

気中粒子の個数基準粒径分布測定と標準に関する調査研究

村島淑子*

(平成 27 年 5 月 27 日受理)

A survey on measurement techniques for number-weighted particle size distribution of aerosols and their standards

Yoshiko MURASHIMA

Abstract

Since particles suspended in the air (aerosol particles) attract attention because of their adverse effects on human health and product quality in industrial production processes, measurements of size distribution and concentration of the particles are widely carried out. While measurement techniques for number-weighted particle size distribution of aerosols are used in areas such as emission regulation and contamination control of nanoparticles, metrological standards and testing methods for achieving sufficient accuracy required in the nanoparticle measurements have not been well established. This survey focused on measurement techniques based on the electrical mobility method. These techniques, which allow measurements of number-weighted particle size distribution of aerosols, are particularly important since they are used in nanoparticle emission tests, and there is a strong need for controlling their measurement accuracy. In this survey, the fields where the techniques are used, the types of commercial instruments based on the techniques, and the metrological standards and testing methods that are currently available for controlling their measurement accuracy are investigated. Then, metrological standards and testing methods that further need to be developed in order to meet demands of society are summarized, and finally the approaches that AIST is going to take to develop them are discussed.

1 はじめに

気中に浮遊する粒子はその周囲のガスと合わせてエアロゾルと呼ばれる。我々の周りにはいろいろなエアロゾルがあり、土壌粒子や海塩粒子、自動車排ガス、室内ダスト、タバコの煙などがある。エアロゾルは含有する粒子の大きさや濃度、化学種によって、工業的に重要な利便性を示す一方で人体に有害な影響をもたらすことがある。

本調査研究では、気中粒子の個数基準粒径分布測定、特に電気移動度式粒径分布測定法に焦点を当て、その利用分野、市販測定装置の種類、精度管理技術の現状について調査した。さらに、社会の要求にこたえるために必

要な標準や精度管理技術を整理し、それらを整備するための産総研での今後の開発の進め方について検討を行った。

1.1 粒径分布とは

粒径分布とは、粒子の集合体に対し、どのような大きさの粒子がどれだけ含まれているかを表現したものである。粒径分布をグラフにした場合、横軸に粒径、縦軸には単位体積当たりの粒子量（個数や質量）に対する密度関数が使用される。個数の分布であれば個数基準粒径分布、質量の分布であれば質量基準粒径分布と呼ばれる。エアロゾルの粒径は広範囲にわたり、数桁におよぶこともあるので、粒径軸は一般的に対数軸によって表される。測定によって求められた粒径分布密度関数から平均径や最頻径、標準偏差などの統計量を算出することが

*物質計測標準研究部門 粒子計測研究グループ

でき、また、ある粒径区間に対して粒径分布密度関数を積分することによって、その粒径区間に含まれる粒子の濃度を算出することができる。

1.2 粒径分布測定装置の利用分野

半導体や精密部品の製造工程における粒子の混入は、製品品質の低下や生産ラインの歩留りの低下を引き起こす。また、空气中に浮遊する粒子はその性質によっては人体に悪影響を及ぼす。そうした粒子の粒径と濃度の情報を同時に得るため、空中粒子の粒径分布測定が幅広く行われている。近年では、微小な粒子を含むエアロゾルによる健康への影響が注目されており、その測定には、粒子を1つ1つ感度良く計数できる個数基準粒径分布測定装置が使用される。例えば、レーザープリンターやコピー機に対してはナノ粒子の排出量に関する規制があり¹⁾、その規制に基づいたナノ粒子排出試験で個数基準粒径分布測定装置が使用される。また、ナノ材料を取り扱う労働作業現場など室内の粒子数管理のための作業環境測定²⁾や、自動車排ガス中のナノ粒子を除去するためのGPF (Gasoline Particulate Filter) やDPF (Diesel Particulate Filter) のフィルター試験³⁾、クリーンルームの清浄度管理でも使用されている⁴⁾。更にまたエアロゾルが地球温暖化に影響する因子であることから、その影響を評価する目的においても、個数基準粒径分布測定装置が利用されている⁵⁾。PM_{2.5}のように現状では質量基準の濃度測定が行われている大気汚染モニタリングに関しても、より微小な粒子のモニタリングが可能となる個数基準粒径分布測定の導入が欧州において試みられている⁶⁾。

1.3 代表的な気中粒径分布測定法

粒径分布測定装置には様々な装置があり、分級原理や測定粒径範囲に応じて使い分ける必要がある。粒径分布測定装置には大きく分けて2種類あり、質量基準と個数基準の測定装置があるが、ナノ粒子を含む微小粒径粒子に対しては、より高精度な評価が可能である個数基準による測定の必要性が高い。

表1に主な個数基準の粒径分布測定法を示す。これらは分級原理によって分類することができ、電気移動度法、光散乱法、慣性衝突法、飛行時間法などの測定法がある。各測定法を用いた代表的な装置として、電気移動度法を使ったDMAS* (Differential Mobility Analysing

System) やFMPS (Fast Mobility Particle Sizer)、光散乱法を使ったOPC (Optical Particle Counter)、慣性衝突法を使ったELPI (Electrical Low Pressure Impactor)、飛行時間法を用いたAPS (Aerodynamic Particle Sizer) などがある[†]。

本稿では特に、ナノ粒子排出試験などに用いられ、精度管理ニーズのある電気移動度式粒径分布測定装置に焦点を当てる。本節ではまずその概略を説明する。電気移動度式粒径分布測定装置は、主に荷電部、分級部、検出部の3つの構成要素からなる。まず、荷電部にて未知の帯電分布を持つエアロゾルを既知の帯電分布を持つようにしたうえで、分級部で特定の電気移動度を持つ帯電粒子を選択し、その粒子の濃度を検出部で測定する。この測定によって帯電粒子の電気移動度分布が得られ、荷電部における粒径と帯電率の関係で補正することによって、元の試料エアロゾルの粒径分布を得る。

電気移動度式粒径分布測定装置は大きく2種類に分けられる。1つはDMASであり、電圧を変化させて異なる大きさの粒子を順に分級しつつ、1つの検出器で検出するタイプで、本稿では電圧変化型と呼ぶ。電圧変化型の分級器には微分型移動度分析器 (Differential Mobility Analyzer, DMA)、検出器には凝縮式粒子カウンター (Condensation Particle Counter, 以下CPC) が主に用いられる (図1)。もう一つは電圧を変化させず、電気移動度の異なる粒子を複数の電流検出器を用いて同時に検出するタイプで、本稿では高速応答型と呼ぶ (図2)。電流検出器はCPCに比べて感度が低いため、荷電装置には単極型を用いる。単極型は、無帯電粒子の割合が少なく片側の極性のみで荷電でき、また粒径の大きな粒子は多価に荷電できる特徴がある。そのため、荷電装置上流での粒子濃度が同じでも、より高い電流信号が得られる。電圧変化型による測定は、1つの粒径分布を取得するのに分単位の時間を要するのに対し、高速応答型では0.1秒～1秒単位の測定が可能である。

表2に示されるように、複数の電気移動度式粒径分布測定装置が市販されている。電圧変化型では、TSI社 (アメリカ) のSMPSやNanoScan、日本カノマックス社のPAMSなどがある。高速応答型では、TSI社のFMPSやEEPS、Cambustion社 (イギリス) のDMSがある。

* DMASは、米TSI社の登録商標であるSMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) とほぼ同義であり、呼称としてSMPSがよく使われる。

† FMPSはTSI社、ELPIはDEKATI社、APSはTSI社の登録商標である。

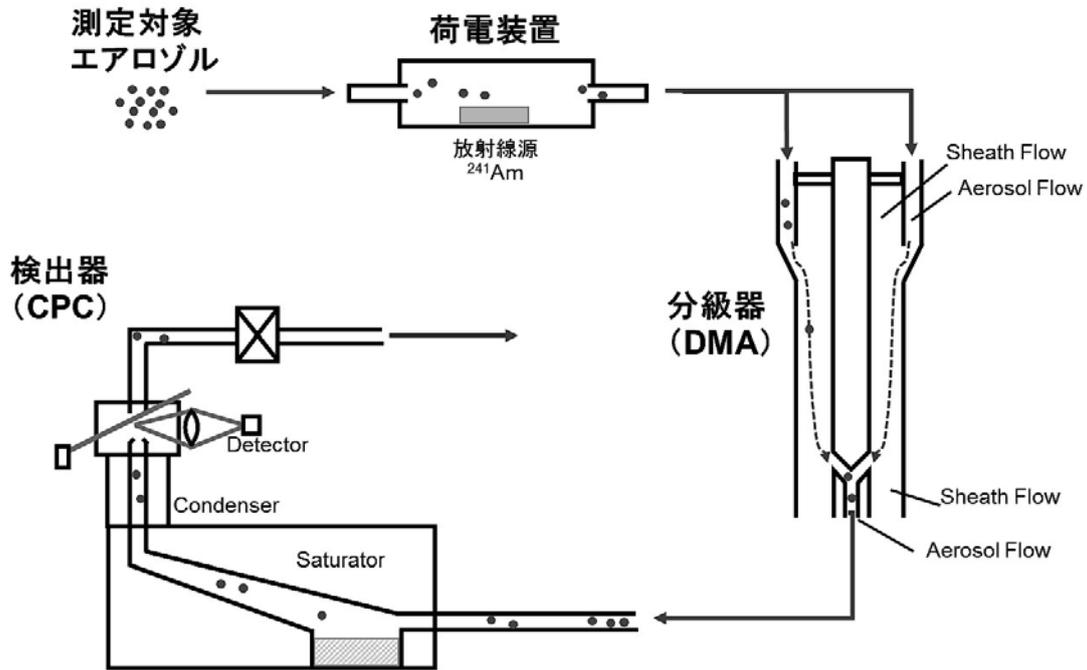


図1 電圧変化型電気移動度式粒径分布測定装置 (DMAS) の概略図

表1 主な個数基準の粒径分布測定法の一覧

分級原理	測定粒径	代表的な測定装置	測定粒径範囲
電気移動度法 (電圧変化型)	電気移動度径	DMAS	2.5 nm ~ 1000 nm
電気移動度法 (高速応答型)	電気移動度径	FMPS	5 nm ~ 1000 nm
光散乱法	光散乱相当径	OPC	100 nm ~ 10 μm
慣性衝突法	空気力学径	ELPI	30 nm ~ 10 μm
飛行時間法	空気力学径	APS	500 nm ~ 20 μm

