

静電噴霧による液滴分裂とイオン放出過程におよぼす溶液濃度の影響

著者	前川 哲也, 徳美 拓也, 東 秀憲, 瀬戸 章文, 大谷 吉生
著者別表示	Maekawa Tetsuya, Tokumi Takuya, Higashi Hidenori, Seto Takafumi, Otani Yoshio
雑誌名	化学工学論文集 = Kagaku kogaku ronbunshu
巻	40
号	1
ページ	5-11
発行年	2014-01-01
URL	http://doi.org/10.24517/00010873

doi: 10.1252/kakoronbunshu.40.5



静電噴霧による液滴分裂とイオン放出過程におよぼす 溶液濃度の影響

前川 哲也^{1,2}・徳美 拓也¹・東 秀憲¹・瀬戸 章文^{1††}・大谷 吉生¹

¹ 金沢大学大学院自然科学研究科, 920-1192 石川県金沢市角間町

² パナソニック株式会社, 525-8555 滋賀県草津市野路東2丁目3番1-2号

キーワード: エレクトロスプレー, 静電噴霧, 液滴分裂, イオン, ナノ粒子

静電噴霧によるイオンとナノ粒子生成過程を明らかにするために、分子量が単分散の標準試料である PEG4600 を溶質として用い、溶液濃度がイオンとナノ粒子の生成過程におよぼす影響を実験的に検討した。また、荷電数と電気移動度分布から、液滴の分裂過程とイオン生成過程を表現できるモデルを提案した。本研究の実験範囲では、溶液濃度が 1.0 wt% より高いときは、溶質がナノ粒子として析出することで、十分なイオン生成がおこなわれず、また、溶液濃度が 1.0 wt% より低いときは、粗大液滴からもイオン放出が生じるため、イオンの生成量が増大するという傾向がモデルによりある程度説明できることが明らかとなった。

結 言

静電噴霧法は、静電霧化現象を利用して、多価に帯電した液滴を噴霧する手法であり、質量分析、農薬の噴霧、静電塗装、粒子の合成 (Lenggoro and Okuyama, 2012; Chen *et al.*, 1995)、エアロゾルの発生、薄膜の形成、空気清浄器など様々な分野に用いられている。特に、溶液中の溶質イオンの分析を目的とした静電噴霧イオン化法では、大気圧下かつ非破壊で、多価に荷電したマクロ分子イオンを気中分散状態で得ることができるため、高速液体クロマトグラフィーなどと組み合わせることで、溶液の質量分析の試料導入インターフェイスとして不可欠な手法となっている (Fenn, 2003)。

静電噴霧におけるイオン生成過程は、一般的に液滴分裂モデルによって表される (Kearle and Tang, 1993; Hiraoka, 2010)。この過程では液滴の蒸発と静電反発による液滴の分裂 (Rayleigh 分裂; Rayleigh, 1882) を繰り返すことで液滴が微小化され、最終的に液滴表面から単一分子イオンが最終生成物として放出される。ここで、溶液中に溶質成分が過剰量含まれていると、溶質の蒸発に伴い液滴中の溶質濃度が過飽和となり、溶質が析出することで液滴の分裂過程が停止し、多価に帯電した固体ナノ粒子が生成される。このナノ粒子のサイズは、液滴径と溶液濃度に依存し、一般的に数 nm—数 μm の範囲である (Chen *et al.*, 1995)。ナノ粒子の合成を目的と考えれば、このような溶液濃度で粒子生成をおこなえばよいが、逆に、質量分析のために単一分子の状態まで分裂された分子イオンを生成する場合には、固体粒子の析出はイオン放出過程の停止、すなわち生成イオン濃度の低下につながる。したがって、このような液滴の分裂過程とナノ粒子析出におよぼす溶液濃度依存性を明らかにすることは、イオンあるいはナノ粒子の生成効率を向上させるために重要である。

Hogan ら (Hogan Jr. *et al.*, 2009a) は、固体ナノ粒子懸濁液ならびに、シロ糖およびポリエチレングリコール (PEG; 分子量 8,000) の水メタノール溶液の静電噴霧により多価に帯電したナノ粒子を生成し、その電気移動度分布をタンデム DMA 法によって実験的に解析した。その結果、上述の Rayleigh 分裂とイオン放出過程の境界が約 40 nm にあることを実験的に明らかにしている。しかしながら、帯電ナノ粒子の生成過程に与える溶液濃度の依存性については、詳細な検討は行われていない。

一方、我々は溶質を含まない純水の静電噴霧による帯電水滴の生成とその帯電分布について同様のタンデム DMA を用いて解析し、イオン放出の領域において多価に帯電したナノ液滴が生成されることを明らかにした (Seto *et al.*, 2012)。しかしながら極微量不純物の影響により溶質の濃度を厳密に検討することは困難であった。

