報文

赤外分光分析による石英粉じんの粒度分布推計

小嶋 純**

Estimation of size distribution of quartz dust samples by infrared spectrometry

Jun OJIMA*

*National Institute of Industrial Health, 6-21-1, Nagao, Tama-ku, Kawasaki, Kanagawa 214 (Received 19 April 1996, Accepted 15 July 1996)

To evaluate air contamination of living and working environments with dust, information on particle size of the dust is essentially needed. Therefore, a convenient method to determine particle size distribution is valuable for an assessment of pollution. In this study, an infrared spectrometry was applied to measuring particle size distribution of quartz dust. The estimation of size distribution is based on dependence of infrared absorbance on the particle size of sample dust. Application of multiple regression analysis allowed calculation of the particle sizes with a vector of the absorbance peaks and regression coefficients. The particle size distribution was gotten as a vector of cumulative weight percent. The particle size distribution of standard quartz determined by the infrared method was in good agreement with that of the same quartz sample determined by a centrifugal particle size analyzer, and the validity of this method was proved.

Keywords: particle size distribution; infrared analysis; multiple regression analysis.

1 緒 言

浮遊粉じんの粒度分布測定は、粉じんによる環境汚染及び生体影響を正しく評価する上で重要な問題である. 又, その粒度分布を知ることは、粉じんの発生源や発生状況を把握し拡散過程を予測する上でも有効な手段なので, 作業環境の管理や改善においても重要な事項である. 従って簡便な粒度分布の測定法は、粉じん作業場における環境管理の効率化にも十分に寄与するものと考えられる. 現在, 比較的実用性の高い粒度分布測定装置には, 粒子の質量を基準にして粉じんの粒径別分布を求めるアンダーセンサンプラー, あるいは QCM カスケー

ドインパクターなどが挙げられ、環境測定などで頻繁に 用いられているが、相当量の粉じんの捕集が必要なため サンプリングが長時間になりやすいこと、あるいは微妙 な外乱気流の影響を受け測定誤差を招きやすいなど幾つ かの欠点がある. 又、いずれの機器も、1 台で複数の測 定点データを同時に記録することが不可能なため、多数 の測定を行うには不適である.

本報で報告する赤外分光分析装置を用いた粉じんの分析法(以下、赤外法)は、元来じん肺対策を目的として、粉じん中の遊離ケイ酸含有率を求めるために確立された方法であるが^{1)ー4)}、その際に得られる特性吸収バンドのスペクトル強度は試料中に含まれる遊離ケイ酸の粒径によって大きく変化することが知られる^{5)ー9)}. 又、そこで観察される強度変化は波数依存性が顕著であるた

^{*} 労働省産業医学総合研究所: 214 神奈川県川崎市多摩 区長尾 6-21-1

め、これを情報源として試料粉じんの粒度分布を推計することが可能である。微量試料を短時間で処理する赤外法を粒度分布測定に適用し、粉じんの特性を迅速簡便に把握できれば、作業環境管理などにおいて有効な手段となろう。本報ではこのような赤外法の活用技術を考え、その基礎的研究として、石英粉じんの粒度分布を赤外吸収スペクトルの重回帰分析から推計する方法を考案したので以下に報告する。

2 試料及び実験装置

今回の実験で使用した石英の標準試料には、アルカリ処理を経て非晶質成分を除去し、液層沈降法¹⁰⁾により所定粒径以下に調製された石川山産の石英と、日本作業環境測定協会より精度管理を目的に頒布された石英標準試料 JAWE451¹¹⁾を用いた.

試料の赤外吸収スペクトルの測定には、パーキンエルマー製赤外分光分析装置 1650QS 型 FT-IR を使用し、その測定条件は積算回数 16 回,分解能 2 cm $^{-1}$,DTGS 検出器による吸光度測定を KBr 錠剤法によって行った.

試料粉じんの粒度分布測定には,島津製作所製遠心沈 降式粒度分布測定装置 SA-CP3L を使用し,室温の蒸留 水を分散媒液とした.

