

Liqui Scan による 高分解能粒径測定 & ナノ粒子分級



☆多分散サンプル計測

☆粒径別分散度の判別

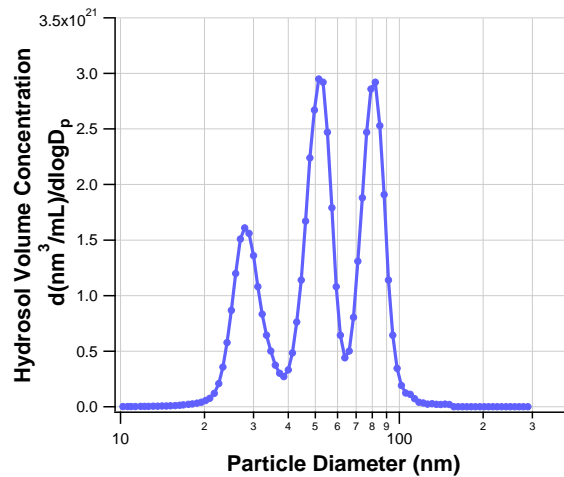
☆ナノサイズ分級抽出



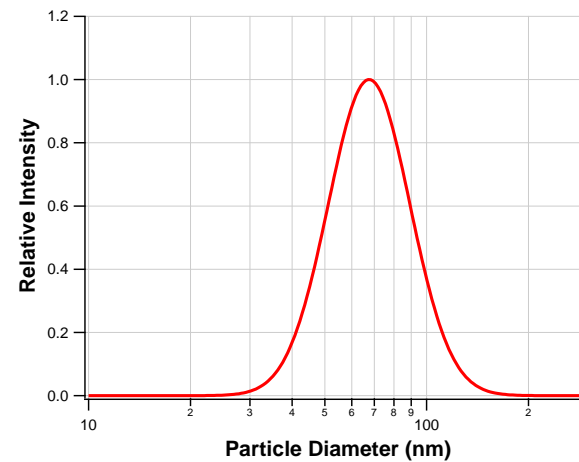
UNDERSTANDING. ACCELERATED

LiquiScanとDLSの測定原理の違いで出来ること

	測定原理	対象サンプル	粒子径レンジ	評価方法 (生データ)	分解能	測定時間	対象濃度	再現性
LiquiScan ES	電気移動度法 (DMA法)	溶液 微粉体	2.5nm ～ 1000nm	個数濃度	167ch	1～4分	0.01wt% ～ 2wt%	基本的に高い
DLS	動的 光散乱法	溶液	0.Xnm ～ 10 μ m	頻度分布 (体積基準)	低い	数十秒	約1wt% 以下	低い場合がある

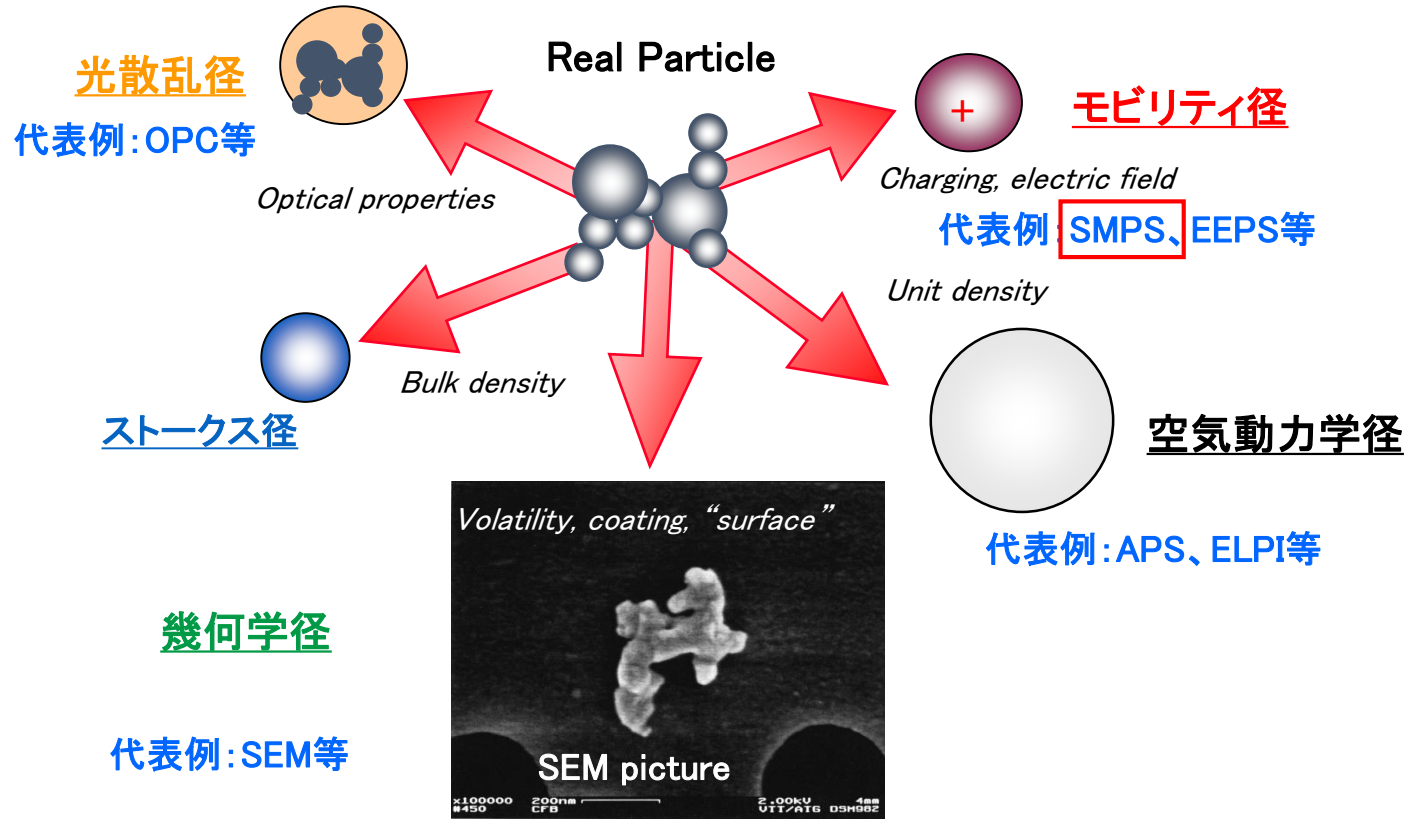


・ LiquiScanデータ例



・ DLSデータ例

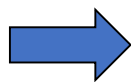
～LiquiScan(DMA法)は電気移動度分析による測定方法～
(モビリティ径)



