

粒子の形態分析 3. 粒子径分析

3. 3 レーザ回折・散乱法, 光子相関法

早川 修*, 椿 淳一郎 **

Osamu HAYAKAWA, Jun-Ichiro TSUBAKI

1. はじめに

光は、直交する同じ位相の電場と磁場が空間を伝播する波動と説明される。粒子に光が照射されると、粒子内の電子分布と電場との相互作用の結果、粒子内に双極子振動が形成され、そこから光の再放出（回折・散乱）が起こる。レーザ回折・散乱法は、光の波長、粒子径、粒子屈折率等の物性によって、粒子の回折・散乱光パターンと強度が異なる現象を利用し粒子径分布を測定するもので、操作性、再現性が極めて良い方法として近年急速に普及した。また液中の超微粒子にレーザ光を照射すると、ブラウン運動する粒子の位置関係により光が干渉し、散乱光強度の揺らぎが起こる。光子相関法は、この散乱光強度の周波数特性がブラウン運動の速度、すなわち粒子径によって変わることを利用し、レーザ回折・散乱法ではカバーできないナノメートルオーダーの粒子径を測定する。これらの方は、干渉性に優れた単波長レーザ、高感度な光学系の設計、演算処理能力の高いパソコンの採用によって発展したものであり、現在種々の装置が研究開発・生産現場において使用されている。本稿では、レーザ光

を用いたこれら二つの粒子径分布測定法について、測定原理並びに装置構成、粒子物性や測定条件が粒子径分布に及ぼす影響、更にこれら測定法に関連した規格化・標準化の現状を述べる。

2. レーザ回折・散乱法

2. 1 測定原理

レーザ回折・散乱法は、粒子径に応じて変化する散乱光パターンの違いを利用して、粒子径を求める測定法である。単一球状粒子に平面波の入射光が照射される場合、粒子から散乱される光の強度は Mie 理論によって散乱角度、入射光の強度、波長、粒子径、および溶媒に対する粒子の相対屈折率の関数として次式のように表される。

$$I(\theta) = \frac{I_0}{2\kappa^2 a^2} \{ |S_1(\theta)|^2 + |S_2(\theta)|^2 \} \quad (1)$$

ここで、 $I(\theta)$ ：角度 θ における散乱光強度、 I_0 ：入射光強度、 κ ：波数 $(2\pi/\lambda)$ 、 λ は入射光波長）、 a ：球中心から観測面までの距離、 $S_1(\theta), S_2(\theta)$ ：観測面に垂直および水平方向の散乱振幅関数である。散乱振幅関数は、散乱パラメータ α ($=\pi x/\lambda$, x は粒子径)、屈折率パラメータ β ($=m\alpha$, m は粒子相対屈折率) を用いて更に複雑に表される。詳細は成書を参照されたい^{1~3)}。入射光の波長、偏向成分および粒子相対屈折率が一定の場合、散乱光強度分布は散乱パラメータ α 、すなわち粒子径 x により変化する。 α が小さい場合、散乱光強度は、粒子径に対して急激に小さくなるが、そのパターンは図1 (a) に示すように粒子径によって変化しない Rayleigh 散乱となる。散乱パラメータが $2 < \alpha < 10$ では、図1 (b) に示すように、散乱光は前方だけでなく、側方および後方の広い角度範囲内で緩慢に振動変化を示す Mie 散乱となる。更に α が大きくなると、図1 (c) のように、散乱光は前方の小さな角度範囲内に集中し、不規則振動が更に激しくなり光回折が支配的になる。このように粒子径が波長に

1998年6月10日受付

* 三井・デュポンフロロケミカル㈱生産技術グループ
(〒424-8631 清水市三保 3600) TEL 0543-34-7600

(著者紹介)

1989年山形大学大学院修士課程修了後、同年(財)ファインセラミックスセンター試験研究所に入所。現在三井・デュポンフロロケミカル株式会社。工学博士。

専門：粉体工学。粒子径分布測定技術を系統的に研究。現在は、テフロン®粒子の合成と評価に従事。

**名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻
(〒464-8603 名古屋市千種区不老町) TEL 052-789-3096
(著者紹介)

1976年名古屋大学大学院工学研究科博士課程修了、同年名古屋大学化学工学科助手、1986年同助教授、1987年(財)ファインセラミックスセンター、1994年名古屋大学教授、現在名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻教授。工学博士。

専門：粉体工学。粉体粒子の評価、特に粒子形状、付着物性、粒子径分布、充填層・移動層集塵。現在は、セラミックス原料調製、成形プロセスを解析。

モットー：現場に役立つ基礎研究。

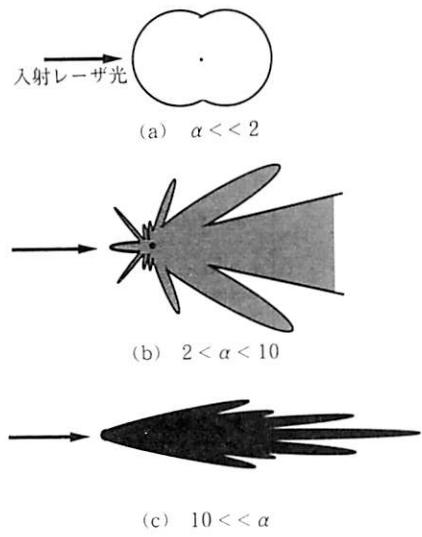


図1 粒子径の変化に伴う散乱光パターンの変化

比べ十分大きく、かつ散乱角度が小さい場合には、式(1)で示した散乱光強度分布は、次のFraunhofer回折理論の近似式で表される⁴⁾。

$$I(\theta) = \frac{I_0}{\kappa^2 a^2} \alpha^4 \left\{ \frac{J_1(\alpha \sin \theta)}{\alpha \sin \theta} \right\}^2 \quad (2)$$

