

Application News

No.A485

光吸収分析
Spectrophotometric Analysis

各種プリズムにおける ATR スペクトルの特徴 - 様々な性状（形状，硬度，屈折率）の サンプルによる違い -

Feature of ATR Spectrum in Each ATR Crystal
- The Differences in Sample of a Variety of Properties (Shape, Hardness, Refractive Index) -

ATR (Attenuated Total Reflectance) 法は確認試験や異物解析に広く使用される手法ですが、サンプル形状やプリズムの選択によってピーク強度、ピーク位置などが異なります。今回は、様々な試料を3種類のプリズム（ダイヤモンド、ZnSe、Ge）で測定しました。プリズムと試料の密着性や試料の性状による ATR スペクトルの特徴についてご紹介します。

S. Iwasaki S. Murakami

■ ATR プリズム

ATR Crystal

ATR プリズムにはダイヤモンド、ZnSe、KRS-5（ヨウ化タリウムと臭化タリウムの混晶）、Ge など、様々な材質のものがありますが、使用するプリズムによって得られるピーク強度やピーク位置に違いが見られる場合があります。

ピーク強度については、ATR 法の原理が関係しています。ATR 法において試料への赤外光の潜り込み深さは以下の式①で表すことができます。

$$dp = \frac{\lambda / n_1}{2\pi \sqrt{\sin^2\theta - (n_2 / n_1)^2}} \dots\dots\dots ①$$

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

ここで、 dp はもぐり込み深さ、 λ は空気中の波長、 θ は赤外光の入射角、 n_1 はプリズムの屈折率、 n_2 は試料の屈折率を示します。

式①より、赤外光の潜り込み深さは波長 λ に比例し、またプリズムの屈折率 n_1 とも関連することがわかります（試料の屈折率が一定と仮定した場合）。つまり屈折率の高いプリズムほど、赤外光の潜り込み深さが浅くなるため、得られるピーク強度が弱くなるのがわかります。

たとえば、試料の屈折率 n_2 を1.5とし、赤外光の入射角 θ を45°としたときの潜り込み深さを計算した結果を Fig. 1 に示します。

赤線は、プリズム屈折率が約2.4であるダイヤモンド、ZnSe、KRS-5、青線は約4.0であるGeの潜り込み深さです。Fig. 1 から、赤外光の潜り込み深さが、プリズムによって大きく異なることがわかります。Ge プリズムの場合、潜り込み深さがダイヤモンドなどに比べて浅いため、試料のより表面の情報が得られることがわかります。一方、得られる ATR スペクトルのピーク強度は弱くなります。

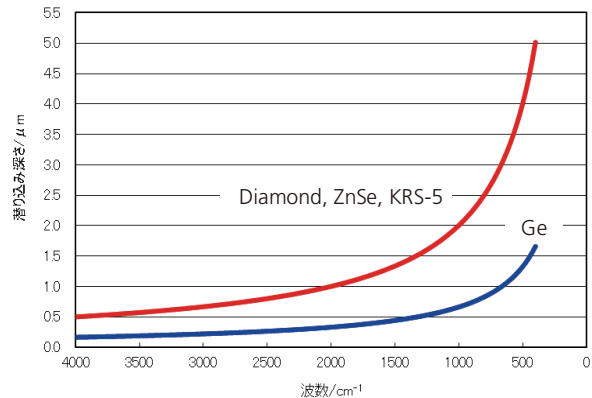


Fig. 1 赤外光の潜り込み深さの理論計算結果
Theoretical Calculation of Penetration Depth of Infrared Beam

また、ATR スペクトルは、式②に従って、ピークの形状や位置が変化することも知られています。

ここで、 A は吸光度、 E_0 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を表します。

E_0 および dp はともに n_2 の関数です。 n_2 は、強い吸収のあるところで大きく変化します（異常分散）。そのため、ATR スペクトルの形状やピーク位置の変化を引き起こします。測定に使用するプリズムの屈折率が小さい場合、異常分散の影響を受けやすく、ピーク位置は変動することになります。プリズムの屈折率 n_1 が大きくなれば、異常分散の影響は小さくなります^{1, 2)}。

このように、ATR スペクトルは、プリズムの屈折率に応じて、ピーク強度やピーク位置が変わりますが、透過スペクトルに近似する、アドバンスド ATR 補正機能を用いることで、異なるプリズムで測定した ATR スペクトルを比較することが可能です。補正機能とその効果については、アプリケーションニュース No.A476 をご参照ください。

