修士論文

広い粒径範囲に対応した粒子飛行時間型粒径測定装置の開発と

エアロミセル生成過程の追跡

令和2年 2月 4日

専攻名 物理学専攻

氏 名 嘉藤 佳奈

大阪大学大学院理学研究科

目次

第1章	はじめに	
1.	1 エアロミセルとは	1
1.:	2 本研究の目的	8
第2章	測定原理	
2.	1 微粒子による光散乱とその検出方法	10
2.2	2 飛行時間型粒径測定装置	11
第3章	開発した飛行時間型粒径測定装置の構成	
3.	1 装置全体の構成	16
3.:	2 導入ノズルとチャンバー	18
3.3	3 レーザー光学系	21
3.4	4 検出部	22
3.	5 飛行時間の計算	24
第4章	飛行時間型粒径測定装置の性能評価	
4.	1 粒径標準粒子とその生成方法	
	4.1.1 粒径 0.5 ~ 10 μm の標準粒子	26
	4.1.2 粒径 10 ~ 30 μm の標準粒子	32
4.2	2 粒径標準粒子を用いた装置のキャリブレーションと性能評価	
	4.2.1 粒径標準粒子の検出	33
_	4.2.2 装置の粒径キャリブレーション	35
	4.2.3 装置の粒径分解能	37
	4.2.4 装置の粒子検出効率	49
第5章	飛行時間型粒径測定によるエアロミセルの揮発挙動の観測	
5.	1 エアロミセルの生成方法	53
5.2	2 飛行時間型粒径測定装置を用いたエアロミセルの測定	55

第6章	まとめと今後の課題	60
謝辞		62
付録		63

第1章 はじめに

1.1 エアロミセルとは

水溶液を噴霧すると、粒径が数 µm~数十 µm 程度の液滴が生成されるが、通常は数秒以 内に揮発・消失してしまう.しかし、界面活性剤を添加した水溶液を噴霧することで生成さ せた液滴の場合は、数秒以内に揮発・消失することなく、しばらくの間維持されることが 我々の実験から示されている.

我々は、この界面活性剤を添加することにより液滴の揮発が抑制される理由として、図 1.1 に示すように、液滴表面において界面活性剤分子による新しい集合構造が発現してい るのではないかと考えている。液滴を乾燥させると液体成分が揮発し、液滴の体積は減少 し、不揮発性の界面活性剤の濃度がしだいに高くなる。その結果、液体中に存在しきれな くなった界面活性剤分子が、親水基を内側に、疎水基を外側に向けた形で液滴表面に集ま る。析出した界面活性剤分子が増えてくると、液滴表面は界面活性剤分子被膜が形成さ れ、被膜内側からの液体の揮発が抑制される-と予想している。我々は、このような逆ミ セル状の界面活性剤分子被膜をもち、また気体中に孤立して安定に存在する液滴を新たに 「エアロミセル」と呼ぶことにした[1-1].



図 1.1 エアロミセル(予測される新たな液滴状態)が生成される過程

我々がこれまでに行ったエアロミセルに関する実験についてまとめる.

実験に使用した装置の構成図を図 1.2 に示す.純水に界面活性剤(ドデシルベンゼンスル ホン酸ナトリウム)を 10~500 μM となるように添加した水溶液を図 1.3 の噴霧器を用いて 噴霧し,生成した液滴を乾燥させ,光散乱式粒子計数装置(Optical Particle Counter: OPC) で粒径分布を測定した.OPC は、粒子に光を当てその散乱光強度から粒径を決定するとい う原理で簡便に測定でき,微粒子(一般的には粒径 0.3~10 μm)の濃度や粒径分布の測定 に広く用いられる[1-2].しかし、簡便である一方、微粒子の形状や屈折率を仮定した上で 特定の散乱角度の散乱光強度から粒径を決定するという測定原理の制約により、粒径 0.3~10 μm の区間を 3~5 区分程度にしか分離できない[1-3][1-4][1-5].



図 1.2 エアロミセル生成装置の構成図



図 1.3 エアロミセル生成装置の噴霧部分の概略図

純水と界面活性剤水溶液をそれぞれ噴霧して実験したところ,純水のみを噴霧した場合 と比べ,界面活性剤水溶液では乾燥後も粒子が多く測定された(図1.4).また,乾燥チャン バーの長さを変えることで液滴の滞留時間(乾燥時間)を変えて同様の実験を行ったとこ ろ,界面活性剤水溶液の液滴は少なくとも160秒間は維持されていることが示された(図 1.5).また,水溶液の界面活性剤の濃度を変えて実験したところ,生成されたエアロミセル の体積平均粒径は,界面活性剤分子がエアロミセル表面を1-3分子層程度被覆する粒径に 対応していた(図1.6.ただし,噴霧直後の液滴の粒径は直接測定できておらず,8µmと仮 定した.またエアロミセルの平均粒径は,OPCで測定した5サイズ区分(0.3-0.5, 0.5-1.0, 1.0-2.0, 2.0-5.0, 5.0µm以上)のデータから計算している).

このように、実験的に「界面活性剤をごく少量添加した場合には、液滴からの液体の揮発 がある粒径から大幅に抑制され、少なくとも数分間は液滴が残存する」ことが示されてお り、この要因が液滴の「エアロミセル化」であると考えている.

しかし、エアロミセルの構造や、界面活性剤分子のミクロスコピックな集合構造が直接観察されていないだけでなく、溶液試料を噴霧生成された直後の液滴の粒径分布やそれらの 液滴がどのような時間スケールで粒径変化(液体成分の揮発)し、エアロミセルが形成され ているのか、といった基本的なプロセスは明らかとなっていない.



図 1.4 純水と界面活性剤水溶液を噴霧・乾燥させて生成させた微粒子の粒径分布



図 1.3 液滴の起燥時间と粒丁個奴震度の関係 (純水と界面活性剤水溶液(30 μM)を噴霧し、一定時間乾燥させて OPC で測定した)



(界面活性剤水溶液(10-500 µM)を噴霧し、71 秒乾燥させて OPC で測定した)

このように液滴をエアロミセル化させると、液滴の揮発を大幅に抑制することができる. このエアロミセル化の技術を活用することで、ガス中だけでなく、真空中においても、液体 状態の物質を微粒子として一定時間保持することが可能になると期待され、従来困難であ った「液体試料の真空中での直接分析」(例えば、液体試料の質量分析計への直接導入・直 接イオン化)に応用することができると考えられる.また粒径数十µmの液滴が、粒径1µm 程度に縮小しエアロミセルとして保持されることは、液滴中に溶解している不揮発性の微 量成分を、1000倍以上濃縮することに相当する.この「エアロミセル化による溶解成分の 濃縮」という利点を活用すれば、極微量の試料の直接分析などへも応用できると期待され る.

液体中の微量成分の高感度検出には、従来から質量分析法がよく用いられている.液体試料のイオン化法には、大気圧化学イオン化法(APCI法)やエレクトロスプレーイオン化法(ESI法)が用いられているが、どちらの手法においても、液体試料を大気圧下で噴霧したのち大気圧下でイオン化が行われ、生成したイオンを真空チャンバー内にある質量分析部へと導入することで質量分析している [1-6][1-7]. これらの従来法では、大気圧下でイオン化を行うため、高真空度の質量分析部へ導入できるイオンの割合は、イオン源で生成されたイオンのごく一部でしかない. これは、現実的に利用可能な排気量の真空ポンプを使って、質量分析計を 10⁻⁴ Pa 程度の高真空度に保持するには、大気圧イオン源から、ごく僅かのガス流量しか許容されないためである.

