



## 含塩類霧の粒度測定\* サブミクロン粒子を中心として

植野 泰夫\*\*

### 緒 言

海塩核や含塩霧の粒度を調べるため、検出試薬を混和した支持膜による化学スポット法が用いられる (Lodge-Tufts, 1956). また、検出試薬の薄膜を用いたサブミクロン粒子を検出できるスポット法が報告されている (Bigg-Ono, 1974; Ayers, 1977; Ono-Okada-Akaeda, 1981). 実際に酸性雨や都市の硫酸ミストに至るまで、その存在を個々の粒子による検出により確認できるので、この種の化学スポット法は簡便で有利な検出法である。

一般に化学スポット法は予め検量線を求めて、実際の野外実験や実験室での研究に適用される。固体粒子とか純物質 (例えば食塩の微細な単結晶) が薄膜上に捕集される場合、検量線には複雑な関係は生じて来ない。しかし、塩水溶液霧が薄膜上に捕集される場合、いろいろ複雑な問題が入りこんで来る。例えば、大気中の相対湿度とさまざまな塩類の水溶液霧の濃度との関係や、また Kelvin 効果により、液滴の粒径によっても蒸気圧が異なって来る。したがって多分散粒子の場合、粒径によって塩濃度が次第に異なって来る。一方、液滴を薄膜に捕集したとき、いかにしてスポットが形成されるかという機構がよくわかっていない。

先に著者等はポリビニールアルコール膜を用いた簡便なスポット法を開発し、その検量線と反応試薬の薄膜の特性との関係を研究してきた (Ueno-Sano, 1971, 1972). その方法の原理は適量の検出試薬濃度を含むポリビニールアルコールの薄膜を調製し、これに濃度既知の塩水溶液霧をうけて生じた化学スポットの大きさにより霧の粒度測定を行うものである。また著者らの方法について他のスポット法との比較検討もなされている (Preining-Podzimek-Yue, 1976). 従来の方法に比べて著者らの方法の利点は非常に微量の試薬調製液をスライドガラスの一定面積に拡がらせ、数秒間で膜厚一様な薄膜を作ることができる点にあった。濃度既知の塩水溶液霧を用い膜特性のよくわかった薄膜を用い検量線を得た。実際にこの結果は塩水溶液霧を用いた他のチャンバー実験に適用されている (Ueno-Sano, 1973, 1976). 先の方法はとくに比較的粗大粒子に対して適用することができた。ここでは先に報告した簡便な化学スポット法 (Ueno-Sano, 1971, 1972) に改良を加え、薄膜の厚さを出来るかぎり薄くし、サブミクロン粒子の検出に適用できる様にした。さらに、改良された方法が前報の方法で得られた検量線についての定量性を依然として保持しているかどうか比較検討を加えた。

\* Size measurement of the submicron aerosols of aqueous salt solutions.

\*\* Yasuo Ueno, Department of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Kentucky, U.S.A.

### 1. 化学スポット法の薄膜の調製

薄膜の支持物はスライドガラスを用いた。スライドガラスは中性洗剤を用いてエパーソフトでいいねいにこす

り洗い、ピンセットでガラス製のスライドたての中に入れて、これを水道からの水流の中に十分間ほどさらし十分に洗剤を洗い流したのち、蒸留水で数回流し洗い、水道水の中に含まれている塩素イオンを完全に除去した。これをそのまま電気乾燥機の中で乾燥した。

薄膜調製溶液を作るためには、ポリビニールアルコール（クラレ製、商品名ポパール # 217、重合度 1700、ケン化度 85%）に蒸留水を加えて室温でスターラーにて良く溶解し、2% 水溶液 100 ml を準備した。なお、ポリビニールアルコールは最も溶解度の高い、冷水にもよく溶解するものを厳選した。さらに、これにエチルアルコール 200 ml を加えて、混合溶液を作成し、これを A 液とした。

