多分散球状粒子系の2, 3の統計量の決定について*

On the Determination of Some Statistical Quantities of
a Heterogeneous System of Spherical Particles

佐野 慄** 植野 泰夫**
Isamu Sano Yasuo Ueno

1. はしがき

一般に粉体を取扱う場合、粒度を知る必要があることを、しばしば、経験する。しかし、粒度が等しい場合、すなわち、単分散の場合はきわめて少なく、多分散の場合が圧倒的に多い。したがって、統計的方法により粒度を平均値として求めるのが普通である。粒度として信頼できる平均値を得るために、一体、何個程度の粒子を計数しなければならないであろうか？ たとえば、Dalla Valle¹⁾, Cadle²⁾ らは200個程度計数すればよいと述べているが、一方、Nassenstein³⁾ は3000個程度必要であるといっているなど、計数個数についてはあまりはっきりしていない。これは粒子の形状が一般に不規則で、球状でないことが原因であろうと考えられる。

著者らは、理想的モデルとして、塩水溶液霧の粒子が球状であることに着目し、これについて実験した結果、粒度決定の際の目安となるべき若干の知見を得たのでここに報告する。

2. 実験

試料は食塩水溶液(5%)の霧粒子である。アトマイザーにより溶液を霧化し、これを約0.23 m³のミストチャンパーに導入、スターラーでかくはんしながらまたは静止の下で放置して老化させることにより種々の粒度分布の食塩水溶液霧を得、その粒度分布を著者らの開発した化学斑点法⁴⁾で測定した。

2.1 検出用薄膜の調製

PVA*¹を蒸留水中に入れ、スターラーでかくはん(室温)、溶解させた4%水溶液100 ccに無水エチルアルコール200 cc、つづいて、1 N硝酸1.5 ccを加え、さらに

40%硝酸銀水溶液3 ccを混ぜて検出試薬溶液を調製し、これがかっせんつきカッ色試薬びんに保存する。

一方、スライドガラスをクロム酸混液中に浸し(一昼夜)、蒸留水で洗浄したのち、デシケーター中で乾燥したものを用意する。この清浄なスライドガラス上の中心に比較的孔の太いマイクロピペットから上述の試薬溶液を室温下で10 μ l だけ手早く滴下すると、アルコールおよび水分は蒸発し、あとに試薬を含んだ薄い透明な円板状のPVA膜が残る。これを光の入らないスライドガラス入れのなかに保存する。

2.2 油膜スライドの調製⁵⁾

モービル油やシリコンオイルをスライドガラス上に約100~500 μ 程度の厚さに一様に塗って油膜スライドをつくる。これに霧を捕集した。

2.3 検量線の作成

アトマイザーで食塩水溶液をチャンパー内に霧化し、これをスターラーでかくはんしながら老化させ、一定時間ごとに検出用薄膜スライドをチャンパーの底に近いサンプリング孔から挿入して霧をうける一方、霧粒子の粒度を知るために油膜スライドを同時に挿入して霧粒子をうける。数分経過したのち取出して油膜中に浮かんでいる霧粒子を手早く光学顕微鏡写真にとる*²。また薄膜スライドについては水銀灯を10分間照射してスライド上のスポットの輪廓をより明確化したのち、同様に写真にとる*²。これらの写真はすべて同大に引伸ばし、粒度を測定した。油膜中に懸濁している霧粒子および薄膜上にできたスポットの写真をそれぞれ図1および図2に示す。

写真より明らかなように油膜中の霧粒子および薄膜上のスポットには粒度分布があるのでこれらの写真から霧粒子およびスポットの直径を読取り、前者については体積平均直径(D_v)を、また後者については面積平均直径

* 昭和45年12月22日受理

** 名古屋大学理学部化学教室 (〒464 名古屋市千種区不老町)
TEL 052-781-5111

*1 倉敷レーヨン(株)製、ポバール217 (重合度1700, ケン化度85%)

