

Webで学ぶ

【入門】微粒子の粒径測定

本資料の掲載情報は、著作権により保護されています。本情報を商業利用を目的として、販売、複製または改ざんして利用することはできません。

大塚電子株式会社

- 大阪本部
- 東京支店
- 東海営業所
- 九州営業所

〒540-0021 大阪市中央区大手通三丁目1番2号 エスリードビル大手通6F
〒192-0082 八王子市東町1-6 橋完LKビル4F
〒460-0008 名古屋市中区栄3-2-3 名古屋日興証券ビル4F
〒810-0001 福岡市中央区天神1-9-17 福岡天神フコク生命ビル15F

TEL.(06)6910-6522
TEL.(042)644-4951
TEL.(052)269-8477
TEL.(092)717-3338

ホームページ <http://www.otsukael.jp>

【入門】微粒子の粒子径（粒径）測定

1.はじめに

近年、新素材・新材料の研究・開発が盛んになっており、特に超微粉体特有の微小性に関する機能を産業技術の一要素として取り込もうとする動きが活発化しています。また、インク・顔料の分散性の評価や、半導体分野における研磨粒子の粒子径管理などの重要性がますます増えてきています。そのため、粒子径測定に対する新しい要求が次々に提起され、それらに応じた新しい測定技術（測定装置）の展開が図られています。

当社装置（DLS-8000、nanoSAQLA、ELSZ series）には、光散乱測定技術をコアとして、粒子のブラウン運動による散乱光の揺らぎを測定する動的散乱法による粒子径測定装置や、粒子を電気泳動したときの散乱光のドップラー効果を測定する電気泳動光散乱法によるゼータ電位測定装置があり、溶液中の微粒子の分散状態に関する情報が得られます。

動的散乱法では、サブミクロン域以下（Ar 仕様：1.4nm～7 μ m、He-Ne 仕様：3nm～7 μ m）の粒子径・粒子径分布の測定が可能です。また、当社装置の測定目的物は、溶液中に分散している粒子の粒子径・粒子径分布測定であることから、測定対象としては、無機系粒子、有機系粒子の分散系のみならず生体高分子や高分子電解質等の溶液系と幅広い粒子（コロイド）の測定がおこなえ、かつ、粒子の凝集過程等のダイナミックな変化状態の情報を提供することが可能です。

