

FTIR TALK LETTER

vol.9

August 2007



京の匠9：幽玄な能の世界

FTIR market situation in China

中国におけるFTIR市場動向



Jianhua Song¹⁾ and Yuki Hashi²⁾

Shimadzu International Trading (Shanghai) Co., Limited (SSL),

1) Analytical Instrument Division, Marketing Department 2) Customer Support Center

FTIR is one of the major analytical instruments in China nowadays. Of course, the main purpose to use an FTIR instrument is qualitative analysis of organic compounds. It is assumed that the market size of FTIR in China is US\$25M as an annual sales amount and 850 units as a number in year 2006. Last 5 years, FTIR market in China had been expanded, and we are expecting to continue the expansion of this market for another few years. With the growth of FTIR market, apparently, the developments of much more complicated applications are needed as the market requirements. The market segmentation for Shimadzu FTIR in 2006 is shown in Fig.1.

近年、中国ではFTIRは主要な分析装置のひとつになっています。もちろんFTIRを使う主目的は有機化合物の定性分析です。中国における2006年度のFTIRの市場規模は、金額では2,500万ドル、販売台数では850台でした。過去5年間で、中国におけるFTIR市場は急速に賑わいをみせ、私達はさらに数年この拡大基調が続くことを期待しています。FTIR市場の成長に伴って、市場要求として明らかに、より複雑なアプリケーションの発展が必要とされるようになってきました。2006年度における島津製作所の市場区分をFig.1に示しました。

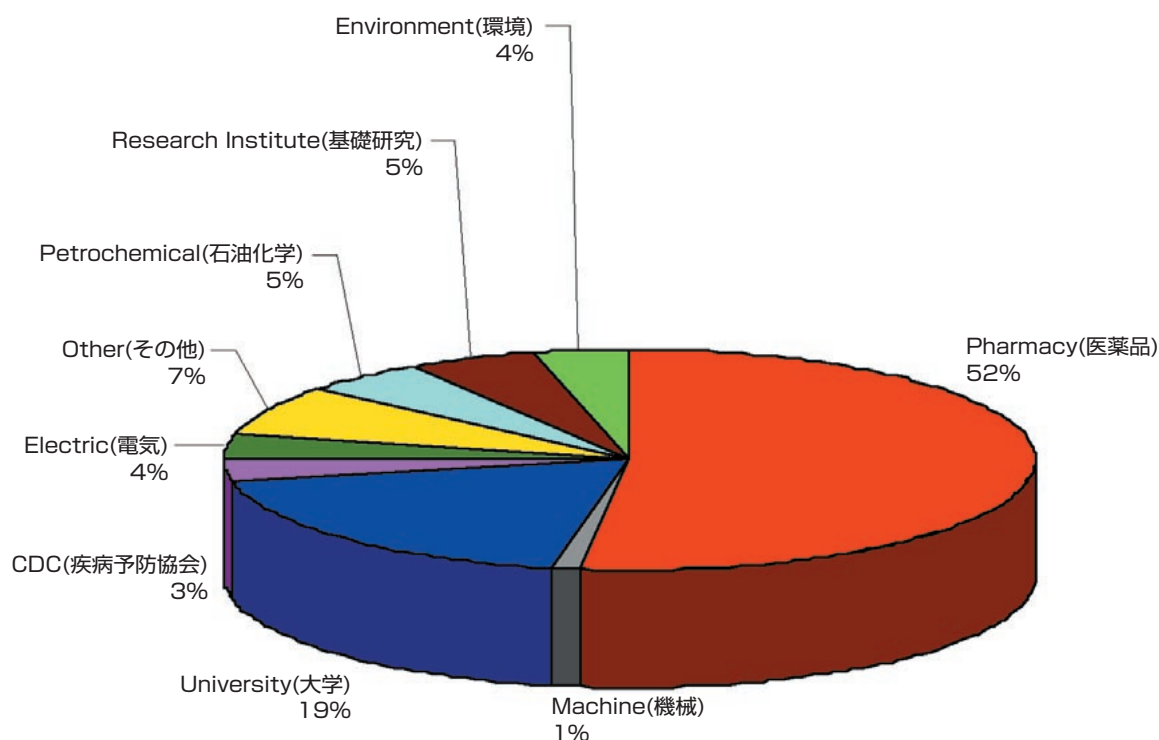


Fig.1 FTIR segments in China in 2006

Pharmaceutical industry is the biggest market, followed by University. Because of large population in China, pharmaceutical industry is one of most important industries. Thus, a lot of FTIR instruments have been sold for quality controls of the medicines. Main applications for pharmaceutical industry are identification of drugs as well as its package materials. ATR accessories, which can avoid complex sample pretreatment procedures, are often used to analyze package materials. The package materials are measured with an ATR accessory and their spectra are shown in Fig.2.

