



サブマイクロメートル領域における 多波長の直線偏光レーザーを用いた粒径計測

Particle Size Measurements Using Multi-Wavelength Linearly Polarized Lasers in Sub-Micrometer Range

井上 尊道,
(Takamichi INOUE)
群馬大学
(Gunma Univ.)

三浦 直弥,
(Naoya MIURA)
群馬大学
(Gunma Univ.)

荒木 幹也,
(Mikiya ARAKI)
群馬大学
(Gunma Univ.)

志賀 聖一
(Seiichi SHIGA)
群馬大学
(Gunma Univ.)

A particle size measurement method for sub-micrometer particles using multi-wavelength linearly polarized lasers is investigated, experimentally. In a previous study, the authors proposed a newly developed multi-wavelength polarization ratio method utilizing three lasers with different wavelength, and it was shown that the measurement range was extended up to 0.771 μm , which was much wider when compared with that for a conventional single-wavelength polarization ratio method. However, at the same time, it was implied that two problems must be solved in order to further extend the measurement range. The first one is the influence of finite collecting angles of the superimposing scattered lights, and in the preset study, the fourth wavelength is utilized to exclude the effect of the superposition. The other problem is the effect of laser power stability, and by acquiring reference light intensity simultaneously, the effect of fluctuation of laser power is canceled. As a result, it is shown that the measurement range in diameter is further extended up to about 3 μm with an error of 7.6 % at maximum. Furthermore, the number density of particles was newly measured, and it could be measured within an error of 32 %.

Keywords: Particle Size Measurement, Multi-Wavelength Linearly Polarized Lasers, Sub-Micrometer Range, Polarization ratio, Scattered Light

1. 緒言

自動車排気に含まれる微粒子や、大気中に含まれるエアロゾルは、粒径が 1 μm を下回るサブマイクロメートル粒子を多く含むことが知られている⁽¹⁾。また近年の液体微粒化技術の進展とともに、算術平均粒径が数 μm オーダの微細噴霧生成が可能となってきており⁽²⁾、その粒径分布の下限はもはや 1 μm 以下の領域にあると推定される。このようなサブマイクロメートル粒子の粒径計測法の確立が必須の課題である。

サブマイクロメートル領域を含む粒径範囲を対象とした非接触式粒径計測法にはレーザー回折法、光散乱法、動的光散乱法などがある。レーザー回折法および光散乱法は、100 nm ~ 100 μm オーダの計測範囲を有するが、平均粒径 1 μm 以下の粒子にそのまま起用することは困難を伴う。動的光散乱法は、1 nm ~ 1 μm オーダときわめて微小な粒径計測が可能だが、強力なレーザー光源と複雑な信号処理が必要であり、点計測を基本とするため 2 次元データ取得には数多くの実験を必要とする。

我々は、前報⁽³⁾にてサンプリング不要で 2 次元計測への発展の可能性を有する偏光比法に着目し、偏光比法の粒径計測範囲の上限の拡大に取り組んだ。そこでは、3 つの異なる光源波長の直線偏光レーザーを用いた多波長偏光比法を提案し、粒径計測範囲の上限を 0.8 μm 程度まで拡大することに成功した。また、試料の数密度を変化させ、数密度が計測に与える影響を明らかにした。これにより、多波長偏光比法を用いることで、粒径計測範囲の上限を 1 μm オーダまで拡大できる可能性を示唆した。しかしながら、粒径計測範囲をさらに拡大するためには、散乱光強度計測におけるいくつかの問題について、検討を行う

必要があると明らかになってきた。

本研究では、粒径計測範囲の更なる調査を行い、それに伴い発生する複数の角度からの散乱光が重なり合ってしまう散乱光の重畳の問題について検証を行い、4 つ目の光源波長を用いることでこの問題の解決を試みた。また、レーザー光強度の時間変動を同時計測することで、レーザー光強度の時間変動が粒径計測に与える影響について検証し、その効果について言及した。さらに本研究では、多波長偏光比法による粒径計測から得られる散乱光強度を用いて数密度計測を新たに試み、計測精度について検証を行った。

2. 計測原理

2.1 単波長偏光比法の粒径計測原理

本章では多波長偏光比法の原理を概述する。詳細については前報⁽³⁾を参照されたい。図 1 に、単一粒子へ入射する直線偏光の散乱を示す。ミーの散乱理論^{(4),(5)}より、透明、均質、球形の単一粒子からの散乱光強度 I は、粒子径 D 、媒質に対する粒子の相対屈折率 m 、媒質中の入射光波長 λ 、散乱角度 θ の関数で与えられる。観測平面に垂直な偏光面を持つ散乱光成分を i_1 成分、観測平面に平行偏光面を持つ散乱光成分を i_2 成分と置く。これらの散乱光は、入射光と同じ偏光面をもつ偏光である。

粒径計測法としての応用を考えた場合、その計測対象は単一粒子ではなく粒子群の場合が多い。粒子群の粒径分布が対数正規分布⁽¹⁾を持つと仮定し、定式化を行った。各粒径の頻度と散乱光の強度を粒径について積分したものが、粒子群全体からの散乱光となる。粒子群から散乱される各偏光成分 I_1 、 I_2 とおくと、その強度比は偏光比 ρ と呼ばれ、次式で与えられる⁽⁴⁾。

$$\rho = \frac{I_2}{I_1} = F(\alpha_g, \sigma_g, m, \theta) \quad (1)$$

偏光比 ρ は、幾何平均粒径パラメータ α_g 、幾何標準偏差 σ_g 、媒質に対する粒子の相対屈折率 m 、媒質中の入射光波長 λ 、散乱角度 θ (入射光進行方向からの角度) の関数で与えられる。また粒径パラメータ α は次式で与えられる (4)。

$$\alpha = \pi D / \lambda \quad (2)$$

偏光比 ρ を計測することが可能であり、その際の m 、 λ 、 θ が既知であれば、幾何平均粒径 D_g 、幾何標準偏差 σ_g を決定できる。つまり、粒子群の粒径分布を決定できる。

偏光比 ρ の計測に先立ち、あらかじめ式 (1) の関数形を解析的に求めておく必要がある。本研究では、参考文献 4 の手順に従い数値解析を行った。解析条件は前報 (3) と同様である。

図 2 に、偏光比と幾何平均粒径パラメータの関係を示す。縦軸は偏光比 ρ の解析解を、横軸は対数正規分布における幾何平均粒径パラメータ α_g を示す。相対屈折率 $m = 1.20$ 、対数幾何標準偏差 $\ln \sigma_g = 0.025$ 、散乱角度 $\theta = 90 \text{ deg}$ における解析結果である。本研究では、レーザシートを用いた 2 次元計測への発展を念頭においているため、散乱角度 $\theta = 90 \text{ deg}$ 近傍において、解析および計測を行っている。

粒径パラメータ 2 未満の領域 ($\alpha_g < 2$) では偏光比 ρ の解析解は単調増加関数となり (1)、偏光比 ρ から粒径パラメータを一意に決定することが可能である。従来報告されてきた偏光比法による粒径計測 (6)、(7) は、この領域で実施されたものである。しかしながら、粒径パラメータが 2 を超える領域 ($2 < \alpha_g$) では、偏光比 ρ は幾何平均粒径パラメータ α_g の多価関数となるため、粒径パラメータの値を一意に求めることができない。本研究では、複数波長の光源を組み合わせることで、この問題を解決する。