塩素イオン検出膜調製液を作成するため、A 液に希硝酸を 1~2 滴加えて、酸性側にし薄膜中の硝酸銀が光によって遊離するのを防いだ。これに 40%（重量）硝酸銀水溶液を (a) 0.25 ml, (b) 0.5 ml および (c) 1 ml をそれぞれ加え、異なる試薬濃度の含まれた薄膜調製液を作成した。一方、硫酸根検出用薄膜調整液については A 液に 40%（重量）過塩素酸バリウム水溶液 (a) 0.5 ml, (b) 1 ml および (c) 2 ml をそれぞれ添加し、同様に異なる濃度の調整液を作成した。最低濃度は 0.1% の塩水溶液霧によるスポットが顕微鏡下で観察できる程度とし、最高濃度は薄膜中で試薬が結晶として晶出しないう程度のところ定めた。

## 2. 霧粒子による粒度測定

既知濃度の食塩水溶液および硫酸ナトリウム水溶液の霧を用いて検量線を求めた。適当な範囲の粒子径の塩水溶液霧を得るため、かくわんのついた円筒状のミストチャンパー（直径、高さ各 2 m）を用意し、使用する塩水溶液の一部を霧化し、これをこのチャンパーに導き入れチャンパーの内壁全面をぬらして、塩水溶液の平衡水蒸気圧に零湿気を保った。つぎに、アトマイザーにて塩水溶液を霧化した後、薄膜のサンプラーをチャンパーに入れ、霧粒子をうけた。一方、実際の霧粒子の粒度を知るため、同条件のもと同時に注射器で少量サンプリングした。あらかじめ測定中の塩水溶液の平衡水蒸気圧に保ってある限外顕微鏡のセルの中に霧を挿入し、粒子の沈降速度を測定した。実際に使用した限外顕微鏡の様子は次の通りである。

注射器により挿入された粒子は限外顕微鏡のセルの上部より入る。矩形のセルはアルミニウムの平行板とアク

ルのプラスチックの外わくで組み立てられている。平行板（間隔 5 mm）の上側の中程に円形の小穴（0.5 mm）があり、この穴を通して粒子が限外顕微鏡の視野内に自然に落下できるようになっている。二枚の平行板の上には塩水溶液の入った小さな器を入れ、セル内を塩水溶液の平衡水蒸気圧にあらかじめ保ってある。光源はプロジェクターランプ（200W）を用いた。プロジェクターランプの熱を空気と水流で順次に冷やした後、防熱フィルターで熱線を取り除いた。この冷却した光をコンデンサーレンズで直径約 1 mm のスリットの上に集め、その像を 10 倍の顕微鏡用対物レンズによってセル内に結ばせると焦点のあった位置にある粒子の散乱光が観察できる。セルおよび光軸に対して直角の方向で水平にセットされている顕微鏡でこの最も焦点のあった位置にある粒子の散乱光が観察できる。セルおよび光軸に対して直角の方向で水平にセットされている顕微鏡で粒子の散乱光の動きを観察し、ストップウォッチで粒子の沈降速度（ $V$ ）を測定した。顕微鏡の全倍率は 100 倍で、接眼鏡（10 倍）の内部に平行線のマイクロメーターを入れた。Stokes-Cunningham の式より、霧粒子の半径を算出することができる。

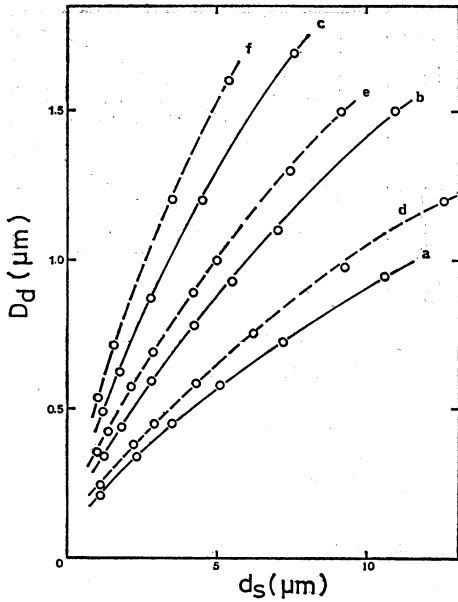
$$V = \frac{2r^2 Sg}{9\eta} \left(1 + A \frac{l}{r}\right) \dots\dots\dots (1)$$

ここで  $\eta$  は空気の粘性係数で、室温の場合  $1.8 \times 10^{-4}$  g/cm $\cdot$ sec 前後である。 $g$  は重力の加速度定数、 $l$  は空気分子の平均自由径路で室温、大気圧下で  $6.5 \times 10^{-6}$  cm である。 $A$  は Cunningham の補正係数で平均自由径路と併せて用いられ  $Al = 8 \times 10^{-6}$  cm とみなして計算した。 $S$  は塩水溶液霧の比重で、 $r$  は霧粒子の半径である。

