

FTIR TALK LETTER

vol. **15**

September 2010



京の匠15：いまに生きる茶のころ、茶の湯の道具

飲料缶、食缶における異物混入の市場クレーム事例

大和製罐株式会社 総合研究所 第5研究室 若杉 佳代

1.はじめに

弊社では飲料缶を主要製品とし、食缶、エアゾール缶、チューブなどの製造を行っています。IR分析装置は研究開発や材質調査の他、異物調査に使用しています。

異物の発生は得意先、消費者に多大な迷惑を与えるものであり、弊社全体に対する信頼を失墜させるものです。異物の発生状況を把握することにより、改善策を立てる上で適切な対応が素早く出来、問題解決の近道になります。また、クレームの発生を予防し、製品の品質向上にも大いに貢献できるものと考えます。そのためにも弊社では製造現場で使用している材料、発生したゴミをあらかじめ調査し、データベース化することを進めています。このときIRは非常にその威力を発揮してくれます。

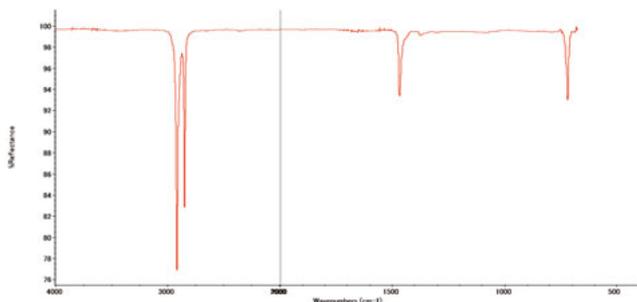
しかし、異物は製造ライン以外でも発生します。今回は製造現場以外で混入したと思われる（製造現場での混入が考えにくい）異物について他社製品も含め、実際に市場クレームとして弊社に持ち込まれ調査を行った事例を紹介します。

2.事例

<事例1>

果汁飲料缶：直径20mmの緑色を呈したプラスチックのボール状、中は空洞で一部2mm程の穴が開いています。

IR分析結果：ポリエチレンを示しました。形状と併せ、子供用玩具と推測されます。

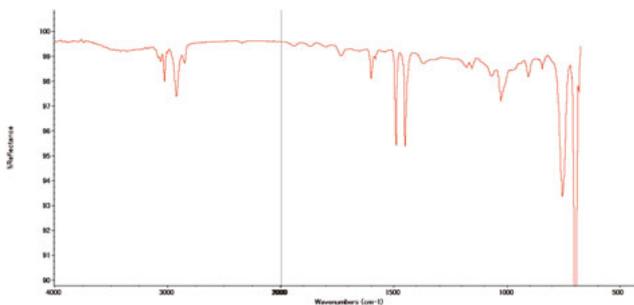


<事例2>

炭酸飲料PET：直径6mm、肌色を呈した球体のプラスチックです。

IR分析結果：ポリスチレンです。エアガンに使用されるBB弾と推測されました。

過去にも同一の異物が発生しています。

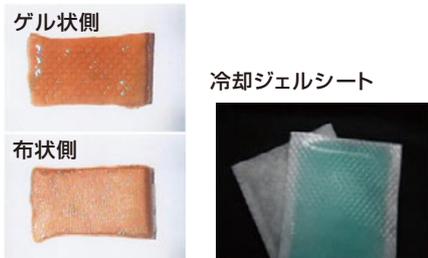


<事例3>

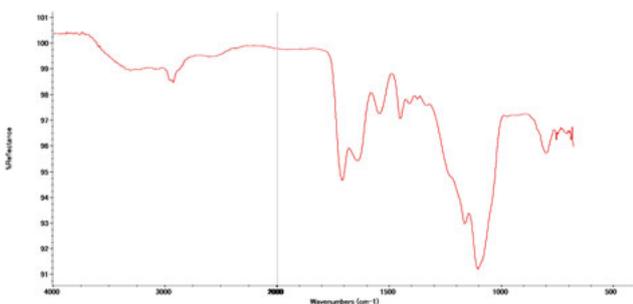
炭酸飲料缶：約40×25mmの不織布で、片面に粘着性のあるゲルが塗布されています。ゲル側には格子状の模様が見られます。またメントール臭が認められました。

IR分析結果：不織布側はポリプロピレン、ゲル側はSi化合物の吸収が見られました。

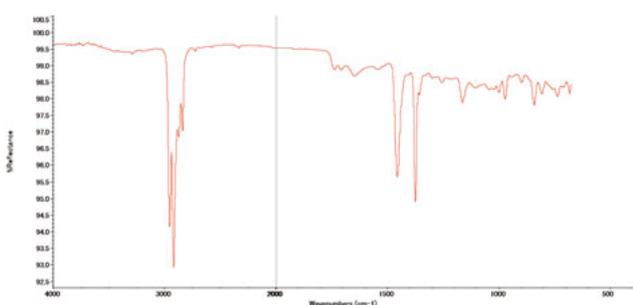
冷却ジェルシートと推測されます。



ゲル状側



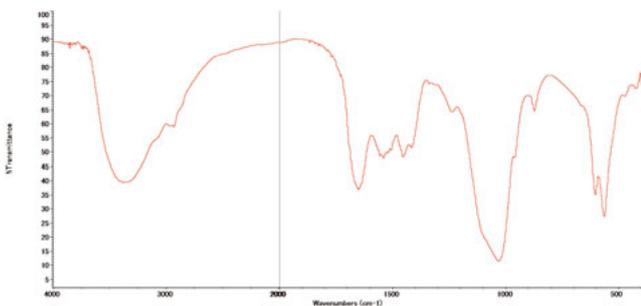
布状側



<事例4>

コーヒー飲料缶：長さ約18mmの針状の物質です。色は薄茶色。

IR分析結果：蛋白、リン酸塩。EDS分析結果：P、Ca 魚骨と推測されます。

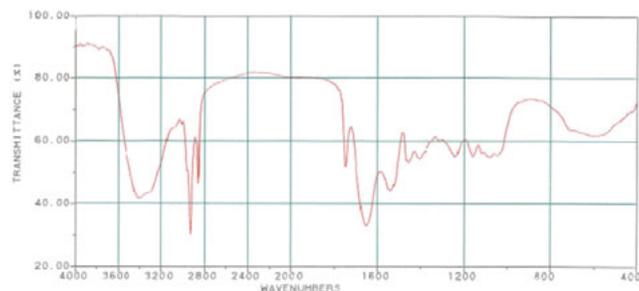


<事例5>

清涼飲料缶：大きさ約20×8mm、薄いピンク色を呈した柔らかい物質です。

IR分析結果：蛋白、脂肪。魚肉ソーセージなど、魚肉類の練り製品と推測されます。

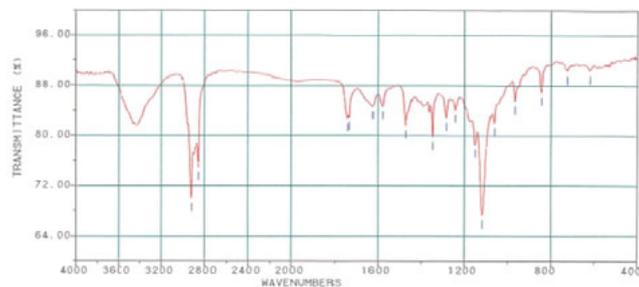
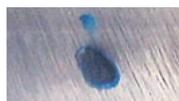
炭酸飲料缶でも類似の異物が発生しています。



