

新 制

工

777

京大附図

エアロゾル粒子の性状とその 変化に関する基礎的研究

—凝集粒子の形態
解析を中心として—

1989年3月

東 野 達

エアロゾル粒子の性状とその 変化に関する基礎的研究

—凝集粒子の形態
解析を中心として—

1989年3月

東野 達

目次

Nomenclature	i
1. 序論	1
1.1 概説	1
1.2 本研究の目的と概要	3
参考文献	5
2. 多分散粒子の粒度分布解析法	6
2.1 概説	6
2.2 逆問題とその解法	6
2.3 カスケードインパクトデータのデータ処理法	10
2.3.1 感度交差と従来のデータ処理法	10
2.3.2 非線形反復法の適用	12
2.4 EAAのデータ処理法	20
2.4.1 EAAの測定原理	20
2.4.2 感度交差と従来のデータ処理法	21
2.4.3 非線形反復法の適用	23
2.5 要約	26
参考文献	28
3. 画像処理法による不整形粒子の形状解析	29
3.1 概説	29
3.2 粒子の幾何学的形状の表現	29
3.2.1 粒子径の一般的表現法	29
3.2.2 不整形度の表現法	30
3.2.3 フーリエ記述子	32
3.2.4 フラクタル次元	35
3.2.5 オープニング法	36
3.2.6 形状解析とパターン認識	37
3.3 画像解析装置	39
3.3.1 テレビカメラによる画像入力	40
3.3.2 イメージスキャナによる画像入力	40
3.4 形状測定のアプローチと精度	42
3.4.1 テレビカメラ入力による方法	42
3.4.2 イメージスキャナ入力による方法	49
3.5 要約	63

・ 参考文献	63
4. General Dynamic Equation による エアロゾル粒子性状変化の計算	66
4.1 概説	66
4.2 GDEによるエアロゾル性状変化シミュレーション研究の概観	66
4.2.1 エアロゾル粒子の性状関数とGDE	66
4.2.2 GDEのシミュレーション手法	68
4.3 単成分系におけるGDE	77
4.3.1 J-変換法による定式化	77
4.3.2 計算方法	79
4.3.3 計算精度の検討	80
4.3.4 凝集問題における計算例	83
4.4 多成分系におけるGDE	83
4.4.1 区間分割法による定式化	83
4.4.2 計算方法と計算精度の検討	90
4.4.3 大気エアロゾルへの適用	93
4.4.4 スモッグチャンバーにおける光化学的 エアロゾル生成への適用	95
4.5 要約	100
参考文献	101
5. 不整形エアロゾル粒子の生成	105
5.1 エアロゾルの発生法	105
5.1.1 概説	105
5.1.2 針状エアロゾル粒子の発生	107
5.1.3 凝集エアロゾル粒子の生成と発生法	107
5.1.4 本研究における不整形粒子生成の概要	109
5.2 回転楕円体粒子の生成	109
5.2.1 生成方法	109
5.2.2 生成条件と粒子の性状	110
5.2.3 生成条件に関する考察	113
5.3 蒸発凝縮法による凝集粒子の生成	114
5.3.1 装置と方法	114
5.3.2 1段加熱法による生成粒子の性状	118
5.3.3 2段加熱法による生成粒子の性状	123
5.4 気相化学反応法による凝集粒子の生成	125
5.4.1 概説	125
5.4.2 粒子発生装置	127
5.4.3 測定装置	130

5.4.4	実験条件	130
5.4.5	生成粒子の性状	131
5.5	要約	150
	参考文献	150
6.	金属フュームの凝集と性状変化	153
6.1	概説	153
6.2	凝集研究の流れ	153
6.2.1	凝集の実験的および理論的研究の概観	153
6.2.2	フラクタルと凝集	156
6.3	実験装置および方法	157
6.3.1	粒子発生装置	157
6.3.2	凝集チャンバー	158
6.3.3	測定装置	159
6.4	実験結果および考察	161
6.4.1	実験結果	161
6.4.2	考察	177
6.5	要約	189
	参考文献	189
7.	結 論	191
	謝 辞	196
	関連論文リスト	197

Nomenclature

Chapter 2

D	diameter of a particle
d_g	geometric mean diameter
e	elementary unit of charge
E_i	collection efficiency at stage i
f	size distribution function
g	measured quantity. probability density function of mass of nuclei component in a particle
h	modified function of K including wall loss effect
I	electric current
K	response function
m_i	mass of collected particles at stage i
n	number size distribution. measured value of mass
N	number concentration. total particle number
p	particle charge in elementary units. response matrix
q	flow rate
r	normal deviates
S	sensitivity
w	mass
W	total mass of collected particles
WL_i	wall loss function at stage i
x	particle size
y	operation variable
ε	measurement error
χ^2	criterion of the convergence
σ_g	geometric standard deviation

Chapter 3

A	area
A_i	Fourier coefficient
b	breadth
B	bulkiness
D	diameter

$D(n)$	number of pixels of particles for opening size n
d	fractal dimension
d_{th}	threshold level
$E_k(i)$	k -th end (right) edge point at the scan line i
f	grey level of image
F_h	horizontal Feret diameter
F_v	vertical Feret diameter
G	first moment
I	second moment
ℓ	length
L	length of perimeter
N	total number of structuring elements
n	number, size
P	perimeter. distance function defined in Eqs.(3.58) and (3.59)
$P(n)$	total number of pixels after opening for size n
Q	anisometry
r	normalized distance. radius of gyration
R	radius
s	arc length
S	surface
$S_k(i)$	k -th start (left) edge point at the scan line i
t	thickness. threshold level
V	volume
x	abscissa
y	ordinate
α	constant. phase angle
β	$1-d$
θ	angle
λ	opening size. normalized grid length
ρ	index of structuring element number
σ	deviation
ϕ	shape factor. change of slope
ω	pixel number

Chapter 4

A	chemical activity of water
-----	----------------------------

C	Cunningham's correction factor. concentration. sectional coefficient for gravitational settling
D	diffusivity
$f(r)$	conversion function from r to J
F	mass flux
g	gravitational acceleration
G	sectional coefficient for condensation. mean thermal velocity
H	height of mixing layer or containment
J	transformation variable
k	Boltzmann's constant
K	coagulation coefficient
Kn	Knudsen number
ℓ	mean free path
m	total number of sections. mass of chemical species
m_k'	mass of gaseous molecules of component k
M	mass concentration
$n(r,t)$	number size distribution
P	probability density function of particle density. joint mass fraction probability function
q	mass distribution
Q	physical quantity of particles
r	radius of a particle
R	gas constant
R_g	formation rate of gaseous species g
R_k	removal rate of component k
s	total number of chemical species
S	sectional coefficient for particle source
t	time
T	absolute temperature
u	particle size variable
\bar{u}_k	mean mass of component k for all particles whose mass in the range $[r, r+dr]$
v	particle velocity. particle size variable
w	weight fraction
α	constant. condensation coefficient
β	sectional coefficient for coagulation
β_f	Fuchs correction factor given by Eq.(4.49)
γ	nucleation rate

δ	accommodation coefficient. Kronecker's delta. factor given by Eq.(4.50)
λ	wall deposition rate
μ	viscosity of medium
ρ	density
σ	surface tension
ϕ	condensation rate

Subscripts

g	gaseous chemical species
k	component
ℓ	section

Chapter 5

d	fractal dimension
d_g	geometric mean diameter
P	perimeter
p_s	saturation vapor pressure
r_g	radius of gyration
T	absolute temperature
σ_g	geometric standard deviation
ϕ	equivalence ratio

Chapter 6

a	particle radius
A	area
B	mobility
C	Cunningham's correction factor
d	fractal dimension
D	diffusivity
D_A	projected area equivalent diameter
D_{AE}	aerodynamic diameter
D_M	mass equivalent diameter
D_{ME}	mobility equivalent diameter
e	elementary unit of charge

f	size distribution function
F	distribution function of radius of gyration
f_c	coagulation shape factor
i, j	volume of a particle
k	Boltzmann's constant
K	coagulation coefficient
ℓ	mean free path
m	mass
M	mass of an agglomerated particle
n	number of primary particles
N	number concentration
q	average charge in elementary units
Q	flow rate
R	resistance, radius
r_g	radius of gyration
r_{gb}	boundary radius of gyration
R_H	hydrodynamic radius
v	mean absolute values of velocity
V	voltage
t	time
T	absolute temperature
α	ratio of mass equivalent diameter to projected area equivalent diameter
β_f	Fuchs correction factor given by Eq.(4.49)
κ	dynamic shape factor
μ	viscosity
ρ	density
σ	cross section
σ_g	geometric standard deviation

Subscripts

g	gas
M	mass equivalent
p	particle

1. 序 論

1. 1 概説

故中谷宇吉郎博士の名言、「雪は天から送られた手紙である」¹⁾は、雪結晶の形がその生成、環境条件に深く関係した無限の情報を含んでいることを的確に表現したものであるが、形のみならず成分分析を行なえば氷晶核の起源をも推定できる。一方、環境大気中に存在するエアロゾル粒子は、その発生源によって球状、繊維状、針状、無角状、凝集状等の特異的な形態を示すものが少なくなく、化学形態も種々雑多なものが混在している。エアロゾル粒子の性状、特に大きさ、形状、化学組成はエアロゾルの生成過程や動力学的特性の情報を提供する“Signature”である。この中で形の要素は人間の知覚による認識や識別は容易であるが、線形性は成立せず、従来の科学では定量的記述の困難なあいまいなものとして取り扱われてきた。このような形の定量的表示、指標化は、エアロゾル粒子のみならず、粉体工学、生物学、物理学等広範囲の分野にみられる問題でもあり、個々の分野で独立に研究が行なわれてきた。ただ、geo（土地）とmetry（測定）という2つの語から構成されているgeometry（幾何学）が古代エジプトにおける学問の創始であったように、形は新しい学問分野誕生の契機となってきた²⁾。このような状況の中でMandelbrot^{3, 4)}のフラクタルの概念の登場は、まさに形の定量化への新たな1ページを開いたといえる。一方、電算機の飛躍的な発展は膨大な量の形の情報処理を可能にし、従来からの数理形態学（Mathematical Morphology）に加えて、学際的な形の科学（Science on Form）の進展がみられつつある。

エアロゾル研究の立場から形を考えてみると、主として次の4項目に分類できる。

- 1) 形態解析とその手法
- 2) 形態特性と粒子生成過程との関係
- 3) 形態特性と粒子の物理化学的特性（物性）との関係
- 4) 形態特性と粒子の動力学的特性との関係

1)はすべての現象や物性に適用可能な普遍的な形状指標の確立といった極めて困難な課題から、画像処理法を含めた2)~4)の目的達成のための手段としてのハードウェア、ソフトウェア両面の開発を含む。2)~4)は粒子の形と物性や現象との相関、その定量化、理論的裏付け等の課題である。エアロゾルの形状記述には粉体工学の手法がそのまま適用できるものが少なくなく、Fig. 1. 1に単一粒子に対する形状特性化の手法をまとめた。粒子の大きさの表現には幾何学的な径と、空気力学径や光散乱等価径のような物理的換算径があるように、形、不整形度の表現にも幾何学的表現と、同等の動力学的性質を示す球形粒子に対する比較として工

Shape description of a single particle

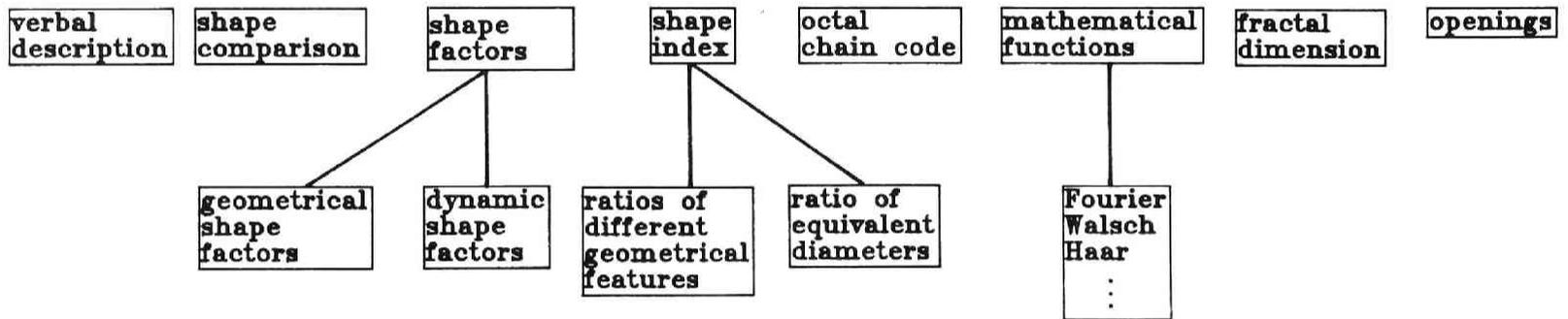


Fig.1.1 Methods for particle shape characterization.

学的に重要な動力的形状係数がある。

エアロゾルは元来、不安定な状態であり程度の差こそあれ、その性状は常に変化をうけている。このような性状の時間的変化はGDE (General Dynamic Equation)と呼ばれるポピュレーションバランスの式で表現されるが、形状、成分を考慮した一般的な定式化は極めて困難であり、形状に応じた動力的形状係数の導入や平均場としての取扱いにとどまっている。

1. 2 本研究の目的と概要

エアロゾル粒子の性状には、大きさ、形状、化学組成、荷電状態等の属性が含まれるが、本研究では形状に重点をおき、不整形エアロゾル粒子の生成条件と形態との関係、及び動力的挙動と形態との関係を定量的に評価するために（前節2）、4)の課題に相当）、粒子画像処理システムを開発（前節1)の課題）するとともに、主として凝集エアロゾル粒子への適用を試みた。ここで、粒子形状は実用性、処理能力の点から2次元投影画像について定量化を行なった。また、性状の1要素である化学組成については、形状の影響を捨象した球形粒子を対象とする多成分エアロゾル粒子のGDEの改良を行い、その精度について検討するとともに2、3の適用事例を示した。

本論文の構成はFig. 1.2に示したが、第2～4章は測定並びに解析手法であり、第5、6章はその応用である。以下、各章ごとの内容を要約する。

不整形エアロゾル粒子の動力的挙動と幾何学的形状との関係を評価するには、それぞれの代表径ないしはパラメータ分布を計測する必要がある。第2章では多分散なエアロゾル粒子の物理的換算径の分布を測定機器で計測する場合のデータ処理法、すなわち機器の感度交差を考慮した確からしい粒度分布推定方法の問題について検討した。対象とした測定機器は、第5、6章の実験で用いるカスケードインパクトと静電式粒度分布測定器（EAA）である。

第3章は本論文の中心となる不整形粒子の形態解析システムの開発とその評価に関するものである。本システムはテレビカメラまたはイメージスキャナを粒子画像入力媒体として用いるものであるが、主体はイメージスキャナとマイクロコンピュータによる画像処理方式であり、各種形状パラメータ算出アルゴリズムと測定精度、新しい形状パラメータについて検討を行なっている。

第4章は粒子性状としての化学成分を複数含む球形エアロゾル粒子の粒度分布変化解析手法としてのGDEに関する研究である。まず、既往の研究成果についてのまとめと問題点の整理を行なった上で、単成分系に対するGDEの改良と多成分系における密度変化の効果を考慮できるように粒子径を独立変数に選んだ多成分GDEの定式化、精度の検討を行い、大気エアロゾルの粒度分布変化とスモッグチャンバーにおける光化学的エアロゾル生成への適用例を示す。

第5章では不整形エアロゾル粒子の生成条件と形態との関係について検討した。まず、非球形ではあるが動力的特性が既知で校正用エアロゾル粒子として使用

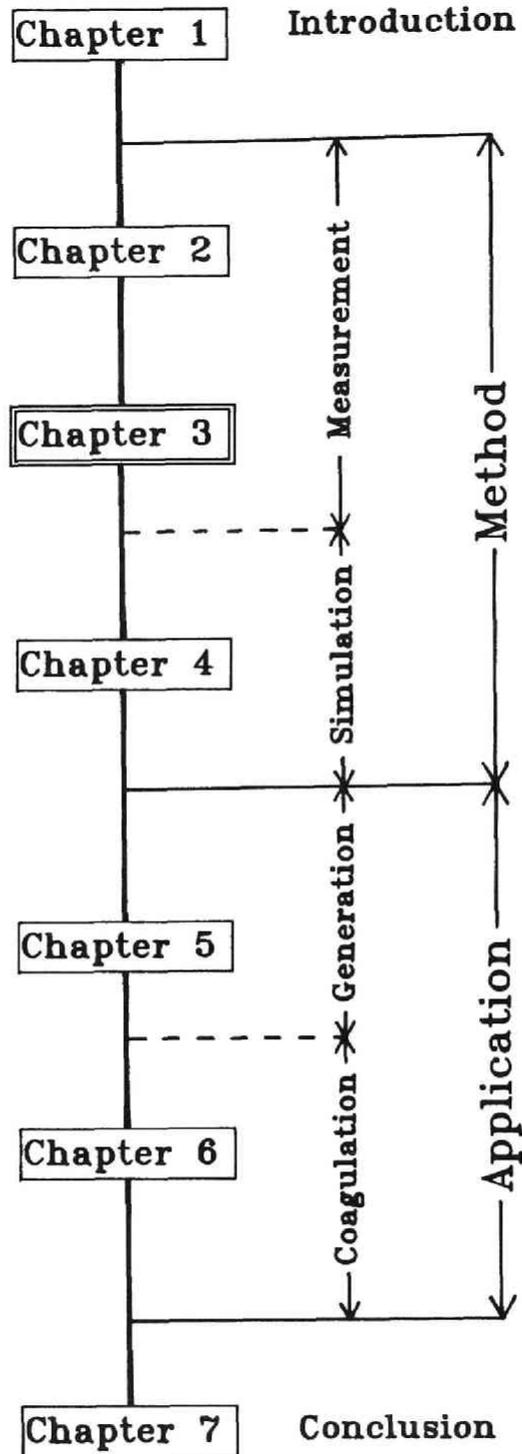


Fig.1.2 Schematic illustration of the constitution of this thesis.

可能な単分散楕円体粒子の特性と生成条件について検討した。次に、蒸発凝縮法および気相化学反応法によって金属凝集粒子を生成させ、生成粒子の形態と操作条件、生成機構との関係についてフラクタル解析法を主体とした考察結果について報告する。

第6章では不整形粒子の動力学として凝集問題を取り上げ、金属フュームのブラウン凝集による形態の時間変化を実験的に評価した。形態変化の記述にはフラクタル解析法を適用し、動力学的特性と幾何学的形状の関係について評価を行い、フラクタル凝集体に対するGDEの検討を行なった。

第7章では結果のとりまとめと今後の問題点について言及した。

参考文献

- 1) 中谷宇吉郎: "雪" (岩波新書), 岩波書店 (1938).
- 2) 伊藤邦明, 大西道一, 小川泰 他7名: "かたちの科学", 朝倉書店 (1987).
- 3) B. B. Mandelbrot: "Fractals: Form, Chance and Dimension", W. H. Freeman & Co. (1977).
- 4) B. B. Mandelbrot: "The Fractal Geometry of Nature", W. H. Freeman & Co. (1982).

2. 多分散粒子の粒度分布解析法

2. 1 概説

物理現象の粒径依存性を利用したエアロゾル粒子粒度分布測定器について特徴的なことは、操作変数をステップ状に変えて測定値を得ることで、代表的な測定機器における関係をTable 2.1に示す。いま、測定値が微分値として求まる機器で単分散粒子を測定した場合に、ただ1つの操作変数に対して測定結果が得られるならば操作変数を制限内でできるだけ多くとることにより多分散粒子に対する粒度分布が求まるはずである。一方、測定値が積分量として求められる機器では、ある操作変数についてある粒径を境に測定効率（または感度）が階段状に変化し、操作変数と粒径閾値が1対1に対応しているならば、操作変数間の測定値の差を取ることで同様に粒度分布が求められる。この様子をFig. 2.1に示す。実際の測定器では、操作変数を固定したときに、ある粒径範囲の粒子からの寄与が測定値には含まれるため、Fig. 2.1の右側のようになる。これは感度交差（Cross Sensitivity）と呼ばれるものであり、多分散粒子に対する正確な粒度分布を推定するにはこのことを考慮したデータ処理法が必要になる。このような感度交差を持った測定法による観測値群から、もとの物理量の分布を推定しようとする問題は、いわゆる逆問題（inverse problems）といわれ、他の分野でもこれまで多くの研究がなされてきたが、いまだ普遍性のある決定的なものはない。

本章では多分散エアロゾル粒子の粒度分布測定の立場から、逆問題の一般的解法について説明する。次に、第5、6章の実験に用いる粒度分布計測器としてカスケードインパクトと静電式粒度分布測定器（EAA, Electrical Aerosol Size Analyzer）に対するデータ処理法の検討結果を示す。

2. 2 逆問題とその解法

未知パラメータ f の空間を F 、観測データの空間を G とし、 F から G への線形作用素 T が与えられているとする。

$$T f = g \quad (f \in F, g \in G) \quad (2.1)$$

このとき、ある観測群 g が得られた場合に G から F への写像を求める、すなわちEq. (2.1)を逆に f に対して解くことを逆問題と呼ぶことにする。これをエアロゾル粒子の粒度分布測定に置き換えると、測定機器により、ある操作変数 y ごとに測定値 $g(y)$ が求められたとすると、 y に対してある粒径域 (a, b) の粒子が $K(x, y)$ の感度で測定されたならば、粒度分布関数 $f(x)$ との間には

Table 2.1 Operational parameters and measured quantity for typical instruments used for measuring aerosol size distribution

Instrument	Operational parameters	Measured quantity
cascade impactor	slit width	mass
EAA	applied voltage	electric current
DMA	applied voltage	electric current, number concentration
diffusion tube (battery)	tube length, screen number	number concentration, radioactivity

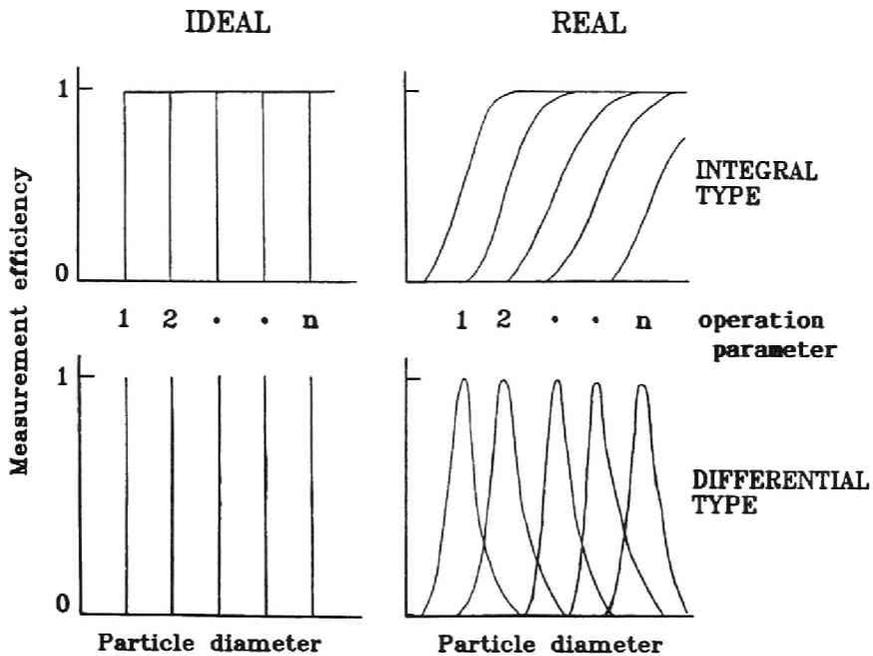


Fig.2.1 Relationship between measurement efficiency and particle size for instrumental measurement of particle size distribution.

$$g(y) = \int_a^b K(x, y) f(x) dx \quad (2.2)$$

の関係が成立する。ここで、 $K(x, y)$ は応答関数 (response function) であり、感度交差 $p(x, y)$ 、測定量の粒径依存度すなわち重み $w(x)$ に対して

$$K(x, y) = p(x, y) w(x) \quad (2.3)$$

で与えられる。實際上、 $K(x, y)$ は機器の校正によって決定される。実際の測定では離散化された y について、粒度分布もある粒径幅 ΔD_{pj} に対する $f(D_{pj}) \Delta D_{pj}$ として求められ、測定誤差 ϵ_i が含まれるため

$$g(y_i) = \sum_j K_i(D_{pj}) f(D_{pj}) \Delta D_{pj} + \epsilon_i \quad (2.4)$$

となる。

Eq. (2.2)はFredholmの第1種積分方程式と呼ばれ、解の一意性や測定データに対する f の連続性が一般に成立せず、不適切 (ill-posed) ¹⁾であることが多い。さらに、測定データに含まれる誤差の存在が粒度分布の推定を一層困難なものにしている。そこで、なんらかの情報 (例えば、粒度分布関数は非負でなめらか) を付加して解の安定化を図り、確からしい粒度分布を推定する方法が提案されている²⁾。

データ処理の方法として代表的なものを以下に示す。

① ヒストグラム法

この方法は機器の感度交差を無視、すなわち、理想的な測定器とみなして粒径区分ごと、あるいはチャンネルごとに分布のヒストグラムを測定点の数だけプロットする。感度交差の寄与が大きいと正確な粒度分布とはならないが、分布の概略を知るなどの目的によっては簡便法としてよく用いられる。

② 正則化の方法³⁻⁶⁾

解の安定化を図るための制約条件として、粒度分布関数は十分なめらかと仮定する。数学的には f の2階微分の絶対値2乗和を、各測定点におけるデータの誤差の2乗和が一定という制約条件下で最小にするものを最も確からしい分布とする³⁾。制約条件下の最小問題であるから、ラグランジェの未定乗数を含む行列演算により f が推定される。Tikhonov⁶⁾の結果だけを示すと

$$f = (K^t K \Delta x \Delta y + \gamma C)^{-1} K^t g \Delta x \quad (2.5)$$

$$K = \{K_{ij}\} \equiv \{K((i-1/2)\Delta x, (j-1/2)\Delta y)\}$$

$$f = \{f_j\} \equiv \{f((j-1/2)\Delta y)\}$$

$$g = \{g_i\} \equiv \{g((i-1/2)\Delta x)\}$$

$$\Delta x = (d-c)/m, \quad \Delta y = (b-a)/n \quad (1 \leq i \leq m, \quad 1 \leq j \leq n; \quad m \geq n)$$

$$C = \{c_{ij}\}, \quad c_{ij} = \begin{cases} -1/\Delta y^2 & j=i \pm 1 \\ 2/\Delta y^2 + 1 & j=i \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2.6)$$

この方法の問題点は正規化係数と呼ばれるパラメータ ν の決定である。実際には種々変化させて解の変化を調べるが、観測誤差の2乗より ν を小さく選ぶと解が不安定になることが示されている⁷⁾。なお、計算はかなり煩雑であるがGCV (General Cross Validation)の方法⁸⁾により最適な ν を推定できる。

③ パラメータ推定法

粒度分布は非負という条件下で、Eq. (2.2)または(2.4)の右辺からの計算値と測定値の差の2乗和を最小にする粒度分布パラメータを推定する。例えば、

$$J = \sum_j [\sum_i K_{ij} (D_{pi}) f(D_{pi}) \Delta D_{pi} - g_j]^2 \rightarrow \min \quad (2.7)$$

のような評価関数を最小にするパラメータを統計的な方法によって推定する。粒度分布形があらかじめ推定できるような場合には、関数パラメータ (例えば、対数正規分布の幾何平均、幾何標準偏差) を最小2乗法やシンプレックス法等の計画法により求めることができる。また、ある粒径幅における離散化された粒度分布をパラメータとすれば、分布形の仮定なしに非線形計画法で推定可能となる。この方法はよく用いられるが、評価関数の最小が大局的でなく局所的な場合もあるので注意を要する。

④ 反復法 (線形、非線形)

いま、 m 個のデータが与えられたとき、初期推定値 $f_0(\xi_j)$ から始めて m 個の ξ_j における f の値を修正していく。すなわち、 p 回目の反復値は

$$f_p(\xi_j) = \frac{g_j}{\sum K(x_i, y_j) f_{p-1}(x_i) \Delta x_i} f_{p-1}(\xi_j) \quad (2.8)$$

となる。これは通常の線形反復法であり、測定データ数と粒径分割数を一致させ

Iteration 1

$$f_0^{(1)}(D_p) : \text{Assumed}$$

$$f_1^{(1)}(D_p) = [1 + (r_1^{(1)} - 1)K_1(D_p)] f_0^{(1)}(D_p)$$

↓

$$f_m^{(1)}(D_p) = [1 + (r_m^{(1)} - 1)K_m(D_p)] f_{m-1}^{(1)}(D_p)$$

↓

↓

Iteration p

$$f_0^{(p)}(D_p) = f_m^{(p-1)}(D_p)$$

$$f_1^{(p)}(D_p) = [1 + (r_1^{(p)} - 1)K_1(D_p)] f_0^{(p)}(D_p)$$

↓

$$f_m^{(p)}(D_p) = [1 + (r_m^{(p)} - 1)K_m(D_p)] f_{m-1}^{(p)}(D_p)$$

$$r_1^{(k)} = g_1 / \sum_j K_1(D_{pj}) f_{1-1}^{(k)}(D_{pj}) \Delta D_{pj}$$

$$g_1 = g(y_1) \quad (i = 1, \dots, n, j = 1, \dots, m)$$

Fig.2.2 Iteration algorithm of Twomey's method.

ておく必要がある。また、測定データ数を増加させると粒径分割数も増大して解の不安定性が増す。

Twomey⁹⁾は、この欠点を改良した非線形反復法を提案した。それは応答関数の値が0でない全領域にわたって、Kの値を重みとして反復修正していく。Fig. 2. 2にその手順を示すが、この方法はfの応答関数による直交関数展開とみることができる。Fig. 2. 2から明らかなように、Kを1以下にスケール変換してあればfに負値を生じることがなく、粒径分割数をデータ数より多く設定できる利点を有する。

2. 3 カスケードインパクトのデータ処理法

2.3.1 感度交差と従来のデータ処理法

カスケードインパクトにおける応答関数（重み=1より感度交差に等しい）は、壁面損失等が無視できれば各段の捕集効率 $E_i(x)$ を用いて

$$K_j(x) = E_j(x) \prod_{i=1}^{j-1} \{1 - E_i(x)\} \quad (j > 1) \quad (2.9)$$

$$K_1(x) = E_1(x) \quad (2.10)$$

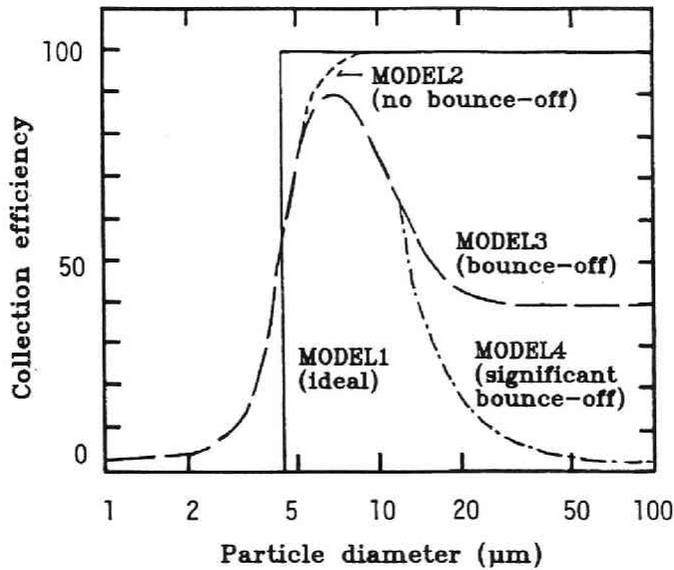


Fig.2.3 Characteristic of collection efficiency of a impactor at a typical collection stage.

と表わされる。感度交差のない理想的なカスケードインパクトの捕集特性は、Fig. 2. 3のモデル1に示すような50%捕集径を境に捕集効率が0から100%にステップ状に変化するものであるが、現実にはモデル2あるいは、粒子性状、吸引量、捕集面の状態によってモデル3、4のようになる。特に、粒径が数 μm 以上の粒子では壁面損失や再飛散の割合が無視できない。いま、 $i-1$ 段と i 段間の壁面損失の割合 $WL_i(x)$ が既知であれば応答関数 K は

$$K_i(x) = E_i(x)h_i(x) \quad (2. 1 1)$$

$$h_1(x) = 1-WL_1(x) \quad (2. 1 2)$$

$$h_i(x) = h_{i-1}(x) \{1-E_{i-1}(x)\}^{-WL_i(x)} \quad (2. 1 3)$$

$(i \geq 2)$

となり、各段の重量 m_i は

$$m_i = \int_0^{\infty} K_i(x) f(x) dx \quad (2. 1 4)$$

と表わされる。

各段に捕集された粒子の重量からもとの粒度分布を求める簡便法は、ヒストグラム法であり各段の50%捕集径を代表径にとる。1~ n 段における重量値を $m_1 \sim m_n$ とし、その50%捕集径を $D_1 \sim D_n$ とすれば

$$f(m_i) = m_i / \log(D_i/D_{i-1}) / \sum m_i \quad (2.15)$$

で求まる分布のヒストグラムを段数だけプロットする。カスケードインパクトの段数は多くても8~10段程度であり、滑らかな粒度分布曲線を得るためには若干の工夫がいる。対数正規分布で近似できるならば累積重量分布を対数確率紙上にプロットすればよいが、必ずしも一般的とはいえない。分布形が仮定できないときは50%捕集径に対する累積分布のデータをスプライン関数などにより近似し、その微分から粒度分布をもとめることができる^{10,11)}。感度交差を考慮した方法には、もとの分布形を仮定し重みつき最小2乗法¹²⁾やシンプレックス法¹³⁾により評価関数を最小にするパラメータ推定が行なわれている。Cooperら¹⁴⁾は $K(x, y)$ に累積対数正規分布を仮定し、ある1段だけについて積分方程式の離散化、正則化の方法、特異値分解法、非線形計画法について数値実験による検討を行なっている。Crumphallら¹⁵⁾はEq. (2.7)を線形汎関数の最小化問題としてとらえ、汎関数を代表する関数を応答関数によって設定し、その線形結合により f を求めたが、係数に測定値を含むためGCV (General Cross Validation)⁸⁾により求めた正則化係数の導入による解の安定化を図っている。

2.3.2 非線形反復法の適用

(1) 壁面損失がある場合

本研究では粒度分布形の仮定がなくアルゴリズムが簡単でマイクロコンピュータによる計算が十分可能なTwomeyの非線形反復法⁹⁾による検討を行なった。対象としては、大気エアロゾル測定によく用いられるアンダーセンサンプラーを例にとった。アンダーセンサンプラーは多孔ノズル板の組合せからなるカスケードインパクトで通常6ないし8段からなり、その測定粒径範囲は0.3~20 μm であるが粒径数 μm 以上では壁面損失が無視できないことが指摘されている。なお、アンダーセンサンプラーでは第1段目捕集板を0段($i=0$)というため、Eq. (2.12)の1は0に、Eq. (2.13)の $i \geq 2$ は1とする。本研究では8段からなる大気用のもの(高立機器、KA-200)を使用した。

振動オリフィス型分散装置によって発生させた単分散メチレンブルー・ウラン粒子を用いて求められた壁面損失データ¹⁶⁾を最良多項式近似して $WL_i(x)$ を求め、 $E_i(x)$ にRiedigerの式¹⁷⁾を用いてEq. (2.11)を計算した結果をFig. 2.4に示す。

一般に、反復法では反復の打ち切り条件が問題となるが次に示す

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(m_i / \sum m_k - n_i / \sum n_k)^2}{n_i / \sum n_k} \quad (2.16)$$

が設定値以下になったところで反復を打ち切った。ここで、 m_i は各段における計算重量値、 n_i は測定値である。

$f(x)$ が二山型分布の場合に、数値シミュレーションによってTwomeyの方法とヒ

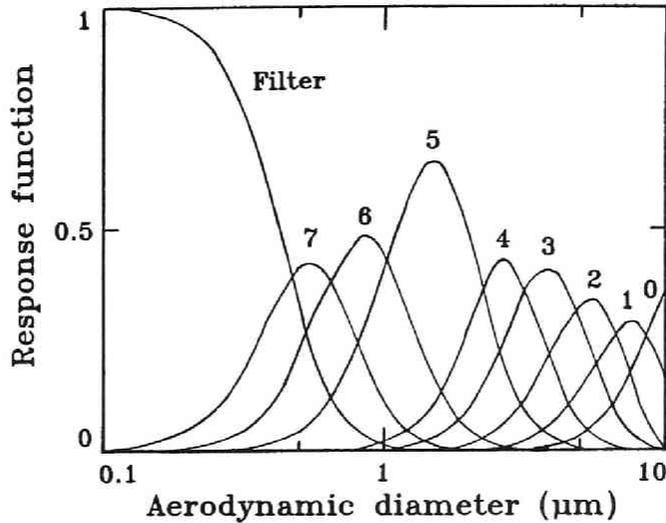


Fig.2.4 Response function for an 8-stage Andersen sampler with wall loss.

ストグラム法とを比較した結果をFig. 2.5に示す。計算は0.1-10 μm の粒径対数値を等間隔に40分割し、仮定した $f(x)$ とFig. 2.4の応答関数を用いて各段における重量値 m_i を算出後、これを測定データとして2方法による $f(x)$ の推定を行なった。ここで、 χ^2 を 10^{-5} に設定した場合がもとの分布との適合性が最も良好で二山のピーク位置の再現性も優れていた。ヒストグラム法では代表点がフィルターを含めて9点だけであることにもより、二山は全く再現されなかった。なお、粒子はすべて密度 $1\text{g}/\text{cm}^3$ の球形粒子を仮定し、以下のシミュレーションでも同様である。

Fig. 2.6は χ^2 と反復回数との関係を数値シミュレーションによって検討した結果である。分布形には二つの対数正規分布の和

$$f(x) = \frac{f_1}{\sqrt{2\pi x \ln \sigma_{g1}}} \exp \left[-\frac{(\ln x - \ln d_{g1})^2}{2 \ln^2 \sigma_{g1}} \right] + \frac{f_2}{\sqrt{2\pi x \ln \sigma_{g2}}} \exp \left[-\frac{(\ln x - \ln d_{g2})^2}{2 \ln^2 \sigma_{g2}} \right] \quad (f_1 + f_2 = 1) \quad (2.17)$$

を用い、パラメータを種々変化させて検討した。この場合、測定データに含まれる誤差は数値積分上の誤差だけであり、 χ^2 を数値計算上の誤差程度に設定すれば分布の両端を除いて、2, 3%の精度内でもとの分布を再現できた。ただ、 χ^2 を誤差以下の過小な値に設定すると誤差へのオーバーフィッティングが起こり、再現性に欠ける結果も得られた。

実際の測定ではデータに含まれる誤差は数%以上に及ぶと考えられる。そこで、上述した数値シミュレーションで用いた測定データ m_i に、平均0、標準偏差 σ をパラメータとする正規乱数 r_i を加え、

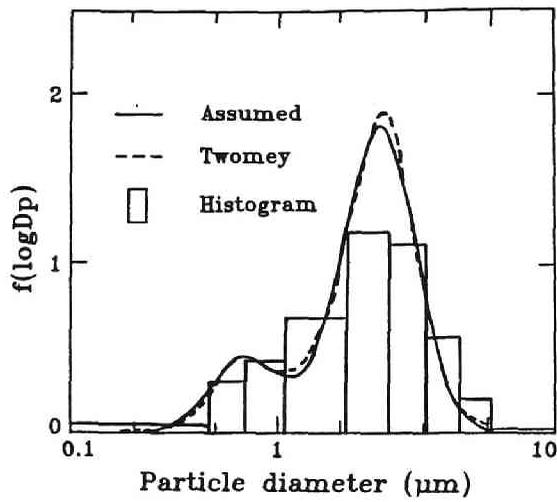


Fig.2.5 Comparison of retrieved particle size distributions with the simulated data of bimodal distribution.

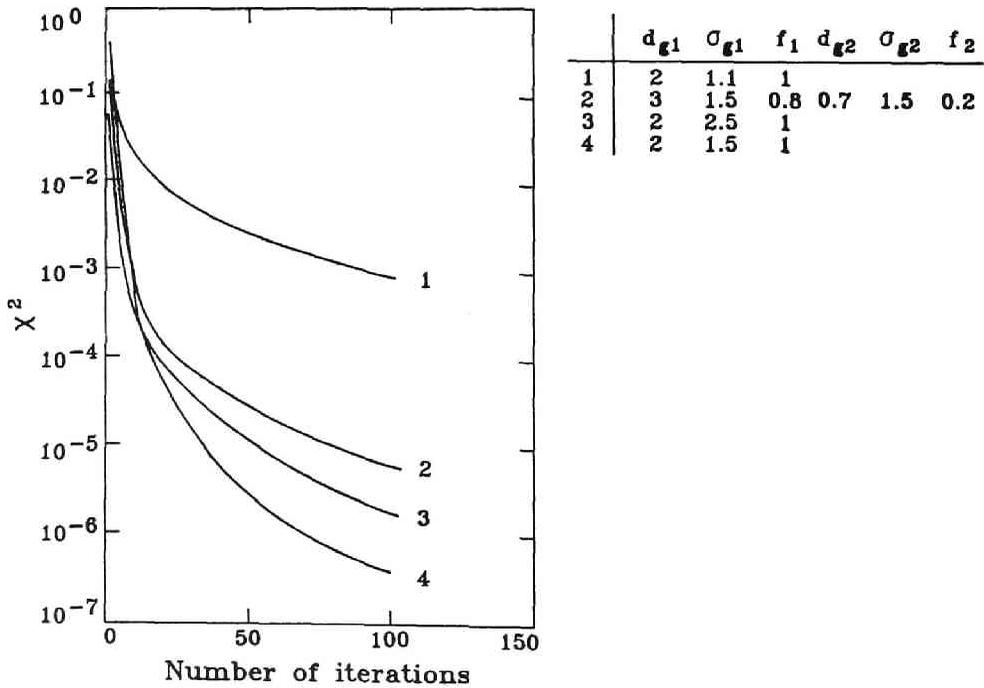


Fig.2.6 Relationship between number of iterations and χ^2 .

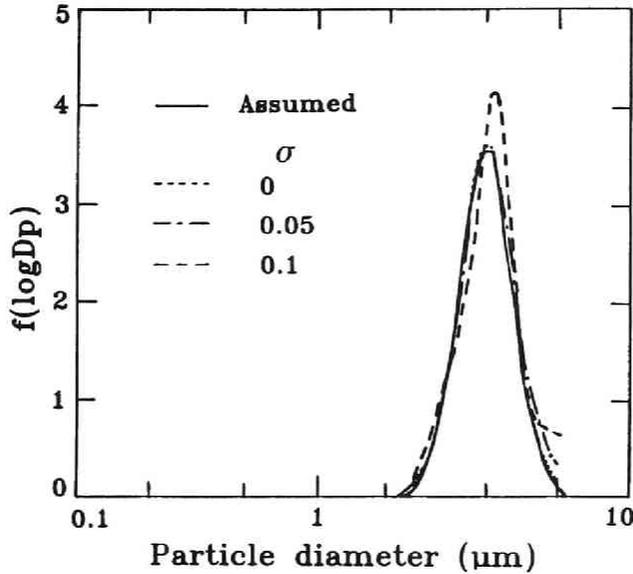


Fig.2.7 Estimation of size distribution by Twomey's method from data involving random errors.

$$m_i' = m_i(1+r_i) \quad (2.18)$$

より求まる m_i' を測定データとして $f(x)$ を推定した。Fig. 2.7にその結果を示したが、誤差が数%までは推定可能なものの、それ以上では満足な結果は得られなかった。また、上述したように χ^2 の過小設定は誤差へのオーバーフィッティングを引き起こし、 χ^2 を誤差程度に設定する必要性のあることは同様である。

ヒストグラ法では、代表点がフィルターを含めて9点だけであること、感度交差を無視していることにより単分散に近いような粒度分布のものを測定すると、推定された分布がもとに比べて広がる傾向を示す。Twomeyの方法では、Fig. 2.8にみられるようにこうした傾向はない。Fig. 2.8は、Sinclair-LaMer型発生装置でウランを核としたDOSエアロゾルを発生させ、これをアンダセンサンプラーで捕集したものの粒度分布推定結果である。発生粒子の粒度分布が単分散に近いと、特定の段への捕集量の集中が著しく、重量値が分析限界付近の段では誤差の影響が顕著になる。このため反復回数を増加させても χ^2 は、ある値以下には減少しない。粒度分布が単分散の場合、応答関数を求めていることにほかならず、粒度分布推定上、情報の不足が起こっているため推定は困難である。対数正規分布を用いた数値シミュレーションによる検討の結果、幾何標準偏差が1.1以下では非線形反復法により推定された分布の分散度はもとの分布より過大となることが判明した。

なお、インパクターで測定される粒径は空気力学径であり、粒子の幾何学的径

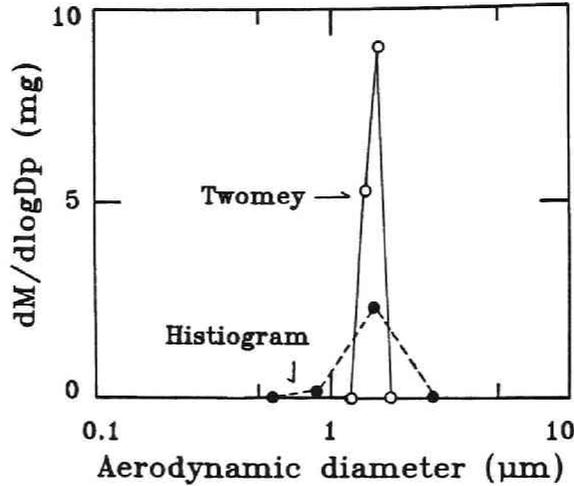


Fig.2.8 Comparison of estimated size distributions of nearly monodisperse DOS aerosols by Twomey's and histogram methods.

とは一致しないが、Figs. 2.5-7は密度 1g/cm^3 の球形粒子を仮定しており、粒子直径と空気力学径が一致するため粒子直径による表現を用いた。

(2) 再飛散のある場合

固体エアロゾル粒子をアンダーセンサンプラーで捕集する場合、Fig. 2.3にみられるように再飛散の影響を無視できない場合も多い。Raoら¹⁸⁾は、ステンレスプレートを用いた6段のアンダーセンサンプラーの捕集効率を実験的に求めているが、壁面損失については触れていない。そこで、Eq. (2.14)の壁面損失項を無視して、応答関数にはEqs. (2.9)、(2.10)を用い、 $E_i(x)$ にRaoらのデータ(再飛散が大きい場合)を与えて(1)と同様に仮定値 $f(x)$ から計算した m_i を疑似データとして粒度分布を推定した。したがって捕集効率曲線に再飛散の影響が含まれていることになる。Fig. 2.9に示すように、ヒストグラム法では再飛散効果によりバックアップフィルター上に捕集される粒子の割合が増加し、粒度分布の再現性に欠ける。一方、Twomeyの方法では $2\mu\text{m}$ 付近で解の振動がみられる。Fig. 2.10は、この場合の応答関数であるが、Fig. 2.4とは異なってフィルター部における応答関数に不連続性が認められるとともに、 $0.5\mu\text{m}$ 以下では応答関数の粒径依存性が消失しており推定された分布はこの粒径範囲内では同一の値をとることになる。このような場合、他の測定器等によって粒度分布に関するなんらかの情報が存在すれば、分布形の仮定によるパラメータ推定によって推定可能であるが、対症療法的な処理に過ぎずデータ処理のソフトウェア上の問題よりもプレート材の選択等により、再飛散を低減化させることが望まれる。

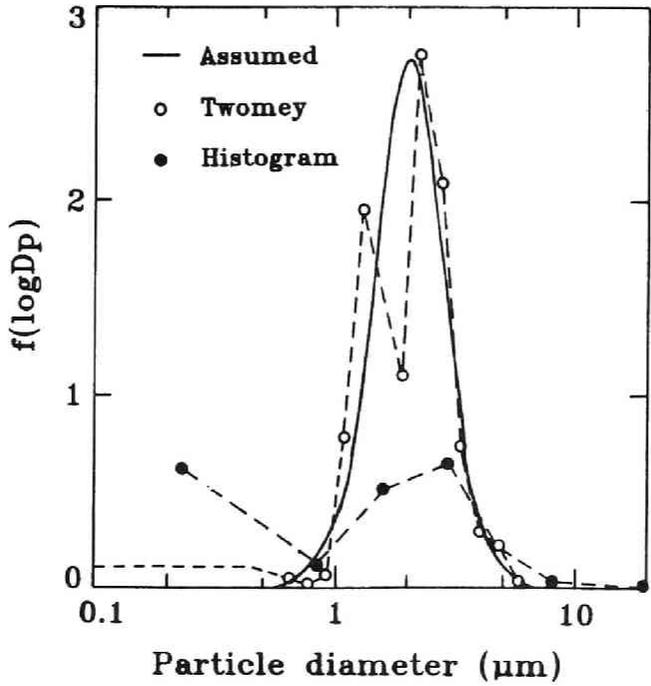


Fig.2.9 Estimated particle size distributions for significant bounce-off of particles.

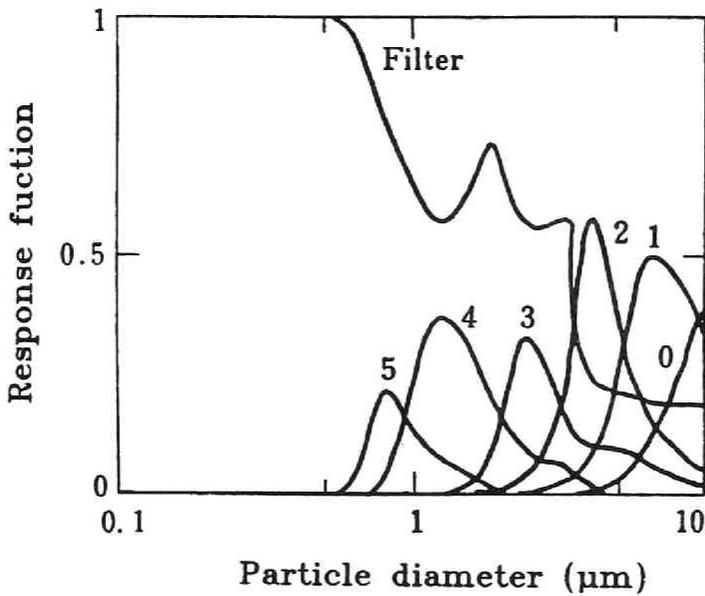


Fig.2.10 Response function for a 6-stage Andersen sampler with bounce-off.

(3) 2成分粒子

Fig. 2. 8に示したDOSエアロゾル粒子は、定量が容易であるが微量しか含まれていないウラニンを凝縮核成分とし、粒子の大部分を構成するが定量が煩雑な主成分であるDOSの2成分からなる。Fig. 2. 8の結果はウラニンの重量値を用いてもとの分布形を推定したものであり、本来的にはDOSからの測定結果とは異なるはずである。ここでは、ある条件下では微量核成分の測定により全エアロゾル粒子の粒度分布推定が可能なることを示す。この方法は凝縮核に微量検出可能な放射性物質等を用いた場合、非常に効果的である。

定式化 エアロゾル粒子中の凝縮核成分が微量であれば、主剤成分量は全粒子量にほぼ等しいとみなしうるので、主剤成分の測定量から既に述べた非線形反復法によって粒度分布を求めることができる。一方、凝縮核成分の測定による場合、エアロゾル粒子が球形で密度 ρ が一定、粒径 D_p の粒子中に含まれる凝縮核成分の質量 w の確率密度関数を $g(w | D_p)$ とすると、 i 段に捕集された凝縮核成分の質量 m_i は

$$m_i = \frac{6W}{\pi \rho} \int_0^{\infty} K_i(D_p) f(D_p) D_p^{-3} \left[\int_0^{w_m} w \cdot g(w | D_p) dw \right] dD_p \quad (2. 19)$$

与えられる。ただし、 W は捕集された粒子の全質量、 $w_m = \pi \rho D_p^3 / 6$ である。

凝縮核発生部に超音波ネブライザーを備えた蒸発凝縮型装置でウラニンを核としたDOP (またはDOS) 粒子を発生させ、アンダーセンサンプラーで捕集後、各段のウラニン及びDOP(DOS)量をそれぞれ蛍光光度計とガスクロマトグラフで測定した¹⁹⁾。DOP(DOS)の測定から非線形反復法により求めた粒子の幾何平均径 d_0 と、全ウラニン量とDOP(DOS)との比 ($R = \sum m_i / \sum M_i$) の関係はFig. 2. 11のようであり、エアロゾル中に占めるウラニンの割合は d_0^{-3} にほぼ比例していることがわかった。したがって粒子中に含有される凝縮核の量は、その粒径に依存せず一定とみなせる。すなわち

$$\int_0^{w_m} w \cdot g(w | D_p) dw = w_0 \quad (2. 20)$$

よって

$$m_i = N \cdot w_0 \int_0^{\infty} K_i(D_p) n(D_p) dD_p \quad (2. 21)$$

$$W \cdot f(D_p) = \frac{\pi}{6} \rho D_p^3 N \cdot n(D_p) \quad (2. 22)$$

となる。ここで、 N は全粒子数、 $n(D_p)$ は粒子の個数基準粒度分布関数であり、非

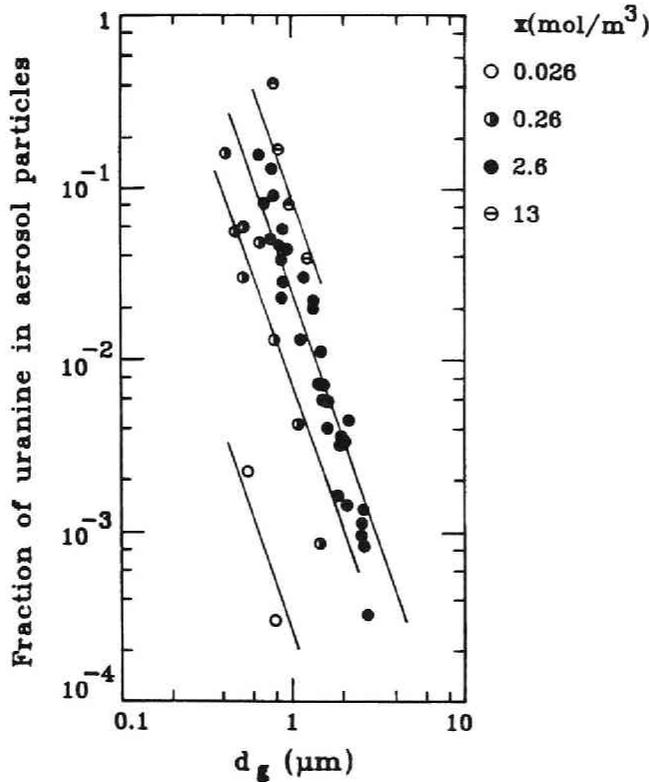


Fig.2.11 Relationship between fraction of uranium contained in DOP(DOS) particles and geometric mean diameter of particles.
(x: concentration of uranium solution)

線形反復法によって $w_a \cdot n(D_p)N$ を求めることができ、 N 、 w_a 、 W は一定値であるからさらに Eq. (2.22) によって質量基準粒度分布関数に変換できる。

粒度分布推定結果 DOP(DOS)及びウランの測定から上記の方法にしたがって推定した粒子の質量基準幾何平均径は Fig. 2.12 に示すようによい一致をみた。なお、幾何標準偏差はいずれの場合も 1.08~1.2 の範囲であった。ただ、ウラン測定から求めた粒度分布だけが 2 つのピークを示し、DOP(DOS) から求めた分布とは大きく異なるものが数例みられた。これはアンダーセンサンプラーの大粒径捕集段にウランだけが検出され、それに見合った DOP(DOS) 量が検出されなかったことによるもので、Eq. (2.20) の条件は満足されていない。原因としては発生条件の不備により凝縮核粒子の乾燥が不十分であったこと、試料調整や測定段階での凝縮核成分による汚染などが考えられる。特に、凝縮核成分による測定ではこのような微量の誤差が結果に大きな影響を及ぼすことに注意する必要がある。

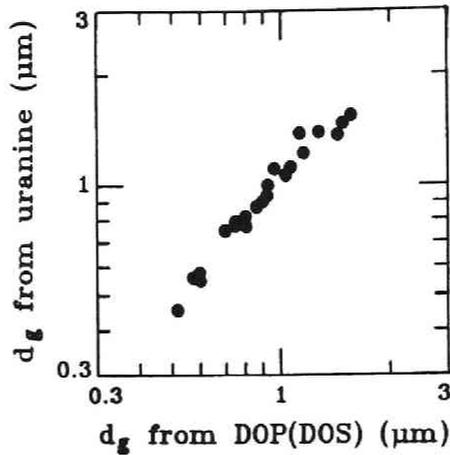


Fig.2.12 Comparison of geometric mean diameter of aerosol particles determined by two methods.

2. 4 E A A のデータ処理法

2.4.1 E A A の測定原理

E A A (Electrical Aerosol Size Analyzer)はミネソタ大学のWhitby、Liuらのグループ²⁰⁻²²⁾によって開発されたもので、粒径0.003~1 μ mの粒径範囲、個数濃度5~10⁷個/cm³のエアロゾル粒子の粒度分布測定に広く用いられており、本研究で用いたものはT S I社製のE A A (Model 3030)である。E A Aは、拡散荷電部モビリティアナライザー、検出器より構成されており、その測定原理は次のようである。粒子荷電部は線対スクリーン電極型で中心のタングステンワイヤーに正の高電圧をかけてコロナ放電を起こして単極イオンを発生させ、上部より入ったエアロゾル粒子を拡散荷電させる。荷電粒子は2重円筒型モビリティアナライザーの外周部より流入するが、その内側には清浄空気が流れ、集電極電圧に対応した電気移動度より大きい値をもつ粒子が内側の電極に沈着する。それ以下の移動度で沈着しない粒子は下部から流失してフィルター上に捕集され、その荷電量が電流値として測定される。したがって集電極への印加電圧を変化させれば、それに対応した粒子の移動度分布が積算値として求められる。

いま、個数濃度N、平均電荷 pe の単分散エアロゾル粒子を測定したとすると検出部における電流計が示す値は

$$I_{th} = q_{ac}peN \quad (2.23)$$

となる。ただし q_{ac} は荷電部へのエアロゾル粒子流入流量である。したがって感度

$$S = I_{th}/N = q_{ac}pe \quad (2.24)$$

をあらかじめ求めておけばIからNへの変換ができる。ところが、無荷電粒子の存在や空間電場の形成による壁面への粒子沈着によって測定値 I_0 は I_{th} よりも少ない。よって、あらかじめ校正を行なって得た感度

$$S = I_0/N \quad (2.25)$$

を用いる。

2.4.2 感度交差と従来のデータ処理法

EAAにおける感度交差を無視した簡便法は、ヒストグラム法に対応するもので、集電極電圧を粒径対数値が等間隔になるようステップ状に11段階変化させ、各ステップで得られた電流値 I_i を測定し、その差 ΔI_i をEq. (2.25)により粒子数濃度 ΔN_i に変換する。すなわち、

$$\Delta N_i = \Delta I_i/S_i \quad (2.26)$$

であり、 S_i はLiuら²⁰⁾によって粒径の回帰曲線として与えられている。この ΔN_i を各ステップ間の粒径幾何平均径に対してプロットする。

ところが、実際にはFig. 2.13にみられるように多重荷電粒子の存在により感度交差を無視するのはかなり無理な場合がある。いま、 i 番目の粒径範囲をその幾何平均径で代表させるとき、その粒子によって j 番目のチャンネルに起こる電流の比率を p_{ij} とすると

$$\Delta I_j = \sum_i p_{ij} S_i \Delta N_i \quad (2.27)$$

ここで、 Σ は全粒径範囲にとる。なお、荷電現象は電気素量を単位とする元来、非連続的現象であり、Fig. 2.13にみられるように応答関数も非連続形の関数となる。このことは0.01~0.1 μ m程度の粒径測定の際、無視できない効果をもっており、Table 2.2の感度交差行列 p_{ij} ²¹⁾の $j=5$ における感度の広がりがあることを示しており、簡便法では問題の生じる場合がある。

Table 2.2では粒径間隔が広すぎるためにLiuら²⁴⁾は間隔を縮小して45分割された p_{ij} を内挿により推定した。粒度分布が対数正規分布をなす場合について、種々の幾何平均径と標準偏差についてEq. (2.27)を用いて ΔI_i ($i=1-11$)を計算し、

$$S_i = \Delta I_i/\Delta N_i \quad (2.28)$$

を求めた。粒度分布の推定は、簡便法によって得られた粒度分布から幾何平均径と標準偏差を算出し、その値に相当する S_i と ΔI_i から ΔN_i を求める方法で行なった。この方法の欠点は、粒度分布形の仮定と幾何平均径、標準偏差の算出に簡便

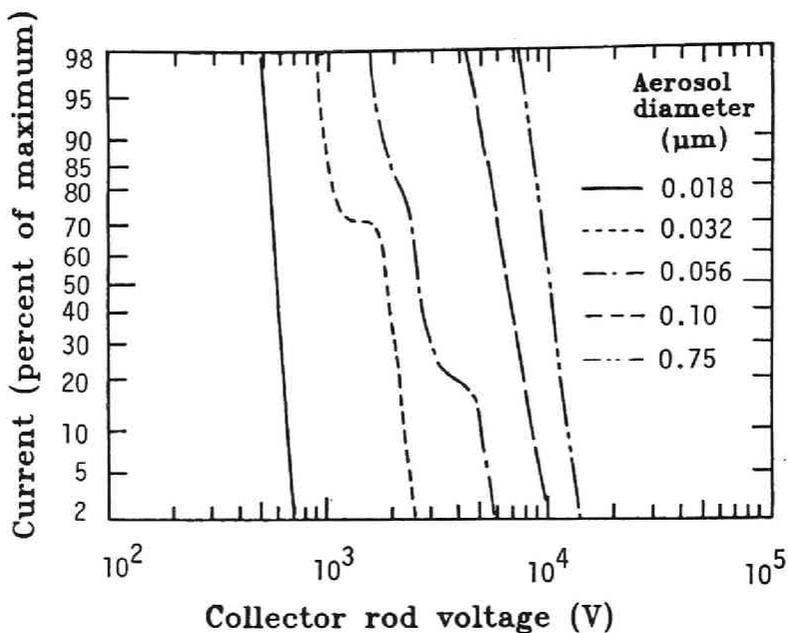


Fig.2.13 Voltage-current curves for $Nt=1 \times 10^7$ ions/cm³/s.

Table 2.2 Cross sensitivity matrix of EAA²¹⁾

j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Mid-point diameter (μm)									
1	0.0042	0.0075	0.0133	0.0237	0.0422	0.075	0.133	0.237	0.422	0.75
1	1									
2		1								
3			1	0.08						
4				0.92	0.49					
5					0.07	0.14				
6					0.44	0.65	0.42			
7						0.17	0.49	0.22		
8						0.02	0.09	0.48	0.31	0.11
9						0.02		0.20	0.36	0.28
10								0.06	0.18	0.25
(>10)								0.04	0.15	0.36

法を用いていることにある。

Semra²⁵⁾は S_i にLiuらが求めた回帰曲線、 p_{ij} に上記のLiuらの内挿行列を用い、Twomeyの非線形反復法により ΔI_i 、 ΔN_i を求め、これから通常の11チャンネルに対する感度計算と簡便法によるデータ処理を行なった。Kapadia²⁶⁾はTwomeyの非線形反復法を簡略化した方法についても検討を加えている。

Helsper²⁷⁾は2ないし3つの対数正規分布を組み合わせた分布を仮定し、そのパラメータをシンプレックス法により求めた。評価関数には測定値と推定値の差の2乗にある重み関数を付加したものをを用いている。

2.4.3 非線形反復法の適用

EAAによる粒度分布推定へのTwomeyの非線形反復法の適用は、前述したように既に行なわれているが、反復収束条件等についての十分な検討は行なわれていないため、さらに詳細な検討を行なった。

ある測定機器によってエアロゾル粒子の粒度分布に関するデータが得られた場合、その最小測定限界及び分解能は各機器によって異なる。アンダーセンサンプラーの場合には収束判定の χ^2 を計算する上で、このような機器の特性に対して特別な考慮を払わず収束判定を行なった。ところが、統計的 χ^2 -検定により仮説として設定した分布関数のあてはめの良さを検定する場合、収束条件のあいまいさもさることながら機種別の互換性に問題が残る。実際、EAAにおける測定データの最小値及び分解能は、それぞれ電圧値で2mVと1mVである。ところで定常状態で測定が行なわれた場合、Eq. (2.4)の ϵ_i 、すなわち測定誤差は正規確率過程と考えられる。そこでEAAでは1mVを最小サンプル単位とした測定データの変換により、統計的仮説検定でいう χ^2 -検定を一応、数学的に明確な形で行なうことが可能となる。以下、反復の収束はすべて χ^2 -検定によった。

(1) シミュレーションデータによる検討

エアロゾル粒子の粒度分布が1山型の対数正規分布について、アンダーセンサンプラーの場合と同様に、Eq. (2.27)により疑似データを作成し非線形反復法と簡便法で粒度分布推定を行なった結果をFig. 2.14に示す。簡便法では第5チャンネルの感度交差を無視したことにより推定された分布は2山型となってもとの分布を全く再現していない。一方、非線形反復法ではこうした問題点は認められない。Fig. 2.15は同様なシミュレーションを2山型分布に対して行なった結果である。非線形反復法、簡便法とも2山を再現しているが、大粒径側のモードにおける再現性の点で簡便法はもとの分布よりも分散が増加しており、非線形反復法の方が優れる。なお、Figs. 2.14、15とも p_{ij} には45分割の応答行列²⁵⁾を用いた。また、 χ^2 -適合度検定を行なうに際しては有意水準の設定が問題となるが、統計的仮説検定でいう第2種の過誤の確率を求めることは困難なため、有意水準は通常用いられる5%とした。

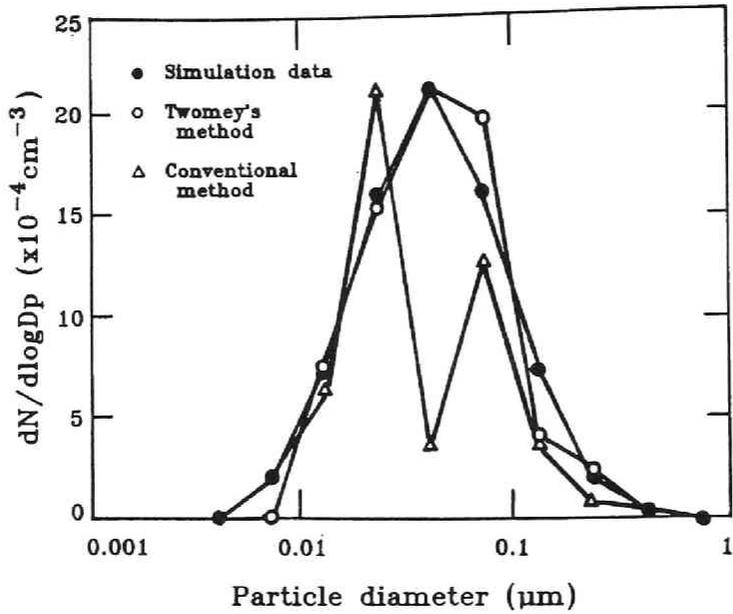


Fig.2.14 Comparison of retrieved particle size distributions with the simulated data of log-normal distribution.

