

Application Note FT-IRをもっと使い易く —ATRの活用—

はじめに

FT-IR（フーリエ変換赤外分光計）の誕生以来、赤外分光法はより汎用性の高い分析手法のひとつとして様々な分野で使われるようになりました。赤外分光法の最大の利点は、例えば C=O、C-H、N-H といった官能基の同定が行えることにあります。さらに、多くの物質はそれぞれが特徴をもったスペクトルを与えるため、人間の指紋と同様に、スペクトルをもとに物質の識別が可能となります。

FT-IR は、固体、液体、気体など、その形状に関係なく様々なタイプの試料に適用が可能です。しかしながら、従来の透過法を用いた測定では、試料の前処理が煩雑になることがほとんどです。例えば、液体試料を測定する場合、最適な光路長をもつ液体セルに注入する必要があり、また固体の場合は、試料を粉末にしたのち赤外光に透明な KBr 等の粉末で希釈し、さらに加圧して錠剤に成型するのが一般的です（一般に、KBr 錠剤法と呼ばれます）。これらの前処理には次の様な難点が挙げられます：

- 液体セルに試料を注入する際、気泡が混入しないように注意が必要
- 窓材として一般的に使用される KBr は吸湿性が高く、扱いと保管が困難
- 測定に適した KBr 錠剤を作るのは難しく、時間が掛かるうえ、油圧プレス等の特殊なツールが必要（図 1 参照）



図 1. 錠剤作製キット

- 測定に最適な濃度の錠剤の作製と扱いには、ある程度の経験が必要
- ゴムやエラストマー等の物質は、KBr を用いて均一に希釈することが非常に困難

結果として、透過法を用いた測定には、技術と経験の積み重ねが求められ、熟練したオペレータのみが良質なスペクトルを得ることができます。気泡が混じった液体試料や不均一な（白濁した）KBr 錠剤を用いた測定では、光の散乱等によるスペクトルベースラインの歪が問題となります。さらには、試料によっては KBr 等の希釈剤と反応して変質してしまうケースもあります。

これら KBr 錠剤や液体セルの使用における問題を回避するため、現在では透過法と比べ、操作性に優れた ATR 法 (Attenuated Total Reflection; 減衰全反射法または全反射吸収法などと呼ばれる) を用いることが多くなっています。この手法は、あらゆるタイプの試料 (固体、粉体、錠剤、液体、ペースト、スラリー、繊維) を、そのまま ATR プリズムに接触させるだけで、数秒程度で測定を完了させることが可能です。

ATR 法の原理

既に述べているように、ATR 法の大きな利点は多種多様な試料を、複雑な前処理を行わず測定できる点にあります。基本的な原理を図 2 に示します。

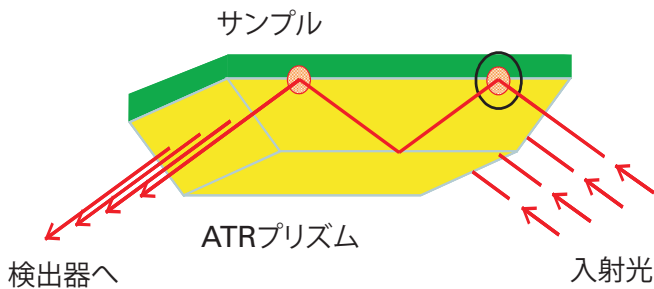


図 2. ATR の原理

ATR プリズムは、高い屈折率を持つ赤外光に透明な材料でできており、研磨した表面を持ちます (図 2)。図に示すように、赤外光は試料との接触面の法線に対して通常 45° の角度で入射され、試料との境界面で全て反射されます。光は波の性質を持つため、試料と ATR プリズムの境界面でダイレクトには反射されず、光学的に密度の低い試料内の仮想層によって反射されます (図 3)。試料の内部に僅かに浸み出す光を、エバネッセント波と呼びます。光の浸み込み深さは、光の波長、ATR プリズムと試料それぞれの屈折率、光の入射角度に依存し、一般的にその深さは $0.1 \sim 5\mu\text{m}$ 程度です。試料が光のエネルギーを吸収する領域では、エバネッセント波は ATR プリズムとの界面から遠ざかるにつれて減衰します。ATR プリズムの内部を 1 回、または複数回反射した後、赤外光は ATR プリズムを出て赤外検出器に向かいます。

