

FTIR

TALK LETTER

Vol. 30
May 2018



桐箱の台に立てられた「蝶」と呼ばれる的に向かって扇を投げ、得点を競う投扇興。

ATR FT-IRと多変量解析（ケモメトリックス）によるセルロース繊維布地の判別 …… P. 3

IRspirit 開発秘話（小型化・効率化のテクノロジー） …… P. 8

EDX-FTIR統合解析ソフトウェア EDXIR-Analysisの活用 …… P. 11

FTIR TALK LETTER

第30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
古田 大

2003年秋に第1号を発刊したFTIR TALK LETTERですが、このたび第30号の発刊を迎えることができました。これもひとえに愛読者の皆様のおかげであり、この場をお借りして深く御礼申し上げます。

FTIR TALK LETTERは発刊当初より、FTIRを活用されている研究者、分析者の皆様の活用事例のご紹介と弊社技術者によるFTIRに関する用語解説や製品紹介の記事で構成されてきました。研究者の皆様の寄稿においては、Vol.21以降も様々な試料（岩石、高分子材料、グラフェン、触媒、ガスなど）の評価事例を紹介していただきました。今後も各分野での活用事例をご紹介しながら、FTIRの有効性をお伝えできればと思います。

また、解説記事においては、より初心者の方にも親しみを持って読んでいただけるよう基本的な用語を取り上げ、日常の疑問を解決できるように心がけていきます。

製品紹介記事は新製品の発売に合わせて随時その特長をお伝えしてきました。最近発売された弊社装置には、2016年5月に発売された自動不良解析システム（赤外顕微鏡）AIM-9000、また、2017年10月に発売されたコンパクトFTIR、IRSpiritがあります。

特にここ数年、FTIRの汎用化が進む中でコンパクトな装置の普及が進んできました。当社も昨年IRSpiritを発売することができ、ようやくコンパクトFTIRを望まれていたお客様に装置提供ができる状況となりました。コンパクトFTIRの特長は小型・低コストという特質を活かして、特定の目的に特化した専用アナライザーとして対応できる点です。

例えば、弊社では異物分析専用のスペクトライブラリを作成していますが、1回反射ATR装置と専用のマクロプログラム（IR Pilot）を活用することにより、簡単に測定・解析・印刷までの作業を行うことができ、異物専用アナライザーとして

の活用が可能です。本誌では「コンパクトFTIRのご紹介」（Vol.29）として既に紹介されています。今後も様々な用途でアナライザーとして活用されることを期待しています。

誌面の説明だけではわかりにくいこともあるかと思います。そういう場合には、是非とも当センター員にご相談ください。当センターは、製品とお客様をつなぐための架け橋的な存在であり、本誌の存在意義もまたそこにあると認識しております。

第30号の発刊を迎えるまでに15年の歳月を要しましたが、その間執筆・編集作業に従事してきた編集陣、またそれを支えていただいた社外執筆者、および愛読者の皆様に改めて敬意を表します。弊社には同じ技術情報誌として“LC TALK”があります。すでに100号を突破し、30年間におよぶ発行の歴史は、HPLC発展の歴史そのものであるとご評価もいただいております。本誌もFTIRユーザーの皆様の座右の書となれるよう今後も有用な情報提供に努めてまいりますので引き続きご支援のほどよろしくお願いいたします。

ATR FT-IRと多変量解析 (ケモメトリックス) による セルロース繊維布地の判別



東京農工大学 大学院連合農学研究科
教授 高柳 正夫

1. はじめに

分光計測で得られたスペクトルに多変量解析(ケモメトリックス)を適用して定性的、定量的に有用な情報を獲得することが一般的になってきた。この解析法は、スペクトルを分子科学的に読み解いて(例えばバンドの帰属や観測される信号の起源の検討などにより)分子や物質の構造や状態の知見を得た上で定性的、定量的な情報を得るという従来からのスペクトル解析法とは大きく異なる手法である。理論的な解釈をすることなしにスペクトルの解析を進めるので、得られた結果の根拠が薄弱となる場合もある。しかし分子科学的にはスペクトルの明確な解釈が困難な状況でも、有用な情報を得ることができる。多変量解析を基本的な要素技術の一つとするビッグデータ解析、ディープラーニングやAIなどが広く用いられるようになってきた昨今、非常に多くの情報を含有する可能性があるスペクトルの解析にも高度な多変量解析を応用して、従来では得ることが困難だった情報を抽出することが重要だと思われる。

近赤外光の領域では、スペクトルを分子科学的に読み解くことが容易ではないために、従来から多変量解析によるスペクトルの解析が広く行われてきた¹⁾。穀物中の水分定量や果実の糖度測定など農作物や食品の分野を中心にスペクトルの多変量解析による分析が広く行われており、実用化されているものも少なくない。最近では、医薬品や工業製品への応用も増えている。一方、紫外可視や中赤外の領域では、従来からスペクトルを分子科学的に解析することが広く行われていたために、多変量解析はまだ一般的と言えるほどには使われていない。

近年、赤外(中赤外)領域のスペクトル測定ではATR(Attenuated Total Reflection)法が一般的に用いられるようになってきた。ATR法を用いると、多くの試料について測定の前処理がほとんど不要となるので、測定可能な試料の範囲が従来よりも格段に広まった。このことは、赤外分光法を今まで以上に重要な分析手法に変えたように思える。一方で、前処

理無しの非破壊測定による複雑な混合物への応用が増えてきた。そのために、測定されたスペクトルのバンドの帰属や、標準スペクトルとの比較などの従来からの手法による解析が困難な場合が多く見られるようになってきた。そのような場合に、多変量解析が威力を発揮する。

我々は、近赤外分光法と赤外(中赤外)分光法に多変量解析を組み合わせ、衣類などの繊維製品の材質の判別や混用率を定量する手法の開発を行ってきた。ここでは、赤外吸収スペクトルへの判別分析の応用例を紹介する。

2. 布地の赤外吸収スペクトル

衣類等の繊維製品には、様々な種類の繊維が用いられている。繊維は種類により性質が異なり、用途により使い分けが必要である。また類似した繊維であっても、種類によって価格が大きく異なることがある。したがって、衣類に用いられている繊維の種類や混用率(複数の繊維が用いられている場合の各繊維の重量含有率)は、その衣類の機能や価格を決定する重要な要素である。そのために、市場に流通する衣類については、家庭用品品質表示法²⁾により、用いられている繊維の種類と混用率をタグに記載することが義務付けられている。誤りや偽装が無いとは言えないので、記載されている情報が正しいかどうかを確かめる繊維鑑別が必要となる。繊維鑑別や混用率測定の方法は、日本工業規格(JIS)^{3,4)}に多くの手法が規定されている。代表的な手法には、顕微鏡で繊維形状を観察して判別する顕微鏡法、種々の試薬や溶剤への溶け具合を観察する溶解法、燃え方や燃やした時のにおいから判別する燃烧法、KBrディスク法(最近ではATR法も用いられる)で測定した赤外吸収スペクトルを標準スペクトルと比較する方法がある。これらの鑑別手法の大部分は、布地を解舒(かいじょ)して糸または繊維の状態で行う破壊分析手法であり、製品の全品検査には適用できない。また複雑な実験操作を必要とする場合

や判定が難しい場合が多く、熟練をしないと安定した分析結果を得ることが困難である。さらに、鑑別に長時間を要するといった欠点もある。分光法により非破壊、迅速、簡便に鑑別ができるになれば、衣類等の繊維製品の管理に有用である。

ところで、衣類に一般的に使用される繊維はいくつかの系統に分けることができる。例えば、天然繊維と化学繊維という分類は良く知られている。一方で、構成する化学成分の類似性からセルロース繊維や動物繊維のように分類されることもある。セルロース繊維の主な化学成分はセルロース、動物繊維（羊毛、獣毛、絹など）はたんぱく質である。化学成分が大きく異なる繊維は赤外吸収スペクトルの形状も大きく異なる。図1に、綿、羊毛、ポリエステル、ナイロンの赤外吸収スペクトルを比較して示した。繊維種ごとにスペクトルが大きく異なるので、判別に用いることができる。

今度はセルロース繊維どうしのスペクトルを比較してみよう。セルロース繊維には、天然繊維として、綿（Cotton）、リネン（Linen、亜麻）、ラミー（Ramie、苧麻）等があり、再生繊維として、レーヨン（Rayon）、キュプラ（Cupra）、リヨセル（Lyocell）等が存在する。リネンとラミーはいずれも麻であるが、原料の植物が異なるので特性が異なる。再生繊維は種類ごとに原料や製造方法が異なるので、やはり特性が異なる。

