

FTIR

TALK

LETTER

vol. **1**

september 2003



FTIR TALK LETTERの 発行にあたって



分析計測事業部 応用技術部

部長 日根 隆

日頃は当社製品をご愛顧賜り、感謝申し上げます。このたび、FTIRの情報誌“FTIR TALK LETTER”を発刊する運びとなりました。

前身である“FTIR TALK”は1990年から1995年にかけて刊行して参りました。その後、諸般の事情より休刊しておりましたが、今般、“FTIR TALK LETTER”としてお送りできることとなりました。

この間のFTIRの歩みを日本工業規格(JIS)、日本薬局方を中心に少し振り返ってみます。

JIS分析通則では、赤外分光光度計は1966年の制定という古くから使用されてきた装置の一つです。JIS K0117-1979(1979)では、それまでのプリズム分光器に加え、回折格子を用いた分光光度計の採用があり、現在ではもっとも用いられている測定法の一つである減衰全反射法(ATR法)も導入されました。JIS K0117-1990(1990)では、それまで導入に慎重であったFTIRのJIS本体への導入がされました。その後、1997年に原案が提出され、JIS K0117-2000(2000)が現行のものとなりました。

一方、日本薬局方では、12改正までは、薬局方で規定された赤外分光光度計は復光束式のものだけでした。12改正第一追補(1993)によって、FTIRの使用が認められるとともに、KBr錠剤法以外に反射法として全反射法、拡散反射法も使用できるようになりました。これは、USP、EP、BPにも採用されております。

FTIR装置自身の進歩を見ても、FTIRの初期には、干渉計へのエアークリアリングの採用、ダブルビームの採用な

ど、ハードの面では現在と少し違っておりました。また、データ処理機も初期には計算速度の点から専用機を用いたものがほとんどで、速度を上げるために、専用のデータ処理プロセッサ(DSP)の採用をしたものがほとんどでした。現在では、パーソナルコンピュータ(PC)の性能が上がりPCで十分な演算速度が得られています。本体の性能を示す一つにS/N比がありますが、光源の種類や、干渉計、検出器のそれぞれの改良、進歩により以前のものとは比べ、大きく感度が向上してきております。

付属品では、最も大型の付属品となる赤外顕微鏡が当初の光学顕微鏡を改造したものから、赤外顕微鏡としての開発・製品化を一から行ったものになってきており、弊社の製品で申し上げれば、「AIM-8000」が自動化された赤外顕微鏡の先鞭を付けたものと自負しております。さらに高機能化を進め、測定位置を規定するアパーチャーまでPCからの制御ができるまでになっています。

FTIRは、分光計測関係の機器の中でも最も急速に発展してきた装置と言われており、引き続き発展が期待されています。今後とも、高感度化、高性能化を追求してゆくとともに、ユーザーの皆様使いやすい装置、広く使用されるアプリケーションをご提供して参ります。

この“FTIR TALK LETTER”が、皆様への情報提供の場となると共に交流の場となり、愛される情報誌としてご利用いただけることを願っております。引き続きご愛顧を賜りますよう、よろしくお願いいたします。

FT-IRの過去・現在・未来



関西学院大学 理工学部 尾崎 幸洋

FT-IRが市場に出始めておおよそ30年になる。この間、世界中でどれほどのFT-IRが生産されたであろうか。おそらく数万台のFT-IRが現時点で活躍しているのではないであろうか。FT-IRは20世紀が生んだ計測器の中でも傑作中の傑作と言ってよいであろう。その与えたインパクトははかり知れない。またこれほどコストパフォーマンスのすぐれた機器もめずらしい。「一課に一台FT-IR」と言われたことがあるが、今では「一課に三台」くらいであろう。FT-IRは1980年代半ばから全盛期に入ったが、今でも全盛期である。そしてこれからも当然全盛期であろう。私は幸い大学院1年生のとき(1973年)からFT-IRに接する機会があった。まさにFT-IR世代の一人である。本稿ではFT-IRの4半世紀を振り返るとともに、近未来のFT-IRについても考えてみたい。

1970年代のFT-IR

私が最初に出会ったFT-IRは、厳密にはFT-IRではなくFT-FIR (far-infrared;遠赤外)であった。私は、なぜ“FTなのか”についても十分理解していなかったが、何か新しいものが研究室に入ってきたということで、毎日いろいろなスペクトルを測定してみた。しかし正直言ってしだいにこの器械にがっかりした。あまりにもリップルが大きく、どれがバンドで、どれが“おぼけのピーク”なのかよくわからないということがしばしばあった。最初は使っているうちに慣れれば(条件さえ見つければ)、何とかなるだろうと思っていたのだが、状況は改善されなかった。こういうわけでFTに対する私の第一印象は必ずしもよくなかった。当時は分散型の赤外分光器がかなり高いレベルに達しており、少し時間はかかるが満足なスペクトルを得ることができた。

