

静電分級法を利用するナノサイズ大気エアロゾル粒子の'あるがまま'質量分析法の開発

著者	古内 正美
著者別表示	Furuuchi Masami
雑誌名	平成11(1999)年度 科学研究費補助金 基盤研究(C) 研究成果報告書
巻	1998-1999
ページ	28p.
発行年	2000-03
URL	http://doi.org/10.24517/00049449



静電分級法を利用するナノサイズ大気エアロゾル粒子の
'あるがまま' 質量分析法の開発

(課題番号10680539)

平成10年度～平成11年度科学研究費補助金(基盤研究(C)(2))研究成果報告書

平成12年3月

研究代表者 古内 正美
(金沢大学工学部)

著 者 印

目 次

はしがき

- 1 ナノサイズ粒子静電分級装置の試作と大気エアロゾルの分級
- 2 大気中浮遊粒子状物質の濃度と成分の継続的測定
- 3 大気エアロゾルの'あるがまま'直接成分測定法に関する検討
- 4 大気エアロゾルのオンライン成分分析法に関する調査および基礎的検討

あとがき

はしがき

本研究は平成10年度～平成11年度の間に、平成10年度科学研究費（基盤研究（C）（2））で実施した

「静電分級法を利用するナノサイズ大気エアロゾル粒子の'あるがまま'質量分析法の開発」

の成果をまとめたものである。

研究組織

研究代表者：古内 正美（金沢大学工学部助教授）

研究分担者：金岡 千嘉男（金沢大学自然科学研究科教授）

研究代表者：木嶋 敬昌（金沢大学自然科学研究科助手）

研究経費

平成10年度 2500千円

平成11年度 1000千円

ナノサイズ粒子静電分級装置の試作と大気エアロゾルの分級

Design and Development of nano-size DMA and Size Classification of Ambient Particulate Matters

Abstract

A differential mobility analyzer (DMA) was newly equipped for classifying nano-size aerosol particles and its performance was tested. Two different types of particle chargers were also tested. The DMA was applied for the size classification of ambient aerosol particles.

Performance of DMA was shown to be good enough for the classification of nano-size particles. Difference in number of charged particles was not so significant for uni-polar and bi-polar particle chargers. Ambient particles were successfully classified by DMA.

Key words: nano-size particles, DMA, Ambient particulate matter, size classification

1. はじめに

ナノサイズ大気エアロゾル粒子の分級手法として、微小粒子の分級を高精度で行える静電分級装置を採用し、静電分級装置 (Differential Mobility Analyzer: DMA) を新たに設計・試作した。また、試作 DMA を大気エアロゾルの分級に応用し、その分級性能を確認した。DMA の分級を効率的に行うための粒子荷電装置にも若干の検討を加えた。

2. 静電分級装置

2. 1 静電分級装置の原理

静電分級法は、静電気場内の荷電粒子に作用する静電気力によって粒子が運動し、運動速度が粒径に依存することを利用したもので、 $0.1\mu\text{m}$ ～ナノサイズの粒子の分離や粒度測定に適している。

静電分級法は粒子の荷電状態 (単極、両極)、流入方法 (全面流入、局所流入) により幾つかの形式に分類できる¹⁾。全面流入形式の出口では、ある粒径以上の粒子しか得られないが、篩上積算分布を測定できる。一方、局所流入形式の沈着面では、粒子の荷電状態、電界強度を調整すれば流入点からの距離に応じて粒径の揃った単分散粒子が得られる。すなわち、粒径による分級が可能になる。特に Fig.1 に示すような2重円筒構造の電極を

もつ装置は粒径ごとに詳細に分級・測定できるので、「微分型」(Differential) の移動度解析装置 (Mobility Analyzer) DMA と呼ばれる¹⁾。同装置では内外両円筒に囲まれた空間を完全清浄空気が層流で流れ、帯電粒子は外円壁に沿って流入する。帯電粒子は電場の影響を受けて内筒方向へ移動し内筒下端に設けられたスリットに達した粒子だけが取り出されるようになっている。本研究においても、同様の構造の DMA を試作した。

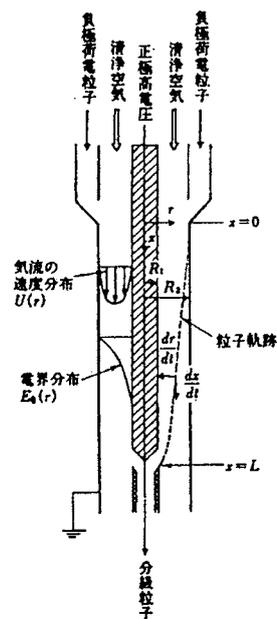


Fig.1 Concept of DMA

2. 2 設計指針

今、Fig.1 に示すような2重円筒型 DMA において、荷電数 n_p 、粒径 d_p の粒子が $r=R_2$ 、 $x=0$ で流入し、 $r=R_1$ 、 $x=L$ で系外に取り出されるものとする、粒子の内筒壁方向への移動速度は次式であらわせる。

$$v_e = \frac{Q}{2\pi LR} = \frac{C_c n_p e E}{3\pi\mu d_p} \quad (1)$$

ここで、 Q は空気流量、 E は円筒間の平均電界強度であり、次式で定義されるので、

$$E = \frac{V}{R \ln(R_2 / R_1)} \quad (2)$$

分離粒子径は式 (3) となる。

$$d_p = \frac{2C_c n_p e LV}{3\mu Q \ln(R_2 / R_1)} \quad (3)$$

DMA 出口では n_p が一定であれば得られる粒子径は両円筒間の印加電圧 V のみにより定まる。

上で示した Eqs.(1)–(3)に基づいて、DMA を設計・試作した。

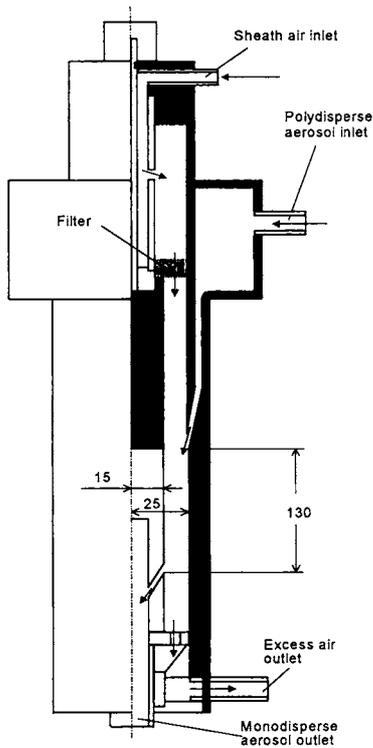


Fig.2 Tested DMA

2. 3 試作 DMA

Figure 2 に試作 DMA の概略を示す。基本的な構造は Fig.1 のと同様である。DMA 電極間に供給されるシース空気流量 10L/min、導入エアロゾル流量 1L/min を設計条件とした。また、エアロゾル導入部から分級粒子排出口までの分級ゾーンの長さは 130mm であり、分級粒径は $0.005 \mu\text{m} \sim 0.1 \mu\text{m}$ を想定した。DMA の分級精度を高いものとするためには、1) 装置内の流れが乱れず安定なこと、2) 装置内部の電界が一様なこと（電極軸方向）などの条件が必要である。このため、装置強度を確保できるアルミニウムと真鍮を材料して製作し、電極表面精度、同心円筒部のアライメント等に狂いが生じないように製作精度に十分な注意を払った。

2. 4 DMA 内の流れ場

DMA 内のエアロゾルとシースエアの流れを可視化して流動状態を確認した。Fig.3 に可視化実験装置の概略を示す。可視化はトレーサー粒子をエアロゾルとして導入し、サンプリングスリット直後の DMA 電極部下端に置いた HEPA フィルター上へのトレーサー粒子の捕集状態から確認する方法で行った。

トレーサー粒子として、ガラスビーズ流動層中で流動化して発生させた酸化鉄 (Fe_2O_3) 粒子をエアロゾル化したものを用いた。シースエア 10L/min を流した DMA 内に、酸化鉄粒子エアロゾルを 1 L/min で導入し、HEPA フィルター上に粒子を捕集した。可視化は中心電極に電圧を印加

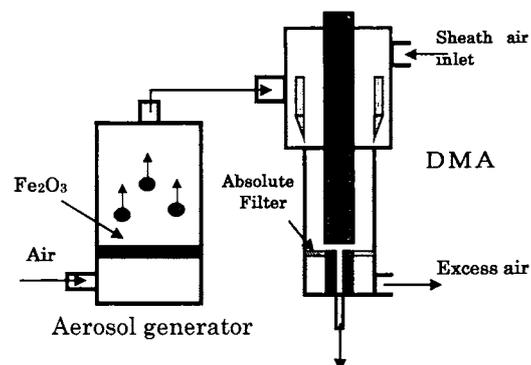


Fig.3 Experimental setup for visualization of flow inside DMA

しない状態で行った。

可視化結果を Fig.4 に示す。赤褐色のトレーサー粒子が、DMA 外円筒内壁に沿って等幅の狭い円環模様を描いていることから、DMA 内では、乱れのない流れが形成されていると考えられる。

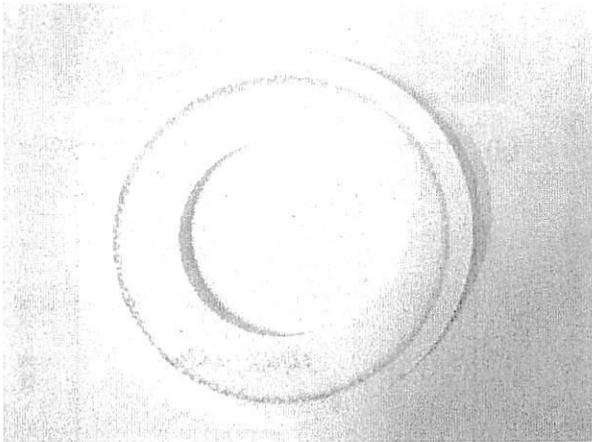


Fig.5 Deposition pattern of tracer particles on HEPA filter located at the bottom of the electrode

2. 5 顕微鏡法による DMA の検定

DMA による分級粒子を捕集し、その SEM 写真から粒径を測定して DMA を検定した。ただし、SEM 観察では粒子を捕集後、導電化処理をした後真空状態で観察するので、浮遊状態とは若干異なる可能性があることに注意する必要がある。

臭化すず (SnBr_2) を N_2 ガス中で加熱凝縮法によって粒子化し、次章で示す両極荷電装置を用いて平衡帯電させた後、DMA で分級した。DMA で分級後の荷電粒子をそのまま捕集して観察するた

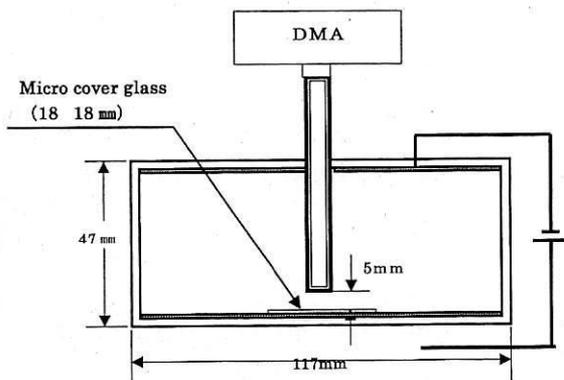


Fig.5 Electro static precipitator for sampling of particles classified by DMA

めに、Fig.5 に示すような静電サンプリング装置を製作した。直流電場が印加された平行平板電極 (ステンレス製電極板間隔 47mm) を取り付けられた容器中に、DMA で分級された負極帯電粒子を導入し、電極間に形成される電場により、金属板の上に置いたカバーガラス (18×18 mm) 上に粒子を捕集した。捕集後の粒子を白金コーティングして SEM で観察した。

DMA で分級設定した粒径は 100、60、40nm であり、捕集装置上で約 20~30 分間サンプリングした。また、サンプリング時の電極間電圧は 250V とした。

Figs.6-8 に、捕集粒子の画像と、各画像を画像解析して得られた積算粒径分布を示す。粒子は球状であり、幾何標準偏差 $\sigma_g=1.09\sim 1.20$ でほぼ単分散の粒子と考えられる。また平均粒径 d_{pa} も、Eqs.(1)-(3)から求めた理論径とほぼ一致しており、試作 DMA の信頼性が確認できる。

