

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

G01N 15/02

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94113744.9

[45]授权公告日 1999 年 7 月 21 日

[11]授权公告号 CN 1044284C

[22]申请日 94.11.1 [24]颁证日 99.4.22

[21]申请号 94113744.9

[30]优先权

[32]93.11.4 [33]JP [31]275422/93

[73]专利权人 希森美康株式会社

地址 日本神户市

[72]发明人 小坂时弘 宝田馨

审查员 杜广元

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

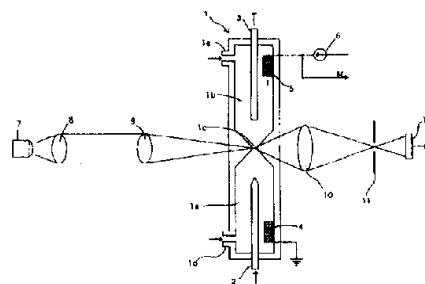
代理人 范本国

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图页数 7 页

[54]发明名称 粒子分析装置

[57]摘要

本发明为一种粒子分析装置,设有通过细孔使容纳电解液的第 1 及第 2 槽联通,并使被护围液包围的电解液中悬浮的粒子通过细孔的液流槽;在分别设置在第 1 及第 2 槽中的电解液中的电极之间施加电压的电压施加装置;检测粒子通过细孔时电极之间的电阻变化的电阻检测装置;将光束照射在护围液中包围的粒子液流上的光源装置;检测被照射的粒子的散射光强度的光检测装置;根据电阻检测装置的输出算出粒子直径的第 1 粒径运算装置;算出粒子折射率的折射率运算装置;以及算出粒子直径的粒径运算装置。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1.一种粒子分析装置，其中设有：液流槽，该液流槽上设有将第1和第2两个槽相联通的细孔，能使悬浮在电解液中的粒子被护围液包围并通过细孔；电压施加装置，用来在分别设在第1及第2槽中的电解液中的电极之间施加电压；电阻检测装置，用来检测粒子通过细管时电极间电阻的变化；第1粒径运算装置，用来根据电阻检测装置的输出信号算出粒子的直径；光源装置，用来将光束照射在被护围液包围的粒子流上；光检测装置，用来检测被照射的粒子的散射光的强度；折射率运算装置，用来根据电阻检测装置和光检测装置的输出信号，计算粒子的折射率；以及第2粒径运算装置，用来根据所算出的折射率和光检测装置的输出信号，计算粒子的直径。

2.根据权利要求1所述的粒子分析装置，其特征在于其中进一步设有粒度分布运算装置，用来根据从第1及第2粒径运算装置得到的粒子直径及该数据的个数，计算粒度分布；以及计时装置，用来对来自光检测装置的各输出信号的时间间隔进行计时，并由粒度分布运算装置算出计数的时间间隔在规定值以上的粒子的粒度分布。

3.根据权利要求2所述的粒子分析装置，其特征在于：还设有用来对每一规定个数的粒子算出由计时装置计数的时间间隔值的平均值或累计值的运算装置，可监视细管的堵塞或护围液流的稳定性。

4.根据权利要求 1 所述的粒子分析装置,其特征在于上述光检测装置由检测粒子的前方散射光的第 1 光检测装置和检测粒子的侧方散射光的第 2 光检测装置构成,还备有对第 1 及第 2 检测装置的输出进行加法运算的加法装置,将该加法运算结果作为散射光强度。

5.根据权利要求 4 所述的粒子分析装置,其特征在于还设有指标运算装置,用来根据电阻检测装置的输出的大小相同的若干粒子的侧方散射光强度的离散度,计算有关粒子的球形度或凝聚程度的指标。

6.根据权利要求 4 所述的粒子分析装置,其特征在于还设有比率运算装置,用来算出相对于散射光强度的前方或侧向散射光强度的比率;以及指标运算装置,用来根据电阻检测装置的输出大小相同的若干粒子的所算出的比率的离散度,计算有关粒子的球形度或凝聚程度的指标。

7.根据权利要求 4 所述的粒子分析装置,其特征在于还设有比率运算装置,用来计算近似于球形、折射率已知的若干粒子的相对于散射光强度的向前或侧向散射光强度的比率;及以指示运算装置,用来根据所算出的比率和电阻检测装置的输出,计算有关粒子表面光滑度及粒子表层部分的光学特性的变异或粒子的凝聚度的指标。

说 明 书

粒子分析装置

本发明涉及粒子分析装置，尤其涉及分析制作细陶瓷、颜料或化妆品用的粉末等的形态时使用的分析装置。

对细陶瓷粒子、颜料及化妆品用的粉末等粉状体的品质进行管理时，测定、管理粒子直径非常重要。以往使用的这种测定装置，有根据液相沉降法、电检测带法（クールクー法—古鲁达法）制造的测定装置，最近已知有利用激光折射散射法制成的测定装置。

但是，上述无论按照哪一种方式制成的测定装置，其测定精度（准确度）或测定范围等，至今都不能满足要求，特别是在作为测定对象的粒子呈扁平或细长状的情况下，由于测定原理的不同，所测得的粒子直径有很大差别。另外，即使是使用同一原理制作的装置，但由于装置的种类的不同，测定值也有很大差异，其粒度分布呈一种该机型所特有的粒度分布曲线。

在悬浮液中由于大粒子的沉降速度快，所以粒子的浓度随时间和空间变化。利用光的透射量检测这种变化而求得粒度的分布的方法便是沉降法中具有代表性的液相沉降光透射法。在采用这种方式

的装置中，要求粒子的大小在亚微粒以下，而且必须知道与粒子的折射率和粒子直径相对应的吸光系数，以便进行修正。另外由于受布朗运动或对流的影响，测定时要花费较多的时间，重复性和机型之间的匹配性不好。

采用电检测带法制作的装置是检测悬浮在电解液中的粒子通过小孔时电阻的变化，其优点是几乎不受粒子形状的影响，而能逐个测定与每个粒子对应的直径。但是，采用这种方式的粒子分析装置有如下缺点：

1) 用一种细孔（颗粒）进行的粒子直径测定范围狭窄，用该直径大小的细孔不能检测的小粒子遗漏，而比该细孔的直径大的粒子又会堵塞细孔。

2) 所有的粒子不仅只是从细孔中心通过，当其在细孔的端部边缘处通过时，就不能准确地求出粒子的体积，得不到可靠的粒度分布。

3) 电检测范围广，同时有两个以上的粒子通过该检测区的几率大，这时也不能准确求出粒子的体积，得不到可靠的粒度分布。

4) 电检测带法所能测定的最小粒子直径为 $0.5\mu\text{m}$ ，小于该尺寸的小粒子就很难测定。

最近使用的采用激光折射散射法的装置，是将激光照射在悬浮的粒子群上，根据获得的折射光/散射光强度的角度分布信息，并根据米氏散射理论求出粒径分布数据。该装置的优点是对于粒度未知

的试料或折射率相同的粒子的混合试料,而粒子的粒径在 $0.1\mu\text{m}$ 至数百 μm 者,只要进行一次测定就能得到重复性好的粒度分布。可是,采用这种方式的装置有下述缺点:

