

化学斑点法による煙霧体の粒度測定 (才 2 報)

硝酸アンモニウム煙の粒度

佐野 悞*・太田 洋*・佐野愛知**

Particle Size Determination of Aerosols by Chemical Spot Method (II)

Dustlet Diameter of Ammonium Nitrate Smoke

Isamu SANO, Hiroshi OHTA, and Aichi SANO

Following closely the methodology described in a previous report on an experiment with ammonium nitrate solution mist, we have now performed an experiment with ammonium nitrate smoke.

The smoke was generated by heating ammonium nitrate powder in an electric furnace (180°C) and was kept in a smoke chamber to be subjected to aging (1 and 20 min) under agitation by stirring (60 and 90 rpm)

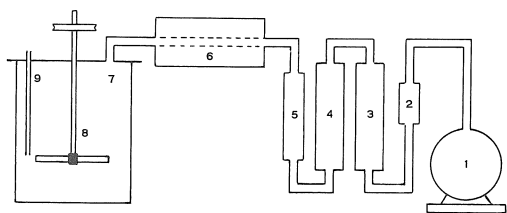
The findings are as follows : (1) The diameters (y) of the spots impressed on the nitron-containing gelatine-film are linearly correlated by an equation, $y = 5.80 x$, with those (x) of the dustlets of smoke that settles to impress the spots thereon, the size range of smoke being 1.5 and greater. Based on the relation thus found, it was inferred that the shape of the spots be a shallow bowl, flat at the upper face and spheroidal at the lower one. (2) The mass concentration is found to be in the limits 0.2 and 0.4 mg/l, it varying both with the rate of stirring and the period of aging, by estimating the dustlet diameter from data of the decrease in concentration during aging, it was shown that the figures calculated are in reasonably good agreement with those measured experimentally.

はじめに

先きに、筆者らは、硝酸アンモニウム水溶液および硝酸水溶液の霧に対しニトロンを検出試薬とする化学斑点法を適用してこれらの霧の粒度測定を実験し、その結果を報告した¹⁾。引きつぎ硝酸アンモニウムの煙について同様にニトロン斑点法による粒度測定を実験したので、以下にその結果を提出する。

実験方法

粒度測定の原理：硝酸アンモニウムの煙粒子をニトロン (1,4-ジフェニル-エンドアニリノジヒドロトリアゾール) を含ませたゼラチンゲルの膜面上に落下、補集するとそこに、 NO_3^- とニトロンとの反応 ($\text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$) によってニトロン硝酸塩の白色の沈殿ができ、これが斑点として観察されるのでその直径を顕微鏡下に読取ればこれを検量線とくらべることによって煙粒子の直径を測定することができる。



(1)コンプレッサー (2)圧力調整器 (3)ガラスウール管
(4)ソーダライム管 (5)流量計 (6)電気炉
(7)スモークチャンバー (8)スターラー (9)サンプリング用
ガラス管

図1 実験装置(1)

硝酸アンモニウムの煙の調製：装置は図1の如くである。コンプレッサー(1)で圧縮、加圧した空気を圧力調整し、ガラスウール管(3)およびソーダライム管(4)を通して空気中に含まれている塵埃や水分、さらにコンプレッサーからの油ミストなどを除き、これを電気炉(6)に送り込みながら流量5l/分、炉の温度を180°Cに調節する*¹⁾。温度が180°Cで安定したとき空気流を系から外し、粉末状硝酸アンモニウム6gを盛った磁製ボートを手早く炉