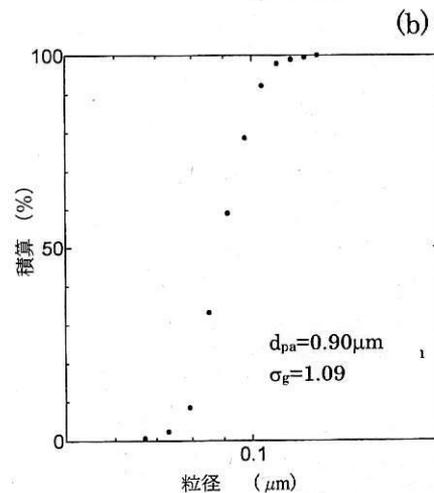
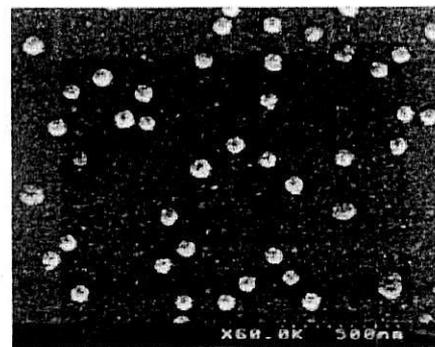


Fig.6 SnBr_2 particles classified by DMA ($d_p=0.1\mu\text{m}$) (a) SEM image, (b)cumulative size distribution

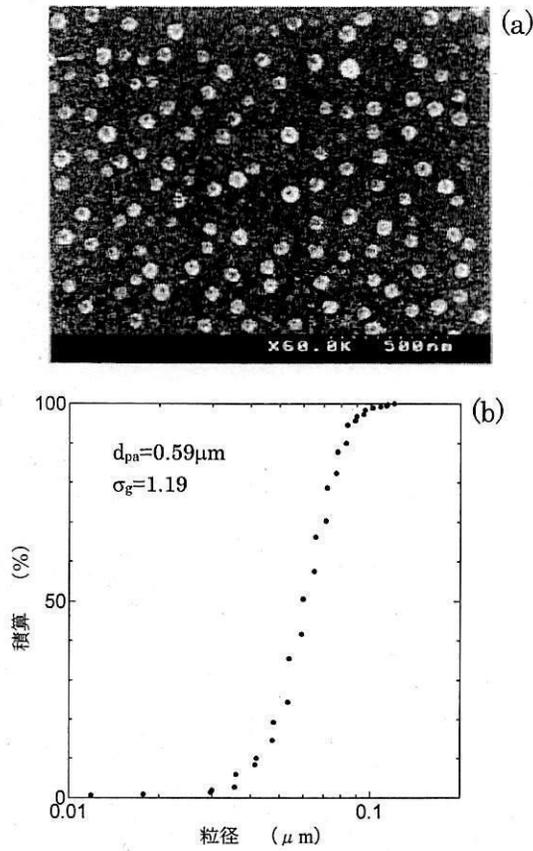


Fig.7 SnBr₂ particles classified by DMA ($d_p=0.06\mu\text{m}$) (a) SEM image, (b)cumulative size distribution

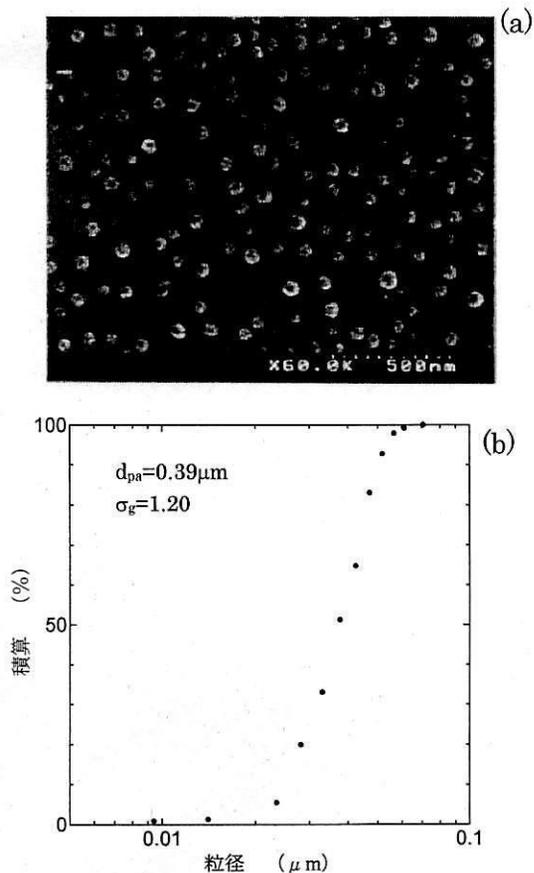


Fig.8 SnBr₂ particles classified by DMA ($d_p=0.1\mu\text{m}$) (a) SEM image, (b)cumulative size distribution

3. 粒子荷電装置

DMA で分級して得られる粒子の濃度は、DMA に導入される粒子の電荷状態に依存する。ナノサイズ大気エアロゾルのような微小粒子を効果的に荷電することは、分析に必要な粒子量を確保するための時間を短縮する上で重要である。

エアロゾル粒子の荷電装置には、その目的に応じて 2 つのタイプがある。1 つは、粒子を効率よく荷電させる装置、もう 1 つは粒子の帯電状態を安定させる装置 (中和器) である。通常、前者の目的を達成させるには正負いずれかのイオンによる荷電、即ち単極荷電が用いられ、後者には正負両イオンによる両極荷電が用いられる。ここでは、粒子の荷電状態を高めてその高濃度化することを目的として、いくつかの荷電装置を検討した。

3. 1 両極荷電装置

Figure 9 に α 線源 (²⁴¹Am) を利用した両極荷電装置とその概念図を示す。両極イオンは、放射線によりガス分子が電離されることにより生成される。 α 線の飛程は 4cm で、この領域に入ったエアロゾル粒子が、正負両イオンと衝突し両極荷電される。放射線源を用いた正負両イオンによる両極荷電方式では平衡帯電状態の粒子が得られるため、荷電粒子が非常に安定で、その帯電分布が簡単に予測できると言う利点がある。

Figure 10 に試作した両極荷電装置の概略図を示す。内径 38 mm、長さ 84 mm の塩化ビニル製円筒容器の内壁面に α 線源である ²⁴¹Am 片を向かい合

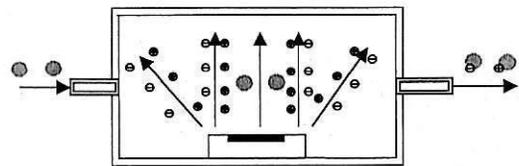


Fig.9 Concept of bi-polar charger

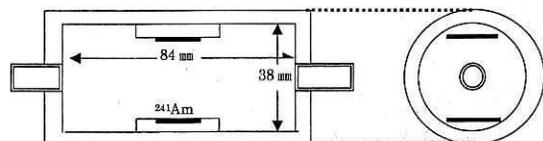


Fig.10 Tested bi-polar charger

わせて2枚貼り付けた簡単な構造とした。

3. 2 単極荷電装置

単極荷電にはコロナ放電によるイオンを用いることが多いが、最近では、放射線源を用いる方法も使用されている。Figure 11は放射線源による単極荷電の原理を示したもので、放射線源で電離された正負のイオンに直流電場をかけ、放射線の飛程外で、正負どちらかの符号のイオンのみを取り出し、エアロゾルを単極荷電する。

Figure 12は試作した単極荷電装置である。内径32mm、高さ70mm、横116mmのT型円筒状の塩化ビニル容器を用い、上下端に電極を配置した。一般に負イオンの方が正イオンに比べ拡散係数が大きいために帯電粒子の割合が大きくなるので、ナノサイズ粒子の荷電効率を向上させるには、負帯電させる方が良い。そこで、上端電極を正、下端電極を負として直流電圧(50~250V)を印加した。

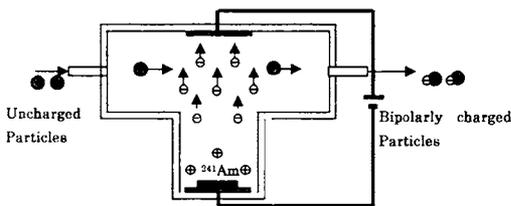


Fig.11 Concept of uni-polar charger

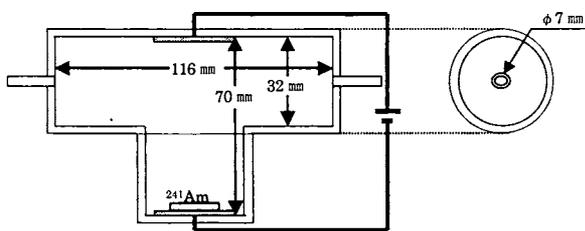


Fig.12 Tested uni-polar charger

3. 3 荷電装置の比較検討

加熱凝縮法で生成した臭化すずエアロゾルを前節に示した2種類の荷電装置で荷電し、DMAで分級後の同一粒径での粒子個数濃度をCNCで測定・比較した。しかし、本実験で検討した範囲では、両極荷電装置と単極荷電装置の荷電粒子発生

量には大きな違いは見られなかった。また、単極荷電においては、荷電粒子量が最大になる電圧は存在しなかった。また、荷電装置の内径を大きくし流速を遅くすることで粒子の帯電時間を長くすることも試みたが、荷電粒子の増加はそれほどみられなかった。両極荷電においては、 ^{241}Am の個数を増やすと荷電粒子量が増加した。

4. 試作DMAによる大気エアロゾルの分級

これまでに試作・性能検討した静電分級装置と粒子荷電装置を用いて大気エアロゾルの分級を行った。

Figure 13は大気エアロゾル静電分級装置の構成の概略を示す。分級装置は、試作DMA、粒子荷電装置、CNCおよび吸引ポンプで構成される。粒子荷電装置として、Fig.10に示した両極荷電装置と陰極荷電するコロナ放電(5kV、針状-平板電極(電極間隔20mm))の2種類を使用した。大気エアロゾルは地表面から約1mの高さで分級せずに1L/minでサンプリングした。DMAへの印加電圧を変えて、各電圧に対応した粒度のエアロゾルの個数濃度をCNCで測定した。

Figure 14に測定された粒径毎の個数濃度を示す。但し、 $0.1\mu\text{m}$ 以下のものである。 ^{241}Am による両極荷電装置では大気エアロゾルが十分に荷電

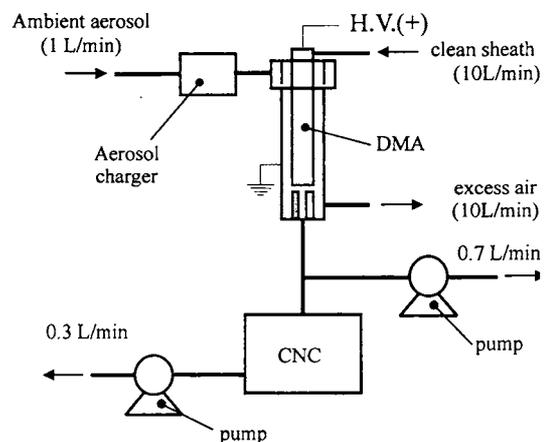


Fig.13 Experimental setup for classifying ambient particles by DMA

されず、粒径別の濃度測定が困難だったので、両極荷電装置とコロナ放電による荷電装置を直列に繋いで使用した。大気エアロゾルの濃度が希薄であることと、荷電が十分ではないため個数濃度は低い、本 DMA により、ナノサイズからサブミクロン域の大気エアロゾル粒子が分級されていることが分かる。粒径が小さいほど荷電効率が減少するので、個数濃度が必ずしも増加しない。

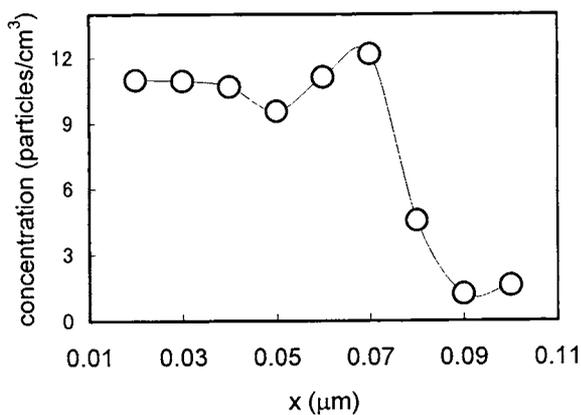


Fig.14 Number concentrations of particles classified by

5. おわりに

ナノサイズ大気エアロゾルを粒径分級するための静電分級装置 (DMA) を試作し、その性能に検討を加えた結果、ナノサイズオーダーの粒子を精度良く分級できることを確認した。また、粒子荷電装置の性能にも検討を加えた。試作 DMA を大気エアロゾルの分級に適用し、ナノサイズ～サブミクロン域の粒子を分級できることを示した。

参考文献

- 1) 粉体工学会編, "粒子径計測技術", 日刊工業新聞, pp255-256, 1994

大気中浮遊粒子状物質の濃度と成分の継続的測定

Sampling and Chemical Component Analysis of Ambient Particulate Matters in Sub-urban Area of Kanazawa

Abstract

Ambient particulate matters in sub-urban area of Kanazawa have been sampled for years to measure their concentration and analyze chemical components, both of which are affected by emission sources and weather conditions. Trace elements such as heavy metals were analyzed using ICP for total SPM, size classified particles as well. Particle concentration was measured on-line using a particle counter, related to the traffic load. Weather conditions have been also measured on-line and related to chemical components.

