

FTIR

TALK LETTER

Vol. 31
September 2018



京都・祇園祭の各山鉦町で授与される粽は、一年の厄除けを願って玄関先に吊るされる。

FTIRと閉鎖循環系を組み合わせた触媒観察 …… P. 2

IRSpirit-LとIRSpirit-Tの相違点 …… P. 6

「異物ライブラリ」の特長 …… P. 10

Q&A 水の吸収が強すぎて溶解している成分が検出できません。
なにか良い方法がありますか? …… P. 13

フーリエ変換赤外分光光度計 IRSpirit
紫外可視分光光度計 UV-1900 …… P. 14

FTIRと閉鎖循環系を 組み合わせた触媒観察



東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 応用化学コース 大須賀 遼太
東京工業大学 科学技術創成研究院 化学生命科学研究所 野村 淳子

粉体試料を扱う際、透過法による赤外分光法では、定性的な観測はもちろん、定量的な測定も行うことができます。そのため、測定方法を工夫すれば、触媒反応速度の解析等も可能となります。本稿では、FTIRと閉鎖循環系を組み合わせた固体触媒の反応速度解析や、プローブ分子を用いた触媒表面解析等について解説します。

1. はじめに

赤外分光法 (IR) は古くから固体触媒の解析に用いられている。その中でもプローブ分子を用いることで、固体触媒表面の酸・塩基性質を議論する方法は、特に精力的に研究されており、現在ではプローブ分子を選択することで様々な触媒への応用がなされている^{1), 2)}。また、透過法により得られたIRスペクトルは定量的に取り扱うことができるため、酸・塩基に関する定性的な議論だけではなく、実際にその量を見積もることも可能で、in-situやoperando測定を行うことができれば、触媒反応速度に関する情報も得ることができる。さらに、観測条件を選択することで、触媒反応中の準安定な生成物の観測も可能となり、反応機構の解明等にも応用することができる³⁾。

研究室では、閉鎖循環系へと接続されたIRセルを用いることでin-situ測定を行っており、主たる試料としてゼオライトについての研究を行ってきた。ゼオライトは分子サイズの細孔径をもつ多孔性結晶であり、固体酸触媒として石油化学等の分野を中心に広く用いられている。本稿では、ゼオライト上に生成したエトキシ基の分解過程をラピッドスキャンにより観測した結果を紹介する。また、TiO₂ (P25) 上へのピリジン吸着を例に、2種類の検出器 (Triglycine sulfate (TGS) と Mercury Cadmium Tellu (MCT)) で測定したIRスペクトルの違いについても述べる。

2. 閉鎖循環系を用いたin-situ IR測定

in-situ測定には、図1のようなガラス製の閉鎖循環系を用いている。ロータリーポンプを用いてIRセル内部を真空状態へとすることができ、IRセルにはヒーター (カンタル線) が巻いてあり、約973 K程度までの加熱が可能である。この系を用いることで、真空加熱前処理による固体触媒表面の不純物除去や、酸化・還元ガスによる触媒の酸化・還元処理が可能である。さらに、ヒーターと共にステンレス管が巻かれており、

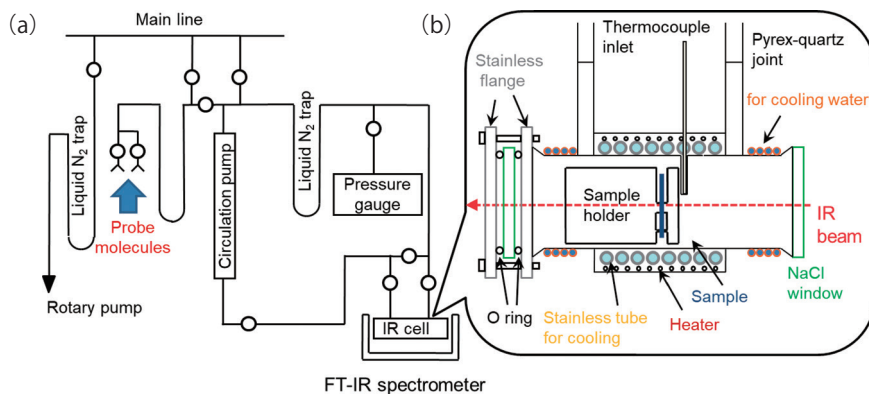


図1 閉鎖循環系 (a) 及びIRセル (b) の概略図

ここに液体窒素を流すことで液体窒素温度付近までIRセルを冷却することもできる。低温測定をすることで準安定な状態を観測できるため、吸着や反応のエネルギーダイアグラムの詳細を調べることが可能となる。また、閉鎖循環系内の死容積を測定しておくことで、導入したプローブ分子の圧力から実際に吸着した量も見積もることができ、スペクトルと圧力の双方から吸着量を定量することができる。

3. ラピッドスキャンを用いたゼオライト上のエトキシ基分解反応の反応速度解析

代表的なゼオライトの1つであるZSM-5ゼオライトのIRスペクトルを図2 (a) に示す。IRスペクトルの測定は島津製作所製IRTracer-100を用いて行った。ゼオライトはSiとAlとの間の架橋水酸基が酸性質を示し、この酸性水酸基はOH伸縮振動として、結晶外表面に存在するシラノール (SiOH) 基とは異なる吸収波数でIRスペクトルに現れる。エタノールは、まずゼオライト酸性OH基上に水素結合で吸着し、次いで脱水反応によりエトキシ基を生成する。さらに、エトキシ基が熱分解することでエチレンが生成する (図2 (b))。この時、エトキシ基が消費され、酸性水酸基が生成するため、真空排気により気相

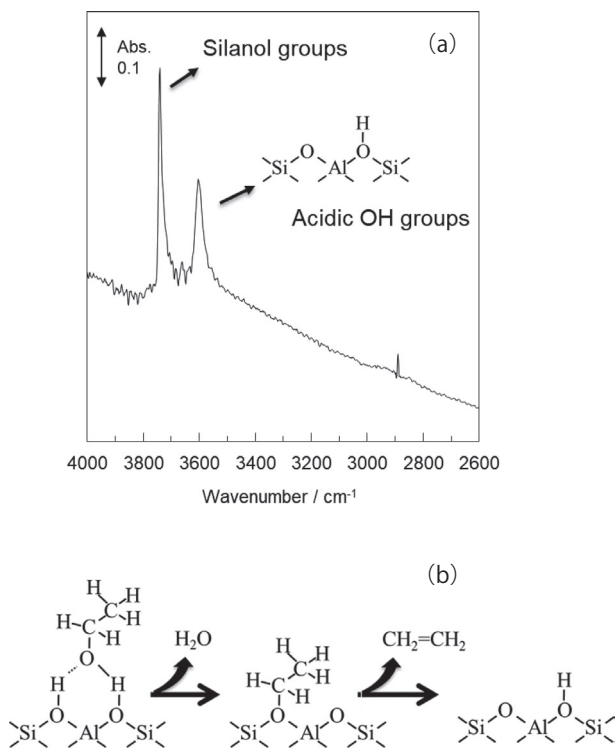


図2 ZSM-5のIRスペクトル (a)、ゼオライト上でのエタノール脱水反応スキーム (b)。

中、吸着種のエタノールを取り除いておけば、エトキシ基 (CH伸縮振動) の減少、もしくは酸性水酸基 (OH伸縮振動) の増加を時間に対してプロットすることで、反応速度定数を算出することができる⁴⁾。本項では、ZSM-5ゼオライト上での473 Kにおけるエトキシ基の分解反応速度を算出した結果を例として示す。

