

# 粉体の吸着水量の定量法

世 良 朋 子  
戸 井 田 良 晴  
岡 田 忠 司

## Quantitative Determination of Water Adsorbed on Powders

Tomoko SERA  
Yoshiharu TOIDA  
Tadashi OKADA

The temperature and humidity dependence of the adsorption of water onto proton-containing powders was investigated by  $^1\text{H-NMR}$ . It has been generally taken to be difficult to estimate very small amount of water adsorbed on proton-containing adsorbent materials, because the water signal is hidden behind the overwhelming proton signals of the supporting material. However, we have succeeded in quantitative determination of water with an accuracy of one unit higher level than usual by measuring the differences of relaxation time between water and an adsorbent. By this method we can carry out each determination within 5 min, thus making it possible to observe delicate variations of water content brought by external atmospheric changes.

### 1. はじめに

粉体において、物性の制御、生産や品質の管理、保存や輸送条件を検討する際、吸着水量やその温度、湿度に伴う経時変化を把握することは極めて重要である。また、粉体の吸着水量は、温度や湿度などの外部環境条件によって変化するが、その速度が現状の分析手法と比べ短時間なため、正確な速度定数を求めることは難しく、これを知る手段が渴望されている。現在、粉体中の吸着水量を定量する方法として以下の方法が広く採用されている。

- 1) 赤外領域の OH 振動の吸収ピーク強度測定に KBr 錠剤やヌジョールを用いた赤外分光法、または拡散反射測定を用いた FT-IR 法で定量する方法<sup>1)2)</sup>
- 2) 試料を加熱乾燥させ、そこから生じる水分をガスクロマトグラフィーやカールフィッシャー試薬で定量する方法<sup>1)2)</sup>
- 3) 熱分析方法<sup>1)2)</sup>

このうち 1) の方法は、結晶水や OH 基を有する粉体の場合、その IR ピークと吸着水のピークが重なり合うため定量が困難である。2) の方法は、測定時に試料を加熱、または乾燥ガスを流して水分を遊離させるため、その前後で試料の吸着水量や表面状態が変化してしまい経時的な測定ができない。また、試料が加熱等により分解して水を生じるようなもの、たとえば結晶水を含むものには適用できない。3) の方法の場合は、試料を完全に分解してしまうため同一試料での経時変化を追うことや再測定ができないという問題がある。さらに、1) ~ 3) のいずれの方法とも測定時の試料雰囲気制御できないため、測定の際の外気の変化により吸着水量が変化してしまい、信頼性の高い結果が得られないうえ、雰囲気が吸着量に及ぼす効果の測定を行うこともできない。また、たとえこれらの問題点が解消されても一回の測定に数10分から1時間の時間がかかるため、吸着水量の短時間の経時変化を求めることができない。以上のようにこれらの方法では、試料の測定雰囲気制御、感度、定

量性、時間分解能、測定による試料の分解などの点に問題がある。

そこで我々は、測定雰囲気が制御でき、高感度かつ短時間に測定可能な、超伝導磁石を用いたプロトン NMR (核磁気共鳴吸収法) を適用し、これらの問題の解決を試みた<sup>3)4)</sup>。

しかしながら、NMR を用いて微量水分を測定するには次の問題点がある。

まず、最新の NMR 技術を用いれば、水素原子を含有していない試料に対して数 10 PPM オーダーまでの微量吸着水量の測定が可能だが、炭酸水素カリウム ( $\text{KHCO}_3$ ) やホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) などのように試料そのものが水素原子を含む場合には、吸着水のピークが試料のピークに隠されるか、または消えてしまい定量不可能である。

