

顕微ATR法によるマイクロアナリシス

Microanalysis by ATR Microspectroscopy

FTIR - 赤外顕微鏡は、微小部分、微小異物の測定法として不可欠のものになってきています。

今回は、通常用いられる透過法、反射法では分析が困難な試料表面を、顕微ATR法（全反射法）で分析したマッピング測定と、溶媒を用いることによる密着の改善例について紹介します。

これまで、赤外顕微鏡による微小部分の分析は、スポット的な測定がほとんどでした。

しかし、他の分析手法でよくとられる、線分析、あるいは面分析を行うには試料ステージの自動化の必要がありました。

マッピング測定は、透過、反射法ではX、Y方向

のステージの移動だけで、可能となりますが、ATR法では、試料とプリズムの密着を一旦はずしてから再度別の位置で密着をさせる必要があります。

このためには、X、Yに加え、Z軸方向も制御可能な、オートステージ機能をもたせる必要がありました。

今回紹介するAIM-8000、 μ IR-8000形は、X、Y、Z三方向のオートステージを備えた赤外顕微鏡であり、上記のような要求にも標準仕様で応えることができます。

ATR法によるマッピングの概要

An Outline of Mapping Method for ATR Measurement

Fig.1にATR法によるマッピング法の概要を示しました。ATR対物鏡については、アプリケーションニュース「光吸収分析」（No.A244）で紹介しておりますので参照ください。

さきに述べたように、ATR法では測定部分にプリズムを密着させ測定後に一回はずし、再度別の測定部分に移動させたのち、密着をさせなければなりません。

このため、透過、反射法での測定とは異なり、一カ所ごとに試料のステージを一旦下げ密着をはずします。このため、従来のX、Y方向のみのオートステージでは対応できません。ステージを下げるためにはZ方向の制御が必要となります。

今回の測定では、一回ごとにバックグラウンド測定を行わせ、測定位置を順次変えて行くという標準の自動測定モードにより、ATR法でのマッピングを行いました。また、Fig.2では説明のためのプリズムを動かした図となっていますが、実際にはステージの方が可動となります。

ATR法による多層フィルムのラインマッピング

Result of ATR Line Mapping of Multilayer Film

Fig.2は、3層からなる多層フィルムの断面をATR法によりラインマッピングした例です。

試料は図の手前から、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデンの三層からなっていることがわかります。空間分解能としては、最も狭いエチレン-酢酸ビニル共重合体の10 μ m層の測定結果から数十 μ m程度と推定されます。

透過法では多層フィルムを断面方向に薄くスライスし切片を作りますが、ATR法では断面が出せればそのまま測定することが可能となります。また、プリズムと密着させたごく表面近くのみを測定す

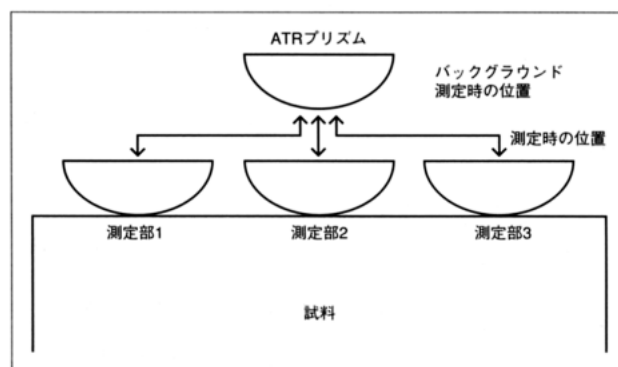


Fig.1 ATR法によるマッピングの概念図
Representation of ATR Mapping

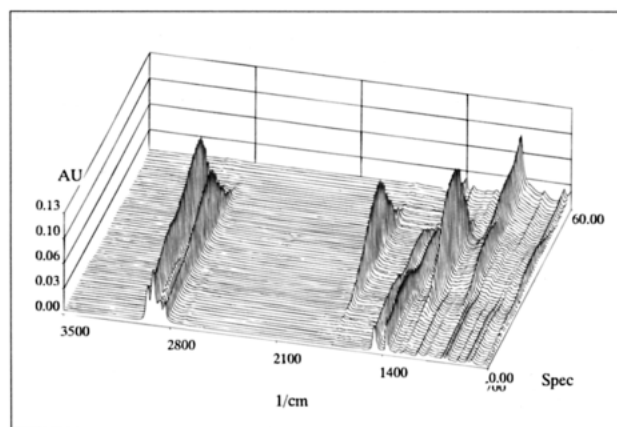


Fig.2 ATR法によるラインマッピング
Line Mapping by ATR Measurement

るため、一般的に透過法にありがちな干渉縞による妨害もなく、ピークが飽和することはありません。

ATR法によるマッピングでは、透過、反射法とは異なり、試料の表面のみが測定されることから、赤外法による表面マッピングの新たな手法として注目されます。

密着の改善

An Improvement of Contact Between Sample and ATR Prism

比較的硬い試料は、密着圧を高めればピーク強度を上げることができました。しかし、柔らかい試料、たとえば紙、繊維では圧力を増しても試料自体がクッションとなり、密着は良くなりません。

溶液は最も密着の良い試料であり、溶液を試料とプリズムの間に注入することにより密着状態を改善することがATR法において以前より行われています。この方法を微小部分の測定に適用しました。