The monthly averaged SPM concentration was found to have its maximum on June while minimum on January. During daytime, SPM concentration was higher than that during nighttime and Fe concentration is higher during nighttime. Zn is rich in fine particles, while Fe and Mg are rich in coarse ones.

Key words: SPM, Concentration, trace elements, ICP, weather condition, time dependency

1. はじめに

大気エアロゾル成分測定手法に関する検討を行うにあたっては、測定点（金沢市小立野）における大気汚染の現状を把握することが測定データの比較検討を行う上での基礎データとして非常に重要となる。そこでここでは主に過去1年間に SPM の濃度と成分を測定した結果をまとめたものを報告する。10年度も同様の測定を行っているが、データ蓄積量と分析精度の点で11年度のもの信頼性が優れているので、ここでは10年度のものは割愛する。

2. 大気汚染測定に関する背景と本測定の目的

今日の大気環境問題は、国境を越えるものから都市域など限られた地域での問題まで幅広く、その主な原因は大気汚染物質の排出とされている。大気汚染物質は工場や大規模な化石燃料燃焼からだけでなく、自動車や家庭での燃料消費等といった個人レベルの燃料消費活動からも排出されており、その中でも浮遊粒子状物質は発生源が多岐にわたり、大気中での化学変化等によって二次生成するなど発生機構が複雑である。また環境基準の達成率も他の汚染物質に比べ依然低く、高濃度出現時での気象条件等の関連データの調査なら

びに整理、浮遊粒子状物質の特性の把握、汚染予測モデルや削減対策手法の確立が急がれている。

ここでは浮遊粒子状物質の濃度および成分測定法を確立するための一環として、発生源の影響評価手法の検討、金沢市における浮遊粒子状物質の汚染状況の把握を目的とし、浮遊粒子状物質の長期的測定、短期的測定、微量元素分析を行った。そして得られたデータと風向・風速などの気象条件を対比させ、浮遊粒子状物質の濃度や成分に及ぼす気象条件や発生源の影響を考察した。

3. 測定装置および測定条件

3. 1 測定装置

長期的濃度測定にはPM10インレットを装着したローボリュウムエアサンプラー（R&P Model-2000、φ47mm ガラス繊維フィルター）、粒径別測定にはアンダーセンローボリュウムエアサンプラー（アンダーセン社 MODEL AN-200、φ80mm 石英繊維フィルター）を使用した。昼夜別測定にはハイボリュウムエアサンプラー（HVS-1000型、203mm×253mm 石英繊維フィルター）を使用した。またフィルターは使用前に115°C、6時間乾燥し、半日以上デシケーターに保管したものを電子天

秤で秤量して使用した。

3. 2 測定条件

測定条件を Table 1 に示す。ローボリュームエアースンプラーでの長期的濃度測定は詳細な経日変化を把握するために、24 時間、1 日おきで測定を行ない、また粒径別測定は金沢市の粒径分布傾向把握のため、温度や天候の影響を考慮しない比較的平均的な11月に測定を行なった。

短期的測定として昼夜別測定とパーティクルカウンターによる連続個数濃度測定を行なった。昼夜別測定では、人間の生産活動や日照などを考慮して昼を

Table.1 測定条件

	流量	期間
ローボリュームエアースンプラー	16.7L/min	24 時間 1 日おき
ハイボリュームエアースンプラー	1000L/min	6 時間 (昼: AM9:00~PM3:00) (夜: PM9:00~AM3:00)
アンダーセンローボリュームサンプラー	28.3L/min	3 週間 (11 月 25 日~12 月 18 日)
パーティクルカウンター	0.5L/min	2 分、連続測定

AM9:00 から PM3:00、夜を PM9:00 から AM3:00 とした。

3. 3 分析方法

フィルターは使用前と同様、乾燥した後デシケーターに保管したものを秤量し、ICP 発光分析装置で定量分析した。分析成分は金沢市で測定されている金属成分を基に Al, Ca, Cr, Cu, Fe, V, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn の 11 成分とした。

また ICP 発光分析装置に導入する際にはフィルターの前処理を必要とするため、フィルターを硝酸、弗化水素酸等を用いて溶解した。

4. 長期的測定の結果および考察

4. 1 粉塵濃度

ローボリュームエアースンプラーによる長期的測定で得られた 1 日平均粉塵濃度の経日変化を Fig.1、各月の平均粉塵濃度を Table 2 に示す。これを見ると 6、7、10 月には高濃度日が多く、11 月中旬から 1 月にかけて

は低濃度日が多い傾向が見られ、また Table.2 から 6 月の平均粉塵濃度が年間で最も高く、1 月が最も低くなっている。昨年度の結果からも 1 月に粉塵濃度が低い傾向が得られており、雪や雨などの降水への取り込みが原因ではないかとも考えられる。しかし降水量を比較したところ粉塵濃度の高低は降水量には比例しないことから、金沢での社会生産活動などの影響も考えられる。

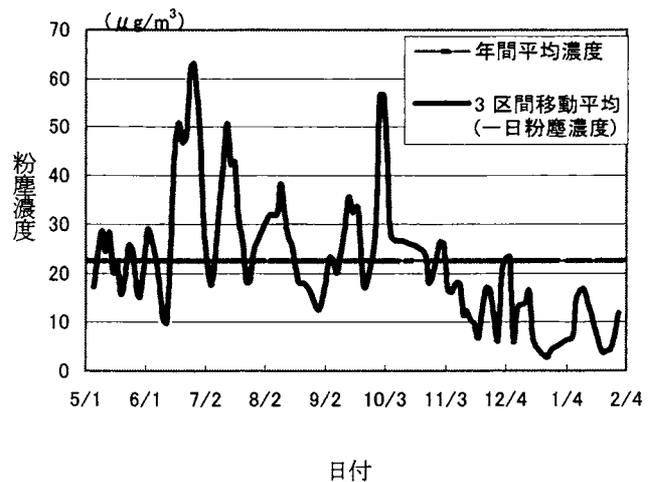


Fig.1 1 日平均粉塵濃度の経日変化

Table.2 各月の平均粉塵濃度

5 月	6 月	7 月	8 月	9 月	10 月	11 月	12 月	1 月
21.38	36.95	29.39	22.50	32.95	24.16	12.14	12.40	9.74

($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

4. 2 粒径別粉塵濃度および成分濃度

粒径分布を Fig.2 に示す。これを見ると $2.1\mu\text{m}$ 付近以下の粒子が全体の 7 割近くを占めており、微小粒子の割合が大きいことが分かる。

また成分別粒径分布を Fig.3 に示す。これを見ると微小粒子側に Zn が多く、Fe, Mg が粗大粒子側に多いことが分かる。金沢市では特徴的な工業がないため、主な粉塵発生源は土壌粒子や海塩粒子などの自然起源粒子、自動車による粉塵や道路粉塵、廃棄物焼却等と考えられる。このことから Zn は廃棄物焼却、Fe は土壌、Mg は海塩が発生源の一つとして影響しているとも考えられる。

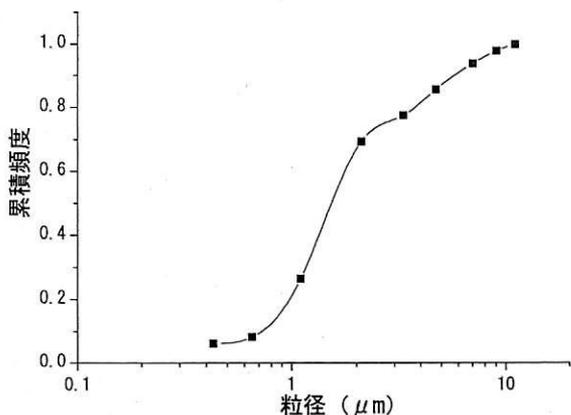


Fig.2 粒径分布

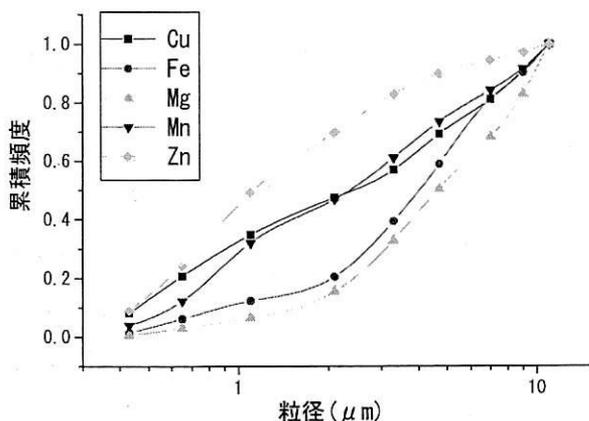


Fig.3 成分別粒径分布

注) Al, V はバックグラウンドの影響から、他の成分は微量のため検出できなかった。

5. 短期的測定の結果および考察

5. 1 昼夜別粉塵濃度および成分濃度

昼夜別粉塵濃度を Fig.4 に示す。これを見ると昼夜で粉塵濃度は異なり、夜より昼の方が高濃度である傾向が見られる。

また昼間成分濃度を Fig.5、夜間成分濃度を Fig.6 に示す。これからも昼夜では成分濃度も異なることが分かる。また夜より昼に Fe 濃度が高いことが分かる。Fe は主に道路粉塵などの土壌粒子が発生源であると考えられるので、昼間の高 Fe 濃度には昼夜での風向、風速などが大きく影響していると考えられる。

5. 2 時間変動

パーティクルカウンターによる測定結果を Fig.7 に示す。これを見ると個数濃度も常に変化しており、2.0

μm 以下の粒子に着目すると午前 8 時、午後 2 時、5 時、7 時頃にピークが見られる。また金沢市小立野での交通量を Fig.8 に示す。これと粒子個数濃度を比較すると、交通量が多い時間帯に濃度が高い傾向が見られ、通勤、帰宅の時間帯に個数濃度のピークが見られ

