

FTIR

TALK

LETTER

vol. **12**

May 2009



京の匠12：京の夏を彩る祇園祭（綾傘鉦）

高い経済成長を遂げる インドのFTIR市場



FTIR担当のMs.Joyce (左)と筆者戸倉 貴子 (右)

Shimadzu (Asia Pacific) Pte. Ltd. Customer Support Centre 戸倉 貴子

【はじめに】

Shimadzu (Asia Pacific) Pte. Ltd. [シマヅ(アジア パシフィック)プライベート リミテッド]は北緯1度のシンガポール共和国に事務所があり、東はフィリピンから西はパキスタンまでの13カ国にFTIRを含む当社製品を販売しています。東南・南アジアには高温多湿な国々が多く、ほぼ毎朝湿度が90%を超え、日中でも約80%と蒸暑い毎日が続きます。これは日本の梅雨時期よりも少し高い湿度で、年間を通じて如何に分析装置に厳しい環境であるかがお分かりいただけると思います。ご存知のようにFTIRの干渉計の構成要素であるビームスプリッターにはKBr(臭化カリウム)が使われています。KBrは吸湿性が非常に高く、吸湿すると曇って赤外光のスループットが落ちるために、その保護が長期にわたって良いデータを得る上で重要となります。当社のFTIRは高性能で操作性が良いことはもちろんのこと、IRPrestige-21とIRAffinity-1の両機種に除湿装置を標準装備しているので、安心して使えるとお客様に大変満足して頂いています。除湿機能の付いていないFTIRを使われているお客様の中には、アクリルのケースでFTIRにカバーをし、そこにシリカゲルを入れた上で24時間連続運転(念には念を入れ細心の注意を払って)されておられる会社もありました。

さて、東南アジアの湿度事情はこの程度にして本題に入ります。今回は東南アジア及び南アジアの国々の中から、インドに着目してその市場とアプリケーションを紹介させていただきます。インドは経済発展が著しいBRICsの一角として世界から注目されており、東南アジア及び南アジアにおける分析機器市場として大きなウエイトを占めています。

インドのFTIR市場

インドでは1970年に当社が現地商社Toshvin Analytical(トシュビン アナリティカル)社と代理店契約を締結して以来、Toshvin Analytical社に分光分析装置(FTIR、紫外可視分光光度計、原子吸光分析装置等)や熱分析装置、ガスクロマトグラフ、ガスクロマトグラフ質量分析計の販売、据え付け、修理を全て委託してきました。Toshvin Analytical社はインド最大の都市ムンバイに本社があり、その他の主要都市12か所に支店があります。これらの拠点で約100名の営業・サービススタッフが働いています。また、近年インドに於いても日本と同様にアプリケーションサポートやメソッド開発が重要になってきています。そこで当社は2006年4月にムンバイ、2008年2月にデリーの2か所に分析装置を完備したカスタマーサポートセンターを開設し、インドでの分析サポート体制を整えました。Toshvin Analytical社とカスタマーサポートセンターの貢献により、当社FTIRの販売台数は過去5年で2倍以上になりました。この伸びはインドの経済成長率を大きく上回っています。

インドのFTIR市場規模は約350台(2008年)と言われていたますが、市場ニーズの大半を占めるFTIR汎用・中級機市場で、当社のインドにおけるシェアは約40%を占め、FTIRに対してのSHIMADZUブランドが定着しています。

当社FTIRの昨年度の市場区分を図1に示します。市場規模は製薬関連が最も大きく、その次に大学等教育機関、化学工業、研究機関と続きます。なかでも製薬関連は全体の50%以上を占め、非常に重要なFTIR市場と言えます。

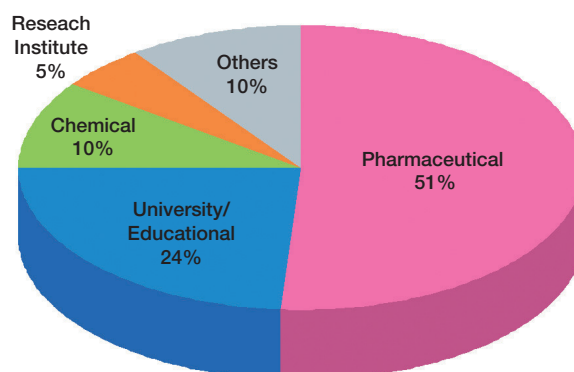


図1 インドにおけるFTIR市場

インドの製薬業界

インドには製薬関連企業が2万社以上ありますが、ジェネリック医薬品関連の企業がほとんどで、製品単価が安いこともあり、金額ベースでは世界市場の1%にも達していません。ただし、その平均成長率は過去5年間で年11%以上とされています。

1970年代からAPI(Active Pharmaceutical Ingredient、原薬)と製剤の輸出が始まり、2000年以降急速に伸張しています。図2は2004年以降のインド製薬業界の国内外向けの生産額¹⁾で、2005年までは国内向けが過半数でしたが、2006年から海外向けが上回り、その成長率も高くなっています。インドではもともと高価な薬が購入できない貧困層に対して安価な薬を提供するために多くの製薬企業が設立されました。2005年以前は医薬品の特許は物質特許(Product Patent)ではなく製法特許(Process Patent)であったために、欧米の新薬をコピーし安価に製造することでインドの医薬業界は発展してきました。現在ではインドは有力なジェネリック医薬品企業を多数抱える世界有数の医薬品生産国になり、日本のみならず世界中に医薬品を輸出しています。U.S.Food and Drug Administration(アメリカ食品医薬品局:FDA)が認可を与えている医薬品工場の数で、インドはアメリカ以外で最も多く、高い品質の製品を製造、供給していることが分かります。また、それを支える技術者の技量も高く、インドには薬学や理工系の大学を卒業した技術者がアメリカの5倍以上いるとされています(人口は約4倍弱です)。

