

博士論文

ナノ粒子の凝縮成長装置の開発と エアロゾル湿式捕集への応用

金沢大学大学院自然科学研究科

自然システム学専攻

学籍番号：1824062007

氏名：伊藤 絵里香

主任指導教員：瀬戸 章文

提出年月：2021年6月

目次

1章 緒論	1
2章 既往の研究	5
2-1 古典的核生成理論	5
2-1-1 均一核生成	6
2-1-2 不均一核生成	8
2-2 粒子個数濃度計測装置	12
2-2-1 断熱膨張型 CPC	14
2-2-2 熱伝導冷却型 CPC	16
2-2-3 混合型 CPC	19
2-3 エアロゾル粒子の湿式捕集	24
2-3-1 粒子の湿式捕集装置とその原理	25
2-3-2 エアロゾルの化学組成分析への応用	29
2-3-3 バイオエアロゾルの湿式捕集への応用	30
2-3-4 微粒子の細胞曝露試験への応用	31
3章 sub10 nm 粒子の凝縮成長と個数濃度計測	34
3-1 PSM の装置概要	34
3-2 核化効率評価	40

3-2-1	実験経路	40
3-2-2	核化効率の実験結果	42
3-2-3	古典的核生成理論と実験との比較	46
3-3	過飽和度分布の推算	47
3-3-1	計算方法および条件	48
3-3-2	計算結果および考察	51
4章	水を作動流体とした PSM によるエアロゾル湿式捕集	63
4-1	水を作動流体とした PSM の装置概要	63
4-2	T 字型 PSM の核化効率評価	68
4-2-1	実験経路	68
4-2-2	核化効率の評価結果	70
4-2-3	核化温度の推算	72
4-2-4	核化効率の粒径依存性	75
4-3	凝縮成長後の液滴径分布と液滴成長速度	77
4-3-1	実験経路	78
4-3-2	凝縮成長後の液滴径分布測定結果	79
4-3-3	粒子成長速度の評価	80
4-4	湿式での捕集効率評価	82
4-4-1	実験経路	82
4-4-2	水中への捕集効率評価実験結果	84

5章 結論	92
記号の説明	95
参考文献	99
謝辞	109

1章 緒論

気相中に浮遊する微粒子、すなわちエアロゾルの研究開発において、現在最も重要な課題のひとつは、直径 10 nm 以下のナノ粒子、すなわち sub10 nm 粒子の個数濃度測定法の開発である。sub10 nm 粒子では、図 1-1 に示すように量子効果による特異な効果が発現し、材料としての応用が期待されているとともに、逆に半導体の回路のコンタミ粒子としての対象粒子径も 10 nm 以下である。また、大気環境中ではガスから粒子へと転換する過程における sub10 nm 粒子の生成過程が着目されている。

このような、エアロゾルの特性を調べるためには、まず sub10 nm 粒子を気相浮遊状態のまま、その個数濃度を測定することが必要であるが、このような光の波長よりも小さい粒子を、気相浮遊状態のまま直接検出することは非常に困難である。

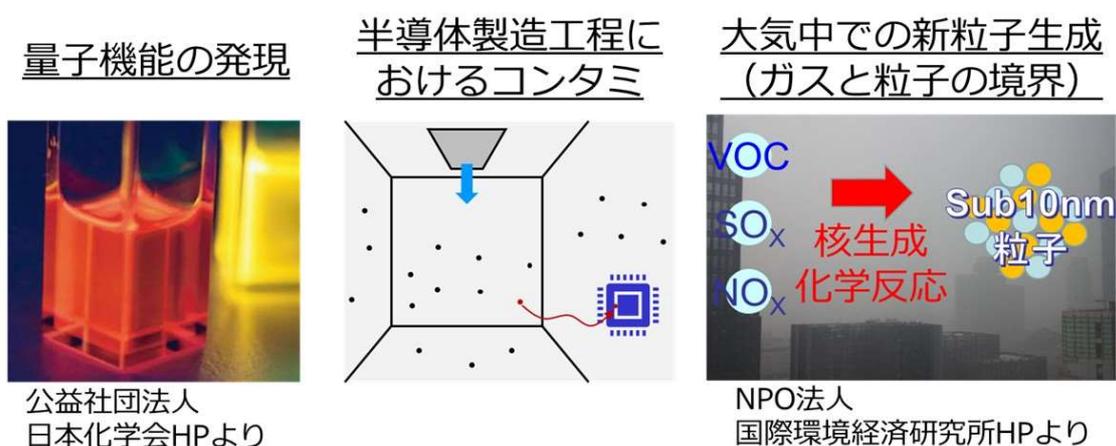
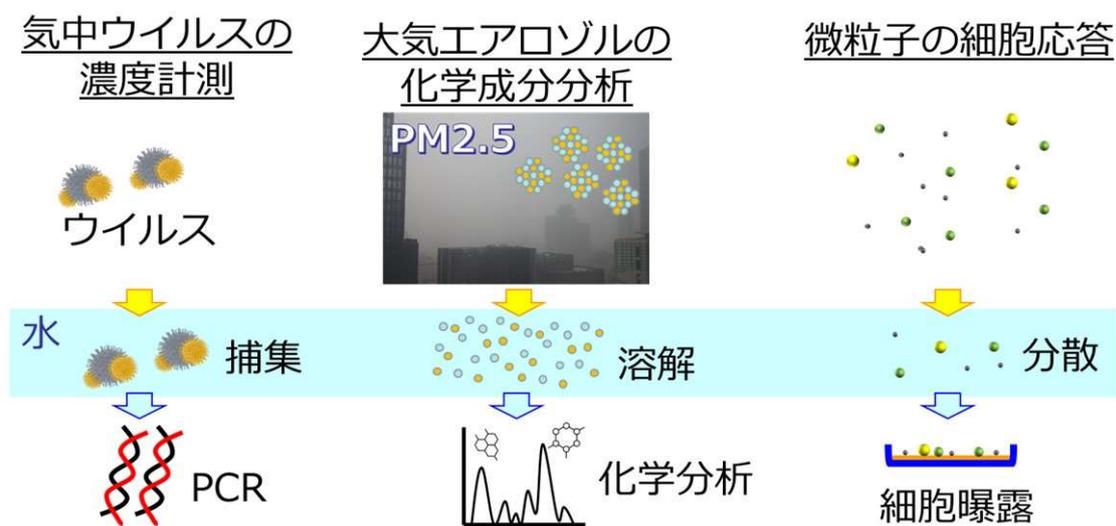


図 1-1 sub10nm 粒子の特徴

一方、気中ウイルスの濃度計測や、大気エアロゾルの化学成分分析、微粒子の細胞応答解析などでは、気相中の微粒子を図 1-2 に示すように、液体中、特に水中に取り込む必要がある。これは、PCR やクロマトグラフィーなど、ほとんどの高精度分離、分析装置が液体中で動作するためである。つまり、エアロゾルの様々な動態を明らかにするためには、気体と液体とのインターフェースの開発が最も重要となっている。



写真：NPO 法人 国際環境経済研究所 HP より

図 1-2 エアロゾルの液中取り込みの重要性

個数濃度測定や湿式捕集という二つの目的に共通して、本論文で着目した物理現象は、微粒子の凝縮成長、つまり不均一核化過程である。微小なエアロゾル粒子を核としてその表面に蒸気が凝縮すれば、直径数 μm の液滴へ成長させることが可能であり、この現象を利用して、大気中の sub10 nm 粒子の個数濃度測

定へと応用することができる。本研究で開発した、微粒子の凝縮成長を実現するための装置を粒子サイズ拡大器 (PSM; Particle Size Magnifier) と呼ぶ (図 1-3)。

一方、図 1-3 の右に示すように、エアロゾルを凝縮成長させて得られる液滴を液体表面に慣性衝突させれば、化学分析や細胞培養が行われる液体中へと粒子を効率的に取り込むことができる。このインターフェースは、ALI (Air Liquid Interface) と呼ばれる。

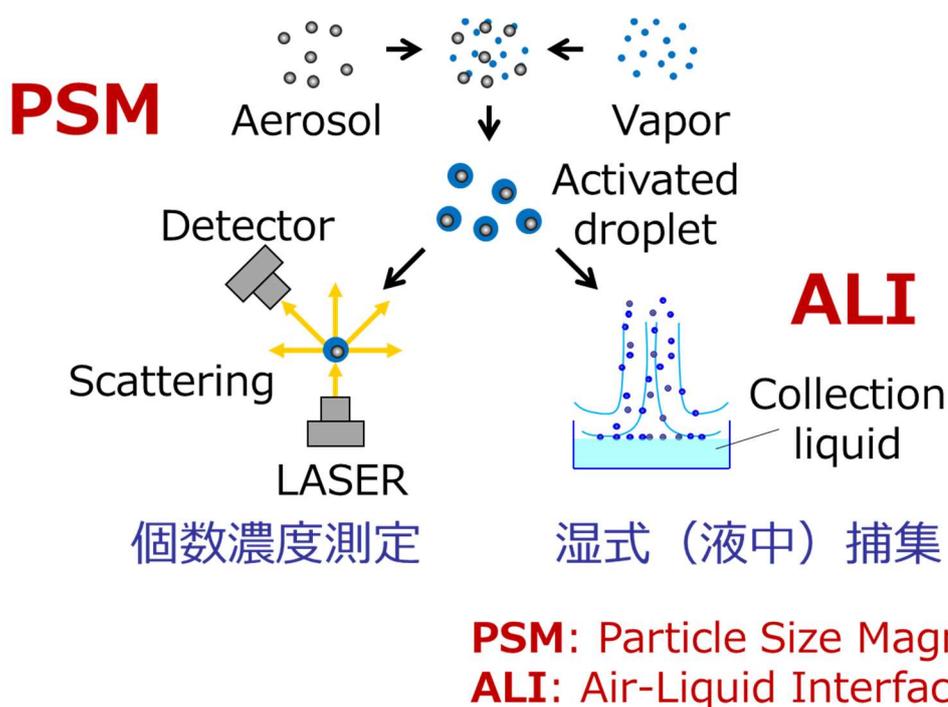


図 1-3 粒子サイズ拡大器 (PSM) による個数濃度測定原理と
 気液界面 (ALI) における湿式粒子捕集

本研究では、これら PSM と ALI を組み合わせて、sub10 nm 粒子を含むエア

ロゾルを凝縮成長させ、その個数濃度の計測、および液中への取り込みを行う。

本論文の構成は以下の通りである。

1章では緒論として本研究の着眼点を述べた。2章では粒子の凝縮成長に関する理論をまとめ、それを用いた微粒子の計測技術、ならびに微粒子捕集技術についての既往の研究をまとめた。3章では、sub10 nm 粒子の凝縮成長と個数濃度計測について、エチレングリコールを作動流体としたPSMを開発し、実験的、理論的に評価した。4章では、水を作動流体としたPSMによるエアロゾル湿式捕集について検討した。これらの結果を5章においてまとめた。

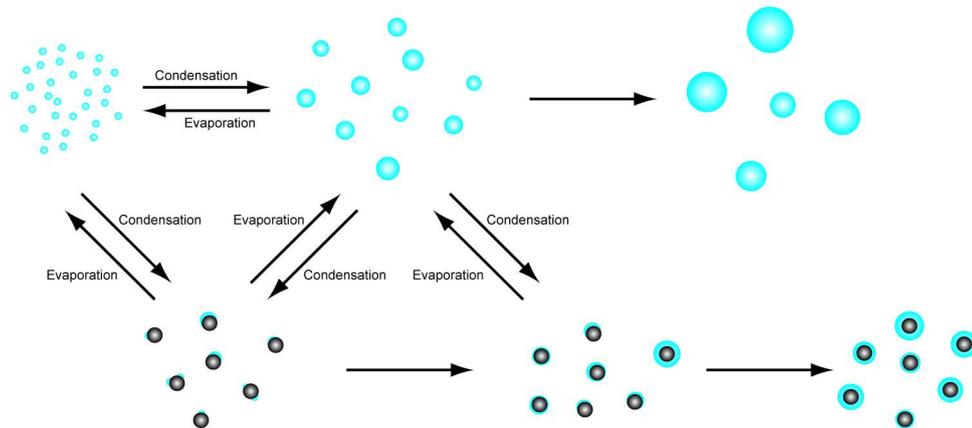
2章 既往の研究

エアロゾル粒子の個数濃度を計測することを目的とし、古くから様々な原理を用いた装置が開発されているが、それぞれ測定可能なエアロゾル粒子の粒径や濃度範囲などが異なる。また、エアロゾルの湿式捕集装置も同様に、様々な原理の装置が開発されており、用途に応じて使い分けられている。本章では、これらの共通原理となる核生成理論について述べ、次にこれまで開発されてきたエアロゾル粒子の個数濃度計測装置、および粒子の湿式捕集装置の概要と原理について既往の研究をまとめる。

2-1 古典的核生成理論

不均一核生成や均一核生成による微粒子の発生過程では、蒸気の凝縮・蒸発そしてクラスターの凝集など、図 2-1 に示すように様々な現象が同時に起こっている。この過程を単純化したモデルの一つに古典的核生成理論がある。古典的核生成理論では、蒸気モノマーの蒸発および凝集のみによって粒子が生成すると仮定し、粒子の生成を評価している。ここでは古典的核生成理論について説明する。

Homogeneous nucleation



Heterogeneous nucleation

図 2-1 均一核生成と不均一核生成の発生過程

2-1-1 均一核生成

均一核生成とは自己核生成とも呼ばれ、凝縮核となる粒子やイオン等の存在なくして、液滴を形成する現象である。蒸気が不飽和の状態においても蒸気分子は分子間力により分子クラスターを形成している。しかし、過飽和状態となるとこの分子クラスターの衝突頻度が増加し、凝集体を形成するようになり、それが成長を続けることによって液滴となる。このときの均一核生成が発生する様子は、以下に述べる過程より求めることができる。まず、 $g[-]$ のモノマーからなる直径 D_p [m]の液相のクラスターが、蒸気相から1個発生するときの系のギブズ自由エネルギー G [J mol⁻¹]の変化は次式となる。

$$\Delta G = -\frac{1}{6}\pi D_p^3 \frac{kT}{v_1} \ln S + \pi D_p^2 \gamma \quad (2-1)$$

$$S = \frac{p}{p_s} \quad (2-2)$$

$$g = \frac{1}{6}\pi D_p^3 \frac{1}{v_1} \quad (2-3)$$

そして、 ΔG が最大となる粒径 D_p^* は $d\Delta G/dD_p = 0$ の条件より以下のように求まる。

$$D_p^* = \frac{4\gamma v_1}{kT \ln S} \quad (2-4)$$

ここで、 k はボルツマン定数 [J K⁻¹]、 v_1 は分子容 [m³]、 T は温度 [K]、 S は過飽和度 [-]、 γ は表面張力 [mN m⁻¹]、 p は蒸気量から求めた実際の蒸気圧 [Pa]、 p_s は温度 T における飽和蒸気圧 [Pa] である。 D_p^* は特に Kelvin 径と呼ばれている。

また、 D_p^* におけるギブズ自由エネルギー変化の最大値 ΔG^* は次式となる。

$$\Delta G^* = \frac{\pi D_p^{*2} \gamma}{3} = \frac{4}{3} \pi \gamma \left(\frac{2\gamma v_1}{kT \ln S} \right)^2 \quad (2-5)$$

式(2-4)より、液滴生成におけるギブズ自由エネルギーの変化は、図 2-2 のようになる。まず、粒子成長が継続して起こるには過飽和度 S は 1 より大きくなければならないことがわかる。これは、飽和蒸気圧はある温度における平らな面に対する平衡状態での分圧と定義されているが、液滴表面の様な曲面に対する

平衡蒸気圧は、表面の曲率により分子間力が変化し、平面に対する場合よりも高くなるためである。このように、液滴表面に対する平衡飽和蒸気圧が平面に対するそれよりも大きいことを、Kelvin 効果という。

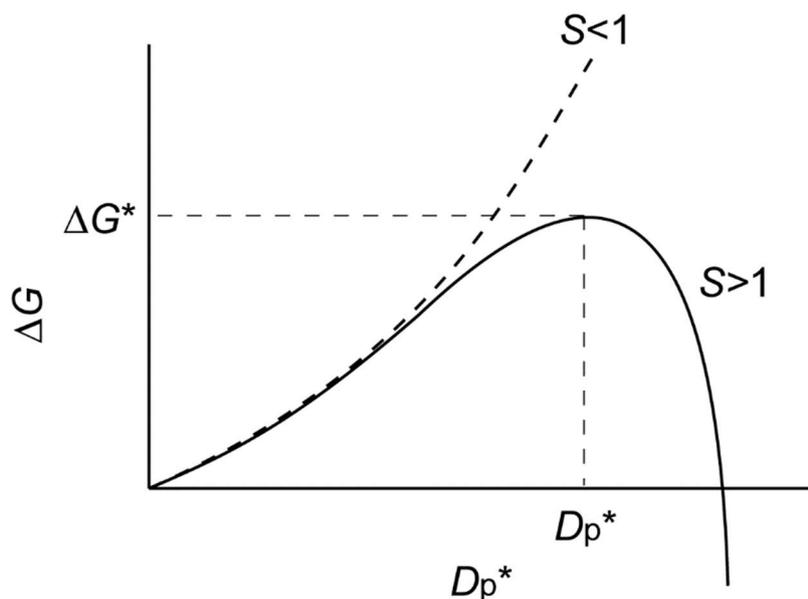


図 2-2 液滴生成におけるギブズ自由エネルギーの変化

2-1-2 不均一核生成

不均一核生成は有核凝縮とも呼ばれ、粒子やイオン等を核として液滴を形成する現象をいう。均一核生成の理論を拡張すると、粒径が Kelvin 径以上の粒子やイオンが存在すると、その表面に蒸気が凝縮し、粒子は成長をはじめると考えることができる。均一核生成への凝縮核の粒径の影響に関して Fletcher (1958)¹⁾ や Reiss (1950)²⁾ により理論的に解析されている。さらに、不均一核生成の場合、

凝縮核が帯電粒子やイオンであれば、電荷の効果によって無帯電の場合に比べて臨界過飽和度が低下するという現象が生じる。イオンを凝縮核とした場合は特に、イオン誘発核生成と呼ばれている。この帯電した凝縮核に対する不均一核生成に関する理論は Thomson (1906)³⁾や、Castleman ら (1978)⁴⁾、Yue ら (1979)⁵⁾により提案されている。その中でも現在一般的に用いられているモデルが Thomson モデルであり、電荷を持った凝縮核に対する核生成のギブズ自由エネルギー変化は以下に示す Kelvin-Thomson の式 (Gamero-Castaño ら (2002)⁶⁾) で表される。

$$\Delta G = -\frac{1}{6}\pi D_p^3 \frac{kT}{v_1} \ln S + \pi D_p^2 \gamma + \frac{q^2 \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)}{4\pi \varepsilon_0} \left(\frac{1}{D_p} - \frac{1}{D_{\text{ion}}}\right) \quad (2-6)$$

ここで、 q は粒子の帯電数 [-]、 ε_0 は真空の誘電率 [F m^{-1}]、 ε は比誘電率 [-]、 D_{ion} はイオン直径 [m] である。これより、臨界過飽和度 S^* [-] と Kelvin 径の関係を求めるため、 $d\Delta G/dD_p = 0$ の条件より、以下の式が得られる。

$$S^* = \exp \left[\frac{v_1}{kT} \left\{ \frac{4\gamma}{D_p} - \frac{q^2 \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)}{2\pi^2 \varepsilon_0 D_p^4} \right\} \right] \quad (2-7)$$

エチレングリコールを例として、臨界過飽和度と凝縮核の粒径の関係を図 2-3 に示す。凝縮核の帯電量によって粒径に対する臨界過飽和度が異なり、帯電量

が多いと容易に凝縮することがわかる。

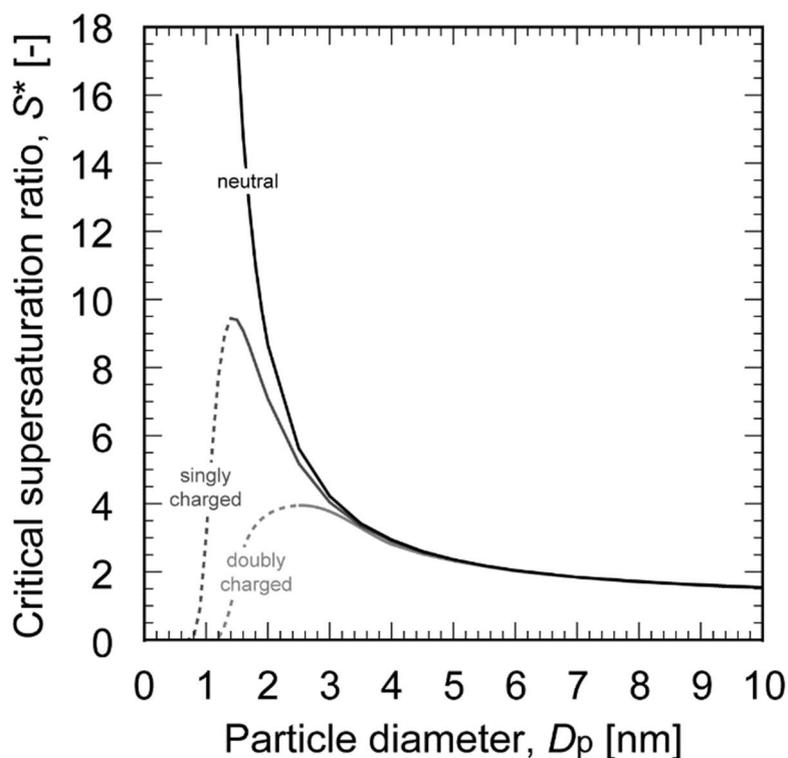


図 2-3 作動流体をエチレングリコールとした場合の
臨界過飽和度と凝縮核の粒径

また、Gamero-Castano ら (2002)⁶⁾によって、多価に帯電したイオンに対するイオン誘発核生成に関して、実験結果と Thomson モデルとのずれが報告されており、これはイオン表面の部分的な帯電による影響であると考察されている。さらに、Whinkler ら (2008)⁷⁾によって、無帯電粒子に対しても、実験では理論的な臨界過飽和度より低い過飽和度で不均一核生成が起こり始めることが報告されている。この原因は、凝縮核の生成過程を考慮している均一核生成に対して、不均一核生成の場合はあらかじめ凝縮核が存在しているため、凝縮が容易に起

こるからであると考えられている。この結果は、Thomson モデルから予測する凝縮の限界径よりも小さな粒子の核化が可能であることを示唆しているといえる。

さらに、不均一核生成においては、凝縮性蒸気の種類によって凝縮核の粒径と臨界過飽和度の関係が変化し、核化の限界径も異なってくる。そのため、目的とする条件に合った作動流体を選択する必要がある。そこで、作動流体の粒子の凝縮成長への効果が検討されており、Magnusson ら (2003)⁸⁾により表面張力の高い作動流体の方がより小さな粒子を成長させることができると報告されている。さらに、Iida ら (2009)⁹⁾によって、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、オレイン酸、DOS (Dioctyl sebacate) を作動流体とした場合、作動流体が核化効率に与える影響について、装置内の過飽和度分布のシミュレーションによる解析および均一核生成の核生成速度の計算を組み合わせ、核化の限界径を推算し、さらに実験により検討されている。その結果、粒子の核化には表面張力、飽和蒸気圧、分子量、拡散係数などが関係していると考えられるが、特に表面張力の影響が大きく、表面張力が高い作動流体ではより小さな粒子まで核化することができ、また、蒸気圧が高い作動流体では成長後の粒径が大きくなることが報告されている。

さらに、作動流体と凝縮核の粒子組成の関係も核化に影響を与えることが Scheibel ら (1986)¹⁰⁾や Kulmala ら(2007)¹¹⁾により報告されている。その原因として、凝縮核となる粒子の作動流体への溶解性が挙げられている。粒子が作動流体に対して溶解性がある場合、蒸気が粒子表面を溶解し、粒子は溶液に覆われたため、粒子表面に対する飽和蒸気圧は低下する。このときの臨界過飽和度は次に

示す Köhler の式 (Köhler ら (1936)¹²⁾) により与えられる

$$S^* = \left(1 + \frac{6n_s M_v}{\rho \pi D_p^3}\right)^{-1} \exp \frac{4\gamma M_v}{\rho R T D_p} \quad (2-8)$$

ここで、 n_s は溶液中の溶質のモル数 [mol]、 M_v は作動流体の分子量 [kg mol⁻¹] である。は作動流体に対して溶解性のある粒子が凝縮核となる場合、溶解性のない場合と比較して臨界過飽和度 S が小さくなるため、核化しやすくなる。また、その他にも、凝縮の初期過程においては、蒸気の粒子表面でのぬれやすさを示す接触角が影響していることが Chow (1997, 1998)^{13, 14)} や Lazaridis ら (2000)¹⁵⁾ によって報告されている。粒子表面の接触角は粒子の表面荒さによって異なり、表面が荒いほど接触角が小さくなり、そして、表面のぬれやすさの尺度である臨界表面張力が上昇する。臨界表面張力は大きい方が粒子表面はぬれやすいため、表面が滑らかな粒子と比較して、表面が荒い粒子は核化が容易に起こるといえる。

以上より、作動流体の特徴や核化の対象である粒子の組成などを考慮することが CPC の核化効率の向上には重要であるといえる。

2-2 粒子個数濃度計測装置

図 2-4 に主なエアロゾル粒子の粒径と個数濃度の範囲を示す。緒論で述べた

ように、sub10 nm 粒子の計測は、高濃度の工業ナノ粒子、中濃度の大気エアロゾル、そして低濃度のコンタミ粒子、いずれにおいても重要である。図 2-4 に示すエアロゾルの個数濃計測装置に着目すると、エアロゾル電流計 (AE; Aerosol electrometer) は、帯電したナノ粒子の電荷を計測するため、原理的には 10 nm 以下の粒子にも適用可能だが、無帯電粒子は測定することができず、また、電流のノイズが大きいため低濃度粒子の測定はできない。一方で、光学式パーティクルカウンタ (OPC; Optical particle counter) は一つ一つの粒子の散乱光を検出しているため、低濃度のエアロゾルを計測することができるが、およそ 100 nm 以下の粒子は散乱光が弱く検出できない。そこで、本研究で着目している不均一核生成の原理を用いた、凝縮核計数器 (CPC; Condensation particle counter) がエアロゾルの分野では広く用いられている。

CPC は 1) エアロゾルと蒸気の混合、2) 過飽和状態の形成と蒸気の凝縮による粒子の成長、および 3) 成長した液滴の検出の 3 つの連続したプロセスから構成されており、一般に過飽和状態の形成方法によって断熱膨張型 CPC、熱伝導冷却型 CPC、混合型 CPC の 3 種類に分類される。本章ではそれら CPC の開発経緯と既往の研究についてまとめる。

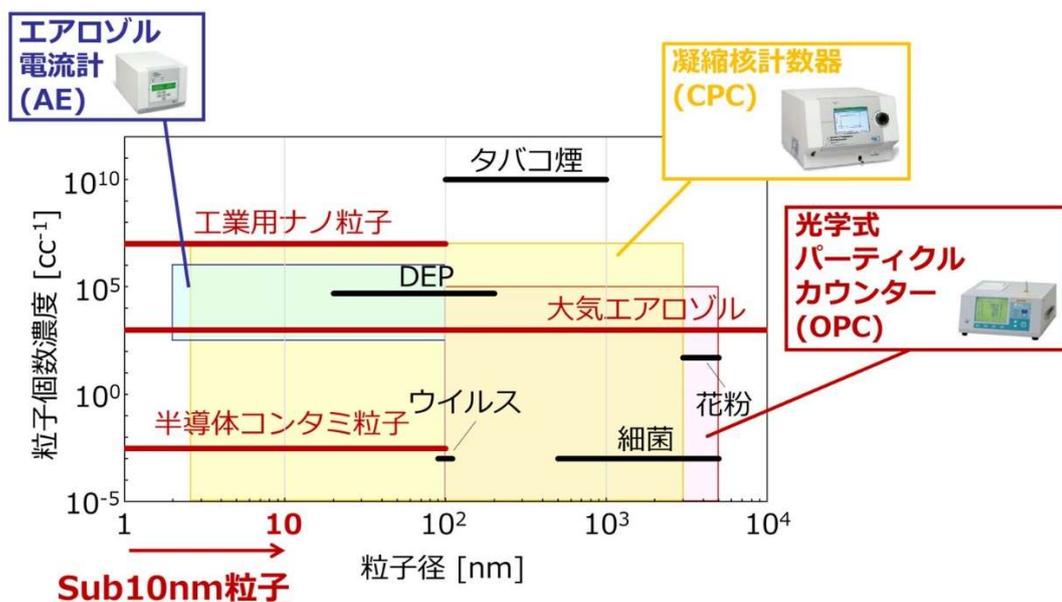


図 2-4 エアロゾル粒子の粒径および濃度範囲と個数濃度計測装置の適用範囲

2-2-1 断熱膨張型 CPC

CPC の研究は雲の生成や大気エアロゾルに関する研究に端を発している。大気中で雲が発生するメカニズムの一つである、均一核生成や不均一核生成に関して、Espy (1841)¹⁶⁾や Coulier(1875)¹⁷⁾は、粒子が存在する場合は粒子が存在していない場合に比べて、雲の生成が容易に起こることを発見した。この性質を利用して、不均一核生成を微粒子計測へ応用し、細塵計を考案したのが Aitkin (1888)¹⁸⁾である。また、Wilson (1897)¹⁹⁾は気体の膨張率と均一核生成および不均一核生成の関係について研究を行い、イオン誘発核生成や均一核生成の起こらない膨張率の条件を導きだした。この研究により生み出されたのが Wilson の霧箱 (Wilson (1912)²⁰⁾) であり、X 線により電離したイオンを核としたイオン

