

FTIR

TALK

LETTER

vol. **17**

September 2011



京の匠17：涼しさを奏でる風鈴の澄んだ音

FT-IR (フーリエ変換赤外分光光度計) を用いた異物分析 — 加硫ゴムに関わる分析事例 —



一般財団法人 化学物質評価研究機構 渡邊智子, 大武義人

1. はじめに

FT-IR (フーリエ変換赤外分光光度計) は、ゴム・プラスチック等の有機材料の定性分析、構造解析、劣化度解析に必要不可欠で、数多く存在する分析機器の中でも非常に使用頻度の高い装置である。異物とは、付着物、混入物、不純物、変質物、析出物などを指し、異物の存在は著しく商品価値を落とすとともに、外部からのストレスを受けた時、応力集中の源となり、破損破壊を誘引する場合も多い。また、ポリマーそのものが劣化、崩壊により脱落して異物となるケースも見られる。さらに、添加剤の混練がうまくいかずに分散不良が生じて、添加剤自身が異物となり得ることも珍しくない。成形品製造中の混入異物や配合剤の分散不良などは、外観不良のみならず、製品の破損事故につながる場合もあるため、異物が発生した場合は、迅速な分析により発生箇所や原因を把握して防止対策の手掛かりとする必要がある。

本稿では、加硫ゴムに関わる異物分析事例を中心に顕微鏡FT-IR及び熱分解ガスクロマトグラフ分析計、ガスクロマトグラフ質量分析計による分析と組み合わせた解析例を紹介する。

2. 異物分析の特徴

異物分析は、未知試料の分析であるため、実体顕微鏡あるいは光学顕微鏡で外観観察をまず行い、試料の特徴的な性状や、混入状況、付着物の有無等の詳細な観察を行った後、明らかに金属と考えられる試料以外はFT-IRによる分析から始める。異物の場合は、分析対象が微小なケースがほとんどであるため、アパーチャー（視野絞り）を10～20 μ mのエリアまで絞り込むことができ、高感度な測定が可能な顕微鏡FT-IRが多用される。

3. 加硫ゴム分析の特徴

加硫ゴムはポリマー以外に数十種類の化学物質が混合された典型的な複合材料であるため、分析において対象となるのは、それらの配合されている全ての化学物質、例えばポリマー、可塑剤、老化防止剤、加硫剤、加硫促進剤等の有機物、カーボンブラック、無機充填剤等の無機物である。ゴム材料の特徴としては、①同一配合でも加硫条件の違いにより加硫密度が変化し、成形品の物性が大きく異なる場合がある、②成形過程で化学変化を生じる添加剤が多い、③加硫反応によりポリマーそのものも構造変化が生じる、④カーボンブラックを多量に配合された場合、光吸収現象が伴うためポリマー部の分光分析が極めて難しい、⑤加硫ゴムは加硫が施されているため溶媒に不溶で分析手法が限定される。などが挙げられる。したがって、目的に合った分析を選択し進めることが必要である。

4. 分析事例

4.1 水道水から発見された黒色異物 [エチレンプロピレンゴム (EPDM)]^{1,2)}

水道水には水道法施行規則で「給水栓（蛇口）における水が遊離残留塩素0.1mg/L（結合残留塩素の場合は0.4mg/L）以上保持していること」と規定されている。近年は地球環境悪化に伴い水道水中の残留塩素濃度が増し、さらには温水の使用など、給湯水配管に用いられる有機材料にとって状況は過酷である。この残留塩素により配管に使用されているEPDM製パッキンの劣化が促進され、劣化した部分が破片化して脱落し、水道水中に混入する黒粉現象と呼ばれる事故が多発している。これらは文献^{3,4,5)}を参照することにより対策等が計られると思う。

以下では、水道水から発見された黒色異物について、加硫ゴム分析の定法に基づき分析を行う。

〈分析方法及び結果〉

- 実体顕微鏡による外観観察:水道水から発見された異物は、黒色で僅かに弾性を有する1~2mm程度の多数の微小物質。
- 前処理:ジエチルエーテル抽出による軟化剤(可塑剤)、老化防止剤等の除去、熱分解乾留
- FT-IR液膜法による分析及びPyGC(熱分解ガスクロマトグラフィー)による分析

参考規格 JIS K 6230:2006 ゴム-赤外分光分析法による同定、JIS K 6231:2004 ゴム-熱分解ガスクロマトグラフ法による同定(単一ポリマー及びポリマーブレンド)

熱分解乾留液は、溶媒抽出により軟化剤(可塑剤)、老化防止剤等を除去した後の試料を軟質ガラス管に挿入、あらかじめガラス管の先端をキャピラリー状に細く伸ばしておき、管の後端を閉じた後、ガスバーナーで試料を加熱して得る。FT-IR分析は、液膜法または乾留液の量が少ない場合は顕微透過法で行う。熱分解乾留操作により、カーボンブラックや無機充填剤の影響を受けずにポリマーのみの情報が得られる。ただし熱分解を行うため劣化の有無を見極めることは不可能である。

熱分解乾留液、液膜法によるFT-IRスペクトル(図1)及びPyGCチャート(図2)を既知の標準試料を分析した結果と照合して、異物の主成分ポリマーは、EPDMと判断された。さらに、溶媒抽出後の試料を直接顕微ATR法により表面と内部を測定したところ、表面では 1700cm^{-1} 近傍にカルボニル基に起因する吸収が認められることから、異物の混入は、劣化による脱落現象であることが分かった(図3)。

PyGCは、ゴム、プラスチックのような不揮発性物質を熱分解装置(パイロライザー)で瞬間的に高温まで昇温する熱分解操作により、揮発性を有する比較的小さなフラグメントに分解してGC(ガスクロマトグラフ)へ導入する分析法で、例えば、天然ゴムの場合は、イソプレン、リモネン(イソプレンダイマー)が検出され、スチレンブタジエンゴムでは、ブタジエン、スチレンが検出される。特性ピークの相対強度比からブレンド比の解析など、ほとんどあらゆる形態の高分子材料を0.01~0.1mgという極微量で分析することができる。FT-IR分析と組み合わせて行うことにより、ブレンドゴムの解析など効果的にデータが読める。

