

FTIR

TALK LETTER

Vol. 23
September 2014



色よし、味よし、姿よし。香り高き京野菜。

FTIRを用いた機能性ナノ微粒子の構造解析とバイオプローブ開発 …… P. 2

LabSolutions IR レポートテンプレートの作成方法 …… P. 7

プライベートライブラリの活用 …… P. 10

Q&A 定量下限値(定量限界値)、検出下限値(検出限界値)は
どのように求めればよいですか? …… P. 13

紫外・可視・近赤外分光光度計 UV-3600 Plus
紫外可視分光光度計 UV-1280 …… P. 14

FT-IRを用いた機能性ナノ微粒子の構造解析とバイオプローブ開発



京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻 重合化学研究室 助教:田中一生, 教授:中條善樹

1.はじめに

金属ナノ粒子は金属原子やバルク金属とは違った特異な物性を示すため、ナノテクノロジーの基盤材料として注目されている。特に近年、金属ナノ粒子が示す特異な光学・磁氣的性質を元にして、様々なナノマテリアルが開発されてきている。ここで、金属ナノ粒子単独の物性は、粒子のサイズ・形状に依存しているが、これらが一定である場合には粒子間距離や高次構造に大きく依存する。そのため、サイズや形状を制御した合成法に加え、自己組織化を利用してナノ粒子を配列・集積化する技術や、外部刺激にตอบสนองして集積し、粒子間距離や高次構造を制御できる技術の開発が注目されている。これらの設計に従って所望の構造を構築していくためには、ナノ微粒子の表面の化学構造を正確に把握しなくてはならない。一方、これらの金属ナノ粒子は紫外から可視光を散乱・吸収することのみならず、強力な消光剤として働くため光学特性を調べることはほとんどの場合難しい。さらに超常磁性酸化鉄(SPIO)の様な強磁性を有するものはNMR測定への適用が困難である。したがって、構造解析を行うにあたり、通常有機小分子で行われている手法が適用できないことが多い。そのような場合においても、IR測定はナノ微粒子の表面構造について詳細な情報を与えてくれる。本稿では、SPIOや金をはじめとした金属ナノ粒子を用いた材料開発におけるIRの有用性について述べる。特に、金属ナノ粒子を有機置換基で修飾し、特にIRが構造解析で役立つ例について述べる。さらに、ここで得られた修飾ナノ微粒子の応用についても紹介する。

イミダゾリウムはイオン液体の代表的な構造単位であり、近年その合成・物性・応用などについて数多くの報告がある。しかし、イミダゾリウムを機能性の部位として用いた研究例は少なく、特に金属ナノ粒子表面に被覆した報告は無かった。そこで我々はこれまでに、表面にメチルイミダゾリウムを修飾した金属ナノ粒子を合成し、水中でのアニオン添加による吸収波長制御¹や、pH応答²が可能であることを報告した。より精密な粒子の分散状態制御である粒子間距離

制御が達成できれば、イミダゾリウム修飾はナノ粒子機能化の基盤技術として利用できる可能性がある。これらのことから、イミダゾリウム塩で修飾されたナノ微粒子合成とIRを用いた解析について述べる。

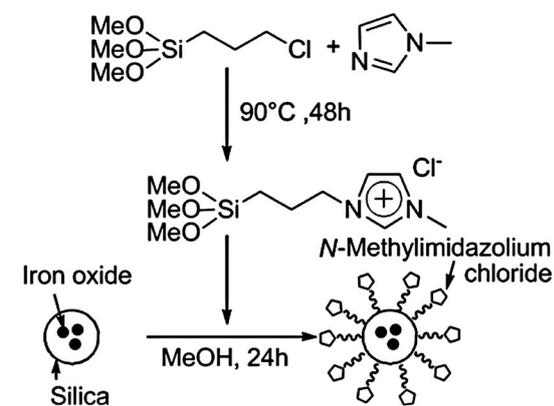
2.イミダゾリウム修飾SPIOの応用

粒径10~数十nmの酸化鉄の微粒子は、粉末の状態では強磁性体であるが、水中への分散状態では粒径が小さいために熱運動の効果が無視できず、磁気ヒステリシスを示さないなど常磁性物質と似たような挙動を示す(超常磁性)。このため、超常磁性酸化鉄(SPIO)と呼ばれる。NMRの測定において、SPIOは周囲の原子核における横緩和を促進する。この現象を利用すると、MRIにおけるT2強調画像において黒い影を得ることができる(陰性造影効果)。さらに、局所的な部位での横緩和時間の測定から、定量的にSPIOの存在量を見積もることができる。また、SPIOにはその大きさに由来した重要な特性がある。正常組織と比べ、腫瘍組織では血管新生が不完全であることから、血管壁に隙間が多く、透過性が亢進した状態となっている。このため、数十から数百nmの大きさを持つ物質を血中に滞留させると、それらの隙間から漏出し、徐々に蓄積されることがある(Enhanced Permeation and Retention effect, EPR効果)。実際、SPIOの表面に生体適合性付与のために修飾を施したものは、腫瘍領域へ蓄積することが確認されている。したがって、癌の検出においてSPIOは多用されている。このようにバイオプローブ開発の分野においてもナノ粒子は足場材料として有用性が高い。

SPIOは現在、市販MRI造影剤として用いられており、水溶液中で粒子の分散性を保つために、デキストランなど多量の表面修飾剤が用いられている。しかし、これらの修飾剤は分散性と生体への親和性のみを担っており、応答や認識などの機能は示さない。我々はこれまでの研究で、SPIO表面にシリカコーティングを施し、表面にイミダゾリウム塩を有するコアシェル型ナノ粒子を報告した³。生体中で高い安定性を示しつつ、外部刺激にตอบสนองして凝集挙動の

変化が見られた。一方で、シリカコーティングによって造影剤としての感度は低下するという問題がある。そこで我々は、この問題を解決するため、複数のSPIOをコアに持つコアシェル型ナノ粒子を作製し感度を向上させることを目的とした。また、シリカ層を削ることによる磁気シグナル増強も試みた。

界面活性剤を用いた逆ミセルをテンプレートとしてコアシェル型ナノ粒子 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$) を作製した。さらにスキーム1に示すように、メタノール中でイミダゾリウムカチオンを修飾した ($\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{MImCl}$)。ここで、イミダゾリウム塩の導入を調べるため、解析を試みた。得られた試料はどちらも黒色の粉末であり、可視光領域の光は吸収されてしまう。また、磁性を有していることからNMR測定ができない。以上のことから、得られたナノ粒子の構造解析をFT-IRにより行った(図1)。イミダゾリウム塩はC-N結合間の伸縮振動に由来する吸収帯を 1167 cm^{-1} に示すことが知られており、実際、修飾後の試料より 1200 cm^{-1} 付近に吸収の増大がみられている。このことは、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{MImCl}$ の表面にはイミダゾリウム塩が導入されたことを示している。



