ラマン分光による混合試料の個別粒度分布解析

奥田 徹也(機械・材料技術部 ナノ材料グループ)

1. はじめに

当所では、マイクロメートルサイズ以上の粒度分布計測 を目的として、2年前に画像解析式粒度分布計を導入した。 一般的なフロータイプではなく、精密 XYZ ステージを備 えた光学顕微鏡下で観察するタイプである。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、粒度解析ソフトウエアが付属している。この タイプの装置は、フロータイプに比べて粒子カウント数で は劣るものの、時間をかけて詳細に観察ができ、当所のよ うな多様な未知試料の評価が求められる状況に対応でき る。また、粒度解析を行った粒子に対して、自動的にラマ ンスペクトルが取得できるので、複数の成分粒子をもつ混 合試料に対して、スペクトルで分別する個別粒度解析が可 能となる。そこで装置導入時より、このラマン分別法の用 途展開を模索してきたところである。

しかし、装置側の問題ではなく、ラマン分光特有の蛍光 の問題や凝集など試料側の問題で、多くの実サンプルその ままでは、本手法は適用できないことが分かった。そこで 昨年度の報告¹⁾では、計測の妨害となる成分を有機溶媒で 洗浄・溶解除去した後の残留粒子に対して粒度解析を行う という、対象を限定する方針で実サンプルを評価した。本 報告でも引き続き、同様の方針で解析した事例などを紹介 し、本手法の利点と問題点を浮き彫りにしたい。

なお当所の装置は、観察試料作製用に真空分散器を備え ている。真空チャンバー上部の薄いフィルムの上に試料粉 体を載せて、フィルムを破って試料を拡散させつつ、真下 に置いた基板に落下させる。汎用性が高く、破壊的な力を 与えずに分散性の良好な観察試料を得ることができる。

2. 実験及び結果

2.1 入浴剤

昨年度の報告とは異なる市販の入浴剤を評価した。アセ トンで何度も洗浄した後、沈殿した不溶な固形物を乾燥さ せて、真空分散器でスライドガラス上に展開し、10 倍の 対物レンズで観察した。10 x 8 ミリの領域を 2 視野撮像し て粒度解析した後、30µm 以上の粒子一つ一つに対し、全 自動でラマン測定を行った。なお、これ以下の小粒子まで を対象とする場合は、対物レンズを高倍にする必要があり、 視野の広さ(あるいは、粒子カウント数)と所要時間がト レードオフになるため、目的に応じてバランスの良い観察 条件を採用することになる。図 1 にラマンスペクトルを示 す。(a)重曹、(b)フマル酸、(c)ガラス基板である。ほと んどの粒子はこの 3 種のうちのいずれかで、蛍光の弱い明 瞭なスペクトルが得られた。(c) 基板のスペクトルが出る 原因は、レーザー光のずれや透過などが考えられる。この 3種のスペクトルをモデルデータとして、CLS(最小二乗 法)解析を行い、各粒子を最もスコアの高いモデルに帰属 した。その結果、円形度 0.6以上の粒子 587 個中、重曹粒 子 222 個、フマル酸粒子 276 個を得た。円形度の低い粒子 を除くのは、凝集粒子の可能性が高いためである。

図2に成分で色分けした光学顕微鏡(光顕)像、図3に ECD(円相当径)の分布ヒストグラムを示す。図2に見ら れる四角い区切りは元々の視野であり、精密ステージによ るモンタージュ機能を使った画像合成で視野を広げてい る。重曹は約90µmに平均値のピークがあり、粒度が比較 的揃っている。一方、フマル酸は大粒子も多いが、50µm 以下の小さい粒子が多く、測定を打ち切った30µm 未満ま でピークが広がっている(よって平均値には意味はない)。 この入浴剤は蛍光が弱かったので、全自動で帰属まで完了 し、かなり短時間で結果を得ることができた。









2.2 土中の粒子

試料は、当所に隣接した国道脇の田んぼ近くの地面表層 から採取した。アセトンで何度も洗浄するとともに、浮遊 する泥質の細粒を除いた。乾燥後、真空分散器でスライド ガラス上に展開し、10倍の対物レンズで10x8ミリの領 域を3視野撮像して粒度解析した後、20μm以上の粒子一 つ一つに対し、自動でラマン測定を行った。スペクトルが 必ずしも明瞭でなかったので帰属を手動で行った結果、円 形度0.6以上の粒子1064個の中に、石英131個、長石372





