

## 粒子状物質の自動測定に関する研究 (II) —拡散除湿器の開発とTEOMへの応用—

青木 一幸 栗田 恵子

### 要 旨

TEOM方式のSPM計は、検出部を50℃に加熱しているため、半揮発性成分の蒸発損失が大きい。これを解決するためには検出部の温度を下げる必要があるが、それは水分の吸着による別の誤差を増加させることになる。そこで、試料空気中の水分を除去して低温での運転を可能にするために“拡散除湿器”を開発した。除湿の原理は、粒子と水蒸気の拡散係数の違いを利用したもので、試料空気中の粒子には影響を与えずに、水蒸気のみを拡散で除去するというものである。

SPM計の検出部の温度を下げた場合、拡散除湿器なしではベースラインの変動が大きくほとんど測定不能となったが、これを付けることにより25℃でも測定可能となった。粒子損失は、試料空気流量2L/minにおいて3%以下である。

キーワード: TEOM, SPM, 拡散除湿器, 半揮発性

### 1 はじめに

TEOM方式(Tapered Element Oscillating Microbalance)のSPM計は、現在使われているβ線吸収方式に比べて質量の測定精度が高く、次世代のSPM計の候補と考えられている。しかし、水分の吸着を抑制するために検出部の温度を50℃に上げており、揮発性粒子の損失が大きいという問題があった<sup>1)</sup>。筆者らはこれを解決するために“拡散除湿器”を開発した<sup>2,3)</sup>。その原理はdenuderやdiffusion separator<sup>4)</sup>等と同じく粒子と気体の拡散係数の違いを利用するものである。これにより、粒子には影響を与えずに水蒸気のみを選択的に除去する事が可能となり、温度を上げずに水分の吸着を抑制する事ができるようになる。拡散除湿器による粒子の損失は、試料空気流量2L/minにおいて3%以下であり、粒径依存性は認められない<sup>2,3)</sup>(図1)。ここでは、拡散除湿器の理論を中心に述べ、あわせて実大気による試験結果についても報告する。

### 2 拡散除湿器

構造を図2に示す。1本の外管の上下に2本の内管が軸を合わせて取り付けられている。外管の上部には乾燥空気の入口があり、下部には使用済み乾燥空気の排出

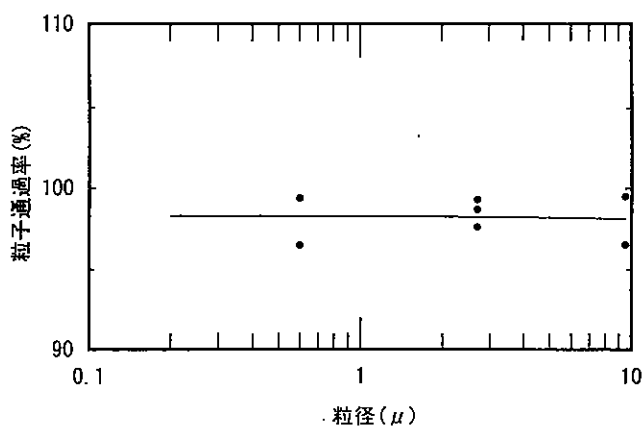


図1 拡散除湿器における食塩粒子の通過率

試料空気量=2L/min, 乾燥空気量=9L/min  
実線は回歸直線を示す。

口がある。試料空気は、上部の内管を通じて拡散区間に導かれ、そこで水蒸気を取除かれ、下部の内管を通じてSPM計に導かれる。外管の中央部は拡散区間になっており、ここで試料空気と乾燥空気が層流状態のまま合流し、水蒸気が前者から後者へと拡散によって移行する。粒子は拡散係数が小さいのでほとんど移行しないが、気流にわずかでも乱れがあると試料空気が乾燥空気によって希釈されてしまい、粒子の損失となる。

このため、乱れは嚴重に取除く必要がある。乾燥空気の通路の上流には発泡ポリウレタン製の整流用フィルターが挿入されていて、乱れを取ると共に流れを均一にする働きをしている。図3は拡散除湿器に乾燥空気を供給するための流路である。ここでは、ポンプの出口と入口にオリフィス抵抗とバッファをそれぞれ二組挿入して脈動を十分に取るようにしている。この配置の場合、乾燥空気入口から入る空気と出口から出る空気は流量が同じになるので、試料空気入口から入る空気流量はSPM測定器が吸引する空気量と等しくなる。