【入門】微粒子の粒子径（粒径）測定

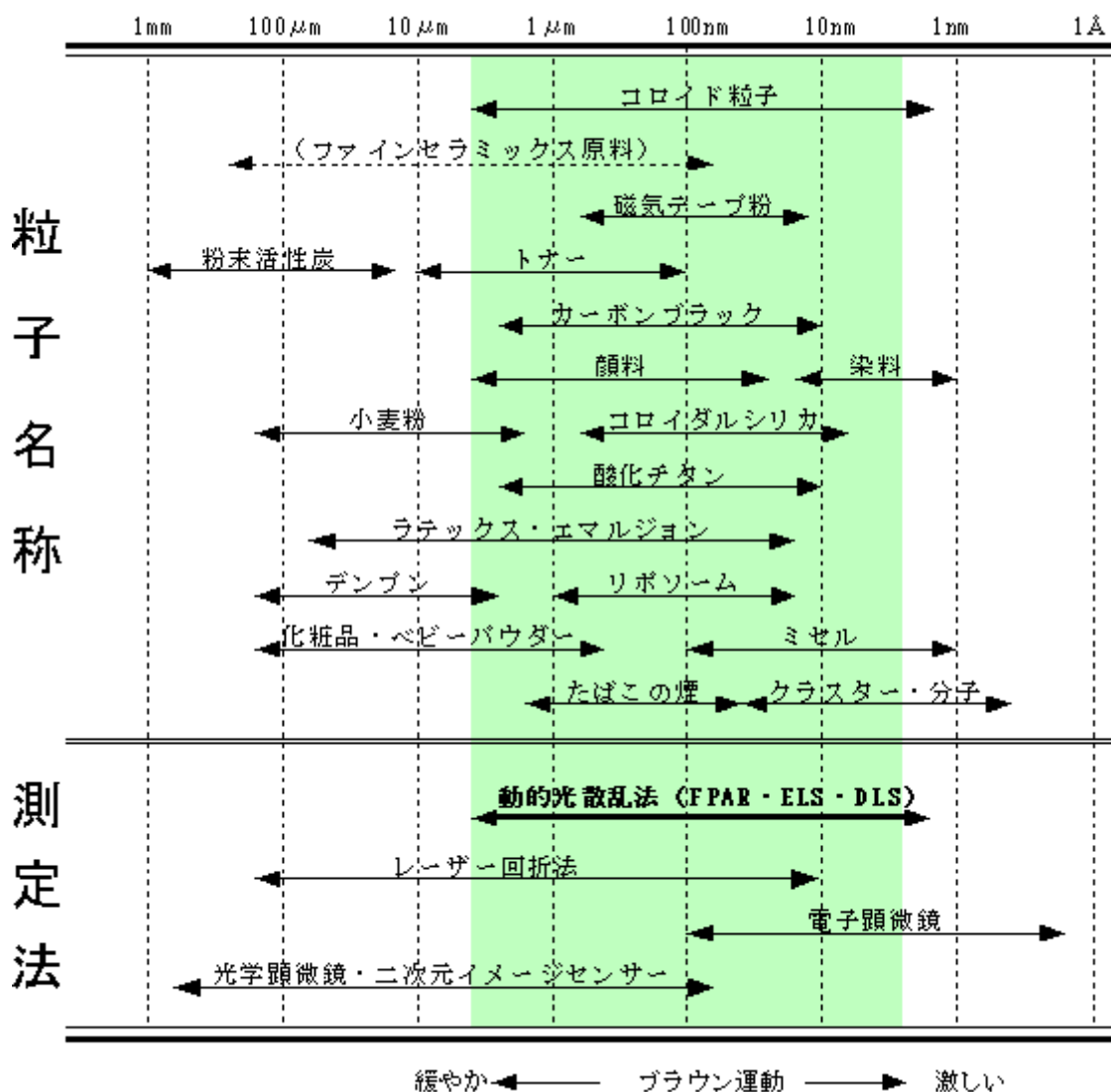


図 1. 各種粒子の粒子径（粒径）範囲と測定法

2. 粒子径（粒径）粒径測定原理

当社装置の光散乱法による粒子径測定範囲は図 1 に示すように Ar 仕様で 1.4nm~7μ m (He-Ne 仕様では 3nm~7μ m) です。この範囲にある粒子は、溶液中で並進・回転等のブラウン運動(Brownian motion)により、その位置、方位、形態を時々刻々変えています。これらの粒子にレーザー光を照射し、出てくる散乱光を検出すると、その粒子のブラウン運動に依存した散乱強度の揺らぎが観測されます。このため、散乱光の時間的な揺らぎを観測することで、粒子のブラウン運動の速度（拡散係数）が得られ、さらには粒子の大きさを知ることが出来ます。

当社装置では、この動的光散乱法を用いて粒子径・粒子径分布を導き出しています。

次に各種粒子径測定法の比較を示します。

【入門】微粒子の粒子径（粒径）測定

表 1. 各種粒子径測定方法の比較

測定方法	粒子径範囲(μm)	測定現象	利点	欠点
動的光散乱法	0.0014~7	散乱強度の揺らぎ	サブミクロン以下の粒子径測定可能 溶媒の屈折率・粘度のみ必要で試料の影響因子がない	散乱強度に依存しやすいダストの影響がやすい
レーザー回折法	0.015~3000（機種により範囲は異なります）	回折散乱パターン	簡便広い範囲の粒子径測定が可能	粒子の屈折率が必要 サブミクロン粒子の精度がでない。機種により粒子径計算方法が異なる
遠心沈降法	>0.01~300	透過光量	安価簡便	粒子密度、屈折率が必要 サブミクロン粒子の測定時間が長い。吸光係数補正が必要
FFF 法	0.01~1	透過光量	サブミクロン以下の粒子径測定可能 高分解能	粒子密度、屈折率が必要
電氣的検知体法	0.1~1000	電流（電圧）値	粒子体積の測定可能	ダイナミックレンジが狭い

レーザー回折法は、光の回折現象とミー散乱現象を利用して粒子径を求めるため、広い粒子径範囲で測定が可能ですが、粒子の屈折率を必要とし、またサブミクロン領域ではミー散乱の角度依存性が無くなるため測定精度が得られなくなります。

遠心沈降光透過法は、操作は簡便ですが、粒子径が小さくなればなるほど（試料と分散媒の比重差がなくなるほど）測定時間は長くなるという欠点があります。

FFF 法は高分解能の粒子径分布が得られますが、粒子の密度、屈折率が必要です。

電氣的検知帯法は粒子体積が測定可能ですが、ダイナミックレンジの拡大が望まれています。

このように各種粒子径測定法はそれぞれ特長を持っていますが、電子顕微鏡測定レベルの大きさを測定できるのは動的光散乱法のみで、超微粒子測定に活用できることがわかります。