今回紹介している顕微ATR法ではプリズムと試料はごく小さい面積で接触しています。このため注入する溶液もごく微量で十分です。

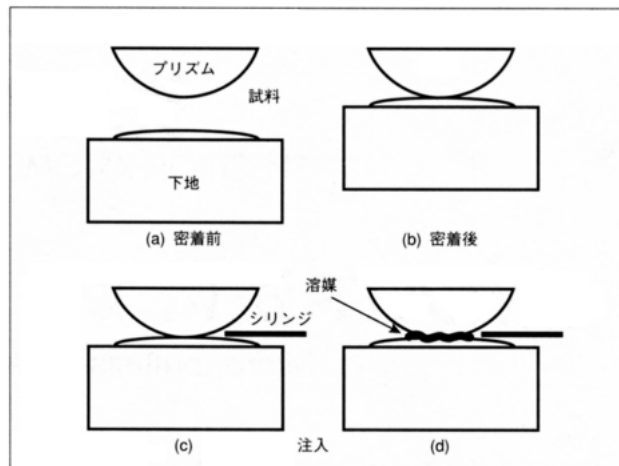


Fig.3 溶媒注入による密着の改善と転写
Representation of Improvement by Solvent Injection and Sample Transferring

密着改善の概念図

An Outline of an Improvement of Contact

Fig.3に、顕微ATR法での試料とプリズムの密着の概念図を示しました。

試料の厚さ、密着が十分な場合にはこの状態で測定が可能となりますが、試料が薄い場合、あるいは密着が十分でない場合にはこのままでは感度が得られません。

このため、Fig.3 (C) のように、ごく微量の溶媒を試料とプリズムの間に注入することにより、試料とプリズム間の密着が向上します。

また試料溶液が、プリズム表面に付着したのち、試料の下地に相当する部分を離し、溶媒を揮散させると試料のみがプリズム表面に残り、下地の影響なく測定できます。(特許出願中)

さらに、試料の溶解量が多い場合にはこのまま全反射測定を行うこともできることとなります。

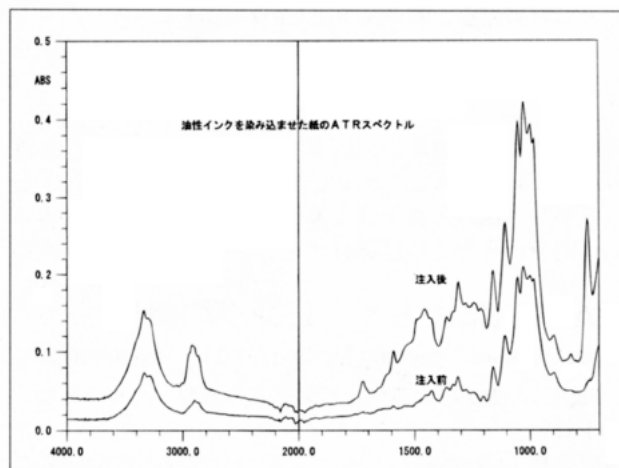


Fig.4 注入前後のATRスペクトル
ATR Spectra Before Injection and After Injection of Solvent

紙上のインクの転写測定

ATR Measurement After Transferring Sample to Prism

Fig.4では、紙のスペクトルを示していますが、こちらも注入前と比較した注入後のスペクトルでは、ピーク強度が約2倍になっていることがわかります。これは、溶媒による試料とプリズム間の密着の向上を示しています。

つぎに、紙とプリズムとの密着をはずしたのちに測定を行うと、Fig.5のようにインクのみが得られます。インクのみを透過法で測定したものと比較するとよく一致しており、インク成分のみが溶解し、転写されていることがわかります。なお、縦軸は比較のため規格化してあります。

このように、試料自体が柔らかくよい密着が得られないものについてもごく微量の溶媒を用いることで、密着の改善をはかることができます。溶媒を選択することにより、溶解する成分をプリズム上に転写させ、溶解成分のみを測定することができます。

顕微ATR法では、今回紹介したように、表面のマッピングや選択的に試料を測定できることから、今後もさまざまな分野での応用が期待されます。

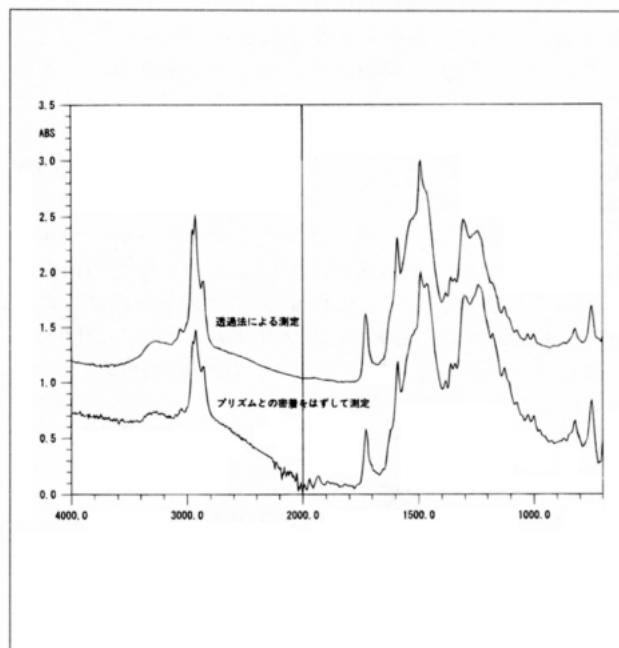


Fig.5 インクのATRスペクトル
ATR Spectra of Ink After Transferring to Prism

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