医薬品業界が最も大きな市場であり、続いて大学関係が大きな市場と言えます。市場区分で見られるように、中国において、医薬品業界は最も重要な産業と言えます。このようにして、医薬品の品質管理に多くのFTIRが売られています。医薬品業界においてFTIRを使用する主目的は医薬品や包装材の定性です。複雑な前処理を必要としないATRアクセサリがしばしば包装材を分析する際に使用されています。ATR付属装置を用いて包装材を測定した一例をFig.2 に示します。

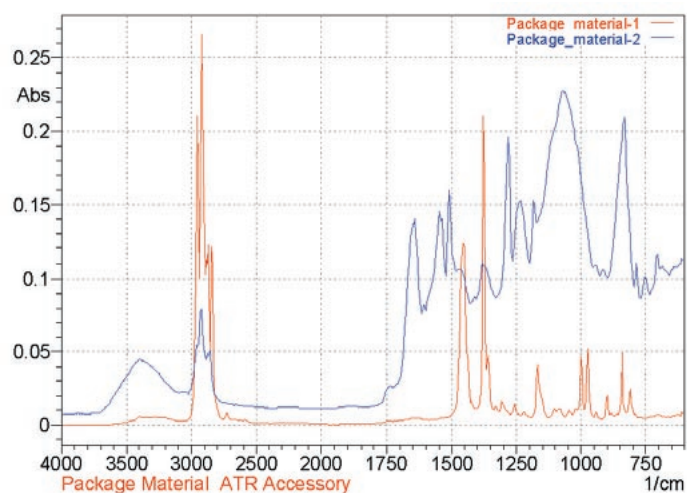


Fig.2 FTIR spectra of package materials

As the results of search, these materials are identified as polypropylene(Red line in Fig.2) and polyurethane(Blue line in Fig.2). In addition, as a historical reason, there is a specific application for an FTIR instrument in China market. This is the analysis of Traditional Chinese Medicine (TCM). Main ingredients of TCM such as ginsengs may depend on a harvest year, a growth area, etc. Therefore, identification of TCM is getting more complex. However, the use of infrared spectrum makes this identification much easier. Currently, 1103 numbers of infrared spectra are registered in Chinese Pharmacopeia. Compared to British Pharmacopeia and Japanese Pharmacopeia, the number of infrared spectra registered in Chinese Pharmacopeia is much larger than that of other Pharmacopeia. All raw materials and final medicines for TCM must be identified by FTIR. This is the main reason why more than 50 % of market segment in China is occupied by pharmaceutical industry.

検索の結果、これらの包装材がポリプロピレン(赤色線)とポリウレタン(青色線)であることが分かりました。更に歴史的な背景として、中国市場においてFTIRは特有の応用分野に利用されています。それは中国漢方(TCM)の分析です。朝鮮人参のような漢方の主な成分は収穫年度、生産地などによって異なっています。それ故に漢方の定性は複雑になります。しかしながらFTIRスペクトルを測定すれば容易に定性可能となります。近年1103個のIRスペクトルが中華人民共和国薬典に掲載されました。イギリス薬局方や日本薬局方と比べても、非常に多くの物質が掲載されています。FTIRを使用して、漢方の原料や最終的な製品の定性が行なわれています。これが中国における市場区分の50%以上が医薬品業界で占められている主な理由です。

China has been called a factory of the world. In fact, a lot of electronics companies set up the factories in Southern China. The products manufactured by those factories are exported to Europe, USA, Japan, etc. In order to improve the product reliability and comply with some of regulations such as RoHS directive, screening of harmful compounds became big issues. Screening analysis always needs rapid quantitative information. An FTIR instrument can provide some of judgment information for existence of hazardous compounds in the products. In this point, big impact for FTIR application has come from RoHS (Restriction on Hazardous Substances) directive in the last few years. Brominated flame retardants such as Polybromobiphenyls (PBBs) and Polybromodiphenyl ethers (PBDEs) are banned by RoHS directive. To measure these residual PBBs and PBDEs, FTIR is one of effective method to identify these prohibited compounds in the plastic materials. In this regard, electronics industry is also one of rapid growth markets for FTIR instruments.

In all industries, failure analysis is one of the measurement purposes for an FTIR instrument. As an example of failure analysis, the result of contaminant analysis with an ATR accessory is shown in Fig.3.