私のFT-IRとの2度目の出会いは、1978年カナダのNational Research Council (NRC)においてであった。私はそこのポスドクで、主に共鳴ラマンを用いて酵素反応機構の研究を行っていたが、モデル化合物のラマンスペクトルとの比較という意味で赤外スペクトルをFT-IRを用いて測定していた。当時NRCにはすでにFT-IRが何台もあり、FT-IR時代の到来を予感させるものがあった。NRCではFT-IRを用いて、気体の高分解能赤外スペクトル測定や生体物質の水溶液の赤外スペクトル測定などが行われており、FT-IRの優位性が認識され始めていた。私が使っていたのはHenry Mantschらのグループのものであったが、彼らはFT-IR、FT-IRとときにはお祭り騒ぎであった。ともかくNRCはFT-IRの世界の中心の一つであり、私は恵まれた環境の中でFT-

IRを学んだ。

この頃のFT-IRはタタミ3畳分くらいの大きさのもので、干渉系の部分とそれにつながる駆動部がやたら大きかった。コンピューター部分も言うまでもなく、かなり大きなものであった。赤外セルはもちろん小さなものであるから、小さなセルをその何百倍もの大きさのものの中においてスペクトルを測定するということであった。

1980年代から1990年代へ

1980年代に入ってやや遅れをとっていた日本にもFT-IRの時代がやってきた。振動分光学の基礎や応用で常に世界をリードしてきた日本がなぜFT-IRで遅れをとったのか、私は理由としては2つあると思う。一つは振動分光学を専門にしていた大学の研究者たちの興味が、ラマンに傾いていたということである。共鳴ラマン、非線型ラマン、表面増強ラマンなど学会はラマンでわいていた。第二の理由として、日本の分光器メーカーが非常に完成度の高い分散型の装置を作っていたということもあると思う。その分、分散型からFTへの転換が遅れた。FT-IRが大型でしかもかなり高価な輸入品であったため、多くの研究者、技術者がすぐに高性能の分散型からFTへ乗り換える必要性をあまり感じなかったのである。

1980年代半ばからFT-IRは急速に普及した。多くの国内外のメーカーがFT-IRに参入し、価格はどんどん下がり、性能はどんどん上がった。FT-IRの講習会やユーザーズミーティングがあちこちで開かれ、どの会場へ行っても満員盛況の様相であった。FT-IRの講習会さえやれば、学会の予算も黒字

になるといった学会まで出てきた。世の中のバブルとともにFT-IRはますます発展した。FT-IRの人気の急上昇した原因としては次のようなことが考えられる。¹⁾ ①分散型ではなかなか難しい顕微赤外が非常に容易に使えるようになり、微量、微小(少)分析に新しい時代を切り開いた、②大量の試料のスピード処理という時代の要請に答えた、③縦軸、横軸の精度が非常によくなった。また希薄溶液(水溶液を含む)などの測定も出来るようになった。コンピュータの発展がFT-IRの急成長を支えたということは言うまでもない。

1989年私は現在の関西学院大に移り、自分自身の研究室を持つことになった。そこには先任の教授が残した某メーカーのFT-IRがあった。初めての卒研究生たちは皆喜んで熱心に赤外スペクトルの測定を行った。一人の4年生はわずか1層のラングミュアプロジェクト(LB)膜のきれいなスペクトルを測定し、得意そうであった。もう一人の4年生は $1 \times 10^{-5} \text{M}$ というかなり希薄な濃度でクロロフィルのスペクトルを測定した。FT-IRは研究者の卵たちを大いにencourageした。FT-IRのおかげで研究室も発展した。この頃からFT-IRの小型化が進み、またパソコンの発展とともに測定がさらに容易になった。ケモメトリックスや二次元相関分光法などデータ処理の研究も活発になってきた。

1993年、東大で第1回のInternational Symposium on Advanced Infrared Spectroscopy (AIRS) が開催された。この会議は、時間分解赤外分光法や動的赤外二色性を用いた種々の応用例や一般化二次元相関分光法を用いた研究例が発表されるなど、その後の赤外分光 (FT-IR に限らない) の発展の契機となる重要なものであった。²⁾

た。ポータブルFT-IRもいくつか市販された。

ソフト面では、数多くのスペクトル解析ソフトが開発された。また、①ケモメトリックス⁴⁾を用いて情報を抽出する技術、たとえば主成分分析による赤外イメージデータ処理なども常識化しつつある。②故障の自己診断、付属装置の自動認識機能などFT-IRの全般的な人工知能化、自動化などが進みつつある。

