

赤外分光法と沈降現象を利用する粒径同時計測法の開発と

そのコロイド化学への応用のための基礎研究

吉留 俊史

鹿児島大学大学院理工学研究科
〒890-0065 鹿児島市郡元 1-21-40
TEL : 099-285-8341

要旨

混合粉体を成分に分別せずに成分毎の粒径を計測する新規な粒径計測法を開発中である。沈降速度差で粒径計測し、赤外全反射吸収法で検出することをその基本原理とする。これまでに構築した計測理論および粒度分布解析理論に基づき、解析理論を更に進め、それを実現するプログラムを C++言語で開発した。同時に実験データ不足を克服するため、スプライン法を用いるデータ補間プログラムの開発も行った。開発した粒度分布解析用 C++プログラム中の補間ルーチンは実験データをなめらかに補間した。粒度分布解析ルーチンは予め準備した粒度分布を再現した。したがって粒度分布解析用 C++プログラムが正しく開発できた。実試料に適用した所、定量的なずれはあるものの、大まかな粒度分布が求められることが示された。多種類の物質成分の粒子が混合している場合でも、成分ごとの粒度分布をその場測定できる汎用の計測器への活用が期待されることが示された。粒子系がどのように会合するのかといった、成分ごとの会合形成の様子を調べることへの応用も期待されることが示された。

1. 緒言

粉粒体は化学工業、製薬産業、食品加工業、触媒など様々な分野において原材料の一形態となっており、粒子のサイズや形は製品の質や機能性を左右する重要なパラメタの一つで、その測定は研究・製造等の諸場面で実施されている。粒子径測定法として現在、重力沈降法¹⁾、光回折散乱法²⁾、電子顕微鏡法³⁾などが一般的に使われており、いずれも有用であるが、近年における粒子のナノサイズ化などの科学・技術の進歩に伴い、更に高性能・高機能化が求められている⁴⁻⁹⁾。

種々の材料の粒子が混合した粉体に対して、その成分材料ごとに粒径を求めようとすると、既存の手法では事前に分別操作が必要である。混合粉体を成分に分別せずに各成分の粒径を決定できれば非常に有用である。そこで、分散液中での粒子の沈降速度差で粒径計測し、赤外全反射吸収 (IRATR) 法で検出すれば、混合粉体を分別せず

に成分ごとの粒径を決定できることが期待され、かつ試料も少量ですむ¹⁰⁻¹⁴⁾。

これまで、この新規な粒径計測法を提案し、その計測理論を構築するとともにモデル粉体 (SiO₂, SiC, Al₂O₃) を用いて、単一成分系、および混合粉体系への適用性を評価してきた¹⁰⁻¹⁴⁾。しかしこれまでに構築した粒度分布解析法は粒度分布を正規分布と仮定した簡易な方法であり、複雑な分布には対応できなかった¹⁰⁻¹⁴⁾。そこで、解析理論を更に進めて、それを実現するプログラムを C++言語で開発した。ここで、粒度分布解析には擬連続的な多数の実験データが必要となるが、それらを全て実験で得るのは不可能なので、それを克服するため手段として実験データを補間する手法を採用し、スプライン法を用いるデータ補間プログラムの開発も同時に行った。

2. 実験

IRATR 測定装置に ATR プリズムを取り付け、その上に自作の測定セルをセットする。セル中に試料粉体 (例えば Φ 3.0 μm SiC 0.016 mg) の水分散液 1000 μl を用意する。用意直後から時間経過とともに IRATR スペクトルを測定する。測定後、粒径計測対象粒子の赤外吸収バンドの強度を経過時間毎にスペクトルから求める。このようにして得た時間—IRATR 信号強度を解析することで粒度分布が求められるが、まさにその解析用プログラムを作成することが今回の研究課題の主なテーマである。