1) 由粒子产生的光散射强度,受粒子形状、折射率、表面状态等的影响很大,尤其是很难求得亚微粒级的粒子的准确粒度分布。

2) 必须输入待测粒子的准确折射率,可是往往粒子的表面被氧化,或是混入了杂质,即使输入折射率的文献值,也多半不能求出准确的粒度分布。

3) 假定粒子是球形的、且表面光滑,虽然能算出粒度分布数据,但对于上述的假定不成立的粉体,就不可能算出粒度分布数据。

4) 如果单独地进行上述修正,则不同的机型所测得的结果有很大差异。

另外,已知有一种将电检测带法和光散射检测法相组合以分析血球和细胞为主的装置(例如,参见特开平 2—25/33 号公报、特开平 3—194444 号公报、特开平 4—49903 号公报)。

可是,以往的分析装置的分析对象主要是血球或细胞,因此当所检测对象是能够利用电检测带法及光散射法都能进行检测其粒径的粒子时,就要增加对每个粒子进行分析的信息量,而且还不能测定微小粒子的粒径。

可是,用电检测带法所能检测的粒子的最小直径约 $0.5\mu\text{m}$,而用光散射检测法时,能检测出直径在约 $0.1\mu\text{m}$ 以上的粒子的散射

光。

本发明就是着眼于这一问题而开发的，将电检测带法和光散射检测法相结合，应用它们的特征，提供一种能够检测采用以往的电检测带法所不能检测的微小粒径的粒子分析装置。

本发明提供的粒子分析装置备有液流槽，设有使第1种第2槽联通的细孔，使电解液中悬浮的粒子通过被护围液包围的细孔；加压装置，用来在分别设置在第1及第2槽中电解液中的电极之间施加电压；电阻检测装置，用来检测粒子通过细管时电极之间的电阻的变化；第1粒径运算装置，用来根据电阻检测装置的输出数据算出粒子的直径；光源装置，用来对被护围液包围的粒子液流照射光束；光检测装置，用来检测被照射的粒子的散射光的强度；折射率运算装置，用来根据电阻检测装置及光检测装置的输出数据运算粒子的折射率；以及第2粒径运算装置，用来根据运算出的折射率和光检测装置的输出数据，算出粒子的直径。

本发明的粒子分析装置的分析对象包括细陶瓷粒子、颜料或化妆品用的粉末装的粉体。液流槽可使用以往众所周知的液流槽。

加压装置最好使用恒流源，因此电极间的电阻的变化可以作为电极间电压的变化进行检测。

光源装置最好采用激光光源。另外，为了能使电阻检测装置的输出与光检测装置的输出容易对应，光源装置对护围液流的照射位置最好是细孔部分、细孔的出口部分或入口部分。

光检测装置中可以使用光电二极管、光敏晶体管或光电信增管。

粒子通过细管时电极间的电阻随时间的变化关系，与以往的电检测带法中的相同，呈齿状脉冲波形，而粒径在细孔孔径的约2~50%的范围内的粒子，其脉冲高度大致与粒子的体积成正比，这是众所周知的。

因此，粒径在细孔孔径的2%以上的粒子，通过电阻检测装置求出与体积相对应的直径，通过光检测装置求出散射光强度。

因此，利用根据米氏散射理论由折射率运算装置求得的粒子直径与散射光强度及折射率的关系，算出该粒子的折射率。

另一方面，粒径在细孔孔径的2%以下的粒子，其散射光强度由光检测装置检测，因此，粒径运算装置根据米氏散射理论，并根据折射率和散射光强度，计算出不能检测电阻变化的小粒子、即粒径在细孔孔径的2%以下的粒子的直径（与散射光强度相对应的直径）。这样不仅能测定计算出直径在细孔孔径的2%以上的粒子而且能测算出2%以下的粒子的直径。

另外，折射率运算装置及粒径运算装置最好由备有CPU、ROM、RAM的微机构成，各运算装置的运算结果最好能在适当的显示装置，例如在CRT或液晶显示器上显示。

另外，本发明的粒子分析装置还备有根据由第1及第2粒径运算装置测得的粒子直数据算出粒度分布的粒度分布运算装置，以及对来自光检测装置的各输出数据的时间间隔进行计时的计时装置，

在粒度分布运算装置中运算出所计数的时间间隔在规定值以上的粒子的粒度分布即可。而将同时通过细孔的粒子的数据除外。

再者，还备有按规定个数的粒子平均或累计输出由计时装置计数的时间间隔值的运算装置。

另外，光检测装置由检测粒子前方散射光的第1光检测装置和检测粒子侧向散射光的第2光检测装置构成，还备有对第1及第2检测装置的输出数据进行加法运算的加法器，将该加法运算结果可以作为散射光强度。

还可以设有指标运算装置，用来根据电阻检测装置的输出大小相同的若干粒子的侧向散射光强度的离散度，运算出与粒子形状（球形度）或凝集度相关的指标。

还可以设有运算相对于散射光强度的前方或侧向散射光强度比率用的比率运算装置，以及根据电阻检测装置的输出的大小相同的若干粒子的算得的比率离散度，算出与粒子形状（球形度）或凝集度相关的指标的指标运算装置。

还可以设有算出所似于球形、折射率已知的若干粒子的相对于散射光强度的前方或侧向散射光强度比用的比率运算装置，以及根据算出的比率和电阻检测装置的输出算出与粒子表面的光滑度或粒子表面层部分的光学特性的变异或粒子的凝集度相关的指标的指标运算装置。

图1是表示本发明的实施例的结构侧视图。

图 2 是表示本发明的实施例的结构俯视图。

图 3 是表示实施例的主要部分的信号的时间图。

图 4 是表示实施例的信号处理装置的结构框图。

图 5 是表示体积与相应直径和散射光强度的关系特性曲线图。

图 6 是表示与体积与相应直径和散射光强度的关系特性曲线图。

图 7 是表示与体积与相应直径和侧向散射光强度比率的关系的特性曲线图。

图 8 是表示图 1 所示的实施例的改型示例的结构说明图。

图中1: 液流槽

1a: 第 1 槽

1b: 第 2 槽

1c: 细孔

1d 供液口

1e 供液口

2: 试样喷嘴

4、5: 电极

6: 恒流电源

7: 激光光源

8: 视准透镜

9: 聚焦透镜

10: 聚光透镜

11、14: 视场光阑

12、15: 光检测器

16: 信号处理装置

17: 数据分析装置

下面根据附图所示的实施例详细说明本发明。但本发明不限于此。

图1是表示该实施例的结构侧视图,图2是俯视图。图中1是液流槽、1a是第1槽、1b是第2槽、1c是联通第1槽1a和第2槽1b的细孔(细管)、1d是向第1槽供给作为前导护围液用的电解液供液口,1e是向第2槽供给作为后截护围液用的电解液供液口;2是将含有粒子的试样液(电解液)注入第1槽1a中的试样喷嘴、3是使试样液从第2槽1b排出的回收管。