図3 (a) には473 Kでの反応中のラピッドスキャンIRスペクトルを示した。測定は分解能4 cm⁻¹にてスキャン間隔は0.18秒おきに行った。時間経過と共にエトキシ基由来のCH伸縮振動 (3000 cm⁻¹付近) が徐々に減少していき、それに対応する酸性水酸基由来のOH伸縮振動 (3600 cm⁻¹付近) が観られた。これは、先ほど述べた通り、エタノールの脱水反応により生成したゼオライト上のエトキシ基が分解されていることを示している。これらのスペクトルの酸性水酸基の積分強度を算出し、時間に対してプロットすると (図3 (b))、反応時間の経過に対し、ほぼ直線的に酸性水酸基が増加していることがわかる。したがって、これらの傾きから反応速度定数kを求めることが可能である。本稿では、473 Kのみの結果を示したが、反応温度を変えて同様の実験を行い、各温度での反応速度定数を算出することで、アレニウスの式を用いて活性化エネルギーを見積ることも可能である。

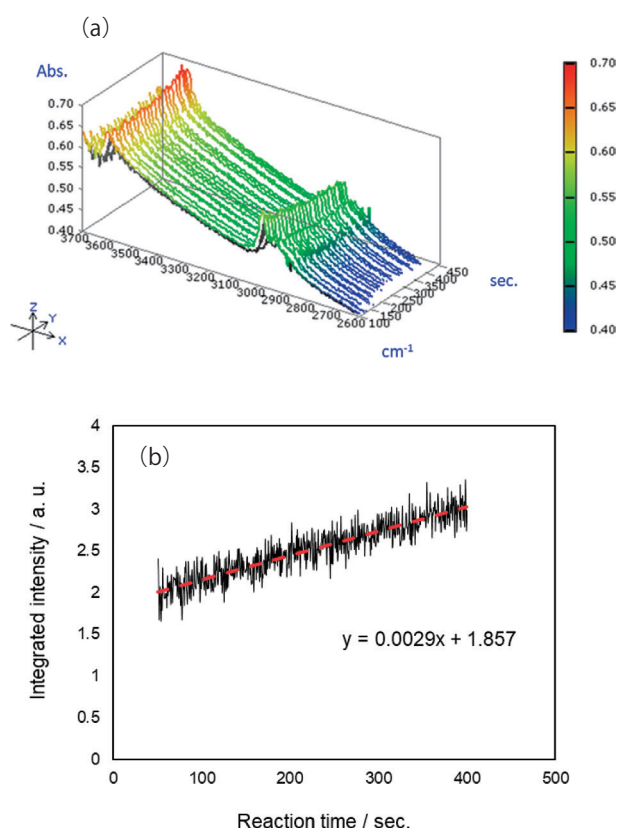


図3 ゼオライト上のエトキシ基分解反応中のラピッドスキャンIRスペクトル (a)、酸性水酸基の積分強度の経時変化 (b)。

ラピッドスキャンを用いることで、反応が完了するまでの間に多くのスペクトルを測定することが可能である。測定時間が短く高温での速い反応の追跡が可能のため、広い温度領域に対応することができ、定量解析に適している。一方で、ラピッドスキャンでは積算回数が少ないために、1つ1つのスペクトルは、S/N比が劣る。したがって、データとしてスペクトルそのものを示す際には、ラピッドスキャンは用いず、積算回数を多くして良好なS/N比のスペクトルを測定することが望ましい。まとめると、活性化エネルギーなどの物理化学量の定量性に重点を置く場合はラピッドスキャンを、スペクトルのS/N比などの定性性に重点を置く場合には積算回数を増やした測定を適宜使い分ける必要がある。

4. IRTracer-100 (MCT) と IRSpirit (TGS) を用いたスペクトルの比較

焦電型検出器であるTGS検出器は常温で作動でき、広い赤外域 (4000–400 cm^{-1}) に一定の感度を持つため、一般的に広く使用されている。一方で、半導体型検出器は、焦電型検出器に比べ、非常に高感度を有する検出器である。その中でもMCT検出器は最も低波数まで測定することが可能であるため、TGS検出器と同様に広く用いられている。本項では、検出器の違いがIRスペクトルに及ぼす影響について、 TiO_2 へのピリジン吸着を例に紹介する。ピリジンは塩基性のプローブ分子として固体触媒の表面酸性質評価に良く用いられる⁵⁾。ピリジンは吸着サイトによって異なる吸着形態をとり、それら

は異なる波数に観測される。ブレンステッド酸点上に吸着したピリジンはプロトン化され、ピリジニウムイオンとなる (key band; 1545 cm^{-1} 付近)。一方で、ルイス酸点では配位吸着する (key band; 1450 cm^{-1} 付近)。したがって、ピリジン吸着IRを測定することで触媒表面の酸点の種類を区別することが可能である。

