

# 油中分散ナノ粒子に対する粒子径分布測定信頼性と測定機器の特徴

石黒 圭亮\*<sup>1</sup>・日野 未奈子\*<sup>2</sup>・児玉 浩子\*<sup>2</sup>・濱山 真吾\*<sup>1</sup>・  
山本 建次\*<sup>1</sup>・西片 奈保子\*<sup>2</sup>・阪本 訓代\*<sup>2</sup>・清水 正高\*<sup>1</sup>

## Reliability of the Particle Size Distribution Measurement for Nanoparticles Dispersed in Oil and Characteristics of the Measuring Equipment

Keisuke ISHIGURO, Minako HINO, Hiroko KODAMA, Shingo HAMAYAMA,  
Kenji YAMAMOTO, Naoko NISHIKATA, Kuniyo SAKAMOTO and Masataka SHIMIZU

油中分散ナノ粒子測定に適した方法の提言を目的とし、画像解析法により直接的に得られた粒子径分布とレーザー回折散乱法および動的光散乱法により測定した粒子径分布を比較した。その結果、画像解析法の粒子径分布に最も近いのは動的光散乱法による測定結果であった。またレーザー回折散乱法の粒子径分布測定装置では赤色レーザー光源よりもナノ粒子の検出感度が良いとされる紫外線レーザー光源を採用した装置でも最小でメディアン径 200nm 台までしか測定できなかったが、動的光散乱法の粒子径分布測定装置ではメディアン径 10nm 台まで測定できた。これより、油中分散ナノ粒子の測定には動的光散乱法を用いた測定装置が最適であることが分かった。

キーワード：ナノ粒子，粒子径分布，画像解析，レーザー回折散乱法，動的光散乱法

## 1 はじめに

化学・触媒・電子など様々な分野においてナノ粒子に関する研究開発が盛んである。ナノ粒子を評価する上でその粒子径分布を正しく測定することは非常に重要であるにもかかわらず、複数の原理・手法が存在し、ナノ粒子評価の客観性が問われることが多い。

本報では、最近注目を集めている油中分散ナノ粒子<sup>1)</sup>に焦点を当て、各方式により測定した粒子径分布を比較し、ナノ粒子測定に適した方法の提言を目的とした。具体的には、直接的に粒子径を測定できる画像解析法により得られた粒子径分布を基準とし、ミクロンからナノオーダーまでの広い測定領域を持つレーザー回折散乱法およびサブミクロン以下の測定領域を持つ動的光散乱法に基づく測定機器を用いて、粒子径分布測定の信頼性を比較した。また、それらの結果から各測定方式や装置の特徴を明らかにした。

## 2 実験方法

### 2-1 測定試料

ポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステル PGCR (阪本薬品工業株, SY グリスターCR-310) を 20wt% 添加した大豆油 (和光純薬工業株) 中に 1wt% のデキストラン (和光純薬工業株, 平均分子量 200,000) 水溶液を滴下しながらホモジナイザー (IKA ジャパン株, T25) を用いて高速かくはんし、W/O エマルジョンを調製した。これをエバポレーターを用いて脱水することによって生成したデキストランを固体分散粒子とする S/O サスペンションを画像解析法、レーザー回折散乱法、動的光散乱法の比較対象試料とした。

### 2-2 画像解析法による評価方法

デキストラン粒子 S/O サスペンションをヘキサンによって希釈し、直径 47mm, 孔径 15nm のニュークリポアメンブレン (GE ヘルスケア・ジャパン株) 上に滴下した。さらに油相として残存する大豆油と PGCR を除去するためヘキサンによる洗浄と吸引ろ過を繰り返した後、ニュークリポアメン