近未来のFT-IR

最後に近未来のFT-IRについて考えてみよう。10年程前に、21世紀に入ればFT-IRは下火になる、

マルチチャンネル型検出器の進歩とともに再び分散型の時代がやって来るだろうという意見が一部にはあった。私はこの意見には賛成できなかったが、何か新しいタイプの分散型が登場し、ある程度FT-IRと分散型の併用の時代が来るのではないかと考えていた。結果は大きくはずれて今でもやはりFT-IR全盛時代である。これからも当分、FT-IR全盛時代が続くであろう。これほど安価でしかも働きものに替わる赤外分光器はそう簡単に作れそうにない。

図1は今後のFT-IRの展開の方向を示したものである。一つは測定波数域の拡大、とくに近赤外域($12500-4000 \text{ cm}^{-1}$)でのFT分光器の発展である。FT-NIRはすでに1990年代後半から普及しているが、最初はFTIR/NIRというタイプのもが多かったが、これからはFT-NIR専用器が増えてくるであろう。これから大いに進歩しそうなものは、FT-IRイメージングである。もともとFT-IRが大発展した原因の

1990年代後半一現代

この数年間のFT-IRの進歩をまとめてみよう。³⁾

まずハード面から考えると、①時間分解赤外分光

法のさらなる発展—ナノ秒オーダーの時間分解測定が容易に行なえるようになった。②赤外顕微鏡の高性能化。オートステージ・CCDカメラ搭載の赤外顕微鏡が一般化しつつある。さらにマッピングとイメージングの進歩。③電場変調分光法、偏光変調方式による高感度反射法、外部反射法などの発展。④広範囲な波長域を一台でカバーできる装置の開発。広い意味で赤外域は $12500-10 \text{ cm}^{-1}$ を言うが、この全領域あるいは 25000 cm^{-1} からの領域を一台でカバーする装置が現れた。⑤半導体分析専用FT-IR、FT-IRガスモニタシステム、膜圧計測計、薬物識別装置など種々の専用器が大きく発展し

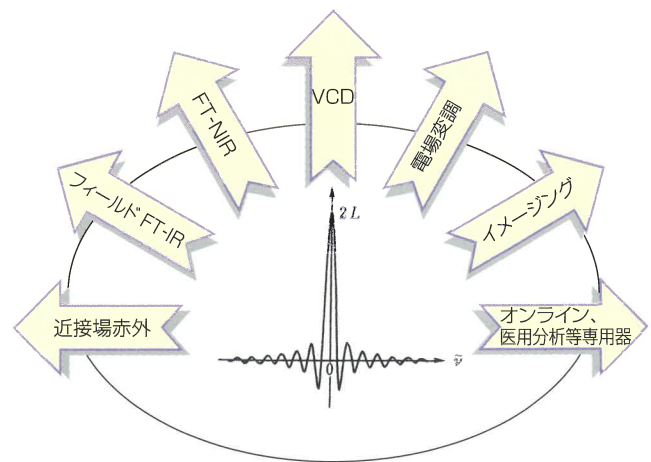


図1 今後のFT-IRの展開の方向

一つは顕微赤外であったが、顕微赤外→マッピング→イメージングという形で顕微赤外技術が進歩しつつある。需要も非常に多い。顕微赤外における大きな課題は、空間分解能をもう一けた上げることである。今後、近接場赤外分光が次第に普及してくるであろう。

もう一つ注目されるものとして赤外円偏光二色性 (VCD: vibrational circular dichroism) がある。VCDはROA (Raman optical activity) とともに振動スペクトルの解析や応用を大きく進歩させる可能性がある。時間分解赤外分光法はミリ秒からフェムト秒までいろいろあるが、今後も分散型とFT-IRの使い分けとなろう。

FT-IRの応用面では、オンライン分析、品質管理、フィールド分析、臨床医学、環境分析への応用などがさらに一層進むであろう。そのための専用器もいろいろと作られるであろう。

最後にこれはFT-IRそのものの進歩ではないが、それに大きく関係してくるものとして、スペクトル解析や情報抽出を容易にする密度汎関数法、ケモメトリックス法⁴⁾、二次元相関分光法²⁾、³⁾ などがますます進歩しそうである。ともあれ超微小、超微量、超高速、超薄膜などFT-IRの“超の世界”への挑戦は今後も続きそうである。

1) 田隅三生編著、落合周吉、加藤裕志、古川行夫、増谷浩二著
“FT-IRの基礎と実際 第2版” (東京化学同人、1994年)。

2) Appl. Spectrosc. Vol. 47, No. 9 (1993)。

3) A. A. Christy, Y. Ozaki, and V. G. Gregoriou, Modern Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, Elsevier, 2001。