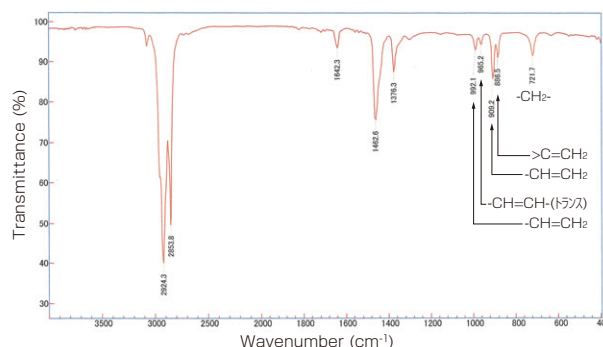


図1 EPDM熱分解乾留液のFT-IRスペクトル

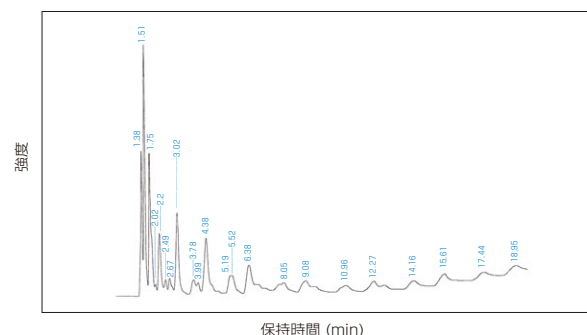


図2 EPDMのPyGCチャート

プロピレン、ブテン、ペンタン、ヘキセン、ヘプテン、ノナンなど炭化水素のピークが規則的に出現するのがEPDMの特徴。

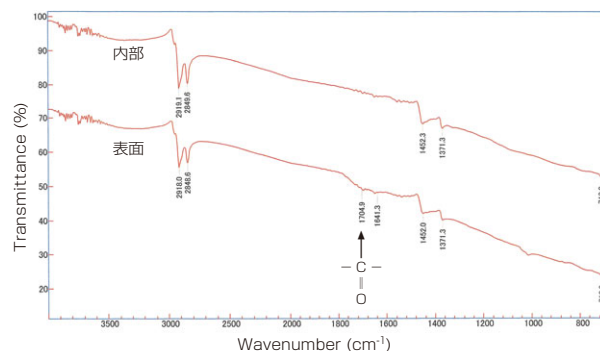


図3 EPDM表面及び内部の顕微ATR法によるFT-IRスペクトル

4.2 加硫ゴム製品表面に見られるブルーム現象 【EPDM製品のブルーム:加硫促進剤EZの析出】

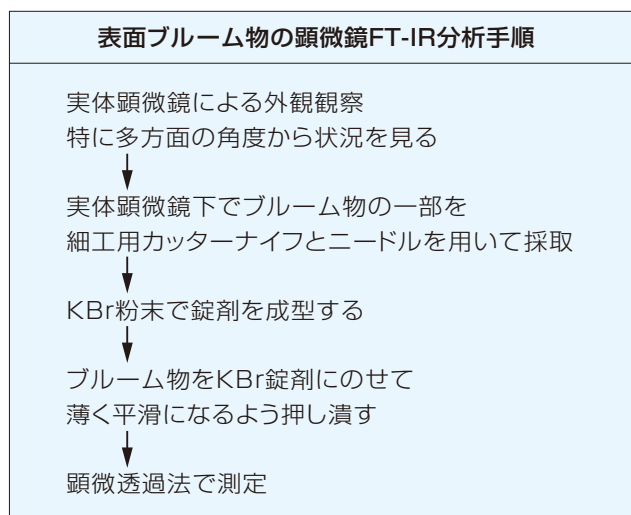
ゴム中に添加された、加硫反応にあずからなかった遊離硫黄や老化防止剤、ワックス等がゴムの分子運動(ミクロブラウン運動、マクロブラウン運動)により徐々に成形品表面に析出してくる現象をブルームという。遊離硫黄の場合、実体顕微鏡などで表面を拡大観察すると、析出した硫黄の結晶が、花が咲いたように見えることからそう呼ばれている。軟化剤などの液状物質のブルームはブリードとも

呼ばれる。ブルームは、黒色ゴム製品の表面が、白く曇って見えるなど外観不良による商品価値の低下、汚染性老化防止剤などの移行による接触汚染、ゴム製品との接触部分におけるスリップ現象などトラブルの要因となる。ブルームの防止対策としては、まずブルーム物質を分析して特定化を行い、その物質の添加量を減らす、または使用を中止することなどが挙げられる。ブルーム物質は、数種類の化学薬品の混合物になっている場合が想定されるため、分離手法を選択しながら進める。

以下では、EPDM成形品表面に見られたブルーム物について、試料が微量でも高感度な分析が可能な顕微鏡FT-IRによる分析手法について紹介する。

〈分析方法及び結果〉

目視観察より黒色ゴム製品表面の広い範囲が白色になっていた。ゴム製品表面に極薄く認められるブルーム物を以下の手順で顕微鏡FT-IR、顕微透過法により分析する。



FT-IRスペクトルよりブルーム物の主成分は、加硫促進剤ZnEDC（ジエチル・ジチオカルバミン酸亜鉛）であった（図4）。（一般に加硫ゴムの場合、加硫反応を迅速に行うために、加硫促進剤を必ず添加する。商品名の例：ノクセラーEZ、アクセルEZ、サンセラーEZ）分析結果ではZnEDC（EZ）として検出されたが、ジチオカルバミン酸塩はTETD（TET）などのチウラム系加硫促進剤と加硫促進助剤のZnOが反応して生成した可能性もある。これらブルーム物の分析は、場合によってはGC-MS（ガスクロマトグラフ質量分析計）分析、EPMA（電子線マイクロアナライザー）分析を併用することにより、より精度ある分析を可能にする。

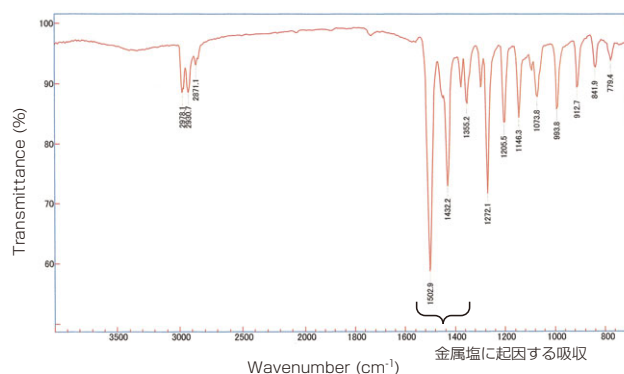


図4 ゴム製品表面ブルーム物
ZnEDC (EZ) のFT-IRスペクトル

4.3 加硫ゴム製品との接触による汚染現象 【アミン系老化防止剤と可塑剤の移行】

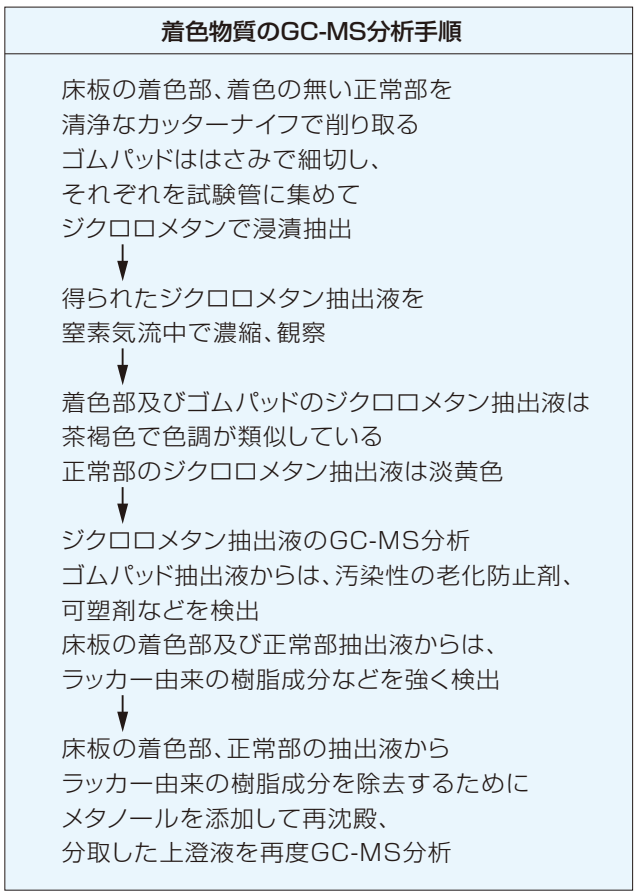
ゴム製品は使用中に酸素、オゾン、熱、紫外線、金属イオン、動的疲労などによって劣化が進行し、物性が変化したり亀裂の発生、あるいはベタつきの発生など製品としての機能を保てなくなりトラブルの原因につながる。したがって、ゴム製品の劣化を防ぎ、製品寿命を長期間保持するためには、老化防止剤の添加が不可欠である。老化防止剤の中では芳香族アミン系老化防止剤が有効であり、多用されている。しかし、芳香族アミン系老化防止剤の欠点としてゴムへの着色や周囲への移行汚染などがあり、白色配合、明色配合のゴム製品には使用できないため、効果は落ちるが低汚染性のフェノール系老化防止剤を用いる。芳香族アミン系老化防止剤、フェノール系老化防止剤はともにラジカル連鎖禁止型の老化防止剤である。過氧化物分解型のベンゾイミダゾール系老化防止剤などは、単独使用よりもラジカル連鎖禁止型の老化防止剤との併用により相乗的に酸化防止効果が向上することが一般に知られている。3C [N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン]や6C [N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン]などのp-フェニレンジアミン系老化防止剤は、酸化防止、オゾン亀裂防止、屈曲亀裂防止に有効であるため、天然ゴム、SBR、NBRなどの主鎖中に二重結合を持つジエン系ゴムに多用されている⁶⁾。

