

FTIR TALK LETTER

vol. **14**

April 2010



京の匠14：癒しの空間を演出する京のお香（撮影協力：香老舗 松栄堂）

大学教育におけるFT-IRの利用 —京都産業大学の場合—



京都産業大学理学部 物理科学科(分子物質科学グループ)教授 鈴木 信三(理学博士)

1.はじめに

京都産業大学は、昭和40年(1960年)に宇宙物理学・天文学を専門とする荒木俊馬博士を初代学長として、理学部・経済学部の2つの学部をもとに創設されました。そのため私立大学としては理学部の歴史が長く現在(2009年度)まで約半世紀に及びます。現在の理学部には物理科学科と数理科学科の2つの学科があり、そのうち物理科学科では特に天文・宇宙物理に関する理論・観測系分野や基礎物理分野(素粒子論など)が充実しています。2008年に益川敏英教授(現在、益川塾所属)のノーベル賞受賞があり日本中で大騒ぎになったことから、最近では京都産業大学の名前も徐々に知られるようになってきました。2009年末には「神山天文台」という直径1.3mの光学反射型望遠鏡を有する天文台が大学キャンパス内の見晴らしの良い場所に完成して、教育用施設のみならず可視から近赤外領域にかけての分光観測等の研究拠点として、現在強い期待が寄せられています。

筆者はこの京都産業大学理学部(物理科学科)に2006年度からお世話になっています。専門分野が“フラーレンや単層カーボンナノチューブ等の炭素ナノ構造体の物理化学”ということから、研究活動以外の業務として、物理科学科の学部学生向けに主に“化学”方面の講義や実験を担当しています。その中の一つとしてここ3年間、学部3年次学生を対象とした学部学生向け専門実験を島津製作所のFT-IR(IRPrestige-21)を用いて行ってきました。今回本稿を依頼されたことを契機として、京都産業大学理学部でFT-IRをこれまでどのように利用してきたか、簡単に御紹介したいと思います。

2.二原子分子の赤外分光： 塩化水素(HCl)

京都産業大学理学部物理科学科の学生は通常、2年次を終了するまでに『力学』『熱力学』『電磁気学』『微分積分学』『代数学幾何学』等の物理・数学の基礎的な必修科目(講義・演習)を受講するとともに、『物理学実験A/B(基礎実験)・演習』(1年次、週1回(2コマ分))の実験科目の受講を通じて様々な物理現象を体験するようになっています。3年次になると『量子力学』『統計熱力学』の他、更に興味に応じて宇宙・天文、素粒子、物性、気象、環境など様々な分野にわたる専門選択科目を受講していきます。3年次対象の物理実験については春学期(前期)に『物理学実験C(専門実験)』、秋学期(後期)に『物理学特別実験(各担当教員ごとに分かれた実験)』が必修科目として学科カリキュラム内に配置されており、理論系に進む学生でも研究室に配属される前に必ず専門実験を体験するようになっています。

ここでは筆者が現在担当している『物理学実験C(専門実験)』中の「赤外吸収スペクトル」について御紹介します。『物理学実験C』では1学年(50名弱)を約6~8人のグループに分け、5~7名の教員がそれぞれ担当するテーマを2週間(2コマ(3~4時間程度)で2回)程度で巡回するというスタイルで進行していきます。従って実際に各テーマで実験にさける時間はそう多くありません。

塩化水素(HCl)の赤外吸収スペクトルという実験テーマは、主に化学系の物理化学の教育を受けてきた者にとってはごく普通の、標準的な実験テキスト¹⁾でも最初の方に書いてある題材です。ところが実際に物理科学科の学生を前にこのテーマを進めていくと、実はそう簡単なことではない、ということが分かってきました。

その理由は、実験を行う前にあらかじめ学生さんに理解してもらわなければならない項目(物理科学科の通常の講義、実験ではあまり教えられていないこと)が結構あるためです。以下に、思いつくままに列挙してみます。

- (1) “光を吸収する” というとはどういうことか。透過率の定義。
- (2) Lambert-Beerの法則、透過率と吸光度の関係
- (3) エネルギーの単位 (波数 (cm^{-1}) 表示)
- (4) 調和振動子・剛体回転子に対するシュレディンガー方程式の解について
(振動・回転エネルギーの表現)
- (5) 振動回転スペクトルにおける光学遷移の選択則
- (6) FT-IRの原理 (マイケルソン干渉計)

現実にはこの(1)～(6)の説明だけで、概ね1コマ分(約2時間)を使ってしまいます。やむを得ないことかもしれませんが『量子力学』を同時並行で学んでいる最中の、光の吸収・放出の量子論をまだ学んでいない3年次春学期(前期)の学生さんに光学遷移の選択則を理解してもらうのは、やはり大変です。従って(5)に関しては選択則(結果)を述べておしまい、というスタイルの説明しか今のところできていません。今後の課題です。

さて、これだけのことを実験前に理解させてからようやく実験開始です。生まれてはじめて赤外吸収スペクトルを目にする学生が大部分なので、大気バックグラウンド測定を行うだけでも彼らにとっては新鮮です。このバックグラウンド測定の際に、大気中で赤外吸収する主成分が水(H_2O)や二酸化炭素(CO_2)であること、同じ分子でも複数の振動モードに由来する吸収バンドが存在することや、島津製作所のFT-IR装置(IRPrestige-21)で気体測定用としていちばん高い分解能(0.5cm^{-1})を用いれば、例えば二酸化炭素の吸収ピークにも振動回転構造が現れていること(図1)などを、積算している待ち時間中に実際にスペクトルを拡大しながら説明します。地球温暖化の問題が

