



レーザー回折・散乱法 粒度分布測定装置 LS 13 320 XR

## 良好な粒度分布結果を得るための サンプル前処理方法について

*Bill F. Bars, Edgar Martinez, Norbert Grzeski*

### 概要

粒子サンプルの正確な粒度分布測定に必要な要素の一つが、測定前のサンプル調製です。なぜなら、粒子の動きは、サイズ、形状、化学成分、および、そのほか多くの物理的特性に依存して不規則な挙動を示すためです。

本稿で紹介するサンプル調製は、正確に粒度分布を評価して、有効な結論に導くために、サンプル由来の絡み合う物理的特性を切り分けていく上で必要な工程であり、それはラグビーのスクラムのような、至ってシンプルなもの。レーザー回折・散乱法 粒度分布測定装置 LS 13 320 XR は、市場にある同原理の装置の中で最も精度よく測定できる装置です。その一方で、サンプルを不適切に調製して測定すると、その結果は、精度が低く、誤差を含み、信頼性のないものになります。その信頼性のない結果をもとに、次のやるべきことが決定され、この価値の低い決定内容で、結果的にコスト高につながるかもしれません。

### はじめに

測定対象となる材料の種類によっては、確実にほかの物質との必要な分離や分布ができるように、最適なサンプル調製が求められます。本稿では、粒子材質の種類と最適な測定サンプル供給モジュールに合った基本的なステップがどのようなものかを示します。

次の3項目に注意してサンプル測定を行ってください。

1. サンプル全体を代表する結果を得る
2. 同じ材質、同じ装置、同じ測定者で再現性のある結果を得る
3. ほかの場所の類似の装置、別の測定者などで測定結果の再現ができる

### 測定方法は湿式、乾式、それとも両方？

#### 1. 乾式分析 (ドライパウダーシステム)

- a. 様々な市場の乾燥粉末 (例：食品および飲料、化学物質/材料、バイオテック/バイオファーマなど)
- b. 0.4 ~ 3500  $\mu\text{m}$  の粒度分布
- c. 粒子の流動性、あるいは自己凝集しても速やかに分散可能なこと

\*ファンデルワールス力はいずれも短い距離の力なので、最も近接する粒子間のやりとりを考慮するだけで済みます (全粒子を考慮する必要はありません)。分子間の距離が短くなるとファンデルワールス力は大きくなります。

- e. 粒子へのダメージを最小限にする
- f. 最終的に乾燥した状態で使用するのか？
- g. サンプル調製と分割方法

- コーンメソッド
- 四分割
- スクープメソッド
- テーブルサンプリング
- シュート分割
- スピン二分割

メソッド	推定値		
	変動係数 (%)	最大誤差 (%)	効率 (%)
コーン&四分割	6.81	22.7	0.01
スクープサンプリング	5.14	17.1	0.02
テーブルサンプリング	2.09	7.0	0.13
シュート分割	1.01	3.4	0.56
スピン二分割	0.13	0.42	36.3
ランダム変動	-	0.25	-

## 2. 湿式分析 (ユニバーサルリキッドモジュール)

- どのような湿式材料もしくは乾燥粉末か (例:食品および飲料、化学物質/材料、バイオテック/バイオファーマなど)
- 0.01 ~ 2,000  $\mu\text{m}$  の粒度分布か
- 粘着性の粉末 (ファンデルワールス力に影響を受ける)
- 粒子がまとまらずに個々に懸濁している (凝集しない)
- 分析時は、分散状態には、いかなる方法でも修正を加えないこと
- 分散媒の選択
  - 溶解度
  - 水性溶媒もしくは有機溶媒
  - 分散要件
  - 屈折率

## サンプル調製 - 液体サンプル分散方法と手法

実験で、どのような粒度分布測定装置を使用したとしても、分散次第でその分析が成功するか失敗するかが決まります。それによって、測定サンプルにおける粒子の正確な粒度分布が確認することができます。この分散方式で影響を受ける要素は、以下のとおりです。

- 溶解度 (例: 肥料)
- 反応性 (例: セメント、水中の水素化リチウム)
- 懸濁性 (例: グリセロールの使用)
- 最終用途 (例: 顔料、小麦粉)