\*1 材料開発部

\*2 財団法人宮崎県産業支援財団



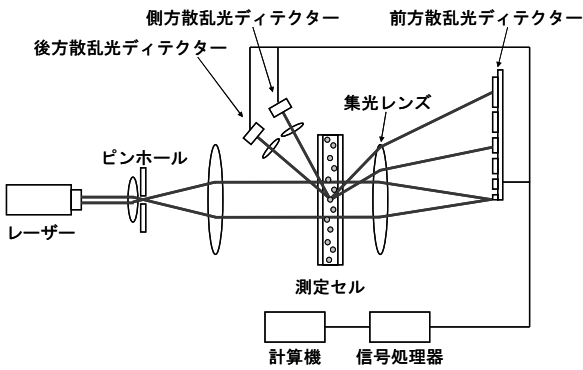


図1 レーザー回折散乱法による測定原理

レーザー回折散乱法を用いた粒度分布測定装置の概略図を図1に示す。測定セルの前方、側方、後方に半導体ディテクターを配置し、試料による回折あるいは散乱光を同時測定して、表1の回折・散乱パターンから計算機により算出する。本報では、レーザー波長による違いを考察するため、波長 $\lambda=680\text{nm}$ の赤色半導体レーザーを採用しているレーザー回折散乱式粒度分布測定装置（株式会社島津製作所、SALD-2000）および波長 $\lambda=375\text{nm}$ の紫外線半導体レーザーを採用している装置（株式会社島津製作所、SALD-7100）を使用した。SALD-2000は分散媒を灯油としたフローセル、SALD-7100は回分セルにて測定を行った。

2-4 動的散乱法による評価方法

粒子が媒体中でブラウン運動を行い、また沈降・浮上の影響がない場合、その粒子に光を照射したときの散乱光の時間的な揺らぎを観測することができる。このときの散乱光の自己相関関数 $G_2(t)$ は(3)式のように表される<sup>4)</sup>。

$$G_2(t) = B(1 + \beta |g_1(t)|^2) \tag{3}$$

$$g_1(t) = \exp(-\Gamma t)$$

$$\Gamma = q^2 D$$

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

ここで、 $B$ はベースライン、 $\beta$ はコヒーレンス因子、すなわち、データ解析時の調整的なパラメータ、 $t$ は観測時間、 $D$ は拡散係数、 $n$ は媒体の屈折率、 $\lambda$ は散乱光の波長、 $\theta$ は散乱角度を表す。

(3)式のように、測定した自己相関関数 $G_2(t)$ から拡散係数 $D$ が得られ、(4)式で表されるアインシ

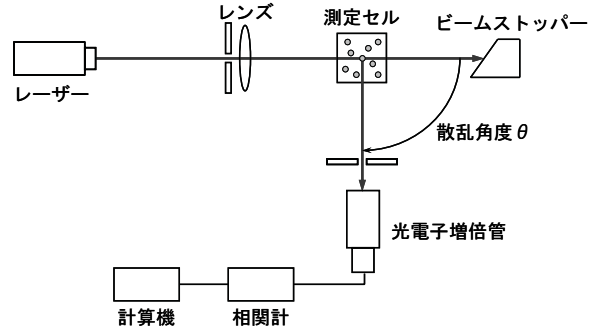


図2 動的散乱法による測定原理

ュタイン-ストークスの式より、粒子径 $d$ を求めることができる。

$$d = kT / 3\pi\mu D \tag{4}$$

ここで $k$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度、 $\mu$ は分散媒の粘性係数を表す。(3)式および(4)式から、動的散乱法では媒体の粘性係数 $\mu$ と媒体の屈折率 $n$ が粒子径を決定するための重要なパラメータであることが分かる。

動的散乱法を用いた粒度分布測定装置の概略図を図2に示す。測定セルにレーザー光を入射し、試料からの散乱光を散乱角度を変えて測定し、検出した時間的揺らぎを相関計で計算する。本報では動的散乱式粒度分布測定装置（大塚電子株式会社、ELSZ-2）を使用し、散乱角度 $\theta=90^\circ$ 、測定温度 $25^\circ\text{C}$ でバッチ式セルにて測定した。