3. 計測理論

粉体試料の IRATR 信号強度は試料が曝されるエバネッセント電場のエネルギー P に比例する¹⁰⁻¹⁴⁾ :

$$P \propto I(r_0)_\phi \cdot n \quad \dots (1)$$

ここで、 $I(r_0)_\phi$ は赤外光入射角 ϕ において、粒子半径 r_0 の沈降する 1 個の粒子が受けるエバネッセント電場エネルギー、 n は粒子数であり、その合計が求めるべき全粒子数 (試料に含まれる試料量) n_0 である。(1)式は IRATR 信号強度が粒子半径 r_0 、試料量 n_0 に依存することを表している。計測理論の構築はこの $I(r_0)_\phi$ を計算すること、すなわち、エバネッセント電場の二乗を粒子体積にわたって積分することが根幹となる。また、沈降現象について

は次のようなモデルに基づいて粒子数の時間変化を求めた。すなわち今、単分散粉体試料の

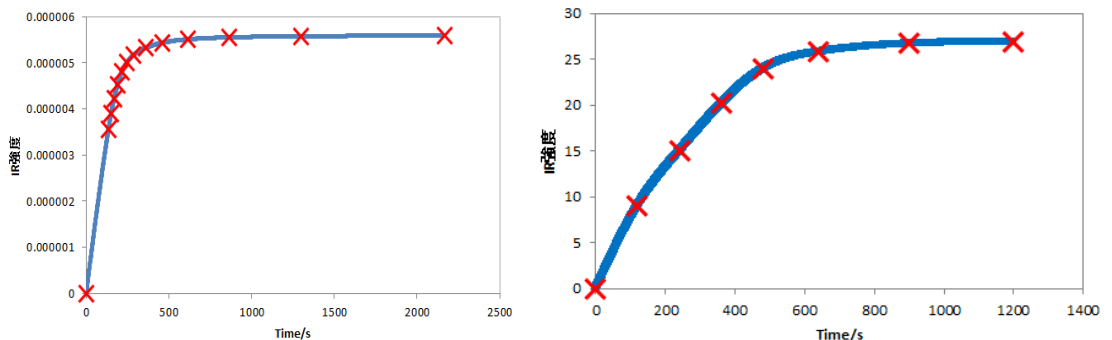


Fig.1 スプライン法による測定点補間 (補間間隔は 0.1 s) の検証

分散液を調製して、それを ATR プリズム上のセルに準備した場合を考える。分散液中の粒子濃度はどこも均一とし、粒子は一斉に同一速度 v で沈降すると仮定すると、時間

経過に伴い、粒子数は最下層(プリズム面)では直線的に増加し、中間層では変化せず、上層では粒子数ゼロの領域が広がって(厚くなって)いく。経過時間毎に、各層で沈降する粒子の数を計算し、それに対応する $I(r_0)_\phi$ に乗じると、(時間, IR強度)のデータが得られる。それを次に示す粒度分布解析理論に基づき処理する。

4. 粒度分布解析理論と C++解析プログラムの構成

上記の計測理論に基づき、粒度分布解析理論を構築した。以下にその骨子を示す。

粒径 r_j は、その粒子がプリズム界面に到達した時間 t_{end}^j より、以下で与えられる：

$$r_j = r_j(t_{end}^j) = \frac{-1 + (1 + c H t_{end}^j)^{\frac{1}{2}}}{c t_{end}^j}, \quad \dots(2)$$

ここで、 c は以下で計算される：

$$c = \frac{(\rho_p - \rho_f) A g_n}{18 \mu}, \quad \dots(3)$$

また、 ρ_p は試料粒子の密度、 ρ_f は分散媒である水の密度、 μ は水の粘度で、更に粒子の沈降速度 v は以下で計算される：

$$v = v(r_j) = c r_j^2. \quad \dots(4)$$

粒径 r_j の試料粒子の数密度 n_j は、時間—IR 強度のグラフ $I(t)$ が得られるとそれを時間で二回微分することにより、以下で与えられる：

$$\frac{-\ddot{I}(t)}{f(v, r_j, S, T_0, K)} = \sum_j n_j \delta(t, t_{end}^j), \quad \dots(5)$$

