

# FTIR

## TALK LETTER

Vol. 38  
April 2022



つるりとした木肌と自然な光沢が美しい北山杉の磨丸太。絞（しば）入りは床柱や飾り柱に好まれる。

- 窒化ホウ素固体塩基触媒の開発と  
FTIRを用いた構造および固体塩基性の評価 …… P. 2
- FTIRデータを別のソフトウェアで活用する …… P. 6
- 良好なスペクトルとピークの歪みについて …… P. 8
- Q&A すべてのATRスペクトルに対して、  
ATR補正処理を行う必要がありますか。 …… P. 13
- フーリエ変換赤外分光光度計 IRXross …… P. 14

# 窒化ホウ素固体塩基触媒の開発と FTIRを用いた構造および固体塩基性 の評価



九州大学 大学院工学研究院 応用化学部門  
准教授 高垣 敦

## 1. はじめに

六方晶窒化ホウ素はグラファイトに類似した結晶構造を有する層状化合物であり、ホワイトグラファイトとも呼ばれている。一般的には化学的に不活性であり安定な化合物であるため、固体潤滑剤などに使われている。赤外分光では、試料の希釈にKBrを用いることが多いが、固体粉末のX線吸収微細構造(XAFS)を測定する際には、試料の希釈に窒化ホウ素を用いる。固体触媒に関する応用としては、その化学的安定性のためにこれまでは担体として利用することがほとんどであったが、近年窒化ホウ素そのものが優れた触媒作用を示すことが報告されている。代用的な例が低

級アルカンの酸化的脱水素反応であり、窒化ホウ素を触媒として用いると、プロパンからプロピレンが、エタンからエチレンが効率よく合成できることが明らかにされた<sup>[1]</sup>。我々は、窒化ホウ素に適切な処理をすることで、高い表面積を有する新しい固体塩基触媒として機能することを見いだした<sup>[2]</sup>。アルドール反応、ニトロアルドール反応、クネーフェナーゲル縮合、グルコース異性化反応などに活性を示す。赤外分光法により窒化ホウ素の構造と固体塩基性について評価を行ったので本稿で紹介する。

## 2. ボールミル処理した窒化ホウ素触媒

まず我々は結晶性の高い六方晶窒化ホウ素を粉碎処理した<sup>[2,3]</sup>。粉碎処理には遊星型ボールミル装置を用いた。層状構造を有している六方晶窒化ホウ素はボールミル処理により、層の剥離だけでなく、BNシートの部分的な破碎が生じ、その結果 $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度の表面積を有するようになった。ボールミル処理前後の窒化ホウ素のFTIRスペクトルを図1に示す。ボールミル処理前の窒化ホウ素は $1376 \text{ cm}^{-1}$ と $819 \text{ cm}^{-1}$ に吸収が見られ、それぞれB-N伸縮振動、B-N変角振動に帰属される。回転速度300 rpm以上でボールミル処理を行うと、これらのピークの減少だけでなく、いくつかの新しい吸収が観測された。 $1079 \text{ cm}^{-1}$ と $925 \text{ cm}^{-1}$ の吸収はB-O振動に帰属できる。また、おおよそ $3400 \text{ cm}^{-1}$ と $3150 \text{ cm}^{-1}$ にブロードな吸収が観測された。これらはそれぞれO-HおよびN-H伸縮振動に帰属され、ボールミルの回転速度を上げるにつれて吸収は強くなっていく

た。ボールミル処理によって固体表面にアミノ基と水酸基が形成したことを示している。表面にこれら官能基が生成する理由としては、粉碎時に機械的力が窒化ホウ素にかけられ、その後空気中の水分と反応することで、骨格のB-Nが加水分解するためと考えられる。ボールミル処理の回転速度と表面積およびニトロアルドール反応との関係について図2に示す。300 rpm以上において表面積の大幅な増加が見られ、400 rpmにおいて最大値( $412 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )を示した。それ以上回転速度を上げると表面積が減少した。これは粒子が細かくなると、表面エネルギーが増大しむしろ凝集しやすくなるためと考えられる。ニトロアルドール反応については、FTIR測定においてアミノ基と水酸基が観測された300 rpm以上の試料において活性が見られ、400 rpmのときに最大活性を示した。

