





UV TALK LETTER 第20号発刊に寄せて …… P.2 光反応評価装置 Lightway のご紹介 …… P.3 Applications LabSolutions UV-Visの評価機能の紹介 …… P.6 Q&A 標準品を用いた検量線作成における注意点を教えてください。…… P.13 光反応評価装置 Lightway …… P.14

## UV TALK LETTER 第20号発刊に寄せて



グローバルアプリケーション開発センター長 中島 宏樹

UV TALK LETTERは2008年の春に発刊をスタートさせ、途中発刊中止期間もございましたが、今回第20号発刊を迎えることができました。これもひとえに、読者である皆様のおかげであり、この場をお借りして厚くお礼申し上げます。

紫外可視分光光度計の歴史は非常に古く、製品化された 最初の装置が上市された1945年からすでに75年となります。 弊社も遅ればせながら1952年に紫外可視分光光度計を上 市し、現在に至るまで開発の歩みを続けてまいりました。

紫外可視分光光度計の主な用途は定量分析やスペクトル 測定であり、医薬・化学・電気電子・機械輸送機分野の民間 企業のみならず、大学の学生実験用途に至るまで、様々な 分野でご使用いただいておりますが、近年では自動運転技 術のキーとなるLiDAR (Light Detection and Ranging)用 の材料評価にも紫外可視分光光度計が利用されておりま す。なお、一部ではLiDAR市場は2020-2025年にCAGR約 13%の成長が見込まれ、2025年には46億ドルに達すると も言われており、弊社としましても注力している分野の1つ でございます。

また新型コロナウイルスが猛威を振るっている中で消毒用 アルコール需要も高まっており、消毒用アルコールの混合物 有無の評価にも紫外可視分光光度計が使用されております。

さらに弊社では、新しい紫外可視分光光度計市場を開拓 するため、先日、光反応評価装置Lightway™を上市しました。 光触媒や人工光合成による環境を考慮した二酸化炭素削減 や、クリーンエネルギー開発のための評価に非常に有効な 装置です。詳細は本稿内にてご説明しておりますので、是非 ともお読みください。 現在、世界は新型コロナウイルスの脅威のため、お客様 の日常業務にも支障をきたす状況が続いていることと思い ます。弊社におきましても厳しい状況ではございますが、こ の状況下でも開発という歩みを止めず、今後も皆様に愛さ れる製品作りに邁進してまいります。

今後とも、島津紫外可視分光光度計を、よろしくお願い申 し上げます。

## 光反応評価装置Lightwayのご紹介

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット玉木 隆宏

### 1. 概要

人工光合成、光触媒、フォトレドックスなどの光反応性物質 はより高い効率のエネルギー変換過程が求められます。この 効率を定量的に評価する指標の一つに光反応量子収率があり ます。光反応量子収率を求めるためには基質が吸収するフォ トン数(以下、吸収フォトン数と表記)を定量的に求める必要 がありますが、従来法では、鉄オキサラートなど既存の化学光 量計でサンプルへの照射フォトン数を校正していました。しか しながら、

①化学光量計の調製を行う必要があるため、作業者による誤 差が生じやすい

②校正する照射光の波長に応じて化学光量計の種類を切り替 える必要があるため、評価には多くの時間が必要

などの問題点が指摘されています。

これらの問題点を解消するため、島津製作所では化学光量 計を用いずに照射フォトン数を自動校正する光反応評価装置 Lightway (製品名:PQY<sup>™</sup>-01)(図1)を開発し、早く、簡単に、 正確に、光反応性物質の吸収フォトン数を測定することを可 能にしました。

ここでは、今回開発したLightwayの特長を中心にご紹介します。

#### Rinnanzy Rinna Rinnna Rinna Rinna Rinna Rinna Rinna Rinna Rinna Rinna Rinna Ri

図1 光反応評価装置Lightway<sup>™</sup>の外観

### 2. 光反応量子収率と吸収フォトン数



図2 反応モデル

図2に示すように、サンプルに光が照射された際、サンプル の色が変化する場合や、サンプルから液体や気体が生成され る場合、光反応量子収率は次の式で定義されます。

式(1)で用いられる吸収フォトン数は以下の式によって定 義されます。なお光反応測定中におけるサンプルの吸収率経 時変化は指定時間間隔で測定する吸光度スペクトルより計算 します。

吸収フォトン数 = 照射フォトン数 × サンプルの吸収率 ・・・ 式 (2)

