

課題名 RF-1001 気中パーティクルカウンタを現場にて校正するためのインクジェット式エアロゾル発生器の開発

課題代表者名 飯田健次郎（独立行政法人産業技術総合研究所 計測標準研究部門 粒子計測研究室）

研究実施期間 平成 22～24 年度

累計予算額 14,582 千円（うち 24 年度 4,444 千円）
予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード（5～10 個以下程度）
エアロゾル、パーティクルカウンタ、粒子数標準、インクジェット、PM_{2.5}

研究体制

（1）インクジェット式エアロゾル発生器により発生される粒径と粒子数濃度の同時制御を行い、インクジェット式エアロゾル発生器を使った校正が行える気中パーティクルカウンタのタイプを増やす。
（（独）独立行政法人産業技術総合研究所）

研究概要

1. はじめに（研究背景等）

気候変動予測の分野では、大気エアロゾルによる冷却・温室効果を正確に考慮することを目的とした研究が活発に行われている。また近年、大気汚染の分野でも、PM_{2.5} エアロゾル粒子の越境汚染の動態の解明、およびこれら粒子を吸引することによる健康影響の評価についての研究が活発化している。大気エアロゾル粒子群のキャラクタリゼーションを行う上において、最も重要な情報は粒径分布（粒径を関数とした濃度の分布）である。なぜならば、エアロゾル粒子による光散乱、輸送、沈着など、エアロゾルが関連する様々な現象において、粒径は最も影響力の強いパラメータの一つからである。粒径数 100 nm 以下での大気エアロゾルの粒子数濃度の粒径分布測定には、走査型電気移動度スペクトロメータ (scanning electrical mobility spectrometer, SEMS) が広く使用されている。SEMS の粒子検出器である CPC (condensation particle counter, CPC) は、数ナノメートルまで気中に浮遊するエアロゾル粒子の濃度を粒子個数として正確に測定できる唯一の装置であり、近年、産業分野での応用用途が拡大している。

気候変動予測や大気汚染による健康影響のトレンドを認識するためには、10 年スケールの連続した観測データが必要となる。この時間スケールの観測を実施するためには、観測用計測器の校正とデータの品質保証体制が欠かせない。粒径分布測定の場合、粒径に対する装置の校正は、ポリスチレンラテックス球などの粒径標準粒子を使うことにより観測現場で実施できる。これにより、粒径が既知であるエアロゾル粒子に対する OPC (optical particle counter, OPC) や SEMS の応答の校正を、許容範囲内のコストで長期的に維持することができる。一方、粒径分布の縦軸となる粒子数濃度に対する校正は殆ど行われていない。この校正を行うには実験室環境が必要なため計測器を輸送する必要が生じる。これは観測データの連続性を維持する妨げとなり輸送コストも高い。したがって、この校正に対する観測実施者のモチベーションは当然低くなる。この状況を改善させるためには、OPC と CPC の測定する粒子数濃度が妥当であるかの動作確認を、観測現場で実施できる技術を開発する必要がある。

2. 研究開発目的

本研究の目的は、大気エアロゾルの粒子数濃度の粒径分布測定に欠かせないエアロゾル計測器である OPC と CPC の粒子計数能力の動作確認を、現場で行うための技術を開発することである。OPC の粒子計数能力の校正に関しては工業規格 ISO 21501-4 にこの手法が説明されている。図 1 に ISO 21501-4 に準拠した OPC の校正方法を示す。

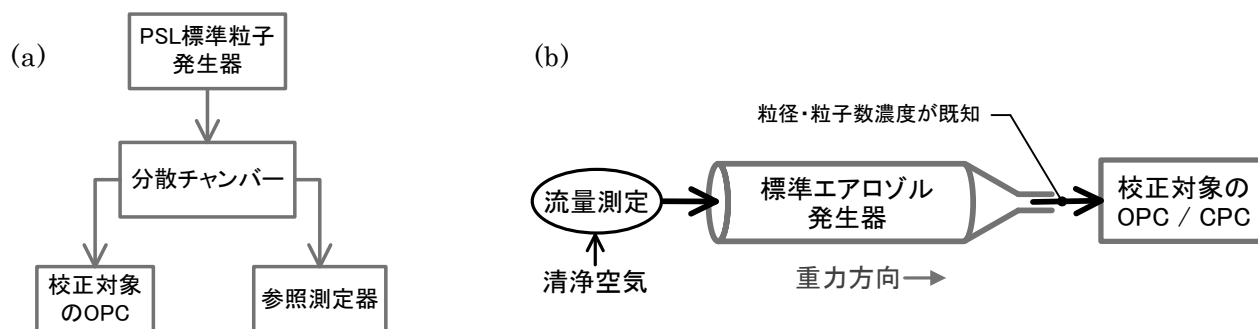


図 1 (a) ISO 21501-4 に準拠した OPC の校正方法。(b) 本研究で開発した標準エアロゾル発生器による OPC・CPC の動作確認法

エアロゾル粒子発生器によりポリスチレンラテックス(polystyrene latex, PSL)粒径標準単分散粒子を発生させ、これら粒子をチャンバー内へと輸送一様に分散させる。そして分散された粒子がチャンバーから校正対象の OPC および参照測定器へと吸引され、それぞれにより粒子数濃度が測定される。ISO 規格では粒子計数効率の測定法として参照器との平行測定を標準法と定めているが、この手法をマイクロメートル粒径域へと拡張することは実用的ではない。粒径約数マイクロメートル以上になると、PSL 粒径標準粒子のみで構成されるエアロゾルを十分な粒子数濃度で発生させることが困難となる。そしてまた、校正対象 OPC および参照測定器へとエアロゾル粒子を輸送する過程において、粒子慣性・重力による配管内での沈着が起こりやすい。最後は、精度の高い参照測定法が無いことである。発生できる粒子数が少ないため、フィルタ捕集による粒子質量から粒子数へと換算する手法の精度が不十分になる。そのため現状では、ある性能が良い OPC を参照器と定め、持ち込まれた OPC が校正されることが多い。この様にマイクロメートル粒径域においては、実験室環境下であっても OPC の粒子計数効率の校正を精度よく行うことが難しい。したがって、これまでの平行測定の概念を踏襲しては、OPC の動作確認を観測現場で行うことはさらに難しい。本研究では、発生される粒径だけでなく粒子数濃度も既知の頻度で制御できる標準エアロゾル発生器を開発した。図 1(b)は本研究が開発した標準エアロゾル発生器による OPC・CPC の動作確認法の模式図である。エアロゾル発生器より粒子数濃度および粒径が既知であるエアロゾルを発生し、これを OPC または CPC にサンプルさせ、これらが測定する粒子数濃度が発生させた値と一致しているかを確認する。本研究ではこの標準エアロゾル発生器として、産総研インクジェットエアロゾル発生器 (AIST-Inkjet Aerosol Generator, これより AIST-IAG と略) を開発した。図 2 に本研究で開発した AIST-IAG の動作のしくみ、構造図、および写真を示す。

インクジェットに充填される溶液中の溶剤は通常の場合は水であり、不揮発性溶質が既知の濃度で含まれている。この吐出液が粒径約 50~70 μm の液滴となってインクジェットノズルより一定頻度で清浄気流中に吐出される。液滴径はインクジェットノズルの孔径に依存する。液滴の溶剤成分は蒸発し不揮発性溶質がエアロゾル粒子となる。蒸発残渣である不揮発性成分がエアロゾル粒子となる。AIST-IAG より発生させる粒径は、体積等価粒径 D_{ve} として定義される。

$$D_{ve} \cong \left(\frac{6}{\pi} \left[\frac{C_m}{\rho_s} m_d + C_{V0} \cdot V_{d0} \right] \right)^{1/3} \quad [1]$$

ここに C_m はインクジェット溶液中に追加した不揮発性溶質の質量濃度、 ρ_s は不揮発性溶質のバルク質量密度、 m_d は液滴 1 個あたりの平均質量、 C_{V0} は溶剤成分中の不揮発性不純物の体積濃度、 V_{d0} は溶剤のみをインクジェットより発生させた場合における液滴 1 個あたりの平均体積である。

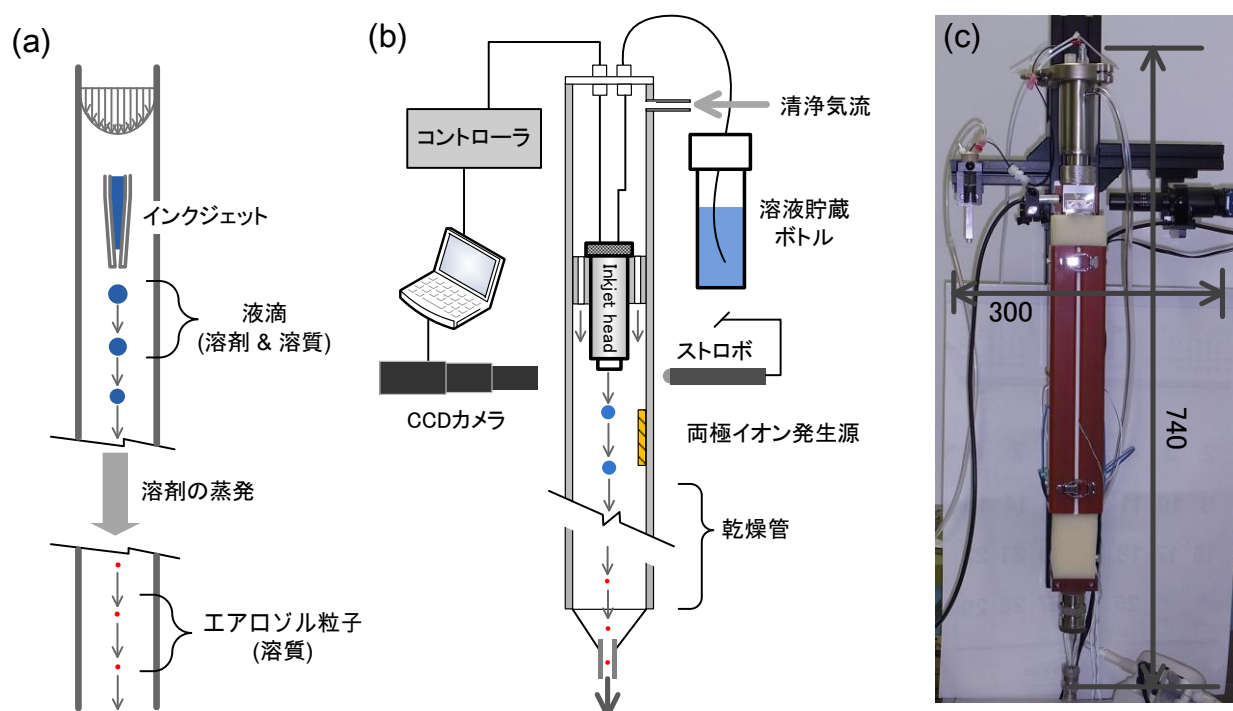


図 2 産総研インクジェットエアロゾル発生器の(a)動作のしくみ、(b)構造図、および(c)写真。

3. 研究開発の方法

平成 22～24 年度に渡り当該研究で取り組んだ課題を、開発から応用までの流れに沿って以下の順序で報告する。

- (1) AIST-IAG の基本特性の評価
- (2) AIST-IAG による CPC・OPC の粒子計数効率の動作確認
- (3) 実用化を念頭に置いた AIST-IAG の改良
- (4) 環境行政・研究への AIST-IAG の応用

(1) AIST-IAG の基本特性の評価

1) AIST-IAG の粒子発生頻度範囲の評価 (H22 年度実施)

AIST-IAG では超純水およびアルコールを溶剤として使用する。超純水(ultrapure water, これより UPW)およびイソプロパノール(isopropanol, これより IPA)を溶剤として使用することにより、それぞれイオン化合物および不揮発性有機物の粒子を発生させることができる。これにより、大気エアロゾル研究で発生させるテスト粒子の化学組成の殆どを網羅できる。これらの液剤を使用した場合における、インクジェット液滴の発生頻度を制御することで、AIST-IAG 出口での粒子発生頻度が制御できる範囲を評価した。

2) AIST-IAG で発生可能な粒径範囲の評価 (H23～H24 年度実施)

AIST-IAG で発生可能な粒径範囲を SEMS および空気力学粒径スペクトロメータ(aerodynamic particle sizer, 以下より APS)を使って評価した。AIST-IAG で発生可能な粒径範囲の下限は、インクジェット溶液に含まれる不揮発性不純物の濃度により決まる。AIST-IAG より溶剤のみをインクジェット液滴として発生させ、AIST-IAG 出口より輸送されてくる蒸発残渣粒子の粒径分布を SEMS で測定した。サブマイクロメートルからマイクロメートル粒径域での AIST-IAG 発生粒子の粒径分布は APS で測定した。

3) AIST-IAG 発生粒子の粒径制御能力の評価 (H22～H24 年度実施)

式 1 で示したように、AIST-IAG が発生するエアロゾル粒子の粒径は体積等価粒径で定義され、インクジェット溶液中の溶質の濃度により制御される。粒径 D_{ve} はインクジェット液滴の平均質量 $m_d^{1/3}$

とおおよその比例関係にあるため、 m_d が経時的に安定していないと発生粒子径は安定しない。したがって、 m_d の不確かさ評価は最も直接的な AIST-IAG の粒径制御能力の評価となる。本研究では m_d の不確かさ評価を中心に、定数と仮定する溶質のバルク密度 ρ_s 以外の全ての変数に対しても、それぞれが D_{ve} の不確かさに対しどの程度寄与するのかを評価した。

(2) AIST-IAG による CPC・OPC の粒子計数効率の動作確認

1) AIST-IAG による CPC を対象とした粒子計数効率の動作確認 (H22 年度実施)

凝縮粒子カウンターCPC は、ナノ粒径域での粒径分布測定を行う SEMS の粒子検出器である。本研究では、AIST-IAG が CPC の動作確認を現場で行う能力を有しているかを検証した。この検証実験では、実験室環境でのみ使用される精度管理された CPC を使用し、AIST-IAG よりこの CPC へと安定して粒子を輸送できるかを評価した。約毎週の頻度で 1 日約 8 時間、3 カ月間に渡り評価した。

2) AIST-IAG による OPC を対象とした粒子計数効率の動作確認 (H23-24 年度実施)

AIST-IAG が OPC の動作確認を観測現場で行う能力を有しているかを検証した。この検証実験では、実験室環境でのみ使用され正常に動作している OPC を使用し、AIST-IAG よりこの OPC へと安定して粒子が輸送できるかを粒径 0.5-10 μm の範囲で評価した。OPC による粒子計数頻度と AIST-IAG による液滴発生頻度の比を AIST-IAG の粒子輸送効率と定義し評価を行った。

3) AIST-IAG より発生される粒子径と PSL 標準粒子との同等性の実証 (H24 年度実施)

AIST-IAG により発生された粒子径が、ISO 規格「ISO-21501: 気中粒子数濃度の粒径分布測定」に準拠した光散乱式気中パーティクルカウンタの校正に使われるポリスチレンラテックス(PSL)標準粒子の光学的粒径へと変換できるかを、粒径範囲 0.35-11 μm の範囲で評価した。

(3) 実用化を念頭に置いた AIST-IAG の改良 (H23~24 年度実施)

1) AIST-IAG プロトタイプ的设计見直しおよびメンテナンス性の向上

H22~H23 年度中頃まで使用していた AIST-IAG のプロトタイプ 1 号は、メンテナンス性や構造において主に 3 つの問題があった(成果報告詳細を参照)。H23 年度にデザインを見直し再設計を行い、産総研内の試作品加工を手掛ける IBEC センターでプロトタイプ 2 号を製作した。

2) 軟 X 線源を両極イオン発生源とした AIST-IAG の開発と安全確認 (H23 年度実施)

AIST-IAG ではインクジェットより生成した液滴を除電するために、両極イオン発生源を必要とする。開発当初は放射性同位体 ^{241}Am のみをイオン発生源として使用していた。しかしこのタイプの AIST-IAG を観測現場へと移動するには、放射性物質の移動に伴う手続きが多々発生する。この課題を解決するため、H23 年度に軟 X 線を両極イオン発生源とする AIST-IAG プロトタイプ 2 号を設計し製作し、X 線漏えい防止および誤操作に対する安全対策を実施した。

3) プロトタイプ 2 号 AIST-IAG の性能評価 (H23 年度実施)

H23 年度に製作したメンテナンス性および空気密閉性が向上されたプロトタイプ 2 号の性能評価を行った。プロトタイプ 2 号には ^{241}Am および軟 X 線源を両極イオン発生源として使用した二つのタイプがあるため、これらの性能の比較を行った。

(4) 環境行政・研究への AIST-IAG の応用

1) PM_{2.5} 計測への AIST-IAG 応用 (平成 22~23 年度実施)

AIST-IAG は発生される粒子の質量濃度が既知であるエアロゾル発生器でもある。この特徴を応用し、将来的には AIST-IAG の応用用途を、PM_{2.5} 測定の品質保証の分野へと拡張することを目指している。PM_{2.5} 分粒部の校正については、現状の AIST-IAG でも精度よく行えると見込まれる。この能力を実証するため、①AIST-IAG 発生粒子を高倍率希釈し PM_{2.5} 分粒部と同等のサンプル流へと粒子を輸送できるか、および、②AIST-IAG 発生粒子の体積等価粒径が空気力学粒径として表現できるかの検証を試みた。報告概要では②のみについて述べる。

2) AIST-IAG によるエアロゾル観測用配管の粒子輸送効率の評価 (H24 年度)

国内環境科学者が現在実施している研究で AIST-IAG を実験に使用し、AIST-IAG が OPC や CPC の校正以外の目的に応用できるかを検証した。OPC を使ったエアロゾル観測を実施している茨城県つくば市の気象研究所(MRIJ)・気象物理グループでは、屋外より実験室内へとエアロゾル粒子をサンプルし、数 μm から数 $10\mu\text{m}$ に属する外気中の雲粒や氷晶核の粒子数濃度を測定している。ここで使用されているサンプリング配管内での輸送中に発生する粒子損失を、AIST-IAG を使い評価した。

4. 結果及び考察

(1) AIST-IAG の基本特性の評価

1) AIST-IAG の粒子発生頻度範囲の評価

AIST-IAG へと入力するインクジェット液滴の発生頻度より粒子発生頻度が正確に制御できる範囲の評価を行った。液滴発生頻度に対する粒子計数頻度がほぼ同一である範囲は、UPW および IPA を吐出液溶剤とした場合、それぞれ $20\text{-}500\text{ s}^{-1}$ および $100\text{-}900\text{ s}^{-1}$ である。これを粒子数濃度に直すと、それぞれ $1.2\text{-}30\text{ 個 cm}^{-3}$ および $6\text{-}54\text{ 個 cm}^{-3}$ となる。AIST-IAG の発生可能な粒子数濃度の範囲は流量に依存するが、この範囲は数個から 100 個 cm^{-3} 以下と見込まれる。したがって、AIST-IAG は CPC や OPC など比較的低い濃度下において正確に粒子数濃度測定を行うエアロゾル計測器の校正や動作確認に適している。

2) AIST-IAG で発生可能な粒径範囲の評価

3-(1)-2) で説明したように、AIST-IAG が発生できる粒径範囲を SEMS と APS を使い評価した。孔径 $30\text{ }\mu\text{m}$ のインクジェットノズルを使用した場合、超純水(UPW)、イソプロピルアルコール(IPA)を溶剤として使用した場合の不純物粒子の粒径はそれぞれ約 $0.17\text{ }\mu\text{m}$ と $0.2\text{ }\mu\text{m}$ であった。不純物濃度は実験毎におけるばらつきがあり、AIST-IAG の粒径制御能力を低下させる要因となるため、超純水中の不純物濃度のばらつきが粒径に与える影響を評価した。体積等価粒径の不確かさが 95%信頼区間で 5%以下となることを目指す場合、AIST-IAG で粒径制御が可能な粒径の最小値は約 $0.35\text{ }\mu\text{m}$ となる。

