

濁質の粒径および濃度測定に関する研究

出口 浩¹・柏谷 衛²・斎藤 秀晴³

¹ 正会員 工博 東京理科大学講師 理工学部土木工学科 (〒278-8510 千葉県野田市山崎2641)

² 正会員 工博 東京理科大学教授 理工学部土木工学科 (〒278-8510 千葉県野田市山崎2641)

³ 正会員 (株)CTIサイエンスシステム (〒103-0001 東京都日本橋子伝馬町1-3日本橋ニシキビル)

濁質は、濁度または浮遊性物質として測定されている。これらの測定では、粒径に関する情報は得られない。本研究では、水の濁りについて、濁質の粒径の定量までを視野に入れて、光学測定の結果から濁質粒子の情報の抽出整理を行なった。光学測定で、セルに入射する光束を濁質粒子の直径で規定される幅の単位光束に分割することを提案した。単位光束内で生じる光の透過・散乱現象を最小の現象として考察した。光の透過および散乱の現象を状態が2種類のマルコフチェーンを用いて表した。濁質の濃度変化に対する透過光の変化の割合が、濁質粒径の-1乗に比例することが確かめられた。2種類以上の濁質粒径が混在する場合、濁質粒子数に基づく積率の総和と散乱光量の測定値の間に良好な相関関係が認められた。

Key Words : photometric measurement, markov chain, transmitting light, dispersed light, turbid particle

1. はじめに

貯水池に流入する濁水や河川水中の懸濁物質は、濁度または浮遊性物質として測定されている。濁度測定では、試料液の濁りの程度をホルマジン¹⁾やカオリン^{2),3)}等の標準物質濃度に換算している。浮遊性物質の測定では、直接浮遊物の量をその重さで表わしている⁴⁾。これらの測定では、濁質を構成する物質のサイズに関する情報は含まれていない。エアロゾルの測定を含む微細な粒子状物質の濃度の工学的測定については、JIS Z 8103, JIS B 7954においても規定されている^{5),6)}。これらでは、吸光方式、光散乱方式、ベータ線吸収方式および圧電天秤方式がその測定方法として分類されている。これらいずれの測定方法においても被測定物質の粒径に関する情報の抽出は考慮していない。

微細な物質のサイズの測定には、ふるい分け法、沈降法、電子顕微鏡法等⁷⁾がある。土粒子の分析では、粒径75 μm 以下では沈降分析を行い、懸濁液の比重の変化から濁質の粒径に関する情報を抽出している⁸⁾。しかし、この測定では、最も少ないケースでも700mlの蒸留水に対して試料の重さ65g以上が必要とされており、河川水等の濁水には適用することは困難であると考えられる。

筆者らは、光が懸濁物質に入射されると光が散乱

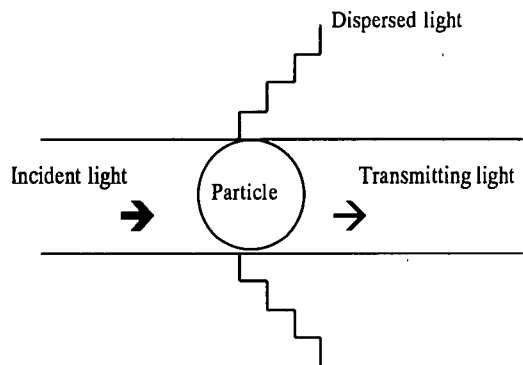


Fig.1 Ideal diagram of both transmitting light and dispersed light

するという現象に着目した。Rayleighの散乱光の強度を表わす式では、散乱強度は、入射光波長の4乗に逆比例することが知られている⁹⁾。このことから、波長の異なる光を濁質に入射し、散乱光量と透過光量を同時に測定することで、濁質の濃度や粒径に関する情報の抽出が可能であると考えた¹⁰⁾。

本論文では、濁質へ入射した光の透過と散乱の現象についてマルコフ過程の考え方を導入して整理し、物理現象の考察をした。さらに、粒径が既知の濁質

粒子と3種類の光源波長を選択できる積分球式濁度計を自作し、濁質試料に対する透過光量および散乱光量の測定を行った。実験結果から、濁質の粒径、濃度および粒径分布の情報を抽出解析、検証した。

2. 濁質試料に入射した光の透過・散乱の状態変化へのマルコフ過程導入

(1) 濁質粒子による光の透過および散乱状態

濁質に光源からの光を入射させると、濁質に光が到達した時点でその一部は散乱光になる。濁質による物理化学的な吸収が無いものと仮定すると散乱した残りの部分は進路を変えられること無く直進する。

これを模式的に表わしたのがFig.1である。これが濁質を含む試料に対して光を入射させた場合に生じる最小の物理現象であると考えた。濁質粒子の粒径に関する情報は、この入射光が散乱光と透過光とに分かれる比率の中に含まれるものと考えられる。

光の入射方向に対する1個の濁質粒子の投影面積 a で切り取れる光の入射経路を濁質の前後を含めて単位光束空間と呼ぶ。濁質に入射するビーム状の光全体を光束空間と呼び、その断面積を A とすると単位光束空間は n 個($=A/a$)存在する事になる。

また、単位光束空間に入射する光には、透過成分と散乱成分があると考えられる。濁質粒子によって入射光の透過成分 I_{0T} が散乱成分 I_{1D} に変えられる割合を p 、同じく散乱成分 I_{0D} が透過成分 I_{1T} に変えられる割合を q とすると (I_{0T}, I_{0D}) のベクトル成分を持つ入射光は濁質粒子部分を通過する際に式(1)に示す様に散乱光 I_{1D} と透過光 I_{1T} に分けられる。

$$(I_{1T}, I_{1D}) = (I_{0T}, I_{0D}) \begin{pmatrix} 1-p & p \\ q & 1-q \end{pmatrix} \quad (1)$$

