

# 電気移動度分析器の校正手順、および電気移動度分析法による粒径相対測定手順

高畑圭二

産業技術総合研究所

計測標準研究部門

## 1. 適用範囲

このプロトコルは、産業技術総合研究所計測標準総合センター(NMIJ/AIST)における電気移動度分析器校正手順と、電気移動度分析法による準単分散粒子<sup>Note 1)</sup>の粒径相対測定について規定する。

Note 1) 準単分散粒子として、ラテックスの形態で供給される 30 nm から 100 nm の粒径範囲の Polystyrene latex(PSL)粒子を対象とする。

## 2. 装置

### 2.1 装置の構成

装置はFig. 1に示すように、基準PSL粒子を発生させる加圧空気式粒子発生器(JSR Aeromaster V)および試料 PSL 粒子を発生させる静電噴霧式粒子発生器(TSI Model 3480)、電荷中和器、微分型電気移動度分析器(Differential mobility analyzer; DMA)(TSI Model 3081)、凝縮粒子計数器(Condensation particle counter; CPC)(TSI Model 3025A)および制御・データ取得用コンピュータから構成される。

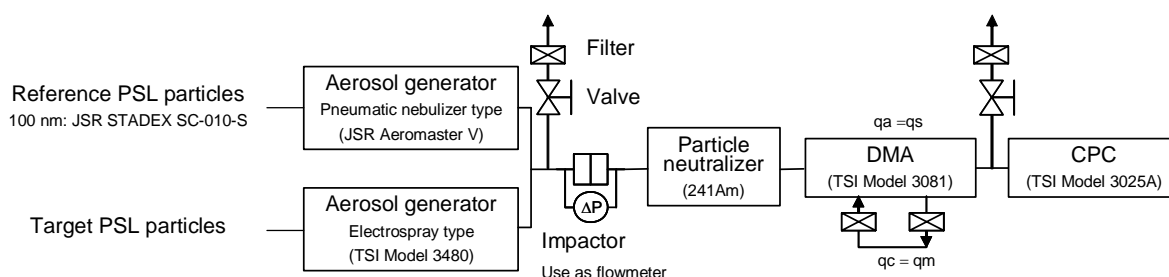


Fig. 1 装置の構成

### 2.2 構成機器の仕様

#### (1) 加圧空気式粒子発生器(JSR Aeromaster V)

基準 PSL 粒子に対し、粒子のスペクトルに干渉するようなバックグラウンドや蒸発残渣がなく、エアロゾル粒子として発生できるものとする。

#### (2) 静電噴霧式粒子発生器(TSI Model 3480)

試料 PSL 粒子に対し、粒子のスペクトルに干渉するようなバックグラウンドや蒸発残渣がなく、エアロゾル粒子として発生できるものとする。

#### (3) 荷電中和器(<sup>241</sup>Am)

粒子を平衡帯電状態にすることのできるものとする。なお、ここでは、校正対象の DMA は、荷電中和器を含まないものとする。

#### (4) 微分型電気移動度分析器(TSI Model 3081)

シースイアの電極間の流れが層流であり, 導入エアロゾル流量 $q_a$ および分級エアロゾル流量 $q_s$ が等しい( $q_a = q_s$ )流量条件で運転できるものとする。なお,  $Q_a$ およびシースイア流量 $Q_c$ , さらに電極長さ $L$ , 内筒外径 $r_1$ および外筒内径 $r_2$ の寸法の正確な決定は必要なく, おおよその値を知り得ることができれば十分である。

#### (5) 凝縮粒子計数器(TSI Model 3025A)

試料 PSL 粒子の粒径に対する計数効率が 95%以上のものとする。

#### (6) 制御・データ取得用コンピュータ

校正対象 DMA に対し, ステッピングモード運転により, DMA 印加電圧対分級粒子カウントで表される DMA スペクトルを取得できるものとする。

### 3. 基準 PSL 粒子

#### 3.1 仕様

個数平均径が, 計数ミリカン法により  $100.8 \text{ nm} \pm 0.66 \text{ nm}$  と厳密に決定されている JSR STADEX SC-010-S を基準 PSL 粒子とする。また, 分散性のよい懸濁液で, 汚染されていないものであること。

#### 3.2 調製

JSR STADEX SC-010-S は, 透析や遠心分離のような精製を行わずに, そのまま使用する。使用する直前に超純水で 1000 倍に希釈して準備する。

### 4. 試料 PSL 粒子

#### 4.1 仕様

分散性のよい懸濁液で, 汚染されていないものであること。

#### 4.2 調製

試料 PSL 粒子の懸濁液は, 透析や遠心分離のような精製を行わずに, そのまま使用する。酢酸アンモニウムは特級試薬 (あるいは同等のグレード) を使用する。すべての水溶液の調製には, 超純水を使用し, 使用する直前に調製する。

例として試料 PSL 粒子を 0.01 wt%含む 2 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液を調製するためのレシピを Fig. 2 に示す。