パルス NMR 法では、磁場内に充分長く放置された試料に外部から共鳴周波数のパルスをかけると、Fig. 1 に示す様に時間とともに減衰する信号が観測される。パルス後の NMR 信号のこの様な減衰を通常、自由減衰信号 (Free Induction Decay, FID) と呼ぶ。ここでパルスをかけた時点を経験の原点としている。この図で、 $t=0$  の時の信号強度が試料に含まれる水素量に比例する。また、この信号をフーリエ変換したものを実数部分を NMR スペクトルと呼び、この信号のピーク面積強度が試料の水素量に比例する。Fig. 2 は二つの成分 (①, ②) の水素原子を含む試料の FID 信号を示している。この場合、 $t=0$  の時点の信号強度が各成分の水素量の和に比例する。この様な NMR の減衰信号は、AD 変換器によってデジタル信号に変換されてコンピューターに入力されるが、この AD 変換を行うとき、信号強度が最大となるところ (時間  $t=0$ ) で AD 変換

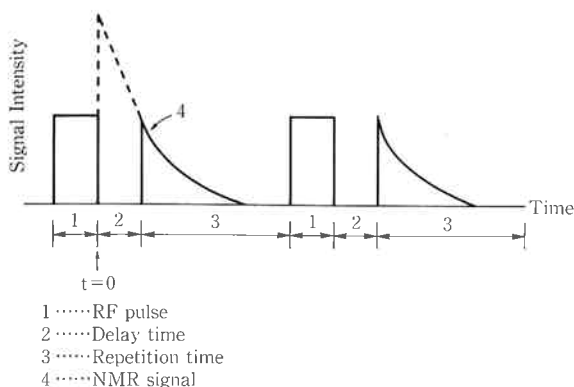


Fig. 1 Time Dependence of NMR Signal after RF Pulse

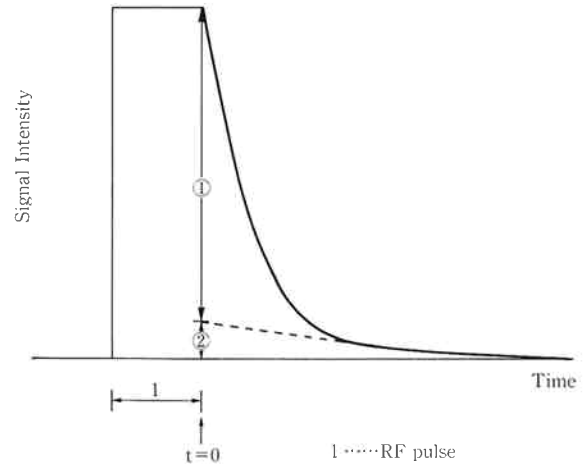


Fig. 2 NMR Signal of Sample with 2 Components

器がフルスケールとなる様に信号が増幅される。ところが水素原子を含む粉体に付いた吸着水の場合、粉体の水素原子からの NMR 信号 (Fig. 2 の①の部分) に比べ、吸着水の信号は非常に小さい (Fig. 2 の②の部分)。この様に二つの信号強度比に大きな差がある試料は、 $t=0$  の時点の信号強度を AD 変換のフルスケールとすると、小さな方の信号が AD 変換器の最小ビット以下となり、データとして取り込まれなくなってしまいます。通常、12ビットの AD 変換器では  $1/2^{12}$  に相当する 250 ppm 以下の吸着水の信号はコンピューターに取り込まれず、定量不可能となる。

次に、精度の高い定量を行う場合、一般に試料に一定量の水などを加えてリファレンスと同時測定するが、粉体中の吸着水の場合、吸着水の線幅が数 10 ppm と通常の物質の化学シフトの大きさと比べ広い。この結果、吸着水とリファレンスのピークが重なってしまうため、この様な測定法を用いることができない。

更に、市販の NMR 測定用に作られたプローブヘッドは、コイルを保持、固定する部分にセラミックなどを使用しているが、これらには吸着した水や重合開始剤などプロトンを含む物質が含まれている。一般に溶液の NMR 測定の場合、これらのピークは試料の線幅よりはるかに広いのでほとんど問題とならないが、粉体における吸着水の場合には両者の幅が同程度となるため、吸着水が少ない場合は、このピークがこれらのバックグラウンドピークに隠されてしまい定量できなくなる。

