



2014 **関西** 新技術説明会



【粒子径・粒度分布測定】

光散乱法による微粒子の大きさを測るノウハウ
～基礎編～



株式会社 堀場製作所

光散乱法による 微粒子の大きさを測るノウハウ ～基礎編～

ナノ～ミリ粒子の大きさと分布幅が、品質や機能性を左右する為、粒子径分布測定は重要な物性試験です。計測原理や基本操作、最適な分析条件の選定、注意ポイントをご説明します。最新の応用例もご紹介いたします。

株式会社 堀場製作所
科学営業統括室
田中 悟

Explore the Future | Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific | 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 : 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
- 石油・ゴム : 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
- 電池 : 電極材料 二次電池、燃料電池、色素増感太陽電池
- 電力 : 火力発電所廃液(石油石炭排油)
- 自動車 : 自動車用バッテリーの研究開発
- 鉱業 : 石炭燃焼後の灰の処理、宝石の原料・製品の検査
- 化学 : 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 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: 新薬の開発・品質管理、化粧品・トイレットリーの開発
- 建設 : セメント受入検査・材料開発、土壌の検査、新建材の開発
- 食品・飲料 : 賞味期限や舌触りの改良、消化・吸収向上、お茶・飲料の開発・品質管理
- 繊維 : 色素、顔料の管理、合成繊維などの製造工程管理、品質管理
- 紙、パルプ : 感熱紙の開発に 紙は文化・文明のバロメータ
- インク・トナー : 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 Scientific

LA-960 チョコレート粒子 湿式(有機溶媒)

測定条件
測定装置: HORIBA Partica LA-960 (パッチ法)
試料: チョコレート(日本製、外国製)
分散媒: アイソパーH
試料屈折率: 1.60-0.00i
分散媒屈折率: 1.44-0.00i

※チョコレートは水では経時変化もあり、安定に測定できません
→食感の違い
プロセス(価格)の違い

Fig.1.1 チョコレートの粒子径分布測定結果グラフ
—: 日本製チョコレート —: 外国製チョコレート

sample	D10% (μm)	D50% (μm)	D90% (μm)	D100% (μm)
日本製チョコレート	4.33	8.03	13.60	26.11
外国製チョコレート	6.67	11.86	26.37	262.37

Explore the Future | Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific | HORIBA Scientific

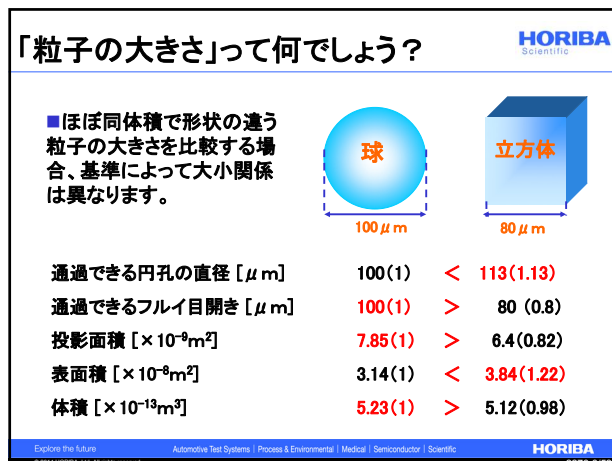
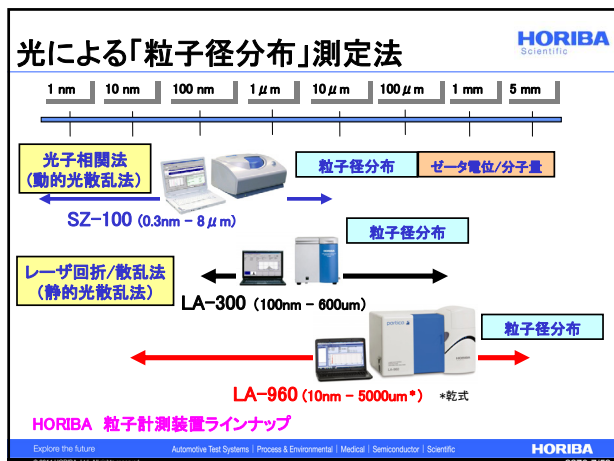
本日の内容