3 結果および考察

3-1 画像解析法による解析結果

撮影したSEM画像の一例を図3に示す。デキストラン粒子の下でひび割れのように見えるのは、スパッタ処理をしたニュークリポアメンブレンで

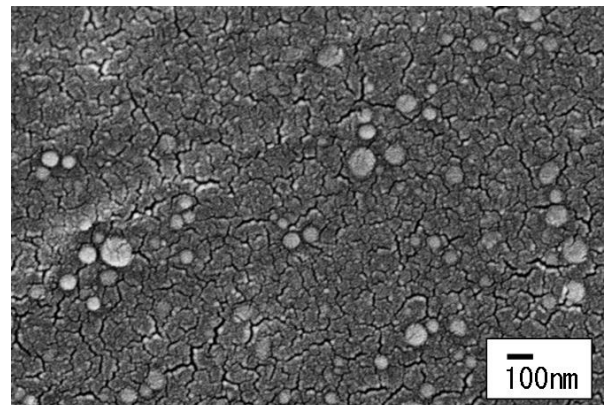


図3 画像解析法に用いたSEM画像例

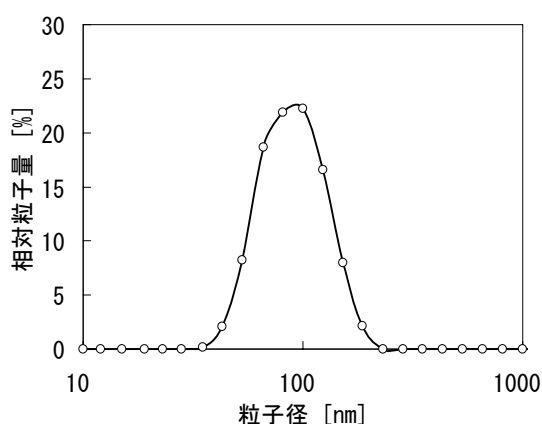


図4 画像解析法により得られた粒子径分布

ある。複数視野のSEM画像を解析し、図4のような体積基準の粒子径分布を得た。単分散状分布でメディアン径は80nmであった。また、SEM画像からは凝集体が見られないため、希釈を行っても分散状態は良好であると考えられる。

ここで粒子径  $d$  を80nmとして、(1)式から粒径パラメータ  $\alpha$  を計算すると、赤色レーザー光源 ( $\lambda=680\text{nm}$ ) の場合  $\alpha=0.37$ 、紫外線レーザー光源 ( $\lambda=375\text{nm}$ ) の場合  $\alpha=0.67$  であり、表1よりいずれもレイリー散乱の領域にあると考えられる。SALD-2000 および SALD-7100 では、水系の分散媒でポリスチレンラテックス粒子を用いてレイリー散乱領域の補正が行われているため、油中

分散ナノ粒子に対しては補正が有効でない可能性が考えられる。

### 3-2 粒子径分布測定装置の測定値と画像解析法による解析結果との比較

各粒子径分布測定装置により得られたデキストラン粒子 S/O サスペンションの粒子径分布を図5に示す。SALD-2000 の測定結果については、測定時に散乱光の強度が大きく変動していたため、ある瞬間の粒子径分布を測定したものである。このため測定結果自体の信頼性が乏しく、レーザー波長が長い同装置は油中分散ナノ粒子の測定には不適であると考え、以後はSALD-7100 および ELSZ-2 により測定し比較することにした。

SALD-7100 による粒子径分布は、散乱光の強度の時間変動が少なく安定して測定できた。画像解析法による粒子径分布よりも粒子径が大きい方に分布しているが、これは画像解析法では除去されている界面活性剤の直鎖部分も同時に測定しているからではないかと考えられる。

また、ELSZ-2 における測定では画像解析法の粒子径分布よりもやや小粒子径側に偏った分布が得られたが、粒子径の存在範囲としては画像解析法での範囲とほぼ一致していることが分かる。SALD-7100 の粒子径分布と同様に界面活性剤の直鎖部分の影響で画像解析法の粒子径分布よりも大