図2に各セルロース繊維の赤外吸収スペクトルを示す。注意深く見ると、天然繊維と再生繊維ではスペクトルの形状が明らかに異なる。したがって、天然繊維と再生繊維をスペクトル形状から目視で判別することは概ね可能である。（後述するように、やや複雑な状況があつて完璧な判別は難しい。）しかし天然繊維、再生繊維のそれぞれを更に細かく判別することは、スペクトル形状の違いが小さいために目視では不可能である。そこで、スペクトルデータに多変量解析を適用することによる判別を試みた。

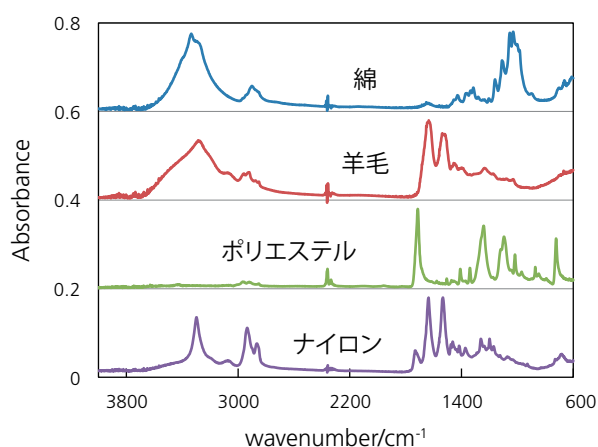


図1 ATR法で測定した4種類の繊維の布地の赤外吸収スペクトル。比較をしやすいように、各スペクトルはベースラインをシフトさせて表示してある。

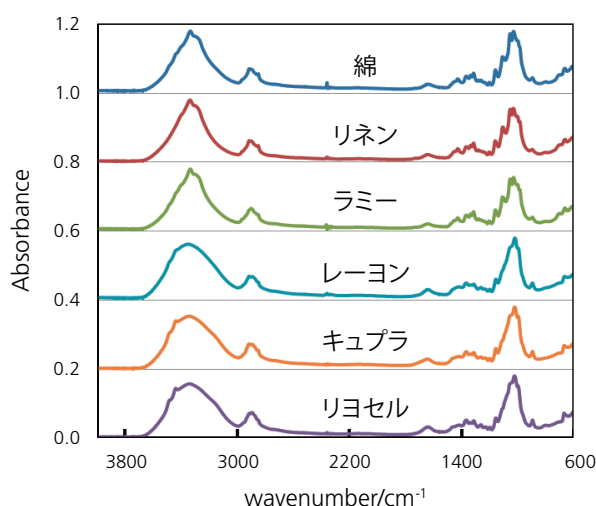


図2 ATR法で測定した6種類のセルロース繊維布地の赤外吸収スペクトル。水酸化ナトリウム水溶液によるシルケット加工を施していない布地についての測定結果。比較をしやすいように、各スペクトルはベースラインをシフトさせて表示してある。

3. セルロース繊維の判別分析

多変量解析によりスペクトルを数値的、統計的に処理すると、目視では捉えることが難しいスペクトルの微細な特徴を2次元平面上に表すことができる。スペクトルの特徴を取り出す処理法として我々は、主成分分析（PCA, principal component analysis）とフィッシャーの判別分析（FDA, Fisher's discriminant analysis）を用いた。これらの手法により類似したスペクトルのわずかな違いを捉え、その違いを特徴付ける二つの変数を軸にとったスコアプロットを作成することができる。PCAとFDAの大きな違いは、サンプルのクラス情報、すなわちそれぞれのサンプルがどの判別グループに属するのかに関する情報を用いるかどうか（教師無しの学習か、教師有りの学習か）という点である。なお本稿では、スペクトルの前処理や解析に用いた波数領域などの詳細な説明は省いて結果のみを紹介する。

3.1 主成分分析（PCA）

PCAでは、具体的に以下のような手順で計算を行う。それぞれのスペクトルは多次元空間（各スペクトルのデータ点数が次元数となる空間）内の一点として表される。この空間に直交線形変換を行い、データを射影した時に最も大きな分散を示す軸を第1軸とする。次に、第1軸に直交し二番目に大きな分散を示す軸を探して第2軸とする。同様に、それまでに得られた軸のすべてに直交し最も大きな分散を示す軸を順次探し出していく。このようにして見出された各軸の方向（単位ベクトル）が主成分に対応する。観測されたスペクトルは主成分の線形結合で表すことができる。その時の成分の係数はス

コアと呼ばれ、スコアプロットに用いられる。PCAは大きく変動する成分から順次抽出するので、最初のいくつかの主成分に対応するスコアに測定対象の情報が濃縮されることになり、一般には非常に大きな次元数を持つスペクトルをずっと少ない次元のデータで解析することができるようになる。

図3にスコアプロットの例を示した。多数の綿と麻（リネンとラミー）の布地の赤外吸収スペクトルについてPCAを行い、得られたスコアから作成した主成分スコアプロットである。第一主成分のスコア（PC1）と第二主成分のスコア（PC2）を軸にとってある。スコアプロットでは、同じ成分、あるいは類似した成分のサンプルに対応する点がお互い近い場所にプロットされる。プロット内の楕円（等確率楕円）はそれぞれの繊維種のプロットの95%が入る統計的な分布の広がりを示す。観測されたスペクトルのままでは判別がほぼ不可能であった綿と麻が、概ね分離してプロットされている。しかし両者が重なり合っている部分もあって、完全な判別は難しい。数値的に求めた誤判定の確率は、0.10であった。

図3では、綿のプロットも麻のプロットもばらついて分布している。その原因は2つある。一つは、綿も麻も天然の植物繊維であるために、品種や産地などにより品質が少しずつ異なることである。もう一つは、天然のセルロース繊維がしばしばアルカリ水溶液によるシルケット加工（マーセル化）と呼ばれる加工を施されることである。シルケット加工には、天然繊維の光沢や強度、染色性を高める効果がある。シルケット加工を施すと、天然繊維は結晶構造を変化させ、そのスペクトルは再生繊維のスペクトルに似たものに変化する。流通している天然繊維は、シルケット加工の有無や加工の程度がさまざまなために、赤外吸収スペクトルを測定して主成分スコアプロットを行うと結果がばらつく傾向を示す。

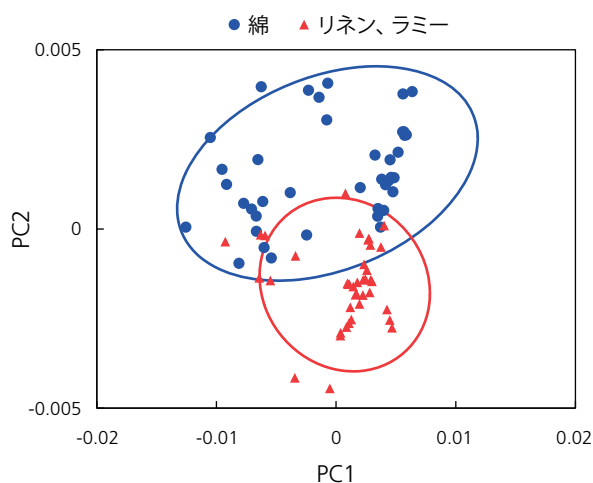


図3 NaOH処理を施していない綿布地と麻布地のスペクトルデータの主成分スコアプロット。

そこで我々は、スペクトル測定に先立ち全てのセルロース繊維を特定の濃度の水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液により処理するという方法を考案した。この処理を行うことにより、シルケット加工されていない天然繊維のスペクトルも再生繊維に類似した形状となり、目視で天然繊維と再生繊維のスペクトルを判別することは難しくなるが、天然繊維間のシルケット加工の有無やその程度の違いに起因するスペクトルのばらつきが小さくなって繊維種に固有のスペクトルの特徴を多変量解析で見出しやすくなる。図4に、NaOH処理を施したセルロース繊維のスペクトルを比較して示した。図2のスペクトルと比較すると、天然繊維のスペクトルが再生繊維のスペクトルに近づいていることがわかる。

