

## 粒度測定技術の現状と今後の方向

### Current Technologies of Particle Size Analysis and Problems in Near Future

椿 淳 一 郎\*  
Jun-ichiro TSUBAKI

**Key Words** : Particle Size Analysis, Laser Scattering, X-ray Sedimentation, Photo Sedimentation, Electro Sensing Zone, Sample Preparation

#### 1. はじめに

サブミクロンさらにはナノサイズの粒子が開発段階から実用の段階へと進んでくるにつれて、それらの粒子の評価技術に対する要求もより高度になってきている。粒子の評価項目の中で、粒子径分布が最も基本的な項目であることは論をまたない。ここ数年の粒度測定装置の開発状況は、ある意味でこのことを裏付けている。

ここ2,3年の装置開発状況の特徴は、レーザー回折散乱法の新たな機種が数多く開発され、サブミクロン領域の粒度測定が手軽に行えるようになったことである。またレーザー回折散乱法の積極的な装置開発に刺激を受けてか、従来からの遠心沈降光透過法やX線透過法、遮光法においても、測定下限の拡張、測定時間の短縮等装置の改良が加えられている。しかし、新しい原理に基づく装置の開発という点では、それほど大きな動きはなかったようである。

しかし今年 HDC (Hydro-Dynamic Chromatography)法に基づく装置の販売が予定されたり、HDC法やFFF (Field Flow Fractionation)法に関する基礎的な研究が産学から多く発表されるなど、新しい原理に基づく装置、特にサブミクロン以下の粒子の粒度測定に関する関心が高まっている。

装置の開発という点では、大きな進歩がみられたわけであるが、粒度分布を正しく測定するためには、良

い装置を開発するだけでなく、正しく試料の前処理、正しい測定条件の設定、原理に応じて装置を正しく使うことが大変重要になってくる。このソフト面の技術も確立して始めて粒度測定技術が確立したことになる。ソフト面の技術は、一つにはJIS等の規格として確立されることになるが、本年中に液相沈降法に関するJISが3本制定される見込みであるが、大変遅れた状況にあるといえる。このソフト面の技術の確立には、粉体工学会の第1回<sup>1)</sup>および第2回<sup>2,3)</sup>の粒度測定グループ会が重要な役割を果たしてきた。また現在はサブミクロン粒度測定グループ会がその成果を引き継ぎ活動を始めている。また新たな動きとしては、ファインセラミックセンター(JFCC)が試料の前処理方法から測定条件まで測定装置ごとに測定手順を標準化して、共通試料により各機種を比較することを行っている。米国の化学会社デュポン<sup>3)</sup>も30近い装置の比較評価を行っている。しかしここでは、BCRの標準粉体を共通試料としているものの、測定はメーカー任せになっているため、装置そのものの比較という点では問題が残されている。

ソフト技術の確立は、対象とする粒子が微細になればなるほど重要性を増してくるが、そのためにはかなりの労力を必要とするため遅れた状況にある。ここではJFCCのプログラムを進める過程で得られた成果を中心として、主な測定原理の技術的留意点を整理してみたい。

#### 2. レーザ回折散乱法

レーザー回折散乱法は歴史的には新しい装置であるが、

平成2年2月26日受付

\* (財)ファインセラミックセンター試験研究所(〒456 名古屋市長田区六野2-4-1)

TEL 052-871-3500 内線 400

現在最も機種が多く、広く利用されているので最初に取り上げることにする。

レーザー回折散乱法は光透過法や遮光法と同様可視光を用いる原理であるが、光透過法や遮光法は粒子の投影断面積に応じて光が遮られるという現象を利用しているのに対して、レーザー回折散乱法においては、粒子影像の輪郭が粒子径に応じてボケるという現象を利用している。この像のボケはフラウンホーファの回折理論、ミーの散乱理論を用いて解析される。像のボケが回折現象として理解される粒子径範囲(だいたい $1\mu\text{m}$ 以上)では、像のボケ(回折パターン)は粒子径のみの関数となるため、測定に先立ち粒子径以外の粒子の物性値、たとえば液相沈降法における密度、を求める必要がない。したがって、全く未知のサンプルや混合サンプルに対しても有効な測定原理である。