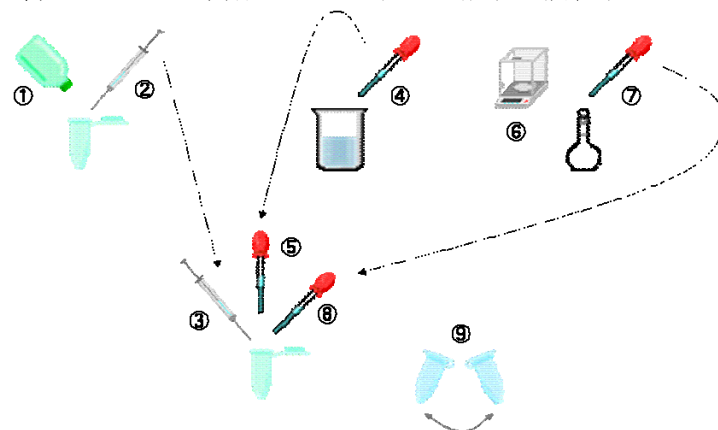


Fig. 2 試料 PSL 粒子の調製レシピ

① 試料 PSL 粒子懸濁液を汚染することのないように十分注意し, サンプルチューブに 2,3 滴滴

下する。

- ② マイクロシリンジをサンプルチューブの試料 PSL 粒子懸濁液で共洗いする。
- ③ マイクロシリンジによりサンプルチューブの試料 PSL 粒子懸濁液を 10  $\mu\text{L}$  採取し、別の新しいサンプルチューブに注入する。
- ④ ビーカーに超純水を取り、ピペットを十分に洗浄・共洗いする。
- ⑤ ピペットにより分取した試料 PSL 粒子懸濁液の全量が 900  $\mu\text{L}$  になるように超純水を加える。
- ⑥ 酢酸アンモニウム 0.15416 g を量り取り、メスフラスコを用いて全量を 100 mL とし、20 mmol/L の酢酸アンモニウム水溶液を調製する。
- ⑦ ピペットを 20 mmol/L の酢酸アンモニウム水溶液で十分に共洗いする。
- ⑧ ピペットにより 20 mmol/L の酢酸アンモニウム水溶液を 100  $\mu\text{L}$  を採取し、サンプルチューブに加え、全量 1 mL (= 1000  $\mu\text{L}$ ) とする。
- ⑨ この PSL 粒子を 0.01 wt% 含む 2 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液を十分に攪拌する。

## 5. DMA 印加電圧の校正

DMA 電極の印加電圧は、SI トレーサブルなデジタルマルチメータ (IWATSU VOAC 7522) により校正する (Note 2)。Fig. 3 に電圧校正の例を示す。

Note 2) 電圧の値は、正確に校正しておく必要がある。Fig. 3 では簡単のため一つの校正式 ( $V_{\text{calib.}} = 0.99417 \times V_{\text{input}} - 1.07755$ ) を用いているが、基準粒子測定時の電圧範囲と、対象粒子測定時の電圧範囲が大きく異なる場合には、それぞれの領域で最もよくあてはまる別の校正式を用いることが望ましい。

電圧を校正しておく必要があるのは、 $\bar{\Lambda}$  に含まれるパラメータ群と異なり、電圧  $V$  は相対測定の実験中一定には保たれないためである。解析で用いる電圧を  $\tilde{V}$ 、真の電圧を  $V$  としたとき、 $\tilde{V} = aV + b$  のようにオフセット ( $y$  切片)  $b$  が存在すると、相対測定の基本式  $Z_t = Z_r \tilde{Z}_t / \tilde{Z}_r$  が成立しなくなる。従って、測定に関与する全電圧範囲で成立する 1 次校正式を作成したとき、そのオフセット  $b$  が無視し得る大きさになるようにしておく必要がある。相対測定の目的では感度係数  $a$  は 1 でなくとも構わないが、校正後の電圧が 1 以外の  $a$  の値を持つことは考えにくいので、 $\tilde{V} = V_{\text{calib.}} \equiv V$  を想定するのが自然である。この式の誤差 ( $\tilde{V} = V + \varepsilon$  の  $\varepsilon$ ) は不確かさ評価で考慮する。

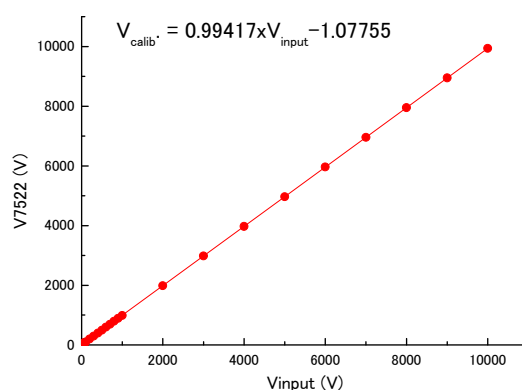


Fig. 3 電圧校正の例

## 6. DMA の漏れチェック

導入エアロゾル流量  $q_a$  および分級エアロゾル流量  $q_s$  が等しい ( $q_a = q_s$ ) 流量条件で運転できているか確認する。流量を設定し、運転中の DMA に対し、分級エアロゾルの流路を閉じ、導入エアロゾルの流路に石鹼膜流量計を接続し、石鹼膜が動かないことを確認する。