ここで J_1 : 第1次ベッセル関数である。Fraunhofer回折近似理論では、波長を一定とした場合、回折光強度分布は粒子径のみの関数となることから、粒子屈折率が不明でも、測定された光強度分布から粒子径を決定できる。

2.2 装置構成

レーザ回折・散乱法粒子径分布測定装置は、図2に示すように、散乱光検出部、分散槽、演算処理部から構成されている。また表1は、現在国内で市販されて

いる最新のレーザ回折・散乱法粒子径分布測定装置の仕様一覧である。

光の回折散乱パターンは、基本的には粒子の大きさと光の波長の比で決まるので、光源には出力数mWの單一波長He-Neもしくは半導体レーザが使用されている。レーザ光は、ビームエキスパンダーにて平行度が高いコヒーレントな光束に広げられ、セル中の粒子群を照射する。湿式で試料を測定する場合には、フローセルを用いる。攪拌翼内蔵の分散槽に満たされた懸濁液は、循環ポンプによってフローセルのクリアランス数mmの間隙を循環する。粒子群によって散乱されたレーザ光は、前方の集光レンズによって屈折し、その焦点面に設置された前方散乱光検出用ディテクタに集められ、散乱光強度が測定される。同一径の個々の粒子から同一方向に散乱した光は、セル内の粒子位置によらず集光レンズによりディテクタ焦点面上で同一円周上に集められる。大きさの異なる粒子が存在する場合は、粒子径によって異なる散乱光強度パターンがディテクタ上に重畠される。ディテクタの形状は、シリコン基板上に複数のフォトダイオードを同心円状に配した扇形のリングディテクタが主流だが、直線配列をなすディテクタを採用した機種もある。ディテクタ中心部は、大粒子の強く振動した散乱光を検出するために、円心方向の素子の幅を狭く密に配置してあるのに対し、外側の素子は、半径方向に急激に弱くなる散乱光強度分布を感度よく検出するため、受光面積を広くしS/N比を向上させている。粒子により散乱されなかった光は、集光レンズによってリングディテクタの中心素子に集光され、光軸調整やバックグラウンド強度および粒子濃度の測定に用いられる。

波長に対し十分大きな粒子を測定する場合は、回折が支配的なため、前方微小角の散乱光強度分布パター

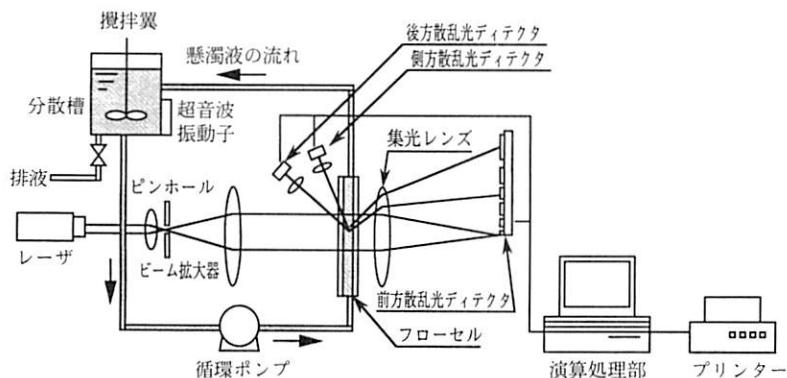


図2 レーザ回折・散乱法の装置構成

表1 最新レーザ回折・散乱法粒子径分布測定装置仕様一覧

メーカー (ディーラ)	機種名	測定範囲 (μm)	ディテクタ素子数	粒径区分 チャンネル数	光源 (nm)	測定ユニット (オプション)
CILAS (ニューメタルス &ケミカルス)	1064	0.04~500	前方46	64ch測定, 100ch表示	半導体レーザ830 ×2本	乾式対応
	920	0.3~400	前方18	20ch測定, 30ch	半導体レーザ830	
COULTER (コールター)	LS230	0.04~2000	126+PIDS 7	116ch	半導体レーザ750 +ハロゲン	乾式対応
	LS200	0.4~2000	126	92ch	半導体レーザ750	
	LS100Q	0.4~900	120	84ch	半導体レーザ750	
Honeywell (日機装)	HRA	0.04~1000	120	117ch	半導体レーザ780 ×3本	乾式対応
堀場製作所	LA-920	0.02~2000	前方75 側方後方12	85ch	He-Ne レーザ632.8 +タンゲステン	乾式, 高濃度 サンプル対応
MALVERN (日本シーベル ヘグナ)	MasterSizer-S MasterSizer-micro plus	0.05~900 0.05~550	前方43, 後方2 前方43, 後方2	100chまで可変 100chまで可変	He-Ne レーザ633 He-Ne レーザ633	乾式対応
セイシン企業	LMS-30	0.1~1000	前方49 前方高角度3 後方3	55ch	半導体レーザ670	乾式対応
島津製作所	SALD-2000J	0.03~700	前方76, 側方1, 後方2	51ch	半導体レーザ約680	乾式, 高濃度 サンプル対応
	SALD-3000S	0.08~3000	前方76, 側方1, 後方2	51ch	半導体レーザ690	
	SALD-200V	0.5~100	前方54	51ch	半導体レーザ670	
SYMPATEC (日本レーザー)	HELOS-BF	0.1~175		4レンジ可変	He-Ne レーザ632.8	乾式対応
	HELOS-KF	0.1~875	前方31	6レンジ可変(31ch/ レンジ)	He-Ne レーザ632.8	
	HELOS-LF	0.1~1750		8レンジ可変	He-Ne レーザ632.8	