この制約から逃れるためには、エアロミセル化技術を活用し、液体試料をエアロミセル化 し、エアロミセルを真空中へ直接導入して直接イオン化を行うという、新しい手法が考えら れる.すなわち、エアロミセル化技術の活用によって、液体中の極微量物質の迅速かつ超高 感度質量分析技術にまで発展させられる可能性がある. 実際に, 我々の研究グループで, エアロミセルを液体中の極微量成分の分析に応用する実 験を行なった.界面活性剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)を10 μMとなるよ うに添加した水溶液に,微量成分として塩化セシウムを1~1000 nMとなるように添加し た液体を図1.3 の噴霧器を用いて噴霧し,生成した液滴を乾燥させて,微量の塩化セシウム を含むエアロミセルを生成した.生成したエアロミセルを単一微粒子質量分析計(Aerosol Time of Fright Mass Spectrometry: ATOFMS)[1-8][1-9][1-10]に導入し,一つ一つのエア ロミセルの粒径測定と質量分析を行った.その結果,塩化セシウムの濃度が10 nM以上の 時,1つのエアロミセルからセシウムを検出することができることが示された(図1.7).こ のエアロミセルの噴霧時の粒径が10 μm 程度であったと仮定すると,このエアロミセルに 含まれるセシウムの物質量は,1 amol(10⁻¹⁸ mol)以下であり,非常に高感度な分析法であ ると言える.



図 1.7 単一微粒子質量分析計(ATOFMS)で測定した単一エアロミセルの正質量スペクト ル. 界面活性剤を 10 µM,塩化セシウムを 10 nM となるよう添加した水溶液を噴 霧してエアロミセルを生成した)

1.2 本研究の目的

エアロミセル化した液滴の構造 – 例えば,界面活性剤分子が形成していると考えている 表面被覆層の存在 – などを直接観察するため,エアロミセル化した液滴を凍結乾燥させて ガラスプレート上に捕集し,これを電子顕微鏡で観察する方法を試してみた.しかし,ガラ スプレート上に捕集はできたものの,電子顕微鏡での観察時には液体成分は完全に揮発し ており,また表面被覆層の痕跡も観察できなかった.これは,表面被覆層が1分子膜とした 場合には,一般的な電子顕微鏡では空間分解能が十分ではないためだと考えられる.

そこで、本研究では、電子顕微鏡などでエアロミセルの構造を直接観察するアプローチで はなく、噴霧によって生成された液滴の粒径分布を正確に測定し、液滴生成直後からの揮発 による粒径減少の時間変動を定量的に追跡し、エアロミセルの生成ダイナミクスとその生 成機構を明らかにするアプローチを取ることにした.それらの測定に必要な粒径測定装置 を開発し、その装置を用いてエアロミセルの生成機構やエアロミセルの構造などを、さらに 明らかにすることを研究目的とした.

エアロミセルの粒径分布の正確な測定には,サブ µm から数十 µm の広い粒径範囲を, 精度よくかつ連続的に測定できる粒径測定装置が必要である.しかし,前述の通り,粒子の 測定に一般的に用いられている光散乱式粒子計数装置では,粒径判別できる範囲が 0.3~10 µm までと小さく,さらにその区間を 3~5 区分程度にしか分離できない.

本研究では、粒子飛行時間型粒径測定の原理[1-11][1-12][1-5]を用いて、サブ µm から 数十 µm の広い粒径範囲(ただし空気動力学的粒径)を精度よく、かつ連続的に測定でき る粒径装置を開発し、その性能を評価した.さらに、この装置を用いてエアロミセルの粒径 減少の時間スケールやそれらの正確な粒径分布、時間変動を調べた.

参考文献

[1-1] 日本,液滴粒子と液滴粒子の生成方法および生成装置,紀本岳志.豊田岐聡.中山浩志,特願 2018-20497 (出願),2018 年 02 月

[1-2] 日本規格協会,日本工業規格 JIS B 9921 "光散乱式粒子計数器",(2010).

[1-3] 日本エアロゾル学会, "エアロゾル用語集", 京都大学学術出版会, (2004).

[1-4] S.K.フリードランダー, "エアロゾルの科学", 産業図書株式会社, (1977).

[1-5] William C. Hinds, "Aerosol Technology Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles Second Edition," A Wiley – Inter science Publication, (1999).

[1-6] 豊田岐聡,"質量分析学一基礎編一,"国際文献社,(2016).

[1-7] 環境省総合環境政策局,"LC/MSを用いた化学物質分析法開発マニュアル,"

http://www.env.go.jp/chemi/anzen/lcms/index.html. [参照:2019年1月].

[1-8] "Series 3800 Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometers with Aerodynamic Focusing Lens Technology," TSI, Incorporated, (2007).

[1-9] E. Gard et al., "Real-Time Analysis of Individual Atmospheric Aerosol Particles: Design and Performance of a Portable ATOFMS," *Analytical Chemistry*, **69**, p4083-4091, (1997).

[1-10] 古谷浩志, "単一微粒子質量分析法による粒径・化学組成の 同時実時間計測と物質 混合状," *エアロゾル研究*, **26**(3), P183-194, (2011).

[1-11] James Charles Wilson and Benjamin Y. H. Liu, "Aerodynamic Particle Size
Measurement by Laser-Doppler Velocimetry," *Journal of Aerosol Science*, **11**, p139 ~ 150, (1980).

[1-12] "Model 3321 Aerodynamic Particle Sizer Spectrometer Instruction Manual," TSI Incorporated, (2004)

第2章 測定原理

2.1 光散乱強度測定による粒径測定

微粒子の粒径測定には、粒子に光を照射した際に生じる光散乱現象を利用した検出方法 が広く用いられている. その原理図を図 2.1 に示す.

粒子を含んだガスは導入部のノズルから入り,レーザー光を横切って排出部へ向かう.ガ スに粒子が含まれている場合は,レーザー光との交差部で粒子による光散乱が生じる.その 散乱光の一部を集光して光電子増倍管などの光検出器で検出する.

このとき, 散乱光の強度は粒子の大きさに依存し, 粒径が小さいほど散乱光の強度も小さ くなるため[2-1], より小さい粒子を検出するには, 光源の光強度を大きくしたり, より集 光検出効率の高い光学系を用いたりするなどの方法があるが, 一般的な光散乱式粒子計数 装置の検出下限となる粒径は 0.1~0.3 µm 程度であることが多い[1-3]. この散乱光強度の 粒径依存性を用いて, 粒径を決定する装置が一般的に利用されている. しかし, 散乱光強度 の粒径依存性が必ずしも一意的でない粒径領域があり, 粒子の化学組成や形状によって散 乱光強度が変わってしまうため, この方法では粒径を正確に決定することはできず, 0.1~0.3 µm, 0.3~0.5 µm, 0.5~1.0 µm, 1.0~5.0 µm といった範囲で粒径を決定している[1-5].



図 2.1 光散乱式粒子計数装置の原理図

2.2 飛行時間型粒径測定装置

飛行時間型粒径測定装置は、2.1 で説明した一般的な光散乱式粒子計数装置とは異なる方 法で微粒子の粒径測定を行う.

ノズルなどを介してガスを真空中などに引き込む際に,ガス中に含まれる微粒子も加速 される.その加速後の微粒子の速度が,粒径に依存することを用いて粒径(空気動力学的粒 径)を測定する装置が飛行時間型粒径測定装置である.その原理を説明する[1-11].

流体中の粒子の運動方程式は(式 2.1)のようにかける.ただし,*m*は粒子の質量, $\overrightarrow{U_p}$ は 粒子の速度, $\overrightarrow{F_d}$ は流体から粒子に働く力, $\overrightarrow{F_b}$ は粒子に働く体積力(重力など)である.

$$m\frac{d\overrightarrow{U_p}}{dt} = \overrightarrow{F_d} + \overrightarrow{F_b} \quad (2.1)$$

ノズルを通過するガスの流れによって粒子を加速する場合を考える。簡単のため、粒子 は球体であると仮定し、粒子に働く重力などの体積力はガスによる抗力に比べて十分小さ く無視できるものとする ($\vec{F_{b}} = 0$).

