

# 粒子の気中個数濃度と粒径分布の計測技術と標準

櫻井 博\*

(平成17年2月16日受理)

## Methods for measuring the number concentration and size distribution of airborne particles and their calibration standards

Hiromu SAKURAI

### 1. はじめに

物質が粒子として存在する状況はわれわれの身の回りに数多くある。例として、固体粒子の集合体である“粉体”や、固体または液体の粒子が空気中に分散した“エアロゾル”が挙げられる。それら粒子には肉眼で見られるような大きなものからナノ粒子のように極めて小さなものまで含まれる。この技術資料では、そうした粒子に対し、特に絶対濃度と大きさの分布の測定に焦点を当て、そのために必要な標準をどのように充実させ、社会の要求に応じていくかについて調査・検討した結果を報告する。対象とする粒子の大きさは、粒径でおよそ1 nmから10  $\mu\text{m}$ の範囲とする。

### 2. 主な粒子測定

われわれにとって粒子は大きく異なる二面性を有する。一つは、粒子の「小さな寸法をもつ有益な物質」という側面である。製造過程では中間・最終製品が粒子の形態を有することが多々ある。例として粉体が関連する主な産業分野を列記すると、医薬・食品・化粧品・化学肥料・触媒・研磨剤・塗料・セメントの製造や、加工素材となる金属・セラミックス・プラスチックなどの製造などが挙げられる。最近のナノテクノロジーにおいても中間材として粒子が多く使われる。その一方、粒子は「有害で、肉眼では捉えられない厄介な物質」という面も持つ。例えば半導体や精密部品・食品の製造工程における混入粒子は製品不良を起こす不純物である。また、大気中や労働作業現場・医療機関での室内空気中に浮遊する粒子は、粒子種や濃度によっては人体に悪影響を及ぼす。こ

れらの状況において、製品の性能や品質を制御・管理するため、または汚染の度合いを把握するため、粒子を対象とした多種多様な測定が行なわれる。

粒子を特徴付ける性質には様々なものがあるが、その中でもより基本的な性質の測定は、粒子を材料と見る場合にも、あるいは汚染物質と見る場合でも重要である。基本的な性質として、物理的なものでは個々の粒子の大きさを表わす量、すなわち粒径（これは多くの場合直径を意味する）や体積、質量が最も重要であり、また、表面積、形状、細孔の有無や大きさ、屈折率、帯電量なども重要な性質である。また、化学的・物理化学的なものとしては化学組成、相、粒子表面の化学的・電気化学的特性や、結晶状態などが重要な基本的性質である。こうした基本的な性質が、粒子やその加工製品の機械的・電磁氣的・光学的性質や化学反応性などを大きく左右する。

さらに、粒子の集合体としての特徴を把握することも重要である。一つは気中や液中に分散した粒子の濃度の絶対値である。こうした濃度には個数濃度や質量濃度が多く用いられる。例えばエアロゾルの場合、クリーンルームでの浮遊粒子量は個数濃度、大気中の粒子量は質量濃度によって汚染の度合いを示すのが一般的である。

また、粒子集合体の評価には上記の濃度のような総量を示すものに加え、構成粒子の持つ特性の分布を求めたり、その結果から平均値などの、集合体としての統計的な代表値を求めることも重要である。分布の測定では粒子の大きさにより集合体を区分し、それぞれの区分ごとの濃度を表示する形が多用される。こうした場合の粒子の大きさには通常は粒径が用いられ、得られる分布は粒径分布と呼ばれる。粒径分布の測定は、粒子を材料として利用する場合には粒径とそのばらつきが製品の性能・品質を左右することから、正確な測定が望まれる。一方、汚染物質としての粒子の場合、粒径分布を調べることに

\* 計測標準研究部門 物性統計科

表1 主な粒径・粒径分布測定手法

測定手法・原理	粒子の分散状態	得られる相当粒径	適用可能な粒径範囲	粒径の絶対測定の可否	粒径を得るのに不可欠な粒子情報	粒径分布を有する粒子の測定	測定される濃度
顕微鏡	真空中	幾何相当径	1 nm 以上	可	なし	可	個数
慣性衝突	気中	空気力学径	10 nm - 100 $\mu\text{m}$	不可	なし	可	個数・質量
飛行時間測定	気中	空気力学径	500 nm - 100 $\mu\text{m}$	不可	なし	可	個数
重力沈降・遠心沈降	液中	ストークス径	100 nm 以上	可	密度	可	質量
電氣的検知帯	液中	体積相当径	200 nm - 2 $\mu\text{m}$	不可	非電気伝導性であること	可	個数
静電分級	気中	移動度相当径	1 nm - 1 $\mu\text{m}$	可	荷電量が1価であること	可	個数
拡散バッテリー	気中	移動度相当径	1 nm - 100 $\mu\text{m}$	不可	なし	可	個数
レーザー回折 (散乱角度)	液中	光散乱相当径	100 nm - 100 $\mu\text{m}$	可	屈折率	難	体積
光散乱 (散乱光強度)	液中・気中	光散乱相当径	100 nm - 100 $\mu\text{m}$	不可	屈折率	可	個数
動的散乱	液中・気中	移動度相当径	1 nm - 1 $\mu\text{m}$	可	なし	難	個数
ふるい	粉体・液中	幾何相当径	20 $\mu\text{m}$ 以上	可	なし	可	質量

より粒子種や発生源を推測することが可能となる場合もあり、また、粒子の健康影響では粒径による有害性の違いも指摘されており、粒径分布の測定が頻繁に行なわれている。

これらの測定においては粒子の形態や粒径範囲、要求される測定精度などに応じて様々な手法の装置が利用される。そうした数多くの測定方法は、粉体については文献<sup>1)2)</sup>、エアロゾルでは文献<sup>3)</sup>において詳細が網羅されている。そのうち主なものについて、動作手法・原理と対象粒子、得られる相当粒径、およびその適用可能粒径範囲などについてを表1にまとめた。ここで相当粒径とは、ある方法により粒径依存の物理量を測定して粒径を決定する際に仮想する理想粒子の粒径のことである。仮想する理想粒子は通常球形粒子であり、また、密度など物性値を仮定する場合もある。相当粒径についての詳細は、粒子測定についての基本的な解説書<sup>4)5)</sup>を参照されたい。