ここで、 $f(v, r_j, S, T_0, K)$ は関数、 S はセル断面積、 T_0 はエバネッセント波振幅、 K はエバネッセント波の波数である。(5)式より、粒度分布 $r_j \cdot n_j$ を求めることができる。

上記の粒度分布解析理論に基づき粒度分布を計算するプログラム(粒度分布解析用 C++プログラム)を C++言語で作成した。これは、①実験で離散的にしか得られない(時間, IR 強度)測定データを補間するルーチン(補間ルーチン)、②補間によって得られた多数の(時間, IR 強度)の組を使って粒度分布解析を行うルーチン(粒度分布解析ルーチン)の2部のルーチンから構成される。

5. 結果と考察

5.1 補間ルーチンの検証

粒度分布を任意に準備して、それを与える時間—IR強度を計測理論に基づき逆算して求め、そのグラフから数組の(時間, IR強度)を取り出した。これらをFig. 1に“×”印で示す。これらの点の間を0.1 s毎にスプライン法で補間した。その結果をFig.1に実線で示す。なめらかに補間されており、また準備した粒度分布を与える時間—IR強度にも近いグラフとなった。更に粒度分布を様々に変えて準備し、同様に補間を行ったところ、良い結果を得た。これより、構築したC++解析プログラム中の補間ルーチンが正しくプログラムされて動作することがわかった。

5.2 粒度分布解析ルーチンの検証

粒度分布を任意に準備し (Fig.2 上段)、それを与える時間—IR 強度を計測理論に基づき逆算して求め、C++解析プログラムの粒度分布解析ルーチンにより解析した (Fig.2 中段)。補間を行わず、逆算の際に十分多くの (時間, IR 強度) の組を算出して解析ルーチンに入力した。得られた粒度分布は準備したものと一致した。他に様々な粒度分布を準備して同様に粒度分布解析ルーチンで計算したところ、粒度分布を正しく再現できた。これより粒度分布解析ルーチンが正しくプログラムされて動作することが示された。

5.3 模擬実験データの解析

任意に粒度分布を準備し (Fig.2 上段)、それを与える時間—IR 強度を計測理論に基づき Excel で逆算して求めた。得られた時間—IR 強度から任意に 14 個の (時間, IR 強度) を選び、補間ルーチンと粒度分布解析ルーチン両方を組み込んだ C++解析プログラ