製薬企業における業務の多くは詳細にマニュアル化され、

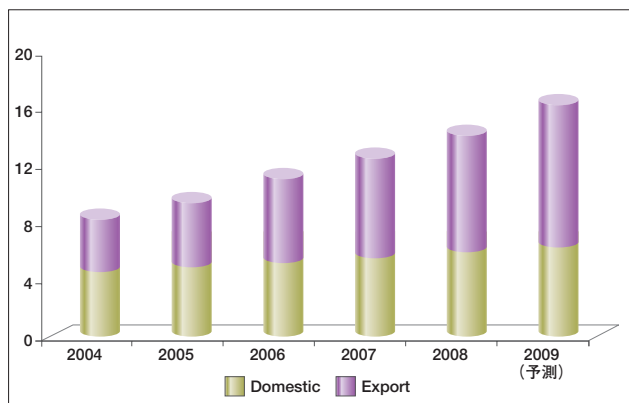


図2 インド製薬業界のマーケットサイズ (単位:USD Billion)

それを徹底しています。そこで品質管理の一つの手段としてFTIRが使われており、国内・海外向けに製造されるAPIや製剤の確認試験、異物分析などに数多くのFTIRが使われています。製品の赤外スペクトルを測定し、不純物が存在していないか、規格に適合した製品ができているかなどのチェックが主目的です。製薬企業では薬局方に準じた方法で測定を行う必要があるために、多くの場合錠剤法や液膜法のような基本的な透過法で試料が測定されてきましたが、薬局方で拡散反射(DRS)法や全反射(ATR)法での測定が認められるようになると、より簡単に迅速に測定できるこれらの方法も多く使われるようになってきました。また、研究開発用や品質管理用に赤外顕微鏡が使われるケースも増えてきました。

インドにおける赤外顕微鏡市場

インドでは大学や研究機関の他に、製薬、プラスチック、自動車、電子電気機器業界などで赤外顕微鏡が使われています。包装材業界では多層フィルムの分析やフィルムの異物分析に、自動車や電子電気機器業界では故障解析のための有機微小異物分析に使われています。製薬業界ではクリーム解析にも用いられますが、APIやその結晶多形の確認等、研究開発目的に使用されることが増えています。図3に赤外顕微鏡ATR法で測定したAPIの一種の赤外スペクトルを示します。これらは製剤中で結晶多形(化学式が同一で結晶構造の異なるもの)が異なる部分を測定したものです。赤外顕微鏡を使うことによって微小部分の測定ができますので、他の成分やプラセボの影響を受けずに対象物の赤外スペクトルを得ることができます。

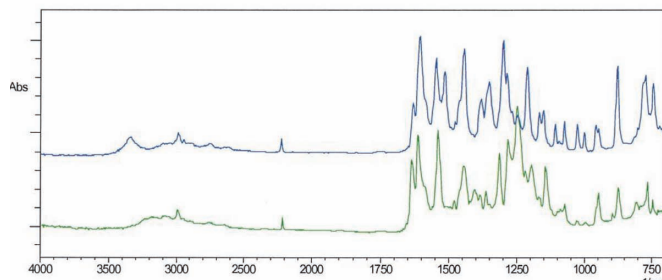


図3 製剤中の結晶多形の異なるAPIのIRスペクトル
顕微FTIR ATR法(Geプリズム)

犯罪科学分野では、日本の科学捜査研究所と同様に、各州に設置されている法医学研究所において、赤外顕微鏡を用いた薬物の分析や偽札の分析なども行われています。筆者もインドのグジャラート州アーメダバードで行われた「All India Forensic Science Conference 2009(全インド犯罪科学カンファレンス2009)」に出席して、「犯罪捜査における赤外顕微鏡を用いたアプリケーション」について発表しました。まだ一部の州でしか赤外顕微鏡が使われていないために、様々な犯罪捜査や遺留品の分析・解析について問い合わせがありました。3日間の会期中、毎日多数の発表があり、インド国内のみならずアメリカ、ドイツ、イギリスやフランスなど様々な国から犯罪科学関係の多数の研究者や技術者が集まり、招待講演や技術発表が行われました。発表内容も犯罪捜査の方法や解析、死体の確認方法、逃亡犯の追跡技術など多岐にわたっていました。先日起こったムンバイでのホテル爆発テロの影響もあり、聴講者も500人以上と犯罪科学やその科学捜査への関心が高いことを表していました。



