

頻度別遠心沈降法による粒度分布測定：利点と欠点、現状、将来展望

Stephen T. Fitzpatrick

CPS Instruments Inc., 7349 S.E. Seagate Lane, Stuart, FL 34997

要旨

頻度別遠心沈降法 DCS（または“二層”沈降法とも呼ばれている）は、ミクロンサイズからサブミクロンサイズの粒子の超高分解能粒度分布測定法として広く使用されています。通常の測定レンジは約 0.02(20nm) ~ 30(30,000nm) μm ですが、ある種の物質では 0.01 μm 以下または 50 μm かそれ以上まで測定できます。この論文は、沈降法による粒度分布測定に関する多少の背景情報を提供しつつ、DCS 法の測定原理、その利点と欠点、その将来的開発点について概説するものです。DCS 法の性能を説明するために幾つかの測定例を添付しました。

キーワード

粒度分布分析、頻度別遠心沈降法、ディスク遠心器、ストークスの法則、ポリスチレン

初めに

溶液内の粒子の沈降は、粒度分布を測定するために長く使用されてきました。既知の粘度および密度の溶液の中で既知の距離を沈降するのに要する時間を測定することにより、球形粒子の粒度分布を決定するためにストークスの法則¹が使用されています。沈降には重力 (1g) または遠心力 (多量の g) を使用します。

重力による自然沈降は、一般にかなり大きいサイズの粒子の測定に限定されています。なぜならば、微小粒子の沈降速度は極端に遅くて測定するには長時間を要し、しかも、ブラウン運動があまりにも大きくて有効な沈降が起こらないからです。粒子の拡散係数が沈降速度と同程度になると極端に分布の狭い微小粒子であっても幅広い分布として測定されてしまいます。微小粒子 (<0.1 μm) は、もしもその密度が極端に大きくなければ重力下

では決して沈降しません。そのため自然沈降では多くの種類の微小粒子を測定できません。遠心器内の沈降は、より微小粒子の測定を可能にします。大きな重力加速度を用いると、微小粒子でそのブラウン運動よりも沈降速度をかなり大きくしてくれます。遠心器を使用する場合には、回転中心からの距離とともに重力加速度が変化しますのでストークスの法則を一部修正する必要があります。

$$D = \{ [18 \eta \ln(R_f/R_0)] / [(\rho_p - \rho_f) \omega^2] \}^{1/2} / t^{1/2} \quad (1)$$

- η = 液体の粘度
- ρ_f = 液体の密度
- ρ_p = 粒子の密度
- R_0 = 沈降開始面の回転半径
- R_f = 測定面の回転半径
- ω = 回転角速度 (ラジアン/sec)
- t = R_f (検出器の位置) までの到達時間

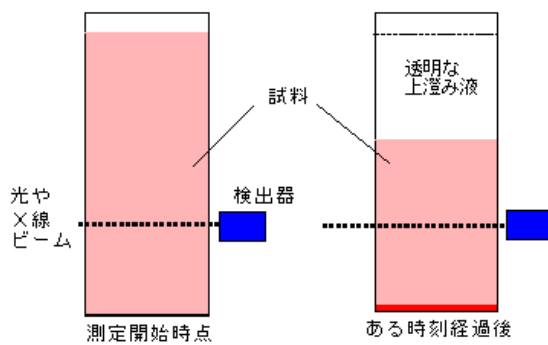
遠心器が一定速度、一定温度で動作していれば、時間以外の全てのパラメータは測定中一定です。これらのパラメータの値は公知であるか精度良く測定可能です。広範囲の測定条件に渡りストークスの法則の修正式を用いて、検出器までの到達時間を元に球形粒子の粒子径を精度良く測定できます。

遠心沈降法

二種類の沈降法：積分沈降法、頻度別沈降法が良く知られています。これらの違いについて以下に述べます。

積算沈降法

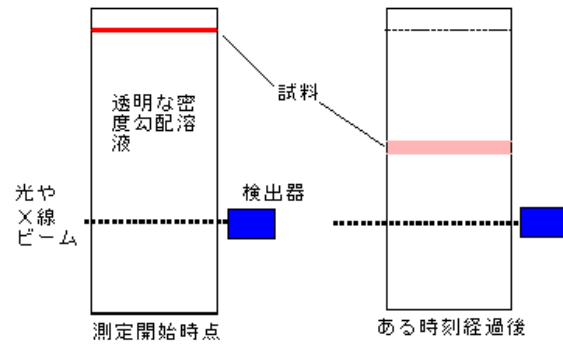
積算沈降法(図1)は、最も古い沈降法です。検出器のビーム(光ビームやX線ビーム)が溶液表面から既知の距離に配置され、そして粒

図1 積算沈降法 *Integral Sedimentation*

子濃度を測定します。検出器に達する光や X 線の初期強度が最小になり、粒子の最大濃度に相当します。粒子が沈降すると、懸濁液に残っている粒子濃度は低下し、検出器に達する光や X 線の強度は増加します。時間の関数として溶液から沈降分離される粒子の径を計算するのにストークスの法則が用いられ、計算された粒子径に対して測定された粒子濃度を作図することにより粒度分布が得られます。測定結果は、積算粒度分布表示になります。この測定法は、ある特定の粒子径よりも小さい全ての粒子の総数（“積算”）が測定中に連続的に測定されるので積算沈降法と呼ばれています。頻度粒度分布は粒子径に対して数学的微分処理を適用して積算分布から得られます。

積算沈降法は、溶液よりも密度の小さい粒子にも適用できます。この場合、粒子は浮揚性で、下方に沈降するのではなく溶液表面に向かって浮上します。

遠心器を用いる積算沈降法には、三つの特有の操作上の問題点があります。第一に、測定の初期条件を設定することが困難です。もしも既に回転している遠心器に試料を加えると、試料分散液の激しい混合が生じて、沈降時間を精度高く測定できません。もしも静止している遠心器に試料を加えてから高速で回転させると、加速している間に回転スピードを精度良く測定してそれを補正する必要があります。また、加速している間に試料の混合が起こっていないか確認する手段を遠心器に組み込む必要があります。第二に、試料の温度が一定に保たれていなければ測定中に試料液の対流が生じます。ほんの少しの対流が起こっても分解能および精度を低下させます。高速回転の遠心器では、