図 3 に UPW をインクジェット溶液の溶剤として発生させた塩化ナトリウムおよびイオン性液体エアロゾル粒子の粒径分布を APS で測定した結果を示す。

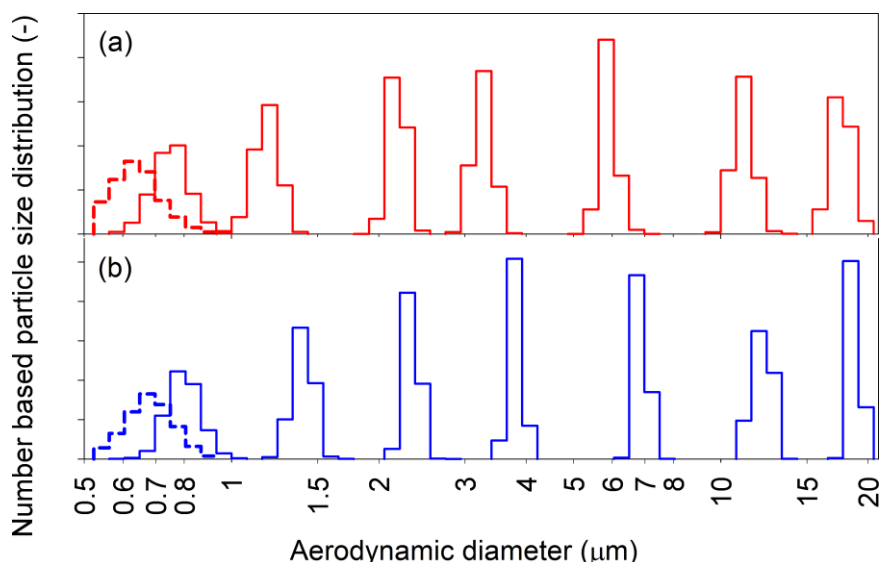


図 3 超純水をインクジェット溶液の溶剤として発生させたエアロゾル粒子の粒径分布。 溶液の溶質として(a)塩化ナトリウムを使い生成した個体粒子、および(b)イオン性液体を溶質とした生成した不揮発性液体粒子

図が示すように、空気力学粒径として $20\text{ }\mu\text{m}$ まで単分散性の高い固体および液体のエアロゾル粒子が発生できている。また、発生粒径群の粒径に対する単分散性を定量的に評価した。AIST-IAG で生成した粒径約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ のイオン性液体粒子群を移動度分級し、データの逆計算によりこれら粒子群の粒径分布関数を解析した結果、相対粒径分布幅は 2%以下であった。したがって、AIST-IAG の発生エア

ロゾル粒子の単分散性は高いと結論した。

3) AIST-IAG 発生粒子の粒径制御能力の評価

AIST-IAG 発生粒子の体積等価粒径 D_{ve} を定義する式 1 における、溶質のバルク密度 ρ_s 以外の 4 つの変数 C_m , m_d , C_{v0} , および V_{d0} のそれぞれの不確かさより、伝播する D_{ve} の変動係数を評価した。その結果、粒径 0.4 μm 以上の範囲においては、 D_{ve} の不確かさは全て液滴一個あたりの平均質量 m_d の不確かさに起因すると結論した。粒径約 0.4-10 μm の範囲におけ体積等価粒径の変動係数は 3% であり、これより、AIST-IAG による D_{ve} の 95% 信頼区間は約 6% と結論した。

(2) AIST-IAG による CPC・OPC の粒子計数効率の動作確認

1) AIST-IAG による CPC を対象とした粒子計数効率の動作確認

3-(2)-1) で説明したように、AIST-IAG が CPC の動作確認を行うためのテスト粒子を観測現場で安定して発生できるかを評価した。また、AIST-IAG により発生された粒子が CPC 入口へと輸送される効率を 3 か月間にわたり評価した。粒子輸送効率の平均値は 0.99 であり、異なる実験日の間での 95% 信頼区間は 0.016 であった。これは、AIST-IAG の粒子輸送効率の再現性が良好であることを示している。これより、AIST-IAG を使うことにより、CPC の基本性能の動作確認を観測現場で行えると結論した。

2) AIST-IAG による OPC を対象とした粒子計数効率の動作確認

図 4 は AIST-IAG から OPC への粒子輸送効率（粒子計数頻度を液滴発生頻度で規格化した値）を粒径の関数として示している。図が示す様に、エアロゾル流量 0.5~1.0 L/min の範囲での粒子輸送効率は 0.992 以上である。観測現場での OPC の動作確認において 1% 以下の精度が求められることはない。これより、AIST-IAG は OPC の粒子計数効率の動作確認を、観測現場で行う能力を十分に有していると結論した。

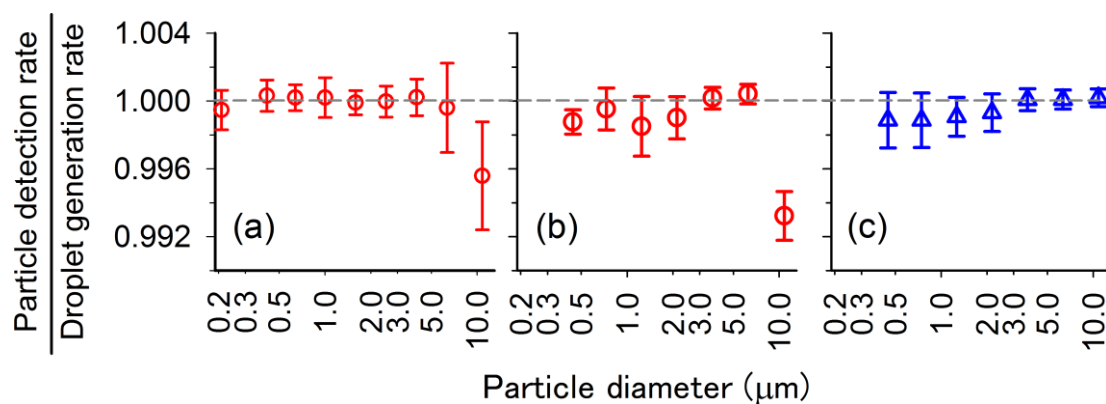


図 4 AIST-IAG へとインプットである液滴発生頻度に対する OPC のからのアウトプットの粒径依存性。粒子材質およびエアロゾル流量はそれぞれ (a) 塩化ナトリウムと 0.5 L/min、(b) 塩化ナトリウムと 1.0 L/min、(c) イオン性液体と 1.0 L/min。

3) AIST-IAG より発生される粒子径と PSL 標準粒子との同等性の実証

このように、校正対象の OPC からの AIST-IAG 発生粒子による光散乱信号の強さより、同じ大きさで光散乱を誘発する PSL 球の大きさを求める手順を確立した。図 5 に AIST-IAG より発生させた NaCl 粒子の体積等価粒径と PSL 光散乱等価粒径との関係を示す。これより、AIST-IAG は粒子計数効率を、OPC の ISO 規格が定義する粒子径として表現できることを実証した。

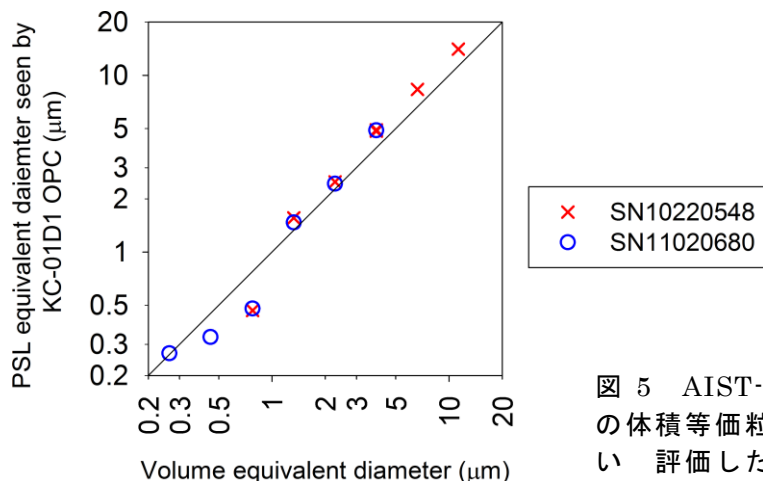


図 5 AIST-IAG より発生させた NaCl 粒子の体積等価粒径と RION KC-01D1 OPC を使い評価した PSL 光散乱等価粒径との関係

(3) 実用化を念頭に置いた AIST-IAG の改良

1) AIST-IAG プロトタイプの見直しおよびメンテナンス性の向上

プロトタイプ 2 号機ではこれまでのリボンヒータを排除し、AIST-IAG 専用のヒータユニットを製作した。これにより、IAG 内部の温度分布の再現性は向上される。また、 ^{241}Am 両極イオン発生源からの照射方向をユーザーが対し背を向けるようにし、電離放射線に対する安全性を大きく向上させた。IAG 内部の気密保持を達成し、これにより AIST-IAG 内部への清浄気流の流量測定が可能になり、発生粒子数濃度が正確に算出できるようになった。

2) 軟 X 線源を両極イオン発生源とした AIST-IAG の開発および安全確認

軟 X 線源型 AIST-IAG プロトタイプ 2 号では、インクジェットノズル先端へのアクセス窓に電磁式インターロックを設置し、また、軟 X 線源の動作中は必ず警報灯が点灯される仕組みにした。一方、軟 X 線源の漏えいを防止する工夫を行い、毎時線量当量を背景レベルと同様の $0.1 \mu\text{Sv/hr}$ にまで減少させた。

2) プロトタイプ 2 号 AIST-IAG の性能評価

軟 X 線型と放射線源型のプロトタイプ 2 号の比較実験結果を表 1 にまとめる。新型 AIST-IAG へのインプット液滴発生頻度を 100 個/秒とした場合に、AIST-IAG 出口で測定された CPC の粒子計数頻度である。

表 1 液滴発生頻度 100 個/秒に対し測定された CPC の粒子計数頻度

AIST-IAG の 両極イオン発生 源	測定時間 (hr)	CPC の粒子計数頻度 (個/秒)	
		平均値	標準偏差
アメリカシウム 241	1.0	95.62	0.37
軟 X 線源	6.9	95.58	0.36

軟 X 線源型プロトタイプ 2 号を使った場合の CPC の粒子計数頻度は、放射線源型の値と不確かさの範囲内でよく一致している。この実験結果は、軟 X 線源型プロトタイプ 2 号がこれまでの放射線源型と同等の性能を有していることを示している。

(4) 環境行政・研究への AIST-IAG の応用

1) $\text{PM}_{2.5}$ 自動測定装置の校正への AIST-IAG 応用

$\text{PM}_{2.5}$ 分粒部の分粒特性を校正するためには、AIST-IAG 発生粒子の体積等価粒径を空気力学粒径として変換できる必要がある。図 6 は AIST-IAG により発生させた NaCl 粒子とイオン性液体粒子を空気力学粒径の関数として示している。

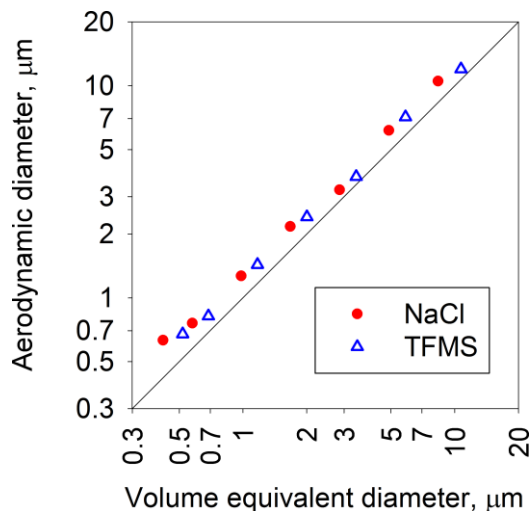


図 6 AIST-IAG により発生させた NaCl 粒子およびイオン性液体粒子の体積等価粒径と空気力学粒径の関係

図が示す様に、AIST-IAG による体積等価粒径は粒径約 0.5~10 μm の範囲で空気力学粒径として表すことができる。これより、AIST-IAG は PM_{2.5} 分粒部の校正に必要な粒径範囲 1~4 μm の単分散粒子を発生できることを実証した。さらに、AIST-IAG 発生される体積等価粒が PM_{2.5} 分粒部の校正用テストに要求される再現性を有しているかについて考察し、十分な再現性を有していると結論した（報告詳細様式を参照）。

2) AIST-IAG によるエアロゾル観測用配管の粒子輸送効率の評価

気象研究所で実施されている大気エアロゾル観測で使用されているサンプリング系の粒子輸送効率を AIST-IAG を使い評価した結果を図 7 に示す。

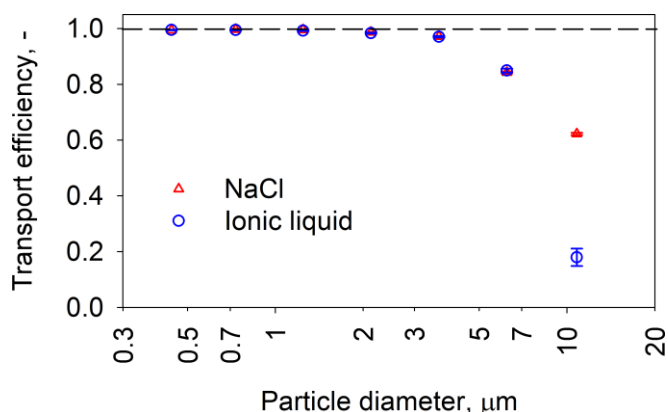


図 7 AIST-IAG で評価した気象研究所でのエアロゾル観測に使用されている L 字管と導電性チューブにより構成されるサンプリング系の粒子輸送効率

サンプリング系の粒子輸送効率は数 μm までは 100%に近いが、これ以上では粒径の増加と共に徐々に減少する傾向があり、配管輸送中に発生する粗大マイクロメートル粒子の慣性沈着の効果が精度よく評価できた。屋外から屋内に設置された計測器までの輸送効率が評価できれば、気象や健康へと影響をあたえるマイクロメートル粒子の個数濃度の屋外での絶対値を知ることができる。この観点より、現行の環境研究における課題へと AIST-IAG を応用し貢献できた。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

AIST-IAG と似た既存のエアロゾル発生器として、振動オリフィスエアロゾル発生器 (Vibrating orifice aerosol generator, VOAG) がある。VOAG は PM₁₀ や PM_{2.5} インレット、サイクロン、カスケードインパクト、空気力学スペクトロメータなど、マイクロメートル粒径域におけるエアロゾル計測器の評価に過去 40 年以上にわたりエアロゾル計測分野に貢献してきた。しかし、VOAG の欠点は、①単分散エアロゾル粒子の他に、インクジェット液滴同士の衝突による 2 量体が一定の確率で必ず発生してしまう、②装置内部での粒子損失が大きいため VOAG 出口での粒子数濃度が制御できない点である。AIST-IAG はこの問題を乗り越えた標準エアロゾル発生器である。また、発生エアロゾル流量を、CPC や OPC のサンプル流量である 0.5-1.5 L/min の範囲で調節できるため、発生させた全エア

ロゾル粒子を計測器へ輸送でき、濃度ではなく粒子数・粒子質量を基準とした高精度の評価を行うことができる。科学的意義のある応用用途を以下に挙げる。

現在国内では、粒子状物質による越境汚染の動態解明を目的とした研究が活発に行われている。この観測では、エアロゾル質量分析計による気中粒子状物質の化学成分の分析がリアルタイムで行われている。この装置の弱点は、サンプリングインレット入口から質量分析のために気化されるまでの効率が評価されていないため、定量性が低い点である。エアロゾル質量分析計の定量性を向上される目的に、AIST-IAG は大いに活用できる。空気力学粒径および分析対象となる化学成分の質量が既知であるエアロゾル粒子を既知の頻度で発生させ、定格流量 1 L/min のエアロゾル質量分析計へと全粒子をサンプルさせることができる。そして、4-(4)-2) で実証したような粒子輸送と検出効率を含めたエアロゾル質量分析計の定量的な評価を行うことができる。今後、国内のエアロゾル観測に従事しているグループと積極的に情報交換を行い、環境省推進の研究プロジェクトへと AIST-IAG が貢献できる機会を確立する。

(2) 環境政策への貢献

気候変動予測や健康影響の評価を目的として、大気エアロゾルの長期観測の重要視されつつある昨今、計測器を日常的に動作確認するための技術の開発が強く求められている。大気エアロゾル観測の基本となるナノメートルおよびマイクロメートル粒径域で粒径分布測定において、OPC や CPC はそれぞれ不可欠な計測器であるが、現状ではこれらの動作確認を現場で行う技術がない。AIST-IAG はこの技術ニーズに直接答え、品質保証体制の末端である観測現場にまで浸透させることのできるこれまでにない装置である。

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない

<行政が活用することが見込まれる成果>

特に PM2.5 関連の計測で今後活躍が期待できる。現状の環境政策における PM2.5 自動測定装置への要求事項は、米国連邦標準測定法 (Federal Reference Method, FRM) との比較による装置の型式承認のみである。PM2.5 に対するリスク管理を長期的に維持するためには、PM2.5 測定装置の校正を定期的に行う必要がある。4-(4)-1) で実証したように、AIST-IAG は PM2.5 分粒部の粒子透過率の校正を行う能力を十分に有している。しかし現状の AIST-IAG では、検出部を含めた自動測定装置全体を校正するために必要な質量濃度は発生できない。今後、この濃度領域を達成するための改良と開発を実施したい。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) 飯田健次郎、桜井博、齊藤敬三、榎原研正：エアロゾル研究, 24, 7, 341-349.
「インクジェット技術を使ったエアロゾル発生 aerosol generation using inkjet technology」
- 2) J. Yli-Ojanpera, H. Sakurai, K. Iida, J. M. Makela, K. Ehara, and J. Keskinen: Aerosol Science and Technology 46, 11, 1163-1173 (2012) “Comparison of three particle number concentration calibration standards through calibration of a single CPC in a wide particle size range”

<その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 飯田健次郎、桜井博、齊藤敬三、榎原研正 (2010) インクジェット式エアロゾル発生器の開発, 第 27 回 エアロゾル科学・技術研究討論会, 2010/08/03-08/05 名古屋大学
- 2) Iida, K., Sakurai, H., Saito, K., Ehara, K. (2010) Development of Inkjet Aerosol Generator, *International Aerosol Conference 2010*, 2010/08/29-09/03, University of Helsinki, Finland.
- 3) 飯田健次郎 (2011) インクジェット式エアロゾル発生器の開発 日本粉体工学会 平成 22

- 年度 第2回分級ふるい分け分科会, 2011/03/04, 産業技術総合研究所
- 4) 飯田 健次郎、櫻井 博、齊藤 敬三、榎原 研正 (2011) インクジェットエアロゾル発生器の開発 第28回 エアロゾル科学・技術研究討論会、2011/08/27-08/29,大阪府立大学
 - 5) K. Iida, Sakurai, H., Saito, K., Ehara, K. (2011) Development of inkjet aerosol generator, American association for aerosol research 30th Annual Conference, 2011/10/3-10/7, Florida, U.S.A.
 - 6) 飯田健次郎、桜井 博、齊藤 敬三、榎原 研正 (2012) Inkjet aerosol generator as particle number standard 第1回日中エアロゾルシンポジウム、2012/9/28~9/29, 金沢大学サテライト・プラザ
 - 7) H. Sakurai, J. Yli-Ojanpera, K. Iida, J. M. Makela, K. Ehara, and J. Keskinen (2012) 粒径範囲 10 nm~10 μ m における3種類のCPC校正用粒子数濃度標準の比較, 第29回エアロゾル科学・技術研究討論会, 2012/8/28~30, 北九州学術研究都市会議場
 - 8) J. Yli-Ojanpera, H. Sakurai, K. Iida, J. M. Makela, K. Ehara, and J. Keskinen (2012) "Comparison of three particle number concentration standards for CPC calibration in the particle size range from 10 nm up to 10 μ m". European Aerosol Conference, 2012/9/2-9/7, Granada, Spain.
 - 9) H. Sakurai, K. Iida, J. M. Makela, K. Ehara, and J. Keskinen (2012) "Comparison of three particle number concentration standards for CPC calibration in the particle size range from 10 nm up to 10 μ m". European Aerosol Conference, 2012/9/2-9/7, Granada, Spain.
 - 10) K. Iida, H. Sakurai, K. Ehara (2013) Inkjet aerosol generator as monodisperse particle number standard, 19th International Conference on Nucleation & Atmospheric Aerosols, 2013/6/24-6/28, Fort Collins, Colorado, USA.