さて、中国は「世界の工場」と呼ばれています。実際、非常に多くの電機電子メーカーが中国南部に工場を建設しています。これらの工場で生産される製品はヨーロッパやアメリカ、日本に輸出されています。製品の信頼性を改善するために、そしてRoHSのような幾つかの規制に従うために、有害物質のスクリーニングは大きな問題となります。スクリーニング分析は常に早急な定量情報を必要とします。FTIRは製品中の有害物質の存在に対する判断や情報を得ることも可能です。この点において、ここ数年、FTIRのアプリケーションで最もインパクトを与えたものとしてはRoHS規制でした。ポリブロモビフェニル(PBBs)やポリブロモジフェニルエーテル(PBDEs)のような臭素系難燃剤はRoHS規制の対象になりました。FTIRはプラスチック中の禁止化合物であるPBBsやPBDEsを定性するための効率的な方法の一つです。この点において、電機電子業界もFTIRの市場として急速に成長した業界の一つと言えるでしょう。

すべての業界の応用として、FTIRは不良解析に使われることも多いようです。不良解析の例として、Fig.3にはATR付属装置を用いて測定した異物のスペクトルを示します。検索の結果、アクリルがヒットしました。

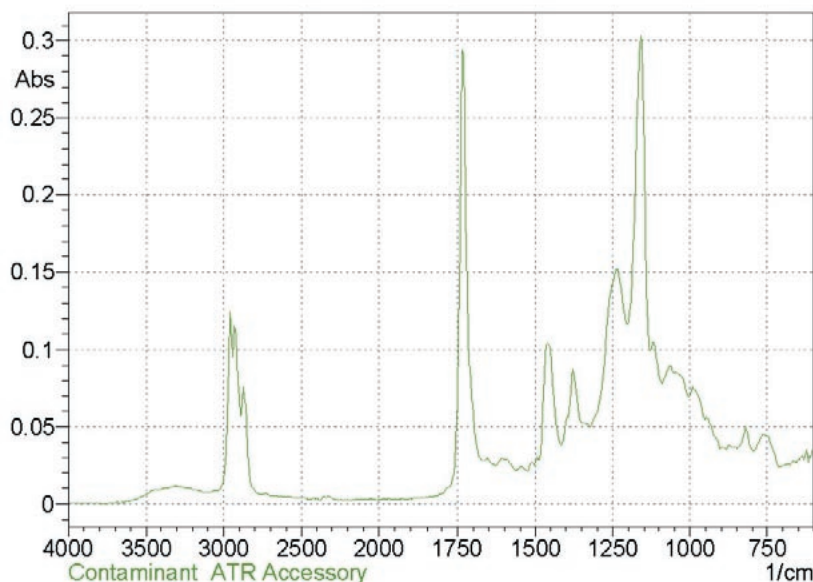


Fig.3 FTIR Spectrum of contaminant

As the result of search, a spectrum of acrylic compound is similar to the contaminant. The contaminant is guessed to be acrylic glue because the contaminant is adhesive. In the case of very small contaminants, microscope-FTIR is getting more demand for failure analysis.

As a factory of the world, FTIR market in China is steadily expanding in the pharmaceutical industry and some of material science industries. In order to meet versatile requirements, applications using FTIR accessories will take an important role.

SSL promotion activities

1. Seminars

Instrument promotion seminars and application seminars were held with some hot topics, such as RoHS and drug analysis in recent years.

2. User Meeting

To improve our after service, FTIR User Meeting was hold in every two years. User1s papers were collected and famous FTIR experts were invited to give presentations. Through the meeting, the relationship between users and Shimadzu was highly strengthened.

3. Academic Conferences

The brand image of Shimadzu FTIR has been improved by attending academic conferences, such as National Molecular Spectrum Conference, where high quality papers by collaboration with famous universities were presented.

4. Internal Sales Training

In order to improve the sales of FTIR, internal training is held regularly. By training, sales become more confident in the competition.

異物に粘着性があることから、アクリル接着剤であると推測されます。極微小不良解析においては、顕微FTIRはより効果的です。

世界の工場として、中国におけるFTIR市場は医薬品業界や幾つかの材料科学の分野で着実に広がりをみせています。様々な要求を満たすためにはFTIRアクセサリを使用したアプリケーションは重要な役割を果たすでしょう。



FTIRに使用される「鏡」について

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット 奥田 哲生

FTIRの内部がどうなっているのかについてはFTIR TALK LETTERでも幾度か取り上げてきましたが、今回はFTIRで使用されている「鏡」についてご紹介します。

1. なぜ「鏡」なのか？

FTIRのように光を利用する装置ではその内部で光を集光したり平行な光にする必要がでてきます。このような用途によく利用され、皆さんも真っ先に思いつくのは「レンズ」ではないかと思います。虫めがねで太陽の光を1点に集めて紙を焦がしたりした経験はどなたでもお持ちでしょう。光を用いた装置として我々にもっとも身近な装置の一つであるカメラでは複数のレンズを組み合わせてフィルム上（現在ではCCDの様な固体撮像素子上と言った方が一般的でしょうか）に撮影したい像を結像させます。しかしFTIRではレンズの利用は難しいのです。

FTIRにレンズを使用する場合、そのレンズは以下の条件を満たさなければなりません。

- ①赤外線を透過する波長範囲が広く、その範囲で大きな吸収がないような材料で作られていること
- ②屈折率が大きすぎないこと
- ③レンズに加工しやすい特性を持つこと
- ④比較的安価であること
- ⑤耐環境性が良好であること