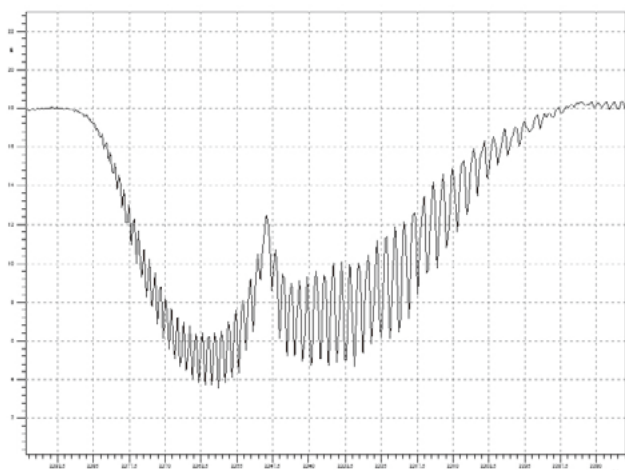


図1 島津FT-IR (IRPrestige-21) を用いて測定した空気の赤外吸収スペクトル中に見られる二酸化炭素分子の振動回転スペクトル例(測定分解能: 0.5cm^{-1} 、積算30回)

社会問題になっている折から、“二酸化炭素が赤外光を吸収する”というイメージそのものは、比較的抵抗無く学生たちに受け入れられるようです。

塩化水素(HCl)は、気体測定用の標準的なガスセル(長さ10cm、NaCl窓板)をあらかじめ真空ポンプで排気しておき、濃塩酸をゴム管でガスセル中に吸い込むことによって気体試料とします。水や二酸化炭素と赤外吸収するエネルギー帯域(波数領域)が違うので、一見いい加減に見えるこのような方法でも、実際の測定結果にはほとんど影響しません。そのようにして得られた典型的な赤外吸収スペクトル測定結果(透過率表示)を図2に示します。分光学の教科書、参考書²⁾でおなじみのP枝、R枝がそれぞれ10本程度見えていること、各ピークは同位体(^{35}Cl 、 ^{37}Cl)の異なる塩化水素分子が存在しているため各々のピークが2本に分裂しかけている様子が、スペクトルから読み取れます。

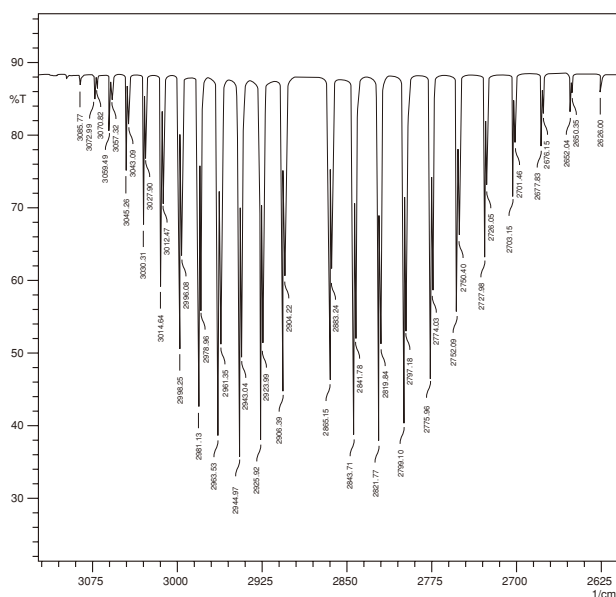


図2 塩化水素(HCl)の振動回転スペクトル(波数分解能 0.5cm^{-1} 、積算30回)

得られたスペクトルを用いて1週間後(2日目)に解析を行います。この実験テーマでは、これらのスペクトルの各ピークのうちで $^1\text{H}\text{-}^{35}\text{Cl}$ 由来のピーク位置を用いて解析を行うよう指示しています。調和振動子近似のもとでは、 $^1\text{H}\text{-}^{35}\text{Cl}$ の基底状態の回転定数を B_0 、励起状態の回転定数を B_1 とすると、各々のピーク位置($\bar{\nu}$ (cm^{-1}))は以下の1つの式でまとめて表現することができます¹⁾。

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 + (B_1 + B_0)m + (B_1 - B_0)m^2$$

ここで m で表されるパラメータは、各々の振動回転遷移に対応した整数値($\dots, -2, -1, 0, +1, +2, \dots$)です。P枝(回転の量子数で $J \rightarrow J-1$)に対して $m = -J$ ($J=1, 2, 3, \dots$)、R枝(回転の量子数で $J \rightarrow J+1$)に対して $m = J+1$ ($J=0, 1, 2, 3, \dots$)という関係になっています。

得られたピーク位置(P枝及びR枝)を用いて、上記の式にフィッティングするわけですが、1年次の『物理学実験 A/B・演習』の時に習ったはずの最小二乗法の取扱いを忘れている学生も多いため、本テーマでは数字を入れれば勝手に二次式にフィッティングするようなExcelのマクロをあらかじめ用意しています(図3)。学生たちはその空欄へ波数単位で読み取った値を打ち込みさえすれば、フィッティングされた二次式をその場で調べることができるので、その多項式の係数から中心波数($\bar{\nu}_0$)や回転定数(B_0, B_1)も簡単に求めることができます。図3からグラフが直線からずれていること(すなわち $B_0 \neq B_1$ であって、基底振動状態と第一励起振動状態では平衡核間距離が異なること)が分かります。ここまでくれば、平衡核間距離(r_0, r_1)や力の定数(k)を求める計算はかなり楽になるはずなのですが…単位系を間違えたり換算質量(μ)の求め方が分からなかったりするため、例えば“塩化水素の原子間距離は $\sim$ m(!)”などという答を平気で出してくる学生もいるので、最後まで気を抜くことはできません。

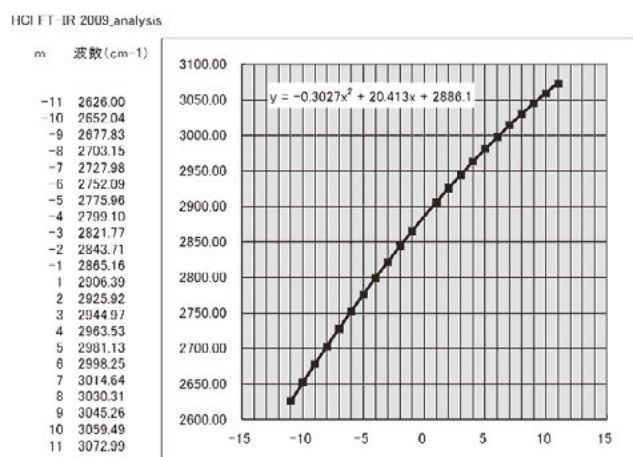


図3 塩化水素(HCl)の振動回転スペクトルの解析用に作成したExcelマクロ。パラメータ m (意味は本文を参照)ごとのピーク位置(波数)を代入していくと自動的に二次式(図中に表示)にフィッティングされる。