2.2 多波長偏光比法の粒径計測原理

図 3 に、偏光比と幾何平均粒径の関係を示す。ここでは、光源波長 543.5 nm ならびに 632.8 nm の 2 種類を用いた結果の一例を示す。式 (2) で与えられるように、粒径パラメータ α は光源波長 λ の関数である。図の横軸を粒径 D とした場合、粒径パラメータ α が同じであっても光源波長 λ が異なるため、光源波長ごとに異なる曲線が現れる。偏光比の計測結果も、光源波長ごとに異なる値が計測されることになる。偏光比の計測値と、偏光比の解析解の比較から、2 つの波長で重複する粒径を一意に決定することができる。これが、多波長偏光比法の計測原理である。

多波長偏光比法では、原理的には 2 つの異なる光源波長を用いることで粒径を一意に決定することができるが、計測対象の粒径分布と仮定した粒径分布が厳密には一致しないことや、実際の偏光比の計測値には誤差が含まれていることがあり、2 つの波長で求められる粒径は完全には一致しない。このため、2 組以上の候補が現れた場合、どちらが正しい粒径であるか判別することが困難となる。前報では、3 つの異なる光源波長を用いることでこの問題を解決している (3)。本研究では、他の散乱角度の散乱光が重畳する問題を、4 つ目の光源波長を導入し、計測に用いる光源波長の組み合わせを変化させることで回避する。

2.3 多波長偏光比法の数密度計測原理

粒子の平均散乱光強度成分を I_n 、粒子群の数密度を N としたとき単位体積当たりの散乱光強度 I_{vn} は以下の式により表される。

$$I_{vn} = N \times I_n \\ = N \times C \sum_n i_n(\alpha_k, m, \theta) \Delta f_k \quad n = 1, 2 \quad (3)$$

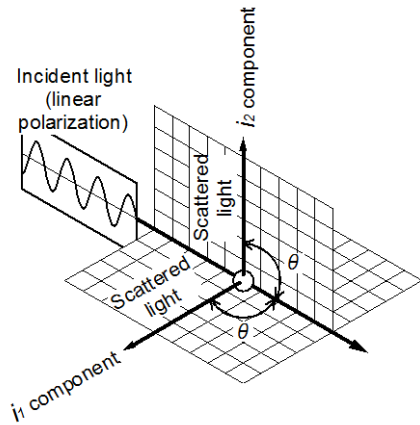


Fig.1 Light scattering from a single particle for incident light of linear polarization.

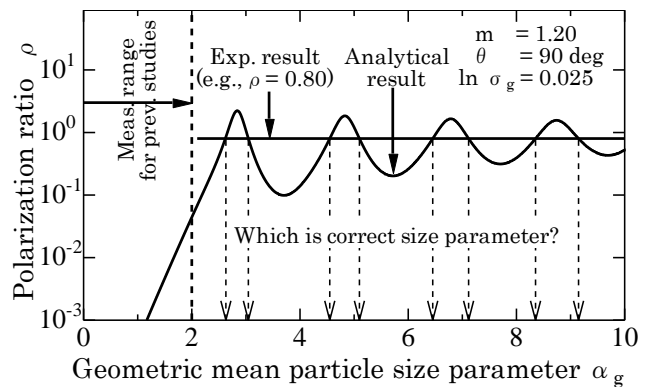


Fig.2 Polarization ratio as function of geometric mean particle size parameter.

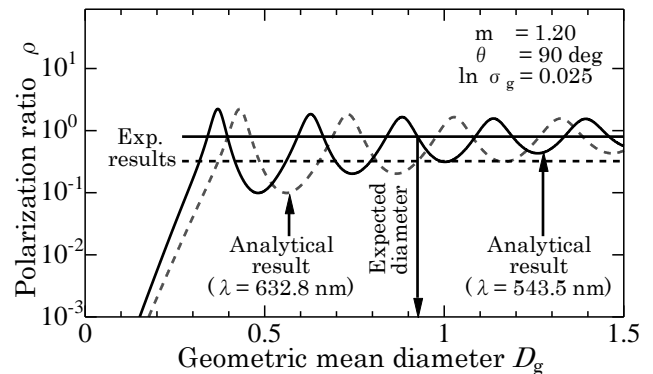


Fig.3 Polarization ratio as function of geometric mean diameter.

単位体積当たりの散乱光強度 I_{vn} 、数密度ならびに実験装置に起因する定数 C 、分布関数 Δf_k 、散乱光成分 i_n が既知であれば粒子群の数密度 N が計測できる。多波長偏光比法による粒径計測を行った場合、定数 C と数密度 N を除いて既知となる。あらかじめ基準となる数密度 N が既知である粒子群を計測することで定数 C を定める。未定定数がなくなり、多波長偏光比法による粒径計測から得られる散乱光強度を用いることで、粒子群の定性的な数密度が計測可能となる。

3. 実験装置および方法

3.1 試験粒子

表 1 および表 2 に、試験粒子を示す。表 1 の試験粒子は粒径

Table 1 Test particles for particle size measurement.

Particle sample No.	Material	Refractive index n_p (Relative ref. Index m)	Geometry	*Arithmetic mean diameter D_{10} μm	*Standard deviation σ μm	Number density $1/\text{mm}^3$
1				0.081	0.010	1.8×10^7
2				0.356	0.014	1.1×10^5
3						2.7×10^2
4						4.1×10^3
5				0.465	0.011	5.3×10^4
6						1.8×10^5
7	Polystyrene (Transparent)	1.59 (1.20 in water)	Spherical			6.0×10^5
8						4.4×10^2
9				0.771	0.025	8.3×10^3
10						1.3×10^5
11				1.025	0.010	5.0×10^3
12				3.004	0.065	3.4×10^2
13				5.883	0.283	6.1×10^1

*Measured with centrifugal sedimentation method.

Table 2 Test particles for number density measurement.

Particle sample No.	Material	Refractive index n_p (Relative ref. Index m)	Geometry	*Arithmetic mean diameter D_{10} μm	*Standard deviation σ μm	Number density $1/\text{mm}^3$
14				0.356	0.014	1.1×10^5
15						4.1×10^3
16	Polystyrene (Transparent)	1.59 (1.20 in water)	Spherical	0.465	0.011	4.5×10^4
17						1.8×10^5
18				0.771	0.025	8.3×10^3

*Measured with centrifugal sedimentation method.

Table 3 Specifications of light sources.

