

赤外 ATR 分光法と沈降現象を利用する粒径同時計測法の開発—

混合系での相互干渉の原因および対策に関する研究

吉留 俊史

鹿児島大学理工学域工学系

〒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各成分の粒径を決定できる新規な粒径計測法を開発している。これまで単一成分系の粒径計測では良好な結果が得られているが、2成分混合粉体系では、各成分の IR-ATR 強度が単一成分系での値と異なり、正しい混合比率が得られない。この成分同志の相互干渉について検討した。相互干渉への光学的な影響として、粒子による光散乱について検討したところ、散乱光強度は試料量と相関がなかったことから、顕著な光散乱は起きておらず、相互干渉の原因とはならないことがわかった。相互干渉へのコロイド化学的な影響として、分散媒について検討した。測定試料調製に用いる各粉体のストック試料分散液の分散媒は IR-ATR 強度に影響しないこと、分散媒に用いた超純水が経時変化しても各成分の IR-ATR 強度に系統的な変化は観られなかったことより分散媒は相互干渉の原因ではないことが分かった。SiC 単一成分系で、スペクトルの解析領域を再検討したところ、試料量依存性の実験年度での再現性が大きく改善されたことより、解析領域を含む解析法が IR-ATR 強度に影響することが分かった。単一成分系での検討結果を踏まえて、2成分混合粉体系の実験解析を行ったところ、試料量約 0~0.1 mg で 2成分混合粉体系の相互干渉は観られず、各成分を独立に計測することができた。2018 年度の結果は大きな相互干渉を示しているが、解析領域を含む解析法を見直すことで相互干渉を解消できるものと期待される。

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ける原材料の形態であり、粒子の大きさや形は製品の質や機能を左右する重要なパラメタの一つで、研究・製造等の諸場面でその高度な計測が行われている。粒径計測法として現在、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、粒子のナノサイズ化などの進歩に伴い更に高性能化・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を計測し、沈んだ粒子を赤外全反射吸収（IR-ATR）法で検出すれば、混合粉体を分別せずに各成分の粒径を決定でき、かつ試料も小量ですむ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⁾。一方、粒度分布解析も複雑な分布に対応できるよう高度な解析理論を構築し、それを実現するプログラムをC++言語で開発した¹⁵⁾。併せて、粒度分布解析に必要なとなる多数の擬連続的なデータを得るために、スプライン関数を用いるデータ補間プログラムも開発した¹⁵⁾。

ところが2成分混合粉体系の検証実験を進めたところ、各成分のIR-ATR強度が単一成分系のものと異なることがわかった。これは混合粉体系では各成分がお互いに影響し合い、その結果、正しい混合比率が得られないことに繋がる。本申請ではこの混合粉体系における各成分同志の相互干渉について、その実態を調べて原因を解明し、その対策を検討することを目的とする。

2. 実験

IR-ATR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Φ3.0 μm SiC 0.016 mg）の水分散液1000 μlを準備する（測定試料）。準備直後から時間経過とともにIR-ATR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（IR-ATR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—IR-ATR強度を解析することで粒度分布が求められる。なお、測定試料を調製する際は、予め調製しておいた各粉体のストック試料分散液から一定量を採取し、予定の成分の分を混合した上で、更に分散媒を追加して合計1000 μlに調製する。

3. 計測理論

粉体試料のIR-ATR強度は試料粒子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⁾：

$$\text{IR-ATR強度} \propto P \propto I(r_0)_\phi \cdot n, \quad \dots (1)$$

ここで、 $I(r_0)_\phi$ は赤外光の入射角 ϕ において、粒子半径 r_0 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（その合計が求めるべき試料量 n_0 ）である。(1)式は、IR-ATR強度は $I(r_0)_\phi$ と粒子数 n （試料量 n_0 ）とから求められることを示す。 $I(r_0)_\phi$ の計算はエバネッセント電場の2乗を粒子体積にわたって積分することである。また、沈降する粒子の数 n は、沈降現象を次のようにモデル化して計算する。今、単分散粉体試料の分散液を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、時間経過に伴って粒子

