

# FTIR

## TALK LETTER

Vol. 22  
April 2014



手描きのぬくもり、華やかな絵付けの花ろうそく。

顕微赤外分光法を用いた岩石の地質学的温度計解析 …… P. 2

FTIR用セミカスタム品のご紹介 …… P. 6

差スペクトルの活用 …… P. 9

フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) 関係の講習会のご案内 …… P. 12

# 顕微赤外分光法を用いた 岩石の地質学的温度計解析



関西学院大学 理工学部 壺井基裕, 木村雅早

## 1.はじめに

岩石や鉱物は、その誕生から現在に至るまでの様々な情報を記録している。我々はその情報を解析することにより、地球の歴史や成り立ちを理解することができる。物理学者の中谷宇吉郎は、雪の結晶と気象についての研究から「雪は天からの手紙である」と表現したが、これになぞらえるとまさしく岩石は、「地球からの手紙」と言うことができる。これら岩石から情報を引き出すためのツールとして、近年、地球科学分野において、赤外やラマン分光法が盛んに用いられるようになってきた。特に岩石を構成している種々の鉱物から得られる分光学的情報は、岩石がどのような「温度」や「圧力」で形成されたかという「岩石の形成環境」を理解する上で数々のデータを提供する。それら研究の代表例として、顕微赤外分光法により、鉱物中に含まれる水の分析から、変形・変成作用との関係が議論された研究<sup>1)</sup>や、顕微ラマン分光法によって、ざくろ石などの鉱物中に閉じ込められた石英のスペクトルから、変成作用による残留圧力の推定が行われた研究<sup>2)</sup>などが挙げられる。従来から地球科学、特に岩石学や構造地質学の分野においては、偏光顕微鏡を用いた岩石薄片の観察により、岩石や鉱物の同定・組織の観察が行われてきた。これらのベーシックな偏光顕微鏡による観察は依然として重要であるが、そこに赤外やラマンによる分光学的な情報が加わることで、岩石形成環境に関して今まで簡単に得ることができなかった水の含有量や残留圧力といった新たな情報が得られるようになってきた。そして得られた情報は、地球の成り立ちの解明に新たな制約条件を与えるものとなっている。特に非破壊で、微小領域の分析を行うことができる顕微分光法は、地球科学、特に岩石・鉱物学の研究において必須の手段となりつつあり、それらを使った研究はこの分野の研究に大きな進展をもたらしている。

本稿では、これら岩石の分析から得ることができる様々な情報のうち、とくに変成岩から得られる情報に着目する。変成岩は、もとあった岩石が、地下深くなどの異なる温度や圧力に曝されることにより、その鉱物組み合わせが変化した

岩石である。変成岩の研究において岩石の形成された環境である「温度」や「圧力」を解析することは、変成作用とそのメカニズムを解析する上で重要である。特に岩石が変成作用によってどのくらい高温に曝されたかを示す温度を変成温度といい、「地質学的温度計」という手法を用いて推定する。地質学的温度計には様々な種類のものが存在するが、本研究では主に石灰岩類の変成温度解析に用いられる「ソルバス温度計」に着目する。

## 2.ソルバス温度計

岩石は一般に複数の種類の鉱物が集まることにより構成される。これら一つ一つの鉱物は、天然に産する結晶である。鉱物の中には結晶中で、ある元素が占めるサイトが電荷やイオン半径の似た他の元素によって置換される場合がある。また、これらの置換が2種類の端成分鉱物の間で連続的に起こり、連続固溶体を形成するものもある。固溶体鉱物の化学組成に関して温度との相関がある場合、鉱物の化学組成分析から岩石の経験した温度を推定することが可能となる。図1は石灰岩に一般的に含まれる鉱物である方解石  $\text{CaCO}_3$  と苦灰石  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の間に存在する固溶体について、温度と鉱物の化学組成との関係を表したものである。三方晶系の炭酸塩鉱物である方解石と苦灰石の間には、方解石のCaのサイトにMgが置換することで、様々なCa/Mg比を持った連続固溶体が存在する。1100℃以上では2つの炭酸塩鉱物の間に連続的なCa/Mg比の組成変化が見られるが、それ以下の温度では組成にギャップが生じ、2相に分離する不混和領域が存在する。その不混和領域の境界線となる曲線をソルバスと呼ぶ。方解石に着目すると、変成温度が高ければ固溶することができるMgの量も増大することになる。従って、周囲にMgが十分にある環境、すなわち石灰岩中で苦灰石と共存している方解石のMg量は、その岩石が過去に変成作用が起こったときに経験した温度を反映することになる。よって、方解石のMg量を定量し、そのCa/Mg比からソルバスを用いて温度に変換することにより、その

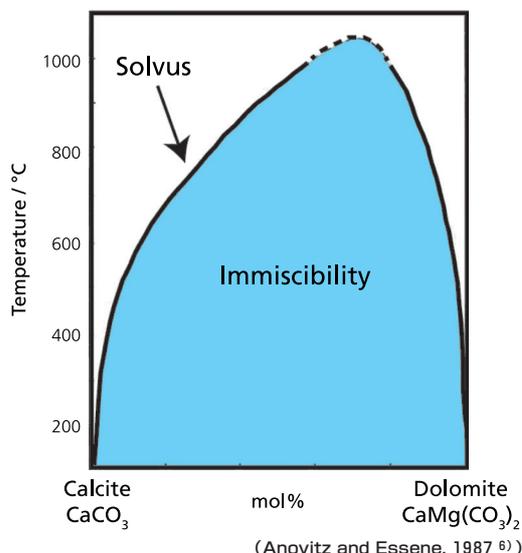


図1 方解石-苦灰石固溶体系のソルバス

岩石が経験した温度(変成温度)を推定することができる。特に方解石-苦灰石固溶体系において、方解石側のソルバスは、温度の変化に対する組成変化の割合が大きく、様々な実験研究によって詳細に決定されている。この鉱物に含まれるMgの定量には従来、電子プローブマイクロアナライザ法(EPMA)や粉末エックス線回折法(XRD)が用いられてきたが、EPMA法では電子ビームによる鉱物試料の損傷による測定の高さが問題となり、また、XRD法では試料を粉末にする必要があるため、鉱物粒子以下(サブグレイン)の空間解像度での測定が困難であるという問題があった。

