

FTIR

TALK LETTER

Vol. 24
May 2015



雨乞いの社、絵馬発祥の地としても名高い貴船神社。

FT-IRによる高分子材料関連物質の成分分析および異物分析技術 …… P. 2

FTIRに使用されるレーザーについて(2)

—He-Neレーザーと半導体レーザーの比較— …… P. 10

スペクトル検索のコツその1 —複合検索の活用— …… P. 14

Q&A 一致度計算について教えてください。…… P. 17

分光蛍光光度計 RF-6000 …… P. 18

FT-IRによる高分子材料関連物質の成分分析および異物分析技術



合同会社 IR分析研究所 所長 谷川征男

1. はじめに

FT-IRスペクトル分析（IR分析と略記）の最も利用頻度の高い分野はプラスチック関連材料である。IR分析の低廉ながら迅速に有機無機にまたがる広範分野を適用範囲とする特徴は、新規材料商品調査、品質管理、異物分析、製品クレームやトラブルにおいてその真価を発揮している。さらに進んで新材料開発での高価な高度分析に無駄なく情報を引き渡す前段階のステップとしても、他に換えがたい分析手法である。

プラスチック材料成分分析では、樹脂主体の成分組成と、樹脂に添加されている多くの副材料の成分同定とが分析目的となる。前者の樹脂主体は、樹脂の使用目的や機能に係わる第2、第3の樹脂成分ポリマーブレンド、ポリマーアロイ、さらには共重合モノマーによる物性改質までが含まれている。さらに後者の添加剤と総称される副材料群には、製造工程での化学的安定化、製品の目的機能効果の発現、品質向上または維持のために加えられるものなどがある。添加剤には有機物質と無機物質の広い範囲の物質群が使用されているのが大きな特徴である。

一般的な材料同定分析や成分分析では、物質の名前付けが主要な目的であり、ポリマーの詳細な立体構造解析や超微量成分の定量を行うことはない。高価な高度分析装置類の適用範囲の狭さやデータの奥深さなどは、必ずしもこの分析要求に沿ったものにはならず、IR分析法が提供する分析結果に比較すべき機器は存在しないとんでも過言ではない。

異物分析では、異物が現代物質文明下で生じた混入物や物質破片や老廃物などであるため、対象物は多方面の工業分野にわたる広範な物質範囲が含まれ、多様な物質の混合状態と存在状態にあり、かつ大きな固まりから極微量分析領域の濃度範囲までを考慮した幅広い分析要求に対応せねばならない。しかしながらIR分析は、FT-IR装置1台と各種付属装置、X線分析情報、簡単な分離手段の支援があれば、ほとんどの異物分析要求に対応することが可能である。

IR分析法の幅広い対応力は最も有用な分析機器の一つ

であると認められていながら、実際には経験に頼るIRスペクトル解析実務が災いしてIR分析の利用価値を大きく減じているのは否めない。論理的解析ができないIR分析の欠点をカバーするためには、莫大な情報量を持つ市販IRスペクトルライブラリー（IR-DB）の十分な活用が不可欠である。検体が単成分で検索作業のみで運良く解決できる事例は僅かであり、IR-DBから汲み取れる添加剤を含む樹脂商品のパターン変化、共重合体樹脂商品の存在範囲など化成品としての広がりなどを参考にすると共に、パターン類似性の検索により、部分化学構造が有する特徴パターンを組み合わせた概略の化学構造の推定を行うことができる。

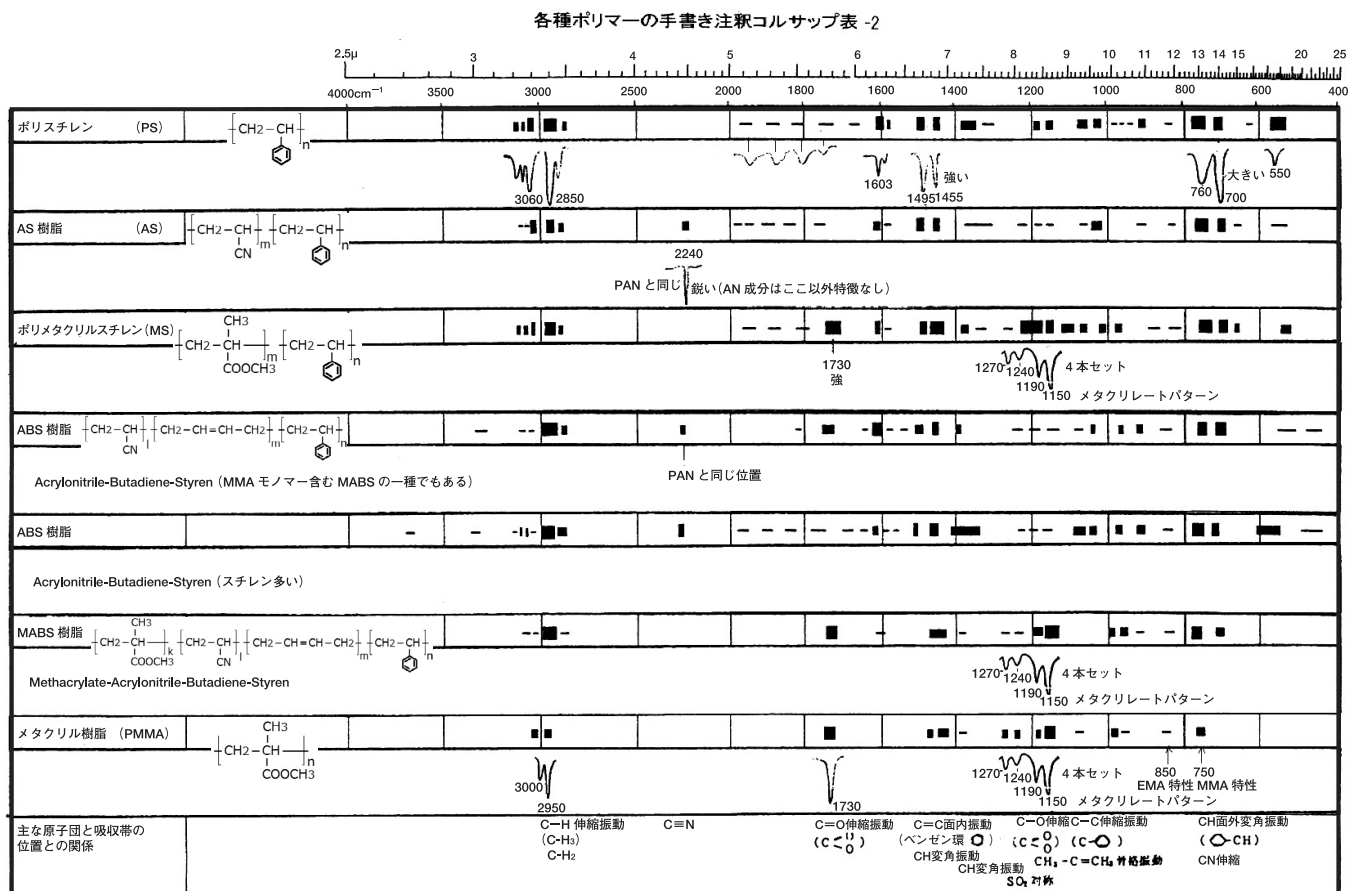
実務例として、プラスチック材料やその抽出物に見られる多様な混合物状態のIRスペクトル解析は大きな困難を伴う。測定された混合物スペクトルパターンの解釈は、機械的検索結果だけに頼ったり、解析の教科書を片手にピーク位置を探るだけでは、何ともしがたいものである。これを手助けしてくれるものが工業材料に係わる経験的な知識や常識と純プラスチック材料のスペクトル知識である。プラスチック材料、副材料や添加物など工業材料に対する広いスペクトル知識と技術的知識は、ライブラリー検索時に訪れる混在する成分候補の取捨選択を迫られる場面に於いて大きな力となり、正当な第1成分擁立を手助けしてくれ、さらに正当な第1差スペクトル作成の大きな力になることを知っていただく必要がある。同様な過程を経て、第1差スペクトル中から正当な第2成分を擁立し、正当な第2逐次差スペクトルを作成する。このような手順を踏んで3成分混合スペクトルくらいは解析が可能となる。

2. プラスチック材料のIRスペクトル解析と差スペクトル利用

有機化合物純物質とポリマーの基本構造単位（モノマー単位）が同じ構造の場合、IRスペクトルはほとんど同形で、末端官能基部分の微細差異が現れるだけという特徴がある。無極性樹脂ではこの傾向は顕著でパターンの分子量依存性は極めて僅かである。しかし結晶性ポリマーや分子内会合が

図-1は汎用プラスチックの一部のIRスペクトルをモノマー単位化学構造ごとに主たる吸収帯位置を黒のバンドで図示し、強度を帯の幅で示している。このような官能基とケミカルシ

注釈コルサップ表-2



(財)ポリエチレン衛生協議会資料をベースにアレンジ

図-1 ポリマーのコルサップ表

図-1では行間にそれぞれの樹脂を断定できるほど特徴的な部分を手書き図で書き加えたが、2段目のAS樹脂(アクリロニトリル・スチレン共重合体)などでは、 2240cm^{-1} のピークをただけでアクリロニトリルモノマーがあることが断定され、工業材料として存在する樹脂名の可能性がわずか数種類に絞ることができる。

