

粒子状物質の自動測定に関する研究

— TEOMにおける誤差要因について —

青木 一幸 栗田 恵子 馬場 久光*

(*大気保全部)

要 旨

TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance) の原理に基づく、粒子状物質の自動測定機について、揮発性粒子の損失の影響及びインレット圧の影響について調べた。揮発性の粒子として、硝酸アンモニウムの 1.8μ の粒子を用いて実験したところ、ろ紙上での粒子の寿命は1日程度であった。これは、ろ紙の交換の間隔に比べて著しく短いので、この粒子の測定は困難である事が分った。

インレット圧の変動の影響は、水柱10mmにつき $4\mu\text{g}/\text{m}^3$ 相当のノイズを発生する事がわかった。ノイズの振幅はインレット圧の微分に比例している。従って、長期間の平均値には影響は出ないが、短期間の平均値には大きく影響する。

キーワード：TEOM, 粒子, 測定機, 揮発性

Study on Continuous Ambient Particulate Monitor

—Factors Affecting TEOM Monitor—

Kazuyuki Aoki, Keiko Kurita and Hiroshi Baba*

*Air Quality Protection Division

Summary

Effects of particle volatility and of inlet pressure on the response of the Tapered Element Oscillating Microbalance (TEOM) have been investigated. Ammonium nitrate particles of diameter 1.8μ are used as the volatile test particles. The average life of these particles on the filter has been found to be about one day. This is short compared with the interval of filter exchange and makes the measurements of these particles almost impossible.

The variation of the inlet pressure is found to cause noise, which is equivalent to $4\mu\text{g}/\text{m}^3$ for each 10 mm aq pressure change. The amplitude of the noise is proportional to the differentiation in the inlet pressure. These noises would seriously affect the measurements of the short-term average rather than the long-term average.

Keywords : TEOM, particulate, monitor, volatility, inlet pressure

1 はじめに

現在、粒子状物質の自動測定には β 線吸収法が使われているが、これに比べて Patashnick と Rupperecht によって開発されたTEOMは極めて感度が高く、15L程度のサンプリングで数 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の粒子濃度の測定ができるという画期的な技術である。既にアメリカのEPAは、基準測定

法であるローボリウムサンプラーと等価な方法として認定している。日本ではまだ取り入れられていないが、将来を見据えてのPM2.5の測定等には試験的に用いられるようになってきている。フィールドでのTEOMと基準測定法との回帰直線の傾きは (1 ± 0.06) という良好な結果が報告⁽¹⁾されているが、一方では、TEOMは基準測

