

FTIR TALK LETTER

vol. **11**

September 2008



京の匠11：京扇子が醸し出す典雅な美（撮影協力：西野工房）

FT-IRによる 薄膜構造解析の今昔



東京工業大学 大学院理工学研究科 長谷川 健

‘薄膜’は現代の最先端技術を支える重要なキーワードのひとつである。しかし、その材質は金属・無機材料・有機分子集合系・高分子など多岐にわたり、また厚さのイメージもオングストロームからマイクロメートルまで5桁ほどの幅があり、一口に薄膜といっても人によって大きくイメージの異なる材料である。この小文で取り上げる薄膜は、ナノメートルスケールの厚みをもつ有機薄膜である。これは脂肪酸を集合させたLangmuir-Blodgett (LB) 膜でいえば、単分子膜一層(約2.5 nm)から数十層程度の厚みを意味する。単分子膜は、1990年頃まではFT-IRを利用して測定が困難だった領域の厚みである。分析技術の進歩とともに化学の研究対象が変わることはよくあることだが、単分子膜の構造解析は、まさに分光器の進歩によって可能になった研究分野といえる。

赤外反射分光による 界面化学の黎明期

赤外分光法を
薄膜や表面吸着
種の解析に適用

しようという試みは、分散型の赤外分光器の時代からあり、1960年代に先見の明をもった研究報告が次々になされていく興味深い。薄膜の高感度測定法としては、金属基板での反射測定による反射吸収(reflection-absorption; RA)法と、高屈折媒質と試料との界面での全反射現象を利用したattenuated total-reflection(ATR)法が代表的で、すでにこの頃から研究が始まっている。

RA法は、Greenlerが1966年にJ. Chem. Phys.誌に発表した論文¹⁾があまりにも有名だが、S. A. FrancisというTexaco社の研究者が、それを遡ること10年も前に先鞭を付けている²⁾。パラジウムやニッケルの表面に化学吸着したCOの表面被覆率を、赤外の反射分光法で研究したもので、このときは入射角を45度に行っている。しかし、3年後の1959年に、空気・膜・金属の3層系での光学計算により赤外吸収の増強効果についてFrancisらは厳密に計算し、入射角が大きくなるに連れて吸光度が大きくなることを計算から予測し、これを実験でも定量的に裏付けている³⁾。入射角を72度まで高くし、LB膜を利用したこの実験は、RA法による薄膜研究の文字通り幕開けで、“Infrared Spectra of Monolayers on Metal Mirrors”と題されたこの論文こそ、RA法の原点というべき論文である。

近年、赤外反射分光ならなんでもRA(RASやIRRASなどの変形用語も含む)法と呼ぶ混乱が見られるが、歴史

的経緯を正しく読むと、反射面が金属の場合の反射分光法のみをRA法と呼ぶのが正しく、非金属表面での反射分光は、外部反射(external reflection; ER)法として区別する⁴⁾。この狭義のRA法では、界面に垂直な方向に大きな電場が生じ、界面に平行な電場は界面近傍ではほぼゼロになる。垂直透過法では、界面に平行な方向に電場が偏り、面に垂直な方向な電場ゼロとなるため、RA法と透過法は、互いに相補的な表面選択律をもつこととなる。そこで、同一の試料のRAおよび透過スペクトルを両方測定したいという発想は、この当時からすでにあった。しかし、金属面での透過測定はできないため、同一試料についてのRA法と透過法の同時測定はできないというジレンマがあり、筆者が2002年に発表した多角入射分解分光法(MAIRS・後述)の登場まで、不可能と考えられていた。

こうした想いを感じさせる研究として、入射光が透過する誘電体を試料とした場合の反射・透過の可視～近赤外領域での同時測定を報ずる論文が、1965年に早くも登場している⁵⁾。誘電体の反射スペクトルはRAスペクトルとは違い、非常に複雑なスペクトルになるためRA法の代わりになるわけではないが、同一試料について透過スペクトルと同時に測定したいという発想がよく現れている。この装置の肝は、試料室の手前にビームスプリッターを設けてあることである。これにより、試料を垂直透過した光は第一の検出器へ、試料から180度方向に跳ね返ってきた反射光は第二の検出器に導かれ、同一試料による透過・反射測定が実現する。実際に、誘電体多層薄膜コーティングされたガラ

ス板を測定した結果、ほぼ $T+R=1$ が成り立つ見事な測定結果が得られている。ビームスプリッターを利用した180度方向の反射光の測定は、顕微ラマン分光器などで現在よく利用されているが、その原点はこの頃あったことになる。

基礎研究として、反射光学系による表面分析が本格的に研究されるようになったのは、FrancisとEllisonによる1959年の論文³⁾を契機として、日本では東北大学の末高治先生らのグループが早くから着手した。GreenlerがRA法の最適条件として、p偏光による最適入射角88度を発表したのと同じ1966年に、末高先生はGreenlerの論文を早くも引用した論文を発表している⁶⁾。この論文は大学の紀要だが内容は優れていて、1966年5月の時点でGreenlerの研究は屈折率の異常分散を考慮していない点を看破し、バンド形のゆがみを固体物理の視点から論じているのは慧眼であると同時に、日本の科学研究力の底力を示しているようで、うれしい限りである。日本は、こういう分野に長けた国だったのである。このあたりまでは、分散型赤外分光器で行われた研究である。

FT-IRによる 最近の薄膜解析の話題

赤外分光器が分光素子を駆逐し、代わりにフーリエ変換分光法を取り入れてからは、スループットやS/Nが劇的に向上したため、超薄膜の測定に適した環境が整い始めた。しかし、筆者が修士の学生だった頃、高感度なRA法を組み合わせて使っても単分子膜の測定は困難で、Langmuir-Blodgett (LB) 膜⁴⁾で言えば最低でも5層、できれば9層程度は累積しないと、細かいバンドを合理的に議論できるだけのS/Nの良いスペクトルが得られなかった。この頃のLB膜の研究が、積層膜についての研究に偏っているのは、分光器の感度に関する実験限界が影響している。

