

# FTIR

## TALK

### LETTER

vol. **3**

September 2004



京の匠3：紅葉に映える東福寺の留蓋瓦

# 文化財の研究に活躍する 赤外分光法とラマン分光法



京都工芸繊維大学名誉教授・奈良文化財研究所  
奈良文化財研究所

佐藤 昌憲  
佐々木 良子

## 概要

赤外やラマン分光法といえば、現代科学技術の最先端分野、たとえば生命科学、電子工学、宇宙科学などの分野で活躍していることは良く知られている。しかし、その正反対の時間軸上に位置する考古学や文化財の研究にもこれらの分光法が大変活躍していることは以外に知られていない。筆者が約20年前ごろから文化財材質、特に有機質遺物の顕微赤外分光法による研究を開始した頃は国内ではほとんど同じ分野の研究者も無く、手探り状態で研究を進めていった。しかし、当時からすでに外国では文化財の科学的研究が色々な方法によって行われていることを知り、知見が集積されるにしたがって研究が進展した。有機質遺物の中でも、絹繊維、漆、琥珀に話題を絞りその研究成果の要点を解説する。さらに最近、国外における赤外やラマン分光法による文化財研究の進展は著しく、それらの情勢についても解説する。

## 研究の始まり

筆者が以前、京都工芸繊維大学で分析化学の研究をしていた頃は、文化財材質

の研究についてはあまり思い浮かべることは無かった。しかし、学部の名称が「繊維学部」という国立大学の中でも珍しい名称であったせいか、学外からの調査依頼資料には繊維類に関するものも多く、特に、考古学的な発掘現場からの依頼には、劣化した出土繊維の材質同定という難題が多かった。周りの研究室の多くは現代高分子科学の専門家ばかりで、そのような古い時代の問題に興味を示す人も全くいなかったため、お前は分析化学が専門なのだから何とかできるだろうと問題を盗回しに押し付けられる始末であった。しかし私も良く考えてみると、社会一般からいろいろな要望があるのに、自分に興味が無いとか、専門外だとか言い逃れをしているのは大学の社会に対する対応としてもよくないのではないかと考え、自分でそのような問題の解決に答えられるよう、適切な分析法を模索し始めた。そのうち、多くの、考古学分野の研究者とも知り合いが増え、何が問題点で、何を解決しなければならぬかが次第に明白になってきた。

## 有機質遺物の特色

まず、繊維、漆、琥珀などの有機質遺物は、長年月の埋蔵環境下で劣化が著しく粉末状になっており、その材質を調べるための基準となるものが得られないことさえある。さらに、文化財は貴重な試料であるため非破壊分析法が理想であることは明らかである。しかし、もし最小限の微量

の試料採取で多くの情報が得られるならば、考古学に有用な知見を提供できることになるのでそのような分析方法を開発することが重要である。

このような矛盾した問題点を解決しようといういろいろな文献調査などを重ねているうちに、外国では既に有機質遺物の材質研究に赤外分光法、特にフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) が導入されていることがわかった。当時、大学にはまだ顕微FT-IRの装置は無かったのでメーカーにお願いして、会社にある装置を使用させていただきながら、文化財試料に適切な処理法をいろいろ考えていった。

## 絹繊維、漆、琥珀の顕微赤外分析

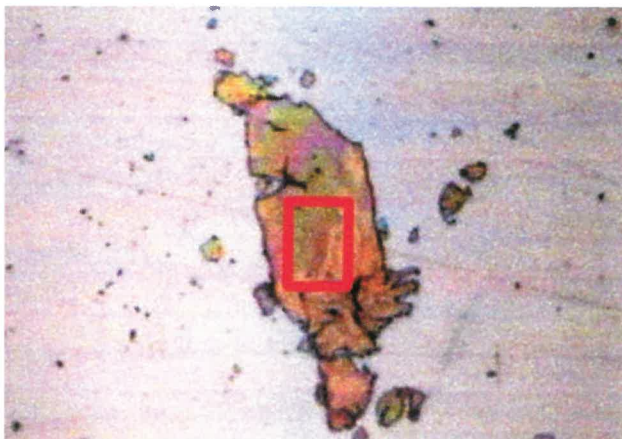
約十年前に大学を定年退職したとき、当時の奈良国立文化財研究所から客員研究員として有機質遺物の材質研究を行ってほしいとの

要請を受け、今日に至るまで研究を続けられる環境に恵まれている。研究所には丁度、顕微FT-IRが設置されたばかりであり、その後の研究は大いに進展した。このような成果が少しずつ蓄積されるようになると関係方面の理解が得られ、正倉院 (8世紀) 所蔵の繊維品、奈良県の藤ノ木古墳 (6世紀) 出土繊維品、下池山古墳 (3世紀後半) の出土繊維品 (図1)、中世の甲冑 (14世紀~16世紀) に使用された繊維品 (組紐) (図2) など歴史的にも重要な資料に関する研究が一段と進展した<sup>1), 2), 3)</sup>。この結果、たとえば、絹繊維が、長年月の埋蔵環境下でどのような劣化あるいは分解が進行するかという問題についても赤外スペクトルの変化からその分子的機構があ





(図1) 奈良県下池山古墳(3世紀後半)出土の青銅鏡に付着した絹織物断片。(参考文献2)



