サブミクロン粒度測定グループ会の 測定結果の比較・検討

山 本 英 夫*
Hideo YAMAMOTO

1. はじめに

粉体の諸特性に関与する最も基本的な因子は粒子の大きさ(粒度)である。そのため、今日まで種々の原理に基づいた多種多様な測定装置が開発され、市販されてきた。特に最近では、レーザーやコンピュータ技術、新しいセンサーなどの導入により、新原理の装置化、性能の向上、測定の迅速化・簡便化は目覚ましい。試料を入れボタンを押すだけで自動的にデータが再現性良く出てくる、簡便で迅速さを売り物にしたハイテク機器が続々登場し、市販機種は50数種類にもなる。

しかし、装置が進化したわりには粒度測定がかかえる問題は一向に解決されていない。例えば、異なった測定原理や方法による粒子径の測定結果を相互に比較すると必ずしもよい一致がみられない。測定原理や機種の多様化に伴ってその傾向はむしろ広がっているように思われる。その大きな要因の一つは測定原理ごとに得られる粒子径の定義が異なることにある。実際に測定される量は粒子の大きさに依存する物理量、幾何学量であって、面積や体積であったり、沈降速度や光の散乱強度分布であったりする。これを、例えば球形粒子に相当させて長さの次元の粒子径に換算しているのが、基本的には球形以外の粒子では一致しないのが当然かも知れない。さらに、原理間の整合性の悪さばかりでなく、同じ原理の機種間、同じ機種の装置間にも測定結果に差が見られるのも事実であり、ユーザーにとっては大きな問題となっている。したがって、各機種間の相互比較をし、その差異の原因を検討することは重要な課題である。

粉体工学会では、粉体工学研究会の時代からこの問題の検討に繰り返し取り組んできた。特に1961年という早い時期に、第1回目の“粒度測定グループ会”が発足し、共通試料を用いて、各種装置による共同測定が行われた¹⁾。その後、新しい原理の実用化、新しいセンサーやコンピュータの導入により、市販機種はさらに多様化した。そこで、1983年に第2回目の“粒度測定グループ会”が発足し、7種の共通試料を用いた共同測定により各種の原理、装置間の総合的比較検討がなされ、多大な成果を上げた²⁾。しかし、ここで取り上げられた共通試料は1種類を除いてすべてミクロンオーダー以上の粒子であり、サブミクロン領域の測定に関してはほとんど検討がなされなかった。ところが、昨今の素材革命の急速な進展に伴い、サブミクロン以下の粒子の厳密な粒子径評価の必要性が高まり、それに対応する機種が続々と世に出されてきた。

そこで、第3回目の粒度測定グループ会として“サブミクロン粒度測定グループ会”を発足させ、1989年から4年有余にわたって、各種原理、装置の詳細な検討を行ってきた。活動はこれまでと同様に共通試料(6種)による共同測定を基幹とし、各種測定原理の理論的検討にまで踏み込んで機種間の整合性を検討した。以下に、4年有余の活動の概要と、得られた成果の一部を紹介する。なお、成果の詳細は、「粒子径計測技術」(粉体工学会編；日刊工業新聞社発行)との題名の成書にまとめて出版したので、御一読いただければ幸いである。

2. 活動組織・内容、参加機種

グループ会には最終的に、22の大学・官公立研究所、15のユーザー会社、14のメーカ・ディーラ会社から、合計64名の方々の登録・参加を得た。

グループ会は幹事会、小グループ会、全体会議の3

1994年 12月 19日受付

* 創価大学工学部(〒192 八王子市丹木町 1-236)
TEL. 0462-91-9454

表 1 小グループの(小G)の分類と参加機種

測定原理	小G世話人	参 加 機 種
遠心沈降光透過法	鈴木和夫(名工研)	CAPA700(堀場), SKA5000, MPS-Z(セイシン), SA-CP4L, SA-CP3(L), SA-CP2(島津), DCP-1000(日機装)
X線透過法	遠藤茂寿(資環研)	SediGraph5100(兼松), SediGraph5000D(島津)
レーザー回折散乱法	高野頌(同志社大)	BI-XDC(日機装) LA-500, LA-700(堀場), SALAD-1100, SALD-2000(島津), SK-PRO7000S, LMS-24(セイシン), HELOS(日本電子), HR-850(B)(ニューメタルス・アンド・ケミカルズ), MasterSizer(日本ベル)
遮光法	伊ヶ崎文和(物質研)	LS130(日科機), マイクロトラックSRA, SPA, FRA(日機装)
電気的検知法	山本英夫(創価大)	CIS-1(セントラル科学貿易)
光子相関法	中山満茂(国士館大)	Multisizer(日科機), パーティクルカウンター180XY(盟和商事)
クロマトグラフィ法	森康維(同志社大)	MALVERN(日本ベル)
気相法	金岡千嘉男(金沢大)	該当なし, 自作
遠心沈降重量法	横山豊和(ホソカワ)	DMA, カスケードインパクト
画像解析法	遠藤茂寿(資環研)	アンバランス法, 差圧法 ルーゼックス(ニレコ), LA555(ピアス), IP-1000(旭化成)