学生実験としてはこの辺までの結果をレポートでまとめてくれれば文句なしに合格なのですが、中にはボルツマン分布を仮定して回転線の強度(吸光度)分布から回転温度を見積もることができるかどうか、更に踏み込んで検討

してくれる学生さんもいます。同じ回転量子数(J)で表される振動回転状態から到達可能な状態はP枝($J \rightarrow J-1$)とR枝($J \rightarrow J+1$)の2通りが存在します。P枝あるいはR枝の強度分布($I_P(J)$, $I_R(J)$)だけでボルツマン分布を仮定して回転温度の値を見積もることもできるのですが、実はそれではP枝とQ枝の場合で得られる温度の値がかなり異なり、妥当な値になりません。代わりに、

$$I_P(J) + I_R(J) \propto (2J+1) \exp \left[-\frac{BJ(J+1)}{kT} \right]$$

($J = 0, 1, 2, 3, \dots, I_P(0)=0$ とする。)

という形で考えたほうが、全てのデータをうまく利用してより妥当な回転温度を見積もることができる、ということ最近になって知りました³⁾。熱心な学生さんがいると、怠け者の実験担当者も良い刺激を受けて勉強させられるという良い見本です。

3. 多原子分子の赤外分光: フラーレン(C₆₀)

サッカーボール構造を持つC₆₀分子は、1985年にKroto, Smalleyらによりレーザー蒸発クラスター分子線・飛行時間型質量分析装置を用いて、円盤状のグラファイトを蒸発後に高密度ヘリウム中でクラスター成長させることによって、炭素クラスターの特徴的な“魔法数”として観測されたのが最初です⁴⁾。この時、彼らはその存在を気相中でしか確認できませんでした。その後、1990年に抵抗加熱法⁵⁾やアーク放電法⁶⁾などを用いて、不活性ガス(ヘリウムなど)の雰囲気中で炭素を蒸発させて生成したスズ中に、大気中で安定であり溶媒抽出可能な物質として大量に合成することができるようになってからは、その研究が爆発的に進行しました。今では高校の教科書にもダイヤモンドや黒鉛(グラファイト)とならんで第3の“同素体”として取り上げられるほど、身近な物質として知られています。

京都産業大学では、3年次の秋学期(後期)に『物理学特別実験』という必修選択科目があり、そこでは学生たちが複数のテーマの中から1つを選んで週1回(2コマ分)、約半年間に渡って担当教員のもとで実験やそのテーマに関連したゼミ(論文紹介など)を行います。理論系の研究室に配属される学生でも必ずこの実験科目を履修することになっていて、物理実験の感覚を肌で感じる良い機会です。筆者がこの科目で担当しているテーマは、「C₆₀分子の作製、溶媒抽出、分離精製とその分光学的評価」で、そこでは

学生さん自身にアーク放電装置を用いてC₆₀分子を含むススを実際に作製してもらい、溶媒抽出、分離精製などの操作を行った後に可視紫外吸収スペクトルや赤外吸収スペクトルなどの測定を通してC₆₀分子についての理解を深めてもらうことを目標としています。

ここでは、実際に溶媒抽出されたC₆₀その他のフラレーン(C₇₀や高次フラレーンも含む)の赤外吸収スペクトルについて御紹介します。アーク放電法で作製したススからトルエンで溶媒抽出された生成物は、溶媒を蒸発させると茶～黒色の固体試料になります。その試料の一部をKBr粉末に混ぜて、ミニハンドプレス(MHP-1)でマイクロ錠剤を作製し、KBr粉末のみで作製したマイクロ錠剤をバックグラウンドとして赤外吸収を測定した結果が図4になります。C₆₀分子はその対称性がI_hというきわめて対称性の高い分子であるため、振動の自由度が3×60-6=174という非常に大きな数であるにもかかわらず、赤外活性振動モードはたった4種類しか存在しません⁷⁾。それらのピーク(527cm⁻¹, 577cm⁻¹, 1183cm⁻¹, 1429cm⁻¹)がスペクトル上に明瞭に現れていること、またこのスペクトルには他にも、C₇₀あるいはよりサイズの大きな高次フラレーンに由来するピークも現れていることなどを、過去の論文^{5), 8)}と比較しながら見ていきます。

実際にマイクロ錠剤を作製する際には、どのくらいの量の試料を混ぜるか、またミニハンドプレスの加圧の程度をどのくらいにするかによって、スペクトル形状はかなり変化

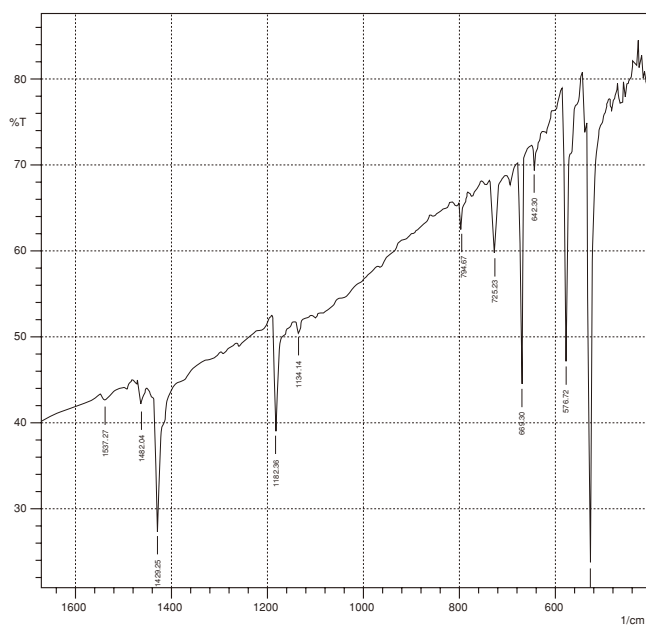


図4 トルエン抽出したC₆₀を含むフラレーン類の赤外吸収スペクトル (KBrマイクロ錠剤により測定。波数分解能4 cm⁻¹、積算20回)