Type	Polarization (Ext. ratio)	Wavelength (in water) nm	Beam diameter mm	Power mW
Nd:YAG Laser	Linear (100:1)	532.3 (400.2)	0.33	10
		543.5 (408.6)	0.88	1
He-Ne laser	Linear (500:1)	594.1 (446.7)	0.75	2
		632.8 (475.8)	0.80	5

計測に用いた。表 2 の試験粒子は数密度計測に用いた。試験粒子の算術平均粒径 D_{10} ならびに標準偏差 σ は、遠心沈降法⁽¹⁾により計測されている。材質はポリスチレンであり、球形かつ透明である。屈折率は $n_p = 1.59$ である。すずや金属粉体のような非透明粒子の場合にも、光の吸収を考慮した複素屈折率⁽⁶⁾、⁽⁷⁾を導入することで、先述の理論のまま計測が可能である。試験粒子の算術平均粒径を、 $0.081 \mu\text{m} < D_{10} < 5.883 \mu\text{m}$ の範囲で変化させた。算術平均粒径 $0.081 \mu\text{m}$ の試料を除き、従来の偏光比法では計測不能であった領域である⁽¹⁾、⁽⁶⁾、⁽⁷⁾。

凝集・飛散を防ぐため、試験粒子は純水で希釈し、懸濁液として試験に供される。試験粒子の数密度を、 $10^1 1/\text{mm}^3 < N < 10^7 1/\text{mm}^3$ のオーダーで変化させた。数密度を調製された各試験粒子には、サンプル番号が付される。水の屈折率は $n_w = 1.33$ であり、媒質に対する粒子の相対屈折率は $m = 1.20$ である。

調製された試験粒子は、分光計測用石英セルに封入される。計測に用いた全ての光源波長に対して、石英セルが十分な透過

率を有することが確認されている。石英セルを透過する際に、偏光の偏光面が保存されることが確認されている。また純水についても同様に、偏光の偏光面が保存されることが確認されている。試験粒子は純水で希釈された懸濁液であるものの、空气中に浮遊する状態と同等の計測が可能である。

3.2 光学系

表 3 に、光源諸元を示す。波長・出力・偏光の安定性の観点から、He-Ne レーザを用いた。光源は直線偏光であり、消光比は 500 : 1 である。また、粒子サンプル番号 11 の計測においてのみ、Nd:YAG レーザを用いた。光源は直線偏光であり、消光比は 100 : 1 である。光源波長 λ を、532.3 nm (G1)、543.5 nm (G2)、594.1 nm (Y)、632.8 nm (R) と変化させた。水中での波長を括弧内に示す。ビーム径は 0.33 ~ 0.88 mm、出力は、1 ~ 10 mW である。

図 4 に、光学系概略を示す。直線偏光の光源を用い、レーザ

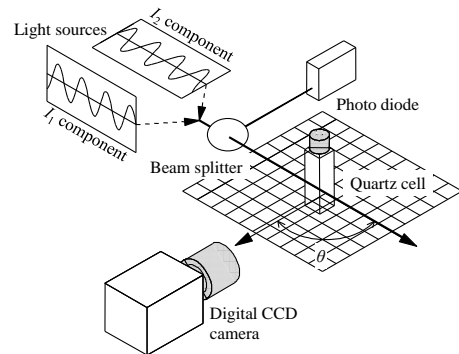


Fig.4 Schematic of optical setup.

ヘッドを回転することで、偏光面を観測面に対して垂直・平行の2種類に変化させた。レーザー光はビーム状で発振され、ビームスプリッタにより80:20の強度に分割され、20%はフォトダイオードに入射し出力を計測される。レーザー光強度の時間変動を同時計測することで、計測精度の向上を図った。80%は石英セルの側面から入射する。石英セル内へと透過したレーザー光は、試験粒子によって散乱される。

散乱光は、散乱角度 $\theta = 90 \text{ deg}$ あるいは $\theta = 70 \text{ deg}$ の位置に設置されたデジタル CCD カメラによって取得される。石英セルとデジタル CCD カメラの距離は 200 mm、レンズ口径は 36 mm である。カメラの撮影範囲は $16.8 \times 15.8 \text{ mm}$ であり、これを $1344 \times 1024 \text{ pixel}$ の TIFF ファイルとして取得する。試験粒子の粒径が小さくなりレイリー散乱に近づくとき、 E_2 成分の散乱光強度は著しく低下し S/N 比の悪化をまねく。このため、サンプル番号 1 については散乱角度 $\theta = 70 \text{ deg}$ として実験を行った。デジタル CCD カメラの輝度階調は 12 bit で、入力光強度に対して出力信号が飽和しないよう、条件ごとに露光時間を 0.4 ms ~ 1 s の範囲で調整した。デジタル CCD カメラの背景ノイズレベル、入力光強度に対する出力の直線性は、あらかじめ較正されている。

4. 実験結果および考察

4.1 多波長偏光比法による粒径計測

4.1.1 計測可能粒径範囲 図 5 に、偏光比と幾何平均粒径の関係を示す。縦軸は偏光比 ρ を、横軸は幾何平均粒径 D_g を示す。粒子サンプル番号 11 (遠心沈降法による算術平均粒径 $D_{10} = 1.025 \mu\text{m}$, 数密度 $N = 5.0 \times 10^3 \text{ 1/mm}^3$) の結果である。図 5 (a) ~ (d) は、それぞれ光源記号 G1, G2, Y, R の結果を示す。4つの光源波長を示した理由は後述する。図中の解析結果は、式 (1) の関数式を数値解析により求めた結果を示す。図中の実験結果は、実測された偏光比を示す。図の横軸を粒径とした場合、粒径パラメータが同じであっても光源波長が異なるため、光源波長ごとに異なる曲線が現れる。偏光比の計測結果も光源波長ごとに異なる値が計測される。

粒径決定の手順は以下のとおりである。

- (1) 偏光比 ρ の解析解を求める。各光源波長 λ を用い、偏光比 ρ を幾何平均粒径 D_g の関数として求める。
- (2) 偏光比 ρ の計測値を求める。光源波長ごとに I_1, I_2 成分の散乱光像を 100 枚ずつ取得する。それぞれの散乱光像から得られた散乱光強度を、同時計測したレーザー光強度とレーザー光強度時間平均値との比で除することで値を補正し、偏光比 ρ を求める。
- (3) 偏光比 ρ の解析解と計測値を比較する。光源波長 λ ごとに複数の交点が見られる。3つの光源波長の結果を比較し、最も接近している粒径を求める。偏光比の計測値には誤差が含まれることや、仮定した粒径分布と完全に一致しないことを理由に、3つの光源波長の粒径は完全には一致しない。候補となる粒径の最大値と最小値の差から、収束値 δ_D を求める。

$$\delta_D = D_{g,\text{max}} - D_{g,\text{min}} \quad (4)$$

対数幾何標準偏差 $\ln \sigma_g$ を変化させ、収束値 δ_D の最小値を与える条件を求める。この時の幾何平均粒径 D_g ならびに対数幾何標準偏差 $\ln \sigma_g$ の組み合わせを、計測結果とする。収束値 $\delta_D \leq 0.01 \mu\text{m}$ まで収束した時のみ、計測可能と判定した。

前報では、収束率 $\varepsilon (= (D_{g,\text{max}} - D_{g,\text{min}}) / D_{g,\text{min}})$ を用いて計測結果の誤差を評価をしていた⁽³⁾。この場合は、許容される偏光比の誤差が粒径により異なる、すなわち、平均粒径が小さくなるほど粒径の最大・最小値の幅を小さくする必要があった。そこで、本研究では全ての粒径において許容される偏光比の誤差が一定となるようにするため、収束値 δ_D を用いて評価を行っている。