## 液体中の分散

液体を用いたサンプル分散は、液体内に乾燥粉末を懸濁させて分析しようとするときに行い、使用する媒体は、水性または非水性の可能性があります。乾燥粉末の特性により、どのような媒体を希釈液として使用するかが決まります。溶解度、反応性、懸濁性および最終用途などの要因で媒体の選択が決まります。例えば、水溶性の肥料サンプルの粒度分布を決めるときは、水よりもイソプロパノールのような非水性媒体が優先して選ばれます。

ナイアシンなどに代表される多くの医薬品粉末には、この溶解度の問題があり、非水性媒体を使用する必要があるうえ、測定する粉末は、極めて高い反応性を持っています。例えば、水素化リチウムは、水または水中のセメント硬化物と接触すると爆発します。次に媒体内に大規模または大量の粉末を懸濁するには、グリセロールのような粘度の高い分散媒を使用する必要があります。最後に顔料は多くの場合、トルエン内で分散されます。トルエンは、最終製品に多く含まれる成分であるためです。先に挙げた例で、なぜ非水性媒体が水よりも優先して選ばれることがあるのかを述べました。しかし、水溶液系では、廃棄物の取扱いおよび処理上、注意事項が少なく、水ほどの有機溶剤よりも低コストで済みます。

## 液体分散の物理的方法

- **へらの使用**： 個々の粒子はこわさないように、へらを使って大きなかたまりをつぶします。
- **超音波処理**： 音波でかたまりを破壊します。超音波槽またはプローブを使用します。
- **希釈**： 希釈度を高めると、粒子間に空間をつくるので、分散しやすくなります。
- **コイルの消磁または加熱**： 磁性粒子を拡散しやすくします。

## 液体分散の化学的方法

- **湿潤剤**： 希釈液（通常、水）と粒子（通常、非イオン性剤）間の表面張力を下げるのに使用します。
- **界面活性剤**： 「界面活性剤」は、粒子の表面電荷を増加させ、お互いを反発させて、懸濁状態の粒子を適切に分散した状態にします。界面活性剤には、以下のような種類があります。
  - アニオン界面活性剤**： 負の電荷を与えます。(弊社分散剤 - タイプ IIA)
  - カチオン界面活性剤**： 正の電荷を与えます。(弊社分散剤 - タイプ IIIA)
  - 両性界面活性剤**： 負と正の両方の電荷を与えます。
  - 非イオン性界面活性剤**： 電荷を与えずに粒子を湿潤します。(弊社分散剤 - タイプ IA、IBおよび IC)

## 表面電荷による安定化

a) 表面イオン化のためのpHの調整。表面が電荷を帯びるようにpHを調整します。

- アミン、ヒドロキシル、およびカルボキシル基はすべて等電点pH値（ゼータ電位分析によって取得）を下回るまで水素イオンを吸収し、その基を正電荷 (+) にします。
- アミン、ヒドロキシル、およびカルボキシル基はすべて等電点pH値を上回るまで水素イオンを失い、その基を負電荷 (-) にします。
- 通常、等電点pH値を2 pH、上回るか下回ると安定化します。ゼータ電位が少なくとも、+30 mVになると、安定化が始まります。

b) 共通イオン

- サンプルの分子を構成するイオンと同じイオンを含む溶液は、粒子の表面を吸収し、荷電することで、そのサンプルを分散させやすくします。しかし、溶媒効果には、注意が必要です。

c) 多価イオン

- イオン性粒子または水中の極性結合した粒子の場合、結晶格子の一部ではない多価イオンが、これらの粒子に吸着して、可溶性塩を帯びた表面を呈します。(例: ポリリン酸、ヘキサメタリン酸、ピロリン酸、ポリケイ酸イオン)

- 極性有機溶媒の非極性有機粒子では、電氣的に中性なイオンペアを吸収して表面が帯電されます。その後、イオンペアの一部に分離が発生し、帯電粒子が取り除かれ、それから離れます。(例：トリメチルドデシルアミンヒドロキシベンゾアートが第4級アミン (+) と極性有機酸 (-) に分離)

#### d) 表面に帯電する界面活性剤

- 有機粉末：これらは、溶液中に溶け出している無機イオンとともに界面活性剤の有機イオンを吸着し、粒子を湿潤、帯電させ、お互いが反発しあいます。
- 有機アミンは、水素イオンを吸着して、pHが $pK_b$ を下回ると正電荷に帯電します。
- 有機酸は、水素イオンを失い、pHが $pK_a$ を上回ると、負電荷に帯電します。
- また、pHが $pK_a$ を2上回るか、 $pK_b$ を2下回ると、 $\pm 30$  mVのゼータ電位が得られます。

