

近赤外分光法の Process Analytical Technology への応用

関西学院大学理工学部

尾崎 幸洋

1. 近赤外分光法の歴史と発展

最初に近赤外域を定義しよう。分子分光学の分野では一般に 800 nm (750 nm からとする場合もある) から 2500 nm (12500 から 4000 cm^{-1}) の領域を近赤外域と呼ぶ。

近赤外分光法の歴史は古いとも言えるし、新しいとも言える。最初に近赤外域の吸収スペクトルが報告されたのは 1881 年のこと (Abney と Festing) であるから、近赤外分光学は長い歴史を持つとも言える。しかしそれが一つの独立した分光学として確立したのは 1970 年代前半である。近赤外域のスペクトルの測定が本格的に行われるようになったのは 1940 年代になってからのことである。50、60 年代には近赤外分光法に関する論文がかなり発表されている。我が国でも田中と間宮が総説を発表している。当時の近赤外分光法は、独立した一つの分光法というよりは赤外分光法の延長と考えられるものである。この頃の近赤外分光学の研究は、①有機化合物の近赤外スペクトルのバンドの帰属に基づく化学構造—スペクトル相関の研究、②倍音、結合音の研究、それに関連した非調和性の研究、③水素結合の研究、に分けられる。数は少ないが気体やラジカルの研究などもある。これらの中で水の構造研究やアルコール、アミンなどの水素結合研究などは今につながるものである。一部の研究者はすでに近赤外分光法のユニークさや興味深さ (倍音、結合音が水素結合の研究に役立つ、スペクトル測定のための前処理が簡単、あるがままでスペクトル測定が可能など) に気付いていたが、多くの分光学者の興味は、発展著しい赤外分光法 (中赤外域) に向いていた。

近赤外分光法の成立のきっかけを作ったのは、意外にも農産物の品質管理の研究に従事していた農学者 (K. Norris) であった。彼が考えていたのは小麦粉の水分定量に近赤外分光法を用いるということであった。小麦粉の近赤外スペクトルを測定するのは容易である。しかしながら小麦粉のスペクトルは水、タンパク質、脂質などのスペクトルの重なりである。それから水分に関する情報を直に引き出すのは、容易ではない。Norris は長年にわたる研究の末、1968 年になって、重回帰分析を用いることにより水分を定量することが可能であることに気が付いたのである。(Norris が最初に近赤外分光法に関する論文を書いたのは、実は 1951 年のことである。しかしその頃の研究はまだ近赤外分光法の大発展にはつながらなかった)

旧来の分光学的方法を知り尽くした分光学のエキスパートではなく、むしろ伝統的なスペクトル解析法にあまりとらわれなかった農学者の頭にすばらしいひらめきが出てきたのである。この近赤外分光法に重回帰分析法を組み合わせる近赤外分光法—重回帰分析法は、まず農業分野において、そしてその後、食品、ポリマー、薬品、石油化学など

の分野において非破壊分析法として次々と拡がっていった。

近赤外分光法の応用を飛躍的に発展させたもう一つの重要な研究は、Jobsis による医学応用の研究である。彼は 1977 年にネコやヒトの頭、イヌの心臓に近赤外光を照射し、透過光を検出するのに成功した。また、このとき、透過光量が動物の呼吸状態によって変動することも示した。このように 60 年代、70 年代に、伝統的な分光学的発想とは全く異なった発想に基づく 2 人の先達によって Sleeping Giant はたたき起こされたのである。

近赤外分光法を発展させたもう一つの原動力は、70 年代のケモメトリックス法の確立である。ケモメトリックスを最初に取り入れた分光法が近赤外分光法である。近赤外分光法とケモメトリックス法は 70 年代、80 年代相携えて進歩したが、このようなスペクトルからの情報抽出に統計的方法を用いるというアイディアは、保守的な分光学者にはなかなか受け入れられなかった。70 年代にはケモメトリックスを用いて近赤外分光法の応用に従事する研究者、技術者と旧来の振動分光学者の間に一種の“溝”が存在した。それでも Hirschfeld、Siesler、Griffiths のような分光学者らの努力により、80 年代に入り近赤外分光法—ケモメトリックス法は一般の分光学者の間にもしだいに受け入れられるようになった。とくに Hirschfeld の果たした役割は大きく、国際近赤外分光学会 (International Council of Near Infrared Spectroscopy: ICNIRS) は彼の貢献を讃え、Tomas Hirschfeld 賞という賞をピッツバーグ会議にもうけている。

