

水平型ATRの応用

Applications of Horizontal ATR

赤外吸収分析法は、物質の定性手段として広く用いられている手法です。測定法としては、透過法や反射法などさまざまな方法があり、試料の形状に応じ適当なアタッチメントを選択して測定することが必要となります。各種の測定法の中でも、ATR法（Attenuated Total Reflection = 全反射吸収法）は、KRS-5やGeのプリズムに試料を密着させるだけで透過法による吸収スペクトルと類似したスペ

クトルが得られるため、フィルムやゴム、繊維などの試料を中心とした幅広い分野で用いられているポピュラーな測定法です。しかし、従来のATR測定装置は、プリズムが垂直に配置されているため、溶液や粉末の測定は困難とされていました。ここでは、プリズムを水平に配置し、これらの測定を容易に行える、「水平形ATR」の応用について紹介します。

水平形ATRの原理と概略

Principle and Construction of Horizontal ATR

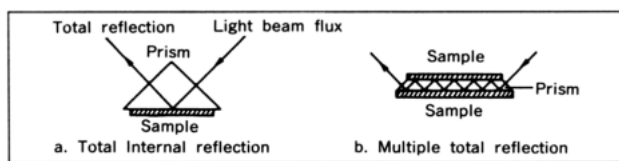


Fig. 1 ATR法の原理
Principle of ATR Method

ATR法は、Fig.1のように、高屈折率のプリズム中に光を通し、全反射現象を利用して測定を行います。全反射現象は、プリズムと試料の屈折率の関係によってある一定角度以上になるとプリズムから光は出射されずほぼ100%、プリズム内部に反射される現象のことで、反射による損失がないことから、カメラや双眼鏡にも用いられています。たとえば、プールや海で、水中から斜めに空を見上げたときに水面が鏡のように見えることも、全反射現象の一つです。

光は、プリズムの外に出ては行きませんがわずかの距離だけ外側に浸み出し全反射します。このとき、このわずかの距離の間に光を吸収するものがあると、光は吸収され減衰しながら全反射して戻ります。そこで、試料のない場合とある場合で、全反射光の比を求めれば、透過スペクトルと類似したATRスペクトルが得られます。このようにATRスペクトルは、プリズムと接触しているごく薄い部分を、試料とプリズムを密着させるだけで測定することができます。このときFig.1 (a) のような一回のみの反射では、吸収が弱すぎる場合もあるため、Fig.1 (b) のように複数回、全反射させる多重反射形が一般に用いられています。

水平形ATRの光学系はFig.2のようになっています。従来のATR測定装置はFig.1 (b) の形状のプリズムを垂直にして用いていましたが、水平形ATRは、Fig.2のように同形プリズムを水平に配置し、上面に試料を密着、あるいは塗布することにより測定を行います。Fig.3は、水平形ATRで測定したポリプロピレンのフィルムのATRスペクトルです。

