

FTIR

TALK LETTER

vol. 20
May 2013



絵師 木村英輝による青蓮院門跡・華頂殿 蓮の三部作。

FTIR TALK LETTER 第20号発刊に寄せて …… P. 2

清涼飲料における解析事例 …… P. 3

LabSolutions IRの定型操作を自動化する簡単マクロ機能 …… P. 8

近赤外分光法とラマン分光法による原材料の確認試験 …… P. 11

Q&A 強酸／強アルカリ溶液の測定を行ないたいのですが、
どのような手法がよいでしょうか？ …… P. 15

FTIR/EDX 水道異物検索システム …… P. 16

FTIR TALK LETTER

第20号発刊に寄せて



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長 濱田 尚樹

十年一昔と申しますが、このFTIR TALK LETTERの発刊が2003年ですので、ちょうど10年の区切りの年に第20号をお届けいたします。本誌がここまで、継続出来たのは、ひとえに読者の皆様のご支援のおかげであり、改めまして厚く御礼申し上げます。

さて、振り返って見ますと、近年のグローバル化の流れは日本にも押し寄せてきており、例えば2009年に発行した第12号において、成長著しい新興国のインドにおける状況を解説しました。それから4年が過ぎましたが、新興国の伸びは依然大きくなっています。特にいわゆるBRICs諸国だけでなく、ネクスト11と呼ばれる次を担う諸国についても市場が拡大を続けています。近年は日本のお客様が海外に転じられるケースも増えており、島津も各国の拠点と連携しながらグローバルにお客様をサポートいたしております。

近年のFTIRにまつわるアプリケーションとしての大きなニーズには異物解析があります。異物の混入は、消費者に多大な迷惑を与えるもので、供給側に対する信頼を失墜させるものです。よって、異物の発生状況を迅速且つ的確に把握し、適切な改善策を立て実行に移すことが望まれます。また、クレームの発生を予防し、製品の品質を向上させることにも大いに貢献できますので、現場で使用している材料、発生したゴミなどをあらかじめ調査し、データベース化しておくことが重要です。そのような場合にFTIRは非常に威力を発揮します。

また、異物解析では物質の同定、定性に関してFTIR法は大変有効な方法ですが、それだけでは異物の特定や不良原因の解明できないことも少なくありません。よって、そのような場合には、他の分析手法による情報も併せて解析を行なう多角的な評価方法が必要となります。異物解析においてよく用いられる分析装置には走査型電子顕微鏡－エネルギー分散型X線分析装置(SEM-EDX:電子顕微鏡による観察像と元素情報が得られる)やエネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDX:元素情報が大気圧下で簡便に得られる)、走査型共焦点レーザー顕微鏡(CLSM)などが

あり、島津製作所では各種機器の組み合わせによる総合的な分析手法の開発にも力を入れています。

例えば以下のURLには水道異物をFT-IRとEDXで作成したデータベースを紹介しています。

<http://www.an.shimadzu.co.jp/apl/environ/chem20130205.htm>

また、第14号では、京都産業大学教授の鈴木信三先生に「大学教育におけるFT-IRの利用」という題でご執筆いただきました。先生は物理科学科の学部3年次学生を対象とした専門実験を島津製作所のFT-IR (IRPrestige-21)を用いて行っておられます。現在のFT-IRは、基本的に一回のスキャンですべてのエネルギー範囲のスペクトルが得られ、測定時間が短縮できて非常に便利な半面、測定原理や装置がブラックボックスになると書かれました。FTIRに限らず近年、多くの分析装置のブラックボックス化が進んでおり、今後の課題と考えております。

島津製作所では引き続き、お客様のニーズを理解して、それに沿った機器、アプリケーションシステム、オプションを提供して参りますので、ますますのご支援をよろしくお願い申し上げます。

以上

清涼飲料における解析事例



アサヒ飲料株式会社 研究開発本部 技術研究所 品質技術グループ 分析技術チーム 新井 誠尚

1.はじめに

弊社では清涼飲料の製造・販売を行っており、基幹商品として「三ツ矢サイダー」「缶コーヒーWONDA」「十六茶」を、またその他にもロングセラーブランドである「六甲のおいしい水」「バヤリース」「ウィルキンソン」等を含む各種清涼飲料商品を取り扱っております。使用する原料や資材、製法、流通過程、飲用シーンなどが多岐に渡りますので、商品開発・製造・販売における様々な場面で成分解析が必要となります。私の所属する研究所部門だけでなく工場部門・品質保証部門とも協力していろいろな分析法を用いて解析をしておりますが、その解析手段の1つとしてFT-IR装置を用いており、得られた解析結果をお客様の安全・安心感のさらなる向上やよりよい製品作りに活用しております。ここでは飲用中に飲料容器中に混入して認識されたと思われる試料の解析事例を主としてご紹介します。

2.事例

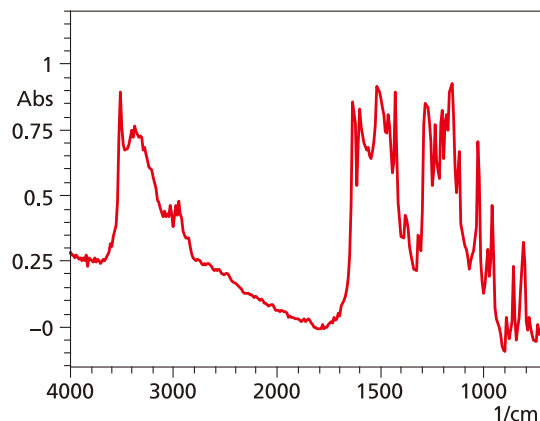
■ 事例1

飲用中にミネラルウォーターの液色が黄色くなってしまった事例です。遠心分離により黄色沈殿を分離採取しFT-IR分析を実施したところ、クルクミンと類似したスペクトルが得られました。クルクミンは二日酔い防止を期待して飲まれるウコンの黄色色素成分で近年では顆粒状の商品も販売されています。

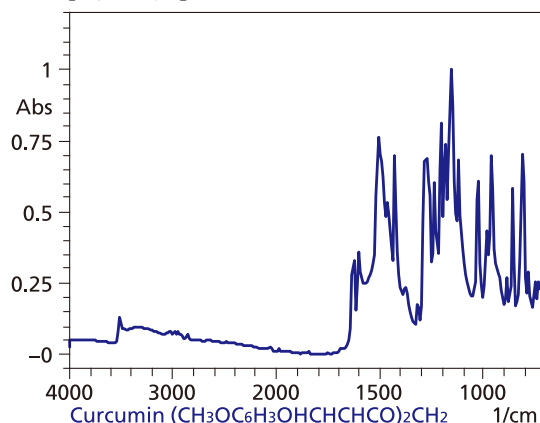
【写真】



【IRスペクトル】



【クルクミン】



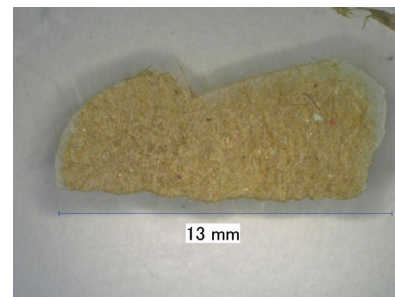
■ 事例2

飲料容器中に茶色片が混入していた事例です。FT-IR分析を実施したところセルロースが主成分であると推定されるスペクトルが得られました。あわせて顕微鏡での拡大観察を実施したところ繊維状の構造と赤や青の着色部が観察されたことからダンボールの切れ端と推定されました。ダンボールはリサイクル率が高いため、拡大するとリサイクル前のダンボールに印刷されていたと思われるインクの残渣が観察される場合があります。

