

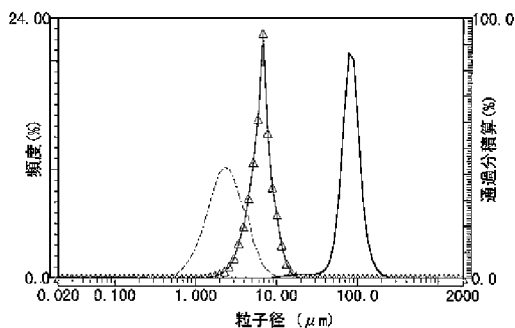
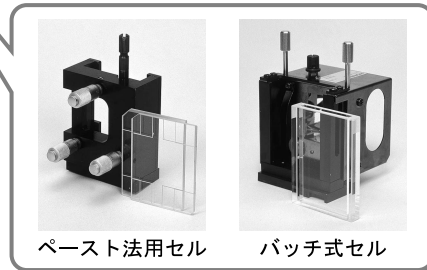
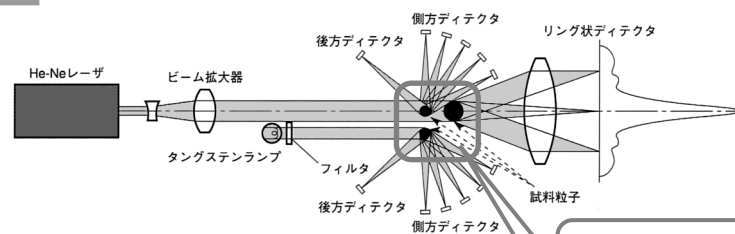
Selected Article
一般論文

レーザー回折 / 散乱式粒子径分布測定装置 LA-920 による微量試料の測定

Sampling Method for Small Amount Sample
Using Laser Scattering Particle Distribution Analyzer LA-920

小倉 淑子

測定原理



バッチセルによる微量アルミナの乾式粒子径分布測定結果

要旨

ホリバは12年前にレーザー回折 / 散乱式粒子径分布測定装置LA-500を製品化して以来 LAシリーズとして様々な機種を市場に出してきた。最近お客様からの、貴重な微量試料を測りたいとの要望が急増している。本報では、粒径分布の異なる標準試料を各種のサンプリング法で測定し、各手法の微量測定の特徴を比較評価した。また、バッチセルを使い簡易なサンプリング手法による微量試料の測定方法を紹介する。

Abstract

Since developing the LA-500 Laser Scattering Particle Analyzer as a commercial product 12 years ago, Horiba has brought LA series models onto the market. Recently, users have increasingly expressed their desire to analyze small-amount of precious samples. Accordingly, analysis of standard samples with different particle size distributions was conducted using various sampling methods, and the characteristics of small-amount analysis using the various methods were comparatively evaluated. This report describes such analysis and evaluation, and also introduces a method for analyzing small-amount samples via a simple sampling method using batch cells.

1. はじめに

レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置は、測定精度、操作性、測定時間、再現性に優れていることから、近年種々の分野で使用されるようになってきた。本方式の粒子径分布測定装置のサンプリング手法には、大きく分けて、試料を溶液の分散媒に分散させる湿式法と、試料粉末を乾燥した自然な状態のまま測定する乾式法がある。さらに、湿式法には、試料液を測定セルの中で循環させながら測定するフロー式、セルの中で攪拌しながら測定するバッチ式、および磁性サンプルやペースト状試料のためのペースト法がある。ペースト法は、極微量の磁性粉を高粘度のシリコンオイルに練りこみ2枚の板状セルに挟み込んで測定する¹⁾。

乾式法は、分散媒によって溶解や膨張が生じて状態が変化する粉体に適用されるが、湿式法に比べ多くの試料が必要となる。しかし、薬品、セラミックスなどの開発現場で扱う試料は微量で高価なものも多く、しかも乾燥状態で正確に測定したいとのニーズが急増している。

