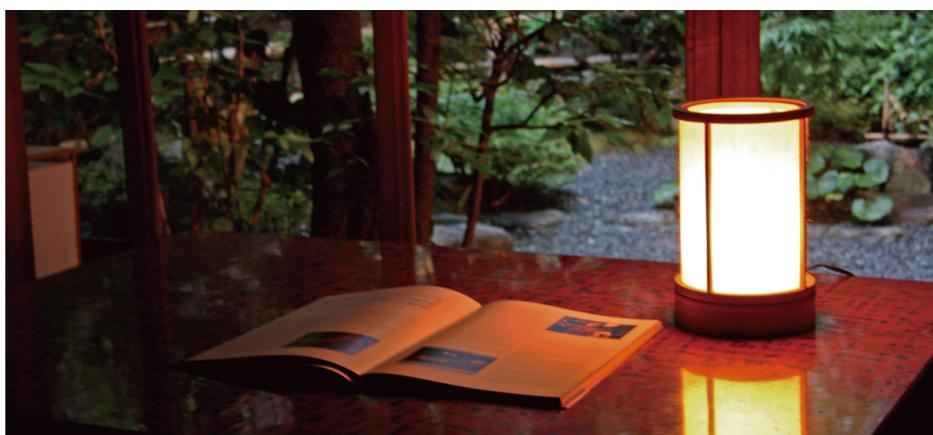


# FTIR

## TALK LETTER

vol. 21  
September 2013



心休まる落ち着いたあかり京行灯。

多彩なFTIRスペクトルから得られる情報と誤解析回避 …… P. 2

赤外顕微鏡の光学系について …… P. 7

反応解析に有効なタイムコース測定の紹介 …… P. 9

新製品情報 …… P. 12

# 多彩なFTIRスペクトルから 得られる情報と誤解析回避



群馬産業技術センター 宮下 喜好

## 1.はじめに

赤外分光分析は世の中で最も普及した分析法の一つであり、当センターにおいても最も対応件数の多い分析項目である。測定対象は多岐に渡り、樹脂材料などの材質分析から始まり、異物や汚染物分析、接着や印刷不良解析、金属表面変色や表面改質評価などの表面分析、結晶性評価などの分子構造解析等である。このような測定対象に対して、FTIRは各種測定手法を駆使することにより有用な情報を提供してくれる。

筆者が当初用いた赤外分光光度計は島津製作所製の分散型赤外分光光度計で、回折格子を分光器としたダブルビーム測光型であり、スペクトル記録はドラム式のペンレコーダーであった。当時としては優れた分析装置であったが、測定手法はもっぱら透過法で、付属品としていくつかの反射装置はあったものの、測定可能な試料への制約が多く、測定感度の面からも反射装置を用いることはあまりなかった。

FTIRは開発当初は非常に高価で大きかりな装置であったが、1980年代初頭には比較的安価な卓上型FTIRが国内装置メーカーからも次々と発表された。FTIRの利点としての全波数域同時測定によるSN比の高さ ( Fellgett Advantage )、光束利用率とスループットの高さ ( Jacquinot Advantage )、波数精度の高さ ( Connes Advantage ) が注目され、装置の低コスト化とともに急速に普及した。これら利点は、赤外分光分析の高感度化と高精度化、および測定時間の大幅な短縮を実現したが、現在の赤外分光分析の発展と普及を加速したのは赤外顕微鏡の実用化を始めとする各種アクセサリーの開発とアプリケーション開拓であった。また、1980年代後半には高感度反射法が一世を風靡し、1990年代初頭には、それまで多重反射が主流であったATRスペクトルの測定が赤外顕微鏡内においても可能となるATR対物鏡が開発された。この革新的なATR対物鏡の発表セミナーが1991年夏に島津製作所東京支社で開催されたが、このとき来日された米国スペクトラテック社の技術者による講演は非常に興味深く、今も記憶に新しい。

FTIRはこのように短期間で目覚ましく発展したものの、

スペクトル解析の基本は依然として吸収スペクトル解析であり、透過スペクトルはもとより反射スペクトルにおいても吸収型スペクトルの取得を基本としている。近年広く普及したATR法においても、そのATR反射スペクトルは吸収型スペクトルが主であり、スペクトル解析が容易なように見えるが、いくつかの落とし穴が存在する。本稿では、多彩なFTIRスペクトルから得られる有用な情報について、そのスペクトル形と陥り易い誤解析にも触れながらいくつかの分析例を紹介したい。

## 2.透過スペクトルと反射スペクトル

FTIRスペクトルは大別して透過スペクトルと反射スペクトルとに分けることができるが、実際の測定においては透過スペクトルと反射スペクトルを常に純粋な形で得ているとは限らない。また、透過スペクトルと反射スペクトルがほぼ同等であったりもする。

図1は、それぞれ、グリースをKBr板上に塗布して透過法で測定したスペクトル(a)、金ミラー上に塗布して(外部)反射法で測定したスペクトル(b)、ATR法で測定したスペクトル(c)とそれの赤外光潜り込み深さ補正スペクトル(d)である。(a)、(b)、(d)ともにほぼ同様の吸収型スペクトルであり、グリース由来のIRスペクトルとして容易に解析を進めることができる。反射法で得られたスペクトル(b)は正反射測定装置を用いて測定したが透過吸収スペクトルが主となっており、ATR法で得られたスペクトル(c)は反射スペクトルではあるが吸収型スペクトルであり、それぞれ吸収スペクトルとしての解析が可能である。しかしながら、主要吸光帯を始めとするスペクトルのピーク位置はそれぞれ多少異なっている。スペクトル(a)に対して(b)では、主要吸光帯のピーク位置は若干高波数側であり、(d)では低波数側である。FTIRスペクトルの波数精度の高さを理由に、この差異を微妙な分子構造の差異として議論してはいけない。

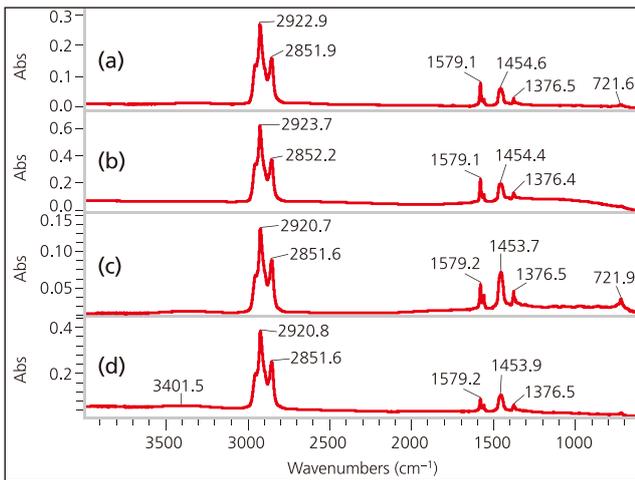


図1. グリースのFTIRスペクトル ((a):KBr板上で透過法、(b):金ミラー上で反射法、(c):ATR法、(d):(c)のATR補正)