注：世話人の所属は現在のもの

つの組織で構成され、具体的な共同測定は小グループ会が中心となって測定原理別に行った。したがって、参加者は、表1に示した10の測定原理別小グループに分かれて活動した(重複参加可)。装置の測定原理・方法を分類するに当たっては種々の考え方があるであろうが、当グループ会では種々の観点から、便宜的に10のグループに大別した。それぞれの特徴や留意点などについては表2に示した。

小グループは小グループ世話人を中心に、同じ測定原理に属する市販機種の比較検討を行った。具体的には表1に示した参加機種を用いて共通試料を共同測定し、その結果を基にその測定原理の理論的、装置的問題点、機種間の整合性等を詳細に検討した。各小グル

ープには参加機種を開発・販売したメーカ・ディーラに必ず参加してもらい、装置のハード・ソフト両面の特徴、問題点、留意点などに関する質疑に回答してもらった。また、測定にも参加してもらい、各社推奨のチャンピオンデータとユーザのデータとの比較も行い、機種ごとに測定上の問題点、留意点等についても検討した。

乾事会では各小グループの世話人と試料調製法担当者によって構成され、共通試料の選定、各種粒子物性の測定、試料調製法の検討、各小グループから報告されてきたデータおよび検討結果を基に各測定原理間の比較検討などを行った。

全体会議は年2～3回開催され、各小グループから

表 2 粒子径測定原理の分類と特徴

測 定 法		粒子径の物理的意味	測 定 量	留 意 点
①	遠心沈降光透過法	流体抵抗径	透過光量	吸光係数, 粒子密度
②	X線透過法	流体抵抗径	透過X線量	粒子密度, 懸濁液濃度
③	レーザー回折 / 散乱法	光散乱相当径	回折 / 散乱パターン	粒子屈折率
④	遮光法	幾何学径	遮光量	測定下限以下の粒子量
⑤	電気的検知法	幾何学径	電圧変動量	測定下限以下の粒子量
⑥	光子相関法	流体抵抗径	散乱光強度変動	分布幅の広い試料, ダイナミックレンジ
⑦	クロマトグラフィー法	FFB法	透過光量	分解能の向上, 吸光係数
		HDC法	?	透過光量
⑧	気相法			気相分離法, 迅速化
⑨	遠心沈降重量法	アンバランス法	流体抵抗径	重心移動量
		差圧法	流体抵抗径	液中の圧力変動
⑩	画像解析法	幾何学径	投影面積長さ	標本(画像)の作製, 計測個数

の詳細な報告と幹事会からの総括的報告がなされ、それを基に更に詳細な検討が行われた。これにより、多くの問題点が抽出され、その内の幾つかは理論的、技術的に解決の糸口が見いだされ、その後の共同測定にフィードバックされた。

共通試料の共同測定にあたって特に留意した点は、測定試料の調製法であった。各測定原理、装置に対し適正な試料調製法があるのが当然であるが、原理・機種間の整合性を検討するために、最低限度の共通条件(次節参照)を設定した。各小グループはこの共通条件に沿った測定と各々の原理・装置に最適と思われる条件での測定の両方を実施した。

3. 共通試料の物性と試料調製条件

共通試料には、研磨剤のWA#10000とWA#8000、酸化鉄(Fe_2O_3 : α -ヘマタイト), 平均粒子径が約0.5, 0.9, 1.4 μm の3種の単分散シリカ粒子, 合計6種類を用いた。図1~6はそのSEM写真である。ご覧のように、今回は比較のおとなしい形状の粒子を試料として選定した。あまり複雑な形状の粒子であると、各測定原理に基づく差異よりも形状によるものが目立ってしまい、本質的な整合性の議論ができなくなると考えた。また、球形粒子であれば、どの原理による装置で測定しても原則的には一致するはずであるので、もし、共同測定結果に差が現れたときは、各原理・装置