■ 様々な試料の ATR 測定

ATR Measurement of Various Samples

試料の性状（形状、硬度、屈折率）やプリズムの種類に応じて得られる ATR スペクトルの特徴をご説明します。測定に用いたプリズムはダイヤモンド（ZnSe サポートエレメントあり）、ZnSe、Ge の 3 種類で、1 回反射 ATR 測定を行いました。測定条件は Table 1 に示します。

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

Instruments	: IRTracer -100, MIRacle 10
Resolution	: 4 cm ⁻¹
Accumulation	: 20
Apodization	: Happ-Genzel
Detector	: DLATGS

● 液体の ATR 測定

液体試料は、プリズムとの密着が非常に良いために圧力をかける必要はありません。シリコンオイルの測定結果を Fig. 2 に示します。

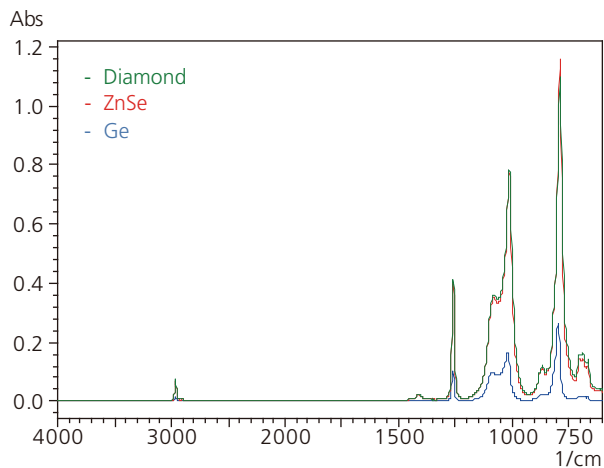


Fig. 2 シリコンオイルの ATR スペクトル
ATR Spectra of Silicon Oil

ダイヤモンドと ZnSe では同程度のピーク強度が得られていますが、Ge では 1/4 程度のピーク強度となります。

また、1,000 cm⁻¹ 付近に見られるシリコンオイルの Si-O 伸縮振動に起因したピークの拡大図を Fig. 3 に示します。ここでは、1,000 cm⁻¹ 付近のピーク強度を一致させて表示しました。

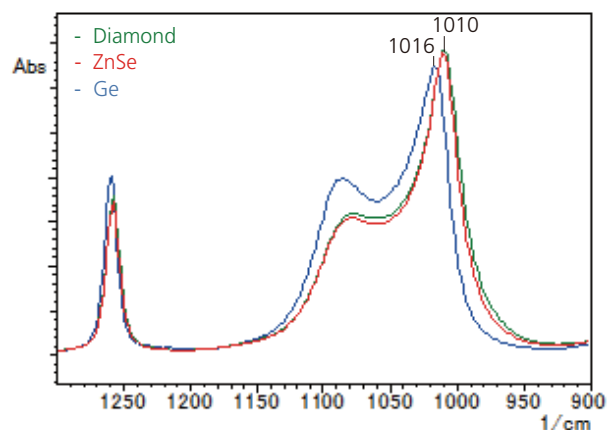


Fig. 3 1,300 ~ 900 cm⁻¹ の拡大図
Enlarged Spectra in 1,300-900 cm⁻¹

Fig. 3 より、屈折率の大きな Ge プリズムと比較して、ダイヤモンドおよび ZnSe では、ピーク位置が約 6 cm⁻¹ 低波数側にシフトしていることがわかります。このように、一般的に、ピーク波数のシフトは屈折率の低いプリズムにおいて顕著に起こります。

● フィルムの ATR 測定

次に、ナイロン 6 フィルムの測定結果を Fig. 4 に示します。

固体試料では、プリズムと密着させるために試料を上部から圧力をかける必要があります。フィルムのように表面がなめらかで密着が良い試料では、ダイヤモンドと ZnSe 間で、ピーク強度に大きな違いは見られません。