以上より、液滴の分裂・イオン生成過程におよぼす溶液濃度の影響について検討することは、静電噴霧におけるイオン・ナノ粒子の生成効率を向上させるだけでなく、液滴の分裂機構の解析をおこなううえでも有効である。また、極微量の不純物の影響を低減させるためには、これらが厳密に制御された実験系において静電噴霧による生成物を評価する必要がある。そこで、本研究では分子量が単分散の標準試料が入手可能な PEG を溶質として、溶液濃度がイオンとナノ粒子の生成過程におよぼす影響を実験的に検討した。

1. モデル

1.1 静電噴霧による液滴の生成過程

静電噴霧における液滴の蒸発・分裂による帯電ナノ液滴の生成過程を Figure 1 に模式的に示す。静電噴霧によって生成した多価に帯電した液滴は、一定湿度の乾燥空気中において、まず Figure 1 (a) に示すように蒸発により粒径が減少する。この際、粒径の減少によって電荷同士の距離が縮まり、Figure 1 (b) のように電荷同士に働く反発力が大きくなる。これが液滴の表面張力より上回ると分裂が生じる。この分裂過程は Rayleigh 分裂と呼ばれ、その限界帯電量 P は表面張力 γ 、粒径 D_p の関数として次式で与えられる (Rayleigh, 1882)。

$$P = \frac{2\pi\sqrt{2\gamma\epsilon_0}D_p^3}{e} \quad (1)$$

ここで、 γ , ϵ_0 , e はそれぞれ表面張力、真空の誘電率、電気素量である。実際には、帯電液滴の表面形状は電荷の影響により変動するため、Eq.(1) の 7 割程度の電荷数で Rayleigh 分裂は生じると言われている (Gamero-Castaño *et al.*, 1999)。溶媒の蒸発が進行するにつれて、帯電液滴は Rayleigh 分裂を繰り返し、最終的にはナノメートルオーダーで多価

に帯電した液滴が生成される。

一方、液滴がある一定の大きさまで微細化されると、粒子自らが作り出した表面電界（電界強度 E_s ）によって、液滴表面からイオンが放出される過程（イオン放出）が生じる。この限界帯電量 P_M は次式で与えられる（Hogan Jr., *et al.*, 2009b）。

$$P_M = \frac{\pi \epsilon_0 D_p^2 E_s}{e} \quad (2)$$

ここで、イオン放出時の液滴表面における電界強度 E_s は、およそ 10^8 V/m

であることが報告されている（Hogan Jr. *et al.*, 2009b）。

つぎに、水の場合の Rayleigh 分裂とイオン放出の限界帯電量をそれぞれ粒径の関数として Figure 2 に示す。Equation (2) より粒径の減少に伴い限界帯電量も低下し、約 50 nm で 2 つの理論線の交点があることがわかる。したがって、静電噴霧によって生成した初期液滴が蒸発して粒径が減少すると、2 つの理論線上のいずれかにおいて、交点よりも粗大粒子側では Rayleigh 分裂が、交点以下の粒子径ではイオン放出がそれぞれ生じることになる。

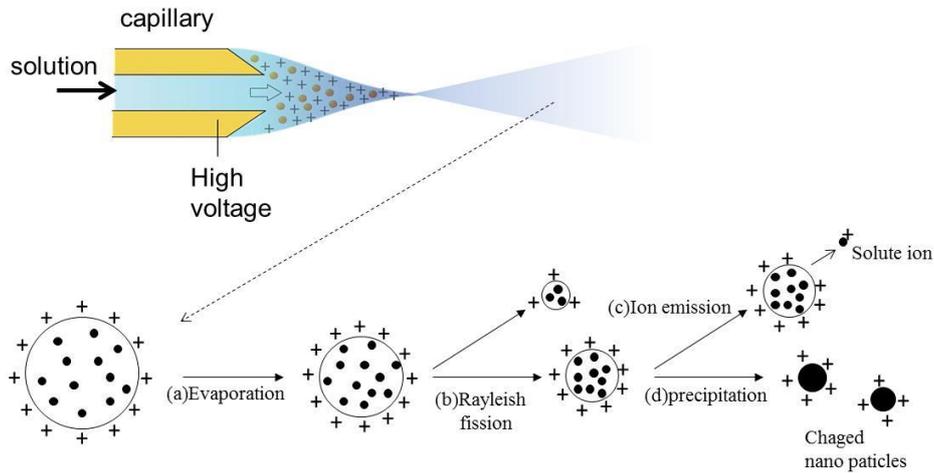


Fig. 1 Schematic illustration of ion and nanoparticle formation process by electrospray

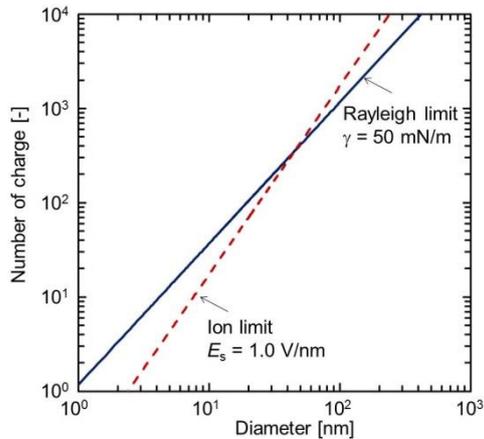


Fig. 2 Number of charge limits against diameter of droplets.