誘発核生成の研究 (Wilson (1899)²¹⁾) のほか、宇宙線や原子核に関する研究にも用いられるようになった。その後、Aitkin の細塵計は Pollak ら (1959)²²⁾によりそれまでの顕微鏡による検出法に代わって、成長した液滴を光学的に検出する方法が開発された。こうして開発された CPC は断熱膨張により過飽和状態を形成するため、一般的には断熱膨張型 CPC と呼ばれるが、研究者の名前にちなんで Nolan-Pollak counter (Gras ら (2002)²³⁾) と呼ばれることもある。Nolan-Pollak counter の概略図を図 2-5 に示す。また、Skala (1963)²⁴⁾によって粒子と蒸気を閉鎖空間へ封入し断熱膨張させ、成長した粒子を検出するという一連の操作を、自動で繰り返し行うことができる断熱膨張型 CPC が開発された。さらに近年、Kürten ら(2005)²⁵⁾は 0.1 Hz 以下と速いサンプリング速度で、粒径 3.5 nm の粒子の検出に成功している。しかし、依然として測定が間欠的であるという課題がある。

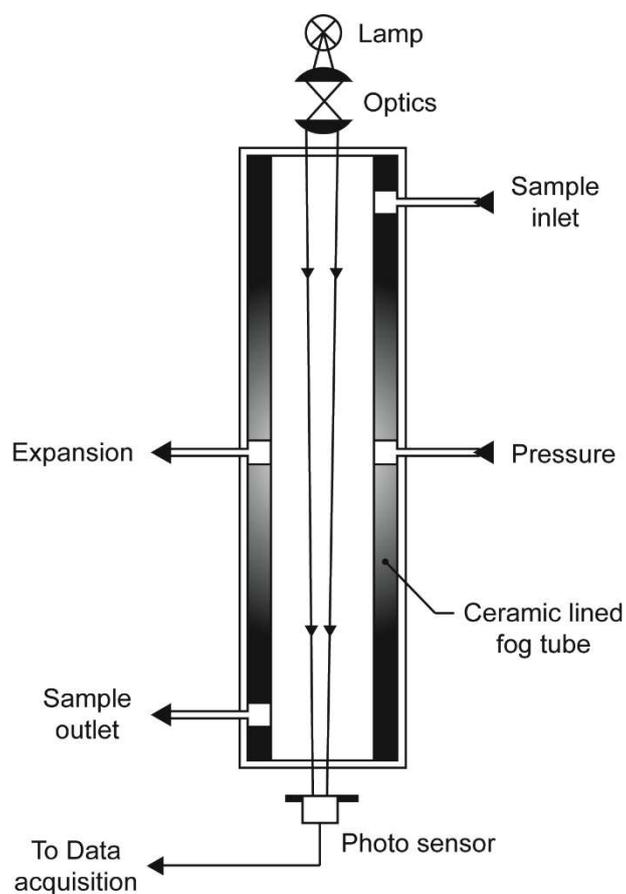


図 2-5 Nolan-Pollak counter の概略図 (Gras ら (2002)²³⁾)

2-2-2 熱伝導冷却型 CPC

現在一般に広く用いられているのが熱伝導冷却型 CPC である。熱伝導冷却型 CPC の例として図 2-6 に TSI 社製 model 3775 の概略図を示す。熱伝導冷却型 CPC は蒸気発生部、凝縮部、および光学検出部の 3 つの部分から構成されている。まず、エアロゾルは蒸気発生部 (円筒状のフェルトなどの濡れ壁) を通過す

ることで蒸気が飽和状態となり、その後、凝縮部で壁面からの熱伝導により冷却され、過飽和状態を形成する。そして、粒子表面に蒸気が凝縮することによって粒子が光学的に検出可能なサイズまで成長し、光学検出部で検出される。よって、断熱膨張型 CPC とは異なり、定常流れによる連続操作が可能である。

熱伝導冷却型 CPC は Sinclair ら (1975)²⁶⁾ と Bricard ら (1976)²⁷⁾ により考案された。Sinclair らは凝縮性蒸気となる作動流体にはエタノールを、Bricard らはブタノールを用いていた。これらの研究をもとに、Agarwal ら (1980)²⁸⁾ によって改良された CPC は TSI 社より model 3020 として市販されるようになった。さらに、Stolzenburg ら (1991)²⁹⁾ は、エアロゾルは蒸気発生部を通過せず、毛細管から直接冷却部に導入する UFCPC (Ultrafine particle CPC) を開発した。この方法により、高い過飽和状態の部分にエアロゾル粒子を効率よく通過させることができるため検出効率は向上し、検出限界径 (検出効率 50% の粒径) は 3 nm と報告されている。この装置は現在、TSI 社より model 3776 (図 2-7) として市販されており、その検出限界径は 2.5 nm である。また、これまで作動流体にブタノールを用いたものが一般的であったが、作動流体に水を用いた WCPC (Water-based CPC) が Hering ら (2005)³⁰⁾ によって開発された。凝縮性蒸気である水蒸気の質量拡散係数が空気の熱拡散係数より大きいことを利用して、調湿部より凝縮部の温度を高くすることで検出限界径は 4.5 nm を達成している。しかしながら、熱伝導冷却型 CPC では冷却壁面からの熱伝導により蒸気を冷却しているため、壁面付近の過飽和度が高くなる傾向がある。そのため、冷却壁面への蒸気の凝縮や壁面付近での均一核生成の発生を抑制する必要があるため冷却温度に限界があり、大気イオンなど粒径 2 nm 以下の粒子の検出は困難であ

る。また、蒸気発生部では飽和蒸気を発生させているため、蒸気量を制御するためには蒸気発生部温度を変化させる必要があり、核化温度と過飽和度を独立して制御することができないという課題もある。

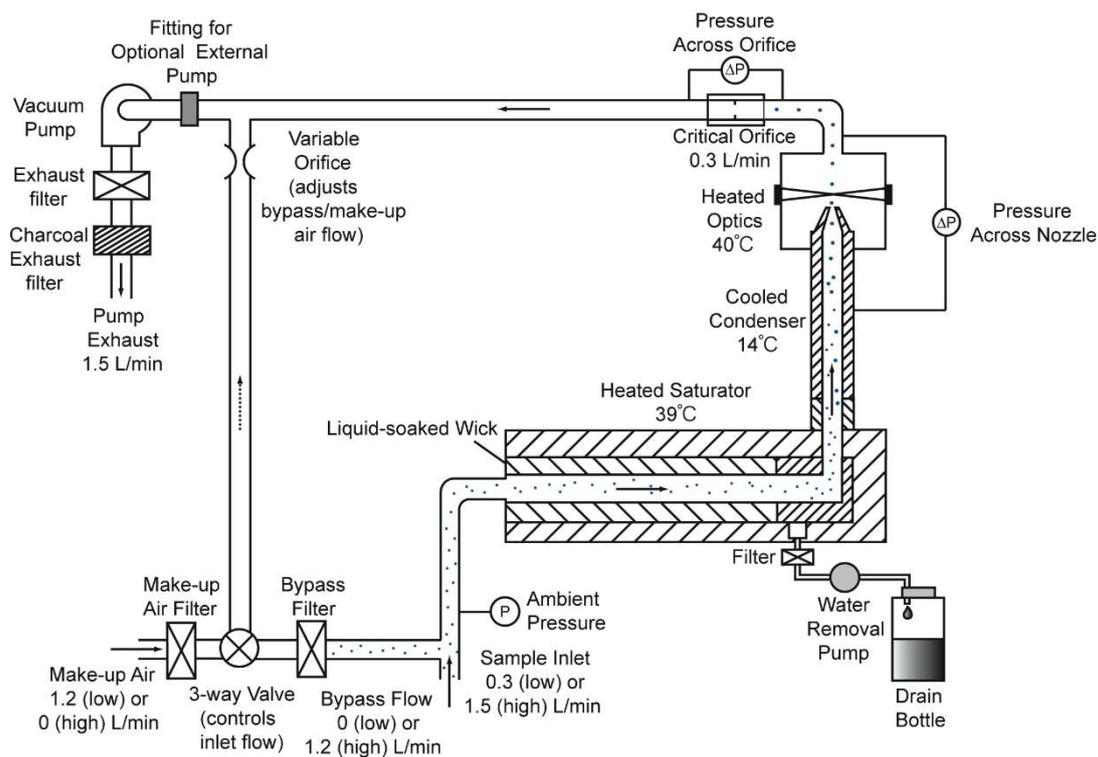


図 2-6 熱伝導冷却型 CPC の内部構造 (TSI 社製 model 3775)

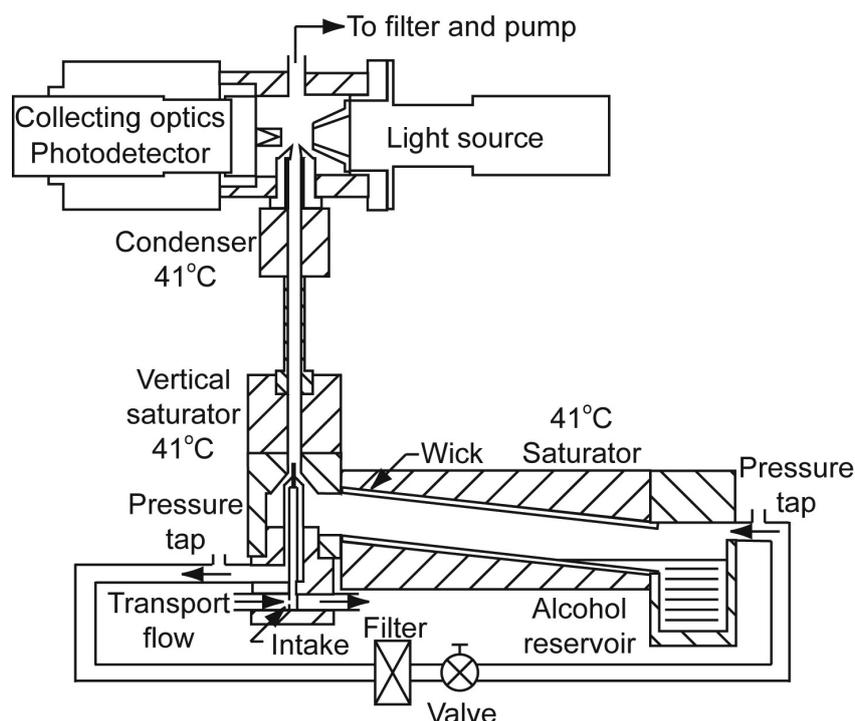


図 2-7 超微粒子用熱伝導冷却型 CPC の内部構造 (TSI 社製 model 3776).

2-2-3 混合型 CPC

混合型 CPC は熱伝導冷却型 CPC と同様、連続操作が可能であり、冷却されたエアロゾルと温められた蒸気という、温度の異なる二流体を混合することによって急激にそして均一な過飽和状態を形成することができるという特徴がある。混合型 CPC に用いられている粒子成長部は特に PSM と呼ばれている。PSM を最初に考案したのは Kogan ら (1963)³¹⁾ であり、Okuyama ら (1984)³²⁾ によって改良が行われた。Okuyama らにより改良された PSM の概略を図 2-8 に示す。彼らはエアロゾルと蒸気の混合部には $\phi 1 \text{ mm}$ 程度の孔を使用しており、作

動流体に DBP (Dibutyl phthalate) を用いている。また、PSM を用いたイオン誘発核生成の研究が Adachi ら (1992)³³⁾ や Gamero-Castano ら (2000)³⁴⁾、Sgro ら (2004)³⁵⁾ により行われている。Sgro らが考案した PSM を図 2-9 に示す。この PSM では T 字管のマイクロミキサーが用いられており、蒸気発生部で発生させた温かい蒸気と、冷却したエアロゾルを導入し、T 字管内で乱流混合させることにより、瞬時に過飽和状態を形成することができ、市販されている CPC の検出下限よりも小さい粒径 1.68 nm のイオンが検出できることを報告している。また、Seto ら (1997)³⁶⁾ はエレクトロスプレーにより発生させた分子イオンを核としたイオン誘発核生成に関する研究を行い、電気移動度 $0.93 \text{ cm}^2 (\text{V s})^{-1}$ (電気移動度径; 1.5 nm) の正イオンの核化に成功している。さらに、正イオンは負イオンより核化しやすく、古典的核生成理論である Kelvin-Thomson 理論が示すように、1 価のイオンより 2 価のイオンの方が凝縮しやすいことを実験的に示した。

検出効率においては、Kim ら (2003)³⁷⁾ が 1.5 nm の粒子に対して 100% の検出効率を達成している。彼らも Sgro ら (2004)³⁵⁾ と同様にエアロゾルと蒸気の混合部には T 字管を採用しており、作動流体にはエチレングリコールを用いている。さらに、Fisenko ら (2007)³⁸⁾ は T 字管の混合部内における流れと過飽和度を解析し、粒径や粒子個数濃度に対する成長後の粒径などを予測している。さらに Kim ら (2003)³⁷⁾ の結果との比較を行い、良好な一致がみられている。しかしながら装置内において作動流体が凝縮し、長時間使用できないという問題点もある。また、いずれの PSM においても熱伝導冷却型 CPC と同様に蒸気発生部で飽和蒸気を発生させているため、核化温度と過飽和度を独立して制御する

ことができないことも課題である。

特殊な混合型 CPC としては Mordas ら(2005)³⁹⁾の UF-proto が挙げられる。UF-proto の概略図を図 2-10 に示す。この CPC は混合型と熱伝導冷却型を融合したような構造をしており、エアロゾルを導入する毛細管の周囲にシースガスとして流すことによって粒子損失を減らし、旋回流となっている蒸気とエアロゾルが乱流混合するため、層流の場合と比較して広範囲に渡って過飽和度の高い領域が得られることが特徴である。この CPC では、検出限界径は 4.35-4.46 nm と報告されている。

以上より、より微細な粒子の核化には過飽和度の制御が重要であることがわかる。そこで本研究では、蒸気量および温度の制御による、精確かつ容易な過飽和度制御を目的として PSM の改良を行い、さらに装置内の過飽和度分布等の解析によって sub10 nm 粒子の凝縮成長過程について検討した。

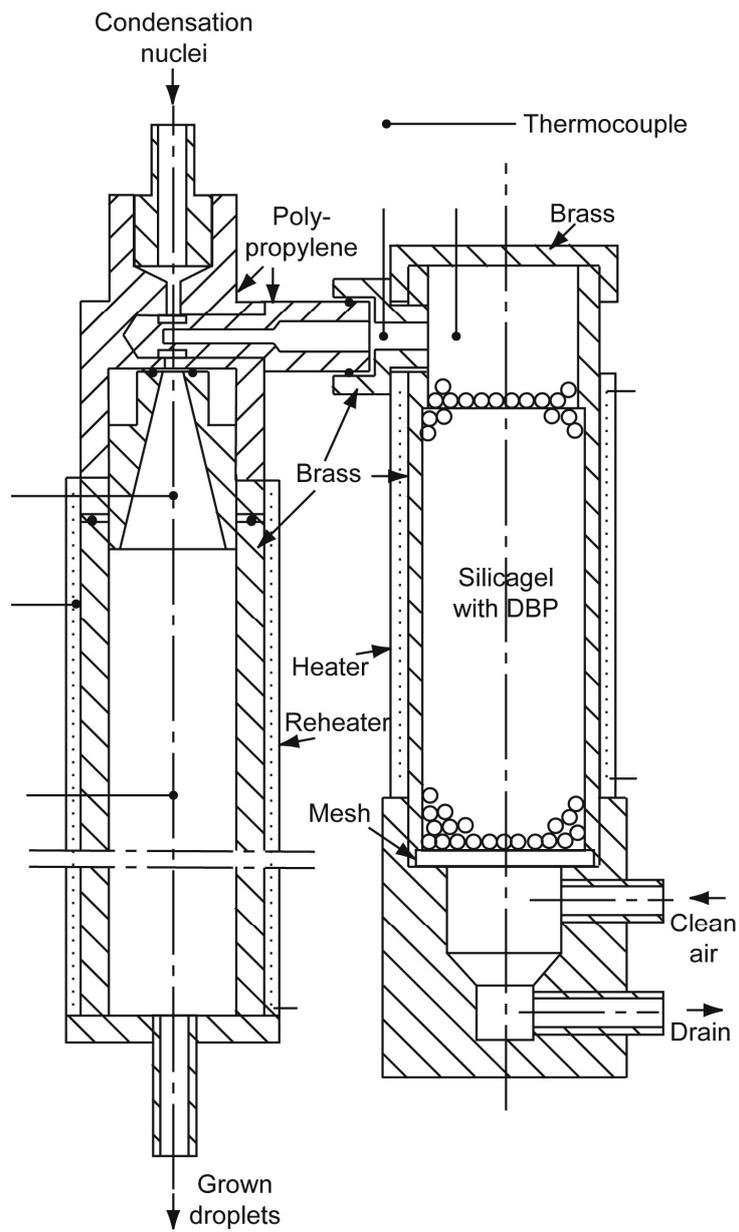


図 2-8 Okuyama ら (1984)³²⁾が考案した PSM の概略図

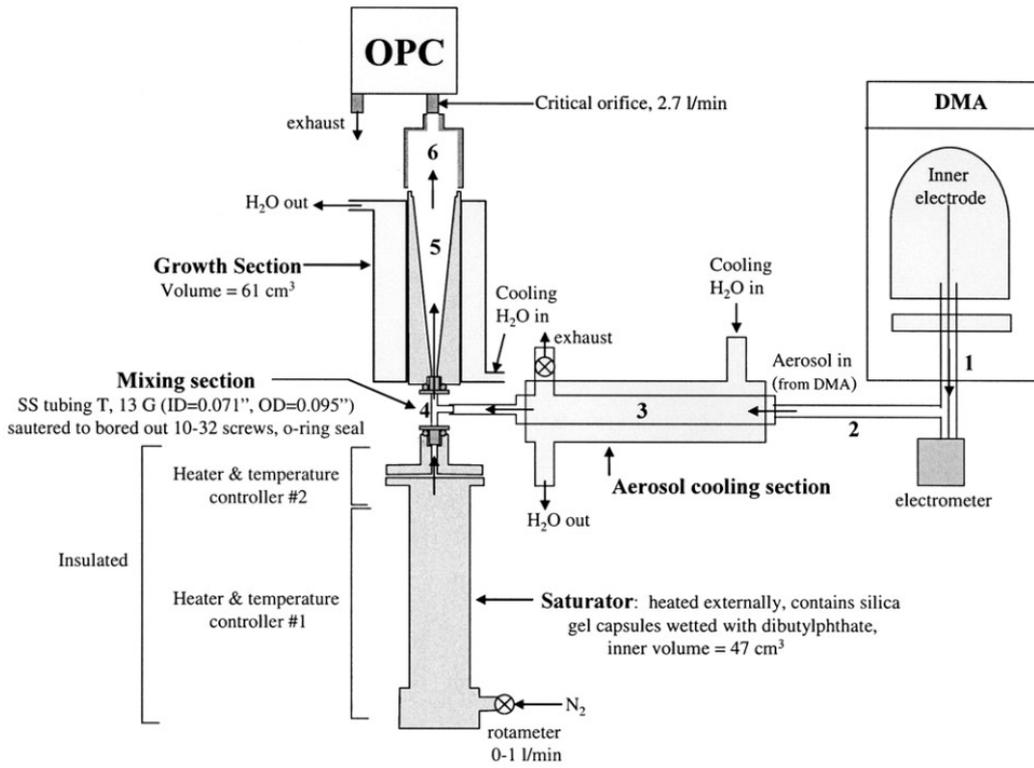


図 2-9 Sgro ら(2004)³⁵⁾ が考案した PSM の概略図

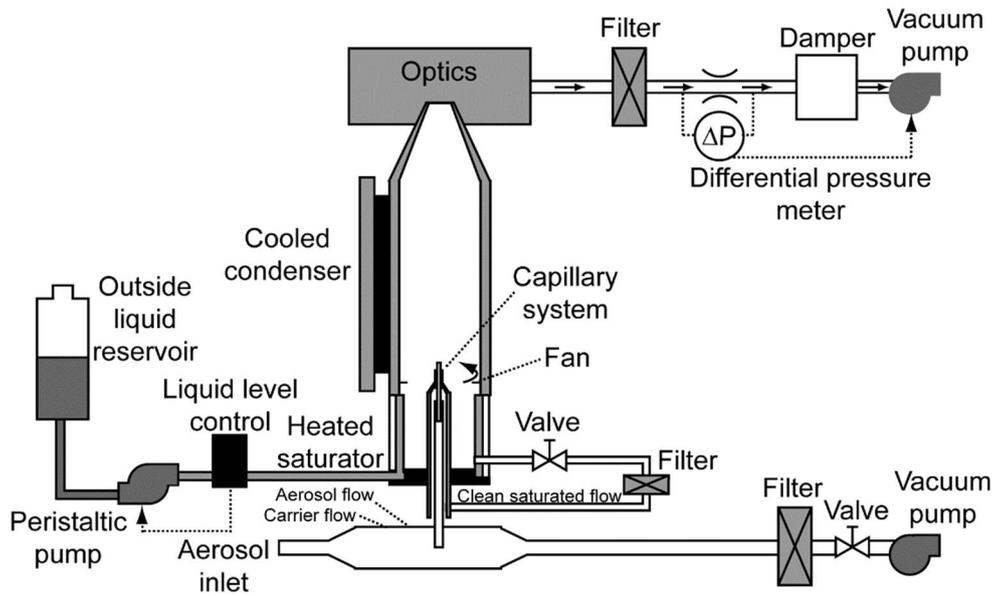


図 2-10 UF-prot (Mordas ら(2005)³⁹⁾ の概略図

2-3 エアロゾル粒子の湿式捕集

水などの液体へ粒子を捕集することは緒論で述べた通り、ウイルス検出やエアロゾルの化学分析、細胞曝露などへの応用において重要である。図 2-11 はエアロゾル粒子の粒径と濃度範囲を示したもので、特に液中捕集の対象となるのは大気エアロゾルやウイルス・細菌・花粉などのバイオエアロゾルであり、粒子サイズは比較的大きいが、個数濃度が少ないという特徴がある。ここで、一般的な粒子の捕集方法として、フィルタによる捕集があるが、一度フィルタ表面に付着した粒子を液体中に再分散することは難しいという課題がある。

そこで、近年粒子を直接水中へ捕集するなど、湿式捕集装置の開発が進められており、ウイルス検出やエアロゾルの化学分析、細胞曝露などへ応用されている。ここでは粒子の湿式捕集とその応用に関する既往の研究について概要を説明する。

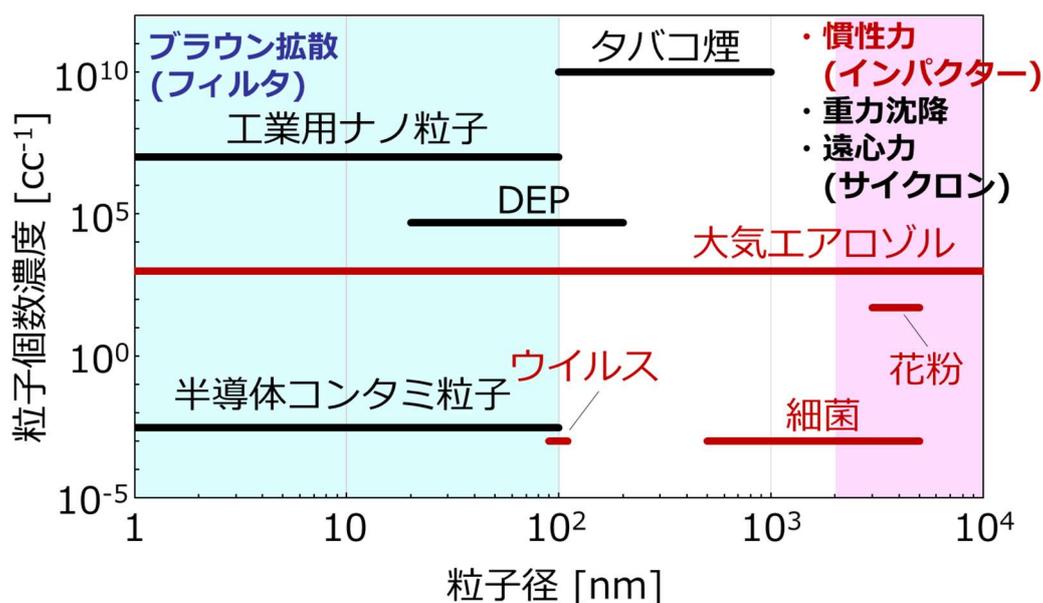


図 2-11 エアロゾル粒子の粒径および濃度範囲と有効な捕集機構

2-3-1 粒子の湿式捕集装置とその原理

エアロゾル粒子の捕集は粒子に働く様々な力を利用しており、その主なものとして、ブラウン拡散、慣性力、遠心力、静電気力がある。それぞれ働く粒径範囲や帯電の有無、適切な処理流量などが異なるため、用途により様々な装置が開発されている。表 2-1 に主な湿式捕集装置の原理と適用粒子径範囲をまとめた。

表 2-1 湿式捕集装置の原理と適用粒子径範囲

装置名称	原理	用途	適用粒子径範囲	文献
エアフィルタ (抽出)	濾過	化学分析など	数 nm ～数十 μ m	40, 41 など多数
ウェット サイクロン	(凝縮成長) 遠心力	気中ウイルスの捕 集など	数十 nm ～数十 μ m	42, 43, 44
湿式 インパクター	凝縮成長 慣性力	化学分析 気中ウイルス捕集 など	数十 nm ～数 μ m	45, 46, 47,48,49, 50, 51
湿式静電捕集	静電気力	コンタミ粒子除去	数十 nm ～数 μ m	52
細胞曝露装置	生細胞への 沈着	免疫学的な 細胞応答解析	不明	53, 54, 55, 56, 57, 58, 59
インピンジャー	気泡への捕集	排ガス分析 気中ウイルス捕集	sub- μ m 以上	60, 61, 62, 63
スクラバー	水滴への捕集	排ガス処理	数 μ m 以上	64

慣性力を利用した市販の装置に図 2-12 に示す SKC 社製 バイオサンプラー (Willeke ら (1998)⁶²⁾) がある。この装置はインピンジャーの一種であり、ノズルからエアロゾルを噴射させて液中に粒子を捕集する装置であるが、慣性が作用しないナノ粒子に対しては捕集効率が低いという課題がある。また、遠心力を利用したものに図 2-13 に示すウェットサイクロン (Cho ら (2019)⁴³⁾) がある。この装置では装置内に旋回流を発生させ、内部に封入されている液体に粒子を捕集しているが、バイオサンプラーと同様に遠心力がほとんど作用しないナノ粒子の捕集は困難である。一方で、静電気力を利用した捕集方法は粒径が小さな粒子を効率よく捕集することができるが、無帯電粒子は捕集できないため捕集効率が低いという課題がある。



図 2-12 インピンジャー式サンプラー (SKC 社製 BioSampler)

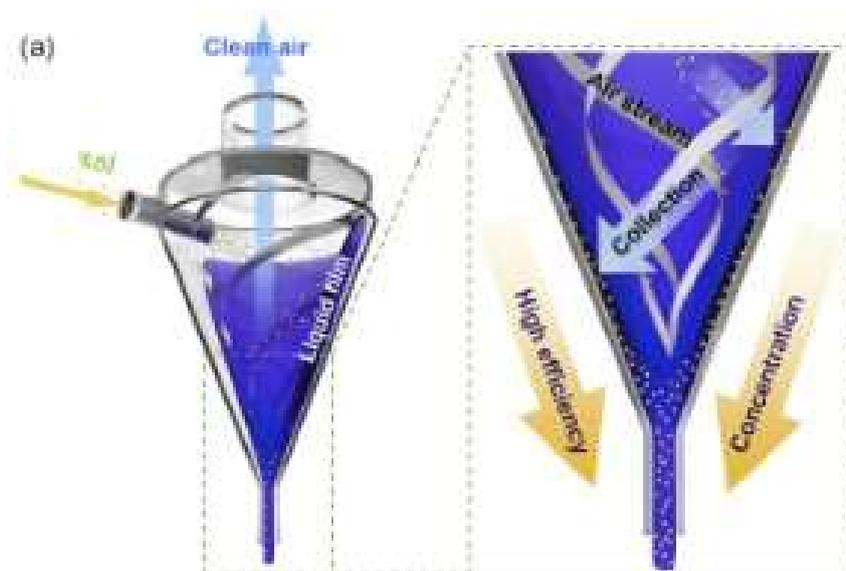


図 2-13 ウェットサイクロン (Cho ら (2019)⁴³⁾) の概略図

そこで、粒子の凝縮成長装置を組み合わせ、慣性力や遠心力が働く粒径まで、成長させて捕集する装置が開発されている。Orsini ら (2008)⁴⁴⁾ は粒子の凝縮成長とウェットサイクロンを組み合わせた粒子捕集について研究を行っており、粒径 50 nm~3 μ m の粒子に対して、約 90% の捕集効率を報告している。

また、粒子成長とインパクターを組み合わせ装置として、Particle-into-liquid sampler (PILS) (Weber ら (2001)⁴⁵⁾, Orsini ら (2003)⁴⁶⁾ やスポットサンプラー (Fernandez ら (2014)⁴⁷⁾ がある。PILS の概略図を図 2-14 に示す。PILS は PSM より着想を得ており、エアロゾルに蒸気を吹き込むことで混合させ、粒子を凝縮成長させている。Orsini ら (2003)⁴⁶⁾ によって改良された装置では、サンプリング流量範囲 5~15 L min⁻¹ において、粒径 30 nm~10 μ m の粒子に対して捕集効率 97% 以上を達成している。また、最近では Hsiao ら (2019)