図2(a)は、鋼材表面に極薄膜で付着していた油剤を反射法で測定したスペクトルである。図1(b)で得られた吸収型スペクトルと異なり、分散型スペクトルが主となっている。図1(b)スペクトルと図2(a)スペクトルともに、基材としての金属上に油剤の層があり、空気層から入射した赤外光が金属表面もしくは油剤表面で反射して得られたスペクトルであるが、図1(b)スペクトルは、金属表面で反射した後に油剤層を透過することによって得られる透過スペクトルが主となっている。これに対して図2(a)スペクトルは、透過スペクトルではなく、油剤そのものの反射スペクトルが主である。図2(a)スペクトルが分散型スペクトルであるのは、この反射スペクトルは基材金属表面の光学特性の影響を受けているからである。油剤層が極薄であっても金ミラーなどの平滑で純粋な金属基材上であれば、油剤の反射スペクトルは吸収係数(または消衰係数:吸光係数を与える光学定数)<sup>1, 2)</sup>のみに依存して吸収型となり、反射吸収スペクトルとして解析することができる(この反射吸収スペクトルは特異な偏光特性と赤外光入射角特性を有し、測定条件によっては表面感度に優れる高感度反射スペクトルと呼ばれる反射スペクトルであり、反射透過吸収スペクトルとは本質的に異なる)。しかしながら、炭素量が多くまた酸化膜で覆われた鋼材表面は光学的には純粋な金属ではなく、半導体に近い非金属光学媒質となり、油剤に対して分散型の反射スペクトルを与える理由となっている<sup>3-5)</sup>。このことは、半導体的非金属媒質であるシリコンやゲルマニウム(Ge)を基材とした測定で同様の結果が得られることから理解できる。

図2(b)はGe上に油剤を極薄塗布し、図2(c)はある程度の厚みで塗布して反射法で得られたスペクトルである。図2(b)スペクトルは図2(a)スペクトルと同様に分散型スペクトルとなっている。これに対して図2(c)は、油剤主要吸光

帯領域(3000~2800cm<sup>-1</sup>)では吸収型スペクトルが主であり、副吸光帯領域(1750~1400cm<sup>-1</sup>)では分散型スペクトルが主となっている。この理由は、反射光を与える試料界面深さが波長の数分の一程度であることによる。油剤の厚みは数ミクロン程度であるので、主要吸光帯領域では透過スペクトルが主であり、副吸光帯領域では反射スペクトルが主となる。

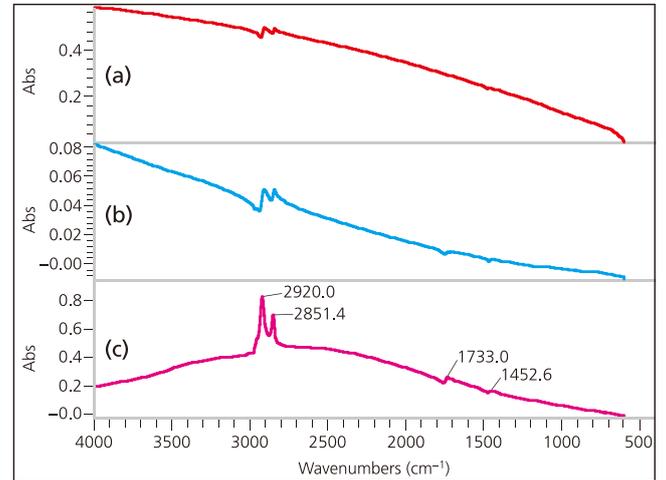


図2. 油剤のFTIR反射スペクトル ((a):鋼材表面極薄塗布、(b):Ge表面極薄塗布、(c):Ge表面数ミクロン厚塗布)

### 3.外部反射スペクトルと内部反射スペクトル

反射スペクトルは、大別して外部反射スペクトルと内部反射スペクトルに分けることができる。屈折率の低い媒質から入射し屈折率の高い媒質との界面で反射するのが外部反射で、その逆が内部反射である。両反射ともに、条件にもよるが(非金属材料の場合)、界面において波長の数分の一程度対面試料側の媒質に光が潜り込み反射スペクトルを与える。前述の、空気層を入射光媒質として金属表面(金属材料への赤外光の潜り込み深さは数10nm程度)もしくは油剤表面より得られた分散型スペクトルは外部反射スペクトルと言える。

次に、樹脂表面から得られる外部反射スペクトルと内部反射スペクトルについて触れる。図3にPMMA樹脂平滑面より得られた外部反射スペクトル(a)と内部反射ATRスペクトル(c)を示す。これらスペクトルは、それぞれ分散型スペクトルと吸収型スペクトルであり、Kramers-Kronig変換<sup>6-8)</sup>(b)とATR補正(d)を施すことにより、透過スペクトルとほぼ同等の吸収型スペクトルとなっている。

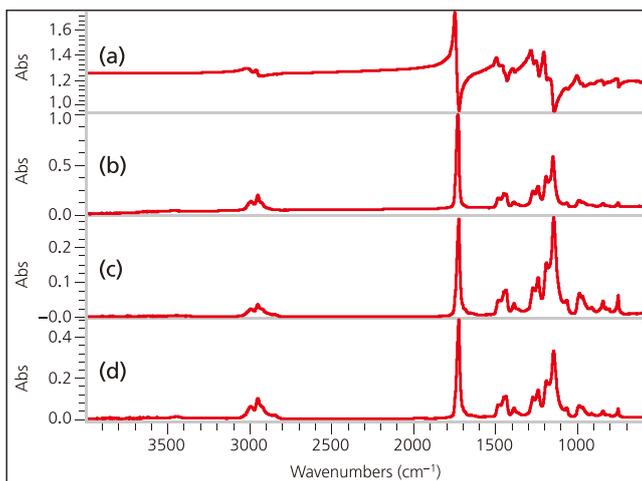


図3. PMMA樹脂平滑面より得られた外部反射スペクトル(a)とそのKramers-Kronig変換スペクトル(b)、ATRスペクトル(c)とそのATR補正スペクトル(d)

なお、前述の金属表面油剤の反射スペクトルは、空気層／油剤層／金属層の三層が関与する外部反射スペクトルであったが、樹脂層を基材とする三層関与の外部反射スペクトルを図4に紹介する。