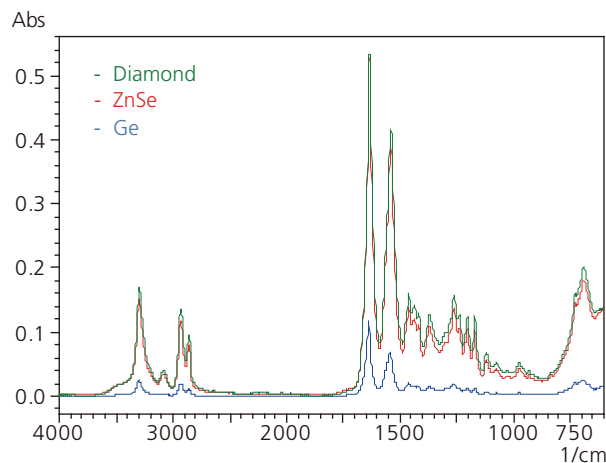


Fig. 4 ナイロン 6 フィルムの ATR スペクトル
ATR Spectra of Nylon 6 Film

●粉末の ATR 測定

次に、無水カフェイン粉末の測定結果を Fig. 5 に示します。

フィルム同様に、粉末試料もダイヤモンドと ZnSe で密着に大きな差がなく、得られるピーク強度に大きな違いは見られません。この試料は細かく柔らかいため、このように密着性は良いですが、粒子が粗く硬い粉末の場合、差が見られることがあります。その際には、粉末を細かく砕くことで密着性が向上します。

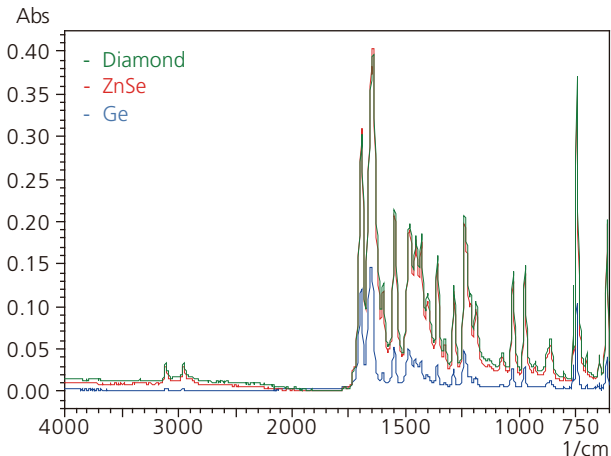


Fig. 5 無水カフェイン粉末の ATR スペクトル
ATR Spectra of Anhydrous Caffeine Powder

●樹脂ペレットの ATR 測定

樹脂ペレットは一般的に円筒形状のものが多く、サンプルの置き方によって密着性が変動することが予想されます。アクリロニトリルブタジエンスチレン (ABS) 樹脂のペレットの測定結果を Fig. 6 に示します。

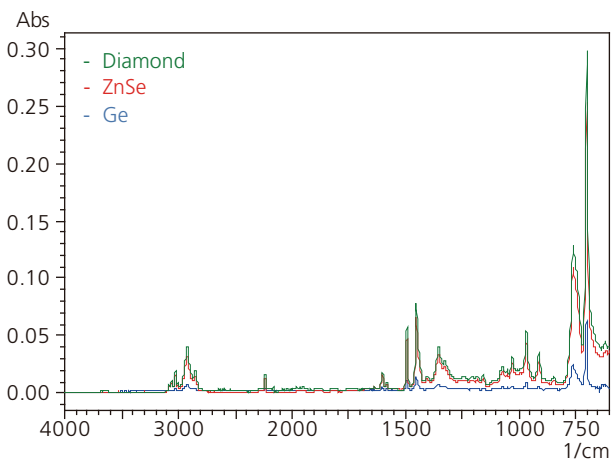


Fig. 6 ABS 樹脂の ATR スペクトル
ATR Spectra of ABS Resin

ダイヤモンドと ZnSe を比較すると、ダイヤモンドの方がピーク強度が強いことがわかります。これはダイヤモンドの方が強く圧着し、密着させることができるためと推察されます。

●アルミニウム缶の内面塗料の ATR 測定

アルミニウム缶には内面用と外面用の塗料がありますが、特に内面用は飲料に直接接触するため食品衛生法で定められる基準に合致することが要求されます。腐食防止の目的で使用されている内面のエポキシ樹脂の測定結果を Fig. 7 に示します。なお、アルミニウム缶の一部を切り出した後、缶をフラットに前処理して測定を行いました。

