参 考 資 料

モビリティアナライザーおよびディフュージョンバッテリーによるサブミクロンエアロゾルの粒径測定について*

Size Distribution Measurements for Submicron aerosol Particles by electrical Mobility analyzer and diffusion battery

福 嶋 信 彦** 鶴 林 一 夫** 小 玉 和 信**
Nobuhiko FUKUSHIMA Kazuo TSURUBAYASHI Kazunobu KODAMA

1. はじめに

サブミクロン領域のエアロゾル(粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下)は、複合した種々の物理化学現象により発生・生成され、それらの粒径範囲、組成が人間(人体)およびその生活環境に種々の悪影響をもたらしてきた。

その結果、この領域のエアロゾルの性状、挙動を解明することは古くから重要な課題であり気象物理学、反応工学、燃焼工学、大気汚染研究などに関連して研究が行われてきた。

計測の立場からは $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ 以上の粒子に対しては粒子の慣性力、重力、光学的性質などを利用した方法がよく用いられており、技術的にも学問的にも様々な研究がなされてきている。一方、サブミクロン粒子の計測については、Whitbyらの考察した粒子の電気移動度を利用したモビリティアナライザーや Sinclair らによる粒子の拡散挙動を利用したディフュージョンバッテリー等が、従来より有効な手法として研究されてきているが実際に際しては十分なものと言えなかった。

近年、急速な電子技術の発達によりサブミクロンエアロゾルに対する計測技術およびデータ処理技術が進歩し、米国ミネソタ大学の Liu¹⁾、Whitby らを中心としてモビリティアナライザーが EAA(静電式エアロゾル粒径分析器)と言った名で商品化され、一方ディフュージョンバッテリーも積層スクリーンメッシュの採用と、さらに微小粒子の検出器として連続流入型の CNC²⁾(凝縮核測定器)が開発され、また各測定チャンネルにおいて元来測定器自身が有しているクロスセンシティビティを考慮に入れたデータ処理技術が確立されるに至り、実時間にて信頼あるデータの入手が可能となった。

ここでは上述した、粒子の電氣的挙動を利用したモビ

リティアナライザ(EAA)と、CNCを併用したスクリーンタイプのディフュージョンバッテリーについて、原理と構造、校正法、実際の並行測定結果および現場への適用例について以下に述べる。

2. 原理および構造

2.1 EAA (Electrical Aerosol Analyzed: Model 3030)

EAAの外観図を Fig.1 に、構造図を Fig.2 に示した。本器は主に以下の三つの部分により構成される。

1)拡散荷電部 2)モビリティ分析部 3)荷電量測定部

まず 1 l/min のシースエアと共に 4 l/min の流量にて被測定エアロゾルを拡散荷電部に導く。この拡散荷電部において、粒子はコロナ放電にて発生する正イオン中を通過し、この間にイオンの拡散運動によって正の電荷を得る。次にこの荷電エアロゾルは 45 l/min の流量にて内円筒にシースエアを流したモビリティ分析部に入る。このモビリティ分析部の内円筒には負電圧を印加しているので、(1)式で示される臨界モビリティよりも大きなモ

Fig.1 EAA (Model 3030) の外観図

昭和56年9月7日受付

*昭和56年7月21日 粉体工学会 第17回夏期シンポジウム

**〒565 日本科学工業(株) 吹田市清水2-1 TEL 06-877-0443

Fig. 2 EAA の構造図

デリティを有する粒子は全て内円筒側に捕集される。

$$Z_p = (q_{tm} - \frac{1}{2} q_{am}) \ln(r_{2m}/r_{1m}) / 2\pi V L \quad \dots\dots(1)$$

ここで Z_p ; 粒子の臨界モビリティ [$\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$]
 q_{tm} ; 吸引した総空気流量 [cm^3/sec]
 q_{am} ; 被測定エアロゾル流量 [cm^3/sec]
 r_{1m}, r_{2m} ; 分析部の内, 外円筒半径 [cm]
 V ; 印加電圧 [Volt]
 L ; ロッド長さ [cm]

一方, 分析部に導かれた荷電粒子のうち, 内円筒に捕集されなかった粒子は荷電量測定部に導かれる。この荷電量測定部はモビリティ分析部を通過した荷電エアロゾルを絶対フィルタにて捕集し, 粒子の荷電量を電流値として検出する。この電流値は電圧値に変換されデジタルボルトメータにて表示されるようになっている。

通常の動作モードにおいてはモビリティ分析部に印加する電圧は, $-20 \sim -10600 \text{ V}$ の範囲で変化させる。この電圧の上昇に伴って内円筒に捕集される粒子のモビリティは減少し, 従って荷電量測定部での電流値が減少