しかし粒子が $1\mu\text{m}$ 以下になり、粒子径が波長と同等もしくは小さくなると、像のボケは光の散乱現象として理解され、像のボケ(散乱パターン)は粒子径と粒子の屈折率の関数となる。図1に同一の散乱パターンを屈折率を変えて解析した例を示したが、サブミクロンの粒子においてはこのように測定結果に大きな影響を及ぼす。したがって、測定に先立って粒子の屈折率を求めておく必要がある。粒子の屈折率は複素数で表され、実数部は普通の意味の屈折率、虚数部は光の吸収を表す消衰係数を表す。粒子の屈折率、特に消衰係数を求めることは容易でなく、レーザー回折散乱法の大きな欠点となっている。

粒子がさらに小さくなり波長の $1/10$ 以下になると、散乱挙動はレイリー散乱として理解される。この領域においては、光の散乱強度は粒子径によって変化するものの、散乱パターンは一定になってしまうため、この原理では粒子径の識別ができなくなる。したがってこの原理の測定下限値は、可視光を使うかぎりだいたい $0.1\mu\text{m}$ となる。

先に問題点ばかり指摘したがこの原理の長所は、測

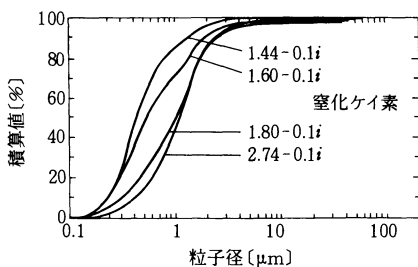


図1 レーザ回折散乱法において、粒子屈折率が解析結果に及ぼす影響

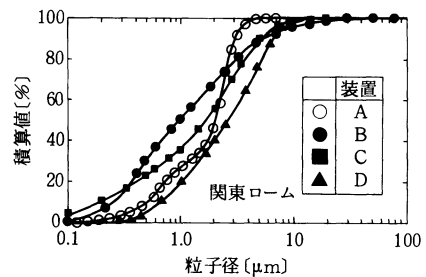


図2 レーザ回折散乱法4機種による、同一試料の測定

定が迅速、操作が簡単、再現性が非常に良いということである。迅速な測定はパソコンの発達によって達成され、簡単な操作性は、粒子懸濁液を流動状態で測定できることに起因している。出力されるデータは数十回もしくは数百回の測定の平均であるため、良い再現性が得られる。

この原理のもう一つの問題点は、図2に示すように装置間の機差が大きいことである。これは装置によって、散乱パターンの検出の仕方、理論の適応の仕方、演算ソフトなどが違っているため、今後この原理が解決しなければならない大きな問題点である。

### 3. 液相沈降法

液相沈降法の原理は、液中においては大きな粒子ほど早く沈降し、懸濁液の濃度が粒度分布に応じて時間的・空間的に変化することを利用している。したがって液相沈降法は、懸濁液濃度測定法によってさらに多くの方法に分類されるが、ここでは自動化された装置として市販されている、遠心沈降光透過法とX線透過法を取り上げる。

#### 3.1 遠心沈降光透過法

光透過法では、光の透過量が懸濁液中の粒子投影面積と個数濃度に応じて減衰することを利用して濃度測定を行っている。しかし粒子径が波長と同等もしくはそれより小さくなると、透過量は粒子投影面積と個数濃度だけでは決まらず、吸光係数による補正が必要となる。吸光係数の実測例を図3<sup>4)</sup>に示したが、ミクロンからサブミクロン領域においては、吸光係数が $10^{-4}$ から約3まで大きく変化している。このことは、投影面積の3倍分の光を遮る粒子径と、ほとんど光を遮らない粒子径があることを示している。またPSL粒子とシリカ粒子の結果が一致していないことから、吸光係数が粒子径と屈折率の関数となることがわかる。したがって、遠心沈降光透過法でサブミクロンからミクロン領域の測定をする場合は、粒子密度だけでなく粒