します。学生さんたちには、自分たちが作製した試料を実際に用いてもらうことによって、測定の雰囲気や少しでも味わってもらえればと願いながら実験を行っています。赤外活性モードが4種類しかない理由は分子の対称性(群論)の言葉を使うと理解しやすいのですが、現在のカリキュラムでは学部学生向けに分光学の講義が開講されていないので、なかなかそこまで説明する余裕はありません。この点も今後の課題といえます。

4. おわりに

以上、過去3年間にわたって行ってきた学生実験の中で、FT-IRを用いた部分について御紹介してきました。自分の学生時代を振り返ると、自記記録式の赤外分光光度計を用いて波数掃引しながら、時間をかけてチャート紙にスペクトルを記録していた記憶や(化学系だったので)試料として塩化水素やその重水素置換体(HCl, DCl)を自分で合成する時間があり、その最中に誤って実験室内に塩化水素を撒き散らして周りの人に迷惑をかけていた記憶があります。現在のFT-IRは、1回のスキャンで基本的にすべてのエネルギー範囲にわたってスペクトルが得られてしまうので、測定時間が短縮できて非常に便利な半面、その原理(マイケルソン干渉計)を十分に理解しておかないと、測定原理や装置の中が本当にブラックボックスになってしまいます。天文台を用いた観測でも分光は非常に大切なテクニックなので、今後とも学生さんに興味を持ってもらえるような実験やデータ解析の工夫ができればと思っている次第です。

参考文献

- 1) 千原秀昭・徂徠道夫 編 "物理化学実験法(第4版)" p.5-p.11(2000)
- 2) 日本分光学会編 "分光測定の基礎(分光測定入門シリーズ1)" p.53 (2009)
- 3) http://www.colorado.edu/Chemistry/chem4581_91/HCL.pdf
- 4) H. W. Kroto et al., *Nature*, **318**, 162(1985)
- 5) W. Krätschmer et al., *Nature* **347**, 354(1990)
- 6) R. E. Haufler et al., *J. Phys. Chem.*, **94**, 8634(1990)
- 7) M. S. Dresselhaus et al., "Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes", Chap. 11, Academic Press, New York (1996)
- 8) D. S. Bethune et al., *Chem. Phys. Lett.*, **179**, 181(1991)

積分球

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット 原田 克己

拡散した光を集めたり、不均一な光を平均化したりするための光学素子として積分球があります。今回は積分球の使い方について紹介いたします。

(1) 積分球のしくみ

積分球の構造を図1に示します。積分球の内壁は、光を均一に拡散反射させるために、光学的に拡散性の高い物質で構成されています。また、積分球内で光が何度も反射した結果、検出器に到達するために、その物質は高反射率であることが要求されます。積分球の内壁に使用される物質としては下記のものがあります。

- ①硫酸バリウム粉末
- ②アルミナセラミック焼結品
- ③フッ素系樹脂
- ④金

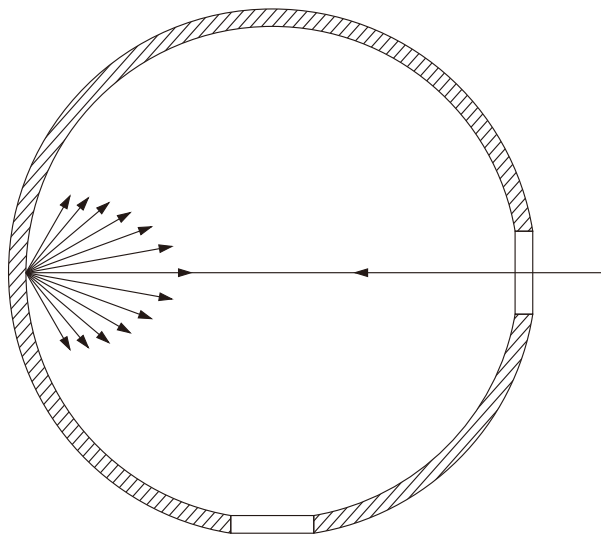


図1 積分球の構造

赤外領域では、水分を含むものや樹脂系の材料は光吸収が大きく、積分球の内壁材としては不適當です。そのため赤外領域の内壁材として主に金が用いられます。通常、金をアルミニウムなどの地金にめっきして使いますが、拡散性を上げるためにブラスト処理や化学処理などで地金の球面を荒した後に金めっき処理を行います。当社の近赤外用積分球 IntegratIR Aも内壁に金めっきしたものです。

(2) 積分球の効率

積分球内で拡散した光は、図2に示すように、検出器に到達するまでに、その内壁で何度も反射を繰り返します。そのため積分球を光検出器の集光器として用いる場合、入射した光に対して検出器に到達する光は、数百分の一になるといわれています。積分球内壁に使用される材料の反射率が低いと、反射を繰り返すたびに光の強度が減衰します。したがって、積分球の効率を上げるためには、使用する波長域で100%近い反射率の物質を積分球内壁に使用する必要が出てくるわけです。

