

# 微粒子の高精度粒子径計測の手法と事例

山本 建次\*1・清水 正高\*1・溝添 光洋\*1・鳥越 清\*1

Methods and Actual Cases of High Accuracy Particle Size Measurement

Kenji YAMAMOTO, Masataka SHIMIZU, Mitsuhiro MIZOZOE and Kiyoshi TORIGOE

粒子径計測についての正しい知識を普及することを目的に、複数の計測手法を例示し、解説した。そして、これらの手法を用いて単分散金属微粒子の粒子径を実測し、計測データの比較を行った。その結果、本報の事例においては、高精度な粒子径の計測には、正確な基準スケールを用いて微粒子の画像を直接計測する手法が最適であることを明らかにした。さらに、粒径分布を正しく評価するにあたっては、頻度を表す基準が変われば、粒径分布の形状が異なるということにも留意すべきであることを示した。

キーワード：高精度、粒子径計測、粒径分布

## 1 はじめに

微粒子は、近年、医薬・電気電子・化学・食品等の多岐の分野において、優れた機能を発揮する材料として注目を集めている。具体例として、DDS・はんだ・顔料・香料等の微粒子が挙げられる。

当県においても同様に、微粒子への注目度は高く、当センターには、企業等から微粒子に関連した工業相談が数多く寄せられており、その中でも特に粒子径計測のニーズが高まりを見せている。

粒子径計測のデータは通常、どの粒子径のものがどのような頻度（比率）で存在するかを示す粒径分布として表される。粒径分布は、微粒子の粒子径が揃っている、すなわち、単分散であるほど分布の幅が狭く、逆に多分散であるほど広がる（図1）。

また、粒径分布の測定にはさまざまな手法があるが、その中でも特に、測定操作が簡便、かつ、広い範囲の粒子径のものを測定できるとの理由から、レーザー回折散乱式の汎用機器を用いる手法が一般的によく使用されている。ただし、この手法はあくまで簡易的な測定に適した手法であって、高い精度を期待できるものではない。しかしなが

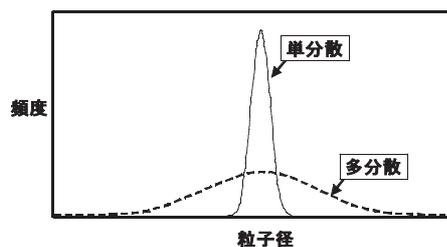


図1 単分散と多分散の粒径分布イメージ

ら、この手法が最も正確で絶対的であるとの誤った理解がなされているケースが多く、これを少しでも正しい理解へと導くことが当センターの果たすべき役割であると考えている。

そこで、本報では、粒子径計測について、いくつかの手法を例示し、その概要を解説するとともに、実際に計測を行って結果を比較することにより、高精度計測に最適な手法および留意すべき事項を明らかにした。

本報が今後、高精度な粒子径計測のひとつの指標として、多くの機会を活用されることを期待する。

## 2 実験方法

### 2-1 試料

膜乳化法により調製した単分散金属微粒子（鉛

\* 1 材料開発部

フリーはんだ、粒子径60 $\mu$ m狙いで調製したもの)を試料とした。

なお、上記の試料を選択した理由として、真球に近い形状で解析しやすいこと、液中／乾燥に関わらず状態が同じであること、計測しやすい大きさであることが挙げられる。

## 2-2 粒子径計測の手法

表1に示す5通りの手法により、粒子径の計測を行った。

表1 粒子径計測の手法

- |                     |
|---------------------|
| ①レーザー回折散乱法          |
| ②画像解析法(光学顕微鏡写真／近似円) |
| ③画像解析法(光学顕微鏡写真／集合体) |
| ④肉眼計測法(光学顕微鏡写真)     |
| ⑤肉眼計測法(電子顕微鏡写真)     |

手法①は、汎用機器である粒度分布測定装置(マイクロトラック社製, HRA9320-X100)により計測した。レーザー回折散乱法とは、粒子径を直接計測するものではなく、粒子群にレーザー光を照射し、そこから発せられる回折散乱光の光強度分布パターンを検出し、それを基に粒径分布を算出する方法である。

手法②～④は、いずれも光学顕微鏡(オリンパス光学工業株式会社製, BHS-323)を用いて、倍率40倍で金属微粒子の写真(図2)を7視野撮影し(図2)、これと同倍率で撮影した対物マイクロメーターを基準スケール(長さの標準)とした点が共通であるが、計測の手法がそれぞれ異なる。手法