4) 尾崎幸洋、宇田明史、赤井俊雄 “化学者のための多変量解析”
(講談社サイエンティフィック、2002年)。



パワースペクトルの見方

その
1

～測定領域について～

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット 太田 宏

フーリエ変換形の赤外分光光度計で、サンプルを測定する前に、何気なく測定しているバックグラウンド測定ですが、これをあらかじめ確認することで、より良好なスペクトルを測定することができます。

まずは、IRSolutionソフトウェアを起動し、FTIR装置と接続した後、測定タブの「バックグラウンドの表示」(図1)にチェック(シ)を入れて、バックグラウンド測定を行なってみましょう。

図2は、標準のパラメータで測定したパワースペクトルです。パワースペクトルは、各波長における実際の信号強度分布を表示するために、このような名称で呼ばれています。最終的に得られるサンプルの透過率スペクトルは、「サンプル測定」で得られたパワースペクトルを「バックグラウンド測定」で得られたパワースペクトルで割り算したものです。信号強度の強い波数ほど、よりノイズの少ないデータが得られます。

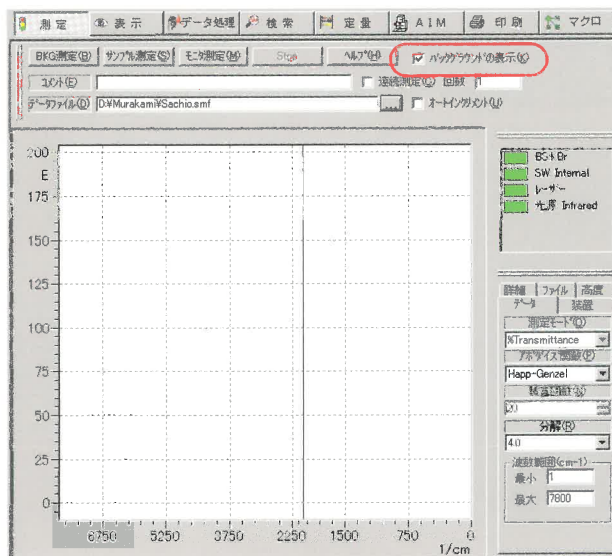


図1 測定画面

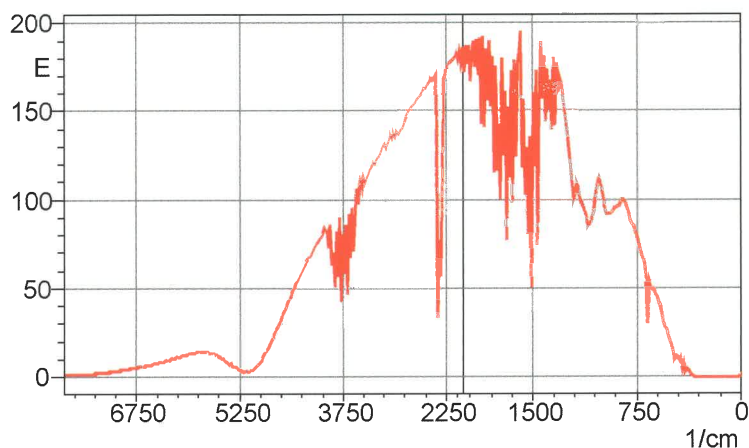


図2 「バックグラウンド測定」時のパワースペクトル

透過波長領域 16600-250cm⁻¹
 透過率 70%T

この窓板により、スペクトル強度が3割程度低下しますが、湿度に対する信頼性向上をより重要な課題と考えて、当該装置に採用しております。

(4) 赤外検出器と窓板

標準の赤外検出器はDLATGS焦電素子を搭載しております。このDLATGS素子は、Deuterated L-Alanine Triglycine Sulphate (重水素化L-アラニンドープトリグリシン硫酸結晶) の略で、素子温度により特性が変化するために温調をおこなって安定な感度特性を保持させています。

また、DLATGS素子は、潮解性を持つために、KRS-5窓板を取り付けて外気から遮断した構造を取っております。

DLATGS素子は、入力する赤外光の信号が早く変化すると、出力信号の強度が低くなる性質(周波数依存性)があります。したがって、ミラースピードを通常の2.8mm/sからより早い9.0mm/sに変更すると、信号出力も低下し、パワースペクトル強度も1/3程度まで低下してしまいます。

一方、オプションで取り付け可能なMCT量子型検出器の場合、周波数依存性があまり大きくないために、9.0mm/sに設定しても信号出力の低下もほとんどなく、高感度の検出器として赤外顕微鏡による測定や高速性が求められる時間変化測定のアプリケーションに使用されます。