スキーム1. イミダゾリウム塩修飾SPIOの合成法。

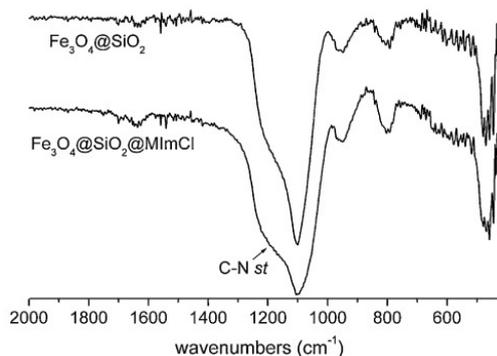


図1. 修飾SPIOのFT-IRスペクトル。

$\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{MImCl}$ のメタノール分散液を6000 rpmで5分間遠心分離した後の上澄みをサンプルAとした。また、1000 rpmで5分間遠心沈降させて得られた沈殿をサンプルBとした。さらに、粒径の測定は透過型電子顕微鏡

(TEM)により行った(図2)。また、サンプルA、Bをそれぞれのナノ粒子の分散液をアガロースゲル中に封入し、MRI測定を行った(図2)。遠心分離により得られた複数コアをもつ $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{MImCl}$ の沈殿を10、1、0.1 mMの水酸化ナトリウム水溶液に再分散させたのちに、時間経過によるシェル厚の変化をTEM画像より測定した。アルカリ処理の過程でイミダゾリウム塩の層が剥離してしまった $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ の表面を再度イミダゾリウム塩で修飾して、これをサンプルCとした。さらに、NMRによりT2緩和度の測定を行った。

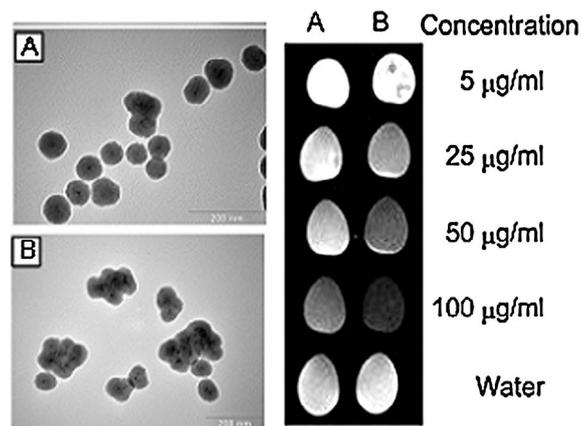


図2. サンプルAとBのTEM画像とMRI撮像の結果。

図2より、サンプルAでは単数コアのナノ粒子が、サンプルBには複数のコアを持つナノ粒子が主に観測され、有意な差がみられたことから、遠心分離によるコア数の選別が可能であることがわかる。またMR画像においてサンプルBの方がより高いコントラストが得られた。さらにT2緩和時間を算出したところ、サンプルBの分散液はサンプルAの分散液より大きな緩和速度を示した(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$, A: 7.9 ms, B: 5.7 ms)。これらの結果から、コアとなるSPIOの数を選別することで造影能を改善できることが示された。一方、水酸化ナトリウム水溶液によりシリカ層のエッチングを行った結果、10 mMの溶液を加えてから2時間後までは速やかにシェル層の厚さが減少したが、その後は顕著な減少は見られなかった。得られた粒子の表面をイミダゾリウム塩で再び修飾したサンプルCについてもサンプルA、Bと同様に緩和度の測定を行った結果、 $A < B < C$ (図3)という順で大きなT2緩和速度を示した。このことから、本研究における手法が磁気シグナル増強に効果的であることがわかる。また、同じ測定条件で市販品のフェルカルボトランと比較した結果、複数コアのサンプルAの値が上回ったことから、本手法によって得られた粒子が高い造影効果を持つことがわかる。また、表面に修飾したイミダゾリウムカチオンは周囲のイオン環境に応答し得る機能分子なので、本手法は粒子表面に機能性を持たせた上で、磁気シグナルを増強することができた。⁴

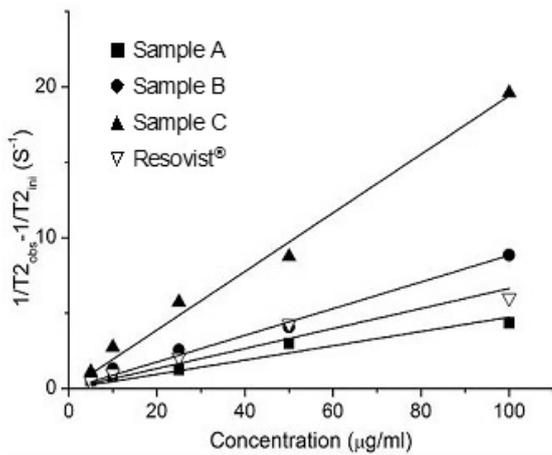


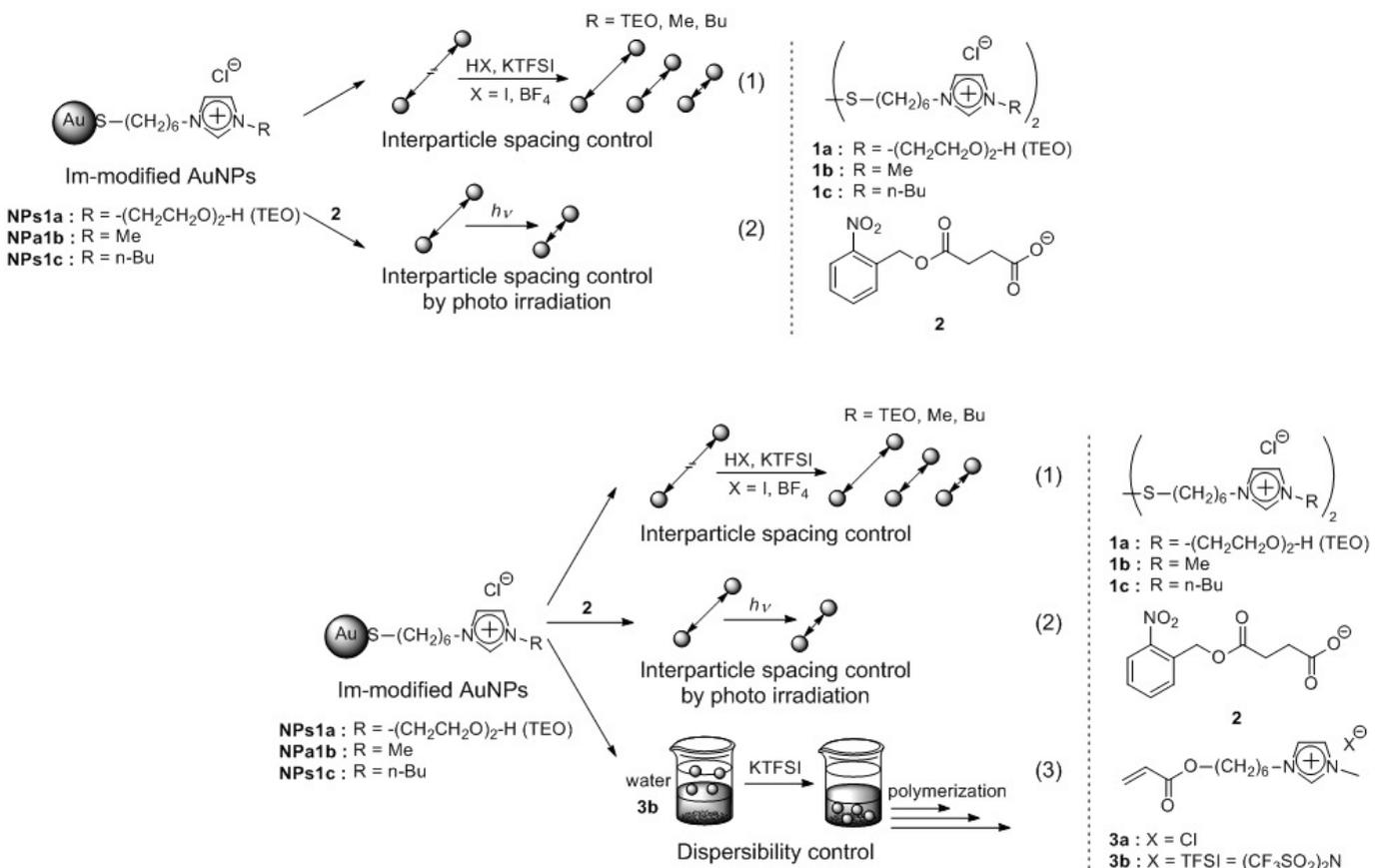
図3. 修飾ナノ微粒子の緩和度測定の結果。
傾きが大きいものほど緩和能(感度)が高いことを意味する。