これらの基本的な粒子の性質のどれについても測定の高精度化が望まれるが、中でも粒径と濃度、そしてこれらの組み合わせである粒径分布は、粒子とその集合体を評価する上で最も基礎的なものであり、正確な測定が必要とされる。しかしながら、これら3つの基本測定をば

じめとし、粒子測定に対する校正・試験に必要な標準は十分に整備されていない。次節では、粒径・濃度・粒径分布の3つの測定に必要と考えられる標準を考察し、続いてそれらのうち、現在までに整備された標準と今後整備されるべき標準について議論する。

### 3. 粒子測定における標準

#### 3.1 粒子測定における標準の役割と望まれる形態

前章で挙げた3つの基本測定、すなわち粒径・濃度・粒径分布について以下に順に、標準の役割と有すべき形態について考察する。

粒径測定は粒径分布測定の一部（分布図の横軸）であるため、粒径標準は粒径分布測定のための標準でもある。その目的は装置の校正である。標準物質の形態が望まれ、粒径が均一に揃った粒子（単分散粒子と呼ぶ）が提供されるとよい。また、校正用粒径標準粒子の形状は球形であるべきである。これは球形粒子の場合のみ幾何学的な粒径が一義的に定義できるからであること、また、表1に見られるように粒径は測定法により異なる相当値として求められ、それらは粒子が球形の場合にのみ幾何学的

粒径と一致することから、粒子が球形の場合にのみ、理論上得られるべき粒径と実際に測定される粒径が一致することが期待され、厳密な校正が意味を持つためである。

(一方、非球形粒子は理論的な取り扱いが難しく、校正のための標準には向かないが、現実の粒子は非球形である場合がほとんどであり、試験用標準として有用である。) また、単分散粒子といってもわずかながら粒径に分布をもつため、標準粒子には代表径だけでなく分布の広がりも付与されるべきである。

絶対濃度標準は総量濃度測定と粒径分布測定(濃度は分布図の縦軸に相当)のための標準であり、校正がその用途である。一般に濃度測定装置は感度が粒径により異なるので、校正は粒径ごとに単分散粒子を用いて行なわれるべきである。形態としては、標準物質として分散媒体中の粒子濃度が値付けされた物質が供給されるのが使いやすさの点から望ましいが、これはエアロゾル粒子の場合には不可能である。その理由は、粒子同士の凝集と容器壁面への付着による濃度低下が不可避で不可逆、かつ短い時間で起こるためである。一方、液中粒子の場合は粒子表面または分散液を電気化学的に調整することで粒子の凝集を防ぎ、個数濃度の変化を極めて小さくすることが可能なので、濃度の値付けされた標準物質を提供することが可能である。エアロゾルの場合に濃度標準物質に代わって考えられる標準供給の形態は、濃度測定器の計数効率を基準器と比較して値付けする校正サービスである。

粒径分布測定の校正は、以上の粒径と濃度の標準を用いれば技術的に可能である。しかしながら、粒径分布測定は通常一つの装置で測定できる粒径範囲が1桁あるいは2桁に及び、上記の単分散粒子による粒径標準を利用した校正では、そのように広い粒径範囲全体を網羅するには複数の標準粒子を必要とし、高価で長時間の測定を要する。このような校正や試験は、装置の定期的な動作確認としては使い勝手が悪い。そこで試験用標準として、粒径分布がある程度の幅を持ち(こうした粒子は多分散と呼ばれる)、ある程度の粒径範囲を一度に試験可能なものが有用であると考えられる。例えば、エアロゾルの測定装置には長期使用に対しての信頼性が確立されていないものもあり、そうした装置の定期的な動作確認のためにこうした簡易試験用標準は有用である。また、測定原理によっては広い粒径分布を持つ粒子の測定が元来苦手のものもあり<sup>7)</sup>、そうした装置による粒径分布測定の妥当性評価にもこの標準は利用可能である。粒径分布標準には、基本的なものとして粒子形状が球形でかつ分布が対数正規分布のように単峰性で単純なものが最低限必要

であるが、場合によっては非球形粒子や分布形状が特異なものも実際試料に近い標準として有用と考えられる。

これらの粒径・濃度標準と粒径分布標準の校正や試験における役割は、それぞれ化学標準物質での校正用純物質系標準物質と組成標準物質の役割とに相似である。

### 3.2 現在利用可能な粒子標準

これまでに供給されている粒子標準は粉体または液中分散の形態での標準物質であり、粒径標準として用いるための単分散粒子標準と、粒径分布標準として用いるための多分散粒子標準である<sup>7)-9)</sup>。公的計量標準機関によるSIトレーサブル標準としては、海外では米国National Institute for Standards and Technology (NIST)による単分散・多分散標準(Standard Reference Materials)、欧州委員会(European Commission; EC)、Joint Research Center (JRC)、Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)による単分散・多分散標準(Certified Reference Materials)がある。国内では産業技術総合研究所計量標準総合センター(産総研NMIJ)による標準物質の直接供給は行なわれていないが、粒子製造者から提出された単分散粒子に対して値付けすることで単分散標準を供給している。これらを表2にまとめた。さらに、粒子製造者や各種機関から提供される標準もあり、これらを表3にまとめた。

絶対濃度については個数基準も質量基準もSIトレーサブルな標準は国内外ともに未だ供給されていない。SIトレーサブルではないが、日本品質保証機構(Japan Quality Assurance Organization; JQA)において気中粒子個数濃度計測装置の校正サービスが行なわれている。また、一定濃度の粒子を含む水懸濁液が液中粒子濃度標準物質として販売されている(JSR, Duke Scientific)。

### 3.3 今後整備が必要な標準

前節で示したこれまでの粒子標準の整備状況を踏まえて、今後どのように粒子標準の整備を進めることが望まれるかについて、以下で粒径、粒径分布、濃度の順に考察する。

粒径標準は粒子標準の中で最も整備が進んでいるが、ナノテクノロジーをはじめ、より小さな粒子の工業利用が進んでおり、これまでより小さな粒径域での標準が必要である。SIトレーサブルな標準物質としてはこれまで最も小さなものは100 nmであり、より小さな粒径でのSIトレーサブル標準物質の供給への要求が高まっている。産総研NMIJでは2005年度から値付けの下限を50 nmまで拡張する予定である。また、さらに粒径範囲を拡張する

