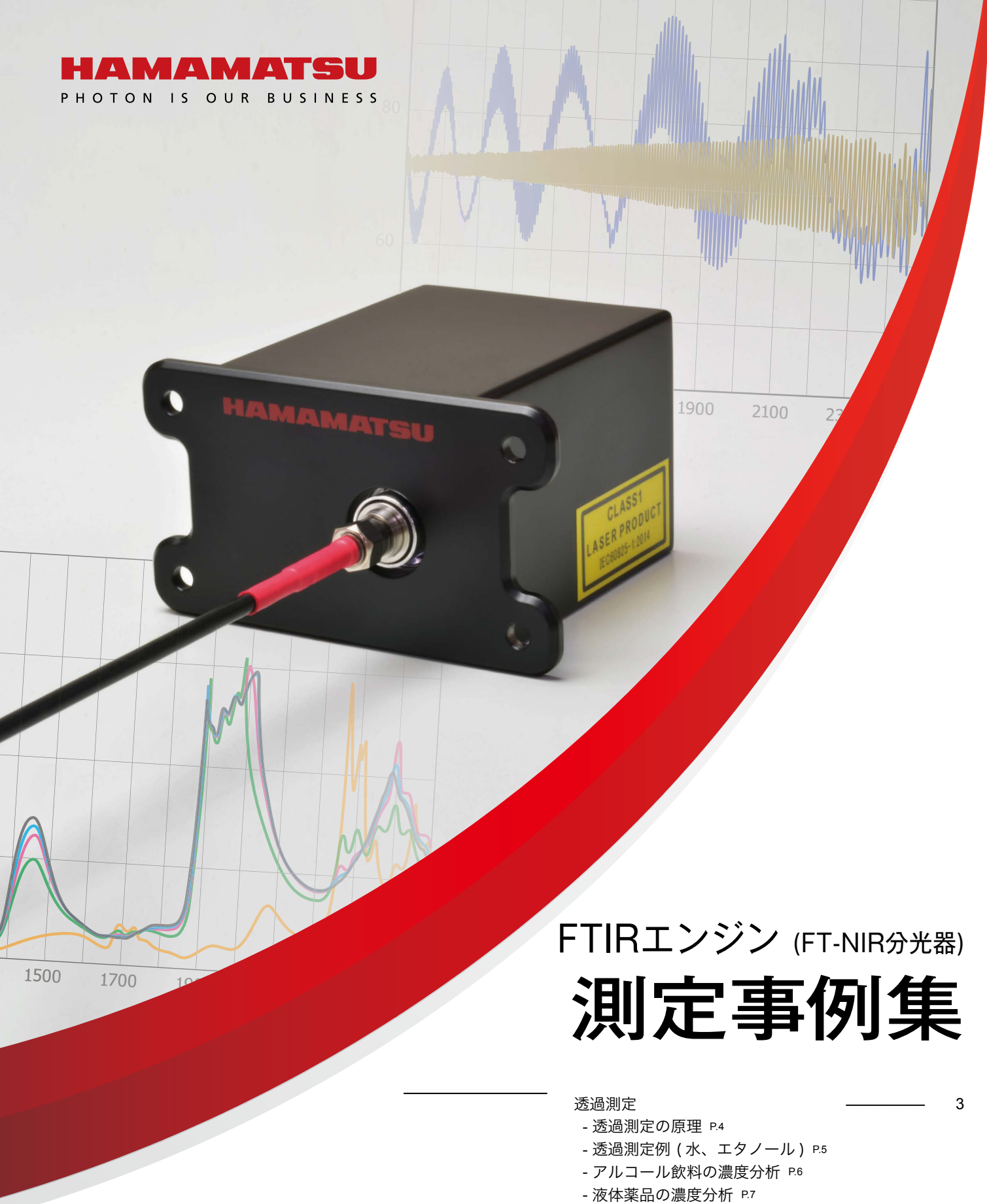




FTIRエンジン (FT-NIR分光器) 測定事例集

CONTENTS

透過測定	3
- 透過測定の原理 P.4	
- 透過測定例 (水、エタノール) P.5	
- アルコール飲料の濃度分析 P.6	
- 液体薬品の濃度分析 P.7	
拡散反射測定	9
- 拡散反射測定の原理 P.10	
- 物質の含水量測定 P.11	
- 粉末試料の成分測定 P.12	
- 添加物の成分と含有量の測定 P.13	
- 建造物の劣化分析 (コンクリート) P.14	
- 膜厚測定 P.15	
- 薬剤分析 P.16	

FTIRエンジンを用了近赤外分光分析

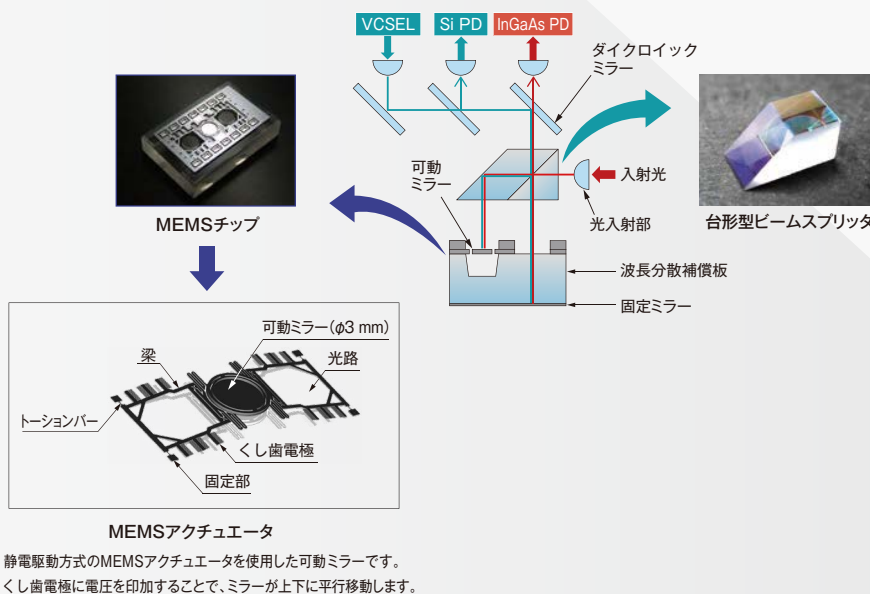
分子には固有の振動があり、特定の波長の近赤外光を吸収します。近赤外分光分析は、この特性を利用して物質に含まれる成分を分析します。1100 μm ~ 2500 nmの近赤外域には、多くの物質が固有の吸収スペクトルをもち、さまざまな分野の定性・定量分析に応用されています。

FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer)エンジンは、近赤外分光分析用に開発された小型のフーリエ変換型赤外分光器です。手のひらサイズの筐体に、マイケルソン光干渉計と制御回路を内蔵し、PCと接続することによって、スペクトルや吸光度の測定を行うことができます。測定対象を分析室に持ち込まないで現場で行うリアルタイム計測、常時計測するモニタリングに応用できます。