7. 研究者略歴

課題代表者：飯田健次郎

米国州立ミネソタ大学機械工学部卒業、工学博士

現在 独) 産業技術総合研究所 計測標準研究部門 粒子計測研究室

RF-1001 気中パーティクルカウンタを現場にて校正するためのインクジェット式エアロゾル発生器の開発

(1) インクジェット式エアロゾル発生器により発生される粒径と粒子数濃度の同時制御を行い、インクジェット式エアロゾル発生器を使った校正が行える気中パーティクルカウンタのタイプを増やす。

(独) 独立行政法人産業技術総合研究所

計測標準研究部門 粒子計測研究室

飯田 健次郎

平成22～24年度累計予算額：14,582千円

(うち、平成24年度予算額：4,444千円)

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

光散乱式気中パーティクルカウンタ (OPC) および凝縮粒子カウンター (CPC) は大気エアロゾルの粒径分布測定において欠かすことのできないエアロゾル計測器である。本研究では、OPCやCPCの粒子計数能力を観測現場で校正するための標準エアロゾル発生器として、産総研インクジェット式エアロゾル発生器 (AIST-IAG) を開発した。AIST-IAGは単分散性の高いエアロゾル粒子を発生でき、粒径は0.35-20 μm の範囲で制御できる。発生粒子頻度の範囲は、純水およびイソプロピルアルコールをインクジェット溶液の溶剤とした場合、それぞれ20-500 個/秒および100-900 個/秒である。AIST-IAG発生粒子の粒径分布の半値幅は2%程度であり発生粒子の単分散性は高い。AIST-IAG発生粒子の粒子径は体積等価粒径 D_{ve} として定義され、これは粒子径の制御をインクジェット溶液中の溶質成分の質量濃度の調製により行うためである。AIST-IAGによる D_{ve} の不確かさ評価を行った結果、粒径範囲0.4-10 μm における D_{ve} の95%信頼区間は約6%と結論した。また、AIST-IAGはOPCの粒子計数効率を粒径標準PSL球の光散乱粒径の関数として校正することができる。OPCの工業規格に準拠したOPCの粒径測定能力の校正では粒径標準ポリスチレン球(PSL球)が使用される。これに対し、OPCの光散乱信号をPSL球で校正し、AIST-IAG発生粒子による光散乱信号よりPSL球としての粒径を求めることにより、AIST-IAG発生粒子が光散乱においてPSL球と同等の粒径へと変換できることを実証した。AIST-IAGの発生粒子数に対する制御能力は高い。粒径範囲0.35-10 μm でのAIST-IAG内部での粒子輸送効率は実質100%であり95% 信頼区間は1%以下である。したがって、AIST-IAGはこの粒径範囲でのOPCの粒子計数効率の校正を行う能力を十分に有している。最後に環境行政推進へのAIST-IAGの応用について議論する。AIST-IAG発生粒子の空気力学粒径の再現性は高い。したがって、PM_{2.5}自動測定装置の一部であるPM_{2.5}分粒部の透過率の校正に応用できる。

[キーワード]

エアロゾル、パーティクルカウンタ、粒子数標準、インクジェット、PM_{2.5}

1. はじめに

(1) 大気エアロゾルの粒径分布

現状の地球温暖化予測において最も科学的知見が欠けている要素の一つは、大気エアロゾルによる冷却効果であることがIPCC評価報告書¹⁾で報告されている。この状況を改善するためには、大気エアロゾルの及ぼす効果が気候変動予測プログラムの中で正確にモデル化されている必要がある。このモデルのインプットとなるエアロゾルの生成および成長に関する物理化学特性を評価するための研究が進められており、また、モデルのアウトプットとなるエアロゾル光学厚さなどの観測が行われている。

大気汚染による健康影響の評価の分野でも、越境汚染のメカニズムの解明、およびこれら粒子を吸引することによる健康影響の評価に関する研究が活発に行われている。また、PM_{2.5}エアロゾル粒子は全国の各測定局で常時観測されており、これら人為起源の大気エアロゾル粒子の質量濃度のデータは、特に疫学的アプローチによる研究における情報基盤として重要な存在となっている。

大気エアロゾル粒子群のキャラクタリゼーションを行う上において、最も重要な情報は粒径分布（粒径を関数とした濃度の分布）である。なぜならば、エアロゾル粒子による光散乱、輸送、沈着など、エアロゾルが関連する様々な現象において、粒径は最も影響力の強いパラメータの一つであるからである。粒径分布は、ある粒径範囲における単位体積当たりの粒子の個数（粒子数濃度）もしくは質量（粒子質量濃度）で表現されることが多い。観測においては自動測定が行えることが当然好ましく、これに対し粒径分布を粒子数濃度として測定する技術は自動化が進んでいることより、大気エアロゾル観測データの粒径分布は、図1(a)の概念図が示す様に粒子数濃度が粒径の関数として表わされる場合が最も一般的である。図1(b)は走査型電気移動度スペクトロメータ（Scanning electrical mobility spectrometer, 以下よりSEMSと略）および、光散乱式気中パーティクルカウンタ(Optical Particle Counter、これよりOPCと略)で測定された、実際の大気エアロゾル粒子の粒径分布であり、大気中での光化学反応による二次粒子生成が起こっている時のものである。SEMSとOPCの動作機構について次節より説明する。

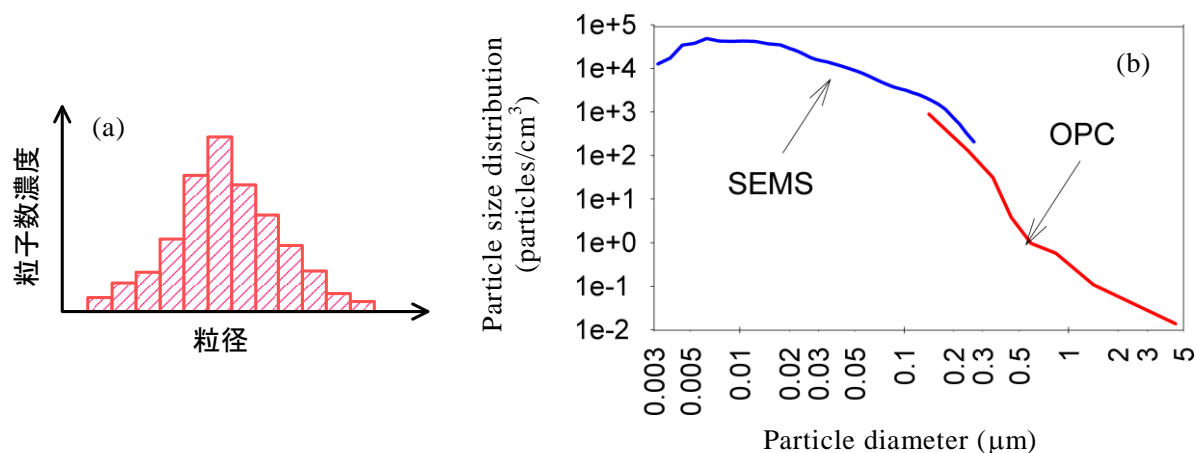


図1 (a) 粒子数濃度の粒径分布の概念図 (b) 走査型電気移動度スペクトロメータ (SEMS) および、光散乱式気中パーティクルカウンタ(OPC)で測定された大気エアロゾル粒子の粒子数濃度の粒

径分布

(2) 大気エアロゾルの粒径分布測定技術

1) 走査型電気移動度スペクトロメータ (SEMS)

粒径数100 nm以下での大気エアロゾルの粒子数濃度の粒径分布測定には、走査型電気移動度スペクトロメータ (SEMS) が広く使用されている。粒径100 nmの粒子を分級し計数する場合を例にした、SEMSの動作機構を図2に示す。

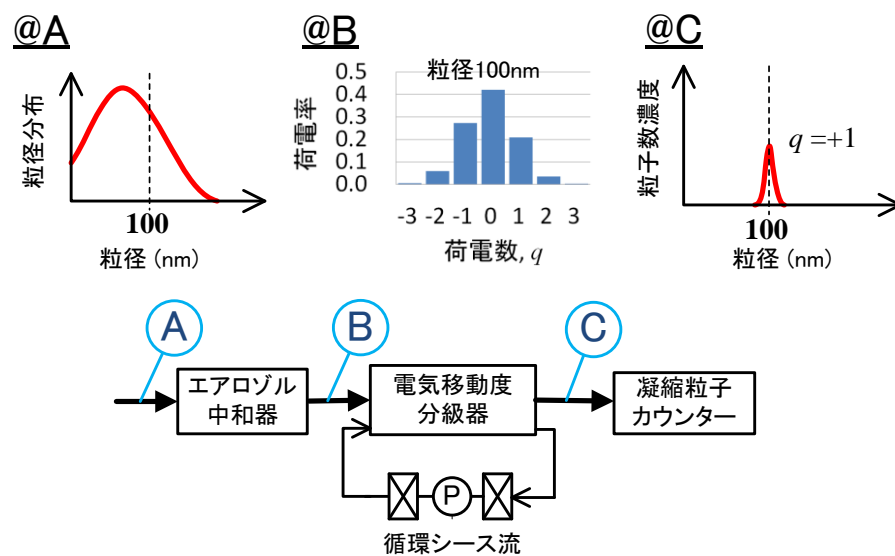


図2 走査型電気移動度スペクトロメータ (SEMS) による粒径分布測定の仕組みの説明：粒径100 nmを分級し計数する例。

粒径分布が未知である大気エアロゾルをサンプルし、これらをエアロゾル中和器を通過させエアロゾル粒子群を電氣的に中和し、荷電数を持った粒子の割合（電荷分布）を理論より算出される既知の値へと調整する（@B）。そして、エアロゾル粒子群からある電気移動度を持った帯電粒子のみを電気移動度分級器で抽出し（@C）、これら分級された粒子の数を凝縮粒子カウンター（Condensation particle counter, CPC）で計数する。この作業を各粒径に対し走査式に連続して行い、「粒子数濃度 vs. 粒径」の情報を集積し、電荷分布より無帯電粒子を含む全粒子数を各粒径で算出し、粒子数濃度の粒径分布をユーザーに提供する。SEMSの検出器であるCPCは、数ナノメートルまで気中に浮遊するエアロゾル粒子の濃度を粒子個数として正確に測定できる唯一の装置であり、電子デバイスや医薬品の製造環境、自動車排ガス、プリンターなど、様々な起源からの発塵のモニタリングに使用されている。

2) 光散乱式気中パーティクルカウンタ(OPC)

一方、粒径約0.1 μm 以上の粒子数濃度の粒径分布測定には、光散乱式気中パーティクルカウンタ(OPC)が観測で広く使われている。大気中での二次粒子生成など粒子発生メカニズムを解明するためには、図1(b)で示す様にSEMSによるナノ粒径域からの情報が必要である。したがって、研究レベルでの観測にはSEMSは不可欠であるが、価格が高いため観測網を形成し維持する目的において

はSEMSは不向きである。一方、OPCはSEMSの1/5から1/10程度の価格で購入でき、安価なタイプでも数百nm～10 μmと約2桁の粒径範囲で自動測定が行えるため、大気エアロゾル観測網を展開する目的に適した計測器である。OPCではナノ粒径域での粒径分布の情報は直接得られないが、図1-1(b)が示す様にナノ粒径域での濃度の増減に対する感度は十分に有している。図3は典型的な都市大気環境下での、大気エアロゾル粒子による光散乱の大きさを粒径の関数として表している²⁾。

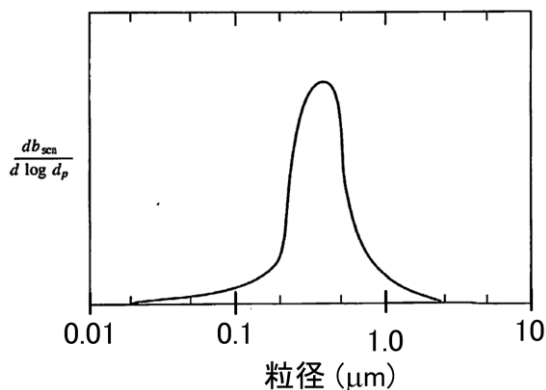


図3 典型的な都市大気環境下での大気エアロゾル粒子による光散乱の大きさを粒径の関数として示した計算結果²⁾

図3が示す様に、人為性起源の大気エアロゾルによる光散乱は、サブマイクロメートルからマイクロメートル粒径域の粒子が寄与する割合が大きい。したがって、この粒径域におけるOPCの粒径分布測定結果は、太陽光の放射収支におけるエアロゾルの寄与を算出する目的に大いに活用できる。図4にOPCによる粒径分布測定のしくみを示す。

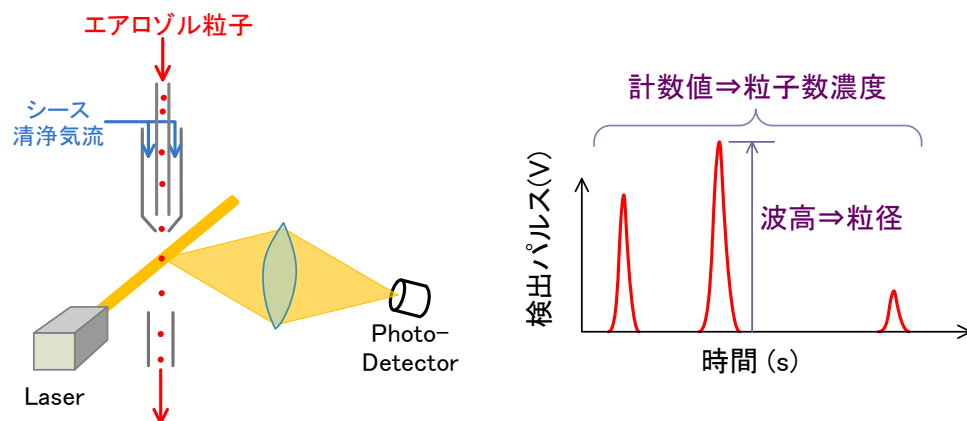


図4. 光散乱式パーティクルカウンタ (OPC) による粒径分布測定のしくみ

大気エアロゾル粒子がOPC内部へとサンプルされ、これら粒子がレーザー光を横切る際に発生する微弱な散乱光を受光素子で測定する。生データは検出パルスを時間の関数として表わしたものであり、検出パルスの高さより粒径の大きさ、そして一定時間内に検出されたパルスの数より粒子数濃度が得られる。

(3) OPC・CPCの動作確認技術を開発する必要性

気候変動予測や大気汚染による健康影響を、観測データを分析しトレンドを認識するためには、10年スケールの連続した観測データが必要となる。この時間スケールの観測を実施するためには、観測用計測器の校正とデータの品質保証体制が欠かせない。粒径分布測定の場合、粒径に対する装置の校正は観測現場で実施できる。粒径に対する校正は、ポリスチレンラテックス(polystyrene latex, PSL)球などの粒径標準粒子の懸濁液を購入し、これらを観測現場において小型ネブライザーなどで気中分散し、これら粒子を装置にサンプルさせることができる。これにより、粒径が既知であるエアロゾル粒子に対するOPCやSEMSの応答の校正を、許容範囲内のコストで長期的に維持することができる。一方、粒径分布の縦軸となる粒子数濃度に対する校正は殆ど行われていない。この校正を行うには実験室環境が必要なため計測器を輸送する必要がある。これは観測データの連続性を維持する妨げとなり輸送コストも高い。したがって、この校正に対する観測実施者のモチベーションは当然低くなる。この状況を改善させるためには、OPCとCPCの測定する粒子数濃度が妥当であるかの動作確認を、観測現場で実施できる技術を開発する必要がある。

2. 研究開発目的

本研究の目的は、大気エアロゾルの粒子数濃度の粒径分布測定に欠かせないエアロゾル計測器であるOPCとCPCの粒子計数能力の動作確認を、現場で行うための技術を開発することである。

(1) 現行のOPCの粒子計数効率の校正技術

OPCの粒子計数能力の校正に関しては、工業規格ISO 21501-4 3)にこの手法が説明されている。図5にISO 21501-4に準拠したOPCの校正方法を示す。

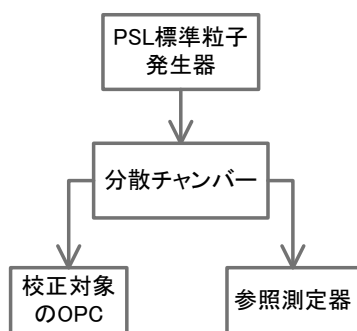


図5 ISO 21501-4に準拠したOPCの校正方法

エアロゾル粒子発生器によりPSL粒径標準単分散粒子を発生させ、これら粒子をチャンバー内へと輸送し一様に分散させる。そして分散された粒子がチャンバーから校正対象のOPCおよび参照測定器へと吸引され、それぞれにより粒子数濃度が測定される。この校正法による粒子計数効率は以下の式で求められる。

$$\text{粒子計数効率} = \frac{\text{校正対象OPCによる粒子数濃度}}{\text{参照測定器による粒子数濃度}} \quad [1]$$

ISO規格では粒子計数効率の測定法として参照器との平行測定を標準法と定めているが、この手法をマイクロメートル粒径域へと拡張することは実用的ではない。粒径約数マイクロメートル以上になると、PSL粒径標準粒子のみで構成されるエアロゾルを十分な粒子数濃度で発生させることが困難となる。そしてまた、校正対象OPCおよび参照測定器へとエアロゾル粒子を輸送する過程において、マイクロメートル粒径域では粒子の持つ慣性や重力により配管内での沈着が起りやすい。最後に、マイクロメートル粒径域では精度の高い参照測定法が無い。発生できる粒子数が少ないため、フィルタ捕集による粒子質量から粒子数へと換算する手法では精度が不十分となる。そのため現状では、ある特定のOPCを参照器と定め、持ち込まれたOPCが校正されることが多い。この様にマイクロメートル粒径域においては、実験室環境下であってもOPCの粒子計数効率の校正を精度よく行うことが難しい。したがって、これまでの平行測定概念を踏襲しては、OPCの動作確認を観測現場で行うことはさらに難しい。

(2) 目標とするOPCの粒子計数効率の校正および動作確認技術

本研究では、発生される粒径だけでなく粒子数濃度も既知の頻度で制御できる標準エアロゾル発生器を開発することを目指した。図6は本研究が開発した標準エアロゾル発生器によるOPC・CPCの動作確認法の模式図ある。

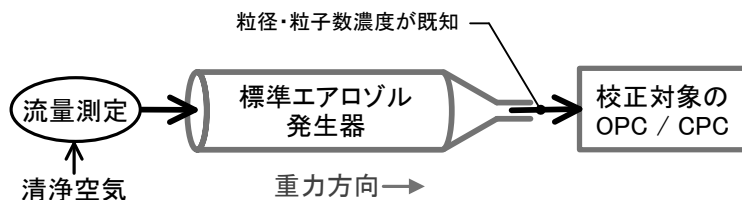


図6 標準エアロゾル発生器によるOPC・CPCの動作確認法の模式図

エアロゾル発生器より粒子数濃度および粒径が既知であるエアロゾルを発生し、これをOPCまたはCPCにサンプルさせ、これらが測定する粒子数濃度が発生させた値と一致しているかを確認する。この場合、粒子計数効率は以下により定義される。

$$\text{粒子計数効率} = \frac{\text{校正対象OPCによる粒子数濃度}}{\text{標準エアロゾル発生器による粒子数濃度}} \quad [2]$$

本研究ではこの標準エアロゾル発生器として、産総研インクジェットエアロゾル発生器（AIST-Inkjet Aerosol Generator, これよりAIST-IAGと略）を開発した。図7に本研究で開発したAIST-IAGの動作のしくみ、構造図、および写真を示す。