## 7. DMA の粒径校正手順

機器は、少なくとも 30 分前には通電しておく。粒径標準 PSL 粒子の型番、ロット、各種機器の操作条件などを設定し、記録する。

### 7.1 PSL 粒子の発生

基準 PSL 粒子を加圧空気式粒子発生器にセットし、噴霧圧 0.25 MPa、乾燥空気 16 L/min の条件で運転し、エアロゾル粒子として発生させる。

試料 PSL 粒子を 0.01 wt% 含む 2 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液 (3.2 調製を参照) を中和器 ( $^{241}\text{Am}$ )、キャピラリー 25  $\mu\text{m}$  を装填した、静電噴霧式粒子発生器にセットし、キャピラリー圧 3.7 psi (=0.0255 MPa)、印加電圧 2.3 kV、希釈空気 2 L/min の条件で運転し、エアロゾル粒子として発生させる。

### 7.2 粒子の荷電

平衡帯電分布にするために、発生させたエアロゾル粒子は、電荷中和器を通過させる。

### 7.3 DMA スペクトルの取得

平衡帯電状態のエアロゾル粒子を DMA に導入し、ステッピングモードにより Fig. 4 に示すような DMA 印加電圧対分級粒子カウントで表される DMA スペクトルを取得する。粒子発生器の粒子数濃度の時間変動の影響を最小にするため、ステッピングモードの電圧設定は、スペクトルのピーク付近の電圧値から開始し、順次低圧側、高圧側に測定し、最後に開始値と同じ設定電圧で終了する。各電圧は 30 秒間固定し、始めの 20 秒間はアイドリング、終わりの 10 秒間を分級粒子カウントに割り当てる。取得スペクトルは、\*\*\*.OUT として保存する (Note 3)。ここで、\*\*\*は識別可能な記号とする。また、粒子数開始電圧値と終了電圧値において、10 %以上の分級粒子カウントの差異がないことを確認する。10 %以上の差異が認められるときは、発生粒子数濃度の安定性を向上させた上で、再度スペクトルを取得する。

スペクトルの取得は順序に従う。まず基準 PSL 粒子を測定し、その直後に試料 PSL 粒子を測定して一対のデータを取得する。

(1) カレントディレクトリに CNC\_DMA.EXE の実行ファイルを準備する。

(2) DOS 環境で

CNC\_DMA.EXE ↓ は Enter キー

を実行、測定条件を入力後、測定が開始される。測定終了後に DMA 印加電圧対分級粒子カウントで表される DMA スペクトル\*\*\*.OUT が出力される。

Note 3) データの区切りは任意個数のスペースとする。タブやカンマには未対応である。また、文字が記述されている行は、解析においてコメント行として読み飛ばされるため、どこに何行あってもよい。

