

ナノ粒子計測に対するサーモデニューダの影響

環境エネルギー部 ※河合 英直 李 津夏 後藤 雄一

1. 緒言

ナノ粒子計測時に、試料ガス中に含まれる揮発成分による計測変動を抑制するために、サーモデニューダの使用が提案されている。

しかしながら、ナノ粒子は分子拡散や分子間力、静電力、熱泳動等に強く影響を受け、その挙動は明らかでない点も多い。また温度条件を変化させることは揮発成分の相変化を招き、ナノ粒子自体の粒径分布を変えてしまう可能性もある。

以上のようにサーモデニューダの使用は揮発成分のみならず測定対象である固体粒子そのものにも大きく影響することが考えられる。

本研究では模擬粒子発生装置を用いて、サーモデニューダの固体ナノ粒子計測への影響について検討し、その問題点を明らかにし解決策を見いだすことを目的とする。今回はその第一報としてサーモデニューダ形状の違いによるナノ粒子計測への影響について報告する。

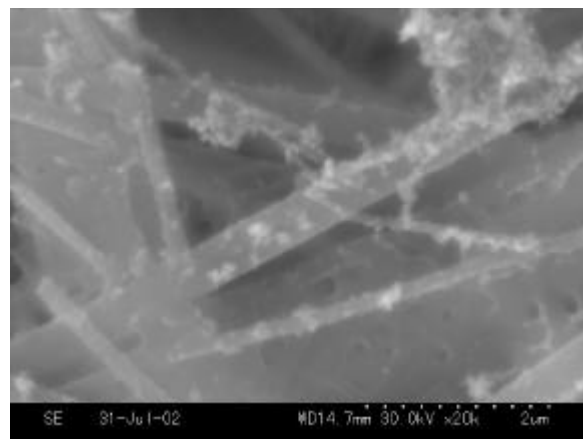
2. 実験装置、方法

2.1 模擬粒子発生装置について

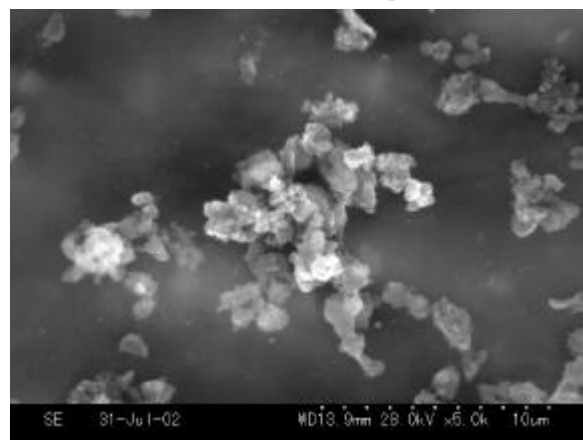
本研究では固体粒子成分に対するサーモデニューダ(TD)による影響を調べるために、揮発成分を含まない固体炭素成分のみによるナノ粒子を発生させることのできる炭素粒子発生装置(PALAS Aerosol generator GFG-1000)を試料粒子発生装置として用いた。本炭素粒子発生装置は、装置内のアルゴンガス流路部に設けた2本の黒鉛電極間に高電圧を印可しスパークを発生させることにより、黒鉛電極から炭素のみからなるナノ粒子を生成させる。印可電圧の放電周波数を変化させることにより発生させるナノ粒子の質量濃度を調節できる。本研究では、放電周波数を500[Hz]一定とし、約12mg/hのナノ粒子を発生させ

た。生成したナノ粒子の粒径は10nm~300nm程度の範囲に分布する。

Fig.1 に本装置により発生させた粒子をクリーンエアにより希釈した後にディーゼル排気微粒子測定用フィルタ(Pallflex TX-40HI120)で捕集したものを電子顕微鏡SEM(日立製作所 S-3000N)で観察した写真を示す。図より、多数の粒子が凝集しディーゼル排気粒子と類似した形態の模擬ナノ粒子が生成できていることが確認できる。



a) Collected on ELPI's 7th Impactor ×5000



b) Collected on Filter ×20000

Fig.1 Photographs of nanoparticles produced in this study

2.2 実験装置

Fig.2 に本研究で用いた実験装置の概略図を示す。

本研究では、異なる2条件のナノ粒子の粒径分布を同時に計測するために電子式低圧インパクト Electrical Low Pressure Impactor (以降 ELPI と称する) (DEKATI 社製) 2台を用いた。Fig.3 にこの2台の ELPI によりサンプルエアロゾルを同時に計測した結果を示す。測定値に計測器による差は小さく、計測器同士の測定値のばらつき (計測器差) はほとんど無いことが確認できる。