3. イミダゾリウム修飾金ナノ微粒子の合成とその応用

金のナノ微粒子は表面プラズモン共鳴に由来した光吸収帯を可視光領域に有する。さらに、ナノ微粒子の粒径や凝集状態で吸収帯の波長が変化することから、光学材料としての利用も行われている。そこで本研究では、粒子間距離が制御可能なナノ微粒子の合成を目的とし、3種類のイミダゾリウム塩修飾金ナノ微粒子を合成した(スキーム2)。最初に

表面修飾剤の親水性の違いを利用し、アニオン交換による水中での粒子間距離制御を行った。また、アニオンへ光応答性構造を導入し、光応答によって粒子間距離を変化させるナノ微粒子を合成した。最後に、メチルイミダゾリウム塩で被覆し、類似構造を持つビニルモノマーに溶解し、またアニオン交換により重合性の疎水性イオン液体に相移動することを見出した。これらの合成と結果について述べる。

スキーム2にしたがい、イミダゾリウム塩修飾金ナノ微粒子を合成した。⁵ 金ナノ微粒子は種々イミダゾリウム塩存在下、塩化金酸(Ⅲ)を水素化ホウ素ナトリウムで還元することで合成した。室温で1時間攪拌後、限外濾過によって未反応成分および塩を除き精製を行った。得られたナノ微粒子の構造解析はまずFT-IRにより行った。SPIOの場合と同様に、スペクトルよりイミダゾリウムの存在を示す1636 cm⁻¹付近に吸収ピークを確認した。さらに、透過型電子顕微鏡により良分散のナノ微粒子が得られていることを確認した後、粒径の測定を行った。また、動的光散乱法(DLS)でも粒径を調べた。熱重量分析の結果より、イミダゾリウム塩の導入量の算出を行った。また、紫外-可視吸収スペクトルより、金の表面プラズモンに由来した吸収帯が観測された。以上の結果から、目的のナノ微粒子が得られていることを確認した。



スキーム2. イミダゾリウム修飾金ナノ微粒子の凝集制御。

まず、イミダゾリウム塩はカチオンおよびアニオンの構造設計により親水性を微細に調整でき、アニオン交換も容易であるという特性を持つ。この点に注目し、疎水相互作用による粒子間距離の制御を検討した。NPs1a-1cの水溶液に1に対して100当量のHX_{aq} (X = Cl, BF₄, I) もしくはKTFSI_{aq} (TFSI = (CF₃SO₂)₂N) を加え、紫外-可視吸収スペクトル測定とTEMによる観察を行った。すべてのナノ粒子においてHClを加えても吸収波長の長波長シフトは観察されなかった。これに対しHI、HBF₄およびKTFSIを加えると吸収が長波長シフトし、その吸収波長は1の親水性に依存した(図4)。これはアニオン交換によりナノ粒子表面の疎水性が高まり、疎水相互作用によってナノ粒子同士が会合したためと考えられる。TEM画像からも疎水アニオン添加後にナノ粒子同士が会合していることを確認した。また、TEM画像の解析から、HX_{aq} (X = BF₄, I)、KTFSIを加えた後のナノ粒子間の平均粒子間距離も1の親水性に依存していることがわかった(表1)。表面プラズモン吸収は粒子間距離のほか会合体の大きさにも依存するが、DLS解析において会合体のサイズの顕著な増加は認められなかった。以上のことから1に導入した置換基の親水性の違いにより、粒子間に働く疎水相互作用の強さが異なるため、粒子間距離を制御できたと説明できる。

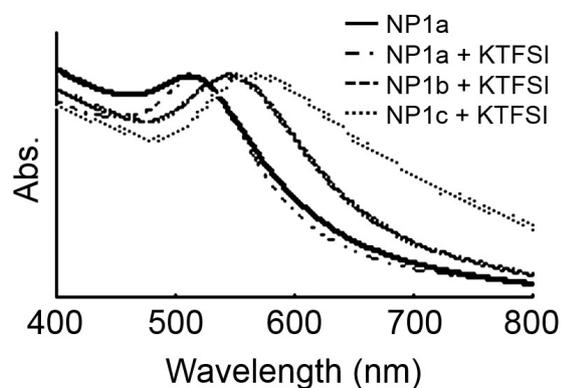


図4. イミダゾリウム修飾金ナノ微粒子に塩を添加した場合の光吸収能の変化。

表1. 吸収スペクトルのピーク位置とKTFSI塩添加後の粒子間距離

NPs	NPs1a	NPs1b	NPs1c
λ_{\max}	518 nm	546 nm	566 nm
KTFSI添加後	— ^a	1.4 ± 0.5 nm	1.1 ± 0.3 nm

^aAggregation was not observed.

