

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年1月20日(20.01.2022)



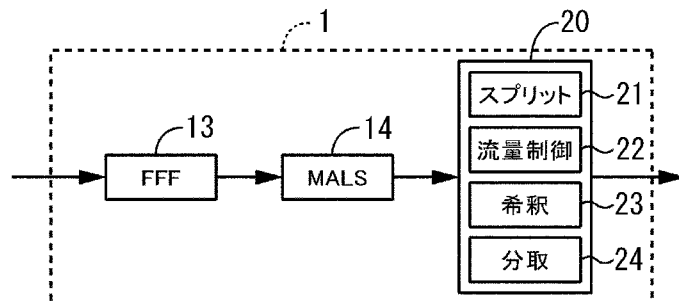
(10) 国際公開番号

WO 2022/014636 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 9/00 (2006.01) *G01N 15/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/026446
- (22) 国際出願日: 2021年7月14日(14.07.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-121182 2020年7月15日(15.07.2020) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 加藤 晴久(KATO Haruhisa); 〒3058560 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).
中村 文子(NAKAMURA Ayako); 〒3058560 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 芝 哲 央, 外 (SHIBA Tetsuo et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1-7-1 2 サピアタワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: PARTICLE DENSITY MEASUREMENT METHOD AND SYSTEM THEREFOR

(54) 発明の名称: 粒子密度測定方法及びそのシステム



21 Split
22 Flow rate control
23 Dilute
24 Sort

(57) Abstract: Provided is a method for separating microparticles and easily and accurately measuring the density of the microparticles in a dispersion medium, even when microparticles of a plurality of types of materials having different densities are included. This particle density measurement includes calculating the density of microparticles by measuring a particle size distribution and a particle mass distribution of the microparticles in the dispersion medium. The method is characterized by including: a particle size distribution measuring step of measuring, by a particle size measurement device, the particle size distribution of the microparticles while introducing the dispersion medium into a conduit; and a mass distribution measuring step of measuring the particle mass distribution from changes in a resonant frequency of an oscillator while sequentially introducing the dispersion medium sent from the conduit into a narrow conduit provided to the oscillator. The particle size distribution measuring step includes a dispersion medium adjusting step of controlling a distribution range of the particle size of the microparticles in the dispersion medium that flows in the conduit within a unit time and providing the dispersion medium to the conduit, so as to control a distribution range of the particle size of the microparticles in the dispersion medium that flows in the narrow conduit within the unit time and provide the dispersion medium to the narrow conduit.

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：密度を異にする複数種類の材質の微小粒子を含んでいてもこれを分離して、分散媒中の微小粒子の密度を簡便且つ精度良く測定する方法の提供。分散媒中の微小粒子の粒子径分布及び粒子質量分布を測定して微小粒子の密度を算出する粒子密度測定方法である。管路内に分散媒を導きながら微小粒子の粒子径分布を粒子径測定装置で測定する粒子径分布測定工程と、管路から送出されてくる分散媒を振動子に設けられた細管路に順次導きながら振動子の共振周波数の変化から粒子質量分布を測定する質量分布測定工程と、を含み、粒子径分布測定工程は、管路内を単位時間内に流れる分散媒中の微小粒子の粒子径の分布範囲を制御し、管路に分散媒を提供する分散媒調整工程を含み、細管路内を単位時間内に流れる分散媒中の微小粒子の粒子径の分布範囲を制御し、細管路に分散媒を提供することを特徴とする。

明 細 書

発明の名称： 粒子密度測定方法及びそのシステム

技術分野

[0001] 本発明は、分散媒中の微小粒子の粒子径分布及び粒子質量分布をそれぞれ測定して前記微小粒子の密度を算出する粒子密度測定方法及びそのシステムに関する。特に、本発明は、密度を異にする複数種類の材質の微小粒子を含んでいてもこれを分離して、密度を算出可能とする粒子密度測定方法及びそのシステムに関する。

背景技術

[0002] 分散媒中の粒子の密度測定は、製造ラインに組み込まれて、供給される原材料の管理や、製造物の検定などに用いられる。例えば、前記密度測定は、中空状の粒子の中空度や、合金粒子の特定成分の混合率、粒子中の異なる結晶の存在比率の各種情報を与え得る。また、分散媒中の粒子の沈降速度は粒子の密度に依存するため、前記密度測定は、製造ラインでの各種制御にも重要な情報を与え得る。粒子の密度は、単一（個々）の粒子の質量と粒子径とを測定して算出できる。

[0003] ここで、非特許文献 1 は、微小粒子の質量を測定する共振式粒子質量測定法について述べている。この方法は、微小粒子を含む分散媒をカンチレバー内の細管に導いて、前記カンチレバーの共振周波数の変化を検出することで、前記細管内の粒子の質量を高い精度で測定できる。つまり、体積一定の細管について、微小粒子を含まない分散媒（溶媒のみ）が満たした場合の質量と、微小粒子を含む分散媒が満たした場合の質量と、の差によってカンチレバーの共振周波数が変化し、これらの質量差となる微小粒子の質量は測定されることができる。細管の径を非常に小さくしたマイクロ流路のようなものを用いて単一の微小粒子だけをを含む分散媒を導くことで、前記単一の微小粒子の質量であっても高精度に測定ができて、粒子径を別途、測定すれば、単一の微小粒子の密度を求め得る。

[0004] 一方、例えば、特許文献1のように、単一の微小粒子の粒子径については、光照射された管路内に微小粒子を含む分散媒を導き、特定の微小粒子からの散乱光強度を測定して算出する方法などがある。また、近年、流動場であっても、これを補正して、粒子径を精度良く測定し得る方法なども提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2016／159131号

非特許文献

[0006] 非特許文献1：T. P. Burg, M. Godin, S. M. Kundsén, W. Shen, G. Carlson, J. S. Foster, K. Babcock, and S. R. Manalis; Nature, 446, 1066-1069

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 微小粒子を含む分散媒から単一の粒子を抽出し、粒子径を測定するとともに、上記したような共振式粒子質量測定法で測定を行うことは、操作上の手間が掛かる。そこで、分散媒中に含まれる多数の微小粒子の粒子径分布及び粒子質量分布をそれぞれ測定して、それぞれ平均粒子径及び平均粒子質量を求めて、密度を簡便に算出できる。一方で、密度を異にする複数種類の材質の微小粒子を含んでいると、これらを分離できず、密度を算出することができない。

[0008] 本発明は、上記したような実情を鑑みてなされたものであって、その目的は、密度を異にする複数種類の材質の微小粒子を含んでいてもこれを分離して、分散媒中の微小粒子の密度を簡便且つ精度良く測定する方法及びそのシステムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記したような、粒子径分布及び粒子質量分布から、平均