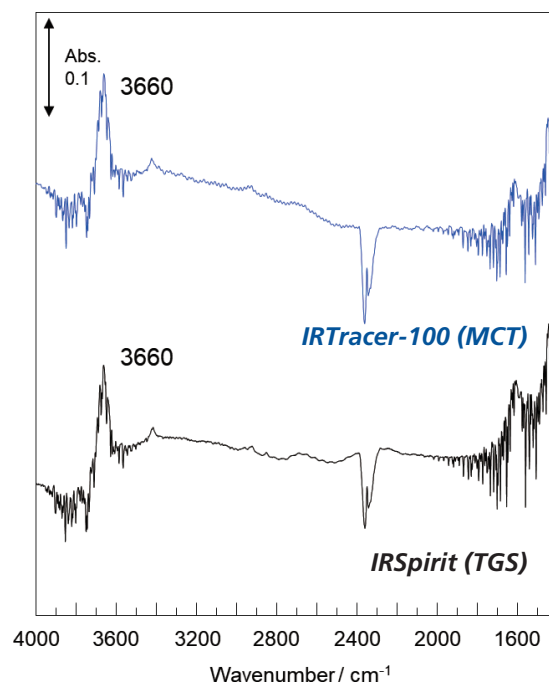


図4 異なる検出器で測定した TiO_2 のIRスペクトル。

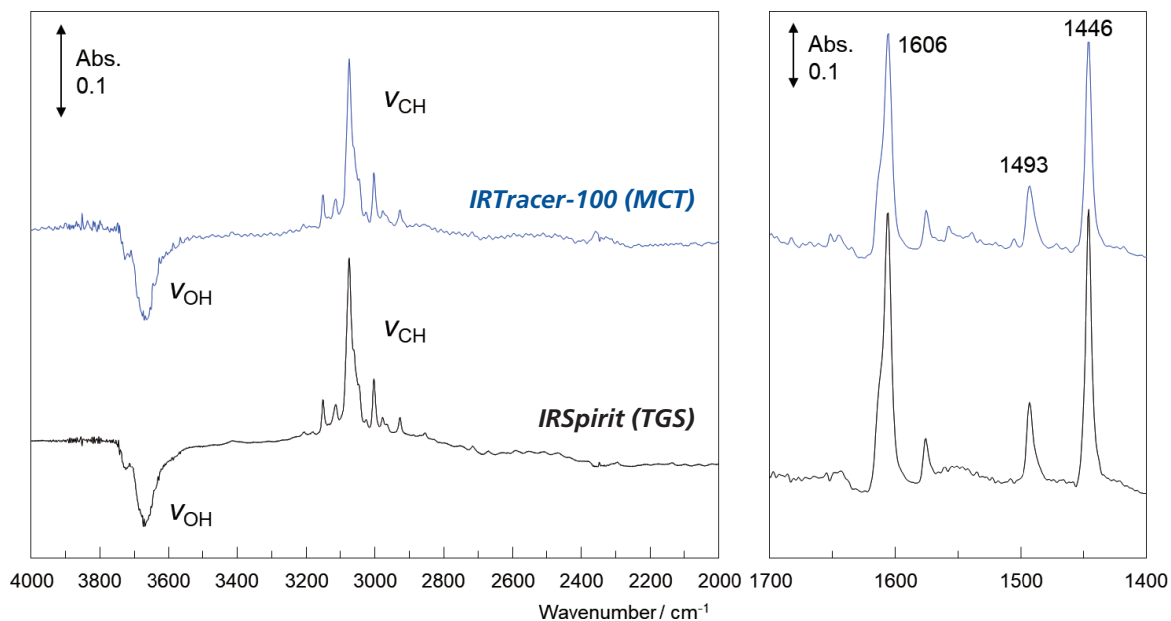


図5 TiO_2 にピリジン吸着IR差スペクトル; 298 Kにてピリジン吸着後423 Kで排気、298 Kにてスペクトル測定。

まず、図4にはTiO₂を423 Kで1時間真空排気前処理した後、298 Kで異なる検出器を用いて測定したIRスペクトルを比較した(分解能: 4cm⁻¹、積算回数: 64回)。どちらのスペクトルにおいても3660 cm⁻¹にTiO₂の表面水産基に由来するOH伸縮振動が観測された。また、3800 cm⁻¹および1600 cm⁻¹に観られるノイズは、気相中の水蒸気に由来するOHの伸縮および変角振動である。さらに、2400 cm⁻¹付近には負のピークが観測されているが、このピークはIRセル内を真空にしたことで、大気のバックグラウンドスペクトルよりも減少した光路上のCO₂による吸収バンドである。これらのスペクトルからはTGSとMCTの両検出器間に大きな差異は観られなかった。透過法では試料をディスク状に成型し測定することが一般的だが、ディスクが厚く、検出器に入る光量が少ない場合、得られるスペクトルのS/N比は悪くなってしまう場合が多い。今回の測定は、サンプル40 mgを20φのディスクへと成形して測定しており、このような薄いサンプルディスクを成型し測定する際には、MCT検出器に比べ感度の低いTGS検出器でも十分な光量を確保できているということがわかる。つまり、測定する試料にも依存するが、透過光の量を増やすことができれば、TGS検出器でも十分綺麗なスペクトルを測定することができる。次に、ピリジンを298 Kで吸着させた後、物理吸着したピリジンを脱離させるため423 Kで排気処理を行い、再度298 Kでスペクトルを測定した際のIR差スペクトルを図5に示した。ここでは、吸着前後の差スペクトルを示しているため、吸着によって増加したピークは上向きに、減少したピークは下向きに表される。どちらのスペクトルでも、表面水産基に由来するピーク(3700 cm⁻¹)付近が減少し、吸着したピリジンに由来するピーク(ν_{CH} : 3200–2900 cm⁻¹、ピリジン環振動: 1700–1400 cm⁻¹)が増加している。スペクトル中ではブレンステッド酸点上で生成するピリジニウムイオンに帰属される1545 cm⁻¹付近のピークは観測されず、1446 cm⁻¹に明瞭なピークが観測されていることから、このTiO₂上にはルイス酸点のみが存在していることがわかる。

2つの検出器の違いに着目してみると、高波数領域(4000–2000 cm⁻¹)では、両スペクトル間に大きな違いは観られなかった。一方で、低波数領域(1700–1400 cm⁻¹)では、わずかながらMCTで測定したスペクトルの方がS/N比が良く測定できている。しかし、ルイス酸点上のピリジン等(1446 cm⁻¹)の主たる目的となるピークに関してはどちらも明瞭に観測されており、TGS検出器を用いても十分な測定ができていると言える。したがって、半導体型検出器を用いずとも、薄いサンプルディスクを成型することで、焦電型検出器で十分明瞭なスペクトルを測定することが可能である。一方で、薄いディスク成型が困難なサンプルや、赤外光の散乱が多いようなときには、少ない光量でも高感度に測定できるMCT検出器を

選択すべきであり、目的とする試料に合わせた検出器の選定が重要である。

5. おわりに

透過型赤外分光法は、その測定方法や検出器を目的に合わせて変更することで、定性から定量まで幅広い研究を行うことが可能である。したがって、適切な測定条件や検出器を選択し、様々な方法を駆使することで、未だ解明されていないことが多い固体触媒の性質や反応機構について、大きな知見を得る可能性が大きい。

参考文献

- 1) G. Busca, Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts, *Catal. Today*, 1998, 41, 191-206.
- 2) S. Bordiga, C. Lamberti, F. Bonino, A. Travert, F. Thibault-Starzyk, Probing zeolites by vibrational spectroscopies, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 7262-7341.
- 3) H. Yamazaki, H. Shima, H. Imai, T. Yokoi, T. Tatsumi, J. N. Kondo, Evidence for a "Carbene-like" Intermediate during the Reaction of Methoxy Species with Light Alkenes on H-ZSM-5, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50, 1853-1856.
- 4) J. N. Kondo, H. Yamazaki, R. Osuga, T. Yokoi, T. Tatsumi, Mechanism of Decomposition of Surface Ethoxy Species to Ethene and Acidic OH Groups on H-ZSM-5, 2015, 6, 2243-2246.
- 5) E. P. Parry, An Infrared Study of Pyridine Adsorbed on Acidic Solids. Characterization of Surface Acidity, *J. Catal.*, 1963, 2, 371-379.