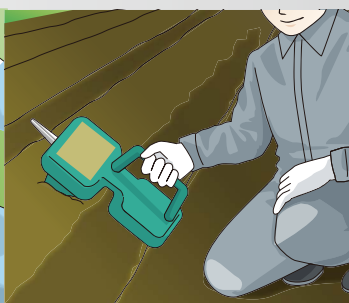
FTIRエンジンを利用した近赤外分光分析には、透過測定と拡散反射測定の2種類の測定方法があります。

■ 光学系

FTIRエンジンの光干渉計には、マイケルソン光干渉計が用いられています。光干渉計は、光入射部、ビームスプリッタ、光検出器、MEMSチップで構成されています。MEMSチップには、MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems)技術により作成された可動ミラー ($\phi 3\text{ mm}$)、固定ミラーが内蔵されており、可動ミラーの位置によって変化する光強度信号を光検出器 (InGaAs PINフォトダイオード)が取得します。この光強度信号を演算処理 (フーリエ変換)することで、分光スペクトルが得られます。また、可動ミラーの位置をモニタするために半導体レーザ (VCSEL: Vertical Cavity Surface Emitting Laser)と光検出器 (Siフォトダイオード)も内蔵しており、高い波長精度でスペクトル測定を行うことができます。



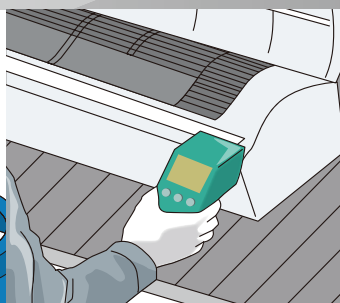
農作物の収穫前検査



土壌分析



材料受入検査



プラスチック選別



透過測定

透過測定の実理

近赤外分光法では、スペクトルのバンド強度 (吸光度) を試料の濃度と関連づけた分析が用いられます。

吸光度は、 $A_\lambda = -\log_{10} (I_1/I_0)$ で定義され、入射光量 I_0 (リファレンス測定) と透過光量 I_1 (サンプル測定) の比の常用対数をとります。

透過率は光路長に対して指数関数的に減衰しますが、吸光度は対数で表されているため、光路長に比例します。

たとえば、透過率が 0.1 (吸光度=1) で物体の厚さが2倍になった場合、透過率は 0.01 になるのに対し、吸光度は2倍 (吸光度=2) になります。

■ 吸光度の計算式

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I_1}{I_0} \right) = cI\varepsilon$$

A : 吸光度

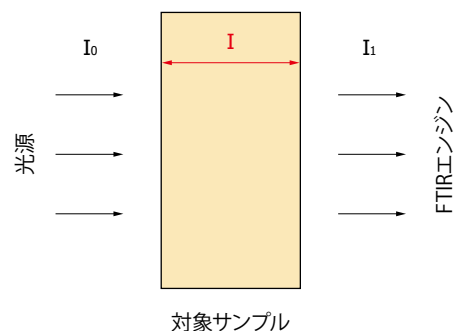
I_1 : 透過光量

c : 試料の濃度

I_0 : 入射光量

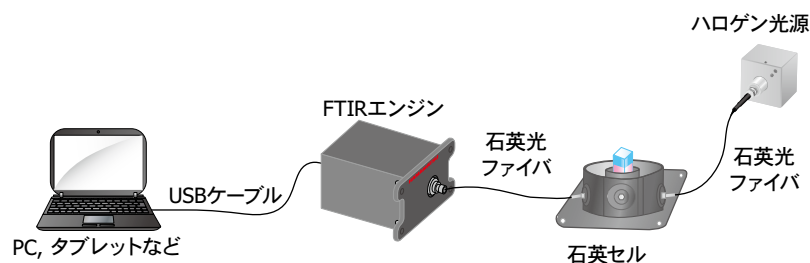
I : 石英セルの光路長

ε : モル吸収光係数



KACCC1126JA

■ 吸収スペクトルの測定系



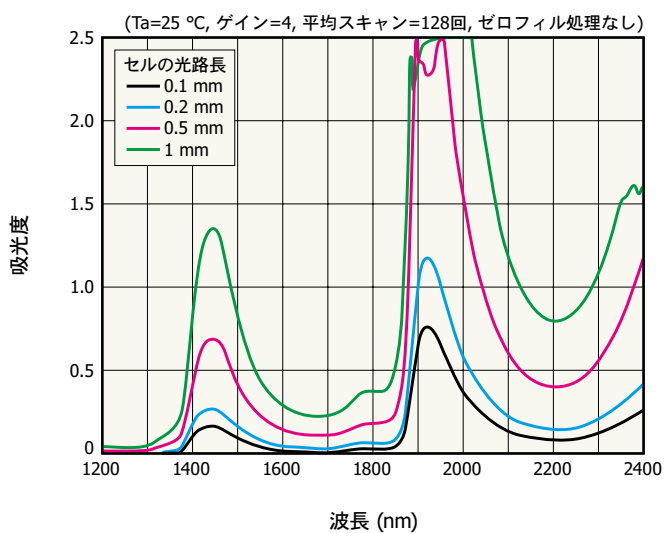
KACCC1127JA

透過測定例 (水、エタノール)

水の吸収スペクトル

FTIRエンジンによる水の吸収スペクトルの測定例を示します。

水は1450 nm帯 (OH基)と1930 nm帯 (H₂O基)にそれぞれピークがあります。石英セルの光路長に応じて吸光度が変化しており、吸光度は、2.0程度まで良好に測定されています。



KACCB06143A

エタノールの吸収スペクトル

エタノールの吸収スペクトルは、2200 nm以降に大きなピークがあります。フーリエ変換前にゼロフィル処理をして、データ点を補完して滑らかなスペクトルを表示しています。



KACCB06933A

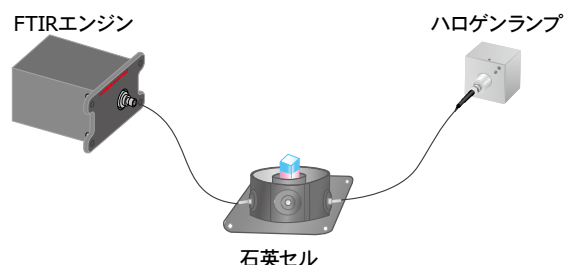
アルコール飲料の濃度分析

アルコール飲料の吸光度の比較とアルコール濃度の推定

ビール・日本酒・ブランデー・エタノールおよび水の近赤外吸光スペクトルを以下に示します。

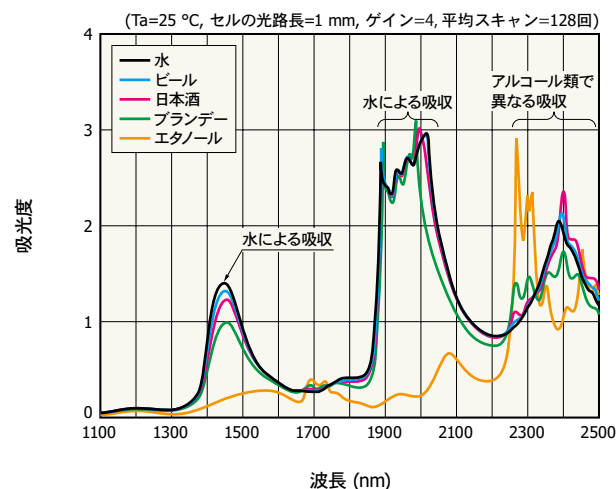
水のOH基による吸収 (1450 nm帯、1900 nm帯)と、アルコール飲料のCH基による吸収 (2100 nm ~ 2500 nm)が存在します。透過測定の結果、水とアルコール飲料の吸収帯において、特長あるスペクトルを取得することができます。