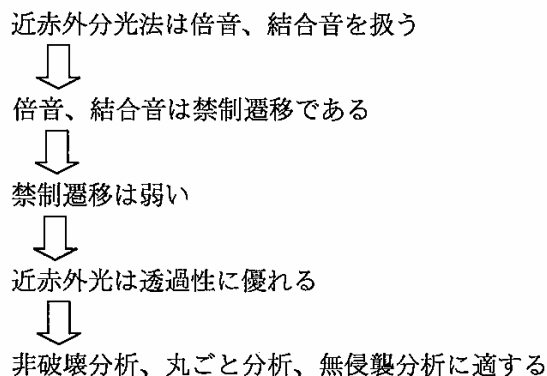
Siesler は 1980 年に Holland-Moritz とともに書いた本 (Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers) の中で、ポリマー研究における近赤外分光法の重要性についてかなりのページを割いて述べている。Griffiths は International Diffuse Reflectance Conference (IDRC) を育てた。IDRC は近赤外分光—ケモメトリックス法に従事する研究者と赤外分光学者の交流の場となった。

このように 80 年代は近赤外分光法の応用が先行したが、90 年代に入って近赤外分光法を用いた基礎研究も次第に活発になってきた。それは、分光器やデータ処理法の進歩や二次元相関分光法の提案などにより、近赤外スペクトルの帰属や解析が以前に比べれば容易になってきたからである。いろいろな応用を支えるためにも基礎研究が活発になってきた。あるいは応用研究に触発されて基礎研究が活発になってきたという面もある。最近はまだ、ケモメトリックス法を用いてスペクトルを解析するという近赤外分光法で確立した方法が、赤外、ラマン分光法においても用いられるようになってきた。近赤外分光法の発展が他の分光学の分野にも影響するようになったのである。

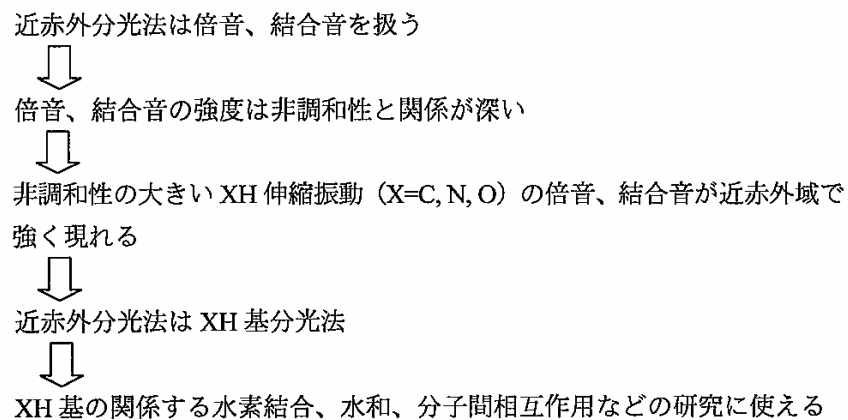
2. 近赤外分光法のユニークさ、おもしろさ

近赤外分光法には近赤外吸収分光法、発光分光法などいろいろあるが、今、吸収分光法を考えよう。近赤外光を分子に照射すると、倍音、結合音による遷移あるいは電子状態の遷移が起こる。従って近赤外分光法は見方によって振動分光法にもなるし、電子分

光法にもなる。本稿では主に振動分光法としての近赤外分光法について解説する。近赤外分光法の特徴あるいはそのユニークさやおもしろさのほとんどは、それが禁制遷移である倍音、結合音を扱うという点からくる。すなわち、