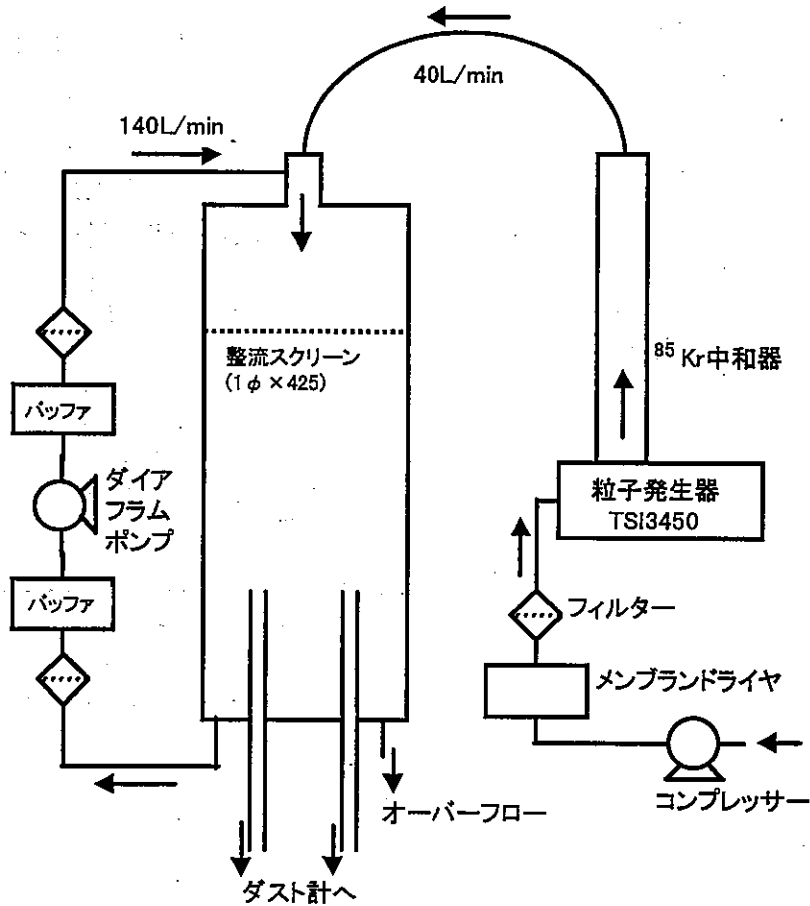


図1 粒子発生装置

定法に対して負の偏りを有するという報告⁽²⁾も出されている。これは揮発性のある粒子の損失によるものと考えられるが、観測地点や季節によって結果が違ってくるので、フィールドデータを蓄積して検討する必要がある。

我々は、TEOMをβ線吸収法の次の代の測定方法であると考えており、実験室およびフィールドでの特性の把握や、更には上述の欠点を克服するための工夫や、改良を行うことを計画している。本年度は第一段階として、実験用の粒子発生装置を製作したので、これを用いて揮発性粒子の損失の影響と圧力変動の影響について検討した。

2 実験

(1) 粒子発生装置

装置の全体を図1に示した。実験用の粒子は、バイブレーションオリフィスエアロゾルジェネレーター(TSI3450)を用いて発生させた。この装置は、直径10μmのオリフィスから溶液を噴出させて20μm程度の液滴を作

らせた後、溶媒を蒸発させて所望の粒径の粒子を得ることができる。粒径は、オリフィスを数10から数100kHzで振動させる事により、厳密に制御する事が出来る。また、溶液の濃度を変えることによっても粒径は変えられる。発生した粒子は、エアロゾルジェネレーター内部で40L/minの乾燥空気希釈された後、⁸⁵Krによって電荷を中和してから垂直に立てたダクト(260×380×960)に導かれ、ここで140L/minの空気と混合される。ダクトの内部には断面全体に渡って流速を均一にするためのスクリーンが設けられている。これは、厚さ0.3mmの真ちゅう板に直径1mmの穴を425個あけたもので、ダクト内の流量測定用のオリフィスを兼ねている。ダクト内の流速は、3cm/sec程度となるが、ほとんど無風とみなせるので、非等速吸引によるサンプリングプローブ入口における粒子の損失の問題は回避できる。ダクトの下部には32mmのサンプリングプローブを挿入するための穴が2個あけられており、それぞれ、TEOMのダクト計とβ線方式のダクト計を接続した。大部分の過剰空気はフィルターを通してポンプで吸引され、希釈用の空気として再利用

されるが、少量の空気はオーバーフロー出口から室内に排出される。これはダクト内に室内空気が混入することを防ぐためである。

TEOMのダスト計にはインパクト式のカットフィルターが付けられる様になっているが、今回の実験では用いず、32mmのサンプルプローブを直接ダクトに挿入した。サンプルプローブから吸引される空気量は16.7L/minであるが、測定部に導入されるのはこの内の3 L/minだけである。

(2) 揮発性粒子による実験

実験に用いた粒子は硝酸アンモニウムで、溶媒は水とエタノールの1：1混合物、塩濃度は0.1%である。溶液にはトレーサーとしてフルオレッセインを0.001%加えた。エタノールを加えるのは乾燥を容易にするためである。この条件でオリフィスの励振周波数を200KHzにすると、粒径1.8 μ の粒子が得られる。

(3) 粒子濃度のモニター

β 線吸収方式のダスト計(柴田科学)のサンプル捕集部の真上に穴をあけ、32mmのサンプルプローブを通して垂直にサンプルが導入される様に改造を加えた。今回はこれを粒子濃度をモニターするためのテープサンプラーとして用いた。1時間ごとにテープろ紙に捕集される粒子は、10mLの1 mM炭酸ナトリウム水溶液で抽出し、分光蛍光光度計によりフルオレッセインを定量して重量を算出した。励起波長は490nm、蛍光波長は515nmを用いた。

(4) TEOMの入口圧力変動の影響

粒子の発生を止め、希釈空気のみを流した。TEOMの入口圧は、サンプリングプローブ近くのダクトの壁面に穴を明け、微差圧計を取り付け測定した。圧力の調節はダクトからのオーバーフロー出口に抵抗管を取り付けて行った。

