

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 粒子をはかる

January 1992 ■ No.4

レーザー回折/散乱式粒度分布計測装置 LA-700

Laser Scattering Particle-Size Distribution
Analyzer LA-700

湯原義公・鈴木哲也

Yoshihito YUHARA, Tetsuya SUZUKI

(Pages 30-36)

株式会社 堀場製作所

レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置 LA-700

Laser Scattering Particle-Size Distribution Analyzer LA-700

湯原 義公・鈴木 哲也

Yoshihito Yuhara, Tetsuya Suzuki

要 旨

当社において粒度分布測定装置を開発しだしたのは、約10年ほど前からである。当時の主流は、遠心沈降式によるものであったが、時代の流れと共にレーザー回折/散乱式が中心となってきている。今回新開発したレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置 LA-700は、ユーザーのニーズに十分答えられる製品と考えている。本稿では、この装置の測定法について概説し、あわせて特長と若干の応用例などについて述べた。

Abstract

Horiba began the development of particle-size distribution analyzers about ten years ago. At that time, the most common type of method used was photo-sedimentation with gravitational and centrifuge acceleration. With developments in technology over the intervening years, however, laser scattering has come to be the primary method used in particle-size distribution analyzers. Horiba's latest commercial development in this area is the Model LA-700, a laser-scattering particle-size distribution analyzer, designed specifically to meet a wide range of users' needs. This paper outlines the method of measurement used on the Model LA-700, looking at some of its special features and using several practical examples of particle-size distribution measurement.

1. はじめに

セメントや窯業などのほとんどの鉱工業分野、セラミックスなどを中心とする新素材分野において、原材料は、多くの場合、粉粒体として取り扱われている。そこでは、その粉粒体の基本的特性の管理を粒度分布の測定で行っていることが多い。たとえば、セラミックスの場合、原料の粒度分布が焼結後の物理特性を左右する。また触媒を単体として使う場合、その粒径の均一性が、医薬品などの生成反応効率に影響を及ぼす。したがって、品質の良い製品を生産するためには、原材料の正確な粒度分布を把握することが非常に重要であり、研究開発分野、品質管理分野から、簡単で迅速に測定できる装置を望む声が高まっていた。そこで、当社では、1988年に、 $0.1\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ の粒子径範囲を簡単に測定できるレーザー回折法を測定原理とした粒度分布測定装置 LA-500を開

発した。

しかし、新素材分野、特にセラミックスや、高分子分野からより微小なサブミクロン領域粒子の測定を要望する動きが活発になってきた。そのため、1991年、LA-500の特徴をそのまま生かし、微小粒子への感度を高めた、レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置 LA-700を開発した。本稿では、LA-700の測定原理、特長、測定例について紹介する。

2. 測定原理

本装置は、光の回折/散乱現象を利用して粒度分布測定を行う装置である。

2.1 光散乱と粒子計測の関係^{1,2)}

一般的に光散乱現象は、Maxwell の電磁方程式から厳密に解かれた Mie 散乱理論で説明されることが多い。しかし、その取扱いが複雑なため、入射波長 λ と粒子半径 r との関係が以下の場合

- $r < \lambda$: Rayleigh 散乱理論
- $r \approx \lambda$: Mie 散乱理論
- $r > \lambda$: Fraunhofer 回折理論

の各理論式を用いる。

粒子径が波長より大きい領域では、Fraunhofer 回折は Mie 散乱の近似として取り扱える。

Mie 散乱理論によれば、単一球状粒子に光(単色光)が入射した場合、散乱光強度は、球の周長と入射光波長との比で定義される粒径パラメータと、粒子と媒質の屈折率の比、つまり相対屈折率によって決定される(図1)。散乱強度は散乱角によって変化し、その大きさによって以下のように区別される。

- $0^\circ \leq \theta < 90^\circ$ 前方散乱
- $\theta = 90^\circ$ 側方散乱
- $90^\circ < \theta < 180^\circ$ 後方散乱 (θ : 散乱角)

粒子径が波長より大きい場合(Fraunhofer 領域)、散乱光はほとんど前方にだけ集中し、粒子径の大きさに依存して散乱光強度が大きく変化する。この粒子の光強度分布(散乱パターン)がわかれば、その粒子径を特定することができる。光強度分布は、図2に示す同心円上に検出区域を分割したシリコンフォトダイオード(リングデテクター)によって検出される。

