

FTIR

TALK LETTER

Vol. 40
April 2023



伝統的な交趾（こうち）技法が特徴の京焼・清水焼。洗春窯ではカラートーンを変えてモダンに仕上げる。

FTIR TALK LETTER 第40号発刊に寄せて …… P. 2

深共晶溶媒とヘキサシアノ鉄錯体との相互作用を利用した
中温型熱化学電池の創成とFT-IRによる相互作用の評価 …… P. 3

赤外ラマン顕微鏡 AIRsight および
赤外顕微鏡 AIMsight 制御ソフトウェア AMsolution …… P. 8

赤外・ラマン分光法の原理と AIRsight の構造・分析例 …… P. 11

赤外ラマン顕微鏡 AIRsight
赤外顕微鏡 AIMsight …… P. 16

FTIR TALK LETTER

第40号発刊に寄せて



分析計測事業部 Solutions COE センター長
荒川 清美

2003年秋のFTIR TALK LETTERの発刊から20年、この節目の年に第40号をみなさまにお届けできることを大変嬉しく思っております。みなさまの変わらぬご愛顧に感謝し、深く御礼申し上げます。

2018年春の第30号から5年、新型コロナウイルス感染症により様々な影響を受けられたみなさまに心よりお見舞い申し上げます。新型コロナウイルス感染症のパンデミックを経験し、働き方改革が加速、ペーパーレスやリモートワーク、お客様とのWEB面談など不可逆的な変化が進み、多様な価値観が認められるようになってきました。

当社も2022年4月にグローバルマーケティング部とグローバルアプリケーション開発センターを“Solutions COE”に統合、お客様の事業活動や分析計測機器を使用される目的について正しく理解し、お客様の役に立つソリューションを提供できるよう、従来の機種軸からヘルスケア、グリーン、マテリアル/インフラストラクチャーの市場軸に組織再編し、活動を開始しました。

また2022年10月には秦野・東京のラボ機能を川崎市殿町のTokyo Innovation Plaza (TIP) に統合、近隣の国立医薬品食品衛生研究所、実験動物中央研究所、ペプチドリームなどの機関や多数の共同研究先との協働で新たなイノベーションの創出を目指しています。最先端のラボ施設で当社とお客様、お客様同士を繋いでいくハブ、常に進歩し続ける分析業界のアンテナショップ的な役割を果たしていきます。

当社のFTIRに話を戻しますと、2022年11月には赤外およびラマン測定が可能な赤外ラマン顕微鏡AIRsightを、2023年2月にはAIM-9000の後継機である赤外顕微鏡AIMsightを上市することができました。

赤外顕微鏡AIMsightは、対象物を自動認識する機能が標準搭載され、1クリックでソフトウェアが対象物を自動認識、最適なアパーチャサイズと角度をわずか1秒で決定します。また広視野カメラと顕微カメラが試料観察をサポート、経験の浅い分析者でも安心して測定できます。

一方で、赤外ラマン顕微鏡AIRsightは、上記に記載しましたAIMsightの特長をすべて持ち合わせているだけでなく、試料を移動させることなく、極微小部の同一箇所における観察と赤外およびラマン測定が可能となります。赤外測定では有機物の定性、ラマン測定では有機物および酸化チタンやカーボンなど無機物の定性が可能であり、有機・無機が不明な異物解析をAIRsight 1台で迅速に行うことができます。

EDXと共に食品分野、電気・電子分野などの異物解析での需要は継続しており、AIRsight、AIMsightのアプリケーションやデモなどでその有用性を確認いただければと思います。

また、環境分野では河川や海洋を漂流するマイクロプラスチックの生物等への影響が懸念され、その分布調査や発生源の特定を目的としたFTIRを用いた研究が近年盛んに行われおり、FTIR TALK LETTER Vol. 35やVol. 37でFTIRおよび赤外顕微鏡システムによる分析事例を紹介しています。

お客様の「もっとこんな機能があったらいいのに」という声を次世代FTIRの開発に活かしていきたいと思っておりますので、今後も引き続きご支援のほどよろしくお願いいたします。

深共晶溶媒とヘキサシアノ鉄錯体との相互作用を利用した中温型熱化学電池の創成とFT-IRによる相互作用の評価



東京大学 大学院理学系研究科 化学専攻
教授 山田 鉄兵

1. はじめに

持続可能な社会の構築のため、エネルギーの効率的な利用が重要となっている。現状では一次エネルギーの60%以上が廃熱として捨てられており、この熱エネルギーの回収は大きな課題である^[1]。特に100～200℃の中温域の廃熱は利用が困難なため、産業界から豊富に排出されるにもかかわらず回収されずに無駄になることが多い^[2]。熱電変換は廃熱利用の1つのオプションであり、様々な研究がなされている。従来のBi₂Te₃などの半導体熱電変換素子を用いたものに加え、最近、高いゼーベック係数(S_e)を示す熱化学電池が注目されている^[3]。熱化学電池は酸化還元活性を有する物質の溶液を用いる熱電変換技術である。酸化還元活物質は溶液中で平衡状態にあり、温度の上昇に伴ってエントロピー的に有利な方へと平衡が移動する。最も広く研究されている酸化還元物質がヘキサシアノ鉄(III)および(II)イオン $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ である。ヘキサシアノ鉄イオン中の鉄イオンの価数はII価とIII価で可逆に変化し、それに伴ってイオンの価数が-4ないし-3と変化する。電荷の絶対値が大きいイオンほど強く溶媒和されるため、エンタルピー的に安定化する一方、電荷の絶対値が小さければエントロピー的に有利になる。そのため、この $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ の水溶液に2本の電極を挿入し、電極間に温度差を与えると、高温側では $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ へ平衡がシフトして酸化反応が起こり、低温側では逆に $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ へと還元される。これにより一種の電池として振る舞い、システム全体としては熱を電気エネルギーに変換できる。

熱化学電池の溶媒として最も広く用いられているのは水だが、100℃以上での利用はできない。中温熱回収のためには、約200℃の高温で安定な溶媒が要求される。これまでにイオン液体やメトキシプロピオニトリル(MPN)、

DMSO、 γ -ブチロラクトンなどの高沸点有機溶媒を用いた熱化学電池が報告されている^[4,5]。これらの溶媒は熱安定性が高く、揮発性も無視できるので中温の廃熱利用には適している。また中温熱源を用いると大きな温度差を利用できるため、単セルあたりの出力が大きいという利点もある。中でもイオン液体は熱安定性が良く揮発性が低いため、中温域での利用には最適と考えられるが、水系熱化学電池に比べて S_e が低い場合が多い。熱化学電池の単位温度差当たりの電圧である S_e は、以下の式に示すように酸化還元反応の反応エントロピー ΔS_{rc} に比例することが知られている。

$$S_e = \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{\Delta S_{rc}}{nF}$$

ここで ΔE は開放電位、 ΔT は温度差、 ΔS_{rc} は酸化還元種の部分モルエントロピー変化(酸化還元反応エントロピー)、 n は反応に関与する電子数、 F はファラデー定数である。すなわち、 S_e の大きな熱化学電池を作成するためには、酸化還元反応によるエントロピー変化が大きいことが求められる。これまでの研究から、酸化還元反応を介した溶媒分子の再配向エントロピーが熱化学電池中における酸化還元反応エントロピー変化の主要な成分であることが示されている。イオン液体は溶液中でも構造化されていることが知られており、酸化還元反応に伴う秩序の変化 ΔS_{rc} が小さく、 S_e が大きくなると考えられている。

そこで我々はイオン液体に代わり、広い動作温度範囲と高い酸化還元反応エントロピーとを併せ持つ熱化学電池向け電解液を探索し、深部共晶溶媒(DES)に着目した。DESは、有機塩と水素結合供与体の共晶混合物であり、DESの

融点（共晶点）は、DESを構成する各成分よりも著しく低いことが特徴である^[6,7]。DESの融点が低下するのは、水素結合供与体がイオン種と錯体を形成し、錯体中のイオン電荷の非局在化を促進するためと考えられている。そのため、例えば融点が302℃の塩化コリンと133℃の尿素との混合物が室温で液体となる。