【入門】微粒子の粒子径（粒径）測定

注）その他の測定原理

1. レーザー回折法 : 光の回折現象(Fraunhofer 現象)とミー散乱現象を利用して粒子径を求める。
2. 遠心沈降光透過法 : 媒体中を沈降する粒子の大きさと沈降速度の関係から粒子径を測定する。
3. FFF 法 (Field Flow Fractionation) : 清浄液を満たしたダクトに粒子を注入し、それに外力場 (Field) を作用させると加えた外力に応じて粒子がダクト上に堆積する。このような堆積粒子に層流の流れを与えると流速の早い位置にある粒子はより遠くへ運ばれる。その時の粒子の検出を光透過法でおこなって粒子径を求める。
4. 電気的検知帯法 : 電解質溶液中に細孔を通じて形成された電気回路を粒子が横切る際に生じる電気抵抗の変動を検出し粒子の体積と個数を求める。

■ブラウン運動から粒子径（粒径）

懸濁溶液や溶液中に分散した微粒子は、通常ブラウン運動をしており、その動きは大きな粒子では遅く、小さな粒子になるほど早くなります。（図2，3）

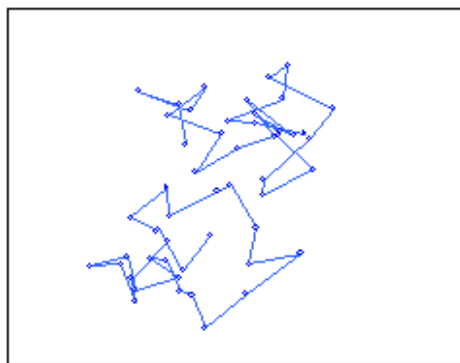


図2. 小粒子のブラウン運動軌跡

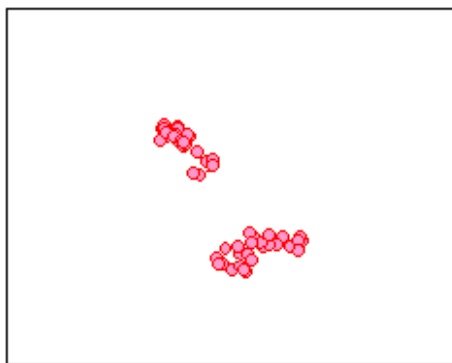
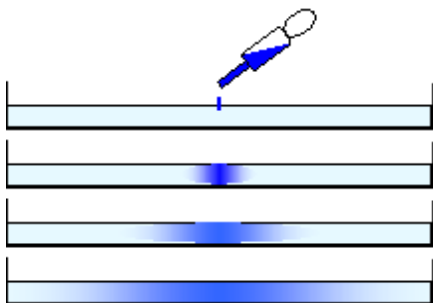


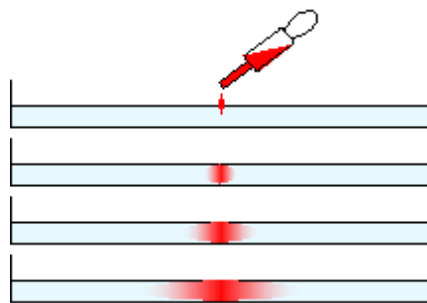
図3. 大粒子のブラウン運動軌跡

粒子サイズの違いに起因するブラウン運動の違いは、図4に示すように、溶液中で粒子が拡散する速度の違いとして観測されます。このため、拡散係数を測定することで粒子径を求めることができます。

○小粒子



○大粒子



4. 小粒子（左）と大粒子（右）の拡散速度の違いを示したモデル

【入門】微粒子の粒子径（粒径）測定

粒子径 d （直径）の球が、粘性率 η_0 の溶媒中に分散している場合に、拡散係数 D との関係はアインシュタイン・ストークスの式により次のように表されます。

$$d = \frac{k T}{3 \pi \eta_0 D}$$

ここで、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度です。

3. 動的光散乱法の原理

懸濁溶液や溶液中に分散した微粒子は、通常ブラウン運動をしており、その動きは大きな粒子では遅く、小さな粒子になるほど早くなります。この時、ブラウン運動をしている粒子にレーザー光を照射すると、粒子からの散乱光はそれぞれのブラウン運動の速度に対応した揺らぎが観測されます。

動的光散乱法では、図5に示すように溶液中に分散している粒子にレーザー光を照射し、その散乱光を光子検出器で観測します。この時、粒子からの散乱光は Young の光干渉実験モデル（図6）の様に干渉し合います。さらに粒子はブラウン運動によりその位置を絶えず移動しているため、散乱光の干渉による強度分布も絶えず揺らぐこととなります。このため、ピンホールや光ファイバー系の光学系をもちいると、このブラウン運動の様子を散乱光強度の揺らぎとして観測することが出来ます。