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いく。経過時間ごとに計算される各層の粒子数 n を対応する $I(r_0)_\phi$ に乘じると、(時間, IR-ATR強度)が得られる。こ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いて構築した粒度分布解析理論の骨子を以下に示す。

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

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

ここで、 c は以下で与えられる：

$$c = \frac{(\rho_p - \rho_f) 4 g n}{18 \mu}, \quad \dots (3)$$

ただし、 ρ_p は試料粒子の密度、 ρ_f は分散媒の密度、 μ は分散媒の粘度である。

粒径 r_j の粉体の数密度 n_j は、実験で得られる時間—IR-ATR強度($I(t)$)の時間による二回微分($\ddot{I}(t)$)と以下の関係にある：

$$\frac{-\ddot{I}(t)}{f(v, r_j, S, T_0, K)} = \sum_j n_j \delta(t, t_{end}^j), \quad \dots (4)$$

ここで、 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、 $f(v, r_j, S, T_0, K)$ はそれらの関数である。 v は粒子の沈降速度で以下で計算される：

$$v = v(r_j) = c r_j^2. \quad \dots (5)$$

(4)式より、粒度分布 $r_j - n_j$ が得られる。

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)はC++言語で作成されている。これは、実験で離散的にしか得られないデータを補間するルーチン、補間によって得られた多数の(時間, IR-ATR強度)の組を使って粒度分布を求めるルーチンの2部から構成される。

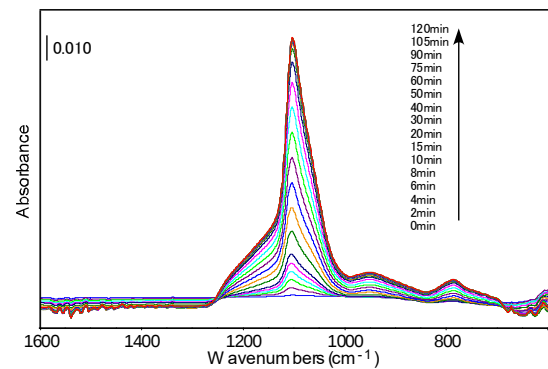


Fig. 1 Φ 1.5 μm SiO₂ IR-ATR スペクトル

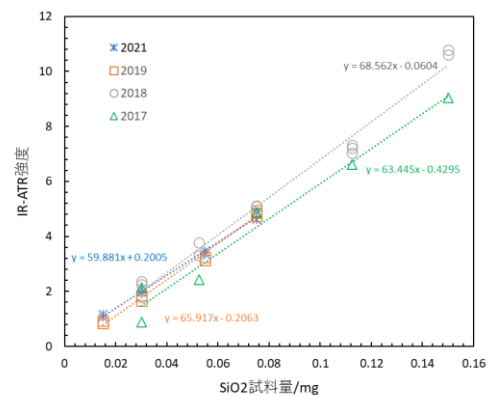


Fig. 2 Φ 1.5 μm SiO₂ 沈降終了強度の試料量依存性

5. 結果と考察

5.1 開発中の粒径計測法の基本特性

単一成分系の IR-ATR スペクトルを Φ 1.5 μm SiO₂ (試料量 0.075 mg) を例に Fig. 1 に示す。1100 cm⁻¹ 付近に Si-O の非対称伸縮振動に帰属されるバンドが観測され、モデル化した沈降現象から予想されるとおり、その強度は時間と共に単調に増大した。Si-O 非対称伸縮バンドの面積強度を時間に対してプロットすると、直線的に増大して急激

