

FTIR TALK LETTER

vol. **10**

April 2008



京の匠10：慶応年間から続く秘伝手作りの金平糖

FTIR TALK LETTER

第10号発刊に寄せて



分析計測事業部 応用技術部 部長
日根 隆

2003年秋にスタートした”FTIR TALK LETTER”も、お陰様をもちまして第10号をお届けすることが出来ました。発行部数も回を追うごとに増加し、現在では創刊当初の3倍近くに至っております。創刊号では、日本工業規格や日本薬局方でのFTIRの変化をお伝えしましたが、今回はこの間のFTIRや周辺機器の変化を中心に振り返ってみたいと思います。

ご存知の通り、FTIRは様々な分野、業種で用いられていますが、その使用目的として大変多いものに異物分析などの不良解析が上げられます。このFTIRによる異物分析、特に赤外顕微鏡システムは微小物の分析を必要とされた電気・電子分野からの要望により始まりましたが、現在ではほとんどの分野の製造部門や品質保証部門で広く用いられています。また、以前は赤外分光分析を経験したことのある限られた専門の分析者による仕事とされていましたが、最近では異物分析を目的としてはじめてFTIRを導入されるケースも珍しくありません。これらは1回反射ATR法の登場とその性能の向上、赤外顕微鏡の感度アップやオートステージ、オートアパーチャ、操作ソフトウェアなどによる操作性の向上等々による貢献も少なくありません。

1回反射ATR法については測定できる波数範囲の広いものが登場したこともあり、材料の受入時や製品の出荷前検査などの確認試験にも使われるようになり、従来の錠剤法などと比べ格段の省力化が図られています。

他の分野に目を向けてみると、新素材関係ではカーボンナノチューブやフラーレンの表面修飾物の検出、有機ELなど電気電子

材料関係ではナノオーダーの薄膜分析、水の吸収による影響でかつては難しいとされていたライフサイエンス分野でもタンパク質の構造や機能に関する研究など、FTIRの応用分野の裾野は広がり続けています。

アプリケーション以外ではFDA 21 CFR Part 11などに関連して、測定結果の保存・管理方法などに対する、これまでとは異なった考え方が導入されてきています。データの管理・保管が紙ベースから電子データへと移行するに伴い、その信頼性、整合性などの観点からデータの完全性、消失や改ざんなどに対するセキュリティなどが重要視されるようになり、これらの要求を満たしながら簡単に操作できるシステムが求められています。

さて、この1月、弊社のFTIRのラインアップにIRAffinity-1が新たに加わりました。「Affinity」には「親近感」や「親しみ」といった意味があります。FTIR TALK LETTERでも、その時々先進的なトピックスとともに、基本的でまた実用的な「親しみの持てる」さまざまな話題をご提供していきたいと考えております。引き続きのご愛読をよろしくお願い申し上げます。

異物分析における FT-IRの役割と限界



株式会社 住化分析センター 大阪事業所 組成解析グループ サブリーダー 杉田 恵三子

1. 異物分析の実際

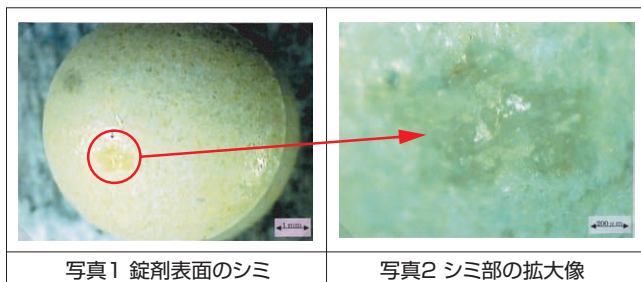
最近のニュースでよく目にするように、現代社会

においては、「異物」に対して過敏過ぎるのではないかと思えるほどの厳しい目が向けられている。とりわけ、飲食物や医薬品中の「異物」は人体への直接的な影響が懸念されるだけに、特に厳しいといえる。本稿では、医薬品の異物分析を例にとり、FT-IR分析で分かることとその限界について紹介する。

【事例1】錠剤表面のシミ状異物の分析

錠剤表面に認められたシミ状異物を光学顕微鏡観察および顕微FT-IR分析により解析した事例である。

【ステップ1:光学顕微鏡観察】シミ部の観察を行ったところ、約1mm×0.8mm の範囲にわたってオイル状物質が付着し、染み込んだような状態であることが観察された(写真1、写真2参照)。



【ステップ2:前処理】錠剤表面の正常部及びシミ部を金属製治具にて直接採取した。

【ステップ3:顕微FT-IR分析】正常部及びシミ部について顕微FT-IR測定を行い、両者の差スペクトル(図3)を求め、赤外スペクトルデータベース検索を行ったところ、シリコン系化合物のFT-IRスペクトル例(図4)に類似していることが判明した。