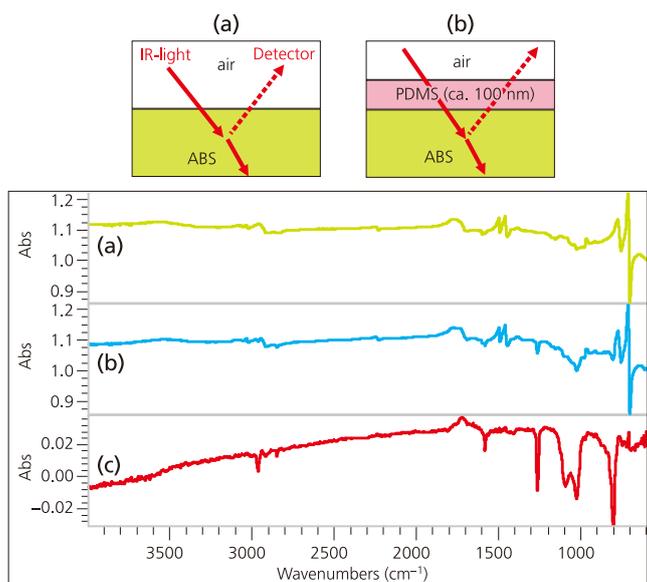


図4. ABS樹脂(a)およびPDMS塗布ABS樹脂(b)表面より得られた外部反射スペクトルと差スペクトル(c) ((b)-(a))

図4は空気層から入射した光がABS樹脂表面で反射して得られた外部反射スペクトル(a)とPDMS (ポリジメチルシロキサン) が約100nmの厚みで塗布されたABS樹脂表面で反射して得られた外部反射スペクトル(b)、およびそれらの差スペクトル(c)である。スペクトル(a)はABSの分散型スペクトルであり、Kramers-Kronig変換によってABSの吸収型スペクトルを得ることができる。しかしながら、スペクトル(b)では、スペクトル(a)と同様にABSの分散型スペクトルが認められるものの、差スペクトル(c)からも理解できるように、スペクトル(b)におけるPDMS由来のスペクトルは

負の吸光度を示す吸収型スペクトル(発散型スペクトル)となっている。このように三層関与の外部反射スペクトルは複雑であるが、その特性を理解しておけば有用な情報として活用することができる。なお、このPDMS塗布ABS樹脂から得られる内部反射ATRスペクトルでは、PDMSおよびABSともに吸収型スペクトルであり、PDMS/ABS多層構造の情報を得ることは困難である。

次に内部反射について触れる。内部反射では、吸収係数 $k$ が0の場合、ある角度(臨界角)以上の赤外光入射角度で全反射(反射率100%)するが、 $k$ が0でない場合には反射率は100%にならず、 $k$ が大きくなるとともに反射率は低下していく。このとき得られる反射スペクトルがATR (Attenuated Total Reflectance) スペクトルであるが、TRスペクトルではないことに対する理解が必要である。ATRスペクトルは、 $k$ が小さいときには反射率は100%に近く良好な吸収型スペクトルとなるが、 $k$ が大きくなると反射率は低下していき、スペクトル形も吸収型スペクトルからずれ、歪んだスペクトルとなっていく。また、この傾向は赤外光入射角度が臨界角近傍に近づくにつれて顕著になる<sup>9, 10)</sup>。さらに、 $k$ が大きくなると臨界角が不明瞭となり、吸収係数の大きい吸収帯スペクトルもしくは臨界角近傍で測定したスペクトルの解析には十分な注意が必要である。

図5はPTFE樹脂の透過スペクトル(a)とATRスペクトル(b)、(c)である。PTFEのIRスペクトルでは、主要吸収帯の吸収係数は前述のPMMAに比べ高く、そのATRスペクトルは透過スペクトルに比べ主要吸収帯のスペクトルピーク位置は低波数側にシフトし、スペクトル形も変形している。また、ATRスペクトル(b)と(c)とでは、入射光媒質などの測定条件の差異によって異なったスペクトル形となっている。この3つのスペクトル間の差異を化学状態の差異としてはいけない。

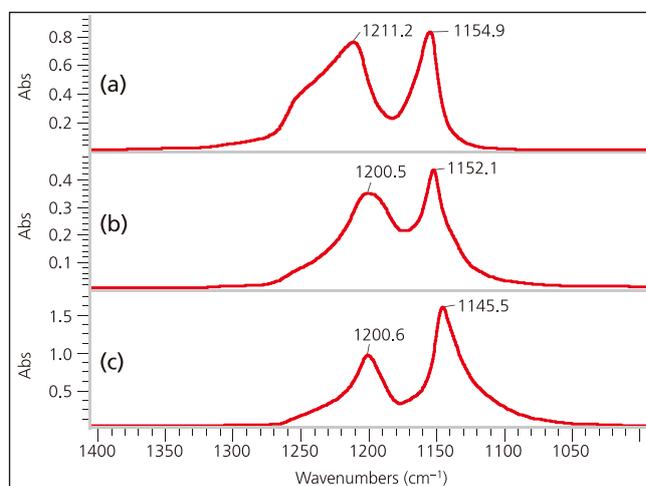


図5. PTFE樹脂の透過スペクトル(a)と、ATRスペクトル(b) (入射光媒質:Ge、赤外光入射角度:30±5°)、(c) (入射光媒質:Dia、赤外光入射角度:45±5°)

## 4. 混合物系のATRスペクトルと 差スペクトル解析

図5から解るように、PTFEなどの吸光係数の大きい吸光帯を有する物質のATRスペクトルには顕著なスペクトル歪みが見られるが、例外も存在する。図6にPTFE微粒子充填PPS樹脂のATRスペクトル(a)とPTFE微粒子単独のATRスペクトル(b)、およびその透過スペクトル(c)を示す。PTFE充填PPSのATRスペクトル中のPTFE由来スペクトルは、PTFE単独のATRスペクトルよりも透過スペクトルに酷似している。

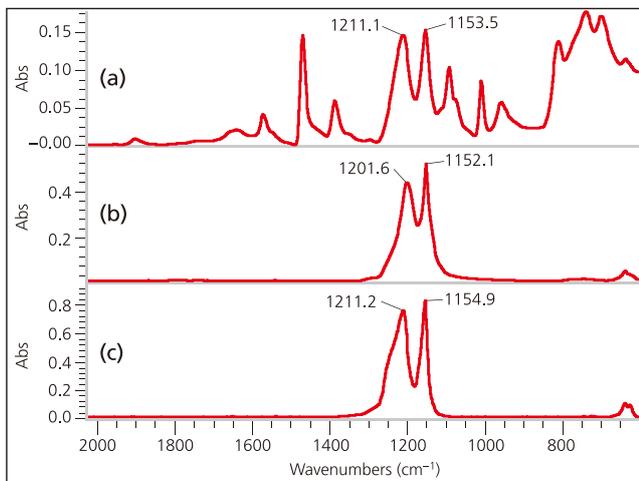


図6. PTFE微粒子充填PPS樹脂のATRスペクトル(a)およびPTFE微粒子のATRスペクトル(b)と透過スペクトル(c)

この理由としては、微粒子のサイズが赤外線波長レベルかそれ以下で、微粒子がマトリクスによって均質に混合希釈された場合、試料側反射媒質の屈折率およびスペクトル吸光係数は、微粒子(PTFE)とマトリクス(PPS)との平均化された値になることによると考えられる。そのため、吸光係数の小さい物質で吸光係数の大きい試料を均質に希釈すれば、試料側反射媒質の平均吸光係数を小さくすることができ、ATRスペクトルのスペクトル歪みを緩和することができると考えられる。