に水平になった。これは、測定に用いた $\Phi 1.5 \mu\text{m}$ SiO_2 粉体の粒度分布が狭いことを考慮すると、計測理論から予想されるプロファイルである。IR-ATR 強度が水平になる時刻(沈降終了時刻)、そのときの強度(沈降終了強度)を求めた。これまで、 SiO_2 では試料量約 0.15 mg まで、同様にして求めた SiC では試料量約 0.1 mg まで、沈降終了強度が試料量におよそ比例することを確認している (Fig. 2, 3)。解析理論に基づく C++ プログラムで粒度分布もおよそ算出できることを明らかにしている¹⁵⁾。このように単一成分系の粒径計測では良好な結果が得られている。更に定性的には 2 成分混合粉体系まで粒径計測が可能であることを確認している。

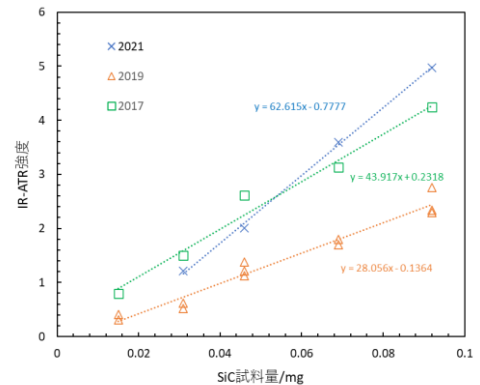


Fig. 3.1 $\Phi 3.0 \mu\text{m}$ SiC 沈降終了強度の試料量依存性 (再解析前)

5.2 2 成分混合粉体系における相互干渉の現状と解消戦略

ところが、2 成分混合粉体系に対する粒径計測法開発の検証実験を定量的なレベルで進めたところ、2 成分系の各成分の IR-ATR 強度が単一成分系での値と異なることがわかった (成分間の相互干渉)。例えば、 SiO_2 と SiC との混合粉体系における SiO_2 の強度は、 SiO_2 単一の場合より約 15%大きくなった。そこで本申請で計画した通り、成分間の相互干渉が粒子間相互作用の関わるコロイド化学的な現象なのか、あるいは光の散乱などが関わる光学的な現象なのか調査した。

光学的な側面として、粒子による入射光の散乱が IR-ATR スペクトルに及ぼす影響について検討した。光散乱は IR-ATR スペクトル全域に重畳すると考えられるので、散乱光強度を SiC 単一成分系 IR-ATR スペクトルの 3000 cm^{-1} で見積もった。 3000 cm^{-1} での信号強度はばらつき、 SiC 試料量と相関がなく、入射光は SiC 粒子により顕著には散乱されないことが示された。またクラマース-クローニヒ解析からも、光散乱の影響は小さいことが示唆された。つまり、光散乱は SiC はもとより共存する SiO_2 の IR-ATR 強度には影響しないはずであり、したがって相互干渉の原因とはならないことが分かった。

コロイド化学的な側面として、相互干渉への分散媒の関わりについて調べた。「2. 実験」の項で述べたように、2 成分混合粉体系を調製するには、予め調製した各成分のストック試料分散液から一定量を採取して混合する。各ストック試料分散液の分散媒が経時変化して相互干渉の原因となる可能性もある。それを調べるため、 SiO_2 測定試料に SiC ストック試料分散液の上澄み液 (SiC 粒子を含まない) を混合して実験したところ、 SiO_2 の IR-ATR 強度は約 10%減少した。ところがこれとは逆に、相互干渉では SiO_2

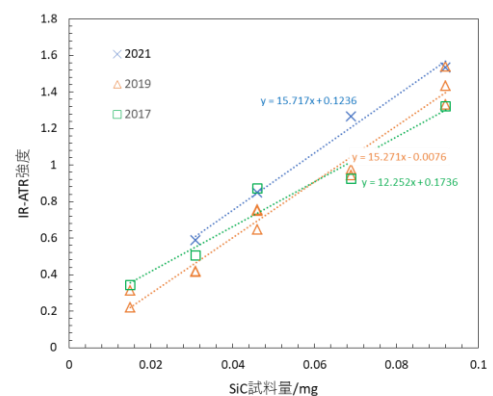


Fig. 3.2 $\Phi 3.0 \mu\text{m}$ SiC 沈降終了強度の試料量依存性 (再解析後)