All India Forensic Science Conference 2009

4. インドの今後

製薬関連や大学、政府研究機関を中心にFTIRの利

用はここ数年でかなり進んできました。最近では、ライフサイエンス、バイオテクノロジー、ナノテクノロジー分野の研究用に高性能なFTIRのニーズが高まっています。

インドの製薬業界でも昨年からの景気後退の影響を受け、予算を凍結している企業も少なくはありませんが、新しくバイオ関連棟を新設する企業や工場を拡張している企業もあります。今年に入って数社の製薬会社を訪問したところ、本年度も約7~10%の成長率を見込んでいるとのこと、マイナス成長になるという意見は聞こえてきませんでした。この世界的に厳しい景気後退の中においても成長が見込まれるのは、インド人の多くにみられる楽天的な気質の「No problem, Sir!」なのか、あるいはインド製薬業界の底力なのかはわかりませんが、常に前向き思考で進んでいくのがインド人です。コストダウンが激化する日本でも、インド企業への関心が高まっています。昨年は日本の大手製薬企業がインド最大手の製薬企業を買収したことで話題になりました。インドが今後の世界の景気を変えていく原動力になるかもしれません。これからもますますインドから目が離せません。

参考資料：1) CRIS INFAC & Pharmecil



赤外検出器の使い方

— 焦電型検出器 —

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット 太田 宏

赤外分光光度計では、その目的に応じて種々の赤外検出器が用いられますが、装置に標準搭載されているものとしては、TGS(Tri-Glycine-Sulfate：硫酸トリグリシン)系検出器が一般的です。

赤外検出器は、大別して熱型と量子型に分けることができ、TGS系検出器は、このうち熱型検出器に分類されます。熱型は、赤外線のエネギーを熱に変換して、焦電効果や熱起電力(ゼーベック効果)により電気信号として取り出すもので、波長範囲が広く、常温で使用できるなどの特長を持つため、汎用検出器として用いられています。

しかしながら、微弱な赤外光を検出する分析では、感度が不十分であり、また応答性も悪いために、これらの分析には、量子型が用いられます。

量子型は、赤外光が入射すると素子の抵抗値が変化する光導電効果や光起電力効果などを利用した半導体検出器で、感度、応答性が良く熱型と比較して100倍以上の検出能力を持っているため、赤外顕微測定や長光路ガスセルを用いたガススペクトル測定など高感度測定に用いられていますが、波長特性をもち、液体窒素などを用いて冷却が必要なため、取り扱いには注意が必要です。

赤外線センサ	量子型	熱型
	<p>フォトダイオード MCTなど</p> <p>赤外光の光子により励起された電子または正孔を生じる物理的性質の利用。 一般に限られた波長域で波長依存性のある感度を持つ。 応答速度は速い。</p> <ul style="list-style-type: none">●光起電力型素子・・・光の入射→pn接合部で光子の吸収→電子・正孔の発生→接合部に電位→光起電電流(光電流)●光伝導型素子・・・光の入射→電気伝導度の変化	<p>焦電センサ サーモパイル サーミスタなど</p> <p>光を熱に変換し、それに誘発される物理現象を利用したもの。 原理的に波長依存性が無い(小さい)。 応答速度は遅い。</p> <ul style="list-style-type: none">●焦電センサ・・・・・・・・・・・・ 焦電効果:自発分極の温度依存性を利用。●サーモパイル、熱電対・・・・・・ 熱起電力(ゼーベック起電力): 2つの異種金属の接点では温度に応じた起電力が発生。●サーミスタ・ボロメータ・・・・ 抵抗の温度特性。●ゴーレイセル・・・・・・・・・・・・ 封入気体の膨張。

表1 赤外線センサーの種類と特徴

TGS系検出器は、この焦電効果を利用した熱型の検出器です。これらは、熱型検出器の中でも感度や応答性に優れているために、干渉計による周波数変調方式を用いたフーリエ変換赤外分光光度計の標準検出器として一般的に使用されています。

焦電効果とは、温度変化によって誘電体の分極(表面電荷)が変化する現象で、焦電体に赤外線が照射することで、その表面で温度変化が起こり、表面に現れた電荷により電圧が発生します。(図1参照)

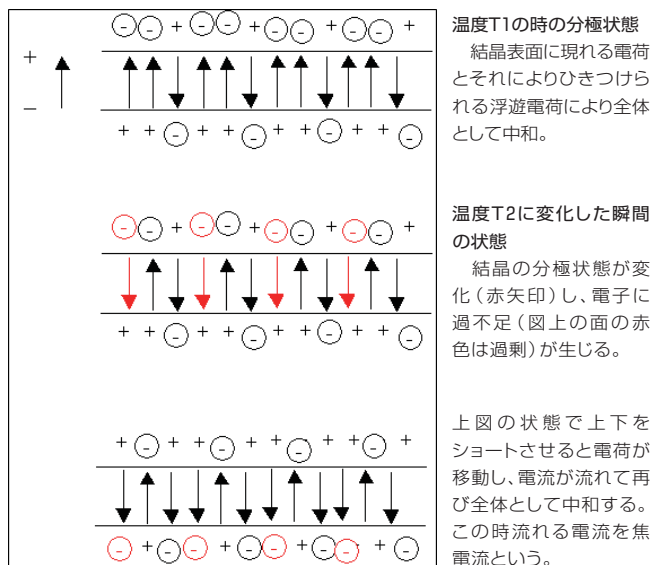


図1 焦電効果の模式図

焦電素子には、LiTaO₃ (タンタル酸リチウム) 結晶やTGS系結晶などが一般的に使用されます。

TGS系検出器は、LiTaO₃と比較して、感度は高いのですが、キュリー温度が低く、潮解性を持つために、窓板により、外部の湿度から保護する必要があります。この窓板には、測定する波長領域に従って、臭化カリウム (KBr)、KRS-5、ヨウ化セシウム (CsI) などの赤外光を透過する材料が用いられます。なお、TGS系の結晶には基本となるTGS以外に、取り扱い易くするように特性を改善した結晶が開発されています。例えば、TGSはキュリー温度以上に温度が上昇すると、再分極をしないと元の特性を失います。これに対処する為にLATGSが開発されました。また、結晶中の水素を重水素で置換するとキュリー温度を上げるということが知られており、DTGSやDLATGSはこれを応用した結晶です。