4是设置在第1槽1a内部的电极、5是设置在第2槽内部的阳极电极、6是向电极4和5之间施加电压用的恒流电源。7是激光光源、8是视准透镜、9是聚焦透镜、10是聚光透镜、11是针孔视场光阑、12是光检测器(光电二极管)、13是聚光透镜、14是针孔视场光阑、15是光检测器(光电倍增管)、16是信号处理装置、17是数据分析装置(计算机)。

如图1所示,在将电检测带法和光散射检测法组合而成的液流槽1中,将激光束照射在捕捉电阻变化用的细孔1c上,当粒子通过

细孔 1c 时，几乎能同时检测出电阻的变化和由粒子产生的散射光。含有作为待对象粒子的试样液从试样喷嘴 2 喷入第 1 槽 1a 内，由电解液形成的前导护围液包围在该试样液的周围，使试样流集中成一条很细的液流。被集中成的细试样流通过液槽的中心点的细孔 1c 的中心。由于配置在细孔 1c 两则的电极 4、5 的作用，在细孔 1c 处有一定的电流流动，由于粒子通过细孔 1c，从而使电流容易流动，也就是说使电极间的电阻发生变化。该电阻变化量反映出通过的粒子的体积的大小，但完全不受形状的影响，从而能求出与体积相对应的直径。

如图 2 所示，从激光光源 7 发出的光，由视准透镜 8 变换成平行光，再经聚焦透镜 9 会聚照射在细孔 1c 上。如果激光为高斯光束，最好使光束强度均匀（所谓高斯光束，是指光束的照射强度分布呈高斯分布的光束）。已知的使高斯光束均匀的方法是将两个非球面透镜组合起来的方法，将该组合透镜装在视准透镜 8 和聚焦透镜 9 之间即可。

从激光光源 7 发射的直射光被光束阻截器 8 所阻截，粒子产生的前方散射光被聚光透镜 10 会聚，通过视场光阑 11，入射到光检测器 12（光电二极管）上。视场光阑（针孔）11 是用来限定和检测来自粒子被照射区的散射光的，但对由细孔部分 1c 的内壁等产生的散杂光不进行检测，确保检测信号的 S/N 比。由粒子产生的侧向散射光被聚光透镜 13 会聚之后，通过视场光阑 14，入射到光检测器

(光电倍增管) 15 上。由光检测器 12 和 15 检测到的散射光的检测信号 S1、S2 及电阻检测信号 Sr 被输入到信号处理装置 16 中。由该信号处理装置 16 进行各种信号处理, 求出与各个粒子的体积相对应的直径及散射光强度等信息。

可是, 使用单一波长的激光光源的散射光强度并不是与相应的粒子直径按单调一的关系增加。前方散射光强度虽然与激光光源的波长、粒子的折射率及聚光角度有关, 但在粒径约为 $3\mu\text{m}$ 以上的范围内一边振动、一边增加。可是, 以某一比率将前方散射的光强度和侧向散射的光强度加在一起, 可使粒子直径和散射光强度之间的关系非常接近于简单增加。实际上所测定的粒子基本上不是完全的球形, 与由形状的离差度所产生的粒子直径的测定误差相比较, 由上述关系的较小的振动产生的粒子直径的测量误差几乎是在可以忽视不计的程度。

在本发明中, 使前方散射光的聚光角小, 而使侧向散射光的聚光角尽可能地大, 从而将上述振动抑制在很小的范围内。用光电二极管接收前方散射光, 用具有光倍增功能的光电倍增管接收侧向散射光。将由在前方一侧和侧向一侧的检测灵敏度不同的两个感光元件获得的检测信号加在一起, 并将该检测信号的高度作为散射光强度进行 A/D 变换。首先测定粒子直径和折射率为已知的标准的球形粒子是哪一种, 将上述散射光强度和粒子直径的关系作为检量线数据存储在分析装置中, 则根据散射光强度和折射率, 求出与各个粒

子的散射光强度相当的直径。即使所测定的粒子的折射率不明确、而且是不能用电检测带法进行测定的小粒子，也能用下述方法推算粒子直径。

在图 1 所示结构的液流槽 1 中，设细孔 1C 的细孔孔径为 $100\mu\text{m}$ ，由电阻检测所进行的与体积相对应的直径的测定范围约为 $2\sim 50\mu\text{m}$ 。由激光进行的散射光检测法的粒径测定范围随激光光源的输出功率及其波长、被会聚的光束直径、聚光透镜的开口角、感光元件及信号处理的时间范围等的不同而变，但将粒径的测定范围设定为约 $0.2\sim 10\mu\text{m}$ 。这时，能够测定与体积相应的直径和散射光强度两者的粒径范围为 $2\sim 10\mu\text{m}$ 。

在这种的测定范围的装置中，将粒径的离散范围为例如 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ 粉体作为试样，并对其进行测定，则对于 $0.5\sim 2\mu\text{m}$ 大小的粒子来说，用电检测带法测不出与体积相对应的直径，而只能获得散射光强度的信息。

这时，如果该粒子的折射率不明确，就不能根据散射光强度求得准确的粒子直径。可是对于粒径在 $2\sim 5\mu\text{m}$ 范围内的粒子来说，能够测定与体积相对应的直径和散射光强度两个方面的信息，利用与体积相对的直径的前方散射光强度及侧向散射光强度的平均值的关糸、以及与各散射光相对应的聚光角的数据，根据米氏散射理论进行分析，便能推算出粒子的折射率。利用该折射率就能根据散射光强度算出 $2\mu\text{m}$ 以下的粒子的直径。

图 5 所示是用电检测带法测得的与体积相对应的直径和散射光强度的测定结果的一个示例。图 5 中的斜线段 (a) 是与体积相对应的直径和散射光强度两者的测定结果，用虚线圈起来的线段 (b) 是只能测定散射光强度的区域。粗虚线 (C) 表示假定粒子是球形且表面光滑所推算的折射率和用米氏理论算出的理论曲线。同样在与表示散射光强度的粒子群的体系对应的直径不太杂乱时，利用该理论曲线，可根据虚线内的小粒子的散射光强度，求出与体积相对应的直径。

如果所测定的粒子的最大直径比用电检测带法测定的下限值小时，则不可能取得与体积相对应的直径和散射光强度两个方面信息。在这种情况下，不能按上述方法推算粒子的折射率，如果待测粒子的折射率为未知，就不能求得准确的粒径。但是，当遇到这种情况时，如果备有与待测粒子的材质相同的大粒子，利用该装置测定该大粒子，就能测得与体积相对应的直径和散射光强度两个方面的数据，从而能推算出该粒子的折射率。再将推算出来的折射率信息输入，就能根据散射光强度算出小粒子的直径。

在本发明中，不仅求出将上述那样的前方散射光和侧向散射光相加后的散射光强度，而且分别单独求出侧向散射光或前方散射光各自的强度、以及与散射光强度相对应的侧向散射光强度的比率（侧向散射光强度比率）或者与散射光强度相对应的前方散射光强度的比率（前方散射光强度比率）。利用这些信息，可以获得粒子是否