ンのみの測定でよいが、粒子径が波長に近いサブミクロン粒子を測定する場合、前方小角散乱パターンだけでは、粒子径を特定するのに必要なパターンの違いを検出するには不十分である。従来レーザ回折・散乱法の測定下限が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ と言われたのは、微小粒子からの散乱パターンの違いを前方散乱光だけでは識別できなかっただためである。しかしながら最新機種では、レンジ切り替えなしで微粒子から大粒子までの散乱パターンの違いを一度に検出するための工夫が加えられており、測定下限が数十 nm、上限は 2~3mm 程度まで拡張されるようになった。例えば、より高角度の散乱光を検出するため、表1に示すように側方や後方に複数のディテクタを配置したり、レーザ光より波長の短いタンゲステンランプを用い、その偏光特性を測定することで微小粒子からの散乱パターンの違いを検出し易くした機種がある。また入射角度を変えた複数のレーザ光を粒子群に照射することにより、低角度から高角度にわたる散乱光を、一つの連続したパターンとして検出できる光学系を採用した機種や、図3に示すように、ディテクタに集光する細束レーザ光を利用することで、高角散乱光を前方散乱光ディテクタで検

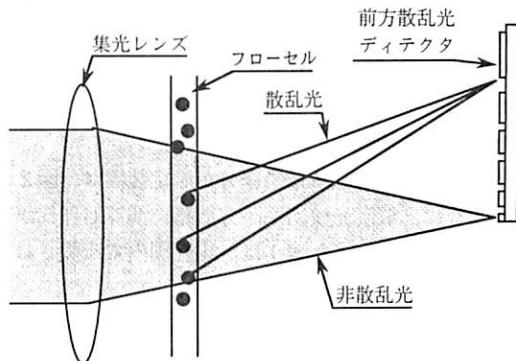


図3 逆フーリエ光学系

出を可能にした機種もある。ディテクタの素子数に関しては、数が多いほど粒子径に対する分解能が向上するが、多過ぎても後述の逆変換過程が複雑となり計算誤差を引き起こす要因になる。

循環系に関しては、大出力遠心ポンプ等の採用により、沈降しやすい粗大粒子の循環を可能にした機種がある。また、分散槽には粒子の再凝集を防止するため、超音波分散器や超音波プローブが内蔵されてい

る。

各ディテクタで検出された信号は、A/D変換され演算処理部に送られる。散乱光強度が、数百回から数千回検出され、その散乱光強度分布パターンの平均値を2.1項で説明した回折・散乱理論にて解析し粒子径分布を求める。レーザ回折・散乱法の再現性の良さは、このような装置構成に関係するところが大きい。

2.3 逆変換

先に述べたように、測定される散乱光強度分布パターンは、大きさの異なる複数粒子からの散乱光の重ね合わせである。これを線形連立方程式で表すと次のようになる。

$$\begin{vmatrix} L_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ L_n \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} M_{1,1} & \cdots & M_{1,m} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & M_{ij} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} \begin{vmatrix} S_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ S_m \end{vmatrix}$$

ここで L_i ($i=1, 2, \dots, n$) は n 個の各素子によって検出された、複数粒子からの散乱光が重ね合わされた強度を示す。粒子径の最大と最小を仮定し、その区間を素子の数と同じだけ分割し、各区間を一つの粒子径 x_j ($j=1, 2, \dots, m$) で代表させる。 S_i ($i=1, 2, \dots, m$) は、粒子径 x_j と対応しており、 S_i すべてを加えた場合 100 % となる体積基準の相対粒子割合である。 $M_{n,m}$ は粒子径分布 S_i を散乱光強度 L_i に変換する係数行列であり、粒子径 x_j の単位粒子量の粒子群によって散乱された光のうち、 n 番目の素子で検出される散乱光強度を示す。 $M_{n,m}$ は、素子の形状や、配置、焦点距離等を勘案し、Fraunhofer 回折または Mie 散乱理論を用いて計算される。Mie 散乱理論を用い各要素を計算する場合は、前述したように粒子と溶媒の相対屈折率も必要となる。散乱光強度分布パターンから粒子径分布を得るために、上記連立方程式の逆変換を行うことになる。しかし単純には逆変換の際に安定した解が得られず、 S_i のいくつかは負の値を示したり、粒子径分布が振動することがある。そこでなめらかで非負な粒子径分布を得られるように、拘束条件を加え繰り返し計算を行う方法が採用されている^{1, 5)}。

2.4 測定上の問題点

2.4.1 粒子屈折率の影響

散乱光強度分布パターンを Mie 散乱理論を用い解析する場合には、粒子の相対屈折率が必要である。粒

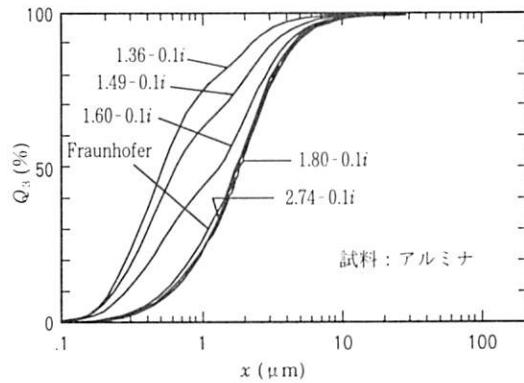


図4 屈折率実数部の入力値が、粒子径分布解析結果に及ぼす影響

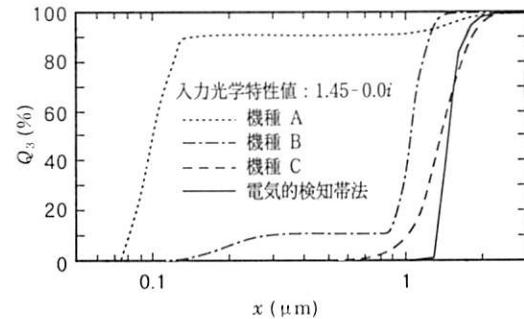


図5 粒子の実測屈折率(1.45)を入力した場合の、粒子径分布測定結果
(公称1.4 μmの単分散球状シリカ粒子)

