

FTIR

TALK LETTER

Vol. 25
September 2015



京野菜の旨味がまるごと楽しめる京漬物。

赤外分光法による固体表面の酸性質の評価 …… P. 2

島津製作所製赤外分光光度計の回想—誕生から現在まで— …… P. 6

分光放射率測定の実自動化について …… P. 10

スペクトル検索のコツ その2 —波数範囲と使用ライブラリの限定— …… P. 13

UV-3600 Plus用 150mm大型積分球付属装置
ISR-1503/ISR-1503F …… P. 16

赤外分光法による固体表面の酸性質の評価



首都大学東京 都市環境学部 分子応用化学コース 教授 宍戸 哲也

1. はじめに

振動スペクトルを観測するIR、Raman分光法は、化学結合に関する情報を与えるため吸着種や固体表面のヒドロキシ基や金属酸素二重結合など触媒反応の活性点の観察に有用であり、実験室で汎用される分析機器である。触媒の活性点のキャラクタリゼーションを行う場合には、プローブ分子（観測したい対象のサイトに（選択的に）相互作用させた分子を観測することによって、対象とするサイトに関する情報を間接的に得ることができる。このために利用する分子の（こと）を用いる方法と直接観測する方法の2種類がある。前者は、配位不飽和サイト、格子欠陥サイト、担体に分散担持された金属微粒子の表面などであり、これらの活性点は、それ自身を直接観測することができないためプローブ分子（ NH_3 、 CO_2 、 CO 、 N_2O 、 NO など様々である）が用いられる。プローブ分子は、得たい情報によって選択する。例えば、固体表面の酸性質に関する情報が得たければ塩基性分子である NH_3 やピリジンを用いる。また、塩基性質の検討では、酸性分子である CO_2 などを選択する。本稿では、ピリジンを用いた固体表面の酸性質の評価について概説する。

2. ピリジンをプローブ分子とする固体表面の酸性質の評価

ピリジンは、塩基性を有する分子であり、固体表面の酸点に吸着する。ブレンステッド酸点に吸着した場合には、ピリジニウムイオンが生成し、ルイス酸点に吸着した場合には、配位結合したピリジンとなり（図1）、それぞれ異なった波数

に赤外吸収を示す。1450 cm^{-1} 付近に現れる吸収バンドはルイス酸点に配位結合したピリジンの環振動の19bの振動モードに帰属され、1550 cm^{-1} 付近に現れる吸収バンドはブレンステッド酸点に結合したピリジニウムイオンの環振動の19bの振動モードに帰属されている（表1）¹⁾。つまり、ピリジンを探プローブ分子として用いることで固体表面のブレンステッド酸点、ルイス酸点を区別し分析することができる。また、この二つの吸収バンドの吸光係数が分かれば（例えば、1450 cm^{-1} 付近に現れる吸収バンド、1550 cm^{-1} 付近に現れる吸収バンドについてそれぞれ1.67 $\text{cm} \text{ mol}^{-1}$ 、2.22 $\text{cm} \text{ mol}^{-1}$ と報告されている^{2),3)}）、それぞれの吸収バンドの面積からブレンステッド酸点、ルイス酸点の量をそれぞれ見積もることが可能である。

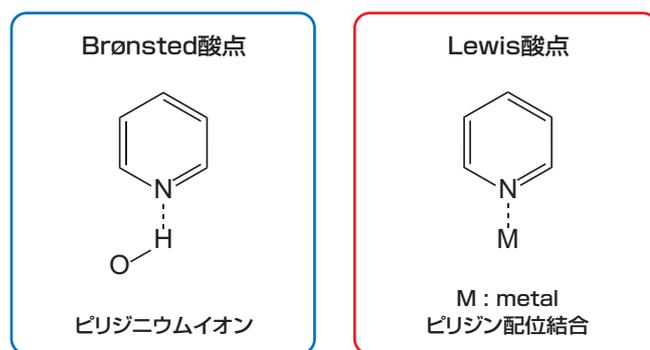


図1 固体表面の酸点に吸着したピリジン

吸着ピリジンのIRスペクトルを測定する際には、多くの場合、真空ラインと赤外線透過する窓材（ CaF_2 や NaCl 板）を備えた測定セルが使用される。測定は、試料ディスクの作成、セルへの試料ディスクのセット、前処理、バックグラウンドスペクトルの測定、ピリジン蒸気の導入（吸着）、所定の

表1 ピリジンの赤外モードの波数

mode	Sym.	liquid	Hydrogen bonded	ブレンステッド酸	ルイス酸
ν_{8a}	A ₁	1582	1590–1600	1640	1600–1633
ν_{8b}	B ₂	1575	1580–1590	1620	1580
ν_{19a}	A ₁	1482	1485–1490	1485–1500	1488–1503
ν_{19b}	B ₂	1438	1440–1447	1540	1447–1460

温度での排気（あるいは不活性ガス処理）、スペクトルの測定からなる。

まず、試料をディスク成型し、セルにセットする。試料ディスクは、赤外線を透過する厚さで作成する必要がある。定量的な扱いのためには試料ディスクの重量を記録しておくことが肝要である。任意の温度で試料を処理し、試料表面の水分や吸着物質を脱離させる。処理は、目的に応じて真空排気、不活性ガスを流通させる、酸素処理、還元処理などを単独であるいは組み合わせて行う。また、処理に必要な温度は、試料の耐熱性等を考慮し適切に選択する必要がある。処理後、室温や任意の温度まで放冷し、試料ディスクのIRスペクトルを測定する。このスペクトル（試料自身の吸収、すなわちバックグラウンドスペクトル）とピリジン吸着後の差スペクトルが、吸着したピリジンの吸収を表わすことになる。厳密には、バックグラウンドスペクトルは測定温度によって変化するのでピリジン吸着後に測定する全ての温度においてバックグラウンドスペクトルの測定が必要である。続いて、ピリジン蒸気を導入する。導入圧力とピリジンを導入したセルと真空ラインのみかけの体積（死容積）が分かっているれば、導入量あるいは吸着量を見積もることが可能である。所定の時間保持した後、真空排気や不活性ガスを流通させ余分な物理吸着したピリジンを除去し、スペクトルの測定を行う。固体表面の酸点の性質を議論する際には、100～150℃で処理した後のスペクトルを用いる場合が多い。これは、物理吸着したピリジンの影響を取り除くことが主な目的である。また、処理温度を徐々に高温に変化させスペクトルを測定すれば、各処理温度で脱離せず固体表面に残存しているピリジンのスペクトルを測定することになる。より高温まで残存するピリジンは、より強い酸点に吸着していると考えられるので一連の温度で測定したスペクトルから酸強度についての議論も可能になる。

スペクトル測定に使用するピリジンは、脱水ピリジンをさらに凍結脱気して使用する。水分が混入するとスペクトルが変化するので注意が必要である。また、ガラス製の真空ラインを使用する場合には、グリースへのピリジンの溶解が起こり、前処理後に溶解したピリジンが吸着する問題が起こることがあるため、こまめに塗り替えるなどの処置が必要である。これをさけるためにグリースレスコックを利用する場合もある。