48)は改良した PILS により分級粒子を用いて粒径依存性を評価しており、流量範囲 $5\sim 16.7\text{ L min}^{-1}$ 、粒径 89.8 nm 以上の条件で捕集効率 $100\pm 2.4\%$ であり、捕集限界（捕集効率 50%の粒径）は 31.6 nm と報告している。しかしながら、粒径 30 nm 以下で捕集効率は 50%以下であり、それ以下のナノ粒子の捕集効率については述べられていない。

スポットサンプラーは図 2-15 に示す通り、粒子成長部の構造は熱伝導冷却型 CPC と同じであり、成長した液滴を捕集板に慣性力により捕集している。この装置では、粒径 12 nm 以上の核化率は、ほぼ 100%であることを報告している。一方で、ウイックに染みこませた作動流体を加熱して飽和蒸気を得ているため、高流量では十分に飽和状態とすることができないため、サンプリング流量範囲は $1\sim 1.5\text{ L min}^{-1}$ 程度と低くなっており、大流量サンプリングへの適応が課題となっている。

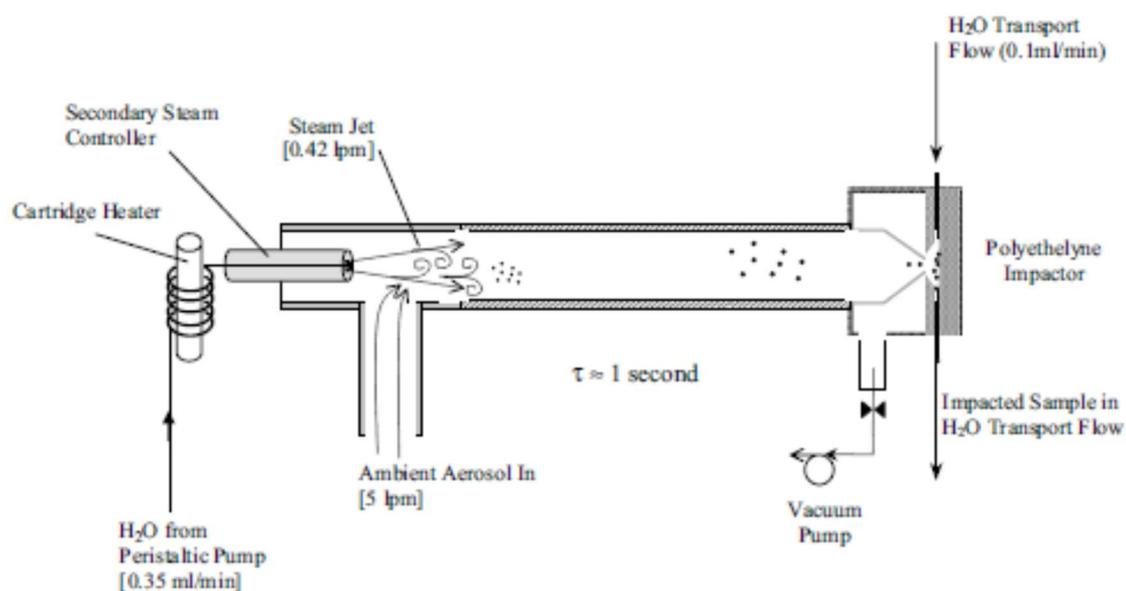


図 2-14 PILS (Orsini ら(2003)⁴⁶⁾ の概略図

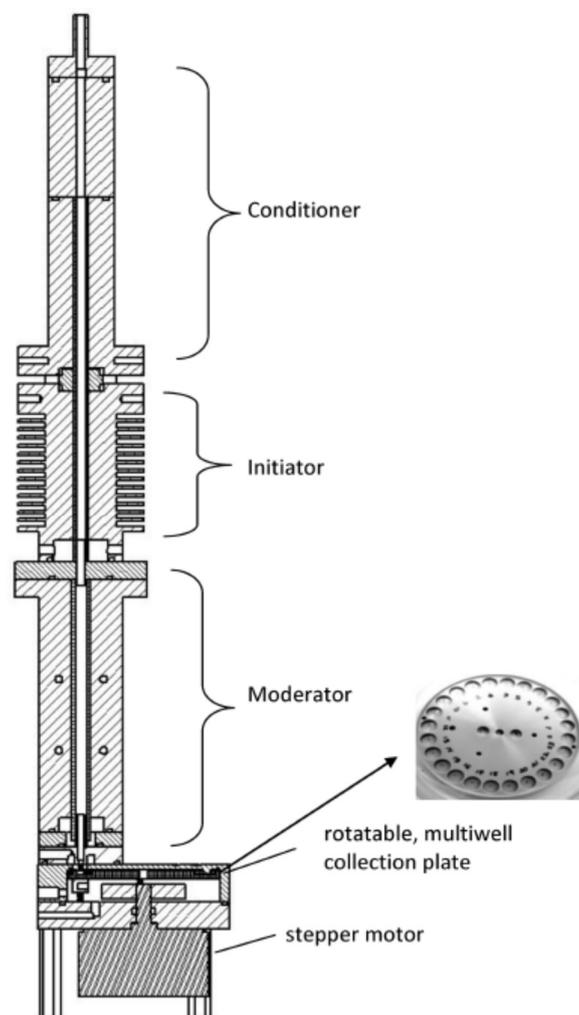


図 2-15 スポットサンプラー (Fernandez ら (2014) ⁴⁷⁾) の概略図

2-3-2 エアロゾルの化学組成分析への応用

湿式捕集、特に液中へ液中捕集したサンプルは、大気エアロゾル中の水溶性粒子の成分を把握するため、イオンクロマトグラフィー (IC) を用いた化学組成分

析に応用されている。大気エアロゾルのサンプリングにおいては、大気の状態が時間によって刻々と変化するため、時間分解能も重要である。特に粒径 100 nm 以下の粒子は質量濃度低いため、高精度な分析装置を要するほか、大流量サンプリングへの対応や捕集効率の向上が課題である。そこで、2-2-1 で挙げた装置を利用して、実際に大気エアロゾルのサンプリングを行い、時間分解能の評価が行われている。

スポットサンプラーは Hecobian ら (2016)⁴⁹⁾ によって IC と組み合わせて大気エアロゾルの硫酸塩、硝酸塩の測定に応用されており、時間分解能は 60 min 程度であると報告されている。また、PILS は、成長後の粒子を捕集板表面に流した捕集液中に直接取り込み、イオンクロマトグラフィーで半連続的に分析することができる。この装置を用いて Weber ら(2001)⁴⁵⁾ は時間分解能 4 min 程度で硫酸塩、硝酸塩が検出できることを報告している。

2-3-3 バイオエアロゾルの湿式捕集への応用

粒子の湿式捕集はウイルスや細菌などのバイオエアロゾルにも検討されている。液体に捕集するため、そのまま分析ができること以外に、ウイルスなどは直接水などの液体へ取り込むことにより失活を防ぐことができるといったメリットもある。実際、Orsini ら (2008)⁴⁴⁾ は粒子の凝縮成長とウェットサイクロンを組み合わせた粒子捕集装置を用いて染色したウイルスをオンラインで検出することに成功している。さらに、Pan ら (2016)⁵⁰⁾ は図 2-16 に示すような粒子の凝

縮成長と慣性捕集を組み合わせた捕集装置 (VIVAS; viable virus aerosol sampler) を開発し、インフルエンザウイルス罹患患者から 2 m の位置においてウイルスが検出可能であると報告している。

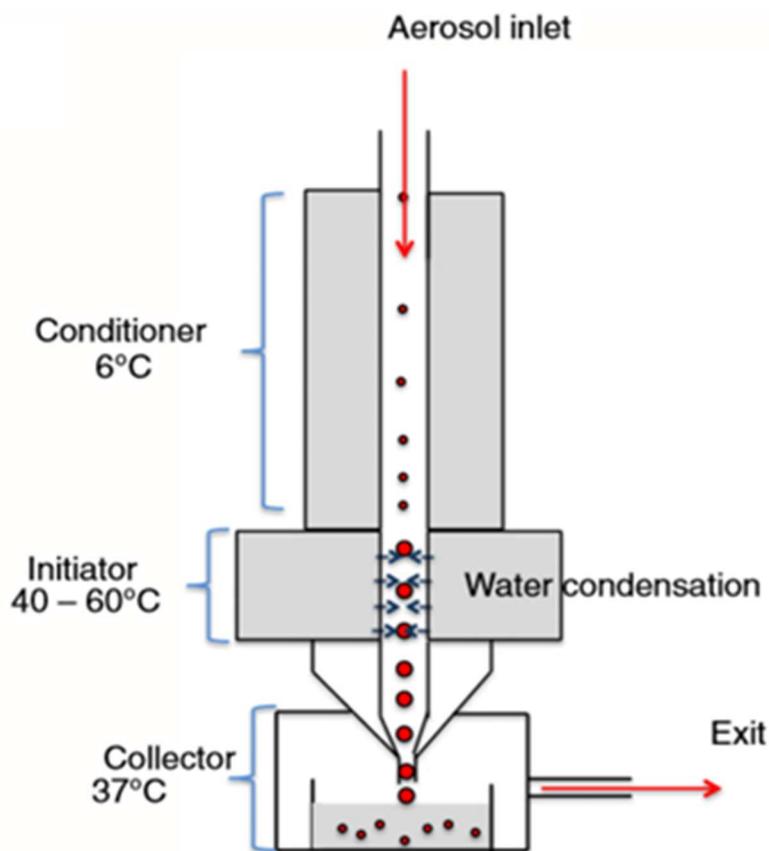


図 2-16 VIVAS (M. Pan et al. (2016)⁵⁰⁾ の概略図

2-3-4 微粒子の細胞曝露試験への応用

エアロゾルの湿式捕集は気液界面(ALI)における微粒子の細胞沈着とその免疫学的な応答解析にも用いられている。微粒子の細胞曝露手法として、培養した

細胞へ粒子の懸濁液を投与する溶液曝露があるが、懸濁液中での粒子の分散が困難であるなどの課題がある。そこで近年では、エアロゾルを直接細胞へ曝露する ALI が開発されている。この手法では肺胞をモデル化した細胞培養容器にエアロゾルを接触させて細胞への沈着と取り込み過程の再現を試みており、いくつかの細胞曝露システムが市販されている。代表的なものに図 2-17 に示す Cultex Laboratories 社の CULTEX (Aufderheide ら (2013, 2017)⁵⁵⁾⁵⁶⁾ や VITROCELL SYSTEM 社の Vitrocell がある。Tsoutsoulopoulos ら (2019)⁵⁷⁾ は CULTEX を用いて 20 種の粒子種に対する細胞応答を評価し、in vivo 試験の結果と比較を行っている。その結果、85%の粒子種で毒性の有無が一致したことを報告しており、in vitro 試験の手法として利用可能であると評価している。一方、この手法においてもナノ粒子に対する捕集効率が低いため、静電気力による捕集を組み合わせた装置 (Yu ら (2017)⁵⁸⁾) も開発されているが、無帯電粒子の捕集は困難である。そこで、凝縮成長との組み合わせも数例報告されており、その一つに図 2-18 に示す Tilly ら (2019)⁵⁹⁾ が開発した DAVID (Dosimetric Aerosol in Vitro Inhalation Device) がある。熱伝導型 CPC と同様の粒子成長部を備えており、粒径約 50 nm の粒子を用いて捕集効率を評価しており、細胞活性に影響を与えないエアロゾルの流量条件において 46%であったと報告している。また、粒子成長部によりエアロゾルは湿度調節されるため、細胞の乾燥による失活を防ぐ効果もあると考えられる。

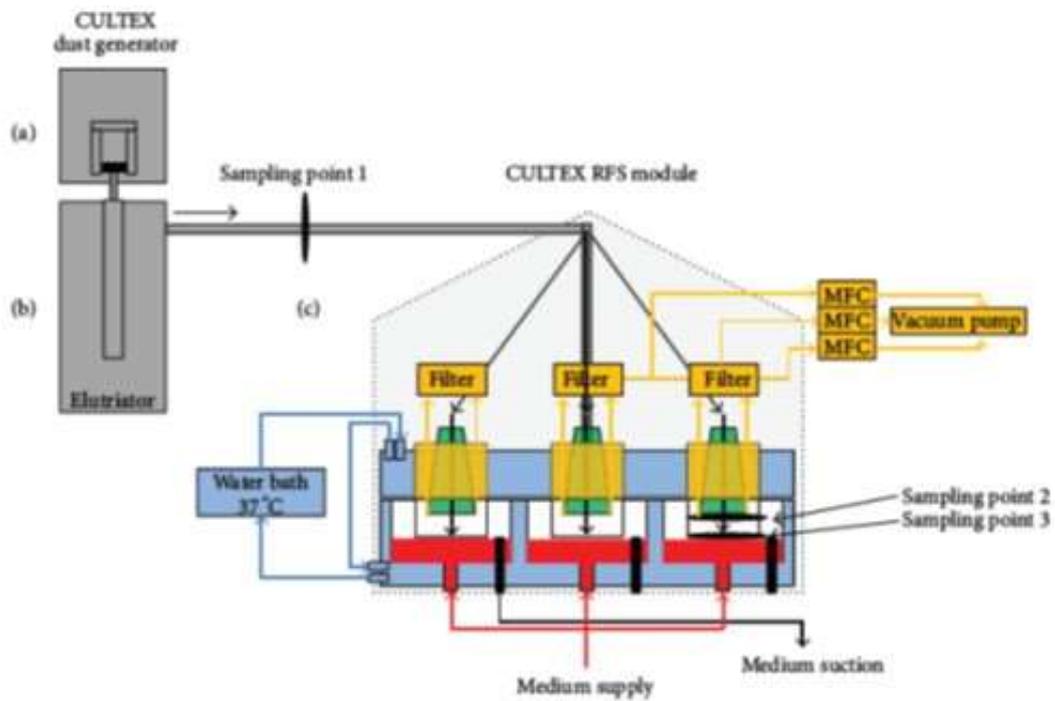


図 2-17 CULTEX システム (Aufderheide ら (2013)⁵⁵⁾)

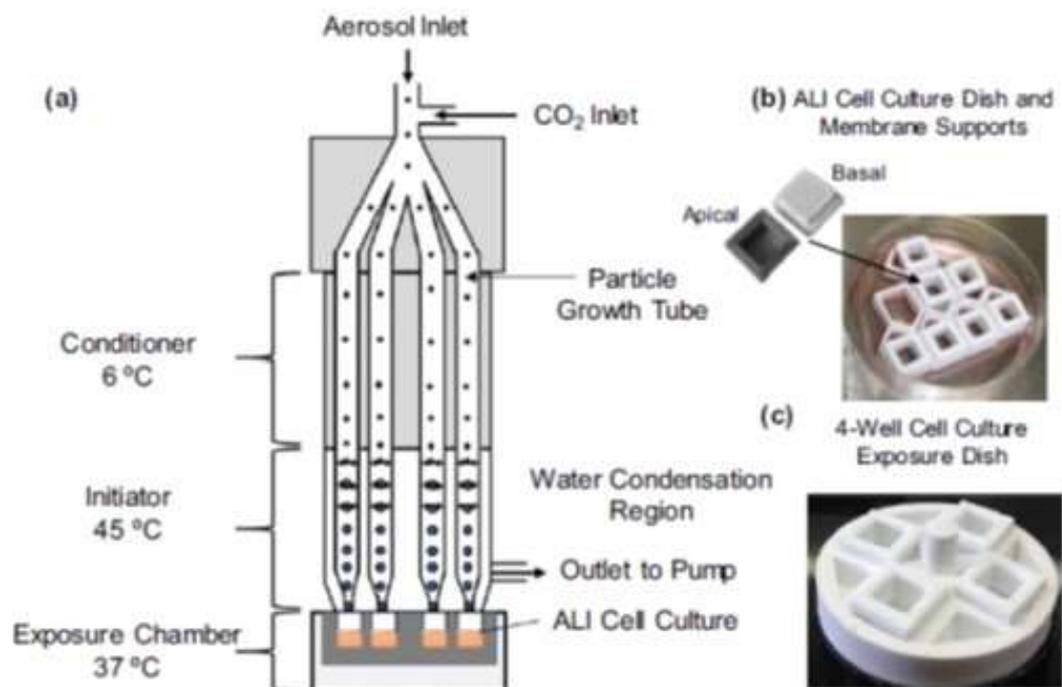


図 2-18 DAVID (Tilly ら (2019)⁵⁹⁾)

3章 sub10 nm 粒子の凝縮成長と個数濃度計測

緒論で述べた通り、sub10 nm 粒子を凝縮成長させるには、過飽和度の制御が課題となっている。この課題を解決するため、3章では過飽和度すなわち蒸気発生量を厳密に制御する方法を開発し、PSM に適用することで最初の目的である sub10 nm 粒子の凝縮成長を行ったので、その評価結果を説明する。

3-1 PSM の装置概要

本研究で新たに設計・試作した PSM の構造を図 3-1 に示す。PSM は蒸気発生部と混合部、凝縮部から構成されている。まず、蒸気発生部内にある焼結金属フィルタに作動流体をシリンジポンプにより流量制御しながら染み込ませ、そのフィルタをヒーターにより加熱し作動流体を気化させる。発生した蒸気はキャリアガスである窒素ガスにより、混合部へと輸送される。混合部では、ペルチエ素子を用いた冷却部によりあらかじめ冷却されたエアロゾルと蒸気が混合されるため、蒸気温度が急激に低下し蒸気は過飽和状態となる。そして過飽和状態となった蒸気が凝縮部で粒子表面に凝縮（不均一核生成）することにより粒子が成長する。ここで、凝縮の指標となる過飽和度は、エアロゾルと蒸気が断熱混合すると仮定すると、以下のように計算できる。まず、混合温度 T_m [°C] は次式で表される。

$$T_m = \frac{G_a T_a + G_e T_e}{G_a + G_e} \quad (3-1)$$

ここで、 T_a および T_e はそれぞれエアロゾルおよび蒸気の温度 [°C]であり、 G_e および G_a はそれぞれ蒸気とエアロゾルの質量流量 [kg-dry gas s⁻¹]である。さらに、ガス単位質量あたりに含まれる凝縮性蒸気の質量を H [kg-vapor (kg-dry gas)⁻¹]とすると、混合前後での蒸気質量は変化しないので、以下の式が成り立つ。

$$H = \frac{Q \rho_v}{G_e + G_a} \quad (3-2)$$

ここで、 Q は作動流体流量[mL hr⁻¹]、 ρ_v は作動流体の密度[kg m⁻³]である。また、 H [kg-water (kg-dry air)⁻¹]とその蒸気圧 p [Pa]との関係は以下の式で表すことができる。

$$p = \frac{H P_T}{H + M_v/M_g} \quad (3-3)$$

ここで、 P_T は全圧[Pa]、 M_v と M_g はそれぞれ作動流体およびガスの分子量 [kg mol⁻¹]である。以上より、実際の混合後の凝縮性蒸気の蒸気圧 p [Pa]を求めることができる。また、温度 T [°C]における飽和蒸気圧 p_s [Pa]は以下に示す Antoine の式より求められる。

$$\log_{10} p_s = A - \frac{B}{T + C} \quad (3-4)$$

ここで、A、B、CはAntoine定数である。よって、式(2-2)より過飽和度 $S[-]$ を求めることができる。

本研究で用いたPSMの特徴としては、まず蒸気発生部においてシリンジポンプで流量制御しながら作動流体を供給している点が挙げられる。実験ではキャリアガス流量 Q_c および温度 T_c はそれぞれ 0.5 L min^{-1} 、 100°C 、エアロゾル流量 Q_a および温度 T_a は 1.5 L min^{-1} 、 9°C で一定として実験を行った。このとき、過飽和度 $S[-]$ は、混合温度 T_m における作動流体の飽和蒸気圧 p_s に対する混合後の実際の蒸気圧 p の比として、次の式で与えられる。

$$S = \frac{p(Q)}{p_s(T_m)} \quad (3-5)$$

このことにより、混合後の蒸気圧 p は作動流体流量 Q のみの関数となる。更に混合温度 T_m が一定となることから式(3-5)の飽和蒸気圧 p_s も一定となるため、過飽和度は作動流体流量のみで制御することができる。

本研究では蒸気圧や安全性などを総合的に考慮し、凝縮性蒸気となる作動流体としてエチレングリコールを用いた。エチレングリコールは常温で液体の物質であり、その物性値を表3-1に示す。また、図3-2に本研究の実験条件下でエチレングリコール流量 $Q_{EG} [\text{mL hr}^{-1}]$ を変化させた場合の過飽和度変化を示す。飽和蒸気を利用した従来の方法では、エチレングリコールの蒸気量を変化させ

ることができないため、過飽和度は一定の値（緑の点線）となる。一方、本研究においてはエチレングリコール流量をシリンジポンプで制御することができるため、青い線で示すように過飽和度を容易に制御することができる。さらに、このことによって混合部に不飽和の蒸気を供給することができるため、混合部における管の閉塞を抑制し、長時間安定して運転することができる。

従来の PSM では、フェルトなどに作動流体をしみ込ませておいたものを加熱・気化させており、蒸気の発生が進むと作動流体が枯渇するため蒸気量が安定しないことや、不純物が蓄積するといった問題点がある。また、蒸気は常に蒸気発生部の温度に対応した飽和状態にある。このため、蒸気量を変化させる場合は蒸気発生部の温度やエアロゾルと蒸気の流量比を変化させる必要があり、蒸気とエアロゾルの混合温度に影響を与えるなど、過飽和度の制御が困難である。しかし、本研究で用いた PSM では、流量を制御しながら連続的に作動流体を供給することが可能なため、温度や流量を変化させることなく過飽和度を厳密に制御することができる。また、後述の通り過飽和度が 5.7 よりも高い条件では均一核生成、つまり無核で粒子が生成してしまうため、実際のエアロゾルの凝縮成長実験は Q_{EG} を制御して過飽和度 5.7 以下で行った。

もう 1 つの特徴として、混合部の温度制御が挙げられる。混合部および凝縮部の拡大図を図 3-3 に示す。混合部には温度制御のため、ヒーターが 2 つ内蔵されており、蒸気温度および混合温度を独立に制御できるようになっている。さらに、円周方向に形成されたスリットを通過したエアロゾルは、蒸気と壁から離れた場所において混合される。このため、蒸気はエアロゾルの冷却面に触れることなくエアロゾルと混合され、蒸気が壁面で凝縮するのを低減することができる。

ると考えられる。

以上のことより、粒子の凝縮成長の指標である過飽和度をより精確かつ容易に制御することができると考えられる。

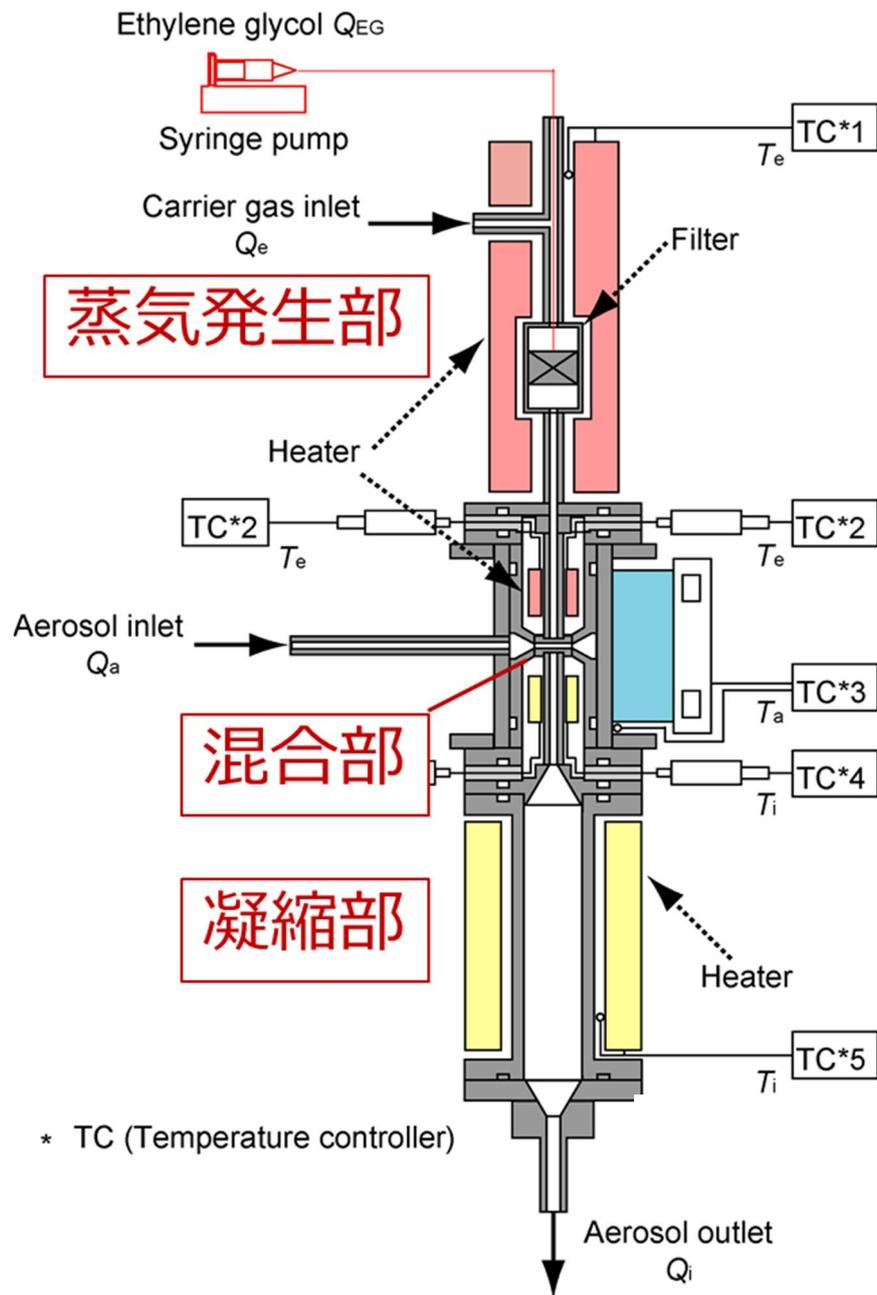


図 3-1 PSM の構造

表 3-1 エチレングリコールの物性値

分子式	$C_2H_6O_2$
分子量, M_r	0.062069 kg mol ⁻¹
沸点, T_b	197.6 °C
融点, T_m	-13 °C
密度, ρ_v	1.11 kg m ⁻³
表面張力, γ	47.99 mN m ⁻¹
比誘電率, ϵ	37.7
分子容, V_1	9.2×10^{-29} m ³
Antoine 定数	A = 7.92 B = 2615.4 C = 244.09

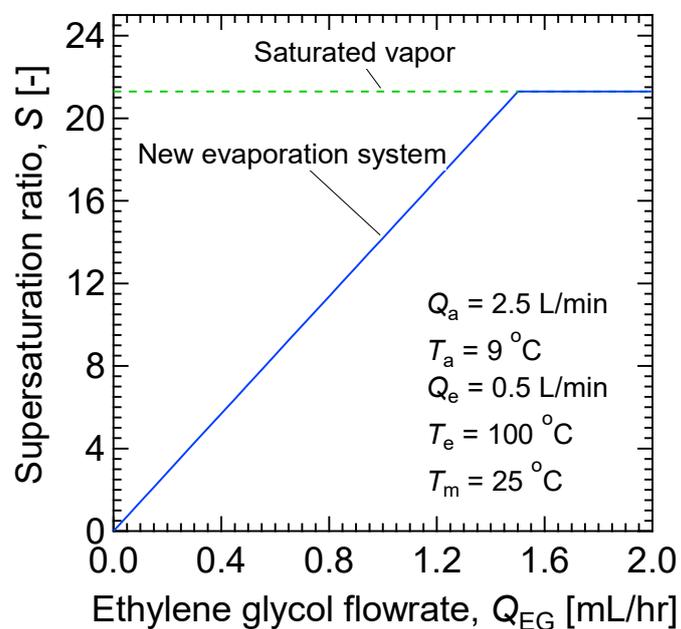


図 3-2 エチレングリコール流量による過飽和度制御

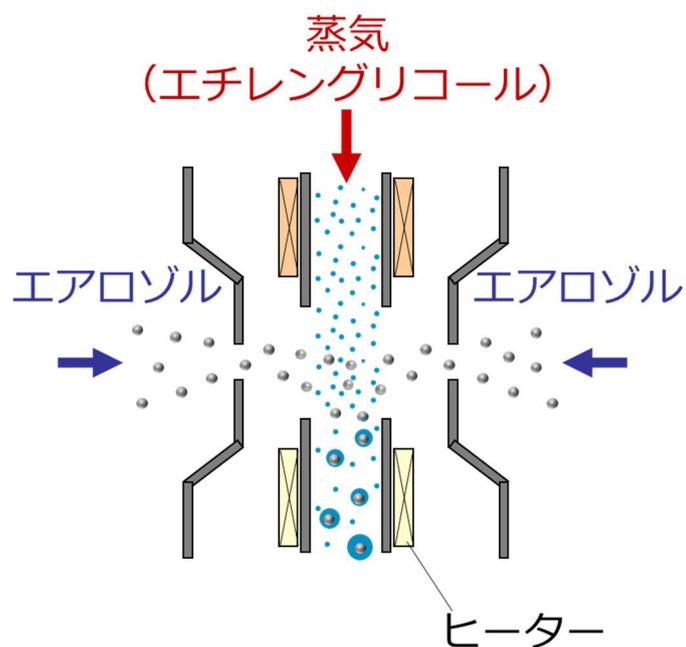


図 3-3 PSM 混合・凝縮部の拡大図

3-2 核化効率評価

まず、試作した PSM の性能評価として、粒子の核化効率の評価を行った。
 また、凝縮成長に大きく影響すると考えられる過飽和度や核となる粒子の粒径
 に対する核化効率の依存性の確認を行った。

