

新しい単反射ATR “ MIRacle ” の応用

Applications of New Single Reflection ATR Accessory

全反射測定法（ATR法）は、試料をプリズムに密着させるだけの簡単な操作で試料のスペクトルが得られる方法です。樹脂やゴムなどでも薄く伸ばしたり粉碎する必要もないため、赤外分光法では、最も良く用いられる測定法の一つです。

今回ご紹介するのは、反射回数を一回とした単反射のATR測定装置です。

装置の概略

Outline of ATR Sampling Accessory

Fig.1に単反射ATR “ MIRacle ” の外観を示します。プリズムは直径が約1.5mmの円形で上からマイクロメーターを使った加圧クランパーにより試料への圧力を微調整できます。

また、プリズムは外側の金属に一体化して取り付けられており、複数の材質のプリズムを用いる場合の交換作業は容易で、光学調整もほとんど不要です。

樹脂片のスペクトル測定

ATR Spectra of Polymer

樹脂やゴムなどの測定はATR法が良く用いられます。サンプルとしてナイロンのペレットと、ウレタンのスペクトルを測定しました。

一回反射で、十分なスペクトル強度が得られていることがわかります。

ここでは、プリズムにセレン化亜鉛（ZnSe）を用いました。これまで、「KRS-5」がよく用いられていましたが、ZnSeはこれに代わる材質として注目されています。ZnSeはKRS-5と比べ、低波数側の測定範囲はせまくなりますが、硬く堅牢な多結晶質であることから機械的強度で勝ります。屈折率は同じですから、ZnSeとKRS-5では同等のスペクトルが測定されます。

ZnSe, KRS-5, ダイアモンドの屈折率、硬さ、使用波数範囲を表にまとめました。

Table 1 ATRプリズムの特性
Physical Properties of Several ATR Prism

	屈折率	硬度(200gKnoop数)	波数範囲(cm ⁻¹)
ZnSe	2.4	250	~ 550
KRS-5	2.4	40	~ 250
ダイヤモンド	2.4	最も硬い	~ 12.5

これまでは試料の吸収を強くするため、板状のプリズムを用い多重反射させるものがほとんどでしたが、FTIRの感度の高さから一回の反射による吸収でも十分なスペクトルが得られるようになりました。このため、小さな試料でも測定が可能になりました。また、接触させる部分が小さいため、曲がったプラスチックのような湾曲した試料でも容易に密着させることができます。

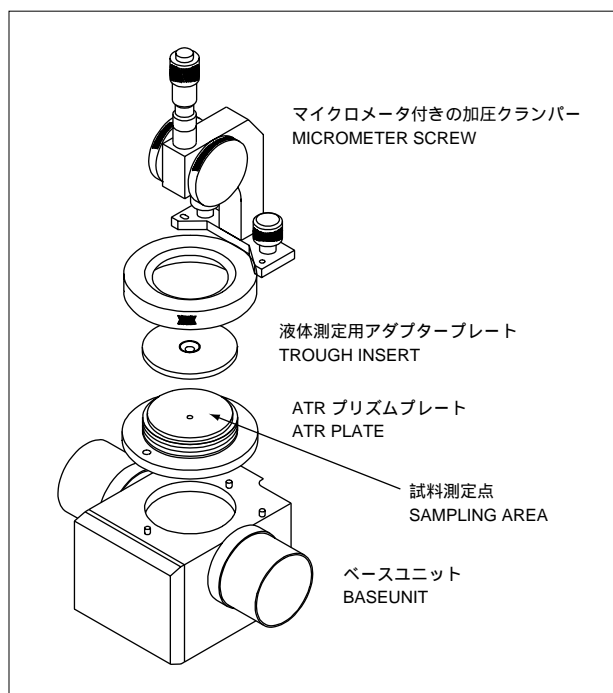


Fig.1 装置の外観図
Overview of Single Reflection ATR MIRacle

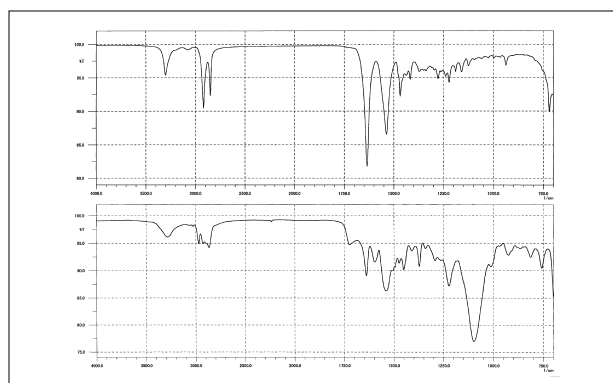


Fig.2 ナイロン11チップ(上), ウレタン(下)のATRスペクトル
ATR Spectrum of Nylon 11 tip (upper), Polyurethane (bottom)

ゴムの測定

ATR Measurement of Rubber

樹脂とともにゴムもATR法で簡単に測定できます。ゴムの測定の場合には、カーボンブラックを含むか、含まないかによって、プリズムの選択が重要になります。

ATR法は全反射の現象を用いるため、試料よりも屈折率の高いプリズムを使用しなければなりません。カーボンは自動車のタイヤなどに、強度を増すため混合されますが、カーボンにより試料の屈折率が高くなります。このため、黒いゴムの測定には、屈折率の高いゲルマニウム (Ge, 屈折率 $n=4$) を用いなければなりません。