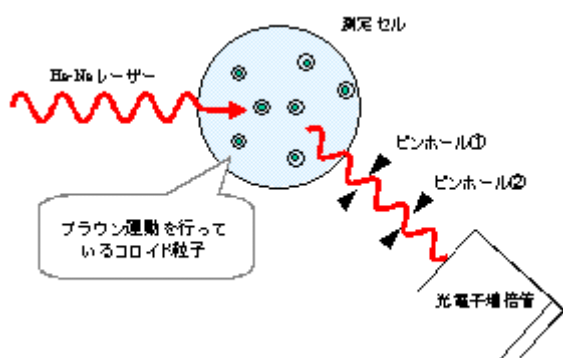


図5. 動的光散乱法の測定概略図

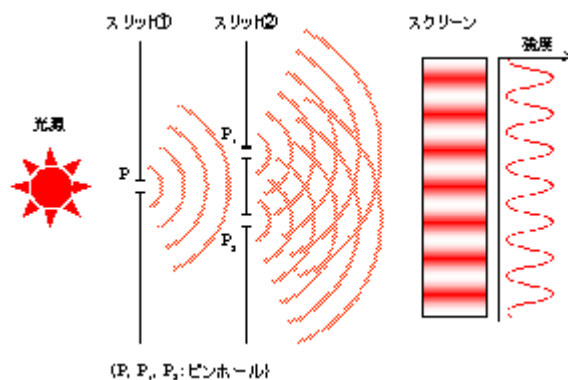


図6. Youngの光干渉実験モデル

観測された散乱光の時間的な揺らぎ変動は、図7、8の様に粒子径によって変動する様子が異なります。

【入門】微粒子の粒子径（粒径）測定

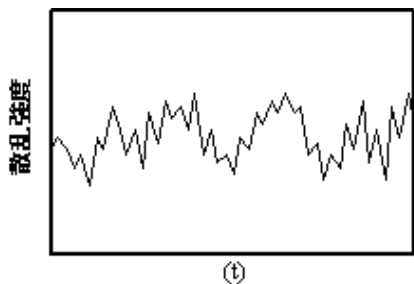


図7. 小粒子の散乱光の揺らぎ

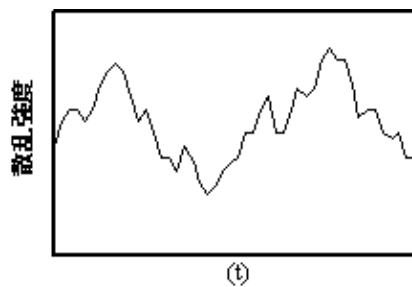


図8. 大粒子の散乱光のゆらぎ

この揺らぎを観測し、光子相関法により自己相関関数を求め、キュムラント法およびヒストグラム法解析を用いることで、ブラウン運動速度を示す拡散係数、さらに粒子径や粒子径分布が求められます。

自己相関関数は、任意の時間(t)における散乱強度 $I(t)$ を基準とし、(τ)時間後の散乱強度 $I(t+\tau)$ についての相関を、次式のように表します。

$$G_2(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}$$

ここで、 $\langle \rangle$ は平均を表します。この自己相関関数は時間(τ)のみに依存し、測定開始時間(t)には依存しなくなります。

自己相関関数では、 τ が小さい時には粒子はあまり移動していないため散乱光量の変化は小さく高い相関を示しますが、 τ が大きくなると粒子の位置は不確定になるため散乱光量もランダムに変化し相関はほとんど見られなくなります。このため、得られた自己相関関数は指数関数的な減衰曲線になります。

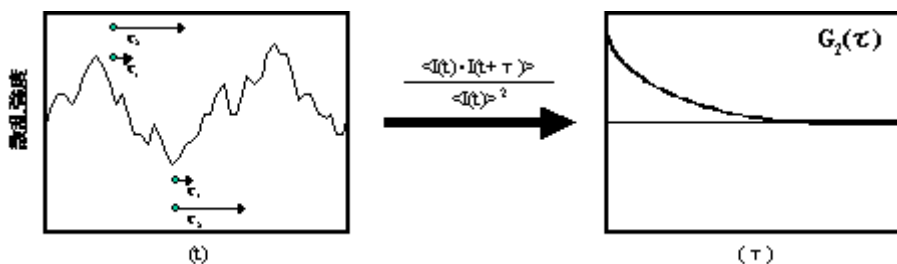


図9. 散乱光強度と自己相関関数

【入門】微粒子の粒子径（粒径）測定

粒子は右図のようにブラウン運動によりその位置を変えています。自己相関関数では、ある基準時間の時の粒子の位置から $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots$ の間での粒子の重なり合いの度合いを時間の関数として表しています。その結果、図11に示すように、時間が経つにつれて重なり度合いは少なくなるため、自己相関関数 $G_2(\tau)$ は時間とともに減衰する関数となります。