<事例6>

アルコール飲料缶：SOT蓋、および缶胴ネック部に青い口ウ状の物質が付着していました。

IR分析結果：非イオン系界面活性剤。市販のトイレ用固形洗浄剤とIR結果が一致しました。

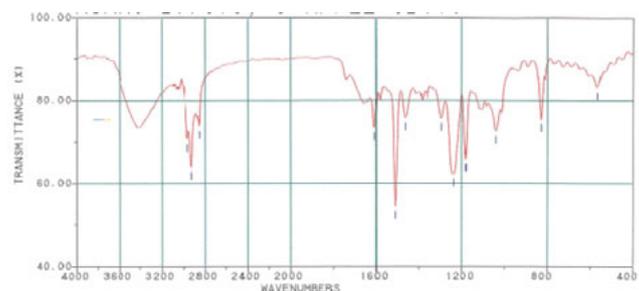


<事例7>

果汁飲料缶：大きさ約7×7×1mm、角の丸い四角形の青色を呈したプラスチック。表面は光沢がありますが、裏面は茶色の物質が少量付着していました。

IR分析結果：表面：エポキシ、裏面：糖類。

木製の箸の頭の部分の塗装と推測されました。



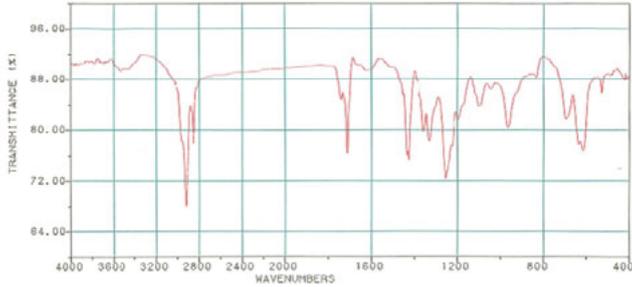
<事例8>

アルコール飲料缶：大きさ約5×1mmの黄色のフィルム片、片面に粘着剤が認められました。

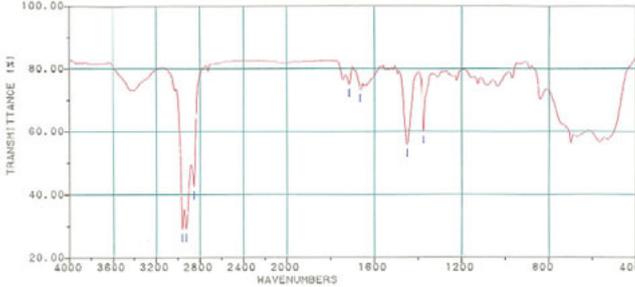
IR分析結果：フィルム:塩化ビニル、粘着剤:天然ゴム、食品等包装用袋の口のテープとフィルム、粘着剤ともに一致しました。



テープ基材



粘着材



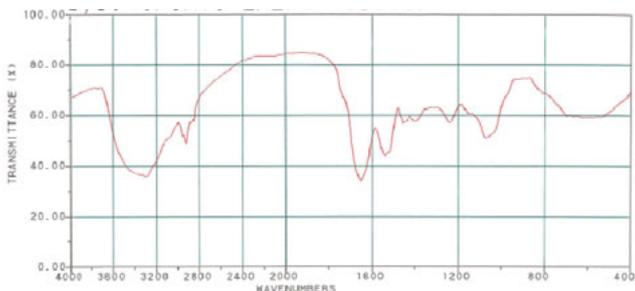
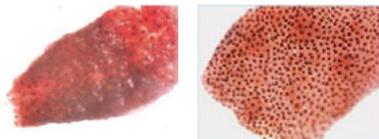
<事例9>

コーヒー飲料ガラス容器：不定形の白色の綿様の異物に赤色や緑色の小片が混在していました。赤色の小片は顕微鏡で観察すると、茶褐色の細かい粒状の模様が見られます。

IR分析結果：赤色の小片:蛋白。タコの表皮と比較すると類似していました。

白色の異物も蛋白、糖類の吸収が見られました。以上の結果より、異物は食品の一部と推測されました(たこ焼きなど)。

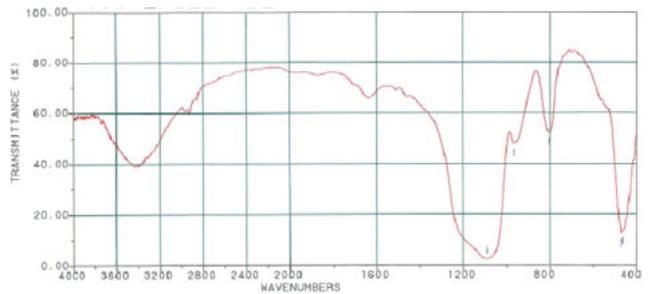
タコ表皮



<事例10>

コーヒー飲料缶：茶色を呈したガラス状の物質です。φ2～3mmの球状の物質が割れたと思われます。

IR分析結果：SiO₂。シリカゲル。色は内容液によって着色したものと思われます。(透明のシリカゲルをコーヒーに入れると異物と同様に着色しました。)

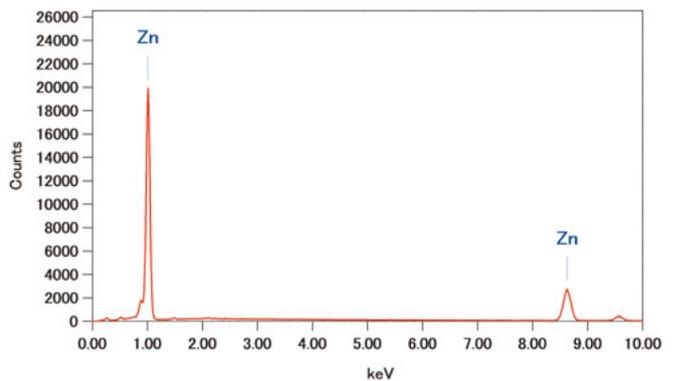
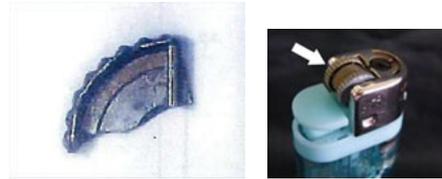