図2にβ型ゼオライト（JRC-Z-HB25）にピリジンを吸着させ150℃で排気した後のIRスペクトルを示す。1456 cm⁻¹にルイス酸点に吸着したピリジン（L-Py）の吸収が1497 cm⁻¹にブレンステッド酸点に吸着したピリジン（B-Py）の吸収がそれぞれ現われていることからβ型ゼオライトの表面には、ブレンステッド酸点、ルイス酸点の両者が存在していることが分かる。例えば、図3に示す様にルイス酸点のみ

を有するアルミナ（Al₂O₃）などでは、1550 cm⁻¹付近の吸収バンドは観測されない。一方、タングステン酸化物を担持したアルミナ（WO₃/Al₂O₃）ではブレンステッド酸点が存在していることが分かる。この例の様に比較的簡便な手法で固体表面のブレンステッド酸点、ルイス酸点について同時に情報を得ることができる。

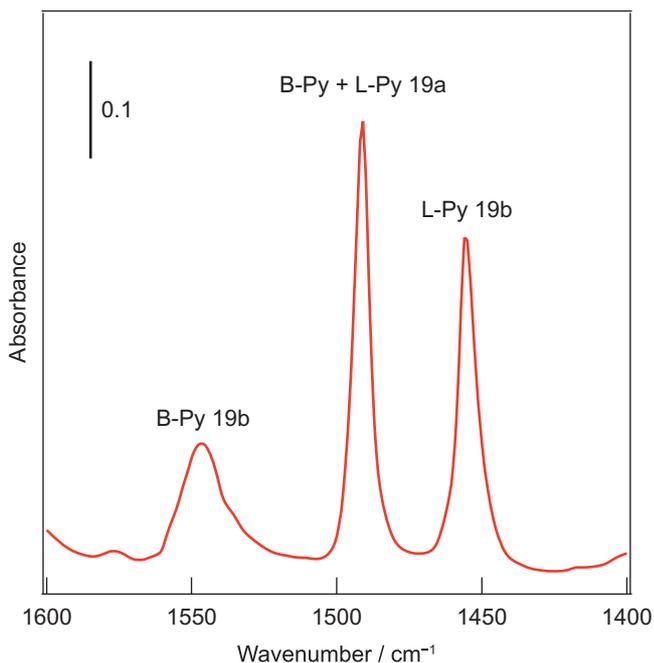


図2 β型ゼオライトに吸着したピリジンのIRスペクトル

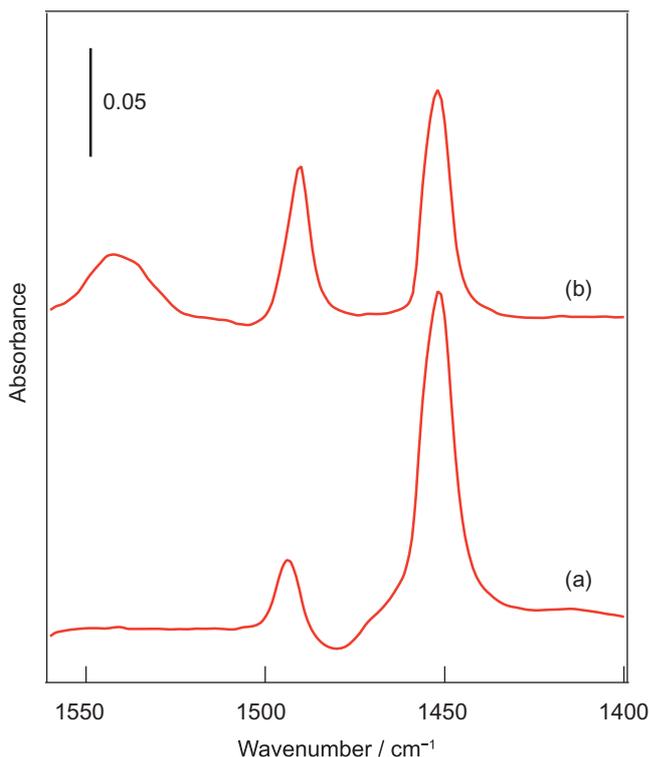


図3 γ-アルミナ（γ-Al₂O₃）とアルミナ担持酸化タングステン（WO₃/Al₂O₃）に吸着したピリジンのIRスペクトル（19a振動モード領域）
(a) γ-Al₂O₃ (JRC-ALO-8)、(b) 20wt% WO₃/Al₂O₃

図4にβ型ゼオライトへのピリジン吸着後、排気処理の温度を徐々に上昇させたときのスペクトルの変化を示す。排気温度の上昇に伴い全体的にスペクトルの強度が減少することは、吸着したピリジンが徐々に脱離していることを示している。また、ブレンステッド酸点に吸着したピリジン (B-Py) の吸収が消失する400℃排気後の試料についてもルイス酸点に吸着したピリジン (L-Py) の吸収が観測されることは、相対的にルイス酸点の強度がブレンステッド酸点のそれよりも強いことを示している。この様に酸点の強度についても情報を得ることができる。また、ルチジン (2,6-ジメチルピリジン) の様にピリジン環の窒素原子周囲の立体障害を変化させたプローブ分子を利用することで酸点周囲の局所構造に関して間接的に検討している例もある。

ゼオライトをはじめとする固体酸のブレンステッド酸点は、基本的には表面ヒドロキシ基 (OH基) である。ピリジンを吸着させるとピリジンとヒドロキシ基との相互作用によってヒドロキシ基の吸収強度は低下する (バックグラウンドと吸着後のスペクトルの差スペクトルでは、下向きのピークとして現れる)。つまり、「フリーな (吸着分子等と) 相互作用をしていないヒドロキシ基」の量が減少したことが観測される。ピリジンに限らずプローブ分子を吸着させたスペクトルを測定する際には、注目するプローブ分子の吸収だけでなくプローブ分子の吸着に対応して変化する吸収バンドを慎重に解析することで重要な情報が得られる場合があるので注意が必要である。

3. ピリジンをプローブ分子とする固体表面のルイス酸点の局所構造の解析

アルミナ (Al₂O₃) は、固体触媒の担体として汎用される。アルミナ表面には、四配位 (tetrahedral) のAl (Al(t)) と六配位 (octahedral) のAl (Al(o)) が存在する⁴⁾。一般に固体表面のルイス酸点は、金属カチオンサイト (Mⁿ⁺) であるので、アルミナの場合、その表面には配位環境が異なるルイス酸点が2種類存在することになる。さて、アルミナにピリジンを吸着させると図3の様なピリジンの吸収バンドに加えて1610 cm⁻¹近傍にもルイス酸点に配位したピリジンの8a振動モードに帰属される吸収バンドが現れる。この吸収バンドは、吸着サイトの構造に敏感である^{5), 6)}。例えば、アルミナの場合、図5に示す様に1617、1623 cm⁻¹にアルミナのルイス酸点由来と帰属される吸収バンドが現れる。ここで、1617 cm⁻¹の吸収バンドは、四配位のAl (Al(t)) に吸着したピリジンに、1623 cm⁻¹の吸収バンドは、六配位のAl (Al(o)) に吸着したピリジンに帰属されている。次にアルミナ上にタングステン酸化物を担持させると1617、1623 cm⁻¹の吸収バンドの強度は減少し、1613 cm⁻¹にタングステン酸化