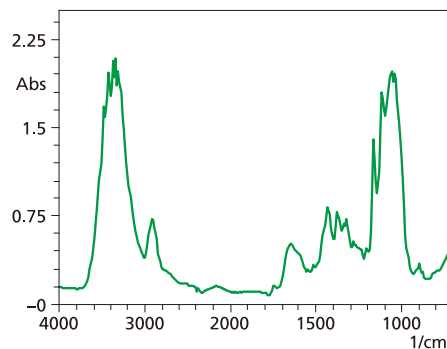
【写真】



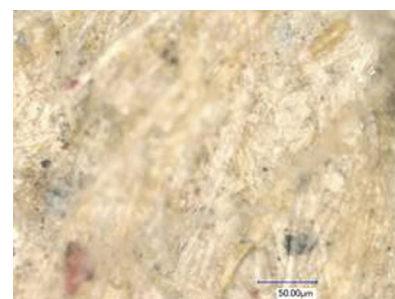
【拡大写真】



【IRスペクトル】



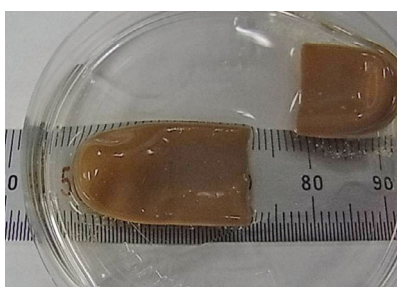
【顕微鏡写真】



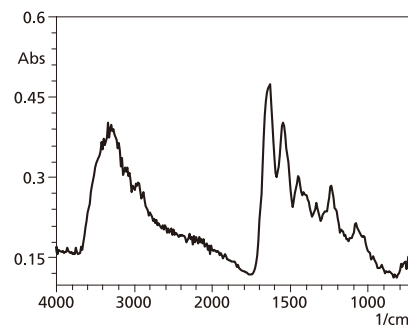
■ 事例3

飲料容器中に茶色片が混入していた事例です。FT-IR分析を実施したところアミド結合の存在を示唆する2本のピーク(1650 cm^{-1} と1540 cm^{-1})が確認されており、形状観察の結果もふまえると、薬品を詰める場合等に使用されるカプセルと推定されました。カプセルの材質としてはゼラチン(タンパク質が主成分)が使用されていることが多いようです。

【写真】



【IRスペクトル】



■ 事例4

飲用中に飲料水が白濁した事例です。よく観察すると白い粒子が容器中でたくさん浮遊している状況が目視で確認できました。白い粒子をスポイトで取り出してFT-IR分析を実施したところ、主成分がアセトアミノフェンと思われる市販の風邪薬と類似のスペクトルが得られました。

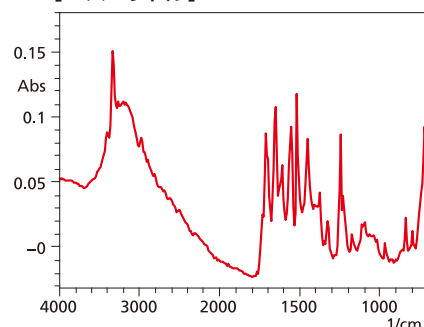
【左:通常品、右:白濁品】



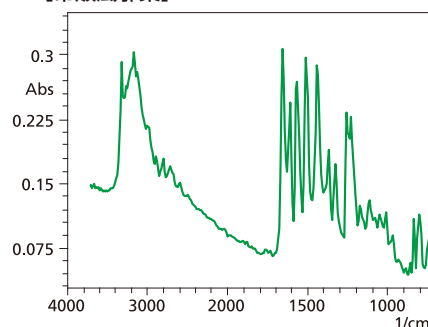
【取り出した白い粒子】



【IRスペクトル】

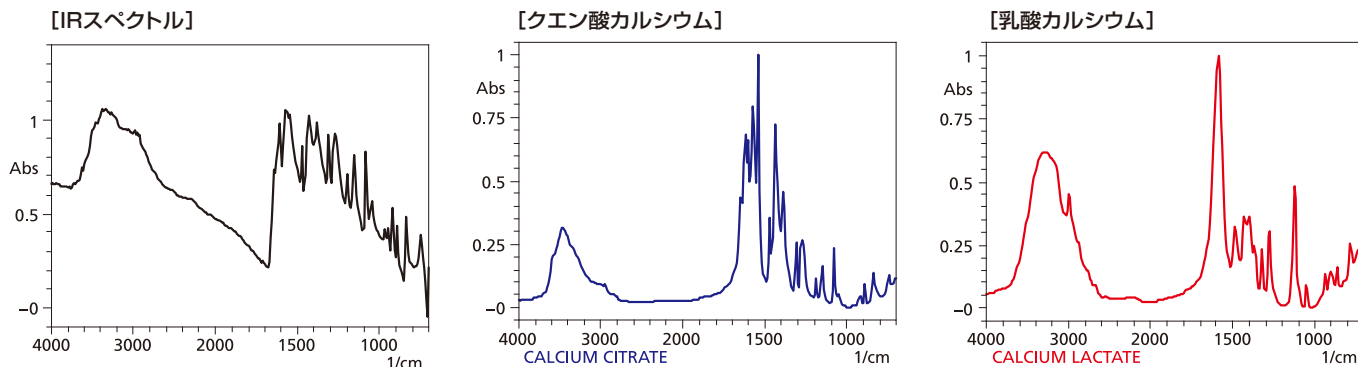


【市販風邪薬】



■ 事例5

商品開発における配合検討の過程で原料を水中で混合し静置していたところ白色沈殿が発生した事例です。FT-IR分析を実施したところクエン酸カルシウムと類似したスペクトルが得られました。このときの混合液中ではクエン酸と乳酸カルシウムが配合されていたが、配合量が多すぎたために乳酸カルシウムよりも水への溶解度が低いクエン酸カルシウムとなって析出し沈殿が発生したと推定されます。



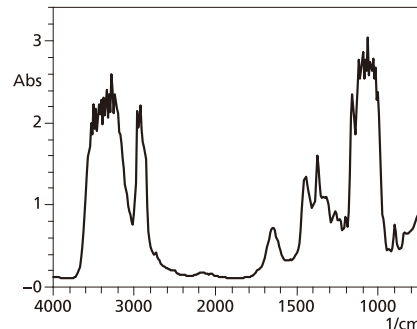
■ 事例6

飲料容器中に混入していた事例です。セルロースと類似したスペクトルが得られています。セロハンテープの切れ端と思われます。ややピークの先端の形状が乱れているのは吸光度が高く吸収が飽和気味である影響と推定されます。試料がやや厚かったと考えられるため、可能ならさらに薄くスライスして分析することでよりわかりやすい結果が得られると思われます。