表2 主な市販の電気移動度式粒径分布測定装置

メーカー	製品名	Model	粒径 nm	
電圧変化型	TSI	SMPS	3938 シリーズ	2.5 ~ 1000
	TSI	NanoScan	3910	10 ~ 420
	日本カノマックス	PAMS	3300	10 ~ 863
	PMS	Nano-ID	NPS500	5 ~ 500
	MSP	WPS	1000XP	5 ~ 500
高速応答型	Grimm	SMPS	SMPS+C	5 ~ 1100
	Palas	U-SMPS	1100	4 ~ 1400
	TSI	FMPS	3091	5.6 ~ 560
	TSI	EEPS	3090	5.6 ~ 560
	CAMBUSTION	DMS	500	5 ~ 1000

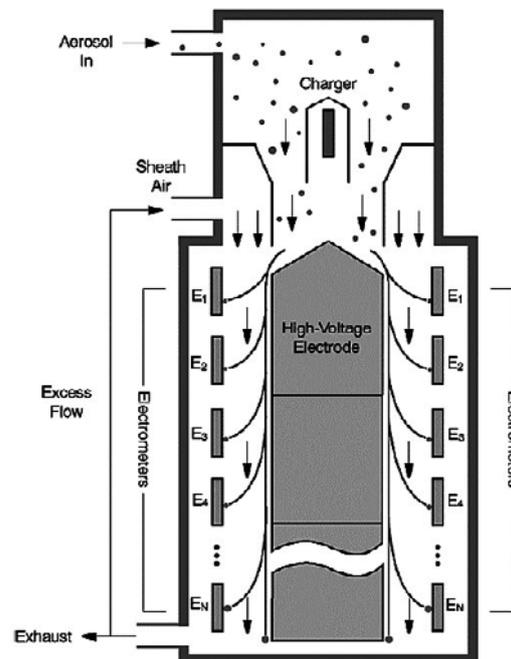


図2 高速応答型電気移動度式粒径分布測定装置 (FMPS) の概略図 (TSI社カタログより転載)

2 精度管理のニーズと現状

1章で説明した気中粒子の粒径分布測定は、技術の成熟と測定装置の低価格化とともに一層広く行われると見込まれ、それに伴って精度管理の必要性も高まると予想される。粒径分布測定技術が有効に利用されるためには、測定装置の利用拡大に遅れることなく、適切な精度管理技術が開発されていくことが望まれる。産総研では、今後開発されるであろう様々な仕様と用途の粒径分布測定装置に対し、その性能評価に利用可能な技術開発を中長期的に進めつつ、すでに顕在化している精度管理ニーズへ迅速に応えるための短期的な技術開発を並行して行っている。ここでは、現段階で精度管理技術の整備を求める要望が強い、プリンター試験で用いられる粒径分布測定装置について、その概要と現状の精度管理技術の問題点を整理する。

2.1 精度管理のニーズ

ドイツではブルーエンジェル環境ラベル制度によって、レーザープリンターとそれを内蔵するコピー機に対し、気中へのナノ粒子排出の個数規制が行われている。ブルーエンジェルは世界で初めて導入された環境ラベル制度で、認証を受けた製品およびサービスにのみラベルの使用を認めるものであり、最も厳しい環境ラベル基準と言われている。ドイツに多数のプリンターを輸出している国内企業にとって、本認証の獲得は極めて重要である。プリンター稼動時にナノ粒子が排出される現象は2007年に最初に報告された。その後のリスク評価では、通常のプリンター使用におけるナノ粒子による健康リスクは認められていない。しかし、ナノ粒子の物理的、化学的性質の評価法の標準化を優先的に行うべきであるとの観点から、ブルーエンジェル制度では2013年にナノ粒子の測定項目を追加した試験規格RAL-UZ 171が制定され、その中で試験法と基準値が設定された。RAL-UZ 171で規制されているのはUFP (Ultra Fine Particle) と呼ばれる粒径100 nm以下の超微粒子である(図3)。試験では、温湿度を一定に保ったチャンバーの中でプリンター機器を10分間印刷動作させ、発生した粒子を気中粒子測定装置によって測定し、10分間あたりのUFP発生粒子数である粒子発生率PER10を算出する。気中粒子測定装置としては、高速応答型電気移動度式粒径分布測定装置(FMPS)か凝縮式粒子カウンター(CPC)のいずれかを使用することが定められている。FMPSは粒径分布密度関数($dC_N/d\log d$)を測定し、密度関数をFMPSの最小可測粒径から100 nmまで積

分すれば、その値はUFP個数濃度の定義どおりである(図4上)。一方で、CPCは粒径分布測定装置ではなく、検出下限粒径以上のすべての粒子に対する個数濃度を測定する(図4下)。すなわち、UFPの定義には含まれない100 nm以上の粒子も計数してしまうが、UFP個数濃度を過大評価するということであり、規制を行う上では問題は無いため、ブルーエンジェル制度にてCPCの使用が認められている。

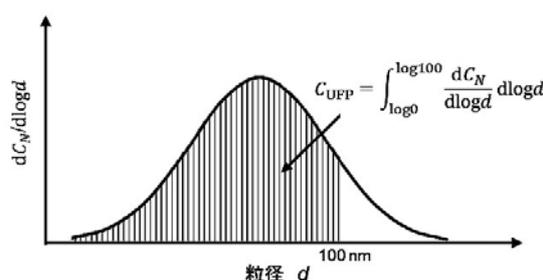


図3 UFP 個数濃度の定義

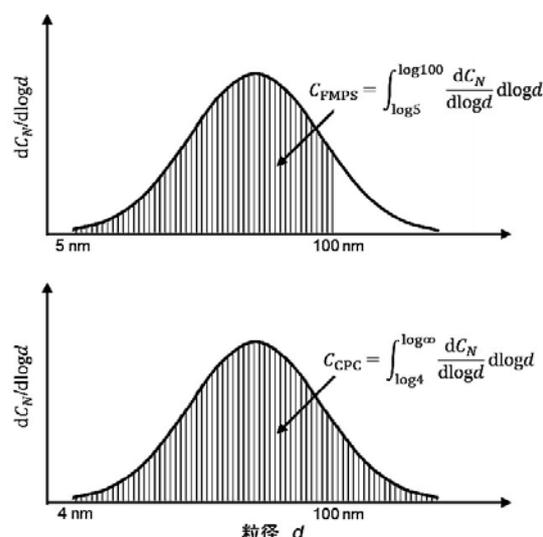


図4 ある粒径分布に対してFMPS(上)とCPC(下)で測定される個数濃度の違い。
5 nmはFMPSの最小可測粒径、4 nmはプリンター試験に使用されるCPCの検出下限粒径。

実際にプリンターからのナノ粒子排出を測定した例を図5および図6に示す。図5は、RAL-UZ 171に準じた温度・湿度条件のチャンバー(24 m³)内でプリンターを運転し、高速応答型装置を使ってUFP個数濃度の経時変化を測定し、発生率を算出した例である。この例では、プリンターが運転を始めるとともに急激にUFP個

数濃度が上昇し、10分の運転時間の終了時には最大の 5.5×10^4 個/cm³となり、その後、減少していく(実線)。この濃度変化から1秒あたりの発生率を算出し(破線)、さらにPER₁₀を算出する。このプリンターの場合、印刷開始直後に発生率が高く、その後は徐々に低下する特徴がある。また、図6は3種類のプリンターについてSMPSで粒径分布を測定した例である。3つのプリンターのうち、排出粒子数濃度が高いプリンターであるBとCではモード径が約40nmであり、いずれも100nm以下の粒子が多く含まれることが分かる。

RAL-UZ 171に規定されるUFP発生率基準値はPER₁₀= 3.5×10^{11} 個/10minである。測定条件に依るが、この基準値に近い粒子発生率のプリンターを試験した際に測定される個数濃度は、試験中に最大でおおよそ 10^6 個/cm³に達すると見積もられる。すなわち、プリンター試験の可否の境界が 10^6 個/cm³付近にあり、したがって、精確な試験結果を得るには、試験に用いられる測定装置の測定精度は 10^6 個/cm³まで保証される必要がある。また、プリンターからの排出粒子の粒径分布は、そのモード径が10nm~100nmの間にある(図6)⁷⁾。このこととUFPの定義が100nm以下の粒子であることを合わせると、測定精度が保証されるべき粒径範囲には、10nm~100nmの区間が含まれることが望ましい。これは、粒径の精度と個数濃度の精度の両方に当てはまる。

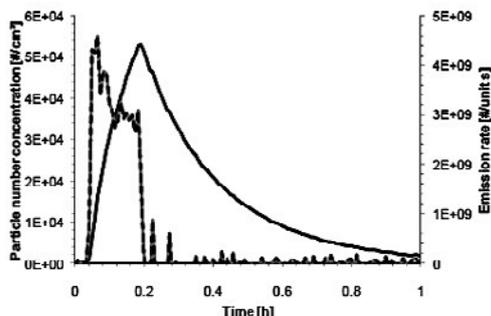


図5 24 m³ チャンバー内での試験においてプリンターから排出されたUFPの個数濃度(実線)および発生率(破線)(Schripp et al., 2009より転載)⁸⁾

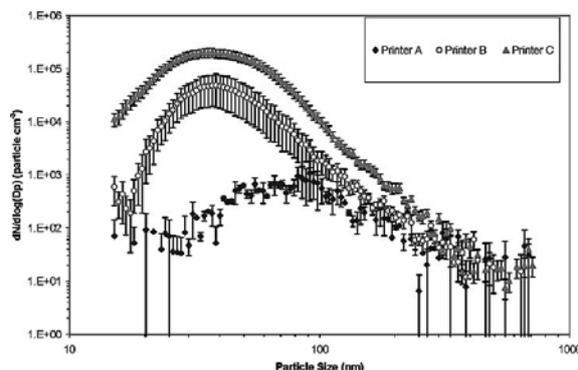


図6 SMPSで測定したプリンター排出粒子の粒径分布(He et al., 2007より転載)⁷⁾。Adapted with permission from Environ. Sci. Technol. 2007, 41, 6039-6045. Copyright 2007 American Chemical Society.)