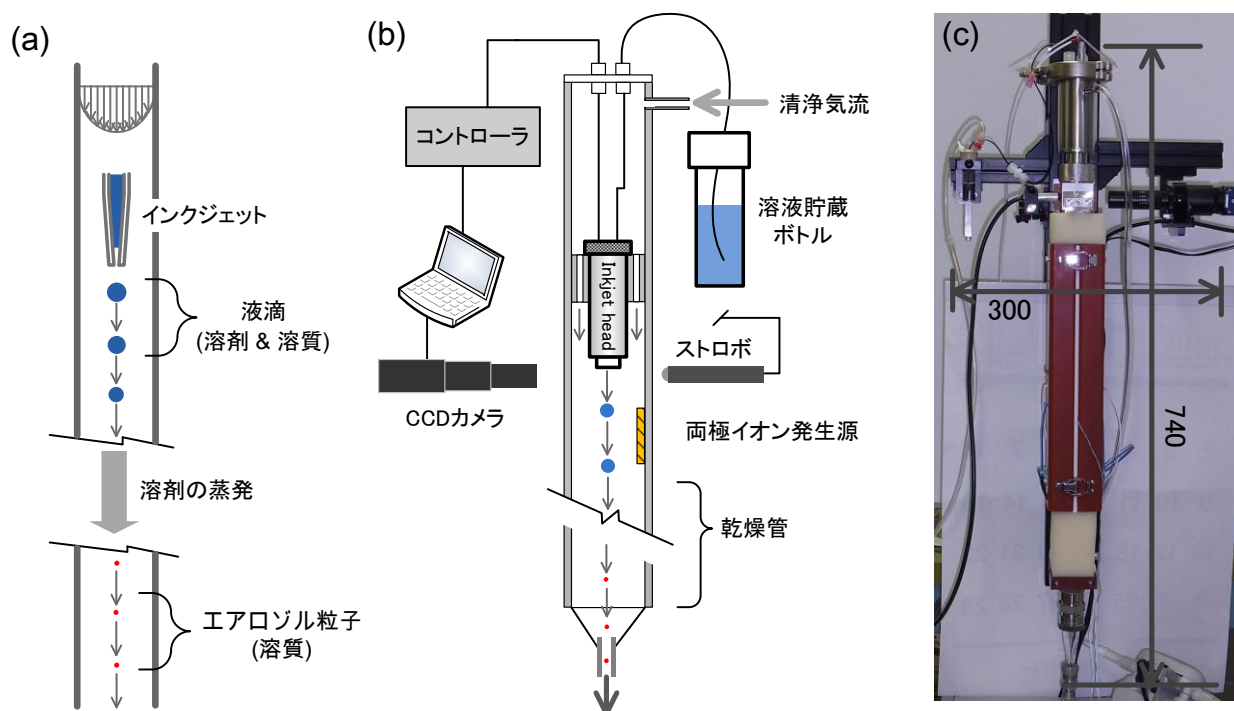


図7 産総研インクジェットエアロゾル発生器の(a)動作のしくみ、(b)構造図、および(c)写真。

インクジェットに充填される溶液中の溶剤は通常の場合は水であり、不揮発性溶質が既知の濃度で含まれている。この吐出液が粒径約 $50\sim 70\ \mu\text{m}$ の液滴となってインクジェットノズルより一定頻度で清浄気流中に吐出される。液滴径はインクジェットノズルの孔径に依存する。液滴の溶剤成分は蒸発し不揮発性溶質がエアロゾル粒子となる。ズームレンズが取り付けられたCCDカメラの焦点をノズル先端に合わせ、 piezo素子によりノズルに与える振動の周波数と同一の頻度でLEDストロボを発光させる。すると液滴があたかも静止しているような画像が得られる。この状態に遅延時間を少しずつ加えることにより、図8が示すように液滴発生状況をアニメーションとして観察することができる。ユーザーはこのアニメーションを観察することにより piezo素子の1回の振幅に対し1個の液滴が発生されていることを確認する。



図8 インクジェットノズルからの液滴発生状況のアニメーション画像

本研究で行った実験からの経験より、インクジェット発生液滴の持つプラスもしくはマイナス方向への荷電数は比較的多い。液滴の除電を怠ると以下の二つの現象が発生する。一つ目は、マイクロメートル粒径域の粒子を発生させようとする場合、AIST-IAG出口からの発生粒子数が減少

することである。これはこれらの粒子が管壁へと静電気沈着しているためと考えられる。また、サブマイクロメートル粒径域の粒子を発生させようとする場合、液滴の除電を怠ると発生粒子数が激増する傾向がある。これは蒸発に伴い液滴表面での電荷密度が増加し、液滴群の一部は表面から微小液滴を発生させるためと考えられる。これらの静電的効果はインクジェットノズルからの液滴発生頻度よりAIST-IAG出口での粒子発生頻度を制御する目的の妨げになるため、AIST-IAGでは両極イオンを発生させ液滴を除電する。両極イオン発生源として、AIST-IAGではアメリカシウム(^{241}Am)放射線源もしくは軟X線源を使用している。

除電終了後、液滴中の水分は壁温度80°Cに制御された管内で蒸発し、蒸発残渣である不揮発性成分がエアロゾル粒子となる。AIST-IAGより発生させる粒径は、体積等価粒径 D_{ve} (単位: m) として定義される。

$$D_{ve} \equiv \left(\frac{6}{\pi} \left[\frac{C_m}{\rho_s} m_d + C_{v0} \cdot V_{d0} \right] \right)^{1/3} \quad [3]$$

ここに C_m はインクジェット溶液中に追加した不揮発性溶質の質量濃度(単位: kg/kg)、 ρ_s は不揮発性溶質のバルク質量密度(単位: kg/m³)、 m_d は液滴1個あたりの平均質量(単位: kg)、 C_{v0} は溶剤成分中の不揮発性不純物の体積濃度(単位: m³/m³)、 V_{d0} は溶剤のみをインクジェットより発生させた場合における液滴1個あたりの平均体積(単位: m³)である。粒子内部が一様に溶質のみで満たされており球形であるならば、 D_{ve} は幾何学的な粒径と一致するが、粒子が非球形であったり内部に空洞があるなど構造が不均一である場合は D_{ve} は幾何学的な粒径と一致しない。

3. 研究開発方法

平成22～24年度に渡り、当該研究ではAIST-IAGの開発から応用に関する様々な課題を提唱しこれらを解決してきた。AIST-IAGの基本的な特性の評価が未完成であっても、その時点で解決できる応用に関する課題は実施した。最終成果報告書の第3章「研究開発方法」および第4章「結果・考察」では、当該研究で取り組んだ課題を、開発から応用までの流れに沿って以下の順序で報告する。

- (1) AIST-IAGの基本特性の評価
- (2) AIST-IAGによるCPC・OPCの粒子計数効率の動作確認
- (3) 実用化を念頭に置いたAIST-IAGの改良
- (4) 環境行政・研究へのAIST-IAGの応用

(1) AIST-IAGの基本特性の評価

1) AIST-IAGの粒子発生頻度範囲の評価 (H22年度実施)

AIST-IAGはインクジェット液滴の発生頻度を制御することにより、AIST-IAG出口での粒子発生頻度を制御する。この原理が適用できる発生頻度の範囲には上限と下限がある。上限は、インクジェット液滴の溶剤成分がAIST-IAG出口までの滞在時間内に蒸発し粒子を生成できるかによって決まる。下限はインクジェットノズル内部で液体とノズルとが安定して共振を維持できる範囲により決まる。上限下限共に液滴の主成分である溶剤の特性に大きく依存する。AIST-IAGでは超純水およびアルコールを溶剤として使用できる。超純水(ultrapure water, これよりUPW)およびイソ

プロパノール(isopropanol,これより IPA)を溶剤として使用することにより、それぞれイオン化合物および不揮発性有機物の粒子を発生させることができる。これにより、大気エアロゾル研究で発生させるテスト粒子の化学組成の殆どを網羅できる。図 9 に、液滴発生頻度に対する粒子発生頻度がほぼ同一となる範囲の評価実験の模式図を示す。

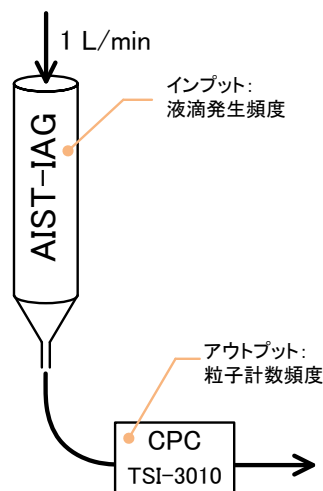


図9 液滴発生頻度に対し粒子発生頻度がほぼ同一となる範囲を評価するための実験の模式図

AIST-IAG 下流での粒子検出器として TSI 3010 型の CPC を 37 cm の導電性チューブを介して直結した。したがって、AIST-IAG のエアロゾル流量はこの CPC のサンプル流量である 1.0 L/min で設定される。この評価実験で発生させるテスト粒子は、溶剤そのものに含まれる不揮発性不純物による蒸発残渣粒子である。粒子生成に必要な滞在時間は、実質溶剤 100%により構成される液滴を粒子へと乾燥させることにより最大化されるため、この実験条件は発生可能な粒子発生頻度の上限の評価に適している。

2) AIST-IAG で発生可能な粒径範囲の評価 (H23~H24 年度実施)

AIST-IAG で発生可能な粒径範囲を SEMS および空気力学粒径スペクトロメータ(aerodynamic particle sizer, 以下より APS)を使って評価した。AIST-IAG で発生可能な粒径範囲の下限は、インクジェット溶液に含まれる不揮発性不純物の濃度により決まる。AIST-IAG より溶剤のみをインクジェット液滴として発生させ、AIST-IAG 出口より輸送されてくる蒸発残渣粒子の粒径分布を SEMS で測定した。サブマイクロメートルからマイクロメートル粒径域での AIST-IAG 発生粒子の粒径分布は APS で測定した。インクジェット溶液の溶剤として UPW を使用し、溶剤成分の蒸発後に粒子となる溶質成分として塩化ナトリウムおよびイオン性液体の 2 種のイオン化合物を使用した。塩化ナトリウムおよびイオン性液体は、常温常圧ではそれぞれ個体および液体である。これら 2 種の化合物を溶剤として使用し、AIST-IAG により個体および液体の粒子が発生できるかを検証した。

3) AIST-IAG 発生粒子の粒径制御能力の評価 (H22~H24 年度実施)

式3で示したように、AIST-IAGが発生するエアロゾル粒子の粒径は体積等価粒径で定義され、インクジェット溶液中の溶質の濃度により制御される。参考までに式3を以下に再表示する。

$$D_{ve} \equiv \left(\frac{6}{\pi} \left[\frac{C_m}{\rho_s} m_d + C_{v0} \cdot V_{d0} \right] \right)^{1/3} \quad [3 \text{ と同じ}]$$

粒径 D_{ve} はインクジェット液滴の平均質量 $m_d^{1/3}$ とおおよその比例関係にあるため、 m_d が経時的に安定していないと発生粒子径は安定しない。したがって、 m_d の不確かさ評価は最も直接的な AIST-IAG の粒径制御能力の評価となる。本研究では m_d の不確かさ評価を中心に、定数と仮定する溶質のバルク密度 ρ_s 以外の全ての変数に対しても、それぞれが D_{ve} の不確かさに対しどの程度寄与するのかを評価した。

説明に入る前に、この評価での不確かさの定義について述べる。ここでは、物理化学現象そのものが不安定であることによる不確かさと、計測の不安定性による不確かさとを区別はしない。また、ここではある変数 x の標準偏差を σ_x で表し、変動係数 $\tilde{\sigma}_x$ は標準偏差 σ_x を平均値 \bar{x} で割算した値とする。

a. インクジェット液滴の一個当たりの平均質量 m_d

インクジェット液滴の平均質量 m_d に起因する D_{ve} の変動係数 $\tilde{\sigma}_{D_{ve}(m_d)}$ は

$$\tilde{\sigma}_{D_{ve}(m_d)} \approx \frac{1}{3} (1 + \kappa)^{-1} \tilde{\sigma}_{m_d} \quad [4a]$$

で見積もられ、 κ は

$$\kappa \equiv \frac{C_{v0} \cdot V_{d0} \cdot \rho_s}{C_m \cdot m_d} \quad [4b]$$

である。ここに $\tilde{\sigma}_{m_d}$ は m_d の変動係数である。 m_d の測定はインクジェット溶液貯蔵ボトルより一定時間内に消費された溶液の質量を測定することにより以下の式より算出できる。

$$m_d = \frac{\Delta M}{f_{piezo} \cdot \Delta t} \quad [5]$$

一定時間 Δt (単位：秒) の間に吐出液貯蔵ボトルより消費された質量 ΔM (単位：kg) を、この時間内に発生された液滴の個数 (液滴発生頻度 f_{piezo} (単位：個/秒) と Δt の積) で割算することにより液滴一個当たりの質量が算出できる。質量測定は分解能 0.01 mg の電子天秤 (A&D AD4212B-PT) を使い行った。溶液中の溶質濃度が高くなると粘性係数・表面張力など溶液の物理特性が変化し、この結果としてピエゾ素子一回の振幅に対して発生されるインクジェット液滴の量が変化する可能性がある。したがって、 m_d が溶質濃度へ依存とする可能性を考慮し、粒径約 0.6 μm から 10 μm の粒子を発生させるための濃度範囲である約 1 ppm から 10,000 ppm に渡って m_d を測定し、 m_d の C_m への依存性を不確かさ要素に加えた。溶質として、塩化ナトリウムおよびイオン性液体を使用し、AIST-IAG を稼働した状態にし 5 回繰り返し測定を行った。

b. 超純水インクジェット液滴の一個当たりの平均体積 V_{d0}

溶質濃度 m_d がゼロの場合における AIST-IAG の発生粒子径は、インクジェット液滴内の溶剤中に含まれる不揮発性不純物による蒸発残渣の体積により決まる。常時同じインクジェットヘッドを

使用しているならば、超純水のみをインクジェット液滴として発生させ、SEMSの測定結果より得られる蒸発残渣粒子の平均体積を $C_{V0} \cdot V_{d0}$ としてまとめて適用できる。しかし、ノズル孔径の異なるインクジェットヘッドを使用した場合、不純物濃度 C_{V0} に変化は生じないと想定できるが、液滴の体積 V_{d0} は確実に変化し、これに伴い蒸発残渣粒子の大きさも変化する。 V_{d0} の測定は3 - (1) - 3) - a で示した m_d の測定と同様の手法で行った。

$$V_{d0} = \frac{\Delta M}{\rho_0 \cdot f_{piezo} \cdot \Delta t} \quad [6]$$

ここに ρ_0 は超純水のバルク密度であり23°Cでの値を想定した。合計7回の V_{d0} の繰返し測定を行った。 V_{d0} の不確かさに起因する D_{ve} の変動係数 $\tilde{\sigma}_{D_{ve}(V_{d0})}$ は

$$\tilde{\sigma}_{D_{ve}(V_{d0})} \approx \frac{1}{3}(1+\kappa^{-1})^{-1} \tilde{\sigma}_{V_{d0}} \quad [7]$$

で見積もられ、ここに $\tilde{\sigma}_{V_{d0}}$ は V_{d0} の繰返し測定結果より算出された変動係数である。

c. 溶剤成分中の不揮発性不純物の体積濃度 C_{V0}

吐出溶液中の不揮発性不純物の体積濃度 C_{V0} に起因する体積等価粒径の変動係数 $\tilde{\sigma}_{D_{ve}(C_{V0})}$ は

$$\tilde{\sigma}_{D_{ve}(C_{V0})} \approx \frac{1}{3}(1+\kappa^{-1})^{-1} \tilde{\sigma}_{C_{V0}} \quad [8]$$

で見積もられ、ここに $\tilde{\sigma}_{C_{V0}}$ は C_{V0} の変動係数である。 $\tilde{\sigma}_{C_{V0}}$ の評価では、インクジェット溶液として超純水を使い、AIST-IAGにより発生された蒸発残渣粒子の粒径をSEMSで測定した。測定日の違いによる不確かさを評価するため11日間同じ測定を行い、測定日内でのばらつきを評価するために、AIST-IAG稼働直後と連続8時間稼働させた後で粒径分布測定を行った。また、繰返しによるばらつきを評価するため、同じ時間帯内で6回測定した。これらのデータの分散分析を行い $\tilde{\sigma}_{C_{V0}}$ を評価した。

d. インクジェット溶液中の溶質の質量濃度 C_m

溶質の質量濃度 C_m に起因する体積等価粒径の変動係数 $\tilde{\sigma}_{D_{ve}(C_m)}$ は

$$\tilde{\sigma}_{D_{ve}(C_m)} \approx \frac{1}{3}(1+\kappa)^{-1} \tilde{\sigma}_{C_m} \quad [9]$$

によって見積ることができる。ここに $\tilde{\sigma}_{C_m}$ は C_m の変動係数である。溶液の調製は定量ピペットおよび定量フラスコを使い、一定倍率で高濃度から低濃度へと手作業で希釈し行う。しかし、計量は全て電子天秤で測定する質量を基準にして行うため、希釈調整後の C_m の単位は溶質質量/溶液質量である。溶剤調整作業に使用した質量天秤(Mettler XP504DR)は定期的に校正されており、校正証明書に記載された標準不確かさは0.5 mgである。この値0.5 mgを測定された対象物の質量(mg)で割算した値を、その計量1回に付随する変動係数とした。不確かさの算出では、原液の調整を含んだ全ての希釈作業での計量に付随する変動係数が二乗和で加算されてゆくため、調整により多くの計量手順を必要とする低濃度の溶液の方が C_m の不確かさは大きくなる。

(2) AIST-IAGによるCPC・OPCの粒子計数効率の動作確認

1) AIST-IAGによるCPCを対象とした粒子計数効率の動作確認（H22年度実施）

「はじめに」で述べたように、凝縮粒子カウンターCPCは、ナノ粒径域での粒径分布測定を行うSEMSの粒子検出器である。本研究では、AIST-IAGがCPCの動作確認を観測現場で行う能力を有しているかを検証した。この検証実験では、実験室環境でのみ使用される精度管理されたCPCを使用し、AIST-IAGよりこのCPCへと安定して粒子を輸送できるかを評価した。図10は実験設備の概要図である。

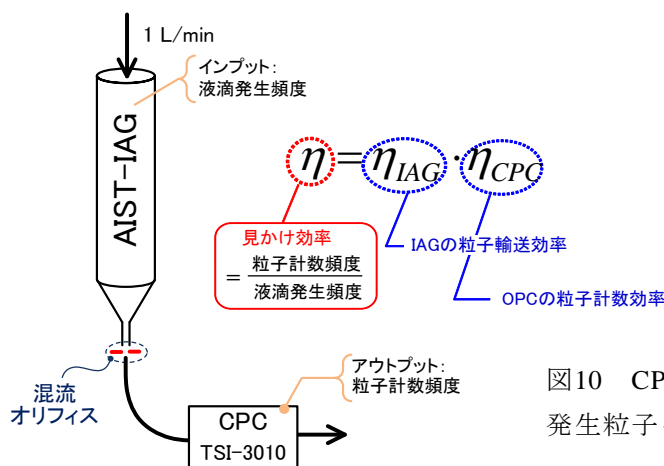


図10 CPCへとAIST-IAGが安定して発生粒子を輸送できるかの検証実験の模式図

この実験ではUPWをインクジェット溶液とし、UPW中の不揮発性不純物による蒸発残渣粒子を100個/秒の頻度で発生させた。これら粒子群をレイノルズ数が約800に設定された混流オリフィスを通させ気流中へと分散し、その後CPC (TSI-3010)へと1 L/minで吸引させた。週約1回の頻度で一日約8時間、3カ月間に渡り評価した。CPCによる粒子計数頻度とAIST-IAGによる液滴発生頻度の比を見かけ効率 η と定義し、これはAIST-IAGの粒子輸送効率 η_{IAG} とCPCの粒子計数効率 η_{CPC} の積となる。

$$\eta = \eta_{IAG} \cdot \eta_{CPC} \quad [10]$$

η_{IAG} はAIST-IAGにより発生されたUPW残渣粒子がCPC入口へと輸送される割合を示しており、 η_{CPC} はCPC内へとサンプルされた粒子が実際に計数される割合を示している。この検証実験で測定される η は目標とする η_{IAG} ではないため、評価実験で使用したCPCの粒子計数効率 η_{CPC} の絶対値を、産業技術総合研究所のエアロゾル粒子数濃度の国家一次標準により別途校正し、 η_{IAG} を $\eta_{IAG} = \eta / \eta_{CPC}$ の関係より算出した。

2) AIST-IAGによるOPCを対象とした粒子計数効率の動作確認（H23-24年度実施）

本研究では、AIST-IAGがOPCの動作確認を観測現場で行う能力を有しているかを検証した。この検証実験では、実験室環境でのみ使用され正常に動作しているOPCを使用し、AIST-IAGよりこのOPCへと安定して粒子が輸送できるかを評価した。AIST-IAGにより粒径サブマイクロメートルからマイクロメートル粒径域のエアロゾル粒子を発生させ、OPCへと吸引させた。図11はこの評価実験の概要図である。

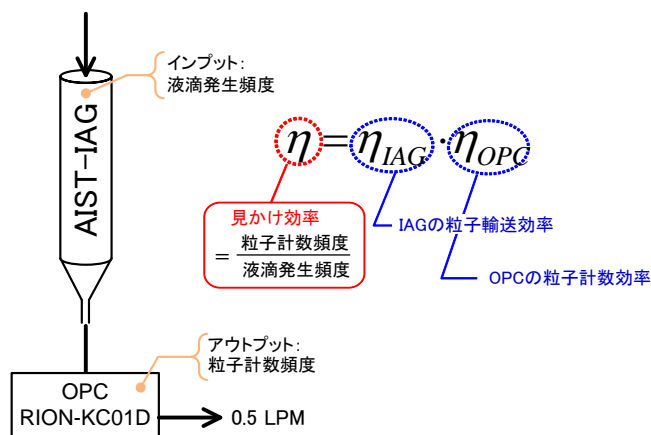


図11 OPCへとAIST-IAGが安定して発生粒子が輸送できるかの検証実験の模式図

通常OPCはエアロゾル粒子を重力方向へと吸引するように設計されているため、この実験では、IAG管の軸とOPCのサンプル吸入口の軸とを極力一致させた。OPCはリオン社のKC-01Dを使用し、サンプル流量を0.5および1.0 L/minに設定した。インクジェット溶液の溶剤はUPWとし、塩化ナトリウムもしくはイオン性液体を溶質とし、質量濃度を調整し粒径約0.5-10 μm の固体粒子を発生させた。CPCを対象とした実験と同様に、OPCによる粒子計数頻度とAIST-IAGによる液滴発生頻度の比を見かけ効率 η と定義し、これはAIST-IAGからOPCのサンプル入口への粒子輸送効率 η_{IAG} とOPC内部での粒子計数効率 η_{OPC} の積となる。

$$\eta = \eta_{\text{IAG}} \cdot \eta_{\text{OPC}} \quad [11]$$

η_{OPC} の絶対値をマイクロメートル粒径域で精度よく評価することは技術的に困難であるため、 η の測定結果より η_{IAG} について考察した。この実験では η_{IAG} の絶対値を直接評価することができないが、 η がおおよそ100%に近いのであれば η_{IAG} を含む η の値も100%であると言える。