子屈折率は、光の屈折を表す実数部と光の吸収を表す虚数部の複素数で表される。図4は、サブミクロン粒子を含むアルミナにつき、屈折率実数部の入力値が粒子径分布解析結果に及ぼす影響を示したものである⁶⁾。入力屈折率に応じて粒子径分布が大きく変化することが分かる。アルミナの屈折率は、文献値で 1.76⁷⁾ と既知であるため粒子径分布を得ることは容易であるが、粒子屈折率が物性表に載っていない試料を測定する場合、屈折率の入力値が決められないため誤った測定結果を得る可能性が高い。粒子屈折率実数部の測定は容易ではなく、ましてや虚数部の測定は实际上不可能なことから、レーザ回折・散乱法では屈折率未知試料の測定は不可能とされてきた。

この他に測定機種ごとに光学系の配置、光源の波長、演算ソフトが異なるために、粒子屈折率が分かれている場合もある。それが屈折率の入力値として不適切な場合がある。図5は、公称 1.4 μm の単分散球状シリカ粒子を、メーカーの異なるレーザ回折・散乱法 3 機種と電

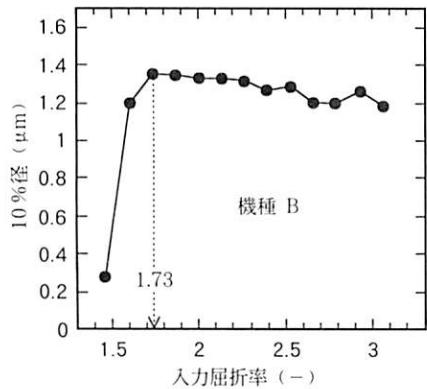


図6 最適入力光学特性値の推定法
(入力屈折率と10%径の関係)

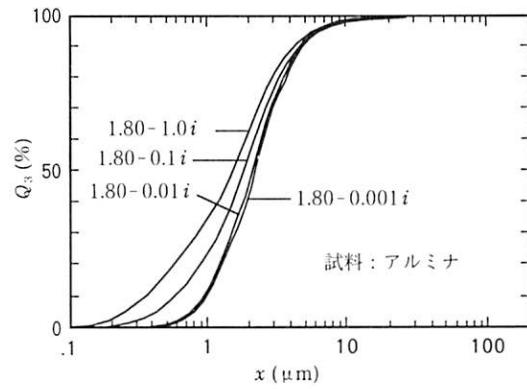


図8 屈折率虚数部の入力値が、粒子径分布
解析結果に及ぼす影響

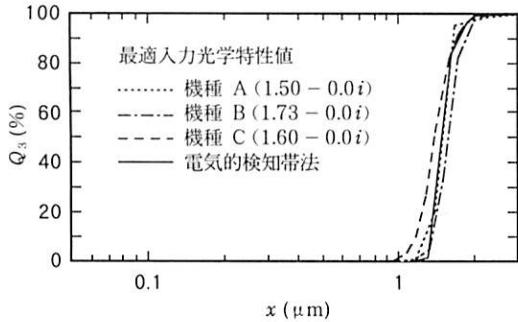


図7 最適入力光学特性値で解析した粒子径分布

気的検知帶法で測定した結果である⁶⁾。電気的検知帶法は、公称値と一致する結果が得られたが、レーザ回折・散乱法では実測した粒子屈折率を入力しているにもかかわらず、明らかに存在しない微細粒子成分が多く検出されており、装置間の整合性も極めて悪い。しかし、何れの機種も入力屈折率を若干変化させると、公称値に一致する結果が得られるようになった。このことから装置に入力する屈折率は、装置固有の光学特性値と考えられる。筆者らは、図4に示すように、入力屈折率を種々変化させ計算した粒子径分布の10%径を読みとり、図6のように10%径と入力屈折率の関係をプロットしたところ、10%径が最も大きくなる入力屈折率が最適光学特性値であることを見出した⁶⁾。機種ごとに最適光学特性値を推定し、その値で再計算した粒子径分布を図7に示す。最適光学特性値は機種ごとに異なるが、各機種ともに得られた結果は公称値と一致した。また分布を持つ各種セラミックス粉体にも本推定法を適用したところ、機種間の整合性が向上する場合が多くかった。

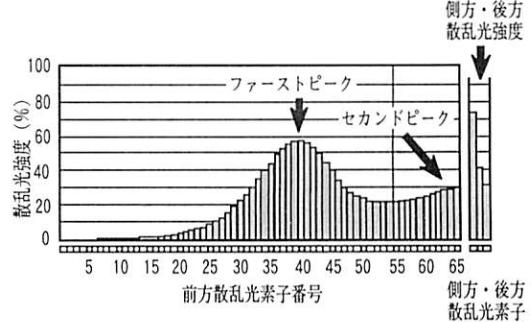


図9 炭化ケイ素の散乱光強度分布（粒子屈折率：2.65）

ところで装置に入力する光学特性値は、実数部だけでなく虚数部も必要となる。図8は、屈折率虚数部の入力値が粒子径分布解析結果に及ぼす影響をアルミナ粒子につき示した結果だが、図4と同様、粒子径分布が大きく変動する。そこで屈折率虚数部が大きな金属粉体や逆に小さな有機物粉体に対しても、上記推定法の考え方を虚数部にも拡張してみた⁸⁾。実数部・虚数部すべてを組み合わせて計算した結果の中で、10%径が最も大きくなる粒子径分布を選んだところ、文献値から得た結果に比べ装置間の整合性が向上した。本推定法は、粒子屈折率未知試料の測定を可能にし、単分散粒子測定の際の機種間の整合性を向上させるのに有效である。

