

FTIR TALK LETTER

vol. **13**

September 2009



京の匠13：気品を漂わせる本漆純金時絵櫛（撮影協力：祇園 かつら清老舗）

異物分析における前処理の実際



帝人株式会社 構造解析研究所 伊勢本 潤

1.はじめに

1-1 FT-IRにおける異物分析の歴史

フィルムや繊維などの製造過程で発生した異物や顧客からのクレーム対応で異物を分析する上で、FT-IRによる成分分析は欠かせない手法となっている。

約35年前、我々が使用していた分散型IRのビームコンデンサ法を用いた分析事例では約20 μ mの核となる異物を100個集めて測定している。その後、FT-IRを1980年代に導入し、50 μ mサイズの異物をひとつ取り出せば分析できるようになった。そして、試料前処理技術の向上により、現在では20 μ mサイズの異物であれば1個で成分分析が可能である。こうした異物分析の技術の進歩には、FT-IR装置の感度の向上もあげられるが、それと同時に前処理技術が向上したことも大きい。

1-2 異物分析におけるFT-IRの役割

異物分析に用いられる主な分析手法は表1に示すとおりであり、目的や試料にあわせて各種分析手法を選択している。その中でも顕微FT-IRは、化合物同定ができる特徴があり、異物分析では最も一般的に利用される装置である。また、IRスペクトルライブラリーが豊富なため、有機成分や一部の無機化合物も比較的容易に同定できる。

表1 異物分析に用いられる分析手法

装置	最小測定サイズ	検出深さ	情報		備考
			元素	化合物	
EPMA	1 μ m	1 μ m	◎		有機物の場合導電処理が必要
AES	0.1 μ m	1nm	◎		導電物が試料対象
XPS	10 μ m	1nm	○	○	表面分析の中では測定エリア広い
TOF-SIMS	1 μ m	1nm	○	○	ライブラリー少ない
顕微ラマン	1 μ m	1 μ m		○	蛍光の影響あり
顕微FT-IR	10 μ m	数 μ m		◎	混合物の場合困難なケースもある

2.異物分析

2-1 異物を取り出す前に

異物分析において、まず目視や顕微鏡で異物の色、形状、付着状態を観察することが必要であり、このような形態観察は、前処理や実際の分析において、とても重要な手がかりとなる。通常、異物分析では、何も処理せず測定できるケースは少ないが、非破壊で分析できる場合もある。例えば、異物がフィルム中にある場合、異物をフィルムから取り出す前に、異物が存在する領域と正常部の透過IR測定を行い、異物と正常部のピークが重ならなければ、その差スペクトルで解析できる。また、フィルム表面に付着した大きな異物は、ATR法によって測定した差スペクトルから判断できる場合もある。

2-2 異物を取り出すために

直接測定では解析できない異物に関しては、異物を取り出す作業が必要となる。異物の数が少ない場合、正常部で練習することにより、異物が埋没している基材の材質などの感触を実感することができる。実際、異物を取り出す前処理を行う方法は表2に示すように、異物の発生した位置によって取り出し方法が異なる。

表2 異物の位置と取り出し方

異物の位置	異物の取り出し方法
表面(付着物)	転写法、抽出法、ピックアップ
内部(包埋物)	ピックアップ、周囲溶解法、マイクローム、切断

また、異物を取り出すためには、表3に示すような道具を、我々は使用している。このような道具は市販品をそのまま使うこともできるが、作業しやすいように自作することもある。

表3 異物を取り出すための道具

用途	主な道具
試料台関連	KBr、CaF ₂ 、BaF ₂ 、時計皿、試料ホルダー、アパーチャ、スライドグラス、カバーグラス、鋳削成型器、プレス台、ダイヤモンドセル
サンプリング用具	ナイフ、かみそり、はさみ類、金属針、ガラス針、獣毛、ピンセット、筆記用具、ローラー(金属、ゴム)
清掃用具	ガーゼ、キムワイプ、ベンコット、ブローア、綿棒
薬品・器具類	試薬、試薬瓶、ピペット、廃液瓶、ゴムキャップ
その他	試料ケース、備品収納ケース、アルミホイール、定規、テープ類

①試料台およびアパーチャ

取り出した異物は、KBr結晶などの試料台にのせて測定するが、我々は試料台として不要となった結晶や曇った窓板などを劈開して使用している。安価であり、劈開時にできたキズが異物をのせた場所の目印となる。異物が小さくなると、試料台上の異物の位置が分かりづらくなるので、試料台を小さくしたり、ナイフでキズを入れてマーキングを行っている。このような試料台は使い捨てできることから、試料台を再使用するための洗浄などの手間を省くことができる。自作の試料台は、図1のように自作のアパーチャを介して試料ホルダーにのせる。自作のアパーチャとしては、例えば厚み0.5mm程度のアルミ板を金属針やドリルで穴を開けたものを使用している。これらも安価で、いろいろな大きさの試料台に対応できる。装置に付属しているアパーチャでは、そのアパーチャ絞りサイズを選択によってスペクトルが異なる。約20 μm のPET（ポリエチレンテレフタレート）片を測定した結果、図2に示すようにアパーチャサイズ300 μm では、試料以外の部分が大きすぎるために良好なスペクトルが得られず、干渉縞が現れている。また、5 μm ではS/Nを上げるため積算回数を増やす必要があり、異物より若干広めのマスキングサイズが好ましい。