図2 頻度別沈降法 *Differential Sedimentation*

摩擦熱が発生し、試料液の温度を一定に維持することがより困難になります。第三に、試料を測定するたびに沈降チャンバーを空にして洗浄しなければならず、作業の負担が増えます。

頻度別沈降法

頻度別沈降法（図2）は、1930年に初めて報告されました²。測定する粒子試料を測定開始時点にカラムに入れた透明な溶液の表面に積層すると、積算沈降法と同様にストークスの法則に従って粒子は沈降します。検出器の信号強度は初めに最大になり、それから粒子が検出器のビームに到達すると信号強度は減少します。信号強度の減少は検出器ビーム内に存在する粒子の濃度を示しています。X線を使用すると強度の減少は粒子濃度に比例します。一方、単色光を使用すると Mie の光散乱理論を用いて強度データから粒子濃度が計算されます。

全粒子が検出器を通過すると、信号強度は元のレベルに回復します。計算された粒子径に対して粒子濃度を作図すると頻度別粒度分布が得られます。測定中にはいつでもある特定の粒子径を持つ粒子だけが検出器ビームで測定されます。つまり、特定の粒子よりも大きな全粒子は既に検出器を通過しており、特定の粒子よりも小さな全粒子はまだ検出器に到達していません。この方法は、分布の中のほんの一部の粒子（ひとつの“頻度”）だけがいつも検出器で測定されるので頻度別沈降法と呼ばれています。積算粒度分布は粒子径に対して数学的積分処理を適用して頻度分布から得られます。頻度別粒度分布およびそれに相当する積算粒度

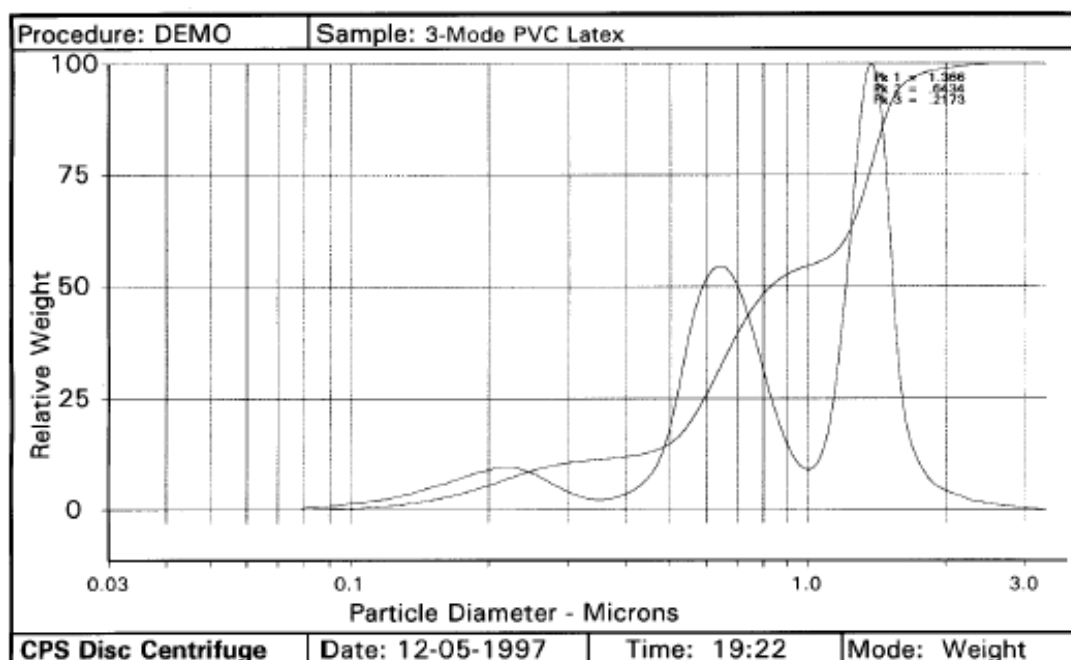


図3 頻度別および積算粒度分布

分布を図3に示します。

頻度別沈降法を実際に使用するには、上述された状況よりもちょっと複雑です。カラム内の溶液よりも密度の大きい試料粒子をカラムに積層すると、粒子はストークスの法則どおり沈降しません。その代わりに試料懸濁液全体がカラムの溶液内をバルク溶液として急激に沈降します。正確には、より密度の小さいカラム溶液（純水のような）内をより大きな密度の均一な溶液（10% NaCl 水溶液のような）として沈降します。頻度別沈降法における試料のバルク状沈降は、一般に“ストリーミング Streaming”または“沈降不安定 Sedimentation instability”と呼ばれています³。ストリーミングが生じると粒度分布に関する全ての情報は失われてしまいます。ストリーミングを阻止するための方法が幾つか開発されました^{4, 5, 6}。これらの方法は、測定を開始する前に溶液カラム内にわずかな密度勾配が形成されるのでそれぞれ有効です。密度勾配を作成するために広範囲の溶液が使用できます。例えば、水系であればメタノール、エタノール、グリセリン、ショ糖、その他多くの物質が使用できます。非水系であれば、密度の異なる多くの溶液の混合液が使用できます。

密度勾配は、ストリーミングを阻止します。

なぜならば測定中はいつでも、溶液カラム内の総溶液密度、つまり溶液+いかなる懸濁粒子の平均密度が表面から底に向かって連続的に増加しているからです。密度勾配溶液内の粒子の沈降が安定する条件は以下の式で表されます。

$$\delta \rho / \delta x \geq 0 \quad (2)$$

ρ = 溶液（粒子+溶液）の総密度
 x = 溶液表面からの距離

少量の試料懸濁液をカラム溶液表面に積層した時、懸濁液の総密度は、純粋な溶液の密度よりもほんのわずかに高くなっていますが、表面直下の溶液の密度もまた純粋な溶液よりも密度勾配のために高くなっています。その結果、試料懸濁液のバルク状沈降の駆動力は存在せず不安定な沈降は生じませんので、ストークスの法則に従って粒子は溶液内を沈降します。密度勾配溶液の必要な勾配度は、測定する試料の総密度に依存します。総密度の高い試料（粒子濃度が高いかまたは粒子密度が大きい）は、総密度の低い試料よりもより勾配の大きい密度勾配溶液が必要です。多くの試料はかなり低濃度まで希釈しますので、