粒子径及び平均粒子質量を求めるのではなく、粒子径を揃えておいた上で質量測定を行うことで、粒子質量分布において密度差による分布に分離できることに想到した。

[0010] そこで、本発明による粒子密度測定方法は、分散媒中の微小粒子の粒子径分布及び粒子質量分布を測定して前記微小粒子の密度を算出する粒子密度測定方法であって、管路内に前記分散媒を導きながら前記微小粒子の前記粒子径分布を粒子径測定装置で測定する粒子径分布測定工程と、前記管路から送出されてくる前記分散媒を、振動子に設けられた細管路であって前記管路よりも細い細管路に順次導きながら前記振動子の共振周波数の変化から前記粒子質量分布を算出する質量分布測定工程と、を含み、前記粒子径分布測定工程は、前記管路内を単位時間内に流れる前記分散媒中の前記微小粒子の粒子径の分布範囲を制御し、前記管路に前記分散媒を提供する分散媒調整工程を含み、前記細管路内を単位時間内に流れる前記分散媒中の前記微小粒子の粒子径の分布範囲を制御し、前記細管路に前記分散媒を提供することを特徴とする。

[0011] この特徴によれば、微小粒子の粒子径の分布範囲を制御して質量測定を行うことで、密度を異にする複数種類の材質の微小粒子を含んでいても、粒子質量分布においてこれを分離できて、分散媒中の微小粒子の密度を簡便且つ精度良く測定することができる。

[0012] 前記粒子径分布測定工程は、前記管路から送出されてくる前記分散媒中の前記微小粒子の個数濃度を調整して、前記分散媒を前記細管路に提供する工程を更に含んでもよい。この特徴によれば、微小粒子の粒子質量分布を精度良く得られ、密度を異にする複数種類の材質の微小粒子を含んでいても、分散媒中の微小粒子の密度を簡便且つ精度良く測定することができる。

[0013] 前記粒子径分布測定工程は、前記管路から送出されてくる前記分散媒を、間欠させた状態で前記細管路に提供する工程を更に含んでもよい。この特徴によれば、密度を異にする複数種類の材質の微小粒子を含んでいても、微小粒子の密度を簡便且つ精度良く測定することができる。

[0014] 前記粒子径測定装置は、光照射された前記管路内に前記分散媒を導きながら前記微小粒子からの散乱光強度から粒子径を測定し、前記粒子径分布を算出する装置であってもよい。この特徴によれば、粒子径分布を簡便に且つ精度よく測定できて、密度を異にする複数種類の材質の微小粒子を含んでいても、分散媒中の微小粒子の密度を簡便且つ精度良く測定することができる。

[0015] 前記分散媒調整工程は、前記分散媒中を拡散する前記微小粒子に対して作用する力場を形成し、前記微小粒子を粒子径に従って前記分散媒中に配列させて前記管路に導いてもよい。また、前記力場は、前記分散媒の流路に沿った液送方向とこれに略直交する方向の流れ場であり、前記微小粒子を前記液送方向に交差するように配列させてもよい。この特徴によれば、流れ場によって簡便に微小粒子を粒子径に従って配列させ得て、密度を異にする複数種類の材質の微小粒子を含んでいても、分散媒中の微小粒子の密度を簡便且つ精度良く測定することができる。

[0016] また、本発明による粒子密度測定システムは、分散媒中の微小粒子の粒子径分布及び粒子質量分布を測定して前記微小粒子の密度を算出する粒子密度測定システムであって、管路内に前記分散媒を導きながら粒子径測定装置で前記微小粒子の前記粒子径分布を測定する粒子径分布測定部と、前記管路から送出されてくる前記分散媒を、振動子に設けられた細管路であって前記管路よりも細い細管路に順次導きながら前記振動子の共振周波数の変化から前記粒子質量分布を測定する質量分布測定部と、を含み、前記粒子径分布測定部は、前記管路内を単位時間内に流れる前記分散媒中の前記微小粒子の粒子径の分布範囲を制御し、前記管に前記分散媒を提供する分散媒調整部を含み、前記細管路内を単位時間内に流れる前記分散媒中の前記微小粒子の粒子径の分布範囲を制御し、前記細管路に前記分散媒を提供することを特徴とする。

[0017] この特徴によれば、微小粒子の粒子径の分布範囲を制御することで、密度を異にする複数種類の材質の微小粒子を含んでいてもこれを分離できて、分散媒中の微小粒子の密度を簡便且つ精度良く測定することができる。

- [0018] 前記粒子径分布測定部は、前記管路から送出されてくる前記分散媒中の前記微小粒子の個数濃度を調整して、前記分散媒を前記細管路に提供する機構を更に含んでもよい。この特徴によれば、微小粒子の粒子質量分布を精度良く得られ、密度を異にする複数種類の材質の微小粒子を含んでいても、分散媒中の微小粒子の密度を簡便且つ精度良く測定することができる。
- [0019] 前記粒子径分布測定部は、前記管路から送出されてくる前記分散媒を、間欠させた状態で前記細管路に提供する機構を更に含んでもよい。この特徴によれば、密度を異にする複数種類の材質の微小粒子を含んでいても、微小粒子の密度を簡便且つ精度良く測定することができる。
- [0020] 前記粒子径測定装置は、光照射された前記管路内に前記分散媒を導きながら前記微小粒子からの散乱光強度から粒子径を測定し、前記粒子径分布を算出する装置であってもよい。この特徴によれば、粒子径分布を簡便に且つ精度よく測定できて、密度を異にする複数種類の材質の微小粒子を含んでいても、分散媒中の微小粒子の密度を簡便且つ精度良く測定することができる。
- [0021] 前記分散媒調整部は、前記分散媒中を拡散する前記微小粒子に対して作用する力場を形成して、前記微小粒子を粒子径に従って前記分散媒中に配列させて前記管路に導いてもよい。また、前記力場は、前記分散媒の流路に沿った液送方向とこれに略直交する方向の流れ場であり、前記微小粒子を前記液送方向に交差するように配列させてもよい。この特徴によれば、流れ場によって簡便に微小粒子を粒子径に従って配列させ得て、密度を異にする複数種類の材質の微小粒子を含んでいても、分散媒中の微小粒子の密度を簡便且つ精度良く測定することができる。

図面の簡単な説明

- [0022] [図1]本発明による粒子密度測定システムのブロック図である。
- [図2]図1の要部のブロック図である。
- [図3]分散媒調整部の例を示す原理図である。
- [図4]分散媒調整部による粒子の流出時間と粒子数の関係を示す度数分布のグラフである。

[図5]混合試料を質量測定装置に導いた場合の質量分布のグラフである。

[図6]図5の質量分布に基づき粒子径を300nmと仮定した場合の密度分布のグラフである。

[図7]粒子密度測定システムでの混合試料の密度の算出結果（200nmピーク）のグラフである。

[図8]粒子密度測定システムでの混合試料の密度の算出結果（300nmピーク）のグラフである。

発明を実施するための形態

[0023] 本発明の粒子密度測定システム及び粒子密度測定方法の1つの実施形態について図1及び図2を用いて説明する。

[0024] 図1に示すように、粒子密度測定システム10は、微小粒子を分散させた分散媒を用いて微小粒子の密度を測定するためのシステムである。粒子密度測定システム10は、分散媒中の微小粒子の粒子径分布を測定する粒子径分布測定部1と、微小粒子の粒子質量分布を測定する質量分布測定部2とを備える。また、最上流には、分散媒を導入する溶離液導入部11と、溶離液導入部11から導入された溶液に試料である微小粒子を導入して分散させて分散媒とする試料導入部12とを備える。