また、2300 nm帯の吸光度からアルコール濃度を推定した結果、推定値と飲料の含有成分の数値が一致し、高い精度の測定ができていることも確認しました。



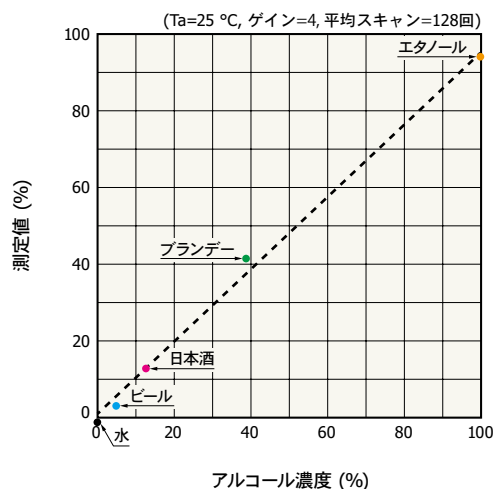
KACCC11283A

■ アルコール類の吸収スペクトル (測定例)



KACCB06223B

■ アルコールの濃度 (2300 nm帯の測定例)



KACCB06233B

測定協力: 浜松ホトニクス中央研究所

液体薬品の濃度分析

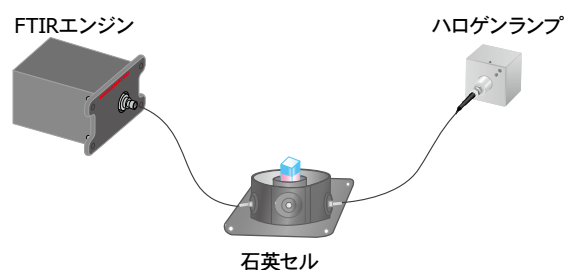
液体薬品の濃度別サンプルの定量精度を計測

濃度の異なる液体のサンプルを計測することで、定量分析が可能です。高濃度、中濃度、低濃度の硝酸水溶液 (NO_3^-) サンプルの吸収スペクトルを以下に示します。

■測定サンプル

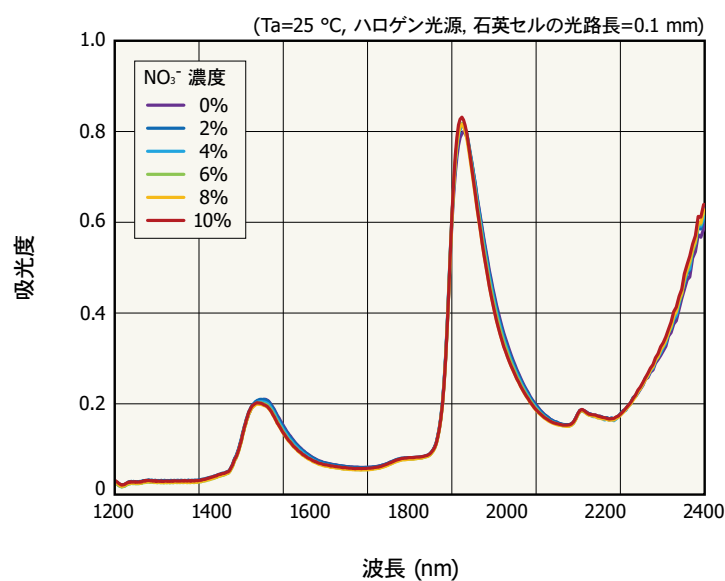
濃度の異なる3種類の硝酸水溶液サンプルを各6個 (合計18個) 使用して測定

- ① 高濃度 (NO_3^- : 0%, 2%, 4%, 6%, 8%, 10%)
- ② 中濃度 (NO_3^- : 0%, 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, 1%)
- ③ 低濃度 (NO_3^- : 0%, 0.02%, 0.04%, 0.06%, 0.08%, 0.1%)



KACCC1128JA

■硝酸水溶液 (NO_3^-) の吸収スペクトル (高濃度)



KACCB0700JA

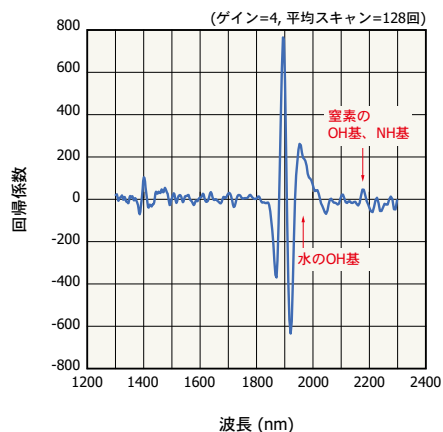
測定協力: 浜松ホトニクス中央研究所

濃度の異なる硝酸水溶液 (NO_3^-) の回帰係数と検量線を以下に示します。

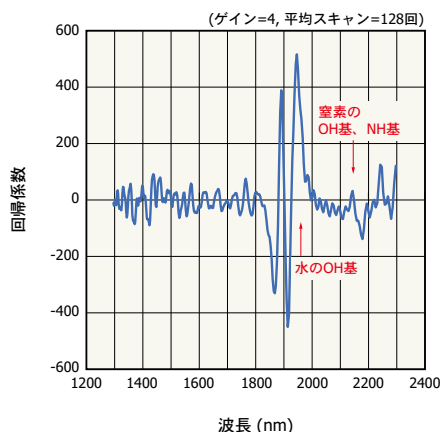
高濃度と中濃度の計測サンプルにおいては、2000 nm 帯 (水のOH基) の変化が大きく、2200 nm 帯 (窒素のOH基、NH基) も小さく変化しています。一方、低濃度の計測サンプルは、特定の波長域での変化がほとんど見られなく、全波長域のデータを使って検量線が作られています。