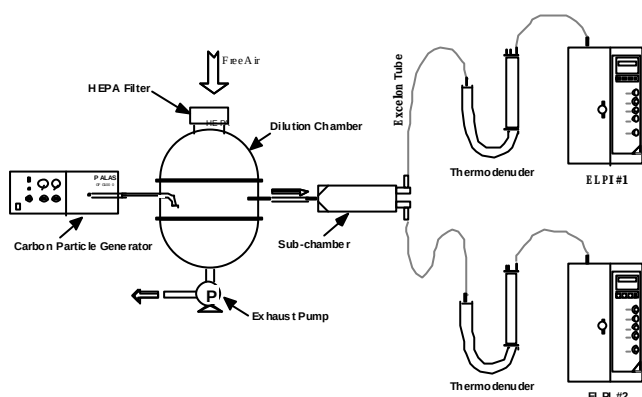


Fig.2 Schematic diagram of experimental system

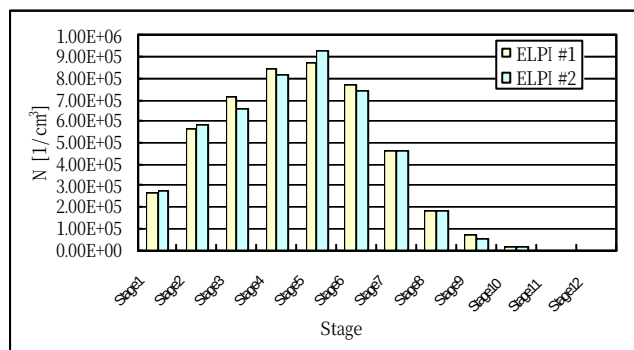


Fig.3 Comparative result of the two ELPI S

内容量約 420L のアクリル製希釈容器に炭素粒子発生器からのナノ粒子を供給しサンプルガスを生成する。同一サンプルガスを用いて同時に2系統の実験を行うために、サブチャンバーで流路を2系統に分け、その後、任意のサーモデニューダおよび ELPI のシステムに導き粒子粒径分布の計測を行った。

サンプルガスはそれぞれの ELPI に内蔵のサンプルポンプにより一定流量 (10L/min) で吸引、計測される。2系統に分割した後の配管には内径φ6mm のエクセロンチューブを用い、継ぎ手部分を含めすべて同

一形状、同一長さとなるように設定した。サンプルガスおよび装置全体は室温とし、サーモデニューダ加熱部以外は特別な加熱や保温は行っていない。

アクリル製希釈容器内の空気を排気ポンプによって排出し、HEPA フィルターによって濾過された空気を吸入、容器内を清浄化した後、排気ポンプを停止し、希釈容器内に炭素粒子発生装置によりナノ粒子を供給する。所定の実験条件に合致するように2系統の粒子計測システムを設定し、ELPI で粒子の粒径分布を計測する。

3.実験条件

本研究では、サーモデニューダの形状の違いによるナノ粒子計測に対する影響を調べるために吸着部形状が異なる2種類のサーモデニューダ (それぞれ TD-A type, TD-B type と称する) および同形状のサーモデニューダのサンプルガス流入衝突部形状を変更したものを用いて実験を行った。サーモデニューダの内部構造の概略を Fig.4 に、2種類のサーモデニューダの写真を Fig.5 に、吸着部形状の詳細を Fig.6 に示す。