ポリマーに添加剤が加わると、添加剤のスペクトルパターンがこれらに上積みされ、図-2に例示したように、前図-1最上段のポリスチレンパターンがこのように複雑に変化したものになる。このポリマー材料での差スペクトル法成分解析例について説明する。

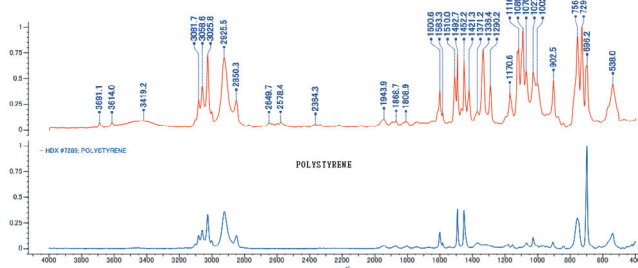


図-2 ポリスチレンに多量の充填剤を含む
高分子材料のスペクトル

(解釈) 検体スペクトルの 3000cm^{-1} 領域の部分的パターン検索でベンゼン環モノ置換体芳香族化合物主体でポリスチレンが上位のヒットリストが得られる。ヒットリスト中物質と検体の堅く脆い性状と、ベンゼン環モノ置換体芳香族の汎用樹脂はポリスチレンだけという工業常識を併せ、主体成分(第1成分候補)はポリスチレンと断定する。次いでポリスチレンのスペクトルを引いて第1差スペクトルを作成する。

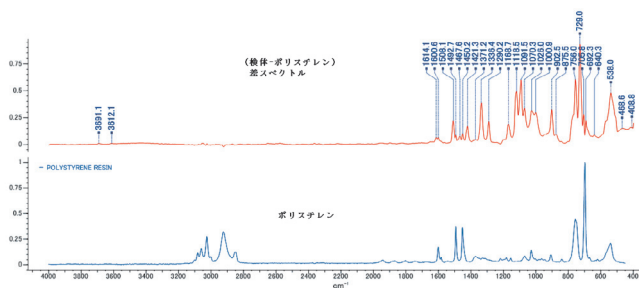


図-3 第1差スペクトルの作成

(解釈) 第1差スペクトルには、 3600cm^{-1} 付近の結晶水と 538cm^{-1} の存在からケイ酸塩系無機物、 3000cm^{-1} 付近にアルキル基不在で 1600cm^{-1} 以下のシャープなピーク群から芳香族化合物が存在し、2物質の混在が推察される。2本の結晶水ピークの位置と $1026, 1000\text{cm}^{-1}$ のピークから、カオリンを第2成分候補とする。第2逐次差スペクトルを作成する。

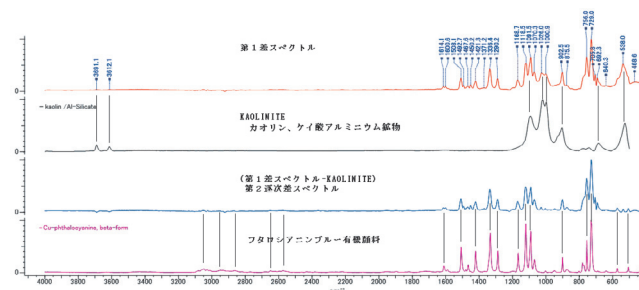


図-4 第1差スペクトル中の第2成分候補推定と第2逐次差スペクトルの作成と第3成分候補の確定

(解釈) 最終的第3逐次差スペクトルはほとんどノイズであり、 0.1% (1000ppm) を越える第4成分は存在しない。この検体がポリスチレンとカオリンと銅フタロシアニンブルーの3成分から成っていることが確認された。

この差スペクトル演算の精度は、FT-IRによるスペクトル精度の高さと、IRスペクトルが有する吸光度加成性により裏打ちされており、混合物スペクトル解析における差スペクトル法の重要性は高い。

3. IRスペクトルの加成性

高分子混合物において、光学的相互作用は通常無視できるので、混合成分のIRスペクトル吸収強度は成分の重量分率に比例する関係になる。混合物中*i*成分のキーバンド波数における合算された吸光度 (Abs) は、

$$\begin{aligned} \text{Abs}(\text{keyband}) &= \sum [\log(T(\text{base})_i / T(\text{top})_i)] \\ &= K1 * Ws * f1 + K2 * Ws * f2 + \\ &\quad \dots Ki * Ws * fi \dots \\ &= \sum (Kn * Ws * fn) \end{aligned}$$

Ws; 観察部での全成分 (試料) の重量

Fi; 同 重量分率

Ki; 成分*i*番の、その波数での単位重量当たり吸光係数で負もある

となり、他の物質を混じた後の母体樹脂の分率をx軸にすると、吸光度—分率グラフは、 $y = ax + b$ 形の直線となる。y切片bの値は混合成分単体がその波数で示す単位重量ないしモル当たり吸光度である。この式の関係は図-5のように描ける。

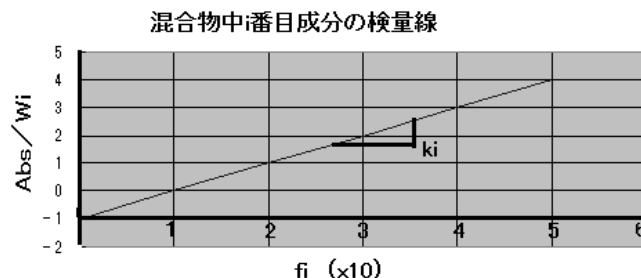


図-5 混合物の成分定量法の模式図

固体状態試料で濃度直線性があることへの疑問には、各成分純物質の固体フィルムを想定し、濃度分率を厚さ比に置き換えて張り合わせた積層膜の測定を想像すれば理解される。そういう意味の各成分重量あたり吸光度の加成性法則で、溶液理論に関わるランバート・ベアの法則とは場を異にするものである。

定量ばかりでなく、先の差スペクトル、逐次差スペクトルの検索においてもこの加成性則は重要な役割を担っている。第1成分を試料スペクトルから差し引いて差スペクトルを作り、これを第2成分以下の同定検索用スペクトルとして使う。加成性則が各混合成分それぞれのスペクトル分を保全している証しである。

4. 混合成分解析の実務での組成定量

異種ポリマーブレンドの組成定量をキーバンド吸光度比によって行うことも可能である。この方法では分子分母のキーバンドピーク吸光度が相反して増減するため、検量線は一般的に曲線になる。

図-6のポリプロピレン／エチレンビニルアルコール混合系ではこの傾向が顕著である。PPのメチル基C-C（非結晶バンド）の $970\text{--}980\text{cm}^{-1}$ を分母に、ビニルアルコールのC-O基 1100cm^{-1} を分子にして面積吸光度比を計算している。

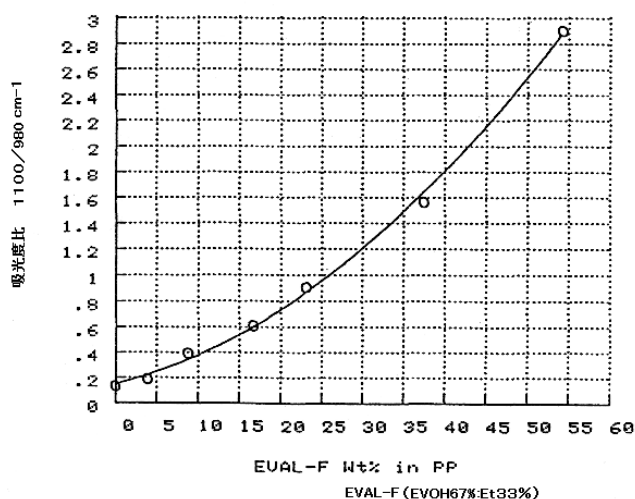


図-6 PP/EVOH混合系の検量線

ポリマーブレンドで検量線用標準物は一般的には製作できないので、系列物質のライブラリーデータを利用し、記載された共重合モル%や混合比を利用して検量線を作成する方法もある。