ガスによる抗力 F_a の大きさは(式 2.2)のように表され、向きはガスの流れの方向に等 しい.ただし、 ρ はガスの質量密度[kg/m³]、 U_g はガスの速さ[m/s]、 U_p は粒子の速さ [m/s](ガスの流れの方向の成分)、 D_p は粒子の粒径[m]、 C_D は抵抗係数である。 C_c は Cunningham の補正係数であり(式 2.3)で表される。ここで、 λ は気体分子の平均自由 行程[m]であり、ここでは $\lambda = 67.3 \times 10^{-9}$ (m)とする。*A、B、C* は実験的あるいは理論的に 求められた補正パラメータであり、ここでは*A*=1.165、*B*=0.483、*C*=0.997 とする[2-2].

$$F_{d} = \frac{\pi \rho (U_{g} - U_{p})^{2} D_{p}^{2} C_{D}}{8C_{c}} \quad (2.2)$$
$$C_{c} = 1 + \frac{2 \lambda}{D_{p}} \left[A + Bexp \left(-\frac{D_{p}C}{2 \lambda} \right) \right] \quad (2.3)$$

(2.1)と(2.2)および $m = \rho_p V_p = \frac{4}{3} \pi \rho_p \left(\frac{D_p}{2}\right)^3$ (ρ_p は粒子の質量密度[kg/m³], V_p は粒子の速 さ[m/s]) から,ガスの流れの方向の粒子の運動方程式は(式 2.4) のように表される. た だし, Re はレイノルズ数, St はストークス数でありそれぞれ(式 2.5),(式 2.6) で表さ れる. *a* はノズル出口の半径[m]である.

$$\frac{dU_p}{dt} = \frac{Re(U_g - U_p)^2 C_D}{24(St) a} \quad (2.4)$$
$$Re = \frac{U_e D_p \rho}{\mu} \quad (2.5)$$
$$St = \frac{C D_p^2 \rho_p U_e}{18\mu a} \quad (2.6)$$

式(2.4)を、粒子の移動した距離 x [m]の微分方程式に書き換えると、以下のようになる.

$$\frac{dU_p}{dx} = \frac{Re(U_g - U_p)^2 C_D}{24(St) \ a \ U_p} \quad (2.7)$$

ここで、 U_p 、 U_g 、xをそれぞれ(式 2.8)、(式 2.9)、(式 2.10)で表される無次元量 U_p^* 、 U_g^* 、 x^* に置き換える.ただし、 $U_e(m/s)$ はノズル出口でのガスの速さである.

$$U_p^* = \frac{U_p}{Ue} \quad (2.8)$$
$$U_g^* = \frac{U_g}{Ue} \quad (2.9)$$
$$x^* = \frac{x}{a} \quad (2.10)$$

これらを用いて(式2.7)を書き換えると、(式2.11)のように表される.

$$\frac{dU_p^*}{dx^*} = \frac{Re(U_g^* - U_p^*)^2 C_D}{24(St)U_p^*} \quad (2.11)$$

(式 2.11)の右辺に含まれる抵抗係数 $C_{\rm D}$ は、ガス中を粒子が運動するときのレイノルズ数 $Re_{\rm p}$ の値によって異なる.レイノルズ数 $Re_{\rm p}$ は (式 2.12)のように表される.

$$Re_{p} = \frac{\rho (U_{g} - U_{p})D_{p}}{\mu} = Re(U_{g}^{*} - U_{p}^{*}) \quad (2.12)$$

抵抗係数 $C_{\rm D}$ はレイノルズ数 $Re_{\rm p}$ の値によって(式 2.13)または(式 2.14)のように表される.

(式 2.11) ~ (式 2.14)を用いて粒子の粒径 D と粒子の速さ U_p の関係を求めたものを図 2.2 に示す. ただし、粒子加速部においてガスの速さ U_g は一定 ($U_g = U_e$ (一定))とし、 U_e = 340 (m/s)、 $a = 0.25 \times 10^{-3}$ (m)、 $\rho = 1.293$ (kg/m³)、 $\rho_p = 1.0 \times 10^{3}$ (kg/m³)、 $\mu = 1.82 \times 10^{-5}$ (m²/s) とする. 図 2.2 から、粒子の粒径が大きいほど速さが遅くなる.



装置の原理図を図 2.3 に示す.基本的な構成は光散乱式粒子計数装置(図 2.1)と同じであ るが、レーザー光を2つに分け、1つの粒子に対して光散乱検出を2回行うことで、光散乱 光強度を測定するのではなく微粒子の飛行時間(飛行速度)を測定する点が大きく異なる.

粒径により異なる速度を持った粒子は、2つの光線との交差位置でそれぞれ散乱光を出 す. この2つ散乱光の検出信号間の時間差は、粒子が2つの光線間の距離 *d* を通過するの にかかる飛行時間 *t*に等しく、(式2.13)のように表される.

$$t = \frac{d}{U_p(D_p)} = (2.13)$$

すなわち, 粒子の飛行時間 t は粒子の粒径 D_pに依存している.

この原理を利用した粒径測定装置は, Aerodynamic Particle Sizer: APS と呼ばれ, 市販の ものでは 0.5 – 20 μm の粒径範囲で測定できるものがある[1-12][2-3].





参考文献

[2-1] H.C. van de Hulst, "Light Scattering by Small Particles," Dover Publications, Inc., (1981).

[2-2] J. H. Kim et al., "Slip Correction Measurements of Certified PSL Nanoparticles Using a Nanometer Differential Mobility Analyzer (Nano-DMA) for Knudsen Number From 0.5 to 83," *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 110, p31 ~ 54, (2005)

[2-3] B. T. Chen, Y. S. Cheng and H. C. Yeh, "Performance of a TSI Aerodinamic Particle Sizer," *Aerosol Science and Technology*, **4**, p89 ~ 97, (1985).

第3章 開発した飛行時間型粒径測定装置の構成

3.1 装置全体の構成

本研究で開発した飛行時間型粒径測定装置の全体の構成図を図 3.1 に示す. 粒子が通過す る導入ノズルとチャンバーは自作した. チャンバー内部はスクロールポンプ (nXDS15i, Edwards, Burgess Hill, England) によって真空に引いており,真空度は真空度計 (Compact Full Range BA Gauge, Pfeiffer Vacuum Technology AG, Aßlar, Germany) で測定し, 400~60000Pa となるよう圧力調節用バルブで調節した. なお,全ての光学部品とチャンバ ーは,それぞれの相対的な位置がずれないよう光学定盤に固定した. また,粒子による散乱 光は周に比べて微弱であるため,外部の光を遮断した暗室の中で実験を行なった (図 3.2). 以下では,チャンバーと粒子導入系,レーザー光学系,散乱光検出部の3つに分けて説明す る.



図 3.1 本研究のために製作した飛行時間型粒径測定装置の全体の構成図 (チャンバー側面のレーザー光と平行な面(上図)と垂直な面(下図)から見た図)



図 3.2 製作した飛行時間型粒径測定装置の全体の写真

3.2 導入ノズルとチャンバー

自作した導入ノズルとチャンバーのイメージ図と写真を図 3.3と図 3.4にそれぞれ示す. 図 3.3 のうち黄色の部分はジュラルミンのブロックから削り出しで製作したパーツ,緑色 の部分は 3D プリンタで製作した樹脂製パーツ,灰色の部分は市販の規格品である. 削り 出しで製作したパーツ(黄色の部分)の図面は付録に示す. 3D プリンタで製作したパーツ の構造(断面図) は図 3.8 と図 3.9 に示す.



図 3.3 導入ノズルとチャンバーのイメージ図



図 3.4 導入ノズルとチャンバーの写真

ノズルの断面図を図 3.5 に、その写真を図 3.6 にそれぞれ示す. ノズルは2重構造になっており、図 3.5 の②が内側のノズル、③と④を合わせたものが外側のノズルである.内側のノズルは粒子を含んだガス(以下、サンプルフローと呼ぶ)が通過し、外側のノズル は粒子を含まないガス(以下、シースフローと呼ぶ)が通過する. 粒子はサンプルフロー に乗って内側のノズルを通過し、内側のノズルを出た直後にシースフローと合流する. サ ンプルフローのみでシースフローがない場合、サンプルフロー内の粒子は、ノズルを出た 後ガスの流れに沿ってノズルの軸に対して外向きの方向に拡散する. 一方、外側からシー スフローを流した場合、サンプルフローの拡散の度合いが抑えられよりまっすぐに進むと 考えられる[2-5].





図 3.6 導入ノズルの写真

3.3 レーザー光学系

レーザー光学系の構成は図 3.7 の通りである.光源として波長 405 nm の青色半導体レー ザー (DL405 -050, CrystaLaser, Reno, Nevada, USA)を使用した.