の特性に迫ることのできる意味ある検討ができると期待した。

粒子形状と観測粒子径の関係は大変興味深く重要な問題であるが、次期の粒度測定グループ会にゆだねることにした。(既に、第4回目の粒度測定グループ会

図3 共通試料 Fe_2O_3 (酸化鉄: α -ヘマタイト)のSEM写真

図4 共通試料シリカ球形粒子(SP5H)のSEM写真

図1 共通試料WA#10000のSEM写真

図5 共通試料シリカ球形粒子(SP9H)のSEM写真

図2 共通試料WA#8000のSEM写真

図6 共通試料シリカ球形粒子(SP14H)のSEM写真

が1994年11月にスタートした。代表世話人は資源環境技術総合研究所の遠藤茂寿氏である。)

3. 1 試料の物性

表3に各試料の粒子密度、屈折率、 ζ 電位の実測値を示した。各物性の測定条件は表に記したとおりである。共同測定に際しては共通条件としてこの物性値を採用し、さらに、場合によっては各機種に最適と思われる物性値(例えば、屈折率)を探索し、その値を用いた測定も実施した。

3. 2 試料の調製条件

共同測定に際しては各試料の調製条件を以下のように統一した。

i) WA#10000, WA#8000, 酸化鉄

分散媒: 0.05wt%のヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液

母液濃度: 特に定めず、初めから各装置に最適な粒子濃度にする。

分散条件: 超音波バスで20分間分散させる。超音波の出力は指定しない。

ii) SP5H(0.5 μ m球形シリカ粒子)

分散媒: 0.05wt%のピロリン酸ナトリウム水溶液

母液濃度: 粒子濃度が0.1wt%(ただし、X線法は5wt%)、測定時に各装置に最適な濃度に希釈する。

分散条件: 300Wの超音波バスで15分間分散させる。その際、試料容器(ピーカ)は超音波バスの共振点に置く。

iii) SP9H, SP14H(0.9, 1.4 μ mの球形シリカ粒子)

分散媒: 0.025wt%のピロリン酸ナトリウム水溶液

母液濃度: 粒子濃度が0.1wt%(ただし、X線法は5wt%)、測定時に各装置に最適な濃度に希釈する。

分散条件: 300~600Wの超音波バスで15分間分散させる。その際、試料容器(ピーカ)は超音波バスの共振点に置く。

試料調製条件i)を決定したのはグループ会がスタートしたばかりの頃で、試料の調製量、測定までの履歴、超音波の出力等がどの程度試料の分散状態に影響するのか詳細が不明であったので、このような、少々あいまいな条件設定となった。その後、グループ会の進捗とともに蓄積された情報により、母液の濃度と測定までの経過処置・時間が微妙に影響することや、超音波バスにおける最適分散操作点などの探索法などが明らかになってきたので、シリカ粒子では少し厳密に条件を規定した。これに関する情報も「粒子径計測技術」に収録してある。

4. 測定結果

測定結果の比較検討方法には幾通りもの考え方があるであろうが、本稿では基本的に次の考え方にしたがって整理検討した。

- 1) 各試料ごとに、測定原理別に1枚の図にまとめ、機種差、装置差を比較検討する。
- 2) 各測定原理から得られる粒子径の意味は、図7に示したように、
 - a) 幾何学的特性による粒子径、
 - b) 動力学的特性による粒子径、
 - c) 光学的特性による粒子径の3つに大別される。そこで、電気的検知法・遮

表3 共通試料の物性値

	研磨剤		酸化鉄 (Fe ₂ O ₃)	球形シリカ粒子		
	WA#10000	WA#8000		SP5H (0.5 μ m)	SP9H (0.9 μ m)	SP14H (1.4 μ m)
粒子密度 ¹⁾ ($\times 10^3$ kg/m ³)	3.74	3.27	5.01	1.95	2.25	2.25
屈折率 ²⁾ 実数部のみ	1.73	1.76	2.4以上 (測定不能)	1.44	1.45	1.45
ζ 電位 ³⁾ (mV)	-67.9 ^{a)}	-80.2 ^{a)}	-74.8 ^{a)}	-89.9 ^{b)}	-91.6 ^{c)}	-95.0 ^{c)}