(図2) 顕微赤外測定試料の例(金属台上でプレスして薄層にした繊維試料)。赤線内がスペクトル測定部分。赤線の短辺は50 $\mu$ m

る程度推察がきるようになった。1000年以上も埋蔵されたことによる絹繊維の劣化機構は、現代の絹繊維に対する電子線や紫外線照射、あるいは加熱による劣化促進シミュレーションの結果とは様子が大変異なっていることがわかってきた。結果的には、劣化の度合いは経年よりも、埋蔵環境が重要な要素である。

出土遺物の中で漆もまたFT-IRによる研究に適した試料である。漆は漆属の木が分泌する樹液を加工して使用するもので、縄文時代(数千年以上の古代)以来漆を使用したさまざまな遺物が日本各地の遺跡から出土している。遺物の種類も多く、土器の表面、櫛や腕輪などの装飾品、木棺の表面など広い範囲の遺物に塗装され、黒色、赤色に彩色されていることも多い。漆は長年月の埋蔵環境下でも、劣化の度合いがあまり著しくないので、赤外スペクトルから同定しやすい。また漆

は古代から母体材料に1層だけ塗られたものは少なく、普通、何層にも成分の異なる漆を重ねて仕上げているので各層の材質を調べることも重要である。今後赤外分析法でも漆層断面の構造研究が進むであろう。

古代から東アジア地域各地の漆は異なる品種の木から採取加工されており、漆の構成分子もすこしずつ異なるので赤外スペクトルだけでは産地の推定は不可能で、熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法などを使用して判定される。

琥珀は新生代第三紀の松柏科植物の樹脂が地中で化石になった有機物質である。琥珀も縄文時代以来、装飾品として加工された遺物が日本各地の遺跡から出土する。日本では既に約20年以上も前に他の研究者により波長分散型赤外分光計を用いて出土琥珀のスペクトルが測定され、産地同定の研究が行われた。しかし、われわれの顕微FT-IRによる研究を開始するに当たり、金属台上でプレスして薄層とした琥珀試料を光学顕微鏡で観察したところ、微結晶部分と展性のある非結晶部分が微細なランダム状態で混在していることが分かった。顕微FT-IRによりスペクトルを測定したところ、同一試料であっても両方の部分では約1300 $\text{cm}^{-1}$ 以下の低波数領域でスペクトルパターンが明瞭に異なることを明らかにした<sup>4)</sup>。したがって従来の常量試料の測定(KBr錠剤法)では混在する両成分を平均的に観測したスペクトルを得たものと考えられる。我々はこのような結晶性の違いによる差異の影響を受けていないと考えられる1710-1740 $\text{cm}^{-1}$ 付近の強く幅広い吸収帯を、ガウス分布を仮定した単一吸収成分の集合体と考えてカーブ・フィッティング法でシミュレーションを行なった。国内各地の遺跡出土琥珀について多くのデータを求め、シミュレーション法の結果を相関分析法で解析することにより産地推定の手がかりが得られる可能性があることを確認した。現在この方法はまだまだに多くのデータを集積中で完全には解析を終了していない。

## 文化財研究の 今後の動向

奈良文化財研究所では  
昨年度、島津製のFT-IR  
(IRPrestige-21)と顕微  
測定装置(AIM-8800)を

設置した。この装置では微小スペクトルの2次元マッピングも可能であり、筆者らの研究は新たな段階に入った。この装置は色々な測定が可能な汎用高性能な装置であるが、文化財材質の測定には試料調製などに少し工夫が必要な点もあり、島津の技術関係の方々々と相談しつつ、使い勝手の良い装置にする努力を続けているところである。

一方、世界的な情勢として赤外やラマン分光法による文化財の材質研究は近年、ますます多様性を帯びてきている。あ

とで解説するIRUGの研究発表会でも、たとえば赤外分光法では微細試料の断面構造スペクトルの二次元マッピングが普通に行われるようになり、また無機顔料のラマン分光法による研究が目立ってきた。ここでは紙面の関係で紹介しなかったが奈良文化財研究所でも高妻洋成によりラマン分光法の研究、開発が続けられており、遺跡の現地調査に適したポータブル型ラマン分光計が試作され、調査に活躍している。

筆者自身も、古代の文化財を対象とする研究では、日本国内だけでなく中国、韓国など東アジア地域の歴史や文化との関連性も大変重要と考えており、それぞれの国の遺跡や博物館所蔵品の調査、国際会議での研究発表、情報交換などを心掛けている。今年11月下旬に中国の厦門大学で開催される「Spectral13」学会に招待を受け、文化財の研究に応用されるFT-IRについて講演を予定している。さらに最近、国内でも分光学の分野の研究者が文化財への応用について関心を持っていただけるようになったことは大変喜ばしいことである。筆者は今年11月4日に大阪大学で開催される「日本光学会年次学術講演会」に招待を受け、「文化財の科学的研究で活躍する光技術」という題目で講演予定である。

## IRUGの活動について

IRUG (Infrared and Raman User's Group) は1993年に赤外分光法 (1999年からはラマン

分光法も含む) を用いて文化財の研究調査を行なっている欧米の研究者達が、その情報交換を目的として設立した非営利団体である。1994年のPhiladelphia Museum of Art (アメリカ) での第一回国際会議以来、Victoria and Albert Museum, London (1996、イギリス)、Winterthur Museum, Gardens and Library, Winterthur, Delaware (1998、アメリカ)、Bonniefantenmuseum, Maastricht (2000、オランダ)、Getty Conservation Institute, Los Angeles (2002、アメリカ)、Institute for Applied Physics "Nello Carrara", Florence (2004、イタリア) と2年に一度国際会議をアメリカとヨーロッパの各地で交互に開催し、分光学上の情報(機器・測定法・試料採取・データ解釈等) を発表、討論し論文集を出版してきた。