我々は、塩化コリン（ChCl）とエチレングリコール（EG）の1:2混合物からなるDESの1つを用いた熱化学電池を作成した^[8]。このDESはエタリンと呼ばれ、広い温度範囲（-68～210℃）で熱安定性を示し、水酸基の存在により内部秩序が低い^[9,10]。よって酸化還元対の価数の変化に伴って大きなエントロピー変化が期待できる。また計算化学による研究では、小さく、対称性が高く分岐のないカチオンおよびアニオンからなるイオン液体を用いることでゼーベック係数が向上すると予測されている。そこで比較的小さく分岐していないカチオンであるコリンと硬いアニオンである塩化物イオンで構成されており、これが高い S_e を導くとも期待される（図1）。

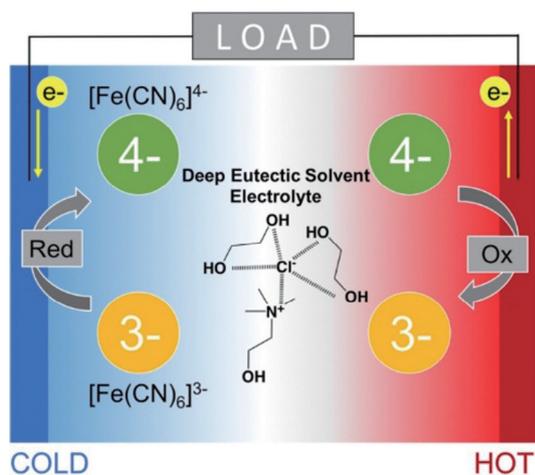


図1 エタリンを電解質として用いた $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 熱化学電池の模式図。

高温側では、エントロピー駆動の反応である $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ から $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ への酸化反応が優位となる。逆に低温側では、エントロピー駆動の還元反応が促進される。これにより、電池に電位差が発生し、電気エネルギーを取り出すことができる。エタリンは広い温度範囲で熱的安定性を示すため、この熱化学電池は高温で動作させることができる。また溶媒とエントロピーの変化が大きいため、高いゼーベック係数が得られる^[8]。

2. 結果および考察

エタリンに $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ を溶解した化学電池を構築し、 S_e 測定を行ったところ、 -1.67 mV K^{-1} という値が得られた（図2a）。

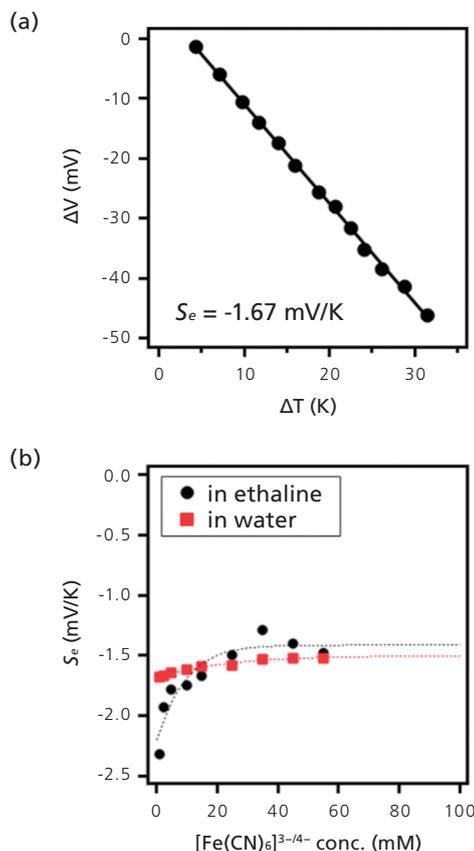


図2 エタリン熱化学電池のゼーベック係数。

- (a) エタリンを溶媒とし、15 mMの $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ を加えた熱化学電池の開放電圧の温度依存性。高温側の電極は約165℃に固定している。
- (b) エタリン熱化学電池（黒丸）と水を用いた熱化学電池（赤丸）の S_e の濃度依存性^[8]。

エタノールアミン熱化学電池の S_e が高いのは、上述の通り $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 間の溶媒和とエントロピー変化が大きいためと考えられる。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ は $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ に比べて表面電荷密度が高く、溶媒分子の配向を規制すると報告されている^[11-13]。そこで実際にこれらの酸化還元種の溶媒和効果をFT-IR測定により評価した。

エタリン中では $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動のピークの半値幅は 9.8 cm^{-1} であったのに対し、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動ピークの半値幅は 22.5 cm^{-1} と幅広い（図3a）。これは、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ とエタリンとの水素結合相互作用がより強いためである。計算化学的手法により、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ に比

較して $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の水との溶媒和は強いことが報告されており、これは $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ のII価の鉄イオンからシアノ基への π 逆供与が強く、シアノ基がより電子豊富になっており、水との水素結合が強くなっているためと考えられる。また溶媒和の分布も大きいことが示唆されており、これがFT-IRスペ

クトルのブロードニングに寄与していると考えられる。よって、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ は $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ よりも強固な溶媒和を構築しており、その差が酸化還元による大きなエントロピー差となり、エタリン熱化学電池の高い S_e に反映されていると考えられる。

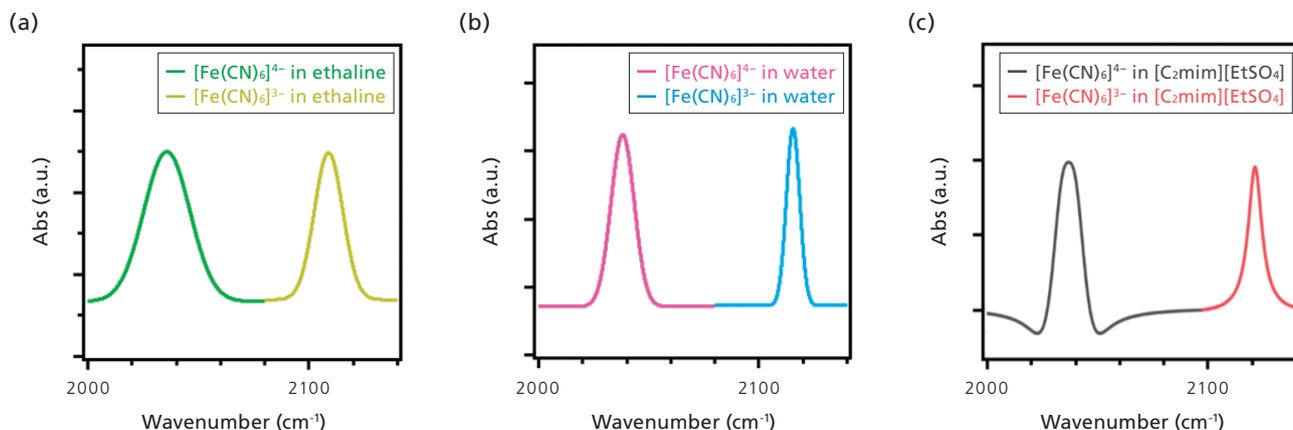


図3 エタリン (a)、水 (b)、および $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$ (c) 中における $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ のFT-IRスペクトル。
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ の濃度はいずれも15 mMである^[8]。

FT-IRのピークの半値幅は溶媒によっても異なる。水中での $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の半値幅はそれぞれ 12.6 cm^{-1} と 7.4 cm^{-1} であった(図3b)。水中での半値幅の差(5.2 cm^{-1})は、エタリン中の差(12.5 cm^{-1})より小さく、エタリンでは水に比べて溶媒和相互作用が大きいために S_e はエタリン中で大きいと考えられる。イオン液体である $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$ においては $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ とのピークの半値幅の差はさらに小さく(4.8 cm^{-1})、ゼーベック係数もより小さい(図3c)。

S_e の濃度依存性を図2bに示す。エタリン熱化学電池の S_e の絶対値は、溶質濃度の上昇とともに減少していることがわかる。溶媒和エントロピーはDebye-Huckel則に基づくと電解質濃度の平方根に比例するため、理論的には S_e も酸化還元対の濃度の平方根に比例する。エタリン熱化学電池で観察された S_e の濃度依存性は、これまでに報告されている水系やイオン液体系の熱化学電池で観察された傾向と同様である。しかし、エタリン熱化学電池では、 S_e の濃度依存性が水系熱化学電池よりも顕著であった。これは、エタリンが水系電解質中の溶媒和環境と異なる溶媒和環境を呈していることを示唆している。