【まとめ】錠剤表面のシミ状異物は、シリコンオイルやシリコングリセなどのシリコン系化合物が付着したものであると考えられた。

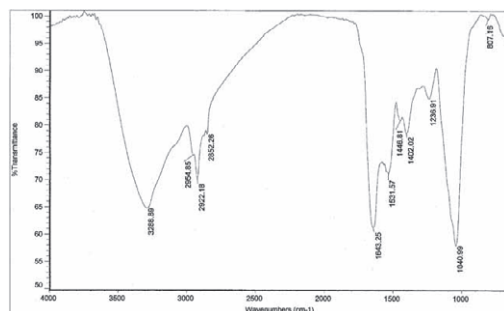


図1 錠剤正常部のFT-IRスペクトル

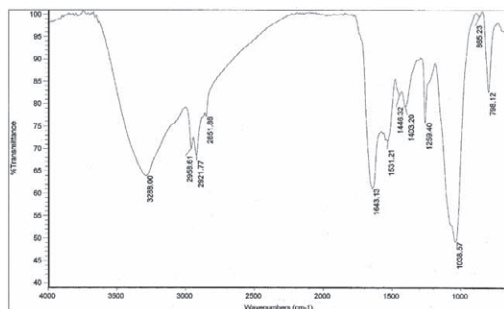


図2 錠剤シミ部のFT-IRスペクトル

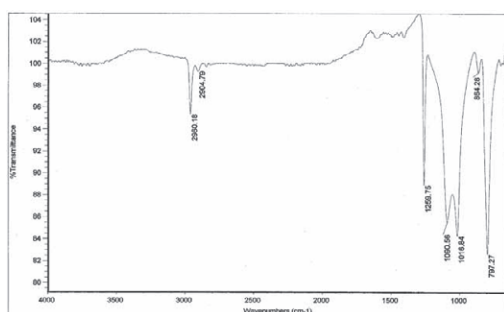


図3 錠剤正常部とシミ部の差スペクトル

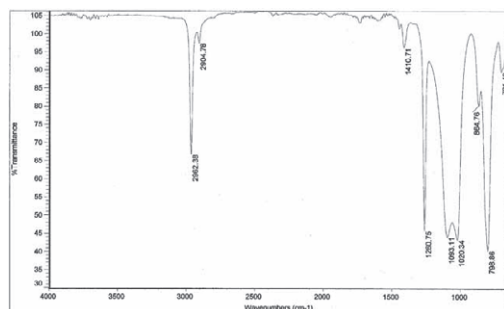


図4 シリコン系化合物のFT-IRスペクトル例

[事例2] 顆粒状薬剤中に混入した黒色異物の分析

顆粒状薬剤中に認められた黒色異物を、光学顕微鏡観察、顕微FT-IR分析、EPMA元素分析により解析した事例である。

【ステップ1:光学顕微鏡観察】 黒色異物は、大きさ約200 μ mのゴム様の弾性を有する黒色物質であるように観察された(写真3、写真4参照)。

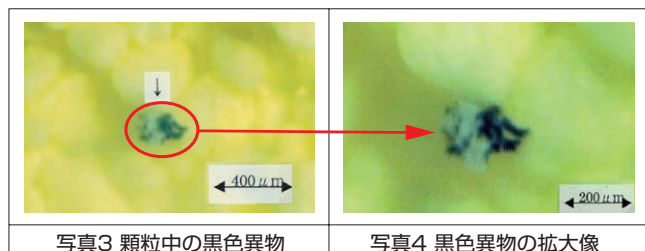


写真3 顆粒中の黒色異物

写真4 黒色異物の拡大像

【ステップ2:前処理】 黒色異物を溶媒中で洗浄して顆粒状薬剤を除去し、乾燥後、異物の一部を採取した。

【ステップ3:顕微FT-IR測定】 黒色異物の顕微FT-IR測定を行ったところ、ケイ酸塩由来と推察される吸収、ブタジエン由来と推察される吸収、およびスチレン由来と推察される吸収が確認された(図5参照)。

【ステップ4:EPMA元素分析】 黒色異物のEPMA元素分析を行ったところ、大量の炭素、多量の酸素、少量のアルミニウム、ケイ素などの元素が検出された(図6参照)。このことから、黒色異物の主成分は有機物であり、少量のケイ酸塩などが含まれる可能性が推察された。なお、ケイ酸塩はゴムの添加剤としてよく使用される物質である。

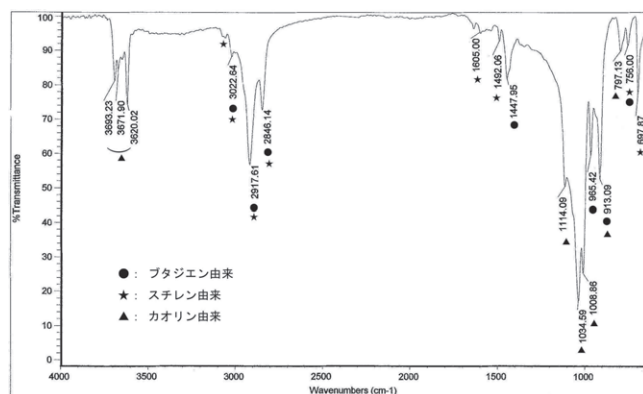


図5 黒色異物のFT-IRスペクトル

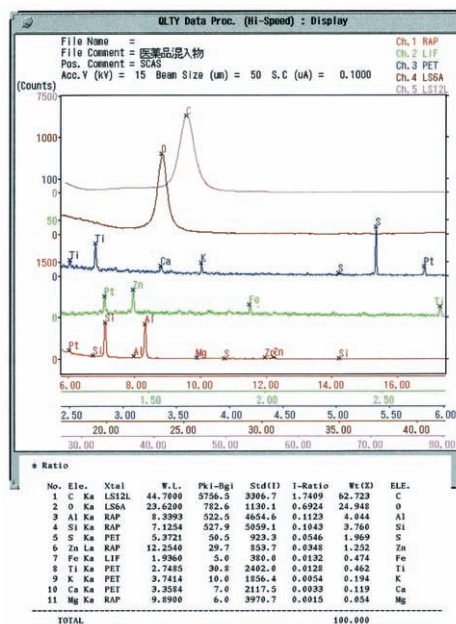


図6 黒色異物のEPMAスペクトル

【まとめ】 顆粒状薬剤中に認められた黒色異物は、スチレンブタジエンゴム(SBR)の微小片が混入したものである可能性が考えられた。

2. 異物分析の進め方

異物分析は、限られた時間と予算の制約の中で、原因の解

明に繋がる有用な情報を提供するために行う分析である。また、多くの場合、「異物」はごく限られた量しか入手できない。このため、(1) 関連情報の収集、(2) 異物の観察、(3) 前処理、(4) 測定、(5) 解析の順に効率良く進めることが望ましい。

