画像処理に基づいた不整形エアロゾル粒子の 光子相関 in situ 測定法の評価* (粒子径測定における散乱角度特性)

藤田 浩嗣^{*1}, 伊藤 正行^{*2}, 東野 達^{*3}
西田 修身^{*1}, 高橋 幹二^{*3}

Feasibility Study of Photon Correlation Method by Image Analysis of the In Situ Measurement of Irregular Aerosol Particles

Hirotsugu FUJITA, Masayuki ITOH, Susumu TOHNO,
Osami NISHIDA and Kanji TAKAHASHI

A method of particle sizing of irregularly shaped aerosols by dynamic light scattering was established. The feasibility of the method was tested with irregularly shaped aerosol particles modeled by diesel soot and mass-equivalent spherical particles. From the analysis on the effects of the scattering angle and the variation of particle shape factors, we proved the effectiveness of backward dynamic light scattering for the in situ measurement of diameter and mass concentration of irregular aerosol particles.

Key Words: Irregular Aerosol Particle, Diesel Soot, Image Analysis, Photon Correlation, Scattering Angle

1. 緒 言

過渡的に変化する燃焼生成物等のエアロゾル粒子の速度, 粒径, 形状, 密度および質量等を, あるがまま (in situ) の状態で把握することは, それらの物理特性や生成機構を解明するうえで非常に重要である。近年, LDV や PDA などに見られるように, 光散乱を用いてこのようなエアロゾル粒子の速度および粒子径などの情報を獲得する試みが数多く行われており⁽¹⁾, 特定の条件の下では実用段階に達したものもある。しかしながら, ディーゼルスートなどで代表される非球形粒子においては, それらの手法はいまだ開発・研究段階であるといっても過言ではない。特に, 屈折率などの粒子の光物性の誤差が, 直接測定値の精度にかかわるミー散乱等の通常の静的光散乱では, 散乱強度情報から粒子の体積流量や質量濃度を求めることは容易ではない。

一方, 原理的に粒子の動力学情報に基礎を置いた動的散乱^{(2)~(11)}では, 基本的に粒子の光学物性の差に

よる測定誤差は生じない。このため, 従来よりエアロゾルの分野では, 火災中でのすすの粒径測定⁽¹²⁾などに用いられてきたのであるが, 不整形粒子の動的散乱は理論的に非常に複雑であるため, それらの解析においては球形粒子を基本とした光子相関モデルが使用されてきた。しかしながら, 伊藤⁽²⁾らは動的消極散乱⁽⁹⁾とのアナロジーから, 動的散乱による非球形粒子測定においても, 散乱角度を十分大きくとることによって球形粒子の場合と同様な解析手法でもって体積等価粒径が得られることを理論的に示した。また, 若干の実験によってその理論が妥当なものであることを示すとともに, 不整形粒子の質量濃度の in situ 計測への可能性を示した。

これらの研究をさらに実験的に確固たるものにするために, 本研究ではディーゼル機関から排出されるスートを想定して, 多様な形状係数の鉛フュームならびにそれらに質量等価な球形粒子を生成した。続いて, 非球形粒子については, コンピュータ画像処理によるフラクタル次元などを用いた形状解析を行うとともに, その質量等価径を光子相関法を用いて in situ に測定し, それらの形状係数が測定値に及ぼす影響を考察し, 光子相関法(動的散乱)の適用可能性を評価した。

* 原稿受付 平成6年1月26日。

^{*1} 正員, 神戸商船大学 (〒658 神戸市東灘区深江南町5-1-1)。

^{*2} 正員, 同志社大学工学部 (〒610-03 京都府綴喜郡田辺町多々羅都谷1-3)。

^{*3} 京都大学原子エネルギー研究所 (〒611 宇治市五ヶ庄)。

2. 非球形粒子における光子相関法⁽²⁾⁽⁹⁾

非球形粒子における動的散乱理論の概略を述べる。一般に熱拡散状態にある多数の微粒子からの散乱光の強度はローレンツ形のスペクトル分布をもって揺らぎ、これらの自己相関、 $g^{(2)}(t)$ は一般に次式で表される。

$$g^{(2)}(t) = I_0^2 \{1 + c \cdot |g^{(1)}(t)|^2\} \\ = I_0^2 \{1 + c \cdot \exp(-2 \cdot q^2 \cdot D_T \cdot t)\} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 $g^{(1)}(t)$ は上記の関係をもつ一次の相関関数、 t は相関遅延時間、 I_0 は平均散乱光強度、 c は空間コヒーレンス因子、 q は散乱ベクトル $[(4\pi n/\lambda_0)/\sin(\theta/2)]$ 、 D_T は粒子の並進の拡散係数である。また、 q において、 n は屈折率、 λ_0 は入射光の波長、 θ は散乱角である。

