

# OMNIC Spectaソフトウェアによる 混合物のライブラリーサーチ —多成分サーチ、不純物サーチ—

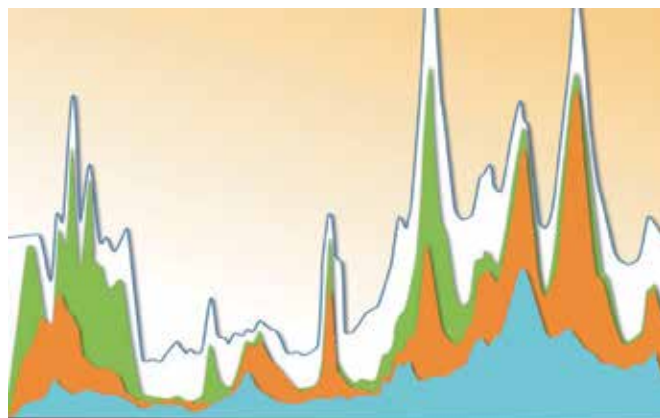
## はじめに

材料の定性分析は、FT-IRにおける最も一般的なアプリケーションの一つです。単純（単一）な材料であれば、ATR測定とスペクトル検索を用いることにより数十秒で定性が可能です。しかしながら材料は、通常は一つのサンプルに複数の成分が含まれた、いわゆる混合物（添加剤、汚染物質など）であるものがほとんどであり、これらをおのおの定性する必要があります。

通常、混合物の定性はスペクトルの解釈および多段階の定性手順の構築が必要で、これらを行うためには多くの経験と知識を要します。混合物の定性では、まず適切な波数範囲を選択して「ライブラリー検索」を行い、次に混合物のスペクトルと得られた検索結果のスペクトルで「引き算」を行い（可変の係数kを用いて、検索結果のスペクトルが元のスペクトルに残らないように調整します）、得られた差スペクトルについて再びライブラリー検索を行います。これらの手順を繰り返し行うことで、混合物の第二、第三の成分が得られます。

この手順は混合物の定性手段として有効ですが、いくつかの問題点があります。一つ目は、分析者が最初の「検索」から得られた結果の中から適切なスペクトルを選択する必要があることです。混合物の定性では、実際にサンプルスペクトルに含まれる正しいスペクトルが検索結果の最上位に現れないことがあるため、検索結果の中から混合物に含まれる物質を選択しなければなりません。

二つ目は、「引き算」を行う際に使用する係数kの決定に、分析者の判断が要求されることです。スペクトルの引き算において、最初の検索から得られたライブラリーのスペクトルを混合物のスペクトルから十分に取り除けていない、またはその逆にスペクトルを引き過ぎた場合、その後の差スペクトルのライブラリー検索において有用な情報が得られなくなる可能性が生じます。混合物の定性では「検索」「引き算」を繰り返し行うため、さらなる歪みが生じる可能性もあります。



三つ目は、物質の混合により生じるピークのシフトおよび半値幅の変化です。例えば、水が混合したアセトンでは、水素結合によるカルボニルのピークシフトが生じ、またピークがブロードなものへと変化します。スペクトルの引き算を行う際に、このような分子間相互作用によって微分波形のような形状でピークが残り、フラットにならない場合があります。混合物の定性ではこのようなピークの残りを無視し、第二・第三成分のライブラリー検索を行わなければなりません。

## OMNIC Spectaソフトウェア 「多成分サーチ」

Thermo Scientific™ OMNIC™ Spectaソフトウェアは新たな混合物の分析手法を提供するソフトウェアです。通常のライブラリー検索では検索対象に似たライブラリースペクトルを表示します。これに対しOMNIC Spectaソフトウェアの「多成分サーチ」では、分析者が選択したライブラリーからソフトウェアが2~4本の最適なスペクトルを抽出し、これらを任意の割合で足し合わせた合成スペクトルを作成して検索結果として表示します。ソフトウェアのアルゴリズムは、以下のとおりです。