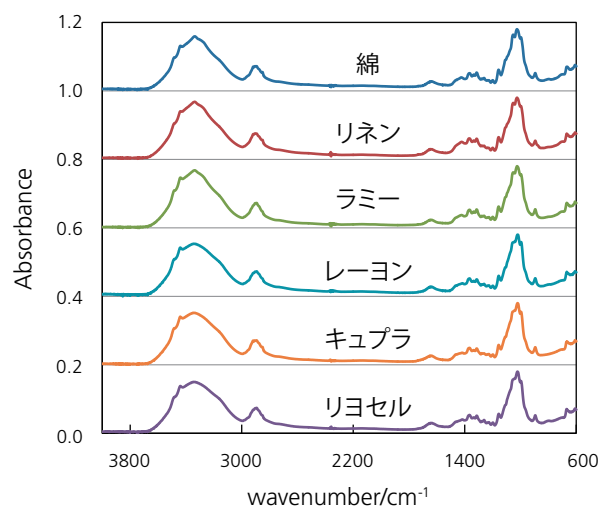


図4 水酸化ナトリウム水溶液による前処理を施した6種類のセルロース繊維布地のATR赤外吸収スペクトル。比較をしやすくするために、各スペクトルはベースラインをシフトさせて表示してある。

図5にNaOH処理を施した綿と麻についてのスコアプロットの結果を示した。図3に比べると、綿と麻のプロットがそれぞれ狭い範囲にまとまっていることがわかる。誤判別確率は0.095と計算された。NaOH処理を行うことによりシルケット加工の有無によるスペクトルのばらつきが少し小さくなり、PCAの結果が繊維種によるスペクトルの違いをより強く反映するようになって判別精度が向上したものと考えられる。しかし、まだ完全な判別を行うことはできていない。

PCAスコアプロットにより、種々の組合せでの判別を試みた。天然繊維と再生繊維は本質的に異なったスペクトルを示すので、それらの判別は比較的容易だった。天然繊維間、再生繊維間の判別については、再生繊維間の判別のほうが容易であることがわかった。工業的に生産される再生繊維は繊維種ごとに品質がそろっているため、容易に判別ができると考えられる。一方、天然繊維は品種や産地等の違いがスペクトルに現れ、同一の繊維種のサンプルであってもスペクトル形状にばらつき

が表れる。このばらつきのために、PCAでの天然繊維の種類の判別が難しくなっていると考えられる。そこで、次にFDAの応用を試みた。

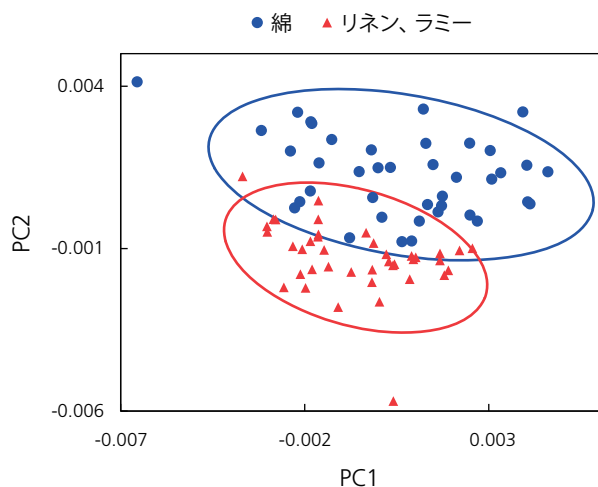


図5 NaOH水溶液で処理した綿布地と麻布地のスペクトルデータの主成分スコアプロット。

3.2 フィッシャーの判別分析 (FDA)

PCAでは、各スペクトルがどの種類の繊維のスペクトルであるかというクラス情報を用いずに、大きな変動を示すスペクトル領域のパターンを学習する。そのために、クラス間の違いではなくサンプル間で大きく変動するスペクトル領域のパターンを学習してしまい、得られた判別モデルが目的には十分役立たない場合がある。一方FDAでは判別対象のクラス情報とスペクトルデータを入力し、クラス間で違いが見られるスペクトル領域のパターンを学習する。クラス情報を与えることにより、同じ繊維種のサンプル間のスペクトルのばらつきによる影響を最小限に抑え、繊維種の違いを効率良く捉える判別モデルを作成することができる。

ところで、変数の数が非常に多いスペクトル（変数の数>>測定数）にFDAを適用すると、モデル作成に用いたサンプル群にのみに過剰に適応した判別モデルが作成されるという過学習を引き起こす。過学習によって作成されたモデルは、モデル作成用以外のサンプルのスペクトルに対する判別性能が低い。この問題を解決するために我々は、カーネル判別分析で用いられる正則化項付のFDA⁵⁾を取り入れて、この正則化項と直交分解を組み込んだ新しいFDAの計算手法FDOD (Fisher's Discriminant analysis Orthogonal Decomposition) を開発した⁶⁾。この手法の詳細は、別途原著論文として発表する予定である。ここでは、実用例を紹介する。

図6は、綿と麻のスペクトルデータにFDAを適用することにより得られたスコアプロットである。我々の開発した手法では、FDAでもPCAの場合と同様に測定結果を多次元空間のスコア

プロットとして表して判別に用いることができる。図6 (a) は、モデル作成に用いたサンプルのデータのスコアプロットである。綿と麻が最も良く判別できるような軸を探し出して、プロットを行っている。両者は横軸 (DA1軸) で判別することができるが、縦軸 (DA2軸) の方向にも違いがあることがわかる。2本あるいはそれ以上の軸を用いたプロットを行うことにより、より精密な判別が可能となる。図6 (a) のプロットを図2のPCAによるスコアプロットと比べると、綿と麻の分離が大きく改善されていることがわかる。

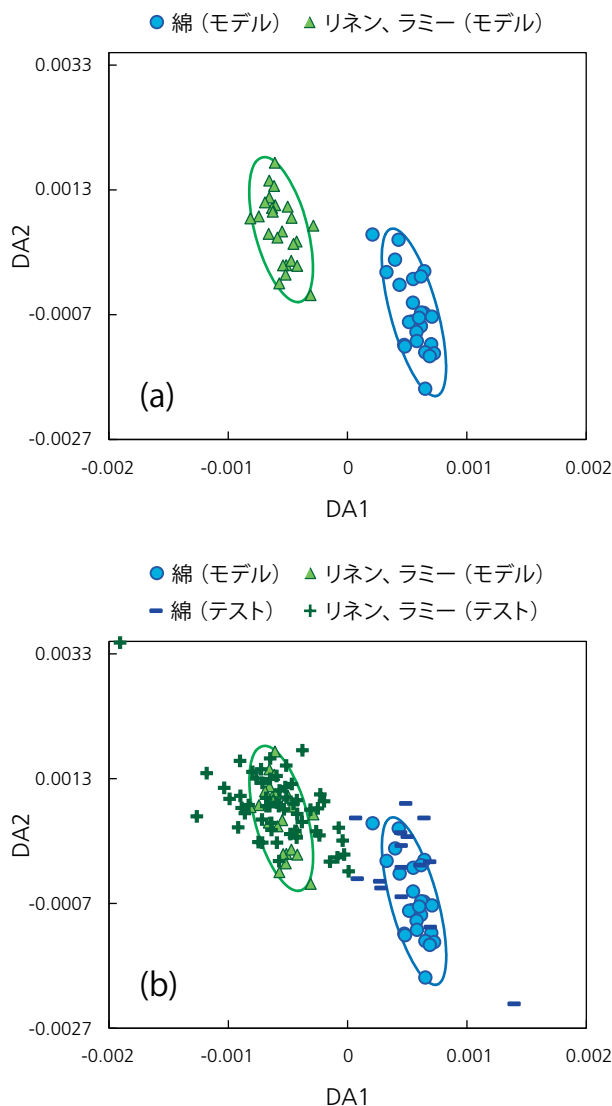


図6 綿と麻のスペクトルデータのFDAスコアプロット。(a) はモデル作成に使用したサンプルのみのプロット。(b) には (a) のプロットにテストサンプルのプロットも重ねて示した。

FDAでは、過学習によりモデル作成に用いたサンプル群に特化した判別モデルを作成してしまうことがある。そこで、作成したモデルのバリデーション（モデル作成に使用したのとは異なるサンプル群のデータを用いて、作成したモデルが有効に働くかどうかを検証すること）を行って、過学習が起こってい