1) オートピクノメータ1320(Micromeritics社: 空気置換法)3回測定した平均

2) RIMS(京都フィッシュントラック社)で測定

3) PEN KEM社 MODEL501(電気泳動法)で測定

a) 0.05wt%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液中

b) 0.05wt%ピロリン酸ナトリウム水溶液中

c) 0.025wt%ピロリン酸ナトリウム水溶液中

図7 各測定原理によって観測される粒子径の意味

光法・画像解析法をa)グループ、遠心沈降光透過法・X線透過法・遠心沈降重量法をb)グループ、レーザ回折散乱法・光子相関法をc)グループとして、各々1枚の図にまとめて比較検討する。

読者各位には、独自の検討の仕方もおありであろうから、ここではデータの紹介を主たる目的とし、コメントは最小限にとどめる。他の考え方による比較については、読者各自が必要なデータを図から読みとって検討していただきたい。測定結果のグラフの縮尺等はすべて統一してあるので、コピーして重ね合わせれば、比較が容易にできるようになっている。

4.1 WA#10000

図8は幾何学的特性測定である遮光法(点線)、電気的検知法(実線)、画像解析法(一点鎖線)をまとめて表示したものである。この場合の遮光法と電気的検知法の測定下限はそれぞれ0.4, 0.47 μ mであり、それ以下の粒子は無いものとして解析しているので結果はかなり粗めにでている。したがって、参考データである。一方、画像解析法では計測個数が1000個以下なので、大粒子をミスカウントしているものと思われる。しかし、2機種に差が見られるのは、サンプル画像の作製法にも起因しているものと思われる。ちなみに、電子

図8 WA#10000の電気的検知法(実線)、遮光法(点線)、画像処理法(一点鎖線)による結果

顕微鏡から得られるサンプル画像にマークされているスケールは場合によっては数%以上もの誤差があり、違う電子顕微鏡で撮影したサンプル画像同士は場合によっては10%近くの差になる可能性があることが判明した。したがって、これ以後の画像解析法の比較検討には同一の電子顕微鏡で撮影したネガから同一縮尺で焼き増したサンプル画像を用いることにした。

図9は遠心沈降光透過法の1機種で、測定モードを種々変えて測定した結果である。図には1000~2000 rpmの定回転モードと120~960rpm/minの加速度モードで測定した結果が14本の曲線として示されている。測定モードが違っていると結果に若干の差異が現れるようである。しかし、この測定原理に起因する再現性の精度からいうと比較的よく一致しているともいえる。

図10は同一メーカーから市販されている遠心沈降光透過法の2機種の比較である。実線が上位機種(後から市販されたもの)である。上位機種の結果は異なる4つの測定モード(3加速モードと1定速モード)によるものであり、かなりの差が認められる。一番右の実線は定速モードの結果であるが、他のモード(加速)に比べてかなり粗めの結果となっており、回転数が定速に達するまでの立ち上がり期間の対流等による液の乱

図9 WA10000の遠心沈降光透過法による結果(1機種で異なる測定モード)

図 10 WA#10000の遠心沈降光透過法による結果(同一メーカーの2機種)

図 12 WA#10000のX線透過法による結果(2機種)

図 11 WA#10000の遠心沈降光透過法による結果(メーカーの異なる3機種)

図 13 WA#10000の各種沈降法(光透過法3機種:実線, X線法2機種:点線, 重量法2機種:一点鎖線)による結果の比較

れが気になった。一方、機種によっても結果に違いが見られるが、測定者、測定場所が異なるので機種差があるとは言い切れない。

図11は遠心沈降光透過法の3機種(それぞれ異なるメーカー)のチャンピオン・データ^{*1)}を比較したものである。この試料はサブミクロン粒子を多く含むので、主として各社の吸光係数の補正方法の違いが結果の差として現れたのであろう。光透過法の弱点はサブミクロンオーダーの粒子に対する吸光係数の補正が必要になってくることであろう。これは粒子の大きさが可視光の波長(0.38~0.78μm)と同程度ないしそれ以下であるためである。

図12はX線透過法2機種による結果である。実線は上位機種であり、異なる測定者(装置も異なる)による6本の結果が示してある。微粒側に若干の差異は見られるが再現性は極めて良いと言える。やはり、機種によって、若干の差が認められる。X線透過法は光透過法のような吸光係数の補正を必要としないので、これは、装置構成、データ処理ソフトの両面の違いによるものであろう。

