電氣的検知帯法およびレーザー回折法による 粒度分布測定に及ぼす粒子形状の影響

稲葉 敬三*, 松本 幹治*

Effect of Particle Shape on Particle Size Analysis Using the Electrical Sensing Zone Method and Laser Diffraction Method

by

Keizo INABA[†] and Kanji MATSUMOTO[†]

There are many types of particle size analyzers, but the size of the measured particle varies depending on the analyzer used. In this study, the effects of particle shape on the results of various particle size data were examined for three types of particle size analyzers, i.e. an optical microscope, a Coulter counter and the laser diffraction method. In a Coulter counter, mean particle size from spherical, blocky and cubical particles agreed when using the microscopic method, but prismoidal and platy particles measured smaller with that method. When the laser diffraction method was used the mean particle size from spherical, blocky and platy particles agreed with the results of the microscopic method, but cubical particles measured larger and prismoidal particles measured smaller.

Because of this, a technique was proposed for estimating the mean particle size using an optical microscope from mean particle size obtained a Coulter counter or the laser diffraction method. This technique can be used to compare the measured mean particle size using a Coulter counter in combination with a laser diffraction method without the influence of particle shape.

Key Words : Particle Size Analysis, Particle Size Distribution,
Electrical Sensing-zone Method, Laser Diffraction

1. 緒 言

晶析操作において、晶析器中の結晶の粒径分布を制御するためには、粒径分布の変化を知る必要があるが、高濃度の粒子を含む晶析器中の結晶の粒径分布測定を連続的に行うことは非常に難しい。このため、粒径分布の制御は長年の問題となっている。一般的な粒径分布測定法の中で、液中に分散している比較的粒径の大きい粒子を連続的に測定することができる測定法

としては、レーザー回折法が挙げられるが、粒子濃度を測定することができないことや高濃度懸濁状態での多重回折などの問題が存在するため、晶析研究にはあまり利用されていない。しかし近年、レーザー回折法を用いて粒子濃度を測定する方法¹⁾や高濃度懸濁状態の粒径分布測定方法の検討が行われており^{2,3)}、レーザー回折法の適用性が拡大しつつある。それに伴って、実際にレーザー回折法を用いて晶析器中の結晶を連続的に測定する方法も検討されてきており^{4~6)}、晶析研究の新しい手法として期待されている。

従来の晶析研究において結晶の粒径分布測定には顕微鏡法^{7,8)}、ふるい分け法^{9,10)}および電氣的検知帯法¹¹⁾などが用いられているため、今後レーザー回折法を用いて晶析研究を行う場合には顕微鏡法や電氣的検知帯

1995年 2月 22日受付

* 横浜国立大学工学部物質工学科
(〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台 156)
TEL. 045-335-1451

† Dept. of Material Sci. and Chem. Eng., Yokohama
National Univ. (156 Tokiwadai Hodogaya-ku, Yokohama 240)

法で得られた知見との比較、考察が必要となる。しかし粒径分布測定においては測定装置間の整合性が悪いことや、粒子形状による測定値の変化が指摘されているため^{12~14)}、異なる測定装置間での測定結果を単純に比較することはできない。このため、異なる測定装置間の整合性や粒径分布の測定結果に及ぼす粒子形状の影響について明らかにする必要がある。

そこで本研究では光学顕微鏡、電気的検知帯法、レーザー回折式の3種類の粒径分布測定器を用いて様々な形状の粒子の粒径分布を測定し、各装置間の整合性やそれぞれの測定結果に及ぼす粒子形状の影響について検討した。また顕微鏡法で得られる長短平均径を測定対象粒子の基準となる粒径と仮定し、電気的検知帯法、レーザー回折式粒径分布測定器の測定値から長短平均径の平均値を推測する方法を検討し、長短平均径を用いて各測定装置での測定結果を比較する方法を提案した。

