光子相関法による溶液内粒子の粒径測定装置の開発

The Development of Apparatus for Measurment of Particle Size by Photocorrelation Method

飯 塚 正 純*¹, 木 村 孝 良*¹
Masazumi IHZUKA, Takayoshi KIMURA
古 閑 二 郎*², 遠 藤 勲*³
Jiro KOGA Isao ENDO

Key Words : Photon Correlation, Auto Correlation Function, Mean Diameter, Polydispersity, Scattering Angle

1. はじめに

サブミクロンからミクロンオーダーの粒径測定法の一つとして、動的光散乱による光子相関法がある。この方法の利点として、分散媒の選択が行え、測定者に起因する誤差がなく、再現性のあるデータが短時間で得られるなどの点があげられる。

今日に至るまで、光子相関法による粒径測定装置は数多く開発され、また実用に供してきた。しかしながら、従来の装置では、機械的な振動が加わったときなどに、散乱光の光軸にずれが生じて誤差が発生したり、散乱角度を任意に変えられるよう、光電子増倍管を測定本体の周辺に水平方向に配置した場合、その回転のために周囲に広いスペースを必要とする、などの問題点がある。そこで、表 1 に示すような特徴を有する装置¹⁾を試作し、標準ポリスチレン・ラテックス(PSL)およびミルクエマルジョン溶液を用いて本装置の測定精度およびデータ解法について考察し、システムの構築を試みた。

表 1 従来の装置と本装置との比較

	従来の装置	試作した装置
光電子増倍管の設置方向	水平方向 ・広いスペース必要 ・重みによる光軸のずれがおりやすい	鉛直方向 ・他の機器のためのスペースが確保できる ・重みによる光軸のずれは小さい
測定角度	90°に固定してあるものが多い	0°~180°の範囲内で自由に変えられる
サンプル用セルの形状	丸型セルが主流 ・光軸のひずみがあると測定誤差がかなり大きくなる ³⁾ ・散乱角度の補正は必要ではない	角型セル ・光軸のひずみによる誤差は比較的小さい ・散乱角度の補正は必要だが、簡単に行える

2. 測定装置および解析法

図 1 に、測定装置の概略を示す。レーザー光源として、He-Neレーザー(波長:632.8nm, 15mW)を使用した。サンプルは容積 3ml の角型石英セルに入れ、散乱角度は 0°~180°の範囲内で設定できるようにした。設定角度方向に散乱した光はコヒーレンス条件²⁾を満たすように配置された 2 個のピンホールを通過させたのち、光電子増倍管(R649 S, 浜松フォトリクス)で受光するようにした。ここでは、2 個のピンホールの孔径 d_1 , d_2 はともに 100 μ m, ピンホール間距離 R は 20cm とした。

昭和63年 4 月 7 日受付
化学工学協会北海道大会(1987年 7 月, 札幌)にて発表
* 1 (株)ツムラ技術部(〒300-11 茨城県稲敷郡阿見町吉原 3586)
TEL 0298-89-3814
* 2 埼玉大学工学部(〒338 浦和市下大久保 255)
TEL 0488-52-2111 内線 2302
* 3 理化学研究所化学工学研究室(〒351-01 和光市広沢 2-1)
TEL 0484-62-1111 内線 3143

図1 光子相関測定スキーム

光電子増倍管で、散乱光は電気信号に変換され、増幅器、弁別器で波形処理されたのち、相関計に入る。1チャンネル当たりの遅延時間 τ_c は $0.1\mu\text{s} \sim 16\text{s}$ の範囲で設定でき、160チャンネルのメモリに、クリッピングされた相関関数 $g^{(2)}(m\tau_c)$ 、($0 \leq m \leq 159$)のデータが τ_c ごとに加算されていく。本装置のクリッピングは、1, 10, 10^2 , ...と変化できるが、実際の測定システムでは散乱光強度が小さいため、測定はすべてクリッピングレベル=1の状態で行った。 $g^{(2)}(\tau)$ は溶液内の粒子の熱運動による自己相関関数 $g^{(1)}(\tau)$ と、

$$g^{(2)}(\tau) = A(1 + \beta [g^{(1)}(\tau)]^2) \quad (1)$$

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^{\infty} \exp(-\Gamma\tau) G(\Gamma) d\Gamma \quad (2)$$

