

JASIS 2014 新技術説明会



【粒子径・粒度分布】
今さら聞けない粒度分布測定の基本！



株式会社 堀場製作所

HORIBA
Scientific

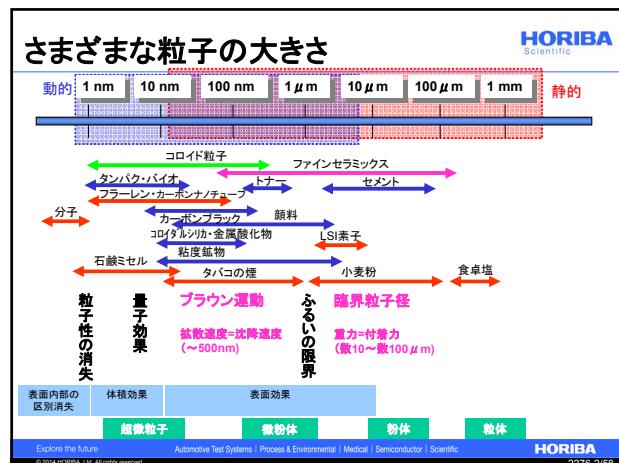
JASIS2014 新技術説明会

【粒子径・粒度分布】

今さら聞けない粒度分布測定の基本！
<原理・用語など、基本中の基本>

(株)堀場製作所 科学営業統括室

Explore the future Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific HORIBA ホリバ



HORIBA
Scientific

「粒子径測定」はなぜ必要か？

さまざまな業界で「粒子」が活躍しています

- セラミックス
- 石油・ゴム
- 電池
- 電力
- 自動車
- 鉱業
- 化学

電子部品、フェライト、研磨剤、瀬戸物、タイル・瓦、ガイシ等絶縁物、セラミックエンジン・自動車部品の開発や品質管理

各種潤滑油の安定性や寿命、タイヤやゴム製品の品質管理

電極材料 二次電池、燃料電池、色素増感太陽電池

火力発電所廃液(石油石炭排油)

自動車用バッテリーの研究開発

石炭燃焼後の灰の処理、宝石の原料・製品の検査

プラスチック類の開発、炭素繊維、触媒、フィルター

例えば、セラミックス電子部品の性能は「粒子径分布」で決まります

Explore the future Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific HORIBA ホリバ

HORIBA
Scientific

「粒子径測定」はなぜ必要か？

さまざまな業界で「粒子」が活躍しています

- 医薬品・化粧品
- 建設
- 食品・飲料
- 繊維
- 紙、パルプ
- インク・トナー

新薬の開発・品質管理、化粧品・トイレタリーの開発

セメント受入検査・材料開発、土壤の検査、新建材の開発

賞味期限や舌触りの改良、消化・吸収向上、お茶・飲料の開発・品質

合成繊維などの製造工程管理、品質管理

紙は文化・文明のパロメータ

顔料、トナー粉など

例えば、食感や、ファンデーションのノリにも「粒子径分布」が関係しています

Explore the future Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific HORIBA ホリバ

HORIBA
Scientific

「粒子の大きさ」は人によって違う？

測定法	測定範囲	定義径	分布基準
顕微鏡法 (画像)	nm μm mm	短軸径ほか 短軸径ほか	個数 個数
ふるい分け法 標準ふるい 特殊ふるい		ふるい径 ふるい径	質量 質量
沈降法 重力沈降 遠心沈降		ストークス径 ストークス径	(検出法による)質量 (検出法による)散乱光
光散乱法 単一光散乱 レーザ回折散乱		光散乱径 球相当径	個数 体積
慣性法 カスケードインパクタ 多段サイクロン TOF (飛行時間)		ストークス径 ストークス径 ストークス径	質量 質量 個数(質量基準に変換されること有)
拡散法 光子相關法 拡散バッテリ		拡散係数相当径 拡散係数相当径	光強度 個数
その他 造光法 コールタカウンタ モビリティアナライザ		円相当径 球相当径 電気移動度相当径	個数 個数 個数

Explore the future Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific HORIBA ホリバ

HORIBA
Scientific

「粒度」と「粒子径」は同じもの？

- 粒度 ⇒ 粒子の大きさ
- 粒子径 ⇒ 直径(半径、長径、短径など)

本来は異なる

⇒ 実用上、区別していない場合が多い

「粒子の大きさ」は一義的に決まらない

- 球か球でないか
- 定義が必要 → 方法によって定義が異なる

⇒ どういうことか？

Explore the future Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific HORIBA ホリバ

「粒子の大きさ」って何でしょう？

■ほぼ同体積で形状の違う粒子の大きさを比較する場合、基準によって大小関係は異なります。

通過できる円孔の直径 [μm]	100(1)	<	113(1.13)
通過できるフライ目開き [μm]	100(1)	>	80 (0.8)
投影面積 [$\times 10^{-6} \text{m}^2$]	7.85(1)	>	6.4 (0.82)
表面積 [$\times 10^{-8} \text{m}^2$]	3.14(1)	<	3.84(1.22)
体積 [$\times 10^{-13} \text{m}^3$]	5.23(1)	>	5.12 (0.98)

Explore the future Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific HORIBA ホリバ

※JISにみる「粒子径分布の記述」

粒子径:
JISでは ϕ を粒子径又は球形粒子の直径を表現する記号として使用します。また、 d も広く使用されています。

粒子径分布:
粒子径の大きさを特徴付ける物理量を横軸に、測定値と測定の基準を特徴付ける量を縦軸にプロットします。
粒子径基準の例) 個数、長さ、面積、体積、質量など
縦軸の例) Q: 積算分率、q: 頻度

粒子径の測定は、異なる物理量の測定結果に基づいて行うので、**粒子径を定義する絶対的な方法はない**。実際に測定される粒子物性によらず、粒子径は一次元の大きさとして表現される。この規格では、粒子径は同一物性の球の直径として定義する。これは**球相当径**として知られているものである。相当の根拠として適切な添字をつける。
JIS Z 8819-1: 1999参照