2.2 高感度化^{2,3,4)}

一方、粒子径が波長より小さい場合(Mie 領域)、散乱光は散乱角に依存して側方・後方散乱の割合が増加し、やがて全方向に広がるようになる。0.1 μm 以下の粒子では、前方散乱光の強度分布に明確な差がなくなるため、前方散乱の情報だけでは微小粒子径を判断することはできなくなる。したがって、散乱強度を近似式で表せず、厳密な Mie 散乱理論による検討が必要になる。

図3を見ると、1.8 μm の粒子の散乱光強度は、散乱角の小さい範囲(前方散乱)で非常に大きく変化しているのがわかる。この場合は前方散乱光だけの検出で粒子径を判別できる。

一方、粒子径が0.4、0.2 μm と小さくなると同じ散乱角範囲では光強度の変化が小さい。しかし、広い散乱角範囲(側方・後方散乱領域)では、わずかながら光強度が変化しているのがわかる。したがって、微小粒子径を測定するため

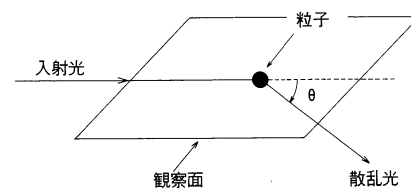


図1 ミー散乱：粒子からの散乱光の様子
Mie scattering: Behavior of light scattered from a particle

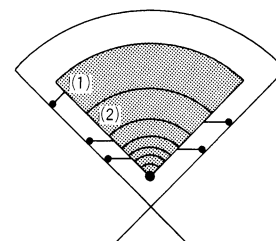
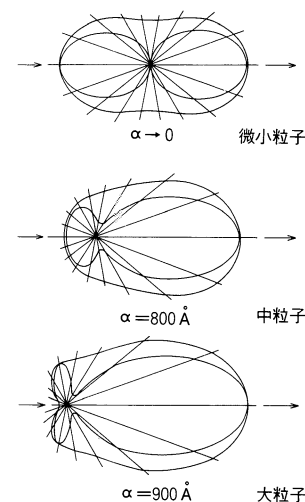
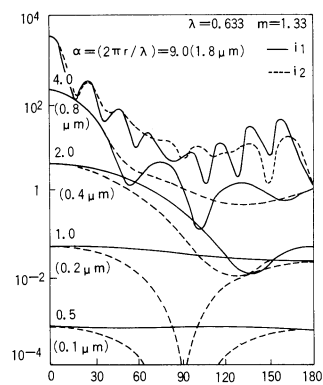


図2 リングデテクター：独自開発した同心円上に18分割されているリング状のデテクター
Ring detector: Horiba's new detector using 18 divisions ring shaped silicon photodiode



(A) 粒子からの散乱光の広がり様子
Diffusion behavior of light scattered from a particle



(B) 散乱光強度の角度分布
Angular distribution of scattering intensity

図3 微小粒子による光散乱⁴⁾
Light scattering from a particle

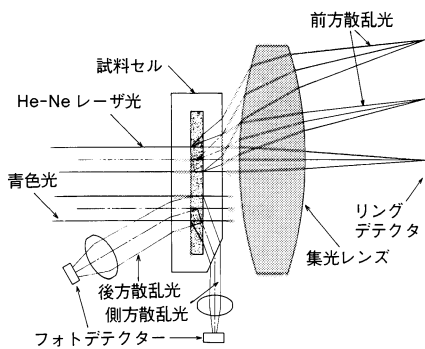


図 4 LA-700光学系の構造
Configuration of the LA-700 optical system

には、側方・後方散乱光の強度分布の検出が不可欠となる。

LA-700で採用した新しい光学系は、図4に示したように、前方散乱用のリングデテクターの他に、側方と後方用の検出器を一つずつ追加した。さらに側方と後方の散乱光検出用の光源に関しては、タングステンランプを用い、He-Ne レーザ光より短波長の光よりわずかな散乱光の強度分布を検出することとした。つまり、前方散乱光は、従来どおり He-Ne レーザ光を用いリングデテクタで検出し、側方、後方散乱光は、より短波長の光を用いフォトダイオードで検出する。この光学系を開発することにより、一度に幅広い範囲の粒子径の測定を可能とした。