3-2-1 実験経路

粒子の核化効率評価に用いた実験経路を図 3-4 に示す。図中の黒い破線で囲
 まれた部分が PSM である。PSM では流量 2.5 L min^{-1} で導入された試験粒子と、

蒸気発生部からシリンジポンプを用いて発生させた蒸気が混合され、粒子が凝縮成長する。そして、成長した粒子の個数濃度を光学的パーティクルカウンタ (OPC; Optical particle counter) で測定した。なお、OPC の検出下限粒径は $0.3 \mu\text{m}$ であるため、それ以上のサイズまで成長した粒子が計測される。

PSM の核化効率 η [-] は PSM に導入した全粒子濃度 C_0 に対する、OPC で検出された粒子濃度 C の比として次の式で与えられる。

$$\eta = \frac{C \left[\frac{(Q_a + Q_e)}{Q_a} \right]}{C_0} \quad (3-6)$$

なお、 C_0 の測定には国家標準器と校正を行った CPC を用いた。

試験粒子には管型電気炉内に置かれた固体の NaCl の蒸発凝縮によって発生させた NaCl 粒子を用い、それを放射線源によって荷電後、nano-DMA で分級することで、1 価に帯電した単分散試験粒子を得た。そのエアロゾルを二分岐し、基準器となる CPC と PSM に同時に導入した。この際、経路での粒子損失を相殺するため、それぞれのエアロゾル流量及び経路の長さは等しくした。PSM の操作条件は、エチレングリコール流量 $Q_{EG} = 0.3\sim 0.4 \text{ mL hr}^{-1}$ 、蒸気発生部温度 $T_e = 100^\circ\text{C}$ 、エアロゾル冷却温度 $T_a = 9^\circ\text{C}$ 、凝縮部温度 $T_i = 30^\circ\text{C}$ 、蒸気流量 $Q_e = 0.5 \text{ L min}^{-1}$ 、エアロゾル流量 $Q_a = 2.5 \text{ L min}^{-1}$ 、過飽和度 $S = 4.3\sim 5.7$ である。

実験では、試験粒子の粒子径とシリンジポンプ流量による過飽和度を変えて、核化効率 η [-] がどのように変化するかを求めた。

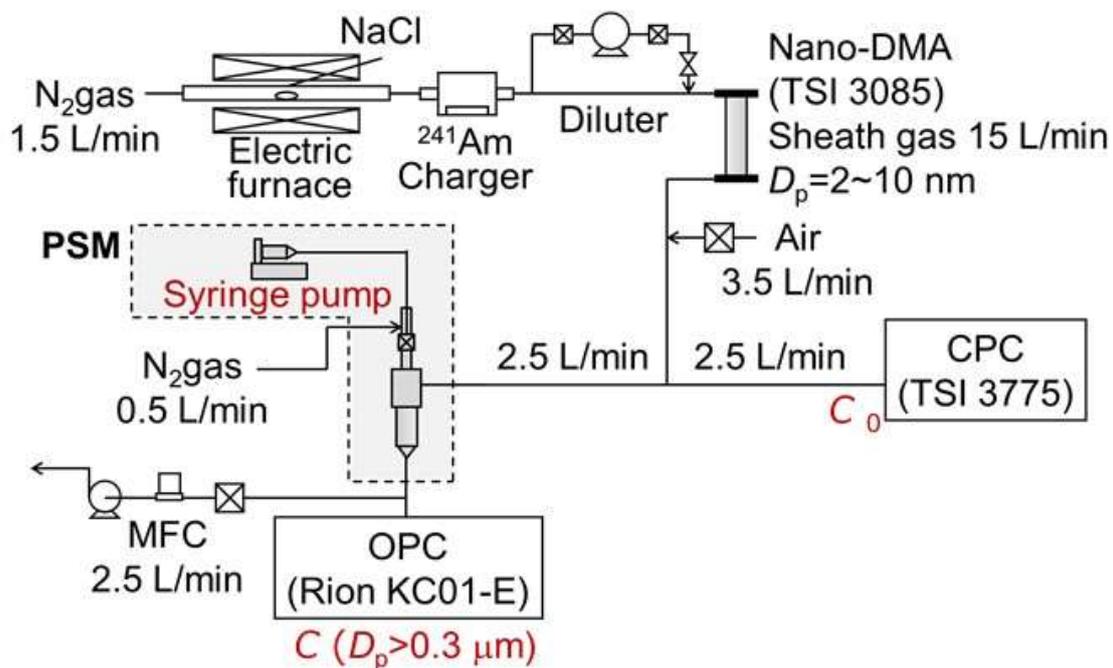


図 3-4 核化効率評価の実験経路

3-2-2 核化効率の実験結果

核化効率の粒径依存性の実験結果を図 3-5 に示す。過飽和度 $S=4.3\sim 5.7$ のいずれの条件においても粒径 10 nm 以下の粒子が検出できていることが確認できた。ここで、3-1 で記述したとおり、過飽和度 5.7 以上では均一核生成、つまりエアロゾル粒子を核としない液滴が発生したため、それ以上過飽和度を上げることができなかった。表 3-2 は核化効率が 50% となる粒径をまとめたものであり、過飽和度が高くなると、より小さな粒子が凝縮成長し、核化効率も向上することがわかった。

さらに、OPC で測定した凝縮成長後の液滴径 D_d [μm] の分布を図 3-6 に示

す。図 3-6 は過飽和度 $S = 4.3$ で、試験粒子径がそれぞれ 2, 4, 6, 10 nm の場合である。どの条件においても液滴は粒径 $2 \mu\text{m}$ 以上まで成長しており、OPC で検出するのに十分な大きさまで成長しているということがわかった。

一方で、検出下限粒子径は 4.5 nm ($S = 5.7$) であり、これが妥当な結果であるかを調べるため、核生成理論との比較を行った。

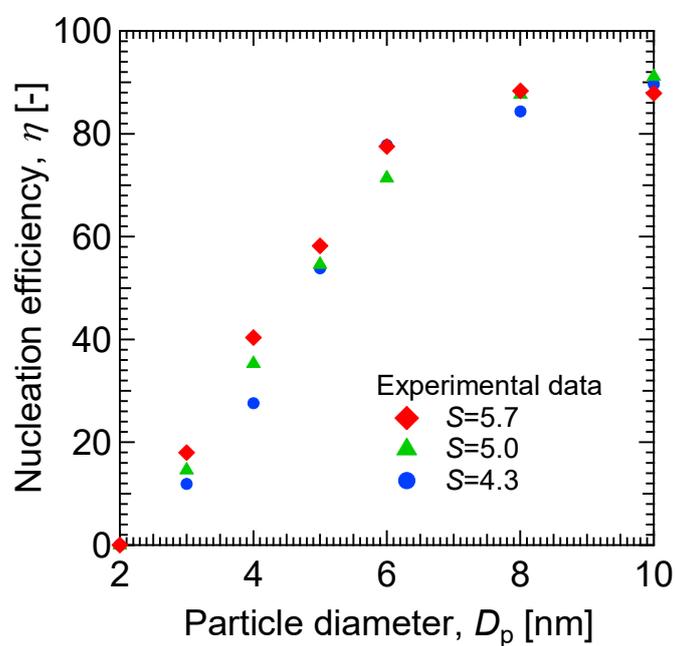


図 3-5 核化効率の粒径依存性

表 3-2 核化効率が 50%となる粒径

過飽和度, S [-]	核化効率 50%の粒径, D_p [nm]
5.7	4.5
5.0	4.6
4.3	4.8

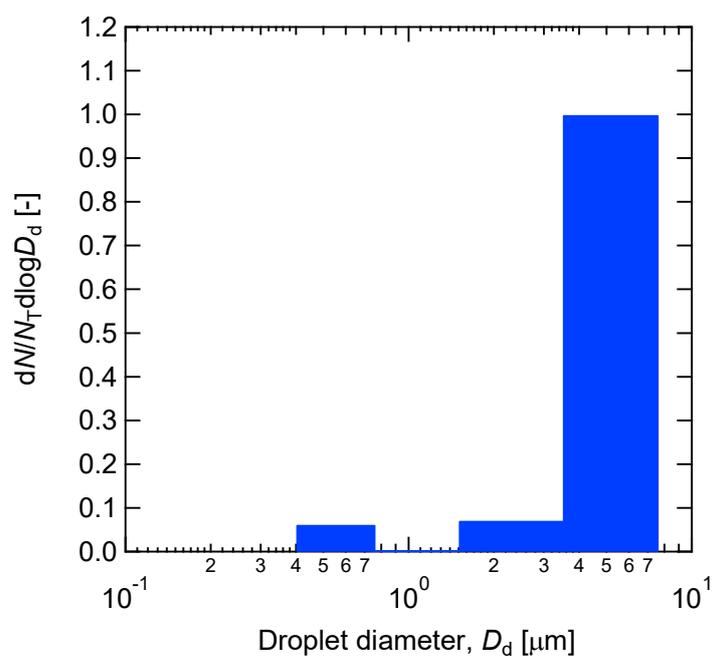


図 3-6 (a) OPC で測定した成長後の液滴径分布($S = 4.3$, $D_p = 2$ nm)

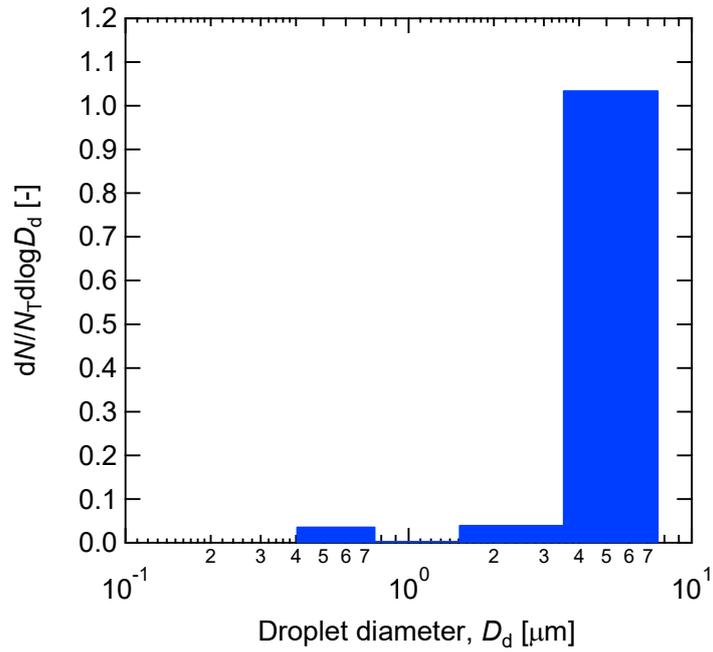


図 3-6 (b) OPC で測定した成長後の液滴径分布 ($S = 4.3$, $D_p = 4$ nm)

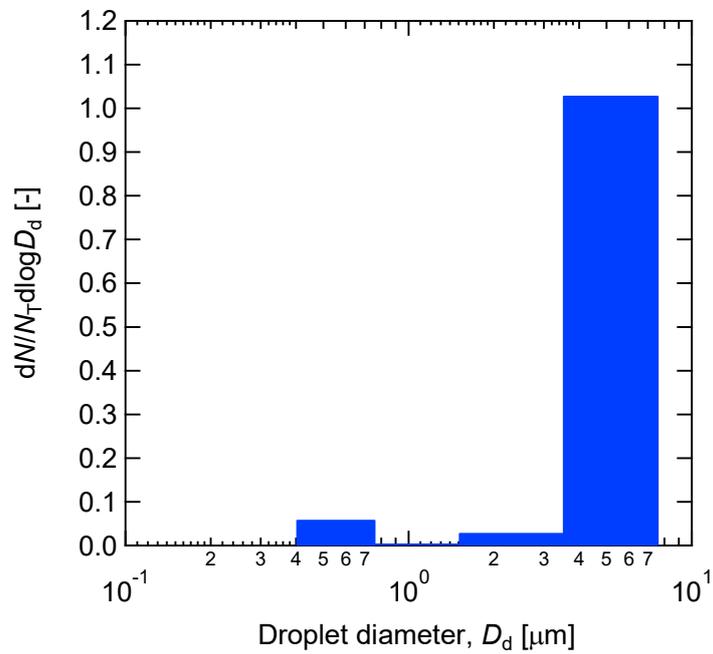


図 3-6 (c) OPC で測定した成長後の液滴径分布 ($S = 4.3$, $D_p = 6$ nm)

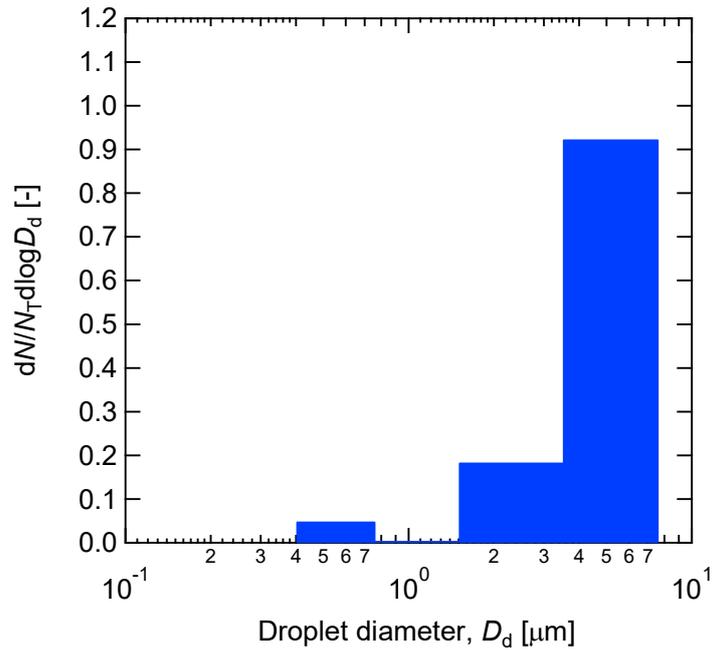


図 3-6 (d) OPC で測定した成長後の液滴径分布 ($S = 4.3$, $D_p = 10 \text{ nm}$)

3-2-3 古典的核生成理論と実験との比較

古典的核生成理論によれば、核生成が生じる粒子径 D_p とそのときの臨界過飽和度 S^* の関係は式(2-7)で与えられ、図 3-7 はエチレングリコールを作動流体とした場合の関係を示す。図中の緑の線が本研究に対応する 1 価帯電の時の推定線であり、プロットは 3-2-2 で得られた実験結果である。理論と実験結果を比較すると、小さな粒子を成長させるにはより高い過飽和度が必要であるという傾向は一致しているが、理論よりも検出限界径が大きくなっていることがわかる。つまり、理論通りであれば、粒径 3 nm 程度の粒子まで検出可能であるはずが、実際には蒸気とエアロゾルが完全に混合されておらず、装置の内部に過飽和度

の分布ができているため、一部の粒子が凝縮成長できなかったと考えられる。

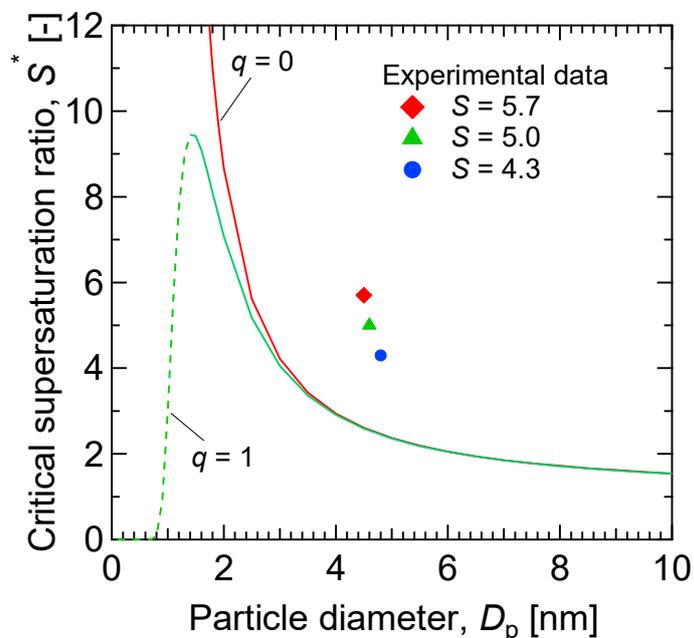


図 3-7 凝縮核の粒径と臨界過飽和度の関係

3-3 過飽和度分布の推算

PSM は前述したように、温かい蒸気が冷却されたエアロゾルと急激に混合されることにより蒸気温度が低下し、蒸気は比較的均一な過飽和度分布を形成することが特徴である。そこで、本研究で用いた PSM の混合部における過飽和度の分布を数値的に得るために、エチレングリコール蒸気濃度および温度分布を二次元数値流体解析により計算を行い、過飽和度の分布を求めた。

3-3-1 計算方法および条件

数値解析には有限体積法を基本とする数値流体解析プログラム FLUENT(ver.6.3.26)を用い、エチレングリコール蒸気濃度および温度分布を二次元数値解析により求めた。

PSM 内の流れが定常で、非圧縮性流体であるとするれば、流れ場の計算に用いられる基礎式は次式で与えられる。

連続の式

$$\frac{\partial u_z}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial (ru_r)}{\partial r} = 0 \quad (3-7)$$

運動量の式 (Navier-Stokes equation)

z 軸方向

$$\begin{aligned} \rho \left(u_z \frac{\partial u_z}{\partial z} + u_r \frac{\partial u_z}{\partial r} \right) \\ = -\frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left\{ \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u_z}{\partial r} \right) \right\} \end{aligned} \quad (3-8)$$

r 軸方向

$$\begin{aligned} \rho \left(u_z \frac{\partial u_r}{\partial z} + u_r \frac{\partial u_r}{\partial r} \right) \\ = -\frac{\partial p}{\partial r} + \mu \left\{ \frac{\partial^2 u_r}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u_r}{\partial r} \right) - \frac{u_r}{r^2} \right\} \end{aligned} \quad (3-9)$$

さらに、温度場の計算には次の基礎式が用いられる。

エネルギー式 (energy equation)

$$\frac{DT}{Dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + u_z \frac{\partial T}{\partial z} + u_r \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha \left\{ \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right\} \quad (3-10)$$

また、流れは定常であるので、Eq. (3-11)は次のように表すことができる。

$$u_z \frac{\partial T}{\partial z} + u_r \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha \left\{ \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right\} \quad (3-11)$$

ここで、 u は流体の流速 [m s^{-1}]、 ρ は流体の密度 [kg m^{-3}]、 μ は流体の粘度 [Pa s]、 T は温度 [K]、 α は熱拡散率 [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]、 c は比熱 [J (kg K)^{-1}]である。

図 3-8 に計算領域および境界条件を示す。PSM 混合部内部における蒸気および混合後の管内の流れは層流であると考えられるので、層流モデルにより計算を行った。また、図 3-8 に示される計算領域の下部は軸対称であり、出口部分では圧力勾配一定 ($\nabla P = 0$) とした。計算は表 3-3 に示す 3 条件で行った。ここで、 u_a および u_e はエアロゾルおよび蒸気の流速 [m s^{-1}]、 T_i は混合部の壁面ヒーター温度 [$^{\circ}\text{C}$]、 x_{EG} および x_{N_2} はエチレングリコールと窒素ガスの質量分率 [-] である。図 3-9 は計算に用いたメッシュの一部を示しており、計算領域は 113891 個のメッシュで分割した。

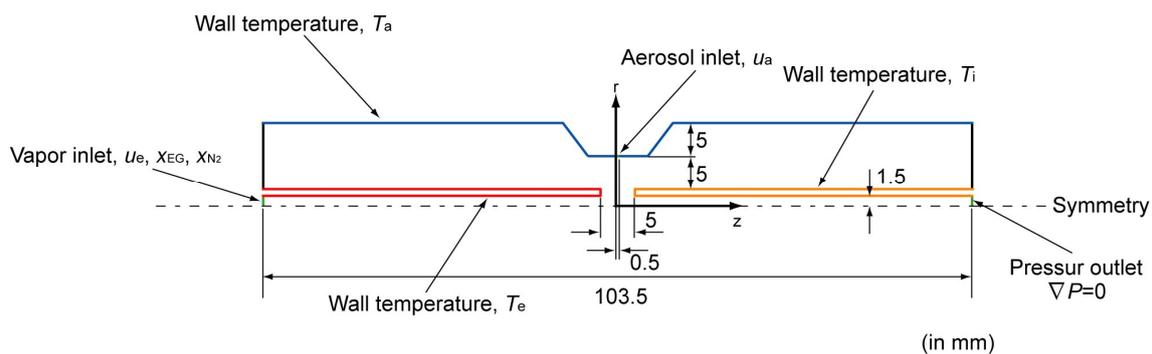


図 3-8 計算領域と境界条件

表 3-3 計算条件

	u_a	u_e	T_a	T_e	T_i	x_{EG}	x_{N2}
	($m\ s^{-1}$)	($m\ s^{-1}$)	(K)	(K)	(K)	(-)	(-)
Case 1 ($S = 4.0$)	1.77	1.181	283.15	373.15	303.15	0.0089	0.9911
Case 2 ($S = 4.6$)	1.77	1.181	283.15	373.15	303.15	0.0103	0.9897
Case 3 ($S = 5.3$)	1.77	1.181	283.15	373.15	303.15	0.0118	0.9882

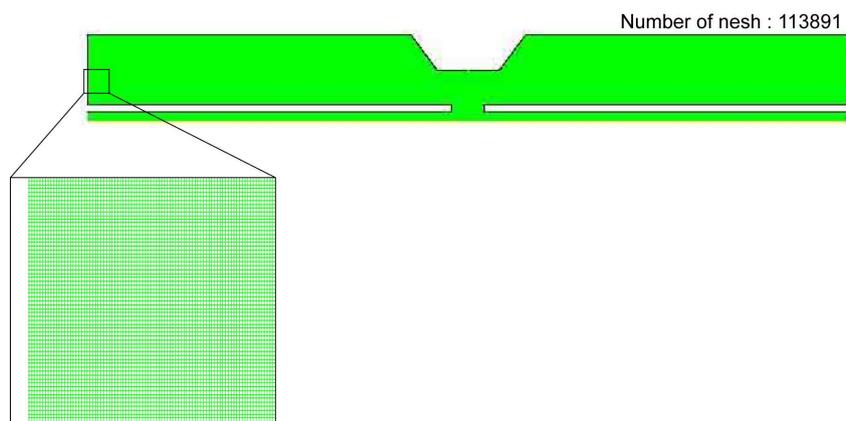


図 3-9 解析に使用したメッシュ

3-3-2 計算結果および考察

図 3-10 から図 3-12 に Case 1 から Case 3 の数値解析によって得られた温度分布とエチレングリコール濃度分布をそれぞれ示す。また、図 3-13 および図 3-14 に温度分布およびエチレングリコール濃度分布より算出した過飽和度分布を示す。3 つの条件すべてにおいて、過飽和度は壁面付近で低く、中心部で 2 つのピークをもっており、下流に進むにしたがって混合が進み過飽和度が均一になっていくことがわかる。過飽和度の分布が 2 つのピークをもつ原因は、混合直後においてエアロゾルと蒸気の境界面の蒸気濃度が高く、かつ温度が低いためであると考えられる。一方、壁面付近では温度は低い蒸気濃度も低く、また中心部では蒸気濃度は高い温度も高いため、過飽和度が低くなる。ここで、解析を行った条件では、前節で述べた計算方法により算出される平均過飽和度は Case 1 から Case 3 までそれぞれ 4.0、4.6、5.3 であり、過飽和度の最も高い部分と同程度であるという結果が得られた。

また、混合部内におけるエアロゾル流れを考えると、エアロゾルは図 3-14 に示す曲線 A-B 間を通過するため、過飽和度の高い領域を通過していることがわかった。図 3-15 に示した層流型 CPC の一種である UFCPC¹⁴⁾の場合も過飽和度の高い領域をエアロゾルが通過しており、混合型 CPC でも同様の状態が形成できるとことがわかった。

さらに、計算によって得られた過飽和度分布と古典的核生成理論（式(2-7)）から得られる臨界過飽和度と粒径の関係を用いて、核化効率の推算を行った。推算は、最も過飽和度が高い部分が存在する $z=5\text{ mm}$ の位置において行い、ある

過飽和度 S とそれに対応する Kelvin 径 D_p^* を古典的核生成理論より求め、過飽和度が S 以上の範囲を通過する Kelvin 径の粒子の割合を核化効率とした。粒子の割合は図 3-16 に示す熱流体解析より得られたエアロゾル流速分布とその流路断面積より部分的なエアロゾル流量を求め、全エアロゾル流量と過飽和度 S 以上の領域を通過するエアロゾル流量の比で近似した。計算結果を図 3-17 に示す。結果より、核化限界径（核化効率 50 % の粒径）は Case 1 のとき 5.2 nm、Case 2 のとき 4.6 nm、Case 3 のとき 4.0 nm と推算された。実験結果で見られたように、粒径が小さくなると核化効率が低下しており、これは装置内の過飽和度の分布が影響していることが原因であると言える。この 50%核化粒子径を図 3-18 に実線で示す。この結果を実験結果と比較すると、核化効率の粒径依存性はよく一致しており、これらの結果から過飽和度の高い部分を通過した粒子は凝縮成長するが、過飽和度の低い領域ではあまり成長しないのため、凝縮成長する粒子の割合にこの分布が大きく関係していることがわかった。

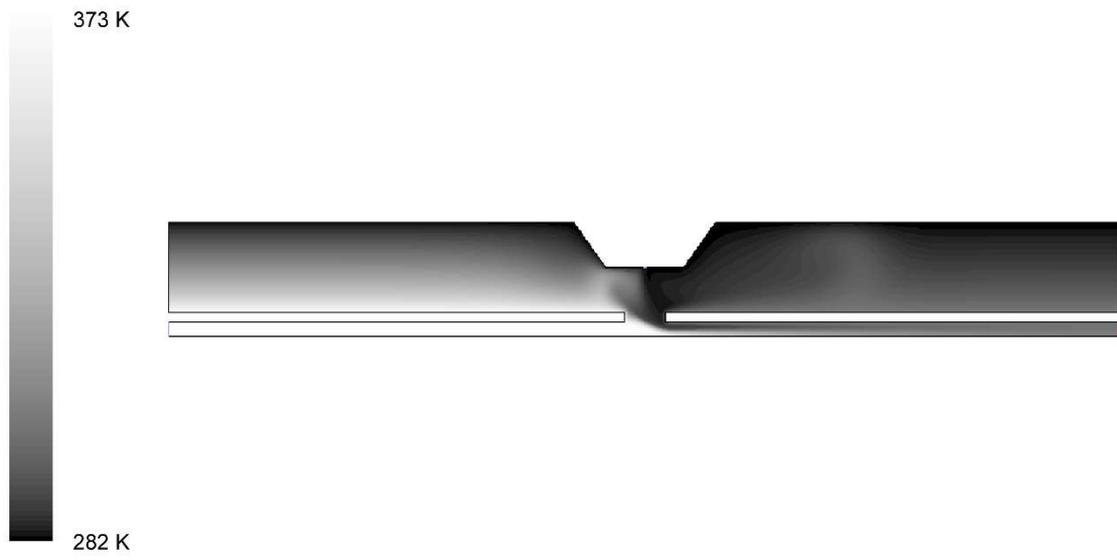


図 3-10 (a) 温度分布 (Case 1: $S = 4.0$)

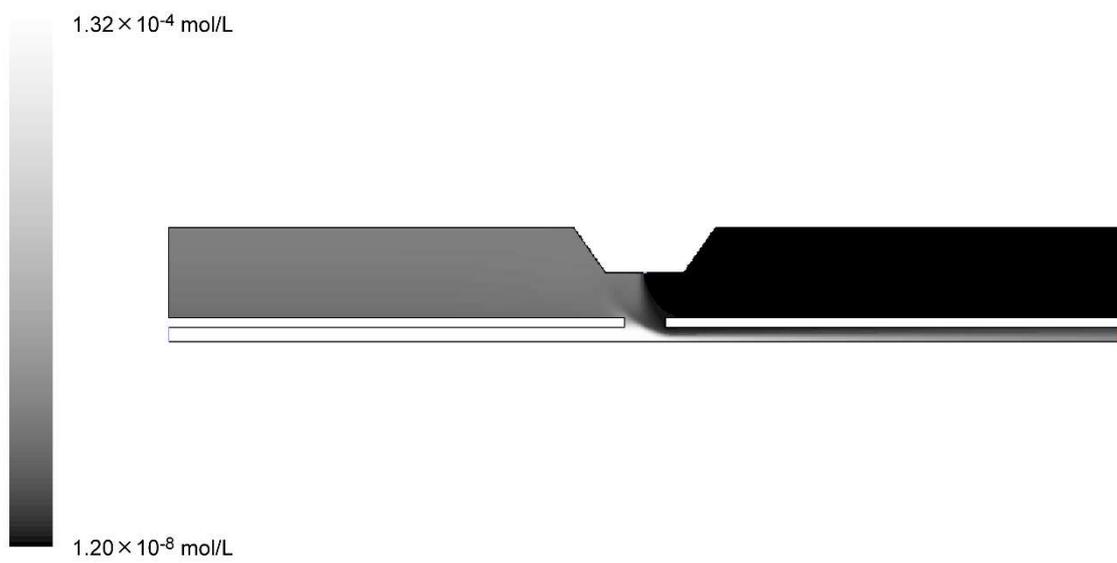


図 3-10 (b) エチレングリコール蒸気の濃度分布 (Case 1: $S = 4.0$)