ないことを確認する必要がある。図6 (b) は、バリデーションの目的で、図6 (a) のプロット上にテストサンプルのデータを重ねてプロットしたものである。テストサンプルもこのプロットにより正しく判別することができることがわかる。テストプロットはDA1軸のみでは判別しきれないことから、二次元のプロットが有効であることもわかる。

同様に、FDAで得られたスコアプロットにより、麻の仲間であるリネンとラミーの判別や、再生繊維のレーヨン、キュプラ、リヨセルの中からレーヨンのみを判別することや、キュプラとリヨセルを判別することも、良好に行うことができた。これらの判別モデルを順次用いることにより、従来法では非常に困難であった綿、リネン、ラミー、レーヨン、キュプラ、リヨセルというセルロース繊維の正確な判別が可能となった⁷⁾。

4. まとめ

ATR測定で得られた赤外吸収スペクトルに多変量解析を用いて、単一のセルロース繊維で構成される布地の材質判別を行う手法開発を行った。PCAで概ね判別ができる場合もあったが、十分判別を行うことができない場合も見られた。一方FDAを用いることにより、非常に近い種類のリネンとラミーや、キュプラとリヨセルなどまでを高い精度で判別することができた。本研究の共同研究先の一般財団法人ニッセンケン品質評価センターでは、本研究で開発したFDAによるリネン、ラミー、キュプラ、リヨセルの判別手法を、「ニッセンケン法」と名付けて実際の繊維鑑別の業務に利用している。

ここで紹介した多変量解析による判別分析は、布地材質の判別ばかりでなく、種々の対象の分析に応用が可能だと考えられる。今後、様々な対象に応用されることを期待している。

本研究開発は、一般財団法人ニッセンケン品質評価センターとの共同研究として、吉村季織研究員（東京農工大学）、菅野麻奈美研究員（ニッセンケン品質評価センター）、および東京農工大学大学院農学府修了生の山形暢氏、齋藤健悟氏が在学時に行ったものである。

参考文献

- 1) 尾崎幸洋編著、近赤外分光法、講談社（2015）。
- 2) 繊維製品品質表示規程，平成29年3月30日 消費者庁告示第4号。
- 3) JIS L1030-1、繊維製品の混用率試験方法―第1部：繊維鑑別。
- 4) JIS L1030-2、繊維製品の混用率試験方法―第2部：繊維混用率。
- 5) 赤穂昭太郎著、カーネル多変量解析―非線形データ解析の新しい展開、岩波書店（2008）。
- 6) 国際出願PCT/JP2017/019641（一般財団法人ニッセンケン品質評価センター）2017.05.26。
- 7) 齋藤健悟、山形暢、菅野麻奈美、吉村季織、高柳正夫、照明学会誌、101,504（2017）。

IRSpirit 開発秘話 (小型化・効率化のテクノロジー)

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット

馬路 健

1. プロローグ

長年の開発が終わり生産立ち上げに追われていたある日、技術部機械設計グループのK主任はスペクトロビジネスユニットIRグループのO課長から呼び出された。

「汎用オプションがそのまま使える世界最小のFTIRを作らへんか？」

ラボ用の分析装置には小型化が求められており海外メーカーがコンパクトFTIRを発売していることはK主任も知っていた。しかしそれらは小型化を追求するがために独自サイズの試料室を採用しており汎用オプションは取り付けられない。装置を小型化するほど試料室サイズの比率は大きくなり、試料室サイズを保つことに無理があることは海外メーカーがすでに示しているのではないか。そんなことよりも今は新製品の生産立ち上げを優先すべきだ、と口に出しかけたそのとき、O課長は引き出しから1枚の紙を取り出した。

「ほら。入ると思えへんか？」

出されたA3サイズの紙の上には、所狭しと試料室・レーザ・干渉計などFTIRの構成部品が並んでいた。前日の夜にO課長が構成部品の図面を切り貼りしてレイアウトしたのであった。

確かに、A3の紙が示すように小型の半導体レーザを使いレイアウトを工夫すれば小型にできる。加えてGADC（グローバルアプリケーションセンター）のノウハウを対話形式のソフトにして装置と組み合わせれば使い勝手の良い装置に仕上がるはずだ。K主任の技術者魂（Spirit）に火がついた。

「はい。やります。」

K主任は静かに答えた。

こうしてIRSpiritの開発は始まりました。

IRSpiritは、上位モデルの安定性・高感度・拡張性を受け継いだままA3サイズというコンパクトなサイズを実現しています。

ナビゲーションソフトIR Pilotで分析の煩雑な操作をスマート化（簡素化）するだけでなく、ハードウェアとしてもユーザビリティ（使いやすさ）を設計することで、作業者の効率化を追及しています。

本コラムでは、小型化・効率化を生み出したテクノロジーを紹介します。



図1 コンパクトFTIR IRSpirit

2. 小型化のテクノロジー

2.1 縦置き干渉計

上位モデルIRTracer-100を含む多くのFTIR分光光度計は、分光器を水平に配置しています（図2）。

IRSpiritは干渉計の光学系を縦置きにすることで、試料室の幅を上位モデルから変えることなく、クラス最小の設置面積を実現しています。（図3、図4）。

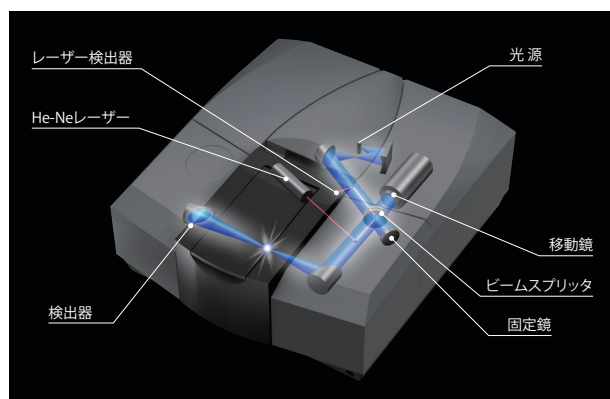


図2 IRTracer-100の光学系レイアウト

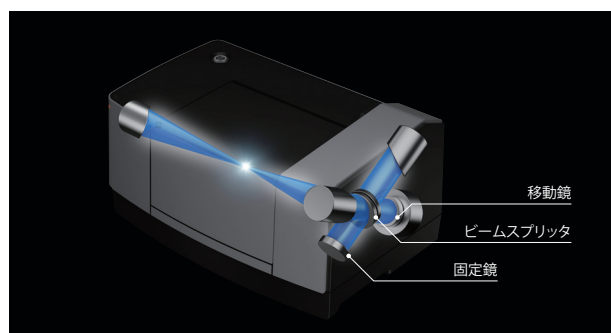


図3 IRSpiritの光学系レイアウト

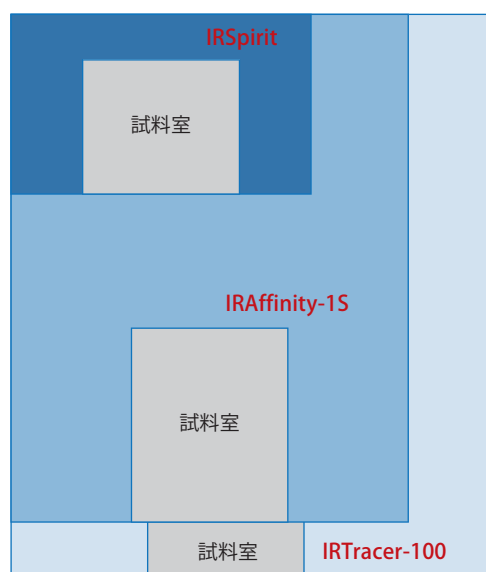


図4 FTIRラインナップのサイズ比較

2.2 レーザ光学系の変更

上位機種では気体（He-Ne）レーザーを使用していますが、IRSpiritでは半導体レーザーを使用することでレーザーそのものを小型化しています。

上位機種では、外部に配置したレーザーからの光をマイケルソン干渉計の光軸上のミラーで折り曲げることで光軸に導入していたため、装置が大型になっていました（図5）。IRSpiritでは、反射ミラーの背面に設置したレーザーから、反射ミラーの中心にあけた穴を通してレーザー光を導入することで折り曲げ光学系を省き、小型化を実現しています（図6）。同様にレーザー検出器も中心に穴を開けた反射ミラーの背面に設置することで、直接レーザーの光が干渉計外部に漏れることを防いでおり、装置の安全性にも大きく寄与しています。

