

# Metrohm White paper

## 近赤外分光分析：技術比較



M. Schilling

近赤外分光法(NIRS)は、研究分野および工業分野のアプリケーションで、原材料の物質の定量分析に幅広く用いられている分析技術です。本ホワイトペーパーの目的は、分散型アナライザおよびフーリエ変換(FT)型アナライザの類似性と差異を明らかにすることです。

# Metrohm White paper

## はじめに

初の分散型アナライザは、1940年代初頭にUV-Vis アプリケーション用として登場しました。このテクノロジーは、波長に応じた光の分散をベースにしています。

光の分散が最もよくわかりやすいのはプリズムですが、現在の分光器では一般的に、回折格子に置き換えられています。分散型分光器は、UV-Vis 領域の分析からスタートした技術ですが、フォトルミネッセンスおよび近赤外(NIR)アプリケーションにも用いられます。

商用のフーリエ変換型赤外分光計(FTIR)がはじめて登場したのは1960年代であり、非常に高価なことから主に基礎研究分野で用いられていました。

技術が進み、FTIR はより手ごろな価格になり、中赤外域(MIR)での化学物質の特定に用いられるようになります。FT 型分光器が NIR 領域のアプリケーションで一般に用いられるようになったのは、ごく最近のことです [2]。

本ホワイトペーパーでは、分散型のテクノロジーを、実験的な観点から比較します。両分光器の原理解説、NIR 測定の主な特徴として挙げられる波長、分解能に加えて、波長の正確性および精度、データの取得スピード、S/N 比を明らかにしていきます。



# Metrohm White paper

## 原理

### 分散型分光器

光源から多色光が発せられ、回折格子に当たって分光します。分光状態は、入射角、モノクロメーターの回折格子のスリット幅、および波長によって変化します。反射光では、その構成波長が、空間的に互いに判別できます。出射スリットから、単色光がサンプルに照射されます。異なる波長をスキャンするために、モーター上にモノクロメーターの回折格子が取り付けられており、その角度位置を変化させます。このモーターは、正確で再現性の高い角度が得られるように、デジタルエンコーダで制御されています。こうして、波長の異なる単色光が連続的に出射スリットを通過して、スペクトルの強度が記録されていきます(図1参照)[1]。

### FT 型分光器

FT 分光器には、ビームスプリッターと固定鏡、可動鏡で構成される干渉計が組み込まれています(図2)。光源から発せられた多色光が、ビームスプリッターで2本の光に分かれ、片方は固定鏡に向かい、もう片方は可動鏡に向かいます。そして、それぞれの鏡から戻った光がビームスプリッターで再度合成されます。その結果、可動鏡の距離によって光の強度が変動します。鏡の移動距離と検出された強度を記録したものをインターフェログラムと呼びます。これを、数学的にフーリエ変換することで、スペクトルを得ます。可動鏡の移動量は、単色光レーザーで決定されます[1,2]。FT 型分光器を用いた場合、光は単色化されず、すべての波長が同時に測定されます。