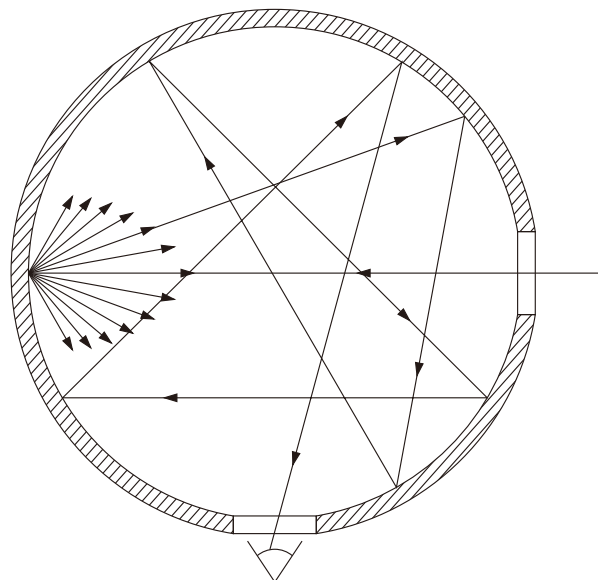


図2 積分球の効率

一方、不均一な光を均一にするためには、積分球の開口が球の表面積に対して十分に小さい必要があります。拡散性の高い物質でも、均等拡散面(ランバート面)ではなく、方向によって反射光にむらがあります。図3に示すように、不均一な光が積分球内で一回しか反射せずに開口から放出した場合、その不均一さが解消されない場合があります。積分球の開口が大きいと、その分、低反射回数の光が放出される率が高くなります。

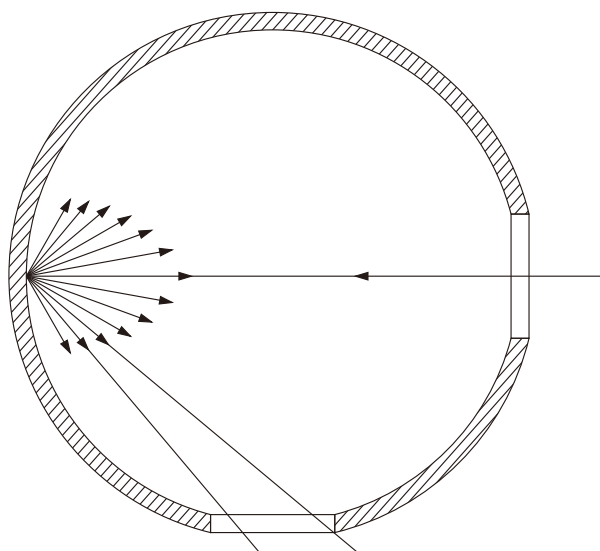
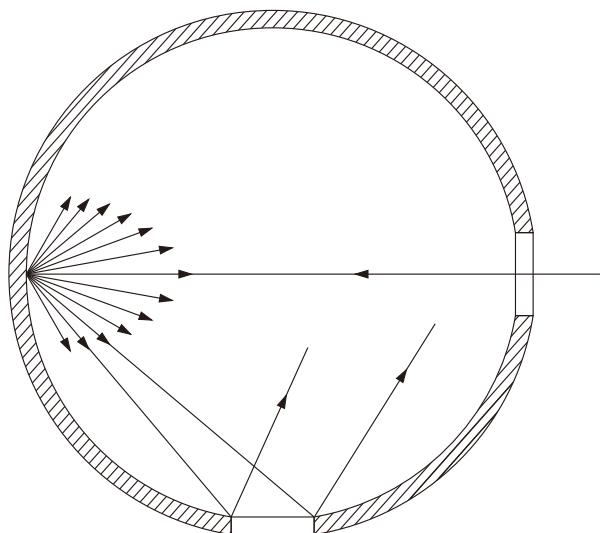


図3 積分球の開口

(3) 光源として使用される積分球

積分球は、検出器として使用される一方、図4に示すように光源として使用されるものもあります。標準光源や各種センサの調整検査用の光源は、通常の光源を直接用いた場合、場所による輝度むらなどの影響を受け、正確に測定できない場合があります。このような場合、積分球内あるいは積分球外に光源を置き、検出器に直接光が入射しないように工夫されています。当社では、放射率測定装置(特注対応)の黒体炉がこれに相当します。

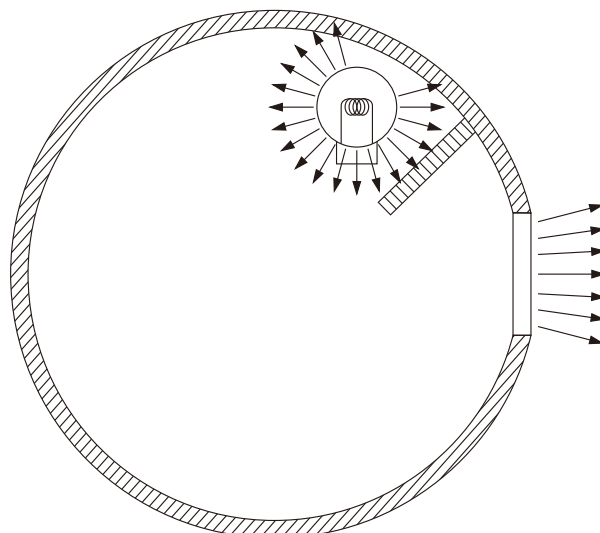


図4 光源としての積分球

(4) 赤外域の拡散反射測定

赤外領域の拡散反射光は、紫外光や可視光に比べ正反射成分が多く、積分球を使わずに測定が可能な場合があります。図5のように正反射成分が多く、拡散反射成分が比較的少ない試料では、測定光の照射位置から十分近い位置に凹面鏡を置くことにより、拡散反射光の捕捉率を上げることができます。積分球での測定では感度が足りない場合、この方法で測定することをお勧めします。当社の拡散反射測定装置DRS-8000Aがこの性質を利用して設計されています。

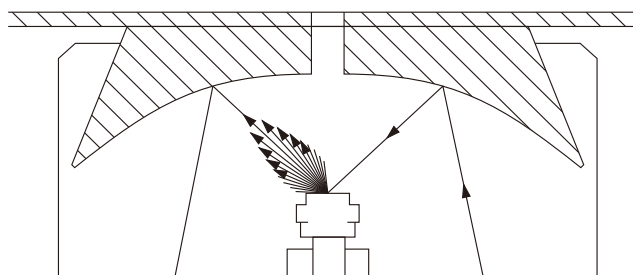


図5 拡散反射測定

測定法のイロハ

— KBr錠剤法 —

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 安保 寛一

フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) には各種測定手法がありますが、それらのうち広く用いられている測定手法に臭化カリウム (KBr) 錠剤法があります。このKBr錠剤法は最も基本的な測定手法で様々な試料、分析目的に用いることができますが、いくつかの特長、注意すべき点があります。今回KBr錠剤法について試料の作製方法、実際の測定例をまじえ解説いたします。