また、前述したように Hogan ら（Hogan Jr. *et al.*, 2009a）は静電噴霧によって生成される残渣粒子が、Rayleigh 限界およびイオン放出限界に近い帯電数を持つことをタンデム DMA 法によって明らかにしている。これは、液滴の分裂過程において固体粒子が析出したことで、分裂過程が停止し、表面の電荷を保存したために得られた結果であると考えられる。著者らの最近の研究（Seto *et al.*, 2012）においても、純水の静電噴霧に対して同様の結果が得られている。

2. 実験

2.1 試験粒子の発生

本研究では、静電噴霧過程における分裂過程を明らかにするためのモデル物質として、単分散試料が入手可能な、ポリエチレングリコール

（PEG、分子量：4600、Sigma-Aldrich®）を用いた。PEG は直鎖状の高分子であり、静電噴霧によって多価に帯電した単一の分子イオンを気中浮遊状態で得ることができることが知られている（Nohmi and Fenn, 1992）。気中分散状態での PEG 分子の構造は表面の帯電状態によって変化し、多価に帯電していれば電荷間の相互作用により直鎖状（stretched）となり、電荷数の減少とともに分子が折りたたまれた球形（spherical, globular）まで変化することが電気移動度と質量分析によって明らかにされている（Ude *et al.*, 2004; Lamiba and de la Mora, 2012）。さらにごく最近では分子シミュレーションによって、PEG 分子が液滴から放出される際の電荷移動に関する基礎的な検討がおこなわれている（Chung and Consta, 2012; Ahadi and Konermann, 2012）。

気相分散状態の PEG 分子イオンクラスターの分子量 (M_w) と電気移動度 (Z_p) の関係に関して、Saucy らは、以下の実験式を求めた（Saucy *et al.*, 2004）。

$$\left(\frac{1}{Z_p} \right)^{1/2} = 0.0936(M_w n)^{1/3} + 0.355 \quad (3)$$

ここで、 n は一つの分子クラスターに含まれる分子数である。分子量 4600 の PEG に対して、それぞれ単一分子イオン ($n = 1$) の気中での電気移動度の逆数 $1/Z_p$ は、 3.65 V s cm^2 となる。この試料を PEG 濃度が 0 - 2.5 wt% になるように、水 - メタノール 50 vol% 混合液に溶解させ、さらにイオン化促進剤として酢酸アンモニウムを 0.1 wt% 加えて試料溶液とした。

2.2 静電噴霧生成物の電気移動度分布測定

実験経路を Figure 3 に示す。試料溶液を、シリンジポンプを用いて静電噴霧器に導入し、イオンならびに粒子の生成をおこなった。静電噴霧に用いたキャピラリーは内径 50 μm の SUS 管であり、噴霧状態は CCD

カメラを用いて観察し、安定したテイラーコーンが形成されるように試料溶液流量と印加電圧を調整した。

得られたイオンならびにナノ粒子の粒度分布を測定するために、微分型静電分級器 (DMA; Differential Mobility Analyzer) を用いた。DMA では、印加する電圧 V を変化させることで、次式によって電気移動度 (Z_p) が揃った粒子が分級される。

$$Z_p = \frac{Q_s \ln(r_1/r_2)}{2\pi L V} \quad (4)$$

ここで、本研究では、ウィーン型 DMA ($L=85.5$ mm, $r_1=32.5$ mm, $r_2=27.5$ mm) を用いることで、イオンとナノ粒子の同時計測を可能とした。また、シースガス流量 Q_s は 15 L min^{-1} とした。ここで、静電噴霧で生成する粒子は一般的に多価に帯電している。本研究では、まず検出器としてエアロゾル電流計 (AE) を用い、多価帯電の粒子の電気移動度分布を計測した。次に、放射性同位元素である ^{241}Am を用いた荷電中和器を用いて、 α 線によって電離した両極イオンの拡散衝突により粒子の電荷を中

和し、同様の電気移動度分布を計測した。ここで、ナノ粒子の荷電中和では、ほとんどの粒子は無帯電となり、ごく一部の粒子のみが1価に帯電し、本研究の粒径範囲 (<80 nm) では多価に帯電した粒子の比率は十分低いと考えられる (Sato *et al.*, 2007)。これは粒径の減少とともに、1価の粒子とイオンとの衝突確率が低下するためである。したがって、荷電中和前後の電気移動度分布を比較することで、静電噴霧で生成した粒子がおよそ何価であったかを推測することができる。ここで、荷電中和によって分級・検出できる粒子個数濃度が低下するため、荷電中和後の電気移動度分布測定には、超微粒子用凝縮核粒子計数器 (CPC; Condensation Particle Counter, TSI model 3776) を用いた。

以上より、単分散 PEG について、溶液濃度を変化させて、イオンおよび粒子の粒度分布を同時測定することで、静電噴霧によるイオンとナノ粒子の生成比率を実験的に明らかにするとともに、液滴分裂過程に関して基礎的な検討をおこなった。

