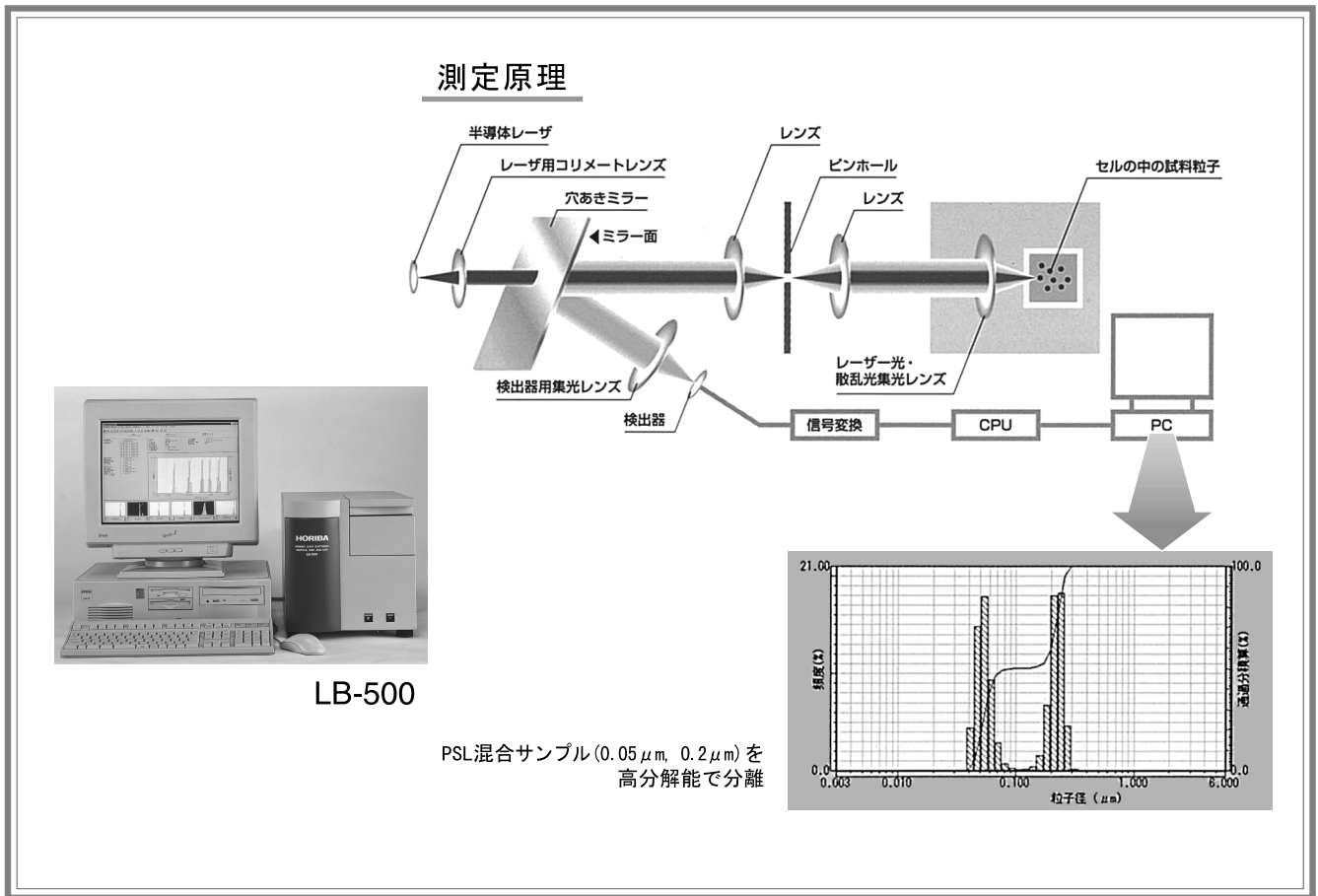


動的光散乱式粒径分布測定装置 LB-500 LB-500 Dynamic Light-Scattering Particle Size Analyzer

山口 哲 司



要旨

ホリバはこのほど動的光散乱式粒径分布測定装置 LB-500を製品化した。この装置は、新素材分野で重要なナノオーダの超微小粒子の粒径分布測定が可能で、しかも、原液そのままでの高濃度測定がしたいという市場ニーズに応じて開発した。この装置は、従来の電子顕微鏡による観察が中心であったナノ素材の研究者に、定量的で迅速・簡便な分析装置を提供できるものと期待している。本稿では、LB-500のシステム概要を実測例を含めて紹介する。

Abstract

Horiba's LB-500 Dynamic Light-Scattering Particle Size Analyzer measures size distribution of ultrafine particles in high-concentration samples, eliminating the need to prepare and use a diluted sample solution. When used to analyze particle sizes in the nanometer range, this instrument uses a quantitative analysis method that provides a time- and cost-saving alternative to conventional methods such as observation by electron microscopy. The authors describe the technology used to perform fine-particle measurements and high-concentration measurements and include a measurement example.