2.2 粒径分布測定装置の精度管理を行う上での問題点

プリンターメーカーをはじめとする試験機関は、RAL-UZ 171に則った試験を実施することについて認定を受けるとともに、試験所としての一定の能力を証明するためにISO/IEC 17025認定を取得する必要がある。UFP測定に用いる測定器に対し、計量計測トレーサビリティの確立を含めた適切な精度管理を行う必要がある。このような精度管理の必要性に対し、試験に用いられる測定器の1つである凝縮式粒子カウンター(CPC)については、気中粒子数濃度標準が複数の国々で確立されつつあり、また、濃度標準を用いた校正法の規格ISO 27891⁹⁾が発行されたため、精度管理技術の整備は前進している。それに対し、もう1つの測定器である高速応答型粒径分布測定装置(FMPS)については、その精度管理技術は現状では十分に確立できておらず、それ故、校正を実施できる機関もない。

粒径分布測定装置の精度管理をこれまで確立できていない理由の一つは、適切な標準が確立できていないことにある。DMASはISO化などの背景から現状で精度管理の最も進んだ装置であり、性能評価において標準のように扱われ、それらを使って粒径分布測定装置の評価を試みた例は過去に数多くある^{10) - 13)}。それらの多くでは、高速応答型装置の性能評価に多分散粒子を使い、標準とするDMASと同時に測定を行って粒径分布測定結果を比較している。しかし、DMASには計量計測トレーサビリティが保証されているわけではなく、不確かさも評価されていないので、標準としては不完全である。また、現状での標準との比較は粒径分布の形を見比べるような定性的な評価しかできていないことが多い。こうした間

題を解決するために、適切な計量標準の開発と比較試験法の確立が必要である。

さらに、粒径分布測定装置の精度管理を難しくしている理由として、評価対象装置のブラックボックス化が挙げられる。高速応答型装置は荷電装置、分級器、検出器が一体となっており、各構成要素を分けて評価することはできない。また、検出器信号から粒径分布密度関数が導出される信号処理の過程は公開されていない。こうした事情は高速応答型装置に限らず、近年販売されたいろいろな粒径分布測定装置にも当てはまる。すなわち、それらの測定装置では、多様な用途に合うよう小型化が進み、それに伴って装置内部構造の複雑化が進んでいる。そうした装置はブラックボックスとして評価しなければならないことがある。市販の小型粒径分布測定装置は比較的安価であるため、今後、多くの測定装置が市場に出回って広く使用されると見込まれるので、ブラックボックスであっても適用可能な精度管理技術の整備が望まれる。

2.3 精度管理の現状

本節では、粒径分布測定装置の精度管理において、現状で利用可能な計量標準と規格について概要を整理する。

2.3.1 粒径分布測定装置に適用可能な計量標準

粒径分布を構成する重要な要素として粒径と個数濃度があるが、これらについては粒径標準と個数濃度標準を利用できると考えられる。

粒径標準に関して産総研は、粒径の均一性および真球度に優れたポリスチレンラテックス (Polystyrene Latex, 以下 PSL) 粒子の粒径値づけ依頼試験を標準粒子メーカーに対して実施することで、トレーサビリティ体系を確立し、粒径測定の信頼性確保に寄与している。依頼試験では、100 nm ~ 1000 nm の PSL 粒子の粒径値づけには計数ミリカン法¹⁴⁾による絶対測定法を、30 nm ~ 100 nm の粒子には電気移動度分析法による相対測定法¹⁵⁾を採用している。

プリンター試験を対象に、高速応答型装置の粒径測定精度の評価に上記の標準を適用した場合を考察すると、前述の通り、最低限求められる粒径範囲は 10 nm ~ 100 nm である。このうち 30 nm ~ 100 nm の範囲については粒径標準粒子 (PSL) による直接的な校正が可能である。30 nm 未満の範囲については、直接利用できる粒径標準粒子はないが、あらかじめ 30 nm 以上の粒径標準粒子を使って校正した DMA を用い、多分散粒子を

分級して 10 nm 等の校正用粒子を発生させる等の方法が考えられる。

一方、産総研の個数濃度標準は、ファラデーカップ式エレクトロメーター (Faraday-cup aerosol electrometer, 以下 FCAE) を用い、CPC 校正事業者が所有する標準器に対して検出効率の値づけを行っている。FCAE は電荷量濃度を測定する装置であり、ファラデーカップに組み込まれたフィルターで粒子を捕捉し、粒子がファラデーカップに運び込む単位時間あたりの電荷量を微小電流計を使って電流 (I) として測定する。一方で、ファラデーカップが吸引する体積流量 (q) は流量計を用いて測定し、こうして得られた電流値と体積流量値から、単位体積あたりの気体に含まれている電荷量 ($C_Q = I/q$) が算出される。粒子が帯電し、その帯電分布が既知であれば、上記で得られた C_Q は粒子数濃度へ変換することができる。1 個のみの粒子を測定した場合、粒子数濃度 ($C_{N,FCAE}$) は電気素量 e を用いて、以下のように表せる。

$$C_{N,FCAE} = \frac{C_Q}{e} = \frac{I}{qe} \quad (1)$$

産総研の校正可能範囲は粒子数濃度 1 個/cm³ ~ 10⁵ 個/cm³、粒径 10 nm ~ 300 nm であり、粒子種はポリスチレン (30 nm ~ 300 nm)、ポリ α オレイン (10 nm ~ 60 nm)、シヨ糖 (10 nm ~ 60 nm) の中から選定する。

前述の通り、プリンター試験を対象とした高速応答型装置の個数濃度測定精度保証では、濃度範囲を少なくとも 10⁶ 個/cm³ まで網羅する必要がある。これを産総研が現在供給している濃度標準と比較すると、その上限より 1 桁高い。産総研の校正可能濃度範囲の上限は、校正に用いている粒子発生器の発生できる粒子濃度の上限によって制限されている。その上限をさらに高めるため、より高濃度な粒子を供給できる発生器への置き換えが検討されている。しかしながら、被校正装置の検出効率が化学組成などの粒子特性に依存⁹⁾ するため、置き換える発生器の選定は慎重に行う必要がある。

2.3.2 粒径分布測定装置に適用可能な規格

ISO 15900 は、DMAS を利用した電気移動度法についての ISO 規格である。この規格では、DMAS がどのような技術に基づいて粒径分布測定を実現しているかが解説され、さらに、用語の定義、測定手順、校正や試験による性能チェックの方法などが記述されている。産総研も参加して作成したこの規格は 2009 年に発行され、DMAS の利用拡大に大きく貢献した。特に欧州のナノ粒子規制に関する分野では、この規格の発行によって

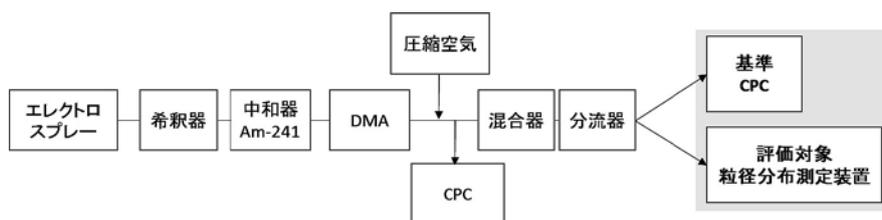


図7 総個数濃度比較法のフロー

DMAS の利用が急速に広まった。この規格を利用することによって、DMAS の精度管理をある一定程度まで向上させることができる。

しかしその一方で、この規格には測定精度の保証に関して不十分な点もあり、改善の余地がある。例えば、DMAS の主要要素である分級器、検出器等に対する試験方法が規格に記述されているが、同様に重要な荷電装置やデータ解析部の試験方法は記述されていない。また、システム全体を一括して試験する方法が示されていない。このことは、分級器などを個別に評価した後にシステム全体を最終チェックする手法が示されていないということであり、また、簡易型 DMAS などのブラックボックス化している装置に対しての試験方法が考慮されていないということでもある。

3 今後の技術開発の進め方

2.1 で説明したように、粒径分布測定の精度管理ニーズに対して早急な対応が求められている。これまで不足している精度管理技術を補うべく、産総研では、短期的に行う簡易評価法の開発と、中長期的に行う粒径分布測定装置の標準器の開発を行う予定である。以下にこれらの概要を説明する。

3.1 簡易評価法の提案：総個数濃度比較法

3.1.1 総個数濃度比較法の概要

ブラックボックス化した装置の信頼性を比較的簡易に評価する方法として、単分散粒子を用いた総個数濃度比較法を提案する。この方法は、単分散粒子を発生させて、評価対象の粒径分布測定装置と基準とする CPC を並行測定させ、粒径分布測定装置から得られた粒径分布の密度関数を積分して求めた個数濃度

$$C_{N,\text{test}} = \int \frac{dC_N}{d \log d} d \log d \quad (2)$$

を CPC で測定した個数濃度 $C_{N,\text{ref}}$ と比較するという

手法である。

図7に総個数濃度比較法の実験フローを示す。まずエレクトロスプレーエアロゾル発生器によって個数濃度を安定に維持した比較的粒径の揃った粒子を発生させる。中和器によって平衡帯電分布とした後 DMA で分級し、単分散粒子を作る。評価対象の粒径分布測定装置の流量に応じて清浄空気を足し、よく混合させてから分流し、基準となる CPC と評価対象の粒径分布測定装置とで個数濃度を並行測定する。