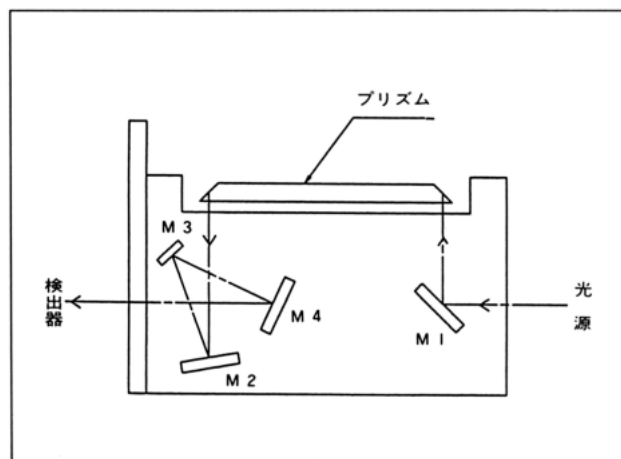


Fig. 2 水平形ATRの光学系
Horizontal ATR Measurement Unit

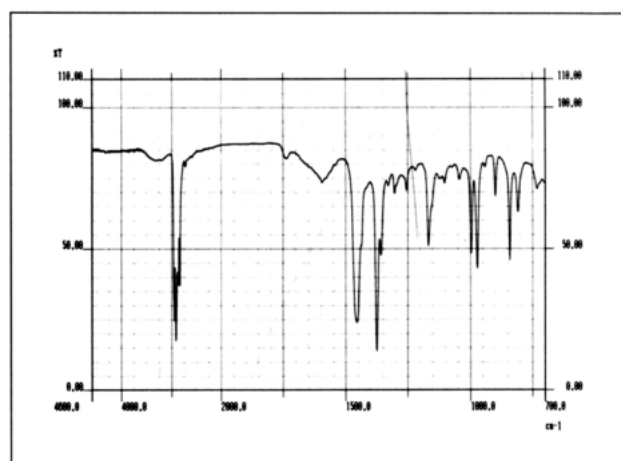


Fig. 3 ポリプロピレンのATRスペクトル
ATR Spectrum of Polypropylene Film

Table 1 分析条件
Analytical Conditions

Resolution	: 4 cm ⁻¹
Accumulation	: 100
Apodization	: Happ-Genzel
Detector	: Pyroelectric Detector

水平形ATRによる溶液の測定 Analysis of Solution using Horizontal ATR

水平形ATRでは、プリズムが水平に配置されているため、水溶液のように粘性の低い液体試料でも、プリズム上に滴下、あるいは塗布することにより、容易に測定することが可能となります。また、プリズム全体を液体試料で覆うことにより、定量分析への応用も可能です。

ここでは、簡単な溶液測定として牛乳中の脂肪の測定例を紹介します。

牛乳脂肪分はゲルベル法をはじめさまざまな測

定法があり、比濁分析法による脂肪量の測定法もあります。*1

これまで、水を含んだ溶液のIRスペクトルの測定では水自身の吸収が非常に強いために、数 μm 程度のごく薄い厚さの測定が必要でした。水平形ATRを用いると、プリズムとの接触面から数 μm 程度しか光が浸み出さないため、試料の厚みに関係なく溶液を注ぐだけで良好なATRスペクトルが得られます。

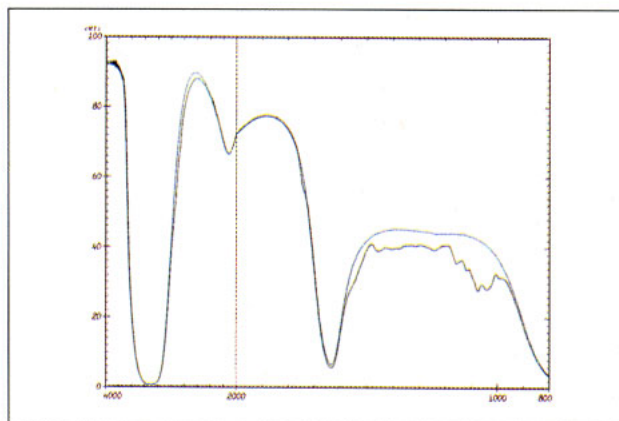


Fig. 4 牛乳と水のATRスペクトル
ATR Spectra of Milk and Water

Fig.4は水と牛乳のATRスペクトルを重ね書きしたものです。牛乳のスペクトルを緑色で、水のスペクトルを水色で示しました。(X-Yプロッタを使用)

水、牛乳とも、 $3300, 1650\text{cm}^{-1}$ 付近に強く現われているのが、水の-OHの吸収ピークです。二つのスペクトルから、 $1750\text{cm}^{-1}, 1600 \sim 1100\text{cm}^{-1}$ 付近に差があることがわかります。この差をさらに明瞭にするため、牛乳から、水のスペクトルを差し引いた差スペクトルを求めました。Fig.5が牛乳の差スペクトルで、 3000cm^{-1} に-CH₂、-CH₃のピークが、 1750cm^{-1} 付近に脂肪のC=Oが、また、 1500cm^{-1} 付近にたんぱく質、 1000cm^{-1} 付近に乳糖中の水酸基がはっきりと得られています。 3300cm^{-1} 付近では水自身の吸収が強すぎるため差し引きができなくなっています。