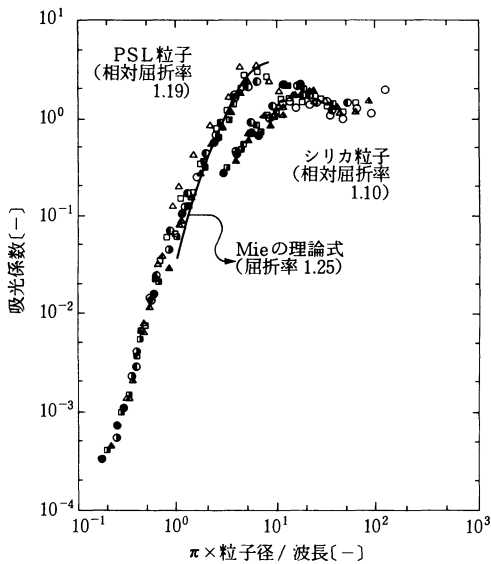


図3 粒子吸光係数の実測例

子の屈折率に応じた吸光係数の曲線が必要となる。しかし実際の装置においては、ある特定の屈折率の吸光係数を用いて補正をしている。

遠心沈降光透過法のもう一つの欠点は、再現性・整合性があまり良くないということである。最大の原因は、装置の小型化と自動化にあるようである。装置の小型化に応じて沈降深さが浅くなるため、測定可能な最大粒子径(測定開始粒子径)は小さくなる。装置はこの測定開始粒子径より大きな粒子は存在しないことを前提として計算をするため、試料中に大きな粒子があるとこれが大きな誤差の要因となる。図4に第2回の粒度測定グループ会測定結果の解析結果<sup>2)</sup>を示したが、測定開始粒子径と50%粒子径が良く相関している。もう一つ再現性が良くない原因として、懸濁液濃度が薄

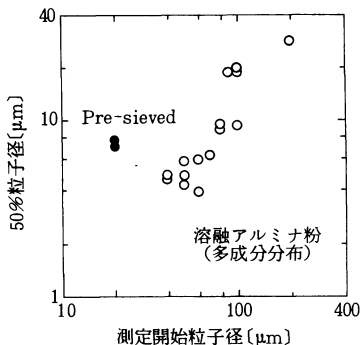


図4 粗大粒子に起因する誤差例(遠心沈降光透過法、複数機種による測定)

いことと、光のビーム幅が狭いことが挙げられる<sup>5)</sup>。すなわち統計的に十分な個数が、特に粗粒子側で、測定されていないということである。

この原理に基づく装置は自動化された装置の中では安価であるため、現在でも広く利用されている。また最近では回転数を上げて、0.1μm以下の粒度測定を可能にした装置も販売されている。

### 3.2 X線透過法

光透過法の光をX線に変えた方法であるが、X線の波長が粒子径に比べて十分小さいために光透過法の場合と異なり吸光係数による補正が全く要らない。光は面で遮られるがX線の場合は体積に応じて減衰するため、重量基準の分布が実測できるという光透過法にはない利点を持っている。しかし軽元素化合物はX線を通し易いため、測定できる物質に制約がある。また測定可能な物質でも懸濁液濃度は数%と高く、図5<sup>6)</sup>に示すように濃度の増加とともに分布は小さい方に移行し、干渉沈降の影響が無視できないことを示している。

しかし懸濁液濃度が高いことは再現性の向上には寄与し、X線ビームの幅が広いこととあいまって図6<sup>6)</sup>に示すように非常によい再現性を示している。

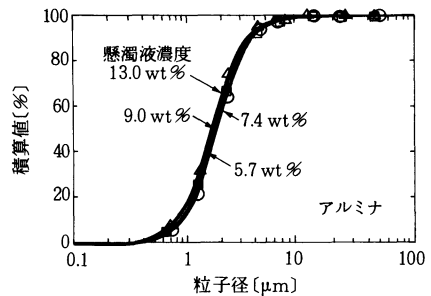


図5 X線透過法における懸濁液濃度の影響

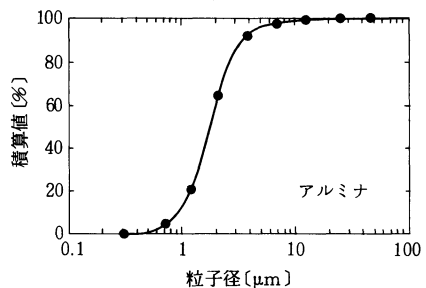


図6 適正分散条件におけるX線透過法の再現性、懸濁液調整から0, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5時間後の測定結果(ただしスターラで攪拌しながら放置)