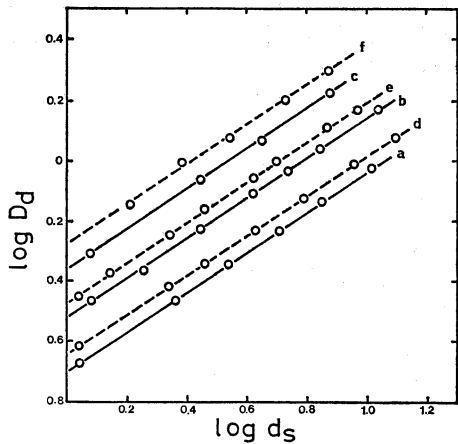
食塩水溶液霧によるスポットの場合、このスポットは水銀灯を照射すると、さらに黒化し、輪郭はより明確になる。硫酸ナトリウム水溶液霧の場合には生じたスポットは白色なので位相差顕微鏡を用いて観察した。スポットは顕微鏡写真にとり同大に引き伸ばした写真の粒子を計数して、粒度分布の算術平均値を求め、それぞれの代表直径とした。500 個ないし 1000 個程度の粒子によりスポットの平均値を算出した。

## 3. 検量線の作成

霧粒子も薄膜上のスポットもそれぞれ粒度分布を持っているので、これらをそのまま粒度分布と対比することは多くの誤差を含むことになり不可能なことである。し



第1図 検量線(実線-食塩, 破線-硫酸ナトリウム) a, b, c, …第1表および第2表参照.



第2図 検量線対数プロット(実線-食塩, 破線-硫酸ナトリウム) a, b, c ……第1表および第2表参照.

第1表 薄膜の特性.

	試薬添加量 (ml)	膜密度 (g/cm <sup>3</sup> )	膜厚 (μm)	試薬濃度 (%)
塩素イオン	(a) 0.25	1.37	0.10	6.8
	(b) 0.50	1.45	0.10	12.8
	(c) 1.0	1.55	0.11	22.7
硫酸イオン	(d) 0.50	1.40	0.10	9.64
	(e) 1.0	1.48	0.11	18.9
	(f) 2.0	1.56	0.13	31.0

第2表 検量曲線定数.

	試薬添加量 (ml)	試薬モル濃度 (mol/l)	計算値 K <sub>cal.</sub>	実験値 K <sub>exp.</sub>
塩素イオン	(a) 0.25	0.40	0.093	0.011
	(b) 0.50	0.75	0.18	0.040
	(c) 1.0	1.33	0.38	0.14
硫酸イオン	(d) 0.50	0.28	0.078	0.0075
	(e) 1.0	0.56	0.17	0.027
	(f) 2.0	0.92	0.33	0.084

の平均直径を求め、検量線作成のデーターとした。縦軸に霧粒子の平均直径を、横軸に薄膜上のスポットの平均直径をプロットし検量線を作成した(第1図)。第1図から明らかなように検量線は原点を通る直線ではなく、曲線が得られた。すなわち、スポットの直径は霧粒子の直径が増加するにつれ拡大されていることがわかる。なお薄膜中の試薬濃度が高くなる程、スポットの拡大されている傾向は幾分控え目にあらわれる。ここで検量線が直線でないでこころみに対数プロットをしてみると Ueno・Sano (1971) で指摘されたように一つの規則性がみられた。すなわち、すべて直線が得られ、互いに平行し勾配は2/3であることがわかった(第2図)。したがって、得られたすべての検量線は次式で表わすことができた。

$$D_d^3 = K d_s^2 \quad \dots\dots(2)$$

ここで、 $D_d$  は霧の直径、 $d_s$  はスポットの直径、そして  $K$  は定数である。これらの直線の縦軸上の切片より  $K$  の値を求めることができる。  $K$  の実験値  $K_{exp.}$  の値を第2表に示した。

したがって、霧粒子の沈降速度の測定により、統計的に計算し粒子の代表直径を算術平均で求めた。これに対してスポットも統計的に計算し、代表値を平均直径として求め、これをデーターとした。この様にして異なる粒子径