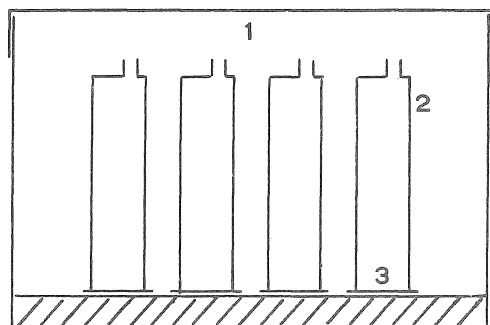
* 環境工学研究所

** 愛知県半田保健所 (半田市)

* 1 170°C辺りでも煙を発生させることができるけれども再現性がよくない。

内に押入れて再び空気流を接続すると炉から硝酸アンモニウムの煙が送り出されてくるのでこれを、最初の1分間系外に解放し、ひきつゞき、以後10分間、スターラーを回転させながら、煙をスモークチャンパー(7)に充填する^{*2}。スモークチャンパーはガラス製シリンダー(高さ30 cm, 直径29 cm, 20ℓ入り)で、スターラーの回転速度は30, 60, あるいは90回/分である。煙を充填した後、チャンパーを密閉し、そのままスターラー回転の下に煙を放置、老化させる(老化時間1, 10あるいは20分)老化後、直ちにスターラーを停止、ガラス管(9)に注射器(ガラス製100 ml用)を接続して煙を吸出し、これを実験(粉度や濃度の測定, 班点の生成など)に使用する^{*3}。

煙粒子および班点の粒度測定: 煙在中の注射器からピストンを抜去り、外筒部をスライドガラス上に垂直に立てて一夜放置(図2), 外筒部の煙粒子をスライドガラ



(1)ガラス窓付き木箱 (2)注射器外筒(100cc)
(3)ゲル膜付きスライドガラス

図2 実験装置(2)

ス上に落下させた後、これを顕微鏡(倍率400倍)の下に置き粒度を読み取る。(読取個数400~500個)。なお、図の木箱は放置の間隙間風や輻射熱などの影響を避けるための、言わば、風よけである。同様の操作を素面スライドガラスの代わりにゲル膜付きスライドガラスを使

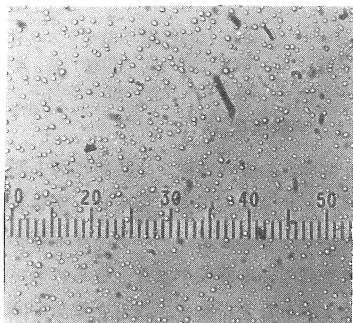


写真1 硝酸アンモニウム煙粒子
(スケール最小目盛: 5 μ)

- * 2 ガラス管(9)を通して煙を一部系外に放出しながら充填。
* 3 回転速度30回/分や老化時間10分の煙については重量濃度のみを測定。

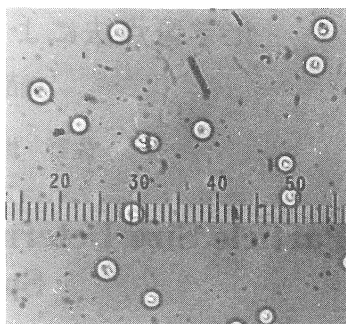


写真2 ニトロン硝酸塩班点
(スケール最小目盛: 5 μ)

って実施すれば、この場合には、班点の粒度を読取ることができる(400~500個)。写真1および写真2はそれぞれ煙粒子および班点の顕微鏡写真で、写真中のスケール最小目盛は5 μである。従って、この場合煙粒子および班点の大きさは、大体のところ、2.5 μおよび10 μ前後であることが見られる。因みに煙の調製条件は炉の温度180°C, 充填時間10分, スターラーの回転速度60回/分, 老化時間20分などであった。

ゲル膜付きスライドガラスの調製: 下の溶液(1), (2)および(3)

- (1) ゼラチン 0.4 g + 温水 50 ml
(2) ニトロン 0.2 g + 蟻酸 1 ml
(3) グリセリン 5 g + 温水 14 ml

を調製, 混合し, 温い裡にスライドガラス上に薄く流して放冷, 固定させるとゲル膜付きが得られるので, これを風通しのよい, 但し埃のない場所に直射日光を避けて約30分間放置後当日中に使用する^{*4}。