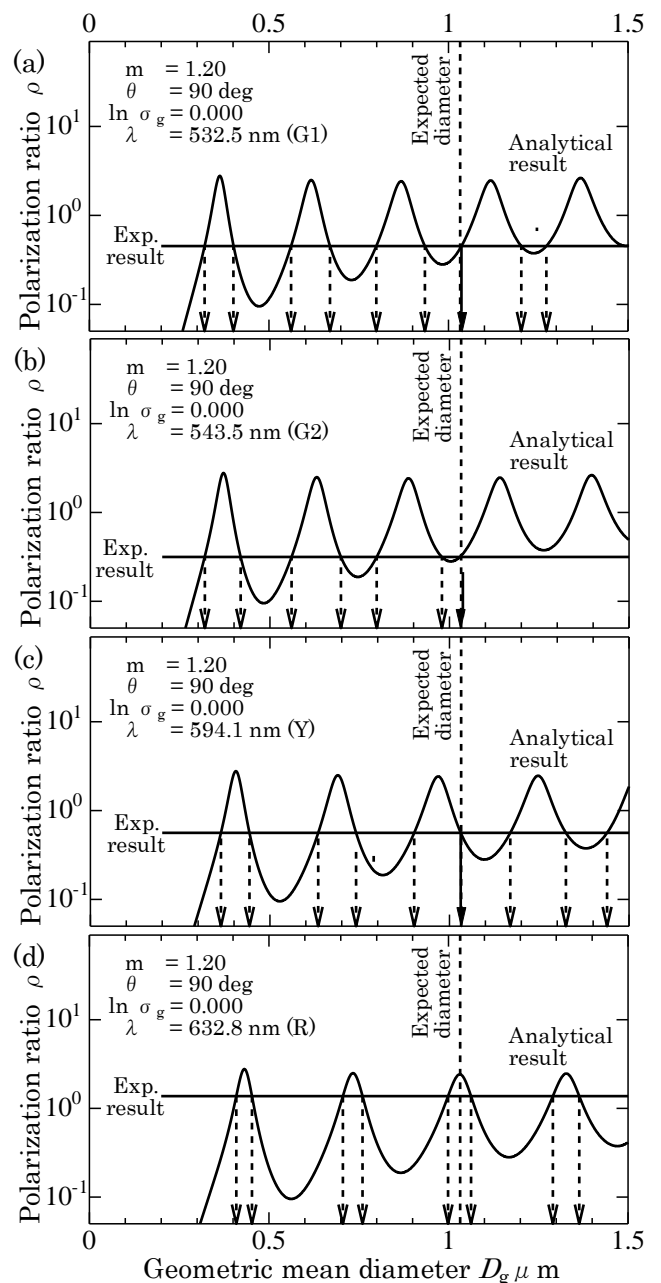


Fig.5 Polarization ratio as function of geometric mean diameter, for particle sample No.11, (a) $\lambda = 532.5 \text{ nm}$ (G1), (b) $\lambda = 543.5 \text{ nm}$ (G2), (c) $\lambda = 594.1 \text{ nm}$ (Y), and (d) $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ (R).

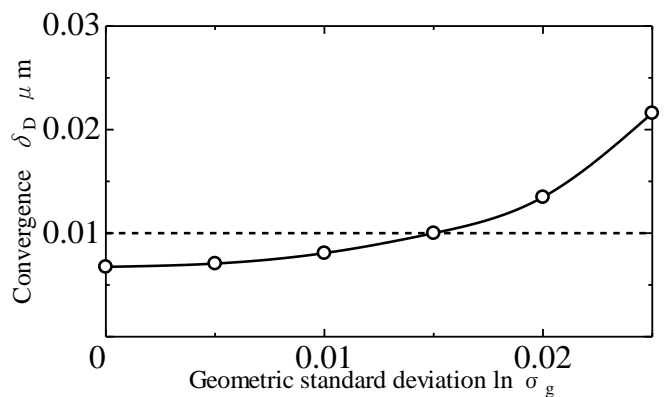


Fig.6 Convergence of geometric mean diameter as function of geometric standard deviation for particle sample No.11.

なお、対数正規分布以外の粒径分布関数を用いた場合にも、同様の手順で粒径分布を決定する。すなわち、分布関数の各パラメータを変化させていき、収束値 δ_0 が最小となる組み合わせを計測結果とする。計測対象となる粒子群の粒径分布により近い分布関数を用いた方が、当然ながら収束値 δ_0 は小さくなる。収束値 δ_0 は、分布関数選択の基準としても用いられる。図 6 に、一例として同じく粒子サンプル番号 11 の場合の収束値と幾何標準偏差の関係を示す。縦軸に幾何平均粒径の収束値 δ_0 を、横軸に対数幾何標準偏差 $\ln \sigma_g$ を示す。対数幾何標準偏差 $\ln \sigma_g$ を増大していくと、収束値 δ_0 も $\ln \sigma_g = 0.000$ を最小値にして増大していくことが分かる。収束値 δ_0 が最小となる時の幾何平均粒径と対数幾何標準偏差の組み合わせを計測値とする。G1, G2, Y の 3 つの波長で得られた幾何平均粒径の平均値は、 $D_g = 1.032 \mu\text{m}$ である。 $\ln \sigma_g = 0.000$ であるので、算術平均粒径も $D_{10} = 1.032 \mu\text{m}$ となる。この値は、遠心沈降法で計測された算術平均粒径 $D_{10} = 1.024 \mu\text{m}$ と比較し +0.7% である。

本研究では、計測対象の粒子群が対数正規分布を持つと仮定している。対数正規分布における算術平均粒径 D_{10} は、次式で与えられる⁽¹⁾。

$$D_{10} = \exp(\ln D_g + 0.5(\ln \sigma_g)^2) \quad (5)$$

粒子サンプル番号 2, 4, 5, 6, 9, 12 は光源波長 G2, Y, R により粒径を求めることができた。しかし、粒子サンプル番号 11 の計測結果である図 5 (b) ~ (d) において $D_g = 1 \mu\text{m}$ 近傍に 3 つの光源波長で重複する粒径の候補が現れなかった。

そこで Nd:YAG レーザ (G1) を使用することで問題の解決を試みた。図 5 (a) ~ (c) において $D_g = 1 \mu\text{m}$ 近傍に 3 つの光源波長で重複する粒径の候補が現れた。光源波長 R でのみ $D_g = 1 \mu\text{m}$ 近傍において他の光源波長と重複する粒径候補が現れなかった理由について考察する。

図 7 に、散乱角度と幾何平均粒径パラメータが偏光比に及ぼす影響を示す。縦軸は散乱角度 θ を、横軸は幾何平均粒径パラメータ a_g を、色の濃淡は偏光比 ρ を示す。図中の (G1), (G2), (Y), (R) のプロットは、粒子サンプル番号 11 に各光源を用いた場合の幾何平均粒径パラメータである。(R) のプロットは図 5 (d) の条件に対応する。(R) のプロットは偏光比が極大の位置にあることがわかる。