TGS系検出器の特長と使用時の注意点

このTGS系検出器を他の検出器と比較した特長や、実際にTGS系検出器を使用する際の注意点を以下に箇条書きにしてみました。

【特長1】幅広い光量に対して直線性が良い

非常に高感度であるMCT検出器は、微弱な赤外光に対しての感度は高いのですが、入射光量が一定量を越えると、出力信号が飽和し、光量に対する出力信号強度の直線性が得られなくなってしまいます。それに対して、DLATGS検出器は、

分光光度計が示す透過率100%付近から1%以下の幅広い光量に対しても直線性が良く、一般的な試料測定での透過率や反射率などで良好な測定値が得られます。

【特長2】入射光量の変化量のみが出力信号となる

TGS系検出器は、焦電特性を利用しているため、素子に入射する赤外光量の光量変化に対してのみ信号を出力し、干渉計により変調されない背景輻射に大きく影響されません。

一方、MCT検出器などの量子型検出器は、検出器に入射するすべての赤外光に対して信号を発生させるため、背景輻射の変動に対して大きく影響を受けます。特に高温試料を測定する際は、信号出力の飽和に対して注意しなければなりません。

【特長3】分光感度特性が平坦

TGS系検出器は、中赤外領域から遠赤外領域に至る広い波長領域で一定の感度を持つため、幅広い波長領域で容易にスペクトル測定をおこなうことができます。

一方、MCT検出器の場合、より高い感度を得るためには、その分光感度特性はより短波長側にシフトするため、有機化合物の特徴的なピークを示す指紋領域や遠赤外領域のスペクトルを測定できない場合があります。

【特長4】常温で動作させることが可能

TGS系検出器は、焦電効果を利用しているため、赤外光の光量変化に対してのみ信号を出力するため、素子が室温付近でも十分な感度を得ることができます。

一方、MCT検出器などの量子型検出器は、検出器に入射するすべての赤外光に対して信号を発生させるため、素子自身の温度を下げなければ、出力信号は、雑音に埋もれてしまいます。一般的に素子の冷却は、安価で低温が得られる液体窒素を用います。

【注意点1】応答速度が遅い

TGS系検出器などの熱型素子は、素子に照射された赤外光を熱に変換して、これを電気信号として取り出すために、一般的に応答速度が遅く高速測定に不向きです。

干渉を利用したフーリエ変換型赤外分光光度計では、高波数になるほど変調周波数が高くなるために、ミラー速度を早くすると、高波数での感度低下が顕著になります。

このように、ミラー速度に反比例して感度が低下するため、スペクトルの変化が短時間で起こる試料の測定には、TGS系



検出器は適当ではありません。

一般的に、フーリエ変換型赤外分光光度計では、数回から数十回の積算をおこなって試料のスペクトルを測定するために、この間にスペクトルが変化する試料では、正確な透過率を得ることができず、表示されるスペクトルは、測定中に変化した赤外光量の平均値となって表されることとなります。

一方、MCT検出器などの量子型検出器は、周波数応答特性が広い周波数帯域で平坦であるために、短時間で変化する赤外スペクトルを測定する場合は、ミラー速度を早くし、積算回数を減らすことにより目的のスペクトルを得ることができます。

【注意点2】微弱光の測定では、十分な感度を得られない

幅広い光量に対して直線性が良いTGS系検出器ですが、赤外顕微測定や長光路ガスセルによる赤外スペクトル測定などの微弱な光量での測定では、十分な感度を得ることができません。このような場合は、MCT検出器を用いることとなります。

【注意点3】振動や騒音がノイズとなる

TGS系検出器は、焦電効果を利用した検出器ですが、焦電体は、圧電体でもあるために、素子自身が振動で動いたり、外部からの騒音で素子周辺のガスが振動し、それらが信号として本来の信号に重畳し雑音となる場合があります。

このために、装置内部に除振構造を取り入れ、試料室は外部からの騒音を遮断するカバーを取り付けることで、これらの雑音を防いでいますが、測定時には、装置に対して振動を与えないように、また騒音から遮断するような注意が必要です。

越えると、再分極しなければ、元の特性が得られないという欠点があります。

この欠点を改善するために、TGSのグリシンの一部をL- α アラニンで置換したLATGS、さらにグリシンとアラニンの水素を重水素で置換したDLATGSを用いることにより、キュリー温度を60℃付近まで上げ、再分極の操作が不要となります。(表2参照)