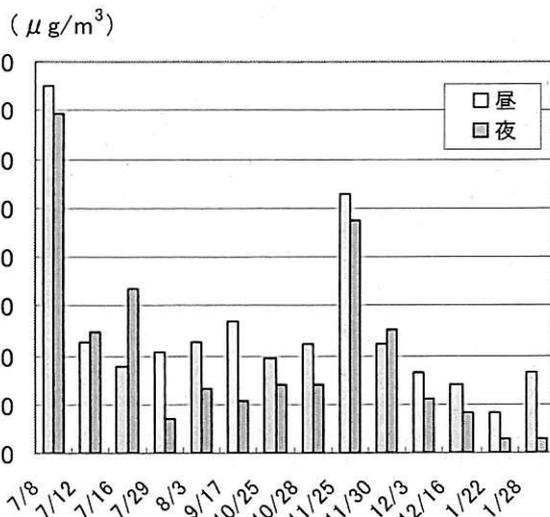


Fig.4 粉塵濃度

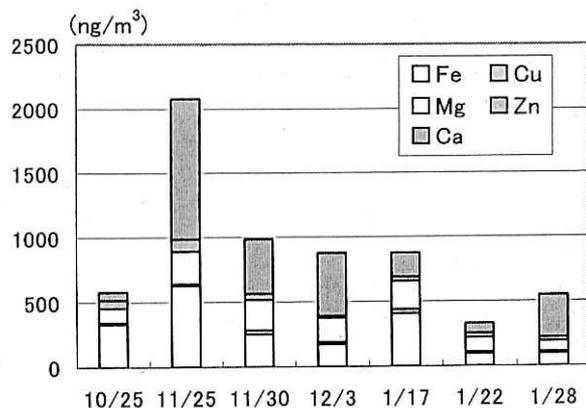


Fig.5 成分濃度 (昼)

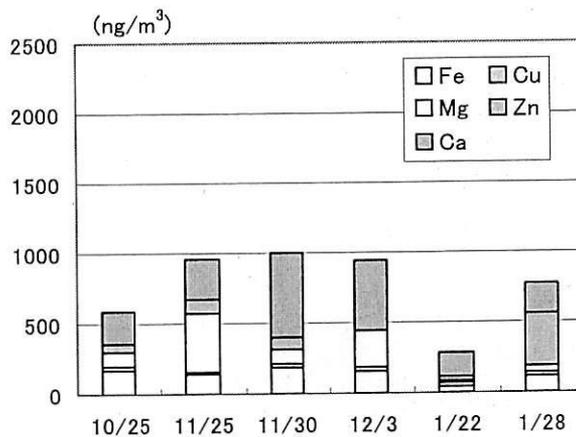


Fig.6 成分濃度 (夜)

ることからも粉塵濃度に交通量が影響を及ぼしていると考えられる。

しかし交通量が多い昼間でありながら個数濃度が減少する一方で、交通量の少ない夜間に個数濃度の増加も見られる。これには風向が影響していると考えられる。

測定日の風配図を Fig.9 に示す。この日は南東からの風が多く、9時から16時の間には南西の風も見られた。測定場所から南東方向には本大学のグラウンドがあり、また並行して幹線道路が走っていることから、南東風のときには道路粉塵やグラウンドからの土壌粒子の影響を受けていると考えられる。

以上のことから交通量が多いにもかかわらず低濃度である時間帯には、道路粉塵がより遠方へ移動したり希釈されるなど風の影響が大きいと考えられる。また風向風速測定場所は金沢大学工学部機能機械工学科でサンプリング場所（金沢大学工学部土木建設工学科屋上）

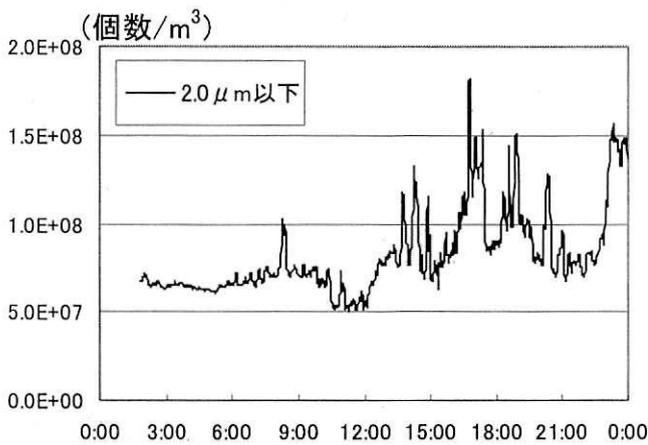


Fig.7 粒子個数濃度の揭示変化 (2.0 μm 以下)

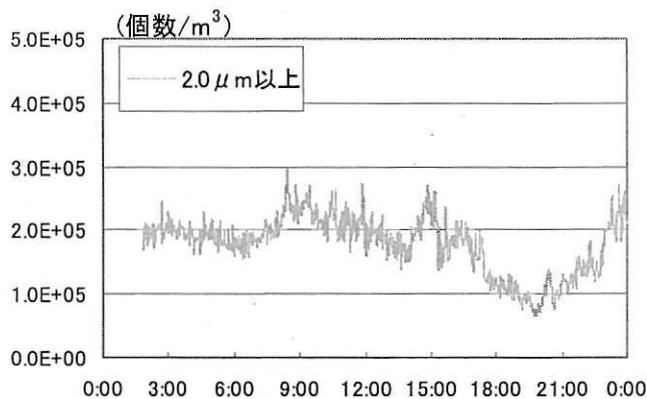


Fig.8 粒子個数濃度の揭示変化 (2.0 μm 以上)

から約 100m 離れているが、風向風速の傾向を見る上では影響は少ないと考えられる。

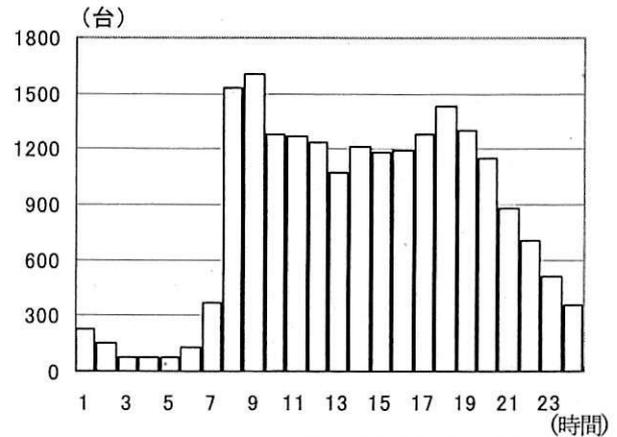


Fig.8 平日自動車類時間帯別交通量

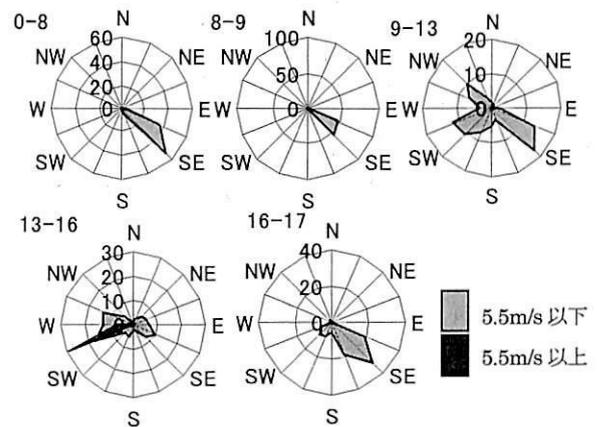


Fig.9 風配図

5. まとめ

以下のような結果が得られた。

- 金沢市小立野では6月の平均粉塵濃度が最も高く、1月の平均粉塵濃度が最も低い。
- 昼夜で粉塵濃度や成分濃度が異なる。
- Fe濃度は夜よりも昼の方が高い。
- 微小粒子側にはZnが多く、粗大粒子側にはFeやMgが多い。

大気エアロゾルの'あるがまま'直接成分測定法に関する検討

Investigation into In-situ Measurements of Components of Ambient Aerosol Particles

Abstract

A system for the direct measurement chemical components, trace elements and deposited VOC of ambient particulate matters has been developed. Trace elements in SPM were measured with ICP by feeding the aerosol sample directly into Argon Plasma. An impinger was tested to sample SPM then sample suspensions were analyzed by ICP to obtain concentration of trace elements. The impinging system was also tested to analyze VOC deposited on SPM with the use of ethanol as working fluid in impinger.

The direct measurement of trace elements in SPM using the aerosol sample was successfully conducted. The impinging system was show to have ability to analyze trace elements and VOC on SPM.

Key words: Ambient particles, In-situ measurement, Chemical components, Trace elements, VOC

1. はじめに

大気中には水銀などの重金属類、発癌性の揮発性有機化合物や細菌など、非常に多くの有害物質が存在する。そしてその分析はガスサンプラーや濾紙上に一旦サンプリングしたのちに行われることが多い。とりわけ粒子状物質については、最近幾つかの方法が検討されるようになったが、いずれも確立された技術とはなっていない¹⁾。従来の方法では、サンプリング時の蒸発損失や化学変化、測定時までの経過時間中の温度などの環境変化などが影響し、浮遊状態とは異なったものを測定することになるため、必ずしも信頼性の高い情報が得られない。また分析装置の測定限界ではなく、フィルターなどのバックグラウンド、サンプリングあるいは測定系でのコンタミネーションが実際の測定限界を左右することが多いため、このような障害を排除した新しいサンプリング、分析手法の確立が重要となっている。

本研究は、特に有害成分の多く含まれる人為起源の粒子がナノサイズオーダーの極微小粒子域にあることを重視し、大気エアロゾル粒子が、可能な限りあるがままの状態でのナノサイズ域の粒径別成分測定を行える装置・技術を開発することを目標としており、そのシステムは、ナノサイズ粒子の粒度分級装置である静電分級装置(DMA)と分析装置であるIPC、GC-FID、GC-MSで構成される。これらの分析装置の構成は、重金属、有機化合物など種々の成分が粒子

に含まれることに対応したものであり、より多くの情報を同時に高い時間解像度で得ることを狙っている。

ここでは、大気エアロゾルの粒径別の直接的な成分測定法を確立することを目的として、以下の検討を行った結果を報告する。

- 1) 試作DMAによるナノサイズエアロゾル粒子と分級と直接成分測定システムの構築
- 2) ICP発光分析装置による大気エアロゾルの直接成分測定
- 3) インピンジャー捕集粒子のICP発光分析装置による成分測定
- 4) インピンジャー捕集粒子のGC-FIDによる微量有機化合物の測定

2. 実験装置および方法

2.1 ICP 発光分析装置による大気エアロゾルの直接成分測定

1) モデル粒子を用いた実験

実験装置および測定装置の概略を Fig.1 に示す。大気エアロゾルはサンプリングチューブからローラーポンプにより 0.1mL/min で吸引され、ICP 発光分析装置(日立 P-4010S)用サンプリングガス管内でキャリア Ar ガスと混合される。大気エアロゾルとキャリア Ar ガスの混合気をネブライザーに導入し、超純水ミストと混合状態でプラズマトーチ部へ

導き、分析を行う。

本測定法は、大気エアロゾルをガスと粒子状物質に分離して分析するのではなく、それらの混合気体をキャリアとして超純水を液滴化して、これを ICP 発光分析装置のプラズマに供給して直接大気エアロゾルの成分を測定しようとするものである。本方法は、高温のプラズマ中に測定サンプルを供給するため、液状以外の固体微粒子でもある程度の濃度まで酸などの前処理なしに測定することが可能であり、⁵⁾あるがままの大気エアロゾル粒子にかなり近い状態で測定できる。粒子成分のみに着目する場合、本来、超純水ミストは不要であるが、このような手法を用いれば ICP の装置構造を大きく変更することなく使用できる利点を持つ。超純水はバックグラウンドとしては影響が小さいものであるが、ミストにトラップされた粒子の一部が、ミストセパレータで排除される可能性があると考えられる。しかし、その一方で大気が直接取り込まれるため、ガス状の重金属化合物中の元素を測定することが可能になると考えられる。また、水溶性成分の一部を測定できる可能性もある。類似した方法が GFAAS で検討されている⁵⁾。

「ナノサイズ大気エアロゾル粒子の静電分級-浮遊状態のまま直接成分測定」、という本研究課題の目標とするシステムの妥当性を確認するため、試作した DMA でモデル粒子を分級して粒径と組成が既知

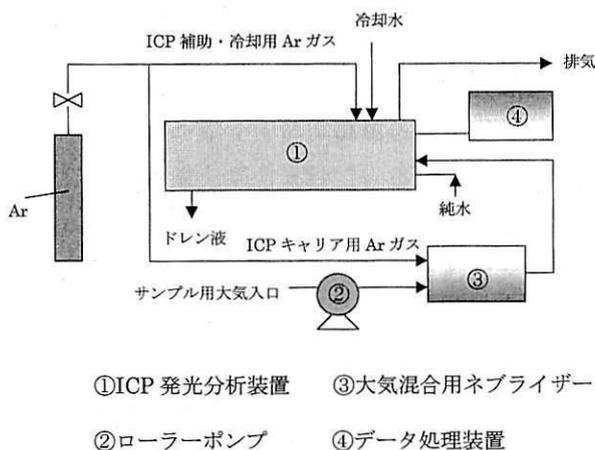


Fig.1 ICP 発光分析による大気エアロゾル直接成分分析

のナノサイズ粒子エアロゾルを作り、これを Fig.1 に示したサンプル供給口から供給して分析した。また、大気エアロゾルのサンプリングと分析も行った。ただし装置上の制約から屋内空間で行った。