本稿では、各種サンプリング手法による微量測定の比較を行うとともに、新しい簡易乾式微量測定を紹介する。

2. 評価方法

微量測定の妥当性は、粒径分布が異なる各種の標準試料をそれぞれのサンプリング手法で測定し、メジアン径の実測結果、および、再現性のある結果が得られる測定に必要となる最少試料量から評価した。分布範囲の狭い試料としては日本工業規格の試験用粉体及び試験用粒子 JIS Z 8901 No.1, No.2, No.6 の3種類を、また、分布範囲の広い試料としては米国 BCR の検定済標準物質 No.70, No.69, No.67 の3種類、合計6種類を評価用試料に用いた。なお、粒径分布測定にはホリバのレーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置 LA-920 を使った。

表1に使用した標準試料の性状をまとめる。図1に示す電子顕微鏡像または光学顕微鏡像から、それぞれの粒子の粒径分布状態を見ることができる。

3. 湿式法

湿式法として、フロー式およびバッチ式により測定を行ない、メジアン径と測定に必要な量を確認した。結果を表2に示す。

粒子径の小さな JIS No.1, JIS No.2, BCR No.70 については、どちらの方式でも1~2mgの試料で測定可能であった。分散媒は、フロー式は約150ml、バッチ式は10mlが必要である。LAでは試料の透過率を95~70%に設定したときに、多重散乱が少なく精度よく測定できる。このため、粒子径の大きく、光遮蔽効果の小さな試料ほど多くの試料量を要する。バッチ式の場合は、あらかじめ超音波分散器を用いて適当に分散処理を施したものの一部をセルに注入して測定する。

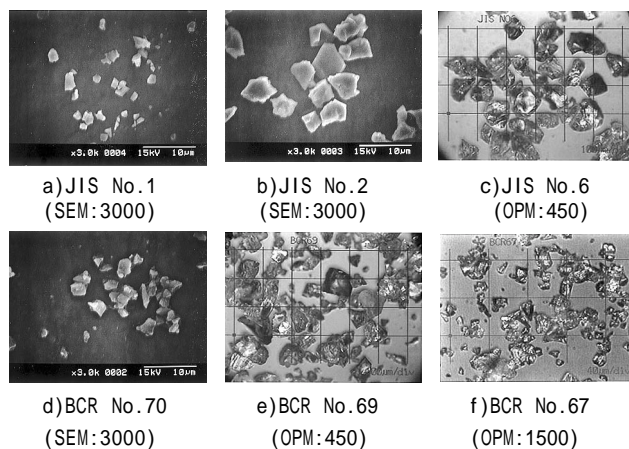


図1 評価用標準試料の電子顕微鏡像(SEM)と光学顕微鏡像(OPM)

The SEM image(SEM) and Optical Microscope image(OPM) of the standard sample

SEM image were taken by Hitach Scanning Electron Microscope S-2300, OPM image were taken by Keyence Optical Microscope VH-6100

表1 評価用標準試料
The standard sample for the evaluation

Standard	Material	Sample No.	Certified values (μm)
JIS Z 8901	Albedo fused alumina	No.1	$2 \pm 0.45^{*1)}$
		No.2	$4 \pm 0.5^{*1)}$
		No.6	$57 \pm 3^{*1)}$
BCR	Quartz	No.70	$0.5 - 12^{*2)}$
		No.69	$12 - 90^{*2)}$
		No.67	$3 - 20^{*2)}$

*1): The Stokes diameter at 50% over size

*2): The Stokes diameter at 3-94% over size

表 2 湿式法による測定結果 (フロー式とバッチ式)
The measurement result by wet-type (flow and batch method)

Measuring method Sample	Flow system		Batch	
	Median diameter (μm)	Amount of sample (mg)	Median diameter (μm)	Amount of sample (mg)
JIS No.1	2.3	1	2.5	1
JIS No.2	5.3	2	5.5	2
JIS No.6	66.9	100	70.2	20
BCR 70	3.0	2	3.5	2
BCR 69	45.5	100	45.3	20
BCR 67	11.3	50	12.0	10
Measurement condition				
Dispersion medium - Sodium hexametaphosphate				
Dispersion condition - Ultrasonic suspension excitation; 1m (Internal) and 5m (external 100W)				