図10. 粒子の動きの軌跡モデル図

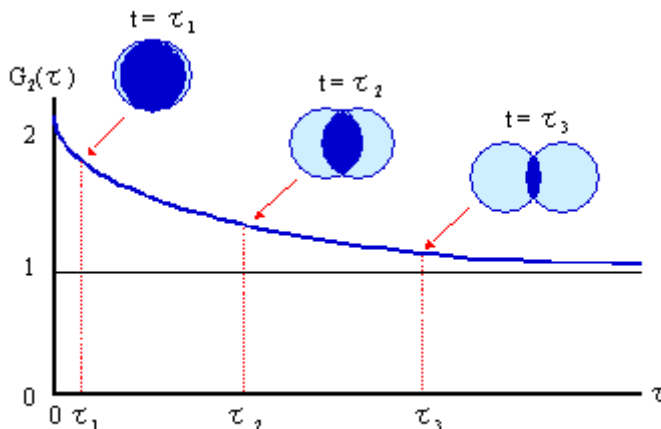


図11. 自己相関関数の概念図

(第12回散乱研究会「動的光散乱—基礎セミナー」
(東京大学 柴山充弘教授)の資料を参照しました。)

散乱強度の変動を光子相関法を用いて解析すると、小さな粒子の場合は相関時間の短い相関関数が、大きな粒子の場合は相関時間の長い相関関数が得られます。相関関数は、浮遊粒子の並進運動ブラウン運動に関する情報を含んでおり、計算式により粒子径や粒子径分布を求めることができます。

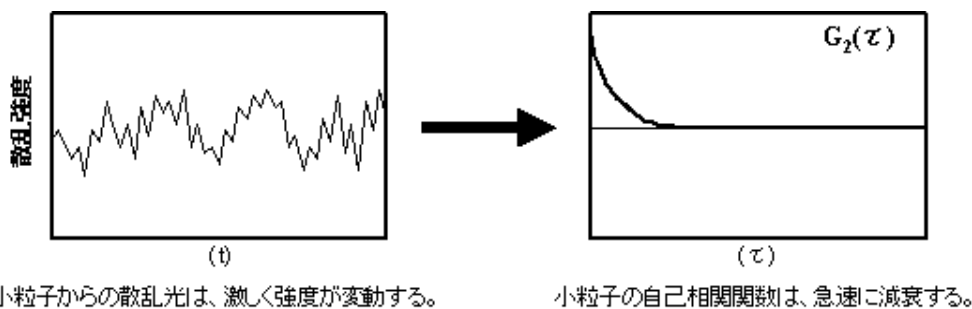


図12. 小さな粒子からの散乱光の揺らぎと自己相関関数

【入門】微粒子の粒子径（粒径）測定

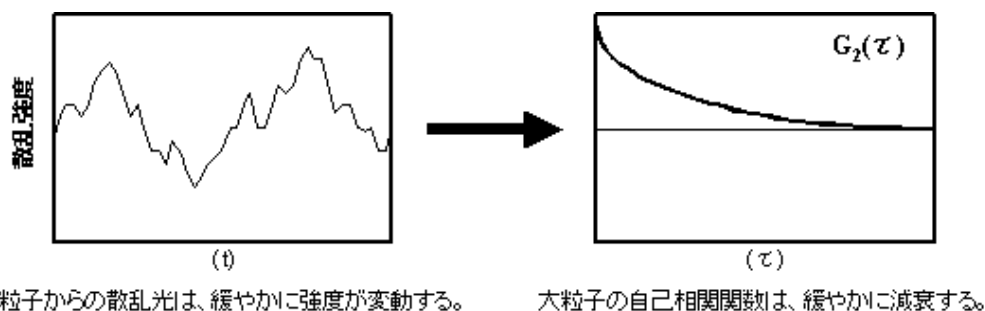


図 13. 大きな粒子からの散乱光の揺らぎと自己相関関数

4. 光子相関法の特長

光子相関計の方式の比較を表 2 に示します。当社装置に採用されている光子相関計はソフトウェア法でダイナミック光散乱光度計およびレーザーゼータ電位計では T.I.法、T.D.法の両方を内蔵し広い領域で精度が得られるように考慮されています。従来の T.I.法では微弱光でかつ粒子径の小さい場合に精度がよく、T.D.法では粒子径が大きく光量の大きいときに高精度な測定が可能です。各々の計算方法を図 14 に示します。

