

エアロゾル粒子の荷電平衡とその粒度分布測定への応用

京大工研 高橋幹二, 同 工藤 章, 京大院工 児島 猛

エアロゾル粒子は、空気汚染物として重要な役割を果す。エアロゾル粒子の物性の一つに荷電特性があるが、ここでは、平衡荷電状態としての Boltzmann 分布の実証とその粒度分布測定への応用について述べる。

1. 大気中のイオン

大気中では放射線の電離作用によってイオンが生成される。放射線には宇宙線の他に、空中放射性物質や地中放射性物質からの放射線があるが、その強さは地域的、時間的に、また地表からの高さによって変わる。平均的にみると、地表上約 1 m におけるイオン対の生成速度は、宇宙線、空中放射性物質、地中放射性物質によってそれぞれ、2 : 4.5 : 3.5, 計 10 ion pair/cm²·sec くらいといわれる。生成されたイオン対は、再結合、粒子または他の物体への付着などによって消滅するが、ある時侯ではほぼ平衡濃度を保ち、その値は

陸上 (ion/cm³) 海上 (ion/cm³)

正イオン 200 ~ 2000 } 300 ~ 500
負イオン 100 ~ 4000

くらいである。また、汚染空気中では清浄空気中にくらべてイオン濃度は一般に小さい。

2. エアロゾル粒子の荷電と平衡分布

エアロゾル粒子と、正または負の単極イオンとが混在しているとき、外部から与えられた電場がなければ、イオンは拡散と熱運動によって粒子に衝突し電荷を与える。荷電量は、イオン濃度を一定とすれば、White¹⁾ によって次式で与えられる。

$$q = pe = \frac{akT}{e} \ln \left(1 + \frac{\pi a^2 n_i e^2 t}{kT} \right) \quad (1)$$

これに対して、電場が与えられ、イオン電流が存在するときの荷電量は、同様に White によると

$$q = \left[1 + \frac{2(e-1)}{e+2} \right] Ea^2 \left(\frac{1}{1 + 1/\pi n_i e B t} \right) \quad (2)$$

電場内では、実際にはこれらの荷電現象が存在するが、小さい粒子では (1) が、大きい粒子では (2) が正しいらしい。

さて、正負両極イオンが等量に存在し、エアロゾル粒子とイオンとが無数の衝突をくりかえしたときは、粒子の荷電はある平衡状態に到達する。この平衡荷電分布は Boltzmann 分布として知られている^{2,3)} が、その実証例は極めて少ない。正負両イオンの濃度が等しく、粒子数濃度にくらべてイオン数濃度が大きいときにこのような Boltzmann 分布がなりだすが、さらに、正負イオンの移動度が等しいときは、この分布はつぎのような対称分布となる。

$$\frac{N_p}{N} = \frac{1}{\Sigma} \exp \left(- \frac{p^2 e^2}{2akT} \right) \quad (3)$$

ただし

$$\Sigma = \sum_{-\infty}^{\infty} \exp \left(- \frac{p^2 e^2}{2akT} \right) \quad (4)$$

$a > 10^{-5}$ cm の大きい粒子では

$$\Sigma \approx \sqrt{2\pi akT} / e \quad (5)$$

で近似される。また、無荷電粒子の割合は

$$\frac{N_{p=0}}{N} = \frac{1}{\sum} \approx \frac{e}{\sqrt{2\pi a k T}} \quad (6)$$

平均荷電数は、正または負の荷電粒子についてそれぞれ

$$p_{av} = 2 \sum_{p=1}^{\infty} (p N_p) / N \approx \sqrt{\frac{2 a k T}{\pi e^2}} \quad (7)$$

このような Boltzmann 分布は、つぎのような考察からも理論的に証明することができる。すなわち、粒子とイオンとの衝突結合は平衡律的なものであるから、粒子の荷電現象と一つの平衡過程とみれば、この過程はつぎのような Birth and Death Eq. で表わすことができる。

$$\frac{dN_p}{dt} = (-2\eta_0 N_0 + 2\eta'_1 N'_1) N_i \quad p=0 \quad (8a)$$

$$\frac{dN_p}{dt} = [\eta_{p-1} N_{p-1} - (\eta_p + \eta'_p) N_p + \eta'_{p+1} N_{p+1}] N_i \quad p \geq 1 \quad (8b)$$