図-7はSBRゴムのモノマー成分配合率をIR-DBデータから求める作業で作成したものである。

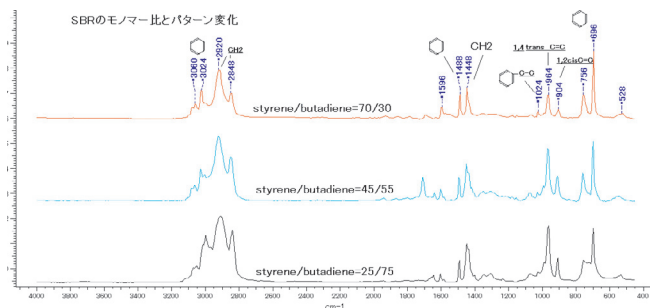


図-7 SBRの3成分モノマー比によるパターン変化

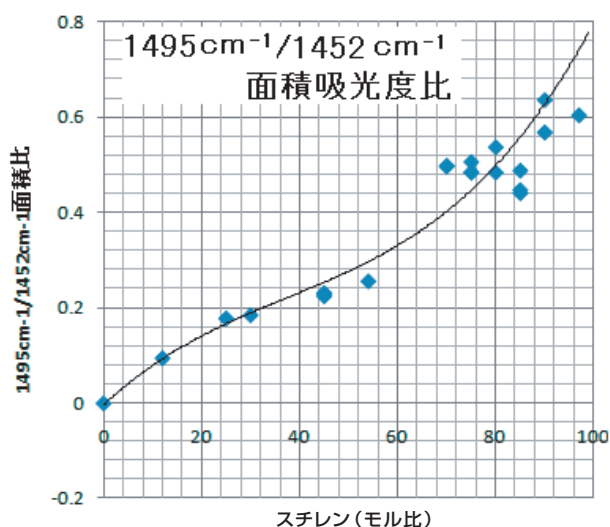
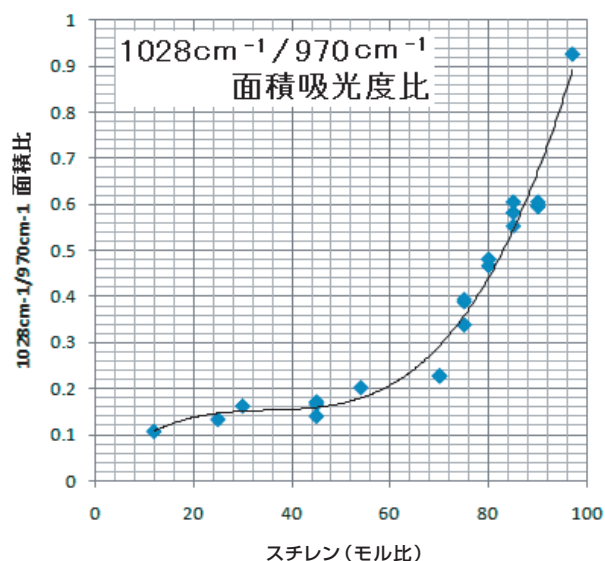


図-8 市販ライブラリーデータからの検量線例

スチレン濃度60モル%以上は $1028/970\text{cm}^{-1}$ ピーク面積吸光度比を使用し、低濃度域では $1495/1452$ 比を利用してスチレン／ブタジエンモル比が求められる。ABS樹脂の場合は 2240cm^{-1} のアクリロニトリルモノマーの $\text{C}\equiv\text{N}$ 基と 1452cm^{-1} のブタジエン CH_2 基吸光度比を加えることで定量可能である。

接着剤用ポリエステル樹脂ではイソフタル酸モノマーが多く使われ、テレフタル酸芳香核との吸収度比からコポリエステルモノマー比が求められる。この検量線はベンゼン核 1610cm^{-1} と 1510cm^{-1} の高さ比をライブラリースペクトルから読み取って作成したもので、芳香族ポリエステル樹脂のイソ／テレフタル酸モノマー組成が推定できる。

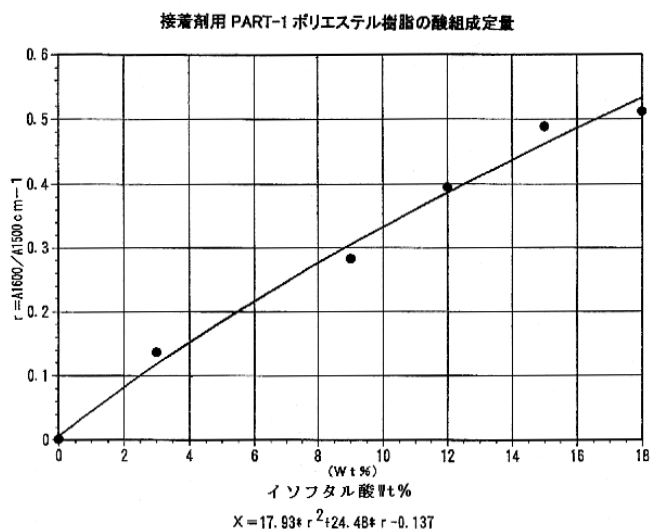


図-9 ポリエステルのイソ／テレフタル酸モノマー組成の推定

5. エンジニアリングプラスチック 混合成分の組成分析

充填剤を含むエンジニアリングプラスチックの組成分析を差スペクトル利用により行った例を図-10、-11に示す。

1400、880 cm^{-1} の特徴的なパターンは充填剤の炭酸カルシウムによるのは明らかであるが、このままライブラリー検索をしてもエポキシ系接着剤商品が多く検索される確かな回答は得られない。

試料スペクトルから名称引きした炭酸カルシウムの標準スペクトルを用いて両者の差スペクトルを作成すれば、図の差スペクトルが得られ、ライブラリー検索の結果はポリフェニレンオキサイド (PPO) が上位に、ポリフェニレンサルファイド (PFS) が下位にヒットする。

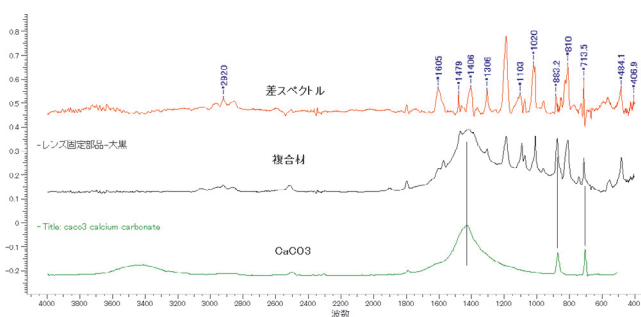


図-10 複合エンジニアリングプラスチック(中央)の組成分析例

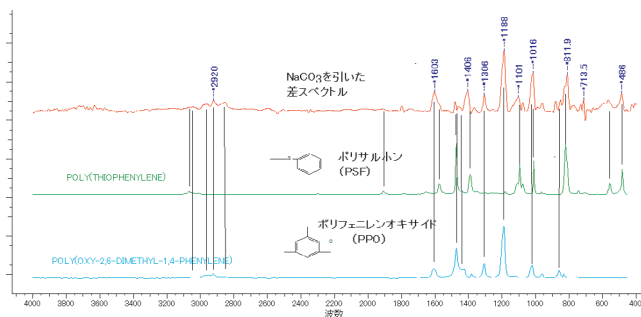


図-11 差スペクトルの解析

(解釈) 差スペクトルには炭酸カルシウム、PPO、PSFが混合されていることが確認された。

芳香族ナイロンを含むナイロン樹脂の成分分析例を図-12、-13に示す。図-12はナイロン6/12に芳香族ナイロンが混合した樹脂のスペクトルで、どのような芳香族ナイロンであるかを解析した。

図-12のスペクトルは芳香族ナイロンを含まない6/12との対比で、見た目には差異が判らない。両者の差スペクトルを作成しライブラリー検索すると、図-13のようにナイロン9,T (ポリノナンジアミンテレフタルアミド)、ナイロン11,T (ポリウンデカンジアミンテレフタルアミド)のパターンが近いことが判る。この先は熱分析の熔融曲線の結果で何れかを決める必要がある。

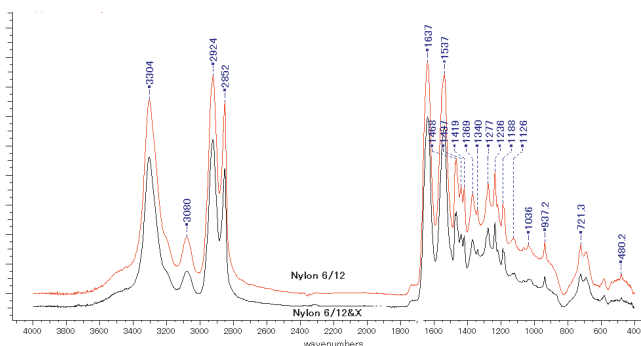


図-12 Nylon6/12(赤)とブレンド品(黒)との比較

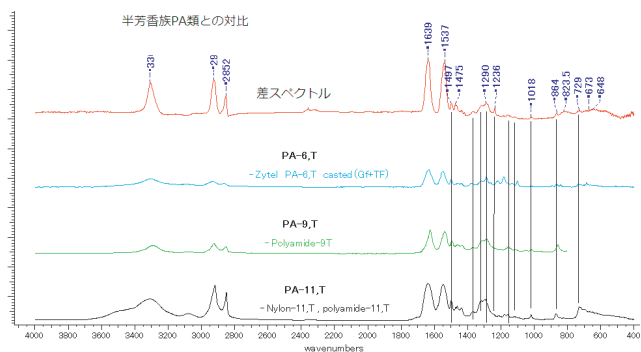


図-13 差スペクトルと半芳香族アミド類とのパターン対比

6. 無機添加物のIRスペクトル解析

[IR分析の対象となる化合物]

金属酸化物(酸化・水酸化物、さび、顔料、難燃剤)
 塩類(顔料、充填剤、難燃剤、環境中異物)
 炭酸塩、塩基性炭酸塩(銅、鉛表面)、硫酸塩、リン酸塩、
 珪酸塩、クロム酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、砒酸塩、
 アンモニウム無機塩類
 工業薬物(青酸塩、砒酸塩、亜砒酸塩、アジ化ナトリウム)
 金属錯塩
 有機金属化合物

無機物の多くは塩の形態のものが多いが、その構造の
 半分を占める陽イオンでIRスペクトル情報を与えるのはアン
 モニウムイオンくらいであり、他の分析原理、とくにX線分析
 機器の力を借りる必要がある。しかし陰イオンに関しては

有用な情報を与え、化合物定性にはなくてはならないもの
 である。

無機物のIRスペクトルは、極端に幅広く強い吸収とシャープ
 な陰イオン吸収が混在するスタイルが多く、物質同定が容易
 である。しかし酸化物や塩化物などの塩類はブロードであり、
 有機物などシャープな形状の物質が混在すると、その存在
 さえも見落とすことがある。従ってブロードなIRスペクトル
 の成分同定にはX線分析情報が不可欠なものである。

