一般報文

(昭和 60 年 3 月 6 日受理)

濃度分布曲線からの染色速度パラメータの決定

東京農工大学工学部 本村洋美・森田全三

DETERMINATION OF PARAMETERS FOR DYEING KINETICS
FROM CONCENTRATION PROFILES

By Hiromi Motomura and Zenzo Morita

(School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and
Technology, Koganei, Tokyo 184, Japan)

The diffusion coefficients, D , of dyes in cellulose show a profound concentration dependence at low concentration of electrolytes. At higher concentration of electrolytes, the concentration dependence of D becomes small and the values of D can be regarded to be constant. Although the values of D are often evaluated by an appropriate averaging from the experimental diffusion profiles in the substrate, the reliability and confidence interval of their values have not always been clear.

A method of least squares for finding the fittest values of the constant diffusion coefficient and surface concentration, C_0 , from the concentration profiles obtained from the method of cylindrical cellophane film roll was presented by reducing the multiple regression analysis to the univariable one [eq. (9)]. Using the initial value of D estimated from the permeation distance, the fittest values of D and C_0 could be easily obtained. The variance, V , was defined as the weighted residual sum of squares in order to standardize the experimental errors which originated from the large concentration differences in the diffusion profiles [eq. (10)]. The weight, w_1 , was defined by both of the estimated errors for the thickness of a film and absorbance [eqs. (11) and (12)]. It is, therefore, not necessary to make so many measurements for each layer that the value of standard deviation could be obtained. The convergence criterion was checked by the F-test. The validity of assumptions was tested by the value of V . Since main experimental errors were attributed to the local micro-scattering in the thickness of a film, $a\%$ of the measured values in the absorbance was estimated to be the standard deviation. The minimal standard deviation, b (absorbance), was estimated from the accuracy of spectrophotometer.

Two examples of calculation for C.I. Direct Yellow 12 and Reactive Red 1 were presented. The D of Yellow 12 was not constant at $I = 0.1$ (ionic strength) and 90°C . That of Red 1 was concluded to be constant at $I = 0.15$, pH 6.7 and 30°C .

(Received March 6, 1985)

1. 緒 言

染色速度を議論する上で、染料の基質内における拡散係数は不可欠な物理量である。実際染色から求める場合は総染着量-時間曲線又は吸尽曲線から拡散係数を求めることが行なわれるが、染色過程の研究では基質中の染料の濃度分布曲線の解析からそれを計算することが行なわれてきた。このうち最もよく用いられてきたのは、微

分拡散係数が求められる Matano の方法¹⁾と、積分拡散係数の求められる関戸-松井の方法²⁾である。

従来、拡散過程の解析は拡散係数を一定と仮定するか(例えば、直接染料や分散染料の場合)、濃度のある関数形を仮定する(酸性染料やカチオン染料などの場合)などして実験で求めた濃度分布曲線から適当な平均化処理でパラメータを決定していたが、前提となる仮定がどの程度妥当であるか、測定誤差はどの程度であるかなどは必

ずしも明確にならないくらいがあった。

本研究では、セルロース巻層法で求めた直接および反応染料の濃度分布曲線に最もよく適合する表面濃度と拡散係数(一定と仮定)を計算する方法を示し、推計学によって適合度検定を行ない、得られたパラメータの値と仮定の妥当性を検討しようとするものである。

2. 理論及び方法

2.1 拡散方程式

セルロース用染料のセルロース中における拡散は吸着を伴う細孔内拡散であって、決して見掛けの拡散係数が一定とはなり得ないという議論が行われてきたが³⁾、著者らは最近この系でこのような挙動が成立するのはイオン強度が0.05以下という塩添加量が非常に少なく、吸着量の小さい場合だけであり、実際染色や通常の研究を行なっている条件下ではこの挙動は成立しないことを確かめた⁴⁾。McGregorらのC.I. Direct Blue 1のセルロース中の拡散の詳細な解析によれば、中性塩濃度の低い時には拡散係数は非常に高い濃度依存性を示すが、塩濃度の増加と共にその濃度依存性が小さくなることが示されている⁵⁾。本研究では、まず、染料の拡散係数は濃度に依存せず一定であり、染浴条件にのみ依存すると仮定する。ここでは、この仮定に基づく理論濃度分布曲線と実験で求めた濃度分布の差を最小にするようにパラメータの値を決定し、その誤差の大きさからこの仮定を推計学によって検討する。