・幾何学径以外の評価は、
真球と仮定した評価径となる

Liqui Scan-ESによるナノ粒子サンプル計測フロー

溶液サンプル
ナノミスト発生



最小1nm以下で
小粒子径から分級



分級後のサンプルを
個数濃度カウント

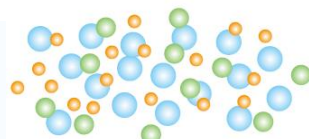


ナノ粒子発生器
エレクトロスプレー3480

サンプル用
バイアル瓶



キャピラリー管先端から
溶液吸上げ

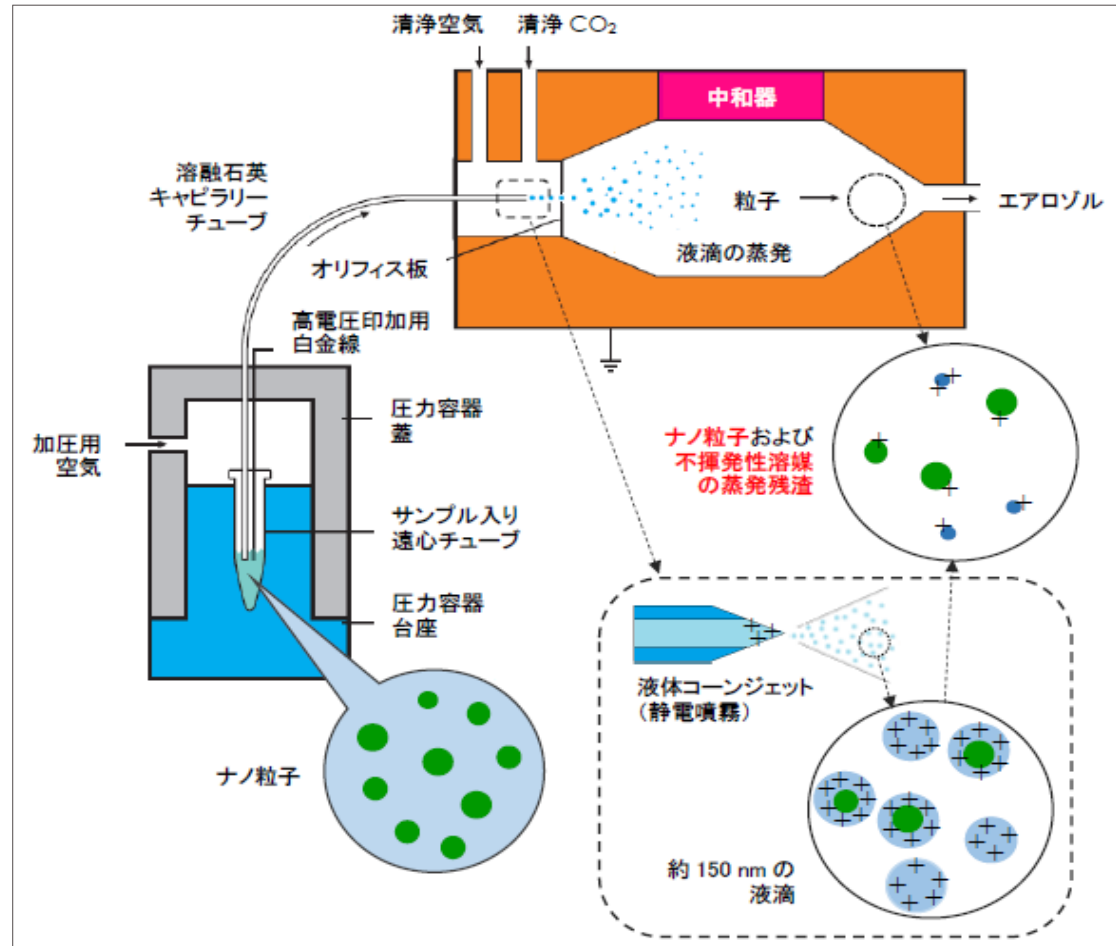


粒子分級装置
プラットフォームDMA 3082



凝縮粒子カウンター
CPC37 × ×シリーズ

<溶液導入部 粒子発生> エレクトロスプレーによる溶液イオン化発生



静電噴霧装置
エレクトロスプレー3480

走査型ナノ粒子計測装置(2.5nm~) Liqui Scan - ES

多分散サンプルに対して各々の粒子径に対する濃度を表示

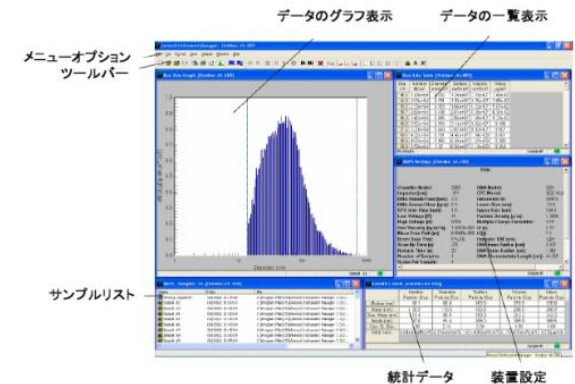
■ 特長

- ① 2種類の静電分級器(DMA)と5種類の凝縮粒子カウンター(CPC)を組み合わせることで詳細な粒径情報を得ることが可能
- ② 2.5nm~1000nm(1 μ m)までの測定可能粒径範囲
- ③ 167チャンネルの高分解能測定
- ④ 粒子個数濃度計測装置として高い信頼性
- ⑤ 濃度範囲: 1~10⁷個/cc
- ⑥ 単分散粒子発生器用の分級器として使用可能
- ⑦ パラメータ: 粒径、表面積、質量、体積(粒径分布からの計算による)



<応用例>

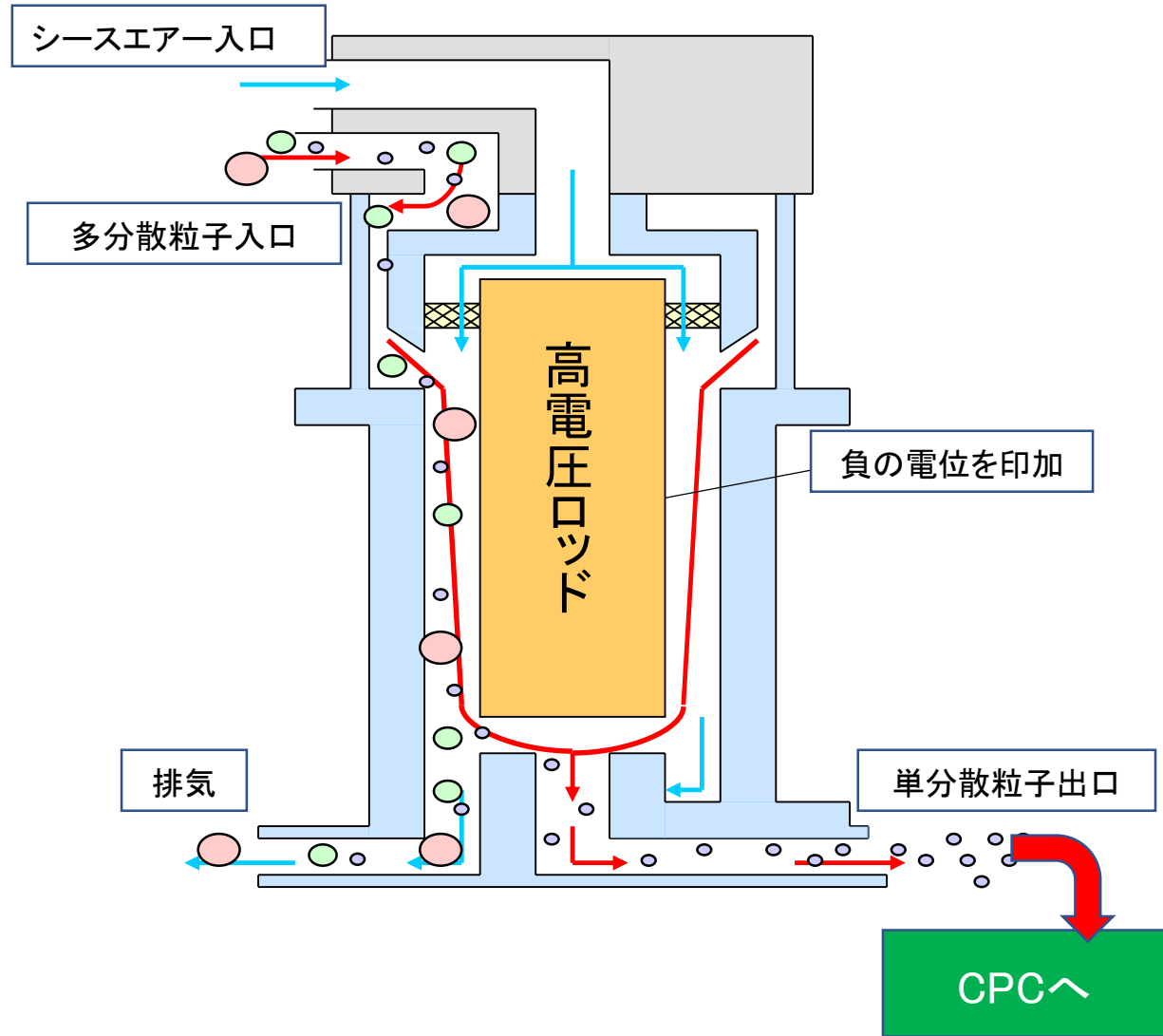
- ナノマテリアル粒径分布評価
- 粒子生成等の研究
- マテリアル合成
- スプレー/粉体/生成粒子の特性評価
- 基礎エアロゾル/粒子挙動研究
- ナノテクノロジー関連研究/開発



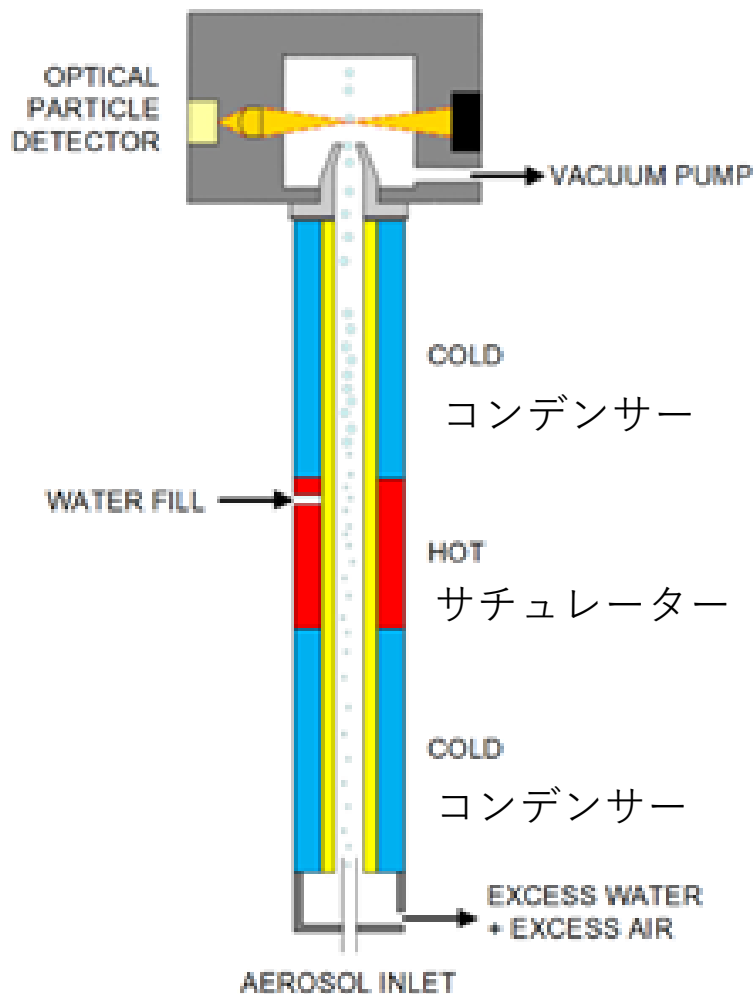
<ナノ粒子分級 検出部①>

静電分級装置 DMAの分級原理

- ① サンプル粒子(多分散)がDMA内に入ってくる。
- ② 粒子が二重管構造の外壁に沿って導入される。
- ③ 正の電荷を持った粒子は中央にある負の高電圧ロッドに引き付けられながら移動する。(この時、電荷を持たない粒子および負の電荷を持った粒子はそのまま外壁に沿って移動し、排出される。)
- ④ 高電圧ロッドに印加された電圧に応じた移動度(Mobility)を持つ粒子のみが、ロッド下部にあるスリットに導入される。※(ロッドの印加電圧を変える事によって、スリットに導入される粒子の粒径を変える事ができ、電圧を徐々に変える事によって、精度の高い粒径分布測定が可能となる。)
- ⑤ 分級された単分散粒子をCPCにてカウントする。



<粒子カウント 検出部②> 水タイプ核凝縮粒子カウンターWCPC原理



Growth チューブ

- ◆ Growthチューブ: 冷却されたサチュレーター部と保温されたコンデンサー部から成る。
- ◆ サチュレーター部: インレットから吸引された粒子は、水蒸気と飽和する。
- ◆ コンデンサー部: 水蒸気はチューブ壁からチューブ中心へ粒子が加熱される前に拡散するため、粒子は過飽和状態となり、凝縮を始める。
- ◆ 光学部: 凝縮成長により大きな液滴となった粒子を検出する。