<事例11>

コーヒー飲料缶：歯車状の金属の破片。

EDS分析結果：Zn, Al。

100円ライター使用の部品と類似しています。ライターを使って缶のタブを開けようとしてとれたものと思われます。

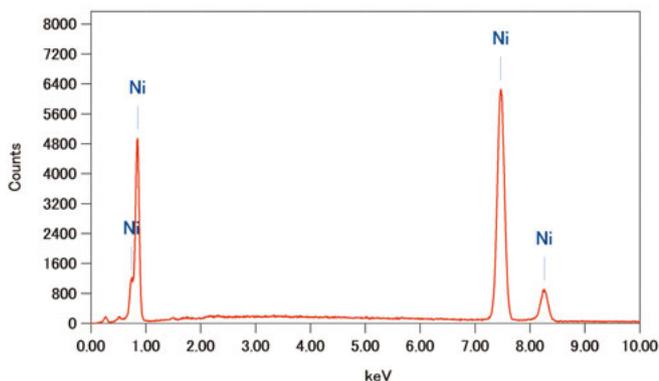


<事例12>

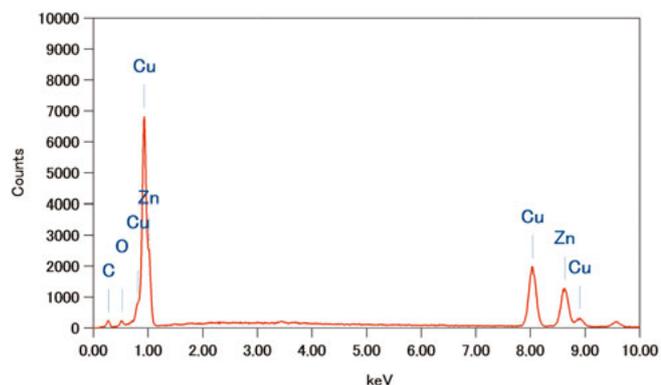
炭酸飲料缶：涙型の金属、細い側に輪が付いています。
EDS分析結果：表面からはNi、表面を削った部分はCu、Znが検出されました。
異物はニッケルメッキの真鍮製の金属です。外観よりアクセサリー等に使用される金属パーツ(アジャスターの一部)と推測されました。



メッキ



基材



<事例13>

炭酸飲料缶：大きさ約φ1mmのだ円の粒、表面に網状の模様が見られます。
市販のミックスベリーヨーグルトに含まれるベリー類の種子を比較したところ、外観的に類似している種子が見られました。



<事例14>

野菜果汁飲料缶：安全ピン



<事例15>

食缶：ピアス



<事例16>

紅茶飲料缶：絆創膏



<事例17>

コーヒー飲料カップ：植物の一部(雄しべ)



<事例5><事例9><事例13>など食品と思われる異物の多くは消費者が当該製品と共に飲食し、口中の食品が缶内に逆流し異物と認識されたものと判断されます。

他にセロテープ、ガムテープ、毛髪や爪など人由来のもの、ガラス片、紙片(段ボール、コピー紙、ティッシュなど)、石、砂粒、木片、PPやPSなどのプラスチック片やフィルム、金タワシ、昆虫、園芸用土壌改良土(バーミキュライト)、某有名菓子メーカーの個包装の袋などがありました。

3.おわりに

このように、身の回りのものすべてが異物になる可能性があります。

しかし、身の回りにあるものであっても、日頃から注意していないと気がつかなかったり、異物として一部を見ただけでは判定が付かない場合が多々あります。また、肉眼で見た場合と顕微鏡で観察した場合では違って見えることもあります。

異物分析を行う方は、まずは身の回りの物をじっくり観察してみたいかがでしょう。新しい発見があり、必ず次の分析の役に立つでしょう。

フーリエ変換とアポダイゼーション

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット 中田 靖史

インターフェログラム

FTIRを使用して試料を測定する際、通常、測定モードを透過率または吸光度に設定します。しかし、FTIRは分散型の分光光度計とは異なり、これらのスペクトルは直接測定されるものではありません。

光源を出た赤外光は、光路の途中でマイケルソン干渉計を通ります。マイケルソン干渉計はビームスプリッタ、移動鏡、固定鏡で構成され、ビームスプリッタで2つに分割された光は移動鏡と固定鏡で反射されてビームスプリッタで再度合成されます。移動鏡が往復運動すると固定鏡との間で光路差が生じるために、位相差が時間的に変化する2つの光を合成した干渉光がマイケルソン干渉計で得られます。この干渉光の強度を、横軸を光路差として記録したものがインターフェログラムです。

FTIRにより直接取得されるデータは、試料を透過してきた赤外光を記録したこのインターフェログラムですが、これを見ても試料の特性はわかりません。横軸が波数(波長)となった通常のスペクトルを得るためには、コンピュータによるフーリエ変換という処理が必要となります。このことは直接スペクトルが得られる分散型の分光光度計とは異なり、FTIRの大きな特徴となっています。

フーリエ分光の原理

試料を測定して最終的に欲しいデータは、前節にありますように横軸を波数にとったスペクトルです。そもそもスペクトルとは、さまざまな波長の光が混合した光を分解して、波長ごとの強度をプロットしたもので、この分解作業を分光と呼びます。

波長 λ の赤外光がマイケルソン干渉計に入射すると、分割された2つの光路長の差(光路差)が整数倍のとき波の山と山・谷と谷が重なるので2つの光が強めあい、半整数倍(整数+1/2倍)のときは逆に弱めあうこととなります。もとの光の強度を $P(\lambda)$ とすると、光路差 x のときの強度 $I(x)$ は

$$I(x) = \frac{1}{2} P(\lambda) \left(1 + \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \right)$$

と表すことができます。実際のフーリエ変換では上式の交流成分(\cos の項)が波長 λ の赤外光に対してできるインターフェログラムということになります。

実際には光源から出た光はいろいろな波長の光を合成したものであるため、得られるインターフェログラムは上式をいろいろな λ について足し合わせたものとなります。光路差が0となるときは、すべての波長について光が強めあうことになるので、インターフェログラムは高い強度を示します。これをセンターバーストと呼んでいます。

さて一般に、いろいろな周期を持つ波を足し合わせたものから、各周期の波の強度を算出するのがフーリエ変換という操作です。そのフーリエ変換を、インターフェログラムに用いれば各周期つまり波長ごとの強度を得ることができるわけです。

波長 λ の代わりに波数 ν を使い、連続的な波数の赤外光からインターフェログラム $I(x)$ がつけられるとすると、 $I(x)$ は、

$$I(x) = \int_0^{\infty} S(\nu) \cos 2\pi \nu x d\nu$$

$$S(\nu) = \int_0^{\infty} I(x) \cos 2\pi \nu x dx$$

のように表すことができます。ここで $S(\nu)$ は波数 ν における赤外光の強度です。

フーリエ変換の手法を用いると、 $S(\nu)$ が計算できます。このようにして得られたデータがパワースペクトルであり、バックグラウンドとサンプルのパワースペクトルの比をとったものが透過率で表したスペクトルです。