IRSpirit-LとIRSpirit-Tの相違点

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット
和久田 真也

1. 熱型検出器の動作原理

島津製作所では、2017年10月にコンパクトサイズのFTIRである、IRSpiritの発売を開始しました。IRSpiritには検出器の違いで2モデルのラインナップがあります。標準モデルとしてLiTaO₃検出器（以下LTO検出器と略す）を搭載したIRSpirit-L、高感度モデルとしてDLATGS検出器を搭載したIRSpirit-Tを用意しております。どちらの検出器も熱型検出器に分類され、焦電効果を使って熱の変動を電気信号に変換します。焦電効果を持った物体のことを焦電素子と言いますが、焦電素子が使われている身近なものとしては、人が通ったことを検知して自動的に点灯する人感センサ付きの照明や料理の熱を検出する目的で電子レンジに搭載されている例などが挙げられます。これらの用途で使用される焦電素子は数百msレベルの熱の変化を検知するため、検出器の性能を示す指

標の一つである熱時定数が高いものを使用しています。FTIRでは干渉計で移動鏡が動くことで変化する熱を電気信号に変化するため、上記よりもさらに短い熱時定数(数十msレベル)をもつ検出器を採用しています。一般的に、熱時定数は素子表面に形成されている黒化膜の厚みに依存しており、膜厚が厚い場合には熱伝導に多くの時間がかかるため、熱時定数は高くなります。一方で膜厚が薄い場合には熱時定数は低くなりますが、焦電素子に接続されている電極や素子表面において赤外光が反射し、干渉を起こす問題が生じます。よって、焦電素子の製造において、黒化膜の膜厚制御が重要になります。

焦電素子が熱を検知した際の電荷の動きを図1に示します。

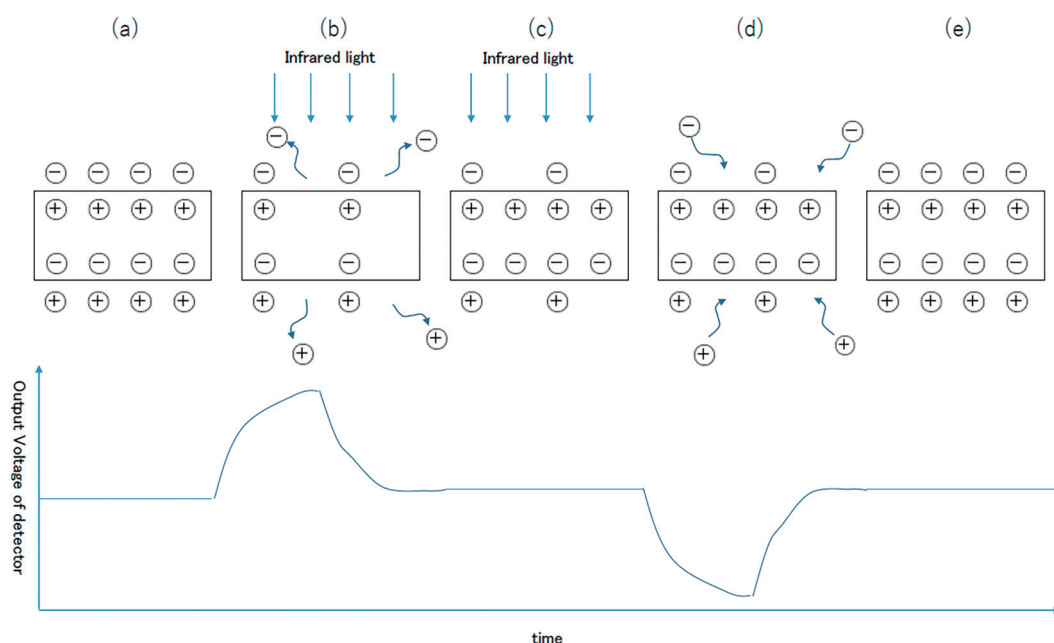


図1 焦電素子の電荷の挙動と出力電圧

焦電素子の結晶内では正負の電荷重心が一致せず、自発的に分極しています。自発的に分極した電荷が表面に存在し、空気中の荷電粒子が表面に付着することにより中和状態となるため、焦電素子の出力電圧はオフセット電圧となります(図1(a))。この正負の電荷の位置は温度に依存し、温度が変化することによって分極状態が変わり、焦電素子の出力電圧が変化します(図1(b))。継続して同量の赤外線が放射されると、温度が一定になるため焦電素子の出力電圧はオフセット電圧

に戻ります(図1(c))。そして赤外線が遮断されると、自発分極が変化し、センサの出力が(b)の状態の反対方向に変化します(図1(d))。焦電素子では熱の変化がない場合は電荷の変化が現れず、出力信号は得られません。干渉計では移動鏡が動くことで熱が変動し、出力信号が生成されます。この信号は様々な波長のサイン波が重なり合った信号なので、これをフーリエ変換で周波数分解することで、赤外の強度スペクトルを得ます。

2. 赤外検出器の素子による相違

IRSpiritのそれぞれの検出器による違いをみていきましょう。IRSpirit-Lで使用されているLTO検出器はタンタル酸リチウムという結晶、IRSpirit-Tで使用されているDLATGS検出器は重水素化したL-アラニンにドープした硫酸トリグリシン(TGS)という結晶で形成されています。なお、DLATGS検出器はIRSpiritの上位モデルであるIRAffinity-1SおよびIRTracer-100でも使用されているスタンダードな検出器です。

IRSpirit-Lで新規採用となったLTO検出器は温度安定性が高く、DLATGS検出器よりも比較的安価に結晶を製作することができます。安価であるために、携帯電話などの無線通信機器のキーパーツとしてSAW(Surface Acoustic Wave)デバイス※に使用されています。

LTO検出器とDLATGS検出器の検出能力はその焦電性能に

$$R_V = \frac{\eta P}{C_V \varepsilon \varepsilon_0} \frac{1}{A \omega}$$

ここで、 η は入射面の放射率、 P は焦電係数、 C_V は定積比熱、 ε_0 は真空の透磁率、 ε は焦電体の比誘電率、 A は受光面積、 ω は入射光の変調角周波数です。周波数を f とすると、

$$\omega = 2\pi f$$

となるので、電圧感度 R_V は周波数に依存します。周波数が高いほど電圧感度は下がるため、干渉計の移動鏡速度を上げると感度は低下します。素子そのものの電圧感度の性能評価指数としては、下記の式で比較できます。

$$F_V = \frac{P}{C_V \varepsilon}$$

LTO検出器とDLATGS検出器の電圧感度評価指数は次のようになります。

表1 それぞれの素子の焦電性能

焦電素子	キュリー温度 (°C)	比誘電率	焦電係数 (C/cm ² /K) × 10 ⁻⁸	電圧評価指数 (C・cm/J) × 10 ⁻¹⁰
LTO	618	54	2.0	1.3
DLATGS	62	35	4.0	4.6

電圧評価指数からDLATGSはLTOに比べて、感度が3.5倍程度となっています。弊社IRSpiritで採用している2種類の素子ノイズ量はDLATGS/LTO=約1.3倍であるため、S/Nでは約2.5倍異なります。電圧感度は4倍の差がありますが、LTO検出器ではアンプ基板で4倍のゲインを持たせているので、ソフトウェア上で表示される赤外強度は同程度となります。

また、DLATGSのキュリー温度は室温に近いので、室内の温度変化で分極が大きく変化します。この分極の変化は取得データに影響を与えるため、DLATGSでは検出器の温調が必

要になります (IRSpiritのDLATGS検出器には温調機能を備えています)。一方、LTOのキュリー温度は600度に近く、室内の温度変化では影響を受けないために検出器の温調は必要ありません。

なお、LTO検出器およびDLATGS検出器ともに、検出器素子が大気に触れると性能劣化の原因となるため、IRSpiritでは素子を大気から遮蔽したボックス内に配置し、窓板を通して赤外光を受光する機構を採用しています (窓板材質はKRS-5)。