3 結果と考察

(1) TEOMダスト計

TEOMダスト計の構造を図2に示す。サンプルインレットの下にはろ紙ホルダーと一体になっているろ紙がある。重量は80mg程度で、これが中空の円錐(Tapered Element)の自由端に取付けられている。中空の円錐はサンプル空気を吸引するためのパイプであるが、バネとしても働き、バネの強さとろ紙の重さで決る固有振動数

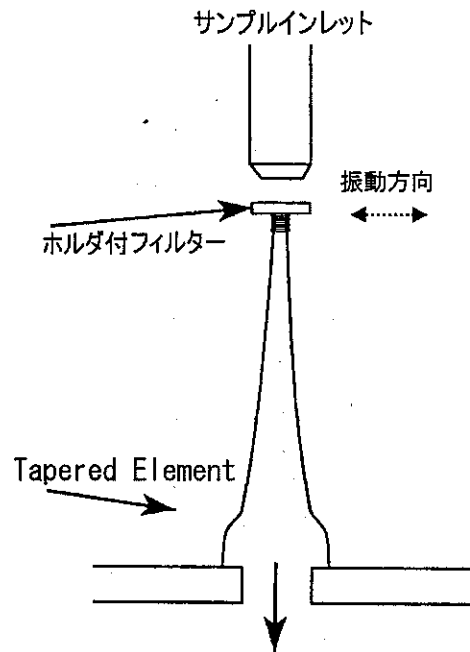


図2 TEOMの構造

で振動するようになっている。この振動数は極めて精密に測定され、ろ紙の重量が求められる。ろ紙には試料空気が連続的に流れているので、得られる値は粉塵重量の積算値である。瞬時値はこの値を時間で微分して得られる。ろ紙にダストが蓄積してくると目詰りで通気抵抗が大きくなっていくので、通気抵抗を目安にしてろ紙の交換を行う。通常は2週間程度は連続して測定可能である。

サンプル空気とろ紙および関連部分は標準で50℃に温度コントロールされている。これは、固有振動数の温度変化を避けるためと、湿度を低く保ってろ紙に対する水分の吸着を少なくするためである。

(2) 揮発性物質の損失

図3に硝酸アンモニウム粒子を流したときのTEOMの応答を示した。硝酸アンモニウムの通気開始直後の応答は手分析の値に近いが、時間とともに低くなり、6時間後には79%にまで低下している。これは、ろ紙上の硝酸アンモニウムの量が時間とともに増加し、昇華する量も増加するからである。ろ紙上の硝酸アンモニウムの量が更に増えると、昇華する量は流入する粒子の量と等しくなり、応答は0となる筈である。今回はそこまで実験できなかったもので、直線で補外してみると、1日程度となった。これはろ紙上での粒子の寿命が1日程度という事であり、これより長い測定時間においては、TEOMは応答しなくなる。これを解決するためには温度を下げるの

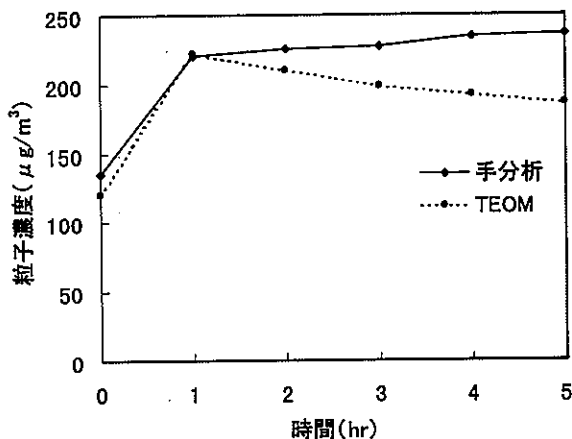


図3 硝酸アンモニウム粒子に対する応答

が良いが、それは湿度の影響を増大させる事になる。何らかの方法によって温度を上げずに湿度を下げる事ができれば良いのであるが、我々はこの方向での改良を検討中である。

(3) インレット圧の影響

大気圧の変動がTEOMの動作に影響を及ぼすか否かを検討した。これはモニタリングステーションにおいて、サンプル空気がマニホールドから供給される場合、他の測定機によって生ずる圧力変動がどの程度許容されるかを知るために必要である。矩形波状の圧変動を加えた場合の応答を図4に示した。圧力の立ち上がりの部分でTEOMの濃度値は正に振れるが、立下がりの部分では負に振れており、圧変動を微分したものがTEOMの濃度

