

フーリエ変換赤外分光光度計 —ATR法の紹介—

キーワード：FT-IR、全反射減衰法、ATR法、一回反射ATR法、顕微ATR法

はじめに

油脂、プラスチック・ゴム、繊維、塗料、有機薄膜などの有機化合物（および一部の無機化合物）は、赤外光を照射するとその構造に由来する物質特有の吸収を示します。フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）はこの赤外吸収を測定する装置で、赤外吸収スペクトルからは試料の分子構造や状態に関する情報が得られます。得られた結果は、異物分析や製品の劣化状態の確認などの品質管理から、化学反応の進行状態の確認や新規開発物質の構造決定といった最先端材料の研究開発まで、ものづくりの様々な段階に利用可能です。

ここでは、2011年度に当所に導入した最新のFT-IR（図1）について、装置の仕様と構成を示した後、汎用性の高い測定モードであるATR法について紹介します。

装置の仕様と構成

本装置の主な仕様は下記のとおりです。

[装置] アジレント・テクノロジー社製

Agilent Cary 660/620 FastImage IR

[測定範囲] 7500～400 cm^{-1}

（但し、一般的なFT-IRの測定範囲は4000～400 cm^{-1} 付近）

[最高波数分解能] 0.1 cm^{-1}

[最小測定可能サイズ] 直径数 μm

[高速測定] 最速 70 測定/秒



図1 装置外観

本装置は、光源部、分光部、試料設置部、検出部、顕微鏡部から構成されています。

[光源] 高輝度セラミック

[分光部] 60° 入射マイケルソン干渉計

[試料設置部] 27cm×15cm×2.5cm

[検出器] DTGS/MCT（切り替え）

[顕微鏡部] 微小面積（<250 μm 角）
測定用

測定モード

本装置の主な測定モードは、透過法、一回反射ATR法、多重反射ATR法、顕微透過法、顕微反射法、顕微ATR法です。これらの中で、最近特に測定頻度が高い一回反射ATR法および顕微ATR法について説明します。

一回反射ATR法

全反射減衰（ATR）法は、厚みのある固体や粉体、液体など、様々な形態の試料に対応できる測定法です。ATR法の中でも一回反射ATR法は、少量でも測定が可能で、試料の設置も簡単なため、よく利用される測定法です。

一回反射ATR法では、一般的な有機物の屈折率（1.5程度）より高屈折率の赤外光透過材料からなるプリズム（ATRクリスタル）を試料に接触させます。このとき、入射赤外光はATRクリスタル-試料界面において全反射しますが、界面付近には試料の表面内部に浸透する減衰（エバネッセント）光が

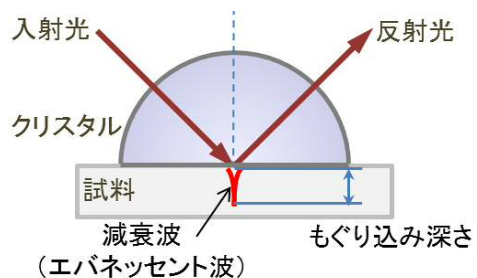


図2 ATRの概念図

存在します。このエバネッセント光と試料の相互作用の結果、吸収スペクトルによく似た反射スペクトルが得られます。エバネッセント光のもぐり込み深さは、クリスタルの種類や波数などに依存しますが、約数 μm 以下です。したがって、一回反射ATR法では試料表面から数 μm 程度の深さまでの測定を行なっていることとなります。

クリスタルにはゲルマニウム、ZnSe、ダイヤモンドなどが用いられますが、当所では、屈折率が最も高いゲルマニウムと硬度が最も高いダイヤモンドを保有し、試料の特性に応じて使い分けられるようにしています。

顕微ATR法

顕微鏡部を利用したATR法であり、前述の一回反射ATR法とほぼ同様の測定法で、測定領域は直径数 $10\mu\text{m}$ 程度と、一回反射ATR法よりも非常に微小な領域の測定が可能です。顕微鏡で測定位置を決めることができます。当所では、顕微ATR用クリスタルにゲルマニウムを保有しています。

一回反射ATR法・顕微ATR法の注意点

一回反射ATR法および顕微ATR法は他の測定モードに比べ、測定が容易で試料調製の手間が少ない非常に便利な測定法ですが、エバネッセント光のもぐり込み深さが波数に依存したり、吸収バンドの歪みによるピークの低波数シフトなどが生じます。これらはデータ処理により補正できますが、ATR法により得られるデータはこれらの歪みを含むことに留意する必要があります。また、得られるスペクトルは表面の情報しか含まないため、内

部と表面で組成が異なったり、表面が汚れている試料の測定には注意が必要です。

測定例

カーボンブラックを多く含む黒色ゴムのFT-IRスペクトルを測定する場合、カーボンブラックが $4000\text{cm}^{-1}\sim 400\text{cm}^{-1}$ の全領域の光を強く吸収、散乱するため、透過法や反射法での測定は困難です。

そこで、一回反射ATR法による測定を行いました。図3中の青線のスペクトルはダイヤモンドクリスタル（屈折率：2.4）を用いたときの、赤線はゲルマニウムクリスタル（屈折率：4.0）を用いたときの測定結果です。一回反射ATR法では、光のもぐり込み深さが低波数になるほど深くなるため、右上がりのスペクトルとなります。ダイヤモンドプリズムで分析した場合、スペクトルに歪みが生じましたが、ゲルマニウムプリズムでは、ベースライン以外の変形はなく、良好なスペクトルが得られました。これはゲルマニウムプリズムの屈折率が試料のゴムより高屈折率であったため、プリズム内で十分な全反射が得られたことによると考えられます。

おわりに

近年の測定法の進歩から、従来のFT-IRでは測定が困難であった試料の測定が容易になったり、二次元情報のような高度な情報が得られるようになりました。測定を迷われている試料がありましたら、ぜひご相談ください。皆様のご利用をお待ちしております。

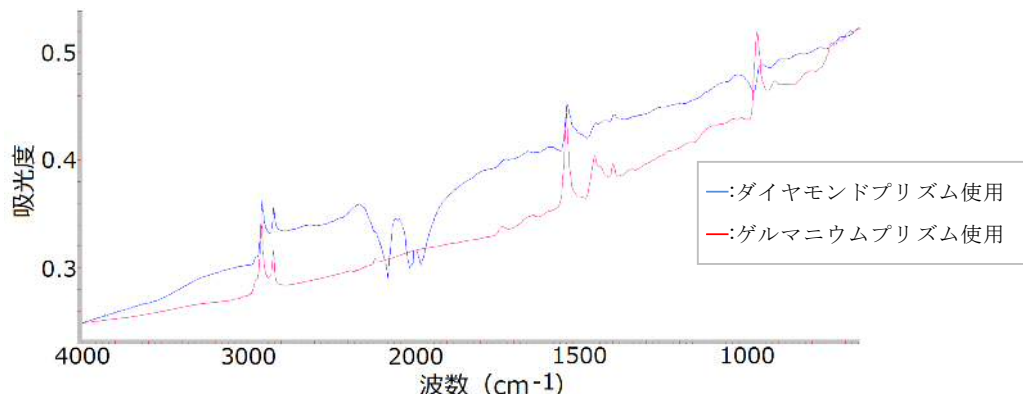


図3 一回反射ATR法により測定した黒色ゴムのFT-IRスペクトル