

# 赤外スペクトルの解析テクニック — スペクトル検索機能の活用 —

## はじめに

赤外分光法は分子の構造情報を得ることが可能な手法で、特に定性分析に有効です。装置の小型化や1回反射ATRの普及、スペクトル検索の容易さと確実性の向上によって、FT-IRは多くの分野で活用され、誰でも簡単にFT-IRによる定性分析を行えるようになりました。FT-IR測定においてサンプルが混合物である場合、また赤外顕微鏡測定においてサンプルの量が少ない場合、通常のスเปクトル検索では必要な情報が得られないことがあります。しかしながら、そのような場合であってもスペクトル検索の検索条件を変えることで、有意な検索結果が得られることがあります。

スペクトル検索では、FT-IR測定から得られた未知(試料)のスペクトルとデータベース(ライブラリ)に含まれるスペクトルとを比較し、設定した計算アルゴリズムにより類似性をヒット率として数値化し、その数値が高いスペクトルを表示します。ヒット率が大きいほど試料のスペクトルとデータベースのスペクトルの形状がより似ていることを示しますが、この数値はスペクトルのピーク位置やS/N比、計算アルゴリズムにより変動します。このため、もっともヒット率の数値が高かったものだけでなく、数値が低かったスペクトルも確認し、どのような化合物が候補として挙がっているか、また試料とライブラリのスペクトルのピーク位置の違いなどを見ておくことも重要です。



図1: Thermo Scientific OMNICソフトウェアと  
OMNIC Spectra ソフトウェア

ただし、適切な検索条件を設定していなければ、スペクトル検索で適切な化合物のスペクトルが候補として挙がらないため、スペクトル検索時にどのような点に注意する必要があるかを理解し、目的とする結果を得るための検索条件を最適化することが重要となります。

当社の測定・解析ソフトウェア Thermo Scientific™ OMNIC™ と多成分検索ソフトウェア OMNIC Spectra は、強力な検索アルゴリズムを有しています。これらを有効に活用する方法、特に検索結果に大きな影響を及ぼす波数範囲の設定とデータ処理について紹介します。

## スペクトル検索の条件設定

### 波数範囲の設定

スペクトル検索では、ライブラリに収録されている化合物のスペクトルと比較を行うため、混合物試料から得られたスペクトル全波数範囲の検索だけでは、試料に含まれる主要な成分以外の情報が得られないことがあります。このような場合、混合物成分に特有のピークが含まれる波数範囲を選択し、検索する方法が有効です。

OMNICソフトウェアでは検索に使用する波数範囲に関して、次の3通りの設定方法があります。

- ・「スペクトルの設定」ダイアログボックスの「サーチ領域」タブで設定
- ・スペクトルウィンドウでスペクトルを表示または選択
- ・ユーザーライブラリ、検索対象のスペクトルから「ブランク」を除く

特に3番目の「ブランク」は設定が容易で、波数範囲の選択に非常に役立つ機能です。OMNICソフトウェアの「データ処理」メニューから設定可能で、スペクトルウィンドウ内で選択した波数範囲のデータを部分的に削除し、残ったスペクトルの波数範囲に対して検索を行います。

図2に、ゴム状の異物から得られたスペクトルを検索した結果を示します。スペクトル検索で「ニトリルゴム」と「炭酸カルシウム」が候補として得られていますが、これらの化合物のスペクトルには含まれないピークが異物のスペクトルには検出されています(図2中の\*部)。この異物のスペクトルのニトリルゴムと炭酸カルシウムのピークが含まれる波数範囲をブラン

ク処理し、残ったスペクトルに対して再度スペクトル検索を行うと、可塑剤の「フタル酸エステル」が候補として得られます(図3)。波数範囲を選択する場合、通常の検索では分からなかったピークを含む波数範囲を検索すると、主要な成分以外の情報が得られることがあります。

