

多目的 FT-IR・ラマン分光光度計の開発と 応用事例の紹介

田村 耕平

1 はじめに

赤外 (infrared, IR) 分光法やラマン (Raman) 分光法に代表される振動分光法は、分子振動の情報を直接観測できるため、無機物から有機物にいたる様々な物質の構造解析には必要不可欠な分析手法である。これらの手法が活躍する分野は、医薬品・食品、高分子材料、有機・無機材料、半導体、犯罪捜査など多岐に渡り、汎用的な定性分析・定量分析のツールとして広く使用されている。

これまで、これらの分析は据え置き式の装置によって研究室や分析室などのラボレベルで行われることが圧倒的に多かった。他方、ユーザーの分析ニーズは多様化しており、工場内などの現場での原料受入検査、工場の生産ラインでのインライン測定、屋外でのガス測定¹⁾²⁾、移動や切り出しが困難な試料のその場分析³⁾⁴⁾、現場からラボへの搬送中に変性する可能性のある試料の測定⁵⁾などに代表される「現場分析」の需要が高まっている。

こうしたニーズに対応するものとして、ハンドヘルドタイプやショルダータイプといった形態の小型装置が各メーカーで開発・販売されてきている。これらの装置は、現場で作業が完了することから、受入検査などにおいて時間短縮などの効果をあげている。一方で、プロセスモニタリングのように長時間の安定性や高い時間分解が求められる場合や、ガス分析のように高い波数分解が求められる場合¹⁾²⁾、異物分析のように一定の空間分解を求められる場合など、高い装置性能が必要な分析のニーズは現場測定においても数多く存在する。

そこで日本分光では、こうした高い装置性能が求められる現場測定のニーズに対応するべく、据え置き式装置の性能を有しながら、可搬性とシステム構築の高い自由度を兼ね備えた FT-IR およびラマン分光光度計の開発を行った。本技術紹介では、これらのシステムの概要と構築例、構築したシステムに基づく応用測定事例について紹介する。

2 多目的 FT-IR の概要と応用事例

現場分析に対応した FT-IR およびラマン分光光度計

システムの基本的な開発コンセプトは、分光器を核とした高拡張性を有する高性能システムである。分光器にモジュール化された付属品・パーツを柔軟に構築可能とし、分析目的に応じたシステムを容易に組み立てることができるようにしている。加えて、据え置き式の装置と同等の性能を確保していることが特筆すべき点である。

ここでは、日本分光が「多目的 FT-IR」と命名した FT-IR である「VIR」シリーズの特徴と実際の応用事例について紹介する。

2・1 システムの概要

多目的 FT-IR 「VIR」シリーズ (図 1) は、A4 程度の小型サイズで、台車等に積載することで屋外への持ち出しも可能であり、工場ラインへの組み込みも想定したシステムとなっている。このため、試料をラボに持ち込むことなく、現場で分析作業を完了でき、分析のロスタイム低減が期待される。

光源や電気系への通電をソフトウェアで細かく制御できるようになっており、効率のよい分析が可能でありながら、消費電力低減を図った環境に配慮したシステムとなっている。また、バッテリー駆動にも対応している。

干渉計は、据え置き式装置で実績のある鋳物を採用した密閉系となっており、湿度等の影響にも強い構造としている。移動鏡・固定鏡には常に入射光と同じ方向に光を反射させるコーナーキューブミラーを採用することで、外乱による影響を常に排除できる。また、筐体^{きょうたい}

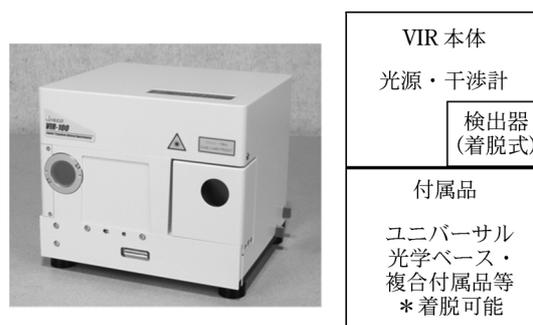


図 1 「VIR」シリーズ分光器 (左) とシステム構築イメージ (右)

支える脚も免震構造となっており、大型機械の稼働する工場や道路付近など振動の影響を受けやすい場所でも干渉計が安定して駆動するようにしている。さらに、装置の電源を OFF にすると、自動的に移動鏡がロックされる機構を備えており、安全かつ容易に持ち運びができる。