一方、粒子径分布を計算する際に、一次情報として利用される散乱光強度分布データから、最適入力光学特性値を推定する方法も提案されている⁹⁾。図9は、粒子屈折率が2.65と大きい炭化ケイ素を測定した場合の散乱光強度分布であるが、前方散乱光ディテクタで検出されるファーストピーク散乱光強度に対し、側

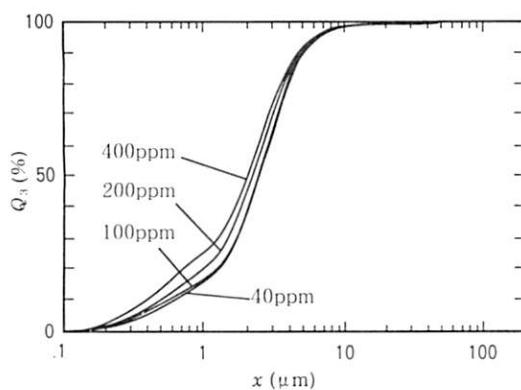


図10 懸濁液濃度の増大に伴う粒子径分布の変動
(多重散乱)

方および後方散乱光強度が大きくなっている。屈折率の小さい試料の場合は、この結果ほど側方および後方散乱光強度が大きくならない。この現象を利用すれば、入力すべき光学特性値の目安を得られる。またファーストピークは、存在量の多い粒子径に対応するため、ファーストピーク位置の素子番号からモード径が推定でき、更にセカンドピークの大きさからは、入力光学特性値虚数部に関する情報も得られる。これらの方法も入力光学特性値の妥当性を判断するのに役立つ。

2.4.2 懸濁液濃度の影響

粒子濃度が高くなると、粒子により散乱された光が再び別の粒子によって散乱される多重散乱が起こる。図10にその影響を示すが、懸濁液濃度が高くなるに従い、粒子径分布は小粒子径側にシフトする。これは多重散乱現象により最初の粒子からの散乱角度が見かけ上大きくなり、実際より小さな粒子径として測定されるためである。測定時の懸濁液濃度は、装置適正濃度範囲内のできるだけ低い濃度に調整する必要がある。

2.4.3 光軸のずれの影響

レーザの光軸が外乱によってずれた場合、図11に示すように時間と共に粒子径分布が次第に大粒子径側にシフトし、粗大粒子が多く含まれるような分布を得る¹⁰⁾。これは循環ポンプ等の振動により光軸がずれ、非散乱光がリングディテクタの最も中心側の素子で検出されたためである。最新の装置では、循環ユニットを光学系より分離したり、衝撃吸収構造や頑丈な光学ベンチ構造を採用することで光軸のずれを防止している。また光軸自動調整機構により、光学系を最適状態に保つ機種も多い。

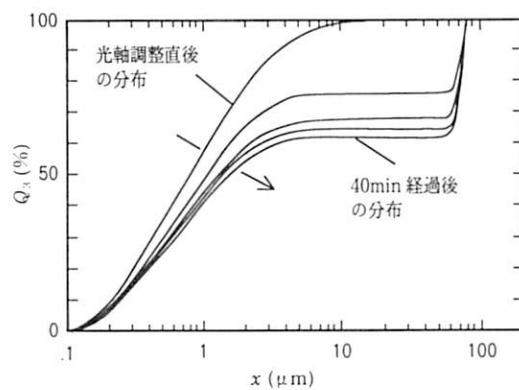


図11 光軸のずれにより生じる、粒子径分布の経時変化

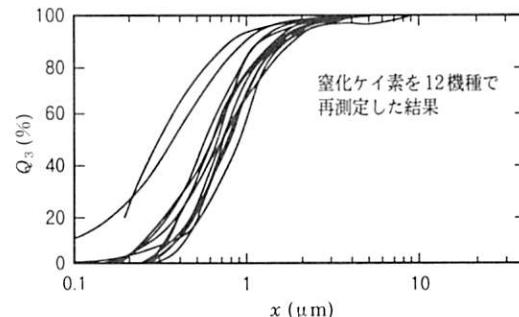


図12 12機種による表2の窒化ケイ素再測定結果

2.5 機種間の整合性

レーザ回折・散乱法は、表1に示すように、現在多くの機種が存在する。粒子径分布測定は、粒子の大きさと量を求める計測技術のため、同じ試料を同じ原理で測定すれば、同じ結果が得られなければならない。しかしながら現状は、機種によって結果が大きく異なる。表2は、各種ファインセラミックス原料粉体をメーカの異なるレーザ回折・散乱法8機種で測定した結果である¹¹⁾。粒子径分布測定結果は、試料調製条件によっても大きく変わるために、ここでは測定時の調製条件を厳密に規定している。標準偏差の値を平均値で割った変動係数を用い、ばらつきを定量的に表したところ、50 % 径では変動係数が 20 % 以下となり機差は比較的小さいのに対し、分布の両端部の 10 %、90 % 径では、試料によっては変動係数が 30 % 以上と機差が大きくなかった。図12は、新機種を加えた12機種で表2の窒化ケイ素を再度測定した結果だが、新機種ほど粒子径分布が微細になり、機種間のばらつきが更に増大した¹²⁾。新機種のメーカーの説明によれば、