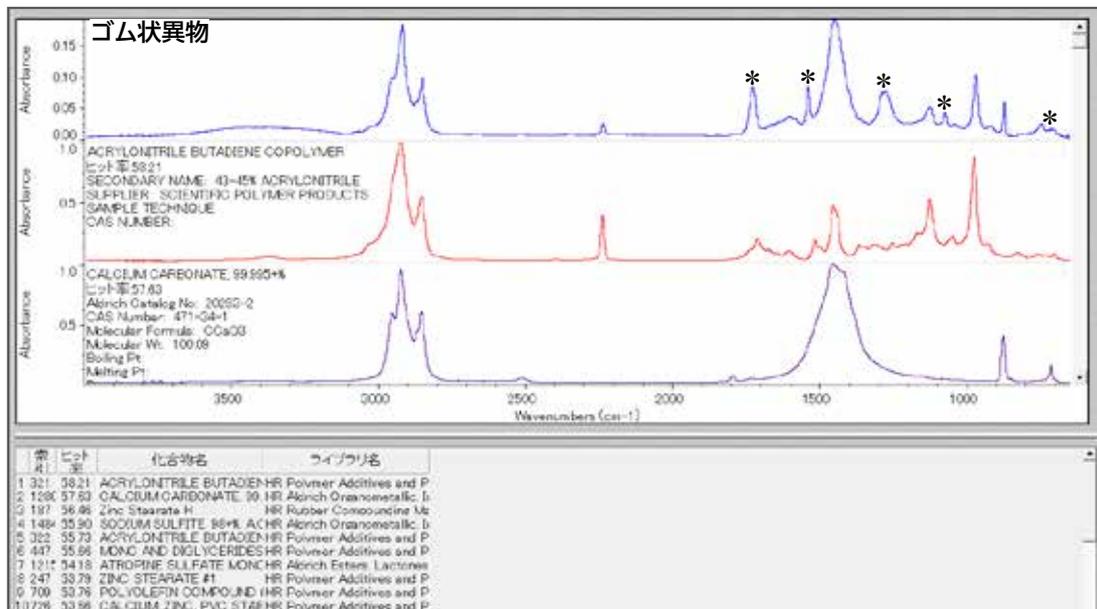


図2: ゴム状異物のスペクトル検索結果

ゴム状異物のスペクトルと検索結果で得られたスペクトルを比較すると「ニトリルゴム」(二段目)と「炭酸カルシウム」(三段目、2900 cm<sup>-1</sup>付近のピークはヌジョールに由来)が含まれることがわかります。異物のスペクトルには上記の化合物以外の成分に由来するピークが\*部に検出されました。

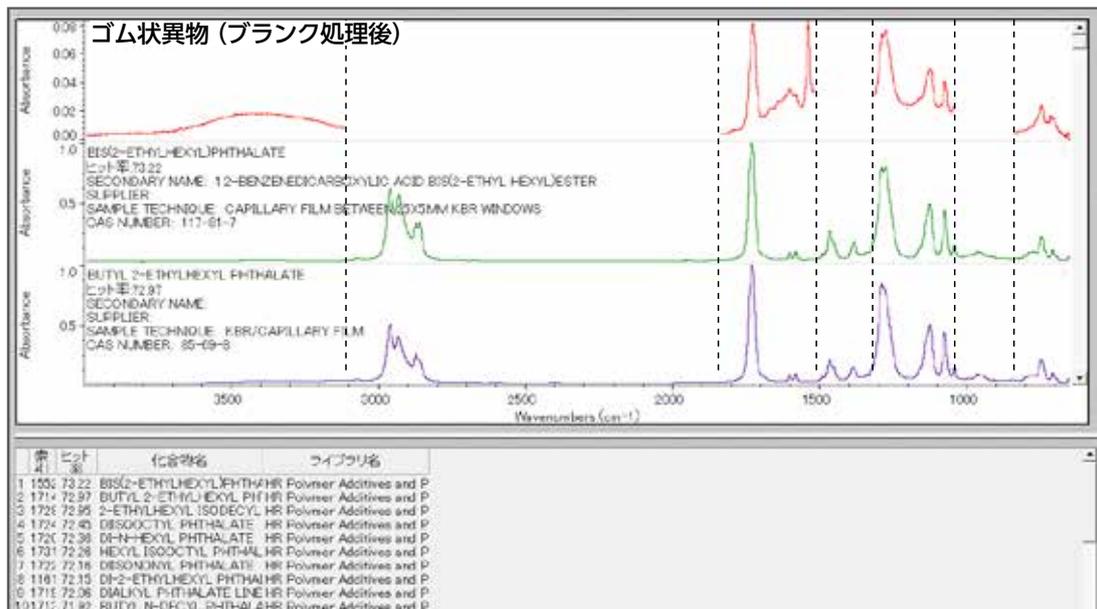


図3: ブランク処理後のゴム状異物のスペクトル検索結果

図2の検索で得られた化合物に由来するピークの波数範囲をブランク処理し(3100 ~ 1840 cm<sup>-1</sup>、1500 ~ 1320 cm<sup>-1</sup>、1040 ~ 830 cm<sup>-1</sup>)、再度スペクトル検索を行うことでゴム状異物に「フタル酸エステル」が含まれていたことがわかりました。