2.3 粒度分布の演算方法

現実のサンプルは単一粒子ではなく、大きさ、形の異なる多数の粒子が混在している。そのため粒子群から生じる散乱光強度の分布パターンは、それぞれの粒子からの散乱光の重ね合わせとなっている。各検出器の粒子径に対する感度(応答関数)は、先に述べた Mie 散乱理論からあらかじめ求めることができるので、n 個の検出器で検出されるとすると、測定値は次式で表される。

$$g(N) = \sum_{i=1}^n K(N, D_i) f(D_i) \Delta D \quad \dots\dots\dots (1)$$

- g(N) : N 番目の検出器の出力
- K(N, D_i) : N 番目の検出量の応答関数
- f(D_i) : 粒度分布(体積基準)
- D_i : i 番目の代表粒径
- ΔD : 粒径間隔

検出器の測定値がわかると粒度分布は、数学的逆変換によって求められる。すなわち(1)式で表される検出器の出力とその応答関数の関係から粒度分布を逆算するのである。この逆算方法としては、数種類の方法があり、代表的なものは、線形行列方程式や統計による解法、最小自乗法、反復演算法などがある。

行列式から求める方法は、演算時間が短い反面、分布結果が発散したり、負の解が求められることがある。粒度分布には負の解はありえず、このため行列式による解法を使うためには多くの束縛条件を必要とし、また粒子径分割数を極端に多くすることも困難である。

一方、反復演算法は、応答関数を実測の散乱パターンと比較しその差がゼロになるように修正を加えながら正しい分布に近づける方法である。この方法は、ノイズに強いうえに解が発散せず、分布の形態によらず正確に求められさらに複数ピークを持つ分布に対しても忠実に求められる長所がある。反面、行列法と比べると演算時間がかかるのが欠点となる。

LA-700ではこの反復演算法を用いており、演算時間短縮のためアルゴリズムを改良し、また16ビット演算チップを用いて高速化を実現した。

3. 装置の概要

3.1 LA-700の特長

- 本装置は下記の特長を持っている。
- ①0.04～262 μm の粒子径範囲を一度に通常20秒の高速で測定ができる
- ②測定粒子径範囲を64分割ヒストグラム表示する高分解能を実現
- ③CRT との対話方式により操作性が高い

- ④装置本体でデータ保存・演算処理が可能，また RS-232C 出力を装備しておりパソコンでの処理ができる
- ⑤オートサンプラと自動希釈ユニットによる連続フルオート測定ができる

3.2 装置の構成

図5に装置の外観を，図6にシステムフローを示す。

サンプル粒子は，超音波バスで分散・攪拌されながら，循環ポンプで試料セルとの間を循環させる。He-Ne レーザ光およびタングステンランプ光をセル内の粒子に照射し，生じた散乱光は合計20個の検出器で検出，電気信号に変換され，装置制御・演算部のCPUで粒度分布に演算，表示される。

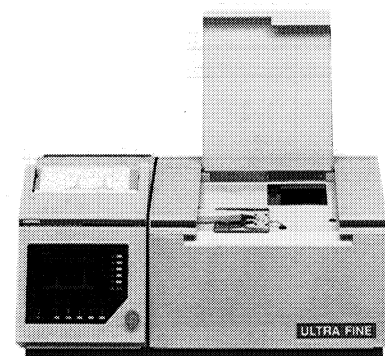


図5 レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置 LA-700
Laser-scattering particle-size distribution analyzer LA-700