粒子が球形の場合、適当な方法でこれらの相関関数から D_T を決定することにより、粒子径 D_p は、Stokes-Einsteinの関係式

$$D_p = (k \cdot T \cdot C_c) / (3 \cdot \pi \cdot \mu \cdot D_T) \quad \dots\dots\dots (2)$$

から求めることができる。ここで、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 C_c はカニングガムの補正係数、 μ は媒質の粘性係数である。

一方、非球形粒子は、粒子の回転に対して球形粒子のように光学特性が均一ではない。そのため、一般に非球形粒子では並進のブラウン運動に加えて回転のブラウン運動をも考慮しなければならない。この場合、一次の自己相関関数 $g^{(1)}(t)$ は次のように修正される。

$$g^{(1)}(t) = a \cdot \exp(-q^2 \cdot D_T \cdot t) \\ + b \cdot \exp\left(-q^2 \cdot D_T \cdot t - \frac{\alpha \cdot t}{\tau_0}\right) \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 a 、 b 、および α は実験定数、 τ_0 は回転の拡散係数の特性時間である。ところで、簡単な極限操作により式(3)の右辺第2項は、散乱角 θ が大きくなるにしたがって急激に右辺第1項と同形式になることがわかる。したがって、十分大きな散乱角においては非球形粒子であっても球形粒子からの動的散乱と同等に取扱うことができる。

3. 実験装置および方法

図1に実験用単筒ディーゼル機関の排気管(排気温度約753 K、運転条件は図1に記す)からフィルタに直接導いたスートの電子顕微鏡(SEM)写真を示す。図1中に倍率とスケールを示すが、排気管内では生成された多くのすすが鎖状的に凝集した状態で浮遊していると見られる。火炎内や排気管のスートの形状については文献(13)～(15)に詳しい報告がある。これらは気

相析出形の粒子であり、このような粒子を疑似できる蒸発凝縮式の粒子生成法を検討し、粒子の形状および質量濃度について分析した。

Engine specification

type : ST-95, 4-cycle, 1-cylinder
bore · stroke = 95 · 115 mm
compression ratio = 16.13
Light oil, 1200rpm, 6/5 (5.9kW) load
Temperature of the gas = 753 K

図1 ディーゼル排気管内のすす粒子

図2 粒子生成装置

図3 光子相関測定装置

粒子生成装置の概略を図2に示す。第一段電気加熱炉(1st EF)に顆粒状の鉛を約30 g 挿入し、PID 温度制御器(TC)により1323 Kに加熱する。キャリアガスには高純度窒素 N_2 を用いた。第一段電気炉を出た蒸気は物理的に冷却され均一な核粒子を形成する。凝縮容器(Co-agulation-chamber)内で凝集している粒子

を第二段電気炉(2nd EF)へ導く。第二段電気炉内の温度および N_2 の流量を制御して粒子形状および質量濃度を変化させる。配管にはステンレス管を用い、アースを施した。設定条件下で生成した粒子をサンプルラインから0.08 μm 径のニュークリポアフィルタに採取し、分析を行った。

図4 粒子生成装置から生成する鉛粒子の形状($N_2=2.0$ l/min)

粒子形状は走査形電子顕微鏡(SEM)を用いて観測し、10 000 倍の像を 180 dpi のイメージスキャナで入力して二次元画像処理による形状解析⁽¹⁶⁾を行った。球形と非球形粒子の特徴を表すのに適切な幾何学的形状評価の分析項目として粒子の円面積等価径と周囲長等価径の比で定義される円形度(Circularity)、および粒子の回転半径 r_g に対して粒子の投影面積、または周囲長を基準としたフラクタル次元 d_A, d_P をそれぞれ求めた。凝集体粒子については粒子の輪郭から推定する単一円による粒子分離法を適用し、構成円の直径別の度数分布を調べた。また、粒子の質量濃度は一定量をフィルタに捕集し、電子てんびん(最小ひょう量 0.1 mg)で測定した。