【写真】



【IRスペクトル】



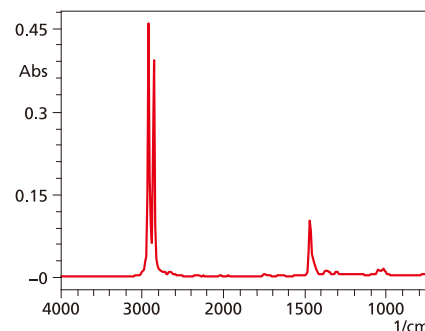
■ 事例7

飲料容器中に混入していた事例です。ポリエチレンのスペクトルが得られています。何らかの容器の切れ端と思われます。

【写真】



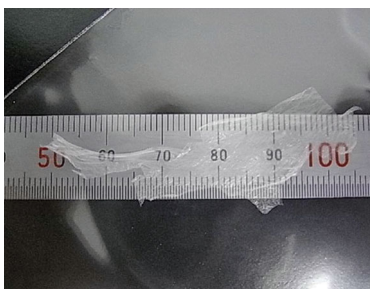
【IRスペクトル】



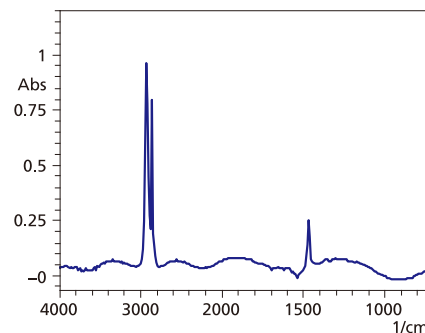
■ 事例8

飲料容器中に混入していた事例です。試料はビニール袋の切れ端と思われます。ポリエチレンと推定されるスペクトルが得られますが、干渉縞が出現しベースラインがやや波打っています。測定した試料面が平滑であったと考えられ、他の位置で測定を実施したり可能であれば表面にわずかに傷をつける等の処理によりベースラインの波打ちが改善される可能性があります。

【写真】



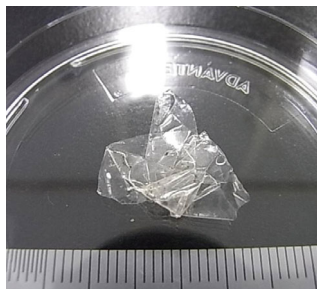
【IRスペクトル】



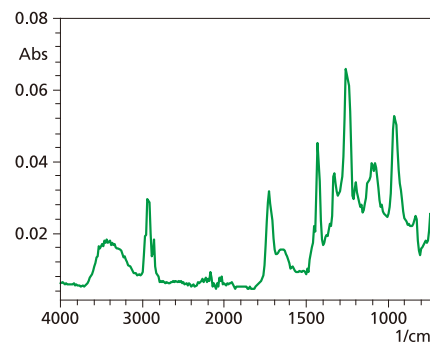
■ 事例9

飲料容器中に混入していた事例です。ポリ塩化ビニルと類似したスペクトルが得られています。ポリ塩化ビニルは身の回りの様々な製品の材料として使用されています。基本的には試料は水溶液中から取り出した後乾燥させて分析を実施しますが、乾燥が十分でないもしくは乾燥が困難な試料の場合は水に由来するOH基(3600~3000 cm^{-1} の波数で観察されているブロードなピーク)の検出が見られる場合があります。

【写真】



【IRスペクトル】



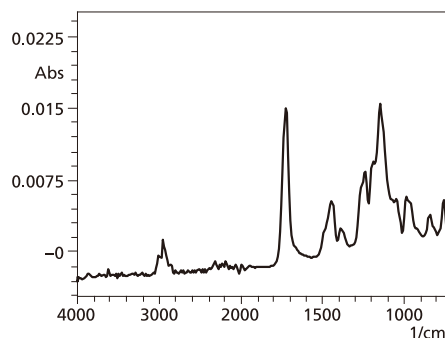
■ 事例10

飲料容器中に混入していた事例です。アクリル樹脂と類似したスペクトルが得られています。樹脂類は外見や硬さだけでは判別しづらい場合が多いですが、FT-IRを使用することで比較的容易に材質判別ができる場合があります。

【写真】



【IRスペクトル】



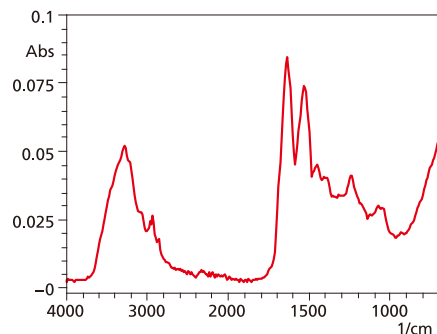
■ 事例11

飲料容器中に混入していた事例です。タンパク質を主とした混合物のスペクトルが得られています。毛髪と思われます。毛髪はケラチンとよばれるタンパク質を主成分としています。

【写真】



【IRスペクトル】



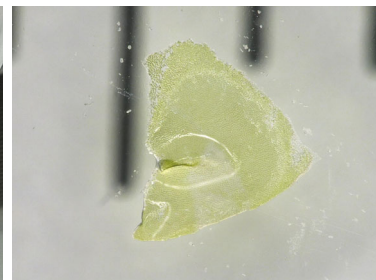
■ 事例12

飲料容器中に混入していた事例です。タンパク質と炭水化物を含む混合物のスペクトルが得られています。海苔類と思われます。海苔類の主成分はタンパク質と炭水化物とされています。

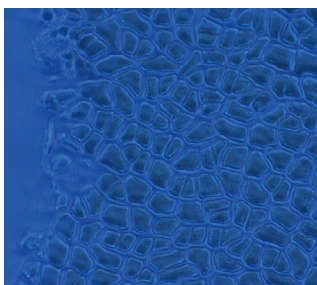
【写真】



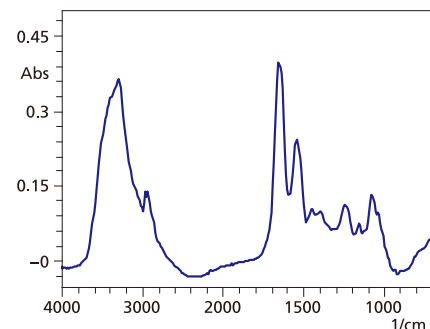
【拡大写真】



【顕微鏡写真】



【IRスペクトル】



3.おわりに

私たちが分析する際の試料は単一成分でない混合物の場合がほとんどであり、また試料量が少ない等の様々な事情から試料の前処理・加工が思うようにできない場合もあります。また弊社商品の性質上、FT-IR分析の際に水の影響を完全に除去することが難しい場合が多いです。そういった状況をふまえて解析していかなければならないという点については解析者が常に頭の片隅に置いておく必要があります。

分析・解析を行う際にはさまざまな側面から対象を評価していく必要があると思います。一見複雑な事象でも一つ一つ丁寧に解析していくことで解決できる場合もあります。その過程でFT-IR装置のように物質の特性を可視的・客観的に表現してくれる機器をうまく活用することは問題解決の早道になると考えます。

以上

LabSolutions IRの定型操作を自動化する簡単マクロ機能

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット 中田 靖史

1. 概要

このたび、長年お使いいただいていた島津FTIR用ソフトウェアIRsolutionを機能アップし、LabSolutions IRをリリースしました。

LabSolutions IRには、IRsolutionには無かった新しい機能がいくつも追加され、より使いやすくなりました。それらの1つである「簡単マクロ」機能では、IRsolutionにあったマクロ機能がより簡単に使えるようになり、スペクトル測定やデータ処理、印刷などのLabSolutions IR上での定型的な作業をユーザーが簡単に自動化できるようになりました。