※PAT.NO WO2016166872

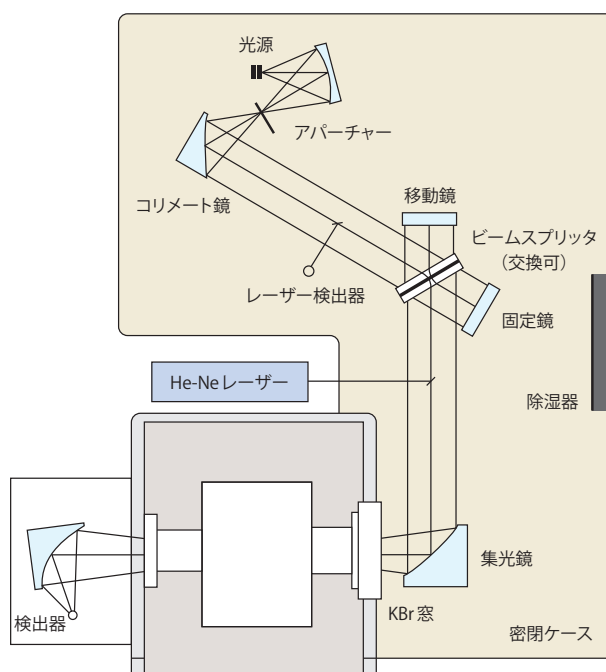


図5 IRTracer-100干渉計レイアウト

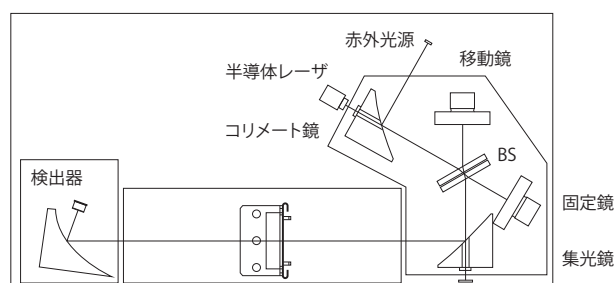


図6 IRSpirit干渉計レイアウト

3. ユーザビリティ（使いやすさの）設計

3.1 大きな試料室

装置サイズはA3サイズまで小さくしましたが、試料室幅は妥協して小さくしていません。上位機種と同様に、当社及び他社オプションが搭載できる拡張性を備えています。

3.2 2正面デザイン

制御PCを含めたシステムとして、設置面積を最小とするために、試料室が右側を向いた場合でも操作できるデザインを採用しています。これにより、ドラフトチャンパのような狭い空間においても、作業しやすい試料室になっています（図7）。



図7 ドラフトチャンパ内での使用

3.3 一体型ATR

ATRオプションQATR-SはIRSpirit専用設計されています。プリズム面が装置上面と同一面になっているため、装置サイズよりも大きなサンプルを測定することができます（図8）。またクランプにはトルクリミッターが搭載されているため、一定の圧力で試料をプリズムに押し付けることができ、再現性の良いデータを取得することが出来ます。



図8 一体型ATR QATR-S

3.4 持ち運びやすいデザイン

小型化により、装置重量は8.5kgと軽量化されています。持ち運びしやすいよう、装置下側には持ち手が設けられています。一方でノートPCのように盗難のリスクがあるため、PC用セキュリティワイヤーや南京錠を取り付けられるフックを設けています。

4. スマート化の設計（IR Pilot）

新開発のナビゲーションソフトIR Pilotにしたがって操作すれば、数クリックするだけでレポートの出力まで行なうことができます（図9）。測定プログラムを登録すればSOPとしても使用することができます。

IR Pilotはウィザード（広義ではエキスパートシステム）と呼ばれる知識ベースのAI（人工知能）であり、ユーザとソフトウェアが対話することにより専門家と同等の意思決定を行うことができます。

ソフトウェアのインストールウィザードは誰もが操作したことがあると思いますが、ウィザードという技術は一般的で、いまやAIと呼ぶ人は少ないかも知れません。

しかしながら、ユーザが専門家と同じような的確な答えを導き出すためには、ソフトウェア内部に体系化した知識を持たせる必要があります。分析・測定のノウハウの蓄積があるからこそ、IR Pilotが実現できているのです。

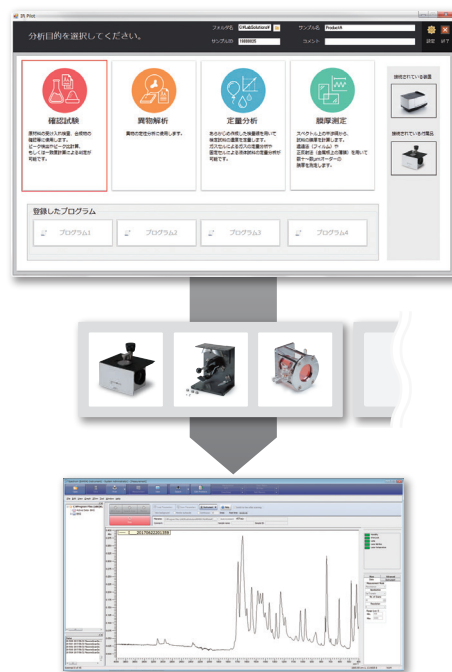


図9 ナビゲーションソフト IR Pilot

5. まとめ

IRSpiritの小型化・スマート化を生み出したテクノロジーを紹介しました。

IRSpiritの小さなBodyには、開発者のSpiritが詰まっているのです。

島津製作所では、小型化・効率化というニーズに答えるべく、今後もハードだけでなくソフトをあわせたソリューションの開発を進めていきます。

EDX-FTIR 統合解析ソフトウェア EDXIR-Analysis の活用

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

フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) は有機化合物の定性を得意としますが、さらにエネルギー分散型蛍光X線分析装置 (EDX) で得られる元素情報を合わせて解析を行うことで、より正確な定性が可能になります。当社が開発したEDX-FTIR統合解析ソフトウェア EDXIR-Analysisは、EDXとFTIRそれぞれで取得した両データを統合して解析を行うことができるソフトウェアです。本稿では、EDXIR-Analysisを活用した異物解析やサイレントチェンジへの対応事例を紹介します。

1. EDX-FTIR 統合解析ソフトウェア EDXIR-Analysis

EDXで得られる元素情報とFTIRで得られる化合物情報を用いると、より高精度の同定が可能になりますが、両データを総合的に判断し、同定を行うためには多くの経験や知識が不可欠です。この度、両データの解析に関するノウハウを集積し、データを読み込むだけで統合解析を行うことができる専用ソフトウェアを開発しました。

EDXIR-Analysisによる統合解析のフローチャートを図1に示します。まず、同一試料についてEDXおよびFTIRで測定し、両データを読み込みます。EDXIR-Analysisは蛍光X線プロファイルにおけるX線の散乱強度を利用して試料の材質を無機物、混合物（無機物と有機物）、有機物の3種類に大別します。その後、各々の分類ごとに独自のアルゴリズムを用い、ライブラリデータと比較することによって統合的な解析を行います。解析結果は自動的にレポートとして出力されます。一般的な赤外スペクトルの解析と同様、最適な解析結果を得られるかどうかは目的試料と類似のスペクトルがライブラリに収録されているかに依存します。FTIRを用いた異物解析を行う際には、プライベートライブラリの作成・活用が非常に有効であることはFTIR TALK LETTERのVol.23「プライベートライブラリの活用」で紹介しておりますので、そちらをご参照ください。EDXIR-Analysisにおいてもユーザー独自のライブラリをスムーズに構築できるよう、解析のために読み込んだ試料データを、結果表示画面からボタン一つで新たなライブラリレコード（ライブラリ登録データ）として登録できます。ユーザーそれぞれに特化したライブラリを構築していくことで、使用することによって検索精度を向上させることができます。

EDXIR-Analysisに標準収録される異物ライブラリにはEDXとFTIR両機種で分析された485点のデータが収録されています。これらは純物質中心の市販のライブラリとは異なり、実際に異物として捕集された試料（水道事業体、食品会社ご提供）やパッキン等、混合物を集めたライブラリとなっており、異物や混合物に対する検索精度が大幅に向上しています。さらに試料の詳細情報として写真、色、形状、硬さ、金属光沢の有無といった外形観察から得られる情報も記載されており、異物の原因究明に役立ちます。