ここで、 η_p , η'_p はそれぞれイオンと同符号または異符号荷電粒子との結合係数であって次式で表わされる。

$$\eta_0 = 4\pi D a \quad (9a)$$

$$\eta_p = \eta_0 \cdot y / (e^y - 1) \quad (9b)$$

$$\eta'_p = \eta_0 \cdot y / (1 - e^{-y}) \quad (9c)$$

ただし、 $y = pe^2 / a k T$ である。これらの式の数値計算を行なうと、ある時間を経た後は、 N_p の分布は (3) による計算値と極めてよく一致する。なお、全荷電数 $[p]$ について (3) と (8) とによる値と比較すると差 1 四のとりで、 $n_i = 10^3 \text{ cm}^{-3}$ 、粒子の初期荷電量が 0 とすると、 $t > 15 \text{ min}$ では平衡に達することになる。

また、差 2 四は、(1), (2) を用いてある条件下での粒子 1 コあたりの単極荷電数と Boltzmann 分布のときの平均荷電数とを示したものである。

3. 荷電粒子の運動と電気易動度

電場におよぼされる荷電粒子の運動速度は次式で与えられる。

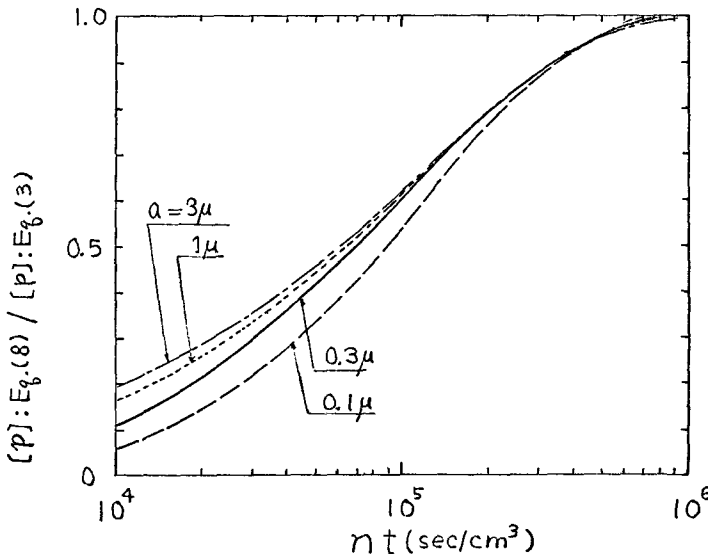
$$V = B q E = B e E \quad (10)$$

ただし

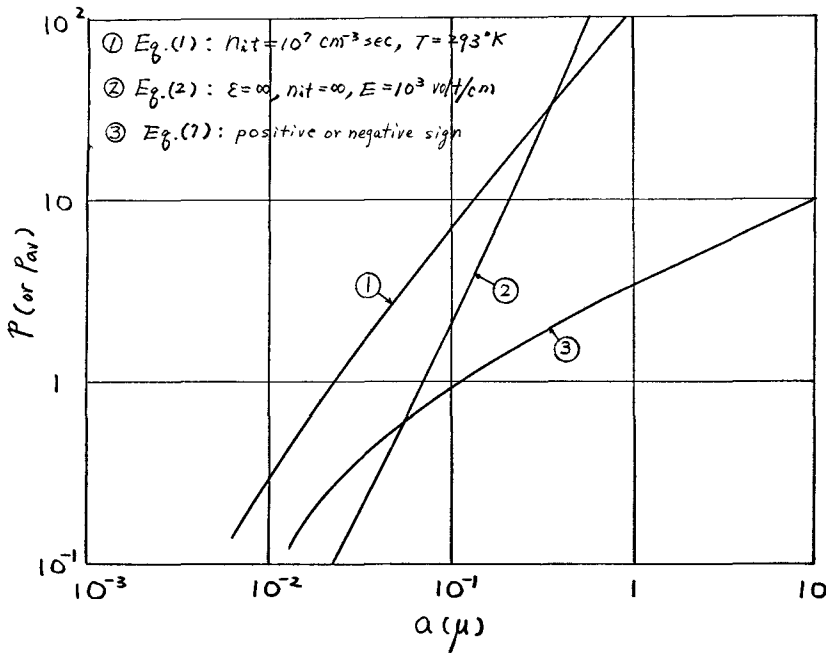
$$B e = \frac{1}{6\pi\mu a} \frac{pe}{300} \left(1 + \frac{Ae}{a}\right) \quad (\text{cm}^2/\text{volt sec}) \quad (11)$$