式(2)より、吸収フォトン数を求めるには照射フォトン数を 校正する必要があることがわかります。Lightwayでは測定毎 にソフトウェアが照射フォトン数を自動校正をするため、照射 したい波長の照射光源を装置にマウントし、ソフトウェア上で 照射したいフォトン数を設定するだけで光反応測定を行うこと ができます。この結果、光反応量子収率を評価するために必 要な吸収フォトン数を決定することができます。 3. 測定画面

ここでは、Lightwayを制御するソフトウェア PQY-Meas についてご説明します。PQY-Meas では、図3 に示した①~⑤のエリアを 操作することで簡単に光反応測定を行うことができます。



図3 Lightway 制御ソフトウェア PQY-Meas の画面

#### ①測定条件

サンプルに照射する光の波長を選択し、光反応測定を行う 時間と測定中にサンプルの吸光度スペクトルを測定する間隔 を設定します。また光量校正ボタンを押すだけで、光量の校 正も可能です。ここでは、照射する光の波長を365 nmに設定 しています。

### ② モニター波長

測定中、設定した指定波長における吸光度の経時変化を ソフトウェア右上のグラフにて描画することができます。最大 で5波長まで設定可能です。

#### ③ データファイル情報

測定結果ファイルを保存するディレクトリと測定結果ファイ ルの名前を設定します。

#### ④ 光量調整

測定中におけるサンプルへの照射フォトン数を設定します。

照射フォトン数は単位時間あたりのフォトン数としてphotons/s または einsteins/s で設定可能です。照射フォトン数を設定後 に光量設定ボタンを押すと、分光器とソフトウェアによって自 動で照射フォトン数が設定したフォトン数に近づくように調整 されます。化学光量計の場合は調製と照射フォトン数校正の ために数時間を要しますが、Lightway では照射フォトン数を 設定しクリックするだけで、数分以内で照射フォトン数校正が 完了します。光量設定後、照射光のエネルギースペクトルが ソフト右下のグラフに表示されます。

#### ⑤ 測定ボタン

測定準備を押してベースライン測定を行った後、測定開始 ボタンを押すと光反応測定が開始します。この際、誤操作を防 止するため、図4のようなダイアログが表示され、ソフトウェ アが分析手順をナビゲートします。



図4 作業確認ダイアログ

次に、サンプルがジアリールエテン系化合物のフォクロ ミック化合物である1,2-Bis(2,4-dimethyl-5-phenyl-3-thienyl) -3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-cyclopenteneのエタノール溶液(濃 度:1×10<sup>-3</sup> mol/L)の場合を例にとり、光反応測定結果につ いてご説明します。この物質は365 nm以下の紫外光を照射されると375 nm,575 nmの吸光度が隆起し、青色になる特性があります。



図5 測定結果画面

#### ⑥合計吸収フォトン数、合計照射フォトン数

光反応測定中にサンプルが吸収したフォトン数とサンプル に照射されたフォトン数を累積値として表示します。

#### ⑦指定波長モニター結果

光反応測定中の指定波長における吸光度の経時変化を表示します(図5では365 nm, 380 nm, 550 nm, 570 nm, 590 nm における吸光度値を表示)。

### ⑧ 吸光度スペクトル経時変化結果

光反応測定中の吸光度スペクトルの経時変化を表示します。図5に示したサンプルでは350 nm以下の紫外域にのみ吸収が見られますが、365 nmの光を照射することにより、375 nmおよび575 nm付近に吸収が見られるようになることがわかります。

光反応測定結果はcsvファイルに出力され設定時間毎の 吸光度スペクトル(波長250 nm~800 nmの吸光度値)、累積 の照射フォトン数、累積の吸収フォトン数、単位時間に照射さ れるフォトン数が保存されます。

### 4. さいごに

島津製作所製光反応評価システムLightwayと制御ソフト ウェアPQY-Measをご紹介しました。この装置を用いることで、 従来法と比較して、光反応性サンプルの光反応量子収率計算 に必要な吸収フォトン数の定量評価がより早く、より簡単に、 より正確に行えます。ご興味のある方は、是非弊社営業およ び代理店までお問い合わせください。

### 5. 謝辞

本製品の開発にあたり、国立大学法人東京工業大学理学院化学系教授石谷治先生、助教玉置悠祐先生には多くの ご協力およびご助言をいただきました。この場をお借りし、 お礼申し上げます。