アポダイゼーション

以上のように、測定されたインターフェログラムをフーリエ変換することにより、最終的には透過率(あるいは吸光度に変換した)スペクトルを得ることができます。

ただし、前節の記述は理論的なものであり、実際の測定は理想的な状態とは異なります。

特に、ご覧の通り上式の積分範囲は0から無限大となっていますが、これは移動鏡の動く範囲が無限の長さであること



に対応しています。このような動作は不可能であり、移動鏡は有限の長さを往復するだけなので、実際にはこの積分は有限の範囲で打ち切らざるを得ないことになります。

例えば、積分を有限の範囲 $[-L, L]$ で打ち切り、その範囲外の寄与を計算に入れないものとする、フーリエ変換の式は

$$S(v) = \int_0^{\infty} W(x)I(x)\cos 2\pi vx dx$$

と書くことができます。ただし、

$$W(x) = 1(|x| \leq L)$$

$$W(x) = 0(|x| > L)$$

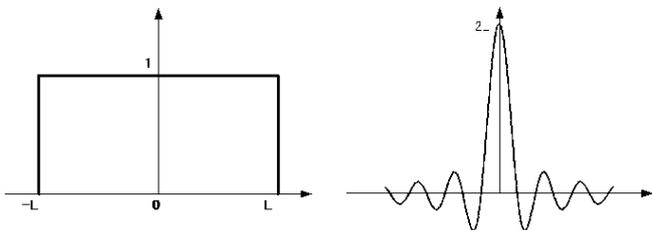
です。

この計算は、得られるスペクトル $S(v)$ にどのような影響を与えるでしょうか。 $S(v)$ には、関数 $W(x)$ のフーリエ変換による像が畳み込まれます。 $W(x)$ のフーリエ変換像は

$$w(v) = 2L \frac{\sin 2\pi vL}{2\pi vL}$$

となり、大きなピークの周りに、リップル(波打つような小さなピークの重なり)が発生したものになります。

矩形波 $W(x)$ と $w(v)$



この $w(v)$ をスペクトル $S(v)$ に畳み込むと、スペクトル中のピークの周りに、 $W(x)$ にあるようなリップルが発生することになります。上記のような単純な矩形波($W(x)$)の場合はピークの次に大きい最大のリップルは、ピークの隣の谷であり、深さはピーク高さの約21%となります。リップルが大きいと、得られるスペクトルが、ピーク類似の凹凸が見られる実際とは異なったものになってしまいます。

一方、積分範囲の途中で単純に計算を打ち切る形の矩形波のかわりに、

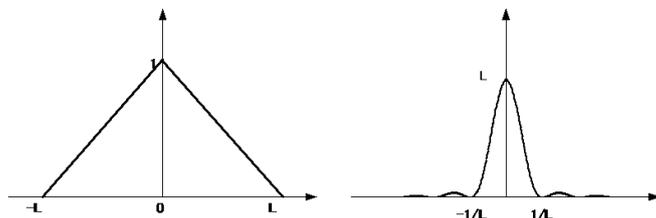
$$A(x) = 1 - \frac{|x|}{L} \quad (|x| \leq L)$$

のような三角波を上記の $W(x)$ の代わりとして採用すると、フーリエ変換像 $a(v)$ は

$$a(v) = L \left(\frac{\sin \pi vL}{\pi vL} \right)^2$$

となります。

三角波 $A(x)$ と $a(v)$



一見してリップルが小さくなっています。これは積分を範囲の端で突然打ち切るのではなく、端に近くなるにつれて一定の割合で寄与を減らしていくようにしたことの効果です。ただし、中心のピークが低くなってしまい、またその幅も若干広がっております。これは実際のスペクトルでは分解能の低下として現れます。

この例のように、フーリエ変換の積分にある種の関数を掛けてリップルを小さくすることをアポダイゼーションと呼び、関数をアポダイズ関数と呼びます。矩形波と三角波の例から想像されるように、リップルを小さくすることと、分解能・ピークの高さはトレードオフの関係にあり、一方を良くするともう一方が悪化します。従って目的に応じてアポダイズ関数を選択する必要があります。

リップルの大きさや分解能などの兼ね合いから、通常よく使われるのがHapp-Genzel関数

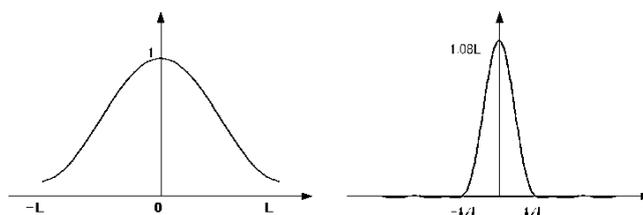
$$A(x) = 0.54 + 0.46 \cos \left(\frac{\pi x}{L} \right)$$

で、フーリエ変換像は

$$a(x) = \left\{ \frac{0.54}{\pi v} + \frac{0.46 \times 4\pi vL^2}{\pi^2 - (2\pi vL)^2} \right\} \sin(2\pi vL)$$

となります。

Happ-Genzel $A(x)$ と $a(v)$



フーリエ変換像を見ると、中央のピークも高く、リップルも良く抑えられているのがわかります。

通常はこのHapp-Genzel関数を使うことが多いのですが、特に分解能を必要とするガス測定などの場面では、矩形(Box-Car)関数を使用します。

このように、アポダイズ関数は目的に応じた使い分けをすることが必要です。

付録 主なアポダイズ関数

アポダイズ関数 ($ x \leq L$)	フーリエ変換像	半値幅	分解能	ピーク高さ	リップル
矩形(Box-Car) 1	$2L \frac{\sin 2\pi\nu L}{2\pi\nu L}$	0.60/L	0.68/L	2.0L	-0.215
三角形(Triangle) $1 - \frac{ x }{L}$	$L \left(\frac{\sin \pi\nu L}{\pi\nu L} \right)^2$	0.88/L	0.88/L	1.0L	+0.045
Happ Genzel $0.54 + 0.46 \cos\left(\frac{\pi x}{L}\right)$	$\left\{ \frac{0.54}{\pi\nu} + \frac{0.46 \times 4\pi\nu L^2}{\pi^2 - (2\pi\nu L)^2} \right\} \sin(2\pi\nu L)$	0.91/L	0.89/L	1.08L	-0.006
余弦関数(Cos) $\cos\left(\frac{\pi x}{2L}\right)$	$\frac{\pi L}{(\pi/2)^2 - (2\pi\nu L)^2} \cos(2\pi\nu L)$	0.82/L	0.85/L	1.27L	-0.067
ローレンツ型 $\exp\left(-\frac{ x }{L}\right)$	$\frac{2L}{1 + (2\pi\nu L)^2} \times [+ e^{-1} \{ 2\pi\nu L \sin(2\pi\nu L) - \cos(2\pi\nu L) \}]$	0.71/L	0.73/L	1.26L	-0.055
ガウス型 $\exp\left\{-\left(\frac{2.24x}{L}\right)^2\right\}$	$\frac{L\sqrt{\pi}}{2.24} \exp\left\{-\left(\frac{\pi\nu L}{2.24}\right)^2\right\}$	1.17/L	1.16/L	0.79L	-0.000

注) 分解能はピーク高さに対して2%のへこみが生ずる場合について示してあります。
リップルの値は、ピーク高さに対する割合です。

【お詫びと訂正】

FTIR TALK LETTER vol.13の「FTIRによる分光放射率測定」の記事中に掲載されました図に誤りがございました。
お詫びさせていただくとともに 下記のように訂正をさせていただきます。