本研究では、散乱光を取得する際にレンズの絞りを全開 ($F = 2.8$) にして計測を行っている。レンズの口径と、石英セルからレンズまでの距離より、実際に取得される散乱光の角度成分を見積もる。レンズの口径は 36 mm、石英セルからレンズまでの距離は 200 mm であり、散乱角度 $85 \text{ deg} < \theta < 95 \text{ deg}$ の散乱光が重畳していると考えられる。(R) のプロットがある幾何平均粒径パラメータにおいて、散乱角度 $85 \text{ deg} < \theta <$

95 deg 範囲で偏光比を見ると、散乱角度を変化させた場合に偏光比が大きく変化することがわかる。大きさの異なる散乱光が重畳することで、計測に大きな影響を及ぼしたと考えられる。極大部では散乱角度による偏光比の変化が大きいため、計測の際このような部分は避ける必要がある。対象計測範囲においてこのような問題を可能な限り避けられるような波長の組み合わせが存在するよう、計測に用いる光源波長の数あるいは使用する波長を十分検討した上で決定する必要がある。特に偏光比の振動が激しくなる、すなわち極大部が現れる頻度が増す大粒径側では精査する必要があると考えられる。

散乱光の重畳の影響を考慮して、取得する角度分の散乱光の

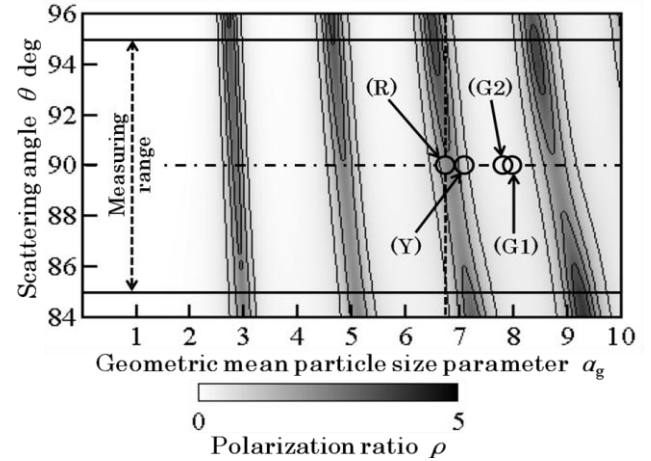


Fig.7 Polarization ratio as function of geometric mean particle size parameter and scattering angle.

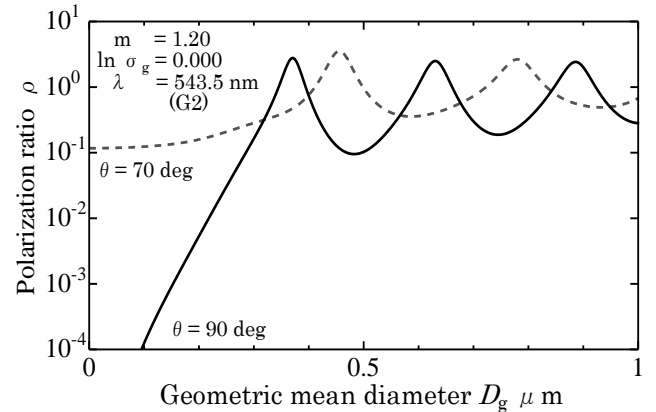


Fig.8 Polarization ratio as function of geometric mean particle size parameter, for $\theta = 70 \text{ deg}$ and $\theta = 90 \text{ deg}$.

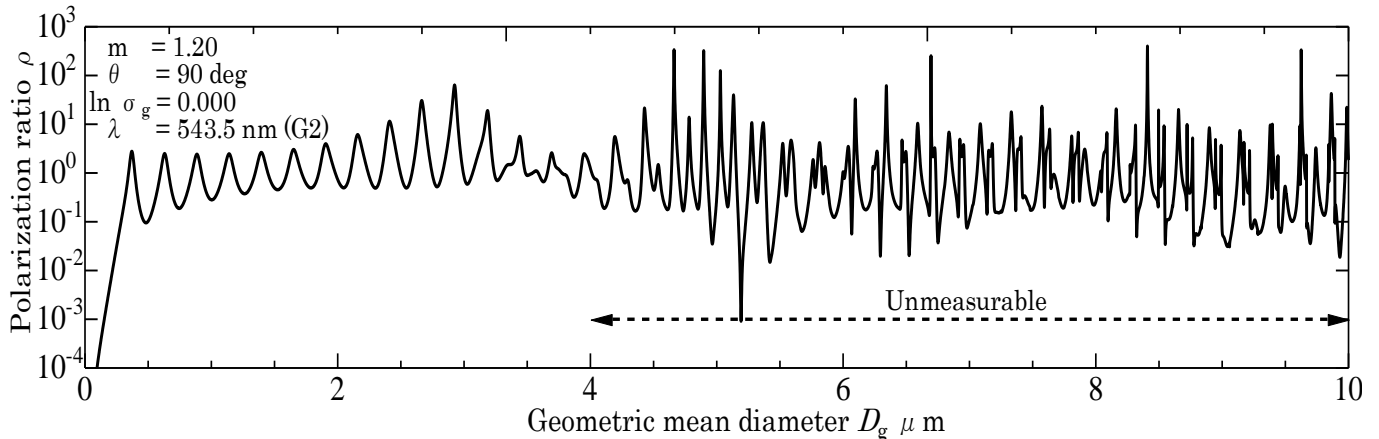


Fig.9 Polarization ratio as function of geometric mean diameter.

積分値にもとづき計測・解析を行うことで、計測精度が向上する可能性がある。散乱光の重畳を考慮した数値計算アルゴリズムの改良の可能性や計算負荷の増大について今後検討していく必要がある。

粒子サンプル番号 1 と 13 は現状の実験装置での粒径計測は不可能であった。以下、それぞれの理由を説明する。

粒子サンプル番号 1 (遠心沈降法による算術平均粒径 $D_{10} = 0.081 \mu\text{m}$) は、偏光比の解析解が単調増加する領域にあるため粒径の候補は 1 組しか存在しないものの、収束値 $\delta_D > 0.01 \mu\text{m}$ となり計測不可能であった条件である。

図 8 に、散乱角度 $\theta = 90 \text{ deg}$ および $\theta = 70 \text{ deg}$ における偏光比と幾何平均粒径の関係を示す。縦軸は偏光比 ρ を、横軸は幾何平均粒径 D_g を示す。媒質に対する粒子の相対屈折率 $m = 1.20$, 対数幾何標準偏差 $\ln \sigma_g = 0.000$, 光源波長 $\lambda = 543.5 \text{ nm}$ における解析結果である。図 8 において、散乱角度 $\theta = 90 \text{ deg}$, 幾何平均粒径 $D_g = 0.1 \mu\text{m}$ における偏光比 ρ の解析解は 10^{-4} のオーダーである。このとき計測される E 成分の散乱光強度は著しく低下する。散乱光強度計測の際の S/N 比悪化の影響が顕著になる。このため、本研究では散乱角度 $\theta = 70 \text{ deg}$ とすることで偏光比 ρ の解析解を 10^{-1} のオーダーとし、S/N 比の改善を試みた。しかしながら、幾何平均粒径の変化に対する偏光比の変化は小さく、CCD カメラの計測精度が不十分であった。このため、収束値 $\delta_D > 0.01 \mu\text{m}$ となり計測不可能となった。高い精度で散乱光強度を計測できるよう、光学系を改善する必要があると考えられる。