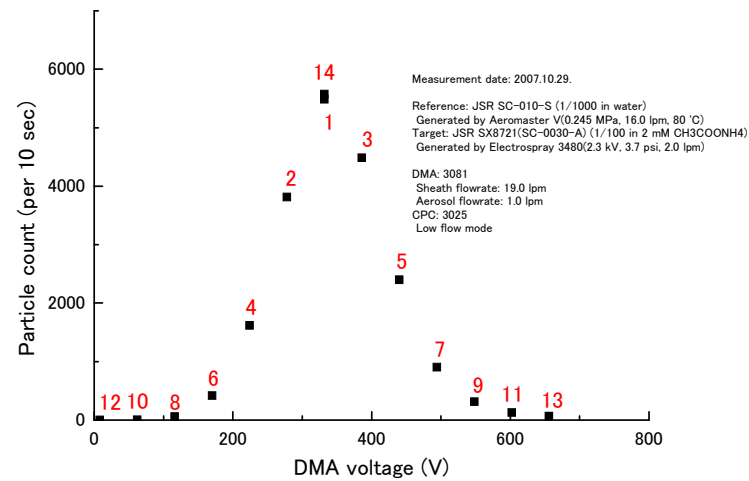
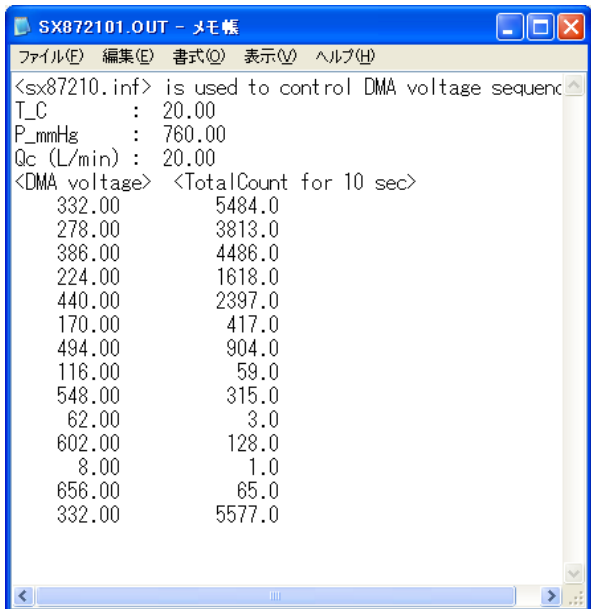
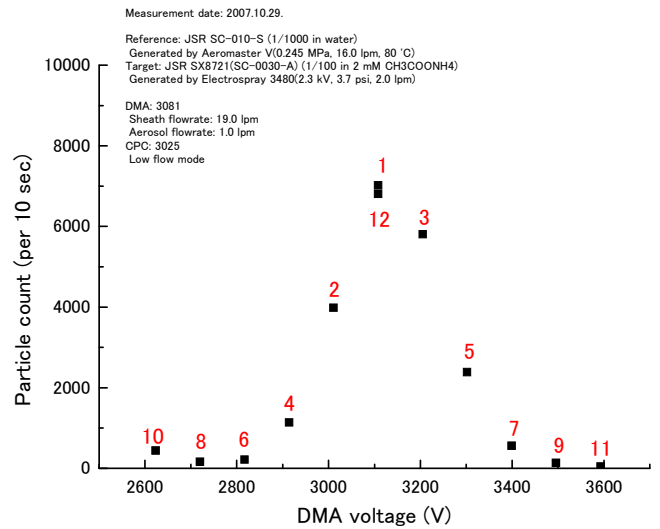
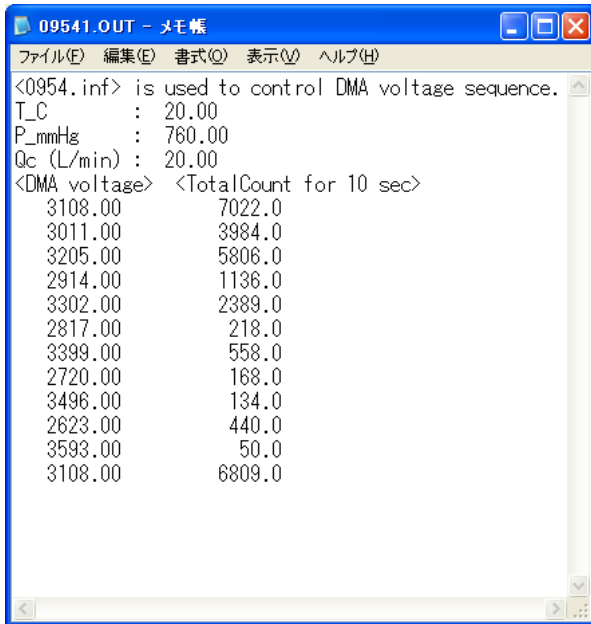
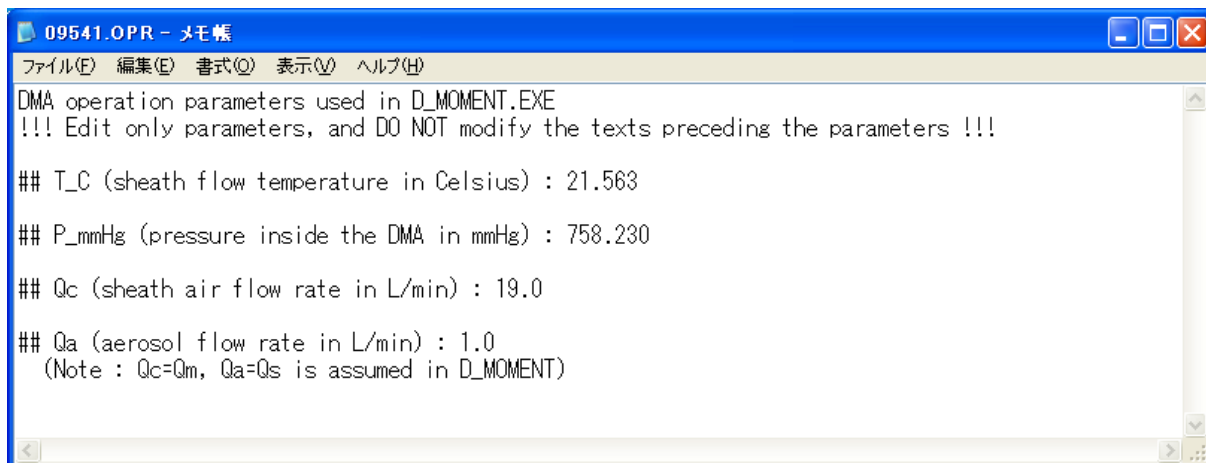