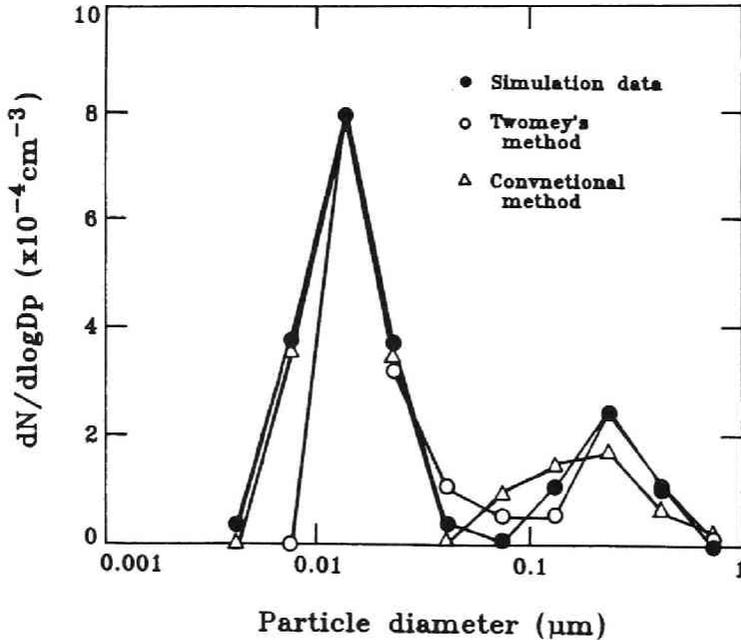


Fig.2.15 Comparison of retrieved particle size distributions with the simulated data of bimodal distribution.

(2) 実測データによる検討

E A A の応答行列として45分割と67分割²⁸⁾のものを用い、Semら²⁵⁾の測定データからエアロゾル粒子の粒度分布を推定した結果を、それぞれFig. 2. 16、17に示した。有意水準5%では収束までの反復回数は少なく、2山型分布はみられない。ところが有意水準を過大に設定すると適合条件の厳格化により反復回数の増加を招来するとともに第2種の過誤の誤りを犯すことになる結果、推定結果は2山型分布を呈する。これは、アンダーセンサプラーの場合と同様に、測定データへのオーバーフィッティングが起こったことを示している。また、応答行列の分割数が67の場合、45に比して2山型の現れ方は小さい。これは応答行列の内挿値が異なることにも起因しており、内挿法に代えてE A Aの標準チャンネル数の拡大による実データ収集からの検討が必要である。

Figs. 2. 16、17は第1~11チャンネルの単一測定データを用いた結果であるが、E A Aの測定所要時間は1データにつき約2分であり、半実時間的測定が可能である。そこで連続サンプリング可能な場合には外部変動誤差の影響を低減するために、測定データのサンプル数を増やして変動誤差の統計量を考慮した収束判定を行なうことができる。すなわち、測定回数を n としたとき、各チャンネル i におけるデータの標準偏差 σ_i の1.96倍(mV単位)とE A Aの分解能1mVの和を最小サンプル単位としてデータの変換を行い、 χ^2 -適合度検定を行なう。 χ^2 は

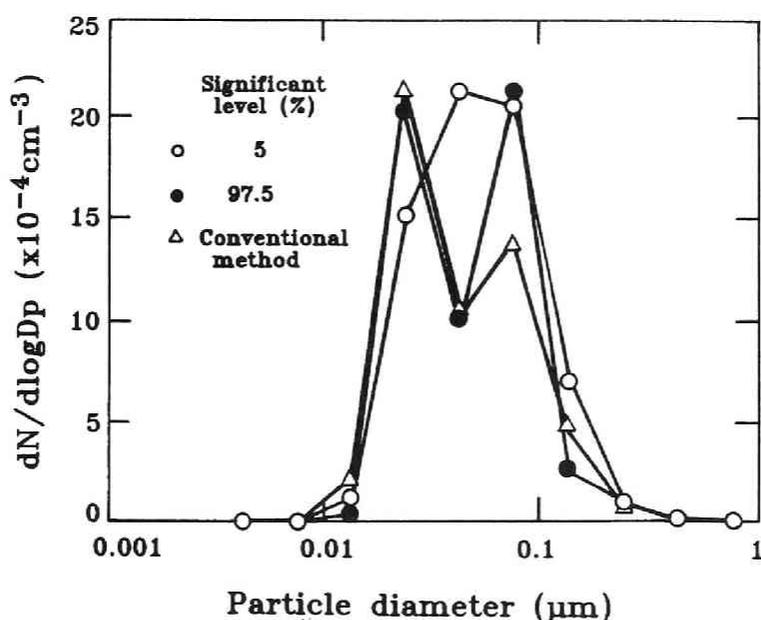


Fig.2.16 Estimated number size distributions of DOP aerosols (11x45 response matrix).

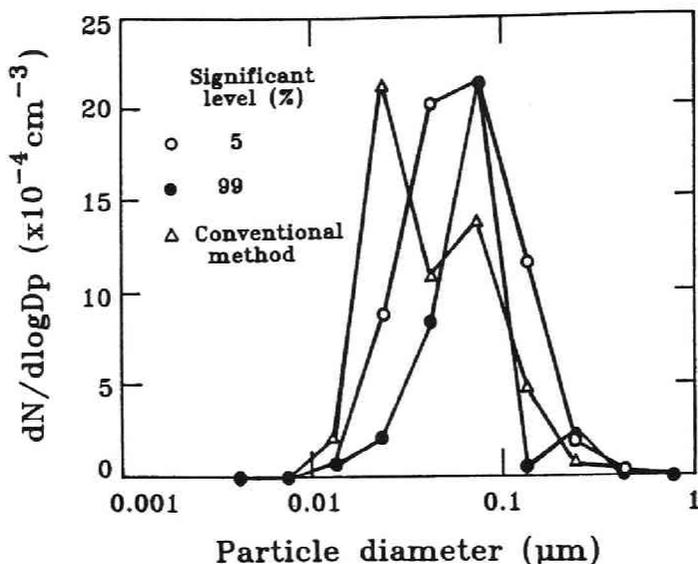


Fig.2.17 Estimated number size distributions of DOP aerosols (11x67 response matrix).

$$\chi^2 = \sum_i (\Delta I_i - \Delta I_i')^2 / \Delta I_i' / (1 + 1.96 \sigma_i) \quad (2.29)$$

で求められる。ここで、 $\Delta I_i'$ は反復時における計算値である。さらに、 n 個のデータそれぞれについて非線形反復法により粒度分布を推定し、各データごとに推定された n 個の個数濃度の標準偏差の1.96倍が平均値を上回った場合にはそのチャンネルの計算評価を打ち切り、それ以外は平均値を推定値とした。Fig. 2. 18は室内空気中のエアロゾル粒子を5回連続サンプリングしたデータから粒度分布推定を行なった結果である。有意水準5%と99%の差はほとんど認められず、外部変動誤差へのオーバーフィッティングもない。ただ、エアロゾル粒子の粒度分布が極めて短時間に変動しているような場合には、1データによる評価にとどまるため有意水準は5%が適当である。

2. 5 要約

多分散粒子粒度分布を、粒径の粒子物理量依存性を利用した機器で測定する場合のデータ処理法、すなわち、測定量からもとの粒度分布を求める（逆問題）方法について概観した。次に、本研究で用いる測定器（カスケードインパクト、EAA）を対象に非線形反復法によるデータ処理の適用限界、反復打ち切り判定

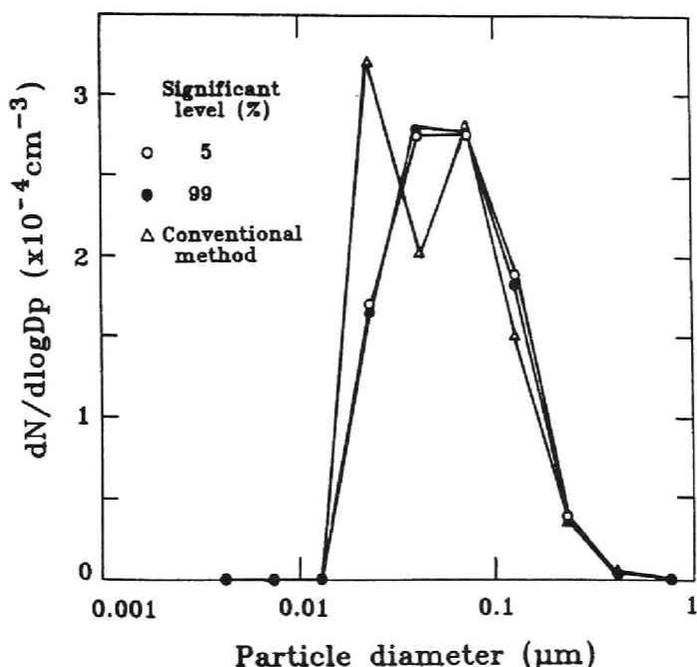


Fig.2.18 Estimated number size distributions of aerosol particles in room air.

条件等について検討した。その結果、アンダーセンサンプラーでは

- 1) 壁面損失を考慮した粒度分布推定が可能である。
- 2) 測定誤差が数%以下であれば粒度分布推定が可能であるが、収束判定の χ^2 を誤差程度に選ぶ必要がある。
- 3) 幾何標準偏差1.1程度までの粒度分布推定が可能である。
- 4) 制限条件付きではあるが、微量核成分と主剤からなる2成分エアロゾル粒子の粒度分布が核成分の測定から可能である。

ことが示された。また、EAAでは

- 1) 推定された分布が本来、1山型であるにも拘らず2山型を呈する問題が解決される。
- 2) 分解能を最小サンプル単位としたデータ変換により、機器特性を考慮した反復収束条件としての χ^2 -適合度検定が可能である。
- 3) 外部変動誤差による測定データへのオーバーフィッティングは、複数データからの標準偏差を含めた最小サンプル単位を用いる χ^2 -適合度検定により解決される。

ことがわかった。

参考文献

- 1) 池田三郎: 計測と制御, 16, 776 (1977).
- 2) 東野達、高橋幹二: 粉体工学会誌, 17, 565 (1980).
- 3) D. L. Phillips: J. Assoc. Comput. Mach., 9, 84 (1962).
- 4) S. Twomey: *ibid*, 9, 84 (1962).
- 5) S. Twomey: J. Franklin Inst., 279, 95 (1965).
- 6) A. N. Tikhonov: Soviet Math, Dokl., 3, 1035 (1963).
- 7) 宮本定明, 池田三郎, 榎木義一: 計測自動制御学会論文集, 12, 17 (1976).
- 8) G. Wahba: SIAM J., Numer. Anal., 14, 651 (1977).
- 9) S. Twomey: J. Comput. Phys., 18, 188 (1975).
- 10) A. Mizohata and T. Mamuro: Ann. Rep. Rad. Center. Osaka Pref., 16, 8 (1975).
- 11) J. D. McCain, G. Clinard, L. G. Felix and J. Johnson: in "Advances in Particle Sampling and Measurement", EPA-600/7-79-065, p. 228 (1979).
- 12) O. G. Raabe: Environ. Sci. Technol., 12, 1162 (1978).
- 13) H. Fissan and C. Helsper: in "Advances in Particle Sampling and Measurement", EPA-600/9-890-004, p. 180 (1979).
- 14) D. W. Cooper and L. A. Spielman: Atmos. Environ., 10, 723 (1976).
- 15) J. G. Crump and J. H. Seinfeld: Aerosol Sci. Technol., 1, 15 (1982).
- 16) 田町敏夫, 高橋幹二: 京都大学原子エネルギー研究所彙報, 57, 49 (1985).
- 17) G. Riediger: Staub-Reinhaltung Luft, 34, 287 (1974).
- 18) A. K. Rao and K. T. Whitby: J. Aerosol Sci., 9, 87 (1977).
- 19) 田町敏夫, 東野達, 高橋幹二: 保健物理, 18, 237 (1983).
- 20) B. Y. H. Liu, D. Y. H. Pui and A. Kapadia: in "Aerosol Measurement" (ed. D. A. Ludgren et al.), Univ. Press Florida, p. 341 (1979).
- 21) D. Y. H. Pui and B. Y. H. Liu: *ibid*, p. 384 (1979).
- 22) G. J. Sem: *ibid*, p. 400 (1979).
- 23) B. Y. H. Liu and D. Y. H. Pui: J. Aerosol Sci., 6, 249 (1975).
- 24) B. Y. H. Liu, D. Y. H. Pui and A. Kapadia: Particle Tech. Lab. Pub. No. 303 (1976).
- 25) G. J. Sem, A. K. Agarwal and C. E. McManus: in "Advances in Particle Sampling and Measurement", EPA-600/9-80-004, p. 276 (1979).
- 26) A. Kapadia: Progress Report EPA Research Grant R 804600 (1980).
- 27) C. Helsper, H. Fissan, A. Kapadia and B. Y. H. Liu: Aerosol Sci. Technol., 1, 135 (1982).
- 28) L. W. Richards: in Ref. 18), p. 438 (1979).

3. 画像処理法による不整形粒子の形状解析

3. 1 概説

エアロゾル粒子の顕微鏡による観察は、その幾何学的大きさを直接計測できるが、針状、鎖状等、不整形粒子の形状の定量化と評価をいかに行なうかが問題となる。形状解析手法は、粉体の粒子形状解析と基本的には同一であり、本来3次元かつ閉曲面である幾何学的形状に関する情報が、その2次元投影顕微鏡像にも一部が含まれているとの前提から2次元画像、特に輪郭線の解析が主となる。このためには閉曲線上の点の座標を多数個の粒子について、特徴抽出の計算を繰り返し行なう必要が生じる結果、複雑な形状を持つ粒子に対してはコンピュータ画像処理による定量化が不可欠となる。

本章では、粉体の粒子形状表示、指標等について主なものを列挙し、その特徴と適用例について従来の研究結果を概観した。さらに、本研究で用いた粒子画像処理システムについて述べるとともに形状測定アルゴリズム、測定精度の検討結果を示した。なお、本章の対象とする形状指数、係数等は幾何学的なものを対象とし、動力学的形状係数は除外する。

3. 2 粒子の幾何学的形状の表現

3.2.1 粒子径の一般的表現法

球形粒子では、直径を代表径に取れば十分であるが、不整形粒子では幾何学的径の表現には種々のものがあり、

① 3軸径

2軸平均径	$(l + b)/2$
3軸平均径	$(l + b + t)/3$
3軸調和平均径	$3/(1/l + 1/b + 1/t)$
2軸幾何平均径	$\sqrt{l \cdot b}$
3軸幾何平均径	$\sqrt[3]{l \cdot b \cdot t}$

ここで、 t 、 b 、 l は一個の粒子を水平面上で安定な状態に静置させたとき互いに直交する3軸方向の最大値（厚み t 、短径 b 、長径 l ）である。

② 相当径

投影面積相当径 (Heywood径)	粒子の投影面積と同面積の円の直径
-----------------------	------------------

投影円周囲長相当径	粒子投影図形の周囲長に等しい円周を持つ円の直径
外接及び内接円相当径	粒子投影像に外接及び内接する円の直径
等体積球相当径	粒子と同体積の球の直径
等表面積球相当径	粒子と同表面積の球の直径

③ 統計的径 (定方向径)

Martin径	一定方向で粒子の投影面積を二等分する線分の長さ
Feret径	粒子を挟む一定方向の二本の平行線の間隔
定方向最大径	一定方向での各粒子の最大幅

に分類でき¹⁾、Ferret径や投影面積相当(等価)径がよく用いられる。

3.2.2 不整形度の表現法^{1,2)}

人間は視覚によって捉えた形状を数量化して表現することは得意でないが、粒子形状、性状を例えば形容詞によって定性的に表現することは容易にできる。不整形粒子の形状表現の第一歩もこうした定性的表現から始まり、イギリス標準規格では11種類の形状呼称規格を用意している³⁾。また、山口²⁾は粒子形状表現に用いられる21種の形容詞を挙げている。

形状指標に何を選ぶかは目的によって異なるが、慣用的には大きさの影響を捨象するために、上述した幾何学径の無次元比あるいは基準となる幾何形状との比較の程度を無次元量で表現することが多く、粉体の幾何学的形状表示では、形状指数(shape index)と形状係数(shape factor)が用いられる。前者は、粒子の代表径のような1次元値または2次元投影像について定義され、後者は大きさの1次元代表値と表面積、体積等の立体的幾何学量との関係を定義するための定数項をいう。すなわち、粒子の立体幾何学的量をF、粒子の代表径をD_pとすると、左右両辺の次元を一致させた

$$F = KD_p^n \quad (3.1)$$

で表現される式の定数Kを形状係数と呼ぶ。例えば、粒子体積をV、表面積をSとすると

$$V = \phi_v D_p^3 \quad (3.2)$$

$$S = \phi_s D_p^2 \quad (3.3)$$

$$\phi = \phi_s / \phi_v \quad (3.4)$$

で定義される ϕ_v 、 ϕ_s 、 ϕ をそれぞれ体積形状係数、表面積形状係数、形状係数と呼び、球の場合には $\pi/6$ 、 π 、 6 となる。形状係数は単一粒子に対して適用されることが妥当であるが、実際には、粒子群について幾何学的諸量及び代表径の平均値より求める場合が多く、幾何学的形状の情報量が減少することになる。

形状指数には t 、 b 、 g の組合せとして作られる無次元量の均斉度や、この3つに加えて投影面積や体積等の諸量を組み合わせて作られる無次元量の充足度がある。

Medalia⁴⁾ は粒子の2次元投影画像について、そこから求められる2次元慣性楕円体の長短径比を Anisometry、実投影面積との面積比をかさ指数 (Bulkiness) と呼び、形状指標の一つとして提案しているが、それぞれ均斉度、充足度に含まれる。この他、平面及び立体幾何学的諸量を用いた指標があり代表的なものとして、粒子投影像の周囲長 P 、Heywood 径 D_H より定義される円形度

$$\psi_c = \pi D_H / P \quad (3.5)$$

がある。形状指数は本来、単一粒子に対して定義されるものであり、粒子群について統計処理の結果得られる代表値が有効か否かは場合による。

以上の指標はすべて数個以下の1次データを用いるだけであったが、粒子投影画像の膨大な輪郭線座標データを利用した形状指標についても検討が行なわれている。いま、Fig. 3.1 に示すように粒子投影画像の重心 O を原点とし、基準方向となす角 θ の直線と輪郭線との交点を P とすると、直線 OP の長さ $R(\theta)$ と θ によって輪郭線の極座標表示が可能となる。ここで、 OP を O の側に延長し、 P と反対側の輪郭線との交点を Q としたとき、直線 PQ の長さを展開径と呼び、 $D_R(\theta)$ と表わす。

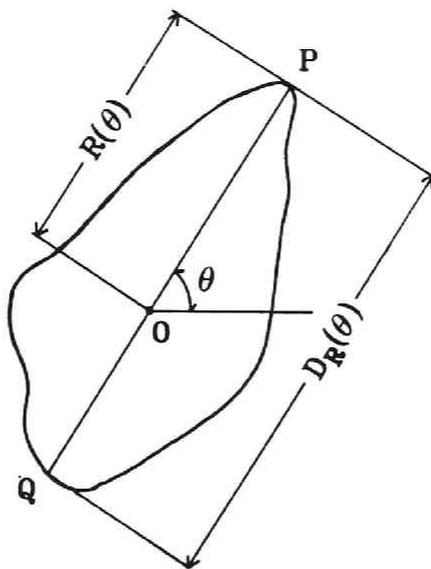


Fig. 3.1 Parametric representation of a particle profile by polar coordinates.

輪郭線についての代表的な形状指数はCAR (Centroid aspect ratio) と呼ばれるもので

$$CAR = D_{R_{max}}/D_{R_{min}} \quad (3.6)$$

により定義される。ここで、 $D_{R_{max}}$ は $D_R(\theta)$ の最大値、 $D_{R_{min}}$ はその最大値と直交方向の展開径である。

3.2.3 フーリエ記述子

2次元平面における粒子の輪郭線をWalschあるいはFourier等の直交関数によって展開すると、形状の輪郭に関する基本的特徴を失うことなく情報を圧縮できるとともに、もとの粒子形状を復元できるという利点を有する。また、フーリエ級数の低次項は図形の大局的形状を表わし、その有限項近似は図形の平滑化に相当することから、級数展開を利用して粒子固有の形状パラメータを求めようとする解析方法が検討されてきた^{5,6)}。この (x, y) の組を数量的に表現するものにフーリエ記述子 (Fourier descriptor) があり、代表的な3種について述べる。

(1) (R, θ) 法

(x, y) の組からFig. 3.1の極座標 (R, θ) へ変換を行い、 $R(\theta)$ をFourier級数展開すると

$$R(\theta) = A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos n\theta + b_n \sin n\theta) \quad (3.7)$$

$$= A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos(n\theta - \alpha_n) \quad (3.8)$$

$$A_n = a_n^2 + b_n^2 \quad (3.9)$$

$$\alpha_n = \tan^{-1}(b_n/a_n) \quad (3.10)$$

で与えられる。ここで、 A_n は振幅、 α_n は位相角である。粒子画像は、一般には離散化されたデジタル画像で与えられ、輪郭線も標本化された座標 (x, y) の集合として表現されるため、フーリエ係数の決定には高速フーリエ変換 (FFT) が用いられる。 A_n は像の平行移動、回転、鏡像変換、始点位置によらず不変であり、形状解析によく利用される。

A_0 は粒子の平均半径を表わし、輪郭線の大きさを代表する。 A_0 の代わりに粒子と同一面積をもつ円の半径 R_0

$$R_0 = A_0^2 + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} A_n^2 \quad (3.11)$$

も不変記述子として用いられる。 A_n を A_0 で正規化したものは粒子の大きさによらず平均半径1の粒子について比較可能となる。原点を重心にとった場合、 A_1 は理論的に0になるはずであり、得られた A_1 は計算された重心の誤差の程度を表わす。次数が2以上の係数は粒子の形状と関係しており、 A_2 はアスペクト比、 A_3 は三角度に関与する。Luerkensら⁶⁾は R_0 を用いた係数の無次元化により大きさと形状項を定義し、展開径の角度分布から求まる平均とモーメントとに関係すること示している。

Meloy⁷⁾は同じサンプルの多数の粉体について A_n と n の関係を両対数紙上にプロットし、それが次式のような一本の直線で近似できることを報告している。

$$A_n = A_1 (1/n)^S \quad (3.12)$$

ここで A_1 は y 切片、 S は直線の傾きであり、彼はこれを "Particle Signature" と呼んだ。山口ら⁸⁾は基本図形とアーモンドの輪郭線を解析し、フーリエ係数にみられる特徴を考察するとともに、Meloyの仮説は粒子形状の特徴を表現するには不十分であることを示した。

(2) (ϕ, l) 法

粒子形状に凹部が存在するため、 $R(\theta)$ が θ の多価関数となる場合には (R, θ) 法は適用できない。この欠点を克服したより一般的な方法が (ϕ, l) 法⁹⁾と言われるもので、Fig. 3.2にみられるように輪郭線上の始点 s からの弧長 l と、その点での接線の変化、すなわち偏角 $\phi(l)$ の組で輪郭線を表わす。ここで、周囲長 L によって無次元化した

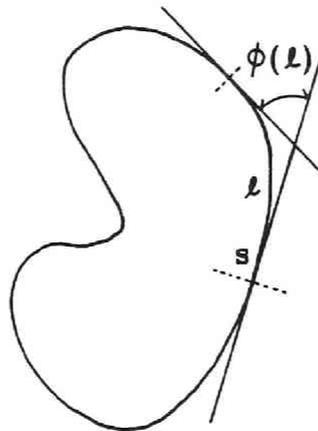


Fig. 3.2 Parametric representation of a particle profile by its arc length and change of slope.

$$t = 2\pi \varrho / L \quad (3.13)$$

$$\phi^*(t) = \phi(2\pi \varrho / L) + t \quad (3.14)$$

により大きさの影響を除く。ここで、 t は $[0, 2\pi]$ の範囲をとる。 $\phi^*(t)$ はフーリエ級数展開して

$$\begin{aligned} \phi^*(t) &= \mu_0 + \sum_{k=1}^{\infty} (A_k \cos kt + B_k \sin kt) \\ &= \mu_0 + \sum_{k=1}^{\infty} A_n \cos(nt - \alpha_n) \end{aligned} \quad (3.15)$$

を得る。 (ϕ, ϱ) の組は輪郭線上の各点で一意であり、もとの形状を再生できる。ただ、面積をフーリエ係数を用いて表現することはできず、角張った形状に対する級数の収束性は (R, θ) 法に比べると悪い。

古閑らは¹⁰⁾偏角関数を用いて円、三角形等の基本図形と粉粒体の2次元像の輪郭を解析し、フーリエ係数の性質について考察している。

(3) (R, s) 法

(R, θ) 法の欠点である凹部を有する形状解析に適用できる方法として、正規化された弧長 s の関数として R および θ の微分を展開する (R, s) 法が提案された¹¹⁾。すなわち、

$$R(s) = a_0 + \sum_{n=1}^N (a_n \cos ns + b_n \sin ns) \quad (3.16)$$

$$\theta'(s) = c_0 + \sum_{n=1}^N (c_n \cos ns + d_n \sin ns) \quad (3.17)$$

$$s = 2\pi \varrho / L, \quad \theta'(s) = \frac{d}{ds}(\theta(s)) \quad (3.18)$$

である。 $\theta'(s)$ は輪郭線の再生に必要であり、Eq. (3.11)の面積等価半径 R_0 は

$$R_0 = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} R(s)^2 \theta'(s) ds \quad (3.19)$$

となる。また、 $\theta'(s)$ が負の値を取れば凹部の形状であることがわかる。さらにフーリエ係数を用いて回転に不変な形状項が (R, θ) 法の場合と同様に定義さ

れている。この方法は2つのフーリエ展開を必要とすることが欠点であるが、面積や慣性モーメント等を解析的に求めることができる。

(4) その他

1次元としての輪郭線の解析的取扱をさらに高次元にまで拡張した研究として、Gotohら¹²⁾は円筒座標を用いた3次元体のフーリエ級数展開について検討し、テスト試料と同一の体積、表面積、平均投影面積を与える等価楕円を解析的に求めた。Luerkens¹³⁾は不規則な粒子表面形状の表現にBessel-Fourier関数展開を、3次元の詰まった粒子の境界関数としてLegendre-Fourier関数を提案し、簡単な形状についての例を示している。

3.2.4 フラクタル次元

円、正方形を始めとしてユークリッド幾何学の対象とする図形は、ある特性長さをもって記述することができる。ところが、ペアノ曲線やコッホ曲線のようにいたるところ微分不可能な特徴的な長さを持たない不思議な図形が一方で存在していた。しかもこれらの図形は一部分を拡大すると全体と同じような形になっている、自己相似性を有していた。自然界においても、雲や海岸線、山の起伏のように一見、複雑で全く規則性のないように思われていた形の中に、実は自己相似性が潜んでおり、これを数学的な概念にまで高めたものがMandelbrot^{14, 15)}によって提唱されたフラクタル(Fractal)である。フラクタルは、凝集体、放電パターン、川の分岐構造、乱流構造、相転移など特性長さや量を持たない図形、構造、現象の総称として使われる。

フラクタルを定量的に表わす量がフラクタル次元である。線分、正方形、立方体の各辺を2等分すると、線分では長さが1/2の線分が2本、正方形、立方体では辺の長さが1/2の4個の正方形と8個

の立方体に細分される。これは、もとの図形は全体を1/2にした 2^1 、 2^2 、 2^3 の相似形で構成されていることを示し、2の指数1、2、3は図形の次元と一致している。このように図形を $1/r$ に縮小した相似図形の構成数 N からフラクタル次元 d は $d = \log N / \log r$ で求まる。例えばFig. 3.3に示したコッホ曲線ではステップ数が増すにつれて1/3に縮小され、 N は4倍になっているから $d = \log 4 / \log 3 = 1.2618$ となる非整数の次元が得られる。こうした非整数次元こそがフラクタルの大きな特徴である。

コッホ曲線に対して求めたフラ

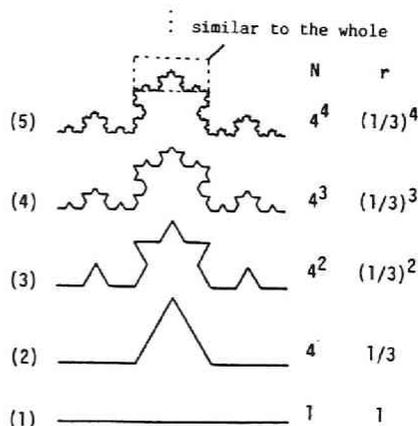


Fig. 3.3 Generation steps of triadic Koch curve.

クタル次元は、実は相似次元といわれるもので数学的に厳密な自己相似性を持つものに対してのみ適用できる。海岸線や雲のような統計的自己相似性を有するもののフラクタル次元は実用的には次の5つの方法で求められる¹⁶⁾。

- ① 粗視化の度合を変える方法
- ② 測度の関係より求める方法
- ③ 相関関数より求める方法
- ④ 分布関数より求める方法
- ⑤ スペクトルより求める方法

ここで注意すべきことは海岸線、凝集体を始めとして必ず、特性長さで規定される上下限が存在し、フラクタル次元が定義されるのはその範囲内であるということである。

複雑な形状を持つ粉体の輪郭線の形状をフラクタル次元で表わそうという試みはKaye¹⁷⁾によって初められ、その後多くの研究が見られるようになった¹⁸⁻²¹⁾。Kayeのフラクタル次元の求め方はRichardsonプロットといわれるもので、輪郭線上のある一点から間隔 λ のディバイダーをあてがい、多角形近似によって得られる周囲長 P を求める。 λ の値を色々に変えた時に P と λ が両対数紙上で直線になれば、その傾きの絶対値 m からフラクタル次元 $d=1+m$ が求められる。彼はこの方法をstructured walk methodと呼んでおり、Flookがフーリエ解析に用いた粉体を、再生する項数を変化させて復元した形状とフラクタル次元との関係について検討したところ、もとの図形ではフラクタル次元が一意的に決定されたが、項数が減少するにつれてユークリッドおよびフラクタル境界の2つの次元が求まるマルチフラクタル構造がみられた。彼は、低次元側のものをtextural fractal、高次元側をstructural fractalと呼んでいる。また、その境界点の値は項数の減少とともに増加した。このようなマルチフラクタル構造はOrfordら¹⁸⁾が示したように境界線の形状(構成要素)によって、Fig. 3.4のような3種類のものがみられる。

Clarkら²²⁻²⁴⁾は、ディバイダーを用いたフラクタル次元の算出法にヒントを得て、輪郭線上の始点からの多角形近似を再び始点に戻るまで続ければ等辺の多角形で輪郭線を記述でき、多角形の変数を変えることで図形の異方性等、フラクタル次元では記述できない情報を得ることができる方法としてのフラクタル調和波解析を提案している。

3.2.5 オープニング法

形状指数としての円形度は、等方性が同一でも周辺部にフラクタル性(例えば、多数の小さな凹凸部)を付加すれば値が減少する。一方、フラクタル次元は形状の等方性を表現することはできない。オープニング法では、大きさの異なる構造要素(structuring element)の分布により形状を表現するもので、図形の等方性とフラクタル性を数量化できる。

Matheron²⁵⁾は粒子の大きさ、形状パラメータ(周囲長、連結成分数等)のよう

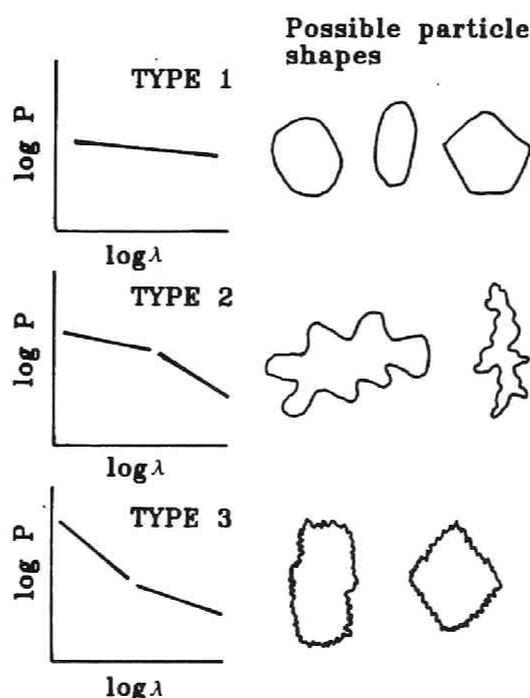


Fig. 3.4 Illustration of three types of fractal structure. This figure is adopted from ref. 18).

な厳密に幾何学的な定義の与えられたもののなかで、直接測定が困難なパラメータを積分幾何学を応用することで間接的に測定できることを数学的に体系化して示し、数理形態学の新たな1ページを開き、その後の研究の大きな進展の礎となった^{26, 27)}。すなわち、画像の認識と定量化を集合の写像、形態的変換としてとらえるもので集合 X の構造要素 B に関するオープニングとは侵食(erosion)と拡張(dilation)処理を行なって得られたものを言い、 X の中に含まれる B が X 内をすべて掃引した結果得られる領域であり、Fig. 3.5に大きさ λ の構造要素(円)によるオープニング処理の結果を示す。Fig. 3.5からわかるように粒子群に対するオープニング処理によって粒径分布が求まる。一方、単一図形に対するオープニング処理は図形を粒子分布として表現することになり、等方的な図形では最大粒子径を持つ粒子個数は100%に近いが、フラクタル性が顕著なものでは最大粒子径以下の粒子個数が増加する。オープニング法を粒子形状解析に応用した研究は見あたらないが、土門²⁸⁾はマウス耳下腺形態の数量的表示に適用を試みている。

3.2.6 形状解析とパターン認識

粒子形状には無限の情報が含まれており、単一の指標でこれを表現、分類することは適当でないと考えて複数の指標による分類が行なわれている。Davies²⁹⁾は、 l 、 b 、 t の三角図とroundnessを組合わせた立体表示による粉体の分類を試みた。

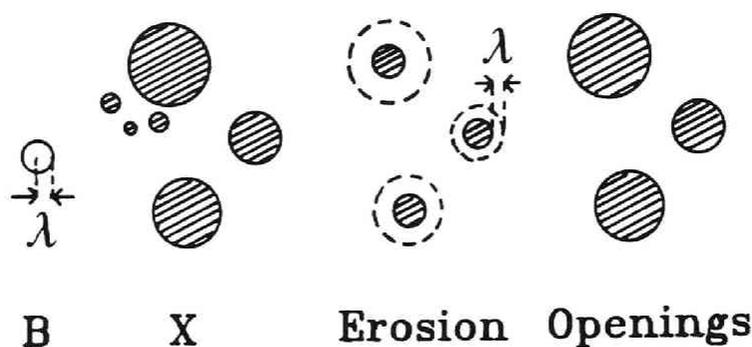


Fig. 3.5 Openings of disks by a disk. This figure is adopted from ref. 26).

Beddowら³⁰⁾はフーリエ係数から計算できる

$$CAR = \frac{2A_0 + 2 \sum_{n=1}^{n/2} a_{2n}}{2A_0 + 2 \sum_{n=1}^{n/2} (-1)^n a_{2n}} \quad (3.20)$$

$$\text{Lumpiness } L = \sum_{n=1}^{n_1} A_n$$

$$\text{Roughness } R = \sum_{n=n_1}^{n_2} A_n$$

$$\text{Texture } T = \sum_{n=n_2}^{n_3} A_n$$

を用いて粉体の分類を試みている。Tsubakiら³¹⁾は極座標で表わした輪郭線の各種統計量、Heywood径、Feret径の平均値などの比を9種類定義し、その組合せによるパターン空間からの粉体の識別を行なっている。また、遠藤ら³²⁾は同様な9種の指標を豊浦砂と木材チップに関して測定し、それらに主成分分析を適用し、3の成分により形状の評価、分類が可能であることが認められた。さらに、彼らは³³⁾この9種に輪郭の偏角関数のフーリエ係数を加え、比較的球形に近い粒子形状の分類に主成分分析法を適用した。

このような形状解析と分類を、パターン認識の立場から考えると



となる。パターン認識の方法には

- ① マッチング
- ② 距離関数
- ③ 最尤関数
- ④ 訓練可能な分類 (決定的方法)
- ⑤ 訓練可能な分類 (統計的方法)
- ⑥ シンタックス (構文解析)

がある⁵⁾。①は最も単純な方法であり、基準図形とのずれの程度から判定する。②はパターン空間における距離の判定基準によって分類を行い、③は前もって、パターンクラスの発生確率等の統計的知識を必要とする。④、⑤は反復によって識別関数を決定していくもので、後者は誤差確率を最小にすることを目的とする。⑥は所与の開始パターンから次々とパターンを発生させる一連の規則を開発していく。この他、ファジイ集合による分類も提案されている³⁴⁾。

3. 3 画像解析装置

粒子顕微鏡像を用いた大きさや形状パラメータの計測は、古くは人手に依存していたが、かなり煩雑な操作であり、測定効率の低下を招いていた。このような状況で計測を自動化しようとする試みが現われたのは当然の帰結であった。1950年代のTrimbrell³⁵⁾の振動2重像法、機械式走査、Zeiss社の光スポットを用いた半自動測定器等の歴史を経て、現在ではテレビカメラを入力にし、電子式走査信号をA/D変換して画像メモリに保存されたデータを電子計算機によりデジタル画像処理する方法が主流である。テレビカメラには従来の電子式撮像管に代わって、シェーディングや歪の少ない固体撮像素子(CCD)が使用されている。また、演算装置自身もベクトルや行列計算用アレイプロセッサの利用、目的に応じた専用画像プロセッサの開発等、ハードウェアの高速化はとどまる所を知らず、粒子画像解析装置に、いわゆるエキスパートシステムを組み込む試み³⁶⁾も見られる。

このような近年の著しい画像処理技術の発達は、不鮮明な画質のものでもかなり高速に処理できる水準にあるが市販品は高価なものであり簡単に利用できるとは言いがたい。粒子画像の簡単な入力装置としてはディジタイザがあるが、煩雑

さは免れない。本研究では、光学顕微鏡からの直接粒子画像入力装置としてテレビカメラ、顕微鏡写真入力としてイメージスキャナを用い、演算装置にスーパーミニコンピュータ及びマイクロコンピュータ（以下、スーパーミニコン、マイコンとそれぞれ略記）を配置したシステムを採用した。

3.3.1 テレビカメラによる画像入力

撮像管にニュービコンを用いたカラーテレビカメラ（松下電器、WV-3650）によって光学顕微鏡からの粒子画像をNTSC信号に変換し、これをA/D変換してカラー・グラフィック・ターミナル（柏木研究所、nexus5500）のフレームメモリに取り込む。フレームメモリの解像度は256x240で、RGBそれぞれのカラー信号について4bit、16段階にデジタル化されたものが記憶されてターミナル画面に表示される。また、カメラの焦点合わせ、画質調整等のためにモニターテレビ（松下電器、TV14-T5）による画像表示を併せて行なった。グラフィックターミナルへの画像入出力制御にスーパーミニコンを直接関与させた場合、システム効率が低下するため、ターミナルとはパラレルインターフェイスで接続されたマイコン（NEC、PC-9801E）によって入出力制御、画像データの収集、簡単な前処理や形状計算を行い、フィルタリング、フーリエ解析等かなりの記憶容量と計算処理能力を要する場合には、RS232Cシリアルインターフェイスを介してスーパーミニコン（日本データゼネラル、Eclipse MV/6000）にデータを転送し、処理を行なった。なお、走査型電子顕微鏡からは画像データがNTSC信号として出力可能であるが、走査線本数が525本と写真撮影モードの2000本に比してかなり少なく、画像の解像度が極めて悪いため、大粒子で大きさだけを知りたいような場合以外は、写真撮影を行いイメージスキャナを用いる方法で画像処理を行なった。

3.3.2 イメージスキャナによる画像入力

透過型電子顕微鏡のように粒子画像が写真で与えられる場合、撮像管方式のテレビカメラでは光源によるシェーディング、画像の歪が無視できないこと、また解像度が低いことから、マイコンへの図面等の画像入力装置として利用されており、比較的安価なイメージスキャナ（NEC、PC-IN501）を入力装置とした。

イメージスキャナは1次元に並んだCCDを画像センサ部に用い、粒子写真像の横（主走査）方向のデータを読みとり、縦（副走査）方向に写真をローラでスライドさせながら独自の符号化により圧縮された画像データを伝送する。データはパラレルインターフェイスを介してマイコンに受け取られ、各種の処理がなされる。イメージスキャナの読み取り可能な原稿の大きさは横10インチ、縦12インチであり、実際の読み取り範囲はほぼA4判に相当する。また、解像度は90本/インチ～240本/インチの4段階に設定でき、A4原稿の場合、読みとる縦方向のライン数は900～2400本の間になる。なお、画像は最大16階調まで読み取り可能であるが、データ量が飛躍的に増加し画像表示、前処理に問題を生じるため、2値読み取りとし2値化の閾値はマイコンの画面上に2値画像を表示させながら適当なレベルを選択した。Fig. 3.6に画像処理システムを示す。

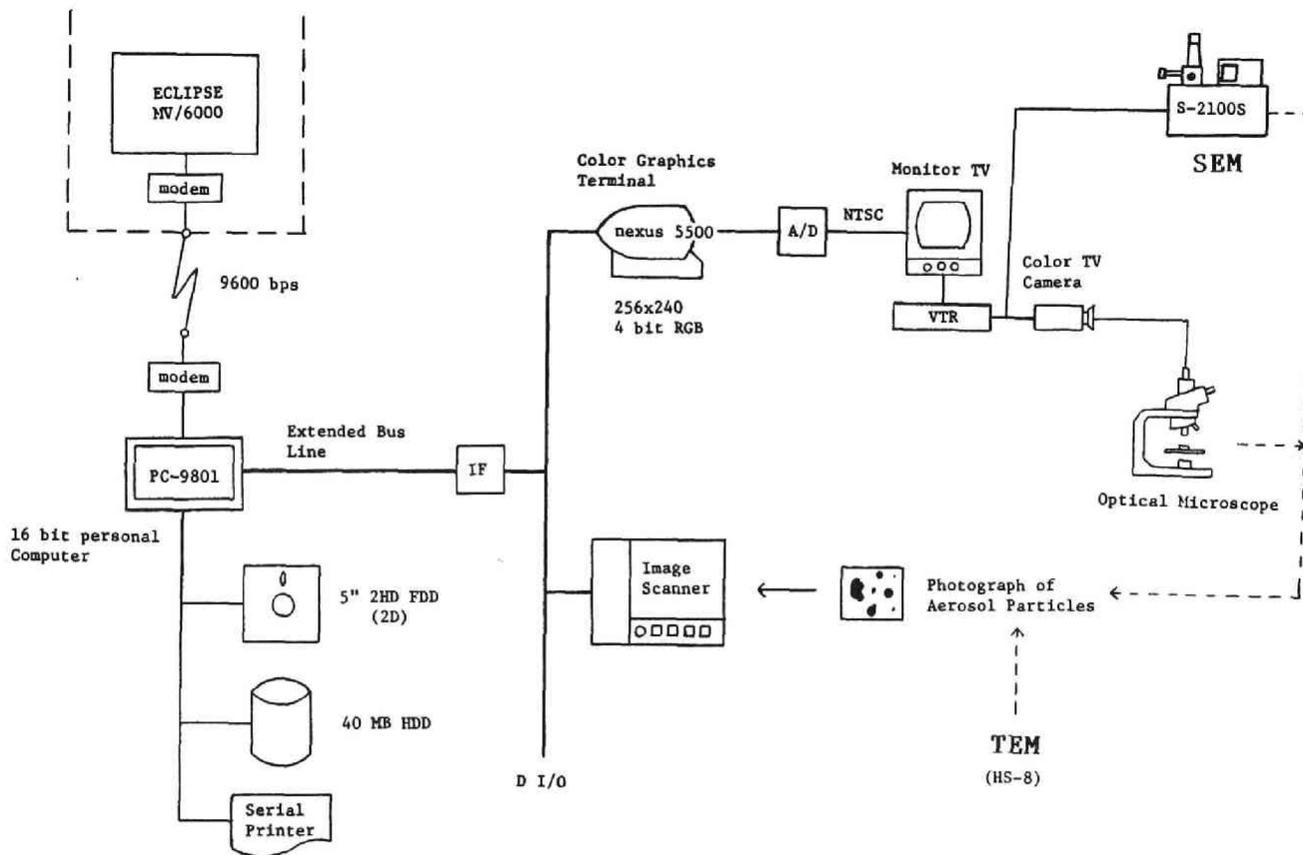


Fig. 3.6 Schematics of particle image analyzing system.

3. 4 形状測定のアゴリズムと精度

3.4.1 テレビカメラ入力による方法

(1) 粒子画像の2値化

情報量の多い濃淡画像処理はコスト、高速性の点から得策でないこと、粒子形状そのものは粒子集合体のテクスチャ解析のような場合を除いて、本質的に2値情報であり、2値情報の世界で幾何学的諸概念が定義されていることなどから、一般的には2値画像処理が基本となる。濃淡画像から2値画像を得る2値化の方法として、各画素毎に与えられた輝度レベルについての閾値処理を採用した。すなわち、与えられた画像 f の濃度範囲が $[Z_1, Z_2]$ であるとき、 t ($Z_1 < t < Z_2$) を閾値として

$$f_t(i, j) = \begin{cases} 1; & f(i, j) \geq t \\ 0; & f(i, j) < t \end{cases} \quad (3.21)$$

により対象物($f=1$)と背景($f=0$)を分離する。

ここで問題となるのは閾値 t の決め方であるが、Otsu³⁷⁾による判別分析法による閾値決定法を用いた。この方法は、画像濃度値のヒストグラムにおいて t を境に2つのクラスに分割した時、2つのクラスの平均値の分散と各クラスの分散の比を最大にするという基準により t を決めるもので、ヒストグラムに谷がない場合でも閾値が求められる。

具体的には、画像の濃度値が全部で $1, 2, \dots, L$ のレベルを持つとき、閾値を k として、 k 以上の濃度値を持つ画素と、それより小さな値の画素の2グループに分割する。第一のグループの画素数を $\omega_1(k)$ 、平均濃度値を $M_1(k)$ 、分散を $\sigma_1(k)$ とし、第二グループのそれを $\omega_2(k)$ 、 $M_2(k)$ 、 $\sigma_2(k)$ 、全画素の平均濃度値を M_T とするとクラス内分散は

$$\sigma_w^2 = \omega_1 \sigma_1^2 + \omega_2 \sigma_2^2 \quad (3.22)$$

クラス間分散は

$$\begin{aligned} \sigma_B^2 &= \omega_1 (M_1 - M_T)^2 + \omega_2 (M_2 - M_T)^2 \\ &= \omega_1 \omega_2 (M_1 - M_2)^2 \end{aligned} \quad (3.23)$$

で与えられる。ここで、 σ_B^2 / σ_w^2 を最大にするには σ_B^2 を最大にすればよく、 k を変えて σ_B を最大にする k の値が t となる。

なお、固定閾値操作による2値化でよい結果が得られないような画質のものは、スーパーミニコン上で画像処理サブルーチンパッケージSPIDER³⁸⁾を利用した種々のフィルタリング等の処理を加えることができる。

(2) 画像歪の補正

撮像管を用いたテレビカメラでは画像の歪は避けられない。歪のない理想的な画像における座標系を (x, y) 、歪を持つ座標系を (X, Y) とし、 N 個の基準点についてその座標が求められているとする。ここで、歪の推定に多項式モデルを適用し、モデル式によって得られた座標値と実際の座標値の差を最小にする係数を算出する。

$$X = \sum_{n=0}^M \sum_{k=0}^{M-n} a_{nk} X_i^n Y_i^k + \epsilon_{X_i} \quad (3.24)$$

$$Y = \sum_{n=0}^M \sum_{k=0}^{M-n} b_{nk} X_i^n Y_i^k + \epsilon_{Y_i} \quad (3.25)$$

$$X^t = [X_1, X_2, \dots, X_N], \quad Y^t = [Y_1, Y_2, \dots, Y_N] \quad (3.26)$$

$$a^t = [a_0, \dots, a_M], \quad b^t = [b_0, \dots, b_M] \quad (3.27)$$

に対して、平均 2 乗誤差

$$e = (X - A a)^t (X - A a) + (Y - A b)^t (Y - A b) \quad (3.28)$$

を最小にする a , b を求める。 $M=2$ のとき

$$a = A^{-1} X, \quad b = A^{-1} Y \quad (3.29)$$

$$A = \begin{bmatrix} 1 & x_1 & y_1 & x_1^2 & x_1 y_1 & y_1^2 \\ 1 & x_2 & y_2 & x_2^2 & x_2 y_2 & y_2^2 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 & x_N & y_N & x_N^2 & x_N y_N & y_N^2 \end{bmatrix} \quad (3.30)$$

となり、 A^{-1} は A の一般化逆行列で

$$A^{-1} = (A^t A)^{-1} A^t \quad (3.31)$$

により与えられる。

係数の算出は、1 格子間隔が 25mm の 5x5 の格子点図形を作図し、中心点から上下、左右方向に 20mm 間隔の基準格子点を設けた。この点が画面中央にくるようにカメラをセットし、画像上における基準格子点の左右及び上下間の画素数を求め、こ

れを水平及び鉛直方向の1画素当りの基準長さとした。この値を用いてもとの図形の各格子点の座標値を計算し、入力画像の座標値とからEqs. (3.29)、(3.30)によりa、bを求めた。その結果は

$$a = \begin{bmatrix} 3.572 \\ 0.9690 \\ -5.882 \times 10^{-3} \\ 7.968 \times 10^{-5} \\ -4.288 \times 10^{-5} \\ 3.624 \times 10^{-5} \end{bmatrix} \quad b = \begin{bmatrix} 1.592 \\ 9.305 \times 10^{-3} \\ 0.8485 \\ -4.075 \times 10^{-5} \\ 6.430 \times 10^{-5} \\ 3.624 \times 10^{-5} \end{bmatrix}$$

となり、2次の係数は1次のものに比べて十分小さく、 a_2 、 b_1 はそれぞれ a_1 、 b_2 の1%以下であるから無視できて

$$X = 3.572 + 0.969x, \quad Y = 1.592 + 0.8485y \quad (3.32)$$

を得る。歪の補正はEq. (3.32)の逆変換したものをを用いるが、定数項は画面上の平行移動を表わしているに過ぎないから、最終的な補正関数は

$$x = 1.032X, \quad y = 1.183Y \quad (3.33)$$

となる。

(3) 形状パラメータの算出

2値画像に対する粒子形状パラメータの算出はすべてスーパーミニコン上で行ない、プログラムはFORTRAN77で記述した。その手順はデジタル画像をFORTRANの2次元配列の各要素に水平ラスタ走査に対応した割当を行う。この配列上をラスタ走査し、追跡済みのマークのない境界点を捜し、これが見つかった場合には1本の境界線追跡(8連結)³⁹⁾を行い、境界線座標を記憶する。これを全画面について繰り返し、以下のようなパラメータが求められる。

周囲長 P
 面積 A
 水平及び鉛直方向Ferret径 F_h, F_v
 重心座標 (x_0, y_0)
 等価楕円の長及び短軸方向の回転半径 r_a, r_b
 均斉度 (Anisometry) Q
 充足度 (Bulkiness) B
 展開径 (最大、最小値)
 C A R

フーリエ係数 (R, θ) , (ϕ, ϱ) , (R, S) 法
輪郭線に対するフラクタル次元 d

ここで、均斉度 (Anisometry)、充足度は Medalia⁴⁾ が定義したもので、それぞれ

$$Q = r_B / r_A, \quad B = 4\pi r_A r_B / A \quad (3.34)$$

で与えられる。

周囲長 周囲長は境界点座標からピタゴラスの定理により多角形近似して単純に求められるが、デジタル図形特有の誤差が無視できないため、空閑ら⁴⁰⁾ が用いた境界点座標3点による重心補間により平滑化した後、計算する方法によった。

面積 面積は境界線内部の画素数を計数することで求められる。

展開径の算出 境界線座標の個数は一般には2のべき乗でないため、フーリエ解析との関係から境界点の個数以上で最小となる2のべき乗個数にまで境界点数 N_B を増やし、 $2\pi/N_B$ の整数倍角度に対する座標値を線形近似によって補間した結果より展開径を求めた。

フーリエ係数 (ϕ, ϱ) 法における偏角関数は離散化された境界点、すなわち多角形の頂点 (x_i, y_i) について

$$\phi^*(t) = \sum_{i=1}^k \Delta \theta_i - 2\pi \varrho_k / L \quad (3.35)$$

$$\varrho_k = \sum_{i=1}^k \sqrt{(x_i - x_{i-1})^2 + (y_i - y_{i-1})^2} \quad (3.36)$$

$$\Delta \theta_i = \tan^{-1} \frac{y_{i+1} - y_i}{x_{i+1} - x_i} - \tan^{-1} \frac{y_i - y_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} \quad (3.37)$$

となる。ここで Eq. (3.37) の i 点における $\Delta \theta_i$ の計算に $i+1$ 、 $i-1$ の値を用いると誤差が大きすぎるため、3点重心補間した境界点座標を用い、 i から2ないし3前後の値により求めた。

フラクタル次元 粒子境界線に対するフラクタル次元の算出法には種々の方法が提案されている⁴¹⁻⁴⁵⁾ が、基準スケールとして格子点間隔を取り、Fig. 3.7 に示すようにこの間隔を整数倍毎に拡大して格子線と境界線の交点を結ぶ直線群の長さを周囲長とすれば、両対数紙上で両者の間に直線関係が見られた場合、直線の

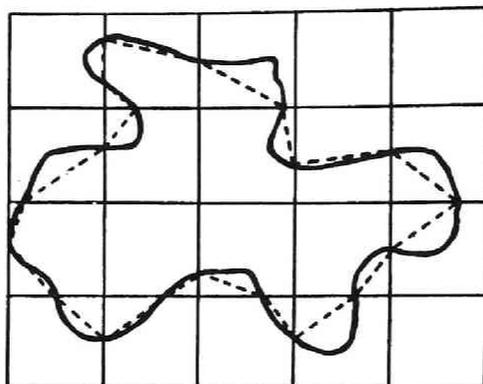


Fig. 3.7 Estimation of the boundary length. Perimeter is the summation of the length of dotted lines.

傾き m よりフラクタル次元 $d=1-m$ と求まる。この方法は境界点座標が既知であるから境界点追跡により容易に周囲長が求められる。実際の計算は粒子の重心点を基準として、境界線と最外接する格子線から格子間隔を1（原画像）からFerret径の1/2程度まで変化させ、始点の影響を排除するため上下、左右に始点をずらして周囲長を求め、その平均値を用いた。なお、境界点座標にはすべて3点重心補間した値を使用した。

(4) 測定精度

ここではアルゴリズムに起因する誤差を基準図形を用いて検討した。パラメータは計算誤差が最も大きい周囲長と、その影響をうけやすいフラクタル次元を選んだ。

周囲長 計算機内部の配列に基準図形として円、楕円、正方形、矩形を発生させ、(3)で述べた周囲長計算アルゴリズム（以下、BF3Cと略記）および谷口らのアルゴリズム⁴⁶⁾（以下、TNと略記）について計算、比較を行なった。格子点配列はフレームメモリの解像度に対応した256x240とし、円、楕円は中心点位置をランダムに変化させ、正方形、矩形は4/3度ずつの回転を加えたものを総計120回測定した。また、各図形とも3種類の大きさについてシミュレーションを実行した。結果をTable 3.1に示す。ここで、平均値には理論値との比を、誤差は変動係数で表示した。

TNアルゴリズムは円の場合、偏差、誤差とも理論値に対し1%以内であるが、形状が円からずれるにしたがって偏差は少ないものの精度は悪化する。一方、BF3Cアルゴリズムでは矩形においても精度は2%以内とよい結果を示すが、Fig. 3.8に示したように対象物の境界点の画素数の変化に対応して偏差（理論値との比）は大きく変動する。なお、楕円、矩形の偏差量はそれぞれ、円、正方形と同じであった。Fig. 3.8より正方形の場合、偏差量を2%以内に抑えるためには境界点の画素数

Table 3.1 Comparison of algorithms for perimeter measurement

Shape	Aspect ratio	Size	Algorithm	
			TN	BF3C
Circle	1	22	0.9986±0.0034	0.9658±0.0000
		50	0.9993±0.0041	0.9887±0.0017
		78	0.9994±0.0030	0.9953±0.0028
Ellipse	2	22	1.0062±0.0062	0.9525±0.0033
		50	1.0054±0.0037	0.9836±0.0000
		78	0.9978±0.0019	0.9921±0.0000
Square	1	20	0.9747±0.0385	0.9219±0.0156
		44	0.9869±0.0389	0.9678±0.0072
		68	0.9906±0.0394	0.9815±0.0053
Rectangle	2	20	0.9689±0.0447	0.8944±0.0212
		44	0.9832±0.0400	0.9545±0.0098
		68	0.9878±0.0395	0.9726±0.0070

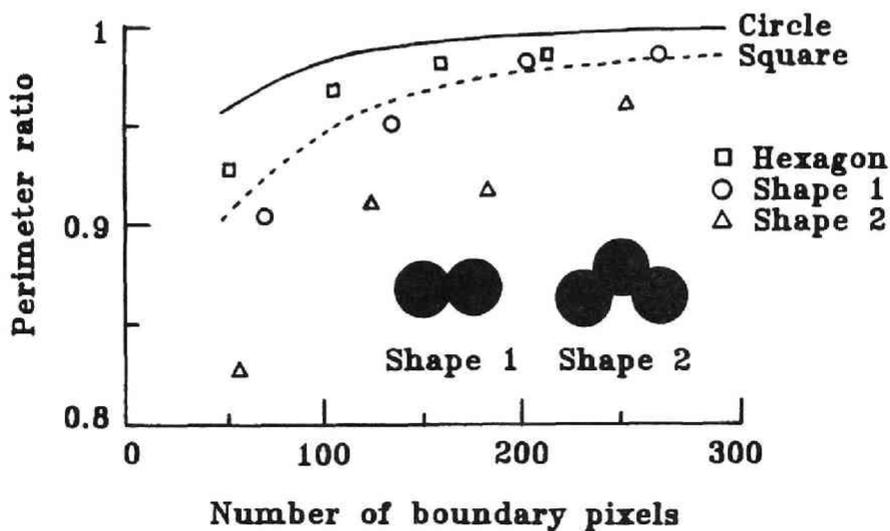


Fig. 3.8 Ratio of theoretical to measured perimeter for various shapes.

が250以上、分割数では約60x60以上必要であることがわかった。一方、基本構成要素を円とするShape1、Shape2の場合、他の図形と較べて偏差が大きいが、その値は構成円の分割数に対応している。従って、凝集粒子等、複雑形状の粒子像に対しては個々の構成要素について十分な精度が得られる分割数が必要である。

フラクタル次元 正三角形を基本とするコッホ曲線をグラフィックターミナル上に描画し、本方法を適用した結果をFig. 3.9に示す。ここで、格子間隔 λ は最大Feret径で正規化した値である。 $\lambda=0.06\sim 0.09$ で直線の傾きが変化しているが、これは自己相似性を満たす限界点に相当する。テストに用いた画像は無限に自己相似性が続くものでなく描画可能な最小正三角形の一辺の長さ以上に対してのみ自己相似性が満足される。限界点以上の値より求めたフラクタル次元は1.26であり、理論値1.2618と非常によく一致した。

画素数40を半径とした円を単粒子とし、2~4個凝集させたデジタル図形に本方法を適用した結果がFig. 3.10である。どの図形もある λ で構造が変化しており、変化点の値はほぼ単粒子の半径に相当し、満足のいく結果が得られた。

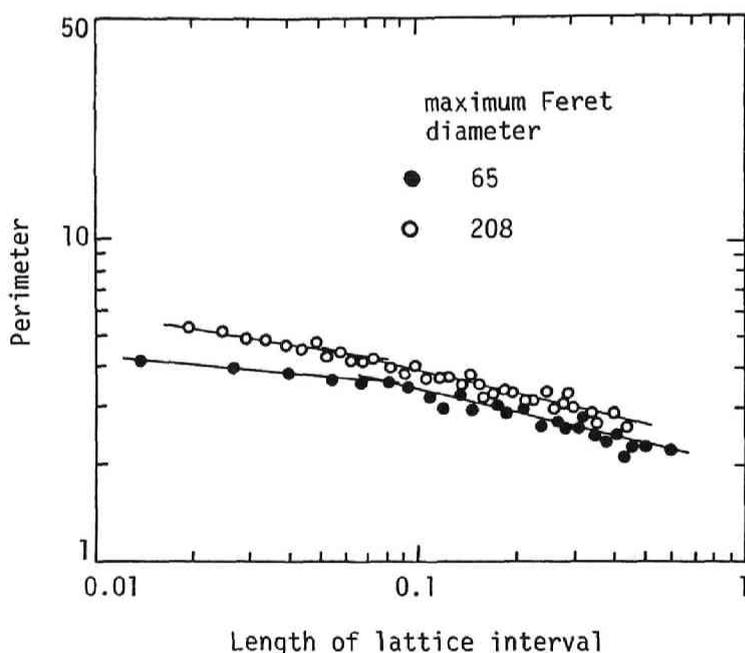


Fig. 3.9 Relationship between perimeter and the lattice interval for the triadic Koch curve. Length is normalized by the maximum Feret diameter.

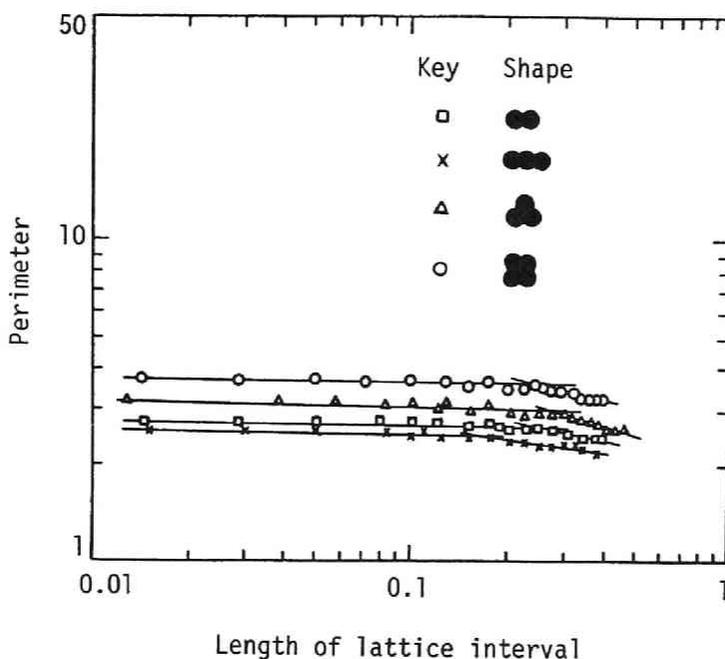


Fig. 3.10 Relationship between perimeter and the lattice interval for the agglomerated circles. Length is normalized by the maximum Feret diameter.

3.4.2 イメージスキャナ入力による方法

(1) 基本形状パラメータの算出

画像処理アルゴリズムとしては並列処理と逐次処理があるが、イメージスキャナからはラスタ走査方式でデータが送られること、データの記憶領域が少なくてすむことから逐次型処理方式を採用した。

顕微鏡写真には多数の粒子像が存在するが、いま、第 i 行目の走査の結果みつけれられた一対の端点 (k 番目の端点の始点 $S_k(i)$ および終点 $E_k(i)$) と、第 $i-1$ 行目の h 番目の端点との間で粒子の輪郭線が 8 連結の意味で連続であるための条件は

$$S_h(i-1) \leq E_k(i) \quad (3.38)$$

$$S_k(i) \leq E_h(i-1) \quad (3.39)$$

であり、このとき各端点の連結性は Fig. 3.11 のような 5 つの状態のうちの一つとして認識される。

(A) 生成 (Creation)

第 i 行目の端点に対し第 $i-1$ 行目に連続な端点を発見できなかった場合で新たなラベルづけを行う。

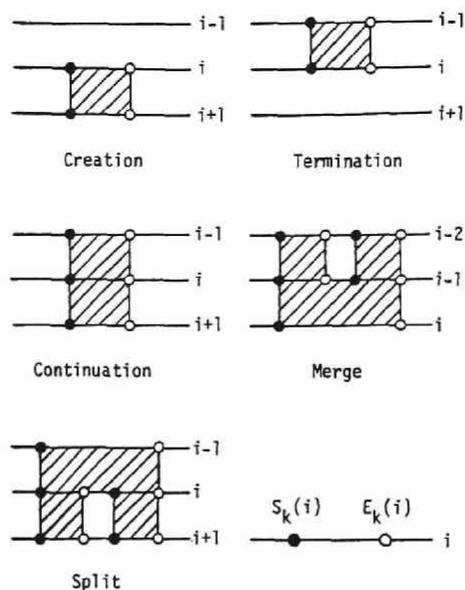


Fig. 3.11 Illustration of the connectivity of particle boundary at the scan line i .