また、簡便な操作性を考慮し、操作パネルが設けられている。これにより、測定から合否判定といった分析をマウスや画面操作を伴わずに完了できるので、大型試料のハンドリング、ルーチン的な分析、FT-IR の原理や操作に精通していないユーザーが操作するケースなどにおいて、効率的かつ正確な分析に威力を発揮すると考えている。

一方で、 S/N や波数分解といった装置性能は一般的な据え置き式装置と同程度を確保している。これにより、高 S/N が要求される微量成分の分析や 1 cm^{-1} 以下の高い波数分解が要求されるガス分析が現場でも可能となった。

検出器についても、一般的な FT-IR に使用される TGS 検出器だけでなく、高感度かつ時間応答の良い MCT 検出器⁶⁾が搭載でき、現場分析を行う FT-IR としては異例の最速 1 秒間に 40 本のスペクトルが取得できる。こうした仕様は、高速時間分解反応 *in-situ* モニタリングシステム⁷⁾などへの展開を想定したものである。

上記のように、日本分光がこれまで据え置き式装置で培ってきた技術を活かしながら、可搬性を付加した堅牢かつ高性能のハードウェアとなっている。これにより、現場で高い安定性を有し、ラボと同様の信頼性を担保した測定を実現している。

ハードウェア以外の特徴として、システムの拡張性が挙げられる。一般的な FT-IR は分光器と試料室が一体となった構造をしており、必要に応じて試料室部分に付属品を設置する方式を採っている。これに対し、「多目的 FT-IR」は文字通り多くの目的に対応するため、分光器と試料室が別ブロックとなっており、目的に応じた試料室(ユニット)を分光器部分に接続させる方式を採っている。これにより、特殊な光学系を構築する場合でも、従来は試料室のサイズや形状に制約を受けていたのに対し、「多目的 FT-IR」ではより自由度の高い光学系を組め、付属品の選択肢が広がった。

2・2 付属品の概要と実際の応用事例

2・2・1 付属品の概要

付属品は ATR (attenuated total reflection) 法などの一般的な付属品のラインナップに加え、現場分析を前提とした特徴的なものも開発している。例えば、「ユニバーサル光学ベース」と名付けた一定間隔でネジ穴を設けた光学定盤がある。これはミラーや検出器を定盤上に自由自在に配置することができ、現場で巨大な試料の設置や、チャンバーを設置してその内部に光路を通して内部

のガス測定や蒸着面の *in-situ* 測定を行うことを想定している。

2・2・2 特徴的な付属品による応用事例

別の例として、付属品内に切替光路を有し、FT-IR の主要測定手法である透過法・反射法・ATR 法・拡散反射法の四つの手法を一つの付属品で対応させたものも開発した。「複合付属品」と筆者らが呼んでいるこの付属品は、台車等で現場に装置を持ち込んだ際に、試料の状態に応じて最適な手法を選択して測定できる。

実際の測定例 (図 2)⁷⁾を、各手法における一般的な注意点を交えながら紹介する。

図 2a は、透過法で濃度 1 % 程度の塩化水素ガスを 10 cm ガスセルを設置して測定したものである。ガスセルは、対象ガスの濃度に応じて光路長を検討する必要があるが、今回は比較的高濃度であるため、光路長の短いものを採用した。また気体は、液体や固体と異なり振動回転スペクトルが得られることから、線幅の鋭い波形となる。このため、 1 cm^{-1} を下回る高波数分解条件で測定することが求められる (一方、液体や固体の測定では 4 cm^{-1} に設定することが多い)。この測定は分解 0.4 cm^{-1} で測定しているため、図 2a 右上の拡大図のように近接したバンドが分離できている。

図 2b は、正反射法で一般的なガラスと Low-E ガラス (エコガラス) を測定した事例である。正反射法の場合、バックグラウンド測定は傷のないアルミや金のミラーで測定するという点は重要だが、サンプル測定においても裏面反射の影響に注意する必要がある。裏面反射の影響を防ぐには、測定面と反対の表面に黒いテープを貼ったり、黒の油性ペンで塗りつぶすなどして赤外線を吸収させる方法が用いられることがある (ただし、今回の測定は、裏面反射の影響も含めた反射率を求めることを目的としており、こうした対策はあえて採っていない)。

