

混合試料の個別粒度分布解析に関する検討

奥田 徹也（機械・材料技術部 ナノ材料グループ）

1. はじめに

粒度分布計測は、サイズや計測原理、計測目的に応じて、様々な手法が存在するが、大別すればアンサンブル法と計数法に分けることができる。前者は、レーザー回折、動的光散乱、小角X線散乱などの光散乱法が代表的である。この他、液相遠心沈降法、超音波法などもあり、平均粒径だけで良い場合はX線回折の半値幅や比表面積からも評価できる。また後者は、顕微鏡下での観察法である TEM、SPM、SEM、光学顕微鏡などが代表的であるが、この他、粒子フロー式画像解析法、粒子トラッキング法、さらに目視確認はできないがコールター計数法もある。

アンサンブル法の長所は、比較的簡易かつ短時間に、大量の粒子を観測できることである。しかしその反面、実際に何を測定しているのか目で確認できないだけでなく、得られる粒度分布の一次データは個数基準ではない。さらに、“平均”粒径の評価には適しているが、粒径の“分布”についての信頼性は一般に乏しい。一方、計数法の長所は、一般に目で状況を確認できるだけでなく、個数基準の粒度分布が得られることである。特に顕微鏡下での観察法は、大量の粒子を短時間で計測することが不可能という重大な欠点があるものの、乾燥可能な検体の場合、信頼性は最も高く、かつ、粒子の形状パラメータも知ることができる。また、試料作製や観察の自由度が高いため、未知試料にも対処しやすく、さらに元素分析など、他の分析手段と組み合わせれば複合的な解析が可能となる。

当所では、マイクロメートルサイズ以上の粒度分布計測を目的とし、かつ、多種多様な未知試料の評価が求められる状況に対応するため、光学顕微鏡下で観察するタイプの画像解析式粒度分布計を、一昨年度末に導入した。装置本体は、ラマン顕微鏡（堀場製作所製 XploRA Plus、レーザー波長 532nm）であり、粒度解析ソフトウェア（Particle Finder ver.2）が付属している。粒度解析は、多数の粒子画像を二値化し、ソフトウェアが自動的に粒子検出と形状パラメータの算出を行う一般的なタイプである。本装置の長所として、粒径計測を行った一つひとつの粒子に対し、後から高精度の XY ステージを使って各粒子の座標位置に再び戻って、自動的にラマンスペクトルを取得ができることが挙げられる。従来の画像解析式粒度分布計では、例えば明確にアスペクト比が異なる球状粒子と針状粒子など、形状パラメータのみで分別するしかなかったが、本装置はラマンスペクトルも分別基準として利用できる。そこで本報告では、従来あまり報告されてこなかった、複数の物質からなる混合粒子系の、ラマン分析を使った個別粒度解析の可能性について検討した結果を紹介する。

2. モデル試料の評価

まず、評価が比較的容易なモデル試料として、重曹（炭酸水素 Na）とクエン酸を混ぜた粉末を検討した。混合粉末を、スライドガラスの上に適量振りかけて観察試料とし、20 倍の対物レンズで観察した。画像合成機能を使って一視野あたり 4mm 角の範囲を撮像した後、面積 $100 \mu\text{m}^2$ （円相当径約 $11 \mu\text{m}$ ）以上のサイズをもつ検出粒子一つひとつに対し、自動処理でラマンスペクトルを取得した。上記の作業を多数の視野に対して行った後、最終的に約 4400 個の粒子を解析対象として得た。そして、各粒子のラマンスペクトルに対し、重曹、クエン酸、スライドガラスの 3 種類の単体スペクトルをモデルデータとして、CLS（最小二乗法）解析を行った。まず、重曹のスコア値が 50%以上を重曹粒子と見なし、次に、残りの粒子の中からクエン酸のスコア値が 20%を超えているものをクエン酸粒子と見なし。それ以外の粒子は、スライドガラス基板の強度が強いなど、何らかの理由で十分なラマンスペクトルが取得できなかったと considering、解析対象から外した。CLS 解析による自動分別の結果、最終的に重曹粒子 644 個、クエン酸粒子 1410 個を得た。