大気エアロゾルの分析では未知元素を特定するため、始めに測定可能な元素についてマルチクロメータを利用した定性分析をおこない、存在の可能性が高い元素を特定した。つぎに存在確立の高い元素、および浮遊粒子状物質として着目されている物質の定量分析をおこなった。なお、キャリア Ar ガス流量は 1.0L/min、補助 Ar ガス流量は 1.0L/min、冷却 Ar ガス流量は 16L/min とした。

2. 2 インピンジャー捕集粒子の ICP 発光分析装置による成分測定

大気エアロゾル粒子中の微量重金属成分を測定する際に粒子をフィルターに捕集する場合、装置の検出限界よりも、フィルターのバックグラウンドや装置内のコンタミネーションの影響が検出下限値を左右することが多い。ここでは、このような問題を避けることができる方法の一つとして、超純水で希釈された硝酸溶液を捕集液として用いたインピンジャーによる方法を検討した。

この方法は、大気エアロゾルをインピンジャーで捕集すると同時に捕集液中に粒子中の微量重金属を溶出させ、捕集完了と同時に前処理なしに ICP で分析するものである。ICP 発光分析においては捕集された粒子の前処理が分析時間の大部分を占めるため、エアロゾル直接測定よりも時間は要するものの、従来の方法に比較して大幅な時間短縮が可能になる。

本手法を大気エアロゾルの捕集に適用する上での大きな問題点は、1 μm 以下の微小粒子の捕集効率が低いことであるが⁶⁾、これは本報告書で後述する過飽和超純水蒸気中で粒子を核として液滴成長を利用する方法と組み合わせることによって、ナノサイズオーダーの粒子でも数ミクロンに液滴成長させることで、容易に捕集が可能になると考えられる。本報告書では報告する段階にないが、今後の検討を予定している。ここでは、その基本的な特性に着目し

て検討した結果について報告する。

Fig.2 は使用したインピンジャーの概略を示す。粒子捕集用、ミストおよびガス捕集用の3連インピンジャー、真空ポンプおよび流量計で構成される。ただし、ここではガス捕集は行っておらず、1段目の溶液のみを検討対象にしている。1段目のインピンジャーに超純水で希釈した10%硝酸溶液を40mL入れ、設置真空ポンプで大気を8L/minで吸引した。サンプリング口は駐車場に隣接した地上高約0.5mに設置した。ただし、吸引口には粒度分級装置を取り付けておらず、吸引総量は1.7m³、吸引時間は約4時間とした。この時間は、フィルターのバックグラウンド値から定まるハイボリュームエアサンプラーの実質的な最短サンプリング時間(6時間)よりもかなり短くなっている。分析元素はAl, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, Znの9種類で行った。Cr, Cu, Mn, Vについては微量のため検出できなかった。

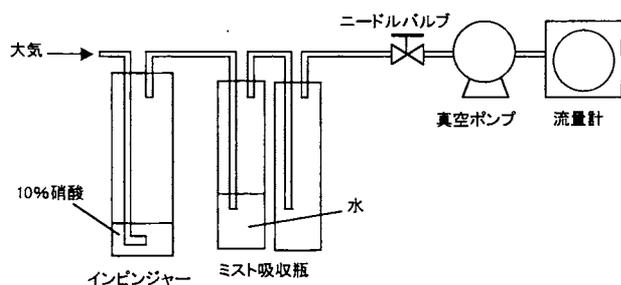


Fig.2 大気エアロゾルサンプリング用インピンジャー

2. 3 GC-FIDによる大気エアロゾル中の微量有機化合物の測定

大気エアロゾル粒子中には微量重金属成分以外にも種々の有害な成分が含まれている。大気中に含まれる多環芳香族やベンゼンなどの揮発性有機化合物もその一例であり、測定手法にも多くの検討が加えられている⁷⁾。しかし、フィルターに粒子を捕集して、捕集場所以外で分析を行う場合、フィルター圧損や温度変化、フィルター素材との反応などによる成分蒸発や変質等の影響を受けると考えられる。粒子をフィルターに捕集せずに直ちに分析することが

できれば、このような問題を回避できると考えられる。

そのような手法としては、VOCを変質させない程度に加熱して蒸発させ、その蒸気をGC-FIDやGC-MSに導入する方法や有機溶媒中に抽出して分析する方法などが考えられる。前者の場合、変質させずに多くの成分を同時に分析する上では解決すべき問題が多い。また有機化合物以外のガス成分、粒子成分の発生の影響も重要である。ここでは後者の方法に基礎的な検討を加えた結果を報告する。

本実験では、Fig.2に示したインピンジャーの捕集液を、有機化合物が溶出可能な溶媒(ここではエタノール)として大気エアロゾルを捕集し、捕集後の粒子サスペンションから固形分をシリンジ吸引時にろ過したものを真空瓶で蒸気化し、GC-MSとGC-FIDで直接測定した。大気エアロゾルのサンプリング条件は、2.2の場合と同様である。また、予備実験から大気エアロゾル中の有機化合物成分が微量であることが確認されていることを考慮し、標準粒子(都市大気SPM:NIST SRM1648)を、金沢市における大気中の平均的なSPM濃度(約25μg/m³)の約100倍(0.1mg/mL)となるように溶媒中に分散させたモデルサンプルも用いた。ここで、粒子を均一に分散させ、有機化合物を抽出するために分散溶液に超音波を10分間印加した。

3. 実験結果および考察

3.1 ICP発光分析装置による結果

試作DMAで分級した臭化すず(SnBr₂)粒子(理論粒径50nm、キャリアガスN₂)をモデル粒子としてICP発光分析器に供給した結果、Snを明瞭に検出できることを確認した。また、DMA内のシースガスが空気であるため、以下で述べる大気を直接測定した際に検出される元素がモデルエアロゾルの定性分析からも得られた。

室内でサンプリングした大気のICPによる定性分析結果から、C・Al・Hg・K・Pb・Si・S・Cd・Cu・Fe・Ga・Ni・V・Znが含まれていることが示された。通常、室外ではNa、Al、Ca、Fe、Znな

どの土壌、海塩、廃棄物焼却起源のものが多く含まれているが、ここでは Ca、Fe などの主に土壌起源の物質が検出されておらず、外気の影響が比較的少ない室内空間の特徴が現れているものと考えられる。

Table 2 に定量分析結果を示す。Al が最も多く含まれており、K、Pb、Fe の順に含有量が多いことがわかる。他の元素については、極微量なため定量が正確に行えなかったが、室外大気中に含まれる元素と比較すると、Pb 濃度が高いことが注目される。

本実験で検討した大気のサンプリングー直接 ICP 発光分析法は前処理を必要とせず、しかも極めて迅速に成分分析可能な方法として有望な方法と考えられる。しかも技術的な困難が比較的少なく、サンプル供給量の設定の調整、超純水ミストを使用しない（ミストトラップによるサンプルロスの低減）などの工夫を検討することで、測定精度を向上できるものと考えられる。

Table 2 定量分析結果

元素名	濃度 (ppm)
Al	0.233
K	0.067
Pb	0.066
Fe	0.004

3. 2 インピンジャー捕集粒子の ICP 発光分析装置による成分測定

Table 3 に分析可能であった元素の濃度を示す。本報告書ですでに示した継続的な測定を行っている建物屋上での測定結果と比較すると、全体的に高濃度である。Ni や Pb などについては測定場所が駐車場に近接していることが影響しているものと考えられる。

石英繊維フィルターでのサンプリング・分析時に高いバックグラウンド値が問題となる V は、その値が検出できないほど低くなっている。本手法によるバ

Table 3 Trace elements in sample collected using impinger measured by ICP

($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Al	Fe	Ni	Pb	Zn
4.63	1.00	6.18	0.68	0.87

ックグラウンド値の減少効果が効果的であるという見方ができるが、燃烧起源元素の V がサブミクロン域に多いことが影響している可能性もあるので検討を要する。

捕集効率の改善を液滴成長法などにより解決できれば、1、2 時間程度の時間解像度を十分に確保できるものと考えられる。

3. 3 GC-FID による大気エアロゾル中の微量有機化合物の測定

Figures 4-6 に、それぞれエタノール、大気エアロゾルおよび標準粒子分散エタノールの抽出液を蒸発させて得たサンプルのクロマトグラムを示す。エタノールの場合と大気エアロゾル分散液の結果を比較すると、ピーク発生位置には差はほとんど見られない。しかし、後者の場合、トルエンと未知成分（保持時間 25 分付近）の濃度が高くなっており、これらの VOC 成分の粒子への付着が確認できる。この傾向は、粒子濃度が高い標準粒子を分散させた場合に顕著であり、トルエン、ベンゼン、*o*-キシレン、未

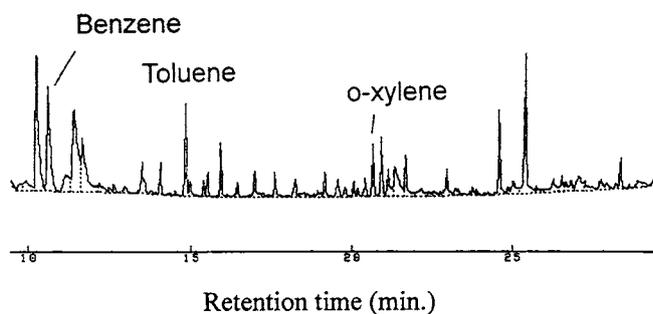


Fig.4 Chromatogram for ethanol

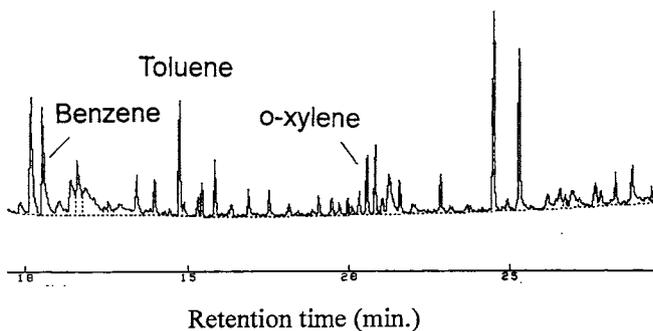


Fig.5 Chromatogram for ambient particles collected in ethanol

知成分（保持時間 2.5 分付近）などの濃度がかなり高い。分散・抽出にいたる溶媒（エタノール）については検討を要するが、SPM に沈着した有機化合物を測定する方法として、さらなる検討をする意義があると考えられる。粒子の捕集効率の改良については、重金属成分測定の場合と同様に、粒子を核にした液滴成長を利用する（溶媒蒸気を用いる）方法の検討が考えられる。

3) 森口他、環境汚染と気象、1992

4) 日本分析化学会北海道支部、環境の化学分析、1998

5) J. Sneddon, S. Indurty, M.V. Smith and Y. Lee, "Analytical Chemistry of Aerosols", K. R. Spurny ed., Wiley-Interscience, (1999)

6) W. C. Hinds, "Aerosol Technology", 2nd. Ed., Wiley-Interscience, p.226-p.277, (1999)

7) K. R. Spurny, "Analytical Chemistry of Aerosols", K. R. Spurny ed., Wiley-Interscience, p.23-p.99, (1999)