2. 実 験

2.1 測定粒子

測定に使用した粒子は**Table 1**に示した球状、立方体状、塊状(不規則形状)、柱状、板状のそれぞれ異なる5種類の形状の16サンプルである。各粒子の詳細は以下の通りである。

(1)球状粒子：球状であることが知られているポリメチルメタクリレートラテックス粒子(PMMA、綜研化学(株)製)を球状粒子として使用した¹⁵⁾。PMMAラテックス粒子は、平均粒径がそれぞれ約10, 20, 60

Fig. 1 Microscopic photograph of PMMA particles for spherical particles

μmの異なる大きさを持つ13G, 20G, 60Gの3種類を使用した。PMMA60Gの写真を**Fig. 1**に示す。

(2)立方体状粒子：塩化ナトリウム(和光純薬工業(株)製、試薬特級)を逆浸透ろ過水に完全に溶解させた後、再結晶化させた粒子を立方体状粒子として用いた。異なる条件で結晶化させた平均粒径の異なる4種類の粒子を使用した。この結晶の写真を**Fig. 2**に示す。

Fig. 2 Microscopic photograph of sodium chloride particles for cubical particles

Table 1 Characteristics of sample particles

SAMPLE	SHAPE	Z_{50}	SE	D_{50M}	SD_M	D_{50C}	SD_C	D_{50L}	SD_L
PMMA13G	spherical	1.04	0.08	10.40	0.84	12.56	0.78	11.24	1.26
PMMA20G	spherical	1.04	0.07	20.96	0.65	20.65	0.81	19.21	1.03
PMMA60G	spherical	1.01	0.04	60.71	0.65	60.34	0.63	58.58	0.76
NaCl 1	cubical	1.07	0.27	35.00	0.66	40.61	0.64	42.70	0.86
NaCl 2	cubical	1.06	0.28	145.79	0.49	151.54	0.29	170.90	0.84
NaCl 3	cubical	1.06	0.23	122.14	0.38	122.56	0.32	159.94	0.74
NaCl 4	cubical	1.05	0.23	133.52	0.54	144.00	0.30	197.40	0.76
A	blocky	1.18	0.47	63.43	1.06	54.13	0.78	66.15	1.07
B	blocky	1.20	0.48	50.47	0.69	50.00	0.65	61.44	1.08
C	prismoidal	1.36	0.60	61.68	0.63	58.86	0.91	68.85	1.16
D	prismoidal	2.18	1.97	66.22	1.13	44.57	0.81	55.46	1.98
E	prismoidal	3.79	1.07	148.33	0.83	53.22	0.61	88.53	1.98
F	prismoidal	5.00	1.14	209.64	1.17	54.57	1.42	52.91	3.37
MICA 1	platy	1.22	0.54	78.82	0.56	58.61	0.89	77.91	1.08
MICA 2	platy	1.27	0.47	111.89	0.57	79.10	0.94	106.05	0.79
MICA 3	platy	1.27	0.46	157.59	0.78	88.60	1.04	145.11	1.30

Fig. 3 Microscopic photograph of blocky particles

Fig. 4 Microscopic photograph of prismoidal particles

(3) 塊状(不規則形状)粒子：塊状(不規則形状)粒子として2種類、すなわちサンプルA(藤沢薬品工業(株)提供)およびサンプルB(ホソカワミクロン(株)提供)の試料を使用した。それぞれの結晶の写真をFig. 3に示す。

(4) 柱状粒子：柱状粒子として長短比の異なる4種類の試料を使用した。サンプルC、Eはともに藤沢薬品工業(株)から提供された粒子である。サンプルDは K_2CO_3 (和光純薬工業(株)製、試薬特級)と WO_3 (和光純薬工業(株)製、試薬)を、1:4のバッチ組成比で混合後、750℃、72時間の固相反応¹⁶⁾によって合成したタングステン酸カリウム($K_2W_4O_{13}$)結晶であり、サンプルFは呉羽化学(株)製炭素繊維(カーボンファイバー、M-2007S)である。それぞれの結晶の写真をFig. 4に示す。