の IR-ATR 強度は約 25%増加したので、上澄み液が相互干渉の原因ではないことが明らかとなった。更に、超純水を新規に購入し、栓を開封してからの時間経過に伴って、それを分散媒に用いて実験を重ねたところ、各成分の IR-ATR 強度に系統的な変化は観られなかった。以上より、分散媒は相互干渉の原因ではないことが分かった。

そこで、単一成分系の結果を過去に遡って改めて検討することとした。

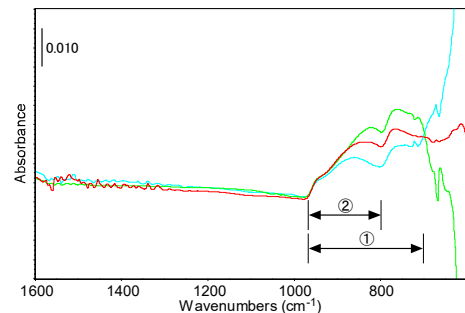


Fig. 4 Φ 3.0 μm SiC IR-ATR スペクトルの例

5.3 単一成分系の粒径計測における課題と解消

SiO₂単一成分系およびSiC単一成分系における沈降終了強度の試料量依存性をそれぞれFig.2とFig.3.1に過去の結果も併せて示す。SiO₂単一成分系では、いずれの実験年度でもきれいな線形性が見られ、傾きもほぼ同じであった。一方SiC単一成分系では、きれいな線形性が見られるものの、実験年度ごとに傾きがばらつき、再現性がない。SiC単一成分系のIR-ATRスペクトルの測定例をFig.4に示す。多くの場合“緑”で示す（低波数側が下がる）スペクトルが得られたが、しばしば低波数側の様子が“緑”と異なる（上がったり、横に走ったり）ことがあった。沈降終了強度の試料量依存性の傾きが再現されない（Fig. 3. 1）のはSiCスペクトルの低波数側に原因があるものと推測して検討を進めた。

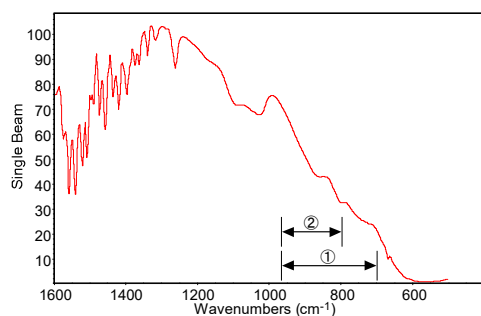


Fig. 5 IR-ATR バックグラウンドスペクトル

IR-ATRバックグラウンドスペクトルの測定例を

Fig.5に示す。SiC解析領域は従来、975.8 - 702.0 cm⁻¹ (①) で、解析領域の低波数側は検出器の測定限界(600 cm⁻¹)に近く、十分な信号が得られないと推測され、それが原因で試料量依存性の傾きが再現されない可能性も考えられる。そこで、この低波数側を解析領域から除いて975.8 - 798.4 cm⁻¹ (②) に変更して再解析したところ (Fig.3.2)、傾きは全ての実験年度でほぼ同じ値となった。これより、SiCではスペクトルの低波数側がIR-ATR強度解析に影響しており、解析領域を慎重に検討することで、再現性のある正しい計測が行えることが示された。