1. 錠剤法

測定試料に光を照射し試料を通過した光を検出する透過測定にはいくつかの種類があります。例えば液体試料を透過法で測定するための手法として液膜法があります。KBr錠剤法は主に固体試料を測定するための測定手法です。錠剤法はハロゲン化アルカリが可塑性を持ち、圧力を受けると赤外領域で透明な板になるという性質を利用しています。錠剤用に用いられるハロゲン化アルカリとしては臭化カリウム (KBr) が最も一般的で、塩化カリウム (KCl) やヨウ化セシウム (CsI) が用いられることもあります。

第十五改正日本薬局方において錠剤法は、
「固体試料1～2mgをめのう製乳鉢で粉末とし、これに赤外吸収スペクトル用臭化カリウム又は塩化カリウムを0.10～0.20gを加え、湿気を吸わないように注意し、速やかによくすり混ぜた後、錠剤成型器に入れて加圧製錠する。」と記述されています。

錠剤を作成する際には測定試料に対して臭化カリウムをおよそ100倍程度加えることが必要とされています。

2. 臭化カリウムなどの取り扱い

錠剤作成に使用する臭化カリウムなどは潮解性があり大気中の水分を吸収します。水には中赤外領域に吸収があるためKBr錠剤法で使用する臭化カリウムは、デシケータなどで保存し水分を吸わないようにすることが重要です。

保存の際には粉末状の臭化カリウムより図1のような結晶状の臭化カリウムの方が優れています。これは結晶状の臭化カリウムは粉末のものより重量に対する表面積が小さく、重量あたりの吸湿量が少ないためです。



図1 結晶状の臭化カリウム

3. KBr錠剤の成型

錠剤の成型は以下の手順で行います。

(注意) 器具類 (めのう製乳鉢、錠剤杵) はアルコールで洗浄、乾燥した上で使用してください。

- ①測定試料をめのう製乳鉢で粉碎します。
- ②KBrを用意し、めのう製乳鉢で粉碎します。大気中の水分をKBrが吸収するのでなるべく手早く行います。
- ③図2に示すようにKBr 100mgに対して試料を0.5～1mg加え、試料とKBrがよく混ざるようめのう製乳鉢ですり混ぜます。KBrの粉碎同様手早く行います。
(φ4mmのKBr錠剤を数個作成できる量です。錠剤のサイズに応じて調整してください。)
- ④錠剤を作製します。
- ⑤別途バックグラウンド測定用にKBrのみで作製した錠剤を用意します。KBrのみの錠剤を用いてバックグラウンド測定を行うことで錠剤による赤外光の散乱損失とKBrに吸着した水分による影響を補正することができます。

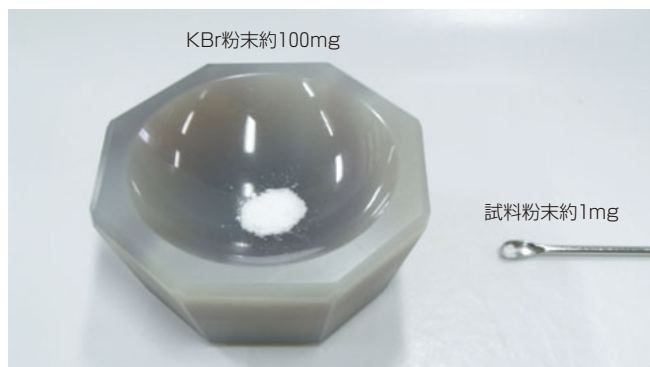


図2 約100mgのKBr粉末と約1mgの試料粉末

4. KBr錠剤の試料濃度

KBr錠剤の試料濃度はスペクトルの一番大きなピーク強度が透過率で10%程度（吸光度で1Abs程度）になるようにすると良いとされています。図3に最大ピーク強度が透過率で約10%になるように調製した乳糖のKBr錠剤の赤外スペクトルを示します。

最大ピーク強度が小さい場合は、ピークと比較してノイズがより大きく見えます。

それに対して濃度が高くなると図4のように最大ピーク強度が0%に近づいて吸収ピークが飽和していきます。吸収ピークが飽和すると正確なスペクトルが得られませんので注意が必要です。

試料濃度は吸光度を参考にして調整すると簡単です。ランバート-ベアーの法則に従い吸光度は試料濃度に比例するためです。最大ピーク吸光度が0.5だった場合には、試料濃度を2倍にする良いでしょう。