酸化還元種の濃度が溶媒-溶質間に形成される水素結合の程度に影響すると推測されるため、次にエタリン媒体中の様々な濃度の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ の溶媒和環境をFT-IR分光法で調べた(図4)。 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動は、静電相互作用や水素結合に

鋭敏に応答するため、異なる溶質濃度での挙動を調べることによって $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ を取り巻く溶媒和構造を調べられる。エタリン電解質(図4a、4b)では、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 濃度の増加により $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮ピークのブルーシフトが見られた。このブルーシフトは、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ の濃度の増加に伴って、エタリンと $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 間に形成される水素結合の数が増加するためと考えられる。一方、水溶液ではIRピーク波長のシフトがほとんど観測されず(図4e、4f)、酸化還元種と水の間の水素結合は溶質の濃度に影響されないことが示唆された。すなわち、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ の導入により、エタリンの溶媒分子間の水素結合ネットワークが破壊され、これにより水素結合供与体であるエチレングリコールが溶質と容易に相互作用することができる。エタリンは、エチレングリコールの水酸基、コリン、トリメチルアンモニウム基など様々な官能基からなり、それらが様々な溶媒-溶質相互作用を形成し、ひいてはレドックスカップルを取り巻く溶媒和構造を変化させる可能性がある。エタリンでは水素結合の形成がより容易に起こるため、水と比較してこの溶媒中での変化がより顕著になるとと思われる。その結果、図2bに示すように、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ の S_e はレドックス対の濃度変化に伴って大きく変化したと考えられる。

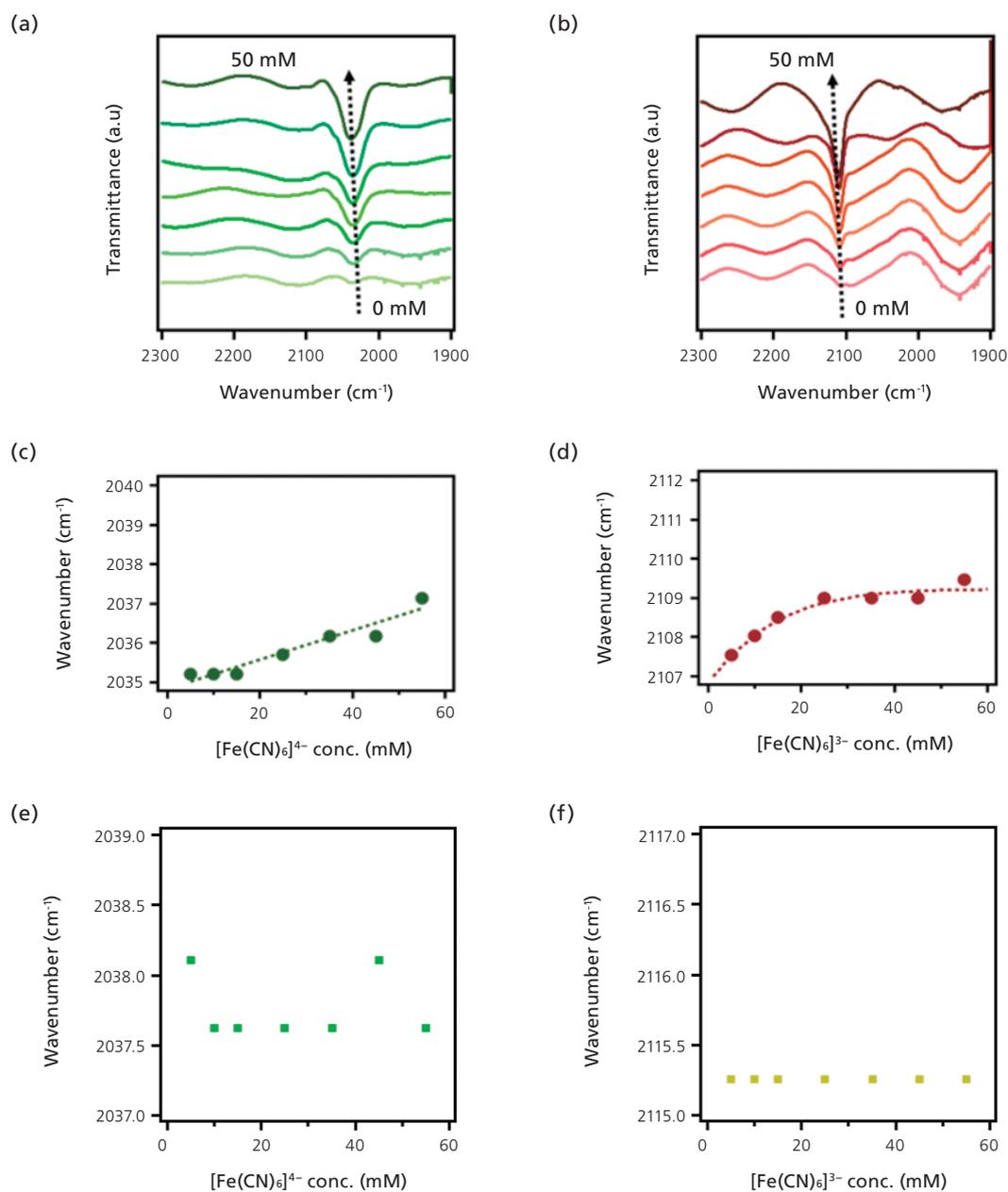


図4 エタリン中の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (a) および $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (b) の FT-IR スペクトル。それぞれの $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動ピークを pseudo-Voigt 関数によりフィッティングし、ピーク波数を電解質濃度に対してそれぞれ (c) および (d) にプロットした。(e) および (f) には比較のために水中での $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ および $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の波長シフトの濃度依存性を示した^[8]。

3. おわりに

我々は $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 酸化還元カップルとエタリンDESを電解質として用いた新しい熱電変換システムを開発した。この熱化学電池は -1.67 mV K^{-1} という高いゼーベック係数を示し、 160°C 以上の高温で動作可能である。この高いゼーベック係数は、酸化還元種間の大きなモルエントロピー差に起因しており、FT-IR 測定により溶媒和構造の影響

を見いだすことに成功した。さらに、エタリン熱化学電池は高い出力を示し、この新しい熱化学電池システムの全体的な性能の高さを示している。この高いゼーベック係数と動作温度の柔軟性は、DESを用いた熱化学電池による中温廃熱回収の可能性を示している。

参考文献

- [1] A. Manowska, A. Nowrot, *Energies* **2019**, *12*, 3069.
- [2] M. Papapetrou, G. Kosmadakis, A. Cipollina, U. La Commare, G. Micale, *Appl. Therm. Eng.* **2018**, *138*, 207–216.
- [3] M. F. Dupont, D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 6288–6302.
- [4] T. J. Abraham, D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6260–6262.
- [5] T. J. Abraham, D. R. Macfarlane, R. H. Baughman, L. Jin, N. Li, J. M. Pringle, *Electrochim. Acta* **2013**, *113*, 87–93.
- [6] E. L. Smith, A. P. Abbott, K. S. Ryder, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11060–11082.
- [7] R. Haghbakhsh, K. Parvaneh, S. Raeissi, A. Shariati, *Fluid Phase Equilib.* **2018**, *470*, 193–202.
- [8] N. F. Antariksa, T. Yamada, N. Kimizuka, *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 11929.
- [9] Y. Cui, K. D. Fulfer, J. Ma, T. K. Weldeghiorghis, D. G. Kuroda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 31471–31479.
- [10] A. Renjith, V. Lakshminarayanan, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 25411–25421.
- [11] J. Duan, G. Feng, B. Yu, J. Li, M. Chen, P. Yang, J. Feng, K. Liu, J. Zhou, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 5146.
- [12] M. Ross, A. Andersen, Z. W. Fox, Y. Zhang, K. Hong, J. H. Lee, A. Cordones, A. M. March, G. Doumy, S. H. Southworth, M. A. Marcus, R. W. Schoenlein, S. Mukamel, N. Govind, M. Khalil, *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 5075–5086.
- [13] P. Yu, F. Yang, J. Zhao, J. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 3104–3114.