本稿では、LabSolutions IRに標準搭載されている「簡単マクロ」機能についてご紹介します。

なお、LabSolutions IRには、オプションでIRsolutionのマクロ機能と同様の「VBマクロ」機能も備えられており、「簡単マクロ」ではできない複雑な作業を自動化することが可能です。

ただし、この「VBマクロ」機能は、作成に専門的な知識を必要とするため特注対応となります。

2. 簡単マクロ機能とは

マイクロソフトの表計算ソフトウェアExcelにも搭載されておりますが、マクロ機能とは、頻繁におこなう同じ手順の繰り返し操作を一つのファイルに登録し、後から呼び出して自動実行させるものです。登録する一連の操作手順は、各操作に対応するコマンドを、ある規則に従ってテキストファイルとして作成します。このファイルをマクロまたはマクロプログラムと呼んでいますが、プログラミングに関する知識がなければ作成できません。

一方、LabSolutions IRでは、プログラミングの知識が

無くても、誰もが簡単に作成できる「簡単マクロ」機能を提供します。画面上でコマンドを表すシンボル（マクロアイテム）をマウスでドラッグ&ドロップして、操作を実行する順に並べることでマクロプログラムが完成します。この機能を使えば、特別なプログラミングの知識が無くても、簡単に操作を自動化することができます。

マクロ機能を使って、LabSolutions IRの操作を自動化することで、煩雑な操作の際のミスを防止し、繰り返し作業を時間短縮できます。

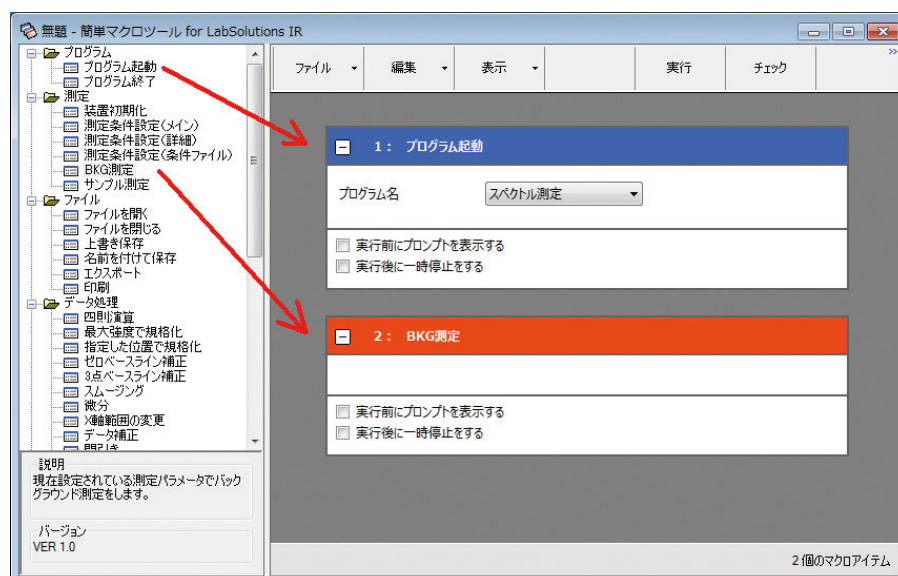


図1. 簡単マクロ編集画面

3. 簡単マクロ機能でできること

バックグラウンド測定やサンプル測定などの操作には、それぞれ専用のコマンドが設定されており、これをマクロアイテムと呼びます。これらのマクロアイテムをドラッグ&ドロップして、保存するファイル名などのパラメータを設定して、マクロプログラムに組み込みます。以前に測定して保存したスペクトルデータを読み込むマクロアイテムも備えられています。スペクトルデータのデータ処理、検索、印刷に対応するマクロアイテムなども備えられており、

LabSolutions IRでおこなう手動操作を「簡単マクロ」で作成し、自動実行させることが可能です。使用できるマクロアイテムは、簡単マクロ編集画面の左側のツリービューに表示されています(図1参照)。

また、簡単マクロは「繰り返し」の機能をサポートしていますので、上記の測定やデータ処理などの動作を必要な数だけ実行することもできます。

4. 基本的な簡単マクロプログラムの作成

簡単マクロ機能によるマクロプログラムの作成は、簡単マクロ編集プログラムを使って実行します。LabSolutions IRのランチャより「簡単マクロ編集」アイコン(図2)をクリックすると、図1のような簡単マクロ編集画面が表示されます。



図2. LabSolutions IRランチャからの「簡単マクロ編集」の起動

簡単マクロ表示画面の左側には、LabSolutions IRの各動作に対応するマクロアイテムが、機能ごとにまとめて表示されています。

これらのマクロアイテムを、画面右側のプログラム用のスペースに、マウスでドラッグ&ドロップして使用する順番に並べ、必要なパラメータを追記していくだけで、マクロプログラムを作成することができます。

例えば、単純にスペクトル測定を行うマクロプログラムを作成する場合、「プログラム起動」「BKG測定」「サンプル測定」「プログラム終了」という4つのマクロアイテムを順にドラッグしてきて、保存するファイル名などを設定します(図3参照)。

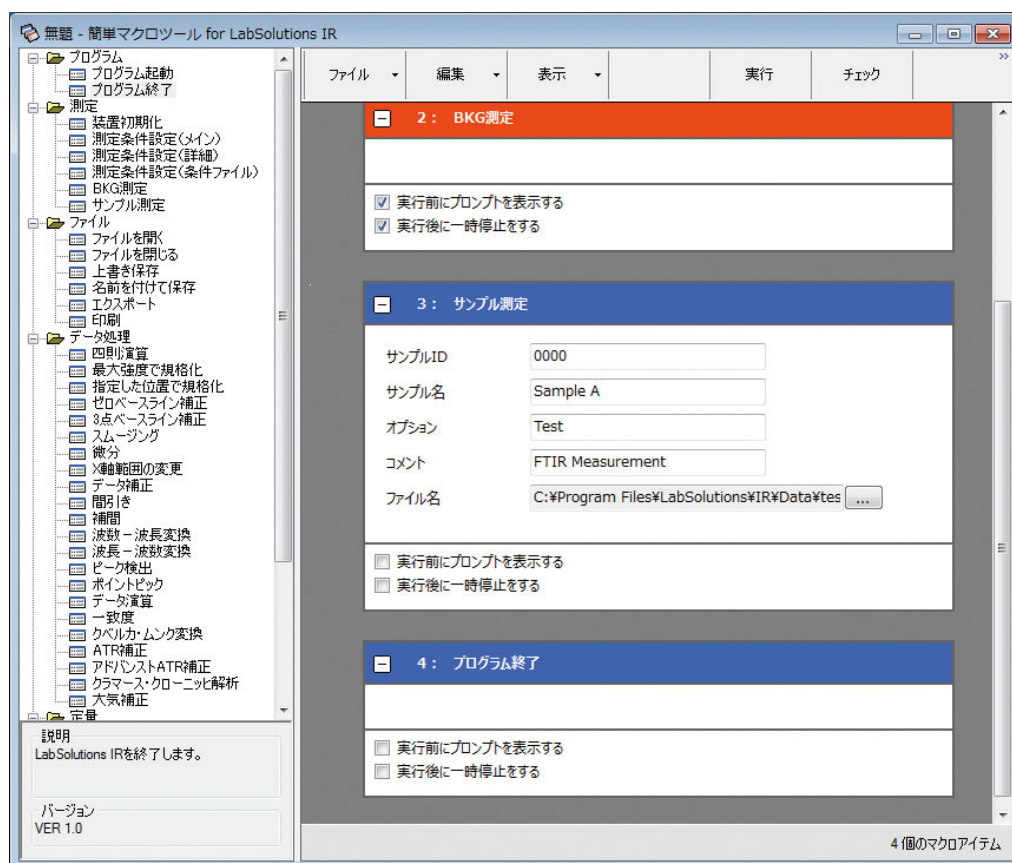


図3. スペクトル測定を実行するマクロプログラム例

同じ操作を何回も繰り返す場合は、「繰り返し開始」「繰り返し終了」というマクロアイテムを繰り返したい処理の前後に挿入します(図4参照)。繰り返されるマクロアイテムの範囲が青い線で示されます。