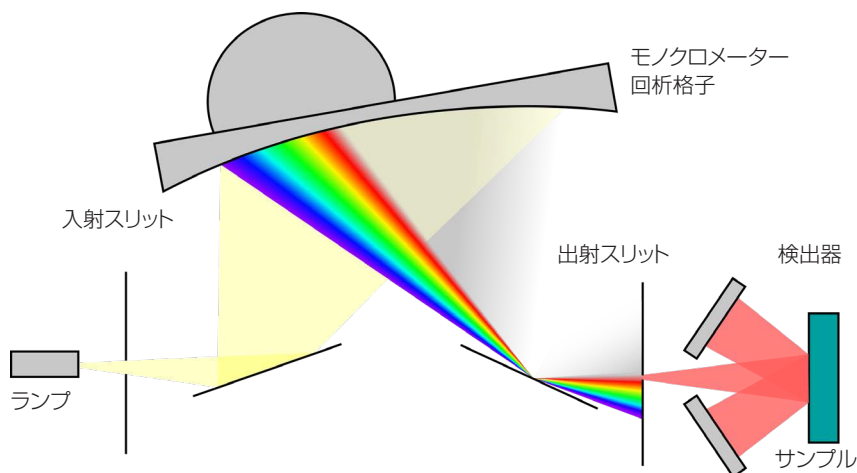


図1. メトロームXDSシリーズとDS2500アナライザの拡散反射モードにおける分光器の模式図

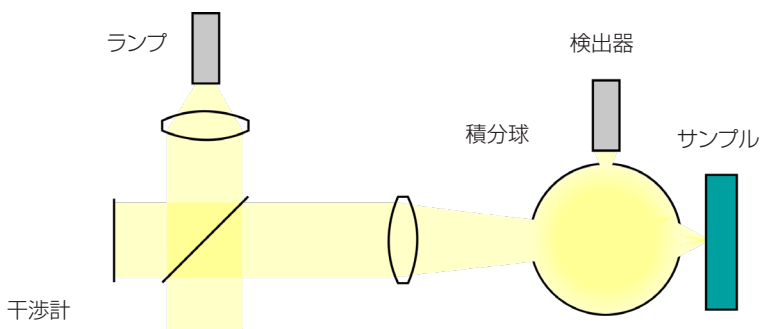


図2. 反射モードにおけるマイケルソン干渉計を備えたFT型分光器の模式図

# Metrohm White paper

## 分散型アナライザとFT 型アナライザの選択

適切な分光方式を選ぶ際には、考慮すべきパラメータが複数あります。そのなかで重要な、波長域、分解能、波長正確性と精度、データ取得スピード、ならびにS/N比について、ここで議論していきます。

### 波長域

FT-NIR アナライザの波長域は、光学的な点から、制限されています。通常は800 nm ~ 2,500 nm の範囲です。分散型アナライザであれば、データ取得域を400 nm までの可視光(Vis) 領域まで含めることができます。したがって、Vis 領域にある濃度や色の定量などのアプリケーションに利用することができます。

### 分解能

分散型システムアナライザのスペクトルの分解能は、入射および出射スリット幅、格子ステップの密度、エンコーダの品質、分光器の大きさなどパラメータを固定することで、一定の値に設定することが可能です。

メトロームのNIRS XDS およびDS 2500では、分解能は8 nm に固定されています。これは、NIR 測定におけるほとんどのアプリケーションで十分な値です。基本的な物質の詳細を調べることが明らかになりました。一方、FT 型アナライザでは、可動鏡の最大移動距離を調整することにより、分解能を決定することができます(「CONNES の優位性」とも呼ばれる)。したがって、分散型アナライザより高分解能が得られます。通常、スペクトルは分解能8 cm<sup>-1</sup>または16 cm<sup>-1</sup>が多く使用され、これらの分解能は分散型アナライザでは2,500 nm でそれぞれ、~ 10 nm および~ 25 nm に相当します [3, 4]。

上述したより高い分解能が使われないのには、2つの理由があります。1つ目は、NIR 域における純粋な物質の基準振動の倍音や結合音の吸収バンド幅は、10 nm 以上のため、これより高いスペクトルの分解能は不要です。混合物を測定する場合、吸収バンドはさらに広がる可能性があります。したがって、分解能が低くても信頼できる結果が得られます。ごく一部の鉱物、希土類酸化物、および気体サンプルのみ、8 nm より小さな吸収バンドをもっています。

表1. よく分析される物質とそれに特徴的な吸収バンドの例

物質	状態	固有波長 [nm]	吸収バンド幅 [nm]
ポリスチレン	フィルム	2188	9.5
トリクロロベンゼン	液体	2154	15
コーン油	液体	2305	30.1
水	液体	1928	110.4
乳糖	結晶	2256	9.8
大豆タンパク質	粉末	2053	37.5
小麦でん粉	粉末	2103	162
ショ糖	結晶	2046	22.5

# Metrohm White paper

2つ目の理由は、分解能を高くすることでスペクトルのノイズが増加するためです。より高い分解能を得るために、可動鏡の移動距離と鏡の速度を上げて、スペクトルを取得しますが、ノイズは指数関数的に増加します。ノイズレベルを下げるには、スキャン回数を増加してスペクトルを平均化するか、取得時間を大幅に上げる必要があります[5]。より高い分解能は一部のアプリケーションに限り利点があります [2]。