3 測定及び計算結果

Fig. 1 に,波数 $2000 \sim 450 \, \mathrm{cm}^{-1}$ における石川山産の石英粒子の赤外吸収スペクトルパターンを示す.これより,石英特有の吸収バンドが 1169, 1082, 800, 780, 695, 510, $461 \, \mathrm{cm}^{-1}$ の合計 7 か所に出現することが分かる.これらのピークの吸光度は以下に示す Lambert-Beer の法則に従い物質の存在量に比例するが,試料が粉体の場合は,その形状ないし粒径も $\{ \mathrm{式}(1) \, \mathrm{中o} \, a \, \mathrm{contor} \}$ 影響を及ぼすと言われる12).

$$a = \varepsilon c l$$
 (1)

但l0, a: 吸光度, ϵ : 吸光係数, c: 試料濃度, l: 試料厚

このことは、 ε が粉じんの粒径によって変化するためで、式(1) から明らかなように、試料の単位質量当たりの吸光度がこれに相当する、従って、この吸光度変化と粒径との関係から、逆に試料の粒度分布を推計することも可能と考えられる。

Fig. 2 に各特性吸収バンドにおける石英の単位質量当たりの吸光度の変化を, 粒径(中位径)との関係に照らして示した。この図から明らかなように, 赤外線の吸収

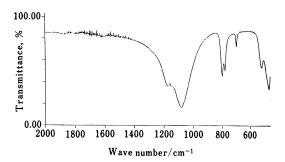


Fig. 1 Infrared spectrum of quartz

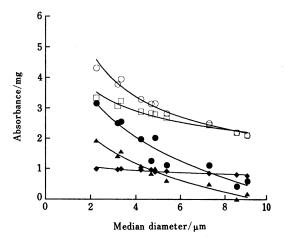


Fig. 2 Relationship between particle size and infrared absorption at each band

 \bigcirc : 800; \square : 780; \spadesuit : 695; \blacktriangle : 510; \bullet : 461 cm⁻¹

は試料の粒径が小さくなるに従い強度を増す傾向があり、又吸収バンドの波数によっても、吸光度に及ぼす粒径変化の影響に差があることが確認できた.これは赤外吸収スペクトル中に、試料の粒度分布に関する情報が存在することを示している.

以上より明らかな吸光度と粒度分布との関連性を定量的に論じるには、これらを数量化し両者間の回帰式及び回帰係数を求めれば良い. 又、両者の相関性は相関係数によって明らかになる. 本研究ではまず、粒度分布の異なる 20 種の石英粉じんの試料を用意し、それらの粒度分布と吸光度との関係を明確にした. Table 1 に、20の試料の粒度分布を重量基準によるふるい下積算分布で示す. 又、同じ試料の赤外スペクトルパターンを、試料単位質量当たりの吸光度に換算して Table 2 に示す. 但しいずれの値も 10 回の測定による平均値である. こ