Fig. 3 ディフュージョンバッテリー (Model 3040) の外観図

する。測定した各ステップ間の電流値の差 ($\Delta I_i = I_i - I_{i+1}$) を取ることににより, あるモビリティ範囲内にある荷電粒子による電流値を求め, (2)式で示されるモビリティに対応する粒径と, 各粒径に対する測定器の感度 $\Delta N_i / \Delta I_i$ によって, 被測定エアロゾルの粒度分布および粒子濃度が求められる。

$$Z_p = n_p \cdot e \cdot C_m / 3\pi \cdot \mu \cdot D_p \quad \dots\dots(2)$$

ここで n_p ; 荷電数 [-]
 e ; 電気素量 [1.6×10^{-19} クーロン]
 C_m ; カニンガムの補正係数 [-]
 μ ; 気体の粘性係数 [$\text{g}/\text{cm} \cdot \text{sec}$]
 D_p ; 粒子径 [cm]

2.2 ディフュージョンバッテリー (Diffusion Battery: Model 3040)

本ディフュージョンバッテリーは Sinclair, Hoopes³⁾ らによって基礎的研究がなされたもので, 55枚のステンレス製 635 メッシュのスクリーンを直列に10個のステージに分割し各ステージの入口・出口濃度測定孔を設けたもので, 従来のもよりかなり小型・軽量化されてい

Table.1 Size Distribution Measurement using $N_t=1 \times 10^4$ (ions/cm³) (sec)

$D_p, \mu m$	$D_p, \mu m$	$\Delta N_p / \Delta I$	$\Delta \log D_p$	Collector voltage	I, pA	ΔI	$pA \Delta N_p$	$\Delta N_p / \Delta \log D_p$	$\Delta S / \Delta \log D_p$	$\Delta S / \Delta \log D_p$	$\Delta V / \Delta N_p$	$\Delta V / \Delta \log D_p$
								$\pi D_{p1}^2 \Delta S \times 4$	$\pi D_{p1}^2 \Delta S \times 4$	$\pi D_{p1}^2 \Delta S \times 4$	$\frac{1}{6} \pi D_{p1}^3 \Delta V \times 4$	$\frac{1}{6} \pi D_{p1}^3 \Delta V \times 4$
0.0032				19	2.47							
	0.0042		0.250			0			5.54(-5)*		3.88(-8)	
0.0056				59	2.47							
	0.0075	9.52(6)	0.250			0	0	0	1.77(-4)	0	2.21(-7)	0
0.0100				186	2.47							
	0.0133	4.17(5)	0.250			0.07	2.92(4)	1.17(5)	5.56(-4)	64.9	1.23(-6)	0.144
0.0178				588	2.40							
	0.0237	1.67(5)	0.250			0.80	1.34(5)	5.34(5)	1.76(-3)	941	6.97(-6)	3.72
0.0316				1870	1.60							
	0.0422	8.70(4)	0.250			0.46	4.00(4)	1.60(5)	5.59(-3)	895	3.93(-5)	6.29
0.0562				2600	1.14							
	0.750	4.44(4)	0.250			0.73	3.24(4)	1.30(5)	1.77(-2)	2290	2.21(-4)	28.7
0.100				4440	0.41							
	0.133	2.41(4)	0.250			0.320	7.71(3)	3.08(4)	5.56(-2)	1720	1.23(-3)	37.9
0.178				6600	0.09							
	0.237	1.23(4)	0.250			0.068	8.36(2)	3.35(3)	1.76(-1)	589	6.97(-3)	23.3
0.316				8380	0.022							
	0.422	6.67(3)	0.250			0.015	1.00(2)	4.00(2)	5.59(-1)	224	3.93(-2)	15.7
0.562				9600	0.007							
	0.750	3.51(3)	0.250			0.006	2.11(1)	8.42(1)	1.77	149	2.21(-1)	18.6
1.00				10,600	0.001					÷4	÷4	÷4
					$\Sigma N_p = 2.44(5)$			$\Sigma S = 1718$			$\Sigma V = 33.6$	

* Exponent.

Fig.4 ディフュージョンバッテリー，スイッチングバルブ，CNCを使用したサブミクロン粒径測定システム

る。本器は Fig. 4 に示したように通常11個のサンプリング孔から1個を自動的に切換え選択できるスイッチングバルブ(Model 3042)を併用するようになっている。

なお，Fig. 5 に本ディフュージョンバッテリーの単分散エアロゾルに対する透過特性を示した。

従来，CNC はエアロゾルを含むチャンパー内で断熱膨張させることにより過飽和状態を作り出し，微小粒子上に蒸気を凝縮させることにより粒子を成長させ，光学

的に粒子数を検出していたが，断熱膨張の操作のためにサンプル流量が断続的に変化するため，ディフュージョンバッテリーとの併用に際しては特殊なダンパー等が必要であった。