Fig. 4 取得スペクトル(\*\*\*.OUT)の例  
上：基準 PSL 粒子，下：試料 PSL 粒子

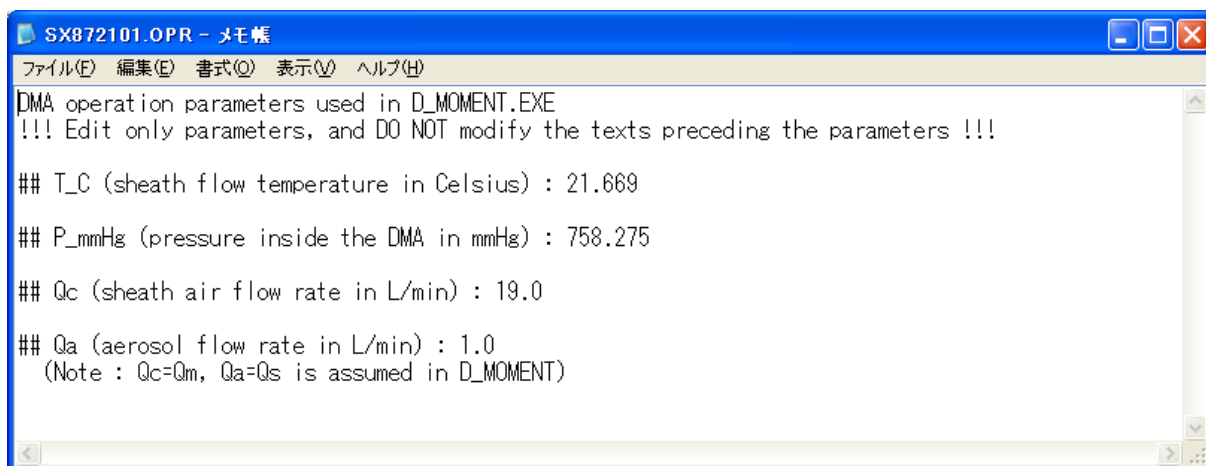
#### 7.4 DMA スペクトルの解析

取得した DMA スペクトル(\*\*\*.OUT)は次の手順に従って解析し、見かけ個数平均径を算出する。  
(1) DMA 流量条件を記載した Fig. 5 の例に示す\*\*\*.OPR ファイルを作成する。ここで、\*\*\*は.OUT ファイルと同様の識別記号とする。



```
09541.OPR - メモ帳
ファイル(F) 編集(E) 書式(O) 表示(V) ヘルプ(H)
DMA operation parameters used in D_MOMENT.EXE
!!! Edit only parameters, and DO NOT modify the texts preceding the parameters !!!

## T_C (sheath flow temperature in Celsius) : 21.563
## P_mmHg (pressure inside the DMA in mmHg) : 758.230
## Qc (sheath air flow rate in L/min) : 19.0
## Qa (aerosol flow rate in L/min) : 1.0
    (Note : Qc=Qm, Qa=Qs is assumed in D_MOMENT)
```



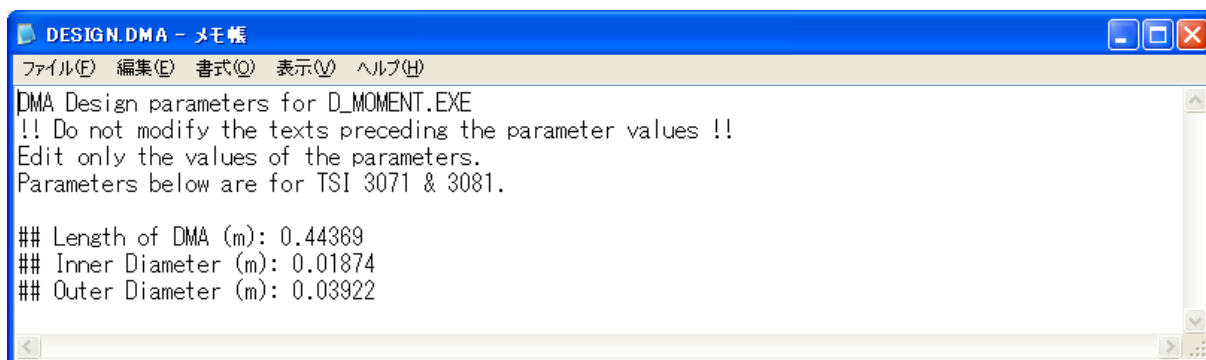
```
SX872101.OPR - メモ帳
ファイル(F) 編集(E) 書式(O) 表示(V) ヘルプ(H)
DMA operation parameters used in D_MOMENT.EXE
!!! Edit only parameters, and DO NOT modify the texts preceding the parameters !!!

## T_C (sheath flow temperature in Celsius) : 21.669
## P_mmHg (pressure inside the DMA in mmHg) : 758.275
## Qc (sheath air flow rate in L/min) : 19.0
## Qa (aerosol flow rate in L/min) : 1.0
    (Note : Qc=Qm, Qa=Qs is assumed in D_MOMENT)
```

Fig. 5 DMA 流量条件記載ファイル(\*\*\*.OPR)の例

上：基準 PSL 粒子，下：試料 PSL 粒子

(2) DMA 電極寸法を記載した Fig. 6 の例に示す DESIGN.DMA ファイルを作成する。



```
DESIGN.DMA - メモ帳
ファイル(F) 編集(E) 書式(O) 表示(V) ヘルプ(H)
DMA Design parameters for D_MOMENT.EXE
!! Do not modify the texts preceding the parameter values !!
Edit only the values of the parameters.
Parameters below are for TSI 3071 & 3081.

## Length of DMA (m): 0.44369
## Inner Diameter (m): 0.01874
## Outer Diameter (m): 0.03922
```

Fig. 6 DMA 電極寸法記載ファイル(DESIGN.DMA)の例

(3) \*\*\*.OUT,\*\*\*.OPR, DESIGN.DMA を含むディレクトリをカレントディレクトリとし，SORTX.EXE, FIT\_AG.EXE (FIT\_AG.INF), D\_MOMENT.EXE (D\_MOMENT.CTL)の実行ファイルを準備する。

