

赤外分光法（FT-IR）・顕微FT-IRの技術研修報告

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2020-03-04 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 早川, 敏弘 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00027073

赤外分光法 (FT-IR) ・ 顕微 FT-IR の技術研修報告

早川 敏弘

(静岡大学 技術部 機器分析部門)

1. はじめに

赤外分光法は、物質に赤外光を照射し、透過または反射した光を測定することで、試料の構造解析や定量を行う分析手法である。赤外分光光度計には分散型とフーリエ変換型(FT)があり、本研修では後者のフーリエ変換型赤外分光光度計(FT-IR)を使用した。赤外光は分子の振動や回転運動に基づき吸収され、分子の振動や回転の状態を変化させるのに必要なエネルギー

(赤外光の波長)は、物質の化学構造によって異なる。従って、物質に吸収された赤外光を測定すれば、化学構造や状態に関する情報を得ることができる。[1]

筆者は機器分析部門に所属している。主な業務の一つに浜松キャンパス共同利用機器センター(以下、センターと呼称)での技術支援があり、分析装置を使用する学生への技術指導や保守・管理を行っている。その中で、質量分析装置を主担当しており、FT-IR は副担当している装置の一つである。

センターではFT-IR とその付属装置として、フーリエ変換型顕微赤外分光光度計(顕微 FT-IR)を所有している。顕微 FT-IR は赤外光を集光させることにより、数

100 μm 以下の微小領域の測定(点分析)や図 2 のように格子状、またはライン状にスペクトルを測定し、化学構造や成分の分布を分析(面分析)することが可能である。[2]このことから、顕微 FT-IR は近年、化学分野だけでなく、製造業、食品、医療分野でも異物分析による品質管理など、微小分析の需要は多岐に渡る。[3]

2. 研修内容

2.1 研修準備

筆者は平成 31 年 1 月 10 日,11 日に日本分光株式会社主催「FT-IR マクロ分析基礎セミナー」,平成 31 年 3 月 7 日,8 日に同社主催「赤外顕微鏡基礎セミナー」を受講した。座学資料の作成はセミナー受講時のテキストを参考にした。また、学生への技術指導の資料に使用することも念頭に置き、操作手順書を作成した。

[2]

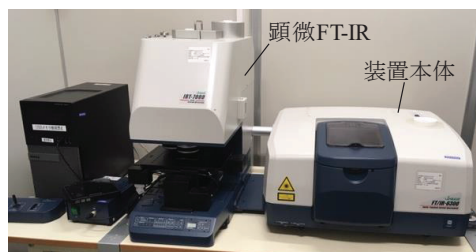


図 1 装置外観

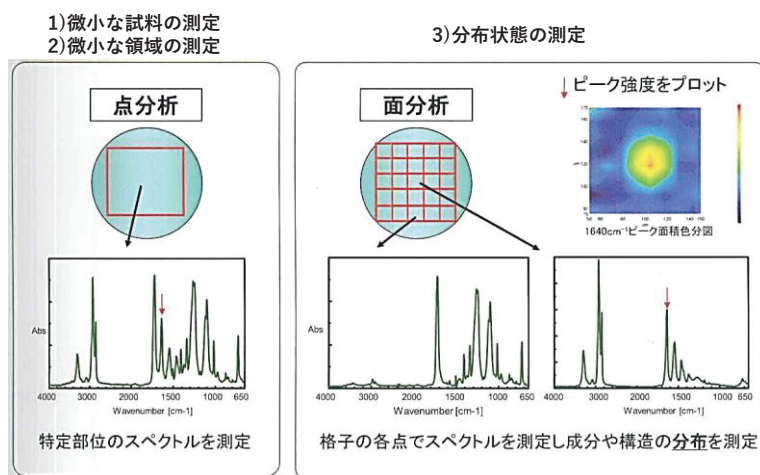


図 2 顕微 FT-IR での分析

2.2 研修の流れ

今回の研修で参加希望者が11名(浜松：7名, 静岡：4名)であり、二つのグループに分けて、2日間実施した。スケジュールは以下の通りである。

日時：令和元年9月9日(月)、10日(火)