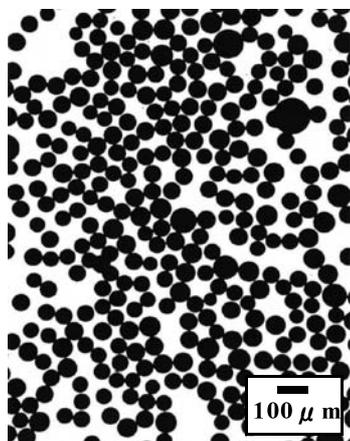


図2 金属微粒子の光学顕微鏡写真(一部)



図3 WinROOF真円認識イメージ



図4 nexusNewQube集合体認識イメージ

②では、画像解析ソフト(三谷商事株式会社製, WinROOF)を用いて、写真中の微粒子と背景を2値化により区分した後、微粒子を真円として認識させ(図3)、円の直径を基準スケールを用いて計測した。手法③では、画像解析ソフト(株式会社ネクサス製, nexus New Qube)を用いて、写真中の微粒子と背景を2値化により区分した後、微粒子を微小な正方形の集合体として認識させ(図4)、正方形の数と基準スケールを基に微粒子の面積を計測し、円相当径を算出した。手法④では、写真を倍率214倍まで拡大したものを使用して、各粒子の粒子径を定規を用いて肉眼で計測した。なお、手法②～④では、いずれも約1600個の微粒子を計測した。

手法⑤では、走査電子顕微鏡(株式会社日立製

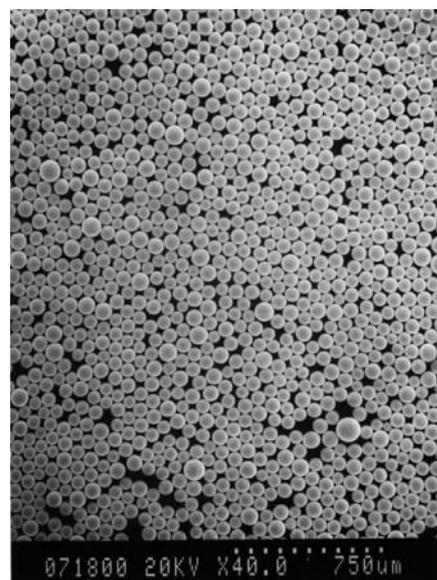


図5 金属微粒子の電子顕微鏡写真

作所製, S-800M) を用いて, 倍率40倍で金属微粒子の電子顕微鏡写真を撮影し (図5), この写真をさらに倍率120倍まで拡大したものを使用して, 各粒子の粒子径を定規を用いて肉眼で計測した。その際, 写真中に表示されたスケールを基準スケールとした。なお, 手法⑤では, 約1000個の微粒子を計測した。

### 2-3 粒子径の評価方法

粒径分布を表すための基準には, 個数, 面積, 体積があり, 分布の表し方には, 頻度分布と積算分布がある。本報では, 個数基準の頻度分布で表し, 各手法により得られた平均粒子径および粒度分布の幅について相対比較を行った。さらに, 平均粒子径については, 試料 (金属微粒子) を調製した際の狙い値である  $60\mu\text{m}$  を真値と定義し, こ

の真値との比較も行った。

なお, 平均粒子径は, メディアン径 (50%径), モード径 (最頻度径) あるいは算術平均径などで表されるが, 本報ではメディアン径と定義した。

また, 粒径分布の幅を数値化する方法として, 粒径分散係数  $\delta$ <sup>1)</sup>, 標準偏差あるいは変動係数などが挙げられるが, 本報では  $\delta$  を用いて評価した。

さらに, 手法①のレーザー回折散乱法の粒子径計測結果を例にとって, 存在比率の基準を変えることにより, 粒径分布がどう変化するかを調べた。具体的には, 個数基準と体積基準の比較を行った。

