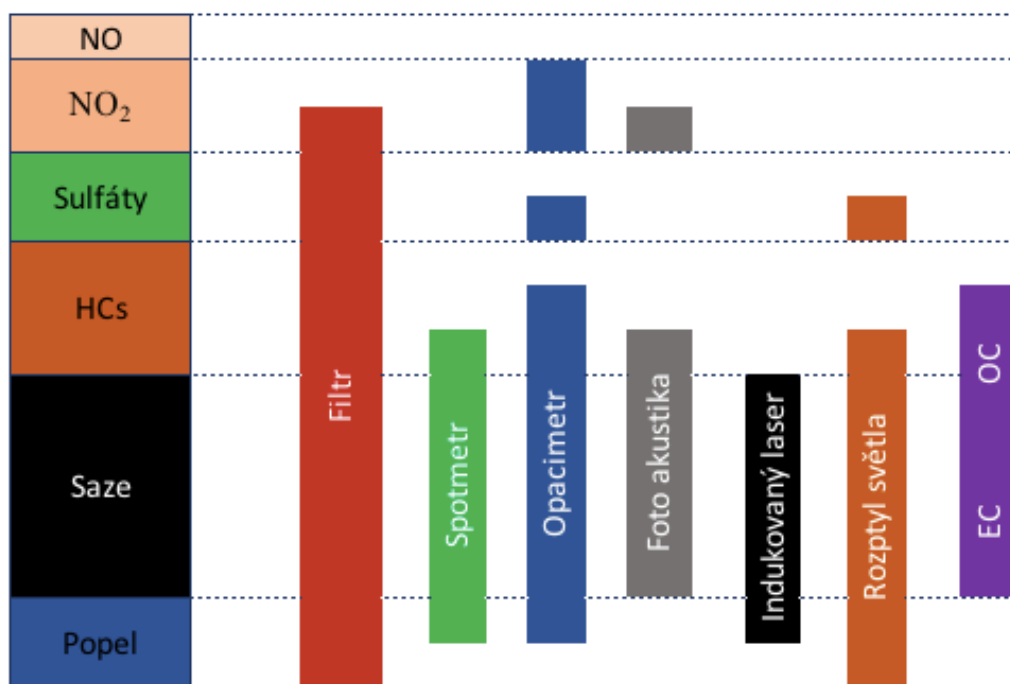
Měření pomocí oslabení světla se provádí pomocí měřičů opacity a nástrojů s dutinovým kroužkem, ale pouze ve výfukových aerosolových studiích.

Opacimetr

Měřicí přístroj opacimetr měří zlomek světla přenášeného daným objemem výfuku (cesta). Oslabení světla (také nazývané opacita nebo neprůhlednost kouře) absorpcí a rozptylem je rozdíl mezi dopadajícím a přenášeným světlem. Měření založená na zátěži, kvantifikuje koncentrace částic zákonem Beer-Lambert-Bouguer, kde poměr přenášené intenzity dopadajícího světla je exponenciální funkcí délky dráhy a extinkčního koeficientu. Opacita závisí na velikosti částic a vlnové délce světla, stejně jako na tvaru a složení částic. To je teoreticky těžké odhadnout na většinu částic v reálném světě. Opacita může být způsobena několika výfukovými složkami, jak je znázorněno na obrázku 22. Měření opacity je jednou z nejstarších metod kvantifikace emisí kouřivosti u vznětových motorů. V polovině 20. století se opacita porovnávala s jinou metodou, která se v té době uplatnila, s číslem Bosch, které bylo o deset let později standardizováno jako číslo filtru kouře (FSN). Tato práce zjistila nelineární vztah mezi neprůhledností a "obsahem pevných látek" ve výfukových plynech s typickým rozptylem 20 %. Většina pokusů o korelaci opacity s pevnými částicemi nebyla úspěšná kvůli své závislosti na složení a morfologii částic; výsledky vykazovaly velký rozptyl $\pm 70 \%$ kolem linie s nejlepším nasazením. [18] [53] [54]

Vztah mezi opacitou a FSN je obvykle nelineární, s rozptylem dat asi 20 %. Rozptyl vzniká, protože organická hmota absorbuje do jisté míry světlo, zejména v kratší vlnové délce. Existuje publikovaný model, který konvertuje opacitu na FSN v dobré shodě s většinou experimentálních dat. [55] [18]

Obrázek 23 Citlivost a rušení různých metod měření emisí částic na různé složky výfuku. [18]



Měřiče opacity mají časové rozlišení 0,1 s a detekčním limitem $0,003 \text{ m}^{-1}$ (0,1 % opacita), což odpovídá hodnotě $\sim 300 \mu\text{g} / \text{m}^3$, ale korelace mezi opacitou a hmotnostní koncentrací není lineární: $0,1 \text{ m}^{-1}$ odpovídá $20 \text{ mg} / \text{m}^3$, zatímco $0,5 \text{ m}^{-1}$ odpovídá $150 \text{ mg} / \text{m}^3$. Dva typy opacimetrů jsou běžné: opacimetry pro odběr vzorků, které odebírají zlomek průtoku výfukového plynu přes měřicí komoru a opacimetry, které nemají samostatnou měřicí komoru, ale vysílají světelný paprsek přes kanál výfuku. Pokročilé opacimetry, které se obvykle používají ve zkušebních lůžkách, jsou přesné a stabilní a zahrnují čerpadla pro odběr vzorků s konstantním průtokem a vyhřívanými okny pro ochranu optických součástí. Garážová stupnice opacimetru jsou jednodušší a úspornější, a proto se používají při inspekčních / údržbových aplikacích (detekční limit lepší než $0,1 \text{ m}^{-1}$). Opacimetry jsou stále jednoduchým a užitečným nástrojem pro stanovení sazí v motorech, ale jejich detekční limit je poměrně vysoký u motorů vybavených filtrem pevných částic. [18]