また文化財保存科学で用いる赤外やラマン標準スペクトルのデータベース構築を目指してきた。ホームページ (<http://www.irug.org>) 上で、JCAMP-DXで規格化したスペクトルを収集し、Editing Committee Meeting: Infrared and Raman Users Group Spectral

Database (1999, Florence) を経て2000年に赤外スペクトルについてデータベース集を出版した。更なるデータの収集と標準スペクトルの最適化を目指して、ホームページでスペクトルの収集や編集を続けている。

隔年の集会には、松田泰典(東北芸工大) など数名の日本人研究者も参加し、委員会のメンバーに佐藤昌憲(奈良文化財研究所)、データ編集委員に塚田全彦(国立西洋美術館)、佐々木良子(奈良文化財研究所)が協力している。また新たにラマンスペクトルのデータも収集を開始することになり、高妻洋成(奈良文化財研究所)がデータ編集委員として参加の予定である。

今後、2006年にはアメリカでの研究集会の開催が決定しており、2008年は日本での開催可能性について打診されており、関係者の間で予備的な意見交換を行なっている。

## IRUG Conferencesの歴史

Infrared User's Group for the Analysis of Artistic and Historic Materials

IRUG1 1994 Philadelphia Museum of Art, Philadelphia, PA, US

IRUG2 1996 Victoria and Albert Museum, London, UK

IRUG3 1998 Winterthur Museum, Gardens and Library, Winterthur, DE, US

Editing Committee Meeting: Infrared and Raman Users Group Spectral Database

1999 Istituto di Ricerca Sulle Onde Elettromagnetiche, Florence, Italy

Infrared User's Group Meeting in Conservation Science

IRUG4 2000 Bonnefantenmuseum, Maastricht, The Netherlands

International Infrared and Raman Users Group Conference

IRUG5 2002 Getty Conservation Institute, Los Angeles, CA, US

IRUG6 2004 Institute for Applied Physics "Nello Carrara", Florence, Italy

## 参考文献

- 1) "文化財のための保存科学入門" 岡田文男編(佐藤昌憲、分担執筆) 第2章第5節 繊維 p74-87(角川書店)2002
- 2) "日本の美術(No.400) 美術を科学する" 田中 琢編(佐藤昌憲、分担執筆) 繊維・染料の調査研究法 p51-60(至文堂)1999
- 3) "歴史的に見た染織品の美と技術" 柏木希介編(佐藤昌憲、分担執筆) 第1章 古代の繊維 p1-31(丸善)1997
- 4) M.Sato, M.Mimura and K.Yamasaki, "Studies on Archaeological Ambers in Japan" in Scientific Research in the field of Asian Art (Proceedings of the Forbes Symposium at the Freer Gallery of Art) Edited by Paul Jett, p8-14, Archetype Publications, 2003

# FDA 21 CFR Part 11と FTIRの対応

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット 和田 潔

今回は、ここ数年製薬業界で話題になっているFDA 21 CFR Part 11の概要とFTIRでの対応についてお話しします。

## FDA 21 CFR Part 11とは

Food and Drug Administration (FDA; アメリカ食品医薬品局)が、1990年代に各種書類のペーパーレス化をめざして、従来の紙ベースでの記録を電子媒体に置き換える場合の要求事項を規定したもので、1997年に発効しています。紙に書かれたものよりも、電子化された文書は改ざんされやすいので、電子記録・電子署名が信頼に足るものであり紙による記録や署名と同等であることを認めるための基準を定めています。



FDA 21 CFR Part 11が適用される企業は以下のとおりです。

- アメリカでビジネスを行う製薬会社
  - これらの製薬会社への製品及び原料を供給する会社
  - これらの会社から分析委託を受けるコントラクトラボ
- また、FDA 21 CFR Part 11が適用される記録およびシステムは以下のとおりです。
- データの作成、修正、保存、復元および転送でPCが使われる場合

- データが電子媒体に保存される場合  
例えば、分析機器、天秤、品質管理システム(LIMS)、電子文書管理システム、製造管理システム、装置設備制御管理システム、製造環境監視システム、入退室管理システムなど

## FDA 21 CFR Part 11とその要求事項

FDA 21 CFR Part 11で要求されている事項は、各条項に記載されています。

Subpart A	一般規定
11.1	適用範囲
11.2	実施
11.3	定義
Subpart B	電子記録
11.10	クローズドシステムの管理
11.30	オープンシステムの管理
11.50	署名の明示
11.70	署名と記録のリンク
Subpart C	電子署名
11.100	一般的な要求事項
11.200	電子署名の構成要素と管理
11.300	IDコードとパスワードの管理

しかし、あまり具体的なことはかかれていませんので、GAMPガイドなどを参考に確認します。

各条項についての詳しい解説は、別の資料に譲ることにして、ここではFDA 21 CFR Part 11で要求される項目を簡単にまとめてみますと、

1. アクセスコントロール
2. データの完全性
3. データセキュリティ
4. オーディットトレイル
5. 電子署名
6. バリデーション

が要求されていることとなります。



## 島津製作所のFDA 21 CFR Part 11に対する対応

島津製作所では、FDA 21 CFR Part 11に対応するために、以下のような対応を提案しています。

1. セキュリティ機能の高いWindows 2000 ProfessionalやWindows XP Professionalを使用する。
2. 装置制御や測定・データ処理を行なうクライアントソフトウェア(例えばIRsolution)のセキュリティ(アクセスコントロールやログ機能など)を高める。
3. データのデータベース管理や電子署名機能を持ったデータ管理ソフトウェアCLASS-Agentと組み合わせる。
4. 測定したり、処理したデータはCLASS-Agentデータベースに全て保管し、管理する。