### 3. 顕微赤外分光分析による方解石に含まれるMgの定量

炭酸塩鉱物の赤外分光スペクトルを図2に示す。680-1120 $\text{cm}^{-1}$ の指紋領域には3つの鋭い吸収帯がある。これらは三方晶系の炭酸塩鉱物の $\text{CO}_3^{2-}$ の内部振動モードに対応し、700 $\text{cm}^{-1}$ 周辺は $\nu_4$ モード(面内振動)、875 $\text{cm}^{-1}$ 周辺は $\nu_2$ モード(面外振動)、1100 $\text{cm}^{-1}$ 周辺は $\nu_1$ モード(対称

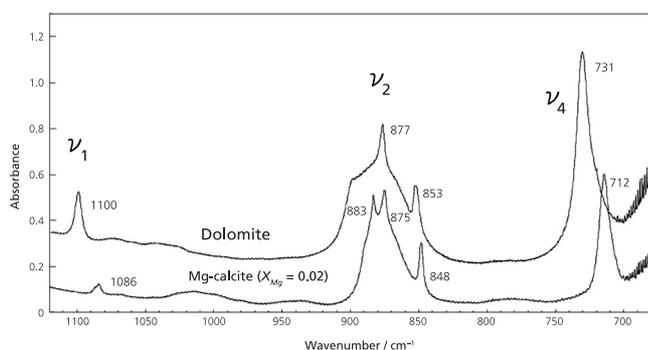


図2 方解石・苦灰石の赤外吸収スペクトル

伸縮振動)の基準振動に帰属される。また、同じ炭酸塩鉱物でも金属元素の種類が異なれば、これらが現れるピーク位置が異なる。これは結晶内での金属元素のイオン半径の差によるものであり、イオン半径が大きくなると現れるピーク位置は低波数側へシフトする(表1)。方解石-苦灰石固溶体系の赤外分光スペクトルにおいて、無機物や生物起源のMgを含む方解石の $\nu_1$ と $\nu_4$ ピークはMg量増加に伴って高波数側へシフトすることが報告されている<sup>3)</sup>。FeやMnの置換による影響を除くため、FeとMnが0.3mol%以下のデータを用いて、方解石中のMg量に対する $\nu_4$ ピークの検量線を作成した(図3)。この検量線を用いることにより、赤外分光法を用いて方解石の $\nu_4$ ピークを測定することにより、そこに含まれるMgを定量することが可能となる。また、天然においてMgを含む方解石から苦灰石が離溶することもあるが、これは赤外スペクトルを見ることで判断できる。

表1 金属元素の違いによる炭酸塩鉱物の $\nu_4$ ピーク波数の違い

Mineral	IR $\nu_4$ / $\text{cm}^{-1}$
$\text{MgCO}_3$	748
$\text{FeCO}_3$	737
$\text{MnCO}_3$	727
$\text{CaCO}_3$	713
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	731
$\text{CaCO}_3$	699, 712

(Huang and Kerr, 1960 8))

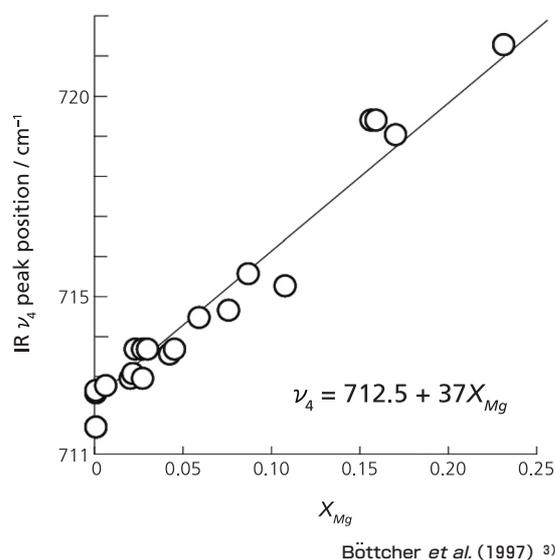


図3 方解石のマグネシウム含有量( $X_{\text{Mg}}$ )と $\nu_4$ ピークの関係

## 4.天然の岩石への応用

赤外分光分析によって天然の岩石に含まれる方解石についてMg量を定量し、変成温度を推定することが可能かを検証するため、岐阜県揖斐郡揖斐川町春日の貝月山花崗岩による接触変成帯に産出する石灰岩をケーススタディとしてその有用性を検証した。春日地域には、主に堆積岩類である砂岩、泥岩、チャート、石灰岩と塩基性火山岩から構成されるジュラ紀美濃-丹波帯付加コンプレックスと貝月山花崗岩が分布する(図4)。堆積岩類は後の白亜紀に貫入した貝月山花崗岩により、およそ2.5-3kmの範囲で接触変成による熱変成作用を受けている。石灰岩のほとんどは方解石と苦灰石から構成され、他に石英、滑石、透角閃石、透輝石、苦土かんらん石が含まれる。その多様な鉱物組み合わせは変成の程度によって異なる<sup>4)</sup>。この接触変成帯についてはSuzuki(1977)<sup>5)</sup>により変成温度の分布について詳細に研究がなされている。本研究では、顕微赤外分光法による変成温度推定とともに、従来から行われているEPMAによる手法を行いと双方を比較した。

顕微赤外分光分析用の岩石薄片試料は、岩石チップ(縦2cm×横3cm×厚さ1cm)を切り出し、片面を研磨剤3000番まで研磨したのち、熱可塑性仮接着剤(クリスタルボンド)

を用いてスライドガラスに接着した。スライドガラスに貼付した反対側の面を研磨し、最終的に研磨剤3000番を用いて厚さ約30-50 $\mu$ mにした。このプレパラートをホットプレート上で加熱して仮接着剤を溶解させ、岩石試料をスライドガラスから剥がし、透過分析用岩石薄片を作成した。岩石薄片試料は顕微赤外分光器(島津製作所製,IRPrestige-21,AIM-8800)を用いてアパーチャー50 $\mu$ m×50 $\mu$ m、分解能0.5 $\text{cm}^{-1}$ 、積算64回の条件で透過赤外吸収スペクトルを測定した。測定は1試料につき30ヶ所以上の方解石結晶の中心部分を測定した。図5に貝月山花崗岩接触面から約2kmの範囲に広がる石灰岩の変成温度分布を示した。顕微赤外分光法による $\nu_4$ のピークからMg量を定量し、最も高いMg含有量から石灰岩が被った変成温度を算出した。変成温度は、顕微赤外分光法では650-400 $^{\circ}\text{C}$ 、接触面近傍では約650 $^{\circ}\text{C}$ で、貝月山花崗岩から1km離れるごとに温度が約100 $^{\circ}\text{C}$ 下がる結果となった。これは先行研究<sup>5)</sup>によって報告されている変成温度分布と調和的である。また、顕微赤外分光法により推定した変成温度と、EPMA分析により推定した変成温度を比較したところ良い相関が見られた(図6)。

