局所分析法による混合粉体の均質性評価法

— 均質最小体積測定における測定個数 —

Evaluation of Uniformity of Powder Mixture with a Local Analysis Method — Minimum Number of Measurements Required for Sampling —

中原 悠希^b, 柘植 明^a, 内田 哲男^b, 上蓑 義則^a, 森川 久^a

Yuki Nakahara, Akira Tsuge, Tetsuo Uchida, Yoshinori Uwamino, Hisashi Morikawa

Received 19 September 2003 ; Accepted 7 January 2004

A method for evaluating uniformity of a mixed powder is proposed based on a local analysis method. The number of measurements for a given volume or mass at different locations in mixed powder to ensure the uniformity of sampling from the standard deviation, was calculated with a simple statistical model. The calculation result for the measurements with micro FT-IR as a local analysis method suggested that more than 20 measurements are required in order to ensure the uniformity of sampling of mixed powder, which was also confirmed through the experiments.

Keywords : Uniformity evaluation, Local analysis, Micro FT-IR, Measurement volume

1. 緒 言

各種の工業分野の中で、異なる成分の粉体を混合することで混合物を得るという操作は良く行われており、そのような操作で製造された混合粉体において、成分の均質性というのは重要な評価項目である¹⁾。成分が均質であるということは、混合物のどこをとっても同じ成分であるということを意味しているが、粉体の混合物の場合には、どこをとってもというときの「取り出し量」の問題がある²⁾。粉体の混合物においては、混合度¹⁾ 100 % の混合物であっても、取り出し量が粒子 1 個に相当する量であれば混合物ではあり得ないし、粒子の偏りが統計的に無視できない程度の個数であれば当然同じ成分とは言えなくなる。つ

まり、粉体混合物の均質性に関しては、常に「このくらいの量を取り出すなら」という前提が必ず存在する。

筆者らは、先に局所分析法の一つである顕微赤外分光法を用いて、その測定面積（深さ方向の推定を加えた場合には測定体積）を変えながら、各測定体積における多数回測定を行い、赤外スペクトルに表れる成分と関係する信号の変動のバラツキを評価することで、「成分が均質と見なせる最小の体積（密度を考えると最小の質量）」を推定できることを示し、その体積を「均質最小体積（均質最小量）」と呼称した^{3, 4)}。この均質最小量という考え方は、特段に新規なものではなく、混合操作に携わる研究者、技術者にとっては当然の前提として意識されているものとする。しかし、筆者らが、均質最小量を求め、それを混合物の均質性を表す項目として明示する方法を検討する目的は、混合粉体間の均質性を数値として表示できることにある。つまり、ある混合粉体 A と別の混合粉体 B の比較において、「A は B より混合時間が長いからより均質である」といった定性的な比較ではなく、「A は B より一桁少ない量まで均質である」といった定量的な比較ができることである。それは、様々な材料開発などで有用な指標となると考えるからである。

粉体工学会第39回夏期シンポジウム（2003年7月、瀬戸）にて発表
a 産業技術総合研究所

（〒463-8560 名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞2266-98）

TEL 052-736-7171

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

(2266-98 Anagahora, Shimoshidami, Moriyama-ku, Nagoya 463-8560)

b 名古屋工業大学

（〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町）TEL 052-735-5222

Nagoya Institute of Technology

(Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555)

前報においては、測定値のバラツキを求める際の測定個数を6個としたが、これは局所分析法を用いて微量である均質最小量が推定できることを示すことに主眼をおいたため、「標準偏差が母集団の分布の幅を示す」とされる5個以上の測定で行ったものである。

しかし、この測定個数には問題がある。最小均質量を求めるという操作は、測定面積を順次狭めた測定を多数回行い、その測定値の母集団分布の広がり始める部分の測定体積を明らかにするということである。そのため、測定体積が均質最小量の近傍やそれ以下になると、測定値の母集団分布は広がり、5個程度の測定では母集団分布の広がりを正しく示さない場合が生ずる可能性がある。

