

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 粒子をはかる

January 1992 ■ No.4

自然／遠心沈降式粒度分布測定装置 CAPA-700

The CAPA-700 Particle-Size Distribution
Analyzer Using Photo-Sedimentation with
Gravitational and Centrifugal Acceleration

東川喜昭

Yoshiaki HIGASHIKAWA

(Pages 23-29)

株式会社 堀場製作所

自然/遠心沈降式粒度分布測定装置 CAPA-700

The CAPA-700 Particle-Size Distribution Analyzer Using Photo-Sedimentation with Gravitational and Centrifugal Acceleration

東川 喜昭

Yoshiaki Togawa

要旨

沈降式の粒度分布測定は数分から数時間の時間をかけて、非常に低速度の粒子の沈降状態を測定しているため、測定過程で外乱影響を受け易い。測定の安定性に影響する主な外乱としては熱や振動があげられる。本稿では、主に測定中の外乱を防いで安定した信頼性の高い測定結果を得るための機能について、当社の超遠心式粒度分布測定装置 CAPA-700を中心に、測定原理や装置の特長をまじえて紹介する。

Abstract

Sedimentation-type particle-size distribution analyzers are highly susceptible to the effects of external disturbance during measurement. This is because the measurement of particle sedimentation is an extremely slow process, taking anywhere from several minutes to several hours. The major sources of external disturbance are heat and vibration. This paper introduces the principles of the CAPA-700, focusing on the features of the CAPA-700 that enable it to prevent the effects of external disturbance during measurement, thus permitting stable, reliable, and highly accurate results.

1. はじめに

当社では1981年より自然、遠心沈降式の粒度分布測定装置である CAPA シリーズを発売しており、現在本シリーズの主流である CAPA-700は三代目の装置である。

一代目の CAPA-500は、今では常識となっているマイクロコンピュータを内蔵した当時では先進の自動粒度分布測定装置で、操作性の良さ、再現性の良さ等、数多くの特長を有し非常に多くのお客様に受け入れて頂いた。その後発売した普及型の CAPA-300や高機能型の CAPA-700も、CAPA-500からの「操作が簡便」「安定した測定」といった特長をそのまま受け継いでいる。

CAPA のような沈降式の粒度分布測定では、液状媒質中を粒子が自然重力または遠心重力を受けて沈降(粒子の比重が媒質より小さい場合には粒子は浮上する)していく速度を測定するので、重力以外の要因による粒子の移動などがあると再現性が悪くなったり、誤差の原因となる。

CAPAには安定した粒度分布測定をおこなうための種々の工夫が施してある。

2. 測定原理

CAPAは2種の方式を組み合わせて粒度分布を測定する。

そのひとつは、粒子の大きさ(粒度)を知るための「沈降法」であり、もうひとつは粒子の存在とその分量(分布)を知るための「光透過法」である。

沈降法は粉体の粒度分布を求めるのに古くから用いられており、非常に簡単な測定装置としてアンドレアゼンピペット(図1)がある。

粒子を水などの媒質(以後、分散媒)中に浮遊させると、徐々に沈んでいく。この沈降する速度Vは、Stokes式で(1)式のように表すことができる。

$$V = \frac{1}{18} \times \frac{(\rho - \rho_0)g}{\eta_0} \times D^2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここでDは粒子の直径(以後、粒子径)、 ρ 、 ρ_0 は粒子と分散媒の密度、 η_0 は分散媒の粘度、gは重力加速度である。

(1)式から、粒子の沈降速度は粒子径の2乗に比例することがわかる。粒子と分散媒の材質が既知であれば、粒子が一定距離を沈降する時間を測定して簡単に粒子径を求めることができる。

粒子の沈降状態を測定するには光透過法を用いる。

CAPAでは、均一に粒子を分散させた分散媒(以後、懸濁液)の上面(沈降面)から一定深さHの位置(測定面)の透過光量変化を測定している。

測定面の粒子濃度は透過光量から吸光度として測定される。

吸光度と粒子濃度は比例し、i番目の粒子径 D_i の沈降時の吸光度 A_i と透過光量 I_i および粒子の量との関係は次式で表わされる。

$$A_i = \log\left(\frac{I_0}{I_i}\right) = K \sum_{i=1}^n k_i N_i D_i^2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで I_0 は入射光量、Kは装置定数、 k_i は粒子径 D_i の吸光係数、 N_i は粒子の個数である。吸光度 A_i は光軸上の粒子群の総断面積に比例することが判る。