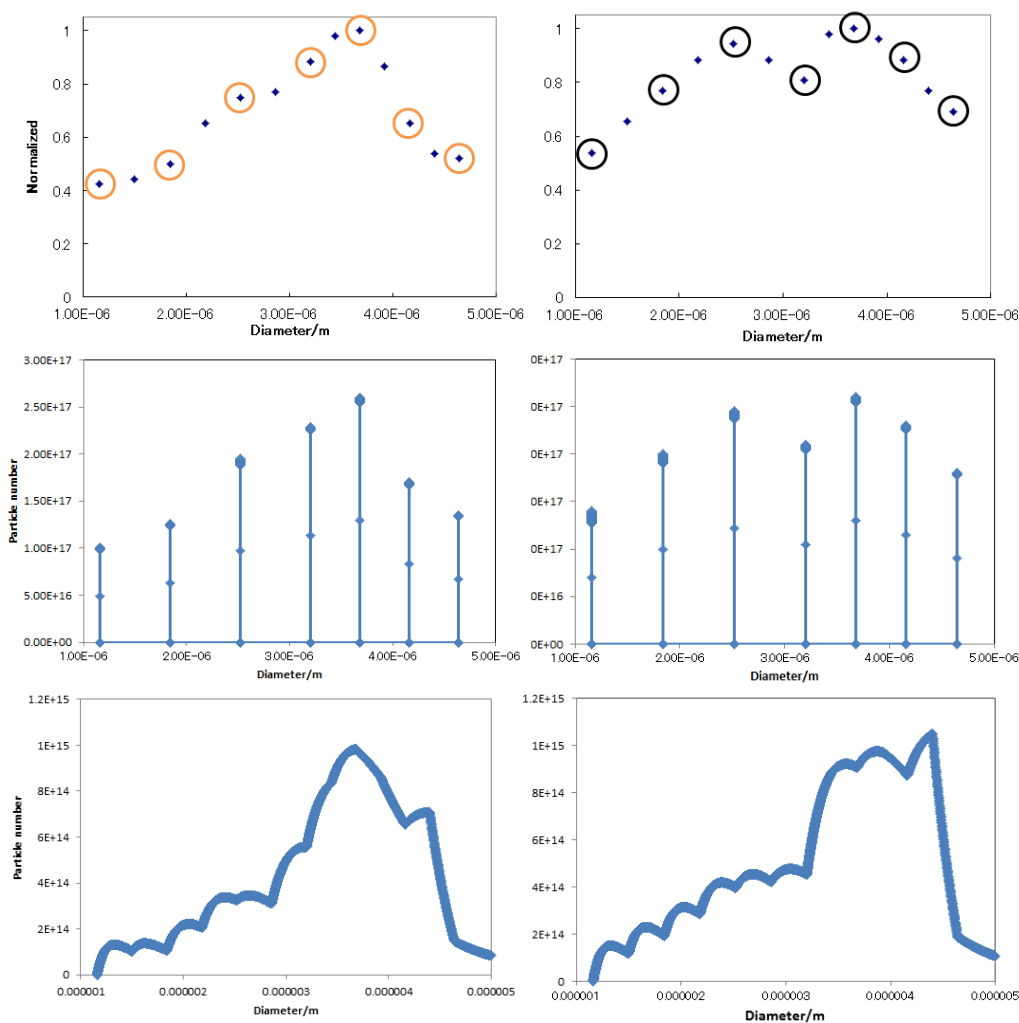


Fig.2 準備した粒度分布 (上段)、C++プログラム中の解析ルーチンによる粒度分布 (補間なし) (中段)、C++プログラムによる粒度分布 (補

ラムにそれらを入力し、粒度分布が再現されるか検証した。得られた粒度分布を Fig.2 下段に示す。準備した粒度分布と比較するとピーク的位置はほぼ一致しており、粒度分散の様子は似ているが、度数の差が大きくなった。これは真の時間—IR 強度とスプ

ライン補間で得た時間—IR 強度が異なるためと考えられる。現在その原因を更に考察し、改善策を検討中である。

5.4 実験データの解析

$\Phi 3.0 \mu\text{m SiO}_2 0.075 \text{ mg}$ と $\Phi 1.5 \mu\text{m SiC} 0.16 \text{ mg}$ の二成分混合粉体についての実験・解析結果をまとめてFig. 3に示す。IRATRスペクトル (Fig. 3左上) で、 $1276 \sim 987 \text{ cm}^{-1}$ のバンドは SiO_2 に帰属され、

$975 \sim 674 \text{ cm}^{-1}$ のバンドはSiCに帰属される。また、 1276 cm^{-1} より高波数側での増大は、SiCの高屈折率

に起因する散乱によるものと考えられる。時間が経過すると粉体試料が沈降するため、それに伴いバンド強度が増大した。例として、 $\Phi 1.5 \mu\text{m SiC}$

についてのデータ処理・解析結果、すなわち、IRATRスペクトルから求めた (時間, IR強度) の組をC++解析プログラム

に入力して補間・解析を行った結果を示す。補間 (左下) の結果、なめらかな曲線が得られている。粒度分布 (右上) では、Fitting法 (右下、実線)、SEM (右下、ヒストグラム) による解析結果と比較すると、粒径は同じ領域に分散しているものの、定量的な分布は大きく異なり、全体の粒度分布が小半径側にずれている。これは上記と同様、真の時間—IR強度とスプライン補間で得た時間—IR強度が異なるためと考えられ、その対処法を検討している。一方、 SiO_2 についてはSiCの場合より良好な結果が得られた。