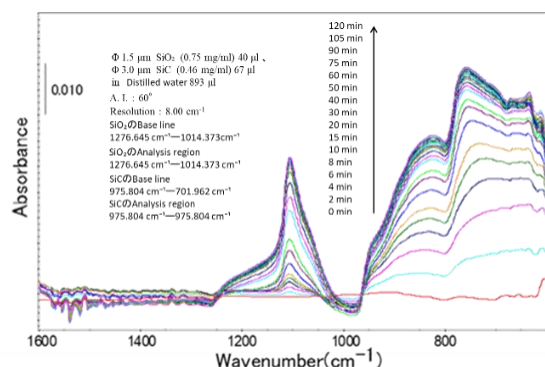


Fig. 6 SiO₂とSiCとの2成分混合粉体系のIR-ATR スペクトル

5.4 2成分混合粉体系の粒径計測における相互干渉の解消

以上のような単一成分系での検討を踏まえて、2成分混合粉体系の実験および解析を行った。2成分混合粉体系のIR-ATRスペクトルを Φ 1.5 μm SiO_2 (0.030 mg) + Φ 3.0 μm SiC (0.031 mg)を例にFig.6に示す。同様に両成分の試料量を様々に変えて実験・解析し、各成分のIR-ATR強度の時間依存性から、沈降終了時刻と沈降終了強度を求めた。 SiO_2 を0.030 mgに固定したときの SiO_2 強度のSiC試料量依存性、SiCを0.031 mgに固定したときのSiC強度の SiO_2 試料量依存性をそれぞれFig.7、Fig.8に示す。約0～0.1 mgの領域で2成分混合粉体系の相互干渉は観られず、各成分を独立に計測することができた。

2019年度に分散媒を蒸留水から超純水に替えたところ相互干渉が小さくなったことから、相互干渉に分散媒が影響すると予想したが、今回分散媒に蒸留水を用いても相互干渉が見られなかったことから、分散媒が原因ではないことが改めて示された。2018年度の結果は大きな相互干渉を示しているが、解析領域を含む解析法を見直すことで解消できるものと期待される。今後、更に詳細な検討を進める予定である。

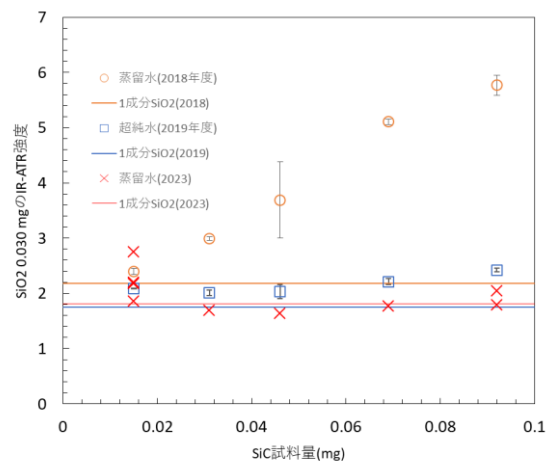


Fig. 7 SiO_2 の沈降終了強度 (0.030 mg) の SiC 試料量依存性

6. 結言

混合粉体を成分に分別せずに各成分の粒径を決定できる新規な粒径計測法を開発している。本法は、0.1～10 μm の粒度分散のある多種類成分の粉体が混合している場合でも、成分ごとに選別することなく粒径・粒度分布を知ることができると期待される。本法を応用すれば、粒子がどのように会合しているかといった、会合形成の様子¹⁶⁻¹⁹⁾を成分ごとに調べることもできると期待される。これまで単一成分系の粒径計測では非常に良好な結果が得られている。ところが2成分混合粉体系では、各成分のIR-ATR強度が単一成分系での値と異なり、このままでは正しい混合比率が得られない。本申請ではこの成分同志の相互干渉について検討した。

光学的な側面として、粒子による光散乱の影響を検討した。入射光の散乱強度をSiC単一成分系IR-ATRスペクトルの3000 cm^{-1} で見積もったところ、SiC試料量と相関がなかったこ