6.2.3.4 Pevné částice, saze, BC a EC

Předchozí části ukázaly, že definice a stanovení různých složek emisí částic jsou často specifické pro přístroje a metody. Často je část sazí PM nahrazena EC – elementární uhlík (definovanou tepelnou metodou) nebo BC – černý uhlík (definovanou optickou metodou). Obecně platí, že výfukové plyny EC a BC jsou podobné v rámci 10 %. Malé rozdíly mohou nastat u kovů a jiných sloučenin obsažených v sazích, stejně jako při kalibraci přístrojů. [18]

Citlivost a rušení různých technik pro výfukové komponenty je schematicky shrnuto na obrázku 22. To ukazuje, že v závislosti na směsi výfukových plynů mohou různé měření vykazovat jiné stupně vzájemné podobnosti. Metody absorpce světla se typicky dobře shodují, ale mezi BC měřicími přístroji (např. PASS a LII) lze nalézt i rozdíly až 15 %. To může být mnohem vyšší, pokud jsou částice pokryty vysokým podílem organických látek nebo se významně liší od materiálu použitého pro kalibraci. [18]

6.2.4 Metody mikrobalance

Mikrobalance využívají změnu rezonanční frekvence k určení pevných částic, protože částice se shromažďují na povrchu oscilačního prvku. Jejich použití při měření výfukových aerosolů nebylo úspěšné kvůli problémům s vlhkostí, změnami tlaku, odrazem částic a přetížením. Proto jsou zde popsány pouze pro úplnost.

Kvantitativní mikrobalance (TEOM) s kuželovým elementem měří hmotnost PM založenou na změně rezonanční frekvence zkosené křemenné tyčinky, jak se částice akumulují na vzorkovací filtr připevněný na špičce. TEOM vyžaduje dobré mechanické a tepelné oddělení od prostředí. Příjem vody a těkavých látek může způsobit měření artefaktů. Přestože v minulosti existovaly dobré korelace s PM ve výfukových plynech, detekční limit není dostatečný pro moderní výfukové plyny. [18]

V křemenné krystalové mikrobanci (QCM) jsou částice elektrostatickým vysrážením uloženy na tenkém křemenném krystalovém rezonátoru. Akumulace hmotnosti může být vypočtena z poklesu rezonanční frekvence. Nakládání může ovlivnit linearitu nástroje. Například saze se shromažďují jako otevřená vrstva, která může vibrovat vzhledem ke krystalovému povrchu a zasahovat do výpočtu hmotnosti, takže je zapotřebí časté čištění. Jiné zdroje chyb zahrnují citlivost na změny teploty a relativní vlhkosti. [18]

6.2.5 Metody založené na elektrickém náboji

Schopnost částic získat elektrický náboj poskytuje příležitost navrhnout jednoduché, nízkonákladové, citlivé snímače pevných částic. K nabíjení aerosolových částic přispívá řada procesů: statická elektrifikace, termionická emise, foto mazání a nabíjení malými ionty. Elektrický náboj získaný částičkou ze statické elektrifikace je obtížně předvídatelný, takže na této technice nejsou založeny žádné nástroje. Stejně tak neexistují žádné přístroje založené na termionech používané pro výfukové plyny pevných částic. [18]

Nabíjení plamenem nastane, když částice sazí připojují plynné ionty a elektrony tvořené chemi-ionizačními reakcemi, které se vyskytují při vysokých teplotách plamene. Toto nabíjení je bipolární a těsně se hodí k distribuci náboje Boltzmann. Typicky je 25-30 % částic kladně nabitých, negativně nabitá téměř stejná frakce a zbytek je neutrální. Některé pokusy byly použity jako základ pro senzory sazí. Vzhledem k diferenciální pohyblivosti elektronů oproti pozitivním iontům dochází k malé nerovnováze mezi kladně a záporně nabitými částicemi, které opouštějí motor. Čistá zátěž je však velmi závislá na provozování motoru, a proto je těžké interpretovat data. Současně prozkoumaná konstrukce snímače měří nabitě částice v elektrickém poli, kde kladné a záporné částice proudí k protilehlým elektrodám. Vzhledem k tomu, že se objevuje v plamenech, tento mechanismus nabíjí pouze částice sazí. V důsledku toho nejsou detekovány těkavé částice, které se vytvářejí jako výfukové chladiče, což může být výhodou nebo nevýhodou v závislosti na aplikaci. Přístroje založené na nabíjení emisí fotoelektronů osvětlením částic s krátkým vlnovým zářením (fotoelektrický snímač-PAS) našli omezené uplatnění v automobilovém poli kvůli vysoké závislosti na složení povrchu, který je osvětlen. Tento princip byl použit jako kvalitativní měřítko PAHs s vazbou na částice. [18] [56] [57]

V difuzní nabíječce (DC), jsou ionty obvykle z koronového výboje připojeny k částicím a elektroměrovým registrům proudu proporcionální k počtu částic, jako je průměrný náboj na částici. Naměřená veličina se často nazývá aktivní povrchovou plochou, aby ji odlišovala od povrchové plochy Fuchs, která se používá k charakterizaci připojení molekul na částice. Pro praktické aplikace polydisperzních naftových výfukových aerosolů s typickým průměrem 10-300 nm existuje malý rozdíl mezi aktivním a Fuchsovým povrchem způsobeným elektrickými silami. Teoreticky je naměřený proud úměrný průměru částic čtvercům ve volném molekulárním režimu a úměrnému průměru částic v režimu kontinua. Experimentálně, pro rozsah velikosti zájmu, který leží v přechodovém režimu, je nalezen exponent 1-1,4 na průměr

pohybu částic. To se liší v závislosti na konstrukci oblasti nabíjení a na ztrátách částic v a za oblastí nabíjení. Účinnost nabíjení není závislá na materiálu, přinejmenším mezi uhlovodíky a sazemí, ale je o něco vyšší u fraktálních a kompaktních částic. Pokud vstupující částice jsou již nabitě stejnou polaritou jako koróna, mohou vykazovat vyšší zdánlivě efektivní nabíjení, než se očekávalo, až o 30 %. Detekce aerosolu založená na difuzním nabíjení nabízí rychlou reakci (1 s), velmi dobrou citlivost, jednoduchost, opakovatelnost a široký dynamický rozsah. Tato technika byla použita pro charakterizaci okolních aerosolů a výfukových aerosolů. Difúzní nabíječky mají silný potenciál být používány samostatně pro měření relativních změn v emisích částic nebo v kombinaci s jinými nástroji, aby poskytly další informace o vlastnostech částic, jako je průměr při kombinaci se CPC. [18] [58]