沈降安定性を確保するにはほんのわずかな密度勾配で充分です。溶液の深さ1cm当たり0.01 g/ml以下の密度勾配があれば、完璧な安定性を確保するのにふつう充分です。

密度勾配はまた熱対流を阻止します。その結果、測定中に溶液温度がわずかに変化しても沈降は妨害されません。温度変化がかなり大きい(>0.5°C)、溶液粘度が温度で変化するのでその補正をしないと精度が幾分損なわれます。

頻度別遠心沈降法

Differential Centrifugal Sedimentation

DCS の装置設計

一般的に DCS 法を用いる装置には、可変スピードモータで駆動する光学的に透明な中空のディスクが使用されています。典型的なディスクの断面図を図4に示します。ディスク寸法の制限は実質的にありませんが、約125~150 mmの直径を用いています。検出光はふつう短波長の単色光(400~450 nm)を使用しています。ある装置では、長波長(約650 nm)やX線を使用しています。短波長光を使用すると、200 nm以下の粒子の測定感度が高くなります。

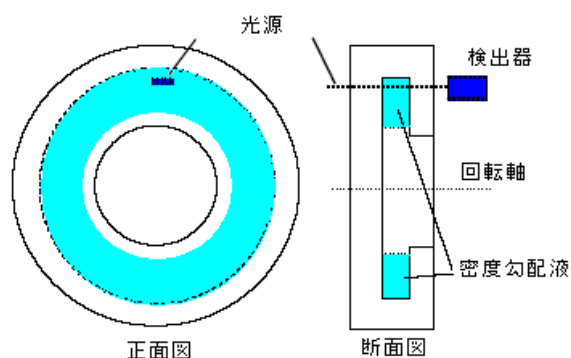


図4 DCS法に使用される中空のディスク

測定を行うための装置の準備は、ディスクを一定スピードで回転させ、一連の密度勾配溶液をディスクに注入します。ディスク内の最低密度溶液よりもわずかに密度の低い溶液で試料を希釈します。そうすれば、試料によるディスク内溶液の初期混合が抑えられます。試料を注

入すると(ふつう小さなシリンジを用いて)、ディスクの後部内壁面にぶつかり、薄いフィルムになって溶液の表面に向かって急速に加速され伸展します。試料分散液が溶液表面に到達すると、その密度が低いので(より高い密度の溶液の上に浮くため)溶液表面全体に即座に広がります。いったん試料が溶液表面に載せられると、個々の粒子が沈降し始めます。試料の注入は迅速なので(ふつう50 msec以内)測定開始時間は明確であり、沈降時間の測定精度は全く良好です。

測定を終了すると、次の試料測定の準備ができています。遠心器を空にして洗浄する必要がありませんので、遠心器を停止せずに多くの試料を次ぎ次ぎと測定できます。しかし、分子の拡散による密度勾配液の劣化が起こるために連続的に操作できる時間には限界があります。安定な沈降を維持するのに十分な密度勾配度がなくなった場合には、遠心器を停止し、ディスクを空にして洗浄して、新たに密度勾配を作成します。密度勾配の寿命は勾配作成に用いた物質の分子量および粘度に依存しますが、ふつう3~15時間あります。

DCS法の利点と欠点

精度および再現性

DCS法の測定精度および再現性は、ほとんど全てのケースにおいて大変良好です。測定結果に見られる精度の欠如は、測定に用いた物理的パラメータ(密度、粘度、回転スピードなど)の不正確さ、沈降時の不安定性、ストークスの法則からの沈降の逸脱のいずれかの要因に起因するものです。

物理的パラメータ

測定結果の全体的な精度は、式1のそれぞれの値の総括精度に依存します。例えば、式1の溶液の粘度を2%高く入力すると得られた粒子径は真値よりも約1%小さくなります。式1のパラメータの精度を向上することでほとんど希望レベルの精度を達成できます。精度を向上させる他に採りうる方法は、正確に粒子径の判っている分散の狭い校正用標準粒子を用いる