図 2c は、ATR 法で 2 層のフィルムの各側面を測定した事例である。ATR 法は、試料表面の $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 程度の情報を取得する手法であるため、それぞれの層の厚みが $40\ \mu\text{m}$ 程度の今回のサンプルでも反対側の層の情報がスペクトルに現れていない。なお、本題からは逸れるが、ATR 法ではサンプルにプリズムが密着し、全反射条件を満たせばスペクトルが取得できるので、液体もプリズムに滴下するのみで測定が可能である。このため、現場での液体の迅速な測定も可能である。但し、酸塩基などはプリズムを侵すこともあるので注意を要する。

図 2d は、拡散反射法で ODS 修飾有無が異なるシリカゲルを測定した事例である。拡散反射法は粉体を KBr 等の赤外透過材で希釈することが多いが、表面を高感度で分析したい今回のようなケースでは、あえて希釈を行わずに測定を行っている。また、拡散反射法でスペクトルを定量的に取り扱う場合は、縦軸を図 2d のよ

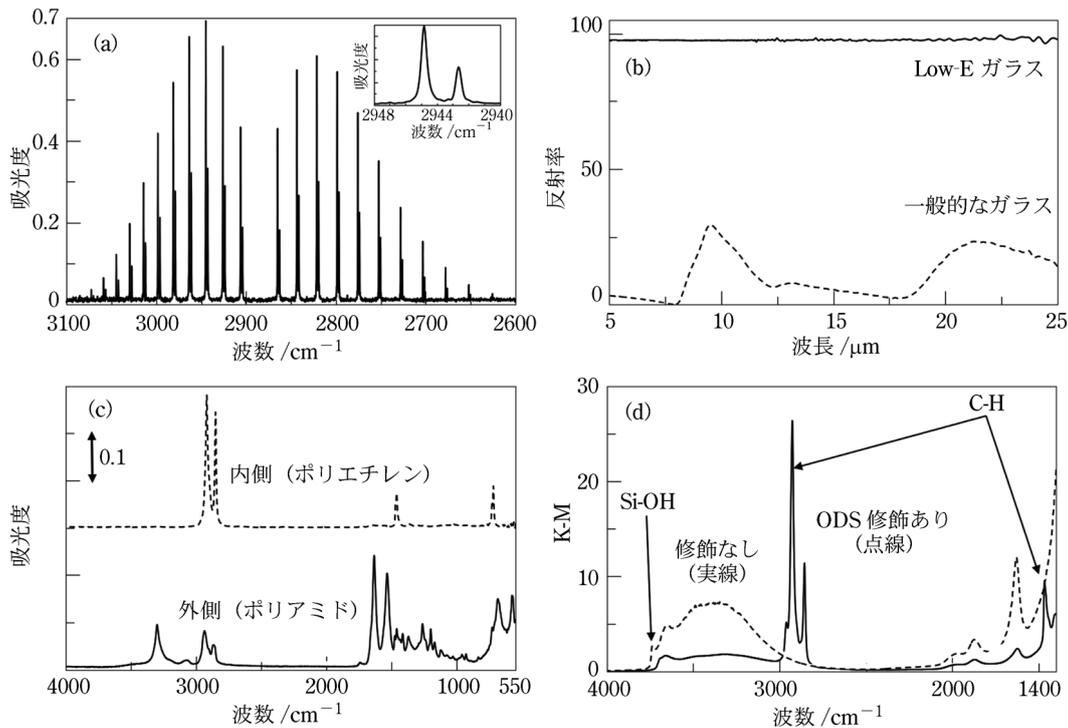


図2 「複合付属品」を使用して測定した各手法のIRスペクトル

(a) 透過法によるHClガス測定（右上は2948–2940 cm^{-1} を拡大したもの）、(b) 正反射法によるガラスの反射率測定、(c) ATR法による2層フィルムの両面の測定、(d) 拡散反射法による表面修飾有無の異なるシリカゲルの測定

うにK-M (Kubelka-Munk) に変換することが行われている。

これらの結果より、「複合付属品」を用いることで、固体（粉体を含む）・液体・気体のいずれの形態でも対応できることがわかる。

上記のように、分光器を核として自由度の高い付属品群を組み合わせることで、現場分析に柔軟に対応できる目的別システムを容易に構築できるのがVIRシリーズの特徴である。