V poslední době byla koncepce konvenční difuzní nabíječky rozšířena přidáním difuzního stínícího stupně před filtrem. Myšlenka spočívá v tom, že menší částice jsou pravděpodobně zachyceny difuzními síty, zatímco větší částice pronikají do tohoto stupně a jsou shromažďovány filtrem. Poměr toku filtru k difuznímu stupni se tedy vztahuje ke střednímu průměru částic. Toto měřítko velikosti plus předpokládaná distribuční šířka se pak může použít pro výpočet koncentrace čísel z celkového proudu. [18]

6.2.6 Metody měření rozměrů

Měření velikosti částic může být založeno na následujících vlastnostech: geometrické velikosti (mikroskopie), setrvačnosti (impaktory), mobility (difuzní baterie), elektrické mobility (analyzátoři diferenciální mobility) a optické vlastnosti (čítače optických částic). Většina přístrojů měří rozložení velikosti zředěného výfukového aerosolu, obvykle kombinací nabíjení (koronovou nabíječkou nebo neutralizátorem), rozměrovou klasifikací (impaktory nebo mobilní klasifikátory) a detekcí (CPC nebo elektroměry). [18]

6.2.6.1 Ekvivalentní průměry

Níže popsané přístroje poskytují různá měřítká velikosti v závislosti na jejich principu fungování. Velikost nepravidelně tvarovaných částic může být popsána různými ekvivalentními průměry. Aerodynamický průměr je průměr koule s jednotkovou hustotou se stejnou rychlostí usazování jako dotyčná částice. Závisí na tvaru částic, hustotě a velikosti a poskytuje dobré znázornění chování částic v tocích. Je důležitější pro větší velikosti částic, kde setrvačnost částic má větší vliv na pohyb částic než difúze. Elektrický průměr pro pohyblivost je průměr koule, který dosáhne stejné rychlosti smyku v elektrickém poli s dotyčnou částicí. Je

vhodný pro popis difúzních procesů, které dominují malým částicím. To závisí na tvaru a velikosti částic. Korelace mezi aerodynamickým průměrem a průměrem mobility závisí mimo jiné na efektivní hustotě částic. Tyto ekvivalentní průměry se obecně liší od geometrického průměru, který je pozorován mikroskopií, spíše pro aerodynamický průměr kvůli jeho závislosti na hustotě částic. [18]

6.2.6.2 Mikroskopie

Elektronová mikroskopie poskytuje prostředky ke zkoumání velikostí a morfologie částic. To platí pro tuhé částice; částečně těkavé částice jsou obtížně detekovány, protože se odpařují ve vakuu a zahřívají elektronovým paprskem. Analýza obrazů poskytuje množství informací o agregátech sazí včetně: poloměru gyrationu, rozdělení velikosti agregátů, fraktální rozměr, počet primárních částic na agregát a distribuce velikosti primárních částic. Metoda má také nevýhody. Je časově náročné analyzovat dostatečný počet částic, aby se zajistila statistická reprezentace. Také je třeba dbát na interpretaci trojrozměrných tvarů a velikostí z dvourozměrných obrazů. Nicméně projektovaná plocha aglomerátů nafty je úzce spojena s jejich průměrem pohybu. V aplikacích pevných částic motorových vozidel se elektronová mikroskopie často používá k ověření, jak se tvar emisí sazí liší podle parametrů, jako je složení paliva a provoz motoru. [18] [59]

6.2.6.3 Impaktor

Pro výzkumné účely je někdy hmotnostní vážené rozložení velikosti zajímavé. Nejčastěji používanými nástroji pro tento účel jsou kaskádové impaktory, které pracují na základě inerciální klasifikace částic. Vzorek aerosolu prochází řadou stupňů, u nichž je aerosol nasměrován přes řadu trysek umístěných nad pevným podkladem. Částice s aerodynamickým průměrem nad konstrukčním zatížením, zatímco menší částice sledují proudy plynu okolo sběrné desky. Impaktní účinnost je funkcí Stokesova čísla. Čím je tryska užší a čím vyšší je rychlost vzduchu, tím jemnější jsou částice, které se shromažďují. Nejmenší částice, které procházejí konečným stupněm, nemohou být sbírány kvůli jejich malé setrvačnosti, ale často jsou shromažďovány na konečný filtr. První nárazová hlavice se objevila v roce 1945 s válcovitými tryskami (Casella Mk1) a pozdější verze je dobře známá Andersen Mk-II s vícepruhovým proudovým systémem. Další rodina přístrojů je založena na nástroji Micro-Orifice Uniform Depositor Impact (MOUDI). Kaskádové nárazové členy jsou široce používány v atmosférických a pracovních studiích, kde jsou zajímavé částice do 10 μm . Jejich použití ve studiích vozidel je omezené, protože částice výfukových plynů vozidla mají převážně průměr

menší než 1 μm . Nabízejí však potenciál pro chemickou analýzu shromážděného aerosolu specifickou pro danou velikost. Impaktory jsou ovlivněny odrazem, kde se částice nelepí na povrch nárazového tělesa, ale spíše se vrátí k průtoku vzorku (obvykle to není problém s výfukovými látkami). Jsou rovněž vystaveny zanášení, kde částice přiléhají ke stěnám a trysky, což může být problémem při odběru vzorků. [18]