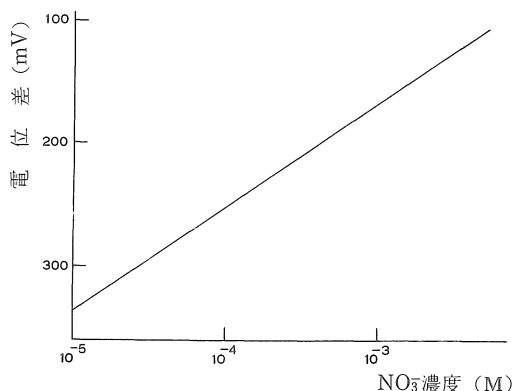


図3 検量線

- * 4 混合溶液は2週間程度保存できるが, 溶液が冷えているのでこの場合には溶液やスライドガラスを30~40°C位に温めてから塗りつけると結果がよい。なお, ゲル膜は気温や湿度の影響を受ける傾向があるらしく, とくに秋も10~11月(気温15~20°C, 湿度50%以下)の頃に好結果が得られるように思われる。この辺の詳細は今後の実験に俟つところである。

煙の重量濃度の測定： 煙 200 ml をスモークチャンバーから注射器（200 ml 用）に吸出して放置，粒子の折出後これを蒸留水 50 ml で洗出し，その中の硝酸イオン濃度をイオンメーター，（Orion Research 製，407 型イオンメーター，比較電極 90-02 型ダブルジャンクション銀-塩化銀電極（外部液 0.2 M 硫酸カリウム），指示電極 93-07 型硝酸イオン電極）で測定する。検量線は図3の通りで，0.1 M 硝酸カリウム溶液を用いて作成したものである。

実験結果とその考察

結果の提出： 結果の一部を掲げると表 1， 2， 3， および 4 の如くである。これらの表の中から例えば表 2 および表 3 をグラフにすると図 4 および図 5 が得られる*5。

表 1 ニトロン硝酸塩斑点および硝酸アンモニウム煙粒子の粒度分布（回転速度60回/分，老化時間1分）
ゲル膜と斑点

直径(μ)	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0	17.5	20.0
個数	5	53	110	87	93	49	32	35
%(個数)	1.0	10.4	21.5	17.0	18.2	9.6	6.3	6.8

22.5	25.0	27.5	30.0	32.5	35.0	37.5	40.0
13	18	5	3	5	1	2	—
2.5	3.5	1.0	0.6	1.0	0.2	0.4	—

平均直径 12.2_sμ

素ガラスと煙粒子

直径(μ)	1.2 _s	2.5	3.7 _s	5.0	6.2 _s	7.5
個数	165	161	58	21	2	3
%(個数)	40.3	39.3	14.1	5.1	0.5	0.7

平均直径 2.3_oμ

表 2 ニトロン硝酸塩斑点および硝酸アンモニウム煙粒子の粒度分布（回転速度60回/分，老化時間20分）
ゲル膜と斑点

直径(μ)	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0	17.5	20.0
個数	—	—	13	91	133	103	71	47
%(個数)	—	—	2.6	18.2	26.5	20.6	14.1	9.4

22.5	25.0	27.5	30.0	32.5	35.0	37.5	40.0
5	31	4	2	1	—	—	—
1.0	6.2	0.8	0.4	0.2	—	—	—

平均直径 15.0_oμ

素ガラスと煙粒子

直径(μ)	1.2 _s	2.5	3.7 _s	5.0	6.2 _s	7.5
個数	37	355	66	3	—	—
%(個数)	8.0	77.0	14.3	0.7	—	—

平均直径 2.6_oμ

* 5 表 1 および表 4 から同様のグラフが得られる。

表 3 ニトロン硝酸塩斑点および硝酸アンモニウム煙粒子の粒度分布（回転速度90回/分，老化時間1分）
ゲル膜と斑点

直径(μ)	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0	17.5	20.0
個数	11	63	106	130	155	34	18	5
%(個数)	2.1	11.9	20.1	24.6	29.4	6.4	3.4	0.9

