

最近の有機分析技術 — 赤外分光分析技術 —

B

前回、質量分析法について紹介したのに続き、今回は赤外分光分析技術を取り上げる。本技術は有機官能基など原子の結合状態の分析が可能なため、重要な有機機器分析技術の一つに数えられているが、無機分析にも利用できる。

本稿では赤外分光光度計の原理を述べ、いろいろの分析手法について試料形態や分析目的に言及しながら分析例もまじえて紹介する。

赤外分光光度計の原理と装置

B - 1

原 理

地球上のほとんどすべての物質は、赤外光を吸収する。これは物質を構成する分子の振動や、結晶の格子振動のエネルギー準位間の遷移に基づいて起る現象であり、照射された赤外光の中で、特に分子の振動数と等しい振動数の部分が吸収される。

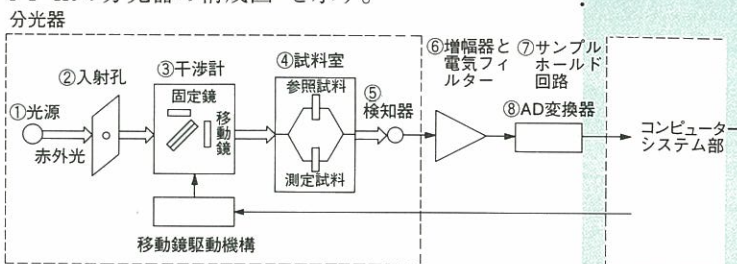
この現象を利用し、物質に赤外光を照射して吸収される赤外光の振動数と、吸収強度を測定する装置が赤外分光光度計であり、えられるスペクトルから、分子の結合状態などの情報確認や物質の同定ができる。

一般に赤外光は、波長が700nm～2.5 μm の近赤外、2.5 μm ～25 μm の普通赤外および25 μm 以上の遠赤外に分類される。大部分は普通赤外領域で測定されるが、遠赤外領域での測定も可能である。なお、データの表示は横軸を波長ではなく波数(1cmあたりの赤外線波の個数、単位は cm^{-1})で示するのが一般的である。

なお、実測定では試料と同時に参照試料の測定も行い、試料との差をスペクトルとする。

装 置

赤外分光光度計は、分散型と干渉型の2種類に大別される。その違いは分光方法にあり、前者は回折格子を用いて、波数の異なる赤外光をえるのに対し、後者は干渉計を用いて干渉波をつくり、これを試料に照射してえられたデータを、フーリエ変換し吸収スペクトルをえる。後者は別名フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)といい、全波数領域の測定を同時に行うため、短時間で測定でき、かつ感度、分解能、精度がすぐれているため、現在はFT-IR全盛時代となっている。第1図にFT-IRの分光器の構成図¹⁾を示す。



第1図 FT-IRの分光器部の構成

1) 田隅三生：FT-IRの基礎と実際、(1994)、東京化学同人

試料の形態と各種測定法

B - 2

測定法は透過法が基本である。これは試料中に赤外光を透過させ、分子情報に関する波長の光を吸収させる方法であり、透過率が吸光度で表示する。透過率表示は、全体的パターンや弱い吸収が確認できるので、定性的解析をするのに用いられ、吸光度表示は、試料濃度と吸収強度が比例関係を示すので、定量的解析をするのに用いられる。

透過法では、試料が多過ぎると赤外光の大部分が吸収され、少な過ぎると吸収ピークが弱くなるので、試料の厚さ、または濃度を適切な量に調節する必要がある。試料が粉末状の場合は、量の加減は簡単であるが、塊状物やフィルム状試料では量の加減ができない場合もある。板上の薄膜や、

第1表 試料形態と各種測定法

測定対象		気 体		固 体							
		水溶液	非水溶液	粉末	塊状物(硬)	塊状物(柔)	薄膜(フィルム)	金属板上薄膜	有機物上薄膜	微小試料	表面付着物
測定方法	透過法	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	正反射法	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	高感度反射法	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	拡散反射法	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
測定方法	全反射法	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	光音響分光法	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	顕微赤外分光法(透過・反射)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	発光分光法	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

○：可能 △：場所により可能 ×：不可

B - 3

定性分析法

表面付着物なども、量の調節が困難である。このような場合、各種の反射法が利用される。

反射法は、いずれも赤外光の反射を利用するが、基本的には目的物中に赤外光を透過させて、物質に関係する波長の光を吸収させるもので、透過法と同じ原理である。試料は、気体や液体でもよく、前者は気体セルを、後者は揮発性試料の場合には0.01~0.1mmの幅の液体セルを、不揮発性試料で