表2 レーザ回折・散乱法8機種による、ファインセラミックス
原料粉体測定結果

試 料		10 % 径	50 % 径	90 % 径
アルミナ	平均値 (μm)	0.71	2.10	4.69
	変動係数 (%)	35.9	12.7	9.6
チタン酸バリウム	平均値 (μm)	0.72	1.66	2.87
	変動係数 (%)	30.7	9.3	15.2
炭化ケイ素	平均値 (μm)	(0.24)	0.64	1.96
	変動係数 (%)	(34.5)	18.0	31.2
窒化ケイ素	平均値 (μm)	0.42	0.99	2.48
	変動係数 (%)	23.1	12.0	24.4
窒化ホウ素	平均値 (μm)	3.43	8.79	17.2
	変動係数 (%)	18.5	11.8	17.3

分布が微細になった理由は、微粒子からの散乱光検出感度が向上したためとのことであった。ここでは便宜上光学特性値に文献値を入力しており、2.4.1項で述べたように各装置ごとに入力値を最適化すれば、機種間のばらつきが小さくなる可能性はある。レーザ回折・散乱法は、測定結果の正確性という観点から、今後更なる装置開発が必要である。

2.6 粒子形状の影響

レーザ回折・散乱法では、散乱光パターンの解析に球形粒子を仮定しているため、粒子の形状が球からずれれば、測定結果も粒子形状の影響を受ける¹³⁾。図13は、塊状、板状、棒状粒子をレーザ回折・散乱法で測定し、粒子形状の影響を検討した結果である^{14, 15)}。粒子径の定義にも様々なものがあるが、粒子形状の影響を受けない粒子径の定義としては、等体積球相当径が挙げられる。等体積球相当径は、原理的には電気的検知帶法で測定されるため、ここではレーザ回折・散乱法で測定された粒子径分布の10, 50, 90%径を、電気的検知帶法の結果で除し、その比を NR と定義し粒子形状の影響を検討した。その結果、板状粒子の測定では NR_{90} が1より大きくなり、棒状粒子の測定では NR_{10} , NR_{90} が共に1から大きく外れた。つまり、レーザ回折・散乱法で板状粒子の測定をした場合、電気的検知帶法より90%径が大きくなり、また棒状粒子の測定では分布の幅が広くなることが明らかになった。形状異方性粒子は、フローセル中で懸濁液の流れに沿って配向する傾向にある。棒状粒子の場合、長径と短径の散乱光パターンが異なり¹⁶⁾、短径の情報は10%径に、長径の情報が90%径に反映される。また板状粒子の場合、粒子面の大きさが測定さ

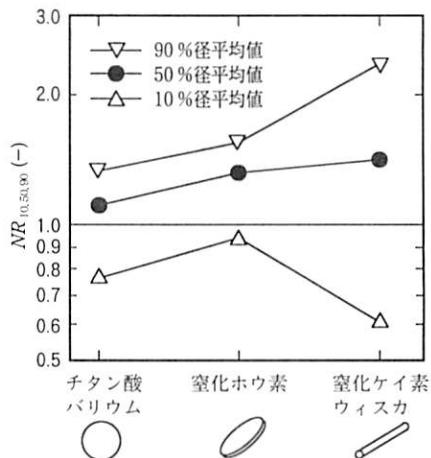


図13 レーザ回折・散乱法における、測定粒子形状の影響

れ、厚みは測定されにくい。形状の影響が現れたのは以上の理由による。

2.7 高濃度懸濁液および乾式測定への応用

レーザ回折・散乱法では、あらかじめ調製された懸濁液を、装置適正濃度(数百 ppm)になるまで分散槽内の溶媒に希釈してから測定を行うが、濃厚懸濁液を希釈せず直接測定したいという要求が強い。そこで濃厚懸濁液を直接二枚のガラス板に挟み、そこにレーザ光を照射して散乱光強度を測定する方式が開発された^{17, 18)}。ガラス板の間隔を極力狭くし、光路長を短くすることで、多重散乱を防ぎ、光の透過性を高めている。本機構の採用により、これまでレーザ回折・散乱法では不可能であった濃厚懸濁液の測定、液中で再凝

集しやすい試料の測定が可能になった。

液中で壊れやすい、または溶解しやすいサンプルは、乾燥粉体の粒子径分布を測定することになる。試料を圧縮空気と共に高速ジェットノズルから噴射することで、凝集粒子を強制分散させ、乾式での粒子径分布測定を可能にするユニットが最新の装置には備えられている。分散力が強いので、凝集性の弱い試料に対しては湿式と同様な分布が得られるとの報告¹⁹⁾もあり、湿式法に比べ試料前処理が不要な分、測定時間が短縮できるメリットがある。また顆粒等の壊れやすい試料用に、電磁フィーダーから試料を測定部に自由落下させるユニットを備えた装置もある。

2.8 レーザ回折・散乱法の規格化・標準化の現状

レーザ回折・散乱法に関する規格には、JIS R 1629：ファインセラミックス原料のレーザ回折・散乱法による粒子径分布測定方法、ASTM E1458：Standard Test Method for Calibration Verification of Laser Diffraction Particle Sizing Instruments Using Photomask Reticles がある。またISO TC24 SC4 分科会において作成されたISO/DIS 13320：Particle size analysis – Guidance on laser diffraction methods 原案が制定段階にきている。またISO TC206 PWI2、ASTM C28.05 分科会がレーザ回折・散乱法によるファインセラミックス粉体の粒子径分布測定に関する規格化を検討している。粒子径分布測定のための試料調製法に関しては、JIS R 1622：ファインセラミックス原料粒子径分布測定のための試料調製通則が参考になる。