Explore the future Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific HORIBA ホリバ

本日の内容

- 微粒子径計測について
 - 基本的な話
 - 光を使った微粒子測定の一般的な話
- レーザ回折/散乱法の基本
 - 回折、散乱、屈折率、トレーサビリティ、測定手順
- 光子相関法の基本
 - 自己相関関数、影響因子、測定手順
- 特別な測定の例と実力感度
- まとめ

Explore the future Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific HORIBA ホリバ

光を使った「粒子径分布」測定法

1 nm 10 nm 100 nm 1 μm 10 μm 100 μm 1 mm 5 mm

光子相関法 (動的光散乱法) SZ-100 (0.3nm - 8 μm) 粒子径分布 ゼータ電位/分子量

レーザ回折/散乱法 (静的光散乱法) LA-300 (100nm - 600μm) 粒子径分布

LA-960 (10nm - 5000μm*) 粒子径分布 *乾式

HORIBA 粒子計測装置ラインナップ

Explore the future Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific HORIBA ホリバ

粒子の「形」に注意してください

光学測定における

■仮定: 粒子は球形(相当径)

■現実: 一般的な粒子は球形ではない

⇒真球として解析されます

- “粒子形状”で測定手法による結果の差が生じます
- 測定手法が独自の特性を持っています。測定手法や仮定によって粒子径が異なります

Explore the future Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific HORIBA ホリバ

「代表径」の違い

頻度 %

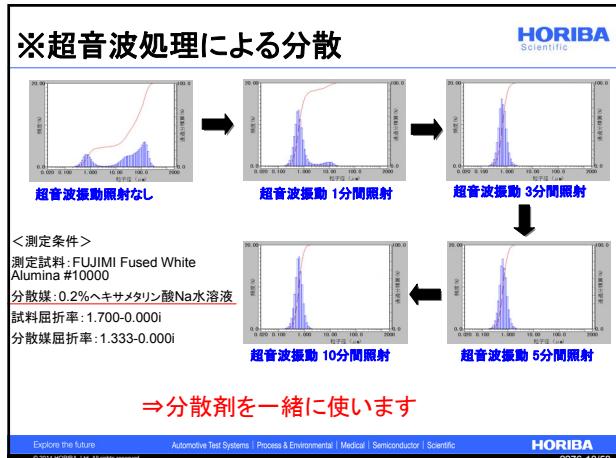
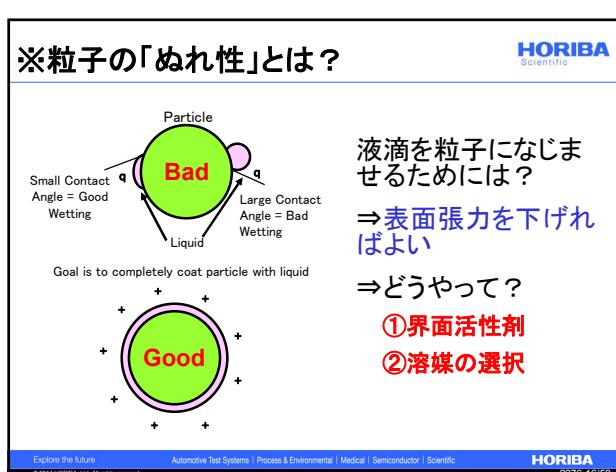
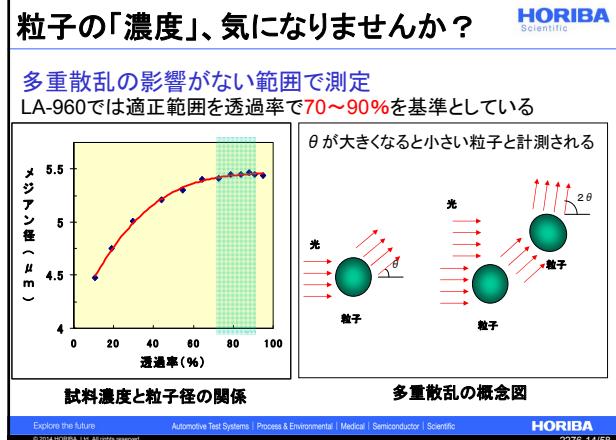
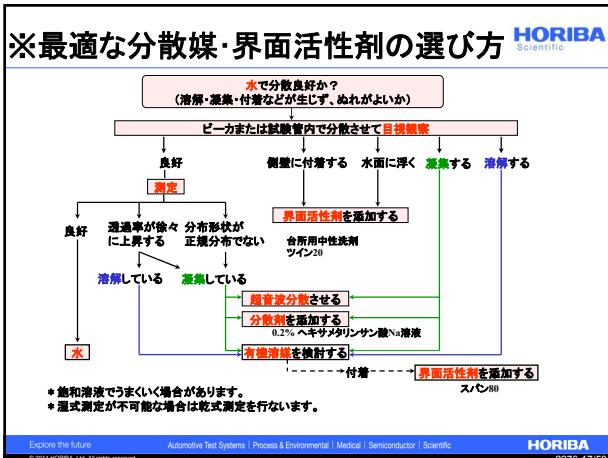
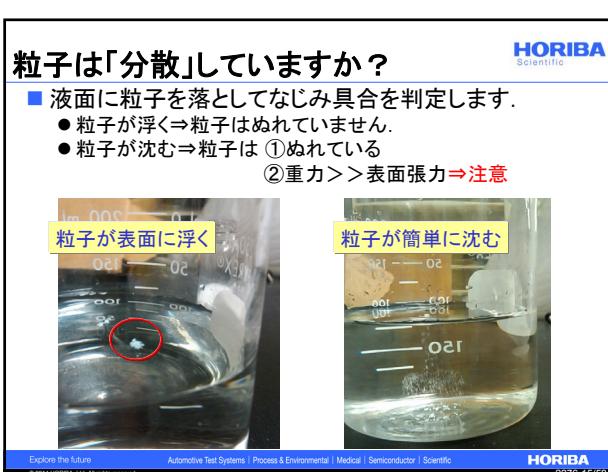
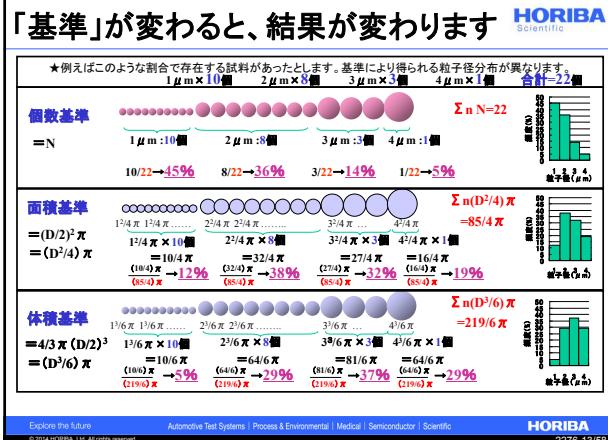
10% 粒子径 モード径 50% 粒子径 メディアン径 平均径 90% 粒子径 [粒子径: μm]