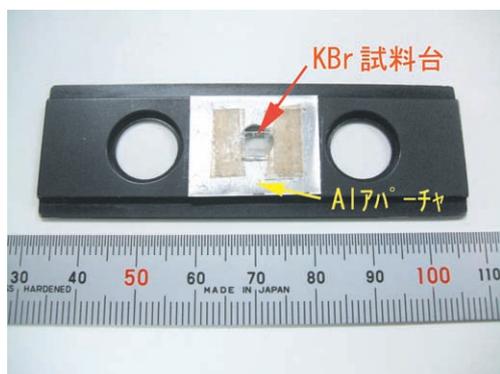


図1 試料ホルダー

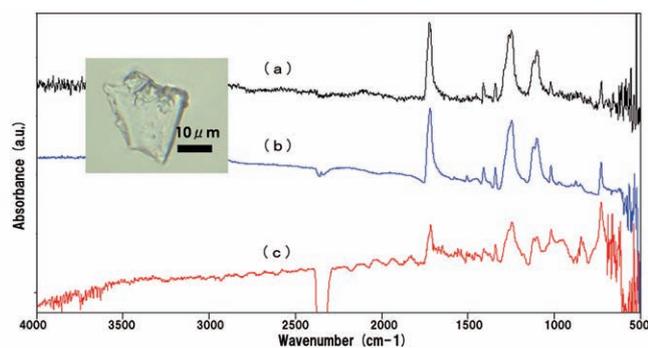


図2 PET（ポリエチレンテレフタレート）片の光学顕微鏡写真とIRスペクトル
:装置でのアパーチャサイズ (a) 5 μm 、(b) 30 μm 、(c) 300 μm

②前処理道具の工夫

異物を取り出す前処理で使用する道具のひとつとして、異物の状態を確認したり、ごみを除去する道具は重要である。このような道具は、人のまつげや人工のまつげ、あるいは毛皮やマフラーの獣毛などを利用している。毛の種類、色、先端の太さが異なるいくつかの種類を準備しておくが良い。図3に示すように人のまつげとミンクの毛先では太さも異なることがわかる。毛は、竹串や楊枝などに固定して使用するが、その固定にはボンド、瞬間接着剤などの接着剤を用いることが一般的である。しかし、接着した箇所が白く見易いことから、速乾性がある修正液を用いることもノウハウのひとつである。

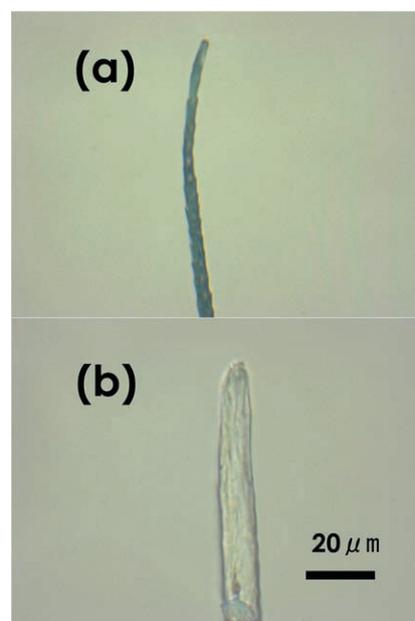


図3 ミンク (a) と人のまつげ (b) の毛先の光学顕微鏡写真

2-3 異物の取り出し方

異物の取り出し方は、異物の種類、異物の位置、異物が付着もしくは埋没している樹脂やフィルムなどの基材に応じて最適な処理を選択するが、本報告では代表的な手法について紹介する。

①付着物のピックアップ法

金属針やガラス針、あるいはナイフなどを用いて異物を基材から分離し、試料台にのせる。具体的には、1) 異物が基材に付着しているのであれば、ピンセットで挟む、あるいはナイフ、金属針、ガラス針、獣毛などに付着させて、試料台に移す。2) 一部埋もれている場合や強固にくっついている場合には、異物と基材の界面にナイフを入れて剥がすか、あるいは、金属針、ガラス針で異物の端を突いて剥がす。

②転写法

基材の上に付着した粉末状、液状、或いは粘性のあるものを試料台に転写させる手法である。転写させる際は、クッション性を与えるためにゴム板を敷く、ローラーで擦ったり、ゴム製品で押し付けるなどの工夫をしている。また、ナイフの刃先に転写させ、そのナイフの先の付着物を反射法で測定することも効果的である。

③抽出法

異物が溶媒で抽出できるような場合は、アセトン、クロロホルム、ヘキサフルオロイソプロパノールなどの溶媒を用いて抽出し、抽出した液を試料台に移す。参考までに代表的な溶媒と使用例を表4に示した。抽出の方法としては、例えば、ガラスキャピラリーに溶媒を入れ、キャピラリーの先端から溶媒を異物周囲に滴下させ、異物を抽出する方法を多用している。

表4 抽出溶媒と使用例

溶媒	使用例
クロロホルム	ポリカーボネートの溶解 添加剤の溶出
エタノール	用具などの洗浄 ヘキサフルオロイソプロパノールの除去
ヘキサン	油の溶出
アセトン	ポリ塩化ビニリデンの溶解用具などの洗浄
ヘキサフルオロイソプロパノール	ポリエステル溶解
塩酸水溶液	金属の溶解

2-4 解析のためのさらなる処理

前処理を行い測定したスペクトルでも同定が難しい場合もある。そこで、良好なスペクトルを得て解析するために、さらなる処理を行うことも重要である。ここでは、その例をいくつか紹介する。