(1) 関連情報の収集

「異物」が発見され、原因解明が必要となった場合、適切な情報が欠如していると、正しい考察が行えない場合がある。特に、液体中に生じた沈殿物や浮遊物、部材に生じた析出物などの場合には、液体の主な組成や使用薬剤、周囲の環境などの情報を含めて考察する必要があり、必須情報であるので、異物が発生した状況とともに、これらの情報や予想物質等についても開示可能な範囲で情報のご提供をお願いしている。

(2) 異物の観察

「異物」そのものについてまず大切なことは、「観察すること」である。異物の大きさや形状、存在箇所、状態などにもよるが、目視観察だけでなく、可能であれば実体顕微鏡やマイクロスコープなどでも観察してみると、意外に多くの情報入手できることに気付く。また、「触感」というものも重要な情報である。異物が樹脂っぽいのか、ゴムっぽいのか、粘性があるのか、ゲル状なのか、粉っぽいのか・・・といった情報は、対象範囲の絞り込みに非常に役立つ場合がある。

すなわち、事例1では、「オイル状物質が染みこんだのでは?」という予想を、事例2では、「黒色のゴム片が混入したのでは?」という予想をたてながら、次のステップに進むことができる。なお、色調や形状、大きさなどについて、文章だけでは説得力に欠けるので、可能であれば異物の写真を撮影しておくことが望ましい。

(3) 前処理

観察や触感の確認をとおして、「異物」が分析可能であると判断できた場合、前処理に移る。事前情報と観察結果から、最適な前処理方法を選択するのも分析者のセンスが問われるところであり、異物の大きさや量、存在箇所、状態などにより、前処理の難易度は大きく異なる。多くの場合、前処理は「異物」の一部を採取することで済むが、この場合にも必要に応じて洗浄処理や乾燥処理を行う。事例1の場合、抽出を試みるにはシミの範囲が小さすぎたため、シミ部と正常部の一部をそれぞれ採取することとした。事例2では、黒色異物表面に顆粒状薬剤が付着していたため、洗浄・乾燥後、サンプリングを行うこととした。このような混入異物の場合、異物表面には製品が付着していることがよくあり、本来得たい結果が得られない、解析が困難になる、間違った推定を行ってしまうなどの問題を秘めているため、注意が必要である。

(4) 測定

一般的に、前処理を行った「異物」につき、有機物の可能性が考えられる場合にはFT-IR測定を、無機物の可能性が考えられる場合には、SEM-EDXやEPMAの測定を、予想がつかない場合や有機物と無機物の混合物の可能性が想定される場合には両方の測定を行う。なお、FT-IRについては、「異物」を対象にする場合、顕微FT-IRや1回反射ATRがあると、様々なサンプルに対応でき、測定が比較的容易である。事例1ではFT-IR測定のみを、事例2ではFT-IR測定とEPMA測定を組み合わせ実施した。

(5) 解析

異物分析においては、(1)～(4)までの各ステップで得た情報や観察結果、測定結果をよく吟味しながら解析を行っていくことが大切である。

事例1では、正常部とシミ部で得られたFT-IRスペクトル(図1および図2)をじっくり見比べてみると、 1260cm^{-1} 付近および 800cm^{-1} 付近のピーク形状が異なっていることが分かる。そこに着目し、両者の差スペクトル(図3)を求め、データベース検索を行ったところ、シリコーン系化合物(シリコンオイルやシリコングリス、シリコンゴムなど)でみられるスペクトル(図4)とよく類似していることが判明した。

しかし、本事例の場合、異物の付着状況から考えて、シリコンゴムの可能性は無いであろうから、シリコンオイルもしくはシリコングリスが錠剤表面に付着し、染み込んだのではないかと推定するのが妥当であろう。

事例2のFT-IRスペクトル(図5)では、有機物と無機物が混在したスペクトルが得られている。このような場合、無機物については、SEM-EDXやEPMAなどの元素情報を参考に解析するのが近道である。図6のEPMAスペクトルでは、C,O以外にAl,Siなどが検出されていることから、まず、ケイ酸塩やアルミニウム化合物を想定する。つぎに、FT-IRスペクトルを確認すると、 $3690\sim 3620\text{cm}^{-1}$ 付近および $1110\sim 1010\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収は、ゴムの充填剤・補強剤として用いられるカオリン($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)に比較的類似していることがわかる。一方、有機物については、ゴム状の異物であるという観察結果を念頭において解析を行うと良い。無機物とのピーク重複が解析を困難にしているが、図5をよく見ると、 970cm^{-1} および 910cm^{-1} (主にブタジエン由来)、 760cm^{-1} および 700cm^{-1} (主にスチレン由来)のピークを読み取ることができる。したがって、黒色異物はスチレンブタジエンゴム(SBR)のカケラが混入したものであると推定するのが妥当であろう。

3.異物分析におけるFT-IRの役割と限界

FT-IRが異物分析において欠かすことのできない重要な

ツールであることは前述のとおりである。しかしながら、複数の有機物が混在しているケースや主成分の類縁物質・劣化物が想定されるケースでは、解析が困難な場合があるが、FT-IR(+元素情報)による解析に加え、MS、NMR、クロマト等の手法を組み合わせることにより、解析が可能となることが多い。つまり、主成分としての有機物と一部の無機物を大まかにみるというニーズにおいてはFT-IRは非常に有用であり、実際、異物分析の多くに対して必要十分であるが、詳細な解析が要求されるケースに対しては、FT-IRは1stステップとしての化合物系統の絞り込みを行うという重要な役割を担っているのである。

