

Application News

経時変化する試料の高速スペクトル測定 -UV-1900i Plusの超高速スキャン活用-

祖父江 和樹

ユーザーベネフィット

- ◆ UV-1900i Plusの超高速スキャンにより、短時間でスペクトル形状全体を確認することが可能です。
- ◆ UV-1900i Plusの超高速スキャンにより、化学反応など短時間のスペクトル変化を追跡することができます。

■はじめに

色変化を伴う化学反応の評価にはスペクトル測定を必要とします。このとき、色変化の反応速度によっては、通常測定で反応を追従できないため、高速でスペクトルを取得する必要があります。例えば、金属のナノ粒子にアルカリ水溶液を滴下することによる凝集や、臭化物イオンを触媒として金属塩とカルボン酸を反応させるペロウソフ・ジャボチンスキー反応 (BZ反応) は、短時間で色変化が起こります。

今回、新製品の紫外可視分光光度計UV-1900i Plusの超高速スキャンモード (スキャン速度は約29,000 nm/min) を利用して、金ナノ粒子にアルカリ水溶液を滴下した際の変化や、BZ反応による短時間での変化を測定しましたので紹介します。

■装置の概略

UV-1900i Plusの装置外観を図1に示します。新型CPUを搭載したことで、UV-1900i Plusの操作パネルは従来に比べて応答速度が約2倍スピードアップし、よりスムーズな操作が可能となりました。また、スタンドアロンの新機能として、装置起動時にバリデーションを組み込めるスタートアップバリデーション機能 (図2)、測定手順を誘導するアシスト機能 (図3)、設定したタイミングで自動でスリープ状態にするシャットダウン機能 (図4) や指定時刻に自動で目覚めさせるウェイクアップ機能 (図5) など、ユーザーフレンドリーな新機能を搭載しました。



図1 UV-1900i Plusの装置外観



図2 スタートアップバリデーション機能



補正^{※1}の実施有無を確認し、未実施の場合にはユーザーにお知らせします。最後に実施された補正が、これから実行される測定に対して適切でない場合、ユーザーにお知らせします。装置の暖気が完了していない場合、測定や100%T (0 Abs) 補正の開始時に、ユーザーにお知らせします。

※1 本機能は、有効/無効の切り替えが可能です。*：本機能はベースライン補正、オートゼロ補正、セルブランク補正に適用されます。
※2 本機能は、ベースライン補正、オートゼロ補正、セルブランク補正に適用されます。

図3 アシスト機能



図4 シャットダウン機能



図5 ウェイクアップ機能

■金ナノ粒子の測定

市販の金ナノ粒子で、粒子径の呼称値が15 nm、30 nm、60 nm、100 nmの試料を表1の条件で測定し、得られた吸収スペクトルを図6に示しました。超高速スキャンモードの場合、表1の条件では約6秒で全波長領域の吸収スペクトルが得られます。なお、スキャン速度が高速の場合は約30秒、中速の場合は約90秒、低速の場合は約200秒と測定時間が変わります。

表1 測定条件

装置	: UV-1900i Plus
波長範囲	: 350~800 nm
データ間隔	: 1.0 nm
スキャン速度	: 超高速 (サーベイ)
スリット幅	: 1.0 nm

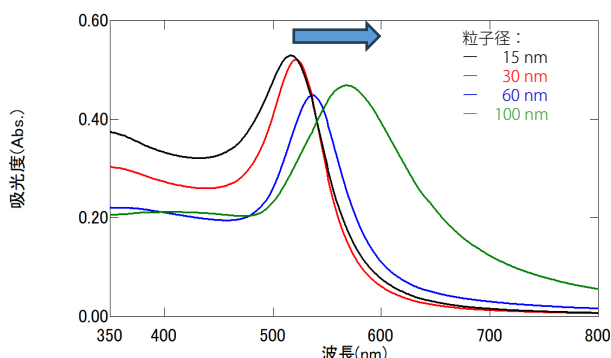


図6 粒子径の異なる金ナノ粒子の吸収スペクトル

0.2~1 Abs程度の吸光度が得られる試料であれば、超高速スキャンモードを利用して短時間で十分綺麗なスペクトルを取得することが可能です。図6を見ると、金ナノ粒子の粒子径が大きくなるほど吸収ピークが長波長側にシフトしていることがわかりますが、これは表面プラズモン共鳴 (SPR: Surface Plasmon Resonance) 現象に起因しています。