## 波長正確性と精度

FT 型アナライザは、水蒸気の高分解能スペクトルで校正し、波長応答が正確かつ高精度での測定が可能です。現代の代表的な分散型アナライザであるメトロームのXDS シリーズやDS 2500 はきわめて正確なデジタルエンコーダで回折格子を制御し、最高の再現性を実現しています。

その校正は、希土類酸化物を含む内部標準および外部標準を使用します。バンド幅、波長応答性、検出感度の標準化をコンセプトとする校正です。証明書付きの標準板を用いることで、スペクトルやケモメトリックスモデルへの直接的な装置間移設変換が可能です。

## データ取得スピード

分散型とFT 型の両アナライザのデータ取得スピードは同等です。どちらも、1秒以内にスキャン2回のデータが取得できます [6]。分散型アナライザの主な利点は、広い波長域と非常に低いノイズレベルであり、これによって非常に高いS/N 比が実現しています。Shaw, Mantschら(1999)は、「この速度と正確性の組み合わせが必要なアプリケーションが幅広く存在する」[2] と述べています。

表2. FT-NIRおよび分散型アナライザの仕様比較 [6]

項目	FT型	分散型
光源	高強度	高強度
分光器	干渉計	回折格子
検出器	半導体	半導体
スキャン時間	< 1s	< 1s
分解能	1-64 cm <sup>-1</sup>	~8nm (12 cm <sup>-1</sup> @ 2500 nm)
耐振動性	中	良
アクセサリ	粉末、固体、液体	粉末、固体、液体
波長正確性	~ 0.01nm	~ 0.005 nm
波長精度	~ 0.05-0.2nm	~ 0.05 nm

# Metrohm White paper

## S/N比

NIR分光法において、スペクトル取得の最も重要なパラメータはS/N比です。

UV-VisおよびNIR分光法では、スペクトルの主なノイズ発生源は、高感度の検出器ではなく光の強度によるものです。NIRアナライザに使用されるPbSまたはInGaAsはMIRに使用される検出器のノイズレベルの1,000分の1といわれています。[6] S/N比は光の強度に比例し、分解能に反比例します。

FT型アナライザでは、インターフェログラムで光子ノイズが重なり、フーリエ変換ではそれぞれのスペクトル域に対する個々の影響を再割り当てすることができません。FT-NIRにおけるこのノイズは、求める吸収バンドが低感度領域のときに問題になることがあります [7, 8]。これに対して、分散型アナライザは全波長をシーケンシャルにスキャンするので、吸光度測定はそれぞれの波長で独立しており、ノイズもそれに直接関連づけられます。分散型アナライザでは低感度領域であっても、理想的なノイズの少ないスペクトルが得られるように光路を設計することが可能です。

メトロームのモノクロメーターは特許を取得したXDS(off-axis Digital Synchronous)およびDSテクノロジーをベースにしており、エンコーダによる角度位置の精密なセッティングにより、最高の精度を実現しています。

これらの革新から、400 ~ 2500 nmの全領域でほぼ一定の、他に類を見ないノイズレベルが得られるようになりました。これに対して、FT型アナライザはその光学特性から、ノイズレベルは、波長が短くなるにつれて大幅に増大します(図3参照)。両アナライザを比較すると分散型アナライザのS/N比は、FTアナライザの2 ~ 60倍高くなります<sup>1</sup>