3. 実測データにおける相違

ここでは、同一サンプルを用いて、IRSpirit-LとIRSpirit-Tによる実測データの違いを見比べてみます。試料には市販のプラスチックバッグ (ポリエチレン製) を用いました。IRSpirit専用のATR付属品であるQATR-Sを用いて、1回反射ATR法により測定

しました。プラスチックバッグの外観写真を図2に示します。

測定条件を表2に、IRSpirit-LとIRSpirit-Tでの測定結果を図3に示します。

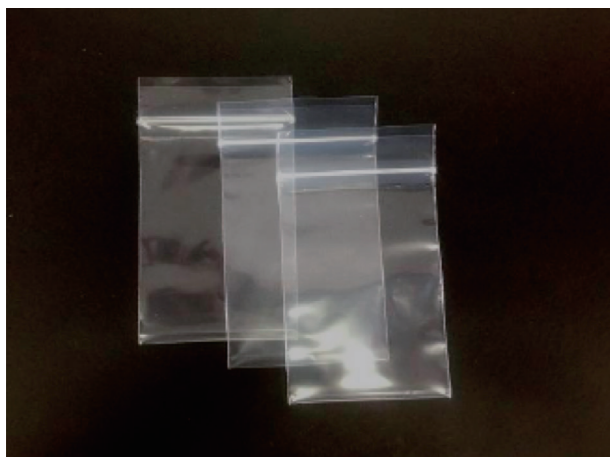


図2 プラスチックバッグの外観

表2 測定条件

装置	: IRSpirit-L / IRSpirit-T
分解	: 4.0 cm ⁻¹
積算回数	: 20回
アポダイズ関数	: Square-Triangle
付属品	: QATR-S (プリズム: ダイヤモンド)

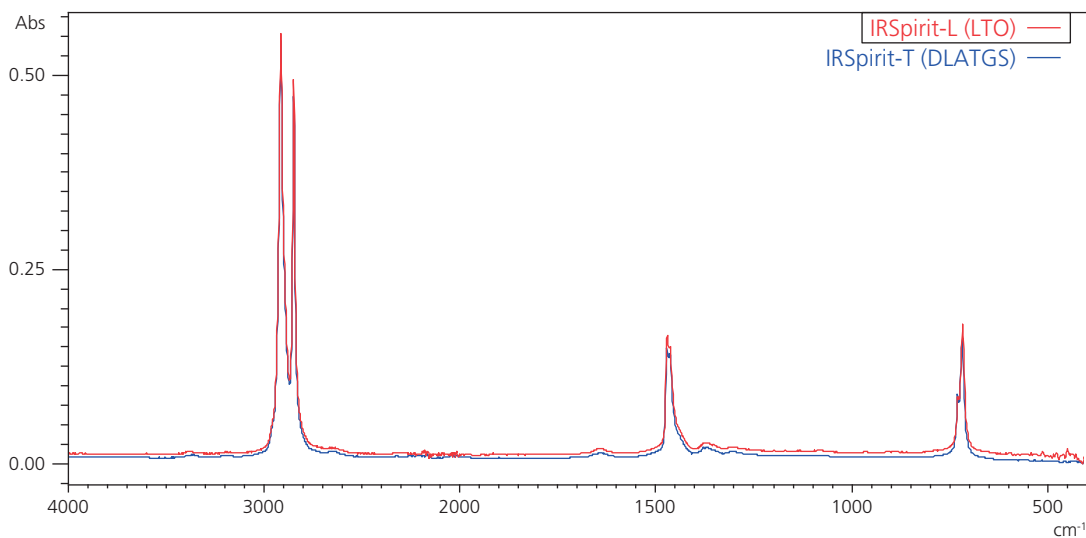


図3 プラスチックバッグのATRスペクトル (赤線: IRSpirit-L、青線: IRSpirit-T)

図3を見ると、両装置による違いは見られません。そこで、大気中の水蒸気や二酸化炭素の影響のない波数範囲（1,200～600cm⁻¹）に限定し、図3を拡大した結果を図4に示します。

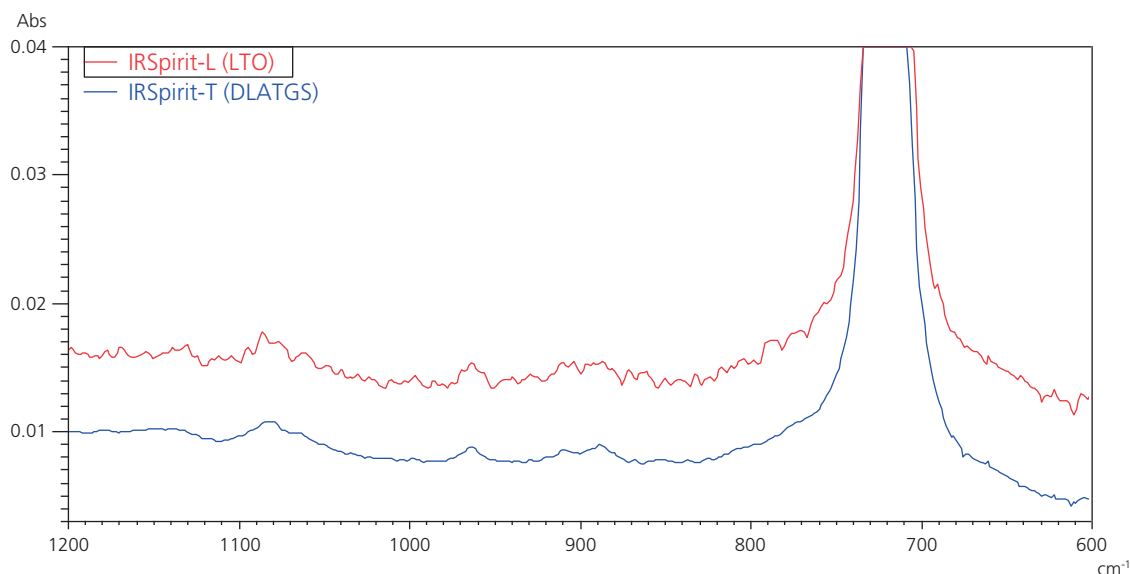


図4 図3の1,200～600cm⁻¹の拡大図

図3では確認できなかった両装置の違いが、図4では確認できます。IR Spirit-TではIR Spirit-Lと比較して、ベースラインノイズが非常に少ないことがわかります。特に微弱なピークを感度良く測定したい場合には、IR Spirit-Tがお勧めです（積算回数を増やせばIR Spirit-LのS/Nも幾分改善されますが測定時間は長くなります）。

一般的に、ノイズ量は積算回数を増やすことによって改善

され、S/Nをn倍にしたければ、積算回数をn²倍する必要があります。LTO検出器とDLATGS検出器では前述の通り、約3倍の感度比となるので、LTO検出器でDLATGS検出器と同じS/Nを得る場合には、理論上9倍の積算回数が必要になります。ただし、実際の感度比はDLATGS検出器の温調温度や窓板の透過率、付属品のスループットにもよるので、この限りではありません。

4. 総括

IR Spirit-LモデルとIR Spirit-Tモデルに搭載されている検出器の違いと実測データにおける差を紹介しました。LTO検出器を搭載したIR Spirit-Lでも、積算回数を増やせばある程度微弱なピークも検出できますが、短時間で感度の良いデータ