図13は動力学的特性のグループ(沈降法)の結果をまとめて表示した図である。粒子沈降量の経時変化を何で測定するかによって差が見られる。注目すべきは開発途上にある重量法(差圧法, アンバランス法)がX線透過法に比較的好く一致していることである。

図14はレーザー回折散乱法の結果である。7機種14結果が表示されている。図中の点線の結果は測定条件からみて明らかに分散不足であると考えられる^{*2)}。

WA#10000のデータはグループ会の最も初期の測定結果であるので、装置によっては指定された共通条件である屈折率等を入力できず、装置固定の値を使わざるを得ないものも含まれている^{*3)}。したがって、同一原理であってもこのように大きな差が結果として現れたのには、装置構成、解析ソフトの違いのほか、サブミクロン領域が多い試料なので入力した屈折率に大きく影響されたものと思われる。○印は後述のように

*1) 共通条件にこだわらず、装置を開発したメーカーがその装置に最適とした条件で測定した結果。

*2) この測定者の使用した超音波バスの出力および照射時間は、共通条件通り、300W20minであったが、他の原理、試料に対しても同様な分散不足と思われるデータを報告している。おそらく、バスの出力が定格通りに出ない状態になっていたか、共振点を探し得なかったものと思われる。

*3) その後共通測定が進行するにしたがって、装置、ソフト等の改良が進み、各機種とも装置定数を自由に入力できるようになっていった。

図 14 WA#10000のレーザー回折散乱法による結果
(7機種:14データ)

図 17 図16に重量法(点線)を重ねた図

(図21参照), この機種独特の結果である。

4.2 WA#8000

図15は遮光法(実線)と電気的検知法(点線)の結果である。この試料の分布はほぼ、これらの装置の測定範囲内にあると思われる。電気的検知法の再現性は極めて良い。遮光法は、装置差および測定試料濃度による差が現れたものと思われる。

図16は遠心沈降光透過法(点線)とX線透過法の結果である。これを、厳密には差があるとする考え方もあるが、WA#10000の結果に比べれば、極めてよく一致していると考えたほうが妥当である。これはサブミクロン領域の粒子がほとんどないので、吸光係数の補正

図 18 WA#8000のレーザー回折散乱法による結果
(7機種:26データ)

図 15 WA#8000の電気的検知法(点線:2データ)と遮光法
(実線:6データ)による結果

図 16 WA#8000の沈降法(光透過法1機種7データ:点線,
X線透過法2機種9データ:実線)による結果

による差異が現れない試料であるためとも考えられる。最大径、最小径に差がでているのは装置構成と操作状態によるものと思われる。

図17は図16に遠心沈降重量法(点線)を重ねたものである。光・X線光透過法の結果と比較的よく一致しており、この方法の実用化が期待される。

図18はレーザー回折散乱法の結果である。図には7機種26結果が記してある。図では読みとれないが、同一機種では再現性がよい。しかし、微粒側に差が見られるように、機種によって多少の差が見られる。また、他の測定原理に較べると、有意の差が認められるほど全体的に大きめの結果となっている。この原因については不明である。

4.3 Fe₂O₃(酸化鉄:α-ヘマタイト)

図19は幾何学的特性測定である、電気的検知法(実線)と遮光法(点線)の結果である。測定原理間に差があるのは、原理の違いによるものと、粒子形状の影響によるものとの両者が考えられる。電気的検知法の結果が最小粒子径の部分で2つのグループに大別されるのは、測定に用いたサンプル管の細孔径の違い(22μmと30μm)によるものであり、それぞれ再現性は極めて良い。遮光法は機差、個人差が若干現れているようである。また、試料には遮光法および電気的検知法の測

図 19 Fe_2O_3 の電気的検知法(実線:21データ)と遮光法(点線:6データ)による結果

定可能範囲以下の粒子がかなり存在していると思われるので、測定結果は他の測定原理に比べると分布が大きめに観測されており、これらは参考データである。

図20は遠心沈降光透過法(実線:3機種)、X線透過法(点線:2機種)、重量法(一点鎖線:2機種)の結果である。原理差、機種差が多少見られる。

図21はレーザー回折散乱法の結果(7機種:20データ)である。かなりの差異が認められるが、特に微粒側に大きな差が見られる。これは、この試料がサブミクロン領域の粒子を多少含んでいるので、屈折率を含めて装置定数の違いによる解析法の差が現れたのであろう。また、図14にも見られたように同じ機種の結果