(4) Fig. 7 に示すように\*\*\*.OUT の印加電圧の並びが昇順になるように、データ対を並び替える。DOS 環境で、

SORTX -S\*\*\*.OUT ↵ ↵は Enter キー

を実行すると、並び替え後、\*\*\*.SRT のファイルが出力される (Note 9)。

Note 9) SORTX.EXE を使わず、MEMO 帳などテキストエディタで直接編集してもよい。

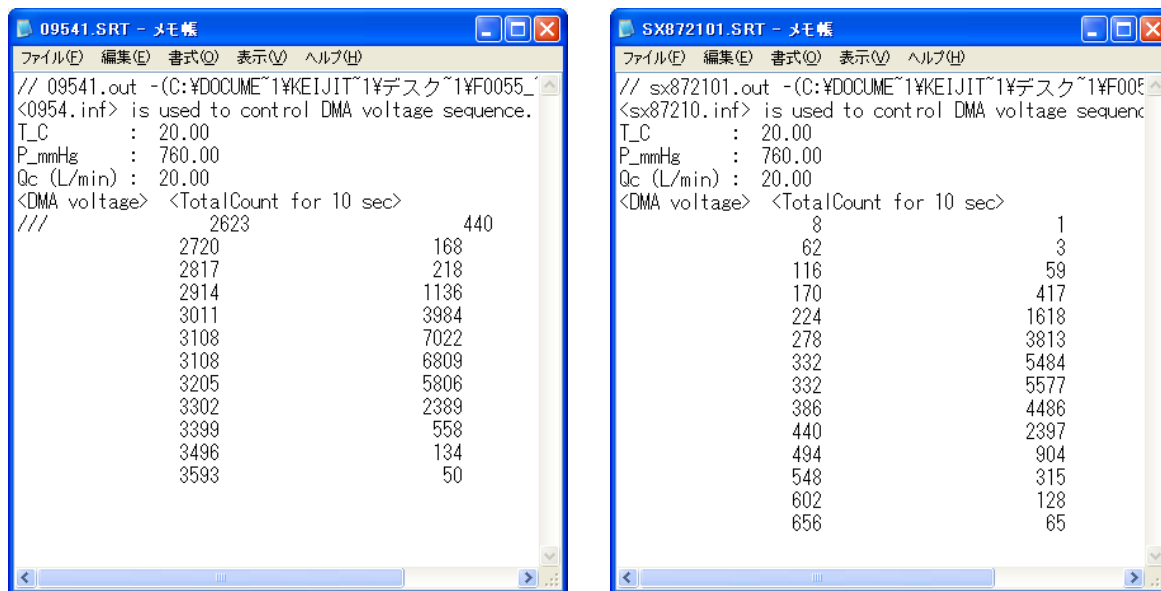


Fig. 7 データの並び替えファイル(\*\*\*.SRT)の例

右：基準 PSL 粒子, 左：試料 PSL 粒子

(5) DMA スペクトルから粒径分布パラメータを正確に求めるようにするため、Fig. 7 に示すようにデータを補間して、ほぼ連続的な曲線としてデータが表されるようにデータ対の数を増やす (Note 4, 5, 6)。電圧値としておよそ 15 点以上あることが望ましい。Fig. 7 に示すように補間の妥当性を確認するために、グラフ化し、必ず視覚的に確認する。

Note 4) 粒径標準 PSL 粒子の DMA スペクトルは、非対称の Gauss 関数にあてはまることが多い。非対称 Gauss 関数へのあてはめは、DOS 環境で、

FIT\_AG \*\*\*.SRT ↵ ↵

を実行する。結果は、\*\*\*.AGS のファイルに保存される。

Note 5) FIT\_AGEXE の実行パラメータは FIT\_AGINF から読み込まれる。FIT\_AGINF はほとんどの場合、オリジナルの値で利用可能と思われるが、DMA のスペクトル中でバックグラウンドが顕著 (主ピークの高さの 10%以上) である場合、”Threshold of y” とあるパラメータを、(バックグラウンド値/主ピーク高さ) の大きさ以上に設定する必要がある。

Note 6) 非対称 Gauss 関数が適当でないときは、他の関数形へのあてはめやスプライン関数による補間などを利用する。例えば MATLAB などが有用である。なお、拡張子は、補間関数などを表すものとする。