これら①～⑤の全てを兼ね備えた材料は現在のところ開発されていません。たとえば、FTIRの干渉計内にはビームスプリッタという光学素子が使われていますが、この材料には臭化カリウム(KBr)が使われるのが一般的です。この臭化カリウムは①②の特性は満たしますが潮解性（結晶が空気中の水を取り込んで溶解する性質）を持つため、低湿度の環境で使用しなければなりません。したがって、⑤の耐環境性という点で問題があります。

また、フッ化カルシウム(CaF₂)という材料は②③④は良好です。しかし赤外光を透過する範囲が狭く、1000cm⁻¹以下の指紋領域と呼ばれる領域については赤外光をほとんど通しません。そのため、アプリケーションが限定されてしまいます。

これらのことから、FTIRではレンズやプリズムなど、素子の内部を光が透過する素子を使用せず、光を反射する「鏡」を使用しているのです。

2. 鏡の種類

FTIRではレンズやプリズムの役割を果たさせるために以下のような「鏡」を使用しています。

①平面鏡

名前のとおり、反射面が平面の鏡です。光を任意の方向に反射したい場合に使用します。

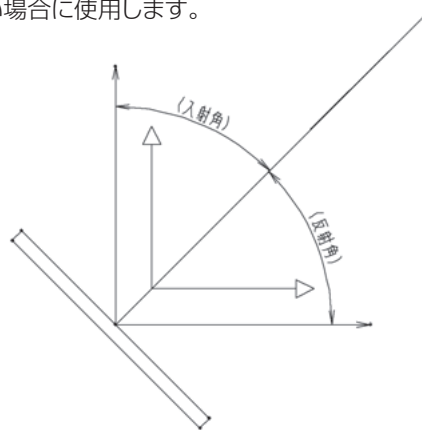


図1 平面鏡

②球面鏡

球面の一部を反射面として採用した鏡です。球面の中心に対して点対称なため、任意の方向に特性の等しい光を作ることができます。

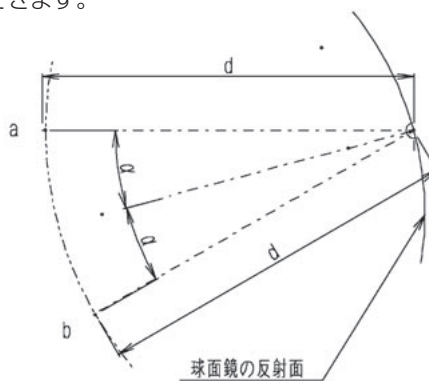


図2 球面鏡の説明:

球面の中心までの距離をdとする。
球面からdだけ離れた点aから出た光は球面鏡で反射され、
球面からdだけ離れた点bでaと同じ像を結ぶ。

③放物面鏡

$y=ax^2$ で表される放物線を軸yの周りで回転させた時にできる曲面を持つ鏡が放物面鏡です。放物面鏡は矢印のような平行光を入射すると光を1点に集めることができます。そのため、平行な光を1点に集めたり、1点から出た光を平行にするのに使われます。

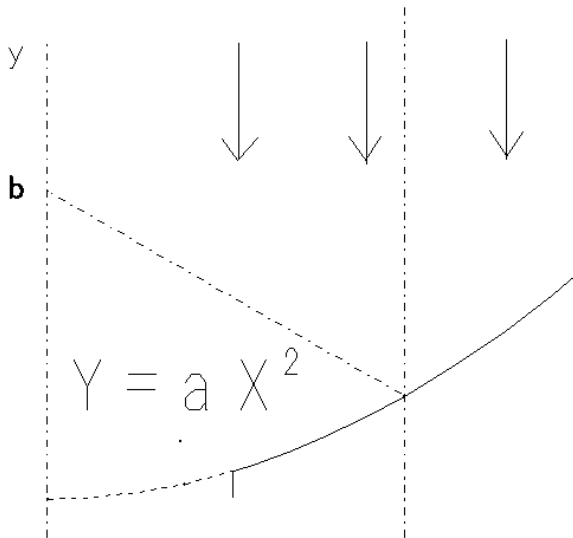


図3 放物面鏡の説明:
矢印のような平行光は反射されて点bに集まる

④楕円面鏡

$x^2/a^2+y^2/b^2=1$ で表される楕円を軸yの周囲に回転してできる曲面の一部を持つ鏡です。楕円面には2つの焦点があり、どちらか一方の焦点から照射された光はもう一方の焦点位置で集まります。これを利用しています。