は赤外光を吸収しない物質で試料をはさむ液膜法を用いて測定する。

これらを含め、第1表に試料形態と各種測定法の関係を示す。なお、数種類以上の物質の混合試料は、吸収ピークの重なりのため解析できないので、前処理として、有機溶剤抽出や分取液体クロマトグラフなどにより、目的成分を分け取った後測定に供する。

透過法

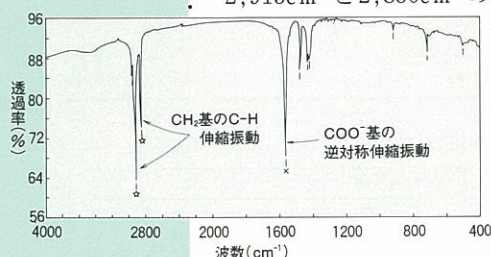
最も一般的な測定法であり、試料中に赤外光を透過させて吸収スペクトルをえる。

□ 臭化カリウム錠剤法

一般に、試料が粉末あるいは粉碎できる場合は、臭化カリウム (KBr) 錠剤法を用いる。赤外領域で吸収を持たない臭化カリウム粉末と試料をメノウ乳鉢で混合し、減圧下で200kgf/cm²程度に加压して錠剤を作製し、測定に供する。なお、臭化カリウムと反応する試料には、この方法は適用できない。

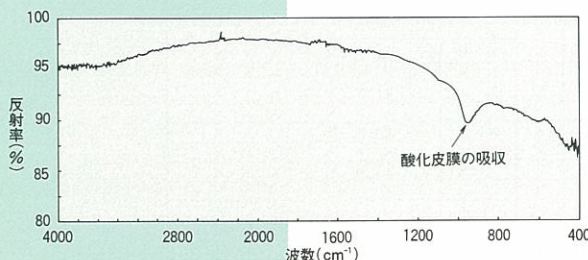
例として、樹脂から溶剤で抽出してえられた固形物質を、この方法で測定したデータを第2図に示す。横軸は波数 (一般に4,000~400cm⁻¹)、縦軸は透過率 (%) を示す。標準試料のスペクトルを検索した結果、本溶剤抽出物質はステアリン酸カリウムの標準スペクトルと一致した。

えられたスペクトルと一致する標準スペクトルがない場合は同定が難しいが、それぞれの吸収の帰属を波数位置から特定できる。第2図において、2,915cm⁻¹と2,850cm⁻¹の波数位置にCH₂基のC-H



第2図 樹脂の溶剤抽出物質の赤外吸収スペクトル

伸縮振動、1,560cm⁻¹にCOO⁻基の逆対称伸縮振動によるピークが認められる。このことから、この物質は脂肪族系の塩であり、とくにCOO⁻基の波数位置から金属塩と判定された。



第3図 アルミホイルの高感度反射スペクトル

② ヌジョール法

試料と流動パラフィン (ヌジョール) をねり合せ、ペースト状にして測定する簡易法である。この方法は、試料が臭化カリウムと反応したり、吸

湿性のある場合に用いられるが、解析時、ヌジョールに由来する吸収に注意する必要がある。

③ 薄膜法

高分子化合物など、試料が薄膜状のものは赤外光を透過するので、そのまま測定できる。厚過ぎる場合には熱プレスにより薄膜化したり、揮発性溶媒に溶解させて薄膜を再作製し測定に供する。

正反射法

金属表面の酸化皮膜や塗膜、吸着物などを分析する場合、下地の金属は赤外光を透過しないので、正反射法で測定する。この方法は、測定面に対し適当な入射角 (測定面に立てた垂線と赤外光との間の角) で赤外光を照射し、目的物質内を透過させた後、金属面で反射させて、再度物質内を透過させた光から、吸収スペクトルをえる方法である。このとき、目的物質の厚さは60μm位が適当である。薄膜試料をこの方法で測定すると、膜厚に応じた干渉縞が観測されるので、膜厚測定にも利用される。

高感度反射法

上記正反射法での測定で薄膜が薄過ぎる場合は、感度不足で良好なスペクトルがえられない。その場合には、入射光と反射光を含む平面と平行な振動を持つ偏光赤外光 (P偏光: Parallel偏光) を使い、入射角を大きくした高感度反射法 (RAS法: Reflection Absorption Spectroscopy) が用いられる。

この原理は、金属面への入射光は金属の自由電子の作用で、180°位相が変化するため、P偏光赤外光の場合、反射光が金属面上で入射光との相互作用 (入射光と反射光の作る電場の影響) により、強め合うことを利用したもので、この現象は入射角が大きくなるほど顕著になる。一般に入射角80°以上で測定する。