## 検索アルゴリズムの選択

OMNICソフトウェアでは、スペクトル検索のヒット率の計算に使用するアルゴリズムを下記の5種類から選択できます。

### ●コリレーション

- ほとんどのアプリケーションで良い結果が得られる、推奨のアルゴリズム。
- ベースラインの変動による検索結果への影響を除去。

### ●絶対差法

- 小さいピークの違いを重視するアルゴリズム。
- 混在成分のピークの違いの検索に有効。

### ●二乗差法

- 大きいピークを重視するアルゴリズム。
- S/N比が悪いスペクトルの検索に有効。

### ●絶対微分法

- 小さいピークも含めてピーク位置を重視するアルゴリズム。
- ベースラインの傾きを除去するため、ベースラインの補正を行わない場合も有効。

### ●二乗微分法

- 大きいピークの位置と形状を重視するアルゴリズム。
- S/N比が悪いスペクトルの検索に有効。

一般的な赤外スペクトルの定性分析におけるスペクトル検索では、使用するアルゴリズムは「コリレーション」で問題ありません。しかし、それぞれのアルゴリズムで特徴が異なるため、目的に合わせて、または検索結果が不十分であった場合に変更すると、有意な検索結果が得られることがあります。

## データ処理

### S/N比の改善

FT-IR測定において測定条件が適切ではない場合、または試料が少量である場合、ライブラリ検索で良好な検索結果が得られないことがあります。特にS/N比が悪いスペクトルの場合はライブラリ検索のヒット率が著しく低下し、検索結果として得られたスペクトルが正しいかどうかを判断するのが困難になります。

通常、積算回数などの測定条件を変更することでS/N比は改善しますが、測定条件に改善の余地がない場合は、データ処理によりヒット率を向上させると解析しやすい検索結果が得られることがあります。

図4に、赤外顕微鏡の透過法(波数分解能 $4\text{ cm}^{-1}$ 、積算回数128回、アパーチャ $20\times 20\text{ }\mu\text{m}$ )で得られたスペクトル、データ処理により波数分解能を $8\text{ cm}^{-1}$ 、 $16\text{ cm}^{-1}$ にして再計算を行ったスペクトル、スペクトル検索により得られたライブラリのポリウレタンのスペクトルを示します。 $4\text{ cm}^{-1}$ で測定したスペクトルをスペクトル検索すると、ポリウレタンのヒット率は19.18と低い値ですが、波数分解能を $8\text{ cm}^{-1}$ 、 $16\text{ cm}^{-1}$ と変更することでS/N比が改善され、ヒット率が41.27、62.84と向上しています。

S/N比を改善するデータ処理として「スムージング」、「オートスムージング」があり、これらもスペクトル検索のヒット率を向上するのに有効な手段です。

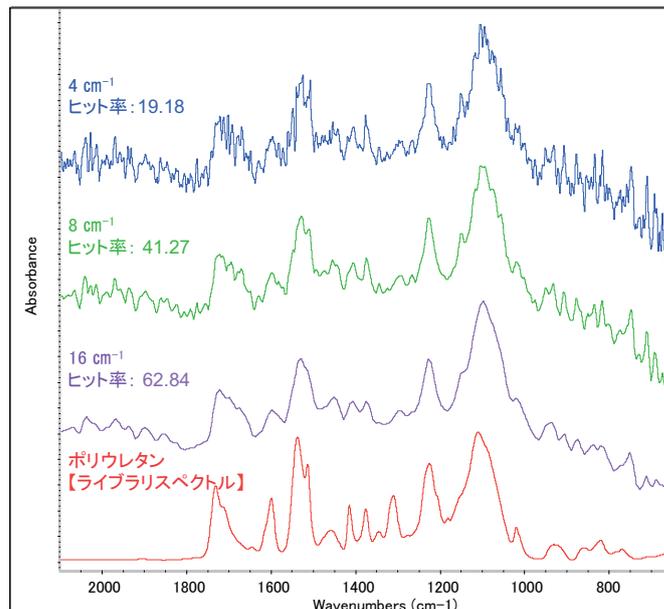


図4：赤外顕微透過法で得られた樹脂のスペクトルとデータ処理により波数分解能を変更したスペクトルのヒット率の比較  
ライブラリに収録されているポリウレタンのヒット率が、波数分解能を低くすることで向上しました。