6.2.6.4 Analyzátor mobility

První analyzátor mobility částic užitečný pro měření rozměrů aerosolového je elektrický aerosolový analyzátor (EAA), který se v 60. letech stal komerčně dostupným. Částice byly elektricky nabitě v unipolární koronové nabíječce a poté vedeny přes analyzátor elektrického pohybu, který pouze umožnil, aby částice pod určitou elektrickou pohyblivostí procházely a byly měřeny elektromerem. Časem byla EAA nahrazena pokročilejším analyzátozem diferenciální mobility (DMA). DMA používají bipolární difuzní nabíjení (neutralizátor), aby poskytly dobře definované rozdělení náboje Fuchs. Částice vstupují do elektrostatického třídiče, kde procházejí pouze částice úzkého rozsahu elektrické mobility a jsou měřeny elektromerem nebo CPC. Použité napětí může být exponenciálně vyvedeno na skenování přes rozsah průměrů částic během několika minut (Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS). Příliš rychlé skenování může narušit distribuci velikosti, vývoj rychlých reakčních smíšených CPC však snížil časy skenování na <5 s. [60] Další překážkou rychlejšího skenování je nízké počítání statistik; nemusí existovat dostatečné množství částic k vytvoření distribuce během takového krátkého skenování pro moderní motory s nízkým obsahem emisí. Několik vzájemně porovnávaných rozdělení velikosti se systémy SMPS stejného nebo odlišného výrobce ukázalo rozdíly v distribuci velikosti 10 %. [61] Na rozdíl od nich se však objevují i rozdíly > 20 %, zejména u n esf érických částic. Celková koncentrace naměřená systémy SMPS a CPC se může také lišit o více než 20 %. Takovéto rozdíly lze připsat rozdílu v efektivnosti nabíjení částic, efektivnosti počítání CPC, difúzních ztrát a ne-ideálních přenosových funkcí DMA. Přes potenciál pro variabilitu je SMPS pravděpodobně nejpřesnějším nástrojem pro rozdělení rozměrů ředěných aerosolů s vysokým rozlišením. Z tohoto důvodu byl široce používán při měření výfukových plynů vozidel, takže není možné přezkoumat všechny studie zde. [18] [61]

6.2.6.5 Odstředivé měření hmotnosti částic

Analyzátor hmotnostních odstředivých částic (CPMA) se skládá ze dvou rotujících koaxiálních válcových elektrod, kde vnitřní elektroda se otáčí o něco rychleji než vnější elektroda. Nabíjené částice, které procházejí mezi elektrodami, vykazují elektrostatické a

odstředivé síly působící v opačných směrech. V závislosti na rychlosti otáčení a rozdílu napětí mezi elektrodami budou částice určitého poměru hmoty k náboji pronikat do CPMA. Analyzátor hmotnosti aerosolových částic (APM) pracuje podobným způsobem jako CPMA, kromě toho, že obě elektrody se otáčejí se stejnou úhlovou rychlostí. Přínosem těchto nástrojů je jejich schopnost zaznamenávat hmotnost částic bez nutnosti sbírání částic pro vážení. Jsou primárně používány s velikostí vybraných částic a nejsou snadno použitelné pro polydisperzní a přechodné aerosoly typické pro zkoušky výfukových plynů motoru. Kvůli těmto omezením a skutečnosti, že tyto nástroje jsou pouze nedávno komerčně dostupné, se na testování emisí projeví jen málo. Nicméně s dalším vývojem by CPMA (APM) mohl poskytnout prostředky pro masovou kalibraci, která je velmi potřebná při měření emisí částic motoru. [18]

6.2.6.6 Spektrometr diferenciální mobility

Spektrometr diferenciální mobility (The Differential Mobility Spectrometer – DMS) a Frekvenční měnič kmitočtu (FMPS) nebo Particle Sizer (EEPS) se skládají z nabíječe částic, klasifikačního sloupce a řady detektorů. Průtok vzorku nejprve prochází difuzní nabíječkou s koronovým drátem, který vytváří unipolární distribuci náboje na částice. Aerosol se pak zavádí podél obvodu centrální tyče válcového elektrostatického třídícího zařízení, jehož vnější stěna je zhotovena ze série elektricky izolovaných prstenců připojených k citlivým elektroměrům. Aktuální četby vzniklé ukládáním nabitých částic na kruhové elektrody se pak převádějí na distribuci čísel částic v rozsahu elektrické mobility přístroje. [18]

Použití koronového výboje je nezbytné ke kompenzování nižší detekční citlivosti elektroměrů oproti CPC. Nevýhoda spočívá v tom, že koróna vytváří významný podíl násobně nabitých částic, které jsou detekovány při odpovídající nižší velikosti. Inverze současné distribuce se proto stává složitým procesem. Z těchto důvodů existují někdy velké rozdíly mezi výsledky těchto mobilních spektrometrů ve srovnání s distribucemi odvozeným od SMPS. Avšak rozdíly jsou obvykle 30 %. [61] Tyto rozdíly se mohou přenášet i na hmotnostní rozdíly ve srovnání s filtry nebo jinými hromadnými nástroji. Mobilní spektrometry mají nižší rozlišení citlivosti a velikosti než SMPS. Avšak mají dostatečnou citlivost k měření rozměrů veličiny od většiny vozidel vybavených filtrem pevných částic a pro měření přechodného výfukového plynu je výhodné jejich vysoké časové rozlišení (0,1-1 Hz). Od jejich uvedení se v automobilovém průmyslu stále častěji používají. Nedávno byl představen miniaturní aerosolový spektrometr pro elektrickou mobilitu (MEAS). Namísto toku pláště se nachází elektrostatický odlučovač (řada úzkých kanálů udržovaných na požadovaných rozdílech

elektrického potenciálu). Když částice procházejí elektrostatickým odlučovačem, jsou elektrostaticky filtrovány ze všech kanálů, kromě jednoho, injekčního kanálu. Částice a průtok procházející zvoleným vstřikovacím kanálem do oblasti klasifikátoru tvoří aerosolový tok, zatímco zbytek toku působí jako tok pláště. [18]