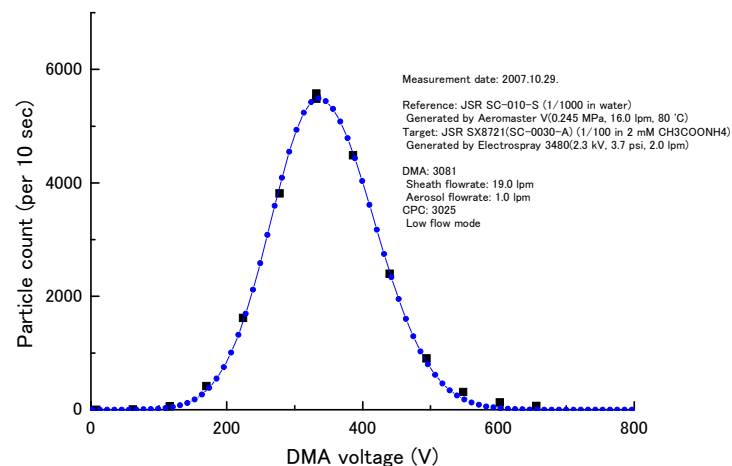
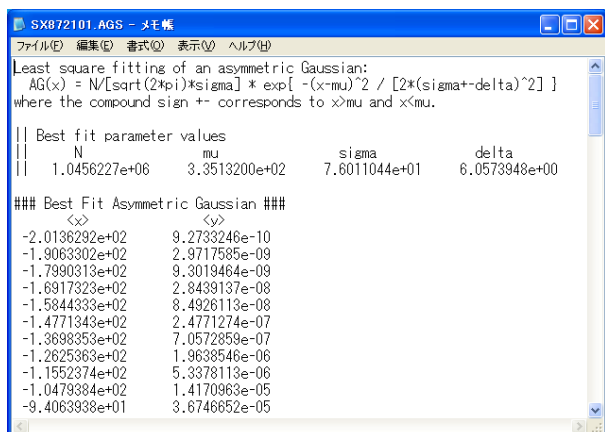
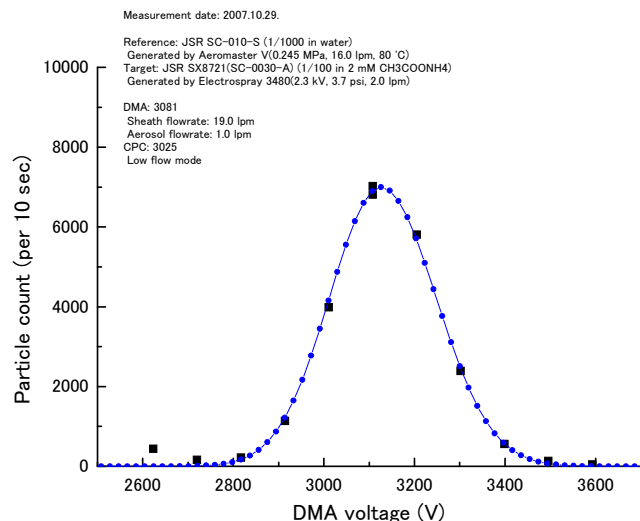
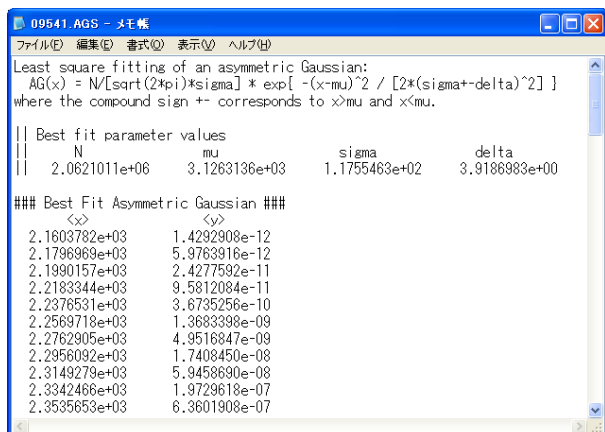


Fig. 8 補間ファイル(\*\*\*.AGS)および妥当性の確認の例

上：基準 PSL 粒子，下：試料 PSL 粒子

(6) 補間ファイル(例えば\*\*\*.AGS)の粒径分布パラメータを算出する。DOS 環境で、

D\_MOMENT \*\*\*.AGS↓ 拡張子は補間関数を表す (AGS は非対称の Gauss 関数の意)。  
 を実行する<sup>Note 7)</sup>。結果は、\*\*\*.DSP に出力される。Fig. 9 に示されるように出力される粒径分布パラメータは全粒子数、個数平均径、粒径標準偏差、歪み度、尖り度である。ここで全粒子数とは、元のデータ対の第 2 要素が、例えば 10 秒間のカウントならば、10 秒間に DMA に流れ込む全粒子数 (すべての帯電数の粒子を含む) であり、個数平均径および粒径標準偏差の単位は  $\mu\text{m}$  である。  
 Note 7) D\_MOMENT.EXE の実行時パラメータは、D\_MOMENT.CTL から読み込まれる。通常、このファイルに与えられているオリジナルのパラメータ値を変更する必要はない。



```

09541.DSP - メモ帳
ファイル(F) 編集(E) 書式(O) 表示(V) ヘルプ(H)
[ 09541.ags + 09541.OPR + DESIGN.DMA + D_MOMENT.CTL ] == C:\¥DOCUME~1¥KEIJIT~1¥デスク~1¥F0055~1¥D_MOM
Diffusing transfer function (by Stolzenberg) used.

== Size distribution parameters ==
(mean diameter and std. dev. are in micrometer)
<total number>    <mean diameter>    <std.dev>          <skewness>          <kurtosis>
5.85389751e+04    1.00231987e-01     1.75527553e-03    -4.09772053e-02     3.15454842e+00