FTIRでは試料室内で集光した光を再び赤外検出器に集光させるのに使われています。

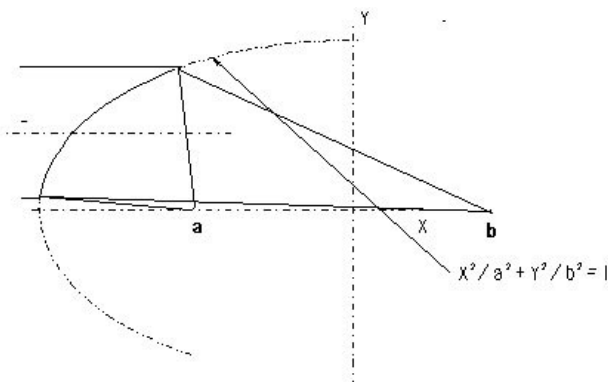


図4 楕円面鏡の説明:
焦点aから照射される光は焦点bに集まる

3. さいごに

今回はFTIRで使用されている「鏡」についてご紹介しました。島津製作所製FTIRでは装置の側面から赤外光を平行光として取り出すことができます。この平行光を使って測定するための特殊な付属装置を製作させていただくことができますが、その際、今回紹介したような鏡を組み合わせて使用しています。

近赤外領域での測定と注意点 その1

分析計測事業部 応用技術部 東京カスタマーサポートセンター 安保 寛一

フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) は主に中赤外光と呼ばれる波数 $4,000\sim 400\text{cm}^{-1}$ (波長 $2.5\sim 25\mu\text{m}$) の光の吸収を測定し、物質の同定や定量などに使われています。このFTIRの干渉計のビームスプリッタや検出器を近赤外光に対応したものに変更することで近赤外測定ができるものが市販されるようになりました。近赤外領域の測定は中赤外領域の測定と異なるいくつかの特長、注意すべき点がありますので、実際のサンプル測定例をまじえご紹介いたします。

1. 近赤外吸収の特長

近赤外光とは一般に波数 $12,500\sim 4,000\text{cm}^{-1}$ (波長 $800\sim 2,500\text{nm}$) の光のことを示します (図1参照)。近赤外の光の吸収は中赤外領域の吸収と同様に、物質の振動に基づくものですが、中赤外吸収の倍音、結合音であることから、近赤外吸収は中赤外吸収に比べ吸収強度はかなり弱くなります。このため吸収の弱いサンプルの測定は難しくなりますが、サンプルを希釈せずに測定ができることが特長となります。また溶媒自体の吸収も弱くなるため例えば水溶液の測定も比較的簡単に行えます。

近赤外吸収測定においても透過や拡散反射などいくつかの測定方法が知られていますが、各種測定方法について測定例を示しながらご紹介します。

2. 液体の近赤外透過測定

近赤外領域においてよく行われる測定に溶液の透過測定があります。測定サンプルとしてはいろいろなものがありますがそのひとつとして水溶液の測定があげられます。ご存知のように中赤外領域においては水の分子吸光係数が極めて大きく大抵の場合溶媒の吸収が飽和してしまいます。このため他の物質の吸収が全く確認できないことが数多くあります。これに対して近赤外透過測定では光路長 1mm のセルを使用した場合でもほとんどの領域で水に混在している物質の吸収を確認することができます (もちろん濃度が薄い場合は吸収の確認は困難です)。

また近赤外領域では可視光領域と同様にガラス、石英の吸収がほとんど見られません。測定用の窓板やセルとして化学的にも安定で取り扱いやすいガラスや石英の使用が可能です。

	紫外光	可視光	近赤外光	中赤外光	遠赤外光	
<波長>	200nm	400nm	800nm	$2.5\mu\text{m}$	$25\mu\text{m}$	1mm
<波数>			$12,500\text{cm}^{-1}$	$4,000\text{cm}^{-1}$	400cm^{-1}	10cm^{-1}

図1：近赤外光とは

水溶液の測定例としてエタノール水溶液の近赤外スペクトルを図2に示します。

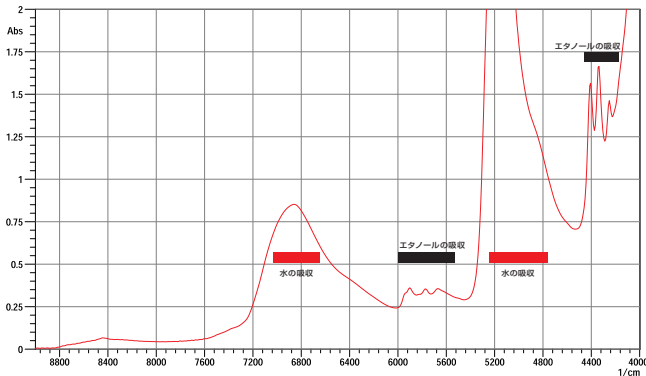


図2：エタノール水溶液の測定

セルは光路長1mmのものを用いました。水の吸収とともに溶解しているエタノールの吸収がはっきりと確認できます。このように中赤外領域では飽和しやすい水溶液の測定が近赤外領域では比較的簡単にできます。