■金ナノ粒子の凝集に関するスペクトル評価

3 mLの30 nm金ナノ粒子溶液をセルに入れ、電子冷却式恒温セルホルダ (TCC-100) でセル温度を22℃に設定しました。そして、アルカリ溶液としてNaCl水溶液500 μLを準備し、スターラーでセル内部を攪拌しながら金ナノ粒子溶液にNaCl水溶液を滴下しました。測定は繰り返し測定機能を用い、表2の条件で滴下前と滴下後10秒毎にスペクトルの変化を確認しました。

表2 測定条件

装置	: UV-1900i Plus, TCC-100 (スターラー付き)
波長範囲	: 350~1,100 nm
データ間隔	: 1.0 nm
スキャン速度	: 超高速 (サーベイ)
スリット幅	: 1.0 nm

得られた吸収スペクトルの重ね書きを図7に示しました。NaCl水溶液を金ナノ粒子溶液に滴下することにより、520 nm付近のピーク強度は減少し、それと共に700 nm付近に出現したピークは800 nm付近までシフトしながら強度が増加し、滴下5分後以降はピーク強度が減少することがわかりました。

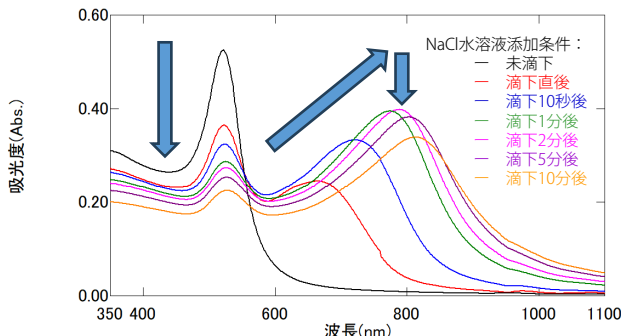


図7 金ナノ粒子(30 nm)+NaCl水溶液の吸収スペクトル

図8には、図7のスペクトルを用いてxy色度図を作成した結果を示します(LabSolutions™ UV-Visのカラー計算ソフトウェアを利用しました)。図8の右上には、滴下前後における溶液の色変化を示します。NaCl水溶液滴下前の溶液色は赤系ですが、滴下10分後には無彩色の黒系に変化しました。xy色度図を作成することにより、色に関連する情報(色相と彩度)を数値化して表示することが可能となります。

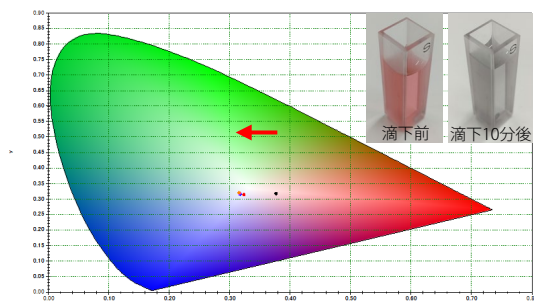


図8 金ナノ粒子(30 nm)+NaCl水溶液のカラー値(xy色度図)

■ BZ反応のスペクトル評価

臭素酸ナトリウム水溶液、臭化ナトリウム水溶液、マロン酸、硫酸を各700 μLずつセルに入れ¹⁾、電子冷熱式恒温セルホルダ(TCC-100)でセル温度を24℃に設定し、スターラーを用いてセル内部を攪拌しながら反応させました。

溶液色が黄色から透明になった後、フェロイン溶液700 μLを加え、繰り返し測定機能を用いて表3の条件で10秒毎に測定しました。

表3 測定条件

装置	: UV-1900i Plus, TCC-100 (スターラー付き)
波長範囲	: 350~800 nm
データ間隔	: 1.0 nm
スキャン速度	: 超高速 (サーベイ)
スリット幅	: 1.0 nm