材料名	特徴
TGS	キュリー温度 (Tc) 49℃ 室温付近でも温度変化が感度に影響 分極の乱れが生じやすい Tc以上に温度を上げた場合、再分極という操作が必要
DTGS	TGSの水素を重水素で置換しTc約60℃ 室温付近の温度変化の感度への影響は小さい Tc以上に温度を上げた場合、再分極という操作が必要
LATGS	TGSにL-アラニンをドーブし、内部バイアス電界が発生 Tc以上に温度が上がっても再分極という操作は不要 Tcは49℃ 室温付近でも温度変化が感度に影響
DLATGS	TGSの水素を重水素で置換しTc約60℃ L-アラニンをドーブし、内部バイアス電界が発生 室温付近の温度変化の感度への影響は小さい Tc以上に温度が上がっても再分極という操作は不要
LiTaO ₃	Tc660℃ TGS系に比べると比誘電率がやや高く、ノイズの元となるtan δ がやや大きいため素子にした場合の性能はTGS系に劣る
PZT	Tc200℃ 比誘電率、tan δ が大きく素子にした場合の性能はTGS系に劣る

表2 焦電性材料とその特性

用語解説

キュリー温度

強磁性体が常磁性体に変化する転移温度、もしくは強誘電体が常誘電体に変化する転移温度です。強誘電体(圧電物質)が自発分極や圧電特性を失う温度で、電気双極子モーメントと自発分極がなくなります。

DLATGS検出器

TGS(Triglycine Sulfate: 硫酸トリグリシン)素子は、焦電型検出器の中でも非常に感度の高い素子ですが、キュリー温度が49℃とかなり低く、素子の温度上昇や温度変動などにより室温付近でも感度が非常に変動しやすく、キュリー温度を

参考文献

- 1.島津評論 Vol.51 [3・4] DLATGS焦電型赤外線検出器モジュールの開発 喜多純一・岸原弘之・小林潤也(中央研究所) pp205-210 (1995.2)
- 2.島津製作所 DLTAGS検出器資料(内部資料)

FTIRによる異物分析

—異物スペクトルの扱い方—

分析計測事業部 応用技術部 京都アプリケーション開発センター 土淵 毅

異物分析などの不良解析においてFTIRを用いた分析は簡便で大変有効な方法であることから分野を問わず広く用いられています。FTIRには赤外顕微鏡法や1回反射ATR法など、さまざまな測定方法やアクセサリーがあり、分析対象や目的に応じた測定方法、アクセサリーの選択は良好なスペクトルを得るために大変重要です。このため、FTIR TALK LETTERでは赤外顕微鏡に用いるアクセサリー (Vol.3、4) や測定テクニック (Vol.5、6) に関する情報を既に紹介させていただいております。

一方、得られた測定スペクトルの持つ情報やその使い方などについては、これまであまりまとまった形ではご紹介していませんでした。そこで今回は「FTIRによる異物分析—異物スペクトルの扱い方—」として、異物分析における測定結果の「見方」について基本的な部分の紹介をしたいと思います。

1. サンプリングの際の影響

FTIRでの異物分析では多くの場合、発見された異物をサンプリングした上で測定を行ないます。サンプリングの際に異物だけを取り出すことができれば、その後測定された結果は異物だけの情報(スペクトル)となりますが、異物とともに他の物質を取り出していればその物質の影響を受けることになります。例えば、粉末中や液体中から取り出した場合はその粉末や液体が取り出した異物表面に付着していたり内部に染み込んでいる可能性があるため、これらの影響の有無を確認する必要があります。

図1上段は食品中に見つかった繊維状異物を1回反射ATR法(ダイヤモンドプリズム)で測定した結果です。この結果より、繊維状異物の主成分はセルロース系であることがわかりますが、 1740cm^{-1} 付近などにセルロースにはないピークが確認できます。図1中段はこの異物が見つかった食品の一部を同様の方法で測定した結果です。この測定結果は脂肪酸エステル(油脂)のスペクトルであり、上段の繊維状異物の一部とも一致しています。また、図1下段は両者の差スペクトル(繊維状異物-油脂)です。油脂による影響が除去されセルロースのスペクトルが得られています。

このように、サンプリングした異物は見つかった場所の影響を受けていることがあります。また、サンプリングの際に粘着テープを用いたり、ろ紙などのフィルター上で採取、乾燥させた場合は粘着剤やフィルターの一部が異物に付着して残る可能性があります。従って、それらの影響を確認した上で影響の除去や定性・解析など次のステップに進む必要があります。

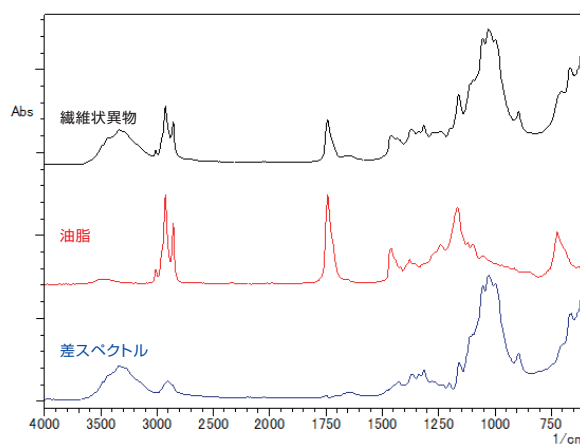


図1 食品中繊維状異物の測定結果
上段:繊維状異物、中段:油脂、下段:差スペクトル

2. 再現性の確認

異物が複数ある場合は繰り返しサンプリングし、また異物の大きさが十分大きい場合は測定位置を変更し、複数回測定します。得られた測定結果のピーク強度やベースラインに違いがあっても、スペクトル形状が同様であれば同一のもの、均一なものと判断でき、そのまま定性・解析などのステップに進みます。