図 1 に、重曹を赤色、クエン酸を緑色で色づけした光学顕微鏡像を示す。どちらにも分類できず解析対象から外した粒子は、グレーまたは中間色になっている。重曹とクエン酸の形態に大差はなく、形状パラメータによる分別は不可能なことが分かる。

図 2 に、(a)ラマンスペクトルで分別する前の重曹とクエン酸の合計、(b)ラマンで分別した重曹、(c)ラマンで分別したクエン酸、それぞれの粒度分布ヒストグラムを示す。また(d)に、解析精度の確認のため、混合する前の重曹単体に対して通常の画像解析を行った結果を示す。(b)と(d)の円相当径 (ECD) の平均値±標準偏差を比較すると、それぞれ(b) $53.0 \pm 21.4 \mu\text{m}$ と(d) $54.8 \pm 23.0 \mu\text{m}$ で大差ない。よって重曹については、混合試料からラマンで分別して

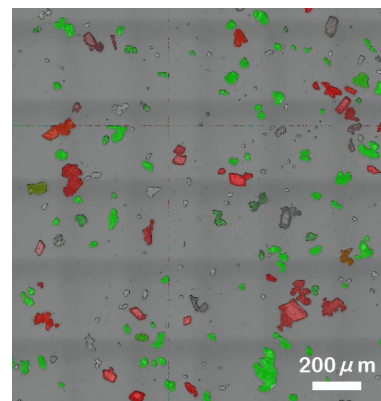


図 1. 混合粉末をラマンスペクトルで分別して重曹を赤、クエン酸を緑で色付けした光学顕微鏡像

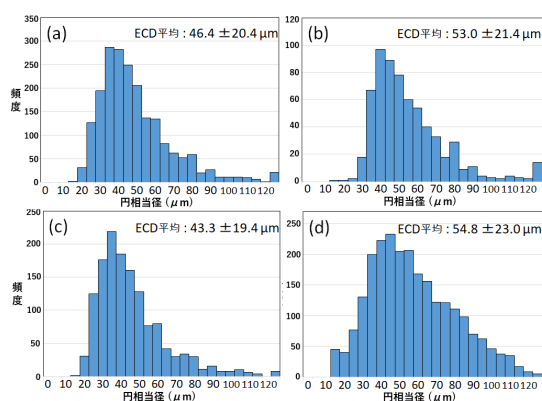


図2. 粒度分布ヒストグラム

(a) 重曹＋クエン酸、(b) ラマンで分別した重曹、
(c) ラマンで分別したクエン酸、(d) 重曹単体で評価した場合

も、単体で評価した場合とほぼ同等の解析精度が得られることが分かった。ただし詳細に見ると、本来の分布である(d)に比べて、(b)ラマンで分別したヒストグラムは少しシャープになっており、正確に分布を再現できたわけではなかった。混合粉末試料の作製、ラマンスペクトルの取得、CLS解析の各段階を経るにつれて、何らかの意図しないフィルタリングがなされたことが原因と思われる。

3. 実サンプル評価の試み

モデル試料ではなく、市販品や天然物への応用を図るため、各種のサンプルに当たって見たところ、市販品ではすべて、成分間の均一な混合や造粒のために、複数の成分が一体となって凝集していた。また、製品の主成分は蛍光を発する材料ではないにもかかわらず、添加物のために強い蛍光が出てラマンスペクトルの取得が困難なことが多かった。すなわち凝集および蛍光が、実サンプル評価の際の主な問題点であることが分かった。よって、ラマン分析による粒度の分別は汎用的に適用可能なわけではなく、評価対象や評価目的に対する何らかの限定が必要である。