Sample No.		Particle diameter/µm											Median			
	30	20	15	10	8	6	5	4	3	2	1.5	1.0	0.8	0.6	0.5	diam. /μm
1)	100.00	99.53	99.08	98.22	97.51	97.30	96.47	88.49	68.18	43.80	31.27	14.43	9.20	5.16	0.00	2.26
2	100.00	99.37	98.75	97.58	96.75	94.46	85.83	68.80	45.55	28.56	19.78	10.05	6.85	4.38	0.76	3.19
3	100.00	99.60	99.25	98.54	97.37	89.32	77.79	62.25	43.85	27.87	19.68	9.54	6.28	3.87	0.37	3.34
4	100.00	98.73	97.54	95.20	94.25	77.56	56.94	34.40	17.44	10.19	6.43	3.16	2.27	0.00	0.00	4.69
(5)	100.00	98.53	97.10	94.41	88.48	61.18	42.84	26.64	13.76	8.35	5.54	2.89	2.15	0.00	0.00	5.39
6	100.00	98.43	96.88	93.93	84.71	62.73	51.44	40.40	29.47	20.02	15.26	8.26	5.85	3.84	3.12	4.87
7	100.00	93.79	87.84	73.10	50.40	21.12	11.81	6.50	3.31	2.29	1.75	0.97	0.00	0.00	0.00	8.00
8	100.00	93.65	87.21	75.04	57.82	36.25	27.38	19.91	12.88	7.91	5.38	2.38	1.64	0.00	0.00	7.29
9	100.00	93.64	87.30	62.04	36.99	17.93	11.86	7.96	5.05	3.43	2.62	1.43	1.05	0.00	0.00	9.05
10	100.00	93.64	87.58	65.93	43.99	18.18	9.65	5.11	2.61	1.80	1.32	0.86	80.0	0.00	0.00	8.55
1	100.00	99.02	98.08	96.26	94.33	87.90	79.51	66.44	47.59	29.54	20.27	9.23	6.04	3.80	0.00	3.13
12	100.00	98.94	97.89	95.92	92.79	81.35	70.45	56.26	39.05	23.70	15.82	6.38	4.21	0.86	0.00	3.64
13	100.00	98.38	96.74	93.65	89.93	78.85	68.67	55.24	38.12	22.76	14.84	5.86	3.80	0.29	0.00	3.70
14)	100.00	95.84	91.60	83.65	74.10	60.04	49.95	38.37	25.91	15.61	10.30	4.16	2.66	0.00	0.00	5.02
15	100.00	96.67	93.36	87.16	81.03	66.11	51.74	34.77	20.25	11.93	7.62	3.33	2.33	0.21	0.00	4.90
16	100.00	98.50	97.09	94.34	88.99	67.93	50.39	32.68	18.68	11.85	8.36	4.32	3.08	1.80	0.00	4.98
17)	100.00	98.65	97.35	94.81	91.42	76.88	61.81	43.86	29.88	18.38	12.05	6.13	4.25	2.89	0.51	4.34
18	100.00	99.24	98.50	97.15	96.86	92.87	85.83	73.55	53.45	35.43	21.72	9.98	6.24	3.43	0.00	2.81
19	100.00	99.23	98.49	96.87	90.44	76.42	69.81	61.28	44.87	30.32	18.47	8.36	5.17	1.30	0.00	3.31
20	100.00	99.08	98.20	96.42	90.71	76.08	66.13	53.72	38.81	25.29	15.58	7.43	4.82	3.10	0.00	3.75

Table 1 Particle size distributions of quartz dust samples (cumulative weight percent)

Table 2 Intensity of infrared absorption at each band/Abs mg^{-1}

Sam-	Wave number/cm ⁻¹											
ple No.	1169	1082	800	780	695	510	461					
1	1.332	12.507	4.317	3.334	0.980	1.922	3.161					
2	1.069	10.425	3.779	3.066	0.969	1.409	2.506					
3	1.121	10.957	3.959	3.236	0.991	1.566	2.557					
4	0.560	6.409	3.142	2.821	0.962	0.835	1.257					
(5)	0.476	5.644	2.823	2.670	0.911	0.612	1.117					
6	0.804	8.211	3.153	2.789	0.886	1.002	2.018					
7	0.257	3.699	2.437	2.438	0.851	0.247	0.583					
8	0.404	4.805	2.505	2.442	0.844	0.495	1.114					
9	0.222	3.088	2.104	2.109	0.766	0.179	0.595					
10	0.172	2.796	2.205	2.190	0.799	0.000	0.425					
11)	1.017	10.062	3.803	3.084	0.949	1.478	2.643					
12	0.850	8.706	3.491	2.930	0.921	1.192	2.295					
13	0.865	8.770	3.575	2.975	0.940	1.267	2.361					
14)	0.704	7.369	3.154	2.773	0.888	0.967	1.853					
15)	0.591	6.608	3.124	2.809	0.911	0.874	1.512					
16	0.611	6.616	3.029	2.769	0.925	0.767	1.482					
17)	0.797	8.225	3.371	2.954	0.949	1.046	1.905					
18)	1.192	11.417	4.078	3.240	0.979	1.619	2.934					
19	1.016	9.918	3.721	3.079	0.944	1.388	2.492					
20	0.928	9.186	3.553	2.999	0.931	1.234	2.181					

のようにして一つの試料に対し粒度分布と吸光度の二つ のデータが与えられ、表中の試料①を例にとれば、前 者は(100.00,99.53,99.08,……,5.16,0.00)という15 個の数値,後者は (1.332,12.507,……,3.161) という 7 個の数値で表現されることになる. 又,試料は全部で20 個体あるので,Table 1 の粒度分布のデータは (20,7)型の行列と見ることができる.