そのわずか数年後、ちょうど私が修士課程を終えた頃(1990年代前半)、FT-IRの製造各社には技術的ブレークスルーが起こった。高精度な電子サーボ機構によるダイナミックアライメントの実現である。この技術により、干渉計の動きの安定性は格段に向上し、分子密度の高い膜であれば、透過法でさえ一層のLB膜が簡単に測定できる

状況に変わった。もはや薄膜のスペクトルの測定はできて当たり前という状況になり、分光手法の発展という視点から見れば幾分閉塞感を感じる事となった。修士課程で、金属蒸着ATR法という薄膜の高感度測定法を初めて実現させて気をよくしていた筆者だったが⁷⁾、この状況を見て博士での研究テーマを変える決意を固めたことを思い出す。研究の発展と行き詰まりは常に表裏一体である。

ケモメトリックスが 分光法を変える： MAIRS法の誕生

そんな頃、1990年代後半にアメリカでケモメトリックス⁸⁾のスペクトル

解析への応用が一大ブームとなった。スペクトルはプロッターによるペン記録から、コンピュータメモリーへのデジタル出力へと変わったり、メモリーやパソコンの性能が格段に向上したりして、1990年頃に大型の計算機でやっていたような仕事が、ノートパソコンでこなせる時代となり、ケモメトリックスが分光学者にとっても身近なものになったためでもある。1998年のPittsburgh Conferenceでは、分光分野の発表の半数以上がケモメトリックス関連という異様な状況を目の当たりにして、日本の学会との状況の違いにショックと興奮を覚えた。とりわけ主成分分析法(PCA)⁹⁾を利用したFT-IRマッピング技術のHaalandによる講演は印象的で、この分野でなにかやらねばならないという気を強くして帰った。分光学のあらゆる側面で世界をリードしてきた日本だったが、このケモメトリックスだけは例外的に世界の潮流に完全に乗り遅れていたのである。

表面化学を最初に透過・RA法の組合せ法で経験を積んだ筆者は、二種類の基板を使わねばならないこの方法に、どこか克服しがたい限界をちょうどこの頃感じていた。そこで“進行方向に平行な電場振動を持つ仮想的な縦波光が使えたら、透過法でRAスペクトル相当の結果が得られるのに”という妄想を描くに至った。が、これがケモメトリックスのおかげで単なる妄想ではなくなったのである。こうして1960年頃からの課題であった“透過・RAスペクトルの同時測定”を可能にするMAIRS法⁹⁻¹³⁾の開発に着手した。タイミングとは、実に妙なものである。

MAIRS法に示される概念

MAIRS法の測定概念は、図1に示すように、常光と仮想光を利用して、同じ光学系で膜面に平行・垂直な振動モードを測定しようという、一見酔狂なアイデアである。測定可能と仮定して、それぞれの透過光強度を S_{IP} および S_{OP} とおく。IPおよびOPは、測定する振動モードがそれぞれ膜面に平行および垂直を意味している。実際には、斜入射の透過光強度を測定し、その‘一部’をケモメトリックスの基礎式であるCLS回帰式⁸⁾を利用して S_{IP} および S_{OP} に‘翻訳’する。詳細はここでは述べないが、この部分的な翻訳という考え方が味噌である。この考え方は計測‘物理’ではなく、一種の応用数学である。ちょうど実数軸を複素平面に拡張する際に、虚数軸という妙な名前の軸を追加したように、スペクトル測定にも仮想光という新たな計測次元を加えて、実際の薄膜試料が持つ構造異方性に迫ろうという概念を、具体化したものと言ってもよい。原理の詳細はいくつかの論文・総説⁹⁻¹³⁾で詳しく述べたので、わかりやすい結果をひとつだけ示す。図2は、水素終端化処理を施したSi(111)表面の赤外MAIRSスペクトルである¹⁴⁾。水素終端化によってできたSi-H結合の伸縮振動バンド(2083 cm^{-1})がOPスペクトルにのみ強く現れている。これは、Si-H結合が膜面に垂直な方向を向いているモデルとよく対応している。非金属界面でのこうしたスペクトルをRA法で測定することはできないし、ATRなどでも不可能である。