さらに、イミダゾリウム塩はアニオン交換反応により様々な構造のアニオンを容易に導入できるという特徴を持つ。これを利用して、金ナノ粒子表面へ光応答性アニオン(2)を導入し、光応答性金ナノ粒子を合成した。NPs1bに2のナトリウム塩(2-Na)を加え、1時間放置した。限外濾過による精製後のナノ粒子の吸収波長は515 nmから522 nmに長波長シフトしていた。得られたナノ粒子水溶液に低圧水銀ランプを10分間照射すると、吸収が530 nmに長波長シフトした(図5)。TEM画像の解析から2-Na添加の時点でナノ粒子は会合体を形成し、光照射により平均粒子間距離が2.2 ± 0.7 nmから1.6 ± 0.5 nmに縮まっていることがわかった。またDLS解析から、ナノ粒子会合体の流体力学的直径は光照射前後で11.3 ± 2.0 nmから8.3 ± 2.5 nmとなったことが観察された。以上のことから、光刺激により粒子間距離が縮まり、その結果ナノ粒子の表面プラズモン吸収を制御できたとはいえる。NPs1a、NPs1cを用いて同様の実験を行った結果、光照射によって粒子間距離が縮まることを確認した。また、光照射後の吸収波長は1の親水性に依存し、1を設計することにより制御できることがわかった(表2)。

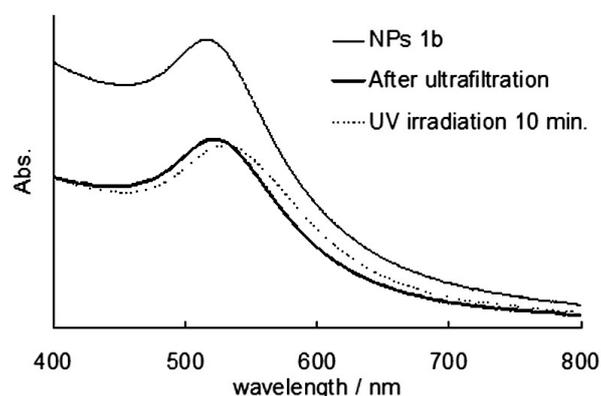


図5. イミダゾリウム修飾金ナノ微粒子への光照射後の光吸収能の変化。

表2. 吸収スペクトルのピーク位置と光照射後の粒子間距離

NPs	NPs1a	NPs1b	NPs1c
λ_{\max}	525 nm	530 nm	537 nm
粒子間距離	1.6 ± 0.5 nm	1.6 ± 0.5 nm	1.6 ± 0.8 nm

最後に、修飾金ナノ微粒子が類似構造を持ったイオン液体に溶解することを利用し、重合性官能基を有するイオン液体へ高濃度分散させた。得られた溶液のラジカル重合により、金ナノ粒子含有ゲルの合成を行った。**NPs1b**を**3a**に溶解させ、架橋剤、水溶性アゾ開始剤とともに窒素下80°Cで12時間反応させ、金ナノ粒子含有ゲルを合成した。図6に得られたゲルのFT-IRスペクトルを示す。1415 cm⁻¹ (ビニル基の面外振動)、983 cm⁻¹、839 cm⁻¹ (C-H基の面外振動)の吸収ピークが反応後に消失した。この結果から、ゲル化が進行したといえる。また、**3b**に**NPs1b**水溶液を加えると**3b**は水に溶解しないため、二層に分離した。ここへ過剰量 (**1b**に対して1000当量)のKTFSIを加えると、**3b**層へ金ナノ粒子が相移動した。このモノマー**3b**を先と同様にAIBNを開始剤として反応しゲルを合成した。それぞれのゲルは金ナノ粒子/モノマー組成比を変化させることで金ナノ粒子導入率を変化させることが可能であった。

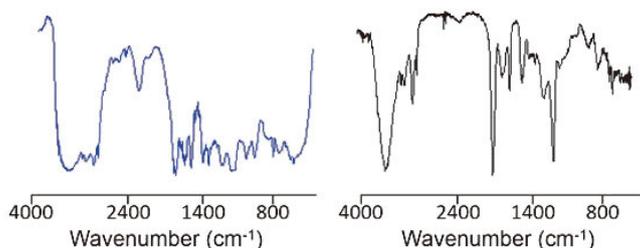


図6. イミダゾリウム基含有アクリル酸エステル(左)とヒドロゲルのIRスペクトル(右)。

4. おわりに

以上で述べたように、ナノ微粒子は粒子の素材と表面修飾により多彩な機能を発現することが可能である。したがって、例えば生体中の様々な場面に対応したプローブを作成することができる。また、光学材料として特異な機能を得ることも期待される。この中で、IRはナノ微粒子の表面構造を調べる上で、簡便に詳細な情報を与えてくれることから、強力な解析ツールである。これらの利点から、IRはナノ微粒子を含むナノマテリアル作成において無くてはならない解析手法の一つであるといえる。

参考文献

1. Tanaka, K.; Kitamura, N.; Morita, M.; Inubushi, T.; Chujo, Y. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2008**, *18*, 5463–5465.
2. Minehara, H.; Naka, K.; Tanaka, K.; Narita, A.; Chujo, Y. *Bioorg. Med. Chem.* **2011**, *19*, 2282–2286.
3. Tanaka, K.; Narita, A.; Chujo, Y. *Compos. Interface.* **2013**, *20*, 27–32.
4. Tanaka, K.; Narita, A.; Kitamura, N.; Uchiyama, W.; Morita, M.; Inubushi, T.; Chujo, Y. *Langmuir* **2010**, *26*, 11759–11762.
5. Miyoshi, E.; Naka, K.; Tanaka, K.; Narita, A.; Chujo, Y. *Colloids Surf., A* **2011**, *390*, 126–133.

LabSolutions IR レポートテンプレートの作成方法

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット 山本 学史

赤外分光光度計制御ワークステーションLabSolutions IRは以前の制御ソフトウェアであるIRsolutionと比較して、多くの機能が追加・改良されて、より使いやすくなりました。その機能の1つにレポートテンプレート機能があります。この機能はレポート出力の項目やレイアウトをユーザーが自由に編集することができるものです。本稿ではレポートテンプレートの作成方法、登録方法をご紹介します。

1. レポートテンプレートとは

LabSolutions IRのレポートテンプレート機能は、印刷出力結果のレポートウィンドウ上に測定データのグラフやパラメータ、スペクトル検索結果などの情報を配置して、印刷用のテンプレートを作成する機能です。LabSolutions IRでは標準でいくつかのレポートテンプレートをご用意していますが、目的に合ったレポートテンプレートをお客様が作成することも可能であり、より理解しやすい形式のレポートを作成することができます。

作成したテンプレートはレポートテンプレートファイルとして保存することができ、テンプレートを指定して印刷したり、LabSolutions IRの画面と関連付けて印刷したりすることができます。

2. IRsolutionからの改良点

LabSolutions IRのレポートテンプレート機能は、IRsolutionと比較して、以下の点が改良されています。

①印刷結果がイメージのまま編集可能 (Fig.1参照)

印刷編集画面でアイテムを配置する際、IRsolutionでは表示が実際のグラフではなくて枠のみ (Fig.1 (a) のView|Graph) であったり、日時アイテムであれば \$(IR Spectrum|Created) のように、実際に印刷される内容ではありませんでした。一方、LabSolutions IRでは実際のグラフの波形や2014/07/09 10:58:17のように、実際の日時が表示されるため、レイアウトの確認や配置の微調整にかかる時間が軽減されるようになりました。