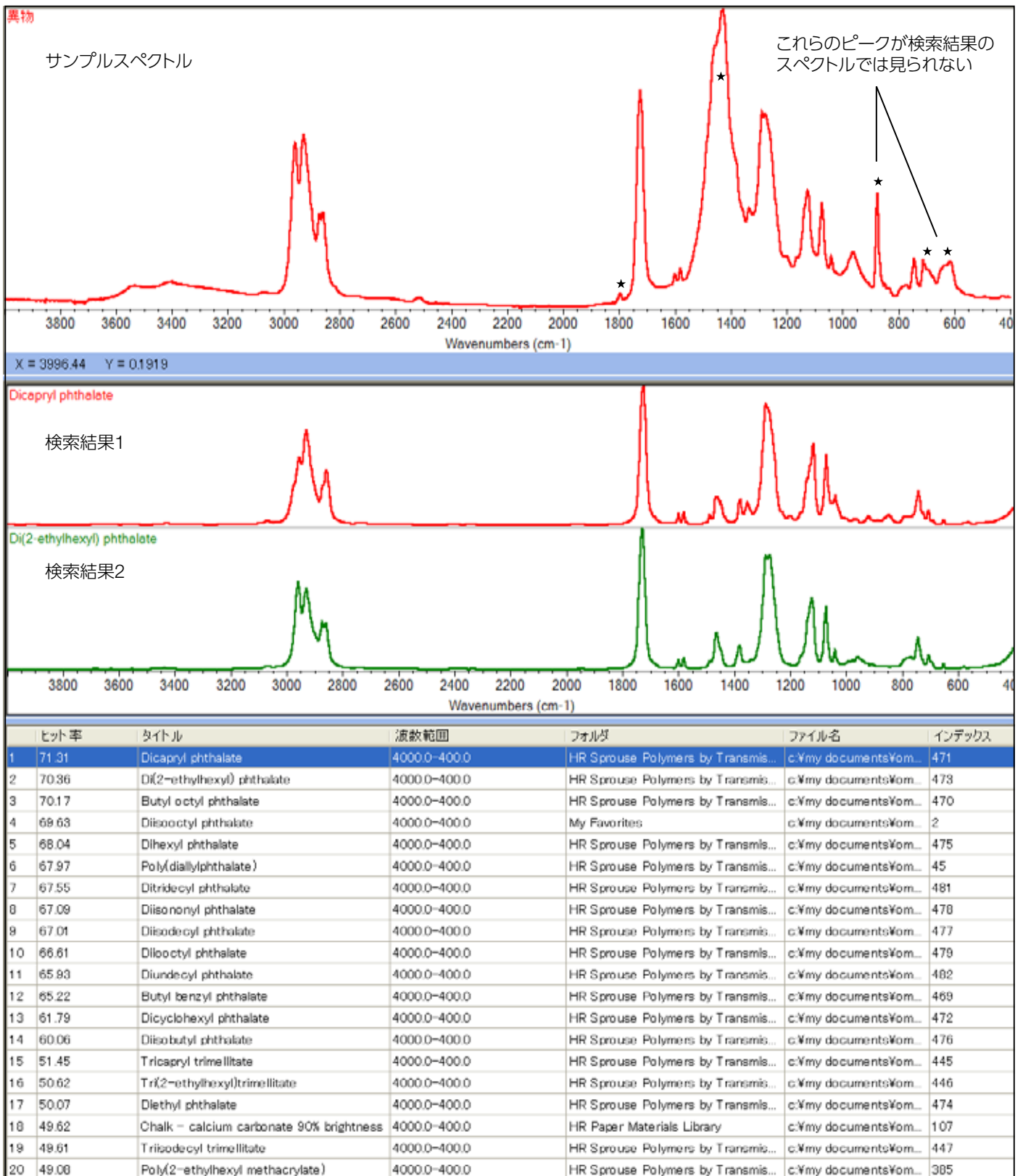


図1. 従来のライブラリー検索 (単一成分) 結果

★部のピークが検索結果のスペクトルには見られず、定性結果として不十分である。

1. 通常のライブラリー検索を行う
2. 検索対象のスペクトル形状に近づくように、1で得られたライブラリーのスペクトルに第二・第三成分のスペクトルを足し合わせる (ヒット率に応じてスペクトルの混合比率を変化させる)
3. 検索対象のスペクトルに対し、2で作成した高ヒット率の合成スペクトルを検索結果として表示する

「多成分サーチ」は同時に4成分までの組み合わせを検索できません。単一の検索結果ではなく組み合わせの結果が表示されるため、通常の「ライブラリー検索」で行っていた、適切な成分の選択は必要ありません。当然ながら、混合物のスペクトルとライブラリースペクトルの「引き算」もないため、係数kを決定することはありません。このため、前述の「検索」「引き算」により生じる問題が解決され、さらにすべての手順が自動で行われるため、分析者間における結果の違いが生じなくなります。

### 多成分サーチによる混合物の定性例

ある製品から発生した異物をFT-IR/ATR (Thermo Scientific™ Nicolet™ iS10 FT-IR/Smart Orbit) により測定し、得られたスペクトルについてOMNIC Spectraソフトウェアの「多成分サーチ」を用いて定性を行いました。

混合物そのものが異物として生じることに加え、取り出した異物に基材が混入する可能性があるため、製品中の異物からは混合物としての赤外スペクトルが得られる可能性が高いです。