表2 公的計量機関からの粒子標準の供給

供給元	単分散・ 多分散の 区分	粒径範囲	粉体・懸濁液 の区分	型番
NIST <a href="https://srmors.nist.gov/tables/view_table.cfm?table=301-1.htm">https://srmors.nist.gov/tables/view_table.cfm?table=301-1.htm</a>	単分散	100 nm - 30 $\mu$ m	水懸濁液	SRM 1690, 1691, 1692, 1960, 1961, 1963, 1965
	多分散	200 nm - 2450 $\mu$ m	粉体	SRM 1003c, 1004b, 1017b, 1018b, 1019b, 8010, 659, 1978, 1982, 1984, 1985
EC JRC IRMM <a href="http://www.irmm.jrc.be">http://www.irmm.jrc.be</a>	単分散	2 - 10 $\mu$ m	水懸濁液	BCR-165, 166, 167
	多分散	350 nm - 5000 $\mu$ m	粉体	BCR-066, 067, 068, 069, 070, 130, 131, 132
NMIJ	単分散	100 nm - 1 $\mu$ m		

表3 粒子製造企業や各種機関から供給されている標準

供給元	単分散・多分散の区分	粒径範囲	トレーサビリティ
JSR (株) (日本) <a href="http://www.jsr.co.jp/pd/index05_1.html">http://www.jsr.co.jp/pd/index05_1.html</a>	単分散	48 nm - 92 $\mu$ m	NMIJ, NIST
Duke Scientific (U.S.A.) <a href="http://www.dukescientific.com">http://www.dukescientific.com</a>	単分散	20 nm - 2000 $\mu$ m	NIST
	多分散	350 nm - 630 $\mu$ m	BCR
Whitehouse Scientific (U.K.) <a href="http://www.whitehousescientific.com">http://www.whitehousescientific.com</a>	単分散	11 $\mu$ m - 600 $\mu$ m	NIST, NPL
	多分散	100 nm - 2000 $\mu$ m	NIST, BCR, NPL
Polysciences (U.S.A.) <a href="http://www.polysciences.com">http://www.polysciences.com</a>	単分散	40 nm - 175 $\mu$ m	NIST
Bangs Laboratories (U.S.A.) <a href="http://www.bangslabs.com">http://www.bangslabs.com</a>	単分散	20 nm - 1000 $\mu$ m	NIST
	多分散	100 nm - 1000 $\mu$ m	なし
Interfacial Dynamics (U.S.A.) <a href="http://www.idclatex.com">http://www.idclatex.com</a>	単分散	20 nm - 10 $\mu$ m	NIST
Seradyn (U.S.A.) <a href="http://www.seradyn.com">http://www.seradyn.com</a>	単分散	100 nm - 1 $\mu$ m	なし
日本粉体工業技術協会 <a href="http://www.ijnet.or.jp/APPIE/">http://www.ijnet.or.jp/APPIE/</a>	多分散	1 $\mu$ m - 1000 $\mu$ m	なし
(財) ファインセラミックスセンター <a href="http://www.jfcc.or.jp">http://www.jfcc.or.jp</a>	多分散	1 $\mu$ m - 20 $\mu$ m	なし

ため、新たな粒子材料、例えばデンドリマーやフラーレン<sup>8,10)</sup>による標準粒子の開発などが産総研を含め国内外で進められている。

多分散粒径分布標準については、表2, 3にかなりの数の標準物質が挙げられているが、それらの中で1 μm以下の粒径範囲で利用可能な標準は極めて少なく、迅速な整備が必要である。また、日本国内ではこれまでSIトレーサブルな多分散粒径分布標準物質の供給はなく、既に供給されている多分散標準物質にSIトレーサブルな値付けをして認証標準物質とすることが、早急な標準供給体制の整備への道筋として考えられる。また、以上は粉体の形態を有した標準物質であるが、これらをエアロゾル測定装置用の標準として利用できるようにするため、粉体試料を気体中に分散させる手法の確立が必要である。注意しなければならないのは、気中分散装置では粉体が元来持つ粒径分布のうちその一部のみが選択的に気中に分散され、得られたエアロゾルの粒径分布が粉体のものとは異なってしまい、偏析と呼ばれる現象が容易に起こることである。この問題がない分散法の確立と操作手順の標準化を同時に整備する必要がある。なお、産総研NMIJのSIトレーサブル粒径分布標準の供給開始目標は2009年である。

絶対濃度に対しては現在産総研NMIJで技術開発が進められており、液中粒子数濃度の場合、濃度の値付けされた粒子懸濁液をSIトレーサブルな認証標準物質として2006年度から提供する予定である。一方、気中分散のエアロゾル粒子濃度については、前述の理由から濃度の値付けされた標準物質を供給することは不可能であるが、産総研NMIJでは高精度測定可能な基準器を開発し、それとの相対比較による計数効率の校正サービスを行なうことを計画している。これは2007年から「気中粒子数濃度測定器」として供給開始予定である。

このあとの章では、上記のうちエアロゾル粒子個数濃度標準と粒径分布標準について、対象となる測定装置と産総研NMIJが今後行なう技術開発の内容を紹介する。

## 4. エアロゾル粒子個数濃度標準の開発

### 4.1 対象とする測定装置

エアロゾル粒子の個数濃度測定には主に3種類の装置が用いられる。それらは光散乱式粒子計数器 (Optical Particle Counter; OPC)、凝縮核計数器 (Condensation Nucleus Counter; CNC または Condensation Particle Counter; CPC)、エアロゾル・エレクトロメータ (Aerosol Electrometer; AE) であり、それぞれ原理や適用範囲に特

徴があり、用途によって使い分けられる。産総研NMIJではこれらの装置を主な対象とした標準開発を行なう。まず以下でこれらの方法の動作原理の簡単な説明と比較を行なう。これらの装置のより詳細な動作原理の解説は、例えば文献<sup>3)</sup>で得られる。

以上に加え、エアロダイナミック・パーティクル・サイザー<sup>11)</sup> (Aerodynamic Particle Sizer<sup>TM</sup>; APS) と呼ばれる装置も粒径ごとの粒子数濃度の測定が可能である。この装置については粒子計数効率に関する報告が少なく、ここでは詳細を取り扱わないが、今後校正対象となりうる装置である。