物のルイス酸点 (タングステンカチオンサイト) に吸着したピリジンの吸収バンドが現れる。この様に配位環境の異なるルイス酸点について情報を得ることも可能である。また、この方法を利用すれば、担体であるアルミナ表面を担持された酸化タングステンがどの程度覆っているか、即ち担体の被覆状態について定量的な議論をすることも可能である^{7), 8)}。

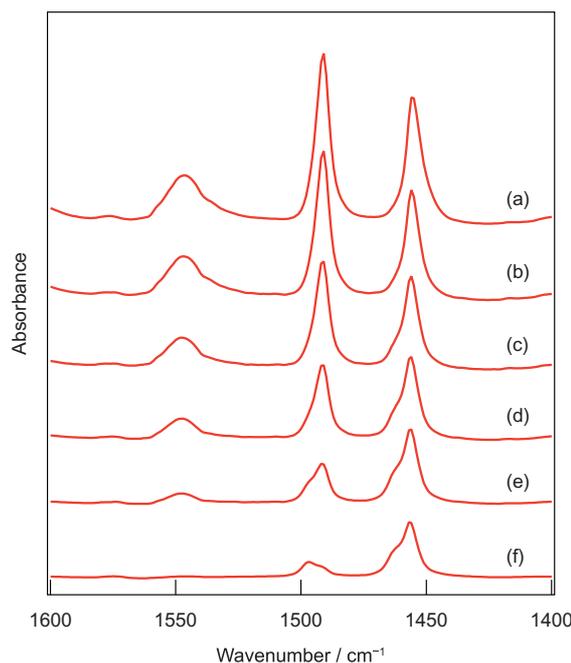


図4 β型ゼオライトに吸着したピリジンのIRスペクトルに対する排気温度の影響 (a) 150℃、(b) 200℃、(c) 250℃、(d) 300℃、(e) 350℃、(f) 400℃

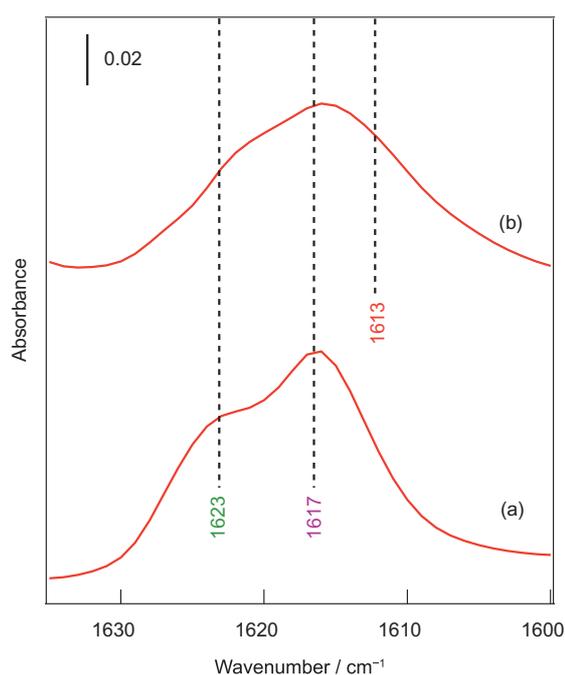


図5 γ-アルミナ (γ-Al₂O₃) アルミナおよびアルミナ担持酸化タングステン (WO₃/Al₂O₃) に吸着したピリジンのIRスペクトル (8a振動モード領域) (a) γ-Al₂O₃ (JRC-ALO-8)、(b) 20wt% WO₃/Al₂O₃

4. おわりに

ピリジンは、固体表面の酸性質のキャラクタリゼーションに広く利用されているプローブ分子であり得られる情報も（注意深く実験を行えば）豊富である。同様にピリジンに限らず測定や処理の条件を工夫することでさらに得られる情報が広がる。本稿がピリジン吸着IRを利用した実験の一助となれば幸いである。

参考文献

- 1) L. H. Little, "Infrared Spectra of Adsorbed Species", Academic Press, London, 1966.
- 2) C. A. Emeis, *J. Catal.*, **1993**, *141*, 347.
- 3) T. Barzetti, E. Selli, D. Moscotti, Forni, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1996**, *92*, 1401.
- 4) M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Catal.*, **2004**, *226*, 54.
- 5) T. Yamamoto, T. Tanaka, T. Matsuyama, T. Funabiki, S. Yoshida, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1908.
- 6) C. Morterra, G. Magnacca, *Catal. Today*, **1996**, *27*, 487.
- 7) T. Kitano, T. Shishido, K. Teramura, T. Tanaka, *ChemPhysChem*, **2013**, *14*, 2560.
- 8) T. Kitano, Y. Hayashi, T. Uesaka, T. Shishido, K. Teramura, T. Tanaka, *ChemCatChem*, **2014**, *6*, 2011.

島津製作所製赤外分光光度計の回想

—誕生から現在まで—

分析計測事業部 グローバルアプリケーション開発センター 田島 孝博

1 はじめに

現在、フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) は、異物分析、確認試験、官能基の判定、定量分析などの用途で広い分野で使われています。国内でFTIRが普及し始めたのは今から30年程前の1980年代半ばから1990年代初頭で、それ以前は光学的に赤外光を分光して赤外スペクトルを測定する分散型赤外分光光度計が広く使われていました。本稿では、プリズムで分光する分散型赤外分光光度計の誕生から現在に至るまでの当社の赤外分光光度計の歴史を辿ります。

2 島津製作所製赤外分光光度計の誕生

光を分光するための分散素子として、分光光度計で最初に用いられたものはプリズムでした。紫外可視分光光度計では水晶のプリズムが使われ、赤外分光光度計では岩塩がプリズムの材料として使われました。岩塩は塩化ナトリウムの結晶ですが、塩化ナトリウムが有機物の赤外吸収が現れる中赤外領域の光を透過し、人工的にその良質な結晶を作製することが可能であったためにプリズムとして使われました。

1950年頃、岩塩プリズムを使って赤外光を分光し、熱電対で検出する分散型のダブルビーム自記赤外分光光度計が米国で発売されました。「自記」とは装置が測光しながら自動で赤外スペクトルを記録することで、平たく言えば、スイッチを押して待っていれば赤外スペクトルが得られるということです。Fig.1に岩塩プリズムを使用したダブルビーム自記赤外分光光度計の光学系の例を示します。光源(ニクロム線またはグローバ光源)からの赤外光は対照光束と試料光束に分けられ、基準セルと試料セルを透過した後、半円回転鏡により交互に分光器に入ります。分光器内の岩塩プリズムで分光され、プリズムの後方のリトロ鏡の回転により波長を走査します。分光された赤外光は熱電対で検出されて電気信号に変えられます。ある波長で試料が赤外光を吸収すると対照光束と試料光束の間で光量に差が生じますが、この差に相当する電気信号がモーターに印加されて対照光束側の減光絞りを動かし対照光束を減光させます。試料光束と光量が同じになると減光絞りの動きは停止し、この減光絞りの動きを記録すると赤外スペクトルが得られます。このように減光絞りをを使って赤外スペクトルを求める方法を光学的零位法と言い、長い間ダブルビーム自記赤外分光光度計で使われてきました。