3) AIST-IAGより発生される粒子径とPSL標準粒子との同等性の実証 (H24年度実施)

AIST-IAGにより発生された粒子径が、ISO規格「ISO-21501: 気中粒子数濃度の粒径分布測定」に準拠した光散乱式気中パーティクルカウンタの校正に使われる標準粒子の光学的粒径へと変換できることを実証することである。

市販のOPCが測定する粒径は、通常、粒径標準ポリスチレンラテックス(PSL)粒子としての粒径である。例えば、ある二つの微粒子の粒径が同一であっても、化学組成や形状が2つの粒子間で異なればOPCより得られる「光散乱信号の大きさ(以下より光散乱波高と略)」は異なる。OPC製造メーカーでは、ISO規格に準拠した校正法により、光散乱波高とPSL標準粒子の粒径との関係を校正し、このデータシートを販売時にOPCユーザーに提供する。したがって、ユーザーがOPCで観測するエアロゾル粒子径は、その粒子が球状のPSLであった場合の粒径である。これよりこの粒径をPSL光散乱等価粒径と記述する。PSL標準粒子を粒径の基準とする利点の一つは、現場でOPCの光散乱信号と粒径の校正が行えることである。粒径数マイクロメートル以下であれば、PSL標準粒子を現場でエアロゾル化できる可搬型ネブライザーが市販されており、加圧ポンプも含めても大きさは家庭用アイロン程度である。このように、OPCによる粒径分布測定はPSL標準粒子を粒径の基準として行われている。したがって、AIST-IAGが発生する粒子径とPSL標準粒子との同等性を確

立することは、本研究の成果を社会へと波及させるためには重要である。AIST-IAG発生粒子のPSL光散乱等価粒径を評価するための手法を図12で説明する。

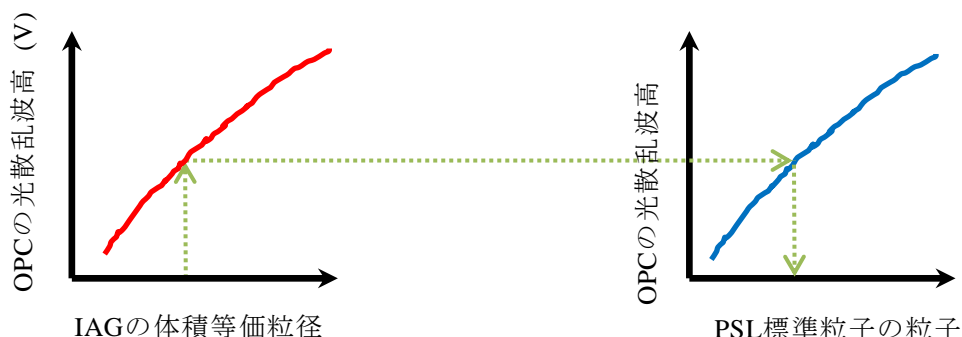


図12 AIST-IAGによる体積等価粒径とPSL標準粒子径との同等性を確立するための校正スキーム

AIST-IAGより体積等価粒径が既知であるエアロゾル粒子を発生させる。そして、これらエアロゾル粒子を評価対象のOPCへとサンプルさせ、検出される光散乱信号の大きさを電圧として取得する。そしてOPC製造メーカーより提供された光散乱波高と粒径の校正データより、AIST-IAG発生粒子の光散乱波高をPSL標準粒子へと内挿する。当研究ではこの校正スキーム全体が妥当であることを実証するため、通常はメーカーが実施するOPCの光散乱波高に対するPSL標準粒子の粒径の校正も独自に行った。

光散乱波高の測定はRION社の型式KC-01D1のOPCを使用した。OPCの光散乱波高の校正のために発生させたPSL標準粒子の粒径は0.352、0.458、0.603、0.814、1.008、2.005、3.21、4.992、7.123、10.28、および15.62 μm である。粒径2.005 μm 以下のPSL標準粒子は加圧噴霧式ネブライザーでエアロゾル化した。粒径1.008以下では、PSL標準粒子を含んだネブライザーからの発生エアロゾルより、PSL標準粒子のみを微分型電気移動度分級器で分級しOPCへとサンプルさせた。粒径3.21 μm 以上のPSL標準粒子はTSI社のSmall scale powder disperser (SSPD, TSI, Model 3343)により乾式でエアロゾル化した。一方、AIST-IAGでは塩化ナトリウム粒子を発生させた。発生させた体積等価粒径は、0.28、0.46、0.78、1.3、2.3、3.9、6.6、および11 μm である。これらをOPCにサンプルさせ光散乱波高を測定した。

(3) 実用化を念頭に置いたAIST-IAGの改良 (H23~24年度実施)

1) AIST-IAG プロトタイプ的设计見直しおよびメンテナンス性の向上

H22~H23年度中頃まで使用していたAIST-IAGのプロトタイプ1号は、メンテナンス性や構造において数々の問題があった。その問題のいくつかを図13に示す。

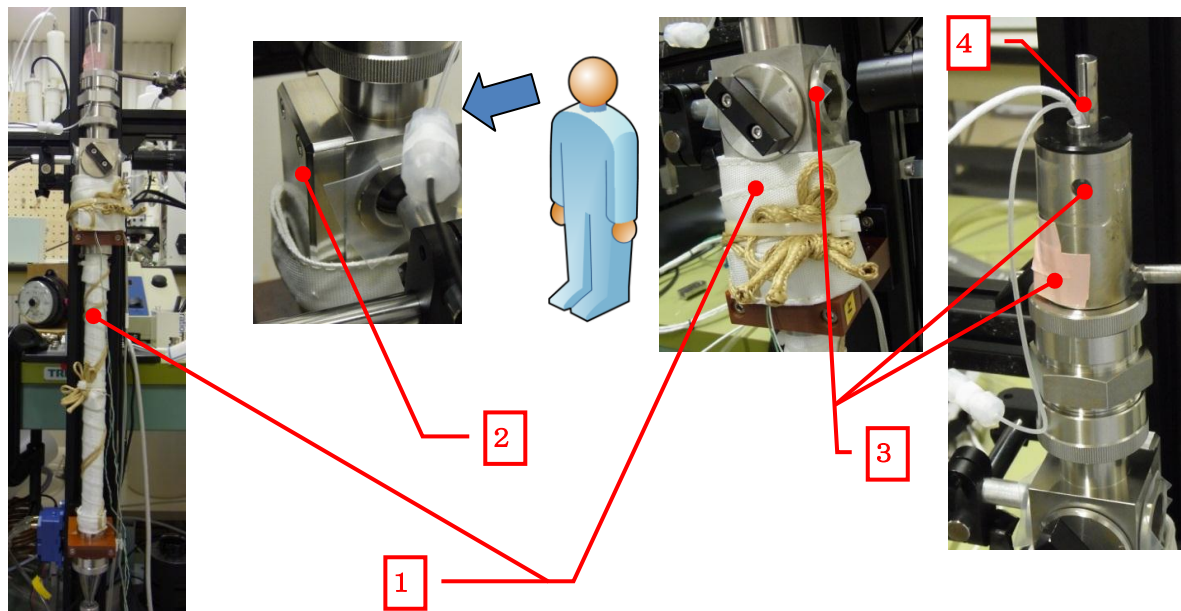


図13 H22~H23年度中頃まで使用していたAIST-IAGプロトタイプ1号における構造上の問題点

プロトタイプ1号ではリボンヒータで装置を温めており、AIST-IAG内部の温度分布が再現性が悪いことが懸念されていた(図13の①)。また、アメリシウム両極イオン発生源の設置位置が最適でなかった。線源はステンレス製壁に囲まれているため放射線への曝露の可能性はないが、照射面がユーザーが立つ方向に向けられており、適切な位置に設置されていなかった(図13の②)。さらに、プロトタイプ1号では設計ミスなどにより空気漏れが顕著であり応急処置でこれに対応していた(図13の③)。最後に、インクジェットノズルへと電圧を印可する配線を通す隙間より外気が侵入することを防ぐため、内部を清浄気流で加圧していた。このため、AIST-IAGの発生エアロゾル流量を直接測定することができなかった(図13の④)。したがって、AIST-IAGの液滴発生頻度(個/秒)から粒子数濃度(個/体積)を算出するために必要なエアロゾル流量(体積/時間)については、校正対象となるCPCやOPCの仕様の流量を仮定していた。AIST-IAGを実用化するためには、上述のIAGの構造に関する課題を解決する必要がある。H23年度にデザインを見直し再設計を行い、産総研内の試作品加工を手掛けるIBECセンターでプロトタイプ2号の製作をした。

2) 軟X線源を両極イオン発生源としたAIST-IAGの開発および安全確認

AIST-IAGではインクジェットより生成した液滴を除電するための、両極イオン発生源を必要とする。開発当初は放射性同位体 ^{241}Am のみをイオン発生源として使用していた。放射線源は各種イオン発生源の中で除電に最も適している。電離放射線が発生するプラスとマイナスイオン濃度の

バランスは安定している。このため、液滴を確実に除電でき、また電離に伴う二次粒子生成による発塵が殆ど起こらない。しかし一方、この放射線源は表示付き認証機器とよばれる比較的微弱な部類に属するもので、導入および使用場所の変更の際には文部科学省への届出を必要とする。大学・研究機関等の実験室環境ではこの使用手続きは容易であるため、これらの環境では ^{241}Am を使用することが推奨される。しかしこのタイプのAIST-IAGを観測現場へと移動するには、放射性物質の移動に伴う手続きが多々発生する。これらの事情より、 ^{241}Am を使用しない両極イオン発生源をAIST-IAGに導入することは実用化における重要な課題である。この課題を解決するため、H23年度に軟X線を両極イオン発生源とするAIST-IAGを設計し製作した。

この軟X線源型プロトタイプ2号からのX線漏えいを防止する工夫を行った。漏えいによる時間毎線量当量の検出には、Geiger-Müller管式のパンケーキ型プローブ（Ludlum社44-9型）が接続されたデジタルサーベーター（Ludlum社の Model 2241-2）を使用した。軟X線の線量エネルギー領域に属する10 keVでの校正を日本品質保証機構へと依頼し、漏えい線量当量の測定結果の信頼性を向上させた。また、装置の誤操作が起こった場合でもAIST-IAGからの漏えいが起こらないための安全機能を付加した。

3) プロトタイプ2号 AIST-IAG の性能評価（H23年度実施）

H23年度に製作したメンテナンス性および空気密閉性が向上したプロトタイプ2号の性能評価を行った。プロトタイプ2号には ^{241}Am および軟X線源を両極イオン発生源として使用したふたつのタイプがある。3-(2)-2)で述べた実験ではプロトタイプ2号を使用している。ここでは、軟X線型と放射線源型のプロトタイプ2号の比較のみについて述べる。

図14に軟X線型と放射線源型のプロトタイプ2号の比較実験の模式図を示す。除電が不十分なため起こる静電的な物理現象は、インクジェット液滴がエアロゾル粒子へと乾燥する過程で発生する。したがって、AIST-IAGで発生可能な最も小さな粒子である溶剤中不純物による残渣粒子へと乾燥するプロセスが、除電能力の試験としては最も厳しい条件となる。したがって、AIST-IAGより超純水のみを液滴として100個/秒の頻度で発生させ、液滴蒸発後の残渣粒子をCPCで計数した。放射線源型では連続1時間、軟X線源型では連続約7時間AIST-IAGを動作させ、CPCによる粒子計数頻度を1分毎に記録した。

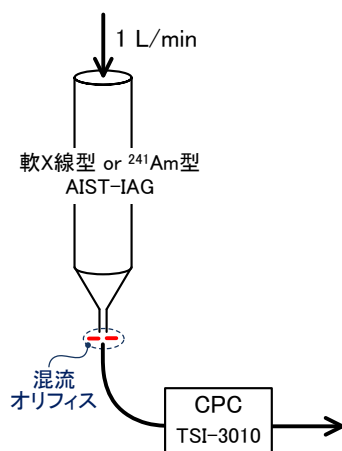


図14 軟X線型と放射線源型のプロトタイプ2号 AIST-IAGの比較実験の模式図

(4) 環境行政・研究へのAIST-IAGの応用

1) PM_{2.5}計測へのAIST-IAG応用(平成22~23年度実施)

AIST-IAGでは、質量が既知であるインクジェット液滴に溶質が既知の濃度で加えているため、液滴乾燥後に生成された粒子に含まれる溶質成分の質量が制御されている。これら粒子の発生頻度が制御できるため、AIST-IAGは発生される粒子の質量濃度が既知であるエアロゾル発生器でもある。この特徴を応用し、将来的にはAIST-IAGの応用用途を、PM_{2.5}測定の商品品質保証の分野へと拡張することを目指している。

PM_{2.5}測定装置は16.7 L/minと比較的大きな流量で大気エアロゾルをサンプルし、質量濃度の検出範囲は数~数100 µg/m³の範囲である。現状のAIST-IAGが発生できる粒径数µmでの質量濃度は数µg/m³であり、観測現場でPM_{2.5}測定装置の検出部の校正を短時間で行うために必要な質量濃度範囲には及んでいない。この濃度領域を達成するためには、AIST-IAGに搭載されているインクジェットヘッド内のノズルの数を単数から複数にする必要があり、この改良をH22~H24年度の本事業で達成することはできない。しかし一方、PM_{2.5}測定装置の機能であるPM_{2.5}分粒部の校正については、現状のAIST-IAGでも精度よく行えると見込まれる。この能力を実証するため、①AIST-IAG発生粒子を高倍率希釈しPM_{2.5}分粒部と同等のサンプル流へと粒子を輸送できるか、および、②AIST-IAG発生粒子の体積等価粒径が空気力学粒径として表現できるかの検証を試みた。

a. AIST-IAG発生粒子の高倍率希釈(平成22~23年度実施)

AIST-IAG発生粒子を高倍率で希釈できるかを実証するにあたっては、使用可能であった装置の都合上、サンプル流量28.3 L/minのOPC(RION KC-24)を使用した。このOPCは清浄度の高い製造環境を管理するためのもので、粒径数マイクロメートル以下を対象としている。図15に実験の概要を示す。

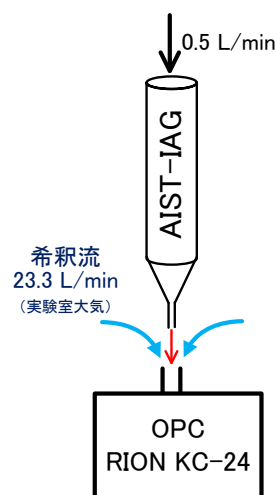


図15 AIST-IAG発生粒子を高サンプル流量のエアロゾル計測器へと輸送できるかの検証実験の概要図

AIST-IAGより100~250個/秒の頻度で発生させた流量0.5 L/minのエアロゾルをサンプル流量28.3 L/minのOPCへと吸引させた。清浄度が比較的高い実験室で評価実験を行い、室内大気中の粒子がサンプルされることにより生じる背景ノイズを低減させた。AIST-IAGのインクジェット溶液に塩化ナトリウム水溶液を使用し粒径範囲0.4~10 µmの個体粒子を発生させた。

b. AIST-IAG 発生粒子の体積等価粒径が空気力学粒径として表現できることの検証 (H24 年度)

PM2.5自動測定装置の分粒部の分粒特性は、空気力学粒径の関数として評価されている。したがって、AIST-IAG発生粒子の体積等価粒径が空気力学粒径へと変換でき、また、粒径の再現が良いことが重要となる。AIST-IAGでNaClによる個体粒子およびイオン性液体による液体粒子を粒径0.6-10 μm の範囲で発生させた。これらの粒子群の空気力学粒径としての粒径分布をAPSで60秒/回のサンプル時間で合計30回測定した。粒径の再現性を評価するためこの実験を5日分繰り返した。AIST-IAG発生粒子の空気力学粒径をAPSで正確に測定するため、3-(2)-3)でのOPCの波高分析チャンネルの校正と同様の手順で、APSハードウェア内部の粒子飛行時間チャンネルを、粒径0.35-20 μm の範囲のPSL粒子を使い校正した。

2) AIST-IAG によるエアロゾル観測用配管の粒子輸送効率の評価 (H24 年度)

国内環境科学者が現在実施している研究でAIST-IAGを実験に使用し、AIST-IAGがOPCやCPCの校正以外の目的に応用できるかを検証した。

この課題達成にあたっては、OPCによる粒径分布測定によるエアロゾル観測を実施しているつくば市の気象研究所(MRIJ)・気象物理グループにご協力をいただいた。図16に気象研究所での大気エアロゾルを対象とした標準サンプリング設定を示す。

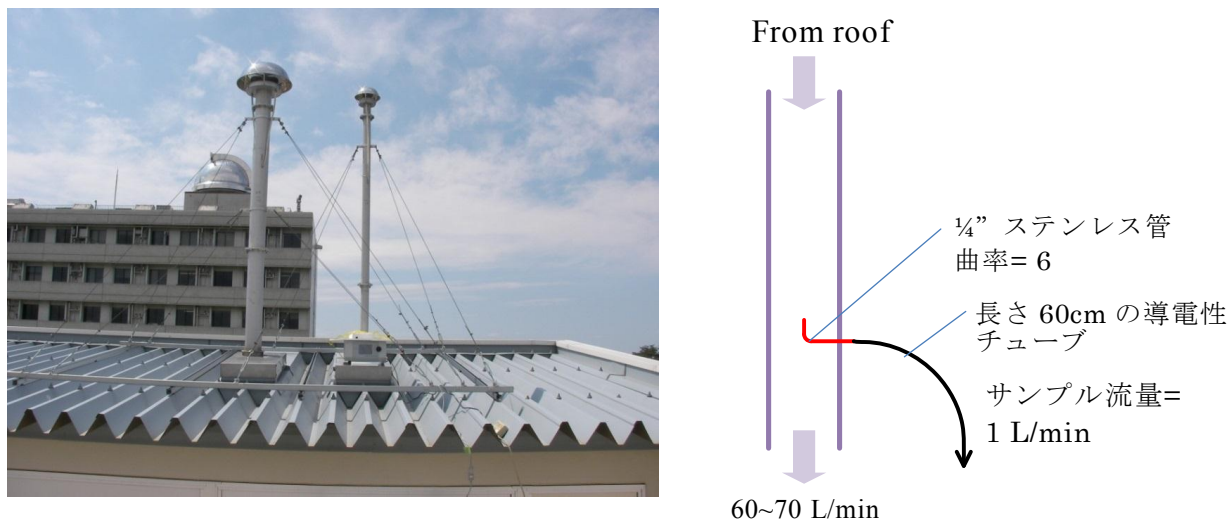


図16 気象研究所での大気エアロゾルを対象とした標準サンプリング設定

MRIJの実験棟には屋外より流量60 L/minで吸引するメインの配管が設置されている。この配管の中心付近に、外径6.36 mmのL字型のサンプリング管が設置されており、各エアロゾル計測器へと標準サンプル流量1 L/minでおおよそ等速吸引される。L字管と計測器は導電性チューブで接続されている。MRIJ気象物理グループで行っている観測の一つは、数 μm から数10 μm に属する外気中の雲粒や氷晶核の粒子数濃度を測定することであるため、これらのL字管と導電性チューブ内の粒子輸送効率を知ることは同研究グループにも有用な情報となる。図17にL字管+導電性チューブの粒子輸送効率の校正スキームを示す。