図2(A)のように、分散している全ての粒子が同じ大きさであれば同じ速度で沈降するため、沈降開始からある時間が経つとそれまで一定であった測定面での濃度がゼロになり透過光強度が急激に増加するが、実際の測定試料はいろいろな大きさの粒子の集合体であり、その場合は図2(B)のように沈降時間の異なる(粒子径の異なる)粒子の濃度変化の合成となる。

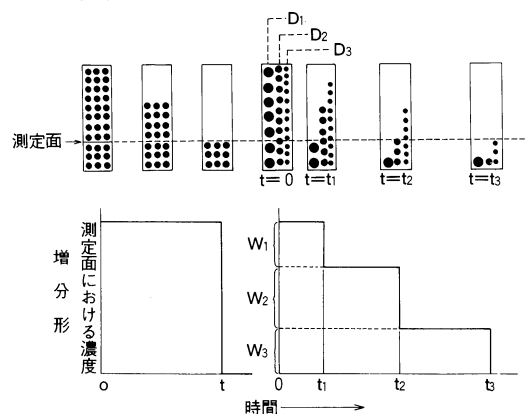


図2 粒子の沈降に伴う測定面での濃度変化
Particle sedimentation as a factor of fluctuation in concentration at the measurement surface
(A)粒子径が均一の場合 Particles of uniform diameter
(B)粒子径にばらつきがある場合 Particles of random diameter

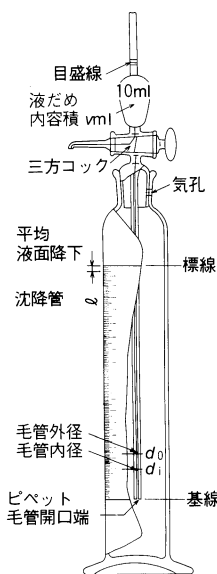


図1 標準形アンドレアゼンピペット)
Standard Andreasen pipette

4. 信頼性向上のための各機能

CAPA-700には信頼性の高い粒度分布測定結果を得るための工夫が種々施されており、その数例を次に述べる。

4.1 リファレンスセルを用いたバランス

図6で示すように遠心沈降用回転ディスクは、軸対象の位置に2個のセルを装着するようになっている。一つは測定する粒子群の浮遊する懸濁液を入れたサンプルセルで、もう一つは分散媒のみを入れたリファレンスセルである。

ディスクは最大10,000rpmの高速で回転するため、わずかな重量のアンバランスにより大きな振動が発生する。リファレンスセルにサンプル側と同じ分散媒を入れることにより、分散媒の比重に関わらずディスクの重量バランスの調整を不要としている。

さらにリファレンスセルには光学的バランスの役割がある。光源(緑色LED)の光量が測定中に変化してサンプル側検出光量の変動しても、リファレンス側の検出光量を基準として補正することにより光源光量変化の影響を除外できる。

しかし単に光源光量変化の補正ならリファレンスセルを介さずに光源の近辺にリファレンス側検出器を置けば良いのだが、遠心沈降では測定セルが光軸を横切るのは一瞬であるために、回転数を300rpmから10,000rpmと大きく変化させると、増幅回路の時定数のために検出器の増幅回路から出力される検出光量波形が異なってくる。粒子群が存在しないこと以外は全てサンプル側と同じ条件のリファレンスセルを用いることで、この回転数変化による影響もなくしている。

4.2 懸濁液の温度上昇防止

測定中にディスクからセルへ熱が伝わり懸濁液の温度が上昇すると、分散媒の粘性係数が変化するだけでなく、セル内の温度が均一でないと懸濁液の対流による粒子群の移動が生じ、測定誤差の原因となることがある。

セルへの熱伝達防止のために、CAPA-700は次のような対策をしている。

(1) 吸光度測定用の光源に緑色LEDを使用

緑色LEDを光源として赤外光を含まない光をセルに照射しているため、光軸上の懸濁液の温度上昇を無視できる。

(2) 回転ディスクの材質として樹脂を使用

従来の回転数の低い機種ではディスクの材質としてアルミニウムを用いて強度を得ていたが、とくに高速回転のCAPA-700ではモーターの発熱量が大きくなる。そこで、ディスクを介してセルに熱が伝わらないよう、強度と断熱を両立させるために工業用プラスチックをディスクに使用し、さらにディスク外周にジュラルミン円冠を取り付けて強度を確保している。