なる関係がある。ここに、 A はバックグラウンド、 β は定数、 Γ は減衰率、 $G(\Gamma)$ は粒径分布に相当する。減衰率 Γ は、粒子の拡散係数 D と、

$$\Gamma = DK^2 \quad (3)$$

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d} \quad (4)$$

$$K = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (5)$$

なる関係がある。ここに k_B , T , η , d , n , λ , θ はそれぞれ、ボルツマン定数、絶対温度、粘度、粒径、溶媒の屈折率、散乱光波長、散乱角度である。

相関計は、パラレルインタフェース(PIO-9022A, I/Oデータ機器)でPC-9801 VMに接続した。相関関数より粒径特性を求める方法として、最小二乗法によるキュミュラント展開法を採用した。

相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ のデータにはノイズが含まれるため、 $g^{(2)}(\tau) - A$ の実測値 Y_m とキュミュラント展開の計算値 ϕ_m との残差平方和 Q については、次式のように重み関数 W_m を用いている。

$$\frac{\partial Q}{\partial C_n} = \frac{\partial}{\partial C_n} \sum_{m=0}^{159} W_m (Y_m - \phi_m)^2 = 0 \quad (6)$$

重み関数 W_m は、式(7)のように定義される。

$$W_m = \frac{[g^{(2)}(\tau) - A]^2}{A^2} \quad (7)$$

3. 測定結果および考察

試作した装置の精度を検討するため、単分散系サンプルとして、PSL粒子の懸濁液(平均粒径 $0.067 \sim 1.045\mu\text{m}$)の時定数($= 1/2\bar{\Gamma}$; $\bar{\Gamma}$ は平均減衰率)を測定した。濃度は $1.1 \times 10^{-4} \sim 3.4 \times 10^{-2}\text{wt}\%$ の範囲とし、測定角度は $60 \sim 90^\circ$ の範囲とした。また、多分散系のサンプルであるミルクエマルジョンの粒径特性(平均粒径 $\bar{d}$, 多分散度指数 p)を測定し、分布の広がりをもつ試料に対して、試作した装置が利用できるかどうかを検討した。

測定結果の一例として、図2に平均粒径 $\bar{d} = 0.324\mu\text{m}$ のPSLを用いたときの遅延時間と自己相関関数の関係を示す。この図より、式(1)が成立することがわかる。

図3に、測定角度 θ^* を 60° (散乱角度 $\theta = 68^\circ$)に設定し、様々なPSLに対して時定数を測定した結果を示す。多項式近似は1次ならびに2次で行ったが、いずれも理論値に十分に一致している。これより本装置は、平均粒径 $0.05 \sim 1\mu\text{m}$ の単分散系のサンプルの測定に利用できる。

また、図4には平均粒径 $0.324\mu\text{m}$ および $0.807\mu\text{m}$ のPSLに対し、散乱角度を変えたときの時定数を測定した結果を示す。図の(a)は、データ解析時に重み関数を考慮した場合と、考慮しない場合の、二通りの結果である。解析結果は、ほぼ一致しており、重み関

図2 粒径 $= 0.324\mu\text{m}$ のPSL粒子の自己相関関数測定結果

図3 PSL粒子の粒径と時定数の関係

(a) 粒径=0.807μmのPSLの場合

(b) 粒径=0.324μmのPSLの場合

図4 PSL粒子の散乱角と時定数の関係

数の考慮の有無にはよらないことが明らかにされた。一方、(b)は1次および2次多項式近似の結果との比較である。これらの結果は、理論値⁹⁾とよく一致している。他のPSLを用いたときの結果も同様に理論値に一致しており、本装置は散乱角度68～90°の範囲内で利用可能であるという結果を得た。測定角度が小

図5 ミルクエマルジョンの散乱角と平均粒径ならびに多分散度の関係

さいところでは散乱光強度が強く、角度が深まるにつれて、強度は弱くなるため、測定に適したサンプルの濃度は角度によって大きく変化する。たとえば、本装置を用いた場合、平均粒径0.807μmのPSLでは測定角度60°のとき、最適濃度は 10^{-4} wt%程度だったのに対し、90°の場合には 2×10^{-3} wt%程度が適切な濃度であり、約20倍ほどの差があった。したがって、本装置は広い濃度範囲にわたって測定が可能である。