このように、今回作成した粒度分布解析用C++解析プログラムによって大まかな粒度分布が求められることが示された。

6. 結言

粒度分布解析理論を更に進めて、それを実現するプログラム開発を C++言語で行った。同時に実験データ不足を克服するため、スプライン法を用いる実験データの補間プログラムの開発も行った。開発した粒度分布解析用 C++プログラム中の補間ルーチンは実験データをなめらかに補間した。粒度分布解析ルーチンは予め準備した粒度分布を再現した。これにより、粒度分布解析用 C++プログラムが正しく開発できたこと

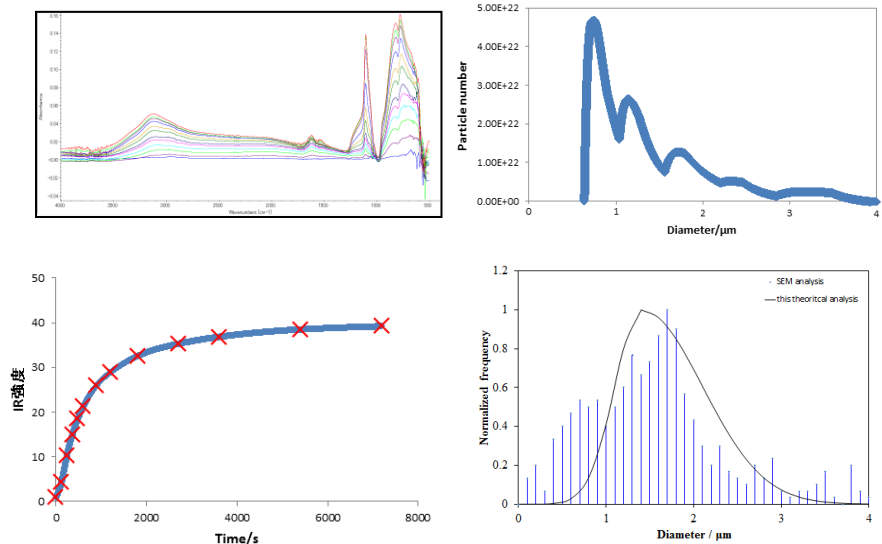


Fig.3 ATR スペクトル(二成分系 $\Phi 3.0 \mu\text{m SiO}_2 0.075 \text{ mg}$ 、 $\Phi 1.5 \mu\text{m SiC} 0.16 \text{ mg}$) (左上)。SiC ($\sim 800 \text{ cm}^{-1}$) についての補間した時間—IR 強度 (左下)、C++解析プログラムによる粒度分布 (右上)、Fitting 法、SEM 解析による粒度分布 (右下)。

が示された。実試料に適用した所、定量的なずれはあるものの、作成した粒度分布解析用 C++プログラムによって大まかな粒度分布が求められることが示された。

本法は、0.1~10 μm 範囲で粒度分散があり、更に多種類の物質成分の粒子が混合している場合でも、成分ごとに選別することなく、成分ごとの粒径・粒度分布を知ることができる汎用の粒度分布計測器として活用されることが期待される。本手法を応用すれば、粒子系がどのように会合するのかといった、成分ごとの会合形成の様子¹⁵⁻¹⁸⁾を調べることができるものと期待される。

粉粒体は触媒、薬品、化粧品、食品など、多くの産業で使用され、その大きさを計測する必要性は大きい。更に近年、科学・工学のあらゆる分野で“ナノサイズ”化がいちじるしく進展し、多くの「材料」の“微粒子化”を引き起こしている。本手法は、このような動向が分析科学に要求する高度化に寄与するものである。