ここで、試料 No. $n(n=1, \dots, 20)$ における粒度分布のデータを 15 次元の行ベクトル Y_n 、吸光度のデータを 7 次元の行ベクトル X_n と考え、各々を

$$Y_n = (y_{1n}, y_{2n}, \dots, y_{15n})$$

 $X_n = (x_{1n}, x_{2n}, \dots, x_{7n})$

とし、 $y_{in}(i=1,2,\cdots,15)$ を従属変数、 $x_{1n}\sim x_{7n}$ を独立変数とすれば、ある関数 f を用いて y と $x_1\sim x_7$ との間に

$$y_i = f_i(x_1, \dots, x_7) + \varepsilon_i \tag{2}$$

のような関係を想定することができる。通常の重回帰分析では、yの値を予測するための $f(x_1, \dots, x_i)$ として x_1, \dots, x_i の線形一次式を用いるので、本報でもこれにならい、次に示す線形重回帰モデルを与える。すると、

$$y_i = \beta_{0i} + \beta_{1i}x_1 + \beta_{2i}x_2 + \dots + \beta_{7i}x_7$$
 (3)

ここで β_{0i} は定数項 (Y 切片), $\beta_{1i} \sim \beta_{7i}$ は回帰係数である. こうして得られる y に関する予測式を, $i=2\sim15$ (i=1 の場合, y の値はすべて 100.00 なので除外する)

Diam./µm		V:	Correlation							
Diam./ µm	1169	1082	800	780	780 695		461	Y intercept	coefficient	
20	-24.95307	4.3922004	-2.136139	-4.768447	34.263997	-3.271673	0.8012727	73.150509	0.9313786	
15	-50.51790	8.9329163	-3.143433	-9.535112	66.154871	-7.689925	1.3105378	45.821885	0.9300118	
10	-128.2998	19.538973	-34.33263	21.862509	159.80857	-12.71348	12.229924	-72.06043	0.9677160	
8	-237.9333	32.268204	-36.18300	-7.116507	330.93298	-9.693752	21.609019	-185.1040	0.9745218	
6	-235.5227	30.212670	1.8472385	-99.74030	430.15162	19.506882	19.827668	-164.2570	0.9870439	
5	-120.8739	15.940826	25.117015	-104.0094	295.57467	23.214567	14.134478	-83.96404	0.9936626	
4	18.436966	-1.604035	39.177277	-74.45829	103.26652	18.259344	8.5003733	-2.898748	0.9964952	
3	86.927319	-9.816169	31.792027	-27.88049	-38.89590	10.499376	3.1162465	35.554132	0.9957303	
2	95.576817	-9.672700	17.118654	-6.740840	-43.91442	1.5734534	-0.148639	24.561195	0.9945115	
1.5	13.560830	1.6773551	9.0166632	-15.14020	-37.33096	6.6112661	-4.450938	38.719982	0.9891360	

-8.935076 -12.24475

-5.315220 -4.531644

-1.112170 -8.094174

3.7673446

-8.412950

Table 3 Results from multiple regression analysis of infrared absorption

について適用し、更にこれを 20 組の (x_1, \dots, x_7) について施して、 X_n から y_{in} を予測する. 又、各々の β の値はモデル式(3) に (x_1, \dots, x_7) を代入して得られる y_{in} の予測値の誤差の二乗和が最小になるように定めて求められる.

3.1449379

3.7383148

4.5021217

7.3501338

0.9069754

-2.845102

-2.060073

-5.671841

1.0

8.0

0.6

0.5

3.3191408

-8.409199

-4.836310

-42.10883

以上のようにして重回帰分析から決定された回帰係数及び相関係数をまとめて Table 3 に示す. これより,各特性吸収バンドにおける吸光度と所定粒径における積算分布との間には、相関係数の平均で 0.96 程度の相関がみられ、回帰係数から粒度分布を十分推計し得ることが確認された.