標準収録の異物ライブラリに加え、ユーザーライブラリの作成機能もあります。図2にライブラリレコード例を示します。EDX/FTIR両データに加え、画像ファイルやPDFファイルも紐づけて登録できます。登録されているレコードについて試料名やコメントを対象にキーワード検索を行うことも可能です。未知試料の解析のためのデータベースとしてだけでなく、複数の装置にかかる分析データをまとめて保管するツールとしても活用できます。

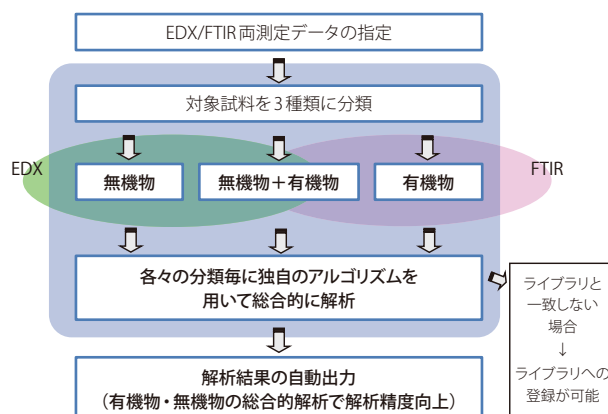


図1 統合解析のフローチャート



図2 ライブラリレコード例

2. 異物解析事例

食品中に発見された異物についてEDXおよびFTIRで測定を行い、EDXIR-Analysisを用いた統合解析を行いました。測定に用いた装置および分析条件は表1のとおりです。図3に異物の外観を示します。2 mm×4 mm程度の硬いフィルム状薄片で、FTIRの測定時にATRプリズムと密着させると割れて飛散する可能性があったので、EDX、FTIR共用異物測定保持・保管容器EDXIR-Holderを使用して異物を保持しました。EDXIR-Holderの概要や測定時の注意点などはアプリケーションニュースNo.A537をご参照ください。分析の手順を表2に示します。

表1 測定条件

FTIR	
装置	IRSpirit-T (KBr窓板)、 QATR-S (広帯域ダイヤモンドディスク)
分解	4 cm ⁻¹
積算回数	45
アポダイズ関数	Sqr Triangle
検出器	DLATGS
EDX	
装置	EDX-8000
X線管ターゲット	Rh
電圧/電流	15 kV (C-Sc, S-Ca)、50 kV (Ti-U) / Auto
雰囲気	真空
分析径	1 mmφ
フィルタ	なし (Ti-U, C-Sc)、#2 (S-Ca)
積分時間	60 秒/ch

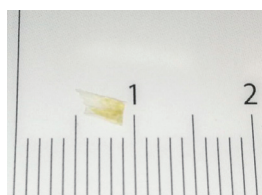


図3 異物の外観

表2 EDXIR-Holderを用いた分析の手順

- ①EDXIR-Holderの粘着層フィルムに異物を貼り付け(図4-1)、ホルダーを開いた状態でFTIR(一回反射ATR法)の測定を行う(図4-2)



図4-1 EDXIR-Holderに異物を貼り付けた様子



図4-2 FTIRの測定の様子

- ②EDXIR-Holderを閉じ、EDXで測定を行う(図4-3)

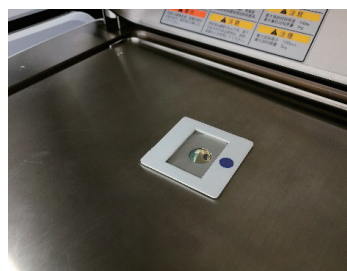


図4-3 EDXの試料室にEDXIR-Holderをセットした様子

- ③EDXIR-AnalysisでEDX/FTIRの両データを読み込む

解析結果の画面を図5に示します。画面下部に、試料データとの一致度の高いライブラリレコードのリストが表示され、EDXおよびFTIRのデータの詳細は2つのタブに分かれて表示されます。それぞれのタブでは、ヒットリスト中のライブラリレコードと試料データについて、蛍光X線プロファイルや赤外スペクトルを重ね合わせて確認することができます。ヒットリスト中の一致度は0~1の範囲で表され、数値が大きいほどデータが類似していることを示しています。

統合解析のヒットリスト上位を表3に示します。

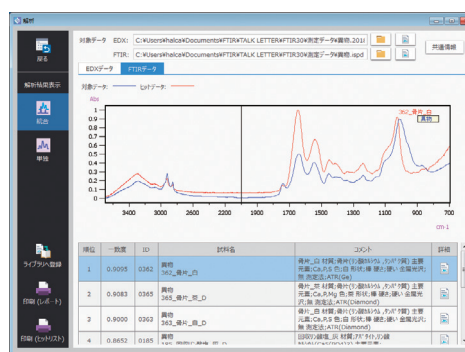


図5 統合解析結果画面 (タブはFTIR データ)

表3 統合解析結果ヒットリスト

順位	一致度	ID	試料名	コメント
1	0.9095	0362	異物 362_骨片_白	骨片_白 材質;骨片(リン酸カルシウム,タンパク質) 主要元素;Ca,P,S 色;白 形状;棒 硬さ;硬い 金属光沢;無 測定法;ATR(Ge)
2	0.9083	0365	異物 365_骨片_茶_D	骨片_茶 材質;骨片(リン酸カルシウム,タンパク質) 主要元素;Ca,P,Mg 色;茶 形状;棒 硬さ;硬い 金属光沢;無 測定法;ATR(Diamond)
3	0.9000	0363	異物 363_骨片_白_D	骨片_白 材質;骨片(リン酸カルシウム,タンパク質) 主要元素;Ca,P,S 色;白 形状;棒 硬さ;硬い 金属光沢;無 測定法;ATR(Diamond)
4	0.8652	0185	異物 185_回収リン酸塩_灰_D	回収リン酸塩_灰 材質;パタイト,リン酸カルシウム(Ca5(PO4)3) 主要元素;Ca,P,Na,Si,Al,Fe 色;灰 形状;砂,塊 硬さ;柔らかい 金属光沢;無 測定法;ATR(Diamond)
5	0.8623	0364	異物 364_骨片_茶	骨片_茶 材質;骨片(リン酸カルシウム,タンパク質) 主要元素;Ca,P,Mg 色;茶 形状;棒 硬さ;硬い 金属光沢;無 測定法;ATR(Ge)

統合解析の結果、ヒットリストの1~3位は骨片でした。異物とヒットリスト1位および2位の骨片の赤外スペクトルの重ね描きを図6に示します。全体的なスペクトルパターンはどちらも似ていますが、特にヒットリスト1位の「362_骨片_白」とよく一致しています。ライブラリレコードのコメントには定性結果として“骨片 (リン酸カルシウム、タンパク質)”と記載されて

おり、1650、1550cm⁻¹のピークはタンパク質由来、1000cm⁻¹付近のピークはリン酸カルシウム由来と考えられます。ライブラリスpekトル「362_骨片_白」と「365_骨片_茶」で強度が大きく異なる3000 cm⁻¹付近および1750 cm⁻¹付近のピークについては脂肪酸由来と考えられます。異物が骨片であるとすれば、表面に油分が存在する可能性は十分に考えられます。

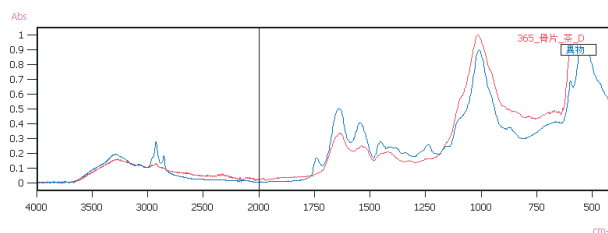
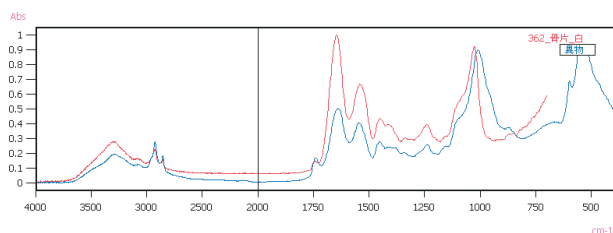


図6 異物と骨片のライブラリスpekトルの比較 左: 骨片_白、右: 骨片_茶

解析結果画面のタブを切り替えてEDXのデータを確認します。異物およびヒットデータの骨片の元素含有量を表4に示します。異物にはCa、P、Cl、Mgが多く含まれていることがわかります。元素の構成としては、ライブラリレコード「365_骨片_茶」に近いことがわかりました。FTIRのスペクトルより示唆されたリン酸カルシウムの存在が、EDXで得られた元素情報により裏付けられました。