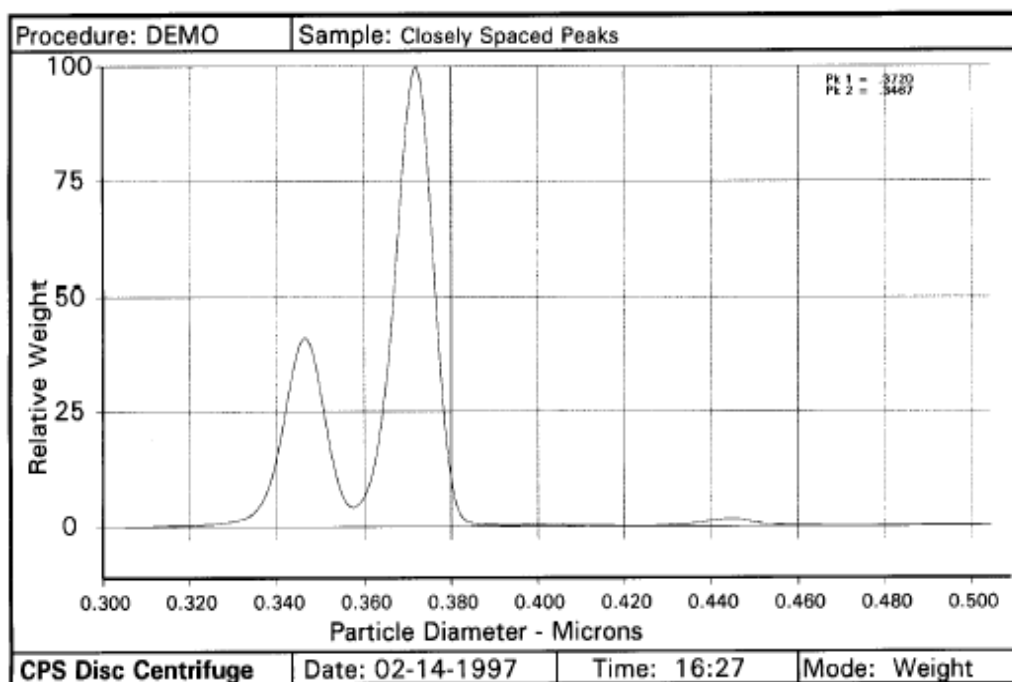


図5 ピークの分離能を示す測定例

ことによって、式1の全てのパラメータのために有効な総括係数 K を決定することです。

$$D = K / t^2 \quad (3)$$

K = 定数の総括係数
 t = 検出器への到達時間

K を決定するために標準粒子を用いて外部的に、または内部的に校正を行います。外部的校正は、未知試料の測定直前または測定直後に標準粒子を測定する方法です。また、内部的校正は、それぞれの試料に少量の標準粒子を混入する方法で、装置のソフトウェアによって、未知試料の粒度分布測定結果の中から標準粒子のピークを探し、そのピークの粒子径が正確に正しい粒子径になるように K 値を校正します。このようにして得られた校正 K 値を分布全体に適用します、その結果測定精度が維持されます。内部的校正法を使用すれば、極端な高精度かつ高再現性を達成でき、試料の測定ピーク径の再現性はふつう $\pm 0.25\%$ 以内です。

沈降不安定性

測定中に起こるいかなる不安定性(ストリーミング)も精度かつ分解能を損なう原因になり

ます。ストリーミングは粒度分布の測定値を真値よりもより大きくさせます。なぜならば、ストリーミングが発生すると、粒子は通常の沈降よりも速く検出器に向かって移動するからです。ストリーミングはふつう測定開始時、つまり試料全体が表面付近の薄い溶液層に存在する時に生じます。少量のストリーミングは、試料の初期バンドをブロードにさせます、その後通常の沈降を経るので測定結果は低分解能かつ真値よりも大きくなります。

市販のDCS測定装置は、いつも安定な沈降が得られる条件下で操作するように設定されています。しかし、沈降が安定しているか確かめるための確認手段が必要です。遠心器の回転と同期するストロボランプが組み込まれている装置もあります。この方法は沈降の安定性を直視観察できます。経験に基づき、沈降状態の見え方から不安定があるか判断します。また他の装置では、安定性を判断するのに分布の狭い校正用標準粒子を使用しています。その際には(内部的か外部的かのいずれか使用)、沈降安定性の判断は自動的に行われます。つまり、装置のソフトウェアは、標準粒子の既知の分布幅と形状に対して測定された分布幅と形状を比較します。分布幅や形状に違いが見られれば、沈降が不安定であることを示しています。

ストークスの法則からの逸脱

ストークスの法則は、測定系のレイノルズ数が大きくなると沈降プロセスを精度良く記述できません。粒子径が大きくなると、沈降速度が速くなると、そして溶液粘度が低くなるとレイノルズ数は増加します。たいていの沈降測定は、ストークス則からの逸脱が 0.5% 以下である低レイノルズ数 (<0.02) で行われます。例えば、10,000 RPM の回転スピードで、 $3\mu\text{m}$ のアクリルラテックス (密度 1.13 g/ml) 水溶液を測定すると、レイノルズ数は約 0.007 になり、ストークス則からの逸脱は約 0.25% になります。レイノルズ数がより大きい場合には、ストークス則からの逸脱は装置のソフトウェアによって補正されますので粒度分布の測定結果はレイノルズ数に関わらず正確です。

分解能およびデータ収集速度

他の粒度分布測定法と比較すると、DCS 法では分解能の優れた粒度分布が得られます。単分散性の粒度分布を持つ校正用標準粒子は粒子径比が約 1.05 であればそれぞれのピークを簡単に分離して測定できます。また粒子径比が約 1.02 であればそれぞれのピークを部分的に分離して測定できます。本記事においては、二種類の粒子径の異なる完全単分散粒子を測定した時に完全な 2 ピークとして分離できる粒子径の比 (より大きい粒子径 / より小さい粒子径) の最小値を分解能と定義します。他の粒度分布測定法と比較すると、DCS 法のデータ点数ははるかに多い。ダイナミックレンジが 25 であれば、得られた粒度分布は 1,000 個以上のデータ点から構成されています。一方、他の測定法では 128 個のデータ点数にもかかわらずかなり広範囲の粒子径範囲をカバーしていません。

DCS 法の理論的分解能は、おおむね以下の三点の要因に依存します。1) 試料量、2) 粒子沈降距離に対する検出光ビーム幅、3) 粒子のブラウン運動。

試料量

密度勾配溶液表面に形成される粒子群の初期バンド幅は、試料量を多くすると厚くなります。また、検出器に到達する粒子群バンド幅は

初期バンド幅よりも狭くなることは決してありません。完全な単分散粒子であっても検出器ビームを通過する時には初期バンド幅よりもわずかに広がってしまいます (6 図参照)。それゆえ、分解能を向上させるためにかなり少量の試料量で測定されています。市販の装置では、 $100\mu\text{l}$ の試料量で測定すると初期バンド幅は 0.04mm になり、理論的分解能 + 約 0.008 ($2T/D=2\times 0.04/10$) 広がります。

検出光ビーム幅

沈降距離と同様に検出光ビーム幅もまた分解能を決定する最も重要な要因です。 0.4mm の検出光ビーム幅の場合 (市販装置では典型的)、沈降距離を約 10mm とすると理論的分解能 + 約 0.02 広がります (6 図参照)。沈降距離を長くすると (例えば 20mm) 分解能は向上しますが、測定時間が 2 倍以上長くなります。検出光ビーム幅を狭くすると分解能は向上しますが、しかし検出器に到達する光量は減少し、信号/ノイズ比が悪くなります。もしも光源の強度を強くすればビーム幅を狭くでき、信号/ノイズ比を保ちながら装置の分解能を向上できます。

