



【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 | © 2014 HORIBA, Ltd. All rights reserved.

「粒子径測定」はなぜ必要か？

HORIBA
Scientific

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、窓戸物、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 | © 2014 HORIBA, Ltd. All rights reserved.

「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・トイレタリーの開発
 ● 建設：セメント受入検査・材料開発、土壤の検査、新材の開発
 ● 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
 ● 織維：色素、顔料の管理、合成織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・文明のパロメータ
 ● インク・トナー：顔料、トナー粉
 などなど

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 | © 2014 HORIBA, Ltd. All rights reserved.

LA-960 チョコレートの粒子 湿式(有機溶媒)

HORIBA
Scientific

測定条件

測定装置：HORIBA Partica LA-960(バッチ法)

試料：チョコレート(日本製、外國製)

分散媒：アイソパーア

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

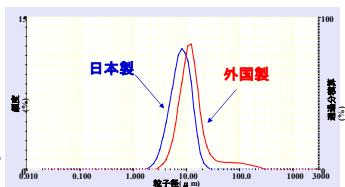


Fig.1 チョコレートの粒子径分布測定結果グラフ
—:日本製チョコレート —:外國製チョコレート

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
外國製チョコレート	6.67	11.86	26.37	262.37

Explore the future | Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific | HORIBA | © 2014 HORIBA, Ltd. All rights reserved.