我々は、水と固体の物性の違いを利用し、水素原子を含有する粉体で、粉体の信号のみを選択的に小さくすること、およびバックグラウンド信号の少ないプローブヘッドを自作すること等で、これらの問題点を解決し、粉体の高精度の吸着水定量法を可能としたので報告する。

## 2. 実 験

### 〔1〕 緩和時間の差を利用した微量吸着水信号の検出法

NMR で繰り返し測定を行う場合、繰り返し時間（パルスとパルスの間の待ち時間）を充分取ると試料中の水素量に比例したピーク強度が得られるが、繰り返し時間が短い場合、信号強度は式  $(1 - \text{EXP}(-T_r/T_1))^{5)}$  に比例して小さくなる。ここで、 $T_r$  は繰り返し時間、また  $T_1$  は測定試料によって定まる物性定数で縦緩和時間と呼ばれ、吸着水では数秒であるのに対し、固体では数10から数100秒である。この式から繰り返し時間が  $5 \times T_1$  より長い場合は、信号強度と水素量がほぼ比例するが、逆に  $5 \times T_1$  より短い場合は、信号強度が小さくなる。このことから吸着水の水素原子に対しては、 $5 \times T_1$  より充分長い、固体の水素原子に対しては短い繰り返し時間を用いて測定を行えば、吸着水の信号を小さくすることなく、固体からの信号のみを選択的に小さくできる。

次に、Fig. 1 で示した様に NMR 信号は時間の経過とともに減衰するが、この時の信号の形は式  $\text{EXP}(-t/T_2)^{5)}$  で表される。ここで、 $t$  はパルスをかけた直後からの時間、また  $T_2$  は測定試料によって定まる物性定数で横緩和時間と呼ばれ、固体の水素原子では数  $10 \mu$  秒であるのに対し、水のそれは数  $10 \text{ m}$  秒である。この式からわかる様に、パルス後数  $\mu$  秒のディレー時間を経てからデータを取り込めば、 $T_2$  の短い固体の水素原子信号のみを選択的に小さくできる。この様に、固体と吸着水の  $T_1$ ,  $T_2$  の差を利用すれば、前者の信号のみが選択的に小さくなるような条件を設定できる。即ち、固体の水素原子にとって短い繰り返し時間を用いて、この信号の強度のみが回復しないうちに次のパルスをかける結果、固体信号が小さくなる。また、パルス後にディレー時間を入れることで固体信号のみが減衰して小さくなる。

しかしながら、この方法は熱力学的に平衡ではない系の測定のため、試料を磁場の中に入れてから測定開始までの時間のばらつきなどによって、固体の信号強度が変化し、定量性の良いデータが得られない。このため、本測定法では磁化強度が一定な定常状態となる様に、データを取り込まない積算（ダミースキャン）を何回か行った後に実際の積算を行うことでこの問題を解決した。

### 〔2〕 定量法

一般に NMR では、試料とピークが重ならない一定量のリファレンス物質を、同時に入れて測定し、両者のピーク面積を比較することで定量を行う。しかしながら、粉体の吸着水の場合には、次に述べる三つの理由からこ

の方法を用いることができない。まず、粉体の吸着水の線幅は数 kHz あるが、プロトンの NMR 信号のシフト値は 10 ppm 程度、即ち 270 MHz の装置を用いてもたかだか 2.7 kHz にしかならない。このため吸着水とピークが重ならない物質は存在しない。また、本測定方法において磁化は定常状態となっているが、熱力学的な平衡状態になっていない。この結果ピークの面積が、物質中の水素量に比例していない。更に、精度の高い定量を行う場合のリファレンス量は、測定試料と同程度であることが重要となる。即ち、1 g の試料中の 100 ppm の吸着水を定量するためには 100  $\mu$ g 程度のリファレンスが必要となるが、このオーダーの量を正確に定量し、かつ粉体と混合しないように封管することは困難である。