レーザー光は、方解石ビーム分離プリズム (BD27, Thorlabs Inc., Newton, New Jersey, USA) で 2.7 mm の間隔を持つ水平偏光と垂直偏光の 2 つのレーザー光に分割される. その のち,ビューポート (1-6172-01, 佐藤真空株式会社,東京,日本)を通してチャンバーに 導入され、ノズルの真下を通過して反対側のビューポート (自作のもの)から出る. 2 つの レーザー光の間隔は凸レンズを用いて調整し、ノズルの真下の位置で 0.3~0.6 mm となる 範囲で実験を行なった.

測定対象である粒子の散乱光は微弱であるため、レーザー光による迷光はなるべく抑え る必要がある.レーザー光由来の迷光の主な2つの要因は、レーザー光の一部がノズルの先 端やチャンバーの壁面にあたって生じる散乱光と、レーザー光がレンズやビューポートを 通過するときの反射の影響が大きい.特に、出口側のビューポートでの反射光はチャンバー の内部に戻り、迷光の大きな原因となる.そのため、出口側のビューポートには、反射光が チャンバー内に戻らないように工夫した自作のものを使用した.この自作ビューポートは、 ウィンドウが斜めについており、図 3.8 のように斜め方向に反射した光を内部のかえしで トラップし入射方向への散乱を抑止する構造になっている.



図 3.7 レーザー光学系の構成図



図 3.8 レーザー出口側のビューポートの断面図

3.4 検出部

粒子による散乱光の検出部の構成は図 3.9 の通りである. 微弱な散乱光を効率よく集光 するため,球面ミラー(自作のもの,図 3.11)と非球面レンズ(ACL2018U, Thorlabs Inc., Newton, New Jersey, USA)を用いた集光光学系を組んだ(図 3.10). 散乱光の検 出には,光電子増倍管(R9880U-20 およびソケットアッセンブリ E10679-02,浜松ホトニ クス社,静岡,日本)を用いた.また,光電子増倍管からの信号は図 3.12 のような増幅回 路を通して増幅し,信号測定装置(Analog to Digital Convertor : ADC)(PicoScope 2204A, Pico Technology, St Neots, UK)に接続して波形データを取得した.



図 3.9 粒子による散乱光の検出部の構成図



図 3.10 粒子による散乱光の集光光学系



図 3.11 自作した球面ミラーのイメージ図



図 3.12 光電子増倍管からの信号の増幅回路

3.5 飛行時間の計算

実際に信号増幅回路から出力される粒子による散乱光の信号の例を,図 3.12,図 3.13 に 示す. 粒子が通過すると,通常は図 3.12 の波形のように 2 度の光散乱による 2 つのピーク が見られる. 粒子の飛行時間 *t* は,この 2 つの信号の間の時間間隔である.

飛行時間 *t* は, Mathematica 12 (Wolfram Research, Champaign, Illinois, USA)を用いて 計算した.一般に粒子径測定器は数万~個の粒子を測定対象とするため,一つ一つの粒子 の飛行時間の計算を手作業で行うことは困難であるため,以下のようなアルゴリズムを用 いて計算した.

- ① それぞれの波形のピークの最大値とその位置を調べる.
- ② その位置の周囲の波形である閾値(最大値の10~70%)以上の値をとる部分を切り 取り、この部分の重心をそのピークの中心とする.
- ③ もとの波形から①~②で用いたピークの部分を切り取り、2つ目のピークの中心を 求めるために①~②の工程を再度行う.

上記のアルゴリズムを用いて、それぞれの波形から飛行時間を計算した.このとき、重心 を求める範囲が小さすぎるとピーク全体の形状が反映されず、大きすぎるとノイズがピー クの一部として含まれてしまうため、正確な重心が求められない.適切な値については 4.2.3 で検討する.

また、同じ実験条件であっても、2つの信号の強度比はバラバラであり、まれに図 3.13 のようにはっきりとしたピークが一つしか見られない波形が得られ、飛行時間 t が計算でき ない場合がある.これは、ノズルを出た後の粒子の軌道が斜めになり、2つのレーザー光の 一方とは交差したもののもう一方とうまく交差せず、散乱光が1度しか発生しないことが 原因であると考えられる. このようなデータは飛行時間を計算するのに適さないため、2 つのピークの強度比が 50%以上近いデータのみを扱うこととする.







図 3.13 粒子による散乱光の信号の例(失敗例) (粒径 2.0 µm の標準粒子(4.1.1 参照)1つの粒子から得られた信号)

第4章 飛行時間型粒径測定装置の性能評価

4.1 粒径標準粒子とその導入方法

4.1.1 粒径 0.5 ~ 5.0 µm の標準粒子

2.2 で述べた通り, 飛行時間型粒径測定装置において粒子の飛行速度(飛行時間)は粒径 に依存するが, 飛行速度は装置の形状やガスの流速などによって変わるため, 未知の粒径を 測定するためには, あらかじめ既知の粒径の粒子の飛行時間を測定し, 飛行時間を粒径に変 換する較正式を求めておく(キャリブレーションする)必要がある.

飛行時間型粒径測定装置のキャリブレーションと性能評価には、粒径標準粒子を使用した。粒径 0.5~30 µm の標準粒子として、真球状ポリスチレンラテックス粒子 (Polystyrene latex:PSL) (粒子系標準粒子 2000 シリーズ, 3000 シリーズ, 4000 シリーズ, Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, USA)を使用した。使用した粒径 (ならびにその製品番号) は 0.35 µm (3350A), 0.5 µm (3500A), 0.8 µm (3800A), 2.0 µm (4202A), 5.0 µm (4205A), 10 µm (4210A), 20 µm (4220A), 30 µm (2030A) である。PSL 粒子は純水に少量の界面活性剤を添加した分散媒とともにボトルに保存されている。分散媒中の粒子の濃度は粒径によって異なり, 粒径が大きいほど個数濃度が小さくなる (表 4.1) 粒径 0.5 ~ 5.0 µm の PSL 粒子は、粒子を含む分散液を噴霧する方法、粒径 10, 20, 30 µm の PSL 粒子は、分散媒を蒸発させて粒子のみを取り出す方法で装置に導入した。

粒径	製品番号	平均粒径	粒径標準偏差	粒子濃度	粒子個数濃
(µm)		± 保証平均粒径	(µm)	(%)	度
		(µm)			(個/mL)
0.5	3500A	0.498 ± 0.005	0.0079	1	1.5×10^{11}
0.8	3800A	0.799 ± 0.009	0.0083	1	$3.7 imes 10^{10}$
2.0	4202A	1.998 ± 0.022	0.02	0.4	$9.6 imes 10^{8}$
5.0	4205A	5.003 ± 0.040	0.05	0.3	4.6×10^{7}
10	4210A	10.00 ± 0.05	0.09	0.2	$3.8 imes 10^{6}$
20	4220A	20.00 ± 0.10	0.2	0.3	$7.1 imes 10^{5}$
30	2030A	30.2 ± 0.6	2.2	1	$7.1 imes10^5$

表 4.1 粒径標準粒子の分散液中の濃度

PSL 粒子は、一粒ずつに分散した乾燥粒子を生成してガス流中に流す必要がある.まず、 粒径 0.5 ~ 5.0 µm の PSL 粒子に対して用いた装置の構成を図 4.1 に、写真を図 4.2 にそ れぞれ示す. PSL 粒子分散液を超純水製造装置(Direct -Q UV 3, Merck Millipore, Burlington, Massachusetts, USA)で作成した純水で希釈した低濃度分散液を Collison ア トマイザー [4-1]で清浄空気によって噴霧し、粒子を含む液滴を生成する.液滴は気流に 乗ってシリカゲル (190-00471,富士フイルム株式会社、東京、日本)を充填した乾燥機 (Diffusion Dryer) へ導入され、その内部で液滴中の純水は蒸発し PSL 粒子のみが清浄空 気中に残る.

この時,噴霧する分散液の PSL 粒子の濃度が高いと,複数の PSL 粒子が凝集した粒子 が生成されるため,分散液の濃度が濃くなりすぎないよう注意する必要がある.一方,分 散液の濃度が必要以上に小さく空気中の PSL 粒子の濃度が小さくなると,相対的に清浄空 気中の不純物の影響が大きくなるため,適切な粒子濃度の分散液を調製する必要がある.