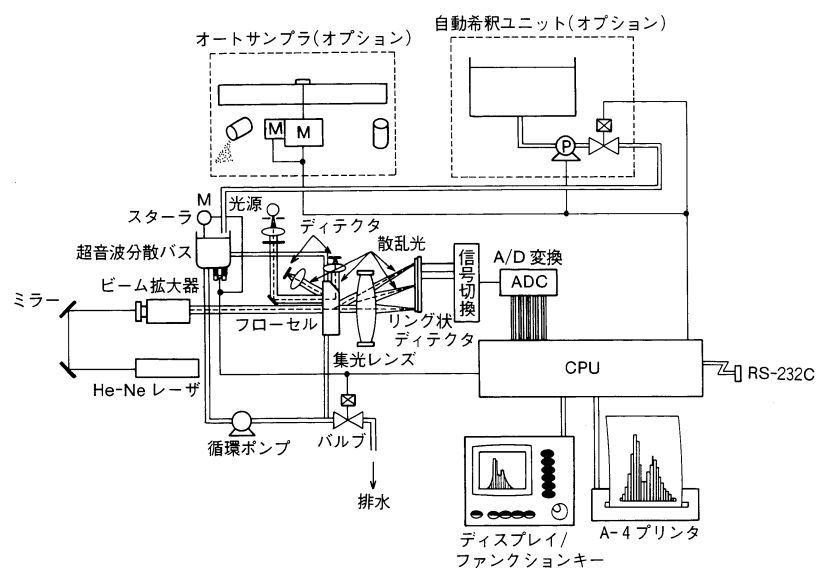


図6 LA-700システムフロー
LA-700 system flow diagram

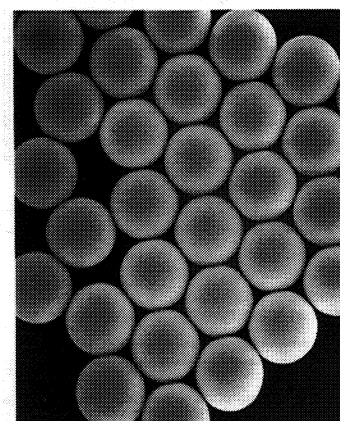


図7 標準粒子PSL拡大写真
Blowup of standard PSL particles

4. 測定例⁹⁾

4.1 ポリスチレンラテックスによる測定例

市販されている標準粒子であるポリスチレンラテックス (Polystyrene latex : PSL) の電子顕微鏡写真を図7に示す。この粒子はほぼ球形で単分散に近い粒子であることがわかる。また種々の粒子径のPSLが市販されており，これを用いた測定結果を以下に示す。

図8は，種々の粒子径のPSLを測定し，粒子径公称値とLA-700測定値の相関をみたものである。広い粒子径範囲において良く一致しているのがわかる。

図9は，これまでレーザ回折/散乱式では不可能であると言われてきた0.1 μm 以下，公称値0.082 μm のPSL粒子の測定結果である。このような微小粒子を精度良く，しかも分布の広がりにも忠実に測定することができる。

図10に示すように共存物質がある場合もピーク値は公称値と一致している。

また図11は，2種のPSLを，重量比で1対1および1対4に混合した場合の測定結果である。これより定量性のある測定が確認できた。

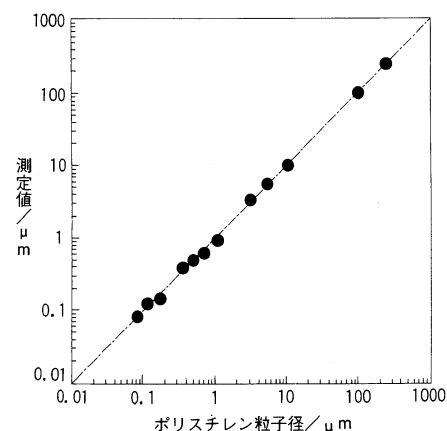


図8 PSL公称値とLA-700実測値との相関関係
PSL particle diameters : Correlation between standard official values and results of measurement by the LA-700

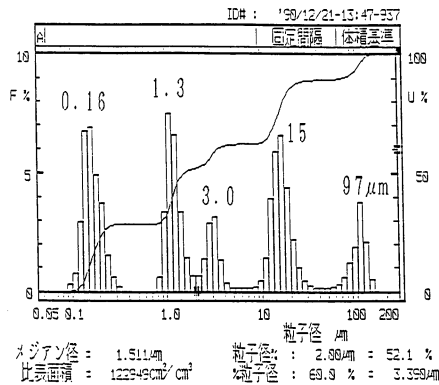
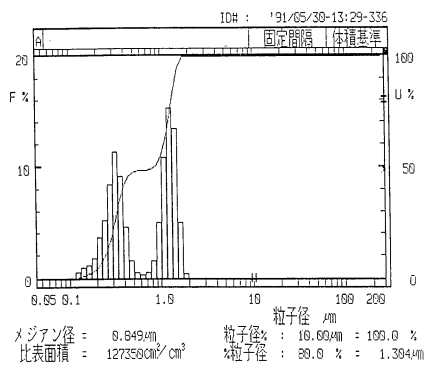
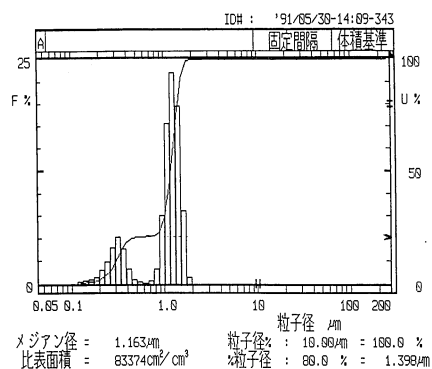