これらの理由のため本実験では、数 mg の既知量の水を毛细管に封入したものをリファレンスとして、試料とともにコイル部に入れ、吸着水を定量すると同様の条件で測定を行った。これより得られたリファレンスと固体試料の信号強度比から、この条件で NMR 信号として測定される固体の量比（X%とする）を次式から求める。

$$\frac{\text{粉体のピーク面積} / (X/100)}{\text{リファレンスの水のピーク面積}}$$

$$= \frac{\text{粉体の持つプロトン数} \times \text{粉体の重量} / \text{粉体の分子量}}{2 \times \text{リファレンスの水の重量} / \text{水の分子量}} \quad \dots\dots (1)$$

次に、リファレンスを取り出し同じ条件で測定を行う。この時得られた固体と吸着水の信号強度比から、次式に従って吸着水量 (ppm) を定量する。

吸着水量(ppm)

$$= \frac{\text{吸着水のピーク面積} \times \text{水の分子量} \times 10^6 / 2}{\text{粉体のピーク面積} \times \text{粉体の分子量} / (\text{粉体の持つプロトン数} \times X/100)} \quad \dots\dots (2)$$

即ち本定量法は、粉体の水素原子信号を吸着水定量の内部リファレンスとして用いる。この方法により、高精度の吸着水定量が可能となった。

### 〔3〕 プローブヘッドの作製

市販の NMR 測定用に作られたプローブヘッドは、コイルを支持、固定する部分など、さまざまな部分にプロトンを含む物質が含まれている。このため我々は、測定用コイルのリード線を長くし、チューニング用コンデンサーおよびセラミック部品が磁場の中心部からはずれる様にプローブヘッドを作製した。このプローブヘッド

は内径 10 mm $\Phi$ 、長さ 30 mm のソレノイド型で共鳴周波数 270 MHz、また 90°パルス幅は約 10  $\mu$  秒であった。また、試料管も水素含有量の少ないテフロンチューブを用いた。

この結果、100回程度の積算では、ハックグラウンド信号は、ほぼ観測されなかった。

### 3. 結果および考察

#### (1) 炭酸水素カリウムおよびホウ酸中の吸着水の定量

炭酸水素カリウムは、外部環境の変化を受け易く吸着水量の変化が大きいうえ、容易に分解して炭酸カリウムと水と二酸化炭素を生じるため、他の方法による測定が難しい。しかし、1分子当りの水素原子が1個のため比較的試料の線幅が小さく、液体用に作られた装置でも測定が容易である<sup>6)</sup>。このため炭酸水素カリウムを用いて、本測定法で正しく測定が行えるかのチェックを行った。一方、ホウ酸は吸着水量が少ないのでこれを用いて、本測定法の定量下限を見積った。

##### (1) 炭酸水素カリウム

まず、繰り返し時間を決めるためにプログレッシブ・サチュレーション法<sup>5)</sup>で炭酸水素カリウムと吸着水の  $T_1$  を測定した。Fig. 3 は、繰り返し時間を変化させた場合の炭酸水素カリウムと吸着水の信号面積強度変化をプロットしたものである。このデータより、炭酸水素カリウム及び吸着水の  $T_1$  は、それぞれ約50秒と約 500 m 秒であることがわかる。この結果より、吸着水信号は充分回復しているが、炭酸水素カリウム信号は回復していない時間として6秒を選んだ。

次に、ディレー時間は 20  $\mu$  秒以上設定すると炭酸水素カリウム信号がほとんど消失する。炭酸水素カリウムの信号を定量の際の内部標準として用いるため、この信号が消失しては定量が不可能となる。従って、炭酸水素