FTIRでのデータ処理の アルゴリズムについて

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット 中田 靖史

今回は、FTIRでスペクトルに対して使用する、各種のデータ処理のアルゴリズムのうちいくつかについてご紹介します。これらはIRsolutionソフトウェアで採用されているものです。

スムージング

スムージングは、スペクトルの形状をより滑らかにする処理です。

例えば、S/Nの良くないスペクトルに対してこの処理を行うと、ノイズを小さくすることができます。これにより、ピークの分解は劣化しますが、ピークの有無やスペクトル全体の形状などがはっきりするため、未知試料分析などで定性情報を得る際に効果があります。

スペクトルをスムージングするということは、データ点ごとのスペクトル強度変化の度合いをやわらげるということに相当します。従って最も簡単には、スペクトルの各データ点の強度を、両隣のデータ点を含めた3点の強度の平均値で置き換えるというような方法でも、ある程度まで実現できます。下の図の点線グラフは、実線グラフの3点の強度平均で真ん中の点を置き換えたものですが、点ごとのスペクトル変化が小さくなっています。

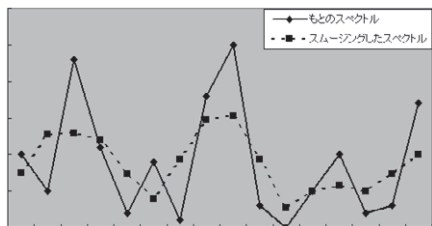


図1.平均値で置き換える単純なスムージング

IRsolutionではもう少し複雑なアルゴリズムを採用しています。3点で平均をとる代わりに、指定したスムージング点数だけのデータ点において、点ごとに重み付けをしたファクターを掛けて合計した数値を使用しています。このファクターは、3次のSavitzky-Golay係数と呼ばれるもので、中心の対象データ点では大きく、周辺の点に対しては中心から離れるに従って減少する関数により決められます。スムージング点数は、IRsolutionのスムージングコマンドの画面で指定できますが、この値を大きくすると、広い範囲のデータ点の重み付けした平均をとることになるため、一般にはより滑らかで凹凸の少ないスペクトル形状となります。

補間

もともとデータ点の存在しない箇所のスペクトル強度を、付近のデータ点から内挿して求める処理です。最初のスペクトルよりデータ点は増加します。

この処理は、例えば、異なった分解で測定したためにデータ点間隔が異なるデータ同士を比較するときを使用します。適当な補間を行うことにより、それらのデータ間隔を等しく揃えることができるわけです。

補間のアルゴリズムには、データのある2点を直線で結び、その上に新しい点を作るという単純なものもありますが、IRsolutionでは、Laplace_Everett法というアルゴリズムで計算しています。これは周辺の何点かの強度を用いて新しい点を作るという補間アルゴリズムです。つまり、求めようとする点の隣接する点だけでなく、その周りの点の強度も考慮に入れて、広い範囲での曲線の傾向を見て新しいデータ点を決めようとするものです。IRsolutionでは周辺4点を使用しています。

具体的には、スペクトル上にデータ点 P_0, P_1, P_2, P_3 が順番に並んでいて、それぞれの強度が I_0, I_1, I_2, I_3 であるときに、点 P_1 と P_2 を $t:1-t$ に内分する点を P とすると、単純な補間では、その点の強度 I は

$$I = (1-t)I_1 + tI_2$$

となりますが、IRsolutionのアルゴリズムでは、

$$I = (1-t)I_1 + \frac{t(1-t)(1+t)}{6}(I_0 + I_2 - 2I_1) + tI_2 - \frac{t(1-t)(1-t)}{6}(I_1 + I_3 - 2I_2)$$

のようになります。

IRsolutionの補間機能は、データ間隔を1/2倍、1/4倍など特定の数に増やす場合だけでなく、自由な値のデータ間隔への変更をサポートしています。これは、旧データ点からカーブを計算し、指定の新データ間隔ごとに強度をとって

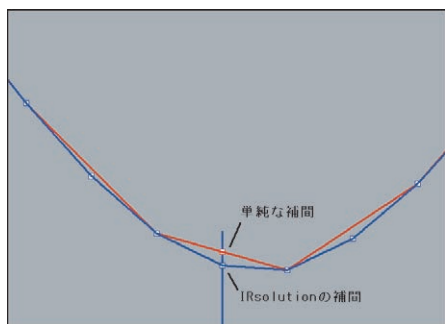


図2.Laplace_Everett法による補間

新データ点を作成しているため可能となっているものです。そのため、もとのデータ間隔が、指定した新データ間隔の倍数となっていて、たまたま新旧のデータ波数が一致する場合があっても、一般にはそれらの強度はわずかに異なります。

補間はあくまでも数学的に強度値を予想する処理ですので、実際のスペクトル強度からの誤差があることにご注意ください。

ピーク検出

ピーク検出はスペクトルの特定波数にある吸収を見つける機能であり、試料物質の定性や定量のために使われます。IRsolutionでは、ピーク検出時にパラメータとして、しきい値とノイズレベル、最小面積を必要とします（これらの値は、対象スペクトルの縦軸が透過率表示のときと吸光度表示のときで異なりますが、働きは同様です。この項では吸光度表示を例に説明します）。

まず最初に、スペクトルの1次および2次の微分を計算して結果を保持しておきます。そしてその計算結果から、スペクトル上で1次の微分係数が正から負に変化する波数位置を検出して、それらをピーク候補とします（そこで極大値をとると考えられるので）。

それらのピーク候補から、吸光度がしきい値に満たないものを、まず除外します。その次に、ピーク候補点とその前後で1次微分係数の差を計算し、それらの絶対値が指定のノイズレベルに満たないものを、ノイズとみなして除外します。