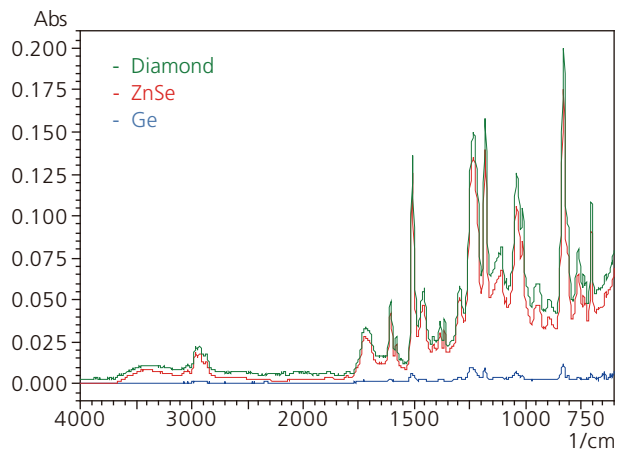


Fig. 7 アルミニウム缶の内面塗料の ATR スペクトル
ATR Spectra of Resin for Coating Can

Fig. 7 では、ダイヤモンドと ZnSe でピーク強度に違いが見られます。また Ge については、理論的に導かれる潜り込み深さの差以上にピーク強度に違いが生じています。これは缶をフラットにする作業が不十分で、その結果、プリズムと試料の密着が損なわれたためであると推察されます。

このように、密着させにくい試料を測定する場合、選択するプリズムによって得られるピーク強度に大きな違いが見られるため、注意が必要です。

●黒色ゴムの ATR 測定

ゴムには増強剤としてしばしばカーボンブラックが含有されますが、カーボン量が増加するとサンプルの屈折率が増加することが知られています。またカーบอนは赤外領域全域に吸収を持っており、ATR 法の原理 (潜り込み深さの波長依存性) によって、ベースラインが上昇し、さらに低波数側ほどその傾向が大きくなります。カーボン 10 wt% を含有したアクリロニトリルブタジエンゴム (NBR) を 3 種類のプリズムで測定した結果を Fig. 8 に示します。

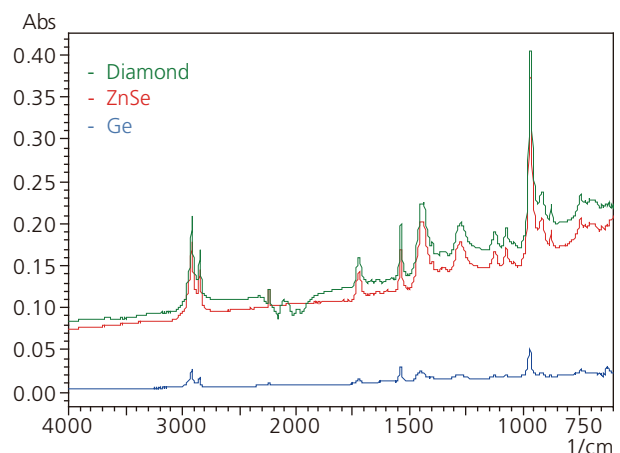


Fig. 8 10 wt%カーボン含有 NBR ゴムの ATR スペクトル
ATR Spectra of NBR Contained 10 wt% Carbon

ダイヤモンドおよび ZnSe の結果は、Ge と比較して、ベースラインの上昇が大きいことがわかります。またダイヤモンドと ZnSe を比較すると、ダイヤモンドでは、2,400 ~ 2,000 cm^{-1} 付近に凹みが見られていることもわかります。これはプリズム自身の吸収（ダイヤモンドによる吸収残差）で、ダイヤモンドを使用してゴムのような弾力性のある試料を測定する際にはよく見られるため、注意が必要です。

さらにカーボン量の多い試料の ATR スペクトルを検証するため、3種類のプリズムで、カーボン量が 30 wt% の NBR ゴムの測定を行いました。測定結果を Fig. 9 ~ 11 に示します。