粒子サンプル番号 13 (遠心沈降法による算術平均粒径 $D_{10} = 5.883 \mu\text{m}$) は、多波長偏光比法による計測結果と、遠心沈降法による計測結果が大きく異なった条件である。本計測法では収束値 $\delta_D = 0.008 \mu\text{m}$, $D_g = 12.72 \mu\text{m}$ と計測された。

図 9 に、偏光比と幾何平均粒径の関係を示す。縦軸は偏光比 ρ を、横軸は幾何平均粒径 D_g を示す。媒質に対する粒子の相対屈折率 $m = 1.20$, 対数幾何標準偏差 $\ln \sigma_g = 0.000$, 散乱角度 $\theta = 90 \text{ deg}$, 光源波長 $\lambda = 543.5 \text{ nm}$ における解析結果である。図 9 において、偏光比 ρ は幾何平均粒径が約 $4 \mu\text{m}$ を超えると振動周期が短くなる。結果、幾何平均粒径が約 $4 \mu\text{m}$ を超える領域では粒径候補が多数現れ、 $\delta_D \leq 0.01 \mu\text{m}$ となる間違っただ組み合わせが発生したと考えられる。誤差 0% の散乱光強度計測が可能であればこのような計測結果が示されることはないが、実際の計測では必ず誤差は含まれる。偏光比の計測誤差が粒径計測結果にどの程度影響を及ぼすのか、検討する必要がある。

4.1.2 計測可能数密度範囲 図 10 に、収束値と数密度の関係を示す。縦軸は幾何平均粒径の収束値 δ_D を、縦軸は数密度 N を示す。破線は $\delta_D = 0.01 \mu\text{m}$ となる数密度を示す。粒子サンプル番号 4 ~ 7 の結果を示す。数密度 N が異なるものの、すべて同一粒径の粒子 (遠心沈降法による算術平均粒径 $D_{10} = 0.465 \mu\text{m}$) の結果である。図 10 より、数密度 N の増大とともに幾何平均粒径の収束値 δ_D は急激に増大することが分かる。数密度 $N = 10^5 \text{ 1/mm}^3$ のオーダーで、収束値 $\delta_D > 0.01 \mu\text{m}$ となることが分かる。散乱光が粒子に入射し再度散乱する多重散乱の影響が、数密度 N の増大とともに顕著になったと推察される。

図 11 に、多波長偏光比法の過濃および希薄計測限界を示す。縦軸は粒子数密度 N , 横軸は遠心沈降法で計測された算術平均粒径 D_{10} を示す。図 11 の○のプロットは、収束値 $\delta_D \leq 0.01 \mu\text{m}$ となり計測可能であった条件、▲のプロットは、数密度が大きく計測不可能であった条件、▼のプロットは、数密度が小さく計測不可能であった条件を示す。なお、前報にて掲載した試料粒子 (粒子サンプル番号 2 ~ 10) についても、本研究におけるシステム拡張の効果を確認するために再計測を行っている。

数密度が大きい側の計測限界は、多重散乱の影響によるもの

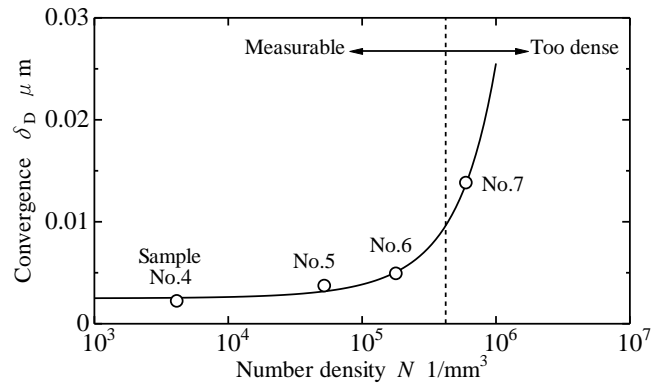


Fig.10 Convergence of geometric mean diameter as function of number density for particle sample No.4 - 7.

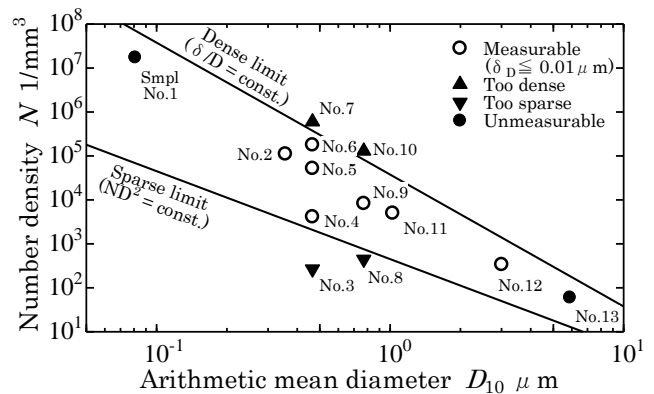


Fig.11 Dense and sparse limits in multi-wavelength polarization ratio method.

と考えられる。多重散乱の影響は、粒子の平均間隔 δ と粒径 D により評価され、一般に $\delta/D = 50$ 程度をしきい値としてその影響が顕著になる⁽⁸⁾。図 11 の過濃計測限界ラインは、 δ/D が一定となる条件を示したものであり、図 10 で与えられた過濃計測限界をもとに定数を決定した。過濃計測限界は、多波長偏光比法に限らず散乱光を用いた粒径計測法の本質的な限界を示す特性であり、今後詳細な検討が必要であると考えている。多重散乱を考慮した補正アルゴリズムの開発や、散乱体積を減少するための対策が必要である。

数密度が小さい側の計測限界は、散乱光強度が小さく十分な S/N 比を確保できないことによるものである。粒子群からの散乱光強度は、数密度 N および粒子の散乱断面積 D^2 におおむね比例する⁽⁸⁾。図 11 の希薄計測限界ラインは、 ND^2 が一定となる条件を示したものであり、粒子サンプル番号 8 の条件をもとに定数を決定した。希薄計測限界は、光源出力の増大、散乱光検出感度の増大、レンズ系の見直しといった対策で拡大できると考えている。

4.1.3 計測精度 図 12 に試料粒子の粒径分布を示す。縦軸は頻度、横軸は粒径を示す。破線は遠心沈降法による粒径分布を示す。実線は多波長偏光比法により計測された粒径分布を示す。図 12 (a) ~ (e) はそれぞれ粒子サンプル番号 2, 5, 9, 11, 12 の計測結果である。