図 3 に光子相関の測定系を示す。光源には Ar レーザを波長 488 nm、出力 100~200 mW で使用した。電磁弁を制御して一定量の粒子を容器(Cell)内に導入し浮遊させる。容器内の粒子の挙動はカメラでモニタすることができる。フォトマルの据付け台を自動的に回転し、測定する散乱角度の調整を容易にした。粒子からの散乱光は光子計数法により計測され、SN 比が良好となるサンプリングの時間および回数を設定したデジタル相関計によって自己相関係数の演算処理が迅速に行われる。得られた自己相関値を計算機に転送し、拡散係数および粒子径等の物理量を求めた。

4. 実験結果および考察

図 4(a)~(h) は粒子生成装置の第二段電気炉の設定温度 T (2nd EF) に対して整形される粒子の SEM 観察の例を示す。低温で凝集している粒子群は電気炉の温度を上昇させることにより、鉛の融点(約 600 K)を超えたあたりから球形へと変化してくる。これらの画像をもとに形状評価を行った結果を図 5 に、球形に

整形中の円面積等価径 D_a の粒子径分布を図 6 にそれぞれ示す。キャリアガス N_2 の流量は 2.0 l/min であり、前述のフラクタル次元 d_A および d_P の定義について図 5 中に示している。 r_g は画像処理から求めた粒子の回転半径である。粒子が球形に近づくほど d_A は 2 に、 d_P は 1 に近づく。粒子群の写真から球形と非球形な粒子を人為的に識別し、球形の割合が 80% を越えるものを球形化していると判断した。このときの画像データから粒子が球形のみの分布とみなせる円形度およびフラクタル次元 d_A, d_P の値をそれぞれ 0.940, 1.855 および 1.045 とし、形状の統計的なしきい値を設定した。また、球の平均粒子径は約 0.23 μm に、分散は小さくなってくるのがわかる。一連の統計解析の標本数 N は 300 から 500 であった。

次に粒子生成装置による凝集時の鉛粒子と排気管内のディーゼルスートの形状について比較検討した結果を以下に示す。図 7(a), (b) は両者の粒子について粒子の回転半径と面積の関係をプロットしたものである。グラフの傾きはフラクタル次元 d_A を示すが、本分析では両者の数値的な差は統計誤差であると考え。標準偏差は鉛 0.164, スート 0.228 でありスートのほうが形状のばらつきがやや大きい。

図 8(a), (b) は図 4 で示した鉛粒子 ($T=562$ K) および図 1 で示したディーゼルスートに対して単一円による粒子分離を行った結果である。図 8 中、上側は粒子の SEM 写真を画像入力し輪郭線処理を施したものであり、下側はその輪郭線の曲率より推定された単一円による粒子の構成を示す。線分と円による基準スケールを図 8 中に示す。単一円を推定する条件として、曲率を求める際の候補点の数および単一円の中心間の距離(いずれも画素単位)を入力する。さらに、元画像と明らかに異なる円については半径の制限などによる

図 5 円形度およびフラクタル次元による粒子形状の評価

図 6 円面積等価粒子径分布

修正がある程度必要ではあるが、図8のように粒子の形状に応じてうまく単一円をあてはめることができる。図9は鉛およびスート粒子を構成する単一円の直径別の度数分布である。平均直径はそれぞれ $0.212\ \mu\text{m}$ および $0.128\ \mu\text{m}$ である。顕微鏡および画像入力 of 分解能を高めることによってさらに細かな分析が可能で

ある。このような評価法で粒子の形状を示し散乱特性とどのように関係するかを解明することは今後の課題である⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。不整形な凝集体がこのような球形粒子から構成されていると仮定すれば、その幾何学的配置を任意に設定し Mie 散乱によるシミュレーションを行うことも可能であると考えられる。

(a) 鉛粒子

(b) ディーゼルスート

図7 フラクタル次元に関する粒子の回転半径と面積の関係

(a) 鉛粒子

(b) ディーゼルスート

図8 画像処理による粒子の単一円分離

図 9 粒子を構成する単一円の直径別度数分布

図 10 生成粒子の質量濃度特性

図 10 には第二段電気炉温度 T (2nd EF) と鉛粒子の質量濃度 (Mass Concentration) の関係を示す。質量濃度の測定条件 (N_2 流量, フィルタ口径およびサンプルガス量) を図 10 に記す。 N_2 の流量によって鉛粒子全体の質量濃度は変化する。設定温度 T (2nd EF) に対して粒子形状は前述のように変化するが、質量濃度は大きく変化しない。すなわち、鉛粒子の形状に関係なく、質量等価な粒子が生成されていることが確認できた。