本事例は、NBR製ゴムパッドが底面に取り付けられたペット用給餌器を床に置いて約2週間室内で使用したところ、ゴムパッドと接触していた床板に褐色の跡が付いた汚染現象であり、このゴムパッドから床板へ移行した着色物質について顕微鏡FT-IR、GC-MSの併用により分析を行う。

〈分析方法及び結果〉

床板を観察すると、ゴムパッドとの接触部分に直径約15

mmの円形で褐色の着色が認められた。床板の着色部および正常部をFT-IR顕微ATR法で直接測定したところFT-IRスペクトルに有意差はなく、ともに床板の表面ラッカー由来の硝酸セルロースが検出され、着色物質による吸収ピークは不検出であった。したがって、褐色部分に含まれている着色物質はFT-IRでは検出不可能なレベルの極微量であると考えられたため、次に溶媒抽出による着色物質の分離分析、GC-MS分析を試みた。



GC-MS分析により検出された主な成分

試 料	検出された主な成分
ゴムパッド	● <i>N</i>-(1,3-ジメチルブチル)-<i>N'</i>-フェニル-<i>p</i>-フェニレンジアミン*¹ ● DEHP (フタル酸ジ-2-エチルヘキシル) ● 鉱物油
床板 着色部	● <i>N</i>-(1,3-ジメチルブチル)-<i>N'</i>-フェニル-<i>p</i>-フェニレンジアミン*¹ ● DEHP (フタル酸ジ-2-エチルヘキシル) ● パルミチン酸 ● ステアリン酸
床板 正常部	● DEHP (フタル酸ジ-2-エチルヘキシル) ● パルミチン酸 ● ステアリン酸

*¹ *p*-フェニレンジアミン系老化防止剤 (商品名の例: ノクラック6C、アンテージ6C)

床板の着色部から、正常部からは検出されない*p*-フェニレンジアミン系老化防止剤である*N*-(1,3-ジメチルブチル)-*N'*-フェニル-*p*-フェニレンジアミンが検出された。また、DEHPはいずれの試料からも検出されたが、正常部よりも着色部で検出量が多かった。したがって、床板の着色物質は、ゴムパッドに配合されていた汚染性を有する老化防止剤*N*-(1,3-ジメチルブチル)-*N'*-フェニル-*p*-フェニレンジアミンであり、ゴムパッド中に配合されていたDEHPとともに床板へ移行したために着色が生じたことが判明した。

5. まとめ

ゴム材料は、前述しているように多くの成分が配合された複合材料であるため、分析対象や目的に応じて適切な前処理や分析手法を選択する必要がある。顕微鏡FT-IRは、ブルーム物のような析出物であれば極微量でも感度良く簡便に分析できるが、汚染物質の事例のように樹脂成分中に含まれる微量物質の場合は、溶媒抽出後のGC-MS分析などの手法と組み合わせて行う。FT-IRは材料劣化評価、構造解析等も可能である。その解析には日頃からのバックデータの蓄積が必要である。

参考文献

- 1) 大武義人, 渡邊智子, 仲山和海著: 製品中の異物混入とその対策, 日刊工業新聞社, 2010
- 2) 大武義人著: ゴム・プラスチック材料のトラブルと対策 ―劣化と材料選択―, 日刊工業新聞社, 2005
- 3) 吉川治彦, 中村勉, 百武健一郎, 小林智子, 植田新二, 宮川龍次, 大武義人: 日本ゴム協会誌, 75, 313 (2002)
- 4) 吉川治彦, 中村勉, 百武健一郎, 小林智子, 植田新二, 宮川龍次, 大武義人: 日本ゴム協会誌, 76, 9 (2003)
- 5) 大武義人著: 材料トラブル調査ファイル, 日刊工業新聞社, 1999
- 6) 便覧 ゴム・プラスチック配合薬品 新訂版, ラバーダイジェスト社, 2001

ガス分析

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット 太田 宏

ガスの定性・定量分析は、一般的には、ガスクロマトグラフ法などを用いておこないますが、前号で紹介しましたガスセルを用いて赤外分光法により、ガスの定性分析、定量分析をおこなうことができます。

ガスクロマトグラフ法との違い

ガスクロマトグラフ法は、試料をカラムに導入し、試料の各成分の移動相、固定相との相互作用の違いによって分離した後、成分の移動相との物理的性質の違いを検出することで分離・定性・定量をおこなうものです。

赤外分光法では、ガスセルに導入した測定対象ガスの赤外吸収スペクトルを測定して、測定ガス特有のピーク波数とそのピーク強度から定性・定量をおこないます。

測定対象ガスをガスセルに導入した時点で、測定をおこなえば、その赤外吸収スペクトルから定性・定量がおこなえるので、前処理なしに短時間で分析が可能です。また、ガスの組成を変化させない赤外線を照射する非破壊分析のため、

分析後のガスを繰り返し利用することができます。このため、反応によるガスの組成変化・濃度変化を連続してモニタリングするシステムを構築することも可能です。

このようにガス分析では、赤外分光法は、理想的な測定法のように思えますが、他の電磁波と比べて比較的エネルギーの弱い赤外線を照射して分析するため、他の分析法と比べて、あまり高感度な測定が期待できないこと、物質の分子極性（正確には、分子振動に伴う双極子モーメントの変化量）の強弱に感度が大きく影響を受けるため、分析できるガスと制約や感度差があるなどの欠点もあります。（表1）