レーザ回折・散乱法測定装置の校正用標準物質に関しては、メーカーが独自にポリスチレンラテックス標準粒子もしくは粒子像をガラスに焼き付けたレティクルを用意しているが、ユーザがこれらを用い装置を校正することは現実には不可能である。そこでIFPRI（国際微粒子研究協会）、米国NISTにおいてレーザ回折・散乱法用の標準粒子を開発する動きがある。装置の校正はできないが、装置状態の良否を判断するための基準粉体としては、ファインセラミックスセンターが実用標準粉体5種類を発表している。

3. 光子相関法

3.1 測定原理

光子相関法は、粒子による散乱光強度の時間的変動から粒子径を測定するもので、超微粒子の粒子径分布測定が可能である^{20, 21)}。粒子径が微細になるに従い、図14に示すように、粒子のブラウン運動によりレー

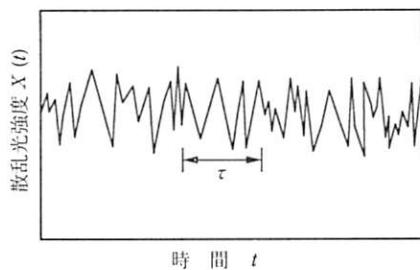


図14 粒子ブラウン運動に起因する散乱光強度の時間的変動(微粒子の例)

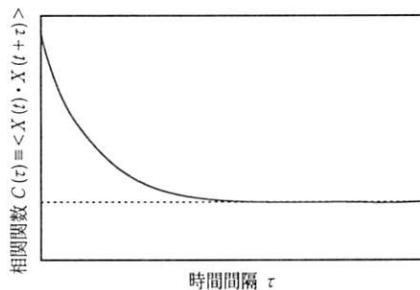


図15 サンプリング時間間隔と、相関関数の関係

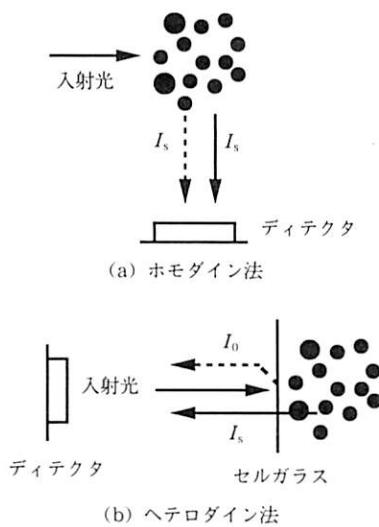
ザ光の散乱光強度が時間的に変動する。この時間依存性を、図15に示すように、任意の時間 t と $t+\tau$ の散乱光強度の積のアンサンブル平均である相関関数 $C(\tau)$ で表すと、微粒子ほど相関関数が一定値に漸近する時間が早くなる²²⁾。この相関関数と τ との関係から粒子の拡散係数が得られるので、粒子径を求めることができる。実際の測定では、ゆらぎとして観察される複数の粒子から散乱した周波数変化を重ね合わせた信号を光電子増倍管で測定し、自己相関法または周波数解析にて拡散係数を求め、そこから粒子径を得る。本法は粒子のブラウン運動を測定原理に利用しているため、数nmから数μmが測定範囲とされるが、多分散系の粒子からの散乱光データ処理の関係上、ダイナミックレンジは実用上一桁程度である。

3.2 装置構成

装置は主に、レーザ光源部、試料セル部、検出部、相関計部から構成される。表3に、最新の光子相関法粒子径分布測定装置の仕様一覧を示す。光源には、主にHe-Ne レーザが用いられるが、短波長、大出力のAr レーザを選択できる機種も多い。測定時の温度変化に伴う拡散係数の変化を防止するため、試料セル部はペルチェ素子等による循環恒温槽によって一定温度に保たれる。試料セル部の散乱光角度は、90° 固定

表3 最新光子相関法粒子径分布測定装置仕様一覧

メーカ (ディーラ)	機種名	受光角度	データ チャンネル	光源 (nm)	コリレータ	測定範囲 (nm)
BROOKHAVEN (盟和商事)	BI-2230	8~162°(26mmセル) 15~162°(12mmセル)	標準72ch	He-Ne レーザ 633 Ar レーザ 514.5	36bit コリレータ	1~2000
COULTER (コールター)	N4 PLUS	90, 52.2, 42, 31.3, 21.1, 14.9°	80ch	He-Ne レーザ 632	48bit 8マルチタウ ハードコリレータ	3~3000
Honeywell BROOKHAVEN (日機装)	UPA BL-90 plus	180°(後方散乱光) 90°	45ch 510ch	半導体レーザ 780 He-Ne レーザ 632.8	周波数解析法 16bit コリレータ	3~6000 5~5000
MALVERN (日本シーベルヘグナ)	AUTO SIZER 4700	10~150°	256ch	He-Ne レーザ 633, Ar レーザ 488	64bit マルチタウ コリレータ	1~5000
大塚電子	DLS 7000 PAR-III	5~160° 90°	最大4000ch 最大1024ch	He-Ne レーザ 633, Ar レーザ 488 He-Ne レーザ 633	タイムインター バル法, タイム ドメイン法	3~3000 (He-Ne), 1.4~3000 (Ar) 3~5000
PARTICLE SIZING SYSTEMS (野崎産業)	NICOMP 380	90° オプションにより可 変	標準64ch	He-Ne レーザ 633 Ar レーザ 515 半導体レーザ 635	32bit デジタル オートコリレータ	3~5000