4000	3200	2800	1900	1500	1300	900	400cm ⁻¹
A	B	C	D	E	F	G	
OH ⁻ NH ₄ ⁺		C≡N XH X=Y=Z	C=O	CO ₃ ²⁻ NH ₄ ⁺ NO ₃ ⁻ NO ₂ ⁻	X-O X=O	環 H M-O M=O	

[注] X: B, P, S, Si, Cl M: 金属

図-14 無機化合物の吸収帯7ブロック区割り

表 プラスチック添加剤関連無機物質のIR吸収帯

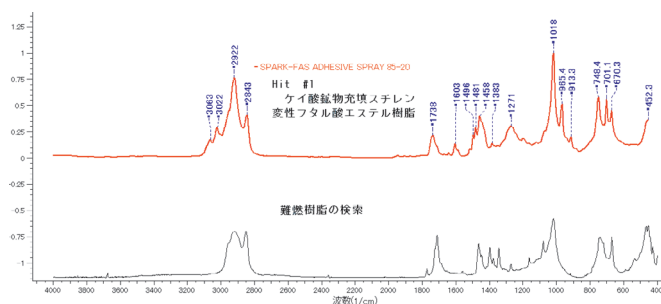
原子団	位置	強度	詳細	原子団	位置	強度	詳細
[A領域]				[F領域]			
水酸化物OH	3750-3600	W	構造的結晶水	硫酸塩	1240-1040	S	SO ₄ ²⁻
水酸基	3400	S	-OH ⁻	亜硫酸塩	1090-990	S	SO ₃ ²⁻
			水酸基、吸着水、含水物	チオ硫酸塩	1150-1080	S	S ₂ O ₃ ²⁻
アンモニウム	3350-3000	S	NH ₄ ⁺	磷酸塩	1120-940	S	PO ₄ ³⁻ (オルト)
[BC領域]				メタ磷酸塩	1150-1040	S	PO ₃ ⁻
アジ化物	3400-3000	S	N=N=N	磷酸水素塩	1150-1040	S	HPO ₄ ²⁻
塩酸塩	3000-2500	W	Amin・HCL アミン塩				(2500-2000 Wあり)
弗化水素塩	2100-2000	W	HF ₂ ⁻	石英	1120-1090	S	SiO ₂ (810-790 Wあり)
磷酸水素塩	2400	W	HPO ₄ ²⁻	珪酸塩	1100-900	S	SiO ₂ /-SiO ₂ -O- 含水 (シリカゲル3400 Sあり)
シアン化物	2230-2130	S	-C≡N	過塩素酸	1150-1050	S	ClO ₄ ⁻
シアン錯塩	2250-2100	S	Me ₄ [Fe(CN) ₆] など	塩素酸	1050-900	S	ClO ₃ ⁻
イソシアン酸	2250-2180	S	-N=C=O ⁻	クロム酸塩	1000-800	S	CrO ₄ ²⁻ /Cr ₂ O ₇ ²⁻ 同領域
チオシアン酸	2200-2000	S	-S=C=N ⁻	[G領域]			
[DE領域]				マンガ酸塩	950-870	S	MnO ₄ ⁻
炭酸塩	1490-1390	S	CO ₃ ²⁻	モリブデン酸塩	900-800	S	MoO ₄ ⁻
	(890-830)	W		タングステン酸塩	900-750	S	WO ₄ ²⁻
炭酸水素塩	1420-1400	S	HCO ₃ ⁻	亜砒酸塩	840-700	S	AsO ₄ ²⁻
	(1000-940&840-830)	W		砒酸塩	850-770	S	AsO ₄ ³⁻
硝酸塩	1380-1360	S	NO ₃ ⁻	三酸化アンチモン	740	S	Sb ₂ O ₃
亜硝酸	1360-1320	S	NO ₂ ⁻	二酸化チタン	700-680	S	TiO ₂ (800以下から上昇)
メタ磷酸塩	1350-1200	S	PO ₃ ⁻ (1150-1040)	二酸化マンガ	650	S	MnO ₂
				(三二)酸化鉄	550-&450	S	Fe ₂ O ₃ (2本)
				(四三)酸化鉄	600-&430	S	Fe ₃ O ₄ (2本)
				アルミナ	850-600	S	Al ₂ O ₃
				珪酸塩	800, 630&500-450	W	Si-O
						W	Si-O
				硫酸塩	650-550	W	S-O
				炭酸塩	900-650	W	C-O

6-1. 差スペクトル法の高度利用による 難燃性樹脂の成分解析

無機物を充填したポリマーには耐熱性を向上させ、また難燃性を付与する組成物がある。このスペクトル解析を逐次差スペクトルを利用して行った例を紹介する。

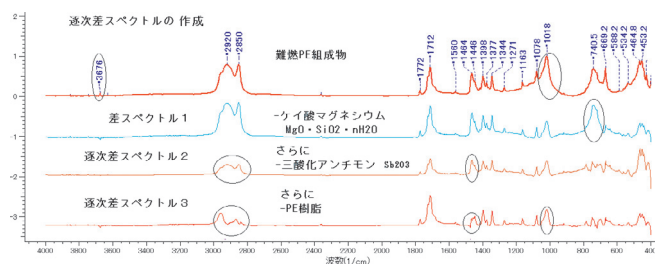
手順1の黒線スペクトルが難燃性樹脂を唄った解析対象である。

手順1. 対象スペクトルの単純検索結果



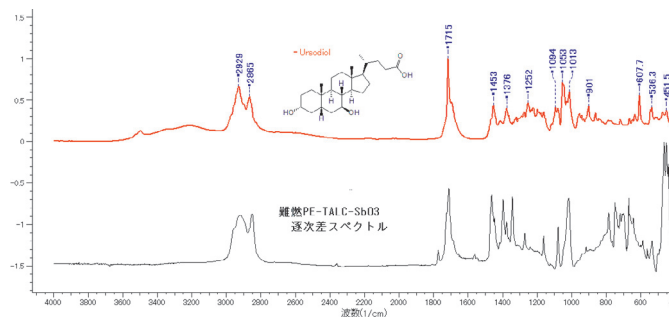
(解釈) ケイ酸塩充填のスチレン系ポリマーは間違いである。1018, 452cm⁻¹から無機ケイ酸塩のタルク(含水ケイ酸マグネシウム)が充填されたポリエチレン樹脂である。

手順2. 差スペクトルの作成



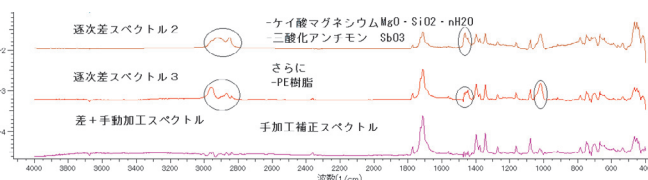
- 1) 対象スペクトルからタルクを引いた第1差スペクトル(青)を作成する。
- 2) 第1差スペクトルには740cm⁻¹にブロードなピークが存在し、金属酸化物と推察される。難燃性樹脂の前提での工業知識で浮かぶのは三酸化アンチモン(Sb₂O₃)であり、IR-DBにスペクトルが存在した。これを引いて第2逐次差スペクトルを作成する。
- 3) 第2逐次差スペクトルにはポリエチレンのピーク(○)が目立ち検索を妨害するので、ポリエチレンを引いた第3逐次差スペクトルを作成する。

手順3. 第3逐次差スペクトルの検索



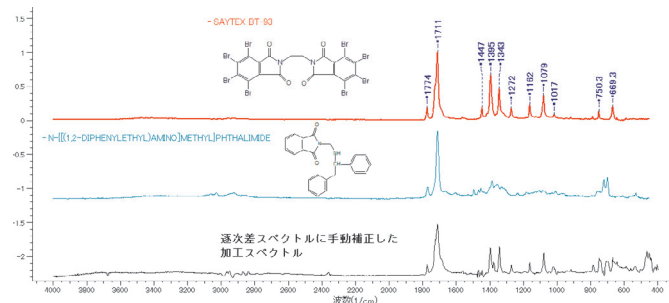
(解釈) 第3逐次差スペクトルの機械検索はコレステロール類であり、問題にならない。ポリエチレンとタルクの引き残り(1018cm⁻¹)ピークが妨害している。

手順4. 第3逐次差スペクトルの手加工による妨害ピークの完全削除



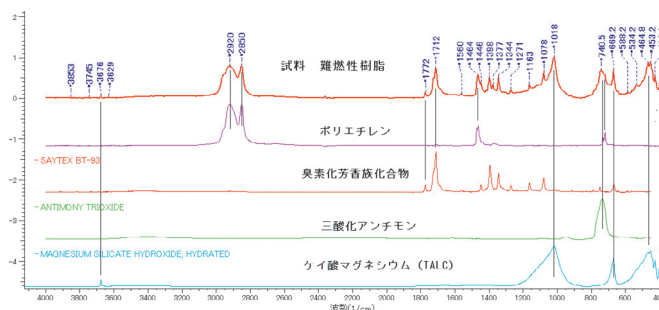
- 1) 2900, 1450cm⁻¹のPEピークを手動でピーク削除
- 2) 1018cm⁻¹のタルクピークを手動でピーク削除
- 3) 1, 2の操作で手加工補正した第3逐次差スペクトルを作成する。