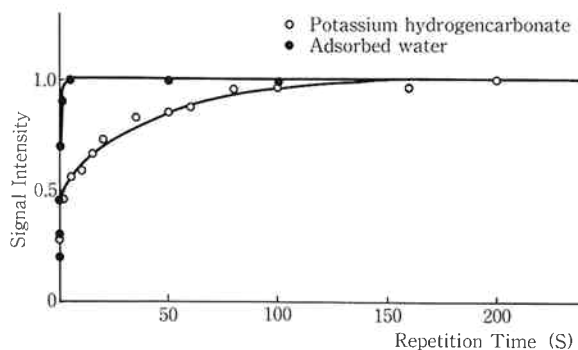


Fig. 3  $T_1$  Measurement of Potassium Hydrogencarbonate and Adsorbed Water by Progressive Saturation Method

カリウム信号が消失しないディレー時間として 4  $\mu$  秒を用いた。また、ダミースキャンとして16回以上を用いると、再現性の良いデータが得られた。

Fig. 4 に吸着水を有する炭酸水素カリウムのプロトン NMR スペクトルを示す。幅が 25 kHz ある太いピークが炭酸水素カリウムからの信号であり、その上にあるシャープなピークが吸着水の信号である。この炭酸水素カリウム信号の取り込まれる割合は式(1)より計算して 11%であり、吸着水量は式(2)より計算して 800 ppm であった。この値は、表面積から算出した単層吸着水の場合の水分量とほぼ等しい。また、一回の測定時間は5分であった。

##### (2) ホウ酸

まず、繰り返し時間を決めるために上記と同様の方法でホウ酸と吸着水の  $T_1$  を調べた。Fig. 5 は、繰り返し時間を変化させた場合のホウ酸と吸着水の信号面積強度変化をプロットしたものである。このデータから、ホウ酸および吸着水の  $T_1$  は、それぞれ約100秒と約 550 m 秒であった。この結果より吸着水信号は、充分回復しているが、ホウ酸信号は回復していない時間として繰り返し時間6秒を選んだ。

次に、ディレー時間の設定はホウ酸信号のみが小さくなるような条件として 4  $\mu$  秒を測定に用いた。また、ダミースキャン64回を測定に用いると再現性の良い定量

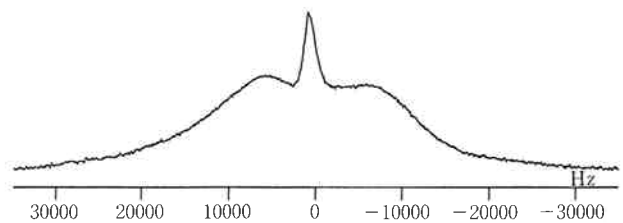


Fig. 4 Proton NMR Spectrum of Water Adsorbed Potassium Hydrogencarbonate

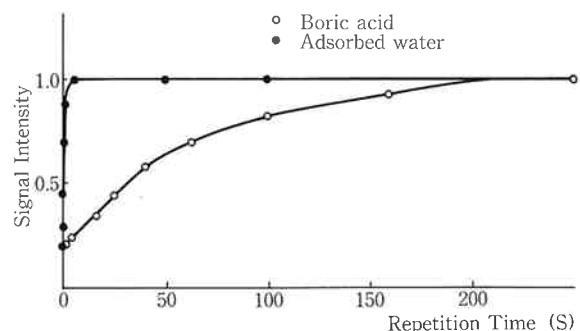


Fig. 5  $T_1$  Measurement of Boric Acid and Adsorbed Water by Progressive Saturation Method