4. 検量線定数の検討

薄膜の厚さは実際に計算してみると 0.1 μm 程度であることがわかる。これに比べて薄膜上に捕集される粒子はこれより数倍から十倍程度の大きさをもっている。ポリビニールアルコールの水に対する溶解度は20%程度であり、霧粒子は容易に溶解することがわかる。塩濃度および試薬濃度がある程度以上にならなければ顕微鏡下でスポットを実際に認めることはできない。試薬濃度をきわめて低く選んだ場合、スポットについての知見は得られない。スポットの形成されるモデルを考える場合、まず粒子が薄膜上に接触すると同時に瞬間的に拡がり、さらに塩濃度と試薬濃度の相対関係より、最終的にスポットの大きさが調整され決定されると考えられる。したがって、適当な仮定条件を置くことにより、スポットの形成について知見を得ることができる。前報(Ueno・Sano, 1971, 1972)と同様にして計算した薄膜の密度、膜厚および試薬濃度(重量%)および mol/l を第1表に示した。

実験に用いられる塩の種類と濃度および薄膜中の試薬の種類と濃度が定まれば、前報と同じく、式(2)が得られ、実験から求められる検量曲線と同形の式に至ることができる。計算による検量線定数  $K_{cal.}$  の値を第2表に示した。

さて、検量線定数に対して実験値および計算値について次式が得られる。

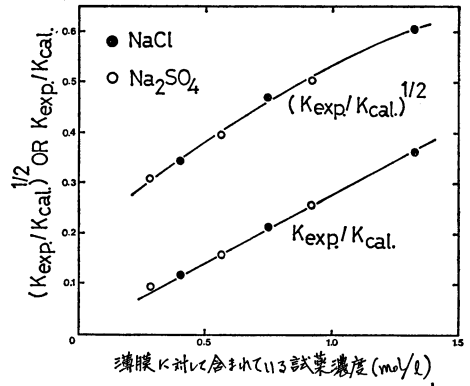
$$D^3_{exp.} = K_{exp.} \cdot d^2_{exp.} \quad \dots\dots(3)$$

$$D^3_{cal.} = K_{cal.} \cdot d^2_{cal.} \quad \dots\dots(4)$$

ここで明らかに  $D_{exp.} = D_{cal.}$  であるので、次式が成り立つ。

$$\frac{d_{exp.}}{d_{cal.}} = \left( \frac{K_{cal.}}{K_{exp.}} \right)^{1/2} \quad \dots\dots(5)$$

上式に従い、縦軸にスポット比すなわち  $(K_{cal.}/K_{exp.})^{1/2}$  をとり、横軸に薄膜中の試薬濃度 (mol/l) でプロットすれば、スポット比は試薬濃度の増加とともに塩の種類によらず、ゆるやかに増加している。薄膜中の試薬濃度と検出イオンとの間のスポット中での反応率はスポット比の二乗で表されるので、スポット比の二乗すなわち  $K_{cal.}/K_{exp.}$  をやはり薄膜中の試薬濃度に関してプロットしてみると原点を通る直線が得られ、相関関係のあることがわかる(第3図)。したがって、計算されたスポットの大きさより実際は大きな直径が得られていることがわかる。コロイド界面化学の見地からすれば、ポリビ



第3図 薄膜に含まれる試薬 (mol/l) に対する  $(K_{exp.}/K_{cal.})^{1/2}$  又は  $K_{exp.}/K_{cal.}$  のプロット

ニールアルコール水溶液はコロイド溶液であり、均一溶液と異なった性質をもっている。したがってポリビニールアルコールが一種の保護コロイドとして働き、試薬が塩とスポットの中で十分に反応することを防いでいると考えられる。また、スポットの生ずる時の混合溶液の流動性や粘性の問題、水分の蒸発速度の問題など、いろいろ他の因子も考えられ、均一溶液中での反応とは異なっていると考えられる。計算されたスポットの大きさよりも大きく拡がるということは微細粒子とりわけサブミクロン粒子を測定するのに好都合であることがわかった。