はじめに、この仮定に基づく拡散の数式を誘導する。拡散は一次元方向に生じ、拡散係数は一定と仮定するから、拡散方程式は

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

で与えられる。被染体はフィルム巻層のような多層膜であるとして取り扱おうと、表面濃度 C_0 は一定であり半無限体という条件で(1)式を解き、 x で積分して第 i 層の平均濃度 $\bar{C}_i$ を表面濃度 C_0 との比 F_i として求めると

$$F_i = \frac{\bar{C}_i}{C_0} = \frac{2\sqrt{Dt}}{\varepsilon} \left\{ \text{ierfc} \left(\frac{(i-1)\varepsilon}{2\sqrt{Dt}} \right) - \text{ierfc} \left(\frac{i\varepsilon}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\} \quad (2)$$

になる²⁾。ただし、誤差関数は次のように定義される。

$$\text{ierfc } z = \int_0^\infty \text{erfc } z \, dz \quad (3)$$

$$\text{erfc } z = \frac{2}{\pi} \int_z^\infty e^{-\eta^2} d\eta \quad (4)$$

$$= 1 - \frac{2}{\pi} \sum_{k=0}^\infty \frac{(-1)^k z^{2k+1}}{(2k+1)k!} \quad (5)$$

$$z = x/2\sqrt{Dt} \quad (6)$$

2.2 最小二乗法と測定値の誤差分散⁶⁾

時間 t における濃度分布曲線(測定値 E_i-i 曲線)を D と C_0 をパラメータとする(2)式の理論曲線(C_i-i 曲線)で近似する場合を考える。 i は層数であるから全ての誤差は測定値 E_i に含まれる。この非線形 Curve fitting 問題は、重み付き残差二乗和 S

$$S = \sum_{i=1}^n w_i (E_i - \bar{C}_i)^2 \quad (7)$$

を最小にする D と C_0 を見出すことに帰着する。ここでは測定誤差から前提となる理論との適合度を検討するために、二乗和 S の代わりに誤差分散 V を次のように定義し、

$$V = \frac{S}{(n-1)} \quad (8)$$

V の最小化を行なった。重み w_i には 2.3 に述べるような意味づけを行なう。

一方、 C_0 は(2)式の関数形から 1~ m 層の平均値 $\bar{C}_0$

$$\bar{C}_0 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left(\frac{\bar{C}_i}{F_i} \right) = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left(\frac{E_i}{F_i} \right) \quad (9)$$

で求めることができ、これを(7)式と組み合わせると V は

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n w_i (E_i - \bar{C}_0 F_i)^2}{(n-1)} \quad (10)$$

のように書き直せる。こうすることによって、問題は一つのパラメータ D だけによる V の最小化問題に帰着された。 C_0 はその過程で求まっている。

又、濃度は吸光度の測定値をそのまま用いて精度や誤差が換算等による影響を受けないようにし、すべての濃度で Beer の法則が成立するものと仮定している。

2.3 重み w_i

個々の測定値の標準偏差が等しい場合は(7)、(8)および(10)式の重みは $w_i = 1$ である。フィルム上の染料の濃度測定において、測色光の透過断面積がフィルム層の面積に比べて小さいためフィルムの微小な部分の厚さむらにより各層の測定値の標準偏差が等しくならないことが起りうる。しかしながら、各層ごとに繰り返し測定を行なって標準偏差を求めながら濃度分布を測定することは大変な作業になるので、一般には行なわれない。そこで測定濃度は厚さに比例することから、標準偏差を真の値の $a\%$ とみなすと、標準偏差は $a\bar{C}_i/100$ (吸光度)となる。一方、濃度には比例しない測定誤差があり(測定機器の精度等)、その吸光度は $\pm b$ で測定されたとする。実際には2つの要因を分離して議論できないが、測定誤差は大きい方の要因に依存しているとすれば、吸光度が $100b/a$ 以上の標準偏差は $aE_i/100$ (吸光度)で近似し、それ以下では b とみなすことができる。従って、各層の測定