## 立体的安定性

有機溶液で最適状態。陰イオン、陽イオン、または非イオン分散剤またはブロック共重合体になります。最適構造には、アンカー領域があり、有機固体 (例：アルカン鎖、アリアル基) に強力に吸着します。別の領域は、溶液に極めて溶解性の高いものです (例：ポリエチレン酸化物鎖は水溶性)。

## 液体分散の物理的および化学的方法

通常、両方の方法を使用すると、最良の分散が実現します。サンプルの湿潤と分散剤を組み合わせ、その後、へら処理、超音波処理を行うと、最良の分散結果が得られます。

## 液体サンプル分散の実用的ガイドライン

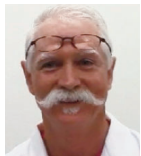
- **分散チェック**： 時計皿または計量容器を使用して、どの分散剤が粒子との相性が最良かを判断します。
- **ぬれ**： 必要なだけの分散剤を添加するか、サンプルを希釈して、厚いペーストを生成します。
- **へら処理**： へら、ゴム製スクレイパーなどでサンプルと分散剤をよく混ぜ、ペースト状にします。
- **希釈液の追加**： 希釈液を追加し、十分かき混ぜて、均質な懸濁液とします。
- **光学的チェック**： 顕微鏡を使用して、分散状態の目視チェックを行います。分散が不十分と思われるときは、さらに分散剤を加えるか、粒子自体を壊さないように注意しながら、さらに物理的な力を加えます。
- **物理的な力を加える**： (最適条件の) 超音波、攪拌、加熱などによって、粒子の非凝集化を図ります。
- **安定性のチェック**： 時間の経過に伴い、希釈液、pHの変化、イオン濃度、不適切な分散剤などによって、サンプルが再凝集したり、フロック (綿くず状の凝集物) を形成することがあります。この状態になると、分散が不安定になります。もし、ふくらんだ、ゆるやかなフロックで、ポンプや循環システムによって十分に剪断され、粒子を分離することができれば、分析をしてもよい結果が得られる場合があります。フロックが密であったり、再凝集している場合は、さらに別の力で分散させる必要があります。別の分散剤で分散するか、pH値を変えるか、イオン濃度などの条件を変える必要があります。ポリマーを表面に吸着すると、分散を安定化させやすくなります。

- **サンプリング:** 顕サンプル容器にサンプルを追加するときは、追加のたびにいつも代表的なサンプルを選ぶように心がけてください。サンプリング時に粒子を懸濁状態にしておくには、攪拌棒やピペット吸引を利用することができます。



図1. LS 13 320 XRとDPSモジュール

## 著者



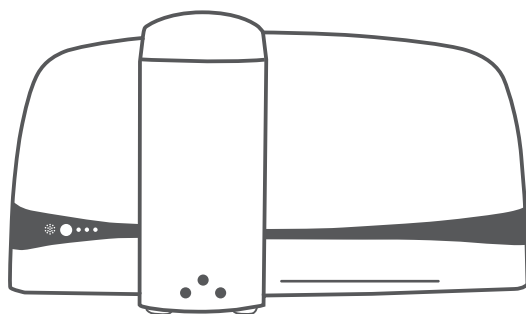
**Bill F. Bars**は、Beckman Coulter Life Sciences (Grants Pass, Oregon, USA) のシニアアプリケーションサイエンティストです。これまで当社の粒子製品にかかわる多くの液体システムプロダクションプロセスやプロシージャ型ツールを作成・開発してきました。



**Edgar Martinez**は、Beckman Coulter Life Sciences (Miami, Florida, USA) のシニアアプリケーションサイエンティストです。これまで、LSシリーズ、Multisizer、Vi-CELL、N5シリーズおよびSA3100のような当社の製品の有用性試験の一部、開発にかかわってきました。



**Hans N. Grzeski**は、Beckman Coulter Life Sciences (Krefeld, NRW, Germany) のシニアシステムサポートスペシャリストです。レーザー回折、動的光散乱およびCoulter測定原理の粒子特性化装置のアプリケーション開発とプレゼンテーションで欧州チームをサポートしています。



## ベックマン・コールター株式会社

本社：〒135-0063 東京都江東区有明3-5-7 TOC有明ウエストタワー

お客様専用 ☎ 0120-566-730 ☎ 03-6745-4704 FAX 03-5530-2460  
✉ bckkas@beckman.com URL <http://www.beckmancoulter.co.jp>