赤外ラマン顕微鏡 AIRsight および 赤外顕微鏡 AIMsight 制御ソフトウェア AMsolution

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット
廣野 航平

この度、2022年11月16日に赤外ラマン顕微鏡 AIRsight、2023年1月31日に赤外顕微鏡 AIMsight を発売しました。そこで、今回は赤外ラマン顕微鏡および赤外顕微鏡を制御するソフトウェア AMsolution についてご紹介します。

1. はじめに

今回は AMsolution の代表的な次の5つの特長についてご紹介します。なお、括弧内に“共通”と記載がある項目は AIRsight / AIMsight どちらの顕微鏡でも使用可能な機能です。

- 簡単な赤外・ラマンの切り替え (AIRsight)
- 測長機能 (共通)
- 深さ測定 (AIRsight)
- 異物自動認識システム (共通)
- 装置バリデーション (共通)

2. 簡単な赤外・ラマンの切り替え

AMsolution ソフト画面上部のボタンをワンクリックするだけで、簡単に赤外測定 (IR) とラマン測定 (Raman) を切り替えることができます (図1)。

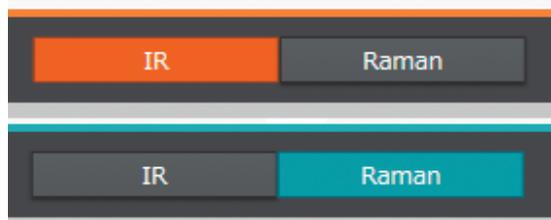


図1 モード切り替えボタン
(IR 選択時 (上)、Raman 選択時 (下))

また、AIRsight は赤外とラマンの両光学系を1つの顕微鏡に組み込んでいるため、試料を移動させることなく、赤外・

ラマンの同一箇所のスームズな測定が可能となります。

さらに、AMsolution は、赤外モードとラマンモードのUIの違いを最小限にすることで、限りなく近い操作感を実現しました (図2)。どちらかのモードで操作を習得すれば、もう一方のモードも取扱説明書などを見ることなく操作することができます。

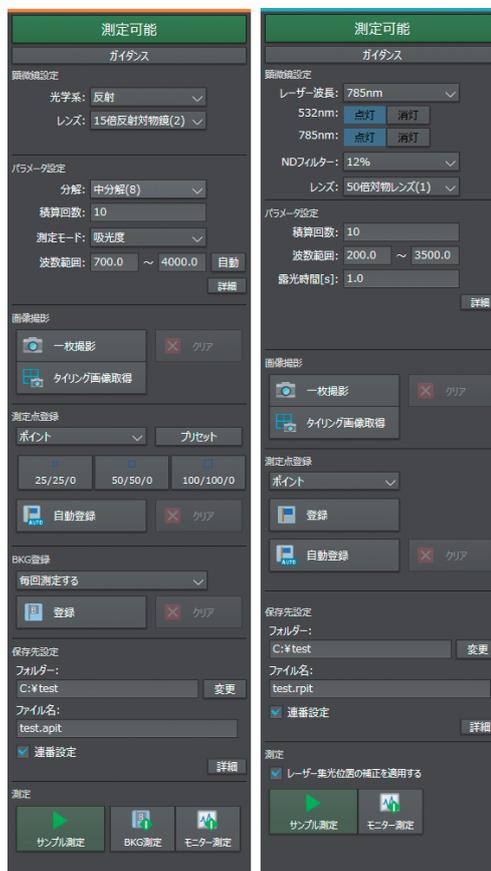


図2 赤外モードのUI (左) とラマンモードのUI (右)

3. 測長機能

AMsolutionは測長機能を搭載し、取得した画面上で、対象物の長さを簡単に計測することが可能です。測長箇所は全部で60点まで登録することができ、画像上に番号と線の組み合わせで表示されるほか、振られた番号とともに測長結果が数値で表記されます（図3）。

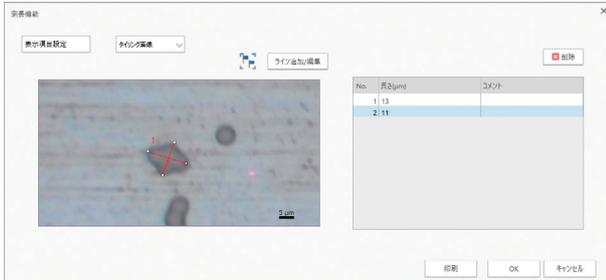


図3 測長機能画面

また、各測長結果にはコメントを付けることもできるため、計測対象物に関する長さ以外の情報を併記することで、より詳細な情報を管理することが可能となります。

さらに、測長結果はボタン1つでレポートとして印刷することができます。図4に示したように、レポートには測長箇所がまとめて表示された画像と測長結果の表のほか、個別の測長結果も記録されます。

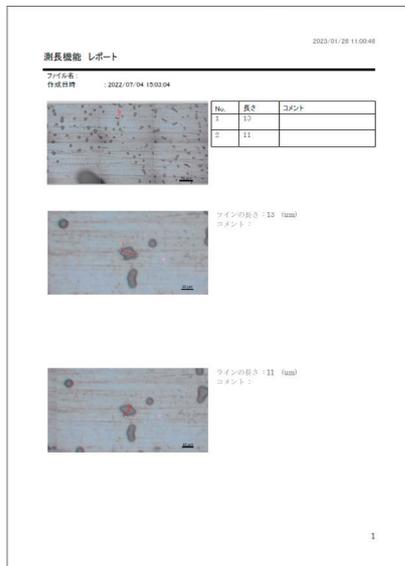


図4 測長結果レポートの例

4. 深さ測定

AMsolutionのラマンモードは、深さ測定機能を搭載しており、レーザー光が侵入可能な透明試料であれば、前処理無

し対象物内部の測定が可能です。深さ測定では、測定開始前にモニター測定を行いながらステージ位置を変更することができます。そのため、ユーザーはモニター測定の結果を確認しながら、図5に示した画面上で、測定開始位置、測定終了位置、測定範囲、測定間隔を指定することができます。

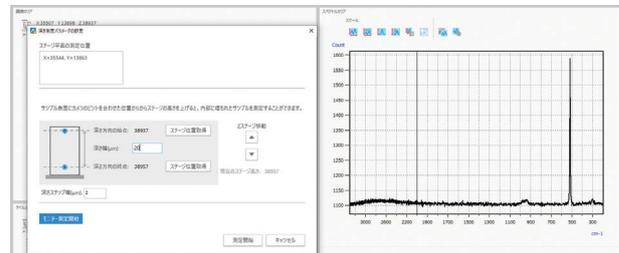


図5 深さ測定の設定画面

なお、マッピングプログラム※を使用すれば、1点のみではなく図6に示すような、深さ方向×設定したライン軸方向のマッピング測定も行うことができるため、対象物の断面における評価も可能となります。

※マッピングプログラムはオプションです。

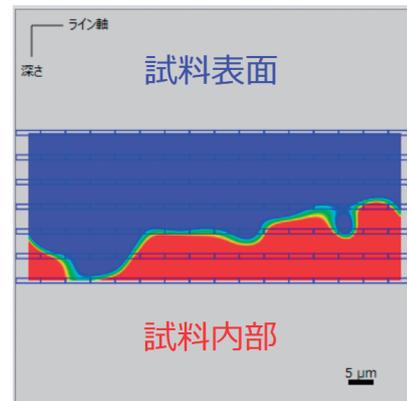


図6 深さ測定（ライン）の測定結果

また、深さ測定（ライン）の場合、測定順序は4通りからユーザーが自由に選択することができ、サンプルに合わせて最適な順序で測定することができます。

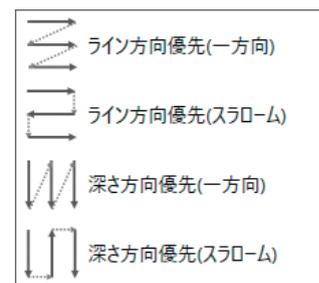


図7 深さ測定（ライン）順序の選択肢

5. 異物自動認識システム

AMsolutionは、異物自動認識システムを搭載しています。顕微画像を取得後「自動登録」ボタンをクリックするだけで、ソフトウェアが自動で測定対象物を識別し、図8に示すように、最適な測定点を登録します。なお、赤外モードでは対象物の大きさに合わせて自動でアパーチャサイズと角度の設定も実行します。アパーチャの設定は標準タイプとマイクロタイプがあり、目的にあったタイプをご選択いただけます。