一方、測定結果のスペクトル形状に違いが見られた場合はサンプリングなど測定操作におけるミスの可能性とサンプル自体が異なったものや不均一な混合物である可能性とが考えられます。前者の場合はもう一度サンプリングなどをやり直すことで確認することができます。何度繰り返しても同じ結果が得られる場合は後者の可能性が高くなります。

測定位置などにより測定結果が異なる場合は、異物が単一、均一でない判断できます。複数の物質がそれぞればらばら

に存在していた場合は測定結果がそれぞれ完全に異なったスペクトル形状を持つため、そのまま定性・解析に進みます。一方、複数成分が不均一に混合していた場合はピーク強度比の異なる類似したスペクトルとなります。このような場合は差スペクトルを用いることでより詳細な情報が得られます。

図2はダイヤモンドセル上で圧延後、赤外顕微鏡による透過法で測定した異物のスペクトルです。2900cm⁻¹付近と1650cm⁻¹付近など、測定位置によりピーク強度比に違いが見られますが、ピーク位置や本数に大きな違いはないことから2つの成分が不均一に混合していると考えられます。

図3は図2の測定結果の差スペクトル(測定位置A-Bと測定位置B-A)です。それぞれタンパク質(A-B)とポリイソブレン(B-A)であることから、異物はこの2成分が不均一に混合したものと考えられます。

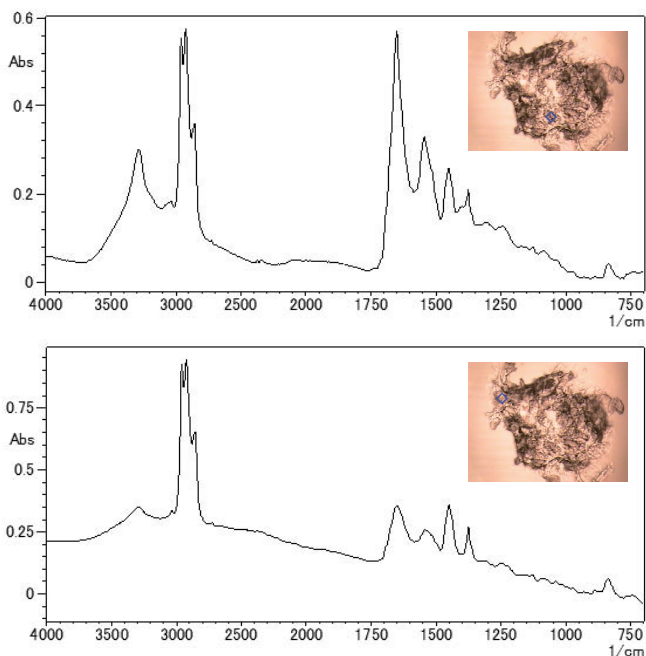


図2 不均一異物の測定結果

上段:測定位置A、下段:測定位置B 写真中青枠:測定位置(20×20μm)

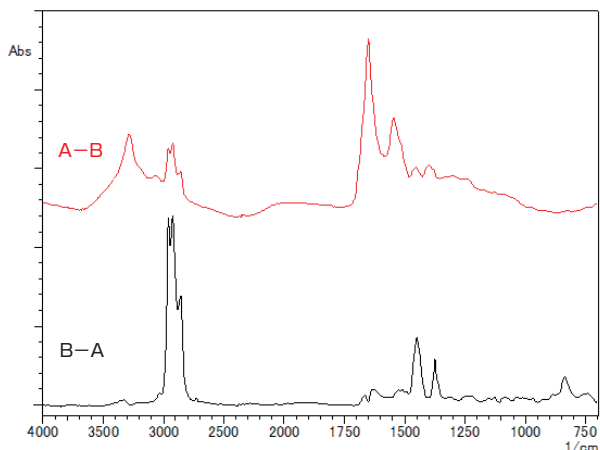


図3 差スペクトル

上段:測定位置A-測定位置B(タンパク)、下段:測定位置B-測定位置A(ポリイソブレン)

3. 正常部や新品との比較

不良品の分析では不良部分と正常部分や新品との比較により不良原因が明確になることが少なくありません。特に不良原因が異物などまったく異なる物質の混入によるものではなく、劣化など製品の一部が変化した場合などは、正常部分との比較により変化前後でのスペクトルの違いが明確になり、どのような変化が起こったのかを知ることができます。

図4は変色部分の見つかった樹脂部品について、その変色部分と正常な部分を1回反射ATR法(ダイヤモンドプリズム)で測定した結果です(ATR補正処理済)。どちらの測定結果もアクリロニトリルブタジエンスチレン(ABS)樹脂のスペクトルを示していますが、両者を比較すると、変色部のスペクトルに関して1720cm⁻¹付近や3400cm⁻¹付近のピークは正常部分よりも強く、逆に968cm⁻¹付近のピークについては極めて小さいということがわかります。

これらのピークのうち、1720cm⁻¹付近と3400cm⁻¹付近のピークはそれぞれC=O伸縮振動とO-H伸縮振動と考えられますが、どちらもABS樹脂にはないピークです。一方、968cm⁻¹付近のピークはABS樹脂中ブタジエンのトランス-ビニレン基による=C-H面外変角振動と考えられます。