そこで今回、簡単なモデル計算を行い、100個までの測定実験の結果とモデル計算を対比させることで、均質最小量推定に必要な測定個数について検討した結果を報告する。

2. 実験

2.1 モデル計算

まず、均質最小量測定イメージを明確にし、測定値の母集団分布が広がり始める領域の測定個数を考察するために、簡単なモデル計算を行った。まず、 $N=10, 100, 1000, 10000, 100000$ である N 個の0から1までの一様乱数 a （単精度実数）を発生させ、 $0 \leq a < 0.5$ の時には0とし、 $0.5 \leq a < 1$ の時には100とした。ここで、 N は測定域中の粒子個数、0は測定成分の含まれない粒子、100は測定成分の含まれる粒子をイメージしたものである。続いて、この N 個の0と100の平均値 b を求めた。この平均値 b は、 N 個の粒子が含まれる測定体積で測定したときの測定値に相当する。この乱数発生と平均値を求める操作を、各 N に対して1000回繰り返した。これは、試料の異なる箇所を測定した測定値が、各測定体積において1000個あることを意味する。各 N に対して得られた1000個の値を $5 \cdot 10 \cdot 20 \cdot 100$ 個ずつにまとめ、それぞれ $200 \cdot 100 \cdot 50 \cdot 10$ 個の標準偏差を求めた。すなわち、1000個の値を母集団として測定個数 $m=5$ 個、10個、20個、および100個の測定の標準偏差が母集団の分布（ $m=1000$ の標準偏差）に近い値を示すかどうかを検証した。標準偏差の計算式は $[\{m \sum b^2 - (\sum b)^2\} / \{m(m-1)\}]^{1/2}$ である。

2.2 混合粉体と顕微赤外測定

測定試料には、赤外領域にて特徴的なピークを持つ

Fig. 1 Micro-FTIR reflectance spectrum of iron (II) oxalate/sodium silicate powder mixture (spot size: $250 \times 250 \mu\text{m}$)

ことを考慮して、シュウ酸第一鉄とケイ酸ナトリウムの混合粉体を用いた。シュウ酸鉄およびケイ酸ナトリウムは片山化学工業（株）製の研究用試薬を用いた。試薬各々50gをアルミナボールミル（直径120mm）に入れ、直径5mmのアルミナボールを約700g入れて一週間回転粉碎混合した。乾式法にて混合したため壁面への付着が大きかったので、1日に1回壁面及びボールからの掻き落としを行った。同様の操作で、シュウ酸第一鉄20gとケイ酸ナトリウム80gの混合粉体も作製した。

混合粉体の顕微赤外スペクトルは、日本分光製FT/IR-460型分光器に、オートステージを持つ顕微マッピングシステムIRT-30を接続して測定した。具体的には、混合粉体を直径10mm、厚さ1mmの錠剤に成形し、アルミニウムミラーを参照試料とする反射スペクトルを測定した。測定条件は、積算回数30回、分解能 4cm^{-1} 、スキャンスピード 4mm/s である。

得られた赤外反射スペクトルをFig. 1に示す。赤外反射スペクトルは透過スペクトルとは異なり、試料の屈折率変化に基づく反射光の変化を観測するものである。試料が特定の波長の赤外線に対して吸収能を持つと、その吸収波長の短波長側で試料の屈折率が低下し、長波長側で屈折率が増大するという「異常分散」と呼ばれる現象があり、赤外反射スペクトル

にはその屈折率の変化に応じた反射光の変化が現れる⁶⁾。Fig. 1 のスペクトルにおける 1750cm^{-1} 付近の微分型のスペクトルはシュウ酸第一鉄の $\text{C}=\text{O}$ 結合が、 1100cm^{-1} 付近の微分型のスペクトルはケイ酸ナトリウムの $\text{Si}-\text{O}$ 結合が、その波長領域に吸収を持つために生じた反射率の変化である。この反射率の変化は、試料の吸収能により引き起こされているため、測定域中の吸収成分の量に対応することから、Fig. 1 に図示した様に、各波長付近の微分型変化の低値と高値の幅をスペクトルの強度とし、二つの微分ピークの強度の比を均質性の評価に用いた。強度比を用いたのは、反射スペクトルの場合には微分ピークの強度は、錠剤表面の粗さや傾きなどにも影響を受けるため、同一箇所のピーク強度測定 of the 比を取ることで、それらの影響を取り除くためである。