異物自動認識システムが自動で設定した測定点やアパーチャの設定は、設定後にユーザーが編集・削除することもできますし、追加することも可能です。

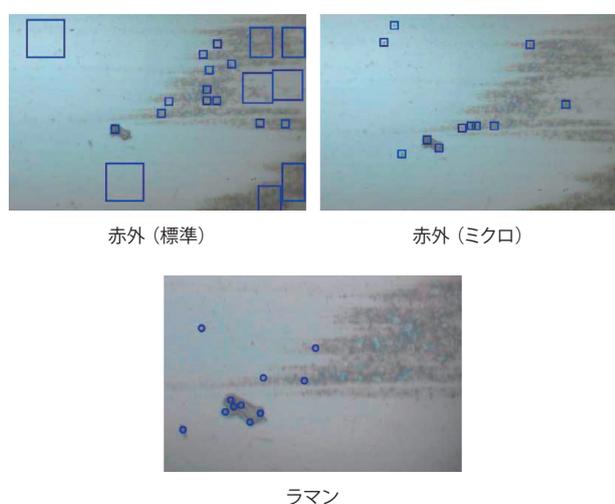


図8 異物自動認識システムの結果

6. 装置バリデーション

AMsolutionは、赤外ラマン顕微鏡と赤外顕微鏡の性能を検査・確認するためのバリデーションプログラムを標準搭載しています。赤外モードでは日本薬局方 (JP)、アメリカ薬局方 (USP)、ヨーロッパ薬局方 (EP)、中国薬局方 (ChP) に準拠しており、ラマンモードではJP、USP、EPに準拠しています。

赤外モードのバリデーションには次の検査項目がありますが、各国薬局方毎に検査項目は異なります。

- パワースペクトル ※1
- 分解 ※2
- 波数精度
- 波数再現性 ※3
- 透過率 (吸光度) 再現性 ※4
- ピーク分離機能 ※5

- ※1 当社独自の規格です。パワースペクトルの形状と大きさに装置の状態を評価します。検査実施有無はお客様が選択します。
- ※2 USPのみ検査項目に含まれていません。USPバリデーションを実施する場合、この検査項目の実施有無はお客様が選択します (デフォルトでは実施しないに設定しております)。
- ※3 JPのみの検査項目です。その他のバリデーションを実施する場合、この検査項目の実施有無はお客様が選択します (デフォルトでは実施しないに設定しております)。
- ※4 JPのみの検査項目です。その他のバリデーションを実施する場合、この検査項目の実施有無はお客様が選択します (デフォルトでは実施しないに設定しております)。なお、各薬局方に定義されている測定手法に合わせて、USP/EPでは吸光度、JP/ChPでは透過率を採用しています。
- ※5 ChPのみの検査項目です。その他のバリデーションでは検査は実施されません。

ラマンモードのバリデーションでは、全ての薬局方で波数精度の検査を行います。なお、赤外ラマン顕微鏡でのみ実施可能です。

バリデーションの結果は図9に示したようにレポートとして表示され、印刷することができます。バリデーションプログラムを使用することで、お客様にて装置点検をすることができ、信頼性の高いデータを取得することができます。

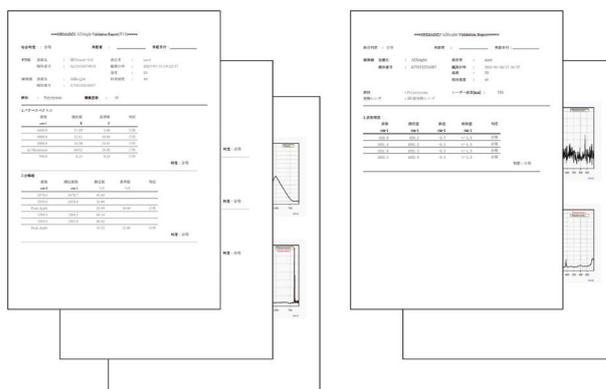


図9 赤外モードのバリデーションレポート (左)
ラマンモードのバリデーションレポート (右)

7. まとめ

今回ご紹介したように、AMsolutionは赤外とラマンの同一箇所測定、異物自動認識システム、測長機能などを搭載し、高い解析能力を実現しました。

新しい赤外ラマン顕微鏡AIRsight、赤外顕微鏡AIMsight、および両顕微鏡制御用ソフトウェアAMsolutionを、ぜひ一度ご体感いただければと思います。

赤外・ラマン分光法の原理と AIRsight の構造・分析例

分析計測事業部 Solutions COE
丹下 祥之、岩崎 祥子、鈴木 康志

2022年11月に赤外ラマン顕微鏡 AIRsight を発売開始しました。AIRsight は試料を動かすことなく微小領域の赤外測定とラマン測定を行うことのできる画期的な顕微鏡です。赤外分光法とラマン分光法はともに分子固有の振動数をスペクトルとして表わすことのできる振動分光法に分類されますが、原理の違いや光学系の違いがあります。

ここでは、赤外分光法と比較したラマン分光法の原理と AIRsight の構造、分析例をご紹介します。

1. 赤外・ラマン分光法の原理

赤外分光法とラマン分光法は共に分子振動の情報を用いる振動分光法と呼ばれる分析手法です。いずれの手法も分子の構造解析や定量分析、そして、ライブラリや既存のスペクトルと比較することによる物質の同定に活用されています。

最初に、赤外分光法とラマン分光法との違いについて、使用する光（波長）の違いを基に説明します。

赤外分光法における、光と分子振動の関係を図1に示します。赤外分光法は分子の基準振動に相当するエネルギー（中赤外光）を試料に照射したときに生じる吸収から、分子構造を調べる方法です。試料に照射する光（入射光）と検出する光（透過光）は基本的には同じ周波数の光です。

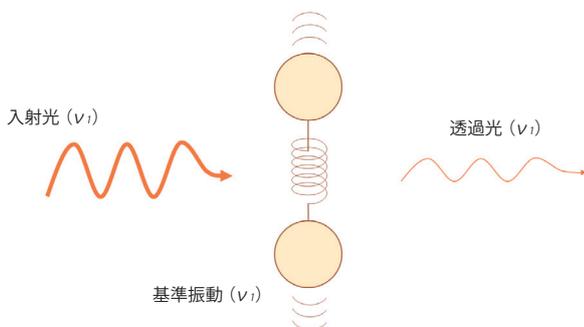


図1 赤外吸収と分子振動の関係

ラマン分光法における分子振動の関係を図2に示します。ラマン分光法は分子の基準振動を大きく上回るエネルギー（可視光、近赤外光など）を試料に照射したときに生じる散乱光のうち、ごく僅かに存在するラマン散乱光から分子構造を調べる方法です。ラマン分光法で検出するのは、励起光（ ν ）から分子の基準振動周波数分（ ν_i ）を引いた周波数をもつ光（ $\nu - \nu_i$ ）で、ラマン散乱光と呼ばれます。