「誤」 ⇒ 図1、図7の分光放射発散度 「訂正」は下記のとおり。

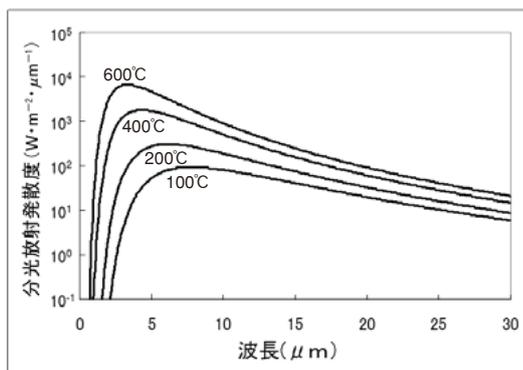


図1 黒体の分光放射発散度

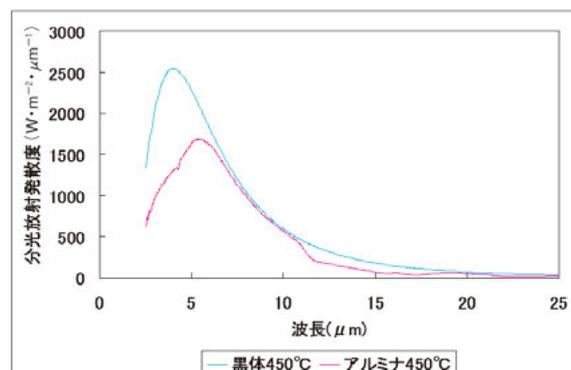


図7 450°Cにおける分光放射発散度

測定法のいろは

— 液膜法 —

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 村上 幸雄

フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) には各種測定手法がありますが、FTIR TALK LETTER Vol.14では臭化カリウム (KBr) 錠剤法について、錠剤作製における濃度や水分の影響などの注意点、イオン交換反応を起こす試料の具体例についてご説明しました。今回は、主に液体を分析する際に用いられる液膜法について、セルの種類や窓板の選び方、正確な定量分析を行なう際のセルの厚さの求め方などの留意点をご紹介します。

1. セルの種類について

(1) 液体セル

液体の透過測定では、液体セル、液体用気密セル、固定セルの3種類のセルが用いられます。ここでは試料性状や分析目的によるセルの使い分けについてご説明します。



Fig.1 液体セルの外観図

液体セルは、金属製のセルホルダ、窓板、スペーサ(スズ、鉛などの金属箔製やポリエチレン、テフロンなどの樹脂製など)から構成されており、4本のローレットネジの脱着により容易に分解、組み立てが可能です。液体試料を1枚の窓板上に数滴滴下し、気泡が入らないように注意しながらもう1枚の窓板で挟み込みます。これにより2枚の窓板の間に液体試料の膜(液膜)ができるので、透過測定することで膜の厚さに応じた吸収強度の赤外スペクトルが得られます。試料の吸収強度が小さい場合には窓板の間にスペーサを挟むこともあります。このような分解可能なセルは窓板を洗浄することが容易なので、粘性のある試料や分解して洗浄しなければ汚れが落ちにくいような試料の測定に適しています。その反面、ネジによる固定が一定ではないために測定毎にセルの厚さが変わることから、定量分析には不向きと言えます。また挟んだ液体は徐々に揮発していきますので、揮発性が高い液体の測定には注意が必要です。その他、粉末を測定する手法であるヌジョールペースト法にも使用可能です。

(2) 液体用気密セル

Fig.2に液体用気密セルの外観図を示します。



Fig.2 液体用気密セルの外観図

このセルは各パーツを組み立てた後に注射器やスポイトを用いて試料を注入、排出可能な構造になっています。組み立て後に試料を注入するため、揮発性の高い液体の測定に適しています。また組み立てたまま使用する場合には、セルの厚さを一定に保てるために、定量分析に用いることもできます。

(3) 固定セル

Fig.3に固定セルの外観図を示します。



Fig.3 固定セルの外観図

このセルは前もって液漏れのないように組み立てられており、測定者によって分解することはできません。このためにセルの厚さは一定に保持されることから、定量分析に適したセルと言えます。ただし、セルの厚さを変更することができないので、目的にあった厚さのセルを用意する必要があります。なお、液体用気密セルと同様に注射器などで試料を注入するため、揮発性液体の分析にも適しています。

2. 窓板について

前述のように、まず測定目的に応じてセルの種類を決めた後、試料に合った窓板の選択が必要になります。ここでは各種窓板についてご説明します。

Table 1に代表的な赤外透過用窓板の特性を示します。

Table 1 赤外透過用窓板の特性表

材 料 名	透過波数域 cm ⁻¹ (μm)	屈折率 1000cm ⁻¹	水溶液 20℃ g/100gH ₂ O	透過率% (厚み)	最高使用温度 (融点)	硬度200g Knoop数
KBr 臭化カリウム	40,000~340 (0.25~29.4)	1.52	65	90 (5mm)	300 (730)	7.0<100>
NaCl 塩化ナトリウム	50,000~600 (0.2~16.6)	1.49	36	90 (5mm)	400 (801)	18.2<100>
KCl 塩化カリウム	40,000~600 (0.25~20.0)	1.46	34	90 (10mm)	(776)	9.3<100>
CsI ヨウ化セシウム	33,000~200 (0.3~50.0)	1.74	44 (0℃)	90 (5mm)	200 (621)	—
KRS-5 (TlBr+TlI) 臭化タリウム+ヨウ化タリウム	16,600~250 (0.6~40.0)	2.37	0.05	70 (2mm)	200 (414)	40.2
ZnS 硫化亜鉛	10,000~725 (1.0~13.3)	2.2	不溶	70 (1mm)	300 (1180昇華)	35.4
ZnSe ^{注1)} セレン化亜鉛	10,000~550 (1.0~18.1)	2.4	不溶	65 (1mm)	350 (1700)	25.0
BaF ₂ ^{注1)} フッ化バリウム	50,000~770 (0.2~12.9)	1.42	0.004	80 (1mm)	500 (1280)	82 (500g)
CaF ₂ フッ化カルシウム	50,000~1,100 (0.2~9.0)	1.38 (2000cm ⁻¹)	不溶	95 (3.6mm)	900 (1402)	158 (500g)
Si シリコン	8,000~560 (1.25~15.1)	3.4	不溶	55 (2.5mm)	300 (1420)	1150
Ge ゲルマニウム	5,500~660 (1.8~16.6)	4.0	不溶	50 (2mm)	270 (938)	24
ダイヤモンド タイプII	40,000~125 (0.35~800)	2.38	不溶	70 (1mm)	(400)	10 モース硬度
SiO ₂ (Fused Silica) 溶融石英 (水晶)	50,000~2,500 (0.20~40)	1.42 (3000cm ⁻¹)	不溶	85 (1mm)	1710 軟化	500