を取得したい場合や、微小異物測定を実施される場合には、IR Spirit-Tで測定することをお勧めします（上位モデルのIR Tracer-100を使用すれば、サブmAbs程度の極微小ピークも検出が可能となります）。

「異物ライブラリ」の特長

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
谷口 博和

「異物ライブラリ」は、FTIRユーザーの多くが実施されている異物解析の一助となるべく開発された弊社オリジナルの赤外スペクトルライブラリです。その特長や活用事例、留意点などを紹介します。

1. はじめに

製品に混入する異物は、ゴムやパッキン、各種シール材から金属まで、多岐に及んでいます。その原因として、製造施設や設備の老朽化により部品の一部が欠損したり、作業員の身体や衣類の一部が混入するなどの事例があります。また、異物の混入原因が利用者（消費者）の責であるケースも少なくありません。異物混入の苦情に対しては、迅速にその原因物質を究明して利用者に説明し、再発防止策を講じることが必要です。異物の定性には赤外分光光度計（FTIR）や蛍光X線分析装置（EDX）が用いられますが、今回は異物解析に効果を発揮する弊社オリジナル「異物ライブラリ」をご紹介します。

2. 「異物ライブラリ」とは

異物ライブラリは、水道事業体および食品メーカーのご協力を得て作成した異物解析専用のライブラリです。実際に異物として捕集された試料の赤外スペクトルと色や形状、硬さなどの関連情報を収録しています。さらに、蛍光X線プロファイルも合わせて収録（PDFファイル）することにより無機化合物に関する情報も参照することができます。表1に収録内容の抜粋を示します。このライブラリの特長やメリットを下記に解説します。

表1 異物ライブラリの収録例（抜粋）

名称	詳細情報			EDX分析から分かる金属成分
	FTIR 定性分析結果	EDX 定量分析結果より主要元素	色/形状/硬さ/金属光沢	
083_水道メタ用パッキン_1_外側	アクリロトリム-ブタジエン(NBR),スチレン/酸亜鉛	S,Zn	色;黒形状;ゴム/破片 硬さ;柔らかい 金属光沢;無	
084_水道メタ用パッキン_1_内側	アクリロトリム-ブタジエン(NBR)	S,Zn	色;黒形状;ゴム/破片 硬さ;柔らかい 金属光沢;無	
087_水道管内壁コーティング 剥がれ_1	ポリスチレン(PS),アクリル樹脂	Cl	色;茶形状;破片 硬さ;柔らかい 金属光沢;無	
088_防錆剤	ポリ酢酸ビニル(PVAc),含水ケイ酸ゲルゲル(Mg3Si4O10(OH)2)	Si,Ca,Ti,Mg	色;灰形状;破片 硬さ;柔らかい 金属光沢;無	
107_コーティング 剤	イソキ樹脂,含水ケイ酸ゲルゲル(Mg3Si4O10(OH)2)	Si,Mg,Fe,Cl	色;黒形状;破片 硬さ;硬い 金属光沢;無	
103_バイオフィルム_生物由来_1	セルロース	1%未満	色;白/黒形状;バイオフィルム 硬さ;柔らかい 金属光沢;無	
139_泥	タパク質,ケイ酸塩	1%未満	色;茶形状;泥 硬さ;柔らかい 金属光沢;無	
091_スカル_1	炭酸カルシウム(CaCO3)	Ca	色;白形状;粉粒,塊 硬さ;脆い 金属光沢;無	
186_処理灰	ケイ酸塩,リン酸塩	Si,Ca,P,Fe,Al,Mg,K,Ti,Zn,Ba	色;茶形状;砂,塊 硬さ;柔らかい 金属光沢;無	
316_鉄さび_1	水酸化鉄(III)(Fe(OH)3),ケイ酸塩	Fe,Si,S	色;茶形状;鉄さび 硬さ;硬い 金属光沢;無	鉄
356_輪ゴム	輪ゴム(イソプレン)M(RR)	1%未満	色;緑形状;ゴム 硬さ;柔らかい 金属光沢;無	
386_ナイロン製繊維の塊	ポリアミド(PA),ポリイソプレノール,脂肪酸	1%未満	色;黒形状;繊維 硬さ;柔らかい 金属光沢;無	
412_糖類の塊	乳糖	1%未満	色;白形状;塊 硬さ;硬い 金属光沢;無	
428_デンプン塊	デンプン,脂肪酸,タパク質	Cl,Na	色;茶形状;塊 硬さ;硬い 金属光沢;無	
342_原料植物表皮1	植物表皮(セルロース),脂肪酸	Cl,Na	色;茶形状;塊 硬さ;柔らかい 金属光沢;無	
362_骨片_白	骨片(リン酸カルシウム,タパク質)	Ca,P,S	色;白形状;棒 硬さ;硬い 金属光沢;無	
402_爪片	爪(ケラチン)	S	色;白形状;破片 硬さ;硬い 金属光沢;無	
370_小石1	石(ケイ酸塩)	Si,Al,Fe,K,Ti,Mg,Na	色;黒形状;破片 硬さ;硬い 金属光沢;無	
404_鉄製針金	セルロース(金属表面付着物)	Fe,P	色;黒形状;繊維 硬さ;硬い 金属光沢;無	鉄
454_スチルス鋼_1	不明(金属表面付着物)	Fe,Cr,Ni,Mn	色;銀形状;金属 硬さ;硬い 金属光沢;有	スチルス
005_給水管19mm用パッキン_外側	スチレン-ブタジエン(SBR),炭酸カルシウム(CaCO3),ポリメチルメタクリレート(PMMA)	Ca	色;黒形状;ゴム,リッジ 硬さ;柔らかい 金属光沢;無	
006_給水管19mm用パッキン_内側	スチレン-ブタジエン(SBR),炭酸カルシウム(CaCO3)	Ca	色;黒形状;ゴム,リッジ 硬さ;柔らかい 金属光沢;無	
194_パイプ径32mm排水金具用パッキン_赤	ポリ塩化ビニル(PVC)	Cl	色;赤形状;樹脂,リッジ 硬さ;硬い 金属光沢;無	
200_サモニック用パッキン_外側	エポキシ-ポリブタジエン(EPDM),ケイ酸塩	Si,Zn,S	色;灰形状;ゴム,リッジ 硬さ;柔らかい 金属光沢;無	
001_ひもシール	ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)	F	色;白形状;繊維 硬さ;柔らかい 金属光沢;無	
026_塩ビパイプ用セグメント_硬化後	塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体,シリカ付着物	Cl	色;透明形状;塊 硬さ;柔らかい 金属光沢;無	
017_水栓ハンドル内パッキン受け_呼13用_金属	脂肪酸エステル,ケイ酸塩,セルロース(金属表面付着物)	Cu,Zn	色;金形状;リッジ 硬さ;硬い 金属光沢;有	黄銅