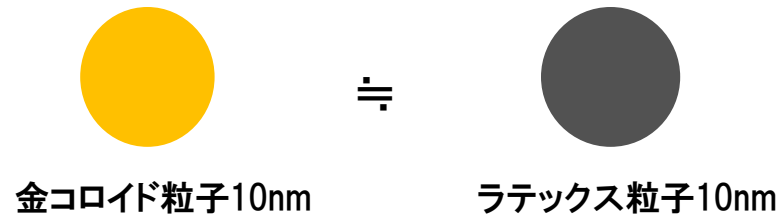


～モビリティ径評価のよくあるご質問～

評価方法として粒子表面に帯電している静電気量を利用してサイジングを行なう。

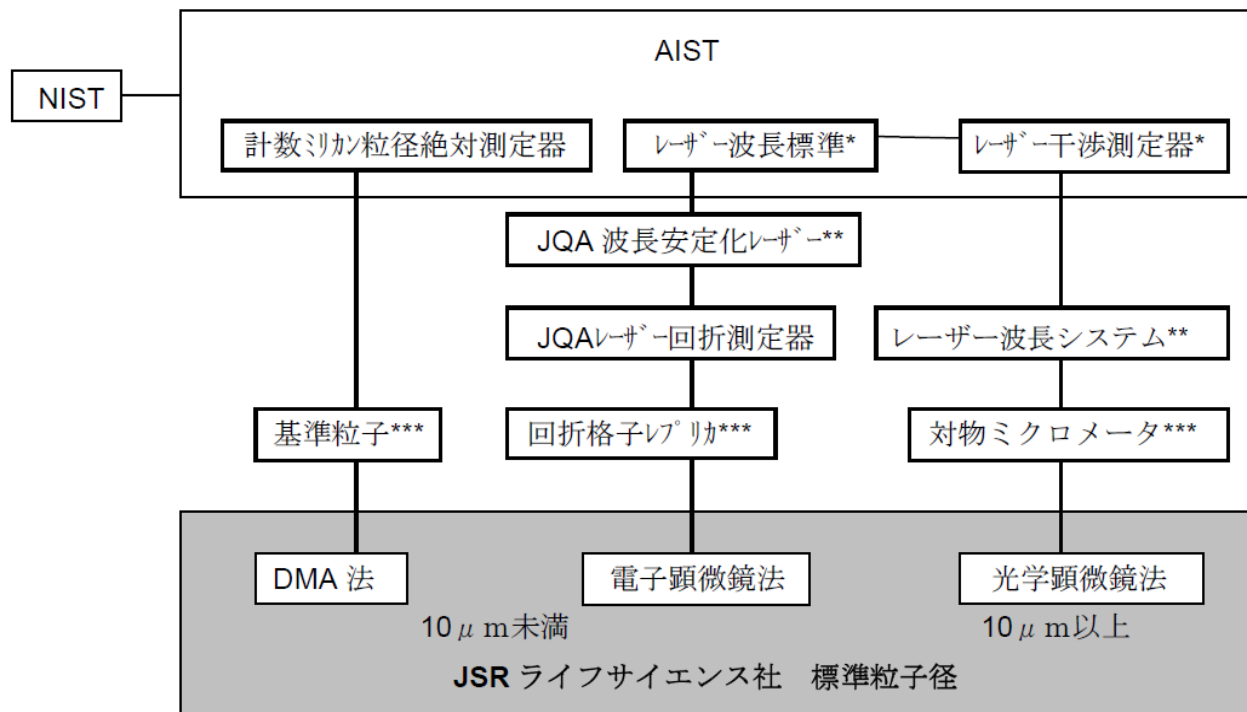
粒子の大きさによる帯電量の違いは、非常に大きなファクターとなり、物質の違いによる帯電性の違いよりも遥かに大きな影響を与える。

例 金コロイド粒子10nmとラテックス粒子10nmは導電率としては全く異なるが、粒子の持てる静電気量は表面積に依存する



⇒金/シリカ/ラテックス/タンパク質など帯電性が全く違うサンプルでも、係数やファクターなどの変更の必要性がない。

標準粒子製品 粒径のトレーサビリティ体系図

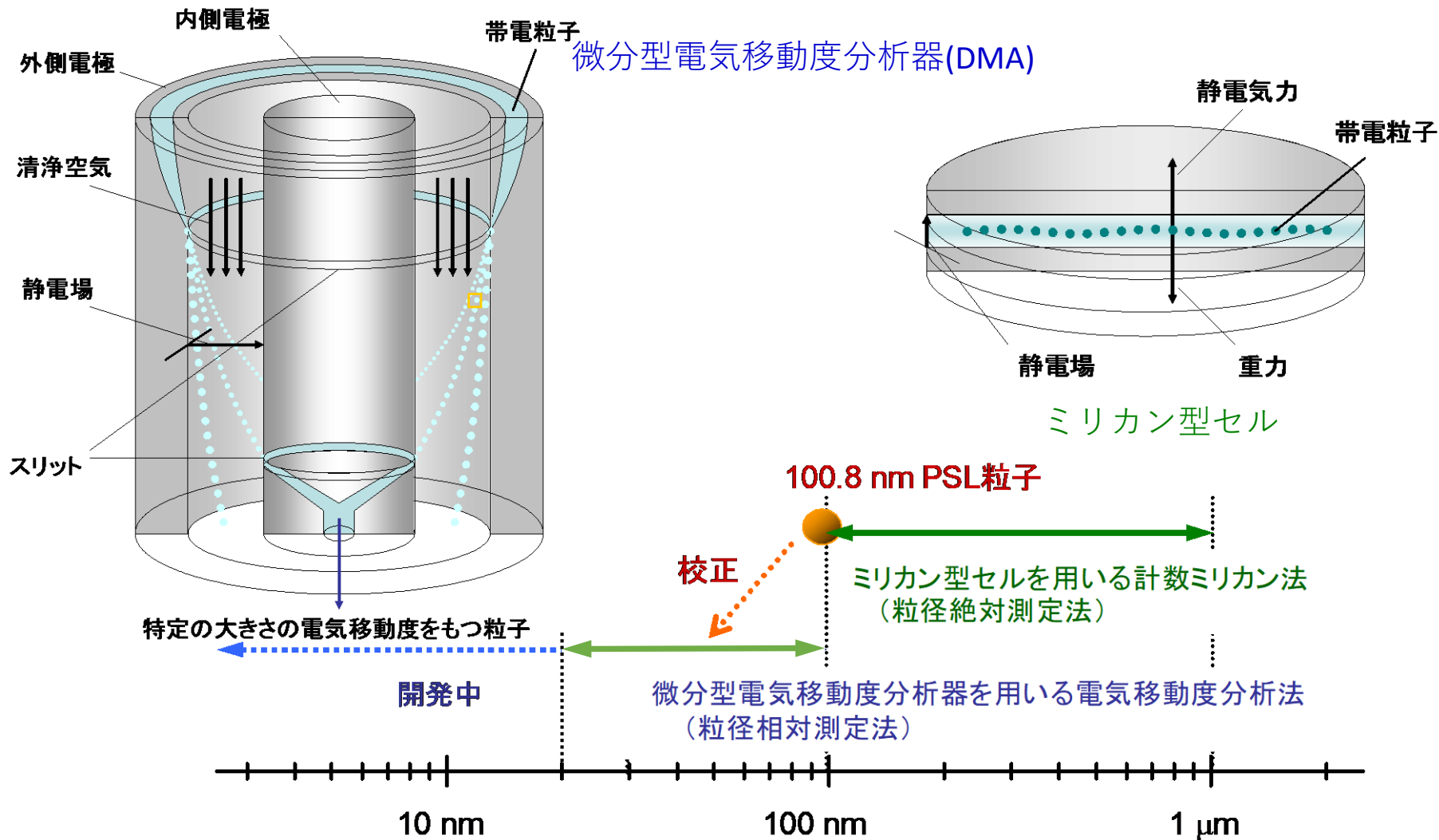


- AIST 及び NIST のレーザー波長標準は BIPM を中心に精度管理が行われて、国際的な長さの定義にトレーサブルです。
- 基準粒子の粒径は、AIST の特定標準器、計数リカ粒子絶対測定器により値付けされたもので、AIST と NIST の間の国際比較で一致していることが確認されています。

	AIST 測定値	NIST 測定値
基準粒子 : No11	0.1008 μm	0.1007 μm

参考文献 : Mulholland, G.W., et al :Aerosol Science and Technology 31:39-55(1999)

粒径・粒子質量標準



粒径標準

粒子標準物質製造事業者に対し、粒径校正サービスを実施

校正範囲

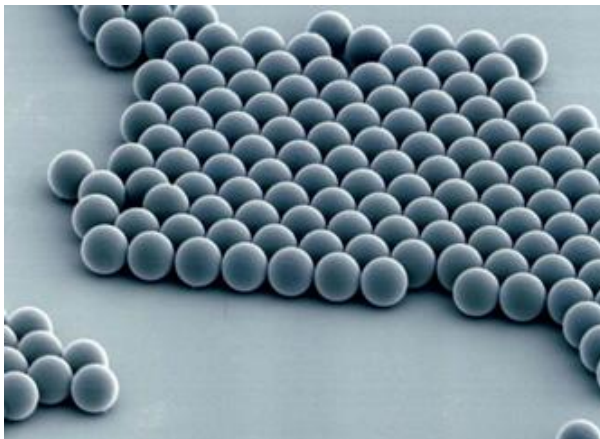
20 nm ~ 1 μ m

粒径測定法

- 計数ミリカン法(絶対測定法)
100 nm ~ 1 μ m
- 電気移動度法(相対測定法)
20 nm ~ 300 nm

粒径分布幅も校正可能

(粒径20 nm ~ 300 nmにて、2015年~)



JSR Life Sciences JSR
MATERIALS INNOVATION

2012.7

標準粒子製品一覧表

下表の製品の粒子径は、AIST((独)産業技術総合研究所)、NIST(米国立標準技術研究所)に対して、トレーサビリティを有しています。

**STADEX /
JSR SIZE STANDARD PARTICLES¹⁾**

(※: 参考値)