注1) ZnSeは毒劇物取扱法による毒物(セレン化合物)です。取扱い、取引、廃棄は同法に従ってください。

ZnSeプリズムで強酸性の試料を測定すると有毒なセレン化水素を発生することがあります。測定できる試料のpHは5~9です。

注2) BaF₂は毒劇物取扱法による毒物(バリウム化合物)です。取扱い、取引、廃棄は同法に従ってください。

KBr、NaClなどのアルカリハライド製窓板は、赤外透過率が高いという利点を持つ反面、水に溶けやすいことから、水を含んだ液体試料の測定には不向きです。それらの液体試料を測定すると窓板が曇る可能性があります。(曇った場合には、表面研磨が可能です。詳細はFTIR TALK LETTER Vol.14 Q&Aを参照下さい。)。水を含んだ液体試料を測定する場合には、KRS-5(臭化タリウムとヨウ化タリウムの混晶)やBaF₂、CaF₂などの窓板をご使用下さい。

また窓板を選択する際、測定したい波数範囲にも注意が必要です。日本薬局方準拠の確認試験においては、4000~400 cm⁻¹での測定が必須であるため、KBrもしくはKRS-5窓板を選択して下さい。

3. 曇った窓板を使用する場合の留意点

曇った窓板を使用すると、ベースラインの変動や微分形のノイズが見られることがあります。

Fig. 4は、曇った2枚のKBr窓板を用いてバックグラウンド(BKG)測定を行った後、その窓板を使用して測定したシリコンオイルの透過スペクトルです。

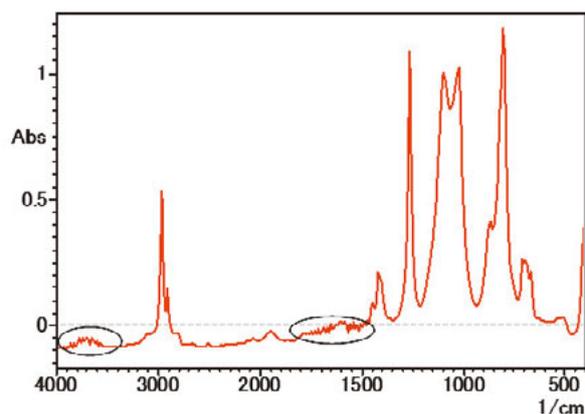


Fig. 4 シリコンオイルの透過スペクトル

Fig. 4では、ベースラインの吸光度値がゼロ以下になっており、さらに水蒸気の吸収領域(4000-3500 cm⁻¹および1800-1400 cm⁻¹付近)にノイズが見られます。窓板が曇っている(つまり、窓板表面に微小な凹凸がある)状態で測定を行なった場合、BKG測定時に2枚の窓板間で屈折率差による光の乱反射が起こります。一方、試料測定時は2枚の窓板で試料を挟むため屈折率差が小さくなり、乱反射が起き難くなります。そのためにBKG測定時に検出器に到達する光量は試料測定時の光量よりも少なくなり、結果としてベースラインの吸光度値がゼロ以下になります。

さらに、測定雰囲気中に水蒸気が存在し、かつBKG測定時と試料測定時の光量の差が大きい場合には、水蒸気の吸収が相殺されず、結果としてベースラインに微分形のノイズが見られることがあります。

この現象を回避するには、BKG測定時の窓板による光量の低下を極力小さくする必要があります。その方法として、以下の2つが挙げられます。

- ①曇りのない窓板に交換する、もしくは曇った窓板を研磨する。
- ②窓板1枚のみでBKG測定を行ない、その後2枚の窓板で試料を挟んで測定する。

Fig. 5に、BKG測定を曇った窓板1枚で行ない、その後シリコンオイルを2枚の窓板で挟んで測定した透過スペクトルと、Fig. 4の赤外スペクトルの重ね書きを示します。青線は窓板1枚のみで、赤線は2枚重ねてBKG測定を行なった結果です。

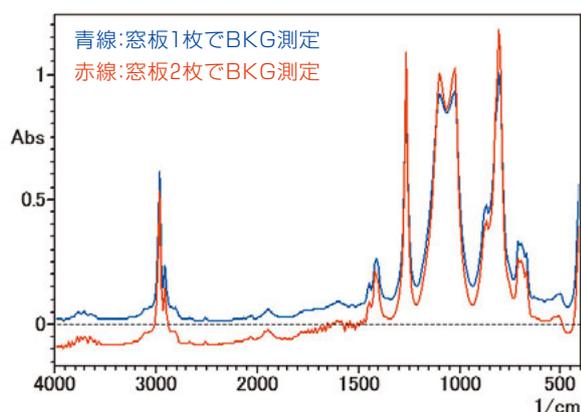


Fig.5 シリコンオイルの透過スペクトル

BKG測定を窓板1枚で行なうことにより、ベースラインの吸光度値がゼロ付近になり、更に水蒸気部分のノイズも軽減されます。

4. 定量分析における注意点—セルの厚さの求め方—

定量分析では、検量線作成用の濃度既知試料と未知試料の測定は同じセルで行ないます。これは使用するセルを一つにすることで厚さの違いによる影響を除去するためです。しかし、多数の未知試料を効率よく分析するために複数の固定セルを使用する場合や、液体用気密セルを組み立てなおして測定する必要がある場合など、セルの厚さを一定にできないこともあります。このような場合には、「吸光度値/セルの厚さ」を検量線の縦軸にとってセルの厚さで補正することで、異なるセルを用いた測定でも同じ検量線を使用することができます。

セルの厚さを正確に知るには、2枚の窓板の間で生じる干渉縞を利用する方法があります。

窓板の間の屈折率を n (通常、空のセルを用いて計算するために $n=1.0$ になります)、入射角度を θ とすると、セルの厚さ d は以下の式(1)で与えられます。

$$d = \frac{\Delta m}{2\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}} \times \frac{1}{(\nu_1 - \nu_2)} \quad \dots \text{式(1)}$$

ここで、 ν_1 および ν_2 は干渉縞上の2つの波数(通常は山、もしくは谷を選択します)、 Δm は ν_1 と ν_2 の間の波の数です。

実際の測定の際は、FTIR本体試料室に何も入れない状態でBKG測定を行ない、その後、厚さを求めるセルを空の状態で試料室にセットして試料測定を行ないます。Fig.6は、セルの厚さ0.025mmと表記されているKBr固定セルを測定して得られた干渉縞です。

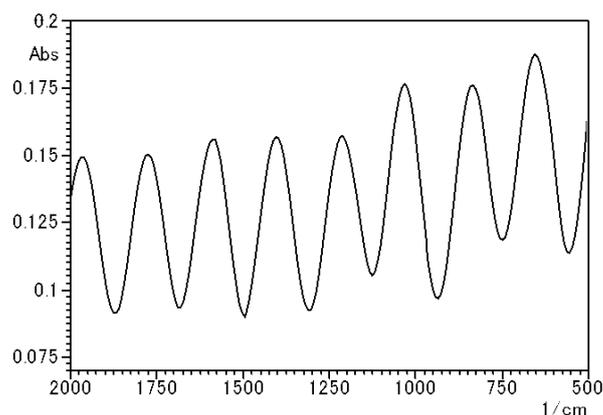


Fig.6 0.025mm KBr固定セルの干渉縞

上記のスペクトルの適当な2波数を選択し(計算では2000 cm^{-1} および1000 cm^{-1} を選択)、式(1)において屈折率 $n=1.0$ 、入射角度 $\theta=0$ を代入して計算を行ないました。この結果、セルの厚さは約0.027mmということが分かりました(表記数値とは8%の誤差)。