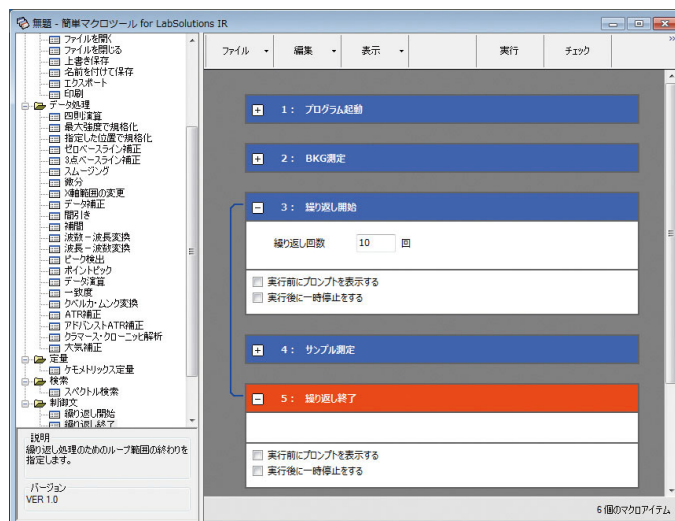


図4. サンプル測定を10回繰り返すマクロプログラム例

5. 簡単マクロプログラムの登録と実行

作成したマクロプログラムは、メニューの保存コマンドを使ってファイルとして保存し、LabSolutions IRランチャに登録します(図5参照)。登録したマクロプログラムは、ランチャ上のマクロプログラム名を選択すれば、LabSolutions IRが自動的に起動し、一連の動作を自動的に実行します。

また、マクロプログラムファイルをWindowsデスクトップにコピーして、ダブルクリックして実行するという使い方もできます。

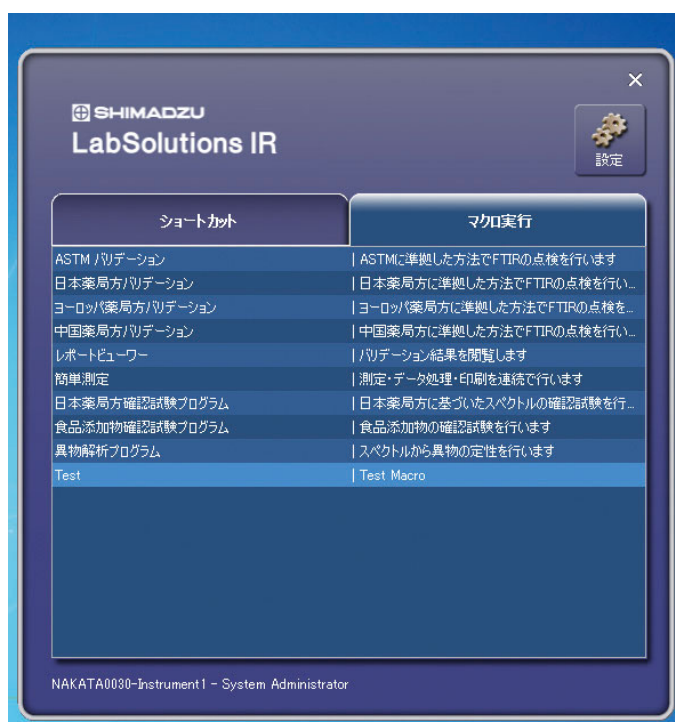


図5. LabSolutions IR ランチャでの簡単マクロプログラムの登録

6. VBマクロ機能について

簡単マクロ機能を使うと、LabSolutions IRの操作を自動化することができますが、複雑なテキスト・数値の入出力、独自の計算式を使ったデータ処理などには対応できません。

このような処理に対しては、より高機能な「VBマクロ」

を使ってLabSolutions IRの動作を自動化させることが可能です。「VBマクロ」は、お客様の仕様に応じた特注マクロプログラムとして供給いたしますので、ご要望の節は、当社営業員にご相談下さい。

7. 結び

「簡単マクロ」は、誰もが簡単にLabSolutions IRでの作業を自動化できる便利な機能です。より複雑な作業に

対応した「VBマクロ」機能(特注プログラム)と共に、お客様の分析作業の効率化にぜひお役立て下さい。

近赤外分光法とラマン分光法による原材料の確認試験

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 岩崎 祥子

今回は、近赤外分光法とラマン分光法について、比較を交えながらそれぞれの特長と様々な試料の測定事例をご紹介します。これらの手法は、容易な操作で分析できるため、PIC/S GMPガイドラインで要求される原材料の全数受入検査の他、入荷原材料の検証および識別、中間製品及び最終製品検査、偽造薬物検出などで注目されています。ここでは、PIC/S GMPガイドラインについても簡単に紹介します。

1. PIC/S GMPガイドラインについて

近年、医薬品の品質確保に対する国際的な動向は著しく変化しており、海外の品質確保の実施方法を日本においても活用することが求められてきています。また、GMP※1調査においても国際的な協力や情報交換等の必要性が高まっており、その業務の実施体制を一層充実することが求められています。

このような状況を踏まえ、厚生労働省は2012年3月にPIC/S※2への加盟申請を行いました。今後GMP調査はPIC/S GMPガイドラインを参考に実施されるため、分析ラボではこれらへの早急な対応が求められています。

PIC/S GMPガイドラインでは原材料の全数受入検査が要求されていますが、今回ご紹介する近赤外分光法とラマン分光法は、現場での効率的な同一性確認試験に適した検査手法として注目されています。現在、近赤外分光法は日本薬局方(JP)に収録されています。一方、ラマン分光法は米国薬局方(USP)及びヨーロッパ薬局方(EP)に収録されており、海外の製薬大手企業のほぼ全てが受入原材料の識別にラマン分光法を採用しています。

※1 GMP

Good Manufacturing Practiceの略称です。「医薬品、医薬部外品の製造管理・品質管理の基準」のことで、安全性や信頼性を確保することを目的に政府等の公的機関で制定する基準のひとつです。GMP省令等により、医薬品、医薬部外品の製造等に係る適合性確認の基準やその製造業者等に対する遵守事項が示されています。

※2 PIC/S

医薬品査察協定(Pharmaceutical Inspection Convention)と医薬品査察共同機構(Pharmaceutical Inspection Co-operation Scheme)の略称です。現在、欧州を中心とした41ヶ国(2013年1月現在)が加盟しています。PIC/Sは、医薬品のGMP査察業務に関し、国際的に調和の取れた基準や品質システムを考案し、これを継続実行することを目的としています。活動の一環として「PIC/S GMPガイドライン」が発行されています。