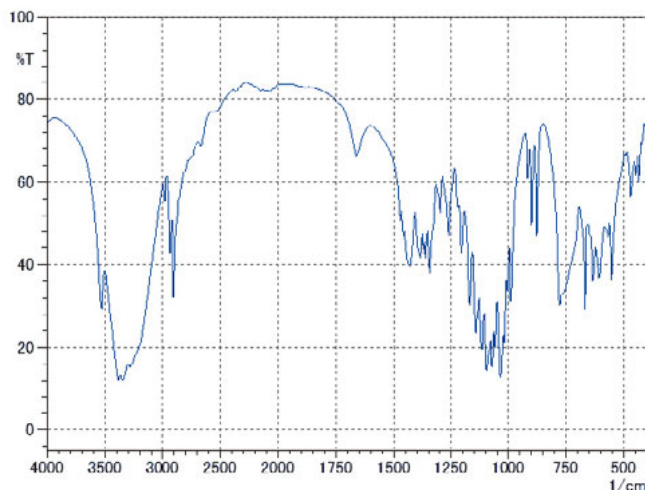


図3 適正濃度のKBr錠剤

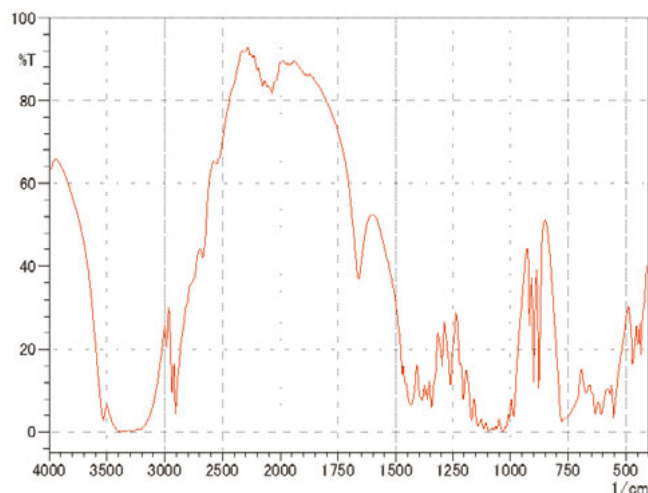


図4 ピークの飽和したKBr錠剤

5. 水分の影響

同じようにKBr錠剤を作製しても室内環境の変化によって錠剤中の水分量が変わる場合もあります。このような吸湿したKBr錠剤では赤外スペクトル上に水の吸収が見られたり、KBr錠剤のくもりによる散乱でベースラインが変動したりするようになります。図5にカフェインのKBr錠剤で、水分の少ない錠剤と水分を多く含む錠剤の測定結果を示します。水分を含む試料はくもりによりベースラインが変動し、さらに水の吸収が確認できます。

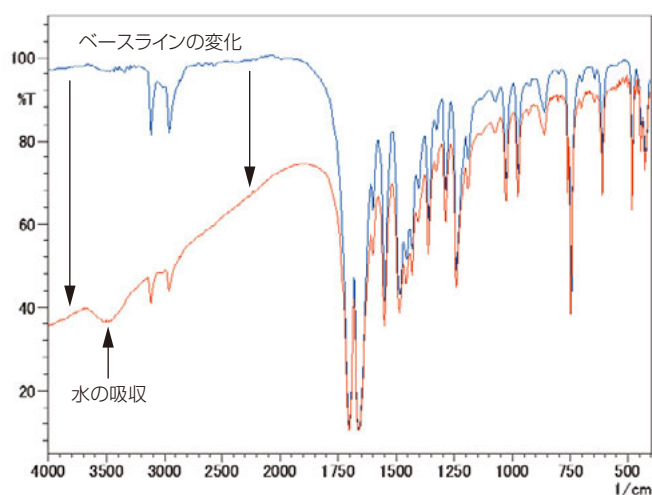


図5 水分の少ない錠剤（—青線）と水分の多く含む錠剤（—赤線）

また水分の影響でスペクトル形状の変化が見られることもあります。図6にL-アルギニンを用いたKBr錠剤法で測定した結果を示します。赤線が錠剤作製直後、青線、緑線、黒線がそれぞれ1, 3, 10分間ドライヤーで乾燥させた後のスペクトルです。挿入図は1400~1800 cm^{-1} の拡大図です。3500 cm^{-1} 付近のO-H基による吸収の減少と併せて、1500~1750 cm^{-1} 付近のピーク本数が4本から3本に変化していくことが分かります。このように試料によっては含まれる水分がスペクトル形状に影響を及ぼすことがあります。

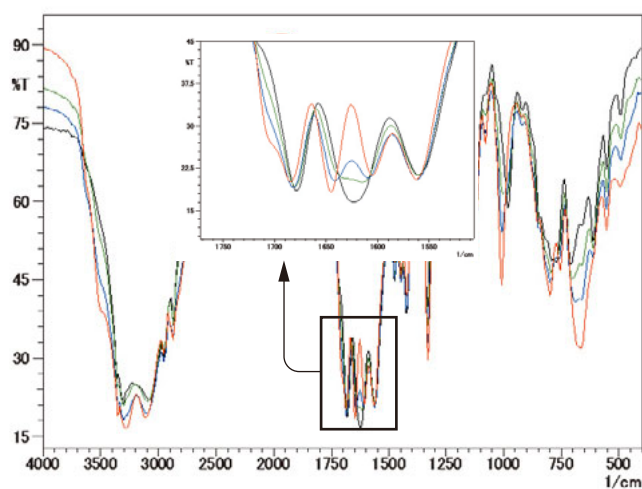


図6 L-アルギニンのスペクトル乾燥時間による変化

6. 塩酸塩の測定

塩酸塩を臭化カリウム (KBr) 錠剤法で測定した場合には塩素イオンと臭素イオンの間でイオン交換反応が起こり、本来得られるはずの赤外スペクトルとは異なるスペクトルになることがあります。

ジフェンヒドラミン塩酸塩 (塩酸ジフェンヒドラミン) をKBr錠剤法及びKCl錠剤法で測定した結果を図7に示します。明らかに3000 cm^{-1} 付近のスペクトル形状が異なっていることが分かります。また低波数領域においても様々な場所に違いが見られます。KBr錠剤法ではイオン交換によって赤外スペクトルが変化したと思われます。

このようなイオン交換の起こる試料においては臭化カリウム (KBr) の代わりに塩化カリウム (KCl) 錠剤法を使用することで目的とする赤外スペクトルが得られます。

(詳しくはアプリケーションニュースA370をご参照ください。)