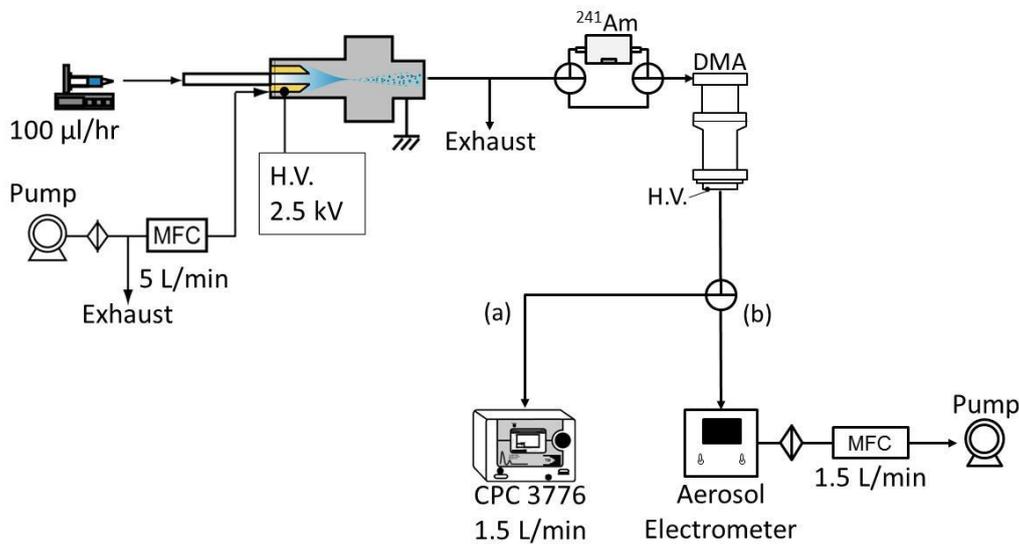


Fig. 3 Experimental setup

3. 実験結果および考察

Figure 4 に溶液濃度 0.5 wt% に対する中和前後の PEG₄₆₀₀ の電気移動度分布を示す。ここで電気移動度 Z_p は粒径の減少とともに増加するため、Figure 4 の横軸は、その逆数、 $1/Z_p$ に対してプロットした。まず荷電中和前の電気移動度分布をみると、 $1/Z_p$ が約 3 のところに単峰性のピークがみられることがわかる。左軸に示した電流値を見ると、ピーク値は 1.115 pA 程度である。

粒子が一価に帯電していると仮定すると、これは 2.78×10^5 個 cm^{-3} 程度の個数濃度に相当する。しかし実際には後述する通り、これらの粒子は多価に帯電しており、実際には個数濃度はこれらの値よりも低い。一方、荷電中和をおこなうと、電気移動度は少なくとも 3 つのピークに分離することがわかる。ここで、前述したとおり、荷電中和によって検出できる個数濃度が低下するため、検出には CPC を用いた。まず、 $1/Z_p$ が最も小さいピークは、Figure 4 中に示す通り、単一分子の一価のイオンに関して実験 Eq.(3) より求めた値とほぼ一致しているため、PEG₄₆₀₀ 分子イオンのピークであると考えられる。この $1/Z_p$ 値を以下の Millikan-Fuchs の eq.(5) によって $n_p=1$ として粒径 D_p に換算すると、2.73 nm である。

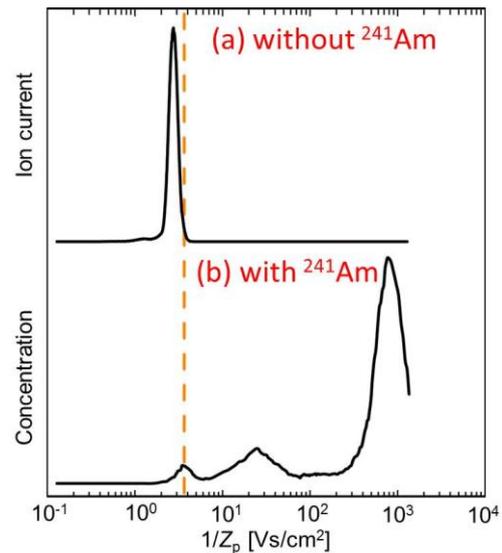


Fig. 4 Mobility distribution of electrospray products with concentration of 0.5 wt% PEG4600.

$$Z_p = \frac{n_p e C_c}{3\pi\mu D_p} \quad (5)$$

ここで、 n_p は電荷数、 μ は気体の粘度、 C_c はカニンガムの補正係数である。PEG₄₀₀の単一分子イオンの粒径はCPCの検出限界(2 nm)とほぼ同じであるため、CPCによって検出可能であることがわかる。

また図中の $1/Z_p$ が大きい2つのピークは、いくつかの溶質が凝集したナノ粒子であると考えられる。そこで、これらの由来を調べるために、溶液濃度を変えた実験をおこなった。