図 4.1 粒径 0.5 ~ 5.0 µm の PSL 粒子の生成装置の構成図



図 4.2 粒径 0.5 ~ 5.0 µm の PSL 粒子の生成装置の写真

この装置を用いて、純水と、純水に PSL 粒子(0.5, 0.8, 2.0, 5.0 µm)を添加した分散液 をそれぞれ噴霧し、光散乱式粒子カウンター(Optical Particle Counter: OPC)(ハンドヘ ルドパーティクルカウンタ Model 3889、日本カノマックス株式会社、大阪、日本)を用 いて測定した.添加した PSL 粒子の粒径に対応する粒径範囲のカウント数が純水のみの場 合と比べて明らかに増えることが確認できるまで、希釈濃度をしだいに大きくして実験を 繰り返した.

その結果, PSL 粒子の粒径が 0.5, 0.8 μm のときは 20000 倍, 2.0 μm のときは 5000 倍, 5.0 μm のときは 500 倍の希釈濃度のとき, PSL 粒子が明らかに検出されることがわ かった. それぞれの粒径分布を図 4.3 と図 4.4 に示す.

ただし,粒径 2.0, 5.0 µm の PSL 粒子の分散液では,PSL 粒子の粒径に対応する範囲以 外のカウントも増えている.これは,PSL 粒子分散液を高濃度で調整したために,PSL 粒 子を液中で分散させるために添加されている界面活性剤などの添加物が粒子として析出 したものと考えられる.

一方, 粒径 10 µm 以上の PSL 粒子は, 分散液の濃度をどれだけ大きくしても検出され なかった. 考えられる原因として, 粒径 10 µm 以上の粒子は, Collison アトマイザーから Diffusion Dryer へのガスの流れに乗り切れず噴霧直後に重力によって降下し分散液中に 戻っていると考えられる.

以上から, 粒径 0.5, 0.8, 2.0, 5.0 µm の PSL 粒子はこの方法で適切に生成でき, 粒径 10 µm 以上の標準粒子を生成することは難しいことがわかった.



図 4.3 図 4.2 の装置を用いて生成した PSL 粒子(0.5, 0.8, 2.0 µm)の粒径分布 (OPC を用いて1分間測定した結果)



4.1.2 粒径 10~30 µm の標準粒子

粒径 10, 20, 30 µm の PSL 粒子は, 4.1.1 で述べたとおり, 5 µm 以下の PSL 粒子と同 じ方法で生成することが困難であったため, PSL 粒子を含む分散液を乾燥し,分散媒を蒸 発させて粒子のみを取り出す方法で生成した.その方法を図 4.5 に示す.分散媒中には界 面活性剤などの添加物が溶解しており,分散液をそのまま乾燥させるとこれらの不揮発性 の添加物が粒子として析出してしまう.そのため,乾燥させる前に分散液を純水で5 倍に 希釈して10秒間遠心分離し PSL 粒子を沈殿させて,添加物が溶解した分散媒を取り除く. この作業を3回繰り返すことで添加物を取り除き,PSL 粒子のみをガラスプレート上にと って 60 ℃のアルミブロック (Dry Thermo Bath MG-2000,東京理化器機株式会社,東京, 日本)の上で,水が完全に蒸発するまで 20 分以上乾燥させた.その後, PSL 粒子が乗っ たガラスプレートを粒径測定装置の上で軽く叩くなどして振動を与え,ガラスプレートか ら PSL を振り落として装置に導入した.



図 4.5 粒径 10~30 µm の PSL 粒子の生成方法

4.2 粒径標準粒子を用いた装置の性能評価

4.2.1 粒径標準粒子の検出

自作した飛行時間型粒径測定装置(簡単のため,以下では粒径測定装置と表記する)を用いて粒径標準粒子を検出できるかどうか調べた.

粒径 2.0 µm の PSL 粒子の分散液を純水で 5000 倍に希釈した液体を図 4.2 の装置で噴霧 して生成し, 粒径測定装置に導入したところ, 図 4.6 のような 2 つのピークを持つ波形が 1 分間で 174 個測定された. この 2 つのピークの間の時間間隔は, 粒子が 2 つのレーザー光 の間を通過するのにかかる時間(飛行時間)であり, 測定した飛行時間と 2 つのレーザー光 の間の距離から粒子の飛行速度を計算することができる. 2.2 で述べたとおり, 粒子の飛行 速度は粒子の大きさに依存するため, これによって粒径を決定することができる.



図 4.6 粒径 2.0 µm の粒径標準粒子の散乱光による波形の例

粒径 2.0 µm の PSL 分散液(5000 倍希釈)を 4.1.1 の方法で噴霧して PSL 粒子を発生さ せ粒径測定装置に導入し、3 分間で測定された 2 つのピークの間の時間間隔(飛行時間)を 計算した結果を図 4.7 に示した.また、清浄空気や純水に含まれる不純物や装置内に付着 した不純物による影響(バックグラウンド)を調べるため、純水のみを噴霧して装置に導入 し、同じ時間測定した.

粒径 2.0 µm の PSL 粒子の分散液では, 飛行時間 1.8 µs 付近に粒子のピークが見られたの に対し, 純水ではこのピークは見られなかった. よって, 1.8 µs 付近の粒子は PSL 粒子の ピークだと考えられる. また, 不純物による影響 (バックグラウンド) は無視できるほど小 さいことが示された.



図 4.7 純水と粒径 2.0 µm の PSL 粒子分散液(5000 倍希釈)をそれぞれ噴霧し乾燥させ開発した粒径測定装置で測定して得られた粒径分布(測定時間 2 分 50 秒)

4.2.2 装置の粒径キャリブレーション

4.1 で示した方法で生成した粒径標準粒子(0.5~30 µm)を粒径測定装置で測定し,それ ぞれ 500 個の粒子の飛行時間を計算したところ, 図 4.8 のような飛行時間の分布が見られ た. 粒径が大きくなるにつれて飛行時間も大きくなっており,粒子の速度が遅くなっている ことがわかる.また,それぞれの分布をガウス近似してその中心値を求め,粒径と飛行時間 の関係をプロットしたものを図 4.9 に示す.図 4.9 に見られる粒径と飛行時間の関係は理 論式にも文献にも一致している[1-8][1-9].









図 4.11 に示した較正式を用いて飛行時間を粒径に変換し,粒径測定装置で得られた粒径 標準粒子の粒径分布を図 4.10 に示す. 粒子は粒径 0.5 ~ 30 µm の PSL 粒子を使用し,そ れぞれ 500 個測定した.

また、測定された粒径分布と、PSL 粒子が製品仕様として保証されている粒径分布を比 較したものを図 4.11 と図 4.12 に示す.ただし、測定された粒径分布は 500 個の粒子の測 定結果をガウス分布として近似したものを示している.図 4.11 と図 4.12 から分かる通り、 PSL 粒子の保証されている粒径範囲と比べて、装置で得られた粒径分布はばらつきが大き く、特に小さい粒子と大きい粒子で顕著である.さらに、この装置の粒径分解能を計算した ものを図 4.13 に示す.ただし、粒径分解能は、標準偏差の 2 倍と粒径の割合とした.図 4.13 からわかる通り、粒径分解能は粒径に依存し、粒径 5 μm のときに最も小さくなることがわ かった.その原因について考察する.



図 4.10 粒径標準粒子(0.5-20 µm)の粒径測定結果のばらつき



図 4.11 PSL 粒子の測定された粒径分布ともとの粒径分布との比較(粒径 0.5~5.0 µm)



図 4.12 PSL 粒子の測定された粒径分布ともとの粒径分布との比較(粒径 10~30 µm)



図 4.13 粒径測定装置の粒径分解能(標準偏差の2倍と粒径の割合)の粒径依存性

測定される粒径がばらつく装置由来の原因として、以下のことが考えられる.

1. 粒子による散乱光の信号の波形が歪み、ピークの中心がずれる.