■ モード径: 最頻度粒子径(最も頻度の高い粒子径)

■ メディアン径: 50%径(頻度の累積が丁度50%になる粒子径)

■ 平均径: 重量平均径(重量(体積)基準分布の平均径)

Explore the future Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific HORIBA ホリバ



本日の内容

HORIBA
Scientific

■微粒子径計測について

- 基本的な話
- 光を使った微粒子測定の一般的な話

■レーザ回折/散乱法の基本

- 回折、散乱、屈折率、トレーサビリティ、測定手順

■光子相関法の基本

- 自己相関関数、影響因子、測定手順

■特別な測定の例と実力感度

■まとめ

Explore the future
© 2014 HORIBA, Ltd. All rights reserved.

Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific

HORIBA
カワサキ・ホリバ

レーザ回折/散乱法 partica LA-960

HORIBA
Scientific

- オールインワンタイプ
- 10nm～5mmまでの超ワイドレンジ
- 20nmPSL粒子への挑戦
- 溶媒注入から測定、洗浄、データ出力まで、わずか1分
- ナビゲーション機能でワンボタン測定
- 湿式&乾式簡単設定・簡単切替
- 旧機種とのデータ相関
- 充実のアクセサリ



HORIBA partica LA-960

Explore the future
© 2014 HORIBA, Ltd. All rights reserved.

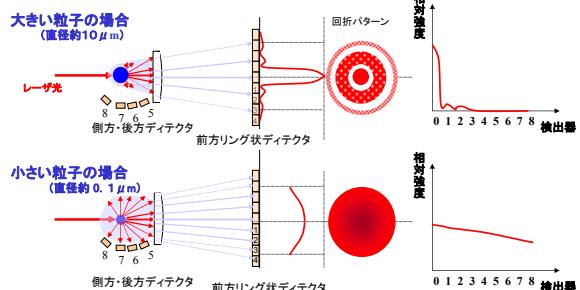
Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific

HORIBA
カワサキ・ホリバ

「レーザ回折/散乱法」の原理は？

HORIBA
Scientific

粒子の散乱光検出方法



Explore the future
© 2014 HORIBA, Ltd. All rights reserved.

Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific

HORIBA
カワサキ・ホリバ

粒子径によって何がどう違う？

HORIBA
Scientific

粒子径:

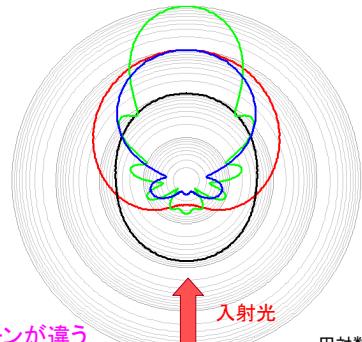
0.1 μm

0.3 μm

0.5 μm

1.0 μm

⇒ 散乱パターンが違う



円対数グラフ

Explore the future
© 2014 HORIBA, Ltd. All rights reserved.

Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific

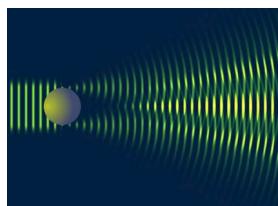
HORIBA
カワサキ・ホリバ

※光の回折とは？

HORIBA
Scientific

粒子による光の回折:

波に対し障害物が存在する時、幾何学的には到達できない領域に回り込んで伝わっていく現象



粒子径固有の回折パターン

Explore the future
© 2014 HORIBA, Ltd. All rights reserved.

Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific

HORIBA
カワサキ・ホリバ

※光の散乱とは？

HORIBA
Scientific

微粒子による光の散乱: 光が障害物に当たっていろいろな方向へ反射(散らばる)



●レイリー散乱(光の波長よりも小さい粒子による散乱)

- 散乱パターンは粒子径に依存しない

(※散乱強度は粒子径と光の波長に依存する)

●ミー散乱(光の波長と同等～大きい粒子による散乱)