ということになる。近赤外分光法が幅広い実際的な応用分野を持つのはそのためである。一方、基礎研究の立場から考えると、次のような流れとなる。



当たり前といえば当たり前だが、倍音、結合音のユニークさ、おもしろさがそのまま近赤外分光法のユニークさ、おもしろさとなっている。

3. 近赤外分光学の特徴

ここで近赤外分光法の特徴をまとめておこう。

- ① 近赤外バンドの強度は赤外バンドに比べ、はるかに弱い。しかも基本音→第一倍音→第二倍音→…と進むにつれ強度が段階的に弱くなる。強度が弱いということは近赤外法の長所にもつながれば短所にもつながる。強度が弱いということは、

すでに述べたように非破壊分析には便利である。また赤外スペクトルを測定するときのように薄いセルにサンプルを入れたり、薄いフィルムを用意したりする必要がない。普通の厚さのセル（たとえば1~5 mm）にサンプルを入れてスペクトルを測定したり、普通の厚さ（たとえば数百 μm ）のポリマーフィルムをそのままスペクトル測定に用いたりすることができる。また強度が第一倍音→第二倍音→…と進むにつれ、1/10→1/100…というように段階的に弱くなるということは、サンプルの量や厚さに応じて光路長を自由に選べることにつながる。一方、欠点はどうかという点、微量、微小のサンプル測定が容易でないという点である。また弱いバンドを正確に測定できる装置が必要となる。

- ② 多数の倍音や結合音が重なって現れる。これもやはり長所にも短所にもつながる。もちろんバンドの帰属が複雑になるという意味では短所になる。しかしながら、潜在的に近赤外法が多く情報を含むのは多数の倍音や結合音が現れるからである。問題はこのような複雑なスペクトルからいかに必要な情報を的確に引き出すかという点にある。そのために二次微分、差スペクトル計算、二次元相関分光法、ケモメトリックスなどが必要に応じて用いられる。
- ③ 水素を含む官能基（OH, CH, NH）によるバンドが圧倒的に多い。C-C や C=C 伸縮振動などによるバンドは観測されない（ただし C=C 伸縮振動と C-H 伸縮振動の結合音によるバンドなどは現れる）。ほとんど XH に関するものしか測定されないということは、一方において多くの情報を失うことを意味するが他方においてそれだけ選択的な情報を与えることになる。近赤外分光法は XH 基分光法と呼んでよいくらいである。
- ④ 水素結合や分子間の相互作用によって特定のバンドにシフトが起こる。このシフト量は当然基準振動の場合より大きく、また倍音の次数が上がれば上がるほど大きくなる。水素結合していない XH 基によるバンドは強い近赤外バンドを与え、水素結合している XH 基によるバンドは弱い。これは水素結合すると非調和定数が小さくなるからである。

応用面から近赤外分光法の特徴をまとめると次のようになる。

- ① 非破壊分析、in situ 分析に適している。赤外の場合も ATR 法や PAS 法を用いることによって非破壊分析を行うことが可能であるが、ヒトの頭の中を診るといったような非破壊、無侵襲分析が可能になるのは、光分光法の中では近赤外光学だけである。
- ② 非接触分析、あるいは光ファイバーによる分析も可能である。危険な環境にプローブを置き、遠隔操作を行うことも可能である。オンライン分析に向いている。
- ③ 水溶液での研究や分析が容易である。近赤外を用いるとバラエティに富んだ水溶液系の研究ができる。例えばしょうゆの塩分の濃度定量や市販のミネラルウォーターの源泉判別などはその応用例である。
- ④ 水の OH 伸縮振動によるバンドと有機化合物のそれとは赤外域では重なることが多

い。近赤外域ではそれらを分けて観測することができることもある。たとえばポリエーテルやポリエステルなどの OH 価と含水量を同時に決定することができる。また、一級と二級の OH 基を見分けることができる場合もある。