### **Applications**

### LabSolutions<sup>™</sup> UV-Visの評価機能の紹介

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 安保 寛一

島津紫外可視分光光度計UV-i Selection<sup>™</sup>では新しく装置制 御用ソフトウェアとしてLabSolutions UV-Visが標準搭載され ました。このLabSolutions UV-Visは装置の制御はもちろんの こと、測定されたデータをもとに演算や判定を行うスペクトル 評価機能が搭載されています。今回解析作業の省力化に力を 発揮するスペクトル評価機能をご紹介いたします。

### 1. LabSolutions UV-Vis ソフトウェア

UV-i Selection 装置制御用ソフトウェア LabSolutions UV-Vis には、直感的操作が可能な「スペクトル測定」、「定量測定」、 「フォトメトリック測定」、「タイムコース測定」の4つの測定モー ドがあります。それに加え解析作業の省力化を実現するエクセ ル転送機能やスペクトル評価機能が標準搭載され、さらには 万全なデータインテグリティに対応した強力なデータ管理機能 にも対応することができます。

スペクトル評価機能には、標準で8種類33項目に及ぶ評価 項目があり、さらにオプション追加機能としてカラー計算、膜厚 計算、日射透過率/反射率計算、UPF計算が用意されています。 またスペクトル評価機能には合否判定機能がついており、評価 値としきい値との比較を行い、数値の大小など様々な条件の判定を行うことが可能です。

図1にスペクトル評価画面を示します。測定スペクトルの評価を行うには、まず(1)「ファイル情報」ボタンをクリックし、評価結果を記録するファイル名を入力します。次に評価テーブルに設定する項目を選択するため、(2)「テーブル設定」をクリックします。さらに表示された「テーブル設定」画面の(3)「追加」ボタンをクリックして評価項目の設定を行います。設定されたテーブルはテンプレートとして保存可能です。

このスペクトル評価機能を医薬品の純度試験、光学部品の 品質管理、製品の色管理などの例を挙げながら紹介します。



図1 スペクトル評価画面

### 2. 医薬品の確認試験、純度試験

日本薬局方 (JP) には、医薬品に関する確認試験や純度試 験に関する規定が書かれており、品目ごとに一定の波長に吸 収ピークがある、吸光度が一定値以下であることなどが記載さ れています。

例えばエタノール、無水エタノール、消毒用エタノールの純 度試験には「他の混在物」が項目として挙げられています。紫 外可視分光光度計、5 cm セルを用いて波長235 ~ 340 nm に おける吸収スペクトルを測定するとき、240 nm、250 ~ 260 nm及び270~340 nmにおける吸光度は、それぞれ0.40、 0.30及び 0.10以下であることが定められています。

紫外可視分光光度計を用いて無水エタノールの測定を行い ました。図2に無水エタノールのスペクトルを示します。このス ペクトルは、無水エタノールの純度試験規格を満たしておりま すが、実際に人が判定を行う場合、項目を確認しながら慎重に 行わなければミスなどが発生する可能性もあります。このよう な判定時間の削減に役立つ機能がスペクトル評価機能です。



図2 無水エタノールの吸収スペクトル

無水エタノールの場合、吸光度で3つの判定条件がありま すが、「測光値 - 一点」と「最大値 - 一点」を使用して判別が 行えます。 図3に「測光値 - 一点」の評価の詳細設定画面を示します。 この画面で設定を行い、波長を240 nm、合否判定基準 0.40 以下とします。

まず、240 nmにおける吸光度0.40以下の設定を行います。

相關共同	名称 240nm:0.4	240nm:0.40以下				X
<ul> <li>○ 満先値</li> <li>■ 2((A))</li> <li>● 支((A))</li> <li>● (A))</li> <li>● (A))</li> <li>● (A))</li> <li>● (A))</li> <li>○ (A))&lt;</li></ul>	前処理 ロブランクスペクト、 ロペースラインをき	Nを差し引く PU引く 波長地	BL(400.00;600.00)	波長	240.00	nm
	パラメータ への設定 1001設定	<b>係数</b> 係数	波長		UK	ATT DEN
<ul> <li>CELA9</li> <li>CELUV</li> <li>マンセル表色希(HV/C)</li> <li>メタメリズム</li> <li>黄色度</li> <li>日色度</li> </ul>	評価値=	1.00000 * DATA(240	1.00)			
<ul> <li>● 是売</li> <li>● 課厚</li> <li>● 日射透過率/反射率</li> <li>● ユーザー定義</li> </ul>	小数点以下の桁数 一合否判定を行う	3 〜 評価値がしきい値 しきい値1	U <b>TOBRIGH</b> Utili	<b>v</b> 12		