例としてアルミホイルの表面を、高感度反射法で測定した結果を第3図に示す。970 cm^{-1} 付近に酸化皮膜 (Al_2O_3) の吸収が認められる。

拡散反射法

粉体試料は、一般に標準試料などのバックデータが多いことから、臭化カリウム錠剤法により測定されるが、処理の簡単な拡散反射法でも、臭化カリウム錠剤法でえられているデータが活用でき、有効である。原理は、粉体に照射された赤外光は、多方向を向いた粉末粒子表面で屈折、散乱や反射を繰返し、同時に粒子内を透過して、物質に応じた波長の光が吸収されることである。この方法は、いろいろな粉体のほかに、触媒などの粉体表面の吸着物質の分析などに用いられる。

全反射法

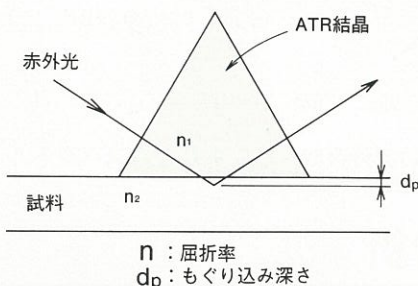
全反射法は反射法の一つであり、ATR (Attenuated Total Reflection) 法と呼ばれる。この方法は、繊維、紙、厚い膜など、透過法による分析が困難な試料や、物質表面の分析法として開発された。

この方法では屈折率の大きいATR結晶 (プリズム) に試料を密着させ、試料とプリズム界面で全反射が起るように赤外光を入射する。この基本原理を第4図に示す¹⁾。このとき、入射光はわずかに試料面にもぐり込み、その後、出てくる。もぐり込み深さは、波長や入射角、屈折率などによるが、大体波長の1/10程度である。

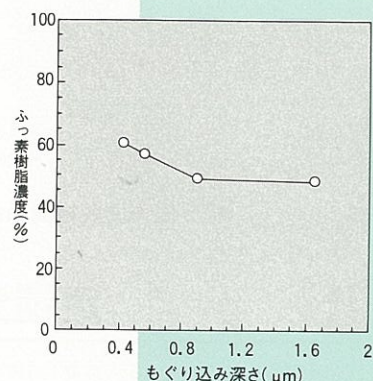
この入射赤外光の試料表面からのもぐり込み現象により、試料に関係した吸収が生じ、反射エネルギーが低下する。そして吸収スペクトルとほとんど同様なATRスペクトルがえられる。入射角の調節や屈折率の異なる結晶を使用して、赤外光のもぐり込み深さを変えることにより、深さ方向での物質に関する情報をえることができる。なお、試料と結晶の密着性が悪いと、正しい情報がえられない。

例として、ふっ素樹脂とアクリル樹脂を塗布した試料の、深さ方向のふっ素樹脂濃度の変化を測定した結果を第5図に示す。ここではKRS-5 (ヨウ化タリウムと臭化タリウムの混合物) とゲルマニウムの二種の結晶を用い、入射角を変えて測定し、えられた1,213 cm^{-1} のC-F伸縮振動と、2,920 cm^{-1} のC-H伸縮振動の吸収強度比からふっ素樹脂濃度を計算した。表面の方がふっ素樹脂濃度が高いことがわかる。また、牛乳などの不透明な液体試料は、液体セルを用いても吸収量が多過ぎて測定が困難であるが、液体

は結晶との密着性がよいことや、赤外光が物質の表面から数 μm 程度の範囲にしか届かないため、この方法を用いて測定することができる。



第4図 全反射法の基本原理



第5図 深さ方向のふっ素樹脂濃度

光音響分光法

複雑な形状の試料や、ほかの分析のために、そのまま残したい試料などの分析に用いられる。試料を専用セルに入れ、装置にセットすることにより測定する。

原理は、試料に赤外光を照射すると光エネルギーの一部が熱となり、さらに熱拡散により熱エネルギーの一部が周りの空気に伝達されて、空気に疎密波が生じるのを利用するもので、この振動を高感度マイクロホンで検知し、データをフーリエ変換してスペクトルをえる。

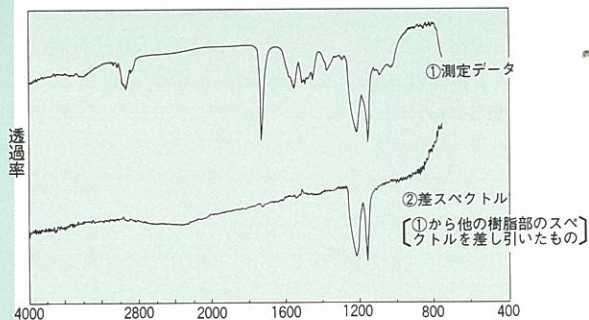
この方法の利点は、前処理が不要で、試料をそのままの形で測定できることであるが、試料セルの大きさには制約を受ける。そのほか、試料をほぼ完全に回収できることや、前処理が不要のため、短時間で容易に測定ができることも大きな利点である。