本日の内容

■ 光による粒子径計測の基本

- 大きさって何でしょうか？
- 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

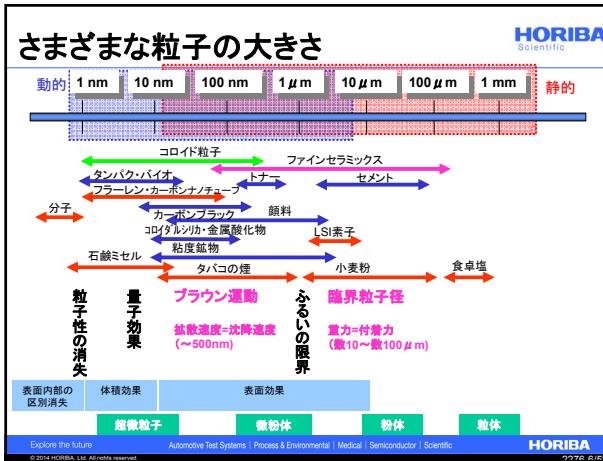
- 原理、回折、散乱、屈折率

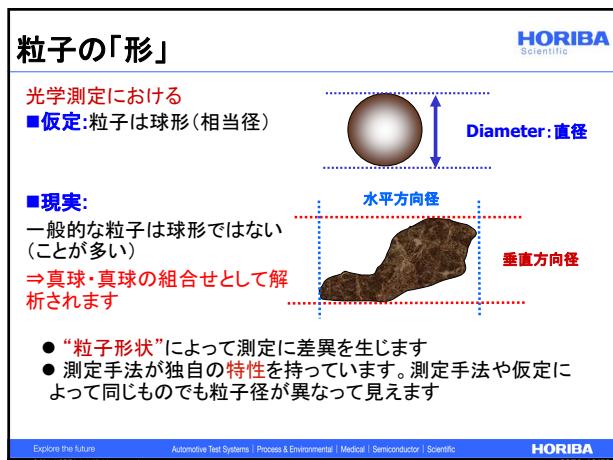
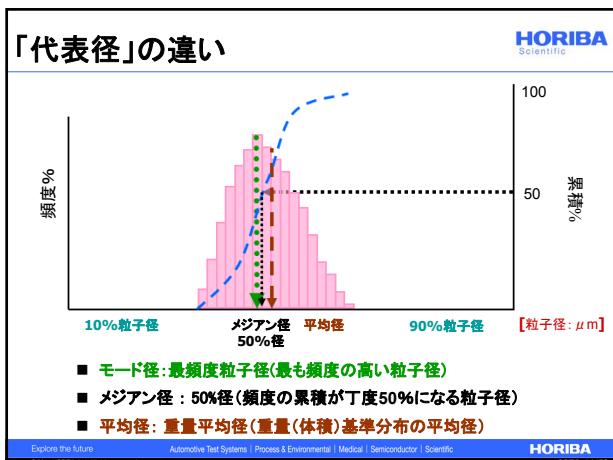
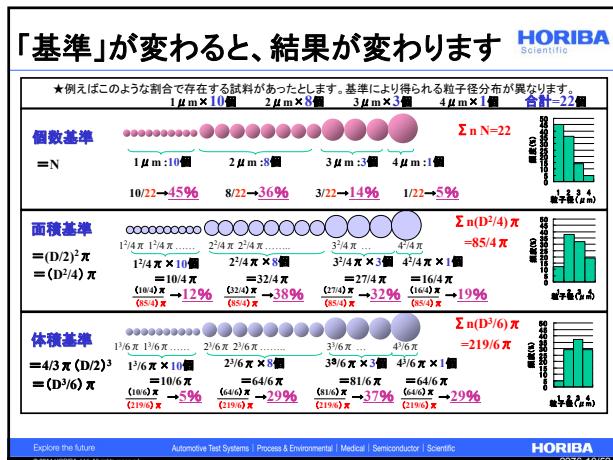
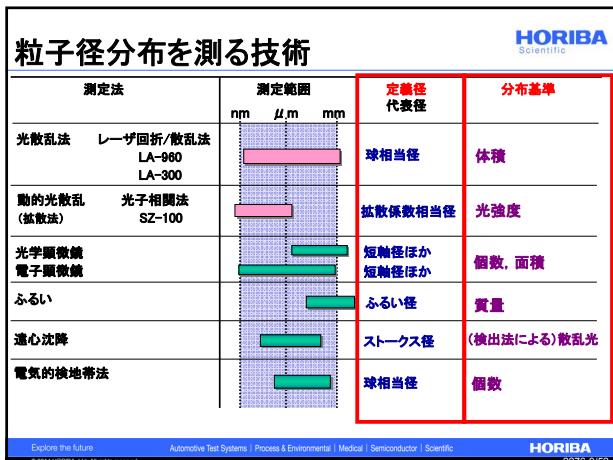
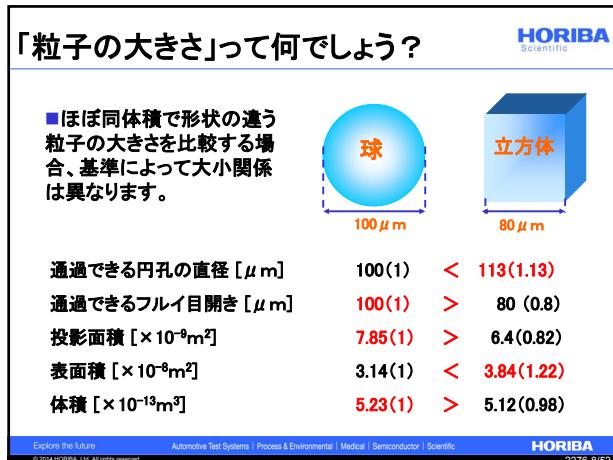
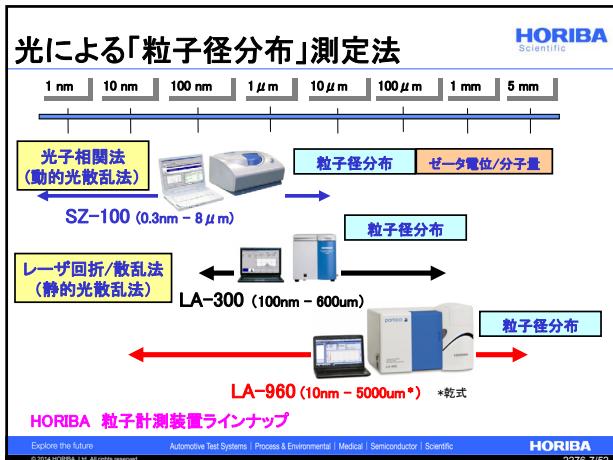
■ 光子相関法の基本