本調査研究の一環として、実際に粒径 30 nm ~ 200 nm の単分散 PSL 粒子を用いて、濃度を 2000 から 10000 個/cm³ に変化させて、基準となる CPC と評価対象の市販粒径分布測定装置を並行測定させた結果を図8に示す。基準 CPC にはサンプル流量 1 L/min、最高可測濃度 1×10^4 個/cm³、最小可測粒径 10 nm の装置を用い、試験に先立ち、産総研の気中粒子数濃度標準による校正を行った。図の各点は $C_{N,\text{test}}/C_{N,\text{ref}}$ の比を粒径ごとに濃度 2000 個/cm³ に対して平均した値である。比の値の違いは最大で 36% であった。図8から、この粒径分布測定装置では、粒径が小さくなると総個数濃度を過小評価するという粒径依存性が見られた。一方で、この粒径分布測定装置では濃度変化に対する $C_{N,\text{test}}/C_{N,\text{ref}}$ の変化は 5% 以下で、顕著な濃度依存性は見られなかった。

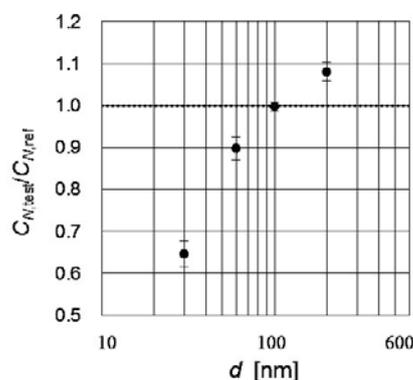


図8 単分散 PSL 粒子を使った総個数濃度比較の実施例

この方法では、複数の誤差要因が考えられる複雑な粒径分布測定に対し、粒径の揃った単分散粒子を使い、評価指標を個数濃度の1つだけに絞ることで性能評価対象を単純化させている。単純化することで、試験に要する設備や時間、データ処理などにおいて比較的簡便な方法となる。また、基準として既に確立された個数濃度標準が利用できることも利点である。しかし、この試験は単純化のために単分散粒子を使った評価であり、現実の粒子は一般には広い粒径分布を持つことから、あくまでも極端な条件下での評価であることに気を付けなければならない。また、図8の結果からは市販装置の装置システム全体の測定誤差が分かるのみであり、市販装置内のどの部分がこのような誤差を生じさせているか、あるいは、その原因は1つか複数かについては分からない。このように、この試験によって得られる情報は断片的であることに注意が必要であるが、ブラックボックス化した測定装置に対しては数少ない有効な試験法の一つである。また、構成装置を分割して評価できる測定機器に対しては、個々の装置の性能評価とこのシステム全体に対する包括的評価を組み合わせることで、より高精度な測定を実現できると考えられる。

3.1.2 プリンター試験を対象とした高速応答型装置への適用

続いて、この総個数濃度比較法をプリンター試験に用いられる高速応答型装置の評価に適用させた場合を考察する。前述の通り、求められている粒径範囲は10 nm～100 nm、個数濃度範囲は1 個/cm³～10⁶ 個/cm³である。基準CPCと試験対象高速応答型装置の並行測定を実現するには、発生する粒子の粒径については問題ないが、十分に高い濃度の粒子を供給できず、要望の濃度範囲を網羅できないことが課題と思われる。前述の通り、個数濃度標準は、サンプル流量1 L/min～1.5 L/minの被校正装置に対して、1 個/cm³～1×10⁵ 個/cm³までの個数濃度に対応して校正サービスを行っている。高速応答型装置の流量は8 L/min～10 L/minであり、このため、清浄空気を足して粒子発生器の供給流量を高めなければならない。これによって粒子濃度が低下し、およそ4×10⁴ 個/cm³が上限となる。要望されている10⁶ 個/cm³には約1.5桁足りない。

この濃度不足の問題に対して、2つの対策が考えられる。まずは、2.3.1と同様に、より高濃度な粒子を発生できる発生器への置き換えである。しかしながら、高速応答型装置でも化学組成などの粒子特性が測定結果に影響する可能性があるため、発生器と粒子種の選定では、よ

り慎重な検討が必要である。もう一つの対策は、総個数濃度(C_{FMPS})に基づく校正の代わりに、高速応答型装置による測定の際の粒径区分ごとの個数濃度(ΔC)の校正を行うことである。高速応答型装置は粒径軸を1桁あたり16区分に分割して粒径分布測定結果を表示する。プリンターから排出される粒子は、およそ1桁の粒径範囲にほとんどが含まれる粒径分布を持ち、総個数濃度が10⁶ 個/cm³の場合、1区分あたりの濃度の最大値(ΔC_{Max})は約10⁵ 個/cm³である。したがって、各区分を10⁵ 個/cm³まで校正すれば良いと思われる。高速応答型装置へ単分散粒子を供給した際に、もしそれら粒子が全て1つの区分に入るのであれば、試験粒子の濃度は10⁵ 個/cm³で足りるということになる。前述の通り、流量10 L/minの測定装置への供給可能濃度の上限は現状で4×10⁴ 個/cm³なので、不足分は約0.5桁のみであり、現状の粒子発生能力でも、要望を完全に満たすまであと一歩のところまで達成できる。ただし、実際の測定装置では、単分散粒子を供給しても複数の区分へ分かれて測定される可能性があり、その場合、より高い濃度の粒子を供給しなければならない。こうした問題点を把握するため、まずは実際の装置を用いた実験を行い、上記の考え方に基づく校正が有効かどうか検証を行っていく予定である。

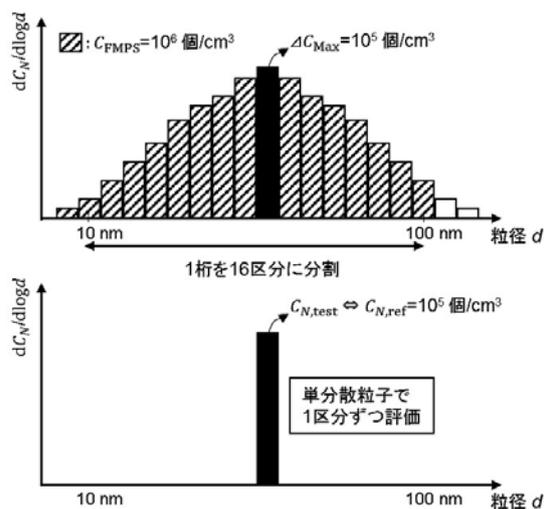


図9 総個数濃度(C_{FMPS})と1区分あたりの濃度の最大値(ΔC_{Max})の関係の模式図(上)と単分散粒子を使った総個数濃度比較法のFMPS試験への適用(下)

3.2 DMASによる粒径分布測定標準器開発の構想

2.2で述べたように、粒径分布測定装置の精度管理に必要な標準はこれまで確立できていない。この問題を解

決するため、産総研では高精度な標準の開発を予定している。標準の形として考えられる「標準物質型」「発生器型」「計測器型」の3種類の形態のうち¹⁶⁾、計測器型標準を選択し、標準器として高精度測定のできるDMASの作製を検討している。ここではまずDMASとそれを構成する荷電装置、分級器、検出器などの装置の原理を説明する。続いて、DMAS標準器による高精度な粒径分布測定を実現するための、構成要素の個別評価方法について説明する。

3.2.1 電圧変化型電気移動度式粒径分布測定装置(DMAS)の原理

DMASによる粒径分布測定において、DMAに電圧 U が印加された時にCPCによって測定される計数頻度 $R(U)$ は以下の式で表される¹⁷⁾。

$$R(U) = Q \sum_{p=1}^{\infty} \int_{d=0}^{\infty} n(d) \cdot f_p(d) \cdot \Omega[Z(d,p), Z^*(U)] \cdot W(d) dd \quad (3)$$

ここで、 d ：粒径、 p ：価数、 Q ：エアロゾル流量、 $n(d)$ ：個数濃度密度関数 (dC_N/dd)、 $f_p(d)$ ：帯電率、 $\Omega[Z(d,p), Z^*(U)]$ ：伝達関数、 $Z^*(U)$ ：電圧 U が印加された時の伝達関数の中心電気移動度(3.2.1.2節の Z_1 に等しい)、 $W(d)$ ：CPCの検出効率である。DMAのエアロゾル流量とCPCの検出部流量が等しいことを仮定している。粒子が全て1価の場合、(3)式の Σ 内を $p=1$ についてだけを書き出し、さらに Z と d は1対1に決まることから Z を d で置き換えられ、

$$\begin{aligned} R(U) &= Q \int_{d=0}^{\infty} n(d) \cdot f_1(d) \cdot \Omega[Z(d,1), Z^*(U)] \cdot W(d) dd \\ &= Q \int_{d=0}^{\infty} n(d) \cdot f_1(d) \cdot \Omega[d, d^*(U)] \cdot W(d) dd \quad (4) \end{aligned}$$

となる。 $d^*(U)$ は $Z^*(U)$ を持つ1価の粒子の粒径である。DMAは分解能が高く、その伝達関数はごく限られた粒径区間でのみゼロでない値を取る(3.2.1.2節参照)。そのため、粒径 d^* 近傍において、測定対象粒子の分布 $n(d)$ が伝達関数の幅に比べて十分に広いと見なせる場合が多くある。その場合、伝達関数の幅の区間では個数濃度密度関数、帯電率、検出効率が一定と見なせ、積分から取り出せるので、以下の式のように近似できる。

$$n(d^*) = \frac{R(U)}{Q \cdot f_1(d^*) \cdot W(d^*) \int_{d=0}^{\infty} \Omega[d, d^*(U)] dd} \quad (5)$$