1. はじめに

最近の粒径分布測定に関する当社への分析依頼状況からみると、100nm付近の粒子の測定依頼件数が、ここ数年で急激に増加している。サンプルとしては、従来からの有機顔料やセラミックスなどに加え、半導体ウエハやハードディスクの研磨剤やインクジェットプリンタのインクなど、特に先端材料の研究開発の現場でのニーズが急速に高まっている。当社では、従来のレーザ回折/散乱式粒径分布測定装置では困難であったナノオダの微小粒径が測定できる超微小粒子専用装置の開発に着手した。開発にあたっては、「原液のままで測定できること(高濃度測定)」、「研究開発者が使いやすいこと(セル方式採用)」、さらに、「高精度な測定のために試料の温度制御が可能なこと」を設計の基本コンセプトとした。この結果、3nm ~ 6 μmの広い粒子径範囲を約2分と短時間で測定できる微小粒子専用の粒径分布測定装置LB-500を製品化した。

2. 測定原理

LB-500は、液体中に分散した粒子にレーザ光を照射し、粒子により散乱された光の周波数強度分布から粒径分布を求める、いわゆる動的光散乱理論に基づいている。3nm ~ 6 μmの粒子は、液体中では不規則に運動している(ブラウン運動)。その粒子に一定周波数のレーザ光を照射し、粒子からの散乱光を観測する。散乱光の周波数は、粒子の不規則な運動によりわずかに入射光の周波数からずれる。つまり、相対的に大きい粒子はゆっくり動き、小さい粒子は速く動くため、個々の粒子の速さに応じた周波数のずれを生じ、全粒子からの周波数のずれの総和が散乱光強度の「ゆらぎ」として観測される。この「ゆらぎ」の周波数強度分布と粒子の大きさの関係を専用の演算アルゴリズムを用いて解析すると粒子径が計算できる。本装置では、このわずかな「ゆらぎ」を検出する方法としては、粒子からの散乱光同士の干渉を利用するホモダイン検出を採用した。光の「ゆらぎ」は、検出器の電圧の時間変化として捕らえ、パソコン上でフーリエ変換され、周波数強度分布に変換される。この分布データを、ストークス・アインシュタイン式に基づいて計算された、それぞれの粒子径での周波数強度分布と比較演算することにより、サンプルに含まれる粒子の粒径分布を得ることができる。この演算処理は、当社がレーザ回折/散乱式粒径分布測定装置LAシリーズとして永年培ってきたデータとノウハウの蓄積を活かし、LB-500に応用開発したものである(図1)。

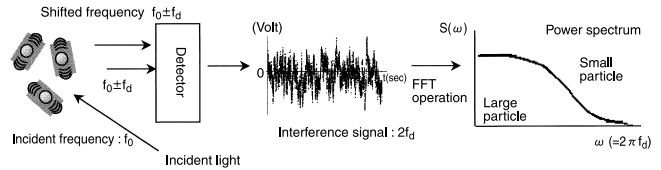


図1 原理図
Principle of Operation

3. ハードウェア設計のポイント

以下に、微小粒子専用の粒径分布測定装置としての設計ポイントをハードウェアの観点から述べる。ハード面では、液体分散媒中に分散させた粒子を、多重散乱影響を最小に抑えて、必要な散乱光だけを高効率で検出するための「光学系」と、精度良く測定するためのガラスセルや温度調整機構などを備えた「セルユニット部」に大別される。