①異物の扁平化処理

基材から分離した異物が大きい場合や、厚過ぎるとスペクトルが飽和してしまうので、試料を適切な薄さに処理する必要がある。その場合、ナイフの刃先やガラス針、錠剤成

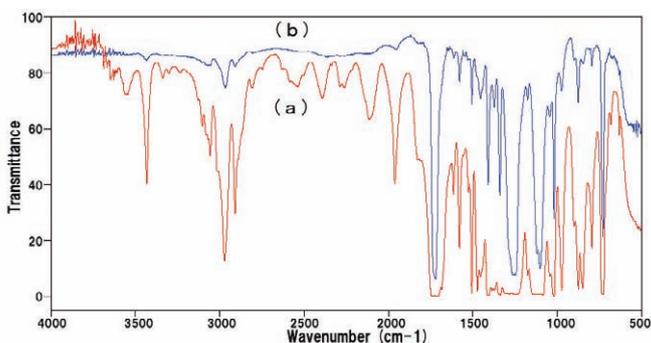


図4 PET (ポリエチレンテレフタレート) 片の扁平化処理前後のIRスペクトル
(a) 扁平化処理前、(b) 扁平化処理後

型器用のプレス装置、ダイヤモンドプレスなどを用いる。例えば、片をそのまま測定した場合と扁平化処理して測定した場合のIRスペクトルを図4に示す。異物である測定対象物が厚すぎるとメインのピークが飽和しているが、対象物を扁平化処理することで、ピーク強度を抑えられる。

②蒸気処理

試料に有機溶媒や塩酸ガス、あるいはアンモニアガスで処理してスペクトル変化をみる方法である。例えば、試料がカルボン酸塩であるか確認する場合、塩酸ガスで処理して、加水分解し、カルボン酸のピークが現れるか確認する。図5に、ステアリン酸亜鉛をそのまま測定した場合と塩酸ガスで処理した後に測定した場合のIRスペクトルを示す。塩酸ガス処理後、加水分解され、 1700cm^{-1} 付近にCOOH由来ピークが観察されている。

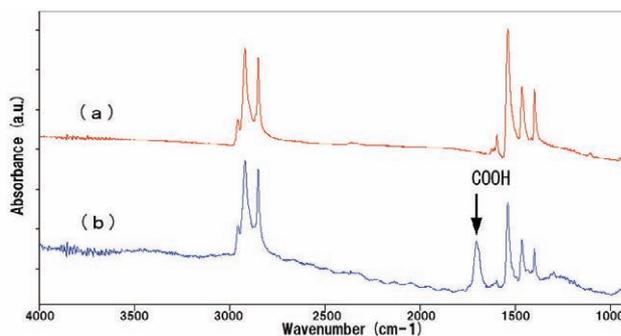


図5 ステアリン酸亜鉛の塩酸ガス処理前後のIRスペクトル
(a) 塩酸ガス処理前、(b) 塩酸ガス処理後

③その他

そのほかにも加熱処理や、溶媒処理してその処理前後のIRスペクトルを測定し、その処理による変化を観察すれば、容易に同定できる場合もある。

3. 今後のFT-IRへの期待

今後の分析のニーズとして、さらに微小な異物の同定がある。それらに対するアプローチとしてMicro-ATRによる分析に期待したい。また、成分分析に限らず、局所部の結晶・配向情報が得たいというニーズもあり、今後の解析技術向上も期待している。また、IRだけでは解析できないケースもあり、他の分析機器と融合したさらなる解析が必要と考える。

赤外検出器の使い方

—MCT検出器—

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット 福田 久人

前号では当社のFTIRに標準搭載されているTGS系検出器(焦電型検出器)について紹介しましたが、TGS系検出器とともに、FTIRによく用いられる赤外検出器としてMCT検出器があります。例えば、当社の赤外顕微鏡にはMCT検出器が標準搭載され、その他にFTIRにもオプションとして搭載することが可能です。

MCT検出器はTGS系検出器とは検出原理が異なるため、両検出器には様々な特性の違いが生じます。

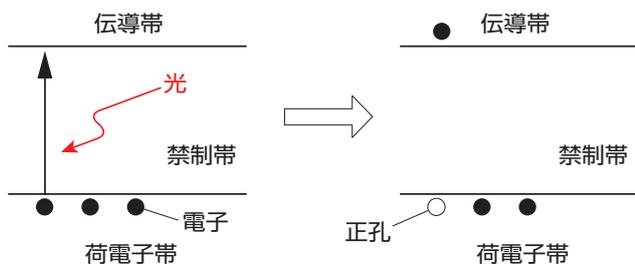
(1) MCT検出器とは

MCT検出器のMCTとはMercury Cadmium Telluride(水銀・カドミウム・テルル)の略であり、検出素子はHgTeとCdTeの混晶になっています。HgCdTe検出器と表記されていることもあります。

赤外領域の検出器は「熱型検出器」と「量子型検出器」に大別されますが、MCT検出器は「量子型検出器」の一種であり、図1に示すように赤外光の入射光子により生成される電子・正孔対の変化を検出するものです。

量子型検出器はさらに光起電力型と光伝導型に分類することができ、前者は電子・正孔対の変化による電流値の変化を、後者は電気伝導度の変化を検出する仕組みになっています。ちなみにMCT検出器は光起電力型でも光伝導型でも動作するものが現在作られています。

一方TGS系検出器のような焦電型検出器は、「熱型検出器」の一種であり、赤外光の吸収による温度変化を焦電効果によって電気信号に変換するもので、この違いが両検出器の特徴を生みます。TGS系検出器についての詳細な説明はFTIR TALK LETTER Vol.12を参照ください。