差スペクトル解析法

赤外分光法では、さまざまな理由で二種以上のスペクトルが重なることが多い。そのときは、コンピュータ上で解析に不要なスペクトルを差し引き、目的のスペクトルだけをえることができる。

例えば、目的物質以外に下地も含むスペクトルから下地のスペクトルの除去、混合物のスペクトルからの既知物質のスペクトルの除去、溶液測定での溶媒スペクトルの除去などに利用される。

第6図の①のスペクトルは、塗装板の表面部の赤外吸収スペクトルであるが、同一試料のほかの場所で測定した樹脂のスペクトルを差し引いて、②をえた。これは、ふっ素樹脂であり、この部分にはふっ素樹脂も含まれていたことが判明した。



第6図 塗装板表面部の赤外吸収スペクトルと差スペクトル (顕微赤外法で測定)

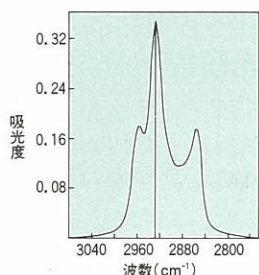
顕微赤外分光法

赤外分光分析の需要の中で多いのが、微小試料の分析であり、顕微赤外分光法を用いて測定する。この方法は、顕微鏡で試料を観察しながら測定部を確定し、直径10 μ m程度の赤外光を照射して測定するもので、透過と反射のいずれの方法でも測定できる。

B - 4

定量分析

FT-IRでえられたスペクトルを吸光度表示にすると、試料濃度と吸収強度が比例関係を示すこと、および波数精度と分解能が高いことから、これを



第7図 鋼板付着物の有機物測定結果

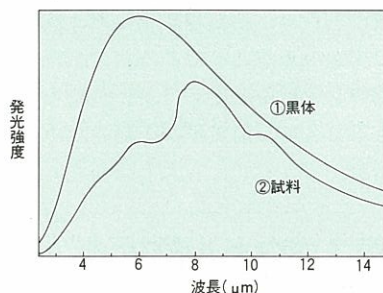
用いて定量分析ができる。方法はいろいろ提唱されているが、当社では、目的成分を含む標準濃度試料から検量線を作成し、吸収強度で定量を行っている。

例として、鋼板表面の付着有機物量の測定結果を紹介する。試料から四塩化炭素を用いて付着有機物を洗い落とし、回収液を100mlに定容して測定した結果を第7図に示す。定量には波長2,927cm⁻¹の吸収強度を用いた。検量線から回収液は0.15mg/mlの有機物濃度であること、すなわち試料には15mgの有機物が付着していたことがわかった。

B - 5

発光分光法

一般に物質は加熱によって分子や原子の励起が起り、光が放射されるが、それには分子振動エネルギーに相当する情報が含まれているので、高温



第8図 樹脂コーティングアルミニウム板の発光分析 (200°C)

での状態分析が必要なときなどは、発光スペクトルを測定する。また、方法は発光量を知る目的のためにも利用される。

第8図に樹脂コーティングしたアルミニウム板の200°Cでの発光量の測定結果を示す。図中の①は黒体、②は試料の測定結果を示す。黒体は同温度ではもっとも発光強度が大きい物質であり、これを100としたときの各波長ごとの発光強度比 (分光放射率) は、波長2.5~15.4 μ mで平均65%であった。なお、発光強度のスペクトルは、波長ごとの発光量がわかるように横軸に波長をとって表す。

B - 6

その他の測定法

以上に述べたほかに、当社では新しい測定法として、時間分解測定と雰囲気制御測定の実用化を進めている。前者は時間分解能0.05sec以上で、時間変化を示す試料の過渡状態を測定でき、後者は希望のガス雰囲気下で測定できる。両者を合せ、特定の雰囲気下で、加熱ステージを用いて試料を加熱することにより、生じる反応を追跡することもできる。

そのほか、最近実用化されつつある測定法には、2次元相関分光法 (直角方向の2種の偏光赤外光

を用い、官能基の相互作用などを知る手法) や長光路セル測定法 (赤外光を20~100m透過させ、ガス中微量物質を測定する手法) がある。

赤外分光分析について、原理と分析例を含めた各種測定手法を紹介した。これにより、当社の赤外分光分析技術の一端を知っていただき、一人でも多くの方々が抱えておられる問題解決のお役に立てることを熱望する次第である。

[西神事業所 有機分析室 隅田修一郎]