座学(11:00~12:00) → 昼休憩(12:00~13:00) → 操作実習(13:00~16:00)

2.3 座学の実施

座学は表1の内容で実施した。

表1 座学の資料内容

	項目
1	基礎・原理について
2	FT-IR測定法について
3	顕微FT-IRについて
4	データ処理・解析方法について

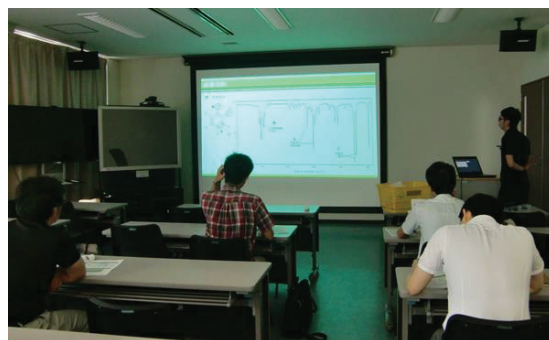


図3 座学の様子

2.4 操作実習の実施

操作実習はFT-IR、顕微FT-IRの順に実施した。各装置の測定から解析までの流れは図4に示す。解析ソフトにはデータベース上から類似構造物質を検索できる「KnowIt All」という機能が備わっており、参加者は類似構造物質の検索まで実施した。

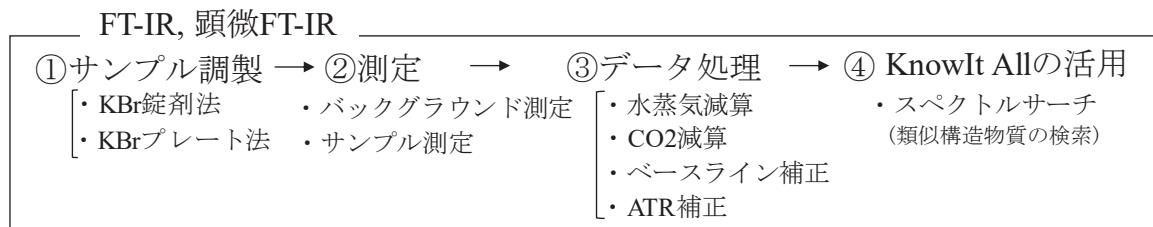


図4 操作実習フロー図

①サンプル調製

測定サンプルに粉末、フィルム、液体に加えて参加者が持参したサンプルについても表2に示した測定方法で測定を実施した。

表2 測定方法とサンプル概要

装置	測定法		試料	状態
FT-IR	透過法	KBr錠剤法	アルギン酸ナトリウム	粉末
	反射法	全反射(ATR)法	ペットボトル	フィルム
			ポリエチレングリコール	液体
			消せるメモ帳(小池氏提供)	ゴム状
顕微FT-IR	透過法	KBrプレート法	ICP発光分析装置のガラス管に詰まった異物(三宅氏提供)	繊維
			バイオフィルム(森内氏提供)	微生物のかたまり

FT-IR、顕微 FT-IR は共に、大きく分けて透過法と反射法の 2 種類の測定方法がある。液体や固体状態のものは全反射(ATR)法により、試料を加工することなく、容易に測定をすることが可能である。一方、粉末状態であると赤外光が散乱するなど上手く測定できないため、固定化する必要がある。そのため、赤外光を吸収しない臭化カリウム(KBr)と共に粉碎し、錠剤(固定)化および薄膜化することにより、透過法で測定することが有効である(KBr 錠剤法)。参加者は図 5 の手順に従い、粉末試料(アルギニン酸ナトリウム)を細かく粉碎し、KBr 錠剤法のサンプルを調製した。顕微 FT-IR で使用した KBr プレート法のサンプルは 2 枚のプレート状の KBr(5mm×5mm)に測定試料を挟み込み、KBr 錠剤法と同様にプレスすることで調製した。また、バックグラウンド測定用として KBr のみを粉碎した錠剤を準備した。