図 20 Fe_2O_3 の沈降法による結果(光透過法3機種:実線、X線透過法2データ:点線、重量法2機種:一点鎖線)

図 21 Fe_2O_3 のレーザー回折散乱法による結果(7機種:20データ)

図 22 図21中のチャンピオン・データ(6機種:7データ)

(○印)が大きくずれているので、この機種の独特の傾向であると思われる。

図22は前図の中からチャンピオン・データ(前述の注)参照)を抽出して比較したものである。ただし、前述の特異的傾向を示した装置は除いてある。また、屈折率は各々異なっている。前図に比べると、よく一致しているといえる。このことは、レーザー回折散乱法の場合、入力する粒子の物性値を共通にすることにはあまり意味がなく、各機種の最適装置定数を探索しなければならないことを示唆している。

4.4 SP5H(約0.5μmの単分散シリカ球形粒子)

図23は画像解析法(実線、3機種)と電気的検知法の結果である。電気的検知法は測定下限が0.52μmであったので参考データである。画像解析法の結果は極めてシャープな分布である。微粒側で多少違うのは、画像処理および円相当径への換算方法の違いによるものと思われる。また、サンプル画像は同一であるが抽出粒子数は若干異なっている。

図24は遠心沈降光透過法の結果(4機種:6データ)である。実線とそれに近い方の一点鎖線のデータ(2機種)は吸光係数の補正をしているが、点線の3データは補正していないので、両者の違いが現れているようである。右側の一点鎖線はラインスタート法の機種の

図 23 シリカ粒子(SP5H)の電気的検知法(点線:参考データ)と画像解析法(実線:3機種)による結果

図 24 シリカ粒子(SP5H)の遠心沈降光透過法による結果
(4機種;6データ)

結果である。点線は1機種3データであるが、右から2本は回転数が順番に3000, 5000rpmである。回転数が小さいほど、遠心希釈効果(「粒子径計測技術」第4, 5章参照)が大きく現れ、無いはずの大粒子が存在しているかのような結果となっている。もう1本の点線は5000 rpmのデータの遠心希釈効果を補正した結果である。無いはずの大粒子の存在が見事に補正されている。幅広い分布をもつ試料の場合は、遠心希釈効果の影響はさほど目立たないようであるが、この試料のようにシャープな分布の場合は無視できないほど極端に現れるので補正が必要となる。

図25はX線透過法の結果である。実線は同じ機種(自然沈降)であるが測定者(装置)が異なる。粗粒側に大きく尾を引いているのは試料の分散が悪かったためと考えられる。点線は遠心沈降の機種の結果である。この段階からX線透過法にも遠心沈降モードの機種が参画してきた。

図26はすべての沈降法の結果をプロットしたものである。一点鎖線が重量法である。一番右の分散の悪い結果を除いても、沈降量のディテクトの仕方(測定物理量)、補正方法によりかなりの差が見られる。

図27はレーザ回折散乱法(実線, 5機種;7データ)と光子相関法(点線)の結果である。シャープなもの、ブ

図 25 シリカ粒子(SP5H)のX線透過法による結果
(2機種;3データ)

図 26 シリカ粒子(SP5H)の各種沈降法による結果(光透過法:実線, X線透過法:点線, 重量法:一点鎖線)

図 27 シリカ粒子(SP5H)のレーザ回折散乱法(実線:5機種7データ)と光子相関法(点線)による結果

ロードなもの等、機種によりかなりの差が見られる。光子相関法(点線)がシャープでしかも0.5μmに近いモード径を得ており、この方法がサブミクロン以下の単分散試料に強いことを伺わせている。今回のグループ会では、粒子相関法のデータはあまり蓄積できなかったが、この方法は今後サブサブミクロンの試料測定に多用されると予測されるので、この方法に関する詳細な検討をどの時点かでやっておく必要があるであろう。

4. 5 SP9H(約0.9μmの単分散シリカ球形粒子)

図28は画像解析法の結果(3機種;3データ)と電気的検知法の結果(1データ)に遮光法をともにプロットしたものである。どれも幾何学的特性を測定しているのであるが、遮光法はブロードな分布で小さめな結果となっている。電気的検知法の測定可能範囲は試料の分布をほぼカバーしていると思われる。したがって、画像解析法と比較的良好の一致を示しているが、大きめに尾を引いているのは、粒子が細孔の中心を通過しない現象(壁面近傍通過効果)の結果であると思われる。これは細孔断面の電界強度は場所によって様ではなく、壁面近くの電界強度が中心に比べるとやや大きいので、粒子が壁面近傍を通過した場合、大きめの粒子として観測されてしまう現象である(詳細は「粒子径計