それから、残ったピーク候補点の前後の点で、1次の微分係数が負から正に変化し、かつ、その点での2次微分係数が負であるような点を探します。そのような点が見つければ、それはピークの前後にある「谷」であると判断します。谷が

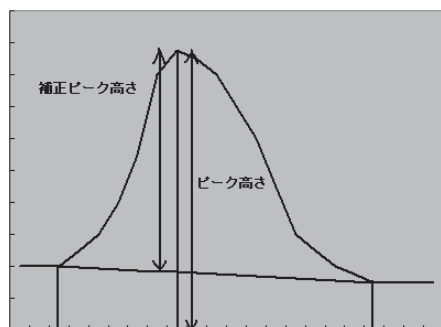


図3.ピーク/補正ピーク高さ

見つからない場合はピークではないとしてやはり除外します。ピーク候補点前後に見つかった谷の点を、ベースラインとして結び、それから補正ピーク高さ・補正ピーク面積を計算します。これらの値が2つとも、指定のしきい値、最小面積より大きい場合、最終的にピークであると判断されます。

これらの動作は透過率表示のときも同様で、異なるのは、ピークの底（吸光度のときのピークトップ）の透過率やベースラインからそこまでの深さ、ピークと100%ラインやピークとベースラインの囲む面積などを代わりに使用することだけです。

膜厚計算

指定された波数範囲にある干渉縞の数から、赤外光の透過した膜の厚さを計算する機能ですが、アルゴリズムとしては、簡易なピーク検出とその応用と言えます。

通常のパーク検出同様、スペクトルから1次微分係数を計算し、その値が正から負に変化する箇所を検出します。対象となるスペクトルの特性上、細かいノイズレベルのチェックなどは行わず、それらをそのままピークとみなします。

そして、指定波数内に存在する最大・最小のピーク波数を検出し、その間のピーク数を数えます。それと設定された屈折率、入射角から次の式により計算が実行されます。

$$d = \frac{\Delta m}{2\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1}\right)}, (\lambda_2 < \lambda_1)$$

ただし、dは膜厚、 λ_1 、 λ_2 は指定波数範囲の両側にある2つの山または谷の波長、nは膜の屈折率、 θ は試料への赤外光の入射角、 Δm は λ_1 と λ_2 の間にある山の数です。

大気補正

測定したスペクトルから、大気中の水蒸気・二酸化炭素による吸収成分を差し引いて、これらによる影響を抑える補正機能です。IRsolutionではこの処理は、パワースペクトルの形式で表示されるバックグラウンドスペクトルの大まかな形状を算出し、それと元のバックグラウンドスペクトル上の吸収ピークを用いて、水蒸気・二酸化炭素ピークをキャンセルしています。

最初にバックグラウンドスペクトルの大まかな形状を計算します。これには、パラメータ設定画面で、水蒸気と二酸化炭素のそれぞれについて、高波数と低波数に分けて入力する数値が利用されます。これらの数値はスペクトル上での粗視化を行うための、波数で表したスケールファクターです。つまり、それぞれの波数領域において、その数値以下の小さな波数範囲での変化を無視することにより、細かい吸収ピークの無い概略の形のスペクトルを算出するものです。

なお、各波数範囲は次のようになっています。

水蒸気高波数3540-3960 cm^{-1}

水蒸気低波数1300-2000 cm^{-1}

二酸化炭素高波数2250-2400 cm^{-1}

二酸化炭素低波数600-740 cm^{-1}

このようにしてできたスペクトルは、もとのバックグラウンドスペクトルから細かい凹凸を無くした包絡線状をしています。これらの間の差から、大気中の水蒸気・二酸化炭素の吸収ピークパターンを計算します。

さらに、同様にパワースペクトルで表したサンプルスペクトルについても、同様なピークパターンを計算し、バックグラウンドスペクトルから算出したピークパターンとの比をとります。この比によりスケールリングしたピークパターンをパワースペクトルから引くことにより、大気中の水蒸気・二酸化炭素の影響を除去したスペクトルを得ることができます（最終的なスペクトルはサンプル、バックグラウンドスペクトルの比として与えられます）。

このようにしてIRsolutionの大気補正機能は、バックグラウンドとサンプルの両方のパワースペクトルを使用して補正を実行します。そのため、補正することのできるスペクトルは、IRsolutionで測定した*.smfの拡張子で表される形式のものだけとなっています。

ライブラリ検索

ライブラリ検索のアルゴリズムの多くは非常に複雑です。限られた紙面上でそれらを網羅することはできませんので、ここでは典型的なライブラリ検索の動作を通して、比較的簡単な種類のアルゴリズムの説明を行います。

島津IRsolutionソフトウェアの検索機能は、何種類かの検索手法をサポートしていますが、最も一般的なものは「スペクトル検索」と呼ばれているものです。この「スペクトル検索」を実行するときには、いろいろと設定を行う必要があるのですが、アルゴリズムの選択もそれらの中にあります。

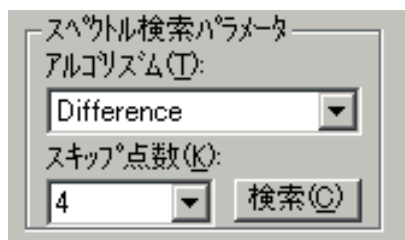


図4.検索アルゴリズムの選択

IRsolutionのスペクトル検索では、様々なアルゴリズムを選択できますが、それらのアルゴリズムの中では、「Difference」が比較的単純なので、ここではそのアルゴリズムを使用した場合の動作について解説します。