図10 PSL 5種混合した場合の測定結果
Results of measuring a sample containing 5 types of PSL particles



(A) 1 : 1 に混合したもの
1 : 1 weight ratio



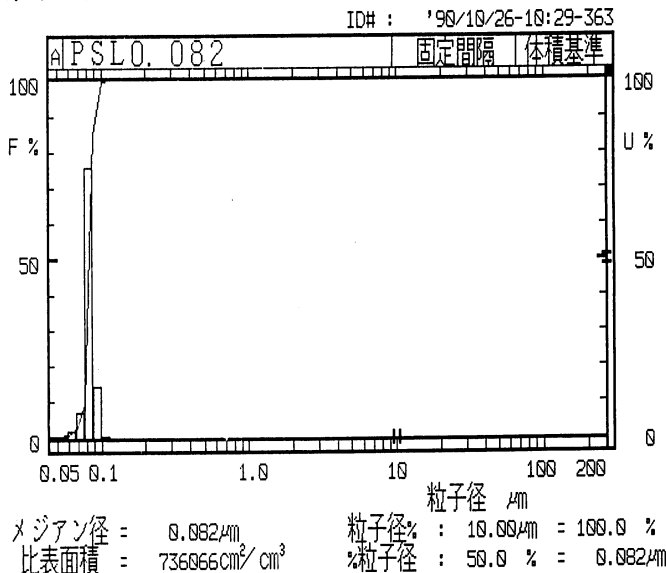
(B) 1 : 4 に混合したもの
1 : 4 weight ratio

図11 PSL 重量比 1 : 1 と 1 : 4 に混合した場合の測定例
Samples with PSL-particle differential-weight ratios of 1 : 1 and 1 : 4

HORIBA LA-700 PARTICLE SIZE ANALYZER '90/10/26

試料名 : PSL0.082
 ID# : '90/10/26-10:29-363
 測定モード : 分布形態 屈折率設定 透過率
 1 3 1.2 98.0%

粒度分布グラフ



粒度分布表

分割#	粒子径 (μm)	頻度%	ふるい下%	分割#	粒子径 (μm)	頻度%	ふるい下%
(01)	262.4	0.0	100.0	(33)	3.41	0.0	100.0
(02)	229.1	0.0	100.0	(34)	2.98	0.0	100.0
(03)	200.0	0.0	100.0	(35)	2.60	0.0	100.0
(04)	174.6	0.0	100.0	(36)	2.27	0.0	100.0
(05)	152.4	0.0	100.0	(37)	1.98	0.0	100.0
(06)	133.1	0.0	100.0	(38)	1.73	0.0	100.0
(07)	116.2	0.0	100.0	(39)	1.51	0.0	100.0
(08)	101.4	0.0	100.0	(40)	1.32	0.0	100.0
(09)	88.58	0.0	100.0	(41)	1.15	0.0	100.0
(10)	77.34	0.0	100.0	(42)	1.00	0.0	100.0
(11)	67.52	0.0	100.0	(43)	0.88	0.0	100.0
(12)	58.95	0.0	100.0	(44)	0.77	0.0	100.0
(13)	51.47	0.0	100.0	(45)	0.67	0.0	100.0
(14)	44.94	0.0	100.0	(46)	0.58	0.0	100.0
(15)	39.23	0.0	100.0	(47)	0.51	0.0	100.0
(16)	34.25	0.0	100.0	(48)	0.45	0.0	100.0
(17)	29.91	0.0	100.0	(49)	0.39	0.0	100.0
(18)	26.11	0.0	100.0	(50)	0.34	0.0	100.0
(19)	22.80	0.0	100.0	(51)	0.30	0.0	100.0
(20)	19.90	0.0	100.0	(52)	0.26	0.0	100.0
(21)	17.38	0.0	100.0	(53)	0.23	0.0	100.0
(22)	15.17	0.0	100.0	(54)	0.20	0.0	100.0
(23)	13.25	0.0	100.0	(55)	0.17	0.0	100.0
(24)	11.56	0.0	100.0	(56)	0.15	0.0	100.0
(25)	10.10	0.0	100.0	(57)	0.13	0.0	100.0
(26)	8.82	0.0	100.0	(58)	0.11	0.2	100.0
(27)	7.70	0.0	100.0	(59)	0.10	14.5	99.8
(28)	6.72	0.0	100.0	(60)	0.09	75.7	85.2
(29)	5.87	0.0	100.0	(61)	0.08	7.1	9.6
(30)	5.12	0.0	100.0	(62)	0.07	1.8	2.5
(31)	4.47	0.0	100.0	(63)	0.06	0.5	0.7
(32)	3.90	0.0	100.0	(64)	0.05	0.2	0.2