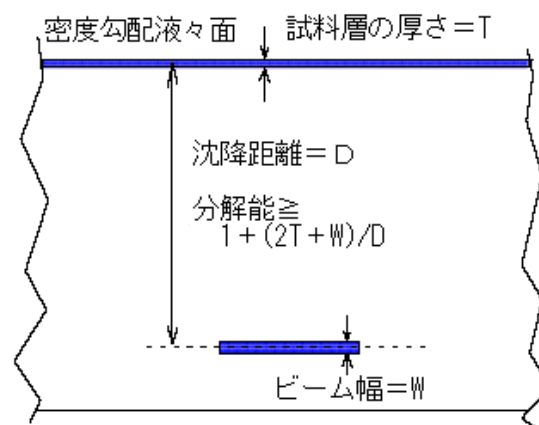


図6 DCS法の分解能

ブラウン運動

粒子径が $0.2\mu\text{m}$ 以上であれば沈降距離および検出光ビーム幅と比較してブラウン運動量は小さいので測定中のブラウン運動による影響は通常無視できます。粒子径が $0.2\mu\text{m}$ 以下、特に測定に長時間要する微粒子の場合にはブラウン運動により分解能が幾分損なわれます。

ブラウン運動は粒子のランダムな拡散を引き起こし、粒子群の狭いバンドは時間と共に幅広くなります。しかし、バンドが広がっても測定される平均径はほとんど変化しません。

図7は、538 nmの単分散ポリスチレンラテックスで得られた2例の測定データを分布の面積が同じになるように重ね書き表示したものです。それぞれ0~4%のショ糖密度勾配溶液を使用して測定しました。分布の狭いデータは8,500rpmで(分布の平均径までの測定時間は約3.25分)、分布の広いデータは3,500rpmで測定しました(分布の平均径までの測定時間は約21分。意図的に低速回転にしているののでこの粒子径に対しては長すぎます)。測定時間を長くするとピーク幅が若干広がりますがそれはブラウン運動の影響であり、ピークの標準偏差が0.014から0.016 μm に増加しています。この場合、装置の分解能は約1.03から約1.038に変化しています。

ブラウン運動速度は、粒子径が小さくなるとおよそ粒子径の平方根の逆数に比例して増加します。例えば、50 nmの粒子では図7に示した538 nmの粒子と比べると約3.3倍速く拡散します。そのため拡散による装置分解能への影響は測定時間が同じであってもかなり大きくなります。得られた粒度分布データに数学

的デコンボリューション処理を行えば分解能を改善できます。デコンボリューション処理を行えば検出光ビーム幅、試料バンド幅そしてブラウン運動の影響をデータから排除でき、分解能をより上げることができます。もちろん、DCS法の基本分解能は多くの測定において十分すぎるほど良く、デコンボリューション処理は必要ありません。

感度と試料量

DCS法は高感度であり、特に0.1~3 μm の範囲では光散乱効率が高いので大変高感度です。より大きな粒子やより小さな粒子では感度が次第に低下します。図8は校正用標準粒子(ポリ塩化ビニルラテックス 0.573 μm モード径)を低濃度で測定した結果を示します。注入試料量は50 μl で、注入された試料中の粒子重量は約2 μg でした。調製された試料分散液がほとんど白濁しているように見えなかったのですが十分な粒子濃度があり、ノイズレベルも低く高精度で粒度分布が得られました。分布がブロードであれば試料重量はもっと必要になりますが、たいいてい乾燥重量で50~100 μg あれば良好な分布が測定できます。かなり多量の試料量が必要な測定法もあります。