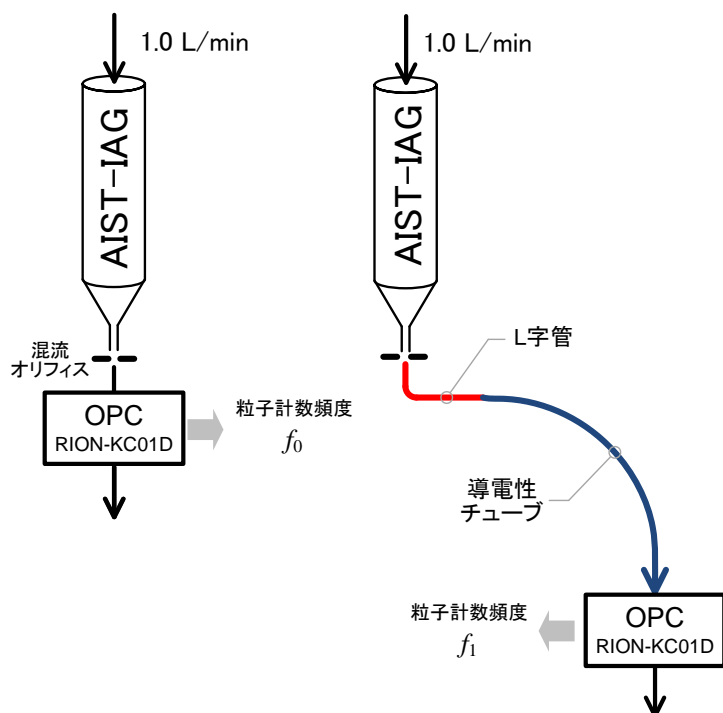


図17 AIST-IAGを使ったL字管と導電性チューブにより構成されるサンプリング系の粒子輸送効率の校正スキーム

これらサンプリング系を評価するためには、発生エアロゾル中に粒子が一様に分散されている必要がある。したがって、AIST-IAG出口に混流オリフィスを取り付け、エアロゾル中の粒子成分を一様に分散させた。この下流でOPCで測定した粒子計数頻度を f_0 として記録する。そして、混流オリフィスにL字管と導電性チューブを取り付け、この下流でOPCで測定した粒子計数頻度を f_1 として記録する。測定した f_0 と f_1 には混流オリフィスを粒子が透過する効率が含まれているため、 f_1 の f_0 に対する比 (f_1/f_0) を算出することによりL字管+導電性チューブのみの粒子輸送効率を算出する。テスト粒子としてAIST-IAGより粒径0.4-10 μm の範囲の単分散粒子を発生させた。粒子の相が固体および液体であるかによって、サンプリング系の粒子輸送効率に違いがあるかを評価するため、個体粒子として塩化ナトリウム、液体粒子としてイオン液体を発生させた。

4. 結果及び考察

(1) AIST-IAGの基本特性の評価

1) AIST-IAGの粒子発生頻度範囲の評価

3-(1)-1)で説明したように、AIST-IAGへと入力するインクジェット液滴の発生頻度より粒子発生頻度が正確に制御できる範囲の評価を行った。AIST-IAGより溶剤のみをインクジェット液滴として発生させ、インクジェット液滴の発生頻度に対するAIST-IAG出口で粒子発生頻度をCPCで測定した。図18はAIST-IAGの下流で測定された粒子計数頻度をAIST-IAGへとインプットした液滴発生頻度の関数として示している。液滴発生頻度に対する粒子計数頻度がほぼ同一である範囲は、UPWおよびIPAを吐出液溶剤とした場合、それぞれ20-500 s⁻¹および100-900 s⁻¹である。これを粒子数濃度に直すと、それぞれ1.2-30 個 cm⁻³および6-54 個 cm⁻³となる。AIST-IAGの発生可能な粒子数濃度の範囲は流量に依存するが、この範囲は数個から100 個 cm⁻³以下と見込まれる。したがって、AIST-IAGはCPCやOPCなど比較的低い濃度下において正確に粒子数濃度を行うエアロゾル計測器の校正や動作確認に適している。

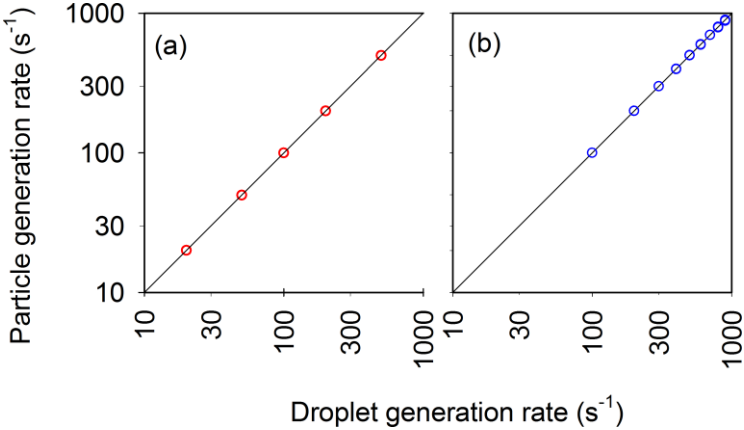


図 18 AIST-IAG 下流での粒子発生頻度 vs. AIST-IAG へとインプットした液滴発生頻度

2) AIST-IAGで発生可能な粒径範囲の評価

3-(1)-2)で説明したように、AIST-IAGが発生できる粒径範囲をSEMSとAPSを使い評価した。図19にAIST-IAGで発生させたUPWおよびIPAに含まれる不揮発性不純物による蒸発残渣粒子の粒径分布を示す。

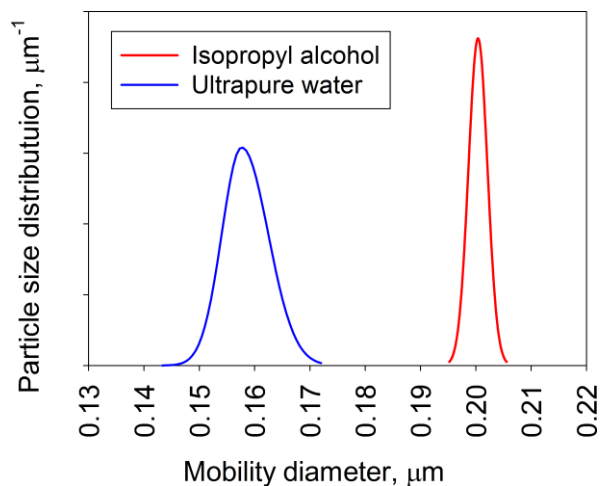


図19 AIST-IAGで発生させた超純水(UPW)およびイソプロピルアルコール(IPA)に含まれる不揮発性不純物による蒸発残渣粒子の粒径分布

孔径30 μm のインクジェットノズルを使用し、超純水(UPW)、イソプロピルアルコール(IPA)を溶剤として使用した場合の不純物粒子の粒径はそれぞれ約0.17 μm と0.2 μm である。不純物濃度は実験毎におけるばらつきがあり、AIST-IAGの粒径制御能力を低下させる要因となるため、超純水中の不純物濃度のばらつきが粒径にあたる影響を評価した。体積等価粒径の不確かさが95%信頼区間で5%以下となることを目指す場合、AIST-IAGで粒径制御が可能な粒径の最小値は約0.35 μm となる。

図20にUPWをインクジェット溶液の溶剤として発生させた塩化ナトリウムおよびイオン性液体エアロゾル粒子の粒径分布をAPSで測定した結果を示す。

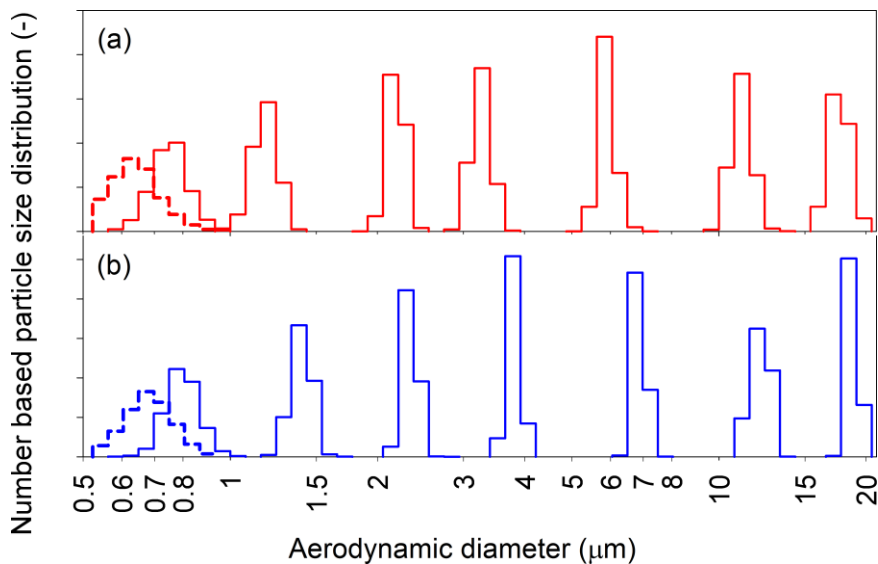


図20 超純水をインクジェット溶液の溶剤として発生させたエアロゾル粒子の粒径分布。溶液の溶質として(a)塩化ナトリウムを使い生成した個体粒子、および(b)イオン性液体を溶質とした生成した不揮発性液体粒子

図が示すように、空気力学粒径として20 μm まで単分散性の高い固体および液体のエアロゾル粒子が発生できている。粒径が下がるにつれて分布が広がっているように見える。これは、粒径が

下がるにつれて、APSによる粒子飛行時間の測定誤差が、粒径の測定誤差へとより大きく伝播するためである。AIST-IAGで生成した粒径約0.5 μm のイオン性液体粒子群を移動度分級し、データの逆計算によりこれら粒子群の粒径分布関数を解析した結果を図21に示す。粒径分布幅の広さを定量的に表現するため、粒径軸は測定された粒径分布の平均粒径 (= 0.505 μm) で規格化した。粒径分布の相対分布幅は2%以下であった。したがって、AIST-IAGの発生エアロゾル粒子の単分散性は高いと結論した。

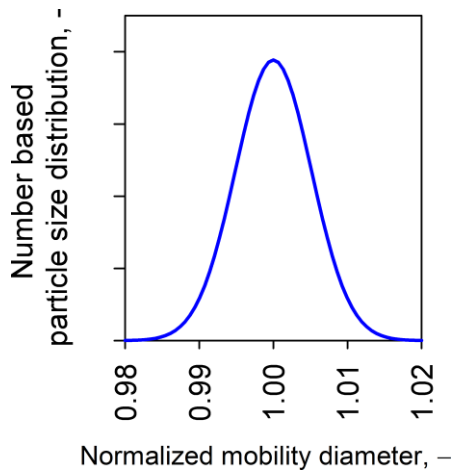


図21 AIST-IAGで発生させたイオン性液体粒子の粒径分布。粒径軸は平均粒径 (=0.505 μm) で規格化した。

3) AIST-IAG発生粒子の粒径制御能力の評価

AIST-IAG発生粒子の体積等価粒径 D_{ve} を定義する式3における、溶質のバルク密度 ρ_s 以外の4つの変数 C_m 、 m_d 、 C_{V0} 、および V_{d0} のそれぞれの変動係数 $\tilde{\sigma}_{C_m}$ 、 $\tilde{\sigma}_{m_d}$ 、 $\tilde{\sigma}_{C_{V0}}$ 、および $\tilde{\sigma}_{V_{d0}}$ を3 - (1) - 3) で説明した手法により見積もった。これらの変動係数より伝播する D_{ve} の変動係数 $\tilde{\sigma}_{D_{ve}(C_m)}$ 、 $\tilde{\sigma}_{D_{ve}(m_d)}$ 、 $\tilde{\sigma}_{D_{ve}(C_{V0})}$ 、 $\tilde{\sigma}_{D_{ve}(V_{d0})}$ を図22に示す。また、同図にこれら4つの変動係数を合成して算出した D_{ve} の変動係数 $\tilde{\sigma}_{D_{ve}}$ も示す。

粒径0.4 μm 以上の範囲においては、 D_{ve} の不確かさは全て m_d の不確かさに起因すると言ってよい。 m_d のばらつきの原因が実験毎の m_d の変動によるものなのか、それとも m_d の計測法の精度の低さによるものなのかを明確に判断することは難しい。 $\tilde{\sigma}_{D_{ve}}$ が示す様に粒径約0.4-10 μm の範囲における体積等価粒径の変動係数は3%である。これより、AIST-IAGによる D_{ve} の95%信頼区間は約6%と結論した。粒径0.4 μm 以下になると超純水中の不揮発性不純物濃度 C_{V0} の不確かさが D_{ve} の不確かさへと大きく伝播する。 C_{V0} のばらつきは計測に起因するものではなく、 C_{V0} の値そのものが実験毎にばらつくためと想定される。溶質の濃度 C_m による D_{ve} の不確かさへの寄与が最も小さい。これは、質量天秤を使用することにより、希釈倍率を正確に求めることが可能なためである。

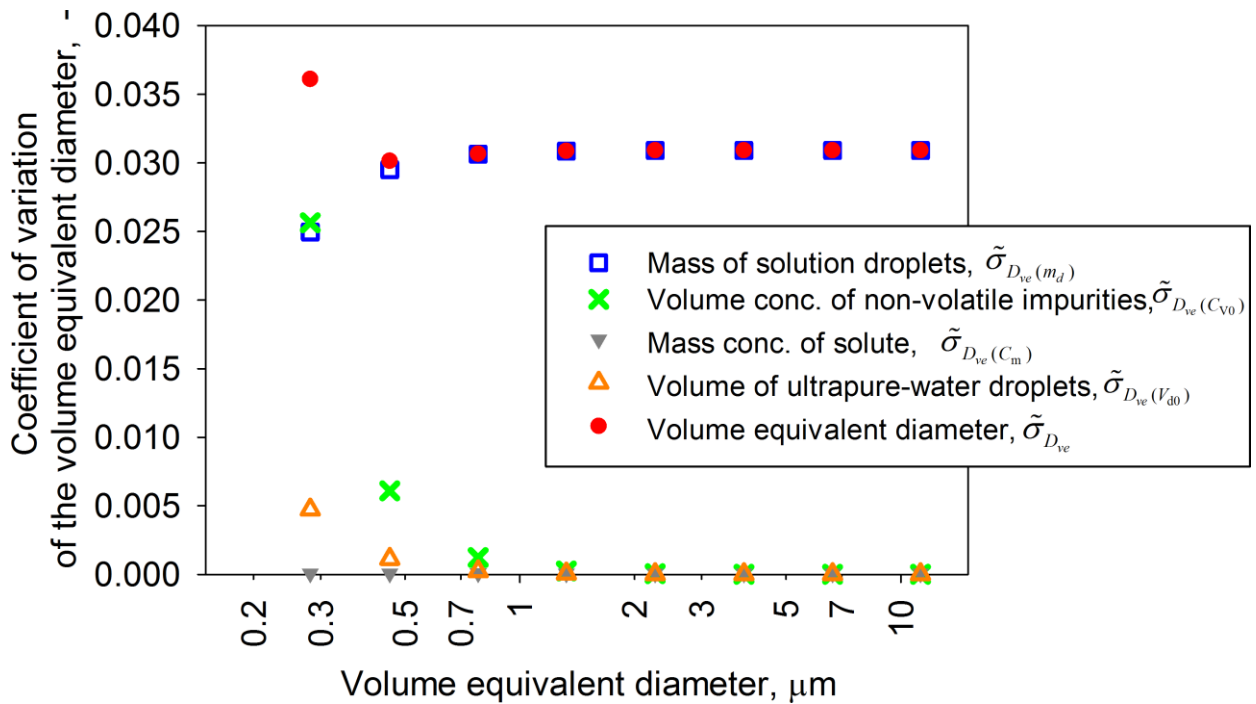


図22 AIST-IAG発生粒子の体積等価粒径 D_{ve} を定義する溶質のバルク密度以外の変数 C_m , m_d , C_{V0} , V_{d0} の不確かさより伝播する体積等価粒径 D_{ve} の変動係数 ($\tilde{\sigma}_{D_{ve}(C_m)}$, $\tilde{\sigma}_{D_{ve}(m_d)}$, $\tilde{\sigma}_{D_{ve}(C_{V0})}$, $\tilde{\sigma}_{D_{ve}(V_{d0})}$)。これらの変動係数を合成し算出した D_{ve} の変動係数 $\tilde{\sigma}_{D_{ve}}$ 。

(2) AIST-IAGによるCPC・OPCの粒子計数効率の動作確認

1) AIST-IAGによるCPCを対象とした粒子計数効率の動作確認

3 - (2) - 1) で説明したように、AIST-IAGがCPCの動作確認を行うためのテスト粒子を観測現場で安定して発生できるかを評価した。AIST-IAGにより発生された粒子がCPC入口へと輸送される割合 η_{IAG} を、3か月間にわたり評価した結果を図23に示す。約3か月間における η の平均値は0.99であり、異なる実験日の間での95%信頼区間は0.016である。これは η_{IAG} の日ごと安定性が良好であることを示している。したがって、AIST-IAGにより超純水のみをインクジェット溶液として使用し、AIST-IAGにより粒径0.1-0.2 μm に属する粒子を発生させ、これらのほぼすべてをCPCへと安定して輸送できる。したがって、AIST-IAGを使うことにより、CPCの基本性能の動作確認を観測現場で行うことができる。

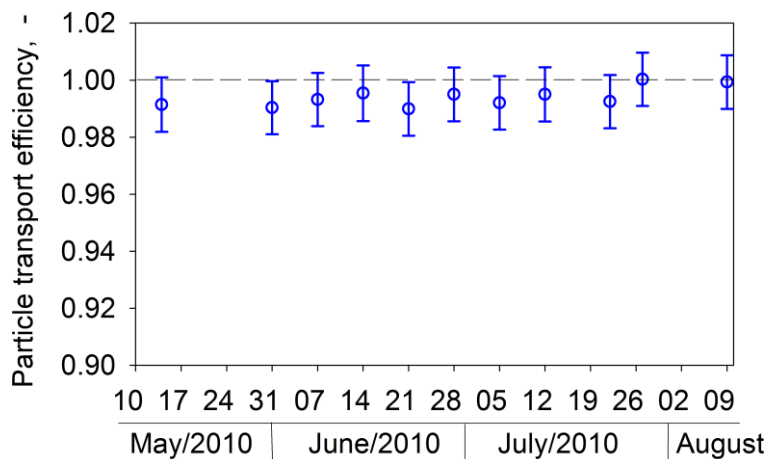


図23 AIST-IAGにより発生された粒子がCPC入口へと輸送される割合 η_{IAG} を週約1回3か月にわたり評価した結果。エラーバーは平均値の標準不確偏差

2) AIST-IAGによるOPCを対象とした粒子計数効率の動作確認

図24はAIST-IAGへとインプットである液滴発生頻度に対するOPCのからのアウトプットである粒子計数頻度を、粒径の関数として示している。図11に示したように、見かけ効率 η (粒子計数頻度を液滴発生頻度で規格化した値) として表している。

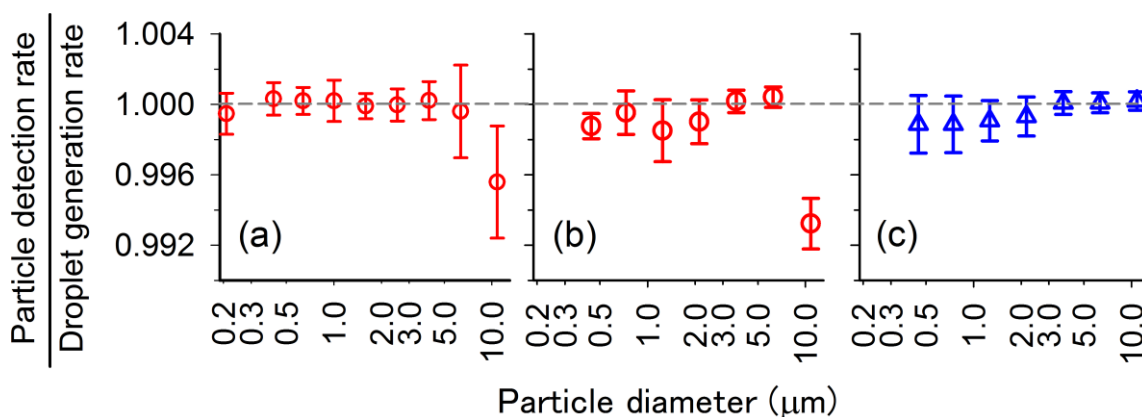


図24 AIST-IAGへとインプットである液滴発生頻度に対するOPCのからのアウトプットの粒径依存性。粒子材質およびエアロゾル流量はそれぞれ(a) 塩化ナトリウムと0.5 L/min、(b) 塩化ナトリウムと1.0 L/min、(c) イオン性液体と1.0 L/min.