7. 謝辞

本研究を遂行するに当たり研究助成をしていただいた公益財団法人サンケイ科学振興財団に厚く御礼申し上げます。

8. 参考文献

1. Yoshida, H.; Masuda, H.; Fukui, K.; Tokunaga, Y., *Adv. Powder Technol.* **2001**, 12, 79-94.
2. Van de Hulst, H. C. *Wave Propagation in Vacuum: Light Scattering by Small Particles*; Dover Publications, Inc.: New York, 1981.
3. Mahmud, F.; Atiqullah, M.; Jarrah, N.; Hussain, I., *Eur. Polym. J.* **1992**, 28, 1039-1043.
4. Wada, Y.; Totoki, S.; Watanabe, M.; Moriya, N.; Tsunazawa, Y.; Shimaoka, H., *Opt. Express* **2006**, 14, 5755-5764.
5. Obata, E.; Ohira, Y.; Ohta, M., *Powder Technol.* **2009**, 196, 163-168.
6. Janca, J.; Berneron, J. F.; Boutin, R., *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 260, 317-323.
7. O'Neil, A. J.; Jee, R. D.; Moffat, A. C., *Analyst* **2003**, 128, 1326-1330.
8. Otsuka, M., *Powder Technol.* **2004**, 141, 244-250.
9. Tsuge, A.; Uwamino, Y.; Ishizuka, T.; Suzuki, K., *Appl. Spectrosc.* **1991**, 45, 1377-1380.
10. Yoshidome, T.; Kusumoto, H.; Kuroki, O.; Kamata S., *Chem. Lett.* **1998**, 747-748.
11. Yoshidome, T.; Fukushima, Y.; Higo, M., *Anal. Sci.* **2008**, 24, 443-449.
12. T. Yoshidome, N. Fukuyama, Y. Fukushima, M. Higo, *Anal. Sci.* **2008**, 24, 939-943.
13. B. J. Sarno, T. Yoshidome, Y. Ikuta, J. B. Rabor, Y. Tsurumura, M. E. Montecillo, M. Higo, *Spectrosc. Lett.* **2013**, 46, 334-343.
14. B. J. Sarno, T. Yoshidome, Y. Ikuta, J. B. Rabor, Y. Tsurumura, M. E. Montecillo, M. Higo, *J. Appl. Spectrosc.* **2013**, 80 (4), 482-485.
15. J. B. Rabor, T. Yoshidome, K. Tamaki, Y. Tsurumura, B. Sarno, M. Higo, *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry* **2012**, 2(3), 183-195.
16. Y. Tsurumura, T. Yoshidome, J. B. Rabor, H. Miyazaki, M. Higo, *International Research*

Journal of Pure and Applied Chemistry **2013**, 3(2), 75-89.

17. J. B. Rabor, T. Yoshidome, T. Mitsushio, K. Yoshida, B. J. Sarno, M. Higo, *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry* **2013**, 3(3), 159-181.
18. M. E. Montecillo, T. Yoshidome, T. Yamagata, T. Yamasaki, M. Mitsushio, B. J. Sarno, M. Higo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, 83 (12), 1531-1533.

Development of particle-size-determination method using both infrared technique and sedimentation phenomenon and fundamental studies for its application to colloidal chemistry

Toshifumi YOSHIDOME

Department of Chemistry, Biotechnology, and Chemical Engineering,
Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University
1-21-40, Korimoto, Kagoshima 890-0065, JAPAN
tel/fax: +81-99-285-8341

Theoretical treatment and computer-programs development were carried out for the new particle-size measurement method using infrared-attenuated total reflection technique combined with sedimentation phenomena. Some computer simulations showed the computer programs were successfully developed. The size-distributions computed by the programs almost reproduced the prepared ones. The theory and programs constructed were applied to the size-distribution analyses of commercially available SiC and SiO₂ particles. The size distributions obtained from the reproduction procedures were almost agreed with those from Scanning Electron Microscopy and optical microscope analyses.