2. 3 均質性評価

試料の均質性評価のために、得られた試料錠剤に対して $250\mu\text{m} \times 250\mu\text{m}$, $125\mu\text{m} \times 125\mu\text{m}$, $80\mu\text{m} \times 80\mu\text{m}$, $45\mu\text{m} \times 45\mu\text{m}$, および $25\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$ の各アパチャーサイズで、各々試料の異なる箇所 100 個の測定を行った。各測定面積において得られた 100 個のピーク強度比を 5 個ずつ、あるいは 20 個ずつに分けて平均値と標準偏差 $[\{n\sum x^2 - (\sum x)^2\} / \{n(n-1)\}]^{1/2}$ を求め、標準偏差を平均値で除して 100 を乗じた相対標準偏差 (RSD) を求めた。この際、変化させたのは測定面積であり、推定に必要な測定個数の検討にあっては面積の状態でも構わないが、均質最小「量」への帰属への問題から体積と関係付けるために、前報と同じく深さ方向の影響を約 $10\mu\text{m}$ と仮定して測定体積とした。その結果、各測定面積において、測定結果に関与していると推定される試料の体積は $6.25 \times 10^{-4}\text{mm}^3$, $1.56 \times 10^{-4}\text{mm}^3$, $6.40 \times 10^{-5}\text{mm}^3$, $2.03 \times 10^{-5}\text{mm}^3$, および $6.25 \times 10^{-6}\text{mm}^3$ と推定された。

3. 結果と考察

3. 1 モデル計算結果

Fig. 2~Fig. 5 に、1000 個のデータを 5 個、10 個、20 個、および 100 個ずつに分けて求めた各 200, 100, 50, および 10 個の標準偏差を N (発生した乱数の個数) に対してプロットしたものを示す。各図中の実線は 1000 個のデータ全てにより求めた標準偏差であり、点は各個数に分けて求めた標準偏差である。従って、実線は 1000 個の母集団全体の分布の幅を表しており、点の実線から離れた位置にあるほど、その

Fig. 2 Relationship between standard deviation and particles number in measuring volume
Line : Standard deviation of all 1000 data
Points : Standard deviation of 5 by 5 data

程度の個数の測定では母集団の分布を正しく表せていないことになる。

N が 100000 個の場合には、母集団の標準偏差は約 0.16 であり、 50 ± 0.16 の範囲に母集団の 68.3% が含まれており大変狭い母集団分布といえる。このように母集団分布が狭い場合は、Fig. 2 の 5 個ずつの解析で最も離れた位置にあった標準偏差は上が 0.31 であり下が 0.02 であった。分布を倍程度に広く見なしてしまうか、あるいは 1/10 程度に狭く見なしてしまうことになるが、もともと狭い分布の倍程度であるから、測定値の分布が狭い、すなわち、均質であるという判断に影響を与えるものではない。しかし、 N が 1000 個になると母集団の標準偏差は 1.6 と、 $N=100000$ の時の 10 倍の分布となる。そして 5 個ずつの解析では、最も離れたプロットは上が 2.9 であり下が 0.26 であった。約 50 という平均値に対して 1.6 という偏差と 2.9 という偏差は様々な分析装置の測定変動などと言われる「測定値の 3% 程度」の中に入るか外に出るかという判断に影響を与えるレベルである。ま

Fig. 3 Relationship between standard deviation and particles number in measuring volume
Line : Standard deviation of all 1000 data
Points : Standard deviation of 10 by 10 data

Fig. 4 Relationship between standard deviation and particles number in measuring volume
Line : Standard deviation of all 1000 data
Points : Standard deviation of 20 by 20 data

Fig. 5 Relationship between standard deviation and particles number in measuring volume
Line : Standard deviation of all 1000 data
Points : Standard deviation of 100 by 100 data

た、下の0.26が観測されれば、実際には1.6程度のバラツキが有りながら、極めて分布が狭いという誤った判断の元になるレベルと考えられる。 N が10個の場合には、母集団分布は16であり母集団の分布はさらに10倍分布が広がる。そして、5個ずつの解析で最も離れたプロットは上が32であり下が4.5であった。この場合には、もともと分布が広い、つまり、均質でないという判断からすると、上に離れるよりも下に離れる場合が問題であり、実際は 50 ± 16 という、不均質なデータが、測定個数が5回程度の場合には 50 ± 4.5 と、測定法の変動が大きければかろうじて均質のレベルに見なされる可能性のある結果となるからである。