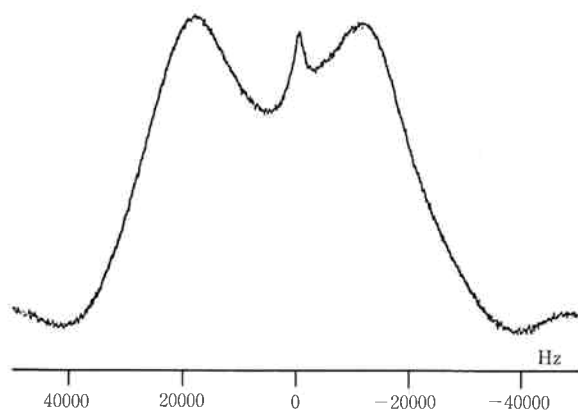


Fig. 6 Proton NMR Spectrum of Water Adsorbed Boric Acid

データが得られた。

Fig. 6 に吸着水を有するホウ酸のプロトン NMR スペクトルを示す。ここで、大きな二つの山からなるピークがほう酸自身の信号、またその中央右部にあるシャープなピークが吸着水の信号である。このホウ酸信号の取り込まれる割合は式(1)より計算して5%であり、吸着水量は式(2)より計算して100 ppmであった。即ち、通常の12ビットのAD変換器で250 ppm以下の小さな信号は測定できなかったが、このような測定条件を用いれば、それ以下の量の吸着水も充分精度良く測定可能となることが明かとなった。

#### 〔2〕炭酸水素カリウムの吸着水の経時変化

炭酸水素カリウムは、外部環境の変化を受け易く吸着水量の変化が大きいうえ、その吸着速度も速い。このため、時間分解能の高い吸着水の定量が必要となる。炭酸水素カリウムの外気雰囲気湿度を温度25°C、湿度50%から80%に変化させた後、吸着水量の経時変化を追跡した。この結果から本試料の吸着は、たかだか10分程度で平衡に達することが明かとなった。本測定法では時間分解能が約5分であり、雰囲気湿度を変化させるのに数分かかるため、この速度定数を求めるには至らなかったが、他の方法と比べ短時間の変化を求めることが可能であることを検証できた。

#### 4. ま と め

今回報告した試料について、他に精度の高い測定法が無いため、本測定法で得られた結果と他の測定法のクロスチェックを行わなかった。しかしながら、炭酸水素カリウムの吸着水の定量で得られた800 ppmの吸着水は、その表面積を考慮すると単層吸着していると考えられる。この試料の同じ雰囲気中での他の物性からも単層吸着であると考えられていることから、本測定法で正確な水分量が測定されていると推定される。

また、ホウ酸の測定結果から250 ppm以下の微量吸着水の測定が可能であることがわかる。実際、粉体の信号強度を1/10程度に小さくできることから、25~30 ppm程度の測定も可能と考えられる。

以上のように本測定法を用いれば、水素原子を含有する粉体の吸着水を

- 1) 非破壊的な方法で測定できる。
- 2) 測定時の試料雰囲気を任意に制御でき、実際の雰囲気と近い状態での測定が可能となる。
- 3) 試料自身が含有する水素原子信号を吸着水定量の際、内部標準として使用し高精度な定量が可能となる。
- 4) 1回の測定が5分程度の短時間であるため吸着水量の細かな変化の追跡が可能となる。

#### 文 献

- 1) 小石真純, 角田光雄; “粉体の表面化学”, (1975)
- 2) 川北公夫, 小石真純, 種谷真一; “粉体工学”, (1973)
- 3) J. Clifford; “Water-A Comprehensive Treatise” (Plenum Press), Chap. 2, Vol. 5 (1975)
- 4) P. J. Davis, D. P. Gallegos, D. M. Smith; Powder Tech., 53, 39 (1987)
- 5) R. J. Abraham P. Loftus; “1H および 13CNMR 概説” 竹内敬人訳
- 6) A. Carrington, A. D. McLachlen; “化学者のための磁気共鳴” 山本 修他訳



著 者  
氏名 世 良 朋 子  
Tomoko SERA  
入社 昭和62年 4月 1日  
所属 研究本部  
化学研究所  
第五研究室



著 者  
氏名 戸井田 良 晴  
Yoshiharu TOIDA  
入社 昭和63年 1月 11日  
所属 研究本部  
化学研究所  
第五研究室  
主任研究員



著 者  
氏名 岡 田 忠 司  
Tadashi OKADA  
入社 昭和46年 4月 6日  
所属 研究本部  
化学研究所  
第五研究室  
室長