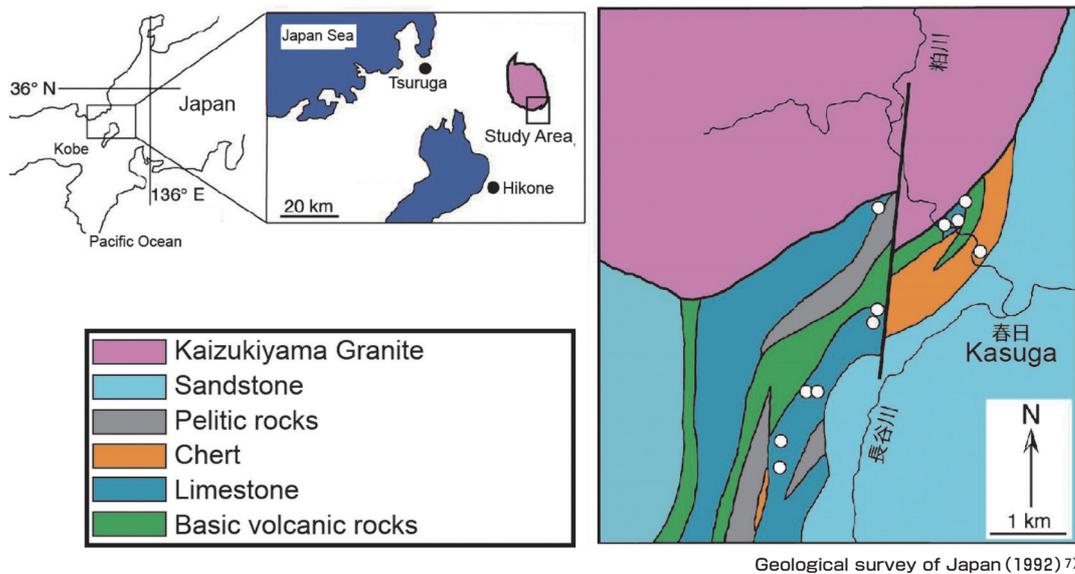


図4 岐阜県揖斐川町春日地域の地質図

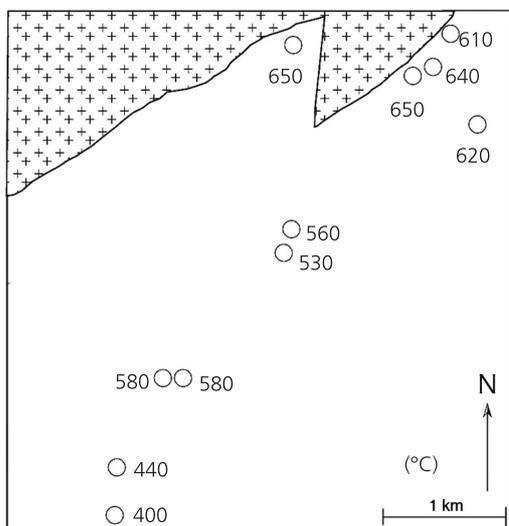


図5 顕微赤外分光法によって推定された変成温度(°C)

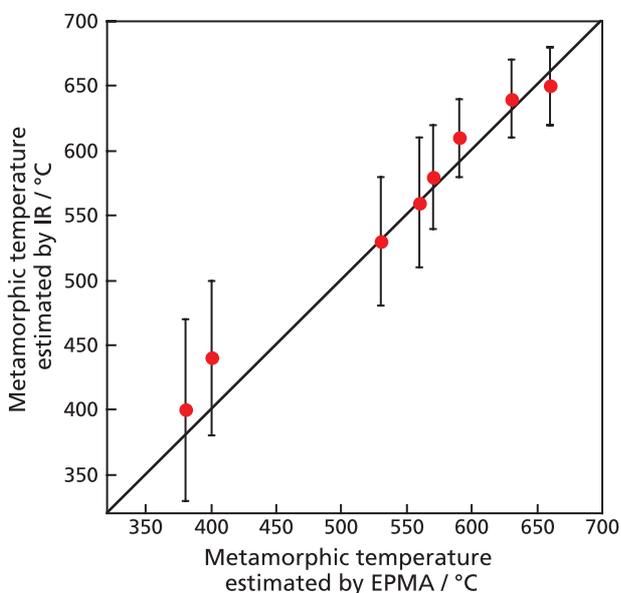


図6 顕微赤外分光法とEPMA法による推定変成温度の比較

## 5.まとめ

現在まで、石灰岩における方解石-苦灰石ソルバス温度計を用いるためには、EPMAやXRDを用いた変成温度推定が主流であった。しかし、電子線を使用するEPMAは炭酸塩鉱物測定時の電子ビームによる試料損傷に注意が必要であり、またXRDによる分析方法ではサブグレインでの分析が難しいという問題があった。顕微赤外分光法を用いることにより、結晶の同定とMg含有量の2つの情報をスペクトルとして得ることができる。これにより、苦灰石の離溶を含まない方解石結晶を判別し、方解石の正確なMg量を定量することが可能となった。また、顕微赤外分光法は非破壊分析であり、岩石薄片を作成する以外に特殊な加工は必要なく、迅速に測定できるメリットも大きい。顕微赤外分光法による方解石-苦灰石ソルバス温度計を用いた石灰岩の変成温度推定法は地質学研究において新たなツールとなる可能性を秘めている。

## 参考文献

- 1) S. Nakashima, H. Matayoshi, T. Yuko, K. Michibayashi, T. Masuda, N. Kuroki, H. Yamagishi, Y. Ito, A. Nakamura, *Tectonophysics*, **245**, 263–276 (1995).
- 2) M. Enami, T. Nishiyama, T. Mouri, *American Mineralogist*, **92**, 1303–1315 (2007).
- 3) M. E. Böttcher, P. L. Gehlken, D. F. Steele, *Solid State Ionics*, **101–103**, 1379–1385 (1997).
- 4) 鈴木和博, *地質学雑誌*, **81**, 487–504 (1975).
- 5) K. Suzuki, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **61**, 79–89 (1977).
- 6) L. M. Anovitz and E. J. Essene, *Journal of Petrology*, **28**, 389–414 (1987).
- 7) 産業技術総合研究所"20 万分の1 地質図岐阜" (1992).
- 8) C. K. Huang, P. F. Kerr, *American Mineralogist*, **45**, 311–324 (1960).