以上の結果より、変色はトランス-ビニレン基のC=C二重結合が切れ、C=O基やO-H基が生成した酸化劣化によるものと推定されます。

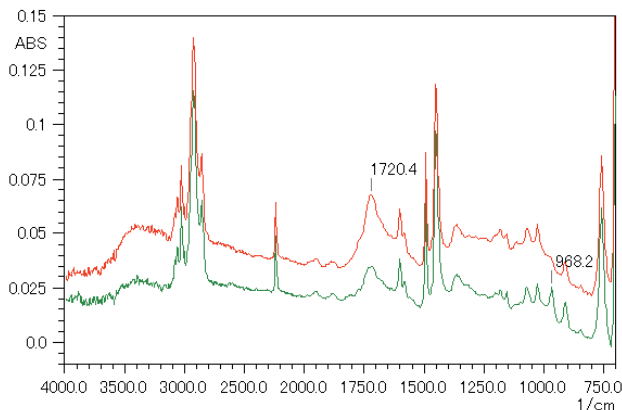


図4 樹脂変色部の測定結果

上段:変色部、下段:正常部

4. 他の分析方法による多角的な評価

異物分析など物質の同定、定性に関してFTIRを用いた赤外分光分析は大変有効な方法ですが、それだけでは異物の特定や不良原因の解明に至れないことも少なくありません。そのような場合は他の分析手法による情報も併せて解析を行なう多角的な評価が必要となります。異物分析においてよ

く用いられる分析装置には走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分析装置(SEM-EDS:電子顕微鏡による観察像と元素情報が得られる)やエネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDX:元素情報が大気圧下で簡便に得られる)などがありますが、ここでは走査型共焦点レーザー顕微鏡(CLSM)を用いた分析例を紹介します。

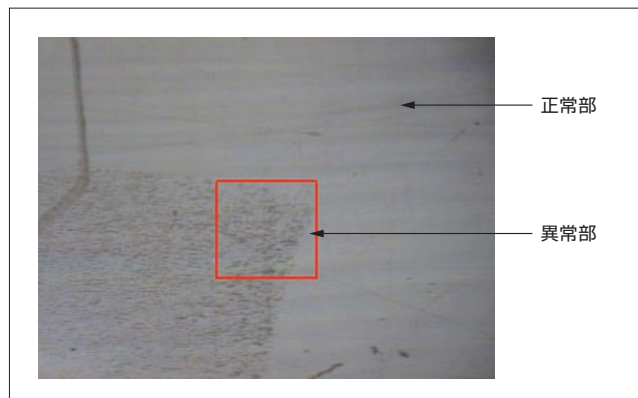


図5 フィルム表面以上の顕微鏡写真
写真中赤枠:100×100 μ m

図5は表面に異常の見つかったフィルムの赤外顕微鏡写真です。写真中央から左下部にかけて微小な粒子状物が数多く付着しているように見られます。そこで、微小領域における表面分析に有効な赤外顕微鏡によるATR法を用いて測定を行ないました。図6に異常部と正常部の測定結果を示します。図6の測定結果はどちらもポリエチレンテレフタレート(PET)のスペクトルを示しており、両者に明確な差異は見られません。このため、異常部はPETフィルムの一部が微小な粒子となった後、フィルム表面に付着した可能性が考えられます。

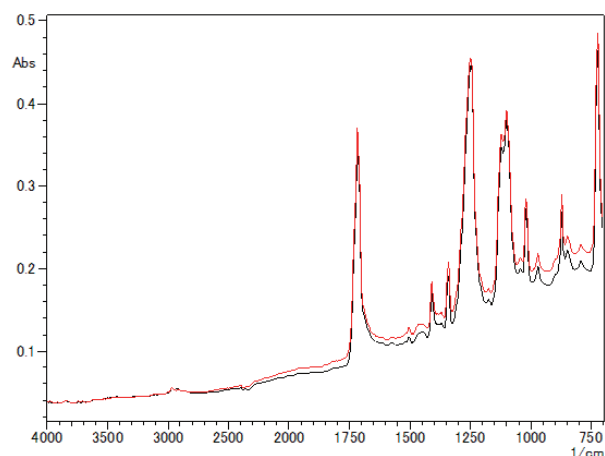


図6 フィルム表面の測定結果
黒:異常部、赤:正常部

次に、CLSMを用いてフィルム表面の観察および三次元形状評価を行ないました。CLSMでは導電性のない試料についても特別な前処理なしに解像度の高い観察像が大気中で得られます。更に三次元形状評価が行なえることから高さ

方向に関する情報も同時に得ることができます。倍率はおよそ100~15000倍です。

図7にフィルム異常部のCLSM観察像を示します。観察視野は64×48 μ mです。鮮明な観察像が得られており、粒子状のものとともに傷のように見られる部分も確認できます。また図8に、図7中央部の赤ラインにおける高さプロファイルを示します。フィルム表面に粒子状の付着物がある場合、その高さプロファイルはフィルム表面の平坦な部分と付着粒子の凸状に高くなる部分とになるはずですが、今回の結果ではそれらに加えフィルム表面に谷状に凹んだ部分があることを示しています。

赤外顕微鏡による分析より異常部は正常部と同じPETであること、またCLSMによる観察と三次元評価より異常部表面には微小な凹凸があることを併せて考えると、異常部はPET粒子が付着したのではなく、フィルム表面が平坦でなく微細に荒れているものと推定されます。