- 散乱パターンは粒子径に依存する

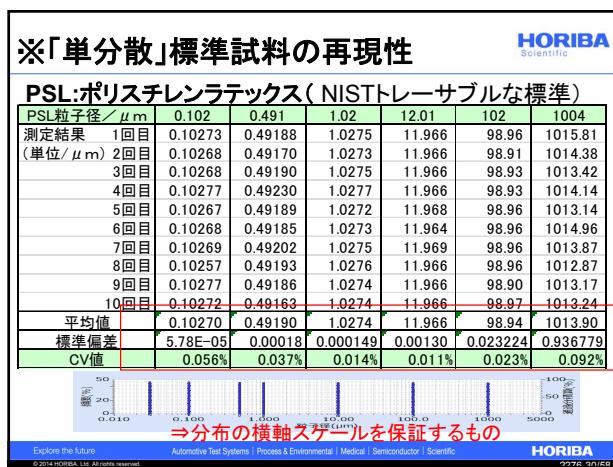
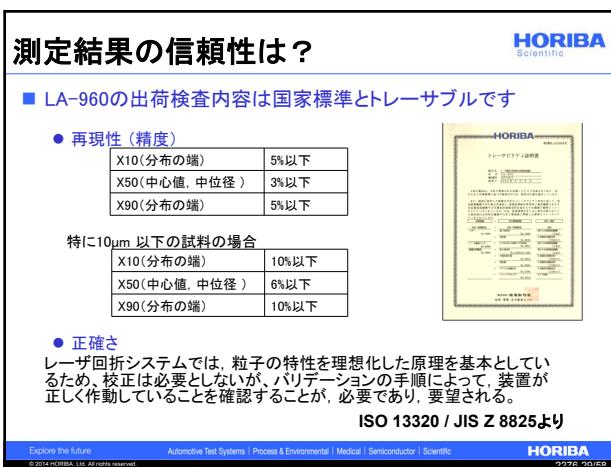
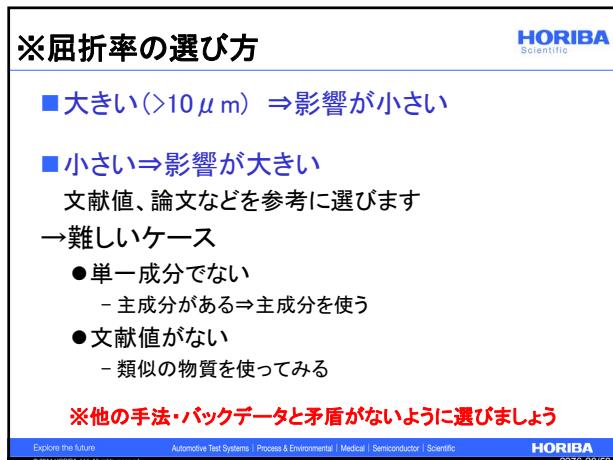
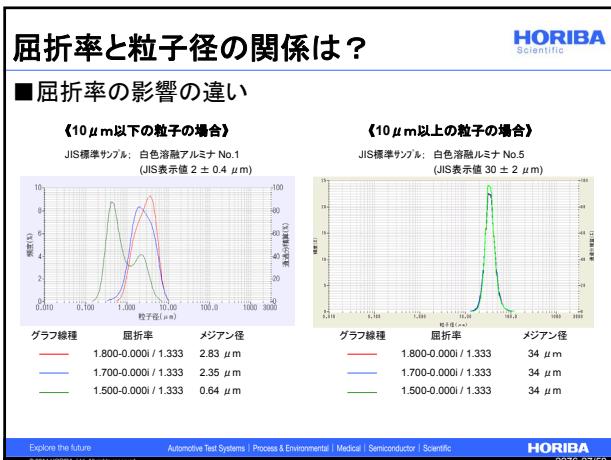
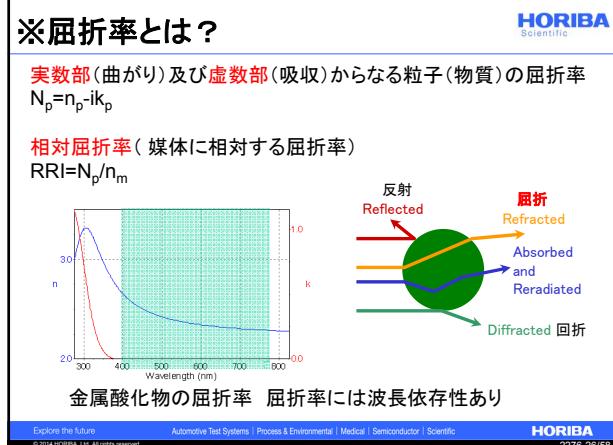
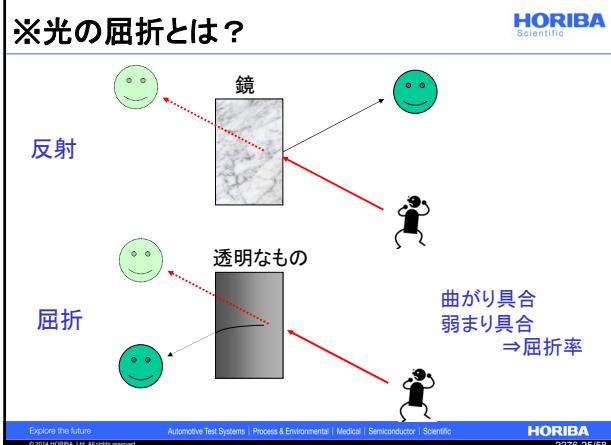
(※散乱強度は散乱角に依存→屈折率が重要)