(B) 終結 (Termination)

第 i 行目の端点に対し第 $i+1$ 行目に連続な端点を発見できなかった場合

(C) 連続 (Continuation)

第 i 行の端点に対し第 $i-1$ 行の 1 組だけの端点に対応する場合で第 $i-1$ 行目と同一のラベルづけを行う。

(D) 合一 (Merge)

第 i 行の 1 組の端点に対し第 $i-1$ 行の 2 組以上の端点が連続となる場合を対象となるすべての端点について同一ラベルへの変更を行う。

(E) 分岐 (Split)

第 $i-1$ 行の 1 組の端点に対し第 i 行の 2 組以上の端点が連続となる場合を対象となる第 i 行のすべての端点について第 $i-1$ 行と同一のラベルづけを行う。

上記の認識結果に基づき、基本形状パラメータとして 水平方向 Feret 径、垂直方向 Feret 径、面積、周囲長、1 次モーメント、2 次モーメントを算出する。すなわち

水平方向 Feret 径 : ラベル j を持つ粒子の端点を (jS, jE) とすると

$$F_h = \max(jE - jS) \quad (3.40)$$

垂直方向Ferret径 : (A)および(B)の条件を検知したときのそれぞれの行数
(Y座標)を Y_c , Y_t とすると

$$F_v = \max(Y_t) - \min(Y_c) \quad (3.41)$$

面積 : $A = \sum \{E(i) - S(i)\} \quad (3.42)$

周囲長 : $P = \sum [1 + \{S(i) - S(i-1)\}^2]^{1/2} + \sum [1 + \{E(i) - E(i-1)\}^2]^{1/2} \quad (3.43)$

で求まるが、斜め方向のデジタル化誤差の影響を低減するため谷口ら⁴⁶⁾の方法による修正を行う。すなわち、 $i-1$ 行及び i 行の端点間の連結が斜め方向である場合には画素数を1.26倍する。

1次モーメント :

$$G_x = \sum \{E(i) - S(i)\} y \quad (3.44)$$

$$G_y = \sum [S(i) + \dots + E(i)] \quad (3.45)$$

2次モーメント :

$$I_x = \sum \{E(i) - S(i)\} y^2 \quad (3.46)$$

$$I_y = \sum \{S(i)^2 + \dots + E(i)^2\} \quad (3.47)$$

$$I_{xy} = \sum [\{S(i) + \dots + E(i)\} y] \quad (3.48)$$

これらの基本量から、円面積等価径、円周囲長等価径、重心、回転半径、主軸方向、円形度、均斉度 Q 、充足度 B が計算できる。すなわち、重心座標 (x_0, y_0) は

$$x_0 = G_y/A, \quad y_0 = G_x/A \quad (3.49)$$

主軸方向の慣性モーメント I_A 、 I_B 及び極慣性モーメント I_r は

$$I_A, I_B = \frac{I_x + I_y}{2} \pm \left\{ \left(\frac{I_x + I_y}{2} \right)^2 - I_x I_y + I_{xy}^2 \right\}^{1/2} \quad (3.50)$$

$$I_r = I_A + I_B \quad (3.51)$$

で与えられ、回転半径 r_A 、 r_B 、 r_0 は

$$r_A = \sqrt{I_A/A}, \quad r_B = \sqrt{I_B/A}, \quad r_G = \sqrt{I_r/A} \quad (3.52)$$

で求まる。また、円形度はEq. (3.5)、Q、BはEq. (3.34)より計算できる。さらに主軸角度 θ は

$$\tan(2\theta) = -2I_{xy}/(I_x - I_y) \quad (3.53)$$

で与えられる。なお、Merge、Splitの場合には基本量の補正を行う。粒子の個数はCreationの総数と、異なるラベルを持つ粒子境界がMergeした総数の差である。

(2) フラクタル次元の算出

いま粒子の境界線を長さ λ_n のスケールで計測し、 n 回測定回数を要したとすると境界線の長さ L_n は

$$L_n = \lambda_n \cdot n \quad (3.54)$$

となるが、 λ_n を色々変化させて境界線の長さを計測した結果、直線においては L_n と λ_n の間に線形関係が成立するが海岸線のように複雑な境界ではスケールを縮めていくと微細構造が明確にされることにより境界線の長さは増加し、 α を定数、 β を負の値として

$$L_n = \alpha \lambda_n^\beta \quad (3.55)$$

なる関係が成立すると、Eq. (3.54)=Eq. (3.55)より

$$n = \alpha \lambda_n^{-(1-\beta)} = \alpha \lambda_n^{-d} \quad (3.56)$$

となり両対数紙上に n と λ_n をプロットすればその傾きからフラクタル次元

$$d = 1 - \beta \quad (3.57)$$

が求められる。

実際の計算法は(1)で述べた逐次法とは異なり粒子画像をマイコンのVRAM(解像度 640x400)に一度記憶させた後、輪郭線の抽出を行う。輪郭線の抽出は、あるラインにおける画像データと上下のライン画像との論理演算、および端点検索から求まる。次にスケール変換の基本量として近似的にグリッドの長さ λ を取りこれを変化させて Fig. 3.12に示したように粒子の境界線と X,Y 軸との交点の数 N を計数し、これとグリッドの長さとの関係を両対数紙上にプロットすれば直線の傾きの絶対値がフラクタル次元 d となる。ただし計数にあたっては、ある格子間隔内で境界線が二度以上交差する場合は N を 1 に修正する必要がある。

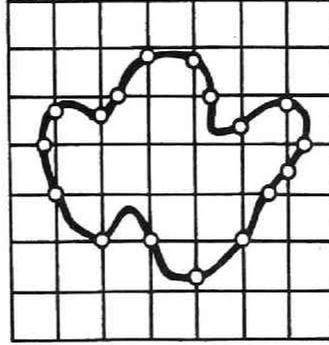


Fig. 3.12 Counting the points of intersection of particle boundary and grid lines.

Fig. 3.12は粒子の境界線すなわち測度を1次元としたとらえ方であるが、網状の凝集粒子のように空隙が存在する様な場合、空隙率の尺度、すなわち2次元測度によりフラクタル次元を求めるには原点を粒子の重心にとりグリッドを正方形に代えて一辺の長さを変化させその中に含まれる粒子の画素数を計数すればよい⁴⁷⁾。

(3) オープニング法

いま本システムについて考えると画素点の配列は正方格子形式であるから正方格子上の二値画像に対して8連結の意味で $n/2$ 回の収縮、膨張処理を施せばサイズ n のオープニング処理とみなせ、二値画像の全画素数を $P(n)$ とすると $D(n)=P(n-1)-P(n)$ はサイズが n である全粒子の画素数と考えられ n と $D(n)$ の分布から2次元図形を粒子分布として表現できる。たとえば単一の構造要素からなる図形(今の場合、正方形)の $D(n)$ 分布はその一辺に相当する n のところだけにピークをもつデルタ関数となるが、鎖状凝集体のようにいくつもの大きさの要素が結合した場合にはある分布を持つ。

実際の処理はフラクタル次元の場合と同様に画像データを一度マイコンのVRAMに記憶させた後、収縮、膨張フィルターをそれぞれ n 回作用させ画素数を計数する。

(4) 凝集粒子からの単粒子分離法

球形微粒子が多数凝集したエアロゾル粒子の2次元画像からもとの単粒子を推定する方法としては(3)で述べた収縮、膨張処理によって重なり度が軽微であれば分離できる。ところがかなり強く重なりあった場合には分離不可能であり、反復演算法⁴⁸⁾や平均化操作を用いた閉曲線図形の特徴抽出と階層的分割法⁴⁹⁾の適用⁵⁰⁾が試みられ良い結果を得ている。これらの方法を本システムに適用するには演算処理をすべてマイコンのソフトウェアに依存することになり処理能力上問題があるため新たな検討を行った。

単粒子が円形とみなせるような場合には円の中心座標と半径を求めればよいが

そのためには凝集体から円弧の一部を抽出する必要がある。そこで2次元画像の輪郭線を求めて境界線追跡を行い、偏角が負の点を境に円のパラメータ算出のための候補点を選び出す。ここでデジタル誤差の影響を低減するために膨張、収縮処理を一度施し、境界点座標は三点重心補間による平滑化を行う。次に円の中心座標、半径の3つのパラメータを非線形最小二乗法によって推定する。なおパラメータの初期値は、各候補点のうちの最初、中間、最後の番号を有する点から形成される2弦の垂直二等分線の交点を中心とし、中心と中間番号点との距離を半径として求めた。

以上の操作によって得られたパラメータ群は同一円であるにもかかわらず異なるものとして認識される場合が存在する。このため各円の中心間距離 Δr の大小に応じた距離関数Pを

$$P = 1 - \Delta r / d_{th} \quad (\Delta r \leq d_{th}) \quad (3.58)$$

$$P = 0 \quad (\Delta r > d_{th}) \quad (3.59)$$

のように定義し、Pの組のうちで判別分析法³⁷⁾によって閾値を求め同一円弧か否かを判定し、同一であれば境界点の組を再編成してパラメータを再計算する。ここで d_{th} は10に設定した。また、大円の中に小円が含まれるような場合には別に判定を加えてパラメータの再編成を行う。

なお、プログラムはイメージスキャナとの入出力やV R A M制御等、高速性を要するところはアセンブリ言語、その他はすべてC言語で記述しモジュール化した。

(5) 基準図形に対する測定結果

基本形状パラメータ (1)で述べた方法による測定精度はアルゴリズム自体に起因する誤差と、写真の鮮明度やイメージスキャナの機器特性による二値化誤差に依存する。アルゴリズムに関する検討は空閑⁴⁰⁾や3.4.1で述べたように計算機的に発生させたモデル図形を用いて行なわれており、最も算出誤差が大きいものは周囲長であることが報告されている。イメージスキャナの二値化レベルは16段階に変化可能なだけであるため写真の鮮明度は高いものが要求され、以下では光源、電気回路の揺らぎ等によると考えられる誤差について検討した。

Fig. 3.13に示すような基準図形を作図しこれをイメージスキャナに読み込ませて形状パラメータを計算した。図形の大きさは4ないし5段階に変化させ、20回の平均を求めた。なお円以外の図形については適当に回転させたものを入力した。Tables 3.2, 3に真値との比および変動係数を示したが、周囲長および面積はそれぞれ円周囲長等価径、円面積等価径で代表させ、Tables 3.2, 3のサイズは円については直径、正方形と正三角形は一辺、同径2粒体と3粒体の場合はそれを構成する素円の直径、異径2粒体では小円の直径(大円は小円の2倍の大きさに設定)に相当する画素数である。

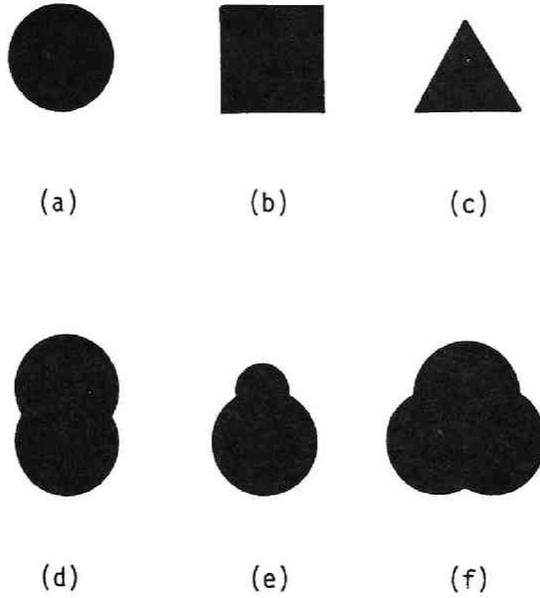


Fig. 3.13 Standard figures for evaluating measurement accuracy. (a)circle, (b)square, (c)equilateral triangle, (d)doublet (same size), (e)doublet (different size), (f)triplet.

Table 3.2 Mean ratio of measured to theoretical shape parameters and coefficients of variation for three standard figures

Figure	Size	Area	Perimeter	Radius of gyration
Circle	11	1.05±0.030	1.04±0.027	1.05±0.028
	20	1.01±0.012	1.01±0.015	1.01±0.012
	38	1.01±0.0061	1.01±0.0080	1.01±0.0059
	73	1.01±0.0046	1.01±0.0066	1.01±0.0045
	127	1.00±0.0023	1.00±0.0032	1.00±0.0020
Square	10	1.02±0.019	1.03±0.026	1.03±0.018
	19	1.01±0.011	0.98±0.027	1.01±0.012
	37	1.00±0.0055	0.98±0.031	1.00±0.0054
	72	1.01±0.0053	1.00±0.025	1.01±0.0052
Triangle	128	1.01±0.0037	0.99±0.035	1.01±0.0033
	11	1.09±0.020	0.95±0.023	1.06±0.021
	19	1.07±0.017	0.99±0.020	1.06±0.016
	38	1.02±0.0068	0.98±0.0096	1.02±0.0068
	72	1.01±0.0072	1.01±0.0069	1.03±0.0069
	130	1.01±0.0045	1.00±0.0051	1.01±0.0041

Table 3.3 Mean ratio of measured to theoretical shape parameters and coefficient of variation for simple agglomerate models

Figure	Size	Area	Perimeter
Doublet (same size)	10	1.02±0.020	0.98±0.026
	19	1.01±0.0082	1.00±0.010
	37	1.01±0.011	1.01±0.019
	72	1.01±0.0019	1.01±0.0064
Doublet (different size)	8	1.02±0.015	0.99±0.026
	15	1.02±0.0139	1.00±0.019
	29	1.01±0.0046	1.01±0.0070
	57	1.01±0.0042	1.01±0.0058
Triplet	10	1.02±0.017	0.99±0.018
	19	1.01±0.012	0.99±0.015
	37	1.01±0.0054	1.00±0.0080
	73	1.01±0.0028	1.01±0.0043

Table 3.2より一般に図形のサイズが増すと真値との差、変動係数ともに減少する傾向がみられ、画素数が70以上では正三角形の回転半径を除いて真値との差は1%以下となり変動係数もかなり安定する。一方、画素数が20以下になると誤差が増大し特に正三角形では図形を回転させたことによる斜め方向のデジタル誤差の影響が顕著に現われ、画素数10では面積に対する相対誤差は10%近くにも及ぶ。ただ、実際の粒子ではそのような形状の粒子は少ないため画素数20程度での真値に対する相対誤差は高々5%程度と推定される。

凝集粒子のように、円がいくつか重なりあった場合を想定して検討した結果がTable 3.3であり、一般に周囲長よりも面積に対する理論値との誤差が大きい。素円が同径の場合、画素数が10程度では理論値との相対誤差は素円の画素数に対応するものよりは小さく画素数が増すと同程度になる。これは作図上の誤差が無視できないものの素円同士の融合が比較的大きいために見かけ上、より大きな円として取り扱えることを示している。一方、異径2粒子における相対誤差はほとんど大円からのものとみなしてよいことがわかる。

フラクタル次元 基準図形を作図しイメージスキャナから入力させて境界線に対するフラクタル次元を求めた。Fig. 3.14にその計算結果の一例を示したが、横軸は格子間隔を水平方向フェレー径で正規化した。ここで円、コッホ曲線に対する理論値はそれぞれ 1、1.2618であり、(c)の粒子に対するKayeの方法による測定値は1.11であってこれらと比較すると良い結果を得ていることがわかる。また、

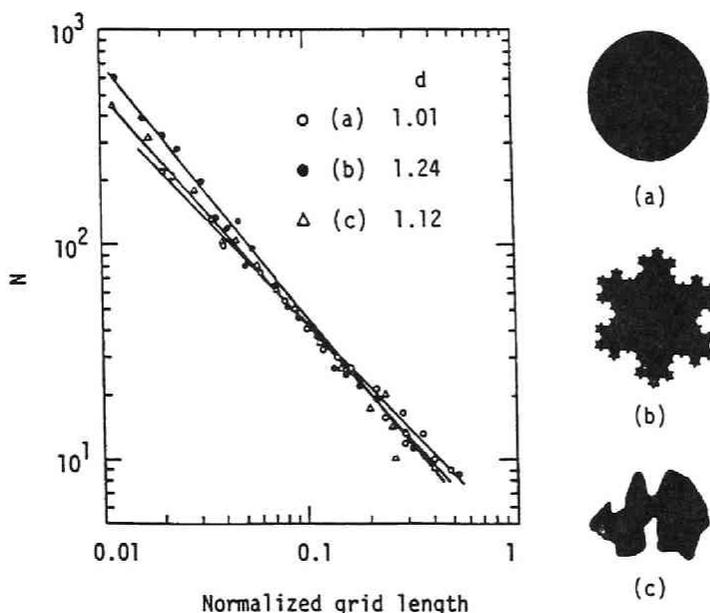


Fig. 3.14 Plot of the normalized grid length by horizontal Feret diameter vs. N for standard figures; (a)circle, (b)triadic Koch curve, (c)test powder¹⁷⁾.

Kayeの用いた他の粉体粒子像との比較でも最大2%の範囲内で一致した。

コッホ曲線は理論的には無限に自己相似性が続くものであるが、実際の作図あるいはコンピュータの画面分解能の制約から下限が存在する。従ってフラクタル次元は下限値以上で定義されそれ以下ではフラクタル次元は1となる。また図形自体有限の大きさを持つためフラクタル次元はあくまで上下限の範囲内のものがあることに注意する必要がある。

オープニング法 円、正方形、アスペクト比が2の長方形に対するオープニング処理の結果をFig. 3.15に示す。横軸はオープニングのサイズを、図形の面積と等価な正方形の一辺の長さ(面積の平方根)で正規化した値であり、縦軸 $D(\lambda)$ は図形面積に対する比率、 $n(\lambda)$ はサイズ λ の正方形の個数に相当し、 $n(\lambda)=D(\lambda)/\lambda^2$ (ただし、 $D(\lambda)$ は図形面積で正規化しない値)である。Fig. 3.15の平滑化処理を行なった場合と未処理の正方形(図中には表現出来ないノイズを含む)に対する結果を比較すると後者の場合には最小サイズにおける個数分布のピークが出現しており、デジタル化における雑音の影響を低減するために平滑化が有効であることがわかる。

オープニング処理の結果、ピーク出現位置は正方形ではその一辺の λ に対応するところ($\lambda=1$)、長方形では短辺に相当するサイズが大部分であり、個数分布に

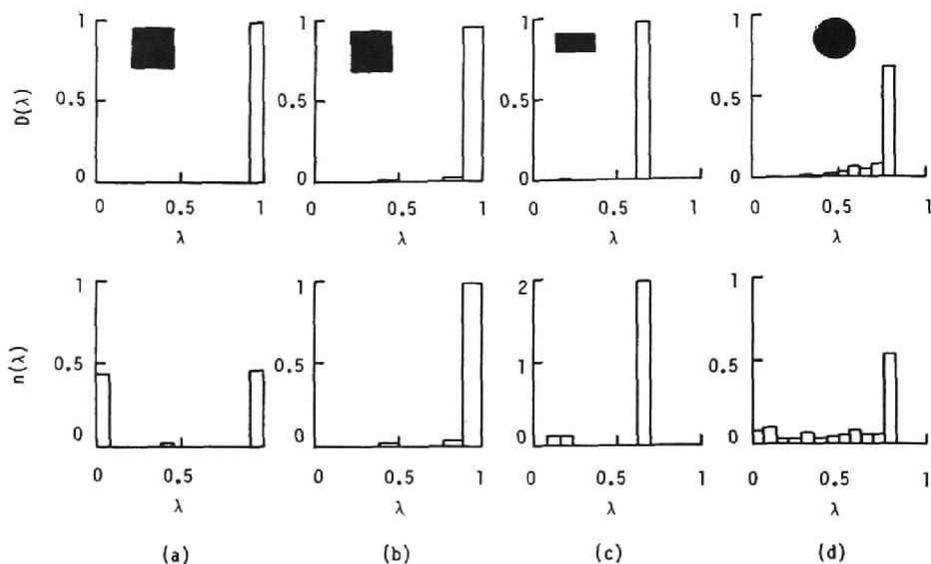


Fig. 3.15 Area and number distributions of openings for standard figures.
 (a)square (not smoothed), (b)square (after smoothing), (c)rectangle, (d)circle.

関しても定義と良い一致をみている。円の場合、最大サイズは円に内接する正方形に対するものであり、残りの部分を埋めるように正方形分布が決定されるためにFig. 3.15にみられるようにピーク位置からサイズの小さな側へ若干の広がりを持つ。

オープニング法が2次元図形を構成要素に分割する有効性を検討するためにコッホ島、凝集体の模擬図形、Kayeがフラクタル次元の計算に用いたテスト粉体にオープニング法を適用した。Fig. 3.16よりコッホ島は中央部の大きな正方形の周りにいくつもの小さな正方形が融合しており、サイズが小さくなるほど数が急激に増加する。一方、Fig. 3.16の凝集体の処理結果ではその構成要素にほぼ分割されていることがわかるが、融合度が強い場合には融合部の大円に相当する所にもピークが出現する。Fig. 3.17のテスト粉体に対する結果も形状に応じてうまく構成要素に分割できていることがわかる。

オープニング処理による形状の定量的評価としてサイズ λ の面積荷重平均を考えるとこれは正方形を基準図形とした正方形度とでも言うべき比較尺度と考えられ、Fig. 3.18に示すようにコッホ島を除いて通常良く用いられる円形度とよい対応を見る。ここで、新たに図形の構成要素に関する尺度として個数分布の総数 N とピーク値 n_p との比

$$\rho = N/n_p \quad (3.60)$$

を考えると、総個数 N とあわせてTable 3.4に示すように構成要素数の大小を表現

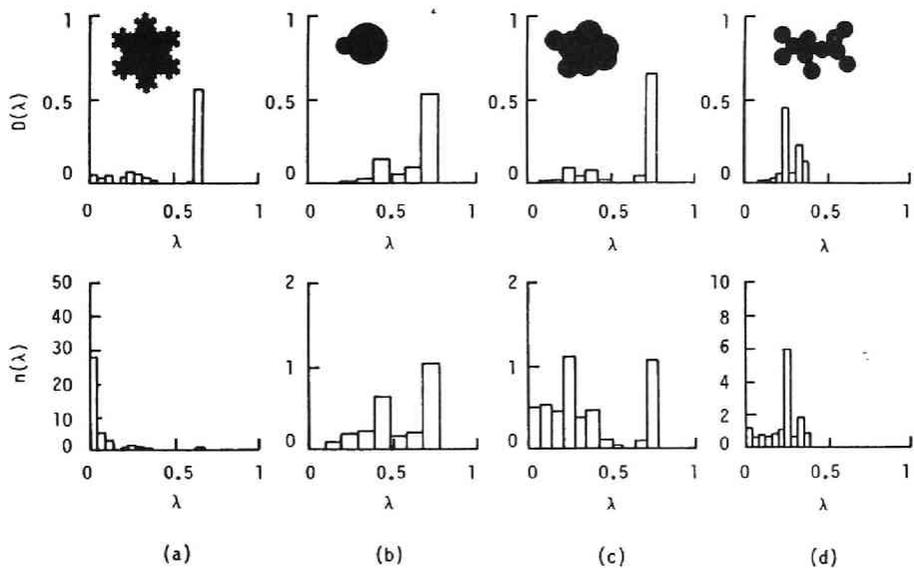


Fig. 3.16 Area and number distributions of openings for triadic Koch island and three aggregates.

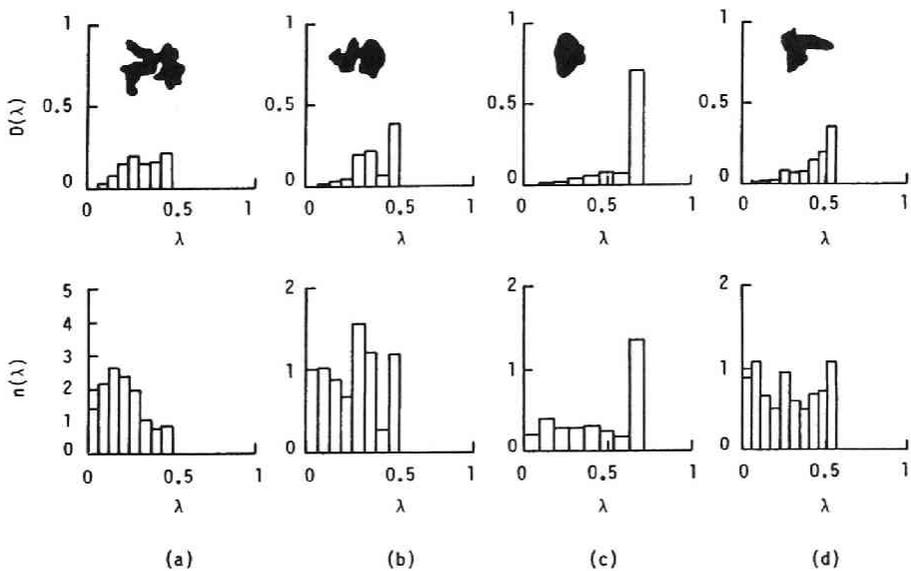


Fig. 3.17 Area and number distributions of openings for test powders¹⁷⁾.

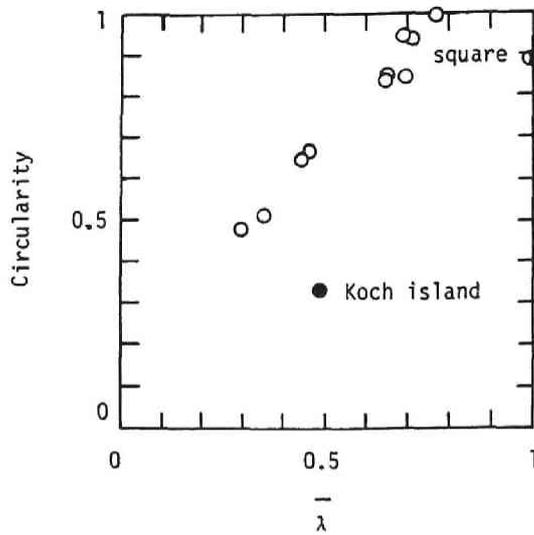


Fig. 3.18 Relationship between circularity and area weighted average of opening size.

Table 3.4 Index of structuring element number and total element number for various figures

Figure	Fig. No.	ρ	$N=En$
Square	3.15 (b)	1.07	1.11
Rectangle	3.15 (c)	1.16	2.32
Circle	3.15 (d)	2.04	2.19
Triadic Koch island	3.16 (a)	1.46	38.9
Aggregate	3.16 (b)	2.44	2.57
Aggregate	3.16 (c)	4.23	4.59
Aggregate	3.16 (d)	2.42	14.6
Powder	3.17 (a)	5.08	13.2
Powder	3.17 (b)	5.03	7.98
Powder	3.17 (c)	2.46	3.33
Powder	3.17 (d)	7.11	7.78

できる。たとえばFig. 3.16で(c)と(d)の凝集体を比べるとフラクタル次元は後者の方が、 ρ は前者の方が大きく(c)の図形が(d)よりも種々の構成要素を含んでいることがわかる。また、(d)の図形の方がNが大きいことは多数の同一サイズの要素から成ることを示す。

凝集粒子からの単粒子分離 オープニング法によっても単粒子の大きさと個数が推定可能であるが、融合度が強い場合には融合部の大円まで抽出するため有効ではない。そこで既に述べた方法に従って模擬凝集体から構成円を推定した結果をFig. 3.19に示す。Fig. 3.19は凝集体の輪郭線と抽出された構成円である。どの場合もかなりよく推定が行なわれており半径の推定誤差は2%以内であった。ただ、入力条件によってはデジタル化誤差の影響をうけて同一円周上の異なった円弧から推定されたそれぞれの円が相異なる場合も存在し、判別分析における閾値を対話的に変化させる必要があった。

次に、第5章で述べる電気炉より発生させた鉛凝集エアロゾル粒子は球形の単粒子が凝集した鎖状形態を呈することから本分離法の適用を試みた。分離された単粒子の粒度分布はFig. 3.20にみられるように幾何平均径 $0.205\mu\text{m}$ 、幾何標準偏差1.46の対数正規分布をなす。一方、ノギスによって約500個の単粒子径を測定した結果は幾何平均径 $0.195\mu\text{m}$ 、幾何標準偏差1.41となり分離法よりも大粒径側の占める割合が減少している。これはFig. 3.21に示すように候補点となる円弧の画素数が少ないあるいは曲率変化が微小な画像に対しては、パラメータの推定が困難であったり実際の円よりも半径が大きくなる。その結果、円弧再編成のための判別分析が十分に機能しなかったことによる。したがって、分離の不十分な粒子に対してはイメージスキャナの分解能の拡大や手動による大円の除去が必要となる。

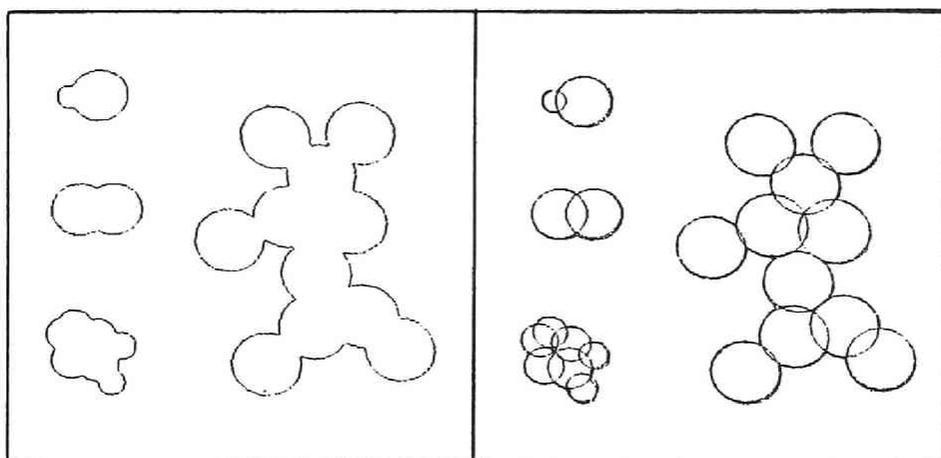


Fig. 3.19 Outlines of agglomerate models (left) and estimated primary circles (right).

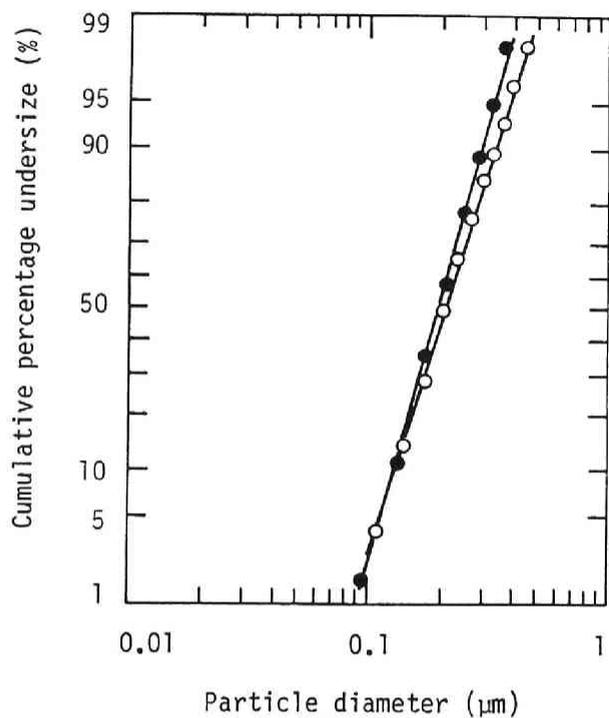


Fig. 3.20 Cumulative size distributions of primary particles; separation method in this study (O), visual method (●). Material: Pb, temperature of electric furnace: 1050°C, N_2 flow rate: 1ℓ/min.

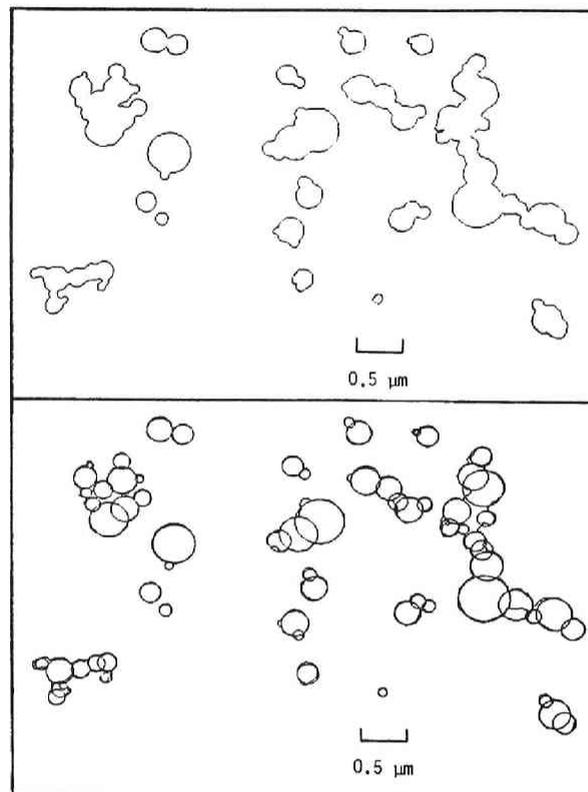


Fig. 3.21 Outlines of Pb fume generated from electric furnace (upper) and estimated primary particles (lower). Experimental condition is the same as in Fig. 3.20.

3. 5 要約

粒子形状解析を行なうためにテレビカメラ及びイメージスキャナを画像入力とし、入出力制御、演算部に主としてマイクロコンピュータを用いた画像解析システムのハードウェアの概要を示し、形状解析のアルゴリズム、本システムへの移植上の修正、並びに新たに開発した手法について精度等を含めた検討を行なった。

テレビカメラを入力とするシステムは、光学顕微鏡からの粒子画像解析を目的とし、スーパーミニコンピュータへのシリアルデータ転送による時間上の問題はあるが画質の改善、高度演算処理が可能である。また、計算機内部に発生させた基準図形による周囲長測定アルゴリズム精度の検討から、正確度は対象物の境界点の画素数に大きく依存しており、正方形を基準図形とした場合、回転による斜め方向のデジタル誤差による理論値との差を2%以内に押さえるためには境界点画素数が250以上必要であることがわかった。また、凝集体のように複数の基本図形から構成されている場合の精度は、個々の要素の精度に規定される。

イメージスキャナとマイクロコンピュータを用いたシステムは、粒子顕微鏡写真から形状解析を行なうことを目的としており比較的安価にシステムを構成出来る。多数の粒子を含む写真からの基本形状パラメータを算出するため、粒子境界の連結性分類と従来の形状パラメータ算出アルゴリズムの組合せによる逐次的処理システムを開発し、その精度は代表径の画素数が40以上あれば2%程度の誤差で測定できた。また、本システムに対応した単一粒子に対するフラクタルおよびオープニング解析法、球形単粒子からなる凝集粒子からの単粒子分離法を新たに開発し、オープニング解析において提案した粒子形状の構成要素数の大小の尺度に関する指数によって形状把握ができることを示した。

参考文献

- 1) 粉体工学会 (編) : "粉体工学用語辞典", 日刊工業新聞社 (1981).
- 2) 山口賢治: セラミックス, **19**, 962 (1984).
- 3) B. H. Kaye: in "Direct Characterization of Fineparticles", John Wiley & Sons, p. 338 (1981).
- 4) A. I. Medalia: J. Colloid Interf. Sci., **24**, 393 (1967).
- 5) J. K. Beddow: in "Advanced Particulate Morphology" (ed. J. K. Beddow and T. P. Meloy), CRC Press, p. 1 (1980).
- 6) D. W. Luerkens, J. K. Beddow and A. F. Vetter: in "Particle Characterization in Technology Vol. II Morphological Analysis" (ed. J. K. Beddow), CRC Press, p. 1 (1984).
- 7) T. P. Meloy: Powder Technol., **17**, 27 (1977).
- 8) 山口賢治, 遠藤茂寿, 古閑二郎, 岡本幸道: 理化学研究所報告, **55**, 1 (1979).

- 9) S. T. Fong, J. K. Beddow and A. F. Vetter: Powder Technol., 22, 17 (1979).
- 10) 古閑二郎, 遠藤茂寿, 遠藤展, 山口賢治: 理化学研究所報告, 56, 43 (1980).
- 11) D. W. Luerkens, J. K. Beddow and A. F. Vetter: Powder Technol., 31, 217 (1982).
- 12) K. Gotoh and J. L. Finney: *ibid.*, 12, 125 (1975).
- 13) D. W. Luerkens: Part. Charact., 4, 118 (1987).
- 14) B. B. Mandelbrot: "Fractals: Form, Chance and Dimension", W. H. Freeman & Co. (1977).
- 15) B. B. Mandelbrot: "The Fractal Geometry of Nature", W. H. Freeman & Co. (1982).
- 16) 高安秀樹: "フラクタル", 朝倉書店 (1986).
- 17) B. H. Kaye: Powder Technol., 21, 1 (1978).
- 18) J. D. Orford and W. B. Whalley: Sedimentology, 30, 655 (1983).
- 19) B. H. Kaye, J. E. Leblanc and P. Abbot: Part. Charact., 2, 56 (1985).
- 20) B. H. Kaye and G. G. Clark: *ibid.*, 2, 143 (1985).
- 21) B. H. Kaye: *ibid.*, 1, 14 (1984).
- 22) N. N. Clark, H. Diamond, G. Gelles, B. Bocoumand and T. P. Meloy: *ibid.*, 4, 38 (1987).
- 23) P. Hurter and N. N. Clark: *ibid.*, 4, 101 (1987).
- 24) N. N. Clark: Powder Technol., 51, 243 (1987).
- 25) G. Matheron: "Random Sets and Integral Geometry", John Wiley & Sons (1975).
- 26) Serra, J.: "Image Analysis and Mathematical Morphology", Academic Press (1982).
- 27) Serra, J. (ed.): "Image Analysis and Mathematical Morphology Volume 2: Theoretical Advances", Academic Press (1988).
- 28) 土門正治: 形の科学会第5回シンポジウム予稿集, p.12 (1986).
- 29) R. Davies: Powder Technol., 12, 111 (1975).
- 30) J. K. Beddow, G. C. Philip and A. F. Vetter: *ibid.*, 18, 19 (1977).
- 31) J. Tsubaki and G. Jimbo: *ibid.*, 22, 161 (1979).
- 32) 遠藤茂寿, 古閑二郎, 遠藤展, 山口賢治: 理化学研究所報告, 56, 70 (1980).
- 33) 遠藤茂寿, 古閑二郎, 空閑二郎, 山口賢治: 化学工学論文集, 8, 476 (1982).
- 34) J. C. Bezdek: in Ref. 5), p. 121
- 35) V. Trimbrell: Nature, 170, 318 (1952).
- 36) 久保文雄, 坂上勝彦, 田村秀行: 情報処理学会研究会資料, CV43-3 (1986).
- 37) N. Otsu: IEEE Trans. Syst., Man, Cybern., SMC-9, 62 (1979).
- 38) 工業技術院 (監修): SPIDER USER'S MANUAL, 協同システム開発欄 (1982).

- 39) 田村秀行 (監修) : "コンピュータ画像処理入門", 総研出版 (1985).
- 40) 空閑良寿, 遠藤茂寿, 古閑二郎, 山口賢治: 粉体工学会誌, 19, 171 (1982).
- 41) A. G. Flook: Powder Technol., 21, 295 (1978).
- 42) H. Schwarz and H. E. Exner: *ibid*, 27, 207 (1980).
- 43) M. D. Normand and M. Peleg: *ibid*, 45, 271 (1986).
- 44) N. N. Clark: *ibid*, 46, 45 (1986).
- 45) B. H. Kaye, G. G. Clark, J. E. Leblanc and R. A. Trottier: *ibid*, 4, 63 (1987).
- 46) 谷口慶治, 仲野豊: 電子通信学会論文誌, D58, 651 (1975).
- 47) S. R. Forrest and T. A. Witten, Jr.: J. Phys. A: Math. Gen., 12, L109 (1979).
- 48) 坂上勝彦, 高木幹雄: 情報処理学会研究会資料, CV6-3 (1980).
- 49) 松山隆司, 米沢比呂士, 東圭三: *ibid*, CV36-4 (1985).
- 50) 木村淳, 田辺寛一郎, 山本隆一, 荒井友之: 粉体工学会誌, 22, 820 (1985).

4. General Dynamic Equationによる エアロゾル粒子性状 変化の計算

4. 1 概説

エアロゾル粒子の挙動は、粒子自身の物理、化学的性状、媒質気体の物理、化学的性状や流体条件、エアロゾル空間の境界条件に支配される。この中で粒子性状は最も支配的な因子であり、特に大きさ、形状、化学組成、濃度を含む性状変化のモデル化と解析は、大気エアロゾル粒子や密閉容器内における放射性エアロゾルの挙動、雲の生成を始めとして種々の分野で重要課題となっている。エアロゾル粒子の物理化学的性状変化は、粒子間の凝集、粒子へのガスの凝縮による成長、ガスからの粒子生成、粒子内反応、境界面への沈着等、多様なメカニズムから成るが、一般にはGDE (General Dynamic Equation) ¹⁾ と呼ばれるポピュレーションバランスの式で表現される。この式は特殊な条件を除いては解析解は求められず、数値解法によるシミュレーションが行なわれているものの、いくつかの問題点が残されている。

本章では、まずGDEによる粒子性状変化のモデル化とシミュレーション手法について従来の研究を概観し、モデルの得失、問題点を示した後、単成分及び多成分系に対するモデル化と計算法、精度、適用例を提示する。対象とする系はエアロゾル粒子の基本的挙動やチャンバー実験の解析手段としての実験室的システムであり、空間一様性を仮定し常に球形が保存されるエアロゾル粒子を取り扱う。なお、形状の影響については第6章で触れる。

4. 2 GDEによるエアロゾル性状変化シミュレーション研究の概観

4.2.1 エアロゾル粒子の性状関数とGDE

空間内の地点 $r(x, y, z)$ 、時間 t において $m = (m_1, m_2, \dots, m_k)$ なる k 種の成分からなる粒子の質量を M とした時、一般的な性状関数を $f(m, M, r, t)$ と表わす。ここで

$$\sum_{i=1}^k m_i = M \quad (4.1)$$

の関係が成立する。 f が個数基準で表現されているならば、粒子中の i 成分の質量が $m_i \sim m_i + dm_i$ 、全質量が $M \sim M + dM$ であるような粒子の個数 dN は

$$dN = f(m, M, r, t) dm_1 dm_2 \cdots dm_{k-1} dM \quad (4.2)$$

で表わされる。

エアロゾル粒子の性状変化機構として①輸送・拡散、②新粒子生成、③化学反応、蒸発、凝縮、④凝集、⑤除去、⑥発生源からの付加を考慮した $f(m, M, r, t)$ の時間的变化は

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} &= -\mathbf{u} \cdot \nabla f + \nabla \cdot \epsilon \nabla f && \text{(輸送・拡散)} \\ &+ F(m, M, r, t) && \text{(新粒子生成)} \\ &+ \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{drift (growth)}} && \text{(化学反応、蒸発、凝縮)} \\ &+ \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coagulation}} && \text{(凝集)} \\ &- \nabla \cdot \mathbf{v}_p f && \text{(除去)} \\ &+ S(m, M, r, t) && \text{(発生源からの付加)} \end{aligned} \quad (4.3)$$

と記述される²⁾。ここで、 \mathbf{u} 、 ϵ 、 \mathbf{v}_p はそれぞれ流速、拡散係数、粒子の移動速度を表わす。Eq. (4.3)はGeneral Dynamic Equationと呼ばれるもので、通常よく用いられる粒度分布関数は空間的に一様な系における単一成分に対するもので、 M の代わりに体積 v を用いて

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(v, t)}{\partial t} &= \frac{1}{2} \int_0^v K(v-u, u) f(v-u, t) f(u, t) du \\ &- f(v, t) \int_0^\infty K(v, u) f(u, t) du \\ &- \frac{\partial}{\partial v} [\phi(v) f(v, t)] + \frac{\partial^2}{\partial v^2} [\alpha(v) f(v, t)] \\ &+ \mathbf{v}_p \cdot \nabla f(v, t) + S[f(v, t)] \end{aligned}$$

$$+ D(v) \nabla^2 f(v, t) \quad (4.4)$$

となる。ここで、 $K(u, v)$ は体積 u と v の粒子間の凝集関数で、右辺第1、第2項はそれぞれ凝集による生成と消滅を表わす。第3、4項は凝縮項であり、 $\psi(v)$ は統計的な凝縮速度係数、 $\alpha(v)$ は f の分散やさらに高次のモーメントの変化に関係した係数である。第5項は重力沈降などの移動速度による速度輸送項、第6項は粒子生成、第7項は粒子拡散項であり、 $D(v)$ は粒子の拡散係数である。

Eq. (4.4)は粒子径が連続変数であると仮定しているが、エアロゾル粒子相互間に凝集だけが起きているような場合、対象系の最小粒径を基本単位とした離散型方程式を立てることができる。この式は v を独立変数とすれば厳密性を有するが、粒度分布が広範囲に及ぶと連立微分方程式の元の数が増大し実用性に欠ける。Gelbardら³⁾は単量体を基本単位として k 個の単量体より成るクラスターまでは離散型で、それ以上は連続型で定式化を試みている。ここで、 k の値はガス-粒子転換プロセスが起きているような場合には、核生成粒子と見なせる臨界径、あるいは計測機器の検出下限と考えられる。

4.2.2 GDEのシミュレーション手法

Eq. (4.4)で表わされるような偏微積分方程式の解析解を求めることは特殊な場合を除いて困難であり、一般には数値解が主体となる。以下では単成分及び多成分系における、解析解と近似解についての従来の研究概要を最初に簡単に述べた後、数値解に関する研究の状況を示す。

(1) 単成分系

解析解 Eq. (4.4)の右辺各項や初期分布が特殊な関数形の場合のみ解析解が求められているが、特に凝集項だけを含む場合には従来から多くの関心が持たれ、Drake⁴⁾による詳細なレビューがある。例えば、A、B、Cを定数としたとき

$$K(u, v) = A \text{ or } B(u+v) \text{ or } Cuv \quad (4.5)$$

の場合には解析解が存在し、初期分布が単分散、指数またはガンマ分布の場合には多項式の形で表現できる⁵⁾。Mulhollandら⁶⁾は、凝集確率が一定で初期分布がbroad(体積に定数項を付加したもののべき乗で表わされ、ある次数のモーメントが存在しない場合)な場合の解析解を求めている。その他、凝集を確率過程としてとらえFokker-Planckの式を誘導して解析解を求める方法もある^{7, 8)}。

凝集と凝縮を同時に考慮した解はSrivastavaら⁹⁾、Ramabhadranら¹⁰⁾によって与えられているが、凝集関数がEq. (4.5)の形や凝縮速度が一定または体積に比例するような単純な場合に限られている。この2項にさらに粒子生成と除去の項を加えた場合の解析解はBrock¹¹⁾、Petersonら¹²⁾がやはり簡単な関数形についてだけ誘導している。Gelbardら¹³⁾はEq. (4.4)の独立変数に粒子半径 r を用い、粒子生

成項として気相拡散、表面反応、体積反応がそれぞれ支配的な場合と、任意の関数形からなる生成項、 $S(r, t) f(r, t)$ で表わされる除去項を含む場合について、特性方程式を用いて解析解を求めている。

近似解 Eq. (4.4) より v に関するモーメントの式を導くと一般には閉じた方程式系とはならない。そこで、パラメータを時間の関数とした分布形を仮定し、モーメントの式からパラメータに関する式への変換により系を閉じることができる。離散型の凝集式に対して、Tambourら¹⁴⁾ は、一般に凝集係数が複数の粒子特性（体積、拡散係数等）を用いた多項式で表現できることを示し、 f を時間のべき級数で近似して任意の初期分布に対しその係数を漸化式から求めた。一方、Kobraeiら¹⁵⁾ が多項式近似法の適用可能性を検討しており、Cohenら¹⁶⁾ は対数正規分布を仮定し、ブラウン凝集または重力沈降を含む場合について種々の検討を加えている。

Lushnikov¹⁷⁾ は主として離散系におけるブラウン凝集の式で、初期過程と $t \rightarrow \infty$ の漸近形を考え、前者は単量体濃度を用いた変数変換を行い時間に関する級数展開で分布形を表わし、後者は統計力学における2次のスケーリング理論を用いた検討を行なっている。また、モーメント式の複素領域への変換 (z -変換) により、初期分布に依存しない漸近解の存在を示した¹⁸⁾。

このように近似解は凝集場に対してはかなり一般的な場合にまで解が求められているが、凝縮等、他の変化プロセスを含むような場合には有効な手段とはなり得ていない。

平衡粒度分布 粒子間の凝集だけが起きている場合のように、粒子の体積濃度が一定のとき

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(v, t) \rightarrow g(t) \psi(\eta) \quad (4.6)$$

となる関数 ψ が存在するとき、 ψ は漸近的平衡粒度分布関数に相当する。これは凝集による粒度分布変化が、乱流エネルギースペクトルの経時変化に類似していることから、乱流エネルギースペクトルにおける平衡保存関数に対応するものとして Swiftら¹⁹⁾ によって提唱され、self-preserving distribution function (S P D F) と呼ばれている。

体積濃度が一定でなく、あらゆる時間について一般的に ψ を定義すると

$$f(v, t) = \frac{N(t)^2}{V(t)} \psi(\eta, t) \quad (4.7)$$

$$\eta = \frac{N(t)}{V(t)} v \quad (4.8)$$

となり、これを用いてブラウン凝集^{20, 21)}、速度勾配や乱流凝集²²⁾、Kが種々の関数形のときの解²³⁾が検討され、 $t \rightarrow \infty$ では多くの場合、指数関数型の分布で近似されるような ψ が得られている。また、凝縮成長と凝集が同時に起こっているような場合の ψ も求められている^{24, 25)}。ただ、平衡粒度分布関数は、あくまで十分なagingがなされた後の解であり、粒度分布変化の初期過程の解析には適当でない。

数値解 多様な機構に対して広範囲な粒度分布変化を追跡しようとする数値解に依らざるを得ない。数値解法は(a)離散式解法、(b)変換法、(c)区間分割法に大別できる²⁶⁾。

(a) 離散式解法

いま、最小粒子体積 v_0 を基本単位とし、 $v_k = kv_0$ の大きさの粒子に対する離散型の凝集式は

$$\frac{df_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K_{ij} f_i f_j - f_k \sum_{j=1}^{\infty} K_{kj} f_j \quad (4.9)$$

と表わされ、この式は連立常微分方程式として、ある初期条件のもとで容易に解くことができるが、Tolfo²⁷⁾は質量保存式を個数と質量に関する2つの方程式に分離し、微小時間ステップでは個数と質量を t の関数として表現できる単純化モデルを提案している。Eq. (4.4)のような連立常微分方程式の数値解法では時間積分の方法が計算精度に大きな影響を与えるが、密閉容器内での乱流凝集や重力沈降による損失の解析にEuler法を用いた例²⁸⁾や、ブラウン凝集場に対するHamming法の適用^{29, 30)}、さらに粒子生成項が付加された場合のAdamsの予測子-修正子法による数値解析³¹⁾などがある。

凝集計算においては計算上、粒径の上限値を設定するが時間とともに上限値を越える大きさの粒子が生成し、質量の保存性が失われてくるため質量変化が無視できる程度に上限値を設定する。Grahamら³²⁾は自由分子領域における粒子のブラウン凝集の計算において、時間積分にBackward-Euler法を適用し、現在の時間より1ステップ前の粒子平均質量を用いて最大粒子体積を増加させ、質量変化が1%を越えた場合には時間ステップを1/2にすること、粒径分割数が設定値を越えると質量の再配分を行なうといった計算法を採用している。

粒子の大きさとして体積をとれば、凝集体した粒子の大きさと粒径間隔が一致するが、広範囲な粒度分布に及ぶ場合には計算機の容量と速度から制約を受ける。一方、粒子半径を基準とした離散式では粒径間隔と凝集した粒子の大きさが必ずしも一致しない。すなわち、 r_i 、 r_j の大きさの粒子が凝集体したものに対応する r_k の大きさの粒子は存在しないため、 k に対する (i, j) の組の割り振り方が問題となる。

Nishioら³³⁾は、等間隔分割された r 軸上で r_k なる粒子生成は $r_k = (r_i^3 + r_j^3)^{1/3}$ が

$r_k - \Delta r/2 \leq r^* < r_k + \Delta r/2$ を満足する(i, j)の組だけによると考え、それ以外は減少項として高速増殖炉事故時のエアロゾル挙動解析コードを作成した。ただ、長時間の計算では質量保存性に対する誤差が増大するため、各分割区間内の代表径をその区間の重心で代表させる改良を試みている³⁴⁾。

rに関する離散式はEq. (4.9)の右辺をそのまま計算する限り誤差の増加は免れ得ない。そこで、凝集項をもとの連続式を差分した数値積分によって計算する方法が行なわれ³⁵⁾、この方法は変数変換を行なっていないだけで変換法の計算と同一である。

(b) 変換法

Eq. (4.4)の直接的な数値解法は差分化により離散的なfの値を求めることになるが、粒度範囲が広範囲に及ぶ場合には格子点数を減少させるため独立変数を変数変換し、凝集による生成項の計算において格子点上に存在しないfの値は内挿による推定を行なって数値積分する変換法が考えられた。

Berry³⁶⁾は独立変数として粒子質量mを考え、これに次式で示すようなJ-変換法を提案した。

$$m(J) = m_0 \exp [3(J-1)/J_0] \quad (4.10)$$

これをさらに一般化すると³⁷⁾、a、bを定数として

$$m(J) = m_0 a^{b(J-1)} \quad (4.11)$$

Eq. (4.11)を凝集項だけを含む粒度分布変化の式に適用すれば

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(J)}{\partial t} = & \int_1^{J_d} dJ' \frac{m(J)}{m(J_c)} f(J_c) K(J', J_c) f(J') \\ & - f(J) \int_1^{J_m} dJ' K(J, J') f(J') \end{aligned} \quad (4.12)$$

$$J_d = J - \ln 2 / \ln a \quad (4.13)$$

$$J_c = J + \frac{1}{b \ln a} \ln \{1 - a^{(J'-J)b}\} \quad (4.14)$$

となる。ここで m_0 は粒子最小質量、 J_m は最大粒径に対応するJ値であり、Eq. (4.10)の J_0 は差分化した格子点がJの整数値に対応するようスケール変換を行なう係数である。

Eq. (4.12)の J_c は、 J' の粒子と合体してJの大きさとなる粒子番号であるが、こ

Table 4.1 Summary of the calculation methods for simulating aerosol dynamics by J-transformation

Process	Integration		Estimation (Interpolation)		Ref.
	time	coagulation	f(J _c)	condensation	
GA			3point-Lagrange		36
GA		3,4-point Lagrangian formula	6point-Lagrange		38
BA,C,N,S	Runge-Kutta	cubic spline	cubic spline	cubic spline	37
BA	4-5th order	Simpson	cubic spline		39
BA,GA,TA, C	Adams-Moulton Gear	Simpson	cubic spline		40

BA: Brownian coagulation, GA: Coagulation due to gravitational settling, TA: Turbulent coagulation, C: Condensation, N: Nucleation, S: Source

の値は整数とはならず $f(J_c)$ の値を内挿法等により推定する必要がある。Berryら³⁶⁾は3点のラグランジェ補間を用いたが、6点のラグランジェ補間³⁸⁾、3次スプライン関数^{37, 39-41)}などもある。さらに、凝集積分自体の数値計算法としては3次スプライン関数³⁸⁾、シン普森³⁹⁻⁴¹⁾、3点ラグランジェ係数を用い、 f が0の近傍では4または5点ラグランジェ係数を用いた積分法³⁸⁾がある。

凝縮項が含まれた場合には $\partial [\phi(J)/m(J)] / \partial J$ の値を各格子点上において計算する必要がある。この微分値の計算法には3次スプライン関数が用いられている³⁷⁾。主要な計算法をTable 4.1に示す。

離散式解法と同様に凝集の結果、時間とともに J_m を越える範囲での粒子生成が起こるが、Berryら³⁸⁾は J_{m+1} 、 J_{m+2} における質量分布値を外挿によって推定し、その値が基準値を越えた場合に J_{m+1} を1だけ増すという方法をとっている。

(c) 区間分割法

J-変換法では各時間ステップで $f(J_c)$ を計算する必要があり、計算時間上、若干問題がある。Bleck⁴²⁾は雲滴の併合成長問題において、雲滴の平均個数濃度を従属変数とする式を導き、計算時間の短縮を図った。すなわち

$$\langle f \rangle_k(t) = \int_{m_k}^{m_{k+1}} m f(m, t) dm / \int_{m_k}^{m_{k+1}} m dm \quad (4.15)$$

を各区間毎に定義し、凝集による変化の式の両辺に m を乗じ m_k から m_{k+1} まで積分する。さらに $f(m, t)$ が $[m_k, m_{k+1}]$ では $\langle f \rangle_k(t)$ で近似できると仮定すれば

$$\frac{\partial \langle f \rangle_k}{\partial t} = \frac{2}{m_{k+1}^2 - m_k^2} \left(\sum_{i,j}^{0 \dots k} a_{ijk} \langle f \rangle_i \langle f \rangle_j - \sum_{i=0}^{\infty} b_{ik} \langle f \rangle_i \langle f \rangle_k \right) \quad (k=0, 1, \dots) \quad (4.16)$$

$$a_{ijk} = \int_{A_{ijk}} K(\xi, m - \xi) m d m d \xi \quad (4.17)$$

$$b_{ik} = \int_{B_{ik}} K(m, \xi) m d m d \xi \quad (4.18)$$

(A, Bは積分領域)

となり、 a_{ijk} 、 b_{ik} は時間に依存しないからEq. (4.16)を時間積分して $\langle f \rangle_k$ が求まる。Bleckは区間内で $\langle f \rangle_k$ を一定と仮定したが、 f を各区間毎に多項式等で近似した例としてはErukashvily⁴³⁾、Sastry⁴⁴⁾がある。

Almeidaら⁴⁵⁾は凝集問題におけるBerryら³⁸⁾のJ-変換法(以下、BRと略)とBleck⁴²⁾の方法(以下、Bと略)を比較検討している。凝集関数には乱流衝突効率の式⁴⁶⁾を用い、初期平均質量径 $12 \mu m$ 、液体水分量 $1g/m^3$ の条件では計算速度は時間ステップが 10^4 を越えるまではBRの方がBよりも速い。これは、Bの方法がEqs. (4.17)、(4.18)の初期値計算に多大な時間を要するためであり、単位時間ステップ当りの計算時間はBの方が速い。また、Bの方法は長時間経過後の大粒径側での粒度分布が、BRに比べて大きい側にずれる傾向が見られた。

Gelbardら⁴⁷⁾は、BleckがEq. (4.4)をもとに区間分割の式を誘導した方法とは異なり、独立変数として粒子体積を取り区間ごとの物理量

$$q(v, t) = \alpha v^p f(v, t) \quad (\alpha, p \text{は定数}) \quad (4.19)$$

$$Q_k(t) = \int_{v_{k-1}}^{v_k} q(v, t) dv \quad (k=1, 2, \dots, m) \quad (4.20)$$

の収支式を立てることで凝集に対する厳密な誘導を行なった。すなわち、区間kにおける Q_k に対し

- ① 区間k-1以下からの凝集による流入
- ② 区間kと区間k-1以下との凝集による流出
- ③ 区間kと区間k-1以下との凝集による流入
- ④ 区間k内での凝集による流出
- ⑤ 区間kと区間k+1以上との凝集による流出

の5つの寄与を考えた定式化を行なえばよい。さらに、各区間内で $f(v, t)$ は一定と仮定し $f(v, t)$ と Q_k を関係づけることで、最終的な Q_k に関する連立方程式を得る。

$$\frac{dQ_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=1}^{k-1} {}^1\beta_{i,j,k} Q_i Q_j - Q_k \sum_{i=1}^{k-1} {}^2\beta_{i,k} Q_i - \frac{1}{2} {}^3\beta_{i,j} Q_k^2 - Q_k \sum_{i=k+1}^n {}^4\beta_{i,k} Q_i \quad (4.21)$$

ここで、 ${}^1\beta \sim {}^4\beta$ は $K(u, v)$ 、 u 、 v などを含む重積分であり、区間分割を行なうに当たり $v_i \geq 2v_{i-1}$ なる条件を付加すると積分の上下限は v の関数で表現することができる。Table 4.2 に Gelbard らの区間分割法とスプライン関数による内挿を用いた J-変換法との比較を示す。Warren ら⁴⁸⁾ は凝集以外に、ガス粒子転換による新粒子生成、凝縮が同時に起こっている系について同様な式の誘導を行なっている。

Seigneur ら⁴⁹⁾ は J-変換法、Warren らの区間分割法、Whitby⁵⁰⁾ の開発したパラメータ化モデルを用いて 3 種類の気エアロゾル濃度についてブラウン凝集、凝縮下の計算を行い、精度、計算コストの比較を行なった。ここで、Whitby のモデルは 2 峰型分布を持つ気エアロゾルの粒度分布変化シミュレートするために、3 つの対数正規分布で代表し、6 パラメータ (nuclei、accumulation 及び coarse モードにおける全個数と全体積濃度) の連立常微分方程式を解く。その結果、J-変換法は正確な解を得ることができたが、区間分割法は凝縮計算における擬似拡散効果を最小にするために分割数をかなり少なくする必要があった。パラメータ化モデルは計算効率に優れているものの凝集速度と、凝縮成長による accumulation モードにおけるピークのエアロゾル濃度を過大評価する傾向が見られた。計算時間はパラメータ化モデル、J-変換法、区間分割法の順に時間を要した。

(d) その他の方法

解を多項式で近似する方法については既に述べたが、多項式及び係数の決定に重みつき残差法を適用した例が Singh ら⁵¹⁾、Gelbard ら⁵²⁾ に見られる。前者は粒度分布関数を全区間にわたって単一の多項式で近似するが、後者は w -変換と呼ばれる変数変換により粒径範囲を $(0, 1)$ にスケール変換していくつかの要素に分割し、各要素毎の多項式の係数を求めている。

また、凝集過程をモンテカルロ法によってシミュレートする場合もある^{53, 54)} が、計算時間の点から一般的でない。ただ、近年、成長するランダムパターンの一つとして固体粒子の凝集にみられるようなフラクタル性の研究がこの方法で盛んに行なわれているが、これについては第 6 章で述べる。

(2) 多成分系

解析解 Lushnikov⁵⁵⁾ は、2 成分からなる粒子が凝集する場合に離散式及び連続式それぞれについて解析解を求めた。粒度分布関数には $f(i, j; t)$ (i 、 j は第 1 及び第 2 成分の単量体の数) を用いている。なお、凝集係数は粒子質量の和だけに依存

Table 4.2 Comparison of sectional and spline solutions⁴⁷⁾

Category	Sectional	Spline
Preliminary calculations	Initial concentration in each section. Evaluation of sectional coefficients. (Rapid increase of computational effort with increasing number of differential equations)	Initial curve fit. Evaluate $K(u,v)$ at quadrature points. (Relatively moderate increase of computational effort with increasing number of differential equations)
Time integration requirements	Relatively small for a reasonable number of sections	Curve fitting and 2 one-dimensional quadratures required each time step
Solution characteristics	Discontinuous	Continuous function and continuous up to and including the p th derivative for a spline of order $p+1$
Programming requirements	Two-dimensional quadrature and differential equation routines	Curve fitting, one dimensional quadrature and differential equation routines
Areas of difficulty	None encountered to date	Except for always positive spline functions, curve fitting inaccuracies may result in a negative distribution between grid points for distributions that are sensitive to small variations in particle size

すると仮定している。

Gelbardら⁵⁶⁾は、 x_i を*i*成分の質量としたときに粒度分布関数として $f(x_1, \dots, x_m)$ を用い、凝集と成長が同時に起こっている場合の解をラプラス変換により求めた。ただし、凝集係数は一定、*i*成分成長速度が $dx_i/dt = \sigma_i x_i$ (σ_i は定数)で表わされる場合に限られ、初期条件も指数あるいはガンマ関数で表現されるような5例だけである。

原子力分野では、放射性および非放射性エアロゾルが存在する場における放射能の計算が重要であるが、Simon⁵⁷⁾は凝集係数と沈着速度が一定で生成項を含む場合に、放射能を含む粒度分布関数の解析解をラプラス変換により求めた。

単成分系の適用 この方法は粒子内の代表成分を1つ選び、その成分に対する粒度分布変化の式を単成分系で用いられるいずれかの方法で解き、他の成分は時間ステップごとに熱力学的平衡条件から成分濃度等を求めるものである。特に、 $H_2SO_4-H_2O$ 系においては H_2SO_4 を主成分とし、 H_2O を平衡条件から求める方法が行なわれている^{3, 58)}。

区間分割法 Gelbardら⁵⁹⁾は単成分系における区間分割法を多成分系へ拡張した。すなわち、Eq. (4.20)の代わりに区間 l における*k*成分の質量 $M_{l,k}$

$$M_l(t) = \sum_{k=1}^s M_{l,k}(t) = \int_{m_{l-1}}^{m_l} mf(v, t) dv \quad (4.22)$$

を用い質量保存式を立てる。ここで、*m*は粒子質量、*s*は成分数である。 $M_{l,k}$ の常微分方程式を $M_{l,k}$ 、 M_l 及び凝集係数等、変化プロセスの式を含む係数だけで表現するために単成分系と同様に区間 l で $mf(m, t)$ 及び平均質量分率が一定と仮定すると、区間*k*における平均質量は

$$\bar{m}_k = \frac{m M_{l,k}}{M_l} \quad (4.23)$$

となり、区間分割を単成分系と同様に $m_{i+1} \geq 2m_i$ にとれば $M_{l,k}$ に関する離散型連立方程式が得られる。Gelbardらは凝集に加えて凝縮成長、除去、粒子発生項を含めた定式化とMAEROSと呼ばれる計算コードを開発している。さらに、Warrenら⁴⁸⁾はガス粒子転換による核生成項を加えたESMAPと呼ばれる改良コードを開発した。また、Heltonら^{60, 61)}は原子炉事故時の多成分エアロゾル粒子挙動解析にMAEROSを用い、不確定度及び感度解析を行なっている。

区間分割法は単成分系を用いる方法に比べて式の数が増大するが、全成分が粒径及び時間の関数として求められる。ただ、Eq. (4.23)にみられるように化学組成の平均化を行なっているため、厳密には各区間内に単一粒径の粒子が存在する場合にだけ成立するものである。また、粒子内反応が各成分の非線形関数で表わさ

れるような場合には誤差を生じる。そこで粒度分布関数として $f(m_1, \dots, m_s; t)$ による定式化を行い、数値解を求めれば平均化操作もなく相対的な組成比も算出できる。しかしながら、この方法は定式上の問題と、成分数の増加に伴って連立方程式の元の数が指数的に増大するため計算機上の制約から数値解を求めることは困難である。Table 4.3にこれらの方法の比較を示す。

4. 3 単成分系におけるGDE

大気エアロゾル粒子のように粒径範囲が数オーダーに及ぶような広範囲にわたる粒度分布変化の解析を計算精度、時間ともに効率よく行なうために、連続型の基礎式Eq. (4.4)をJ-変換法によって変数変換し、数値計算法の改良とその精度を検討するとともに計算例を示した。

4.3.1 J-変換法による定式化

Eq. (4.11)で $a=2$ 、 $b=1$ と置くとEqs. (4.12)~(4.14)は

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(J)}{\partial t} &= \int_1^{J_d} dJ \frac{m(J)}{m(J_c)} f(J_c) K(J', J_c) f(J') \\ &\quad - f(J) \int_1^{J_m} dJ' K(J, J') f(J') \end{aligned} \quad (4.24)$$

$$J_d = J - 1 \quad (J \geq 2) \quad (4.25)$$

$$J_c = J + \frac{1}{\ln 2} \ln \{ 1 - 2^{-(J-1)} \} \quad (4.26)$$

となり、各格子点には $1 \sim J_m$ の整数値が与えられる。一方、凝縮項は

$$\frac{\partial}{\partial J} \left\{ \frac{\psi [m(J)]}{m(J)} f(J) \right\} \quad (4.27)$$

となる。 $\psi [m(J)]$ は粒子の凝縮成長が起こっており、粒子表面蒸気濃度が媒質気体中に比べて無視できるならば

$$\psi [m(J)] = \frac{dm}{dt} = 4\pi r^2 C \frac{v_g}{\frac{4}{\delta} + \frac{r^2 v_g}{(r+\Delta) D_g}} \quad (4.28)$$

Table 4.3 Comparison of methods for simulating multicomponent aerosol dynamics⁵⁹⁾

Method	Number of differential equations	Comments
One-component system	m	Thermodynamic equilibrium governs composition as a function of particle size. Coagulation is not conservative except for one component. Generally not well suited for multicomponent systems.
Multicomponent sectionalization	ms	Determines composition and concentration of particles as a function of particle size and time, but average composition of particles of the same size. All processes are conservative.
s-Dimensional surface fitting	m ^s	Determines concentration of particles of all size and compositions without any averaging. All processes are conservative.