従来の濁度の計測は、個々の濁質粒子の所で生じている現象を集約したものであると考えられる。個々の粒子において生じる現象とは、濁質に入射する光の透過成分が濁質粒子の所で新たに透過成分と散乱成分へと変化する事であると考えられる。入射光の散乱成分もまた同様な変化をすると考えられる。これは、各濁質粒子において生じる物理現象であるから、濁質粒子のサイズ、材質が同じであれば、どの濁質粒子であっても同様な現象が生じることを意味している。個々の粒子において生じる現象を最小単位の現象として捉えると粒子が何個存在する場合においても最小単位の現象が繰り返して生じるものとして考えることが出来る。この点においてマルコフ

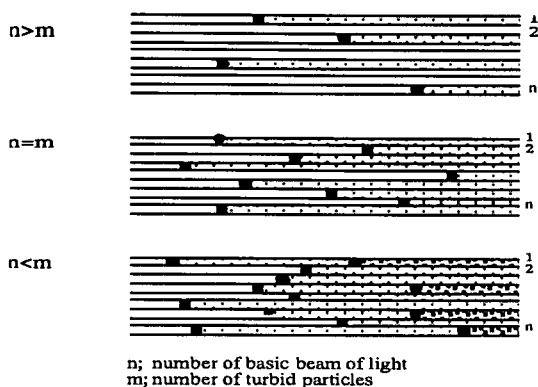


Fig.2 Image of dispersing and transmitting light in the beam of light

過程を導入する事が出来る。光の透過および散乱の現象を集約して表わすのではなく、各粒子において生じる現象として物理学的に捉えることが出来る。

さて、この現象は、状態が2つしかないマルコフ過程と考えることが出来る¹⁰⁾。したがって、 p は入射光の直進成分が散乱成分となる確率を表わし、 q は入射光の散乱成分が直進成分となる確率を表わしている。式(1)の右辺の 2×2 行列は推移確率行列をあらわし、 1×2 行列は、入射光を初期確率ベクトルとして表わしている。

単位光束空間内に k 個の濁質粒子がある場合、単位光束空間内では式(1)の現象を k 回繰り返すと考えて式(2)が得られる。

$$(I_{kT}, I_{kD}) = (I_{0T}, I_{0D}) \begin{pmatrix} 1-p & p \\ q & 1-q \end{pmatrix}^k \quad (2)$$

試料を入れたセルに光を入射した場合、濁質の粒子数 m ($m < n$, $m = n$, $m > n$) に応じてFig.2に示す様な光束空間の状況が考えられる。

a) $m < n$ の場合

単位光束空間に入射した確率ベクトル (I_{0T}, I_{0D}) の光が、単位光束空間を出るときに持つ確率値を (I_{1T}, I_{1D}) とすると式(3)が得られる。なお、式(3)は式(1)を展開したものである。

$$\left. \begin{aligned} I_{1T} &= (1-p)I_{0T} + qI_{0D} \\ I_{1D} &= pI_{0T} + (1-q)I_{0D} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

セルを通過した光束空間全体の光の透過成分と散乱成分をそれぞれ I_{TA} , I_{DA} とする。濁質粒子の存在する単位光束空間数 m と濁質粒子の存在しない単位

光束空間数 $(n-m)$ とに基づいて I_{TA} および I_{DA} は式 (4) に示すスカラー量で表わされる。

$$\left. \begin{aligned} I_{TA} &= (n-m)I_{OT} + mI_{IT} \\ &= (n-m)I_{OT} + m(1-p)I_{OT} + mqI_{OD} \\ &= (n-mp)I_{OT} + mqI_{OD} \\ I_{DA} &= (n-m)I_{OD} + mI_{ID} \\ &= mpI_{OT} + (n-mq)I_{OD} \end{aligned} \right\} (4)$$

これを行列の形式で表わすと式 (5) を得る。

$$\begin{aligned} (I_{TA}, I_{DA}) &= (I_{OT}, I_{OD}) \begin{pmatrix} n-mp & mp \\ mq & n-mq \end{pmatrix} \\ &= (I_{OT}, I_{OD}) \left[\begin{pmatrix} n & 0 \\ 0 & n \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} mp & -mp \\ -mq & mq \end{pmatrix} \right] \end{aligned} \quad (5)$$

式 (5) 中, n, p および q は濁質粒子によって決まる数値である。変数は濁質粒子数 m のみであり, 行列中においても m の次数は 1 である。したがって, I_{TA}, I_{DA} は, m の 1 次関数として表わされ, m の変化量に比例して I_{TA} および I_{DA} の値が決まるといえる。

b) $m=n$ の場合

この場合には, 全ての単位光束空間において, 入射光は 1 回のみ直進成分と散乱成分に分かれることになる。したがって, 濁質を含むセルを通過した光束空間の I_{TA} および I_{DA} は, 式 (1) の両辺を n 倍することで式 (6) として表わせる。また, 式 (5) において $m=n$ とした場合もこれと同値である。

$$\begin{aligned} (I_{TA}, I_{DA}) &= n(I_{IT}, I_{ID}) \\ &= n(I_{OT}, I_{OD}) \begin{pmatrix} 1-p & p \\ q & 1-q \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (6)$$

c) $m>n$ の場合

1 つの単位光束空間に少なくとも k 個 ($k \geq 1$) の濁質粒子が存在すると考えて, m が $kn < m \leq (k+1)n$ という場合について, セルを通過した光束空間の I_{TA}, I_{DA} を考察する。

各々の単位光束空間には少なくとも k 個の濁質が存在するので, 単位光束空間に入射した初期確率ベクトルは透過成分および散乱成分に少なくとも k 回変化し, (I_{kT}, I_{kD}) となったと考えられる。 ($m-kn$)