# FTIR用セミカスタム品のご紹介

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット 村上 幸雄

フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) および赤外顕微鏡を用いた分析を実施する場合、透過/反射/ATR法の3手法を選択することができ、それぞれ手法に応じた様々な標準付属品があります。しかしながらそれらの標準付属品を用いた分析のみでは、分析目的を達成できないことも少なくありません。また良好なスペクトルを得ることができても、その後の解析が困難な場合もあります。そのような場合には、お客様のニーズを反映させたセミカスタム品をご提供することも可能です。

今回は、過去に弊社にて作製したことのある、各々の分析目的に対応したFTIR本体、赤外顕微鏡、およびソフトウェアのセミカスタム品を一部ご紹介します。

## 1. TG-FTIRガス測定システム

### 1-1.概要

TG-FTIRガス測定システムとは、熱重量測定装置 (TG) とFTIRを組み合わせた複合装置です。このシステムでは、温度変化に伴った試料の分解、蒸発などの質量変化をTG側で定量的に測定し、その際に発生するガスをFTIR側に導入することによって発生ガスの定性分析も同時に行うことが可能となります。

### 1-2.システム構成

Fig. 1にTG-FTIRのシステム構成を示します。TGから排出される発生ガスはTG-FTIR接続部品 (導入パイプ) 内部を通してFTIR試料室に設置された温調付ガスセルに導入されます。



Fig.1 TG-FTIRのシステム外観図

### 1-3.アプリケーション<sup>1)</sup>

耐熱性に優れたポリイミド樹脂を用いた炭素繊維複合材料 (CFRP) の中間素材である熱可塑性ポリイミドのプリプレグをTG-FTIRで分析し、発生ガスを測定したアプリケーションです。

Fig.2およびFig.3には、TG-DTA曲線と赤外スペクトルの3次元表示結果を示します。

Fig.2のDTA曲線では250℃付近にガラス転移、またTG曲線より200~400℃付近 (500~1000秒付近) に微量な

重量減少が見られました。またここには示ませんが、前述の微量な重量減少時に発生するガス (Fig.3の①部分) を定性した結果、フタル酸エステルと推測される結果を得ることができました。

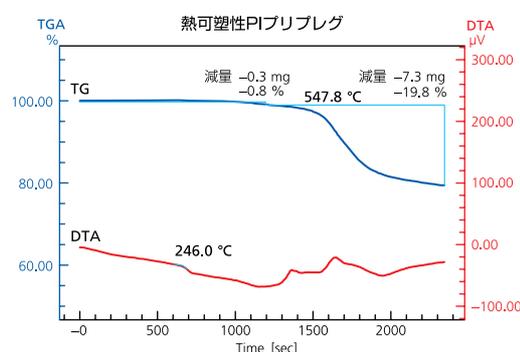


Fig.2 熱可塑性ポリイミドプリプレグのTG-DTA曲線

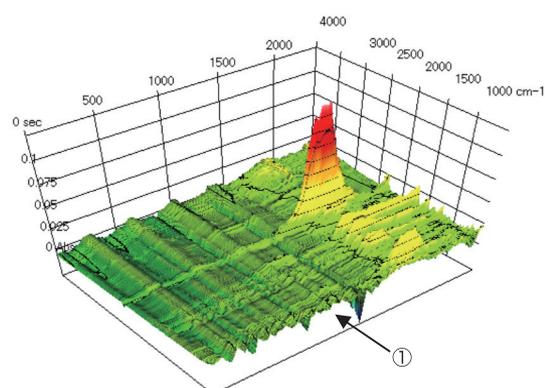


Fig.3 熱可塑性ポリイミドプリプレグの赤外スペクトル (3次元表示)

## 2.紫外線照射測定システム (反射)

### 2-1.概要

樹脂などの紫外線照射による硬化反応を追跡するシステムです。正反射測定装置特型を用いて、反射測定で反応を追跡します。1秒以内に反応が完了するような場合には、ラピッドスキャン対応FTIRを用いて測定します。

## 2-2.システム構成

Fig.4にはラピッドスキャン対応FTIRにMCT検出器を設置し、さらに正反射測定装置特型を取り付けた反射測定システムの概略図を示します。紫外線は装置上部から照射され、外部スイッチを用いて紫外線照射と同時に測定を開始します。

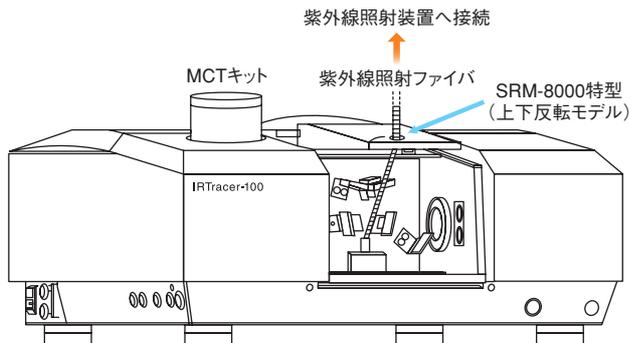


Fig.4 紫外線照射システムの概略図 (反射系)

## 2-3.アプリケーション<sup>2)</sup>

市販のアクリレート系紫外線硬化樹脂を金属板に塗布し、正反射法にて硬化反応過程を追跡しました。反応のトリガーとなる紫外線は試料に対して上部から照射し、照射開始と同時に測定を開始しました。Fig.5には測定結果を1秒毎に抜粋して示した赤外スペクトルを3次元表示で示しました。

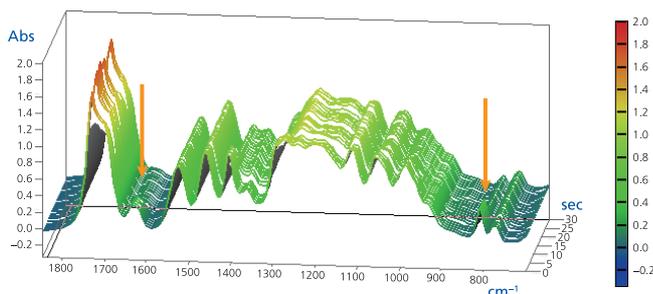


Fig.5 紫外線硬化樹脂のラピッドスキャン測定結果 (3次元表示)

紫外線照射後、短時間でビニル基の現象が確認できました。なお、 $1,635\text{cm}^{-1}$ および $810\text{cm}^{-1}$ は、それぞれビニル基のC=C伸縮振動、C-H面外変角振動に由来した吸収です。