その他に、

- ソフトウェア・ハードウェアのバリデーション
- 据付時適格性検証(Installation Qualification)/稼働性能適格性検証(Operational Qualification)の支援・対応
- システム構築の支援

などを行っています。

それでは、FTIRを例にFDA 21 CFR Part 11への対応方法をみてみましょう。

## 島津FTIRシステムとFDA 21 CFR Part 11への対応

島津FTIRシステムでFDA 21 CFR Part 11に対応するためには、IRsolutionソフトウェアとIRsolution Agentソフトウェアを組み合わせます。

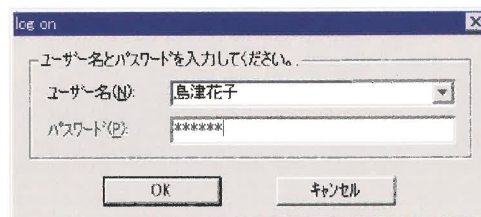
IRsolution、IRsolution Agentそれぞれに高度なセキュリティコントロール機能があり、測定・データ処理したデータはセキュリティ機能の高いCLASS-Agentデータベースに保管・管理されます。

### (1) アクセスコントロール

FDA 21 CFR Part 11では、アクセスコントロールに対して、以下の要求がされています。

- 認定されたユーザーのみがアクセス可能
- ユーザー毎に使用可能な機能の制限が必要
- パスワードは定期的に変更できること
- 不正アクセスを防止する機能

IRsolution/IRsolution Agentでは起動時にユーザー名とパスワードによるソフトウェアのセキュリティ機能を持っています。

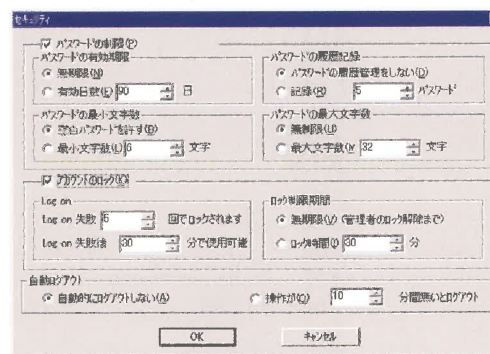


ログイン画面

ユーザーは3段階(Administrator、Developer、Operator、その他)以上にグループ分けされていて、それぞれのグループで使用できる機能が制限されます。また、パスワードの有効期限設定、アカウントロック、自動ログアウトなどの機能を用いて不正なアクセスを防止しています。



権限グループ



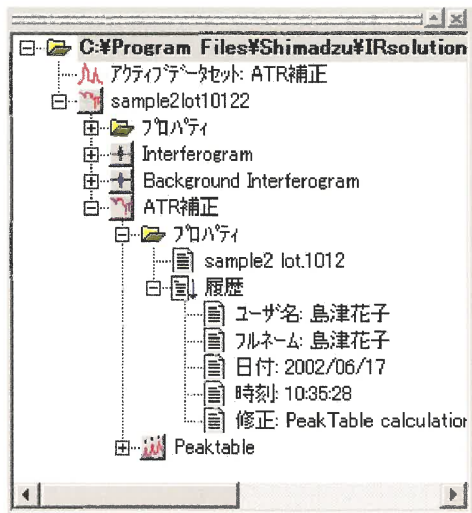
パスワードの管理

### (2) データの完全性

FDA 21 CFR Part 11では、データの完全性に対して、以下の要求がされています。

- 生データは、測定やデータ処理に使われたメタデータとともに記録されなければならない。

IRsolutionではデータファイル(コンテナファイル)に測定条件、日時、測定者、装置名などだけでなく、本当の意味での「生データ」であるインターフェログラムも一緒に記録、保存します。また、データ処理をしても全てのデータがコンテナファイルと一緒に保存されるため、データ処理後のデータから生データや処理途中データを再現可能です。



ツリー構造のコンテナファイル

さらに、測定されたり、処理されたデータは全てセキュリティ機能の高いCLASS-Agentデータベースに自動的に保存されますので、データの改ざんや破壊からデータを確実に保護することができます。

### (3) データセキュリティ

FDA 21 CFR Part 11システムでは、採取された生データが、削除、上書き、変更、事故などから確実に保護される必要があります。

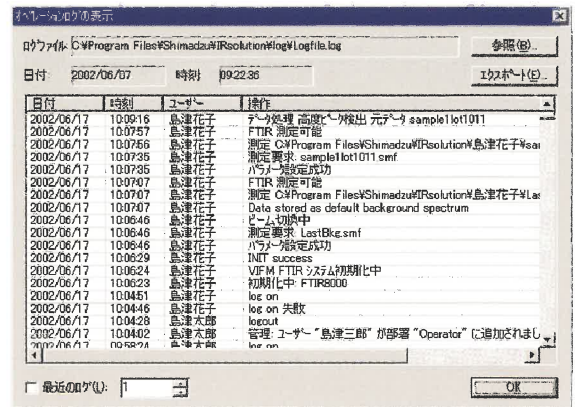
IRsolutionでは測定されたすべての生データが自動的にハードディスクに保存されます。データの削除、上書きは禁止されていますので、データ処理、事故などによる生データ消失を防止します。