手順5. 手加工を加えた第3逐次差スペクトルの機械的検索



(解釈) 有機臭素系難燃添加剤のSAYTEX®が検索された。

解析の最終結果



7. あとがき

FT-IRスペクトル分析の高分子材料分野での有効利用の一端を紹介した。異物分析においても、異物がプラスチック工業関連化成品の混合物であることから、材料分析と大きな違いはない。差スペクトル法を利用した分析手法は異物、混入物分析でもそのまま適用できるものである。

コストパフォーマンスの優れたIR分析が材料分析、異物分析で広く利用展開されることを期待したい。

(著者連絡先)

谷川 征男(たにかわ いさお)

合同会社 IR分析研究所 所長 薬学博士

Email: ir-tanikawa@ir-bunseki.com

分析相談窓口

URL <http://ibutu.ir-bunseki.com>

FTIRに使用されるレーザーについて(2)

—He-Neレーザーと半導体レーザーの比較—

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

フーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)には、波数精度の高いスペクトルが得られるという特長がありますが、この特長はインターフェログラム^{*1}を正確に測るために、自身の発振波長精度が高いHe-Neレーザー^{*2}を参照光として使用することにより実現されています。このような理由で、一般的なFTIRにはHe-Neレーザーが使用されていますが、近年では半導体レーザーを使った低価格/小型のFTIRが登場してきました。しかし、半導体レーザーは個体ごとに発振の中心波長が異なるため、レーザーごとに装置側の各種パラメータを設定する必要があります。また、半導体レーザーの素子温度や注入電流が変動すると、発振の中心波長が変化するため波数ずれを起こしてしまいます。このような低価格/小型のFTIRに採用されている半導体レーザーの原理や課題について、He-Neレーザーと比較しながら考えてみましょう。

1. 半導体レーザーとは

He-Neレーザーに関してはFTIR TALK LETTER Vol.18「FTIRに使用されるレーザーについて」で、「高いエネルギー状態に励起した気体分子が低いエネルギーに遷移して発生する光が連鎖的に放出される(誘導放出)ことで、波長や位相の揃った光が発生する」という原理を説明しました。それでは、半導体レーザーはどのような原理でこの波長や位相の揃った光を発生させるのでしょうか？

半導体レーザーは、2014年にノーベル物理学賞を受賞して話題となった青色発光ダイオードと同様に、光を出すダイオードの一種です。このことから半導体レーザーはダイオードレーザーやLD(Laser Diode)とも呼ばれます。ダイオードの一種なので、発光の原理としてはLED(Laser Emitting Diode, 発光ダイオード)と同じくPN接合の空乏層に生じるバンドギャップに電圧を印加することで、P型半導体中の正孔(ホール)とN型半導体中の電子が再結合し、その時に発生するエネルギーが光となって放出されます。LEDの場合、取り出せる波長はバンドギャップのエネルギーに対応する光であるため、ほぼ単一波長となりますが、不純物のドーピング状態により種々の遷移過程があるので、波長にある程度の幅があり、位相が揃っていない光となります。半導体レーザーの場合にはLEDとは異なり、特定の波長で位相の揃った光を取り出さなければなりません。そこで、半導体レーザーではダブルヘテロ接合^{*3}と呼ばれる構造をとっています(図1参照)。この中央の層を活性層と呼びます。通常のPN接合では、N型からP型に注入された電子は再結合をせずに2~3 μm の距離まで拡散しますが、ダブルヘテロ結合では活性層とP型半導体の界面にもう一段のエネルギー障壁ができることで、電子は拡散せずに閉じ込められます。これによりHe-Neレーザーの発光原理でも紹介

されたキャリア反転分布状態を容易に作ることができます。また活性層はP型半導体の層とN型半導体の層より屈折率の大きい物質が用いられます。これによりそれぞれの界面では全反射が起き、正孔と電子が再結合することにより発生した光が活性層の中で閉じ込められます。この界面での反射の際に、別の電子を励起することで誘導放出が起き、波長や位相の揃った光を得ることができます。

最後に共振器の構造についてですが、ダブルヘテロ結合の結晶を切り出す際に、へき開^{*4}という結晶の性質を使って切り出します。へき開によって切り出された面をへき開面と呼びますが、へき開は結晶を簡単に切り出せるだけでなく、へき開面が鏡面となっているのも大きな特徴です。これにより結晶の両側に平行な鏡面ができ、この間を光が往復することで、さらに光が増幅されていきます。

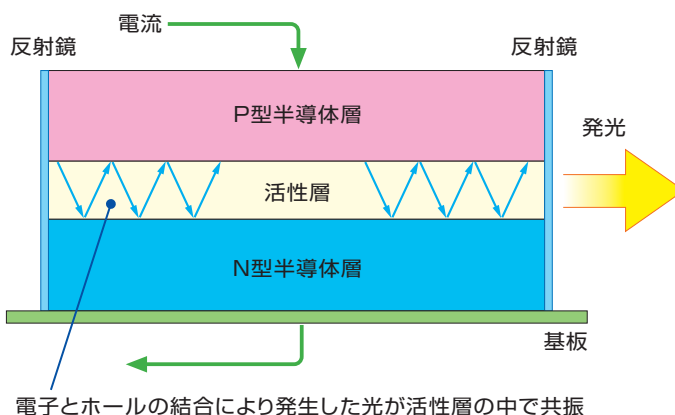


図1 半導体レーザーの構造

上記で説明した基本的な半導体レーザーの構造では、精度よくへき開をしなければならない点や、ウェハ上で製作した

としても切り出さなければ発光できない点でコストや手間がかかっていました。この課題を解決するものとして、共振器を基板に対して垂直に配置したVCSEL (Vertical Cavity Surface Emitting LASER, 垂直共振器面発光レーザー) という半導体レーザーがあります。図2にその構造を示します。へき開を使わずに半導体多層膜と金属膜で共振器を構成している点や、ウェハ上で発光させてレーザー特性を見ることができる点、ビーム形状が円形で出射角が狭いので光学系を組みやすい点などの特徴があり、安価な半導体レーザーとして近年普及しています。これ以降はコストメリットのあるVCSELをターゲットとして、He-Neレーザーと比較します。

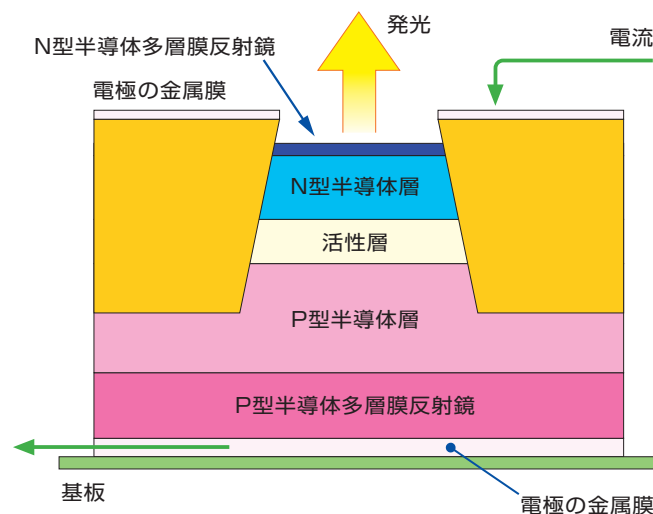


図2 VCSELの構造

2. He-NeレーザーとVCSELの違い

ここまで半導体レーザーの発光の原理について述べてきましたが、He-NeレーザーとVCSELをFTIRに使用する際の主な違いを表1にまとめました。

表1 He-NeレーザーとVCSELの比較

比較項目	He-Neレーザー		VCSEL	
発振波長	○	632.8nm	×	様々な波長があるが、安価なのは通信用でよく使われる850nm付近の波長 個体差により中心波長が±10nm程度ばらつく
レーザーのサイズ	×	大きい 長さ20～30cm程度の筒型	○	小さい 各寸法方向に約5mmのパッケージ
周囲温度による発振波長への影響	○	小さい 例: $0.0506\text{cm}^{-1}/\text{K}$ (発振管:低膨張ガラス)	×	大きい 例: $0.83\text{cm}^{-1}/\text{K}$ (中心波長850nm)
レーザーのクラス ^{※5}	○	class 2, 2M, 3R 例: 0.5mWでclass 2 or 2M	×	発振波長が850nmでclass 1, 1M, 3R, 3B 例: 0.5mWでclass 3R or 3B
可干渉距離	○	長い(干渉しやすい)	×	短い(干渉にくい)
寿命	×	弊社He-Neレーザーの保証期間で30ヶ月	○	5～10年

(付記) 各項目は、一般的なFTIRに使用されている仕様を記載しています。

なお、表中の○×の表記はFTIRで使用する場合に装置の性能から見て、有利な場合には○、不利な場合には×と表記しています。

・発振波長

He-NeレーザーではNe原子の励起状態から安定状態への遷移によるエネルギーで発振波長が決まるので、個体差はありません。励起と緩和のエネルギー準位の違いで他の発振波長となるものもありますが、赤色の632.8nmが最も一般的です。一方VCSELでは、電子が存在できるエネルギー範囲が広いことに加え、ウェハ上で数万個単位の半導体レーザーのチップが出来るので、半導体内の不純物濃度の違い等により、発振の中心波長が±10nmほど変わります。FTIRでは基準レーザーをインターフェログラム取得の際の“ものさし”として使用していて、そのデータ間隔をもとにフーリエ変換後の波数設定を行っています¹⁾。この