Fig. 6 に示したようにここで述べる CNC (Model 3020) は，*n*-ブチルアルコールを 35°C に加熱した過飽和部と，アルコール蒸気を粒子上に凝縮させるために 10°C に保った凝縮部および光学的粒子検出部より構成

Fig. 5 スクリーン型ディフュージョンバッテリーの透過特性

されており、連続流入型となっている。さらに粒子検出部は 10^3 個/cc 以下の粒子数濃度ではパルスモードに、 10^3 個/cc 以上では通常のフォトメトリックモードに切

Fig. 6 連続流人型 CNC (Model 3020) の構造図

換えることにより $10^{-2} \sim 10^7$ 個/cc の広い粒子濃度範囲まで測定が可能となっている。

3. 校正法

前述したサブミクロン粒子測定器の校正に際しては、サブミクロンの標準粒子の発生が必要となる。ここでは Fig. 7 に示した DMA (Differential Mobility Analyzer: Model 3071) を用いた標準粒子発生法と、凝縮核測定器 CNC の校正法について述べる。

DMA は原理的には前述のモビリティアナライザーと同様であるが、モビリティ分析部の内円筒の一部にスリットを設け、このスリットの位置に捕集される極めて均一なモビリティを有する粒子のみを外部に取り出す構造

Fig. 7 DMA を使用したサブミクロン単分散エアロゾル発生システム

となっている。また粒子の荷電法として $Kr-85$ 放射線源を使用し、モビリティ分析部の内円筒には正電圧を印加する。DMA に供給するエアロゾル粒子が $0.1 \mu m$ 程度以下ならば DMA より取り出される粒子の大半は単一の負電荷を有した極めて単分散な粒子群となる。Fig. 8 にこのようにして得られた $0.05 \mu m$ の NaCl 校正粒

Fig.8 CNC フォトメトリックモードの校正結果
($0.05 \mu m$ NaCl 粒子)

子を使用した場合の、CNC のフォトメトリックモードでの校正結果を示す²⁾。

さらに Fig. 9 にアトマイザーにて発生させた多分散食塩粒子を本 DMA にて分級し、EAA で測定した結果を示す。Fig. 9 よりおおむね DMA の計算径と EAA が示す平均径とは対応しているが、この結果は後述するデータ処理を施したものではなく、EAA のクロスセンシジビリティがこの程度影響を及ぼすことを示している。

4. 実測結果

以上述べてきたように、モビリティアナライザーおよびディフュージョンバッテリーは、サブミクロン粒子の測定器として有効な手法と考えられる。ここでは実測結果と若干の応用例について示す。

まず Fig. 10 に3日間にわたり大気をサンプリングし求めた粒度分布結果を示す。図よりサブミクロン大気エアロゾルの粒度分布は $0.02 \sim 0.05 \mu m$ 付近にピークを有するが、日時によって極めて不安定な場合があり、さらに時間的にも午前と午後では若干粒度分布に差異が認められた。

次にモビリティアナライザー (EAA) と凝縮核測定器 (CNC) による各試験粒子に対する粒子数濃度の指示値

Fig.9 DMA からの単分散 NaCl 粒子を EAA にて測定した結果
 V_r : applied rod voltage
 d_e : Calculated dia.

Fig.10 大気エアロゾルを DB+CNC にて測定した結果

Fig.11 各種標準粒子に対する EAA と CNC の総個数濃度の比較

を比較し Fig.11 に示す。粒子としては線香および煙草の自然燃焼後の粒子を用い、それに Mulholland⁴⁾ らが報告している同じ方法による食塩、ショ糖粒子のデータを付け加えた。Fig.11 より測定原理の違いにもかかわらず、両者には比較的良好な相関のあることがわかる。

Fig.12 チャンバー内線香エアロゾル粒子の粒度分布の変化

さらに前述の燃焼生成粒子について粒度分布の経時変化を Fig. 12 に、幾何平均径の変化を Fig. 13 に示した。実験は約 8 m³ の鉄製チャンバー内で線香および煙草を自然燃焼させ、内部ファンにて攪拌した後測定を開始した。Fig. 12 より時間の経過と共に粒子間の凝集作用により、微細粒子の割合が少なくなり、Fig. 13 より幾何平均径も時間と共に変化していくのがわかる。

前述したように本 CNC は 10⁻²~10⁷ 個/cc の 9 オーダの粒子濃度測定範囲を有しているので、一般に HEPA フィルタと呼ばれるような高性能繊維層フィルタや電気集塵器などの各種集塵器の効率測定に使用することが考えられる。とくにスクリーンタイプのディフュージョンバッテリーと併用することにより、多分散粒子を使用して粒径毎の捕集効率が短時間のうちに求められる。とくに以下に示すようにデータの取扱いをオンライン化し、