```

```

sx872101.DSP - メモ帳
ファイル(F) 編集(E) 書式(O) 表示(V) ヘルプ(H)
[ sx872101.ags + sx872101.OPR + DESIGN.DMA + D_MOMENT.CTL ] == C:\¥DOCUME~1¥KEIJIT~1¥デスク~1¥F0055~1
Diffusing transfer function (by Stolzenberg) used.

== Size distribution parameters ==
(mean diameter and std. dev. are in micrometer)
<total number>    <mean diameter>    <std.dev>          <skewness>          <kurtosis>
5.17877903e+05    2.90678725e-02     3.84239449e-03    -4.52581974e-01     4.07480541e+00

```

Fig. 9 出力される粒径分布パラメータ(\*\*\*.DSP)の例  
上：基準 PSL 粒子，下：試料 PSL 粒子

### 7.5 試料 PSL 粒子の個数平均径の算出

一対の DMA スペクトルを解析し，得られた見かけの個数平均径を，電気移動度を介して補正し，試料 PSL 粒子の個数平均径を算出する。“真”電気移動度を  $Z$ ，見かけの電気移動度を  $\tilde{Z}$  とし，基準 PSL 粒子を添え字  $r$ ，試料 PSL 粒子を添え字  $t$  で表すと補正式は次式のようにになる。

$$Z_t = \frac{Z_r}{\tilde{Z}_r} \tilde{Z}_t$$

また，試料 PSL 粒子の“真”電気移動度  $Z_t$  から個数平均径  $D_t$  の算出は，次式を用いる。

$$Z = \frac{peC(D)}{3\pi\eta D}$$

ここで， $p$  は粒子の帯電数， $e$  は電気素量， $\eta$  は空気の粘性係数， $C(D)$  はすべり補正係数である。

試料 PSL 粒子の個数平均径は，例えば，Fig. 10 に示すように，基準 PSL 粒子の“真”および見かけの個数平均径，試料 PSL 粒子の見かけの個数平均径，温度，圧力を入力し，それぞれの電気移動度を利用して，試料 PSL 粒子の“真”の電気移動度を求め，相当する個数平均径を算出する。

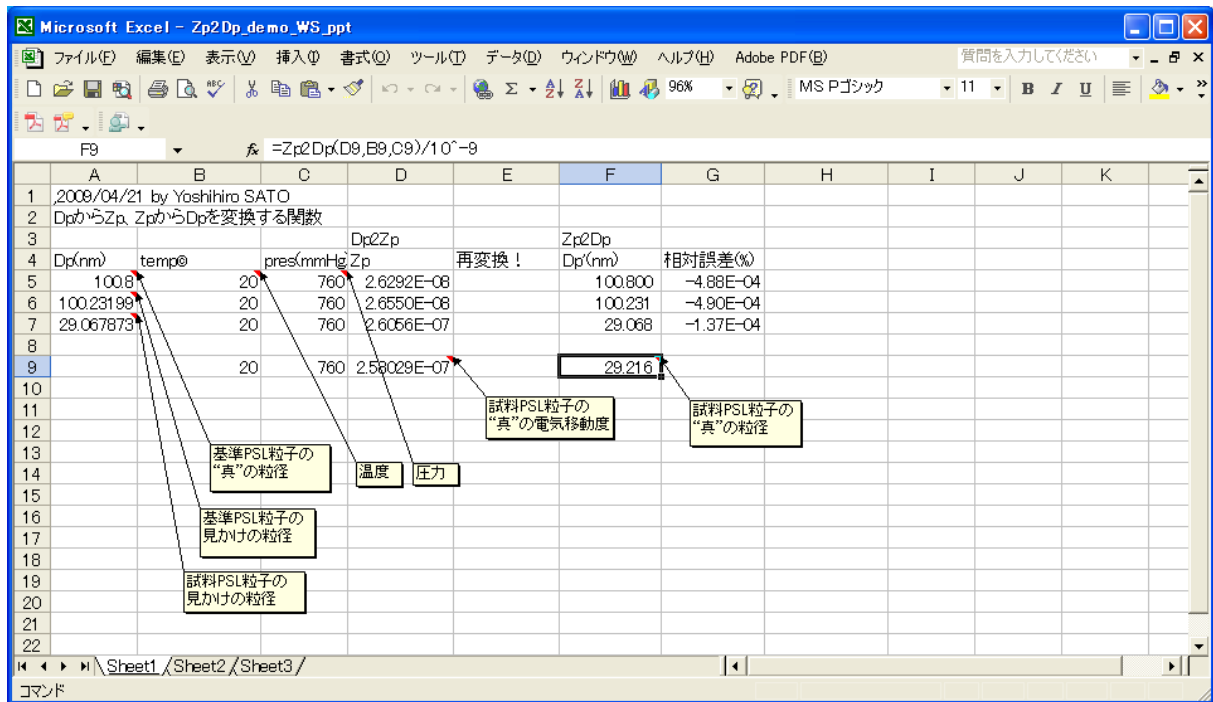


Fig. 10 試料 PSL 粒子の個数平均径の算出の例

(2009年5月14日版)