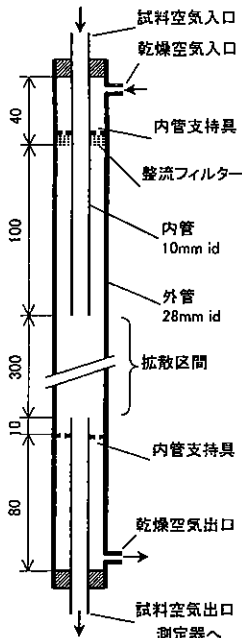


図2 拡散除湿器の構造

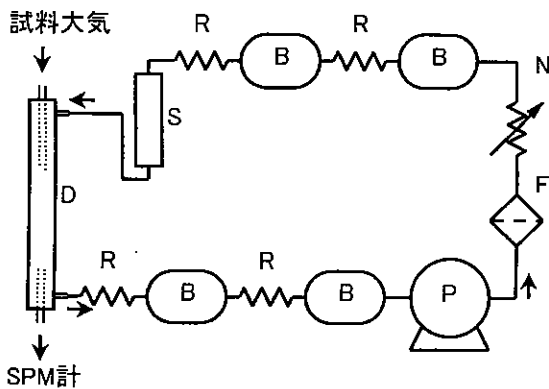


図3 拡散除湿器に乾燥空気を供給するための流路

- B: バッファータンク
- F: フィルター
- P: ポンプ
- S: シリカゲル乾燥塔
- D: 拡散除湿器
- N: ニードルバルブ
- R: オリフィス抵抗

### 3 実験

#### (1) 加湿空気の調製

500mLの4口フラスコに、白金抵抗線温度センサー、気体導入ノズル、気体取出口、カートリッジヒーターを取り付け、中に300mLの水を入れた。温度センサーとカートリッジヒーターは、温度調節器(オムロンE5C4)に接続して水温のコントロールを行った。この加湿器に乾燥ガスを導入すると、蒸発潜熱により水温が室温以下に下がり、それと共に湿度も下がってくる。湿度が70%に下がった所で温度コントロールを開始し、一定の湿度を維持した。

#### (2) 水蒸気通過率の測定

図3の流路を用いた。拡散除湿器の試料空気入口から流量をコントロールした加湿空気を導入し、試料空気出口に高分子膜方式の湿度計(OYODENSHI)を取りつけて測定した。室温は25℃で実験を行った。

#### (3) TEOMのセンサーユニットの温度コントロール

TEOMのセンサーユニットは通常50℃で運転するようになっているので、冷却機構を持っていない。25℃で運転する場合は、室温が高いと温度コントロールが出来なくなる。そこで、ペルチェ素子(熱電子工業製、PA-114-06)を用いてセンサーユニットの外側から冷却するように改造を行った。ペルチェ素子の入力、12V、4Aのとき、室温が30℃迄は温度コントロールが可能であった。

### 4 結果と考察

#### (1) 拡散除湿器の理論

除湿器の性能は、次式によって評価する事ができる。

$$\text{水蒸気通過率} = \frac{\text{出口湿度}}{\text{入口湿度}}$$

これは拡散方程式が解ければ直ちに計算できる。しかし、試料空気と乾燥空気の二つの流れが関わる流速分布は極めて複雑であり、何らかの近似を使わずに拡散方程式を解く事は難しい。最も簡単な方法は、外管の存在を無視して無限に広がる媒質の様な流れの中での拡散として取扱う事であるが、それについては他で報告した<sup>3)</sup>。この近似の場合、到達可能な最良の水蒸気通過率は得られるが、乾燥空気流量との定量的関係を得る事は出来ない。そこで、ここでは外管を考慮に入れ、円筒内での一様流中の拡散として取扱う事を試みた。この近似は、乾燥空気流量が大きい場合に特に有効である。それは、流量が大きくなると、試料空気