濃度が低くなると定量精度も低くなりますが、濃度測定に十分な高い水準を維持しています。

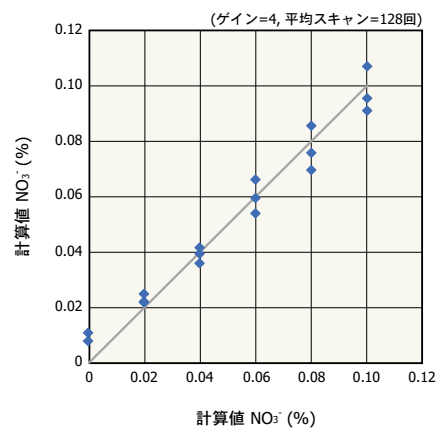
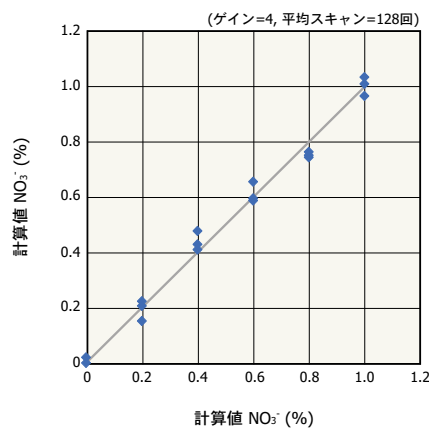
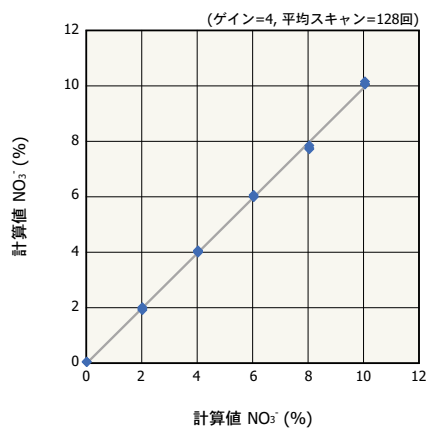
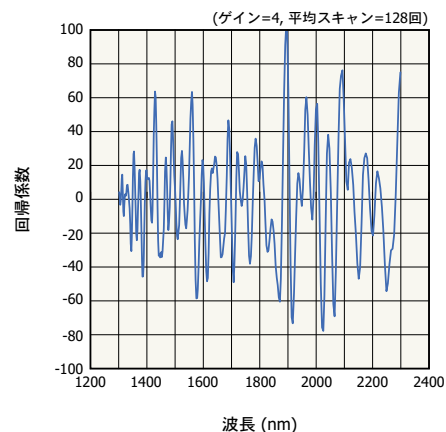
① 高濃度 NO_3^- (0~10%)



② 中濃度 NO_3^- (0~1%)



③ 低濃度 NO_3^- (0~0.1%)



測定協力: 浜松ホトニクス中央研究所



拡散反射測定

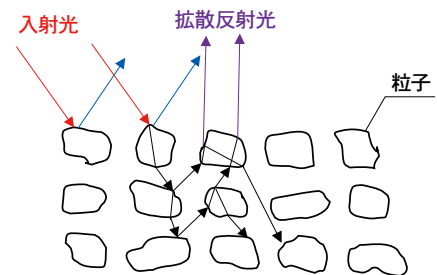
拡散反射測定の実理

試料に照射された光の一部は、粒子表面で正反射され、残りの光が試料内部に侵入します。拡散反射測定では、光は試料内部で屈折透過、光散乱、表面反射を繰り返して拡散され、再び試料表面から外に放射された一部の光を計測します。光拡散過程で試料の内部を繰り返し透過するため、拡散反射スペクトルは吸収スペクトルと類似した計測となり、拡散反射測定でも同じく吸光度 [入射光量 I_0 (リファレンス測定) と透過光量 I_1 (サンプル測定) の比の常用対数] を用いた分析法を用いることができます。

■ 吸光度の計算式

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \cosh [\log_{10} (1/R)] - 1 \approx \log_{10} \left(\frac{I_1}{I_0} \right)$$

K/S: クベルカ・ムンク R: 反射率 = I_1 / I_0
S: 散乱係数 I_1 : 透過光量
K: 吸収係数 I_0 : 入射光量



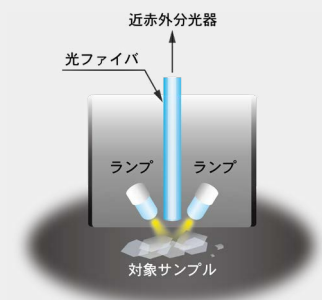
KACCC11293A

▶ 関連製品

拡散反射光源 L16462-01



拡散反射計測を行うためのランプと光ファイバを内蔵したモジュールです。ランプから試料に光を照射し、試料内部に入り込み拡散・反射した光を光ファイバに導光し、近赤外分光器などに接続することで分光分析を行います。複数のランプと光ファイバを近接に配置することにより、試料から放出される微弱な拡散光を効率よく検出できます。



KACCC11313A

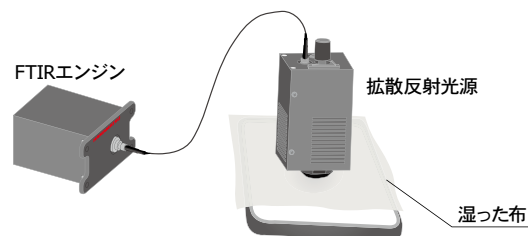
[拡散反射光源の構成]

物質の含水量測定

1450 nmと1930 nmの吸収を計測

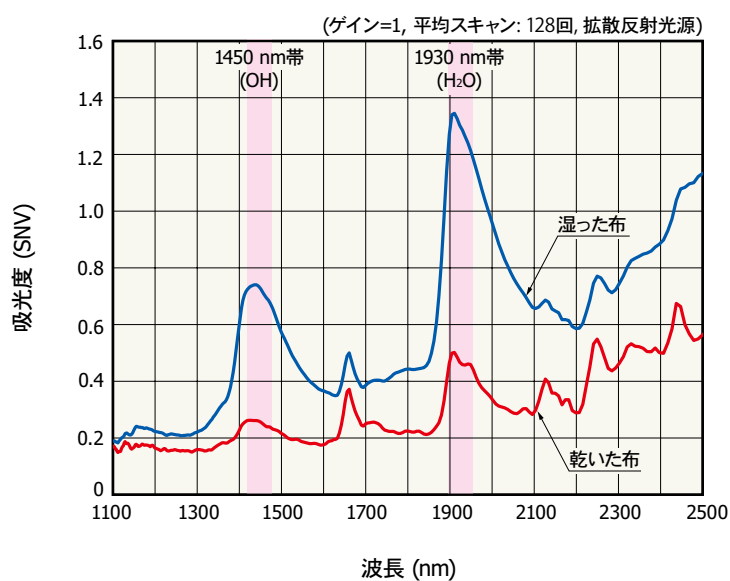
乾いた布と水分を含ませた湿った布を用意し、FTIRエンジンを
用いてそれぞれの吸収スペクトルを比較しました。