MAIRS法は、最近、可視領域にも拡張され¹⁵⁾、新しい

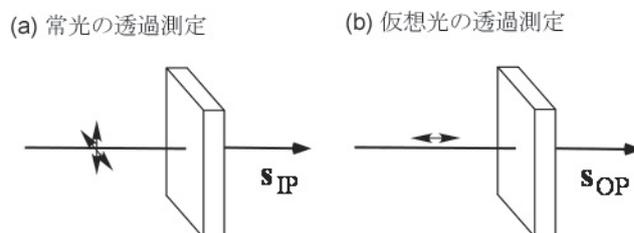


図1 常光と仮想光による透過測定と電場のイメージ

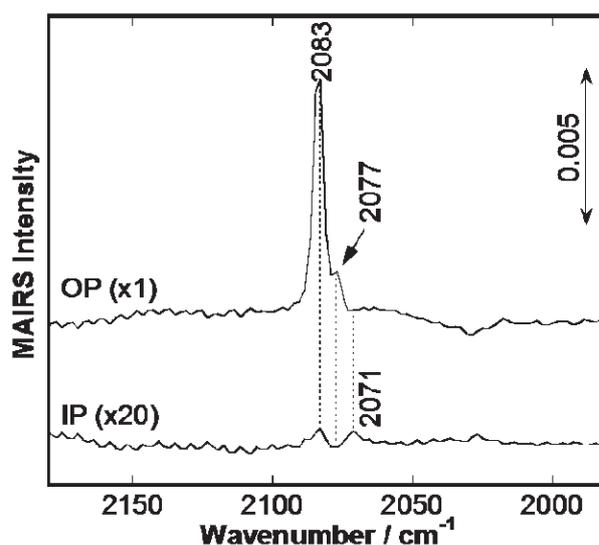


図2 水素終端化したSi(111)面の赤外MAIRSスペクトル

界面化学の芽が伸びつつあるところである。新しい次元を加えて考え方を広げたことで、界面の吸収分光法に新たな展開が始まっている。

文献

1. R. G. Greenler J. Chem. Phys. 44, 310 (1966).
2. R. P. Eischens, S. A. Francis and W. A. Pliskin J. Phys. Chem. 60, 194 (1956).
3. S. A. Francis and A. H. Ellison J. Opt. Soc. Am. 49, 131 (1959).
4. 長谷川健 ぶんせき 2006年5月号p.192.
5. P. F. Vmgadi and J. R. Suffredini Rev. Sci. Instruments 36(9), 1331 (1965).
6. W. Suèaka, Sci. Rep. Res. Inst., Tohoku Univ. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy 18, 129 (1966).
7. T. Hasegawa, J. Umemura and T. Takenaka Appl. Spectrosc. 47, 379 (1993).
8. 長谷川健 “スペクトル定量分析” (講談社サイエンティフィック, 2005年)
9. T. Hasegawa J. Phys. Chem. B 106, 4112 (2002).
10. T. Hasegawa Anal. Bioanal. Chem. 388, 7 (2007).
11. T. Hasegawa Appl. Spectrosc. Rev. 43, 181 (2008).
12. 長谷川健 光学 (日本光学会) 36, 531 (2007).
13. 長谷川健 表面科学 (日本表面科学会) 28, 271 (2007).
14. H. Kakuda, T. Hasegawa, T. Tanaka, K. Tanaka and M. Shionoya Chem. Phys. Lett. 415, 172 (2005).
15. T. Hasegawa, Y. Itoh and A. Kasuya Anal. Chem. 80, 5630 (2008).

FTIRで使用する 窓板・プリズムの安全性

スペクトルビジネスユニット 和田 潔

FTIR分析では、試料や測定方法に応じていろいろな種類の窓板やプリズムを使用します。窓板やプリズムは使用する試料（特に液体試料）に対する溶解性、透過波数範囲、屈折率で選択します。昨今の環境問題を考えると、その他に使用時・保管時・廃棄時の容易さや安全性にも注意して選択することも必要です。

今回は、安全性や環境問題の観点から窓板やプリズムの注意点ををご紹介します。

主な窓板・プリズム材料

FTIR分析で主に使われる窓板やプリズム材料には表1のようなものがあります。

これらの中から、今回は特に注意が必要なKRS-5、セレン化亜鉛（ZnSe）、フッ化バリウム（BaF₂）に注目してみましょう。

KRS-5

KRS-5は、臭化タリウム（TlBr）とヨウ化タリウム（TlI）の混晶です。

タリウムを含みますので、KRS-5窓板やプリズムを研磨した時の粉末を吸ったりすると中毒を起こす場合があります。KRS-5はユーザーでは研磨をしないでください。

特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律（PRTR法）では第二種指定化学物質となっています。

セレン化亜鉛（ZnSe）

セレン化亜鉛はプリズム材料としてよく使われています。セレン化亜鉛は酸性試料と反応して、有毒なセレン化水素を発生しますので、pH6.5～9.5の範囲の試料を測定してください。また、火災などで強熱されると分解して、有害なセレンの酸化物の煙霧を発生します。

毒物および劇物取締法では毒物（セレン化合物）として指定されています。また、PRTR法では第一種指定化学物質となっています。

フッ化バリウム（BaF₂）

フッ化バリウムは顕微鏡測定時の窓板によく使われています。フッ化バリウムは加熱されたり、酸と接触すると有毒なフッ化水素ガスを発生します。

毒物および劇物取締法では劇物（バリウム化合物）として指定されています。また、PRTR法では第一種指定化学物質となっています。

毒物および劇物取締法

表1で一覧した材料の中で、セレン化亜鉛（毒物）とフッ化バリウム（劇物）が規制の対象となっています。法律の解説は専門書に譲りますが、ユーザーとして、購入・保管管理・使用・廃棄などに気をつけなければなりません。

【毒物・劇物の購入管理】

- 購入した薬品は必ず薬品台帳を作成し、現有量や使用状況を明確にする。

【毒物・劇物の取扱い】

- 毒物、劇物の物理的又は化学的性質、特に、毒性の把握は当然ことであり、万一の事故に際して早急の対応が必要な事項については、事前に情報として収集し、活用できる態勢を整える。
- 毒物及び劇物を頑丈な薬戸棚や薬品庫に保管して施錠し、盗難や紛失を防ぐための必要な措置を講じる。
- 毒物又は劇物を貯蔵し陳列する場所に、「医薬用外」の文字及び毒物については赤地に白色をもつて「毒物」の文字、劇物については白地に赤色をもつて「劇物」の文字を表示する。

【薬品の保管上の管理】

- 保管場所は目の行き届くところとする。
- 毒物・劇物専用の鍵付きの保管庫に保管する。
- 鍵の管理者を明確にし、鍵の数量のチェックを定期的に行って鍵の管理を徹底する。
- 「管理簿」を作成し、定期的にな在庫を確認する。紛失防止のための保管管理を行う。

【毒物劇物の廃棄上の管理】

- 毒物劇物は処理せずに廃棄することはできない。
- 毒物劇物は分解、燃焼、中等の法律に規定された方法で廃棄するか、または知事の許可を受けた廃棄処理業者に処分を依頼する。

【毒物劇物取扱上の教育管理】

- 毒物劇物取扱従業員に対し、毒物劇物取扱法に関する教育を定期的に行なう。

なお、窓板やプリズムのような結晶そのものは、毒物および劇物取締法の対象物質に該当しますが、ホルダーに組み込まれて、機械の一部として見なされる場合は、法律上は非該当となります。しかし、危険性は変わりませんので、扱いには十分ご注意ください。