図 28 シリカ粒子(SP9H)の電気的検知法(点線)と画像解析法(実線:3機種)による結果に遮光法(一点鎖線)の結果を重ねた図

図 29 シリカ粒子(SP9H)の遠心沈降光透過法による結果(4機種)

測技術」第11章参照)³⁾。

図29は遠心沈降光透過法4機種(4データ)の結果である。実線は遠心希釈効果を補正していない2機種である。点線のうち1本は遠心希釈効果の補正を行った機種、他はラインスタート法の機種による結果であり、比較的良好一致している。ラインスタート(一斉沈降)法とは試料粒子をある沈降液表面に保持しておき、時間 $t=0$ で一斉に遠心沈降させる方法である。したがって、同一測定面で粒子濃度の経時変化を観測している限り、どの大きさの粒子も沈降距離が同じであるから遠心希釈効果は全く同じになるので補正の必要がない。したがって、点線2本が比較的良好一致したのであろう。

図30はX線透過法(3機種;7データ)の結果である。実線(4本)は同一機種で異なる測定者(装置)の結果であるが、そのうち1本がかなり大きめにでている。これは試料分散用の超音波の出力が75Wであったため分散不足である。点線(2データ)は同一測定者が行った結果であるが、分散は超音波バスとホモジナイザーによるものである。大きめにでているデータは指定通り300Wの超音波バス10分の分散を実施しているが分散不足の結果となった。この測定者の他の共通試料の

図 30 シリカ粒子(SP9H)のX線透過法による結果(3機種:7データ)

場合も同様に分散不足気味であった(WA#10000の節の脚注参照)。一点鎖線は遠心沈降モードの機種である。小さめではあるが画像解析法の結果(図28)に似たような、かなりシャープな分布を得ている。

図31は沈降法の結果の比較である。一点鎖線は重量法の結果である。分散不足、遠心希釈効果未補正のデータを除くとかなり良い一致を示している。

図32はレーザ回折散乱法(10機種;11データ)と光子相関法(一点鎖線;1データ)の結果である。点線は試料分散に用いた超音波バスの出力が指定以下(25~41W)であったので明らかに分散不足である。機種によ

図 31 シリカ粒子(SP9H)の各種沈降法による結果(光透過法:実線, X線透過法:点線, 重量法:一点鎖線)

図 32 シリカ粒子(SP9H)のレーザ回折散乱法(実線および点線:10機種11データ)と光子相関法(一点鎖線:1データ)による結果

ってシャープにできるものからブロードにできるものまでかなりの差が見られる。入力した屈折率は装置固有のものから、指定値まで種々である。全体的に言えることは屈折率を実測値ないし文献値で揃えても結果は機種によってかなりの差がある。これは実測値ないし文献値が各装置に対して最適値ではなく、データの解析結果に影響を与える装置固有定数があるものと思われる。その中で、光子相関法の結果(一点鎖線)が各装置間のばらつきの中間的位置にシャープな分布として得られていることは注目し値する。光子相関法はやはり単分散に強いのであろう。

4.6 SP14H(約1.4 μm の単分散シリカ球形粒子)

図33は画像解析法(実線, 3機種; 3データ)と電気的検知法(点線)による結果に遮光法(一点鎖線)を重ねたものである。電気的検知法, 遮光法とも測定範囲は試料粒子の粒子径分布をカバーしている。遮光法は他に比較してブロードである。電気的検知法は壁面近傍通過効果のためか, 大きめの粒子があるかのような測定結果になっている。

図34は遠心沈降光透過法の結果(5機種; 8データ)である。やはり, 遠心沈降希釈効果が補正されていない機種の結果は粗くなっている。点線はラインスター

図 33 シリカ粒子(SP14H)の遮光法(一点鎖線), 電気的検知法(点線)と画像解析法(実線: 3機種)による結果の比較

図 34 シリカ粒子(SP14H)の遠心沈降光透過法による結果(5機種: 8データ)

ト法の結果である。図33の画像解析法の結果に近い極めてシャープな分布として観測されている。

図35はX線透過法の結果(2機種; 5データ)である。自然沈降法(実線)はブロードな結果を示している。遠心沈降モードの機種(点線)の結果はシャープな分布であり前図の点線とほぼ一致しているが, これらは同じメーカーの機種である。同一メーカーが異なる原理の機種を市販している場合, 両者の測定結果が異なることが多々あるので, この結果は注目すべきことである。