表 2. 光子相関計の方法の比較

光子相関計の方式	長 所	短 所	
ソフトウェア法（ハードウェアでカウントしたフォトン数をメモリに記憶し、ソフトウェア（CPU）にて加減乗算して相関関数を求める）	タイムインターバル法（T.I.法）	ホトンパルス間のクロック数の変化をみるため、サンプリングタイムを小さくでき、時間分解能が良く、分布精度がよい	大粒子や長相関に対応しにくい
	タイムドメイン法（T.D.法）	サンプリングタイム間のホトンパルス数の変化をみるため、長相関に対応しやすく、大粒子の精度が高い	光量が微弱な時に測定効率が低下する
ハードウェア法（予め決められたゲートでフォトン数をカウントし、電氣的（シフトレジスター）に加減乗算して相関関数を求める）	シフトレジスタ法	リアルタイムでの相関関数の出力が可能（相関時間＝測定時間）不感時間が短い（50nsec）	光量が大きい時および弱い時に精度が低下ハード構成のため機能が固定で、データチャンネル数が少なく変更できないゴミなどによるイレギュラーなデータ除去（ダストカット）機能が持たせられない

【入門】微粒子の粒子径（粒径）測定

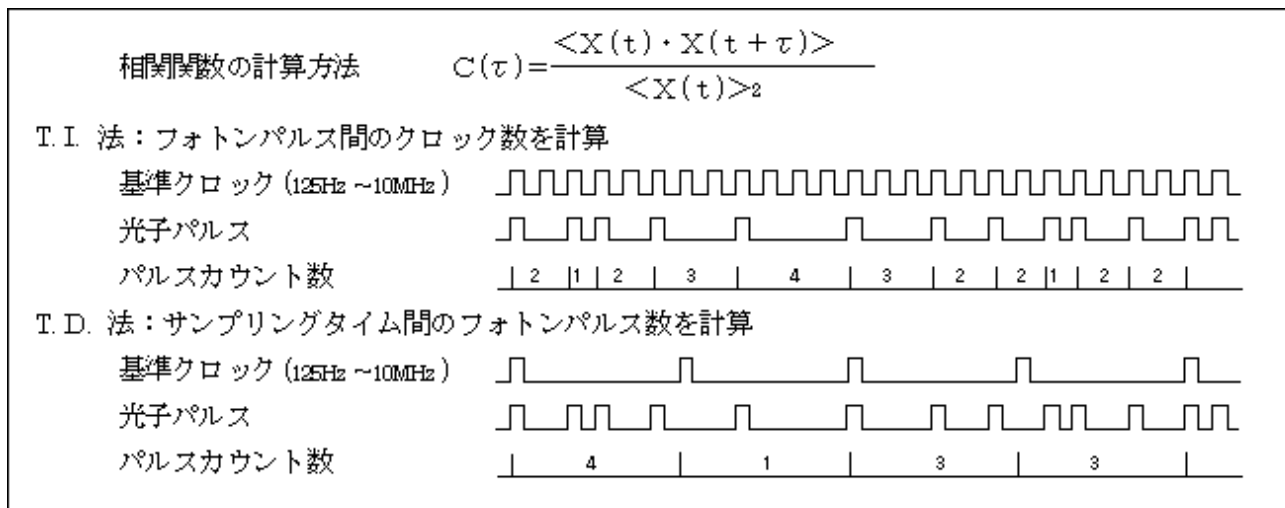


図14. T.I.法と T.D.法の計算方法

nanoSAQLA では、T D法を基本にし、従来のT I，T D法，両方の短所をカバーした新相関計を採用しています。

以下にその特長を述べます。

1. 1回の測定で相関時間 $1 \mu\text{sec} \sim 1 \text{sec}$ をカバー（測定条件は同じ）
2. 2秒間隔で粒子径を算出
3. ダストカット機能を維持
4. 測定効率（測定時間に占めるデータ取込時間の割合） $\approx 100\%$ 達成（短時間で高精度の測定）