しかしながら、MCT検出器は液体窒素による冷却が必要な上、カットオフ周波数を持つために、700cm⁻¹付近で感度が低下し、それよりも長波長(低波数)側では感度はほぼゼロになります。

(5) アンブ内部のフィルタ

検出器から入力された赤外干渉信号を電氣的に増幅する際の処理は重要です。まず、低波数側(長波長側)の信号は、商用周波数(60Hzおよび50Hz)によるノイズを取り除くためにハイパスフィルタを、高波数側(短波長側)の信号は、サンプリング定理によるフォールディング(折り返し)を防ぐためにローパスフィルタを用いています。

(6) 使用する付属品

また、使用する付属品により、測定領域が制限されます。例えばATR法を用いた付属品を使用した場合、内蔵するプリズムの材質によりその測定領域が制限されます。

また、液体セルや、固定セル、ガスセルなどの赤外透過窓板を使用した付属品でも、それぞれの材質ごとに透過領域や透過率が異なりますので、あらかじめパワースペクトルを測定して、その強度分布を確認しておくとい良いでしょう。

材質	波長領域	透過率(厚み)
ゲルマニウム(Ge)	5500-660cm ⁻¹	50%T(2mm)
セレン化亜鉛(ZnSe)	10000-500cm ⁻¹	65%T(1mm)
KRS-5(補)	16600-250cm ⁻¹	70%T(2mm)
臭化カリウム(KBr)	40000-340cm ⁻¹	90%T(5mm)
塩化ナトリウム(NaCl)	50000-600cm ⁻¹	90%T(5mm)
ダイヤモンド	40000-30cm ⁻¹	70%T(1mm)
塩化カリウム(KCl)	40000-500cm ⁻¹	90%T(10mm)

★(補) KRS-5は臭化タリウムとヨウ化タリウムの混晶です。



ATRの 注意点

その1

分析計測事業部 応用技術部 東京CSC
土 瀨 毅

ATR法(全反射法、内部反射法)は前処理が不要であることや試料の表面情報が得られる点などから、フィルム、ゴム、プラスチック、液体試料などの測定に広く用いられてきました。更に、顕微鏡ATR対物鏡、1回反射ATR測定装置などの登場により、微小物、微小領域の測定や従来法ではプリズムとの密着が悪く測定しにくかった粗面のものや湾曲した試料、粉体試料などの測定が簡便かつ感度良く測定できるようになっています。

このATR法は、もぐり込み込み深さが波長に比例しているため低波数側のピーク強度が相対的に強く現れることや、屈折率の高い試料はピークが歪んだりベースラインが曲がるという特長を持つことはよく知られていますが、それ以外にもピーク位置や強度の変化が起こることがあります。

1. プリズムの違いによる部分的なピークシフト

屈折率の高い試料のATRスペクトルはその透過スペクトルに比べピークが歪んだり、低波数側にシフトすることはよく知られています。しかし、樹脂など屈折率1.5前後とされている物質のATRスペクトルにおいても同様の現象が部分的に起こることがあります。

図1、2はPET(ポリエチレンテレフタレート)フィルムを1回反射ATR測定装置MIRacleにて測定した結果です。プリズムはZnSe(屈折率2.4、図1)とGe(屈折率4.0、図2)を用い、分解 2cm^{-1} 、積算40回で測定しました。

両スペクトルを比較すると、 1505.51 、 1340.58 、 871.86cm^{-1} など比較的小さなピークは一致していますが、 1712 、 1244 、 1096cm^{-1} 付近など大きなピークには明らかな差異があり、どれもZnSeプリズムによる結果の方が低波数側にシフトしていることがわかります。また、 724.30cm^{-1} のピークはピーク位置としては一致していますが、ピークの幅に違いが見られます。

これは、物質の屈折率は波数によって変化しているためで、一般に強い吸収のある波数付近で大きく変化します。屈折率が比較的小さいZnSeやダイヤモンド(屈折率2.4)などのプリズムを用いた場合はこの変化による影響を受けやすいため、屈折率の低い試料の場合でも、他の方法で測定したスペクトルやGeプリズム(屈折率4.0)で測定したスペクトルと比較する際は注意が必要となります。