#### 4.1.1 光散乱式粒子計数器 (OPC)

この装置はエアロゾル流に強い光を照射し、個々の粒子が発生するパルス状散乱光を検出することで、パルス数から粒子数を、散乱光強度 (パルスの大きさ) から粒径を得るものである。測定原理の概略を図1に示す。この装置での粒子濃度 $N$ は  $N = f/Q$  として得られる。ここで  $f$  は単位時間あたりに計数された粒子数、 $Q$  はエアロゾル気体流量である。

エアロゾル流の幅を入射光の幅より十分小さくすることで粒子のすべてを検出できる。散乱光強度は粒径の減少とともに微弱となり、検出できなくなる。検出が可能な最小粒径はおおよそ100 nmである。上限粒径については試料導入部での粒子損失が重要な決定要素で、大きな粒子を慣性衝突により失わないよう、真っ直ぐで内径が一定の試料導入管を使う必要がある。上限が10 μmを超える装置が市販されている。

測定濃度範囲については、下限は装置の偽計数 (粒子の含まれない清純空気を試料とした時のバックグラウンド) によって決まる。一方高濃度では、散乱光強度検出後の信号処理速度が十分でない場合と、検出容積内に複

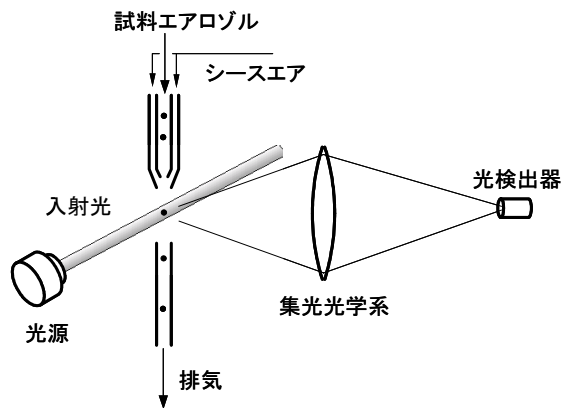


図1 OPCの概略図

数の粒子が同時に存在する場合に計数欠損が生じ、極めて高い濃度ではこれらによる測定誤差が無視できないほど大きくなる。通常は確率的に平均5%または10%の計数損失が生じる濃度を上限値としている。前者の問題点は電気回路技術の進歩により現在では解決されているが、後者の問題点はこの測定原理に必ず付随するものであるため、完全な解決は不可能である。そこで高濃度測定用には試料流量を小さくし、シースイアにより高倍率で希釈したりエアロゾル流を細くすることで粒子の空間密度を下げることで、検出容量内に複数の粒子が存在しないよう対応することが一般である。一方、これとは反対に低濃度用途（クリーンルームで使用）では流量を大きくしている。大流量にしても偽計数により決まる下限濃度は改善されないが、単位時間あたりの検出粒子数を増やすことで濃度計測の不確かさを小さくするためである。測定可能な濃度は個々の装置では5桁程度の範囲で、低濃度用のもでは下限が $10^{-5}$ 個/cm<sup>3</sup>を下回るものがあり、高濃度用では上限が $10^4$ 個/cm<sup>3</sup>を上回るものがある。

#### 4.1.2 凝縮核計数器 (CNC)

この装置は、粒子の成長機構を持ち合わせることで光散乱法による粒子検出をより小さな粒子にまで適用できるようにしたものである。粒子の成長にはアルコールや水などの過飽和蒸気による凝縮を利用している。装置の概略を図2に記す。粒子を成長させて検出するため、粒子の大きさに関する情報は失われる。

現在市販されているものでは、検出できる粒子の大きさの下限が10 nmあるいはそれ以下（市販装置最小は約3 nm）である。上限は数 $\mu\text{m}$ と言われており、これは現在市販の全ての装置が内部に流れの屈曲構造を持っており、大きな粒子はこの部分で損失するためと考えられる。

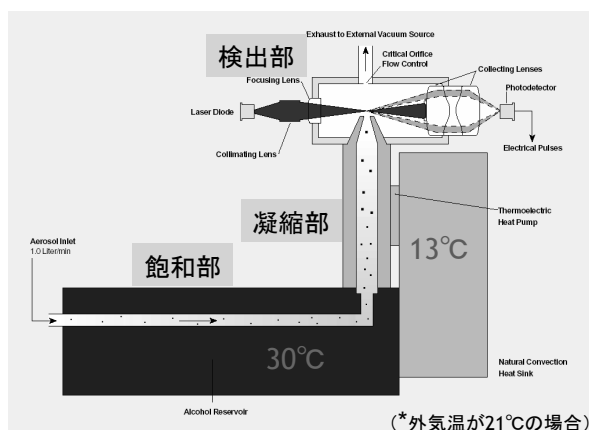


図2 CNCの概略図 (TSI社カタログから引用した図に加筆)

この方法においても粒子濃度はOPC同様  $N = f/Q$  として得られる。測定可能濃度範囲はOPCの場合と同様、偽計数と計数欠損により低濃度と高濃度の限界が決定される。微分型移動度分級装置 (Differential Mobility Analyzer; DMA) と組み合わせて粒径分布測定装置として使用されることが多い。現在市販されているCNCの試料流量は0.3~1.5 L/minの範囲にほぼ限られているため、測定可能濃度範囲はどれもほぼ同じであり、下限は約0.01 個/cm<sup>3</sup>、上限は $10^4$  個/cm<sup>3</sup>である。

装置によってはさらに高濃度の測定が可能と仕様に表記されているものがあるが、それらの装置は濃度が一定値 (約 $10^4$  個/cm<sup>3</sup>) を超えるとフォトメトリック・モードと呼ばれる方式での測定を行ない、個々の粒子を計数するのではなく、粒子群からの散乱光の積算値を検出し、それを換算して濃度を求めている。この測定法は濃度換算に外部の濃度基準による校正が必要であるため絶対測定ではなく、また、装置の経時変化 (光源や光検出器の劣化など) に伴い濃度と光散乱量の関係が校正値からずれるので、この方法による濃度測定は個別粒子計数に基づく方法より精度が低い。