Fig.13 チャンバー内線香、煙草エアロゾル粒子の幾何平均径の変化

Fig.14 DB+CNC システムを用いたインターフェースの概略

Fig.15 Model 0501 グラスマイクロフィルターの捕集効率の粒径依存性

Fig.16 クォーツフィルターの捕集効率の粒径依存性

集塵装置出入口の粒径毎の粒子濃度の比（捕集効率）をパーソナルコンピュータにて計算させれば、従来 0.3 μm の DOP 粒子などで効率評価していた方法に比べ、短時間のうちにきわめて多大な情報を得ることができる。

Fig. 14 にディフュージョンバッテリー、CNC とパーソナルコンピュータ Model 5812 を使用した場合の、インターフェースとの接続の概略を示す。

Fig.17 市販フィルター (Toyo GB-100 R) の捕集効率の粒径依存性

さらに本システムを使用し、実際に3種のフィルターについて効率測定を行なった結果を Fig. 15~Fig. 17 に示す。いずれのフィルターについても最小捕集効率となる粒径は 0.05~0.1 μm 付近にあり、粒径およびフィルター通過速度によるフィルター捕集特性の違いが顕著に

見られる。なお試験粒子としてはイソプロピルアルコール中に 0.1% の DOP を溶解させ、それを定出力アトマイザー (Model 3075) にて発生させ、フィルタ入口濃度は約 $10^6 \sim 10^7$ 個/cc の条件にて測定を行なった。

次に現場への適用例として自動車から排出されるディーゼル粒子や火力発電所から発生するフライアッシュ系粒子の計測について若干紹介する。

まず、自動車から排出される粒子状物質の測定に EAA および CNC とディフュージョンバッテリーを適用した例として、Fig. 18 に示すようなシステムで、D. F. Dolan ら^{5,6)} による実際に測定を行なった報告がある。

煙道内排ガスの粒子状物質の把握は環境汚染の防止といった立場から、今後の石炭火力への転換とあいまって

Fig.18 ディーゼル粒子(自動車排ガス)の粒径測定システムの一例 (D. F. Dolan ら)

Fig.19 煙道内媒じん粒径測定の一例 (S. R. I. の例)

重要な課題である。前述したディゼル粒子の計測にも関連するが、これらサブミクロン粒子測定器は重量濃度と言った観点からすると低濃度用であり、とくに煙道内の測定には温度的にも濃度的にも十分に注意を払う必要がある。とくに J. W. Ragland ら⁷⁾ による特殊な希釈器による報告がある。

5. 考察および今後の課題

以上述べてきたようにモビリティアナライザー、ディフュージョンバッテリーはサブミクロン粒子特有の挙動を利用して開発されてきたので、使用に際してはそれぞれの特徴を十分理解しておく必要がある。

モビリティアナライザーは比較的現場サイドでの使用に適しているが、原理上 $0.01\ \mu\text{m}$ 以下の粒子の空間電荷効果と、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上の粒子の多重荷電現象による機器の検出感度に問題がある。多重荷電粒子に対する検出感度については機器のクロスセンシティビティを考慮

に入れたデータ処理法により解消することができる。なお、このデータ処理法としては S. Twomey⁸⁾ の提案した非直線反復法を採用している。

この手法については現在若干の報告⁹⁾ がなされている。

次にディフュージョンバッテリーは粒子の拡散挙動を利用したものであるため測定範囲は $0.2\ \mu\text{m}$ 付近に限界があり、また、実用に際しては粒子検出器としての CNC の検出感度の粒径依存性と校正法およびグラフィカルストリップングと言われる煩雑な手作業を必要とすることに問題がある。CNC の検出感度およびデータ解析は前述の反復法を Fig. 14 のシステムにて処理し、信頼あるデータが得られている。

最後に、各測定器の使用に際しては常に標準粒子による校正を施しながら使用する必要があり、現場測定においては更に希釈器などの付属装置についても十分検討する必要がある。

参 考 文 献

- 1) B. Y. H. Liu *et al.*, *J. Aerosol Sci.* **6** : 249-264
- 2) J. K. Agarwal *et al.*, *J. Aerosol Sci.* **11** : 343-357
- 3) D. Sinclair *et al.*, *J. Aerosol Science.* **6** : 1-7
- 4) G. W. Mulholland *et al.*, *J. Colloid and Interface Sci.* **77** : 57-67
- 5) D. F. Dolan *et al.*, ASME Paper No. 75-WA/APC-5
- 6) D. F. Dolan *et al.*, SAE Paper No. 800187
- 7) J. W. Ragland *et al.*, in "Aerosol Measurement" (D. A. Lundgren *et al.*, ed.) 473-479
- 8) S. Twomey., *J. Comp. Physics.* **18** : 188-200
- 9) 東野ら., 粉体工学会誌. **17** : 21-34