このような水溶液や水分の多いサンプルの測定では試料の温度に注意が必要です。図3に25～80℃まで温度を変化させた際の水のスペクトルを示します。

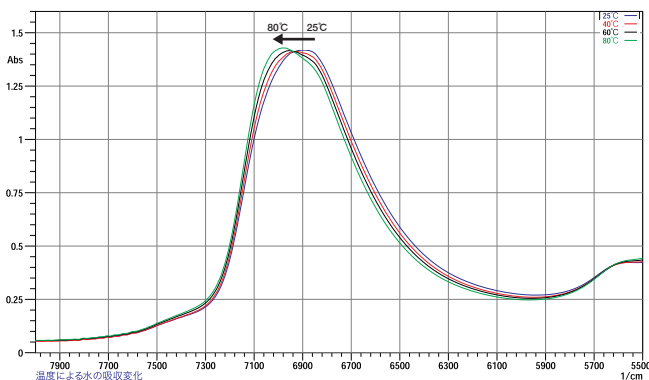


図3：温度による水のピーク波数変化

温度が上がるにしたがい7,000 cm^{-1} 付近のピークが高波数側にシフトすることが確認できます。表1は波数6,890 cm^{-1} (25℃でのピーク位置)における吸光度の温度変化を示しています。

表1：6,890 cm^{-1} における水の温度と吸光度

温度(℃)	吸光度
25	1.418
40	1.403
60	1.390
80	1.372

このように水の温度が変化すると波数シフトに伴い吸光度も変化することがわかります。このため水分を含むサンプルの

近赤外測定では温度を一定にして測定しないと、水の吸収付近で吸光度が一定しません。

ここで示したピークシフトの主たる原因は水分子同士の水素結合が温度により変化するためといわれています。

水素結合の変化ということに話をうつしますと、近赤外領域では水素結合しているOH基と水素結合していないOH基のピーク位置が大きく異なることや、水素結合していないOH基のピーク強度が比較的大きいことなどから水素結合に関する分析がよく行われています。(島津アプリケーションニュース No.A365)

3. 固体の近赤外透過測定

ここまでは溶液の近赤外透過測定について話をしてきましたが固体の測定においても近赤外透過測定法は有効です。厚さ1mmのポリスチレンの近赤外透過スペクトルを図4に示します。近赤外測定においては厚さ1mmのサンプルでもほとんど吸収が飽和していないことがわかります。

同じサンプル厚さ1mmのポリスチレンの中赤外透過スペクトルを図5に示します。吸収が飽和していることがわかります。

このように固体の測定においても、中赤外領域の測定では吸収が飽和するような厚さの厚いサンプルでも近赤外領域では飽和せずに測定が可能です。

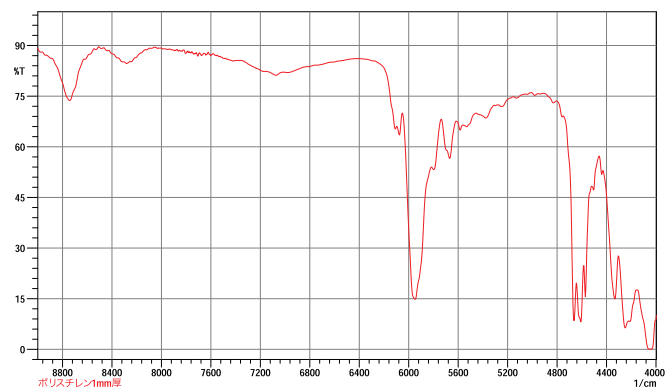


図4：近赤外スペクトル(1mm厚ポリスチレン)

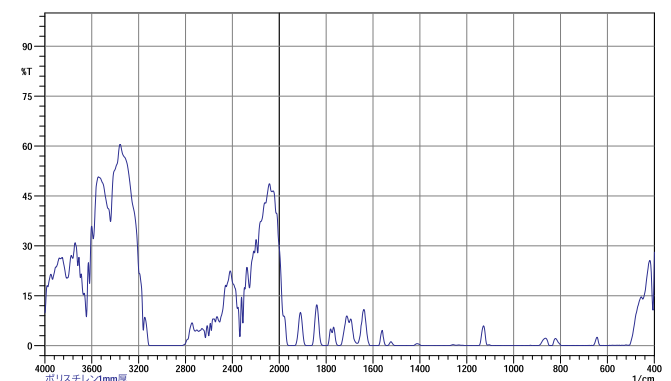


図5：中赤外スペクトル(1mm厚ポリスチレン)

4. 紫外可視近赤外分光光度計との比較

近赤外スペクトルを測定できる装置として紫外可視近赤外分光光度計が知られています。FTIRと同じように近赤外スペクトルの測定が可能ですが装置の構造が異なり、得られるデータに違いが見られます。

o-キシレンの透過測定例を示します。FTIRでの測定結果を図6に、紫外可視近赤外分光光度計での測定結果を図7に示します。比較しやすいよう横軸は波長表示となっています。