2. 近赤外分光法とラマン分光法の比較

近赤外(NIR, Near InfraRed)分光法やラマン分光法では、どちらも分子の振動に基づくスペクトルが得られるため定性分析が可能です。

まず、近赤外光とは、波長800nm～2500nm(波数12500～4000cm⁻¹)の光のことを指します。近赤外領域で現れる吸収は基準振動の倍音や結合音が重なり合うため、中赤外領域の吸収より複雑で幅広いピークが得られます。また、中赤外領域に比べて吸収強度が弱いため、試料をKBrなどで希釈せずに直接測定することができます。また、化学的にも安定で使いやすいガラスや石英セルは近赤外領域では吸収がほとんど見られないため、これらのセルを用いて測定が可能です。近赤外分光法については本誌vol.9とvol.10の「近赤外領域での測定と注意点」もご参照ください。

今回、測定にはFig.1に示す近赤外用積分球IntegratIRを用いました。測定条件をTable 1に示します。粉末試料、錠剤、液体、ペースト状試料など、様々な形態の試料をステージ上に載せて測定できます。また、試料をプラスチック袋やガラス瓶に入れた状態でも測定できます。



Fig.1 IntegratIRの外観

Table 1 装置および分析条件
Instrument and Analytical Conditions

Instrument	: IRPrestige-21, IntegratIR
Resolution	: 16.0cm ⁻¹
Accumulation	: 20
Apodization	: Sqr Triangle
Light Source	: Tungsten lump
Beam Splitter	: CaF ₂
Detector	: InGaAs

一方、ラマン分光法では可視または近赤外レーザー光が使われており、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[cm⁻¹]が使われます。

今回、測定にはFig.2に示す米国のEnwave Optronics社製携帯型ラマン受入原料合否判定装置ASSUR(アシュレークス)を用いました。測定条件をTable 2に示します。ASSURは小型で軽量の携帯型装置のため、全数検査等を効率的に行えます。また、あらかじめライブラリを作成しておき、目的試料のラマンスペクトルを測定すれば、簡単に合否判定できます。測定と合否判定に必要な時間はわずか数秒から数十秒です。さらに、プラスチック袋やガラス容器など、レーザー光を通す容器内の

試料であれば開封せずに測定することができます。ただし、容器の材質や厚みによっては測定できない場合があります。

ラマン分光法と赤外分光法の違いについては、本誌vol.17のQ&Aもご参照ください。



Fig. 2 ASSURの外観

Table 2 装置及び分析条件
Instrument and Analytical Conditions

Instrument	: ASSUR
Laser	: 785nm
Resolution	: 6.0cm ⁻¹

近赤外分光法とラマン分光法の特徴をTable 3にまとめます。これまで①～②について触れてきました。次の3項では、③～⑥に示す特徴と試料の測定事例をご紹介します。

Table 3 近赤外分光法とラマン分光法の比較

項 目	近赤外分光法	ラマン分光法
①局方対応	日本薬局方(JP)、アメリカ薬局方(USP)、ヨーロッパ薬局方(EP)	アメリカ薬局方(USP)、ヨーロッパ薬局方(EP)
②使用する光	近赤外光	可視または近赤外レーザー光 (レーザー光に関する対策が必要)
③スペクトル形状	構造の類似した試料ではピークが幅広く違いが見えにくい	構造の類似した試料でもピークが鋭く違いが明瞭
④測定に不向きな試料	近赤外吸収が弱い試料(無機化合物など)	● ラマン散乱が弱い試料 ● 蛍光の影響が強い試料 ● 可視または近赤外レーザー光で分解または燃焼する試料
⑤粒径の影響	粒径が異なる場合は別々に標準データ登録が必要	なし
⑥包装容器の影響	容器の種類や厚さ毎に標準データ登録が必要	可視または近赤外レーザー光を通す透明な容器であれば影響を受けにくい

3. 近赤外分光法とラマン分光法による試料の測定事例

ここでは様々な試料を近赤外分光法とラマン分光法の2種の手法で分析しました。

1) スペクトルの形状と測定に不向きな試料 (Table 3 ③④)

まず、無機化合物の事例として、酸化チタン (TiO_2 アナターゼ型) と炭酸カルシウム (CaCO_3) を測定しました。測定結果をFig.3に示します。無機化合物は近赤外吸収が弱く、幅広いピークが得られます。また、ここでは示しませんが、試料が吸湿すると、スペクトル上に水酸基由来のピークが現れることもあるため注意が必要です。

一方、ラマン分光法では無機化合物でも鋭いピークが得られます。水酸基由来のピークが検出されにくいことも特長です。

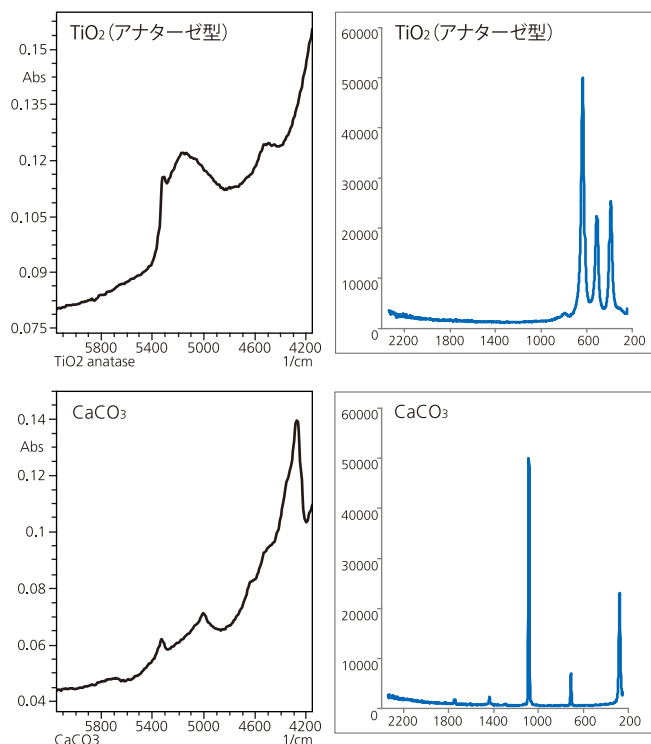


Fig. 3 無機化合物の分析 (TiO_2 アナターゼ型と CaCO_3)
左列:近赤外分光法 右列:ラマン分光法

次に、有機化合物の事例として、乳糖1水和物と微結晶セルロースを測定しました。測定結果をFig.4に示します。有機化合物では近赤外吸収は比較的強く検出されますが、ピークは幅広く形状の変化は判定しづらいことが分かります。一方、ラマン分光法では鋭いピークが得られますが、乳糖1水和物のような蛍光を発する試料では、ベースラインの上昇が見られる場合があります。また、蛍光を発し、ピーク強度が弱く、さらに、ピーク数が少ない微結晶セルロースのような試料の判定には注意が必要です。