図 7. 長石の体積分布ヒストグラム

個、輝石 72 個、かんらん石 17 個が検出された。主成分は 長石で、石英とかんらん石が共存していることから、様々 な起源の土が混ざっていると推測される。残りは、炭素を 含む別の物質または蛍光が強く解析不能な粒子であった。

図4にラマンスペクトルの例を示す。(a)石英、(b)長石、 (c)輝石、(d)かんらん石である。図5に ECD の分布ヒス トグラムを示す。長石以外はカウント数が不足していたた め、さらに3視野撮像して追加したが、石英はまだ不十分 に見える。いずれの鉱物も未測定の20µm 未満にピークが 伸びており、小粒子が多数存在している(図6)。長石に ついて体積分布に換算した結果を、図7に示す。120µm 以 上の粗大粒子を除いた場合のD50は69µm であり、小粒子 が総体積中に占める割合はそれほど大きくない。

2.3 海辺の砂

粗大な粒子の例として、京都府宮津市の海岸で採取した 砂の粒度を評価した。この砂浜は付近の花崗岩質の山の風 化物質からなり、それらが海で洗われ、泥質の細粒や植物 などが除かれた後に、打ち寄せられて形成されたと考えら れる。よってラマン測定の妨害となる不純物があまり付着 していないので、バイアスの要因となる洗浄は行わず、採 取したままで測定に供した。手動で試料をスライドガラス 上に展開して7枚分を撮像したところ、サイズが40µm以 上で円形度が 0.6 以上の粒子を 3406 個得た。粒子一つ一 つ対してラマン分析を行って、手動で帰属した結果、石英 1305 個、長石 1280 個、輝石 28 個が検出された。石英と 長石はほぼ同数で、大多数を占める。上記3鉱物で同定で きなかった 793 個のうち、大部分は強い蛍光で解析不能の 粒子であったが、ピークが不明瞭で同定できない粒子も存 在した。その一例は、顕微鏡下で金色に輝く粒子(図8(a)) や黒く見える粒子(図 8(b))である。風化した黒雲母な どの可能性が考えられるが、詳細は不明である。

なお、すべてが一粒子一鉱物とは限らず、例えば図 8(b) の赤く囲った部分では、小さな石英が大きな黒色粒子に固 く結合している。レーザースポット径は数+µm以下であ るため、仮にレーザーが石英部分だけに当たった場合、大 サイズの石英粒子として分別されることが本手法の問題 点の一つである。石英と長石の合体粒子などでも同様の問 題が生じるが、本手法においてこの種の誤差は避けられな いものとして扱うしかない。

図 9 に代表的な光顕像、図 10 に 40~400µm の(a)石英 および(b)長石の粒度分布を示す(区間幅は 10µm)。いず れも大粒子と破片のような小粒子との二極化が見られ、そ



図 8. 同定できない粒子の例

の間の中間サイズの粒子は乏しい。この結果から、我々が 通常、「海辺の砂浜の砂」であると認識する粒子としては、 100µm 以上の砂粒を対象とすれば十分であることが分か る。図 11 が、最終的に得られた(a)石英および(b)長石の ECD の分布ヒストグラムである(区間幅は 50µm)。両者 とも平均値は約0.3 ミリ、標準偏差は約0.1 ミリであるが、 いずれも正規分布からずれており、分布の尖度はそれぞれ 1.4 と 1.2 である。



図 9. 光顕像 (大粒子はともに長石)





3. まとめ

ラマンスペクトルを分別基準として、混合粒子試料の個 別粒度解析を試みた。複雑な混合系に対しては、洗浄・溶 解除去により対象を限定することで、実サンプルに対して も適用可能なことが分かった。特に蛍光が弱い場合は、全 自動で短時間に結果を得ることができた。また、土中粒子 の例のように、粒度分布の精度としては不十分でも、短時 間に各成分粒子の個数比率を知ることが可能なので、この 方面の応用も期待される。

【参考文献】

1) 奥田徹也, KISTEC 研究報告, 2, 4 (2019)