#### 4.1.3 エアロゾル・エレクトロメータ (AE)

この装置はエアロゾル気体中の荷電粒子をフィルターで捕集し、それによって捉えられる電荷を測定するものである。装置の概略を図3に示す。

通常のエアロゾルは粒子の帯電量が未知で、かつ正負どちらにも帯電しうるので、この装置では粒子濃度を測定できない。しかし、粒子が全て帯電しており、その極性が正または負のどちらか一方のみで、かつ粒子の持つ電荷量が既知 (例えば+1価) の場合には、測定される電荷値または電流値から粒子個数濃度を正確に測定することができる。このような条件は荷電中和後DMAにより分級されたエアロゾルが満たすことができる。そのような装置の簡略図を図4に示す。この装置による粒子濃度は  $N = I/Qe$  として計算される。ここで  $I$  は電流、 $Q$  は流量、 $e$  は電気素量である。

この方法は極めて小さな粒子まで適用が可能であり、装置形状の最適化により1 nm程度まで測定が可能とされている<sup>12)</sup>。粒径の上限については、上記のDMA分級法では大きな粒子になるほど電荷を1価に限定するのが難しく、多価に荷電した粒子の混入が多くなって“帯電量が既知であること”の条件が崩れることから、100 nm程度が正確な個数濃度測定の上限と言われる。

濃度範囲は、下限は電気測定の限界により決まる。通常は高感度で低雑音な電流計を用いるが、そうした装置

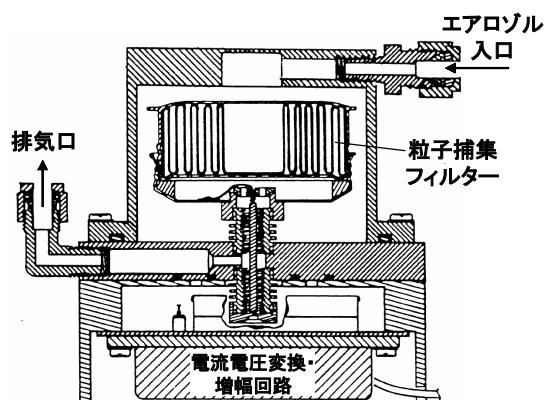


図3 AEの概略図 (TSI社マニュアルより引用した図に加筆)

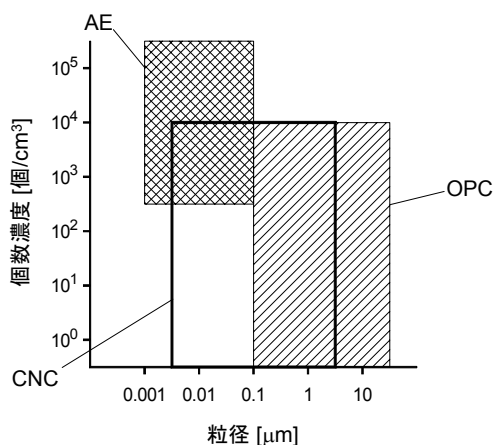


図5 OPC・CNC・AEの個数濃度測定可能範囲

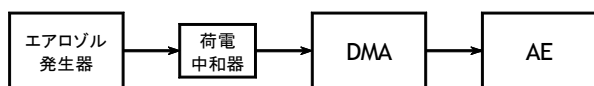


図4 1価荷電粒子発生とAEの組み合わせ

による測定でも1 fA程度が電流測定の下限であり、流量を1 L/minと仮定してこれを濃度に換算すると約400個/cm<sup>3</sup>である。これはOPCやCNCの下限濃度と比較して極めて劣る。一方、高濃度に対してはOPCやCNCより適用範囲が広い。同じ極性に帯電した粒子同士の反発力によって促進される流路壁面への沈着は、上限を決める一要素と考えられる。

#### 4.1.4 以上の3つの個数濃度測定法の比較と絶対濃度標準

これら3つの測定方法について、濃度測定の適用が可能な粒径と濃度の範囲を図5に示す。

図に示されるそれぞれの範囲内においては、どの装置もエアロゾル粒子の個数濃度の絶対測定が可能であると考えられる。その根拠はそれぞれの濃度測定原理が絶対的なものであることに加え、これまでこれらの測定装置を同時に用いて濃度比較を行なった報告が数多くあり、そうした比較で測定値の良好な一致が見られているからである。特に、AEとCNCの比較実験はCNCの計数効率の校正を目的に数多くなされておられ(図6に比較実験設備を示す)、よく整備された装置であればその一致は極めて良好である<sup>13)-20)</sup>。

また、OPCとCNCはOPCの校正を目的に多用されており、この場合もよい一致が見られている<sup>21),22)</sup>。特に電流測定に基づくAE法と光散乱測定に基づくOPC・CNC法の間で一致が見られていることは、これら2つの極めて異なる測定法のどちらもが絶対濃度測定可能であることを

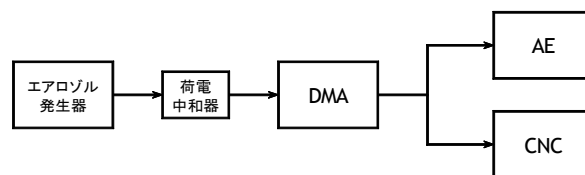


図6 同時濃度測定によるAEとCNCの比較実験

示唆するものである。

これらのうち、基準器となりうるかどうかという観点では、CNCは装置内部の構造がOPCやAEに比べ複雑で、長期安定性と堅牢性の点で劣ると考えられる。この点をふまえ、産総研NMIJで整備する標準ではOPCとAEを最上位の標準とし、さらにこれらの装置では測定できない低濃度・小粒径の範囲においては、上記OPC・AE標準で校正したCNCを用いることで、広い粒径と濃度範囲での個数濃度標準を実現できると考えている。以下ではそのために行なう予定の技術開発について記述する。

## 4.2 AEとOPCによる個数濃度標準の確立のための技術開発

### 4.2.1 絶対濃度標準の確立

前節において、AEとOPCはどちらも絶対濃度の測定が可能と考えられること、そして産総研NMIJではこれら2つを個数濃度標準の最上位に用いる予定であることを述べた。それら装置で用いる濃度算出式には流量や電流、単位時間あたりの計数粒子数が含まれており、これらが測定の不確かさを大きく支配することは明白である。加えて、これら以外の要素が誤差や不確かさをもたらす可能性にも注意が必要である。例えばAEの場合、装置入り口から粒子捕集フィルターまでの試料導入部における粒子損失が大きければ、粒子濃度の過小評価をもたらす。