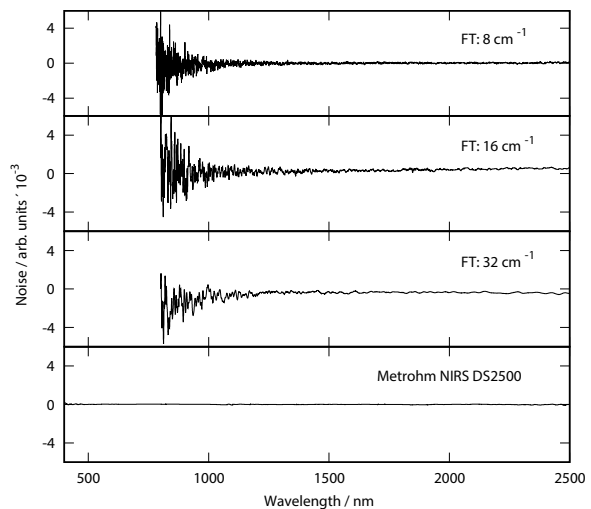


図3. 吸光度0.25~0.4の標準物質を用いた反射モードで、メトロームのNIRS DS2500およびFT-NIR装置で捉えたノイズスペクトルの比較結果。FT型アナライザでは、メトロームのNIRS DS2500(~20s)とデータ取得時間が等しくなるように、測定条件を調節した。測定条件:/Acquisition mode:Double sided bi-directional interferogram,Scanner velocity:5 kHz~10 kHz, Apodization function:Blackman-Harris 3-term, Phase resolution:スペクトルの分解能の2倍, Phase correction : Mertz

<sup>1</sup> これらの結果を得るために、データ取得時間が、NIRS DS2500アナライザと同じになるようFTアナライザの測定パラメータで調整し、より互換性を高めました。外部標準を使用して、バンドは975 nmで測定。図3に示したとおり、FTのデータ取得および処理パラメータは同一のものを使用しています。



# Metrohm White paper

定性および定量分析アプリケーションでは、S/N 比がきわめて重要です。NIR 分光法では物質の吸収係数が低いため、有効成分が入っていない錠剤などの規格外の製品を検出するには、質の高いスペクトル信号が欠かせません。成分濃度が低いために起こるスペクトルの変動が、ノイズと混同されることがあり、規格外製品を検出できなくなります。スペクトルの相関係数をベースにした特定のメソッドでは、ノイズレベルの重要性は下がりますが、ノイズはライブラリを構築するのに必要なサンプル点数に影響します。分散型アナライザではより確かなスペクトルライブラリを構築することが可能です。

ノイズレベルが高いとスペクトル変動が大きくなることから、ノイズレベルの低い分散型アナライザを用いたほうが、より堅牢な定性および定量モデルを開発できます [9]。ノイズレベルが一貫して低いと、短波長側の近赤外領域(800 ~ 1100 nm)も高精度な測定が可能です [6, 10]。

## その他の特長

現在使用されているモノクロメーターは、全波長領域(400 ~ 2500 nm)の迅速なスキャンを実現します(~0.5 s)。取得時間は、同等の分解能をもつFT 型アナライザと同じです。

FT 型アナライザは、サンプルに光源から一度に全スペクトル域の光が照射されます。その結果、高密度の光によってサンプルが加熱されることがあります。光に敏感なサンプルを扱う場合、サンプルが劣化してしまう可能性があり、また、生物学的サンプルを扱う場合でも、過熱により細菌の増殖が加速する、敏感なタンパク質が変性する等の可能性が欠点として挙げられます。分散型アナライザの場合、光源からの光はサンプルに照射される前に単色化されます。したがって、サンプルに照射される光の密度は、はるかに低く、損傷を防ぐことができます。

FT 型アナライザでは、可動鏡の精密な位置測定のため、レーザーを使用しなければなりません。このレーザーは、寿命が短く、高価な消耗品となる可能性があります。FT 型アナライザは通常、分散型のモノクロメーターより堅牢性が低いと考えられ、アットライン、オンライン、インラインのプロセスアプリケーションには、あまり適していません。強い振動により可動部品にずれが生じて光学系を狂わせる可能性があるためです [6]。

# Metrohm White paper

## 結論

分散型分光器は一般にUV/Vis およびVis-NIR 装置類に使用されています。FT 型分光器はMIR 領域において強度の低い光源、強い吸光、ノイズの多い検出器との組み合わせになるため、測定品質を向上させるために利用されました。MIR 領域(2,500 ~ 25,000 nm; 4,000 ~ 400 cm<sup>-1</sup>)において、FT 型分光器にはCONNES の優位性、JAQUINOT の優位性、FELLGETT の優位性といった明らかな利点があります。多くの分光計メーカーが、NIR 領域にもFT 型分光器を適用していますが、NIR 領域(800 ~ 2,500 nm; 12,500 ~ 4,000 cm<sup>-1</sup>)では、光源は強く、吸収は弱く、検出器のノイズは少ないといった性質がありMIR 領域とは異なるため、FT 型分光器の利点を同じようには活かすことはできません。FT-IR で見られる利点が、必ずしもFT-NIR に当てはまるわけではないのです。