(5) 板状粒子：板状粒子として白雲母を使用した。白雲母をサイクロサイザーで分級し、3種類の板状粒子試料として使用した。結晶の写真をFig. 5に示す。白雲母の厚さを顕微鏡を用いて測定したところ約3μmであった。

2.2 粒径分布測定

実験に用いた粒径分布測定法は、光学顕微鏡法、電気的検知帯法(コールターカウンター法)およびレーザー回折法の3種類である。それぞれの測定方法および使用した測定器は以下の通りである。

Fig. 5 Microscopic photograph of mica particles for platy particles

2.2.1 光学顕微鏡法

個々の粒径はオリンパス光学工業(株)製透過型光学顕微鏡および、画像解析装置VM-30を用いて測定した。短径、長径の測定法は、最初に粒子の輪郭を2本の平行線ではさんだときの間隔が最小になる長さを短径として測定した。次に短径に対して垂直方向における最大長さを長径として測定した。各粒子の粒径は短径と長径の平均値である長短平均径を用いた。顕微鏡法では定方向径が用いられることが多いが、長短比が数倍あるような粒子でも数百個程度測定すれば、長短平均径と定方向径との差はほとんどないことが報告されているので、長短平均径を用いた評価は適当であると考えられる¹⁷⁾。

そこでまず各粒子を1000個観察して長短平均径を算出し、5μmの粒径幅ごとに個数を計数して個数分布を求めた。次に各粒子の体積を以下のようにして求めた。球状、塊状は求めた長短平均径を球の直径とみなし、球の体積の公式から粒子体積を計算した。立方体状粒子は長短平均径を3乗して体積を求めた。柱状粒子は円柱状であると仮定し、長短平均径と代表長短比から底面の直径、円柱の高さを計算し、円柱の体積を求めた。板状粒子は直方体であると仮定し、長短平均径と代表長短比から2辺の長さを計算し、平均的な厚みを掛けて体積を求めた。5μmの粒径幅の中間を代表長さとし、上記の方法で求めた体積に計数した粒子数を掛けて、5μmの粒径幅ごとの体積を求め、体積頻度分布を計算した。積算体積頻度が50%の値(メジアン径)を平均粒径(D_{50m})とした。また、粒子形状の均一性を定量的に評価するために粒子の長短比の個数分布を求めた。長短比の積算個数頻度が50%の値を各粒子の代表長短比 Z_{50} とし、長短比の分布の広がりを表す指標としてEq.(1)で定義されるSEを用いた。

$$SE = (Z_{90} - Z_{10}) / Z_{50} \quad (1)$$

ここで Z_{10} 、 Z_{90} は積算頻度が10%および90%の長短比

の値である。

2. 2. 2 電気的検知帯法

測定装置は(株)日科機製コールターカウンターMODEL Z_B を使用した。アパーチャ・チューブはアパーチャ径が $100\mu\text{m}$ 、 $560\mu\text{m}$ の2種類を使用した。粒径分布測定時に使用した電解液は、1%塩化ナトリウム水溶液およびイソプロピルアルコール(純正化学(株)製、99.5%、一級)の4%チオシアン酸アンモニウム(純正化学(株)製、一級試薬)溶液の2種類である。測定時にはそれぞれのアパーチャ径に対応した標準粒子(ポリスチレンラテックス製球状粒子：粒子直径10、 $40\mu\text{m}$)を用いて検定を行った。コールターカウンターで得られる粒径は等体積球相当径である。得られた個数分布をもとに体積頻度を計算し、積算体積頻度が50%の値(メジアン径)を平均粒径(D_{50C})とした。それぞれのアパーチャ・チューブでの測定可能な粒径範囲は細孔径の2~40%以内である。