[0025] 図2を併せて参照すると、粒子径分布測定部1は、管路内の粒子径を測定できる粒子径測定装置14を含む。粒子径測定装置14は、例えば、この管路内の分散媒にレーザー光を照射し、分散媒中をブラウン運動する微小粒子からの散乱光強度を測定することで、微小粒子の粒子径を算出することができる。典型的には、多角度光散乱検出器（MALS: Multi Angle Light Scattering）を用い得る。

[0026] 質量分布測定部2には、共振式粒子質量計測法による公知の質量測定装置31を用い得る。すなわち、質量測定装置31は、振動子に設けられた細管路に分散媒を導き、振動子の共振周波数から細管路内の分散媒の質量を測定する装置である。つまり、質量測定装置31は、共振周波数の変化から分散媒の密度に基づき微小粒子の質量を測定でき、微小粒子の粒子質量分布を測

定できる。振動子は、例えばカンチレバーからなり、このカンチレバーの固定端から自由端に延びて折り返して固定端に戻るように、細管路を配置させている。細管路は、前記管路よりも細い管路である。細管路の内径は、例えば $500\text{ nm} \sim 300\text{ }\mu\text{ m}$ である。

[0027] ここで、微小粒子の密度が1種類であれば、粒子径分布測定部1によって得た粒子径分布と質量分布測定部2によって得た粒子質量分布とによって、分散媒中の微小粒子の密度が求められる。すなわち、粒子径の3乗が質量に比例するため、両分布は各粒子径、質量で1対1に対応し、対応する質量を粒子径から得られる体積で除することで密度が算出される。

[0028] ところが、密度を異にする複数種類の材質の微小粒子を含んでいる場合には、上記したような分布の対応が得られない。つまり、粒子径と質量とを対応させることが難しくなる。

[0029] そこで、粒子密度測定システム10では、粒子径分布測定部1は分散媒調整部13を備える。分散媒調整部13は、質量測定装置31の細管路に導かれる分散媒において単位時間内に流れる分散媒中の微小粒子の粒子径の分布範囲を、制御する。つまり、質量測定装置31の細管路に導かれる分散媒について、導入される時間を区切ること等をして、粒子径の分布範囲を限定する。

[0030] ここで、仮に粒子径の同じ微小粒子のみであった場合、粒子の体積は同一となる。一方、材料の固有値である密度は材料毎に異なる飛び飛びの値となるため、密度と体積の積である質量は飛び飛びの値となる。

[0031] 実際には、粒子径が全く同じとなることはなく、粒子径の分布範囲を狭くなるように制御し、限定する。このように粒子径を揃えておけば、得られる粒子質量分布（質量－粒子数のグラフ）は、密度の種類に対応する数だけ分布の峰（ピーク）を持つことになり、密度差による分布に分離できる。換言すれば、密度を異にする複数種類の材質の微小粒子を含む場合に、得られる粒子質量分布を密度差による分布に分離できる程度に粒子径の分布範囲を制御する。これによって、密度を異にする複数種類の材質の微小粒子を含む場

合であっても質量の分布を密度差による分布に分離できて、粒子径分布と粒子質量分布から対応する密度を求めることができる。

[0032] また、粒子径測定装置 14 においても管路に導入される分散媒に含まれる粒子径の分布範囲を制御することが好ましい。

[0033] つまり、光照射された管路内に分散媒を導きながら微小粒子からの散乱光強度から粒子径を測定する粒子径測定装置 14 において、粒子径分布の大きい分散媒では散乱光強度の分布範囲が非常に広範囲となる場合がある。例えば、ミー散乱の場合には粒子径の 3 乗、レイリー散乱の場合には粒子径の 6 乗に比例して、散乱光強度が変化するためである。その結果、散乱光強度を検出する検出器のレンジを大きく超えてしまい、1 群の試料の中に粒子径によって検出できるものと検出できないものが存在してしまう。つまり、粒子径によって検出漏れとなってしまう範囲が存在し、検出できる粒子径によってのみ試料の粒子径分布を推定すると誤差が非常に大きくなってしまう。

[0034] そこで、上記した分散媒調整部 13 を粒子径測定装置 14 の前段に配置し、単位時間内に流れる分散媒中の微小粒子の粒子径の分布範囲を制御する。つまり、粒子径測定装置 14 の管路に導かれる分散媒について、導入される時間を区切ること等を行うことで粒子径の分布範囲を限定できるようにする。これによって、粒子径測定装置 14 は、限定された粒子径の分布範囲に合わせて照射するレーザー光の強度を調整することなどによって、散乱光の強度の分布範囲を制御でき、微小粒子の検出漏れを非常に少なくできる。

[0035] このような分散媒調整部 13 としては、分散媒中を拡散する微小粒子に対して作用する力場を形成し、微小粒子を粒子径に従って分散媒中に配列させる装置、例えば、流動場分離法（FFF : Field Flow Fractionation）による装置を用い得る。

[0036] 図 3 に示すように、分散媒調整部 13 に用いる FFF としては、例えば、交差力場を用いる非対称流れ場流動場分離法（AF4 : Asymmetrical Flow Filled Flow Fractionation）を利用した AF4 装置を用い得る。AF4 装置は、流入口 16 から流出口 18 に向かう流路に沿った液送方向を有し、流路の

一方の側壁に精密ろ過膜 19 を設けることで、分散媒 17 による液送方向に略直交する方向の流れ場 50 を、交差力場として形成できる。この液送方向に直交する流れ場 50 により、一旦、精密ろ過膜 19 の表面の 1 か所に集められた微小粒子 51 は、精密ろ過膜 19 から流路中心に向けて拡散して、その粒子径に基づく拡散速度の違いによって分級するように分散媒中に配列される。具体的には、流路の中心に近づくにつれて粒子径を小さくするように、液送方向に交差する方向に微小粒子 51 が配列される。さらに、液送方向に沿った層流においては流路外周から中心に向けて速くなる速度勾配がある。そのため、流路の中心近くの粒子径の小さな微小粒子 51 から順に流路を進み、液送方向にも粒子径によって微小粒子 51 が配列される。つまり、液送方向の流れとこれに直交する方向の流れとの流れ場 50 によって、微小粒子 51 をその粒子径によって配列させる。なお、流路を湾曲させて液送方向に対して略直交する方向に液送による遠心力を力場として付与する方法や、電場や磁場を利用する方法など、公知の粒子径によって微小粒子を配列させる装置を用いてもよい。