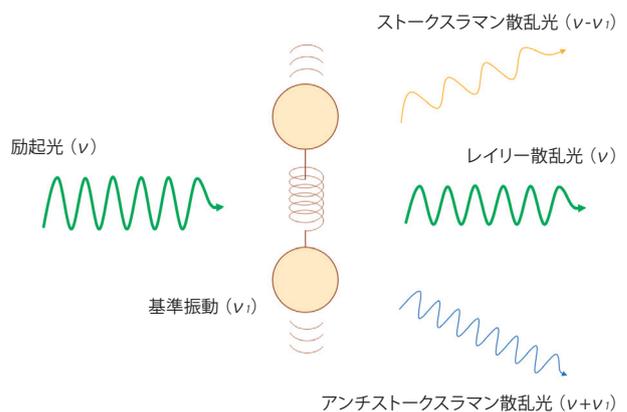


図2 ラマン散乱と分子振動の関係

次に、赤外吸収とラマン散乱のエネルギー遷移の図を図3に示します。測定の原理は異なりますが、赤外分光法では横軸に波数を取ること、ラマン分光法では横軸にラマンシフト（励起光とラマン散乱光との波数の差）をとること、それぞれ分子振動の情報を得ることができます。

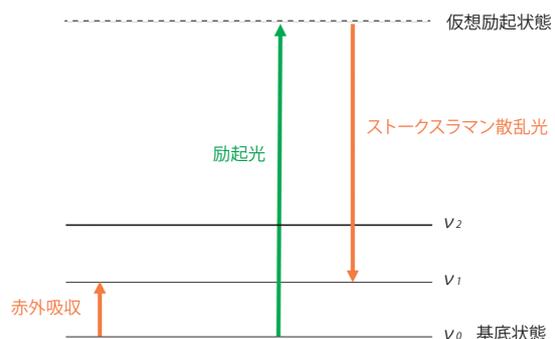


図3 赤外吸収とラマン散乱のエネルギー遷移

なお、赤外分光法とラマン分光法は、分光学的にそれぞれの光の吸収と散乱を用いる点でも違いがあります。

ラマン分光法と赤外分光法は同じ分子の振動を測定する分析手法ですが、検出できる分子振動の仕方（振動モード）に違いがあります。赤外分光法で検出できる振動モードを「赤外活性がある」、と言いき、ラマン分光法で検出できる振動モードを「ラマン活性がある」と言います^{[1],[2]}。一般的に、電場の偏りを伴う分子振動は赤外活性があり、体積変化を伴う分子振動はラマン活性があるとされています。例えばCO₂の対称伸縮振動は、体積変化を伴うためにラマン活性ですが、電場の偏りを伴わないため赤外は不活性となります。一方、逆対称伸縮振動や変角振動は、体積変化を伴わず、電場の偏りを伴うためラマン不活性で赤外活性な振動となります。以上のようにCO₂のような対称中心を持つ分子の場合には、交互禁制律という赤外とラマン分光法の間にも相補的な関係性が成り立ちます。対称中心を持たない分子や高分子材料などは、基準振動が赤外・ラマンともに活性を持つことも多くありますが、選択律の違いから検出されるピークの位置や強度、形状が異なります。ここで、ポリエステル赤外スペクトルとラマンスペクトルの重ね描きを図4に示します。C=OやC-O-Cなど、異なる原子の結合は赤外スペクトルで相対的に強く検出されますが、C=Cのような同じ原子の結合はラマンスペクトルで強く検出されることがわかります。

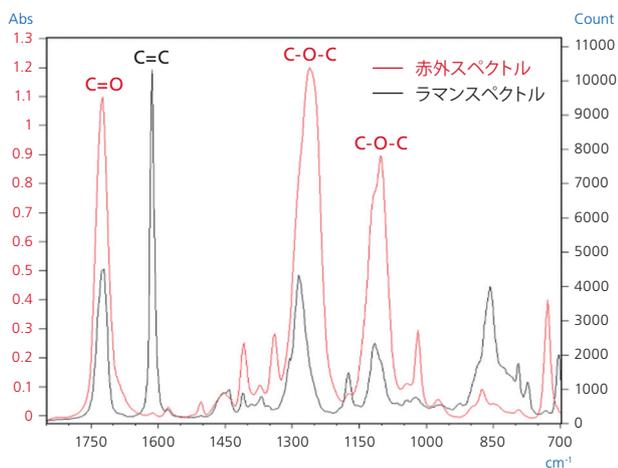


図4 ポリエステルの赤外スペクトルとラマンスペクトル

以上、この項では赤外分光法とラマン分光法の違いについて、使用する光（波長）とそれぞれの選択律について解説しました。

2. AIRsightの構造

この項では、AIRsightの構造について説明します。フーリエ変換赤外分光光度計IRXrossと接続したAIRsightの外観を図5に示します。また、AIRsightの光学系のイメージ図を図6に示します。赤外測定に用いる赤外光はFTIR本体（ここではIRXross）よりAIRsightへ導入されます。ラマン測定に用いるレーザーやラマン分光器はAIRsight内に組み込まれています。赤外測定とラマン測定は、FTIR TALK LETTER Vol.40「赤外ラマン顕微鏡AIRsightおよび赤外顕微鏡AIMsight制御ソフトウェアAMsolution」でご紹介したソフトウェアAMsolutionにより、光路を切り替えて実施します。



図5 IRXrossと接続したAIRsightの外観

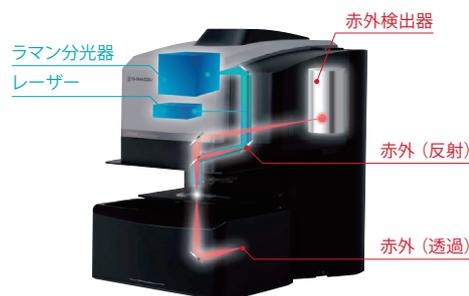


図6 AIRsightの光学系イメージ図

次に、赤外測定時、およびラマン測定時の光学系を図7および図8に示します。赤外測定時の光学系は、赤外光導入部、試料ステージ（赤外／ラマン共通）、反射対物鏡、透過集光鏡、アパーチャ、集光鏡、検出器、広視野カメラ（赤外／ラマン共通）、顕微カメラで構成されています。詳細はFTIR TALK LETTER Vol. 37「赤外顕微鏡の光学系について」をご参照ください。一方、ラマン顕微鏡は、レーザー光源、減光するためのNeutral Density (ND) フィルター、試料ステージ（赤外／ラマン共通）、広視野カメラ（赤外／ラマン共通）、対物レンズ、分光器、検出器から構成されています。ラマン測定では共焦点光学系を採用することで、高い空間分解能での測定が可能です。赤外／ラマン共通である広視野カメラの詳細は、FTIR TALK LETTER Vol.27「新しい赤外顕微鏡－広視野カメラの利便性－」をご参照ください。

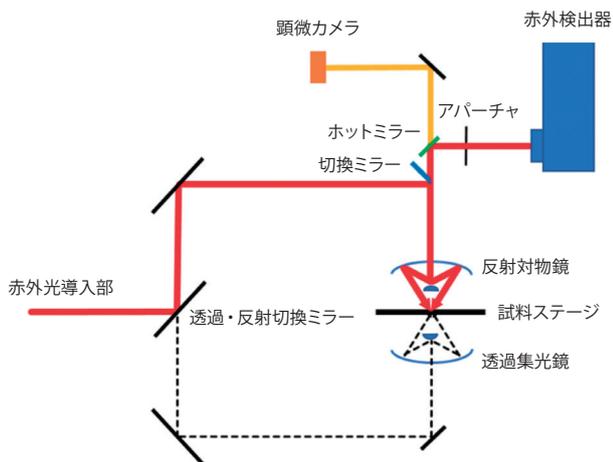


図7 赤外測定時の光学系

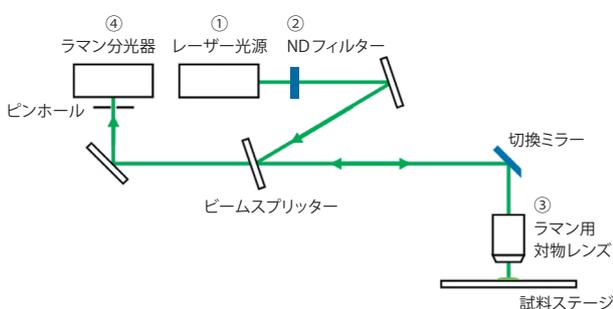


図8 ラマン測定時の光学系

ここからは、AIRsightにおけるラマン測定時の光学系を構成している各部位について解説します。

① レーザー光源

AIRsightでは、532 nmおよび785 nmの半導体励起固体レーザーを2本標準装備しています。

532 nmレーザーはラマン散乱光が強く、強いピークを得やすいのですが、試料からの蛍光の影響を受けるとベースラインが浮き上がり、ピーク検出の妨げになることが知られています。このような場合、測定前に試料が焦げない程度のレーザー光を一定時間試料に照射することで、蛍光の影響を軽減するフォトブリーチング（蛍光退色）機能を使用することも可能です（この機能は蛍光の影響を軽減するための機能であり、完全に除去できるものではありません）。