- 原理、自己相関関数

■ 測定例、特長、感度

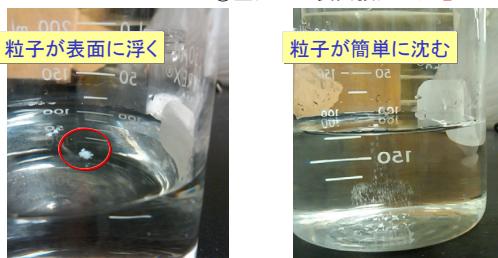
Explore the future | Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific | HORIBA | © 2014 HORIBA, Ltd. All rights reserved.





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



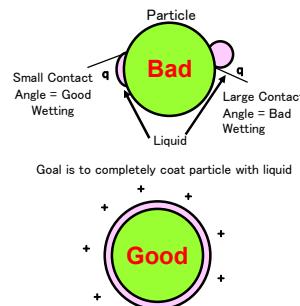
Explore the future

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

HORIBA
Scientific

HORIBA
Scientific

※粒子の「ぬれ性」とは？



液滴を粒子になじませるためにには?
⇒ 表面張力を下げればよい

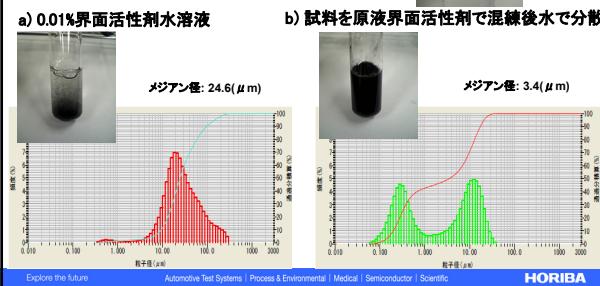
⇒ どうやって？

- ①界面活性剤
- ②溶媒の選択

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無い ⇒



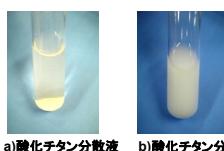
Explore the future

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

HORIBA
Scientific

HORIBA
Scientific

LA-960 粉末酸化チタンの「分散性」評価



a)酸化チタン分散液 b)酸化チタン分散液
イオン交換水 0.2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液

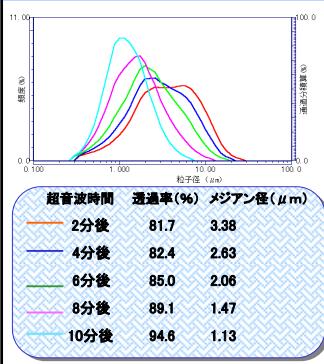
【試料】	酸化チタン粉末 繰り返し3回測定
【測定条件】	
分散媒	:a)イオン交換水 :b)0.2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液
屈折率	:2.75-0.00/1.333
内蔵超音波照射(30W)	:3分
循環速度	:3