PRTR法

特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律（PRTR法）は「環境への排出量等の把握に関する措置（PRTR）並びに化学物質の性状及び取扱いに関する情報の提供に関する措置（MSDS）等を講ずることにより、事業者による化学物質の自主的な管理の改善を促進し、環境の保全上の支障を未然に防止する。」ことを目的に制定されました。

対象化学物質には第一種と第二種があります。

第一種 指定化学物質	PRTRと MSDSが必要	354物質 ● セレン化亜鉛 （セレン及びその化合物） ● フッ化バリウム （バリウム及び その水溶性化合物）
第二種 指定化学物質	MSDSのみが 対象	81物質 ● KRS-5 （タリウム及び その水溶性化合物）

その他の法令

窓板・プリズム材料の中には、毒物および劇物取締法やPRTR法以外の法令で規制がもうけられている場合があります。後述するMSDS等を参照して、安全に使用するようお願いします。

MSDS

MSDS (Material Safety Data Sheet: 製品安全データシート) は、その物質の化学的・物理的性質や、危険・有害性、中毒時の応急措置、取扱いおよび保管上の注意、危険性・有害性情報、廃棄上の注意、適用法令などの情報をまとめた文書です。これを読めば、どのように保管・使用・廃棄したらよいかわかります。

MSDSはその材料の購入先から入手することができます。また、インターネットを通じて、検索・入手することもできます。

最後に

FTIR分析で使われる主な窓板やプリズム材料は結晶であるために、そのままでは即座に人体に影響が出るものではありません。しかし、破損した破片を飲み込んでしまったり、不十分な設備で研磨して研磨粉を吸い込んだりすると中毒を起こすものもあります。また、特定の薬品と反応して有毒ガスを発生する場合があります。保管・廃棄には法令等で厳しく管理を求められているものもあります。

MSDSなどを入手して、正しくお使いいただくようお願い申し上げます。

関連リンク情報

毒物および劇物取締法 (条文)

<http://law.e-gov.go.jp/httmldata/S25/S25H0303.html>

毒物および劇物取締法 (国立医薬品食品衛生研究所)

<http://www.nihs.go.jp/law/dokugeki/dokugeki.html>

PRTRインフォメーション広場 (環境省)

<http://www.env.go.jp/chemi/prtr/riskO.html>

化学物質排出把握管理促進法 (経済産業省)

http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/index.html

製品評価技術基盤機構

<http://www.safe.nite.go.jp/index.html>

日本試薬協会 MSDS検索

<http://www.j-shiyaku.or.jp/home/msds/>

安全衛生情報センターGHSモデルMSDS情報

http://www.jaish.gr.jp/anzen_pg/GHS_MSD_FND.aspx



表1 主な赤外線透過材料

材料名	透過波長域 cm ⁻¹ (μm)	屈折率 1000 cm ⁻¹	水溶度20℃ g/100 gH ₂ O	性質
KBr 臭化カリウム	40000~340 (0.25~29.4)	1.52	65	安価で波長域も広い 加工性良好 (無水アルコール使用) 最も頻りに利用されている 機械的にも比較的強い 湿度50%以下で保存 洗浄 クロロホルム 四塩化炭素 使用禁止 水を含む試料 低級アルコール
NaCl 塩化ナトリウム	50000~600 (0.2~16.6)	1.49	36	最も安価な材料 波長域も広い 湿度50%以下で保存 洗浄 クロロホルム 四塩化炭素 使用禁止 水を含む試料 低級アルコール
KCl 塩化カリウム	40000~500 (0.25~20.0)	1.46	34	NaCl、KBrと似た性質 あまり使用されない 洗浄 クロロホルム 四塩化炭素 使用禁止 水を含む試料 低級アルコール
CsI ヨウ化セシウム	33000~200 (0.3~50.0)	1.74	44	柔らかく傷つきやすい 遠赤外域で使用される 潮解性は非常に高い 湿度40%以下で保存、 取扱注意 洗浄 クロロホルム 四塩化炭素 使用禁止 水を含む試料 低級アルコール
KRS-5 (TlBr+TlI) 臭化タリウム+ ヨウ化タリウム	16600~250 (0.6~40.0)	2.37	0.05	波長域が広い 屈折率が高い ATRプリズムに最もよく使 われる 水にほとんど溶けない Tlが有毒なので加工には特 別の処理設備必要 洗浄 クロロホルム 四塩化炭素 キシレン 使用禁止 アセトン アンモニウム塩 硫酸・アンモニア水・ EDTAなどTlと錯体を形 成する物質
ZnS 硫化亜鉛	10000~725 (1.0~13.3)	2.2	不溶	水に強い 機械的、熱的衝撃に耐える 屈折率が高い 蒸着用物質として有用 洗浄 アセトン アルコール 使用禁止 酸性液体
ZnSe セレン化亜鉛	10000~550 (1.0~18.1)	2.4	不溶	水に強い 有機溶剤、弱酸、アルカリに 強い pH6.5~9.5の範囲で使用 屈折率高い ATR用プリズムとして有用 毒物および劇物取締法で指 定されている毒物(セレン 化合物) 強酸性試料を測定すると、 有毒なセレン化水素を発生 する 洗浄 アセトン、水 使用禁止 酸性液体 強アルカリ 水溶液中でHCOO ⁻ が 発生する試料Ca(HCOO) ₂ NaHCOO等の辛酸塩類