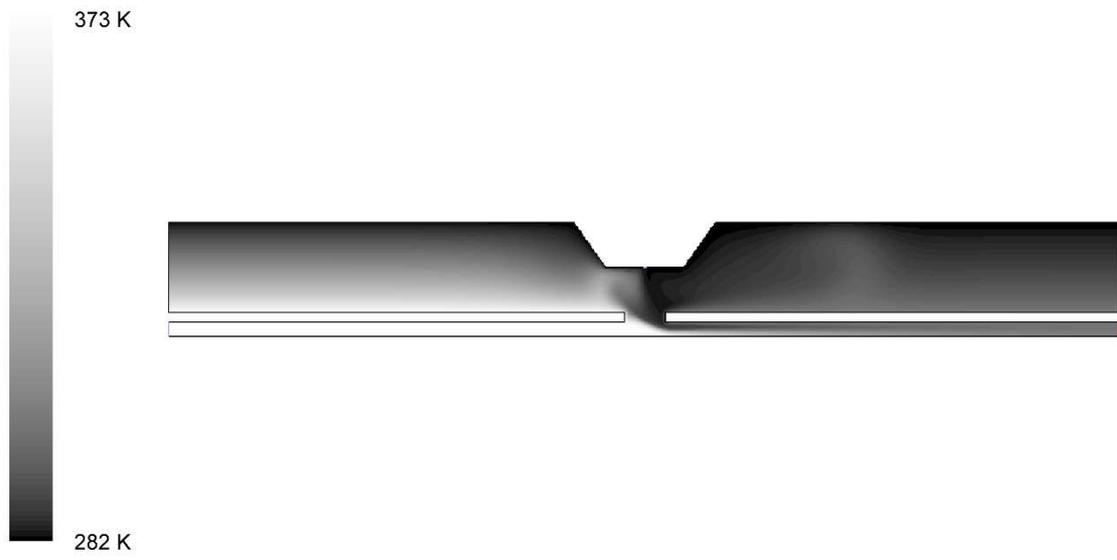


図 3-11 (a) 温度分布 (Case 2: $S = 4.6$)

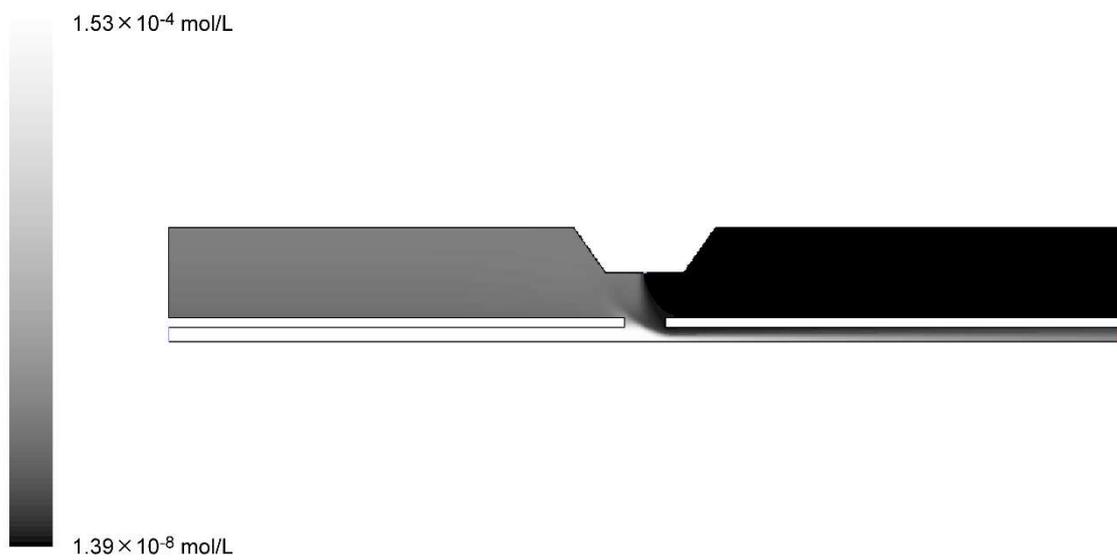


図 3-11 (b) エチレングリコール蒸気の濃度分布 (Case 2: $S = 4.6$)

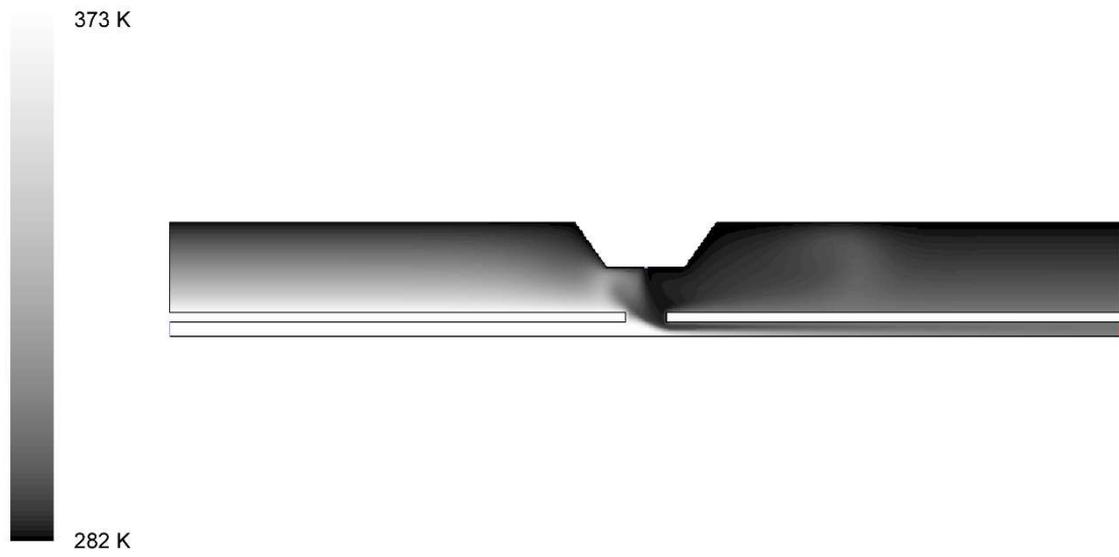


図 3-12 (a) 温度分布 (Case 3: $S = 5.3$)

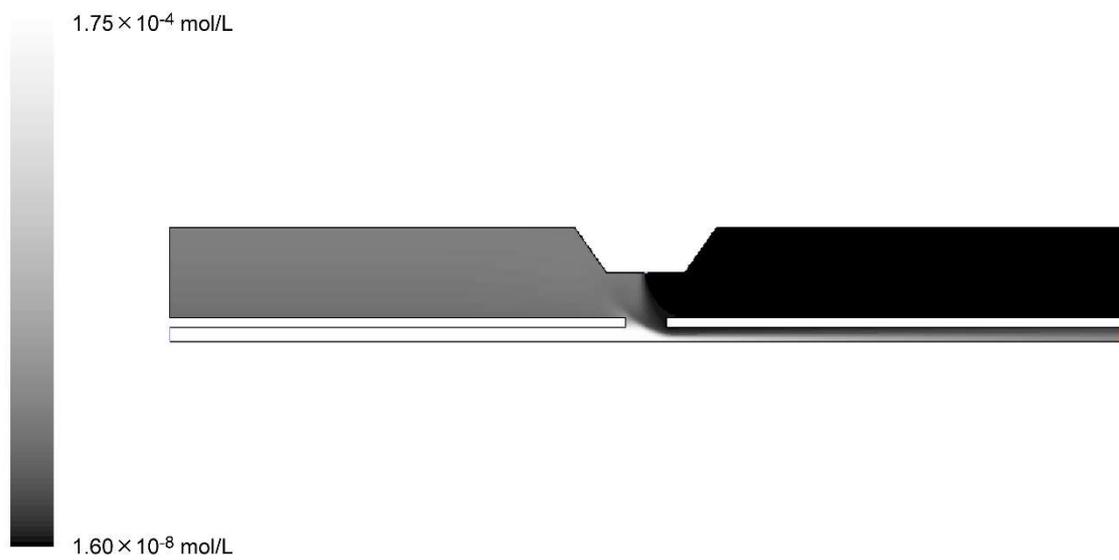


図 3-12 (b) エチレングリコール蒸気の濃度分布 (Case 3: $S = 5.3$)

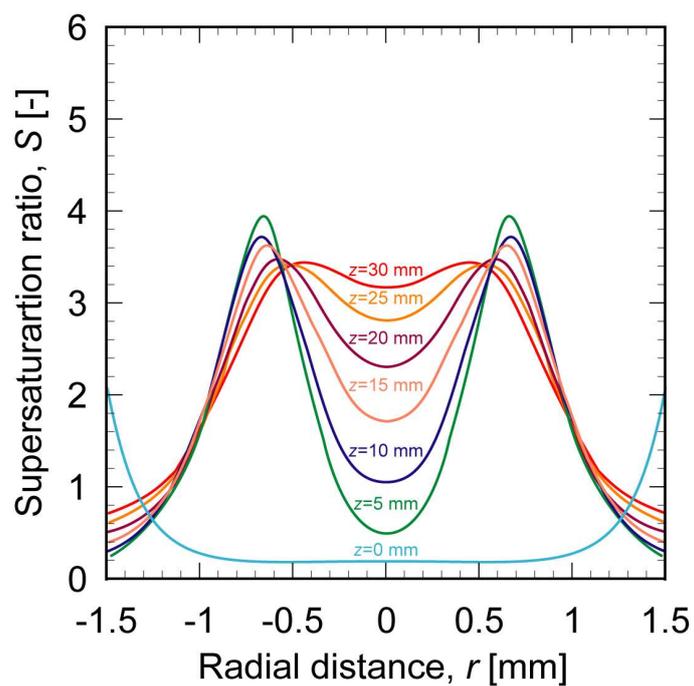


図 3-13 (a) 混合・凝縮部における過飽和度の空間分布 (Case 1: $S = 4.0$)

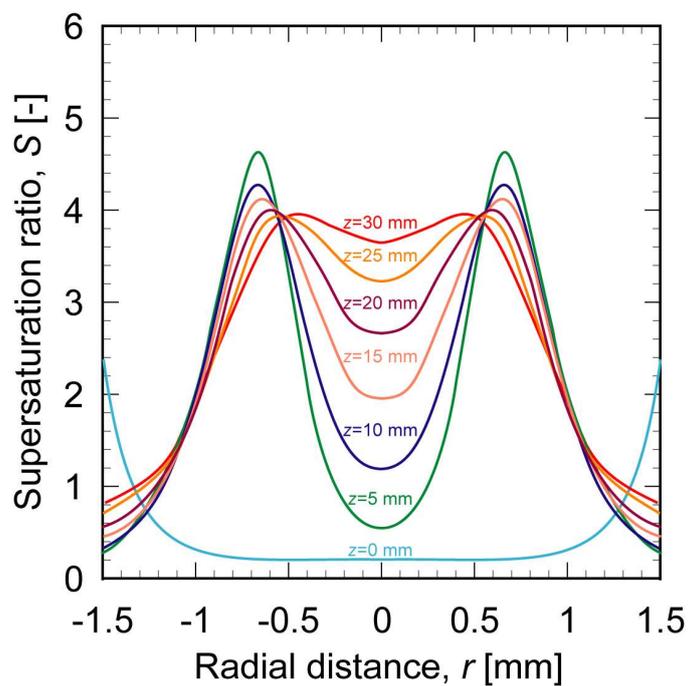


図 3-13 (b) 混合・凝縮部における過飽和度の空間分布 (Case 2: $S = 4.6$)

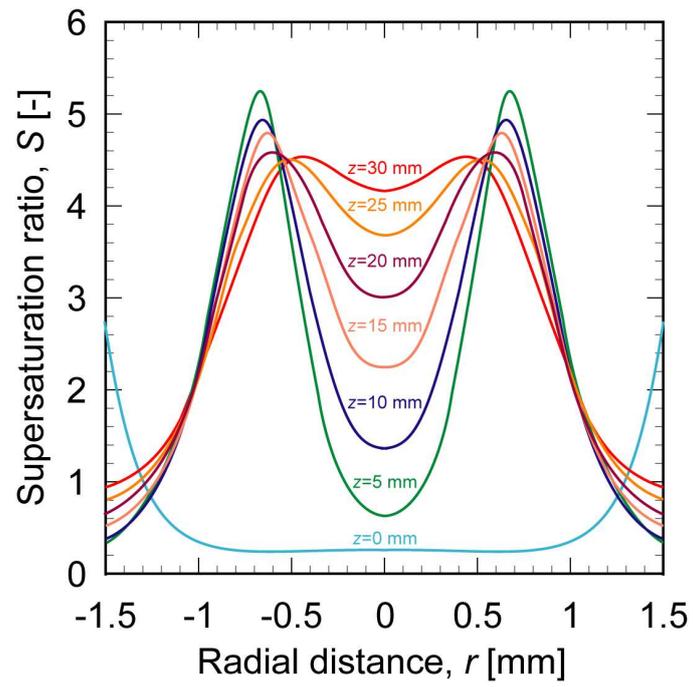


図 3-13 (c) 混合・凝縮部における過飽和度の空間分布 (Case 3: $S = 5.3$)

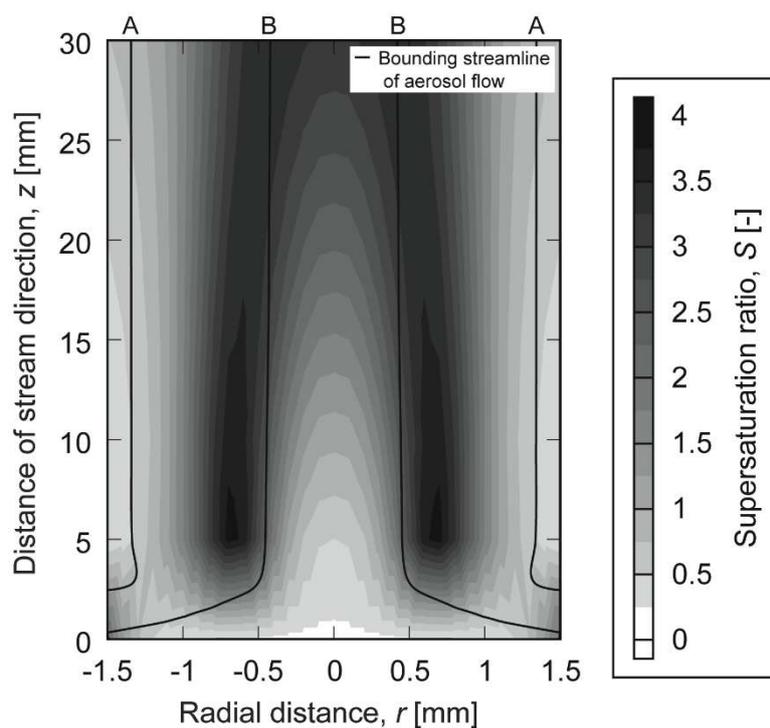


図 3-14 (a) 混合・凝縮部における過飽和度の等値線図 (Case 1: $S = 4.0$).

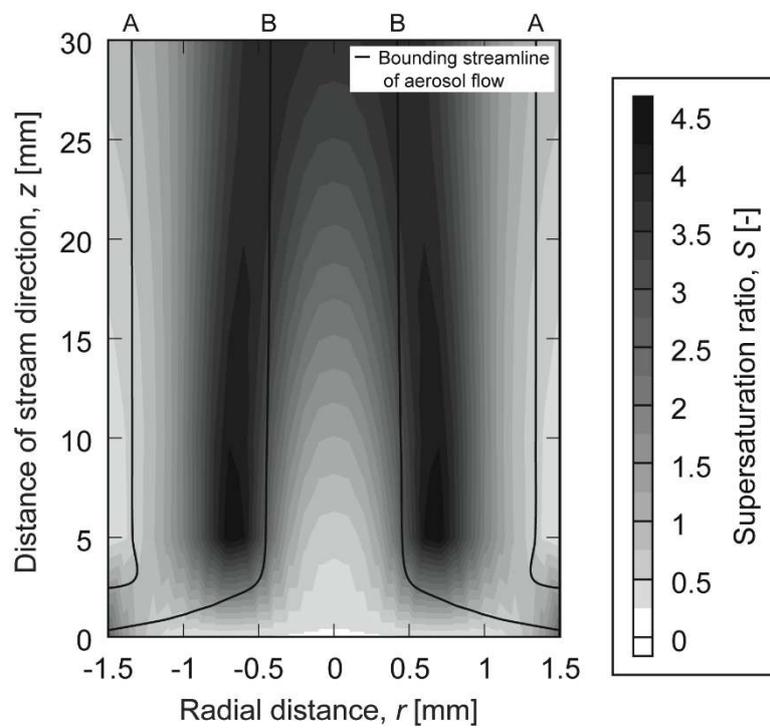


図 3-14 (b) 混合・凝縮部における過飽和度の等値線図 (Case 2: $S = 4.6$).

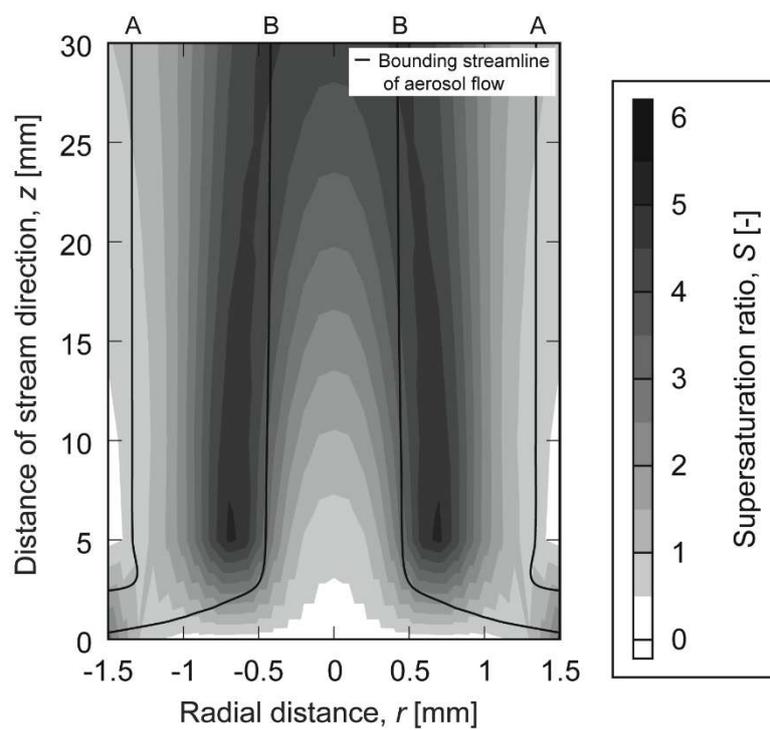


図 3-14 (c) 混合・凝縮部における過飽和度の等値線図 (Case 3: $S = 5.3$)

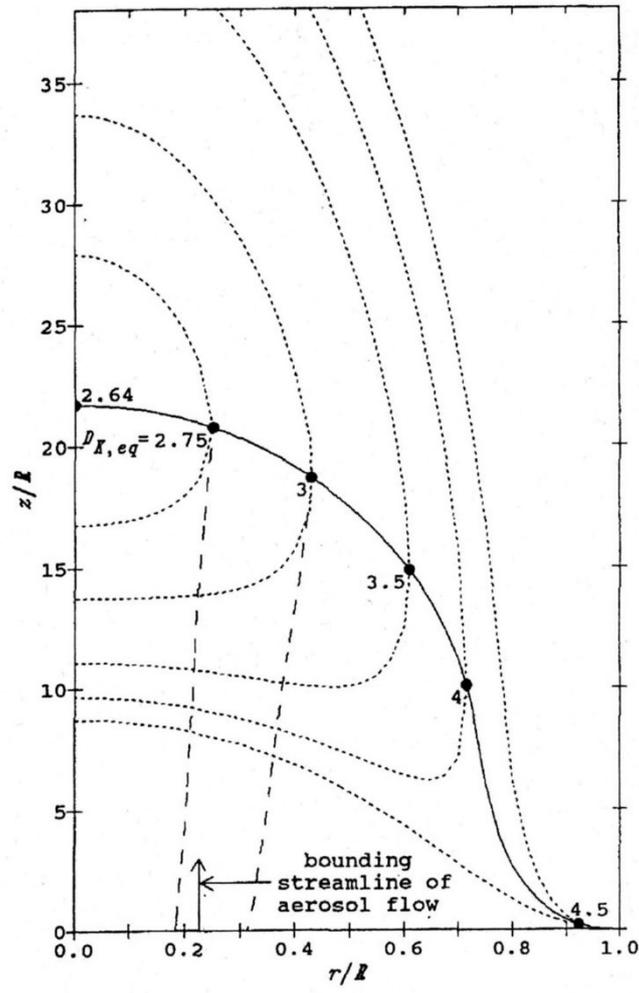


図 3-15 UFCPC (1991)²⁹⁾の凝縮部におけるケルビン径の等値線図

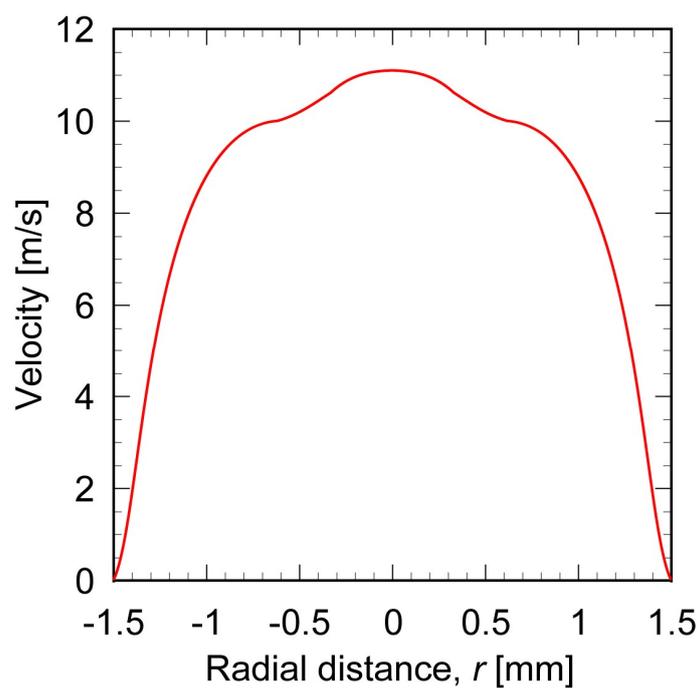


図 3-16 凝縮部 ($z = 5$ mm)における流速分布

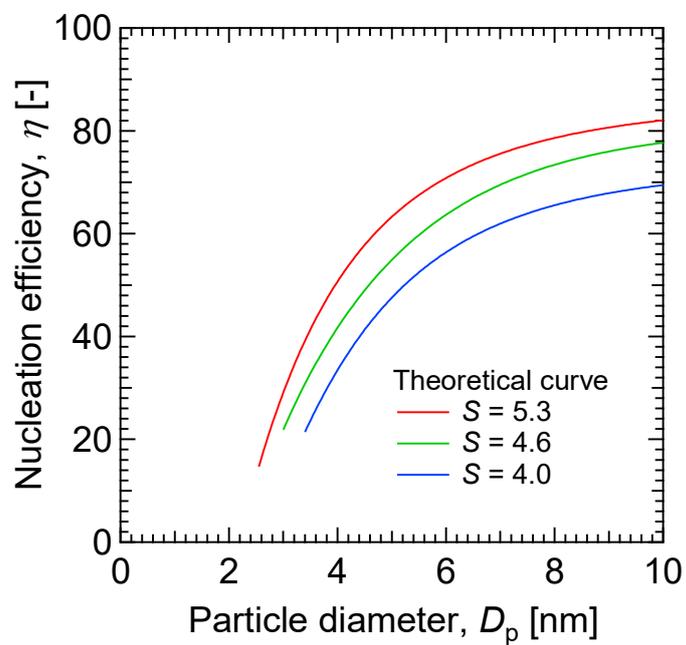


図 3-17 混合・凝縮部の過飽和度分布から算出した核化効率曲線

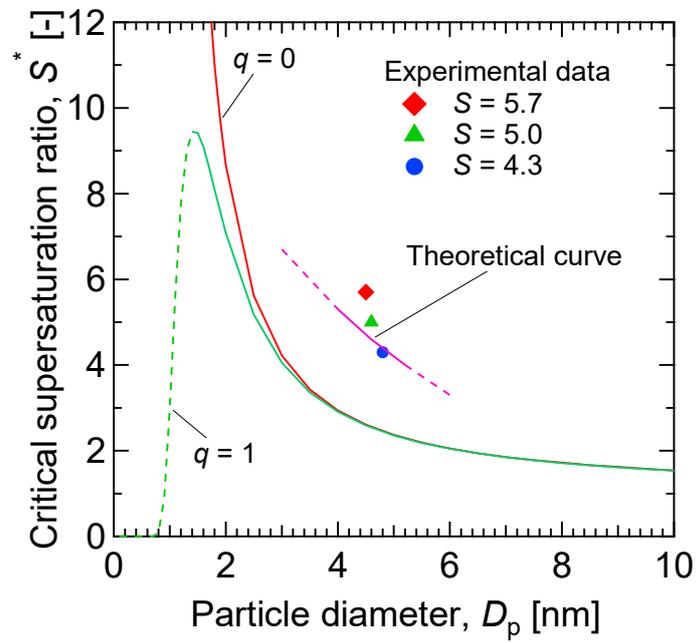


図 3-18 解析より得られた核化限界粒径と実験結果との比較

4章 水を作動流体とした PSM によるエアロゾル湿式捕集

気中ウイルスの捕集やエアロゾル粒子の化学成分分析、エアロゾル粒子の細胞曝露などを目的とした粒子の湿式捕集においては、凝縮成長に用いる作動流体を水とし、それを液体、特に水中へ捕集することが重要となる。そこで本章では、作動流体を水とした PSM の装置開発と成長したエアロゾル粒子の湿式捕集、特に水へ捕集する方法について検討を行ったので、その結果を説明する。

4-1 水を作動流体とした PSM の装置概要

PSM によって粒子サイズを拡大し湿式捕集するためには、作動流体を水に変更する必要がある。ここで、エチレングリコールと水の最も大きな違いは作動流体の分子拡散と空気の熱拡散の関係である。エチレングリコールの場合、空気の熱拡散よりもエチレングリコール蒸気が拡散しないため、3-3 で示した過飽和度分布を推算した結果の通り、図 4-1 の水色で示す凝縮部の中心付近で高い過飽和度を得ることができる。一方、水の場合は熱よりも分子の拡散が早いいため、図 4-1 に赤色で示した壁面付近まで水蒸気が輸送され、蒸気が損失し、目的の過飽和度が得られない可能性がある。実際に 3 章で用いた PSM で予備実験を行ったところ、安定して粒子を成長させることができなかった。そこで、本研究では、シンプルな T 字型の混合部を用い、乱流で瞬時に温かい蒸気と冷たいエアロゾルを混合させる構造とし、凝縮管内で均一な過飽和状態を形成す

ることを試みた。

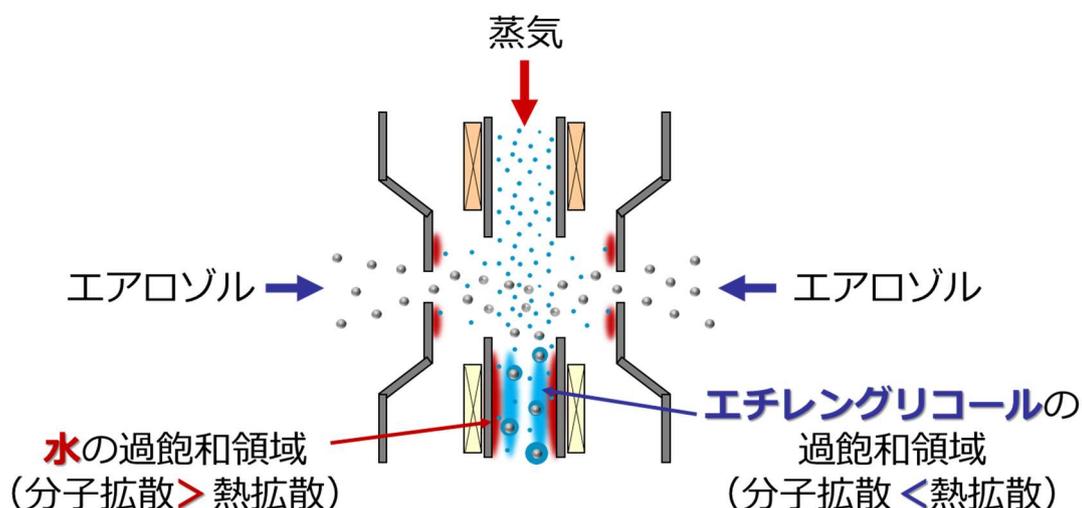


図 4-1 エチレングリコールと水の過飽和領域の違い

T字型混合部を用いた PSM の構成を図 4-2 に示す。蒸気発生部には 3 章で説明した sub10 nm 粒子用の PSM と同様に一定流量の作動流体を焼結金属フィルタにしみこませて加熱、気化させており、本研究においてはペリスタルティックポンプによって超純水を定量供給した。蒸気用のキャリアガスは流量制御しながら導入しており、プレヒーターを用いて昇温したのち、さらに蒸気発生部へ導入した。蒸気発生部から混合部直前までをテープヒーターで加熱し、混合直前まで蒸気を 150°C に維持した。また、この PSM のほとんどの部分はステンレス管や Swagelok などの市販の部品を組み合わせて制作していることが特徴である。混合部には 1/16 インチの T 字型コネクタ (Swagelok 製 SS-100-3) を用いており、この T 字型コネクタ ($Re > 3,000$) において蒸気発生部で発生させた蒸気と常温のエアロゾルを乱流混合させた。このことにより蒸気は過飽和状態とな