データ間隔がVCSELでは個体ごとになってしまうので、波数補正が必要となります。ちなみに中心波長が850nmのレーザーが通信用やパソコンのマウスなどの用途に多数使用されているため、安価なものが多いようです。

また、He-Neレーザーでは発振の中心波長は安定していますが、VCSELでは温度によってバンドギャップエネルギーが変化します。その結果、点灯中に素子の温度や電流に影響を受けて発振の中心波長自体が変化することが考えられます。そこで、一定期間ごとにVCSELの状態を確認して、搭載されているVCSELの波長に合うように装置の各パラメータを補正する作業が必要となります。

・レーザーのサイズ

He-Neレーザーは発振のための共振器長が長いので、長さ20～30cm程度の筒型形状ですが、VCSELは『1. 半導体レーザーとは』で述べたように、数百μm角程度の結晶に電極をつけてパッケージ化されており、5×5×5mm程度のサイズとなります。このため、FTIRの小型化にはVCSELの方が適していると言えます。

・周囲温度による発振波長への影響

VCSELは注入する電流や素子の温度によって、発振波長を簡単に変更できるという特徴があります。これは注入電流や周囲温度により素子の温度が上昇すると、結晶の格子間隔が広くなり、電子の閉じ込め状態が変わることによってバンドギャップエネルギーが変化するためです。FTIRの基準レーザーとして使用するには、この発振波長が基準となるため、常に一定であることが求められます。波長が変化すれば、その変化分が測定スペクトルの波数精度に影響します。例えばVCSELでは0.06nm/Kの変動があり、素子温度が1℃変わるだけで波長が0.06nm変化します。中心波長850nmとするとレーザー波数としては 0.83cm^{-1} のずれとなります。i番目のスペクトルデータの波数 ν_i は以下の式で表されます。

$$\nu_i = (i - 1) \times 2\nu_r / N$$

式中の ν_r は基準レーザーの波数、Nは測定データ点数となります。基準レーザーの波数が α ずれた時の ν_i の波数における波数ずれ量 $\Delta\nu_i$ は以下の式で表されます。

$$\Delta\nu_i = (i - 1) \times 2\alpha / N$$

この式から、例えば $3,060\text{cm}^{-1}$ での波数ずれは 0.21cm^{-1} となり、最高分解 0.5cm^{-1} 以上の実現ができません。このため、VCSELで高分解測定を行うには精度の高い温調が必要となります。

・レーザーのクラス^{※5}

レーザーのクラスと安全性に関してはFTIR TALK LETTER Vol.18で記載しているように国際規格(IEC)で決められています。He-Neレーザーに関しては発振波長や出力にもよりますが、中心波長632.8nm/出力0.5mWではclass 2もしくはclass 2Mとなります。一方で、中心波長850nm/出力0.5mWの半導体レーザーではclass 3Rもしくはclass 3Bとなります。同じ出力でも400～700nm以外の波長は目に見えないため、瞬きなどによる回避行動が見込めない^{※6}のでクラスが上がります。class 3Bの製品となると、直接ビームを観察することは危険とされており、定められた管理体制の中で使用しなければなりません。本質的に安全なレベルとされているclass 1相当の装置とするには、装置外に出るレーザー光の出力をカット

する機構を設けることや、アクセスパネル等にインターロック機構を設ける必要があります。

・可干渉距離

He-Neレーザーでは決まったエネルギー準位間の遷移により発振波長が決まるので、ドップラー効果による広がりを持つものの、発光スペクトルの幅は狭くなります。一方で、VCSELでは電子が存在できるエネルギー範囲に幅があるため、再結合のエネルギーにも幅が生まれます。それに加え、共振器長は数10μm程度と短いために、共振器内に複数の共振状態が広い波長範囲で存在します。この中心波長以外における共振状態の影響により発光スペクトルの幅が広がってしまいます。干渉性を考えると、スペクトルの幅が狭いほど可干渉距離は長くなり、有利となります。FTIRではビームスプリッターにより分割された光が再度合成され、位相の揃った光となるために容易に干渉状態を作ることができます。しかし、干渉させた光を長距離に伝播する際は干渉状態が悪化することが十分考えられます。FTIRの分解を向上させるには、光路差長(移動鏡の駆動距離)を長くする必要があり、上記の点ではHe-Neレーザーの方が有利と言えます。

・寿命

He-Neレーザーは内部でプラズマ放電により電子を加速させているので、電極の劣化により故障することがあります。一方で、VCSELは内部の結晶構造が壊れない限り、点灯不良となることは無いので、MTBF^{※6}が数万時間を超えるものも報告されています。ただし、この結晶構造は熱に非常に弱く、高温での使用やサージなどによる内部破壊が起きてしまうと点灯しなくなるので注意が必要です。

3. おわりに

現在、島津製作所で販売しているFTIR (IRAffinity-1S、IRTracer-100) では最高波数分解がそれぞれ 0.5cm^{-1} 、 0.25cm^{-1} の測定を実現しています。分解 0.25cm^{-1} であれば、データは 0.125cm^{-1} ごとに描画されます。一方で『2. He-NeレーザーとVCSELの違い』でご説明したように、VCSELを基準レーザーに用いた場合、素子温度が1℃変わると波数のずれが 0.21cm^{-1} ($@3,060\text{cm}^{-1}$) ずれてしまい、高分解測定では正確な波数データが得られません。そこで弊社のFTIRには、高い波数精度、高分解測定を実現するための基準レーザーとしてHe-Neレーザーを使用しています。一方、低価格でコンパクトなFTIRで使用されている半導体レーザーには発振波長が変動するなどの課題が多くあり、精度を求めるFTIRで使用する場合にはレーザー電流

の制御や素子温度の制御、VCSELの個体差を調整する波数補正などが必要となります。

（用語解説）

※1: インターフェログラム

赤外分光光度計内のマイケルソン干渉計にて取得する、赤外光の干渉強度を移動鏡の駆動範囲に沿ってプロットしたもの。

※2: He-Neレーザー

ヘリウム(He)とネオン(Ne)の混合ガスを用いたガスレーザーの一種。放電により加速された電子からエネルギーを得たHe原子がNe原子に衝突し、Ne原子を励起状態に上げ、反転分布を形成します。波長が長期的に非常に安定しているので、干渉計計測やレーザー顕微鏡などに用いられています。

※3: ダブルヘテロ結合

2種類のヘテロ結合を持つ構造。ヘテロ結合は異種(ヘテロ)の物質の結合で、ここではP型半導体と活性層のヘテロ結合、活性層とN型半導体のヘテロ結合の2種を指します。

※4: へき開

結晶が原子間の結合力が弱い特定の面に沿って割れる性質。また、それによって割れた面をへき開面と言います。結晶の種類によっても度合いは違いますが、へき開面は非常に平滑な面となります。

※5: レーザークラス

JIS C 6802(IEC 60825-1準拠)で分類されている7種類のレーザークラスの内容を表2に示します。また、厚生労働省の職場における労働衛生対策として、クラスごとのレーザーによる障害防止対策が定められていますが、特にclass 3Rよりクラスの高いレーザー機器には下記のような措置が必要となります。

- ・レーザー機器管理者の選任
- ・標識等による管理区域の明示(class 3B or 4)
- ・インターロックシステムの採用(class 3B or 4)

表2 レーザーのクラス分け

クラス	内 容
class 1	本質的に安全なレベル。
class 1M	裸眼での観察は安全。 光学機器(ルーペや双眼鏡)を用いての観察では危険となる場合がある。
class 2	400～700nmの可視光が対象。 または 瞬きなどの回避行動により目が保護されるレベル。
class 2M	400～700nmの可視光が対象。 または 瞬きなどの回避行動により目が保護されるレベル。ただし、光学機器を用いての観察では危険となる場合がある。
class 3R	直接レーザービームを観察すると危険となる場合がある。
class 3B	直接光や正反射光を観察すると危険となる。 拡散反射の観察は通常安全である。
class 4	拡散反射の観察も危険。

※6: MTBF

Mean Time Between Failureの略で平均故障間隔を意味します。使用を開始して、あるいは故障から回復してから、次に故障するまでの平均時間の目安となります。

参考文献

- 1) 田隅三生
FT-IRの基礎と実際 (東京化学同人, 1986), p.36-39

スペクトル検索のコツその1

— 複合検索の活用 —

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 谷口 博和

スペクトル解析の検索機能として「複合検索」があります。「複合検索」は、「スペクトル検索」と「テキスト検索」を組み合わせで検索する機能です。異物分析など不明な物質を調べる際に、含有が推定される成分と比較参照したり、もしくは検索範囲を絞る手段ともなり、たいへん便利な機能です。これを適宜活用することで効率的な同定作業が行えます。今回はこの複合検索の事例や留意点などを解説いたします。

1. はじめに

日頃、異物分析を目的としてFTIRをご使用いただいているお客様からのご相談として、スペクトル解析のご質問をいただくことが多くあります。「異物の赤外スペクトルは得られたが、うまく解析できないで困っている」というものです。得られた赤外スペクトルを検索しても、ライブラリスペクトルと完全に一致する物質が見つからない、もしくは、スペクトルそれぞれに異なる部分がわかるが具体的に何がどう異なるのか解釈できない、といったお悩みをよくお聞きします。