一方、785 nmレーザーは蛍光の影響を受けにくいのですが、レーザー光源と検出器との兼ね合いにより、測定可能波数範囲は狭くなります。532 nmレーザー使用時の測定可能範囲は4,000～150 cm⁻¹に対して、785 nmレーザー使用時は3,200～150 cm⁻¹となり、水酸基の伸縮振動など、4,000～3,200 cm⁻¹にピークを持つ成分由来のピークが検出できない可能性があります。これを踏まえて、当社では、まず532 nmレーザーを使用し、蛍光が強い試料の場合は、

785 nmレーザーを使用することを推奨しています。

なお、AIRsightのラマン測定ではレーザーを使用するため、レーザー曝露対策として試料ステージを覆う遮光カバーがあります。もし測定中に遮光カバーを開けた場合、レーザー光は遮断される安全機構を備えています。

② NDフィルター

ラマン分析で“試料が焦げる”と耳にすることもあるかもしれません。レーザー強度が強い状態で試料にレーザー光を照射すると、試料によっては焦げてしまうことがあり、それにより組成が変わってしまいます。このような場合、試料に照射するレーザー強度を最初は弱く設定し、徐々に強くすることで試料損傷（焦げ）を防止します。そのために使用するものが、NDフィルターです。レーザー光源の出力口にNDフィルターを挿入し減光することで、レーザー強度を変更することができます。一般的に、ノイズの少ないラマンスペクトルを得るためには、可能な限りレーザー強度を強くする必要がありますが、前述したように、試料によっては試料が焦げて分析できなくなります。光を吸収しにくい試料（無色透明、白色など）ほど焦げにくく、黒色試料は焦げやすい傾向にあります。レーザー強度を徐々に上げていくことで、試料に大きな損傷を与えることなく適切な値で測定できます。

③ ラマン用対物レンズ

50倍および100倍の対物レンズが搭載可能であり、測定対象物の大きさによって使い分けます。

AIRsightでは共焦点光学系を採用しているため、透明な樹脂やガラスなど、レーザー光が試料内に進入可能な場合には、内部にレーザー光を集光させることで、内部情報を取得することが可能です。試料が透明ではなく、着色したり曇っている場合でも、内部観察ができれば測定することができます。

④ ラマン分光器（検出器）

2,048×264ピクセルの電子冷却CCD検出器を採用しており、高感度にラマン光を検出することができます。検出素子はペルチェ素子により冷却され、側部のファンにより排熱を行っています。なお、CCD検出器の感度には波長依存性があるため、取得したラマンスペクトルには検出器の感度特性が含まれます。これを補正するため、制御ソフトウェアAMsolutionのデータ処理機能には「検出器感度補正」を搭載しています。このデータ処理により、励起波長の異なる条件で測定したスペクトル同士を比較することができます。

以上、AIRsightの構造、光学系について触れ、特にラマン顕微鏡を構成するレーザー光源、NDフィルター、対物レンズ、そして、分光器（検出器）について解説しました。

3. AIRsightによる分析例

異物分析や不良解析、材料解析などで赤外顕微鏡をご使用の際に、

- (1) 対象試料が小さく赤外顕微鏡で測定できない
- (2) 赤外顕微鏡だけで異物の成分が特定できない
- (3) 有機成分も無機成分も詳細に分析したい

と悩むことはないでしょうか。ここでは、AIRsightを使用してこれらのお悩みやご要望を解決する分析例をご紹介します。

(1) 対象試料が小さく赤外顕微鏡で測定できない

赤外顕微鏡を用いた微小部測定では、一般的にアパーチャで測定範囲を最小10 μm角程度まで光を絞って測定します。アパーチャで測定範囲を10 μm角以下に絞った場合には、光の回折の影響を受け、正しいスペクトルを取得することが困難となります。このような場合、AIRsightのラマン測定が効果的です。ラマン測定では光源としてレーザーを使用するため、さらに微小な領域を測定することが可能です。直径1 μmのポリスチレンビーズを測定した例を図9に示します。測定には、空間分解能が3 μm以下の100倍対物鏡を使用しました。赤外顕微鏡ではデータ取得が困難な微小試料についても、AIRsightのラマン測定では良好なスペクトルを得ることができました。

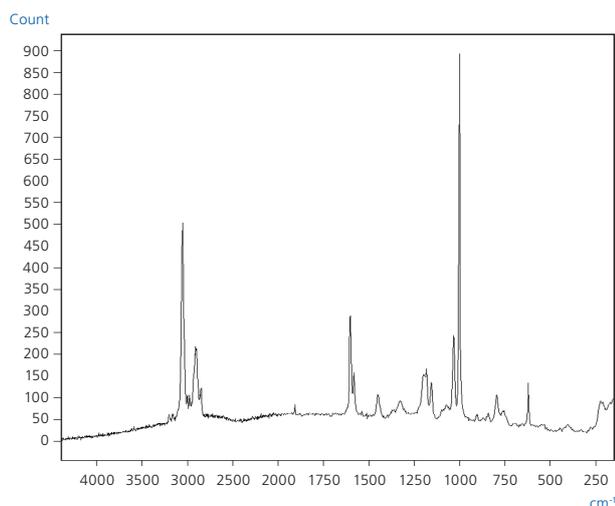


図9 ポリスチレンビーズ（直径1 μm）のラマンスペクトル

(2) 赤外顕微鏡だけで異物の成分が特定できない

AIRsightの赤外測定により、錠剤表面の正常部と異物付着部の分析を行いました。得られた赤外スペクトルを図10に示します。正常部の赤外スペクトルは医薬品の主成分（マンニトール）でした。一方、異物付着部からは赤外ピークが検出されず、異物付着の原因特定ができませんでした。

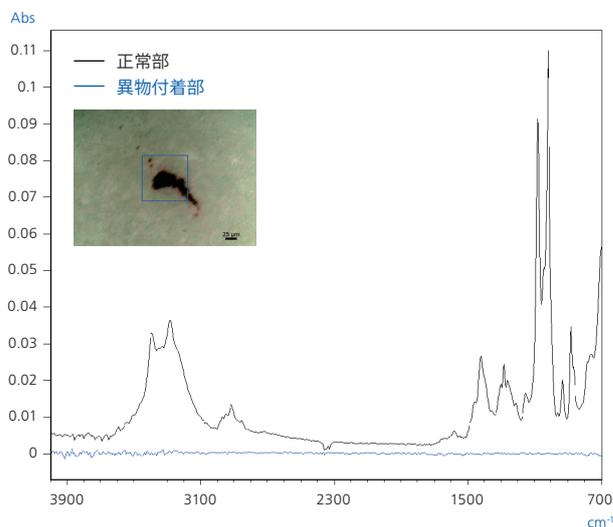


図10 正常部と異物付着部の赤外スペクトル

次に、AIRsightのラマン測定により、異物付着部の分析を行いました。異物付着部から得られたラマンスペクトルと付着した可能性のある酸化鉄のラマンスペクトル重ね描きを図11に示します。両ラマンスペクトルはよく一致していることから、錠剤表面に付着した異物は酸化鉄であると推測できました。赤外測定で同定できない酸化鉄をラマン測定により同定することができました。