材料名	透過波長域 cm ⁻¹ (μm)	屈折率 1000 cm ⁻¹	水溶度20℃ g/100 gH ₂ O	性質
BaF ₂ フッ化バリウム	50000~770 (0.2~12.9)	1.42	0.004	酸とアンモニアに溶ける 500℃までの高温で使用 可能 水にほとんど溶けない 毒劇物取扱法で指定されて いる劇物(バリウム化合物) 洗浄 アセトン 水 使用禁止 酸性液体 アンモニウム塩
CaF ₂ フッ化カルシウム	50000~1100 (0.2~9.0)	1.39	不溶	アンモニウム塩に溶ける 酸・アルカリに強い 硬く、機械的強度良好 高圧セルの窓材に適する 洗浄 アセトン 水 使用禁止 強酸性液体 アンモニウム塩
Si シリコン	8000~660 (1.25~15.1)	3.4	不溶	半導体材料として有用 窓材としてはGeで代用で きる あまり使用されない 洗浄 アセトン 水 使用禁止 HF+HNO ₃
Ge ゲルマニウム	5500~660 (1.8~16.6)	4	不溶	半導体材料として有用 蒸着材料として有用 レンズなどに加工できる 屈折率が高くATRプリズム として高屈折率物質の測定 に適する 水に強い 洗浄 トルエン 水 使用禁止 熱濃硫酸
ダイヤモンド TypeII	40000~12.5 (0.25~800)	2.38	不溶	最も硬い物質 もちろん 3000~1500 cm ⁻¹ にゆる やかな吸収がある(TypeII の場合)が、紫外から遠赤外 まで使用できる 天然ダイヤはTypeIとType IIがある 赤外窓材としてはTypeIIが 有用 大きなサイズの材料は極め て高価 高圧セルの窓材に適する 洗浄 エタノール アセトン
SiO ₂ 熔融石英	50000~2500 (0.20~4.0)	1.42 (3000 cm ⁻¹)	不溶	紫外、可視域の窓材として 有用 赤外域は4 μmまでしか透過 しないがその領域では安定 で加工しやすく窓材として 有用 洗浄 エタノール アセトン

ゴム分析の注意点 – 黒色ゴム –

分析計測事業部 応用技術部 東京アプリケーション開発センター 村上 幸雄

世の中には多種多様なゴムがありますが、ゴムを大別すると天然ゴムと合成ゴムがあり、そのうち市販されているゴムの大多数は合成ゴムに分類されます。この合成ゴムは通常ゴム以外の複数成分が混ざり合って製品となっています。例えばゴムに配合される配合剤はその効果から加硫剤、加硫促進剤、加硫遅延剤、老化防止剤、充填剤、可塑剤の6種類に大別でき、その組み合わせや配合する量を変化させることによってゴム製品の加工性能や製品性能を変えることができます。一口にゴム製品といっても、車のタイヤやワイパーに使用されているラバー部分、レインコートのような衣類、サッカーやラグビーのようなスポーツに欠かせないボール類、家電製品のパッキンなどがあり、生活のありとあらゆる場面で使用されています。

これらのゴムの赤外スペクトルを得るためには、ゴムの色、形状などによって最適な前処理や測定方法の選択を行なう必要があります。今回は黒色ゴムに限定し、ATR法で分析する際のプリズムの選択について、実例を交えながら説明します。

黒色ゴムはカーボンブラック(以下カーボンと略します)を練り込むことによって黒色に着色されていますが、ゴムの使用用途によって練り込む量は変わります。ATR法で測定する場合、このカーボン量によって使用するプリズムを選択する必要があります。例えばカーボン量の比較的多いゴムをZnSeプリズムやダイヤモンドプリズムで分析した場合、ピークに歪みが生じることによって本来のピーク位置が変化したり、定性できないスペクトルが得られることもあります。これは「測定に用いるATRプリズムの材質は試料の屈折率よりも高屈折率のものを用いる」というATR法の原理に反することによるものですが、ここでは詳細は省略します(FTIR TALK LETTER Vol.1のQ&A参照)。通常カーボン量が多い場合にはGeプリズム、少ない場合にはZnSeプリズムやダイヤモンドプリズムを選択しますが、厳密な数値は決まっておらず、分析者が得られたスペクトルを見て判断するのが一般的です。そこで今回、ゴムに1~50 wt%のカーボンを練り込んだ試料について、3種類のプリズムでスペクトルを測定し、得られるスペクトルの評価を行ないました。測定に用いたゴム材はNBR(アクリロニトリルブタジエンゴム)です。

Fig.1には、1~50 wt%のカーボンを練り込んだNBRをダイヤモンドプリズム(屈折率 $n=2.4$)を用いて測定したスペクトルの重ね書きを示します。カーボン量はFig.1の下部から各々1、3、5、10、16、20、30、40、50 wt%です。

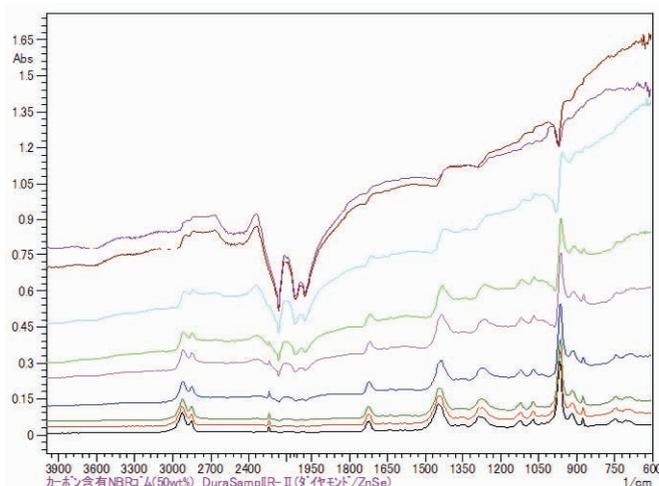


Fig.1 カーボン含有NBRのスペクトル
手法:一回反射ATR法(プリズム:ダイヤモンド)

Fig.1より、カーボン量が増加するにつれて、ベースラインが右肩上がりに上昇していくことが分かります。これはカーボンが赤外領域全域に吸収を持ち、更にATR法では低波数側での光の潜り込み深さが深くなるために起こる現象です(FTIR TALK LETTER Vol.6のQ&A参照)。ダイヤモンドプリズムを用いた場合、特にカーボン量が10 wt%を超えた辺りからベースラインが右肩上がりになる傾向が強くなることが分かります。

Fig.2にはカーボン量によるピーク位置の変化を示します。評価に用いたピークは、 966 cm^{-1} に存在しているNBRの代表的なポリブタジエンのC=C-H面外変角振動(transビニレン基)です。