第 3 図は、第 2 図で示した荷電量に対応する $B e$ の値である。その他 Boltzmann 分布の場合の荷電数や $B e$ の値の計算例は別の文献 (4, 5) を参照されたい。

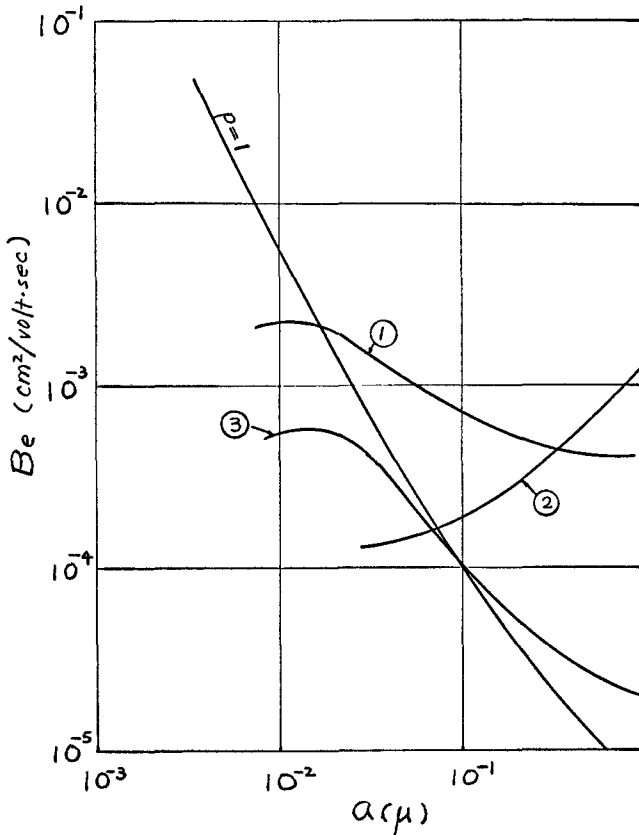
多分散粒子では、(1), (2) で示すように粒径と荷電量との間に 1 対 1 の対応がある場合には、 $B e$ の値



第 1 図 両極荷電の経時変化



第2図 粒子1コ当りの荷電数



第3図 荷電粒子の電気移動度

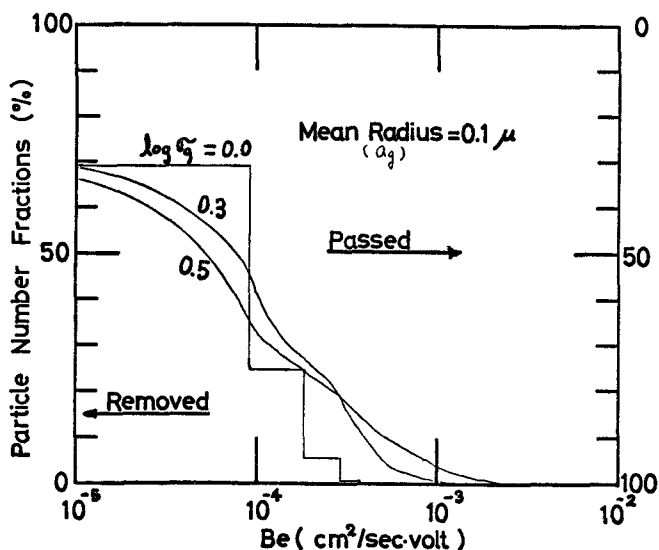
の分布と粒数分布との間にも1対1の対応がなりたつ。Boltzmann分布のときは、このように粒径と荷電量との間に1対1の対応がなりたつが、それでも、ある粒数分布に対応した Be の分布を数値的に求めることは可能である。