$f_p(d)$ は荷電装置に由来し、 $\Omega[d, d^*(U)]$ はDMAに由来し、 $W(d)$ はCPCに由来する量である。これらの量で

表される装置性能を正確に決定できれば、DMASによる粒径分布測定の精度を高めることができる。

以下では、まずDMASの主要構成要素である荷電装置、分級器、検出器について原理特色について説明し、さらに、3.2.2以降でこれら装置の性能評価方法を考える。

3.2.1.1 荷電装置

DMASに用いられる荷電装置とは、試料エアロゾルがいかなる帯電分布を持っていても、それを既知の帯電分布に変化させる装置である。一般的に、正負のどちらかに帯電させる単極荷電装置と正負のどちらにも帯電させる両極荷電装置があるが、多くのDMASでは両極荷電装置が使用されている。両極荷電装置を通った後の帯電分布は、正負の帯電率がほぼ同等であることから、伝統的に中和器と呼ばれることもある。両極荷電装置のイオン源には主に放射性元素が用いられ、国内では α 線源の ^{241}Am 、海外では β 線源の ^{85}Kr や α 線源の ^{210}Po も使用される。最近では軟X線をイオン源に用いた荷電装置も使用される。

両極荷電装置の帯電分布の算出には、荷電理論とWiedensohlerらの過去の実測値をもとに導かれた近似式が広く使われている¹⁷⁾。その近似式によると、粒径と荷電効率の関係は図10のようになる。例えば、平衡帯電分布における20nmの粒子であれば、79%が0価に、11%が-1価に、8%が+1価に、0.0002%が-2価に、0.0001%が+2価に帯電していることが分かる。

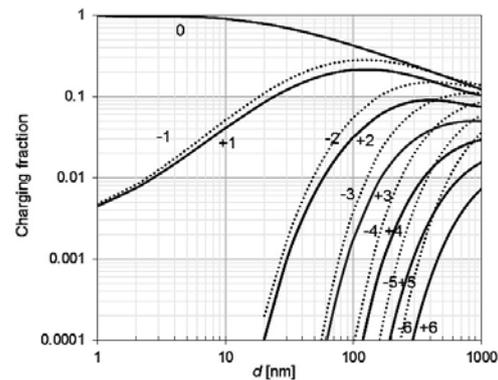


図10 Wiedensohlerの近似式による粒径と荷電効率の関係

3.2.1.2 分級器

DMASでは分級器にDMAが用いられる。DMAは電気移動度(後述)によって粒子を分級する装置である。多くのDMAは二重円筒状の構造をしており、二重円筒の

内筒と外筒の間にその上方から清浄空気を供給（この清浄空気の流れをシース流という）し、外筒の内側面円周上のスリットから粒子を含む試料エアロゾルを供給する（図 11）。さらに、外筒と内筒の間に電圧を印加すると、帯電粒子はシース流によって下向きに流されながら、静電気力によって内筒に引きつけられる。このとき、電気移動度の大きな粒子は内筒に引きつけられやすいので内筒の上流側に、電気移動度の小さな粒子はシース流に流されやすいので内筒の下流側に到達する。電圧一定条件下では、ある電気移動度の粒子だけが内筒に設けられた出口スリットから取りだされる。

粘性流体の中で外力を受けて移動する粒子は、外力と抵抗力が釣り合う速度 v で運動する。外力が静電気力の場合には、 v は電界強度 E に比例し、係数 Z を電気移動度と呼ぶ。

$$v = ZE \tag{6}$$

ストークス則より空気抵抗力は $3\pi\mu dv/Cc(d)$ で表される。ここで、 μ は空気の粘度、 d は粒径、 $Cc(d)$ はすべり補正係数¹⁸⁾である。粒子の持つ電荷が q のとき、粒子に働く静電気力は qE であり、空気抵抗力との釣り合いの関係から（図 11）、

$$qE = \frac{3\pi\mu dv}{Cc(d)} \tag{7}$$

(6) (7) より、

$$Z = \frac{qCc(d)}{3\pi\eta d} \tag{8}$$

である。

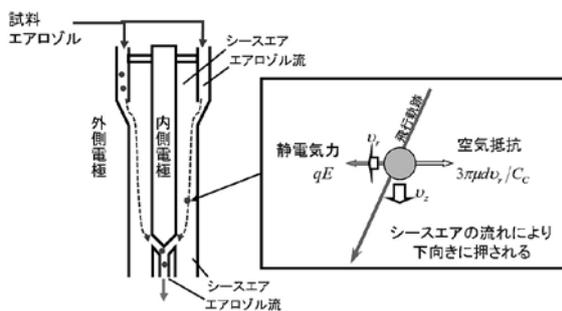


図 11 DMA の概略図

図 12 に示すように、DMA 上方にエアロゾル流 (Q_2) の入口があり、下方にエアロゾル流 (Q_3) の出口がある場合の、粒子の運動軌跡を考える。入口から出口まで透

過できる粒子の電気移動度は、エアロゾル流入口の最も外側からエアロゾル流出口の内側に移動する場合が最も大きくなる（この場合の電気移動度を Z_2 とする）。 Z_2 より電気移動度の大きい粒子は内筒にぶつかり、DMA を透過できない。内筒にぶつからずに透過するには、粒子の電気移動度は Z_2 より小さくしなければならない。また、エアロゾル流入口の内側からエアロゾル流出口の外側に移動する場合が、透過できる粒子の最小の電気移動度に対応する (Z_3)。粒子が入口から出口に到達するためには Z_3 より大きい電気移動度が必要である。エアロゾル流入口の外側から出口の外側へ移動する場合 (Z_1) や、エアロゾル流入口の内側から出口の内側へ移動する場合 (Z_4) は、入口での出発点が多少振れても出口まで到達でき、これらの場合に最も透過率が高くなる。

電気移動度 Z の粒子が DMA を透過する割合は、伝達関数として表される³⁾。すなわち、伝達関数 $\Omega(Z)$ は、電気移動度 Z の粒子の DMA 入口の粒子数濃度 ($C_{N,inlet}(Z)$) と DMA 出口の粒子数濃度 ($C_{N,outlet}(Z)$) の比で定義される。

$$\Omega(Z) = \frac{C_{N,outlet}(Z)}{C_{N,inlet}(Z)} \tag{9}$$

二重円筒状の DMA の寸法が内径 r_1 、外径 r_2 、長さ L で、電圧 U が印加されている場合、 $\Delta\phi = L \cdot U / \ln(r_2/r_1)$ とすると、上記 d の電気移動度 (Z_1, Z_2, Z_3, Z_4) (臨界電気移動度) は以下のように表される¹⁷⁾。

$$Z_1 = Z_4 = \frac{Q_s}{2\pi \cdot \Delta\phi}, \quad Z_2 = \frac{Q_s + Q_a}{2\pi \cdot \Delta\phi}, \quad Z_3 = \frac{Q_s - Q_a}{2\pi \cdot \Delta\phi} \tag{10}$$

これら臨界電気移動度を境界として、伝達関数は以下の式で表される。これを図示すると、図 13 のような三角形で示される。

$$Z < Z_3, \quad Z_2 < Z \quad \Omega(Z) = 0 \tag{11}$$

$$Z_3 < Z < Z_1 \quad \Omega(Z) = Z \cdot \frac{2\pi \cdot \Delta\phi}{Q_a} - \frac{Q_s - Q_a}{Q_a} \tag{12}$$

$$Z = Z_1 (= Z_4) \quad \Omega(Z) = 1 \tag{13}$$

$$Z_1 < Z < Z_2 \quad \Omega(Z) = \frac{Q_a + Q_s}{Q_a} - Z \cdot \frac{2\pi \cdot \Delta\phi}{Q_a} \tag{14}$$

伝達関数の中心は電気移動度 Z_1 、高さ (h) は 1 であ

³⁾ ISO 15900 ではシース流とエアロゾル流の入口および出口の流量を区別している¹⁷⁾が、ここではシース流量の入口 (Q_2) と出口 (Q_3) の流量が同じ ($Q_2 = Q_3 = Q_s$)、かつサンプル流量の入口 (Q_1) と出口 (Q_4) の流量が同じ ($Q_1 = Q_4 = Q_a$) である場合を考える。

る. 伝達関数の相対半値幅 $\beta (= \Delta Z/Z_1, \Delta Z$ は半値幅) は, 式 (15) のようにエアロゾル流量とシーす流量の比で表される. エアロゾル流量に対しシーす流量が大きいと, 伝達関数の幅は小さくなり, 分解能の高い分級ができる.

$$\beta = \frac{\Delta Z}{Z_1} = \frac{Q_a}{Q_s} \quad (15)$$

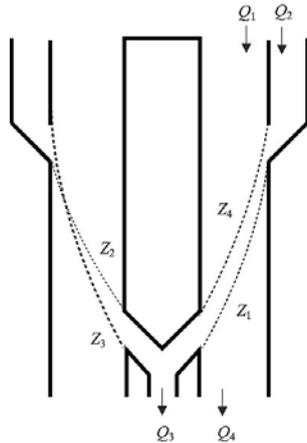


図 12 DMA を透過する粒子の臨界電気移動度とその軌跡

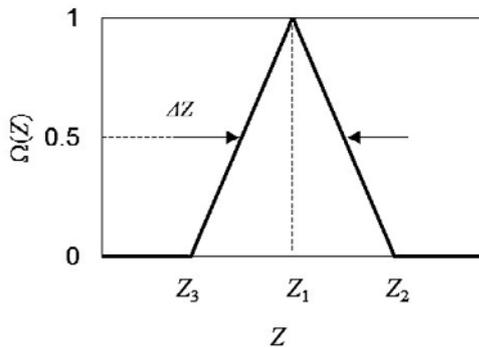


図 13 DMA の伝達関数

3.2.1.3 検出器

DMAS の検出器には, 電流検出に基づく FCAE が用いられることもあるが, ほとんどの場合は CPC が用いられる. CPC はインレットから入ってきた粒子をアルコールや水などの過飽和蒸気中で凝縮成長させてから光散乱法で計数する (図 14) .