ATR測定から得られたスペクトルにアドバンスドATR補正を施し<sup>1)</sup>、通常のライブラリー検索 (単一成分) を行いました (図1)。この検索により、異物のスペクトルがフタル酸エステルのものであることを示す結果が得られていますが、サンプルのスペクトルにフタル酸エステル以外の成分に由来するピークが存在することは明らかに分かります (図1中の★部)。また、検索結果の下位 (18番目) に得られた炭酸カルシウムは、フタル酸エステルと同様に異物として含まれている成分の一つです。しかし、通常のライブラリー検索ではこのような下位の検索結果を見落とすことがほとんどです。

OMNIC Spectraソフトウェアの多成分サーチによる検索結果を図3に示します。多成分サーチではライブラリーを選択し、検索結果として表示する最大の成分数を選択する必要があります。この検索では成分数を3としました。その結果、通常のライブラリー検索で得られたフタル酸エステル (可塑剤)、炭酸カルシウム (充填材) の他に、ポリ塩化ビニル (基材) が異物に含まれることを示す結果が得られました。多成分サーチでは、得られた各成分のスペクトルを検索結果の表中にある「成分%」の割合で足し合わせた「合成スペクトル」が異物のスペクトルと同じ場所に重ね書きされます。図3中の異物および合成スペクトルが良好な一致を示すことから、これら3つの成分が異物を構成するものであることが分かります。

この「成分%」は規格化されたデータベースのスペクトルの混合比率であるため、基本的には定性のためのパラメーターです。しかし、混合物中の成分の比率が変化することでスペクトルの混合比率も変化するため、半定量的な用途として用いることも可能です。