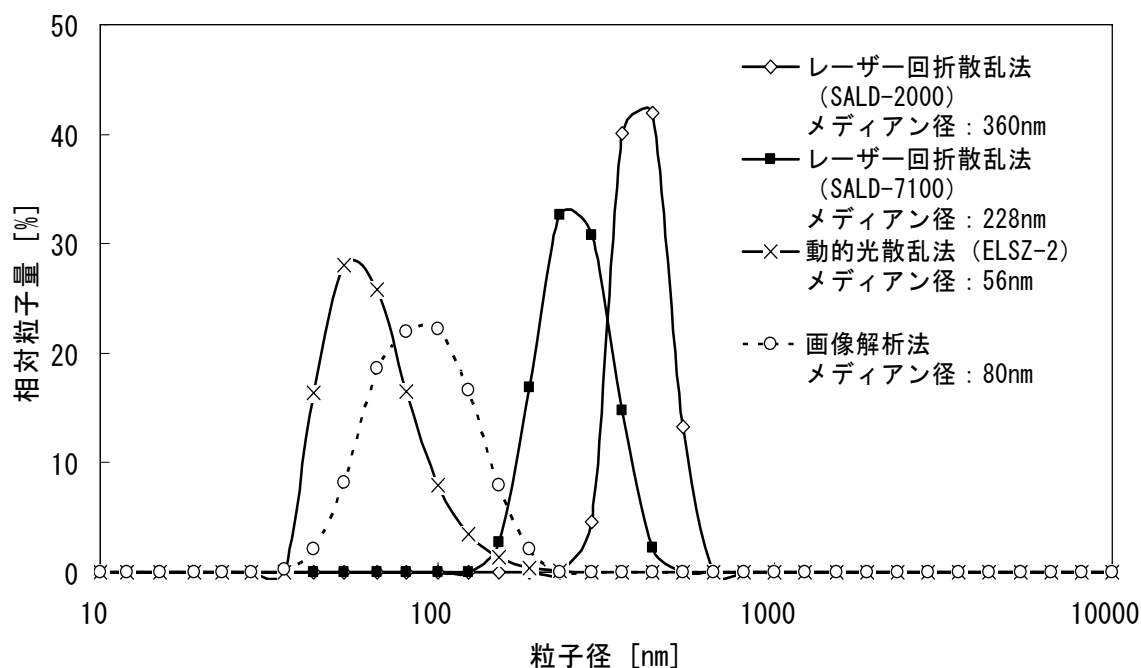


図5 各測定方式の粒子径分布の比較

表 2 S/O サスペンションの調製条件と測定結果

油相	水相	SALD-7100で測定した 体積基準メディアン径 (nm)	ELSZ-2で測定した 体積基準メディアン径 (nm)
20wt%PGCR+大豆油	1wt%NaCl+蒸留水	206	98
10wt%PGCR+大豆油	1wt%NaCl+蒸留水	264	35
50wt%PGCR+大豆油	1wt%NaCl+蒸留水	344	209
1wt%PGCR+大豆油	1wt%デキストラン+蒸留水	259	131
30wt%PGCR+大豆油	1wt%デキストラン+蒸留水	217	89
20wt%PGCR+大豆油	1wt%PVA+蒸留水	257	53
20wt%PGCR+大豆油	0.1wt%PVA+蒸留水	237	54
20wt%PGCR+大豆油	0.01wt%PVA+蒸留水	254	12
5wt%PGCR+大豆油	1wt%PVA+蒸留水	223	84
10wt%PGCR+大豆油	1wt%PVA+蒸留水	222	71
30wt%PGCR+大豆油	1wt%PVA+蒸留水	229	56

きい粒子径側に分布すると予想していたが、SEM画像解析の段階で100nm以下の小さい粒子が写真上では見えにくいなどの原因で見落とされていた可能性があり、画像解析法の粒子径分布が大粒子径側にずれてしまったのではないかと考えられる。

### 3-3 レーザー回折散乱法および動的光散乱法による測定値の比較

本報では上述のデキストラン粒子 S/O サスペンションの他に、S/O サスペンションの調製条件を変え、SALD-7100およびELSZ-2にて測定を行った。表2にS/O サスペンション調製時の油相および水相の組み合わせと測定メディアン径を示す。

表2から、SALD-7100よりELSZ-2の方が全体的に測定値が小さいことが分かる。またELSZ-2では300nm台から10nm台まで測定できているが、SALD-7100では200nm台まででそれ以下については測定できなかった。従って、油中分散ナノ粒子においては、メディアン径200nm付近がSALD-7100の測定限界ではないかと考えられる。これは粒子径が小さくなるにつれて散乱光の強度も小さくなるため、200nm以下の粒子は大きい粒子に比べて検出しにくいからではないかと考えられる。このことから、10nm台まで測定できるELSZ-2が油中分散ナノ粒子の測定に適していると判断できる。

## 4 まとめ

油中分散ナノ粒子について画像解析法、レーザー回折散乱法、動的光散乱法による測定結果を比較した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 画像解析法による粒子径分布に最も近い分布を示したのは動的散乱法による測定結果であった。
- 2) レーザー回折散乱法の粒子径分布測定装置では波長の短い紫外線レーザー光源を採用した装置SALD-7100でも最小でメディアン径200nm台までしか測定できなかったが、動的散乱法を用いた装置ELSZ-2ではメディアン径10nm台まで測定できることが分かった。
- 3) 波長の長い赤色レーザー光源を採用した装置SALD-2000では数百nmオーダーのナノ粒子に対しては散乱光の強度が安定せず、正しく測定できなかった。

これらのことから、今後の油中分散ナノ粒子の測定には動的散乱法を用いた装置ELSZ-2を使用すれば比較的信頼性のあるデータが得られると思われる。

## 5 参考文献

- 1) 阿尻雅文：国際粉体工業展東京2010最新技術フォーラム(ナノパーティクルテクノロジー関連)資料，2-7(2010)
- 2) 濱山真吾，山本建次，清水正高，黒木泰至：宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告，54，25-29(2009)
- 3) 椿淳一郎，早川修：現場で役立つ粒子径計測技術，日刊工業新聞社，65-94(2001)
- 4) 藤吉敏生：粒子径計測技術，日刊工業新聞社，123-143，169-179(1994)