表4 異物および骨片の元素含有量

元素	362 骨片_白			365 骨片_茶		
	対象試料	ヒットデータ	偏差	ヒットデータ	偏差	
Ca	66.2038	74.5442	8.3405	69.8726	3.6689	
P	26.5716	21.6678	-4.9043	26.0432	-0.5283	
Cl	3.5272	0.2398	-3.2874	0.4313	-3.0959	
Mg	2.4964	0.9059	-1.5905	1.4123	-1.0841	
S	0.6759	1.2685	0.5926	0.3580	-0.3179	
K	0.3864	0.6097	0.2233	0.7684	0.3820	
Sr	0.0657	0.2574	0.1917	0.1367	0.0710	
Fe	0.0408	0.0441	0.0033	0.1909	0.1501	
Zn	0.0223	0.3098	0.2875	0.1798	0.1575	
C	0.0100	-----	-0.0100	-----	-0.0100	
Mn	-----	0.0718	0.0718	0.4079	0.4079	
Ti	-----	0.0544	0.0544	0.1722	0.1722	
Cu	-----	0.0270	0.0270	0.0266	0.0266	

統合解析の効果を確認するために、統合解析結果およびFTIR単独解析結果を比較してみましょう。FTIR単独解析結果のヒットリスト上位を表5に示します。表3と表5を見比べると、統合解析、FTIR単独解析いずれもヒットリストの1位は骨片で、スペクトルパターンもよく一致しています。しかし、FTIR単独解析の2位はデンプン塊、3位はカビ、4位は植物片で、いずれ

もタンパク質、脂肪酸由来のピークに加えて1000cm⁻¹付近に吸収を持っていることがわかります。図7および図8には各々デンプン塊、カビと異物とのスペクトルを比較した結果を示しました。1000cm⁻¹付近のピークはピークトップや形状がやや異なるものの、一致度の数値には大差がなく、分析者の経験によっては判断に困ることもあるでしょう。

表5 FTIR単独解析結果ヒットリスト

順位	一致度	ID	試料名	コメント
1	0.8490	0362	異物 362_骨片_白	骨片_白材質;骨片(リン酸カルシウム,タンパク質)主要元素;Ca,P,S色;白形状;棒硬さ;硬い金属光沢;無測定法;ATR(Ge)
2	0.8460	0429	異物 429_デンプン塊_D	デンプン塊材質;デンプン,脂肪酸,タンパク質主要元素;Cl,Na色;茶形状;塊硬さ;硬い金属光沢;無測定法;ATR(Diamond)
3	0.8350	0140	異物 140_カビ_D	カビ材質;タンパク質,脂肪酸,有機酸主要元素;1%未満色;茶形状;カビ硬さ;柔らかい金属光沢;無測定法;ATR(Diamond)
4	0.8340	0375	異物 375_植物片_2_D	植物片2材質;植物(セルロース),脂肪酸主要元素;Cl,Na色;茶形状;破片硬さ;柔らかい金属光沢;無測定法;ATR(Diamond)
5	0.8330	0421	異物 421_綿製繊維片_D	綿製繊維片材質;綿(セルロース),タンパク質,脂肪酸エステル主要元素;1%未満色;白形状;繊維硬さ;柔らかい金属光沢;無測定法;ATR(Diamond)

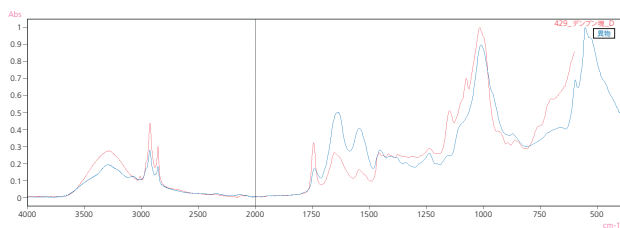


図7 異物とデンプン塊(ライブラリデータ)のスペクトル比較

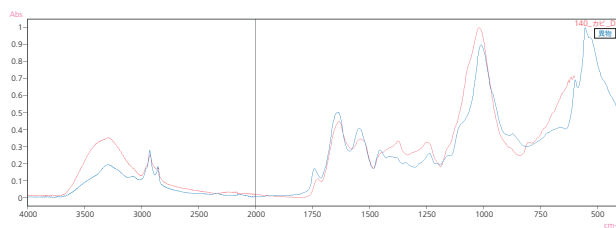


図8 異物とカビ(ライブラリデータ)のスペクトル比較

ここで再びEDXのデータを含めた統合解析の結果を確認すると、ヒットリストの1位から3位は骨片で、Ca、Pが多く含まれており、表4に示した異物の元素情報と一致しています。CaとPの存在が確認できたため、リン酸カルシウムを含む骨片がライブラリ中で最も異物に近い物質と考えられます。

FTIRの結果より、タンパク、脂肪酸の存在が確認され、加えてリン酸カルシウムの存在が示唆されました。またEDXの結果より、カルシウムおよびリンの存在が確認できました。したがって異物は骨片であり、原料由来の骨片が混入したものと考えられます。

EDXIR-Analysisを用いた統合解析によって、FTIRのデータのみではいくつかの候補物質から絞り込みが困難な場合でも、EDXによる元素情報を考慮することで、より正確な定性を行うことができます。

3. サイレントチェンジへの対応事例 -データ比較機能の活用-

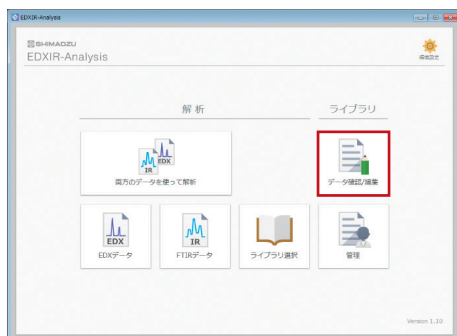
コスト削減などを目的に、取引先から通知されることなく、原材料が変えられてしまうことを「サイレントチェンジ」といいます。規格外の原材料を使用した製品は品質が保証できないだけでなく、事故を引き起こすケースもあり、社会的な問題となっています。高品質の製品を生産するためには、安全で良質な原材料を管理することが不可欠です。

規格通りの原材料が納められているかどうかの検査に使用できる機能として、EDXIR-Analysisのデータ比較機能があります。EDXまたはFTIRの単独データ、もしくは両データから、正規品と検査対象品との差を一致度として数値化することができます。受入検査、抜き取り調査、一次スクリーニング等にたいへん便利な機能です。

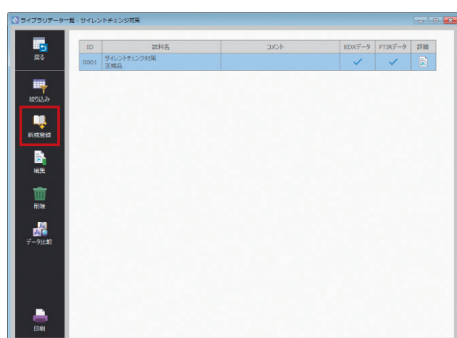
データ比較機能の利用手順を表6に示します。

表6 データ比較機能の利用手順

① 正規品のデータをライブラリに登録します。

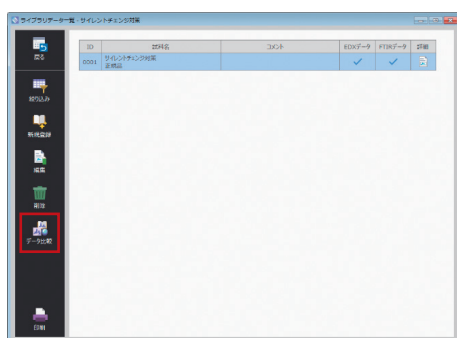


「ライブラリ」の「データ確認/編集」ボタンをクリックし、ライブラリを選択します。



「新規登録」ボタンをクリックして試料名とコメントを登録し、「編集」ボタンをクリックしてEDXまたはFTIRのデータを読み込み、「OK」ボタンをクリックして登録します。

② 正規品と検査対象品のデータの比較を行います。



ライブラリデータ一覧から正規品のデータを選びアクティブにした状態で「データ比較」ボタンをクリックし、検査対象品のデータを読み込みます。EDXまたはFTIRの単独データの解析、もしくは両データを使った統合解析を行います。