値の標準偏差の違いを考慮すると誤差分散 V の重み w_i は次式となる。

$$w_i = \left(\frac{100}{aE_i}\right)^2 \quad (E_i \geq \frac{100b}{a}) \quad (11)$$

$$w_i = \left(\frac{1}{b}\right)^2 \quad (E_i < \frac{100b}{a}) \quad (12)$$

これによって個々の測定値の標準偏差の違いが規準化された。従って、推定母分散を 1.0 であるとして行うことができ、仮定した理論との適合度の判定に V の値を用いることができる。この議論は $100b/a$ 付近では (11) および (12) 式の寄与を考慮する必要があるなど、誤差の見積り方を含めて問題を残しているが、誤差を概算することが目的であるので、あまり詳細な取扱いはケースバイケースの問題であり不要と考えた。

a と b の値については、あらかじめ測定フィルムと測定機器についておよそその値を決めておく必要がある。ここでは、機械的に (垂直ダイヤルゲージで) 測定したセロファン巻層用フィルムの 1 枚の厚さのバラツキは湿潤時 $\pm 2.5\%$ 以内であったので、分光光度計の測定としてはそれよりも大きな面積を測ることを考慮して $a=1\%$ とし、 b は分光光度計の吸光度測定が小数点以下 3 ケタの精度を持つので 0.002 と決めた。

2.4 逐次近似法

非線形の最適化法にはいくつかの方法がある^{7,8)}。一般に誤差関数の (5) 式による計算は級数計算のため演算時間がかかるので計算回数を少なくする方法を採用した。ここでは、次に述べるように初期値が求められることから逐次近似法⁹⁾を応用した。

(10) 式から反復によって最適化される未知数は拡散係数 D のみであるから、初期値 D_0 (2.5 参照) と適当な水準間隔を与える。まず、3 水準 D_1, D_2, D_3 ($D_1 < D_2 < D_3$) における誤差分散を V_1, V_2, V_3 とするとき、 $V_1 > V_2 < V_3$ (水準 2 における分散が最小) となるような 3 水準を選ぶ。さらに水準 2 を分散の最小値としながら水準間隔を狭めることによって最適値 D を見出す。

ここでは、分散 V の収束規準 ($j=1, 2$) は

$$V_{j+1} - V_j < 0.5 \quad (13)$$

変数 D の打ち切り誤差は

$$D_{j+1} - D_j < 0.1 D_2 \quad (14)$$

とし、ここでは両式が成立することを条件とした。

2.5 初期値 D_0 と理論分布の計算

C_0 を 1.0~0.1 吸光度とすると、 $\bar{C}_i$ がほぼ 0.001 吸光度以下になるのは余誤差関数 $\text{erfc}(z)$ の値が 0.001~0.0001 以下の時であるから、 z の値としては 2.32~2.50 以上になる。そこで浸透層数を k 、フィルムの厚さを ε とすれば、初期値 D_0 は (6) 式から次のように見積ること

ができる。

$$\begin{aligned} D_0 &= 0.16 (k\varepsilon)^2 / 4t \\ &= 0.04 (k\varepsilon)^2 / t \end{aligned} \quad (15)$$

浸透層数 k は E_i-i 濃度分布曲線を描きその外挿によって求められる。近似的に、内部層の適当な 2 点を通る直線を引き i 軸との交点を k とすることもできる。

演算の誤差を測定誤差よりも小さくするために、コンピュータによる誤差関数の計算は (5) 式を用いて倍精度計算で行ない、拡散係数も倍精度実数を用いた。

2.6 $\bar{C}_0$ の計算方法

(9) 式における m は、測定値の有効桁数の少なくなる内部層のデータ (一般に吸光度 0.100 未満) をはずし、測定精度による影響を除いた。データのバラツキの状態によって必要ならば m を変えることとした (3.2 参照)