で表わされる⁶²⁾。ここで、 C は媒質気体中における凝縮蒸気濃度、 v_0 、 D_0 はそれぞれ凝縮蒸気分子の平均熱運動速度、拡散係数である。 δ は蒸気分子が粒子表面に衝突したときの付着確率、 Δ は近似的に凝縮蒸気の平均自由行程で与えられる。また、独立変数に粒子直径 D_p を用いた個数、表面積、質量分布との間には

$$f(\log D_p) = dN/d\log D_p = 3f(J)/\alpha \quad (4.29)$$

$$\pi D_p^2 f(\log D_p) = dS/\log D_p = 3\pi (6/\pi)^{2/3} \{m(J)/\rho\}^{2/3} f(J)/\alpha \quad (4.30)$$

$$\pi D_p^3 \rho f(\log D_p)/6 = dM/\log D_p = 3m(J)f(J)/\alpha \quad (4.31)$$

が成立する。ただし、 $\alpha = \ln 2$ 、 ρ は粒子密度である。

4.3.2 計算方法

Eq. (4.24)の右辺第1項の数値積分を行なう際、Eq. (4.26)から明かなように J_0 は整数とならないため $f(J)$ を3次スプライン関数で近似して $f(J_0)$ を求めた。すなわち、各区間 $(i-1, i)$ 、 $(i=1, 2, \dots, J_n)$ における $f(J)$ を2階導関数まで連続な3次関数で近似し、その係数は節点での連続条件と端条件から求められる。なお、端条件は2階の微係数を0と置いた、3次の自然スプラインを用いた。また、数値積分はシンプソンの公式によって計算した。

凝縮項の計算ではEq. (4.27)の微係数を求める必要があるが、粒径範囲によっては数オーダー以上も変化する場合が存在する。このため3次のスプライン関数による近似を行なった場合、激しく振動した補間曲線となるルンゲの現象が見られた。そこで、Eq. (4.27)の $\psi f/m$ の対数値をスプライン補間により近似し、その微分値を求めた。また、粒径グリッドの両端 $(J=1, J_n)$ における微分値は前後2点の値から2次のスプライン関数により外挿した。

時間積分は刻み幅、次数自動可変にプログラムされたAdams-Moulton (最大次数8次) またはstiffな系の解法として有効なGear (最大次数7次)の方法⁶³⁾を用いた。この方法は予測子-修正子法といわれるもので、ステップ幅を増加させるように次数を決定する。その基準は推定された打ち切り相対誤差のノルムが許容誤差EPS以下であるか否かによる。初期入力にEPS、最小ステップ幅、最大ステップ幅であり、初期ステップは1次法(オイラー法)で行なわれるため、最初の刻み幅をかなり小さな値に設定する必要がある。

粒径範囲の過大な設定は、計算機内部での丸め誤差等により $J=i$ 付近での $f(J)$ の値の精度が低下し、時間積分における修正子の収束時間の増大を招く。このため、 $f(J)$ が 10^{-15} 以下になったところで強制的に $f(J)=0$ とおいて収束性を高めた。

プログラムはすべてFORTRANで記述し、丸め誤差の影響を低減するために倍精度計算を行なった。なお、計算には京都大学化学研究所FACOM M160ADを使用した。

4.3.3 計算精度の検討

基礎式において凝集項及び凝縮項がそれぞれ単独に存在する場合、理論的には前者では全質量濃度、後者では全個数濃度が保存される。また、凝集問題では、凝集係数が単純な関数形であれば解析解が求められていることから、計算精度を凝集場における解析解との比較と質量保存性、凝縮場における個数保存性の観点から調べた。

凝集場 Golovin³⁶⁾は、雲滴の併合成長問題において凝集係数が

$$K(m, m') = b(m+m') \quad (4.32)$$

初期分布が

$$f(\ln r) = 3N_0 s e^{-s} \quad (4.33)$$

で表わされる場合に次のような解析解を得た。

$$g(\ln r) = 3N_0 m \tau^{-1/2} (1-\tau) I_1 [2\tau^{1/2} (r/r_0)^3] \exp [-(1+\tau)s] \quad (4.34)$$

$$s = m/m_0, \quad \tau = 1 - \exp(-m_0 N_0 b t) \quad (4.35)$$

ここで、 N_0 は粒子の初期個数濃度、 m_0 は初期の粒子平均質量、 I_1 は第1種修正ベッセル関数である。粒子密度 1g/cm^3 、 $b=1500\text{cm}^3/\text{g/s}$ 、初期の粒子平均半径 $r_0=(3m_0/4\pi)^{1/3}=10\mu\text{m}$ の場合について、230s後の厳密解と計算結果をTable 4.4に示

Table 4.4 Comparison of exact solution of coagulation equation with numerical solution

Particle diameter (μm)	t=0	Number concentration (cm^{-3})	
		exact solution	numerical solution
0.02	7.17×10^{-7}	5.08×10^{-7}	5.07×10^{-7}
0.08	4.59×10^{-5}	3.25×10^{-5}	3.25×10^{-5}
0.32	2.94×10^{-3}	2.08×10^{-3}	2.08×10^{-3}
0.64	2.35×10^{-2}	1.66×10^{-2}	1.66×10^{-2}
1.28	1.88×10^{-1}	1.33×10^{-1}	1.33×10^{-1}
5.12	1.18×10	8.33	8.33
10.24	8.41×10	1.74×10	1.74×10
20.48	2.63×10^2	1.60×10^2	1.60×10^2
40.96	1.15	1.92	1.93

す。なお、最小粒径=0.005 μm 、初期時間ステップ=10⁻⁴s、J_m=51、EPS=10⁻³とした。両者の差は最大で0.5%以下であり、非常によく一致していることがわかる。また、初期質量濃度に対する質量変化の相対割合は0.4%であった。

EPSの影響を検討するためにFuchs⁶⁵⁾のブラウン拡散による凝集係数を用い、初期個数濃度が10⁶個/cm³、初期粒度分布が幾何平均径0.2 μm 、幾何標準偏差1.5の対数正規分布で与えられる場合について、最大ステップ幅=100sとし、EPSを10⁻⁷~10³まで変化させて計算した。1時間先までの計算に要したステップ数とEPSとの関係をFig. 4.1に示す。EPSを増加させるとステップ数は急激に減少するが、初期の全質量に対する相対質量変化の割合はどれも1%でほとんど変化が認められなかった。ただ、Table 4.5にみられるように分布の下端付近の個数濃度には大きな差が見られたが、粒径が0.32 μm ではほとんど差はなく全質量への寄与が支配的な領域でのEPSによる差異が認められないことが、質量保存性への影響が軽微であった原因と考えられる。これは最大ステップ幅を規定していることに起因しており、対象とする現象に応じて最大ステップ幅を設定すれば、時間初期の計算を除いてEPSに対する解の感度はあまり鋭敏ではない。ただ、EPSを1以上に設定することは理論的にありえず、時間初期の挙動に異常を引き起こすため、計算時間との関係からEPSは10⁻¹~10⁻³程度に設定した。

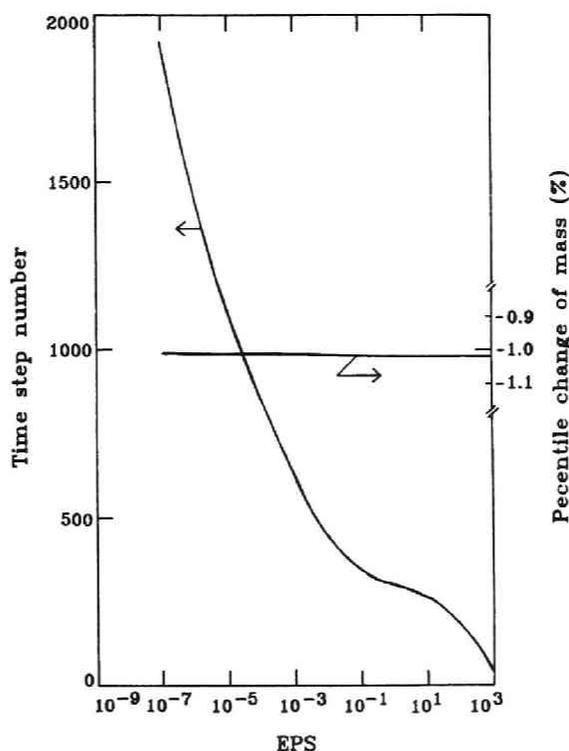


Fig.4.1 Relationship between time step number and error test constant (EPS).

Table 4.5 Calculated number concentrations for varying EPS. Aerosols are undergoing Brownian coagulation; initial concentration: 10^6cm^{-3} , elapsed time: 1h

EPS	Particle diameter (μm)					
	0.0252	0.0317	0.04	0.08	0.16	0.32
10^{-7}	4.77×10^{-13}	1.17×10^{-7}	7.00×10^{-4}	6.88×10^2	8.91×10^4	3.47×10^5
10^{-5}	4.23×10^{-13}	1.08×10^{-7}	6.64×10^{-4}	6.76×10^2	8.83×10^4	3.45×10^5
10^{-3}	4.30×10^{-13}	1.10×10^{-7}	6.78×10^{-4}	6.52×10^2	8.85×10^4	3.46×10^5
10^{-1}	3.19×10^{-13}	8.99×10^{-8}	5.85×10^{-4}	6.47×10^2	8.66×10^4	3.42×10^5
10^1	8.19×10^{-14}	4.80×10^{-8}	4.03×10^{-4}	5.76×10^2	8.21×10^4	3.35×10^5
10^3	0.0	4.64×10^{-6}	1.04×10^{-2}	9.71×10^2	9.61×10^4	3.46×10^5
10^5	0.0	2.15×10^{-5}	1.65×10^{-2}	1.01×10^3	9.72×10^4	3.47×10^5

凝縮場 硫酸ミストの凝縮成長を考慮してEq. (4.28)における粒子密度= 1g/cm^3 、 $\delta = 1$ 、 $D = 0.097 \text{cm}^2/\text{s}$ 、 $C = 10^{-13} \text{g/cm}^3$ として計算した結果をFig. 4.2に示す。なお、初期の粒度分布には上述したブラウン凝集の場合と同じものを用いた。1時間経過後の全個数濃度の変化は初期濃度に対して1.3%程度であり、よい結果を得た。

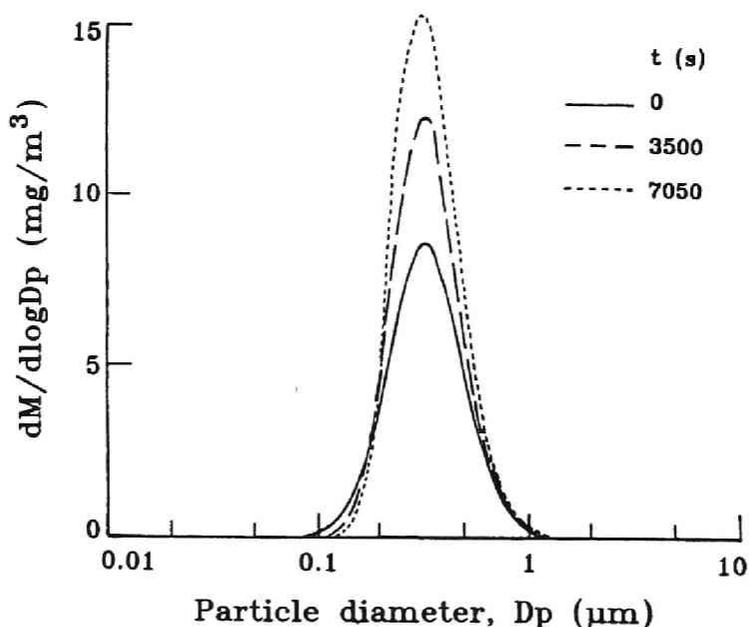


Fig.4.2 Time evolution of particle mass distribution. Particles are undergoing condensation only. Initial number concentration = 10^6cm^{-3} , temperature = 25°C .

4.3.4 凝集問題における計算例

大気エアロゾルにみられるような質量基準の粒度分布が微小及び粗大の2峰性を呈するような場合に、ブラウン凝集による粒度分布変化の様子をシミュレートした。凝集係数には前述のFuchsの式、初期の質量分布は2つの対数正規分布を結合したものをを用いた。個数及び質量分布の変化をFig. 4.3に示す。粗大側での分布にはほとんど変化がなく、微小側の粒子が時間とともに大粒径側へ移行していく様子がよくわかる。計算条件は、最小粒子径=0.001 μm 、初期時間刻み=10⁻⁶s、 $J_0=51$ 、EPS=0.01、最大時間幅=10sであり、1時間経過後までの計算所要時間は約20分であった。このときの相対質量変化の割合はFig. 4.4に示すように時間とともに増大し、1時間経過後では約2%であった。

4.4 多成分系におけるGDE

大気エアロゾルは、一般に直径が0.01~10 μm におよぶ多成分粒子であり物理、化学的性状変化の解析には、区間分割法を基にした煙流シミュレーションモデル^{65,66}、流跡線モデル⁶⁷が開発されている。これらのモデルでは独立変数に粒子質量をとり、区間内での粒子密度一定の仮定のもとで粒径に変換を行なっている。凝集や凝縮等の速度式は一般に粒子半径で表現されており、この方法では、質量から半径への変換時に誤差を生じる可能性がある。球形粒子を対象とする限り、粒子半径を独立変数にとった定式化の方が優れていると考えられるため、新たな定式化と計算上の検討を行い、応用例を示した。

4.4.1 区間分割法による定式化

Eq. (4.22)で粒子半径 r を独立変数に選ぶと、粒子密度はたとえ粒径が同一でも一定とはならずある分布 $P(r, \rho, t)$ を持つ。このとき、Eq. (4.22)は f の代わりに個数濃度分布関数 $n(r, t)$ を用いて

$$M_k = \sum_{k=1}^s M_{k,k} = \int_{r_{k-1}}^{r_k} \int_0^{\infty} \frac{4}{3} \pi r^3 P(r, \rho, t) n(r, t) d\rho dr \quad (4.36)$$

と表わせる。 $P(r, \rho, t)$ は一般に未知であるから、各区間で質量分布が一定で密度を区間内の平均値で代表させれば、Eq. (4.36)は

$$M_k = \sum_{k=1}^s M_{k,k} = \bar{\rho}_k \int_{r_{k-1}}^{r_k} \frac{4}{3} \pi r^3 n(r, t) dr \quad (4.37)$$

となる。以下、 $\bar{\rho}_k$ を ρ_k とする。

区間幅を過小に設定することは(例えば、 $r_k < 2^{1/3} r_{k-1}$)凝縮計算における擬似拡散を防ぎ、精度も上昇するが、いたずらに式の形を複雑にし計算時間の上昇を

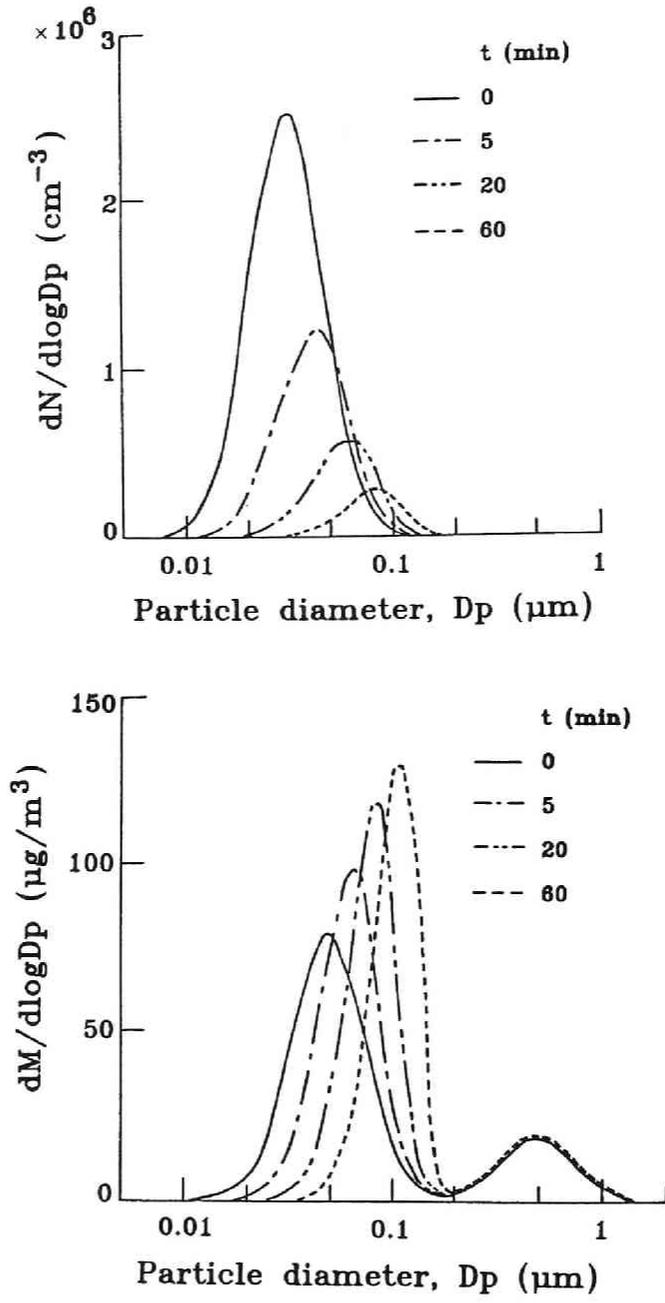


Fig.4.3 Change of size distribution of aerosol particles with time. Aerosols are undergoing Brownian coagulation only. Temperature = 25°C, initial mass concentration = 100μg/m³, number concentration = 2.56x10⁶cm⁻³; upper: number distribution, lower: mass distribution.

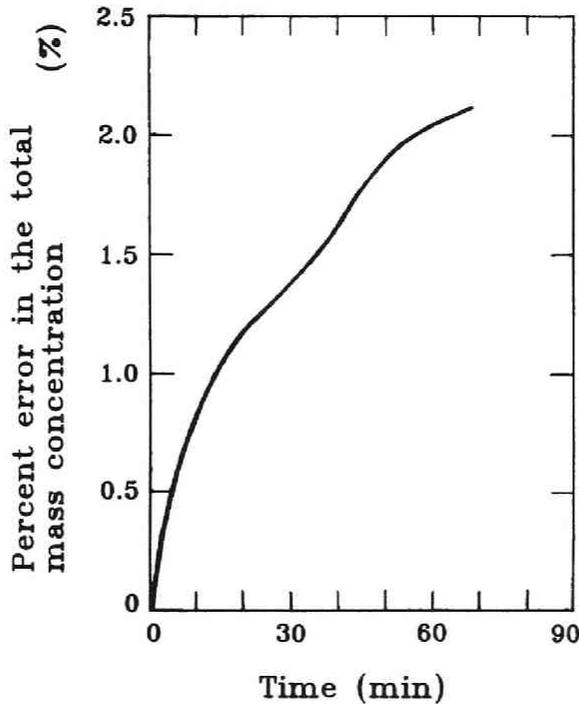


Fig.4.4 Time change of percent error in the total mass concentrations, calculated by J-transformation and spline interpolation.

招く。そこで、 $r_l = 2^{l/3} r_{l-1}$ ($l = 1, \dots, m$) となるように計算領域を分割し、 r を以下のようにJ-変換する。

$$r = r_0 2^{(J-1)/3} \quad (4.38)$$

$$J = f_J(r) = 1 + \frac{3}{\ln 2} \ln \frac{r}{r_0} \quad (4.39)$$

ここで、 r_0 は対象領域における最小粒径である。Eq. (4.38)は区間境界点においてJは整数となる ($J=1, 2, \dots, m$) ことを示しており、その結果、後で示すように微分方程式系の係数が簡略化されて数値計算上の誤差が低減する。

区間 l で質量分布 $q_l(J, t)$ が一定と仮定したので

$$\frac{4}{3} \pi r^3 \rho_p n(r, t) = q_l(J, t) f_J'(r) \quad (4.40)$$

となり、一方で

$$M_l(t) = q_l(J, t) \{f_J(r_l) - f_J(r_{l-1})\} \quad (4.41)$$

と表わされる。Eqs. (4.40)、(4.41)より

$$n(r, t) = \frac{3}{r \ln 2} M_{\ell} \frac{3}{4 \pi r^3 \rho_{\ell}} \quad (4.42)$$

となって個数濃度と質量濃度の関係が示された。区間内の全個数濃度は

$$N_{\ell}(r, t) = \int_{r_{\ell-1}}^{r_{\ell}} n(r, t) dr = \frac{3M_{\ell}}{4 \pi r^3 \rho_{\ell} \ln 2} \quad (4.43)$$

で近似できる。また、各区間における粒子密度は近似的に

$$\rho_{\ell} = M_{\ell} / \sum_{k=1}^{\infty} M_{\ell, k} / \rho_k \quad (4.44)$$

で与えられる。以下、凝集、重力沈降による除去、凝縮、粒子発生の4項についての変化の式を誘導する。

(1) 凝集

凝集項はGelbardら⁵⁹⁾の場合と同様にして誘導でき、 $M_{\ell, k}$ の時間変化は

$$\begin{aligned} \frac{dM_{\ell, k}}{dt} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\ell-1} \sum_{j=1}^{\ell-1} ({}^1 a \beta_{i, j, \ell} M_{j, k} \bar{M}_i + {}^1 b \beta_{i, j, \ell} M_{i, k} \bar{M}_j) \\ &\quad - \sum_{i=1}^{\ell-1} ({}^2 a \beta_{i, \ell} M_{\ell, k} \bar{M}_i - {}^2 b \beta_{i, \ell} M_{i, k} \bar{M}_{\ell}) - \frac{1}{2} {}^3 \beta_{\ell, \ell} M_{\ell, k} \bar{M}_{\ell} \\ &\quad - M_{\ell, k} \sum_{i=\ell+1}^n {}^4 \beta_{i, \ell} \bar{M}_i \end{aligned} \quad (4.45)$$

と表現できる。ここで、 ${}^1 a \beta$ 等の係数は凝集係数の重積分であり \bar{M}_{ℓ} はEq. (4.68)で表わされるような区間 ℓ における平均体積である。

Fuchsのブラウン凝集に対する式⁶⁴⁾は

$$K(r, r') = 4 \pi (r+r') (D+D') \beta_r \quad (4.46)$$

と表わされ、 D は粒子の拡散係数であって

$$D = \{1 + Kn(A + Q \exp(-b/Kn))\} kT / (6 \pi \mu r) \quad (4.47)$$

で与えられる。ここでKnはクヌーセン数と呼ばれるもので

$$Kn = \lambda_g / r \quad (4.48)$$

で定義される。 λ_g 、 μ は、それぞれ媒質気体の平均自由行程、粘性係数であり、A、Q、Bは気体中におけるエアロゾル粒子の諸特性に関係した係数で

$$A = 1.25, Q = 0.4, \text{ and } b = 1.1$$

の値を用いた。Eq. (4.46)の β_r は、 $Kn \gg 1$ の粒径域においては拡散輸送による取り扱いでは困難となり、粒子表面では気体分子運動論による取り扱いを考慮した補正係数であり、次式で与えられる。

$$\beta_r = 1 / \left\{ \frac{r+r'}{r+r'+\delta_*} + \frac{4(D+D^*)}{(G^2+G'^2)^{1/2}(r+r')} \right\} \quad (4.49)$$

ここで、 $\delta_* = (\delta^2 + \delta'^2)^{1/2}$ であり、

$$\delta = \frac{1}{6r\lambda} \left\{ (2r+\lambda)^3 - (4r^2+\lambda^2)^{3/2} \right\} - 2r \quad (4.50)$$

$$\lambda = 8D/\pi G \quad (4.51)$$

$$G = (8kT/\pi m)^{1/2} \quad (4.52)$$

なる関係がある。なお、Eq. (4.52)のkはボルツマン定数、mは粒子質量である。

(2) 重力沈降

気体中における粒子の重力沈降速度は

$$v(r) = \frac{2r^2 \rho g}{9\mu} C(r) \quad (4.53)$$

で与えられる。ここで、 $C(r)$ はカニンガムの補正係数、 g は重力の加速度である。このとき、区間 λ における成分kの除去速度は

$$R_k = \frac{1}{H} \int_{r_{\lambda-1}}^{r_{\lambda}} \bar{u}_{kn}(r, t) v(r) dr \quad (4.54)$$

となる。Hは対象領域の高さ（混合層、密閉容器等）、 \bar{u}_k は半径 $(r, r+dr)$ の範囲

にある全粒子のうちでk成分の平均質量で、近似的に

$$\bar{u}_k = \frac{M_{\ell, k}}{M_{\ell}} \rho_{\ell} \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (4.55)$$

で与えられる。したがって、Eq. (4.54)は

$$R_k = C_{\ell} M_{\ell, k} \quad (4.56)$$

$$C_{\ell} = \frac{2 \rho_{\ell} g}{3H\mu \ln 2} \int_{r_{\ell-1}}^{r_{\ell}} r C(r) dr \quad (4.57)$$

となる。

(3) 凝縮

区間 ℓ へのk成分の質量フラックスは3つの項からなる。第1は区間 ℓ 内における凝縮による質量の生成項で

$$F_1 = \int_{r_{\ell-1}}^{r_{\ell}} \frac{f(m_{\ell} - m_k')}{m_k'} \left\{ \int_0^1 \cdots \int_0^1 \phi_k(m_1, \dots, m_s) P dm_1 \cdots dm_{s-1} \right\} n(r, t) dr \quad (4.58)$$

第2は区間 ℓ からの流出フラックスで

$$F_2 = \int_{r_{\ell-1}}^{r_{\ell}} \frac{f(m_{\ell} - m_k')}{f(m_{\ell} - m_k')} \left\{ \int_0^1 \cdots \int_0^1 m_k \phi_k(m_1, \dots, m_s) P dm_1 \cdots dm_{s-1} \right\} n(r, t) dr \quad (4.59)$$

と表わされる。最後は $\ell-1$ 以下の区間から区間 ℓ への流入によるもので

$$F_3 = \sum_{k=1}^s \int_{r_{\ell-1}}^{r_{\ell-1}} \frac{f(m_{\ell-1} - m_k')}{f(m_{\ell-1} - m_k')} \left\{ \int_0^1 \cdots \int_0^1 (m_i + \delta_{i,k} m_k') \phi_i P dm_1 \cdots dm_{s-1} \right\} n(r, t) dr \quad (4.60)$$

となる。ここで、 m_k' は成分kの凝縮気体分子の質量、 m_s は成分sの質量、Pは質量分率の結合確率分布関数、 $\delta_{i,k}$ はクロネッカのデルタである。 $m_k' \ll m_k$ の場合にはEqs. (4.58)-(4.60)は簡略化できて

$$F_1 + F_2 + F_3 = \left[\int_{r_{\ell-1}}^{\ell} \frac{3m_k'}{4\pi r^3 \rho_{\ell}} \phi_k dJ \right] M_{\ell} - \left[\frac{m_k'}{\rho_{\ell} m_{\ell}} \phi_k \right]_{r=r_{\ell}} M_{\ell}$$

$$\begin{aligned}
& - \left[\sum_{i=1}^s \phi_i \middle| \Delta J_i \right]_{\Gamma=\Gamma_{\ell}} M_{\ell, k} + \left[\sum_{i=1}^s \phi_i \middle| \Delta J_i \right]_{\Gamma=\Gamma_{\ell-1}} M_{\ell-1, k} \\
& + \left[\delta_{i, k} \frac{m_k^*}{\rho_{\ell-1} m_{\ell-1}} \phi_i \middle| \Delta J_i \right]_{\Gamma=\Gamma_{\ell-1}} M_{\ell-1} \quad (4.61)
\end{aligned}$$

となる。 ΔJ_i は

$$\Delta J_i = \frac{\Delta m}{m_{\ell} \ln 2} \approx \frac{m_i^*}{m_{\ell} \ln 2} \quad (4.62)$$

と近似できるから、Eq. (4.61)は

$$\begin{aligned}
F_1 + F_2 + F_3 & = {}^1G_{\ell, k} M_{\ell} / \rho_{\ell} - {}^2G_{\ell, k} M_{\ell} / \rho_{\ell}^2 - \sum_{i=1}^s ({}^3G_{\ell, i} M_{\ell, k} / \rho_{\ell} \\
& - {}^3G_{\ell-1, i} M_{\ell-1, k} / \rho_{\ell-1}) + {}^2G_{\ell-1, k} M_{\ell-1} / \rho_{\ell-1}^2 \quad (4.63)
\end{aligned}$$

となる。なお、 ${}^1G_{\ell, k}$ 等は凝縮速度式を含む係数である。

凝集速度式には、自由分子、遷移および連続領域にわたって適用可能なFuchs-Sutugin⁶⁸⁾の式

$$\phi_k = \frac{4\pi D_k r}{(1+KnLn) m_k} (C_g - C_s) \delta \quad (4.64)$$

$$Ln = (1.33Kn + 0.71) / (1+Kn) \quad (4.65)$$

を用いた。ここで、 D_k は成分 k なる凝縮蒸気の拡散係数、 δ は付着確率、 $C_g - C_s$ は自由空間と粒子表面における凝縮蒸気の濃度差である。なお、Eq. (4.64)ではケルビン効果及び蒸発潜熱の式は除いてある。

一方、粒子への凝縮による気体成分の変化の式は

$$\frac{dC_g}{dt} = R_g - \sum_{\ell=1}^n {}^1G_{\ell, g} M_{\ell} / \rho_{\ell} / m_g - \gamma C_g \quad (4.66)$$

で与えられる。ここで、 R_g は気体成分の生成速度、 γC_g は核生成による新粒子生成速度である。

以上の結果をまとめると、多成分系における最終的な式は

$$\begin{aligned}
\frac{dM_{\ell,k}}{dt} = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\ell-1} \sum_{j=1}^{\ell-1} ({}^1a \beta_{i,j,\ell} M_{j,k} \bar{M}_i + {}^1b \beta_{i,j,\ell} M_{i,k} \bar{M}_j) \\
& - \sum_{i=1}^{\ell-1} ({}^2a \beta_{i,\ell} M_{\ell,k} \bar{M}_i - {}^2b \beta_{i,\ell} M_{i,k} \bar{M}_{\ell}) - \frac{1}{2} {}^3 \beta_{\ell,\ell} M_{\ell,k} \bar{M}_{\ell} \\
& - M_{\ell,k} \sum_{i=\ell+1}^m {}^4 \beta_{i,\ell} \bar{M}_i + S_{\ell,k} + C_{\ell} M_{\ell,k} \\
& + {}^1 G_{\ell,k} M_{\ell} / \rho_{\ell} - {}^2 G_{\ell,k} M_{\ell} / \rho_{\ell}^2 - \sum_{i=1}^s ({}^3 G_{\ell,i} M_{\ell,k} / \rho_{\ell} \\
& - {}^3 G_{\ell-1,i} M_{\ell-1,k} / \rho_{\ell-1}) + {}^2 G_{\ell-1,k} M_{\ell-1} / \rho_{\ell-1}^2 \\
& (\ell=1, \dots, m; k=1, \dots, s)
\end{aligned} \tag{4.67}$$

$$\bar{M}_{\ell} = \sum_{i=1}^s M_{\ell,i} / \rho_i \tag{4.68}$$

なお、 $S_{\ell,k}$ は粒子生成項であり、 $S(r,t)$ を発生速度とすると

$$S_{\ell,k} = \int_{r_{\ell-1}}^{r_{\ell}} \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_{\ell} S(r,t) dr M_{\ell,k} / M_{\ell} \tag{4.69}$$

で与えられる。なお、Table 4.6に誘導した区間分割法の式の係数をまとめた。

4.4.2 計算方法と計算精度の検討

計算は、区間係数の計算とEq. (4.67)で示される常微分方程式の時間積分よりなり、区間係数はシンプソンの公式による数値積分から計算し、時間積分はAdams-Moulton法^{5B)}で行なった。プログラムはすべてFORTRAN77で記述し、計算はスーパーミニコンピュータ（日本データゼネラル、Eclipse MV/6000）で行なった。

4.4.1で述べたすべての機構を含む多成分GDEを解析的に解くことは困難であるため、単成分系の場合と同様に凝集場と凝縮場の2例について計算精度を検討した。

凝集場における全質量濃度の保存性を調べるために、Table 4.7に示したような対数正規分布を初期分布にもつ場合のブラウン凝集計算を、Eqs. (4.45)-(4.52)を用いて行い、初期の全質量濃度 M_0 に対する時間 t における全質量濃度 M_t の変化の割

Table 4.6 Summary of the sectional coefficients

Process	Remarks	Coefficients
Coagulation		
${}^1a_{\beta_{i,j,\ell}} = {}^1b_{\beta_{i,j,\ell}}$	$i < \ell - 1$ $j < \ell - 1$	0
${}^1a_{\beta_{i,\ell-1,\ell}} = {}^1b_{\beta_{\ell-1,i,\ell}}$	$1 \leq i \leq \ell - 1$ $2 \leq \ell \leq m$	$\int_i^{i+1} \int_{\ell-1}^{\ell} \frac{K(r_1, r_2)}{h(r_{\ell-1} r_2)} dJ_1 dJ_2$ $4\pi r_2^3/3$
${}^1b_{\beta_{i,\ell-1,\ell}} = {}^1a_{\beta_{\ell-1,i,\ell}}$	$1 \leq i \leq \ell - 1$ $2 \leq \ell \leq m$	$\int_i^{i+1} \int_{\ell-1}^{\ell} \frac{K(r_1, r_2)}{h(r_{\ell-1} r_1)} dJ_1 dJ_2$ $4\pi r_1^3/3$
${}^2a_{\beta_{i,\ell}} = {}^1a_{\beta_{i,\ell,\ell+1}}$	$1 \leq i \leq \ell - 1$ $2 \leq \ell \leq m$	$\int_i^{i+1} \int_{\ell}^{\ell+1} \frac{K(r_1, r_2)}{h(r_{\ell} r_2)} dJ_1 dJ_2$ $4\pi r_2^3/3$
${}^2b_{\beta_{i,\ell}}$	$1 \leq i \leq \ell - 1$ $2 \leq \ell \leq m$	$\int_i^{i+1} \int_{\ell}^{\ell+1} \frac{h(r_{\ell+1} r_1) K(r_1, r_2)}{4\pi r_1^3/3} dJ_1 dJ_2$
${}^3\beta_{\ell,\ell} = {}^2{}^1a_{\beta_{\ell,\ell,\ell+1}}$ $= {}^2{}^1b_{\beta_{\ell,\ell,\ell+1}}$	$1 \leq \ell \leq m$	$\int_{\ell}^{\ell+1} \int_{\ell}^{\ell+1} \frac{(r_1^3 + r_2^3)}{4\pi r_1^3 r_2^3/3} K(r_1, r_2) dJ_1 dJ_2$
${}^4\beta_{i,\ell}$	$1 \leq \ell \leq m - 1$ $\ell + 1 \leq i \leq m$	$\int_i^{i+1} \int_{\ell}^{\ell+1} \frac{K(r_1, r_2)}{4\pi r_2^3/3} dJ_1 dJ_2$
Condensation		
${}^1G_{\ell,k}$	$1 \leq \ell \leq m$	$m_k \int_{\ell-1}^{\ell} \frac{3}{4\pi r^3} \varphi_k dJ$
${}^2G_{\ell,k}$	$1 \leq \ell \leq m$	$\frac{m_k r^2}{m_{\ell}^2 \ell n_2} \varphi_k(r_{\ell}, t)$
${}^3G_{\ell,k}$	$1 \leq \ell \leq m$	$\frac{m_k r^2}{m_{\ell}^2 \ell n_2} \varphi_k(r_{\ell}, t)$
Gravitational Settling		
C_{ℓ}	$1 \leq \ell \leq m$	$\frac{2\rho_{\ell} g}{3H\mu\ell n_2} \int_{r_{\ell-1}}^{r_{\ell}} r C(r) dr$

$$h(r_{\ell} r) = f((r_{\ell}^3 - r^3)^{1/3})$$

合 $|M_0 - M_t| / M_0$ を求めたところ、5時間経過後においても $10^{-4}\%$ 以下であり、単成分系の場合に比べて非常によい結果を示した。なお、温度は 25°C に設定した。また、Eqs. (4.34)、(4.35) に示した Golovin の解析解との比較も行なった。その結果を Fig. 4.5 に示したが、計算結果は解析解とよい一致をみた。

Table 4.7 Initial distributions used in monitoring mass conservation

Component	Geometric number mean diameter (μm)	Geometric standard deviation	Particle density (g/cm^3)	Number concentration (cm^{-3})
1	0.05	1.5	1	10^6
2	0.2	1.5	2	10^5
1	0.05	1.5	1	10^5
2	0.1	1.5	1	10^5
3	1.0	1.5	1	10^2

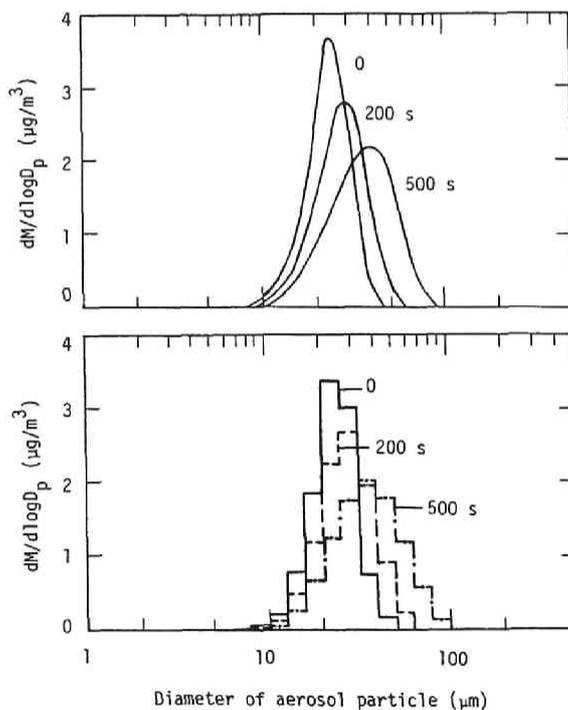


Fig.4.5 Time evolution of aerosol particles undergoing coagulation whose kernel is the sum of particle mass. Upper: Golovin's analytical solution, lower: calculated results by sectional model.

凝縮場における計算精度は、単成分系の場合と同様に全粒子個数の変化の割合によって検討した。検討に用いた初期分布は2成分からなる対数正規分布で、幾何平均径 $0.02\mu\text{m}$ 、幾何標準偏差1.6、粒子数濃度 $10^5\text{個}/\text{cm}^3$ とした。成分は硫酸と水であり、 $R_0=10^5\text{cm}^{-3}$ とした以外、速度パラメータはすべて4.4.4で述べる計算例と同一のものを用いた。全個数の相対変化率は10分後で0.8%、30分後で3%、1時間経過後には7%に達し、擬似拡散効果とEq. (4.43)の近似誤差により時間とともに数値誤差が増大する。誤差は分布パラメータにも依存するが、通常の計算であれば30分以下のシミュレーション時間では許容範囲内であると考えられる。

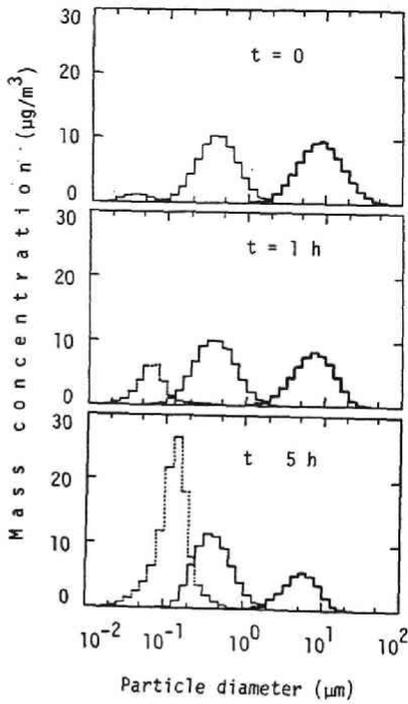
4.4.3 大気エアロゾルへの適用

都市域における大気エアロゾルの質量粒度分布は3つのモード (nuclei, accumulation, coarse) を有することが報告されている⁶⁹⁾。そこで、このような3峰型分布が、粒子生成、ブラウン凝集、重力沈降の影響を受けている場合の変化過程をシミュレートした。計算に用いた初期分布は対数正規分布で、そのパラメータをTable 4.8に示した。粒径範囲は直径で $0.005\sim 103.2\mu\text{m}$ 、温度は 25°C 、空気の平均自由行程は $0.066\mu\text{m}$ 、混合層高さ 100m とした。また、Table 4.8に示したnucleiモードと同一分布の粒子が $100\sim 500\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ の速度で連続的に生成される場合を想定した。

Fig. 4.6は $M_{z,k}$ の時間変化を示したもので、nucleiモードで生成した新粒子がそれ自身及び、accumulationモードとのブラウン凝集により急速にaccumulationモードへと移行している。nucleiモードの分布は時間とともに広がり、1時間後にはaccumulationモードと同程度になるが、5時間後には分散は減少しnucleiモードから成長した粒子が支配的となって、全体としての分布は3峰から2峰型へと変化することが明かとなった。一方、全粒子数濃度はFig. 4.7にみられるように1峰型であるがnucleiからaccumulationモードへの移行はより顕著に現われている。なお、新粒子生成速度が $1/5$ になるとFig. 4.8にみられるように5時間経過後も質量分布は2峰型とはならない。coarseモードでは重力沈降による影響が著しいが、実大気中では海塩、土壌等からの供給源が存在するためFigs. 4.6、8ほどの低下はみられないと考えられる。

Table 4.8 Parameters of initial aerosol particle size distribution

Mode	Geometric number mean diameter (μm)	Geometric standard deviation	Particle density (g/cm^3)	Number concentration (cm^{-3})
Nuclei	0.02	1.6	1	5×10^5
Accumulation	0.14	1.8	1	10^4
Coarse	2.0	2.0	2	1



Left:

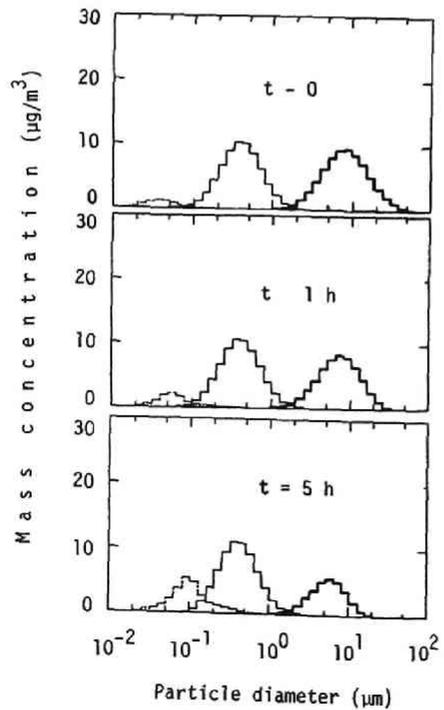
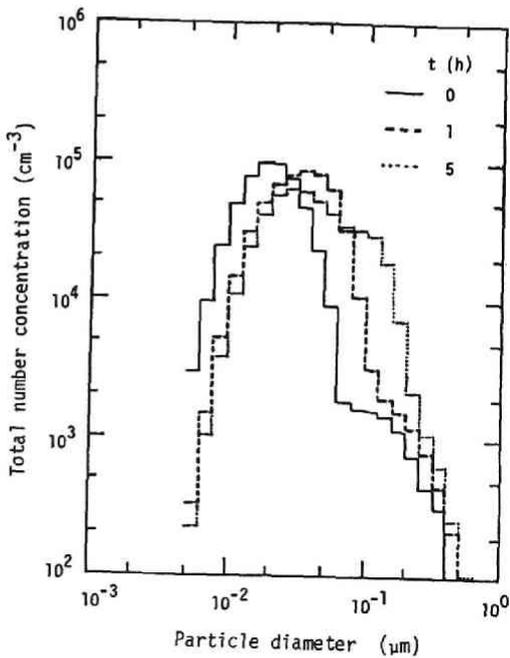
Fig.4.6 Time evolution of three component mass concentrations. Source rate = $5 \times 10^2 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, temperature = 25°C

Bottom left:

Fig.4.7 Time evolution of total number concentration of three component aerosols. Source rate = $5 \times 10^2 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, temperature = 25°C.

Bottom right:

Fig.4.8 Time evolution of three component mass concentrations. Source rate = $10^2 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, temperature = 25°C.



4.4.4 スモッグチャンバーにおける光化学的エアロゾル生成への適用

SO₂からの光化学的酸化によるエアロゾルの生成機構、生成粒子の時間的変化や諸特性に関する理論的、実験的研究が数多く行なわれてきたが、その中で、スモッグチャンバーによる実験は輸送、拡散の影響を除去できるためエアロゾル粒子生成、成長メカニズムの解明によく用いられている。一方、実験結果の解析や包括的な数学モデルの開発のために動力学モデルやGDEによるシミュレーションが行なわれてきた^{58,70,71)}。ただ、化学種を考慮したシミュレーションは、特に既存粒子存在下では十分行なわれていない。そこで、既存粒子存在下において、SO₂の光化学的酸化により生成する硫酸-水エアロゾル粒子（以下、硫酸ミストと呼ぶ）の3成分系を対象とし、多成分区間分割法を適用して粒子生成、成長過程をシミュレートした。

シミュレーションは既に行なった実験結果^{72,73)}を念頭において行なった。実験は内壁をテフロン薄膜で覆った流通型のアクリル製チャンバーを用いて行い、生成粒子の個数濃度は凝縮核測定器（CNC、Environment One Rich 100）、粒度分布は静電式粒度分布測定器（EAA、TSI Model 3030）により測定した。

(1) 基礎式の再定式化

解くべき方程式はSO₂、硫酸（蒸気、エアロゾル）、水（蒸気、エアロゾル）、既存粒子化学種の4種であるが、SO₂、水蒸気濃度の変化は無視できて一定と見なせる。また、水蒸気の凝縮速度は硫酸蒸気に比べてかなり速く、常微分方程式系はかなりstiffなものとなってGearの方法を用いても計算時間の増大は免れ得ない。そこで、水の質量は粒子中に含まれる硫酸量から熱力学的平衡関係によって決定されると仮定した。実験は相対湿度60%で行なわれており、水蒸気濃度は硫酸よりもはるかに大きいことから妥当な仮定と考えられる。硫酸ミストの平衡半径は

$$\frac{r. h.}{100} = \exp\left(\frac{2\sigma M}{\rho RT r}\right) A \quad (4.70)$$

によって計算できる。ここで、r. h.は相対湿度、 σ 、 ρ はそれぞれ硫酸ミストの表面張力、密度、Mは水の分子量、Tは絶対温度、Rはガス定数、Aは粒子中の水の活動度である。 σ 、 ρ 、Aに硫酸の質量分率wの関数として近似された結果⁷⁴⁾を用いれば、Eq. (4.70)の右辺はwの関数となる。したがって、各区間における最大及び最小半径の幾何平均rを代表径に選ぶと各区間におけるwはEq. (4.70)からニュートン-ラプソン法によって計算でき、水の質量も推定可能となる。なお、代表径に区間の最大または最小径を選んだ場合に、最終的な質量分布に及ぼす影響はほとんど認められなかった。

硫酸蒸気と水蒸気は同時に硫酸ミストに凝縮し平衡状態に達するため、Eqs. (4.58)-(4.60)の m_k' に、ある補正係数を乗じる必要がある。区間*l*における硫酸の質量分率 w_{sl} は一定とみなせるから

$$w_d = M_{d,k} / (M_{d,s} + M_{d,k}) = \text{constant} \quad (4.71)$$

となる。ここで、 $M_{d,s}$ 、 $M_{d,k}$ はそれぞれ区間 d における水と硫酸の質量濃度である。凝縮する硫酸蒸気分子の質量を m_k' とすれば、対応する水蒸気の質量 m_s' は

$$w_d = (M_{d,k} + m_k') / (M_{d,s} + M_{d,k} + m_k' + m_s') \quad (4.72)$$

の関係を満たすから、Eqs. (4.71)、(4.72)より

$$m_s' = (M_{d,s} / M_{d,k}) m_k' \quad (4.73)$$

となる。その結果、Eqs. (4.58)-(4.60)の m_k' に補正係数として $(1 + M_{d,s} / M_{d,k})$ を乗じればよい。

粒径 $0.01 \mu\text{m}$ 以下ではFuchsの式で予測される凝集速度よりもかなり速い実験結果が報告されており⁷⁵⁾、粒子間のファンデアワールス力による説明がなされている⁷⁶⁾。ファンデアワールス力による補正係数の計算はかなり複雑であり、物理パラメータに未知のものがあるため、Grahamら⁷⁷⁾の結果を多項式近似した結果を利用した。

既存粒子に対しては2つの仮定をおいた。すなわち、①化学種は不活性であり硫酸、水とは反応しない、②既存粒子に凝縮した硫酸は、粒子表面を覆う硫酸溶液の薄膜を形成する、である。なお、実験には鉛フュームを用いた。

対象粒径域では重力沈降の効果は無視できるため、新たに壁面への沈着による除去項を付加した。すなわち、壁面沈着速度 λ が既知であれば、Eq. (4.56)の C_d を λ と置き換えればよい。

核生成はEq. (4.69)の最小区間における生成項として取り扱った。核生成速度は硫酸の飽和蒸気圧を $3.6 \times 10^{-4} \text{mmHg}$ としてItoh⁷⁸⁾が古典的核生成理論より計算した結果を、硫酸の活動度の関数として多項式近似したもの⁷⁹⁾を用いた。

(2) シミュレーション結果

対象粒径範囲は直径で $6.4 \times 10^{-4} - 8.3 \mu\text{m}$ であり、温度及び相対湿度は 25°C と 60% にそれぞれ設定した。SO₂からの光化学反応による硫酸蒸気生成速度 R_0 は実験結果と最もよく合うようにパラメータとして変化させた。また、シミュレーション条件下では硫酸の平衡蒸気圧は無視できる程度であり、Eq. (4.64)におけるエアロゾル表面での圧力は0と仮定した。

Fig. 4.9は既存粒子が存在しない場合の計算及び実験により得られた全粒子数濃度の時間変化を示したもので、計算結果は粒径 $0.01 \mu\text{m}$ 以上の粒子についての値である。ピーク出現時間は実験、計算ともよく一致しているが個数濃度の絶対値には若干の差が認められる。Fig. 4.10にみられるように実験においては体積濃度は時間とともに漸増傾向を示すが、計算結果は直線的増加傾向を示す。Fig. 4.11は生成粒子の体積濃度分布の時間変化を示したもので、平均粒子径は実験結果の方

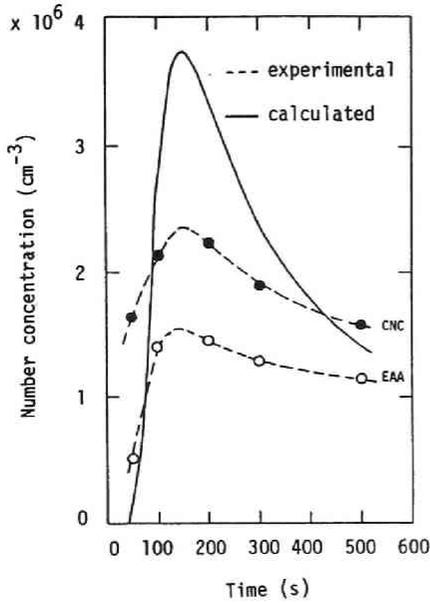


Fig.4.9 Comparison of calculated and measured number concentration of formed particles from $H_2SO_4-H_2O$ vapor; calculated concentration for larger than $0.01\mu m$ in diameter.

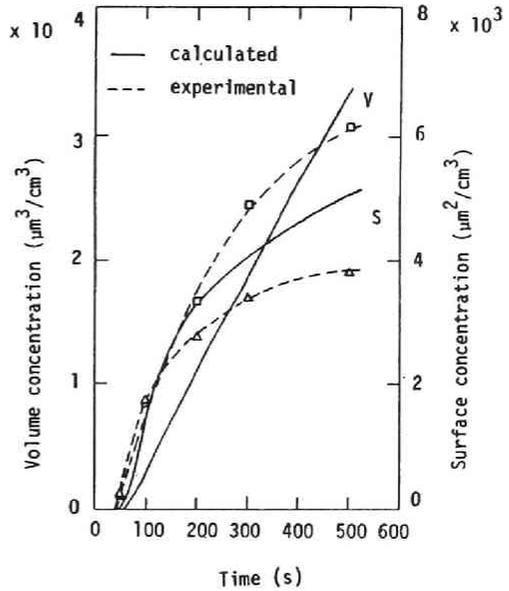


Fig.4.10 Time evolution of surface and volume concentrations of formed particles from $H_2SO_4-H_2O$ vapor; r.h. = 60%, H_2SO_4 vapor production rate = $7 \times 10^8 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, temperature = 25°C .

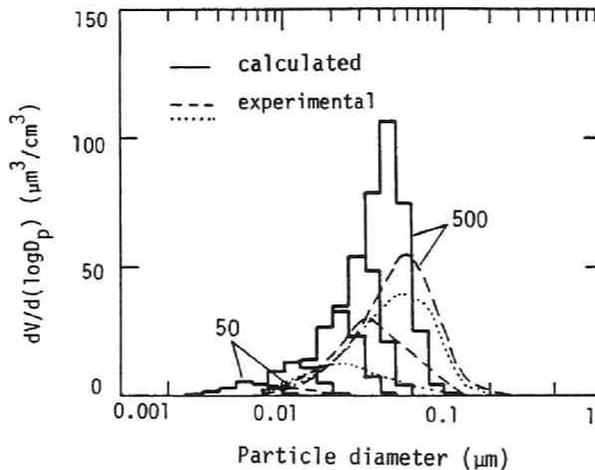


Fig.4.11 Comparison between calculated and measured volume distributions at 50, 100, 200, 300 and 500s of elapsed time; broken lines: 50, 200 and 500s, dotted lines: 100 and 300s, r.h. = 60%, temperature = 25°C . Particle distribution shifts to larger mode with time.

が計算値よりも若干大きい。このような実験とシミュレーション結果との不一致は、微小粒径域におけるCNCの計数効率の低下等の問題も存在するが、ブラウン凝集以外の機構（静電気力等）による凝集速度の増加を示唆する。

既存粒子存在下におけるシミュレーション結果をFigs. 4.12-15に示す。既存粒

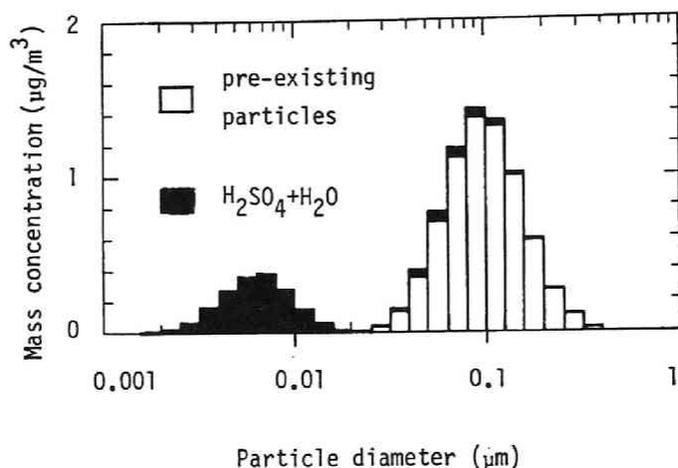


Fig.4.12 Mass concentration of formed particles from $H_2SO_4-H_2O$ vapor in the presence of pre-existing particles; elapsed time = 50s, r.h. = 60%, temperature = 25°C, $N_{pp} = 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$.

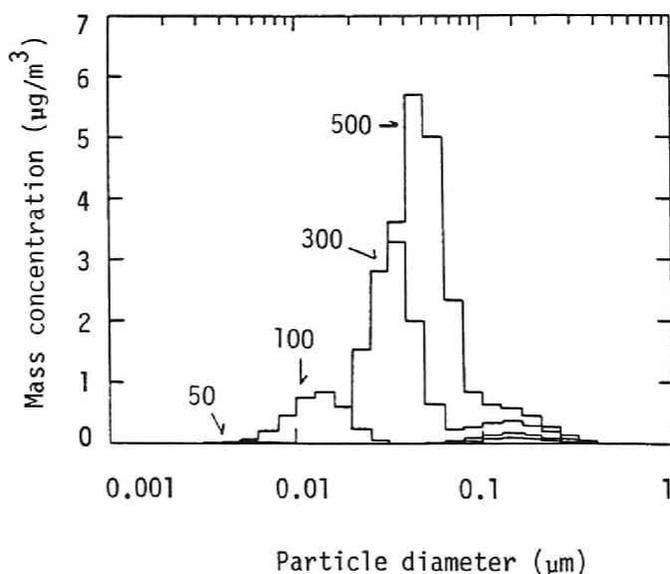


Fig.4.13 Time evolution of sulfate mass concentration of formed particles from $H_2SO_4-H_2O$ vapor in the presence of pre-existing particles; elapsed time = 50, 100, 300 and 500s, r.h. = 60%, temperature = 25°C, $N_{pp} = 3 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$.

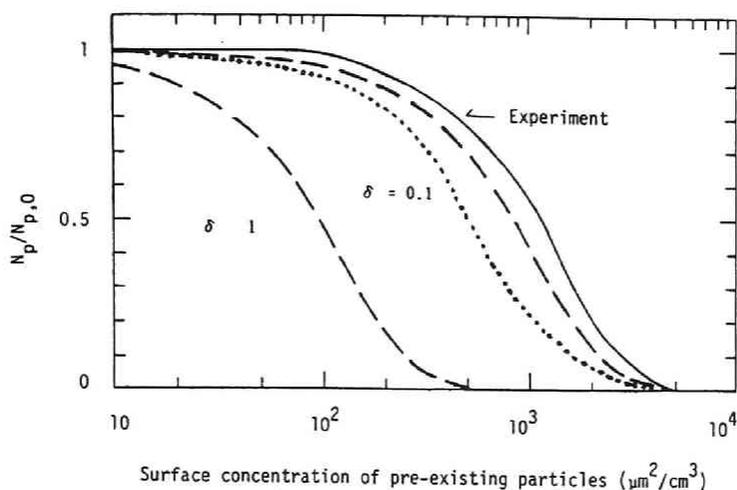


Fig.4.14 Hindrance effect of pre-existing particles on aerosol formation from $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ vapor; elapsed time = 50s, r.h. = 60%, temperature = 25°C , initial size distribution of pre-existing particles: $d_g = 0.1\mu\text{m}$, $\sigma_g = 1.6$ (broken line), $d_g = 0.05\mu\text{m}$, $\sigma_g = 1.6$ (dotted line), N_p : total number of formed particles in the whole size range.

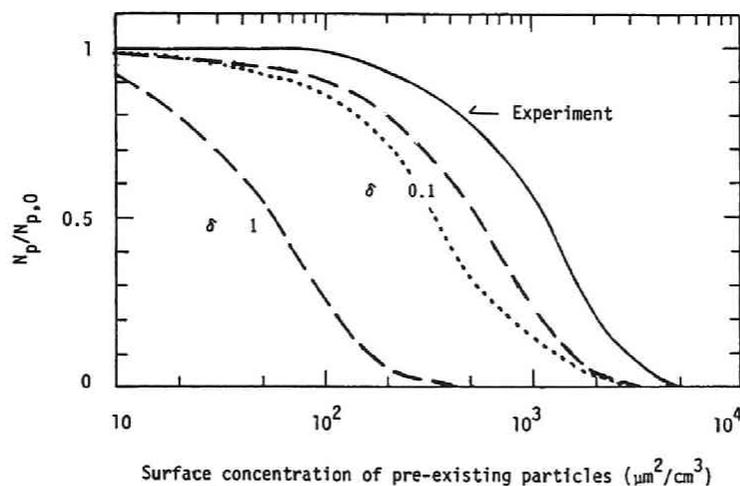


Fig.4.15 Same as Fig.4.14, N_p : total number of formed particles in the size range larger than $0.01\mu\text{m}$.

子の初期粒度分布は対数正規分布とし、幾何平均径 $0.05\mu\text{m}$ 、幾何標準偏差 1.6 、粒子数濃度 $N_{p,0}=2\times 10^4\text{cm}^{-3}$ とした。また、幾何平均径 $0.1\mu\text{m}$ 、幾何標準偏差 1.6 で表面積濃度が同一となるような個数濃度をもつ場合についても計算を行なった。Fig. 4. 12は各成分の質量分布を示したもので、大部分の硫酸は $0.01\mu\text{m}$ 以下の領域に存在し、既存粒子への凝縮によって $0.1\mu\text{m}$ 付近に少量みられる。したがって、硫酸ミストの質量分布は全体としてFig. 4. 13のように時間初期には2峰性を示し、反応時間の増加とともに主として凝集によって1峰型分布へと移行する。

Figs. 4. 14、15は硫酸ミスト生成に及ぼす既存粒子の抑制効果を示したもので、 $N_{p,0}$ は既存粒子が存在しない場合に新しく生成された粒子数濃度、 N_p は存在した場合である。新粒子生成能は既存粒子表面積濃度の増加に伴って低下し、硫酸蒸気の既存粒子への付着確率 δ に大きく依存する⁷²⁾。この点はFigs. 4. 14、15においても同様であり、さらに以下の点が明かとなった。

- ① 既存粒子の新粒子生成に対する抑制効果は個数濃度を基準とした場合、全粒径域よりも $0.01\mu\text{m}$ 以上の新粒子生成への方が大きい。すなわち、 $0.01\mu\text{m}$ 以上の粒子成長がより強く抑制される。
- ② 既存粒子への硫酸蒸気の付着確率は 0.1 よりもかなり小さい。
- ③ 初期の既存粒子表面積濃度が同一でも、粒度分布が異なると新粒子生成への抑制効果は若干異なる。

これらの点については付着確率 δ の既存粒子の物理、化学的特性に対する依存性を含めた理論的、実験的検討が必要である。

以上の計算はすべて壁面沈着を無視して行なったが、Fig. 4. 16にみられるようにその効果は無視できるもので、特に粒子生成の初期段階ではあまり問題はみられない。

4. 5 要約

エアロゾル粒子の性状変化モデルとして、空間一様場における球形粒子を対象としたGDEの研究の概要を単成分系と多成分系について要約し、各モデルの特徴、問題点等を指摘した。

単成分系におけるエアロゾル粒子性状変化シミュレーションモデルとして、J-変換法による定式化と計算手法の改良、計算精度の検討を行い、ブラウン凝集による粒度分布変化過程のシミュレーション例を示した。

多成分系におけるモデルとして、粒子半径を独立変数とし区間幅の設定にJ-変換法を組み合わせることによって多成分区間分割法を定式化し直すとともに、計算手法、精度についての検討結果を示した。さらに、モデルの応用例として発生項を有し、ブラウン凝集、重力沈降による除去を受けている3成分大気エアロゾルの性状変化と、スモッグチャンバーにおける既存粒子存在下での SO_2 からの光

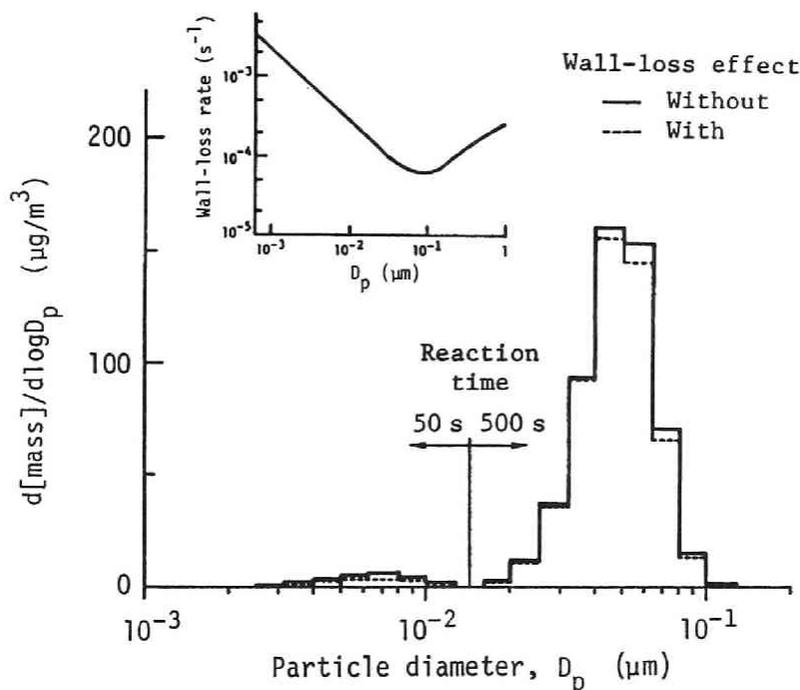


Fig.4.16 Mass distribution of formed particles from $H_2SO_4-H_2O$ vapor; elapsed time = 50 and 500s, r.h. = 60%, temperature = 25°C.

化学的酸化によるエアロゾル生成と成長過程をシミュレートした。後者のシミュレーション結果から、既存粒子の新粒子生成抑制効果に新たな知見が得られたが、実験結果とは定量的に不一致の部分も存在した。この原因としては $0.01\mu m$ 以下の粒径域における測定機器の信頼性の低下、核生成領域でのモデル化の不備が考えられ、今後の問題である。

参考文献

- 1) S.K.Friedlander: "Smoke, Dust and Haze", John Wiley & Sons, p.263 (1977).
- 2) 笠原三紀夫: "応用エアロゾル学" (高橋幹二 編著), 養賢堂, p.83 (1984).
- 3) F.Gelbard and J.H.Seinfeld: J.Colloid Interf. Sci., **68**, 363 (1979).
- 4) R.L.Drake: in "Topics in Current Aerosol Research (Part 2)" (ed. G.M.Hidy and J.R.Brock), Pergamon Press, p.201 (1972).
- 5) W.T.Scott: J. Atmos. Sci., **25**, 54 (1968).
- 6) G.W.Mulholland, T.G.Lee and H.R.Baum: J. Colloid Interf. Sci., **62**, 406 (1977).