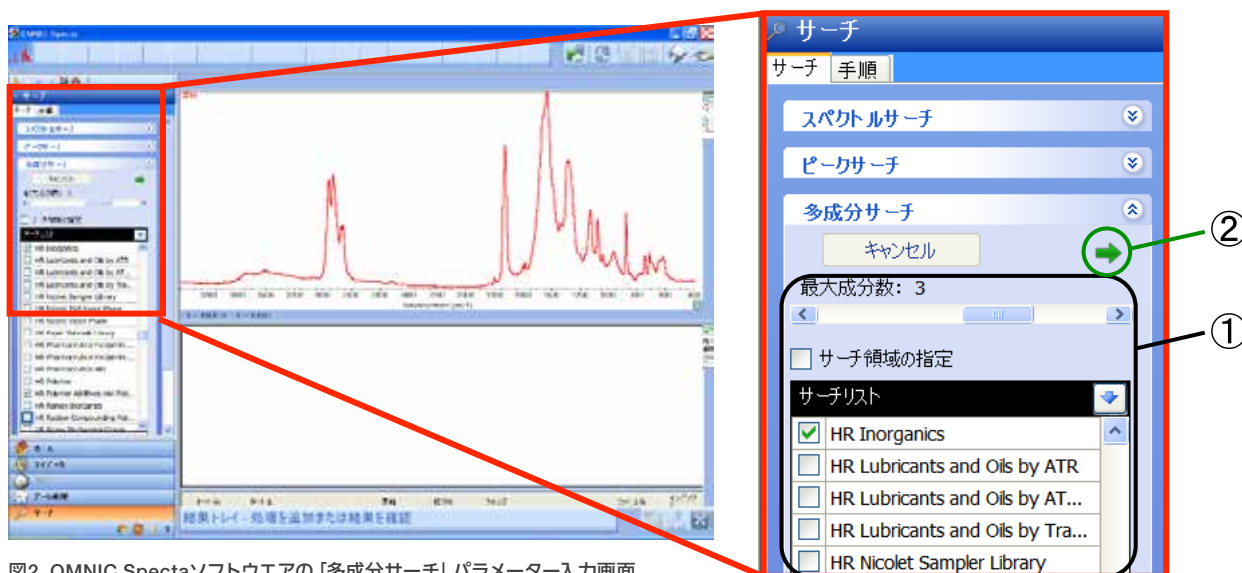


図2. OMNIC Spectraソフトウェアの「多成分サーチ」パラメーター入力画面  
 ① 成分数を最大4まで指定することが可能。使用ライブラリーを選択  
 ② 緑の矢印をクリックすると検索を開始