正確なセルの厚さを求める場合は干渉縞による計算方法が一般的に利用されています。

5. 分析事例

5-1. 鉱物油の劣化

鉱物油は、自動車産業や鉄鋼産業など様々な産業において機械油などとして使用されていますが、長期間使用された場合、コンタミネーションや酸化劣化などによる品質低下が懸念されます。そこで通常は定期的な検査や交換が必要となります。

今回はセルの厚さ0.5 mmの固定セル(窓板はKBr)を用いて使用前後の機械油の透過測定を行ない、両者の違いを調べました。

得られた透過スペクトルの重ね書きをFig.7に示します。赤線が使用前、青線が使用後の機械油の測定結果です。

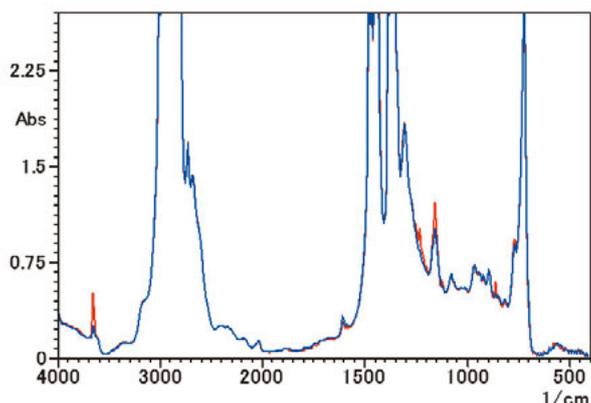


Fig.7 使用前後の機械油の透過スペクトル

Fig.7より、 3650 cm^{-1} 、 1155 cm^{-1} 付近および $1260\sim 1190\text{ cm}^{-1}$ 付近に違いが確認できます。そこで、使用前-使用後の差スペクトルを計算し、バイオ・ラッド社サドラーデータベース(高分子添加剤)を用いてスペクトル検索を行ないました。得られた検索結果をFig.8に示します。緑線が差スペクトル、赤線が検索で得られたフェノール系酸化防止剤の赤外スペクトルです。

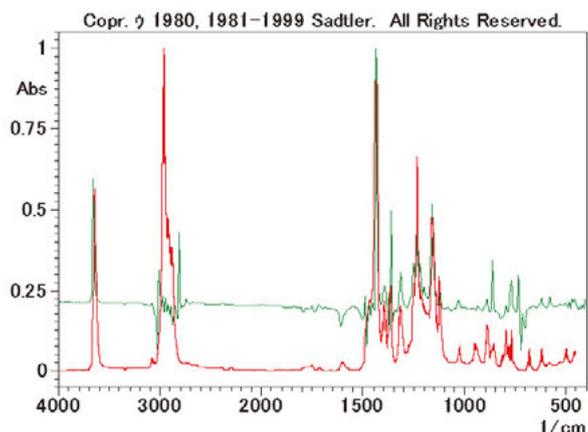


Fig.8 差スペクトルの検索結果

5-2. バイオディーゼルの定量分析

バイオディーゼル燃料とは、油脂をメチルエステル化してグリセリンを取り除き、脂肪酸メチルエステル(Fatty Acid Methyl Ester, 頭文字をとってFAMEと略されます)に変換されたものです。欧州の規格(BS EN 14214:2003)¹⁾では、自動車燃料と混合する場合のFAMEの上限は5%とされており、日本においてもこれに準じた規格²⁾になっています。

今回はBS EN 14078:2003³⁾に基づいてFAME標準溶液を0.1~0.7%に希釈調製したものを透過法で測定しました。測定にはセルの厚さ0.5 mmの固定セルを用いました。得られた赤外スペクトルのカルボニル基のピーク高さをを用いて検量線を作成しました。Fig.9にFAME標準試料のカルボニル基ピークを示します。また、Fig.10に得られた検量線を示します。相関係数は0.9998という良好な結果が得られています。

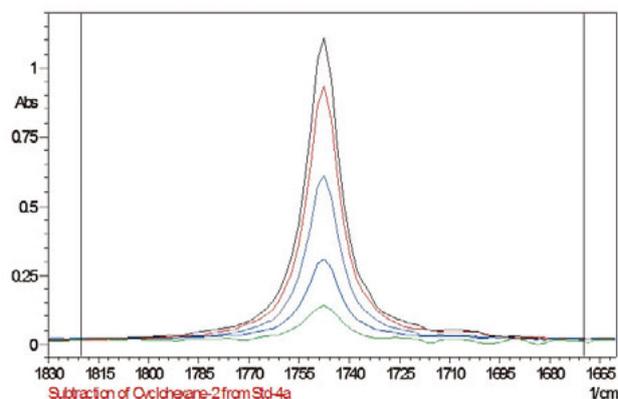


Fig.9 FAME標準試料のカルボニル基ピーク

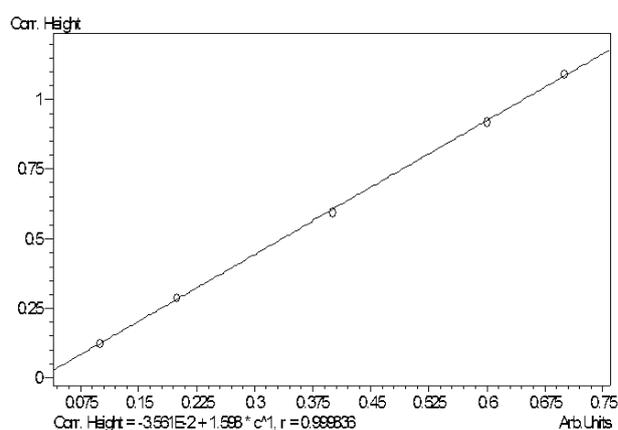


Fig.10 FAMEの検量線

6. まとめ

今回ご説明した液膜法は、定性分析だけでなく、定量分析でも幅広く用いられていますが、測定目的、対象試料によって最適なセルの種類や窓板の材質、セルの厚さなどを選択して下さい。

参考文献

- 1) Automotive fuels. Fatty acid methylesters (FAME) for diesel engines. Requirements and test methods
- 2) 資源エネルギー庁HP:揮発油等の品質の確保等に関する法律施行規則の一部を改正する省令について
<http://www.enecho.meti.go.jp/info/event/data/077115a.pdf>
- 3) Liquid petroleum products. Determination of fatty acid methyl esters (FAME) in middle distillates. Infrared spectroscopy method

Q

A

今回のQ

赤外スペクトルのベースラインが波打つのですが・・・？ 干渉縞とは・・・？

A

赤外スペクトルのベースラインが波打ったり、サイン波のような規則正しい波形が重なったように見える現象が観察されることがあります。

図1に、ポリプロピレン (PP) 断片をダイヤモンドセル上で押しつぶしてから赤外顕微鏡を用いた透過法により測定した事例を示します。写真赤枠の測定箇所では、サイン波のような波形がベースライン上に現れています。