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

溶ける粒子はどう測りますか？

HORIBA
Scientific



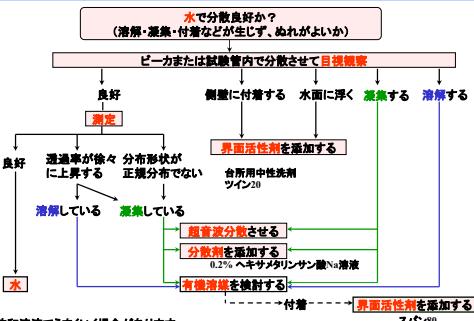
Explore the future

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

HORIBA
Scientific

HORIBA
Scientific

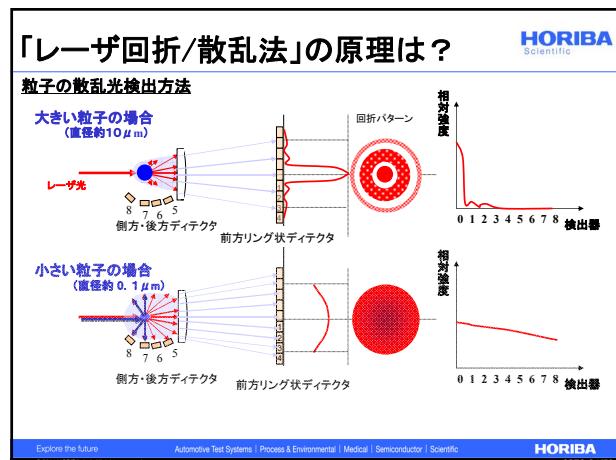
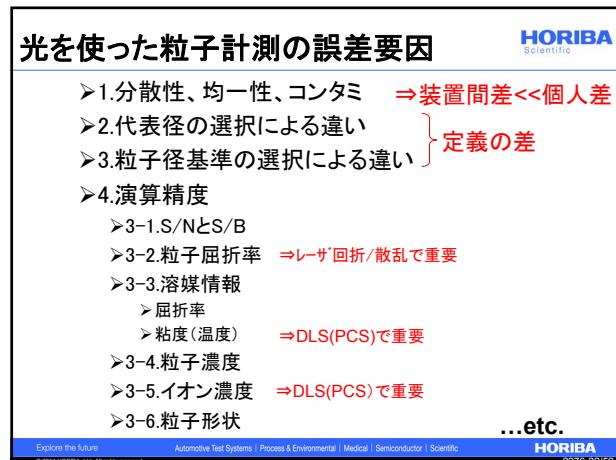
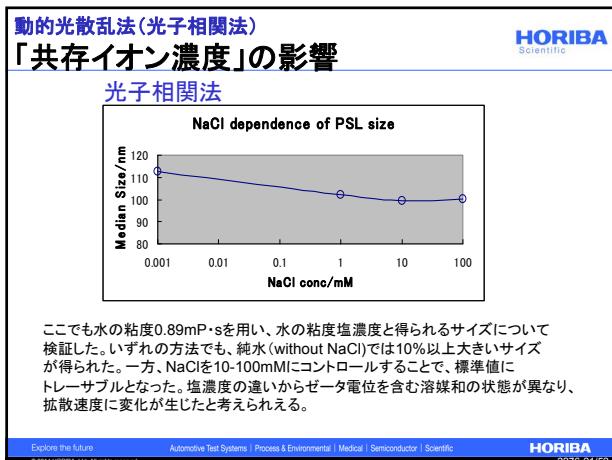
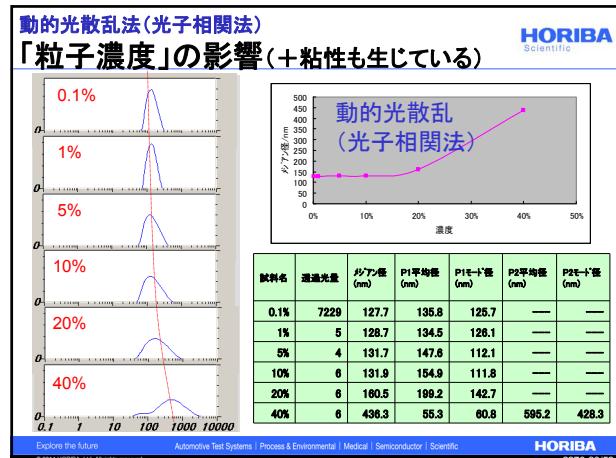
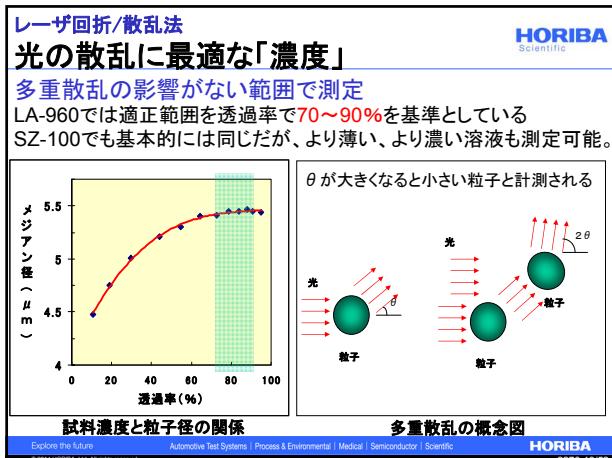
※最適な分散媒・界面活性剤の選び方