第4, 5図は、粒数分布と対数正規分布としたときの計算例である。

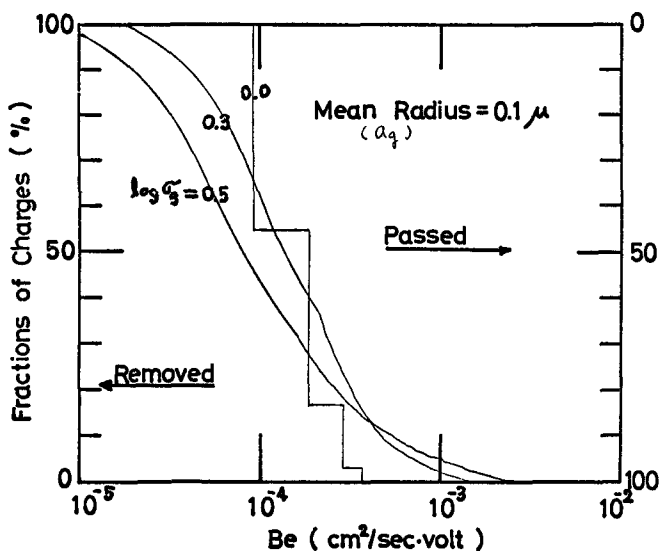
同様に、第6, 7図は、それぞれ Boltzmann 分布、対数正規分布としたときの平均荷電数、無荷電粒子の全粒子に対する割合を示す。

4. Boltzmann分布の検証のための実験

実験室で平衡荷電粒子をつくり、その荷電分布が Boltzmann 分布に合致するかどうかを検討する。このためには、① Be 値の分布と粒子数との関係(第4図)、② Be 値と荷電量との関係(第5図)、③ 正および負の平衡荷電量とその差(第6図)、④ 無荷電粒子の割合(第7図)のうちのいくつかを測定すればよい。



第4図 多分散粒子の Be 分布 (その1)



第5図 多分散粒子の Be 分布 (その2)

実験装置は第8図に示すとおりで、イオン源には ^{241}Am (1 mci) を用いた。イオン源槽と滞留槽とは、それぞれ平衡荷電を達成させ、また、残留する free ion を消滅させるに必要な滞留時間をもつものでなければならぬ。イオン生成速度は 10^{12} ion pair/sec とおいてあるから、これとエアロゾル流入速度とから推定するとエアロゾ

ル中のイオン濃度は 10^{11} ion pair/cm³ 前後となり、第1回からみるとイオン源槽の滞留時間は極めて短時間でよいことになる。また、free ion の消滅速度は、消滅がイオンの再結合のみによるものとすれば $d n_i / dt = -\alpha n_i^2$ で計算され、 $n_i = 10^{10}$ cm⁻³ のとき、滞留時間を 500 sec とすれば、イオン残留濃度は 10^3 cm⁻³ 程度に十分低減しうることになる。

このようにして平衡荷電状態になったエアロゾル粒子を Mobility Analyzer に導き、印加電圧を変えながら、通過したエアロゾル粒子の粒子数濃度、または荷電量(電流)と、あるいは、極板に到達した荷電量(電流)を測る。印加電圧と限界電圧易動度 (B_e') との関係は、理想的な平行極板型 Mobility Analyzer (間隔: H , 長さ: L , 電圧: V , 平均流速: U) では