品番	粒径平均値 μ m	拡張不確かさ (k=2) μ m	CV値 ^{**} %	比重 ^{**}	屈折率 ^{**} n_D^{20}	粒子数 ^{**} 個/mL	固形分 %	粒径測定法
SC-0030-A	0.029	0.001	13.74	1.115	1.550	7.0×10^{14}	0.5	DMA
SC-0050-D	0.048	0.001	15.57	1.061	1.592	1.6×10^{14}	1	DMA
SC-0055-D	0.055	0.001	14.43	1.065	1.585	1.1×10^{14}	1	DMA
SC-0060-D	0.061	0.001	9.04	1.065	1.582	7.8×10^{13}	1	DMA
SC-0070-D	0.070	0.001	6.22	1.066	1.587	5.3×10^{13}	1	DMA
SC-0080-D	0.080	0.002	4.80	1.065	1.590	3.5×10^{13}	1	DMA
SC-0100-D	0.100	0.003	2.47	1.060	1.592	1.8×10^{13}	1	DMA
SC-0120-D	0.123	0.002	1.54	1.054	1.595	9.7×10^{12}	1	DMA
SC-0140-D	0.143	0.002	1.39	1.054	1.595	6.2×10^{12}	1	DMA
SC-016-S	0.152	0.007	2.46	1.069	1.592	5.1×10^{12}	1	TEM

<http://www.jsrlifesciences.com>

産業技術総合研究所 桜井 博様
コロイド実用化技術講座資料より

水溶媒系
アルコール溶媒系
サンプル測定

DMA法をナノサンプル溶液の測定に利用で・・

1、単分散性 / 多分散性の確認が可能

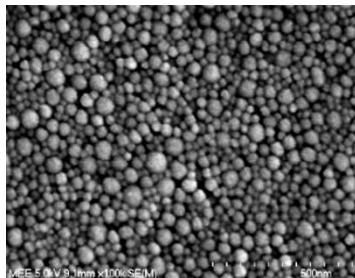
→製品サンプルの精度を高レベルで測定

2、ナノオーダーでの分級抽出が可能

→目的粒子径以外のコンタミを確認

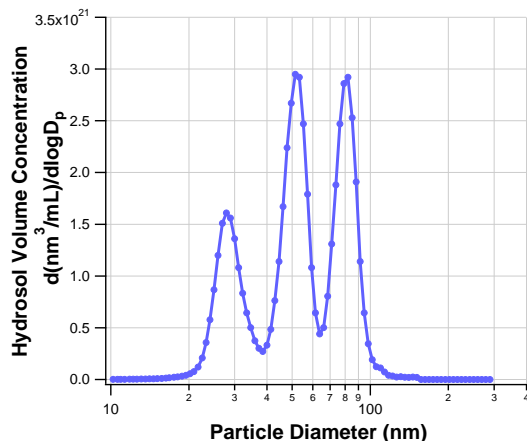
単分散性 / 多分散性の確認

複数の粒径が混在する場合

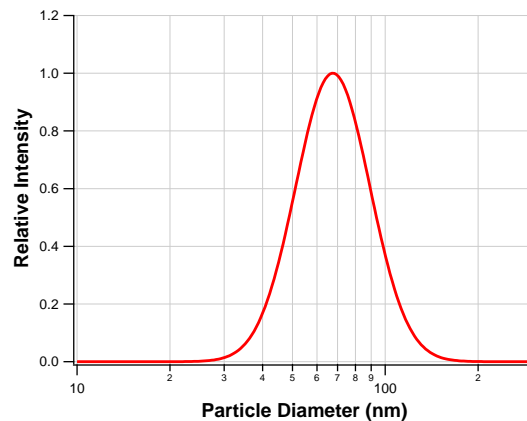


SEMによるシリカのスラリー写真

Liqui Scan
による粒径情報データ



動的光散乱測定装置(DLS)
による動的光散乱評価データ



数nm単位での粒径の
ピーク異なるサンプル
でも分別して測定

DLSなどでは1つのピークデータのみ検出になるサンプルでも
LiquiScanではサンプルに含まれる粒子径毎のピークを複数で捉えることが可能！

サンプルが単分散状態？多分散状態？を精度良く確認

Liqui Scanによる複数の粒子が混在する際の測定例



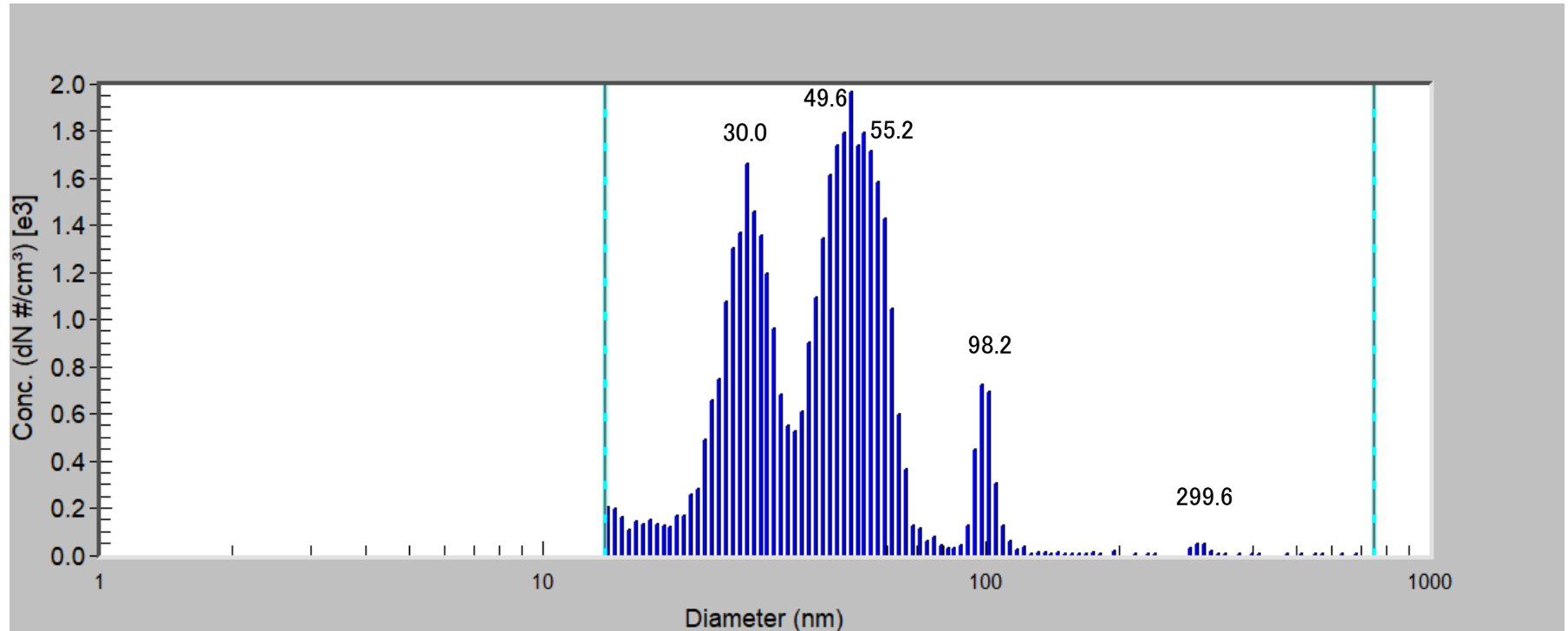
標準粒子ポリスチレンラテックス(PSL)
29nm, 48nm, 55nm, 100nmを1滴ずつ
309nmを3滴同時混入させ計測



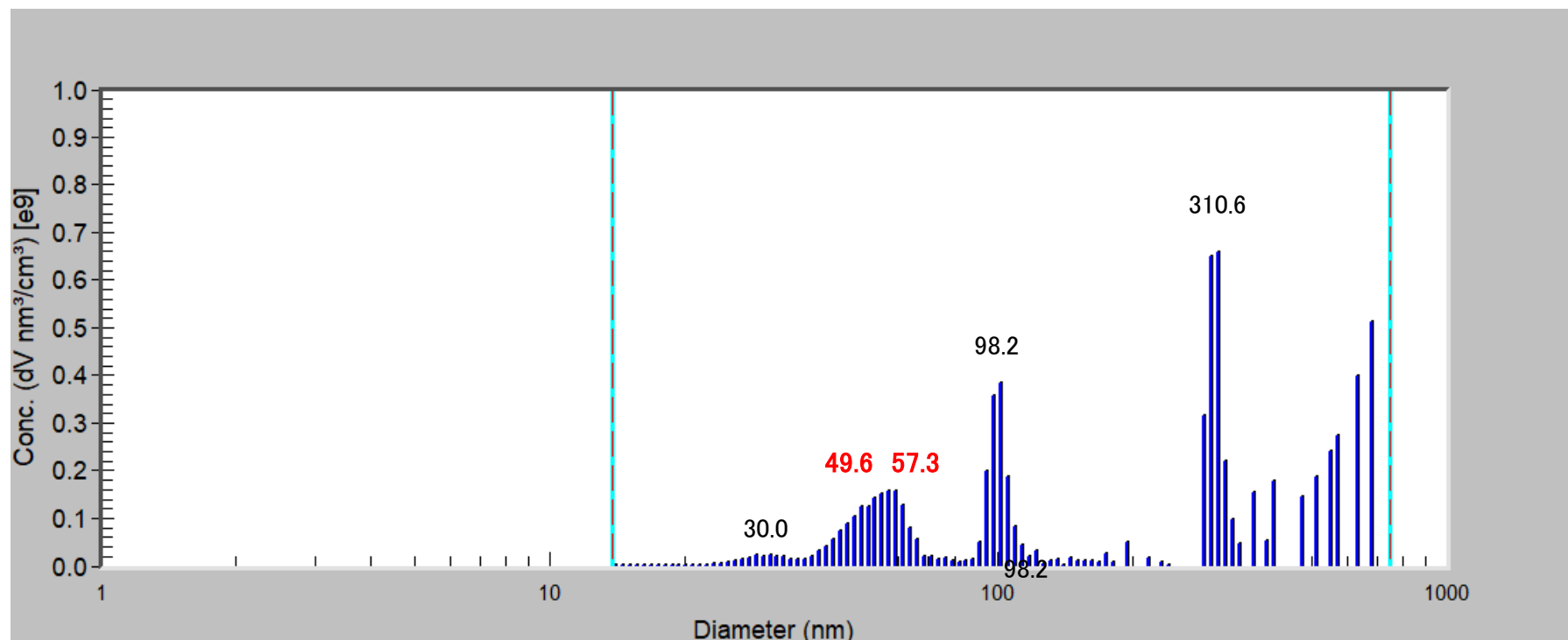
動的光散乱(DLS)等では通常測定しづらい
複数のピークを検出可能



<個数評価>



<体積評価>



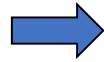
体積評価に変換した場合、個々の濃度は個数評価と割合が逆転する様な形になる。

49.6nm (48nm)と57.3nm(55nm)のピークは個数での評価の際は隠れていた55nmの方が体積評価によって逆転して見えている。

有機溶媒系 サンプル測定

Liqui Scan-NSYによる有機溶媒中の ナノ粒子サンプル計測フロー

溶液サンプル
スプレー発生



発生後のミストを
加熱処理



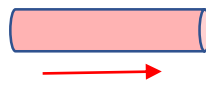
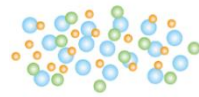
最小1nm以下で
小粒子径から分級