このようなスペクトル解析方法のアドバイスとして、本誌Vol. 22では「差スペクトルの活用」をご紹介しました。二つのスペクトル間で差を求めることで、両者の差異が明確となり同定が容易になりますので、「差スペクトル」処理はスペクトル解析の最も重要な手段の一つです。

一方、今回ご紹介する複合検索は、含有が推定される成分の有無を調べる場合や検索範囲を絞っていく場合に、たいへん便利な機能です。差スペクトルやこの複合検索を適宜活用することで効率的な同定作業が行えます。

2. 複合検索とは？

LabSolutions IR、IRsolutionソフトウェアの検索機能としてスペクトル検索、ピーク検索、テキスト検索、複合検索の四つがあります。Fig. 1に検索画面のタブとこれらの機能を示します。

スペクトル検索は、設定したアルゴリズムを使って目的のスペクトルとライブラリスペクトルの「波形」を比較して検索します。検索結果は、スペクトルの一致度を表すスコア(HQI: Hit Quality Index)の高い順にリストアップされます。また、テキスト検索は名前(登録されている化合物名や商品名など)やキーワードでスペクトルを探す検索方

法です。複合検索は、スペクトル検索とテキスト検索を組み合わせで検索します。テキスト検索で指定したキーワードを含むライブラリスペクトルの範囲でスペクトル検索を行い、スコアの高い順にリストアップされます。

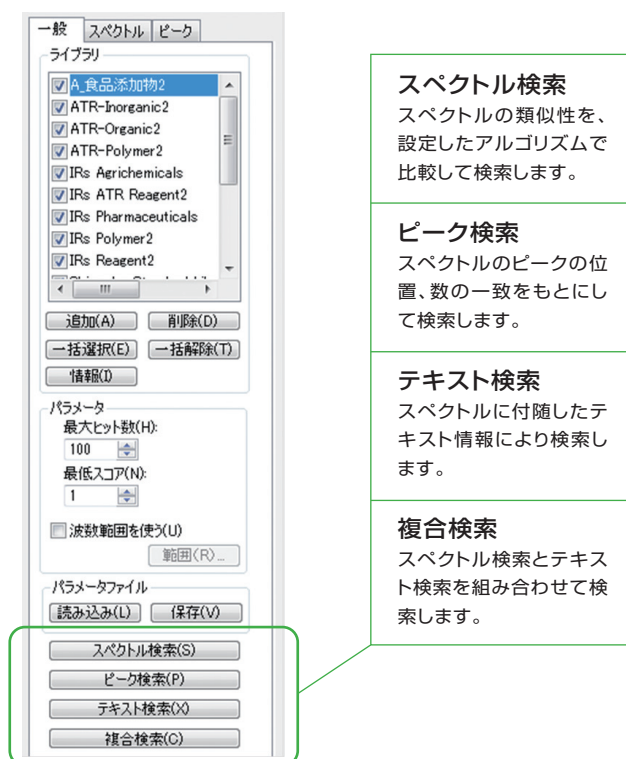


Fig. 1 検索画面のタブと機能

3. 複合検索による同定検討事例

アプリケーションニュースNo. A467「プラスチック製品中の微量添加物の評価」では、市販のプラスチックバッグ中の添加物を1回反射ATR法により測定評価した事例を紹介しています。Fig. 2はプラスチックバッグ表面の測定結果とスペクトル検索結果及び外観写真です。プラスチックバッグの主な成分はポリエチレン(PE)であることは比較的簡単にわかります。

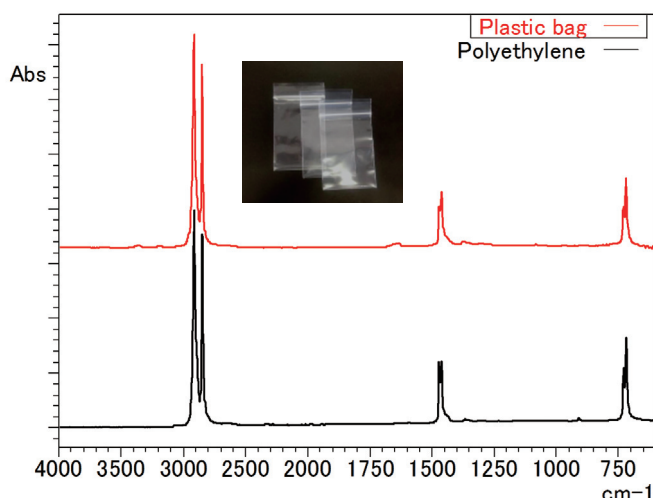


Fig. 2 プラスチックバッグの赤外スペクトルと検索結果

また、Fig. 3はFig. 2のベースライン付近の拡大図です。緑色の矢印で示した三つのピークはプラスチックバッグに含まれる添加物に由来したものと思われ、その検索結果としてオレアミドのスペクトルとの一致を示しています。しかしながら、このように小さなピークの場合は、シンプルにスペクトル検索を実施しても一致の良いライブラリスペクトルが上位にリストアップされず同定は簡単ではありません。検索する前に差スペクトル処理を行う方法もありますが、特に差異が小さい場合には、きれいな差スペクトルが得られないこともあります。

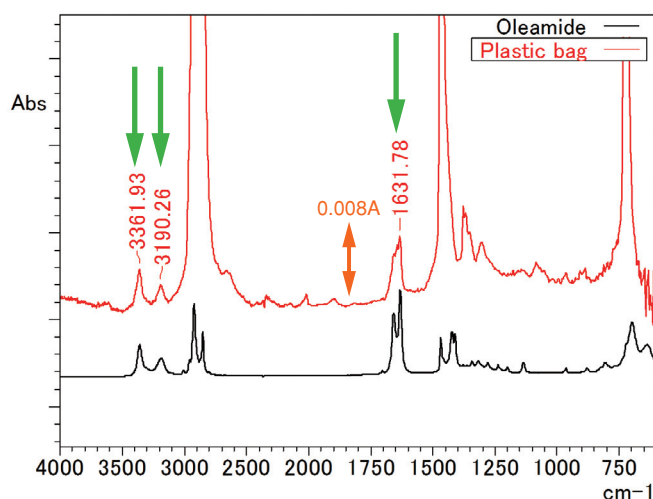


Fig. 3 Fig. 2のベースライン付近の拡大図とオレアミドのスペクトル

一方、測定する試料や目的から考えられるキーワードとして「滑材」「潤滑剤」などがあり、推定成分としてはステアリン酸（塩）などが候補として挙げられます。また、4000-3000cm⁻¹間に比較的シャープなピークを示す官能基としてNH基を知っていれば、アミン、アミドなどが候補として挙げられます。これらのキーワードを使ったテキスト検索では、このキーワード情報を持つ成分がスペクトル形状に

かわらず全てリストアップされますので、一つ一つスペクトルを比較参照するのはたいへんな作業となり、現実的ではありません。

そこで、複合検索により「Stearate」や「amide」を名称としてもつ成分の範囲でスペクトル比較を行います。Fig. 4は複合検索のキーワード入力ボックスです。また、Fig. 5は複合検索結果でのスペクトル照合の様子です。リストアップされたライブラリスペクトルについて、Fig. 3に緑色の矢印で示す三つのピークに着目して順次比較していくことにより、オレイン酸アミドやステアリン酸アミドといった-NH₂基を持つ成分と一致することがわかります。

Fig. 4 複合検索のキーワード入力ボックス

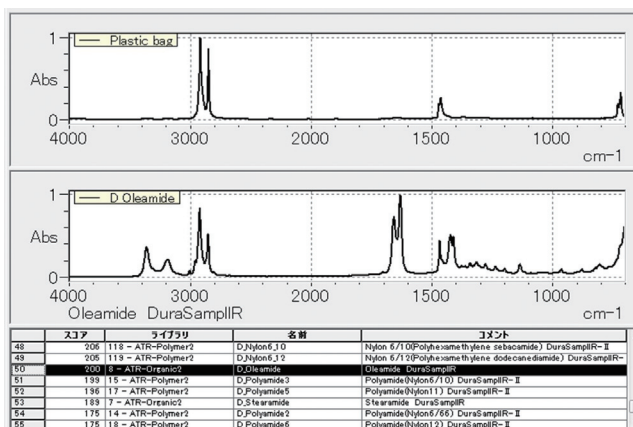


Fig. 5 複合検索結果におけるスペクトル照合

4. 試料情報の活用

ユーザーがライブラリを作成する際、試料の色や形状、大きさなど赤外スペクトルからは得られない情報も詳しく登録しておくことで、これを複合検索に活用することができます。

Fig. 6は、7種類のポリエチレンテレフタレート（PET）製品を収録したプライベートライブラリにより、PETと思われる異物をスペクトル検索した状況です。プライベートライブラリには名前、化合物名とともに試料形状、サイズ、色なども登録しています。スペクトル検索だけでは7種類のPET製品全てが高いスコアとなり、異物を特定することは困難です。