ここでは、プリズムにGe, ZnSeを用いその両方を示しました。

カーボンを含むアクリルゴムを測定しました。屈折率の高いゲルマニウムの場合には、ベースラインも高く吸収ピークもはっきりと現われますが、屈折率の低いセレン化亜鉛 (ZnSe) やダイヤモンドでは、全反射の条件が満たされず、ピークが歪んだり、カーボンの吸収によりベースラインが下がってしまいます。(Fig.4)

ゲルマニウムでは良好なスペクトルが得られています。(Fig.3)

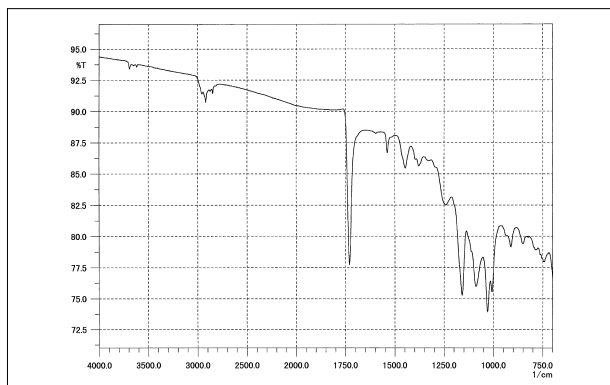


Fig.3 ゴムのスペクトルプリズム (Ge)
ATR spectrum of Rubber with Ge

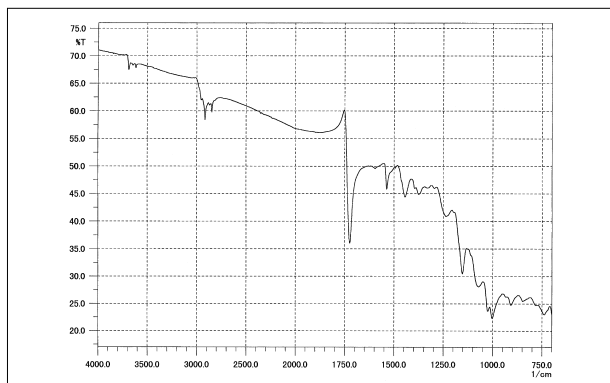


Fig.4 ゴムのスペクトルプリズム (ZnSe)
ATR spectrum of Rubber with ZnSe

粉末の測定

Measurement of Powder

粉末の測定は、KBr錠剤法や拡散反射法で行われることが多いですが、これらの測定法ではKBrとの混合が必須でした。このため前処理に時間もかかります。

ATR法では粉末の測定もプリズムとの密着を行なうだけで簡単に行なえます。また、KBrとの混合も不要なため置換によるスペクトルの変化もありません。

日本薬局方にも、ATR法での測定法が記載されています。Fig.5はガラクトース, Fig.6は乳糖を試料としたATRスペクトルです。

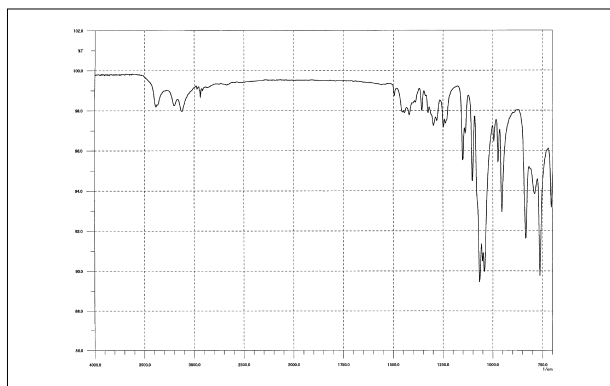


Fig.5 ガラクトースのATRスペクトル
ATR Spectrum of galactose

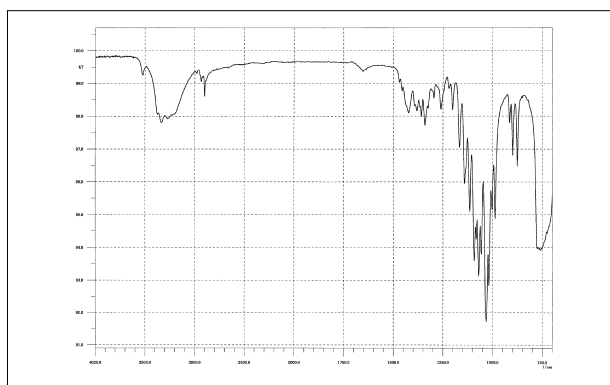


Fig.6 乳糖のATRスペクトル
ATR Spectrum of milk sugar

今回ご紹介した単反射ATR法では、プリズムと密着させるだけで簡単に測定ができることから、測定時間を短縮したり、前処理も簡略化することができます。

また、今回は測定例をのせておりませんが、液体試料も容易に測定が可能です。

この単反射ATR測定装置「MiRacle」では、ZnSeと、Geの両方のプリズムを交換して使用できるため試料に応じた適切な選択が可能となり、さまざまな試料に適用できる測定法となります。

今後ともATR法は、分析手法の開発も含め、応用分野を広げてゆくものと期待されます。

 **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

3100-07004-18A-ADI
2000.7