2. 2. 3 レーザー回折法

レーザー回折式粒径分布測定器は、(株)セイシン企業製レーザー回折・散乱式粒度分布測定器LMS-24を使用した。光源は半導体レーザー(波長 670nm 、最大出力 5mW)であり、 $0.1\sim 700\mu\text{m}$ の範囲を測定することが可能である。散乱領域での測定においては粒子の屈折率が必要であるが、今回の実験で使用した粒子はすべて回折領域の大きさであったため屈折率の影響は受けない。測定時の分散媒には逆浸透ろ過水、エタノール(日本アルコール販売(株)製、99%)およびイソプロピルアルコール(純正化学(株)製、99.5%、一級)を使用した。本測定器は100回の測定を行った後、体積頻度を計算し、出力するよう設定した。積算体積頻度が50%の値(メジアン径)を平均粒径(D_{50L})とした。

2. 2. 4 粒径分布の広がり

平均粒径の比較の他に粒径分布の広がりについても比較した。そこで、粒径分布の広がりを表す指標としてEq.(2)で定義される SD を用いた。

$$SD = (D_{90} - D_{10}) / D_{50} \quad (2)$$

ここで D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} はそれぞれの測定法において積算頻度が10%、50%および90%の値である。

3. 結果および考察

3. 1 球状粒子

それぞれの粒径分布測定器は球状粒子を基準に設計されていることから、球状粒子を測定した場合には測定法の違いによらず得られる粒径分布は一致するはず

Fig. 6 Cumulative frequency of spherical particles

であるが、一般に完全には一致しない。そこで形状の影響を検討する前に球状粒子の測定を行い、今回使用する測定器間の整合性を明らかにすることを試みた。

測定結果をTable 1に、PMMA13Gの積算頻度分布をFig. 6に示す。Table 1から明らかなようにPMMAの代表長短比は1.01~1.04程度であり、また長短比の分布の広がりも0.04~0.08程度であることから真球に近い形状であることが確認された。

PMMAの測定では顕微鏡法、電気的検知帯法、レーザー回折法それぞれの整合性が非常に良かった。PMMA13Gの測定では顕微鏡法と他の測定法の測定結果に多少の差が生じているが、電気的検知帯法とレーザー回折法とが比較的近い測定値を示していることから、読みとり誤差の生じやすい顕微鏡法での測定に問題があったことが考えられる。

各測定値の比較から、球状粒子を測定した場合であっても若干の差が現れることが明らかになった。顕微鏡での測定では $5\mu\text{m}$ の粒径幅ごとに個数を数え、体積頻度を計算したが、電気的検知帯法、レーザー回折式粒径分布測定器では、これと異なる粒径幅で頻度分布を計算している。また粒径幅の間隔は一定でなく、粒子径が大きくなるにつれて増加していくため、この粒径幅の違いによって若干の差が発生していると考えられる。

今回使用した測定器では、顕微鏡法と電気的検知帯法の測定値が非常に近いこと、レーザー回折法では顕微鏡法よりも若干小さく測定される傾向にあることが明らかになったが、球状粒子では電気的検知帯法とレーザー回折式粒径分布測定器の整合性は比較的良かった。

3. 2 立方体状粒子

長短平均径が共に等しい立方体と球の体積を比較すると、球よりも立方体の方が大きく、この体積から等体積球相当径を計算すると、球を1とすると立方体は

Fig. 7 Cumulative frequency of cubical particles

1.24となる。これより電気的検知帯法では、長短平均径よりも1.2倍程度大きく測定されることが予測される。

3種類の測定法によって得られた測定結果をTable 1に、サンプルNaCl 2の積算頻度分布をFig. 7に示す。電気的検知帯法による測定結果は、顕微鏡法の1.0～1.2倍程度に大きく測定された。すべてのサンプルが1.24倍に測定されなかったことは、サンプルが完全に立方体状でないことが原因であると考えられる。例えば直方体状の粒子であった場合、実際の体積から計算される等体積球相当径と長短平均径から計算した体積の等体積球相当径では実際の体積の方が小さいため、顕微鏡法の1.24倍以内に測定されたと考えられる。SDは顕微鏡法と比較的近い値であった。