個の単位光束空間において, この光は更に透過成分と散乱成分へと変化する。式 (4) と同様に考えて (I_{TA}, I_{DA}) は, 式 (7) で表わすことが出来る。

$$\begin{aligned} (I_{TA}, I_{DA}) &= (I_{kT}, I_{kD}) \\ &\times \begin{pmatrix} n - \{m - kn\} p & \{m - kn\} p \\ \{m - kn\} q & n - \{m - kn\} q \end{pmatrix} \\ &= (I_{OT}, I_{OD}) \begin{pmatrix} 1-p & p \\ q & 1-q \end{pmatrix}^k \\ &\times \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} - \{m - kn\} \begin{pmatrix} p & -p \\ -q & q \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (7)$$

さらに, $m=(k+1)n$ では, 式 (7) は式 (8) のように整理できる。

$$(I_{TA}, I_{DA}) = n(I_{OT}, I_{OD}) \begin{pmatrix} 1-p & p \\ q & 1-q \end{pmatrix}^{k+1} \quad (8)$$

式 (8) では, 各々の単位光束空間で初期確率ベクトルが $k+1$ 回透過成分と散乱成分に分かれたということが読みとれる。光束空間全体では, 単位光束空間において得られる透過・散乱光の n 倍として光の透過成分と散乱成分のスカラー量が得られている。

また, 式 (5) は式 (7) において $k=0$ とした場合と同値である。 $kn < m < (k+1)n$ の場合, I_{TA}, I_{DA} は, 式 (5) の場合と同様に考えて式 (8) の推移確率行列の指数を k および $k+1$ とした場合に得られる I_{TA}, I_{DA} で定まる区間を直線的に変化するといえる。

(2) 濁質の粒子径 d と濃度 w の情報

式 (5) で述べたように, m が, $m \leq n$ の場合, 光束空間中に粒子数が増加すると直線的に I_{TA} が減少するといえる。一般に $pI_{OT} \gg qI_{OD}$ であると考えられる。単位光束空間に入射する光の散乱成分は無視出来る程度に小さいと仮定すると, この直線の傾きは推移確率 p を表わすことになる。したがって, $m=n$ とした場合, 光束空間に入射した光と試料セルを通過した光から得られる濁質粒子による入射光の減衰割合 R から p を求めることも出来る。しかしながら, 濁質粒子数の計数は現実的では無い。

粒子数に代わる指標として光束空間等に含まれる全濁質の重さあるいは濃度 w が挙げられる。

m とその w の間には比例関係があるから, 濁質濃

度と I_{TA} の間にも良好な直線関係があるといえる。この直線の傾きにも粒径等の情報が含まれることになるといえる。

いま、濃度 w の濁質に光を入射し、その透過成分が ΔI_{TA} 減少した場合の R を考える。 R を無次元量とするため ΔI_{TA} および w (g/cm^3)をそれぞれ I_{OT} および濁質の単位体積重量 γ (g/cm^3)で除して無次元化した。濁質粒子を直径 d (cm)の球形と仮定して、すべての単位光束空間に濁質粒子が存在する場合 ($m=n$)、光束空間に存在する粒子数は光束空間の断面積と粒子の投影面積 A (cm^2)から $4A/\pi d^2$ となる。一方光束空間内の粒子の重さは、単位光束空間の体積を V (cm^3)とすると $w \cdot V$ である。粒子1個当たりの重さは、 $\gamma \pi d^3/6$ となる。粒子重さから求められる光束空間内粒子数は $6wV/\gamma \pi d^3$ であり、これは光束空間断面積から求めた粒子数に等しい。この関係から無次元濁質濃度は、 $w/\gamma=2Ad/3V$ のように表わすことができる。これらのことから、 R は式(9)で表わされる。

$$R = \frac{\Delta I_{TA}}{I_{OT}} = \frac{3V}{2A} \frac{\Delta I_{TA}}{I_{OT}} \frac{1}{d} \quad (9)$$

但し、 R ；透過光減衰割合(-)、 V ；光束空間の体積(cm^3)、 A ；光束空間の断面積(cm^2)、 d ；濁質の粒径(cm)、 w ；濁質濃度(g/cm^3)

式(9)より、 R は、粒径 d の-1乗に比例することがわかる。

濁質に照射した光は、濁質部分を通過する前後でその透過成分と散乱成分の比率が変化する。散乱成分は、波長 λ の-4乗に比例することが知られている⁷⁾。 $m \leq n$ の場合、式(4)で表わされる I_{TA} 、 I_{DA} において、入射光の散乱成分が無視できる程度に少ないと仮定すると、これらは式(10)で表わされる。

$$\left. \begin{aligned} I_{TA} &= nI_{OT} - mpI_{OT} \\ I_{DA} &= mpI_{OT} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

例えば、式(10)の I_{TA} についていえば、右辺 mpI_{OT} が散乱成分に変化する部分を表わしているから、 λ のみを変化させて w と d を一定とした場合、ここが λ によって変化すると考えられる。 λ を変化させて測定するとそれに伴って I_{TA} は変化する。従って、 w および d を一定にすると I_{TA} は λ の関数と

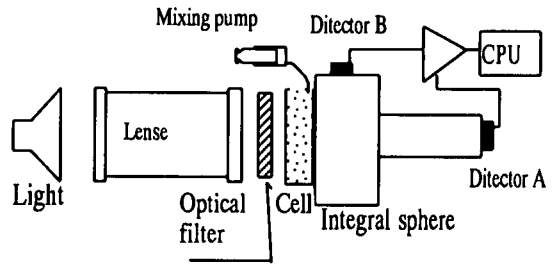


Fig. 3 Experimental set up

しても表わすことができる。よって I_{TA} は、式(10)とは別に D および E を回帰式の係数として式(11)のように表わすことができる。

$$I_{TA} = D - \frac{E}{\lambda^4} \quad (11)$$

式(11)の係数 D は、式の中において λ の影響を受けない光の透過成分という意味を持つ。したがって D は、 d が一定の場合、 w との間には、直線関係が得られると考えられる。