表1. 赤外分光法とガスクロマトグラフ法におけるガス分析に対する比較

分析法	赤外分光法	ガスクロマトグラフ法
利 点	●ガスセルに導入したガスを直接測定するために分析速度は非常に速い。（約1分程度） ●オンフローでおこなう非破壊分析のため、分析後のガスを再利用することが可能であり、排気ガスの処理が容易 ●多成分の同時測定が可能 ●前処理が不要なため連続的に変化するガスのリアルタイムモニタリングが可能 ●装置メンテナンスが容易 ●光路長を変えることで、%オーダーからppmオーダーまで幅広い濃度に対応可能	●カラムの種類および検出器の種類が豊富で、これらを選択することで、測定ガスの検出感度の向上が期待できる。 ●高感度検出器によりpptオーダーまで高感度に測定することが可能。
欠 点	●赤外吸収法により分析をおこなうため、ガス種による感度差は大きい。 ●試料中の水蒸気は広範囲の赤外吸収を持つため、妨害成分となる場合がある。 ●2分子原子（F₂、O₂等）など分子極性のないガスは分析ができない。 ●複数成分の測定ガスの赤外吸収ピークが重なる場合は、定性・定量ができない場合がある。	●カラムによる分離後、検出するために、分析時間がかかる。（共存成分によるが10～30分程度） ●分析には、キャリアガスが必要である。 ●バルブの漏れ、カラム劣化、検出器セル部の劣化などに対するメンテナンスが必要で、ランニングコストがかかる。

定性分析

赤外分光法における定性は、ガスセルに導入されたガスの吸収スペクトルのピーク波数とその強度からおこなうことができます。

市販のガススペクトルデータベースを用いて、スペクトル検索プログラムを用いて、測定したスペクトルをデータベースから検索することにより、ガスの種類を特定する方法もあ

ります。図1にフッ化水素 (HF) ガススペクトル、図2に塩化水素 (HCl) ガススペクトルを示します。

また、官能基ごとにある波数領域に特徴的なピークが生じるため、得られたスペクトルが持つピーク波数情報により、含まれるガスの構造を同定することも可能です。(表2)

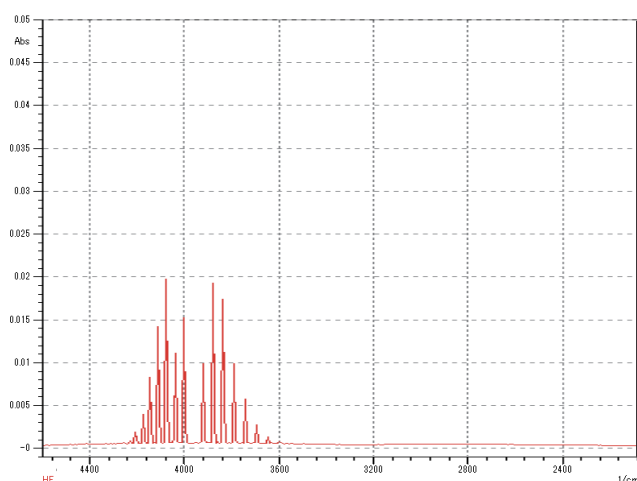


図1.フッ化水素 (HF) ガススペクトル

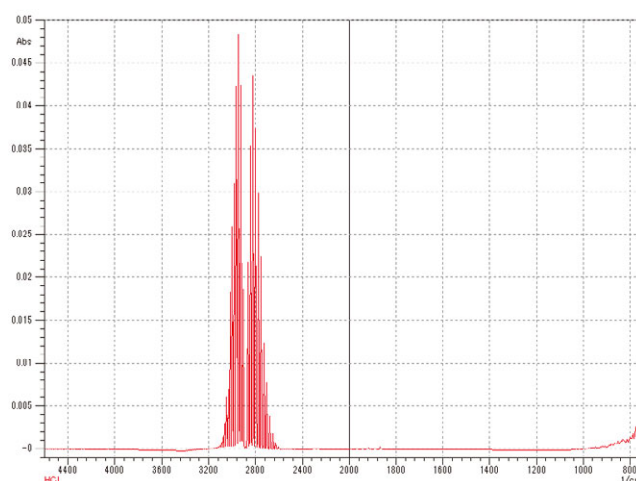


図2.塩化水素 (HCl) ガススペクトル

表2.主な官能基と吸収波数領域の例

主な官能基	吸収波数領域	サンプル例
O-H	3670-3580 1385-1185	Alcohols, Phenols, Carboxylic acids
N-H	3500-3300 1650-1600 1100-1000	Amines, Amides
C-H	2810-2700 1380-1220	Aldehydes, Alcohols
C-O	1250-1000	Esters, Carboxylic acids, Alcohols
C=O	1800-1700	Carboxylic acids, Esters, Aldehydes, Amides

参考文献

David Welti (1970) Infrared Vapour Spectra: Heyden & Son Ltd.

定量分析

ガスの定量は、測定対象とするガスの赤外吸収スペクトル上で指定したピークに対して、あらかじめ設定した検量線を用いておこないますが、種々の測定条件により、ピーク強度が変化するため、注意が必要です。

ガスの赤外吸収スペクトルのピーク強度は、ガスセルのセル長、測定時の積算回数、分解、ガスセル内部の圧力などにより変化しますので、正確な定量値を求めるためには、定量に用いるガスセルに、既知濃度の標準ガスを導入し、測定時と同じ条件下で、測定したスペクトルを用いて作成した検量線で定量をおこなうことが理想的です。定量精度を求めない場合には、市販のリファレンスガスデータベースを用いて定量することも可能です。

なお、測定毎にガス圧力が変化する場合、測定時の圧力を測定し、定量値を補正する必要があります。

表3にガス分析をおこなう際の感度向上策とそのときの注意点について示します。

一般的に、ガスセルの光路長が長いほど低濃度のガス定量が可能となります。高感度測定のために、セルの両端にミラーを設置した多重反射を用いたガスセル（マルチパスセル）を選択した場合、多重反射の回数が増えるにつれ、セル内の赤外光束径が小さくなることとミラーの反射回数が増えるためスループットが低下していきます。

数m以上の多重反射セルの場合、スループットが数%以下

となり、通常の焦電型検出器では十分な感度が得られなくなり、高感度検出器であるMCT (HgCdTe) 検出器が必要となります。MCT検出器は、液体窒素冷却が必要であり、長波長側にカットオフ周波数があり、その波長より長い波長領域では感度が得られないなどの課題があります。

一方で、積算回数を増やすと感度は向上していきますが、N倍感度を向上させるためには、同じ測定条件（分解およびミラー速度）で、 N^2 倍測定時間を長くしなければなりません。

測定分解を上げると得られるスペクトルのピークは、シャープになりますが、設定分解によっては、アパーチャが設定されることによりスループットが低下し、感度向上が期待できなくなる場合があります。

定量するためのピークは、一般的には、そのガス種の最大強度を持つピークでおこないます。複数のガスを定量したい場合、ガスのピークが重なることがあるため、実際に測定するガスのスペクトルと定量したいガスのスペクトルを確認して、定量するピークを設定することが必要です。また、測定したガスに、二酸化炭素や水蒸気など大気中のガス成分と重なるピークとなった場合にも、ピークの選択が重要となります。

なお、非常に近接したピークを持つガス種を測定する場合は、赤外吸収スペクトルを高分解で測定することにより、近接したピークを分離することで、定性・定量が可能となる場合があります。

表3. ガス分析条件と感度

条 件	感度向上策	注意点
ガスセル長	ガスセルのセル長を長くする セル長に比例して感度向上が期待できる。	セル長を長くするにつれ、スループットが低減する。 セルの両側にミラーを設置した多重反射セルの場合、反射回数が増加するにつれ、光束径が小さくなることとミラーの反射率によるスループット低下が感度に影響を与える。 スループット低下時には、高感度検出器であるMCT (HgCdTe) 検出器を用いる場合が多いが、量子型検出器特有の波長感度特性により長波長側が測定できなくなる場合がある。
積算回数	積算回数を増やす 感度をN倍にするには、積算回数を N^2 倍にする	積算回数を増やすことで、感度は向上するが、測定時間が長くなり、フロー測定には向かなくなる。
分 解	分解を上げる 分解を上げるとピーク強度は強くなる。	測定1回あたりの測定時間が長くなるため、フロー測定には向かなくなる。また、アパーチャによる光量制限がある場合は、スループットが低下し、感度向上は期待できなくなる。