一方、レーザー回折法では、長短平均径より平均で1.27倍大きく測定された。Brownらは、レーザー回折法で立方体状粒子を測定した場合は、投影面積から推測すると顕微鏡法の1.38倍に測定されるという提案をし、実験の結果1.42倍であったという報告を行っている¹⁾。本実験ではBrownらの示した値ほど大きくはなかったが、同様の傾向が得られた。多少の差は機種によって計算過程が異なるためであると考えられるが、顕微鏡法よりも大きく測定されることは、レーザー回折法の特徴であると言える。また、SDが大きくなることもレーザー回折法の特徴の一つである。

3.3 塊状粒子

球形に比較的近い不規則な形状を持つ塊状粒子を電気的検知帯法で測定した場合、顕微鏡で観察される粒径よりも小さく測定されることが予測される。これは顕微鏡で測定した粒径は塊状粒子の外接円の直径に相当するが、電気的検知帯法ではその外接円を断面積とする球の体積よりも少ない粒子体積を測定するためである。一方、レーザー回折法では測定器種によって測定結果にばらつきが見られ、整合性が悪いことが知ら

Fig. 8 Cumulative frequency of blocky particles

れている¹⁸⁾。塊状粒子の測定結果をTable 1に、サンプルAの積算頻度分布をFig. 8に示す。

2種類のサンプルにおいて、予測通り電気的検知帯法では顕微鏡法より小さく測定された。またSDも顕微鏡法より小さくなった。一方、レーザー回折法では顕微鏡法より少し大きく測定された。この傾向は他の機種においても報告されており¹⁸⁾、レーザー回折法に特徴的な現象であると考えられる。またSDの値も顕微鏡法より大きかったが、大きく測定される割合と粒子の長短比や平均粒径との関係は明確ではないものの、測定する粒子の表面形状がレーザー光の回折現象に大きく関与していることが考えられる。ただし、見かけ粒径を測定する顕微鏡法に比較的近い平均粒径が得られることは、様々な分野でレーザー回折法を利用することができる可能性を示している。

3.4 柱状粒子

電気的検知帯法は等体積球相当径を、レーザー回折法は測定した回折パターンを球の場合に当てはめた大きさを表示するなど、柱状粒子の測定では測定している粒子の大きさと実際の粒子の大きさが異なるため、各粒径分布測定器間の整合性が悪くなることが知られている¹⁹⁾。しかし粒子形状と回折パターンとは相関があるため、粒子の長短比とレーザー回折法で測定される平均粒径との間にも相関があることが考えられる。また電気的検知帯法は、粒子の体積を測定するのであるから、円柱の長短比と体積の変化から測定値の変化を予測することができる²⁰⁾。

そこで長短平均径が1で一定である円柱の体積変化について考える。円柱の体積は長短比の増加にともなって減少していくため、円柱の体積から計算される等体積球相当径も減少していく。このことから電気的検知帯法で柱状粒子を測定した場合には、顕微鏡法よりも小さく測定されること、また長短比と測定される平均粒径が一定の関係を持っていることが予測される。

Fig. 9 Cumulative frequency of prismatic particles (particle elongation=3.79)

Fig. 10 Comparison of calculated equivalent volume diameter with measured value

各粒子の測定結果をTable 1に、サンプルE(代表長短比3.79)の積算頻度分布をFig. 9に示す。予測通り4種類すべてのサンプルにおいて、電気的検知帯法では顕微鏡法より小さく測定された。そこで先程の予測結果について検討するため、粒子の等体積球相当径と長短平均径の比に及ぼす長短比の影響をFig. 10に示した。Fig. 10には実測値の他に、上述した円柱の場合の計算値も同時に示した。縦軸を等体積球相当径と長短平均径の比としたのは、平均粒径に依存しないで計算値と実測値の比較を行うためである。Fig. 10より電気的検知帯法での実測値は計算値よりも小さいことが分かる。これは計算値が円柱の場合であるのに対し、測定した粒子は形状、長短比や粒径が均一でないことが原因であると考えられる。代表長短比よりも大きい長短比を持つ粒子の影響によって、電気的検知帯法での実測値が小さくなるのが計算値から明らかである。この影響が大きく反映されたため、計算値と実測値との間に大きな差が生じたと考えられる。