22.5	25.0	27.5	30.0	32.5	35.0	37.5	40.0
1	3	2	—	—	—	—	—
0.2	0.6	0.4	—	—	—	—	—

平均直径 10.2_sμ

素ガラスと煙粒子

直径(μ)	1.2 _s	2.5	3.7 _s	5.0	6.2 _s	7.5
個数	384	75	26	1	—	—
%(個数)	79.0	15.0	5.3	0.2	—	—

平均直径 1.5_sμ

表 4 ニトロン硝酸塩斑点および硝酸アンモニウム煙粒子の粒度分布（回転速度90回/分，老化時間20分）
ゲル膜と斑点

直径(μ)	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0	17.5	20.0
個数	7	7	37	75	110	70	35	27
%(個数)	1.7	1.7	9.1	18.5	27.2	17.3	8.6	6.7

22.5	25.0	27.5	30.0	32.5	35.0	37.5	40.0
16	14	7	—	—	—	—	—
4.0	3.5	1.7	—	—	—	—	—

平均直径 13.7_sμ

素ガラスと煙粒子

直径(μ)	1.2 _s	2.5	3.7 _s	5.0	6.2 _s	7.5
個数	117	294	72	13	3	—
%(個数)	23.5	58.9	14.4	2.6	0.6	—

平均直径 2.4₂μ

なお，表にはそれぞれ平均直径が付記してあるが，これらは斑点あるいは煙粒子の直径と個数から算出したものである。

結果を全部一括して表示すると下の通りになる(表 5)。煙霧体は，総じて，安定度が低く再現性の乏しい嫌いがあり，従って結果にはばらつきが多いので，表のように，同一条件の下で数回以上実験が繰返してある。表 5 の中には表 1～4 の数値も含めてあるが，さらに硝酸アンモニウム煙の重量濃度の測定値が加えてある。なお，表中の拡大比とは斑点直径対煙粒子直径の比である。

表 5 中のグループ毎の斑点直径および煙粒子直径の各平均値をそれぞれ縦軸 (y) および横軸 (x) 上に目盛ると

表5 実験結果

グループ1. 回転速度60回/分 老化時間1分

斑点直径(μ)	煙粒子直径(μ)	拡大比	重量濃度(mg/ℓ)
10.5 ₀	1.8 ₀	5.8 ₃	0.40
12.2 ₅	2.3 ₀	5.3 ₃	0.24
13.0 ₀	1.8 ₈	6.9 ₁	0.40
11.0 ₀	1.9 ₃	5.7 ₀	0.24
11.5 ₀	1.6 ₈	6.8 ₅	0.38
11.6 ₅	1.9 ₂	6.1 ₂	0.33 ₂

グループ2. 回転速度60回/分 老化時間20分

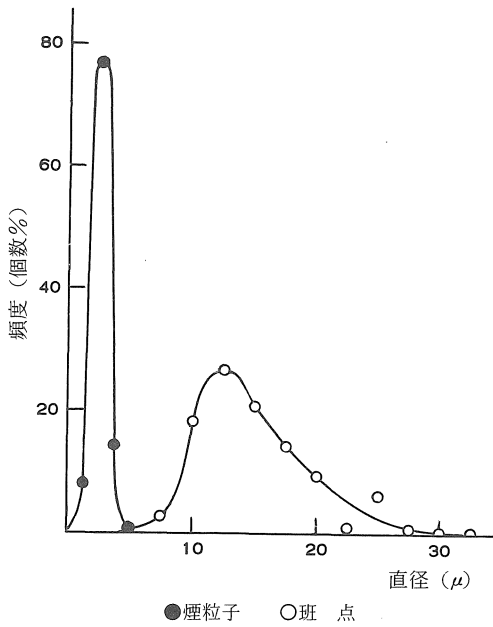
斑点直径(μ)	煙粒子直径(μ)	拡大比	重量濃度(mg/ℓ)
15.0 ₀	2.6 ₀	5.7 ₇	0.30
13.2 ₅	2.6 ₀	5.1 ₀	0.30
16.7 ₅	2.4 ₃	6.8 ₉	0.30
14.7 ₅	2.4 ₅	6.0 ₂	0.44
14.5 ₀	2.5 ₀	5.8 ₀	0.30
14.8 ₅	2.5 ₂	5.9 ₂	0.32 ₈