[0037] 再び図 1 及び図 2 を参照すると、分散媒調整部 13 は、単位時間内に流路を流れる微小粒子の粒子径の分布範囲を制御できる。これを粒子径測定装置 14 の管路に導けば、単位時間内に管路に導かれる分散媒中の微小粒子の粒子径の分布範囲を制御することができる。なお、図示を省略したが、分散媒調整部 13 は、さらに粒子径測定装置 14 へ導く分散媒の個数濃度や流量を調整する機構を備えていてもよい。例えば、分散媒調整部 13 において粒子径分布を調整された分散媒を希釈したり、分散媒の一部分のみを取り分けて濃縮したりすること等をして、粒子径測定装置 14 で粒子径を測定し易いように調整する。また、分散媒を導出される時間毎に区切って分取する機構や、粒子径測定装置 14 に導入されるまでの時間を調整する機構を設けてもよい。

[0038] 一方、粒子径分布測定部 1 には、質量測定装置 31 に分散媒を順次導くための接続部 20 を更に備えることが好ましい。接続部 20 は、質量測定装置

31において質量測定を容易とするように、質量測定装置31に導入される分散媒中の微小粒子の個数濃度を調整する個数濃度調整部として機能する。例えば、スプリット21を用いて分散媒中の微小粒子の配列された部分を避けて、分散媒のみを（例えば、液送方向と直交する方向の流れの上流側のみを）仕切るようにして取り分けて、微小粒子の個数濃度を上昇（濃縮）させ、分散媒を間欠させた状態で質量分布測定部2へ送出することができる。また、流量制御機構22としてシリンジポンプまたはダイヤフラムポンプ等を用いることによって流量を調整することで、時間当たりの個数濃度を調整し、分散媒を質量分布測定部2へ送出することができる。また、希釈機構23として最初に微小粒子を加えた溶液を追加して、微小粒子の個数濃度を低下（希釈）させて、分散媒を送出させてもよい。また、分取機構24を用いて、分散媒を分割してオフラインにて質量測定装置31に導いてもよい。

[0039] なお、粒子径測定装置14及び質量測定装置31はそれぞれ図示しない演算装置に接続され、演算装置によって粒子径分布及び粒子質量分布を算出できる。また、演算装置は、得られた粒子径分布及び粒子質量分布から微小粒子の密度を算出できる。例えば、粒子径分布を測定した分散媒を希釈して質量分布を測定しても、微小粒子の粒子径の分布割合は一定であると仮定できるので、これに基づき粒子径分布と粒子質量分布を対応させて密度を算出できる。

[0040] なお、これらの処理は、分散媒調整部13の分散媒の個数濃度や流量を調整する機構や、接続部20の機構を適宜選択することで、オンライン又はオフラインのいずれかで行うことができる。

[0041] [測定例]

次に、上記した粒子密度測定システム10による粒子密度の測定結果について、図4～図8を用いて説明する。

[0042] 市販のポリスチレンラテックス水分散液（藤倉化成社製W15E181：粒子径300nm）、市販のシリカ水分散液（MSP社製NS-0200A、Micromod社製43-00-302：粒子径300nm）を混合した混合試料を用いて、以下の検討を行

った。

[0043] 分散媒調整部13にはAF4:AF2000システム(Postnova Analytics社製)を用いた。メンブランとしてセルロース薄膜(Z-MEM-AQU-427N:分子量のカットオフ値は1000)を用い、そのチャネルを350 μ m厚さとした。溶液としては、0.1%NovaChem Surfactant 100:C-SUR-100分散剤(Postnova Analytics社製)水溶液を用い、希釈水としては超純水を用いた。なお、超純水には、イオン交換フィルター及び0.1 μ mフィルターで精製した、電気抵抗率18.2M Ω ·cm以上で有機炭素濃度を5ppb以下とする微小粒子を含まない「ミリQ水」を用いた。

[0044] また、質量測定装置31には共振式質量測定装置Archimedes(Malvern Panalytical社製)を用い、質量測定にはNano sensor(Malvern Panalytical社製)を用いた。

[0045] 図4に示すように、分散媒調整部13の液送方向の流速を1.0mL/minとして粒子径による微小粒子の配列をさせたところ、流出時間の2か所の位置にピークを有することが判った。20~25分の流出時間におけるピークは200nmの粒子径をもつ微小粒子であり、27~37分の流出時間におけるピークは300nmの粒子径を有する微小粒子である。

[0046] このような混合試料を、分散媒調整部13を経由させずに、直接、質量測定装置31の細管路に導入した。

[0047] 図5に示すように3つの峰の質量分布が得られた。さらに、図6に示すように、分散媒中に分散している微小粒子の粒子径を300nmと仮定し、密度を算出すると3つの峰のそれぞれについて、平均密度として、1.05、1.28、2.00g/cm³の密度が算出された。本来、上記した混合試料に含まれるポリスチレンラテックス及びシリカの密度はそれぞれ1.05g/cm³、及び、2.00g/cm³であるが、実際には、1.28g/cm³という本来の密度とは異なる数値が算出されてしまった。

[0048] そこで、分散媒調整部13で微小粒子を配列させて本来の2つのピーク(それぞれ200nm及び300nm)の近辺をそれぞれ分取し、さらに各ピ

ークにおいて粒子径測定装置 14 にて粒子径を測定し、粒子径分布を得た（粒子径分布測定工程の一例）。なお、粒子径測定装置 14 には、MALS を用いた。さらに、質量測定装置 31 によって粒子質量分布を得て（質量分布測定工程の一例）、微小粒子の密度を算出し直した。

[0049] 図 7 に示すように、200 nm ピークについてはシリカの密度である 2.00 g/cm^3 に合致する結果が得られた。また、図 8 に示すように、300 nm ピークについてはポリスチレンラテックス及びシリカの密度である 1.05 g/cm^3 及びシリカの密度である 2.00 g/cm^3 に合致する結果が得られた。

[0050] つまり、今回の試料ではシリカ水分散液に粒子径を 200 nm 付近とするシリカの微小粒子が混在しており、この試料について分散媒調整部 13 を経由させずに粒子径を 300 nm と仮定した結果、不正確な値を密度として算出してしまった。これは、200 nm 付近の粒子径を有するシリカと 300 nm 付近の粒子径を有するポリスチレンラテックスとの質量を分離できなかったために、両者の密度の間に位置する数値を密度として算出してしまったと考えられる。これに対し、分散媒調整部 13 で微小粒子を配列させて、粒子径の分布範囲を制御した（分散媒調整工程の一例）ことで、密度の異なる微小粒子の混在する試料でも、得られた粒子質量分布の中で質量を 2 つの密度のそれぞれに対応させて分離でき、粒子径分布から粒子密度を高い精度で求めることができた。