- ⑤ 光路長をかなり自由に調節することができる。赤外では吸収が強すぎて非常に光路長が短いセルしか使えない、あるいは薄いフィルムを用意しなければならないなどの問題がある。その点、近赤外では光路長が 1 cm や 10 cm のセルも使うことができる。厚いフィルムもそのまま測定に使えるなどの利点がある。光路長の長いセルを用いることにより、セル表面に吸着した試料の寄与がスペクトルに現れる影響を低減できる。

装置面から近赤外分光法のユニークさ、おもしろさについて考えてみよう。筆者らは近赤外域を“分光器の戦場”と呼んでいる。なぜそうなのかは近赤外域とその両隣、赤外域と紫外可視域を比較すればよくわかる。赤外域は特殊な応用や研究を除いてフーリエ変換型の分光器 (FT-IR) の独壇場となっている。一方、紫外可視域では分散型の装置が圧倒的に多い。近赤外域はどうかというと、FT 型あり、分散型 (走査型及びマルチチャンネル型) あり、音響光学素子型ありと非常にバラエティに富んでいる。フィルター型も依然使われている。実際フィルター型の方が目的にあっている場合もある。

4. オンラインプロセスアナライザとしての近赤外分光法の特長

これからのオンラインプロセスアナライザとしてもつべき特徴をまとめると次のようになる。

- ① 高感度、高精度、②高速、多項目同時分析、③すぐれた耐環境性 (温度変動や振動など)、④連続長時間運転に対する耐久性、⑤非破壊、その場分析可能。前処理不要、もしくは最小限度の前処理、⑥メンテナンスの容易さ、⑦光ファイバが使えるか否か。防爆性、⑧高いコストパフォーマンス、⑨無公害、または低公害。省力、省エネルギー。

近赤外分光法は上の項目のほとんどすべてを満足しているまさに優等生と言えるであろう。近赤外法の最も特長的な点は、1 台の装置で検量線を変えることにより、何種類もの分析計として使えるという点である。すなわち、スペクトルデータと物理的あるいは化学的パラメータをつなぐ検量線をしっかりと作り上げるとその特定のパラメータ (もちろん 1 つのパラメータとは限らないが) をモニタする専用の測定器となる。言い換えればユーザーの望む測定器にちゃんとなってくれるのである。ただし信頼できる検量線を作り、それをメンテナンスしていくのはユーザーの責任である。やや極言すれば、1 台の近赤外分光計を生かすも殺すもユーザーしだいということになる。

実際の近赤外オンラインプロセスアナライザはプロセスの中身 (ポリマー、石油、ペイント、ケミカル・・・) やサンプルの特性 (透明性、スラリー、繊維状・・・) によってシステムの構造が異なってくる。また、プローブのデザインやファイバの種類も異

なる。測定波長域も変わることがある。

一口に近赤外オンライン分析システムと言ってもいくつかのタイプがある。図1を用いてそれを説明しよう。A、Bはプローブをラインの中に直接漬けるタイプでオンラインと言うよりはインライン型である。Aは透過型、Bはインタラクタンスおよび反射型である。C、Dはプローブをラインに直接漬けないタイプで、窓に直接プローブを取り付けて、スペクトルを測定する（透過法と反射法の両方がある）もの（C）とラインからプローブを少し離す（透過と反射）ものが考えられる。実際にはEに示すような高速多点切り替えシステムがついており、1台の近赤外分光器で、数ヶ所のプローブ測定が可能となる。サンプルの特性によって上のようなシステムを採用するか検討する必要がある。さらに泡の発生、微粒子の混入など外乱に対する対策も必要で、時には簡単な前処理が必要となる場合もある。

5. 近赤外オンラインプロセスモニタリングはどんなところで用いられているか

近赤外オンラインプロセスモニタリングが用いられている分野は大きく分けると石油精製、化学工業（ポリマー、石油化学など）食品工業、薬品工業となる。実際に測定可能なパラメータとしては次のようなものが考えられる。