3. 実験1—マルコフ過程に基いた光学的濁質計測の検討

(1)実験装置

λ を458, 532, 630nmの3段階に変更できる積分球式濁度計を自作した(Fig.3参照)。セルは光路長10mmのガラス製のものを用いた。セル内には、濁質の均一化のためおよび測定中の濁質の沈降を防ぐために攪拌設備を設けた。攪拌設備は、チューブ付き注射針と容量2mlのシリンジから構成されている。セル内の検水の攪拌は、セル内に設置した針を通して、検水0.5mlを吸入、排出する操作を繰り返すことで行った。

光源は、色温度3600Kのハロゲンランプ(AC100V,岩崎電気)を用いた。レンズとスリットの組合わせに試料の分散性の確認のため直流アンプの出力をペンレコーダーに接続し、その値の変化を観察した。Fig.4に予備実験で観察した粒子径105 μm 、添加量200mg/lの場合においてペンレコーダーに記録された結果を一例として示す。透過成分の測定値は、測定開始直後から10秒経過するまでよりセルに入射する光を直径5mmのビームとした。光がセルに入射する直前に光学干渉ガラス

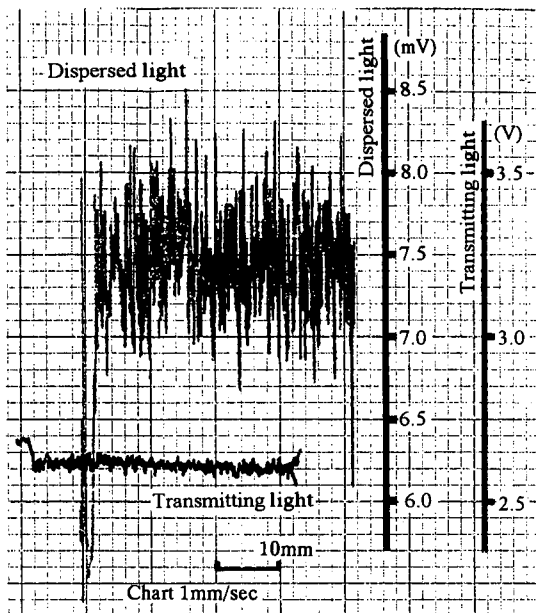


Fig. 4 Typical signal profile of the measurement

フィルター（東芝製）により入射光の波長を選択変化させた。セル通過後の直進成分および散乱成分の受光素子には、光電素子(PD-102T, シャープ製)を用いた。この素子の出力を直流アンプによって最大値が3Vになるよう増幅し、光電素子の受光波長の違いによる応答出力値の差を無くした。測定は、A/D変換器（ユニポーラタイプ12ビット、レンジ0-3V）を組込んだパソコンを用いて行った。また、やや高くなっているが、20秒後から測定終了（40秒後）まではほぼ一定となっている。このような部分をレコーダー上で見出しセル内の試料の分散が均一になったという判断をした。また、散乱成分の記録においても、測定開始後10秒の時点において約7.7mVにまで上昇し、その後約7.3mV付近で変動しているのが見える。測定開始直後の変動は試料挿入等の影響である。また、測定が終了すると濁質粒子が沈降するので散乱成分の測定において測定値の急激な低下が見られる。透過成分については、ブランク値との差が100mV程度であることとレコーダーのレンジが散乱成分のレンジの500倍（10mVに対して5V）であったことから測定終了後の挙動は顕著ではないが、出力値において数10mVの上昇が認められる。

各測定時においてこのような記録を補助的に行ない、直流アンプの出力信号が定常状態となっていることを確認した後、これらをパソコンで記録し定常状態と考えられる部分のデータを解析している。

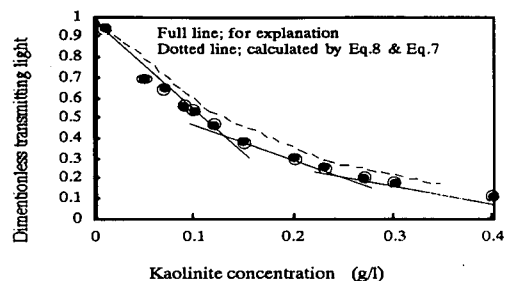


Fig. 5 Dimensionless transmitting light as a function of kaolinite concentration

(2) 濁質粒子

濁質粒子には、標準カオリン²⁾を使用した。使用したカオリンの粒径については顕微鏡法に準じて¹⁾測定したところ、平均径 $0.7\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.2\mu\text{m}$ という結果を得ている。

(3) 実験方法

光源波長を630nmにする。濁質濃度で10~500mg/lまでの範囲で、段階的に12種類の検水を用意する。あらかじめ用意した検水を良く攪拌した後、セルに移す。次いで攪拌設備を用いてセル内の検水を攪拌しながらセル通過後の光の透過成分および散乱成分を同時に測定する。

4. 実験結果とその考察1

濁質濃度とセル通過後の光の透過成分との関係をFig.5に示す。Y軸の光の透過成分として測定された値は、濁質無添加の場合を基準に無次元化してある。さらに、濁質濃度と光の透過成分の間に比例関係が認められるのかどうかを分かりやすくするために補助直線を同図に記入した。

同図より、濁質濃度が増すに連れて光の透過成分が減少していくことがわかる。また、濁質濃度が高い場合ほど透過成分の減少の割合が低下していることが読みとれる。また、補助直線の交差する点より、濁質濃度が約120mg/l、250mg/lおよび360mg/l近傍で濁質濃度と光の透過成分の測定値の関係が屈折していることが見て取れる。この点が、式(6)および式(8)で考察した光束空間に存在する濁質粒子数 m が単位光束空間の数 n と一致またはその整数倍となる条件を表わしていると考えられる。