図36は沈降法すべての比較である。一点鎖線は重量

図 35 シリカ粒子(SP14H)のX線透過法による結果(2機種: 5データ)

図 36 シリカ粒子(SP14H)の各種沈降法による結果(一点鎖線は重量法)

図 37 シリカ粒子(SP14H)のレーザー回折散乱法(実線: 9機種12データ)と光子相関法(点線: 1データ)による結果

法である。やはり、測定物理量によってかなり差が見られる。

図37はレーザー回折散乱法(9機種;12データ)と光子相関法(点線, 1機種)の結果である。レーザー回折散乱法の結果は他のシリカ粒子試料と同様、かなりの差が見られる。光子相関法は小さめに観測している。やはり、粒子相関法の測定上限は $1\mu\text{m}$ 程度であろうか。

5. あとがき

以上、共通試料の共同測定結果を紹介したが、種々の要因により、原理間・機種間・装置間の整合性は必ずしも良いとは言えない結果となった。その原因については紙面の都合上、本稿では十分に検討しきれていない。詳細な検討は、各測定原理・装置の特徴を熟知された読者の独自の検討にゆだねることにする。

いずれにしても、これからも装置は進化し、操作の自動化・簡便化、データ処理の自動化はますます進むであろう。それによって、測定者の熟練度もさほど必要でなくなり、誤差を生ずる要因も大幅に削減されていくことは間違いない。しかし、そのために測定から

データ処理までのプロセスのブラックボックス化が進みアンノウンな部分がますます増えるであろうから、いったい何が測られているのか分らないまま、データが一人歩きをしてしまう危険性が増してくるであろうことも否めない。おかしなデータの一人歩きを阻止するために、ユーザーとしてはますます賢さが求められ、所有する装置の原理や特徴を熟知しておくことが必要となるであろう。読者各位がそれぞれの測定装置の特徴を生かし、目的にあった正しい測定と評価をおこなうために本グループ会の成果がいささかでもお役にたてれば幸いである。

終わりに、本報告の核となった貴重な成果を得るために、共同測定、データの検討等に熱心に参加してくださった粉体工学会サブミクロン粒度測定グループ会のメンバーの皆さんに深甚の謝意を表する次第である。また、共通試料に用いた単分散シリカ粒子は(株)トクヤマ化学技術研究所から特別に調製提供していただいた。また、粒子の屈折率測定は京都フィシヨントラック社にご尽力いただいた。合わせてここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 粉体工学会編:「粒度測定技術」, pp.323~339, 日刊工業新聞社(1975)
- 2) 粉体工学会:粒度測定セミナーテキスト「最近の粒度

分布測定法の総合的比較検討」, 1987年(東京)

- 3) 粉体工学会編「粒子径計測技術」, pp.199~214 日刊工業新聞社(1994)

新しい言葉

古い言葉

Eulerian-Lagrangian Method

日本語に直訳すれば、オイラー・ラグランジュ法になるが、まだそれほど一般的ではない。この言葉は、混相流の数値解析に登場する。流体力学をはじめて勉強する時、流体の運動の記述には2種類の方法があると習うはずである。つまり1つは流体の微小部分を粒子と見なし、この流体粒子を時間の関数として追跡する方法で、これはラグランジュの方法と呼ばれる。ここでいう粒子は流体を構成する分子ではない。

他の1つは、流体粒子という概念を用いずに、流体が空間に連続的に分布している物質であることから運動を空間座標の関数として記述する方法である。こちらは通常、オイラーの方法と呼ばれる。オイラーの方法であっても非定常な運動に対してはさらに時間が独立変数として関与する。普通、流体力学ではオイラーの方法が一般的である。なぜ混相流にこの言葉が出てきたかといえは、混相流の数値解析法の一つとして、流体中の個々の粒子(固体、気泡、液滴)に関しては時間の関数として計算し、流体運動に関しては通常の流体力学の通りにオイラーの方法で解く方法が使われるようになったからである。このような方法に対して表題の「Eulerian-Lagrangian Method」という呼び名が与えられている。流体中の個々の粒子を時間の関数として計算するのは当たり前のようであるが、それまでは、粒子の集合体を一つの連続体と見なす方法がより一般的であった。

(千里荷馬)