## 3.紫外線照射測定システム (透過)

### 3-1.概要

「2.紫外線照射測定システム」と基本的には同様ですが、透過法で測定するシステムです。このシステムも紫外線照射と同時に測定を開始します。

### 3-2.システム構成

水平設置型試料透過測定ユニットを試料室に設置し、紫外線は装置上部から照射します (Fig.6参照)。

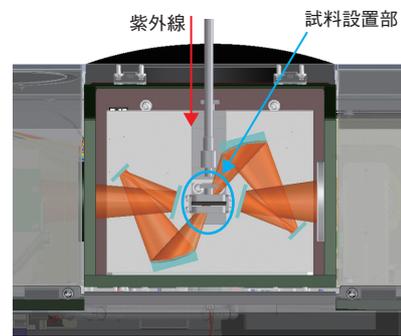


Fig.6 紫外線システムの概略図 (透過系)

## 4.放射率測定システム<sup>3)</sup>

### 4-1.概要

加熱試料および試料と同じ温度の黒体炉の放射赤外光の強度分布を測定し、その比から各波長における放射率 (輻射率) を求めます。

### 4-2.システム構成

FTIR本体の干渉計側面の平行光取り出し口へ装置外部の光源または加熱した試料から発生する赤外光を導入し、そのスペクトル強度分布を測定するシステム (Fig.7参照) で、測定可能温度範囲は $200^{\circ}\text{C}$ 以上です。また試料の表面温度を安定化させるため、対象試料は平板形状が良いとされています。詳細はFTIR TALK LETTER Vol.13を参照ください。

また、 $200^{\circ}\text{C}$ 以下の温度における測定をご希望の場合、積分球を用いて『透過率+反射率+放射率=1』から理論的に計算する方法もあります。



Fig.7 放射率測定システムの概略図

### 4-3.アプリケーション

厚さ1mmのアルミナセラミックスの円板を $450^{\circ}\text{C}$ に加熱して分光放射スペクトルを測定しました (Fig.8参照)。波長 $6\sim 10\mu\text{m}$ 付近で放射率が非常に高いことがわかります。

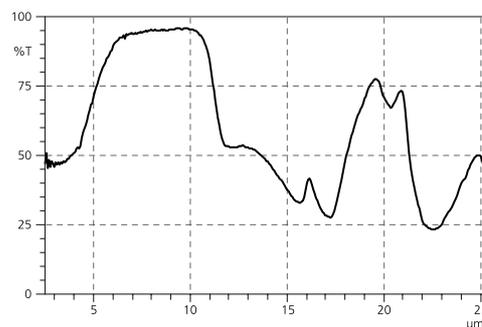


Fig.8 アルミナセラミックスの分光放射率スペクトル

## 5.赤外顕微鏡用液体窒素レス検出器

### 5-1.概要

赤外顕微鏡に室温で測定可能なTGS検出器を搭載し、液体窒素レスで測定するシステムです。液体窒素が使用不可能な環境および液体窒素を必要とするMCT検出器では測定不可能な波数域の測定が必要な場合に有効なシステムです。

### 5-2.システム構成

赤外顕微鏡内の光路切り替え部にTGS検出器を設置し、必要に応じてMCT検出器とTGS検出器を切り替えて測定します (Fig.9参照)。

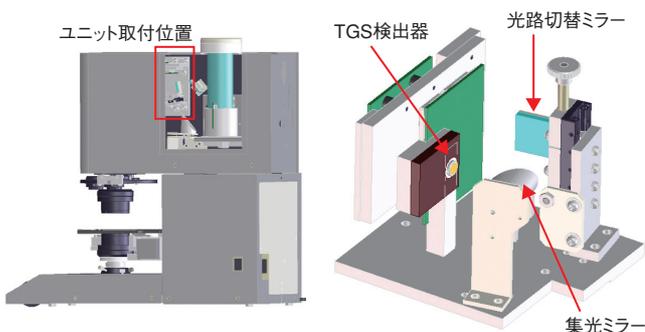


Fig.9 島津赤外顕微鏡AIM-8800用検出器ユニット取付位置と概略図

### 5-3.アプリケーション

樹脂様異物の測定例をFig.10に示します。なお、赤線はMCT検出器、青線はTGS検出器で測定した赤外スペクトルです。

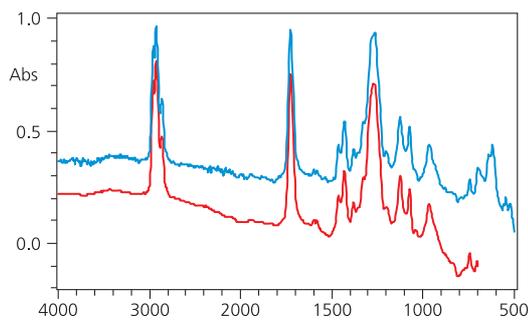


Fig.10 樹脂様異物の赤外スペクトル (赤線:MCT検出器、青線:TGS検出器)

ここには示しません、赤線スペクトルを検索した場合には候補として類似した3種類 (アルキド樹脂、フタル酸エステル、PVC) の物質がヒットしますが、いずれの結果が正解か判断できません。一方、青線スペクトルでは600  $\text{cm}^{-1}$  付近に吸収が見られることから、この異物がPVCであると判断することが可能となります (600  $\text{cm}^{-1}$  付近の吸収はC-Cl伸縮振動に起因しています)。

## 6.Siウェハ中の軽元素濃度計算プログラム

### 6-1.概要

シリコン結晶中の置換型炭素濃度、格子間酸素濃度、およびSiN膜中のN-H、Si-Hの水素濃度を自動定量するためのソフトウェアです。

### 6-2.システム構成

置換型炭層濃度および格子間酸素濃度については、日本電子工業振興協会から発行されているJEITA規格に準拠したソフトウェアとなっています。なお、JEITA規格については各々ブランク試料が必要となりますので、お客様にてご準備いただく必要があります。ブランク試料の詳細はJEITA規格および島津FTIRシリーズ セミカスタム品ハンドブックカタログ (C103-0297) を参照ください。