グループ3. 回転速度90回/分 老化時間1分

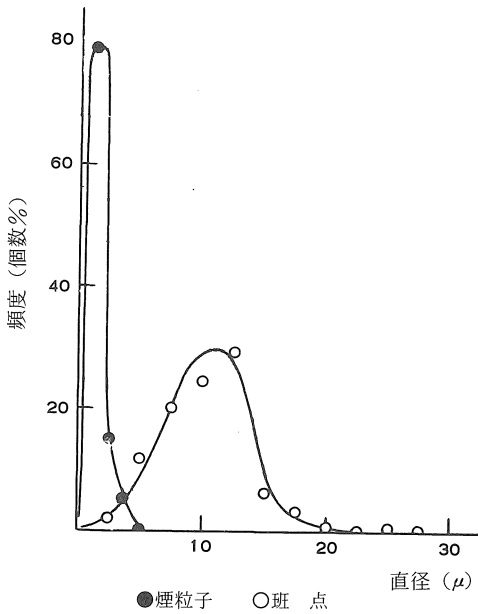
斑点直径(μ)	煙粒子直径(μ)	拡大比	重量濃度(mg/ℓ)
10.2 ₅	1.5 ₈	6.4 ₉	0.32
12.0 ₀	1.5 ₅	7.7 ₄	0.32
9.0 ₀	1.3 ₅	6.6 ₇	0.34
10.4 ₂	1.4 ₉	6.9 ₇	0.32 ₇

グループ4. 回転速度90回/分 老化時間20分

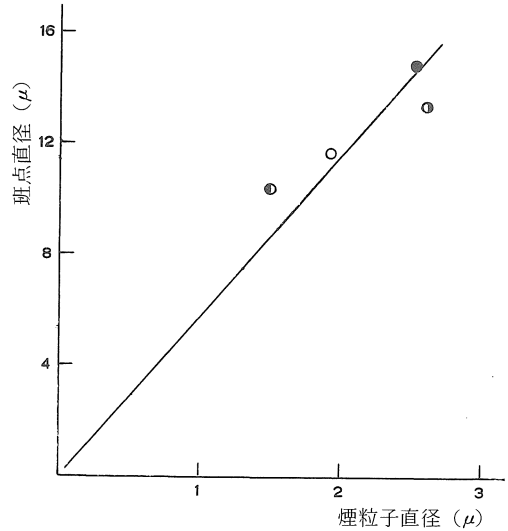
斑点直径(μ)	煙粒子直径(μ)	拡大比	重量濃度(mg/ℓ)
14.7 ₆	2.7 ₁	5.4 ₅	0.22
11.7 ₆	2.6 ₆	4.4 ₂	0.30
13.7 ₃	2.4 ₂	5.6 ₇	0.22
13.4 ₂	2.6 ₀	5.1 ₈	0.24 ₇



●煙粒子 ○斑点
図4 ニトロン硝酸塩斑点および硝酸アンモニウム煙粒子の粒度分布(表2)



●煙粒子 ○斑点
図5 ニトロン硝酸塩斑点および硝酸アンモニウム煙粒子の粒度分布(表3)



○グループ1(60回, 1分) ●グループ2(60回, 20分)
●グループ3(90回, 1分) ○グループ4(90回, 20分)

図6 煙粒子直径と斑点直径の間の関係

図6の如くになり、直線関係の存在することが窺われるのでその傾きを最小自乗法で求めると次式

$$y = 5.79_s x \tag{1}$$

が得られる*6。

式(1)の係数5.80の意味; 斑点を球状と仮定すれば下式が成立する。

$$\frac{4/3 \pi r^3 \rho_1}{M_1} = \frac{4/3 \pi R^3 \rho_2 C}{M_2}$$

*6 4グループ全体の斑点直径および煙粒子直径16組(グループ1, 5組; グループ2, 5組; グループ3, 3組; グループ4, 3組)について最小自乗法を適用すると $y = 5.81_s x$ 。