- 7) W. G. N. Slinn and A. G. Gibbs: J. Atmos. Sci., 28, 973 (1971).
- 8) M. Sitariski and J. H. Seinfeld: J. Colloid Interf. Sci., 61, 261 (1977).
- 9) R. C. Srivastava and R. E. Passarelli: J. Atmos. Sci., 37, 612 (1980).
- 10) T. E. Ramabhadran, P. W. Peterson and J. H. Seinfeld: AIChE J., 22, 840 (1976).
- 11) J. R. Brock: Atmos. Environ., 5, 833 (1971).
- 12) T. W. Peterson, F. Gelbard and J. H. Seinfeld: J. Colloid Interf. Sci., 63, 426 (1978).
- 13) F. Gelbard and J. H. Seinfeld: *ibid*, 68, 173 (1979).
- 14) Y. Tambour and J. H. Seinfeld: *ibid*, 74, 260 (1980).
- 15) H. R. Kobraei and G. C. Duncan: *ibid*, 113, 557 (1986).
- 16) E. R. Cohen and E. U. Vaughan: *ibid*, 35, 612 (1971).
- 17) A. A. Lushnikov: *ibid*, 45, 549 (1973).
- 18) A. A. Lushnikov: *ibid*, 48, 400 (1974).
- 19) D. L. Swift and S. K. Friedlander: J. Colloid Sci., 19, 621 (1964).
- 20) S. K. Friedlander and C. S. Wang: *ibid*, 22, 106 (1966).
- 21) F. S. Lai, S. K. Friedlander, J. Pich and G. M. Hidy: J. Colloid Interf. Sci., 39, 305 (1972).
- 22) C. S. Wang and S. K. Friedlander: *ibid*, 39, 395 (1972).
- 23) B. Pulvermachere and E. Ruckenstein: *ibid*, 46, 428 (1974).
- 24) J. Pich, S. K. Friedlander and F. S. Lai: Aerosol Sci., 1, 115 (1970).
- 25) E. Ruckenstein and J. C. Chi: J. Colloid Interf. Sci., 50, 508 (1975).
- 26) 東野達, 高橋幹二: 粉体工学会誌, 20, 86 (1983).
- 27) F. Tolfo: J. Aerosol Sci., 8, 9 (1977).
- 28) K. Takahashi and M. Kasahara: Atmos. Environ., 2, 441 (1968).
- 29) G. M. Hidy: J. Colloid Sci., 20, 123 (1965).
- 30) A. Suzuki, N. F. H. Ho and W. I. Higuchi: J. Colloid Interf. Sci., 29, 552 (1969).
- 31) L. F. Mockros, J. E. Quon and A. T. Hjelmfelt Jr.: *ibid*, 23, 90 (1967).
- 32) S. C. Graham and A. Robinson: J. Aerosol Sci., 7, 261 (1976).
- 33) G. Nishio, S. Kitani and J. Takada: Nuclear Eng. Design, 34, 417 (1965).
- 34) N. Mitsutuka and H. Obata: "Analytical Studies on Uranium Oxide, Sodium Oxide and Their Mixed Aerosols by Using ABC-3B", OECD/NEA/CSNI Specialist Meeting on Nuclear Aerosols in Reactor Safety, Göttingen (1980).
- 35) H. Walter: J. Aerosol Sci., 4, 1 (1973).
- 36) E. X. Berry: J. Atmos. Sci., 24, 668 (1967).
- 37) P. Middleton and J. Brock: J. Colloid Interf. Sci., 54, 149 (1976).

- 38) E. X. Berry and R. L. Reinhardt: *J. Atmos. Sci.*, **31**, 1814 (1974).
- 39) S. H. Suck and J. R. Brock: *J. Aerosol Sci.*, **10**, 581 (1979).
- 40) A. A. Emani and S. K. Loyalka: *Nuclear Technol.*, **52**, 162 (1981).
- 41) 東野達, 高橋幹二: 京都大学原子エネルギー研究所彙報, **60**, 44 (1981).
- 42) R. Bleck: *J. Geophys. Res.*, **75**, 5165 (1970).
- 43) I. M. Erukashvily: *J. Atmos. Sci.*, **37**, 252 (1980).
- 44) K. V. S. Sastry and P. Gaschlgnard: *IEC Fundam.*, **20**, 355 (1981).
- 45) F. C. de Almeida and R. D. Dennett: *J. Atmos. Sci.*, **37**, 2707 (1980).
- 46) F. C. de Almeida: *ibid*, **6**, 1564 (1979).
- 47) F. Gelbard, Y. Tambour and J. H. Seinfeld: *J. Colloid Interf. Sci.*, **76**, 541 (1980).
- 48) D. R. Warren and J. H. Seinfeld: *Aerosol Sci. Technol.*, **4**, 31 (1985).
- 49) C. Seigneur, A. B. Hudischewskyj, J. H. Seinfeld, K. T. Whitby, E. R. Whitby, J. R. Brock and H. M. Barnes: *ibid*, **5**, 205 (1986).
- 50) K. T. Whitby: *J. Aerosol Sci.*, **12**, 174 (1981).
- 51) P. N. Singh and D. Ramkrishna: *J. Colloid Interf. Sci.*, **53**, 214 (1975).
- 52) F. Gelbard and J. H. Seinfeld: *J. Comput. Phys.*, **28**, 357 (1978).
- 53) I. Yenukashvili and N. A. Begalishvili: *Atmos. Ocean. Phys.*, **9**, 415 (1973).
- 54) I. Yenukashvili and N. A. Begalishvili: *ibid*, **9**, 496 (1973).
- 55) A. A. Lushnikov: *J. Colloid Interf. Sci.*, **54**, 94 (1976).
- 56) F. Gelbard and J. H. Seinfeld: *ibid*, **63**, 472 (1978).
- 57) S. Simon: *Annals Nucl. Energy*, **8**, 287 (1981).
- 58) P. Hamill: *J. Aerosol Sci.*, **6**, 475 (1975).
- 59) F. Gelbard and J. H. Seinfeld: *J. Colloid Interf. Sci.*, **78**, 485 (1980).
- 60) J. C. Helton, R. L. Iman, J. D. Johnson and C. D. Leigh: *Nuclear Technol.*, **73**, 320 (1986).
- 61) J. C. Helton, R. L. Iman, C. D. Leigh and J. D. Johnson: *Aerosol Sci. Technol.*, **7**, 199 (1987).
- 62) 高橋幹二: "改著 基礎エアロゾル工学", 養賢堂, p.85 (1982).
- 63) C. W. Gear: *Commun. ACM*, **14**, 176 (1971).
- 64) N. A. Fuchs: "The Mechanics of Aerosols", Pergamon Press, p.291 (1964).
- 65) M. Bassett, F. Gelbard and J. H. Seinfeld: *Atmos. Environ.*, **15**, 2395 (1981).
- 66) C. Seigneur: *ibid*, **16**, 2207 (1982).
- 67) C. Pilinis, J. H. Seinfeld and C. Seigneur: *ibid*, **21**, 943 (1987).
- 68) N. A. Fuchs and A. G. Sutugin: in "Topics in Current Aerosol Research" (ed. G. M. Hidy and J. R. Brock), Pergamon Press, p.35 (1971).

- 69) K. T. Whitby: Atmos. Environ., 12, 135 (1978).
- 70) K. Takahashi, M. Kasahara and M. Itoh: J. Aerosol Sci., 6, 45 (1975).
- 71) P. Middleton and C. S. Kiang: *ibid*, 9, 359 (1978).
- 72) M. Kasahara, K. Takahashi and S. Tohno: in "Atmospheric Pollution 1980" (ed. M. M. Benarie), Elsevier, p.221 (1980).
- 73) M. Kasahara, K. Takahashi and M. Kohno: Int. J. Environ. Studies, 25, 59 (1985).
- 74) M. Kasahara: Doctoral Thesis, Kyoto Univ. (1975).
- 75) K. Okuyama, Y. Kousaka and K. Hayashi: J. Colloid Interf. Sci., 101, 98 (1984).
- 76) W. H. Marlow: Surface Sci., 106, 529 (1981).
- 77) S. C. Graham and J. B. Homer: Faraday Symp. Chem. Soc., No. 7, 86 (1973).
- 78) M. Itoh: Master's Thesis, Kyoto Univ. (1976).
- 79) 森口祐一: 京都大学工学部卒業論文 (1982).

5. 不整形エアロゾル粒子の生成

5. 1 エアロゾルの発生法

5.1.1 概説

不整形エアロゾル粒子には、棒、楕円、円盤状のような比較的単純な形状で実験的、理論的に動力学特性の解析が容易なものから、アスベストのような針状粒子、ディーゼル車や石炭燃焼に伴って排出される鎖状、網状等の凝集粒子などさまざまな形状のものが存在している。こうした不整形粒子の生成過程や動力学特性と幾何学的形状との関係を把握するためには、設定された大きさ、形状の粒子を再現よく、安定に発生できることが重要であることは言うまでもない。液体粒子は、その自由エネルギーを最小にする球形が最も安定であり、通常はそれだけで不整形粒子の対象とはなり得ず、ここでも固体粒子だけを対象とする。

固体エアロゾル粒子の発生法は、蒸発凝縮法、液体および固体粒子分散法、化学反応法に大別でき¹⁾、どの方法で発生させても通常は非球形の粒子が得られることが多いが、かなりの多分散となる場合がほとんどである。特に、動力学特性の測定には形状の揃った粒子であることが望ましく、大きさによる物理的分級（篩い分け）、慣性力による分級（遠心分離、バーチュアルインパクト）、静電気力による分級（微分型モビリティアナライザ、DMA）が行なわれている。

一方、セラミックスや超伝導材料を始めとする新素材等、さまざまな分野への応用が期待されている超微粒子の製造には、Fig. 5.1にまとめたように数多くの方法が開発されている^{2, 3)}。すなわち、バルク状態から粉碎等によって微粒子化するBreaking-downプロセスと、分子、イオンから核生成と成長によって超微粒子を生成させるBuilding-upプロセスに分類でき、後者はさらに気相、液相、固相法に細分化できる。これらの中にはエアロゾル粒子生成過程を含むものも少なくなく、エアロゾル発生法として利用できる。

Breaking-downプロセスには、ボールミルによる機械的粉碎や超音波粉碎などがあり、生成した微粉体は固体分散法によってエアロゾル化できる。Building-upプロセスの気相法である蒸発凝縮法は、エアロゾル発生法としての蒸発凝縮法と原理的には同一であるが、上田らのグループ⁴⁾による研究にみられるように、かなり低圧下での生成も対象としている。化学反応法を利用したエアロゾル発生法にはNH₃とHCl反応によるNH₄Cl粒子生成や、SO₂からの光化学的酸化による硫酸ミスト生成があるが、超微粒子製造の反応には高温場での酸化、熱分解反応を利用することが多い。液相法は、液相での反応を利用するものと溶媒を除去、揮発分解して粒子を生成させる方法に大別できる。標準エアロゾル粒子としてよく用いられるPSL粒子は、前者の方法によって製造されている。

ここで、粒子生成と発生という言葉を混在して用いているが、生成は粒子が生まれる物理ないし化学のプロセスに重点を置くもの、発生は生成後の利用に比重

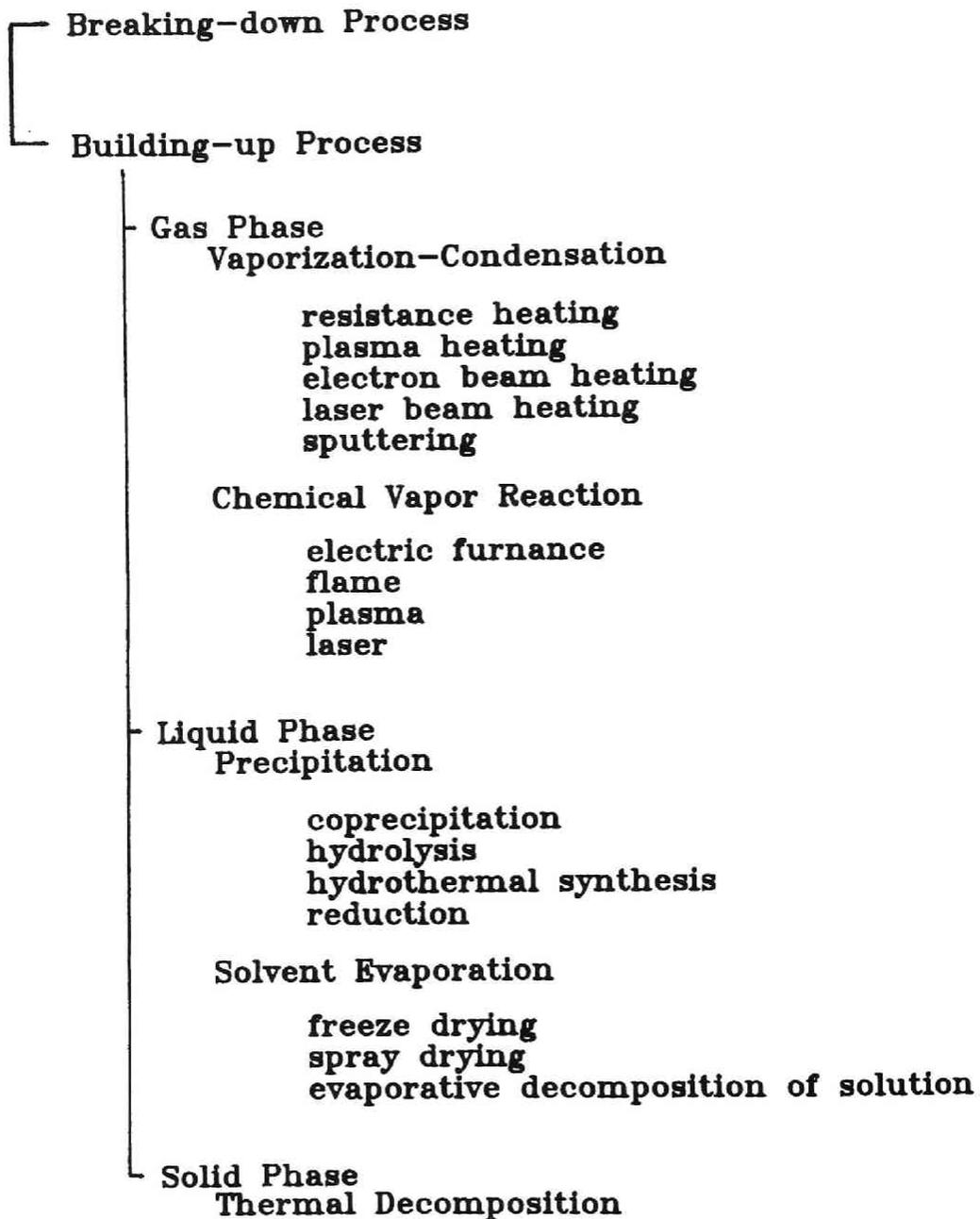


Fig. 5.1 Summary of the principal production methods of ultrafine particles.

をかけたものとする。次に、不整形粒子として、その発癌性から人体への影響が懸念されており動物吸入実験に用いるために種々の発生法が検討されているアスベスト等の針状粒子と、石炭燃焼やディーゼル排ガス中に含まれるような凝集粒子生成の観点から、従来の研究を概観する。なお、生成した凝集粒子そのものの形状解析に関する研究は第3章で述べたので、ここでは立ち入らず、発生方法と操作条件による形状変化に重点を置く。

5.1.2 針状エアロゾル粒子の発生

ガラス繊維やアスベストの発生には、ミキサー⁵⁾や流動層⁶⁾による固体粒子分散法がよく用いられるが、そのままではかなり多分散であり、重なりあった粒子が多数見られる。このため、ポリエチレングリコールに分散させて凍結後、マイクロームで1~3 μm に切断したものを溶解させる等の前処理が行なわれる⁷⁾が、単分散性の向上は望めず、短繊維粒子の生成も困難である。また、分散性向上のために振動流動層⁸⁾も用いられている。一方、針状粒子の大きさ(直径および長さ)を揃えようとする試みもいくつかなされており、Spurnyら⁹⁾は振動流動層で発生させたアスベストをニュークリポフィルターと金網からなる篩に通し、それに100Hz程度の振動を与えて分級する乾式法と、液体中でニュークリポフィルターを直列につなぎ、55~120Hzの振動を与えたる過による湿式法について検討している。明星¹⁰⁾は、流動層から発生したアスベストのうち長繊維のものを金網によって除き、さらにパーチュアルインパクトで分級しよい結果を得た。その他、ガラス繊維をLiquid Elutriatorで分級し、これをスプレーノズルを用いて発生させることで直径2.5~15 μm 、長さ40 μm 程度で幾何標準偏差1.15のかなり単分散な粒子発生に成功している例もある¹¹⁾。アスベスト以外の粒子として、Looら¹²⁾はカーボンにアルゴンレーザーを照射し針状粒子を発生させている。

5.1.3 凝集エアロゾル粒子の生成と発生法

PSL粒子を含む溶液の噴霧によるエアロゾル化でも塊状で23個、鎖状では8個までの単粒子からなる凝集体を発生できることが遠心分離装置を用いた実験によって報告されている¹³⁾が、それ以上の個数からなる凝集体の発生は以下に述べる方法によることが多い。

(1) 蒸発凝縮法

一般に、電気炉や高周波誘導加熱炉より生成した金属ヒュームは凝集体の形状をとることが多いが、形状そのものについてのデータはあまりなく、動物吸入実験等に利用するための球形エアロゾル粒子発生方法の検討が多い¹⁴⁾。服部¹⁵⁾は電気炉で鉛凝集粒子を発生させ、DMAおよびカスケードインパクトで分級し、分級粒子の投影面積等価径、円形度と動力学的特性との関係について考察を行なっている。

Phalenは¹⁶⁾熱源としてexploding wireを用いてAg粒子を発生させ、単粒子径8~50nm、 $\sigma_g=1.5$ の鎖状粒子が得られた。Pierce¹⁷⁾らも同様な方法で、Fe、Znの

鎖状粒子を発生させている。Japuntichら¹⁸⁾は酸素-天然ガスのトーチによりPb凝集粒子を発生させており、静電式粒度分布測定器(EAA)による測定では幾何平均径で0.04~0.09 μm 、 $\sigma_g=2.0\sim 2.7$ であった。ただ、どの実験でも形状に関する情報はない。Vomelaら¹⁹⁾はexploding wireにより酸化銅の凝集粒子を発生させ、炭化水素炎から煤も発生させてDMAで分級し、単粒子の平均径と個数を計測して球体積等価径により動力的特性を評価している。

原子力分野では、原子炉仮想事故時を想定したウラン等の核燃料物質から発生する凝集粒子の大きさと動力的関係について実験が行なわれており、主なものをTable 5.1にまとめた。この場合も、単粒子径や凝集個数、凝集体の質量等価径等の情報はあがるが形状に関するデータは十分とは言えない。

(2) 気相化学反応を利用した方法

気相化学反応法は超微粒子製造法として広く用いられているが、比較的操作が簡単な電気炉法^{26, 27)}と化学炎法²⁸⁾がよく利用される。原材料には比較的沸点の金属塩化物、オキシ塩化物、アルコキシド、アルキル化合物、金属キレートなどが用いられ、水素-酸素炎、天然ガス-酸素炎によりTi, Si, Al等の酸化物が得られる²⁹⁻³⁵⁾。ただ、超微粒子製造の立場からは、生成した凝集体ではなく単粒子の粒径に興味を持たれるため、凝集体自身の大きさや形状についてのデータは余りない。

Table 5.1 Summary of generation of agglomerated aerosol particles in nuclear reactor safety field

Aerosol	Generator	Morphology	Primary particle			Ref.
			d_g (μm)	σ_g	n	
Fe ₂ O ₃ , Au	exploding wire	branched chain	0.047 -0.02	1.8	10 -10 ⁵	20
UO ₂ , ZrO ₂	pulsed laser (CO ₂ , Nd-YAG, Ruby)	branched chain	0.1-0.2			21
Pu-U oxide	pulsed CO ₂ laser	cluster, chain	0.025	1.46	560 -8600	22
PuO ₂ -UO ₂	pulsed CO ₂ laser	branched chain	0.003 -0.106			23
U ₃ O ₈ , Cu oxide	exploding wire	branched chain	0.02(U) 1.5(Cu)		10 ² -10 ⁴	24
Pt oxide	exploding wire	chain, cluster	0.0234*	2.24		25
UO ₂	arc	chain, cluster	0.0986*	2.79		

* mass equivalent diameter

エアロゾルの動力学研究への応用から、Kasperら³⁶⁾は $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を $\text{CO}-\text{O}_2$ 炎中で反応させ、分枝の少ない鎖状 Fe_2O_3 凝集粒子を発生させることに成功している。また、粒子形状が炎の乱れが強くなるにしたがい、鎖状から塊状へと変化することがわかった。彼らは、この粒子を遠心分離装置、カスケードインパクト、EAA、DMA等で測定し、粒子配向性、動力学的形状係数を始めとする動力学的諸特性について評価を行なっている³⁷⁻⁴⁰⁾。

Kanapillyら⁴¹⁾は蒸発、分解の2段電気炉を用いることで、 $\text{Y}(\text{THD})_3$ から Y_2O_3 エアロゾル粒子を発生させているが、2段炉の温度、媒質ガス流量によっては単粒子径が $0.01\ \mu\text{m}$ 以下の網目状の凝集粒子が生成することを報告している。

燃焼に伴って生成する煤は、燃料分子の酸化、高温熱分解反応を経て生成した複雑な含炭素凝集体である⁴²⁾。ディーゼル燃焼チャンバーへの燃料注入後の平均径の時間変化をプローブで捕集し電子顕微鏡で測定した例⁴³⁾など、表面積や質量の経時変化を測定した研究は多いが、形状の変化は空燃比の増加とともに鎖状粒子が塊状化するなどの定性的報告⁴⁴⁾やフラクタル解析も行なわれている⁴⁵⁾。

5.1.4 本研究における不整形粒子生成の概要

針状粒子の形状は繊維直径、長さ、その比によって特性化ができるが、凝集体形状はかなり複雑で特性指標の選択が困難であった。ただ、凝集体形状そのものは生成過程が異なっても比較的相似であることは知られていた。第3章で述べたフラクタルの登場は凝集体の研究に大きなインパクトを与え、非整数次元を用いた凝集体形状の定量化を始めとする新たな研究の発展がみられつつある。例えば、Hurdら⁴⁶⁾はフレーム中でのSi凝集粒子の成長を静的及び動的光散乱法でin situに測定し、散乱強度からフラクタル次元を求めている

本研究では、不整形エアロゾル粒子の動力学挙動を解析する上で、単分散で形状が比較的単純なため理論的解析が容易な校正用として利用できる粒子と、近年飛躍的な研究の進展がみられる凝集体のうちで、エアロゾル粒子の生成条件と形状の関係を対象とした。すなわち、単分散回転楕円体粒子を液相沈澱法によって生成させ、その生成可能粒径範囲と操作条件の関係について検討した。次に、比較的球形な単粒子からなる凝集エアロゾル粒子の生成を、蒸発凝縮法と気相反応法について試み、凝集体形状の定量化と操作条件との関係について検討した。

5.2 回転楕円体粒子の生成

5.2.1 生成方法

BaSO_4 回転楕円体ナノ粒子の生成はTakiyama⁴⁷⁾の方法にしたがい、生成条件と生成粒子の大きさについて検討を加えた。この方法の原理は、Ba-EDTA錯体のEDTA(エチレンジアミン4酢酸)を過酸化水素によって徐々に分解することで既に存在する硫酸イオンとの生成物濃度が臨界過飽和度に達し、均一核生成が起こる。その結果、過飽和度が急速に低下し核の上に溶質が析出して成長するが、

核生成期と成長期の分離がうまくいけば単分散粒子を生成できる。

生成方法は、等濃度のBaCl₂とEDTA溶液を混合し、NH₄Cl-NH₃緩衝溶液を加えてpHを10に調整する。さらに、BaCl₂と等量の(NH₄)₂SO₄を添加し、この溶液に有効量が全反応液の6%となるようH₂O₂を加え、恒温水槽で一定時間反応させる。一定時間経過後、溶液を0℃に急冷して反応を停止させ、遠心分離器（日立、SCT4BB）により上澄液と沈澱物に分け、上澄液を除いて蒸留水で洗浄し再度、遠心分離する操作を数回行なって未反応の試薬等を除去する。この操作は、もとの溶液の状態では粒子の凝集や再結晶化によって楕円形状が失われるためであり、沈澱物は0.05%Triton X-100溶液中に分散させて貯蔵液とし安定化を図った。実験は試薬濃度（BaCl₂、(NH₄)₂SO₄、EDTAを指し、すべて反応初期の等濃度を言う）、反応時間、反応温度を変えて行ない、試薬はすべて特級（半井化学製）を用いた。

生成粒子を含む溶液は、コロジオン膜を張った電子顕微鏡用メッシュに滴下し、乾燥後、透過型電子顕微鏡（日立、HS-8）による観察と写真撮影を行い、楕円体の長軸および短軸の大きさを計測した。

回転楕円体エアロゾル粒子は、貯蔵液を適宜、蒸留水で希釈しネブライザーで噴霧して生成させた。エアロゾル粒子は、各段に電頭用メッシュを置いたカスケードインパクターで捕集し、ハイドロゾル粒子と同様に大きさを計測した。

5.2.2 生成条件と粒子の性状

反応温度、時間をTakiyamaと同様に80℃、40minとし、試薬濃度を1.1~22mol/m³の範囲で変化させた時に、生成した回転楕円体粒子の長軸および短軸の幾何平均径の変化をFig. 5.2に示す。なお、1.1mol/m³では反応が遅いため、反応時間を150minとした。試薬濃度1.1mol/m³では完全に二つのピークに分かれた分布を示し、両ピークの個数はほぼ同数であった。濃度の増加に伴ってピークは1つとなり、粒径、分散とも増大し6.6mol/m³で最大となった後、急に減少する。生成粒子の幾何平均径は長軸で1.1~2.4μm、短軸は0.6~1.6μmであり、その幾何標準偏差は6.6mol/m³で1.2程度であるが、他はすべて1.1以下のかかなり単分散な粒子が得られた。なお、再現性は試薬濃度、温度を十分制御すれば5%以内の精度であった。

次に、単分散度が比較的良かった、試薬濃度11mol/m³について反応時間を10~60minに変えて検討した。その結果がFig. 5.3である。20minまでは幾何標準偏差が1.04程度で単分散度は非常に高いが、時間とともに粒子成長が進行し、40min以後は粒子成長はほとんど見られず、分散度が増加する。

粒子成長速度は、反応温度にも大きく依存する。そこで、試薬濃度11mol/m³について温度を40、60、80℃としたときの生成粒子の変化を調べた結果がFig. 5.4であり、低温ほど粒径、分散度とも小さいことがわかる。反応時間は60、80℃では40minであるが、40℃ではEDTAの分解速度が遅いため粒子生成に150minを要した。

Photo 5.1はカスケードインパクターで捕集したエアロゾル粒子の電子顕微鏡写真である。長軸の幾何平均径、幾何標準偏差は1.31μmと1.07、短軸ではそれぞれ0.89μm、1.13であり、単分散性は良い。ただ、PSL (Polystyrene Latex) エアロゾル粒子と同様、溶液噴霧により発生させるため、粒子個数濃度を大きくす

ることはできず 10^2 個/cm³のオーダーである。

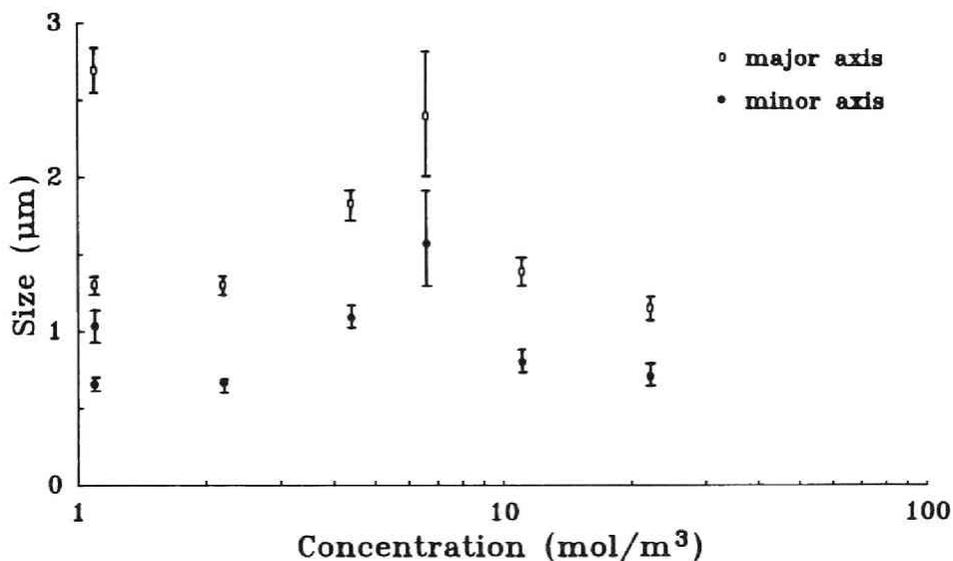


Fig. 5.2 Relationship between BaSO₄ particle size and concentration of reactants. Temperature: 80°C, reaction time: 150min (1.1mol/m³), 40min (other concentrations). Error bars are length of two geometric standard deviations.

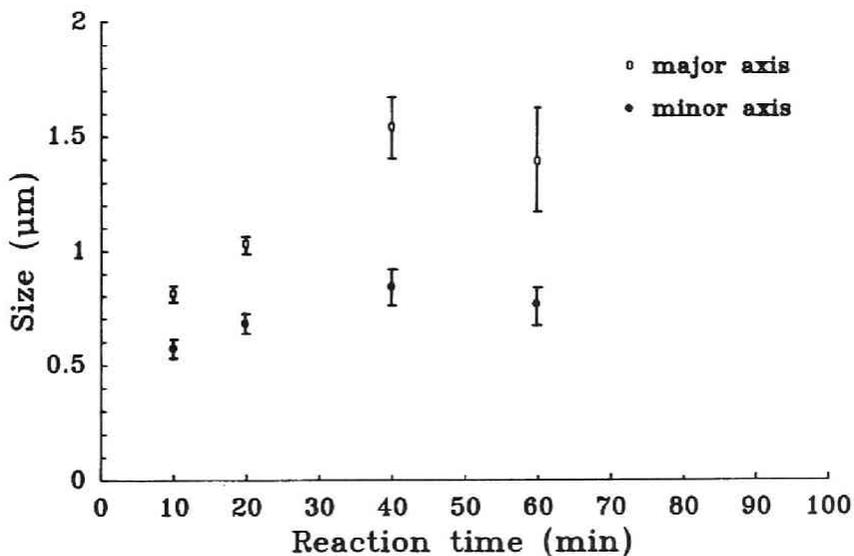


Fig. 5.3 Relation between BaSO₄ particle size and reaction time. Concentration of reactants: 11mol/m³, temperature: 80°C.

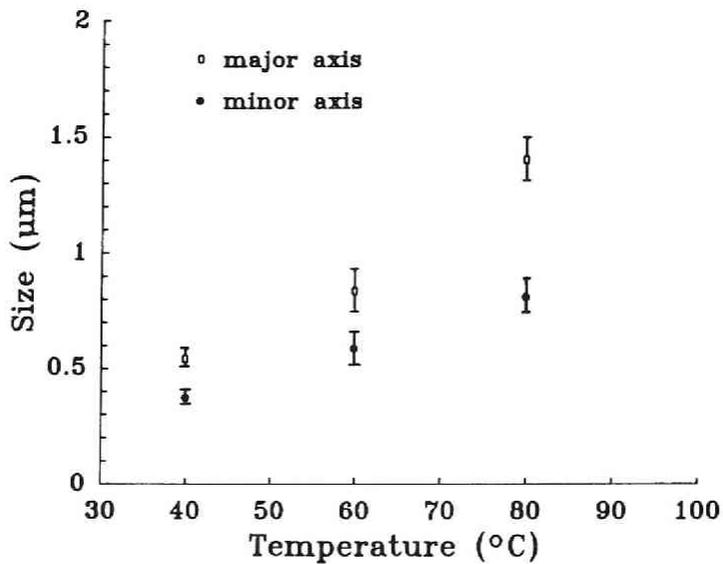


Fig. 5.4 Relation between BaSO_4 particle size and temperature. Concentration of reactants: 11mol/m^3 , reaction time: 150min (40°C), 40min ($60, 80^\circ\text{C}$).

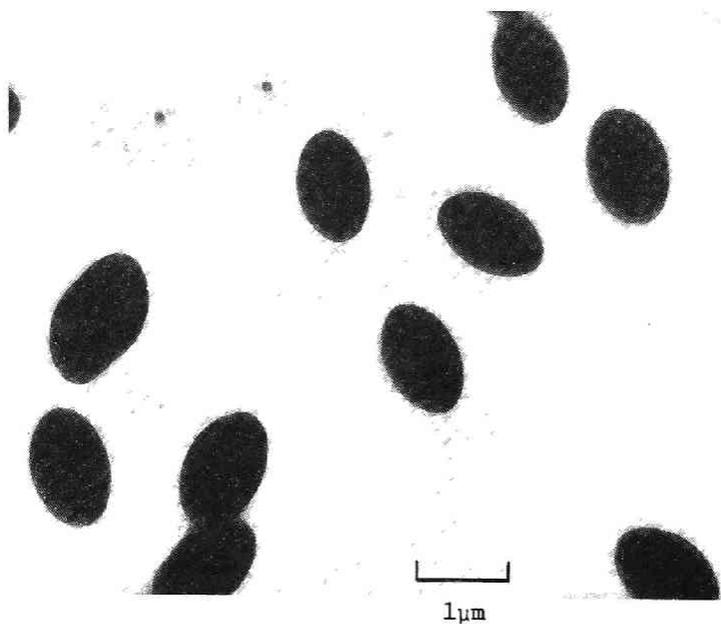


Photo 5.1 TEM micrograph of BaSO_4 aerosol particles. Concentration of reactants: 22mol/m^3 .

5.2.3 生成条件に関する考察

単分散コロイド粒子生成のメカニズムはLa Merら⁴⁷⁾によって提案されたモデルによって説明される。Fig. 5.5はその生成過程を示すもので、溶質濃度が時間とともに増加し固相の平衡濃度を超え臨界過飽和度域に達して均一核生成が起こる。その結果、過飽和度が核生成がもはや起こらない領域まで低下し核の上に溶質が析出して粒子成長が起こる。杉本⁴⁹⁾は、この様子を溶質濃度と固相生成速度 dV/dt との関係に置き換えたFig. 5.6のような見方をしており、核生成期と成長期の分離がうまくいった場合に単分散粒子が生成される。

試薬濃度が少量の場合、過飽和度が低くFig. 5.6で示される成長速度が核生成速度より速い領域にある。このため既に生成された核は後から生成される核よりも速く成長する。しかも、粒径が小さいほど過飽和度は低下し、極端な場合には大粒径側では過飽和でも微粒子では不飽和となつて微粒子が溶解し、大粒子がそれによって成長するOstwald成長が起こる。試薬濃度 1.1mol/m^3 は、この条件に相当し、最初に生成された核粒子が急速に成長したものと後から生成した粒子の2種類が存在すると考えられる。

一方、試薬濃度が増加するとFig. 5.6の C_{min}^* と C_{max}^* の間で、核生成と同時に成長も十分速く起こるため両者の過程が分離できず、成長とともに分散度が上昇する。ところが濃度が 11mol/m^3 以上では逆に粒子径が減少している。核生成が支配的であれば初期濃度の増加とともに個数濃度は上昇し、粒径は減少する。従って、試薬濃度 10mol/m^3 付近を境に成長支配から核生成支配へと機構が変化していることが推測される。同様な現象は、Suitoら⁵⁰⁾がEDTAを用いず直接反応させた場合にも報告されており、低濃度では反応に誘導時間が存在するためと考えられている。

反応温度を低下させると、過飽和状態での成長速度が減少し粒径は微小でもかなり均一な粒子が生成できること、反応時間初期では粒子成長が不十分なため同様な結果が得られ本実験の結果を裏づける。

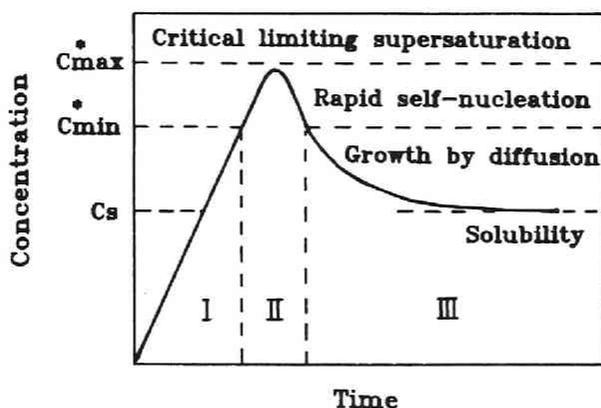


Fig. 5.5 Schematic representation of solute concentration before and after nucleation as a function of time⁴⁷⁾.

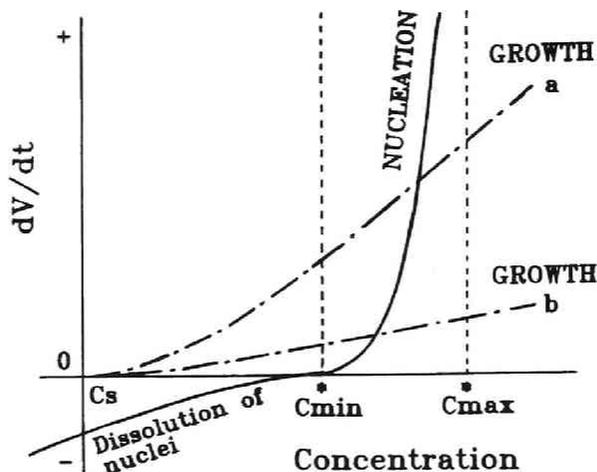


Fig. 5.6 Nucleation and growth rate as a function of solute concentration⁴⁸⁾.

5. 3 蒸発凝縮法による凝集粒子の生成

5.3.1 装置と方法

蒸発凝縮法は、液体ミストや金属フュームの発生によく用いられるが、その原理は、粒子原材料を融点以上に加熱して蒸発させ、これを他から供給した核粒子と混合後、あるいは核粒子なしで冷却することで不均質相核生成または均質相核生成、凝縮成長によりエアロゾル粒子を生成させるものである。装置は、一般に核発生日部、蒸発部、再熱部、凝縮部より成り、蒸発、再熱部温度、媒質ガス流量などが発生粒子の性状に大きな影響をおよぼす。本実験では、凝集エアロゾル粒子の生成を目的として蒸発凝縮法による金属フュームの発生を試みるとともに、操作条件による生成粒子性状（特に、形状）の変化を検討した。

金属には融点が比較的低温（327.4℃）で沸点（1774℃）との差も大きく発生の容易な鉛を用いた。金属の加熱、蒸発には電気炉による1段加熱と、赤外線瞬間加熱炉と電気炉を組み合わせた2段加熱の2方法について検討した。また、加熱部における粒子の酸化、燃焼等を防ぐために媒質ガスには窒素またはアルゴンを用いた。実験は電気炉中央部温度を800、850、900、950、1000、1050、1100℃、媒質ガス流量を0.5、1、2 l/minにそれぞれ変化させた場合について行なった。

(1) 1段加熱法

電気炉には、発熱体にカンタル（Fe・Cr・Al系電熱線）を用い、1200℃まで使用可能な内径30mm、長さ450mmの管状電気炉（いすゞ、KR-12K）を利用した。この炉にムライト製円管（内径24mm、長さ700mm）を挿入し、無銀粒状鉛（半井化学製）

を入れたグラファイトボートを中央部に置いた。ムライト管内部には保護管で覆ったR熱電対を中央部付近まで入れて、温度制御装置への入力とした。ムライト管両端にはステンレス製の流出入部を設けた。

一般に飽和蒸気圧 p_s と絶対温度 T との関係は

$$\log p_s = A - B/T \quad (5.1)$$

で表わされ、Pbの場合には $A=9845$ 、 $B=7.827$ (単位: mmHg、 $T=525\sim 1325^\circ\text{C}$)⁵¹⁾ で与えられる。Eq. (5.1) からわかるように蒸発部のわずかな温度変化が蒸発量、ひいては生成粒子の性状に大きな影響を与えるため、温度制御は精密に行なう必要がある。本実験ではサイリスタ式電力調整回路を有し、PIDオートチューニング機構による位相制御方式を利用した精密温度調節装置 (シマデン、DSM-20) を用いた。この装置による設定温度からの変動は $\pm 0.5^\circ\text{C}$ の範囲内である。

媒質ガスに窒素を用い、モレキュラーシーブ (13X)、メンブレンフィルター (Sartorius、SARTOFLUOR CAPSULE 孔径 $0.2\mu\text{m}$) を通して不純物、水分、微小粒子を除去した後、質量流量計 (TELEDYNE HASTINGS-RAYDIST、NALL-5KP) によって電気炉への流入流量を測定した。装置の概要を Fig. 5.7 に示す。

(2) 2段加熱法

Fig. 5.7 の電気炉前段に赤外線ゴールドイメージ炉 (RHL-E45P) およびプログラム温度制御器 (HPC-7000) より成る赤外線瞬間加熱装置 (真空理工) を置き、鉛

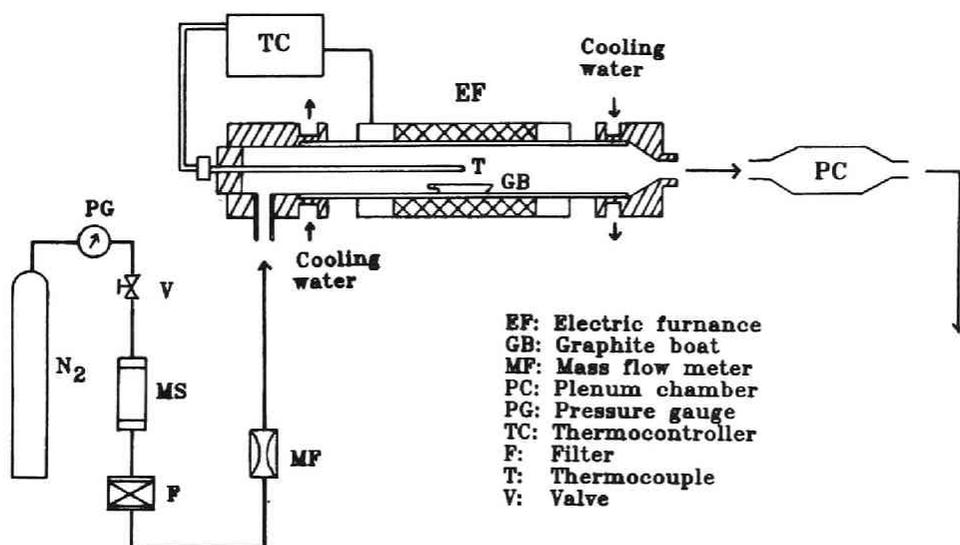


Fig. 5.7 Schematics of Pb fume generation system.

を蒸発、凝縮させてフュームを生成させ、これを内容積500cm³のガラス容器に導入させて凝集安定化させる。この粒子を電気炉に通して再熱し、凝集エアロゾル粒子を溶融させた場合の形状変化を調べた。

赤外線ゴールドイメージ炉は、高エネルギー密度の赤外線ランプを発熱体とするもので、楕円反射面の一つの焦点にこのランプを配置し他の焦点にランプの光を集光して、その焦点に置かれた物を急速に加熱する。管状炉と比べると炉自体の熱容量が非常に少なく、輻射により加熱されるため時間遅れがなく高速度の昇温、冷却が可能である。最高使用温度は1400℃であり、PID型の精密温度制御により制御精度は±0.5℃以内である。炉にはガスフロー型の石英製保護管ホルダーを装着し、保護管ホルダーの一端より石英製試料ホルダーを挿入した。試料ホルダー先端部には粒状鉛を入れた石英ポートを置いて赤外線を集光させて加熱する。温度制御を行なう場合、ポートの部分に直接熱電対を置くと熱容量がほとんどないため短周期のハンチングが起りやすく、PID値の設定が困難であるためモリブデン板にスポット溶接したCA熱電対を使用した。Fig. 5.8にこの様子を示す。

(3) 粒子性状の測定

生成粒子の個数濃度は凝縮核測定器 (CNC、Environment One、Rich 100)、または静電式粒度分布測定器 (EAA、TSI 3030) によって粒度分布とともに測定した。重量濃度はテフロンフィルター (Fluoropore FP010、孔径0.1μm) に捕集後、電子天秤 (チョウバランス、JP-160) による秤量から求めた。

150メッシュの電子顕微鏡用メッシュにコロジオン薄膜を張り、これをカーボン蒸着によって補強したものをサーモポジター (柴田科学、L-1) の捕集面に置き生成粒子を捕集した。これを透過型電子顕微鏡 (日立、HS-8) によって観察し、写真撮影を行なった後、2次元写真像に対して第3章で述べた画像処理法により粒子径および形状の定量化を行なった。なお、凝集粒子からの単粒子分離には第3章で述べた方法および粒径が微小で写真分解能の良くないものはノギスにより直接測定した。電子顕微鏡の倍率はグレーティングレプリカによって校正した。

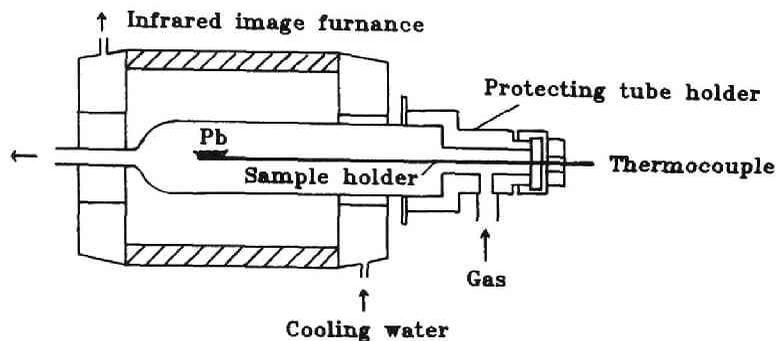


Fig. 5.8 Schematics of Pb fume generation by an infrared image furnace.

粒子の荷電量はFig. 5.9に示したようにJohn⁵²⁾の用いたものと同様なファラデーカップを試作し、振動容量型電流計（タケダ理研、TR-84M）によって 10^{-15} Aまでの電流値を測定した。測定される粒子の平均荷電量はEq. (6.12)で与えられる。

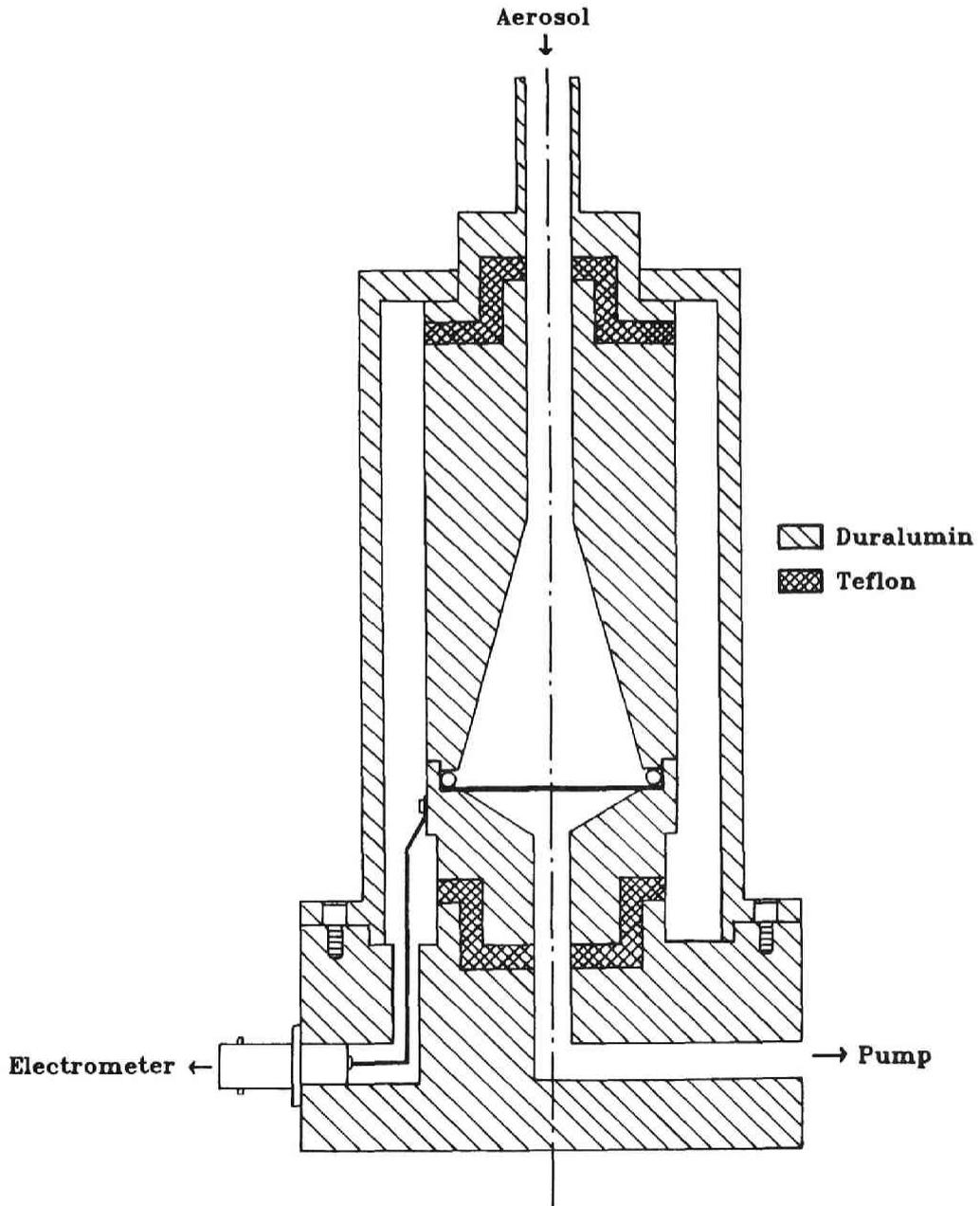


Fig. 5.9 Faraday cup for measurement of charge on aerosols.

5.3.2 1段加熱法による生成粒子の性状

(1) 生成粒子の一般的特徴

生成粒子の個数濃度は、炉温1050、1100℃を除いて媒質ガス流量の増加とともに上昇し、 10^7 個/cm³のオーダーであった、また、炉温と個数濃度との間には明瞭な関係は認められなかった。一方、ファラデーカップによる単位吸引流量当りの測定電流値は $10^{-15} \sim 10^{-12}$ A·min/lの範囲であり、この値とCNCで測定された個数濃度を用いてEq. (6.12)から求めた平均荷電量は $10^{-5} \sim 0.01$ でほぼ0と考えられる。重量濃度はFig. 5.10にみられるようにN₂流量、電気炉温度に大きく依存し、重量濃度の対数値が絶対温度の逆数にほぼ逆比例している。また、その直線の傾きがEq. (5.1)のPbの蒸気圧変化の傾きとほぼ一致しており、重量濃度の温度変化はPbの蒸気圧変化によって説明できる。炉温1100℃では直線の傾きが若干減少しているが、これは蒸発量、生成粒子粒径の増加による炉および管内部への沈着量の増大が原因とみられる。なお、個数、重量濃度ともに再現性は5~7%程度の範囲であった。

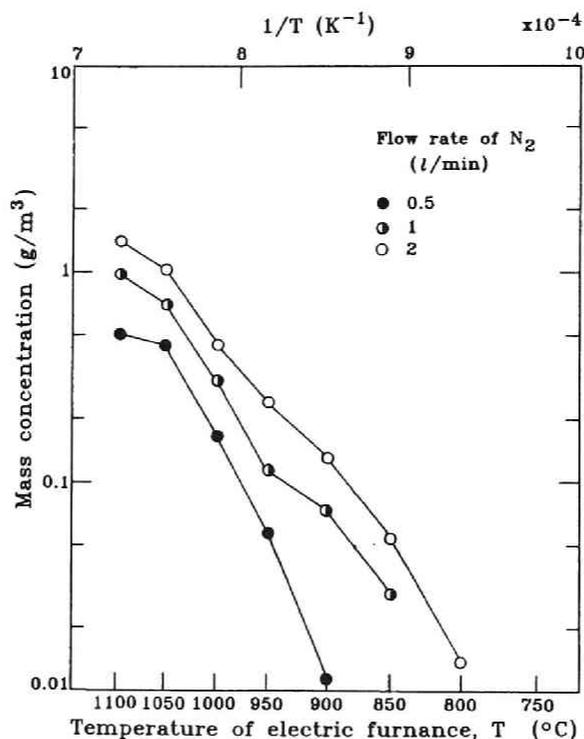


Fig. 5.10 Relationship between mass concentration of Pb fume and temperature of electric furnace.

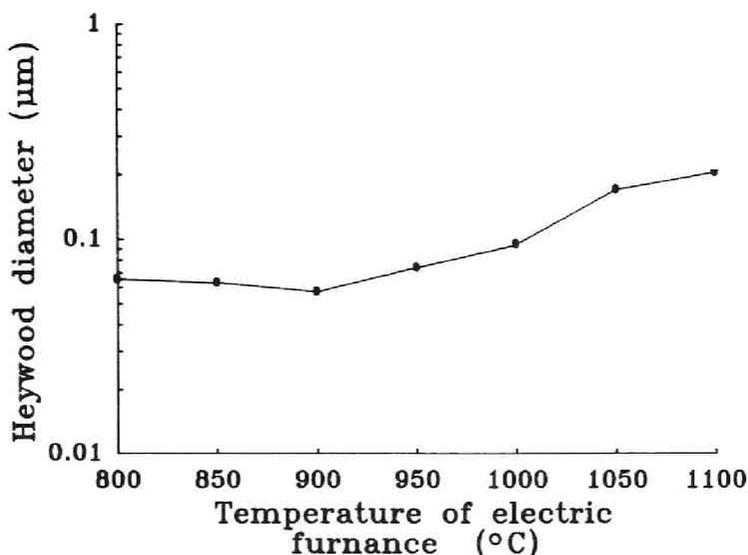


Fig. 5.11 Change of projected area equivalent (Heywood) diameter with an increase in temperature of electric furnace.

投影面積等価径と N_2 流量との間には明確な相関は認められなかった。一方、炉温900°Cまでは温度との関係は明瞭でないが、950°C以上になるとFig. 5.11に示すように投影面積等価径の幾何平均値は急激に増加する。また、面積等価径分布の幾何標準偏差は、炉温1000°Cまでは1.7~1.9であるが、1050°C以上では1.6程度に減少する。

(2) 生成粒子の形態的特徴

粒子形状の変化を観察すると、Photo 5.2にみられるように炉温1000°C以下では生成粒子は複雑な鎖状の凝集体を呈し、それを構成する単粒子はほぼ球形で対数正規分布をなす。単粒子の粒径はTable 5.2に示すように炉温の上昇によって著しく増大する。なお、炉温850°C以下では単粒子径が10nm以下となり、測定が困難であった。以上のことから、炉温が1000°C以下では温度の低下に伴って単粒子径が減少するものの粒子の移動度が増大し、凝集度が急激に増加するため投影面積等価径の変化が認められないことになる。炉温1050°C以上では単粒子径が0.14 μm以上となって凝集度が低下するが、この傾向は N_2 流量にも依存し、1ℓ/minでは凝集粒子の混在率が激減しほとんど見られない。

生成した粒子は単分散でなくかなりの分散を有しており、その形状の代表値をいかに選択するかが問題となる。ここでは各粒子毎に求められる円形度を全分布にわたって算術平均した平均円形度と、フラクタル次元によって形態的特徴と操作条件の関係を検討した。Fig. 5.12にその結果を示す。ここで言うフラクタル次元とは、平均円形度と同様な、個々の粒子について求めたパラメータの平均で

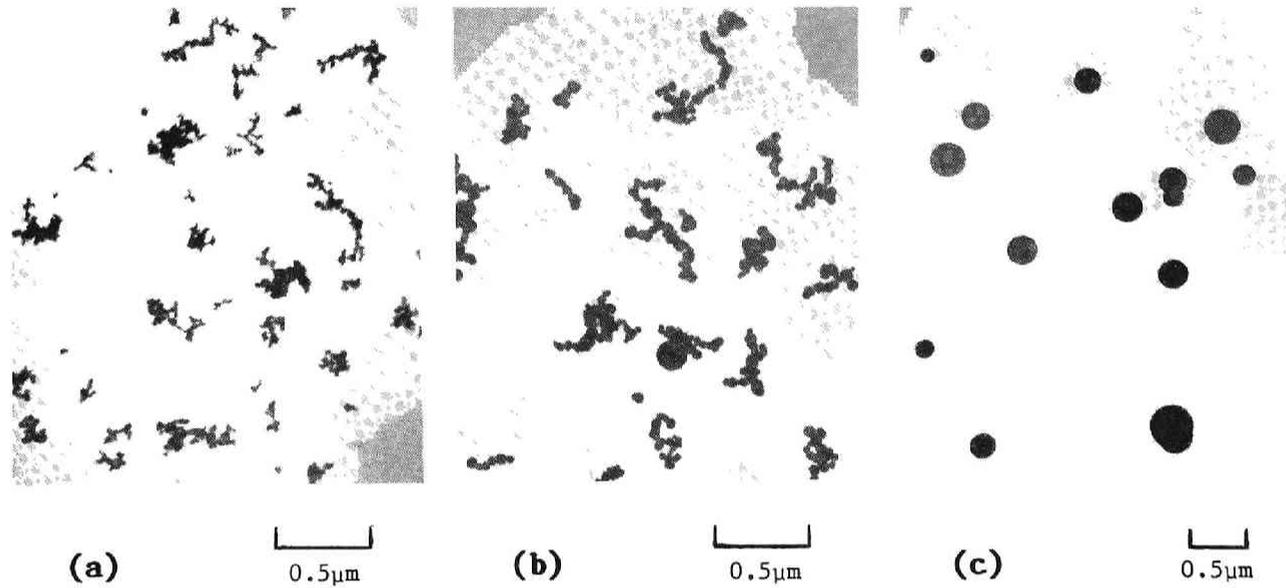


Photo 5.2 TEM micrographs of Pb fume generated by electric furnace. Flow rate of nitrogen gas: 1.0ℓ/min, temperature of electric furnace: (a)900, (b)1000, (c)1100°C.

Table 5.2 Size distribution of primary particles, flow rate of N₂: 1ℓ/min

Temperature of electric furnace (°C)	Geometric mean diameter (nm)	Geometric standard deviation
800	<10	
850	<10	
900	12	1.37
950	17	1.45
1000	43	1.38
1050	140	1.44
1100	180	1.44

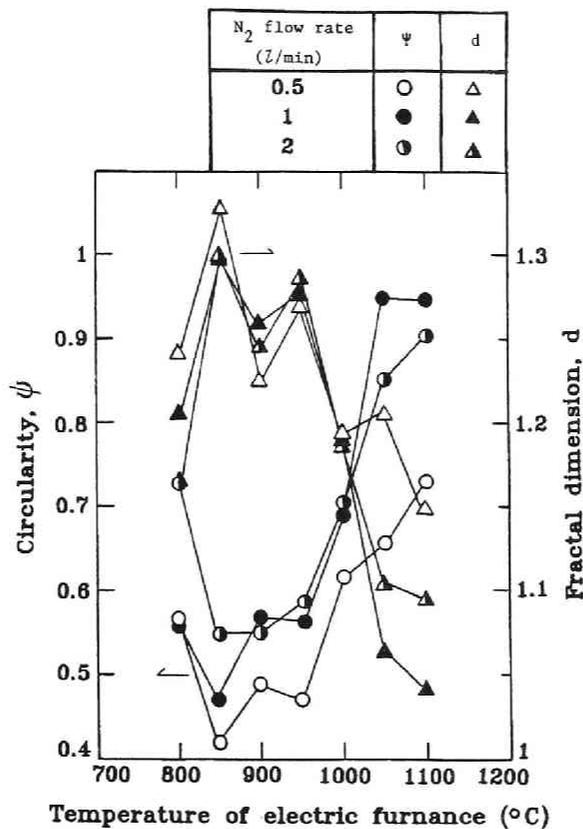


Fig. 5.12 Relationship between shape parameters and temperature of electric furnace.

はない。すなわち、凝集体の分布そのものが自己保存性を有すると考え、基準スケールとして各粒子の回転半径 r_g を取り、物理量として粒子の周囲長 P を対応させると Fig. 5.13 にみられるように、粒子群に対して

$$P \propto r_g^d \quad (5.2)$$

の関係が成立し、直線の傾き d がフラクタル次元となる。

両パラメータとも炉温が 950°C 以下では温度との明瞭な関係は認められないが、 950°C 以上では粒子の球状化が進行し、 N_2 流量が 1 l/min でその傾向が最も大となる。 N_2 流量と平均円形度との関係は、 1000°C までは比例関係にあるが、それを越えると 1 l/min で円形度最大となる。フラクタル次元も同様な傾向がみられるが、 950°C では円形度と逆の関係を示す。すなわち、流量の増加に伴い次元が若干、増加し不整形度が増す。これは視覚上の認識結果とは一致しており、平均円形度による評価では不十分なことがわかった。

単一の凝集粒子に対して1次元測度を用いて求めた粒子境界線のフラクタル次元は、単粒子と、全体としての複雑な境界の各々に対応した2個の次元が存在する⁵³⁾。同様なことが粒子全体としてみた場合にも言える。すなわち、炉温 1000°C 以下では鎖状の凝集粒子が多数生成するが単粒子そのものも多分散であるため粒子群に対するフラクタル次元は、Fig. 5.13 にみられるように炉温 900°C では未凝集

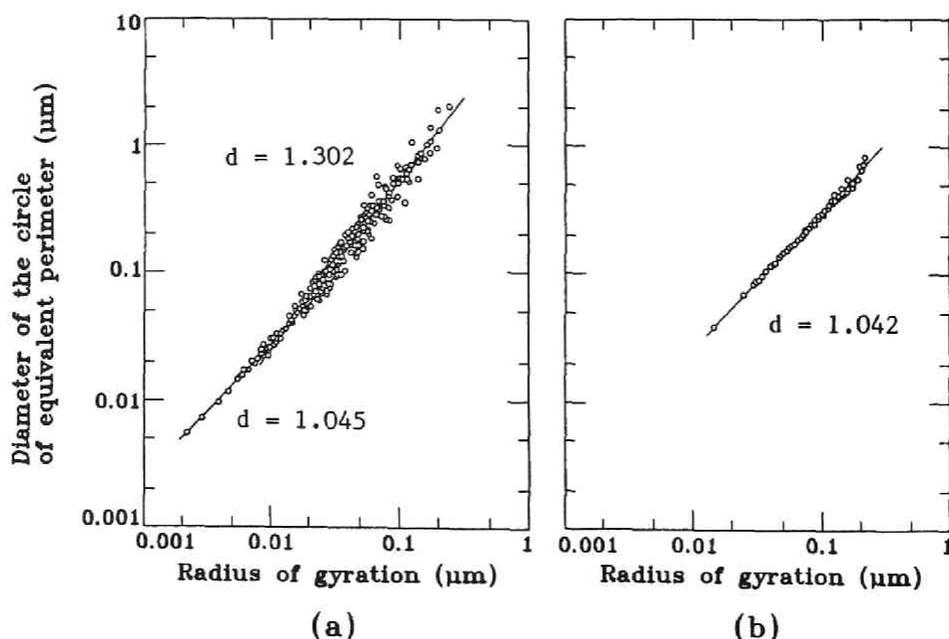


Fig. 5.13 Relationship between radius of gyration and perimeter for Pb fume generated by electric furnace. Flow rate of nitrogen gas: 1.0 l/min , temperature of furnace: (a) 900°C , (b) 1100°C .

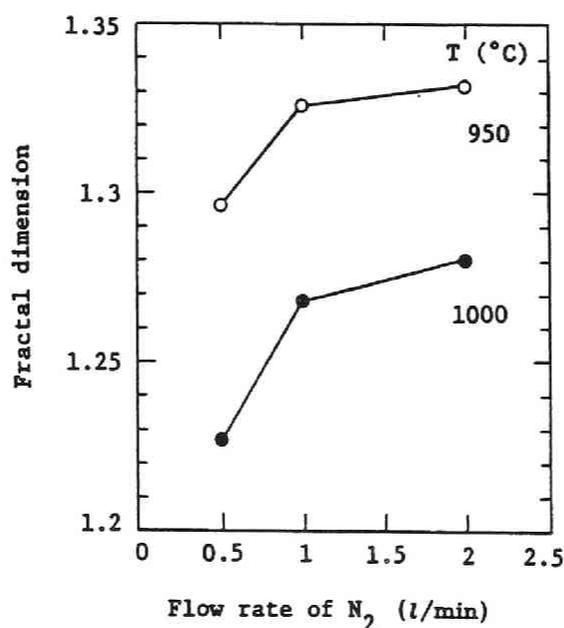


Fig. 5.14 Change of fractal dimension of agglomerated Pb fume with an increase in flow rate of nitrogen gas.

の微小単粒子ないしは低凝集度の粒子群と、それらが多数凝集した粒子群に対応した2つの次元が存在するマルチフラクタル (multifractal) 性が認められた。一方、炉温1100℃では生成した粒子はほとんどが球形であるため次元は一意的に決定される。

マルチフラクタル性を示す凝集粒子のうちで高次元側の値は、粒子の凝集度に関係すると考えられ、Fig. 5.14にみられるように炉温の低下、媒質気体流量の増加に伴い、単粒子径の減少による移動度の増加、個数濃度の増大によって凝集度が上がるため次元が上昇する。

5.3.3 2段加熱法による生成粒子の性状

生成した凝集エアロゾル粒子が、後段の電気炉温度によってどのように形状が変化するかを調べるため、赤外瞬間加熱炉の温度は900℃付近に固定し電気炉温度を変化させて生成粒子の形状を観察した。なお、電気炉内部への熱電対の導入は保護管表面への粒子沈着が起こるため、制御温度には電気炉の外壁面温度を用いた。

赤外瞬間加熱炉だけの場合、生成するPbヒュームは投影面積等価径で0.1μm以下の凝集体の形状を呈するが、Photo 5.3にみられるように2段炉の炉温が上昇するにつれて粒子の球状化が進行し、600℃付近でその割合が最大に達して0.1μm以下の球形粒子の生成がみられた。さらに炉温が上昇すると炉内でのPbヒュームか

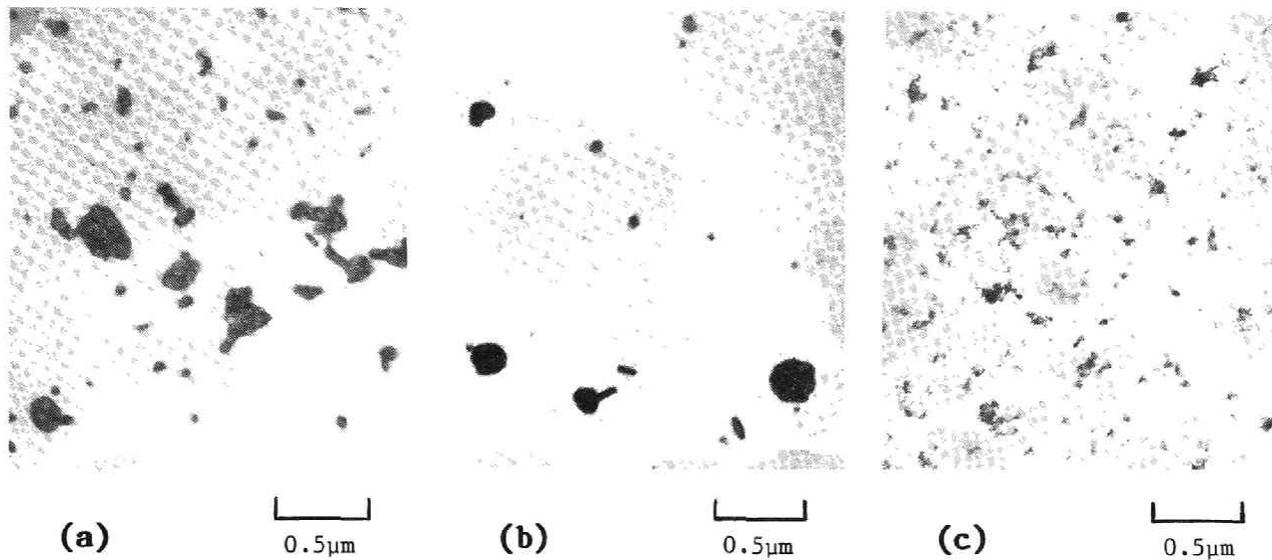


Photo 5.3 TEM micrographs of Pb fume generated by two stage furnances. Flow rate of Argon: 2.5ℓ/min, temperature of first furnace: 910°C, that of second furnace: (a)550, (b)600, (c)700°C.