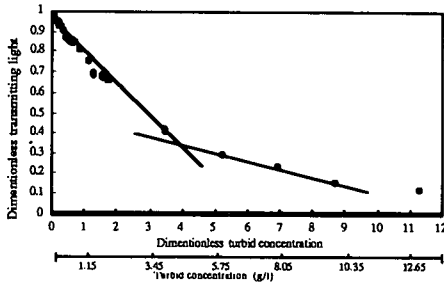


Fig. 6 Dimensionless transmitting light as a function of dimensionless turbid concentration

一方、顕微鏡法で測定した濁質粒子の平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ およびカオリン密度 $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ から、 $m=n$ となる濁質濃度を計算すると $116\text{mg}/\ell$ となった。これは、図から得られた屈折点の濁質濃度 $120\text{mg}/\ell$ とほぼ一致している。このことから、観測された残りの屈折点濃度 $250\text{mg}/\ell$ および $360\text{mg}/\ell$ は、それぞれ m が n の 2 倍および 3 倍となっていた点であると推察される。

式 (8) の確率値 p, q について、 $p=0.55, q=0.03$ とし、 $k=0, 1, 2$ として ($m=n, m=2n, m=3n$ に対応する) の光の透過成分を計算したところ、 $0.7, 0.55, 0.32$ という値を得た。これらの値は、濁質濃度 $116, 232$ および $348\text{mg}/\ell$ に対応するものである。濁質濃度 $0\text{mg}/\ell$ の場合 ($m=0$) の光の透過成分を 1 とし、各計算値を Fig. 5 に展開して隣接する各計算点を破線で結んだところ、この計算によって得られた破線は、実験結果をよく近似し得ることが見い出された。

5. 実験 II - 濁質粒径と光の透過成分の減少割合 R

(1) 実験装置

実験 II で用いた装置は、実験 I と同じである。

(2) 濁質

本実験では、濁質の粒径が重要なパラメータになる。実験に使用した濁質粒子は、研磨材として市販されているスチレンビーズをふるい分けることで得た。スチレンビーズの比重は 1.15、ふるい分けで得た粒径は顕微鏡法により 63, 85, 108, 125, 165, 208 および $244\mu\text{m}$ である。

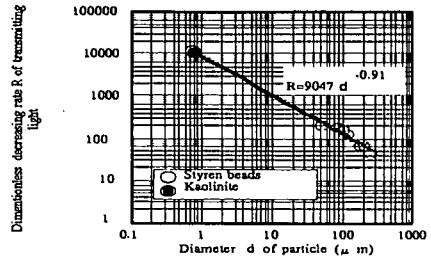


Fig. 7 Dimensionless decreasing rate R of transmitting light as a function of particle diameter

(3) 実験方法

光源波長を 630nm にする。濁質濃度で $0.1\sim 13\text{g}/\ell$ までの範囲で、段階的に 17 種類の検水を用意する。これらの検水には、粒子を分散させる目的で、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム $0.5\text{mg}/\ell$ が含まれている。あらかじめ用意した検水を良く攪拌した後、セルに移す。次いで攪拌設備を用いてセル内の検水を攪拌しながらセル通過後の光の直進成分および散乱成分を同時に測定する。光源波長 458nm および 532nm についても同様の測定を行う。

6. 実験結果とその考察 II

測定結果の一例として、濁質粒径 $63\mu\text{m}$ 、光源波長 630nm のケースについて濁質濃度 w と試料セルを通過する透過成分の関係を Fig. 6 に示す。X 軸は、密度の異なる濁質にも適用することを考えて、濁質の密度によって無次元化した。また、濁質の濃度も並記した。Y 軸は、濁質無添加の場合の光の透過成分によって無次元化した。

同図より、濁質濃度 w が増加するにつれて、透過成分が減少してきていることが読み取れる。また濁質濃度 w が約 $4.3\text{g}/\ell$ 前後で、濁質濃度増加と光の透過成分の減少の関係が屈折していることが分かる。これは、考察 I でも述べたように n と m が一致した点であると考えられる。濁質として用いたスチレンビーズの密度 $1.15\text{g}/\text{cm}^3$ と平均粒径 $63\mu\text{m}$ から、 $n=m$ となる濁質濃度 w を計算すると $4.8\text{g}/\ell$ を得た。この計算値は、実験結果から得た屈折点の濃度を約 10% 上回っているものの実験結果に近似していると見て差し支えない。このことから、濁質の種類および粒径を変えても Fig. 5 と同様の現象が確認されたといえる。

2 章 (2) において述べたように、 w と R には粒径 d

の情報が含まれると考えられる。Fig. 6の屈折点以下の無次元濁質濃度において得られたRを求めるとともに、他の実験条件においても同様な解析を行いRを計算した。dとRの関係をFig. 7に示す。同図にはFig. 5で得たデータも記入した。これら全てのデータを用いて回帰計算を行ったところ、回帰式の傾きを表わす係数は-0.91となった。回帰式の傾きを表わす係数の変動幅を統計解析¹³⁾すると、回帰計算に使用したデータセットからは-0.82から-1.01の範囲が誤差として許されるという解析結果を得た。このことから、式(9)にて考察したRがdの-1乗に比例するという関係が確認できたといえる。積分球式濁度計による濁質計測で、wの変化に対するRを調べることでdに関する情報を抽出できるということが実験によっても確かめられた。

次に、wとdを一定としてλを変化させた場合を検討する。濁質の平均粒径63 μmでwを0.0001, 0.002, 0.004g/cm³(0.1, 2, 4g/l)とした場合のI_{TA}とλの関係を一例としてFig. 8に示す。