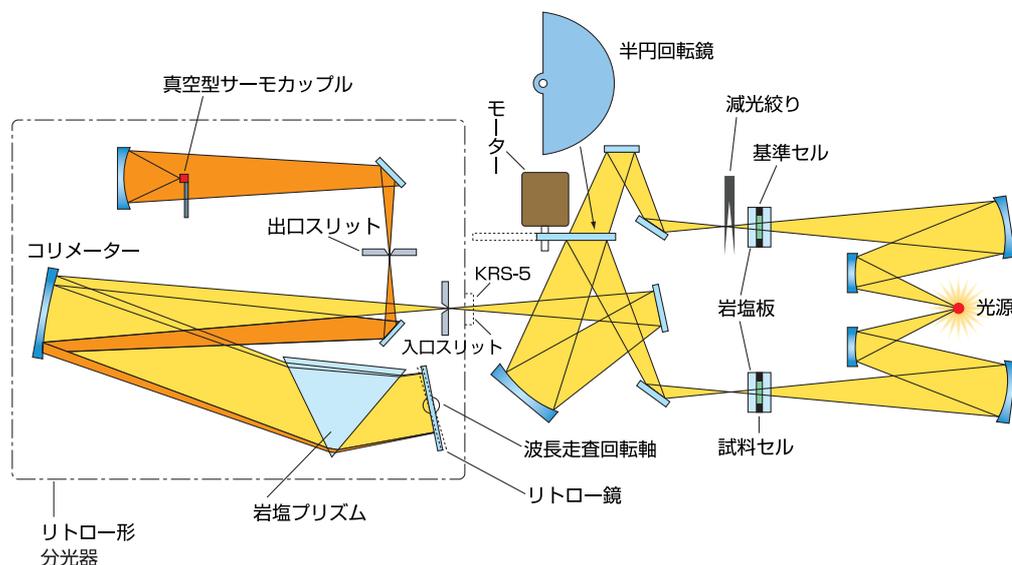


Fig.1 岩塩プリズムを使用したダブルビーム自記赤外分光光度計の光学系

(真壁英樹企画編集「島津分析機器『ひと・モノがたり』パイオニアからリーダーへの60年」、(株)島津製作所発行、2006年、p.252より引用)

3 回折格子式赤外分光光度計の開発と装置のマイクロコンピュータ化

米国での発売直後に日本にも相次いで輸入され、主要な大学や公的研究機関、医薬・化学企業などで使われ始めました。また、これと平行して赤外分光法関係の研究会や懇話会が発足し、国内に赤外ブームが到来しました。当社もダブルビーム自記赤外分光光度計の開発に着手しましたが、技術的に克服しなければならない問題が幾つかあり、直ちに製品化することができませんでした。

技術的な問題として、良質で大きな岩塩の人口結晶が自作できなかったことや自作の熱電対の感度と応答性が不十分で赤外分光光度計の検出器として使えなかったことなどがありました。岩塩の結晶については、京都市内の大学の先生に指導して頂いたことによって、自社で大きな良質の単結晶が作れるようになりました。熱電対については試行錯誤を重ねましたが、残念ながら良好なものが開発できませんでした。そのため自作をあきらめて米国製の熱電対を使うことになりました。

必要な部品の目処が立ち開発を進めていきました。岩塩プリズムは潮解性があり、湿度の高い日本では空气中に放置すると研磨した表面が溶けてざらざらになり使用できなくなります。そのため装置を製作するための恒温で低湿の部屋を用意しました。苦心の末、1956年にFig.2のダブルビーム自記赤外分光光度計AR-275型を完成させました。型番の275は分光器のコリメータ鏡の焦点距離の長さでした。



Fig.2 島津ダブルビーム自記赤外分光光度計AR-275

製品を3台完成させて納品しましたが、3台とも試作品ほど分解能が良くありませんでした。原因を調査したところ熱電対に問題がありました。熱電対は受光部が真空になっていますが、その真空度が劣化したためでした。この苦い経験から熱電対の自作が必要不可欠となり、再度研究を進めました。真空方法や受光面の表面処理方法を工夫して、高感度で長寿命の熱電対を完成させることができました。これにより国内だけでなく、海外にも輸出されるようになりました。

前述のように、岩塩は潮解性が大きいために、岩塩プリズムを使用した赤外分光光度計は恒温低湿の特別な部屋に設置されなければなりません。この問題を解決するために開発されたのが分散素子に回折格子を使用した赤外分光光度計でした。

1960年代、米国の光学素子メーカーが世界で唯一回折格子を製造販売していました。この会社とは発光分析装置で技術提携を行っていたために、種々の回折格子を容易に入手することができました。ただし、回折格子は測定可能な波長範囲が狭いために、中赤外全域で赤外スペクトルを測定するためには複数の回折格子が必要で、それらをスムーズに切り替える機構を開発しなければなりません。また、回折格子は目的の波長以外に高次数の波長の光を同時に射出するために（例えば、波長10 μm の光を回折格子式の分光器から取り出そうとすると2次の波長5 μm の光やそれよりも高次数の光が同時に射出する）、それらを取り除く必要がありました。回折格子の切り替えはFig.3に示すようなスライドミラー方式を考案し、高次数の光の除去には当時米国のベンチャー企業が開発した赤外線干渉フィルターを使用しました。赤外線干渉フィルターは短波長側の光をシャープにカットするもので良好な結果が得られました。このような経緯を経て、1965年にFig.4に示すダブルビーム自記赤外分光光度計IR-27G型が発売されました。IR-27G型は当社で初めて分散素子として回折格子を使用した赤外分光光度計で、装置のメンテナンス性を大きく向上させました。

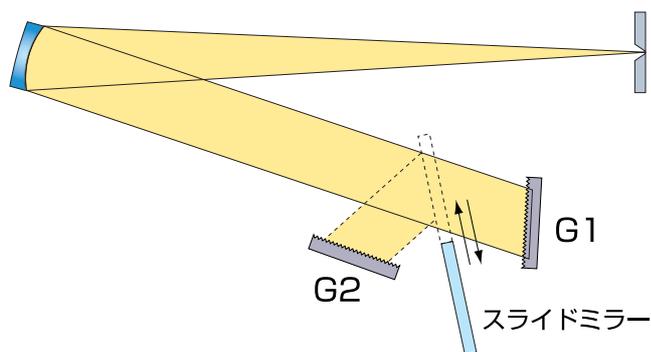


Fig.3 回折格子の切り替え機構
(真壁英樹企画編集「島津分析機器「ひと・モノがたり」
パイオニアからリーダーへの60年」、
(株)島津製作所発行、2006年、p.264より引用)

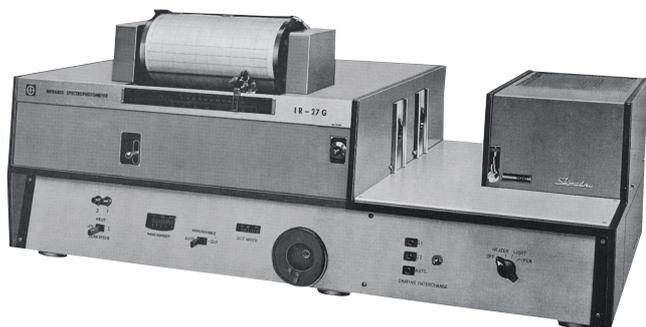


Fig. 4 島津ダブルビーム自記赤外分光光度計IR-27G型

マイクロコンピュータの発達に伴い、1980年頃になると分析機器にもマイクロコンピュータが搭載されるようになりました。Fig.5のIR-435型は1981年に発売された当社初のマイクロコンピュータ内蔵ダブルビーム自記赤外分光光度計で、スペクトルの記憶、差スペクトル、ピーク検出などのデータ処理が行え、赤外分光光度計の機能を大きく向上させました。