また、フィルターの粒子捕集効率が100%でない場合は検出されない粒子が生じ、これも濃度の過小評価となる。また、測定に用いる粒子の帯電量が+1価または-1価のどちらかのみでなく、多価のものが混入していれば、そうした粒子はその価数と等しい数の粒子と換算され、個数濃度の過大評価となる。1点目の粒子損失は完全に解決することは不可能であるが、流路を真っ直ぐにし、かつ長さをできる限り短くすることで最小化することができる。損失割合の評価を実験的に正確に求めることは極めて難しいが、ブラウン運動により生じる粒子損失を理論式を用いて計算することでおおよその見積もりが可能である。2点目のフィルター捕集効率は、性能のよいフィルターを用いることで解決できるものであり、また、実験により評価することも可能である。3点目については、通常は多価荷電混入量を理論的または経験的に見積もり、電流値を粒子個数に換算する際の補正に用いる<sup>20)</sup>。この多価荷電粒子の混入に対する補正は、以下でさらに議論する。

OPCでの誤差や不確かさの要素としては、まず、装置入り口から粒子検出部までの間での粒子損失が挙げられる。また、粒子検出部で粒子の流れが入射光の外側に広がってしまい、一部の粒子に光が照射されず、粒子の計数欠損が生じることが考えられる。さらに、検出可能下限粒径付近では計数効率が粒径の減少とともに徐々に低下する。これらへの解決策としては、1点目に対しては粒子導入路を真っ直ぐにすることである。2点目については試料エアロゾル流とシーブ流（図1参照）が形成される箇所形状やこれらの流れの流量・流量比を最適化すること、また、3点目には入射光の光強度空間分布が一樣な部分を用いることである。1点目の評価は極めて難しいが、2点目、3点目については単分散粒子を用いて光散乱強度の波高分析を高分解能で行なうことにより診断が可能である。

以上でAEによる測定での多価荷電粒子混入による誤差にはこれまで決定的な解決法がなく、不確かさの要因であったことに触れたが、この点について、産総研NMIJではAEとOPCを併用した測定を行なうことで、多価荷電粒子の混入量を実験的に求め、不確かさを小さくすることが可能な手法を提案し開発する。その装置構成を図7に示す。

図に示すように、DMAによって分級された粒子は電気移動度の等しい粒子であり、異なる価数の粒子は粒径が異なる。そこでOPCの持つ、光散乱強度に基づく粒径測定機能を利用し、これら帯電価数の異なる粒子を区別し、それぞれの濃度を決定する。この価数別濃度の情報を元

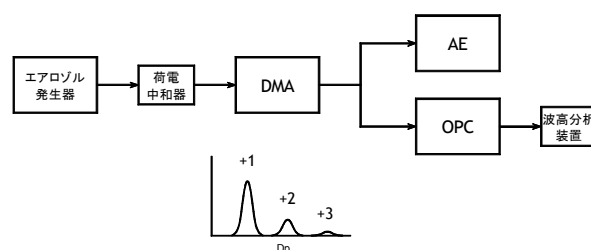


図7 AEと外部波高分析装置付きOPCを組み合わせた濃度測定装置

にAEで測定されるべき電流値を計算できるので、AEでの電流実測値と比較する。もし両者の値に大きな不一致が見られた場合には、粒子導入部の粒子損失がどちらかの装置で大きいのか、あるいはここまでで考察されていない未知の要素が粒子濃度計測に誤差を及ぼしていると考えられ、いずれの場合も装置のさらなる改良の必要性を明確にできる。

上記の方法はAEとOPCを組み合わせる使用することから、OPCの測定下限粒径（約100 nm）以上でのみ、また、AEとOPCで共通の測定可能濃度範囲（約 $10^3 \sim 10^4$ 個/cm<sup>3</sup>）でのみ利用可能である。一方、AEの測定可能粒径上限は多価荷電粒子の混入により制限されると前に述べたが、OPCを併用することで多価荷電を理由に決まっていたAEの粒径上限は取り払われる。したがって、100 nm以上の粒径で、かつ $10^3 \sim 10^4$ 個/cm<sup>3</sup>の濃度範囲においては、AEとOPCを組み合わせる方法による絶対濃度標準が実現できると期待される。他の粒径や濃度範囲においては、100 nm以上の粒径範囲では高濃度側でAE、低濃度側でOPCを用いた標準、100 nm以下では高濃度側でAE、低濃度側ではAEにより校正されたCNCを用いる予定である。2007年の段階では、これらのうちで粒径約50~100 nm、濃度範囲 $10^2 \sim 10^5$ 個/cm<sup>3</sup>での標準供給を行なう予定である。

#### 4.2.2 目標とする不確かさの大きさとトレーサビリティの確立

現時点で粒子濃度測定に要求される不確かさは、おそらく10%程度であると推察される。この大きな値の理由は、これまで濃度標準が存在しなかったために高い精度での測定が期待されなかったことが大きい。今後は標準の整備に伴い、濃度測定がより正確に行なわれるようになると期待される。産総研NMIJでは1%、あるいは大きいくとも数%の拡張相対不確かさ（ $k = 2$ ）の標準を供給することを目指している。

不確かさの主なものは、流量と、AEの場合の電流、



OPCの場合の粒子計数である。このうち流量については、1 L/min程度の流量では約0.5% ( $k = 2$ ) またはそれ以下の不確かさを実現できる。電流については、現在国内での直流電流標準の最小が10 pAで、拡張相対不確かさが0.3% ( $k = 2$ ) である。AEで測定される電流は10 pAより数桁小さいため、この電流標準をAEの校正には利用できない。そこで、直接電流を測定するのではなく、一定時間電流をコンデンサーに蓄積し、その間に得られる総電荷量を測定することでトレーサビリティを維持しつつ微小な電流を測定する手法を、産総研NMIJ直流電流標準担当と共同で開発している。電流測定での不確かさ ( $k = 2$ ) は濃度 $10^3$  個/cm<sup>3</sup>、流量1 L/minで1%を下回ることを目標としている。また、粒子計数の相対不確かさは、計数した粒子数がNのとき $1/\sqrt{N}$  である。したがって $10^4$ 個以上の粒子を計数することで1%以下の不確かさを得ることができる。これだけの粒子を計数するため、粒子濃度と流量に応じて計測時間を長くとる必要がある。例えば濃度 $10^3$ 個/cm<sup>3</sup>、流量が0.01 L/minの場合は1分の測定が必要である。