IRsolutionでスペクトル検索を実行すると、最初に波数範囲の処理が行われます。これは選択機能ですが、スペクトル全体の代わりに、指定した波数範囲のみで試料スペクトルとライブラリスペクトルの比較を行うという機能です。この機能により、スペクトルの特徴的な部分のみを検索に利用することが可能となります。実際にはこの機能は、 cm^{-1} で表された波数範囲をスペクトルを構成するデータ点のインデックス(番号)に変換し、該当するインデックスのデータ点のみ、ソフトウェア内の比較機能部分に転送するという動作を行います。

次にスペクトルを強度で規格化します。これはIRsolutionの「データ処理」メニューの「規格化」と同等の処理で、スペクトルの形状を変えずに、最高の吸光度が1になるように全体に定数をかけるものです。

未知試料スペクトルは、一般にはスペクトル全体の大きさが、ライブラリスペクトルとは異なりますので、形状の適切な比較のためにこのような処理が必要となっています。

規格化により大きさがそろったら、設定波数範囲内にある全データ点において、未知試料スペクトルとライブラリスペクトルの強度の差の絶対値をとり、それらを合計したものを計算します。もし両者が完全に一致すれば、当然その値は0になるわけですが、実際には2つのスペクトルがどの程度似通ったものであるかの度合いにより値は変化します。この値にファクターを掛けて1000から引くことにより、完全一致で1000となるような指標(ヒットクオリティ)を得ます。この操作を使用する全てのライブラリスペクトルについて実行し、結果としてはヒットクオリティの高い順にそれらを並べたリストが表示されます。

他のアルゴリズムを使用したときも、全体としての動作はほぼ同様であり、未知試料スペクトルとライブラリスペクトルの差の絶対値をとる代わりに、差の2乗をとるなどの違いがあるだけです。

おわりに

以上のように、IRsolutionのデータ処理のいくつかについて、そのアルゴリズムを簡単にご説明しました。ふだんデータ処理機能を使用するときには、その詳細な働き方まで意識することはあまり無いと思いますが、アルゴリズムについて理解することは、処理の効果をよく認識することにつながります。データ処理を行うときに、時にはその有用性を意識してみてください。

近赤外領域での測定と注意点 その2

分析計測事業部 応用技術部 東京アプリケーション開発センター 安保 寛一

FTIR TALK LETTER Vol.9「近赤外領域での測定と注意点 その1」では、主に近赤外領域における透過測定法の特長、測定上注意すべき点について紹介しました。「近赤外領域での測定と注意点 その2」では透過測定法以外の測定方法においても中赤外領域の測定と異なる特長、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て紹介いたします。

近赤外吸収の特長

前回のおさらいとなりますが近赤外吸収の特長について再度確認したいと思います。

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。近赤外光の吸収は中赤外光の吸収と同様に、物質の振動に基づくものですが、中赤外領域での吸収の倍音、結合音であることから、吸収強度が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できることが特長となります。

拡散反射測定

近赤外吸収測定においても透過測定法のほかにいくつかの測定方法があります。近赤外領域においてよく行われる測定のひとつに拡散反射測定があります。

近赤外領域では透過測定と同様に拡散反射測定においても試料の吸収が弱いため、KBr粉末による希釈などの前処理は必要なく、直接測定が可能です。拡散反射測定に用いられるアタッチメントには拡散反射装置や積分球があります。

拡散反射測定は対照と呼ばれる基準反射体をバックグラウンド測定 (リファレンス測定) に用います。透過測定法と異なり絶対値を求める簡単で有効なアタッチメントは市販されていないため、バックグラウンド補正に用いた反射体との相対反射率の測定となります。

バックグラウンド補正に用いられる反射体としては金 (蒸着) ミラーがよく用いられます。金ミラーは可視光領域には吸収がありますが近赤外領域においては非常に高い反射率を示します。この他の反射体としてはアルミミラー、硫酸バリウムなどが用いられる場合もあります。

拡散反射における注意点としては近赤外吸収の大きさが

測定するサンプルの粒子径、粒子密度で変わることが上げられます。粒子径が小さいほど光路長が増し、密度が大きいくほど試料粒子が吸収する機会が増え吸収強度は大きくなります。

拡散反射測定で使用されるアタッチメントにNIR用積分球があります。このNIR用積分球は粉末、錠剤、ペーストなどいろいろなサンプルが測定出来ます。

対照としては鏡面ではなく表面が粗面 (散乱面) の金拡散反射ミラーが用いられます。リファレンス測定後、アタッチメント上部に設置された窓の上にサンプルをおいて測定します。

図1は金拡散反射ミラーを対照としてL-アルギニン測定した結果です。

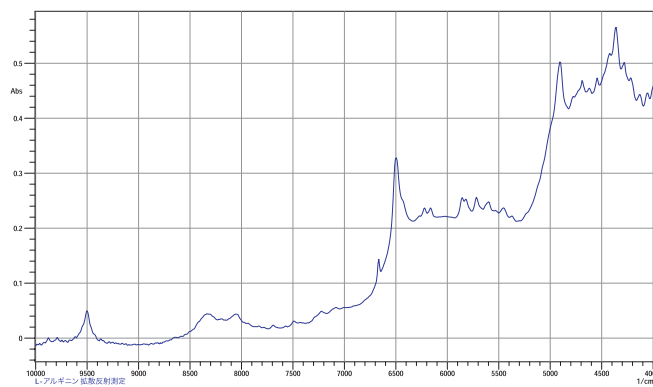


図1：L-アルギニンの近赤外拡散反射スペクトル

サンプルの希釈をせずにそのまま積分球の上部に設置することで測定ができます。

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。このためサンプルをガラス容器に入れたままでも内容物の拡散反射測定が可能です。