Fig. 5 島津ダブルビーム自記赤外分光光度計型IR-435型

4 FTIRの開発と分散型赤外分光光度計の終焉

分散型赤外分光光度計の場合、光源からの赤外光を分散素子で分光してスリットを通すために光量の利用率が低く、さらに検出器の熱電対が低感度で微小試料の測定は困難でした。また、現在FTIRで最も使われている全反射(ATR)付属装置を使用した場合でも、ノイズの少ない赤外スペクトルを測定するためにはスキャン速度を遅くする必要があり長時間を要しました。

このような難題を解決したのがFTIRでした。FTIRは分散型赤外分光光度計と比べて光量の利用率が高いために感度が高く、また安定性の高いレーザーを使用して干渉信号(インターフェログラム)をサンプリングするために波数精度が高いなどの利点があります。

FTIRは1970年代半ばに米国で発売されました。FTIRでは干渉信号をフーリエ変換して赤外スペクトルを求めますが、そのフーリエ変換を行う際に膨大な計算が必要で、当時は大型のコンピュータが使用されていました。また高価で一部の研究機関で使用されているにすぎませんでした。その後、前節でも述べましたが、マイクロコンピュータが発達し、これを使用することでFTIRの小型化と低価格化が進みました。



Fig. 6 島津フーリエ変換赤外分光光度計FTIR-4000型

Fig. 6は1984年に発売した当社初のフーリエ変換赤外分光光度計FTIR-4000型です。移動鏡の駆動を滑らかにするためにエアベアリング機構を採用しました。また、従来のダブルビーム自記赤外分光光度計と同じ様な感覚で測定できるようにするために、指定した積算回数毎に試料側光束と対照側光束が自動的に切り替わって測定が行えるようになっていました。当時はまだパーソナルコンピュータ(PC)が普及しておらず、専用の操作部で制御しました。定価は1,000万円を下回り、当時では画期的な価格でした。

FTIRはさらに小型化、低価格化が進み、1990年にFig. 7のフーリエ変換赤外分光光度計FTIR-8100型を発売しました。FTIR-8100型も専用の操作部を有し、キーボードのファンクションキーを使用してスペクトル測定、スペクトル画面の拡大・縮小、データ処理などが行えました。定価も300万円台となり、国内でのFTIRの普及が本格化しました。また、PCの価格が低下し普及するにつれて、PC制御のFTIRの需要が高まりました。これに応じて、1994年にPC制御のフーリエ変換赤外分光光度計FTIR-8200PC型とFTIR-8600PC型を発売しました。以後、発売したFTIRは全てPC制御で、現在販売しているフーリエ変換赤外分光光度計IRAffinity-1S型とIRTracer-100型に至っています。



Fig. 7 島津フーリエ変換赤外分光光度計FTIR-8100型

一方、分散型赤外分光光度計では1986年にダブルビーム自記赤外分光光度計IR-460型を発売しました。従来は光学的零位法の測光方式でしたが、このモデルでは対照光束と試料光束の光量の比を計算して赤外スペクトルを求める比率測光方式を採用し、測光精度を高めました。さらに、1988年にCRT画面をカラー化し機能を向上させたFig.8のIR-470型を発売しましたが、赤外分光光度計はFTIRの時代に移行しており、1995年のIR-470型の販売中止で当社の分散型赤外分光光度計は終焉を迎えました。



Fig.8 島津ダブルビーム自記赤外分光光度計IR-470型

5 むすび

1956年のAR-275型の発売から現在に至るまでに、当社が発売した赤外分光光度計の型名と発売年をTable 1に示します。この間に世界で販売され使用されてきた当社の分散型赤外分光光度計とFTIRの累計は約2万台に達しました。現在はFTIRの時代ですが、赤外分光光度計は異物分析や確認試験で必需の分析装置であり、今後もユーザーニーズに応じてさらなる発展を遂げていきます。

Table 1 赤外分光光度計の歴史

発売年	型名
1956	AR-275
1959	IR-27
1964	IR-27C
1965	IR-27G
1970	IR-400, IR-450
1974	IR-430
1977	IR-410
1978	IR-408, IR-420, IR-440
1981	IR-435
1984	FTIR-4000
1986	IR-460, FTIR-4100
1987	FTIR-4200, FTIR-4300
1988	IR-470
1990	FTIR-8100, FTIR-8100M
1991	FTIR-8500
1992	IRG-8000
1993	FTIR-8200, FTIR-8200D, FTIR-8600
1994	FTIR-8100A, FTIR-8200A, FTIR-8200PC, FTIR-8600PC, μ IR-8000
1997	FTIR-8300, FTIR-8700
1999	FAI-6000D
2000	FTIR-8400, FTIR-8900
2002	FTIR-8400S, IRPrestige-21
2008	IRAffinity-1
2013	IRTracer-100, IRAffinity-1S

なお、本稿は、

真壁英樹企画編集

「島津分析機器『ひと・モノがたり』パイオニアからリーダーへの60年」、(株)島津製作所発行、2006年を参考にして執筆しました。

分光放射率測定の実自動化について

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット 太田 宏

地球温暖化に対する様々な取り組みが行われていますが、遠赤外線放射材料は、加熱装置や保温材料のヒータ、炉材などに利用され、省エネルギーに貢献しています。

『FTIRによる分光放射率測定』(FTIR TALK LETTER Vol.13)で紹介したように、遠赤外線放射材料の評価のための基礎的なデータとなる分光放射率スペクトルの測定は、省エネルギー材料を研究する上で、非常に重要な手段ですが、手動で正確に測定するためには、試料の処理や黒体炉の温度設定などに手間と時間が掛かります。