6.2.6.7 Rychlý integrovaný mobilní spektrometr

Rychlý integrovaný mobilní spektrometr (FIMS) se skládá z nabíječky, rozměrového klasifikátoru, kondenzátoru a detektoru. Nejprve aerosol prochází neutralizátorem, kde částice dostávají distribuci bipolárního rovnovážného náboje. Aerosol pak vstupuje do analyzátoru pohyblivosti paralelních desek, kterým proudí nasycený butanolový plyn. V elektrickém poli analyzátoru pohyblivosti jsou nabitě částice rozděleny do různých trajektorií na základě jejich elektrické mobility. Sekundární částice jsou potom přenášeny proudem pláště do kondenzátoru bez polí, kde přesycení butanolové páry kondenzuje na klasifikované částice a zvětšuje je do super mikronových kapiček. Na výstupech z kondenzátoru laserový papír osvětluje rostoucí kapičky a jejich snímky jsou zachyceny rychlostí 10 Hz pomocí vysokorychlostní kamery. Obrázky poskytují nejen koncentraci částic, ale také polohu částic závislou na průměru pohybu. Při použití bez nabíječky při konstantním napětí lze určit spektrum elektrické mobility přirozeně nabitých částic. [18] [62] [63]

6.2.6.8 Elektrický nízkotlaký impaktor

Koncept elektrického nízkotlakého impaktoru (ELPI – Electrical low pressure impactor) byl představen počátkem 90. let. Aerosol se odebírá z unipolární koronové nabíječky. Nabité částice pak přecházejí do nízkotlakého kaskádového nárazového tělesa sestávajícího z elektricky izolovaných sběrných stupňů. Nejnižší průměr řezu původního nástroje byl 30 nm, ale v poslední době byl přidán nový stupeň s průměrem řezu při 16,5 nm. Protože částice ovlivňují určitou fázi, vytvářejí elektrický proud, který je zaznamenáván v reálném čase pomocí elektroměru. Částice pod nejnižším řezným průměrem se shromažďují ve filtračním stupni uzavřeném v izolované Faradayově kleci, která zaznamenává elektrický proud z částic mezi 16,5 nm a 7 nm.

Nárazové těleso ELPI klasifikuje částice podle jejich aerodynamického průměru. Měření koncentrace je založeno na kalibraci koronového výboje pro účinnost nabíjení, účinnost sběru nárazového tělesa a měření proudu. Pravděpodobnost nabíjení je kalibrována vzhledem k ekvivalentnímu průměru pohybu. Aby bylo možné sladit účinnost nabíjení na základě

mobility s měřením aerodynamické velikosti, stejně jako určit hmotnost pevných částic, musí být známá nebo odhadnutá efektivní hustota částic. ELPI se často používá k výzkumu v ložiskách testovacích motorů a obecně je dohoda s hmotností pevných částic v rozmezí 10 % pro vozidla bez filtru pevných částic. Při nízkých emisních úrovních není dohoda tak dobrá kvůli artefaktu filtru. U jiných nástrojů (např. LII nebo PASS) je dohoda nízká (např. <3 mg / mil) lepší než 10-20 %. [18] [64]

Dekati hmotnostní monitor (DMM) je přizpůsobení ELPI pro automobilové použití, které dodává stupně elektrické mobility pro zlepšení stanovení hmotnosti pevných částic vzhledem k ELPI. Kombinace údajů o aerodynamické a mobilní velikosti se používá k odhadu efektivní hustoty částic a umožňuje tak konverzi dat nárazového tělesa na hmotnostní koncentraci v reálném čase. V poslední verzi přístroje byl přidán průtok pláště pro ochranu koronového drátu před kontaminací zkušebním aerosolem a vedle hmotnostní koncentrace je poskytnut odhad celkové koncentrace. DMM nevyžaduje externí kalibraci. Záleží na efektivitě nabíjení a bodech nárazových těles, které jsou kalibrovány podle návrhu. Dohoda s gravimetrickou hmotností pevných částic může být docela dobrá, pokud je přístroj udržován v čistotě a není přetížen vysokými koncentracemi sazí. [18]

7 Závěr

V posledních dvou desetiletích jsme zaznamenali značný pokrok v oblasti měření emisí spalovacích motorů. Jedním z hlavních důvodů bylo neustálé zpřísnování emisních limitů z důvodu pokroku v chápání jejich dopadů na lidské zdraví. Vývoj legislativy na omezování vypouštění emisí způsobil zdokonalování přístrojového vybavení na měření pevných částic, jejich veliký rozmach vývoje těchto nástrojů a metod odběru vzorků. Přístroje, které byly dlouho používané k testování a měření v motoru jako byly kouřoměry, měřiče opacity nebo gravimetrická metoda odběru vzorků z filtru se staly zastaralými a nedostačujícími, aby mohly vyhovovat technickým požadavkům na měření s vysokou citlivostí. Příchody filtrů pevných částic jsou také jedním důvodem pro změnu přístrojového vybavení pro měření emisí pevných částic. Normy se neustále zpřísnují, a tak je potřeba současně s nimi vyvíjet a zavádět nové metody a přístrojové vybavení.

Tato práce se zabývala různými typy přístrojového vybavení na měření aerosolů ve výfukových plynech. Vytvořila krátký a stručný přehled možných přístrojů, a to jak pro

laboratorní podmínky, tak pro podmínky přímo v provozu. Abychom měli co nejpřesnější a reálné informace, je potřeba měřit produkci pevných částic u spalovacích motorů přímo v provozu na komunikaci, to je však velmi obtížné, jelikož mnoho těchto přístrojů je náročných na pracovní prostředí. Je proto těžké přímo říci jaká metoda měření je nejlepší.