[0051] 以上のように、粒子密度測定システム 10 は、密度を異にする複数種類の材質の微小粒子を含んでいてもこれを分離して、それぞれの粒子の密度の算出を可能である。よって、粒子密度測定システム 10 は、材料合成などにおける粒子材料のモニタリングや品質管理に用いることができ、中空状粒子の中空度、合金粒子の特定成分の混合率、粒子中の結晶性の異なる部分の存在比率などを推定することも可能となり、多様な応用が期待される。

[0052] ここまで本発明による代表的な実施例及びこれに基づく改変例について説明したが、本発明は必ずしもこれらに限定されるものではない。当業者であ

れば、添付した特許請求の範囲を逸脱することなく、種々の代替的な実施例を見出すことができるだろう。

請求の範囲

- [請求項1] 分散媒中の微小粒子の粒子径分布及び粒子質量分布を測定して前記微小粒子の密度を算出する粒子密度測定方法であって、
- 管路内に前記分散媒を導きながら前記微小粒子の前記粒子径分布を粒子径測定装置で測定する粒子径分布測定工程と、
- 前記管路から送出されてくる前記分散媒を、振動子に設けられた細管路であって前記管路よりも細い細管路に順次導きながら前記振動子の共振周波数の変化から前記粒子質量分布を測定する質量分布測定工程と、を含み、
- 前記粒子径分布測定工程は、前記管路内を単位時間内に流れる前記分散媒中の前記微小粒子の粒子径の分布範囲を制御し、前記管路に前記分散媒を提供する分散媒調整工程を含み、前記細管路内を単位時間内に流れる前記分散媒中の前記微小粒子の粒子径の分布範囲を制御し、前記細管路に前記分散媒を提供することを特徴とする粒子密度測定方法。
- [請求項2] 前記粒子径分布測定工程は、前記管路から送出されてくる前記分散媒中の前記微小粒子の個数濃度を調整して、前記分散媒を前記細管路に提供する工程を更に含むことを特徴とする請求項1記載の粒子密度測定方法。
- [請求項3] 前記粒子径分布測定工程は、前記管路から送出されてくる前記分散媒を、間欠させた状態で前記細管路に提供する工程を更に含むことを特徴とする請求項1記載の粒子密度測定方法。
- [請求項4] 前記粒子径測定装置は、光照射された前記管路内に前記分散媒を導きながら前記微小粒子からの散乱光強度から粒子径を測定し、前記粒子径分布を算出する装置であることを特徴とする請求項1記載の粒子密度測定方法。
- [請求項5] 前記分散媒調整工程は、前記分散媒中を拡散する前記微小粒子に対して作用する力場を形成し、前記微小粒子を粒子径に従って前記分散

媒中に配列させて前記管路に導くことを特徴とする請求項 1 記載の粒子密度測定方法。

[請求項6] 前記力場は、前記分散媒の流路に沿った液送方向とこれに略直交する方向の流れ場であり、前記微小粒子を前記液送方向に交差するように配列させることを特徴とする請求項 5 記載の粒子密度測定方法。

[請求項7] 分散媒中の微小粒子の粒子径分布及び粒子質量分布を測定して前記微小粒子の密度を算出する粒子密度測定システムであって、

管路内に前記分散媒を導きながら前記微小粒子の前記粒子径分布を粒子径測定装置で測定する粒子径分布測定部と、

前記管路から送出されてくる前記分散媒を、振動子に設けられた細管路であって前記管路よりも細い細管路に順次導きながら前記振動子の共振周波数の変化から前記粒子質量分布を測定する質量分布測定部と、を含み、

前記粒子径分布測定部は、前記管路内を単位時間内に流れる前記分散媒中の前記微小粒子の粒子径の分布範囲を制御し、前記管路に前記分散媒を提供する分散媒調整部を含み、前記細管路内を単位時間内に流れる前記分散媒中の前記微小粒子の粒子径の分布範囲を制御し、前記細管路に前記分散媒を提供することを特徴とする粒子密度測定システム。

[請求項8] 前記粒子径分布測定部は、前記管路から送出されてくる前記分散媒中の前記微小粒子の個数濃度を調整して、前記分散媒を前記細管路に提供する機構を更に含むことを特徴とする請求項 7 記載の粒子密度測定システム。

[請求項9] 前記粒子径分布測定部は、前記管路から送出されてくる前記分散媒を、間欠させた状態で前記細管路に提供する機構を更に含むことを特徴とする請求項 7 記載の粒子密度測定システム。

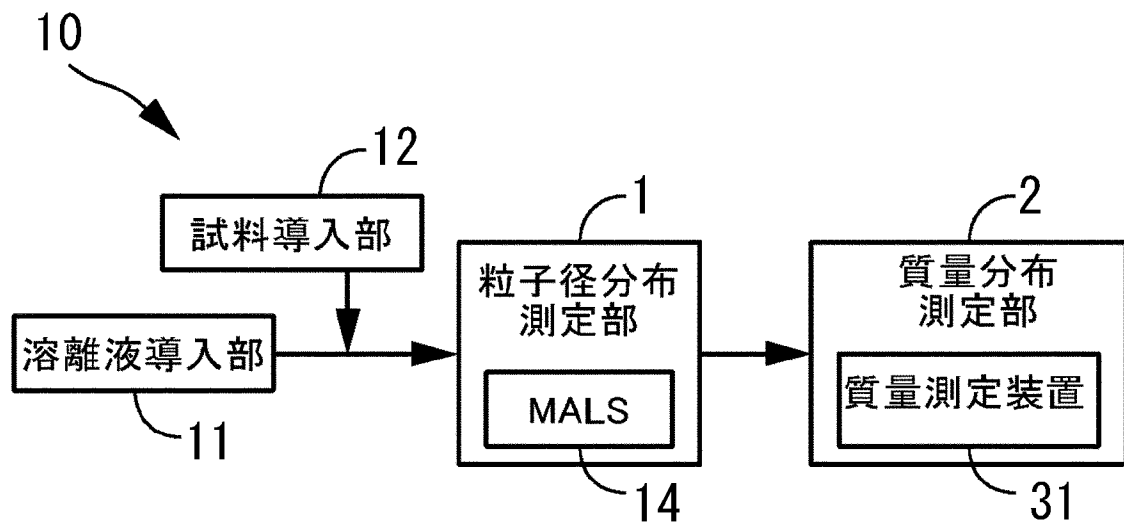
[請求項10] 前記粒子径測定装置は、光照射された前記管路内に前記分散媒を導きながら前記微小粒子からの散乱光強度から粒子径を測定し、前記粒