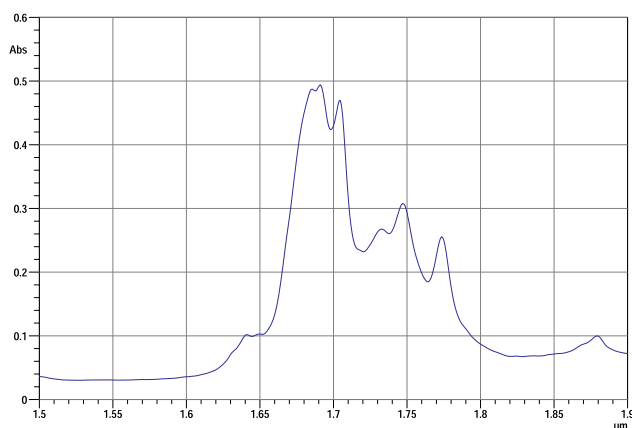


図6：o-キシレンの近赤外透過スペクトル
(FTIR)

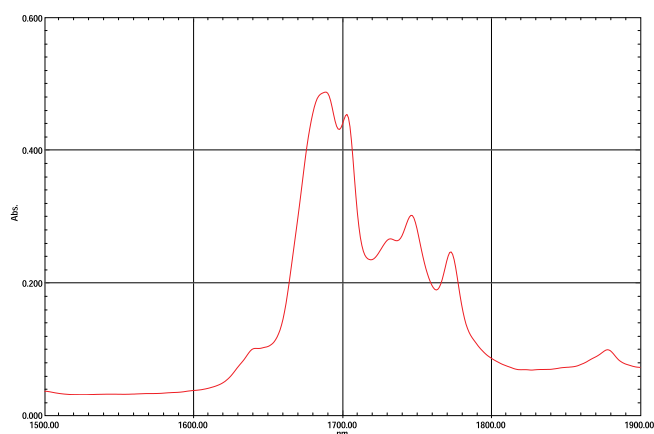


図7：o-キシレンの近赤外透過スペクトル
(紫外可視近赤外分光光度計)

これらの図から確認できますように干渉計を用いるFTIRで測定した場合、非常に分解のよいデータが得られています。波長1.685 μm (5,950 cm^{-1})付近のピークが2つに分離していることが確認できます。これに対して分散素子を用いる紫外可視近赤外分光光度計の場合、このピークがひとつになっています。

装置や測定アタッチメントにもよりますが、透過で測定する場合の分解を比較するとFTIRでは8~16 cm^{-1} が標準的な設定ですが、紫外可視近赤外分光光度計では10,000 cm^{-1} 付近で約50 cm^{-1} (波長で5nm)とされています。

一方、紫外可視近赤外分光光度計では、吸光度値の繰り返し再現性はFTIRより優れていることが知られています。

5. まとめ

今回は近赤外領域での透過測定法の特長や注意点などについてご紹介いたしました。次回は透過測定法以外の測定方法についてご紹介したいと思います。

Q & A

今回のQ

顕微透過法で測定をするとノイズが非常に多くなります。何が原因でしょうか？

A

顕微鏡透過測定の場合にノイズ量が多くなる原因の1つとして、コンデンサー鏡の調整が良くないことが考えられます。顕微鏡透過測定では、可視画像で異物がきれいに見えている様でも、検出器素子面で光の焦点がズれていることがあります。そのような時には試料台下部にあるコンデンサー鏡の調整が必要になります。通常、顕微鏡の据付時には、試料台に窓板を置かない状態で光の焦点がMCT検出器の素子上で合うように調整されています(Fig.1左図参照)。窓板を用いて測定を行なう場合には使用する窓板の材質によって屈折率が異なるために光路長が変化し、Fig.1の右図のようにMCT検出器上で焦点がずれてしまいます(空気の屈折率は1.0ですが、ダイヤモンドセルでは2.38、BaF₂窓板では1.42です)。そのような状態で測定を行なうと光量が減少し、その結果ノイズが大きくなります。

島津製作所製の赤外顕微鏡の場合、可視観察画面でピンホールの像をFig.2の左図のように合わせることによって光の焦点と光軸が合い、最も感度が高くなります。

Fig.3は、焦点が合っている場合とそうでない場合のスペクトルを比較した例です。試料はダイヤモンドセル上の微小異物で、アパーチャサイズを10×10μmで測定したものです。両スペクトルを比較すると、焦点が合っていない場合には非常にノイズが大きいスペクトルになっていることが分かります。