8 Seznam použitých zdrojů

- [1] HROMÁDKO, J., J. HROMÁDKO, V. HÖNIG a P. MILER. *Spalovací motory*. Praga: Grada, 2011. ISBN 978-80-247-3475-0.
- [2] WILLIAMS, Dr. David R. *Earth Fact Sheet* [online]. 2016. Dostupné z: <https://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/earthfact.html>
- [3] BARDODĚJ, Z. *Chemie v hygieně a toxikologii*. B.m.: Vydavatelství Karolinum, 1994. ISBN 80-7066-911-X.
- [4] CDIAC. *Global CO2 Emissions from Fossil-Fuel Burning* [online]. 2016. Dostupné z: http://cdiac.ess-dive.lbl.gov/trends/emis/glo_2014.html
- [5] CERVELLIN, G., I. COMELLI, G. RASTELLI, A. PICANZA a G. LIPPI. Initial blood lactate correlates with carboxyhemoglobin and clinical severity in carbon monoxide poisoned patients. *Clinical Biochemistry* [online]. 2014. Dostupné z: doi:10.1016/j.clinbiochem.2014.09.016%0A
- [6] DORMANN, K., R.G. BROWN a T. DAVID. The role of nitric oxide in neurovascular coupling. *Journal of Theoretical Biology* [online]. 2016. Dostupné z: doi:10.1016/j.jtbi.2016.01.009
- [7] VOJTISEK-LOM, M., M. PECHOUT, L. DITTRICH, V. BERÁNEK, M. KOTEK, J. SCHWARZ, P. VODIČKA, A. MILCOVÁ, A. ROSSNEROVÁ, A. AMBROŽ a J. TOPINKA. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and their genotoxicity in exhaust emissions from a diesel engine during extended low-load operation on diesel and biodiesel fuels. *Atmospheric Environment* [online]. 2015. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2015.02.077%0A
- [8] IRZ. Polycyklické aromatické uhlovodíky [online]. 2016. Dostupné z: http://www.irz.cz/repository/latky/polycyklicke_aromaticke_uhlovodiky.pdf
- [9] TREE, Dale R. a Kenth I. SVENSSON. Soot processes in compression ignition engines. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2007.
- [10] MARICQ, M.Matti. Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review. *Journal of Aerosol Science*. 2007.
- [11] KITTELSON, D. Engines and Nanaoparticles: A Review. *Journal of Aerosol Science* [online]. 1997. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(97\)10037-4](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(97)10037-4)
- [12] RYSKAMP, Ross, MARC BESCH, ARVINDT HIRUVENGADAM a DANIEL CARDER. Emissions Control Challenges for Compression Ignition Engines. *Procedia IUTAM*. 2017.
- [13] J.SALVADOR-IBORRA, A.J.TORREGROSAA, A.BROATCHA, P.OLMEDAA a A.WAREYB. Experimental study of the influence of exhaust gas recirculation on heat transfer in the firedeck of a direct injection diesel engine. *Energy Conversion and Management* [online]. 2017. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.10.003>

- [14] JAN HROMÁDKO, PETR MILER, JIŘÍ HROMÁDKO, VLADIMÍR HÖNIG a MICHAL SCHWARZKOPF. The influence of three-way catalysts on harmful emission production. *Transportation Research Part D: Transport and Environment* [online]. 2010, **15**(2), 103–107 [vid. 2017-10-11]. Dostupné z: doi:10.1016/J.TRD.2009.10.001
- [15] KOTEK, Martin. Automobilová mechatronika. *Průběžně aktualizované přednášky Automobilová mechatronika* [online]. 2017. Dostupné z: <https://moodle.czu.cz>
- [16] YU, Mengting, Dan LUSS a VEMURI BALAKOTAIAH. Analysis of ignition in a diesel particulate filter. *Catalysis Today*. 2013.
- [17] HROMÁDKO, Jan. Spalovací motory. *Průběžně aktualizované přednášky Spalovací motory*. [online]. 2017. Dostupné z: <https://moodle.czu.cz>
- [18] BAROUCH GIECHASKIEL, 1, MATTI MARICQ, LEONIDAS NTZIACHRISTOS, CHRISTOS DARDIOTIS, XIAOLIANG WANG, Harald Axmann a Wolfgang Schindler ALEXANDER BERGMANN. Review of motor vehicle particulate emissions sampling and measurement: From smoke and filter mass to particle number. *Journal of Aerosol Science* [online]. 2014, **67**, 48–86 [vid. 2017-10-12]. ISSN 0021-8502. Dostupné z: doi:10.1016/J.JAEROSCI.2013.09.003
- [19] ING. JAN SAJDL, Ph.D. *Emisní norma EURO* [online]. Dostupné z: <http://www.autolexicon.net/cs/articles/emisni-norma-euro/>
- [20] EVROPSKÝ PARLAMENT, Rada Evropské unie. *Nářízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 715/2007 ze dne 20. června 2007 o schvalování typu motorových vozidel z hlediska emisí z lehkých osobních vozidel a z užitkových vozidel (Euro 5 a Euro 6) a z hlediska přístupu k informacím o opravách a údržbě* [online]. 2007. Dostupné z: <http://data.europa.eu/eli/reg/2007/715/oj>
- [21] MADER, B., & PANKOW, L. Gas/solid partitioning of semivolatile organic compounds (SOCs) to air filters. 3. an analysis of gas adsorption artifacts in measurements of atmospheric SOCs and organic carbon (OC) when using teflon membrane filters and quartz fiber filters. *Environmental Science and Technology*. 2001, **35**, 3422–3432.
- [22] HÖGSTRÖM, R., KARJALAINEN, P., YLI-OJANPERÄ, J., ROSTEDT, A., HEINONEN, M., MÄKELÄ, M., & KESKINEN, J. Study of the PM gas-phase filter artifact using a setup for mixing diesel-like soot and hydrocarbons. *Aerosol Science and Technology*. 2012, **46**, 1045–1052.
- [23] SWANSON, J., & KITTELSON, D. A method to measure static charge on a filter used for gravimetric analysis. *Aerosol Science and Technology*. 2008, **42**, 714–721.
- [24] LEPPERHOFF, G., HÜTHWOHL, G., LÜERS-JONGEN, B., HAMMERLE, R. Methods to analyze non-regulated emissions from diesel engines. 1994.
- [25] PEREZ, J., LIPARI, F., & SEIZINGER, D. *Cooperative development of analytical methods for diesel emissions and particulates – solvent extractables, aldehydes and sulfate methods*. 1984.