顕微鏡法より小さく測定される傾向は、レーザー回折法でも同様に観察されたが、レーザー回折法では粒

径分布が広く測定されることが特徴的であった。柱状粒子を液中に分散させた場合、粒子は照射されるレーザー光に対して三次元配置をとることができるため、顕微鏡で観察した二次元配置の粒径よりも分布の幅が広く測定されたと考えられる。

3.5 板状粒子

板状粒子を測定した場合も、柱状粒子の測定と同様に各測定法の整合性が著しく悪くなることが知られている¹⁴⁾。板状粒子は顕微鏡観察で得られる短径、長径に比べて厚みが小さいため、長短平均径を粒径と定義した場合、同じ粒径の球に比べて体積が小さい。このため電気的検知帯法では、柱状粒子の場合と同様に顕微鏡法よりも小さく測定されることが予測される。またレーザー回折法でも柱状粒子と同様、粒子が測定時にレーザー光に対して三次元配置をとることができるため、顕微鏡で観察した二次元配置の粒径よりも分布の幅が広く測定されることが予測される。測定結果をTable 1に、MICA 2の積算頻度分布をFig. 11に示す。

電気的検知帯法では予測通り顕微鏡法よりも小さく測定された。他の形状の粒子の測定では、SDが顕微鏡法に比較的近い値または顕微鏡法よりも小さくなる傾向があったが、板状粒子では大きくなった。

レーザー回折法では、予測された通り粒径分布が広く測定される傾向が得られたが、柱状粒子の測定時と異なり、平均粒径は顕微鏡法に比較的近い値を示した。板状粒子の厚さは、長径、短径に比べて非常に小さいため、体積頻度を計算する時に及ぼす影響は非常に少ない。この結果、長径と短径の頻度が大きく反映されたため、顕微鏡法に比較的近い値が得られたと考えられる。このことは板状粒子の長短平均径を測定する目的に、レーザー回折法を適用することができるということを表している。

Fig. 11 Cumulative frequency of platy particles

3.6 D_{50M} , D_{50C} および D_{50L} の関係

電気的検知帯法, レーザー回折法を用いて, 様々な形状の粒子を測定した時に得られる平均粒径と, 顕微鏡法によって得られる長短平均径との関係をFig. 12に示す。Fig. 12中に示した点線は電気的検知帯法, レーザー回折法での測定値が顕微鏡法と一致する場合を表しており, この点線と各プロットとの差が顕微鏡法との整合性を示している。

この図からレーザー回折法は立方体状粒子および柱状粒子以外では顕微鏡法との整合性が非常に良いことが明らかである。これは粒子群のメジアン径を測定する目的にレーザー回折法を使用する場合, 高い汎用性を持っていることを表している。一方, 電気的検知帯法では粒子体積を測定するため, 粒子形状の影響を大きく受けることが明らかである。そのため顕微鏡で測定される二方向の粒径を粒子の代表径と定義した今回の方法では, 代表径を粒子の直径と見なして計算される球の体積と粒子の実体積が大きく異なる板状粒子, 柱状粒子においては顕微鏡法との整合性が著しく悪かった。立方体状粒子の測定では整合性の悪さが予測されたが, 長短比に分布がある実際の粒子では比較的整合性が良いことが分かった。

3.7 SD_M , SD_C および SD_L の関係

電気的検知帯法, レーザー回折法を用いて, 様々な形状の粒子を測定した時に得られる粒径分布の広がり, と, 顕微鏡法によって得られる粒径分布の広がりとの関係をFig. 13に示す。Fig. 13中に示した点線は, 測