この現象を検証するために、PTFE微粒子をパラフィンで混合した試料についてATR測定を行った。各混合試料のPTFE主要吸光帯ATRスペクトルを図7に示す。PTFEをパラフィンで希釈していくにつれスペクトル歪みは緩和していき、PTFE:パラフィン=25:75(W%)の混合割合で希釈した試料では、そのATRスペクトルは透過スペクトル(図5(a))とほぼ同等となっている。

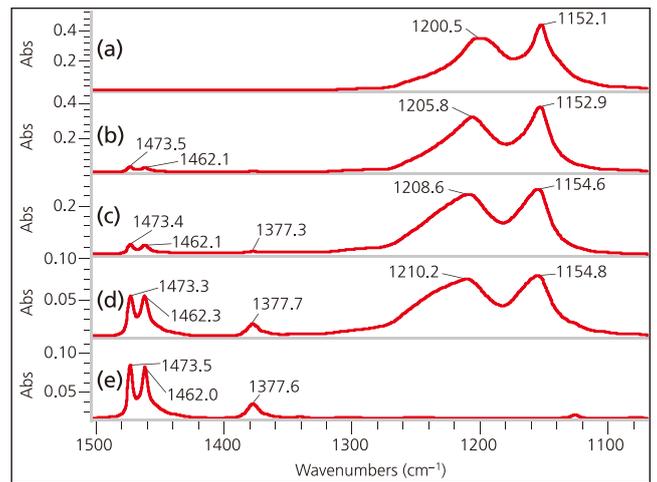


図7. PTFE微粒子とパラフィン混合物のATRスペクトル (PTFE:パラフィン混合割合(W%))=(a)100:0、(b)75:25、(c)50:50、(d)25:75、(e)0:100

次に、ポリマーアロイ材料であるPC/ABS樹脂2種類より得られたATRスペクトルとそれらの差スペクトルを図8に示す。ABSリッチPC/ABSのATRスペクトル(a)からPCリッチPC/ABSのATRスペクトル(b)を差し引いた差スペクトル(c)は、ABS由来のスペクトルが主であるがPCの主要吸光帯由来スペクトルが引き残っている。このスペクトル引き残りをPC樹脂の分子構造の違いやPCとABSの相互作用の違いとして短絡的に解析してはいけない。ABSで希釈されたPC由来スペクトルの希釈率の違いによるスペクトル歪み緩和の差異として解析する必要がある。

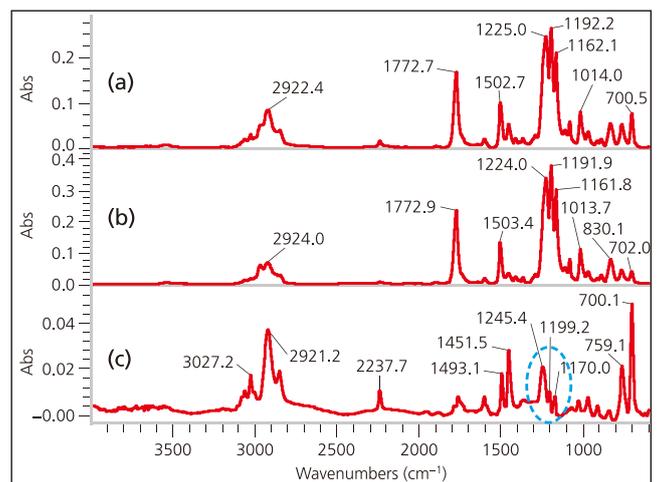


図8. PC/ABS樹脂のATRスペクトル (a)ABSリッチ、(b)PCリッチ)と差スペクトル(c) ((a)-(b))

## 5. 試料形態と透過スペクトル

このように、ATRスペクトルを始めとする反射スペクトルは、透過スペクトルに比べスペクトル歪みが発生しやすくスペクトル解析を困難なものとしているが、透過スペクトルが常に真のスペクトルという訳ではない。試料形態の異なるシリカ微粒子の透過スペクトルを図9に示す。

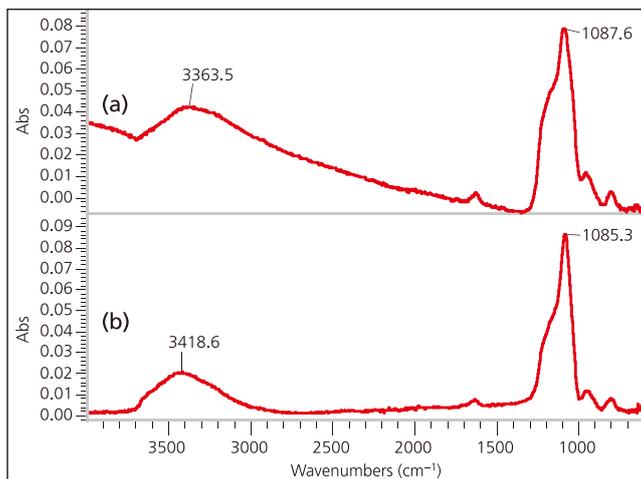


図9. シリカ微粒子の透過スペクトル ((a)粉体状態、(b)ダイヤモンドコンプレッションセルで平滑化処理)

スペクトル(a)はシリカ微粒子を粉体状態で測定した透過スペクトルであり、スペクトル(b)はダイヤモンドコンプレッションセルで平滑化して測定した透過スペクトルである。スペクトル(a)はスペクトル(b)に比べ、光散乱度合の波数依存性によるベースラインの傾きが見られるが、これ以外にシリカの主要吸光帯スペクトルの形状に差異が見られる。この差異からシリカの分子構造の差異を議論できないことを考えれば、透過スペクトルの取得と解析においても十分な注意が必要であることが理解できる。同様に、樹脂などの透過スペクトルにおいても、試料形態の差異によるスペクトル差異から、樹脂の劣化度合いやグレード差異の議論はできない。

## 6. おわりに

誌面の都合で各種FTIRスペクトルの一部しか紹介できないが、FTIRスペクトルが有する情報の多彩さとともに、スペクトル取得方法と解析に十分な注意が必要であることを理解いただければ幸いである。測定手法と測定条件によってスペクトルは容易に変動する。反射法で測定したスペクトルが透過スペクトルであったり、ATR法で測定した

スペクトルが外部反射吸収スペクトルであったりする<sup>11, 12)</sup>。また、本稿では触れなかったが、反射スペクトルには多様な偏光特性があり、多彩な情報が得られるとともに解析には注意が必要である。さらに、FTIRでは干渉計より得られたインターフェログラムのフーリエ変換においていくつかの関数処理を施しており、吸光度の大きいスペクトルでは関数の選択によってはスペクトルに顕著な変化が現れる場合もある。また、場合によっては干渉計ミラー速度や光源アパーチャーサイズなどの測定条件の精査も必要となり、検出器の感度特性と飽和特性の確認も重要である。