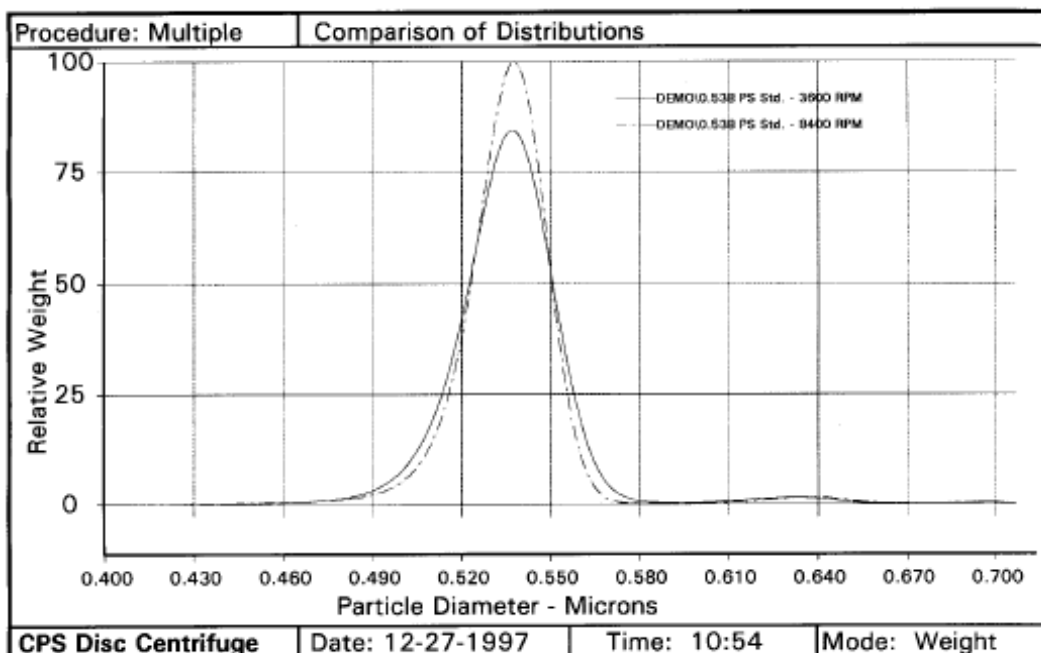


図7 沈降中のブラウン運動によるピークのブロード化

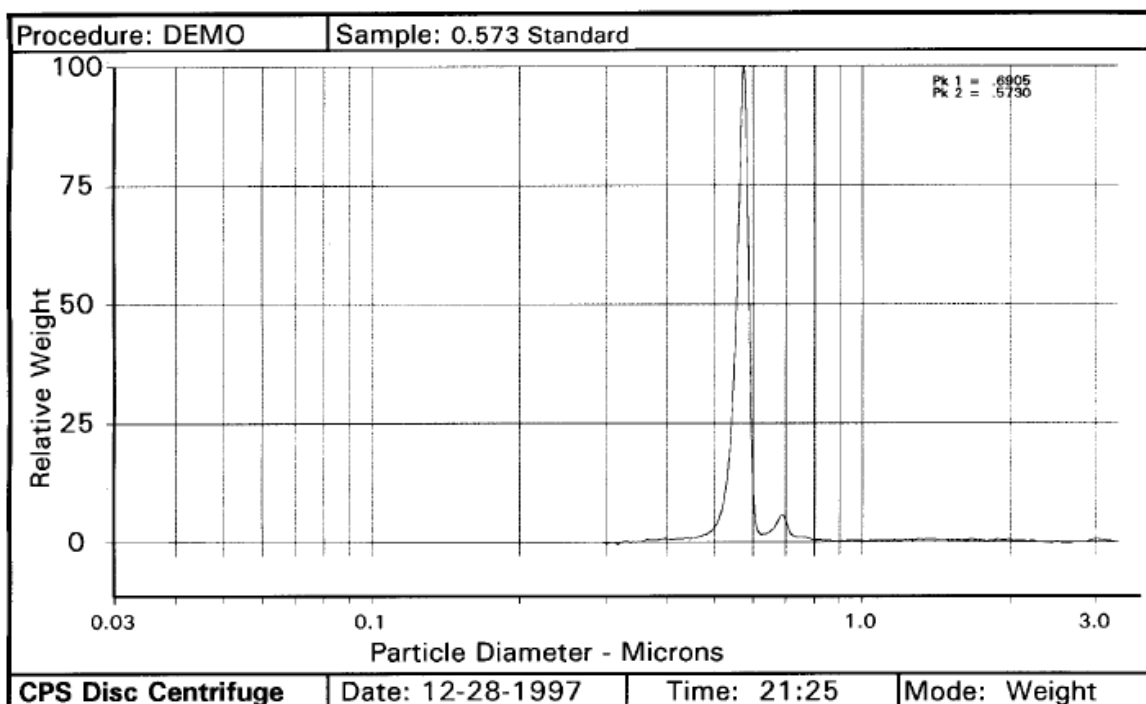


図8 低濃度試料：乾燥重量約 $2\mu\text{g}$ の測定例

測定時間とダイナミックレンジ

測定時間は、遠心器回転数、粒子密度、溶液密度、溶液粘度、測定最小粒子径、測定最大粒子径、データ収集速度に依存します。同じ試料であっても競合機種と比較すると測定時間に大きな差が見られる場合がしばしばあります。データ収集速度（毎秒当たりのデータ読み取り数）をより速くすると大きな粒子（より速く沈降する）をより精度よく測定できるため、同じ測定時間内に測定できるダイナミックレンジをより広くできます。遠心器回転数をより高くすると微粒子を含む試料の測定時間を短縮できます。ダイナミックレンジは測定時間に大きく影響します。回転数一定、検出器の位置を固定、ダイナミックレンジ（最大粒子径／最小粒子径の比率）を25で測定した場合、装置に依存して測定時間は普通約10～40分かかります。ダイナミックレンジを50にすると、装置に依存して測定時間は普通約40～160分かかります。ダイナミックレンジをかなり狭く（<15）すると測定時間は普通約4～16分ですみます。

ダイナミックレンジをかなり広くして測定する場合には、検出光ビーム位置を測定中に

（溶液表面に向かって徐々に）移動させるかまたは、測定中に遠心器の回転数を上げることにより測定時間を短縮できます。このようなアプローチはダイナミックレンジを拡大するためにガスクロマトグラフィで一般的に使用されている温度プログラムに相当します。このようなテクニックを使用すれば実際のダイナミックレンジを1000以上に拡大できます。操作上の観点から、検出器の位置を移動するよりも遠心器の回転数を上げる方がより好ましいように思われます。なぜならば、検出器の位置を移動すると微粒子に対する分解能が損なわれず、そして検出器を移動するには遠心器を停止させ、洗浄、再スタートする必要があるからです。

図9は、1,200 RPMで測定を開始し、6.4分間かけて16,500 RPMに上げて測定した結果を示します。測定粒子径範囲は $0.06\sim 32\mu\text{m}$ で、ダイナミックレンジは533になります。測定時間は15.7分でした。同様の測定を一定回転数、固定検出器で行うと40時間かかるでしょう。回転数を変更するには、回転数を上げたり下げたりする時に密度勾配溶液が崩壊しないように遠心チャンバーに特別な設計が必要になります。