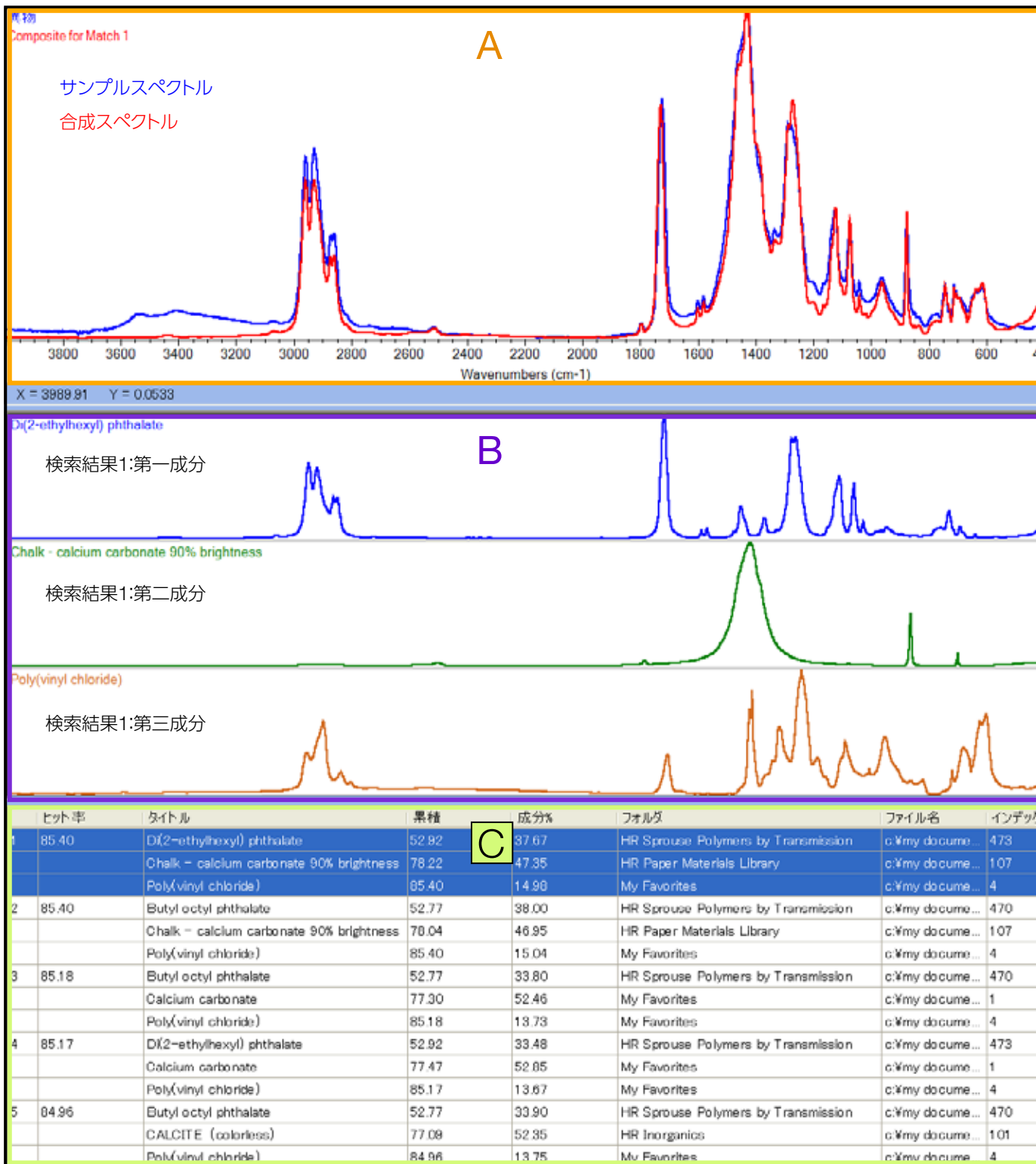


図3. OMNIC Spectraソフトウェアの「多成分サーチ」による混合物の定性結果

A: スペクトルウィンドウ (検索対象のスペクトルと検索結果の合成スペクトルを表示)

B: 検索結果ウィンドウ (検索結果の各成分のスペクトルを表示、Cで他の組み合わせの選択が可能)

C: 検索結果テーブル (検索結果のヒット率上位5件のスペクトル情報・混合比率などを表示)

検索結果として得られた3成分を「成分%」に記載された割合で足し合わせた合成スペクトルと、サンプルスペクトルが良好な一致を示し、異物がポリ塩化ビニル、フタル酸エステル、炭酸カルシウムで構成された物質であることが分かった。

## OMNIC Spectraソフトウェア「不純物サーチ」

極微量な添加剤などの解析において、スペクトル合成のみの検索アルゴリズムでは高い精度が望めない場合があります。OMNIC Spectraソフトウェア「不純物サーチ」は低濃度の混合物の解析に対して有効な検索アルゴリズムです。例えば、マトリックスに埋没した微小異物の分析において、前処理でマトリックスが完全に分離できず、異物とマトリックスの混合スペクトルを解析しなければならない場合があります。「不純物サーチ」では、分析者がマトリックスのスペクトルを既知成分として登録すると、あらかじめ混合スペクトルから既知成分を差スペクトルで取り除いた状態で「多成分サーチ」を行います。主成分となる成分を既知とすることにより、さらに高い検索精度が期待できます。



図4. 製造工程で発生した不良品

## 不純物サーチによる混合物の定性例

製造工程で発生した不良品とその良品をThermo Scientific™ Nicolet™ iS5/iTR FT-IR/ATRで測定、良品のスペクトルを既知成分に登録し、不良品のスペクトルについて「不純物サーチ」を用いて最大不純物数2で定性を行いました。不良品には微量のステアリン酸アミドとタルクが含まれることを示す結果が得られました。