り、後述の通り凝縮成長の時間が非常に短いため、凝縮成長管の滞留時間(約 27 ms)において粒子は成長していると考えられる。ここで混合後の凝縮成長管において断熱混合とした場合の混合温度 T_m [°C]、凝縮性蒸気のガス単位質量当たりの質量 H [kg-vapor (kg-dry gas)⁻¹]、過飽和度 S [-]はそれぞれ式(3-1)、式(3-2)、式(3-5)で求めることができる。本研究では、蒸気温度 T_e は 150°C、エアロゾル温度 T_a は常温 (23°C) であり、キャリアガス質量流量 G_e およびエアロゾル質量流量 G_a はそれぞれ $1.2 \times 10^{-3} \text{ kg min}^{-1}$ ($Q_e = 1.0 \text{ L min}^{-1}$)、 $1.8 \times 10^{-3} \text{ kg min}^{-1}$ ($Q_a = 1.5 \text{ L min}^{-1}$) で一定とした。また、作動流体である水の密度 ρ_w は 1000 kg m^{-3} であり、作動流体である水の流量 Q_w は 0 から 33.9 mL hr^{-1} で変化させた。また、式(3-4)において水の Antoine 定数は $A = 7.2117$ 、 $B = 1740.27$ 、 $C = 234.3291$ を用いた。この時、 H は乾燥条件 ($H=0 \text{ kg-vapor (kg-dry gas)}^{-1}$) から過飽和状態 ($H=0.194 \text{ kg-vapor (kg-dry gas)}^{-1}$) まで、飽和湿度よりもはるかに高い範囲で制御した (飽和湿度 H_s ($H_s = 0.008 \text{ kg-vapor (kg-dry gas)}^{-1} @10^\circ\text{C}$ 、 $0.018 \text{ kg-vapor (kg-dry gas)}^{-1} @20^\circ\text{C}$)。ただし、式(3-1)から計算される蒸気とエアロゾルの混合温度 T_m は 73.8°C となるが、実際の核化温度は、周囲への熱伝導のため、この値よりも低くなる可能性がある。そこで、実際の核化温度 T_n [°C]を、4-2-3で説明する通り実験的に決定した。

凝縮成長管で粒子が成長した後、凝縮部において余剰の水蒸気を壁面に凝縮させてドレインとして排出させた。凝縮部の直径は 20 mm であり、これは凝縮成長管の直径より大きく、滞留時間は約 1.2 s である。凝縮部温度 T_c は冷却水循環装置を用いて 10~20°Cに制御した。壁面を冷却しているため、中心から壁までの半径方向の温度および水蒸気濃度には勾配が生じ、水蒸気の拡散率は凝縮

成長した液滴よりも大きいため、過剰な水蒸気は凝縮部壁面へ凝縮することでエアロゾルから除去した。その後、凝縮した水は重力で壁面を伝って流れ落ち、 0.02 L min^{-1} の流量で連続的に水/空気ポンプにより排水した。この過剰な水分を除去するシステムにより、捕集部におけるインパクターノズルでの水の詰まりを防ぐことができ、長時間の安定運転が可能となった。

成長後の液滴は凝縮部の下部に取り付けられているインパクターノズルから水を満たしたペトリ皿に向けて噴射させ、水中に慣性捕集する。ここで、捕集部における 50%カットオフ径 D_{p50} [m] は次の式により与えられる。

$$Stk_{50} = \frac{\rho_d U D_{d50}^2 C_c}{9\mu D_j} \quad (4-1)$$

ここで、 Stk_{50} はカットオフ径 50% のときのストークス数 [-]、 ρ_d は粒子（成長した液滴）の密度 [kg m^{-3}]、 U はインパクターノズルにおける流速 [m s^{-1}]、 C_c はカニングム補正係数 [-]、 μ は流体の粘度 [Pa s]、 D_j はインパクターノズルの内径 [m] である。ノズルにおいて $500 < Re < 3000$ の条件であるとき、 $Stk_{50} = 0.24$ であり、本研究での実験条件では $D_{p50} = 2.3 \mu\text{m}$ となる。つまり、凝縮成長によって $2.3 \mu\text{m}$ 以上に成長すれば粒子をこの捕集部で液中捕集することができる。慣性捕集の理論上、インパクターノズル内の流速 U が高い方が捕集効率は高くなるが、捕集液の液面がエアロゾルの流れにより押しのけられ、水が飛沫する現象が確認されたため、本研究ではインパクターノズルの内径 D_j は $2 \times 10^{-3} \text{ m}$ ($U=13.3 \text{ m s}^{-1}$) とした。この時の液面の様子を図 4-3 に示す。捕集部

においてはコレクターとしてアルミニウム製のペトリ皿 (直径 21 mm、高さ 7.5 mm)を設置しており、そこへ捕集液として超純水 1.5 mL を満たした。この時、インパクターノズル端部と水面の距離は 4 mm であるが、ガスの噴射により捕集液の表面が変形するため、捕集中は距離が変わる可能性がある。

本研究では、この PSM を用いた ALI によるエアロゾル粒子の捕集効率を解析するため、核化効率、凝縮成長後の液滴径分布と成長速度および捕集効率を様々な運転条件下で実験的に評価した。

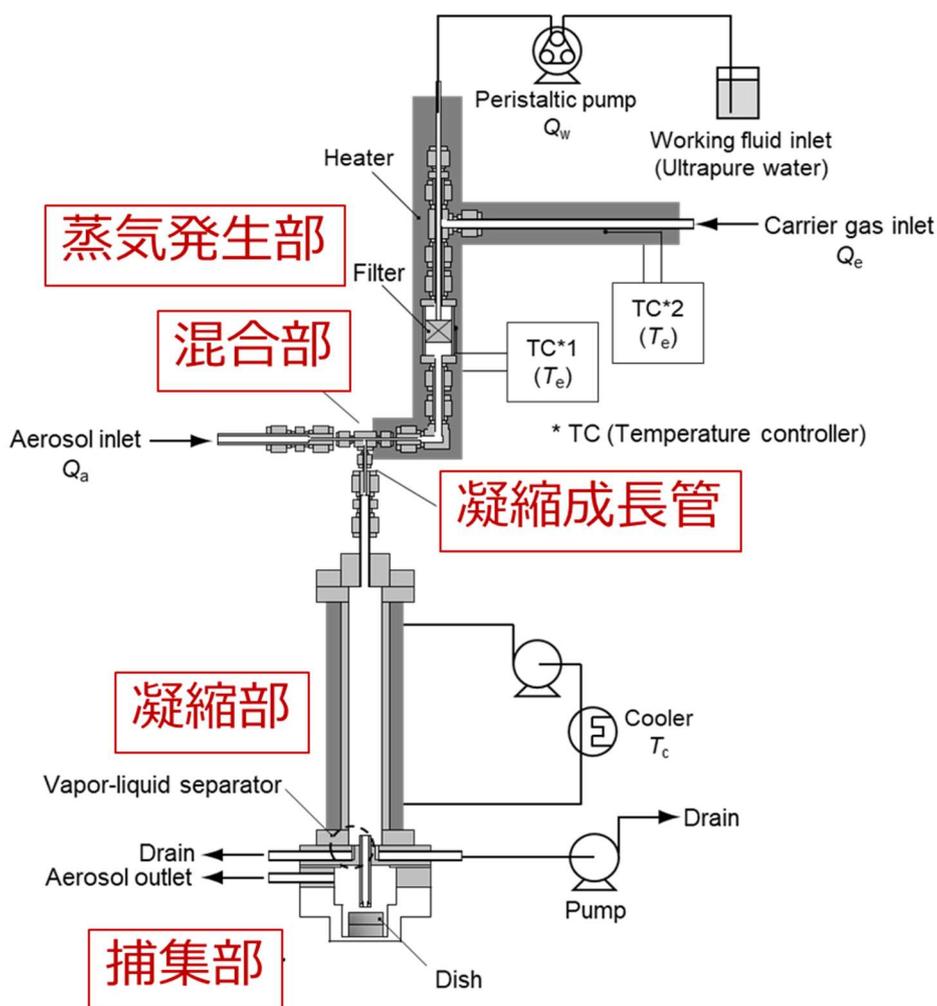


図 4-2 T 字型 PSM の装置図

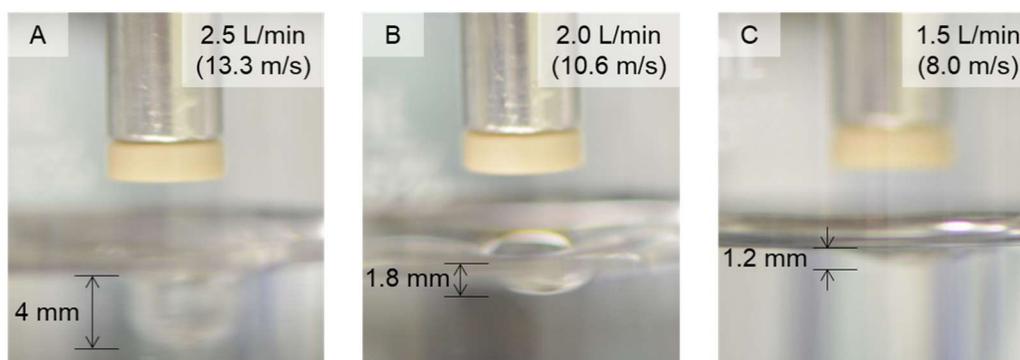


図 4-3 ガス噴射による捕集液表面の変形の様子

4-2 T 字型 PSM の核化効率評価

PSM を利用した ALI による粒子捕集の基本的な性能として、供給する蒸気量や核となる粒子のサイズと核化効率の関係を実験的に求め、核化温度 T_n の推算を行った。その結果を以下に説明する。

4-2-1 実験経路

核化効率を評価するための実験経路を図 4-4 に示す。実験装置は粒子発生装置、分級装置、PSM および粒子カウンターで構成されている。試験粒子には水溶性である硫酸リチウム (Li_2SO_4) および塩化ナトリウム (NaCl) を選定した。硫酸リチウム粒子はアトマイザーによる噴霧乾燥法を、塩化ナトリウム粒子は蒸発凝縮法を用いて生成した。生成した粒子は放射線源によって荷電後、DMA で分級することで、1 価に帯電した単分散試験粒子とした。なお、粒径 30~150 nm

は硫酸リチウム粒子を、粒径 10~40 nm は塩化ナトリウム粒子を試験粒子として利用した。この試験粒子を PSM へ $Q_a = 1.5 \text{ L min}^{-1}$ で導入し、液滴径 $2.3 \mu\text{m}$ 以上に成長した粒子を捕集部で水に捕集した。一方で、 $2.3 \mu\text{m}$ まで成長しなかった粒子は捕集部を通過して、PSM 出口に設置した CPC により検出した。

ここで、核化効率 η' [-] は捕集されずに PSM 出口の CPC で計測された粒子の個数濃度の変化から求められ、PSM に水を供給していないときの粒子個数濃度 $C_{\text{off}} [\text{mL}^{-1}]$ と、ある流量で水を供給しているときの粒子個数濃度 $C_{\text{on}} [\text{mL}^{-1}]$ の比によって以下の通り定義した。

$$\eta' = \frac{C_{\text{off}} - C_{\text{on}}}{C_{\text{off}}} \quad (4-2)$$

実験では、まず粒径 100 nm の試験粒子に対して作動流体である水の流量 Q_w および凝縮部温度 T_c を変化させた場合の核化効率の変化を求めた。水の流量範囲は $3.8 \sim 33.9 \text{ mL hr}^{-1}$ 、凝縮部温度範囲は 10°C から室温 (23°C) である。また、粒径を 10~150 nm まで変化させ、核化効率の粒径依存性について評価した。その後、これらの結果より核化温度 T_n の推算を行った。

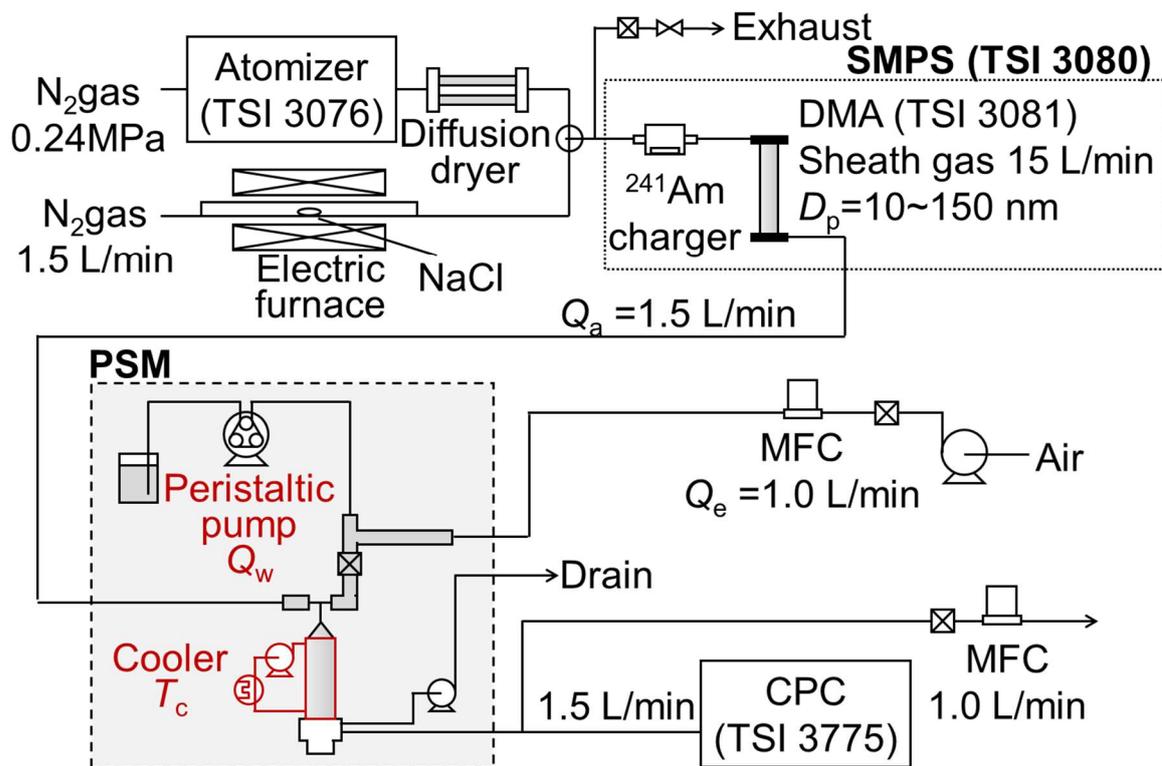


図 4-4 核化効率評価の実験経路

4-2-2 核化効率の評価結果

まず、水の供給流量の核化効率への影響を評価するため、粒径 100 nm の硫酸リチウム粒子を試験粒子として用い、蒸気発生部への水の供給流量を変えて核化効率の変化を求めた。図 4-5 に結果を示す。どの凝縮部温度条件においても、水流量の増加、つまり過飽和度の上昇により核化効率が向上していることがわかる。また、図 4-5 において T_c が室温のときの結果に着目すると、水流量を 20 mL hr⁻¹ 程度まで増加しても粒子は核化されないが、それ以上の水流量では凝縮成長して捕集され、核化効率が増加して水流量 35 mL hr⁻¹ あたりで 90% 以上に

到達した。この条件において核化効率 η' が 50% となる点の水流量は 26.4 mL hr^{-1} であり、この流量から求められる水蒸気分圧 p と、式(3-1)より求められる混合平均温度 $T_m = 73.8^\circ\text{C}$ における飽和水蒸気圧 p_s の比から過飽和度 S を求めると 0.35 となり、理論上は凝縮成長が起こらない条件であることがわかる。また、凝縮部の温度を低下させると、より少ない水の供給量で高い核化効率を得られていることから、実際には系は完全には断熱されておらず、周囲からの熱伝導により混合部の温度が低下していると考えられるため、次に、このときの温度を核化温度 T_n として理論からの推算を行った。

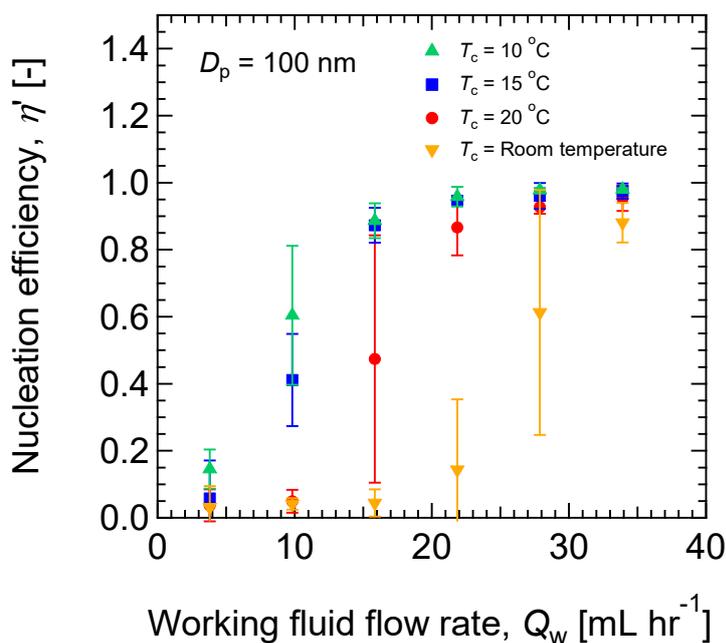


図 4-5 水の供給流量に対する核化効率変化

4-2-3 核化温度の推算

核化効率の実験結果から、実際の核化温度は周囲への熱伝導により断熱混合した場合の混合温度よりも低くなっていると考えられる。そこで、核化温度 T_n を Kelvin-Thomson の式 (式(2-7)) 従って推算を行った。ここで、凝縮核となる粒子が水溶性であるため、Köhler の式 (式(2-8)) で表されるように 1 以下の低い過飽和度でも核化が起こることが考えられる。図 4-6 は粒径 100 nm の硫酸リチウム粒子を核とした場合、および粒径 22.9 nm の塩化ナトリウム粒子を核とした場合の臨界過飽和度を表している。液滴が成長するにしたがって液中的の溶質濃度が低下するため、臨界過飽和度は極大値をもつ。液滴がカットオフ径である $2.3 \mu\text{m}$ 以上に成長するにはこの極大値を超える必要があり、臨界過飽和度は Kelvin-Thomson の式を基に算出した場合との差は 1°C 以下と大きな差がないため、蒸気圧降下の影響も無視できると考える。よって、Kelvin-Thomson の式を用いて評価を行った。核化温度の推算においては、まず図 4-5 の実験結果より各凝縮部温度において核化効率 η' が 50% となる時の水流量 Q_w を読み取った。また、 p は式(3-3)より求められ、これらの値を式(2-7)へ代入し、ゴールシーク法により計算を行った。核化温度の推算結果を表 4-1 に示す。凝縮部の温度を 23°C から 10°C まで低下させると、核化率が 50% となる液流量が 26.4 mL hr^{-1} から 8.5 mL hr^{-1} まで低下し、この時の核化温度を求めると、凝縮部の冷却効果によりおよそ 20°C 程度減少していることが推定された。

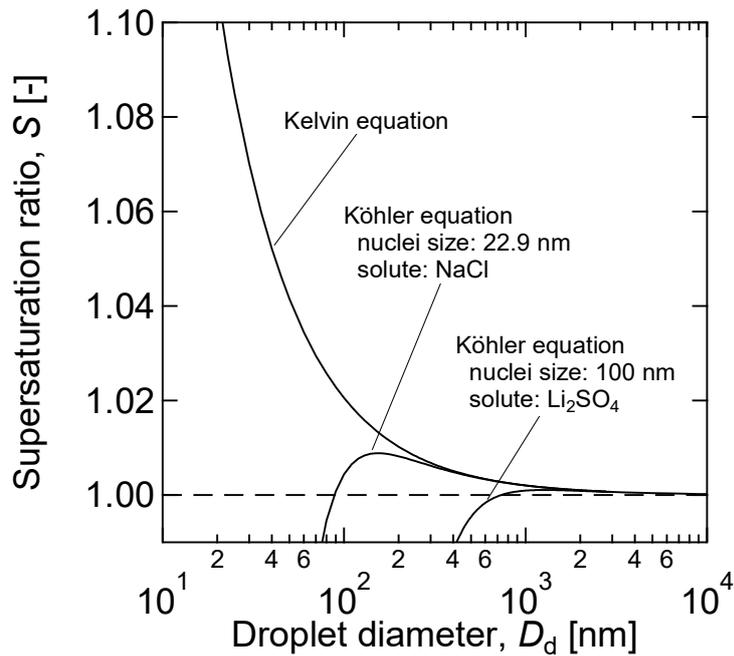


図 4-6 臨界状態における Köhler の関係

表 4-1 核化効率 50%の時の水の供給量から推算した核化温度と臨界過飽和度

Particle diameter, D_p (nm)	100			
Condenser temperature, T_c (°C)	23	20	15	10
Water flow rate at the critical nucleation efficiency ($\eta' = 50\%$), Q_{w50} (mL hr ⁻¹)	26.4	16.3	11.0	8.5
Nucleation temperature, T_n (°C)	57.7	49.1	42.2	37.7
Critical supersaturation ratio, S^*	1.019	1.020	1.020	1.020

また、この結果から核化温度を縦軸に、横軸に凝縮部の温度をとってプロットすると図 4-7 のようになる。実線は断熱混合における混合平均温度を示してい

る。図からわかるように凝縮部の温度を低下させると核化温度が低下するが、凝縮部温度 15°Cあたりからおよそ一定に近づいている。これは、凝縮部における蒸気の除去速度と核化温度の低下がバランスしているためと考えられ、実際に図 4-5 の冷却温度 15°Cと 10°Cの結果には核化効率に対する優位な差は見られなかった。また、凝縮部の本来の役割である水分除去効果について考えると、凝縮部温度 20°Cのときにはインパクターノズルにおける水の凝縮が時折観察されたが、凝縮部温度 15°C以下であれば水の凝縮によるノズルの目詰まりは観察されなかった。よって、凝縮成長と効率的な水分除去を考えると、凝縮部温度は 15°C以下であればよいといえる。

一方で、エアロゾルの湿式捕集や粒子の細胞曝露試験への適応を考慮すると、水流量は低い方が有利であると考えられるため、これ以降の実験では、凝縮部の温度を 10°Cで一定として試験粒子の粒子径を変えて更なる検討を行った。

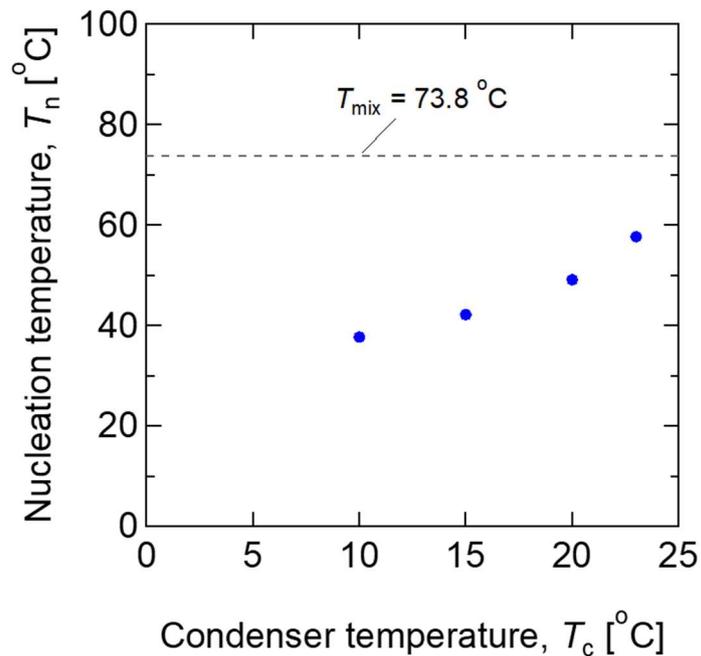


図 4-7 凝縮部温度と核化温度の関係

4-2-4 核化効率の粒径依存性

次に、核化効率の粒径依存性について評価を行った。図 4-8 は粒径 10~150 nm の粒子に対する核化効率の実験結果を示している。この図から粒径 30 nm 以上では核化効率約 80%と高い値が得られているが、粒径 20 nm 以下では急激に核化効率が低下している。この結果から核化効率が 50%となる粒子径を求めると 22.9 nm となる。これを Kelvin-Thomson の式 (式(2-7)) と比較したものが図 4-9 であり、青いプロットが実験結果である。このとき実験条件から求められる過飽和度は 1.81 であり、これは式(2-7)において核化温度は 4-2-3 で推算した 37.7°Cとして計算すると、理論上の臨界粒子径 3.3 nm に相当する。この差の原

因は、これまで議論した過飽和度の分布や水蒸気の分子拡散による損失が原因であると考えられる。一方で 30 nm 以上の粒子はほぼ核化しており、これらは捕集部で水中に取り込むことができていると考えられる。

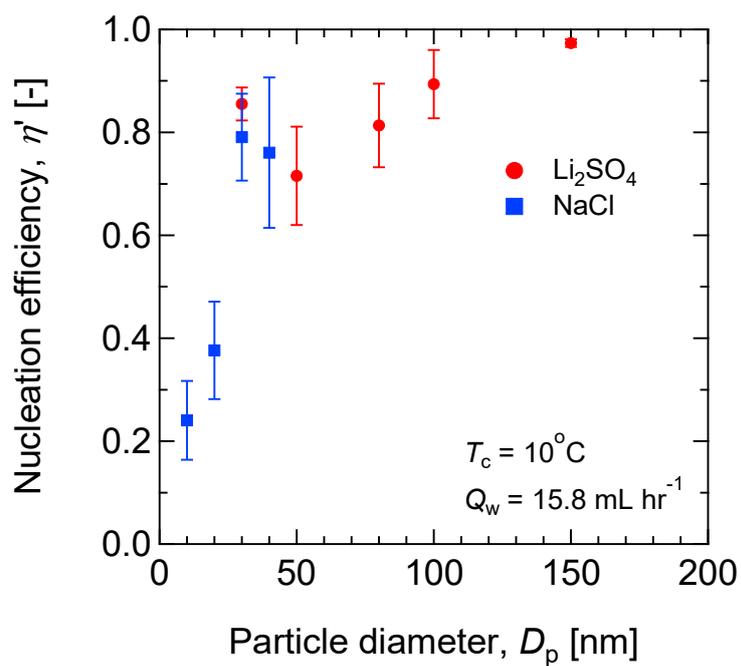


図 4-8 核化効率の粒径依存性

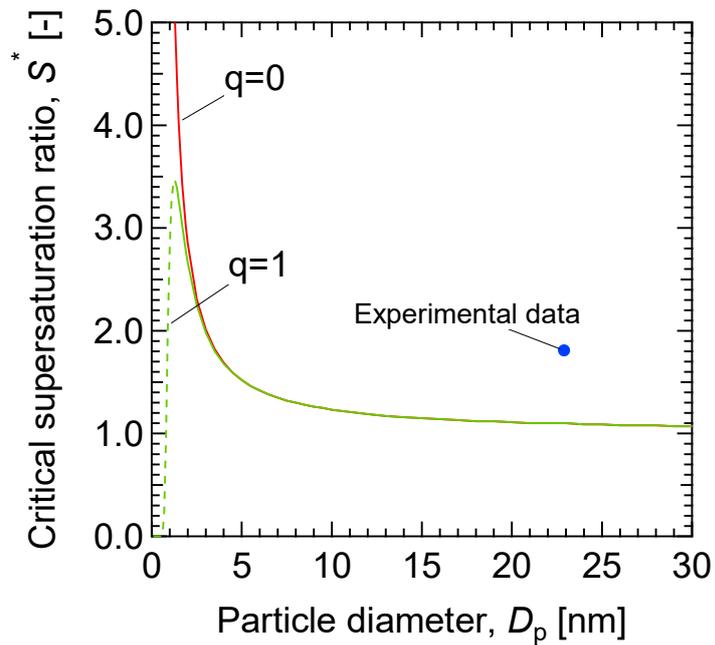


図 4-9 古典的核生成理論と実験値との比較

4-3 凝縮成長後の液滴径分布と液滴成長速度

4-2 により PSM によって粒子が凝縮成長していることがわかったが、成長した液滴が捕集部で捕集できるサイズまで実際に成長しているのかを確認するため、成長後の液滴径分布の測定を行った。また、過飽和度と粒子成長速度の関係から PSM 内における粒子成長の様子について評価した。

4-3-1 実験経路

凝縮成長後の液滴径分布を測定するための実験経路を図 4-10 に示す。試験粒子には硫酸リチウム(Li_2SO_4)を用い、アトマイザーによる噴霧乾燥法を用いて生成した。生成した粒子は放射線源によって荷電後、DMA で分級することで、1価に帯電した単分散試験粒子とし、PSM へ導入した。PSM の操作条件は 4-2-4 で核化効率の粒径依存性を評価したときと同じである。また、PSM から捕集部を取り外し、インパクターノズルから直接光学的粒子サイザー (OPS; Optical particle sizer) にエアロゾルを導入することで、成長した液滴の粒径分布を測定した。なお、OPS で測定可能な粒径範囲は $0.3\sim 10\ \mu\text{m}$ である。また、測定可能な最大濃度は $3,000\ \text{mL}^{-1}$ であるため、粒子発生後に中性能フィルタを設置し、適宜粒子濃度の調整を行った。