最近のFTIRは汎用化が進み、容易にスペクトルを取得することができるようになった。その分、適切な試料処理を心がけ、分析目的にあった測定手法を選択するとともに、試料の光学特性を十分に考慮し、スペクトルから真の分子振動エネルギー情報と分子構造情報を見極める力を養いたいものである。

## 参考文献

- 1) 長谷川健著 “スペクトル定量分析” 講談社サイエンティフィック(2005) p.14.
- 2) J. E. Berite, “Glossary of Terms used in Vibrational Spectroscopy” in *Handbook of Vibrational Spectroscopy* (vol.5). Wiley (2002).
- 3) T. Hasegawa, J. Umemura, T. Takenaka, *J. Phys. Chem.*, **97** (35), 9009 (1993).
- 4) H. Brunner, U. Mayer, H. Hoffman, *Appl. Spectrosc.*, **51**, 209 (1997).
- 5) 長谷川健、化学と工業、**51**, 151 (1998).
- 6) H. A. Kramers, *Nature*, **117**, 775 (1926).
- 7) R. de L. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.*, **12**, 547 (1926).
- 8) 岩崎祥子、FTIR TALK LETTER、Vol.17, p. 11.
- 9) I. R. Chandler, *Appl. Optics*, **22**, 4099 (1983).
- 10) 錦田晃一、岩本令吉著 “赤外法による材料分析” 講談社(1986) 第4章.
- 11) 宮下喜好 “顕微赤外分光法”、西岡利勝、寺前紀夫編、アイピーシー (2003) p.265.
- 12) 宮下喜好 “顕微赤外・顕微ラマン分光法の基礎と応用”、西岡利勝、錦田晃一、寺前紀夫監修、技術情報協会 (2008) p.178.

# 赤外顕微鏡の光学系について

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット 奥山 修平

近年、赤外顕微鏡は、FTIRの付属品として数多く導入されるようになり、操作も簡単になり身近な装置になってきました。ここでは赤外顕微鏡の構造をよりご理解いただくために、島津赤外顕微鏡AIM-8800の構造を例にして解説します。

赤外顕微鏡は微小領域を観察する光学顕微鏡の機能と、赤外分光測定を組み合わせた装置です。

島津赤外顕微鏡AIM-8800の概観を図1に、光学系を図2に示します。赤外顕微鏡は、①赤外光導入部、②透過集光鏡、③試料ステージ、④反射対物鏡、⑤アパーチャ、⑥集光鏡（楕円面鏡）、⑦MCT検出器、⑧可視観察用カメラで構成されています。以下、赤外顕微鏡を構成する各部位について、詳細に説明します。

## ①赤外光導入部

島津赤外顕微鏡AIM-8800では、測定に用いる赤外光をFTIR本体より導入します。赤外顕微鏡内に導入された赤外光は、選択した測定手法（透過/反射）に応じて、光路切替ミラーによって透過光路（図2の赤線）または反射光路（図2の青線）に導かれます。そして、各光路に導入された赤外光は放物面鏡により集光されます（透過光路の集光位置はピンホール位置です）。

## ②透過集光鏡

透過集光鏡は試料ステージ下方に設置されており、透過光路を通ってきた赤外光を試料ステージ上で集光させる鏡です。ダイヤモンドセル、KBrやBaF<sub>2</sub>などの窓板を使用した場合、屈折率の差によって集光位置が変化するため、透過集光鏡の焦点調整が必要です。正しく集光されていることは、ピンホールを光路上に挿入し、ピンホール像の集光位置とピントにより確認できます。これは赤外光、可視光ともにピンホール位置、試料ステージ、アパーチャ、検出器で結像するため、図3のようにピンホール像が可視観察用カメラで正しく結像されていれば、透過集光鏡の位置が正確に調整されていると確認できます。



図1. 島津赤外顕微鏡AIM-8800の概観

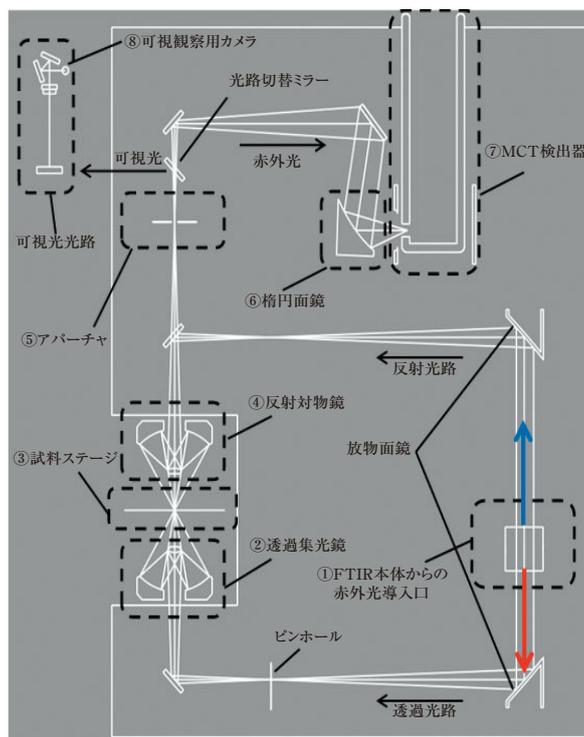


図2. 島津赤外顕微鏡AIM-8800の光学系



図3. ピンホール像（集光鏡を正しく調整した場合）

### ③ 試料ステージ

試料を固定し、測定時の位置を決めるために使用します。AIM-8800の試料ステージは1 $\mu$ mステップで移動可能です。また試料を圧延するためのダイヤモンドセルや試料を水平保持するマイクロバイスホルダなど、様々な付属品を設置することも可能です。

### ④ 反射対物鏡

図4に反射対物鏡の光学系を示します。透過光路または反射光路で、反射対物鏡内の赤外光路は異なります。透過光路では、試料を透過した赤外光は反射対物鏡の両側を通り、アパーチャ位置で集光されます。一方、反射光路では、赤外光はハーフミラーにより半分が反射され、反射対物鏡に入ります。赤外光は反射対物鏡の片側を通り試料面へと照射され、試料から戻ってきた赤外光は反射対物鏡の反対側を通りアパーチャ位置で集光されます。このため、透過測定に比べ、反射測定的光量は約半分になります。

### ⑤ アパーチャ

アパーチャは測定したい領域に合わせてサイズを設定し、不要な領域を通った赤外光を遮蔽します。図5は顕微測定用ソフトウェアAIMViewにより設定したアパーチャの設定例です(赤枠が設定したアパーチャです)。アパーチャはXY方向の大きさと回転角度により決まります。

### ⑥ 集光鏡(楕円面鏡)

集光鏡(楕円面鏡)は、アパーチャを通った赤外光をMCT検出器の受光面に集光させます。楕円面鏡には2つの焦点があり、一方の焦点から照射された赤外光を、もう一方の焦点に集光させることができますので、アパーチャ位置で集光した赤外光を、MCT検出器の受光面に再集光させています。