表4.に燃焼ガスの分析をおこなう場合のガス成分と定量のために選択したピーク波数の例を示します。

表4.標準ガスにより設定した燃焼ガス成分の定量ピーク例

成分名	高波数側 ベースライン	ピーク	低波数側 ベースライン
CO	2233	2170	2000
CO ₂	2391	2359	2205
SO ₂	1400	1374	1300
NO	1971	1907	1751
NO ₂	1667	1628	1540
HCl	2950	2944	2943
HBr	2614	2619	2598
HF	4045	4037	4020
HCN	720	710	712

〔単位: cm⁻¹〕

ガスの時間変化測定

赤外分析法によるガス分析は、定量までに前処理時間が不要なことで、測定時間が短いため、測定対象ガスをフローセルに導いて、時間とともに濃度が変化するガスの定量をリアルタイムでおこなうことが可能です。

このため、燃焼反応、化学反応および熱分析から発生するガスのガス種とその量の時間変化の測定などに使用されます。

ただし、フローセルを用いて時間変化を測定する場合、次のような注意が必要です。

●ガスセルのセル容量

測定感度を上げるために、セル容量を大きくするとセル内でのガスの置換に時間を要し、時間分解が低下する。

時間変化測定を目的とする場合は、同じ光路長のガスセルでもセル容量の小さいものを選択するようにする。〔この場合、スループットが低下するケースが多いが、時間分解を優先させる。〕

●ガスセルおよび流路の温度

流路およびガスセル内部に冷却点があると吸着しやすいガスが壁面に吸着し、時間分解が低下する。

一方で、ガスセルの温度を上げ過ぎるとMCT検出器への総赤外光量が増加するため、FTIRからの相対干渉赤外光が低下するために、検出感度が低下する。必要以上にガスセルの温度を上昇させないことが必要となる。

●分析ガスの種類

分析ガス内部に多量の水分が含まれるとその他のガス種の定性および定量が妨げられる場合がある。この場合、メンブレン式ドライヤーなどを用いて、分析ガスの水分をあらかじめ除去しておく必要がある。

自動定量システムへの応用

FTIRのデータ処理ソフトウェアに組み込まれたマクロプログラム機能（オプション）を利用して、種々の自動ガス分析システムを構築することができます。

以下に工場の分散制御システム（DCS）に接続した工場内反応炉の終点モニタシステム（図3）を例に自動定量システムを紹介します。

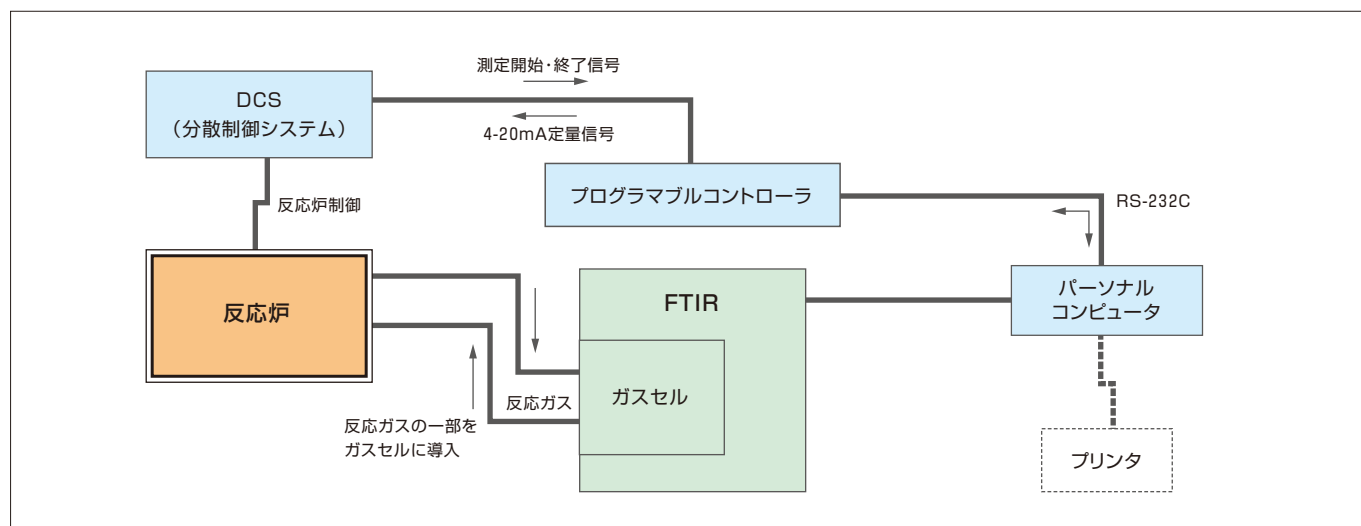


図3.反応炉ガスモニタリングシステム

〈測定手順例〉

以下にDCS（分散制御システム）による反応炉内生成ガスのFTIRによる測定手順を示します。

測定開始・終了は、DCSからの制御により実行され、測定が始まると特定ガスピークの定量値が4-20mAデータと

してDCSに送られます。反応前後の各成分ガスを一定間隔で定量することにより、反応の終了段階をDCSにより判断することができます。これらの制御は、DCSからの制御により全自動で実施されますので、FTIRの無人運転が可能です。（補足1）

- | | |
|-------|--|
| 反応開始 | (1) DCSから測定開始信号をプログラマブルコントローラ（PC）に出力 |
| ↓ | (2) パソコンがPCからの開始信号を確認し、FTIR測定を開始 |
| 反応炉制御 | (3) バックグラウンド測定とサンプル測定を交互に実行し、特定ピークの定量を実行 |
| ↑ ↓ | (4) PCへ定量値を送信、PCにより4-20mA信号に変換し、DSCに伝送 |
| ↑ ↓ | (5) DCSによる反応炉制御 |
| ↑ ↓ | (3) — (5) の繰り返し |
| 反応終了 | (6) DCSが反応終了を判断し、PCに測定終了信号を出力 |
| ↓ | (7) パソコンがPCからの終了信号を確認し、FTIR測定を終了 |
| ↓ | (8) パソコンがWindowsを一度終了し、再起動 |
| 待機状態 | (9) パソコンはPCの状態をモニタリングしDCSからの信号を待機 |

（補足1） FTIRのメンテナンス等の定期的な検査・調整等は必要です。

測定法のイロハ

— 正反射法 —

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 岩崎 祥子

FTIRによる分析手法は、透過法と反射法に大別されます。反射法にはATR法、正反射法、拡散反射法、高感度反射法と様々な手法がありますが、FTIR TALK LETTER vol.16では、表面が粗い固体や粉体の測定に適した拡散反射法をご紹介しました。今回は、金属基板上の塗膜や薄膜測定等に有効な正反射法について、その測定原理や特徴、応用例などを解説します。

1. はじめに

試料面に対して光をある角度で入射させるとき、入射角と等しい角度で反射される光を正反射光と呼びます。この正反射光から得られる赤外スペクトルを正反射スペクトルと言います。正反射光を測定する手法には、入射角の違いから、赤外光を垂直に近い角度で入射させる正反射法と、水平に近い角度で入射させる高感度反射法があります。