子径分布を算出する機構であることを特徴とする請求項 7 記載の粒子密度測定システム。

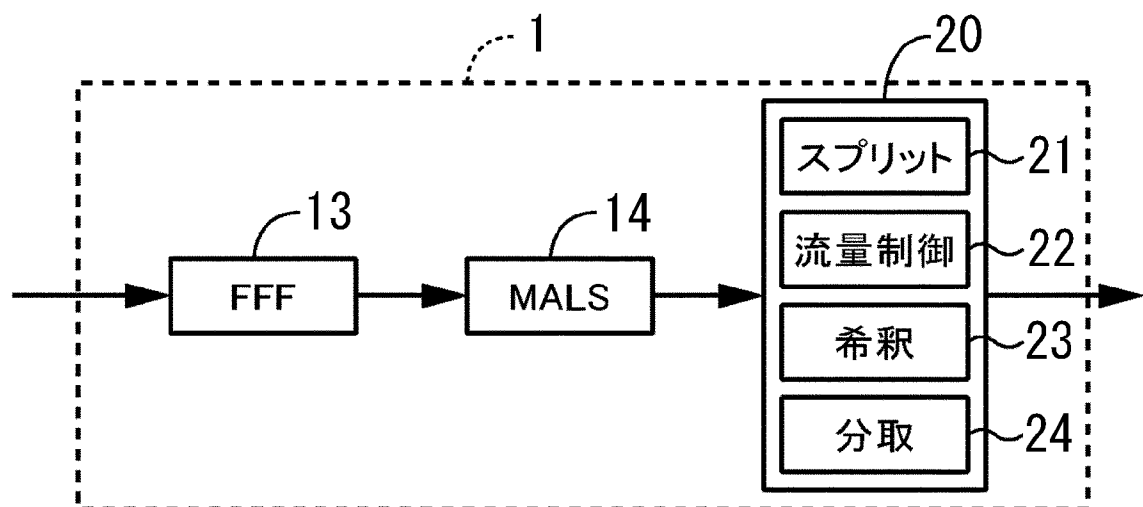
[請求項11] 前記分散媒調整部は、前記分散媒中を拡散する前記微小粒子に対して作用する力場を形成して、前記微小粒子を粒子径に従って前記分散媒中に配列させて前記管路に導くことを特徴とする請求項 7 記載の粒子密度測定システム。

[請求項12] 前記力場は、前記分散媒の流路に沿った液送方向とこれに略直交する方向の流れ場であり、前記微小粒子を前記液送方向に交差するように配列させることを特徴とする請求項 11 記載の粒子密度測定システム。

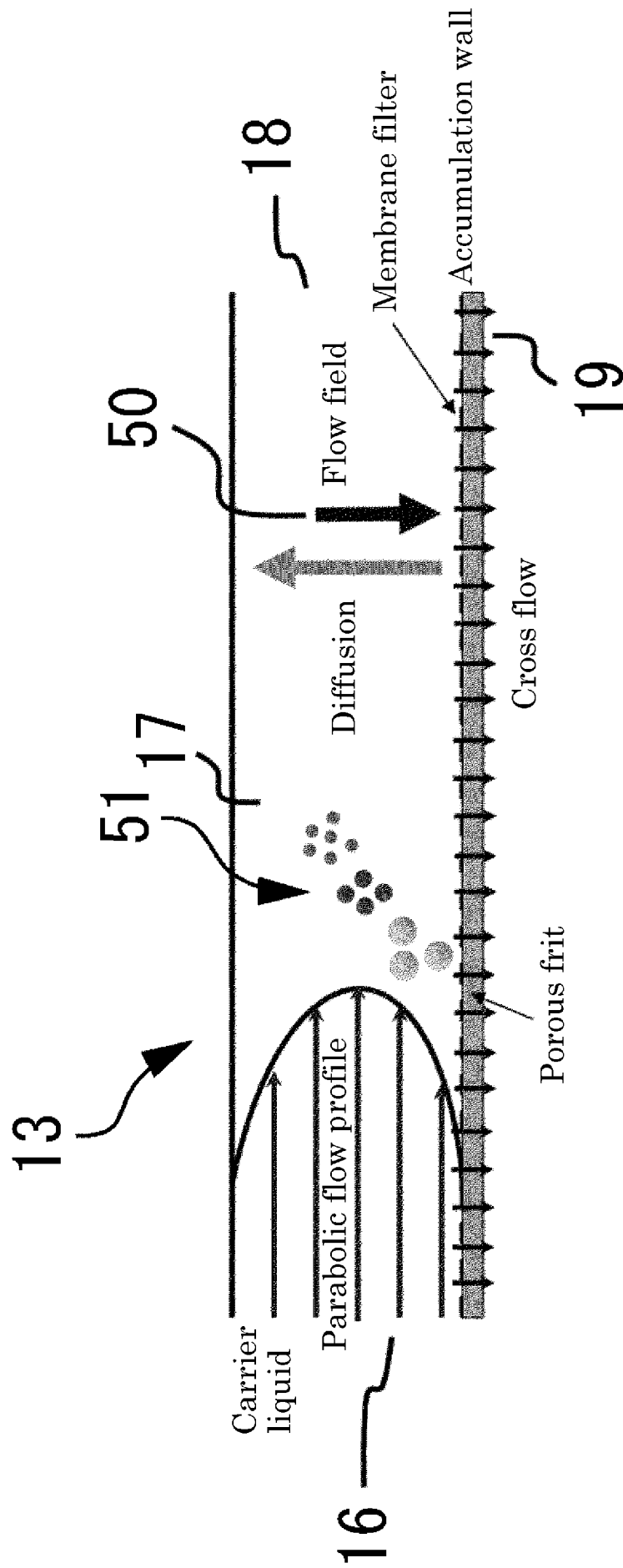
[図1]



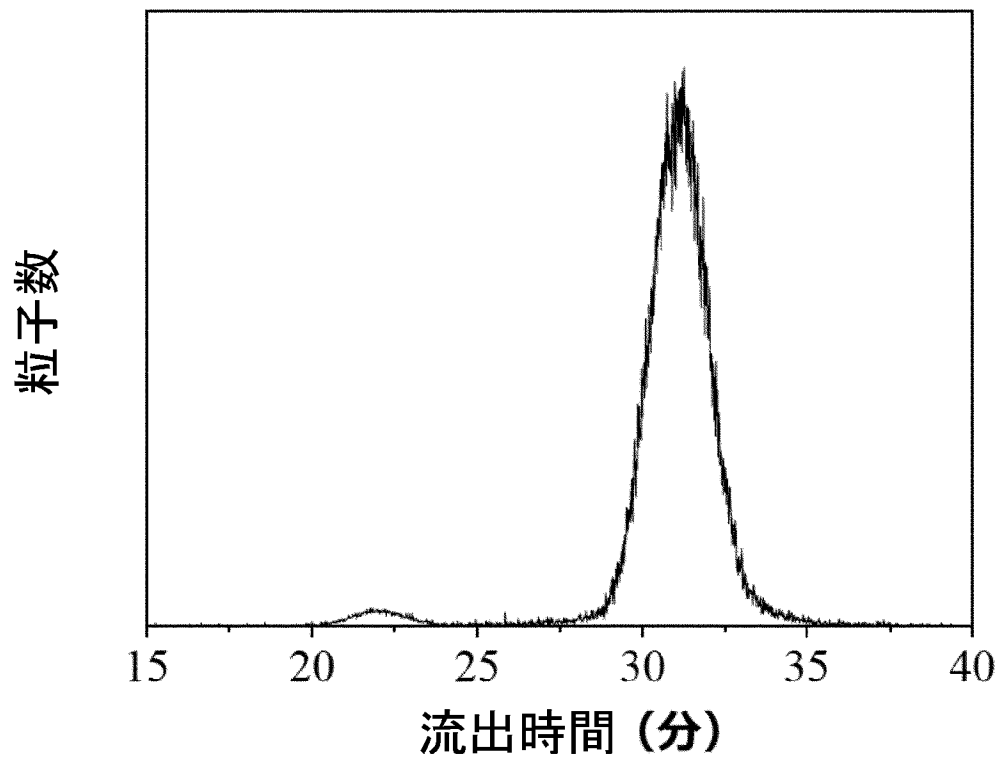
[図2]