- [26] GIECHASKIEL, B., ARNDT, M., SCHINDLER, W., BERGMANN, A., SILVIS, W., & DROSSINOS, Y. *Sampling of non-volatile vehicle exhaust particles: a simplified guide*. 2012.
- [27] PANG, Y., TURPIN, B., & GUNDEL, L. On the importance of organic oxygen for understanding organic aerosol particles. *Aerosol Science and Technology*,. 2006, 40, 128–133.
- [28] AIKEN, A., DECARLO, P., KROLL, J., WORSNOP, D., HUFFMAN, A., DOCHERTY, K., ULBRICH, I., MOHR, C., KIMMEL, J., SUEPER, D., SUN, Y., ZHANG, Q., TRIMBRON, A., NORTHWAY, M. a J. ZIEMANN, P., CANAGARATNA, M., ONASCH, T., ALFARRA, R., PREVOT, A., DOMMEN, J., DUPLISSY, J., METZGER, A., BALTENSBERGER, U., & JIMENEZ. O/C and OM/OC ratios of primary, secondary, and ambient organic aerosols with high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry. *Environmental Science and Technology*. 2008, 42, 4478–4485.
- [29] FUKUSHIMA, H., UCHIHARA, H., ASANO, I., ADACHI, M., NAKAMURA, S., IKEDA, M., & ISHIDA, K. *An alternative technique for low particulate measurement*. 2001.
- [30] WANG, X., ROBLES, J., CHEN, L., FUNG, K., WATSON, J., & CHOW, J. Analysis of major aerosol elements (C, H, N, S, and O) on filter Samples using a thermal/ optical method. In: Proceedings of the AAAR thirtyth annual conference,. In: . 2011.
- [31] JAYNE, J., LEARD, D., ZHANG, X., DAVIDOVITS, P., SMITH, K., KOLB, C., & WORSNOP, D. Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles. *Aerosol Science and Technology*,. 2000, 33, 49–70.
- [32] ONASCH, T., TRIMBORN, A., FORTNER, E., JAYNE, J., KOK, G., WILLIAMS, L., DAVIDOVITS, P., & WORSNOP, D. Soot particle aerosol mass spectrometer: development, validation, and initial application. *Aerosol Science and Technology*. 2012, 46, 804–817.
- [33] WANG, X., & MCMURRY, P. An experimental study of nanoparticle focusing with aerodynamic lenses. *International Journal of Mass Spectrom*,. 2006, 258, 30–36.
- [34] MOOSMÜLLER, H., CHAKRABARTY, R., & ARNOTT, W. Aerosol light absorption and its measurement: a review. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 2009, 110, 844–878.
- [35] SORENSEN, C. Light scattering by fractal aggregates: a review. *Aerosol Science and Technology*. 2001, 35, 648–687.
- [36] MEROLA, S., VAGLIECO, B., & TORNATORE, C. *Characterization of nanoparticles at the exhaust of a common rail diesel engine by optical techniques and conventional method*. 2005.
- [37] HOLVE, D., CHAPMAN, J., & GRAZE, R. Two-angle ratio scattering (STAR) method for real-time measurement of agglomerate soot concentration and size: experimental measurements. *Aerosol Science and Technology*,. 2011, 45, 1400–1407.

- [38] *Emission* [online]. 2010. Dostupné z: <http://www.vdtuev.de/presse/tuevnachrichten/sachverstaendige-fordern-verbesserungen-bei-der-diesel-au> .
- [39] GAO, R., PERRING, A., THORNBERRY, T., ROLLINS, A., SCHWARZ, J., CICIORA, S., & FAHEY, D. A high-sensitivity low-cost optical particle counter design. *Aerosol Science and Technology*. 2013, 47, 137–145.
- [40] KAYE, P., BARTON, J., HIRST, E., & CLARK, J. Simultaneous light scattering and intrinsic fluorescence measurement for the classification of airborne particles. *Applied Optics*. 2000, 39, 3738–3745.
- [41] VANHANEN, J., MIKKILÄ, J., LEHTIPALO, K., SIPILÄ, M., MANNINEN, H., SIIVOLA, E., PETÄJÄ, T., & KULMALA, M. Particle size magnifier for nano-CN detection. *Aerosol Science and Technology*. 2011, 45, 533–542.
- [42] RONGCHAI, K., & COLLINGS, N. High Temperature condensation particle counter (HT-CPC). *Proceedings of the 16th ETH – conference on combustion generated nanoparticles 2012*. 2012.
- [43] ALKIDAS, A. *Relationships between smoke measurements and particulate measurements*. SAE 840412. 1984.
- [44] SCHINDLER, W., NUST, M., THALLER, W., & LUXBACHER, T. Steady-state and transient measurement of low smoke values. *Mototechnische Zeitschrift*. 2001, 62, 16–19.
- [45] KIRCHSTETTER, T., & NOVAKOV, T. Controlled generation of black carbon particles from a diffusion flame and applications in evaluating black carbon measurement methods. *Atmospheric Environment*. 2007, 41, 1874–1888.
- [46] NG, I., MA, H., KITTELSON, D., & MILLER, A. *Comparing measurements of carbon in diesel exhaust aerosols using the aethalometer, NIOSH method 5040 and SMPS*. SAE 2007-0. 2007.
- [47] PETZOLD, A., & SCHÖNLINER, M. Multi-angle absorption photometry—a new method for the measurement of aerosol light absorption and atmospheric black carbon. *Journal of Aerosol Science*. 2004, 35, 421–441.
- [48] SCHNAITER, M., GIMMLER, M., LLAMAS, I., LINKE, C., JÄGER, C., & MUTSCHKE, H. Strong spectral dependence of light absorption by organic carbon particles formed by propane combustion. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2006, 6, 2981–2990.
- [49] CROSS, E., ONASCH, T., AHERN, A., WROBEL, W., SLOWIK, J., OLFERT, J., LACK, D., MASSOLI, P., CAPPA, C., SCHWARZ, J., SPACKMAN, J., FAHEY, D., SEDLACEK, A., TRIMBORN, A., JAYNE, J., FREEDMAN, A., WILLIAMS, L., NG, N., MAZZOLENI, C., DUBEY, M., BREM, B., KO, P. Soot particle studies instrument inter-comparison-project overview. *Aerosol Science and Technology*. 2010, 44, 592–611.