図9 PSL 0.082 μm 測定結果
Results of measuring 0.082 μm PSL particles

4.2 アルミナ粒子による測定結果

図12は粒径の異なる研磨剤(アルミナ粒子)を3種混合した場合の測定結果である。このようにPSLとは異なる多分散試料で、しかも混合した場合でもきれいな累積分布が得られた。

図13は2種類の粒度分布データの比較グラフおよび差分グラフを示している。超音波照射時間による粒度分布の推移や、サンプルのロット間の比較など、本体のCRT上にて簡単に操作が行えるようになっている。

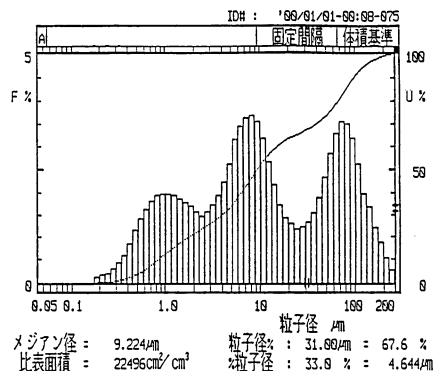
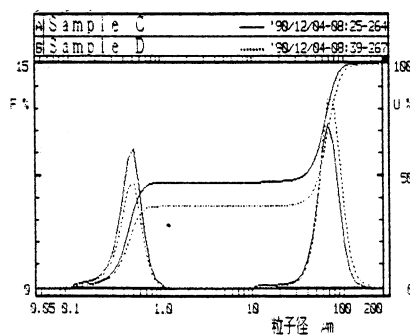
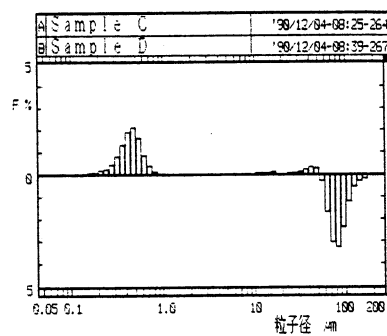


図12 アルミナ3種混合した場合の測定例
Example of measuring a sample containing 3 types aluminum oxide particles



(A)比較データ
Comparison data



(B)差分データ
Difference data

図13 2種類の測定結果の比較、差分データ
Comparison data and difference data on the results of 2 types of measurement

4.3 バッチセルによる測定例

分散媒に有機溶媒を用いる場合や、サンプルを回収したい場合には、図14に示すオプションのバッチセルによる測定を行う。

図15にバッチセルを用いた応用例を示す。2種類のエマルジョンサンプルを混合することにより生成する凝集体の経時変化を追ったものである。

このように流通式の測定系を用いることができずに静置を必要とする場合でも、バッチセルによって粒度分布を測定することができる。

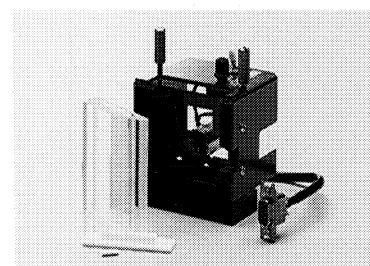


図14 バッチセルおよびバッチセルホルダー(オプション)
Fraction cell and Fraction cell holder (option)