同図よりwが高くなるにつれてI_{TA}は小さくなるのがわかる。しかし、λを変化させたことによるI_{TA}の測定値の応答は明確には観測されなかった。これは、対象としているdがλより100倍以上も大きいことがその要因であると考えられる。また、λの範囲が172nmという狭い範囲であることも一因と推察される。測定したすべてのケースにおいて、式(11)の関数型で各データ群を回帰し、係数Dを推定した。Dとwの関係をFig. 9に示す。dをパラメータにして、Dとwには良好な直線関係が認められた。すでに述べてきたように、光の透過成分の減少割合Rから粒径dの情報を抽出できた。さらにλの影響を受けない光の透過成分Dから濁質濃度wに関する情報を得られることが見出された。これら一連の手順をFig. 10のように組み合わせ誤差を収束させることで、未知の試料に対しても含まれる濁質のdおよびそのwの情報を得ることが可能となる。スチレンビーズ粒子径125 μm, W=0.0015g/cm³として調整した試料を未知の試料として、Fig. 10の手順に従ってwとdを推定した。最初W'=0.001g/cm³と仮定し、D=0.84(上述の試料における解析結果)を用いwとdを推定した。その結果dは約120 μm, W'=0.00141g/cm³という推定値を得た。推定値は、試料の固有のデータをやや下回った。

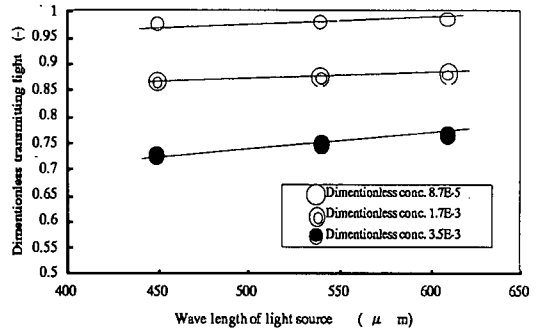


Fig. 8 Dimensionless transmitting light observed at particle size 63 μm as a function of wave length of light source

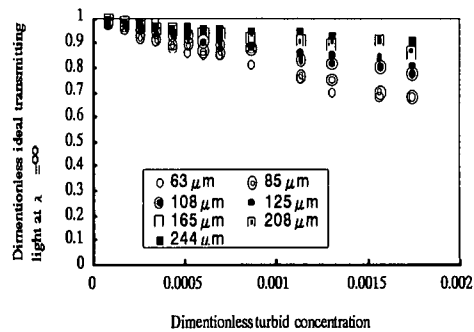


Fig. 9 Dimensionless ideal transmitting light at $\lambda = \infty$ as a function of dimensionless turbid concentration

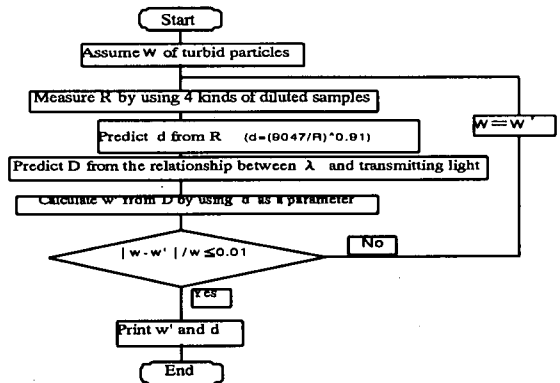


Fig. 10 Protocol for determining the w and d of turbid particles

7. 様々な粒径を持つ濁質への光学的濁質計測の適用

濁質を扱う場合、少なくとも、2種類以上のdを含む場合が予想される。その最も簡単な場合が2種類のdの粒子から構成される濁質である。

単一粒径の濁質では、 $m \leq n$ の範囲においてwが増加するに連れて光の透過成分は直線的に減少し、散乱成分は直線的に増加していった。このことから、2種類の濁質粒子が同時に存在する場合、光の透過成分の減少量および散乱成分の増加量は、各々の濁質粒子の濃度wによって決まる変化量の線形和として表わされると考えた。各粒子における第1回目の光の直進成分と散乱成分への変化は独立して生じると考えられるため、dの種類が2種類以上となる場合であっても同様な考え方ができる。様々なdを持つ濁質へ光を照射した場合、観測される光の透過成分および散乱成分について式(12)で表わした。

$$\left. \begin{aligned} I_{TA} &= nI_{0T} - \sum_{i=1}^p c_{iT} W_i \\ I_{DA} &= \sum_{i=1}^p c_{iD} W_i \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

但し、P;dのランク数、 c_{iT} ;単位濁質濃度あたりの光の透過成分の減少量、 c_{iD} ;単位濁質濃度あたりの散乱成分増加量(濁質粒子において光が吸収されない限り $c_{iT} = c_{iD}$ となると考えられる。しかし、完全に漏らすこと無く散乱光量の測定をする事は実用上難しい。このため c_{iT} と c_{iD} は別々に扱っている。)

8. 実験III - 2種類以上の粒径を持つ濁質への光学的濁質計測の適用

(1) 実験装置

実験3で用いた装置は実験I・IIで用いたものと同じである。

(2) 濁質粒径の組み合わせ

実験IIIでは、実験IIでふるい分けを行ったスチレンビーズを濁質粒子として使用した。粒径を整えた濁質粒子から2種類以上の濁質粒径の粒子を組合わせて実験用の試料とした。Table 1に示す濁質粒径の重量比の組み合わせにしたがって、すべての濁質を添加した時点で濁質濃度が1g/lとなるように濁質粒子を計量し、実験用検水を調製した。

Table 1 Diametric combination of styrene beads used in the test and its mixing ratio based on weight

No.	ID Diameter(μ m)					
	63	85	108	125	165	208 244
1	1	9	-	-	-	-
2	1	1	-	-	-	-
3	9	1	-	-	-	-
4	1	-	-	9	-	-
5	1	-	-	1	-	-
6	9	-	-	1	-	-
7	1	-	-	-	-	9
8	1	-	-	-	-	1
9	9	-	-	-	-	1
10	1	1	-	-	-	8
11	1	6	-	-	-	3
12	3	1	-	-	-	6
13	1	8	-	-	-	1
14	4	2	-	-	-	4
15	4	4	-	-	-	2
16	6	1	-	-	-	3
17	8	1	-	-	-	1
18	6	-	2	-	1	1
19	4	-	1	-	1	4
20	1	-	7	-	1	1
21	1	-	4	-	4	1
22	1	-	1	-	1	1
23	1	-	1	-	7	1
24	1	-	1	-	2	6