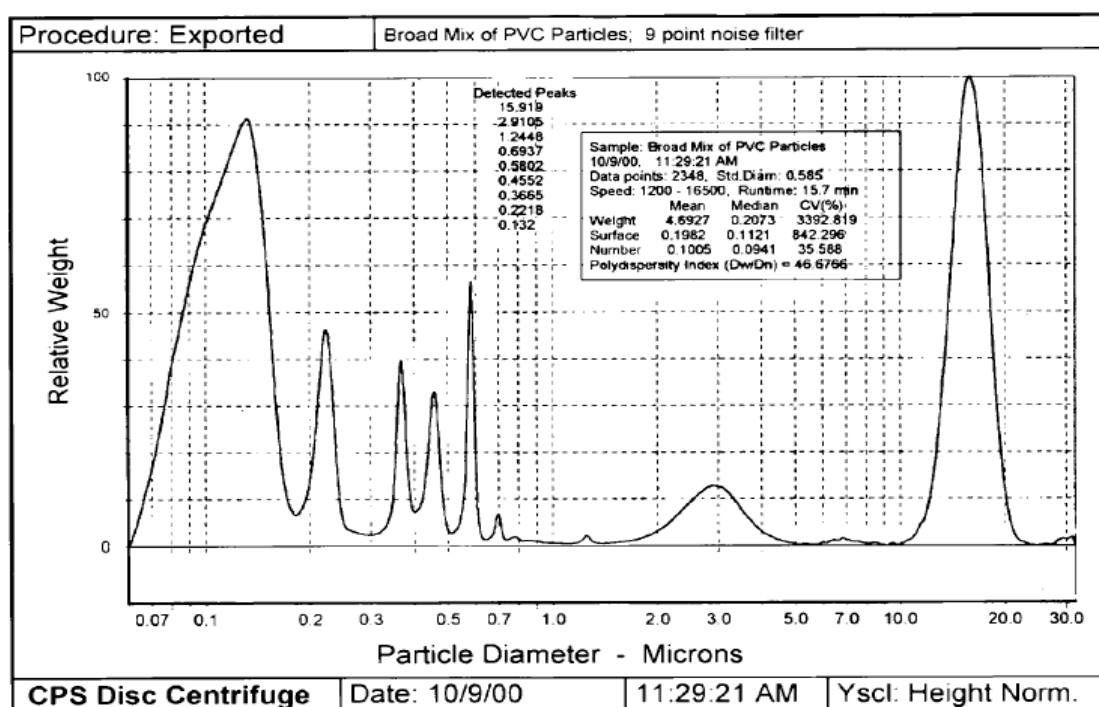


図9 スピードランプ法の測定例：1,200 rpm から 16,500 rpm へ上昇

低密度粒子や浮上性粒子

頻度別遠心沈降法の最も重要な歴史的限界は、遠心器内の溶液密度よりも測定粒子密度がかなり大きくなければ測定できないということでした。多くの試料で密度差が 0.05 g/ml 以上あることが必要であり、0.1 g/ml あれば良好です。ポリマーラテックスやオイルエマルジョンのような幾つかの水系分散液では、粒子密度が 1 g/ml に近似しているかまたはそれ以下の場合があります。このような低密度試料の場合、水よりも密度が小さいメタノールやエタノールと水との混合液を使用すれば測定可能です。しかし必要なアルコール濃度との適合性が多くの試料でありませぬ。歴史的に DCS 法では低密度試料の測定は不可能でした。

最近開発された新テクニック⁷により、高粒子密度の必要性を克服しました。この新しい低密度粒子測定テクニック（図 10 参照）は、測定粒子よりも密度の大きい溶液を用いて密度勾配溶液を作製します。そして、密度勾配溶液の表面ではなく遠心器チャンバーの底に試料を注入します。

遠心器チャンバーの底にある溶液よりもわ

ずかに密度の大きい溶液に試料を分散します。注入された試料はその密度が大きいのでチャンバー底部に沿って広がります。測定は通常通り進行しますが、粒子が底に向かって沈降するのではなく溶液表面に向かって浮上します。粒子の移動はストークスの法則で精度良く説明できます。水よりも密度がかなり小さい水系分散試料（例えば、ポリブタジエンラテックス）の場合、通常の水系密度勾配溶液を使用します。粒子が水の密度と近似している（0.95～1.05 g/ml）場合には、重水（密度 1.107 g/ml）で作製した密度勾配液を使用します。そうすれば、粒子は浮上するので測定できます。たいいてい水系分散粒子は重水で作製した密度勾配液に適合性があります。

図 11 は、低密度粒子測定テクニックを使ってポリスチレンラテックス混合試料を測定した結果を示します。重水とショ糖で密度勾配液（0～4%）を調製しました。ポリスチレン試料を 6%ショ糖・重水溶液に約 2wt% になるように分散しました。試料注入量は 25 μ l です。試料分散溶液のショ糖濃度は 6% ですので、遠心チャンバー底部の 4%ショ糖液の密度よりも高くなっています。

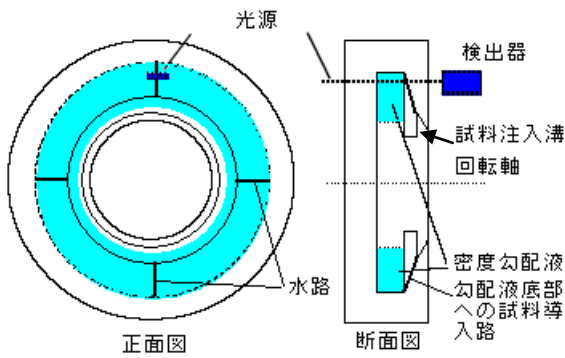


図 10 低密度粒子測定用ディスク

非球形粒子

DCS 法で得られる重量基準分布は、“ストークス等価径”の分布つまり球形粒子の重量分布です。ストークス等価径分布は、分布内の粒子が全て球形であれば真の重量分布に等しくなります。球形以外の粒子を測定すると、実際の重量分布よりも幾分小さく測定されます。球形に近い粒子の場合（例えば多面体）、測定された分布は限りなく正しいでしょう。一方、長く細い棒のような球形には程遠い形状の粒子を測定すると、実際の重量分布よりも極端に小さくなります。

アスペクト比（長さ/幅）が約 2 の円柱状粒子を測定すると、真の重量分布よりも約 5% 小さくなります。また、アスペクト比が約 3 の棒状粒子を測定すると、真の重量分布よりも約 10% 小さくなります。厚さに対して幅が 2 倍以上のディスク状粒子を測定すると、真の重量分布よりも約 6% 小さくなります。粒子形状にかかわらず非球形粒子の場合でも、正確な絶対重量分布とは言えなくても大変安定で再現性のある結果が DCS 法で得られます。そのため DCS 法は、測定粒子が球形でなくても広範囲の無機顔料、フィラーや研磨剤等のキャラクターレーションや品質管理のために一般に使用されています。

将来展望

今後 5 年から 10 年間に成すべき DCS の改良点として次の 4 項目を計画しています。

1. アナログ S/N 比の向上、アナログからデジタルへの変換効率の向上それにノイズフィルトレーションの改良(ソフトウェアに基づく)により、測定感度およびダイナミック