禁制帯のエネルギーギャップ(バンドギャップ)を超えるエネルギーを持つ光が入射した場合、荷電子帯の電子が伝導帯に励起される。

荷電子帯の電子が伝導帯に励起され、電子・正孔対が生成される。

図1 入射光子による電子・正孔対の変化

(2) MCT検出器の特徴

MCT検出器はTGS系検出器と比較して以下の特徴があります。

① 応答速度が速い

MCT検出器の大きな特徴の一つとして、応答速度が速く通常のミラー速度では感度が変化しないことが挙げられます。このため、MCT検出器は経時変化を伴う試料を測定するときなど、短時間で測定を行いたい場合に向いているといえます。図2、図3にMCT検出器とTGS系検出器を用いて測定した拡散反射法でのパワースペクトルを示します。

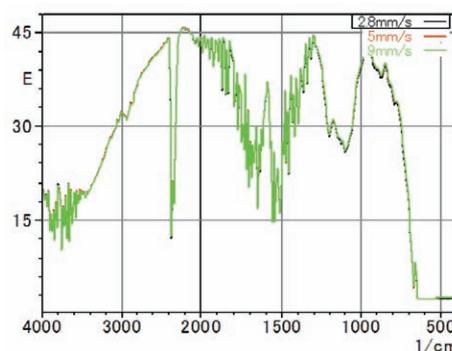


図2 MCT検出器を用いて測定した拡散反射法でのパワースペクトル

黒:ミラー速度2.8mm/s、赤:ミラー速度5mm/s、緑:ミラー速度9mm/s

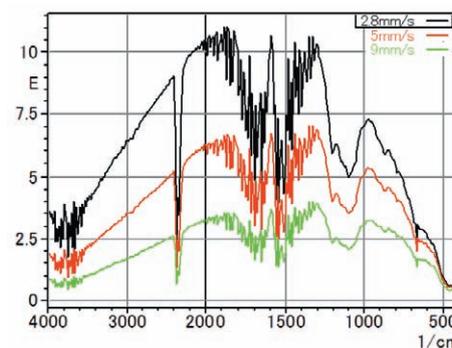


図3 TGS系検出器を用いて測定した拡散反射法でのパワースペクトル

黒:ミラー速度2.8mm/s、赤:ミラー速度5mm/s、緑:ミラー速度9mm/s

図2のMCT検出器を用いて測定したパワースペクトルでは、ミラー速度によって、スペクトルの強度が変化していないことが分かります。

一方、TGS系検出器は応答速度が遅いため、図3のようにミラー速度に依存してパワースペクトルの強度と形状が変化します。特に高波数(高周波数)域では影響が顕著に現れます。

② 高感度である

MCT検出器はTGS系検出器と比較してD*値が10倍以上高くなっています。

そのため、顕微鏡測定、長光路ガスセル測定、加熱真空拡散反射測定などといった少ない光量での測定に向いています。また、積算回数が少ない場合でも良好なスペクトルが測定できるメリットがあります。

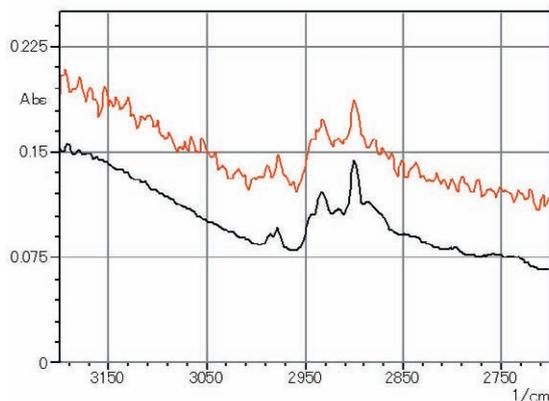


図4 拡散反射法で測定した乳糖の吸光度スペクトル
(分解4cm⁻¹、積算1回)
黒:MCT検出器、赤:TGS系検出器

図4よりMCT検出器検出器を用いた方が良好なS/N比を得られていることが分かるかと思えます。

ただし、光量が多い場合には注意が必要です。光量が多いと、検出器に入射する光と出力電圧が非線形となるためです。非線形な出力電圧が生じた場合、650cm⁻¹以下に見かけのパワーを生じることがあり、このような状態で測定しますと、650cm⁻¹以下の領域で「偽りのピーク」を生む可能性があります。このような場合には、アパーチャなどを用いて光量を減らして測定する必要があります。

(補足) D*値とは検出器の性能を現す指標です。他にNEP、D値などが用いられます。

NEP(等価雑音パワー):NEPとは、S/N比が1となるような信号が得られる入射パワーであり、この値より小さい信号は検出できません。従って、値が小さいほど良いS/N特性を持つ検出器ということになります。

$$NEP = \frac{P \times A}{\frac{Sv}{Nv} \times (\Delta f)^{1/2}} \quad [W/Hz^{1/2}]$$

Sv:信号出力(電圧)[V] P:入射エネルギー[W/cm²]
A:検出素子受光面積[cm²] Nv:ノイズ出力(電圧)[V] Δf:雑音帯域幅[Hz]

D値(検出能)、D*値(比検出能):

NEPの逆数をとったものがD値と呼ばれるものです。さらに、面積が異なる受光素子の比較を行えるように、D値を受光面積の平方根で割ったものをD*値といいます。

D値とD*値に関しては、値が大きいほど良い検出器ということになります。

$$D = \frac{1}{NEP} \quad [Hz^{1/2} / W]$$

$$D^* = \frac{D}{A^{1/2}} \quad [cm \cdot Hz^{1/2} / W]$$

③ 冷却が必要である

一般的に、MCT検出器のD*値は素子温度の増加に伴い減少し、さらに素子温度が高い状態で使用した場合、素子が破壊される可能性もあります。そのため、液体窒素などによる冷却が必要となります。