- 光による粒子径計測の基本
 - 大きさを何で測るのか？
 - 湿式分散および測定濃度の重要性
 - 測定に影響する因子
- レーザ回折/散乱法の基本
 - 原理、回折、散乱、屈折率
- 光子相関法の基本
 - 原理、自己相関関数
- 測定例、特長、感度

Explore the Future | Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific | HORIBA Scientific

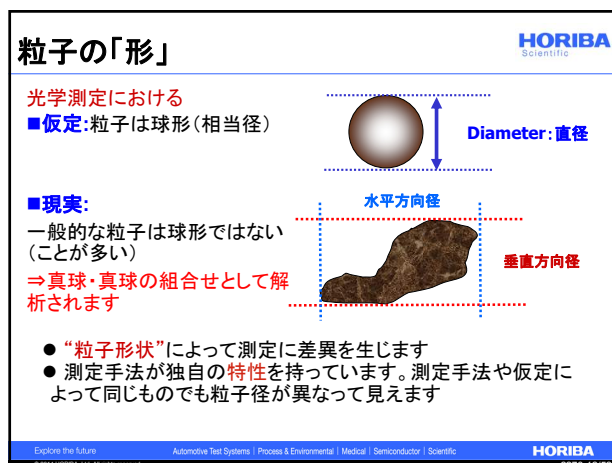
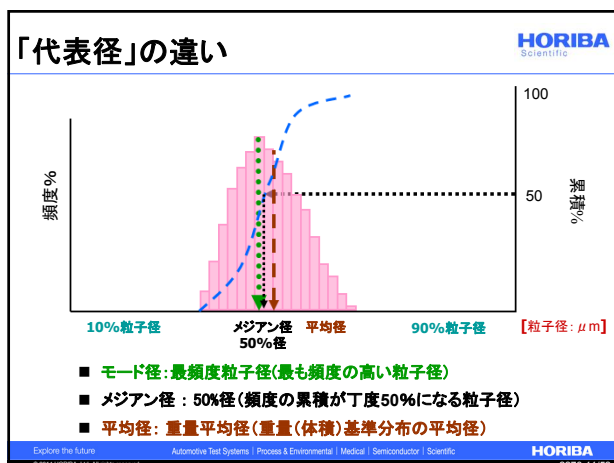
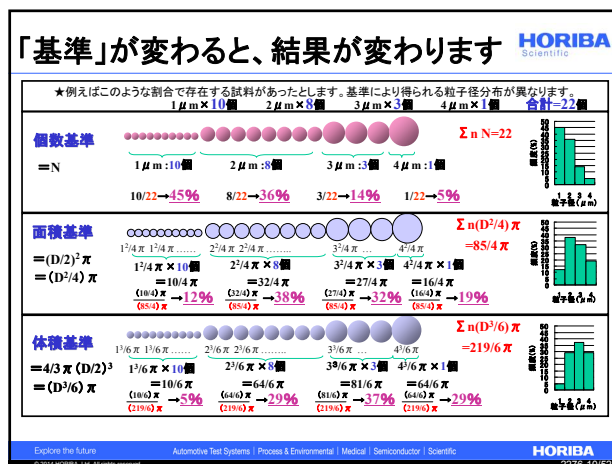
さまざまな粒子の大きさ

Explore the Future | Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific | HORIBA Scientific



粒子径分布を測る技術

測定法	測定範囲 nm μm mm	定義径 代表径	分布基準
光散乱法 レーザ回折/散乱法 LA-960 LA-300		球相当径	体積
動的分散法 (拡散法) 光子相関法 SZ-100		拡散係数相当径	光強度
光学顕微鏡 電子顕微鏡		短軸径ほか 短軸径ほか	個数、面積
ふるい		ふるい径	質量
遠心沈降		ストークス径	(検出法による) 散乱光
電気的検出法		球相当径	個数