分級後のサンプルを
個数濃度カウント



エアロゾル
アトマイザー3079



数百°C加熱

有機溶媒揮発システム

溶質



粒子分級装置
プラットフォームDMA
3082



凝縮粒子カウンター
CPC37××シリーズ

有機溶媒をミスト化 ⇒加熱・除湿処理することで・・・

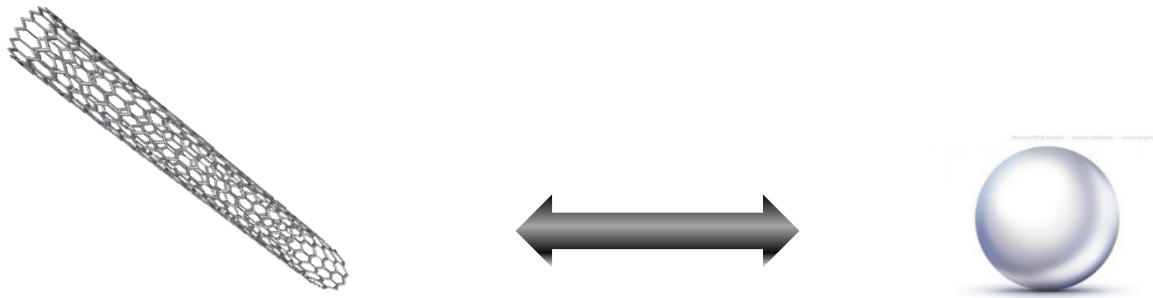
1、インク溶液や半導体関連などのナノ溶剤に対応

**2、従来装置では困難だった溶液中の複数の粒子径別の
個数濃度比を判別**

<その他> アスペクト比の高いサンプルに対する粒径測定

アスペクト比が高いサンプルは粒子径測定が困難

⇒ DMA法は粒子の表面にかかる帯電量(静電気量)によって、粒子サイジングを行う



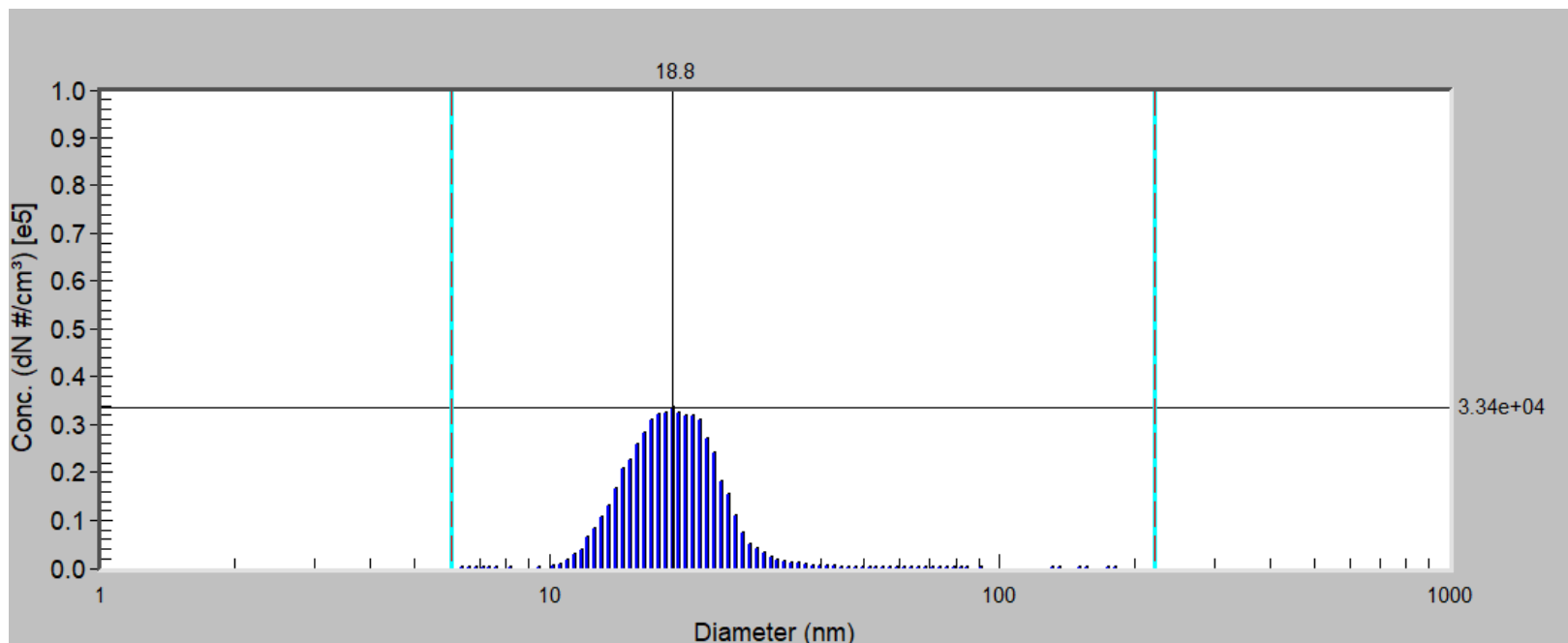
形は違うが同一の表面積を持った場合のサイズ

細長い粒子の表面積が真球と仮定するとどのサイズになるかを計算して粒径測定

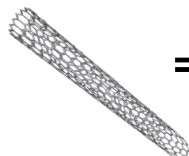
⇒CNTなどの表面積の情報が分かり、個々のサイズ毎の濃度の計測が可能

表面積はタイミングによる違いが出にくい為、再現性が高い測定が可能に

繊維状粒子の長さの推定



⇒ 通常データは球換算として計算するため、球の表面積に持てる静電気量から粒子径を換算する為、上記データの場合、球体と仮定した粒子ピークの直径は18.8nm



⇒ CNTなどの測定の場合、粒子を円柱と仮定して考察し、円柱の直径が分かれば、表面積データから、長さ方向が見積もれる可能性がある。

$$\text{球体表面積}(4\pi r^2) = \text{円柱表面積}(2\pi rh + 2\pi r^2)$$

仮に直径4nmのCNTの長さを、球換算表面積データから見積もると約100nmの長さと考えられる。

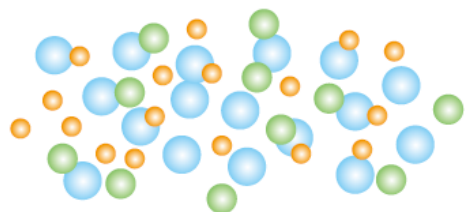
※長さ換算を行う場合、Excel上での計算になります。

粒子分級捕集
ナノサイジング

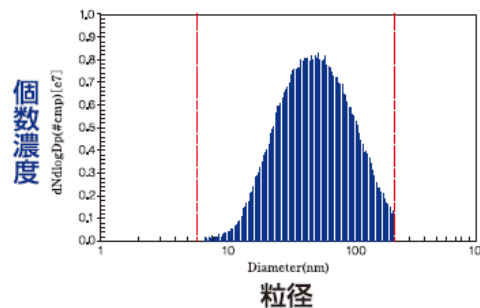
ナノオーダーでの分級抽出

DMAはサンプルを希望粒子径にサイジングが可能

多分散粒子発生



粒子発生(例:NaCl粒子)



希望粒子サイズへの分級



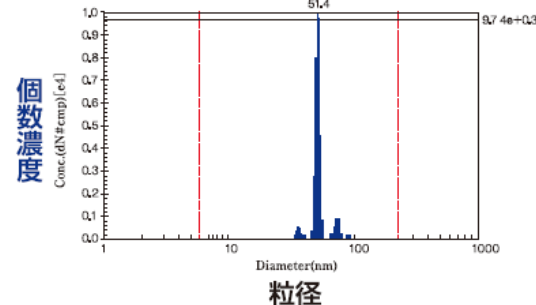
静電分級装置(DMA)
Model:3082

単分散粒子抽出



単一粒子のみを取り出します!