(3) ディスクとモーターの冷却風流路の工夫

図7に遠心沈降用ディスクとモーター部を冷却するための風流路を示す。

モーターの回転により生じる熱で暖められた空気がディスクへ流れ込まないように、また強制空冷するためにモーター下部にファンを設けた。

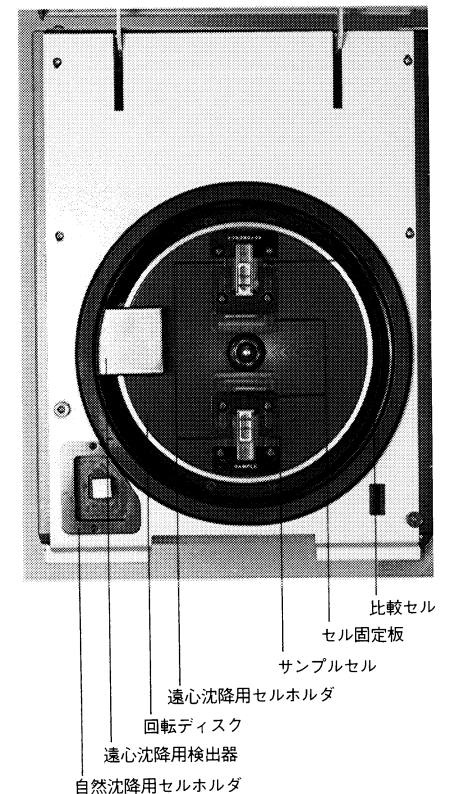


図6 CAPA-700測定試料室
(試料室蓋を開けて、上から見たところ)
CAPA-700 sample chamber, seen from above with the cover opened

さらにディスクが回転すると中心から外周へ向けての風流が生じるので、その流れで空冷を効率よく行なうように試料室蓋の回転中心近傍に外気取り込み口を試料室側壁に排気ダクトを設け、さらに回転停止時にも空冷が進むよう排気ダクトにもファンを配した。

4.3 自然/遠心沈降測定のリック

3.2で述べたように幅広い粒子径範囲を自然沈降と遠心沈降の両方で測定し、ひとつの粒度分布測定結果とすることができる。このとき自然、遠心両測定間で測定しない粒子径領域があると両測定間のデータリンクがスムーズにおこなえず、リンク後の粒度分布測定結果が信頼性に問題を生じる場合がある。

このような両測定間での無測定領域が生じないように、遠心沈降では測定できない大粒子径側の測定範囲は必ず全て自然沈降で測定するようにする必要がある。なお、この境界径の選択は本来試行錯誤が必要で手間のかかるものであるが、CAPAでは内蔵のマイクロコンピュータにより自動設定できる。

4.4 遠心沈降時の懸濁液の洩れ出し防止

遠心沈降測定では安定した遠心加速度を得るため遠心沈降用ディスクを水平に回転させており、図6のように懸濁液を入れた測定セルを横に寝かせた状態でホルダにセットする。ところで、ディスクの回転時は円周方向へ力がかかるので懸濁液がセルとセル蓋の隙間から洩れだすことはないが、静止時には重力のため洩れだそうとする。懸濁液がセル外に洩れだすと、測定時に遠心力により測定面方向へ流れて光軸を妨げることになる。

懸濁液の洩れは、セル、セル蓋の隙間とセルホルダが接している部分での毛管現象が原因となっている。そこで、隙間とセルホルダ間が接しないように隙間部のセルホルダに図8に示すような段差を設けている。これにより洩れでできた懸濁液は表面張力のためにこれ以上隙間部から外へ出ることはない。

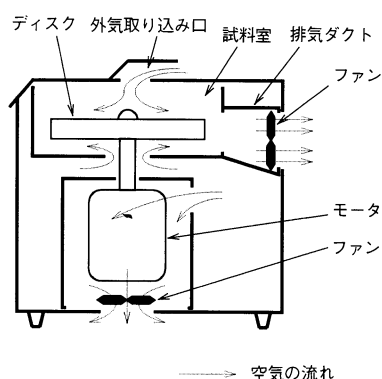


図7 遠心沈降測定部の冷却風路
Path of cooling air used in the centrifugal acceleration measurement unit

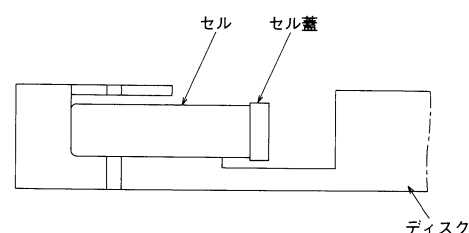


図8 ディスクのセルホルダ部断面図
Cross-section view of the disk cell holder

5. まとめ

これまで述べてきたように、CAPAでは測定データの信頼性を高めるための種々の機能を有しているが、信頼性の高い測定結果を得るためには分散媒に浮遊している粒子の安定性が重要である。