湿式測定では最適な「分散」が重要

■ 液面に粒子を落としてなじみ具合を判定します。

- 粒子が浮く⇒粒子はぬれていません。
- 粒子が沈む⇒粒子は ①ぬれている
②重力>>表面張力⇒注意

粒子が表面に浮く

粒子が簡単に沈む

Explore the Future Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific HORIBA 7776-14109

※粒子の「ぬれ性」とは？

液滴を粒子になじませるためには？

⇒表面張力を下げればよい

⇒どうやって？

- ①界面活性剤
- ②溶媒の選択

Explore the Future Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific HORIBA 7776-14109

LA-960 「ぬれ性」が悪いサンプルの測り方

■ 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悪い ⇒

a) 0.01%界面活性剤水溶液

メジアン径: 24.6 (μm)

b) 試料を原液界面活性剤で湿練後水で分散

メジアン径: 3.4 (μm)

Explore the Future Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific HORIBA 7776-14109

LA-960 粉末酸化チタンの「分散性」評価

a) 酸化チタン分散液

イオン交換水

b) 酸化チタン分散液

0.2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液

【試料】 酸化チタン粉末 繰り返し3回測定

【測定条件】

分散媒 : a)イオン交換水
 : b)0.2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液

屈折率 : 2.75-0.00i/1.333

内蔵超音波照射(30W) : 3分

循環速度 : 3

a)イオン交換水での粒子径分布とメジアン径比較

1回目 - 0.96 μm
2回目 - 1.07 μm
3回目 - 1.16 μm

b)ヘキサメタリン酸ナトリウムでの粒子径分布とメジアン径比較

1回目 - 0.71 μm
2回目 - 0.71 μm
3回目 - 0.71 μm

Explore the Future Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific HORIBA 7776-14109

溶ける粒子はどう測りますか？

超音波照射による溶解確認

<測定条件>

サンプル : MgO

分散媒 : DI Water

分散条件 : 内蔵超音波照射

<結果>

超音波を照射することにより、メジアン径が小さくなっていること、分布の形状も小さく変化していることから、分散していると判断してしまいがちですが、透過率が超音波照射時間とともに上昇しており、10分後には94.6%になりました。

このことから、明らかにサンプルが分散媒(水)に溶解していることがわかります。そのため、**サンプルが溶解しない分散媒の検討が必要です。**(例:エタノール)

超音波時間	透過率(%)	メジアン径(μm)
2分後	81.7	3.38
4分後	82.4	2.63
6分後	85.0	2.06
8分後	89.1	1.47
10分後	94.6	1.13

Explore the Future Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific HORIBA 7776-14109

※最適な分散媒・界面活性剤の選び方

水で分散良好か？
(溶解・凝集・付着などが生じず、ぬれがよい)