近似于球形、或粒子表面是否光滑等方面的信息。

例如，假设得到图 6 所示与体积相对应的直径和侧向散射光强度的测定结果，则可断定与同样体积相对应的直径的粒子群的侧向散射光强度相当杂乱。一般来说，粒子的形状偏离球形的程度越大，随该粒子的取向的不同，其侧向散射光强度或散射光强度和与之相对应的侧向散射光强度的比率的离散度也越大，因此通过计算该离散度的大小，就能得到表示粒子的球形度的指标。

例如，根据下式计算球形度的指标。设与体积相对应的直径为 V_i 的 n_i 个粒子群的第 j 个粒子的侧向散射光强度为 SS_{ij} ； n_i 个粒子群的侧向散射光强度的平均值为 SS_i ，用下式即可求出将其平均值进行标准化后的 n_i 个粒子的离散度 S_i^2 。

$$S_i^2 = \sum_{j=1}^{n_i} [(SS_{ij} - SS_i) / SS_i]^2$$

与体积相对应的直径为从 V_a 至 V_b 的 n 个粒子的离散度 S^2 由下式求得：

$$S^2 = \sum_{i=a}^b S_i^2$$

将该 n 个粒子的离散度 S^2 的平均值的平方根加 1 所得的值即为球形度指标 (RI)。

$$\text{球形度指标 (RI)} = (S^2/n)^{1/2} + 1$$

该指标越近似于 1，表示粒子越近似于球形，或者表示近似于球形的粒子个数越多。

凡属不能够测定与其体积对应的直径的小粒子群的球形度的指

标, 可根据表示与前方散射光强度同侧向散射光强度相加后的散射光强度大致相同的值的粒子群的侧向散射光强度的离散度, 用与上述同样的方法求出。但是, 在亚微细粒范围内的小粒子容易凝聚, 这时要想知道粒子是否为球形就很困难。

测定容易凝聚的小粒子时, 即使测出与同样体积相对应直径的粒子, 其侧向散射光强度的离散度也很大。例如, 在 2 个体积为 V 的球形粒子凝聚而成的 2 次粒子和体积为 $2V$ 的 1 个球形粒子的情况下, 即使与体积要对应的直径相同, 但 2 次粒子的侧向散射光的强度比率变大。因此, 对于容易凝聚的粒子来说, 上述球形指标是不可靠的。但是, 如果预先知道待测粒子是球形、且表面光滑, 由上式求得的指标作为表示粒子的凝聚程度的一个指标来看待。

如果待测的粒子的折射率为已知、且粒子近似于球形时, 利用与其体积相对应的直径和侧向散射光强度或侧向散射光强度比率的关系, 就能知道粒子表面是否光滑, 或者粒子的凝聚达到何种程度。其例示于图 7。粗虚线 (C) 表示用粒子的直径和折射率、根据米氏散射理论求得的侧向散射光的强度比率的理论曲线。用斜线圈定的部分 (d) 是对实际的粉体进行实际测定得到的与体积相对应的直径和侧向散射光强度比率的测定结果。在该示例中, 实际测定的粒子的侧向散射光的强度比率 (d) 较比粒子为球形且表面光滑时的侧向散射光强度比率的理论值 (C) 大。如果是折射率相同的球形粒子, 粒径越小, 侧向散射光的强度比率就越大。粒子表面之所以粗糙, 可

以认为是在大粒子的表面上附着有小粒子，因而使侧向散射光的强度比率变大的缘故。另外，即使粒子表面光滑，所凝聚的2次粒子、3次粒子的侧向散射光强度的比率也要比与其相同体积相对应的直径的一个粒子的大。因此，本例中测定的粒子可以认为其表面粗糙，或粒子表面已被氧化，表层部分的折射率比粒子内部的大，或者凝聚的粒子多。

定量测定粒子表面的粗糙度或粒子的凝聚率是困难的，但表示其程度的指标，可通过例如下述方法求得。设与体积相对应的直径为 V_i 的 n_i 个粒子的侧向散射光强度比率的平均值为 SR_i ，理论值为 SR_{ti} ，用理论值将其差值标准化，首先由下式求出粒子数为 n_i 个粒子聚合后的值 SN_i ：

$$SN_i = [(SR_i - SR_{ti}) / SR_{ti}] \times n_i$$

其次，求出与体积相对应的直径为从 V_a 至 V_b 的 n 个粒子的

$$SN = \sum_{i=a}^b SN_i$$

粒子数 n 理论值的偏差的比率，由该 SN 的值被粒子总数 n 除求得，将该求得的值加1后即为表面特性指标 (SI)：

$$\text{表面特性指标 (SI)} = SN/n + 1$$

该指标越接近1，表示粒子表面越光滑，或凝聚的粒子越少，或粒子表层部分的光学特性设有变异。该值可作为制造粒子时监视品质的稳定性的有效指标。在以往采用激光同时照射多个粒子的方式的激光折射散射法的装置中很难得到上述的指标。

与本发明的粒子分析装置的测定精度有关的特征是与以往相比，能准确检测出是否有 2 个以上的粒子同时通过，用以检测电阻变化量的细孔。当由细孔进行的电检测带宽、试样液中的粒子浓度大时，2 个以上的粒子接近并通过细孔的几率大，此时测得的电阻检测信号 S_r 的脉冲高度，不能逐一正确反映每个粒子的体积。特别是在该实施例的情况下，即使不是球形粒子，为了更准确地用电检测带法求出体积，将细孔 1C 的细孔长度作得比通常的长，因此，与以往相比，粒子同时通过的几率大。

如果待测粒径设定得小一些，则用激光束进行的检测带就能比用细孔进行的电检测带窄很多。因此，与各个粒子相对应的各散射光检测信号能够彼此分开，通过获得该检测信号脉冲的间隔信息，使能较之以往更准确判断是否有 2 个以上的粒子接近并通过细孔。

现将使用液流槽 1 时的电阻检测信号 S_r 以及前方散射光检测信号 S_1 的例子示于图 3。在图 3 中，表示最初 2 个粒子接近并通过，然后是一个粒子通过时的例子。对于 2 个接近的粒子来说，电阻检测信号 S_r 不能明确分成检测信号，但散射光检测信号 S_1 却已明显分开，表现出是 2 个检测信号脉冲。在本发明中，散射光强度信息及电阻变化信息，以及相邻的散射光检测信号 S_1 的脉冲间隔 t_i 的信息，都是与各个粒子相对应的属性信息，通过数据分析装置 17，存储在存储器中。根据该间隔 t_i 和粒子通过细孔部分 1C 时的速度，求出相邻的粒子的体积，对于所测得的有关这两个粒子的电阻变化信

息，可以不加考虑。

图 4 所示，是信号处理装置 16 的结构示例。在该例中，如上所述，几乎可以同时检出电阻检测信号 S_r 和散射光检测信息 S_1 、 S_2 ，因此以前方散射光的检测信息 S_1 为基点，处理各种检测信号。

由光检测器 12 检出的前方散射光检测信号 S_1 被 LOG 放大器 21 进行非线性放大，然后输入到检测该信号脉冲峰值用的峰值检测器 22 中。之所以使用 LOG 放大器，是因为待测粒子的直径分布范围大，测得的检测信号强度的时间范围宽的缘故。另外，使用 10 位级的 A/D 变换器，作为数据获得该信号强度时，LOG 放大器是不可缺少的。