Figure 5は、溶液濃度を0から1.0 wt%まで変えたときのイオンの電気移動度分布である。まず、荷電中和器を用いない**Figure 5 (a)**のグラフを見ると、溶液濃度の増加とともに、ピーク位置は若干右側にシフトしていくものの、いずれの分布でも図中破線で示した実験 Eq.(3)より求めた値よりも左側に比較的电気移動度が前った単峰性のピークが見られる。このピークの由来は、後述するように、同等の電気移動度を有する多価に帯電した固体ナノ粒子に起因すると考えられる。すなわち、レイリー分裂やイオン放出過程においては、より大きな粒子ほど多価に帯電しているため、見かけ上極めて狭い範囲に電気移動度が集中したためであると推測できる。ここで、低濃度領域で見られる一番左のピークは、PEGを加えない場合(0 wt%)でも見られており、その由来は不明だが、おそらく超純水中の不純物あるいはイオン化促進剤として加えた硝酸アンモニウムのピークであると考えられる。

つぎに、**Figure 5 (b)**のグラフは、これらを荷電中和したときの結果である。前述と同様、いずれの濃度においても破線で示す既往の研究と同じ電気移動度にPEGの分子イオンと思われるピークが見られる。また、このピーク強度は濃度の増加とともに一旦増加し、その後減少していくことがわかる。

また、他の2つのピーク、(2)と(3)に着目すると、これらのピーク位置には溶液濃度依存性があり、濃度が高いほど、右側、すなわち大

粒径側にシフトしていることがわかる。したがってこれらのピークは液滴の分裂過程においてPEGが固体として析出した、ナノ粒子であると推測できる。仮にこれらのナノ粒子が多価に帯電して、**Figure 5 (a)**の単峰性のピークを形成していると考えたと、0.5 wt%の濃度において、以下の手順により、これらの電荷数を求めることができる。まず、荷電中和後の電荷数は1と考えられるので、Eq.(5)において $n_p=1$ を代入し、**Figure 5(b)**のピーク位置の電気移動度より粒径を求めることができる。一方、荷電中和前は多価に帯電しており、粒径は荷電中和後と等しいため、電気移動度はEq.(5)で求められる。つまり、平均電荷数 n_p は、荷電中和前後の電気移動度の比より算出することができる。このようにして算出した平均電荷数はそれぞれ(2)が約10価、(3)が約300価となる。こうして求めた平均電荷数と粒径の関係は、後述するようにEqs.(1), (2)で示されるRayleigh限界、イオン放出限界と比較することができる。

つぎに、上記の過程で算出したナノ粒子(2)および(3)のピーク粒径をそれぞれ溶液濃度に対して両対数グラフにプロットした結果を**Figure 6**に示す。ここで、溶液中の質量分率 C 、直径 D_d の液滴が完全に乾燥し、溶質のみからなる直径 D_p の球形ナノ粒子に変化したとすると、これらの粒径の関係は次式で与えられる。

$$D_p = \left(\frac{\rho_d}{\rho_p} \right)^{1/3} D_d \times C^{1/3} \quad (6)$$

ここで、 ρ_d および ρ_p はそれぞれ溶液および溶質の密度である。**Figure 6**中の破線は、それぞれ直径40 nmおよび270 nmの液滴が乾燥して固体のナノ粒子が析出したとしたときの推定線であり、それぞれ(2)および(3)の実験結果を良く表していることがわかる。すなわち、これらの2つのピークは、これらの直径の液滴が乾燥して析出したものであり、静電噴霧された液滴は、溶液濃度に依らずおよそ270 nmと40 nm程度の液滴に分裂していることが推測できる。