の流れが細く引き伸ばされ、拡散の主要な部分が中心軸付近の流速一定とみなせる狭い領域に局限されるからである。

さて、流速を  $U$  (cm/sec) とし、管軸方向を  $x$  軸にとり、これに垂直に半径座標  $r$  をとると、水蒸気の拡散方程式は次のようになる。

$$U \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rD \frac{\partial C}{\partial r}) \quad (1)$$

ここに、 $C=C(r,x)$  は水蒸気濃度、 $D$  (cm<sup>2</sup>/sec) は水蒸気の拡散係数である。試料空気が拡散区間に入る位置を原点  $x=0$  とし、拡散区間を出る位置を  $x=L$  とする。境界条件は、壁面での完全反射条件 (2式)、及び入口 ( $x=0$ ) での濃度分布 (3式) の二つである。

$$r=a: \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad (2)$$

$$r \leq b: C(r,0) = C_0, \quad r > b: C(r,0) = 0 \quad (3)$$

ここに、 $a$  (cm) は外管の半径である。拡散区間の断面を通過する試料空気量と乾燥空気量の合計を  $Q_i$  (cm<sup>3</sup>/sec) とすると、次の関係がある。

$$Q_i = \pi a^2 U \quad (4)$$

また、 $b$  (cm) は試料空気が拡散区間内に形成する円柱の半径である。実際の流れでは、内管を出て拡散区間に入った直後 ( $x=0$ ) は、試料空気の半径は内管の径に等しいはずである。そして、下流に行くにつれて流速に応じた一定値に近づかずである。しかし、ここでは至るところ流速一定と仮定しているので、試料空気の径も、場所によって変化せずに流速  $U$  (cm/sec) と試料空気流量  $Q_i$  (cm<sup>3</sup>/sec) で決まる一定値になるとして扱う。

$$Q_i = \pi b^2 U \quad (5)$$

①式を変数分離法で解くと、解はフーリエ・ベッセル展開の形になる<sup>3)</sup>。

$$C = \sum_0^{\infty} A_n J_0(\beta_n r/a) \exp(-\frac{D}{U} \beta_n^2 x/a^2)$$

ここに、 $J_\nu(x)$  は  $\nu$  次の第一種ベッセル関数である。また、 $\beta_n$  は  $\beta$  を未知数とする方程式

$$J_1(\beta) = 0$$

の  $n$  番目の根で  $\beta_0=0, \beta_1=3.832, \beta_2=7.016$  等々である。展開式の係数  $A_n$  は、次式により与えられる。

$$A_n = \frac{2}{a^2 J_0^2(\beta_n)} \int_0^a r C(r,0) J_0(\beta_n r/a) dr$$

③式を使って計算すると、

$$A_n = \frac{2bC_0 J_1(\beta_n b/a)}{\beta_n a J_0^2(\beta_n)}$$

となる。

以上の結果を用いると、拡散区間から出ていく試料空気中の水分量  $H_{out}$  は、

$$H_{out} = 2\pi U \int_0^b r C(r,L) dr \\ = U \sum_0^{\infty} \frac{4\pi b^2 J_1^2(\beta_n b/a)}{\beta_n^2 J_0^2(\beta_n)} \exp(-\frac{D\beta_n^2 L}{a^2 U})$$

となる。同じく、入ってくる試料空気中の水分量  $H_{in}$  は、

$$H_{in} = 2\pi U \int_0^b r C(r,0) dr = \pi b^2 U$$

である。これより、水蒸気通過率は次のようになる。

$$\frac{H_{out}}{H_{in}} = \sum_0^{\infty} \frac{4J_1^2(\beta_n b/a)}{\beta_n^2 J_0^2(\beta_n)} \exp(-\frac{D\beta_n^2 L}{a^2 U})$$

第2項まで留保し、③④式を考慮すると次式が得られる。

$$\frac{H_{out}}{H_{in}} = \frac{Q_i}{Q_i} + 1.680 J_1(3.832 \sqrt{\frac{Q_i}{Q_i}}) \exp(-\frac{46.12DL}{Q_i})$$

得られた理論値を図4に実線で示した。実験値は、試料空気量 1 L/min と 2 L/min の場合を夫々四角と円のマーカーで示した。理論値と実験値は良く一致している。現実の流れは壁面で流速0であり、流速一定という仮定は特に壁面付近では破綻しているはずである。それにもかかわらず比較的良い一致が得られるのは、水蒸気通過率は中心軸付近の濃度分布に直接依存しており、壁面付近は余り重要ではないからであろう。