由峰值检测器 22 获得图 3 所示的峰值检测信号 SP ，用脉冲间隔测定器 23 测定至获得下一个粒子的散射光检测信号 S_1 的峰值信号为止的时间 t_i 的长度。将高频时钟脉冲信号输入到该脉冲间隔测定器 23 中(图中未示出)，用该时钟脉冲音隔的分辨率求出间隔 t_i 的信息作为粒子的属性信息，将该粒子的散射光强度信息 D_1 、 D_2 、以及由电阻变化产生的体积信息 D_r 输入到数据分析装置 17 中。

电阻检测信号 S_r 由电容器 C 阻断直流成分或低频波动成分，在电路 24 中进行直流再生，再由 LOG 放大器 25 进行非线性放大。放大后的信号输入到峰值保持器 26 及脉冲前沿检测器 27 中，检测信号脉冲的前沿时，先将峰值保持器 26 复位。测出与前方散射光信号

S1 相对应的峰值检测信号 SP, 利用延迟电路 28 经过一定时间后, 再由 A/D 变换器 29 开始对这时保持着峰值的电阻检测信号 S_r 进行 A/D 变换。

由于激光光束对细孔的照射位置的调整偏差等原因, 电阻检测信号 S_r 的峰值与前方散射光检测信号 S1 的峰值的时间未必一致, 或者与前方散射光检测信号 S1 的侧向散射光检测信号 S2 的峰值未必一致。为了吸收该时间偏差, 从前方散射光检测信号 S1 的峰值时刻开始经过一定时间后, 开始进行电阻检测信号 S_r 的峰值保持信号的 A/D 变换。待 A/D 变换结束后, 将峰位保持 26 复位。经过 A/D 变换后的数据作为粒子体积信息 D_r , 输入到数据解析装置 17 中。

前方散射光检测信号 S1 和侧向散射光检测信号 S2, 通过加法器 30 相加后, 被输送给由 LOG 放大器 31 进行过非线性放大的取样保持器 32。这时, 前方散射光检测信号 S1 的峰值处于保持着检测时刻的输入信号的状态。而且经过一定时间后, 由 A/D 变换器 33 开始进行该保持信号的 A/D 变换, 求出前方散射光强度和侧向散射光强度相加后的散射光强度信息 D_1 。A/D 变换结束后, 取样保持器 32 解除保持状态。

在图 4 所示的信号处理系统示例中, 也可以单独获得侧向散射光强度信息。侧向散射光检测信号 S2 被 LOG 放大器 34 进行非线性放大后, 输送给峰值检测器 35 及取样保持器 36。由峰值检测器 35 检测侧向散射光检测信号 S2 的峰值后, 由取样保持器 36 进行状态

保持。然后由 A/D 变换器 37 进行该保持信号的 A/D 变换，求出侧向散射光强度信息 D2。

由信号处理装置 16 得到的信息输送给数据分析装置 17，在这里，首先根据各个粒子测得的上述间隔信息 t_i ，判断粒子是否同时通过细孔。然后，由装置 16 只选择断定不是同时通过的粒子的信息后，根据体积信息求出与体积相对应的直径，根据散射光强度算出与散射光强度相当的直径。对这些数据进行处理，显示出粒度分布或如图 5、6、7 所示的二维分布。另外，如上所述，还对侧向散射光强度的比率、折射率、球形变的指标等进行运算处理。根据测量时间和试样分析量、以及所测得的信息（数据）的数量求出试样液中的粒子浓度。所谓测得的信息的数量是指在测量期间测得的散射光信号脉冲的数量，几乎不需要进行同时通过的修正。

利用上述脉冲间隔信息，检查在测定期间护围液是否稳定。例如，通过对每 100 个粒子的间隔信息 t_i 的平均值或累计值进行比较，可以检查出在测定过程中细孔部分是否被大粒子或凝聚粒子堵塞。另外还能知道从将试样液送入液流槽 1 开始至护围液流稳定为止的时间。

其次，图 1 所示的实施例的结构部分改型后的例子示于图 8。

在图 8 所示的实施例列中，将激光光束照射在通过细孔 1C 之后的粒子上，检测电阻变化后，检测散射光。其它结构则与图 1 中的实施例相同。在此实施例中，可使细孔的大小比图 1 中的实施的小一

些，可获得更小的粒子的体积信息。之所以如此，是因为在图 1 的实施例中，是使激光束照射在细孔 1C 上，所以容易产生由细孔内壁产生的杂散光。因此，在形成细孔时要求高加工精度，不能使细孔孔径太小。

本发明具有下述效果：

1. 由于在由微孔产生的电阻检测系统中附加了散射光检测系统，所以能够检测到小粒子，扩大了能够测定的粒径范围。

2. 由于电阻检测系统和散射光检测系统的对接，针对能以测得电阻变化量（体积信息）和散射光强度信息两方面数据的粒子来说，能够取得以下的效果：

- 1) 根据电阻变化量和散射光信息两方面的数据，不仅能测得与体积相对应的直径，而且能测得粒子的折射率、粒子的球形度、粒子表面的光滑度、以及粒子的凝聚度等方面的指标。
 - 2) 1) 项中的指标是制造粒子时用来监视品质稳定性的有效指标。
 - 3) 在只能测得散射光信息的小粒子的情况下，根据从大于该粒子的粒子群测得的与其体积相对应的直径和散射光强度的关系，能推算出该粒子的折射率，即使所测定的粒子的折射率或表面状态不明确时，也能求出比较准确的粒径（与散射光强度相对应的直径）。
3. 利用散射光检测系统测得的散射光信号脉冲的间隔，也可作