#### 4. 電気的検知帯法

電気的検知帯法の原理は、電解液が満たされた検知帯(細孔管内)の電気抵抗が、中を通過する粒子の体積分変化することを利用している。したがってこの原理の特徴は、粒子の体積を一個一個実測できることである。細孔を通過する粒子の大きさが、細孔径の2%より小さくなると、電気抵抗の変化が小さすぎて検出できなくなる。しかし測定懸濁液の濃度を定量的に調整しておけば、細孔を通過した細孔径の2%より大きな粒子の濃度は測定されているので、その差引きから細孔径の2%より小さい粒子の量も定量できるといわれてきた。しかし実際に注意深く測定した例をみると、図7<sup>6)</sup>に示すように、細孔を通して吸引された懸濁液濃度は調整された懸濁液濃度の約半分になっている。これは、細孔を液が通過する際の速さが数m/sと速く、粒子の慣性を無視できないためと思われる。したがって、小さい粒子を優先して測定してしまうことも十分考えられる。

細孔の両側の電解液にわずかの濃度差があっても電導度の差となって表れ、図8<sup>6)</sup>に示すようにバックグラウンドの値に大きな影響を及ぼす。したがって電解液を交換した後などは特に、細孔の両側で電解液の濃度差がないよう注意しなければならない。

電気的検知帯法は血球などのカウンターや研磨材な

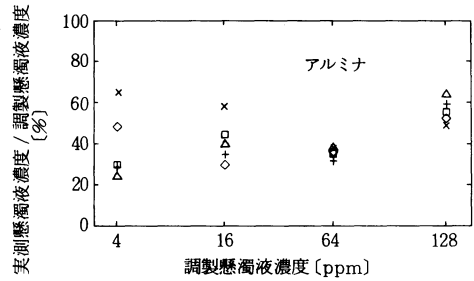


図7 電気的検知帯法の調整懸濁液濃度と実測懸濁液濃度

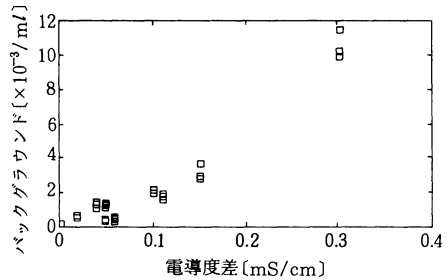


図8 電気的検知帯法において、細孔管内電解液と試料懸濁液の電導度差がバックグラウンド値に及ぼす影響

どの分布の狭い粒子の粒度測定装置としては、これまで十分な実績を上げてきたが、ミクロンからサブミクロン領域の分布の広い粒子の測定に利用する場合は、問題の所在を明らかにすべき事項が残されているようである。

表1 測定方法の比較一覧

測定法	測定対象	原理	測定量	測定範囲 [ $\mu\text{m}$ ]	ダイナミックレンジ	影響因子	特長	課題
遠心沈降光透過法	粒子集合体	ストークス則	透過光量	$10^{-1} \sim 10^1$	$< 10^2$	粒子密度, 屈折率	安価, $0.1 \mu\text{m}$ 以下の測定可	吸光係数の補正
X線透過法		ストークス則	透過X線量	$10^{-1} \sim 10^1$	$< 10^2$	粒子密度	吸収係数の補正不用	懸濁液濃度の低下, 測定時間の短縮
レーザ回折散乱法		光の回折散乱	回折散乱パターン	$10^{-1} \sim 10^2$	$< 8,000$	粒子屈折率	迅速, 再現性・操作性良好	粒子屈折率の取扱機差の解消
光子相関法		動的光散乱	散乱光強度変動	$10^{-3} \sim 10^0$	$< 10$	粒子屈折率	$0.1 \mu\text{m}$ 以下の測定可	ダイナミックレンジの拡大
FFF法		遠心力・拡散	透過光量	$10^{-2} \sim 10^2$	$< 10^2$	粒子密度, 屈折率	$0.1 \mu\text{m}$ 以下の測定可	分解能向上, 測定時間の短縮
HDC法		クロマトグラフ	透過光量	$10^{-2} \sim 10^0$	80	屈折率	$0.1 \mu\text{m}$ 以下の測定可	
遮光法	個々の粒子	光の直進性	遮光量	$10^{-1} \sim 10^3$	$< 150$	なし	多成分試料の測定可	測定下限の拡大
電気的検知帯法		オーム則	電流直	$10^{-1} \sim 10^3$	$< 30$	なし	多成分試料の測定可, 粒子体積の測定可	測定下限の拡大 ダイナミックレンジの拡大

