

FTIR-拡散反射法における直接測定の検討

Examination of Direct FTIR Diffuse Reflectance Measurement Method

フーリエ変換赤外分光光度計を用いて粉体試料などの赤外スペクトルを測定する場合、KBr錠剤法とともに拡散反射法が多くの分野で用いられてきています。拡散反射法はピークの飽和を避けるため大部分の試料に対して錠剤法と同様希釈剤を用いる必要がありますが、これによりたとえば吸水性や最高使用温度など希釈剤の物性による影響

や制約を受けることとなります。

今回紹介するのは、金属板上に少量の試料を薄くサンプリングし拡散反射法と同様の測定をするという希釈剤による影響や制約を受けない測定方法で、ここでは、この方法を用いて有機物測定と加熱測定を行いましたので紹介いたします。

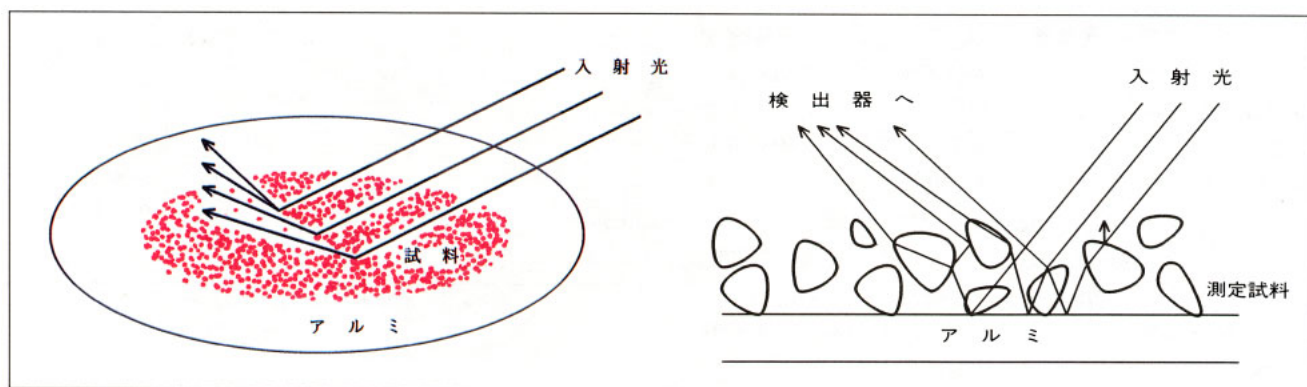


Fig. 1 アルミ板上での拡散反射測定の模式図
Diagram of Diffuse Reflectance from Sample on Aluminum Substrate

測定方法

Measurement Method

粉体試料等の赤外スペクトルを測定する場合には錠剤法と拡散反射法が広く用いられていますが、このうち拡散反射法は錠剤法のように試料をペレット状に成形せず、通常KBrなどを用いて希釈するだけで、粉体状態のまま赤外光を照射します。粉体試料に当てられた光は、粉体表面で正反射するものもありますが、多くの光は試料内部に入り込み透過や反射を繰り返します。そしてこのうちの再び表面に出てきた光を検出することにより赤外スペクトルが得られます。

試料をペレット状に成形しなくてよいことから拡散反射法は錠剤法より簡便ですが、希釈剤を必要とする点は同じであり、希釈剤の物性による影響や制約を受けてしまいます。また、これを避けようと試料を希釈せずに測定すると、大部分の光は試料内部で透過と反射を繰り返すうちにほとんど吸収されて検出器に光が返らなくなり、その結果ピークが飽和してしまいます。

それに対し、今回紹介する方法は、光が試料内部に必要以上に深くもぐり込まないようにすることにより、希釈しなくてもピークのつぶれていない明瞭な赤外スペクトルが得られるというものです。模式図をFig.1に示します。

乳鉢で十分すりつぶした試料をアルミ板の上に薄く固まりのないようにサンプリングし拡散反射測定装置を用いて測定します。サンプル層が薄いので大部分の光はアルミ表面にたどり着き、そこで反射され再びサンプル層内で透過と反射をして検出器に向かいます。アルミ板の表面がフラットだと固まりのないようにサンプリングするのが難しいのですが、やすりで表面をある程度けずり粗面にすることにより容易にサンプリングすることができます。リファレンスには粗面にしたアルミ板を用います。

有機物測定

Measurement of Organic Compounds

試料にはフェノールフタレインを用いました。測定結果をFig.2に示します。(緑)は通常の方法即ちフェノールフタレインをKBr粉末で希釈したのち、アルミカップに入れて拡散反射測定したスペクトルで、(赤)は希釈せずにアルミカップに入れ拡散反射測定したスペクトルです。

(赤)は希釈していないため大部分の領域でピークがつぶれ飽和していることがわかります。これではほとんど有用な情報を得ることはできません。

それに対し(青)はフェノールフタレインを希釈せずそのままアルミ板上に薄くサンプリングし直接拡散反射測定したスペクトルです。多小の差異は見られますが、通常の方法で測定した結果とほぼ同様の結果が得られています。