- r : 煙粒子の半径
- ρ_1 : 硝酸アンモニウムの密度 (1.73 g/cm³)
- M₁ : 硝酸アンモニウムの分子量 (80)
- R : 斑点の半径
- ρ_2 : ゲル膜の密度
- C : ゲル膜中のニトロンの濃度 (%)
- M₂ : ニトロンの分子量 (312)

従って

$$\frac{R}{r} = \left(\frac{M_2 \rho_1}{M_1 \rho_2 C} \right)^{\frac{1}{3}}$$

ゲル膜はスライドガラスへ塗布した直後にはゼラチン 0.4 g, 水 64 g, グリセリン 5 g, 蟻酸 1.2 g (1 ml) 中にニトロン 0.2 g の組成をもつが, 使用に先立ち, 風乾されてあるのでこの間に水が殆ど全部蒸発したものとすると C = 2.94%^{*7}と算出され, さらに $\rho_2 = 1.5$ と想定すると R/r = 5.34₉となる。

斑点を半球状にすると次式

$$\frac{R}{r} = \left(\frac{2M_2 \rho_1}{M_1 \rho_2 C} \right)^{\frac{1}{3}}$$

が成立するので, この場合にも, C = 2.94%, $\rho_2 = 1.5$ と置くと R/r = 6.73₈が得られる。

以上の如く, 若干の仮定を置いて拡大比を考量すると 5.35, 6.74 などと算出されるが, 一方, 実験値は 5.80 と決定されているので斑点の形状は半球の間にあり, 恐らく, 上端は平らでそして下端は半球様に拡がったディスク状であろうかなどと思われるが, この辺の有様についてはさらに実験を重ねて知見を集めることにしたい。

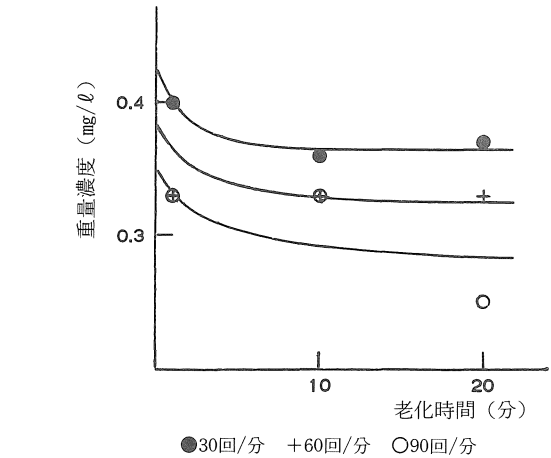
重量濃度の測定結果から粒子直径の算出: 硝酸アンモニウム煙の粒度の他, 重量濃度の測定を実施した。結果

表 6 硝酸アンモニウム煙の重量濃度

老化時間 (分)	回転速度 (回/分)		
	30	60	90
1	0.41	0.40	0.32
	0.37	0.24	0.32
	0.42	0.40	0.34
	0.38	0.24	—
	0.43	0.38	—
	0.40	0.33	0.33
10	0.37	0.30	0.33
	0.35	0.28	0.31
	—	0.36	0.34
	—	0.38	0.31
	—	—	0.34
	0.36	0.33	0.33
20	0.37	0.30	0.22
	0.37	0.30	0.30
	0.36	0.30	0.22
	0.37	0.44	—
	—	0.30	—
	0.37	0.33	0.25

単位: mg/l)

* 7 $C = \frac{0.2}{0.4+5+1.2+0.2} \times 100$



●30回/分 +60回/分 ○90回/分

図 7-a 重量濃度の経時変化(1)

は表 6 および図 7-a の通りで, 測定値に散らばりがあるけれども, 回転速度および老化時間が共に影響し, とくに老化開始後 1 分の間に濃度が際立って減少するなどのことが見られる。