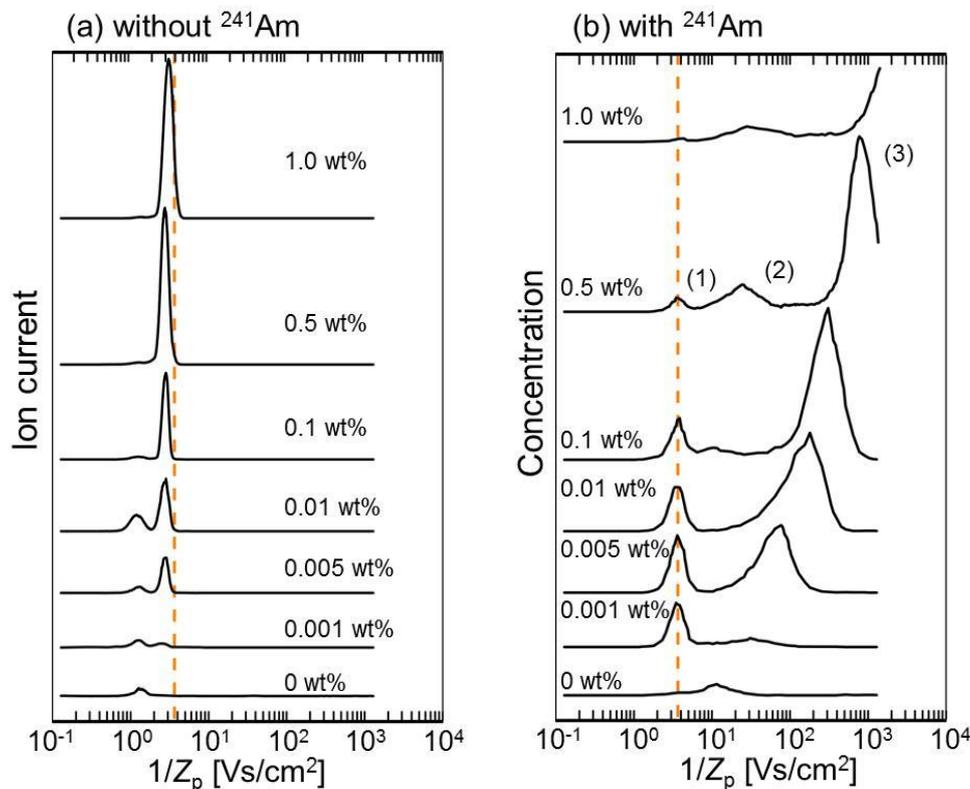


Fig. 5 Mobility distribution of electrospray products with varying PEG4600 concentration measured (a) without ²⁴¹Am and (b) with ²⁴¹Am.

以上の結果から、Figure 7 に示すようなモデルが考えられる。まず初期液滴は、Rayleigh 分裂により、270 nm 程度の粗大液滴とおよそ 40 nm 程度の微小液滴に分裂する。これらの液滴がそのまま乾燥すると、Figure 5(b) の (2) と (3) のピークの固体粒子となる。

イオン放出は、最初に述べたように、直径がおおよそ 50 nm 以下の微小液滴で生じるため、溶液濃度が高い条件では 40 nm の小液滴からのみイオン放出がおこなわれ、大液滴はイオン放出をおこなう粒径になる前に固体粒子として析出している。一方、低濃度の条件では、濃度が低い

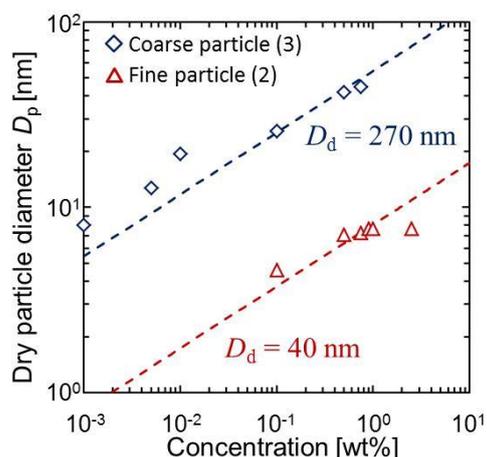


Fig. 6 Relationship between dry particle diameter and concentration of solution.

め固体粒子として析出する前に、乾燥してイオン放出をおこなう粒径まで液滴径が減少すれば、粗大液滴であったものもイオン放出に関与するために、イオンの生成量が増大したと考えられる。

実際に、先述のイオンのピークにおける個数濃度を溶液濃度に対してプロットすると Figure 8 となる。図より、溶液濃度の低下に伴い、1.0 wt% あたりからイオンの生成量が増加し、0.1 wt% あたりで飽和していることがわかる。

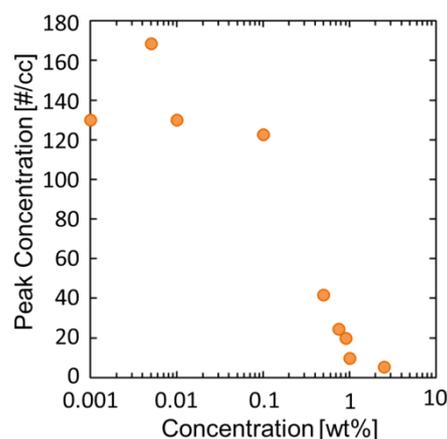


Fig. 8 Variation of peak concentration of ions as a function of concentration of PEG4600 solution.