(1)式からもわかるように、粒子が小さくなるほど沈降速度が小さくなり測定に時間がかかる。その場合には自然重力に換えて遠心重力を用いることで沈降時間を短縮することができる。粒子径 D の沈降時間 t は次式で求められる。

$$t = \frac{18 \eta_0 \ln(X_2/X_1)}{(\rho - \rho_0) \omega^2 D^2} \dots\dots\dots (3)$$

ここで ω は角速度、 X_1 、 X_2 は回転中心から沈降面と測定面までの距離である。

3. 装置の概要

3.1 装置構成

CAPA-700の外観を図3に、装置構成を図4に示す。自然重力による自然沈降と、遠心重力による遠心沈降を別々の光学系で測定するようになっており、懸濁液はキュベット型のセルへ入れ自然沈降、遠心沈降各測定用のセルホルダーに挿入する。

遠心沈降測定用として高速直流モーターを内蔵しており、モーター軸に固定した回転ディスク上に遠心沈降用セルホルダーがある。ディスクの回転数は絶えずエンコーダーで読みとり、フィードバック制御で安定した回転数を得ている。

懸濁液の透過光強度測定用光源には緑色 LED を用いている。懸濁液を透過した光をサンプル側、懸濁液を透過しない光をリファレンス側として検出し、増幅器、アナログ-デジタル変換器 (ADC) を介してマイクロコンピュータ (CPU) へ入力する。CPU では透過光の検出強度を吸光度に換算し、その時間変化から粒度分布データを求めて CRT、プリンタなどに出力する。遠心沈降の場合には、サンプル側とリファレンス側の検出器を共用しており、それらの信号が交互に CPU へ入力されるので、区別するための同期信号発生用 LED および検出器を備えている。

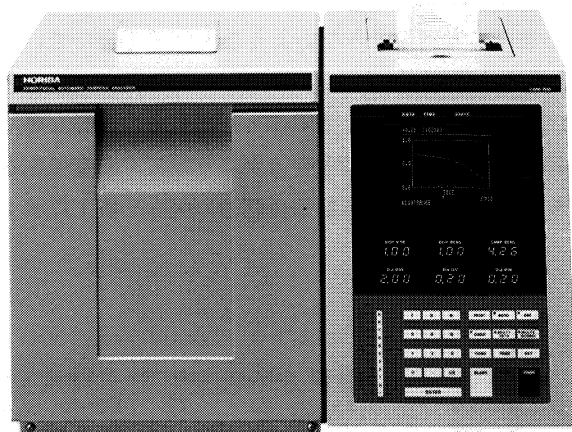


図3 CAPA-700外観
External view of the CAPA-700

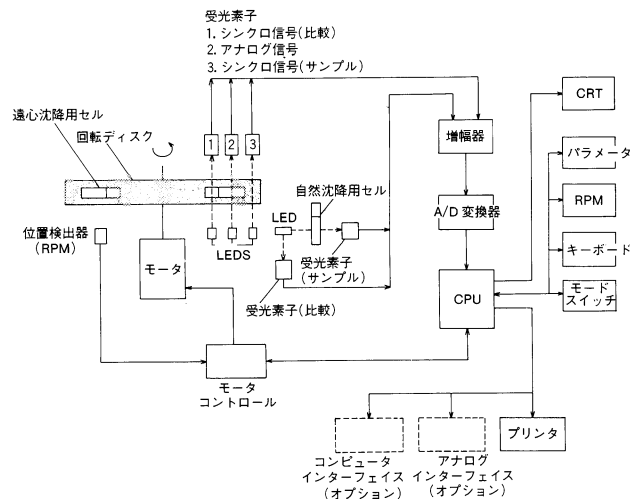


図4 CAPA-700装置構成
Configuration of the CAPA-700

3.2 CAPA-700の特長

(1) ディスクの高速回転

CAPA-700は微小粒子測定時間の短縮のため、ディスクを10,000rpm という高速で回転させることができる。10,000rpm で懸濁液を回転させると、自然重力の約9,000倍の加速度が得られ、単純に計算すると自然沈降測定の1/9,000の時間で測定ができることになる。

もちろんディスクの回転数を下げて比較的大きな粒子を測定することもできる。回転数は300rpm から10,000rpm の範囲を10段階で選択できる。

(2) 幅広い粒子径の測定

大きな粒子から小さな粒子まで広範囲の分布を持つ測定試料の場合は、自然沈降測定のみ、あるいは単一回転数の遠心沈降測定のみでは測定したい全粒子径範囲をカバーできない場合がある。