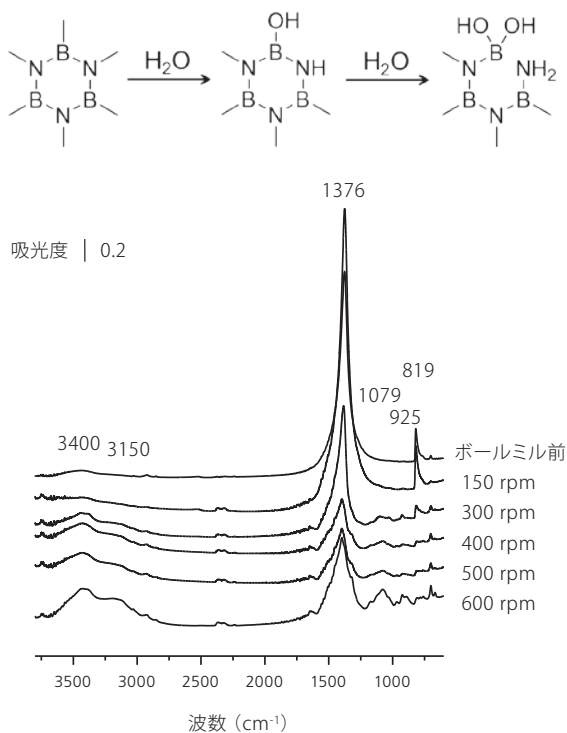


図1 ボールミル処理した窒化ホウ素のFTIRスペクトルとアミノ基、水酸基の生成過程

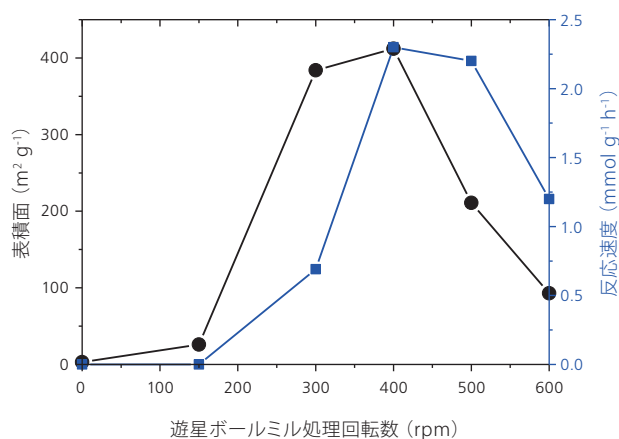


図2 ボールミル処理した窒化ホウ素の表面積とニトロアルドール反応活性

### 3. 熱分解法により合成した多孔質窒化ホウ素触媒

ホウ酸と窒素含有化合物を用いて、縮合化合物を経由し、熱分解すると多孔質の窒化ホウ素を合成することができる。ホウ酸と尿素を水に溶解させ蒸発乾固させ、得られた固体をアルミナボートに移し、アンモニア雰囲気にて1000°Cで加熱し、乱層構造 (turbostratic structure) の窒化ホウ素を合成した<sup>[4]</sup>。この合成において、ホウ酸と尿素のモル比をホウ酸：尿素=1:2から1:15まで変化させて合成すると、表面積、細孔容積が大きく異なった。モル比1:2の場合は376 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>の表面積を有したが、そのほとんど(370 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)はマイクロ細孔由来であった。一方、モル比を1:5にして合成した試料は、約500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>の表面積を有し、メソ細孔を有した。細孔容積が合成した試料の中では最も多かった。モル比が1:10の場合は、表面積はさらに高く647 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>を示した。窒化ホウ素をボールミル処理した場合は、最大表面積が約400 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>であったのに対し、熱分解法により合成した場合は、さらに高い表面積が得られた。これらの試料のFTIRスペクトルを図3に示す。高結晶性窒化ホウ素をボールミル処理した場合と同様に、アミノ基と水酸基による吸収が観測された。パラメトキシベンズアル

デヒドとニトロメタンを用いたニトロアルドール反応の結果を図4に示す。触媒活性は窒化ホウ素合成時のホウ酸と尿素のモル比に大きく依存した。マイクロ細孔のみのモル比1:2の試料ではほとんど活性を示さず、一方で、モル比1:5の試料では転化率83%と最も高い活性を示した。同反応条件で代表的な固体塩基を用いた場合と比較すると、多孔質窒化ホウ素は良好な触媒活性を示すことがわかった。この試料の固体塩基性を評価するにあたり、まず古典的な指示薬法を用いた。ホウ酸と尿素を用いてアンモニア中で合成した試料は白色であり、指示薬による呈色を確認することができる。pKa = +6.3のプロモクレゾールパープルを指示薬として用いたとき、固体表面が着色した。一方、フェノールフタレインでは着色が見られず、弱塩基性であることがわかった。指示薬法は簡便な方法ではあるが、対象試料が白色であること、指示薬の分子サイズが影響しないことなどの制限がある。また指示薬による着色後に酸による滴定をして固体塩基量を求めることもできるが、目視によるため一般に誤差が含まれる。

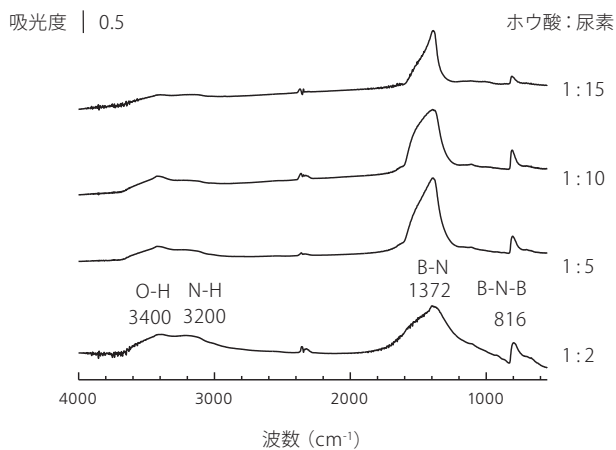


図3 ホウ酸と尿素を出発原料として合成した窒化ホウ素のFTIRスペクトル

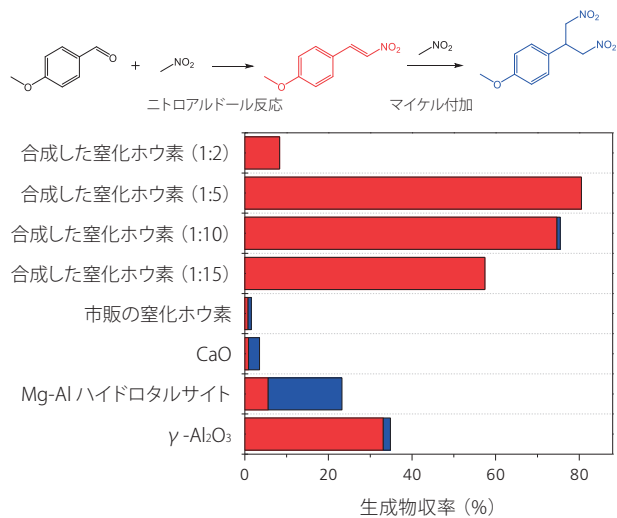


図4 ホウ酸と尿素を出発原料として合成した窒化ホウ素によるニトロアルドール反応

プローブ分子を用いたFTIR測定は、触媒の固体酸塩基性を評価する代表的な手法である。硝子製のIRセルに試料をセットし、閉鎖循環系を用いて測定を行った。200℃で真空加熱前処理後、室温にて飽和重クロロホルム (CDCl<sub>3</sub>) ガスを30分吸着させ、その後真空引きした後にFTIRスペクトルを得た。結果を図5に示す。スペクトルは吸着前後の差スペクトルである。クロロホルム中の重水素が水素結合を通して窒化ホウ素の塩基点と相互作用することで、2252 cm<sup>-1</sup>にC-D伸縮振動が観測された。文献によると、SiO<sub>2</sub>上では2265 cm<sup>-1</sup>、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上では2253 cm<sup>-1</sup>、MgO上では2245および2220 cm<sup>-1</sup>に観測されており<sup>[5-7]</sup>、比較すると、合成した窒化ホウ素の塩基点はγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同程度であるが、MgOのように強塩基ではないことがわかった。

熱分解法による合成では、出発原料を選択することができる。第3級アミンであるヘキサメチレンテトラミンを窒素含有化合物として用い、ホウ酸と混合し、熱分解法により窒化ホウ