(3) 実験方法

Table 1の条件によって検水を用意する。これらの検水には、粒子を分散させる目的で、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを0.5mg/lを添加した。光源波長を630nmにする。検水を良く攪拌した後、検水を速やかにセルに入れる。セル内を攪拌しながらセル通過後の光の透過成分および散乱成分を同時に測定する。光源波長458nmおよび532nmについても同様の操作を行う。

9. 実験結果とその考察III

光の透過成分および散乱成分の測定結果と計算値を比較してFig.11に示す。設定した実験条件の範囲内において、光の透過成分および散乱成分の計算値はともにこれらの測定値とほぼ一致していると見て差し支えない。このことから、粒径の異なる濁質粒子が含まれている試料についても個々の濁質粒子において生じる光の透過成分および散乱成分への変化が最小単位の現象であると言える。粒子濃度が十分に低い場合において、これらの現象の結果を合計したものが光束空間を出てくる光の透過成分および散乱成分として測定されているということが確認された。

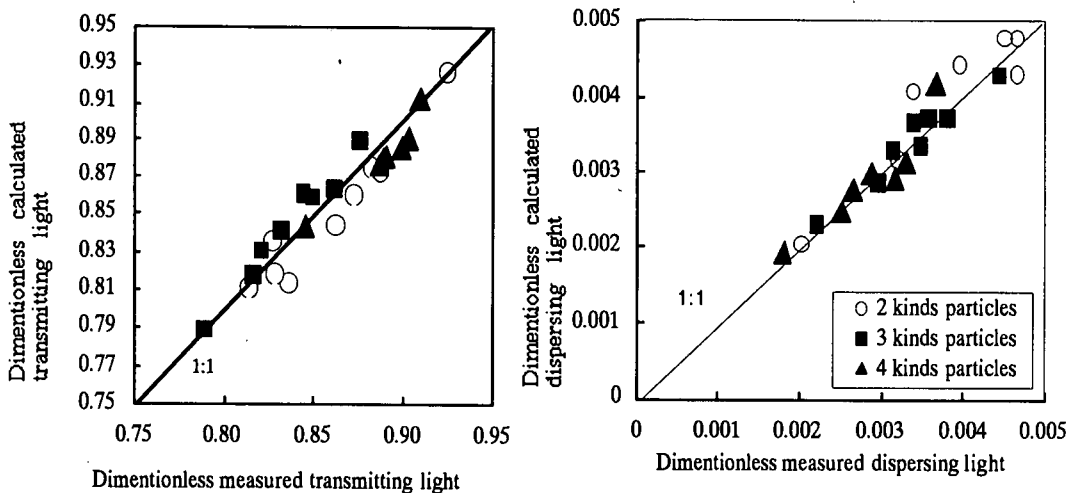


Fig. 11 Comparison of measured value and calculated value in both transmitting and dispersing light

Table 2 Distribution pattern of particle diameter and its average

Measured dispersed light(630nm) ($\times 10^{-3}$)	Distribution pattern (mixing ratio)				Average diameter based on weight ($\times 10^{-6}$ m)	Average diameter based on frequency ($\times 10^{-6}$ m)	Moment ($m^{\#}$ number)
3.68	6	2	1	1	97	67	4306323
3.32	4	1	1	4	136	70	2900792
3.18	1	1	1	1	136	78	2129666
2.88	1	7	1	1	119	92	1643280
2.66	1	4	4	1	136	94	1358450
2.50	1	1	7	1	153	96	1073800
1.80	1	1	2	6	174	93	981177

Table 1中のID番号18~24の試料は、4種類の濁質粒径を組合せた濁質試料であり、7通りの粒径分布パターンを想定して作成されている。これらの試料について、散乱成分の測定値の降順に重量による混合比で表わした粒径分布パターンとこれに対応する平均径をTable 2に整理した。

平均径の整理については、重量比で重み付けした1次モーメント、粒径の度数分布で重み付けした1次モーメントおよび度数分布に基づいた粒径の積率総和として整理した。積率による解析を含めたのは、粒径の度数分布による1次モーメントでは総粒子数

の情報が埋没してしまう可能性が予見されるためである。なお、度数分布は、スチレンビーズの比重と5章(2)で得た粒径に基づいた計算によって表わした。

散乱光量の降順に粒径分布を並べると、 $63\mu\text{m}$ の粒子を多く含む分布パターンにおいて散乱光量が多かったことがわかる。粒子の重量比に基づく平均径をみると、概ね散乱光の降順に平均径が大きくなっていくことが見られる。しかし、3種類の粒径分布パターンにおいて $136\mu\text{m}$ の平均径が得られており、この平均径からこれらの試料における粒径分布パターンの違いを読み取ることは困難である。また、測定値 2.88×10^{-3} 、平均径 $119\mu\text{m}$ の試料は、測定値の降順に対して平均径の大きさの順序が成り立っていない。このように、平均径では、散乱光量との対応が良くない。

各ランクの粒径の度数分布に基づく平均径は、重量比に基づく平均径を大幅に下回った。これは、同じ材質で同一重量の濁質の粒子数は粒径の -3 乗に比例して多くなることから説明できる。すなわち、同一の重量では $63\mu\text{m}$ の濁質粒子の粒子数が $208\mu\text{m}$ の濁質粒子数を約36倍上回る。 $63\mu\text{m}$ の粒子と $208\mu\text{m}$ の粒子を重量比1:6で混合した場合であっても、前者の粒子数は後者をなお5.8倍上回ることになる。このため、濁質重量に基づいた平均径と粒径の度数分布に基づいた平均径の間に差が生じたものと言える。