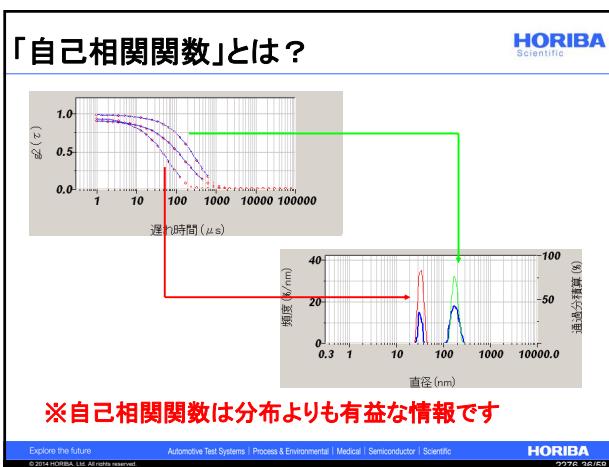
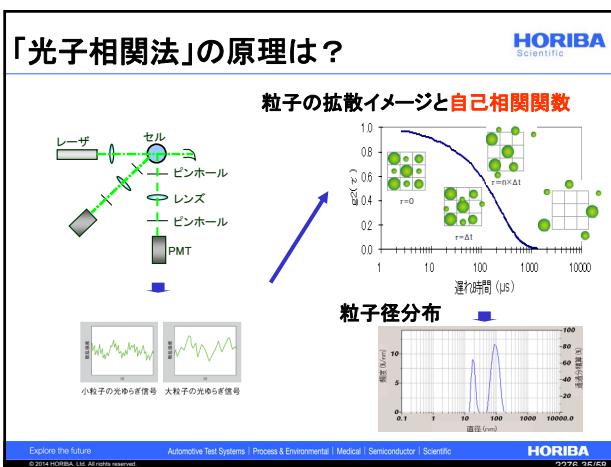
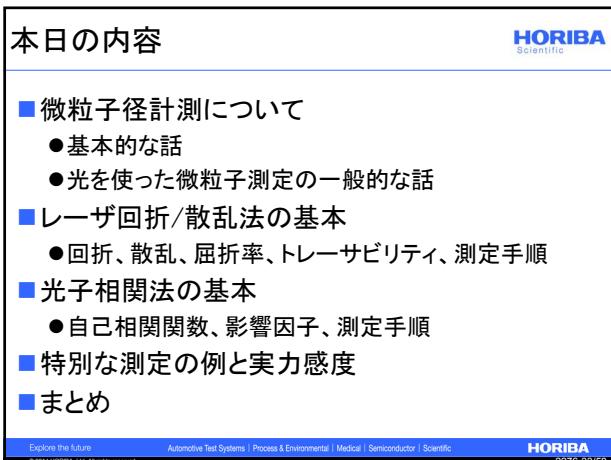
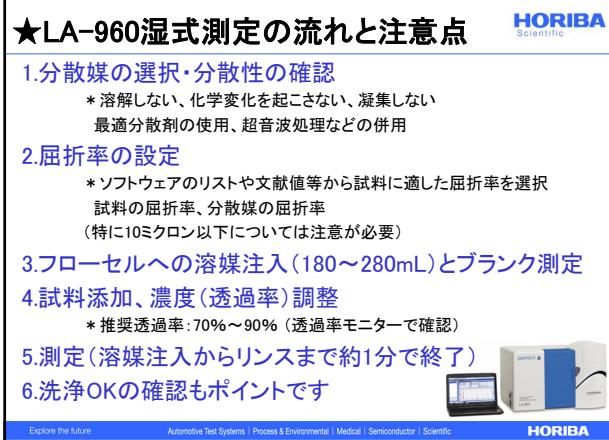
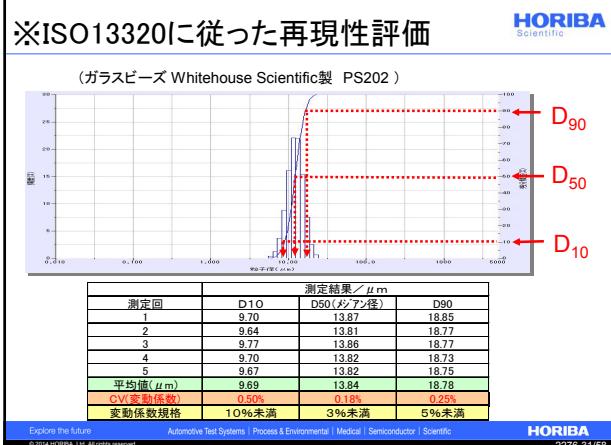
⇒光の波長に比べてはるかに大きい粒子は幾何学的散乱

Explore the future
© 2014 HORIBA, Ltd. All rights reserved.

Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific

HORIBA
カワサキ・ホリバ





※光子相関法の理論的背景

HORIBA
Scientific

自己相關関数(右図)は次のように表されます。

$$g2(q, \tau) = \langle (t) \cdot (t + \tau) \rangle$$

$$= A[1 + B \exp(-2\Gamma\tau)]$$

散乱ベクトル q 、時間差 τ 、減衰定数 Γ 、

ベースライン A、Y切片 B

「 Γ 」はブラウン運動している均質な球形粒子の並進拡散定数 D と関係付けられます。

$$\Gamma = Dq^2$$

$$q = (4\pi n / \lambda_0) \sin(\theta/2)$$

溶媒屈折率 n 、射光の波長 λ_0 。

拡散定数と粒子径はストークスアインシュタインの式で関係付けられます。

$$D = K T / 3\pi\eta x$$

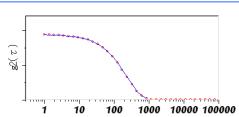
拡散定数 D 、粒子径 x 、粘度 η 、ボルツマン定数 K 、絶対温度 T

ISO 22412:2008より

Explore the future
© 2014 HORIBA, Ltd. All rights reserved.

Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific

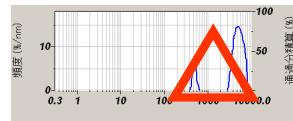
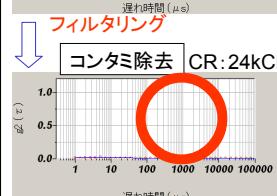
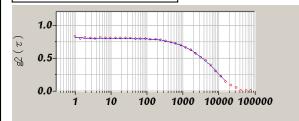
HORIBA
ウラガタ HORIBA



純水も疑え

HORIBA
Scientific

純水 + コンタミ CR: 35kCPS Y切片: 0.8



Explore the future
© 2014 HORIBA, Ltd. All rights reserved.

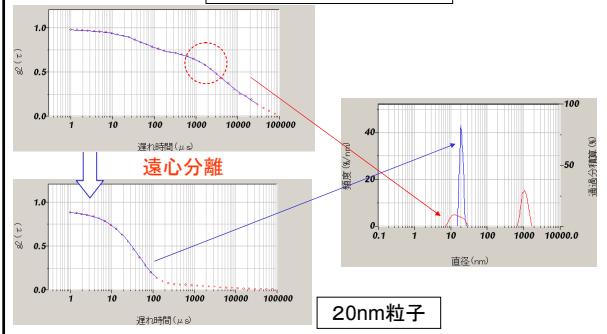
Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific

HORIBA
ウラガタ HORIBA

何となく測れているけど、、

HORIBA
Scientific

20nm粒子 + 1000nm粒子



Explore the future
© 2014 HORIBA, Ltd. All rights reserved.