### (4) オーディットトレイル

FDA 21 CFR Part 11では、オーディットトレイルに対して、以下の要求がされています。

- オペレータのログイン、操作内容など装置の操作ログが記録されていなければならない

IRsolution/IRsolution Agentでは、操作(システム)ログにユーザー名、測定・データ処理などの操作の履歴が記録、表示されます。データには測定された日時や行われたデータ処理がデータログとして記録されます。これらのログは保護されているため改ざんできません。



IRsolutionの操作ログ

### (5) 電子署名

FDA 21 CFR Part 11では、電子署名に対して、以下の要求がされています。

- 電子署名は個人特有であり、他の人に再利用、再割り当てされてはいけない
- 少なくとも2つ以上の構成要素 (IDとパスワードなど) が必要
- 署名された電子記録は、「署名者のフルネーム」「署名日時」「署名理由」の署名情報を含まなければならない
- 電子記録に対する電子署名はそれぞれの記録にリンク
- 署名が電子記録の偽装に使われないような仕組み

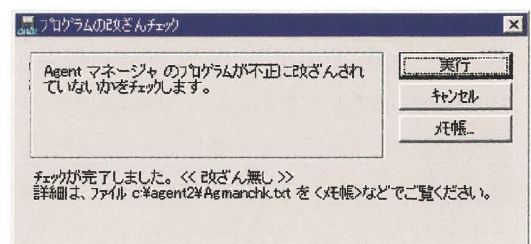
IRsolution Agentでは電子署名が行なえます。電子署名を行なう場合は、ユーザー名とパスワードを入力しなければなりません。

### (6) バリデーション

FDA 21 CFR Part 11では、バリデーションに対して、以下の要求がされています。

- ハードウェア、ソフトウェアなど実験結果に影響を及ぼす要因について、バリデーションが必要

IRsolution/IRsolution Agentは改ざんチェックプログラムにより、ソフトウェアが正しくインストールされているかどうか確認することができます。



改ざんチェックの結果

ハードウェア (IRPrestige-21・FTIR-8400S) のバリデーションは、日本薬局方/ヨーロッパ薬局方/ASTMに対応したバリデーションプログラムを用いてバリデーションを行ないます。

IRresolution Ver. 1.10 (10/11/21) Series Validation Report

Instrument: IRPrestige-21 Overall Judgment: PASS  
 Serial No.: 20500-0 Temperature: 25°C  
 Sample name: Polystyrene Relative Humidity: 60%  
 Inspected by: Shimadzu Date/Time: 2020-03-18 14:42:47

Approved by: \_\_\_\_\_ Date: \_\_\_\_\_

1. Power spectrum PASS

Wavenumber	Measured	Standard	
4000.0	16.6	7.4	PASS
4000.0	34.4	22.1	PASS
3000.0	60.8	44.3	PASS
ct. Maximum	75.8	60.9	PASS
100.0	22.1	7.4	PASS
500.0	9.2	1.6	PASS
400.0	2.4	0.4	PASS

2. Resolution PASS

Wavenumber	Measured	Standard	
2936.0	2949.9	35.9	
2951.0	2949.6	9.4	
Peak depth(%)	25.9	14.0	PASS
1585.0	1584.3	62.7	
1585.0	1583.9	33.1	
Peak depth(%)	19.5	12.0	PASS

3. Wavenumber accuracy PASS

Wavenumber	Measured	Error	Tolerance	
2949.0	2949.9	0.1	±1.5	PASS
2949.5	2949.6	-0.1	±1.5	PASS
1842.9	1843.2	-0.3	±1.5	PASS
1801.2	1800.6	0.6	±1.0	PASS
1582.0	1582.6	-0.6	±1.0	PASS
1156.5	1156.9	-0.4	±1.0	PASS
1028.3	1028.0	0.3	±1.0	PASS

4. Reproducibility of Wavenumber PASS

Wavenumber	No. 1	No. 2	Error	Tolerance	
------------	-------	-------	-------	-----------	--

バリデーションレポートの例

また、据え付け時や定期点検時には、据付時適格性検証 (Installation Qualification) /稼働性能適格性検証 (Operational Qualification) の支援を行なうことができます。

## IRresolutionでFDA 21 CFR Part 11に対応する方法

実際に島津FTIRシステムでFDA 21 CFR Part 11に対応するためには、以下の部品が必要です。

- IRresolution Ver.1.10以降
- IRresolution Agent Ver.2.11以降  
(Agent Manager、ユーザー認証ツール、MSDE込み)

## ネットワークシステムとスタンドアロンシステム

FTIR装置が1台しかない場合は、FTIR用のコンピュータにAgent データベースを作成し、FTIRで測定したり、処理したデータをデータベースに保管・管理する『スタンドアロンシステム』が便利です。このとき、データベースとしてはMSDE (Microsoft Data Engine) を使用します。

一方、島津製作所製の分析装置、例えば、紫外可視分光光度計や液体クロマトグラフなどをお持ちの場合、それらの分析機器用のコンピュータをネットワークでつないだ『ネットワークシステム』を構築することができます。この場合、データベースをサーバーに作成し、全てのデータがひとつのデータベースで一括管理をすることができます。また、ユーザーの管理<sup>1)</sup>をサーバーで行なうことにより、管理が非常に簡単になります。この場合、データベースとしては、Microsoft SQL Serverが