加熱測定

Measurement at Elevated Temperatures

ところで、加熱過程において物質がどのように変化して行くかを調べるものに熱重量測定法があります。しかし、これにより得られる情報は各温度における減量値のみで、試料の構造がどのように変化しているのかを判断するのは容易ではありません。そのため加熱過程における物質の構造変化のようすを調べるうえで、この熱重量変化と各温度における赤外スペクトルを組合せることは、たいへん重要であると考えられます。しかし、KBrやNaClで希釈した場合、一定温度(300~400)を超えると酸化して赤外吸収をもつためそれ以上の温度での測定ができなくなってしまいます。また、500以上で使えるものにフッ化カルシウムやフッ化バリウムなどがありますが、これらは透過領域が低波数側で制限されます。

今回紹介している測定方法は、KBrやNaClでは不可能なかなり高温にまで温度を変化させた測定への応用も容易に行うことが可能です。そこでこの方法を用いて加熱測定を行いました。

Fig.3は酢酸カルシウムの熱重量曲線(TG曲線)です。これよりおもな変化は80~230と370~420あたりで起こっていることがわかります。そこで、30、150、300、500にて測定を行いました。結果をFig.4に示します。

30(緑)から150(赤)、300(青)となるにつれ 3300cm^{-1} 付近の水の吸収が減っていき、なくなってしまうのがわかります。300におけるスペクトルは酢酸カルシウムのスペクトルであることから、80~230の間の質量減少は脱水作用によるものであるとわかります。また、500(紫)のスペクトルは炭酸カルシウムのスペクトルであることから、酢酸カルシウムは370~420における質量減少を通して無機化していることがわかります。

このように、温度を変化させた測定への応用、それもKBrやNaClでは不可能な500以上の高温での測定を容易に行うことができます。

以上のように、単に希釈を行わない拡散反射測定では、ほとんどのピークが飽和してしまうような試料でも、今回紹介した方法を用いることにより、希釈剤を用いなくても有用な赤外スペクトルが得られ、また、加熱測定への応用も可能となります。

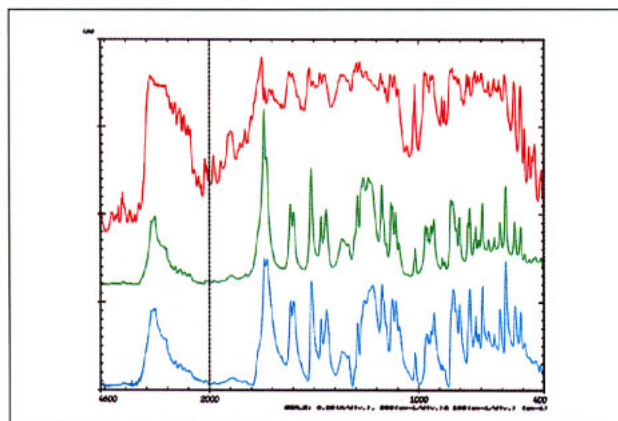


Fig. 2 フェノールフタレインの赤外スペクトル
Infrared Spectra of Phenolphthalein

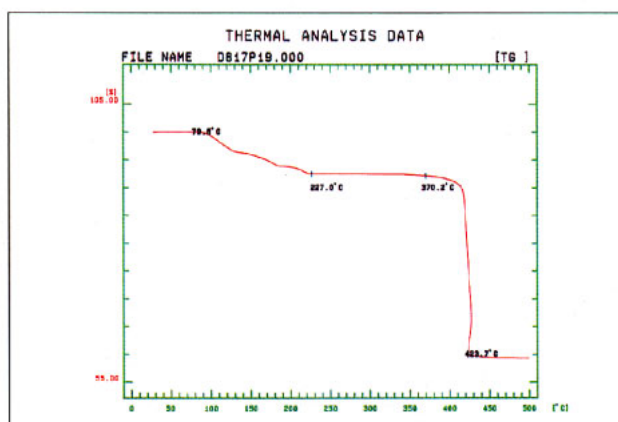


Fig. 3 酢酸カルシウムのTG曲線
TG Curve for Calcium Acetate

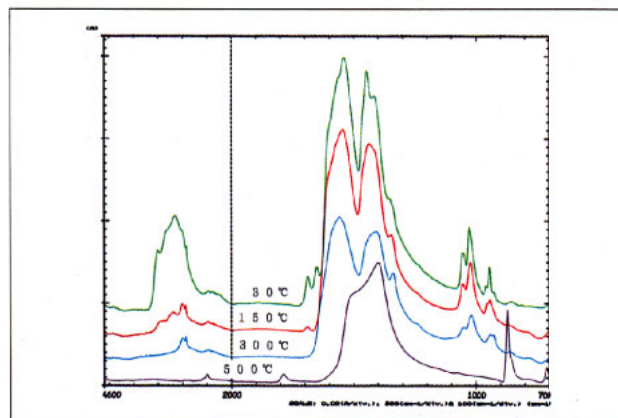


Fig. 4 酢酸カルシウムの赤外スペクトル
Infrared Spectra of Calcium Acetate

Table 1 分析条件
Analytical Conditions

Resolution	: 4.0cm^{-1} (Fig.2), 8.0cm^{-1} (Fig.4)
Apodization	: Happ-Genzel
Detector	: Pyroelectric Detector (Fig.2) MCT Detector (Fig.4)