5. 測定法に影響を及ぼす因子

薄膜中の試薬濃度範囲がきわめて限られており、実際には最大または最小の異なる試薬濃度について検討を加えた。すなわち、前述のように本法により霧粒子中の塩濃度が0.1%程度まで検出できるように試薬濃度の最小値を選び、反対に塩濃度に関係なく、薄膜中で試薬が晶出ししない程度の試薬濃度の最大値を選び、さらに中間の試薬濃度についても検討を加えた。最も重要と考えられる原理は霧粒子の含んでいる水分により乾燥しているポリビニールアルコールの薄膜の一部が溶解し、試薬と反応した塩がスポットとして薄膜上に残ることである。このスポットは上から見れば正円であるが、このスポットの型が実際に円筒であるかどうか確かめることは出来ない。

著者等は先に霧粒子の色素膜法やゲル膜法による測定を報告した(佐野・植野, 1968, 1969; 佐野・引田・植野, 1969)。純水霧によるスポットの拡大倍率と塩水溶

液霧による拡大倍率とは異なり、拡大倍率と各々の塩のイオン強度の間に一定の関係のあることがわかった。先の研究では塩濃度は高いが、色素膜を溶解するのに必要な自由水分子（一個の霧粒子の水分子より塩のイオンと結合している水分子の量をさし引いたもの）に含まれているイオン数とスポットの拡大倍率の間に定量的な相関が得られている。したがって今回の方法についても実際の霧粒子に他のイオン、例えば  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  および金属イオンが共存している場合、この方法による検量曲線は変わることが考えられる。しかしながら、先の報告（佐野・植野, 1968, 1969; 佐野・引田・植野, 1969; Ueno・Williams, 1983）の結果と考え合わせると共存イオンにかなりの量的関係（例えば検出イオン濃度に対して他の共存イオンが10%とか20%含まれている）がない限り、検量曲線は殆ど変わらないと考えられる。この点については今後の研究を待たなくてはならない。

本法により検出可能な最小の霧粒子は霧の中に含まれている塩濃度により多少異なっているが、0.2~0.4 $\mu\text{m}$ 程度である。実際に微細なスポットを観察することは骨のおれる仕事であり、概して輪郭はもとより用いた顕微鏡の明るさや良否により、観察の難易が伴うものと考えられる。

なお、この方法は野外実験に適用され良好な結果を収めている（Ueno, 1983）。また、近々米国テネシー州のグレイトキモキーマウンテンでの野外実験や東部での飛行実験でこの方法を適用することを計画している。

### まとめ

化学スポット法は微細粒子を個々に同定することが容易にできるため、きわめて有意義である。このため、サブミクロン粒子について化学スポット法の改良を試み本法の測定結果の定量性について検討を加えた。

本法の利点は検出試薬の薄膜を容易に調製できるう

え、検量線もサブミクロン粒子の大きさや塩濃度に対して定量的関係が得られた。本法によれば測定可能な最小粒子直径は条件によって多少ことなるが、0.2~0.4 $\mu\text{m}$ であった。本法は先の報告の結果と組み合わせればサブミクロンからスーパーミクロンまで測定が可能な簡便な方法である。さらに、大気汚染の野外実験の適用性について、今後十分に検討を加えていかななくてはならないと考えられる。

### 文 献

- Ayers, G.P., 1977: *Atmospheric Environment*, 11, 391-395.
- Bigg, E.K., A. Ono and J.A. Williams, 1974: *Atmospheric Environment*, 8, 1-13.
- Lodge, J.P. Jr. and B.J., Tufts, 1956: *Tellus* 8, 184-187.
- Ono, A., K. Okada, and K., Akaeda, 1981: *J. Met. Soc. Japan*, 59, 419-424.
- Preining, O., J. Podzimek and P. Yue, 1976: *Aerosol Science*, 7, 351-358.
- 佐野 悞, 植野泰夫, 1968: *日本化学雑誌*, 89, 1022-1025, 1969: 90, 47-52.
- , 引田 茂, 植野泰夫, 1969: *日本化学雑誌*, 90, 94-97.
- Ueno, Y. and I. Sano, 1971: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 637-641.
- and ———, 1972: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 626-627.
- and ———, 1973: *Chemistry Letters*, 1283-1288.
- , 1976: *Atmospheric Environment*, 10, 409-413.
- and A. Williams., 1983: *Atmospheric Environment*, 17, 2611-2616.
- , 1983: The proceedings of the 76 th annual meeting of air pollution control association at Atlantia in Georgia, USA No.83-17. 3.