多くの論文で、分散型システムアナライザとFT アナライザは同等のパフォーマンスとしてを発表されています [11-13]。なかには、分散型アナライザのモノクロメーターを用いてより高い能力が期待できることを示している研究もあります。この種のテクノロジーは、ラボにおけるオフライン用途に適していることを示唆しています [6, 14]。

NIR における分光方式は、サンプリング方法、測定波長領域、分解能、S/N 比、分光器の堅牢さ、装置の多用性、制御ソフトウェアおよび計量化学ツール、サポートおよびサプライヤーの対応の迅速さに加えて、装置、およびそのメンテナンスならびに修理コストの比較など、アプリケーションの数々の技術的・経済的特徴を考慮して、選択する必要があります[5, 6]。

## まとめ

分散型アナライザが主に、UV-Vis 域(200 ~ 800 nm)の定量分析アプリケーションに用いられるのに対して、フーリエ変換(FT)型分光器を用いた分光法は、大半が中赤外域(MIR)(3,000 ~ 50,000 nm)における物質の同定分析およびライン検査に用いられます。スペクトル域が可視光域(Vis)とMIR 域の間にある近赤外域(NIR)では、分散型とFT 型の両テクノロジーが用いられます。継続的な技術進歩によって、両タイプのアナライザのパフォーマンスは同等になっています。分散型アナライザとFT アナライザのどちらを使用するかは、アプリケーションに適した分光方式を選ぶ必要があります。



# Metrohm White paper

## 参考文献

- [1] D. Bertrand et al., La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques, Tec&Doc, 2000.
- [2] R. A. Shaw and H. H. Mantsch, «Near-IR Spectrometers», in Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, Academic Press, 1999, pp. 1451-1461.
- [3] T. Meyer et al., «Suppression of mechanical noise and the selection of optimal resolution in FT-NIR spectroscopy», NIR news, 17 (8), pp. 12-14, 2006.
- [4] O. Kolomiets et al., «The influence of spectral resolution on the quantitative near infrared spectroscopic determination of an active ingredient in a solid drug formulation», Journal of Near Infrared Spectroscopy, 12 (5), pp. 271-277, 2004.
- [5] FOSS, NIR Spectrometer Technology Comparison, White paper from FOSS, 2013.
- [6] E. Ciurczak et al., «Examination of NIR Spectrometers: Dispersive vs. Interferometric Types», Amer. Pharm. Rev., 11 (4), pp. 3-5, 2008.
- [7] E. Voigtman, «The Multiplex Disadvantage and Excess Low-Frequency Noise», Applied Spectroscopy, 41 (7) pp. 1182-1184, 1987.
- [8] F. Grandmont, «Développement d'un spectromètre imageur à transformée de Fourier pour l'astronomie», Doctoral Dissertation, Université Laval, 2006.
- [9] J. B. I. Reeves and C. M. Zapf, «Discriminant analysis of selected food ingredients by near infrared diffuse reflectance spectroscopy», J. Near Infrared Spectroscopy, (5), pp. 209-221, 1997.
- [10] D. Cozzolino et al., «The use of visible and near-infrared reflectance spectroscopy to predict colour on both intact and homogenised pork muscle», LWT - Food Science and Technology, 2003.
- [11] P. R. Armstrong et al., «Comparison of Dispersive and Fourier-Transform NIR Instruments for Measuring Grain and Flour Attributes», Applied Engineering in Agriculture, 22 (3), pp. 453-457, 2006.
- [12] A. Kazeminy et al., «A comparison of near infrared method development approaches using a drug product on different spectrophotometers and chemometric software algorithms», Journal of Near Infrared Spectroscopy, 17 (5), pp. 233-245, 2009.
- [13] A. Mouazen, «Near infrared spectroscopy for agricultural materials an instrument comparison», Journal of Near Infrared Spectroscopy, 13 (2), pp. 87-98, 2005.
- [14] P. Chalus et al., «Comparaison de spectromètres proche infrarouge pour la détermination de principes actifs dans des comprimés», Spectra Analyse, 247, pp. 44-49, 2005.