図 5 KBr 錠剤法のサンプル調製法

②測定

②-1 FT-IR

KBr 錠剤法で調製したサンプルは図 6 のように透過法で測定を実施した。液体や固体の試料は、専用のユニットを装置本体に装着して ATR 法で測定を実施した。ATR 法は図 7 のようにユニットに装着したプリズムと試料を密着させることで、赤外光を試料表面に潜り込ませ、全反射した光を検出する。プリズムは ZnSe、ダイヤモンド、ゲルマニウムの 3 種類の中から試料の硬さや屈折率などの条件に応じて使い分ける。今回は硬い試料でも測定ができ、低波数領域の確認にも適しているダイヤモンドを選択し、測定を実施した。



図 6 KBr 錠剤法による透過法

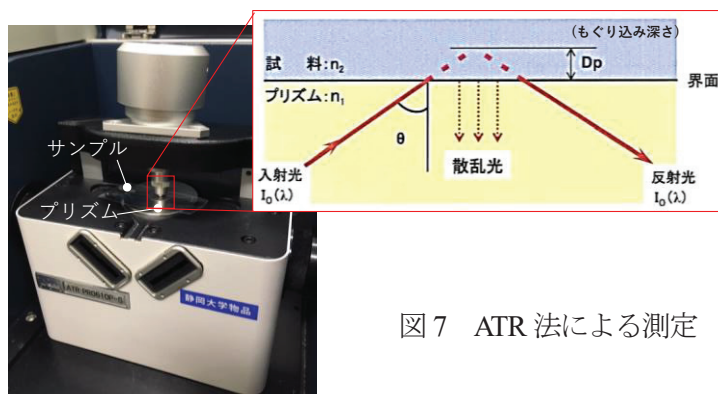
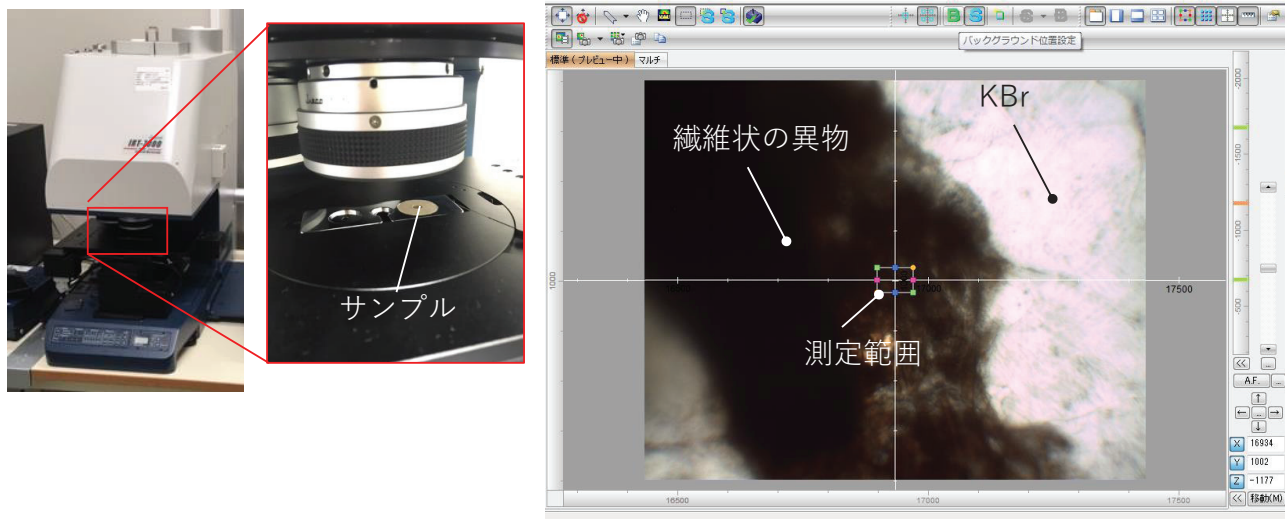