写真1 放射率測定装置

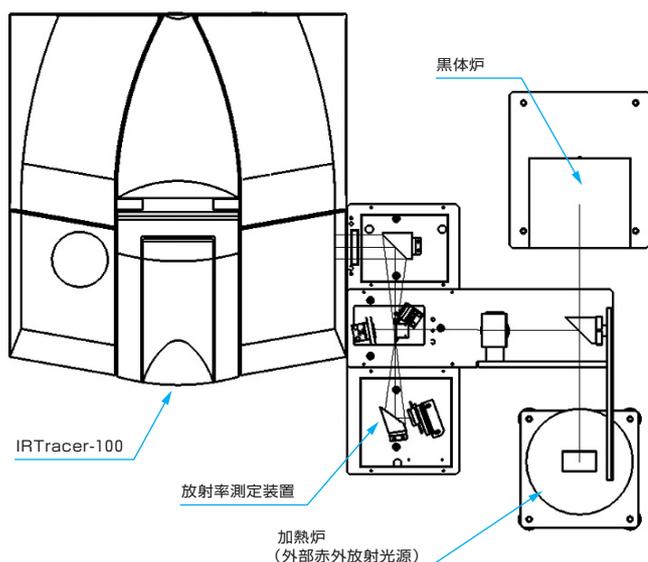


図1 システム構成例

手動による放射率測定

試料を加熱したときに放射される赤外線はFTIRで測定し、試料表面と同じ温度に設定した黒体炉から放射される赤外線です補正して、分光放射率スペクトルを求めます。

補正のために、黒体炉を用いるのは、FTIRが持つ光学部品の分光特性や電気回路の周波数特性(すなわち装置関数)を相殺するためです。手動で測定し、補正する場合、黒体炉の温度は、試料の表面温度と同じにしなければなりません。しかしながら、試料には厚みがあるために、試料表面温度は、試料加熱炉の温度に比べて、低くなってしまいます。このために、試料を2片用意し、1片に試料表面に黒体塗料を塗布して、そこから放射される赤外線のパワースペクトルと、黒体炉から放射される赤外線のパワースペクトルが一致するように、黒体炉の温度を調整していきます。その後、もう1片の試料に入れ替えて、パワースペクトルを測定し、温度調整後の黒体炉のパワースペクトルで補正し、分光放射率スペクトルを求めます。

放射率測定の実自動化について

このような作業は、非常に手間と時間が掛かるため、マクロプログラムを用いて、簡単に分光放射率を測定する方法を紹介します。

測定プログラムを起動すると、図2のようなメインメニューが表示されます。



図2 放射率測定プログラムのメインメニュー

このメインメニューの左から各ボタンにしたがって、操作することで、簡単に分光放射率スペクトルを求めることができます。

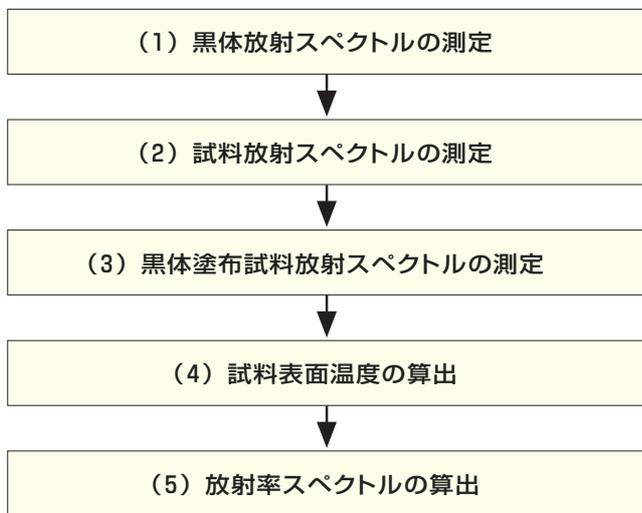


図3 放射率測定プログラムのシーケンス

各項目について詳細を記載します。

(1) 黒体放射スペクトルの測定

測定したい試料の加熱温度に黒体炉の温度を設定します。

黒体炉の温度が十分安定したら、[バックグラウンド測定] を押し、黒体炉から出る赤外領域のパワースペクトルを測定します。

試料の加熱温度は、一般的に200℃以上に設定します。

加熱温度を200℃以上に設定する理由は、図4に示すように、放射スペクトルは、200℃以下になると、2000 cm^{-1} (5ミクロン) よりも短波長側の信号が得られなくなるためです。

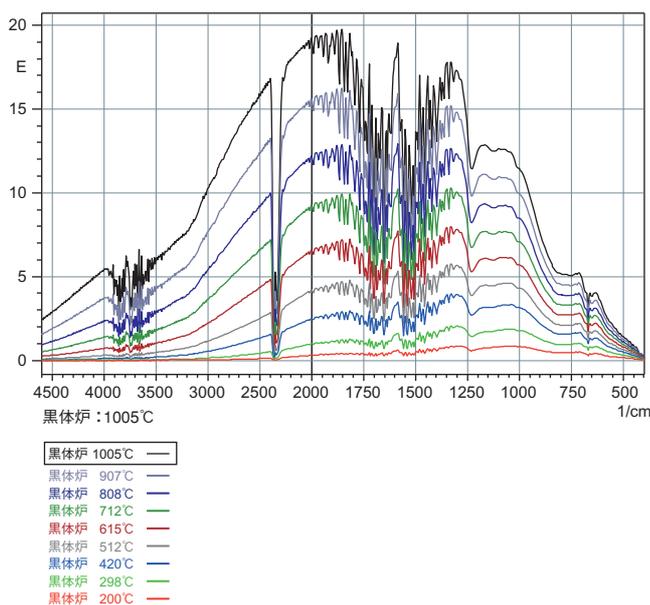


図4 黒体炉200～1000℃での放射スペクトルの例

(2) 試料放射スペクトルの測定

測定したい試料温度よりも20℃～50℃程度高い温度に試料加熱炉の温度を設定し、試料片を試料加熱炉に設置します。

試料片の表面温度が十分安定したら [サンプル測定] を押し、試料表面から出る赤外領域のパワースペクトルを測定します。

(3) 黒体塗布試料放射スペクトルの測定

試料片を試料加熱炉から取り出し、冷却後、黒体塗料を試料表面に塗布します。

黒体塗料を十分に乾燥させた後、再度試料加熱炉に設置して、試料片の表面温度が十分安定したら [黒体サンプル測定] を押し、黒体塗料を塗布した試料表面から出る赤外領域のパワースペクトルを測定します。

同一形状の試料片が2片あるならば、一片を [サンプル測定] 用に、もう一片に黒体塗料を塗布して乾燥させておけば、[黒体サンプル測定] までの時間を短縮できます。

(4) 試料表面温度の算出

[黒体サンプル測定] が終わると、黒体塗料を塗布した試料表面のパワースペクトルを黒体炉のパワースペクトルで割り、放射スペクトルを計算します。

両者の温度が異なると、放射スペクトルは、100%からずれて表示されます。

その場合、黒体炉のパワースペクトルをプランクの公式から計算し直した別の“温度”の新たなパワースペクトルを用いて放射スペクトルを再計算します。何度か再計算を繰り返しながら、放射スペクトルが最も100%に近くなる“温度”を求めます。

この“温度”が、試料表面温度となるわけです。(図5)



図5 試料表面温度の調整

プログラムでは、この時の放射スペクトルが画面上に表示されるので、ユーザーが任意の“温度”の放射スペクトルを目視で確認しながら、“温度”を調整することができます。

(5) 放射スペクトルの算出

ユーザーが決定した“温度”の黒体炉のパワースペクトルを用いて、試料の放射スペクトルを計算します。

実際の測定で用いる黒体炉や黒体塗料は、放射率が1.00ではなく、0.98～0.94程度の値となっているので、放射スペクトルを計算する場合には、これらの調整もおこないます。

これらの値は、あらかじめ、[設定]画面で設定をおこなうことが可能です。

設定

黒体炉の放射率 0.99

黒体塗料の放射率 0.95

黒体炉温度 400 °C

試料加熱炉温度 420 °C

補正係数 1

サンプル表面温度算出波数

1 3000

2 2500

3 2000

4 1300

OK キャンセル

図6 各種パラメータの設定

まとめ

このように、放射率測定プログラムでは、今まで手動でおこなっていた黒体炉の温度調整を1℃単位で簡単に処理できます。加えて、黒体炉や黒体塗料の放射率の計算も組み込まれており、より正確な分光放射スペクトルの算出が可能となりました。