### 6-3.アプリケーション<sup>4)</sup>

格子間酸素濃度の異なる厚さ2mmの単結晶シリコン3種類を透過法で測定し、自動定量した結果をFig.11に示します。

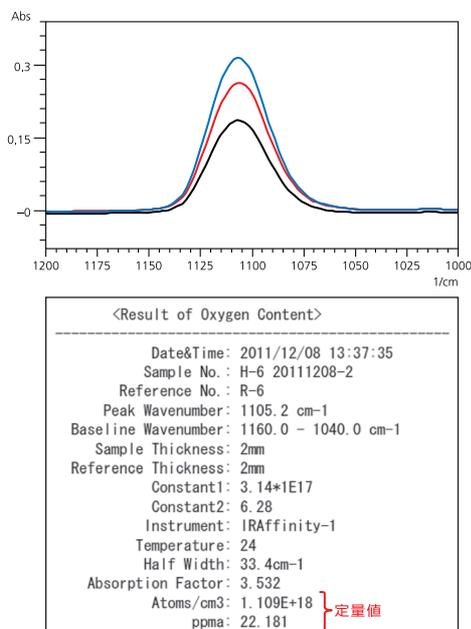


Fig.11 格子間酸素濃度の異なる試料の赤外スペクトルおよび青線の試料の自動定量結果

## まとめ

今回はお客様のニーズに沿ったセミカスタム品の一部 (ハードウェア5種類、ソフトウェア1種類) をご紹介しました。ここに記載されていないセミカスタム品も多数あり、またお客様のご要望に沿って新規で作製することも可能です。ご要望があれば、弊社営業および代理店にご相談ください。

## 参考資料

- 1) 島津アプリケーションニュースNo.A474
- 2) 島津アプリケーションニュースNo.A457
- 3) FTIR TALK LETTER Vol.13
- 4) 島津アプリケーションニュースNo.A445

# 差スペクトルの活用

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 谷口 博和

スペクトルのデータ処理機能として、スペクトル間の四則演算（加減乗除）を行うことができます。その中でもスペクトル間の差（差スペクトル）は、主な成分以外の混合物や成分変化の検出にたいへん有効で、幅広く活用されています。今回はこの差スペクトルの効果や実際の操作、計算における留意点などを解説いたします。

## 1.初めに

日頃FTIRをご使用いただいているお客様から、異物分析にかかる分析相談を受けることがあります。その多くは、異物そのものは測定して赤外スペクトルが得られたが、うまく解析できないで困っているというものです。得られた赤外スペクトルを検索しても、ライブラリスペクトルとぴったり一致する物質が見つからない、もしくは、スペクトルそれぞれに異なる部分があるが具体的に何がどう異なるのか解釈できない、といった状況をよくお聞きします。

このようなケースでは、スペクトル解析方法として差スペクトルの活用をお奨めします。今回は差スペクトルの活用事例と留意点などを解説します。

## 2.異物測定と差スペクトル計算

白色の繊維状異物を一回反射ATR法で測定して得られた赤外スペクトルと、スペクトル検索で上位にリストされたセルロースのライブラリスペクトルをFig.1にシフト表示で示します。異物のスペクトルはセルロースのライブラリスペクトルによく似ていますので、異物はセルロースが主な成分であることがわかります。

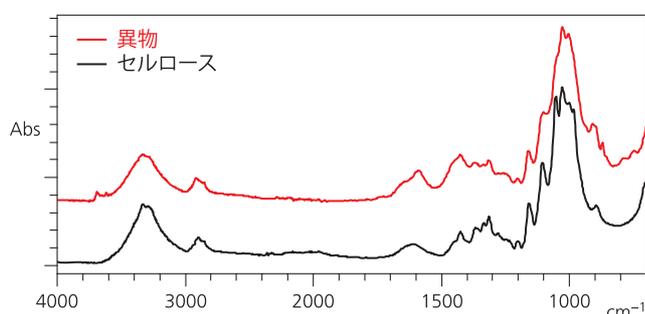


Fig.1 異物のスペクトルとセルロースのライブラリスペクトル

この検索結果と白色の繊維状という外観から推定される物質としてペーパータオルの可能性が考えられましたので、

ペーパータオルを同様に測定して得られた赤外スペクトルと、異物のスペクトルをFig.2に重ね書きで示します。

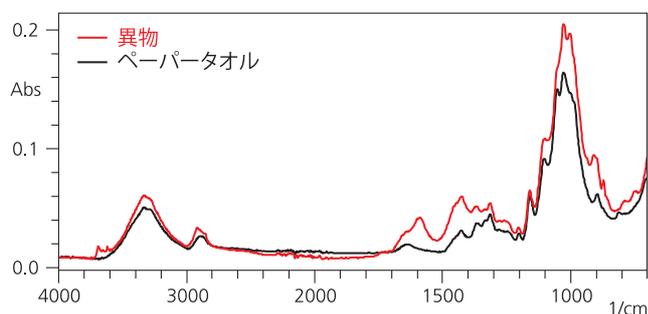


Fig.2 異物とペーパータオルの赤外スペクトル

これら2つのスペクトルは全体的な強度が異なりますので、形状が一致するかどうかを詳しく比較するには、スペクトル全体の強度を合わせて表示する方法が便利です。LabSolutions IRソフトウェアでは画面上で右クリックして「Y軸拡大ピーク合わせ」を用います。この機能を使って、1028cm<sup>-1</sup>付近のピークを基準として強度を合わせた表示をFig.3に示します。

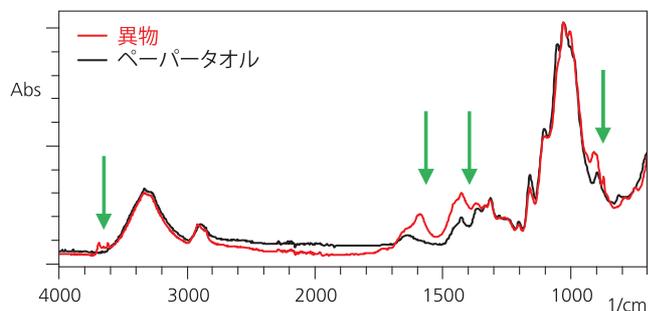


Fig.3 異物とペーパータオルの赤外スペクトル (強度を合わせて表示)

異物とペーパータオルのスペクトル形状はよく似ています。しかし、矢印で示した部分には異物固有のピークがありますので、異物とペーパータオルは同じ物質と結論づけるのはやや無理があります。

では、これら異物固有のピークはどのような成分に由来したものなのでしょうか？ この異物のスペクトル検索で表示されたリストの上位はセルロース系の物質であり、小さな違いに合う成分を順に調べてゆくのは決して簡単な作業ではありません。このような小さな違いに着目する場合に、差スペクトルがたいへん有効です。

一般的には2つのスペクトルを重ね書きして、ピークの多い／少ない、を観察した後、ピークの多い方から少ない方を引き算します。今回は、「異物－ペーパータオル」の差スペクトルを求めます。得られた差スペクトルについてスペクトル検索した結果、差スペクトル全体の形にぴったりと合う成分は見つかりませんでした。カオリンと呼ばれる無機化合物がリストの上位に表示されました。差スペクトルとカオリンのライブラリスペクトルをFig.4に示します。カオリンの特徴的なピークの形が、差スペクトルの一部に似ていることがわかります。