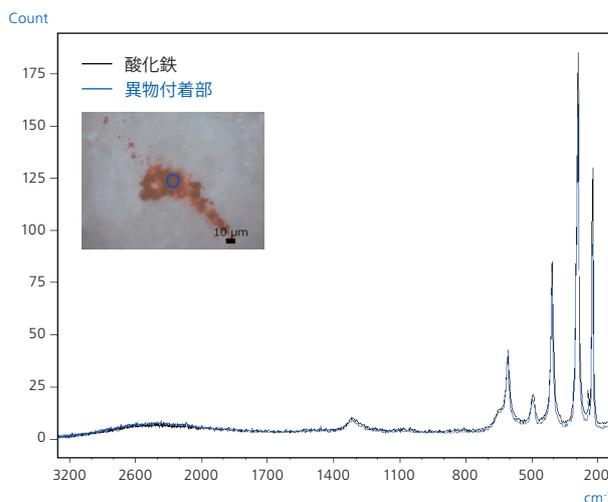


図11 異物付着部と酸化鉄のラマンスペクトル

(3) 有機成分も無機成分も詳細に分析したい

頭髮用の浴用化粧品であるリンスの包装材をAIRsightのラマン測定でマッピングしました。包装材の可視観察画像と測定位置を図12、得られたラマンスペクトルを図13に示します。ここでは、多層フィルムとなっている包装材断面の2層目と3層目の境界付近に注目しました。

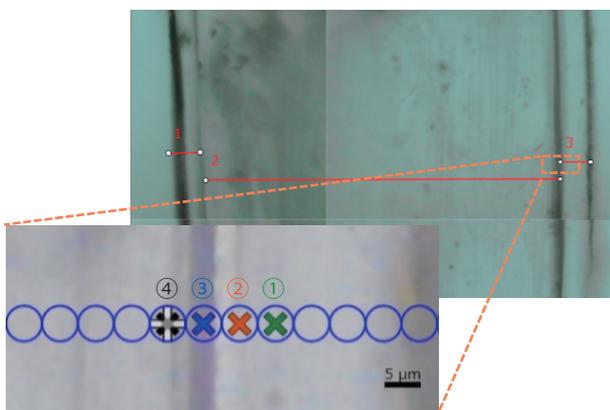


図12 包装材断面の可視観察画像と測定位置

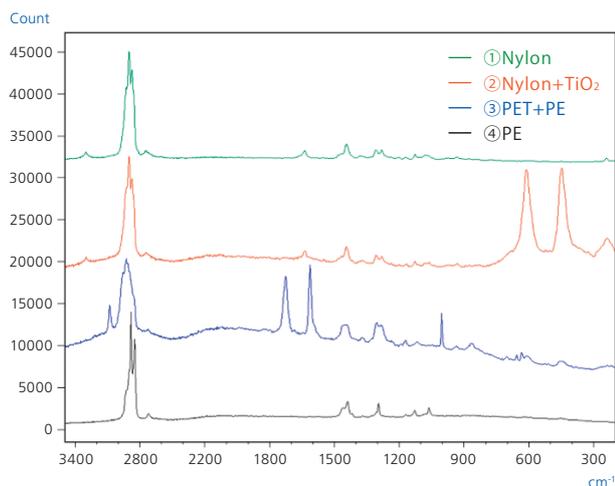


図13 2層目と3層目の境界付近を測定したラマンスペクトル

ここには示しません、AIRsightの赤外測定ではナイロン(Nylon)とポリエチレン(PE)しか検出することができませんでした。一方ラマン測定では、赤外測定で検出したNylonとPE以外に、境界付近からポリエチレンテレフタレート(PET)や酸化チタン(TiO₂)由来のピークが確認できました。

図14に2つの異なる構造を持ったTiO₂のラマンスペクトルを示します。図13の②から得られたラマンスペクトルは、ルチル型のTiO₂のラマンスペクトルとよく一致していることがわかります。

TiO₂のピークは低波数側に出現しますが、赤外測定では、この領域における微小部を測定可能な検出器の感度がないために定性は困難です。また赤外測定において、TiO₂は低波数側にブロードな吸収を持っているため、他の無機酸化物との区別も困難です。このような場合、AIRsightのラマン測定を利用することにより、赤外測定では困難な微小領域の分析やTiO₂のような無機化合物の定性が可能となります。

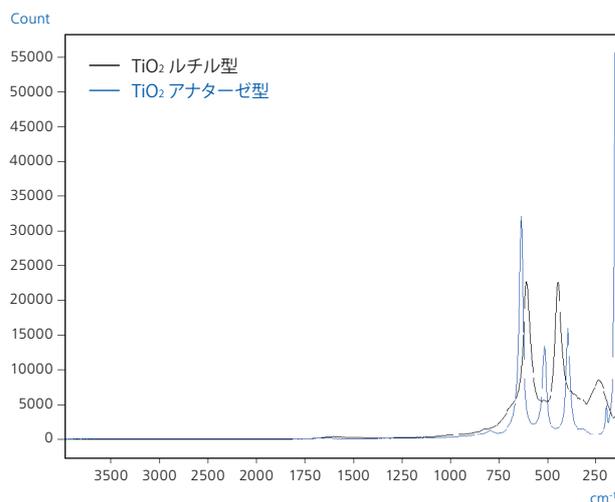


図14 TiO₂のラマンスペクトル

4. まとめ

今回は、赤外・ラマン分光法の原理、そして、AIRsightの構造や光学系について触れ、特にラマン顕微鏡を構成する部位について解説しました。赤外測定では分析が難しい10 μm以下の微小領域測定や無機化合物の測定において、ラマン測定は有効です。一方、樹脂は蛍光を発するものも多く、そのような場合は、ラマン測定ではなく赤外測定が有効となります。AIRsightでは1台の顕微鏡で同一微小部における赤外測定とラマン測定が可能となるため、様々な分析シーンでお役に立てる優れた顕微鏡と言えます。また、両測定から得られたマッピング測定結果からケミカルイメージを作成することによって成分分布を可視化することも可能です。当社が提供するオンリーワン製品をぜひご活用ください。

参考文献

- [1] 長谷川健, 尾崎幸洋, 「分析化学実技シリーズ 機器分析編2 赤外・ラマン分光分析」, 共立出版 (2020)
- [2] 濱口宏夫, 岩田耕一, 「分光法シリーズ 第1巻 ラマン分光法」, 講談社 (2015)

今号は、誌面の都合により、Q&Aを休載いたします。

赤外ラマン顕微鏡
Infrared / Raman Microscope

赤外顕微鏡
Infrared Microscope

AIRsight AIMsight

Raman and FTIR microscopy
in perfect harmony

相補的な分子情報を得る2つの分析手法を融合

- サンプルを動かすことなく同一ステージ上でFTIR/Raman両測定が可能 (AIRsight)
- 1台2役の顕微鏡であり省スペース化に貢献 (AIRsight)
- 高画質な広視野カメラを標準装備
- 測定対象物の長さを計測可能な測長機能を標準装備
- 分析者をサポートする「スペクトルアドバイザー」機能を標準装備

赤外ラマン顕微鏡
AIRsight



Product >

赤外顕微鏡
AIMsight



Product >



本文書に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。
なお、本文中では「TM」、「®」を明記していません。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1



東京支社 (官公庁担当) (03) 3219-5631 (大学担当) (03) 3219-5616 (会社担当) (03) 3219-5622	郡山営業所 (024) 939-3790 つくば支店 (官公庁・大学担当) (029) 851-8511 (会社担当) (029) 851-8515	静岡支店 (054) 285-0124 名古屋支店 (官公庁・大学担当) (052) 565-7521 (会社担当) (052) 565-7531	四国支店 (087) 823-6623 広島支店 (082) 236-9652
関西支社 (官公庁・大学担当) (06) 6373-6541 (会社担当) (06) 6373-6556	北関東支店 (官公庁・大学担当) (048) 646-0095 (会社担当) (048) 646-0081	京都支店 (官公庁・大学担当) (075) 823-1604 (会社担当) (075) 823-1603	九州支店 (官公庁・大学担当) (092) 283-3332 (会社担当) (092) 283-3334
札幌支店 (011) 700-6605 東北支店 (022) 221-6231	横浜支店 (官公庁・大学担当) (045) 311-4106 (会社担当) (045) 311-4615	神戸支店 (078) 331-9665 岡山営業所 (086) 221-2511	島津ホールセンター ☎ 0120-131691 (操作・分析に関する相談窓口) IP電話等: (075) 813-1691