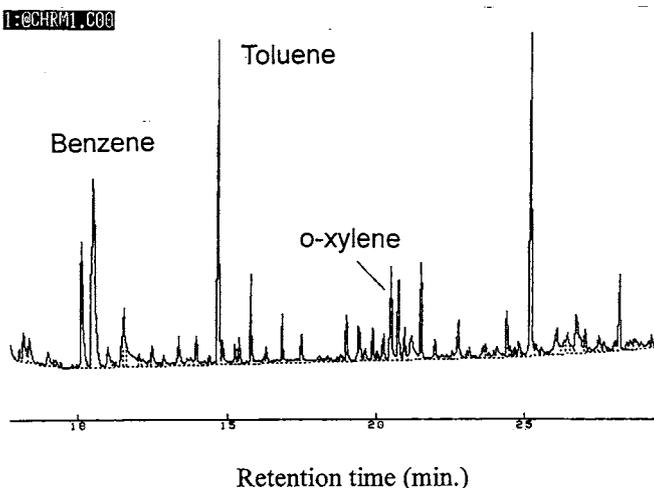


Fig.6 Chromatogram for standard reference material (SRM1648) dispersed in ethanol

5. おわりに

大気エアロゾルの成分測定を行うための方法を、'あるがまま'の状態での測定する観点に立ち、検討を加えた。当初計画していた浮遊状態の大気エアロゾルを GC-MS で直接分析する手法を実現することは困難が多く達成出来なかったが、ICP 発光分析装置を用いてほぼ浮遊状態のまま重金属成分の測定を迅速に行える手法を開発することができた。また、大気エアロゾルの成分は種々の観点から測定されるべきであり、この意味では重金属、有機化合物の観点でコンタミネーションが少なく迅速測定への可能性を持つ方法の可能性を示すことができたことは今後に繋がる大きな成果であった。

参考文献

1) 原口、ICP 発光分析の基礎と応用、1994

2) 山根、微量元素、1977

大気エアロゾルのオンライン成分分析法に関する調査および基礎的検討

Development and Evaluation of a System for Collecting Sub-Hourly Ambient Aerosol for Chemical Analysis

Abstract

Aerosol growth technique was used as a means of collecting ambient aerosol particles for subsequent chemical analyses. The ambient air was sampled at a flow rate of 170 Lmin⁻¹ and particles were grown by condensation of ultra-pure water vapor in a condenser maintained after saturation by direct injection of steam. The resulting droplets were concentrated 13.6-fold using a twin-nozzle virtual impactor and collected in liquid slurry with a real impactor in an all-glass and plastic system. The collection efficiency was tested with 0.1 to 3 μm mono-disperse PSL particles. The present technique was also tested for ambient particle sampling.

Particles initially < 0.5 μm were collected with an overall efficiency of 40% which gradually increases to 68% for 3 μm particles. Slurry samples of aerosols were obtained at a rate of 0.2 mL min⁻¹, i.e., suitable for analysis by multi-elements Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectrometry, with system blanks adequate to permit quantitative analysis of Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Sb, Se, and Zn in ambient suburban aerosol. Ambient particles were successfully sampled and analyzed using the present technique.

Key words: Ambient particles, Chemical analysis, Semi-continuous, Impactor, GFAAS

1. はじめに

本章では、ナノサイズ大気エアロゾル粒子の成分測定法確立の一環として、当該研究課題の研究代表者が米国メリーランド大学と共同で実験（1999年10月末から11月末）した成果の一部を報告する。

ここで検討した方法は、超純水の過飽和蒸気中に導入した大気エアロゾル粒子を液滴成長させてインパクトで捕集し、液中分散したサンプルを酸溶解して原子吸光法で分析する方法である。この方法は、重金属成分の分析に着目したものであり、粒子をエアロゾルのままでなくサスペンションとした上で酸溶解する手法をとるが、フィルターに捕集しないためバックグラウンドの影響が少なく、フレイムレス原子吸光（GFAS）を用いることで、サンプル量を少なくできる（10 μL程度）特徴を持つ。このため短時間の粒子サンプリングが可能となり、時間解像度が20~30分程度と、エアロゾルを直接測定する手法と比較しうる程度の性能を持っている。また、これまでは検討されてはいないが、イオンクロマトグラフを用いれば、水溶性成分の分析も同じサンプル

から可能であり、さらに適当な溶媒中にサンプルを希釈させ、これをGCあるいはGC-MSで分析することで粒子に付着する微量有機化合物の分析も行える可能性がある。これらの特徴は、当該研究課題が目指す方向とも一致しており、ここで報告する結果は、当該研究課題の今後の展開に対して重要な示唆を与えている。

2. 大気エアロゾルサンプリングと成分分析の現状と本実験の目的

大気エアロゾルの元素成分の測定は、継続的なモニタリング、環境中の沈着やレセプターモデルを用いた発生源の寄与を研究するために重要である¹⁾。エアロゾル濃度の時間的な変動を捕らえることは、健康影響の評価や発生源からの排出速度と地表での測定の相関を高める上で重要である。環境中の有害元素として注目されるものは、主に2.5 μm以下の粒子（すなわち、肺に沈着する粒子）中に多く、As、Cd、Cu、Ni、Seなどの元素を含んでいる。さらに、Al、Fe、Mn、SbやNiといった多くの元素はレセ

プターモデルの有用なマーカー元素となっている¹⁾。

これらの元素の濃度はたとえば郊外の空気中では0.1~10ng/m³と低いので、これらの元素を測定可能な連続あるいは半連続のモニタリングシステムは実質的にはこれまで存在しなかった²⁾。最近の方法では、10~40L/minのサンプリング流量でバックグラウンドが低いテフロンフィルター上に粒子をサンプリングすることが多く、X線蛍光分析³⁾やPIXE解析⁴⁾による元素分析に必要な量を捕集するのに12時間から24時間のサンプリング時間を要する。このようなサンプリング時間は、発生源からの排出速度や、気象条件の変動時間スケールよりも遥かに長く、汚染物質のプルームを検出できないため、極短い時間スケールの最大暴露濃度の評価はできない。このため、CMBのような発生源分析手法の精度が落ちるので、このような短い時間スケールでサンプリングと分析の可能な手法の開発が、SPMの健康影響を正しく評価する上で重要となっている。

本研究の目的は、厚損が少なく、GFAAやその他の液分散系中の微量成分分析手法に適した実用的なサンプリング手法を開発することにある。

3. 実験装置および方法

3.1 捕集効率の測定

実験装置の概略をFig.1に示す。装置は、粒子発生器、蒸気発生器、凝縮器、成長液滴の捕集部、捕集された粒子サスペンション回収部で構成されるが、金属によるコンタミネーションを防止するため、全てのパーツはガラス製か樹脂製とした。

単分散PSL粒子のサスペンションをネブライザーで噴霧してテストエアロゾルを生成した。使用したPSLの直径は0.084、0.209、0.495、0.930、1.881、2.977および5.895μmであり、それぞれの分散液を100mlの超純水(18.2MΩ)で希釈したものを噴霧した。発生させたエアロゾルを乾燥空気と混合した後、室内空気と混合して蒸気発生器-凝縮器入り口の流量を確保した。空気流量は、85L/minずつ3方向に分岐させ、そのうちの二つは2本の蒸発-凝縮器に、残りひとつは入り口粒子参照用とした。参照用のエアロゾルをフィルターは47mm径のテフロンフィルター(細孔径2μm、Gelman社製)を通して粒子を捕集し、入り口粒子濃度を決定した。

液送ポンプを用いて超純水を蒸気発生管の中心軸上に供給し、蒸気を発生させた。蒸気発生管は内径

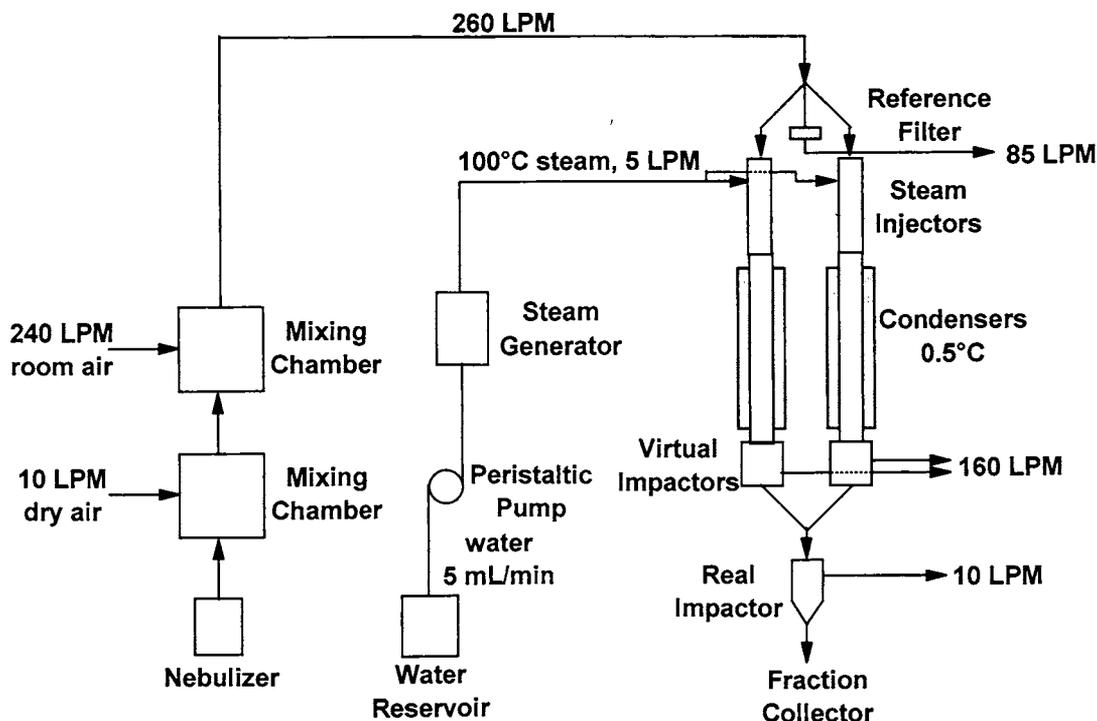


Fig.1 Experimental setup

27mm、長さ 450mm のガラス管製である。蒸気発生部での気流の乱れにより蒸気と空気は急速に混合されるが、この時混合気は約 35°C で飽和状態にあった。この後、飽和混合気は、直径 33mm、長さ 970mm のガラス製凝縮管(Fig.2)に導入した。冷却水 (-5°C) を循環させて凝縮管の壁面温度を約 0.5°C に保持した。凝縮管の壁面に凝縮した水を回収するために、各凝縮管の底の部分にトラップを取付け、液送ポンプで凝縮液を排出した。凝縮管内に導入された混合気は 25°C まで冷却され、理論的には最大過飽和度 1.8 まで急冷される。しかし、凝縮管壁と粒子への凝縮があるため、実際の過飽和度はこれよりも小さい。Kelvine 式によれば、0.01 μm の粒子が成長するのに必要な過飽和度は 1.25 であるので、大気エアロゾル中の極微小粒子も十分に液滴成長すると考えられる。また、凝縮管内の滞留時間は約 0.5 秒であり、この値は既報のものと同程度である。過飽和度 1.25 で 0.01 μm の液滴が 5 μm に成長するのに理論的に必要な時間は 0.03 秒であることから、本装置の凝縮管内の滞留時間は十分に長いと考えられる。

粒子を核として成長した液滴を、主流の流量 160L/min、捕集部の吸引流量 10L/min で操作される 2ノズルタイプのバーチャルインパクト (Fig.3 参照) で捕集した。ここで、バーチャルインパクトの加速ノズルと捕集ノズルの径はそれぞれ 3mm および 4.5mm であり、カットオフ値は約 2 μm 、この

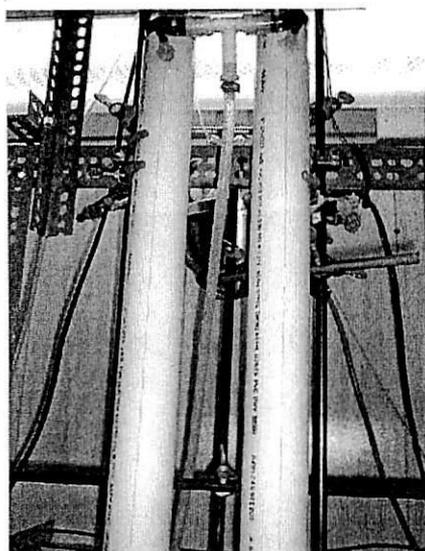


Fig.2 Condensers

ときの圧損は 24kPa である。バーチャルインパクトで捕集された粒子を成分測定用の測定サンプルとするために、ノズル径 1.9mm、50%カットオフ値約 0.4 μm のガラス製単一ノズル型の粒子捕集用インパクトを用いた。このインパクト (ガラス製の容器) の底の部分には、0.2mL/min の割合で捕集された液滴が溜まるようになっている (Fig.4 参照)。30 分の捕集期間の後、電磁弁を閉じて粒子捕集用のインパクトへの流れをとめ、捕集用のインパクト容器にたまった粒子捕集液を圧縮空気で押し出した。粒子捕集液は自動捕集装置により 20ml の捕集瓶中に送られて、次の捕集工程に入る。蒸発-凝縮装置のすべての操作、データの記録はパソコンによりモニター・制御した。空気流量はマスフローコントローラーで正確に制御した。蒸気の供給速度は、空気温度と相対湿度と必要とする過飽和度、液送ポ