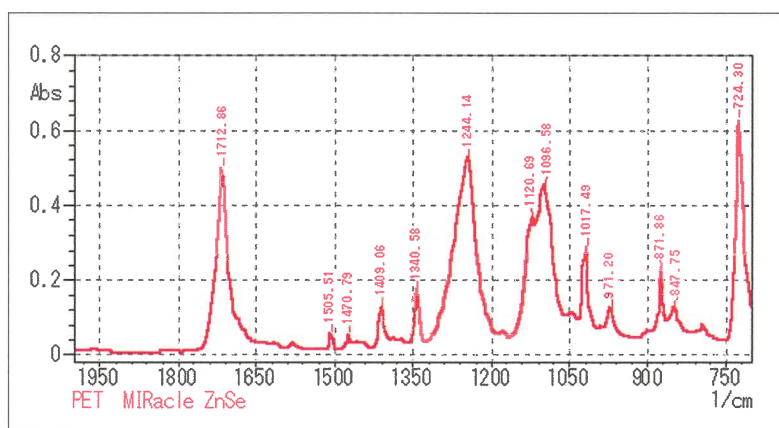


図1 PETのATRスペクトル(プリズム: ZnSe)

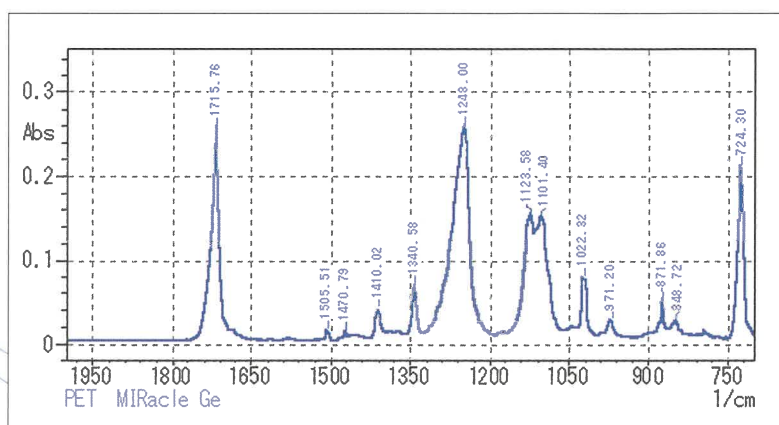


図2 PETのATRスペクトル(プリズム: Ge)

2. 試料状態変化の影響

固体試料をATR法で測定する際は試料をプリズムに押し付ける必要があります。この押し付ける力によって試料の状態が変化すれば、それがスペクトルの差異として現れることがあります。図3は1回反射ATR測定装置デュラサンプラーIIを用いて、低密度ポリエチレンを3段階の押し付け強さで測定した結果です。

図3より、押し付け強さの増加により 1472cm^{-1} 付近のピークは増加し、逆に 1462cm^{-1} 付近のピークは減少していることがわかります。全体的なピーク強度に大きな差異はな

いので密着(面積)の差はほとんどないといえます。

両ピークは CH_2 はさみ振動によるピークですが、 1472cm^{-1} 付近のピークは結晶性ピークであることから、試料をプリズムに押し付ける力が加わったことにより結晶性など試料の状態に変化が起こったと考えられます。

ATR測定では試料をプリズムに密着させることが不可欠ですが、その「押し付ける」という行為により測定結果が影響を受けることがあるため、試料間の微小な違いや変化の確認などを目的とした分析の際は注意が必要です。

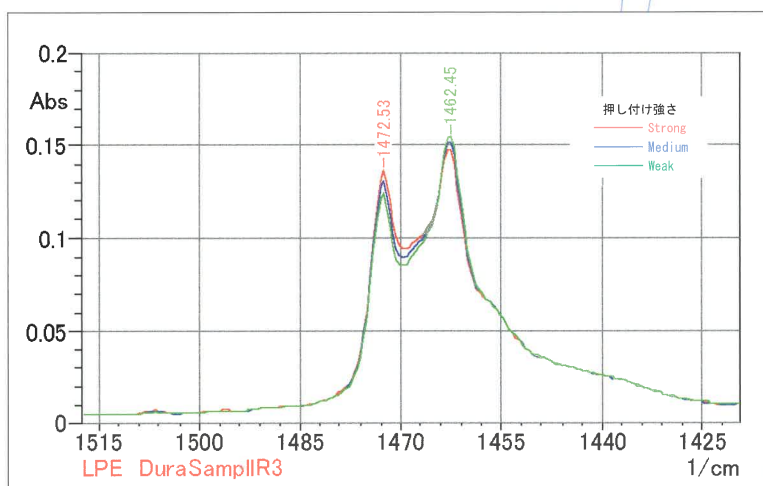
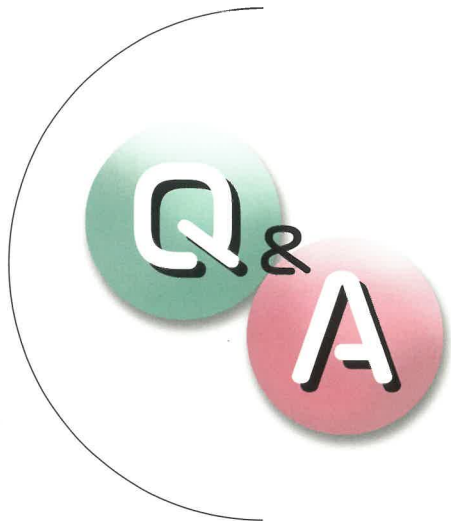