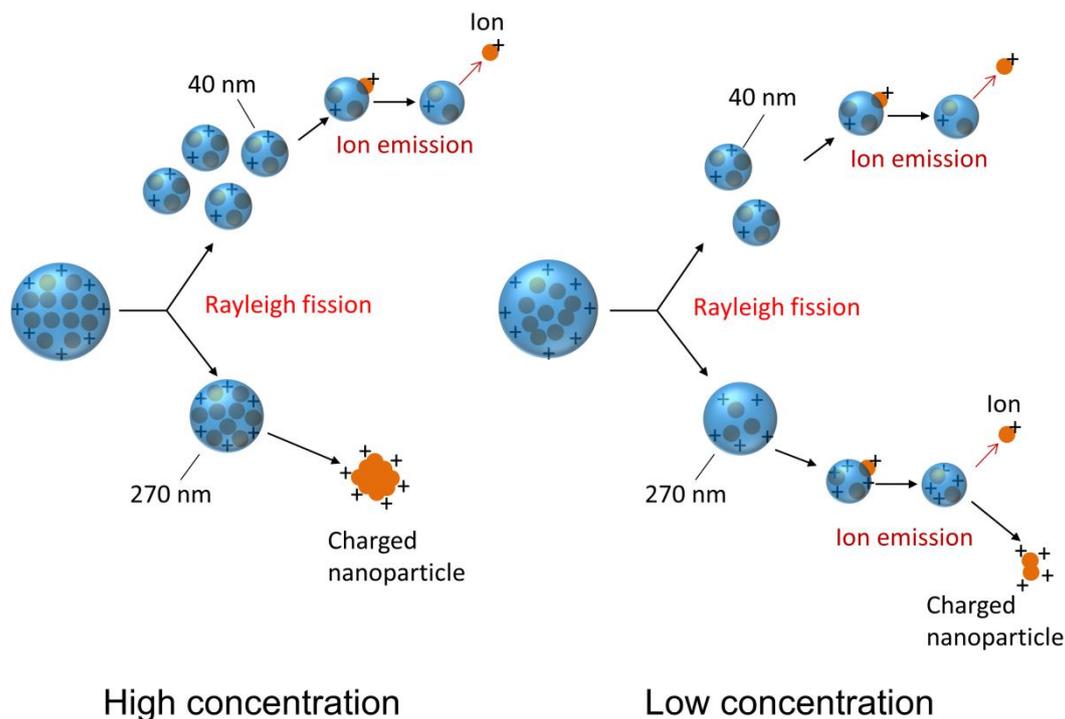


Fig. 7 Model for ion and nanoparticle generation by electrospray process.

前述の方法により、粗大液滴のピーク (3) における平均帯電数を荷電中和の有無の比較によって求め、Figure 9 に平均帯電数を粒径に対し

てプロットし、Rayleigh 限界、イオン放出限界の理論線と比較した。溶液濃度がおよそ 1.0 wt% 以上の高濃度領域では、50 nm 以上の粗大粒子が

固体として析出するために、液滴の Rayleigh 分裂過程が停止していることが予測できる。したがって、この場合は、イオンの生成は微小液滴(2)のみで生じていると考えられ、Figure 8 で示したようにイオンの生成量は低濃度であったことが予測できる。

つぎに、溶液濃度を低下させ、およそ 0.5 wt% よりも低濃度では 50 nm 以下のイオン放出の領域に入っても液滴の状態を保つことができるために、粗大液滴からもイオンの生成がおこなわれることがわかる。このことは、Figure 8 においてもこれらの濃度範囲においてイオンの生成量が増加していることから裏付けられる。

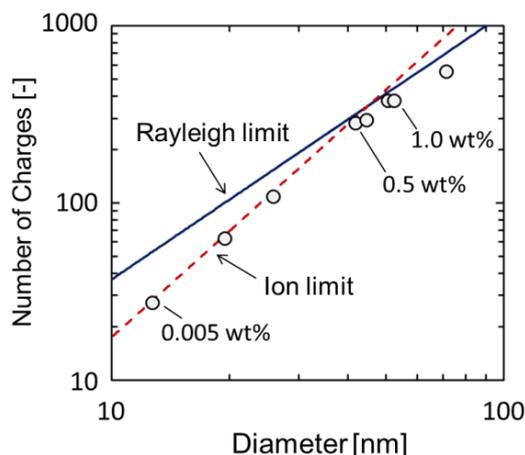


Fig. 9 Comparison of experimental data with theoretical limits of number of charge.

結 言

本研究では、静電噴霧によるイオンとナノ粒子生成過程を明らかにするために、単分散の PEG4600 を試料として液滴の分裂過程を実験的に検討し、荷電数と電気移動度分布から、液滴の分裂過程とイオン生成過程を表すことができるモデルを提案した。本研究の実験範囲では、溶液濃度が 1.0 wt% より高いときは、溶質がナノ粒子として析出することで、十分なイオン生成がおこなわれず、また、溶液濃度が 1.0 wt% より低いときは、粗大液滴からもイオン放出が生じるため、イオンの生成量が増大している可能性が示された。しかしながら、これらを証明するためには、溶質がナノ粒子として析出することおよび粗大液滴からもイオン放出が生じることを示すさらなる実験が必要である。

Nomenclature

C	= solution mass fraction	[-]
C_c	= slip correction	[-]
D_d	= droplet diameter	[nm]
D_p	= particle diameter	[nm]
e	= elementary electric charge	[C]
E_s	= electric field strength of surface	[V m ⁻¹]
L	= length	[m]
M_w	= molar mass	[g mol ⁻¹]
n	= degree of PEG ₄₆₀₀ cluster	[-]
n_p	= number of charges	[#]
P	= number of charges at Rayleigh fission	[-]
P_M	= number of charges at ion emission	[-]
Q_s	= sheath air flow	[L min ⁻¹]
r_1	= outer diameter	[m]

r_2	= inner diameter	[m]
V	= voltage	[V]
Z_p	= electrical mobility	[m ² s ⁻¹ V ⁻¹]
ϵ_0	= permittivity of vacuum	[F m ⁻¹]
γ	= surface tension	[N m ⁻¹]
μ	= viscosity	[N s m ⁻²]
π	= circle ratio	[-]
ρ_d	= density of droplet	[g m ⁻³]
ρ_p	= density of particle	[g m ⁻³]