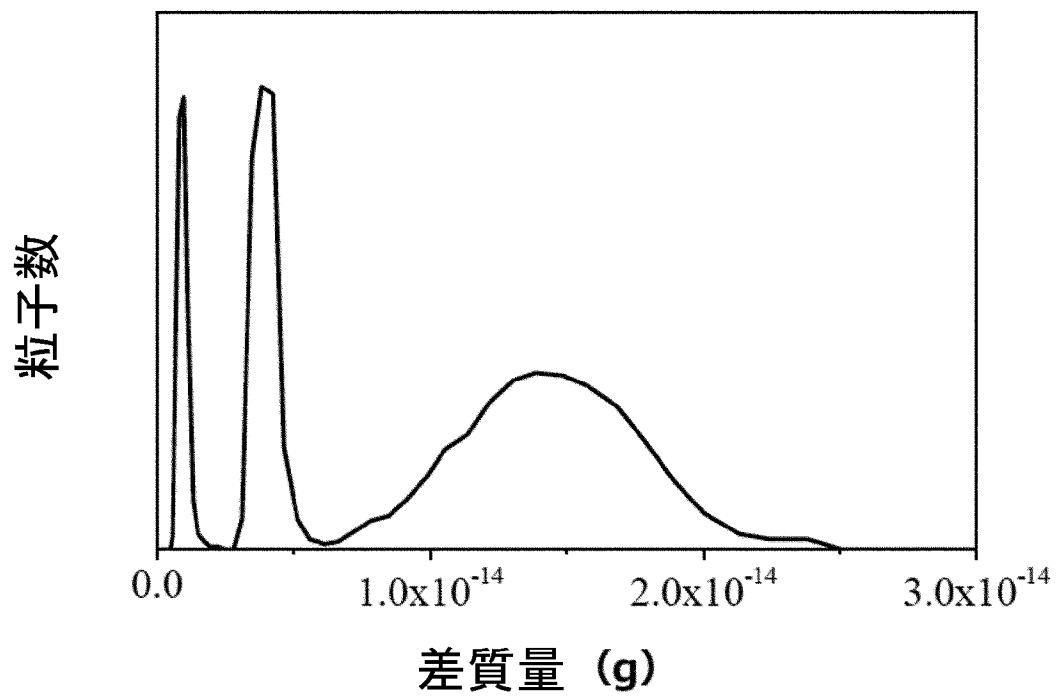
[図3]



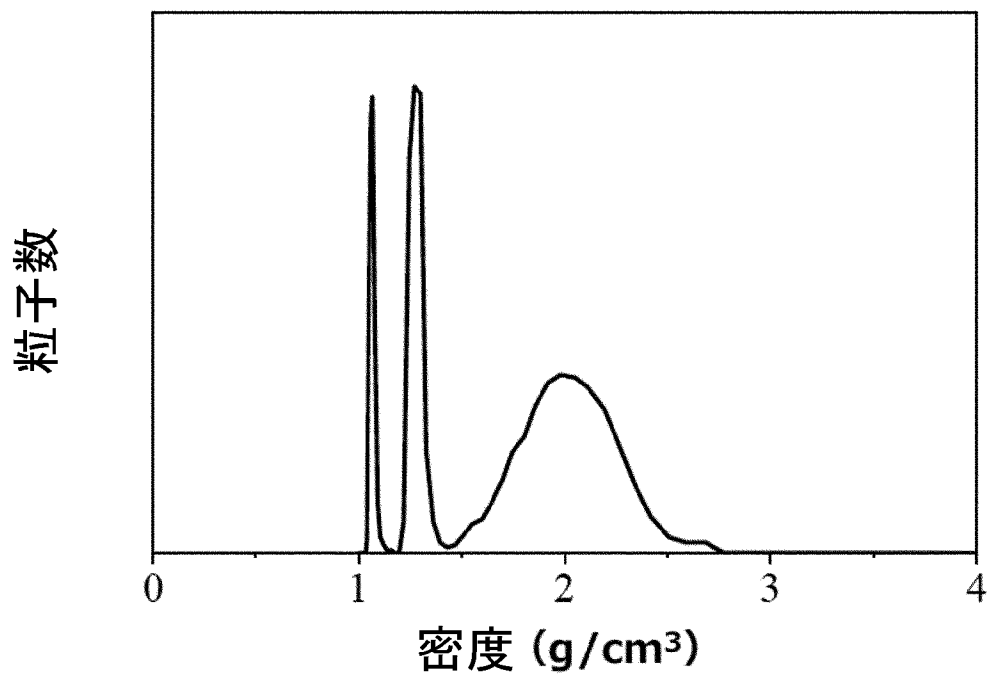
[図4]



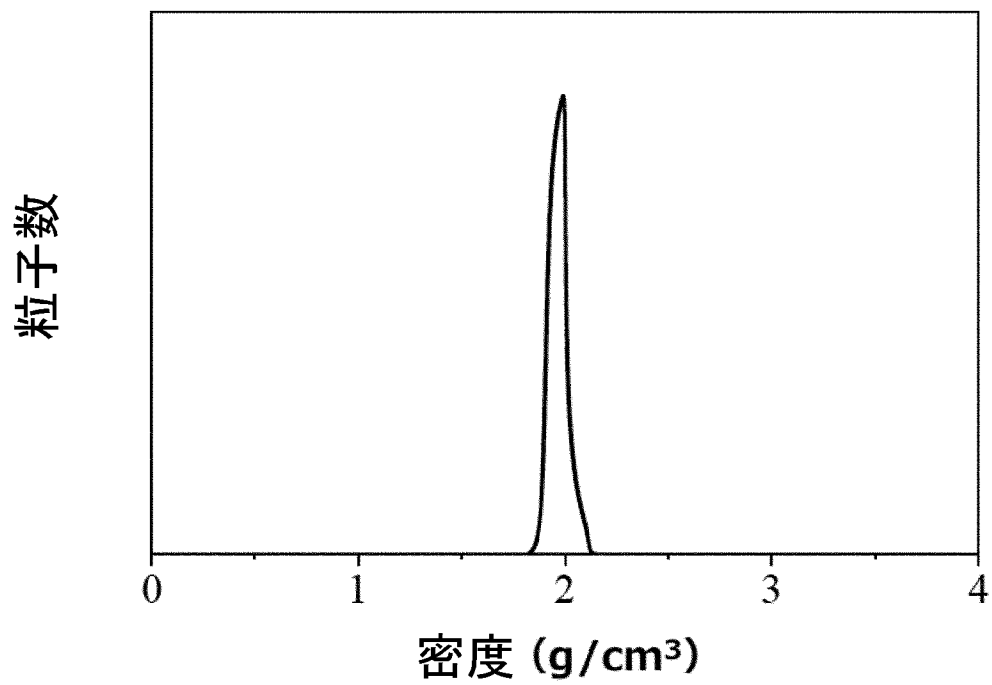
[図5]