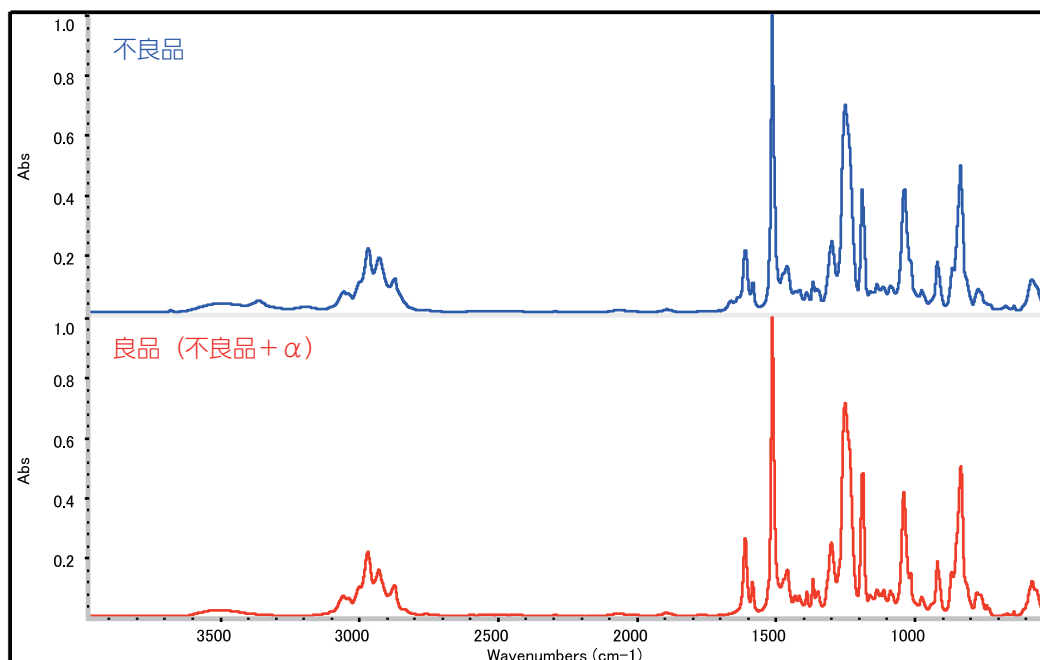


図5. 主成分エポキシ樹脂の化合物

不良品と良品のスペクトルで両者の差異は少なく、解析は容易ではないのがわかる



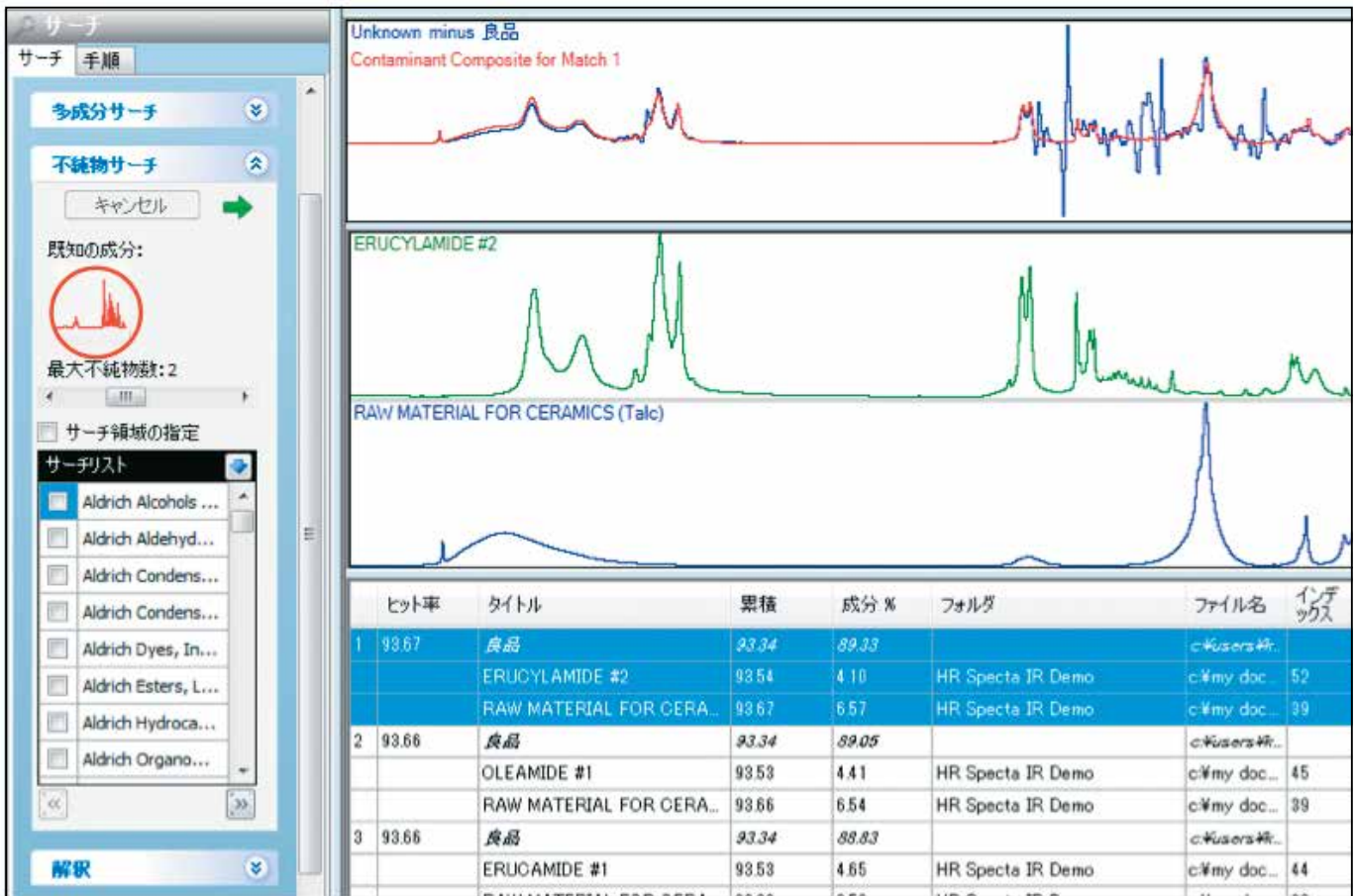


図6. OMNIC Spectraソフトウェアの「不純物サーチ」による混合物の定性結果

あらかじめ良品のスペクトルを既知成分として登録。検索された不純物成分のエルカ酸アミドとタルクを「成分%」に記された割合で足し合わせた合成スペクトルと検索対象のスペクトルに高い近似性が示されている。

## まとめ

OMNIC Spectraソフトウェアの多成分サーチを用いることで、迅速かつ容易に混合物の定性分析が可能となります。また、特別な知識を要せず信頼できる解析結果を得られるため、日々分析を行っている方だけでなく、普段FT-IRによる分析を行っていない方にもご使用いただきたい、非常に便利なツールです。

## 参考文献

1. サーマフィッシャーサイエンティフィック技術資料 M05002 「アドバンスATR補正 - ピーク強度比と低波数側シフトを補正するプログラム」

研究用にも使用できます。診断用には使用いただけません。

© 2017, 2022 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.

All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.

実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。

価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。

標準販売条件はこちらをご覧ください。thermofisher.com/jp-tc FTIR086-B2208CE

## サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

TEL: 0120-753-670 FAX: 0120-753-671

Analyze.jp@thermofisher.com

facebook.com/ThermoFisherJapan

@ThermoFisherJP

thermofisher.com