Fig. 12 Comparison of measured particle size from Coulter counter or laser diffraction method with microscopic method

Fig. 13 Relationship between parameter SD_M and SD_C or SD_L

定された SD が顕微鏡法の SD と一致する場合, 一点鎖線は顕微鏡法の1.5倍の SD を持つ場合, 二点鎖線は2倍の SD を持つ場合をそれぞれ表している。

電気的検知帯法では, 全体的に点線の上下に分散しており, 顕微鏡法で得られる SD に近い値が得られることが分かった。また球状粒子は SD_M にほぼ等しく, 立方体状粒子および塊状粒子では SD_M より小さく, 板状粒子では SD_M の1.5倍に測定されるという傾向が得られた。

一方, レーザー回折法では全体的に一点鎖線の上下に分散しており, 顕微鏡法より粒径分布が1.5倍広く測定されることが明らかになった。また柱状粒子では SD_M の1.5倍以上に測定されることが分かった。

3.8 長短平均径の推算

電気的検知帯法およびレーザー回折法は, それぞれ粒子形状の影響を受けるため単純に比較をすることができない。そこで顕微鏡法で得られる長短平均径を測定対象粒子の基準となる粒径と決め, 電気的検知帯法, レーザー回折法での平均粒径から, 長短平均径の平均値を推算して比較する方法について検討する。

顕微鏡法と電気的検知帯法, レーザー回折法で得られた平均粒径との比をそれぞれ K_C , K_L と定義し, 長短比との関係をFigs. 14, 15に示す。

$$K_C = D_{50M} / D_{50C} \quad (3)$$

$$K_L = D_{50M} / D_{50L} \quad (4)$$

Fig. 14より球状, 立方体状, 塊状の各粒子では K_C

Fig. 14 Relationship between parameter K_C and particle elongation

Fig. 15 Relationship between parameter K_L and particle elongation

の値がほぼ1で一定であることから、得られた平均粒径が長短平均径の平均値にほぼ等しいと考えて良い。板状粒子の K_C はおよそ1.5であるので、得られた平均粒径に1.5を掛けることによって長短平均径の平均値が得られる。柱状粒子の場合は、長短比と K_C が比例関係にあることから、粒子の長短比が分かれば長短平均径の平均値を推算する K_C の値を算出することができる。

Fig. 15よりレーザー回折法においても、電気的検知帯法の場合と同様に、柱状粒子以外は粒子形状によらずほぼ一定の K_L を持つことから、長短平均径の平均値を推算することができる。柱状粒子の場合は、 K_C と同様に K_L が長短比に比例していることから、長短比をもとに長短平均径の平均値を推測することが可能であると言える。ただし長短比5の粒子はこれに当

てはまらない。これはレーザー回折式粒径分布測定器での測定結果が、他のサンプルの変化に比べて極端に小さく測定されたためである。長短比と測定値との間に相関があるならば、長短比5の粒子の測定において粒径分布計算時にエラーが発生している可能性がある。そのエラーが計算式の適用性の問題である場合、本測定器では長短比が4以上の粒子の測定は不可能であることが推測されるが、詳細については今後検討したい。

以上のように、顕微鏡観察によってサンプル粒子の形状があらかじめ分かれば、電気的検知帯法およびレーザー回折法で測定された平均粒径から長短平均径の平均値を推算することができ、長短平均径を用いて比較することができると思われる。

4. 結 言

様々な形状の粒子の粒径分布を電気的検知帯法、レーザー回折法を用いて測定し、顕微鏡法の測定結果と比較したところ以下の結果が得られた。

(1)電気的検知帯法では、球状粒子、立方体状粒子、塊状粒子の平均粒径は顕微鏡法に近い値が得られたが、板状粒子、柱状粒子は小さく測定された。粒径分布の広がりも粒子形状によらず顕微鏡法に近い値が得られた。