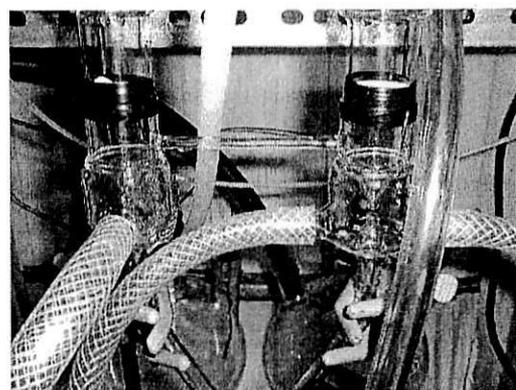


Fig.3 Virtual impactors

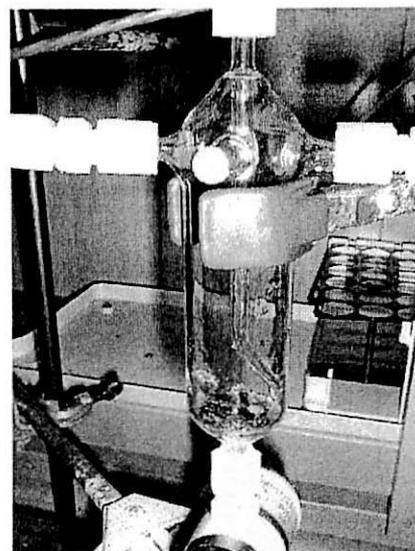


Fig.4 Real impactor for droplet collection

ンプの回転速度に基づいて計算し、10秒毎に更新・記録した。

PSL 粒子の捕集効率決定は以下のように行った。PSL 粒子の分散した捕集液を乾燥器で12時間乾燥させた。また、システム入り口部の参照フィルターに捕集された粒子を同様に乾燥させ、それぞれのサンプルを10mLのエチルアセテート中で溶出した。本サンプリングシステムの各部における粒子損失を、0.084 μm の PSL 粒子を用いて調べた。蒸発器、凝縮器、インパクター各部、捕集粒子輸送用の配管に付着した成分をエチルアセテートと2-プロパノールで洗浄して回収し、同様に乾燥・溶出した。各サンプルの蛍光強度を蛍光分析装置で測定した。この蛍光強度測定時の励起波長は440nmであり、450-600nmの蛍光強度を積算した。また捕集効率は次式で計算した。

$$E_{FF} = (F_S/Q_S) / (F_R/Q_R) \quad (1)$$

ここで、Fは積算された蛍光強度、Qは流量、添字SとRは捕集サンプルと参照フィルターを示す。

システムブランク値を決定するために、HEPAフィルターをサンプラー入り口に取り付けて30分間の運転を二度行い、この結果得られた凝縮液サンプルを硝酸0.5%の溶液にして、ゼーマンタイプの多元素GAFFS (Perkin Elmer SIMMA6000) (Fig.5 参照)によりバックグラウンドを測定した。

3.2 大気エアロゾルのサンプリング

捕集効率の測定を終了した後、サンプリング装置を実験室 (Chemistry Building 1階, UMD, College Park) に設置した状態で大気エアロゾルをサンプリングした。サンプリング口は地上2mの高さに設定

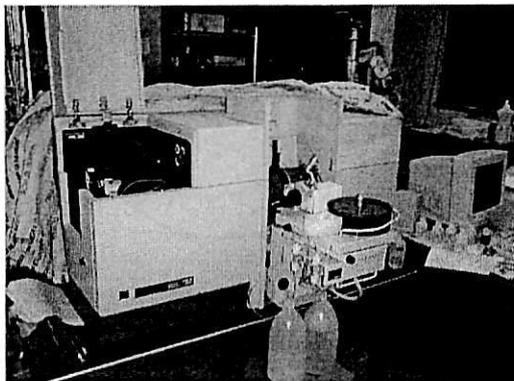


Fig.5 GAFFS

し、入り口部にはPM2.5のインレットを取付けた。大気エアロゾルの粒度分布はパーティクルカウンター (Particle Measuring System Inc., CSAS-100) で測定した。入り口粒子濃度はインレットに取り付けた参照フィルター上に粒子をサンプリングして決定した。その他の条件は捕集効率測定実験と同様であるが、粒子捕集用インパクターで捕集した粒子をできるだけ溶解するため、サンプル捕集用の小瓶(20ml)を予め100%硝酸に浸漬・乾燥させ、粒子懸濁液の状態ですべて平均0.5%の硝酸溶液となるようにした。

1999年11月18、19および22日の3日間で、30分間隔の大気エアロゾルサンプリングを行った。この間の気象条件は、同じキャンパス内にある Dept. of Meteorology の建物 (Chemistry Building から200mほど離れている) 屋上にある気象観測装置からのデータを使用した。サンプリングで得られた試料を、多成分GFFASで分析した。

4. 実験結果と考察

4.1 捕集効率

凝縮による液滴成長前後のPSL粒子の粒度分布をマイクロオリフィスインパクターで0.01から15 μmの9種の粒径に分級して測定した。凝集を避けるために粒子濃度を出来るだけ低く保ったが、30分のサンプリングでも検出できる濃度を設定した。しかし、0.5 μm以下の粒子については凝集の影響が若干残っていると考えられる。Fig.6は粒径ごとの蛍光強度分布を凝縮管前後で比較したもので、PSL粒径が

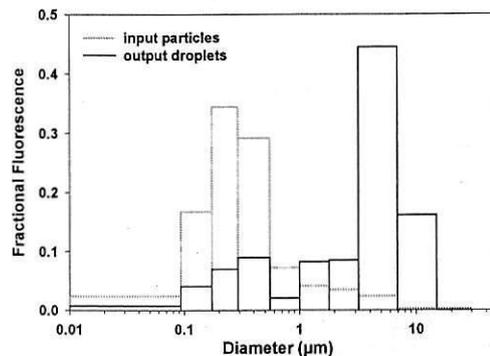


Fig.6 Size distributions of 0.084 μm particles before and after condensational growth

0.084 μm の場合である。ネブライザーで生成された液滴中に PSL 粒子が複数個含まれるために、平均粒径が 0.3 μm 程度まで大きくなっている(簡単なネブライザーしか用いていないことが原因)。このような凝集の影響は 0.209 μm の粒子ではかなり少なくなり、さらに大きな粒子ではほぼ無視できる。凝縮成長によって、平均粒径は約 4 μm になり、3 μm 以上の粒子が 65% を占める。

乾燥状態の PSL エアロゾルで濃縮用バーチャルインパクトと粒子捕集用インパクトの捕集効率を測定した。Figure 7 に示すように、バーチャルインパクトの捕集効率曲線は 0.1 から 6 μm の範囲にあり、カットオフ値は約 1.8 μm である。このときの Stk 数は 1.4 であり、同様のカットオフ値を持つ円形ノズルに対してこれまで報告されている 0.8⁵⁾ や 0.6⁶⁾ よりもかなり高いが、加速ノズルと捕集ノズルの配置が適切でなかったことがこの差の原因として考えられる。3 μm 超の粒子の捕集効率は 80% であるので、バーチャルインパクトによる大径粒子の濃縮率は約 13.6 となる。Figure 8 に示すように、粒子捕集用インパクトの捕集効率曲線は 0.1 から 3 μm の範囲にあり、カットオフ値は約 0.4 μm である。

蒸気発生部、凝縮管、バーチャルインパクト、捕集用インパクト、捕集粒子輸送用の配管、における損失を考慮した捕集効率を 0.1~3 μm の PSL を用いて測定した。この結果を Figure 9 に示す。0.5 μm 以下の粒子は粒径によらず約 40% 程度である。0.5

μm 超の粒子の捕集効率は粒径が大きくなると徐々に増加して、2.977 μm の粒子では 68% になる。小粒径で捕集効率が低いのは、十分な液滴成長が行われていないためと考えられる。

システム内各部における粒子損失を調べた結果を Table 1 に示す。0.084 μm の PSL 粒子に凝縮成長した液滴の総捕集効率は 32% である。粒子損失の大部分はバーチャルインパクトと凝縮管で生じており、それぞれ供給粒子の 26 と 25% の損失となっている。これはかなり多い量であり、分析精度や時間解像度を向上させるためには、可能な限り減らす必要がある。凝縮管における粒子損失には、管路断面内の過飽和度を確保するために乱流条件 (Re 数=約 7500) としていることが最も影響していると考えられる。凝縮管内における粒子の壁面沈着を少なくした上でインパクトによる捕集効率を向上させるためには、

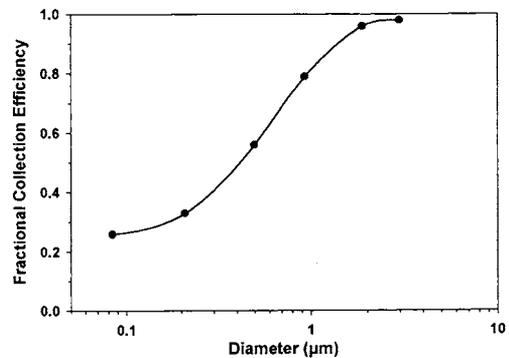


Fig.8 Collection efficiency vs. particle size for real impactor

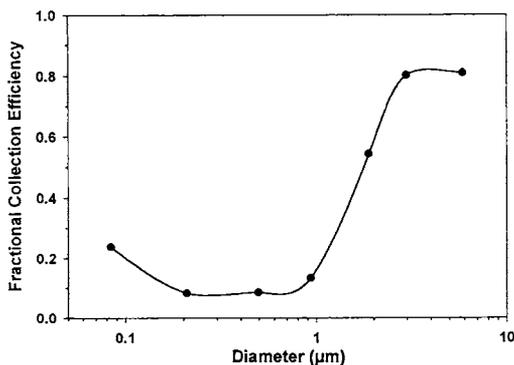


Fig.7 Collection efficiency vs. particle size for virtual impactor

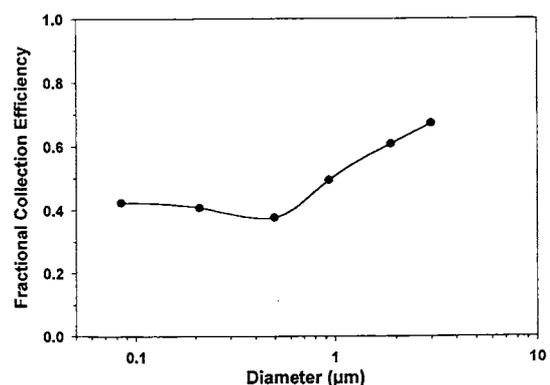


Fig.9 Collection efficiency vs. particle size for entire system

乱流条件を設定せずに全断面に渡って高い過飽和度を確保した上で、壁面近傍にシースイアーを流すなどの工夫が必要である。また、インパクターの構造を再検討する必要がある。さらに、これらを検討するに当っては、粒子の成長とその滞留時間も考慮する必要がある。このためには、凝縮管内の流れ場、温度場、蒸気密度、インパクター内の流れ場と液滴運動などを理論的に検討して、最適な条件を明らかにする必要があると考えられる。さらに、凝縮器の構造、凝縮手法そのものも検討の対象となると考えられる。

システムブランク値の検討結果によれば、測定場所 (College Park) が工業地帯でない郊外にあることを考慮すると、平均のシステムブランク値 (Al:3, As:0.06, Cd:0.03; Cr:0.4, Cu:0.2, Fe:1.5; Mn:0.4, Ni:0.1, Pb:0.4ng/mL) は平均的なサンプルとブランク値の比が3から30以上である。一方 Cr や Ni のサンプルブランク比は1~5であるが、これらを除けば本システムによる測定値を有意な値として議論する上で妥当な条件を満たしていると言える。

Table 1. Mass balance for condensational growth and collection of 0.084 μm particles.