ビーカーまたは試験管内で分散させて目視観察

良好 測定 懸壁に付着する 水面に浮く 凝集する 溶解する

懸壁に付着する → 界面活性剤を添加する

水面に浮く → 界面活性剤を添加する

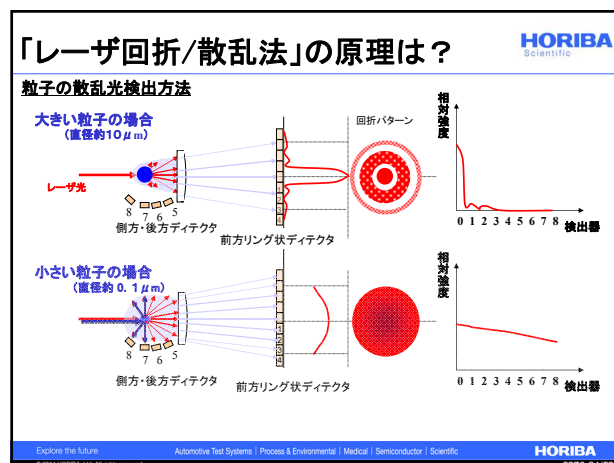
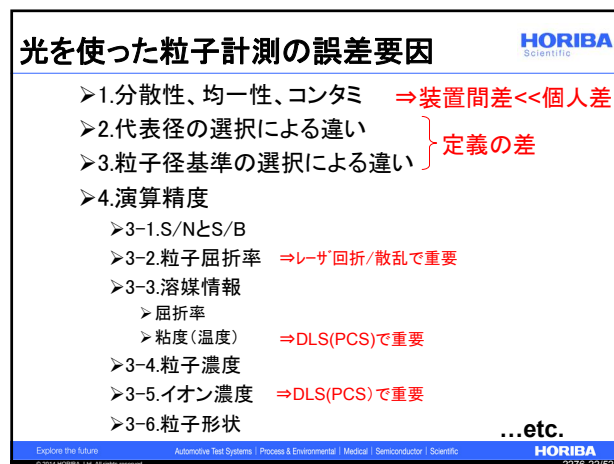
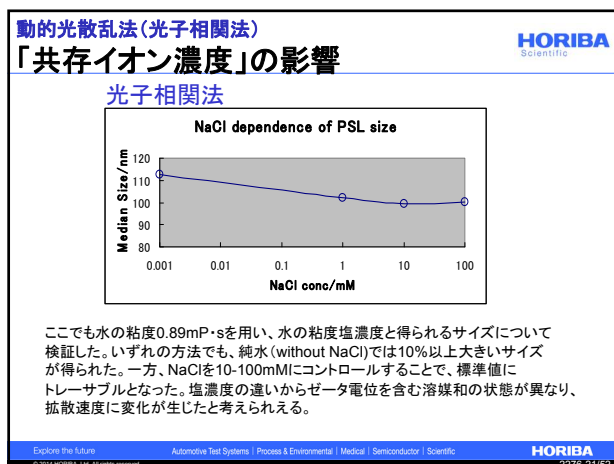
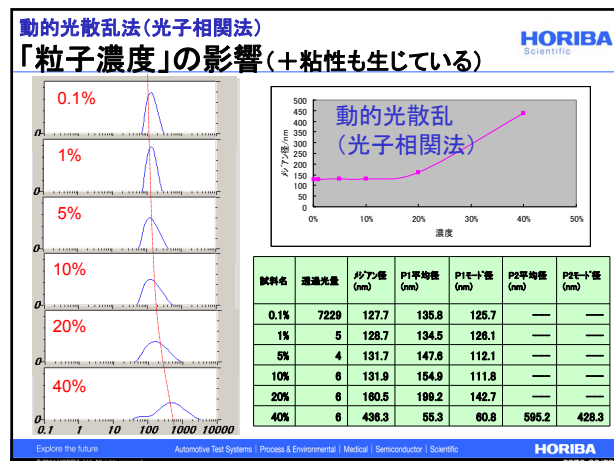
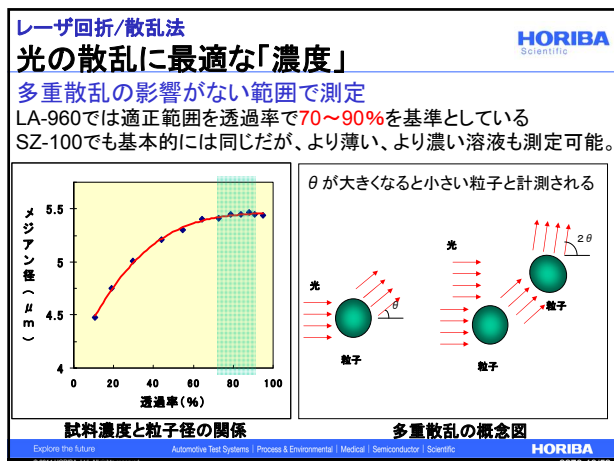
凝集する → 超音波分散させる → 分散剤を添加する (0.2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液) → 有効溶媒を検討する