2.1 配管・流路にかかる異物や部品のスペクトルが豊富

水道事業体で実際に捕集された異物や、その原因となりうるゴム、パッキンなどの配管・流路にかかる締結部品のスペクトルを収録しています。異物や部品の多くは単一成分ではなく、複数の成分を含有する混合物ですので、収録されたスペクトルは混合物のスペクトルです。単一成分のスペクトルライブラリを用いたスペクトル検索では、スペクトルのごく一部しか合致しないことがあり異物同定は容易ではありませんが、この異物ライブラリを用いると波形全体がほぼピッタリと一致する事例が多くあります。

図1は市販のゴムパッキンを測定し、異物ライブラリを用いてスペクトル検索した結果です。ゴムパッキンは主たる成分がアクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR) で、添加物として炭酸カルシウムやステアリン酸塩を含有するものと思われま。測定したゴムパッキンと、異物ライブラリ作成に使用したゴム部品は、入手先や時期は全く異なるものですが、これらの波形はたいへんよく似ており、異物ライブラリが混合物の同定に有用であることがわかります。

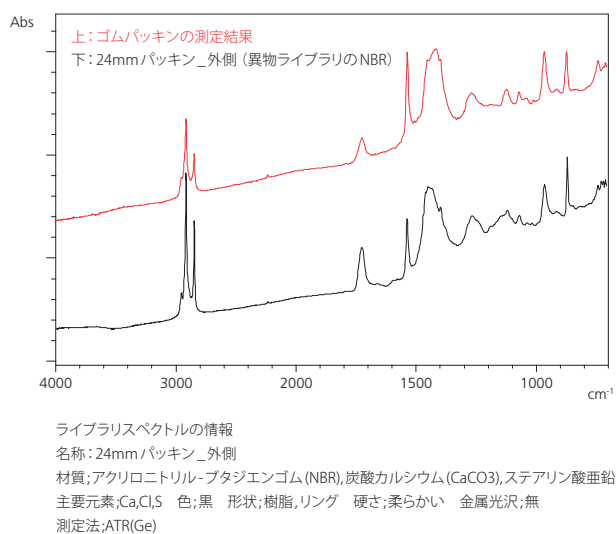


図1 ギュムパッキンの測定結果と異物ライブラリのNBRのスペクトル

参考までに異物ライブラリを使用せず、弊社標準ライブラリ収録の添加物の少ないNBRとゴムパッキンの測定結果を比較した結果を図2に示します。両者の波形は異なっている点が多くありますので同定は容易ではありません。

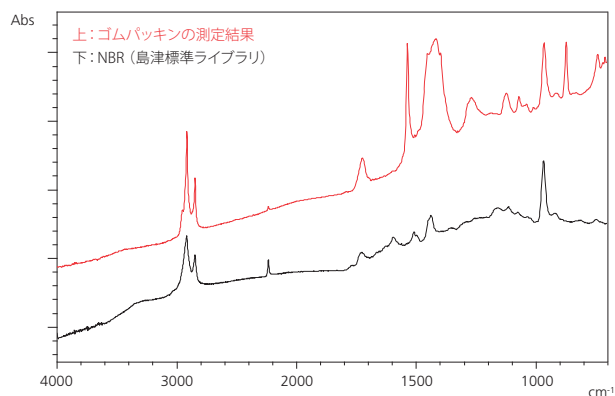


図2 ギュムパッキンの測定結果と島津標準ライブラリのNBRのスペクトル

2.2 食品関連異物のスペクトルが豊富

食品メーカーにて実際に捕集された異物のスペクトルを収録しています。食品関連の異物も多くは複数の成分を含有する混合物ですが、この異物ライブラリを用いると、波形全体がほぼピッタリと一致する事例が多くあります。

図3は、食品の異物事例である骨片を測定してスペクトル検索した結果です。骨片はリン酸カルシウムとタンパク質などの混合物ですが、異物ライブラリに収録された骨片のスペクトルとたいへんよく似ており、異物ライブラリが混合物の同定に有用であることがわかります。

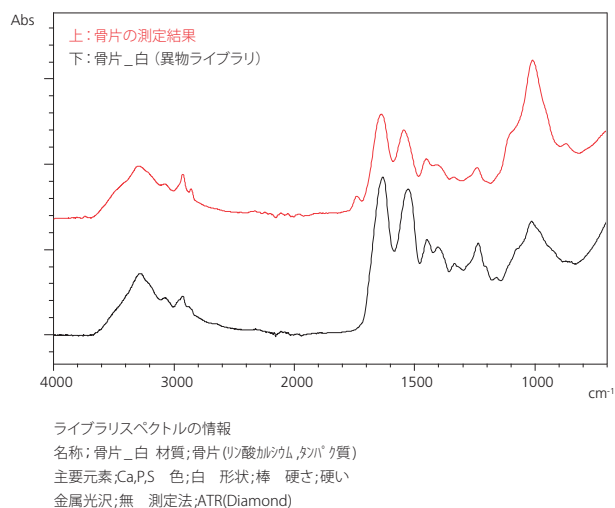


図3 骨片の測定結果と異物ライブラリの骨片のスペクトル

2.3 異物の形状や外観、含有元素などの付帯情報が豊富

異物の赤外スペクトルだけではなく、以下のように様々な付帯情報を収録しています。

- 色、形状、硬さ、金属光沢の有無など、サンプル外観に関する情報を収録しています。このため、スペクトル形状だけではなく、実際の外観情報なども比較することができます。また、蛍光X線分析装置による測定プロファイル、含有元素情

報も添えています。

- 異物試料とともに提供された「XXXからの異物」といった識別情報を、ライブラリスpekトルの名称に採用しています。異物の採取状況を示した重要な情報です。
- 化学成分名にとらわれることなく、「タンパク質塊」、「カビ」、「小石」といった外観表現もそのままライブラリスpekトルの名称に採用しています。一般消費者に解析結果を提出した際に、理解しやすいと好評をいただいています。

3. 「異物ライブラリ」の留意点

上記の特長で好評をいただいている異物ライブラリですが、課題や留意点もあります。

まず一つ目は、ライブラリの収録内容です。「異物ライブラリ」は一種のプライベートライブラリですから、捕集された異物はその分野・業界で使用される物質の成分を反映しています。今後はより広い分野・業界での異物を収録してより内容を充実させることが課題です。

二つ目は、spekトル検索した結果、波形全体がほぼ一致したとしても、同定された物質が示す特徴ピークも併せて確認しておくことをお奨めします。図1のゴムパッキンの測定結果を改めて図4に示します。NBRの特徴ピークとしてアクリロニトリルのC≡N基に由来する2235cm⁻¹付近のピークや、ブタジエンのC=C-H基に由来する966cm⁻¹付近のピークが検出されていることを確認します。

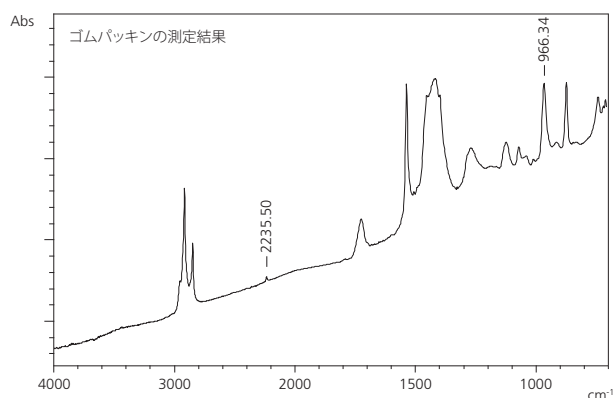


図4 NBRの特徴ピークの確認

三つ目は、例えば食品やその関連で発見される異物のspekトルは、タンパク質と糖質や無機化合物、油脂の混合成分として得られることが多く、それらのspekトル形状はたいへんよく似ている場合があることを留意してください。図5は異物ライブラリから骨片のspekトルに類似した物質を抜粋して比較したものです。spekトル形状だけからその違いを判定することは容易ではありません。