Oracleを使用します。現在、CLASS-Agentシステムに対応しているソフトウェアは以下のように数多くあります。

紫外可視分光光度計、原子吸光光度計、LC、GC、LC-MS、GC-MS、天秤、ICP、粒度分布計、熱分析装置、TOC、溶出試験機 (富山産業)、カールフィッシャー水分計 (京都電子)、滴定装置 (京都電子) など

どちらのシステムがよいかは、お使いの分析機器の種類や数などを考慮して選んでください。

1) IRresolutionのユーザー管理は、CLASS-Agentや他のソフトウェアと共通にはできません。将来対応予定です。

## 今後の広がり

FDA 21 CFR Part 11は、各種書類のペーパーレス化とデータやシステムの信頼性強化のために制定されたものです。アメリカ国内では、Government Paper Elimination Act (GPEA) として全政府機関の文書を電子化対応するというプロジェクトを進めています。Environmental Protection Agency (EPA; アメリカ環境保護局) やU.S. Patent and Trademark Office (アメリカ特許庁) などで同様の規定への取り組みがなされています。日本の厚生労働省でも同様の規定を実施する準備中です。

実際に、FDA 21 CFR Part 11対応システムを構築するためには、装置やソフトウェアに対する要求仕様の策定、システム構築・据え付け前の事前打ち合わせ、据え付け、据付時適格性検証・稼働性能適格性検証、トレーニング、機器管理方法・SOPの確立など、いろいろなことをしなければなりません。島津製作所では、より確実なFDA 21 CFR Part 11対応のために、お客様のサポートをしていきます。





# 顕微鏡測定のための サンプリングアクセサリの紹介

分析計測事業部 応用技術部 京都CSC 武内 誠治

赤外顕微鏡測定において、質の良いスペクトルが得られるかどうかは、試料のサンプリングテクニックの巧拙と言っても過言ではありません。装置の性能がいくら優れていても、サンプリング方法が不適切であれば、必要とされる情報が得られないこともあります。サンプリングをうまく行うためには最低限必要な道具をそろえて、それをうまく使いこなすことが必要になります。ここでは試料のサンプリングを行うための道具として、最低限必要なもの、あれば便利なものなどをご紹介します。

## 1. 最低限必要なもの

### 《実体顕微鏡》

赤外顕微鏡測定においては、100 $\mu$ m以下の試料を測定することが多く、試料を確認するためには、実体顕微鏡が必要になります。双眼タイプで倍率が数倍～数十倍の範囲で可変のものが最適です。最近ではデジタルカメラ内蔵のものや、鏡筒に後付できるデジタルCCDシステムなども市販されています。

### 《サンプリングツール》

異物などをサンプリングするために必要なものとして、精密ピンセット、精密針、精密ナイフの3点セットがあります。いずれも先端が鋭利なものほどより小さい試料には適しています。精密針の場合は針の先端が1 $\mu$ m、5 $\mu$ mなどがあり、一つのホルダーで替え針を取り替えるものが便利です。これらは必要に応じて実験器具カタログなどを参考に買い揃えることをお勧めします。

透過測定を行うために試料の薄片を切り出す場合は、できるだけ厚みの薄い刃を使用します。安全剃刀やマイクローム用のステンレス替刃などが適しています。

### 《透過用窓板》

サンプリングした試料を透過法で測定するためには、透過用の窓板に試料をのせなければなりません。よく用いられる



図1 サンプリングツール

窓板としては、直径13mm $\phi$ 、厚さ2mmのKBrやBaF<sub>2</sub>などがあります。KBrは安価ですが傷がつきやすく、また潮解性があるため水には弱いので、耐水性を要求される場合はBaF<sub>2</sub>が適しています。さらに耐久性が要求される場合にはダイヤモンドの窓板があります(図2)。



図2 ダイヤモンドウィンドウ

## 2. あれば便利なもの

### 《ダイヤモンドセル》

ダイヤモンドセルは2~3mmのダイヤモンドの窓板が埋め込まれたディスクが2枚セットになったもので、試料を挟み込んでプレスすることができます(図3)。硬いものや不定形なものを薄くするときには重宝します。試料を2枚の窓板でプレスした後、測定は試料のついた窓板1枚のみを用いて行ないます。これはダイヤモンドの吸収の影響を少なくするのと干渉縞を防ぐためです。

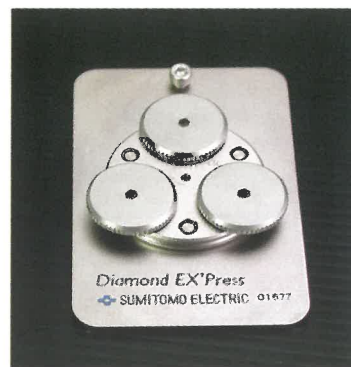


図3 ダイヤモンドセル

### 《マイクロバイスホルダー》

顕微ATR法、あるいは顕微反射法で局面上の試料を測定したい場合は測定部分を水平に保持することが必要になります。このような時に便利なものがマイクロバイスホルダーです(図4)。例えば、錠剤表面の異物などをATR法で測定する場合は、異物が最上部になるよう試料の角度を調整しながら挟み込んで固定します。また、バルク試料の切断面を測定するような時にも利用できます。ステージ上で水平方向の回転も可能なのでラインマッピング時の試料の角度調整が簡単にできます。