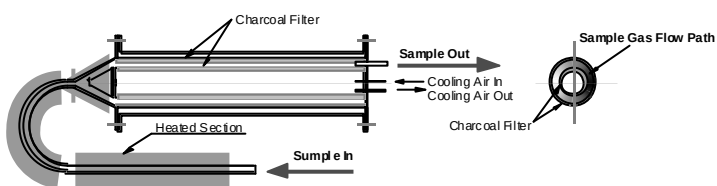


Fig.4 Schematic diagram of internal construction of TD



Fig.5 Photographs of two types TD

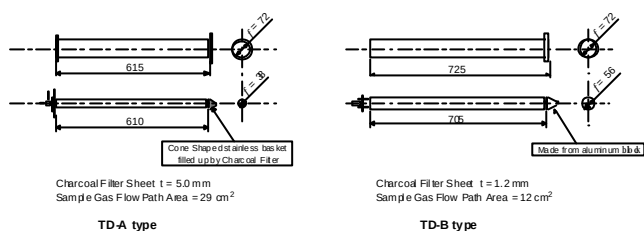


Fig.6 Detail of absorption parts of two types of TD

2種類のTDは、加熱部分はほぼ同一形状であるが吸着部形状が異なり、吸着部長さはTD-A typeが615mm、TD-B Typeが725mmであり、さらにTD-A typeは、厚さ5.0mmと比較的厚いチャコールフィルタを装備し、チャコールフィルタ部以外のサンプルガス流路面積は約12mm²と狭いのに対して、TD-B typeは、チャコールフィルタ厚さが1.2mmと薄く、サンプルガス流路断面積も29mm²と比較的広い。さらに、流入ガス衝突部もTD-Aは、ステンレスメッシュで形成された円錐形状籠の内部にチャコールフィルタを充填した構造なのに対して、TD-Bはアルミソリッドの円錐形とその構造、材質が大きく異なる。2種類の流入ガス衝突部をFig.7に示す。

TD加熱部温度は250℃一定とし、実験を行った。

なお、今回の実験条件では、どちらのTDを用いた場合の内部の流れも国連のWorking Party on Pollution and Energy / Particle Measurement Programme (GRPE/PMP) 会議が推奨する層流流れの範囲内であり、その他の条件についても現状でのGRPE/PMP 会議の推奨に準拠している。

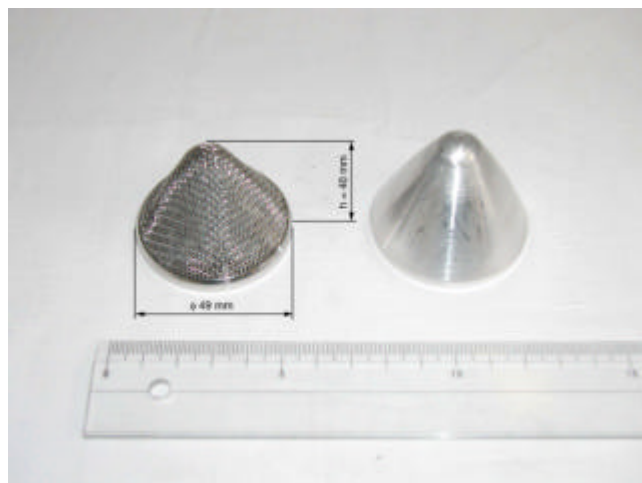


Fig.7 Photograph of two types of sample gas flow impactor

4.実験結果および考察

4.1 形状の異なる2種類のサーモデニューダによる計測

まず最初に、吸着部形状が異なるTD-A、TD-B typeを用いた場合の粒子濃度分布とサーモデニューダを用いない場合の粒子濃度分布をFig.8に示す。

TD-A、Bどちらを用いた場合も、粒子計測範囲全域で粒子損失が見受けられ、特にTD-Bの場合は粒子経29nm～164nmの範囲で粒子濃度がほぼ一定値を示し、ELPIのみで観測した供給サンプルガスの粒径分布とは異なった粒径分布形状となってしまう。TD-Aを用いた場合は59nmをピークとする粒径分布形状はほぼ保たれている。

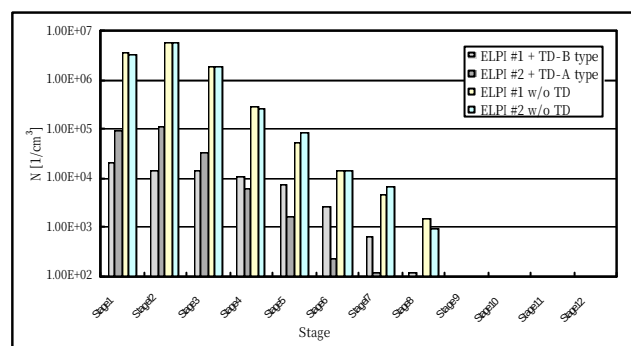


Fig.8 Influence of two types of TD

以上より、TDを用いた場合、固体粒子成分の損失が発生し、特にTD-Bを用いた場合、直径の大きい粒子より小さい粒子径の粒子損失が大きく、粒子分布形状も正確に計測できていない。