素を合成した<sup>[8]</sup>。この試料も他の合成した窒化ホウ素同様にFTIRスペクトルを測定すると、3400 cm<sup>-1</sup>付近に水酸基、3200 cm<sup>-1</sup>付近にアミノ基に由来する吸収が観測された。合成した試料は構造内に酸素を有しており、黄褐色を示した。このため指示薬法による塩基性評価はできなかった。クロロホルムCHCl<sub>3</sub>をプローブ分子として吸着させ、FTIR測定を行った結果(差スペクトル)を図6に示す。気相のクロロホルムは3019 cm<sup>-1</sup>にC-H伸縮振動が見られるが<sup>[7]</sup>、本試料では2984 cm<sup>-1</sup>にレッドシフトして観測された。加えて、3212 cm<sup>-1</sup>を中心とした負のピークと、3160 cm<sup>-1</sup>を中心とした正のピークが観測された。これは3200 cm<sup>-1</sup>付近に見られたアミノ基が塩基点として働き、クロロホルムのC-Hと相互作用したことを示している。2984 cm<sup>-1</sup>へのレッドシフト値を既報の触媒と比較すると、ヘキサメチレンテトラミンを用いて合成した窒化ホウ素の塩基強度は、SiO<sub>2</sub>、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NaXゼオライトよりは強く、KXやCsXゼオライトよりは弱いことが示された<sup>[5,9,10]</sup>。

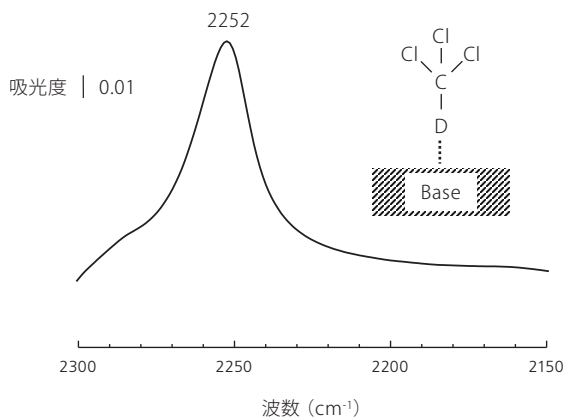


図5 CDCl<sub>3</sub>を吸着させた窒化ホウ素(ホウ酸と尿素より合成)のFTIR差スペクトル

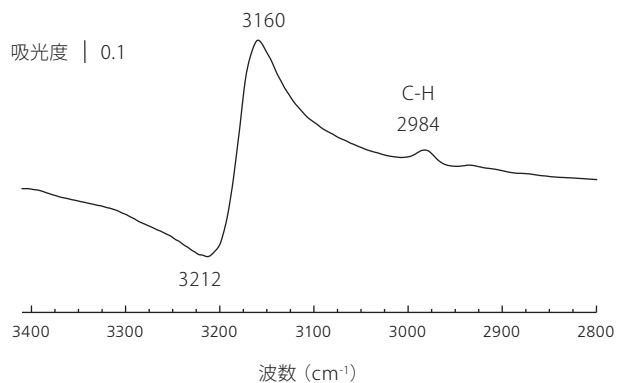


図6 CHCl<sub>3</sub>を吸着させた窒化ホウ素(ホウ酸とヘキサメチレンテトラミンより合成)のFTIR差スペクトル

## 4. まとめ

これまで触媒として利用されていなかった窒化ホウ素をボールミル処理あるいは、熱分解法により合成することで固体塩基触媒として応用できることを見いだしてきた。FTIR測定を用いることで、合成した窒化ホウ素の構造や固体塩基性を評価できた。塩基性は弱いものの、実際の塩基触媒反応では高い触媒作用を示す。その理由として、固体表面に共存する水酸基の影響があげられる。基質の置換基効果による実験から、ニトロアルドール反応においては、酸塩基協奏作用により反応が進行していることが示唆されている<sup>[2-4]</sup>。

新規触媒材料を開発するにあたっては、その特性、触媒作用および反応機構を理解することが重要である。本稿では詳細を割愛したが、FTIR測定以外にもXPS、固体NMR測定、軟X線吸収微細構造(XAFS)測定をキャラクターゼーションに用いている。群盲象を評す、という寓話にあるように、FTIR測定をはじめとする種々の分析測定を行い、材料の多角的にとらえ、全体像を把握することが、その材料を正しく理解を深めることにつながると考えられる。

### 謝辞

上記の研究成果は、鳥居修作氏、難波翔一朗氏、菊地隆司准教授、S. Ted Oyama教授（東京大学大学院工学系研究科（当時））、中村昇平氏、石原達己教授（九州大学大学院工学研究院）の協力のもとに得られました。心より感謝申し上げます。

### 参考文献

- [1] J. T. Grant, C. A. Carrero, F. Goeltl, J. Venegas, P. Mueller, S. P. Burt, S. E. Specht, W. P. McDermott, A. Chierregato, I. Hermans, *Science*, **2017**, *354*, 1570-1573.
- [2] S. Torii, K. Jimura, S. Hayashi, R. Kikuchi, A. Takagaki, *J. Catal.*, **2017**, *355*, 176-184.
- [3] S. Namba, A. Takagaki, K. Jimura, S. Hayashi, R. Kikuchi, S. T. Oyama, *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, *9*, 302-309.
- [4] S. Nakamura, A. Takagaki, M. Watanabe, K. Yamada, M. Yoshida, T. Ishihara, *ChemCatChem*, **2020**, *12*, 6033-6039.
- [5] E. P. Paukshtis, N. S. Kotsarenko, L. G. Karakchev, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1979**, *12*, 315-319.
- [6] P. Barteau, M.-A. Kellens, B. Delmon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1991**, *87*, 1425-1431.
- [7] S. Huber, H. Knözinger, *J. Mol. Catal. A*, **1999**, *141*, 117-127.
- [8] A. Takagaki, S. Nakamura, M. Watanabe, Y. Kim, J. T. Song, K. Jimura, K. Yamada, M. Yoshida, S. Hayashi, T. Ishihara, *Appl. Catal. A Gen.*, **2020**, *608*, 117843.
- [9] T. A. Gordymova, A. A. Davydov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1983**, *23*, 233-238.
- [10] J. Xie, M. Huang, S. Kaliaguine, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1996**, *58*, 217-227.