### アドバンストATR補正

FT-IR/ATR法はマクロ測定と顕微測定の両方で広く使われている手法ですが、透過測定で得られるスペクトルに比べてピークが低波数へシフトすること、ピーク強度比が異なることが知られています。これはATR法における赤外光のしみ込み深さが下式により決まるため、ATRの入射角やATRクリスタルの屈折率が変化するとしみ込み深さが変わることが分かります。

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2}}$$

$d_p$ : 赤外光のしみ込み深さ、 $\lambda$ : 波長、 $\theta$ : 入射角

$n_1$ : ATRクリスタルの屈折率、 $n_2$ : サンプルの屈折率

このため、入射角とATRクリスタルの屈折率が異なるマクロATRと顕微ATRでは、同じ物質を測定した場合であってもピーク位置が異なります。ライブラリ検索においてピーク位置は検索結果に大きく影響を及ぼす要因の一つであるため、ライブラリに収録されているスペクトルがどの測定手法により取得されたかを把握し、必要に応じてアドバンストATR補正<sup>1</sup>によるピークシフトの補正を行うことで、有効な検索結果が得られるようになります(図5)。特に異物などの混合物の分析において、ピークがシフトしたスペクトルを用いて差スペクトルの計算を行うことで、本来検出されていないピークを誤って評価する可能性があるため、測定手法の確認と適切なスペクトルのデータ処理が重要です。

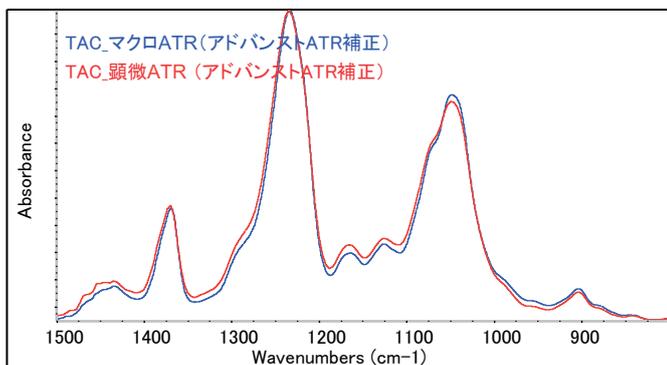
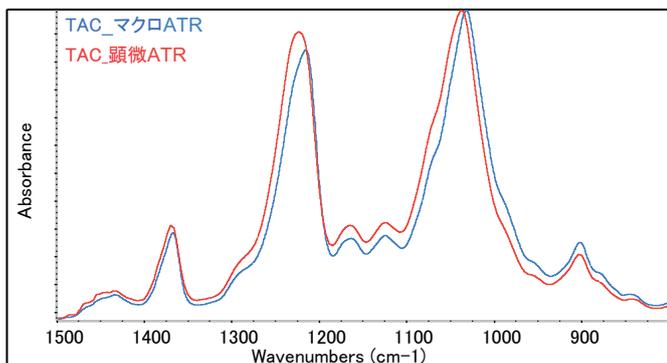


図5：マクロATRと顕微ATRで得られた酢酸セルロースのスペクトル比較(上)とアドバンストATR補正後のそれぞれのスペクトル(下)

アドバンストATR補正を行うことで、ピークのシフトが補正されていることが分かります。

## まとめ

FT-IRを用いた定性分析において、スペクトル検索は非常に有効なツールです。OMNICソフトウェアのスペクトル検索機能は多様な検索条件の設定が可能で、適切な条件、データ処理により解析に役立つ検索結果を示します。ユーザーライブラリやピークの帰属を組み合わせることで、今まで解釈が困難であったスペクトルの解析に繋がる可能性があります。

## 参考文献

1. アプリケーションノート M05002「アドバンストATR補正」、サーモフィッシャーサイエンティフィック、2005