このTD-AとBの計測結果に対する影響の違いは、内部構造の違いから以下の2点が原因であると考えられることができる。

1) 円錐形状流入ガス衝突部構造の違い。

Fig.7に示したように、TD-AとBでは円錐形状の流入ガス衝突部の構造が大きく異なる。TD-Aは、ステンレスメッシュで形成された籠の内側にチャコールフィルタが詰められており、TD-Bではアルミ材削り出しの円錐形の部品である。

2) チャコールフィルタ厚さの違い。

Fig.6のTD詳細図に示したように、揮発成分吸着を目的に内部に装着されているチャコールフィルタの厚さがTD-Aでは5.0mm、TD-Bでは1.2mmと大きく異なる。

この2点の影響を明らかにするためにさらに実験を進めた。

4.2 サーマデニューダ入口，試料ガス衝突部構造の違いによる影響

2台のTD-A typeのうち1台の流入ガス衝突部を，形状はTD-A typeと同一で素材のみアルミ削り出しで製作したものに变更し，比較試験を行った。その結果をFig.9に示す。

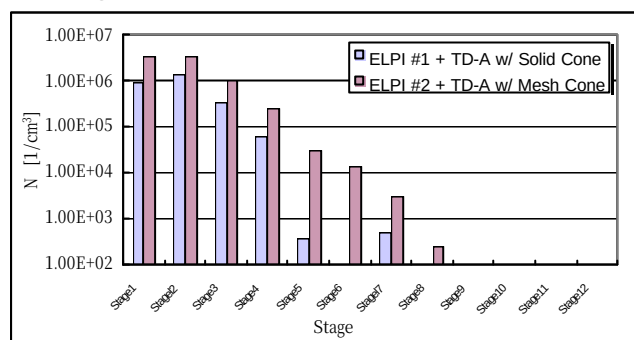


Fig.9 Effect of differences of sample gas flow impactor

流入ガス衝突部をアルミに変更したTDの方が，わずかに粒子損失が多くなっているが，今回の実験範囲では，微少粒子ほど粒子損失が大きくなったり，粒子分布形状に影響をおよぼすほど大きな差は現れておらず，この流入ガス衝突部の相違だけが前項で示したTD-AとTD-Bの計測結果の違いを導いているとはいえない。

4.3 サーマデニューダ吸着部活性炭フィルタの影響

TD-A typeのチャコールフィルタを取り外し，内部が空のTD (Empty TD)を用いた場合とTDを使用せずにELPIのみで計測した場合の粒子粒径分布をFig.10に示す。

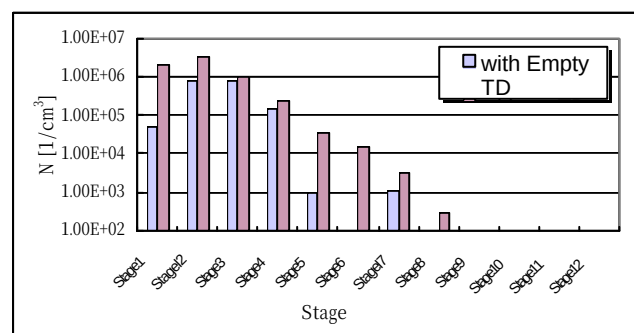


Fig.10 Comparison between measurement of ELPIs with empty TD and without TD

TD-A type から内部のチャコールフィルタを取り外したことにより，サンプルガス流路断面積は約2.5倍に拡大し，TD内部のほとんどの部分で金属表面が露出した。Fig.10から明らかなように，内部のチャコールフィルタを取り外したEmpty TDによる粒子損失は大きく，特にStage1 (中心粒径29nm)の測定結果に顕著に現れているように，小さい粒径の粒子に対する粒子損失が大きい。

次に，2台の同形状のTD (TD-A type) を用意し，Empty TD と通常のチャコールフィルタを装着したTDとの比較試験を行った。その結果をFig.11に示す。