3 多目的ラマン分光光度計の概要と応用事例

本章では、先述の多目的FT-IRと同様に高拡張性を有する多目的ラマン分光光度計「RMP」シリーズの特徴と実際の応用事例について紹介する。

3.1 システムの概要

多目的レーザーラマン分光光度計「RMP」シリーズは、現場分析の様々な目的に対応するべく、分光器は一般分析モデルの顕微ラマンでも広く用いられている200 mm分光器を採用したラマン分光光度計である。現場分析では装置は小さい方が有利であり、その観点からすればこの分光器サイズは不利と思われるかもしれない。しかし、現場分析には未知試料の定性を要求される不良解析や、わずかなピークシフトの解析を求められる*in-situ*での反応変化などといった一定の波数分解が必要な分析

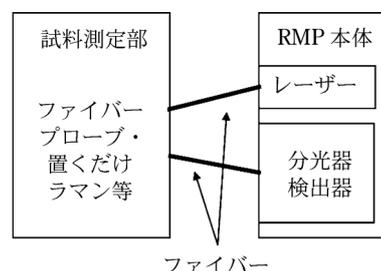


図3 「RMP」シリーズ システム構築イメージ

ニーズが存在する。このため、一般的な台車等に積載可能なレベルでの可搬性を確保しつつも、一般分析に供される顕微ラマン分光光度計と同等レベルの波数分解能を担保できる分光器サイズとした。また、分光器の設計自体は顕微ラマン分光光度計と共通化しており、空間分解以外において、顕微ラマン分光光度計並みの性能を確保している。

レーザーや分光器と試料測定部はファイバーを介して接続する方式を採用している（図3）。長さが選択可能なファイバーを採用することで現場の状況に応じて分光器ユニットと測定部位の距離を柔軟に調整でき、システム構築上の自由度を高めている。

また、現場における分析目的は受入検査から不良解析のための定性分析などユーザーごとに異なり、最適なレーザー波長も異なってくる。このため、感度面などで

有利な 532 nm をはじめとして、ラマン分析の妨害要因となりうる蛍光を回避しやすい波長である 785 nm や 1064 nm を選択することもできる⁸⁾。

グレーティングについても拡張性を持たせており、*in-situ* でのピークシフト検出などのニーズにも応えるため、高刻線数のグレーティングの搭載にも対応し、最高 0.8 cm^{-1} 程度の波数分解を実現している。加えて、波数走査機構が設けられており、広い波数領域の測定にも対応している。グレーティングは 4 枚まで搭載可能で、ソフトウェア側からの自動切換方式となっているため、現場でも煩雑な操作をすることなく広波数領域測定と高波数分解測定の双方を迅速に検討できる。

3・2 実際の測定システムと応用事例

3・2・1 システムの構築事例と特徴

これまでに紹介してきたシステムの特徴に加えて紹介したいのが、試料測定部の自由度の高さである。「RMP」シリーズは分光器を核として、レーザー波長、グレーティングといった各パーツを高い自由度で選択できるが、その最たるは試料測定部である。先述の通り現場の状況に応じてファイバーの長さを変更できるだけでなく、その先端の試料測定部分も目的に応じて選択できる。

最も一般的なシステムは、「ファイバークローブ」と呼んでいるユニットである。分光器・レーザーとはファイバーを介して接続させている。ファイバークローブの先端には対物レンズが取り付けられており、レーザー光のビーム径を $20 \mu\text{m}$ 程度に集光できる。また、ファイバークローブにはカメラが設置されており、試料面を観察しながら粉体や凹凸のある試料、異物などをピンポイントで測定することが可能である。ここで取得した画像は得られたスペクトルデータと共に一つのファイルに格納され、後の解析時にも確認可能である。このように顕微ラマン分光光度計に近い使い方も可能である。ファイバークローブには、標準では遮光カバーがついており、遮光カバーとインターロックシャッターが連動して作動する。遮光カバーを開くとレーザー光路にシャッターが入り、レーザーが曝露されない安全設計を採っている。このため、現場分析型の装置にもかかわらず、レーザー製品の安全性に関して定められた JIS（日本工業規格）の基準⁹⁾で最も安全な「クラス 1」に適合する。「クラス 1」に適合している場合は、レーザーに対する特段の考慮は不要なので、安心して使用できる。遮光カバーは、試料サイズによって様々なサイズ・形態に対応するので、現場においても数 $10 \mu\text{m}$ 程度の局所分析やさらには *in-situ* を行えるシステムを構築することも可能である⁷⁾。