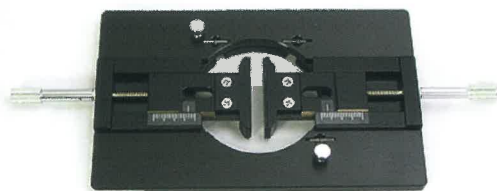


図4 マイクロバイスホルダー

### 《ミクロトーム》

ミクロトームにはさまざまな種類がありますが、FTIR用の前処理用としてはロータリー式ミクロトームをお勧めします。多層フィルムの断面を切り出して各層の分析をしたり、樹脂中に内包された異物の分析をするときなどに使用します。試料が小さくて単独で保持できない場合は、エポキシ樹脂などで包埋する必要があります。包埋専用の樹脂がありますが、2液混合型のエポキシ系接着剤で代用できます。

10 $\mu$ mの厚さ設定で切りだした薄片は、透過法で測定すると適度なピーク強度となります。また、試料断面を顕微ATRで測定したいときもミクロトームで切り出した断面は適しています。

### 《マイクロマニピレータシステム》

微小試料のサンプリングを行なうための装置としては、マイクロマニピレータシステムがあります(図5)。これは顕微鏡下でジョイスティックを操作しながらアームに取り付けられた針などを3軸方向に自由自在に制御できるものです。通常左右2本のアームに金属針、ガラス針、バイオカッターなどを取り付けて作業を行ないます。10 $\mu$ m程度のものでサンプリングが可能となります。



図5 マイクロマニピレータシステム

### 《EZ-Pick》

マイクロマニピレータシステムは精密な作業ができる反面、高価で設置場所に関しても制約があります。これに対して、仕組みも簡単で操作も簡便なものとして「EZ-Pick」があります。これは固定した試料に対して針を動かすマニピレータとは逆の発想に基づいたもので、固定した針に対して試料を載せたステージを移動させるものです。図6の写真のように視野内に針先が見えるように、対物レンズに針のついたホルダーを取り付け、針先に試料を引っ掛けるようにステージを移動させてサンプリングするものです。針先に付着した試料を落とすためには、ステージ上に固定した針を用意して、それに擦り付ける要領で窓板に落とします。

実体顕微鏡に応用されたシステムも市販されています(図7)。デジタル画像がPCに取り込めるソフトも付属されており、スケール機能も備わっています。倍率が数十倍であるため50 $\mu$ mより小さい異物の摘出は難しくなります。

(問い合わせ先:株式会社エス・ティ・ジャパン TEL (03) 3666-2561)

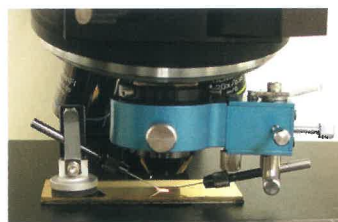


図6 EZ-pick



図7 Prep Scope II

### 《顕微鏡用冷却・加熱装置》

温度上昇に伴う接着剤の硬化過程や樹脂の劣化過程を赤外顕微鏡のステージ上で測定するための装置として、冷却・加熱ステージがあります(図8)。温度制御は、室温~600 $^{\circ}$ Cまでの範囲で可能ですが、冷却する場合は、冷却ユニットと液体窒素が必要になります。この装置を使用すると、特定の温度プログラムのもとで赤外顕微鏡での透過あるいは反射測定が可能です。

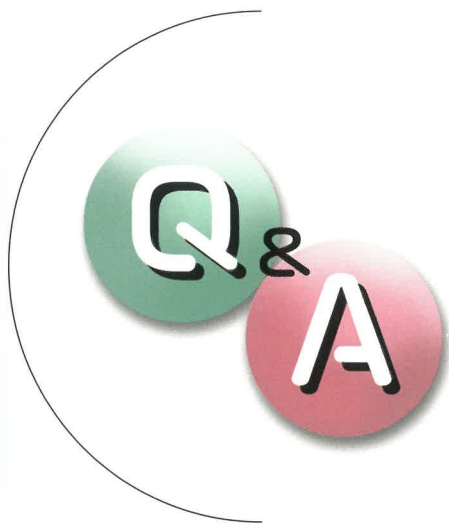
(問い合わせ先:ジャパンハイテック株式会社 TEL (092) 281-7055)



図8 顕微鏡用冷却・加熱装置

## 3.まとめ

赤外顕微鏡を用いると、透過法、反射法あるいはATR法などによって、さまざまな試料の測定をすることができます。さらにここでご紹介したアクセサリを利用すれば、より効率的に前処理をしたり、応用範囲を広げることが可能になります。