溶解する → 水

付着 → 界面活性剤を添加する

*飽和溶液でうまくいく場合があります。
*湿式測定で不可能な場合は乾式測定を行います。

Explore the Future Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific HORIBA 7776-14109



粒子径によって何がどう違う？

粒子径：
 $0.1\mu\text{m}$
 $0.3\mu\text{m}$
 $0.5\mu\text{m}$
 $1.0\mu\text{m}$

⇒ 散乱パターンが違う
 ※入射波長にも依存します

円対数グラフ

HORIBA Scientific

※屈折率とは？

実数部(曲がり)及び虚数部(吸収)からなる粒子(物質)の屈折率
 $N_p = n_p - ik_p$

相対屈折率(媒体に相対する屈折率)
 $RRI = N_p / n_m$

金属酸化物の屈折率 屈折率には波長依存性あり

HORIBA Scientific

屈折率と粒子径の関係は？

■ 屈折率の影響の違いで解析が異なる

【 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子の場合】
 JIS標準サンプル: 白色溶融アルミナ No.1
 (JIS表示値 $2 \pm 0.4\mu\text{m}$)

グラフ線種	屈折率	メジアン径
—	1.800-0.000i / 1.333	2.83 μm
—	1.700-0.000i / 1.333	2.35 μm
—	1.500-0.000i / 1.333	0.64 μm

【 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子の場合】
 JIS標準サンプル: 白色溶融アルミナ No.5
 (JIS表示値 $30 \pm 2\mu\text{m}$)

グラフ線種	屈折率	メジアン径
—	1.800-0.000i / 1.333	34 μm
—	1.700-0.000i / 1.333	34 μm
—	1.500-0.000i / 1.333	34 μm

HORIBA Scientific

LA-960ならではのアプリケーションに応じたアクセサリ

- 微量サンプル測定や溶媒の節約に
 - バッチ式セルユニット
 - ミニフロー(小容量循環システム)
- サイズ分布幅の広い土砂など、サンプリングによるバラつきをおさえる
 - 大容量循環システム
- 高濃度・高粘度試料の測定に
 - ベースセルユニット
- 粉末状の粒子や顆粒・造粒プロセス管理に
 - ドライパウダーフィーダー(乾式測定ユニット)
 - スプレーユニット
- フルオートメーションに
 - オートサンブラ
 - スラリーサンブラ

HORIBA Scientific

ナノ粒子解析装置 nano Partica(ナノパーティカ) SZ-100

- 1台で3役、コンパクトなデスクトップ型 ナノ粒子解析装置
- 動的光散乱法による粒子サイズ測定: $0.3\text{nm} \sim 8\mu\text{m}$
 2アングルの検出機構(側方・後方散乱検出)による幅広い試料濃度に対応
- 電気泳動光散乱法によるゼータ電位測定: $-200 \sim +200\text{mV}$
- 静的光散乱Debyeプロット法による分子量測定: $1000 \sim 2 \times 10^7$

HORIBA Scientific

「光子相関法」の原理は？

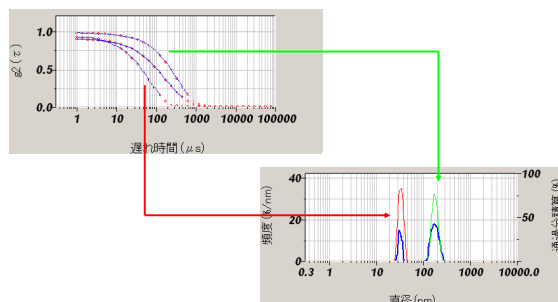
粒子の拡散イメージと自己相関関数

粒子径分布

HORIBA Scientific

「自己相関関数」とは？

HORIBA Scientific



※自己相関関数は分布よりも有益な情報です

Explore the Future Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific HORIBA 7772-9167

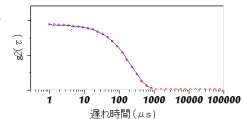
※光子相関法の理論的背景

HORIBA Scientific

自己相関関数(右図)は次のように表されます。

$$g_2(q, \tau) = \langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle = A[1 + B \exp(-2\Gamma \tau)]$$