このように新相関計では、従来の2つの方式と同等以上の精度が確保できるようになりました。

5.動的光散乱法の解析原理

光子相関法で求めた自己相関関数よりキュムラント法で平均粒子径 d （流体力学的径）および多分散指数を、ヒストグラム法で粒子径分布を求めます。

●自己相関関数

散乱強度の時間変化から直接求められる二次の自己相関関数 $G_2(\tau)$ は次式で表されます。

$$G_2(\tau) = 1 + \beta |G_1(\tau)|^2 \quad \dots (1)$$

$G_1(\tau)$: 一次の自己相関関数、 β : 定数

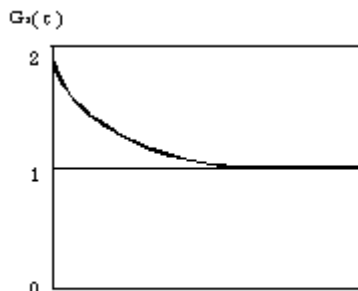


図15. 二次の自己相関関数

粒子が単分散の場合、 $G_1(\tau)$ は単一指数減衰曲線となり、減衰定数 Γ を用いて次のように表されます。

$$G_1(\tau) = \exp(-\Gamma\tau) \quad \dots (2)$$

$$\ln(G_1(\tau)) = -\Gamma\tau \quad \dots (3)$$

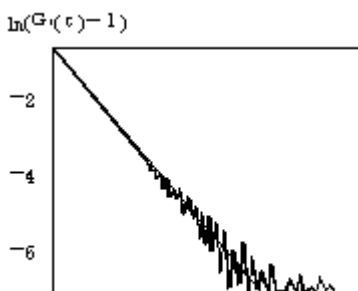


図16. 一次の自己相関関数 Lnプロット

Γ は並進拡散係数 D を用いて次のように表されます。

$$\Gamma = q^2 D \quad \dots (4)$$

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin(\theta/2) \quad \dots (5)$$

q : 散乱ベクトル、
 n_0 : 溶媒の屈折率、
 λ_0 : レーザー光の波長

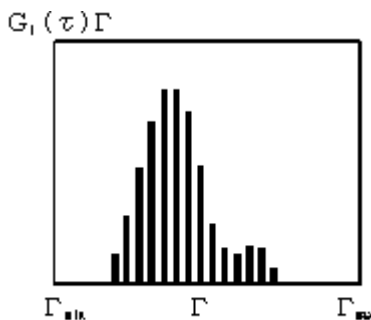


図17. 減衰定数の頻度分布

●アインシュタイン・ストークスの式
 アインシュタイン・ストークスの式を用いて、
 拡散係数から **粒子径（粒径）【ストークス径】**
 が求められます。

$$d = \frac{kT}{3\pi\eta_0 D} \quad \dots (6)$$

d : 粒子径（流体力学的直径）、
 k : ボルツマン定数、
 T : 絶対温度、 η_0 : 溶媒の粘度

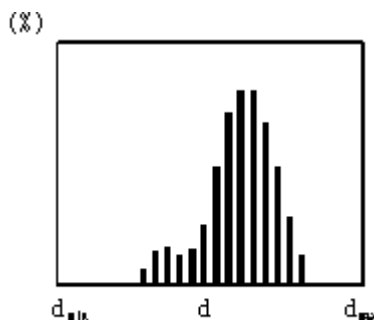


図18. 粒径頻度分布

【入門】微粒子の粒子径（粒径）測定

●キウムラント法解析

キウムラント法では指数部を τ で二次級数展開をおこなって 近似します。

$$\ln(G_1(\tau)) = -\Gamma\tau + \frac{1}{2!} \mu_2 \tau^2 \dots \quad (7)$$

キウムラント平均粒子径は、 $\bar{\Gamma}$ から得られます。
多分散指数は、 μ_2 を $\bar{\Gamma}$ の二乗で規格化 ($\mu_2 / \bar{\Gamma}^2$)
することで得られ、粒子径分布の多分散度を示します。

●ヒストグラム法解析

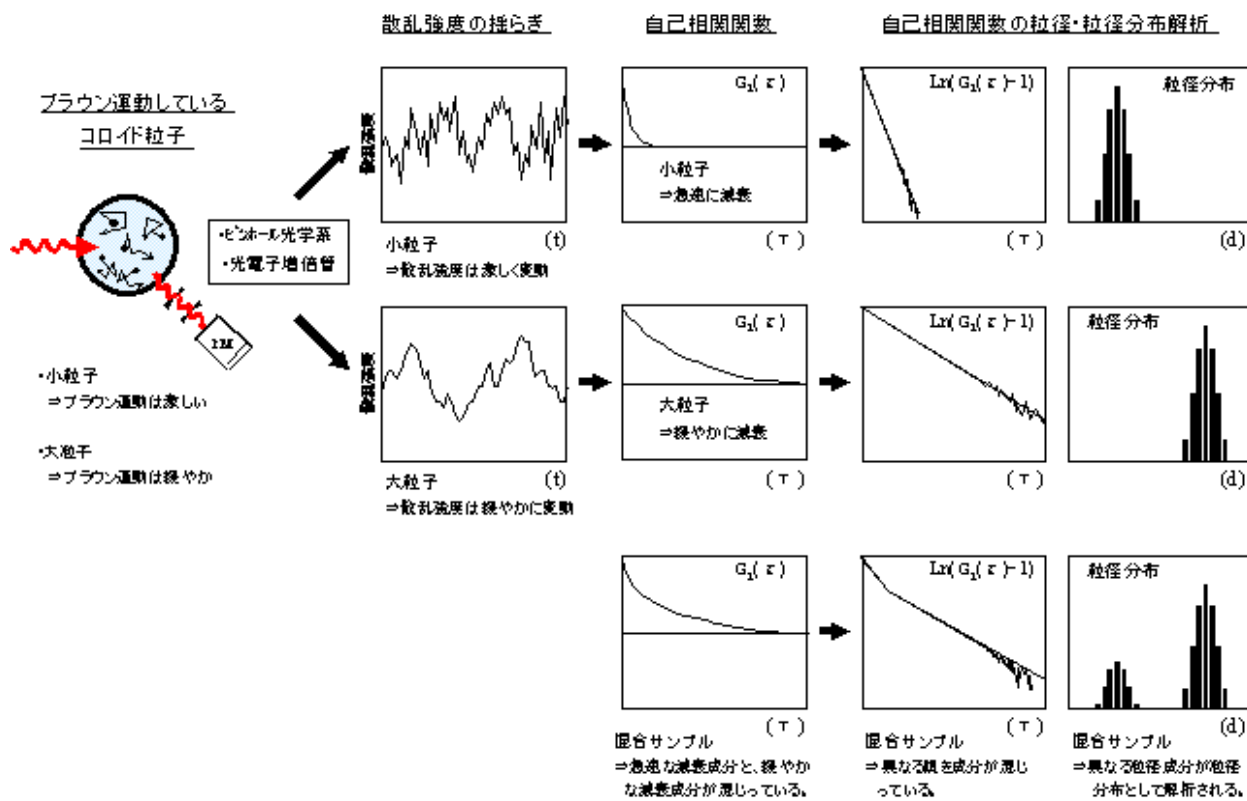
ヒストグラム法では、有限個数の Γ_j で分布を表させて、非線形最小自乗法などを用いて近似します。