湿った布は乾いた布と比較して、水の吸収である1450 nm帯 (OH
基)と1930 nm帯 (H₂O基)において、強い吸収スペクトルを取得し
ています。



KACCC11323A

■ 乾いた布と湿った布の吸収スペクトル比較



KACCB06973A

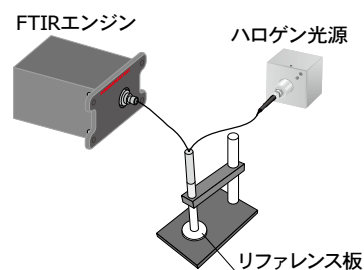
SNV: Standard Normal Variate

粉末試料の成分測定

糖の吸光度比較

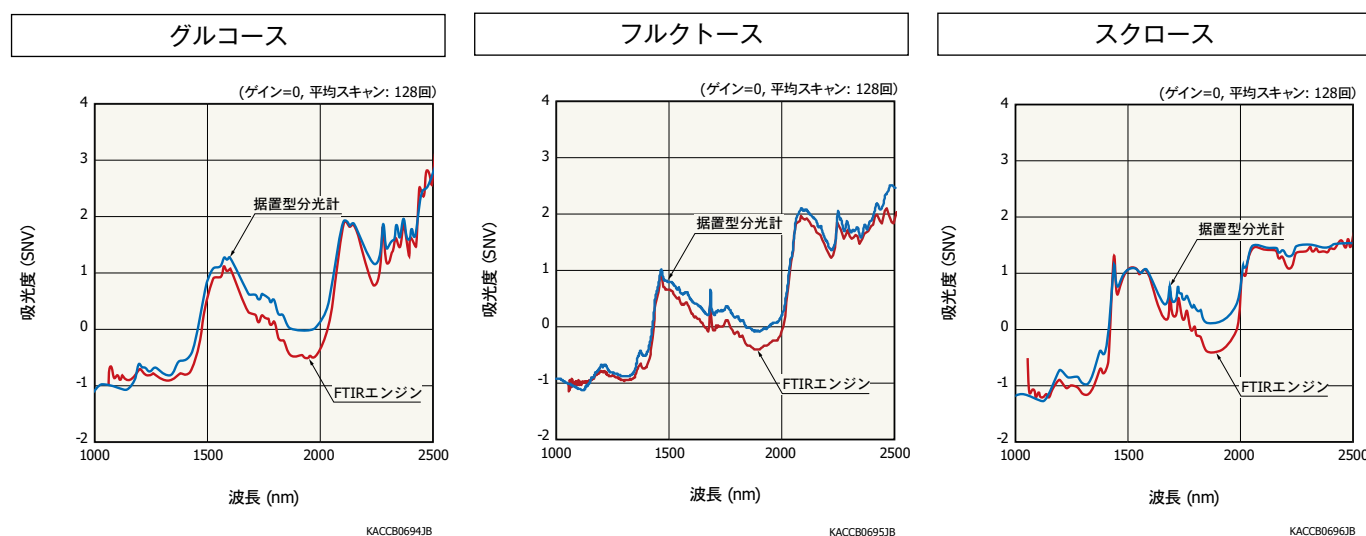
食品などの主要な糖に単糖類のグルコース、フルクトースとそれらが結合した二糖類のスクロースがあります。それぞれ味覚や栄養に違いがあるため、果実などに含まれる糖の組成計測に近赤外分光が応用されています。

据置型分光計で得られるスペクトルと同様に、計測試料に応じて微小なピークパターンまで高精度に計測可能です。



KACCC11331A

糖の粉末試料の吸収スペクトル比較

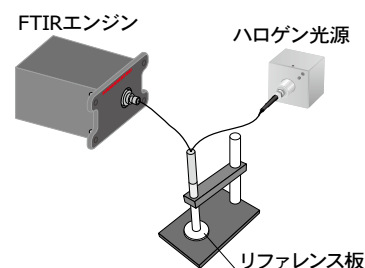


測定協力: 浜松ホトニクス中央研究所

添加物の成分と含有量の測定 (プラスチック)

臭素系難燃剤の分別

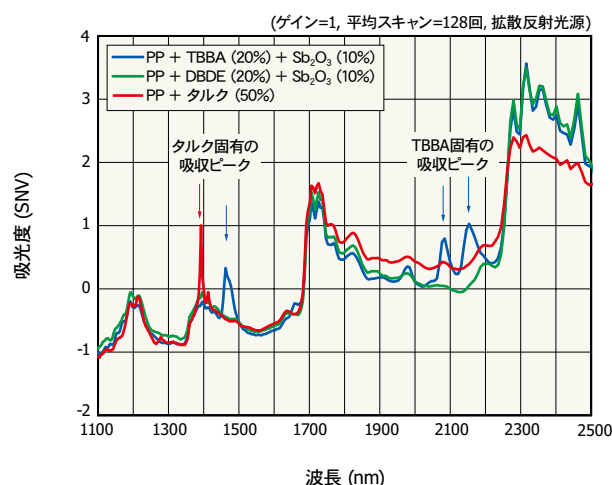
家電製品には、さまざまなプラスチックが使用されています。白色プラスチック (PP: ポリプロピレン)の測定において2000 ~ 2500 nm帯のスペクトルの違いをみることで、それらのプラスチックに含まれる臭素系難燃剤などの分別が可能です。



KACCC1133JA

■ 白色プラスチック (PP: ポリプロピレン)の選別

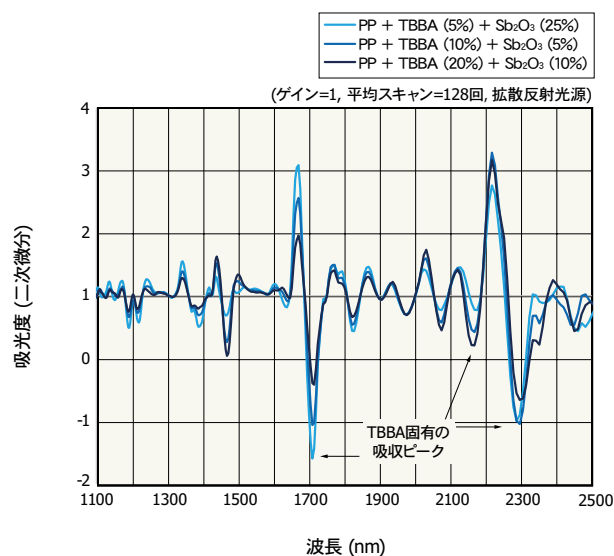
添加化合物のDBDE (デカブロモジフェニール)、TBBA (テトラブロモビスフェノールA)、タルクの吸収スペクトルを示します。1400 nm付近にピークがあるため、赤のスペクトルはタルク固有の成分であると推測できます。また、TBBAとDBDEは近似したスペクトルを示しますが、2100 nm付近のピーク波長の違いにより、分類することが可能です。