単一粒子発生



モデル3080シリーズのDMAはエアロゾル研究における基準装置です。これは基本的な物理特性にもとづいた装置であり、高い再現性を持っているためです。エアロゾル生成システムとしては、多分散エアロゾルから同一粒径を選択する単分散分級器(DMA)として用いられます。

*アメリカ商務省の標準技術研究所(NIST:National Institute of Standards and Technology)では0.1 μ m標準粒子の分級にTSI社Long-DMAを使用しております。

目的粒子径の確認及びコンタミ確認(ドライ捕集)



エレクトロスプレー
静電噴霧を行い、
ナノ微粒子化発生



例：10-100nmのバラバラな
粒子の混合液



静電分級装置 (DMA)
Model:3082

粒径の選択は1nm刻みで任意に
選択が可能であり、粒径範囲の
幅を持たせることもできる！



各種フィルター上に
捕集が可能



Spot Samplerの
ウェルプレート上に
捕集が可能

例：50nm-60nmの粒径範囲
のみを選択抽出

幾何学径確認
SEM、TEMなど

or

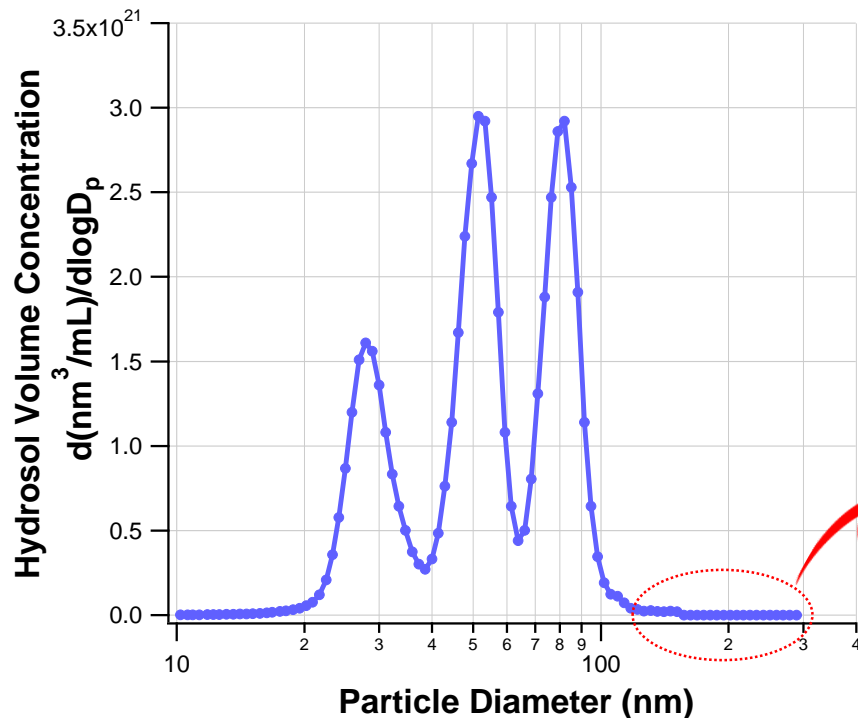
化学分析
ICP-MS, AES
原子吸光分析 (AAS) など

比較確認

粒子分級データ

粒子分級によるサンプル精度管理

本来の粒子径ピーク以外の部分を分級してフィルタリングで抜き取ることで、データには現れないごく微量のコンタミをSEM/TEMなどで目視による粒子径確認が可能



粒径分布データのピーク外の部分を
希望設定範囲で分級が可能
→SEM/TEMなどで形状の確認

溶液から溶液へのサイズ別回収

例：50nm-60nmの粒径範囲のみを選択抽出

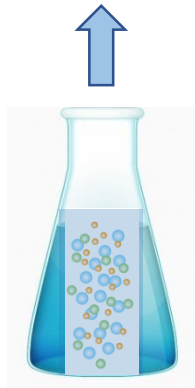


エレクトロスプレー
静電噴霧を行い、
ナノ微粒子化発生



静電分級装置 (DMA)
Model:3082

粒径の選択は1nm刻みで任意に選択が可能であり、
粒径範囲の幅を持たせることもできる！



ADI社 スポットサンプラーを
使用する事で、元のサンプル
から選択的に欲しい粒子サイズ
のみを溶液に再回収！

- ✓ 元のサンプルから選択的に欲しい粒子サイズのみを回収
- ✓ 粒子の跳ね返りもなく、高い捕集効率
 - 5nm~2.5 μmのドライ捕集 >95%
 - 5nm~10 μmの液中捕集 >90%
- ✓ 濃縮サンプルの少量抽出により、分析感度を向上(検出限界/定量下限)可能



原理

「コンディショナー」

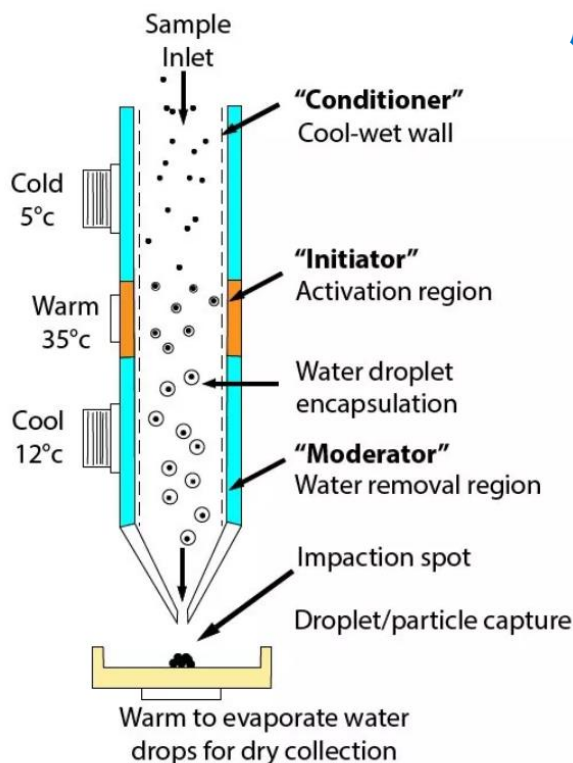
最初のコンディショナー領域は冷却されており、吸入されたサンプルエアはここで飽和水蒸気と混合します。

「イニシエータ」

次のイニシエータ領域は過飽和状態が維持されており、ここで微小粒子を核に水蒸気が凝縮します。イニシエータ領域の相対湿度は130~140%で、直径5~10nmのナノ粒子に対しても凝縮が可能となります。凝縮した液滴は約3 μmまで成長します。
※水蒸気の拡散率は熱の拡散率よりも高く、右下の図の如くイニシエータ領域で過飽和が作られます。

「モデレーター」

最後の冷却されたモデレーター領域ではサンプルエアの温度と水蒸気量を低下させており、下流の捕集部分での凝縮を防ぎます。水滴成長を大気温度に近い状態(25~35°C)で起こすことにより、「揮発成分の高捕集」、「粒子の組成変化の軽減」、「微生物の生存を保持」を可能とします。



ドライ捕集用
32ウェルプレート



液中捕集用
バイアル

得意なサンプル

- ◎無機系微粒子(金属やシリカやラテックス等)
 - ◎タンパク質系
 - ◎高分子サンプル
 - ◎濃度の薄いサンプル
 - ◎粘性の低いサンプル
-

苦手なサンプル

- ×ナノバブル → 発生の段階で消失する可能性あり。
 - ×ミセル → 発生を行うと段階で状態変化の可能性あり。
 - △濃度の濃いサンプル → 希釈を行えば測定が可能。
 - △粘性の高いサンプル → 水に近い粘度まで落とす必要性あり。
-