光散乱法は, 光散乱式粒子測定装置 (OPC) に代表される測定手法であり, 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, パルスの数から粒子数を, 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 15 に示す. OPC での粒子数濃度 C_N は $C_N = f/Q$ として

得られ, 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照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, ある粒径以下では検出できなくなる. 検出が可能な最小粒径はおおよそ 100 nm である.

CPC では粒子を凝縮成長させることによって検出下限粒径を引き下げ, これによって数 nm までの粒子を検出することができる. インレットから装置内に吸引されたエアロゾルに対し, アルコールまたは水の飽和蒸気を加えたあと, 温度を急激に低下させる. これによってアルコール蒸気の過飽和状態が生じ, 粒子上への蒸気の凝縮が起こる. その結果, 数 nm の粒子であっても数 μm にまで成長し, 光散乱法によって 1 つ 1 つの粒子をほぼ 100 % の効率で計数できるようになる.

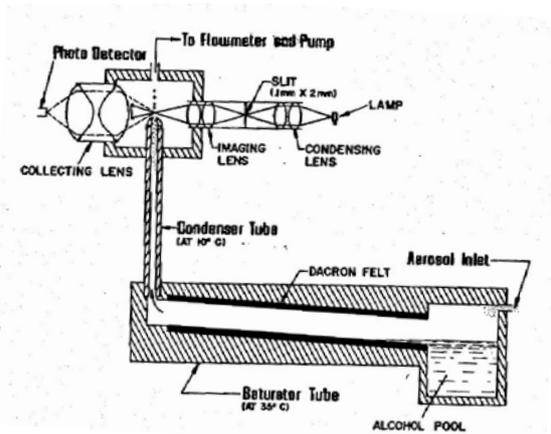


図 14 CPC の概略図 (TSI マニュアルより転載)

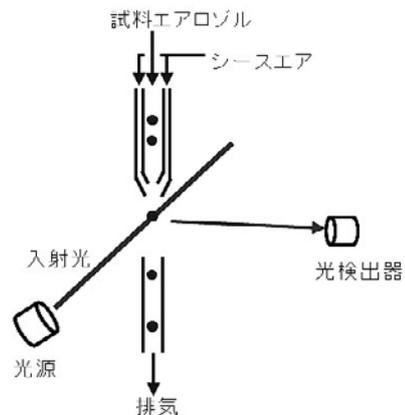


図 15 OPC の概略図¹⁹⁾

3.2.2 荷電装置の評価

DMAS を構成する装置のうち、 $f_p(d)$ を決定する荷電装置は、他の装置に比べ、その性能評価は十分になされておらず、また、評価法も確立されていない。ここでは両極イオン発生源を内蔵する両極荷電装置（中和器）について考える。両極荷電の結果生じる帯電分布の算出式としては、前述のように Wiedensohler による近似式があり²⁰⁾、ISO 15900 でも推奨されるなど、その式の使用が広く行われている。しかしながら、近似式の根拠となる実験データは 30 年ほど前に、現在よりも精度の劣る測定によって取得されたものである。こうした背景もあり、近似式の与える荷電効率に一致しない実験値の報告が複数ある。例えば、イオン発生源の異なる多種の中和器について荷電効率の実験値を報告した Jiang ら²¹⁾ の論文では、70 nm の DOS (dioctyl sebacate) 粒子の 1 価の荷電効率について、Wiedensohler の近似式（実線）が 0.1965 を示すのに対し、軟 X 線が 0.1955、⁸⁵Kr が 0.1657、²¹⁰Po が 0.1609、²⁴¹Am が 0.1520 であった。すなわち、例えば ²⁴¹Am の場合、本来の荷電効率 (0.1520) より約 30 % 高い荷電効率 (0.1965) が近似式によって与えられるので、近似式の値を使って式 (5) より粒径分布密度関数を算出すると、その値を約 30 % 過小評価していることになる。こうした誤差を低減するため、今後、精度の高い測定を行って新しいデータを取得することが望まれる。

この他、形状や放射線源の異なる中和器を比較したところ荷電効率が大きく異なること²²⁾ や、+1 価の荷電効率の測定を行ったとき ²¹⁰Po 線源中和器ではどの流量でも Wiedensohler 式による値と一致するが ⁸⁵Kr 線源中和器では 1.0 L/min 以上の流量で一致しないこと²³⁾、また、0 価の割合（無帯電率）を測定したところ、²¹⁰Po 線源中和器ではどの流量でも Wiedensohler 式による値と一致するが、⁸⁵Kr 線源中和器では 0.6 L/min 以上の流量で一致しない²⁴⁾ という報告がある。特に荷電装置ごと

に異なる流量依存性を持ちうることを考慮すると、現在用いられている中和器の実際の荷電効率は一つの近似式で表せるようなものではない、ということが言える。DMAS を使って高精度な測定を実現するには、用いる荷電装置に対し、それを使用する条件（特に流量）において実測により荷電効率を決定する他にないということであり、この理由からも高精度な性能評価法が必要である。

このように、DMAS による高精度な粒径分布測定には荷電装置の高精度な性能評価が必要とされており、その実現には、佐藤らによる方法²⁵⁾ など、候補と考えられるいくつかの試験方法を参考にしながら、高精度評価法を確立していく予定である。

3.2.3 DMA の評価

粒径分級や粒径分布測定において生じる誤差には、粒径の偏り（モード 1）、分解能の低下（モード 2）、濃度の過小評価（モード 3）の大きく 3 つのモードがある（図 16）²⁶⁾。DMA で分級される粒径の偏り（モード 1）の評価には、2.3.1 で述べた粒径標準粒子を用いることができる。その評価では、まず、ある粒径の単分散粒径標準 PSL 粒子を気中に分散させる。続いて、DMA にある電圧を印加し、出力される粒子の個数濃度を CPC で測定する。こうした測定を異なる電圧でも行い、DMA 印加電圧と個数濃度の関係を求める。この実験値に対して産総研ではモーメント法¹⁶⁾ と呼ぶ解析法を適用して個数平均粒径を求め、標準粒子にあらかじめ付けられた値と比較する。

モード 2 やモード 3 の誤差を絶対的に決定する実験的な方法として、Martinsson らにより提案された方法（以下、三つ巴法）²⁷⁾ がある。これは、3 つの DMA について 3 セットのタンデム測定を行うことによって、それぞれの DMA の伝達関数について、以下で定義される拡がりパラメータ μ と損失パラメータ λ を求めるものであ

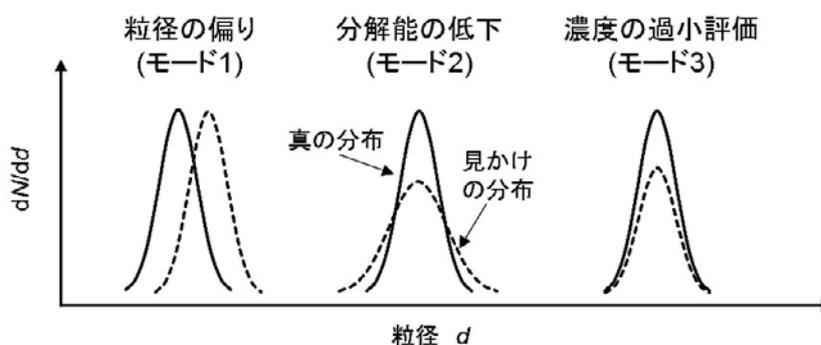


図 16 粒径分布測定のための 3 つの誤差モード²⁶⁾

る。μ と λ は理論通りの理想的な性能を持つ DMA についてはどちらも 1 となる (図 17a)。非理想的特性については、分解能の低下 (図 17b) と粒子損失 (図 17c) が挙げられる。分解能が低下し伝達関数が広がると (すなわち β の値が大きくなると)、μ が 1 より小さくなる (図 17b)。粒子損失が起こると伝達関数の幅は変わらず高さが低くなり、h が 1 より小さくなる。

$$\beta = \frac{Q_a}{Q_s} \cdot \frac{1}{\mu} \quad (16)$$

$$h = \mu \cdot \lambda \quad (17)$$

三つ巴法によって、DMA 伝達関数のこうした非理想的特性を評価することができる。産総研では、Martisson らの方法を基に、DMA 間のシース流量の差異に対する補正などの改善を加えた評価法を作り上げてきた¹⁶⁾。今後はこの方法の確立に向けて、幅広い粒径範囲や流量設定範囲に適用させるとともに、試験結果の再現性を高めていく予定である。

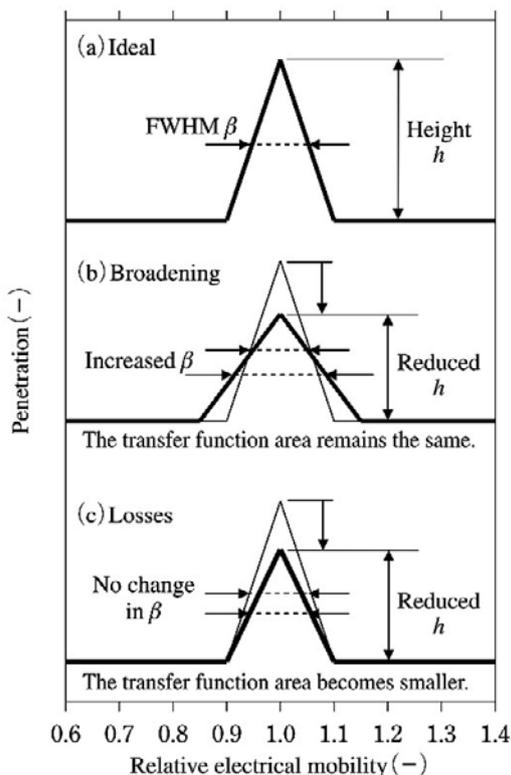


図 17 理想的 (a) および非理想的 (b) (c) な場合の伝達関数 (桜井ら, 2007 より転載)¹⁶⁾

3.2.4 CPC の評価

CPC の性能評価技術は、FCAE を用いた高精度な個数濃度標準の開発と合わせて進化し、すでに実用上十分な完成度にあると思われる。以下では、そうした CPC 評価方法の概要を説明する。