図5には、各々の散乱角度に対する、ミルクエマルジョン粒子の、平均粒径および多分散度指数の結果をプロットした。散乱角度による測定値の変動は小さく、平均粒径は0.3～0.4μm、多分散度指数は0.3～0.4程度であった。

4. 結 言

標準PSL粒子の粒径測定により、本装置は、0.08～1μmの範囲内の粒径を精度よく測定でき、その際、測定角度は60～90°(実散乱角度68～90°)の範囲内で任意に設定できることがわかった。

一方、ミルクエマルジョンの粒径分布測定により、本装置は多分散系サンプルにも適用できることがわかり、サブミクロンからミクロンオーダーでの、粒度分布測定に幅広く利用しうるものと期待できる。

Nomenclature

A : 自己相関関数のバックグラウンド
 C_n : キュミュラント展開式の係数
 d : 粒径
 $\bar{d}$: 平均粒径

[-] d_1, d_2 : ピンホールの孔径 [μm]
 $[s^{-1}]$ D : 拡散係数 [$m^2 s^{-1}$]
 $[μm]$ $g^{(1)}(\tau)$: 熱運動の自己相関関数 [-]
 $[μm]$ $g^{(2)}(\tau)$: 散乱粒子の自己相関関数 [-]

$g(\Gamma)$: 減衰率の確率密度関数	[-]	Γ : 自己相関関数の平均減衰率	[s ⁻¹]
k_B : ボルツマン定数	[JK ⁻¹]	η : 溶媒の屈折率	[g·cm ⁻¹ ·s ⁻¹]
K : 式(3)中の定数	[m ⁻¹]	θ : 実際の散乱角度	[deg]
m : 相関計メモリのチャンネル番号	[-]	θ^+ : 測定角度(見掛けの散乱角度)	[deg]
n : 溶媒の屈折率	[-]	λ : 散乱光波長(レーザー光波長)	[nm]
Q : 最小二乗法における実測値と計算値との残差の平方和	[-]	τ : 自己相関関数算出時の遅延時間	[μs]
R : ピンホール間の距離	[cm]	τ_c : 相関計内で設定される, 1チャンネルあたりの遅延時間	[μs]
T : 絶対温度	[K]	ϕ_m : 実測値 Y_m に対する, キュミュラント展開式の計算値	[-]
W_m : 最小二乗法近似時の重み関数	[-]	添字	
Y_m : 自己相関関数の実測値よりバックグラウンドを差し引いた値	[-]	m : 自己相関関数の実測値ならびに計算値の番号	
β : 式(1)中の定数	[-]	n : キュミュラントならびに多項式の次数	
Γ : 自己相関関数の減衰率	[s ⁻¹]		

参 考 文 献

- 1) 遠藤 勲, 木村孝良, 古閑二郎, 飯塚正純, 斉藤始三, 加藤 博: 実用新案出願中(1987)
- 2) 日本化学会編: 「新実験化学講座 4, 基礎技術 3, 光Ⅱ」 pp. 725-741, 丸善(1976)
- 3) 和田昭允, 大林康二: 応用物理, **41**, 367-368, (1972)
- 4) Ohbayashi, K.: *Jap. J. Appl. Phys.*, **13**, 1219 (1974)
- 5) Gurali, E., E. Gurali, Y. Tsunashima and B. Chu: *J. Chem. Phys.*, **70**, 3965 (1979)
- 6) Ohbayashi, K., S. Kagoshima and A. Ikushima: Tech. Rep. of ISSP, Ser. A, No. 490, p. 1 (1971)

★ 四分法の原稿を募集中!!

会誌がお手もとに届くと, まず「四分法」という方が多いようです
この人気ある四分法に気軽に投稿されませんか……………
長さは575字以内で内容はできるかぎり粉に関連したものが
望ましいのですが, 限定はいたしません。ご投稿を心よりお待ちしております。