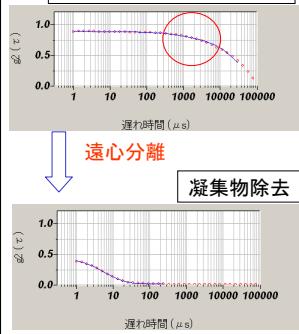
Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific

HORIBA
ウラガタ HORIBA

文献通りに調整したのに、、

HORIBA
Scientific

リゾチーム + 凝集粒子



Explore the future
© 2014 HORIBA, Ltd. All rights reserved.

Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific

HORIBA
ウラガタ HORIBA

ナノ粒子と言われたが、、

HORIBA
Scientific

■ナノ粒子が眼で見える(わけがない)



S2散乱光ムービー MPG

正確な測定はできません。

→遠心分離、filtrationなどの前処理が必要です

⇒感度がいいので凝集・沈殿するような粒子は苦手

Explore the future
© 2014 HORIBA, Ltd. All rights reserved.

Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific

HORIBA
ウラガタ HORIBA

微粒子計測の誤差要因を考える

HORIBA
Scientific

■粒子径分布における差異

➤1.分散性、均一性、コンタミ (装置間差、個人差)

➤2.代表径の選択による違い

➤3.粒子径基準の選択による違い } 定義の差

➤4.演算精度

➤3-1. S/NとS/B

➤3-2. 粒子屈折率 ⇒レーザ回折/散乱

➤3-3. 粘度(温度) ⇒DLS(PCS)

➤3-4. 粒子濃度

➤3-5. イオン濃度 ⇒DLS(PCS)

➤3-6. 粒子形状

...etc.

Explore the future
© 2014 HORIBA, Ltd. All rights reserved.

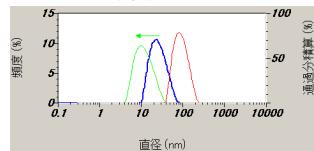
Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific

HORIBA
ウラガタ HORIBA

※粘度の影響

HORIBA
Scientific

光子相関法



$$R_H = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad : \text{ストークス・アインシュタインの式}$$

⇒ 温度も影響あり

Explore the future
© 2014 HORIBA, Ltd. All rights reserved.

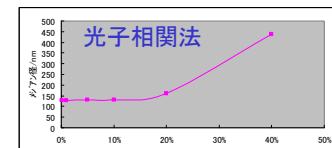
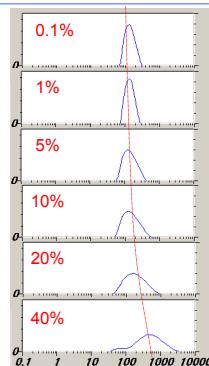
Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific

HORIBA
カワサキ・アリババ

※「粒子濃度」の影響(粘性も生じている)

HORIBA
Scientific

溶媒屈折率を2倍
溶媒粘度を2倍

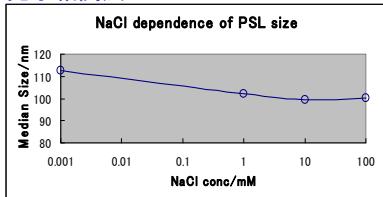


試料名	透過光量	ルマン径 (nm)	P1平均径 (nm)	P1±1標準偏差 (nm)	P2平均径 (nm)	P2±1標準偏差 (nm)
0.1%	7229	127.7	135.8	125.7	—	—
1%	5	128.7	134.5	128.1	—	—
5%	4	131.7	147.6	112.1	—	—
10%	6	131.9	154.9	111.8	—	—
20%	6	160.5	199.2	142.7	—	—
40%	6	436.3	55.3	60.8	595.2	428.3

※「共存イオン濃度」の影響

HORIBA
Scientific

光子相関法



ここでも水の粘度0.89mP·sを用い、水の粘度塩濃度と得られるサイズについて検証した。いずれの方法でも、純水(without NaCl)では10%以上大きいサイズが得られた。一方、NaClを10-100mMにコントロールすることで、標準値にトレーサブルとなった。塩濃度の違いからレーザ電位を含む溶媒和の状態が異なり、拡散速度に変化が生じたと考えられる。

Explore the future
© 2014 HORIBA, Ltd. All rights reserved.

Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific

HORIBA
カワサキ・アリババ

★SZ-100測定の流れと注意点

HORIBA
Scientific

1.事前分散処理(必須)

* 分散溶液の作成、filtration、遠心分離

2.キュベットセルへのサンプリング(~1mL)

* コンタミネーションに注意

(10nm以下、希薄な場合は特に注意)

3.溶媒粘度の確認・設定

* ソフトウェアリストや文献値等から設定

4.測定開始(約2~3分で終了)

* ブランク測定不要



Explore the future

Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific

HORIBA
カワサキ・アリババ

本日の内容

HORIBA
Scientific

■微粒子径計測について

- 基本的な話
- 光を使った微粒子測定の一般的な話

■レーザ回折/散乱法の基本

- 回折、散乱、屈折率、トレーサビリティ、測定手順

■光子相関法の基本

- 自己相関関数、影響因子、測定手順

■特別な測定の例と実力感度

■まとめ

Explore the future
© 2014 HORIBA, Ltd. All rights reserved.

Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific

HORIBA
カワサキ・アリババ

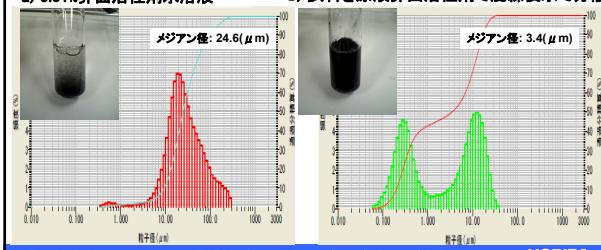
「ぬれ性」が悪いサンプルの測り方

HORIBA
Scientific

■カーボンブラック

水に分散させるとサンプルが浮いてしまいぬれ性無い ⇒

a) 0.01%界面活性剤水溶液

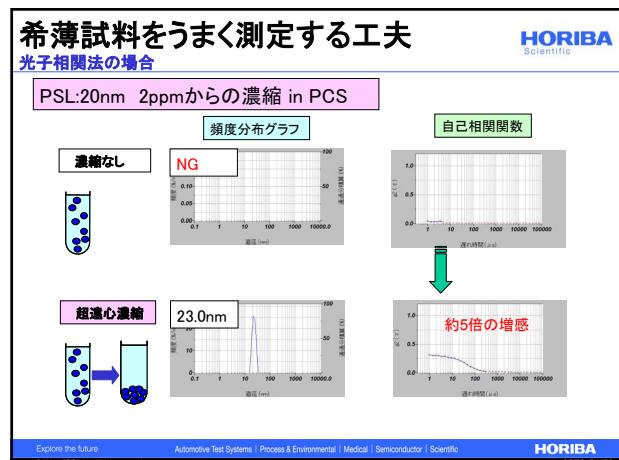
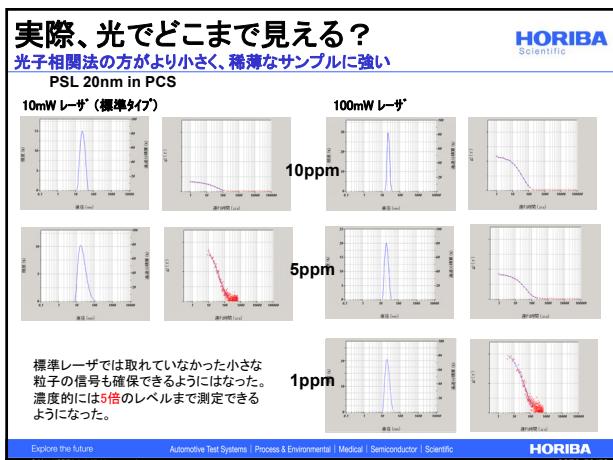
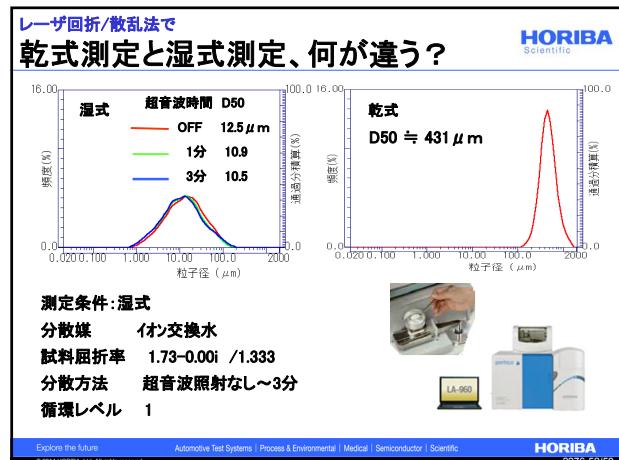
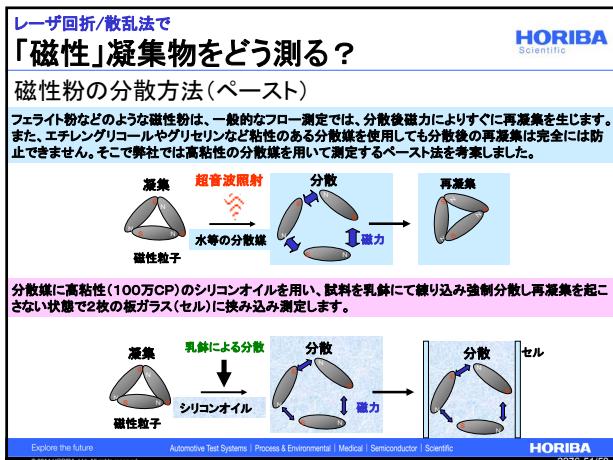
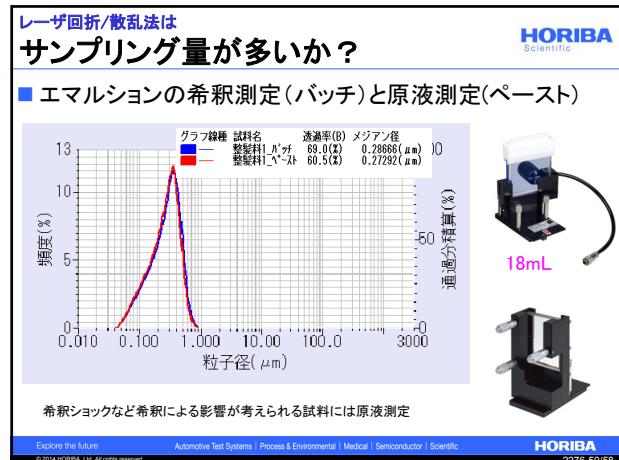
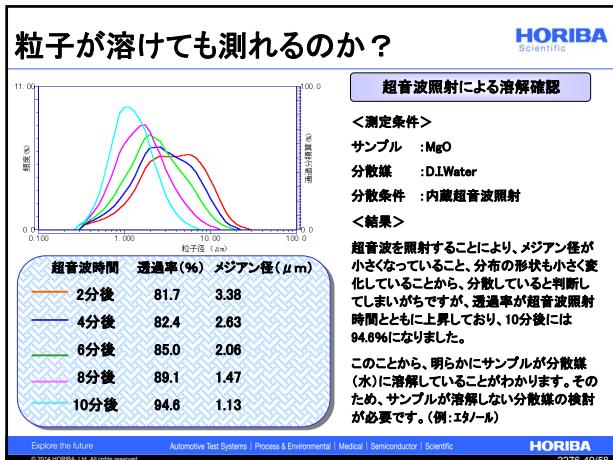


b) 試料を原液界面活性剤で混練後水で分散

Explore the future

Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific

HORIBA
カワサキ・アリババ



本日の内容

HORIBA
Scientific

■微粒子径計測について

- 基本的な話
- 光を使った微粒子測定の一般的な話

■レーザ回折/散乱法の基本

- 回折、散乱、屈折率、トレーサビリティ、測定手順

■光子相関法の基本

- 自己相関関数、影響因子、測定手順

■特別な測定の例と実力感度

■まとめ

Explore the future

Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific

HORIBA

© 2014 HORIBA, Ltd. All rights reserved.