ここでは、評価可能であった事例として、市販の入浴剤中の無機物の粒度解析について紹介する。商品の成分表によれば、重曹、炭酸Na、硫酸Na、コハク酸、デキストリン、ポリエチレングリコール、流動パラフィン、色素などを含んでおり、大きなタブレット状に成形されている。そこでターゲットを無機物に絞り、まずタブレットから少し試料を掻き取って、クロロホルム中で超音波を短時間当てて、沈殿物を得た。次に、有機成分を洗い流すために、クロロホルムで3回デカンテーションした後、沈殿物をクロロホルムと一緒にスライドガラスの上に滴下し、クロロホルムを揮発させた。色素成分は除くことができず、最終的に残った着色した微粉末に対して粒度解析を行った。20倍の対物レンズ下で、画像合成機能を使って一視野あたり3～5mm角の範囲を撮像した後、面積900 μm² (円相当径約34 μm)以上のサイズをもつ検出粒子一つひとつに対し、自動処理でラマンスペクトルを取得した。図3に、光学顕微鏡像を示す。上記の作業を多数の視野に対して行った後、円形度が0.6以上の粒子のみを選び取って、最終的に約

1060個の粒子を解析対象として得た。円形度の低い粒子を排除するのは、試料に元々あった強凝集体ではなく、観察試料調製の際に偶然くっついてできた弱凝集体の可能性が高いためである。

すべての粒子から、図4(c)のような強い蛍光を伴うラマンスペクトルが得られたので、ベースライン補正を行ったものの、ベースラインが平坦ではないため、モデル試料の場合のようなCLS解析による自動分別は適用できなかった。そこで時間をかけて手動で分別して、図4(a)のような1045 cm⁻¹付近にピークをもつ粒子(「材料A」とする)397個と、図4(b)のような995 cm⁻¹付近にピークをもつ粒子(「材料B」とする)253個を得た。ピークが1本だけなので確かではないが、ピーク波数から材料Aは重曹(あるいは炭酸Na)、材料Bは硫酸Naの可能性が高い。図5に、ラマンによって材料Aと材料Bに分別した粒度分布ヒストグラムを示す。円相当径(ECD)の平均値±標準偏差は、材料Aも材料Bも80±36 μm程度で大差ないが、材料Aの分布の方が少しブロードである。

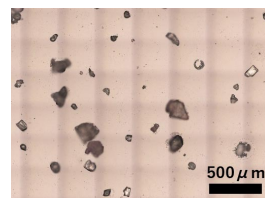
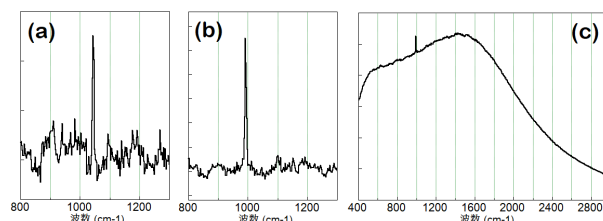
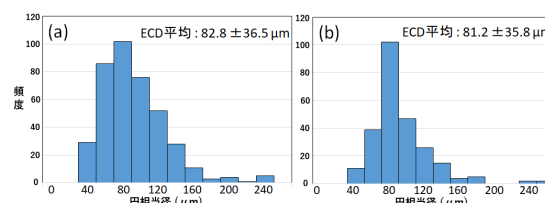


図3. 入浴剤中の無機物の光学顕微鏡像

図4. 無機物のラマンスペクトル (a) 材料A、(b) 材料B、
(c) ベースライン補正前の強い蛍光図5. 無機物をラマンで分別した粒度分布ヒストグラム
(a) 材料A、(b) 材料B

4. まとめ

ラマンスペクトルを分別基準として、粒子複合系のモデル試料と実サンプルに対して個別粒度解析を試みた。その結果、モデル試料では比較的うまくいったものの、実サンプルでは凝集や蛍光で評価困難な場合があることや、解析に時間を要することなどが分かった。この解析手法については、現在も用途開発中である。比較的粗大な混合粒子系の粒度評価にご興味のある方は、機械・材料技術部までご連絡いただきたい。