また、正反射測定には絶対反射測定と相対反射測定があります。相対反射測定はアルミミラーや金ミラーなど基準ミラーをリファレンスとして、これに対する試料の反射率を測定する手法です。一方、絶対反射測定は、基準ミラーを使用せず、入射光に対する試料の反射率を測定する手法です。

2. 正反射測定とは

正反射法の概略を図1(A)～(C)に示します。正反射法では、試料により得られるデータが異なります。

(A) 金属基板上の有機薄膜等の試料

入射光は試料を透過し、金属基板上で反射されて再び試料を透過します(光a)。この際に得られるスペクトルは、透過法で得られる吸収スペクトルと同様のものとなり、反射吸収スペクトルとも呼ばれます。この場合、膜表面からの正反

射成分(光b)もありますが、その割合は少ないため、測定結果は光aによる赤外スペクトルとなります。

(B) 基板上の比較的厚い有機膜やバルク状の樹脂等の試料

このような試料を透過法で測定する際には、試料を薄くスライスしたり、圧延するなど前処理が必要ですが、正反射法では試料の厚みを考慮する必要がなく、簡便に測定することができます。

試料がある程度厚い場合、試料内部に入った光aは、試料に吸収、散乱されるか、もしくは試料を透過するため、試料表面からの正反射光bのみが検出されます。この正反射スペクトルは吸収のある領域でピークが一次微分形に歪みます。これは屈折率がピークの前後で大きく変化する、異常分散現象によるものです。歪んだスペクトルは、クラマース・クローニッヒ(Kramers-Kronig, K-K)解析処理を行うことによって、吸収スペクトルに近似することが可能です。

(C) 基板上の薄膜等の試料

試料表面が平坦で、なおかつ厚みが均一である場合、(A)と(B)の現象が混ざり合います。そのため、得られる情報は反射吸収スペクトルと反射スペクトルが混ざり合ったものとなりますが、この際、2種類の光aと光bが互いに干渉し合い、干渉縞が生じます。その干渉縞から試料の厚みを求めることができます。

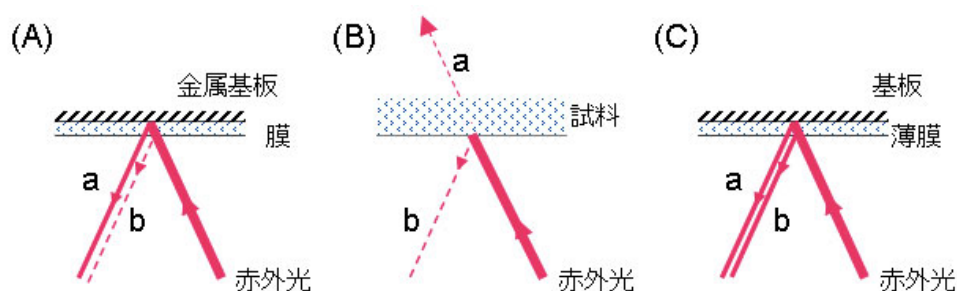


図1 正反射法の概略図

3. 正反射測定装置

図2に正反射測定装置SRM-8000の装置の外観を、図3に光学系を示します。平均入射角は10°です。

まず試料台に基準ミラーを置いてバックグラウンド測定を行い、次に、試料を置いて反射率を測定します。基準ミラーに対する試料の反射率の比から、正反射スペクトルが得られます。



図2 正反射測定装置SRM-8000の外観

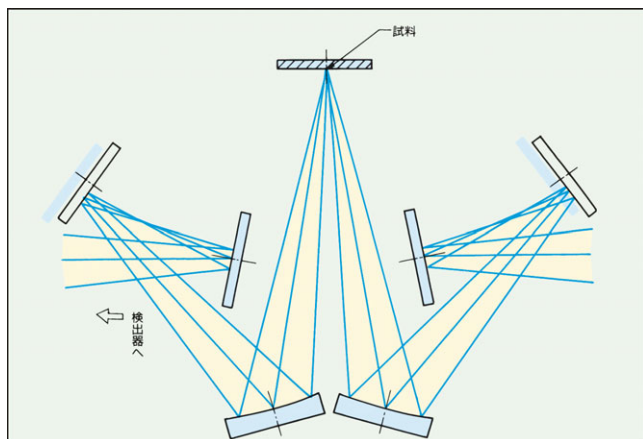


図3 正反射測定装置SRM-8000の光学系

4. 正反射スペクトルとクラマース・クローニツヒ解析

図1(A)の例として、正反射測定装置を用いてアルミ缶内壁の測定を行いました。測定結果を図4に示します。これより、アルミ缶内壁の被覆物質はエポキシ樹脂であることが分かります。

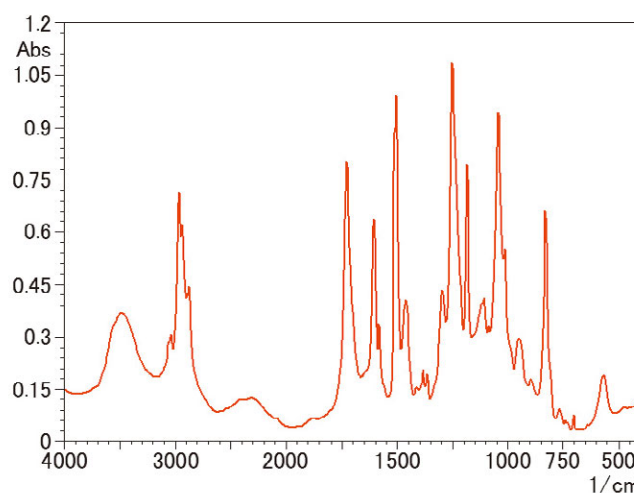


図4 アルミ缶内壁の反射吸収スペクトル

なお、得られる赤外スペクトルのピーク強度は膜厚に依存するため、膜が厚い場合はピークが飽和し、膜が非常に薄い場合は光路長が短く、吸収ピークを得ることが困難となります。そのため、薄膜分析においては、高感度反射法やATR法が用いられます。詳細はFTIR TALK LETTER vol.7で詳しく取り上げておりますのでご参照ください。

図1(B)の例として、厚さ0.5mmの亚克力樹脂板を測定しました。得られた正反射スペクトルを図5に示します。正反射スペクトルは一次微分形に歪んでいることが分かります。これを吸収スペクトルに近似させるため、K-K解析処理を行いました。処理後の赤外スペクトルを図6に示します。

