

1P012

真空中に発生した液滴の蒸発速度と凍結過程

(九大院・理) ○安東航太, 荒川雅, 寺寄亨

Evaporation rate and cooling of a liquid droplet in a vacuum

(Kyushu University) ○Kota Ando, Masashi Arakawa, Akira Terasaki

【序】

真空中への液体導入は可溶性の不揮発性分子に対し、気相分析手段を適用した実験研究を可能とする。例えば、真空中に導入された溶液をレーザー蒸発させて溶質分子を気相中に取り出し、質量分析した例が報告されている[1]。この手法は液相状態を反映した質量分析が可能となるばかりでなく、エレクトロスプレーイオン化法 (ESI) を用いた場合には観測の難しい試料条件下でも、高感度な検出が可能なが示されている。これまで加圧した液体を直径数十 μm ほどの小孔から真空中にビーム状に押し出す手法が一般的であったが、近年ピエゾノズルを用いて生成した液滴を大型の差動排気を通じて高真空中に引き込む新たな手法が提案された[1, 2]。本発表では更にこの手法を改良し、大型の排気装置を必要としない真空中での液滴発生法について報告する。また、発生した液滴を観察し、真空中における液滴の蒸発速度と凍結過程について考察を行った。

【実験】

真空中における液滴発生：液滴の発生に用いたピエゾノズルでは、キャピラリー状の液体供給チューブをピエゾ（圧電）素子で圧縮すると、直径 50–100 μm の液滴がパルス状に吐出される。これを図 1 に示すように真空槽に差し込んで使用した。試料容器が加圧されているとノズル内の液体が真空槽内に押し込まれるため、試料容器も同時に減圧できる構造とした。排気速度 1.6 Ls^{-1} の油回転ポンプで真空槽を排気したところ、到達圧力は 17 Pa であった。脱気した純水を用いて真空中における水滴の発生を試みた結果、装置の到達圧力に近い 21 Pa でも水滴の発生が可能であった。ただし、水の蒸気圧 (20°C で 2.3 kPa) 以下では水滴発生が長時間持続する確率は一割程度であり、多くの場合ノズルまたは供給チューブ内における沸騰が原因となって水滴の発生が阻害され停止した。液滴の観察には分解能 2 μm のビデオカメラを用いた。

レーザー偏光解消測定：入射面に垂直に偏光したパルスレーザー（波長 625 nm）を真空中に発生した水滴に照射し、偏光フィルターを通して直交する偏光成分を観察した。水滴は偏光方向を保ったまま光を反射するが、凝固した水滴では直交する偏光成分の散乱が水滴の表面全体から見られるようになる。このように水滴の偏光解消を測定して、表面が凍結したかどうかを観察した。

液滴トラップ装置：真空中で発生した液滴を捕捉し長時間観察するため、図 2 のようなトラップ装置の開発に着手した。中心に穴の空いた 4 枚の円盤からなり、内径は上から順に 2、7、7、2 mm、電極間の

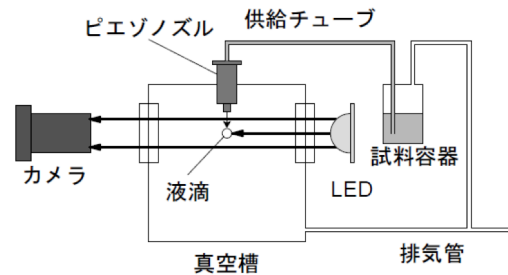


図 1 液滴発生装置の概略図

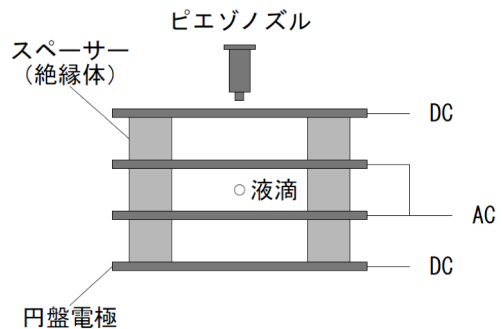


図 2 液滴トラップ装置

間隔は3、4、3 mmとした。最上部とノズルとの距離はおよそ2 mmであり、この電極に400 V以上の電圧を印加した状態で液滴を発生し、液滴を帯電させた。電荷を帯びた液滴を中心の2枚の電極に同位相の交流を印加してトラップした。また、上下の電極間に電圧を印加して液滴に働く重力を打ち消した。