$$B_e' = H^2 U / LV \quad (12)$$

で与えられる。こうして、 B_e' と通過した粒子の粒子数濃度との関係が求まる。その他、第8図に示したよ

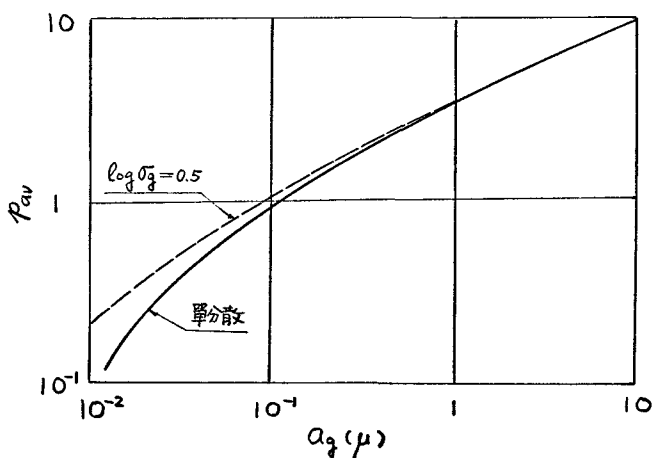
うに、必要に応じてエレクトロメーターを用い荷電量を求めることができる。

第9図は、鉛フュームを用いて B_e' と通過粒子数濃度との関係と求めたものの1例であるが、電子顕微鏡で求めた粒度分布について、Boltzmann 荷電分布として計算により求めた曲線と実験値との対比から、荷電分布は Boltzmann 分布とみてよいことがわかる。その他、正負荷電量が等量であることを確認するには、正負両極板電圧につ

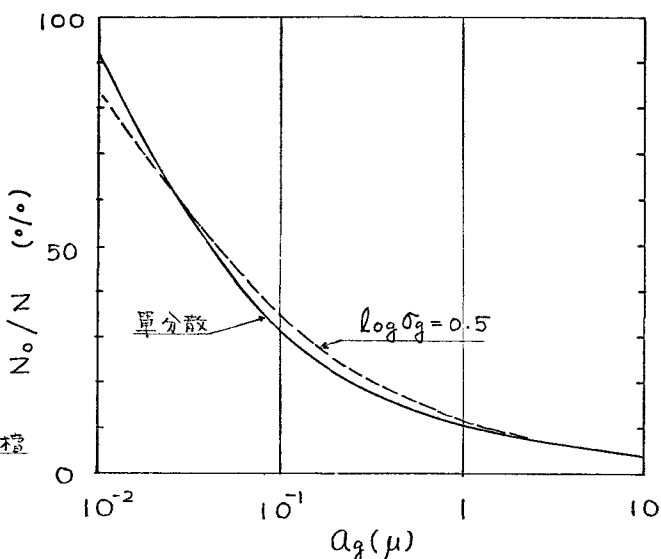
ての Be' 分布曲線の一致を確かめるか、あるいは、粒子とフィルターで捕集し、粒子の荷電量が全体として „0” であることを知ればよく、いくつかの試料についてこのような確認を行なっているが、実験の精度には多少の問題がある。

5. 粒度分布測定への応用

Boltzmann 分布のときの粒子1コ当りの荷電量は第2図に示すように、他の単磁荷電のときより少なく、したがって Be の値も小さいので、 Be の測定は容易でない。しかし、この荷電状態は他の場合よりもかなり安定なので、Boltzmann 分布を利用して粒度分布測定を行なうことができればその実用性はかなり大きい。また、多分散粒子の粒度分布測定を行なうためには、粒度分布関数があるかじめ知らなければならぬことが、この方法の弱点