図2にガラス容器にいれたままL-アルギニンの拡散反射測定をした結果を示します。

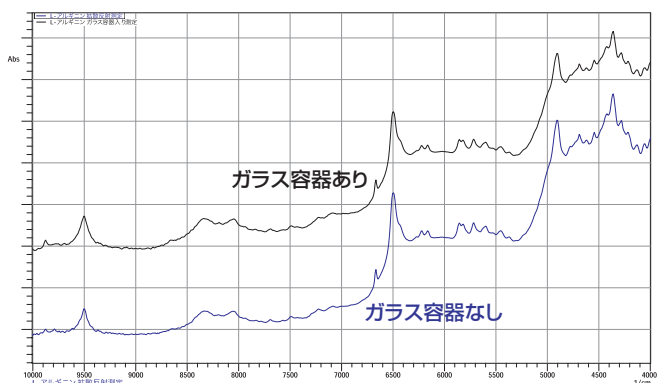


図2：L-アルギニンの近赤外拡散反射スペクトル
(ガラス容器あり・ガラス容器なし)

比較のためにガラス容器に入れない状態で測定したデータ(図1と同じ)も示しています。これらに差がないことが確認できます。

近赤外領域においては中赤外領域と比較して吸収が弱いことを利用しプラスチック製の袋に入ったサンプルを袋越しに直接測定して内容物の確認試験を行うといったこともされています。

薄いプラスチック製の袋(ポリ袋)の場合、吸収が極めて小さいために袋自体の吸収より内容物の吸収が大きくなります。

図3にプラスチック袋に入れたL-アルギニンの拡散反射測定結果を示します。

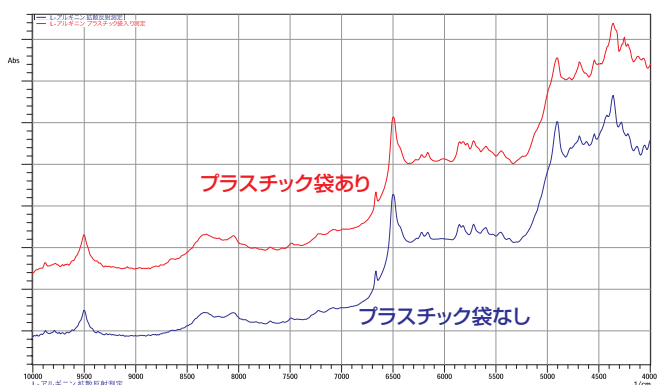


図3：L-アルギニンの近赤外拡散反射スペクトル
(プラスチック袋あり・プラスチック袋なし)

比較のために容器に入れず直接測定したデータ(図1と同じ)も示していますが大きな差がないことが確認できます。もちろん小さいながらも5780 cm^{-1} 付近や4250 cm^{-1} 付近にプラスチック袋の吸収が見られますが吸収スペクトル

ル全体にはプラスチック袋の大きな吸収は見られず内容物のスペクトルが測定できます。

このように近赤外拡散反射測定法においては中赤外領域での測定に必要な希釈操作といった前処理の必要がなく測定が容易になります。

ファイバーを用いた測定

サンプルが大きく装置の試料室に入れることができない場合に役に立つアタッチメントとしてファイバーストローブがあります。ファイバーを用いた測定は中赤外領域でも行われていますが、中赤外領域全域で透過効率のよいファイバーは現在開発段階です。このためファイバー素材自体の吸収が原因で測定できない波数領域があるなど測定できるサンプルが限定されることのある方法となっていました。

一方近赤外領域においては近赤外領域全体で透過効率のよいファイバーが使用でき、比較的簡単にファイバー測定が可能です。

図4に近赤外反射型ファイバーストローブを用いた反射測定例を示します。光がファイバーを通ることにより減衰するため積分球を用いた測定に比べノイズは大きくなりますが積分球と同様のデータが得られます。

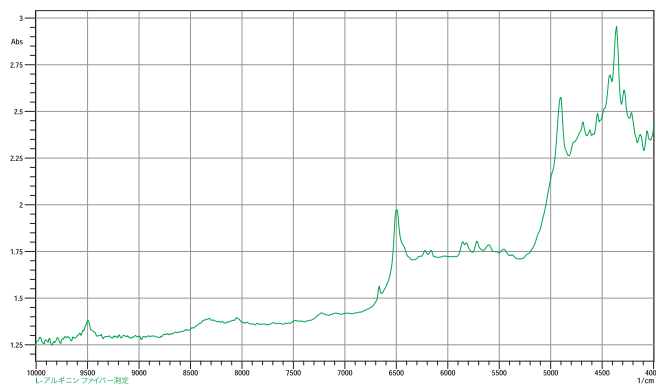


図4：L-アルギニンの近赤外反射スペクトル
(ファイバ使用)

積分球を用いた測定と同様にプラスチック袋に入れたままの測定なども可能です。

近赤外正反射測定

ここまでに拡散反射やファイバーを用いた測定などをご紹介しましたが、さらに正反射（反射吸収）測定も可能です。

正反射測定では正反射測定付属装置を用います。近赤外での正反射測定においてもリファレンス測定には金ミラーやアルミミラーなどが用いられます。吸収強度が弱いことから中赤外領域での測定と比べ金属上に厚く形成されている層の測定などが簡単にできます。