4. ペースト法

ペースト法は本来 磁性を持つ試料やペースト状試料を希釈なしに測定するために開発された手法である。たとえば、磁性酸化鉄をシリコンオイル (1000Pa・s) に約 10 分間乳鉢でペースト状に練りこみ、2 枚のガラスプレートに挟み測定する。透過率調整のために 適当なスペーサを用いることもある。今回は、他の手法との比較のため、JIS No.1, No.2, No.6 の三つを上記の手法で調整して測定した。結果を表3に示す。

メジアン径はいずれもフロー式測定の場合より大きい。これは非球形の試料をセルで押さえるため 粒子が薄くなろうと光路に対して直角方向に配向したため、または凝集が生じたものと推察している。今回 JIS No.6 を測定の際に、スペーサーの厚さが薄く、また試料がセルより硬い研磨材であったためセルに傷がついた。ペースト法でこのような試料を測定することは少ないと思われるが、身近な失敗例として報告しておく。

表 3 ペースト法による測定結果
The measurement result by paste method

Sample	Median diameter (μm)	Amount of sample (mg)
JIS No.1	2.6	2~3
JIS No.2	6.5	3~5
JIS No.6	90.4	100

5. 乾式法

図-2に乾式フローセルの構造図を示す。標準的な乾式測定は次の手順で行う。まず、試料カップに約5mlの試料を投入し、カップを振動させながら吸引機により吸い込み、粉体がセルを通過する際に測定を行う。

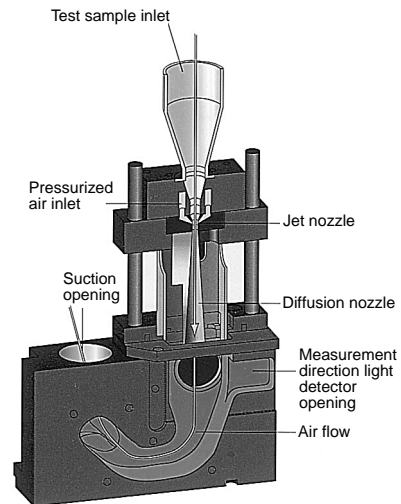


図 2 乾式フローセルの構造
The dry method flow-type cell

乾式測定には透過率モードとトリガーモードの2つの自動測定モードがあり、前者は、透過率が設定された範囲内にある散乱データのみを有効に取りこむ。その分、試料が余計に必要となる。後者は設定された強度以上の散乱光が検知されたときに測定が開始される。試料が少ない場合は、より微量試料で測定できるトリガモードが用いられる。

今回の乾式法の評価では、トリガーモードで行い、測定条件は次のように設定した。

- データの取り込み回数 : 1 回
- トリガー測定検出器番号 : 70 番
- トリガー・散乱光設定強度: ブランク値の 2 倍

結果を表4に示す。

表 4 乾式トリガー法による測定結果
The measurement result by dry-type trigger method

Sample	Median diameter (μm)	Amount of sample (mg)	Success rate (%)
JIS No.1	1.6	200	50
JIS No.2	4.9	200	50
JIS No.6	74.5	500	20
BCR 70	2.6	200	50
BCR 69	42.5	300	20
BCR 67	10.4	200	30

表中の測定確率とは、試料投入回数に対する測定値が表示される回数を比率で表わしたもので、粒子径の小さいものほどセル中に滞留する時間が長くなるため測定できる確率は高くなり、逆に大きいものほど低くなる。今回は400～2500mgの試料が必要で、湿式やペースト法に比べると段違いに多くを要したが、粒子径に応じてトリガー検出器を選び、データ取り込みのタイミングに合わせてサンプルを投入するようにすると、スパテラ1杯程度のサンプルを1回投入するだけでも測定できる。

6. 簡易乾式バッチ測定の試み

乾式での微量測定をしたいとの要求は多い。前述のように、トリガー測定の条件設定、試料投入のタイミング合わせをうまくすれば微量測定が可能となる。しかし、これにはかなり熟練が必要になる。