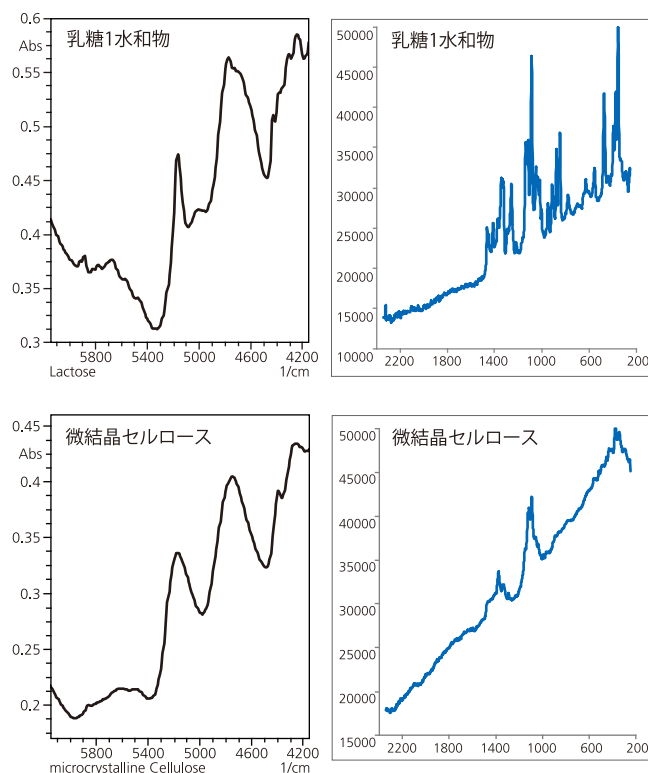


Fig. 4 有機化合物の分析 (乳糖1水和物と微結晶セルロース)
左列:近赤外分光法 右列:ラマン分光法

2) 粒径の影響 (Table 3 ⑤)

粒径の影響を調べるために、粒径の異なるステアリン酸を測定しました。測定結果をFig.5に示します。近赤外分光法では、物理的性質の影響によりスペクトル形状が変化する特性を利用し、定性定量分析だけでなく、粒径などの情報を得ることも可能です。そのため、錠剤製造などの各工程 (原料受入、粉碎、混合、造粒、乾燥、打錠、コーティングなど) のモニターにも使われています。このステアリン酸の例においては、明瞭なスペクトルを示すラマン分光法が成分の同一性確認により有効ですが、粒径の違いまで含めて判別したい場合は近赤外分光法が有利となります。

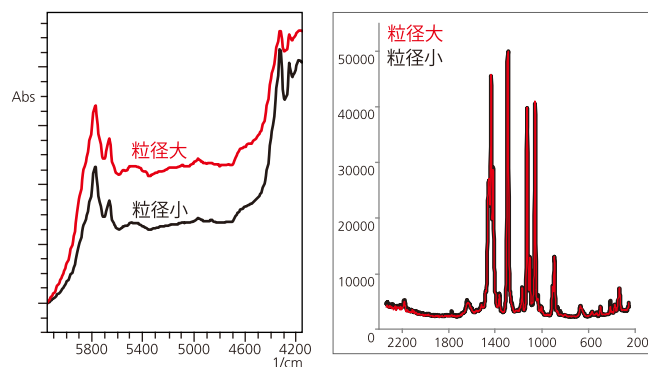


Fig. 5 粒径の影響 (ステアリン酸)
左:近赤外分光法 右:ラマン分光法

3) 包装容器の影響 (Table 3 ⑥)

次に、タルク $[Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2]$ をプラスチック袋、ここでは、ポリエチレン (PE) 製の袋、ポリプロピレン (PP) 製の袋、ポリエチレンテレフタレート (PET) 製の袋に入れて測定しました。近赤外分光法の測定結果をFig.6に示します。容器の材質によりスペクトル形状が変化しています。つまり、近赤外分光法では、原材料の受入検査を行う際に、容器毎に合否判定用標準データの登録が必要になります。また、PP製の袋の近赤外スペクトル上には干渉縞が見られます。袋の状態や厚み、また試料の置き方などによっては、このように干渉縞が見られますが、これがピークを判別しにくくすることもあります。

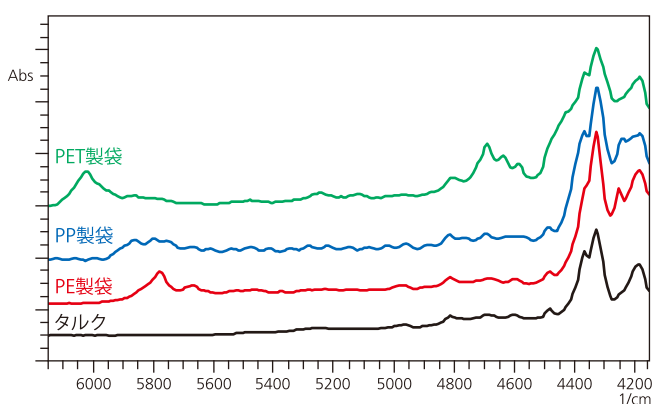


Fig. 6 包装容器の影響 (PE製袋、PP製袋、PET製袋:タルク)
近赤外分光法

さらに、異なる厚みのポリエチレン (PE) 製の袋に入った乳糖を分析しました。測定結果をFig.7に示します。近赤外分光法ではPE由来のピークも得られ、また、容器の厚さによってもスペクトル形状が変化することが分かります。一方、ラマン分光法では可視または近赤外レーザー光を通す透明な容器であれば、その材質や厚みによる影響を受けにくいことが分かります。

ここで、近赤外分光法とラマン分光法において、測定に適した容器と適さない容器をTable 4にまとめます。

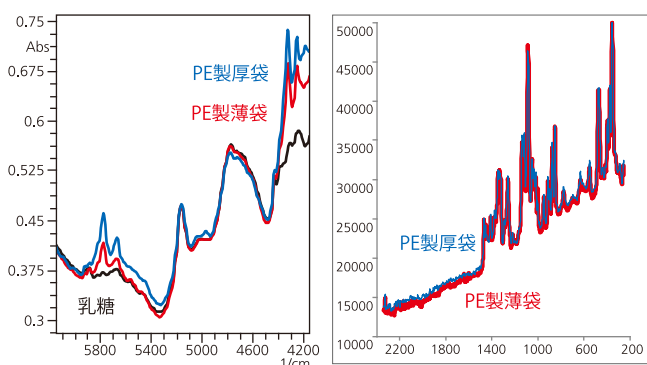


Fig. 7 包装容器の影響 (厚袋、薄袋:乳糖)
左:近赤外分光法 右:ラマン分光法

Table 4 測定に適した容器と適さない容器

項 目	近赤外分光法	ラマン分光法
ガラス瓶 (無色)	○	○※3
ガラス瓶 (褐色)	○	○※3
プラスチック袋	○	○
プラスチック容器	△	○
紙容器	×	×
金属	×	×

※3 ガラス中の含有成分によっては測定できない場合があります。

4. まとめ

ここでは様々な試料を近赤外分光法とラマン分光法の2種の手法で分析し、それぞれの長所と短所を取り上げました。

受入検査に用いる場合、近赤外分光法はなだらかなスペクトルの中からピークを選び、その微妙な差を基に判別するため、導入時のメソッド作成に手間がかかります。また、近赤外分光法には粒径の違いを見分けることができるなどの利点もありますが、簡易的にスペクトルを判別するという意味ではラマン分光法の方が有利な場合もあります。一方、ラマン分光法ではレーザー光で励起されて蛍光を発する試料は測定できないことがあります。実際の測定においては、これらを考慮して、試料に適した検査方法を選択する必要があります。