3.1 光学系

半導体レーザから出た光は、レーザコリメートレンズで平行光となり、穴あきミラーを通り、レンズでピンホールに集光される。その後、ピンホールを出た光はレンズで再度平行にされ、セルユニットホルダに導かれ、レーザ光・散乱光集光レンズでセル中の粒子に集光される。焦点位置はセル内壁のごく近くにあり、検出器と共役な像関係にある。つまり、検出器では、セル内の液のごく側面にある粒子だけからの散乱光を観測し、高濃度試料で問題になる多重散乱影響を排除できるように工夫している。粒子からの後方散乱光は、行きと同じ光路を戻り、穴あきミラーで反射され、検出器用集光レンズで検出器に集光される。なお、ピンホールは試料部の焦点位置とこれも共役な関係にあり、焦点位置以外からの迷光をすべてカットし高精度化している(図2)。

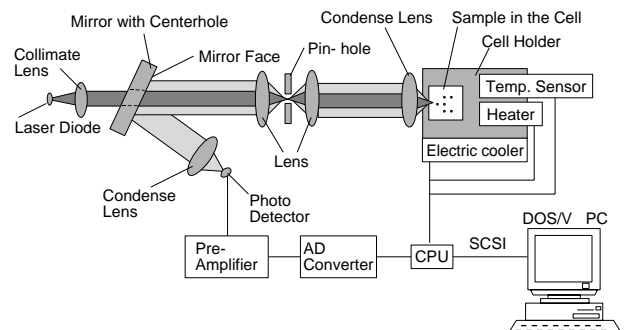


図2 光学系と装置構成
Optical Bench and System Diagram

(2)測定状態のリアルタイム表示

試料セルをセットした状態で、約1秒ごとにサンプル濃度、温度と簡易粒径分布が画面上に表示される。

これにより、試料濃度や分散状況、対流影響などが測定前に確認でき、測定ミスのない再現性の高い測定ができる(図4)。

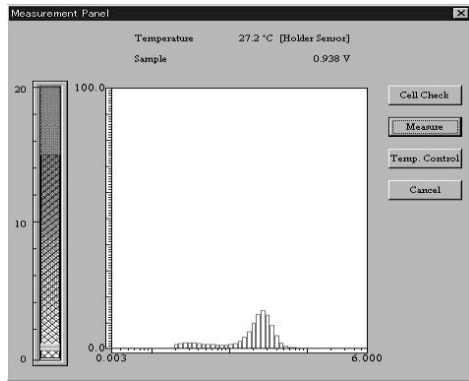


図4 リアルタイム表示(簡易粒径分布)
Real-time Display

(3)物性値の自動設定

粒径分布の演算には、分散媒の温度、粘度と屈折率が必要である。この中で試料温度は、セルホルダ部に挿入固定された温度計またはセル内に直接挿入できる温度計の2つのいずれかで測定され、演算に使用される。また、各種の分散媒の粘度と屈折率のデータが予め用意されており、オペレータは分散媒名を選ぶだけでよい。特に、粘度は、測定した温度から自動的に補正した値を用いる(図5)。

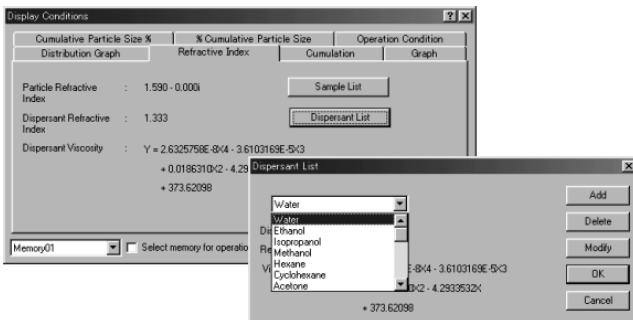


図5 分散媒リスト
List of Dispersants

(4)学習機能

測定は、操作手順を測定者自身が任意に設定し、一連の操作を一つのボタンで実行させることができる。これにより、測定の簡素化と同時に操作ミスが防止できる。また、セルホルダの温度制御機能により、試料の温度依存性や時間依存性などの測定が自動的に簡単に測定できる。

5.仕様と性能

LB-500の主な仕様を表1に示す。また、図6にいろいろな粒子径のポリスチレンラテックスを測定した実例を示す。

表1 主な仕様
General Specifications

測定原理	動的光散乱理論	
測定粒子径	3nm~6 μm	
測定時間	約2分間(測定開始から結果表示まで)	
サンプル液量	2~4mℓ	
分散媒	水、有機溶媒	
通信方式	SCSI(測定部とPC間)	
OS	Windows98	
光学系 光源	半導体検出器	レーザー(650nm)
サンプルセル	形状	シリコンダイオード
	温度調(20~70°C)	キュベットセル
		恒温水循環型
		電子温度調型
外形寸法	300(W) × 420(W) × 320(H) mm(測定部)	
質量	約18kg(測定部)	