精度の高い ATR スペクトルを得るためには、いくつかの必要条件があります：

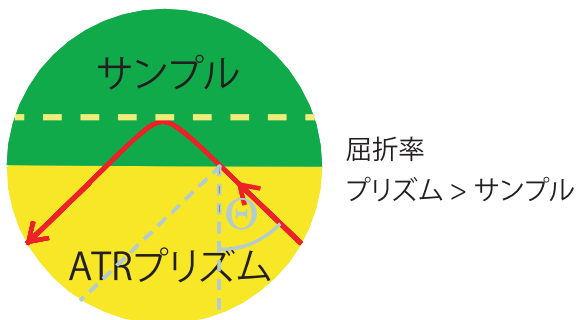


図 3. ATR 効果

- エバネッセント波は、試料表面の数ミクロンという極浅い領域までにしかもぐり込まないため、試料と ATR プリズムを完全に密着させる必要がある
- ATR プリズムの屈折率が、試料の屈折率よりはるかに高い必要がある (表 1 参照)

典型的な ATR プリズムの屈折率は $2 \sim 4$ の間です。これに対し、一般的な有機物 (例えば高分子材料) の屈折率は $1.2 \sim 1.5$ ですので、多くの試料に対してこの手法を適用することが可能です。

装置

最近の ATR 装置は、試料との接触面が水平方向になっている、水平型 ATR がほとんどです。固体試料でもしっかりと ATR プリズムに密着できる様、試料を加圧するクランプ機構を備えています。液体やペースト状試料の場合は、単に ATR プリズムに垂らすだけで直ちに測定が可能です。



図 4. ブルカー・オプティクス ALPHA FT-IR のダイヤモンド ATR モジュール

最新の ATR 装置は、小さな ATR プリズムと堅牢なクランプ機構を備えているため、エラストマーや粉状の試料、さらにはガラス繊維で強化された硬い樹脂や鉱物なども、しっかりと ATR プリズムに密着させることが可能です。ATR プリズムの材料としては、ダイヤモンド、セレン化亜鉛 (ZnSe)、ゲルマニウム (Ge) などが使用されます。一般的に使用される ATR プリズム材の特性を表 1 に示します。

ZnSe は比較的廉価な材料で光学的なスループットが高く、液体や柔らかい試料の分析に適しています。ただし ZnSe は傷つきやすく、また pH5 \sim 9 程度の条件下でのみ

素材	スペクトル領域 (cm^{-1})	屈折率	浸み込み深さ (μm) 45°入射、 1000 cm^{-1} にて	硬度 (Knoop)
ZnSe	20,000-500	2.43	1.66	130
ZnS	22,000-750	2.25	1.54	355
Ge	5,000-600	4.01	0.65	550
Si	10,000-100	3.42	0.81	1,150
Diamond	45,000-10	2.40	1.66	7,000

表 1. 代表的な ATR プリズムの特性

使用が可能です。Ge は非常に高い屈折率をもち、カーボンブラックが充填されているゴムのように吸光係数の大きな試料の分析に適しています。また、Ge は光のもぐり込み深さが小さいため、試料の表面近傍の極浅い領域について分析する場合にも適しています。ダイヤモンドは、高い硬度と優れた化学的安定性をもつため、幅広い試料に適用が可能です。一般的なルーチン分析において理想的な ATR プリズム素材です。初期投資の費用としては高くなりますが、傷つきにくく溶剤に対しても不溶であり、メンテナンスも容易であるため、ATR プリズムの寿命を考慮すると他の ATR プリズムよりもむしろ低コストとなる場合がほとんどです。

ATR 法を用いた測定の手順は、とても簡単です。

- ATR プリズム表面を清浄にします
(例：イソプロパノールを含ませたコットン等で拭う)
- バックグラウンドスペクトルを測定します
- 試料を ATR プリズムの測定面に密着させます
- 試料のスペクトルを測定します

ブルカー・オプティクス分光測定用ソフトウェア「OPUS」には、積算を開始する前に 1 スキャン毎のスペクトルを表示する「プレビューモード」機能があります。この機能を使うことで、固体試料を ATR プリズムに密着させていく過程のスペクトル変化をリアルタイムに観察することが可能で、常に最適な密着状態を再現できます。試料が ATR プリズム表面に完全に密着したことを確認した後は、マウスボタンをワンクリックするだけで積算が開始されます。ATR 測定では、試料の厚みは吸光度の強弱に影響しません。これに対して透過法では試料の厚みが測定結果に大きく影響し、例えば厚すぎる試料を用いた場合は吸収が飽和状態となり、定性や定量分析が不可能となります。ATR 法での実効的な光路長は、エバネッセント波の浸み込み深さに依存します。従って、厚みの異なる試料を測定しても、常に同程度のスペクトル強度が得られます。ただし、エバネッセント波の浸み込み深さは光の波長に依存して変化し、その結果、透過法と比較して、吸収強度は波長が長く（波数が低く）なるに従って相対的に大きくなります。この現象に対して、OPUS では ATR スペクトルと透過スペクトルの比較を容易にするため、「拡張 ATR 補正」機能が用意されています。この機能は、ブルカー独自のアルゴリズムにより、ATR スペクトルのピークの強度および位置