当社のFTIRではPCソフトにより液体窒素の有無を常時検知し、液体窒素がなくなった場合、MCT検出素子への電圧の印加を自動的に停止して素子の破壊を防ぐと共に、警告メッセージも表示されるようになっています。

④ カットオフ周波数が存在する

図2のパワースペクトルより650cm⁻¹以下の強度がないことが分かります。量子型検出器ではバンドギャップより小さいエネルギーを持つ光に対しては、電子が励起せず、感度が低いからです。

MCT検出器の場合、バンドギャップがHgTeとCdTeの比率によって変化し、様々な波数域のMCT検出器を作成することが可能となります。例えば当社の赤外顕微鏡の場合では測定波数範囲が5000~720cm⁻¹と5000~650cm⁻¹の2タイプが用意されています。

ただし、表1のように波数範囲が広がると感度が低下するため、アプリケーションに併せた選択が必要となります。

表1 島津赤外顕微鏡の波数範囲とS/N比

	タイプ1	タイプ2
波数範囲	5000~720cm ⁻¹	5000~650cm ⁻¹
S/N比	2,600:1	2,000:1

注) S/N比はアパーチャサイズ50×50μm、分解8cm⁻¹、60回積算、2100cm⁻¹付近の透過測定による

参考文献

鈴木範人 編：
光の検出器とその使い方(学会出版センター,1991年), p.110-124

FTIRによる分光放射率測定

分析計測事業部 応用技術部 アプリケーション開発企画グループ 武内 誠治

地球温暖化の問題が深刻化する中で、CO₂削減をめざしたさまざまな対策が世界的に取り組まれています。CO₂発生の大きな原因となっている化石燃料の代替となる自然エネルギー（風力、水力、太陽光など）の導入はその代表的なものです。省エネルギーの観点からは今までの生活を見直して無駄なエネルギー消費を削減することも重要な方策の一つです。遠赤外線放射材料は工業製品や家庭用電化製品において、特に加熱装置や保温装置のヒータ、炉材として利用されていますが、その効率的な活用は省エネに貢献するものとして今後もますます期待されています。

ここでは、遠赤外線放射材料を評価するうえで基礎的なデータとなる分光放射率スペクトルについて、測定システムと測定例をご紹介します。

1. 分光放射率

放射率とは、「放射体の放射発散度とその放射体と同温度の黒体の放射発散度との比」として日本工業規格 JIS Z 8117¹⁾で定義されています。さらに、分光放射率とは、「放射率を各波長（波数または振動数）成分の関数として表したもの」¹⁾になります。

黒体とは、「すべての波長の放射を完全に吸収する仮想的な物体」¹⁾で、黒体から放射されるエネルギーは波長と物体の温度の関数として表されることが、プランクの法則として知られています。図1はプランクの式から求めた100、200、400、600℃の黒体の分光放射発散度（縦軸は対数）です。

実際の測定に際しては、理想黒体に近いものとして黒体炉を用い、それを基準にした試料の放射率を測定します。

プランクの式

$$M_{e\lambda} = (C_1/\lambda^5) / [\exp(C_2/\lambda T) - 1] \quad [W \cdot m^{-2} \cdot \mu m^{-1}]$$

ここで、C₁：放射第一定数、C₂：放射第二定数

$$C_1 = 2\pi hc^2 = 3.741771 \times 10^{-16} [W \cdot m^2]$$

$$C_2 = hc/k = 1.438775 \times 10^{-2} [m \cdot K]$$

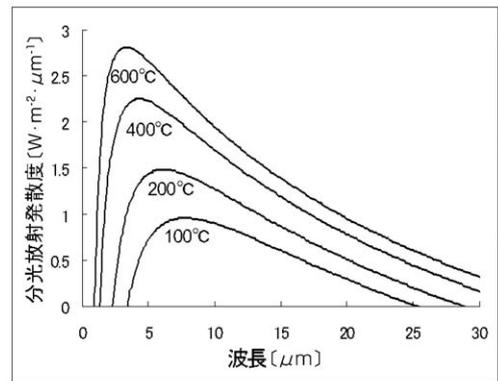


図1 黒体の分光放射発散度

2. 分光放射率測定システム

日本工業規格のJIS R 1801²⁾には、FTIRによる分光放射率測定方法が記載されています。ここでは、FTIRを用いた放射率測定システムをご紹介します。分光放射率測定システムは、FTIR本体 (IRPrestige-21) と黒体炉、試料加熱炉、温度コントローラーおよび付属光学系から構成されます。図2はその外観写真です。



図2 分光放射率測定システムの外観

JIS R 1801²⁾で規定されているのは、FTIRを用いた「波長2.5 μm 程度から波長25 μm 程度」までの範囲で測定する方法です。「遠赤外線」の定義については、JIS Z 8117¹⁾においても明確な波長範囲が定義されておらず、たとえば遠赤外線協会では「約3 μm ~1mmとしている」というように業界によって定義が異なっています。測定試料が「遠赤外線放射材料」と言われるものであっても、その測定については「(赤外)放射率測定」、あるいは「輻射率測定」と呼ばれ、「遠赤外放射率測定」という言い方をされないのは、分光学的定義では波長25 μm 以上の光が遠赤外線とされているからです。