3. 結果と考察

3.1 実行例と仮説 (理論) の妥当性の評価

表 1 に示す例は、反応染料であるが中性染浴で染色したため反応が無視でき、イオン強度が高い場合であるから拡散係数は一定とみなすことができそうな例である。求めた最適値 D と C_0 における理論分布に測定値が合っているかどうかは推定母分散と誤差分散の有意差を調べること (F -検定) によって行なわれる。この場合、 $a=1\%$ 、 $b=0.003$ (吸光度) とした誤差分散 $V=1.95$ と推定母分散 $\sigma^2=1$ の比 F_0 は $F_0=1.95/1$ と計算され、 F -分布の値 $F(\phi_1, \phi_2, \alpha/2)$ (ϕ_1 と ϕ_2 は自由度、 α は有意水準) と比較される。有意水準を 5% として、推定母分散を用いるので $\phi_2=\infty$ 、 $\phi_1=9$ の値は $F(9, \infty, 0.025)=2.11$ である。よって、 F_0 の方が小さいので、理論値と測定値に差はないと判断できる。従って、この場合は、理論分布と一致することになり、見掛の拡散係数に濃度依存性はなく、又、反応も伴っていないと言える。セロハン巻層法²⁾において、一次元近似のできる層数はおよそ 10 層 (直径 1 cm のガラス棒に約 60 cm 巻き付ける場合) であり、データ数として少なくとも数個以上は必要であるから、 ϕ_1 を 5~10 とすると $F(\phi_1, \infty, 0.025)$ の値は 2~3 である。従って、およそ $V < 3$ ならば前提となる理論によって拡散係数 D と表面濃度 C_0 が求められたと言える。比較のために、関戸-松井法による計算結果は第 5~6 列に示され、7 層までの平均値として $7.60 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ 、 $C_0=0.501$ (吸光度) を得良い一致を示す。

3.2 最適な m 値

表 2 は表 1 に示すデータをいろいろな m で計算した時の最適値 D 、 C_0 およびその時の V である。吸光度 0.100 以上のデータ数 m は 5 であるが 6 として求めた時の D と C_0 の値の方がより高い一致 (V が小さい) を示す。しか

Table 1 Calculation of the fittest values of diffusion coefficient D , and surface concentration C_0 for C.I. Reactive Red 1

C.I. Reactive Red 1 2 g dm ⁻³ , pH=6.7, $I=0.15$ (Kolthoff's buffer + Na ₂ SO ₄), 120 min, Method of cylindrical film roll ($\epsilon=0.00368$ cm) $D=7.67 \times 10^{-7}$ cm ² min ⁻¹ , $D_1=7.50 \times 10^{-7}$, $D_3=7.84 \times 10^{-7}$ ($C_0=0.498$ Absorbance) (0.506) (0.494) $V=1.95$ ($n=10$, $a=1\%$, $b=0.003$ Absorbance)					
i	E_i Absorbance	F_i	$E_i - F_i \times C_0$ Absorbance	E_i / E_{i-1}	$\epsilon / 2Dt$
1	0.444	0.892	-0.001		
2	0.337	0.685	-0.004	0.7590	0.199
3	0.249	0.499	0.000	0.7389	0.185
4	0.176	0.344	0.005	0.7068	0.183
5	0.115	0.224	0.004	0.6534	0.190
6	0.065	0.137	-0.003	0.5652	0.2105
7	0.038	0.079	-0.001	0.5846	0.1885
8	0.014	0.043	-0.006	0.3684	(0.253)
9	0.004	0.021	-0.007		mean
10	0.001	0.010	-0.004		=0.193

Table 2 Dependence of m on the value of D ($a=1\%$, $b=0.003$ Absorbance) for the data in Table 1 [c.f. eq. (8)]

m	$D \times 10^{-7}$ cm ² · min ⁻¹	$\bar{C}_0$ Absorbance	V ($n=10$)
1	7.67	0.498	1.95
2	7.67	0.495	2.08
3	7.67	0.496	2.00
4	7.67	0.500	2.08
5	7.67	0.503	2.42
6	7.67	0.498	1.95
7	7.67	0.496	2.00
8	6.97	0.527	7.98
9	6.80	0.512	7.77
10	6.28	0.537	17.9