を補正し、透過法に近似したスペクトルに変換します。例えば、ATR スペクトルについて、透過スペクトルから作製されたライブラリに対してスペクトル検索を行う前にこの補正を加えることで、検索の精度を向上させることができます。

ATR プリズムの材質 – ダイヤモンドとゲルマニウム

硬い試料を測定する場合、良質のスペクトルを得るためにはより高い圧力を試料に加える必要があります。例えば、ガラス繊維で強化されたポリアミド樹脂などを測る場合、高圧クランプを使用する必要があります。さらに、より長い光路長が得られるようにすることで、スペクトル強度を稼ぐことが可能です。図 5 に示したスペクトルは、ブルカー・オプティクスの超小型 FT-IR、「ALPHA」にダイヤモンド ATR と Ge ATR を各々装着して測定したポリアミドペレットのスペクトルです。期待したとおりダイヤモンド ATR による測定データでは、光の大きな浸み込み深さの効果で、より高いスペクトル強度を示しています。

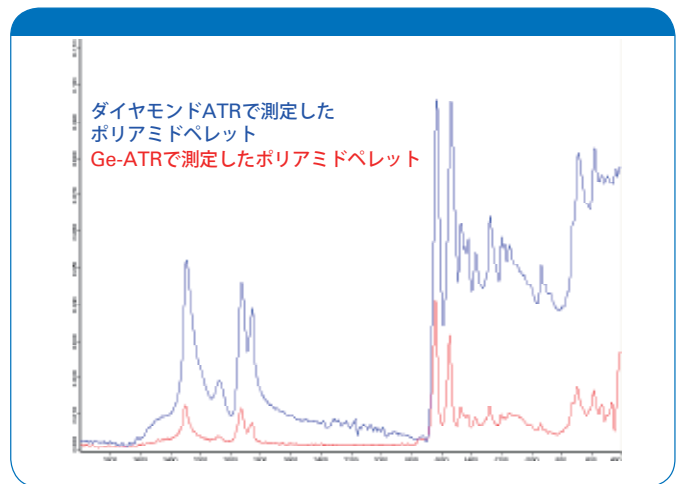


図 5. 測定例：ポリアミドペレットの ATR スペクトル

黒ゴムのアプリケーション例

ゴムは自動車産業をはじめ、様々な分野で幅広く使用される素材です。この物質の最も優れた特性は、高い弾性と安定性にありますが、性能向上のために使用される添加剤が問題となるケースがあります。時折、添加量の誤りや不十分な混合等の影響で、ゴム表面に油膜状の物質が現れたり、結晶状物が析出するなどの不具合が起こることがあり

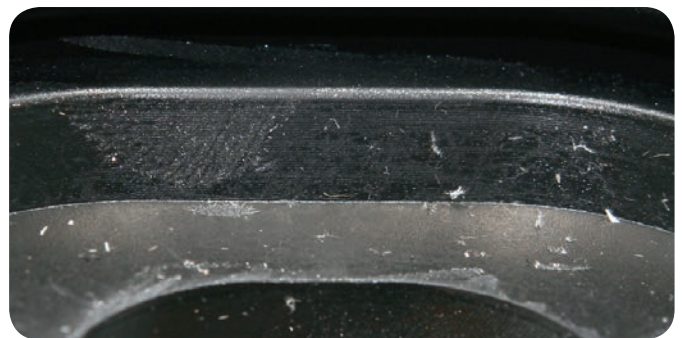


図 6. 試料黒ゴムの表面の様子

ます。このような不具合に直面した場合、その物質を同定できるかどうか分析の課題となります。

多くのゴムは非常に高い吸光係数を持ち、特にカーボンブラックが充填されている場合には顕著で、その影響により、表面物質の分析が困難となります。このようなケースでは、Geが最良のプリズムと言えます。

図6は、ある工業製品に使用される黒色のゴム材表面の写真ですが、表面に白い結晶状の異物が浮き出ていることが解ります。そこで、ここではATR法を用い、はじめに正常部（黒ゴム表面）を参照として測定し、続いて白色の異物の付着した領域のスペクトルを測定しました。

図7に、測定により得られたスペクトルを示します。これらのデータから、次の2点が理解できます：

- 基材（黒ゴム）の影響を受けることなく、白色異物単独のスペクトルが得られている
- 異物は黒ゴムとは異なる成分である

この白色異物に関するスペクトルをライブラリ検索にかけたところ、ゴムに含まれる添加剤あるいは未反応原料の一部と推測されました（図8参照）。

この分析の場合、Ge ATRプリズムを用いることが最適であると言えます。つまり、浸み込み深さが浅いGe ATRプリズムを用いることで、高い吸収をもつ基材の黒ゴムとその表面に存在する異物とを、光学的に分離して測定することが可能となり、異物の同定を迅速に行うことができました。