### ⑦ MCT検出器

MCT検出器は顕微鏡による微小部測定や長光路ガスセルを用いたガス分析など、光量が少ない測定の際に効力を発揮する高感度な検出器です。FTIR本体に広く使用されているTGS検出器と比較して高感度であるため、少ない積算回数でも良好なスペクトルを得ることができます。一方、MCT検出器を使用する時は液体窒素による冷却が必要です。また、低波数側の感度がなく、測定可能な波数範囲がTGS検出器より狭くなっています。TGS検出器の詳細な説明についてはFTIR TALK LETTER Vol.12を、MCT検出器についてはFTIR TALK LETTER Vol.13を参照ください。AIM-8800では $\sim 720\text{cm}^{-1}$ (タイプ1)、 $\sim 650\text{cm}^{-1}$ (タイプ2)までの波数範囲の測定ができます。

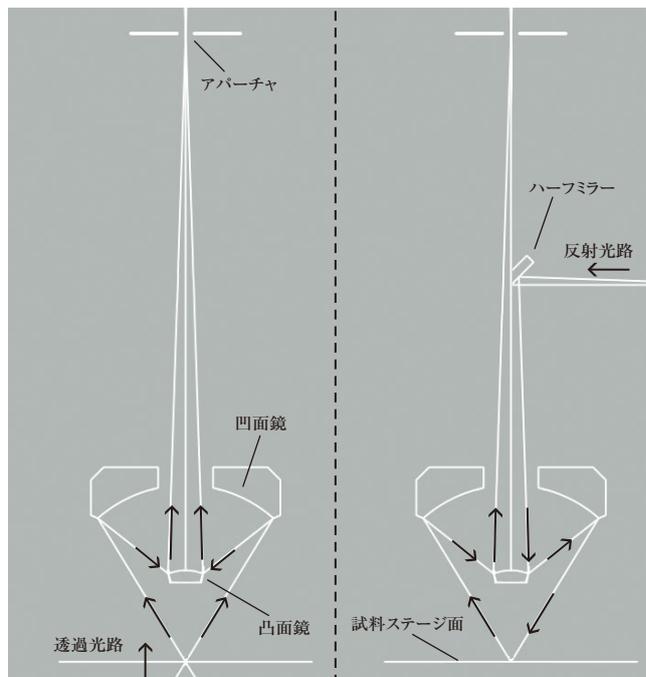


図4. 反射対物鏡(左:透過光路、右:反射光路)

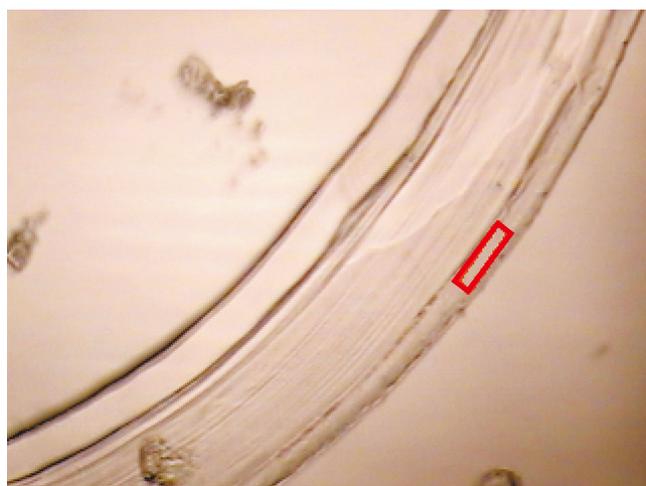


図5. AIMViewによるアパーチャ設定例

### ⑧ 可視観察用カメラ

可視光観察モードに設定したとき、アパーチャの直後に切替ミラーが挿入され、可視観察用カメラに光軸が切り替わります。可視観察用カメラとしてCCDカメラを採用しており、約 $450 \times 330\mu\text{m}$ の領域を観察することができます。またマッピングソフトウェア(オプション)を使用することで、より広範囲の観察や測定が可能となります。

### ⑨ AIM-8800の付属品

AIM-8800にはこの他にも、可視偏光子や赤外偏光子を用いた観察や測定、ATRプリズム対物鏡での測定、試料の冷却・加熱ステージなど、様々なニーズに対応可能な付属品もご用意しております。

# 反応解析に有効な タイムコース測定の紹介

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 武内 誠治

化学物質の合成過程や分解過程をリアルタイムで追跡することができれば、その反応機構を解明する上で非常に有用な情報を得ることができます。FTIRは構造解析手法としてリアルタイム測定が可能な数少ない手法の一つです。反応時間が数分から数時間におよぶ過程を追跡する場合は汎用のFTIRで測定ができます。FTIR用制御ソフトLabSolutions IRには反応の追跡のためにオプションソフトウェアの「タイムコース測定プログラム」が用意されています。ここでは、タイムコース測定プログラムの機能を側定例と合わせてご紹介します。

## 1. タイムコース測定プログラムの概要

タイムコース測定プログラムとは、一定の時間間隔で連続して試料のスペクトルを測定して、スペクトル全体の形状変化や、特定のピーク強度の変化を示すタイムコースグラフを表示し、試料の反応過程を解析するためのプログラムです。ピーク高さや面積の他に、それらの値を用いた計算値からも変化を追跡することができます。測定終了後、データは3次元データとして保存され、俯瞰図または等高線図として表示ができます。また、パラメータを変更してタイムコースグラフを再計算することができます。

以下に測定の手順を簡単に説明します。

### 1) タイムコース測定の選択

Fig.1に示したメニューの中からタイムコース測定を選択します。



Fig. 1 メニュー選択画面

### 2) 装置の初期化と装置パラメータの設定

Fig.2の画面で『装置』ボタン(①)をクリックして、装置の初期化を行います。続いて『設定』ボタン(②)をクリックして『装置パラメータ』を開き、分解、積算回数など測定パラメータを設定します。

### 3) 時間設定

次にFig.2の『時間設定』ボタン(③)をクリックしてFig.3に示した『時間設定』画面を開き、対象とする反応に応じて測定時間、測定間隔を設定します。測定時間は、測定が終了するまでの時間です。Fig.3の赤枠で示された『最少間隔取得』ボタンをクリックすると2)で設定した条件下で可能な最少間隔時間が計算されますので、それを参考にして測定間隔を入力します。