測定可能な溶媒

- ◎水
- ◎アルコール
- 強酸※
- 強アルカリ※

※脱塩処理必要な場合有

サンプル分散度等による溶媒

- △MEK
- △MIBK
- △NMP
- △シクロペンタノン
- △シクロヘキサン

測定が難しい溶媒

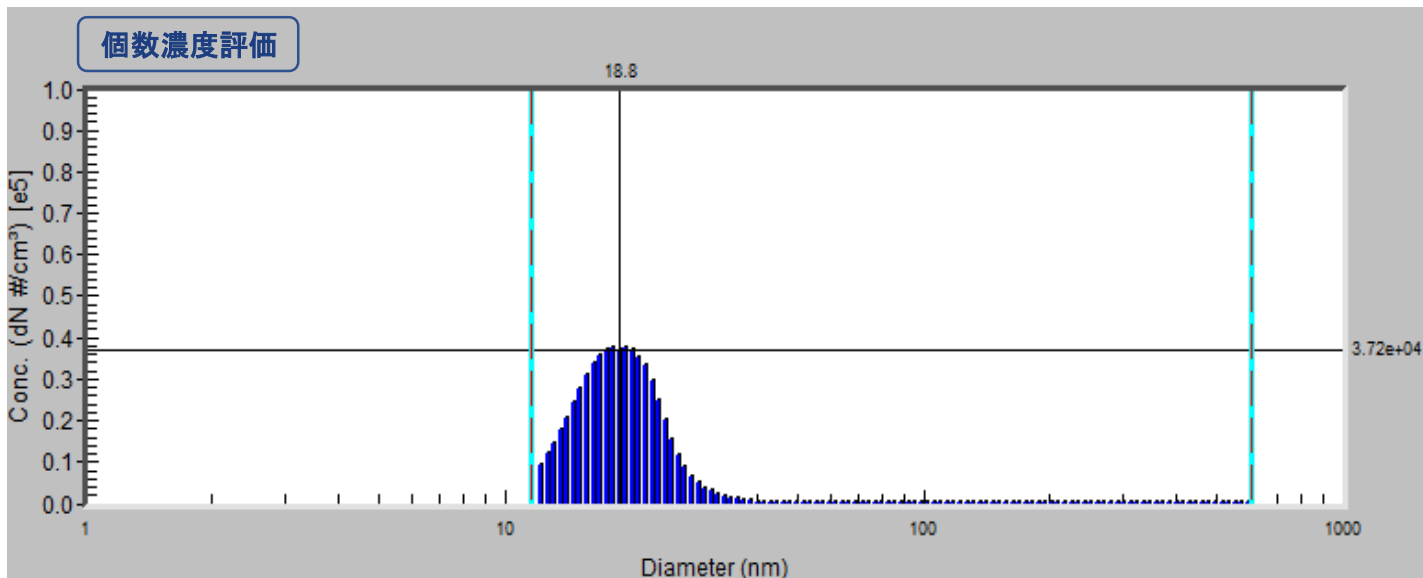
- ×ヘキサン
- ×トルエン

サンプル測定データ① CMPスラリー評価

分級式個数評価により、粒子径情報のみならず、単分散度の評価がより正確に行えます

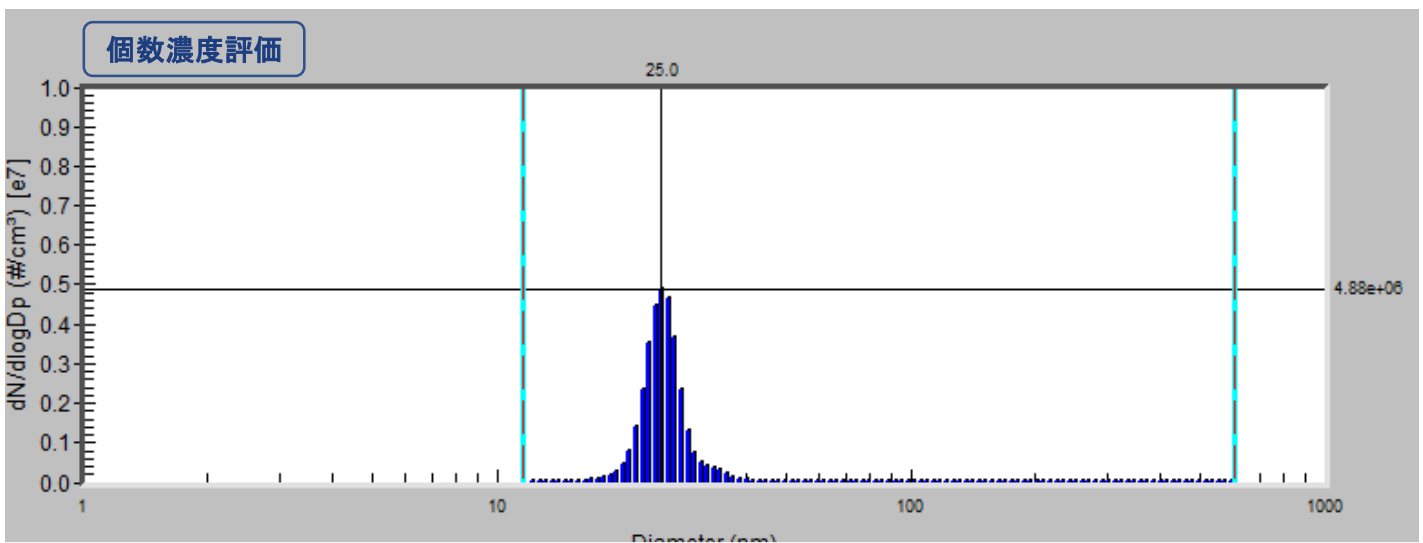
CMPスラリーA
BET評価径12nm相当
0.03wt% 分散媒: 酢酸アンモニウム20mmo

SEM測定値は平均16nm(9-21nm)
になり、DMA方式の結果の方が一致
→SEM結果からの多少ブロードな分布
を捉えている



CMPスラリーB
DLS評価径15nm相当
0.04wt% 分散媒: 酢酸アンモニウム20mmo

SEM測定値は平均22nm(19-27nm)
になり、DMA方式の結果の方が一致
→粒子それぞれをサイズ毎にカウント
している為、単分散性が高い様子も
捉えている

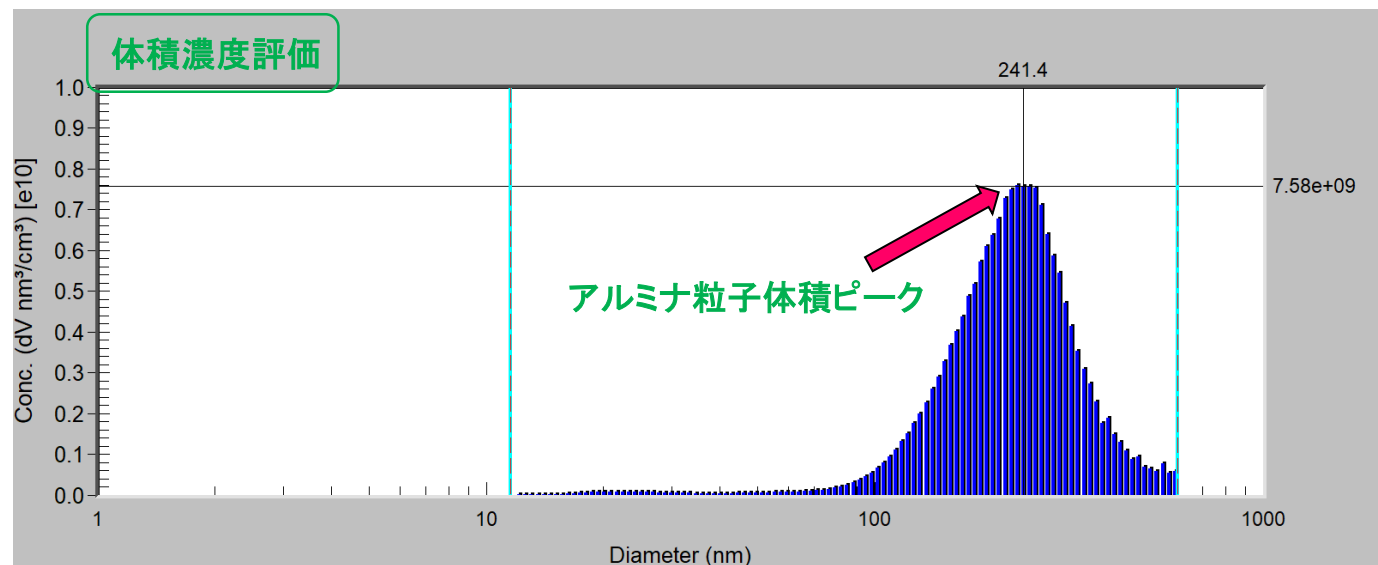
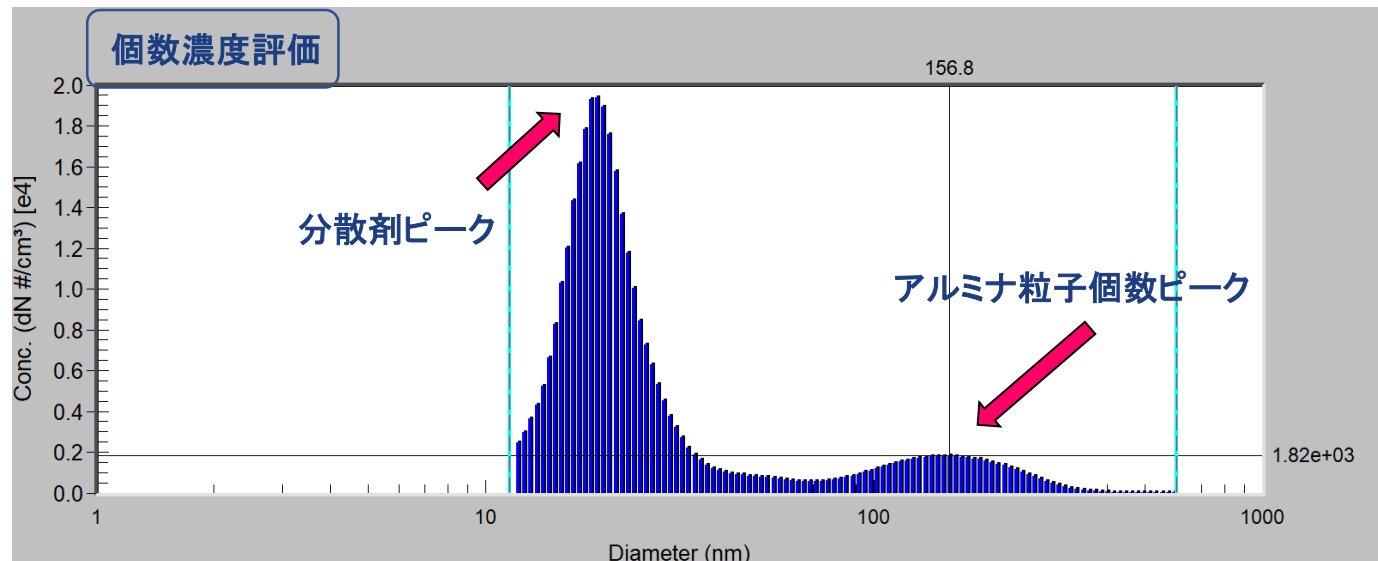


※SEM測定値は名古屋大学日影達夫先生
「SiO₂ナノ粒子分散樹脂等のSEM・TEM
及びSAXSによる粒子径の観察」より引用

サンプル測定データ② アルミナ分散溶液

アルミナ粉末を純粋で混合し、2wt%の水溶液を作製
レーザー回折評価径180nm相当（分散剤:ヘキサメタリン酸ナトリウム）

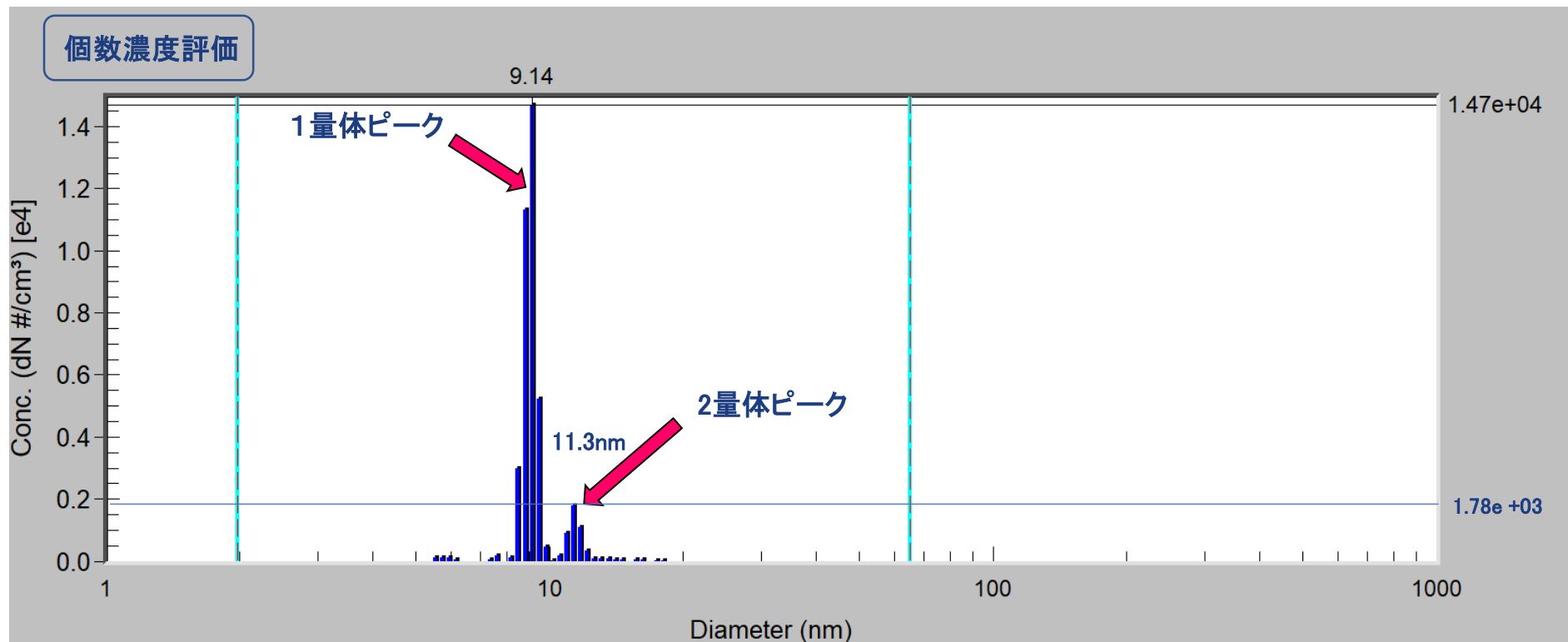
体積評価で値付けされたサンプルの
個数濃度での実際の割合を測定することが可能



サンプル測定データ③ 免疫グロブリン(IgG)