次に、先の 20 個体の試料から求めた回帰係数行列を利用して、赤外吸収スペクトルから未知試料の粒度分布を推計し、その結果と粒度分布測定装置から求めた分布値とを比較することで重回帰分析法の適否を検討する。本研究では石英粉じんの粒度未知試料として、品質が保証され物理的特性の明らかな標準石英 JAWE451 を使用した。Table 4 に、この試料における赤外吸収スペクトルのパターンを、各吸収バンドにおける単位質量当たりの吸光度によって示す。但しこれらは 10 回の測定の平均値である。この結果を七つの数値からなる数列とみれば、吸光度のデータは以下に示すような 7 次元の列ベクトルで表示ができる。

$$\mathbf{X}_{J451} = \begin{bmatrix} 0.686 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ 1.977 \end{bmatrix} \tag{4}$$

スペクトルから求める粒度分布は、このベクトルに回

Table 4 Intensity of infrared absorption at each band of standard sample (JAWE451)/Abs mg⁻¹

-2.860041

-4.765308

20.639092

13.715303

9.9902696

8.1766915

0.9836984

0.9831081

0.9193026

0.8137940

1.1865082 -4.984014

-3.305562 -0.593487

2.4120654

-4.823761

	Wave number/cm ⁻¹									
	1169	1082	800	780	695	510	461			
Absorp- tion	0.686	7.214	3.294	2.883	0.955	1.076	1.977			

帰係数を乗じ定数項を加えることによって、積算分布の形で算出される。式(3)及び Table 3 から明らかなように、回帰係数は $14 \times 7 = 98$ 個、定数項 (Y 切片)は 14 個で、仮にここで粒径 $20~\mu m$ における積算分布百分率 CUM_{20} を求めるならば、

$$CUM_{20} = 73.150509 + 0.686 \cdot (-24.95307) + \dots + 1.977 \cdot 0.8012727$$

$$= 97.71(\%)$$
(5)

となる. 同様にして粒径 15, 10, \cdots , 0.5 μ m における 積算分布率を順次求めていけば,この試料の粒度分布が 明らかになる. なお上記の計算は係数が多く煩雑なので 行列の乗算を利用すると簡便である. いま, Table 3 に おける回帰係数群を(14, 7)型の行列 MB,定数項(Y切片)群を(14, 1)型の行列 MC とおけば,粒度分布 は以下の計算によって(14, 1)型行列で求まる.

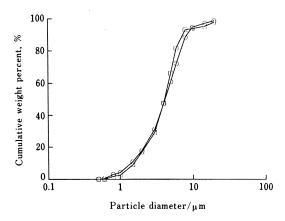


Fig. 3 Particle size distribution of standard quartz dust sample (JAWE451)

○: measured; □: calculated

$$\mathbf{M}_{\mathbf{C}} + \mathbf{M}_{\mathbf{B}} \cdot \mathbf{X}_{\mathbf{J}451} = \begin{bmatrix} 97.71 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{bmatrix} (\%) \tag{6}$$

式(6)の行列算を経て得た粒度分布の計算値と、同一の試料を粒度分布測定装置を用いて直接測定した結果とを Fig. 3 に併せて示す。又、これら二つの方法で得た粒度分布における中位径は各々 4.13, 4.19 μ m であり、極めて近い類似を示した。

以上より、赤外吸収スペクトルによる粒度分布の計算値は、実際の粒度分布をよく反映した結果となっておい、重回帰分析を適用した推計方法の妥当性を明示するものと言える.

4 考 察

粉体試料の粒径変化が赤外吸収スペクトルの吸光度に 及ぼす影響を利用して、赤外法による粒度分布測定の可能性を検討した。赤外法は本来、試料の定量及び定性を 行う分析法であるため、これを粒度分布測定に適用すれば、粉じんの組成分析と粒度分布測定を同時に行うこと も可能であろう。又、その際の測定は短時間で完了する (本研究で使用した機器の場合、走査の積算回数が 16 回で約2分間である) ため、多数の試料検体を容易に 処理することが可能である。加えて、この方法によれば 試料粉じんをエアロゾルの状態で大量に捕集する必要が ないため、サンプリングの手間を大幅に解消することが できる.このことは時間変動及び空間変動の大きい環境 試料の測定に利用する際に有効かつ重要な長所と考えられる.