チャコールフィルタを取り除いたTDによる計測結果ではStage1 (中心粒径29nm)の小さい粒径の粒子に対する粒子損失が大きく，粒径分布のピーク粒径も56nmとチャコールフィルタを装着した通常のTDを用いた場合のピーク直径29nmとは異なった値を示している。

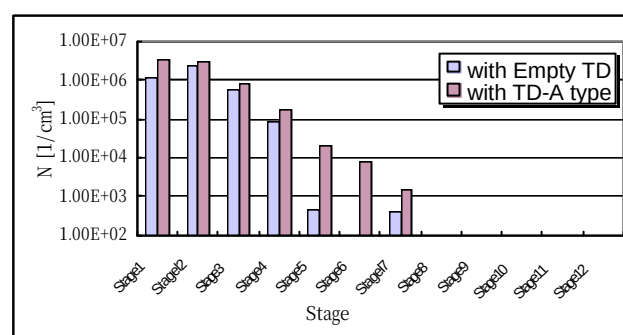


Fig.11 Comparison between measurements of ELPIs with empty TD and normal TD

この結果は，TDによる粒子損失，特に粒径100nm以下の微小粒子の損失は，チャコールフィルタにより微小粒子が捕捉されて損失しているのではないことを示している。

TDでは前段の加熱部において250℃に加熱されたナノ粒子を含んだサンプルガスが室温の吸着部に流入する。この際，高温のサンプルガスと低温の吸着部壁面との間の温度勾配が急激であればあるほどナノ粒子に対する熱泳動の影響が大きくなり低温の壁面にナノ粒子が付着することが考えられる。つまり，チャコールフィルタを取り除いたTDによる微小粒子の損失は，熱泳動の影響によりナノ粒子がTD内部の露出金属表面に付着することが原因であると考えられる。

以上の考察より、TD-B type は、TD 吸着部内部の金属表面露出面積の大きな流入ガス衝突部構造と薄いチャコールフィルタの使用により、粒子損失が大きく現れたものと言える。

さらに、TD 内部に設けられているチャコールフィルタには、蒸発した揮発成分を吸着する作用以外に、TD 壁面とサンプルガス流の間の温度勾配を緩やかにする断熱材としての働きも要求されることが明らかになった。

5. 結言

以上の実験より以下の結論を得た。

1) 揮発成分を含まない固体ナノ粒子に対しても、サーモデニューダは強い影響を与える。

サーモデニューダの内部構造によっては、ナノ粒子の個数のみならず、その個数分布プロフィールまで影響を受ける。

2) 試料ガス温度よりサーモデニューダ壁面の温度が低く、その温度勾配が急峻な場合、熱泳動の影響によりナノ粒子が壁面に捕捉され、パーティクルロスが大きくなる。特に、粒径の小さいナノ粒子ほどこの影響による粒子損失は多くなる。

3) サーモデニューダ吸着部のチャコールフィルタは、本来の揮発成分を吸着し除去する働き以外にサーモデニューダ壁と試料ガス間の温度勾配を緩やかにし、熱泳動による粒子損失を少なくする効果がある。

4) ナノ粒子計測を行う際には、サーモデニューダ部分に限らず、試料採取部から計測器に至るまでの配管等において試料ガスとの温度差に十分配慮する必要がある。特に、試料ガスと比較して温度の低い金属部分を露出させ急峻な温度勾配部分を作ると、粒径の小さなナノパーティクルが捕捉されてしまい計測結果に大きな誤差を生じる。

本研究には、固体ナノ粒子に対するサーモデニューダの影響を明らかにした。今後さらに、揮発成分、半揮発成分に対するサーモデニューダの影響を明らかにする予定である。特に、半揮発成分を多く含む、または半揮発成分から生成される割合が多いと予測される、粒子径 100nm 以下の nuclei mode と呼ばれる粒径領域の粒子に対するサーモデニューダの使用による影響は、粒子損失のみならずナノ粒子自体の生成過程にも大きく影響していることが予想され、さら

なる研究が必要である。

謝辞

実験装置の作成や計測に関して東京ダイレック株式会社の御協力を頂いた、また、電子顕微鏡写真撮影は滋賀県立大学工学部三好 良夫教授、田邊 裕貴助手に御協力頂いた。ここに謝意を表す。