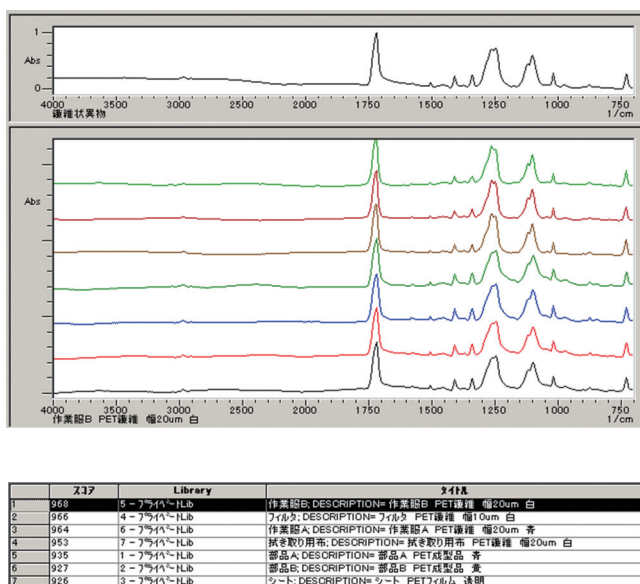


Fig. 6 プライベートライブラリによるスペクトル検索結果

Fig. 7は「繊維」「幅20μm」「青」といった外観情報をキーワードとして入力した複合検索の結果です。異物は「作業服A」に絞り込まれたことがわかります。異物分析では、重要な情報である試料形状や、他の分析結果情報なども加えて検索を行う「複合検索」が、異物の特定にたいへん役立ちます。

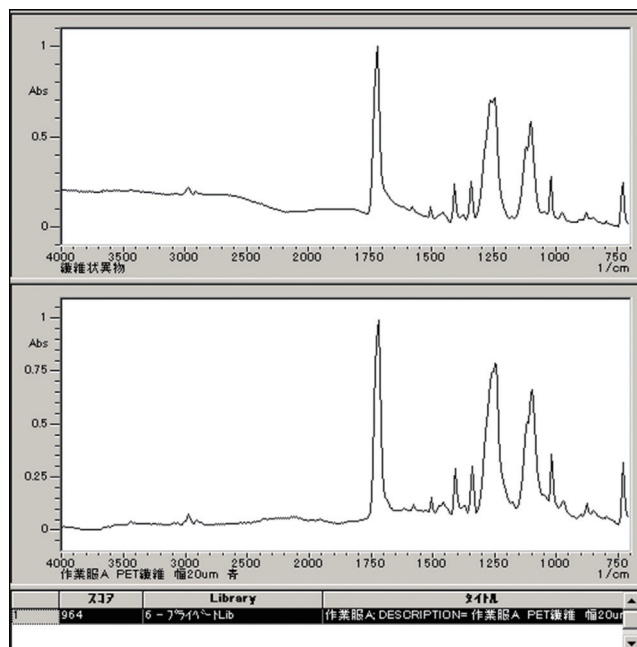
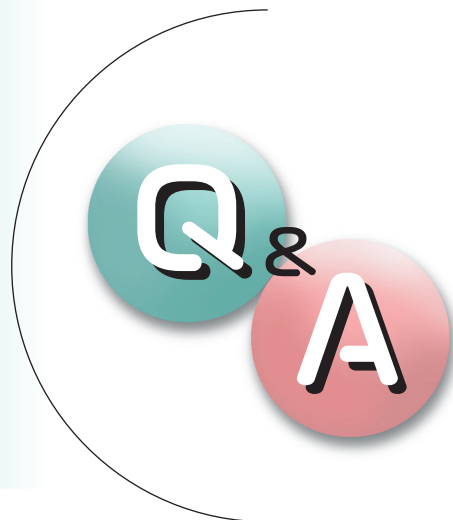


Fig. 7 プライベートライブラリによる複合検索結果

5. おわりに

一般に不明な物質として検索する際にも、例えば製造工程内で使用される物品や試薬など「推定される成分」を念頭において調べられることが少なくないと思います。このような場合に複合検索を活用してみてください。また、解析手段としてスペクトル検索する波数範囲を限定する方法もあります。後の機会に紹介できればと思います。

今回ご紹介しましたアミドのピークを一例として、主要な官能基のピーク位置や形状などの知識は、検索・解析を効率的に行う上で、たいへん役に立ちます。官能基とそのピーク情報を学んでいただく機会として、弊社では「赤外スペクトルの読み方」講習会を定期的に行っていますので、ご参加いただければ幸いです。弊社の装置をお持ちでないお客様でも参加いただけます。



一致度計算について教えてください。



IRsolutionやLabSolutions IRソフトウェアの一致度計算は、2つのスペクトルがどの程度似ているかを数字で表す機能です。一致度の評価方法を「相関係数」または「相関係数の2乗」に設定している場合、一致度は0から1までの値をとり、「1」に近いほど2つのスペクトルは相関が高く、「0」に近いほど相関が低いことを示します。この値は、同じ波数における2つのスペクトルのピーク強度値をプロットしたグラフより算出される相関係数により得られます。横軸に対象スペクトル、縦軸に参照スペクトルのピーク強度を取ります。

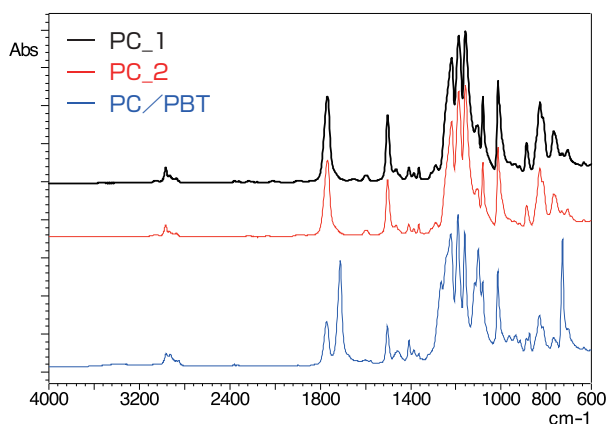


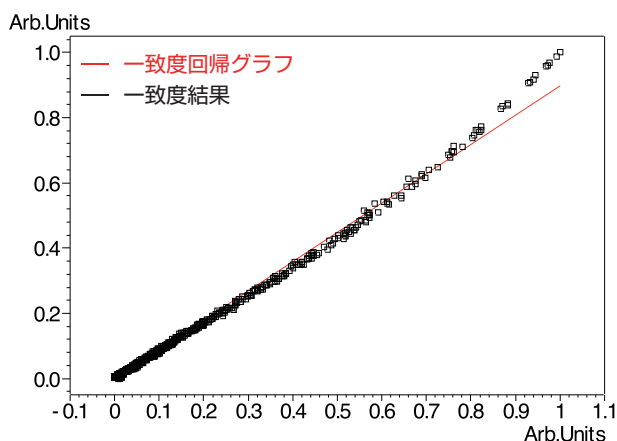
Fig. 1 各赤外スペクトル

ここでは、Fig.1に示すポリカーボネート（PC）の2つの赤外スペクトルおよび、PCとPC／ポリブチレンテレフタレート（PBT）共重合体の赤外スペクトルのそれぞれについて、比較しました。

一致度は相関係数や相関係数の2乗で表しますが、今回は後者を使用しました。また、試料の濃度や試料の厚さの違いを補正するために、スペクトルを規格化するパラメータがあり、ここでは、最大強度による規格化を行いました。

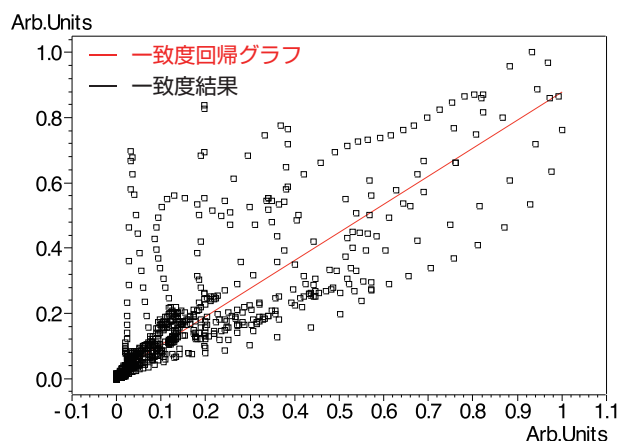
計算を実行すると、Fig.2やFig.3に示すように、回帰曲線グラフと計算結果が表示されます。2つのPCのスペクトルは同じPCを繰り返し分析した結果でしたので、Fig.2では比較的良い相関（一致度:0.9955）が得られています。一方、Fig.3において、PCとPC／PBT共重合体のスペクトルは似ている部分もありますが、全体としてスペクトル形状が異なるため、相関は低くなります（一致度:0.7233）。

このように、一致度計算は、2つのスペクトルの違いを数値化することができるため、材料の確認試験や受入検査の際に有効です。また、未知試料の分析の場合は、比較品の赤外スペクトルとどの程度類似しているかを確認することができます。



一致度計算結果
一致度 (Purity index): 0.9955
傾き (Slope): 0.8979
切片 (Intercept): -0.0006

Fig. 2 PCの一致度計算結果



一致度計算結果
一致度 (Purity index): 0.7233
傾き (Slope): 0.8606
切片 (Intercept): 0.0182

Fig. 3 PC と PC/PBT共重合体の一致度計算結果

追い求めたものは至高の精度と操作性

今まで島津が培ってきた技術力と、新しい技術力の結集によって、
島津分光蛍光光度計は『RF-6000』として生まれ変わりました。
比類なき測定精度と、使いやすさを追求してデザインされた
新ソフトウェア『LabSolutions RF』による至高のパフォーマンスで
お客様の多様な測定ニーズをサポートします。

分光蛍光光度計
Spectrofluorophotometer

RF-6000

新製品



FTIR
TALK LETTER

Vol. 24
May 2015

発行日 ● 2015年5月27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