- [50] LIU, F., SNELLING, D., THOMSON, K., & SMALLWOOD, G. Sensitivity and relative error analyses of soot temperature and volume fraction determined by two-color LII. *Applied Physics B*. nedatováno, 96, 623–636.
- [51] SLOWIK, J., CROSS, E., HAN, J., DAVIDOVITS, P., ONASCH, T., JAYNE, J., WILLIAMS, L., CANAGARATNA, M., WORSNOP, D., CHAKRABARTY, R., MOOSMÜLLER, H., ARNOTT, W. a A. SCHWARZ, J., GAO, R., FAHEY, D., KOK, G., & PETZOLD. An inter-comparison of instruments measuring black carbon content of soot particles. *Aerosol Science and Technology*. 2007, 41, 295–314.
- [52] MOTEKI, N., & KONDO, Y. Dependence of laser-induced incandescence on physical properties of black carbon aerosols: measurements and theoretical interpretation. *Aerosol Science and Technology*. 2010, 44, 663–675.
- [53] DODD, A., & Holubecki Z. *The measurement of diesel exhaust smoke. MIRA Report Number 1965/10*. 1965/10. 1965.
- [54] HESSAMI, M., & CHILD, C. *Statistical analysis of diesel vehicle exhaust emission: development of empirical equations to calculate particulate emission*. SAE 2004-0. 2004.
- [55] ANDREAE, M., & GELENCSEÉR, A. Black carbon or brown carbon? the nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2006, 6, 3131–3148.
- [56] MARICQ, M. Bipolar diffusion charging of soot aggregates. *Aerosol Science and Technology*. 2008, 42, 247–254.
- [57] STEPPAN, J., HENDERSON, B., JOHNSON, K., KHAN, M., DILLER, T., HALL, M., LOURDHUSAMY, A., ALLMENDINGER, K., & MATTHEWS, R. *Comparison of an on-board, real-time electronic PM sensor with laboratory instruments using a 2009 heavy-duty diesel vehicle*. SAE 2011-0. 2011.
- [58] KULKARNI, P., BARON, P., & WILLEKE, K. *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications (3rd ed.)*. Wiley-Blackwell: New Jersey. US. 2011.
- [59] PARK, K., KITTELSON, D., & MCMURRY, P. Structural properties of diesel exhaust particles measured by transmission electron microscopy (TEM): relationships to particle mass and mobility. *Aerosol Science and Technology*. 2004, 38, 881–889.
- [60] WANG, J., MCNEILL, V., COLLINS, D., & FLAGAN, R. Fast mixing condensation nucleus counter: application to rapid scanning differential mobility analyzer measurements. *Aerosol Science and Technology*. 2002, 36, 678–689.
- [61] KAMINSKI, H., KULHBUSCH, T., RATH, S., GÖTZ, U., SPRENGER, M., WELS, D., POLLOCZEK, J., BACHMANN, V., DZIURWITZ, N., KIESLING, H., SCHWIEGELSHOHN, A., MONZ, C. a C. DAHMANN, D., & ASBACH. Comparability of mobility particle sizers and diffusion chargers. *Journal of Aerosol Science*. 2013.
- [62] AHN, K., & CHUNG, H. Aerosol electrical mobility spectrum analyzer. *Journal of Aerosol Science*. 2010, 41, 344–351.

- [63] OLFERT, J., KULKARNI, P., & WANG, J. Measuring aerosol size distributions with the fast integrated mobility spectrometer. *Journal of Aerosol Science*. 2008, 39, 940–956.
- [64] PRICE, P., STONE, R., COLLIER, T., DAVIES, M., & SCHEER, V. *Dynamic particulate measurements from a DISI vehicle: a comparison of DMS500, ELPI, CPC and PASS*. SAE 2006-0. 2006.

9 Seznam obrázků

Obrázek 1 Složení výfukových plynů [1]	3
Obrázek 2 Množství CO ₂ [4]	4
Obrázek 3 Zeldvičova řetězová reakce [1]	5
Obrázek 4 Pronikání PM do lidského těla [1]	8
Obrázek 5 rozložení produkce Pevných částic, podle hmotnosti a počtu [11]	9
Obrázek 6 Závislost M _{pe} , HC, NO _x na volbě kompresního poměru [1]	11
Obrázek 7 Vliv součinitele přebytku vzduchu λ a předstihu α_z na emise škodlivin [1]	12
Obrázek 8 Závislost m _{pe} , HC, NO _x na podílu recirkulace [1]	13
Obrázek 9 Schéma vnější recirkulace (EGR) [1]	14
Obrázek 10 Závislost účinnosti katalyzátoru na součiniteli přebytku vzduchu[1]	16
Obrázek 11 Řez třícestným katalyzátorem výfukových plynů [1]	16
Obrázek 12 Emise NO _x a HC pro standartní a rozdělenou dávku [1]	17
Obrázek 13 Oxidační katalyzátor [1]	19
Obrázek 14 Polo průchodné kanálky v DPF (zdroj přednášky ČZU)	19
Obrázek 15 Regenerační úrovně motoru 2,0 TDI se systémem vstřikování paliva Common rail (zdroj přednášky ČZU)	21
Obrázek 16 Schéma snížení emisí vznětového motoru s Oxidačním katalyzátorem, DPF filtrem a SCR katalyzátorem se vstřikováním Adblue (zdroj přednášky ČZU)	22
Obrázek 17 Vývoj EURO normy (upraveno - [17])	23
Obrázek 18 Mezní hodnoty Emisí EURO V [18]	24
Obrázek 19 Mezní hodnoty emisí EURO VI [18]	24

Obrázek 20 Metody a přístroje pro měření PM (přeloženo - [16])	25
Obrázek 21 Typické složení emisí PM při různých emisních normách [16].....	27
Obrázek 22 Princip fungování foto akustického senzoru saze a laseru indukovaného žhavení. [16].....	34