②アイテム名が完全日本語化

印刷可能なアイテムが完全日本語化されました。例えば、積算回数はIRsolutionにおいて“No of Scan”と英語表記でしたが、LabSolutions IRでは“積算回数”のように、日本語表記になっており、印刷したいアイテムの選択が容易になりました。

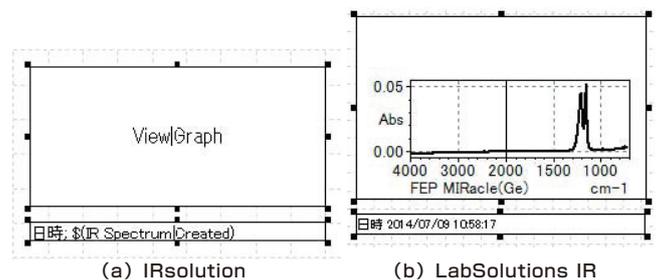


Fig.1 印刷編集画面の表示

3. レポートテンプレートの編集画面でできること

レポートテンプレートの編集画面では、グラフやピークテーブルなどの様々なアイテムの中から、必要なものをレポートウィンドウ上にドラッグすることで印刷レイアウトを編集することができます (Fig.2参照)。アイテムは項目ごとにまとめられており、項目の左側にある田ボタンをクリックすることで、その項目に含まれているアイテムを展開して表示することができます。

アイテムはレポートウィンドウ上で位置や大きさを変更することができるほか、プロパティウィンドウからそのアイテム特有の設定を行うことができます。例えば、スペクトルのグラフアイテムに関してはグリッド表示のオン/オフや、X軸範囲の指定といった項目について指定することができます。

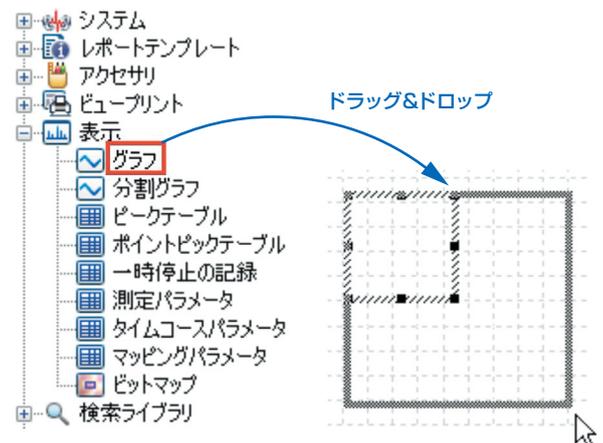


Fig.2 アイテムの追加

4. 基本的なレポートテンプレートの作成

ここでは、ピーク検出結果印刷用のレポートテンプレートの作成手順をご紹介します。前提条件としてスペクトルデータファイルが既に開かれており、ピーク検出が実施済みであるとしてします。

まず、レポートテンプレートの編集をするために印刷編集画面を開きます。印刷編集画面はLabSolutions IRの再解析プログラム、または各種測定プログラムのメインツールバーの[印刷編集]タブから表示することができます。

次にアイテムウィンドウからレポートとして出力したい項目をレポートウィンドウにドラッグ&ドロップします。ここでは[システム]カテゴリから①[日時] ②[名前]を、[表示]カテゴリから③[グラフ] ④[ピークテーブル] ⑤[測定パラメータ]を、[プロパティ]-[スペクトル]カテゴリから⑥[ファイル名]のアイテムを選択しました (Fig.3参照)。

アイテムをクリックしてアクティブな状態にすると、プロパティウィンドウに変更可能な設定が表示されます。アイテムのプロパティには[データのソース]という設定項目があり、デフォルトでは“アクティブなタブ”すなわち表示画面でアクティブになっているタブ内のスペクトルデータをソースとする設定になっています。

③のようなグラフを表示するアイテムに関しては、プロパティウィンドウからグリッドの有無やX軸範囲などの設定をすることができます。グラフの線の色や太さの設定は表示画面のものが反映されるため、表示画面のグラフ上で右クリックして表示されるメニューの[グラフ設定]から編集します。なお、グラフを画像データとして取得したい場合は、[編集]メニューから[コピー]をクリックすることで、クリップボードへグラフの画像データをコピーすることができます。

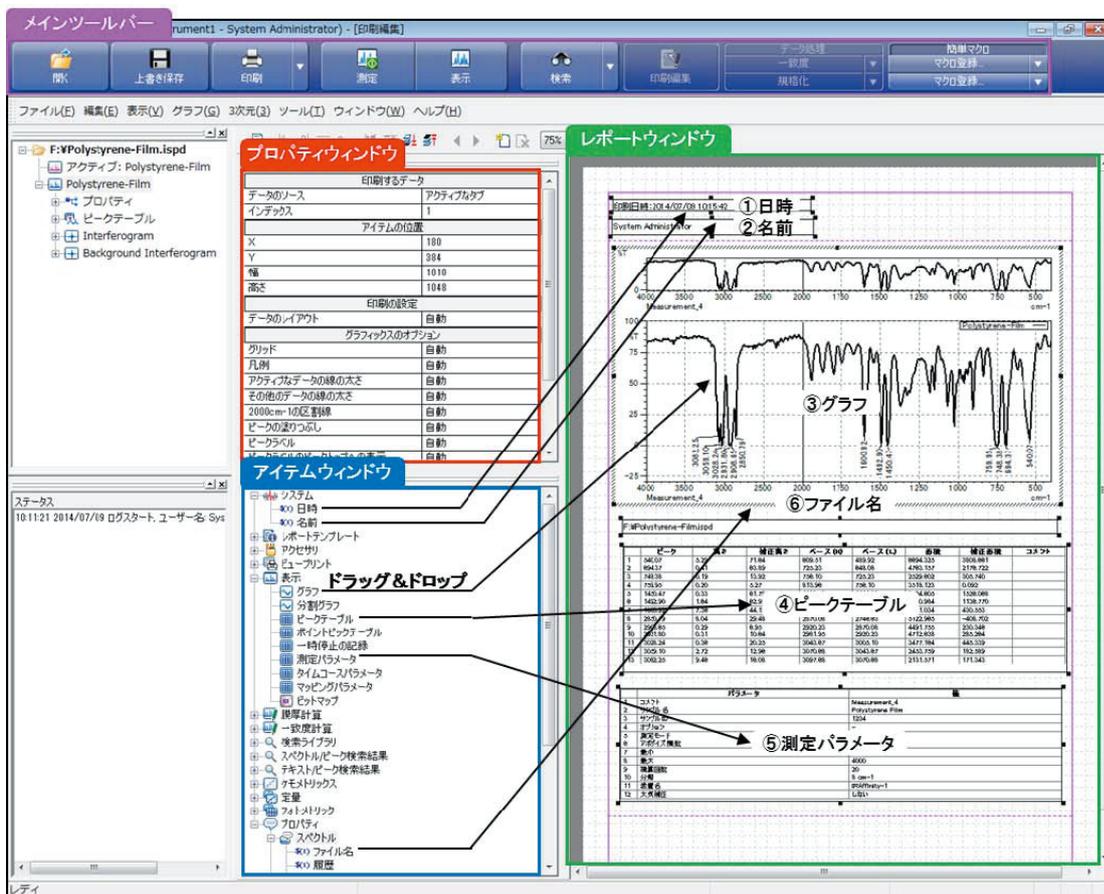


Fig.3 印刷編集画面



Fig.4 テキストの追加

①②⑥のようなテキストを出力するアイテムに関しては、アイテムの上で右クリックしてから[編集モード]をクリックすることで、任意のテキストを追加することができます (Fig.4参照)。例えば、①[日時]アイテムだけでは日時のみが出力されるため、日時の前に“印刷日時:”というテキストを追加し、項目の説明をするといった使い方ができます (Fig.4参照)。[編集モード]ではこのほか、フォントの種類やスタイル、サイズも編集することができます。