エアロゾル流量0.5~1.0 L/minの範囲において、見かけ上の効率 η は0.992以上である。この値のみでは η_{IAG} および η_{OPC} のいずれの値も決定できない。したがって、粒径0.2-10 μm における η_{IAG} の真値は0.992から1.00の範囲にあると結論するのが妥当である。観測現場でのOPCの動作確認において、1%以下の測定精度が求められることはない。これより、エアロゾル流量範囲0.5~1.0 L/minでAIST-IAGを使用し、粒径範囲0.2-10 μm の微粒子を発生させる場合、液滴発生頻度と同一の頻度で粒子が発生されるとみなすことができる。

3) AIST-IAGより発生される粒子径とPSL標準粒子との同等性の実証

3 - (2) - 3) で説明したように市販のOPCで測定する粒径とは、光散乱信号の強さが検出された粒子と同じになるPSL球の粒径である。したがって、AIST-IAG発生粒子についても、光散乱信号の強さがAIST-IAG粒子と同じになるPSL球の粒径を示す必要がある。図25にAIST-IAGより発生させたNaCl粒子の体積等価粒径とPSL光散乱等価粒径との関係を示す。

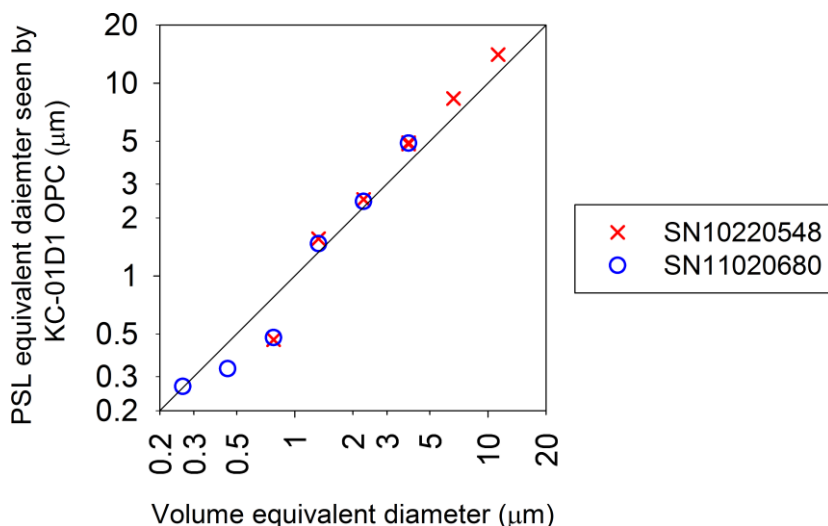


図25 AIST-IAGより発生させたNaCl粒子の体積等価粒径とRION KC-01D1 OPCを使い評価したPSL光散乱等価粒径との関係

粒径に対する感度の違う同型式のRION KC-01D1 OPCを2台使用した。SN10220548はより大きな粒子からの光散乱信号を得るために低感度に調整しており、SN11020680は通常のRION KC-01D1の仕様となっている。実験結果が示すように、AIST-IAG発生粒子の体積等価粒径とPSL光散乱等価粒径との間には1対1の相関関係がある。したがって、AIST-IAGで校正されたOPCの粒子計数効率に対してPSL光散乱等価粒径を明記することができる。

微粒子からの光散乱の大きさは、入射光波長や集光角度と範囲にも依存する。使用したOPCの入射光波長は0.78 μmであり側方からの光散乱を角度70° の範囲より集光している。実験結果においても、体積等価粒径0.8 μm付近でPSL光散乱等価粒径が比較的小さくなる傾向が確認できる。このように、校正対象となるOPCの仕様によって関係は大きく異なるため、AIST-IAGでOPCの粒子計数効率を校正する際には、AIST-IAG発生粒子の体積等価粒径とPSL光散乱等価粒径の校正を個々のOPCに対して行う必要がある。

(3) 実用化を念頭に置いたAIST-IAGの改良

1) AIST-IAGプロトタイプ的设计見直しおよびメンテナンス性の向上

図26にAIST-IAGプロトタイプ2号機を部分的に示す。これまでのリボンヒータを排除し、AIST-IAG専用のヒータユニットを製作した。これにより、IAG内部の温度分布の再現性は向上さ

れる（図26の①）。これまでリボンヒータで温めていた液滴発生部を約半分に分縮め、断熱材で囲むことによりヒーター部からの熱を保持する構造にした（図26の②）。 ^{241}Am 両極イオン発生源からの照射方向をユーザーが背を向けるようにし、放射線に対する安全性を大きく向上させた（図26の③）。インクジェットノズルへの電圧線および吐出溶液の供給管は、コネクタで外側と内側から接続できる構造にし、IAG内部の気密保持が可能になった。これにより、AIST-IAG内部への清浄気流の流量測定が可能になったため、発生粒子数濃度を正確に算出することができる（図26の④）。

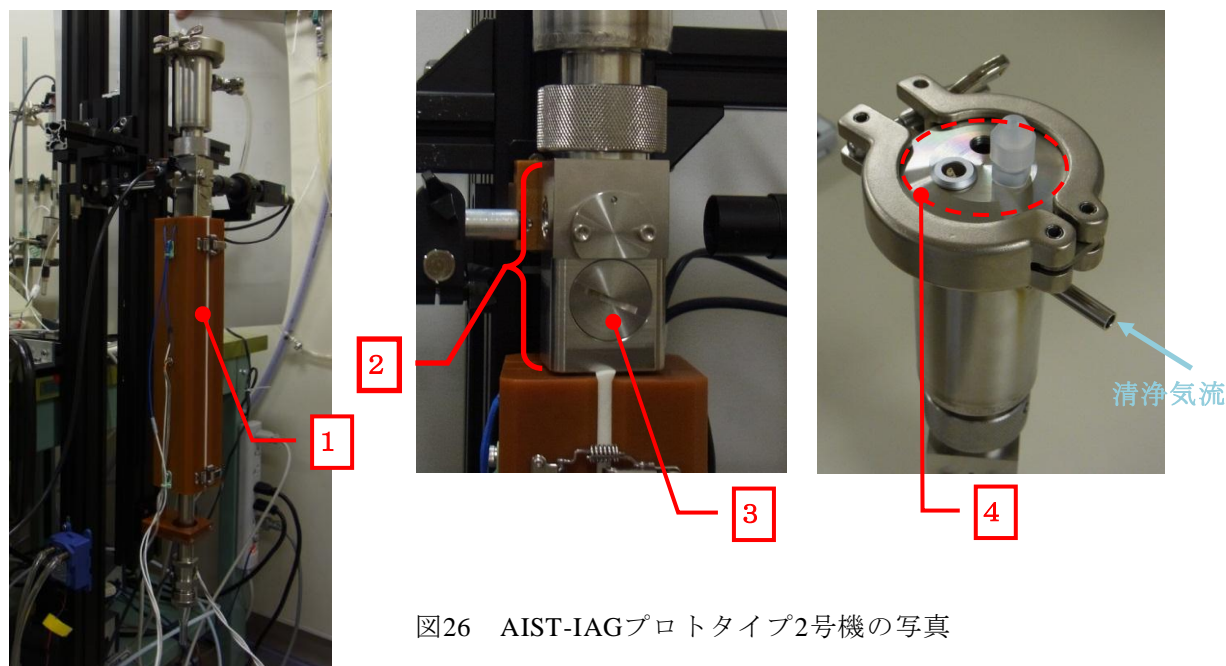


図26 AIST-IAGプロトタイプ2号機の写真

2) 軟X線源を両極イオン発生源としたAIST-IAGの開発および安全確認

H24年度4月に労働安全衛生法の定める様式27-放射線装置摘要書を労働基準監督署を提出し、軟X線源を実験室内に設置できる状況を達成した。また、届出には可搬型であることを明記し、軟X線源が設置されたAIST-IAGを外部ユーザーへと貸出しできる状況も整えた。

図27に示す画像は、軟X線源型AIST-IAGプロトタイプ2号の液滴発生部と軟X線用警報灯の画像である。図27(a)が示すようにインクジェットノズル先端へのアクセス窓には、電磁式インターロックが設置されており、AIST-IAG内部で軟X線源により両極イオンが発生した状態のままでアクセス窓を開こうとしても、開かれる途中で軟X線源への電源が切断される仕組みになっている。また、軟X線源の動作中は必ず警報灯が点火される仕組みにした（図27(b)）。一方、軟X線源の漏えいを防止するため、線源がAIST-IAGとが接触する隙間を粘着式金属薄膜で覆った（図27(c)）。Geiger-Müller管式検出部をAIST-IAGへとから数cm以下の距離へと近づけても、測定される毎時線量当量は背景レベルと同様の $0.1 \mu\text{Sv/hr}$ であり漏えいが発生していないことを強く示唆している。

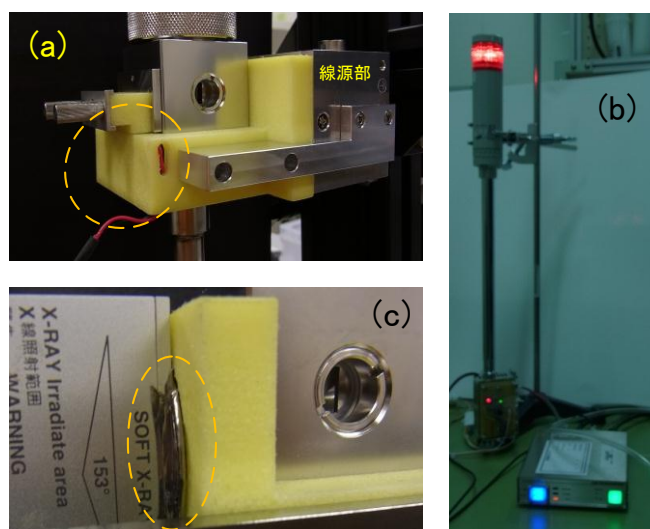


図27. (a)軟X線源型AIST-IAGの液滴発生部およびアクセス窓の電磁式インターロック、(b) 軟X線動作時に作動する警報灯、(c) 金属粘着膜による軟X線の漏えい防止策。

2) プロトタイプ2号AIST-IAGの性能評価

軟X型と放射線源型のプロトタイプ2号の比較実験結果を表1にまとめる。新型AIST-IAGへのインプット液滴発生頻度を100個/秒とした場合に、AIST-IAG出口で測定されたCPCの粒子計数頻度である。

表1 液滴発生頻度100個/秒に対し測定されたCPCの粒子計数頻度

AIST-IAGの 両極イオン発生源	測定時間 (hr)	CPCの粒子計数頻度 (個/秒)	
		平均値	標準偏差
アメリカシウム241	1.0	95.62	0.37
軟X線源	6.9	95.58	0.36

軟X線源型プロトタイプ2号を使った場合のCPCの粒子計数頻度は、放射線源型の値とよく一致している。この実験結果は、軟X線源型プロトタイプ2号がこれまでの放射線源型と同等の性能を有していることを示している。

(4) 環境行政・研究へのAIST-IAGの応用

1) PM_{2.5}自動測定装置の校正へのAIST-IAG応用

a 大流量エアロゾル計測器へとAIST-IAG発生粒子を輸送できることの実証

PM_{2.5}分粒部の校正を行うためには、AIST-IAG出口からの0.5~1.0 L/min程度の低いエアロゾル流量を高倍率希釈し、16.7 L/minでサンプルするPM_{2.5}自動測定装置へと粒子を損失無く輸送できる必要がある。これが可能であるかをサンプル流量28.3 L/minのOPC (RION KC-24) を使い評価した。図28にAIST-IAGへとインプットされた液滴発生頻度に対するOPCのアウトプットである粒子計数頻度を示す。粒径1 μm以下では全粒子が大サンプル流量のOPCへと輸送できている。粒径1 μm以上では徐々に輸送効率が下がり約2.4 μmで50%に減衰している。この点について製造メーカーに確認したところ、OPC内部で流路が90°に3方向へと分岐されているため、この分岐点でマイクロメートル粒径域の粒子が配管壁へと慣性沈着している可能性が高いとのことであった。PM_{2.5}分粒部へとエアロゾル粒子を誘導する配管は1本直管であり分岐していないため、図28のRION KC-24 OPC

での結果に見られる粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以上での沈着による損失は発生しない。これらの実験結果および考察より、AIST-IAG発生粒子を高倍率で希釈しても、損失無く $\text{PM}_{2.5}$ 分粒部へと輸送可能と結論した。

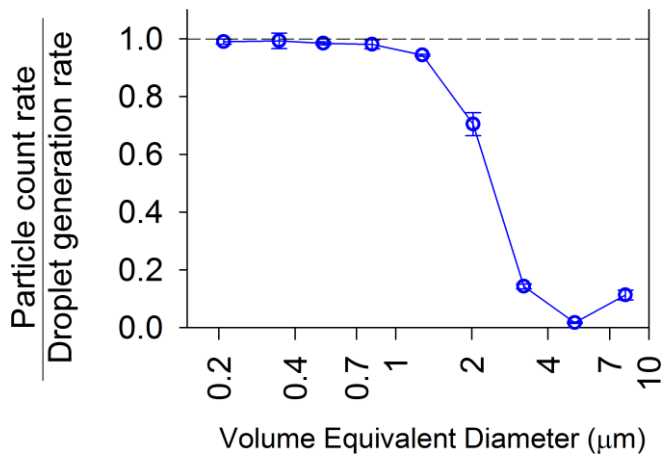


図28 AIST-IAGから大サンプル流量OPCへの粒子輸送効率

b AIST-IAG発生粒子の体積等価粒径が空気力学粒径として表現できることの検証

$\text{PM}_{2.5}$ 分粒部の分粒特性を校正するためには、AIST-IAG発生粒子の体積等価粒径を空気力学粒径として変換できる必要があるため、この評価を3-(4)-1)-bに記述した手順で評価した。図29はAIST-IAGにより発生させたNaCl粒子とイオン性液体粒子を、空気力学粒径の関数として示している。

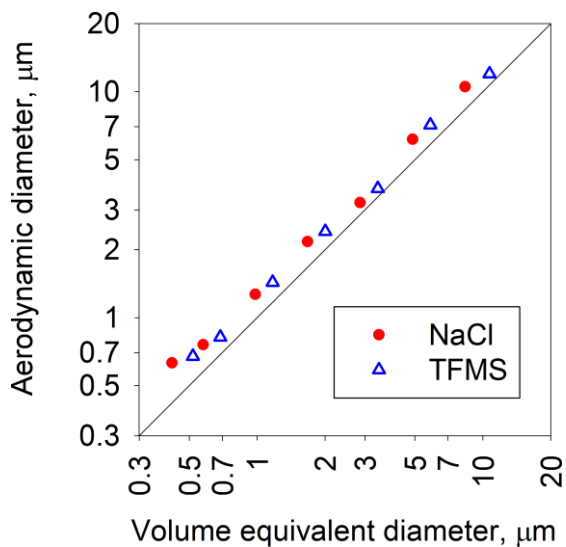


図29 AIST-IAGにより発生させたNaCl粒子およびイオン性液体粒子の体積等価粒径と空気力学粒径の関係

図が示す様に、AIST-IAGによる体積等価粒径は粒径約 $0.5\sim 10\ \mu\text{m}$ の範囲で空気力学粒径として表すことができる。これより、AIST-IAGは $\text{PM}_{2.5}$ 分粒部の校正に必要な粒径範囲 $1\sim 4\ \mu\text{m}$ の単分散粒子を発生できる。さらに、AIST-IAGにより発生される体積等価粒径が、 $\text{PM}_{2.5}$ 分粒部の校正に要求される再現性を有しているかについて考察した。 $\text{PM}_{2.5}$ 分粒部の校正手順についてはJIS Z 8851「大気中の

PM_{2.5}測定用サンプラ」⁴⁾ 規定されている。この規格では分粒部の粒子の透過率を評価を粒径1~4 μmの範囲で5点以上で行うこととしている。したがって、となりあう試験粒子の粒径間の間隔は $(4.0-1.0)/(5-1) = 0.75 \mu\text{m}$ 以下である必要がある。

図30はPM_{2.5}分級部の透過率の校正のために発生させるテスト粒子の平均粒径の確率分布の模式図である。

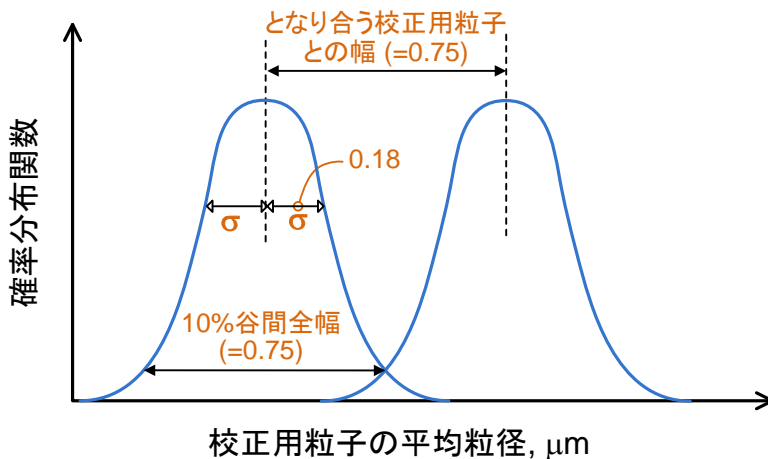


図30 PM_{2.5}分級部の透過率の校正のために発生させるテスト粒子の平均粒径の確率分布の模式図

幅0.75 μm毎に行う校正では、二つのとなり合う校正用粒子の平均粒径の分布のピーク間の距離が0.75 μmとなる。PM_{2.5}分粒部の透過率の粒径依存性を正しく評価するためには、これら二つのとなり合う校正用粒子群の粒径が十分に分離されていることが重要である。十分に分離されていることの条件を決めるにあたって、ここでは質量スペクトル分析で一般的に受け入れられている条件を適用する。二つの隣接するスペクトルが明確に分離されている条件を、図30で示す様に両スペクトルの重なりによる谷間の高さがピークの10%以下あることとする。ピーク同士の距離が0.75 μmであるとすれば、10%谷間の高さでのスペクトルの全幅も0.75 μmとなる。平均粒径の確率分布は正規分布に従うと仮定すると、10%谷間の高さでのスペクトルの全幅と標準偏差σには

$$10\% \text{谷間の全幅} = \sigma \cdot (2\sqrt{2\ln 10}) \quad [12]$$

の関係がある。これより、10%谷間の全幅が0.75 μmの場合、標準偏差は0.175 μmとなる。これをPM_{2.5}分粒部校正用粒子に求められる粒径に対する変動係数 $\tilde{\sigma}_{\text{PM}_{2.5}}$ として表すと

$$\tilde{\sigma}_{\text{PM}_{2.5}} \approx 0.175 / D_p \quad [13]$$

となり、ここに D_p は校正用粒子に値付けされている空気力学粒径である。図31に、粒径1~4 μmの範囲での5点の粒径での校正用粒子に必要とされる $\tilde{\sigma}_{\text{PM}_{2.5}}$ を示し、AIST-IAG発生粒子の空気力学粒径の再現性評価より得られた粒径の変動係数と比較する。

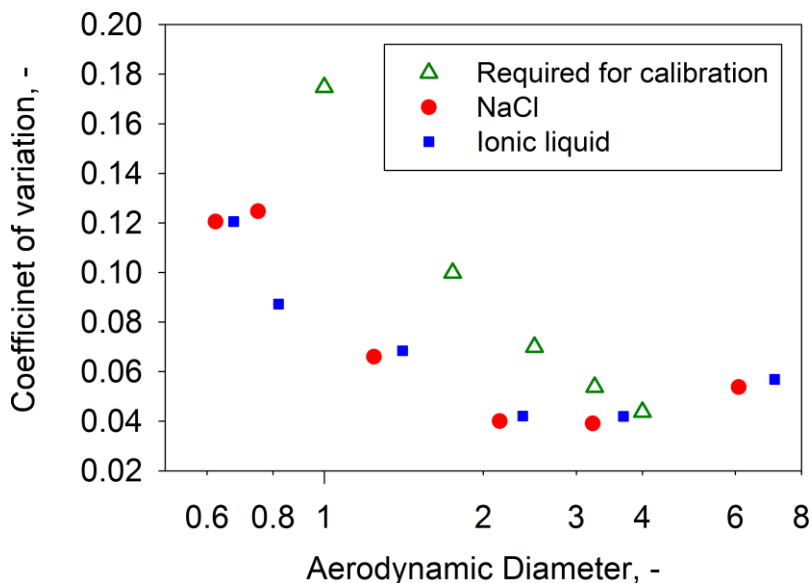


図31 PM_{2.5}分粒部の校正用粒子に求められる粒径の変動係数 $\sigma_{PM2.5}$ と、AIST-IAG発生粒子の空気力学粒径の再現性評価より得られた粒径の変動係数との比較

図が示す様に、粒径1~4 μm の範囲でのAIST-IAG発生粒子の空気力学粒径の変動係数は、 $\sigma_{PM2.5}$ と同等もしくはそれ以下である。したがって、AIST-IAGにより発生される粒子群の空気力学粒径は、PM_{2.5}分粒部の校正を行うための粒子に必要なとされる粒径の再現性を有している。