また、試料測定部をファイバークローブ以外にした具体例として、大型の遮光カバー内に倒立配置の測定部位を設けたものがある。このシステムは、サンプルを置く

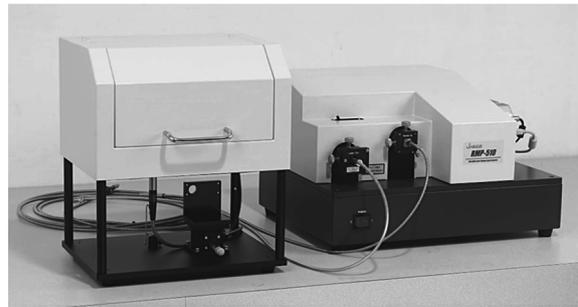


図4 「置くだけラマン」システム
(左側が測定試料部)

だけでラマンスペクトルが取得できることから「置くだけラマン」(図4)と名付けている。条件のレシピ化や合否判定をソフトウェアで行わせることもでき、文字通り置くだけで誰でも簡単に液体をはじめとするサンプルを分析できる。

上記のように、レーザーや試料測定部といったパーツを組み合わせることで、柔軟に目的別システムを容易に構築できる。

3・2・2 実際の応用事例

ここでは、ファイバークローブを分光器に接続し、現場でも数 $10 \mu\text{m}$ 程度の局所分析を行った事例を紹介する。実際の測定は、エポキシ・ポリチオール⁷⁾の2液系の接着剤を混合直後に金属板上に厚さ $40 \mu\text{m}$ 程度に塗布し、硬化過程をモニター⁷⁾した。

この時の条件設定について気を付けた点をいくつか補足しておく。

レーザー波長は、蛍光の影響が少ないものを選ぶのは必須だが、この系ではいずれの波長でも致命的な蛍光の影響がなかったため、検出器の量子効率などから総合的に判断して 532 nm を採用した。また、試料に照射するレーザーを強くすると、ダメージを受けることがあるほか、吸光や吸熱に伴う反応を促進する恐れがある。このため、プレ測定を行って影響を事前に確認し、サンプルに照射されるレーザー光を減光することにした。

グレーティングは、刻線数がより多いものを選択すれば波数分解は向上するが、その分、波数走査を伴わずに測定時できる波数範囲と S/N が低下する。このため、これらのバランスを考慮した刻線数を採用することが必要である。また、ブレイズ波長が使用するレーザーの波長に近いグレーティングを使用することが望ましい。ここでは、ブレイズ波長が 532 nm に近く、分子振動に起因するラマン信号が現れる波数領域をほぼ全域に渡って取得でき、波数分解が 2 cm^{-1} 程度となる刻線数 900 本/mm のものを選択した。

ラマン分光測定では、測定時間は露光時間と積算回数を掛けたものとなる。この時、露光時間は検出器が受光できる範囲で設定することで S/N 改善が見込まれる。

一方、積算回数を増やすと検出器の読み出しノイズが入るため、同じ測定時間で比較した場合は露光時間を増やして積算回数を少なくした方がS/N面で有利となる。しかし、宇宙線によるランダムノイズをソフトウェア上で取り除くことを目的として積算回数1回ではなく2回に設定することが多い。こうした点を考慮して、露光時間を10秒、積算回数を2回とした。

あわせて、解析において注意した点に触れておく。

ピーク強度変化を定量的に取り扱うに当たっては、ピーク高さや面積を算出して解析が行われることが多い。今回は、着目ピークの裾を結ぶベースからピークトップまでの高さを算出する方法を採用した。これは、着目ピーク近傍に他のバンドが存在していたため、近接したバンドの影響が面積よりも高さで評価したほうが軽減できると考えたためである。加えて、ラマン分光法は散乱測定であることから、硬化に伴う試料表面状態の変化等により信号強度が反応に伴う要因以外で変化することが懸念される。このため、反応に関与しないと見られるピーク強度に対する比を取り、影響を最小限にするように努めた。