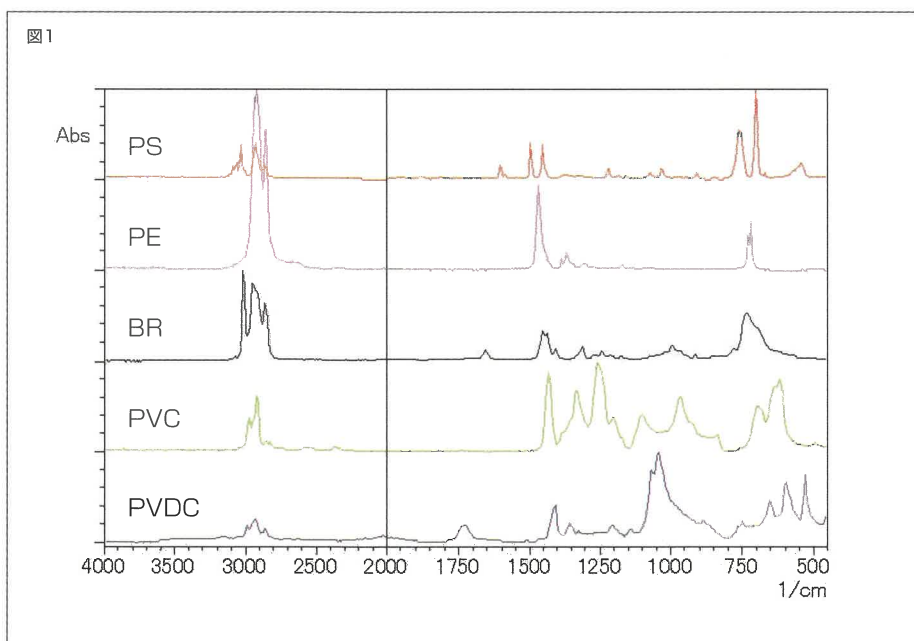


## 今回のQ

赤外顕微鏡用に用いられるMCT検出器には、波数範囲の異なるものがありますが、何を基準に選択すればいいのでしょうか。

**A** 弊社の赤外顕微鏡AIM-8800の場合、MCT検出器にはタイプ1とタイプ2の2種類のタイプが用意されています。タイプ1の測定可能な波数範囲は、5000~720 cm<sup>-1</sup>であるのに対して、タイプ2は5000~650 cm<sup>-1</sup>と低波数側がやや広がっています。これはMCT検出器の素子を構成している水銀、カドミウム、テルルのうち、前2者の混合比を変えることによって調整されています。ただし、波数範囲が広がると感度が低下します。したがって、検出器の選択に際しては、微小領域の測

定感度を優先するのであればタイプ1が適しており、対象試料の700~650 cm<sup>-1</sup>付近のピークに注目したい場合はタイプ2を選択したほうが良いといえます。参考までに700~650 cm<sup>-1</sup>付近に吸収をもつポリマーのスペクトルを図1に示しておきます。上からポリスチレン(PS)、ポリエチレン(PE)、ポリブタジエン(BR)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)です。700~650 cm<sup>-1</sup>付近に現れる吸収としては、C-Hの面外変角振動やC-Cl伸縮振動などがあります。





# NEW PRODUCTS

## 1. IRPrestige-21用近赤外付属装置

IRPrestige-21用の近赤外測定付属品として米国Pike Technologies社製NIR付属品3種類とNIRファイバーカプラ、ファイバープローブの販売を開始しました。

### ① トップロード型拡散反射測定装置 UpIR A

- 粉末試料をステージ上に載せて測定ができます。
- KBrでの希釈などの前処理は不要です。粉体のまま、ビニール袋に入れたまま、ガラス瓶に入れたままで測定ができます。

### ② 近赤外用積分球 IntegratIR A

- 粉末試料や錠剤、液体、成型品などをステージ上に載せて測定ができます(反射測定)。
- KBrでの希釈などの前処理は不要です。そのまま、ビニール袋に入れたまま、ガラス瓶に入れたままで測定ができます。
- 高感度のInGaAs検出器を搭載しています。

### ③ NIR加熱透過セルセット

- 液体試料を付属の6mmφ試験管に入れて加熱しながらまたは一定温度で透過測定できます。
- 室温から120℃まで設定できます。

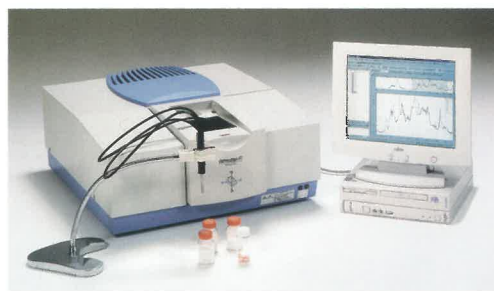
### ④ NIRファイバーカプラ

- 各社のNIRファイバープローブを取り付けるためのインターフェースです。
- SMAコネクタを2つ(In/Out)持ち、SMAコネクタを持つファイバープローブを取り付けることができます。

### ⑤ 反射型ファイバープローブ

- プローブヘッドから出た近赤外光を試料に照射し、反射した光を集めて測定します。KBrでの希釈などの前処理は不要です。
- 粉末試料の中にプローブを入れて直接測定したり、袋やガラス瓶に入ったまま測定が可能です。

IRPrestige-21 NIRファイバーカプラプローブ測定システム



①



拡散反射測定装置  
UpIR A

②



NIR用近赤外用積分球  
IntegratIR A

③



NIR用加熱透過セルセット

#### 主な仕様

測定可能範囲	10,000~3,800cm <sup>-1</sup>
コネクタ形状	SMA 2個
プローブ形状	プローブヘッド: φ6.4×50mm SUS303製 ハンドル: φ18×100mm アルミニウム製
使用温度範囲	常温
許容曲げ半径	100mm
長さ	プローブヘッドからコネクタまで 1m

## 2. ATR/FT-IRライブラリー

このたびATR/FT-IRライブラリーを販売することになりました。このライブラリーは、1回反射形ATR (DuraSamplIRII) で測定されたデータが約11,000件収録されたものです。一括購入あるいは分野別に分類されたものを別々に購入することもできます。ダイヤモンド/KRS-5のデュラディスクを用いて測定されていますので波数範囲は4000~400cm<sup>-1</sup>の情報が得られます。DuraSamplIRIIで得られた未知サンプルの定性に適しています。