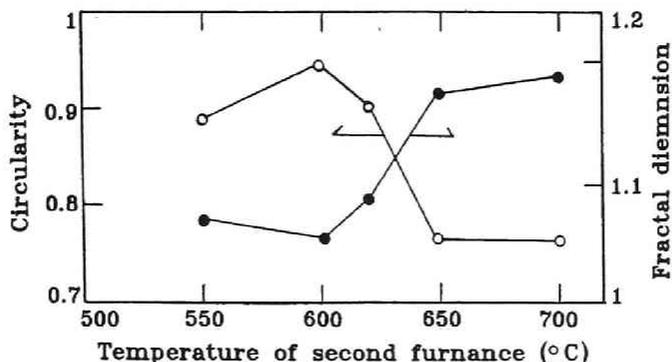


Fig. 5.15 Relationship between shape parameters of Pb fume and temperature of second furnace. Temperature of first furnace: 910°C, flow rate of carrier gas (Argon): 2.5L/min.

らの蒸発、凝縮による粒子生成と凝集化が進行する結果、Fig. 5.15にみられるように粒子の不整形度は再び増加する。すなわち、2段炉の外壁面温度700°Cは1段加熱法の場合の炉温800°C付近に相当すると考えられ、その時の粒子形状とほぼ一致する。電気炉外壁温度600°Cでも鉛の蒸発、凝縮による粒子生成は起っていると考えられ、EAAによる測定の結果では600°Cで0.01 μm以下の粒子の個数濃度が2段炉がない場合より10倍程度増加し、電顕観察でも球形微小粒子の存在が確認できたことからある程度裏づけられた。一方、媒質気体流量を1 l/minに減少させるとPhoto 5.4にみられるように粒子の球状化および微小化がさらに進行した。

Fig. 5.16は生成粒子のフラクタル性の二段炉温度による変化を示したものである。2段炉の温度が600°Cではかなり微小なエアロゾル粒子が存在するが全体的には球形とみなすことができ次元が一意的に求まる。一方、炉温が700°Cでは回転半径と周囲長の関係を一本の直線にとらえることは出来ず2段炉へ流入した粒子の蒸発、凝縮により生成した微小な球形粒子群と、流入粒子および新たに生成した微小粒子の凝集等によって生成した凝集粒子群の2構造を持つマルチフラクタル性を呈することがわかった。

5. 4 気相化学反応法による凝集粒子の生成

5.4.1 概説

気相化学反応法による工業的超粒子生成は通常、フレーム、プラズマ等の高温場における化学反応を利用し非凝集粒子を得ることを目的とする。このため、単粒子濃度が 10^{10} cm^{-3} を越えることが少なくなく一般には凝集体を生成し易いが、逆に適当な操作条件を選択すれば、ある程度性状の制御された凝集粒子を生成できる可能性を有する。

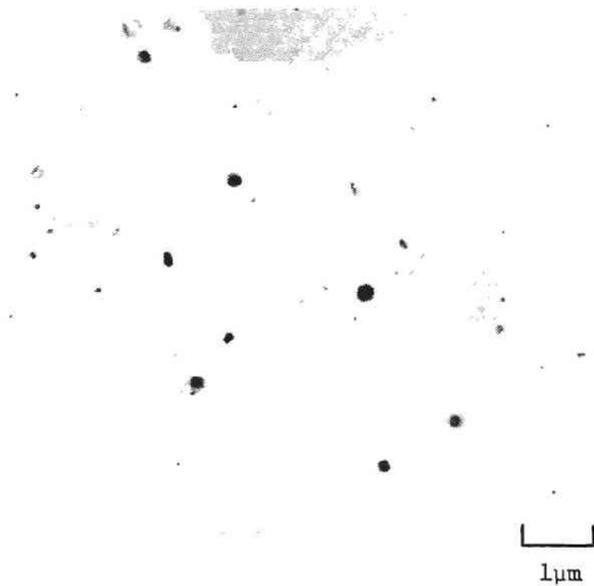


Photo 5.4 TEM micrograph of Pb fume generated by two stage furnaces. Flow rate of Argon: 1.0ℓ/min, temperature of first furnace: 910°C, that of second furnace: 600°C.

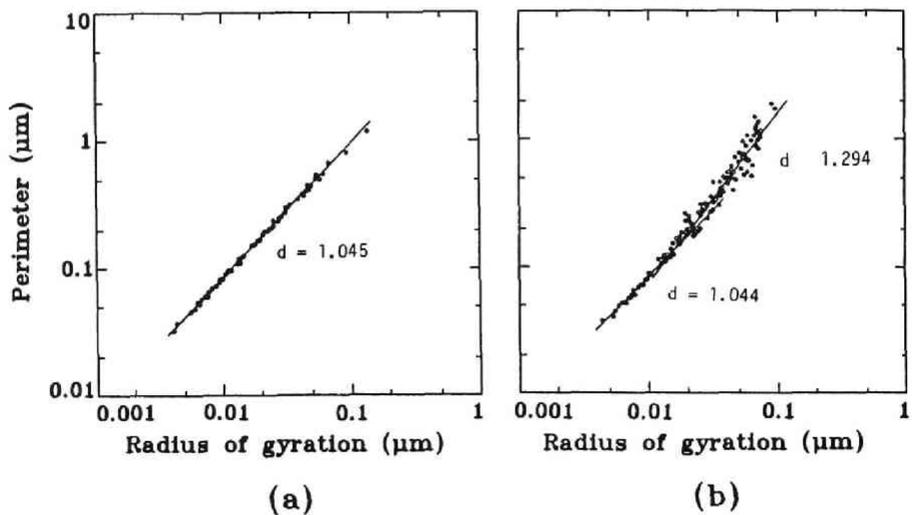
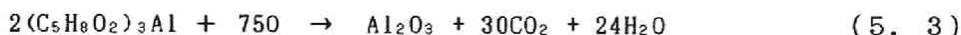


Fig. 5.16 Relationship between radius of gyration and perimeter for Pb fume generated by two stage furnaces. Flow rate of carrier gas (Argon): 2.5ℓ/min, temperature of first furnace: 910°C, that of second furnace: (a)600, (b)700°C.

本実験では、比較的容易に高温場が設定できることからCO-O₂炎における酸化反応を利用した化学炎法を採用した。原料化合物の選定にあたっては、

- ① 融点がバーナー温度（800～1500℃）以下であり、生成した酸化物の融点がバーナー温度より高いこと
- ② 反応の平衡定数が十分大きく、高い過飽和比が得られること
- ③ 化合物の人体に対する毒性が低く、取扱が容易なこと

の点を考慮した。一般には金属塩化物等がよく用いられるが、これらは酸化反応により有害な塩素や塩化水素ガスを発生する。そこで、金属キレート化合物としてアルミニウムアセチルアセトネート（以下、AlAAと略記）、3価の鉄アセチルアセトネート（以下、Fe(Ⅲ)AAと略記）、3価のコバルトアセチルアセトネート（以下、Co(Ⅲ)AAと略記）を使用した（試薬はすべて半井化学製、1級）。ここで、AlAAの酸化反応は以下のようである³³⁾。



5.4.2 粒子発生装置

本実験で用いた装置は、Fig. 5.17に示したように蒸気導入系、燃焼系、測定系から構成される。

バーナーへは超音波ネブライザー（Devilibiss, Model 6585）によって金属アセチルアセトネート塩の溶液を噴霧し、液滴の状態を導入した。すなわち、Al、Feの場合にはエタノール（半井化学、特級）、Coはメタノール（半井化学、特級）に各塩を溶解させ、超音波振動によって金属アセチルアセトネート塩を核に持つ分裂液滴を生成させる。ここで一酸化炭素（純度99.9%）をキャリアーガスとし、噴霧されたミストをバーナーへと導く。アルコール液滴のままバーナーへ導入すると不完全燃焼による煤の発生が起こるため、加熱、冷却管を通過させてアルコールを除去する。加熱管温度は金属キレートの熱分解性、バーナーへのアルコール流入量との関係から35℃に設定した。

燃焼系の詳細図をFig. 5.18に示す。バーナーはステンレス製の市販品を改良したもので、バーナーへ導入された金属キレート粒子は蒸気化して酸素と反応し、核生成、凝縮、凝集過程を経て金属酸化物微粒子となる。生成した粒子はパイロックスガラス管を上昇し、プレナムチャンバーで安定化、冷却される。Fig. 5.18において、COと金属キレート粒子は①の部分から、酸素は②と③からバーナーA B断面における中央部と周辺部へそれぞれ送り込まれる。酸素流量はバーナー中央部と周辺部で独立に操作できるが、炎の乱れを少なくするため同圧力のかかる流量比に設定した。なお、CO、O₂ともメンブレンフィルター（Sartorius, SAR TOFLUOR CAPSULE 孔径0.2μm）を通過させて微粒子を除去したものを用了。また、生成粒子の分散、安定を図るため、ステンレスメッシュにより整流した清浄空気をバーナー周辺部からシースエアとして導入した。

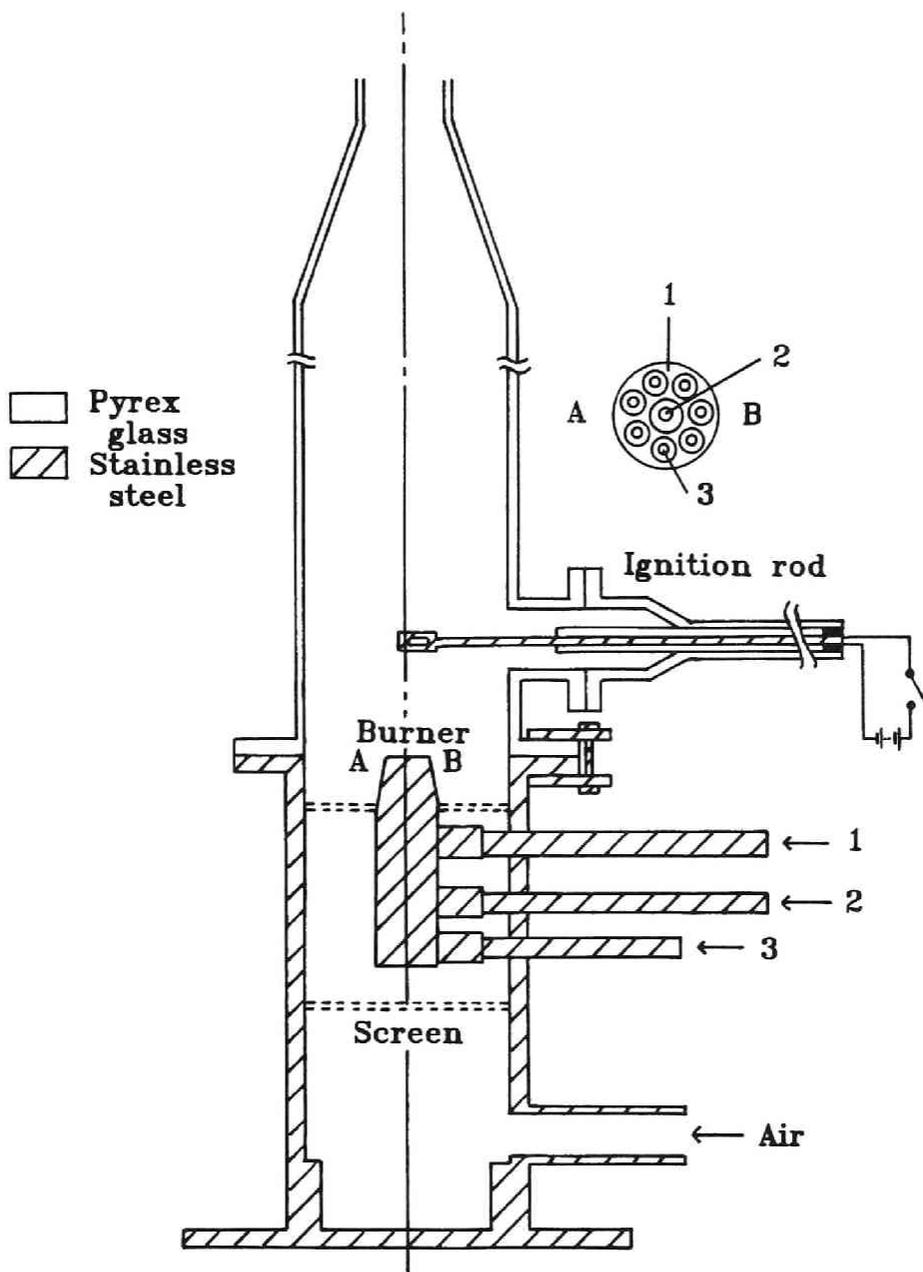


Fig. 5.18 Schematic illustration of burner section.

5.4.3 測定装置

生成粒子はプレナムチャンバーからサーモポジター（柴田科学、L-1）により、5.3節で述べたのと同様に電顕用メッシュに捕集し、透過型電子顕微鏡（日立、HS-8）による観察、写真撮影を行い、第3章で述べた画像処理法によって大きさ、形状を定量化した。なお、単粒子の粒度分布については画像処理法とノギスによる写真からの直接計測を併用した。

粒子個数濃度と粒度分布の測定にはCNC（Environment One, Rich 100）、およびEAA（TSI, Model3030）を用いた。また、超音波ネブライザーによって発生させた金属キレート粒子および生成粒子の重量濃度測定はテフロンフィルター（Fluoropore, AF07P）に捕集後、秤量によって求めた。バーナー温度の測定はR熱電対によった。

5.4.4 実験条件

操作因子として、CO流量、O₂流量、シースエア流量、溶質濃度を選択した。CO流量はO₂流量とともに、炎の温度、構造、乱れの大きさに関係し、滞留時間（反応時間）に影響する。また、溶質の媒質ガスとしても用いられるため溶質濃度とともに、フレーム中の金属蒸気濃度に影響を及ぼす。シースエア流量は、フレーム後の管内における粒子の凝集成長過程に関係する。これらの関係をTable 5.3に示す。

Table 5.3 Effects of experimental parameters on flame conditions

Change of parameters	Supplied metal chelate mass	Flame condition		
		Height	Turbulence	Temperature
increased solute concentration	increase	unchanged	unchanged	unchanged
increased equivalence ratio	unchanged	higher	decrease	decrease
increased total CO flow rate*	unchanged	higher	increase	increase
increased carrier CO flow rate	increase	higher	unchanged	increase

* Constant carrier CO flow rate

実験はAIAAについて、CO流量を3段階、O₂流量をCOとの当量比で3段階、溶質濃度を2段階変えたものを、それぞれ組み合わせて行なった。当量比とは

$$\phi = \frac{\left(\frac{\text{燃料}}{\text{酸化剤}}\right) \text{ その混合気体}}{\left(\frac{\text{燃料}}{\text{酸化剤}}\right) \text{ 量論混合気体}} \quad (5.4)$$

で定義され^{5.4)}、 $\phi > 1$ の場合を燃料過剰、 $\phi < 1$ を燃料希薄という。

次に、バーナーへ供給される金属キレート化合物量を一定にし、総CO流量の影響を調べるため、COを2経路に分割しキャリアーの流量を一定に保って、他方の流量を変えた実験を行なった。さらに、CO流量、当量比一定のもとでシースエア－流量を3段階変化させて検討した。Fe、CoについてはCO流量だけを変え、他の条件は一定にした実験を行なった。実験条件をまとめると

溶質

AIAA, Fe(III)AA, Co(III)AA

溶質濃度

10, 20 mol/m³

CO流量 (分岐無)

0.5, 0.75, 1.0 ℓ/min

当量比

0.5, 1, 2.5

シースエア－流量

5, 15, 30 ℓ/min

総CO流量 (分岐有、キャリアーCO流量 = 0.5 ℓ/min)

0.5, 0.75, 1.0 ℓ/min

となる。

5.4.5 生成粒子の性状

(1) バックグラウンド測定

金属キレート化合物のバーナーへの導入前における完全なアルコール蒸気の除去は困難であり、若干量残存したアルコールの不完全燃焼による煤の発生が予想された。そこで、エタノール溶液だけを用いた実験を行い、生成する煤等のバックグラウンド粒子を測定した。CNCによる個数濃度測定値はシースエア－流量が15 ℓ/minのとき、10⁵~10⁶個/cm³程度であり、Fig. 5.19にみられるようにEAAの測定結果から粒径は0.01 μm以下のかなり微小な粒子がほとんどであった。後で示すように生成した金属酸化物粒子に比べて粒径は1/5以下、個数濃度も1/10以下

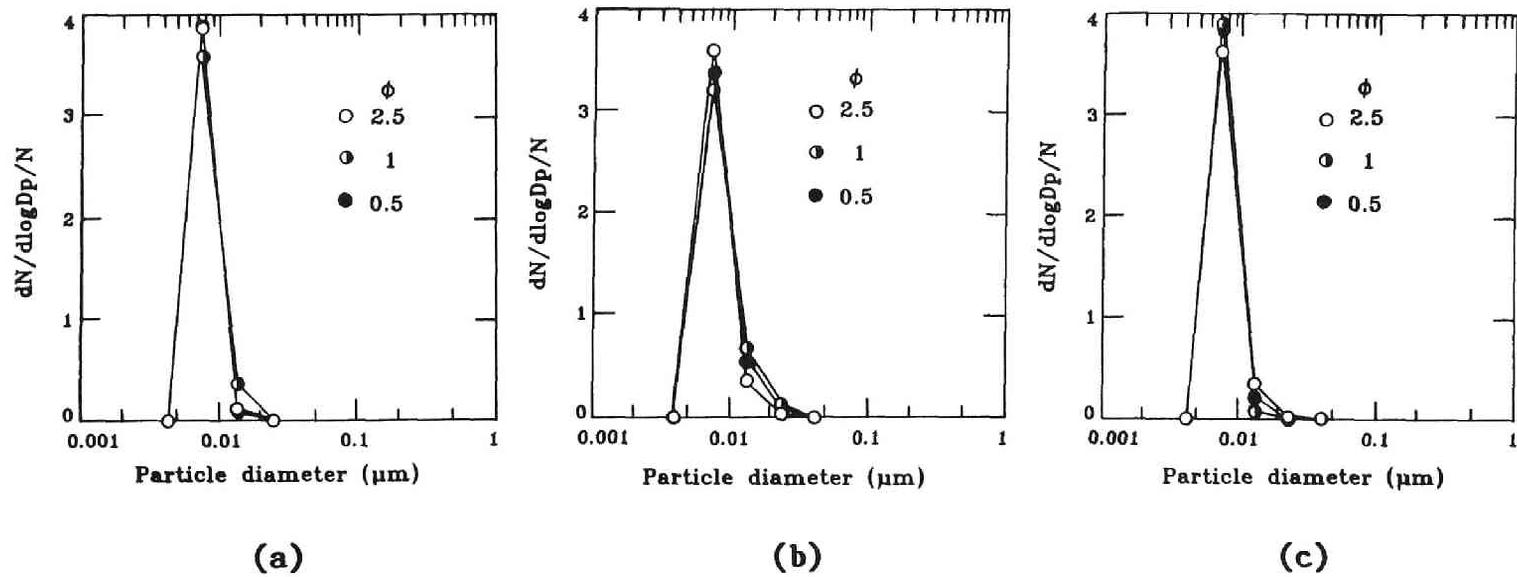


Fig. 5.19 Number size distributions of aerosol particles generated from ethyl alcohol burning. Measurements are performed by EAA. Flow rate of sheath air: 15 ℓ /min, that of CO: (a)0.5, (b)0.75, (c)1.0 ℓ /min.

であり、電子顕微鏡による観察でも金属酸化物粒子の観察倍率ではバックグラウンド粒子はほとんどみられず、生成粒子への影響は軽微であると考えられる。また、メチルアルコールについては煤を発生しない⁵⁴⁾ためにほとんど問題はみられなかった。

(2) 単粒子径への操作因子の影響

単粒子は対数正規分布をなし、幾何平均径 d_g が4~13nmとかなり微小でTables 5.4、5に示したように幾何標準偏差 σ_g はほとんどの条件で1.2~1.3と一定であった。また、その形状はPhoto 5.5にみられるようにほぼ球形であった。

Table 5.4 Summary of size distribution of primary particles

Material	C (mol/m ³)	Flow rate(L/min)			d_g (nm)	σ_g
		CO	O ₂	sheath air		
AlAA	10	0.5	0.1	15	8.4	1.24
			0.25		8.7	1.22
			0.5		9.0	1.28
		0.75	0.15	10.6	1.26	
			0.375	7.9	1.24	
			0.75	6.5	1.29	
			1.0	0.2	8.4	1.32
				0.5	8.1	1.2
				1.0	8.2	1.27
	20	0.5	0.1	15	10.0	1.22
			0.25		9.0	1.24
			0.5		9.5	1.28
		0.75	0.15	11.0	1.24	
			0.375	10.3	1.20	
			0.75	9.8	1.21	
1.0	0.2	9.7	1.31			
	0.5	10.3*	-			
	1.0	9.8	1.29			
Fe(III)AA	20	0.5	0.25	15	6.4*	-
		0.75	0.375		7.6*	-
		1.0	0.5		9.1	1.23
Co(III)AA	20	0.5	0.25	15	8.4	1.25
		0.75	0.375		9.9	1.23
		1.0	0.5		13.0	1.23

* Arithmetic mean

Table 5.5 Summary of size distribution of primary particles generated from AlAA

C (mol/m ³)	Flow rate (ℓ/min)			d _g (nm)	σ _g
	total CO	carrier CO	O ₂		
20	0.5	0.5	0.25	9.4	1.23
	0.75		0.375	7.3	1.27
	1.0		0.5	6.4	1.30
10	0.75	0.5	0.375	6.5	1.28
	1.0		0.5	4.8	1.67
20	0.5	0.5	0.25	8.5	-

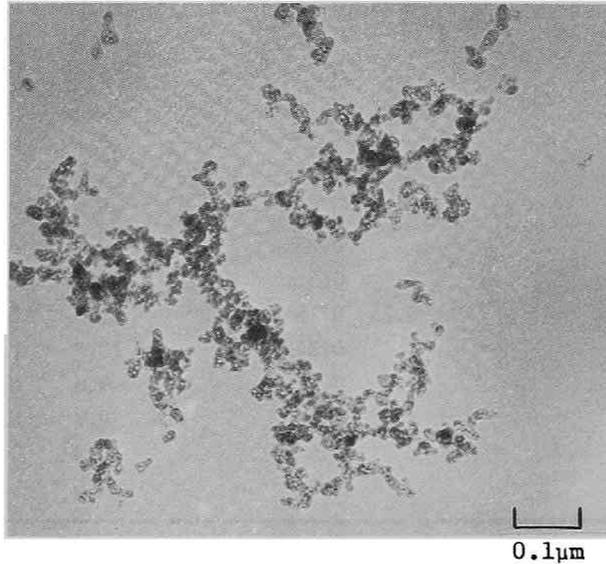


Photo 5.5 TEM micrograph of aerosol particles generated by in-flame chemical reaction method. AlAA concentration: 10mol/m³, flow rate of CO: 0.5ℓ/min, that of sheath air: 15ℓ/min, equivalence ratio: 1.

溶質濃度の影響 AIAA濃度が2倍に増加すると単粒子径も大きくなる傾向がうかがえる。他の条件が一定で溶質濃度だけが増加することは、フレーム中の金属蒸気濃度の増大を意味し、単粒子径、個数濃度の増加につながる。溶質濃度を2倍に増加させた場合の、超音波ネブライザーより発生した溶質粒子の重量濃度比とTable 5.4の d_p および σ_p から計算した平均体積比をTable 5.6に示した。両者はほぼ一致しているものの、重量濃度比より若干低いものも存在する。これは個数濃度の増加としての寄与、バーナー流入までの粒子沈着によると考えられる。

燃焼当量比の影響 燃焼当量比による単粒子径の変化はほとんど見られない。当量比の変化は炎の状態、特に温度を変える。Fig. 5.20に炎温度測定点、Table 5.7に燃焼当量比に対する炎の高さと温度を示した。炎温度はバーナー上部付近からすぐに高温となり、上方に向かうに従って低下する。当量比の増加は炎の高さにも若干影響するが、温度低下が顕著であり、乱れも小さくなる。ただ、この程度の温度変化では、すべて金属酸化物の融点以下であり、粒径への影響はない。

Table 5.6 Increment ratio of mass concentration of solute and mean volume of primary particles

Flow rate of CO (ℓ/min)	Volume ratio	Ratio of mass concentration
0.5	1.1 - 1.7	1.6
0.75	1.1 - 3.4	1.7
1.0	1.5 - 2.1	1.8

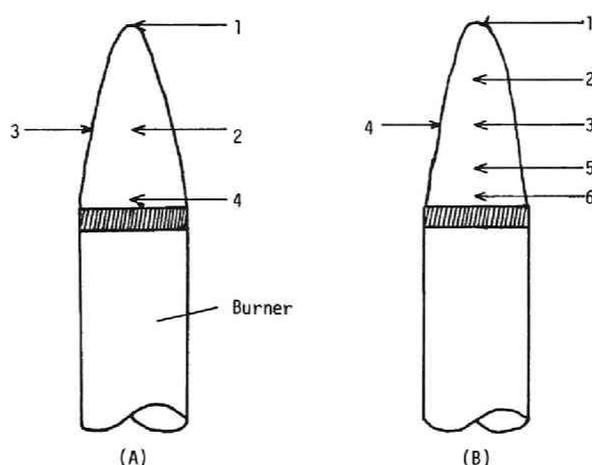


Fig. 5.20 Measuring points of flame temperature.
Flow rate of CO: (A) 0.5, (B) 0.75, 1.0 ℓ/min.

Table 5.7 Summary of flame temperature for various experimental conditions

Material	C (mol/m ³)	Flow rate of CO (ℓ/min)	φ	Flame height (cm)	Flame temperature (°C)					
					1	2	3	4	5	6
AlAA	10	0.5	2.5	4.0	920	970	850	1050		
			1.0	3.7	1020	1325	950	1380		
			0.5	3.3	1060	1350	1040	1410		
		0.75	2.5	6.1	960	1047	1011	972	976	1020
			1.0	5.8	920	1180	1390	1060	1500	1605
			0.5	6.5	890	1250	1440	1020	1530	1430
			1.0	2.5	8.5	1010	1115	1105	960	1030
		0.5	1.0	8.1	1000	1330	1580	1130	1630	1650
			0.5	9.7	1010	1450	1630	1360	1620	1590
			1.0	3.5	830	1125	890	1030		
Fe(III)AA	20	0.5	1.0	3.5	830	1125	890	1030		
			0.75	6.0	800	1040	1139	928	1315	1303
			1.0	8.4	740	1085	1234	930	1375	1376
Co(III)AA	20	0.5	1.0	3.6	860	1070	990	1110		
			0.75	7.3	838	1015	1150	950	1280	1230
			1.0	10.5	810	980	1210	940	1350	1360

CO流量の影響 キャリアーCO流量を一定にし、バーナーへ流入する全CO流量だけを変化させた結果をFig. 5. 21に示した。CO流量の増加に伴い、滞留（反応）時間が減少し、導入される原材料の質量は一定であるもののフレーム中の金属塩濃度、すなわち蒸気圧が低下する。その結果、核生成速度は急激に減少し単粒子径も小さくなる。

次に、バーナー導入するCOを2経路に分割せず、キャリアーCO流量（=全CO流量）を変化させた場合、AlAAでは一定の傾向は認められなかったが、Fe、CoではFig. 5. 22にみられるようにCO流量の増加による単粒子径の増大傾向はかなり明瞭であった。この条件下でのCO流量の増加はFig. 5. 23に示すように金属キレート重量濃度を上昇させる。この上昇速度はAlに比べてFe、Coのほうがかなり大きく、CO流量が2倍になった場合、Al重量濃度は2倍程度の増加であるのに対し、Fe、Coでは3倍近い。したがって、流量変化に対しAlではフレーム中の金属塩蒸気濃度がほぼ一定であるのに対し、Fe、Coでは蒸気濃度が増大し単粒子径が増加したと考えられる。

シースエアの影響 シースエア流量が増加すると単粒子径の減少が電子顕微鏡写真から観察された。ただ、単粒子径の低下が電子顕微鏡の分解能以下にまで及ぶため、定量化は不可能であった。単粒子径減少の原因として、シースエア流量の増加に伴う炎下部における金属塩蒸気の空気側への移動速度が増大することによる蒸気圧低下が考えられる。

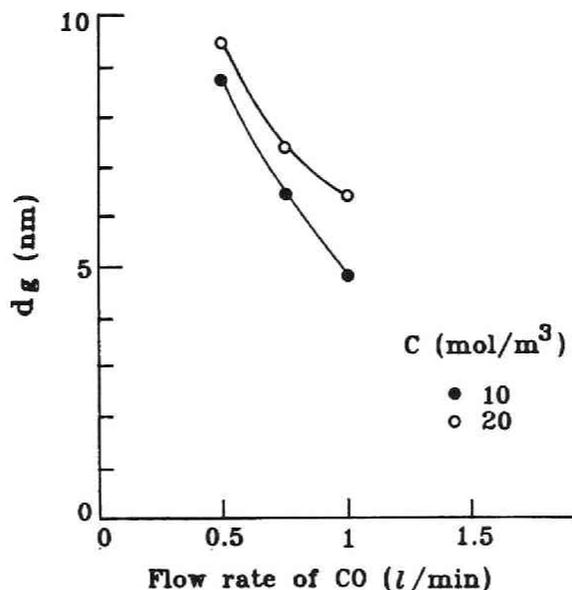


Fig. 5.21 Effect of CO flow rate on geometric mean diameter of primary particles. Solute: AlAA, equivalence ratio: 1, flow rate of sheath air: 15l/min, that of carrier CO: 0.5l/min.

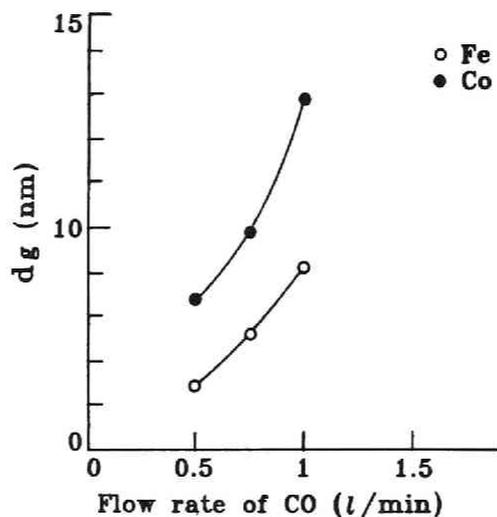


Fig. 5.22 Effect of CO flow rate on geometric mean diameter of primary particles. Solute concentration: 20mol/m^3 , equivalence ratio: 1, flow rate of sheath air: 15l/min .

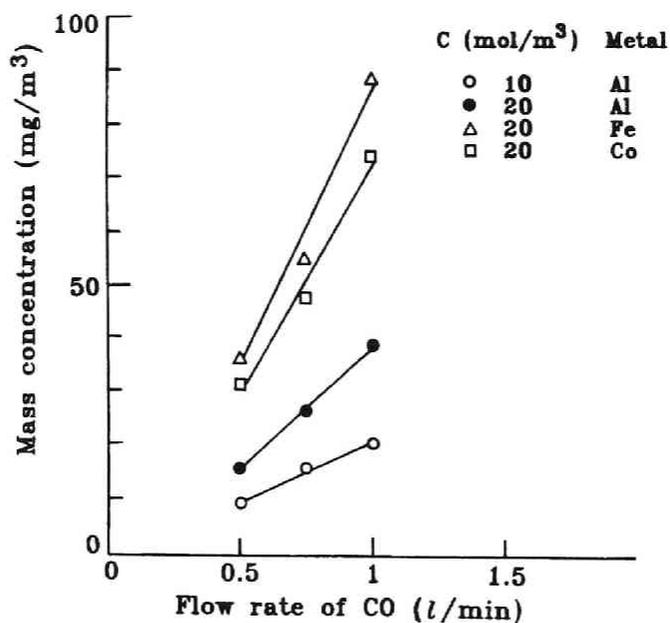


Fig. 5.23 Dependence of mass concentration of metal chelate aerosol particles on CO flow rate.

(3) AIAAより生成した粒子

生成粒子の形状は複雑な凝集体を呈し平均均斉度は1.9~2.1であったが、条件によって鎖状、網状、塊状のものがみられた。生成粒子の個数濃度は $10^6 \sim 10^7$ 個/cm³のオーダーで、EAAによる測定の結果、個数粒度分布の幾何平均値は40~80nmの範囲であった。測定の一例をFig. 5.24に示す。一方、電子顕微鏡写真の画像解析より得られた投影面積等価径の幾何平均値は40~70nmの間で、EAAで測定された電気移動度等価径の幾何平均値と投影面積等価径は比較的よい一致をみた。また、その幾何標準偏差は1.8~2.2とかなりの多分散性を示した。生成粒子の重量濃度はFig. 5.25にみられるようにCO流量の増加とともに上昇し、本実験の条件下では1~5mg/m³であった。

生成粒子の境界線について第3章で述べた方法によるフラクタル解析を行なったところ、Fig. 5.26に示すように粒子はフラクタル性を有しており、ほぼ単粒子の大きさに相当する所でフラクタル次元が大きく異なっている。これは球形単粒子のユークリッド境界($d=1$)と、凝集粒子全体の複雑な境界($d=1.34$)の2つの構造を示すものである。

次に、形状パラメータとして、5.3節で用いた平均円形度および粒子群に対するフラクタル次元を取り上げ、生成粒子の形状に及ぼす操作因子の影響について述べる。

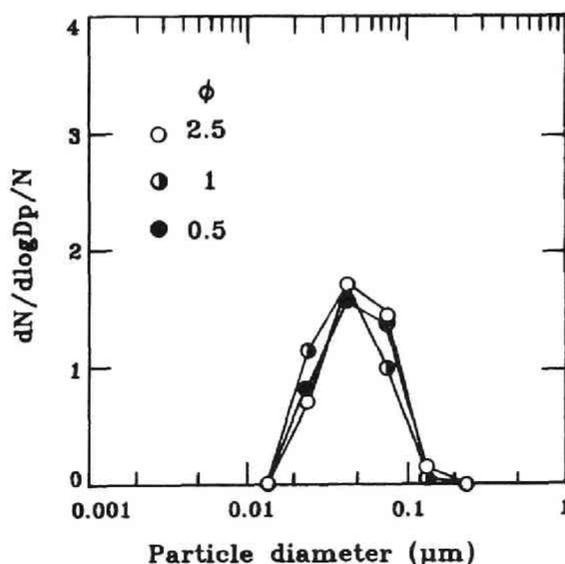


Fig. 5.24 Number size distributions of aerosol particles generated from AIAA. Measurements are performed by EAA. Solute concentration: 10mol/m^3 , flow rate of CO: 0.5l/min , that of sheath air: 15l/min .

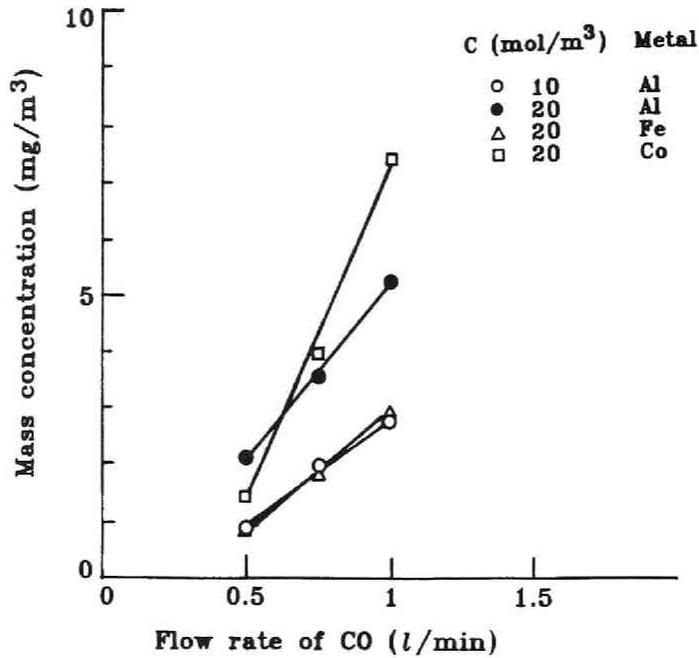


Fig. 5.25 Dependence of mass concentration of generated metal oxide aerosol particles on CO flow rate.

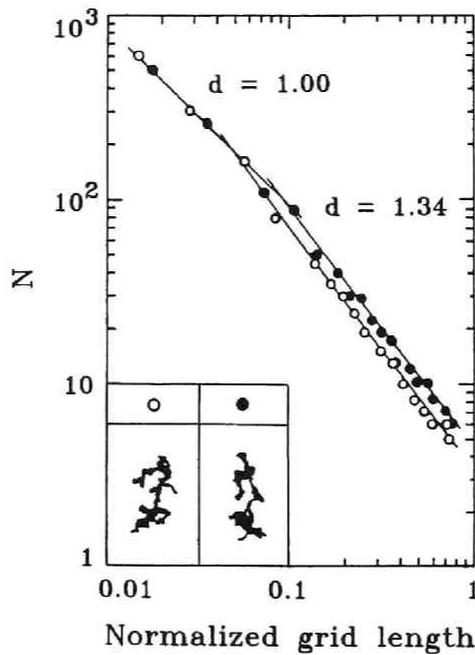


Fig. 5.26 Plot of the normalized grid length by horizontal Feret diameter vs. N for generated aerosol particles by in-flame chemical reaction method. AlAA concentration: $20\text{mol}/\text{m}^3$, equivalence ratio: 1, CO flow rate: $0.5\text{l}/\text{min}$.

溶質濃度の影響 溶質濃度が2倍になると投影面積等価径もそれに対応して20～30%程度の増加をみた。溶質濃度増加に伴うフレーム中の金属塩蒸気濃度の上昇による単粒子径の変化は同程度の増加率を示しているため、凝集個数はあまり変化なく単粒子増大分に相当した粒径増と考えられる。円形度、フラクタル次元とも当量比2.5ではCO流量にかかわらず、濃度増加により形状の複雑化が進行する結果を示したが、他の当量比ではあまりよい相関はみられなかった。これは当量比2.5では炎の乱れが比較的少ないため、単粒子個数濃度増加が、主としてブラウン凝集による凝集度の進行を引き起こしたと考えられる。

燃焼当量比の影響 円面積等価径、球形度、フラクタル次元とも明瞭な関係は認められなかった。当量比の増加による炎温度の変化は、Table 5.7からわかるように生成酸化物 (Al_2O_3) の融点 (2015℃) 以下であるため影響が認められなかった。

CO流量の影響 キャリアーCO流量一定、すなわちバーナーへの供給質量が一定で全CO流量を変化させた場合、単粒子径は流量増加に伴い減少することはすでに述べたが、生成粒子の円面積等価径、円形度、フラクタル次元にはほとんど変化がなかった。これは、単粒子径の減少を補う凝集度の増加があることを示し、フレーム後の凝集が支配的であることをうかがわせる。

COを2分岐せず、キャリアーCO流量だけを増加させると円面積等価径には一般的傾向は認められなかったが、円形度、フラクタル次元にはFigs. 5.27、28に示すようにある傾向がみられた。すなわち、CO流量の増加に伴い円形度は上昇し、フラクタル次元は低下しており、粒子形状が複雑なものからなめらかなものへと移行していくことがわかる。Photos 5.6、7はこの様子を示したもので、溶質濃度が $20\text{mol}/\text{m}^3$ の場合、CO流量が $0.5\text{ l}/\text{min}$ では複雑な鎖状または網状のものが、 $0.75\text{ l}/\text{min}$ になると鎖状、網状粒子に一部、塊状のものが付着するようになり $1\text{ l}/\text{min}$ では塊状となる。塊状の粒子はフレーム以後の凝集ではなく、炎内部の乱れにより生成されたと推定される。ここで、円形度とフラクタル次元を比較してみるとフラクタル次元のほうが形状の変化をより鋭敏に表現しており、円形度は溶質濃度が $10\text{mol}/\text{m}^3$ の場合、視覚上の認識結果と全く異なった変化を示している。粒子の顕微鏡写真を画像処理する上で、その限界付近の微小粒子の占める割合が多くなるとそれらの円形度は1に近いので、平均円形度はそれに影響を受けて大きくなり、形状表現パラメータとしては不適當であることがわかった。一方、フラクタル次元ではこうした傾向は全くみられない。

粒子全体について、個々の粒子の回転半径と周囲長の関係から求めたフラクタル次元はFig. 5.29に示したように、5.3節で述べたのと同様なマルチフラクタル性を示す。また、その高次元側の値は1.365で、Fig. 5.26で単一凝集粒子に対して求めたフラクタル次元とよく一致しており、両方法の整合性が示された。

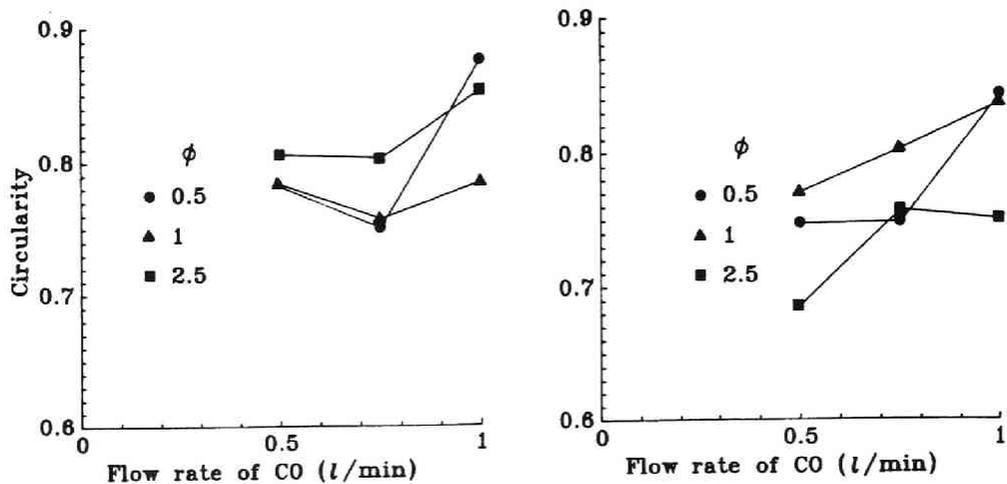


Fig. 5.27 Relationship between average circularity and CO flow rate for generated aerosol particles. Solute: AlAA, concentration: (left) 10, (right) 20mol/m³.

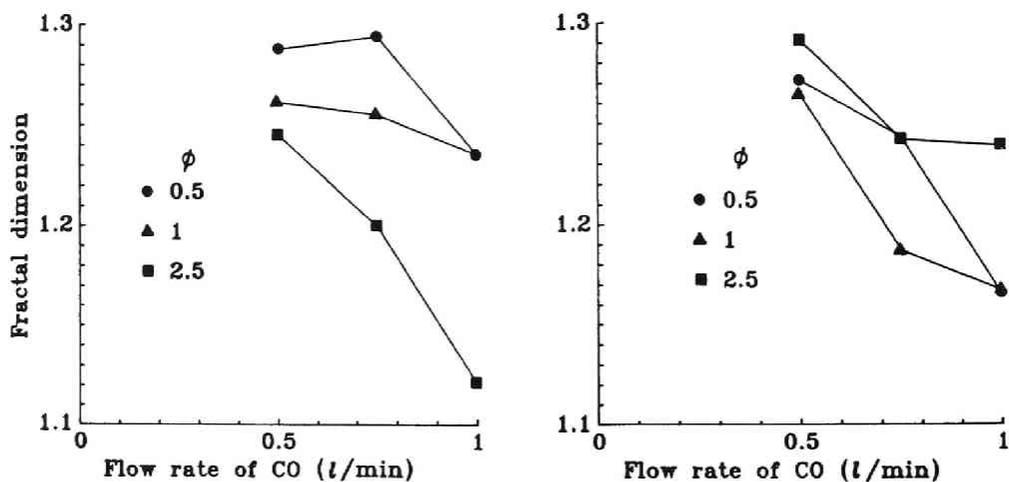


Fig. 5.28 Relationship between fractal dimension and CO flow rate for generated aerosol particles. Solute: AlAA, concentration: (left) 10, (right) 20mol/m³.

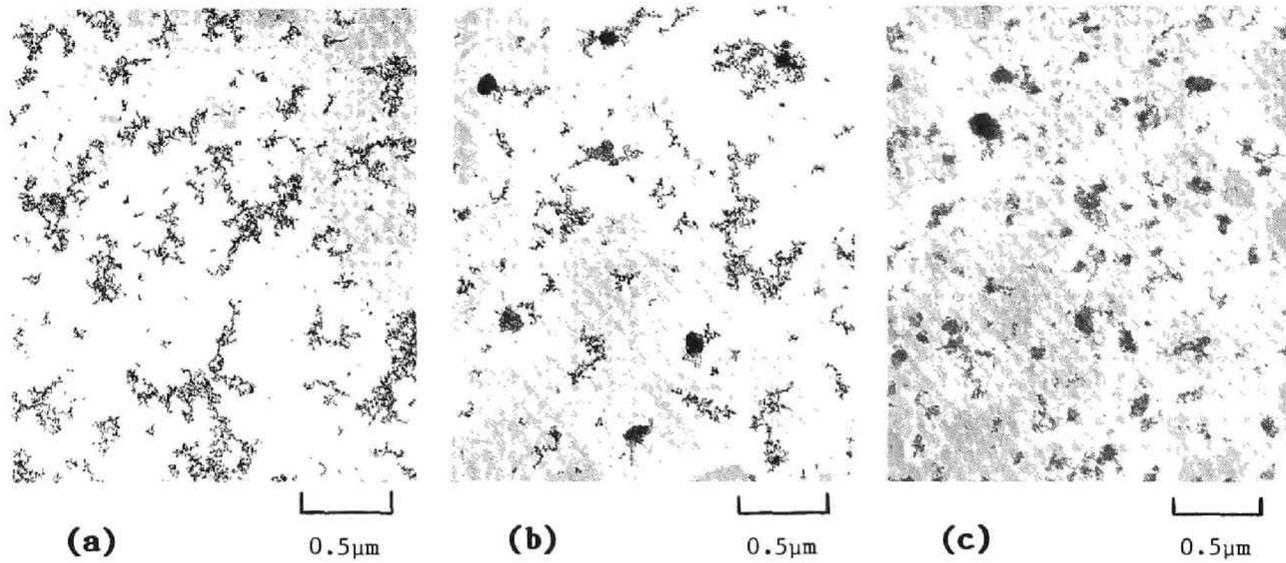


Photo 5.6 TEM micrographs of aerosol particles generated by in-flame chemical reaction method. AlAA concentration: 10mol/m^3 , flow rate of sheath air: 15l/min , equivalence ratio: 2.5, CO flow rate: (a)0.5, (b)0.75, (c)1.0 l/min .

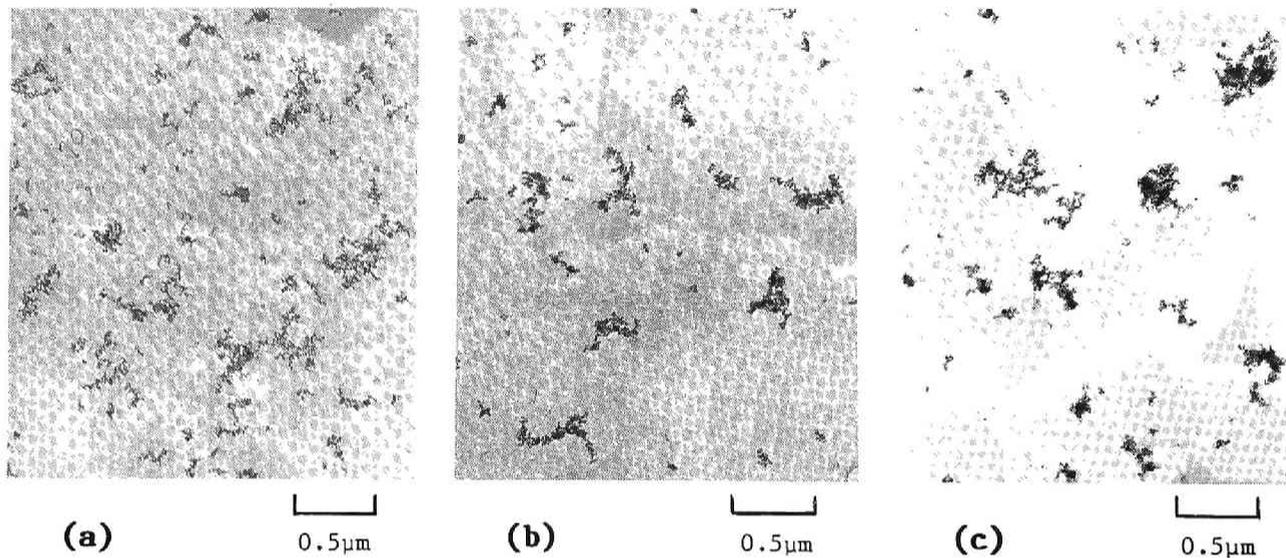


Photo 5.7 TEM micrographs of aerosol particles generated by in-flame chemical reaction method. A1AA concentration: 20mol/m^3 , flow rate of sheath air: 15ℓ/min , equivalence ratio: 2.5. CO flow rate: (a)0.5, (b)0.75, (c) 1.0ℓ/min .

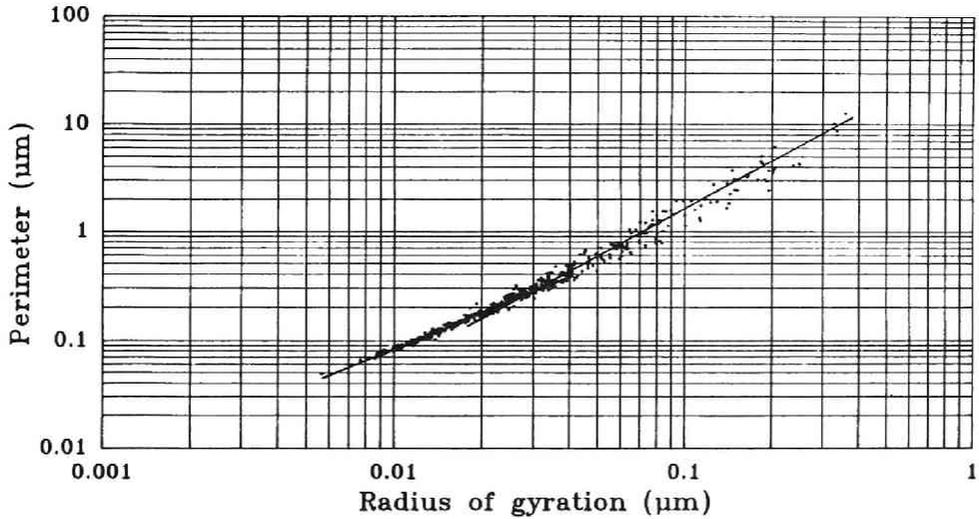


Fig. 5.29 Relationship between radius of gyration and perimeter for aluminum oxide particles generated by in-flame chemical reaction method. Solute: AlAA, concentration: 10mol/m^3 , equivalence ratio: 1, CO flow rate: 0.5l/min .

シースエアの影響 シースエア流量の変化に対する投影面積等価径、平均円形度、フラクタル次元の変化をFig. 5.30に、電子顕微鏡写真をPhoto 5.8に示す。流量増加により、円面積等価径は減少し、形状も複雑化する。これはシースエア流量が低いと、フレームから空気への金属塩蒸気の移動が少なく、炎内部での単粒子径、粒子数濃度の増加につながり凝集効果が増大する結果、塊状の粒子が生成したと考えられる。流量が増すと、フレーム内部の蒸気量が減少し、鎖状化、網状化した粒子が出現する。

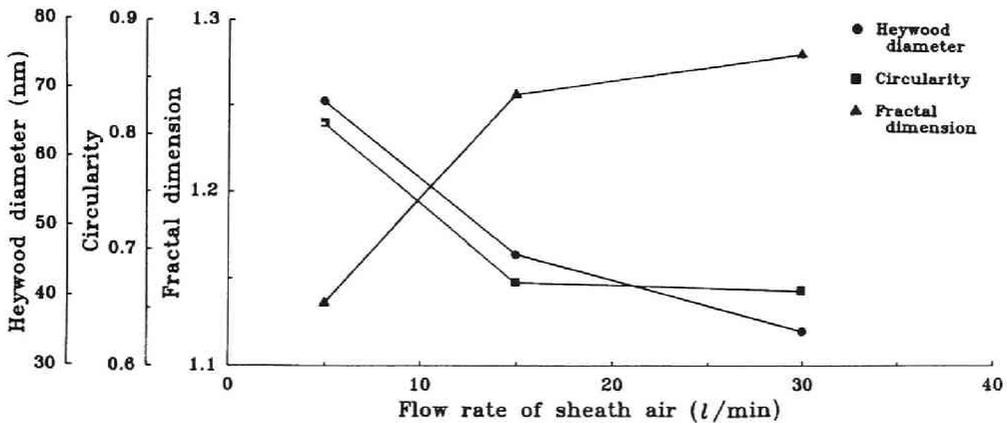


Fig. 5.30 Effect of sheath air flow rate on particle size and shape. Solute: AlAA, concentration: 20mol/m^3 , equivalence ratio: 1, CO flow rate: 0.5l/min .

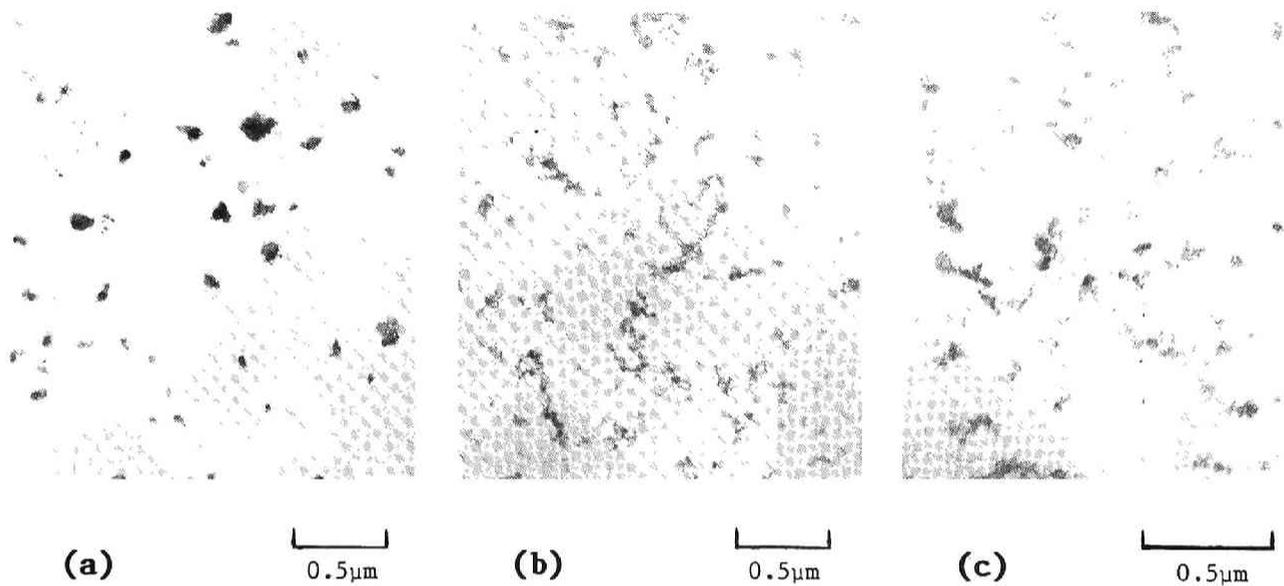


Photo 5.8 TEM micrographs of aerosol particles generated by in-flame chemical reaction method. AlAA concentration: 20mol/m^3 , CO flow rate 0.5L/min , equivalence ratio: 1, flow rate of sheath air (a)5, (b)15, (c) 30L/min .

(4) Fe(III)AA、Co(III)AAより生成する粒子

生成粒子の投影面積等価径、平均円形度、フラクタル次元のCO流量による変化をFig. 5.31に示す。生成粒子は一般に鎖状ないし一部塊状のものがみられ、Fe、Coとも生成粒子の粒径はAlに比べ小さい。Fig. 5.25に示したように、バーナーへ導入される金属キレート化合物の重量濃度はFe(III)AA、Co(III)AAともAlAAより大であるにもかかわらず、単粒子径はCoがAlと同程度、Feは10~30%も低い値を示す。このことは酸化反応速度がAlよりも遅く、反応律速となっているためと考えられる。

(5) 安定性、再現性

AlAAより生成する粒子について検討したところ、CNCにより測定された個数濃度の数時間内における変動は5%程度であった。また、EAAによる測定でも粒度分布の変動は同程度であった。一方、電子顕微鏡写真より求めた円面積等価径、円形度等の大きさや形状パラメータの変動は10%以内であったが、一部20%におよぶものがみられた。

実験日を変えて行なった結果、EAAや画像処理法により求めた大きさ、形状パラメータの変動は数%程度であったが、溶質濃度 20mol/m^3 の時に一部、20%もの変化を示すものがみられた。すなわち、電子顕微鏡観察によると微小球形粒子が凝集した網目構造のものと塊状に粗大化したものが認められた。同様な現象は、同一試料の電子顕微鏡による長時間観察でもみられた。アルミナにはいくつかの結晶構造を持つものが存在することはよく知られている⁵⁵⁾が、ガス蒸発法によって工業的に生成されるアルミナは $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ であり、これを $1200\sim 1300^\circ\text{C}$ の高温処理を行なうと安定な α 相に変化する。本実験で生成したAl酸化物は微量であり、X線回折による結晶構造の同定は困難であったが、こうした結晶構造の変化が粒子形状の変化に寄与したと考えられる。

(6) 生成粒子の構造と収率

金属キレート粒子と生成した粒子を捕集したフィルターの色を比較すると、Alでは両者とも白(または無色)、Feでは橙色から赤褐色に、Coは暗緑色から黒色に変化した。生成物の結晶構造の同定にはX線回折等の分析が必要であるが、粒子生成量が微量であるため、生成量の最も大きかったCoについて京都大学原子エネルギー研究所原子炉材料研究部門所有のX線回折装置(理学電機製)を用い、ガラス製ホルダーに生成粒子を載せて測定を行なった。また、試料と同一重量の粉末 Co_3O_4 (半井化学、特級)についても測定を行い比較した結果をFig. 5.32に示す。 Co_3O_4 粉末は18.7、31.0、36.5、44.5、59.1、64.7度にピークを持つが、生成粒子はX線ビームに比してかなり微小であるため回折線はブロードになっている。ただ、31.1、36.5、59、64.8度付近にピークがみられ、生成粒子の構造は Co_3O_4 であると考えられる。

他の金属については生成物の色から、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 と仮定し、金属キレート化合物がすべて反応した場合に得られる酸化物重量濃度に対する、実際に測定され

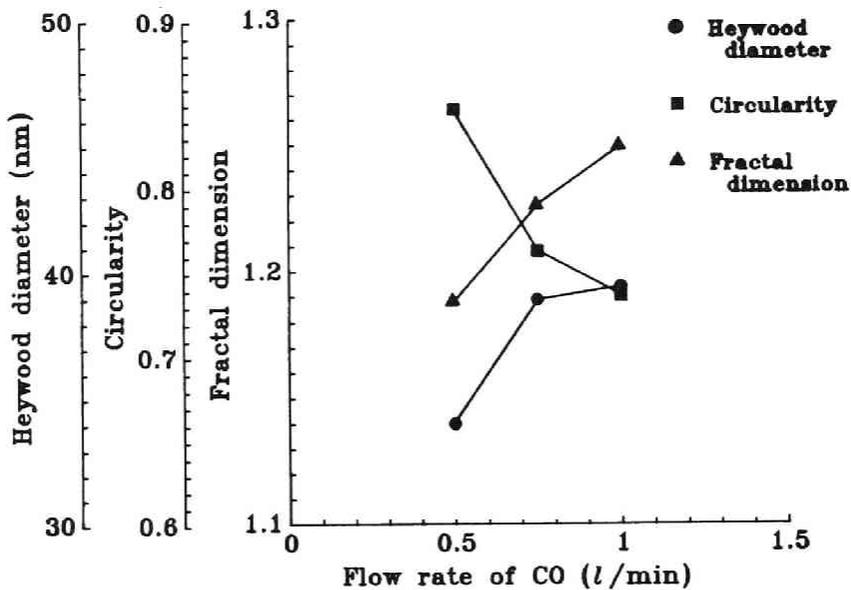
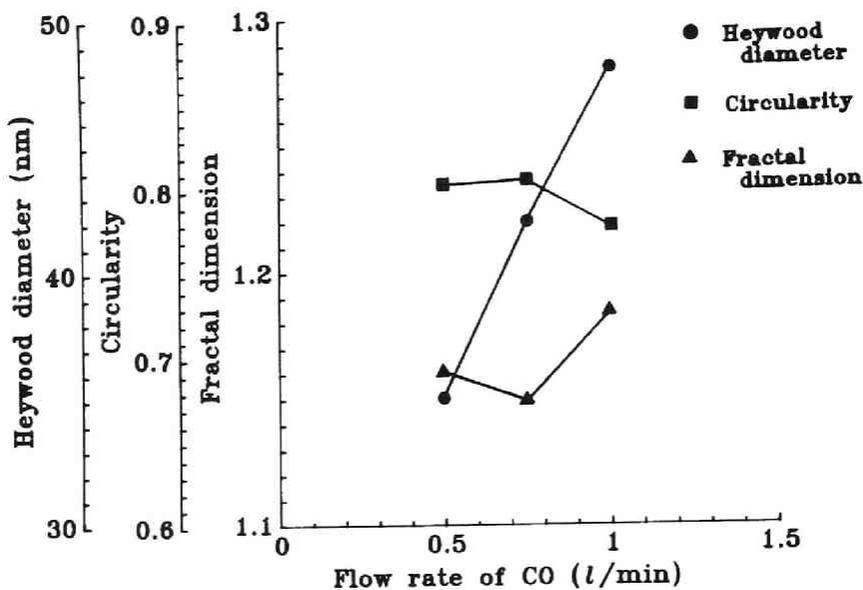


Fig. 5.31 Effect of CO flow rate on particle size and shape. Solute concentration: 20mol/m^3 , equivalence ratio: 1, sheath air flow rate: 15l/min , Solute: (upper) Fe(III)AA, (lower) Co(III)AA.

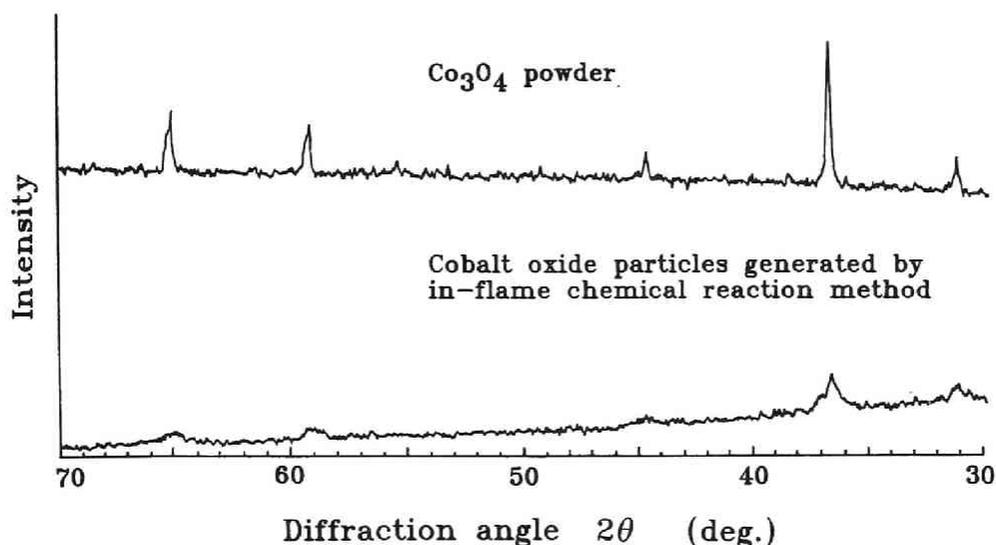


Fig. 5.32 X-ray diffraction analysis for generated Co oxide particles.