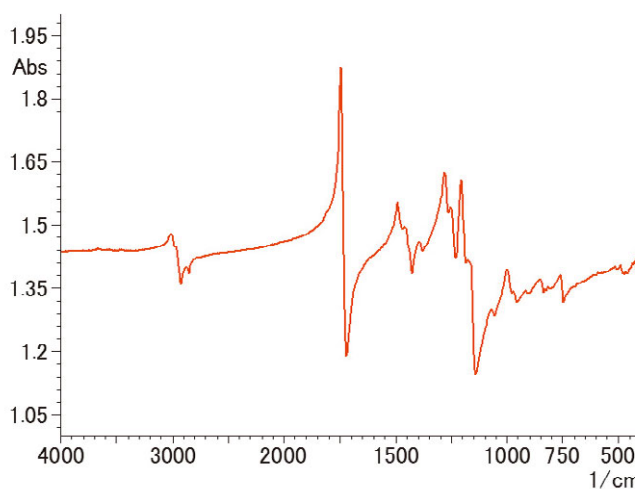


図5 樹脂板の正反射スペクトル

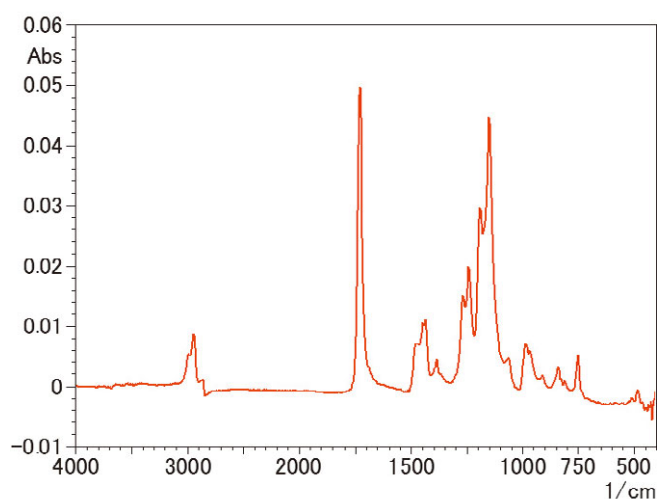


図6 樹脂板のK-K解析後の赤外スペクトル

正反射スペクトルから得られる測定試料の反射率Rから吸収率kを求める方法についてご説明します。

物質の複素屈折率を $n^*=n+ik$ ($i^2=-1$)とします。赤外光が垂直に入射した場合、屈折率nと吸収率kは次の式で表されます。

$$\text{屈折率} \quad n = \frac{1-R}{1+R-2\sqrt{R}\cos\phi} \quad \dots (1)$$

$$\text{吸収率} \quad k = \frac{-2\sqrt{R}\sin\phi}{1+R-2\sqrt{R}\cos\phi} \quad \dots (2)$$

ここで、 ϕ は入射光と反射光の位相差を表します。 ϕ が決まれば、上記の式から屈折率nおよび吸収率kが決まりますが、波数 ν_g に対する ϕ はクラマース・クローニッヒの関係式から次の式で表されます。

$$\phi(\nu_g) = \frac{2\nu_g}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln \sqrt{R(\nu)}}{\nu^2 - \nu_g^2} d\nu \quad \dots (3)$$

つまり、反射率Rから、 ϕ を求め、その ϕ を(2)式に適用すれば、波数 ν_g における吸収係数kが求められます。この計算を全波数領域に対して行くと、吸収スペクトルが得られます。

(3)式における代表的なアルゴリズムとして、マクローリン法と二重高速フーリエ変換(二重FFT)法の2種類があります。マクローリン法は精度が良く、二重FFT法は計算処理の時間が短い点が特長ですが、よく後者が用いられます。

K-K解析を用いる際に、測定したスペクトルにノイズが多いと、ベースラインが歪むことがあります。そのため、なるべくノイズの少ない赤外スペクトルを取得するよう注意してください。ノイズが多い領域を除去してK-K解析を行うことも有効です。

図1(C)の例として、ガラス基板上のポリエステル膜を測定しました。得られた赤外スペクトルを図7に示します。このように干渉縞があることが分かります。この干渉縞を利用して膜厚を計算しました。

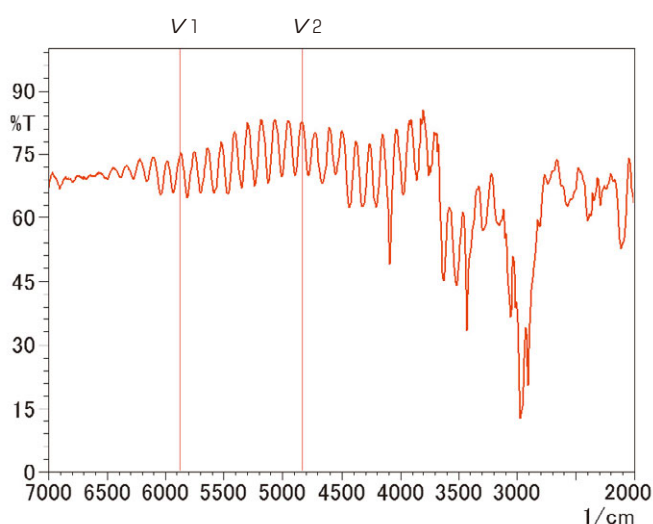


図7 ガラス基板上のポリエステル膜の赤外スペクトル

この膜の厚さdは、試料の屈折率をn、入射角度を θ とすると、次の式で表されます。

$$d = \frac{\Delta m}{2\sqrt{n^2 - \sin^2\theta}} \times \frac{1}{(\nu_1 - \nu_2)} \quad \dots (4)$$

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。

膜厚測定については、FTIR TALK LETTER vol.15で詳しく取り上げておりますのでご参照ください。

得られた赤外スペクトルより、(4)式を用いて膜厚計算を行いました。このとき試料の屈折率は1.65、入射角を 10° としました。以上の結果より、膜厚は $26.4\mu\text{m}$ であることが分かりました。

5. 絶対反射測定

赤外分光法の正反射測定ではほとんどの場合、基準ミラーに対する試料の反射率の比、つまり、相対反射率を測定しています。

しかし、基準ミラーの反射率は100%ではなく、更にミラー個体毎に反射率は異なります。そのため、使用した基準ミラーによっても測定結果が異なります。試料の正確な反射率を測定する際には、図8に示す絶対反射率測定装置 (Absolute Reflectance Accessory) を使用します。

絶対反射率測定装置の光学系を図9に示します。まず、図9 (A) のように、ミラーを (a) の位置に置いて、バックグラウンドを測定します (V配置)。次に、図9 (B) のように、ミラーを試料測定面をはさんで (a) と対称の位置 (b) に移動させ、試料を設置して反射率を測定します (W配置)。このとき、ミラーの位置を変えますが、光の入射角や光路長はV配置とW配置で変わりません。試料で反射された赤外光は、ミラーで反射され、さらに試料で反射されます。従って、試料で2回反射するため、試料反射率の2乗の値が測定結果として得られます。この反射スペクトルの平方根をとることにより、試料の絶対反射率を求められます。

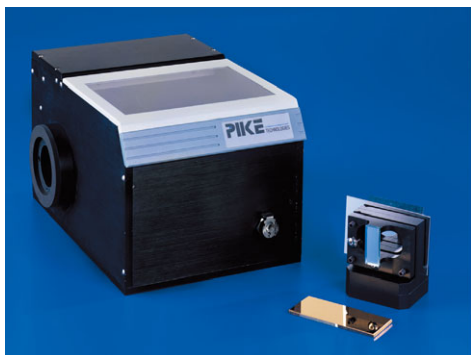


図8 絶対反射率測定装置の外観

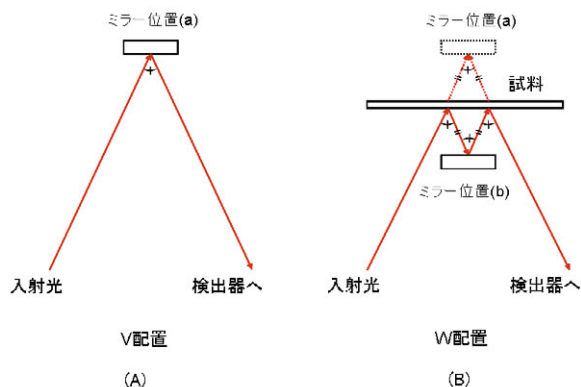


図9 絶対反射率測定装置の光学系

図10にアルミミラーと金ミラーの絶対反射率の測定結果を示します。この結果より、2000 cm^{-1} 付近における各ミラーの絶対反射率は、金ミラーにおいて約96%、アルミミラーにおいて約95.5%と分かります。このように、絶対反射測定は、反射材料などの評価に有効です。