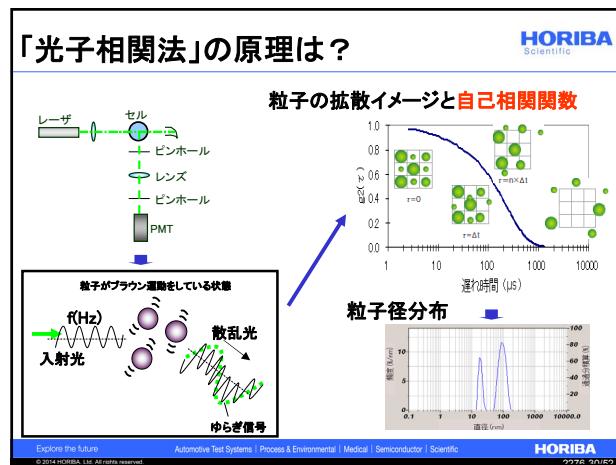
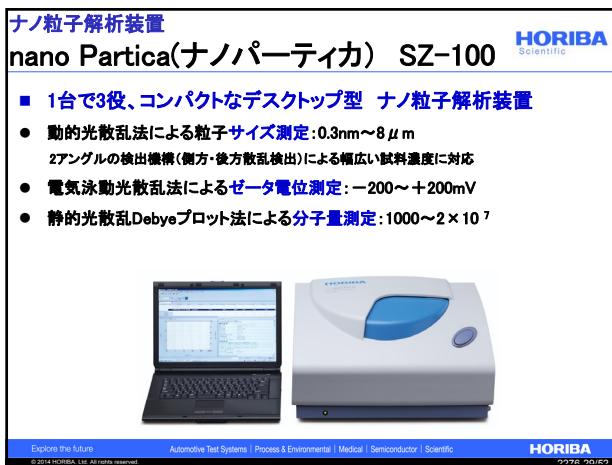
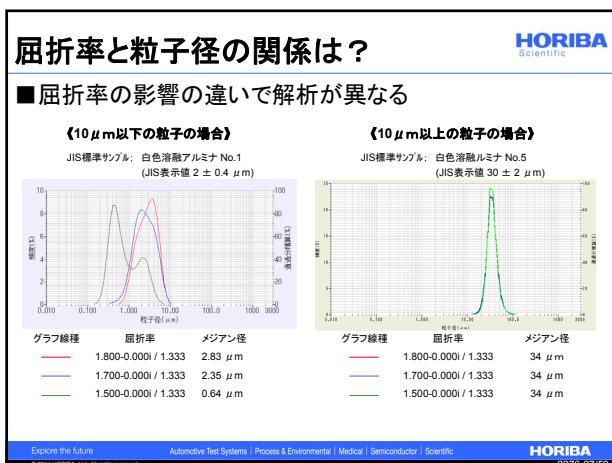
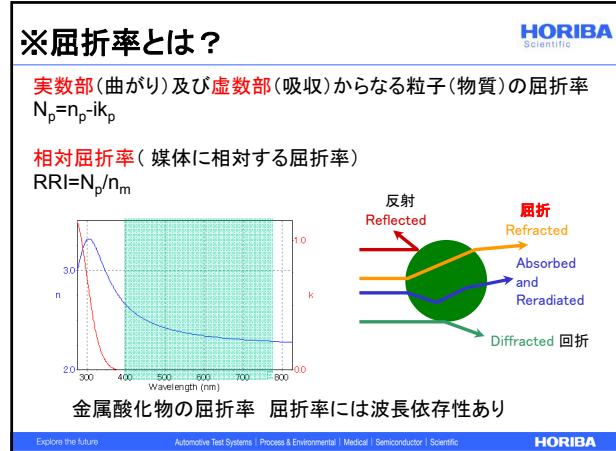
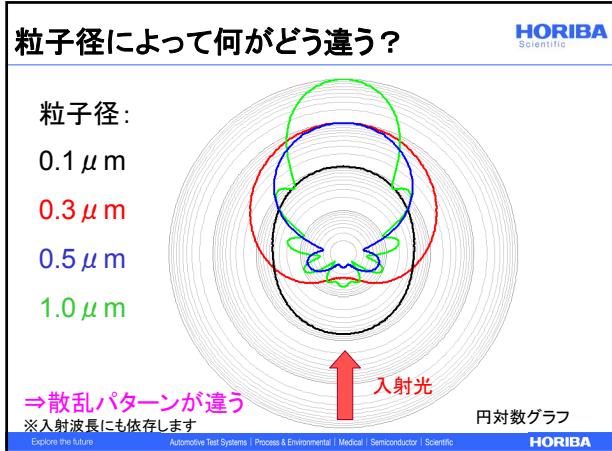