## 5. その他の測定原理

表1に現在粒度測定に用いられている測定法の原理・特長などを比較して示した。表中に測定範囲とダイナミックレンジの欄があるが、両者が混同して用いられ問題を生じている場合も少なくないので、注意を要する。測定範囲は、その測定原理が対象とする粒子径範囲で、1回の測定で測定できる粒子径範囲ではない。1回の測定で測定できる粒子径範囲の最大値と最小値の比がダイナミックレンジである。多くの装置においてレンジ切り替えによって広い測定範囲を確保しているが、一般に異なるレンジの測定結果をつなぎ合わせることはできないので、使いやすさの目安としてはダイナミックレンジの方が重要である。

表中の測定法でまだ説明していない測定法について、以下に簡単に説明する。

**遮光法：** 光の直進性を利用し、投影像の大きさをもって粒子の大きさとする方法である。粒子の密度や屈折率に左右されないため、全く未知のサンプルや混合サンプルに対しても有効である。しかし光の直進性を利用して以上、測定下限を0.1 $\mu\text{m}$ まで拡張することは難しい。

**光子相関法：** 粒子のブラウン運動による散乱光強度の変動から粒子径を求めるもので、測定範囲はnm $\sim$  $\mu\text{m}$ までと広いが、ダイナミックレンジが小さいため単分散に近い試料に適用が限定される。

**FFF法：** Field Flow Fractionation法の略である。遠心場(Field)中でブラウン運動と沈降運動の粒径依存性が逆であることを利用して、粒子径に応じて粒子を分別(Fractionate)し、層流(Flow)の速度分布を利用して粒子径ごとに取り出し濃度を測る方法である。拡散現象を利用しているため、分解能を上げるためには測定時間を長くしなければならない<sup>7)</sup>という欠点をもっている。

**HDC法：** Hydrodynamic Chromatography法の略である。狭い流路を粒子が通るとき、粒子は自分の半径より近く壁には近づけないため、大きな粒子の経路は小さな粒子に比べて短くなり、粒子充填層や細管を粒子が通過するとき大きな粒子ほど早く出てくることになる。

## 6. 試料の調製

試料の調製でまず気を付けなければならないのは、使用している装置の測定可能範囲を超えた粒子、特に粗粒子がサンプル中に入らないことを確認することである。

測定可能範囲を超えた粗粒子が含まれていると、いずれの原理においても図4に示したように大きな誤差を引き起こす。このような場合には、ふるいなどにより粗粒子をあらかじめカットする必要がある。

次に重要なのは分散媒の脱気である。測定中温度が上昇するもの、測定に長時間かかるものは液中に溶けている空気が気泡として成長するので注意を要する。表2<sup>6)</sup>に、気泡の発生によってX線の透過量が増大する例を示した。気泡は、何れの測定原理においても大きな誤差の原因となるので、煮沸するなり減圧するなり十分脱気をする必要がある。

次に初めの試料の分散が問題となる。試料の分散においては、良い分散剤、分散媒を見付けることが重要である。良い分散媒を用いると懸濁液はきわめて安定で、図6に示したように、懸濁液濃度が6.5wt%と高いにもかかわらず、超音波照射後6時間半を経過しても凝集はみられない。このような条件下では共振点を上手にさがして超音波照射するなら、超音波の出力の大小は図9<sup>6)</sup>に示すように関係ないようである。分散状態の安定性は $\zeta$ 電位によって評価され、図6、9に示した例は、 $\zeta$ 電位が $-90\text{mV}$ 以下と絶対値が非常に大きい場合である。

超音波照射時間によっても分散状態は大きく影響を受ける。ファインセラミックス原料粉末のように仮焼工程を経て製造される粉体においては、固い凝集体を形成しており、超音波の照射時間とともに粒子径分布