以下に、システムを構成する黒体炉、試料加熱炉、およびFTIRについてご説明します。

2.1 黒体炉

黒体は外部から入射する電磁放射をあらゆる波長に渡って完全に吸収する物体のことで、完全な意味での黒体(理想黒体)は存在しません。したがって、放射率測定に際しては、黒体に近いものとして黒体炉を使用します。黒体炉は黒体を近似的に再現した装置で、基準光源として使用するものです。JIS Z 8117¹⁾には、「実施例として金属、黒鉛、セラミックなどでできた空洞を300~1500K程度の温度に維持し、その開口から放射される放射束を取り出す構造のものがある。」と記載されています。一般的な黒体炉は図3に示したように、ヒータで囲まれた球形の空洞に直径2cm程度の穴が開いたものが使用されます。

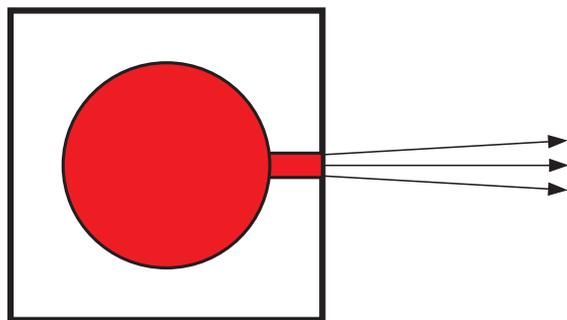


図3 黒体炉

2.2 試料加熱炉

試料加熱炉は試料を加熱するための装置で、試料を垂直に保持するものもありますが、図4のように試料設置部が水平になったものが一般的です。設置できる試料サイズは直径数cm程度のものですが、測定に必要なスポットサイズは1cm ϕ 程度であるため、試料の大きさが1cm程度しかない場合は少しの位置ずれで測定結果が変化するため注意が必要です。また、1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上の高温に対応した試料加熱炉は試料サイズを大きくするのが困難なため、測定試料にあわせた仕様打合せが必要です。

通常、測定できる試料形状は板状のもので、それ以外の湾曲したもの、粉末状のものなどは正確な測定ができません。その理由は、試料表面に温度ムラが生じ、表面温度が正確に測れないためです。

黒体炉と試料加熱炉には温度モニター用の熱電対が設置されており、温度コントローラーによって温度制御が行われます。

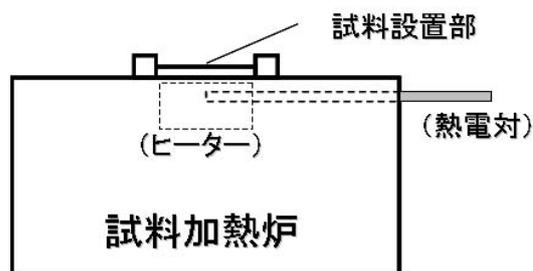


図4 試料加熱炉

2.3 FTIR (フーリエ変換型赤外分光光度計)

FTIRは赤外光源を内蔵し、試料室に置いた試料に赤外光を照射して吸収スペクトルを測定する装置です。FTIRを放射率測定に利用する場合は、FTIRの赤外光源をOFFにして、その代わりに外部からの黒体炉および試料加熱炉からの放射を測定できるようになっています。したがって、光源の代わりに外部からの放射光を導入するために、付属の光学系が必要となります。図2の外観写真では、FTIR側面に付属光学系が設置され、手前に試料加熱炉、奥に黒体炉が配置されています。

このシステムでは試料室を用いた通常測定にも対応できます。

3. 放射率測定の実例

測定手順としては、まず測定したい温度に黒体炉および試料加熱炉の温度を設定します。黒体炉の温度が設定温度で安定した後、その放射エネルギーをバックグラウンドとして測定し、続いて試料加熱炉側に光路を切り替えて、設定温度に加熱した試料表面からの放射エネルギーを測定します。このとき重要なのは黒体炉の温度と試料表面温度を一致させることです。試料加熱炉は熱電対が設置されているヒータ付近の温度をモニターして温度制御されているため、試料表面温度は試料加熱炉の設定温度より低くなります。試料表面の温度を正確に黒体炉の温度と一致させるためには試料表面に熱電対を設置したり、試料表面に黒体塗料を塗ってその放射率を測定して温度調整するなどの方法があります。

以下に、アルミナセラミックスとガラス板を測定した例を紹介します。

3.1 アルミナセラミックスの測定

厚さ1mmのアルミナセラミックスの円板を450℃に加熱して分光放射率を測定しました。黒体炉および試料の放射エネルギーの測定値を横軸波長表示で示したものが図5になります。分光放射率は両者の比をとったもので、図6がその結果です。波長6~10μmあたりで放射率が100%に近いことがわかります。分光放射率が求めれば、先に示したプランクの式から得られる黒体の分光放射発散度に試料の放射率を乗じることによって、試料からの分光放射発散度を求めることができます。図7にプランクの式とアルミナセラミックスの分光放射率から求めた450℃の分光放射発散度を示しました。