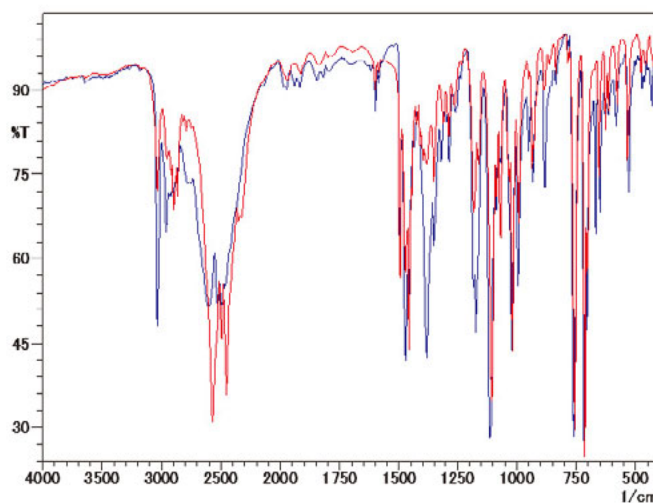
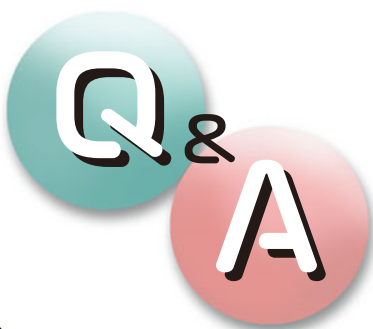


図7 KBr錠剤 (—赤線) とKCl錠剤 (—青線)

7. まとめ

KBr錠剤法は固体の赤外吸収を測定する基本的な方法として知られております。しかしながらKBrは潮解性があり水分の影響を受けやすく、また塩酸塩を測定する際にはイオン交換反応などがあり注意しなければなりません。これらの点に留意していただければさまざまな試料を測定することができる測定法です。



今回のQ

液体セルのKBr窓板が白く曇ってしまいました。 このまま使い続けても問題ないでしょうか？

A

KBrやNaClの窓板は潮解性があるため、クロロホルムなどで洗浄する際に気化熱を奪われて冷却し、空気中の水分を吸収して少しずつ白くなっていきます。表面に細かな傷などによる凹凸が無数にある場合や、測定試料が完全に洗浄できずに一部が窓板上に残り、それが乾燥した場合なども白く曇ったように見えます。

表面が白濁した窓板は光の散乱による影響で透過率が下がります。特に高波数側でその影響は大きく現れますが、白濁が進むと全波数領域で透過率が下がってきます。更に窓板表面に付着した物質による吸収の影響も受けることになります。

これらの影響はこの窓板を用いてBKG測定することで相殺されるため、通常、試料の測定結果には現れません。しかし、窓板の白濁が激しく、不均一な場合は相殺しきれずに残ってしまうことがあります。また、散乱や吸収の影響が大きくなると、その分、光量が減少するためS/N比の劣化を招きます。

白濁が進んだKBrやNaClの窓板は比較的簡単に研磨することができます。窓板表面の白濁部分を除去することで新品に近い状態に戻すことができます。以下に研磨手順を示します。

- 1.粗めの耐水性サンドペーパー（500～1000番程度）で窓板表面の白濁部分を削り取る。
- 2.1で生じた窓板表面の凸凹を目の細かい耐水性サンドペーパー（1200～2000番程度）で整える。
- 3.メタノールを十分含ませた鹿なめし皮の上で窓板が透明になるまで研磨する。
- 4.クロロホルムなどの洗浄溶媒で窓板表面を洗浄する。

1～3の作業は平らな台の上にサンドペーパーや鹿なめし皮を置き、円を描くように窓板を動かして行なってください。耐水性サンドペーパー等の器具はホームセンターなどで入手できます。また、弊社より販売しております「セル研磨用具」をご利用いただくと便利です。

図1は研磨前後のKBr窓板の写真です。研磨前の窓板は白く曇っていますが、研磨により透明になり表面に光沢があることがわかります。

なお、KRS-5は有毒なので窓板の研磨は行なわないで下さい。

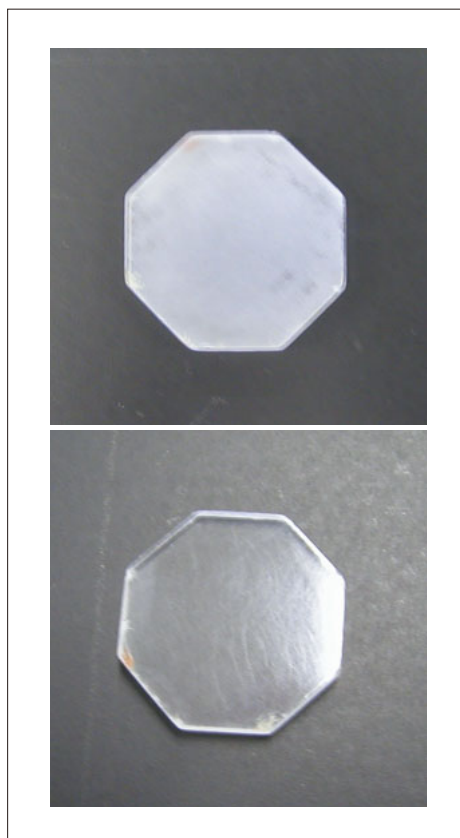


図1 KBr窓板の写真
上：研磨前、下：研磨後

NEW PRODUCTS

英国レニショー社製顕微ラマン分光光度計

Raman Microscopes inVia シリーズ



inVia Reflex/StreamLine 顕微ラマン分光光度計

■ 高感度

顕微鏡と分光器を直列に接続する方式で、微弱なラマン散乱光の損失が極めて少なく高感度です。

■ 高空間分解

共焦点顕微光学系で、平面鏡を主体とした収差の少ない光学系のため、面方向に対して最小 $\phi 1\mu\text{m}$ 、深さ方向に対して最小 $2\mu\text{m}$ の高空間分解での測定が可能です。

■ 光路の最適化

紫外から近赤外域までの励起レーザを標準で3本まで搭載可能です。inVia Reflex以上のモデルでは励起レーザの光路を最適化するオートアライメント機構が内蔵されています。

■ 高速ラマンイメージング

inVia Reflex/StreamLineでは励起レーザを試料上でライン状にフォーカスさせ、そのレーザラインから得られるラマン散乱光をCCD検出器で検出すると共に、試料を設置したXYステージを高速でスキャンさせることで高速でのイメージング測定が可能です。