# FTIR データを別のソフトウェアで活用する

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット

奥田 哲生

## 1. はじめに

FTIRで測定したスペクトルデータは、物質の定性（赤外スペクトルから測定した物質が何か特定する）や定量（特定のピーク高さやピーク面積を用いて、測定した試料に含まれる特定物質の量を計算する）に利用されますが、前処理として様々なデータ処理を行うことがあります。ATRスペクトルの補正処理や大気の補正、スペクトル同士の演算など、使用頻度の高いデータ処理については各社が提供する解析ソフトウェア（当社ではLabSolutions IR）に標準装備されており、通常考えられるデータ処理はFTIRメーカーのソフトウェアだけで処理が完了します。よって、通常は測定データを他のソフトウェアで扱う必要性はありませんが、次のような場合、データを別のソフトウェアに取り込んで、独自のデータ処理を行うことにより、効率がよい場合があります。

- (1) 測定したデータに複数の処理を行う場合
- (2) 大量のデータに同じ処理を行う場合
- (3) FTIR制御ソフトウェアが提供する形式とは異なった形式でデータを表示する場合

上記のような作業を行う場合、MATLAB（MATrix LABoratoryの略。アメリカMatWorks社が開発したソフトウェア）のような高度なデータ処理機能を有する有料ソフトウェアを利用するほか、Python（パイソンと読みます。オランダITエンジニアであるガイド・ヴァンロッサム氏が1990年頃に開発したプログラミング言語）など、無料で使用でき豊富なデータ処理のライブラリが提供される処理系を使うなどの選択肢があります。

今回は、このような外部データ処理機能にFTIRで取得したデータを取り込む方法と注意点についてご紹介します。

## 2. データのエクスポート

LabSolutions IRで測定されたスペクトルデータは拡張子\*.ispdがつけられたバイナリファイルとして保存されます（バイナリファイルとは、コンピュータプログラムによ

て読み書き、および処理を目的とした、文字コードの規約を用いずに任意のビット列によって構成されるファイルです。通常のテキストファイルとは異なり、バイナリファイルはその形式に対応した専用のソフトウェアでしか中身を見ることができません）。バイナリファイルとして保存すると、ファイルサイズを小さくできる、セキュリティ設定が可能ななどの利点も多いのですが、そのままの形式では外部ソフトウェアで情報を取り込むことができません。LabSolutions IRでは、外部ソフトウェアでデータを活用するため、別の形式にデータを「エクスポート」する機能を備えています。

「エクスポート」機能は、LabSolutions IRの「ファイル」メニュー内にある「エクスポート」から実行することができます（図1参照）。エクスポートしたいデータを開き、ファイル形式を選択して「OK」をクリックすると、データが選択したファイル形式で保存されます。



図1 ファイルのエクスポート

## 3. 出力可能なテキストベースのデータ形式とその活用

エクスポート機能では、現在様々なデータ形式をサポートしていますが、このうち4つがテキストベースのデータ形式です。JCAMP-DX形式はFTIRメーカー間でデータのやり

とりができるようにするために策定された、業界標準のデータ形式で広くサポートされています（図2参照）。

ファイルの種類(T):	ASCII: Simple TXT (*.txt)
	ASCII: Simple TXT (*.txt)
	ASCII: Spectacle16 (*.asc)
	ASCII: UVProbe Spectrum (*.txt)
	Hyper-IRスペクトルデータファイル (*.irs)
	JCAMPデータファイル (*.dx;*.cs;*.jdx;*.jcm)

図2 エクスポート可能なファイルの種類

ここでは、JCAMP-DX以外のテキストベースのデータ形式3種類の説明と特徴についてご紹介します。

### 3.1 ASCII: Simple TXT形式 (\*.txt)

縦軸値、横軸値が空白文字で区切られて出力される形式です（図3参照）。外部のデータ処理システムでは、空白文字を区切り文字として、データを取り込むことになります。

Microsoft社のEXCELでこのデータを読み込むと、どこでデータを区切るか、対話形式の操作方法（これをウィザードと呼びます）が表示されますので、データを区切る位置をユーザーで決める必要があります。

この形式には、縦軸、横軸両方のデータが記載されているので、読み込んでグラフ化することは簡単ですが、エクスポート時に横軸値の最終桁が四捨五入するため、データ間隔が厳密に等間隔になりません。このため、この形式で出力したデータを再度LabSolutions IRに読み込むと、データは表示できますが、スペクトルに対するデータ処理ができませんのでご注意ください。

```
##TITLE=Polystyrene
##DATA TYPE=INFRARED SPECTRUM
##XUNITS=1/CM
##YUNITS=%T
340.450624      182.088633
341.415073      216.244866
342.379523      248.755217
343.343972      229.285562
344.308422      357.422122
345.272871      347.696200
346.237320      344.607295
347.201770      252.318585
```

図3 Simple TXT形式の中身（抜粋）

### 3.2 ASCII: Spectacle16形式 (\*.asc)

当社で1996年～2002年に販売したFTIR制御ソフトウェア「HYPER-IR」でサポートしていた形式で、データ間隔を数値的に等間隔にできるという大きな利点があります。

このデータは、先頭の15行がJCAMP-DX形式の書き方を流用したヘッダー部分となっており、ここにデータ横軸の開始点（##FIRSTX）と終点（##LASTX）の波数、データ点数（##NPOINTS）が記載されています（図4参照）。そして、その後に縦軸値だけがテキスト形式で記述されます。この形

式を他のソフトウェアで読み込む場合、横軸値を自分で計算する必要がありますが、計算することで数値的に等間隔のデータとして保持することが可能となります。この形式で出力したデータを再度LabSolutions IRに読み込み、高速フーリエ変換（FFT）などのデータ処理を行う場合には、このデータ形式が適していると言えます。

```
##TITLE=Polystyrene
##FORMAT=SPECTACLE-ASCII Anything
##DATA TYPE=INFRARED SPECTRUM
##SECOND TYPE=Anything
##DATE=Anything
##TIME=Anything
##SPECTROMETER/DATA SYSTEM=Anything
##XUNITS=1/CM
##YUNITS=%T
##YFACTOR=Anything
##FIRSTX=340.450624
##LASTX=4699.761731
##NPOINTS=4521.000000
##FIRSTY=Anything
##XYDATA=( Y..Y )
182.088633
216.244866
248.755217
229.285562
```

図4 Spectacle16形式の中身（抜粋）

### 3.3 ASCII: UVProbe Spectrum形式 (\*.txt)

UVProbeとは当社可視紫外分光光度計の制御ソフトウェアで、UVProbeにデータを取り込むためのデータ形式です。中身はカンマ区切りテキスト（通常csvという拡張子で扱われる）となっており、EXCELに取り込む場合はこの形式が便利です。ただ、拡張子がcsvでなくtxtとなっているため、以下の作業が必要となります。

- (1) 作業用ホルダを作成し、変換したいファイルを作業用ホルダにコピーする。
- (2) 適当なテキストエディタを使用し、以下の内容を入力し、“RenTXT2CSV.bat”という名前をつけて作業用ホルダに保存する。

```
Ren *.txt *.csv
```

