

Application News

No. A476

光吸収分析
Spectrophotometric Analysis

ATR スペクトルを透過スペクトルに変換する アドバンスト ATR 補正処理のご紹介

Introduction of Advanced ATR Correction to Convert ATR Spectrum into Transmission Spectrum

ATR 法は確認試験のみならず、異物解析にも広く使用される手法です。ATR 法で取得したスペクトルを透過法で取得したスペクトルと比較すると、その原理上、縦軸及び横軸の数値が若干異なって現れます。したがって、ATR 法のスペクトルを透過法のスペクトルやデータベースと照合する場合には、スペクトルの縦軸及び横軸に対して適当な補正処理を行うことで、より精度の高い照合結果が得られます。今回は ATR 法のスペクトルを透過法のスペクトルに近似するアドバンスト ATR 補正処理の機能と効果をご紹介します。

S. Murakami H. Taniguchi

■ ATR スペクトルの縦軸変化¹⁾

Penetration Depth Dependency of Absorbance and Transmittance for ATR Spectrum

試料の赤外スペクトルを取得する場合、透過法では吸収が飽和しないように試料の厚さや濃度を最適化する必要があります。一方で ATR 法の場合、試料とプリズムを密着させることによって、試料表面から数 μm 厚の赤外スペクトルを取得することが可能なため、透過法のような最適化をする必要はありません。しかしながら、ATR 法で取得したスペクトルでは、全波数域において赤外光の潜り込み深さ (dp) は一定とはなりません。この結果、ATR 法と透過法と比較すると、ATR 法では低波数側ほど潜り込み深さが深くなり、得られるピーク強度も大きくなる傾向があります。以下に ATR 法における赤外光の潜り込み深さを計算する理論式を示します。

$$dp = \frac{\lambda / n_1}{2\pi \sqrt{\sin^2 \theta - (n_2 / n_1)^2}}$$

ここで、θ は赤外光の入射角度、λ は波長、n₁、n₂ は各々 ATR プリズムと試料の屈折率です。

この式から、赤外光の潜り込み深さ (dp) は波長 (λ) に比例していることがわかります。ただし、上記の式が成り立つのは、赤外スペクトル上にピークがない場合に限られます。

■ ATR スペクトルの横軸変化¹⁾

Peak Shift in ATR Spectrum

赤外スペクトルを取得する場合、通常は様々なピークが得られます。実際に赤外スペクトル上にピークがある場合には、得られる吸光度 (A) は以下の式で表されます。

$$A = (\log_{10} e) \frac{n_2}{n_1} \frac{E_0^2}{\cos \theta} \frac{dp}{2} \alpha$$

ここで、E₀ はエバネッセント波の電場、α は試料の膜厚あたりの吸光係数です。

この式から、ピークの前で赤外光の潜り込み深さが変わり、透過法で取得したスペクトルと比較した場合には低波数側にピークシフトが起こることがわかります。

■ アドバンスト ATR 補正

Advanced ATR Correction

島津アドバンスト ATR 補正では、前述の縦軸 / 横軸変化に対応した補正を行なうことが可能です。この補正処理は

1. 赤外光の潜り込み深さの波長依存性によるピーク強度の変化
2. 屈折率の異常分散によって引き起こされる低波数側へのピークシフト
3. 偏光特性によって起こるランバート・ベールの法則からの偏差の3つの補正を同時に行なうことが可能です。

■ ポリカーボネートの ATR スペクトル

ATR Spectrum of Polycarbonate

ATR 法と透過法で取得したポリカーボネート (PC) の赤外スペクトルを Fig. 1、測定条件を Table 1 に示します。なお、透過法のスペクトルは ATR 法のスペクトルと比較しやすいように 1190 cm⁻¹ 付近の吸光度が一致するように強度を補正しました。