た重量濃度の比をTable 5.8に示した。反応率はAl、Coで60~90%と高い値を示すが、Feでは25~40%である。生成粒子の粒径域(30~60nm)でのガラス壁面への拡散沈着量は、流量15ℓ/min、内径60mm、長さ1mの円筒管について理論計算すると2%以下となり、Feの場合には単粒子径が他の金属と比べて小さいことから既に述べたように反応律速となっていることがわかる。

Table 5.8 Mass concentration ratio of metal chelate to generated metal oxide aerosol particles

Material	Generated metal oxide	C (mol/m ³)	Flow rate of CO (ℓ/min)	Mass concentration ratio
AlAA	Al ₂ O ₃	10	0.5	0.611
			0.75	0.786
			1.0	0.829
		20	0.5	0.771
			0.75	0.693
			1.0	0.721
Fe(III)AA	Fe ₂ O ₃	20	0.5	0.241
			0.75	0.382
			1.0	0.362
Co(III)AA	Co ₃ O ₄	20	0.5	0.486
			0.75	0.839
			1.0	0.954

5. 5 要約

不整形エアロゾル粒子の生成を液相法および気相法について検討し、後者は、さらに蒸発凝縮法と気相化学反応法について操作因子と生成粒子の大きさ、形状との関係を調べた。

液相反応法により単分散回転楕円体粒子を生成することができるとともに、反応温度、試薬濃度を調整することで生成可能な粒子径の範囲は長軸径が0.5~2.5 μm 、長短軸比が0.5~0.7、幾何標準偏差1.05~1.1程度であった。また、この粒子をネブライザーを用いてエアロゾル化し、テスト用として利用できることがわかった。

電気炉を用いた1段加熱法、および赤外瞬間加熱炉と併用した2段加熱法により鉛フュームを生成させた。1段加熱法では、炉温の上昇とともに生成粒子の粒径が増加し、形状も鎖状から円形へと変化した。また、鎖状粒子のフラクタル解析の結果、粒子群について求めたフラクタル次元は2つの次元からなるマルチフラクタル性を示した。2段加熱法では、凝集粒子を導入する2段炉温度が600℃付近で球形粒子が生成できるが、それより低温でも高温でも粒子形状は鎖状凝集体となることがわかった。また、この形状変化をフラクタル解析するとマルチフラクタル性の消失、再出現と対応した。

Al、Fe、Coのキレート化合物をCO-O₂炎中で反応させ、生成した金属酸化物エアロゾル粒子の性状と操作因子との関係を検討した。単粒子径に最も影響する因子は溶質濃度であり、生成粒子の形状はCO流量に大きく依存し、当量比一定であれば流量増加に伴って鎖状ないし網状から塊状へと変化する。この形状の差異は平均円形度では十分に定量化できない場合も存在したが、個々の粒子回転半径と周囲長の関係から粒子群に対して求めたフラクタル次元は、平均円形度では記述が困難な場合でもその差を定量化することができ、視覚上の認識結果とも一致した。また、生成した凝集粒子は、蒸発凝縮法で生成した鉛フュームと同様、マルチフラクタル性を示し、高次元側の値は単一粒子について求められた次元とよく一致した。Feキレート化合物から生成した粒子は他の金属に比べて単粒子径が小さく、収率も40%以下であり、気相反応が律速過程となっていることが推測された。

参考文献

- 1) 高橋幹二: "改著 基礎エアロゾル工学", 養賢堂, p. 175 (1982).
- 2) 加藤昭夫: "超微粒子-化学と応用" (日本化学会編), 化学総説 No. 48, 学会出版センター, p. 13 (1985).
- 3) 明石和夫: *ibid*, p. 29 (1985).
- 4) 上田良二: エアロゾル研究, 1, 99 (1986).
- 5) D. K. Craig, A. P. Wehrer and W. G. Marrow: *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 33, 283 (1972).

- 6) R. L. Carpenter, J. A. Pickrell, K. S. Sass and B. V. Mohler: *ibid*, 44, 170 (1983).
- 7) R. L. Carpenter, J. A. Pickrell, B. V. Mohler, H. C. Yeh and P. B. DeNee: *ibid*, 42, 777 (1981).
- 8) K. Spurny: *Staub-Reinhalt Luft*, 35, 440 (1975).
- 9) K. R. Spurny, W. Stöber and G. Weiss: *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 40, 20 (1979).
- 10) 明星敏彦: 第4回エアロゾル科学技術研究討論会講演集, G07, p. 181, (1986).
- 11) N. A. Esmen, R. A. Kahn, D. LaPietra and F. P. McGovern: *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 41, 175 (1980).
- 12) B. W. Loo, C. P. Cork and M. W. Madder: *J. Aerosol Sci.*, 13, 241 (1982).
- 13) W. Stöber, H. Flachsbart and D. Hochrainer: *Staub-Reinhalt Luft*, 30, 277 (1970).
- 14) K. Homma, K. Kawai and K. Nozaki: in "Generation of Aerosols and Facilities of Aerosols for Exposure Experiments" (ed. K. Willeke), *Ann Arbor Sci.*, p. 361 (1980).
- 15) 服部信美: 京都大学大学院工学研究科修士論文 (1986).
- 16) R. Phalen: *J. Aerosol Sci.*, 3, 395 (1972).
- 17) T. H. Pierce: *Combust. Sci. Technol.*, 2, 95 (1970).
- 18) D. A. Japuntich and B. D. Johnson: in "Aerosols: In the Mining and Industrial Work Environment" (ed. V. A. Marple and B. Y. H. Liu), Vol. 2, *Ann Arbor Sci.*, p. 513 (1983).
- 19) R. A. Vomela and K. T. Whitby: *J. Colloid Interf. Sci.*, 25, 568 (1967).
- 20) J. Kops, G. Dibbets, L. Hermans and J. F. van de Vate: *J. Aerosol Sci.*, 6, 329 (1975).
- 21) M. D. Allen, W. T. Kaune and D. K. Craig: *Health Phys.*, 32, 389 (1977).
- 22) M. D. Allen, O. R. Mass and J. K. Briant: *J. Aerosol Sci.*, 10, 43 (1978).
- 23) M. D. Allen and J. K. Briant: *Health Phys.*, 35, 237 (1978).
- 24) J. F. van de Vate, W. F. van Leeuwen, A. Plump and H. C. P. Smit: *J. Aerosol Sci.*, 11, 67 (1980).
- 25) W. Zeller: *Aerosol Sci. Technol.*, 4, 45 (1985).
- 26) 加藤和夫, 川添早苗, 持田勲: *材料*, 21, 540 (1972).
- 27) 吉澤昭宣, 大塚研一: *粉体工学会誌*, 21, 759 (1984).
- 28) G. D. Ulrich: *Chem. Eng. News*, Aug. 6, 22 (1984).
- 29) P. M. Nielson: in "Ultrafine Particles" (ed. W. E. Kuhn), John Wiley & Sons, p. 181 (1963).
- 30) M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaudeau, S. J. Teichner and P. Vergnon: in "Aerosols and Atmospheric Chemistry" (ed. G. M. Hidy), Academic Press, p. 45 (1972).

- 31) F. Juillet, F. Lecomte, H. Mozzanega, S. J. Teichner, A. Thevenet and P. Vergnon: *Faraday Symp. Chem. Soc.*, No. 7, 57 (1973).
- 32) A. P. George, R. D. Murley and E. R. Place: *ibid*, No. 7, 73 (1973).
- 33) M. Sokolowski, A. Sokolowska, A. Michalski and B. Gokiel: *J. Aerosol Sci.*, **8**, 219 (1977).
- 34) G. D. Ulrich, B. A. Milnes and N. S. Subramanian: *Combust. Sci. Technol.*, **14**, 213 (1976).
- 35) G. D. Ulrich and J. W. Riehl: *J. Colloid Interf. Sci.*, **87**, 257 (1982).
- 36) G. Kasper, S. -N. Shon and D. T. Shaw: *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **41**, 288 (1980).
- 37) G. Kasper: *Aerosol Sci. Technol.*, **1**, 201 (1982).
- 38) G. Kasper and D. T. Shaw: *ibid*, **2**, 369 (1983).
- 39) H. Y. Wen and G. Kasper: *ibid*, **3**, 397 (1984).
- 40) G. Kasper and H. Y. Wen: *ibid*, **3**, 405 (1984).
- 41) G. M. Kanapilly, K. W. Tu, T. B. Larsen, G. R. Fogel and R. J. Luna: *J. Colloid Interf. Sci.*, **65**, 533 (1978).
- 42) S. J. Harris and A. M. Weiner: *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **36**, 31 (1985).
- 43) T. Kadota and N. A. Henein: in "Particulate Carbon: Formation During Combustion" (ed. D. C. Siegl and G. W. Smith), Plenum Press, p. 391 (1981).
- 44) D. M. Roessler, F. R. Faxuog, R. Stevenson and G. W. Smith: *ibid*, p. 57 (1981).
- 45) R. J. Samson, G. W. Mulholland and J. W. Gentry: *Langmuir*, **3**, 272 (1987).
- 46) A. J. Hurd and W. L. Flower: *J. Colloid Interf. Sci.*, **122**, 178 (1988).
- 47) K. Takiyama: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 950 (1958).
- 48) V. K. LaMer and R. H. Dineger: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4847 (1950).
- 49) 杉本忠夫: *表面*, **22**, 177 (1984).
- 50) E. Suite and K. Takiyama: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27**, 121 (1954).
- 51) E. W. Washburn (ed.): "International Critical Tables", vol. 3, p. 205 (1918).
- 52) W. John: in Ref. 14), p. 148
- 53) B. H. Kaye: *Part. Charact.*, **1**, 14 (1984).
- 54) 金原寿郎: "気体の燃焼物理", 裳華房 (1985).
- 55) 田部浩三, 清山哲郎, 笹木和雄: "金属酸化物と複合化合物", 講談社 (1978).

6. 金属フュームの凝集とその形状変化

6. 1 概説

凝集とは複数の粒子が衝突付着、あるいは合体して単一粒子を生成するもので、エアロゾル粒子の凝集機構は

- 1) ブラウン運動 (ブラウン凝集)
- 2) 速度勾配 (例えば、重力沈降速度差による凝集)
- 3) 乱流場 (乱流凝集)
- 4) 振動場 (例えば、音響凝集)

の4つに大別できる。1)のブラウン凝集はエアロゾル粒子の粒径、形状等自身の性状や、温度、圧力等外部場の条件による程度の差は存在するものの、常にエアロゾル粒子に対して不安定要素として働き、粒径の増加と個数濃度の減少をもたらす。この効果はさまざまな分野で非常に重要な役割を果たしている。ガス-粒子転換、たとえば、大気中における汚染ガスからの光化学的2次粒子生成や原子炉事故時に発生する金属粒子のように、蒸気からの核生成を経て生成した微小エアロゾル粒子成長による粒度分布の時間的変化を考える上では凝集が支配的な因子となる。本研究では1)のブラウン運動による凝集(ブラウン凝集)を対象とし、以下、凝集とはブラウン凝集のことを言うものとする。

凝集問題は、従来からコロイド学の分野を始めとして数多くの研究がなされてきたが、最近ではフラクタル理論の導入による新たな展開がみられつつある。そこで、主としてエアロゾル粒子に対する凝集問題に関した従来の実験的、理論的研究成果を概観して問題点を指摘する。その結果をふまえて、本章では金属フュームの凝集による形状変化の解析に第3章で述べた画像処理法を適用し、フラクタル次元を含むいくつかのパラメータによって定量的に記述するとともに、動力学的形状係数やGDEによる計算結果との比較を行なう上で必要となる質量等価径の推定法、動力学特性とフラクタル性の関係について新たな検討を加えた。

6. 2 凝集研究の流れ

6.2.1 凝集の実験的および理論的研究の概観

(1) 実験的研究

エアロゾル粒子の凝集に関する実験的研究はMercer¹⁾によって詳細にまとめら

れているが、初期の研究では凝集後も球形の形状が保存される droplet (DOP, DOS等) のような液体のエアロゾル粒子や、ほぼ球形近似できる固体粒子が用いられていた。凝集チャンパーもパッチ型では壁面への付着による損失が大きいため流通型のもが多くなっている。近年は、初期粒度分布が2峰型を有する液体粒子の凝集²⁾、多成分からなる固体エアロゾル粒子の凝集³⁾、煤やアスベストのような鎖状、針状の不整形粒子に対する実験が行なわれ⁴⁻⁶⁾、動力学的形状係数や凝集形状係数の推定が行なわれている^{5,6)}。

固体エアロゾル粒子の凝集による形態変化の定量的解析は、真空ないしは低圧下における超微粒子生成、燃焼のような高温場における核生成、凝縮を含む複雑な場におけるいくつかの例をみるものの、形態の構造性を含めた詳細な実験データは余りない。一方、常温、常圧下における固体エアロゾル粒子の凝集形態変化のデータはほとんどない。Zeller^{5,6)}は流通型チャンパーを用いた凝集実験を行い、白金酸化物およびUO₂の凝集粒子のFerret径と質量等価径が比例関係にあると仮定し、それぞれDMA (Differential Mobility Analyzer) と遠心型分級捕集装置 (Centrifuge) により数段階の電気移動度等価径および空気力学径に分級した粒子について、中性子放射化分析による質量測定とSEM写真像からの個数計測により比例定数を求めているが、形状変化については触れていない。また、質量等価径の推定は煩雑で多大な労力を必要とする。

(2) 理論的研究

凝集の理論的研究は、Smoluchowski⁷⁾に始まり、ハイドロゾル粒子の急速凝集への適用は大きな成功をおさめた。単分散の球形粒子個数濃度をNとすると、その時間的減少は

$$dN/dt = -K_s N^2 \quad (6.1)$$

与えられる。ここで、K_sは凝集定数または凝集係数と呼ばれ

$$K_s = 8\pi aD \quad (6.2)$$

となる。K_sは単分散粒子については一定であるが、多分散粒子への適用を考慮して以下では、凝集係数と呼ぶ。aは粒子半径、Dは粒子の拡散係数で、Dは粒子の移動度Bとの間に

$$D = kTB \quad (6.3)$$

の関係が成立する。kはボルツマン定数、Tは絶対温度である。一方、分散媒が気体の場合にはその平均自由行程 λ_0 とaが同程度あるいはそれ以下となる場合が少なくなく気体分子が非連続的な分子の集合体として粒子に作用することによる流体抵抗の低下を考慮した経験的なカニンガムの補正係数C(a)を粒子の移動度に乘

じる必要が生じる。すなわち、

$$K_c = K_s C(a) \quad (6.4)$$

となる。クヌーセン数 $K_n = \lambda_g/a$ が 1 より大きい粒径域では気体分子運動論による取扱が必要となるが、この場合、Eq. (6.4)からの予測結果とは非常に大きなずれを生じる。Fuchs⁸⁾は粒子表面近傍での濃度の不連続性を考慮したEq. (4.49)で与えられる補正係数 β_f を導入し、最終的な凝集係数は

$$K = K_s \beta_f \quad (6.5)$$

と表わされる。また、多分散粒子に対する凝集係数はEq. (4.46)で与えられる。

不整形粒子の凝集では有効衝突半径および移動度が球形粒子とは異なるために凝集形状係数、動学的形状係数が導入された^{5,6,9)}。動学的形状係数 κ は粒子の幾何学的大きさと動学的大きさを関係づけるもので、質量等価径 D_M と移動度等価径 D_{ME} を用いて

$$\kappa = \frac{D_{ME} \cdot C(D_M)}{D_M \cdot C(D_{ME})} \quad (6.6)$$

となる¹⁰⁾。または、空気力学径 D_{AE} がわかれば粒子密度を ρ 、単位密度を ρ_0 として

$$\kappa = \frac{D_M^2 \cdot C(D_M) \rho}{D_{AE}^2 \cdot C(D_{AE}) \rho_0} \quad (6.7)$$

である¹⁰⁾。不整形粒子に対する移動度 B_{NS} は

$$B_{NS} = B/\kappa \quad (6.8)$$

$$= \frac{C(a_n)}{6\pi\mu\kappa a_n} \quad (6.9)$$

で与えられる。ここで μ は気体の粘性係数である。従って、多分散粒子に対する凝集関数は、粒子質量を M 、凝集形状係数を f_c として

$$K(M_1, M_2) = \frac{2kT}{3\mu} \left\{ \frac{C(a_{n1})}{\kappa(a_{n1})a_{n1}} + \frac{C(a_{n2})}{\kappa(a_{n2})a_{n2}} \right\} f_c(a_{n1} + a_{n2}) \frac{1}{1+G_0} \quad (6.10)$$

で与えられている^{5,6)}。なお、 G_0 は不整形粒子に対するFuchsの補正係数でもとの係数のテイラー展開により求められている^{5,6)}。

凝集形状係数は半径 a の n 個の鎖状凝集体に対しては

$$f_0 = (2n+1)/3 \quad (6.11)$$

で与えられている¹⁾が、一般的に求めることは困難であり数値計算結果との適合性から推定されている^{5,6)}。Leeら¹¹⁾は針状粒子の有効衝突径を粒子の配向確率が一樣と仮定して理論的に導出し、粒子の荷電量分布がボルツマン分布とみなせるような場合の凝集係数の増加は7%程度であることを示した。

6.2.2 フラクタルと凝集

凝集の動力学に対する数多くの研究の陰で、生成粒子の幾何学的形状に関する研究はその複雑な形状の定量化が困難なこともあって、ほんの数年前までは研究者の関心を引くことはほとんどなかった。わずかにVold¹²⁾、Sutherland¹³⁻¹⁵⁾らによるモンテカルロ法を用いた簡単なフロックの凝集モデルの開発や、Medalia^{16,17)}がカーボンブラック粒子の形状解析によって粒子の平均半径が単粒子個数のべき乗に従うことを発見し、経験式として提出していたが一般性に欠けていた。これらの研究は次に述べるフラクタル性の芽をすでに発見し、DLA、CA等の数値シミュレーションの発展の中で再発見されたものもあるが、当時はそれを支えるだけの数学的基盤が確立されていなかった。

Mandelbrot¹⁸⁾は自然界の複雑な形状の中に潜む自己相似性を見出し、それを数学的な表現にまで高めたフラクタルの概念を提唱し、形の定量化に新たなページを開いた。一方、物理学の分野では、ここ数年来”成長するランダムパターン”のモデル化、計算機シミュレーション、理論的、実験的研究の飛躍的発展がみられ、そのなかの一つとして凝集問題が広く取り扱われるようになってきた。これは複雑な形状を有する凝集体のなかにフラクタルの概念による記述がかなり成功してきた結果とも関係している。

凝集現象の分類を6.1.1とは異なった観点から一般的に行なうと、凝集するものの形態、運動様式、律速過程にしたがって分類できる¹⁹⁾。なお、以下で言う粒子とは凝集体を構成する単粒子を示し、クラスターとは生成した凝集体のことであって、複数の原子または分子が結合して形成された集合体としてのクラスターとは意味が異なる。

1) 粒子・クラスター凝集 (particle-cluster aggregation, PA)

個々の粒子が動き回って静止したクラスタに凝集し成長するもので、律速過程により

a) 拡散律速 (diffusion-limited particle-cluster aggregation, DLPA)

b) 反応律速 (reaction-limited particle-cluster aggregation, RLPA)

c) バリステック (ballistic particle-cluster aggregation, BPA)

粒子の平均自由行程がクラスターのサイズより大きい場合

2) クラスター・クラスター凝集 (cluster-cluster aggregation, CA または CCA)

粒子が凝集してできたクラスターそのものも動き回り、個々の粒子やクラスターと衝突、凝集を繰り返し成長する。1) と同様、律速過程により

a) 拡散律速 (diffusion-limited cluster-cluster aggregation, DLCA)

b) 反応律速 (reaction-limited cluster-cluster aggregation, RLCA)

c) バリステック (ballistic cluster-cluster aggregation, BCA)

クラスターの平均自由行程がクラスターのサイズより大きい場合

となる。1) の a) は DLA (Diffusion Limited Aggregation) あるいは W-S モデルとも呼ばれている。これは、Witten と Sander²⁰⁾ が簡単な数値シミュレーションによって枝分れした複雑な凝集体を得、形態上の特徴をフラクタル次元によって初めて定量化することに成功し、その後の爆発的研究発展の引金となったためである。また、これに先立って Forrest²¹⁾ は鉄の超微粒子の凝集体についてフラクタル性を見いだしている。DLA よりはより一般的な CA の数値シミュレーションは DLA からわずかに遅れて Meakin²²⁾、Kolb ら²³⁾ によって開始され、いくつかの検討が行なわれている^{24)、25)}。さらに、こうした数値シミュレーションにより求められたフラクタル次元の Smoluchowski の式への導入についての検討もなされている²⁶⁾⁻²⁸⁾。

エアロゾルのブラウン凝集は 2)-a)、ある種の燃焼下では c) に該当するが、燃焼場における煤の生成や気相化学反応法による新素材の開発の立場から、網状、鎖状の凝集エアロゾル粒子の形態や動力学のモンテカルロ法やランジェバン方程式を用いた数値シミュレーション、フラクタル解析が最近、行なわれるようになった²⁹⁾⁻³⁴⁾。エアロゾルの凝集に関する研究の流れを Fig. 6.1 に示す。

6. 3 実験装置および方法

6.3.1 粒子発生装置

金属フュームには鉛フュームを用い、発生法は第 5 章に述べたのと同様に電気炉を使用した蒸発凝縮法によった。すなわち、無銀粒状鉛 (半井化学製) を入れたグラファイトボートを電気炉中央部に置き一定温度まで炉温を上昇させて鉛を蒸発させ、キャリアーガスとして N_2 を 1 l/min の一定流量で流し出口において室温まで冷却することによりフュームを生成させた。発生は、初期粒径、凝集度を考慮して炉温が 900、950、1000、1050、1100℃ の 5 条件について行なった。また、再現性を検討するために 950℃ の条件については 2 回実験を行なった。

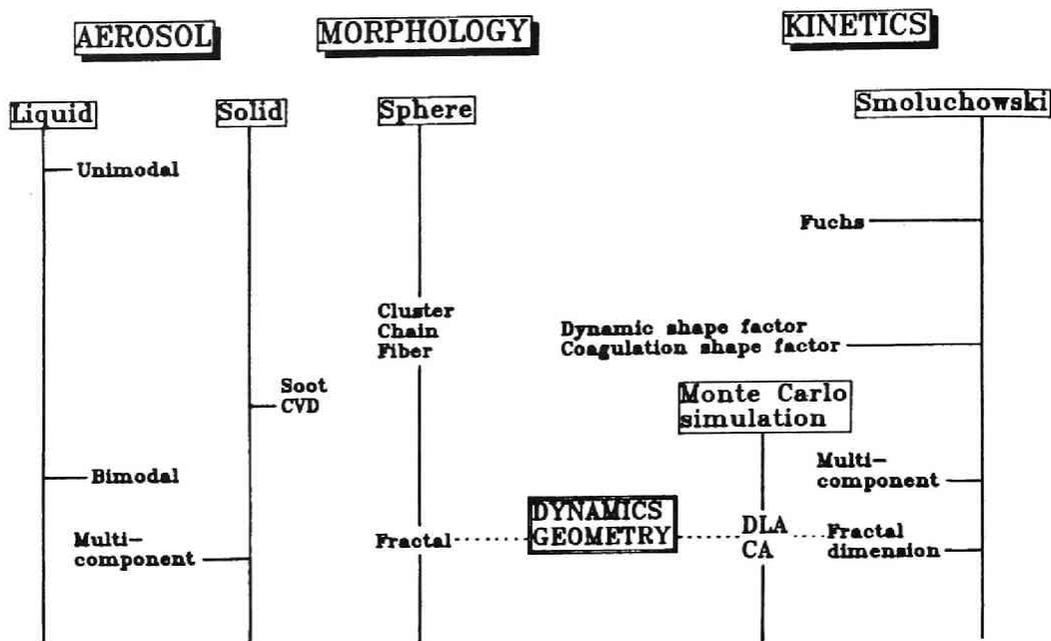


Fig. 6.1 Illustration of the advances of coagulation study.

6.3.2 凝集チャンパー

凝集チャンパーの設計にあたって、チャンパー内壁への粒子沈着、重力沈降の影響等を考慮して層流流通型チャンパーを用いた。チャンパーは内径40mm、高さ2400mmのジュラルミン（一部、真鍮）製で接地されており鉛直に設置した。また、チャンパーの上部と下部にそれぞれ内径40mmの捕集用プローブを設けた。上下のプローブ間の距離は2200mmである。凝集時間はチャンパー流入流量を変化させて調節した。すなわち、チャンパー流入流量にかかわらず粒子濃度を一定に保つため、生成した鉛フュームをFig. 6.2に見られるように流量2ℓ/minの清浄なN₂ガスで希釈し、チャンパー入口直下で一定流量をポンプで吸引してチャンパー流入流量を1、2、3ℓ/minと変化させた。このとき、管内のReynolds数はそれぞれ20℃で71、141、212の層流状態である。プローブからのサンプリングを等速吸引で行なった場合には吸引流量が最大でも0.03ℓ/minとなり、プローブ内での粒子沈着が無視できないため吸引流量は0.1ℓ/minとした。凝集時間は非等速吸引を行なったため、上部捕集プローブ付近で小さな乱れが起こっていることが予想され、管中央部以外の部分のエアロゾルを混合していると考えられることからチャンパーの平均流速を用いて計算した。また、チャンパー入口下部の吸引部から下側捕集用プローブまでの滞留時間は流入流量によって変化するためこれを補正した。その結果、凝集時間は流入流量1、2、3ℓ/minの時、それぞれ55、85、182sとなる。

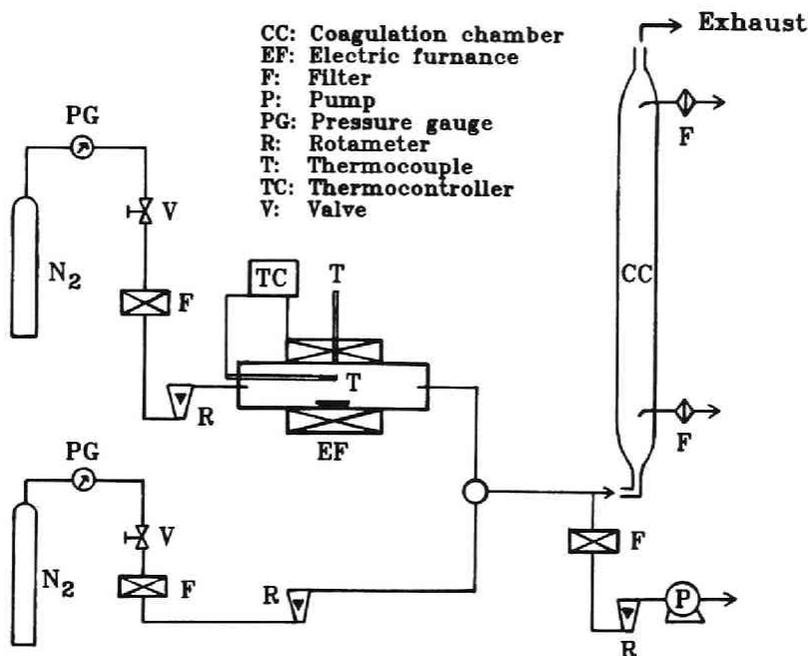


Fig. 6.2 Schematics of experimental system.

6.3.3 測定装置

(1) 鉛フュームの形状測定

鉛フュームをニュークリポフィルター（25mmφ、孔径0.1μm）に捕集し、イオン Sputta（日立、E-102）によるPt-Pdコーティング後、走査型電子顕微鏡（日立S-2100S、以下SEMと略記）による観察と写真撮影を行い、第3章で述べたイメージスキャナとマイクロコンピュータを用いる方法で形状パラメータを求めた。捕集時間はフィルター上での粒子の重なりがないよう考慮して発生条件によって1~3minの間で設定した。なお、凝集粒子からの単粒子分離には凝集度が3次元的におよぶものはノギスによる直接測定を、それ以外については3.3で述べた方法を適用した。

(2) QCMカスケードインパクト

凝集エアロゾル粒子の動力学的特性を検討するためにQCM（Quartz Crystal Microbalance）カスケードインパクト（California Measurement Inc. PC-2、以下QCMと略記）により上下各プローブでサンプリングを行い重量粒度分布の変化を調べた。捕集流量は0.24ℓ/minとアンダーセンサンプラーなどの従来のものに比してかなり小さく、チャンバーからの吸引による影響は軽微と考えられる。QCMは10段からなるカスケードインパクトの各段に2個の水晶発振子を持つ捕集板を取り付け、一方を基準発振子、他方に粒子を慣性衝突によって付着させる

Table 6.1 50% cut-off diameter of 10-stage QCM cascade impactor

Stage	50% cut-off diameter (μm)
1	17.0
2	13.0
3	7.7
4	3.9
5	1.8
6	1.16
7	0.58
8	0.34
9	0.26
10	0.14

ことで水晶発振子振動数の変化から重量濃度を短時間に計測できる。また、8段以下では減圧することで25~0.05 μm の粒子までが測定可能となっている。ただこの値は密度が2g/cm³の粒子に対するもので、Fairchild³⁵⁾、田町³⁶⁾らの再校正によって求められた50%捕集径(空気力学径)をTable 6.1に示す。

QCMは測定可能重量濃度が10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~60mg/m³と低濃度の場合を想定して製作されており、本実験では捕集時間を1s以下に設定しないと測定不可能になることが明白であった。そこで、QCMの各段にテフロンシートを置き、最終段の後にフィルター(13 ϕ , Millipore, THWP)を取り付けて捕集されたPb量をICP発光分析法によって分析し、重量濃度を求めた。この重量濃度からFairchild、田町らが求めた捕集特性を考慮したデータ処理法(第2章で述べた非線形反復法)により粒度分布を推定した。なお、捕集時間は1~4minであった。また、重量濃度は粒子をテフロンフィルター(Fluoropore、孔径0.1 μm)に捕集しICPによる化学分析から求めた。

(3) ICP発光分析装置

高周波誘導結合型プラズマ(Inductively Coupled Plasma, ICP)発光分光分析法は発光分光分析用光源としてプラズマを用い、その発生エネルギー源に高周波誘導コイル内部の高周波磁界により生じる誘導電流で放電を維持する誘導結合型放電(Inductively Coupled Discharge)を利用する。一般に、ICP発光分析ではトーチと呼ばれる放電管を用いたアルゴンガス中でのフレイム状放電を利用しており、試料の利用効率がよく、プラズマ中滞留時間が長く、多元素同時または逐次多元素迅速測定が可能である。

分析方法 本実験では、京都大学原子エネルギー研究所原子核化学工学研究部門所有の高周波アルゴンプラズマ分光分析装置(日本ジャーレル・アッシュ社、

ICAP-500) を使用した。この装置は光源部 (電源、高周波発生、同調結合、プラズマトーチ)、分光部、測光部 (受光、増幅)、ガス制御より成る。Pbの定量分析を行なうにあたり、原子吸光用 Pb 標準液 (1000ppm、和光純薬工業) を 1mol/l HNO_3 により適宜希釈した試料について分析の最適条件 (S/B比最大) を検討し、

出力: 1.2kW 観測高さ: 10mm 波長: 220.35nm

高圧電源電圧: -600V

アルゴンガス流量:

冷却: 20 l/min, 補助: 1.8 l/min, キャリヤー: 0.4 l/min
(圧力: 88.3kPa)

の条件を得た。バックグラウンドがデジタル量で得られるので、検出限界をBK Gのカウント数の標準偏差の3倍に相当するカウント数を与える元素濃度と定義すると上記の条件では0.05ppmであった。

QCMの各段およびテフロンフィルターに捕集されたPbは定量 (10~40cm³) の 1mol/l HNO_3 中に溶出させ、原子吸光用 Pb 標準液 (1000ppm) を適宜、希釈して作成した検量線から濃度を求めた。

(4) ファラデーカップ

粒子荷電量は既に第5章で述べたジュラルミンとテフロン製のファラデーカップにより測定した。吸引ポンプでカップ内に導入された粒子は、ステンレススクリーンで押さえられたガラス繊維フィルター (TOYO, GB-100) 上に捕集され、振動容量型電流計 (タケダ理研, TR-84M) により 10^{-15} A までの電流値を測定する。ここで、粒子数濃度をN、電流計で測定された電圧をV、入力抵抗をR、ファラデーカップへのエアロゾルの流入流量をQ、電気素量をeとすれば、粒子の平均荷電量qが

$$q = \frac{V}{eRNQ} \quad (6.12)$$

で求められる。

6. 4 実験結果および考察

6.4.1 実験結果

(1) 粒子形状の変化

Photos6.1~6は鉛フュームの凝集進行過程を示すSEM写真である。凝集粒子の単粒子は対数正規分布をなし、炉温が低いほどTable 6.2に示したように幾何平

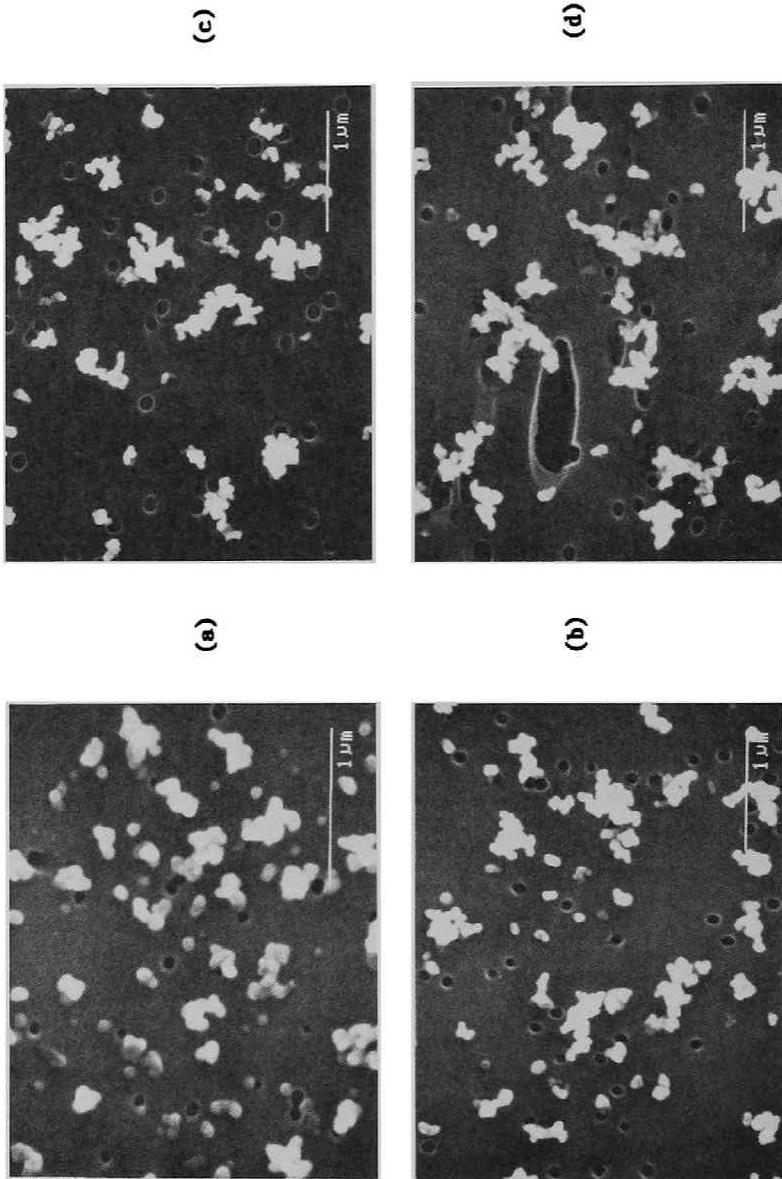
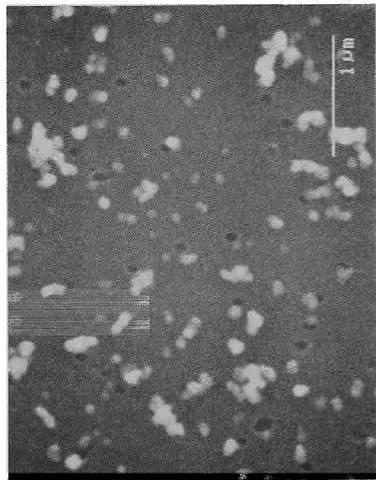
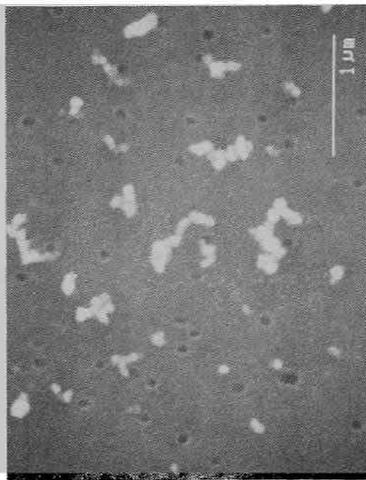


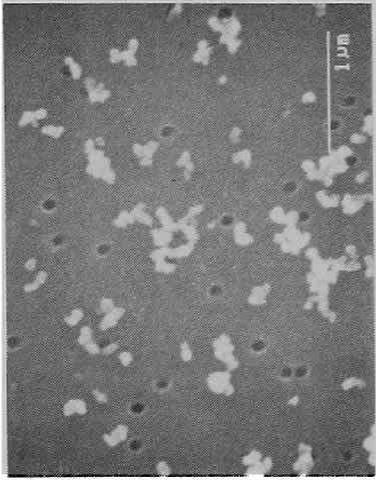
Photo 6.1 SEM micrographs of Pb fume. Temperature of electric furnace: 900°C.
(a) lower port, (b) upper port, Q=3, (c) Q=2, (d) Q=1L/min.



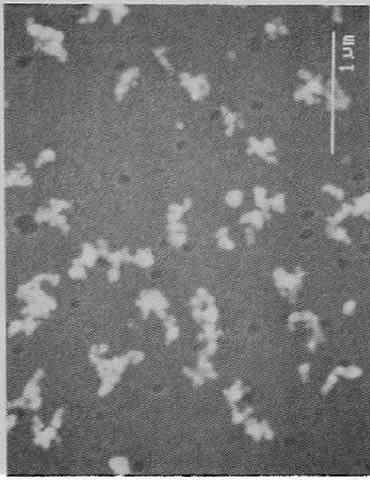
(a)



(b)



(c)



(d)

Photo 6.2 SEM micrographs of Pb fume. Temperature of electric furnace: 950°C.
(a) lower port, (b) upper port, Q=3, (c) Q=2, (d) Q=1/min.

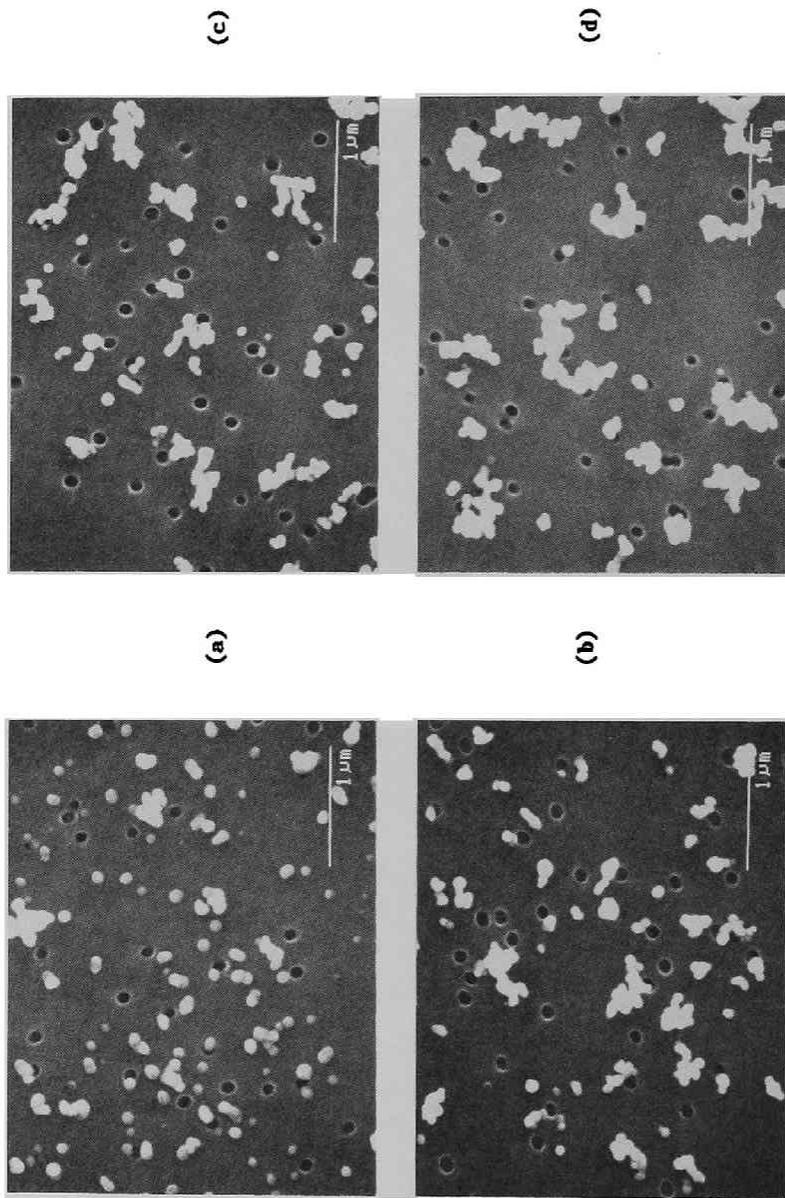


Photo 6.3 SEM micrographs of Pb fume. Temperature of electric furnace: 950°C, (a) lower port, (b) upper port, Q=3, (c) Q=2, (d) Q=1ℓ/min.

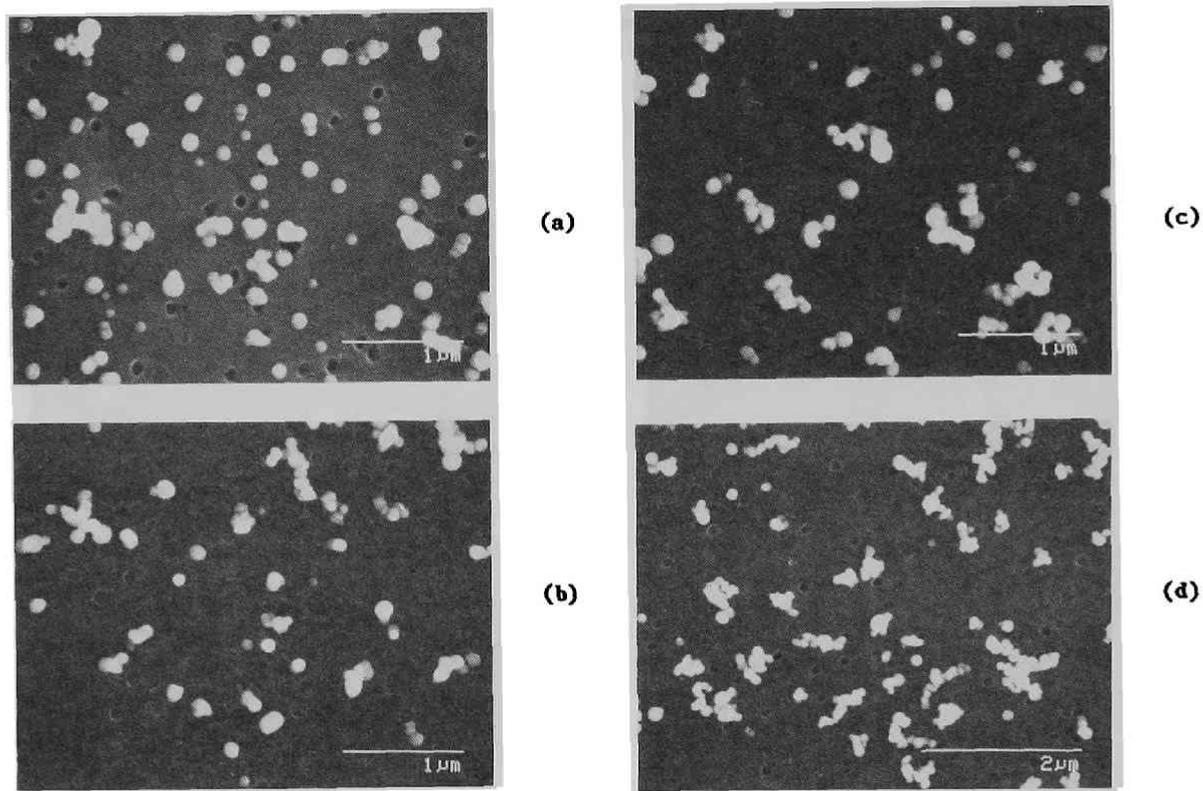


Photo 6.4 SEM micrographs of Pb fume. Temperature of electric furnace: 1000°C. (a)lower port, (b)upper port, Q=3, (c)Q=2, (d)Q=1L/min.

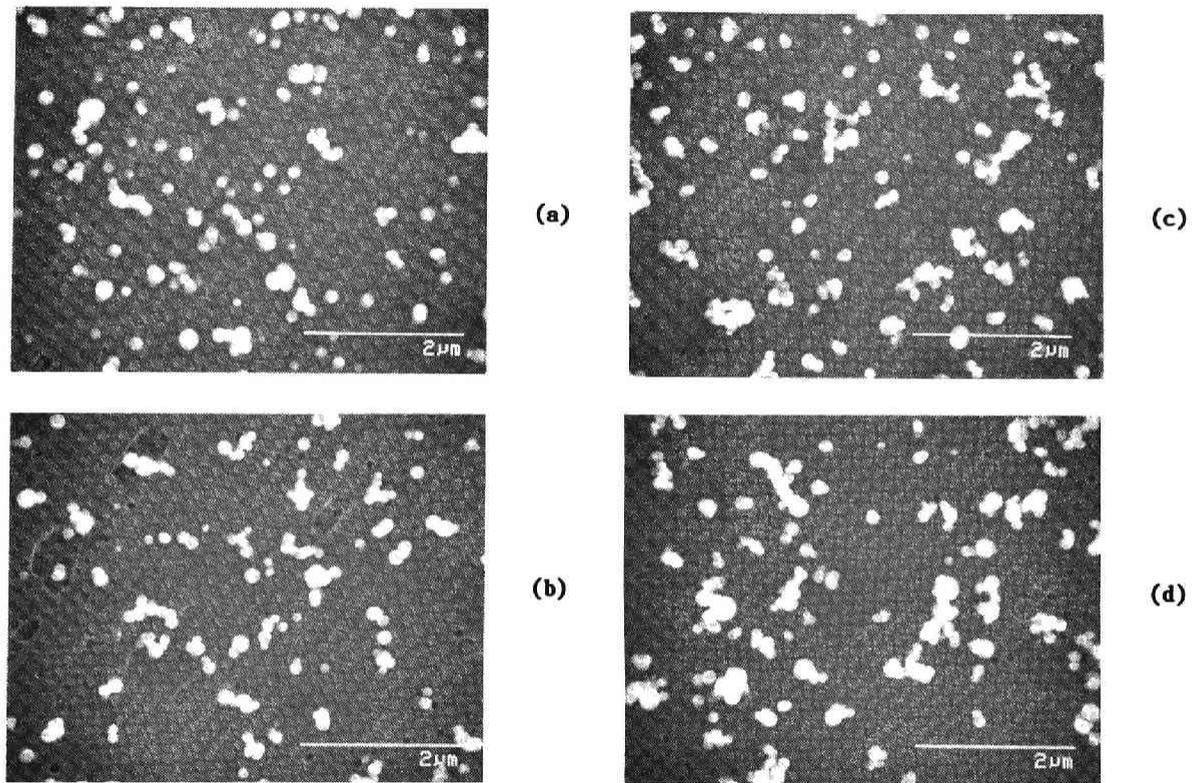


Photo 6.5 SEM micrographs of Pb fume. Temperature of electric furnace: 1050°C. (a)lower port, (b)upper port, Q=3, (c)Q=2, (d)Q=1l/min.

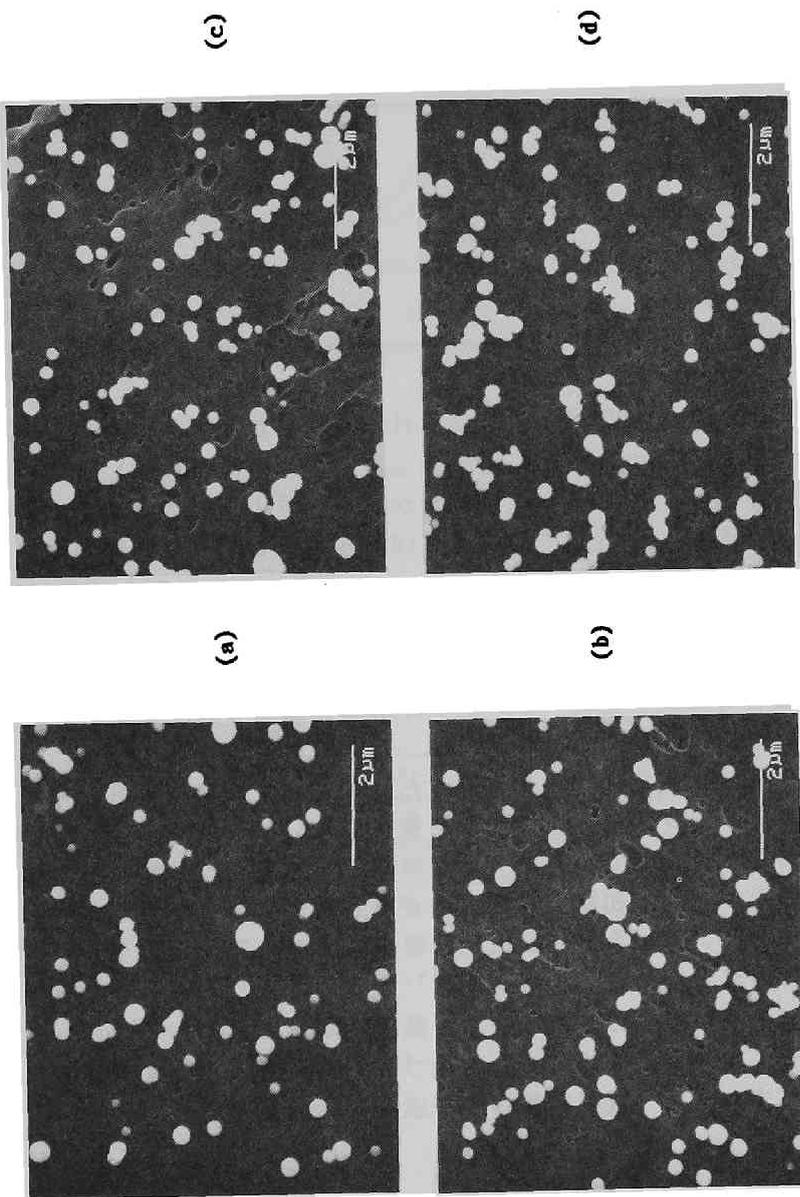


Photo 6.6 SEM micrographs of Pb fume. Temperature of electric furnace: 1100°C. (a) lower port, (b) upper port, (c) Q=3, (d) Q=1 L/min.

Table 6.2 Size distribution parameters of primary particles

Temperature of electric furnace (°C)	Geometric mean diameter (μm)	Geometric standard deviation
900	0.057	1.33
950	0.062	1.42
950	0.069	1.41
1000	0.101	1.41
1050	0.132	1.40
1100	0.205	1.40

均径の低下がみられ、下部捕集プローブにおける初期の粒子凝集度も大きい。形状の複雑性は鉛フェーム発生の電気炉温度の上昇（単粒子径の増加）とよい相関をみる。例えば、炉温1100°Cの場合には最初かなりの粒子が球形であり、時間とともに凝集粒子の割合が若干増加するものの182s経過後もかなりの球形粒子がみられる。一方、炉温900°Cの条件では最初からかなり凝集粒子が存在しており、凝集化の進行も早く182s経過後では球形粒子の割合が非常に少ない。

粒子の大きさの指標としてFigs. 6.3~8に投影面積等価径分布の時間変化を示したが、時間経過とともに大粒径側へのシフトが明瞭に認められ、分布の分散度が増加する傾向を示した。

多分散な粒子形状の評価には第3章で述べたようにいくつかの方法が考えられるが、まず形状パラメータの平均値について検討した。Fig. 6.9は粒子の平均円形度と凝集時間との関係を示したもので、凝集時間の増加による形状の複雑化が表わされており、炉温すなわち初期条件の違いが凝集度に及ぼす影響がよくわかる。

数値シミュレーションによるCA凝集体は粒子形状がDLAのような等方的な形でなく、かなりの異方性を有し均斉度が $2^{3.7}$ あるいは $5.7^{3.8}$ になることが報告されている。Fig. 6.10は粒子の平均均斉度と凝集時間との関係を示したものであるが、時間とともに均斉度が増加して2に近づき、粒子形状の異方性が進行しているのがわかる。すなわち、鎖状凝集体の構成割合の増加を示す。

(2) 凝集粒子のマルチフラクタル性

一般的な形状パラメータの平均化操作では粒子形状の詳細な情報は得ることは困難である。そこで粒子群に対する形状表現法として、第5章で提案した各粒子個々の回転半径を基準スケール、周囲長を物理量とし粒子全体について求めたフラクタル次元による検討を試みた。平均円形度を用いた場合と同様に、Fig. 6.11にみられるように炉温の低下による形状の複雑度の進行速度の上昇、凝集度の進行が認められる。

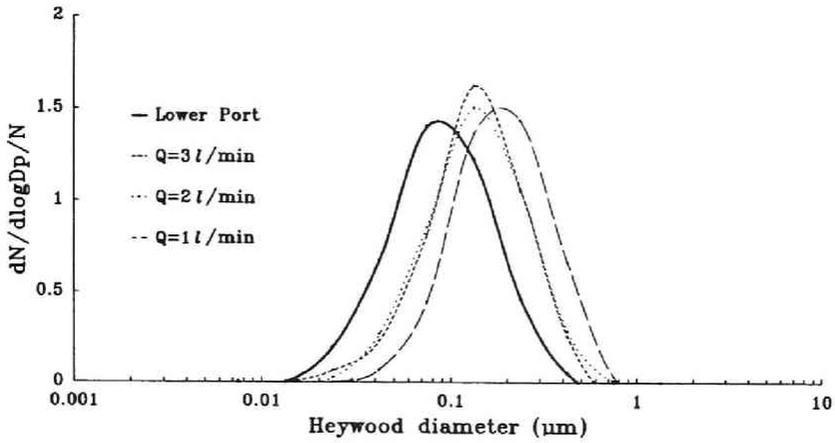


Fig. 6.3 Time evolution of the size distribution of projected area equivalent diameter. Temperature of electric furnace: 900°C.

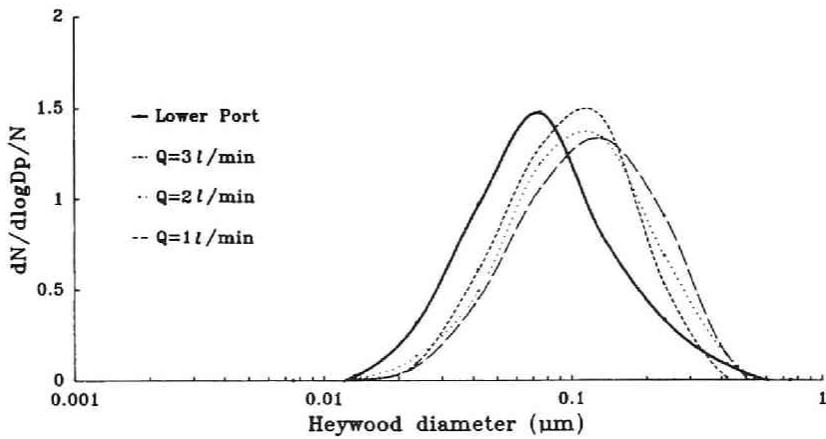


Fig. 6.4 Time evolution of the size distribution of projected area equivalent diameter. Temperature of electric furnace: 950°C.

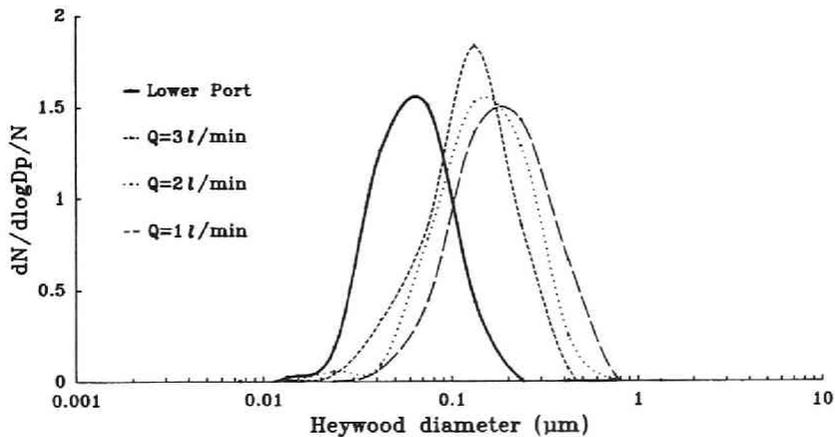


Fig. 6.5 Time evolution of the size distribution of projected area equivalent diameter. Temperature of electric furnace: 950°C.

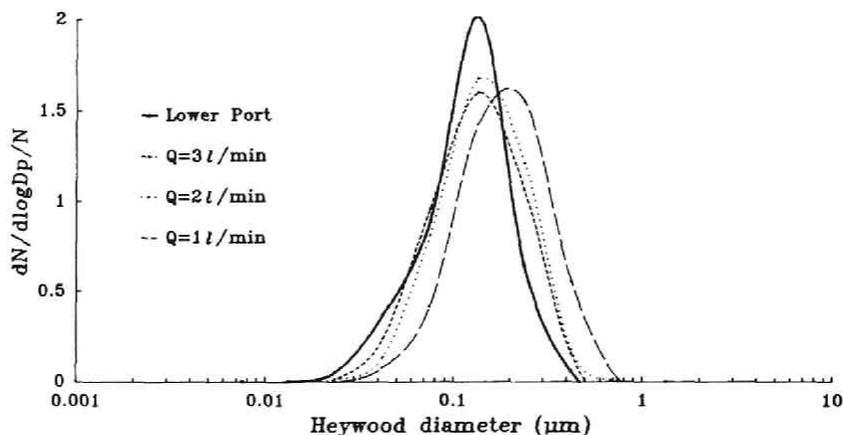


Fig. 6.6 Time evolution of the size distribution of projected area equivalent diameter. Temperature of electric furnace: 1000°C.

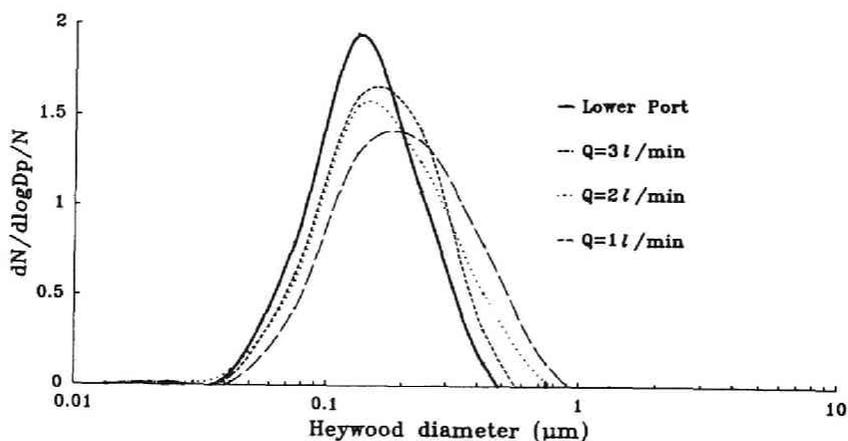


Fig. 6.7 Time evolution of the size distribution of projected area equivalent diameter. Temperature of electric furnace: 1050°C.

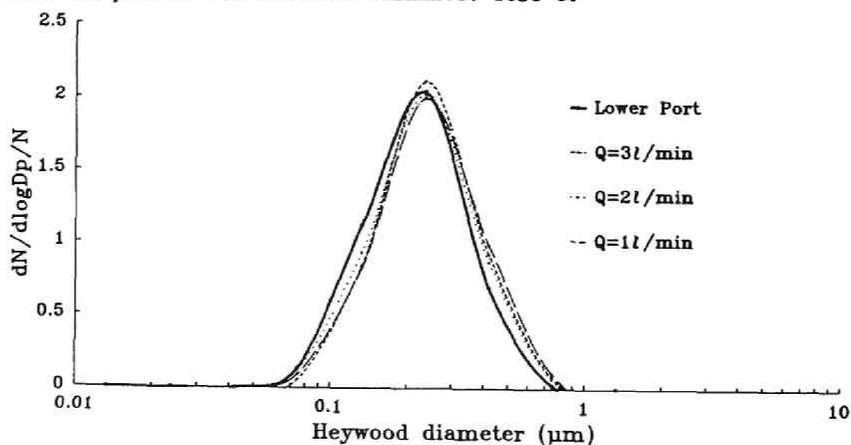


Fig. 6.8 Time evolution of the size distribution of projected area equivalent diameter. Temperature of electric furnace: 1100°C.

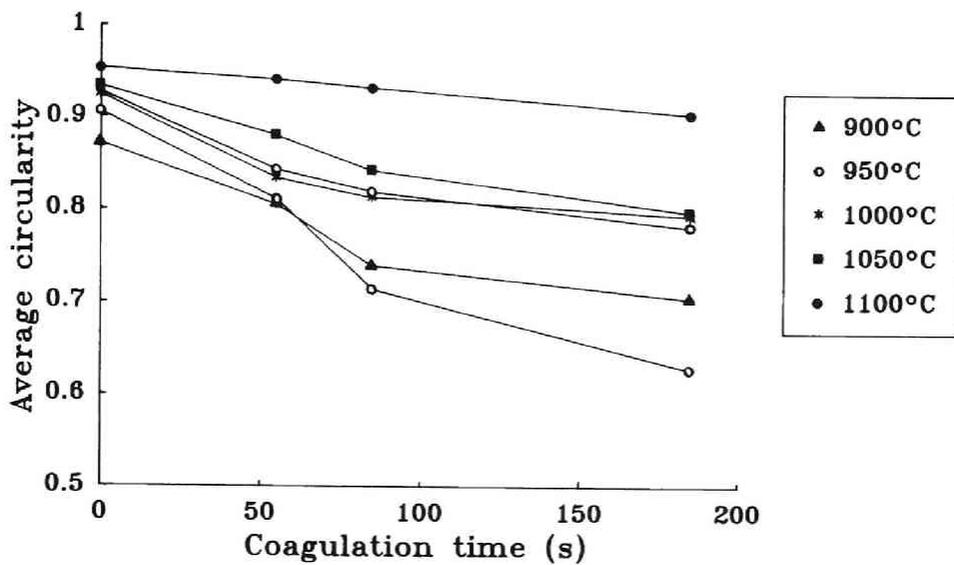


Fig. 6.9 Time change of average circularity.

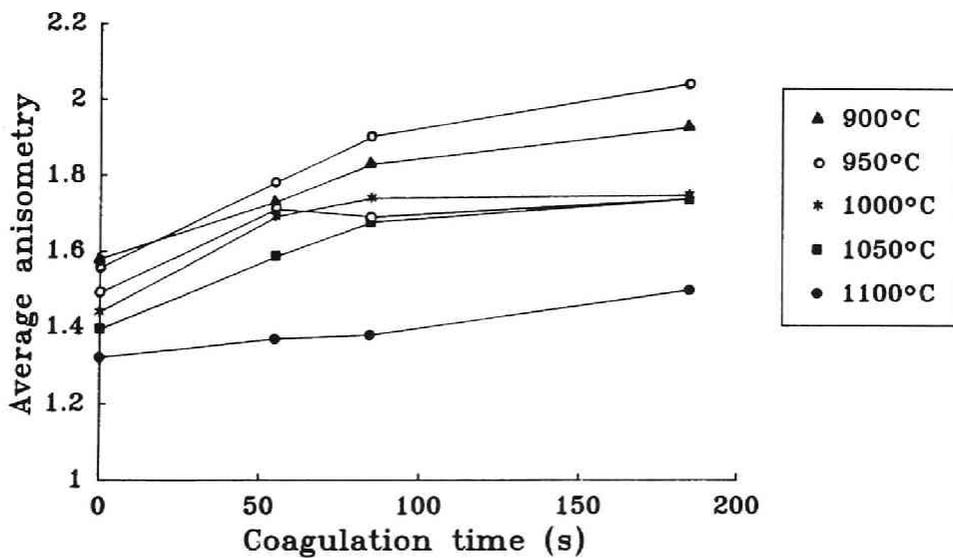


Fig. 6.10 Time change of average anisometry.

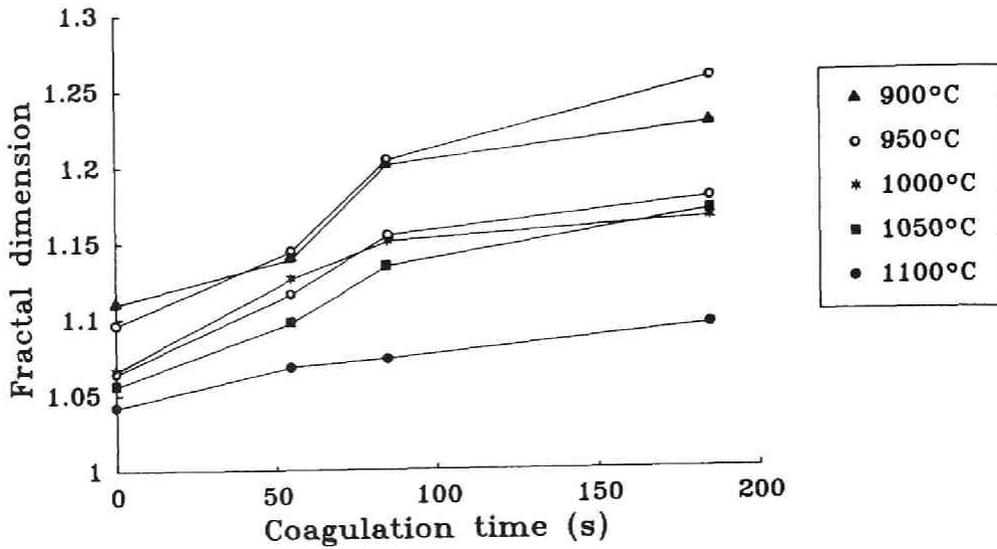


Fig. 6.11 Time change of fractal dimension.

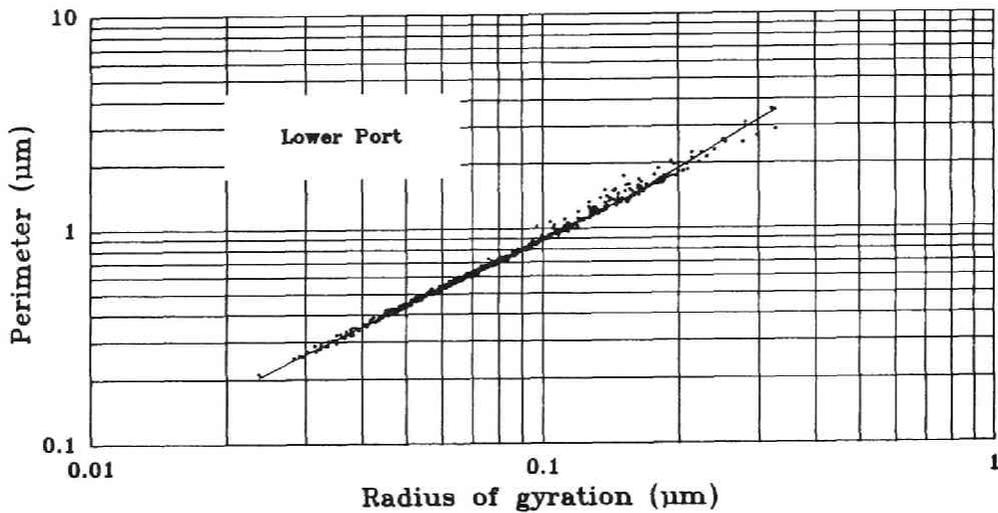


Fig. 6.12 Relationship between perimeter and radius of gyration for Pb fume. Temperature of electric furnace: 1100°C, lower port.