図3 「測光値 - 一点」評価の詳細設定画面

次に残りの条件を設定します。図4に「最大値 - 一点」の評価の詳細設定画面を示します。波長範囲を指定することでその範囲の吸光度の最大値を読み取ります。

波長域250~260 nm、合否判定基準0.30以下と波長域 270~340 nm、合否判定基準0.10以下の2つの条件を設定 します。



図4 「最大値 - 一点」評価の詳細設定画面

以上の判定条件を用いて無水エタノールと模擬的に作成 した不合格品の合否判定結果を図5に示します。無水エタ ノールでは3つそれぞれの項目で吸光度が合格範囲内であ ることが確認できます。一方、不合格の場合、3項目中2項目 で不合格となり、評価行が赤色になり一目でわかるように表 示されます。

また測定後、データを自動的に評価テーブルに追加して合 否判定することができますので、試料を測定するだけで判定 が完了できます。



図5 合否判定結果

### 3. 光学材料の品質管理

カメラ、眼鏡レンズなどに用いられる光学材料は、使用する 目的によって一定の透過率や一定の波長特性をもつ必要があり ます。このような波長特性の確認にはよく紫外可視分光光度計 が用いられますが、データの評価(確認)には別途表計算ソフ トウェアを用いることが少なくありません。LabSolutions UV-Vis では測定と評価が同一ソフトウェア内で可能となりました。

ここでは、カットフィルターの評価例を紹介します。図6に カットフィルターの透過スペクトルを示します。





図6から確認できるようにこのフィルターは主に紫外領域の 光をカットして、可視光領域の光を通すフィルターであること がわかります。このような材料で重要とされる特性はカットオ フ波長、紫外領域の低透過率などです。そこで今回カットオフ 波長の評価として透過率50%になる波長が385~395 nmの 間にあること、低透過率の評価として360 nmより短波長側が 0.1%より透過率が低いことを条件としてフィルターの評価(判 定)を行いました。

まずカットオフ波長の評価には「カットオフ-オーバー」を 用います。「カットオフ-オーバー」は低い透過率の側から走 査し設定した透過率を超えた波長を読み取ります。「カット オフ-オーバー」の評価の詳細画面を図7に示します。図の (1) 波長域を200~600 nm、(2) しきい値(透過率)を50%、 (3) 走査方向を"短波長側から"を設定します。これで50%カッ トオフ波長を読み取ることができます。さらにこの波長が385 ~395 nmの間にあることを(4) 合否判定で設定します。小 数点以下の桁数、評価基準を"評価値がしきい値の間にあれ ば合格"を選択し、しきい値1に385 (nm)、しきい値2に395 (nm) とします。名称については今回"カットオフ-オーバー" としましたが任意の名称に変更できます。



図7 「カットオフ-オーバー」評価の詳細設定

次に200 ~ 360 nmの透過率の確認を設定します。透過率の評価には「最大値 – 一点」を用います。「最大値 – 一点」の評価の詳細画面を図8に示します。図の(1)波長域を200 ~ 360 nm と設定します。これで200 ~ 360 nm の吸光度最

大値を読み取ることができます。さらに最大透過率が0.1%以下であることを(2)合否判定で設定します。小数点以下の桁数、評価基準として"評価値がしきい値以下にあれば合格"を 選択し、しきい値1を0.1とします。



図8 「最大値 – 一点」評価の詳細設定

以上の条件によるカットフィルターの評価結果を図9に示し ます。カットオフ波長と300~360 nmの最大透過率と合否判 定結果が表示されています。このフィルターは透過率50% カットオフ波長 391.5 nm で 300 ~ 360 nm の透過率は 0.02% 以下であるとわかります。このように時間や手間をかけずに光 学特性の評価が可能です。



図9 合否判定結果

### 4. カラー計算

色は人間が目視で観察して差を判断することもできますが、 色の表現には個人差があり、人によって判断基準が異なる場 合があります。一方カラー計算では、色彩そのものや色の差 を数値化することができるため、同じ基準で判断(評価)する ことが可能となります。色を数値化することによって製品の管 理などに広く利用できます。

オプション追加機能のカラー計算では、XYZ表色系、CIE Lab表色系、CIE Luv表色系、マンセル表色系などを用いた色 彩の表示だけでなく、色差、メタメリズム(条件等色)、黄色度、 白色度が評価できます。また設定ではJIS、ASTMなどの規格、 測色イルミナント(光源)、観測視野の選択も可能です。これら を別項目として設定することで、異なる条件での数値を並列で 表示することもできます。