なお今回の実験で使用した FT-IR では、測定可能な遠赤外領域のスペクトルの波数範囲が 450 cm⁻¹ までである.これはこの機器の仕様性能によるものだが、現在市販されている新鋭の機種や、旧式であっても複光路式分散型の IR などでは 250 cm⁻¹ 程度まで測定できるものが少なくない.一方、石英の特性吸収バンドは 400,380,270 cm⁻¹ 近傍にも出現するので、より広い波数範囲が測定可能な機種を使用すれば、スペクトルから更に多くのデータを得ることができる.これは粒度分布を推計するための情報量が増すことを意味する.ことに遠赤外領域のピークでは赤外光の波長が比較的大きいので、その吸光度は試料の粒径に影響されやすいという.つまり粒度分布推計の手掛かりとしてより有力な情報を提供すると考えられる.このような情報を取り入れて重回帰分析を行えば、回帰精度は更に向上するであろう.

本法の一般粉じんへの適用は今後の研究課題である. 仮に測定対象とする試料が通常の岩石粉じんであった場合,得られる赤外スペクトルはその岩石を構成する幾つかの鉱物成分のスペクトルが加算された形で得られることになる. 従って今回のように石英の吸光度からのみでは粉じん中に含まれる石英の粒度分布を得るだけで,粉じん全体の粒度分布を推計することはできない. 目的の粉じんが単一の物質で構成されているならば問題ないが,このように混合物である場合には構成物質ごとの回帰分析が必要になろう. しかし普遍的な造岩鉱物である石英の粒径と,それを含む一般粉じんの粒径間に十分な相関性が認められれば,前者から後者の粒度分布を求めることも容易であろう. この点に関しては、赤外法本来の使用目的である遊離ケイ酸含有率の測定結果などが有用な情報を提供するのではないかと考えられる.

最後に、本報の作成に際し、数々の便宜を図ってくださいました労働省産業医学総合研究所岩崎毅主任研究官、有藤平八郎実験中毒研究部長並びにニチアス(株)技術本部環境改善室土佐谷優子博士に厚く御礼申し上げます.

文 献

- NIOSH: Manual of Analytical Methods forth edition, Method 7602 SILICA, CRYSTALLINE by IR (1994).
- NIOSH: Manual of Analytical Methods forth edition, Method 7603 SILICA, CRYSTALLINE in coal mine dust, by IR (1994).
- 3) 小嶋 純:作業環境, 15,60 (1994).
- 4) 小嶋 純:作業環境, 16, 72 (1995).

- 5) W. M. Tuddenham, R. J. P Lyon: Anal. Chem., **32**, 1630 (1960).
- P. A. Estep, J. J. Kovach, C. Karr, Jr.: Anal. Chem., 40, 358 (1968).
- 7) J. Dodgson, W. Whittaker: Ann. Occup. Hyg, 16, 373 (1973).
- 8) R. D. Foster, R. F. Walker: Analyst (London), **109**, 1117 (1984).
- 9) R. Bhaskar, J. Li, L. Xu: Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.,

- **55**, 605 (1994).
- 10) 労働省安全衛生部環境改善室: "作業環境ガイド ブック 1", p. 98 (1990), (日本作業環境測定協 会).
- 11) 標準試料専門委員会: 作業環境特集号, **13**, 26 (1988).
- 12) 錦田晃一, 岩本令吉: "赤外法による材料分析", p. 69 (1990), (講談社).

要 旨

粉じんの有害性を正しく評価し適正な環境評価を行うには、粉じんの粒度分布を知ることが重要である。本研究では、赤外法によって石英粉じんの粒度分布を測定する手法を考案した。赤外吸収スペクトルは、試料が粉体であった場合、その粒径に影響を受けることが知られる。そこでこの現象を利用して、スペクトルから粒径に関する情報を得ることも可能である。その際のスペクトル解読には重回帰分析を適用した。この場合、測定されたスペクトルは吸光度値に換算したベクトルとして表示し、同様に粒度分布も重量基準積算分率のベクトルとして表す。こうして得られたベクトルに重回帰分析を施し、回帰係数が行列形式で求められる。この行列を用いれば、赤外スペクトルから粒度分布を推計することができる。粒度分布ベクトルはこの行列にスペクトルベクトルを乗じることで得られるからである。この方法の適否を検討するため、標準石英を試験試料に用いて粒度分布を回帰計算によって求め、粒度分布測定装置で得た結果と比較したところ良好な一致を示し、その妥当性が明らかになった。