

水平形ATRの応用 - その3 -

Applications of Horizontal ATR(H-ATR) -3-

水平形ATRは赤外吸収分光法でも広範囲に用いられているATR法の適用分野を溶液，粉末まで広げてまいりました。これまで，汎用水平形ATRによる各種試料への応用例をその1（アプリーシ

ョンニュース光吸収分析No.A225），その2（アプリーシジョンニュース光吸収分析No. A236）で紹介してきましたが，ここでは研究・開発用水平形ATRを用いた応用例を紹介します。

汎用水平形ATR，研究・開発用水平形ATRとも光学系としてはほぼ同様のものですが，汎用形ATRではプリズムはZnSe45°と一種類固定なのに対し，研究・開発用ではオプションプリズムからZnS，Ge，ZnSeの材質と，入射角度30～70°の選択をすることができます。

たとえば，水溶液の測定においてZnSeを用いると一般には水の吸収が強すぎるため，3300cm⁻¹付近でのピークの差し引きは困難となり，試料の密着面積を小さくするなどの工夫が必要となりますが，Geプリズムを用いれば，赤外光の試料へのもぐり込み深さが浅くなり，透過法での試料を薄くしたのと同じ効果が得られ，容易に水自身の吸収を差し引くことが可能となります。Fig.1はGe45°のプリズムで測定した水のスペクトルです。比較のためZnSeでの測定値を重ね書きしました。3300cm⁻¹付近のピーク強度が違っていることがわかります。また，ZnSeでは酸性の溶液に用いることはできませんが，Geでは弱酸性，弱塩基性まで耐えられるため，各種pH試料の測定が可能となります。

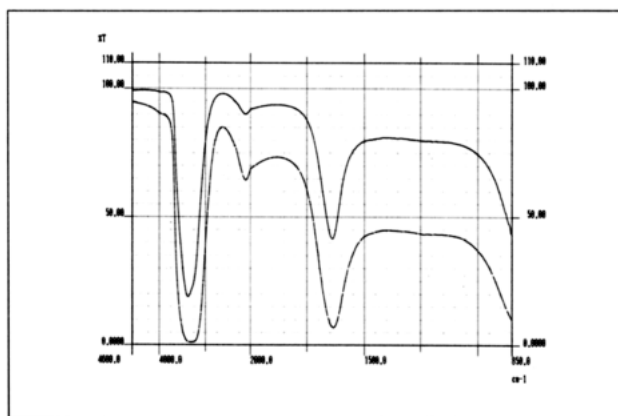


Fig.1 Ge, ZnSeプリズムによる水のATRスペクトル
ATR Spectra of Water by Ge and ZnSe Prisms

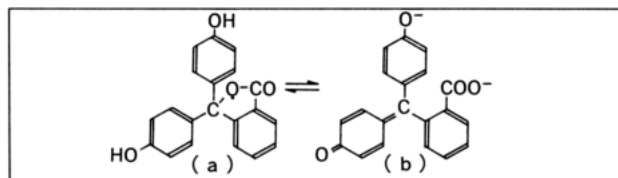


Fig.2 フェノールフタレインの構造式
Structures of Phenolphthalein on Either Side of Transition

水平形ATRによるpH指示薬 (フェノールフタレイン)の測定

Analysis of pH-indicator(phenolphthalein)Using H-ATR

水平形ATRを用いたpH変化の測定例の一つとして，pH指示薬のフェノールフタレインを測定しました。Fig.2にフェノールフタレインの構造式を示しました。

フェノールフタレインは，中性または酸性では，Fig.2の(a)のような構造であり，塩基性の溶液中では(b)のように変化しキノイド型の陰イオンとなり，紅色を呈色すると考えられています。

Fig.3は水平形ATRで測定した赤外スペクトルで下が中性，上が塩基性のものです。1750，1600，1500，1250，1000cm⁻¹付近に変化が現れています。このように水平形ATRでは，溶液中の構造変化に関する情報が得られることがわかります。

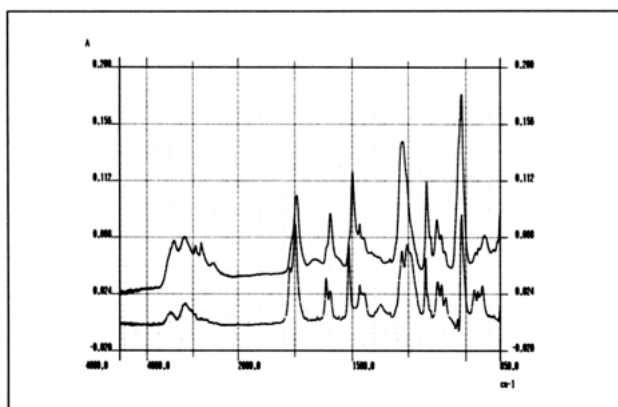


Fig.3 フェノールフタレインのATRスペクトル
ATR Spectra of Phenolphthalein

Table 1 分析条件
Analytical Conditions

Resolution	: 4cm ⁻¹
Accumulation	: 200
Detector	: Pyroelectric Detector

アミノ酸水溶液の赤外スペクトル測定 Analysis of Glycine Aqueous Solution

生体試料あるいは生体関連試料は水溶液の状態のものがほとんどで、これまで赤外スペクトルが水を苦手としてきたことから、多くはラマン分光法などでの測定が行われてきました。水平形ATRでは水の吸収を差し引くことにより、溶液中試料

のスペクトルが得られることから、溶液中試料の構造解析への応用も広がりつつあります。ここでは代表的なアミノ酸であるグリシンの測定例を紹介いたします。

Fig.4はグリシンの構造式でpHの変化により三種類の構造をとるとされています。Fig.5はpH = 12.7, Fig.6はpH = 6.3, Fig.7はpH = 1.3の水溶液からそれぞれ水を差し引いたスペクトルです。溶液のままでは1600cm⁻¹付近は水自身の吸収に隠されてしまっていますが、差スペクトルにより、グリシン自身の吸収を見ることができます。

Fig.6のpH = 6.3の場合には1600および1410cm⁻¹-COO⁻による吸収がはっきりと現れています。また1510cm⁻¹付近には-NH₃⁺によるピークが現れています。つぎにこの溶液に水酸化ナトリウムを加えpH = 12.7にしたのがFig.5です。このスペクトルでは、Fig.6における-NH₃⁺ピークが消え、1560cm⁻¹付近に-NH₂のピークが重なって現れています。さらにFig.7は、塩酸を加えpH = 1.3にしたスペクトルです。Fig.6と比較すると、-COO⁻のピークが消え、1740cm⁻¹付近に>C=Oによるピークが出現し1260cm⁻¹付近には-COOHによるピークも現れています。また、-NH₃⁺のピークがFig.6より高波数側へずれ、1525cm⁻¹付近に現れていますが、これはOHによる影響のためです。

以上のように、水平形ATRではpH変化による水溶液中の構造変化の測定も可能であり、今後さらに広い分野への応用が期待されます。

参考：田島孝博

島津評論 第44巻第3号P.71 (1987)