ここでは、サンプルの色の評価をCIE L\*a\*b\*表色系で行い ました。規格をJISZ8781-4-2013、測色イルミナントをD65、 観測視野を2°としました。設定例として「CIELAB - 明度指数 L\*」の評価の詳細設定画面を図10に示します。色座標a\*,b\* も同じ規格、測色イルミナント、観測視野で設定を行いました。



図10 「CIELAB - 明度指数L\*」評価の詳細設定

着色された3種類の紙を反射測定しました。それぞれのスペクトルとカラー計算結果(評価結果)を図11に示します。測定完了と同時にL\*a\*b\*の値が表示可能です。



図11 カラー計算結果

さらに、カラー計算結果は、グラフ表示も可能です。図12に評価結果の色グラフ表示を示します。各サンプルは凡例の色で示されています。LabSolutions UV-Visでは、色の評価も簡単に行うことができます。



図12 色グラフ表示

5. まとめ

LabSolutions UV-Visの評価機能には、8種類33項目に及ぶ 評価項目が標準搭載されており、さらにオプション追加機能の カラー計算などが可能です。今回、医薬品の純度試験、カット フィルターの特性評価、製品の色の管理を例にスペクトル評 価機能を紹介しました。この評価機能を使うことによって、作 業時間の短縮や人為的なミスなどの削減が可能となり、製造 の効率化やコストダウンを図ることができます。

### Q&A

## 標準品を用いた検量線作成における注意点を 教えてください。

分光光度計をはじめ様々な装置で、定量分析を目的として 濃度既知の標準試料を測定し、検量線を作成する場面があり ます。「JIS Z8461 標準物質を用いた校正(検量線が直線の 場合)」には、検量線の作成方法について記載があり、校正 関数(検量線)の初めての評価には検量点を4個以上[校正 関数(検量線)の直線性に疑いが持たれる区間については、 いずれの区間でも少なくとも3個]使用することが望ましい、 と記されています。

異なった濃度の標準試料2点を用意すれば直線を引くこと はできますが、試料に直線性があるかどうかを判断すること はできません(図1左図参照)。図1右図のように、2点の間 にもう1点異なった濃度の標準試料を用意することで、直線 性があるかどうか確認することができます。さらに検量点を 増やせば、直線性を検証できる区間はより多くなります。

図2にモリブデン青吸光光度法による全リンの検量線を示 します。図2のように先述の必要数を満たし、できる限り等間 隔かつ定量目的の領域を含むように標準試料を準備すること で、検量線全域にわたって偏りなく直線性の評価をすること ができます。直線性が良好な場合、相関係数の二乗値r<sup>2</sup>は1 に近づきます。

測定結果には装置の測定誤差以外にも試薬の調製による ばらつきなども影響します。作業時間や労力を考慮して、適 切な検量点数を設定してください。



図1 直線性の確認



図2 モリブデン青吸光光度法による全リンの検量線

光反応評価装置 PQY-01

# Lightway

### 実験プロセスの短縮

化学光量計を用いた従来法比較で大幅な 時間短縮を実現

### 正確・簡単なフォトン数の計測

・化学光量計を使用せず吸収フォトン数を算出

- ・調整が不要のため個人差による誤差を解消
- ・長時間安定したLED光源を採用



### Ru-Ru超分子光触媒におけるCO2還元反応の光反応量子収率測定



還元反応により生成したCOガスはガスクロマトグラフで測定(縦軸)。 またLightwayで測定された吸収フォトン数を横軸に取り、その傾き から光反応量子収率を算出。

光触媒反応によるCO生成量子収率は40%であると決定された。

※生成物が液体の場合には、液体クロマトグラフによる測定が有効です。

ご提供:国立大学法人東京工業大学 理学院化学系 教授 石谷治先生、助教 玉置悠祐先生

### 関連装置



島津ガスクロマトグラフ Nexis<sup>™</sup> GC-2030

絡

発 行



島津液体クロマトグラフ Nexera<sup>™</sup> シリーズ

Lightway、PQY、LabSolutions、UV-i Selection、NexisおよびNexeraは株式会社島津製作所の商標です。 その他、本書に掲載されている会社名、製品名、サービスマーク、およびロゴは、各社の商標および登録商標です。なお、本文中にはTM、®マークを明記していない場合があります。



Vol

July 2020

2020年7月15日 Θ

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 編 集・発 行 分析計測事業部事業企画部"Shim-Solutions Club"事務局 先 〒604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1 E-mail: analytic@group.shimadzu.co.jp