④ピークテーブルのアイテムでは、プロパティウィンドウ内にはレポート出力するピークNo.を指定する項目はありません。特定のピークのみを出力する場合は[表示]画面のピークテーブルの表から不要な行を選択し、右クリックメニューから[ピーク削除]を行ってください。ピークテーブルから削除された行はレポートには出力されません。

測定パラメータに関しては⑥のように[表示]カテゴリの中にある[測定パラメータ]アイテムを使う方法と、[プロパティ] - [測定パラメータ]カテゴリ内にある測定パラメータから個別のアイテムを選択する方法があります。前者の場合は測定パラメータを一括してレポートに追加できますが、測定パラメータは多数あるため、必要な項目のみを選択するにはデータオプションの項目の測定パラメータのボタンをクリックし、印刷項目の設定画面を開いてください。この画面でチェックボックスをオンにした項目のみがレポートに出力されます (Fig.5参照)。後者の場合は必要なパラメータを1つずつ個別のアイテムとしてレポートに記載することができます。

アイテムの内容とレイアウトが決まれば[ファイル]メニューから[名前を付けて保存]をクリックします。このまま印刷をする場合は[ファイル]メニューから[印刷プレビュー]をクリックし、印刷イメージを確認してから[印刷]をクリックします。

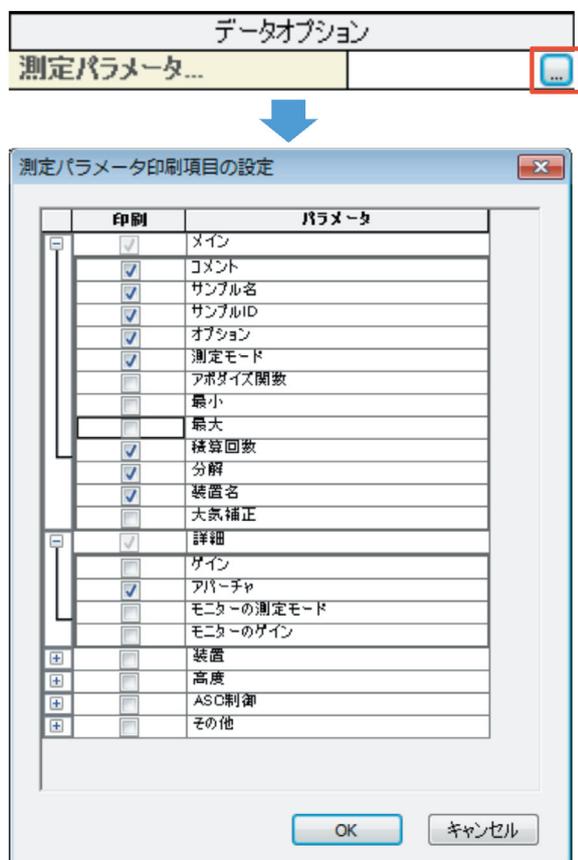


Fig.5 測定パラメータ印刷項目

5. レポートテンプレートの登録

保存したレポートテンプレートファイルは[ファイル]メニューの[テンプレートを指定して印刷]から印刷することができます。また、[ツール]メニューの[印刷の設定]から印刷可能なウィンドウに対してデフォルトのレポートテンプレートファイルを関連付けることができます。例えば表示ウィンドウに対してはデフォルトの状態では“data_p.irtm”というレポートテンプレートが割り当てられていますが、これを変更することで毎回[テンプレートを指定して印刷]をする手間を省くことができます。

6. 小数点以下の桁数を変更する方法

LabSolutions IRでは測定データの値の小数点以下の桁数は項目ごとに変更することができます (Fig.6参照)。操作手順は以下の通りです。

- ① LabSolutions IRが起動している場合は終了させる。
- ② LabSolutions Managerを起動する。
(LabSolutionsへは管理者権限でログインします)
- ③ [管理ツール]-[システムの設定]から[データ処理の設定]を選択する。
- ④ データ項目ごとに小数点以下桁数を設定する。
- ⑤ LabSolutions Managerを終了する。

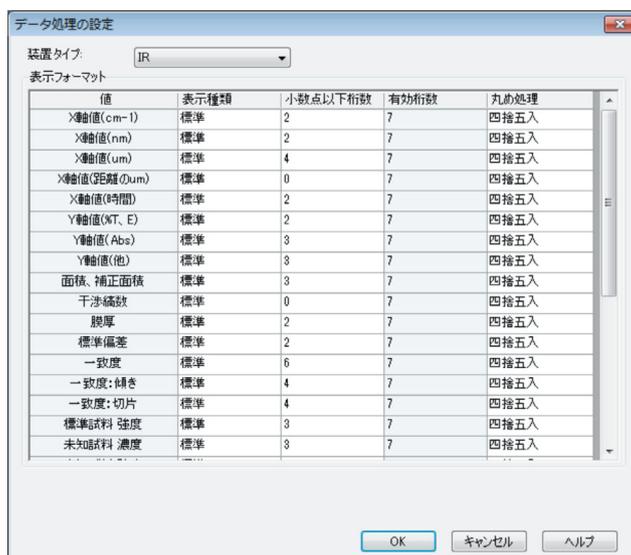


Fig.6 小数点以下の桁数変更画面

7. まとめ

今回ご紹介したレポートテンプレートは直感的な操作により作成、編集および登録することができ、非常に使い勝手が向上しております。お客様の分析の目的や測定データの運用に合わせたレポートテンプレートを作成し、業務の効率化にご活用ください。

プライベートライブラリの活用

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 岩崎 祥子

スペクトル検索にはライブラリ(データベース)が不可欠ですが、これは市販ライブラリとプライベートライブラリの2つに大別することができます。市販ライブラリ(装置標準装備のライブラリを含む)には一般的な物質や化合物が収録されているのに対し、プライベートライブラリはユーザーが独自に構築するため、任意の赤外スペクトルや情報を自由に収録することができます。

1.はじめに

前号Vol.22では、スペクトル解析手段として、差スペクトルの活用についてご紹介しました。差スペクトルは、小さなピークの違いの比較や異物の同定に有効であるということをお伝えしましたが、スペクトル解析手段としてプライベートライブラリの活用も有効です。今回はその特長や実例についてご紹介します。