図 7 ATR 法による測定

測定の手順はバックグラウンド測定、サンプル測定の順に実施した。通常、バックグラウンドは空気で測定するが、KBr 錠剤法で調製したサンプルは、試料の固定を KBr で行っているため、バックグラウンド測定は、KBr のみを錠剤化したもので実施した。

②-2 顕微 FT-IR

三宅氏が持参した ICP 発光分析装置のガラス管に詰まった異物は直径 1mm 以下の繊維、森内氏が持参したバイオフィルムは微小物の塊であり、微小領域の測定が有効であると判断したため、顕微 FT-IR で測定を実施した。サンプル調製は KBr プレート法を選択した。KBr プレート法は前述の通り、2 枚のプレートで挟み、その後プレスする。そのため、試料の厚みによる赤外光の散乱や干渉が起こりにくく、測定面積を拡げることで、赤外光の集光面積を上げられるため S/N を改善させることができる。顕微 FT-IR の測定の様子を図 8 に示す。画面中の黒い部分は三宅氏が持参した繊維状の異物の拡大画像、白い部分は固定化に使用した KBr、画面中央の四角形が測定範囲である。測定は KBr の部分にてバックグラウンド測定を実施後、サンプル測定を行った。



③データ処理

測定では大気中の水蒸気やCO₂も赤外光を吸収するため、スペクトル結果でも、水蒸気は1200~2100、3170~4000cm⁻¹に、CO₂は670、2350cm⁻¹付近に対応するピークが出現する。特に、バックグラウンド測定とサンプル測定の実施間隔が開くとその影響は顕著である。そのため、解析ソフトには水蒸気とCO₂の吸収を想定し、減算できる機能が備わっている。参加者は測定データから水蒸気とCO₂を減算させる処理を行った後、ベースラインを整える補正を実施した。また、ATR法で測定したスペクトルは透過法と測定原理が異なり、吸収波長、吸収強度は試料への赤外光のもぐり込み深さ、入射角、プリズムの屈折率、試料の屈折率によって決まる。そのため、透過法で得られるスペクトルと比較するためには、解析ソフトに備わっているATR補正の機能を行うことにより、透過法のスペクトルへ換算する必要がある。今回の研修では透過法との比較は実施しなかったが、練習を兼ねて、ATR法で測定したものについてはATR補正まで実施した。ATR法で測定したペットボトルのデータ処理の結果を図9に示す。