*2 倍率: $\times 400$, $\times 600$, $\times 800$ など

図 1 油膜中に懸濁している霧粒子

図 2 薄膜上に生じたスポット

図 3 霧粒子直径の検量線

(d_s) をそれぞれ求めた^{*3}。これらから検量線を描くと図3のごとくなる。また、 $\log d_s - \log D_d$ プロットをつくると、図4の通り、直線(勾配: 2/3)となることがわかるので検量線の式として次式が得られる。

$$D_d^3 = 0.541 d_s^2 \quad \dots\dots(1)$$

この式によりスポットの直径から霧粒子の直径を計算することができる。

2.4 霧の発生と粒度の決定

多分散の霧をつくるために2種類のアトマイザーを用

^{*3} 著者らの化学班点法⁴⁾では食塩水溶液霧粒子中の食塩と薄膜中の硝酸銀とが反応して塩化銀のスポットを生ずることを利用しているののでこの関係が存在する。

$$\begin{aligned} & (4/3)\pi(D_d/2)^3 \rho_{\text{soln}} C_{\text{NaCl}}/M_{\text{NaCl}} \\ & = \pi(d_s/2)^2 H \rho_{\text{film}} C_{\text{AgNO}_3}/M_{\text{AgNO}_3} \end{aligned}$$

ρ_{soln} : 食塩水溶液の密度
 C_{NaCl} : 食塩水溶液の濃度 (%)
 M_{NaCl} : 食塩の分子量

図 4 $\log D_d - \log d_s$ プロットの直線性

いた。ペイントスプレーガン型と Lauterbach 型⁶⁾とで、これらの霧の粒度をつぎのようにして決定した——スポットの大きさを分級してそれぞれのひん度を個数百分率で表わす一方、各ひん度を代表する霧粒子の直径を(1)式を用いて計算し、これらから個数平均値を求めてこれを霧粒子の直径とする。さらに、標準偏差および相対標準偏差を勘定した。相対標準偏差 0.2 以下のエアロゾルは、實際上、単分散性であることが広く認められている。霧の発生、老化などの条件および粒径の範囲などが要約して表1にかかげてある。

3. 実験結果および考察

図5に、一例として、実験 II₇ の場合を示した。これ

H : 薄膜の厚さ
 ρ_{film} : 薄膜の密度
 C_{AgNO_3} : 薄膜中の硝酸銀の濃度 (%)
 M_{AgNO_3} : 硝酸銀の分子量
 したがって

$$D_d^3 = k d_s^2 \quad (k: \text{定数})$$

このような関係が考えられるので上のごとく体積平均直径および面積平均直径を求めた。

表 1 霧の発生とその粒径

実験番号	アトマイザー	噴霧圧 (kg/cm ²)	噴霧時間 (min)	かくはん速度 (rev/min)	老化時間 (min)	粒子直径 (μ)
I ₄	Lauterbach 型	1	30	50	10	0.9—3.9
I ₆	〃	1	30	50	25	0.9—4.3
II ₅	〃	2	30	50	5	0.5—4.1
II ₇	〃	2	30	50	30	0.7—2.9
III ₄	スプレーガン型	2	5	0	10	0.5—3.8
IV ₂	〃	1	20	50	50	0.7—6.3

図 5 計数個数4158個による霧粒子とスポットの粒度分布 (実験 II₇) 図 6 粒度分布の計数個数依存性 (実験 II₇) 図 7 計数個数による粒度分布の変化 (実験 II₅)表 2 計数個数による統計量の変化 (実験 II₅)

実験番号	個 数	平均直径 (μ)	標準偏差 (μ)	相対標準 偏差
II ₅ (a)	100	2.2	0.49	0.22
	107	1.9	0.83	0.44
	110	1.9	0.76	0.40
II ₅ (c)	499	2.1	0.66	0.31
	516	2.0	0.79	0.40
	518	2.0	0.77	0.39
II ₅ (d)	978	2.0	0.68	0.34
	1009	2.0	0.61	0.30
	1085	2.0	0.65	0.33
II ₅ (e)	2051	2.0	0.70	0.35
	3059	2.0	0.69	0.34
	3684	2.0	0.69	0.34

は 4158 個のスポットを 0.5μ 幅で計数した結果で、霧粒子の粒度分布はスポットの粒度分布に比較して対称性がよい。図 6 は計数個数が 4158 個より少ない場合のひん度のばらつきを示したもので、図中の実線は図 5 の 4158 個の粒度分布曲線である。図より明らかなように計数個数が 200 個以下の範囲では、各点は 4158 個の曲線からかなりはずれているが、計数個数が増加するにつれてだいに収束し、1000 個以上ともなると曲線上にほとんどのついている。したがって、500 個程度計数すれば高い信頼度で粒度分布を決定することができるといえよう。一方、4158 個の粒度分布から計算すると平均直径 1.5μ 、標準偏差 0.40μ 、相対標準偏差 0.27 が得られるが、200 個程