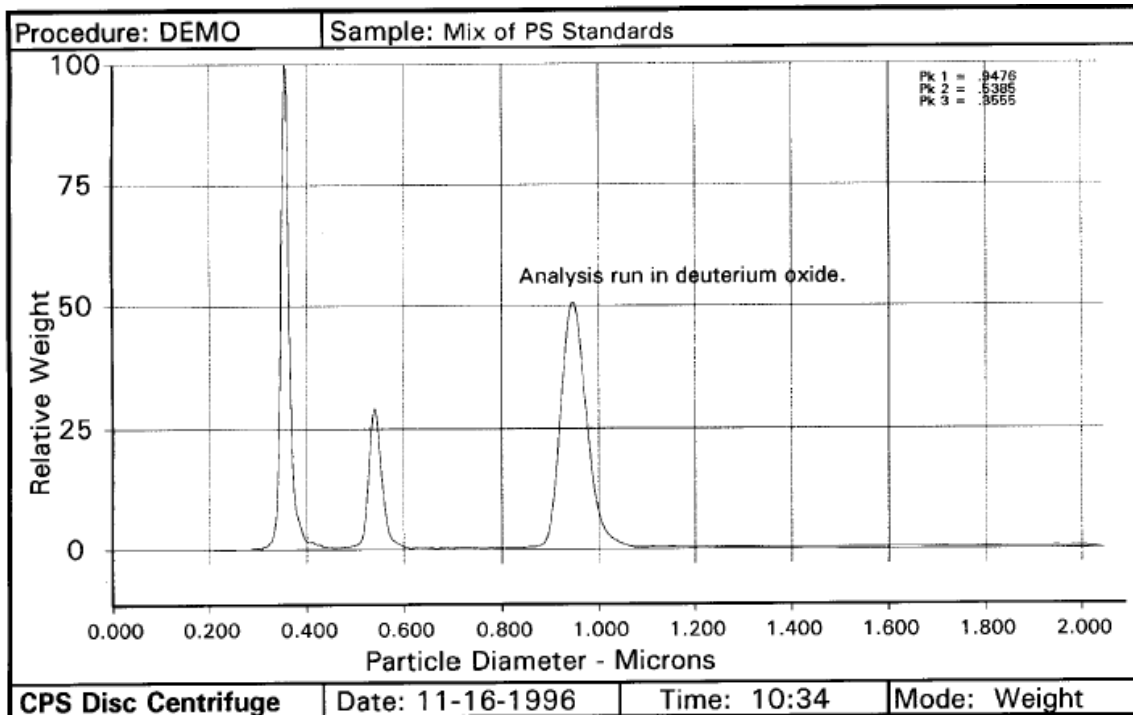


図 11 重水を用いて測定された三種類のポリスチレンラテックス混合試料

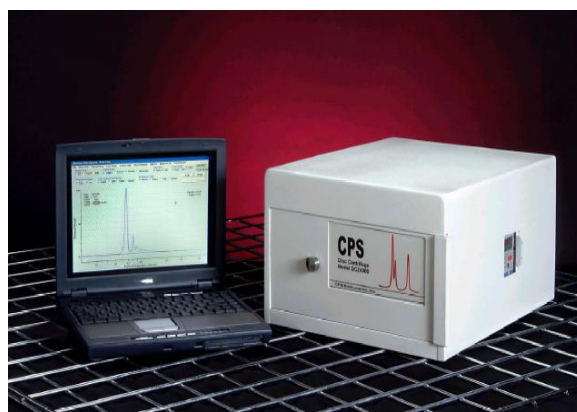
シグナルレンジを総合的に改良し続けます。測定感度およびダイナミックシグナルレンジはおそらく少なくとも5倍改善されるでしょう。乾燥重量で $1\mu\text{g}$ の試料が現在必要ですが、今後5年以内にはたぶん $0.2\mu\text{g}$ 程度で足りるようになるでしょう。測定感度が向上すれば、液体中のほんのわずかな粒子状のコンタミネーション物質を分析できるようになるでしょう。単分散粒子分散液中にその粒子以外の粒子が混入しているような場合でも（例えば、 $0.4\mu\text{m}$ の粒子中に $0.5\mu\text{m}$ の粒子が混入している場合）、1/5000（0.02wt%）以下まで多分検出できるようになるでしょう。

2. 検出器光学系の改良およびデータのデコンボリューションの最適化により、装置の分解能を改良し続けます。その結果、粒子径差2%以下の分解能がおそらく得られるようになるでしょう。
3. 測定中に回転スピードを可変できるようにすればダイナミックレンジをおそらく1000倍位まで拡大できます。典型的な試料の場合、 $0.04\sim 30\mu\text{m}$ の全ての粒子を約20分で測定できるようになるでしょう。ダイナミックレンジが拡大すれば、現在光散乱法でしか測定できないようなアプリケーションにおいてもDCSを使用できるようになるでしょう。
4. $0.02\sim 30\mu\text{m}$ の粒子径範囲のオンライン粒度分布測定を高分解能で行いたいというニーズが多くなれば、完全自動オンラインDCSシステムを開発したいと思います。独立した自動化装置（オンラインガスクロマトグラフのような）を連続プロセスやバッチプロセスからの製造ラインに設置して、必要な頻度でサンプリング、測定そしてレポート出力ができるようになるでしょう。

参考文献

1. G. G. Stokes, *Mathematical and Physical Papers*, 11.
2. C. E. Marshall, *Proc. Roy. Soc.*, A 126, 427 (1930)
3. T. Allen, *Particle Size Measurement*, P120 (Chapman and Hall, London, 1968)
4. M. K. Brakke, *Arch. Biochem. Biophys.*, 45, 275-290 (1953)
5. M.H. Jones, *U.S. Patent 3,475,968*, November 4, 1969
6. H. Puhk, *U.S. Patent 4, 699,015*, October 13, 1987
7. S. Fitzpatrick, *U.S. Patent 5,786,898*, July 28, 1998

注意：最新情報をご提供するために、原文に対してその内容が一部変更されていますのでご了承ください。



CPS Disc Centrifuge
DC12000, 18000, 24000