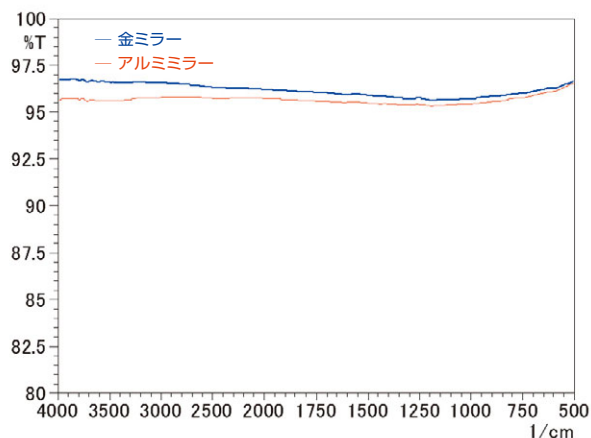


図10 アルミミラーと金ミラーの絶対反射スペクトル

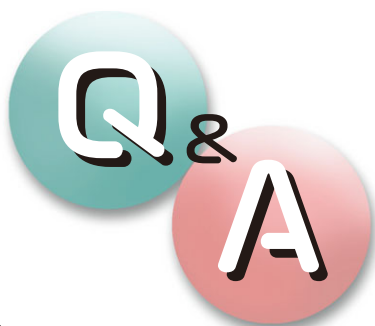
6. おわりに

正反射法は金属基板上の膜や平らな板状樹脂などを前処理なく測定できる簡便な測定手法です。さらに、ATR法では不可欠なプリズムとの密着も必要ありません。しかし、測定結果は試料の表面状態や膜厚などに大きく影響を受けるため、測定対象はある程度限られたものとなります。

なお、FTIR TALK LETTER vol.6でも顕微鏡を用いた正反射測定の事例について詳しく取り上げておりますのでご参照ください。

参考文献

- 分光測定入門シリーズ第6巻 赤外・ラマン分光法
日本分光学会[編] 講談社
- 赤外分光法 (機器分析実技シリーズ)
田中誠之、寺前紀夫著 共立出版
- FT-IRの基礎と実際
田隅三生著 東京化学同人
- 近赤外分光法
尾崎幸洋編著 学会出版センター



今回のQ

ラマン分光法は赤外分光法とどのように違うのでしょうか？

A

赤外分光法においては、試料に赤外光を照射し、どの波長（波数）でどのくらいの光が吸収されるかを測定します。一方、ラマン分光法においては、試料にある波長の光を照射したときに試料で散乱される光を測定しています。ラマンスペクトルは、縦軸を「散乱強度」、横軸を入射光と散乱光との波数差、つまり「ラマンシフト」としてプロットし、横軸の単位は赤外スペクトルと同様に $[\text{cm}^{-1}]$ が使われます。

ラマンスペクトルは赤外スペクトルと同様に分子の振動に基づく振動スペクトルです。いずれの手法も、既知のスペクトルとの対比による物質の同定、分子の構造決定や定量分析の目的で使われていますが、検出されるピーク的位置や強度、形状は両者で異なります。分子振動のうちスペクトル上に現れる振動モードと現れない振動モードがあり、吸収による赤外分光法と散乱によるラマン分光法では現れ方が異なります。つまり赤外光を吸収しない振動モードでもラマン散乱が起こる場合やその逆、また両方に現れる場合があります。このことは「選択律」と呼ばれます。

図1にポリエステル（PET）の赤外スペクトルとラマンスペクトル

を示します。これを見ると、 >C=O や -C-O-C- のような官能基は赤外吸収で強く現れています。一方、ラマン散乱では、 C=C のように同種の原子が結合したものが強く現れています。このように赤外スペクトルとラマンスペクトルは相補的な情報を与えるといえます。

ラマン分光法と赤外分光法の比較について表1にまとめます。

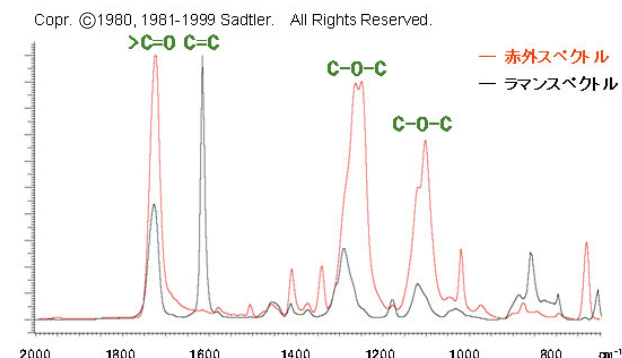


図1 ポリエステルの赤外スペクトルとラマンスペクトル
(励起波長 532nm)

出典：バイオ・ラッドラボラトリーズ株式会社 サドラーデータベース

表1 ラマン分光法と赤外分光法の比較

ラマン分光法	赤外分光法
ラマン顕微鏡を使用すると $1\mu\text{m}$ 程度の大きさの試料まで測定することができる	赤外顕微鏡を使用すると $10\mu\text{m}$ 程度の大きさの試料まで測定することができる
ガラスは照射光とラマン散乱に対して透明であるため、試薬ビンやガラスキャピラリー中の試料を直接測定することができる	ガラスは赤外光を吸収するため、試薬ビンやガラスキャピラリー中の試料を直接測定することができない
赤外分光法に比べて水の影響を受けにくい、水溶液の測定が行える	中赤外領域では水の吸収が大きく出るため、水溶液の測定には制限がある
固体試料を直接測定できるので、KBrなどで希釈する必要がない	試料の形態や濃度、測定目的により様々な測定手法を選択できる
スペクトルライブラリが少ないため、物質の同定が難しい	スペクトルライブラリが豊富に用意されているため、物質の同定が容易である
測定装置が高価である	測定装置が安価である
レーザー光のエネルギーが高いため、測定中に試料を損傷することがある	赤外光はエネルギー的に弱い電磁波のため、測定中に試料を損傷することがほとんどない

：長所

：短所

紫外可視分光光度計

UV-2600/2700

UV-VIS Spectrophotometer

あらゆるシーンで、
求めていた“精度”を実感



Single monochromator UV-2600 測定波長 1400nm の可能性

広い波長範囲で低ノイズのシングルモノクロメータ搭載 近赤外(～1400nm)*の測定を可能に
※オプションの積分球 ISR-2600Plus 使用時

Double monochromator UV-2700 測光レンジ 8 桁以上の実力

吸光度 8 の測定が可能な超低迷光ダブルモノクロメータを搭載
自社製・ローレライグレード回折格子使用

さらにコンパクトに、フレンドリーに

設置面積28%*削減、450mm 幅のコンパクトサイズ
当社比10%*の省エネを実現
※従来モデル UV-2450/2550 と比較
バリデーションソフト標準付属

豊富なアプリケーションで、あらゆる現場に対応

測定対象に合わせて自由に拡張が可能
既存装置の付属品も使用可能
データ処理の自動化