## 3 結果および考察

### 3-1 各手法による粒子径計測結果

各手法による粒子径計測結果について, 粒径分

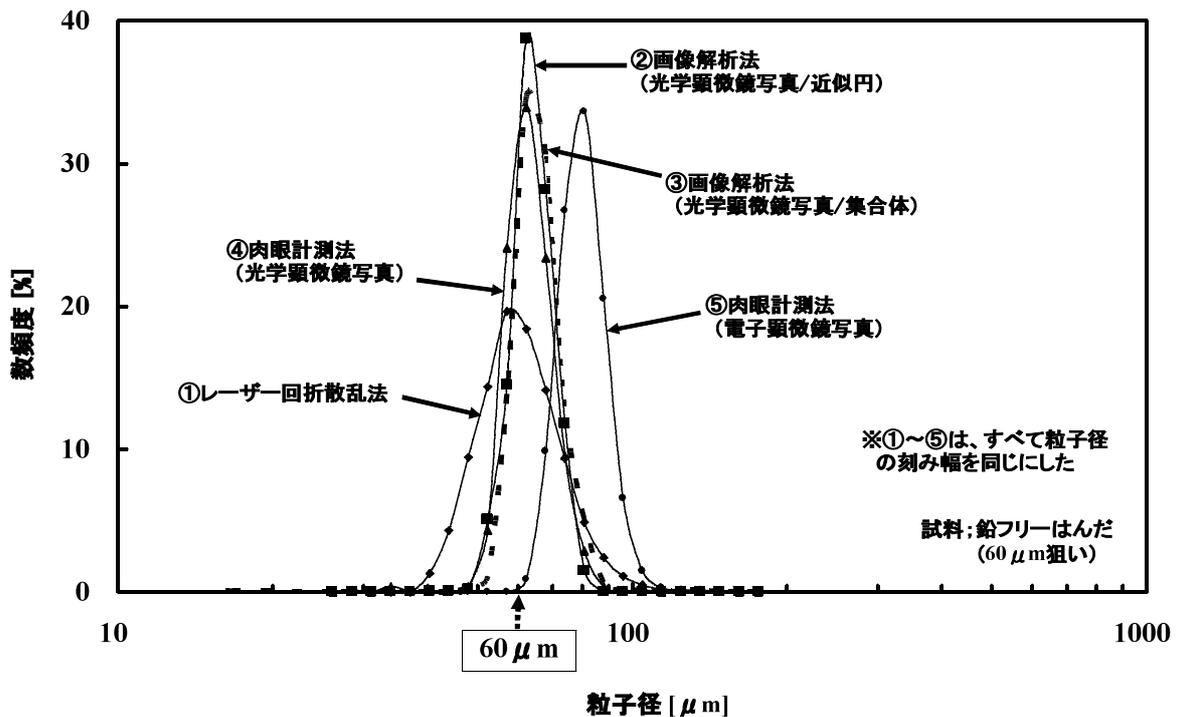


図6 各手法による粒子径測定結果 (個数基準の頻度分布)

表2 平均粒子径と粒径分散係数  $\delta$

手法	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	$\delta$
①レーザー回折散乱法	57.4	0.48
②画像解析法 (光学顕微鏡/近似円)	61.1	0.26
③画像解析法 (光学顕微鏡/集合体)	62.2	0.27
④肉眼計測法 (光学顕微鏡)	60.2	0.28
⑤肉眼計測法 (電子顕微鏡)	76.5	0.26

布を図6に、平均粒子径および $\delta$ を表2に示す。

なお、図6に示す5つの粒径分布については、粒子径の刻み幅を統一した。

手法①のレーザー回折散乱法では、平均粒子径については、表2に示すとおり真値 $60\mu\text{m}$ に比較的近い値を示したものの、他の手法に比べて $\delta$ が2倍近い値になった。これは、粒径分布の幅が広く検出されたことを示しているもので、図6の分布形状を見ても明らかである。サンプリングと計測を3回繰り返したが、結果はほとんど同じであったことから、これはサンプリングによる誤差ではなく、測定原理・装置に起因する誤差であると推測される。

光学顕微鏡写真を基にした3つの手法(②~④)では、平均粒子径、 $\delta$ ともに同程度の値を示し、平均粒子径はいずれも真値 $60\mu\text{m}$ に近い $60.2\sim 62.2\mu\text{m}$ 、 $\delta$ は $0.26\sim 0.28$ と単分散を示す値が得られた。従って、この3つの手法では、かなり精度の高い計測ができたと考えられる。

電子顕微鏡写真を基にした手法⑤では、手法②~④に比べて、平均粒子径が約1.3倍の値を示したが、 $\delta$ の値は同程度であった。つまり、同じ分布幅のまま、粒子径が大きい側に平行移動したと言ってよい。これは、手法⑤で基準スケールとし