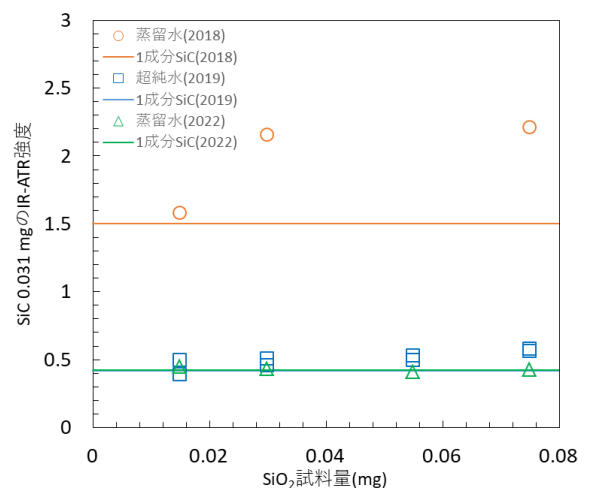


Fig. 8 SiC の沈降終了強度 (0.031 mg) の SiO_2 試料量依存性

とから、顕著な光散乱は起きておらず、相互干渉の原因とはならないことが分かった。コロイド化学的な側面として、相互干渉への分散媒の関わりについて調べた。測定試料調製に用いる各粉体のストック試料分散液の分散媒はIR-ATR強度に影響しないこ

とが確認された。また超純水を分散媒に用いて時間経過に伴って実験を重ねたところ、各成分の IR-ATR 強度に系統的な変化は観られなかった。これらのことより分散媒は相互干渉の原因ではないことが分かった。

これまで SiC 単一成分系では沈降終了強度の試料量依存性が実験年度で異なっていたが、スペクトルの低波数側を解析領域から除いて再解析したところ、試料量依存性の傾きは全ての実験年度でほぼ同じ値となった。これより、SiC ではスペクトルの低波数領域が IR-ATR 強度解析に影響することが分かった。

単一成分系での検討結果を踏まえて、2 成分混合粉体系の実験解析を行ったところ、試料量約 0～0.1 mg で 2 成分混合粉体系の相互干渉は観られず、各成分を独立に計測することができた。2018 年度の結果は大きな相互干渉を示しているが、解析領域を含む解析法を見直すことで相互干渉を解消できるものと期待される。今後、その確認を進める予定である。

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、開発や製造の現場で粒度分布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”化が著しく進展し、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も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. 吉留俊史, サンケイ科学振興財団研究報告, **2016**, 26, 15-21.
16. 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.
17. Y. Tsurumura, T. Yoshidome, J. B. Rabor, H. Miyazaki, M. Higo, *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry* **2013**, 3(2), 75-89.
18. 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.
19. 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 Simultaneous Particle-Size-Measurement Method Using Infrared ATR Spectroscopy and Sedimentation - Research on Causes and Countermeasures for Mutual Interference in Mixed Systems

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

We are developing a new particle size measurement method that can determine the particle size of each component without separating mixed powder into components. So far, very good results have been obtained in the particle size measurement of a single component system, but in a two-component mixed powder system, the IR-ATR intensity of each component is different from the value in a single component system, and it is I can't get the ratio. Mutual interference between these components was investigated. When we investigated the scattering of incident light by particles as an optical effect on mutual interference, we found that there was no correlation between the intensity of the scattered light and the amount of sample, so there was no significant light scattering, and it was thought to be the cause of mutual interference. It turned out not to. Dispersion medium was investigated as a colloidal chemical influence on mutual interference. The dispersion medium of the stock sample dispersion of each powder used for the preparation of the measurement sample does not affect the IR-ATR intensity, and even if the ultrapure water used as the dispersion medium changes over time, the IR-ATR intensity of each component can be systematically improved. From the fact that no significant change was observed, it was found that the dispersion medium was not the cause of mutual interference. When we reexamined the spectral analysis region for the SiC single-component system, the dependence on the sample amount was almost reproduced in the experimental year, indicating that the analysis method including the analysis region affects the IR-ATR intensity. rice field. Based on the study results for the single-component system, experiments and analyzes were performed on the two-component mixed powder system. It was possible to measure the particle size at The results of 2018 show a large mutual interference, but it is expected that the mutual interference can be eliminated by reviewing the analysis method including the analysis area