- (3) エクスプローラー上でRenTXT2CSV.batをダブルクリックする。

上記の(1)～(3)の作業を行うことにより、作業用ホルダ内に変換したいデータを一括でcsvデータとして保存することができます。

## 4. まとめ

今回、エクスポート可能なテキストファイル形式についてご紹介しました。独自のデータ処理を検討される場合には、これらのファイル形式をご活用いただければ幸いです。

# 良好なスペクトルとピークの歪みについて

分析計測事業部 Solutions COE

鈴木 康志

FTIRを使用しスペクトルを測定する際に、「良好なスペクトル」という言葉がありますが、それはどのような意味なのでしょう？目的により必要とされるスペクトルの質は異なりますし、さまざまな指標が考えられます。本稿では、良好なスペクトルの取り方についてご紹介しながら、ピークが歪む原因についてご説明します。

## 1. 良好なスペクトルとは

良好なスペクトルについて、透過率表示したスペクトルにおけるベースライン、ピーク強度、そしてピーク形状の観点から考えます。

### ①「ベースラインが水平で100%を超えないこと」

まず、ベースラインの水平について考えます。

透過法で取得したスペクトルについて、ベースラインが高波数側で低く、低波数側で高くなる、つまり透過率表示でベースラインが右上がりになることがあります。これは試料の散乱が原因として考えられます。

また、ATR法で取得したスペクトルでは、逆の傾き、つまりベースラインが高波数側で高く、低波数側で低くなる場合があります。これは、カーボンを多く含むゴムのような試料で、カーボンが全領域において吸収を示すことによると考えられます。詳細に説明すると、ATR法において、光の潜り込み深さは低波数側ほど深くなるため、カーボンによる吸収は低波数側ほど強くなり、結果として透過率表示でベースラインが右下がりになります。

次に、ベースラインの位置について考えます。理論的に、取得したスペクトルのベースライン位置が100%を超えることはないですが、実際は100%を超える場合があります。KBr錠剤法において、バックグラウンド(BKG)錠剤が曇っており、試料錠剤が透明な場合、試料錠剤の透過性がBKG錠剤よりも高くなり、ベースラインが100%を越えてしまうことがあります。

### ②「最も強いピーク強度が5%を下回らないこと」

透過測定において、試料が厚い場合、あるいは濃度が濃い場合には、最も強いピーク強度が透過率表示で5%を下回ることがあります。この場合は試料厚を薄くする、もしくは試料を希釈するなど、試料を再調整する必要があります。

なお、日本薬局方では、「最終的に主な吸収帯の透過率が5～80%の範囲になるように調整する」、日本産業規格(JIS)の赤外分光分析通則(K 0117:2017)では、「最も強い吸収バンドの透過パーセントが5%以上になるよう濃度を調整することが望ましい」と書かれています。

最も強いピーク強度を5%以下にする特殊なケースとして、微小ピークに着目することがあります。強いピークをあえて飽和させることで、目的の微小ピークが明瞭に見えるように調整することもあります。



## 2. ピークの歪みと良好なスペクトル

### ① 屈折率

吸収ピークはほぼ対称形になることが多いですが、強い吸収ピークでは低波数側がブロードに広がることがあります。このように、ピーク形状が対称形かどうかは、吸収ピークの強さが関係しています。

では、なぜ吸収ピークが強い場合、ピーク形状は非対称になるのでしょうか。ピークが見られる波数領域では、試料の屈折率も変化することが知られています。

図1は屈折率 $n_2$ 、吸光(吸収)係数 $k$ の吸収ピーク前後での変化を示したものです。なお、 $\nu_0$ は吸収ピーク位置です。

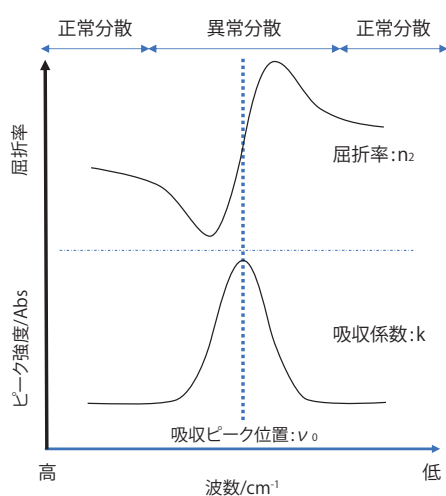


図1 正常分散と異常分散

吸光係数は、吸収ピーク位置 $\nu_0$ を境にして対称形に増減します。一方で、屈折率は対称形に増減しません。一般的に、屈折率は波長が長くなる(波数が低くなる)につれて単調に減少し(正常分散)、吸収ピーク位置付近では、屈折率が急激に増加します(異常分散)。屈折率変化の大きさにより、透過法をはじめ各種測定法において、ピークの形状が対称ではなくなり、いわゆる「歪み」、「歪んだピーク」に見えるようになります。なお、参考書籍では、異常分散に関して、「吸収帯近傍では屈折率は高波数側で小さく低波数側で大きい」との記述があります<sup>[1]</sup>。

### ② 測定手法

錠剤法では、試料の粒径により、濃度は同じでも強度に変化を与えることがあります。参考書籍では、「粉碎が不十分で粒径が大きいとききれいなスペクトルにならないことがある」と記載されています<sup>[1]</sup>。さらに、粒径の大きな粉末試料がKBrやヌジョールに混合されている場合、ピークに大きな歪みを生じさせることがあり、「クリスチャンセン効果」と説明されているものもあります。こちらも屈折率の変化により説明がされています<sup>[2]</sup>。

ここでは、方解石/炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )の顕微透過法、拡散反射法(DRS)、正反射法(SRM)、全反射法(ATR)測定について、各々スペクトルを示しながら、各手法での注意点を説明します。

### 1. 顕微透過法

前処理として試料をダイヤモンドセル2枚で挟み、薄く圧延して顕微透過測定を行いました。KBrと混合しない手法の1つである顕微透過法の場合、吸収が強く試料が厚い場合は屈折率の影響を受けます。得られたスペクトルを図2に示します。

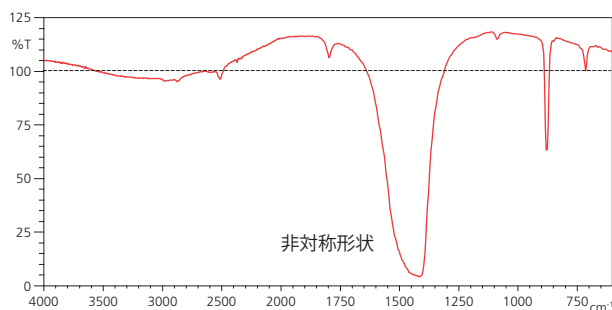


図2 炭酸カルシウムの赤外スペクトル(顕微透過法)

図2を見ると、 $1,400\text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク形状は、強い吸収のため、図1に示した異常分散の影響を受けて非対称形状となっていることがわかります。