(2)レーザー回折法では、球状粒子、塊状粒子、板状粒子の平均粒径は顕微鏡法に近い値が得られたが、立方体状粒子は平均1.27倍大きく、柱状粒子は小さく測定された。粒径分布の広がりも粒子形状によらず顕微鏡法の約1.5倍大きく測定された。

(3)上記の結果から粒子形状が明らかになっている場合に、電気的検知帯法、レーザー回折法で得られた平均粒径から長短平均径の平均値を推算する方法を提案した。本手法では、電気的検知帯法およびレーザー回折法の粒径分布測定結果を、長短平均径を用いて比較することができるため、各測定器が受ける粒子形状の影響を除くことができる。このため顕微鏡法や電気的検知帯法で行われていた研究分野へ、レーザー回折法を適用する場合の指針を得ることができる。

〔謝 辞〕 本研究において通産省工業技術院資源環境技術総合研究所、遠藤茂寿氏および綜研化学(株)、藤沢製品工業(株)、ホソカワミクロン(株)の各社から試料を提供していただいたことをここに付記し、謝意を表します。

Nomenclature

D : particle size	(μm)	subscript
K : factor defined by Eq.(3) or (4)	(-)	10, 50, 90 : cumulative frequency at 10%, 50% and 90%, respectively
SD : spread of particle size distribution	(-)	
SE : spread of particle elongation	(-)	c : Coulter counter
Z : particle elongation	(-)	L : laser diffraction method
		M : microscopic method

References

- 1) Brown, D. J. and P. G. FELTON : *Che. Eng. Res. Des.*, **63**, 125(1985)
- 2) Ulrich, J. and M. Stepanski : *Part. Part. Syst. Charact.*, **7**, 25(1990)
- 3) CAO, J., D. J. BROWN and A. G. RENNIE : *J. Inst. Energy*, **64**, 26(1991)
- 4) Brown, D. J. and E. J. Weatheby : *Process Technol. Proc.*, **6**, 207(1989)
- 5) Brown, D. J. and E. J. Weatheby : *Process Technol. Proc.*, **6**, 411(1989)
- 6) Nadine, G. and C. Lauguerie : *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 1411(1991)
- 7) SHU, Y. D., L. D. Shiau and K. A. Berglund : *J. Crystal Growth*, **97**, 689(1989)
- 8) Li, L. and N. Rodriguez-Hornedo : *J. Crystal Growth*, **121**, 33(1992)
- 9) Sohrab, R., N. S. Tabare and J. Garside : *Canadian J. Chem. Eng.*, **68**, 260(1990)
- 10) Yanfeng, Q. and A. C. Rasmuson : *AIChE Journal*, **37**, 1293(1991)
- 11) Kitamura, M. and H. Endo : *J. Chem. Eng., Japan*, **24**, 593(1991)
- 12) Tsubaki, J. : *J. Soc. Powder. Tech., Japan*, **27**, 423(1990)
- 13) Kanda, Y. and Y. Abe : *J. Soc. Powder. Tech., Japan*, **27**, 404(1990)
- 14) Arakawa, M., T. Yokoyama, T. Yamaguchi and T. Minami : *Zairyo*, **32**, 966(1983)
- 15) Kawase, S. : *J. Soc. Powder. Tech., Japan*, **21**, 787(1984)
- 16) Guerin, R. and P. Caillet : *C. R. Acad. Sci. C*, **271**, 814(1970)
- 17) Arakawa, M. : *J. Soc. Powder. Tech., Japan*, **17**, 299(1980)
- 18) Trunz, V. : Adv. Therm. Spraying, Proc. Int. Therm. Spraying Conf., 11th, 853(1986)
- 19) Michoel, A. : Adv. Meas. Control Colloidal Processes, 369(1991)
- 20) Lloyd, P. J. : "Particle Size Analysis", p.199, Wiley Heyden(1981)