得られた吸収スペクトルの重ね書きを図9に示しました。フェロイン溶液を加えて3分10秒後には510 nm付近の吸収ピークが消失しますが、その10秒後には再びピークが出現していることがわかります。さらに、その40秒後には再度ピークが消失し、10秒後には再度ピークが出現することがわかりました。これは、フェロインが臭素酸イオンを酸化剤、臭化物イオンを還元剤として、酸化還元反応を繰り返すことによって生じる現象です。

LabSolutionsは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
<https://www.an.shimadzu.co.jp/>

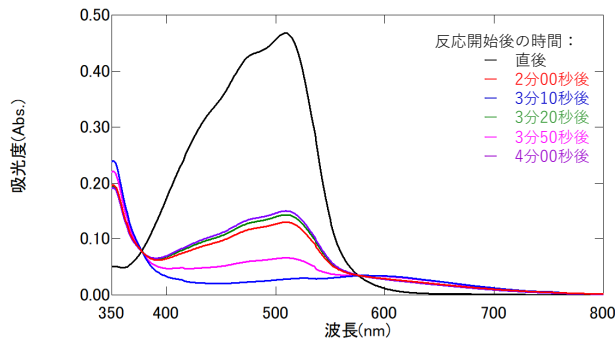


図9 BZ反応の吸収スペクトル

図10には、図9のスペクトルを用いてxy色度図を作成した結果を示します。前述した510 nmのピーク消失/出現が周期的に変化することにより、溶液色も周期的に変化している現象を可視化することができました。

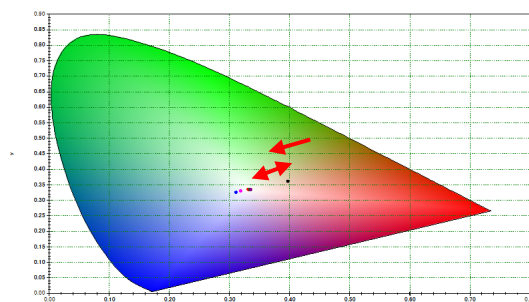


図10 BZ反応のカラー値(xy色度図)

また、510 nm付近の吸収ピークに着目し、タイムコース測定を行いました。得られた結果を図11に示しました。

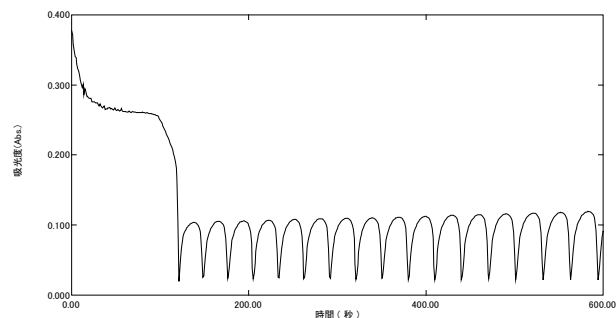


図11 510 nm付近のピークにおけるタイムコース測定

図11を見ても、吸収ピークの消失/出現が周期的に起こっていることがわかりました。

■ まとめ

金ナノ粒子にアルカリ水溶液を滴下した場合に起こる凝集と、BZ反応による短時間での溶液色変化を、紫外可視分光光度計UV-1900i Plusの超高速スキャンモードで測定しました。超高速スキャンモードであれば、高速で吸収スペクトルを取得することができるため、上記のような変化を正確に追跡することが可能です。

<関連アプリケーション>

1. 分光光度計を用いたクロモトロピズムの評価-ソルバトクロミズムとサーモクロミズム-Application News No.01-00673-JP

<参考文献>

- 1) NeoAlchemist No.294 BZ反応

<https://www.ut-qkb.hmc5.com/NeoAlchemist/294/04/>

▶ アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



▶ UV-1900i Plus
紫外可視分光光度計

関連分野

▶ 化学

▶ 塗料・インキ-化学

▶ 価格お問い合わせ

▶ 製品お問い合わせ

▶ 技術お問い合わせ

▶ その他お問い合わせ