なお、今回は屈折率の高いダイヤモンドセルを窓板として使用しました。屈折率の異なる試料とダイヤモンドがごく薄く密着することで、界面の反射率はダイヤモンドのみの反射率よりも低くなります。この反射率の変化によって、バックグラウンド位置と比較して試料測定位置における透過率が増加し、ベースライン位置が100%を超えるようになります。なお、窓板を屈折率の低いKBrに変更することで、ベースラインは100%付近まで下がります。

## 2. 拡散反射法

拡散反射法で得られたスペクトルを図3に示します。

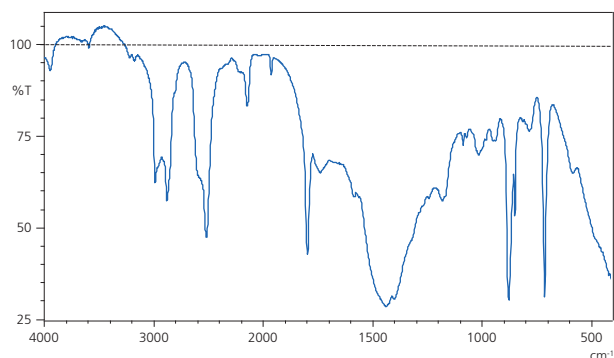


図3 炭酸カルシウムの赤外スペクトル (拡散反射法)

拡散反射法は、KBr錠剤法と同様に試料をKBrで希釈するため、試料の粉碎が不十分な場合、前述した歪みを生じることがあります。また、バックグラウンド用のKBr粉末の粒径が粗いと、透過法と同じようにベースラインが100%を越えることがあります。なお、拡散反射法で取得したスペクトルでは、透過法と比較すると強度の弱い吸収ピークが強調されます。これは試料内部を赤外光が繰り返し透過・反射することによって起こる現象で、吸光度で表したピーク強度と濃度の間には比例関係が成立しません。このため、透過スペクトルとの比較や定量分析を行う場合、KubelkaとMunk (クベルカ・ムンク) によって提案された、K-M関数による散乱補正を行う必要があります。

## 3. 正反射法

正反射法で得られたスペクトルを図4に示します。

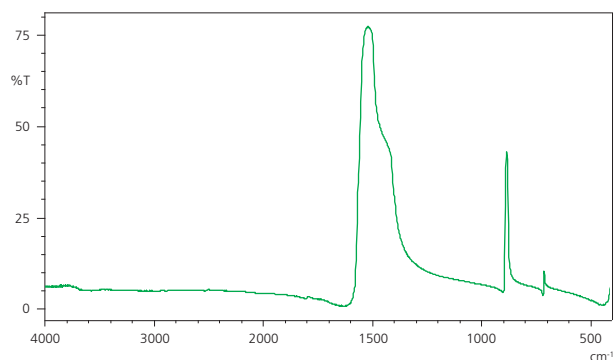


図4 炭酸カルシウムの赤外スペクトル (正反射法)

正反射法では、吸収よりも屈折率の影響を強く受けたスペクトルとなります。一般的には、鏡面反射では主に屈折率を反映した、いわゆる微分形のピークが得られます。強い吸収の付近では、反射率は高波数側から減少し、ピーク位置付近で反射率は大きく増加します。このため、得られたスペクトルは図4に示したように、吸光度表示したスペクトルに見えることがあります。

## 4. ATR法

ATR法とは、赤外線を通す高屈折率物質で作られたプリズム表面に試料を密着させてスペクトルを取得する手法です。ATR法では、プリズムと試料の界面での全反射が条件となりますが、試料に吸収がある領域で吸収の強さに応じ反射率が減少します。このため、透過法などによる吸収スペクトルと類似したスペクトルが得られますが、ピーク形状やピーク強度比などは異なるため、注意が必要です<sup>[3,4]</sup>。

近年、よく使用されているプリズムのひとつにダイヤモンドがあります。最も硬い物質であるため、プリズムと試料の密着の際には破損、キズなどはあまり気にせず使えるプリズムです。ここでは、ダイヤモンドプリズムを用いたATR法でスペクトルを測定しました。得られたスペクトルを図5に示します。

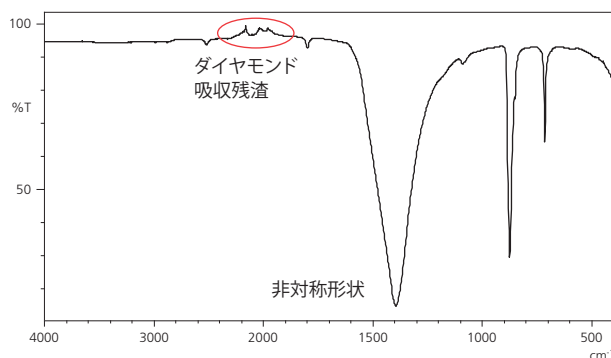


図5 炭酸カルシウムの赤外スペクトル (ATR法)

図5を見ると、1,400 cm<sup>-1</sup>付近のピーク形状は非対称であり、低波数側がブロードに広がっていることがわかります。

なお、2,300 ~ 1,900 cm<sup>-1</sup>付近に見られる逆向きの吸収は、プリズムであるダイヤモンドの吸収残渣によるものです。

### 3. ATRスペクトルにおけるピークの歪み

ここでは、ATR法に限定し、ピークの歪みについてさらに詳細な考察を行います。

ATR法は、前述のように試料の吸収がある領域において、吸収の強さに応じて反射率が減少します。このため、試料屈折率の変化度合いが、ピークシフトやピークの歪みという形でスペクトル上に顕著に現れます。図1を見ていただくと、異常分散により屈折率は吸収ピークの高波数側で小さくなります。ATR法において、屈折率が小さいことは潜り込み深さが浅くなることを意味しており、これがATRスペクトルの反射率を高くする方向に作用します。こちらについては、のちほど別データでご説明いたします。一方、吸収ピークの低波数側では図1に示したように屈折率が大きくなり、潜り込み深さが深くなる方向に作用します。屈折率が大きくなるにつれて潜り込み深さが深くなり、ATRスペクトルのピーク強度が大きくなります。このようにATRスペクトルのピーク位置は透過法での吸収ピーク位置 $\nu_0$ よりも低波数側にシフトすることになります。これにつきましては、後述する炭酸カルシウムのATRデータでご説明します。

なお、ピークシフトや歪みを抑える方法の一つは、異常分散による屈折率変化の影響を受けにくい、高屈折率のプリズムを用いることです。市販されているプリズムで最も高屈折率となるGe（ゲルマニウム、屈折率：4.0）を用いると、光の潜り込み深さが浅くなります。この結果、得られる吸収強度が弱くなるため、歪みも少なくなります。