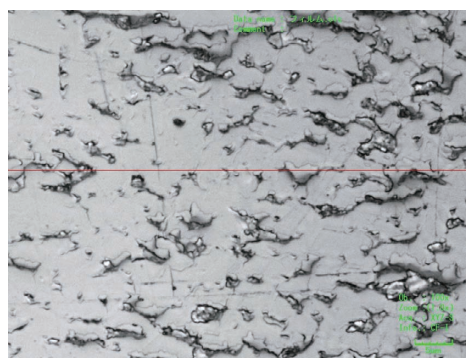


図7 フィルム表面の走査型共焦点レーザー顕微鏡画像
観察視野64×48 μ m



図8 図7赤ラインにおける高さプロファイル
(縦軸、横軸ともに単位は[μ m])

まとめ

異物分析などの不良解析では不良原因の解明、特定が最終目的ですが、そのためには測定結果から必要な情報を読み取る必要があります。測定結果は測定対象に関するさまざまな情報を持っていますが、そのすべてが必要としているものとは限りません。また、必要としているものを含まない可能性もあります。測定結果から必要な情報を読み取るためには「スペクトルのどこに必要な情報が現れているのか?」を見つけることが第一歩となります。今回はそのために必要なもっとも基本的な項目をいくつかご紹介しました。

Q & A

赤外顕微鏡にATR反射対物鏡を取り付けて
顕微ATR法で異物分析を行っているのですが、
スペクトルが得られないことがあります。
なにかコツのようなものがあるのでしょうか？

A

試料に赤外光を直接照射する透過法や正反射法と違い、ATR法では試料と接触したプリズムを介して（プリズム越しに）光を照射します。

プリズムが試料と密着していれば良好なスペクトルが得られますが、密着の状態が悪ければスペクトルの強度が小さくなるだけでなく、スペクトルの形状（ピーク比）も変化し、更に密着していなければスペクトルは得られません。

異物分析によく用いられる赤外顕微鏡によるATR法では一般に、試料ステージ上に置かれた試料をATR反射対物鏡先端に付けられたプリズムに密着させて測定します。測定面が平らな試料であればガラス板のような硬いものでも良好な密着が得られますが、下記のような場合は注意が必要です。

密着しにくい試料

1. 測定面が凸凹
2. 測定面に傾斜がある、曲がっている
3. 柔らかい基材上の硬い微小物
4. 試料底面が不安定

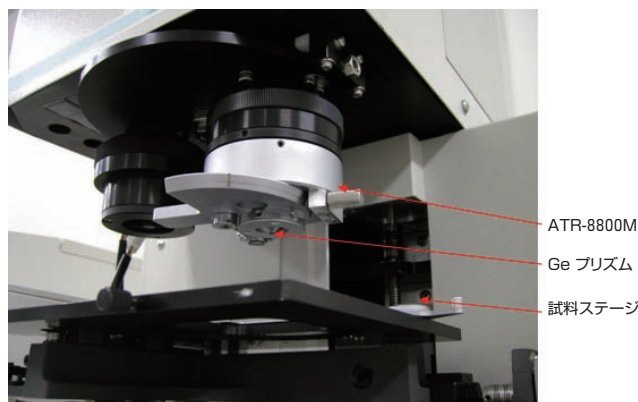
1について、凸部分では密着できても凹部分では密着できないことがあるため、測定位置を少し変えるたびにスペクトル強度などが変化する可能性があります。このような場合は良好なスペクトルの得られるポイントを探す必要があります。

2について、試料の測定面に高低があると、プリズムの測定位置と違うところで試料と接触するため、良好な密着が得られなくなります。測定したいポイントが最も高い位置になるようにして固定してください。

3について、紙やゴムのような柔らかい素材の下地にのった微小物の場合、プリズムとの接触により下地の中に埋まってしまう場合があります。逆に固くて平らな下地の場合は試料が圧延されて密着しやすくなるので良好なスペクトルが得やすいです。

4について、試料はプリズムによって押されるため、試料底面が不安定なものの場合、測定面が傾いてしまうものがあります。このような試料の場合は測定面が動かないように固定しておくことが不可欠です。

またこれら以外に、布など柔らかい試料の中には密着の途中で動いてしまうものもあります。このような場合は試料とプリズムとを密着させる過程でスペクトルが変化するので、モニター測定によりスペクトルを確認しながら密着させていくことをお勧めします。



ATR反射対物鏡ATR-8800Mの写真

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 応用技術部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。開催場所は応用技術部京都アプリケーション開発センター (京都府京都市) と東京アプリケーション開発センター (神奈川県秦野市) です。

2009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入門講習会 (講習日数:2日)

内 容	赤外分光法の基礎に関する講義と各種付属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各種測定法に関する知識、技術を習得されたい方

赤外スペクトルの読み方講習会 (講習日数:1日)

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

赤外顕微鏡操作講習会 (講習日数:1日)

内 容	赤外顕微鏡 AIM-8800の基本的な測定操作と試料の前処理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

IRsolution操作講習会 (講習日数:1日)

内 容	IRPrestige-21 / IRAffinity-1 / FTIR-8400S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	IRPrestige-21 / IRAffinity-1 / FTIR-8000シリーズ(ただしソフトウェアはIRsolution)をお使いの方

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」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)、原子吸光分光光度計 (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。あわせてご覧ください。

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/>