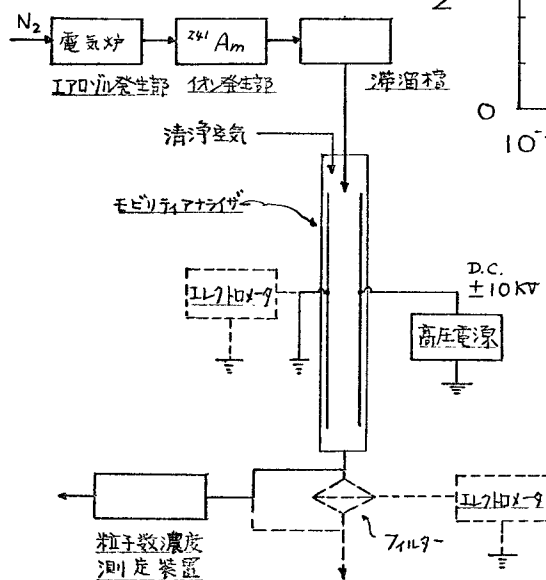
第6図 多分散粒子の平均荷電数



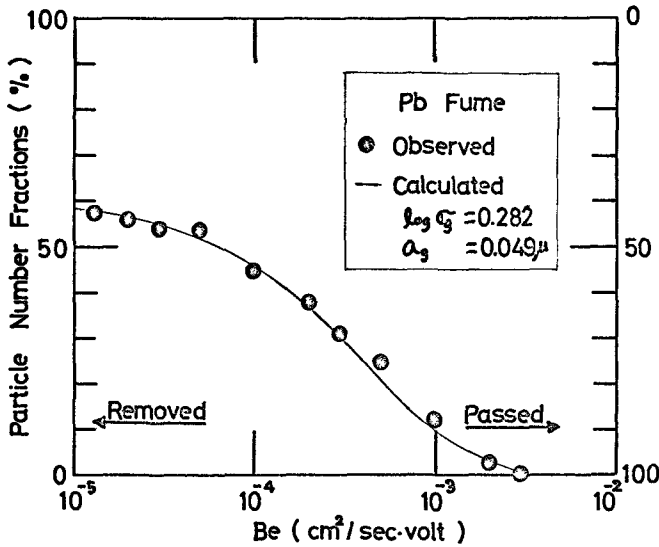
第7図 多分散粒子の場合の無荷電粒子数

であるが、一般にこれを対数正規分布としてよいことは多くの測定によって裏付けられている。

測定装置としては、第8図のように、イオン源、滞留槽、Mobility Analyzer、高圧直流電源、それに粒子数濃度測定装置、および（これは）微小電流測定装置が必要である。微小電流の値は一般に 10^{-13} A 以下であるから測定には



第8図 実験装置概略図



第9図 Pb フェームの測定例

熟練を要する。

なお、測定法は前述のように、 Be' と通過粒子数濃度とを測る方法の他に、平均径の概略値のみを知りたいときは、帯電粒子の割合を測定すれば、式(7)からよい値が求まる。

6. 結論

荷電粒子の性質を利用した粒度分布測定法は、室内実験のみならず大気中粒子の測定にも十分適用しうる可能性をもつが、装置の制約から測定可能な粒径範囲は、おね $a < 0.2\mu$ 程度であり、すべての大きさの粒子を測定するには、他の方法と併用しなければならぬ。荷電測定法と光散乱測定法との組合わせによる汎用的粒度分布測定装置の開発については別途研究中であり、本研究はそのうちごく基礎的な部分に関するものである。

実験には、京大工研田町敏夫氏の協力とこれらで付記して謝意を表する。

なお、本研究は文部省科学研究費（試験研究（高橋）、奨励研究（工藤））の援助による。

〔記号〕

A: Cunninghamの補正項, a : 粒子半径, a_g : 幾何平均半径, B: 粒子の力学的易動度, Be : 粒子の電気的易動度, $\bar{c}$: イオンの平均熱運動速度, D: イオンの拡散係数, E: 電場の強さ, e : 単位電荷; k : Boltzmann 定数, ℓ : 空気分子の平均自由行程, N: 全粒子数濃度, N_p : 荷電数 p の粒子数濃度, n_i : イオン数濃度, p : 荷電数, q : 荷電量, T: 温度, t : 時間, v : 粒子の運動速度, α : イオンに対する再結合係数, ϵ : 粒子の誘電率, μ : 空気の粘性係数, q_g : 幾何標準偏差

〔参考文献〕

- 1) White, H. J., AIEE Trans., 70, 1186 (1951)
- 2) Gunn, R., J. Meteor., 11, 339 (1954); J. Colloid Sci., 10, 107 (1955); J. Meteor., 12, 511 (1955)
- 3) Keeffe, D., Nolan, P. J., and Rich, T. A., Proc. Roy. Irish Acad., 60-A, 27 (1959)
- 4) Metnieks, A. L., and Polkay, L. W., Geophys. Bulletin, No. 19, Dublin Inst. Adv. Studies (1961)
- 5) Kudo, A., and Takahashi, K., Tech. Rep. Eng. Res. Inst., Kyoto Univ, No. 147 (1969)