为数据使用，可由该间隔信息判断是否有粒子同时通过细孔，只选择被判定不是同时通过的粒子的信息，能够获得比以往更准确的粒度分布信息。

4. 利用上述间隔信息，容易检查在测定期间护围液流是否稳定，例如检查用来检测电阻变化的细孔是否被堵塞。

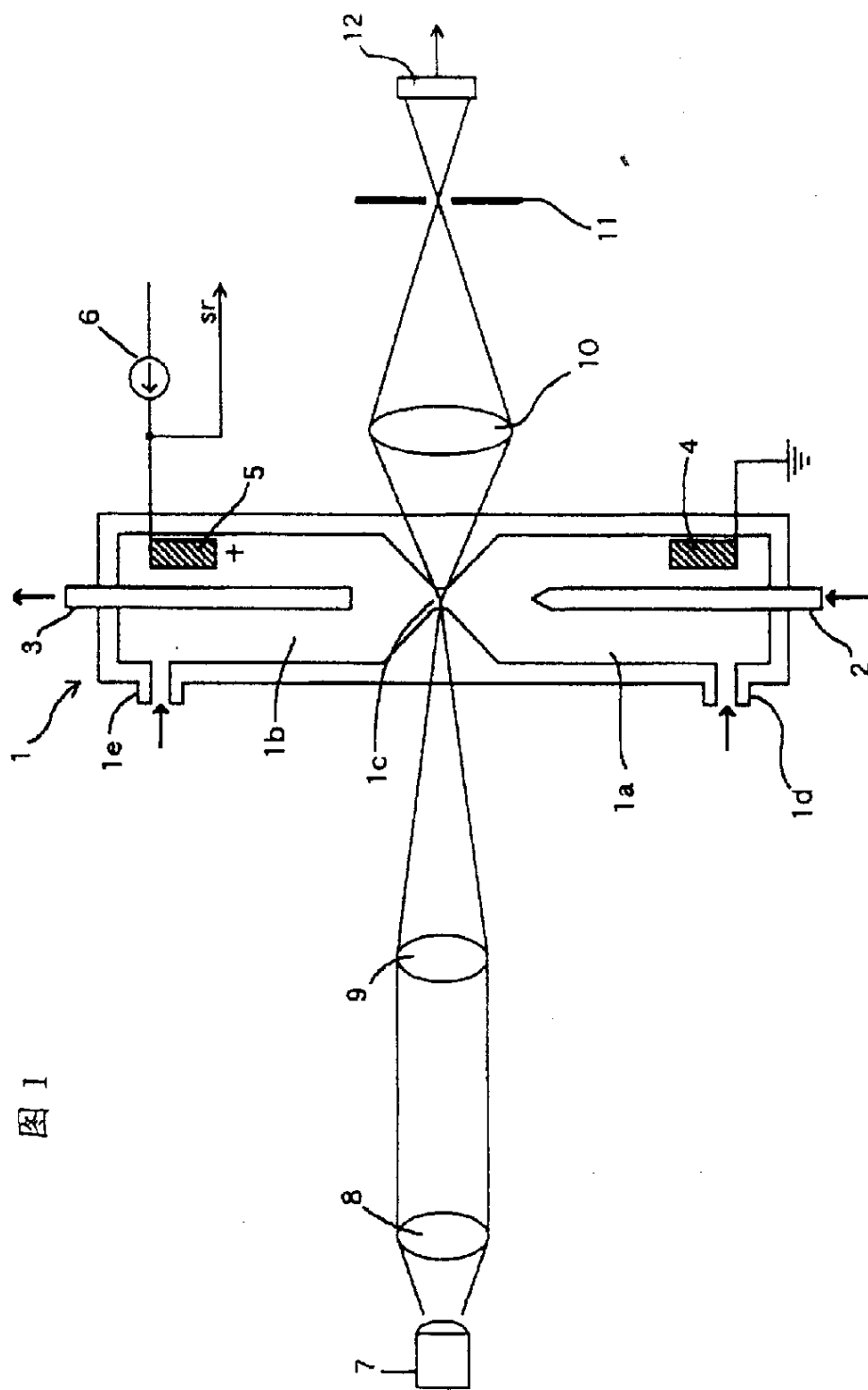


图 1