図 7-a の曲線を外挿して煙の老化過程における出発濃度を査定すると 0.42₅mg/l (30 rpm), 0.38₅ (60 rpm) および 0.35₀ (90 rpm) が得られる。これらは電気炉から発生する煙をスモークチャンパーに, スターラーを回転させつつ充填, 10 分間を径過した直後の煙の濃度に他ならない。この間に煙粒子はブラウン運動によって相互に衝突, 凝結, 成長しているのであろう。因みに出発濃度と回転速度の間には下の関係

$$\log C_0 = a - bn^2 \quad (2)$$

C₀: 煙老化過程の出発濃度 (mg/l)

n: スターラーの回転速度 (rpm)

a, b: 実験定数

が存在する (図 7-b) *⁸。

なお, 図 7-a を眺めると濃度曲線は, まず, 激しく減少し, その後次第に落着く傾向にあるが, これは煙が多分散性のために (表 1~4), 始めの間は比較的微細な粒子を多く含み (平均直径, 小) また濃度も高いが, この間に粒子相互間の衝突や器圧・側壁への落下・付着があるので終り頃には比較的粗大な粒子に富み (平均粒径, 大) しかもその数が少なくなっている (重量濃度, 小) などのためである。

老化の間の濃度の減少については, 攪拌が穏かである限り, 次式¹⁾

$$-\frac{dc}{C} = \frac{vdt}{H} \quad (3)$$

C: 老化時間における重量濃度

v: " 粒子の沈降速度

* 8 式(2)の誘導その他に関する詳細については愛工大研報に発表の予定。

H: スモークチャンパー内煙採取位置
の器底上高さ

が成立する。従って logC と t の間の曲線から v/H を求めると、これと下式

$$v = \frac{2\rho g}{9\eta} \cdot r^2 \quad (4)$$

ρ : 硝酸アンモニウムの密度 (1.73)

g: 重力の加速度

η : 空気の粘度 (1.82×10^{-4} g/cm \cdot sec)

とから粒子半径 (r cm) を算定することができる。スターラーの回転が緩かな場合にはこれは主の煙の攪拌、均一化に役立つ程度で、この間に粒子は他粒子との衝突によって成長するが、殆ど器壁に叩付けられることなく、重力の影響の下に落下することであろう。

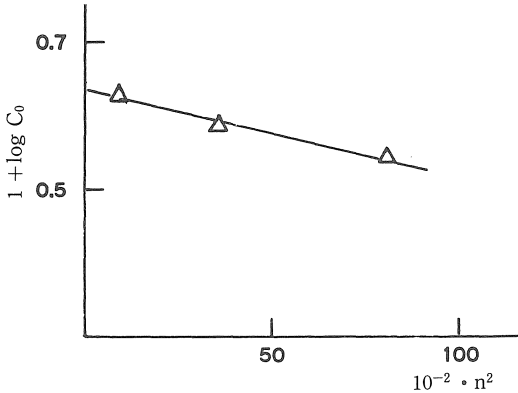


図7-b 充填直後の煙重量濃度 (C₀) と充填中のスターラー回転速度 (n) の関係

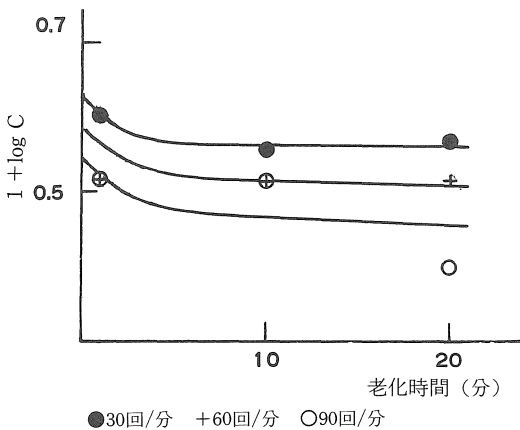


図7-c 重量濃度の経時変化(2)