自然沈降では数100 μm の大きな粒子を測定できるが、サブミクロンの小さな粒子は測定に時間がかかり過ぎたり、3時間の最大測定時間でも沈降せず測定できないことがある。一方、遠心沈降では10,000rpmの高速回転を用いれば0.01 μm の微粒子を測定できるが、大きな粒子の場合には、ディスクが回転を始めてから設定回転数に達して吸光度測定を開始するまでに沈降して測定できないことがある。とくに高速回転ではその影響が大きい。

その場合には次の方法により、粒子径の測定範囲を広げることができる。

a. 等加速遠心沈降測定

この方法は、最低回転数の300rpm から最大回転数の10,000rpm まで徐々に回転数を上昇させながら吸光度を測定する。自然沈降でしか測定できないような100 μm 程度の大きな粒子径には適さないが、幅の広い粒子径範囲を一度の遠心沈降で測定できるため、測定の時間や手間を大幅に削減できる。図5に本方法と等速遠心沈降との測定範囲比較例を示す。

b. 自然、遠心沈降測定のデータリンク

300rpmの低速での遠心沈降でも測定できないような大粒子を含んでいる場合には、自然沈降測定と遠心沈降測定を個別におこない、CPUで各測定データをつなぎ合わせてひとつの粒度分布結果とすることができる。遠心沈降には等速回転または等加速回転の選択ができ、後者の方がより幅広く測定できる。

種々の沈降方法(測定モード)と測定できる粒子径範囲の関係を表1に示す。

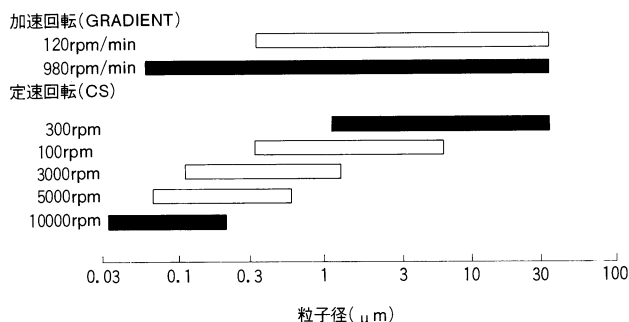


図5 10分間で測定可能な粒子径範囲(酸化チタンを測定した場合)
Range of particle sizes that can be measured in 10 minutes
when measuring titanium dioxide

測定モード	CAPA-500	CAPA-300	CAPA-700	測定範囲(μm)
自然沈降	○	○	○	300~10 (X30)
遠心沈降	○	○	○	10~0.01 (X30)
自然+遠心沈降		○	○	300~0.1
加速遠心沈降			○	10~0.01
自然+加速遠心沈降			○	300~0.01(全領域)
未知試料	○	○	○	時間指定

測定範囲は粒子の物性により異なる。
(X30)は、範囲内で30倍の粒度が測定可能。

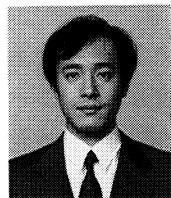
表1 CAPAの各機種で可能な沈降方法(測定モード)と測定粒子径範囲概略
Overview of the CAPA Series : (1) the possible types of sedimentation in the measurement mode ; (2) range of measurable particle sizes

例えば雲母のような扁平状の粒子では、沈降が不安定であるだけでなく粒子の向きによって透過光量が大きく変わる。また粒子が分散媒に溶解したり測定中に凝集するなど、粒子そのものが変化することもある。そのような場合には、分散媒の種類を検討したり、測定時間が長くはなるが、自然沈降測定や低速回転での遠心沈降測定を選択するなどの工夫が必要となる。

今後は測定装置の性能をさらに高めていくことはもちろん、試料の調整や測定条件の設定などいわゆる分析ノウハウに関してもいっそう力を入れていきたいと考えている。

参考文献

- 1) 日本粉体工業会編，“粉体計測ハンドブック”，日刊工業新聞社(1981)，P.58-60.
- 2) 粉体工学会，日本粉体工業技術協会編，“粉体物性図説”日経図書(1985)，P.96-100.
- 3) 川北公夫他，“粉体工学(基礎編)”，槇書店(1979)P.66-76.



東川喜昭

Yoshiaki Togawa

開発1部 主任
1961年8月10日生
京都工芸繊維大学
工学部機械工学科