表2 気泡発生によるバックグランド値の経時変化

分散媒放置時間 (h)	X線透過量 (kcp)
0	141
1	142
2	143
3	144

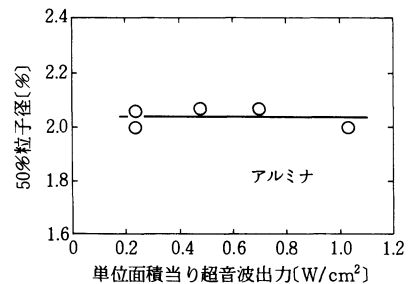


図9  $\zeta$ 電位の絶対値が十分大きい場合の超音波出力の影響(レーザー回折散乱法にて測定)

は小さい方へ移行する場合がある。このような場合には、なんらかの基準によって照射時間を決めなければならない。

#### 7. 粒度測定装置を計測機器にするために

粒度測定装置も粒子の大きさを測る装置であるから、計測機器の一種に違いない。しかし同じ試料を測定して数倍も違う結果を得る現状は、とても粒度測定装置が計測機器の一種であるといえる状況にはない。しかもメーカーもユーザも粒度測定というのは難しいものだ、測定結果は合わなくて当然と、大筋で現状を是認するか、あきらめる風潮があるのも、他の計測の分野では考えられないことである。

しかし正確に粒子の大きさを測りたいという要求は、より簡便迅速に、より小さな粒子までという要求と同様にますます強くなって行くものと思われる。粒度測定の測定精度を向上させるために今後何をなすべきか、以下に私見をまとめてみた。

##### (1) 装置の改良、標準化

装置の改良、標準化を進める上で最も障害になっているのは、各々の原理ごとに問題の所在が具体的に明らかになっていないことである。したがって共通試料を、最適と思われる共通の試料調製法、測定手順・条件において測定し、データの蓄積をすることが先ず大切である。

##### (2) 試料調製法、測定手順・条件の標準化

最適の試料調製法、測定手順・条件は測定原理によ

って異なるので一律の標準化は無理であるが、測定原理ごとに最適の試料調製法、測定手順・条件を見いだすための手引のようなものが必要である。本年中に沈降天秤とアンドレアゼンピペットを念頭においた、JIS通則が制定される予定であるが、他の測定法についても早く欲しい所である。

##### (3) 粒度測定用標準粉体の開発

粒度測定において、絶対的真値を求めることは不可能であるが、相対的な基準として標準粉体は重要な役割をはたす。豊富な測定データに裏付けられた標準粉体の開発が望まれる。

##### (4) 「絶対」粒度測定法の開発

粒度測定に絶対的真値は存在しないが、原理にできるだけ忠実で、ブラックボックスがなく、適用範囲の広い測定装置の開発が望まれる。

以上粒度測定技術の現状と今後の課題を、私見を交えて述べてきたが、粒度測定装置が名実ともに計測機器の仲間入りする日が、一日も早く来ることを期待している。

〔謝 辞〕 本稿で用いたデータのほとんどは、JFCCのマルチクライアントプロジェクト「粒度分布測定装置の系統的比較と測定技術確立」を遂行する過程で得られたものである。プロジェクトに参加されている企業各社、プロジェクトをご指導下さっている委員の先生方に深くお礼申し上げる。

## 引用文献

- 1) 粉体工学研究会編：“粒度測定技術”，日刊工業(1975)
- 2) 粉体工学会(粒度測定グループ会)：粒度測定セミナー「最近の粒度測定法の総合的比較検討」要旨集，東京(1987)
- 3) 粉体工学会(旧粒度測定グループ会，サブミクロン粒度測定グループ会)：特別グループ会「粒度測定」要旨集，大阪(1989)
- 4) 水野光国，椿淳一郎，神保元二：粉体工学会誌，(1990)掲載決定
- 5) 椿淳一郎，青木庄司，耐谷清二：窯業協会東海支部昭和62年度学術研究発表会要旨集，名古屋，(1988)
- 6) JFCC：“第2回共通試料基礎データ”，1989
- 7) 森康維，木村寿良：化学工学会第22回秋季大会要旨集，p.345，東京(1989)