HORIBA
Scientific

まとめ

微粒子径計測、特に光を使った計測法について

◆代表径、粒子径基準など、ご注意いただきたい点

◆レーザ回折/散乱法の基本

◆光子相関法の基本

⇒原理の違いを理解して、使っていただくために

◆少し難しいサンプル、光子相関法の測定感度について

⇒もう少しだけ、実用的な話を

★適切な計測装置メンテナンスについて

HORIBA
Scientific

■定量的に確認することをお勧めしています

長期間安定・保存が可能なもの（例：自社製品や市販の標準粒子など）をQC試料として確保し、測定条件、サンプリングによるばらつきを予め確認し、規準を定めます。定期的に測定し、規格内の結果が得られていることを確認し、装置の確認、メンテナンスの必要性を判断します。

⇒規格外の結果が得られた場合、**原因はセル周りにあることが多いです。**セル汚れ・傷、リーク、サンプル投入口の汚れ、配管のリーク、光軸調整などを確認しましょう。また、測定手順や条件、分散媒の変化や前処理なども粒子径計測に与える影響が大きい為、確認する必要があります。

■HORIBAサポート体制をご活用ください

▶全国27拠点、専任サービスマンによるパックアップをご提供しています

迅速な対応と部品供給に努めております。定期保守契約や、お電話によるお問い合わせも承っております。

▶安心してお使い頂くためにユーザートレーニング、サポート窓口、メールマガジンの他、HORIBA Websiteでも情報を公開しています

Explore the future

Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific

HORIBA

© 2014 HORIBA, Ltd. All rights reserved.

HORIBA
Scientific

項目一覧

一般的な項目

- ・粒子径測定はなぜ必要か？
- ・粒子の大きさは人によって違う？
- ・粒度って何でしょう？
- ・粒子の大きさって何でしょう？

※JISにみる粒子径分布の記述

・光を使った粒子径測定法

・代表径

・基準

・形状にも注意してください

・粒子の濃度、気になりませんか？

・粒子は分散してますか？

※粒子のぬれ性とは？

※分散媒・界面活性剤の選び方

※超音波処理

アブリ

- ・ぬれ性が悪いサンプルの測り方
- ・粒子が溶けても測れるのか？
- ・レーザ回折・散乱法はサンプリング量が多い？
- ・磁性凝聚物をどう測る？
- ・乾式測定と湿式測定、何が違う？
- ・実際、光でどこまで見える？
- ・希薄試料をうまく測定する工夫

レーザ回折/散乱法

- ・レーザ回折・散乱法の原理は？
- ・サイズによって何がどう違う？
- ※光の回折とは？
- ※光の散乱とは？
- ※光の屈折とは？
- ※屈折率とは？
- ・屈折率と粒子径の関係は？
- ※屈折率の選び方
- ・測定結果の信頼性は？
- ※再現性、ISO13320再現性
- ★LA-960測定の流れと注意点

- ・光子相関法の原理は？
- ・自己相関関数とは？
- ※光子相関法の理論的背景
- ・純水も疑え
- ・何となく測れてるけど、、
- ・文献通りに調整したのに、、
- ・ナノ粒子と言わされたが、、
- ・微粒子計測の誤差要因を考える
- ※粘度、濃度、共存イオン
- ★SZ-100測定の流れと注意点

★湿式測定の流れと注意点、適切なメンテナンスについて

Explore the future

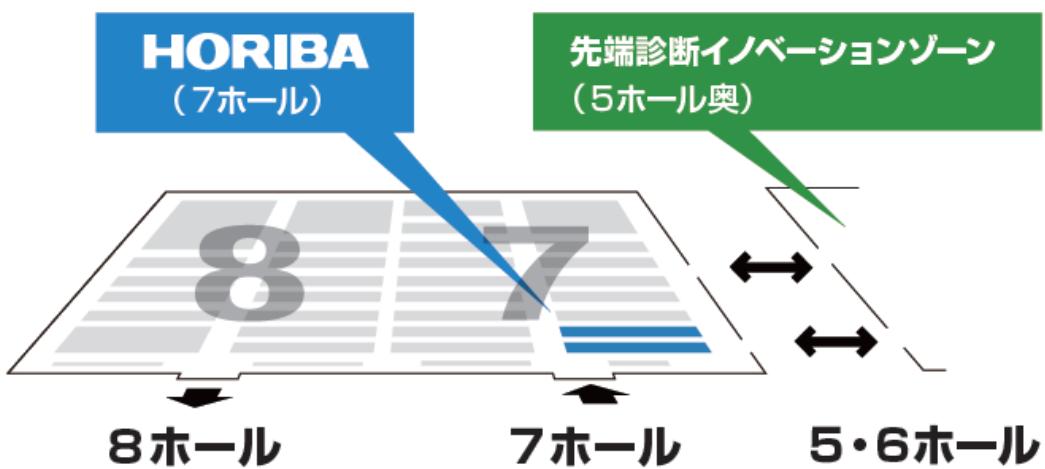
Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific

HORIBA

© 2014 HORIBA, Ltd. All rights reserved.

HORIBAグループブースへのご案内

■ ブース位置



是非、お立ち寄りください

© 2014 HORIBA, Ltd. All Right Reserved

無断転載・複写複製について

本資料の内容の一部あるいは全部を当社の許可なく無断で
転載したり変更したりすることは、固くお断りします。