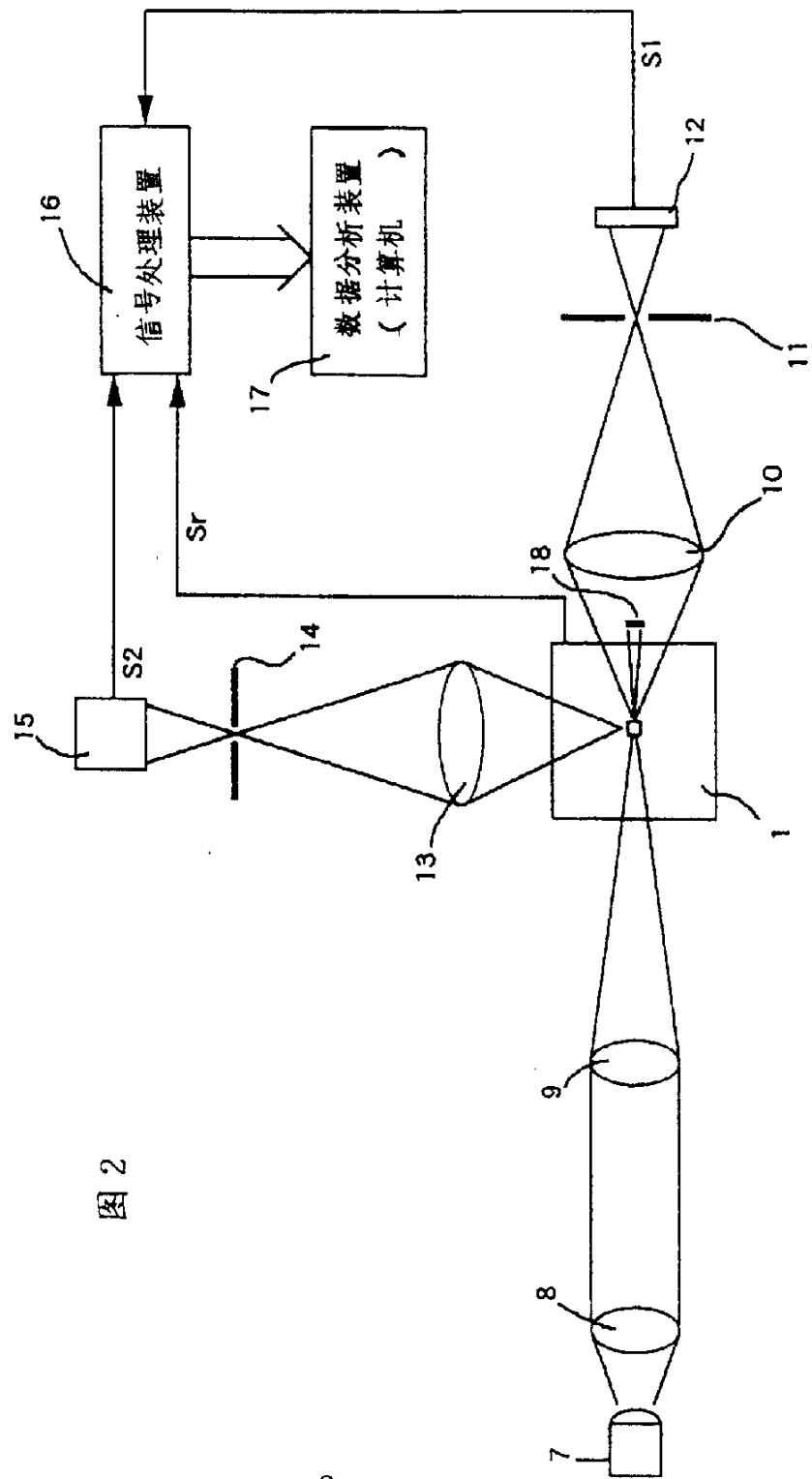


图 2

图 3

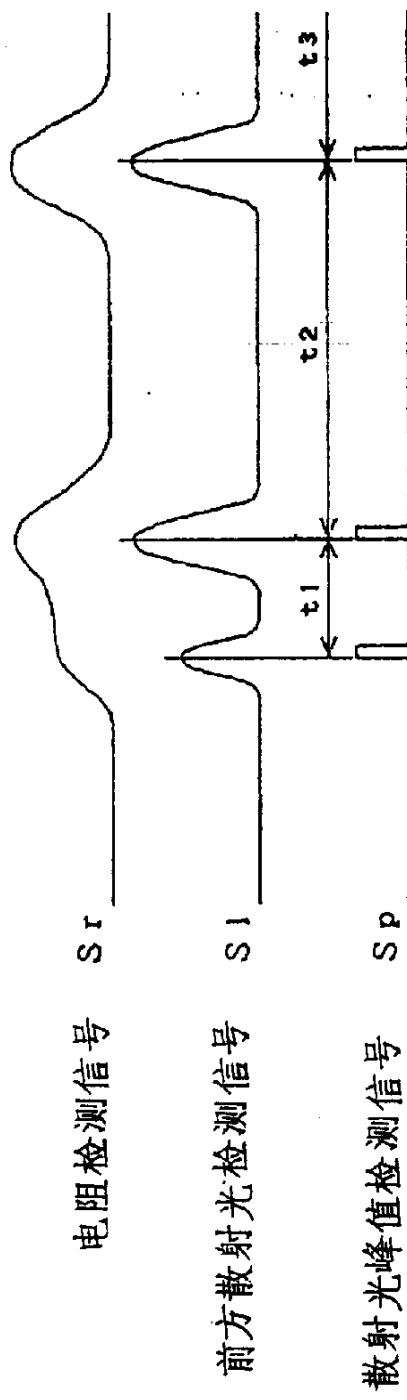


图 4

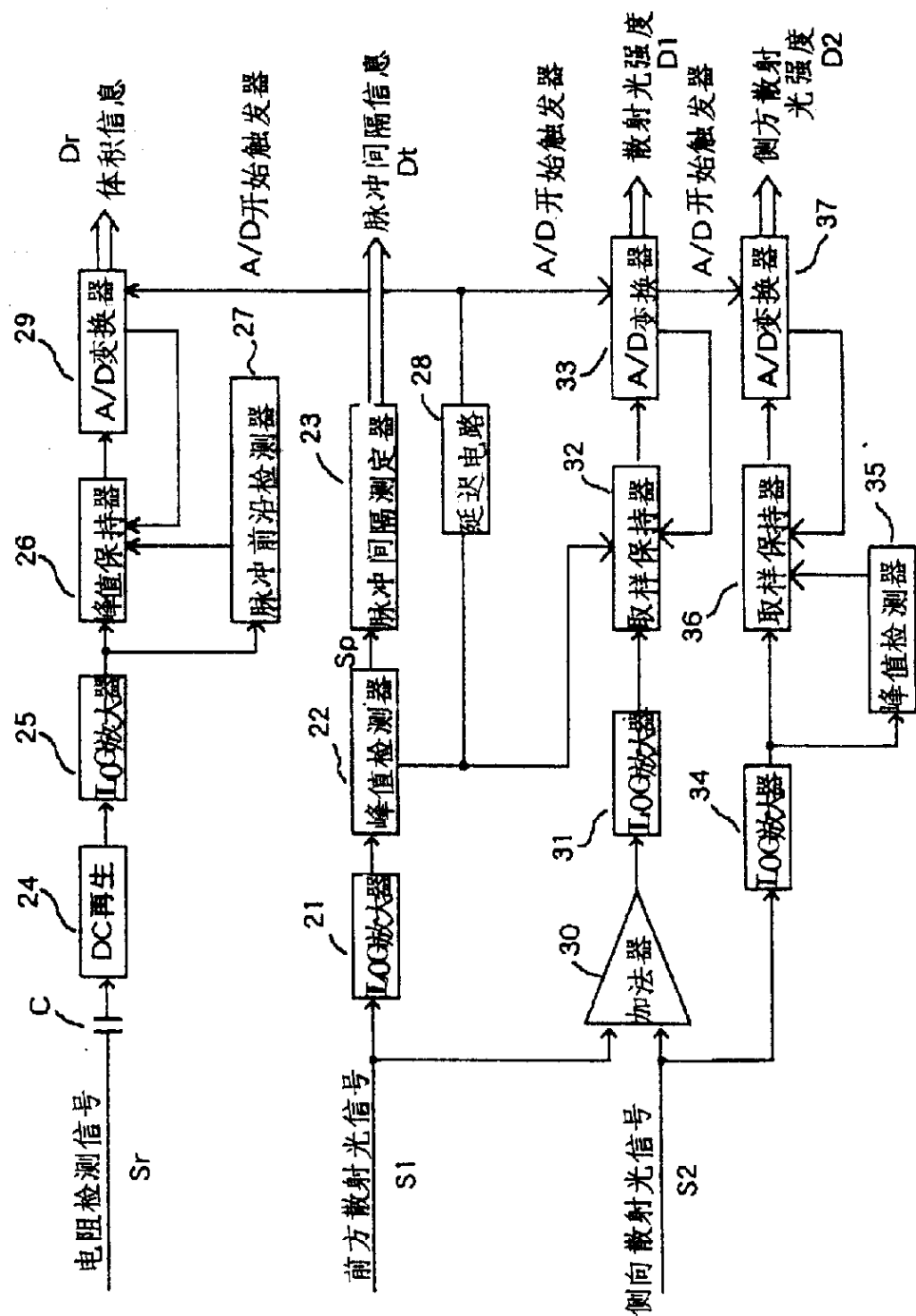


图 5