この波形は干渉縞と呼ばれるもので、試料内部で多重反射した光が原因で起こる現象です。図2に示すように、試料に照射された赤外光は試料を透過する光 (A) 以外に、試料表面で正反射 (B)、裏面で正反射 (C)、裏面と表面で2度正反射 (D)、裏面と表面で3度以上正反射 (E) する光などに分かれます。試料が樹脂フィルムの場合、空気との界面での反射率は10%以下のため、透過光 (A) に比べ反射光の光 (B) ~ (E) は弱くなります。これらのうち、検出器方向へ進むのは (A) と (D) ですが、(D) はフィルム中で多重反射しているためその分だけ (A) と位相が異なります。この位相の異なる2つの光が混合するために干渉縞が現れます。

この干渉縞は、ピーク位置や強度に影響を与えるため、定量分析のみならず未知物質の同定、定性の際にも解析を困難にすることがありますので注意が必要です。

干渉縞を回避する方法としては、例えば図1の事例では、試料表面が平滑に見える位置を避け、表面に凹凸のある位置で測定する方法があります。ただし、光は波長が短いほど散乱されやすい性質がありますので、透過率表示において高波数側のベースラインが下がるという現象も起こります。また、試料前処理により干渉縞を回避する方法もあり、アプリケーションニュースA350「干渉縞を消す前処理方法の紹介」にて具体例を紹介していますので参照ください。

逆に、この干渉縞を利用して試料の膜厚を測定することが可能です。詳しくは、前項の「測定法のイロハー液膜法」をご覧ください。

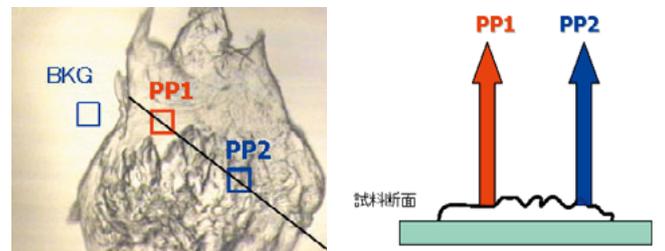
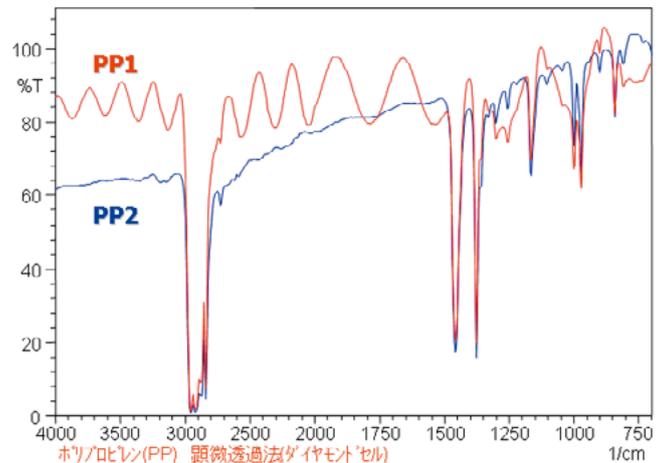


図1 ポリプロピレン(PP)の透過スペクトル
試料測定位置により干渉縞が出現

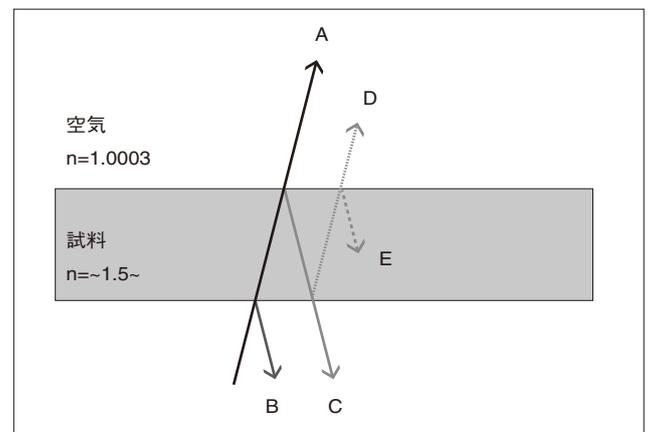


図2 透過法の概略図

30%ディスカウントキャンペーン

キャンペーン期間
2010年7月から9月末

Real Crystal IRサンプルカード

(全IRサンプルカード対象)

特長

- 非吸着物質を簡単に塗布
- サンプルスポット径は3種、ほとんどの分光光度計にフィット
- 揮発性サンプルにはReal Crystalカードを挟みこんで固定する、カバースリップが便利
- カードにサンプル名、氏名、測定日など記入可

サイズ: 2"×4"(5.1×10.2cm) スポット径: 9.5mm, 15mm, 19mm



Crystal IRサンプルカードの使い方(例)

- IRカードにサンプル名、日付等を記入。
- ブランクカードを走査し、バックグラウンドを測定。バックグラウンドは保存して比率分析が可能です。
- 溶媒で希釈したサンプルをスポットに一滴滴とすか、少量を塗布。
- 溶媒を蒸発させる。
- IRカードを装置に装着して走査。比率の決定や保存、ライブラリ検索等、通常のスペクトルデータを処理できます。
- 規定に従ってIRカードを廃棄。

Real Crystal IRカード(一部抜粋)

キャンペーン価格は島津ジーエルシーまでお問い合わせ下さい

P/N	品名	材質	スポット径(mm)	数量(枚)
7095	クリスタルIRカード	NaCl	9.5	25
7096	クリスタルIRカード	KBr	9.5	25
7097	クリスタルIRカード	KCl	9.5	25
7131	クリスタルIRカード	NaCl	15	25
7132	クリスタルIRカード	KBr	15	25
7133	クリスタルIRカード	KCl	15	25
7087	クリスタルIRカード	NaCl	19	25
7090	クリスタルIRカード	KBr	19	25
7091	クリスタルIRカード	KCl	19	25
7092	クリスタルIRカードカバースリップ	NaCl	-	25
7093	クリスタルIRカードカバースリップ	KBr	-	25
7094	クリスタルIRカードカバースリップ	KCl	-	25
7407	カバースリップホルダー	-	-	1

日本薬局方、ヨーロッパ薬局方対応

FTIRバリデーション用ポリスチレンフィルム

特長

- 日本薬局方、ヨーロッパ薬局方5.0に準拠
- NISTトレーサブルな波長校正用フィルム
- 日本薬局方、ヨーロッパ薬局方に基づいて検査したCertificate付き

FTIRバリデーション用ポリスチレンフィルム

キャンペーン価格は島津ジーエルシーまでお問い合わせ下さい

P/N	品名	数量(枚)
0009-8448	バリデーション用ポリスチレンフィルム(Certificate付き)	1
0009-8437	バリデーション用ポリスチレンフィルム(Certificate付き)2枚組	2

(使用期限はCertificateに記載)



お問合せ

島津ジーエルシー
SHIMADZU GOOD LABORATORY COMPONENT Ltd.

東日本営業部
〒110-0016 東京都台東区台東2-7-1 安藤ビル3F
Tel:03-5812-3821 Fax:03-5812-3827

西日本営業部
〒530-0038 大阪市北区紅梅町6-20 倉橋ビル4F
Tel:06-6242-2620 Fax:06-6357-0760