* 分散と溶解でうまくいく場合があります。
* 湿式測定が不可能な場合は乾式測定を行ないます。

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

Copyright © 2014 HORIBA, Ltd. All rights reserved.





「自己相関関数」とは？

HORIBA
Scientific

※光子相關法の理論的背景

自己相關関数(右図)は次のように表されます。

$$g_2(q, \tau) = \langle |I(t)|^2 |I(t+\tau)| \rangle$$

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

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。
 $D = K T / 3\pi \eta r^2$

拡散定数 D、粒子径 r、粘度 η、ボルツマン定数 k、絶対温度 T

ISO 22412:2008より

純水も疑う！

CR: 35kCPS Y切片: 0.8

遅れ時間 (μs)

純水 + コンタミ

CR: 24kCPS Y切片: 0.02

フィルタリング

コンタミ除去

CR: 24kCPS Y切片: 0.02

頻度 (%/cm)

直径 (nm)

通過分率測算 (%)

頻度 (%/cm)

直径 (nm)

通過分率測算 (%)

**LA-960による
酸化チタンの粉碎/微細化過程評価**

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。

HORIBA
Scientific

TiO₂ 粉碎前 粉碎後

TiO₂ 粉碎前 粉碎後

試料ご提供：アンザワ・ファインテック㈱

**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 粉砕後

處理前 處理後

試料ご提供:
アシザワ・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)

Explore the future Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific
© 2014 HORIBA Ltd. All rights reserved.

HORIBA Scientific

**LA-960なら
溶媒量も少ないです②**

■エマルジョンの希釀測定(バッヂ)と原液測定(ペースト)

グラフ線種 試料名
濃度計1/10バッヂ 整形料1/10ペースト

透過率(B) メジアン径
69.0% 0.28661(μm)
60.5% 0.27292(μm)

18mL

希釀ショックなど希釀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

Explore the future Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific
© 2014 HORIBA Ltd. All rights reserved.

HORIBA Scientific

**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ような磁性粉は、一般的なフロー測定では、分散後磁力によりすぐに再凝聚を生じます。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聚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。

凝聚 超音波照射 分散 再凝聚

磁性粒子 水等の分散媒

凝聚 乳鉢による分散 分散 分散

磁性粒子 シリコンオイル

Explore the future Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific
© 2014 HORIBA Ltd. All rights reserved.

HORIBA Scientific

**LA-960ならでは
アクセサリ(ペーストセル)活用事例**

■エマルジ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:
水で希釀した場合
粒子径が変化し、分布幅が広がる
不安定な状態

5 μm

測定例:
希釀をせずにそのまま測定
(ペーストセル使用)

粒子径の狭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

Explore the future Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific
© 2014 HORIBA Ltd. All rights reserved.