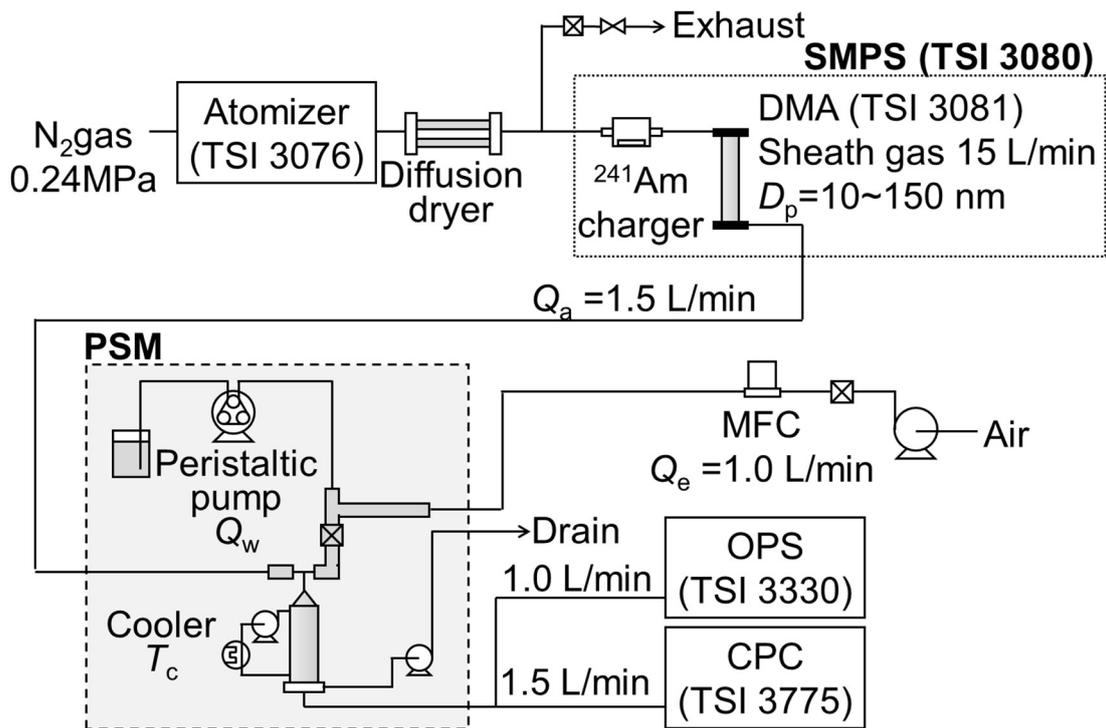


図 4-10 凝縮成長後の液滴径分布測定の実験経路

4-3-2 凝縮成長後の液滴径分布測定結果

OPS で測定した液滴径分布を図 4-11 に示す。実験では凝縮成長の核となる試験粒子の粒径は 50, 75, 100, 150 nm である。図より成長後の粒子径は核となる粒子の粒径には関係なく、 $3 \mu\text{m}$ 程度まで成長していることがわかる。これは本装置捕集部の 50%カットオフ径である $2.3 \mu\text{m}$ を超えており、凝縮成長後の液滴は慣性捕集可能なサイズであるといえる。

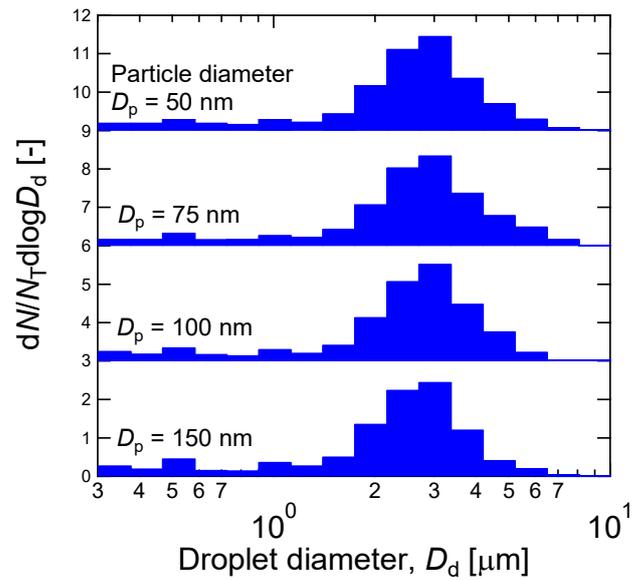


図 4-11 凝縮成長後の液滴径分布

4-3-3 粒子成長速度の評価

凝縮成長管内での滞留時間 (27 ms) が液滴の成長に十分であることを確認するために、この式で与えられる液滴の成長速度を求めた。凝縮による液滴の成長速度は平均自由行程 λ によって場合分けされ、以下の 2 つの式で与えられる。

$$\frac{dD_d}{dt_n} = \frac{2M_v(P_T - p_w^*)}{\rho_p N_a \sqrt{2\pi m k T_n}} \quad (D_d < \lambda) \quad (4-3)$$

$$\frac{dD_d}{dt_n} = \frac{4D_v M_v (P_T - p_s)}{RT_n \rho_p D_d} \quad (D_d > \lambda) \quad (4-4)$$

ここで、 p_w^* は式(2-7)によって算出される蒸気分圧[Pa]であり、 N_a はアボガド

口数[-]、 m は蒸気分子の質量[kg]、 D_v は蒸気の拡散係数 [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]である。これら
 の式に実験条件を代入して求められる理論線を図 4-12 に示す。過飽和度は赤が 1.09、青が 1.02 の場合であり、それぞれ核となる粒径は 22.9 nm と 100 nm
 とした。図より時間とともに液滴径が増加しており、一点鎖線で示す滞留時間 27 ms
 において、過飽和度 1.09 の場合はカットオフ径である $2.3 \mu\text{m}$ 以上まで成長
 している。一方、過飽和度 1.02 の条件では $2.3 \mu\text{m}$ まで成長できていないこと
 がわかる。実際に過飽和度 1.02 の条件で実験をした場合において、OPS での粒子
 検出は不安定であり、液滴が十分に成長していないということが確認できた。

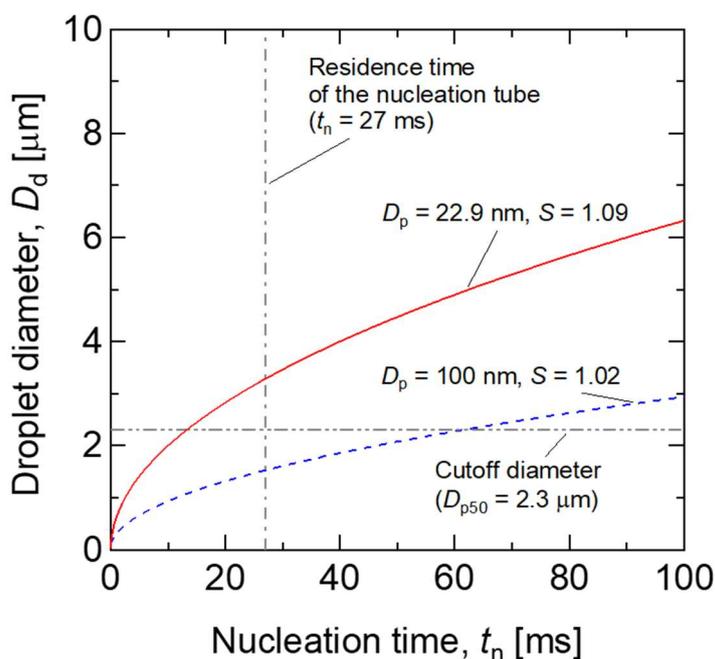


図 4-12 液滴の成長速度

4-4 湿式での捕集効率評価

ここまでの実験結果より、T字型 PSM で粒子が凝縮成長し、慣性捕集可能なサイズまで液滴が成長していることがわかった。本章では、成長した粒子を超純水中へ捕集し、イオンクロマトグラフィーによりイオン濃度を測定することで、湿式捕集に対する本装置の能力を評価した。

4-4-1 実験経路

PSM を用いた液中への粒子捕集効率を調べるための実験経路を図 4-13 に示す。試験粒子には 4-3 と同様に噴霧乾燥法により発生させた硫酸リチウムイオンを使用した。PSM の捕集部に超純水 1.5 mL を入れたペトリ皿を設置し、そこへ成長した液滴を捕集したのち、超純水中に含まれる粒子の質量を、イオンクロマトグラフィー (IC; Thermo Scientific Dionex Integrion HPIC, AS-AP Autosampler) によって定量した。

IC 分析では硫酸イオンのバックグラウンドレベルが約 30 ppb と比較的高かった。これは大気中に存在している硫酸イオンの影響であり、補修中やペトリ皿から IC 分析を実施するまでのハンドリングにおいてコンタミしたものと考えられる。一方で、リチウムイオンは大気中の存在する量が非常に少なく、バックグラウンドレベルは約 $3 \mu\text{g L}^{-1}$ 程度であったため、リチウムイオン基準の捕集効率を評価した。また、実験条件は 4-3 と同様であるが、さらなる捕集効率の向上を目的として、水の流量を 18.9 mL hr^{-1} まで上げた。また、PSM 入口の

試験粒子個数濃度 C_{in} は CPC により測定した。ここで、PSM 入口基準の硫酸リチウムの質量濃度 C_m [$\mu\text{g m}^{-3}$] および全質量 M_p [μg] は以下の式より算出した。

$$C_m = \frac{\pi D_p^3}{6} \rho_p C_{in} \quad (4-5)$$

$$M_p = C_m Q_a t \quad (4-6)$$

ここで、 ρ_p は試験粒子の密度 (硫酸リチウム : $2,220 \text{ kg m}^{-3}$) であり、 t [min] は捕集時間である。また、リチウムイオン基準の捕集効率 E_{ALI} [-] は次の式で与えられる。

$$E_{ALI} = \frac{C_{Li^+} V_w}{M_{p(Li^+)}} \quad (4-7)$$

$$M_{Li^+} = \frac{6.941 \times 2}{109.952} M_p \quad (4-8)$$

ここで、 $M_{p(Li^+)}$ は入口のエアロゾル個数濃度から求めたリチウムイオン質量 [μg]、 C_{Li^+} イオンクロマトグラフィーで検出された捕集液中のリチウムイオン濃度 [$\mu\text{g m}^{-3}$] であり、 V_w はペトリ皿に入れた超純水量 [mL] であり、本研究では 1.5 mL とした。また、式(4-8)中の 6.941 と 109.952 は、Li の原子量と硫酸リチウムの分子量である。

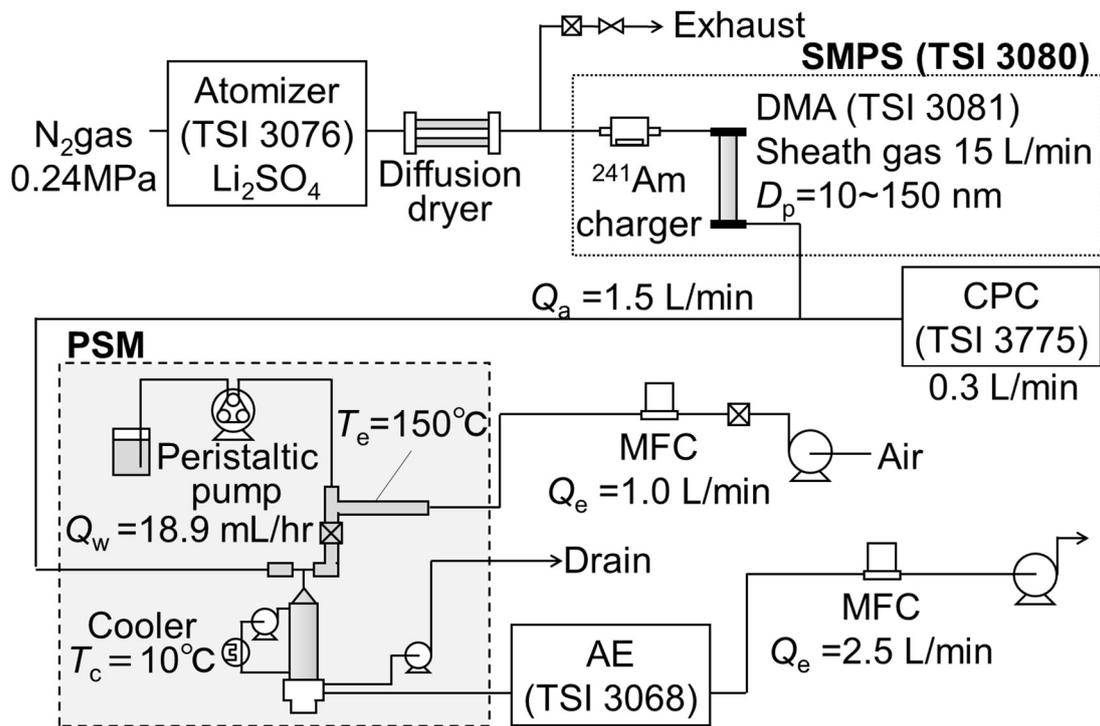


図 4-13 湿式での捕集効率評価の実験経路

4-4-2 水中への捕集効率評価実験結果

図 4-14~17 に捕集時間 10 min、粒径 30~150 nm で粒子個数濃度約 10,000 mL⁻¹ の条件下で粒子捕集した場合の IC による分析結果を示す。図 4-14、図 4-15 はカチオンの分析結果であり、それぞれ作動流体なしおよびありの場合である。これらの図より、作動流体なしの場合に全く検出されていなかったリチウムイオンが作動流体を供給することで検出できていることがわかる。また、リチウムイオン以外イオン種についてはコンタミの影響を受けているが、リチウムイオンは試験粒子の粒径が大きくなると検出される量も増加していることがわか

る。一方、図 4-16、図 4-17 アニオンの分析結果であり、それぞれ作動流体なしおよびありの場合である。これらの図から硫酸イオンは作動流体なしの場合においても比較的高濃度で検出されており、作動流体を導入した場合の濃度と同じレベルであるため、硫酸イオン濃度による捕集効率の評価は困難であると判断した。

PSM への粒子導入量および IC によるイオン検出量の関係を図 4-18 に示す。縦軸は捕集液中のリチウムイオン質量 M_{Li^+} あるいはその濃度 C_{Li^+} 、横軸は入口基準のエアロゾル質量 M_p および捕集時間 10 min に対応する質量濃度 C_m である。また、図中の青の実線は 100%捕集されたときの気中粒子と液中粒子の関係を示している。図中のプロットは粒子径を 30~150 nm、捕集時間を 10 および 60 min として実験を行ったものである。図 4-18 に示すように、パラメータを変えても捕集効率がおよそ 20%に相当する赤の点線で縦軸と横軸の相関が得られている。ただし、図 4-8 において核化効率は 30~150 nm の範囲で 80%以上であったが液中捕集においては捕集効率が低下している。この原因は PSM 内でドレイン側に粒子が捕集されることなどによる液滴の損失や、捕集液の表面が波立つことによって理想的な捕集状態となっていないことが考えられる。もう一つの考えられる理由は、粒子密度の差であり、硫酸リチウムは吸湿性が高いため試験粒子が水を含んでおり、実際の密度が低下している可能性もある。

一方で、この装置の大気エアロゾルのサンプリング装置としての能力について考えると、粒径 50 nm の試験粒子に対しては、図 4-18 の点線で示されている IC の定量限界 ($3\mu\text{g L}^{-1}$) を超えるリチウムイオンを検出した。一方で、粒径 30 nm の場合や、粒径 50 nm、捕集時間 10 min の条件においては、リチウムイオ

ン濃度は IC の定量限界を下回ったが、リチウムイオンは IC によって検出された。ここで、図 4-19 に示す IC のリチウムイオンに対する検量線からわかるように、定量限界である $3 \mu\text{g L}^{-1}$ においても線形性が見られており、これより低濃度の範囲においても定量可能である可能性がある。また、リチウムイオンが水を供給していない条件下では検出されておらず、IC の定量限界以下の濃度でも、粒子の捕集量に線形性が見られることから、この実験を行った粒子濃度範囲において捕集効率の評価できる可能性があるといえる。

さらに、大気中のエアロゾル捕集および in vitro での粒子の細胞暴露試験へ本装置を適応するためには、時間分解能を考慮する必要がある。式(4-5)から、捕集時間 10 min で検出可能な硫酸リチウムのエアロゾル質量濃度 C_m は、粒径 30 nm の粒子に対して $0.3 \mu\text{g m}^{-3}$ ($0.04 \mu\text{g-Li}^+ \text{m}^{-3}$)、150 nm の粒子に対して $40 \mu\text{g m}^{-3}$ ($4.9 \mu\text{g-Li}^+ \text{m}^{-3}$) であった。一方で、大気エアロゾル中の水溶性イオン成分の質量濃度は、 $\text{sub } \mu\text{g m}^{-3}$ から $\mu\text{g m}^{-3}$ である。例えば、硫酸イオン (SO_4^{2-}) の質量濃度は、バックグラウンドレベルで $1 \mu\text{g m}^{-3}$ 以下 (Weber ら (2003)⁶⁵⁾)、汚染が激しいレベルで $35 \mu\text{g m}^{-3}$ (Huang ら (2013)⁶⁶⁾) である。したがって、本研究で用いた PSM-IC システムは比較的高い時間分解能 (10 min) を有しており、実大気のエアロゾルに対してもその湿式捕集や化学成分濃度のリアルタイム分析などへの応用が期待できると考えられる。

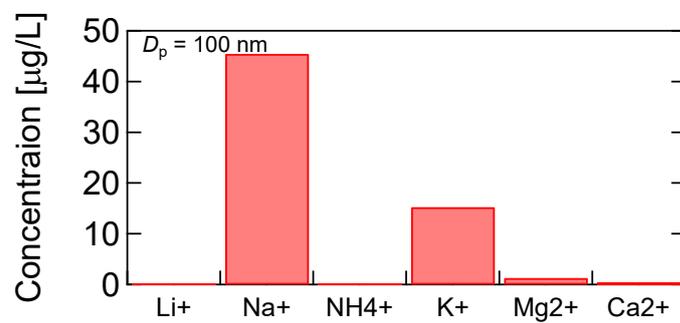
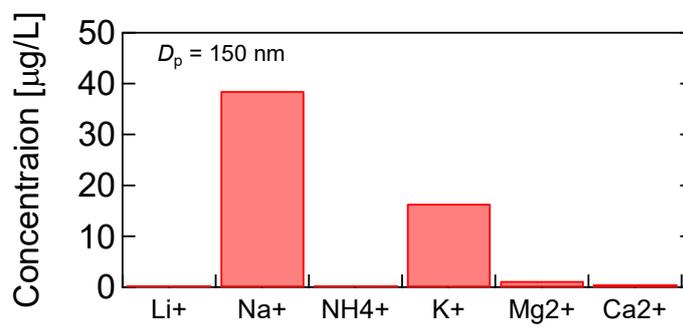
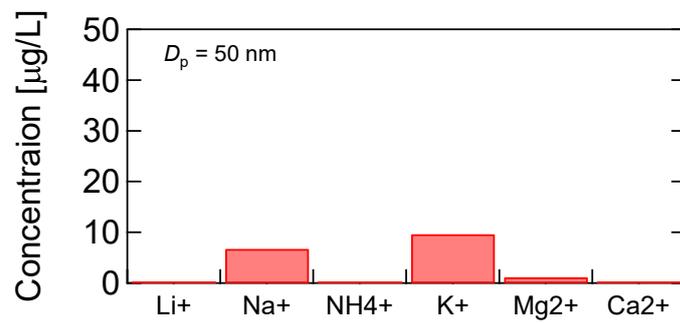
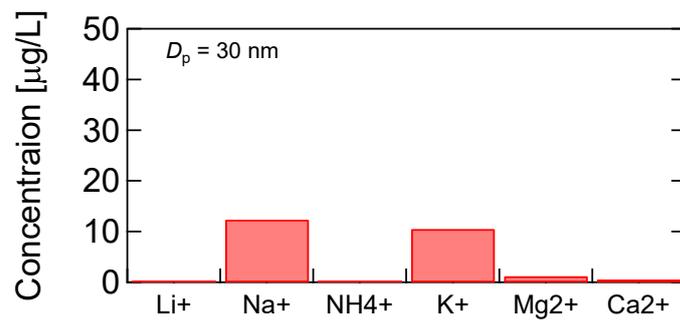


図 4-14 IC 分析結果（カチオン、作動流体供給なし）

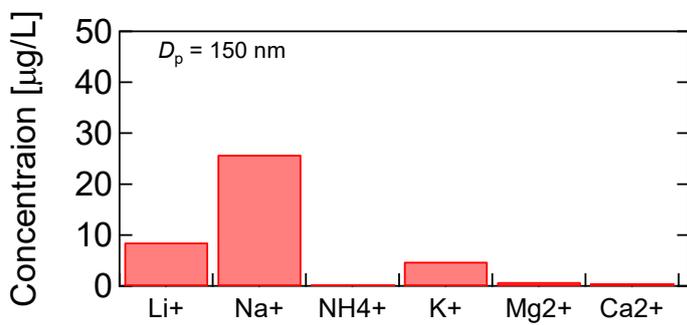
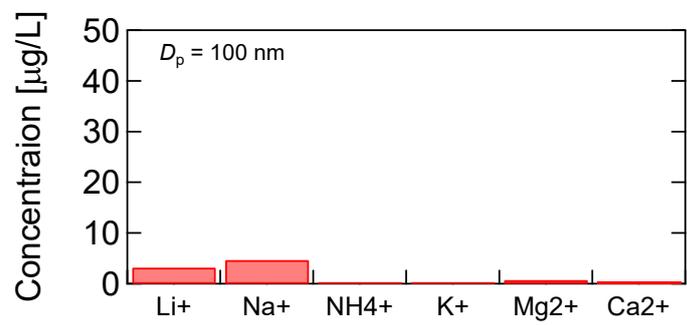
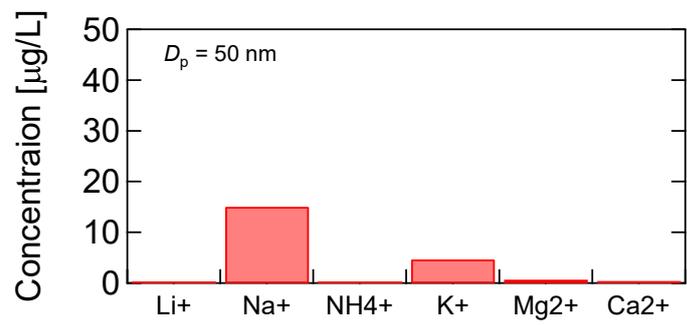
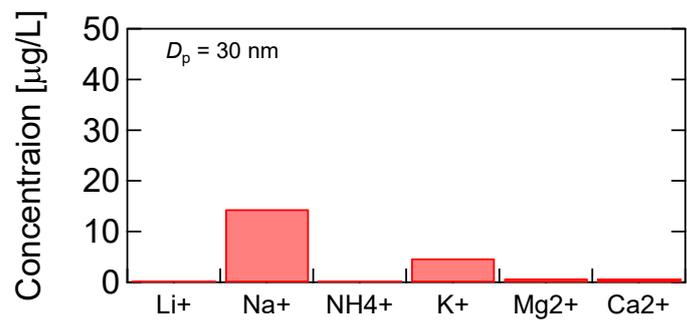


図 4-15 IC 分析結果（カチオン、作動流体供給あり）

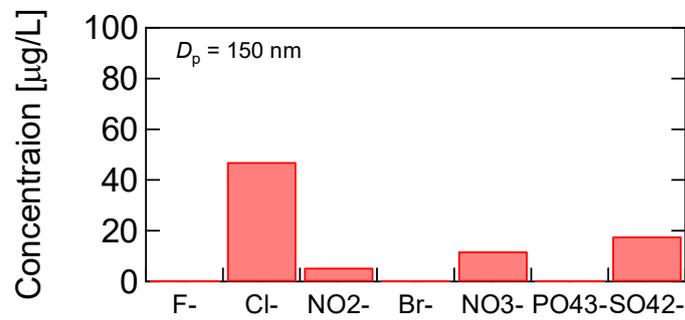
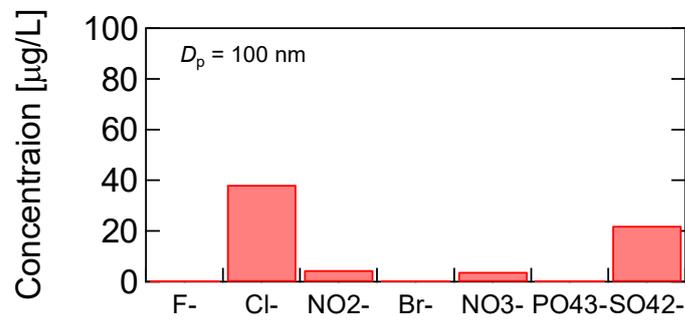
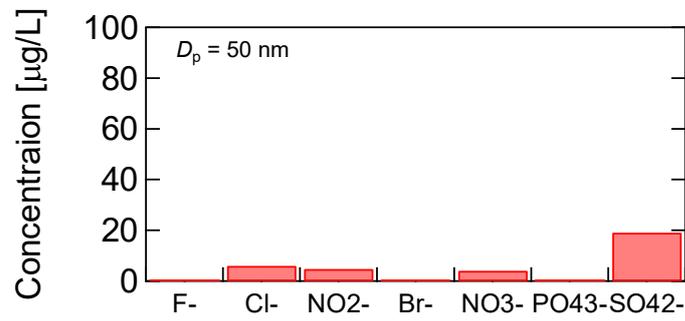
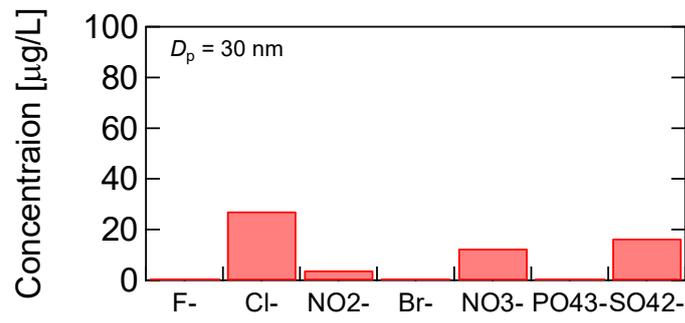


図 4-16 IC 分析結果 (アニオン、作動流体供給なし)

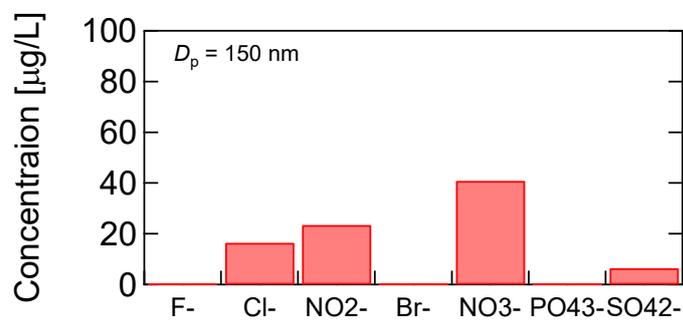
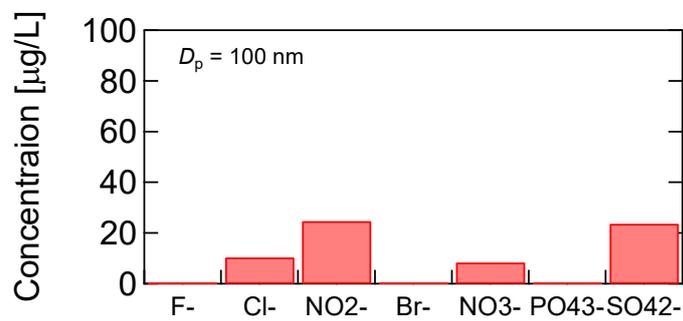
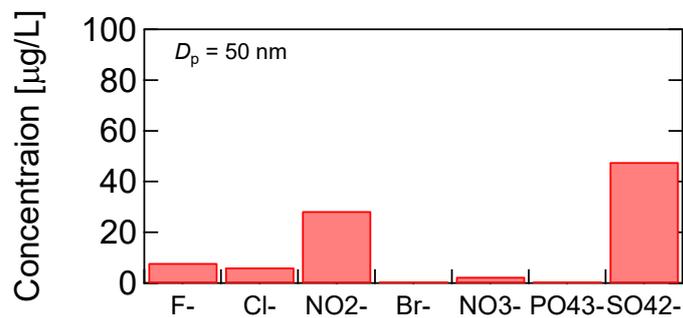
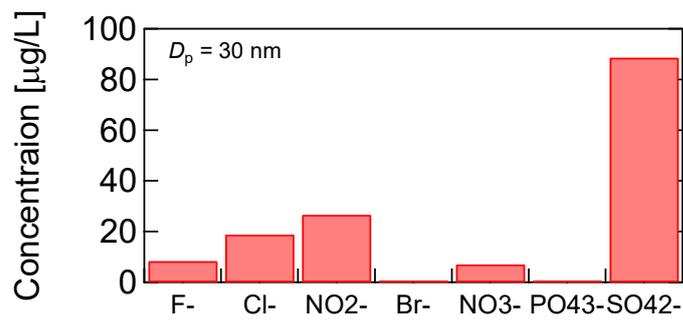


図 4-17 IC 分析結果 (アニオン、作動流体供給あり)