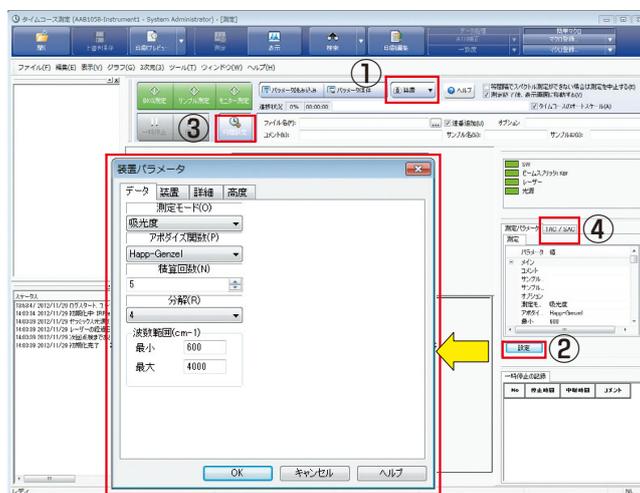


Fig. 2 タイムコース測定画面



Fig. 3 時間設定画面

### 4) 注目ピーク波数の設定

測定中にモニターしたいピークがある場合は、Fig.2の『TAC/SAC』ボタン(④)を押せばその評価項目(ピーク高さ、面積、など)と波数情報を設定することができます。このとき全波数での吸収の変化を表すグラフはTAC (Total Absorption Curve)として表示されるほか、それ以外の波数での変化を表すグラフをSAC (Selected Absorption Curve)として最大10個設定できます。

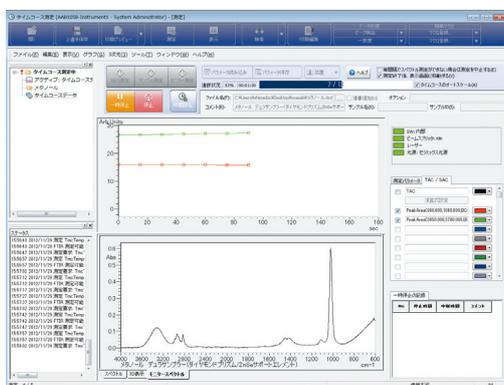


Fig. 4 タイムコース測定中の表示画面

## 5) 測定の開始

サンプルをセットする前にBKG測定を行い、続いてサンプルをセットしてタイムコース測定を開始します。測定中はFig.4に示すように画面の上段に4)で設定した項目に基づく2Dタイムコースデータ、下段にモニタースペクトルが表示されます。

## 6) 測定終了

測定終了後には『測定』画面から『表示』画面に切り替わり、3Dグラフが表示されます。

## 7) 再解析

得られたスペクトルに対するベースライン補正などの一括データ処理やスペクトル抽出、さらには注目ピークの情報をを用いた反応率の計算などを行うことができます。

では、実際にタイムコース測定による測定例をいくつかご紹介します。

## 2. 塩化ビニル樹脂系接着剤の硬化過程

はじめに接着剤の硬化過程の測定例をご紹介します。用いた試料は、熱可塑性樹脂である酢酸ビニル-塩化ビニル共重合樹脂を有機溶剤(アセトン、シクロヘキサノン等)に溶解した接着剤で、塩化ビニルパイプ等の接着に使用されているものです。有機溶剤が揮発することで硬化し、完全に硬化するまでに20分程度かかります。

測定にはSpecac社製ダイヤモンドATR装置(Golden Gate Diamond ATR)を用いました。外観図をFig.5に示します。この試料測定部はダイヤモンドのATRプリズムがタングステンカーバイトディスクの高温ろう付けによりプリズムプレートに取りつけられているために接着剤等の測定に適しています。ダイヤモンドディスク上に試料を滴下した時点を開始点とし、30秒間隔で1800秒間(30分間)測定しました。分析条件はTable 1に示したとおりです。

タイムコース測定により得られた2000~550cm<sup>-1</sup>の領域の3DグラフをFig.6に示します。X、Y軸は時間



Fig. 5 ゴールデンゲートダイヤモンドATR装置の外観

Table 1 装置および分析条件

Instrument : IRAffinity-1,  
Golden Gate Diamond ATR  
Resolution : 4.0cm<sup>-1</sup>  
Accumulation : 40  
Apodization : Happ-Genzel  
Detector : DLATGS

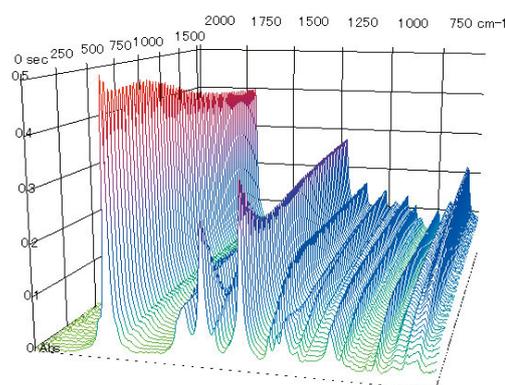


Fig. 6 タイムコース測定の3Dグラフ

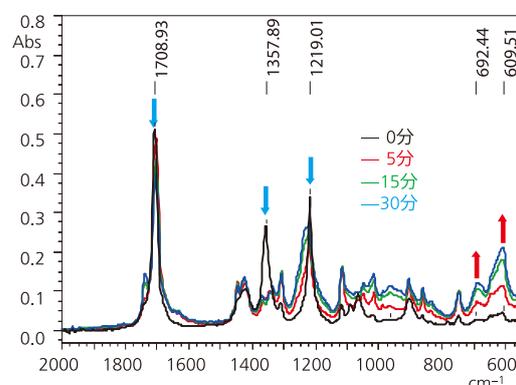


Fig. 7 ATRスペクトルの重ね書き

(sec)と波数(cm<sup>-1</sup>)、Z軸は吸光度(Absorbance)を示します。これにより、試料の反応過程を経時的に観察することができます。

次に、測定開始直後(0分)、5分後、10分後、30分後の赤外スペクトルの重ね書きをFig.7に示します。これより、1708、1357、1219cm<sup>-1</sup>付近のピークは測定開始から徐々に小さくなっています。これらはアセトン等に由来する成分のピークと考えられます。また、塩化ビニル樹脂に由来する692、609cm<sup>-1</sup>付近のC-Cl伸縮振動のピークが徐々に大きくなっています。

そこで、609cm<sup>-1</sup>付近のピーク面積値を用いて測定開始時を反応率0%とし、30分後を硬化反応の終点として、硬化反応率を計算しました。硬化反応中の609cm<sup>-1</sup>付近のC-Cl伸縮振動のピーク面積をAとし、未硬化物(0分)の609cm<sup>-1</sup>付近におけるピーク面積をA<sub>0</sub>、硬化物(30分)の609cm<sup>-1</sup>付近におけるピーク面積をA<sub>30</sub>とした場合、硬化の反応率X(%)は以下の計算式により求められます。

$$X(\%) = (A - A_0) / (A_{30} - A_0) * 100$$

この演算結果をFig.8に示します。以上のように、2Dタイムコースデータでは、ピーク高さ、ピーク面積値やピーク比だけでなく、反応率のような演算結果の表示も可能です。