【結果と考察】

水滴の蒸発速度、凍結過程：21 Paの真空下で発生後8.2 ms経過した水滴（直径74 μm ）に直線偏光したレーザーを照射し、偏光フィルターを通して散乱光を観察した様子を図3に示す。水滴の左端に微かなスポットが見られるが、表面全体から散乱が見られないことから発生後8.2 msまでは凍結しない結果となった。この結果は、各温度における単位時間、単位面積当たりの蒸発量と水の蒸発エンタルピーを使って計算した蒸発冷却曲線（図4）からも裏付けられた。つまり、発生後8.2 ms経過した水滴の温度はおよそ240 Kと推定され、水滴温度と均質凍結するまでの時間スケールとの関係[3, 4]から凍結が起こるのは更に低温で、少なくとも10 msは液相を保つことが示唆された。また蒸発速度についても計算を行ったが直径74 μm の水滴の場合、10 ms経過しても直径が2 μm 縮小するだけであった。このことは今回の実験で水滴の直径に変化が見られなかったことと符合する。

大気圧下における水滴トラップ：真空中でのトラップ実験に先立って、大気圧下で水滴のトラップを試みた。中心の2枚の電極に4 kV_{pp}、75 Hzの同位相の交流を印加し、直径60 μm の水滴をトラップした時の様子を図5に示す。水滴に紙面左方向からCWレーザー（波長635 nm、スポット径3 mm）を照射したところ、ビデオカメラの露光時間が33 msで交流の周期よりも長いために、上下に振動する水滴の軌跡が線状に観察された。この画像の場合、水滴の振動の振幅はおよそ400 μm であった。今後、水滴を静止させるようにトラップの動作条件を調節し、真空中での実験に進めてゆく。

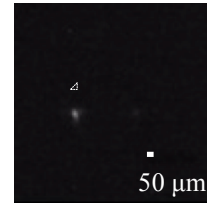


図3 21 Paの真空下で発生後8.2 ms経過した水滴（直径74 μm ）に直線偏光したレーザーを照射し、偏光フィルターを通して散乱光の直交する偏光成分を観察した画像

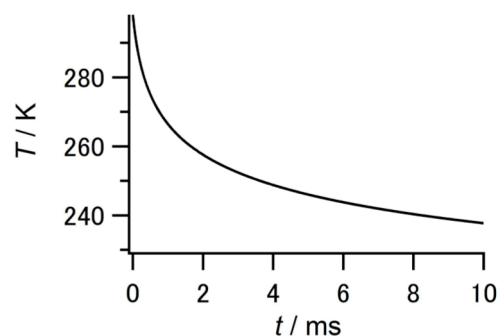


図4 水滴（直径74 μm ）の蒸発冷却の理論曲線

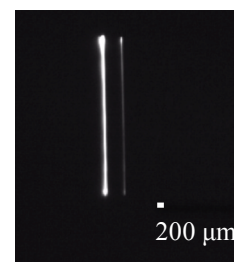


図5 水滴（直径60 μm ）をトラップした時の様子。紙面左からCWレーザーを照射している。

- [1] N. Morgner, T. Kleinschroth, H.-D. Barth, B. Ludwig, and B. Brutschy, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2007**, *18*, 1429
- [2] J. Kohno, N. Toyama, and T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *420*, 146
- [3] S. E. Wood, M. B. Baker, and B. D. Swanson, *Rev. Sci. Instrum.* **2002**, *73*, 3988
- [4] P. Stöckel, I. M. Weidinger, H. Baumgärtel, and T. Leisner, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2540