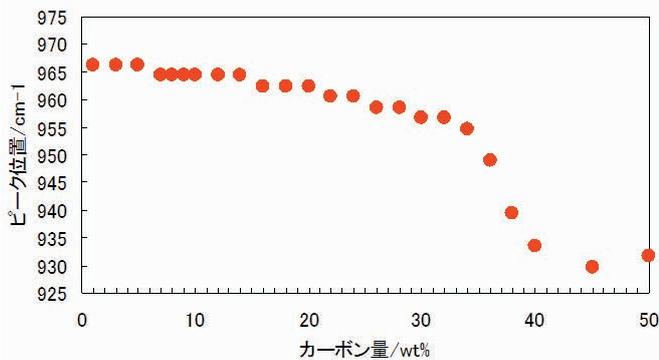


Fig.2 C=C-H面外変角振動(transビニレン基)のピークシフト (プリズム:ダイヤモンド)

Fig.2を見ると、カーボン量が30 wt%を超えた辺りからピークが歪み始め、ピーク位置が本来の位置から低波数側に急激にシフトすることが分かります。これに加えてプリズムがダイヤモンドの場合、2400-2000 cm⁻¹付近に下向きのピークが見られていることが分かります(Fig.1の2400-2000 cm⁻¹付近参照)。この下向きのピークはダイヤモンド自身の吸収が逆転したものです(吸収残渣)。今回測定に用いたNBRの場合、2240 cm⁻¹付近に特徴的なニトリル基のピークが存在していますが、ダイヤモンドプリズムを用いた測定ではカーボン量が20 wt%を超える辺りからピークとプリズムの吸収残渣の区別が付きにくくなり始め、40 wt%を超えると完全にニトリル基がプリズム吸収残渣に隠れてしまいます(Fig.3参照)。

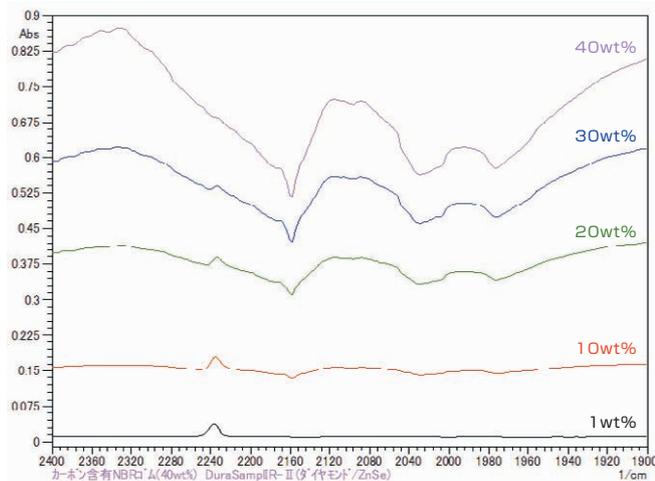


Fig.3 ダイヤモンドによるプリズムの吸収残渣

参考までに、サドラーデータベース(ポリマーのATRライブラリ)を用いてカーボン量の異なるNBRのスペクトルを検索した結果(ヒットした順位)をFig.4に示します。検索に用いたNBRのカーボン量は1、5、10、16、20、24、30、40、50 wt%です(注意:検索に用いるアルゴリズムは各社異なっています。よってヒット順位はあくまで目安です。)

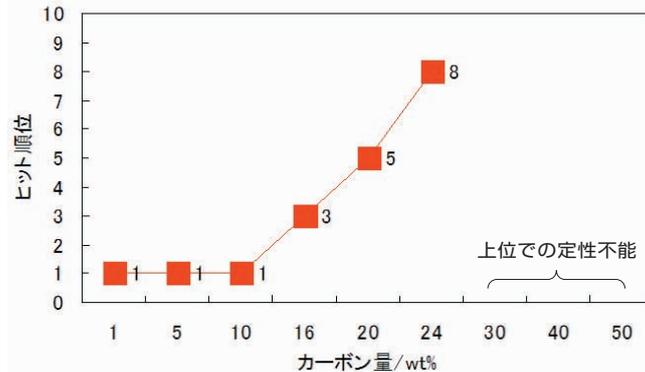


Fig.4 スペクトル検索におけるヒット順位 (プリズム:ダイヤモンド)

これを見ると、カーボン量が10 wt%を超えると徐々にヒット順位は低くなり、30 wt%以上ではほとんどヒットしなくなることが分かります(カーボン量が30 wt%では上位200位までにヒットしませんでした)。この理由としては、①ベースが右肩上がりになる②ピーク位置が本来の位置より低波数側にシフトする③ダイヤモンドの吸収残渣にニトリル基が隠れる、などが考えられます。

次に、同じ試料に対してダイヤモンドプリズムと同じ屈折率2.4であるZnSeプリズムで測定しました。得られたスペクトルをFig.5に示します。カーボン量はFig.5の下部から各々1、5、10、16、20、30、40、50 wt%です。

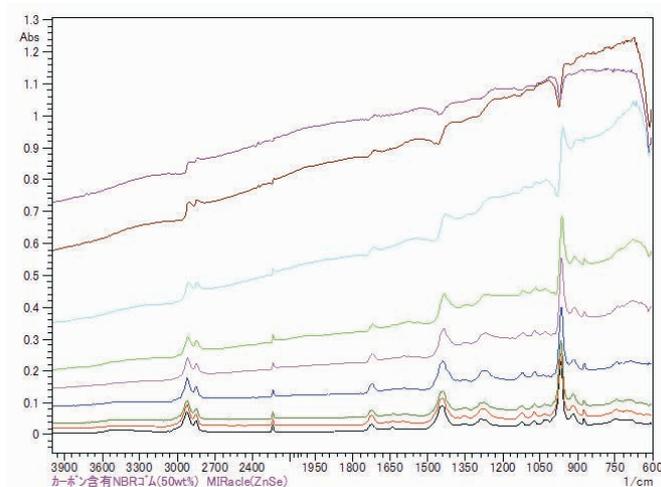


Fig.5 カーボン含有NBRのスペクトル 手法:一回反射ATR法(プリズム:ZnSe)