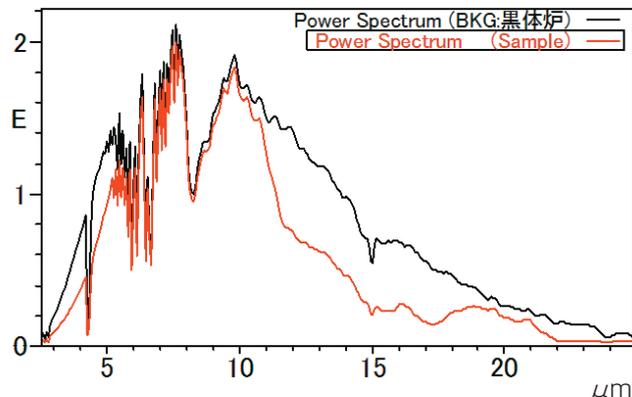


図5 黒体炉とアルミナセラミックスの放射エネルギー

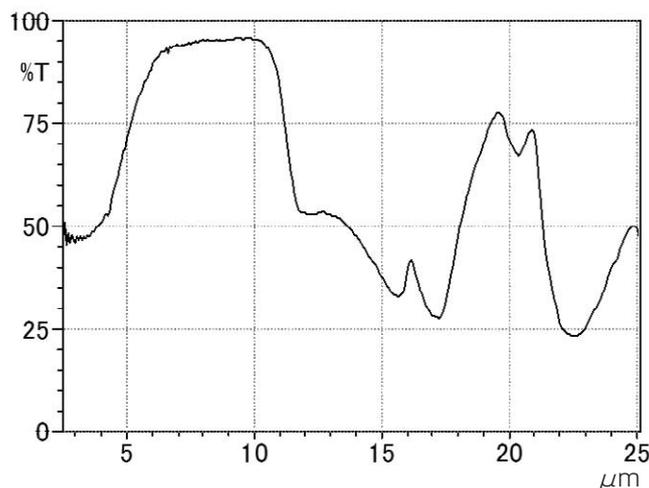


図6 アルミナセラミックスの分光放射率スペクトル

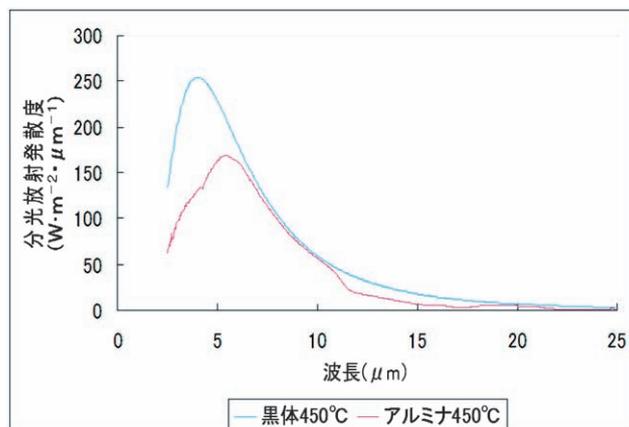


図7 450℃における分光放射発散度

3.2 ガラス板の測定

厚さ5mmのガラス板を300℃で測定した時の分光放射率スペクトルを図8(a)に示します。図8の(b)、(c)は同じ試料の反射スペクトルと透過スペクトルを示しています。

物体に入射した光はエネルギー保存の法則から全体のエネルギー量を1とすると下記のように表されます。

$$1 = \alpha + \rho + \tau$$

(α :吸収率 ρ :反射率 τ :透過率)

不透明体では $\tau=0$ で、キルヒホッフの法則から温度平衡状態にあるとき放射率 ε は吸収率と等しくなるため、放射率は1から反射率を引いた値となります($\varepsilon=1-\rho$)。

図8の結果からこのガラスの透過スペクトルは4 μm 以上の波長では透過率がほぼ0%であり、 $\varepsilon \doteq 1-\rho$ となっています。このことから、図8の放射率スペクトルが妥当なものであることがわかります。

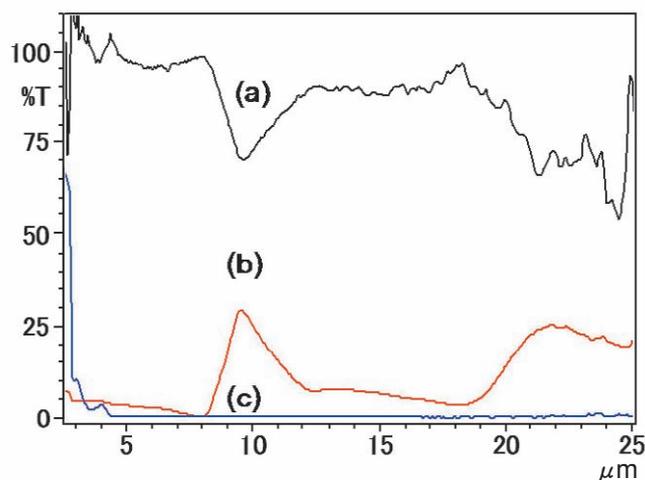


図8 ガラス板の分光放射率スペクトル(a)と反射スペクトル(b)、および透過率スペクトル(c)

4. まとめ

かつて日本は1970年代に石油ショックと言われるエネルギー危機の時代を経験しました。その時代背景のなか省エネルギーの目的のためにわが国では遠赤外線放射材料の開発に弾みがつきました。今また地球温暖化という課題を前に、新たなエネルギー源への転換、省エネルギーを迫られる時代を迎えています。遠赤外線放射材料の効率利用がますます進められていくなかで、遠赤外線放射材料の評価手法である分光放射率測定の正しい理解が広がることは重要と思われます。分光放射率の測定をはじめ、遠赤外線放射の効果や特性については高嶋廣夫先生の著書³⁾に詳しく紹介されていますのでご参照ください。

参考文献

- 1) 日本工業規格JIS Z 8117 遠赤外線用語
- 2) 日本工業規格 JIS R 1801 遠赤外ヒータに放射部材として用いられるセラミックスのFTIRによる分光放射率測定方法
- 3) 高嶋廣夫“やさしい遠赤外線工学”工業調査会(1988)

