

K11

動的光散乱法での粒子径測定における試料調製の影響

(同志社大工) (学) ○末光 真大 (同志社大理工) (正)土屋 活美・(正)森 康維*

1. 緒言 動的光散乱 (DLS) 法は液相中のサブミクロン以下の粒子径測定方法として現在広く利用されている。DLS 法では粒子のブラウン運動による散乱光強度の揺らぎを自己相関関数を用いて拡散係数に変換し、Einstein-Stokes 式から粒子径を求める。測定が短時間であること、試料を溶液中に分散させたまま測定可能であることが DLS 法の長所である。一方、多分散粒子の測定精度が悪いこと、僅かな異物混入が測定結果に大きな影響を与えることが短所である。本研究では DLS 法の測定結果に及ぼす異物混入の影響を検討した。また、多分散角度の同時測定結果を用いて Mie の散乱理論との整合性についても考察した。

2. 実験方法 検出角が 30, 60, 90, 120°の粒子径測定装置(MCLS-1000, 大塚電子)を用いた。粒子として PSL 標準粒子 (JSR)を用いた。Milli-Q (Millipore)で得た超純水を ULTRA FILTER Q0100 (ADVANTEC)で限外ろ過したものを希釈液として用いた。粒子径 29-48 nm, 76-100 nm, 178-309 nm, 474-506 nm, 791-1081 nm PSL 分散液に対し、それぞれ細孔径 0.1, 0.2, 0.45, 0.8, 5.0 μm のシリンジフィルターで数回ろ過し、粒子径測定を行なった。粒子分散液はろ過前に 100 W, 28 kHz の超音波バスで 1 分間分散させた。

多分散角度の散乱光強度比と Mie の理論計算線[1]とを比較する事で粒子径(d_{Mie})を求めた。DLS 法(計算方法: cumulant 法)による粒子径(d_{DLS})と d_{Mie} とを比較した。なお, cumulant 法による粒子径は Fig. 1 のように高濃度において小さく算出される傾向があるため、斜線部分のように粒子径が一定となる濃度範囲の平均を d_{DLS} とした。また、479 nm 以上の粒子は濃度が低くなるにつれ d_{DLS} が小さく算出される傾向があるため、約 0.005 wt%, 90°のデータを d_{DLS} とした。

3. 結果および考察 Fig. 2 にろ過回数に伴う $(d_{\text{DLS}} - d_{\text{Nom.}}) / d_{\text{Nom.}}$ の変化を示す。ここで $d_{\text{Nom.}}$ は公称径である。29 nm PSL 分散液はろ過回数 2 回まで d_{DLS} が公称径に大きく近づくがそれ以降目立った変化が見られなかった。100 nm PSL 分散液は 29 nm PSL 分散液ほど大きな変化は見られないものの、ろ過を重ねるごとに d_{DLS} が公称径に近づいた。479 nm PSL 分散液についてはろ過回数と d_{DLS} との間に相関が見られなかった。実験後 2 週間放置した 29 nm PSL 分散液を超音波で分散させずに再度測定すると $(d_{\text{DLS}} - d_{\text{Nom.}}) / d_{\text{Nom.}} = 0.469$ となり、ろ過回数 2 回以降と変化がなかった。一方、多分散指数(P.I.)を調べると 29, 100 nm PSL 分散液はろ過回数の増加と共に単分散に近づいていくが、479 nm PSL 分散液はろ過回数と P.I.との間に相関が見られなかった。この事から微量の凝集体やダストはろ過により除去されるが、粒子径が大きくなるにつれこれらの測定結果に与える影響は小さくなるものと考えられる。

また、29 nm PSL 分散液はろ過を繰り返しても $d_{\text{DLS}} = 34.2 \text{ nm}$ でほぼ一定の値をとることから公称径に誤りのあることが考えられる。

Table 1 に d_{DLS} と d_{Mie} との比較を示す。 d_{DLS} と d_{Mie} との誤差は 5% 以内となりよく一致していると考えられる。

4. 結言 Raileigh 散乱領域の粒子径測定ではろ過を繰り返す事で良い測定結果が得られると考えられる。Mie 散乱領域の粒子径測定において、多分散角度の散乱光強度比と Mie の理論計算線とを比較する事で得た粒子径は DLS 法で得た粒子径と良い一致を示す。

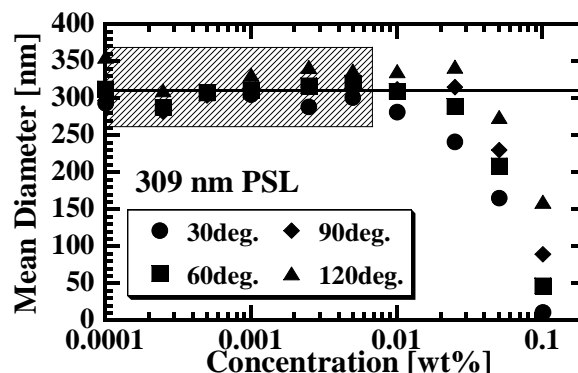


Fig. 1 Effect of particle concentration on mean diameter of cumulant method of 309 nm PSL.

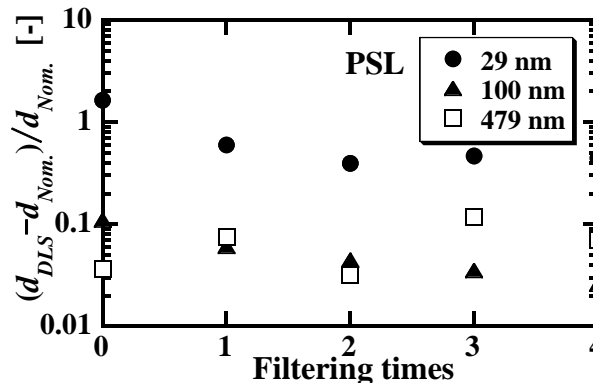


Fig. 2 Shift of specific diameter affected by filtering.

Table 1 Diameter calculated by scattering light pattern using by Mie theory, d_{Mie} , and obtained by cumulant method (DLS), d_{DLS} .

Nominal dia. (nm)	CV (%)	d_{Mie} (nm)	d_{DLS} (nm)	$d_{\text{Mie}} / d_{\text{DLS}}$
29	13.74	-	34.2	-
48	15.57	-	50.6	-
76	3.39	-	81.9	-
100	2.47	-	99.2	-
178	1.76	182.3	180.2	0.988
207	1.62	212.0	218.8	1.032
309	1.13	296.5	309.7	1.045
479	1.00	485.4	474.0	0.977
506	2.01	496.5	497.0	1.001
791	2.02	795.5	810.2	1.018
1081	0.65	1034.3	1046.6	1.012

5. 参考文献

- [1] PW Barber, *Light Scattering by Particles: Computational Methods*, (New Jersey: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1990), p.246-254

* E-mail : ymori@mail.doshisha.ac.jp