KACCB0698JA

■ 濃度レベルの推定

濃度の異なる添加化合物のTBBA (テトラブロモビスフェノールA)とSb₂O₃ (三酸化アンチモン)を含む白色プラスチックの吸収スペクトルを示します。TBBA添加物の濃度は、1700 nm、2200 nm、2300 nmの吸光度の違いにより、推定することが可能です。



KACCB0699JA

測定協力: 河津 博文様 (九州先端科学技術研究所 特別研究員)

建造物の劣化分析 (コンクリート)

コンクリートブロックの自然劣化を推定

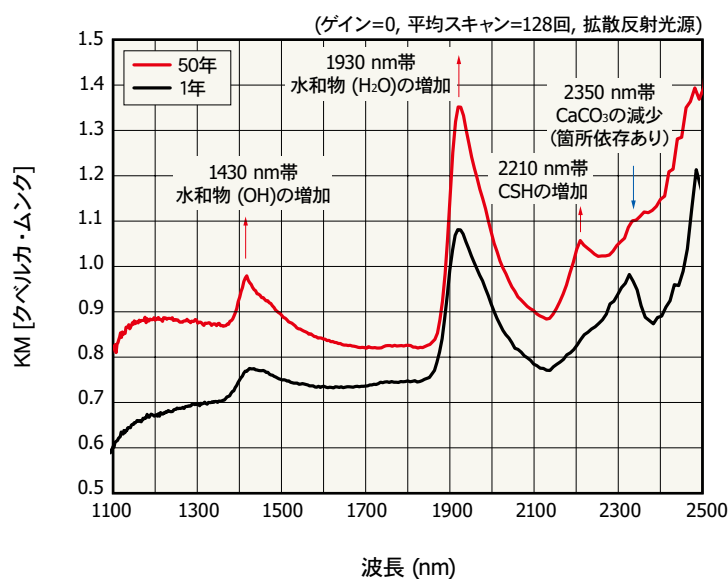
屋外に1年と50年間設置されたコンクリートブロックの測定結果を以下に示します。水とカルシウムCaの溶脱から、コンクリートブロックの自然劣化の推定が可能です。

1430 nmと1930 nm付近で水和物 (OH, H₂O)が、2210 nm付近でCSHが増加していることがわかります。



材齢 (経年劣化)	50年	18年	10年	1年
設置環境	屋外	軒下	屋外	屋外

■ 屋外に設置されたコンクリートブロックの計測 (1年 vs 50年)



KACCB0701JA

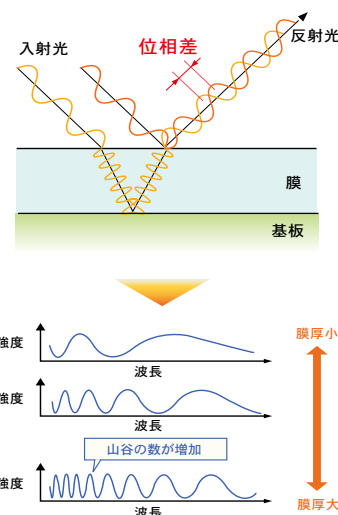
測定協力: 中嶋 悟 名誉教授 (大阪大学)

膜厚測定

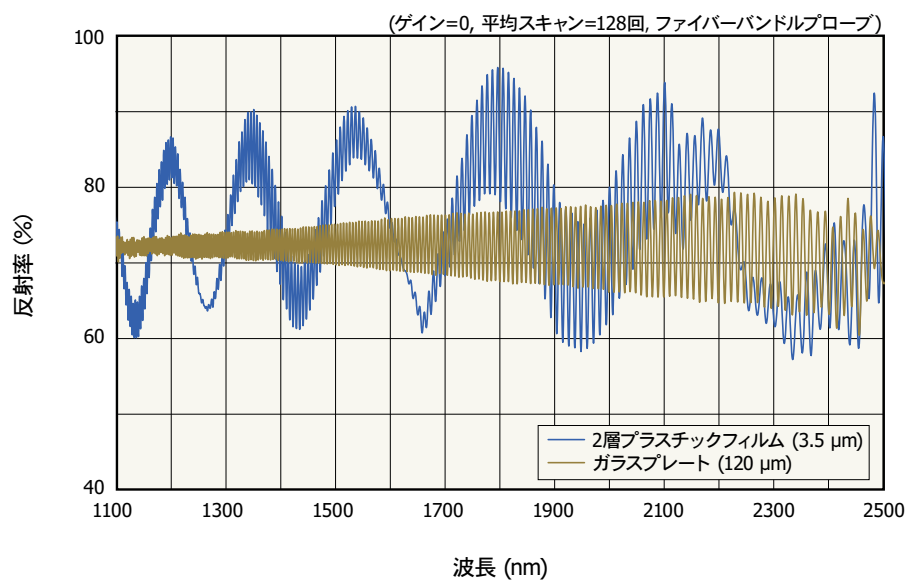
分光干渉法を採用した膜厚測定

膜厚サンプルに白色光を入射すると、膜内部で多重反射が起こります。この多重反射は、互いの位相差に応じて強めあったり弱めあったりします。各多重反射光の位相差は、光の波長と光路長（薄膜内で光が往復する距離×膜の屈折率）によって決まります。このため、サンプルからの反射または透過スペクトルは、膜厚に依存した特定のスペクトルを示します。分光干渉法は、このスペクトルを解析することにより膜厚を測定します。

FTIRエンジンを用いた2層プラスチックフィルムとガラスプレートの膜厚測定例を以下に示します。



■ 膜厚測定 (2層プラスチックフィルム、ガラスプレート)