IgG 人由来モノクローナル抗体
分子量150000 粒子径9.4nm相当

1量体と2量体の僅かな粒子径の差を判別でき、
更に個数濃度から凝集体の割合を測定可能



参考資料 LiquiScan-ES 測定可能タンパク質(1量体～多量体)一覧表

Protein	Monomers		Dimers		Trimers		Tetamers		Octamers	
	Mol.weight (Da)	EM diameter (nm)	Mol.weight (Da)	EM diameter (nm)	Mol.weight (Da)	EM diameter (nm)	Mol.weight (Da)	EM diameter (nm)	Mol.weight (Da)	EM diameter (nm)
Oxytocin	-	-	-	-	3022	-	-	-	-	-
Angiotensin I	-	-	-	-	3890	-	-	-	-	-
Insulin B-chain	3496	2.85	6992	3.4	10488	-	-	-	-	-
Insulin	5734	3.15	11467	3.9	17201	-	-	-	-	-
Ubiquitin	8565	3.6	17130	4.5	25694	-	-	-	-	-
Ferrdoxin	11005	3.85	22009	4.8	-	-	-	-	-	-
Cytochrome	12287	4.15	24573	5.15	36860	5.9	-	-	-	-
Streptavidin	-	-	-	-	-	-	53086	6.6	106171	8.4
RibonucleaseA	13682	4.3	27364	5.4	-	-	54729	6.7	-	-
Lysozyme	14305	4.3	28610	5.4	42945	6.45	-	-	-	-
RibonucleaseB	14765	4.4	29530	5.5	-	-	59060	6.85	-	-
Avidin	-	-	-	-	-	-	63950	6.9	127900	8.8
Myoglobin	17568	4.6	35136	5.7	52704	6.45	-	-	-	-
β -Lactoglobulin	18227	4.7	36554	5.8	54832	6.6	-	-	-	-
Trypsin	23853	5.3	47706	6.45	-	-	-	-	-	-
Alcohol dehydrogenase	36816	5.8	73631	7.3	-	-	147392	9.3	-	-
Fetuin	43358	6.2	86716	7.75	-	-	173431	9.95	-	-
Albumin hen egg	44564	6.3	89128	7.8	-	-	-	-	-	-
Enolase	46695	6.35	93390	7.9	140086	9.15	186781	10.1	-	-
FactorIX	53200	6.65	-	-	-	-	-	-	-	-
Catalase	-	-	-	-	-	-	233032	10.8	466064	13.7
Hemoglobin(bovine)	64705	6.9	129409	8.7	-	-	-	-	-	-
Hemoglobin(human)	65001	6.9	130002	8.8	-	-	-	-	-	-
Bovine serum albumin	66398	7.1	132797	9.0	199196	-	-	-	-	-
holo-Transferrin	78379	8	156759	9.5	235138	10.4	-	-	-	-
Acylase I	90157	8.0	-	-	-	10.9	-	-	-	-
β -Galactosidase	116352	8.8	232703	11.1	349055	-	465407	13.9	-	-
IgG(bovine)	148850	9.3	297700	11.7	446550	12.65	-	-	-	-
IgG-peroxidase(conjugate)	188850	10.2	-	-	-	13.4	-	-	-	-
Ferritin	483164	14.3	-	-	-	-	-	-	-	-
Thyroglobulin	660000	14.9	-	-	-	-	-	-	-	-
Ig M	960500	17.4	1921000	21.65	-	-	-	-	-	-

高分散粉体発生装置による微粉評価 ～RBG1000～



<粉体評価の問題点>

- 1、凝集性が強い為、1次粒子径がわからない
- 2、投入量などの再現性が得にくい

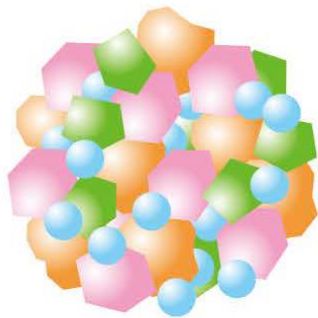


RBGシリーズは・・・

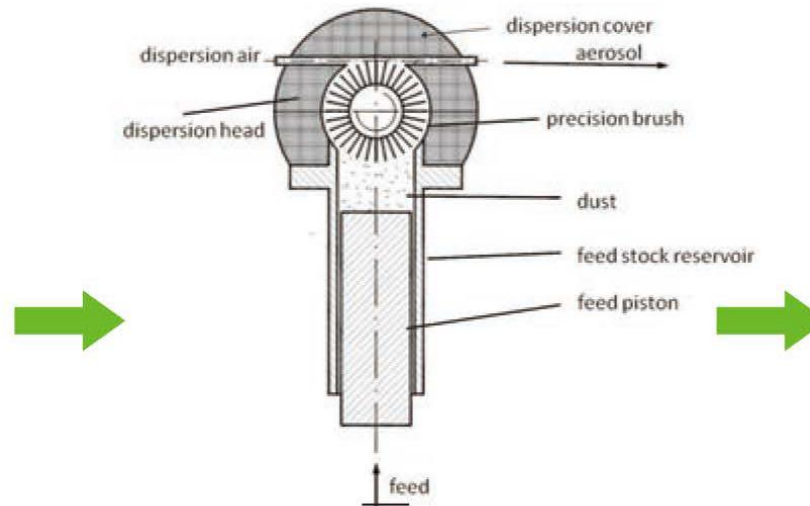
- ・ 0.1-100 μ mの粉体をほぼ1次粒子径で分散噴霧が可能
- ・ 発生濃度を微量から大容量まで可変が可能
- ・ 安定性が非常に高く、粉体材料自体の均一性評価に最適

RBG1000の発生機構

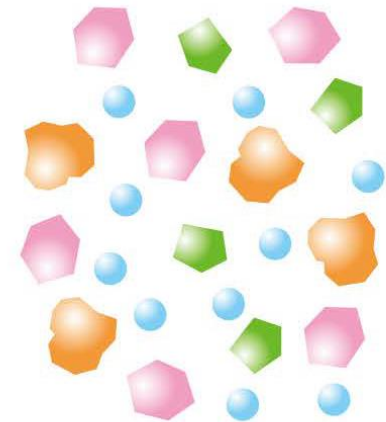
- ・ 定量的に分取できる回転ブラシとエアの組み合わせで高分散発生が可能
- ・ シリンジと昇降スピードの選択で微量から大容量まで調整が可能



凝集粉体イメージ



RBG1000 発生部イメージ



分散発生後のイメージ

微粉体粒径分布評価

RBG1000によって、分散された微粉粒子を
各粒径分布測定装置へ



ナノレンジ



100-1000nm
レンジ

マイクロレンジ



0.2-105 μ m
レンジ

- 凝集しやすい微粉体を1次粒子径で評価
- 多チャンネル測定によって、存在割合を解析

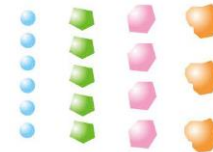
微粉体評価方法(100-1000nmレンジ)



微粉体高分散発生



ナノサイズ分級



粒子個数カウント

電気移動度法 (DMA方式) により、最大167CHで
分級させ、分級後のナノ粒子の個数濃度をカウント

微粉体評価方法 (0.2-105 μ mレンジ)



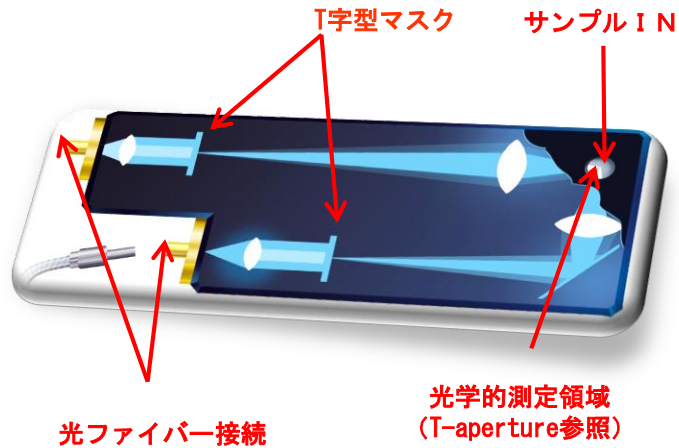
微粉体高分散発生



粒径分布測定

独立型センサーによる高濃度対応の粒径分布測定
最短1秒でのリアルタイムモニタリングを実現

エアロゾルスpektロメーター Welas digital 2000



- ・ センサーのサンプル通過部分をガラス窓で、保護することで、高濃度のサンプルに対応
- ・ ユーザーが非常に短時間でクリーニング実施可能
- ・ 0.2-105 μm のレンジを1秒単位でのリアルタイムモニタリング₆



エアロゾルスpektロメーター Welas digital 2000 データ例