Fig.5を見ると、2400-2000 cm⁻¹付近のダイヤモンドによる吸収残渣がないこと以外、ベースラインが右肩上がりになることやピーク位置の低波数側へのシフト、ピークの歪みはダイヤモンドプリズムと同じ傾向を示すことが分かります。これはダイヤモンドとZnSeの屈折率がほぼ同じであるためです。よってZnSeプリズムの場合にも、検索によって正しく定性できるのはカーボン量が20 wt%程度までであると思われます。

最後にGeプリズムで測定した例をFig.6に示します。カーボン量はFig.6の下部から各々1、3、5、10、16、20、30、40、50 wt%です。

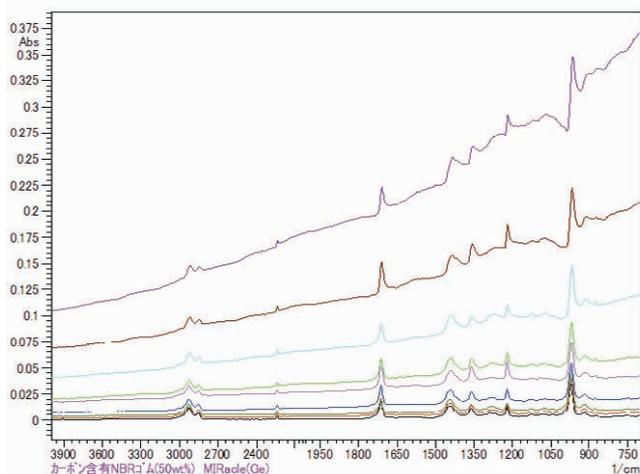


Fig6 カーボン含有NBRのスペクトル
手法:一回反射ATR法(プリズム:Ge)

Fig.6を見ると、ダイヤモンドプリズムやZnSeプリズムと同様にベースラインが右肩上がりになっていますが、ピークの歪みはカーボン量が50 wt%程度になっても少ないことが分かります。これはGeの屈折率($n=4.0$)がダイヤモンドやZnSeの屈折率($n=2.4$)と比べると大きいことに起因しています。ただしGeプリズムを用いる場合、ダイヤモンドおよびZnSeプリズムと比べると光の潜り込み深さが浅いため、得られるピーク強度は弱くなります(Fig.1とFig.6の縦軸値参照)。

Geプリズムで測定したスペクトルに対しても、ピークのシフトと検索におけるヒット順位の検証を行いました。検証結果をFig.7およびFig.8に示します。

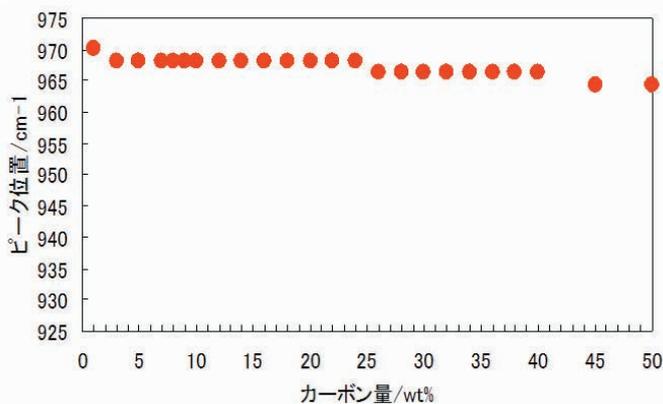


Fig.7 C=C-H面外変角振動(transビニレン基)のピークシフト
(プリズム:Ge)

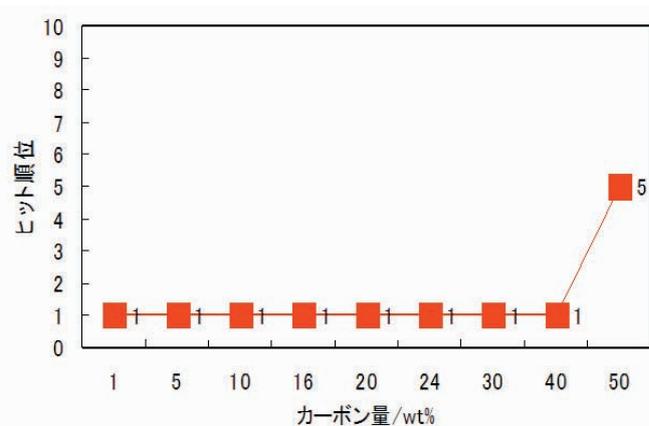


Fig8 スペクトル検索におけるヒット
(プリズム:Ge)

これを見ると、Geプリズムで測定した場合には、ピーク位置はほとんど変化がないことが分かります。検索結果についても、ダイヤモンドプリズムで測定した場合と比較するとヒットしやすいことが分かります。

更にカーボン量が50 wt%のNBRをGeプリズムで測定したスペクトルについて、多点ベースライン補正処理を行なった後に検索を行なってみました。その結果、ヒット順位は1位でヒットすることが確認されました。

以上のように、Geプリズムを用いると50 wt%のカーボンを含んだNBRでも定性に有効なATRスペクトルが得られることが分かります。

なお、高濃度(60 wt%以上)のカーボン含有したNBRについては、ゴムの形状を留めることができないために製作不可能でした。

最後に、今回の測定にあたり、ゴム試料の製作にはオリオン株式会社様のご協力を頂きました。この場をお借りしてお礼申し上げます。

ゴムに関する問合せ先：
オリオン株式会社 TEL: 075-222-1930
<http://www.orion.co.jp/>

Q & A

今回のQ

1回反射ATR装置でフィルムを測定していますが、フィルム厚さによってピーク強度が変わることがあります。何が原因でしょうか？

A

固体試料のなかでもフィルム状試料は、1回反射ATR装置で最も簡単に測定できる試料と言えます。測定手順は、試料なしの状態でもBKGを測定した後、プリズム表面にフィルムをのせ、圧力棒で押さえるだけです。誰が測定しても簡単にスペクトルが得られます。ただし、スペクトルの強度は、試料の材質や形状、あるいは圧力の大きさによって変化するため、ピーク強度を強くするためには試料に応じた工夫が必要になります。ここではフィルム状試料を測定する際の厚さの影響についてご説明します。