解析結果として、混合前の接着剤各液のスペクトルを

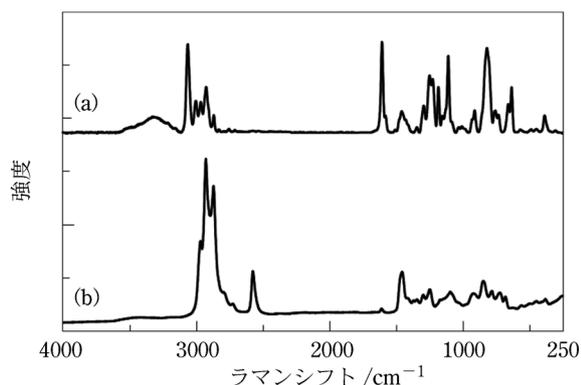


図5 混合前(未反応)の各液のラマンスペクトル
(a) エポキシ系液, (b) ポリチオール系液

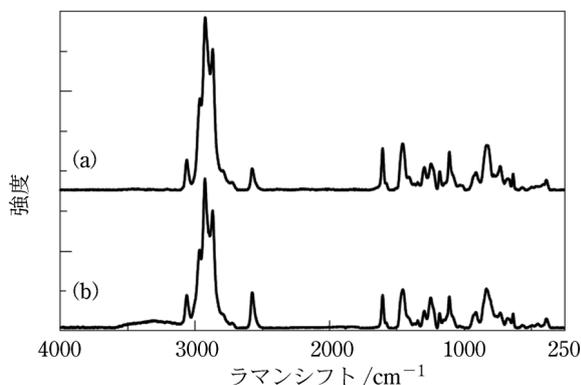
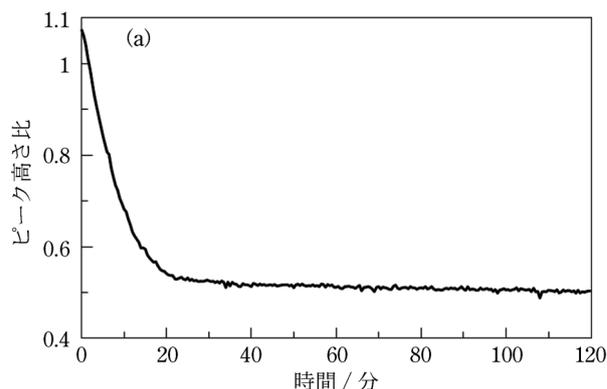
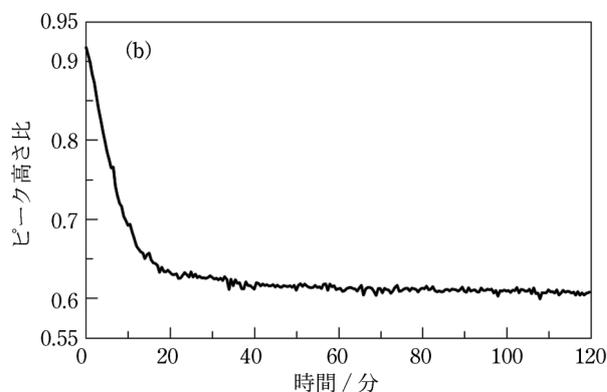


図6 混合後のラマンスペクトル
(a) 混合後120分経過(おおむね硬化が完了), (b) 混合直後(おおむね未硬化)

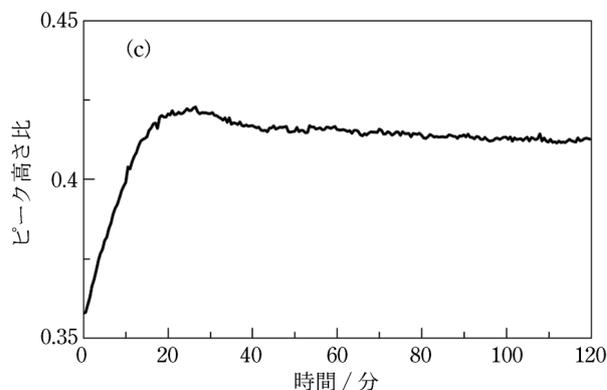
図5, 測定開始時(混合直後)・測定終了時(混合後120分経過)のスペクトルを図6に示す。反応に直接関与するピークとして、ポリチオール液側の 2575 cm^{-1} にはチオールのS-H伸縮に帰属されるピーク¹⁰⁾, エポキシ液側の 1250 cm^{-1} にはエポキシのC-O-C伸縮に帰属されるピーク¹⁰⁾が確認された。これらのピーク強度の時間変化を図7に示す。なお、いずれの結果も、反応に関与しないと見られるベンゼン環のC=Cに帰属される 1608 cm^{-1} のピーク¹⁰⁾に対する比を取っている。測定開始後徐々に2液の反応に関与するピークが減少していくのがモニターできた。これにより、2液が