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。

$$D = kT / 3\pi\eta x$$

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

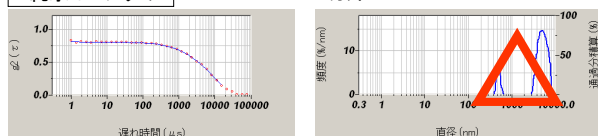
ISO 22412:2008より

Explore the Future Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific HORIBA 7772-9167

純水も疑う！

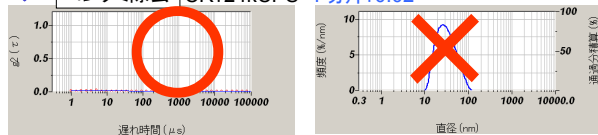
HORIBA Scientific

純水+コンタミ CR:35kCPS Y切片:0.8



フィルタリング

コンタミ除去 CR:24kCPS Y切片:0.02

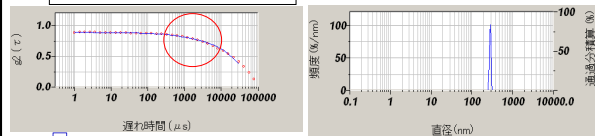


Explore the Future Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific HORIBA 7772-9167

文献通りに調整しても、

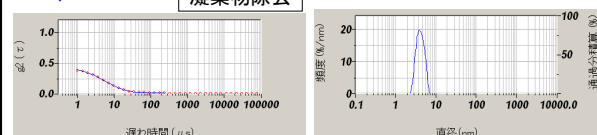
HORIBA Scientific

リゾチーム+凝集粒子



遠心分離

凝集物除去

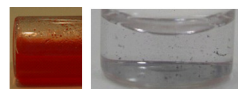


Explore the Future Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific HORIBA 7772-9167

ナノ粒子は見た目が九割

HORIBA Scientific

- ナノ粒子が目で見える (わけがない)



→測定はできません。
少なくとも遠心分離、フィルター分離してください。

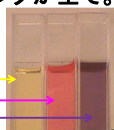
- 光子相関法はサンプリングが全て。

◎金属コロイドの場合

Agコロイド

Auコロイド

Ag, Au



→感度がいいので、ごみも凝集もないクリアな溶液が理想

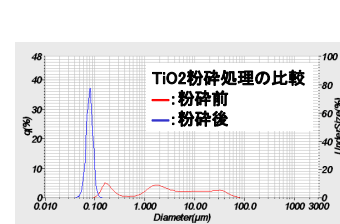
Explore the Future Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific HORIBA 7772-9167

LA-960Iによる

酸化チタンの粉碎/微細化過程評価

HORIBA Scientific

粉碎技術はナノオーダーへと技術が向上しておりますが、LA-960 (レーザ回折散乱法) では、数十ナノ～数千ミクロン領域という広範囲の粒子径分布を、高い再現性で簡単に測定できます。例えば、粉碎処理による分散状態も簡単に確認できます。



試料ご提供: アシザワ・ファインテック

Explore the Future Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific HORIBA 7772-9167

**LA-960なら
溶媒量も少ないです**

■ 微細化前後のZnO測定結果比較：ミニフロー測定

データ名 グラフ線種 メジアン径
粉砕前 3.92813(μm)
粉砕後 0.07703(μm)

処理前 処理後

試験ご提供：
アサヒ・ファインテック

標準で簡単に測定できますが、ここではミニフローを用いた測定結果を示します。**小容量(35ml-55ml)、超音波内蔵、シーケンス測定も可能です。**
(※標準は180-280ml)

**LA-960なら
溶媒量も少ないです②**

■ エマルションの希釈測定(パッチ)と原液測定(ペースト)

データ名 グラフ線種 透過率(B) メジアン径
粉砕前 68.0(%) 0.28686(μm)
粉砕後 60.5(%) 0.27292(μm)