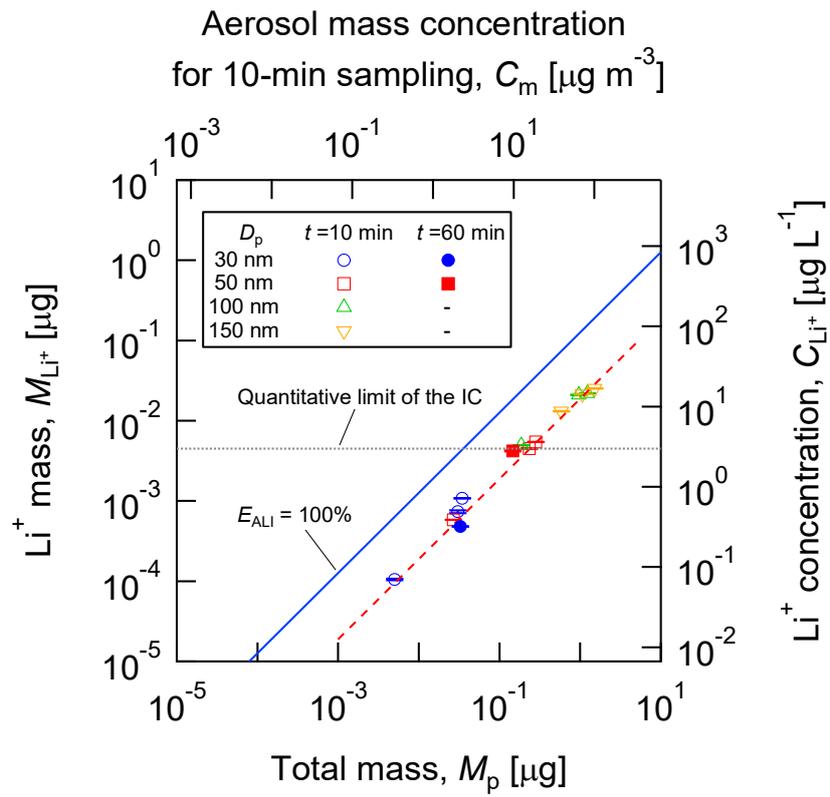


図 4-18 水中への粒子捕集量

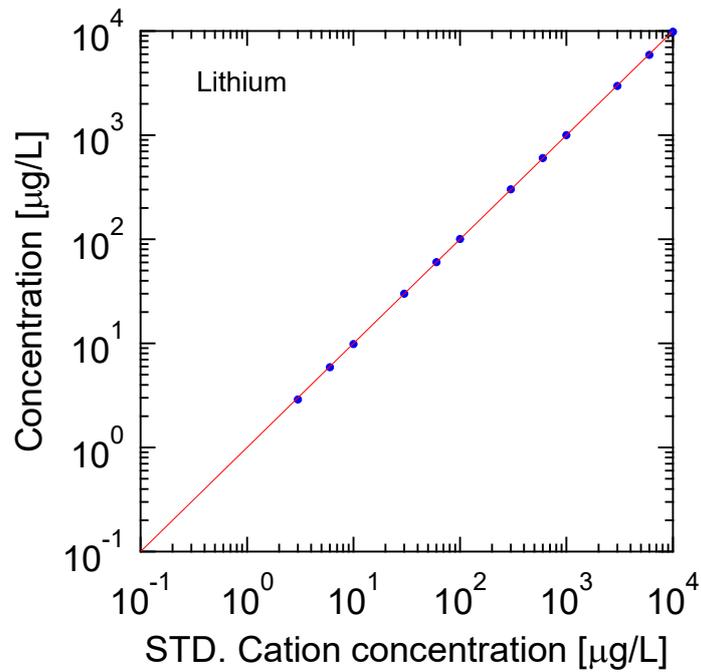


図 4-19 IC 検量線 (リチウムイオン)

5章 結論

本研究では微粒子の凝縮成長を利用して、sub10 nm 粒子の個数濃度計測およびエアロゾルの湿式捕集を行うため、新たに PSM を開発・設計し、その性能評価を行った。得られた結果を以下にまとめる。

【sub10 nm 粒子の凝縮成長と個数濃度計測】

- 1) 厳密な過飽和度の制御を目的として、以下の特徴を持った PSM を設計した。
 - ・ シリンジポンプを用いて蒸気量制御を行った。
 - ・ 混合部内にヒーターを挿入し、温度制御を行った。
 - ・ 壁面から離れた場所における蒸気とエアロゾルを混合した。
- 2) 核化限界径（核化効率 50 % の粒径）は約 4.5 nm であり、sub10 nm 粒子を安定して核化成長させることができた。
- 3) PSM で凝縮成長した液滴の粒径分布を測定したところ、どの条件においても粒径 2~5 μm にピークをもつことがわかった。よって、OPC を検出器として用いるのに十分な大きさまで成長しているということがわかった。
- 4) 均一核生成が生じる限界の過飽和度を実験的に求め、古典的核生成理論との比較を行ったところ、より高い過飽和度で小さな粒子が核化できるという傾向は一致していたが、核化限界径は理論よりも大きいということがわかった。
- 5) 混合部における過飽和度分布を熱流体解析により求めたところ、過飽和度の分布が存在することがわかった。

- 6) 熱流体解析から推算した活性化効率、および実験結果の比較を行ったところ、傾向の一致がみられており、エアロゾルと蒸気の混合状態（過飽和度分布）が核化効率に大きく影響していることがわかった。

【水を作動流体とした PSM によるエアロゾル湿式捕集】

- 1) 前述の PSM と同じ蒸気発生部の機構を用いて、厳密な蒸気量制御を行うとともに、作動流体である水はエチレングリコールより分子拡散が早いという性質から、水の拡散の影響を抑えるため、シンプルな T 字型の混合部を採用した PSM を設計した。
- 2) 混合部で乱流混合しているものの、非断熱混合であることや凝縮部からの熱伝導により、核化温度 T_n は理想的な断熱混合温度 ($T_m = 73.8^\circ\text{C}$) よりも低く、凝縮部温度が 10°C の場合、 T_n は 37.7°C と推定された。
- 3) PSM により粒径 30 nm 以上の試験粒子のうち 80% 以上が凝縮成長していることがわかった。
- 4) OPS による液滴径測定により、試験粒子が捕集部のインパクターカットオフ径 ($2.3 \mu\text{m}$) より大きい液滴まで成長していることが確認できた。また、液滴成長速度の理論計算により、凝縮成長管内の短い滞留時間で粒子が成長しているということがわかった。
- 5) 凝縮部を冷却することにより、エアロゾルに含まれる余分な水分を除去することができるため、長時間の安定的なサンプリングができることがわかった。

6) PSM-IC システムにより評価した結果、捕集効率は約 20%であったが、捕集時間 10 min で粒径 30 nm の粒子に対して $0.3 \mu\text{g m}^{-3}$ ($0.04 \mu\text{g-Li}^+ \text{m}^{-3}$) 硫酸リチウムが検出できており、実大気のエアロゾルに対してもその湿式捕集や化学成分濃度のリアルタイム分析などへの応用が期待できると考えられる。

記号の説明

C	: PSM 出口で OPC により検出された 粒子個数濃度	$[\text{mL}^{-1}]$
c	: 比熱	$[\text{J} (\text{kg K})^{-1}]$
C_c	: カニンガム補正係数	$[-]$
C_{Li^+}	: イオンクロマトグラフィーで検出された 捕集液中のリチウムイオン濃度	$[\mu\text{g m}^{-3}]$
C_m	: PSM 入口基準の硫酸リチウム質量濃度	$[\mu\text{g m}^{-3}]$
C_o	: PSM に導入した粒子個数濃度	$[\text{mL}^{-1}]$
C_{off}	: 作動流体を供給していないときの 粒子個数濃度	$[\text{mL}^{-1}]$
C_{on}	: 作動流体を供給しているときの 粒子個数濃度	$[\text{mL}^{-1}]$
C_{in}	: PSM 入口の粒子個数濃度	$[\text{mL}^{-1}]$
D_{ion}	: イオンの直径	$[\text{m}]$
D_j	: インパクターノズル内径	$[\text{m}]$
D_p	: 粒子径	$[\text{m}]$
D_p^*	: Kelvin 径	$[\text{m}]$
D_{p50}	: 50%カットオフ径	$[\text{m}]$
D_v	: 拡散係数	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$

E_{ALI}	: リチウムイオン基準の捕集効率	[-]
g	: モノマー個数	[-]
G	: ギブズ自由エネルギー	[J mol ⁻¹]
G_a	: エアロゾルの質量流量	[kg-dry gas s ⁻¹]
G_e	: 蒸気の質量流量	[kg-dry gas s ⁻¹]
H	: ガス単位質量あたりに含まれる 凝縮性蒸気の質量	[kg-vapor (kg-dry gas) ⁻¹]
k	: ボルツマン定数	[J K ⁻¹]
m	: 蒸気分子の質量	[kg]
M_g	: ガスの分子量	[kg mol ⁻¹]
M_{Li^+}	: 捕集液中のリチウムイオン質量	[μg]
M_p	: PSM 入口基準の硫酸リチウム全質量	[μg]
$M_{p(\text{Li}^+)}$: 入口のエアロゾル個数濃度から求めた リチウムイオン質量	[μg]
M_v	: 作動流体の分子量	[kg mol ⁻¹]
N_a	: アボガドロ数	[-]
n_s	: 溶液中の溶質のモル数	[mol]
P	: 圧力	[Pa]
p	: 蒸気圧	[Pa]
p_s	: 飽和蒸気圧	[Pa]
P_T	: 全圧	[Pa]

P_w^*	: Kelvin-Thomson の式から算出される 蒸気分圧	[Pa]
q	: 粒子の帯電数	[-]
Q	: 作動流体流量	[mL hr ⁻¹]
Q_{EG}	: エチレングリコール流量	[mL hr ⁻¹]
Q_w	: 水流量	[mL hr ⁻¹]
Re	: レイノルズ数	[-]
S	: 過飽和度	[-]
S^*	: 臨界過飽和度	[-]
Stk_{50}	: 50%カットオフ径におけるストークス数	[-]
t	: 捕集時間	[min]
T	: 温度	[°C]
T_a	: エアロゾル温度	[°C]
T_c	: 凝縮部温度	[°C]
T_e	: 蒸気温度	[°C]
T_i	: 混合部ヒーター温度	[°C]
T_m	: 混合温度	[°C]
T_n	: 核化温度	[°C]
u	: 流体の流速	[m s ⁻¹]
u_a	: エアロゾル流速	[m s ⁻¹]
u_e	: 蒸気流速	[m s ⁻¹]

U	: インパクターノズルにおける流速	$[\text{m s}^{-1}]$
V_1	: 分子容	$[\text{m}^3]$
V_w	: ペトリ皿に入れた超純水量	$[\text{m}^3]$
x_{EG}	: エチレングリコールの質量分率	$[-]$
x_{N_2}	: 窒素ガスの質量分率	$[-]$
α	: 熱拡散率	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$
γ	: 表面張力	$[\text{mN m}^{-1}]$
ε	: 比誘電率	$[-]$
ε_0	: 真空の誘電率	$[\text{F m}^{-1}]$
η	: PSM 入口濃度基準の核化効率	$[-]$
η'	: PSM 出口濃度基準の核化効率	$[-]$
μ	: 流体の粘度	$[\text{Pa s}]$
ρ	: 流体の密度	$[\text{kg m}^{-3}]$
ρ_d	: 液滴密度	$[\text{kg m}^{-3}]$
ρ_p	: 粒子密度	$[\text{kg m}^{-3}]$
ρ_v	: 作動流体密度	$[\text{kg m}^{-3}]$
ρ_w	: 水の密度	$[\text{kg m}^{-3}]$

参照文献

- 1) N. H. Fletcher, "Size Effect in Heterogeneous Nucleation," *Journal of Chemical Physics*, 29, 572-576, 1958
- 2) Howard Reiss, "The Kinetics of Phase Transitions in Binary Systems," *Journal of Chemical Physics*, 18, 840-848, 1950
- 3) J. J. Thomson, "Conduction of electricity Through Gases," *Cambridge University Press*, London, 1906
- 4) A. W. Castleman, Jr., Paul M. Holland, Robert G. Keesee, "The properties of ion clusters and their relationship to heteromolecular nucleation," *Journal of Chemical Physics*, 68, 1760-1767, 1978
- 5) Geleenn K. Yue, L. Y. Chan, "Theory of the Formation of Aerosol of Volatile Binary Solutions Through the Ion-Induced Nucleation Process," *Journal of colloid and Interface Science*, 68, 501-507, 1979
- 6) Manuel Gamero-Castaño, Juan Fernández de la Mora, "Ion-induced nucleation: Measurement of the effect of embryo's size and charge state on the critical supersaturation," *Journal of Chemical Physics*, 117, 3345-3353, 2002
- 7) Paul M. Winkler, Gerhard Steiner, Aron Vrtala, Hana Vehkamäki, Madis Noppel, Kari E. J. Lehtinen, Georg P. Reischl, Paul E. Wagner, Markku Kulmala, "Heterogeneous nucleation Experiments Bridging the Scale from Molecular Ion Clusters to Nanoparticles," *Science*, 319, 1374, 2008
- 8) Lars-Erik Magnusson, John A. Koropchak, Michael P. anisimov, Valeriy M.

- Poznjakovskiy, Juan Fernandez de la Mora, "Correlations for Vapor Nucleating Critical Embryo Parameters," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 32, 1387-1410, 2003
- 9) Kenjiro Iida, Mark R. Stlzenburg, Peter H. McMurry, "Effect of Working Fluid on Sub-2 nm Particle Detection with a Laminar Flow Ultrafine Condensation Particle Counter," *Aerosol Science and Technology*, 43, 81-96, 2009
- 10) H. G. Scheibel, J. Porstendörfer, "Counting Efficiency and Detection Limit of Condensation Nuclei Counters for Submicrometer Aerosols," *Journal of Colloid and Interface Science*, 109, 261-274, 1986
- 11) Markku Kulmala, Genrik Mordas, Tuukka Petäjä, Tiia Grönholm, Pasi P, Aalto, Hanna Vehkamäki, Anca I. Hienola, Erik Herrmann, Mikko Sipilä, Ilona Riipinen, Hanna E. Manninen, Kaarle Hämeri, Frank Stratmann, Merete Bilde, Paul M, Winkler, Wolfram Birmili, Paul E. Wagner, "The condensation particle counter battery (CPCB): A new tool to investigate the activation properties of nanoparticles," *Journal of Aerosol Science*, 38, 289-304, 2007
- 12) Köhler, H., "The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets," *Trans.Faraday Soc.*, 32, 1152–1161, 1936
- 13) T. S. Chow, "Noise and Fluctuations of Rough Surface," *Physical review letters*, 79, 6, 1086-1089, 1997
- 14) T. S. Chow, "Wetting of rough surface," *J. Phys.: Condens.* 10, L445-451, 1998
- 15) Mihalis Lazaridis, Øystein Hov, Kostas Eleftheriadis, "Heterogeneous

- nucleation on rough surfaces: implications to atmospheric aerosols,” *Atmospheric research*, 55, 103-113, 2000
- 16) Espy, J. P., “Philosophy of Storms,” Charles C. Little, James Brown, Boston, MA, 1841
- 17) Coulier, M., “Note Sur Une Nouvelle Propri-ete de l’Air,” *Journal de Pharmacie et. de Chimie*, 22, 165–173, 1875
- 18) Aitken, J., “On the Number of Dust Particles in the Atmosphere,” *Transactions of the Royal Society of Edinburgh* XXXV:1–20, 1888
- 19) Wilson, C. T. R., “Condensation of Water Vapor in the Presence of Dust-Free Air and Other Gases,” *Phil. Trans. Royal Society London* A189:265–307, 1897
- 20) Wilson, C. T. R., “On an Expansion Apparatus for Making Visible the Tracks of Ionizing Particles in Gases and Some Results Obtained by its Use,” *Proceedings of the Royal Society A* LXXXVII:277–293, 1912
- 21) Wilson, C. T. R., “On the Comparative Efficiency as Condensation Nuclei of Positively and Negatively Charged Ions,” *London Philos. Trans. A*193:289–308, 1899
- 22) Pollak, L. W., “Counting of Aitken Nuclei and Applications of the Counting Results,” *Int. J. Air Pollute.* 1:293–306, 1959
- 23) J. L. Gras, J. Podzimek, T.C. O'Connor, K.-H. Enderle, “Nolan–Pollak type CN counters in the Vienna aerosol workshop,” *Atmospheric Research*, Volume 62, Issues 3–4, Pages 239-254, 2002
- 24) Skala, G. F., “A New Instrument for the Continuous Measurement of

- Condensation Nuclei," *Analytical Chemistry*, 35,702-706, 1963
- 25) Andreas Kürten, Joachim Curtius, Björn Nillisu, Stephan Borrmann, "Characterization of an Automated, Water-Based Expansion Condensation Nucleus Counter for Ultrafine Particles," *Aerosol Science and Technology*, 39, 1174-1183, 2005
- 26) Sinclair, D., Hoopes, G. S., "A Continuous flow condensation nucleus counter," *Journal of Aerosol Science*, 6, 1-7, 1975
- 27) Bricard, J. A., Delattre, P., Madeleine, G., Pourprix, M., "Detection of Ultrafine Particles by Means of a Continuous Flux Condensation Nucleus Counter," In: Liu, B.Y.H. (Ed.) *Fine Particles: Aerosol Generation, Measurement, Sampling, and Analysis*. Academic Press, New York, pp. 565-580, 1976
- 28) Jugal K. Agarwal, Gilmore J. Sem, "Continuous flow, single-particle-counting condensation nucleus counter," *Journal of Aerosol Science*, 11, 343-357, 1980
- 29) Mark R. Stolzenburg, Peter H. McMurry, "An Ultrafine Aerosol Condensation Nucleus Counter," *Aerosol Science and Technology*, 14, 48-65, 1991
- 30) Susanne V. Hering, Mark R. Stolzenburg, Frederic R. Quant, Derek R. Oberreit, Patricia B. Keady, "A Laminar-Flow, Water-Based Condensation Particle Counter (WCPC)," *Aerosol Science and Technology*, 39, 659-672, 2005
- 31) Kogan, Y., Burnasheva, Z., "Growth and Measurement of Condensation Nuclei in a Continuous Stream," *Journal of Physical Chemistry*, 34, 2630-2639,

1963

- 32) K. Okuyama, Y. Kousaka, T. Motouchi, "Condensational Growth of Ultrafine Aerosol Particles in a New Particle Size Magnifier," *Aerosol Science and Thecnology*, 353-366, 1984
- 33) Motoaki Adachi, Kikuo Okuyama, John H. Seinfeld, "Experimental Studies of Ion-Induced Nucleation," *Journal of Aerosol Science*, 23, 327-337, 1992
- 34) M. Gamero-Castaño, J. Fernández de la Mora, "A Condensation Nucleus Counter (CNC) Sensitive to Singly Charged Sub-Nanometer Particles," *Journal of Aerosol Scisnce*, 31, 757-722, 2000
- 35) Lee Anne Sgro, Juan Fernández de la Mora, "A Simple Turbulent Mixing CNC for Charged Particle Detection Down to 1.2 nm," *Aerosol Science and Technology*, 38, 1-11, 2004
- 36) Takafumi Seto, Kikuo Okuyama, L. de Juan, J. Fernández de la Mora, "Condensation of supersaturated vapors on monovalent and divalent ions of varying size," *Journal of Chemical Physics*, 107, 1576-1585, 1997
- 37) Chan Soo Kim, Kikuo Okuyama, Juan Fernández de la Mora, "Performance Evaluation of an Improved Particle Size Magnifier (PSM) for Single Nanoparticle Detection," *Aerosol Science and Technology*, 37, 791-803, 2003
- 38) Sergey P. Fisenko, Wei-Ning Wang, Manabu Shimada, Kikuo Okuyama, "Vapor condensation on nanoparticles in the mixer of a particle size magnifier," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 50, 2333-2338, 2007
- 39) Genrik Mordas, Markku Kulmala, Tuukka Petäjä, Pasi P. Aalto, Vytautas

- Matulevičius, Vytautas Grigoraitis, Vidmantas Ulevičius, Vacolovas Grauslys, Ari Ukkonen, Kaarle Hämeri, “Design and performance characteristics of a condensation particle counter UF-02proto,” *Boreal Environment Research*, 10, 543-552, 2005
- 40) Bilkis A. Begum, Eugene Kim, Swapan K. Biswas, Philip K. Hopke, “Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and semi-urban areas in Bangladesh,” *Atmospheric Environment* 38, 3025–3038, 2004
- 41) X. Y. Zhang, Y. Q. Wang, T. Niu¹, X. C. Zhang, S. L. Gong, Y. M. Zhang, J. Y. Sun, “Atmospheric aerosol compositions in China: spatial/temporal variability, chemical signature, regional haze distribution and comparisons with global aerosols,” *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 779–799, 2012
- 42) Andrew R. McFarland, John S. Haglund, Maria D. King, Shishan Hu, Manpreet S. Phull, Brandon W. Moncla, Youngjin Seo, “Wetted Wall Cyclones for Bioaerosol Sampling,” *Aerosol Science and Technology*, 44:4, 241-252, 2010
- 43) Yu Sung Cho, Seung Chan Hong, Jeongan Choi, Jae Hee Jung, “Development of an automated wet-cyclone system for rapid, continuous and enriched bioaerosol sampling and its application to real-time detection,” *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 284, 525–533, 2019
- 44) Douglas A. Orsini, Kevin Rhoads, Kyle McElhoney, Erin Schick, Danny Koehler, Olga Hogrefe, “A Water Cyclone to Preserve Insoluble Aerosols in Liquid Flow—An Interface to Flow Cytometry to Detect Airborne Nucleic Acid,”

- Aerosol Science and Technology*, 42:5, 343-356, 2008
- 45) R. J. Weber, D. Orsini, Y. Daun, Y.-N. Lee, P. J. Klotz, F. Brechtel, “A Particle-into-Liquid Collector for Rapid Measurement of Aerosol Bulk Chemical Composition,” *Aerosol Science & Technology*, 35:3, 718-727, 2001
- 46) Douglas A. Orsini, Yilin Maa, Amy Sullivan, Berko Sierau, Karsten Baumann, Rodney J. Weber, “Refinements to the particle-into-liquid sampler (PILS) for ground and airborne measurements of water soluble aerosol composition,” *Atmospheric Environment*, 37, 1243–1259, 2003
- 47) Arantzazu Eiguren Fernandez, Gregory S. Lewis, Susanne V. Hering, “Design and Laboratory Evaluation of a Sequential Spot Sampler for Time-Resolved Measurement of Airborne Particle Composition,” *Aerosol Science and Technology*, 48:6, 655-663, 2014
- 48) A. Hecobian, A. Evanski-Cole, A. Eiguren-Fernandez, A. P. Sullivan, G. S. Lewis, S. V. Hering, J. L. Collett Jr., “Evaluation of the Sequential Spot Sampler (S3) for time-resolved measurement of PM_{2.5} sulfate and nitrate through lab and field measurements,” *Atmos. Meas. Tech.*, 9, 525–533, 2016
- 49) Ta-Chih Hsiao, Guenter Engling, Po-Yang Chang, Po-Kai Chang, Ming-Tung Chuang, “Effect of flow rate on detection limit of particle size for a steam-based aerosol collector,” *Atmospheric Environment*, 202, 160-166, 2019
- 50) M. Pan, A. Eiguren-Fernandez, H. Hsieh, N. Afshar-Mohajer, S.V. Hering, J. Lednický, Z. HughFan, C.-Y. Wu, “Efficient collection of viable virus aerosol through laminar-flow, water-based condensational particle growth,” *Journal of*

Applied Microbiology, 120, 805-815, 2016

- 51) Maohua Pan, Tania S. Bonny, Julia Loeb, Xiao Jiang, John A. Lednicky, Arantzazu Eiguren-Fernandez, Susanne Hering, Z. Hugh Fan, Chang-Yu Wu, “Collection of Viable Aerosolized Influenza Virus and Other Respiratory Viruses in a Student Health Care Center through Water-Based Condensation Growth,” *mSphere*, 2, 5, e00251-17, 2017
- 52) Tzu-Ming Chen, Chuen-Jinn Tsai, Shaw-Yi Yan, Shou-Nan Li, “An efficient wet electrostatic precipitator for removing nanoparticles, submicron and micron-sized particles,” *Separation and Purification Technology*, 136, 27–35, 2014
- 53) Harald Wiegand, Jörg Meyer, Gerhard Kasper, “An electrical conductivity based method of determining the particle deposition rate in air–liquid interface devices,” *Toxicology in Vitro*, 29, 1100–1106, 2015
- 54) Yuji Fujitani, Yutaka Sugaya, Masanori Hashiguchi, Akiko Furuyama, Seishiro Hirano, Akinori Takami, “Particle deposition efficiency at air–liquid interface of a cell exposure chamber,” *Journal of Aerosol Science*, 81, 90–99, 2015
- 55) Michaela Aufderheide, Beat Halter, Niklas Möhle, Dieter Hochrainer, “A Comprehensive Technical Approach for the In Vitro Exposure of Airway Epithelial Cells to the Particulate Matter at the Air-Liquid Interface,” Hindawi Publishing Corporation, BioMed Research International, 734137, 15, 2013
- 56) Michaela Aufderheide, Wolf-Dieter Heller, Olaf Krischenowski, Niklas Möhle, Dieter Hochrainer, “Improvement of the CULTEX exposure technology by

- radial distribution of the test aerosol,” *Experimental and Toxicologic Pathology*, 69, 359–365, 2017
- 57) Amelie Tsoutsouloupoulos, Katrin Gohlsch, Niklas Möhle, Andreas Breit, Sebastian Hoffmann, Olaf Krischenowski, Harald Mückter, Thomas Gudermann, Horst Thiermann, Michaela Aufderheide, Dirk Steinritz, “Validation of the CULTEX® Radial Flow System for the assessment of the acute inhalation toxicity of airborne particles,” *Toxicology in Vitro*, 58, 245-255, 2019
- 58) Zechen Yu, Myoseon Jang, Tara Sabo-Attwood, Sarah E. Robinson, Huanhuan Jiang, “Prediction of delivery of organic aerosols onto air-liquid interface cells in vitro using an electrostatic precipitator,” *Toxicology in Vitro*, 42, 319-328, 2017
- 59) Trevor B. Tilly, Ryan X. Ward, Jiva K. Luthra, Sarah E. Robinson, Arantzazu Eiguren-Fernandez, Gregory S. Lewis, Richard L. Salisbury, John A. Lednický, Tara L. Sabo-Attwood, Saber M. Hussain, Chang-Yu Wu, “Condensational particle growth device for reliable cell exposure at the air-liquid interface to nanoparticles,” *Aerosol Science and Technology*, 53:12, 1415-1428, 2019
- 60) Xuejun Li, Klaus Willeke, Vidmantas Ulevicius, Sergey A. Grinshpun, “Effect of Sampling Time on the Collection Efficiency of All-Glass Impingers,” *American Industrial Hygiene Association Journal*, 58:7, 480-488, 1997
- 61) Mårten Spanne, Piotr Grzybowski, Mats Bohgard, “Collection Efficiency for Submicron Particles of a Commonly Used Impinger,” *American Industrial*

- Hygiene Association Journal*, 60, 540–544, 1999
- 62) Klaus willeke, Xuejun Lin, Sergey A. Grinshpun, “Improved Aerosol Collection by Combined Impaction and Centrifugal Motion,” *Aerosol Science and Technology*, 28:5, 439-456, 1998
- 63) C.J. Hogan Jr, E.M. Kettleston, M.-H. Lee, B. Ramaswami, L.T. Angenent, P. Biswas, “Sampling methodologies and dosage assessment techniques for submicrometre and ultrafine virus aerosol particles,” *Journal of Applied Microbiology*, 99, 1422–1434, 2005
- 64) Augusto Bianchini, Francesco Cento, Luca Golfero, Marco Pellegrini, Cesare Saccani, “Performance analysis of different scrubber systems for removal of particulate emissions from a small size biomass boiler,” *Biomass and Bioenergy*, 92, 31-39, 2016
- 65) R. Weber, D. Orsini, Y. Duan, K. Baumann, C. S. Kiang, W. Chameides, Y. N. Lee, F. Brechtel, P. Klotz, P. Jongejan, H. ten Brink, J. Slanina, C. B. Boring, Z. Genfa, P. Dasgupta, S. Hering, M. Stolzenburg, D. D. Dutcher, E. Edgerton, B. Hartsell, P. Solomon, R. Tanner, “Intercomparison of near real time monitors of PM_{2.5} nitrate and sulfate at the U.S. environmental protection agency atlanta supersite,” *J. Geophys. Res. Atmos*, 108 (7):1–13, 2003
- 66) Y. Huang, L. Li, J. Li, X. Wang, H. Chen, J. Chen, X. Yang, D. S. Gross, H. Wang, L. Qiao, C. Chen, “A case study of the highly time-resolved evolution of aerosol chemical and optical properties in urban Shanghai, China,” *Atmos. Chem. Phys*, 13 (8):3931–3944, 2013

謝辞

本研究を遂行するにあたり、指導教員である金沢大学理工学域の瀬戸章文教授には研究の進め方や論文指導など、丁寧なご指導をいただきました。特に、社会人ドクターのため、元々研究活動の時間が限られている中、さらに後半はコロナ禍で通学も困難な状況となりましたが、休日返上でご指導いただいたこと、深く感謝申し上げます。大谷吉生氏（当時金沢大学教授）はいつも気にかけてくださり、会うたびに励ましの言葉をいただくこと、感謝しております。金沢大学環日本海域環境研究センターの猪股弥生准教授には、実験のサンプル分析でご支援をいただきました。急な分析依頼に対応していただいたこと、御礼申し上げます。博士後期課程の先輩である玉館知也さんには、実験でサポートしていただいたほか、論文執筆や研究活動に関する相談にも乗っていただき、非常に心強かったです。ありがとうございました。実験データの取得にご協力いただいたKwangyul Leeさん、竹中祐作さん、加藤綜一郎さんには、ディスカッションをしながら実験を進めることで、たくさんの刺激をいただいたこと、感謝しております。また、微粒子システム研究グループの皆様方には研究面でご協力いただいたことはもちろん、研究の合間にお話をする機会も多く、楽しい学生生活を送ることができました。ありがとうございました。最後に、快く入学を許可し、応援して下さった帝人株式会社の関係者の皆様、いつも悩んでいるときに背中を押してくれた両親に対して、深い感謝の意を表して謝辞といたします。

2021年6月 伊藤 絵里香