図 8 計数個数と平均直径の関係

図 9 計数個数と標準偏差の関係

度の粒度分布からでも平均直径、標準偏差、相対標準偏差など4158個の場合とほとんどまったく等しい値が得られることに注目すべきである(図8, 9および10)。

ほかの例として実験 II₅ の結果を図7と表2に示した。図7(d)中の実線は3684個の霧粒子のひん度曲線で、実際上なめらかなものとなっている。この場合でも、霧粒子の計数個数が500個に達すると、標準偏差および相対標準偏差は3684個のものと同様である。他の霧についても類似の傾向が見られる(図8, 9および10)。

図 10 計数個数と相対標準偏差の関係

以上の例から計数個数の大小と粒度分布曲線のまとまりとの間には密接な関係のあることがわかる。実験 IV₂ (相対標準偏差0.46) のような分散度の大きい霧についてもっともらしい粒度を知るには500個以上から計算する必要があるが、一方、II₇ (相対標準偏差0.27) のように分散度の小さい場合には200個程度計数すれば十分であるように考えられる。

4. むすび

霧は球状粒子の煙霧体で、粒子の形体の点からみると理想的の分散系であると考えられる。著者らは食塩水溶液をアトマイザーで霧化してその粒度分布(粒子直径: 0.5~6.3 μm)を著者らの開発した化学斑点法で測定し、さらに個数平均直径、標準偏差、相対標準偏差(変動係数)を計算してつぎの結論を得た。

- 1) 信頼度の高い粒度分布曲線を得るには500個以上の霧粒子を計数すればよい。
- 2) 粒度分布がせまい、すなわち相対標準偏差が0.27であるごとく単分散に近い霧粒子系について信頼性のよい平均直径を知るには200個程度の計数で足りるが、粒度分布がひろい、すなわち相対標準偏差が0.46であるように多分散性の系では500個以上計数する必要がある。

引用文献

- 1) Orr, C., Jr. and Dalla Valle, J. M.: "Fine Particle Measurement", Chap. 2, MacMillan Co., New York (1959)
- 2) Cadle, R. D.: "Particle Size", Chap. I, Reinhold Publishing Corp., New York (1965)
- 3) Nassenstein, H.: *Chem. Ing. Tech.*, 26, 661 (1954)
- 4) Ueno, Y. and Sano, I.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 637 (1971)
- 5) 佐野操・植野泰夫: 日本化学雑誌, 89, 1022 (1968)
- 6) Lauterbach, K. E., Hayes, A. D. and Coelho, M. A.: *Arch. Ind. Health*, 13, 156 (1956)

Abstract

On the Determination of Some Statistical Quantities of a Heterogeneous System of Spherical Particles.

Isamu Sano and Yasuo Ueno

Some statistical quantities were experimentally evaluated for a system of droplets, which, because of their spherical shape, might be considered as idealized particles.

The droplets were prepared by atomizing an aqueous 5 % NaCl solution through an atomizer of the paint-spraying gun type or of the Lauterbach's nozzled-air flow type, and were allowed to stand tranquil or stirred for aging in a cylindrical mist chamber of a volume of about 0.23 m³. The droplet size was measured by means of our chemical spot method taking advantage of the formation of AgCl precipitate from a NaCl solution droplet, and was found to be heterogeneous in the limits of 0.5 and 6 μ in diameter, depending on the conditions of atomization.

The results obtained are as follows : (1) The rela-

tion between a droplet diameter (D_d) and its spot diameter (d_s) is expressed as $D_d^3 = 0.541 d_s^3$. (2) There is a close connection between the number of the droplets measured and the smoothness of the size distribution curve drawn ; for a smooth curve to be found, it would be required to measure 500 droplets or more. (3) It is only necessary, in order to acquire a reliable number-averaged diameter for a comparatively homogeneous system having the relative standard deviation of 0.27, to measure 200 droplets or so, whereas it is needed to measure more than 500 droplets with definitely heterogeneous systems of the relative standard deviations larger than 0.46.

(Dept. of Chem., Fac. of Sci., Nagoya Univ., Nagoya, Japan.)