図 11 は散乱角度 $\theta = 30^\circ$, サンプリグ間隔 $\Delta t = 4.5 \mu s$ における非球形および球形粒子から得られた散乱光の自己相関関数 $g^{(2)}(t)$ である。拡散係数 D_T は式 (1) より $g^{(2)}(t)$ の対数をとればその傾きとして求められる。非球形粒子の拡散係数は球形粒子の値より小さくなっている。これは非球形粒子の回転拡散による長いコヒーレンス時間が散乱光の揺らぎに影響していると考えられる。次に光子相関法によって測定した各形状粒子の散乱角度に対する質量等価粒子径 (Diameter)

図 11 非球形および球形粒子径の動的光散乱の自己相関

(a) フラクタル次元 ($d_A = 1.687$) (b) $d_A = 1.723$

図 12 光子相関法による質量等価な非球形および球形粒子径の散乱角度特性

ter)を図12(a), (b)に示す。画像処理による非球形粒子のフラクタル次元 d_A および球形粒子の幾何平均粒子径 D を図12中に示す。非球形粒子と球形粒子とを比較してみると, 20, 30° および 45° の前方散乱角度範囲では相対的に非球形粒子の粒子径が大きく見積もられる。また分散度は広い幅を示している。一方, 散乱角度 60, 75° および 90° の範囲では分散度は小さくなり両粒子径が一致する。したがって非球形粒子に対しては散乱角度が 60° 以上の側方散乱範囲で測定を行えば球形粒子の動的光散乱と同等に扱うことができ, その粒子径と数密度から質量濃度の in situ 測定が可能である。

5. 結 言

不整形エアロゾル粒子の光子相関 in situ 測定法と理論の適合性を実験的に評価した。これらを行うに際して, スートの質量濃度の in situ 測定を評価するうえで特に重要となる不整形な凝集粒子, およびそれに質量等価な球形粒子生成法を確立した。また, 生成した粒子の二次元画像処理から円形度およびフラクタル次元を用いて数値的にその形状変化を識別した。さらに, 不整形エアロゾル粒子の光子相関測定を行い, 形

状の違いによる散乱角度特性が明らかになった。

文 献

- (1) Hardalupas, Y., Hishida, K., Maeda, M., ほか3名編, *Proc. 3rd Int. Congr. Opt. Particle Siz.*, '93 Yokohama, (1993), 484.
- (2) 伊藤・岩本・高橋, エアロゾル研究, **5-3**(1990), 196-202.
- (3) 光散乱実験法, (1965), 139-169, 南江堂.
- (4) 光学的測定ハンドブック, 282-289, 朝倉.
- (5) 新実験化学講座4, 光 [II], (1975), 725-741, 丸善.
- (6) 化学総説, No. 26(1980), 235-252, 日本化学会.
- (7) Chu, B., *Laser Light Scattering*, 2nd ed., (1974), (1991), 93-136, Academic Press.
- (8) Dahneke, B. E. ed., *Measurement of Suspended Particles by Quasi-Elastic Light Scattering*, (1983), 3-77, Wiley.
- (9) Pecora, R. ed., *Dynamic Light Scattering*, (1985), 59, Plenum.
- (10) Itoh, M. and Takahashi, K., *J. Aerosol Sci.*, **22-7**(1991), 815-822.
- (11) 伊藤, エアロゾル研究, **7-1**(1992), 28-34.
- (12) 池上・塩路・阪上, 機論, **53-492**, B(1987), 2596.
- (13) 西田・向原, 日本船用機関学会誌, **18-5**(1983), 401-410.
- (14) 藤原, 内燃機関, **19-236**(1980), 29-39.
- (15) 藤原, 石油学会誌, **33-5**(1990), 255-266.
- (16) 東野・高橋, エアロゾル研究, **2-2**(1987), 117-127.
- (17) Zerull, R. H., Gustafson, B. A. S., Schulz, K. and Thiele-Corbach, E., *Appl. Opt.*, **32-21**(1993), 4088-4100.
- (18) 水谷・祐谷・大浦, 機論, **59-566**, B(1993), 3263.