今回、この煩わしさを解消する一つの方法として、湿式用バッチセルを利用した簡易な乾式微量測定を試みた。

従来、粒径分布測定においては、サンプル粒子がセルに付着するのを如何に防ぐかがオペレータの課題であった。事実、乾式セルにおいても試料をセル内面に付着させないような空気の流れを作る構造にしている。今回は、その発想を逆に捉え、セル内面に試料をうまく付着させることができれば測定できるはずである。そこで、バッチセルの底角部に2～3mgの試料を投入し、エアガン(KURITA製ツリーガンK[®]、エア供給圧0.5mPa)で吹き上げて見た。すると、粉体はセル内壁にぶつかりながらうまく分散され付着した。この時、セル開口部を手でふさぎながら行うとセルの中心付近に付着させることができる。但し、JIS No.6とBCR No.69は粒子径が大きいためエアガンを使っていない。

結果を表5に示す。

この方法はうまく付着する試料であれば必ず測定できるが、硬度の高い試料の場合にはセル内面を傷つけないように注意が必要となる。

表5 乾式バッチ法による測定結果
The measurement result by dry-type batch method

Sample	Median diameter (μm)	Amount of sample (mg)
JIS No.1	2.2	2~3
JIS No.2	6.1	2~3
JIS No.6	76.3	5~10
BCR 70	5.4	2~3
BCR 69	56.7	5~10
BCR 67	11.3	2~3

7. 考察

各測定手法による粒子径分布の測定結果を図3に示す。(P.43 参照)

分布範囲の狭い試料 JIS No.1, No.2, No.6 は、No.2のトリガー測定を除いてはほぼ一致した結果が得られた。なお、No.2のトリガー測定のメジアン径が他と異なっているが、これは測定回数が少ないために生じたバラツキと判断している。

一方、分布範囲の広い試料では、BCR No.69, No.67の2つはいずれの手法もほぼ一致する結果が得られた。しかし、BCR No.70を乾式バッチ測定した場合、1μm以下の粒子の存在比率が極端に少なく、ピークトップが他の手法に比べ大きい方に偏っている。これは、乾式バッチの場合、一般に知られているように微小粒子ほど捕集効率が悪くなるためか²⁾、あるいは凝集によるものかの原因解明は、100μm以上の大きな粒子への適用性の確認とともに今後の課題である。

8. おわりに

以上、各種サンプリング手法の特徴の検討と、湿式バッチセルを応用し、簡単に微量乾式測定ができる一例を紹介した。本簡易法は試料の付着力の解明、セル構造など検討すべき課題は少なくないが、お客様からの様々な要求に対し頭を悩ましていた分析サービス担当者が、発想の転換から意外な効果が得られた例と考え紹介した。すでにLAをお使いいただいているお客様にも拙稿が少しでもお役に立てれば幸いである。

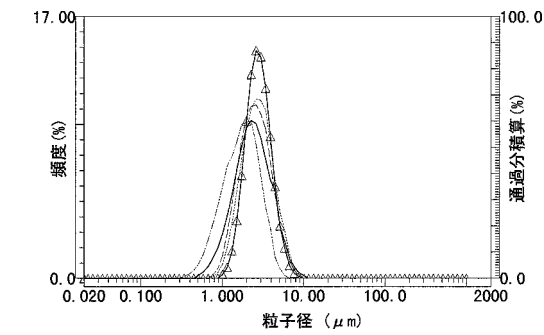
今後とも、さらに広い分野でLAシリーズをご活用いただけることを願い、ノウハウの蓄積と創造を高めていきたい。