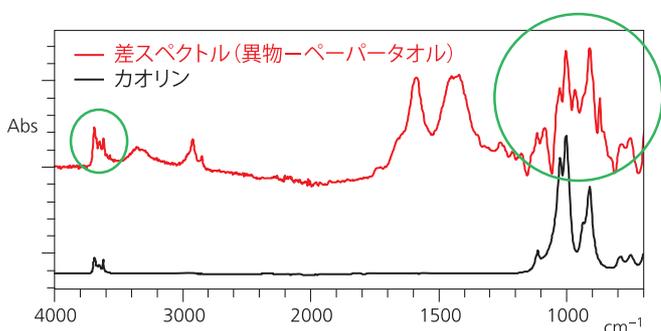


Fig.4 差スペクトルとカオリンのライブラリスペクトル

さらに、差スペクトルの3000-1200 $\text{cm}^{-1}$ 間のピークに着目してリストアップされたライブラリスペクトルと比較を進めると、カルボン酸塩のライブラリスペクトルに近いことがわかりました。差スペクトルとステアリン酸マグネシウムのライブラリスペクトルをFig.5に示します。

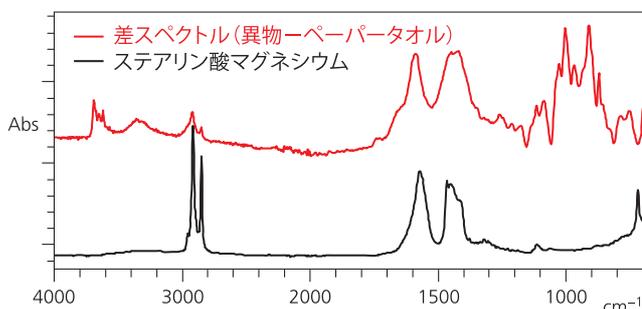


Fig.5 差スペクトルとステアリン酸マグネシウムのライブラリスペクトル

カオリンやステアリン酸マグネシウムは、添加物として樹脂製品に広く使用されている物質です。これら添加剤に由来したピークは、主な成分のピークに重なって小さな違いとして現れるのが一般的ですので、これらを同定するには差スペクトルの活用が効果的です。

### 3.差スペクトル計算の留意点

スペクトルAとBの引き算とは、スペクトル全体の演算として「 $A-B$ 」を計算します。しかし、実際の測定結果ではスペクトルAとスペクトルBの全体的な強度が異なり、AとBの両方に含まれる成分のピーク強度も一致しないことが普通です。スペクトルAとBを単純に引き算しただけでは、消去したいピークが残ったり、逆に引き過ぎて逆向きのピークとして現れたりします。そこで、実際の計算では「 $A-kB$ 」、すなわち目的とするピークが消去されるように係数 $k$ を掛けて、計算結果を調整します。差スペクトルを求める「データ演算」(スペクトル演算)には、この係数 $k$ の調整機能があります。

Fig.4の差スペクトルについて、係数 $k$ を大きく変化させた計算結果をFig.6に示します。上側の差スペクトルは係数 $k$ がやや小さいため、差スペクトル計算の効果が小さく、まだ元の異物スペクトルによく似ている状況です。「ちょっと引き足りないかな?」という印象です。一方、下側の差スペクトルは係数が大きすぎたために、下向きのピークとなった部分が目立っている例です。「ちょっと引き過ぎたかな?」という印象です。

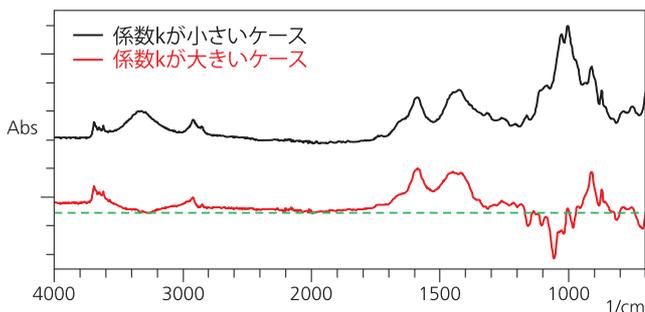


Fig.6 差スペクトルの係数kの大小と計算結果の違い

これらの引き足りない／引き過ぎといった判断は必ずしも明らかな基準があるわけではありませんので、気軽に何段階か試した差スペクトルを求めてみても良いと思います。目安としては、目的とするピークが消去されるように係数 $k$ を設定しますが、Fig.6に緑色の点線で示したようなベースラインを想定し、これを大きく超えて下向きのピークが目立った場合は、係数 $k$ を微調整して下向きのピークが解消される係数 $k$ に留めることがポイントです。

Fig.4の差スペクトルでは、Fig.3で1028 $\text{cm}^{-1}$ 付近のピークの強度を合わせて表示したことから、このピーク強度が消去されるような係数 $k$ を一旦設定しました。このとき、他の波数域でベースラインを超えて下向きのピークが大きく現れましたので、この下向きピークが現れない程度の係数 $k$ に再調整しました。このような差スペクトルの計算手順をTable1にまとめました。

Table 1 差スペクトルの計算手順

1	計算する2つのスペクトルを重ね書きする。
2	スペクトル全体の強度を合わせて表示し、2つのスペクトルを詳しく比較して、消去したいピークの見当をつける。
3	このピークが消去されるように係数kを設定して計算する。
4	計算結果を確認する。ベースラインを超えたピーク(吸光度表示では下向き、透過率表示では上向き)が目立った場合は、これが解消されるように係数kを微調整する。

なお、差スペクトルを計算する場合は、2つのスペクトルの全体的な強度がなるべく近いものどうしで計算すると、より良い差スペクトルが得られます。透過法では試料の濃度や厚みの調整により、またATR法では試料とATRプリズムの密着度合によりスペクトル全体の強度が変わります。調整が可能であれば、強度をなるべくそろえて測定した結果を使って計算します。

#### 4. フィルムのコーティング測定と差スペクトル計算

ポリエチレンテレフタレート (PET) 製のフィルム表面に施されたシリコン樹脂コーティングを調べるため、コーティングあり/なしの2検体、それぞれの表面を一回反射ATR法で測定しました。得られた赤外スペクトルをFig.7に重ね書きで示します。