5. 自動化

本体にオプションの自動希釈ユニットとオートサンプラを組み合わせたシステムの外観図を図16に示す。本システムでは、24試料をフルオートで測定し、同時にデータ管理も行える。自動測定の流れを図17に示した。オペレータは試料を適量セットして自動測定キーを押すだけでよく、測定の合理化・省力化など、時間の有効利用に大きく寄与する。

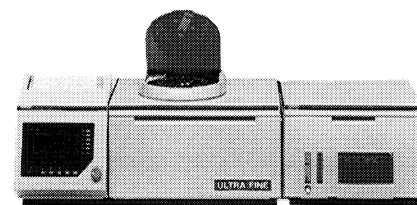


図16 オプションユニットを全て装備したLA-700
The Model LA-700 laser scattering particle-size distribution analyzer with all optional units

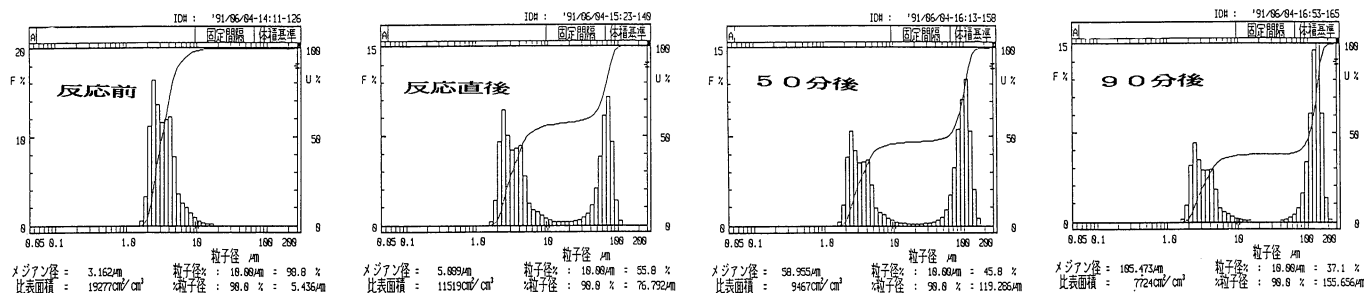


図15 バッチセルを用いた場合の測定例 2種類のエマルジョンサンプルを混合した場合の粒度分布の経時変化
Example using a fraction cell time-dependence of particle-size distribution in 2 types of emulsion samples

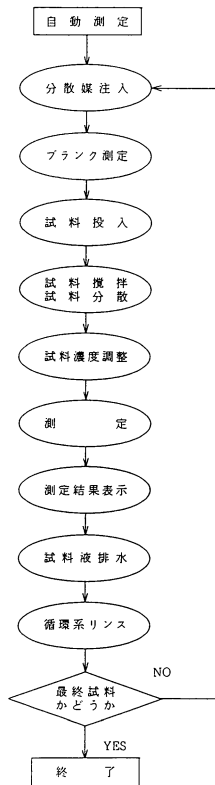


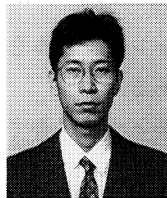
図17 オートサンプラ(オプション)使用時の測定フローダイアグラム
Measurement flow-chart using optional auto-sampler

6. おわりに

粒度分布測定は、昔から研究者の時間と手間を奪ってきたが、各種自動化装置、とりわけレーザー回折/散乱式装置の開発により、研究開発・品質管理など広い分野へ普及してきている。今後も、市場から求められる要望にお答えし、幅広く用いられる製品の開発を行っていきたいと考えている。

参考文献

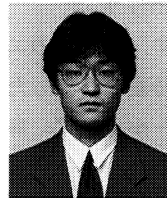
- 1) M.Kerker "The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation" Academic Press (1969).
- 2) H.G.Barth "Modern Methods of Particle Size Analysis" John Wiley & Sons (1984).
- 3) 高橋幹二著 改訂 基礎エアゾル工学 (養賢堂発行).
- 4) G.Mie: Ann.d.Physik (4) 25.429 (1908).
- 5) 粉体工学研究会編「粒度測定技術」日刊工業新聞社(1975).



湯原義公

Yoshihito Yuhara

開発1部
1962年6月18日生
京都工芸繊維大学大学院
工学研究科工業化学専攻



鈴木哲也

Tetsuya Suzuki

製品開発部
1965年11月7日生
京都工芸繊維大学
工学部工業化学科