参考文献

- 1) 実用新案 第2598857号
- 2) 粉体工学便覧 第2版 粉体工学会 日刊工業新聞社 p.25 粒子の慣性力を利用する方法

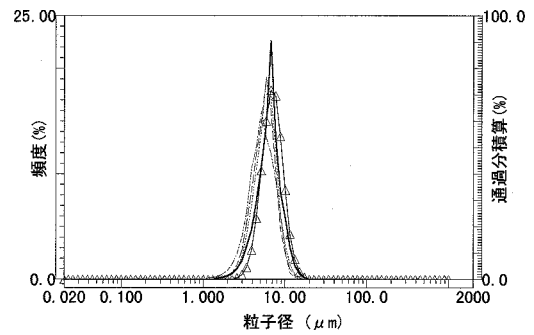


小倉淑子
Yoshiko OGURA
分析センター



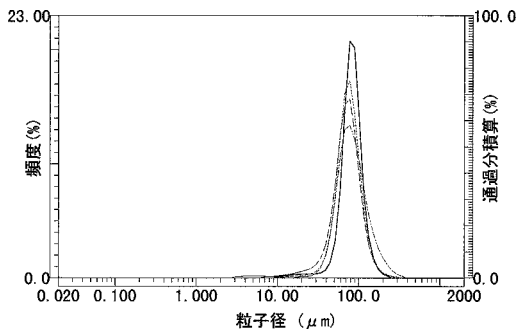
a) JIS No.1

-----	Wet-type flow method	2.333 μm
.....	Wet-type batch method	2.520 μm
-----	Dry-type trigger method	1.6340 μm
_____	Dry-type batch method	2.187 μm
△-△	Paste method	2.564 μm



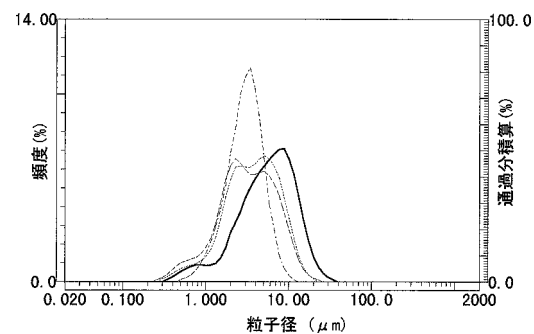
b) JIS No.2

-----	Wet-type flow method	5.278 μm
.....	Wet-type batch method	5.510 μm
-----	Dry-type trigger method	4.892 μm
_____	Dry-type batch method	6.053 μm
△-△	Paste method	6.543 μm



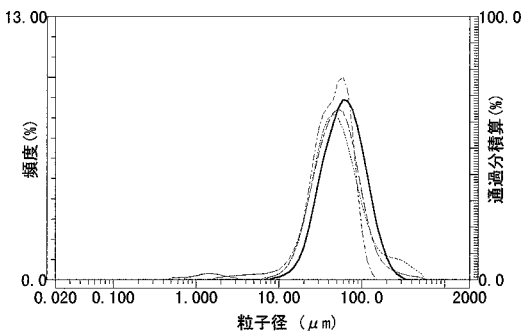
c) JIS No.6

-----	Wet-type flow method	66.864 μm
.....	Wet-type batch method	70.198 μm
-----	Dry-type trigger method	74.496 μm
_____	Dry-type batch method	76.308 μm



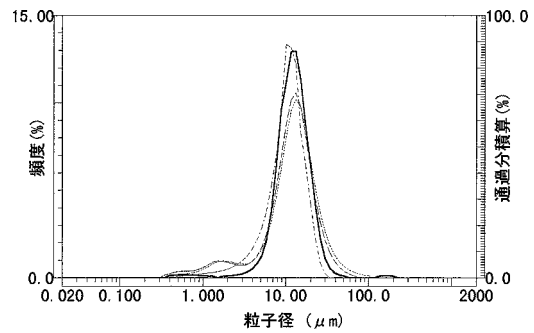
d) BRC No.70

-----	Wet-type flow method	2.949 μm
.....	Wet-type batch method	3.472 μm
-----	Dry-type trigger method	2.835 μm
_____	Dry-type batch method	5.446 μm



e) BRC No.69

-----	Wet-type flow method	45.471 μm
.....	Wet-type batch method	45.257 μm
-----	Dry-type trigger method	41.325 μm
_____	Dry-type batch method	56.319 μm



f) BRC No.67

-----	Wet-type flow method	11.288 μm
.....	Wet-type batch method	11.975 μm
-----	Dry-type trigger method	9.847 μm
_____	Dry-type batch method	11.391 μm

図3 サンプリング法による粒径分布の差異
The particle size distribution by various sampling method