粒子による散乱光の信号の例を図 4.14 に示す. 飛行時間を計算するためには2つのピ ークそれぞれの中心を求める必要があるが,波形①は2つのピークそれぞれの中心を求め ることができるのに対し,波形②はピークの形状が歪んでいるため中心を求めることが難 しい. こうした波形のゆがみが多くの粒子で起こることで①と②の間の時間間隔(飛行時 間)の計算にばらつきが生じる. ピークの中心は 3.5 で述べたとおり,ピークの上部 10~70%の重心として求めたが,重心を求める範囲が小さすぎるとピーク全体の形状が反 映されず,大きすぎるとノイズがピークの一部として含まれてしまうため,正確な重心が 求められない.



図 4.14 粒子による散乱光の信号の例 (PSL 5.0 µm)

そこで、飛行時間を計算する際にピークの重心をとる範囲を上部 1~99%と変化させ て、粒径分布のばらつきの変化を調べた.各粒径 500 個ずつの粒子の波形に対して、ピ ークの重心をとる範囲を 1~99%と変化させて飛行時間を計算し、その粒径分布のばらつ きの指標として、ガウス分布に近似したときの標準偏差の変化をプロットした.その結 果を図 4.15 に示す.粒径 5 µm 以下の粒子では重心をとる範囲が 40~50%程度の時ばら つきが最も小さくなっているのに対し、粒径 10 µm 以上の粒子では、重心をとる範囲が 80~99%程度の時ばらつきが最も小さくなった.これは、大きい粒子の方が粒子の散乱光 の強度が大きくノイズに対する信号強度が大きいため、重心を取る範囲を大きくしても ノイズの影響を受けにくいためだと考えられる.図 4.8~図 4.13 には、このようにし て、それぞれの粒径に対して最適なアルゴリズムを決定し、それを用いて飛行時間を計 算した結果を示している.



図 4.15 重心をとる範囲と粒径分布のばらつき(ガウス近似した時の標準偏差)の関係

2. 粒子が加速される過程で飛行速度にばらつきが生じる.

ノズルを通過する粒子のイメージを図 4.16 に示す.

ノズルを通過するガスの速さはどこでも均一ではなく、ノズルの中心ほど速く壁面に近 くなるほど遅い. 粒子はノズルを通過する際に、初期速度や初期位置の違いなどによって飛 行経路がずれる. そのため、同じ粒径の粒子でも、図 4.16 のように、ノズルを出た後の飛 行経路や飛行速度が異なる可能性がある. しかし、この時のガスの流れは真空への遷移流で あり複雑であるため、粒子一つ一つの飛行経路を制御することは困難である. また、飛行経 路により速度がずれる過程も複雑であり、そのずれを計算によって評価することは難しい.



図 4.16 ノズルを通過する粒子のイメージ図

3. 粒子の飛行経路が中心(ノズルの真下)からずれる.

ノズルから出た後の粒子の飛行経路によってもばらつきが生じる.

ノズルを通過したガスは、ノズルから出てチャンバー内に入るとき同心円状に拡散する が、同時にこのガス中に含まれる粒子もガスが拡散する流れにのって斜めに飛行する場合 がある.

レーザー光に対して平行な方向に飛行経路がずれる粒子のイメージを図 4.17 に示す. 粒 子①はノズルの真下方向に進むのに対し, 粒子②, 粒子③はノズルの真下から斜めの方向に 飛行している.この時, 3つの粒子の飛行速度が同じであっても, 粒子の飛行経路上でレー ザーの強度が最大となる2点間(図の赤線部分)の距離が, 粒子①よりも粒子②, ③の方が 長くなるため, 粒子②, ③の方が飛行時間が長くなる.このようにして, 同じ飛行速度の粒 子でも, ノズルの真下方向に飛行する粒子より, 斜めに飛行する粒子の方が飛行時間が長く なり, ばらつきが生じる.

ただし,粒子の散乱光は,ノズルの真下の点を中心とする球面ミラーと非球面レンズを用 いた集光光学系(3.4参照)を用いて検出されるため,粒子③のようにノズルの真下方向か ら大きくずれ,この集光光学系で集光できる範囲から外れた位置で散乱光を発生する粒子 は検出されない.この集光光学系で集光できる範囲は,図4.17に破線で示した円の内部で ある.ただし,散乱光の10%以上が検出面に入射する範囲を検出範囲とした.この範囲内 で,粒子①との飛行距離の差が最大になるのが粒子②の位置であり,粒子①の飛行距離より 約30%大きくなる.よって,飛行経路の差によって起こり得る飛行時間のずれは,元の飛 行時間の約30%であり,飛行時間が大きい方にばらつくと考えられる.

また、レーザーの径には広がりがあるため、レーザー光と平行な方向以外にも飛行距離が ばらつく、レーザー光に対して垂直な方向から粒子検出部を見た図を図 4.18 に示す. 2つ のレーザー光を通過しない粒子は検出されないことを考慮すると、中心を通過する粒子と の飛行距離の差が最大になるのが粒子④の位置であり、飛行距離は約 3%短くなる.この差 は、前述のレーザー光に対して平行方向のずれと比較すると小さいことがわかる.

こうした飛行経路のずれによる飛行時間のばらつきは、粒径の小さい粒子ほど影響が大きいと考えられる.それは、2.2 で述べたとおり、粒子がガスによって加速されるとき、小さい粒子ほど加速されやすくガスの流れに追随しやすいため、ノズル出口での粒子の拡散の度合いが大きいためである.図4.10 で、粒径 0.5、0.8 µm の PSL 粒子の方が粒径 2.0、5.0 µm の PSL 粒子よりも飛行時間のばらつきが大きいのは、こうした飛行経路のずれによる飛行時間のばらつきが原因であると考えられる.

44



図 4.17 粒子の飛行経路のイメージ (レーザー光に対して平行な方向)



図 4.18 粒子の飛行経路のイメージ(レーザー光に対して垂直な方向)

また,装置由来の原因だけでなく,粒径標準粒子の中に大きさや形状が異なる粒子が含 まれることで測定結果がばらついている可能性も挙げられる.

粒径標準粒子として使用した PSL 粒子は,図 4.1 の方法のように分散液を噴霧して発 生させるとき,分散液中の粒子濃度が濃いと2つ以上の粒子が凝集して一つの粒子として 振舞う可能性がある.

粒子の凝集を避けるためには分散液を十分に希釈して噴霧する必要があるが,希釈濃度 が小さすぎると相対的に純水やガス中の不純物(バックグラウンド)の影響が大きくな り,十分な粒子数のデータを取得するのにかかる時間も長くなってしまうので,適切な希 釈濃度を決定する必要がある.図 4.19 に,粒径 0.5 µm の PSL 粒子分散液の希釈濃度を 5000~40000 倍とした時に測定された 500 個の粒子の粒径分布を示す.粒径 0.5 µm の PSL 粒子では,濃度が 5000 倍のとき,粒径分布は左右対称ではなく右側(粒径が大きい 方)に肩があることがわかる.希釈濃度を薄くしていくと分布は左右対称に近づいてい き,20000 倍のとき最も左右対称に近い形になり,それ以降はどれだけ薄くしても分布は 変わらなかった.よって,粒径 0.5 µm の PSL 粒子の適切な希釈濃度は 20000 倍と決定し た.粒径 0.8,2.0,5.0µm の PSL 粒子についても同様の方法で適切な希釈濃度を検討し,そ れぞれ 20000 倍,5000 倍,500 倍とした.図 4.8~ 図 4.13 には,このようにして,それ ぞれの粒径に対して適切な希釈濃度に調製した分散液を用いて測定した結果を示してい



また,粒径 10,20,30 µm の PSL 粒子については,粒子の凝集の影響がさらに大きいと 考えられる. 粒径 10,20,30 µm の PSL 粒子は,4.1.2 で述べたとおり,図4.5 のように分 散液から PSL 粒子を取り出してガラスプレートの上で乾燥させ,ガラスプレートから振り 落として装置に導入する方法で測定した.PSL 粒子を分散液から取り出して乾燥させると きや,ガラスプレートに付着した状態から分離する時に,粒子が凝集することは容易に考 えられる.粒子が凝集しないようにこれらの作業を行うことについて検討はしたものの困 難であったため,本研究ではそのまま測定を行うこととした. 以上から、本研究で開発した粒径測定装置は、粒径 2.0~ 5.0 µm 付近の粒子であれば 11 ~14%の粒径分解能で測定できることが示された.一方、2 µm 以下の粒子については、主 に装置内での粒子の飛行経路のばらつきによって、5 µm 以上の粒子については、主に粒子 が発生する過程で凝集してしまうことによって粒径分解能が悪くなっていると考えられる.