なお、上記の調整方法は装置によって異なりますので、島津製作所製以外の顕微鏡をご使用のお客様は各メーカーにお問い合わせ下さい。

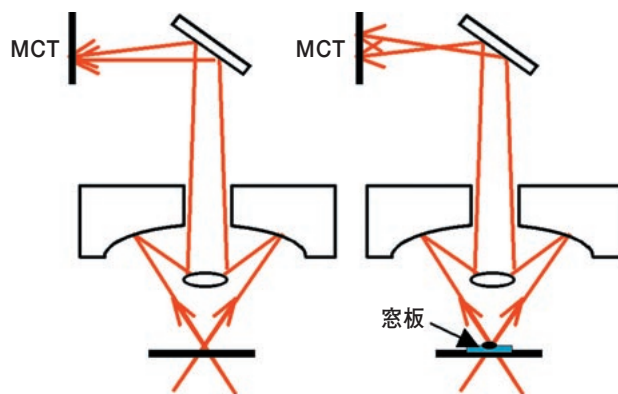


Fig.1 顕微鏡透過測定時の光路

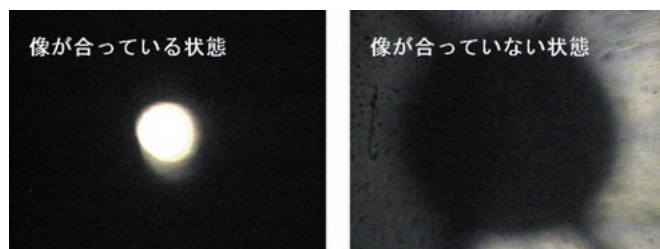


Fig.2 可視画像によるピンホールの調整

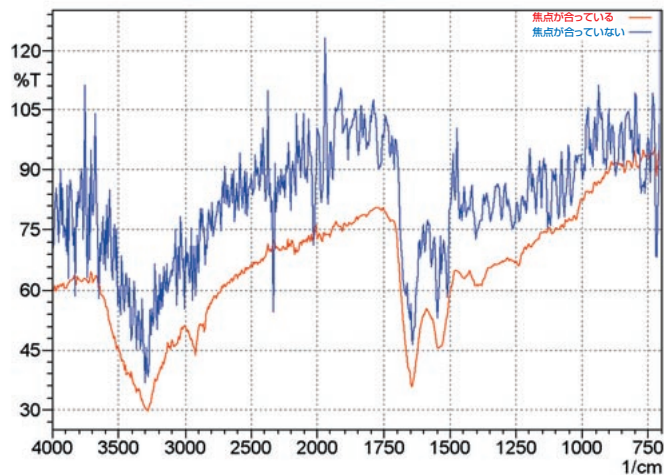


Fig.3 異物の顕微透過スペクトル

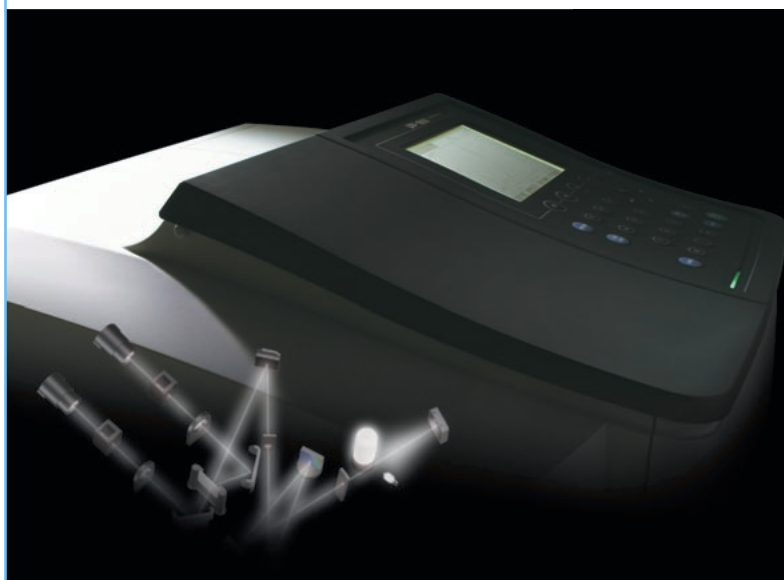
NEW PRODUCTS

島津紫外可視分光光度計

UV-1800

UV-VIS Spectrophotometer

NEW



高分解

——クラス最高レベルの分解1nm*

省スペース

——小さな設置面積:W450×D490mm

操作性向上

——USB端子を標準装備

流線的なフォルムに包まれたコンパクトなダブルビーム紫外可視分光光度計です。分光器に本格的マウンティングであるツェルニー・ターナーマウントを採用し、クラス最高レベル*の分解、明るい光学系、コンパクト化を実現しました。スタンドアロン機としても、PC制御機としても使用可能です。さらに、本体はUSB対応となっていますので、汎用性の高いUSBメモリに測定データを保存してパーソナルコンピュータでのデータ解析や印刷も可能となります。

* 2007年8月現在の当社調べ



FTIR
TALK
LETTER

VOL.9

発行日 ● 2007年8月29日
編集・発行 ● 株式会社島津製作所分析計測事業部
連絡先 ● 京都カスタマーサポートセンター内 FTIR TALK LETTER事務局
〒604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1
TEL.075-823-1186 FAX.075-841-9326

3211-08703-80A-NS