Literature Cited

- Ahadi E. and L. Konermann; "Modeling the Behavior of Coarse-Grained Polymer Chains in Charged Water Droplets: Implications for the Mechanism of Electrospray Ionization" *J. Phys. Chem. B*, **116**, 104–112 (2012)
- Chen D.-R., D. Y. H. Pui and S. L. Kaufman; "Electrospraying of Conducting Liquids for Monodisperse Aerosol Generation in the 4nm to 1.8µm Diameter Range" *J. Aerosol Sci.*, **26**, 963–977 (1995)
- Chung J. K. and S. Consta; "Release Mechanisms of Poly (ethylene glycol) Macroions from Aqueous Charged Nanodroplet" *J. Phys. Chem. B*, **116**, 5777–5785 (2012)
- Fenn J. B.; "Electrospray Wing for Molecular Elephants (Nobel Lecture)" *Ang. Chem. Int. Ed.*, **42**, 3871–3894 (2003)
- Gamero-Castaño M. and J. F. de la Mora; "Mechanisms of Electrospray Ionization of Singly and Multiply Charged Salt Clusters" *Anal. Chim. Acta*, **406**, 67–91 (2000)
- Hiraoka K.; "Fundamentals of Mass spectrometry –Fundamentals of Electrospray–" *J. Mass Spectrom. Soc. Japan*, **58**, 139–154 (2010)
- Hogan Jr. C. J., P. Biswas and D.-R. Chen; "Charged Droplet Dynamics in the Submicronmeter Size Range" *J. Phys. Chem. B*, **113**, 970–976 (2009a)
- Hogan Jr. C. J., J. A. Carroll, H. W. Rohrs, P. Biswas and M. L. Gross; "Combined Charged Residue-Field Emission Model of Macro molecular Electrospray Ionization" *Anal. Chem.*, **81**, 369–377 (2009b)
- Kebarle P. and L. Tang; "From Ions in Solution to Ions in the Gas Phase" *Anal. Chem.*, **65**, 972–986A (1993)
- Larriba C. and J. F. de la Mora; "The Gas Phase Structure of Coulombically Stretched Polyethylene Glycol Ions" *J. Phys. Chem. B*, **116**, 593–598 (2012)
- Lenggoro I. W. and K. Okuyama; "Application of Electrosprays to Synthesis and Measurement of Nanoparticles" *Eurozoru Kenkyu*, **20**, 116–122 (2005)
- Nohmi T. and J. B. Fenn; "Electrospray Mass Spectrometry of Poly (ethylene glycols) with Molecular Weights up to Five Million" *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3241–3246 (1992)
- Rayleigh, L.; "On the Equilibrium of Liquid Conducting Masses Charged with Electricity" *Philos. Mag.*, **14**, 184–186 (1882)
- Sato Y., H. Sakurai and K. Ehara; "Construction of a Test and Calibration Station for the Aerosol Charge Neutralizer and an Example of Evaluation of an Americium Neutralizer" *Eurozoru Kenkyu*, **22**, 302-309 (2007)
- Saucy D. A., S. Ude, I. W. Lenggoro, and J. F. de la Mora; "Mass Analysis of Water-Soluble Polymers by Mobility Measurement of Charge-Reduced Ions Generated by Electrospray" *Anal. Chem.*, **76**, 1045–1053 (2004)
- Seto T., T. Maekawa, S. Oson, K. Kawamura, T. Yamauchi and Y. Otani; "Formation of Highly Charged Nanodroplets by Condensation-Electrospray Device" *Chem. Eng. Sci.*, **85**, 46–49 (2012)
- Ude S., J. F. de la Mora and B. A. Thomson; "Charge-Induced Unfolding of Multiply Charged Polyethylene Glycol Ions" *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12184–

Effect of Solution Concentration on Breakup of Electro-sprayed Droplets and Emission of Solute Ions

Tetsuya MAWKAWA^{1,2}, Takuya TOKUMI¹, Hidenori HIGASHI¹, Takafumi SETO^{1††} and Yoshio OTANI¹

¹*School of Natural System, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa-shi, Ishikawa920-1192, Japan*

²*Panasonic Co. Ltd., 2-3-1-2, Norohigashi, Kusatsu-shi, Shiga 525-8555, Japan*

Keywords : Electrospray, Droplet Breakup, Ion Generation, Nano Particle

In order to analyze the generation process of ions by electrospray, the effect of concentration of solute (polyethylene glycol; PEG) was investigated. The size distributions of PEG particles and ions generated by the electrospray were measured by a Differential Mobility Analyzer (DMA) at various concentration of PEG solution. In addition, we proposed a model to explain the droplet breakup and ion emission process. In the experimental condition of the present study, sufficient ion generation was not occurred at high concentration (>1.0wt%) because of the precipitation of the solute as solid nanoparticles. On the other hand, the amount of generated ion increased at low concentration of the solution (<1.0wt%) because the large droplets also contributed to produce ions.