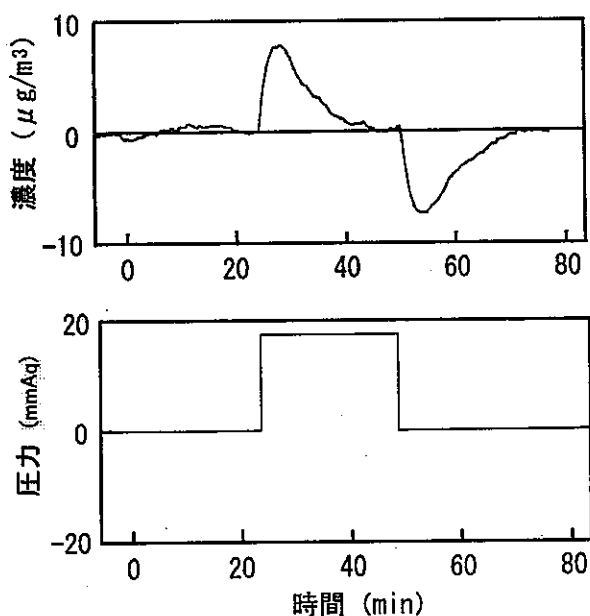


図4 TEOMのインレット圧と濃度値の関係

($\mu\text{g}/\text{m}^3$) に対応している事が分る。従って、濃度を平均すると0となり、圧力変動の影響は平均値には影響しない。しかし、変動の周期よりも短い時間で瞬時値を問題にするときは、その影響は大きい。この様に、圧力の影響は直接には粒子濃度に現れない。そこで改めて、インレット圧と積算値との関係を求めた。積算値 W (μg)はTEOMの周波数出力 f (Hz) から次式によって求める事ができる。

$$W = K (1/f^2 - 1/f_0^2)$$

ここに、 f_0 は圧力0 (大気圧)における周波数であり、 K は機器に固有の定数で、 $K = 11681 \times 10^6$ である。結果を図5に示した。インレット圧と積算重量の増加の間には比例関係が成立している事がわかる。この様に、圧力の増加があたかも質量の増加であるかのように作用するのは、流体力学において誘導重量⁽³⁾として知られている。一般に、流体の中で運動する物体は周囲の流体を動かさなければならないので、本来の質量の他に見かけの誘導質量と呼ばれるものが発生する。その大きさは、物体の形状によるが、例えば球の場合は、球によって押しのけられた流体の質量の半分になる。図5から、水柱10mmの圧力上昇は、 $0.24 \mu\text{g}$ の質量増加に相当することがわかる。いま、1気圧50℃の空気が10mmだけ圧力上昇すると、気体密度は、 $1.1 \mu\text{g}/\text{mL}$ だけ増加する。TEOMの振動子の体積は不明であるが、オーダー的には圧力影響は誘導質量によって説明出来る事がわかる。

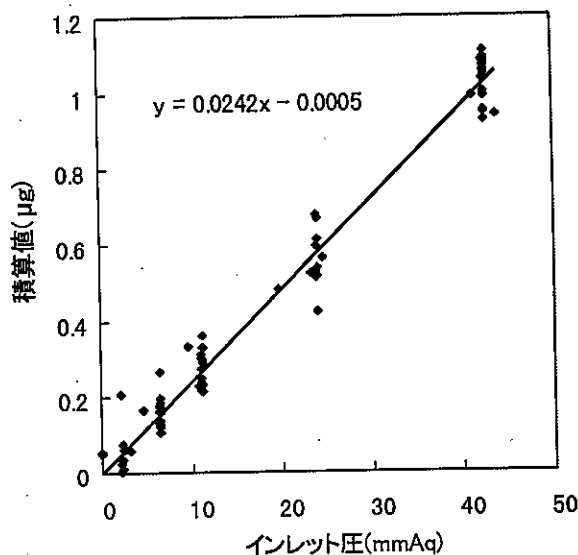


図5 TEOMのインレット圧と積算値との関係

引用文献

- 1) H. Patashnick, E. G. Rupprecht: Continuous PM-10 measurement using the tapered element oscillating microbalance, J. Air Wast Manage. Assoc., 41, 1079-1083 (1991).
- 2) WESTER Council: Comparative data review of manual and continuous PM10 sampling methods, U. S. Enviromental Protection Agency, Region 10, July.
- 3) ランダウ, リフシツ (竹内均 訳) : 流体力学 1, 東京図書, p.38 (1972).