図5に正反射測定付属装置を用いた近赤外反射測定例を示します。サンプルは金属上の0.5mm厚ポリスチレン層です。

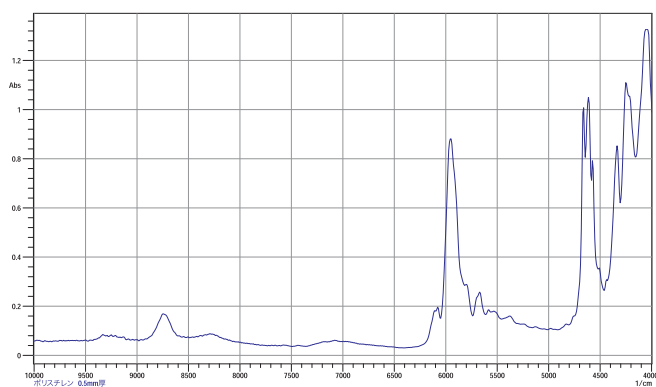


図5：ポリスチレンの近赤外正反射スペクトル

また近赤外領域では中赤外領域よりも膜厚計算が比較的容易に行えます。図6に金属上の薄膜の測定結果を示します。近赤外領域ではサンプルの吸収が小さいためサンプル吸収にほとんど影響されず干渉縞が見られます。このため近赤外スペクトルは膜厚の測定にも力を発揮します。

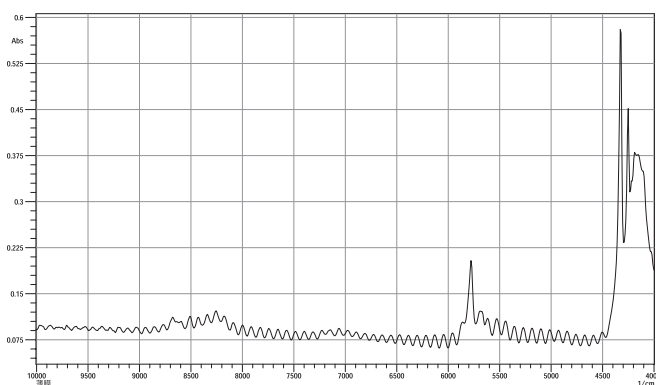


図6：薄膜の近赤外正反射スペクトル

図6のサンプルでは7000~6000cm⁻¹の波数範囲で、屈折率1.5を入力して計算を行うと膜厚が39.5μmとの膜厚計算結果が得られました。図7に実際の膜厚計算画面を示します。

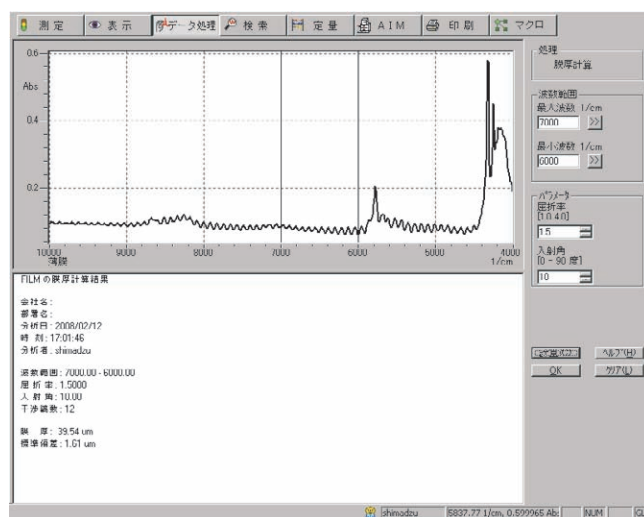


図7：膜厚計算画面

まとめ

今回は近赤外領域における拡散反射測定法、ファイバーを用いた測定、正反射測定の特長や注意点などについてご紹介いたしました。

中赤外領域の測定と比較して前処理なく測定ができることなど利点も多くありますが、中赤外領域に比べるとスペクトルのデータベースが充実していない、結合音など官能基との帰属がはっきりさせにくい吸収があり定性情報が得るのが難しいなどの不利点もあります。

これらの近赤外領域の特長、注意点を把握していただくことで測定手法や分析手法の選択の幅を広げてより効率的な測定をして頂けるものと思います。

これまでご紹介してきたこと以外にもケモメトリックスを用いた多成分同時定量など、いろいろな測定が近赤外領域では行われています。

ケモメトリックスについては機会を改めてご紹介したいと思います。

NEW PRODUCTS



NEW

幅広い分析に対応する、IRAffinity-1

島津フーリエ変換赤外分光光度計

IRAffinity-1

FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROPHOTOMETER

- | 汎用機を越えた高感度・高性能
- | 簡単操作・高機能ソフトウェア
IRsolution
- | 拡がるアプリケーション



端正なフォルムに包まれたコンパクトなフーリエ変換赤外分光光度計です。ダイナミックアライメント機構により干渉計の常時最適化を図り、また除湿器を内蔵することによってイージーメンテナンス化を達成しました。クラス最高レベルのS/N比^{注)}30,000:1(分解 4cm^{-1} 、1分間積算、 2100cm^{-1} 付近、ピーク・ピーク)、最高分解 0.5cm^{-1} 、コンパクト化を実現しています。さらに操作性を重視した高機能ソフトウェアIRsolutionと解析支援プログラム(異物解析プログラム、日本薬局方対応プログラム)により簡単にデータ処理や解析が行えます。

注)2008年1月現在の当社調べ



FTIR TALK LETTER 専用バイнда進呈します!

おかげさまで FTIR TALK LETTERはVol.10を発行することができました。読者のみなさまに感謝申し上げます。これをひとつの区切りと考え、ご要望もいただいております「FTIR TALK LETTER専用バイнда」を作成しました。

ご希望の方には当方よりお送りします(無料)。Vol.10同封のFAX用紙に、ご希望を伺う項を設けておりますので、チェックを入れてFAXいただきますようお願いいたします。

今後ともFTIR TALK LETTERをよろしく願いたします。

FTIR
TALK
LETTER

VOL.10

- 発行日 ● 2008年4月1日
- 編集・発行 ● 株式会社島津製作所分析計測事業部
- 連絡先 ● 応用技術部内 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