図3 押し付け強さの違いによる低密度ポリエチレンのATRスペクトル

3. まとめ

今回は屈折率の波数による変化や押し付け強さの違いによるスペクトルへの影響についてご紹介しました。次回は「ATRの注意点 その2」として試料とプリズムとの密着具合のスペクトルへの影響についてご紹介いたします。





今回のQ

ATR法で測定する場合、プリズムと試料の密着部における赤外光の潜り込み深さはどのくらいですか？

A ATR法で測定する場合、光の潜り込み深さに寄与するファクターとしては ① 波数 ② 入射角度 ③ 屈折率があります。それらを考慮して、密着部の試料潜り込み深さを求めるためには、以下の式が適応されます。

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{\sin^2 \theta - (n_1/n_2)^2}}$$

ここで θ は赤外光の入射角、 n_1 、 n_2 はそれぞれ試料とプリズムの屈折率です。

① 波数

上式より低波数側ほど潜り込み深さが深くなり、図1に示したように透過法で測定したスペクトルと比較すると、得られるスペクトルは低波数側のピーク強度が非常に強くなります。

② 入射角度

入射角度が大きくなると、潜り込み深さは浅くなります。

③ 屈折率

異なった屈折率のプリズムを用いて同一試料を測定した場合、屈折率の高いプリズムでの測定の方が潜り込み深さは浅くなります。また上式を用いて光の潜り込む深さについての理論計算を行なうことが可能です。

理論計算に用いた入射角度は45°で、試料の屈折率は一般的な有機化合物の屈折率($n_1=1.50$)を用いて計算しています。よって例えば多層フィルムの場合には、プリズムの選択によって得られるピークが異なる場合もあります。

★潜り込み深さの理論計算

波数 / cm^{-1}	プリズム(屈折率)	
	ZnSeもしくはKRS-5(2.4)	Ge(4.0)
4000	0.50 μm	0.17 μm
3000	0.66 μm	0.22 μm
2000	1.01 μm	0.33 μm
1500	1.35 μm	0.44 μm
1000	2.01 μm	0.66 μm
400	5.03 μm	1.66 μm

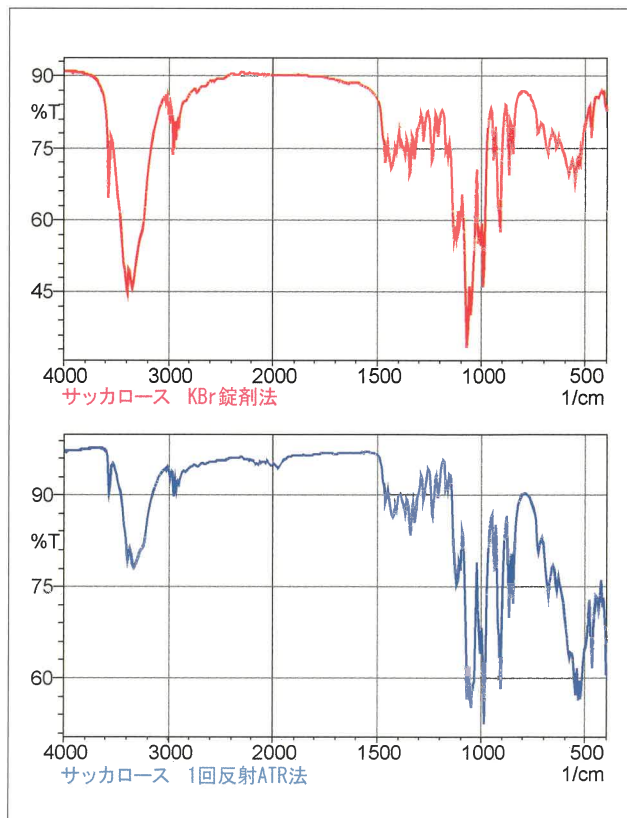
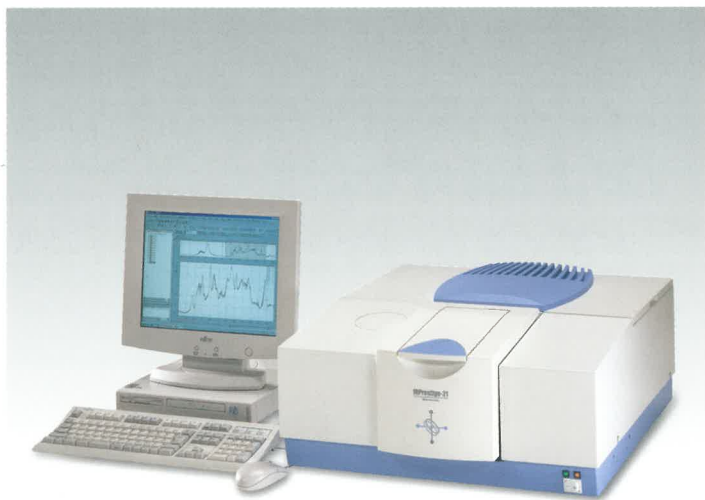