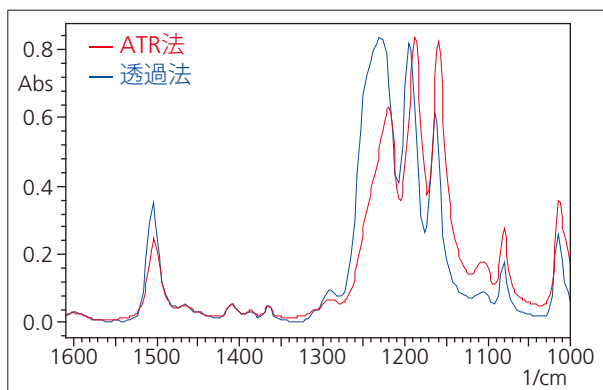


Fig. 1 ポリカーボネート (PC) の ATR スペクトルと透過スペクトル
ATR Spectrum and Transmission Spectrum of Polycarbonate

Table 1 装置および分析条件
Instruments and Analytical Conditions

Instruments	: IRTracer-100, DuraSampliR- II (ATR), MHP-1 (Transmission)
Resolution	: 4 cm ⁻¹
Accumulation	: 45
Apodization	: Happ-Genzel
Detector	: DLATGS

Fig. 1 から、両手法ではピーク強度だけでなく、ピーク位置も大きく異なっていることがわかります。

次に、Fig. 1 の ATR スペクトル（赤線）について、赤外光の潜り込み深さの補正による縦軸補正（ATR 縦軸補正）を行なった結果と透過スペクトルの重ね書きを Fig. 2 に示します。この ATR 縦軸補正では透過スペクトルに近似できないことがわかります。

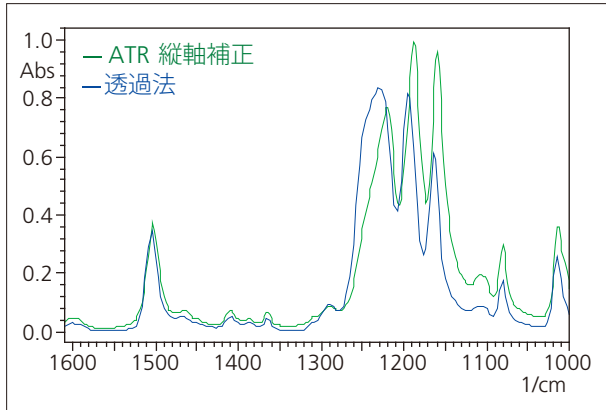


Fig. 2 ATR 縦軸補正の効果
Effect of ATR Ordinate Correction

そこで、今回ご紹介するアドバンスド ATR 補正を Fig. 1 の ATR スペクトル（赤線）について行い、得られた補正スペクトルと透過スペクトルの重ね書きを Fig. 3 に示します。

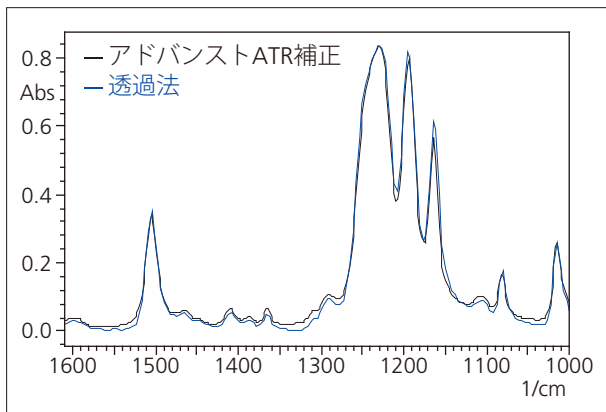


Fig. 3 アドバンスド ATR 補正の効果
Effect of Advanced ATR Correction

アドバンスド ATR 補正処理後のスペクトルは、透過法のスペクトルと比較して、ピーク強度およびピーク形状ともに、たいへん良い近似結果であることがわかります。

■ 検索結果への影響

Influence on Search Result

透過法で作成されたデータベースを用いて、ATR スペクトルを検索する場合のヒット率への影響を調べました。Fig. 4 に取得した ATR スペクトルを補正することなく検索した結果、Fig. 5 に ATR 縦軸補正の後に検索した結果、さらに Fig. 6 にアドバンスド ATR 補正の後に検索した結果を示します。