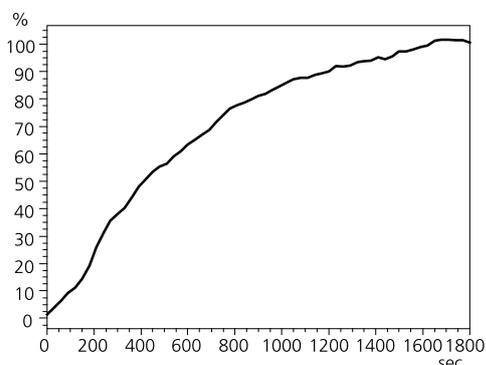


Fig. 8 塩化ビニル樹脂系接着剤の硬化反応率

### 3. 消えるインキの加熱測定

書いた文字が付属のラバーで擦ることによって消すことができる特殊インキが注目されています。これは摩擦熱によってインキ成分の反応が起こり、発色成分が変化して透明になる現象を利用したものです。加熱過程の反応を観察するには温度調節が可能なアクセサリが必要になります。ここでは赤外顕微鏡に搭載することができる加熱ステージを用いて、加熱過程でのタイムコース測定を行った例をご紹介します。

測定に用いた加熱ステージの写真をFig.9に示します。この加熱ステージは室温から500℃までの範囲で温度調節が可能で、透過法および反射法のいずれにも使用できます。試料の特殊インキをアルミ板の上に塗りつけ、加熱ステージにセットしました。インキの膜厚によって赤外スペクトルのピーク強度が変化するため、適当なスペクトル強度が得られる場所を探して、30μm角



Fig. 9 加熱ステージの外観

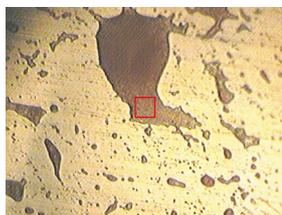


Fig. 10 測定部分の写真

のアーチャを設定しました。設定した測定部分の写真をFig.10に示します。加熱ステージは25℃から70℃まで、5℃/分で昇温するように設定しました。分析条件はTable 2に示したとおりです。測定の結果得られた全赤外スペクトルの重ね書きをFig.11に示します。また2000~750cm<sup>-1</sup>の範囲の赤外スペクトル3DグラフをFig.12に示します。昇温に伴っていくつかのピーク強度が減少、あるいは増加していることがわかります。Fig.11およびFig.12において赤色矢印で示した1179cm<sup>-1</sup>付近のピークの面積値変化を時間軸に対して表したものをFig.13(a)に示します。測定開始後300秒程度からスペクトルが変化し始めていることがわかります。

Table 2 装置および分析条件

Instrument	IRAffinity-1, AIM-8800
Resolution	8.0cm <sup>-1</sup>
Accumulation	20
Apodization	Sqr Triangle
Detector	MCT

加熱測定においては温度軸に対するスペクトル変化を確認する必要がありますが、時間軸に対する温度情報が既知であれば、タイムコースデータの横軸を温度軸に変換することも可能です。Fig.13(b)は横軸を温度軸に変換したものです。これより60℃付近でスペクトルが大きく変化していることがわかります。

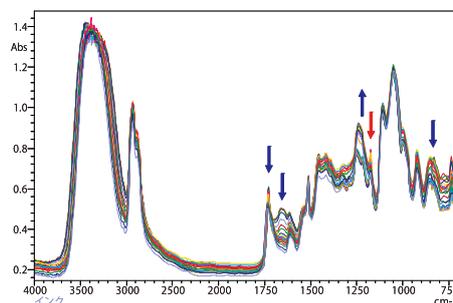


Fig. 11 タイムコース測定による全スペクトルの重ね書き

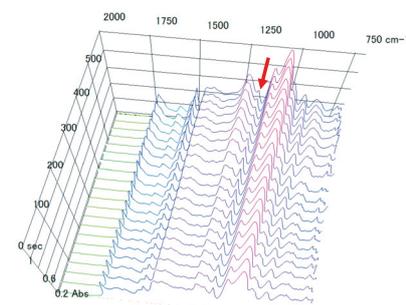


Fig. 12 タイムコース測定による3Dグラフ

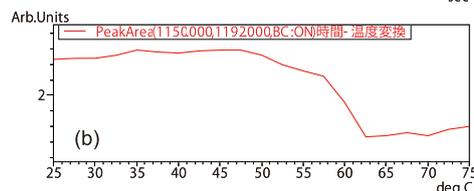
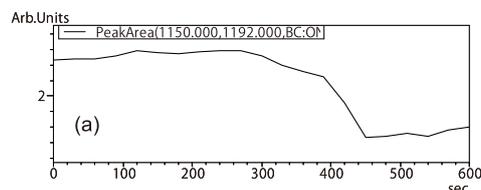


Fig. 13 1179cm<sup>-1</sup>のピーク面積変化

### 4. まとめ

タイムコース測定プログラムを用いて接着剤の硬化過程、インキの消色過程の測定例をご紹介しました。今回ご紹介したタイムコース測定プログラムは、反応解析に要求される連続的なデータサンプリング機能だけでなく、測定後のデータ表示や再解析まで含めた細かな要求に対応できる機能を備えています。

実際に試料の反応過程を測定するには、試料の形状や測定目的に応じて、最適な測定手法や付属装置を選択する必要があります。今回ご紹介した付属品以外にも各種加熱測定装置などが市販されています。測定手法に関するお問合せについては、弊社営業員までご相談ください。

今号は、誌面の都合により、Q&Aを休載いたします。

フーリエ変換赤外分光光度計  
Fourier Transform Infrared Spectrophotometer  
**IRTracer-100**



### ■ 特長

#### 卓越した高感度と信頼性

- 高感度・高分解・高速を実現。
- 干渉計の最適化・安定化技術が高感度を支えます。
  - 除湿器、アドバンスダイナミックアライメントによって、干渉計のメンテナンスが簡単です。
  - 自己診断・モニタリング技術によって、装置管理がすばやく、簡単です。

#### 未来を志向した次世代ワークステーション

- LabSolutions IRIはネットワーク対応、豊富なライブラリと高度な検索機能を標準装備し、マクロ機能で自動化・省力化を実現。

#### 多様なシーンで活躍するアプリケーション

- 異物解析と確認試験の2大アプリケーションで解析をサポート。
- 拡張性が広がる豊富なオプション。

フーリエ変換赤外分光光度計用データシステム  
Analytical Data System for FTIR  
**LabSolutions IR**

### ■ 特長

- 完全日本語対応
- 検索機能が向上した上に、約12000点のライブラリも標準装備
- 測定からデータ処理、検索、印刷といったルーチンワークを簡単にマクロ化できる簡単マクロプログラムを標準搭載
- 異物解析(混合物解析)、薬局方(確認試験)が簡単にできる、専用プログラムも標準装備
- LabSolutionsファミリーとして、高度のセキュリティ機能、ユーザー管理機能を実現
- FDA 21CFR Part 11、PIC/SなどのER/ES規制に対応
- FTIRだけでなく、LCやGCの大事なデータをネットワーク上のサーバーで一元管理
- セキュリティもバックアップも簡単