図1 透過法とATR法での比較(上:透過法、下:ATR法)

NEW PRODUCTS

島津FTIRファミリー

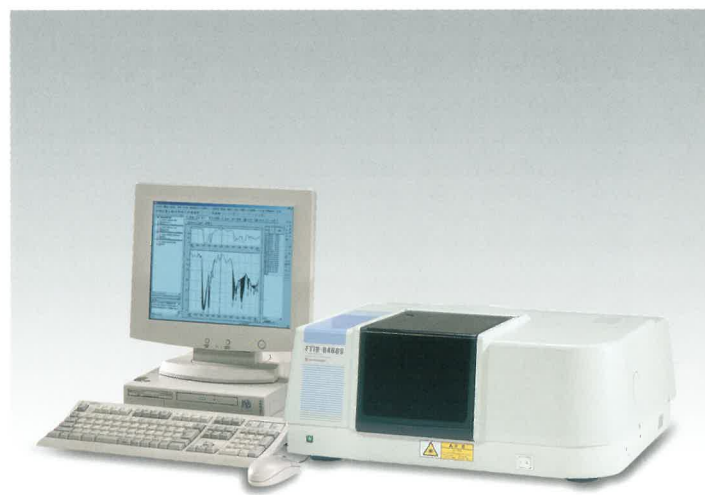


フーリエ変換赤外分光光度計

IRPrestige-21

FTIR最高レベルを誇る感度,近赤外から遠赤外までカバー可能な拡張性, FDA 21CFR Part 11をサポートする新世代のFTIR

- S / N 比 40,000 : 1
- 干渉計 マイケルソン形,ダイナミックアライメント機能内蔵
- 検出器 温度調節つきDLTGS検出器
- 分解 0.5,1,2,4,8,16 cm^{-1}

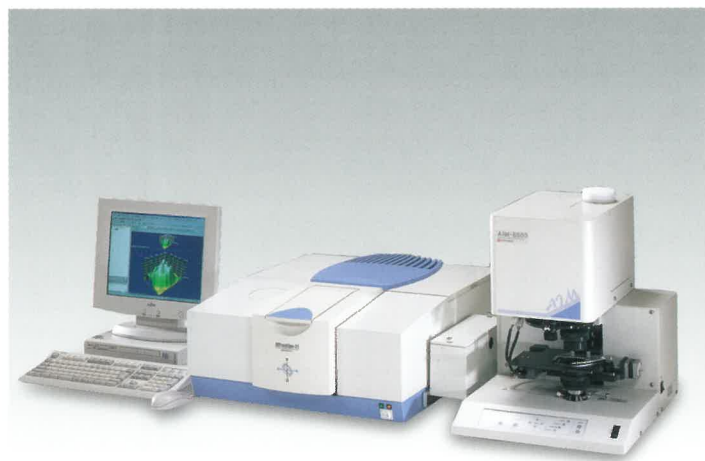


フーリエ変換赤外分光光度計

FTIR-8400S

ダイナミックアライメント機構により、常時最適な干渉状態が保たれています。高感度で、操作性にもすぐれ、検索や定量を含めた種々のデータ処理機能やバリデーションプログラムが標準装備されています。

- S / N 比 20,000 : 1
- 干渉計 マイケルソン形,ダイナミックアライメント機能内蔵
- 検出器 温度調節つきDLTGS検出器
- 分解 0.85,1,2,4,8,16 cm^{-1}



フーリエ変換赤外分光光度計

FTIR赤外顕微システム

高い効率を誇る反射対物鏡,理想光学系を実現した非球面鏡の採用などにより,最高の感度を実現しました。また,ステージ移動,アパーチャの設定,焦点合わせなどがPC画面から制御できますので,操作性にすぐれています。

- フーリエ変換赤外分光光度計 FTIR-8000シリーズ(8100を除く)、IRPrestige-21
- 赤外顕微鏡 AIM-8800