もう一つの方法としては、屈折率の低いダイヤモンドやセレン化亜鉛（ZnSe）がプリズムの場合でも入射角度を大きくすることにより潜り込み深さを浅くすることです。この場合は、プリズムにGeを用いる場合と近い効果が得られます。この効果は、試料とプリズムとの全反射条件の関係から説明されています<sup>[3]</sup>。

さらに別の方法として、吸収の強いことがこれらの歪みを起こす要因となることから、相対的に（見かけ上の）屈折率を下げる、言い換えると吸収を弱くすることも効果的です。FTIR TALK LETTER Vol.21にご寄稿いただいた、宮下喜好先生の「多彩なFTIRスペクトルから得られる情報と誤解析回避」には、マトリックスによる混合希釈によるスペクトル歪みの緩和に関する記述があり、参考とさせていただきます。

ここでは、KBrを用いて炭酸カルシウムおよび2,3,4,5,6-ペンタプロモトルエン（以下PBTと略す）を希釈してATR測定を行った例をご紹介します。

#### ① 炭酸カルシウムにおけるピークの歪み

図6には、KBrを用いて、様々な希釈率で希釈した炭酸カルシウムのスペクトルを示します。

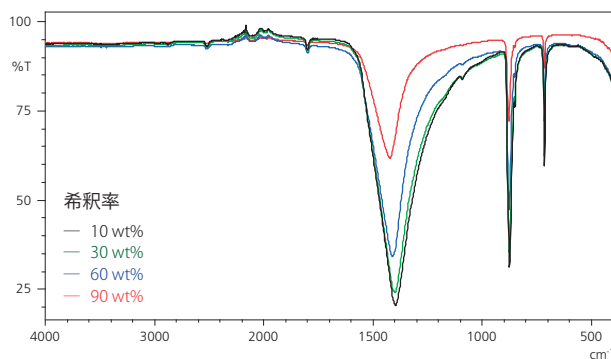


図6 KBr希釈した炭酸カルシウムの赤外スペクトル（ATR法）

また、図7には、図6の1,600～1,100 cm<sup>-1</sup>における拡大図を示します。

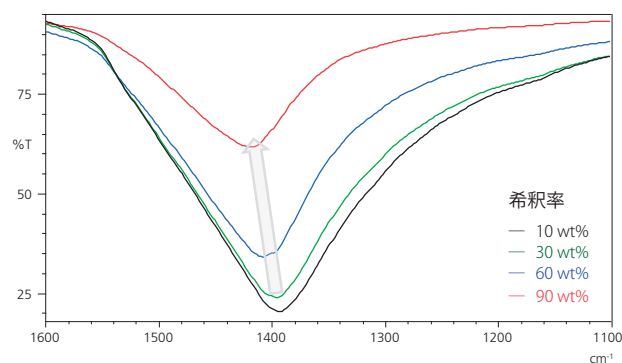


図7 図6の1,600～1,100 cm<sup>-1</sup>における拡大図

図7より、1,400 cm<sup>-1</sup>付近のピーク位置は希釈率が高いほど高波数側にシフトしている、つまり透過法で取得したスペクトルのピーク位置に近いことがわかります。これについては、当社Application News No.A476「ATRスペクトルを透過スペクトルに変換するアドバンスドATR補正処理のご紹介」もご参照ください。

## ② PBTにおけるピークの歪み

炭酸カルシウムと同等に屈折率の高いPBTについて、同様の測定を行いました。なお、PBTは白色～淡褐色の粉末または結晶性粉末であり、ポリマーに含有させる臭素系難燃剤として使用されています。

KBrを用いて、様々な希釈率で希釈したPBTのスペクトルを図8に示します。

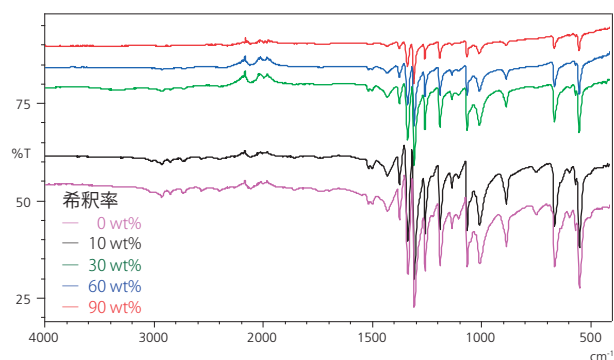


図8 KBr希釈したPBTの赤外スペクトル (ATR法)

また、図9には、図8の1,400～1,200 cm<sup>-1</sup>における拡大図を示します。なお、ベースライン位置は1,200 cm<sup>-1</sup>で合わせて表示しました。

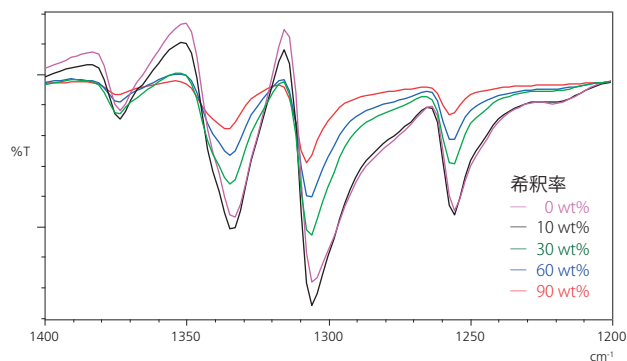


図9 図8の1,400～1,200 cm<sup>-1</sup>における拡大図  
(1,200 cm<sup>-1</sup>でベースラインを合わせて表示)

図8より、PBTの屈折率は非常に高いため、ベースライン位置 (= 全反射率) は希釈率が低いほど下になることがわかります。また図9より、1400～1200 cm<sup>-1</sup>付近の各ピーク形状は、希釈率が低いほど、高波数側からピーク位置に近づくにつれてベースラインが急激に上昇していることがわかります。これは先に述べたように、吸収ピーク位置の高波数側では屈折率が小さくなり、潜り込み深さが浅くなることによって反射率が高くなることで生じる歪みと考えられます。一方で、吸収ピーク位置の低波数側では、高波数側とは逆に潜り込み深さが深くなり、この結果、ピーク形

