

無機化合物のATRスペクトルに関する注意点

Points to notice for ATR spectra of Inorganic Compounds

ATR法で測定したATRスペクトルは透過スペクトルとは異なるピーク強度比を持つことは広く知られています。しかし、ピーク位置にも若干の違い（シフト）が見られることがあるという点についてはあまり知られていません。これは、この違いが大きなピークのみに見られる現象で

あることと、有機物の場合でピークのシフト量は 10cm^{-1} 程度と小さいことからあまり問題とならないためです。しかし、無機化合物の場合はより大きな差異が見られることがあります。今回は無機化合物のATRスペクトルについての注意点をご紹介します。

T.Tsuchibuchi

ATRスペクトルのピークシフト

Peak Shifts of ATR Spectrum

ATR法はもぐり込み深さが波長に比例しているため、透過スペクトルと比べると高波数側のピーク強度が小さくなる特徴を持ちます。また、ATRスペクトルのピーク位置は透過スペクトルに比べ若干低波数側にシフトすることがあります。このシフトは試料の屈折率による影響で特に大きなピークで見られます。一般的な有機物をダイヤモンドやZnSeプリズムを用いて測定した場合、大きいもので 10cm^{-1} 程度のシフトが見られることがあります。

一方、無機化合物ではより大きなピークシフトの見られるものがあります。Fig.1にシリカゲル (SiO_2)、Fig.2に炭酸カルシウムのスペクトルを示します。Fig.1より、透過スペクトルでは 1093cm^{-1} 付近に見られるSi-OのピークがATRスペクトルでは 1062cm^{-1} 付近となっています。また、Fig.2でも透過スペクトルで 1429cm^{-1} 付近に見られるピークがATRスペクトルでは 1390cm^{-1} 付近に見られます。

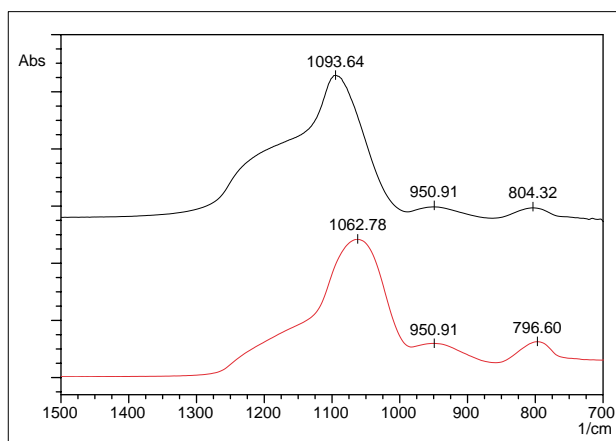


Fig.1 シリカゲルのスペクトル(上:透過,下:ATR)
Spectra of Silica Gel (upper : transmission, bottom : ATR)

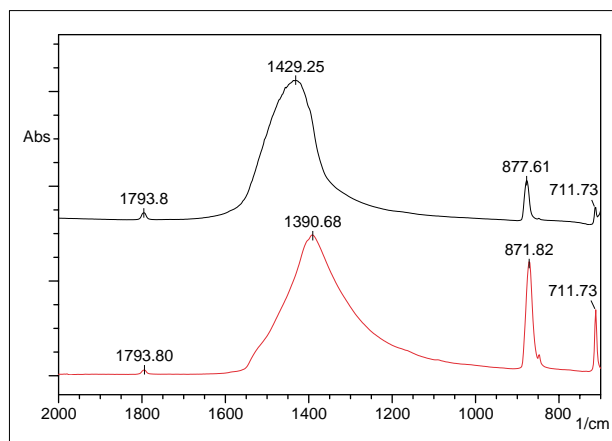


Fig.2 炭酸カルシウムのスペクトル(上:透過,下:ATR)
Spectra of Calcium Carbonate
(upper : transmission, bottom : ATR)

ただし、このピークシフト量は一定ではありません。

Fig.3に炭酸カルシウムを含んだポリスチレンのATRスペクトルを示します。1417 cm⁻¹付近と873 cm⁻¹付近のピークが炭酸カルシウムによるものですが、Fig.2のATRスペクトルに比べシフト量は小さくなっています。

この様に、無機物のATRスペクトルでは、大きくてブロードなピークについて30 cm⁻¹以上のピークシフトが見られることがあります。しかし、そのシフト量（ピーク位置）は純品（単体）と混合物など試料の状態によって変化するので注意が必要です。