2) AIST-IAG によるエアロゾル観測用配管の粒子輸送効率の評価

3-(4)-2) で説明したように、気象研究所で実施されている大気エアロゾル観測で使用されているサンプリング配管の粒子輸送効率をAIST-IAGを使い評価した。結果を図32に示す。

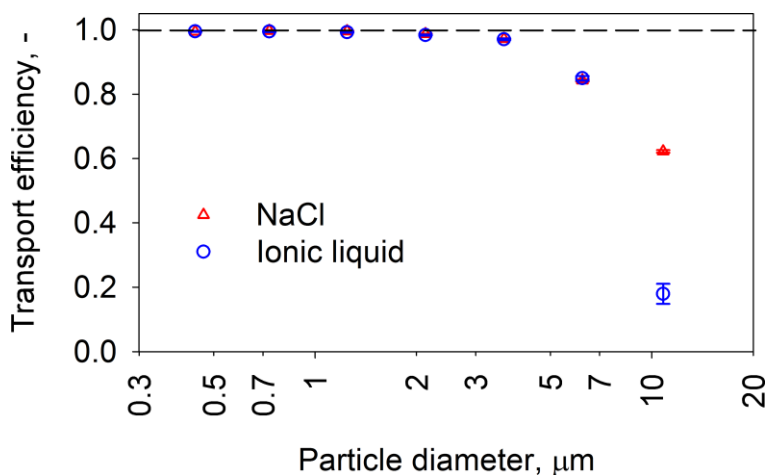


図32 AIST-IAGで評価した気象研究所でのエアロゾル観測に使用されているL字管と導電性チューブにより構成されるサンプリング系の粒子輸送効率

サンプリング系の粒子輸送効率は数μmまでは100%に近いが、これ以上では粒径の増加と共に徐々

に減少する傾向があり、配管輸送中に発生する粗大マイクロメートル粒子の慣性沈着の効果が精度よく評価できている。また、粒径10 μm 以上においては、液体粒子は個体粒子よりも輸送効率が高い傾向も確認できている。これは、ある一定大きさ以上の個体粒子は、配管壁へと衝突しても跳ね返り、壁への沈着を免れる可能性があることを示している。屋外から屋内に設置された計測器までの輸送効率が評価できれば、雲核や黄砂など気象や健康へと影響をあたえるマイクロメートル粒子の濃度の絶対値を知ることができる。この観点より、現行の環境研究における課題へとAIST-IAGを応用し貢献できた。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

AIST-IAGと似た既存のエアロゾル発生器として、振動オリフィスエアロゾル発生器(Vibrating orifice aerosol generator, VOAG)がある。VOAGはPM₁₀やPM_{2.5}インレット、サイクロン、カスケードインパクト、空気力学スペクトロメータなど、マイクロメートル粒径域におけるエアロゾル計測器の評価に過去40年以上にわたりエアロゾル計測分野に貢献してきた。しかし、VOAGの欠点は、①単分散エアロゾル粒子の他に、インクジェット液滴同士の衝突による2量体が一定の確率で必ず発生してしまう、②装置内部での粒子損失が大きいためVOAG出口での粒子数濃度が制御できない点である。AIST-IAGはこの問題を乗り越えた標準エアロゾル発生器である。また、発生エアロゾル流量を、CPCやOPCのサンプル流量である0.5-1.5 L/minの範囲で調節できるため、発生させた全エアロゾル粒子を計測器へ輸送でき、従って濃度ではなく粒子数・粒子質量を基準とした高精度の評価を行うことができる。科学的意義のある応用用途を以下に挙げる。

現在国内では、粒子状物質による越境汚染の動態解明を目的とした研究が活発に行われている。この観測では、エアロゾル質量分析計による気中粒子状物質の化学成分の分析がリアルタイムで行われている。この装置の弱点は、サンプリングインレット入口から質量分析のために酸化されるまでの効率が評価されていないため、定量性が低い点である。エアロゾル質量分析計の定量性を向上する目的に、AIST-IAGは大いに活用できる。空気力学粒径および分析対象となる化学成分の質量が既知であるエアロゾル粒子を既知の頻度で発生させ、定格流量1 L/minのエアロゾル質量分析計へと全粒子をサンプルさせることができる。そして、4 - (4) - 2) で実証したような粒子輸送と検出効率を含めたエアロゾル質量分析計の定量的な評価を行うことができる。今後、国内のエアロゾル観測に従事しているグループと積極的に情報交換を行い、環境省推進の研究プロジェクトへとAIST-IAGが貢献できる機会を確立する。

(2) 環境政策への貢献

気候変動予測や健康影響の評価を目的として、大気エアロゾルの長期観測が重要視されつつある昨今、計測器を日常的に動作確認するための技術の開発が強く求められている。大気エアロゾル観測の基本となるナノメートルおよびマイクロメートル粒径域で粒径分布測定において、OPCやCPCはそれぞれ不可欠な計測器であるが、現状ではこれらの動作確認を現場で行う技術がない。AIST-IAGはこの技術ニーズに直接答え、品質保証体制の末端である観測現場にまで浸透させることのできるこれまでにない装置である。

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない

<行政が活用することが見込まれる成果>

特にPM2.5関連の計測で今後活躍が期待できる。現状の環境政策におけるPM2.5自動測定装置への要求事項は、米国連邦標準測定法（Federal Reference Method, FRM）との比較による装置の型式承認のみである。PM2.5に対するリスク管理を長期的に維持するためには、PM2.5測定装置の校正を定期的実施する必要がある。4-（4）-1）で実証したように、AIST-IAGはPM2.5分粒部の粒子透過率の校正を行う能力を十分に有している。しかし現状のAIST-IAGでは、検出部を含めた自動測定装置全体を校正するために必要な質量濃度は発生できない。今後、この濃度領域を達成するための改良と開発を実施したい。

6. 国際共同研究等の状況

国際共同研究計画名：気中粒子数濃度の計量標準の二国間比較

カウンターパート名：Tampere University of Technology, Department of Physics, Aerosol Physics
Laboratory, Tampere, Finland

国名：フィンランド

参加・連携状況：

実施期間：2011年3月～2011年6月

産業技術総合研究所(AIST)の気中粒子数濃度の国家標準と、フィンランドのタンペレ工科大で開発された気中粒子数濃度標準であるSingle Charged Aerosol Reference (SCAR)システムとの国際比較実験に参加した。気中粒子数濃度の計量標準は凝縮粒子カウンター(CPC)の校正に使われており、現状ではこの校正が行える粒径範囲の最大値はSCARシステムの粒径1 μmである。これ以上の粒径でCPCの校正を精度よく行う新技術として、本事業で開発したインクジェットエアロゾル発生器を応用し、これまでに行われたことのない粒径1-10 μmの範囲でのCPCの校正を行った。タンペレ工科大とAISTの共著でこの校正結果について以下の論文に執筆した。

論文名：CPC calibration in a wide particle size range: comparison of three overlapping particle number concentration standards

著者：Jaakko Yli-Ojanperä, Hiromu Sakurai, Kenjiro Iida, Jyrki M. Mäkelä, Kensei Ehara and Jorma Keskinen

国際共同研究計画名：凝縮粒子カウンターの計数効率の国際比較

カウンターパート名：ライプニッツ対流圏研究所 (Germany)

欧州圏内の国家計量研究機関

- Physikalisch-Technische Bundesanstalt, PTB, Germany
- National Physical Laboratory, United Kingdom
- Federal Institute of Metrology, METAS, Switzerland
- The centre for metrology and accreditation, MIKES, Finland

その他の公的研究機関

参加・連携状況：

実施期間：2013年10月14日～10月18日

欧州では自動車排ガスに含まれる粒子状物質の管理を、これまでの粒子質量濃度から粒子数濃度を基準にして行う方向へと動いている。そのためには粒子数濃度を測定するための凝縮粒子カウンター(CPC)の信頼性を検証する必要がある。欧州国家計量機関連合（EURAMET）が統括して実施している欧州計量研究プログラム（EMRP）で本年度実施されるCPCの比較ワークショップにアジアからの唯一の国家計量機関として参加することになった。このワークショップでの主な実験作業は、ワークショップの主たる目的である産業技術総合研究所で管理するCPCによる測定結果を他の参加機関のCPCによる結果と比較することであるが、この比較試験に加えて、AIST-IAGを使ったマイクロメートル粒径域におけるCPCの計数効率の比較も今回初めて行うこととなった。これは、H23年度に推進費で実施したドイツ・ライプニッツ対流圏研究所への訪問の際に、エアロゾル・雲研究グループのリーダーであるWiedensohler教授との打ち合わせにより達成した成果である。このワークショップでAIST-IAGによる校正が技術的に妥当と示すことができれば、推進費で開発したAIST-IAGがより広く関連研究コミュニティへと波及する可能性は高い。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

- 1) 飯田健次郎、桜井 博、齊藤 敬三、榎原 研正： エアロゾル研究, 24, 7, 341-349.
「インクジェット技術を使ったエアロゾル発生 aerosol generation using inkjet technology」
- 2) J. Yli-Ojanpera, H. Sakurai, K. Iida, J. M. Makela, K. Ehara, and J. Keskinen: Aerosol Science and Technology 46, 11, 1163-1173 (2012)
“Comparison of three particle number concentration calibration standards through calibration of a single CPC in a wide particle size range”

<その他誌上発表（査読なし）>

特に記載すべき事項はない

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) 飯田健次郎、桜井博、齊藤敬三、榎原研正（2010）インクジェット式エアロゾル発生器の開発，第27回 エアロゾル科学・技術研究討論会，2010/08/03-08/05 名古屋大学
- 2) Iida, K., Sakurai, H., Saito, K., Ehara, K. (2010) Development of Inkjet Aerosol Generator, *International Aerosol Conference 2010*, 2010/08/29-09/03, University of Helsinki, Finland.
- 3) 飯田健次郎（2011）インクジェット式エアロゾル発生器の開発 日本粉体工学会 平成22年度 第2回分級ふるい分け分科会, 2011/03/04, 産業技術総合研究所
- 4) 飯田 健次郎、桜井 博、齊藤 敬三、榎原 研正（2011）インクジェットエアロゾル発

生器の開発 第28回 エアロゾル科学・技術研究討論会、2011/08/27-08/29,大阪府立大学

- 5) K. Iida, Sakurai, H., Saito, K., Ehara, K. (2011) Development of inkjet aerosol generator, American association for aerosol research 30th Annual Conference, 2011/10/3-10/7, Florida, U.S.A.
- 6) 飯田健次郎、桜井 博、齊藤 敬三、榎原 研正 (2012) “Inkjet aerosol generator as particle number standard” 第1回日中エアロゾルシンポジウム、2012/9/28~9/29, 金沢大学サテライト・プラザ
- 7) H. Sakurai, J. Yli-Ojanpera, K. Iida, J. M. Makela, K. Ehara, and J. Keskinen (2012) “粒径範囲10 nm~10 μmにおける3種類のCPC校正用粒子数濃度標準の比較”, 第29回エアロゾル科学・技術研究討論会, 2012/8/28~30, 北九州学術研究都市会議場
- 8) J. Yli-Ojanpera, H. Sakurai, K. Iida, J. M. Makela, K. Ehara, and J. Keskinen (2012) “Comparison of three particle number concentration standards for CPC calibration in the particle size range from 10 nm up to 10 μm”. European Aerosol Conference, 2012/9/2-9/7, Granada, Spain.
- 9) H. Sakurai, K. Iida, J. M. Makela, K. Ehara, and J. Keskinen (2012) “Comparison of three particle number concentration standards for CPC calibration in the particle size range from 10 nm up to 10 μm”. European Aerosol Conference, 2012/9/2-9/7, Granada, Spain.
- 10) K. Iida, H. Sakurai, K. Ehara (2013) “Inkjet aerosol generator as monodisperse particle number standard”, 19th International Conference on Nucleation & Atmospheric Aerosols, 2013/6/24-6/28, Fort Collins, Colorado, USA.

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない

(4) シンポジウム、セミナー等の開催（主催のもの）

特に記載すべき事項はない

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない

(6) その他

本研究費により主として得られた成果についての受賞

受賞者：飯田健次郎

交付者および受賞日： 日本エアロゾル学会 2012/8/29

表彰の名称： 奨励賞

表彰のテーマ： 大気中の新粒子生成過程の解明と粒子標準の開発に関する研究

8. 引用文献

1. IPCC, Chapter 2: Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. Working Group I: The Physical Basis of Climate Change. 2007.
2. Friedlander, S.K., Smoke, dust, and haze :fundamentals of aerosol dynamics. 2 ed. 2000, New York: Oxford University Press.

3. ISO/TC24/SC4, ISO 21501-4: Determination of particle size distribution -- Single particle light interaction methods -- Part 4: Light scattering airborne particle counter for clean spaces. 2007.
4. 日本規格協会, JIS Z 8851 : 大気中のPM2.5測定用サンプラ. 2008.

Development of Ink-jet Based Aerosol-generation Device to Calibrate Particle Counter at Sampling Site

Principal Investigator: Kenjiro IIDA

Institution: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
Central 3, 1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8563 JAPAN
Tel: 81-29-861-4209 / Fax: 81-29-861-4070
E-mail: kenjiro.iida@aist.go.jp

[Abstract]

Key Words: Aerosol, Particle counter, Particle number standard, Inkjet, PM_{2.5}

Optical particle counter (OPC) and condensation particle counter (CPC) are indispensable aerosol instruments for measuring the particle size distribution of the atmospheric aerosols. In this study, a particle-number-standard aerosol generator, which is called AIST Inkjet aerosol generator (AIST-IAG), was developed for calibrating the particle counting capability of OPCs and CPCs at sampling sites. AIST-IAG can generate highly monodisperse aerosol particles, and their particle diameter can be controlled within 0.35-20 μm range. The ranges of the particle generation rates are 20-500 particles/s and 100-900 particles/s when ultrapure water and isopropyl alcohol are used as the solvent of the inkjet solution, respectively.

We first characterized the particle diameters of the AIST-IAG generated-particles. The full width half maximum of the particle size distribution is about 2 percent indicating that AIST-IAG generates highly monodisperse particles. AIST-IAG controls the particle sizes by changing the mass concentration of the solute in the inkjet solution. Accordingly, AIST-IAG generated particles are defined as the volume equivalent diameters, D_{ve} . On the other hand, the ISO standard for OPC calibration recommends using the polystyrene latex (PSL) spheres to evaluate the sizing capability of the OPCs. We have shown and proven the method for converting the D_{ve} of the AIST-IAG generated particles to the sizes optically equivalent to the diameter of the PSL. Accordingly, the AIST-IAG can calibrate the counting efficiencies of the OPCs as a function of the optical diameter of the PSL.

Second, we quantified the capability of the AIST-IAG as the particle number standard in terms of the particle transport efficiency, η_{IAG} , which is defined as the number of aerosol particles exiting from the AIST-IAG divided by the number of droplets generated. The values of η_{IAG} within 0.35-10 μm are essentially 100%, and the 95% confidence intervals of the values are all less than 1%. The result strongly supports that

the AIST-IAG can calibrate the counting efficiency of the OPCs in submicrometer to micrometer range.

Then we discuss the application of the AIST-IAG for promoting the environmental administration in Japan. The $PM_{2.5}$ measurement devices are not calibrated regularly since they are type-approved only once. The AIST-IAG can potentially be used for calibrating the penetration efficiency of the $PM_{2.5}$ size-classification devices since the sizes of the AIST-IAG generated particle can be expressed in terms of the aerodynamic diameter, and these sizes are reproducible.

略語リスト

AIST-IAG: AIST Inkjet aerosol generator, 産総研インクジェットエアロゾル発生器,

OPC: Optical particle counter, 光散乱式気中パーティクルカウンタ

CPC: Condensational particle counter, 凝縮粒子カウンター

SEMS: Scanning electrical mobility spectrometer, 走査型電気移動度スペクトロメータ

APS: Aerodynamic particle sizer, 空気力学粒径スペクトロメータ

PSL: polystyrene latex、粒径標準ポリスチレン球

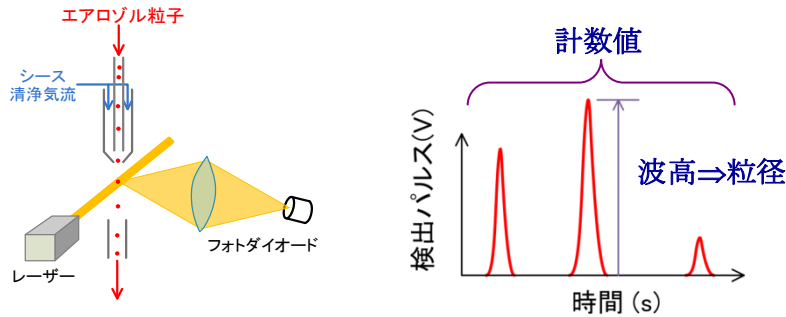
UPW: Ultrapure water, 超純水

IPA: isopropyl alcohol, イソプロピルアルコール

気中パーティクルカウンタを現場にて校正するためのインクジェット式エアロゾル発生器の開発

研究代表者： 産業技術総合研究所 計測標準研究部門 飯田健次郎

光散乱式気中パーティクルカウンタ(OPC)による 粒径分布測定



- 粒径サブマイクロメートルからマイクロメートル域の大気エアロゾルの粒径分布測定に広く利用されている。
- OPCの粒子計数能力の動作確認を行う技術がないため、長期観測での精度管理が実施できない。

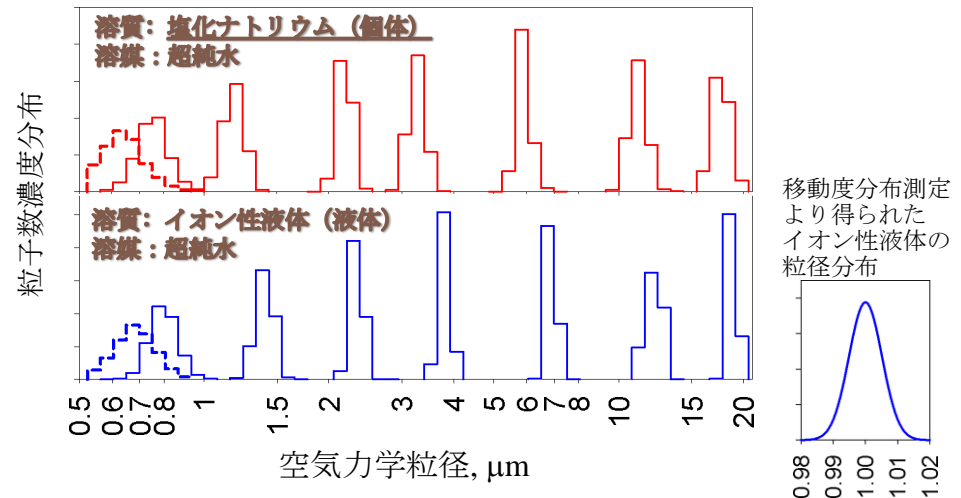
産総研インクジェット式エアロゾル発生器 (AIST-IAG) を使ったOPCの現場校正スキーム

粒径が制御された単分散粒子を
既知の頻度で発生する。



$$\text{粒子計数効率} = \frac{\text{校正対象OPCが測定した粒子数濃度}}{\text{AIST-IAGが発生した粒子数濃度}}$$

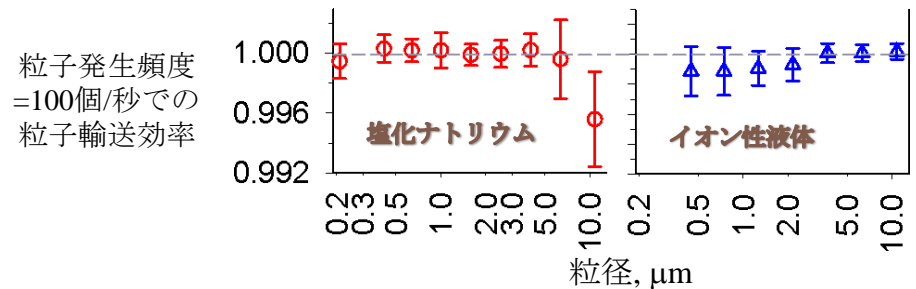
産総研IAGによる発生エアロゾル粒子の粒径範囲



サブマイクロメートルから20μmまでの粒径範囲において、
個体および液体の単分散エアロゾル粒子が発生できる。

平均粒径(=505nm)で
規格化された粒径

産総研IAGの粒子発生頻度の制御能力



産総研IAG内部で発生されたインクジェット液滴は、実質100%の確率
でエアロゾル粒子として発生器出口より輸送されている。

産総研IAGによりOPCの現場校正を行うための技術を確立した。