状がブロードに広がり、ピークに歪みが現れると考えられます。

以上のように、ATR法において試料をKBrで希釈することにより、高い屈折率に由来する吸収強度の強いピークの歪みを軽減できることがわかりました。

なお、今回ご紹介したPBT以外に、試料の屈折率が高く、ピークに歪みを生じるものとしては、硫黄化合物であるポリフェニレンスルフィド (PPS) [5,6] などがあります。また、屈折率の高いカーボンを含む黒色ゴムについては、同様に屈折率の異常分散によりピークの歪みが見られることがあります。詳細はFTIR TALK LETTER Vol.11「ゴム分析のテクニク - 黒色ゴム -」をご参照ください。

## 4. まとめ

本稿では、良好なスペクトル、および、様々な測定手法によるスペクトルの歪みについてご紹介しました。

今回ご紹介した炭酸カルシウムのような強い吸収を持つ試料や、PBTのように屈折率の高い試料のスペクトルでは、測定手法によりピークシフトやピーク形状に歪みが見られます。ピークシフトや歪みが試料由来なのか測定手法由来なのか、透過法ではマトリックスの粒径や濃度、ATR法ではプリズムの材質や入射角度、濃度などのパラメータ変更を行うことで、その要因を解析することができます。

本稿が「良好なスペクトル」を測定するためのヒントになりますと幸いです。

## 謝辞

北海道大学大学院 理学研究院化学部門 有機化学第一研究室の石垣侑祐先生より、KBr希釈によるATR測定に関するご助言をいただきました。最後となりましたが、ここにお礼申し上げます。

## 参考文献

- [1] 田中誠之、寺前紀夫、赤外分光法 機器分析実技シリーズ 共立出版 (1993)
- [2] 田中誠之、赤外・ラマン分析 基礎分析化学講座 共立出版 (1974)
- [3] 錦田晃一、岩本令吉、赤外法による材料分析、講談社サイエンスティフィク (1986)
- [4] 長谷川健、尾崎幸洋、赤外・ラマン分光分析 分析化学実技シリーズ 共立出版 (2020)
- [5] 高山 森、ポリマーおよび添加剤の赤外吸収スペクトルの読み方サイエンス&テクノロジー 講演資料 (2018)
- [6] 日本分析化学会 高分子分析研究懇談会、高分子分析ハンドブック 紀伊國屋書店 (1995)

## Q&A

# すべてのATRスペクトルに対して、 ATR補正処理を行う必要がありますか。

ATR補正とは、ATR法で取得した赤外スペクトルを透過法のスペクトルに近似するための補正です。ATR法で取得したスペクトルは透過法で取得したスペクトルと比較すると、ピーク強度比およびピーク位置が異なることが知られており、さらに偏光特性の影響も受けると言われています。

ATRスペクトル同士を比較するときは、ATR補正を行う必要はありません。近年は、ATRスペクトルが収録されているライブラリも増えていますので、その場合は補正を行わずに比較することができます。

一方で、ATRスペクトルと透過スペクトルを比較するときには、より精度の高い結果を得るためにATR補正を行います。

当社のアドバンストATR補正では、ピーク強度、ピーク位置、偏光特性の影響の3つの補正を同時に行うことが可能です。

図1にポリカーボネートのATRスペクトルと透過スペクトルを示します。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。図1のATRスペクトルに対してアドバンストATR補正を行った結果を図2に示します。アドバンストATR補正処理により、ATRスペクトルを透過スペクトルに近似することができました。詳細は当社Application News No.A476をご参照ください。

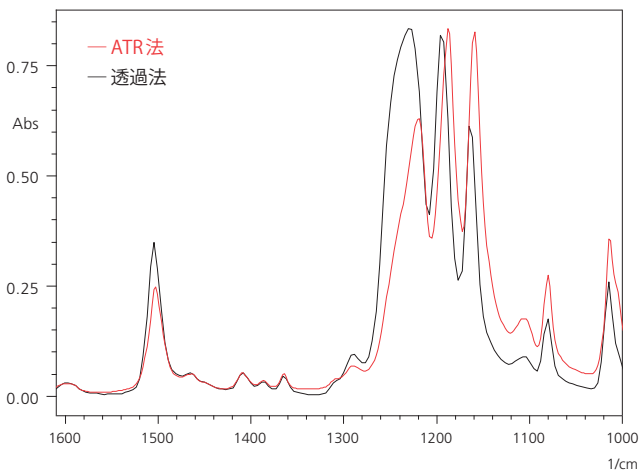


図1 ATRスペクトルと透過スペクトル

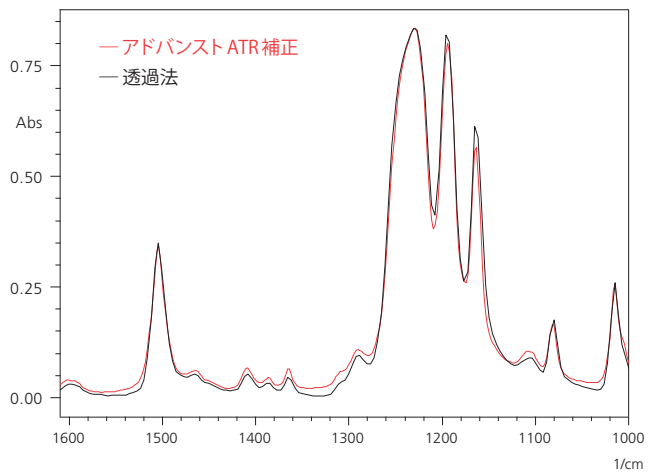


図2 アドバンストATR補正処理の結果

フーリエ変換赤外分光光度計

Fourier Transform Infrared Spectrophotometer

# IRXross



## IR, Xross over

Performance × Operability

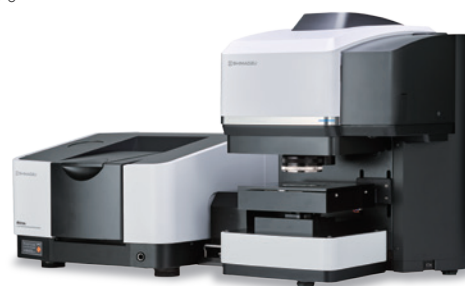
IRXrossは、新たな赤外分光分析の概念を創造します。

多様な用途が求められる新しい時代に、最適なソリューションを。

様々なニーズを満たす卓越した性能

簡単操作と解析を実現する独自機能

安心の規制対応



赤外顕微鏡システム

本文書に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。  
なお、本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

**FTIR**  
TALK LETTER

Vol. 38  
April 2022

発行日 ● 2022年4月6日  
編集・発行 ● 株式会社島津製作所 分析計測事業部 Solutions COE  
連絡先 ● 分析計測事業部事業企画部“Shim-Solutions Club”事務局  
〒604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1  
E-mail: [analytic@group.shimadzu.co.jp](mailto:analytic@group.shimadzu.co.jp)