石油精製・・・オクタン価、蒸留点、PONA、PINA、RVP、密度

化学工業・・・OH 価、成分濃度、反応度、密度、酸価、

食品、薬品工業・・・水分、全窒素、OH 価、塩分、醱酵度

現実に近赤外オンラインプロセスアナライザが工場で稼働している例は我が国で数十というところではないであろうか。しかしながらその数は急激に増えると考えられる。近赤外オンラインプロセスアナライザの導入によるメリットをまとめると次のようになる。

(1) 省力化・・・ラボ分析の負担の軽減

ガソリン製造プロセスにおいて 2~3 日に一度のラボ分析が1週間に1度程度に削減できるという報告がある。将来は1ヶ月に1度程度までに減らせるのではないかという見通しもある。

(2) プラントの効率向上・・・省エネ、低コスト化、プラント最適化

物理的パラメータのみでなく化学的パラメータも直接制御することが可能になるので、運転条件を最適化することができる。中間タンクが削減できる場合もある。

(3) 品質検査の向上

規格外品（アウトライア）の早期チェック、品質の均一化、反応の終点制御。

(4) オンラインプロセス分析計の集約化

これまでいろいろな専用分析計がオンラインのあちこちに配置されていたものを1台の近赤外分光器で置き換えることができる場合がある。

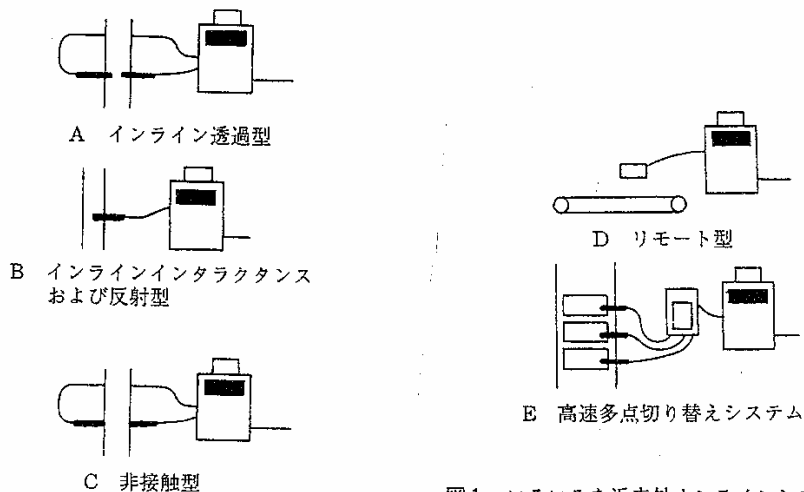


図1 いろいろな近赤外オンラインシステム

参考文献

- 1) B. G. Osborne, T. Fearn, and P. H. Hindle: *Practical NIR Spectroscopy with Applications in Food and Beverage Analysis* (Longman Scientific and Technical, Harlow, 1993).
- 2) D. A. Burns and E. W. Ciurczak, Ed.: *Handbook of Near-Infrared Analysis, 2nd Ed.* (Marcel Dekker, New York, 2001).
- 3) 岩元陸夫、河野澄夫、魚住 純：近赤外分光法入門（幸書房、東京、1994）。
- 4) 尾崎幸洋、河田 聡編著：近赤外分光法（学会出版センター、東京、1996）。
- 5) H. W. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata, and H. M. Heise: *Near-Infrared Spectroscopy Principles, Instruments, Applications* (Wiley-VCH, Weinheim, 2002).
- 6) レーザー研究「脳機能の光計測」特集号 30、11月号（2002）。
- 7) 竹本菊郎、関 壽、牧内正男、高橋秀夫編：生体・環境計測へ向けた近赤外センシング技術（サイエンスフォーラム、東京、1999）。
- 8) 尾崎幸洋、宇田明史、赤井俊雄：化学者のための多変量解析—ケモメトリックス入門—（講談社サイエンティフィック、東京、2002）。
- 9) 尾崎幸洋：近赤外分光法（アイピーシー出版部、東京、1998）。