HORIBA Scientific

**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

LA-960

Explore the future Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific
© 2014 HORIBA Ltd. All rights reserved.

HORIBA Scientific

**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、電気導通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

HORIBA 融的光散乱式ナノ粒子解析装置 nano Particle SZ-100使用

Explore the future Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific
© 2014 HORIBA Ltd. All rights reserved.

HORIBA Scientific

LA-960 & SZ-100比較

酸化亜鉛粒子の測定事例

■ 粒子径分布幅の広い試料の場合、全体の分布を把握するために最適な測定手法を選択します。

[動的光散乱法]
1 μm以下の微小粒子の計測には充分ですが、凝聚している粗大粒子の情報は不安定で十分に得られていません。

HORIBA 運動光散乱式ナノ粒子解析装置 nano Particle SZ-100使用

[静的光散乱法]
ナノからミリレンジまでのダイナミックワイドレンジ測定が可能な為、粒子径とその分布幅が広い試料にも適応します。

HORIBA レーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置 Particle LA-960使用

*※原理が違うので必ずしも一致しない

Explore the future | Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific | HORIBA | カラフル・アーバン

LA-960 & SZ-100比較

エマルションの測定事例

■ 安定な分散状態のエマルションと分散不充分なエマルション

再現性良
算術平均径(μm)(運動光散乱法基準)
1回目 246
2回目 250
3回目 250

再現性悪

安定なエマルション[動的光散乱法]

不安定なエマルション[動的光散乱法]

算術平均径(体積基準)
- 安定エマルション 255 nm
- 不安定エマルション 1,481 nm

安定なエマルションと不安定なエマルションの比較 [静的光散乱法]

Explore the future | Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific | HORIBA | カラフル・アーバン

LA-960

ナノ材料の濃縮前処理事例

■ 遠心機を用いて希薄な材料を濃縮し、その粒子径分布をより正確に把握します。
試料量が限られた貴重なサンプルや、濃度が低い試料の粒子径を正確に計測する場合に有効な手法です。試料量が微量な場合のサンプリングには、アクセサリのバッテ式セルを用います。

Fig.1 遠心濃縮のイメージ

Fig.2 遠心濃縮のシステム

遠心機の条件
遠心機: CP100WX超遠心機P70AT アングルローター（日立工機（株）製）
回転速度: 50,000rpm
遠心加速度: 257,000×g
遠心時間: 40分

0.25%を濃縮

0.025%を濃縮

PSL:20nm 2ppmからの濃縮 in PCS

頻度分布グラフ

自己相関関数

バッテ式セルユニット

Data Name: 30nm_SiO2_01 Graph Type: Mean Size 0.03300(μm) 30nm_SiO2_02 0.03301(μm) 30nm_SiO2_03 0.03210(μm)

Data Name: Graph Type: Mean Size PSL20nm_01 0.08862(μm) PSL20nm_02 0.08871(μm) PSL20nm_03 0.08731(μm)

HORIBA レーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置による結果

Explore the future | Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific | HORIBA | カラフル・アーバン

SZ-100

ナノ材料の濃縮前処理事例

PSL:20nm 2ppmからの濃縮 in PCS

頻度分布グラフ

自己相関関数

濃縮なし NG

超遠心濃縮 23.0nm 約5倍の増感

Explore the future | Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific | HORIBA | カラフル・アーバン

実際、光でどこまで見えるでしょう？

光子相関法の方がより小さく、稀薄なサンプルに強い

PSL 20nm in PCS

10mW レーザ（標準タイプ）

100mW レーザ

10ppm

5ppm

1ppm

SZなら、標準レーザでは取れていなかつた小さな粒子の信号も確保できるようになつた。濃度的には5倍のレベルまで測定できるようになった。

Explore the future | Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific | HORIBA | カラフル・アーバン

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
- ◆実際の測定例、アクセサリを使った応用例、工夫した測定などのご紹介

Explore the future | Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific | HORIBA | カラフル・アーバン

© 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。