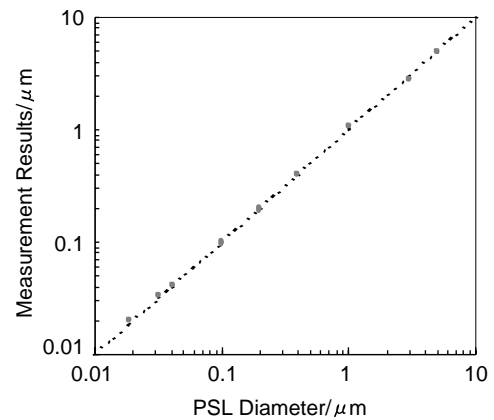


図6 ポリスチレンラテックス実測例
Example of PSL Measurement

6. 着色試料の実測例

図7にLB-500を使って、高濃度顔料を測定した実例を示す。

LAシリーズでは困難であった青色系のサンプルで、なおかつ、高濃度状態でも十分に測定ができることがわかる。この結果は、LAシリーズと組み合わせることにより、nmオーダの微小粒径から、 μm オーダの巨大粒子までの広範囲の粒径分布の測定が可能になることを示す。

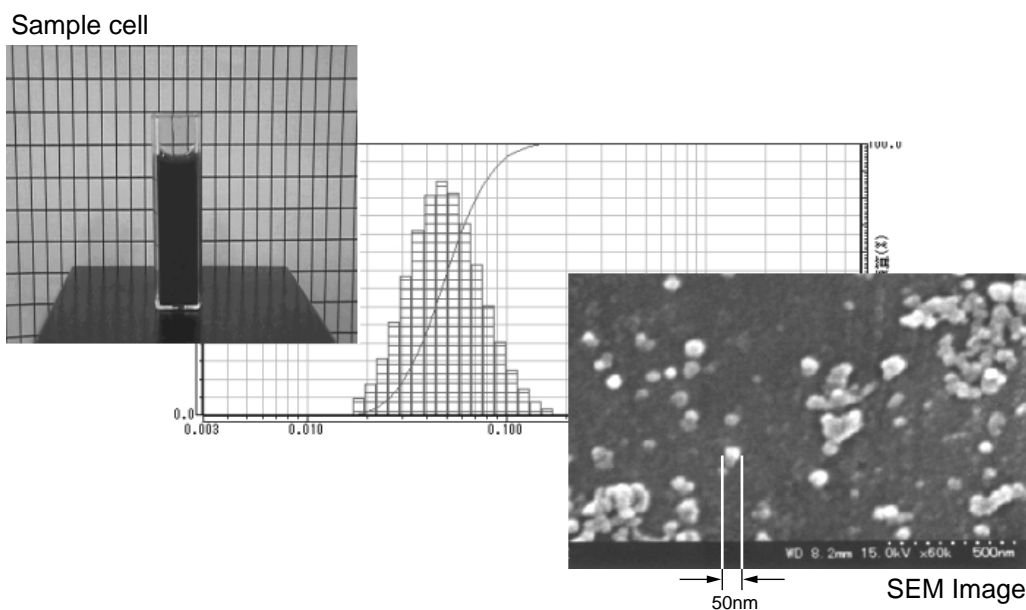


図7 高濃度顔料実測例
Example of a High-Concentration Sample

7. おわりに

以上に述べたように、LB-500は超微小粒子の粒径分布測定が可能で、広い測定濃度に対応した装置である。これは、従来の電子顕微鏡による観察が中心であったナノ素材の研究に定量的な分析手法を提案するものである。最先端の材料開発の分野や品質管理の分野で、幅広くお使い頂ければ幸いである。

参考文献

- 1) D.A.ROSS, H.S.DHADWAL, and R.B.DYOTT Journal of Colloid and Interface Science, Vol.64, No.3, pp533-542, May 1978
- 2) H.S.DHADWAL and D.A.ROSS, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.76, No.2, pp478-489, August 1980
- 3) W.HINDS and P.C.RESIT, Aerosol Science, Vol.3, pp.501-514, April 1972



山口哲司
Tetsuji YAMAGUCHI

pH. LA プロジェクト