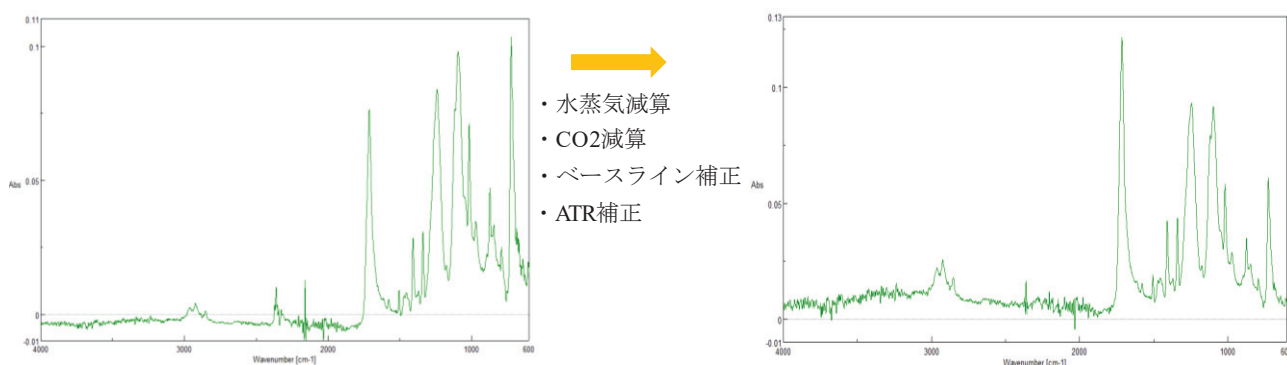


図9 ペットボトルの結果のデータ処理

筆者が用意した試料(アルギン酸ナトリウムナトリウム、ペットボトル、ポリエチレングリコール)については、事前に測定および帰属をしておき、参加者のデータ処理後のスペクトルと照らし合わせて、各ピークの帰属の説明を行った。アルギン酸ナトリウムの帰属の例を図10に示す。

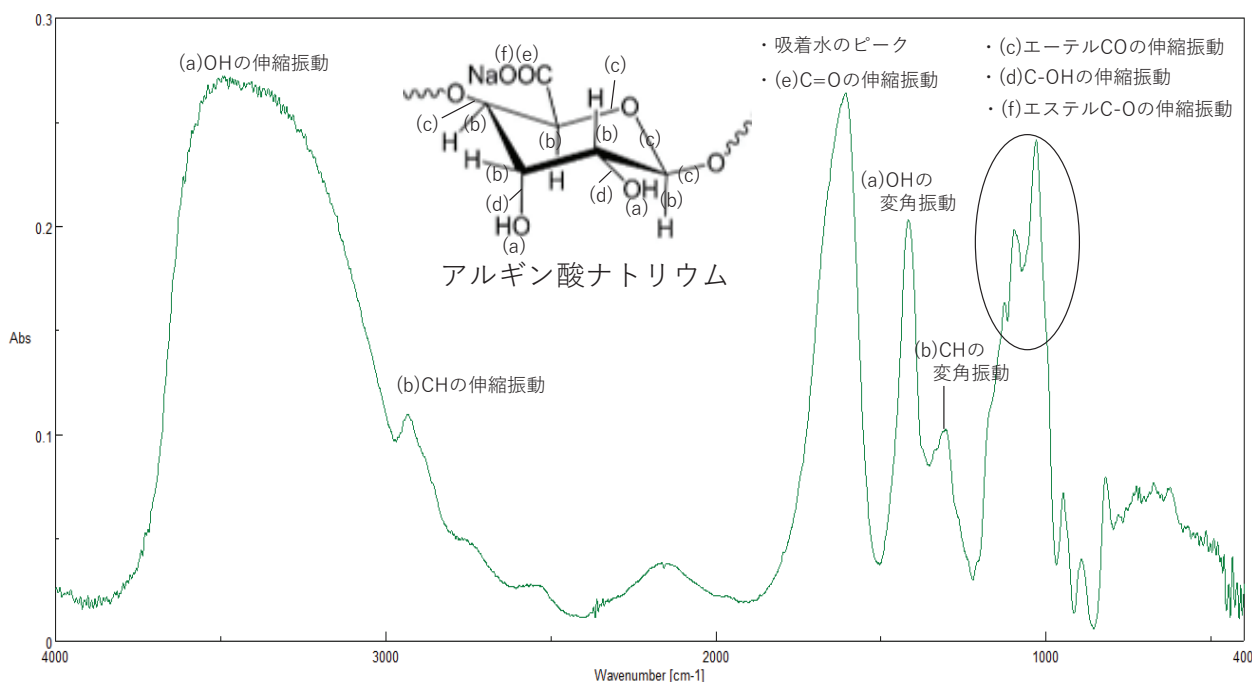


図10 アルギン酸ナトリウムのスペクトル帰属

④KnowIt All の活用(スペクトルサーチ)

参加者が持参したサンプルを KnowIt All のスペクトルサーチした結果、小池氏の消せるメモ帳ではポリジメチルシロキサン(シリコン)、森内氏のバイオフィルムではゼラチン、さらに三宅氏の ICP 発光分析装置のガラス管に詰まった異物は図 11 のようにセルロース(綿)と同定することができた。