実際の均質最小体積の測定を考えると、測定装置や測定方法から生じる「試料の不均質によらない変動」の部分が含まれるために、それを何らかの形で見積もり、その変動を越える変動の観測から、試料の不均質性による測定値の母集団分布の広がり始める測定体積を推定することとなる。このように測定方法の持つ変動も加味して考えると、最小均質量による均質性の数値化における最小均質量の持つ精度は、量のオーダー単位の精度、すなわち、「 10^{-3}mm^3 の量では均質とみなせるが、 10^{-4}mm^3 の量では均質とみなせない」という程度の精度で満足すべきものと考えられる。モデル計算では、その測定法の持つ「試料の不均質性によらない変動」のレベルが明確ではないために、何個の測定が最適とは言えない面がある。しかし、試料の不均質性が観測される測定体積の範囲にはいると、測定体積の減少に伴って必ず分布は広がり標準偏差は大きくなるにもかかわらず、Fig. 2に示した5個ずつの解析では、 N が1000の時の最も大きい標準偏差2.9に対して、 N が100の時の最も小さい標準偏差は1.1

と、測定量の一桁の違いに対して標準偏差逆転が起こることがあることが分かる。このような逆転が起こるような測定個数では、均質最小体積の推定が困難なのは明白であるから、そのような逆転が起こらない測定個数という観点から、Fig. 3からFig. 5のデータを検討した。

Fig. 3の10個ずつの解析では、やはりほとんどの N で測定量の1桁の違いに対して逆転現象が起こり得ることが分かる。Fig. 4の20個ずつの解析になると全ての N で逆転現象は起こらなくなり、Fig. 5の100個ずつの解析では、得られる標準偏差は母集団の分布に近いものとなっている。このような結果から、試料の異なる箇所100個の測定を同一の測定体積で行い、測定体積を順次変化させて測定を繰り返すなら、試料の不均質性による測定値の母集団の広がりをも的確に捉え、均質最小量をオーダー単位の精度を持って測定することができると考えられる。しかし、マッピングシステムなどを駆使しても、同一測定体積で100個の測定は手間や時間もかかるため実用的とは言い難い。「均質最小量による均質性の数値化」の精度をオーダー単位の精度で測定するということを前提として、20個の測定でも逆転現象が起こらないことを考えるなら、均質最小量の測定個数は、同一測定体積で試料の異なる箇所を20個以上測定することで評価するのが望ましいと考えられる。

3. 2 実際測定との対比

Fig. 6および**Fig. 7**に、シュウ酸第一鉄とケイ酸ナトリウムの質量比1:1の混合粉体について、顕微FT-IRより得られた100個のデータを、5個および20個ずつに分けて求めたRSDを測定体積に対してプロットしたものを示す。各図中の実線は100個のデー

Fig. 6 Relationship between RSD and measuring volume (iron (II) oxalate : sodium silicate = 1 : 1 weight ratio)
Line : Standard deviation of all 100 data
Points : Standard deviation of 5 by 5 data

Fig. 7 Relationship between RSD and measuring volume (iron (II) oxalate : sodium silicate = 1 : 1 weight ratio)
Line : Standard deviation of all 100 data
Points : Standard deviation of 20 by 20 data

タ全てにより求めた RSD, プロットは各個数に分けて求めた 20 個および 5 個の標準偏差である。モデル計算の場合と異なり, 分析装置を用いた測定では, 測定操作および装置の持つ測定変動が存在するために, 測定体積が十分に大きく試料そのものの不均質性が観測されない場合でも, 測定値はある程度の分布を持つのが通常である。 $6.25 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ から $2.03 \times 10^{-5} \text{ mm}^3$ の測定体積の範囲において, 100 個全ての標準偏差を示す実線は RSD で 5 % 程度の分布を安定して示しており, これが, 測定手法の持つ変動部分と考えられる。そして, $6.25 \times 10^{-6} \text{ mm}^3$ の測定体積で RSD が 9 % に増大している部分において, 試料の成分変動が観測された可能性がある。測定操作において, 測定体積が減少するとスペクトルの S/N 比が悪化するなどで測定変動が増加する場合も考えられるので, 測定変動の詳細な考察を加えないと, この変動の増大を試料の不均質性の観測と断定することはできない。しかし, 本研究では, あくまで測定個数の影響を明確化する目的で行ったために, 測定変動の詳細な考察は行わなかった。本実験においては, 最も小さな面積で測定した場合についても, ピークに幾分のノイズが乗った状態となったものの, ピークの形状は明瞭に観測され, ピーク高さの測定やピーク強度比の計算に大きな影響は無かった。

また, 用いた混合粉体を光学顕微鏡で観察したところ, 個々の粒子は観察できなかった。この混合粉体中の粒子は $1 \mu\text{m}$ 以下の粒度と考えられる。測定体積から考えると, 最も小さい測定体積の場合でもその中には数万個の粒子が存在することから, この実験で示されている不均質性は, モデル実験の様な完全混合時の粒子個数の減少に伴う統計的な変動より, 混合度