KACCB0702JA

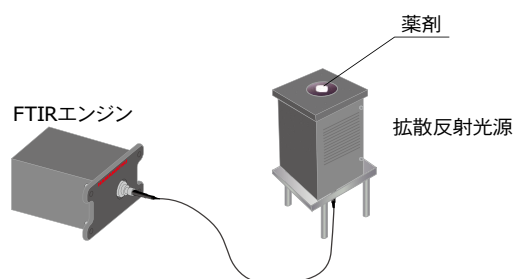
薬剤分析

医薬品の吸光度計測

刺激薬であるカフェイン、テオフィリンと、鎮痛剤であるロキソプロフェン、アセトアミノフェン、アスピリンの5種類の医薬品のスペクトルを以下に示します。

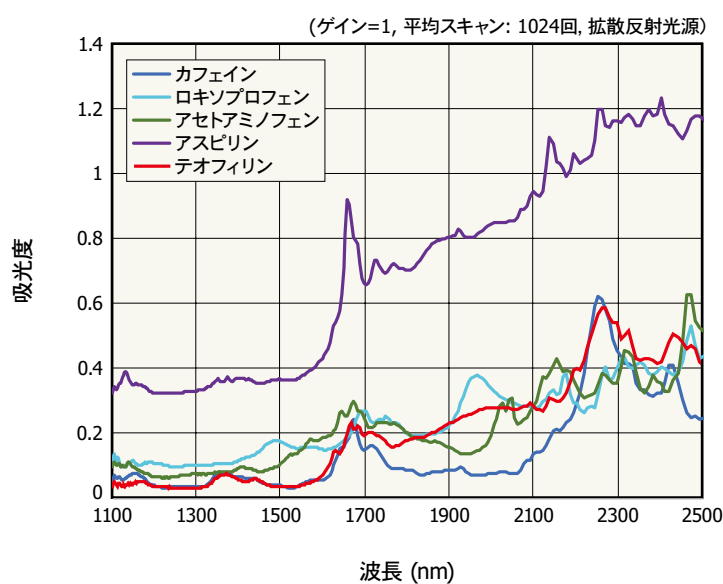
FTIRエンジンによるテオフィリン無水物の測定結果において、特定のスペクトルにおけるピークが論文¹⁾と一致していることが確認できます。

1) K Ikegaya, et al., Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 34(4), p255(1987)



KACCC1134JA

■ 医薬品の計測



KACCB0704JA

測定協力: 浜松ホトニクス中央研究所

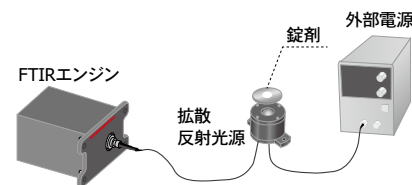
テオフィリン無水物の定量分析

テオフィリン、カフェイン、添加物を含む錠剤を、成分分析しました。

また同じ測定サンプル(濃度の異なる6つの錠剤)を用いて、テオフィリンのみを定量測定しました。事前に取得したトレーニングデータ*¹から検量線を作成し、PLS回帰分析*²することで、テオフィリン含有量を予測しています。検量線で決定係数 $R^2=0.997$ となり、高精度の測定ができていることがわかります。近赤外域のスペクトルが近似したカフェイン・テオフィリンを含む条件下においても、テオフィリンのみを定量的に分析することが可能です。

*1: 物質を定量する場合、標準物質についてあらかじめ吸光度などを測定して、濃度に対する変化を表したデータ

*2: Partially Square Regression



KACCC11353C

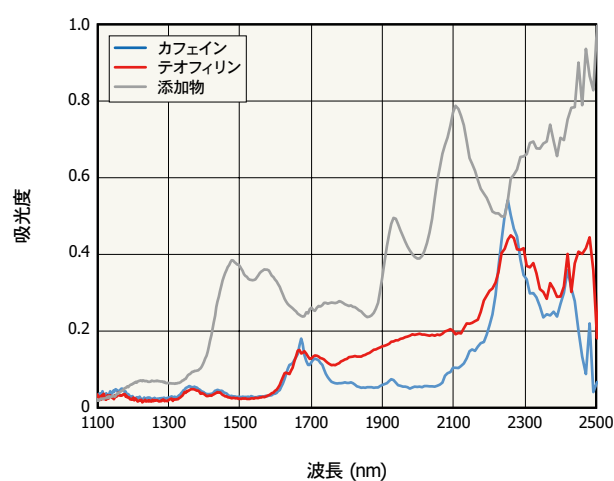
■ 測定サンプル

サンプルNo.	t0	t10	t20	t30	t40	t50
テオフィリン	0%	10%	20%	30%	40%	50%
カフェイン	20%	20%	20%	20%	20%	20%
添加物 (スターチ、ラクトース)	80%	70%	60%	50%	40%	30%

■ 測定条件

- ・プログラム：Pythonのscikit-learnモジュールを利用
- ・MAPE (平均絶対値誤差)を求めるため、含有量0%のサンプル(t0)は分析から除外
- ・PLSの主成分数: 3

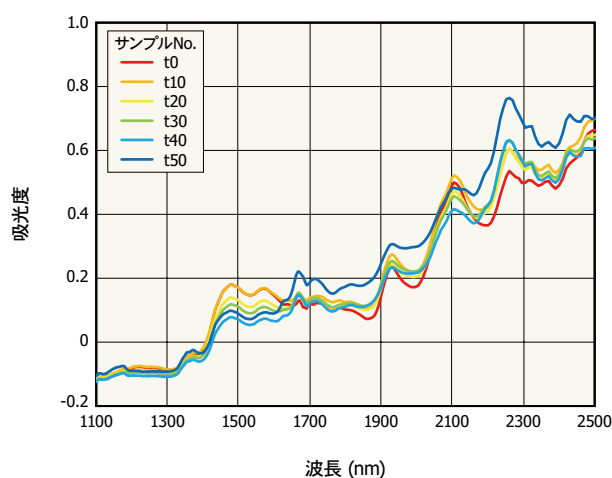
■ 錠剤に含まれる成分の吸収スペクトル



KACCB07423A

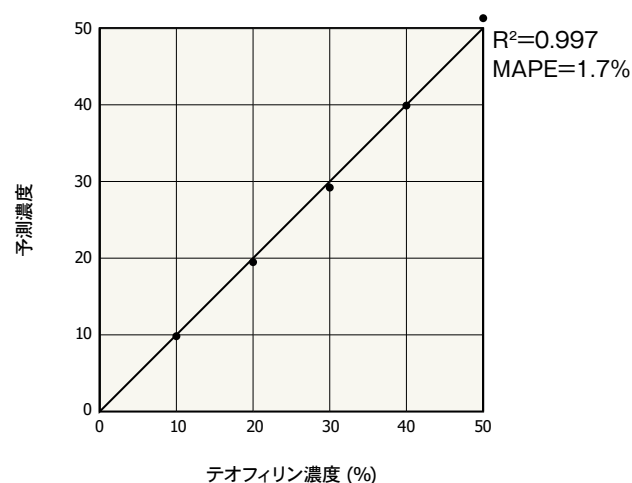
* 1100 nm ~ 1700 nmの近赤外域において、カフェインとテオフィリンはスペクトルが近似。