また、プランクの式を用いることで、測定時と異なる温度での放射スペクトルも表示でき、温度による放射積分値の違いを比較することも可能です。

今後の放射率測定システムの機能向上にご期待ください。

スペクトル検索のコツ その2

—波数範囲と使用ライブラリの限定—

分析計測事業部 グローバルアプリケーション開発センター 岩前 はるか

スペクトル検索は膨大な数のライブラリスペクトルから未知試料に似たスペクトルを探すことができ、成分同定を行うのにとっても便利な機能ですが、目的の物質に近いスペクトルがなかなかヒットしないケースも多々あります。このような場合、検索パラメータの設定をうまく使うとより効率よく同定作業を進めることができます。今回はスペクトル検索を行う際に知っておくと便利な設定項目について、事例と共にご紹介します。

1. はじめに

解析が困難な異物、混合物のスペクトル解析方法のアドバイスとして、本誌Vol.22「差スペクトルの活用」ではスペクトル同士の引き算の活用法を、Vol.23「スペクトル検索のコツその1 複合検索の活用」ではスペクトルデータとテキスト情報を組み合わせた検索の活用法をご紹介しました。今回は、スペクトル検索の設定項目を使った検索のコツとして、波数範囲およびライブラリを限定した検索方法についてご紹介します。

2. スペクトル検索の設定項目

LabSolutions IR、IRsolutionソフトウェアを用いてスペクトル検索を行う際、設定する項目として大きく分けて次の3点があります。

① 検索対象とするライブラリ

② 検索対象とする波数範囲

③ 検索アルゴリズム

Fig. 1は実際の検索画面の設定項目です。

① 検索対象とするライブラリについては、設定画面でチェックボックスにチェックを入れたライブラリが検索対象となります。本誌Vol.23で紹介したプライベートライブラリを作成後にこの一覧に追加しておく、ソフトウェア標準のライブラリや市販のライブラリに加えてプライベートライブラリも検索対象に含めることができます。

② 検索対象とする波数範囲については、スペクトル検索を行う際にスペクトルの全波数範囲を検索対象とするのではなく、指定した範囲について一致しているスペクトルを検索することができます。

③ 検索アルゴリズムは、スペクトル検索に用いるアルゴリズムです。8種類備えています。比較的一致度の良い「適合一次微分差」または「一次微分相関」を推奨します。

使用するアルゴリズムによっては、同じライブラリを検索対象としても、異なる検索結果が得られることがあります。

① 検索対象とするライブラリ



② 検索対象とする波数範囲

③ 検索アルゴリズム

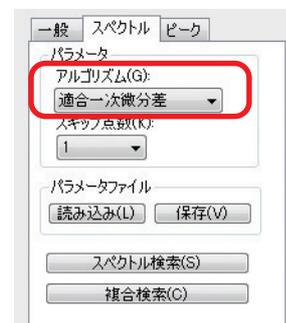


Fig. 1 検索画面の設定項目

3. スペクトル検索事例—波数範囲の限定

インスタントコーヒーの粉末を一回反射ATR法で測定したスペクトルについて検索を行いました。検索対象のライブラリは島津標準ライブラリをすべて選択し、波数範囲は設定せず、検索アルゴリズムは「適合一次微分差」を選択して検索を行いました。検索結果をFig.2に示します。バターやオリーブオイルなど、油脂類がヒットしました。インスタントコーヒー粉末とバターを比較すると、2800cm⁻¹付近、1740cm⁻¹付近などの大きなピークが一致していますが、1000cm⁻¹付近などのスペクトル形状は一致していません。

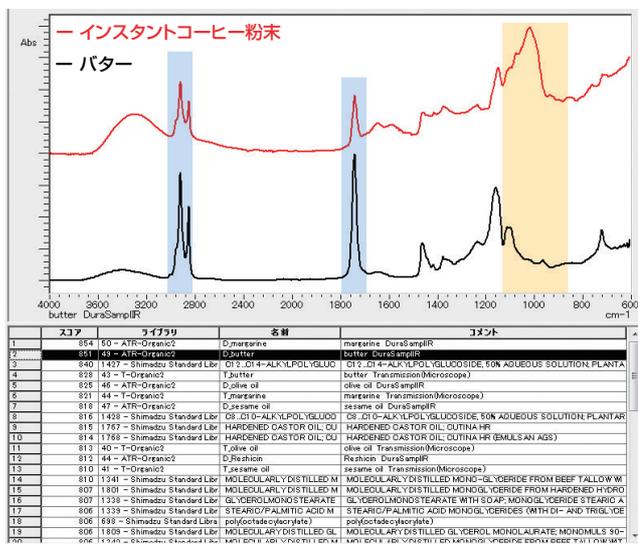


Fig. 2 インスタントコーヒー粉末の検索結果

この一致しない部分についてさらに検索を行う方法として、未知試料とライブラリスペクトルとの差スペクトルを取得するのも有効な方法ですが、ピークトップのずれなどにより、上手く引き算ができないことがあります。そこで、Fig.1の検索画面の②「波数範囲を使う」にチェックを入れると、簡単に特定の波数範囲のみを対象としてスペクトル検索を行うことができます。Fig.3に波数範囲の設定画面を示します。ここでは、インスタントコーヒー粉末のスペクトルとヒットしてきたバターライブラリスペクトルとの比較で違いがあった領域として、 $600\text{--}1120\text{cm}^{-1}$ 、 $3000\text{--}4000\text{cm}^{-1}$ 付近を指定しています。最大で10個の範囲を指定することができます。この状態で検索を行うと、ここで四角に囲まれている波数範囲について、インスタントコーヒー粉末のスペクトルに波形の近いものがヒットするようになります。

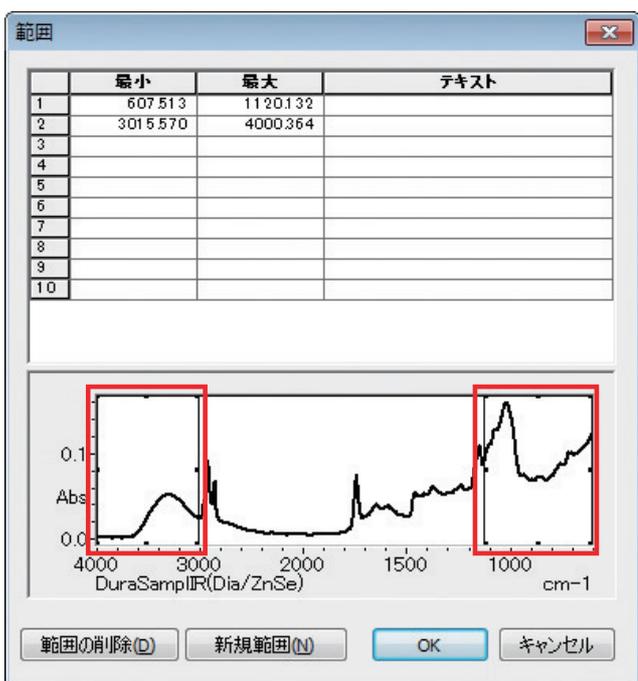


Fig. 3 波数範囲の設定画面

波数範囲を限定した検索結果をFig.4に示します。Fig.2に示した検索結果とは異なり、スターチなどが上位にヒットしています。Fig.5はインスタントコーヒー粉末のスペクトルと、ライブラリのバターとスターチのスペクトルを重ね描きで比較したものです。特徴的なピークが一致しており、測定した粉末は油脂と多糖類の混合物であると推定されます。インスタントコーヒーにはどちらも含まれている成分であり、妥当な同定結果と考えられます。