これらの結果から、補正無し、ATR 縦軸補正、アドバンスド ATR 補正の順に 1 位のヒット率が 844 点、858 点、957 点と上昇していることがわかります。

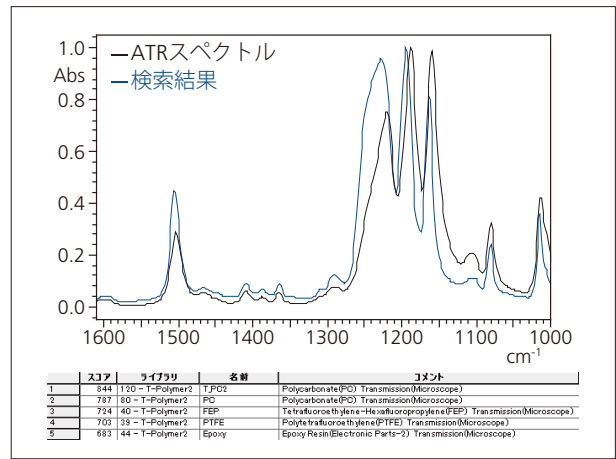


Fig. 4 補正することなく検索した結果
Search Result without Correction

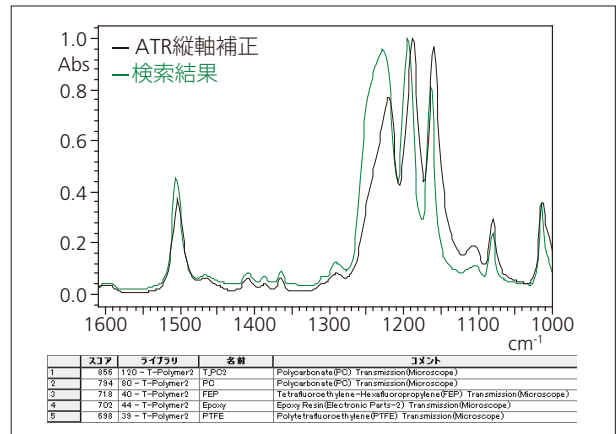


Fig. 5 ATR 縦軸補正後の検索結果
Search Result after ATR Ordinate Correction

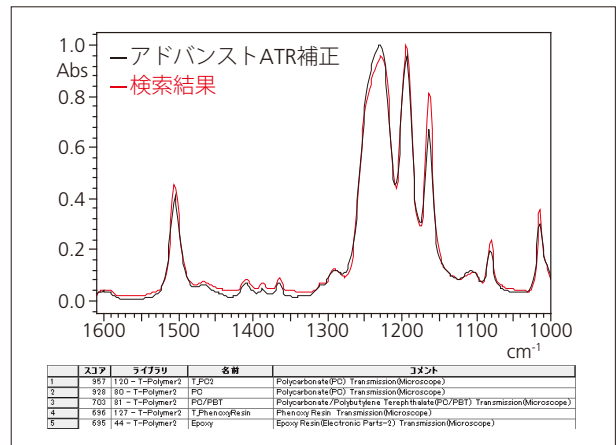


Fig. 6 アドバンスド ATR 補正後の検索結果
Search Result after Advanced ATR Correction

■ まとめ

Conclusion

アドバンスド ATR 補正処理は、ATR 法のスペクトルを透過法のスペクトルに近似することが可能です。ATR 法のスペクトルを透過法で取得されたデータベースを用いて検索する場合にも、この補正処理により、精度の高い照合結果が得られます。

1) 赤外法による材料解析 基礎と応用 錦田晃一・岩本令吉著 (株)講談社