し、両者の差はあきらかに D も C_0 も誤差範囲内である。又、 $m=1 \sim 7$ の分散に差はなく、 D と C_0 は誤差範囲内であることが推測される。従って、 m による繰返しを行ない最適化をする必要はほとんどない。

パラツキの大きい場合は、 m によって有意差のある D と C_0 の組み合わせが求まるので、 m を変えてみる必要があることは当然である。

3.3 測定誤差の評価

各層のデータの標準偏差を求めず、推定値を用いているので、その値 a と b が妥当かどうか評価する必要がある。 a と b が小さい程測定誤差は小さく精度が良いことから、逆に V が小さいほど測定誤差は小さいことになる。

又、誤差の見積りが小さすぎると、分散が小さくならず、前提となる仮定の (1), (2) 式で D を求めることが妥

Table 3 Calculation of the fittest values of D and C_0 for C.I. Direct Yellow 12

C.I. Direct Yellow 12 (Chrysophenine G) 1×10^{-4} mol dm ⁻³ , $I=0.1$ (NaCl), 90°C, 600 min Method of cylindrical film roll ($\epsilon=0.00363$ cm) $D=4.10 \times 10^{-7}$ cm ² min ⁻¹ , $C_0=1.210$ Absorbance $V=396$ ($n=12$, $a=2\%$, $b=0.005$ Absorbance)			
i	E_i Absorbance	F_i	$E_i - C_0 F_i$ Absorbance
1	1.025	0.935	-0.106
2	0.901	0.806	-0.074
3	0.805	0.683	-0.021
4	0.699	0.567	0.013
5	0.605	0.462	0.046
6	0.488	0.369	0.042
7	0.410	0.288	0.062
8	0.310	0.220	0.044
9	0.206	0.165	0.007
10	0.106	0.120	-0.040
11	0.049	0.086	-0.055
12	0.033	0.060	-0.040
13	0.008	0.041	-0.041

当でないと判定される。あきらかに大きくはずれたデータは除き、あるいは a と b を推量できる可能な範囲で大きくしてやると分散は小さくなる。こうして、どの程度の誤差を持つデータなのかは明らかになる。しかし、いたずらに誤差を大きく見積ることはできない。一例として、表 3 に示したイオン強度が 0.10 の時の直接染料の例は、 $a=2\%$, $b=0.005$ 吸光度と大きく見積っても曲線の形が合わないために誤差分散が $V=396$ と大きくなり、(2) 式の適用は不適当であると言うことができる。イオ

ン強度が0.10では、拡散係数の濃度依存性はかなり大きいことが判定できた。

a と b の見積り方や、厳密な誤差の解析としては(11)または(12)式による取り扱いに問題があるが、最適な D と C_0 を求めることに目的があるので、およその誤差が分ればよいこととした。50~100倍の濃度差のある分布に最小二乗法を用いる場合、大きな値のバラツキの寄与が大きいので、このような重みを用いる必要がある。

3.4 分散分析による区間の推定と収束規準の検討

非線形の場合、求めた値の信頼限界は計算できないので、最適値 D に対する信頼区間はいくぐらいいかを知るためには、 D と C_0 による二元配置分散分析を行なう必要がある。表4は表1に示した D と C_0 について約 $\pm 2\sim 3\%$ の区間が誤差範囲かどうかを調べたものである。この場合は、 $\phi_1=1$ の値 $F(1, \infty, 0.025)=5.02$ と比較し、各要因の水準間の分散の差と推定母分散との比 F_0 が1~2と小さいので差がないと判断される。これから推定して、表1の例は、ほぼ D が $\pm 0.27 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ 、 C_0 が ± 0.013 吸光度の範囲と言えよう。

一般に、収束規準(最適化の打ち切り限界)は水準間の分散の差と推定母分散との比 F_0 について前述のような議論から決められる。そうすると、(13)式右辺は5となる。経験的にも2~4が適当とされているが⁹⁾、 D と C_0 の2変量解析を行なうところを D のみの変数で反復しているので、各水準 D_1, D_2, D_3 に対して表4のような分散分析をすると有意差がでることが多い。そこで、収束規準として、全変動(ここでは測定値と重みの積の二乗和)に対する誤差変動((7)式の S)の寄与率を小さくする必要があり、一般に用いられる誤差変動の寄与率0.005%か