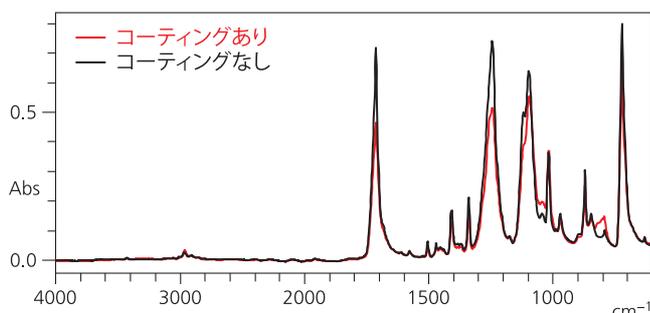


Fig.7 PETフィルムにおけるコーティングあり/なしの比較

ピークの一致/不一致を詳しく比較するため、スペクトル全体の強度を合わせて表示し、観察します。1714 cm<sup>-1</sup>付近のピーク強度を合わせた表示をFig.8に示します。1300cm<sup>-1</sup>以下の領域でのピーク形状の違いがシリコン樹脂コーティングに由来したものと思われる。

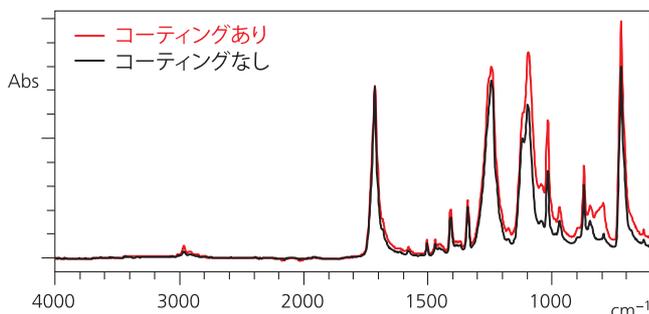


Fig.8 PETフィルムにおけるコーティングあり/なしの比較 (強度を合わせて表示)

コーティングあり-コーティングなしの差スペクトルを求め、別途測定したシリコン樹脂のスペクトルと合わせてFig.9に示します。

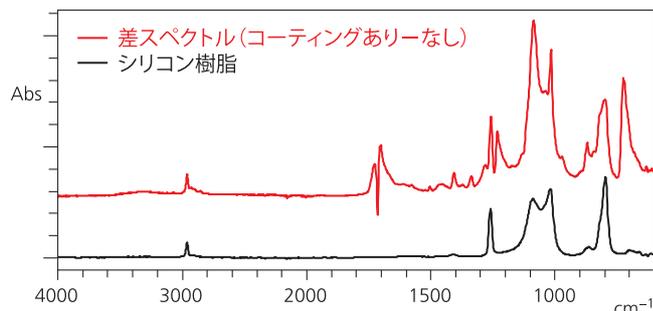


Fig.9 差スペクトル(コーティングあり-なし)とシリコン樹脂のスペクトル

基材のPETは比較的強いピークを多く示しますので、Fig.8のコーティングに由来したピークはあまり明瞭ではありません。シリコン樹脂のスペクトル形状を知る方でも、これらの違いからシリコン樹脂のスペクトルを想像できる人は多くはないと思います。差スペクトルでは、PETのピークに由来した処理残差(引き残り)が1714cm<sup>-1</sup>付近他に残ってはいますが、シリコン樹脂のピークが明瞭に現れています。

#### 5. 終わりに

一般に示される差スペクトルの多くは、引き算の係数kの調整においてトライアンドエラーを経たものです。あまり難しく考えることなく、気軽に差スペクトルを求めてみることをお奨めします。異物、つまり不明な物質の解析ですから、その手順や過程に明らかな基準があるわけではありませんので、結果を推定しながら差スペクトル計算を試行してみる、といった表現が適切かもしれません。スペクトル解析における小さな違いの比較や異物の同定に差スペクトルを活用してみてください。

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 (FTIR) 関係の講習会のご案内

島津製作所 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では、フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) 関係の講習会を開催しております。開催場所は講習会によって異なりますが、京都会場 (京都府京都市)、秦野会場 (神奈川県秦野市)、東京会場 (東京都千代田区) です。

2014年4月現在行っているFTIR関係の講習会は以下の通りです。

FTIR初級 <b>New!</b>	
内 容	赤外分光法の基礎に関する講義と、全反射測定装置を用いた測定法の実習をしていただきます。
対 象 者	赤外分光法に関する基礎的な知識と全反射測定に関する知識・技術を習得されたい方
使用予定装置	IRTracer-100、IRAffinity-1Sのいずれか
開 催 地	京都、秦野
講 習 日 数	1日
プログラム	午前：講義 赤外分光法入門 午後：実習 全反射測定、質疑応答

赤外スペクトルの読み方	
内 容	赤外分光法の基礎的な知識、およびスペクトル解析の基礎を習得していただきます。
対 象 者	赤外スペクトルの解析に関する基礎的な知識を習得されたい方
使用予定装置	実機を用いた実習は行いません。
開 催 地	京都、東京
講 習 日 数	1日
プログラム	午前：講義 赤外分光法の基礎 午後：講義 スペクトルの解析方法、問題演習、 スペクトル検索ソフトウェア/部分構造解析ソフトウェアの実演

赤外顕微鏡操作	
内 容	赤外顕微鏡AIM-8800の基本的な測定操作、試料の前処理方法などについて実習していただきます。
対 象 者	赤外顕微鏡AIM-8800をお使いの方
使用予定装置	IRTracer-100、IRAffinity-1Sのいずれか、AIM-8000
開 催 地	京都、秦野
講 習 日 数	1日
プログラム	午前：講義 赤外顕微鏡の基礎、実習1 基本操作 午後：実習2 微小試料の取り出し、薄片試料の作製法、 ダイヤモンドセルを用いた透過法他

LabSolutions IR操作 <b>New!</b>	
内 容	LabSolutions IRの基本的な測定操作、データ処理操作などについて実習していただきます。
対 象 者	LabSolutions IRソフトウェアをお使いの方
使用予定装置	1人1台のノートPCを操作しながら実習を行います。(FTIR実機は使用いたしません。)
開 催 地	京都、東京
講 習 日 数	1日
プログラム	午前：実習1 基本操作、実習2 データ処理 午後：実習3 検索、印刷、実習4 マクロ機能

各講習会の開催日程、プログラム、受講費用などの詳細は島津製作所分析計測機器 (分析装置) ホームページ <http://www.an.shimadzu.co.jp/> をご参照ください。ホームページの「サポート > 講習会情報」からご覧いただくことができます。

FTIR以外にも紫外可視分光光度計 (UV)、原子吸光光度計 (AA)、ICP発光分析装置 (ICP-AES)、ICP質量分析装置 (ICP-MS) の講習会も行っております。合わせてご覧ください。