■ 錠剤の吸収スペクトル



KACCB07343A

■ テオフィリンの検量線



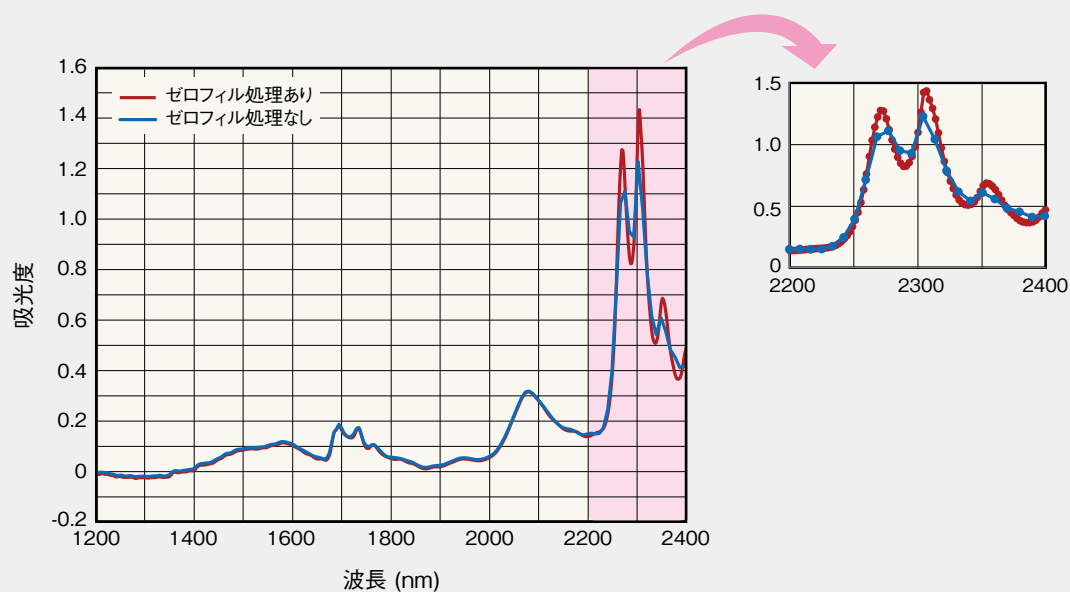
KACCB07413A

測定協力: 浜松ホトニクス中央研究所

スペクトルを詳細分析する「ゼロフィル処理」

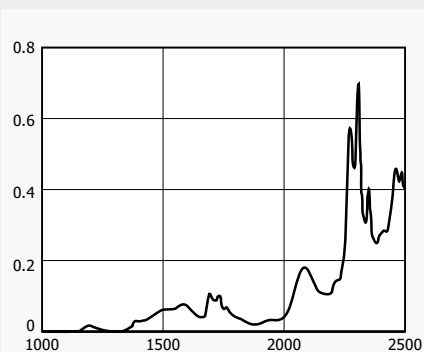
取得された分光スペクトルを滑らかにする手法として、ゼロフィル (zero fill) 処理があります。これは、フーリエ変換前に光干渉信号の両端にゼロを追加する処理で、フーリエ変換後にプロットされる点の間を補完できます。ゼロフィル処理を行った下図の赤グラフは、参考データと同等のデータを取得できています。

■ エタノールの吸光スペクトル



KACCB0706JA

□ 参考: 文献データ

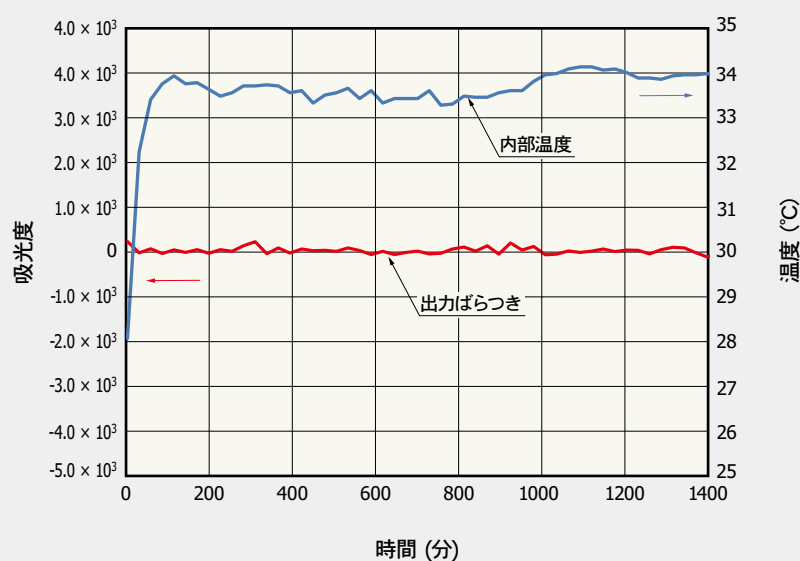


参考文献:
尾崎 幸洋 (Yukihiro Ozaki), 近赤外分光法, 2015

連続動作における安定性を実現する「リファレンス計測」

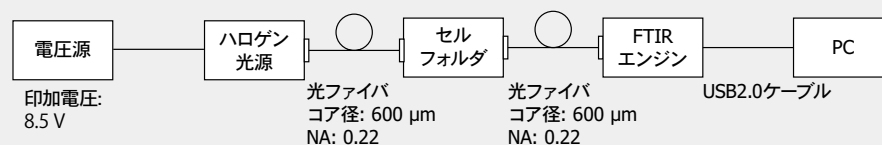
FTIRエンジンの内部温度は、動作開始1時間後に発熱し、その後安定します。また、サンプル計測とリファレンス計測を交互に行うことにより、出力のばらつきを抑えることができます。

■ リファレンス計測時の FTIR 内部温度と出力ばらつき



KACCB0674JA

[測定系の接続例]



KACCC1122JA

■ 技術資料

FTIRエンジン (FT-NIR分光器)

https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/ssd/ftir_engine_kacc9012j.pdf

本資料の記載内容は、令和6年9月現在のものです。

製品の仕様は、改良などのため予告なく変更することがあります。本資料は正確を期するため慎重に作成されたものですが、まれに誤記などによる誤りがある場合があります。本製品を使用する際には、必ず納入仕様書をご用命の上、最新の仕様をご確認ください。

本製品の保証は、納入後1年以内に瑕疵が発見され、かつ弊社に通知された場合、本製品の修理または代品の納入を限度とします。ただし、保証期間内であっても、天災および不適切な使用に起因する損害については、弊社はその責を負いません。

本資料の記載内容について、弊社の許諾なしに転載または複製することを禁じます。

浜松ホトニクス株式会社

www.hamamatsu.com

仙台営業所	〒980-0021	仙台市青葉区中央3-2-1 (青葉通プラザ11階)	TEL (022) 267-0121 FAX (022) 267-0135
東京営業所	〒100-0004	東京都千代田区大手町2-6-4 (常盤橋タワー11階)	TEL (03) 6757-4994 FAX (03) 6757-4997
中部営業所	〒430-8587	浜松市中央区砂山町325-6 (日本生命浜松駅前ビル)	TEL (053) 459-1112 FAX (053) 459-1114
大阪営業所	〒541-0052	大阪市中央区安土町2-3-13 (大阪国際ビル10階)	TEL (06) 6271-0441 FAX (06) 6271-0450
西日本営業所	〒812-0013	福岡市博多区博多駅東1-13-6 (いちご博多イーストビル5階)	TEL (092) 482-0390 FAX (092) 482-0550

固体営業推進部 〒435-8558 浜松市中央区市野町1126-1 TEL (053) 434-3311 FAX (053) 434-5184

Cat. No. KACC0016J03 Sep. 2024