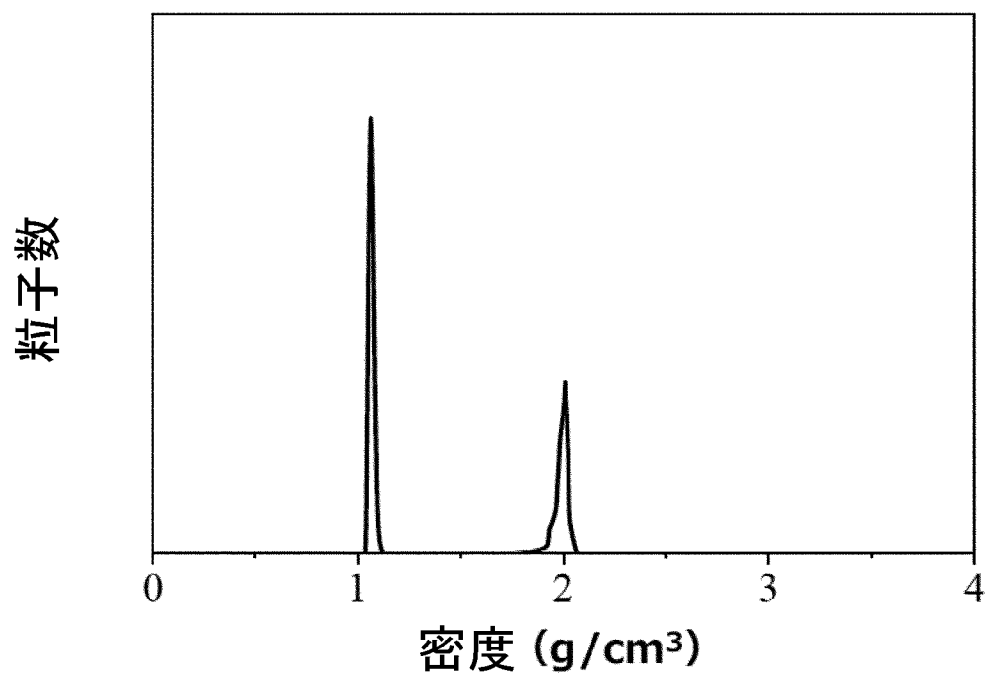
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/026446

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*G01N 9/00*(2006.01)i; *G01N 15/02*(2006.01)i

FI: G01N9/00 C; G01N15/02 A

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N9/00; G01N15/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/131175 A1 (NIPPON STEEL CORP.) 29 October 2009 (2009-10-29) entire text, all drawings	1-12
A	JP 2004-340897 A (SHIMADZU CORP.) 02 December 2004 (2004-12-02) entire text, all drawings	1-12
A	JP 3-2543 A (OVAL ENGINEERING CO., LTD.) 08 January 1991 (1991-01-08) entire text, all drawings	1-12
A	JP 2015-132614 A (MICRO MOTION INC.) 23 July 2015 (2015-07-23) entire text, all drawings	1-12
A	JP 2007-51916 A (UNIV. OSAKA) 01 March 2007 (2007-03-01) entire text, all drawings	1-12
A	US 2015/0064803 A1 (APPLIED MINDS, LLC) 05 March 2015 (2015-03-05) entire text, all drawings	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 September 2021

Date of mailing of the international search report

05 October 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/026446

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102818746 A (CHINESE RESEARCH ACADEMY OF ENVIRONMENTAL SCIENCES) 12 December 2012 (2012-12-12) entire text, all drawings	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/026446

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2009/131175	A1	29 October 2009	US 2011/0019187 A1 entire text, all drawings EP 2270469 A1 KR 10-2010-0137539 A CN 102016543 A TW 201000878 A	
JP	2004-340897	A	02 December 2004	(Family: none)	
JP	3-2543	A	08 January 1991	(Family: none)	
JP	2015-132614	A	23 July 2015	US 2011/0023625 A1 entire text, all drawings EP 2286187 A1 KR 10-2010-0132558 A CN 102016520 A	
JP	2007-51916	A	01 March 2007	(Family: none)	
US	2015/0064803	A1	05 March 2015	(Family: none)	
CN	102818746	A	12 December 2012	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G01N 9/00(2006.01)i; G01N 15/02(2006.01)i FI: G01N9/00 C; G01N15/02 A		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G01N9/00; G01N15/02 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2009/131175 A1（新日本製鐵株式会社）29.10.2009（2009-10-29） 全文，全図	1-12
A	JP 2004-340897 A（株式会社島津製作所）02.12.2004（2004-12-02） 全文，全図	1-12
A	JP 3-2543 A（オーバル機器工業株式会社）08.01.1991（1991-01-08） 全文，全図	1-12
A	JP 2015-132614 A（マイクロ モーション インコーポレイテッド）23.07.2015 （2015-07-23） 全文，全図	1-12
A	JP 2007-51916 A（国立大学法人大阪大学）01.03.2007（2007-03-01） 全文，全図	1-12
A	US 2015/0064803 A1（APPLIED MINDS, LLC）05.03.2015（2015-03-05） 全文，全図	1-12
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 14.09.2021		国際調査報告の発送日 05.10.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 野田 華代 2J 4455 電話番号 03-3581-1101 内線 3252

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	CN 102818746 A (CHINESE RESEARCH ACADEMY OF ENVIRONMENTAL SCIENCES) 12.12.2012 (2012 - 12 - 12) 全文, 全図	1-12

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/026446

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2009/131175	A1	29.10.2009	US 2011/0019187 A1 全文, 全図 EP 2270469 A1 KR 10-2010-0137539 A CN 102016543 A TW 201000878 A	
JP	2004-340897	A	02.12.2004	(ファミリーなし)	
JP	3-2543	A	08.01.1991	(ファミリーなし)	
JP	2015-132614	A	23.07.2015	US 2011/0023625 A1 全文, 全図 EP 2286187 A1 KR 10-2010-0132558 A CN 102016520 A	
JP	2007-51916	A	01.03.2007	(ファミリーなし)	
US	2015/0064803	A1	05.03.2015	(ファミリーなし)	
CN	102818746	A	12.12.2012	(ファミリーなし)	