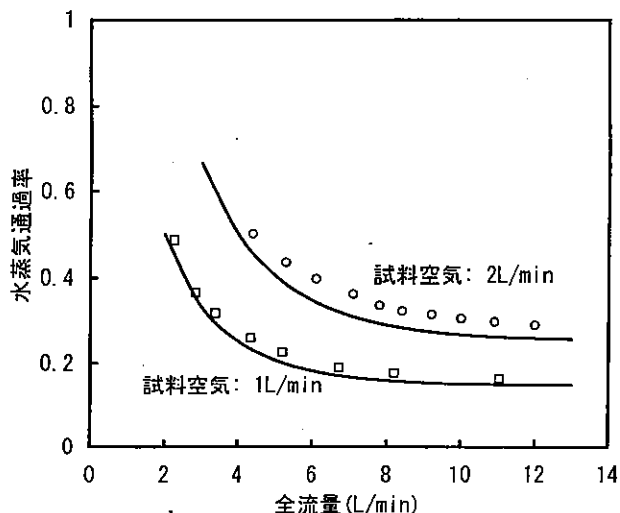


図4 水蒸気通過率と全流量の関係

全流量=試料空気量+乾燥空気量  
 水蒸気通過率=出口湿度/入口湿度  
 実線は理論値、マーカーは実験値を示す。

(2) 外気の測定

TEOM方式のSPM計は、粒子を濾紙に連続的に捕集しながらその質量をモニターし、質量の増加速度から粒子濃度を算出している。従って、濾紙とそこに捕集された粒子に対する水分の吸着は誤差の原因になる。とりわけ、湿度の急変は大きなノイズとなって現れるので、通常はセンサーユニットを50℃に保つ事により水分の吸着を小さく押さえている。

図5の左半分は、センサーユニットの温度を50℃から25℃に下げ、フィルターで濾過した外気を通じたときの記録である。湿度の変化が大きなノイズとなって現れており、25℃では実用にならない事が分かる。これに対し、右半分は、やはりセンサーユニットは25℃という条件で、拡散除湿器を通したときの記録である。実用可能なレベルまでノイズが低減している事が分かる。拡散除湿器を取り付けた直後に現れる大きな負ピークは、試料空気の湿度低下に伴って多量の吸着水が脱離した事によるものである。

文 献

- 1) 青木一幸、栗田恵子: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--、東京都環境科学研究所年報,p.46(1999).
- 2) 青木一幸、栗田恵子:SPMのサンプリングに用いる

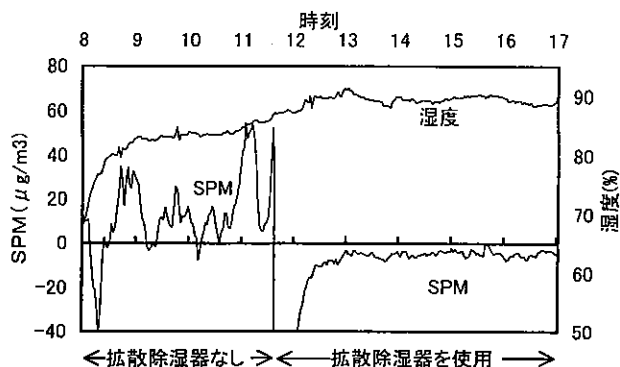


図5 拡散除湿器の有無によるノイズレベルの変化

試料空気量=2L/min, 乾燥空気量=9L/min  
 センサーユニットの温度は25℃。TEOM計にはフィルターを通して濾過した外気を通じ、ノイズレベルを比較した。

拡散除湿器の開発,第41回大気環境学会年会 (2000)

- 3) 青木一幸、栗田恵子:SPMのサンプリングに用いる拡散除湿器の開発,大気環境学会誌 投稿中.
- 4) Turpin B.J. et al.:*Env.Sci.Technol.*,27,p.2441(1993).
- 5) Crank,J.:*The mathematics of diffusion*, 2nd ed. Oxford University Press,p.81(1975).