て使用した電子顕微鏡写真中のスケールが、実際よりも短く表示されたため、粒子径が大きく計測されてしまったものと考えられる。

以上の結果から、高精度な粒子径計測に最も適しているのは、正確な基準スケールを用いて微粒子の画像を直接計測する手法であるとの結論に達した。

ただし、この手法は、画像を正しく解析できる場合に限って適用できるものであることに留意しておくべきである。例えば、粒子径が数 $\mu\text{m}$ 以下の場合、あるいは多分散の場合には、光学顕微鏡写真の撮影(2値化による画像解析)が困難になったり、あるいは各粒子を同一の視野で計測することが困難になったりするため、この手法の適用は難しい。逆にこのようなケースでは、精度の面では劣るものの、簡便に広範囲の粒子径を測定可能であるとの理由から、レーザー回折散乱式の汎用機器による計測が有利になり得る。

### 3-2 個数基準と体積基準の比較

手法①のレーザー回折散乱法を例に、個数基準および体積基準、それぞれの頻度分布を図7に示す。

個数基準に比べ、体積基準の方が粒子径が大きい側にシフトした。個数基準の場合、粒子径が頻

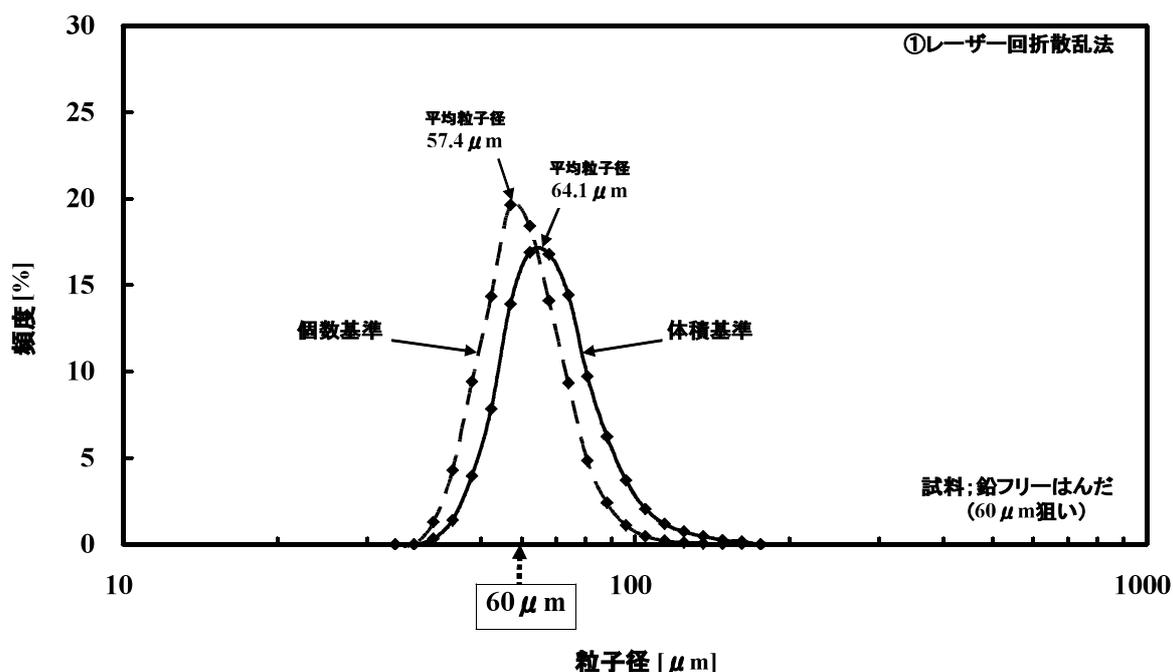


図7 個数基準と体積基準の比較

度に寄与しないのに対し、体積基準の場合、粒子径の3乗が頻度に寄与するため、体積基準の方が、粒子径が大きいほど粒子の存在比率が高く現れるのは当然の結果といえる。

粒径分布を評価するにあたっては、本例のように、頻度を表す基準が変われば、粒径分布の形状が異なるということにも留意しておくべきである。

#### 4 まとめ

本報の事例において、高精度な粒子径計測に最も適しているのは、正確な基準スケールを用いて微粒子の画像を直接計測する手法であることがわかった。

ただし、この手法を適用できるのは、画像を正しく解析できる場合、すなわち、試料が数 $\mu\text{m}$ 以上の単分散微粒子である場合に限られることに留意しておくべきである。逆に、多分散の試料を大まかに測定したい場合には、レーザー回折散乱法が有利な手法になり得る。

また、粒径分布を正しく評価するにあたっては、個数、体積等といった頻度を表す基準が変われば、粒径分布の形状が異なることにも留意すべきであることを示した。

#### 5 参考文献

- 1) 中島忠夫, 清水正高, 久木崎雅人. 化学工学論文集, 19, 991-997 (1993)