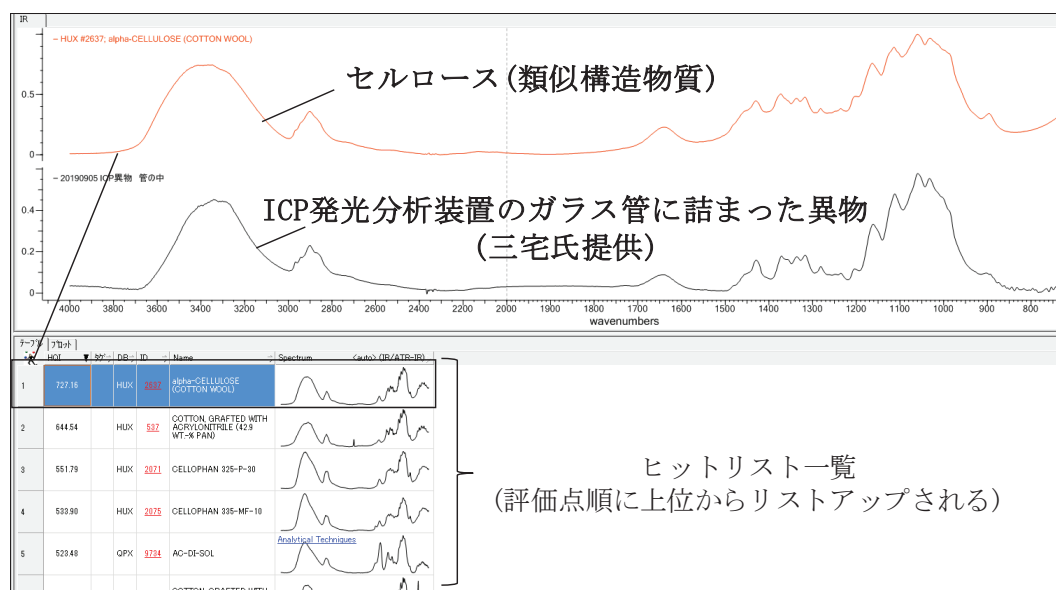


図 11 KnowIt All のスペクトルサーチ結果

3. まとめ

本研修では FT-IR、顕微 FT-IR の一連の測定操作および解析を行った。粉末、フィルム、液体、微小物など様々な状態のものに対し、有効な測定法を選択し、測定を行った。また、参加者が持参した未知の試料については、スペクトルサーチの機能を使うことで同定することができた。

実施後の参加者のアンケートでは、「測定サンプルとして、参加者が身近にあるものを持参し、実際に測定することで、FT-IR や顕微 FT-IR の存在を把握するのに効果的であった」という感想も頂いた。また、「現状は使用していないが、自身の業務の中で FT-IR または顕微 FT-IR を使用できる可能性がある」という回答も複数あり、FT-IR 及び顕微 FT-IR を知ってもらい良い機会となった。

本研修の事前準備で作成した座学資料および操作手順書は、今後、学生への装置操作の技術指導の際に活用していく予定である。

参考文献・引用文献

- [1] 日本分光株式会社：「日本分光株式会社公式ホームページ」，
< <https://www.jasco.co.jp/jpn/home/index.html> > (2019 年 10 月 23 日データ取得)
- [2] 日本分光株式会社：「セミナーテキスト フーリエ変換型赤外分光法」(2019)
- [3] 西岡利勝，錦田晃一，尾崎幸洋：「先端材料開発における振動分光分析法の応用」シーエムシー出版 (2013)
- [4] 静岡大学：「静岡大学 浜松キャンパス共同利用機器センター公式ホームページ」
< <http://kyodoriyo05.eng.shizuoka.ac.jp/HP/index.html> > (2019 年 10 月 24 日データ取得)