粒径 2.0~5.0 µm における装置の測定誤差を、その粒径分解能から計算すると、 0.29~0.56 µm である. 粒子飛行時間型粒径測定装置は、粒子の連続的な粒径分布を測定で きることが利点の一つであるが、これを OPC の粒径分解能(例えば、0.5~5.0 µm の範 囲を 3 つに区分する)と比較するため、仮に粒径 0.5~5.0 µm の範囲を 0.3 µm ごとに区切 るとすると、15 の区間に分けることができ、OPC よりも高分解能であることがわかる.

4.2.4 装置の粒子検出効率

本研究で開発した粒径測定装置の粒子検出効率を評価するため、4.1で示した方法で生成 した粒径標準粒子(0.5-5.0 µm)を粒径測定装置とOPCで測定し、測定された粒子の単 位体積あたりの粒子数を比較した。OPCの粒子検出効率は日本工業規格JIS B 9921(最小 可測粒径で50±20%、その1.5倍以上の粒径で100±10%)[1-2]に準拠しており、これを 基準として粒径測定装置の検出効率を評価する.

開発した粒径測定装置とOPCで測定された粒径分布を、OPCの粒径区分に合わせ 0.3~0.5, 0.5~1.0, 1.0~3.0, 3.0~5.0, 5.0~10, 10 µm以上の6区間に区分したものを図 4.20 に示す. また、粒径測定装置とOPCで測定された粒子数をそれぞれの粒径ごとに比較した ものを図 4.20に示す. ただし、それぞれのPSL粒子の粒径に該当する範囲の粒子数のみ (例えば、粒径0.5 µmのPSL粒子では0.3~0.5 µmと0.5~1.0 µmの粒子数の合計)を比較 した.

粒子の粒径が 0.5, 0.8 µm と小さいとき, 該当する粒径範囲のカウント数が増えているが, 粒径測定装置で測定される単位体積あたりの粒子数は OPC と比べて大幅に小さい. これ は, 4.2.3 で述べたとおり,小さい粒子ほど,ノズル出口で拡散するガスの流れにのりやす く,ノズルの真下の方向から大きくはずれて検出されない粒子の割合が大きくなっている ためであると考えられる.

PSL 粒子の粒径が 2.0, 5.0 µm のとき, 該当する粒径範囲の粒子数のみを比較すると, 粒 径測定装置と OPC のカウント数は近い値を示していることがわかる. 一方, 該当する粒径 範囲よりも小さい粒子が検出されているのは, 4.1.1.2 で述べたとおり, PSL 粒子を液中で 分散させるために添加された界面活性剤などの添加物が粒子として析出したものと考えら れる. これらの添加物由来と思われる粒子は, 粒径が小さいために, 粒径測定装置では OPC と比べ検出効率が悪くなっている.

以上の結果をまとめた図 4.21からもわかる通り, 粒径測定装置の検出効率は, 粒径が大 きくなるにつれてOPCの検出効率に近くなっており, 検出効率が良くなっていることがわ かる.一方, 粒径が小さい粒子は検出効率が悪く, 粒径0.5 µmではOPCの0.7×10⁻³ 程度 である.

以上から、本研究で開発した粒径測定装置は、粒径 2 µm 以上の粒子に対しては検出効率 が良いが、粒径 2 µm 以下の粒子に対しては検出効率が悪いことがわかった.その原因は、 小さい粒子ほどノズル出口で拡散するガスの流れにのりやすく、ノズルの真下の方向(中 心)から大きくはずれて検出されない割合が大きくなっているためであると考えられる.そ の改善策として、レーザー光をシート状にしたり、レーザー光をノズルの出口に近づけるこ となどによって、粒子を検出できる立体角を大きくすることが考えられる.また散乱光集光 光学系の最適化なども必要であると考えている.



図 4.20 本研究で開発した粒径測定装置と OPC で測定された単位体積あたりの粒子数の 比較(粒径 0.5 ~ 5.0 µm)



図 4.21 本研究で開発した粒径測定装置と OPC の検出効率の比較

参考文献

[4-1] K. R. May, "The Collison Neblizer: Description, Performance and Application," *Aerosol Science*, **4**, (1973).

[4-2] Jolyon P. Mitchell, Mark W. Nagel, Kimberly J. Wiersema, and Cathy C. Doyle "Aerodynamic Particle Size Analysis of Aerosols from Pressurized Metered- Dose Inhalers: Comparison of Andersen 8-Stage Cascade Impactor, Next Generation Pharmaceutical Impactor, and Model 3321 Aerodynamic Par-ticle Sizer Aerosol Spectrometer," *AAPS PharmSciTech*, **4**, (2003) 第5章 飛行時間型粒径測定によるエアロミセルの揮発挙動の観測

5.1 エアロミセルの生成方法

エアロミセルを生成させるための装置の構成を図 5.1 に示す.また,ガラス円筒の写真 を図 5.2 に示す.ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (D0990,東京化成工業株式会 社,東京,日本)を純水で 50µM となるよう希釈した水溶液を Collison アトマイザー (図 4.2)で清浄空気によって噴霧し,粒子を含む液滴を生成する.液滴は気流に乗ってガラス 円筒へ導入され,その内部で乾燥される.この時,円筒の長さを変えることで液滴の乾燥 時間を変えることができる.任意の時間乾燥した液滴を,開発した粒径測定装置に導入し, 粒径を測定する.



図 5.1 エアロミセル生成装置の構成図



図 5.2 ガラス円筒の写真

Collison アトマイザーで生成される液滴の粒径分布を調べるため、ガラスチャンバーを通 さず、ほとんど乾燥していない液滴の粒径分布を調べた.純水と界面活性剤水溶液(50 µM) を 2.5 L/min の清浄空気でそれぞれ噴霧し、生成された液滴を粒径測定装置で 17 秒間測定 した.その結果を図 5.3 に示す.ただし、粒径測定装置の粒径分布は 4.2.3 で述べた通り 0.3 µm ごとに分割したものを示す.

図からわかる通り,純水と界面活性剤水溶液のどちらでも同様に,粒径 2.0 ~ 6.0 μm の 分布が見られた.なお,OPC でも粒径分布を測定しようとしたが,粒子濃度が装置の測定 可能な濃度を大きく上回っていたため,測定できなかった.



図 5.3 Collison アトマイザーで生成される液滴の粒径分布 5.2 飛行時間型粒径測定装置を用いたエアロミセルの測定

純水と界面活性剤水溶液(50µM)をそれぞれ噴霧して生成した液滴をガラスチャンバー に接続し、チャンバーの長さを最小の 50mm にして粒径測定装置と OPC でそれぞれ 5 分 間測定しその粒径分布を調べた. 粒径測定装置で測定された粒径分布を図 5.4 に、OPC で 測定された粒径分布を図 5.5 に示す.

図 5.4, 5.5 のどちらでも、純水を噴霧した場合と比べて界面活性剤水溶液を噴霧したと きに測定された粒子数は明らかに多いことがわかる.これは、純水のみの場合は液滴が装置 に到達する前にガラスチャンバー内ですぐに揮発して消失しているのに対し、界面活性剤 水溶液の場合はすぐに揮発せず装置まで到達しているためだと考えることができる.

さらに、OPC では詳細な粒径がわからなかった 0.5 μm 以上の範囲の粒径分布を、本研 究で開発した粒径測定装置を用いることで詳細に調べることができるようになった. その 結果、2.1~2.4 μm に中心を持つ粒径分布として測定された.