CPC の性能は主に以下の 6 項目によって評価される。図 18 は以下の項目を模式図を使って表したものである¹⁶⁾。

- ① 検出下限粒径：主として、光散乱式検出が可能な大きさまで凝縮成長できる粒径の下限に由来。粒子のブラウン運動による装置流路内での管壁への沈着損失も、小粒径での検出効率の低下に寄与。
- ② 大粒径での測定濃度の系統的誤差：CPC 検出部流量の誤差、検出部内に流入した粒子が検出光を通過しないために起こる検出漏れ、凝縮成長後の配管内での慣性衝突による粒子損失などがおもな要因。
- ③ 濃度に対する直線応答性：主として粒子濃度が高い場合に起こるコインシデンス計数欠損 (検出部に複数の粒子が同時に入り込み、1 個の粒子としてカウントしてしまうこと) が原因。
- ④ 低濃度でのばらつき：検出粒子数が小さくなるとともに、相対的に重要となる確率的ばらつき検出粒子数が低下することで生じる。
- ⑤ 偽計数：清浄空気を吸引した際に観察されるゼロ点のオフセットで、流路に漏れがある場合や、電気信号処理回路でのノイズ、光学検出部の汚れなどがおもな原因。
- ⑥ 時間応答特性：濃度の急激な時間変動に対する応答の速さで、CPC 内部の流路体積と流量、濃度算出での計数積算時間により支配される。

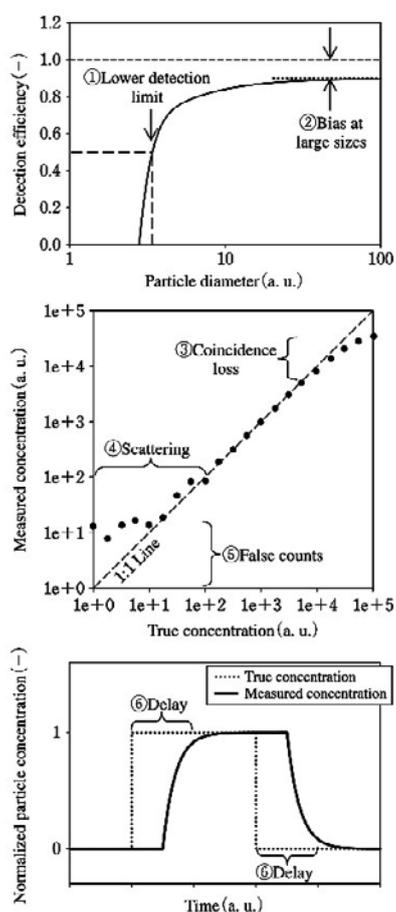


図 18 CPC 性能 (粒径, 個数濃度, 応答時間依存性) を表す模式図 (桜井ら, 2007 より転載)¹⁶⁾

CPC の評価には図 19 で示されるような設備を用いて, FCAE と並行測定を行う。粒子種や粒径, 粒子濃度によって決まる試験条件ごとに, 評価対象の CPC の示す濃度 ($C_{N,TEST}$) と一次標準の FCAE の示す濃度 ($C_{N,FCAE}$) から検出効率 (η) を算出する。

$$\eta = \frac{C_{N,TEST}}{C_{N,FCAE}} \quad (18)$$

特に重要な①②③については, FCAE 個数濃度標準を用いて, 異なる粒径や濃度での評価対象 CPC の検出効率 η を決定することによって評価できる。このような個数濃度標準を参照した CPC の評価手法は, 標準 DMAS の CPC にも適用できる。

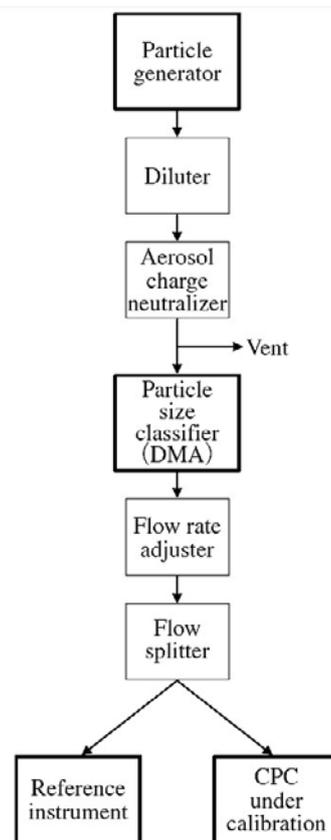


図 19 CPC 校正設備のフロー (桜井ら, 2007 より転載)¹⁶⁾

3.2.5 多価帯電補正

DMAS で測定したデータにはいくつかの補正が必要であるが, 電気移動度式の粒径分布測定装置では, 特に多価帯電粒子の混入に対する補正が必要である。多価帯電粒子の混入とは, 1 価に帯電したある粒径の粒子と, 同じ電気移動度を持つ多価に帯電したより大きな粒子とを DMA は区別できないことから生じる問題である。例えば, 100 nm の 1 価を分級するように設定された DMA は, 同時に約 150 nm の 2 価の粒子を透過させてしまう。その結果, DMA 分級された粒子が全て 1 価と仮定し, 式 (5) を使って CPC の検出個数濃度から密度関数を算出すると, 密度関数の値を過大評価することになる。そのため, 多価帯電粒子に由来する過大評価を精確に補正する必要がある。

多価帯電補正法の例として, TSI 社 SMPS の測定プログラムである Aerosol Instrument Manager (AIM) での計算法を以下に示す。式 (3) にて, $n(d)$ と $f_p(d)$ は伝達関数の幅の範囲で一定で, かつ $W(d) = 1$ と仮定する。粒径 d_1 の 1 価帯電粒子と同じ電気移動度を持つ p 価の粒子の粒径を d_p と表すと, 式 (3) は以下のようなになる。

$$R(U) = Q \sum_{p=1}^{\infty} \int_{d=0}^{\infty} n(d) \cdot f_p(d) \cdot \Omega[Z(d,p), \Delta\Phi(U)] \cdot W(d) dd = Q \sum_{p=1}^{\infty} n(d_p) \cdot f_p(d_p) \int_{d=0}^{\infty} \Omega[Z(d,p), \Delta\Phi(U)] dd \quad (19)$$

これより

$$n(d_1) = \frac{1}{Q \cdot f_1(d_1) \int_{d=0}^{\infty} \Omega[Z(d,1), \Delta\Phi(U)] dd} \left[R(U) - Q \sum_{p=2}^{\infty} n(d_p) \cdot f_p(d_p) \int_{d=0}^{\infty} \Omega[Z(d,p), \Delta\Phi(U)] dd \right] \quad (20)$$

式 (20) 中の積分は DMA 伝達関数の積分であり、DMA の装置形状と流量・電圧設定が決まればいずれも計算可能であるから、式 (20) を使って $n(d_1)$ を算出するには、 $n(d_p)$ と $f_p(d_p)$ が分かれば良い。さらに、荷電装置があらかじめ性能評価されていれば、荷電効率 $f_p(d_p)$ は既知である。残るは $n(d_p)$ のみであるが、 d_1 より大きな粒径 d_p での密度関数を電気移動度法によって知るには、 d_p よりさらに大きな粒径での密度関数を知る必要があり、この方法のみでは粒径分布が求まらない。

そこで TSI 社の SMPS の場合、サンプル採取口直後にインパクターと呼ばれる装置が取り付けられており、これによって、ある大きさ以上の空気力学径を持つ粒子を試料エアロゾル中から除去する。インパクターが除去する粒子の粒径下限が SMPS の測定する粒径範囲の上限から少しだけ大きくなるよう、インパクターを選定する。これにより、SMPS 測定中、DMA が測定範囲上限の粒径で分級した際、DMA から出てくる粒子には多価帯電粒子が含まれないようにすることが目的である。こうした工夫により、ある粒径以上では $n(d) = 0$ となり、式 (20) を解けるようになる。なお、AIM では式 (20) を 6 価まで計算している。

この多価帯電補正法の主たる誤差要因を以下に考察する。まず $f_p(d_p)$ について、AIM では 3.2.1.1 の図 10 に示した帯電分布を仮定しているが、前述のように、荷電装置によっては必ずしも 3.2.1.1 の近似式では荷電効率を正確に算出できない場合がある。また、ある大きさ以上の粒子を取り除くインパクターについて、理想的にはある粒径（カット粒径）以上の粒子を 100% 除去し、その粒径以下は 100% 透過させるのが望ましいが、実際の除去率は粒径とともに徐々に変化し、そのため、カット粒径よりも小さな粒子を除去したり、カット粒径よりも大きな粒子を透過したりする。また、粒子の空気力学径と移動度径は、粒子の形状や密度によって必ずしも一致

しないため、空気力学径によって定義されるカット径が SMPS 測定の粒径範囲の上限より小さくなって、SMPS 測定に誤差をもたらしたり、逆に、カット径が上限よりもずっと大きいため多価帯電補正が正確にできないことがある。