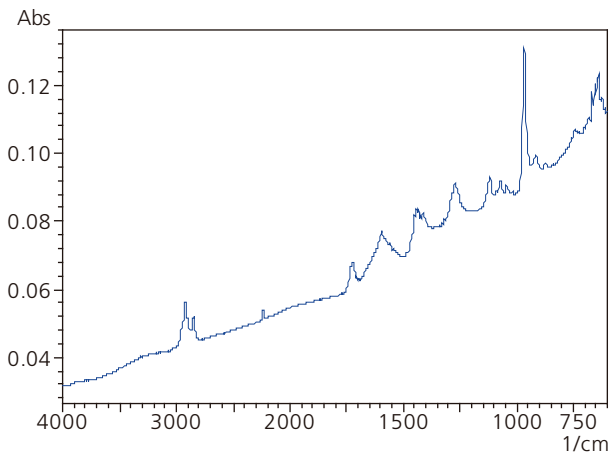


Fig. 9 30 wt %カーボン含有 NBR ゴムの ATR スペクトル (プリズム: Ge)
ATR Spectrum of NBR Contained 30 wt % Carbon (ATR crystal:Ge)

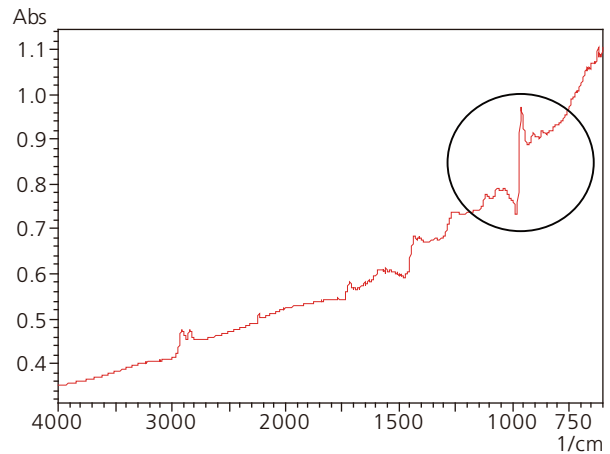


Fig. 10 30 wt %カーボン含有 NBR ゴムの ATR スペクトル (プリズム: ZnSe)
ATR Spectrum of NBR Contained 30 wt % Carbon (ATR crystal:ZnSe)

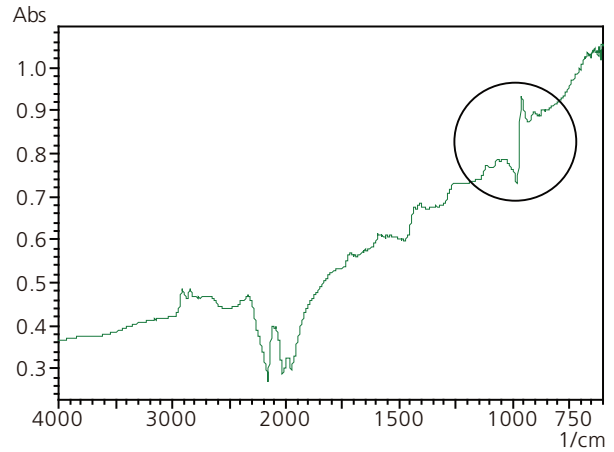


Fig. 11 30 wt %カーボン含有 NBR ゴムの ATR スペクトル (プリズム: ダイヤモンド/ZnSe)
ATR Spectrum of NBR Contained 30 wt % Carbon (ATR crystal:Diamond/ZnSe)

Fig. 8 と Fig. 9 ~ 11 を比較すると、カーボン量の増加に伴って更にベースラインの上昇が大きくなります。また比較的屈折率の低いダイヤモンドおよび ZnSe ではピークに歪みも見られます (図中○印)。これはカーボン量の増加に伴い、試料の屈折率が上昇し、式①の全反射法の条件が満たされなくなるためです。この現象により、ピーク位置は本来の位置より低波数側にシフトします。さらに試料の屈折率が高くなると、ピークが逆向きに出現するようになり、正常なスペクトルが得られないため、定性が困難となってしまいます。これらを考慮すると、より屈折率の高い試料を分析する場合には、屈折率の高い Ge が適していることがわかります。

■まとめ

Conclusion

今回は、様々な試料を 3種類のプリズムで測定し、得られるピーク強度やピーク位置に違いが見られることがわかりました。試料に応じた最適なプリズムの選択のために、本アプリケーションニュースをご活用ください。

参考文献：

- 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 (1986)
- 2) 新化学ライブラリー／分光分析化学
澤田嗣郎ほか 大日本図書(株) (1988)