しかし,界面活性剤水溶液を噴霧した時に測定された粒子の粒径分布は,OPC と粒径測 定装置で明らかに異なっていることがわかった.OPC で測定された粒径分布は 0.3 ~ 0.5 µm の粒子が最も多いのに対し,粒径測定装置で測定された粒径分布は 2.1~2.4 µm の粒子 が最も多かった.この原因として,4.2.4 で述べた粒子の検出効率の問題が挙げられる.本 研究で開発した粒径測定装置では粒径が大きい粒子に対しては検出効率が良い (2.0 µm 以 上の粒子では OPC とほとんど同じ検出効率)が,粒径が 1 µm 以下と小さい粒子の検出効 率は悪い.これによって粒径測定装置では小さい粒径範囲の粒子があまり測定されず,図 5.4 に見られるように 2 µm 付近に最大値を持つ粒径分布が測定されているものと考えるこ とができる.



図 5.4 開発した粒径測定装置で測定した粒径分布 (チャンバー長 50 mm)



図 5.5 OPC で測定した粒径分布 (チャンバー長 50 mm)

次に, ガラス円筒の長さを変えることで液滴の乾燥時間を変え, 粒径分布がどのように変 化するか調べた. 界面活性剤水溶液 (50 µM)を噴霧して生成した液滴をガラス円筒に導入 し, 円筒の長さを 50~850mm にして 5 分間測定した. 液滴の乾燥時間はガスの平均滞留時 間と等しいと仮定して, 円筒の体積とガス流速の比として計算すると, 乾燥時間は 2~34 秒 であった.

その結果を図 5.6 に示す. ガラス円筒の長さが長くなるほど,その粒径分布は小さい粒 径の割合が大きくなっていることがわかる. つまり,乾燥時間が長くなるにつれてエアロミ セルの粒径は小さくなることが示された. また,ガラス円筒の長さが長くなるほど,測定さ れる粒子数が減少している. これは,4.2.4 で述べたとり,粒径が小さい粒子に対しては粒 径測定装置の粒子検出効率が悪いため,乾燥時間が長くなることでエアロミセルの粒径が 小さくなり粒径測定装置での計数効率が悪い 1µm 以下の粒径になるためであると考えるこ とができる.



図 5.6 エアロミセルの粒径分布の乾燥時間による変化 (エアロミセルの乾燥時間は、ガラス円筒の長さを変えることで変化させた)

しかし、当初の目的のように液滴生成直後からの揮発による粒径減少の時間変動を詳細 に調べることはできなかった.その原因として、図 5.1 のように界面活性剤水溶液を噴霧 する方法では、生成される液滴の粒径がバラバラであるためにエアロミセルの粒径分布が 広く、さらに粒径測定装置での測定粒径範囲よりも小さい粒子が多いために、この装置で は正確な粒径分布を調べることができなかったことが原因である.しかし、これらの問題 は、粒径測定装置の小さい粒子に対する検出効率を上げる、より均一な粒径の液滴を生成 する液滴生成方法[5-1]を用いるなどの方法で解決すると考えられる. 参考文献

[5-1] K. Ida et al., "Aerosol Generation Using an Inkjet Technology," *Earozoru kenkyu*, 27(4), p. 341-349, (2012).

第6章 まとめと今後の課題

本研究では、エアロミセルが生成されるまでの粒径減少の時間スケールやそれらの正確 な粒径分布、その時間変動などを調べるために、液滴1個ずつの粒径を、広い範囲(0.5~ 30 µm)で連続測定するための粒子飛行時間型粒径測定装置を開発した。

この粒径測定装置の性能を、粒径標準粒子を用いて調べたところ、その粒径分解能は粒径 2.0~20µm で11~24%であり、粒子の測定に一般的に用いられている光散乱式粒子計数装 置(粒径 0.3~10µm の区間を 3~5 区分程度に分ける)と比較すると、非常に高い粒径分 解能が実現できており、粒子の粒径を正確に調べることが可能である。

この装置を用いて,界面活性剤溶液を噴霧して生成したエアロミセルを測定した.事前の 予想通り,水のみだと液滴が消えてしまう条件でも,粒径2µm付近を中心とした分布で粒 子が存在することが確認できた.さらに,エアロミセルの乾燥時間を変化させたとき,その 粒径分布が粒径が小さい方に変動することを確認し,エアロミセルの粒径変動の過程を一 部観測することができた.

しかし,エアロミセルが生成されるまでの粒径減少の時間スケールを詳細に調べること はできなかった.その原因としては,生成される液滴の粒径がバラバラであるためにエアロ ミセルの粒径分布が広く,さらに本研究で開発した粒径測定装置での測定粒径範囲よりも 小さい粒子が多いために,この装置では正確な粒径分布を調べることができなかったこと が挙げられる.これらの問題は,小さい粒子に対する装置の検出効率を上げる,より均一な 粒径の液滴を生成する液滴生成方法[5-1]を用いるなどの方法で解決できると考えられる. 以下にその詳細を述べる.

・粒径測定装置の課題点

粒径測定装置の課題点は、粒径が 1 µm 以下と小さい粒子の検出効率が悪いことである. 粒子の検出効率が粒径によって大きく変わると、正確な粒径分布を測定することができな いため、粒子の検出効率は粒径になるべく依存しないことが望ましい.小さい粒子の検出効 率が悪い原因は、粒子が小さいほど散乱光の強度が小さいという原理的な問題であるため 完全に解決することは難しく、光散乱によって粒子を検出する装置では一般的な問題であ る.しかし、4.2.4 に述べたとおり、本研究で開発した装置は市販の OPC と比較しても 1 µm 以下の粒子の検出効率が極端に悪く、改善の余地があると考えられる.これは、レーザ ー光の強度を大きくしたり散乱光の集光率を上げて、散乱光の検出感度をよりあげること により改善することができると考えられる.

・液滴生成装置の課題点

本研究では液滴を生成するのに Collison アトマイザーを使用したが、この方法では均一 な粒径の液滴を生成することができない. エアロミセルが生成されるまでの粒径減少の時 間スケールやそれらの正確な粒径分布、その時間変動などをより正確に調べるためには、均 ーな粒径の液滴を生成できる液滴生成装置が必要である.今後の実験では,均一な液滴を繰り返し生成することができるピエゾアクチュエータを用いた液滴生成システム[5-1]を使用 することでこれらの課題を解決することができると考えられる.

謝辞

本研究をすすめるにあたってご協力いただいた皆様に心よりお礼申し上げます.

豊田岐聡先生には、この研究の課題を勧めていただき、研究の進め方について多くの ご意見ならびにご指摘をいただきました.また、研究の方針について多くのご指導をい ただきました.石原盛男先生には、毎週の講義で質量分析の基礎について教えていただ き、実験結果や解析に対して貴重なご指摘をいただきました.青木順先生には、研究の進 め方や実験装置の使い方・手順について多くのご指導をいただきました.科学機器リノ ベーション・工作支援センターの古谷浩志先生には、微粒子に関する理論的・実験的な知 識や環境測定に関する知識などについて多くのご指導をいただき、研究の進め方につい て日々相談に乗っていただきました.基礎理学プロジェクト研究センターの樋上照男先 生には、さまざまな分析法の基礎について毎週の講義で教えていただき、また、実験の 手順や実験結果の解析について多くのご指導をいただきました.基礎理学プロジェクト 研究センターの大須賀順一さんには、実験手順や方針に関して丁寧にご指導いただきま した.科学機器リノベーション・工作支援センターの大野功司様には、実験装置の設計に ついての相談に乗っていただき、装置を製作していただきました.

紀本電子工業株式会社の紀本岳志様には,実験に使用する装置を貸していただき,研 究の進め方や実験結果の解析方法に関して多くのご指導をいただきました.さらに,実 験結果の相談や話し合いにも親密に応じていただきました.技術部の三谷洋一様,高翔 様,総務部の正木千弘様をはじめ紀本電子工業株式会社の皆様には,環境計測機器全般 に関する知識を教えていただいただけでなく,装置の使用方法や部品の取り扱い方,研 究の進め方について多くのご指導をいただきました.

質量分析グループのスタッフの皆様, 学生の皆様には研究活動全般において多くのご 指導をいただきました.

深く感謝申し上げます.

付録 本研究で製作した導入ノズルとチャンバーの図面を示す.