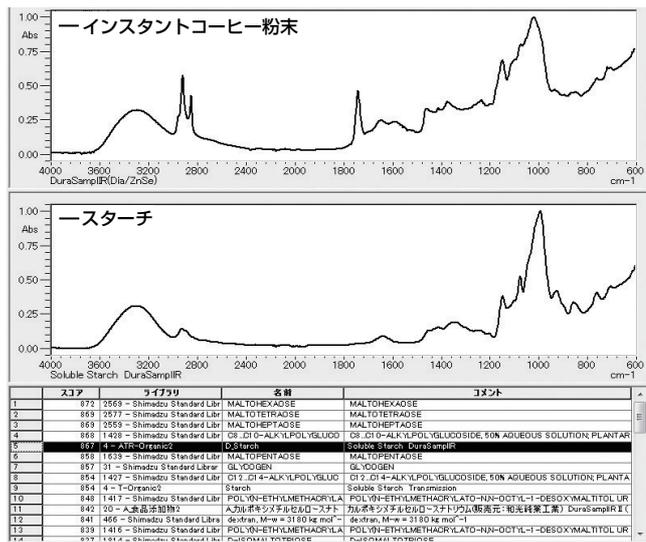


Fig. 4 波数範囲を限定したときのインスタントコーヒー粉末の検索結果

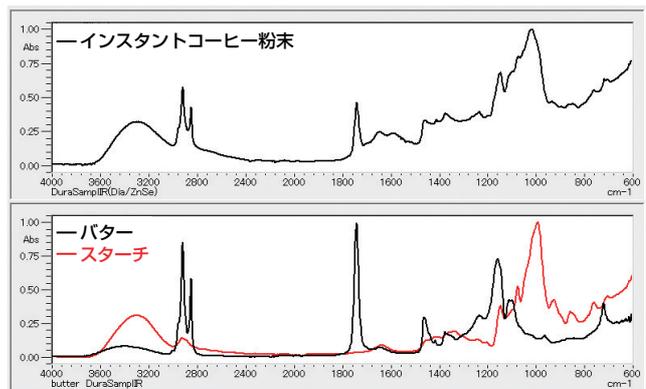


Fig. 5 インスタントコーヒー粉末のスペクトル(上段)とバターとスターチのライブラリスペクトル(下段)

4. スペクトル検索事例—ライブラリの限定

全波数範囲を対象とした検索と波数範囲を限定した検索の2つの検索結果から、インスタントコーヒー粉末には油脂と多糖類という有機系の2成分が含まれていると推定されました。この情報を元に使用するライブラリを限定して検索すると、2成分がともに上位にリストアップされますので、未知試料スペクトルと重ね描きして比較することができます。

5. おわりに

未知試料スペクトルの同定を行う際のスペクトル検索のコツとして、スペクトル検索に使用する波数範囲の限定、ライブラリの限定によって解析を進める方法をご紹介しました。解析したいスペクトルに合わせて、差スペクトルの計算や検索方法の工夫など、さまざまな角度からアプローチすることでより効率的に解析を行うことができます。

数多くのライブラリスペクトルを検索対象としているときには、スコアのわずかな差でヒットリストの下方にあったスペクトルが、ライブラリを限定して検索することで上位に挙がるようになります。

今回の場合は、分析に一回反射ATR法を用いており、有機系の成分と推定されたため、「A-食品添加物2」、「ATR-Organic2」、「ATR-Polymer2」の三つのライブラリを指定して検索を行いました。島津標準ライブラリでは、“ATR”もしくは“A”と頭についているライブラリにはATR法で取得したデータ、“T”とついていないライブラリには透過法で取得したデータを収録しています。ライブラリを限定して検索したインスタントコーヒー粉末の検索結果をFig. 6に示します。Fig. 2に示した最初の検索結果でヒットしていたバターだけでなく、スターチも上位にリストアップされました。

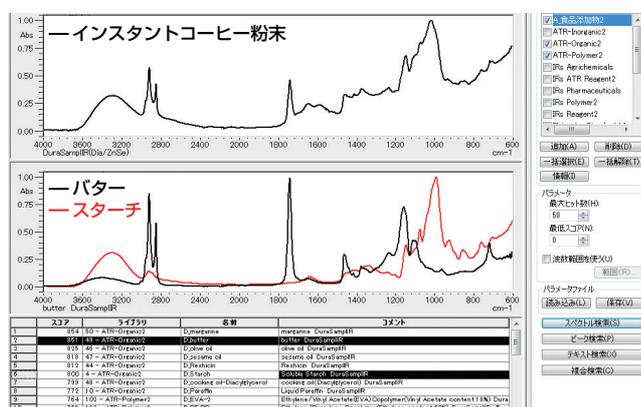


Fig. 6 検索対象ライブラリを限定したときのインスタントコーヒー粉末の検索結果

このように、未知試料に含まれる成分が類推できる場合には、使用するライブラリを限定した検索が効果的です。たとえば、樹脂の添加剤など、無機化合物である可能性が高いと推測できる場合であれば、無機化合物のスペクトルを収録している「ATR-Inorganic2」、「T-Inorganic2」だけを検索対象とします。試料の外観、形状などからプライベートライブラリに登録した過去の異物と近い可能性がある場合であればプライベートライブラリだけを検索対象とします。検索するスペクトルに関して情報が少ない状態では、すべてのライブラリを対象にすることでより多くの候補の中から近いものを探することができますが、どういう系統の物質か目星がついている場合には、ライブラリを限定した検索も有効です。より具体的に官能基や成分名が分かっている場合には、前号で紹介した「複合検索」も活用することができます。検索対象のライブラリ、波数範囲の設定は同時に指定することができ、複合検索とも併用できます。

今号は、誌面の都合により、Q&Aを休載いたします。

紫外・可視・近赤外分光光度計

UV-3600 Plus

新製品



UV-3600 Plus用
150mm大型積分球付属装置

ISR-1503/ISR-1503F



150mm大型積分球ISR-1503を搭載したUV-3600 Plus

- 粉体、紙、布地などの固体試料の反射スペクトル測定および溶液試料、固体試料の透過スペクトル測定に使用する、150mm ϕ 大型積分球です。
- 試料の表面状態などに影響されない安定した測定が可能で、色彩測定などに最適です。
- ISR-1503Fはスペクトロン型積分球です。水分の吸収の影響を受けないので近赤外領域での高感度測定が可能です。

FTIR
TALK LETTER

Vol. 25
September 2015

発行日 ● 2015年9月10日
編集・発行 ● 株式会社島津製作所 分析計測事業部 グローバルアプリケーション開発センター
連絡先 ● 分析計測事業部事業企画部“Shim-Solutions Club”事務局
〒604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1
E-mail: analytic@group.shimadzu.co.jp