2.プライベートライブラリと市販ライブラリの特徴

赤外スペクトルは物質により固有であり、有機物の定性分析に適しています。このときライブラリの活用が有効ですが、市販ライブラリは、測定手法やカテゴリー別に分かれており、様々な種類があります。一方、ユーザー独自にプライベートライブラリを作成することもできます。

たとえば、赤外スペクトルのピーク強度や波数位置は測定手法によって、異なることはよく知られています。正反射スペクトルはクラマース・クローニッヒ解析により、拡散反射スペクトルはクベルカ・ムンク変換により、また、ATRスペクトルはATR補正により、一般的な吸収スペクトルへ変換することができます。市販ライブラリを利用する場合、そのライブラリの測定手法と、検索対象の赤外スペクトルの測定手法が異なると、これらの補正や変換が必要です。しかし、プライベートライブラリを利用する場合、収録する赤外スペクトルと検索対象の赤外スペクトルの測定手法を揃えておけば、補正や変換することなく検索できます。

また、スペクトル検索では、赤外スペクトル全体の形状からスコア(類似度)を計算するため、赤外スペクトルの差異が小さい場合、スコアだけで判定することが難しくなります。市販ライブラリでは、低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンの違いやエチレン-プロピレン共重合体のブロック、ランダムなどの違いはスコア差が小さく、

判別が容易ではありません。しかし、プライベートライブラリであれば、たとえスコアに大きな差がなくても、着目ピーク情報などを入れておくことで詳細な同定・定性を行えます。

プライベートライブラリの作成には、サンプルの入手と測定が不可欠なため、時間と労力が必要です。しかし、たとえば、異物となりうるサンプルを収録する際に、そのサンプルの名前、部品番号、使用場所など、対象物質の詳細情報を合わせて記しておくことで、異物混入の原因究明に役立つこともあります。

一方、市販ライブラリの長所は大量のデータを測定の手間をかけずに入手できることです。ただし、購入する必要がある上、一般的でない物質は収録されていません。また、多くは純正品のライブラリになるため、たとえば検索するスペクトルが混合スペクトルである場合、解析が困難な場合もあります。また、異物分析の際、たとえ定性・同定情報が得られたとしてもその原因(異物がどこから来たか)は別途調べる必要があります。

プライベートライブラリと市販ライブラリの比較(長所と短所)をTable 1にまとめます。

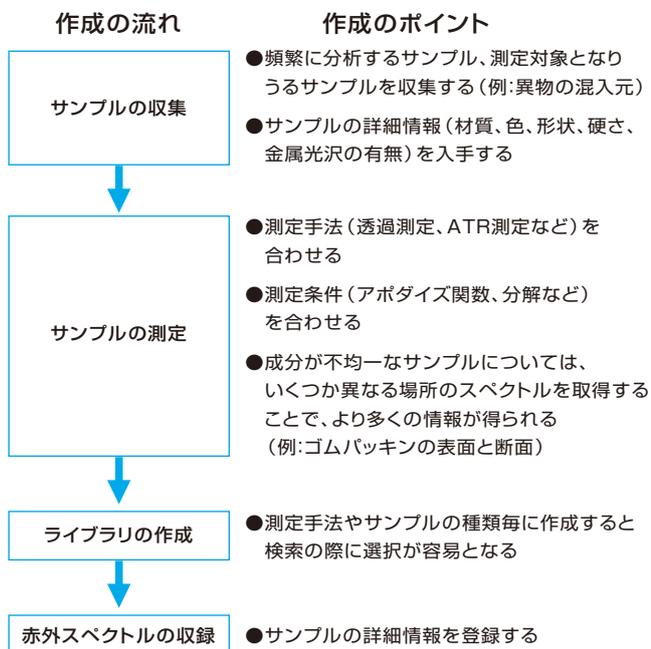
Table 1 プライベートライブラリと市販ライブラリの比較

	プライベートライブラリ	市販ライブラリ
長所	安価 収録データ・情報は自由 異物原因が直接判明	大量のデータを入手可能 測定の必要なし
短所	サンプルを入手、測定する必要あり → 手間がかかる 収録数が少ない	高価 一般的な物質のみ収録 物質名など一般的な情報のみ → 異物の原因は不明

3. プライベートライブラリの作成手順とそのポイント

ここで、プライベートライブラリの作成手順をTable 2にまとめます。

Table 2 プライベートライブラリの作成手順



以上、プライベートライブラリを作成するポイントを記載しましたが、スペクトル検索の精度を高めるためには、ライブラリに追加する赤外スペクトルの質も重要になります。

特に、透過測定などの場合、吸光度での最大ピークが検出器で線形なデータが得られる範囲(通常吸光度0から1.0程度)を越えないようにします。それ以上になると、ピークが頭打ちとなり、ピーク高さ比が変わってしまうためです。また、二酸化炭素や水蒸気など大気の影響が大きい場合は、大気補正が必要です。ライブラリ登録する際には、自動的に最大値で規格化するため、ベースライン補正は必須ではありませんが、以上の点に気をつけると、良質なライブラリを作成できます。

また、プライベートライブラリには、コメントとして、サンプル情報をなるべく多く書き込むことをおすすめします。

4. 水道異物ライブラリの紹介

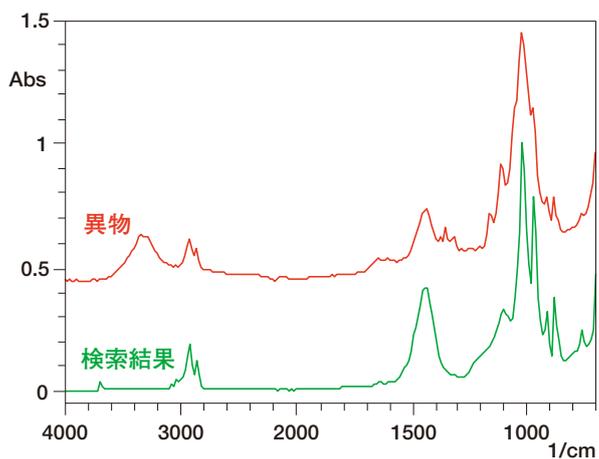
ここで、プライベートライブラリを作成するための参考ライブラリとして、水道異物ライブラリをご紹介します。水道異物ライブラリには実際に捕集された異物や市販の水道保守部品の赤外スペクトルを収録しています。さらに、エネルギー分散型蛍光X線分析装置(以下、EDX)の分析結果から得られた元素情報も登録されています。EDXプロファイルデータベースの詳細をご覧ください。また、定性・定量情報の他、試料の写真も収録されています。

ここで、水道水中から検出された異物を、1回反射ATR測定で分析した例を示します。このときの測定条件をTable 3に示します。赤外スペクトルの検索結果をFig. 1に示します。検索の結果より、異物は排水金具用パッキンによく似ていることがわかります。

このように、水道異物ライブラリは、実際の異物を集めたデータベースであるため、検索の適合率が格段によく、異物の材質の定性結果以外にも、色、形状、硬さ、金属光沢の有無、測定手法も収録されていることが特長です。