まとめると、以上のようにして主要な不確かさをそれぞれ1%以下にすることができれば、トレーサビリティを維持しつつ合成不確かさを数%にすることができると期待される。

## 5. 粒径分布標準確立のための測定技術

表1に示した通り、粒径分布を測定する装置には様々なものがある。粒径分布標準の対象は最終的にはそれら全てであるが、これまで1 μm以下の粒径範囲での粒子標準が極めて限られており早急に整備が必要とされていることと、DMAを用いれば1 μm以下の粒径範囲での高精度・高分解能なエアロゾル粒径測定が可能であることから、最初の目標として、100 nm～1 μmの範囲でのエアロゾル粒径分布測定装置に対しての標準を整備することを目指している。

### 5.1 対象とする測定装置

100 nm～1 μmの範囲でのエアロゾル粒径分布測定装置としては、DMAによる走査型電気移動度分析器 (Scanning Electrical Mobility Spectrometer; SEMS, あるいはTSI社による製品名 Scanning Mobility Particle Sizer™; SMPSが呼称として広く使われる。)、電気検出式低圧インパクト (Electrical Low Pressure Impactor™; ELPI, フィンランドDekati社) や、最近商品化された Differential Mobility Spectrometer™ (DMS, 英国Cambustion

社), Engine Exhaust Particle Sizer™ (EEPS, 米国TSI社) などが挙げられ、これらが試験・校正の対象である。

### 5.2 標準供給の形態

前述のエアロゾル個数濃度では標準物質の形態による標準供給が不可能なために装置の持ち込み校正による標準供給を提案した。一方、粒径分布標準では試験・校正の簡便性が重要であり、装置の持ち込みを必要とせず、測定現場での試験・校正を行なうことができるべきである。これを実現するために、発生する粒子の粒径分布が粒径と濃度の両方の点で正確に値付けされ、しかも簡便で再現性が良好なエアロゾル発生装置が利用可能であることが理想的である。

### 5.3 開発が必要な技術

開発が必要な主な技術要素は、信頼性の高いエアロゾル発生手法と粒径分布を正確に値付けできる測定技術である。

#### 5.3.1 標準エアロゾル発生技術

標準となりうるエアロゾル発生法としては二つの形態が考えられ、一つは粒径分布が値付けされた液中分散または粉体状の粒子標準物質と、そうした粒子を気相に分散させる技術とを一括して供給する形態、もう一つは粒子を生成する機構も含み、発生された粒子の粒径分布が正確に値付けされたエアロゾル発生装置を供給する形態である。これらどちらの場合も高い再現性と時間安定性が要求される。

液中分散あるいは粉末状の粒子を気中に分散する技術は既にいくつか実用化されているが<sup>6)</sup>、それらの方法はこれまで主として1 μm以上の粒子に用いられており、1 μm以下の粒子の分散性能についてはよくわかっておらず、今後の調査が必要である。また、新たな手法としては超臨界流体を用いた分散法が産総研NMIJにて検討されている<sup>23)</sup>。これまでのところ、この手法を用いることにより粒子が凝集せず良好に分散すること、さらに通常用いられる水中分散粒子の噴霧と比べ、水に混入する不純物の影響を大幅に解消できることが確認されている。

粒子発生装置による粒径分布標準エアロゾルの生成については、無機塩や低揮発性有機物を一定濃度で溶かした溶液を噴霧し、発生した液滴から溶媒を乾燥により除去し安定した多分散粒子を発生させる方法がある<sup>20)</sup>。また、高温で加熱することにより気相中に無機塩や金属を蒸発させ、その後冷たい空気と混合させることで粒子を発生させる方法がある<sup>24)</sup>。これらの方法は一般的な粒子

発生法として実験用に広く用いられており、また校正を目的としてある程度の標準化はされているが、異なる条件下でどれだけ精度よく粒径分布を再現できるかについての定量的評価はまだ不十分である。また、ブタンの燃焼によりスス状の粒子を発生させるCAST™と呼ばれる装置が標準粒径分布発生装置としてスイスMatter Engineering社により開発され市販されている。粒子が球形でないことによる制限はあるが、安定性や再現性について精力的な調査がされており、今後一つの標準となりうると思われる。

### 5.3.2 高精度粒径分布測定によるエアロゾル粒径分布の値付け技術

DMAを用いることにより、100 nmから1  $\mu\text{m}$ の粒径範囲で高精度かつ高分解能な粒径測定が可能である。実際にはDMAに加え、上流に両極荷電装置、下流に粒子計数器を加え、これらを一式として粒径分布測定装置を構成する。しかしながらDMAによる粒径分級を利用した粒径分布測定では高精度測定を目指す上でいくつかの注意が必要であり、以下でそれらについて考察する。

DMAによる粒径分布測定では、まず、正（または負）1価に帯電した粒子の濃度を測定する。続いて「全粒子のうち+1価に荷電している割合」の値により+1価粒子の濃度を除することで、無帯電や他の帯電価数の粒子を含めた全ての粒子の濃度を算出する。しかしながら、ここで登場した+1価粒子の荷電割合は理想状態における値を使うのが一般的であり、両極荷電装置の性能や試料粒子の性質が理想状態と異なる場合には荷電割合が異なるため、濃度計算における誤差の要因である。そこで、産総研NMIJで開発する粒径分布測定装置ではこの荷電割合を実測により求める。そのための要素技術として、一つは全粒子中での荷電粒子と無荷電粒子の割合を求める技術であり、これにはエアロゾル・コンデンサーと呼ばれる装置を用いた既往の技術<sup>25)</sup>を用いる。二つめとして、全荷電粒子中での各価数ごと割合を求める技術である。これには、4.2.1節で紹介した技術、すなわちDMAとOPCを組み合わせ、さらにOPCによる粒径測定を波高分析装置により行なう手法を用いることで可能である<sup>17),26)</sup>。

また、DMAによる分級は他の方法に比べて高分解能であるが、それは当然有限であり、極めて複雑な構造を持つ粒径分布の測定では分解能が不十分なために問題が生じる可能性がある。標準粒子の粒径分布に応じてこの影響の有無を評価し、場合によってはDMAのさらなる高分解能化や、逆問題解法などのデータ処理技術の開発による解決が必要となる可能性がある。