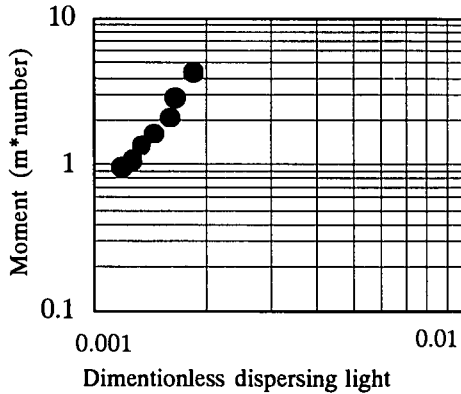


Fig. 12 Relationship between dimensionless light and moment

さて、Table 2において、散乱光の測定値が 2.5×10^{-3} 以上では、測定値の降順に度数分布による平均径が大きくなっていくことが見て取れる。しかし、散乱光の測定値が 1.8×10^{-3} の試料では度数分布に基づく平均径が $93 \mu\text{m}$ であった。平均径が大きくなるにつれて散乱光の測定値が低下すると仮定すると散乱光測定値 2.5×10^{-3} 以上の実験結果と散乱光の測定値が 1.8×10^{-3} の試料とでは矛盾が生じることになる。これに対して、各ランクの粒径と度数による積率は、測定値の降順に低下していることが分かる。このことから、積率が粒径分布に関する情報を表わす上で有効であると考えられる。散乱光の測定値と積率の関係をFig. 12に示す。両者には良好な直線関係が得られており、散乱光量から積率の推定が可能であるといえる。

積率から粒径ランクに応じた度数分布を求め、濁質の粒径分布を推測することができる。しかしながら、積率は粒径と度数による一次モーメントの和であるから任意の積率からある粒径分布を特定するには十分ではない。すなわち、任意の積率に対して複数の粒径分布が存在できることになる。このことに対しては、例えば沈降速度のような別のパラメータの設定が必要になると考えられる。散乱光や透過光の測定からは、粒径分布について定性的な推定は可能であるが厳密な定量は難しいといえる。

10. 結論

濁質粒子の直径によって幅を規定される単位光束空間において生じる光の透過・散乱を最小単位の現

象と考え、ここで生じる光の透過散乱現象にマルコフ過程の考え方を適用することができた。カオリンやスチレンビーズを濁質に用いた実験では、濁質の濃度を増加させるとそれに対応して透過光量が減少した。この透過光の減少率は、入射光の直進成分が散乱成分となる確率値を表わしていた。

標準カオリンを用いた実験では、濁質に注入する光の直進成分が散乱成分となる確率を0.55、入射光の散乱成分が透過成分になる確率を0.03とした場合、透過光量の計算値は測定値とほぼ一致した。

透過光の減少割合は濁質粒子径のほぼ1乗に比例することが実験によっても確かめられた。

2種類以上の粒径から構成される濁質においても個々の濁質粒子において生じる光の透過成分および散乱成分への変化が最小単位の現象であると言える。

粒径と度数による積率が粒径分布に関する情報を表わす上で有効であると考えられる。しかし、任意の積率に対して複数の粒径分布が存在できることになるため、粒径分布について厳密な定量は難しいといえる。これに対処するためには、例えば沈降速度等を組み込んだ別のパラメータの設定が必要になると考えられる。

謝辞:本研究を行なうに当たり、(株)CTIサイエンスシステムの勝間田純一郎氏には、測定器の光学部分の御提供をいただいた。また、当時大学院生であった島田敏行君(現、大林組)には、データ収集と整理においてご協力頂いた。ここに記し深甚の謝意を表するものである。

参考文献

- 1) JIS-K-0801 濁度自動測定器, 1986.
- 2) 上水試験方法, 日本水道協会, pp.162-174, 1978.
- 3) 下水試験方法, 日本下水道協会, pp.102-107, 1997.
- 4) 下水試験方法, 日本下水道協会, pp.114-116, 1997.
- 5) JIS-Z-8103, 計測用語, 1995.
- 6) JIS-B-7954, 大気中の浮遊粒子状物質自動計測器, 1995.
- 7) JIS-Z-8901, 試験用粉体及び試験用粒子, 1995.
- 8) 土質試験の方法と解説, 土質工学会, pp.54-67, 1990.
- 9) 久保 輝一郎他3名, 粉体, 丸善, pp.177, 1968.
- 10) 出口 浩, 柏谷 衛, 斎藤 秀昭, 勝間田 純一郎: 濁質の粒径および濃度測定に関する一考察, 第31回日本水環境学会年会講演集, Pp.65, 1997.
- 11) 渡辺 隆一, マルコフ・チェーン, 共立出版, pp.56-71, 1992.
- 12) 出口 浩, 柏谷 衛: 有核微生物フロックの成長限界と粒子状媒体の最適添加量に関する実験的研究, 土木学会論文集, 第393号/II-9, 1988.

13) ウィルクス, 初等統計解析, 東京大学出版会,
1967.

(1997.12.5受付)

PHOTOMETRIC MEASUREMENT OF TURBID PARTICLE DIAMETER, DISTRIBUTION AND CONCENTRATION IN WATER

Hiroshi DEGUCHI, Mamoru KASHIWAYA and Hideharu SAITO

Turbid has been measured as a turbidity or as suspended solids. The information on particle size can not be obtained in above mentioned methods. The authors have tried to squeeze the characteristics of particle from the photometric measurement. The determination of particle diameter and distribution are included in this research.

In the analysis of photometric measurement, the authors have proposed the idea of dividing the light beam coming into the cell to a basic beam of light. The authors have considered the transformation of the incident light to both transmitting and dispersing lights at a turbid particle as a basic phenomenon. The idea of Markov chain contributes for describing the phenomena that occur in the basic beams of light.

It is confirmed that the decreasing rate of transmitting light followed by turbid concentration is proportional to minus one power of particle diameter. In case of assorting 2 kinds of particle diameter or more, the good correlation is also confirmed between dispersing light and moment based on particle number.