Table 3 装置および分析条件

Instrument:	IRAffinity-1S, MIRacle10 (Diamond)
Resolution:	4.0 cm ⁻¹
Accumulation:	40
Apodization:	Happ-Genzel
Detector:	DLATGS



赤外スペクトルデータベースによる検索結果の詳細情報:
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, 3Mg₄SiO₂H₂O)

主要元素 Cl, Ca, Si, Mg, S, Zn, Ti

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)

Fig. 1 異物の赤外スペクトルと検索結果と
データベースの詳細情報

5. 複合検索の有効性について

スペクトル検索の欠点として、登録されていない物質はヒットしない(類似スペクトルがない)という問題があります。特にプライベートライブラリはユーザーが登録した赤外スペクトルのみのため、登録数が少なかったり、予想していない対象物質が出てきた場合はヒットしにくくなります。

またこれ以外に、複数の類似スペクトルがヒットするものの、赤外スペクトル間に有意差が見られないというケースもあります。このような、赤外スペクトルだけで区別できない場合には、赤外スペクトル以外の情報も加えた複合検索も有効です。

通常、未知試料の特定は、試料形状や色などの状態、他の分析装置による情報なども加えて総合的に判断します。複合検索とは赤外スペクトルによるスペクトル検索と他の情報によるテキスト検索とを合わせた検索方法です。このような用途のためにも、プライベートライブラリに、サンプル情報を登録することは大変有効です。

6. 終わりに

現在、多くの市販データベースがあり、その数は22万件を超えますが、ここでは、プライベートライブラリの有効性についてご紹介しました。

プライベートライブラリの作成について、はじめの労力はかかりますが、一度作成してしまうと、それ以降、貴重なデータベースとなります。まずは、身近なサンプルを試しに登録し、その都度、頻繁に目にする赤外スペクトルを順次登録していくというのも有効です。オリジナルのデータベースを作成し、日々の業務にお役立てください。



今回のQ

定量下限値（定量限界値）、 検出下限値（検出限界値）は どのように求めればよいですか？



定量下限値、検出下限値とは、それぞれ定量、検出できる濃度の下限値です。一般的に、ブランク試料を繰り返し測定し、その標準偏差の10倍の吸光度に対応する濃度値を定量下限値、3倍の吸光度に対応する濃度値を検出下限値とします¹⁾。例として、島津アプリケーションニュースNo. A468Aで紹介している1回反射ATR法による脂肪油分の定量にて、定量下限値、検出下限値を求めてみました。

流動パラフィンに市販のサラダ油を混合した0.0、5.0、7.5、10.0、12.5、15.0%(w/w)標準試料を測定して、脂肪油分の検量線を作成しました。Fig.1は脂肪油分の吸収ピークです。分析条件など、詳しくはアプリケーションニュースをご覧ください。Fig.2は、1749cm⁻¹付近のピーク高さから作成した検量線です。

Table1は、ブランク試料として脂肪油分濃度0.0%の標準試料を10回繰り返し測定して、検量線と同様にピーク高さを求めた結果です。10回繰り返し測定した結果の標準偏差σは0.000275と求められました。

10σのピーク高さに対応する濃度が定量下限値、3σのピーク高さに対応する濃度が検出下限値ですので、Fig.2の検量線式より、定量下限値は1.1%、検出下限値は0.33%と求められました。

$$\begin{aligned} \text{定量下限値} &= 10\sigma / \text{検量線の傾き} \\ &= 10 * 0.000275 / 0.002486 = 1.1\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{検出下限値} &= 3\sigma / \text{検量線の傾き} \\ &= 3 * 0.000275 / 0.002486 = 0.33\% \end{aligned}$$

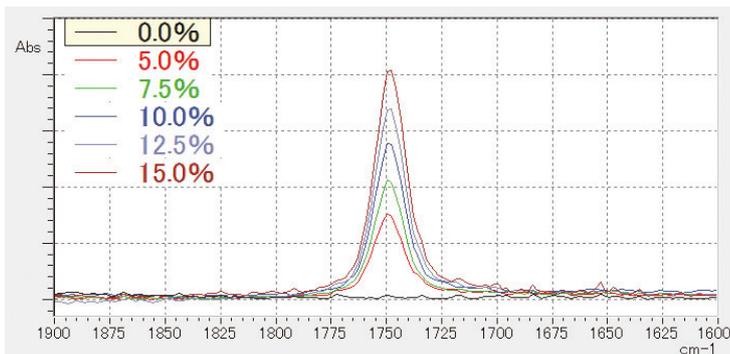
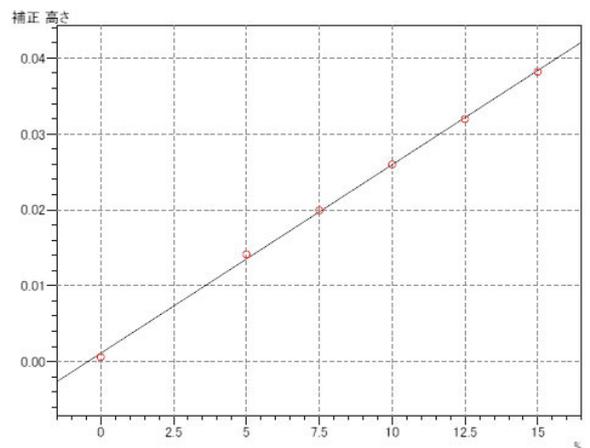


Fig.1 脂肪油分標準試料の吸収ピーク
(1600~1900cm⁻¹の拡大図)

なお、光の吸収係数は物質によって異なりますので、物質により定量下限値、検出下限値の計算結果も変わりますのでご注意ください。

参考文献

1) 上本道久：ぶんせき、2010、5



$$\text{補正高さ} = 2.486\text{e-}003 * \text{濃度} + 1.083\text{e-}003, r = 0.9996$$

Fig. 2 標準試料中の脂肪油分の検量線

Table 1 濃度0.0%の標準試料を
10回繰り返し測定したときの
ピーク高さと標準偏差σ

No.	ピーク高さ (吸光度)
1	-0.00015
2	-0.00008
3	0.00004
4	0.00021
5	0.00045
6	0.00003
7	0.00001
8	-0.00011
9	0.00061
10	0.00059
標準偏差σ	0.000275

先進の技術に基いた高感度、高分解、超低迷光が
新たなSolutionを導く

紫外・可視・近赤外分光光度計

UV-VIS-NIR Spectrophotometer

UV-3600 Plus



紫外可視分光光度計

UV-VIS Spectrophotometer

UV-1280



All in One UV

コンパクトなボディに充実の測定機能

データはUSBメモリでPCに!

1台でUV/Vis分析をカバーします。

FTIR
TALK LETTER

Vol. 23
September 2014

- 発行日 ● 2014年9月1日
編集・発行 ● 株式会社島津製作所 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
連絡先 ● 分析計測事業部事業企画部“Shim-Solutions Club”事務局
〒604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1
E-mail: analytic@group.shimadzu.co.jp