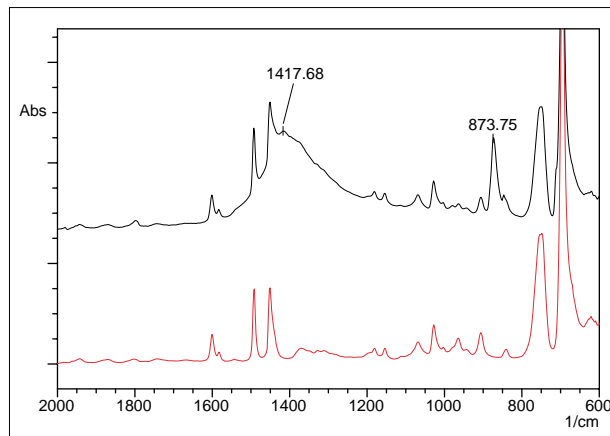


Fig.3 ポリスチレン中炭酸カルシウムのATRスペクトル
(上:炭酸カルシウム含有ポリスチレン,下:ポリスチレン)
ATR Spectra of Polystyrene with Calcium Carbonate (upper) and Polystyrene (bottom)

ガラスのATRスペクトル

ATR spectra of Glass

無機物のATRスペクトルは「透過スペクトルと比べてピークが低波数側に大きくシフトすることがある」、「純品と混合物とでピーク位置が変化する場合がある」という点については既にご紹介しました。ここでは更に、密着によって変化する例を紹介します。

Fig.4はプリズムへの押し付け強度を変化させて測定したガラス板のATRスペクトルです。押し付け強度が強くなるにつれてピーク強度が大きくなっています。Fig.5は、比較のためFig.4のスペクトルを770 cm⁻¹付近のピーク強度で補正した結果です。押し付け強度によりスペクトル形

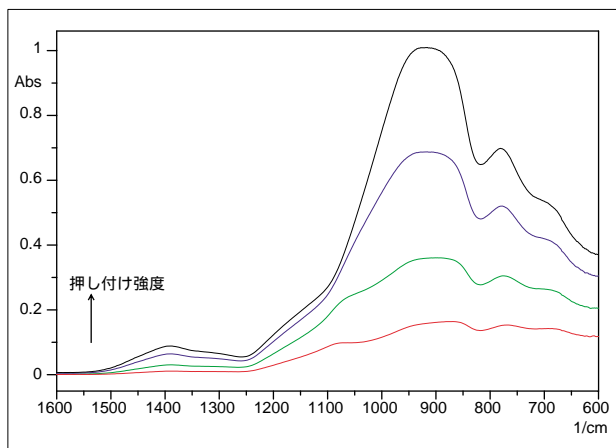


Fig.4 ガラスのATRスペクトル
ATR Spectra of Glass

状に違いが見られています。

ガラスの同定を行う際はもちろん、ガラス上付着物や薄膜の分析において差スペクトルを求める際もこの違いによる影響を受ける可能性がありますので注意が必要です。

異物分析などの未知試料分析において無機成分が含まれることは珍しくありません。ATR法を用いて無機化合物の分析をする際や、無機成分が含まれる可能性のある未知試料を分析する場合などは、今回ご紹介したような点に注意してより有効にATR法をご活用ください。

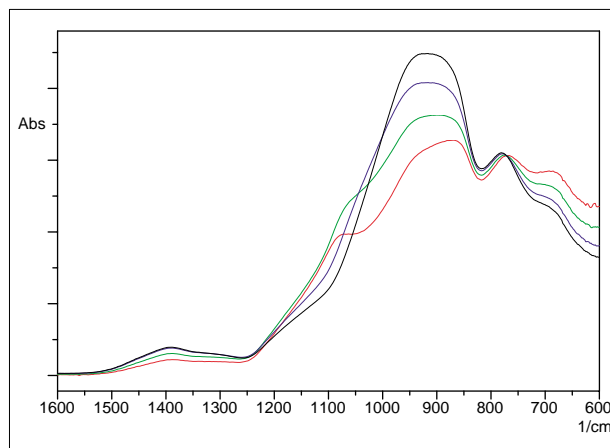


Fig.5 ガラスのATRスペクトル(770 cm⁻¹付近で補正)
ATR Spectra of Glass (Corrected at 770 cm⁻¹)