Q & A

今回のQ

ゴム成分の定性に困っています。 何か良い方法はありますか？

A

ゴムには加硫剤、加硫促進剤、充填剤、可塑剤など、様々な添加剤が添加されています。FTIRでゴム成分の定性を行なう場合、これら添加剤の吸収がゴム成分の吸収と重なり解析を困難にすることがありますので、ゴム分析における留意点を以下に記載しました。

タイヤなどの黒色ゴムにはカーボンブラックが補強剤として添加されています。カーボンブラック配合のゴムの場合、カーボンが赤外光を吸収するために透過法での測定が難しくなります。そのような場合にはATR法による分析が有効ですが、カーボンブラックを大量に練り込んだゴムでは、屈折率の関係上使用するプリズムはGeに限定されます。詳細はFTIR TALK LETTER Vol.11「ゴム分析の注意点-黒色ゴム-」を参照下さい。

また、炭酸カルシウムもゴムの成型加工を容易にするために、添加剤として多くのゴムに使われています。炭酸カルシウム配合のゴムの場合には、 CO_3^{2-} のブロードで強い吸収が 1430cm^{-1} 付近(ただし測定手法などによるシフトはあります)に現れ、ゴム成分に由来した吸収が炭酸カルシウムの吸収に隠れてしまうために定性が困難な場合があります。このような場合には、ゴムを塩酸処理し炭酸カルシウムを除去します。炭酸カルシウムを除去したゴムでは CO_3^{2-} のピークが現れませんので、ゴム成分の定性が格段に簡単になります。図1に炭酸カルシウム、タルク、カルボン酸エステルを含有したエチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)の塩酸処理前後のATRスペクトルを示します。塩酸処理することにより、 CO_3^{2-} のブロードで強いピークが消え、EPDMのC-H変角振動によるピークが確認できるようになります。

ゴムに含有された添加剤は、表面に析出してくるものが多いことは知られています。この現象はブリード、ブルームなどと呼ばれ、図2にその概念図を示します。添加剤が析出することにより、表面は添加剤の影響によってゴム成分の吸収が隠れてしまいます。一方、内部はその影響が少ないため、比較的容易にゴム成分の定性が行なえるようになります。図3はブチルゴム(IIR)をATR法で測定した結果です。表面からは添加剤である水酸化アルミ

ニウム、炭酸カルシウムのピークが非常に大きく検出されていますが、断面からはゴム成分の吸収が見られることが分かります。このように、表面と断面の両方をATR法で測定することにより、ゴム成分と添加剤の両方を定性することが可能となります。

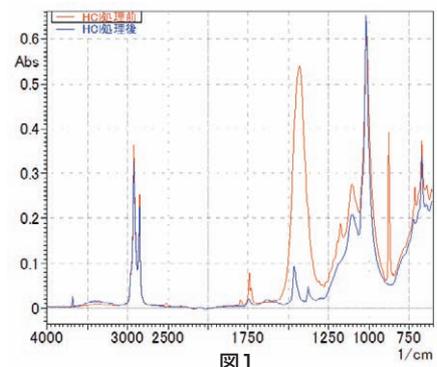


図1



図2

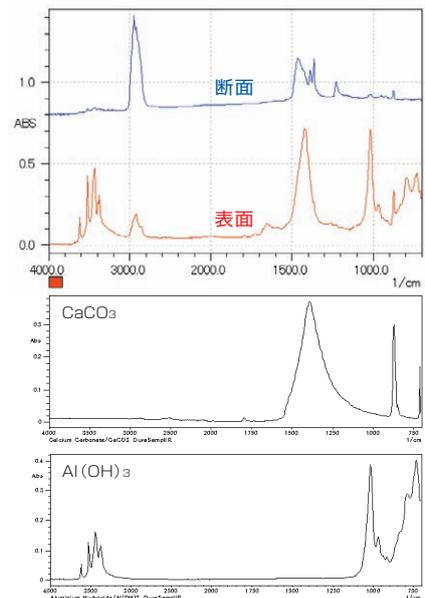
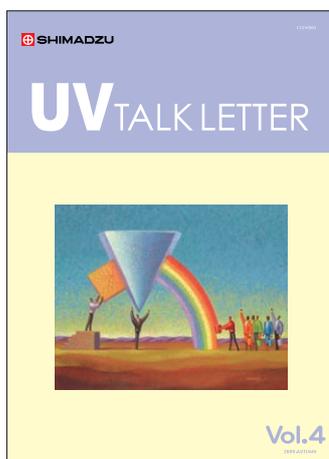


図3

姉妹誌のご紹介

UV TALK LETTER



UV TALK LETTER
2008年創刊 最新号Vol.4

『UV TALK LETTER』は紫外可視分光光度計関連の情報を収録した小冊子です。最近のトピックスから書籍などには記載されていない分析上のテクニックなど、幅広い内容を掲載しており、多くの方々にご愛読いただいております。発行は春と秋の年2回です。

LC talk



LC talk
1984年創刊 最新号Vol.73

『LC talk』は1984年創刊の高速液体クロマトグラフィー（HPLC）に関連した技術情報を収録した小冊子で、年4回発行しています。HPLCに関連する技術動向、トピックス、製品情報に加えて、入門的な基礎解説、実務に役立つ分析上のノウハウ・コツなど多彩な記事を掲載しています。

両誌の郵送の新規お申し込みは、Web上から行えます。
新会員制サービスシステム「Shim-Solutions Club」のページで、
"新規登録" または "登録内容変更" の中のサービス内容で
「UV TALK LETTER の郵送DM」および「LC talk の郵送DM」を
Yesにして登録ください。

『UV TALK LETTER』『LC talk』郵送新規お申し込みWebページ
<https://solutions.shimadzu.co.jp/index.html>