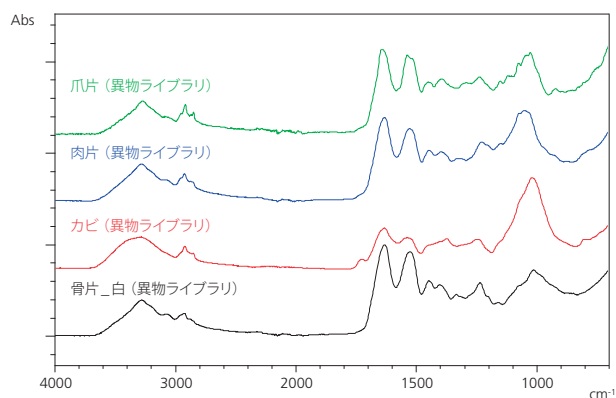


図5 骨片のspekトルに類似した物質のspekトル

改めて言うまでもないことですが、異物の分析では、まずは外観形状の観察や発見状況の検討が重要です。さらに、蛍光X線分析装置などを用いて含有元素情報も合わせて確認されることをお奨めいたします。例えば、骨片の同定では無機化合物成分である「リン酸カルシウム」の存在を確認するために、蛍光X線分析装置を用いて「リン」及び「カルシウム」の検出を確認されるようお奨めいたします。

4. おわりに

異物は複数成分の混合物であることも多いので、単一成分が収録された一般的なライブラリとの照合ではspekトル形状がピッタリ一致しないため同定は容易ではありません。この異物ライブラリを用いると、驚くほどに波形全体がほぼピッタリと一致する事例が多くあります。異物解析の一助となるべく開発されたこの異物ライブラリの活用もご検討いただければ幸いです。

Q&A

水の吸収が強すぎて溶解している成分が検出できません。なにか良い方法はありますか？

中赤外領域では水の吸収が大きく、水溶液中の低濃度の溶質は検出や同定が容易ではありません。しかし、差スペクトルや濃縮といったテクニックを使用することで、検出が可能になる場合があります。ここでは、微量成分の分析法として、濃縮法を紹介します。濃縮法は、水溶液をATRプリズムに少量滴下し、乾燥させて分析する方法です。図1に示す通り、水の経過とともに蒸発し、溶質がプリズムに残留するため、水溶液が濃縮され、溶質の特定がしやすくなります。(ただし、水が溶質よりも先に蒸発する場合に限ります。)

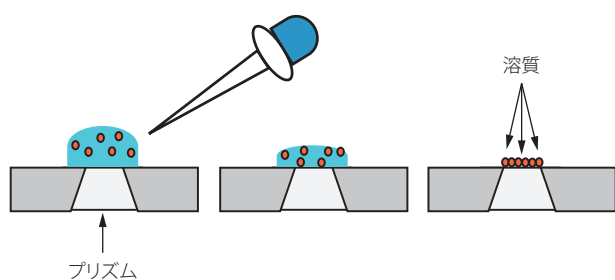
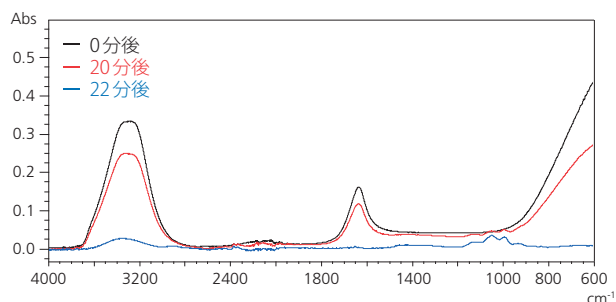


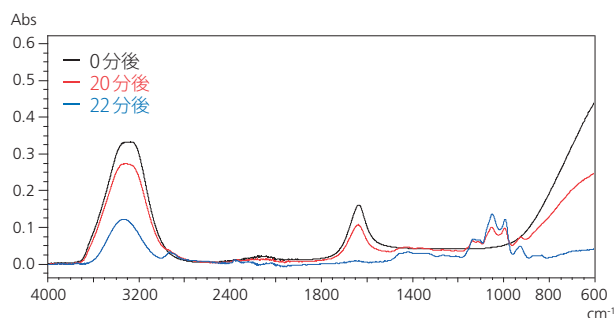
図1 濃縮法の模式図

ここでは、0.1%、0.5%、5%のショ糖水溶液をプリズム上に10 μl 滴下し、ATRスペクトルの測定を行いました。各濃度のショ糖水溶液の測定結果を図2 (a)、(b)、(c) に示します。すべてのショ糖水溶液で、時間の経過と共に、ショ糖に特徴的なC-O基由来のピーク(1200 ~ 900 cm^{-1})が増加し、逆に水のピーク(3800 ~ 2800 cm^{-1} 、1800 ~ 1500 cm^{-1} 、1000 cm^{-1} 以下)が減少していることがわかります。濃縮法では、0.1%のショ糖水溶液でもショ糖由来の吸収スペクトルを得ることができました。このように、濃縮法を用いることで、低濃度成分の検出が可能になります。なお、今回は1回反射ATR測定を行いました。多重反射ATRプリズムを使用し、水溶液の滴下量を増やすことで、さらに低濃度の水溶液の分析も可能です。

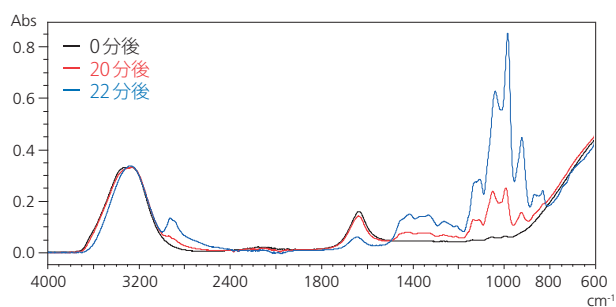
分析条件などの詳細は、Application News No. A551をご参照ください。



(a) 0.1% ショ糖水溶液



(b) 0.5% ショ糖水溶液



(c) 5% ショ糖水溶液

図2 濃縮法によるショ糖水溶液の測定結果



フーリエ変換赤外分光光度計

IR Spirit

測定方法も測定場所も
もう、迷わない



<https://www.an.shimadzu.co.jp/ftir/irspirit/index.htm>

デモで体験してください!
FTIR/UVで実現する
分析業務の効率化!



紫外可視分光光度計

UV-1900

一瞬で、はかる
一目で、わかる



<https://www.an.shimadzu.co.jp/uv/uv-1900/index.htm>

FTIR
TALK LETTER

Vol. 31
September 2018

発行日 ● 2018年9月5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