多波長偏光比法により計測された粒径分布は、遠心沈降法により計測された粒径分布と比較して、対数幾何標準偏差 $\ln \sigma_g$ が小さい。本研究では試料粒子として分布の狭い単分散に近い粒子群を使用しているのに対し、計測では対数正規分布を仮定している。このため、現実の粒子群と比較し、仮定された粒子群の粒径分布は大粒径側に広い分布を持つこととなる。この影響を小さくすべく、対数幾何標準偏差が過小評価されたと考えられる。

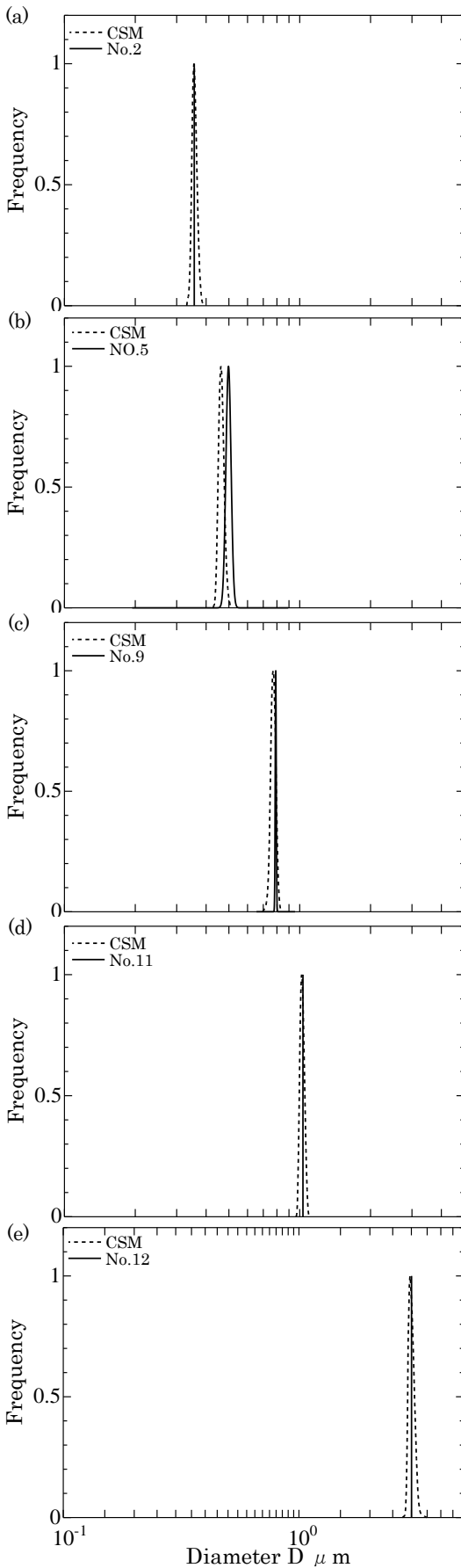


Fig.12 Particle size distribution measured by multi-wavelength polarization ratio method, (a) No.2, (b) No.5, (c) No.9, (d) No.11, and (e) No.12.

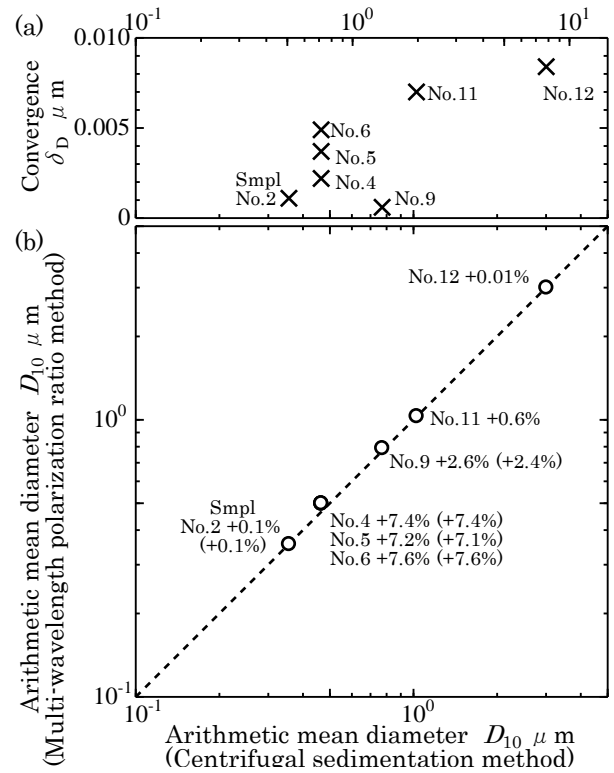


Fig.13 Correlation between multi-wavelength polarization ratio method and centrifugal sedimentation method.

分布の広い多分散系粒子群であるならば、対数幾何標準偏差の過小評価は起こらないと考えられる。しかし、多分散系となった場合、偏光比の振動領域における振幅が小さくなっていく。すなわち、粒径による偏光比の変化が小さくなるため、偏光比の計測誤差が粒径計測に与える影響が大きくなる。そのため、多分散系ではより精度の高い散乱光強度計測が要求される。本計測法を多分散系に適用するためには誤差要因の特定と対策が必要である。

図 13 に、多波長偏光比法と遠心沈降法との計測結果の相関を示す。図 13 (a) は幾何平均粒径の収束値 δ_D を、図 13 (b) は 2 つの計測法で求められた算術平均粒径 D_{10} の相関を示す。各粒子サンプルの計測誤差をあわせて示す。比較のために粒子サンプル番号 2 ~ 9 において前報での計測誤差を括弧内に併記する。図 11 において計測可能であった全ての粒子サンプルの結果が示されている。遠心沈降法と比較した多波長偏光比法の計測誤差は粒径によって異なり、最小で 0.01 % (粒子サンプル番号 12)、最大で 7.6 % (粒子サンプル番号 6) である。本研究ではレーザ光強度の時間変動を同時計測することにより、多波長偏光比法の計測精度の向上を図った。計測の結果、粒子サンプル番号 2 ~ 9 において、本研究における計測誤差と前報における計測誤差を比較すると、ほとんど変化がないことがわかる。本研究では散乱光像を 100 枚ずつ取得し、散乱光強度の平均値から偏光比を求めている。また、レーザ光強度の時間変動は平均値から ± 2 % 程度であった。多くの散乱光像を用いて平均化した結果、レーザ光強度の時間変動の影響が小さくなったため、本研究においても前報と同程度の計測誤差であったと考えられる。散乱光像のサンプリング数を少なくすればレーザ光強度の時間変動が与える影響が顕著になると予測されることから、レーザ光強度の時間変動が計測精度に与える影響について詳細に検証するためには散乱光像のサンプリング数を少なくした計測を行う必要がある。このことから、本研究および前報における遠心沈降法による計測結果と多波長偏光比法による計測結果の誤差は、レーザ光強度の時間変動によるものではなく、別の要因に起因すると考えられる。

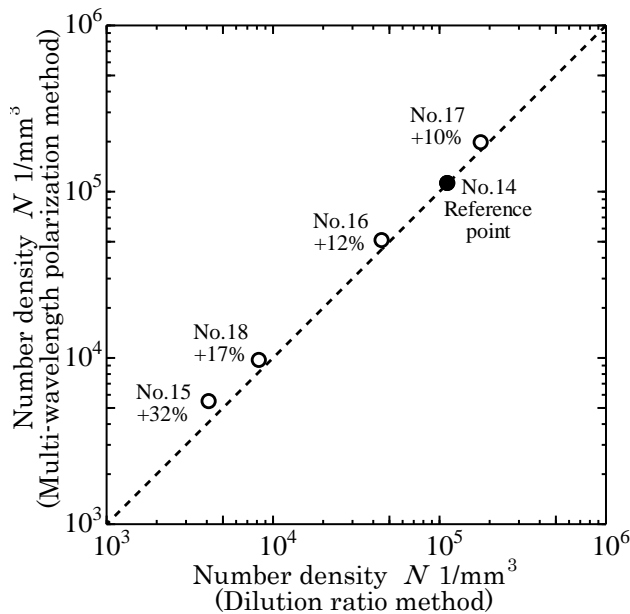


Fig.14 Correlation between multi-wavelength polarization ratio method and dilution ratio method.