### 5.4 粒径1 $\mu\text{m}$ 以上への拡張

5.2や5.3節で考察した高精度粒径測定技術は1  $\mu\text{m}$ 以下を対象としたものであったが、これは試験・校正の対象がエアロゾル粒子測定装置であったためであり、DMAとOPCを組み合わせた測定装置はさらに大きな1  $\mu\text{m}$ 以上の粒径範囲においても適用可能と考えられる。1  $\mu\text{m}$ 以上の粒径範囲での高精度粒径分布測定法の検討はすでに報告があるが<sup>27)-29)</sup>、DMAを用いた測定法を加え比較を行なうことで、高精度粒径分布測定に関してさらなる知見が得られると期待される。

### 6. 最後に

この技術資料では、粒子測定の高精度化とそのための標準の必要性について、特に絶対濃度と粒径分布の測定について検討した。また、産総研NMIJによる標準整備の予定とそのための技術開発の内容について考察を行なった。

最後に付け加えると、気中粒子個数濃度の標準は世界的にここ数年で急速に需要が高まり、標準研究機関では現在米国NISTとスイスMETASにおいても開発が進められている。今後はこうした機関と国際比較などの連携を取っていく予定である。

### 謝 辞

本調査研究の遂行にあたり榎原研正室長を始め物性統計科応用統計研究室各員より多くの助言を受けており、ここにお礼申し上げます。

### 参考文献

- 1) T. Allen: Particle Size Measurement, 4th ed. (Chapman & Hall, London, U.K., 1990).
- 2) 粉体工学会編: 粒子径計測技術 (日刊工業新聞社, 1994).
- 3) P. A. Baron and K. Willeke: Aerosol Measurement, 2nd ed. (Wiley Interscience, New York, U.S.A., 2001).
- 4) 高橋幹二: エアロゾル学の基礎 (森北出版, 2003).
- 5) W. C. Hinds: Aerosol Technology, 2nd. ed. (Wiley Interscience, New York, U.S.A., 1999).
- 6) 粉体工学会編: 粉体工学便覧 (第2版) (日刊工業新聞社, 1998).
- 7) J. P. Mitchell: KONA Powder and Particle 18 (2000).
- 8) G. W. Mulholland and B. J. Bauer: J. Nanoparticle Res.

- 2 (2000) 5-15.
- 9) 島田かより: 産総研計量標準報告 2 (2003) 181-196.
- 10) H. Tanaka and K. Takeuchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* 1 41 (2002) 922-924.
- 11) T. M. Peters and D. Leith: *J. Aerosol Sci.* 34 (2003) 627-634.
- 12) C.-M. Yun, Y. Otani, and H. Emi: *Aerosol Sci. Technol.* 26 (1997) 389-397.
- 13) A. Wiedensohler, D. Orsini, D. S. Covert, D. Coffmann, W. Cantrell, M. Havlicek, F. J. Brechtel, L. M. Russell, R. J. Weber, J. Gras, J. G. Hudson, and M. Litchy: *Aerosol Sci. Technol.* 27 (1997) 224-242.
- 14) B. Y. H. Liu and C. S. Kim: *Atmos. Environ.* 11 (1977) 1097-1100.
- 15) J. Kesten, A. Reineking, and J. Porstendörfer: *Aerosol Sci. Technol.* 15 (1991) 107-111.
- 16) B. Y. H. Liu, D. Y. H. Pui, R. L. McKenzie, J. K. Agarwal, R. Jaenicke, F. G. Pohl, O. Preining, G. Reischl, W. Szymanski, and P. E. Wagner: *J. Aerosol Sci.* 13 (1982) 429-450.
- 17) M. Stolzenburg, N. Kreisberg, and S. Hering: *Aerosol Sci. Technol.* 29 (1998) 402-418.
- 18) A. Ankilov, A. Baklanov, M. Colhoun, K.-H. Enderle, J. Gras, Y. Julanov, D. Kaller, A. Lindner, A. A. Lushnikov, R. Mavliev, F. McGovern, T. C. O'Connor, J. Podzimek, O. Preining, G. P. Reischl, R. Rudolf, G. J. Sem, W. W. Szymanski, A. E. Vrtala, P. E. Wagner, W. Winklmayr, and V. Zagaynov: *Atmos. Res.* 62 (2002) 209-234.
- 19) H. Bartz, H. Fissan, C. Helsper, Y. Kousaka, K. Okuyama, N. Fukushima, P. B. Keady, S. Kerrigan, S. A. Fruin, P. H. McMurry, D. Y. H. Pui, and M. R. Stolzenburg: *J. Aerosol Sci.* 16 (1985) 443-456.
- 20) B. Y. H. Liu and D. Y. H. Pui: *J. Colloid Interface Sci.* 47 (1974) 155-171.
- 21) A. Ankilov, A. Baklanov, M. Colhoun, K.-H. Enderle, J. Gras, Y. Julanov, D. Kaller, A. Lindner, A. A. Lushnikov, R. Mavliev, F. McGovern, A. Mirme, T. C. O'Connor, J. Podzimek, O. Preining, G. P. Reischl, R. Rudolf, G. J. Sem, W. W. Szymanski, E. Tamm, A. E. Vrtala, P. E. Wagner, W. Winklmayr, and V. Zagaynov: *Atmos. Res.* 62 (2002) 177-207.
- 22) H. Y. Wen and G. Kasper: *J. Aerosol Sci.* 17 (1986) 947-961.
- 23) K. Takahata and K. Ehara: *J. Aerosol Sci.* 35 (2004) S681-S682.
- 24) H. G. Scheibel and J. Porstendörfer: *J. Aerosol Sci.* 14 (1983) 113-126.
- 25) M. Adachi, Y. Kousaka, and K. Okuyama: *J. Aerosol Sci.* 16 (1985) 109-123.
- 26) 榎原研正: 特許第3086873号 (2000).
- 27) H. Yoshida, H. Masuda, K. Fukui, and Y. Tokunaga: *Advanced Powder Technol.* 12 (2001) 79-94.
- 28) H. Yoshida, H. Masuda, K. Fukui, Y. Tokunaga, K. Takarada, T. Sakurai, and H. Matsumoto: *Advanced Powder Technol.* 14 (2003) 17-31.
- 29) K. Fukui, H. Yoshida, M. Shiba, and Y. Tokunaga: *J. Chem. Eng. Jpn.* 33 (2000) 393-399.