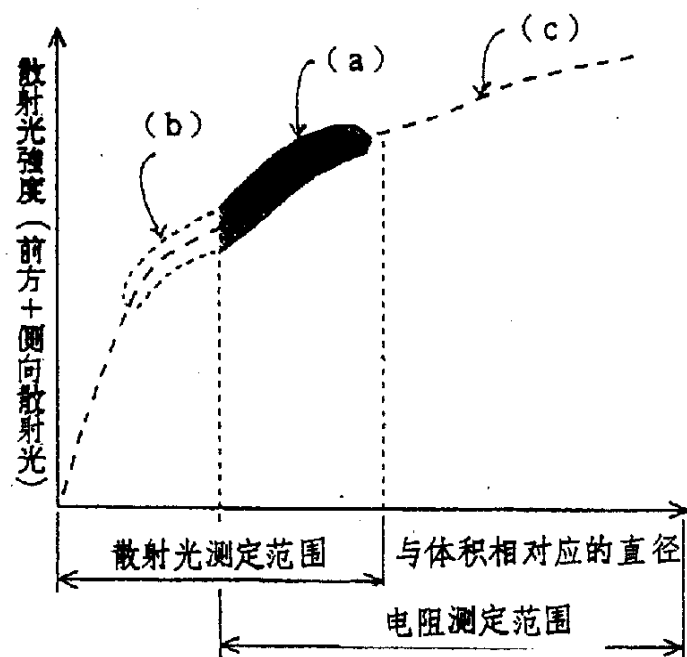


图 6

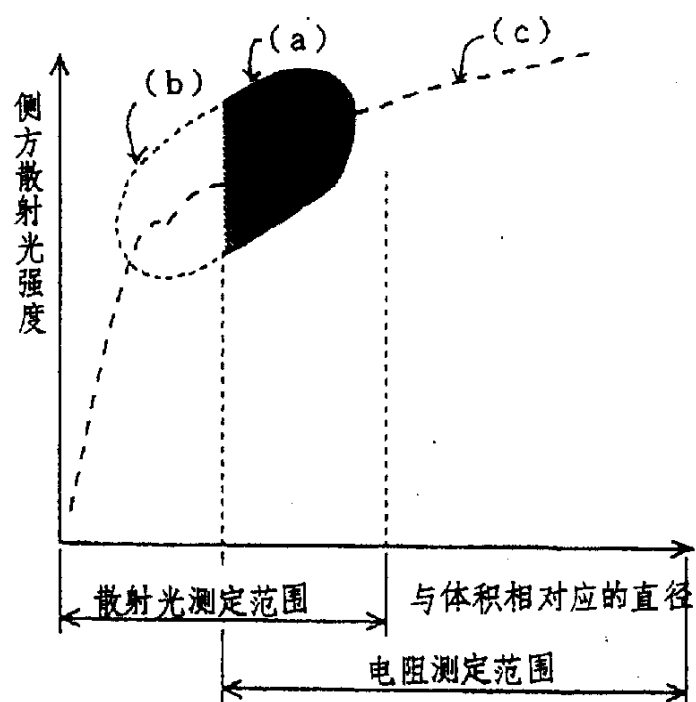
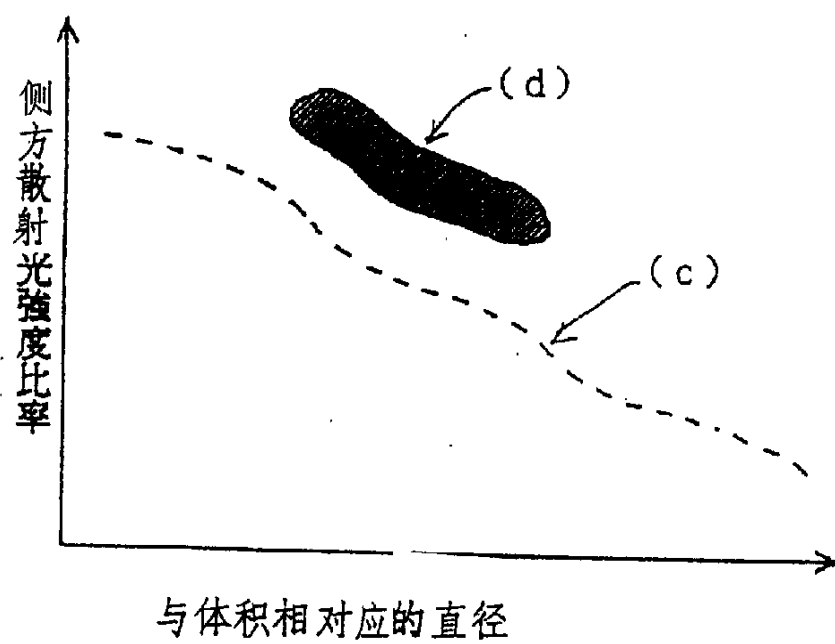


图 7



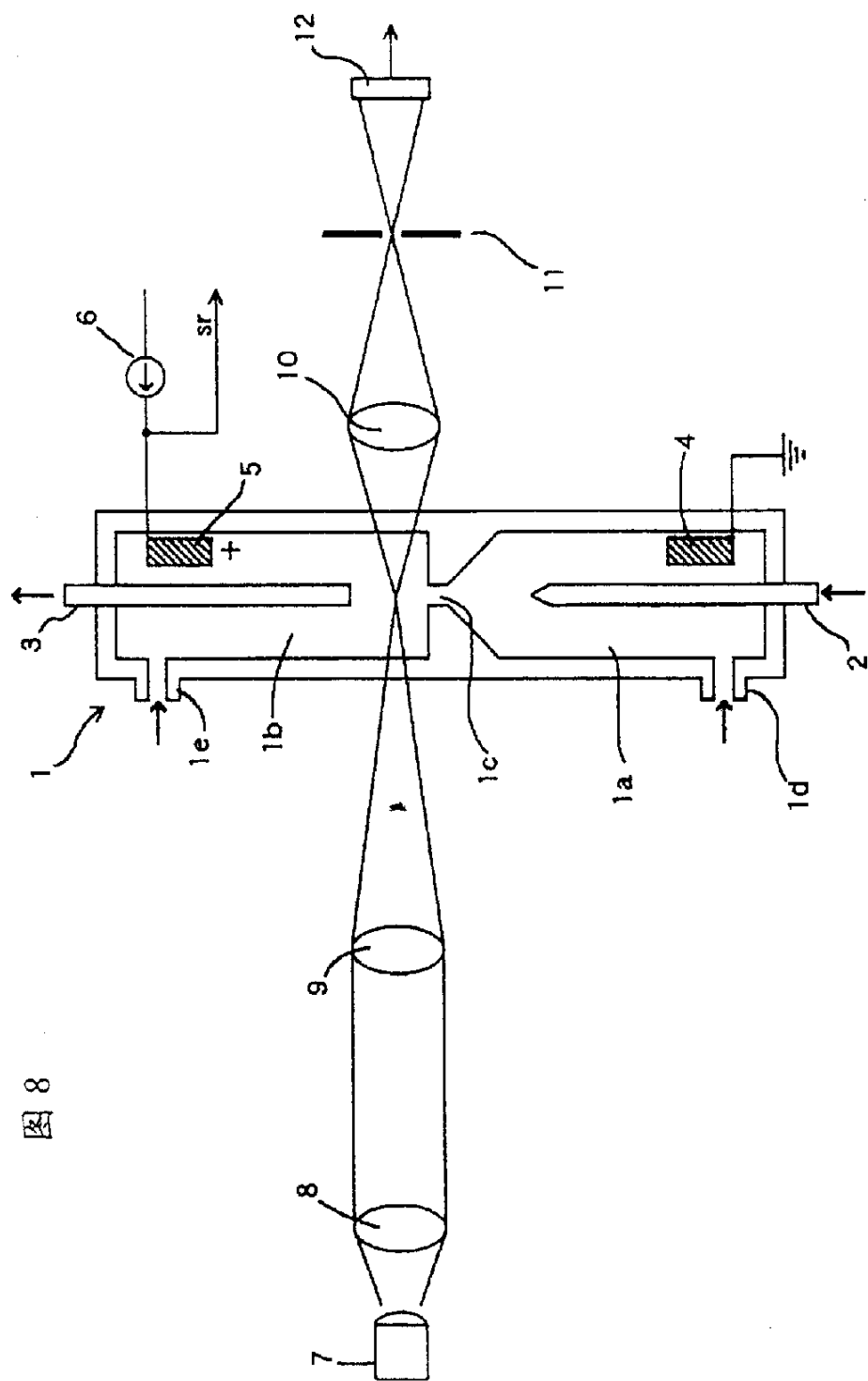


图 8