が低いことによる変動と考えられるが, 測定量を減少させた際の測定値の母集団分布の広がりから均質性を評価するという意味では, 大きな違いは無いと考えられる。

注目すべきは Fig. 6 の 5 個ずつの RSD を示した点だが, 100 個全ての変動を示した実線からみて大きく離れたものも数多く存在し, 実線のように安定して装置変動部分を示す平坦な部分が判断できない可能性があり, また, $6.25 \times 10^{-6} \text{ mm}^3$ における変動の増大も判断出来ない場合が起こる可能性があるということである。それに対して, Fig. 7 の 20 個ずつの RSD では, 実線からの幾分のずれはあるものの, 平坦部分や変動の増加を判別可能であると考えられる。

Fig. 8 および **Fig. 9** に, シュウ酸第一鉄とケイ酸ナトリウムの質量比 1 : 4 の混合粉体についての結果を示す。この場合には, $6.25 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ から $6.40 \times 10^{-5} \text{ mm}^3$ の間で平坦部が観測され, $2.03 \times 10^{-5} \text{ mm}^3$

Fig. 8 Relationship between RSD and measuring volume (iron (II) oxalate : sodium silicate = 1 : 4 weight ratio)
Line : Standard deviation of all 100 data
Points : Standard deviation of 5 by 5 data

Fig. 9 Relationship between RSD and measuring volume (iron (II) oxalate : sodium silicate = 1 : 4 weight)
Line : Standard deviation of all 100 data
Points : Standard deviation of 20 by 20 data

および $6.25 \times 10^{-6} \text{ mm}^3$ で順次大きくなる変動が観測されている。この場合についても、5個ずつのRSDで平坦部や変動の増大の判別ができない可能性があり、20個ずつのRSDなら判別が可能である事が分かる。

以上の結果から、均質最小量の判別には最低20個以上の測定値の標準偏差が必要であるというモデル計算の結果は、実際の測定実験によっても支持されたものとする。

4. 結 言

粉体の混合物の均質性の評価手法として、局所分析法を用いて測定体積を変えながら多数回測定をし、その測定値の標準偏差から、均質と見なせる最小の量、すなわち、最小均質量を推定する手法について検討を行った。このような方法で混合粉体の均質性を評価する場合には、その母集団分布の広がり始める測定体積を探索することになるので、母集団の分布を表し得る測定値の個数ということが問題となる。そのため、簡単なモデル計算と顕微赤外マッピングシステムを用いた多数個の測定結果を対比させることで検討を行った。その結果、上記のような均質性評価を行う場合には、同一測定体積で20個以上の測定値が必要であることがモデル計算から推定され、実際の測定結果との対比においても支持された。

今回の検討により、局所分析法を用いて精度良く均質最小量を推定するための手法が開発されたので、今後は、例えばファインセラミックスの原料の混合粉体などについて、本法を用いて均質性を数値化する評価を行い、その数値化した評価結果と、その原料から製造された製品の特性を比較検討することなどを行って、本法による均質性評価の有用性について、より実証的な検証を行っていきたいと考えている。

References

- 1) Soc. Powder Technol., Japan ed.: "Funtai-Kogaku-Binran", p. 606, Nikkankogyoushinbunsha (1986)
- 2) Yamaguchi, K.: "Kagakukougaku-niokeru-Kakuritsu-Toukei-no-Ouyou", p. 141, Kougyouchousakai (1972)
- 3) Tsuge, A., K. Nakane, Y. Uwamino, H. Morikawa, T. Ishizuka and M. Sando: "A Method for Evaluation for the Component Uniformity of a Powder Mixture by Micro Fourier Transform Infrared Spectrometry", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **34**, 576-579 (1997)
- 4) Tsuge, A., K. Nakane, Y. Uwamino, H. Morikawa, T. Ishizuka and M. Sando: "A Method for Evaluation for the Component Uniformity of a Powder Mixture by Micro Fourier Transform Infrared Spectrometry", *Adv. Powder Technol.*, **12**, 255 (2001)
- 5) Kojima, T.: "Bunsekikagaku-niokeru-Suikigaku", p. 10 Kyouritsushyuppan (1965)
- 6) Nihonkagakukai ed.: "Jikken-Kagaku-Kouza 6", p. 230, Maruzen (1991)