18mL

希釈ショックなど希釈による影響が考えられる試料には原液測定が有利
※SZ-100なら、標準セルで1mL、さらに小容量も可能

**LA-960なら
「磁性」凝集物が測れます**

磁性粉の分散方法(ペースト)

フェライト粉などの磁性粉は、一般的なフロー測定では、分散後磁力によりすぐに再凝集を生じます。また、エチレングリコールやグリセリンなど粘性のある分散媒を使用しても分散後の再凝集は完全には防止できません。そこで弊社では高粘性の分散媒を用いて測定するペースト法を考案しました。

分散媒に高粘性(100万CP)のシリコンオイルを用い、試料を乳鉢にて練り込み強制分散し再凝集を起こさない状態で2枚の板ガラス(セル)に挟み込み測定します。

**LA-960 ならではの
アクセサリ(ペーストセル)活用事例**

■ エマルションの安定性を保った測定
粒子径・温度・保存時間・分散剤(乳化剤/安定剤) pH・油分と水分の比率

測定例：
水で希釈をした場合
粒子径が変化し、分布幅が広がる不安定な状態

測定例：
希釈をせずにそのまま測定(ペーストセル使用)
粒子径の揃った分布幅の狭い状態であることが確認された長期保存や輸送に耐えられる品質

**LA-960
乾式測定と湿式測定、使い分け**

湿式 超音波時間 D50
OFF 12.5 μm
1分 10.9
3分 10.5

乾式 D50 ≒ 431 μm

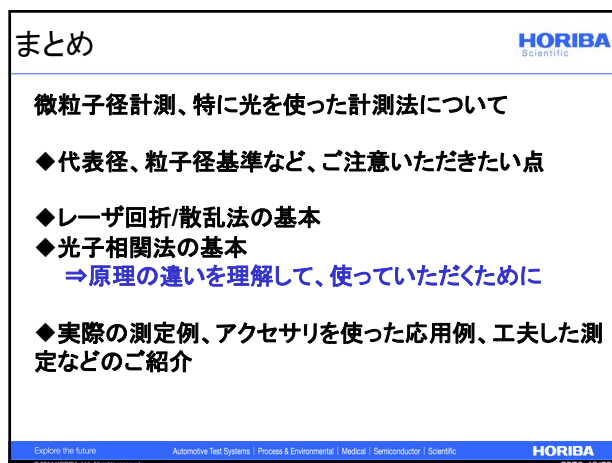