$$G_1(\tau) = \sum G(\Gamma_j) \int_{\Gamma_j - \Delta\Gamma/2}^{\Gamma_j + \Delta\Gamma/2} \exp(-\Gamma_j \tau) \Delta\Gamma$$

各減衰定数を(4)(6)式を用いて粒子径に換算します。これを 横軸とし、ここで得られた頻度を縦軸としてヒストグラム表示することで、**粒子径分布（粒径分布）** が得られます。

【入門】微粒子の粒子径（粒径）測定

【動的光散乱法の概要】



6.動的光散乱法のソフトウェアの特長

試料に応じた最適な測定条件での測定が可能なソフトコリレータを搭載しています。また、ソフトウェアが日本語表示なので操作性に優れています。

- 1) 光子相関法により高精度なデータ取り込みが可能です。
- 2) 豊富な解析モードにより信頼性の高いデータが得られます。
- 3) 短時間での測定が可能です。
- 4) 測定条件の自動設定が可能です。
- 5) 試料の粒子径の経時変化が測定できます。

【入門】微粒子の粒子径（粒径）測定

6) 粒子径分布の重ね書き表示が可能です。

7.粒子径（粒径）測定とその応用性

動的光散乱法による粒子径測定は以下のような目的に用いられます。また、当社装置による応用分野と応用例を表に示します。

顔料・インク・トナー	分散・凝集・安定性の指標、粒子径・粒子径分布（粒径・粒径分布）管理
半導体研磨（CMP）粒子	分散・安定性の評価、粒子径・粒子径分布（粒径・粒径分布）管理
ラテックス	標準粒子のキャリブレーション、混合比の品質管理、表面修飾の効果の判定、ラテックス凝集反応モニター
エマルジョン	安定化の指標、乳化条件の評価
セラミックス	微粒子化の指標、分散性の指標、分散剤の評価
無機ゾル・磁性体	一次・二次粒子、凝集安定性の指標
超微粒子	作製法の検討。安定性の指標
微粒子複合化（表面改質）	凝集・安定性の指標

表3 応用分野と応用例

分 野	応 用 例
高分子・化学工業分野	標準ラテックス、工業用ラテックス 塗料エマルジョン、接着剤エマルジョン 蛍光粒子、磁性粒子、金属コロイド 石油関連、洗剤、ワックス、界面活性剤
セラミックス・色材工業分野	顔料、インク、カーボンブラック セラミックス、無機ゾル・ゲル、セメント 光触媒材料（酸化チタン微粒子）、感光材（ハロゲン化銀）
半導体分野・ディスプレイ分野	半導体研磨粒子、CMP 粒子 反射防止膜材料、蛍光体微粒子、感光樹脂

【入門】微粒子の粒子径（粒径）測定

バイオ・医薬品工業分野	医療用エマルジョン、化粧品エマルジョン DDS 粒子、リポソーム、高分子ミセル、界面活性剤ミセル 診断用ラテックス、診断用金コロイド、脂肪乳剤 蛋白質、ウイルス
食品工業分野	食品エマルジョン、香料エマルジョン 牛乳、乳製品、飲料関係、乳化剤
環境化学分野	農薬エマルジョン カーボンブラック、カーボンスラッジ

(2002/6)