ら概算して(13)式とした。表1の場合は、示されている値 D_1, D_2 とそれぞれに対応する C_0 は表4で検定された区間内に入っているので収束規準として適当であったと言える。

4. 総括

(1) フィルム巻層法による濃度分布から D と C_0 を求める方法として、2変量解析を(9)式によって1変量に還元し、最小二乗法によって求める方法を示した。

(2) 反復の初期値 D_0 は浸透距離(15)式によって求めると最適な値を速やかに求めることができる。

(3) 50~100倍の濃度差のある分布に最小二乗法を用いる場合、値の大きなデータのバラツキが大きく影響しやすいので重みつき最小二乗法を用いた。重み w_i は、二つの推定誤差 $a\%$ と b (吸光度)を用いて(11)と(12)式で定めた。このことから、各データの標準偏差が計算できるように各層で濃度測定を多数回繰り返す必要はない。

(4) さらに、誤差分散 V から拡散係数が一定かどうか、 a と b 値が妥当なのか等が判断できる。

5. 記号

a : 各層の標準偏差の測定値に対する割合(%)

b : 最小の標準偏差(吸光度)

C : 時刻 t 、位置 x における染料濃度の理論値(吸光度)

C_0 : 染料の拡散における境界条件の表面濃度(吸光度)

$\bar{C}_0$: 式(8)によって計算される染料の表面濃度

$\bar{C}_i$: i 層目の平均染料濃度の理論値(吸光度)

D : 拡散係数($\text{cm}^2 \text{ min}^{-1}$)

D_0 : 拡散係数の初期値($\text{cm}^2 \text{ min}^{-1}$)

Table 4 Analysis of variance for D and C_0 for the data in Table 1

[Levels of factor (D, C_0) on two-way layout]

factors	levels	1	2	3
D	$10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$	7.40	7.67	7.94
C_0	Absorbance	0.485	0.498	0.510
	($10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	(6.75)	(6.94)	(7.10)

[Analysis of variance]

factors	levels	Sum of Squares	Variance	Difference of variance
D	1	166	4.0	1.2 1.0
	2	94	3.2	
	3	133	4.2	
C_0	1	130	4.5	2.1 2.2
	2	70	2.4	
	3	133	4.6	

E_i : i 層目の染料濃度の測定値(吸光度)

F_i : $\bar{C}_i/C_0$

$F(\phi_1, \phi_2, \alpha/2)$: 自由度 ϕ_1 と ϕ_2 による確率密度関数の分布(F -分布)で, 有意水準 $\alpha\%$ で両側検定する時の棄却域を示す値

i : フィルム巻層の表面からの層数

n : 染料濃度分布の測定データ数

m : 式(8)で $\bar{C}_0$ を計算するのに用いるデータ数

S : 誤差の二乗和

t : 時刻(min)

V : 誤差分散

w_i : それぞれのデータ E_i に対する重み

x : 一次元座標の位置(cm)

ε : 湿润時のフィルムの厚さ(cm)

σ^2 : 母分散

ϕ_1, ϕ_2 : 自由度

文 献

- 1) C. Matano, *Jap. J. Phys.*, **8**, 109 (1932~3)
- 2) 関戸, 松井, 織学誌, **20**, 778, 783 (1964)
- 3) D. B. Weisz, H. Zollinger, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 1693 (1968)
- 4) Z. Morita, T. Tanaka, H. Motomura, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press
- 5) R. McGregor, R. H. Peters, J. H. Petropoulos, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1045 (1962)
- 6) 中山伊知郎編, 「統計学辞典」(増補版), 東洋経済新報社, p. 465 (1959)
- 7) 芳賀敏郎, 橋本茂司, 「回帰分析と主成分分析」, 日科技連出版社, p. 204 (1980)
- 8) 中川 徹, 小柳義夫, 「最小二乗法による実験データ解析」, 東大出版会, p. 95 (1982)
- 9) 田口玄一, 「実験計画法」(上)(第3版), 丸善, p. 330 (1976)