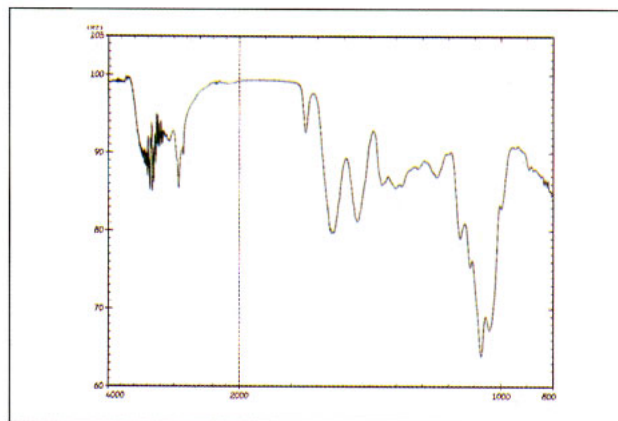


Fig. 5 牛乳の差スペクトル
Difference Spectrum of Milk

市販の牛乳には、低脂肪タイプの加工乳もあり、比較のため同様の測定を行いました。Fig.6において、緑色が通常の牛乳、赤色が低脂肪タイプの加工乳のATRスペクトルです。 1750cm^{-1} 付近では、低脂肪乳のピークが小さく、逆に 1600cm^{-1} 付近、 1000cm^{-1} 付近では低脂肪乳の方が大きいことがわかります。 3300cm^{-1} 付近は、データ処理によりカットしてあります。

以上のように、水平形ATRでは、これまで困難とされていた溶液の測定も注入するだけの簡単な操作で測定が行えます。また試料もフィルム状の物、溶液に限らず、粉体、粘土、油などのさまざまな試料への適用が考えられ、広い分野への応用が期待されます。

*1食品分析法 日本食品工業学会編 光淋(1982)

Table 2 分析条件
Analytical Conditions

Resolution	: 4cm^{-1}
Accumulation	: 300
Apodization	: Happ-Genzel
Detector	: Pyroelectric Detector

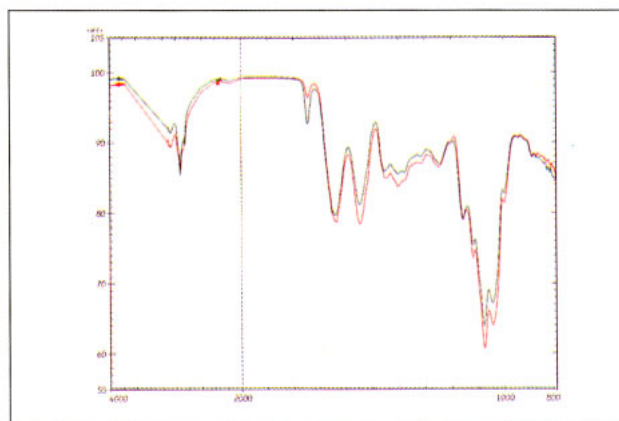


Fig. 6 通常の牛乳と低脂肪牛乳のATRスペクトル
ATR Spectra of Milk and Low fat Milk

島津製作所 分析機器事業部
応用技術部

島津分析コールセンター ●東京 ☎(03) 3219-1691
●京都 ☎(075) 813-1691

SHIMADZU CORPORATION
INTERNATIONAL MARKETING DIVISION

3, Kanda-Nishikicho 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8448, Japan
Phone : (03) 3219-5641 FAX : (03) 3219-5710
Cable Add. : SHIMADZU TOKYO