単粒子が多分散な凝集粒子群は、凝集時間による程度の違いはあるものの未凝集の球形粒子と複雑な凝集粒子の2構造を持つ。Fig. 6.12に見られるように炉温1100°Cで発生させた鉛フェームはチェンバー下部において球形粒子の占める割合が大きく、全体としてフラクタル次元がほぼ一意的に決定される。ところが、時間の増加とともに球形粒子と、それらが凝集してできた複雑形状な粒子の割合が増加してくるため次元が2つ求まるマルチフラクタル性を呈し始める。このことは、凝集粒子を構成する単粒子の粒径が多分散なことに起因し、単分散粒子を用

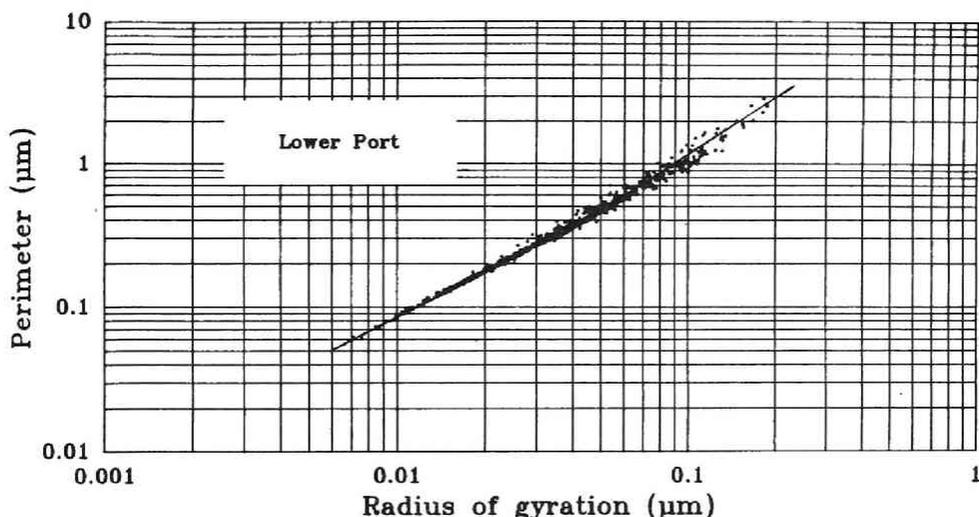


Fig. 6.13 Relationship between perimeter and radius of gyration for Pb fume.
Temperature of electric furnace: 900°C, lower port.

いたCAの数値シミュレーション結果とは異なる様相をみせることになる。炉温900°Cでは、Fig. 6.13に見られるように鉛フューム生成時からかなりの程度の凝集粒子が存在するためチェンバー下部においてすでにマルチフラクタル性が認められる。

Fig. 6.14はマルチフラクタル性を持つ粒子のうちで、形状がなめらかな球形粒子群と複雑形状を有する凝集粒子群との境界にあたる回転半径 (Fig. 6.13における2直線の交点) が凝集時間によって変化する過程を調べたもので時間とともに凝集化が進行し、回転半径の値が減少していく。この回転半径を以下、境界回転半径 (boundary radius of gyration) r_{gb} と呼ぶことにする。すなわち、境界回転半径以下の粒子形状は球形ないしは凝集粒子個数が数個以下の比較的なめらかな形である。境界回転半径以下の粒子個数が全体に占める割合 ΔN_b をプロットしたのがFig. 6.15であり、時間とともに個数割合が減少し、電気炉温度が低い、すなわち単粒子径が小さいほどその減少速度が大きいことがわかる。炉温が950°Cの2データはあまり一致した結果を示していないが、発生粒子の粒径、形状とも全く同一でないためと考えられる。

(3) 空気力学径の変化

Figs. 6.16~21はQCMで測定した重量粒度分布の時間変化であり、個数の場合と同様に時間とともに大粒径側へのシフトがみられるが、場合によっては凝集時間が増加すると粒度分布が小粒径側にシフトする例が見られた。特に、炉温1100°Cではフィルターに捕集される粒子が若干存在し、凝集時間182sでは他のものと全く異なる分布を示した。フィルター上の粒子をSEMで観察したところ6、7段の捕集粒子径と同程度であったことから、再飛散によるものと考えられる。

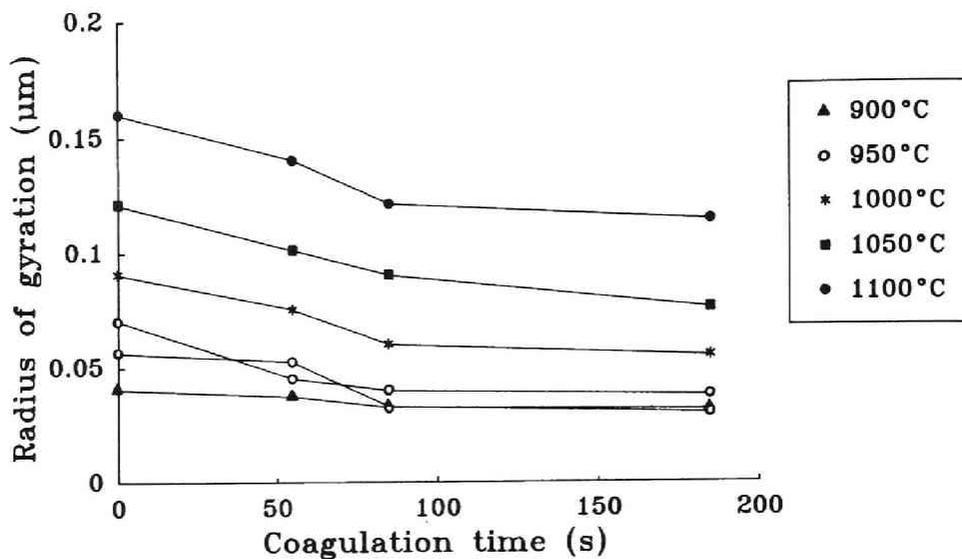


Fig. 6.14 Time change of boundary radius of gyration.

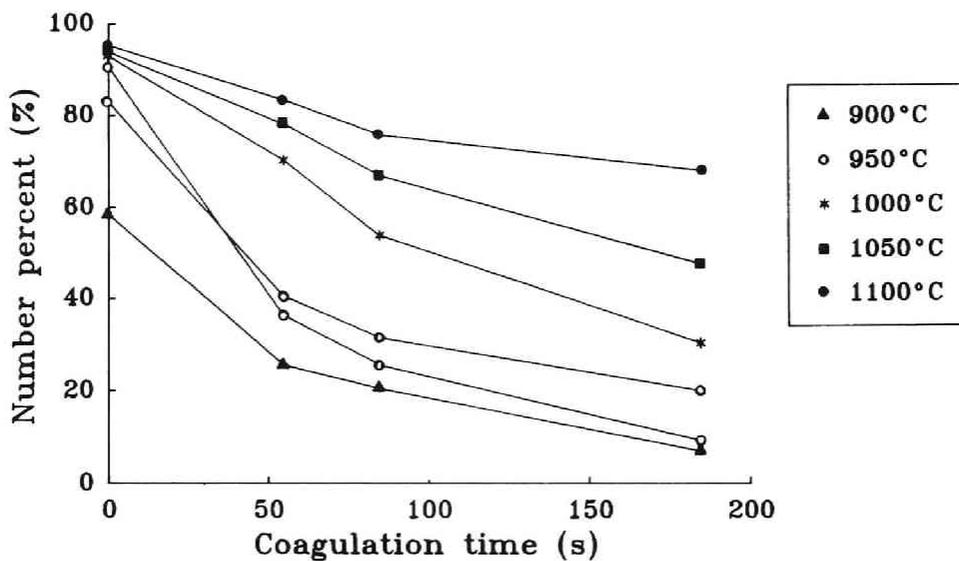


Fig. 6.15 Time change of number percent of Pb fume having lower fractal dimension.

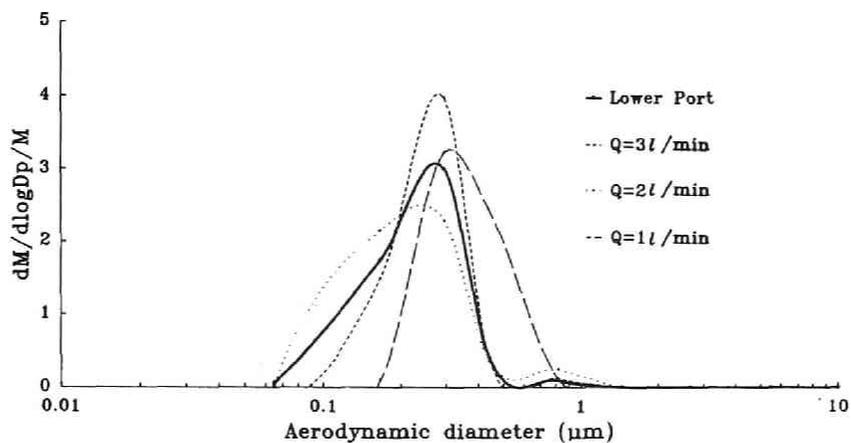


Fig. 6.16 Time evolution of the mass size distribution measured by QCM cascade impactor. Temperature of electric furnace: 900°C.

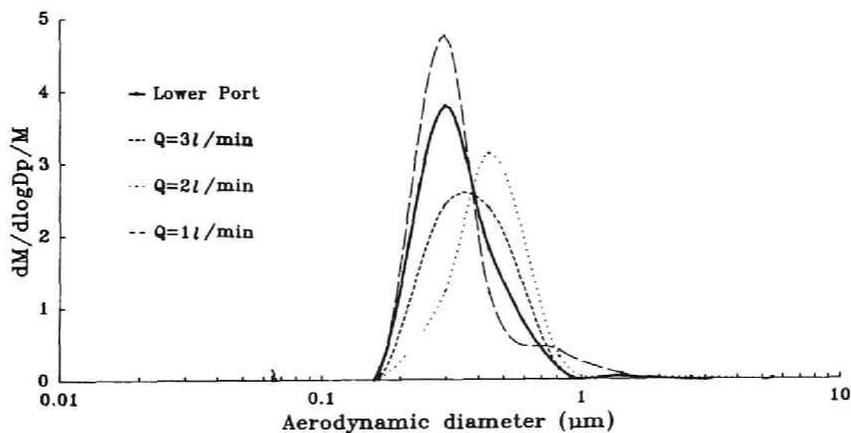


Fig. 6.17 Time evolution of the mass size distribution measured by QCM cascade impactor. Temperature of electric furnace: 950°C.

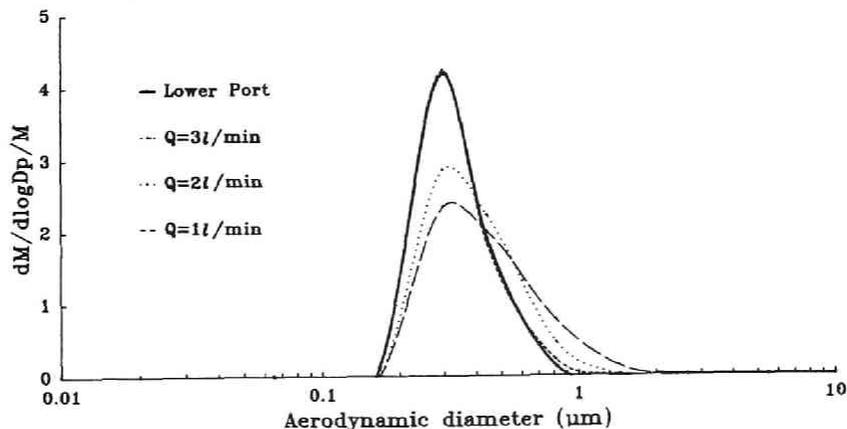


Fig. 6.18 Time evolution of the mass size distribution measured by QCM cascade impactor. Temperature of electric furnace: 950°C.

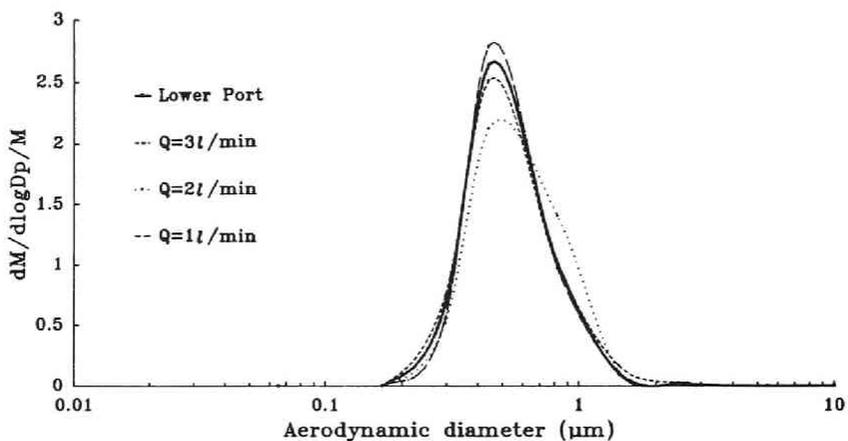


Fig. 6.19 Time evolution of the mass size distribution measured by QCM cascade impactor. Temperature of electric furnace: 1000°C.

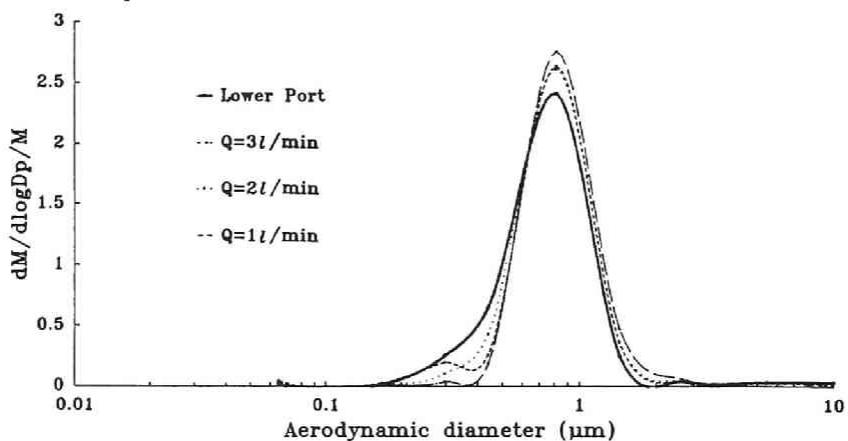


Fig. 6.20 Time evolution of the mass size distribution measured by QCM cascade impactor. Temperature of electric furnace: 1050°C.

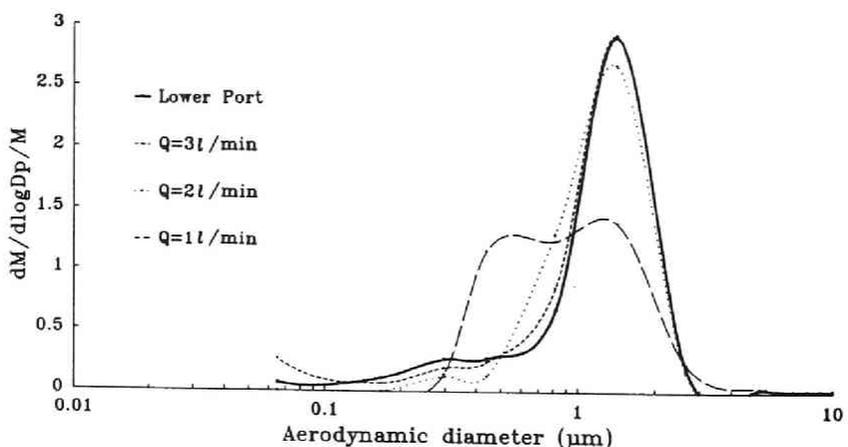


Fig. 6.21 Time evolution of the mass size distribution measured by QCM cascade impactor. Temperature of electric furnace: 1100°C.

6.4.2 考察

(1) 凝集実験における誤差因子

流通型のチェンバーを用いた場合の凝集におよぼす誤差因子として

- 1) 拡散沈着
- 2) 層流場の速度勾配
- 3) 粒子の重力沈降
- 4) 粒子荷電
- 5) 発生粒子の安定性

があげられる。DavisとYatesら³⁹⁾が行なった単分散粒子の層流円管内における凝集と拡散沈着が同時に起こる場合の理論的解析によれば、初期粒子個数濃度 N_0 、凝集係数 K の単分散粒子について半径 R の円管で

$$C = R^2 N_0 K / D > 50 \quad (6.13)$$

であれば拡散沈着の影響は無視できるとしている。本実験にこれを当てはめると C はつねに 10^3 のオーダーとなり拡散沈着効果は無視できることが予想できる。一方、上下プローブ間でのフィルター捕集による質量濃度の測定結果から濃度差は数%以下、最大で10%程度であり、発生粒子の変動範囲内であった。2)の影響は速度勾配による凝集効果であるが、実験条件内では十分無視しうるものであった。鉛の密度はかなり大きい(11.34g/cm^3)が、実験に用いた粒子径の範囲では重力沈降速度は最大で 10^{-3}cm/s のオーダーであり、チャンパー平均流速($1.3\sim 4\text{cm/s}$)に比して無視できる。生成した鉛フュームの平均荷電量はファラデーカップによって測定した電流値とCNC(凝縮核測定器、Environment One, Rich100)および後で述べる方法で推定した粒子個数濃度どちらを用いても最大で0.01以下でありほぼ0とみなすことができた。粒子荷電量がボルツマン分布をしている場合のブラウン凝集への影響については数%程度との報告¹⁾があり、本実験でも荷電の影響は軽微であると考えられる。発生粒子の重量濃度は第5章でも述べたように炉温によって大きく変化し、実験条件の範囲では $30\sim 550\text{mg/m}^3$ であった。凝集チャンパー下部における重量濃度は、1実験の間で流入流量を変化させるごとに測定したがその変動は5%、最大で10%程度であった。また、個数濃度はCNCによれば 10^7 個/ cm^3 のオーダーでその変動は5%以下であった。さらに、実験の最初と最後における流入粒子の形状は円形度、フラクタル次元、均斉度とも数%の範囲内で一致した。

(2) 質量等価径の推定

動力学的形状係数は投影面積等価径について求められることもあるが、投影面積等価径は2次元画像からのパラメータであり、Figs. 6.22, 23にみられるように

質量等価径との間に直線的な比例関係はなく、粒子の重なり度が大きい場合にはその傾向が著しい。ここで、Figs. 6. 22, 23の質量等価径算出にあたっては、第3章で述べた単粒子分離法が適用可能な凝集粒子の例についてだけ求めたもので球形粒子は図から除外してある。

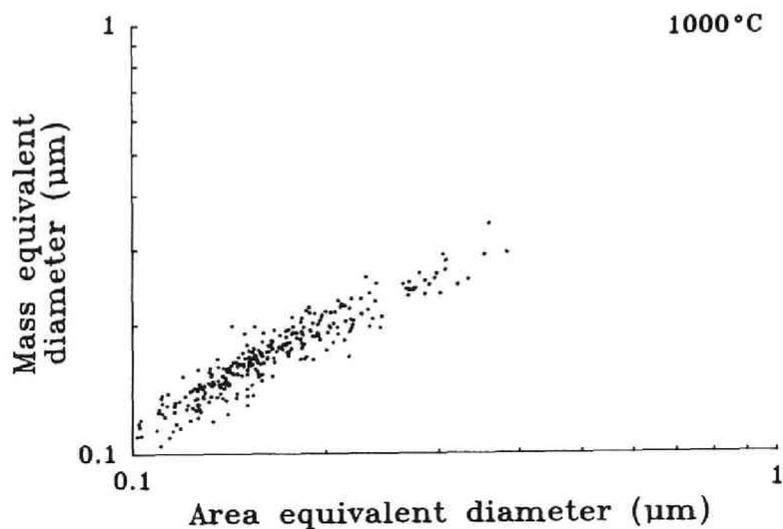


Fig. 6.22 Relationship between projected area equivalent diameter and mass equivalent diameter. Temperature of electric furnace: 1000°C, lower port.

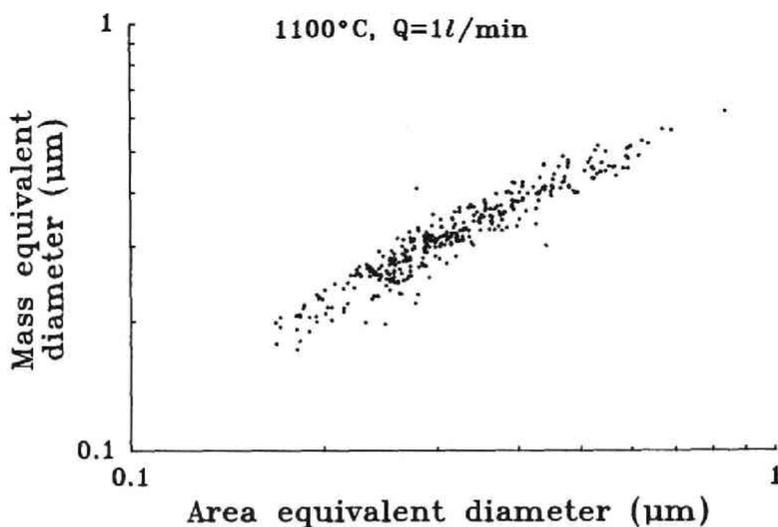


Fig. 6.23 Relationship between projected area equivalent diameter and mass equivalent diameter. Temperature of electric furnace: 1100°C, upper port. Q=1l/min.

すでに6.3.1で述べたように、凝集粒子の大きさの時間変化を面積等価径によって評価すると凝集時間とともに分布の分散度が増加する傾向を示す。したがって、一般的な粒子の大きさの指標による評価、Smoluchowskiの式による動力的検討結果との比較を行なう上でも質量等価径を推定する必要がある。

まず、単純な場合として投影面積等価径 D_n の平均値から質量等価径 D_n の平均値を推定することを考えると、単粒子 n 個からなる凝集粒子が2次元平面上での単粒子間の重なりがない場合、粒子質量、面積ともに単粒子の平均で代表させると、凝集粒子の回転半径を r_g 、その分布を $F(r_g)$ とすると

$$\alpha = \frac{D_n}{D_n} = \frac{[\int n \{ \int a^3 f(a) da \} F(r_g) dr_g]^{1/3}}{[\int n \{ \int a^2 f(a) da \} F(r_g) dr_g]^{1/2}}$$

$$= n^{-1/6} \frac{\int a^3 f(a) da}{\int a^2 f(a) da} \quad (6.14)$$

となる。ここで、単粒子の粒度分布 $f(a)$ は対数正規分布（幾何平均 a_{gp} 、幾何標準偏差 σ_{gp} ）であるから、

$$\alpha = n^{-1/6} \exp(\ln^2 \sigma_{gp}/2) \quad (6.15)$$

となる。 n は面積等価径の平均値と単粒子粒度分布から

$$n = \frac{D_n^2}{4 \int a^2 f(a) da} = \frac{D_n^2}{4 \exp(2 \ln a_{gp} + 2 \ln^2 \sigma_{gp})} \quad (6.16)$$

により求まるが、この方法では質量等価径分布の分散は決定できない。

いま、ある凝集粒子の投影面積を A とすると

$$\alpha = \frac{1 \cdots \cdots n(r_g)}{(a_1^3 + \cdots + a_k^3)^{1/3}} \quad (6.17)$$

$$= \frac{(A/\pi)^{1/2}}{(A/\pi)^{1/2}}$$

単粒子の凝集度が大きく、Eq. (6.17)の分子を単粒子の平均値で近似できるとすれば

$$\alpha = \frac{\{ n(r_g) \int a^3 f(a) da \}^{1/3}}{(A/\pi)^{1/2}} \quad (6.18)$$

となる。一方、フラクタル凝集体に対して個数 n 、質量 m と r_g の間には

$$n \text{ or } m(r_g) \propto r_g^d \quad (6.19)$$

の関係が成立し、フラクタル性の成立する r_g の下限を r_{g0} とすると

$$n = (r_g/r_{g0})^d \quad (6.20)$$

ブラウン軌跡の3次元CAに対する数値シミュレーションの結果より $d=1.75$ であり、多分散単粒子によるCAシミュレーションの結果、2次元投影面でもEq. (6.19)と同じ関係が成立し、次元も同一であることが示されている⁴⁰⁾。ただ、粒子同士の重なりがあるため A と m との間には直線関係は成立しない。本実験によれば A と r_g との間にもFig. 6.24に示したように、 P と同様フラクタル性がみられることがわかっている。すなわち

$$A = A_0 (r_g/r_{g0})^{d'} \quad (6.21)$$

である。2次元投影面および3次元凝集体の回転半径が同一と仮定すると

$$\alpha = \frac{(r_g/r_{g0})^{d'/3} a_{gp} \exp(1.5 \ln^2 \sigma_{gp})}{(r_g/r_{g0})^{d'/2} d_0/2} \quad (6.22)$$

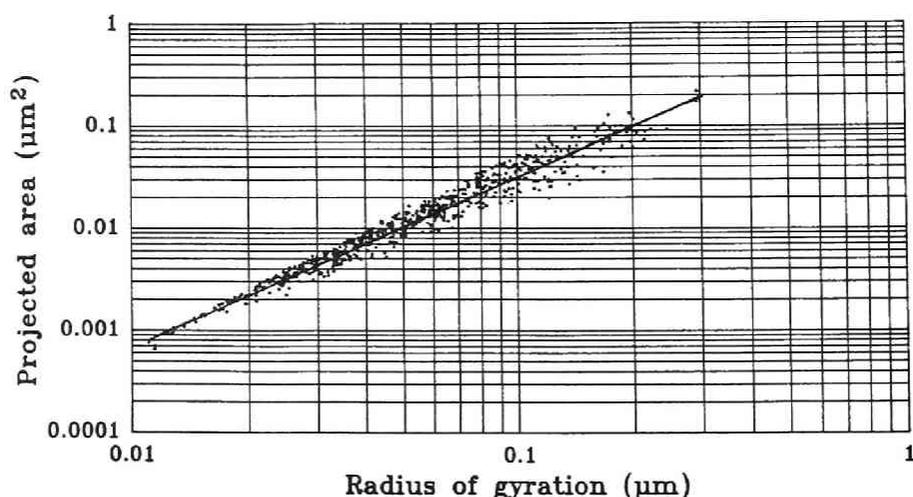


Fig. 6.24 Relationship between projected area and radius of gyration for Pb fume. Temperature of electric furnace: 900°C, upper port. $Q=1\text{L}/\text{min}$.

よって

$$\alpha = 2(r_g/r_{g0})^{d/3-d''/2} a_{gp} \exp(1.5 \ln^2 \sigma_{gp}) / d_0 \quad (6.23)$$

($r_g > r_{g0}$)

$$\alpha = 1 \quad (r_g \leq r_{g0}) \quad (6.24)$$

ここで、 $A_0 = \pi d_0^2 / 4$ である。また、定義より円に対して $r_g = a / \sqrt{2}$ となる。

次に問題となるのは r_{g0} の選択である。6.3.1で述べたように粒子群はマルチフラクタル性を有することから r_{g0} には境界回転半径 r_{gb} が対応すると考えられる。Eq. (6.23)の誘導にあたっては凝集体の質量を単粒子の質量平均と個数の積で近似した。この仮定は凝集個数 n が大きい場合には妥当であるが、比較的凝集度が小さい場合には D_n がかなり小さく推定されることがわかった。そこでEq. (6.17)の分母 A を単粒子の面積平均で近似し、分子の単粒子幾何平均径による誤差を相殺すると

$$\alpha = (r_g/r_{g0})^{d/3-d''/2} \exp(\ln^2 \sigma_{gp} / 2) \quad (r_g > r_{g0}) \quad (6.25)$$

となる。Eq. (6.25)においても r_{g0} には境界回転半径 r_{gb} を用いることが妥当であるが、凝集度が上がるとマルチフラクタルの低次元側の値が1.05~1.07になり凝集粒子の含有率が上昇してくるため a_{gp} とした。凝集度の大小の目安は、6.3.1で示した ΔN_b により判定できる。これらの判定基準をTable 6.3に示す。

Table 6.4は凝集粒子から単粒子分離可能なSEM写真の得られた実験条件について求めた質量等価径分布と、上記の方法による推定結果、さらにEq. (6.15)を比較したもので、凝集度が少ない場合であるがこの推定法は実測値とよい一致をみている。

Table 6.3 Applicability of the equation for estimating mass equivalent diameter

Aggregation	ΔN_b	r_{g0}	Equation
Low	>80	r_{gb}	(6.25)
Medium	80-40	a_{gp}	(6.25)
High	<40	r_{gb}	(6.23)

Table 6.4 Comparison between estimated mass equivalent diameter and true diameter

T_{EF} (°C)	t (s)	d_g (μm)			σ_g	
		estimated	Eq.(6.15)	true	estimated	true
1000	0	0.114	0.111	0.116	1.67	1.66
1050	0	0.142	0.143	0.147	1.54	1.53
1100	0	0.216	0.221	0.221	1.51	1.49
1100	182	0.239	0.237	0.243	1.52	1.50

(3) 凝集係数の算出

推定された質量等価径の妥当性の検討、従来の研究結果との比較の観点から凝集係数を算出した。実験的に求められる $K_{o,xp}$ は時間0の粒子数濃度を N_0 、時間 t における濃度を N とすれば

$$K_{o,xp} = \left(\frac{N_0}{N} - 1 \right) / (N_0 t) \quad (6.26)$$

である。6.3.2で提案した方法により推定された質量等価径分布と質量濃度から求めた粒子数濃度により、 $t=0, 55, 85s$ の値をそれぞれ時間0として各時間における平均粒径に対応した3つの $K_{o,xp}$ が計算できる。

一方、単分散球形粒子に対する凝集係数はEq.(6.5)で与えられるが、多分散粒子の凝集による粒子数濃度は単分散の場合よりも速く、総括凝集係数は

$$[K_B] = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} K_B(a_1, a_2) f(a_1) f(a_2) da_1 da_2 \quad (6.27)$$

で求められる。なお、 $K_B(a_1, a_2)$ はEq.(4.46)で与えられる。

Fig. 6.25は、 $f(a)$ が対数正規分布の場合にEq.(6.27)を数値計算し、幾何平均径と総括凝集係数の関係をプロットしたもの、および本実験の $K_{o,xp}$ と従来の研究結果をまとめたものである。なお、Zeller^{5,6)}の用いた粒子は UO_2 ($\rho=10.96g/cm^3$)と白金酸化物 ($\rho=10.2g/cm^3$)、Shonら⁴¹⁾は $NaCl$ ($\rho=2.15g/cm^3$)、Okuyamaら³⁾は Ag ($\rho=10.5g/cm^3$)と $ZnCl_2$ ($\rho=2.91g/cm^3$)、Ranadeら⁴²⁾は $PbCl_2$ ($\rho=5.85g/cm^3$)である。

Okuyamaら³⁾は $K_{o,xp}$ が計算値より大きな値を示す理由としてvan der Waals力の影響を指摘し、その効果を考慮した計算結果は実験とよく一致している。ShonらとRanadeらのデータは粒子形状の不整形度が大きくなく、球形近似で十分なことがわかる。本実験のデータは計算結果よりも小さい場合と大きい場合が存在して

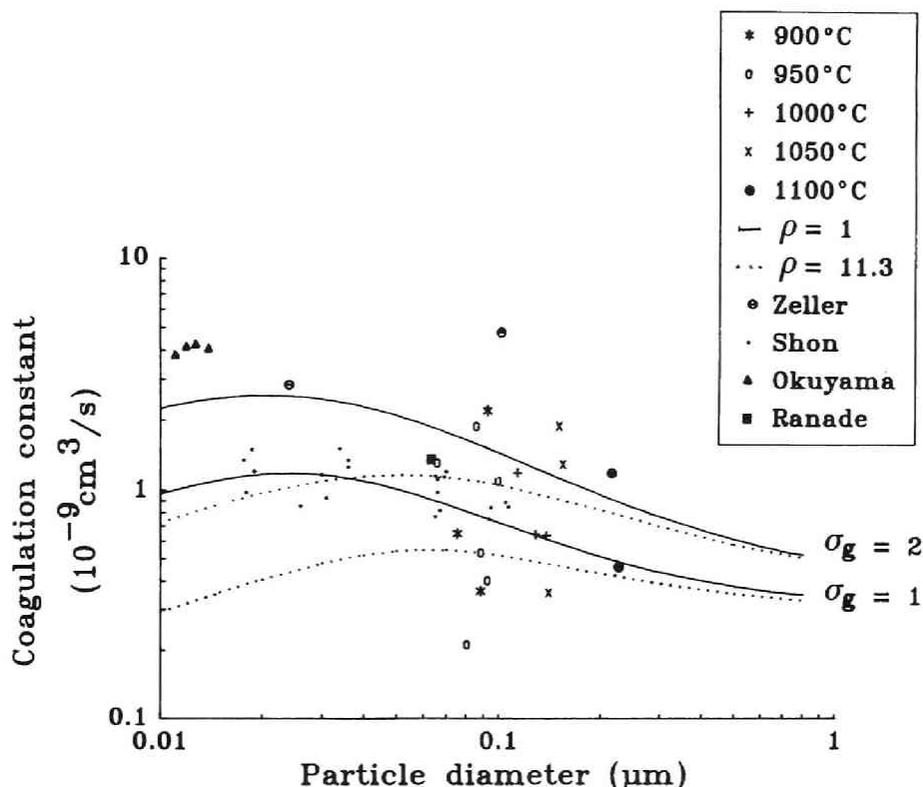


Fig. 6.25 Experimental and theoretical values of coagulation constant for various aerosols.

いる。理論結果を下回ったデータは分布の標準偏差が小さく、粒子数濃度が高く推定されることによるもので、Eq. (6.15)による平均質量等価径だけから推定した N により求めた K_{exp} は理論値と同程度かそれ以上の値を示した。Zellerの結果は K_{exp} が球形粒子の計算値よりもかなり大きなもので、本実験のそれを上回る。彼らの用いた粒子の初期分布は幾何標準偏差が2.24および2.79とかなり広がったものであることにもよるが、凝集後のSEM写真は本実験と同程度かそれ以上である。以上のことより、全体として本実験の結果から求めた凝集係数は球形粒子の計算値と同程度ないしは最大で数倍大きく、形状の効果が現われていると考えられる。

(4) 動力的形状係数

凝集粒子の動力的形状係数の算出は粒子分級、計数、質量測定とかなりの煩雑な操作を伴う。本実験では簡便的に、QCMによる測定結果と推定した質量等価径の平均から動力的形状係数を求めた。

凝集粒子の空気力学的分級を行なうと、動力的形状係数 κ はEq. (6.7)で求め

る。QCMから推定された重量基準空気力学径分布の幾何平均および質量等価径分布の幾何平均から κ を算出するにあたって、質量等価径分布は個数基準であるから重量基準に変換する必要がある。質量等価径分布が対数正規分布とすれば、重量基準の幾何平均半径 a_g' と個数基準 a_g の間には

$$\ln a_g' = \ln a_g + 3 \ln^2 \sigma_g \quad (6.28)$$

が成立する。この関係を用いて D_M を重量基準に変換する。カニンガムの補正係数は未知であるから

$$\frac{\overline{\kappa}}{\kappa} = \kappa \frac{C(D_{RE})}{C(D_M)} \quad (6.29)$$

を求めた結果をFig. 6.26に示す。また、他の研究者によって実験的に求められた鎖状凝集体の動力的形状係数もあわせて示した^{5,6,43)}。本実験の結果で、 D_M が $0.15 \mu m$ 付近における κ の急激な減少は、発生粒子の形態がほぼ球形に近いなめらかな形状に変化したためである。図より、同一形状であれば D_M と κ の間には、ほぼ比例関係が成立しており、Kopsら⁴⁴⁾の実験結果では単粒子凝集個数 10^4 以下では κ は D_M の0.89乗に、それ以上では0.6乗に比例する。

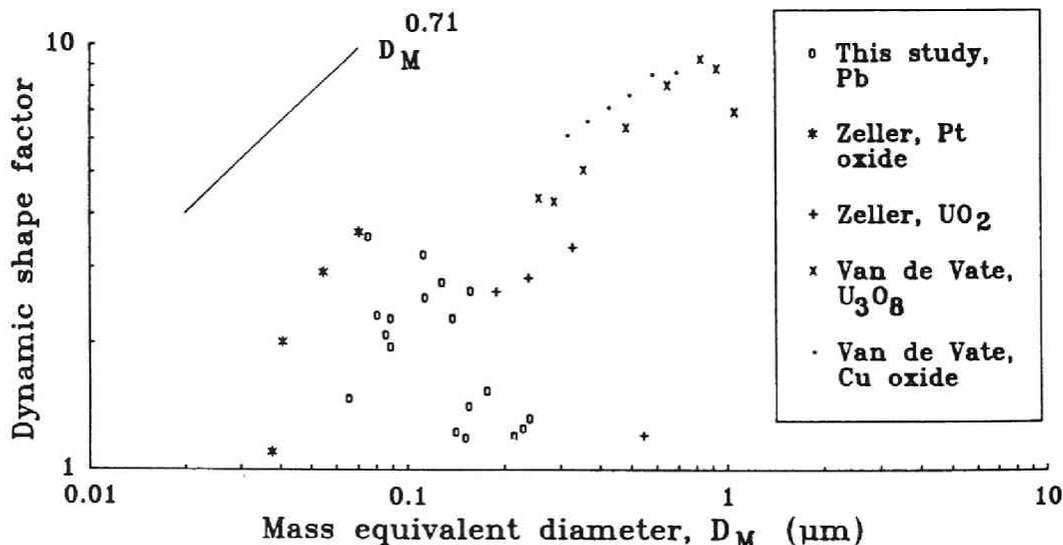


Fig. 6.26 Relationship between dynamic shape factor and mass equivalent diameter of various aggregates.

次に、フラクタル凝集体について簡単な考察を加える。不整形粒子に対する移動度はEq. (6.9)で与えられる。一方、Hessら⁴⁵⁾は球対称なフラクタル凝集体のコロイド粒子の拡散係数Dを高分子におけるKirkwood-Riseman⁴⁶⁾の理論を適用して誘導した。その結果は

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu R} \cdot \frac{3-\beta}{4-2\beta} \quad (6.30)$$

である。なお、 $\beta=3-d$ でdはフラクタル次元、Rは凝集体を内接する球の半径である。Eq. (6.30)は水力学半径 (hydrodynamic radius) R_H を用いて

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu R_H} \quad (6.31)$$

となり、

$$R_H = 2R(d-1)/d = \gamma R \quad (6.32)$$

となる。Eq. (6.31)はハイドロゾルに対するもので、エアロゾルの場合にはカニンガムの補正係数を導入する必要がある。これとEq. (6.9)から

$$\kappa = R_H/R_0 = \gamma R/R_0 \quad (6.33)$$

フラクタル凝集体であるから

$$M = M_0 (R/R_0)^d = \frac{4}{3}\pi\rho R^3 \quad (6.34)$$

Eqs. (6.33)、(6.34)から

$$\kappa \propto R_H^{3/d-1} \quad (6.35)$$

となり、動力学と粒子の幾何学的形状との関係が示された。すなわち、質量等価径の項は単粒子の個数、粒度分布に関係し、フラクタル次元は単粒子の結合形状を表わす。

ブラウン軌跡のDLAでは $d=2.5$ 、CAでは1.75であるから

$$\kappa \propto D_H^{0.2} \quad (DLA) \quad (6.36)$$

$$\kappa \propto D_H^{0.71} \quad (CA) \quad (6.37)$$

の結果が得られる。Fig. 6. 26にはCAの傾きをあわせて示した。Hessらの理論は水力学半径と回転半径の比がフラクタル次元だけに依存し、その比がハイドロゾルを用いた実験⁴⁷⁾と一致しないことや、粒子の大きさや水力学的遮蔽効果を考慮していないとの批判⁴⁸⁾もある。また、本実験の凝集体は非対称であるため、Eq. (6. 35)誘導の前提である球対称の仮定とは相入れないものの比較的よい一致をみている。

(5) GDEによる計算結果との比較

チェンバー下部の質量等価径粒度分布を初期値として第3章で述べた、J-変換法によって球形粒子のブラウン凝集による粒度分布変化を計算した。Table 6. 5に計算結果と質量等価径分布を示す。幾何平均径は両者ともよい一致を見ているが、炉温900, 950, 1000℃の場合には凝集時間の進行とともに計算値よりも大粒径側にずれていく。この傾向は、単粒子径が小さく初期凝集度が大きいほど顕著である。また、質量等価径分布の標準偏差は凝集度が大きいと1.38程度のかなり小さな値を示すものがあり、質量等価径推定法の r_{90} の設定を再考慮すると標準偏差は1.4以上になるものの幾何平均径の計算値とのずれは最大で60%にも達する。

粒子形状が複雑な鎖状であることによる凝集係数への影響はEq. (6. 10)でわかるように、単なる球形粒子に比べて粒子間有効衝突半径が増加することによる凝集速度の増加と、移動度、すなわち拡散係数の低下による凝集速度の減少である。いま、3次元場でブラウン運動による体積*i*と*j*の粒子の衝突確率は付着確率を1とすると凝集係数*K*に比例し

$$K \propto \sigma_{ij} v_{ij} \quad (6. 38)$$

となる。ここで、 σ_{ij} は衝突断面積、 v_{ij} は平均相対速度で等方性の仮定 $\langle v_i \cdot v_j \rangle = 0$ をおけば

$$v_{ij} = (v_i^2 + v_j^2)^{1/2} \quad (6. 39)$$

ただし、 v_i , v_j は粒子*i*, *j*の平均速度の絶対値である。

球形粒子の場合、連続領域 ($Kn \sim 0$)では粒子移動軌跡の次元は2であるから

$$\sigma_{ij} \propto (i^{1/3} + j^{1/3}) \quad (6. 40)$$

自由分子領域 ($Kn > 1$)では粒子移動軌跡の次元は1であるから

$$\sigma_{ij} \propto (i^{1/3} + j^{1/3})^2 \quad (6. 41)$$

となる。より一般的にはフラクタル次元 d_w の軌跡に対し、衝突する*i*, *j*粒子の質量中心間の距離が $R_{c,i} + R_{c,j}$ 以下では確率が0になる”hard-core”半径 $R_{c,i}$ を用いて

Table 6.5 Comparison between estimated size distribution of mass equivalent diameter and calculated one

T_{EF} (°C)	t (s)	mass equivalent diameter			calculated		
		d_g (μm)	σ_g	$N(\text{cm}^{-3})$	d_g (μm)	σ_g	$N(\text{cm}^{-3})$
900	0	0.076	1.56	5.43×10^6	0.076	1.56	5.43×10^6
	55	0.089	1.38	4.55	0.082	1.56	4.48
	85	0.093	1.46	3.34	0.085	1.55	4.10
	182	0.113	1.44	1.95	0.094	1.53	3.22
950	0	0.066	1.58	1.51×10^7	0.066	1.58	1.51×10^7
	55	0.086	1.56	7.20×10^6	0.080	1.55	9.46×10^6
	85	0.089	1.65	5.12	0.0865	1.54	7.91
	182	0.098	1.63	4.05	0.103	1.51	5.22
950	0	0.081	1.59	7.82×10^6	0.081	1.59	7.82×10^6
	55	0.093	1.46	7.17	0.091	1.57	5.98
	85	0.100	1.40	6.60	0.096	1.56	5.32
	182	0.122	1.37	3.87	0.108	1.54	3.94
1000	0	0.114	1.67	4.58×10^6	0.114	1.67	4.58×10^6
	55	0.129	1.63	3.52	0.123	1.64	3.88
	85	0.139	1.57	3.30	0.128	1.63	3.60
	182	0.158	1.49	2.74	0.141	1.61	2.92
1050	0	0.142	1.54	5.66×10^6	0.142	1.54	5.66×10^6
	55	0.152	1.50	5.10	0.152	1.53	4.77
	85	0.156	1.57	3.96	0.158	1.52	4.40
	182	0.178	1.56	2.73	0.173	1.51	3.53
1100	0	0.216	1.51	4.25×10^6	0.216	1.51	4.25×10^6
	55	0.241	1.48	3.33	0.226	1.51	3.79
	85	0.230	1.51	3.59	0.231	1.50	3.59
	182	0.239	1.52	3.09	0.246	1.50	3.05

$$\sigma_{ij} \propto (R_{ci} + R_{cj})^{d_s - d_w} \quad (6.42)$$

と表現される²⁶⁾。ここで、 d_s は空間次元である。フラクタル凝集体では基準スケールとしての長さはすべて比例するから、 R_{ci} も回転半径に比例し、 $i^{1/d}$ に比例する。よって、3次元空間では

$$\sigma_{ij} \propto (i^{1/d} + j^{1/d})^{3-d_w} \quad (6.43)$$

となる。

平均相対速度は、球形粒子で連続領域では

$$v_{ij} \propto (i^{-1/3} + j^{-1/3}) \quad (6.44)$$

自由分子領域では

$$v_{ij} \propto (i^{-1} + j^{-1}) \quad (6.45)$$

である。一方、フラクタル凝集体に対してEq. (6.10)及び(6.37)の関係を考慮すると質量等価径を用いて、連続領域では

$$v_{ij} \propto (a_{ni}^{-1.71} + a_{nj}^{-1.71}) \quad (6.46)$$

となり、3次元CAの $d=1.75$ を用いて

$$K \propto (a_{ni}^{1.66} + a_{nj}^{1.66})(a_{ni}^{-1.71} + a_{nj}^{-1.71}) \quad (6.47)$$

自由分子領域では

$$K \propto (a_{ni}^{1.66} + a_{nj}^{1.66})^2 (a_{ni}^{-3} + a_{nj}^{-3}) \quad (6.48)$$

の結果を得る。Eq. (6.48)はMeakinら⁴⁹⁾、Ziffら⁵⁰⁾の式とべき乗の値が若干異なる。Eq. (6.48)よりフラクタル凝集体では K は比例定数を除けば球の場合より同程度か、若干下回ることが予想される。比例定数は実験、あるいは数値シミュレーションとの比較により推定されるが、Ziffらのシミュレーション結果では3程度の値である。本実験では遷移領域にあるため直接この議論を適用はできないが、凝集度が大きい実験結果は球形の場合に比して数倍程度凝集係数を増加させればよく一致する。

6. 5 要約

鉛フュームを用いた凝集実験を行い、画像処理法の適用によって凝集による粒子形状の変化を定量的に記述できた。また凝集の進行による粒子のマルチフラクタル性の変化がみられ、これを境界回転半径と粒子個数の割合で把握できることを示した。さらに、投影面積等価径から質量等価径を推定するために凝集体のフラクタル性の利用による方法を提案し、一部画像処理法による結果と比較を行い、よい一致をみた。また、平均的な動力学的形状係数を算定し、フラクタル性を考慮して求めた結果との比較を行なった。最後に、球形粒子のGDEによる計算結果との比較、凝集係数へのフラクタル次元の導入について検討を加えた。

参考文献

- 1) T. T. Mercer: in "Fundamentals of Aerosol Science" (ed. D. T. Shaw), Wiley-Interscience, p. 85 (1978).
- 2) W. W. Szymanski, A. Majerowicz and P. E. Wagner: in "Aerosols: Formation and Reactivity", Pergamon Press, p. 449 (1986).
- 3) K. Okuyama, Y. Kousaka and K. Hayashi: J. Colloid Interf. Sci., 113, 42 (1986).
- 4) M. T. Cheng and D. T. Shaw: in "Aerosols, Science, Technology and Industrial Airborne Particles" (ed. B. Y. H. Liu, D. Y. H. Pui and H. J. Fissan), Elsevier, p. 915 (1984).
- 5) W. Zeller: Aerosol Sci. Technol., 4, 45 (1985).
- 6) W. Zeller: KfK(Kernforschungszentrum Karlsruhe)-Bericht 3560 (1983).
- 7) M. V. Smoluchowski: Phys. Z., 17, 539 (1916).
- 8) N. A. Fuchs: "The Mechanics of Aerosols", Pergamon Press (1964).
- 9) K. Okuyama, Y. Kousaka and A. C. Payatakes: J. Colloid Interf. Sci., 81, 21 (1981).
- 10) G. Kasper: Aerosol Sci. Technol., 1, 187 (1982).
- 11) P. S. Lee and D. T. Shaw: *ibid*, 3, 9 (1984).
- 12) M. J. Vold: J. Colloid Sci., 18, 684 (1963).
- 13) D. N. Sutherland: J. Colloid Interf. Sci., 22, 300 (1966).
- 14) D. N. Sutherland: *ibid*, 25, 373 (1967).
- 15) D. N. Sutherland and I. Goodarz-Nia: Chem. Eng. Sci., 26, 2071 (1971).
- 16) A. I. Medalia: J. Colloid Interf. Sci., 24, 393 (1967).
- 17) A. I. Medalia and F. A. Heckman: Carbon, 7, 567 (1967).
- 18) B. B. Mandelbrot: "The Fractal Geometry of Nature", W. H. Freeman & Co (1982).
- 19) 松下 貢: 文部省科学研究費補助金総合研究A 第3回研究集会報告書,

p. 31 (1988).

- 20) T. Witten and L. Sander: Phys. Rev. Lett., 47, 1400 (1981).
- 21) S. R. Forrest and T. A. Witten, Jr.: J. Phys. A: Math. Gen., 12, L109 (1979).
- 22) P. Meakin: Phys. Rev. Lett., 51, 1119 (1983).
- 23) M. Kolb, R. Botet and R. Jullien: *ibid*, 51, 1123 (1983).
- 24) P. Meakin: J. Colloid Interf. Sci., 102, 491 (1984).
- 25) P. Meakin: *ibid*, 102, 505 (1984).
- 26) R. Jullien and R. Botet: "Aggregation and Fractal Aggregates", World Scientific (1987).
- 27) S. Simons: J. Phys. A: Math. Gen., 19, L901 (1986).
- 28) S. Simons: J. Phys. D: Appl. Phys., 20, 1197 (1987).
- 29) R. Richter, L. M. Sander and Z. Cheng: J. Colloid Interf. Sci., 100, 203 (1984).
- 30) R. D. Mountain, G. W. Mulholland and H. Baum: *ibid*, 114, 67 (1986).
- 31) A. J. Hurd and W. L. Flower: *ibid*, 122, 178 (1988).
- 32) C. R. Kaplan and J. W. Gentry: Aerosol Sci. Technol., 8, 11 (1988).
- 33) A. Schmidt-Ott: Apply. Phys. Lett., 52, 954 (1988).
- 34) A. Schmidt-Ott: J. Aerosol Sci., 19, 553 (1988).
- 35) C. I. Fairchild and L. D. Wheat: Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 45, 205 (1984).
- 36) 田町敏夫, 高橋幹二: 京都大学原子エネルギー研究所彙報, 67, 57 (1985).
- 37) H. G. E. Hentschel: in "Kinetics of Aggregation and Gelation" (ed. F. Family and D. P. Landau), p. 117, Elsevier (1984).
- 38) R. Botet and R. Jullien: J. Phys. A: Math. Gen., 19, L907 (1986).
- 39) E. J. Davis and B. Yates: in "Colloid and Interface Science vol II" (ed. M. Kerker), Academic Press, p. 119 (1976).
- 40) M. Tence, J. P. Chevalier and R. Jullien: J. Physique, 47, 1989 (1986).
- 41) S. -N. Shon, G. Kasper and D. T. Shaw: J. Colloid Interf. Sci., 73, 223 (1980).
- 42) M. B. Ranade, D. T. Wasan and R. Davies: AIChE J., 20, 273 (1974).
- 43) J. F. Van de Vate, W. F. Van Leeuwen, A. Plomp and H. C. D. Smit: J. Aerosol Sci., 11, 67 (1980).
- 44) J. Kops, G. Dibbets, L. Hermans and J. F. Van de Vate: *ibid*, 6, 329 (1975).
- 45) W. Hess, H. L. Frisch and R. Klein: Z. Phys. B, 64, 65 (1986).
- 46) J. G. Kirkwood and J. Riesman: J. Chem. Phys., 16, 565 (1948).
- 47) P. Wiltzius: Phys. Rev. Lett., 58, 710 (1987).
- 48) W. Van Saarloos: Physica, 147A, 280 (1987).
- 49) P. Meakin, Z. -Y. Chen and J. M. Deutch: J. Chem. Phys., 82, 3786 (1985).
- 50) R. M. Ziff, E. D. McGrady and P. Meakin: *ibid*, 82, 5269 (1985).

7. 結 論

本研究では、エアロゾル粒子を(1)測定(動力的、幾何学的形状)、(2)生成、(3)性状変化の動力学の3点から検討した。(1)では多分散エアロゾル粒子の動力的等価径分布を測定機器で計測する場合の粒度分布推定法の検討(2章)と、不整形エアロゾル粒子の幾何学的形状の計測及び評価システムの開発(3章)を行なった。(2)では標準粒子として使用可能な楕円体粒子生成の諸条件について検討を加えるとともに、金属凝集エアロゾル粒子の生成実験を行い幾何学的形状と生成操作条件との関係を考察した(5章)。(3)ではエアロゾル粒子性状変化の解析に用いられるGDE(General Dynamic Equation)を単成分系及び多成分系に適用する場合の問題点をまとめ、新たな定式化を行なうとともに大気エアロゾルへの応用例を示した(4章)。さらに、以上の成果を金属エアロゾル粒子の凝集問題へ適用し解析を加えた(6章)。以下、各章ごとの研究成果を要約する。

第2章では、不整形粒子のみならず一般的に多分散粒子粒度分布を、粒径の粒子物理量依存性を利用した機器で測定する場合のデータ処理法、すなわち、測定量から元の粒度分布を求める方法(逆問題)について検討した。従来から提案されている手法について要約するとともに、本研究で用いる測定器(カスケードインパクト、EAA)を対象に逆問題の定式化を行なった。

カスケードインパクトの中でも大気エアロゾル測定によく用いられるアンダーセンサンプラーについて壁面損失、再飛散、さらに微量核成分と主剤からなる2成分エアロゾル粒子の場合の定式化について考察した上で、データ処理法として非線形反復法を用いた場合の適用限界、反復打ち切りのための判定条件等について検討した。その結果、アンダーセンサンプラーでは①壁面損失を考慮した粒度分布推定が可能であること、②測定誤差が数%以下であれば粒度分布推定が可能であるが、測定誤差による測定データへのオーバーフィッティングを防ぐためにはEq. (2.16)に示した収束判定の χ^2 を誤差程度に選ぶこと、③幾何標準偏差1.1程度までの粒度分布推定が可能であること、④制限条件付きではあるが、微量核成分と主剤からなる2成分エアロゾル粒子の粒度分布が核成分の測定から可能であることが示された。

EAAでは①非線形反復法の適用により推定された分布が本来、1山型であるにも拘らず2山型を呈する問題が解決されること、②分解能を最小サンプル単位としたデータ変換により、機器特性を考慮した反復収束条件としての χ^2 -適合度検定が可能であること、③外部変動誤差による測定データへのオーバーフィッティングは、複数データからの標準偏差を含めた最小サンプル単位を用いる χ^2 -適合度検定により解決されることがわかった。

第3章では不整形粒子の幾何学的形状解析を行なうためにテレビカメラ及びイ

メーガスキャナを画像入力とし、入出力制御、演算部に主としてマイクロコンピュータを用いた画像解析システムのハードウェアの概要を示し、形状解析のアルゴリズム、本システムへの移植上の修正点、並びに新たに開発した手法について精度等を含めた検討を行なった。

テレビカメラを入力とするシステムは、光学顕微鏡からの粒子画像解析を目的とするもので、粒子画像の2値化、種々の形状パラメータ算出のルーチンからなり、判別分析法、周囲長、面積、フェレー径、回転半径、フーリエ解析、フラクタル次元等の計算アルゴリズムを整備、開発した。また、計算機内部に発生させた基準図形による周囲長測定アルゴリズム精度の検討から、①正確度は対象物の境界点の画素数に大きく依存しており、正方形を基準図形とした場合、回転による斜め方向のデジタル誤差による理論値との差を2%以内に抑さえるためには境界点画素数が250以上必要であること、②凝集体のように複数個の基本図形から構成されている場合の精度は、個々の要素の精度に規定されることを示した。

イメージスキャナとマイクロコンピュータを用いたシステムは、粒子顕微鏡写真から形状解析を行なうことを目的としており、多数の粒子を含む写真からの基本形状パラメータを算出するため、粒子境界の連結性分類と従来の形状パラメータ算出アルゴリズムの組合せによる逐次的処理システムを新たに開発した。さらに、描画した基準図形による検討から計測精度は、代表径の画素数が40以上あれば2%程度の誤差であることがわかった。また、粒子不整形度の指数として、粒子周囲長に対するフラクタル次元、フラクタル次元だけでは評価の困難な異方性を考慮した指数として、粒子を構成画素の格子点配列図形を基準とした図形の分布によって表現するオープニングの概念を適用することを提案した。そのために本システムに対応した単一粒子に対するフラクタルおよびオープニング解析法、球形単粒子からなる凝集粒子からの単粒子分離法を新たに開発するとともに、形状特性の既知な図形を用いてアルゴリズムの妥当性、精度について検討した。オープニング解析においては格子点配列の基準図形（本システムでは正方形）に対応した基準図形との形状のずれの尺度（本システムでは正方形度）が定義されることを示し、粒子形状を構成要素数分布から求められる新たな指数によって把握できることを明らかにした。

第4章ではエアロゾル粒子の性状変化モデルとして、空間一様場における球形粒子を対象としたGDEの研究の現況を単成分系と多成分系について要約し、各モデルの特徴、問題点等を指摘した。その結果をふまえ、単成分系におけるエアロゾル粒子性状変化シミュレーションモデルとして、凝集、凝縮場におけるJ-変換法による定式化と計算手法の改良を加え、凝集場における解析解との比較と質量保存性、凝縮場における個数保存性の観点から計算精度の検討を行なって問題のないことを確認した後、ブラウン凝集による粒度分布変化過程のシミュレーション例を示した。

多成分系におけるモデルとして、粒子半径を独立変数とし区間幅の設定にJ-変換法を組み合わせることによって、凝集、凝縮、重力沈降による除去、生成のメ

カニズムを含む多成分区間分割法の再定式化を図り、単成分系と同様な手順で計算手法、精度について検討した。その結果、解析解とはよい一致をみるとともにJ-変換法に比して質量変化の割合は 10^{-4} 以下であった。一方、凝縮による全個数濃度変化はJ-変換法ほどの精度が得られなかった。次に、モデルの応用例として発生項を有し、ブラウン凝集、重力沈降による除去を受けている3成分大気エアロゾルの性状変化と、スモッグチャンバーにおける既存粒子存在下での SO_2 からの光化学的酸化によるエアロゾル生成と成長過程をシミュレートした。後者のシミュレーション結果から、既存粒子の新粒子生成抑制効果に新たな知見が得られたが、実験結果とは定量的に不一致の部分も存在した。この原因としては $0.01\mu m$ 以下の粒径域における測定機器の信頼性の低下、核生成領域でのモデル化の不備が考えられ、今後の問題である。

第5章では、不整形エアロゾル粒子の生成を液相法および気相法について検討し、後者は、さらに蒸発凝縮法と気相化学反応法について操作因子と生成粒子の大きさ、形状との関係を第3章で述べた画像処理法により調べた。

液相反応法により単分散回転楕円体粒子を生成することができるとともに、反応温度、試薬濃度を調整することで生成可能な粒子径の範囲は長軸径が $0.5\sim 2.5\mu m$ 、長短軸比が $0.5\sim 0.7$ 、幾何標準偏差 $1.05\sim 1.1$ 程度であった。また、この粒子をネブライザーを用いてエアロゾル化し、テスト用として利用できることがわかった。

電気炉を用いた1段加熱、および赤外瞬間加熱炉と併用した2段加熱による蒸発凝縮法を用いて鉛フュームを生成させた。1段加熱法では、炉温の上昇とともに生成粒子の粒径が増加し、形状も鎖状から円形へと変化した。また、凝集粒子のフラクタル解析手法として、個々の粒子回転半径と周囲長の関係から粒子群についてフラクタル次元を求めることを提案し、1段加熱法により生成した凝集粒子に対して求めたフラクタル次元は2つの次元からなるマルチフラクタル性を示す新たな知見が得られた。これは凝集の進行した粒子と、未凝集ないしは低凝集度の粒子が混在していることに対応する。2段加熱法では、凝集粒子を導入する2段炉温度が $600^{\circ}C$ 付近で球形粒子が生成できるが、それより低温でも高温でも粒子形状は鎖状凝集体となることがわかった。また、この形状変化をフラクタル解析するとマルチフラクタル性の消失、再出現と対応した。

$CO-O_2$ 炎中の気相化学反応法によりAl、Fe、Coのキレート化合物から生成させた金属酸化物エアロゾル粒子の性状と操作因子との関係を検討したところ、単粒子径に最も影響する因子は溶質濃度であり、生成粒子の形状はCO流量に大きく依存し、当量比一定であれば流量増加に伴って鎖状ないし網状から塊状へと変換することが認められた。この形状の差異は平均円形度では十分に定量化できない場合も存在したが、蒸発凝縮法で生成させた鉛フュームの形状解析法として提案した、粒子群に対するフラクタル次元は、平均円形度では記述が困難な場合でもその差を定量化することができ、視覚上の認識結果とも一致した。また、生成した凝集粒子は、鉛フュームと同様、マルチフラクタル性を示し、高次元側の値は単一粒

子について求められた次元とよく一致することから両方法の適合性が示された。なお、Feキレート化合物から生成した粒子は他の金属に比べて単粒子径が小さく、収率も40%以下であり、気相反応が律速過程となっていることが推測された。

第6章では、鉛フュームを用いたブラウン凝集実験を行い、画像処理法の適用によって凝集による粒子形状の変化を定量的に記述することを試み、投影面積等価径、平均円形度、均斉度等の一般的形状パラメータの変化が明瞭に認められた。また凝集の進行による粒子のマルチフラクタル性の変化がみられ、これを記述するために、粒子の周囲長一回転半径の関係で高次元側のフラクタル性と低次元側との交点における回転半径を境界回転半径と新たに定義し、境界回転半径の大きさと境界回転半径以下の低凝集度粒子の個数割合 ΔN_b が凝集時間と相関をもって推移していくことを示した。さらに、投影面積等価径分布から質量等価径分布を推定するために凝集体のマルチフラクタル性の利用による方法を提案した。これは、凝集粒子の単粒子径、境界回転半径、 ΔN_b による凝集度の判定基準にしたがって3つの変換式中から選択するもので、一部画像処理法により単粒子分離可能な場合について求めた結果と比較を行い、よい一致をみた。フラクタル凝集体の拡散係数とフラクタル次元に関する従来の計算機シミュレーション、理論的結果を利用することで動力的形状係数と質量等価径及びフラクタル次元との新たな関係を誘導した。これは、フラクタル凝集体の動力的特性が、構成単粒子に関する要因（個数、粒度分布）と単粒子の凝集形態に依存することを示唆するもので、前者が質量等価径、後者がフラクタル次元に相当する。また、QCMにより測定された動力学径と推定された質量等価径分布より平均的な動力的形状係数を算定し、フラクタル凝集体に対して誘導した結果との比較を行ない、比較的よい一致をみた。最後に、球形粒子のGDEによる計算結果との比較を行い、フラクタル凝集体に対して誘導した動力的形状係数を導入した凝集係数のスケールン解析による検討から衝突有効半径に関する凝集形状係数について考察を加えた。

本研究では、不整形エアロゾル粒子のうちで凝集体を主たる対象に、フラクタル解析が、生成、動力学挙動と幾何学的形状との関係の解析に大きな武器となり得ることを示した。ただ、粒子の2次元投影画像による解析では凝集度が大きく3次元の広がりをもつ粒子に対しては、形状の1断面を覗いたに過ぎず情報量の不足は否めない。特に、粒子の動力学特性と形状の関係を定量化するにあたっては、SEMによるステレオ像からの粒子立体像の再構築と形状解析の手法をハードウェア及びソフトウェア両面から開発していく必要が今後あると考えられる。また、粒子性状変化の解析には実用上、GDEが用いられているが不整形粒子の凝集問題においては凝集形状係数は粒子径と配向に依存すると考えられるものの、実験及び計算結果との比較から推定している段階であり、モンテカルロ法による凝集の数値シミュレーション、フラクタル性を考慮した理論的検討が今後なされるべきである。さらに、多成分固体エアロゾル粒子の凝集問題は機能性新素材の開発とも関係した重要な問題であるが、形状のみならず化学組成の影響を考慮し

なければならない。この問題に対しては多成分区間分割法への形状効果の導入による解析が可能ではあるが、より精緻な取扱にはDLA、CA等の凝集の数値シミュレーション手法とMD (Molecular Dynamics)による物性解析との結合による試みがスーパーコンピュータの能力の飛躍的發展とともに必要となろう。

謝 辞

本研究の遂行にあたっては、京都大学原子エネルギー研究所教授高橋幹二先生より終始、親身の御指導を賜り、本論文をとりまとめることができました。心から謝意を表します。同研究所助教授笠原三紀夫博士、助手伊藤正行博士には研究上、貴重な御助言、御協力を賜り深く感謝いたします。また、研究室の学生諸氏の御協力にも感謝する次第です。

さらに、ICP発光分析装置、X線回折装置の使用を快く御承諾いただいた、京都大学原子エネルギー研究所原子核化学工学研究部門及び原子炉材料研究部門にも御礼申し上げます。

関連論文リスト

第2章

1. 東野達, 高橋幹二: "エアロゾル粒子の粒度分布計測におけるデータリダクション", 粉体工学会誌, 17, 565 (1980).
2. 東野達, 伊藤正行, 高橋幹二: "カスケードインパクターとEAAによるエアロゾル粒子の粒度分布推定", *ibid*, 18, 880 (1981).
3. 田町敏夫, 東野達, 高橋幹二: "2成分エアロゾル粒子の発生と粒度分布推定", 保健物理, 18, 237 (1983).
4. 東野達: 「応用エアロゾル学」(高橋幹二編著), 養賢堂, p. 282 (1984).
5. 東野達: "電気移動度法による粒度分布測定", エアロゾル研究, 2, 104 (1987).

第3, 5章

6. 東野達, 高橋幹二: "イメージスキャナとマイクロコンピュータを用いた粒子の形状解析: 凝集エアロゾル粒子への適用", エアロゾル研究, 2, 117 (1987).
7. S. Tohno and K. Takahashi: "Shape Analysis of Particles by an Image Scanner and a Microcomputer: Application to Agglomerated Aerosol Particles", KONA Powder Science and Technology in Japan, No.6, 2 (1988). (English version of ref.6)

第4章

8. M. Kasahara, K. Takahashi and S. Tohno: "Photochemical Aerosol Formation in Multi-Component System Containing Pre-Existing Particles", in "Atmospheric Pollution 1980" (ed. M. M. Benarie), Elsevier, p. 221 (1980).
9. 東野達, 高橋幹二: "エアロゾル粒子の粒度分布変化計算について", 粉体工学会誌, 20, 86 (1983).
10. M. Kasahara, K. Takahashi and S. Tohno: "Photochemical Aerosol Formation in Flow Type Smog Chamber", in "Aerosols-Formation and Reactivity", Pergamon Press, p. 1172 (1986).
11. S. Tohno, K. Takahashi and M. Kasahara: "Simulation of the Size Distribution Change of Multi-Component Aerosol Particles", Tech. Rep. Inst. Atomic Energy, Kyoto Univ., No. 206 (1986).

第6章

12. 金属凝集エアロゾル粒子の形態と動力学に関する一考察 (投稿準備中)