参考文献

- 平成24年2月1日付事務連絡「PIC/SのGMPガイドラインを活用する際の考え方について」厚生労働省
- 赤外・ラマン分光法 日本分光学会 (講談社)

Q

A

今回のQ

強酸/強アルカリ溶液の測定を行ないたいのですが、どのような手法がよいのでしょうか？

A

溶液の測定手法としては、ATR法と透過法が挙げられます。ATR法は近年、様々な試料測定によく使用されている手法ですが、プリズム毎に測定可能な試料は異なります。ダイヤモンドプリズムの場合、プリズム自体に強酸/強アルカリ^{*)}に対する耐性がありますが、プリズムを固定している金属部分（主にステンレス鋼）に耐性がないものも少なくありません。このため通常のATRプリズムでの強酸/強アルカリ溶液測定は推奨できません。そのような溶液測定用に、周囲の金属部がステンレス鋼ではなくハステロイ製のプリズムも販売されております。ただし、ハステロイにも種類があり、強酸/強アルカリに対する耐性が異なります。

最も一般的な測定手法としては、KBr製の赤外分析用窓板を用いた透過測定があります。ただし、測定対象物が強酸/強アルカリであるため、測定後の窓板洗浄には十分ご注意ください。

さらに簡便に測定を行ないたい方にとっては、1回使用式の赤外用KBr窓板「IRカード」が便利です(Fig.1参照)。

以下に示すように、使い方は非常に簡単です。



Fig.1 IRカードの外観図

- ①IRカードを試料室にセットしてバックグラウンド(BKG)測定。
- ②IRカードを取り出してサンプルエリアに試料を塗布。
- ③IRカードを試料室に再度セットしてサンプル測定。
- ④測定済のIRカードを廃棄。

注意:廃棄する場合には、法律や規定に準じて処理してください。

Fig.2およびFig.3にKBr製のIRカードによる強酸(メタンスルホン酸)、および強アルカリ(エタノールアミン)の測定例を示します。

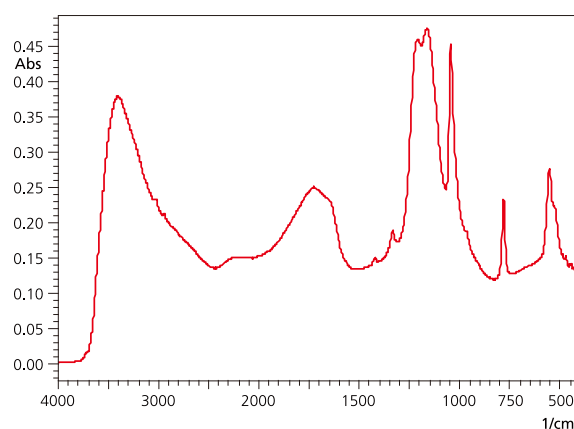


Fig.2 メタンスルホン酸の赤外スペクトル

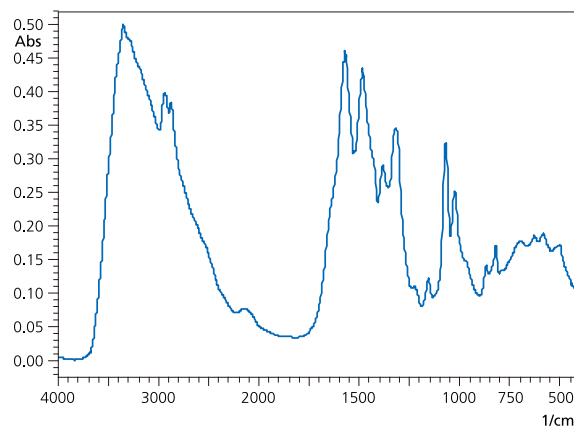


Fig.3 エタノールアミンの赤外スペクトル

なお、今回で紹介したKBr製のIRカードには潮解性があるため、水溶液の測定には適しておりません。水溶液を測定される場合には、潮解性のない材質のIRカードも販売されております。詳細は島津アプリケーションニュースNo.A448をご参照ください。またATRプリズムや赤外分析用窓板の耐性については、島津「FTIRシリーズ付属品ハンドブック」をご参照ください。

このIRカードのご購入については、株式会社島津ジーエルシーまでお問い合わせください。

^{*)} 強酸とは水素イオン濃度がpH=3.0以下、強アルカリとはpH=11.0以上の水溶液のことを言います。

FTIR/EDX 水道異物検索システム

水道水への混入異物として、ゴムや金属パッキン、各種シール材などの水道部材のほか、鉱物や微生物などの混入が考えられます。これら異物混入の苦情に対しては、より迅速に異物の原因物質を究明することが利用者に対して安心を与えることになります。

異物の正体を解明するためには、赤外分光分析や蛍光X線分析が有効です。水道異物検索システムは両手法を盛り込んだ総合検索システムです。

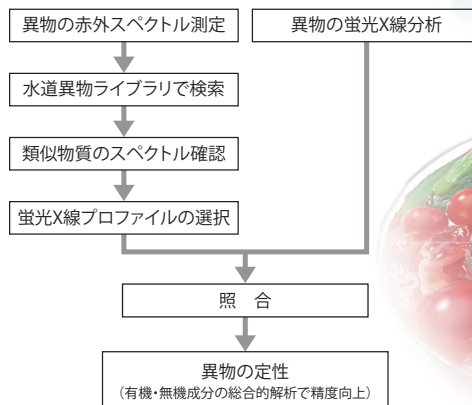


IRAffinity-1



EDX-800HS

異物分析の定性手順



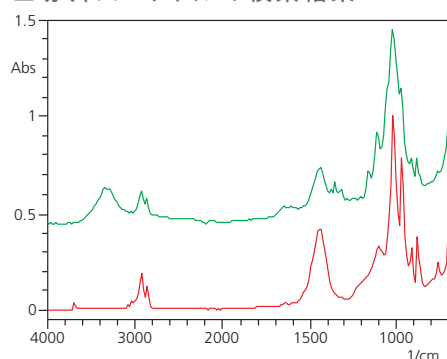
水道異物専用ライブラリ
赤外スペクトル数：217スペクトル

Ⅰ 検索システムの特長

- 水道事業体のご協力を得て作成した島津製作所独自の最新水道異物専用ライブラリ
- 実際に異物として捕集された試料と市販の水道保守部品に関する情報を収録
- 赤外スペクトルのライブラリに加えて蛍光X線プロファイルを収録(pdfファイル)し、異物の検索精度を大幅アップ

Ⅱ 異物の赤外スペクトル検索結果の一例

■ 赤外スペクトルの検索結果



詳細情報

緑色(測定した赤外スペクトル)：水道水中から検出された異物の赤外スペクトル
赤色(水道異物専用データベース)：パイプ径32ミリ排水金具用パッキン_灰_内側

材 質：Styrene butadiene styrene (SBS), Calcium carbonate (CaCO₃),
Magnesium silicate (TALC, 3Mg·SiO₂·2H₂O)

色：灰

形 状：樹脂/リング状

硬 さ：柔らかい

金属光沢：無

測 定 法：ATR (Diamond)

赤外スペクトルの検索結果より、異物は排水金具用パッキン(主成分はスチレン-ブタジエン-スチレン:SBS)と同等品もしくは類似品であることが分かりました。