図1 (a) はナイロンのフィルム1枚を、DuraSampII RII (システムI High Pressure Deviceタイプ) で測定した結果です。フィルムの厚さは約15 μm です。これに対して図1 (b) はフィルムの上に紙を1枚重ねて同様の圧力を加えて測定した結果です。ピーク強度は2倍以上強くなっているのがわかります。ATR法の場合のピーク強度はプリズムと試料の密着状態に大きく依存します。フィルム1枚だけの状態では、図2 (a) のように圧力棒の底面が試料を押さえる力がプリズムの中央以外の面に分散すると考えられます。一方、試料の上にある程度圧力を吸収する物体をのせると、図2 (b) のようにプリズム面により強い圧力を加えることができ、結果的にピーク強度を向上させることができます。試料の硬さや、表面粗さ、膜厚などにより状況は異なりますが、比較的硬質で薄い試料の場合が上記の例に該当すると思われます。このような場合は上記のように、試料に紙を1枚重ねたり、あるいはフィルムを何枚か重ねて測定するとピーク強度が増大します。

以上のように、1回反射ATR法による測定の場合、試料とプリズム面がより効果的に密着できるように押さえることがポイントとなります。必要に応じて試料の置き方を変えたり、何かを重ねるなどの工夫をしてみましょう。

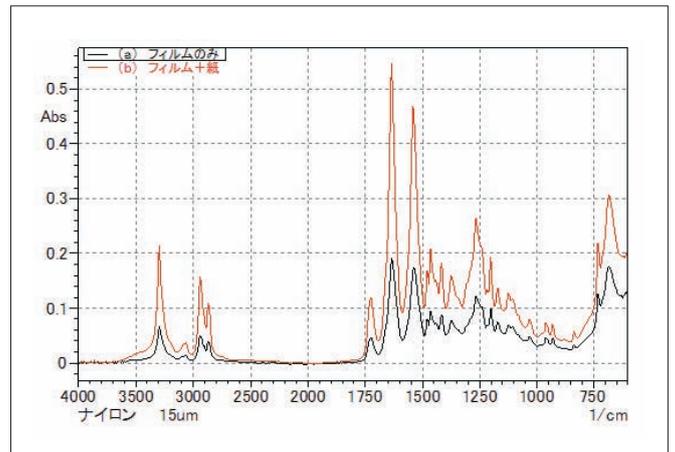


図1

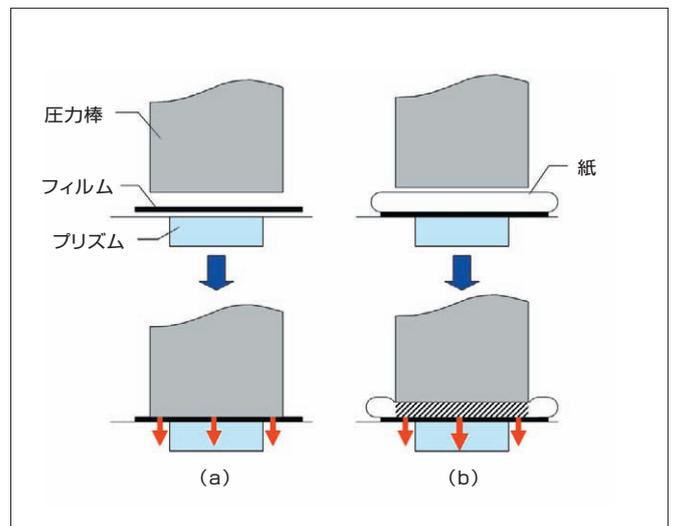


図2

NEW PRODUCTS

島津FTIR赤外顕微鏡システム

IRPrestige-21 & AIM-8800



操作性に定評のある赤外顕微鏡AIM-8800と高感度・高機能のFTIRである、IRPrestige-21のシステムは、異物分析に代表される顕微鏡測定に威力を発揮します。また今回新たに「異物解析プログラム」を標準装備することにより、初心者にとって解析の難しい混合物の定性を強力にサポートします。

お役立ち情報

DuraSampIIIRIIのユーザーの皆様へ



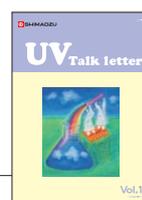
DuraSampIIIRIIを用いて特に粉末試料を多く測定されている皆様、試料のふき取りに面倒を感じておられないか？
このほど、使い捨ての粉末試料回収容器を考案いたしました。この容器をDuraSampIIIRIIに装着することによって、粉末試料をこぼさず回収でき、容器ごと廃棄することができます。折り紙の要領で簡単に作成できますので、下記サイトよりダウンロードして是非お試しください。



使い捨て粉末試料回収容器ダウンロードサイト

<http://www.an.shimadzu.co.jp/support/lib/ftirtalk/ftirtalk11.htm>

分光光度計のミニ情報誌として2008年4月に「UV Talk letter」を発刊し、今回9月にはVol.2を発行させていただきます。「FTIR TALK LETTER」同様会員募集も行っておりますので、ご興味のある方は最寄りの弊社営業に会員登録手続きの申し込みを行ってください。



FTIR
TALK
LETTER

VOL. 11

- 発行日 ● 2008年9月1日
- 編集・発行 ● 株式会社島津製作所分析計測事業部
- 連絡先 ● 京都アプリケーション開発センター内 FTIR TALK LETTER事務局
〒604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1
TEL.075-823-1186 FAX.075-841-9326