多価帯電補正は標準 DMAS でも考慮する必要がある。多価帯電補正による上記の誤差を低減するには、まず前者に対しては、用いる荷電装置の荷電効率評価を十分に行うことが求められる。また、後者については、インパクターの除去特性を十分に評価することと、空気力学径と移動度径の関係がよく分かった粒子を試験に用いることが挙げられる。また、インパクターは広い粒径範囲で粒子損失を起こすこともあり、その使用はかえって DMAS の測定精度を大きく落とすことも懸念されるため、インパクターを使用しない方法も有用であると考えられる。例えば、DMAS の測定上限付近で密度関数が 0 に近く、また、上限以上では粒径の増大とともに密度関数が減少すると分かっている場合、インパクターを取り付けず、その一方で、多価帯電補正はインパクターがある場合と同様に行っても、大きな誤差にはならない可能性がある。また、DMA から分級された粒子の検出を CPC と同時に OPC でも行い、光散乱信号の波高分析を行うことによって粒子を帯電価数ごとに区別し、1 価帯電粒子のみを計数するという方法もある²⁸⁾。OPC で検出できる下限粒径は約 100 nm なので、DMAS の測定可能な全粒径範囲に対して CPC の代わりとすることはできないが、約 100 nm 以上では CPC と併用することで 1 価粒子のみの選択的な粒子数濃度測定ができる。この方法を使えばインパクターが不要となるため、正確な多価帯電補正が可能となると期待される。今後これらの方法を試し、最適な方法を確立していく。

3.2.6 その他

これまで粒径分布測定のための主要素について評価方法を述べてきたが、その他に粒径分布測定に影響を与える要因として、DMAS内のチューブやインパクターなどの部品での粒子損失が挙げられる。式(3)はチューブ等での粒子損失に対応する項を含んでいないが、損失が大きければ式(3)に加えて適切に補正する必要がある。粒子損失の主な原因はブラウン拡散や慣性、静電気力による流路内壁への沈着であり、粒径に大きく依存する。TSI社のSMPSマニュアルでは、構成要素装置でのブラウン拡散による粒子損失を、それと同じ損失を起こすチューブの相当長に置き換えて表現する方法²⁹⁾を示している(表3)。この表記では、相当長が大きいほど粒子損失率は高くなる。インパクターでの相当長は0.57m～2.1m、チューブでの相当長は0.2m～0.33mであり、DMA(4.1m～9.1m)や中和器(1.51m)の相当長に比べれば短い。市販装置に対してなされているこうした補正を含め、粒子損失に対する補正を標準DMASに対しても行う予定である。

表3 粒子損失率を算出する際の相当長(TSI社SMPSマニュアルより)

部品名	相当長
インパクター 0.071 cm	2.1 m
インパクター 0.0508 cm	1.5 m
インパクター 0.0457 cm	0.57 m
分級コントローラおよび中和器	1.51 m
中和器からロング DMA へのチューブ	0.33 m
中和器からナノ DMA へのチューブ	0.20 m
DMA から CPC へのチューブ	0.25 m
ロング DMA	9.1 m
ナノ DMA	4.1 m

4 まとめ

2章で述べたように、粒径分布測定装置の精度管理において、すでに顕在化しているニーズとしてプリンターからのナノ粒子排出規制への対応がある。このニーズへの対応は急務であるが、現状では下記2つの問題点がある。

- ① 市販装置のブラックボックス化
- ② 試験法やそこに用いるべき標準器が確立できていないこと

これらの問題点を解決するために、3章で説明した産総研で今後取り組む技術開発について表4にまとめ

る。短期的には簡易評価法を開発し、中長期的には粒径分布測定装置の標準器開発に取り組む。こうした開発を行うことで高精度な粒径分布測定が可能となり、粒子排出規制や清浄度管理がより適切に実施されるとともに、より広く粒径分布測定装置が利用され、気中浮遊粒子に対するさらなる知見が得られると期待される。

表4 今後取り組む技術開発

	評価対象	必要な開発
簡易評価法	総個数濃度比較法	市販装置を対象とした評価試験による実証
	荷電装置	評価法の確立
標準器開発	DMA	三つ巴法による拡がりや粒子損失の評価技術の確立
	CPC	必要に応じて濃度や粒径範囲の拡張
	多価帯電補正	多価帯電補正法の改良

謝辞

本調査研究において産業ニーズのインタビュー調査にご協力を頂きました富士ゼロックス株式会社の宮田大資氏、東京ダイレック株式会社の濱尚矢氏に深く感謝いたします。また、本調査研究を行うにあたり、ご指導・ご助言を頂きました、桜井博粒子計測研究グループ長、榎原研正招聘研究員、ならびに粒子計測研究グループの皆様にも深く感謝いたします。

参考文献

- 1) RAL-UZ 171 Office Equipment with Printing Function (Printers, Copiers, Multifunction Devices) (2012) .
- 2) 小野真理子, 鷹屋光俊: エアロゾル研究 Vol. 24 (3) (2009) 179-185.
- 3) 鈴木一也, 山本和弘: 日本機械学会論文集 Vol. 79 (2013) 149-156.
- 4) JIS B 9920 クリーンルームの空気性浄度の評価方法. (2002) .
- 5) A. Wiedensohler, W. Birmili, A. Nowak, A. Sonntag, K. Weinhold, M. Merkel, B. Wehner, T. Tuch, S. Pfeifer, M. Fiebig, A. M. Fjåraa, E. Asmi, K. Sellegri, R. Depuy, H. Venzac, P. Villani, P. Laj, P. Aalto, J. A. Ogren, E. Swietlicki, P. Williams, P. Roldin, P. Quincey, C. Hüglin, R. Fierz-Schmidhauser, M. Gysel, E. Weingartner, F. Riccobono, S. Santos, C. Gröning, K. Faloon, D. Beddows, R. Harrison, C. Monahan, S. G. Jennings,

- C. D. O'Dowd, A. Marinoni, H. G. Horn, L. Keck, J. Jiang, J. Scheckman, P. H. McMurry, Z. Deng, C. S. Zhao, M. Moerman, B. Henzing, G. de Leeuw, G. Löschau and S. Bastian: *Atmospheric Measurement Techniques* Vol. 5 (2012) 657-685.
- 6) S. Beccaceci, C. Mustoe, D. Butterfield, J. Tompkins, D. Sarantaridis, P. Quincey, R. Brown, D. Green, A. Grieve and A. Jones: *NPL REPORT AS 74* (2013) .
- 7) C. He, L. Morawska and L. Taplin: *ENVIRON. SCI. & TECHNOL* Vol. 41 (2007) 6039-6045.
- 8) T. Schripp, S. J. Mulakampilly, W. Delius, E. Uhde, M. Wensing, T. Salthammer, R. Kreuzig, M. Bahadir, L. Wang and L. Morawska: *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft* Vol. 69 (3) (2009) 71-76.
- 9) ISO27891 Aerosol particle number concentration - Calibration of condensation particle counters. (2015) .
- 10) E. Zervas and P. Dorlhène: *Aerosol Science and Technology* Vol. 40 (2006) 977-984.
- 11) N. Zimmerman, K. J. Godri Pollitt, C.-H. Jeong, J. M. Wang, T. Jung, J. M. Cooper, J. S. Wallace and G. J. Evans: *Atmospheric Environment* Vol. 86 (2014) 140-147.
- 12) C. Asbach, H. Kaminski, H. Fissan, C. Monz, D. Dahmann, S. Mülhopt, H. R. Paur, H. J. Kiesling, F. Herrmann, M. Voetz and T. A. J. Kuhlbusch: *Journal of Nanoparticle Research* Vol. 11 (2009) 1593-1609.
- 13) H. Kaminski, T. A. J. Kuhlbusch, S. Rath, U. Götz, M. Sprenger, D. Wels, J. Polloczek, V. Bachmann, N. Dziurowitz, H.-J. Kiesling, A. Schwiigelshohn, C. Monz, D. Dahmann and C. Asbach: *Journal of Aerosol Science* Vol. 57 (2013) 156-178.
- 14) K. Ehara, K. Takahata and M. Koike: *Aerosol Science and Technology* Vol. 40 (2006) 521-535.
- 15) 榎原研正, 高畑圭二, 櫻井博, 坂口孝幸: *空気清浄* Vol. 44 (2006) 19-28.
- 16) 櫻井博, 佐藤佳宏, 榎原研正: *エアロゾル研究* Vol. 22 (4) (2007) 310-316.
- 17) ISO15900 Determination of particle size distribution - Differential electrical mobility analysis for aerosol particles. (2009) .
- 18) J. H. Kim: *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* Vol. 110 (2005) 31-54.
- 19) 日本エアロゾル学会編. *エアロゾル用語集*. (2004) .
- 20) A. Wiedensohler: *Journal of Aerosol Science* Vol. 19 (1988) 387-389.
- 21) J. Jiang, C. Kim, X. Wang, M. R. Stolzenburg, S. L. Kaufman, C. Qi, G. J. Sem, H. Sakurai, N. Hama and P. H. McMurry: *Aerosol Science and Technology* Vol. 48 (2014) 1207-1216.
- 22) W. A. Hoppel and G. M. Frick: *Aerosol Science and Technology* Vol. 12 (1990) 471-496.
- 23) D. Covert, A. Wiedensohler and L. Russell: *Aerosol Science and Technology* Vol. 27 (1997) 206-214.
- 24) J. H. Ji, G. N. Bae and J. Hwang: *Journal of Aerosol Science* Vol. 35 (2004) 1347-1358.
- 25) 佐藤佳宏, 桜井博, 榎原研正: *エアロゾル研究* Vol. 22 (2007) 302-309.
- 26) K. Ehara and H. Sakurai: *Metrologia* Vol. 47 (2010) 83-90.
- 27) B. G. Martinsson, M. N. A. Karlsson and G. Frank: *Aerosol Science and Technology* Vol. 35 (2001) 815-823.
- 28) M. Stolzenburg, N. Kreisberg and S. Hering: *Aerosol Science and Technology* Vol. 29 (1998) 402-418.
- 29) P. G. Gormley and M. Kennedy: *Proceedings of the Royal Irish Academy* Vol. 52 (1949) 163-169.