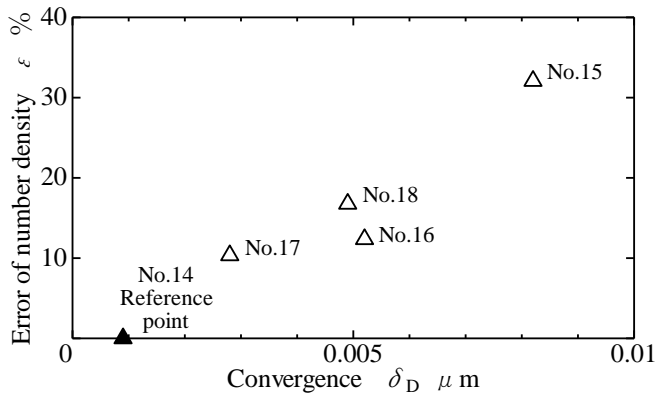


Fig.15 Measurement error of number density as function of convergence of geometric mean diameter.

粒子サンプル番号 4, 5, 6 の 3 条件では, 遠心沈降法との誤差が 7.2 ~ 7.6 % と比較的大きい。この 3 条件では, 収束値に $0.002 \mu\text{m} < \delta_D < 0.005 \mu\text{m}$ と差があるものの, 3 条件全てで 7 % 程度の計測誤差が観察される。このため, 収束値 δ_D の悪化が誤差の原因とは考えにくい。レーザ回折式粒度分布計測装置 (SALD-7100 島津製作所) を用いて粒子サンプル番号 4, 5, 6 の試験粒子の粒径を計測した。その結果, 算術平均粒径 $D_{10} = 0.494 \mu\text{m}$ と計測された。この結果と本計測法との差は 0.4 ~ 0.9 % であった。遠心沈降法を用いた再評価も含め検討する必要があると考えている。

4.2 多波長偏光比法による数密度計測

図 14 に, 多波長偏光比法と希釈率法との計測結果の相関を示す。縦軸は多波長偏光比法による数密度計測結果, 横軸は試料の純水による希釈倍率から求めた粒子サンプルの数密度である。粒径計測の収束値 δ_D が最小であった粒子サンプル番号 14 を用いて, 式 (3) の定数 C を決定した。粒子サンプル番号 15 ~ 18 の数密度計測を行った。試料の純水による希釈倍率から求めた数密度と比較した多波長偏光比法の計測誤差は, 最小で 10 % (粒子サンプル番号 17), 最大で 32 % (粒子サンプル番号 15) である。

図 15 に, 計測誤差と収束値の関係を示す。縦軸は計測誤差 ϵ を, 横軸は計測された幾何平均粒径の収束値 δ_D の関係を示す。

収束値の増大とともに計測誤差が増大していくことがわかる。収束値は計測対象となる粒子群の粒径分布と仮定した分布関数の整合性を示している。数密度計測の計測誤差を小さくするためには, 粒径分布関数の選択を含めて精度の高い粒径計測を行う必要があると考えられる。

5. 結言

散乱光の偏光比を用いたサブマイクロメートル粒子の粒径計測の可能性について検討した。ポリスチレン粒子に複数波長のレーザ光を入射し, レーザ光の偏光面に対し平行・垂直の 2 つの散乱光強度をデジタル CCD カメラで計測した。2 つの散乱光成分の強度比である偏光比から, 粒径を求める。その結果, 以下の知見を得た。

1. 散乱光の重畳の問題を検証することにより, 0.3 ~ 3.0 μm 程度の粒径計測が可能であることが示された。計測では散乱角度による偏光比の変化の大きい極大部を避けるよう光源波長の数や種類を検討する必要がある。
2. 遠心沈降法と比較し, 0.01 ~ 7.6 % の誤差で粒径計測が可能であった。散乱光像のサンプル数が多かったため, レーザ光強度の時間変動の影響が小さくなったと考えられる。
3. 試料粒子の数密度によって, 計測の可能, 不可能が分かれた。特に, 過濃側の限界は多重散乱によるものと考えられる。
4. 純水による試料の希釈倍率から求めた数密度と比較し, 10 ~ 32 % の誤差で数密度計測が可能であった。計測対象となる粒子群の粒径分布と仮定した分布関数の整合性が数密度計測の精度に影響を及ぼしていると考えられる。
5. 現実の粒径分布と仮定された対数正規分布の差異を小さくするために, 分布の狭い粒子群の計測では対数幾何標準偏差が過小評価されたと考えられる。多分散系粒子群の計測では粒径による偏光比の変化が小さくなることから, 本計測法を多分散系粒子群に適用するためには, 精度の高い散乱光強度計測が必要になると考えられる。

本研究は平成 21 年度 JST シーズ発掘試験に採択され助成を受けた。本研究実施に当り群馬大学 荘司郁夫教授, 中村壽雄技術専門職員の援助を頂いた。ここに記して謝意を表す。

文献

- (1) 日本液体微粒化学会編, アトマイゼーション・テクノロジー, 森北出版 (2001)。
- (2) 荒木幹也ら: マイクロノズルアレイ型燃料噴射弁の微粒化特性に及ぼすホーン形状の効果, 日本機械学会論文集 B 編, 74-737 (2008), 228-236。
- (3) 荒木幹也ら: 多波長偏光を用いたサブミクロン粒径計測, 日本機械学会論文集 B 編, 76-770 (2010), 1620-1628。
- (4) Takahashi, K. et al: Numerical Calculation of Light-Scattering from Polydispersed Small Aerosol Particles, Tech. Reports of the Engineering Research Institute, Kyoto Univ., 143(1968), 1-26。
- (5) Kerker, M.: Light Scattering, Industrial and Engineering Chem., 60-10(1968), 31-46。
- (6) 西田修身ら: 層流拡散炎中ですす粒子の光学的測定, 日本機械学会論文集 B 編, 49-441 (1983), 1068-1077。
- (7) Kunugi, M. et al: Determination of Size and Concentration of Soot Particles in Diffusion Flames by a Light-Scattering Technique, Proceedings of the 11th Symp. (International) on Comb.(1967), 257-266。
- (8) 大澤敏彦, 小保方富夫: レーザ計測, 裳華房 (1996)。