まとめ

現在、ATR法はFT-IR分析における標準的なサンプリング手法であり、優れた再現性と高品位のスペクトルが容易に得られます。主な利点をまとめると次の様になります。

- 試料への前処理が不要で、迅速な測定が可能
- 試料間の再現性に優れる
- オペレータのスキルに関係なく、常に一定した結果が得られる

そして、化学的にも機械的にも優れた安定性をもつダイヤモンドATRは、一般的な測定において最適なツールと言えます。一方、Ge ATRは、吸光係数の高い試料の測定や非常に薄い表層の分析に適しています。またZnSe ATRは、コストパフォーマンスと光学的なスループットが高く、特に液体や柔らかい試料の分析に有用です。

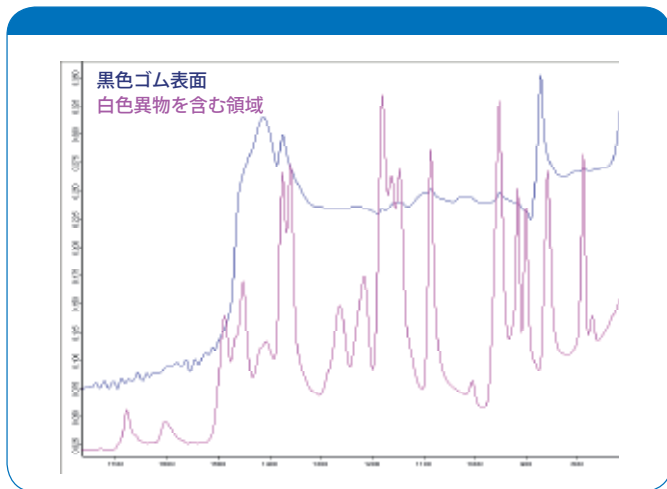


図7. 黒色ゴム表面（青）と白色異物を含む領域（紫）の赤外スペクトル（スペクトルはGeプリズムを用いたATR法で測定）

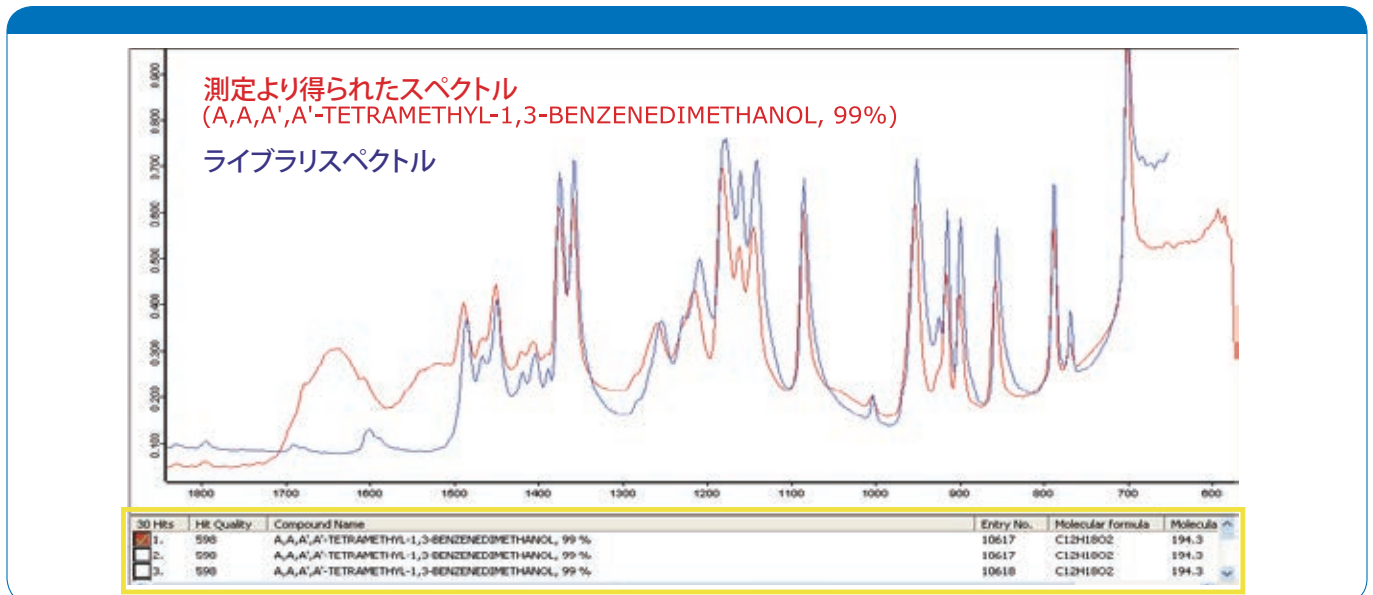


図8. 黒ゴム表面に付着した白色異物のライブラリ検索結果