<u>Collected</u>	
Real impactor	32%
<u>Lost</u>	
Virtual impactor major flow	26%
Condensers	25%
Transport to real impactor	9%
Within virtual impactor	6%
Penetration of real impactor	2%

Total	100%

4. 2 大気エアロゾルのサンプリングと成分分析

Figure 10 に成分測定結果の一例を示す。30分毎の成分測定値が時間と共に変動している様子が明瞭に現れている。成分によって発生源が異なり、Table 2 に示すような発生源と発生元素の関係があるとされている。道路交通が活発になる朝夕のラッシュ時には、Fe や道路粉塵起源の Mn/Cu/Fe/Al などの濃度が

増加するが、ここで示した範囲の元素についても、その傾向が現れている。Fig.10 の成分測定結果と測定日が同じ日の気象条件の変化を Fig.11 に示した。道路交通の影響に対しては比較的風向風速の影響は少ないが、測定点周辺にある石炭火力発電所の影響はその方向から風が吹くときに Se などの石炭燃焼起源の元素に顕著に表れる。

Table 2. Important elements in atmospheric particulate matter

<u>Source</u>	<u>Marker Element(s)</u>
Coal-fired power plant	As, Se
Oil-fired power plant	V, Ni
Incinerator	Zn, Cd, Cr, Cu
Steel production	Fe, Mn
Soil	Al, Fe, Mn, Cu
Motor vehicle	Br, Fe
Refineries	La, Ce
Regional sulfate	S
Marine aerosol	Na

5. まとめ

1時間以下の時間解像度で粒子状物質をサンプリングする装置を試作した。本システムは GFFAS やそのほかの手法を用いてオンラインとオフラインの多成分元素分析ができるという特徴がある。本装置の蒸気-凝縮による液滴成長法により、0.1 μm 以下の粒子を 4 μm の液滴 (3 μm 超が 65%) に成長させて、バーチャルインパクターで捕集・濃縮した。3 μm の液滴を 80% の効率で回収し、13.6 の濃縮率を達成した。総捕集効率は 0.5 μm 以下の粒子については供給粒子の 40% であり、粒径が増加すると次第に増えて、3 μm では 68% であった。バーチャルインパクターノズル形状、寸法を適切に設定すれば、回収効率は増加すると考えられるが、凝縮管内の流れ、温度、蒸気密度、粒子沈着をより詳細に検討する必要がある。液中に粒子が分散した測定用サンプルは 0.2L/min で回収可能であり、30分の時間解像度維持できた。本手法を大気エアロゾルのサンプリングに実際に適用した結果、道路交通の影響などを明瞭に把握できることが明らかとなった。

Elemental Concentrations, November 18, 1999
(not blank or efficiency corrected)

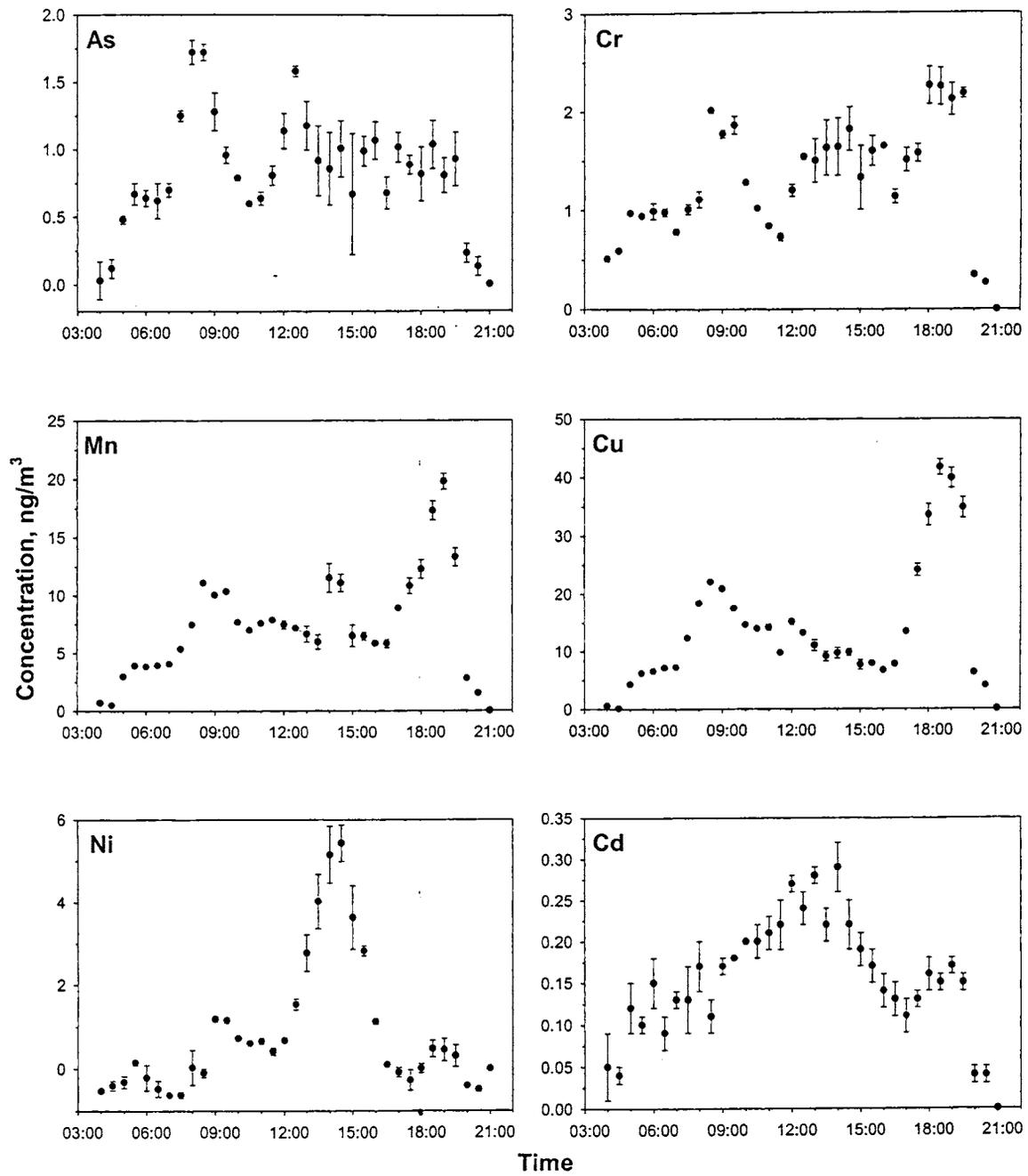


Fig.10

November 18, 1999

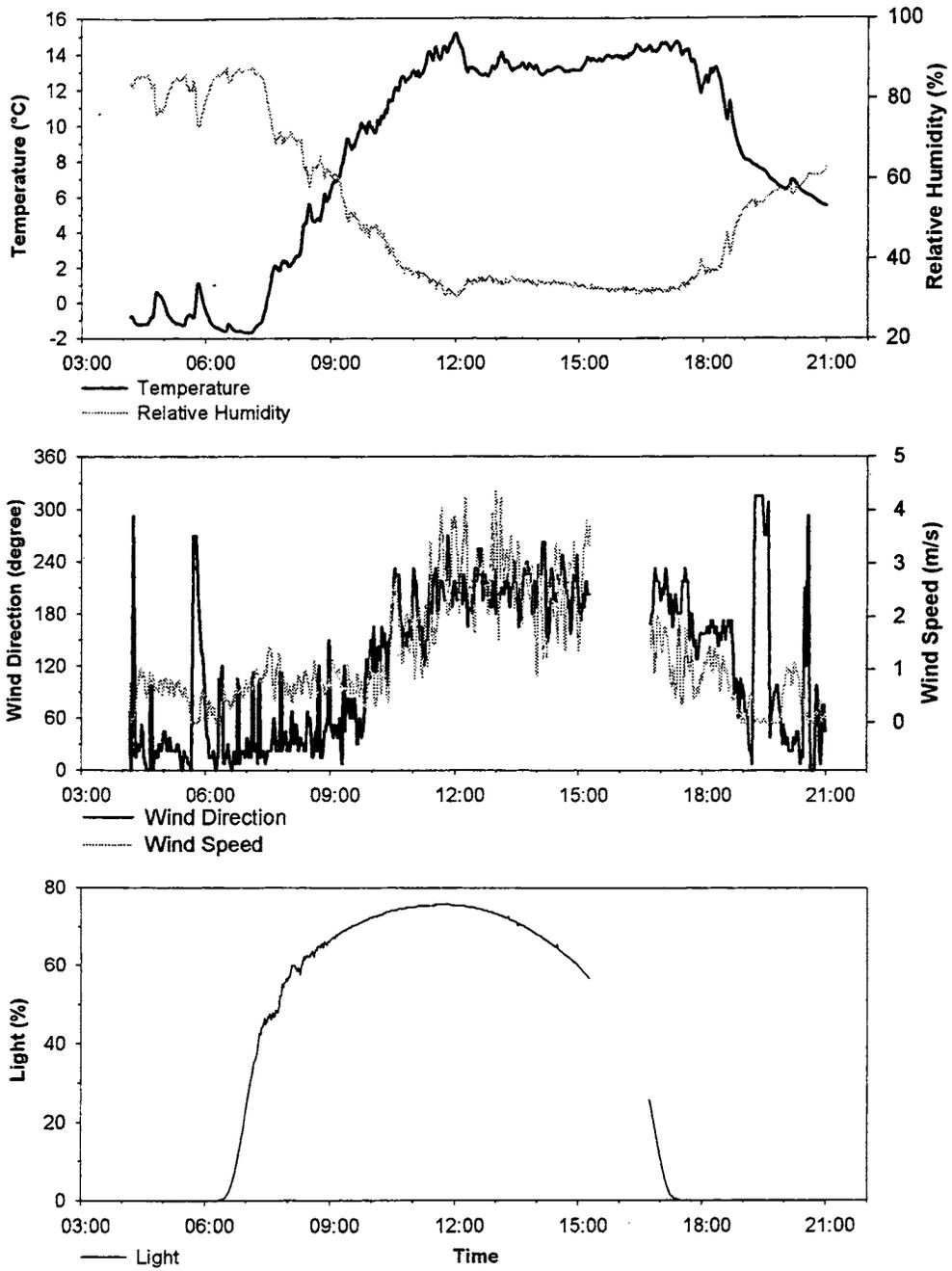


Fig.11

参考文献

- 1) Gordon, G. E. (1988) Receptor Models. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 1132B1142.
- 2) Wu, Z. Y., Han, M. Lin, Z. C., and Ondov, J. M. (1994) Chesapeake Bay Atmospheric Deposition Study, Year 1: Sources and Dry Deposition of Selected Elements in Aerosol Particles, *Atmos. Environ.*, **28**, 1471B1486.
- 3) Wagman, J. Bennett, R. L. and Knapp, K. T. (1977) In *X-ray Fluorescence Analysis of Environmental Samples*, Dzubay, T. G., Ed., Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI.
- 4) Johansson, S. A. E. and Campbell, J. L. (1988) *PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis*, John Wiley & Sons, New York.
- 5) Marple, V. A. and Chien, C. M. (1980) Virtual Impactors: A Theoretical Study. *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 976B985.
- 6) Sioutas, C., Kim, S. and Chang, M. (1999) Development and Evaluation of a Prototype Ultrafine Particle Concentrator. *J. Aerosol Sci.*, **30**, 1001B1017.

あとがき

本研究は平成10年度～平成11年度の間に、平成10年度～平成11年度科学研究費（基盤研究（C）（2））で実施した

「静電分級法を利用するナノサイズ大気エアロゾル粒子の'あるがまま'質量分析法の開発」

の成果をまとめたものである。本研究の成果に基づいて、個々の検討項目により詳細な検討を加えていく予定である。