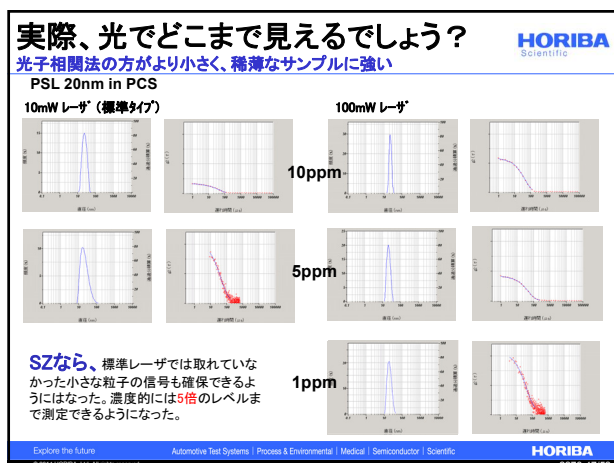
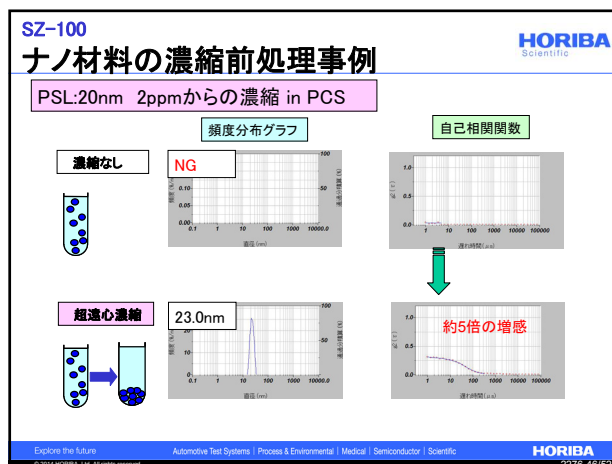
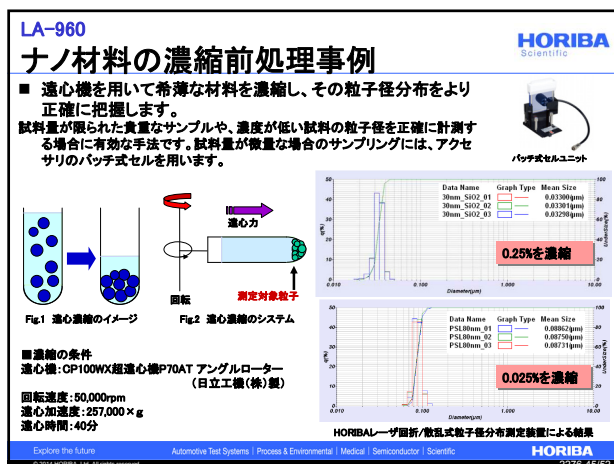
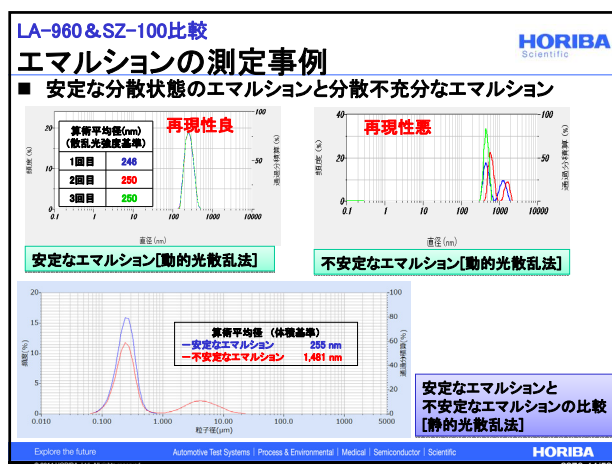
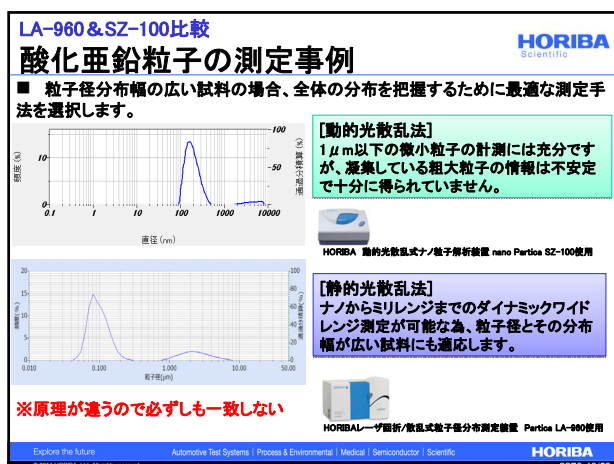
測定条件：湿式
分散媒 イオン交換水
試料屈折率 1.73-0.00i /1.333
分散方法 超音波照射なし〜3分
循環レベル 1

**SZ-100
銅コロイド粒子の測定事例**

■ 銅コロイドの用途は、導電性インク、微細配線材料などです。高い耐食性、加工容易さに加え、電気伝導性に優れた特性を持ちます。表面に高分子修飾、立体障壁を持たせ、安定化されている試料です。粒子径が小さくなると、レーザーで励起されて蛍光を発する場合があるので、**蛍光除去フィルタ**によってその影響を軽減します。

■ 粒子径分布測定結果

測定方法
測定装置：SZ-100 蛍光除去フィルタ付
測定試料：銅ナノコロイド(関西大学 化学生命工学部 大洞先生 ご提供)
分散媒：水
分散媒屈折率：1.333
分布表示基準：個数



© 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。