図16 (a) ホモダイン法, (b) ヘテロダイン法の概念図
 I_s は散乱光強度, I_0 は反射光強度

の機種と、ステッピングモータを内蔵したゴニオメタによって散乱角度を変えられる機種がある。光電子増倍管によって検出された散乱光強度は、コリレータに送られ相関関数が計算された後、演算処理部にてキュムラント法²³⁾等により粒子径分布が解析される。

ここで光子相関法は、散乱光検出法の違いにより図16(a), (b)に示すように、ホモダイン法とヘテロダイン法に分けられる。ホモダイン法は信号強度の周波

数特性を求める際、散乱光強度 I_s の二乗が必要であるのに対し、ヘテロダイン法は、参照反射光強度 I_0 と散乱光強度 I_s の積が必要となる。安定な信号強度である反射光強度 I_0 を利用するヘテロダイン法の方が、S/N 比が向上する。またホモダイン法は、データ解析の際、分布関数を仮定するので少ない情報で粒子径分布を得られる特徴があるのでに対し、ヘテロダイン法は、粒子径分布を仮定せず信号強度の周波数特性を直接粒子径分布に変換するので、多峰性サンプルに対して有効な方法といえる。またドップラーシフトしたレーザ光の後方散乱光を検出するため、懸濁液濃度の依存性が小さく、多重散乱の影響が出ない数 vol % の濃度までは測定可能という報告もある²⁴⁾。

3.3 光子相関法に関する規格化の現状

光子相関法に関する規格は、ISO 13321 : Particle size analysis-Photon correlation spectroscopy が既に制定されている。

4. おわりに

光と粒子の相互作用から生じる、光散乱現象を利用したレーザ回折・散乱法および光子相関法について、原理、粒子物性が粒子径分布測定結果に及ぼす影響、測定上の問題点等について概説してきた。現在、粒子径分布測定技術に関する共通の課題は、結果のばらつきをいかに小さく抑えるかというこれまでの問題点から、測定結果のトレーサビリティをいかに保証するかという問題点に移行しつつある。測定精度向上のため

の装置開発、並びに粒子径分布の基準となる標準粉体の開発が活発化すれば、粒子径分布測定が計測技術と

呼べる日も、そう遠くはないと考えている。

参考文献

- 1) van de Hulst, H. C. : "Light Scattering by Small Particles, Chap. 6", Wiley (1957)
- 2) Mie, G. : *Ann. Phys.*, **25**, 377 (1908)
- 3) Kerker, M. : "The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation", Academic Press (1969)
- 4) Chin, H., Slepcevich and M. Tribus : *J. Chem. Phys.*, **59**, 841 (1955)
- 5) Heuer, M. and K. Leschonski : *Part. Charact.*, **2**, 7 (1985)
- 6) 早川 修, 中平兼司, 椿淳一郎 : "レーザ回折・散乱法における最適屈折率の推定法・ファインセラミックス原料粉体の場合", 粉体工学会誌, **30**, 652 (1993)
- 7) West, R. C., MJ. Astel and W. Beyer (eds.) : "Handbook of Chemistry and Physics, 68th. ed.", CRC Press, Inc. (1987)
- 8) 早川 修, 安田佳弘, 内藤牧男, 椿淳一郎 : "レーザ回折・散乱法における入力光学特性値が粒子径分布測定結果に及ぼす影響", 粉体工学会誌, **32**, 796 (1995)
- 9) 竹内 和 : "第21回 粉体技術専門講座テキスト", p. 48, 粉体工業技術協会編 (1994)
- 10) 早川 修, 中平兼司, 椿淳一郎 : "市販粒子径分布測定装置を比べるために", ニューセラミックス, **6** (No.2), 39 (1993)
- 11) 早川 修, 中平兼司, 椿淳一郎 : "測定原理の異なる粒子径分布測定装置によるファインセラミックス原料粉体の評価とその問題点", 日本セラミックス協会学術論文誌, **103**, 586 (1995)
- 12) JIS R 1629-1997
- 13) 稲葉敬三, 松本幹治 : "電気的検知法およびレーザ回折法による粒度分布測定に及ぼす粒子形状の影響", 粉体工学会誌, **32**, 722 (1995)
- 14) 椿淳一郎, 早川 修 : "粒子径分布測定装置の測定技術評価・粒子形状の影響", ケミカルエンジニアリング, **42** (No. 9), 1 (1997)
- 15) Naito, M., O. Hayakawa, K. Nakahira, H. Mori and J. Tsubaki : Submitted to *Powder Technology*
- 16) Bohren, C. F. and Huffman, D. R. : "Absorption and Scattering of Light by Small Particles", Wiley (1983)
- 17) 島津製作所カタログ (高濃度サンプル測定システム SALD-2000J-HC)
- 18) 堀場製作所カタログ (LA-920)
- 19) 松野秀彦, 佐藤正典, 石井三郎 : "乾式分散方式による粒度分布計測の可能性の検討", 粉体工学会誌, **27**, 408 (1990)
- 20) Brown, W. (ed.) : "Dynamic light scattering", Oxford Sci. Pub (1993)
- 21) Bunville, L. G. : "Modern methods of particle size analysis", Wiley (1984)
- 22) 大塚電子技術資料 (高分子・微粒子解析 LS-1001)
- 23) 粉体工学会編 : "粒子径計測技術", 日刊工業新聞社 (1994)
- 24) 二子石泰人 : "レーザー光を利用したサブミクロン粒度の測定", 粉体と工業, **25**, 45 (1993)