③ 一致度の計算結果とデータの比較画面が表示されます。

一致度は統合一致度、EDX一致度、FTIR一致度がそれぞれ計算されます。データ比較画面は統合解析画面同様、EDXとFTIRの2つのタブでそれぞれのデータを確認することができます。

データ比較機能を使用してデータ比較を行った例を2点紹介します。

● 樹脂材料に有害元素が混入している場合

塩化ビニル樹脂 (PVC) について、正規品と検査対象品のデータ比較を行いました。結果を図9、図10に示します。EDX単独での一致度は0.8332、FTIR単独では0.8680、これらを統合した結果は0.8506となりました。EDX、FTIRそれぞれのデータを確認すると、蛍光X線プロファイルからは正規品では検出されていない鉛 (Pb) が、赤外スペクトルからはPVCとは異なる成分 (★印) が検出されたことから、検査対象品は正規品に別成分が混入されていると推測されます。

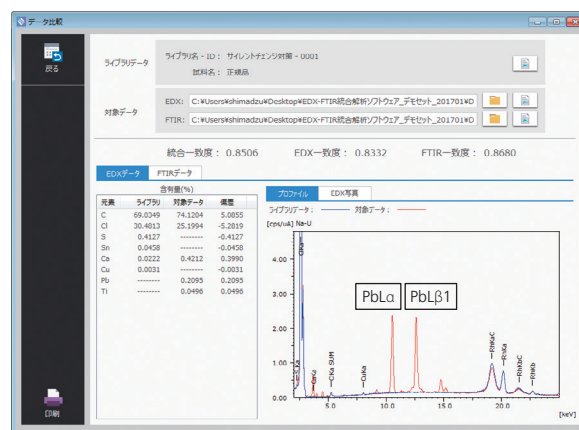


図9 データ比較の結果と蛍光X線プロファイル

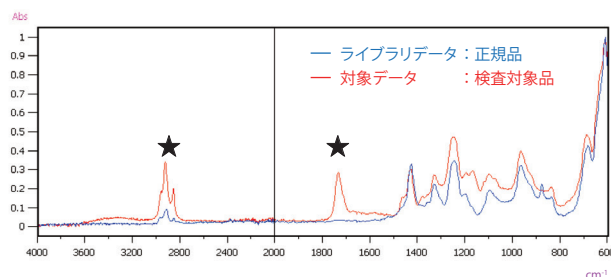


図10 赤外スペクトルの比較

● 樹脂材料中の元素含有量に差がある場合

電子・電気機器における特定有害物質の使用を制限した欧州連合による指令 (RoHS: Restriction on Hazardous Substances) に対応したポリエチレン標準物質 ERM-EC680、681 をそれぞれ正規品、検査対象品と見立ててデータ比較を行いました。EDXでは定性定量分析を、FTIRでは一回反射ATR法で測定を行いました。それぞれの測定条件を表7に、結果を図11および図12に示します。

正規品と検査対象品の蛍光X線プロファイルおよび赤外スペクトルの重ね合わせから、主成分である樹脂については違いが見られず、S、Cl、Cr、Zn、Br、Cd、Sn、Sbの含有量には違いがあることがわかりました。

表7 装置および分析条件

EDX	
装置	: EDX-8000
X線管ターゲット	: Rh
電圧 / 電流	: 15 kV (C-Sc)、50 kV (Ti-U) / Auto
雰囲気	: 大気
分析径	: 10 mmφ
フィルタ	: なし (Ti-U、C-Sc)、#1 (Rh-Cd)、#2 (S-Ca)、 #3 (Cr-Fe)、#4 (Zn-As、Pb)
積分時間	: 30 秒 (1 次フィルタなし) 60 秒 (1 次フィルタあり)
FTIR	
装置	: IRAffinity-1S MIRacle 10 (ダイヤモンド/ZnSe プリズム)
分解	: 4 cm ⁻¹
積算回数	: 40
アポダイズ関数	: Happ-Genzel
検出器	: DLATGS

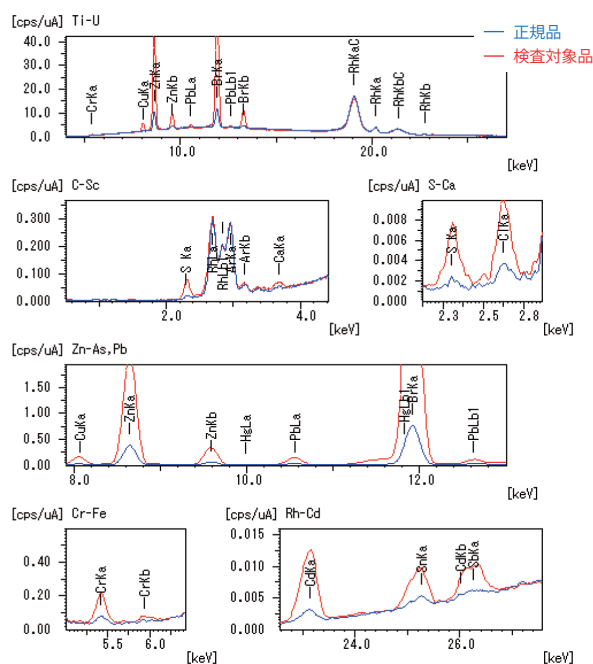


図11 蛍光X線定性プロファイルの比較

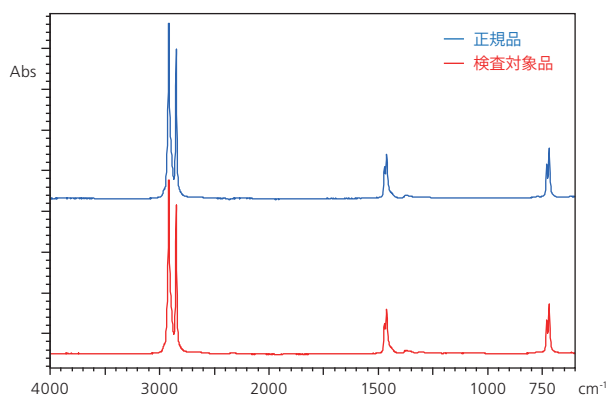


図12 赤外スペクトルの比較

EDXIR-Analysisのデータ比較機能を用いて正規品同士、正規品と検査対象品の一致度を求め、それらの再現精度から有意差を検定した結果を表8に示します。EDXの結果は有意差あり、FTIRの結果は有意差なしとなり、検査対象品の元素含有量が正規品とは異なることを裏付ける結果が得られました。このように、データを目視で確認するだけでなく、数値化することでより試料の差異を判別しやすくなります。

表8 一致度計算の結果

n	EDX		FTIR	
	正規品	検査対象品	正規品	検査対象品
1	0.9969	0.9616	0.9790	0.9830
2	0.9948	0.9613	0.9800	0.9800
3	0.9962	0.9613	0.9830	0.9810
4	0.9966	0.9612	0.9820	0.9830
5	0.9960	0.9613	0.9860	0.9790
平均値	0.9961	0.9613	0.9820	0.9812
標準偏差	0.0008	0.0002	0.0027	0.0018
有意差*	あり		なし	

* t検定による (有意水準5%)
市販の表計算ソフトウェアを使用

4. まとめ

EDXIR-Analysisを用いた異物解析事例およびサイレントチェンジへの対応事例をご紹介しました。通常の赤外分光分析による有機化合物情報に加えて元素情報を考慮することで、赤外スペクトルから読み取れた情報の裏付けとしたり、有機成分に差がない試料について元素含有量の差を判別したりと、赤外スペクトルだけでは判断できないケースでもより踏み込んだ定性を行うことができます。赤外スペクトルだけでなく、蛍光X線プロファイルも併せた複合的な解析ができるEDXIR-Analysisをぜひご活用ください。

参考:

Application News

No.A522A EDX-FTIR統合解析ソフトウェアEDXIR-Analysisを用いた異物分析

No.A527 EDX-FTIR統合解析ソフトウェアEDXIR-Analysisを用いたサイレントチェンジへの対応

No.A537 異物測定保持・保管容器EDXIR-Holderのご紹介

紫外可視分光光度計
UV-VIS Spectrophotometer

UV-1900



Navigate Your Way

一目で分かる使いやすさ

更なる進化を遂げた規制対応

様々なニーズを満たす高い性能

NEW



FTIR
TALK LETTER

Vol. 30
May 2018

発行日 ● 2018年5月31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