図7-b の出発濃度 (C₀) と図7-a の経過濃度を使って log C と t の間の関係を描くと図7-c の如くなるが図中、t = 0 ~ 1 分の間を直線と看做して勾配 (v/H) を読取ると 0.026 cm/分 (30 rpm), 0.029 cm/分 (90 rpm) などが得られるのでこれと式(4)とから粒子半径を計算す

表7 煙粒子直径(老化開始後1分以内)計算値

回転速度 (回/分)	煙粒子直径 (μ)	
	計算値	実験値*
30	0.9	—
90	1.0	1.5

* 老化開始1分後 (表5)

ると (H=10cm), 結果は表7の通りである。操作が複雑で、数値もすべてが適切であるとは限らないなどの事情を考慮すると計算値と実験値との間の対応は良好であるとみてよいであろう。

重量濃度と粒子直径から個数濃度の算定: 次式から煙の個数濃度 (ν, 個/ml) を算定することができる。

$$\nu = \frac{C}{4/3\pi r^3 \rho} \quad (5)$$

表5および、6によると回転速度 90 rpm, 老化時間 20 分の場合、 $C \approx 0.25 \times 10^{-6}$ g/ml, $r \approx 1.3 \mu$ であるからこれを代入すると ($\rho = 1.73$) $\nu \approx 1.6 \times 10^4$ 。なお、老化時間1分間の場合には $C \approx 0.33 \times 10^{-6}$, $r = 0.75$ と置くことにより $\nu \approx 1.1 \times 10^5$ が得られる。

粒子のブラウン運動従って衝突即凝結による個数濃度の減少を Smoluchowski の式から算出すると表8²⁾の如

表8. ブラウン運動による個数濃度の減少

n ₀ (個/cc)	10 ⁸	10 ⁷	10 ⁶	10 ⁵
t (秒)	3 × 10 ²	3 × 10 ³	3 × 10 ⁴	3 × 10 ⁵

くなる。たとし、煙を単分散とし、出発濃度 (n₀, 個/ml) が90%減少するまでの経過時間 (t, 秒) を表に示してある。これによると個数濃度が 10⁶個/ml 程度以下ともなるとブラウン運動の影響は微々たるものであることが察せられるであろう。

結論

硝酸アンモニウムを電気炉内に置き、180℃に熱して煙化し、これを空気流 (5l/分) に乗せてスモークチャンパー (20l入り) にそのスターラーを回転 (30, 60あるいは90 rpm), 攪拌下に10分間充填、引きつゞき攪拌下に老化 (1, 10あるいは20分間) させた後、これを試料として、次の通りに実験を行い、併せて若干の考察を試みた。

1) ニトロン硝酸塩斑点法による硝酸アンモニウム煙粒子の粒度測定の可能性を実験的に探究して拡大比が5.80であるとの結果を得、これに基づいて斑点の形態を下側が半球状のディスク状と推定した。

2)重量濃度を測定した結果、これが回転速度および老化時間に影響されることを見出した。しかし個数濃度は 10^5 個/ml程度と考量されるのでブラウン運動の影響を無視し、重量濃度の減少を攪拌によって粒子が相互に衝突、凝結して粗大化しこれが重力の下に沈降することが原因であろうと想定して粒度を計算し、これが実験値と一致することを指摘した。

おわりにあたって本研究の実験の部分は応用化学科学学生の卒業研究として小坂 一、小島 満、三沢政明、毛受忠郎の4君により行われたものであり、まず先行と2

君によって模索・予備的に次いで後者の2君によって追認・手直し・補足がなされたもので、4君の熱意と努力に対し、敬意と謝意を表すものである。

文献

- 1) 佐野 稔, 太田 洋, 矢野洋三;愛工大研報, No. 13 (1978), 361~367。
- 2) 佐野 稔;粉体工学研究会誌 1 (1964) No. 2, 127 (50);空気清浄, 5 (1968) No. 1, 1。

(受理 昭和55年1月16日)