(a) 2575 cm^{-1} (S-H伸縮) / 1608 cm^{-1} (C=C伸縮) ピーク高さ比時間変化グラフ



(b) 1250 cm^{-1} (C-O-C伸縮) / 1608 cm^{-1} (C=C伸縮) ピーク高さ比時間変化グラフ



(c) 732 cm^{-1} (C-S伸縮) / 1608 cm^{-1} (C=C伸縮) ピーク高さ比時間変化グラフ

図7 硬化に伴うピーク高さ比の時間変化

反応に伴って消費されたことが示された。一方、 732 cm^{-1} のC-S伸縮に帰属されるピーク¹⁰⁾の増加が確認され、重合反応の進行もモニターできた。図7a-cのピーク強度変化からは、大部分の反応は30分程度で終了しているものと確認された。また、図6aからは、 2575 cm^{-1} のチオールに帰属されるピークが完全に消費されておらず、ポリチオール液側が過剰であったことを示唆している。

この結果からは、日本分光が開発した多目的ラマン分光光度計「RMP」シリーズが、樹脂の硬化度合などのインラインモニタリングや、工業製品の微細な接合部の接着が適切に行われているかの品質管理的な現場分析に適用できる可能性を示したと言える。

3 おわりに

日本分光では、分子構造を解析する手段として有効である振動分光法（赤外分光法ならびにラマン分光法）を現場分析に適用すべく、据え置き式の装置と同等レベルの性能を有した小型かつ多用途に適用可能なFT-IRならびにラマン分光光度計を開発した。これらの装置は、現場分析の細かなニーズに応じて柔軟に構成を組み替えられるシステムとなっている。

これらのシステムは、屋外での使用や工場のラインへの組み込み、可搬性を活かした現場測定などに加え、本技術紹介で示した事例をはじめとする様々な分析を効率的かつ高精度で行えるものである。今後も、この文章を読まれている皆様の様々な用途に応じて限りない進化を遂げる可能性を秘めたシステムであると確信している。

文 献

- 1) 榎本隆典, 小林大起, 吉村季織, 武藤由子, 侯 紅, 本林隆, 渡辺裕純, 豊田剛己, 西村 拓, 細見正明, 高柳正夫: 分光研究, **6**, 349 (2005).
- 2) 吉村季織, 榎本隆典, 中繁健志, 及川真彰, 三木健太郎, 高柳正夫, 堀尾正勲: 照明学会誌, **5**, 93 (2009).
- 3) F. Rosi, C. Miliani, I. Borgia, B. Brunetti, A. Sgamellotti: *J. Raman Spectrosc.*, **35**, 610 (2004).
- 4) F. Rosi, V. Manuali, T. Grygar, P. Bezdzicka, B. G. Brunetti, A. Sgamellotti, L. Burgio, C. Seccaroni, C. Miliani: *J. Raman Spectrosc.*, **42**, 407 (2011).
- 5) 鈴木淳一: *RRR (Railway Research Review)*, **71**(9), 12 (2014).
- 6) 古川行夫: “赤外分光法”, pp. 75-77 (2018), (講談社).
- 7) 田村耕平: 分析化学, **68**, 505 (2019).
- 8) 日本分光学会: “赤外・ラマン分光法”, pp. 72-74 (2012), (講談社).
- 9) JIS C 6802, レーザー製品の安全基準 (2014).
- 10) 日本化学会: “実験化学ハンドブック”, pp. 308-321 (1984), (丸善).



田村耕平 (Kohei TAMURA)

日本分光株式会社光分析ソリューション部
ソリューション技術課 (〒192-8537 東京都八王子市石川町 2967-5)。早稲田大学
大学院先進理工学研究所化学・生命化学専
攻修了。修士(理学)。《現在の研究テーマ》赤外・ラマン分光法を用いた新規アプリケーション開発。《主な著書》“機器分析ハンドブック1 有機・分光分析編”, (化学同人), (分担執筆)。《趣味》旅行, 登山, 献血, 楽器演奏(トロンボーン)。
E-mail: kohei.tamura@jasco.co.jp

会社ホームページ URL :

<https://www.jasco.co.jp/jpn/home/index.html>

関連製品ページ URL :

<https://www.jasco.co.jp/jpn/product/index.html>

<https://www.jasco.co.jp/jpn/product/VIR/vir100.html>

<https://www.jasco.co.jp/jpn/product/RMP/rmp.html>