

フーリエ変換赤外分光光度計

(日本電子 JIR-6500W)

機器分析センター 田中栄緒；内線 4809

§ 1 はじめに

分子中の原子は、常に相互間で相対的位置が変動している。これが分子振動 molecular vibration である。この分子振動を調べる 1 つの方法として赤外吸収 (赤外) スペクトル Infrared Spectrum (IR) 法があり、物質に赤外線 (通常、波長 $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$ 、波数 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$) を照射すると、その物質の分子振動に特有の振動数の赤外線が吸収され、その吸収位置より振動数を知る方法で、分子構造や分子の置かれている環境などに関する情報が得られる。

フーリエ変換赤外分光光度計 Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) は、従来から使用されている分散型赤外分光装置に比べると、測定時間が短く、感度、精度ともに優れた性能をもっていて、微量の試料や低透過率の試料の測定に特に有利である。

§ 2 原理

赤外スペクトルを測定する 1 つの方法は光の干渉を利用することである。この方法は同時に全波長を測定し、また光量利用率が大きいという原理的特長を有している。

この方法の原理はマイケルソン干渉計によりインターフェログラムを測定し、フーリエ変換して赤外スペクトルを得ようというもので、その光学系の概略を図 1 に示す。

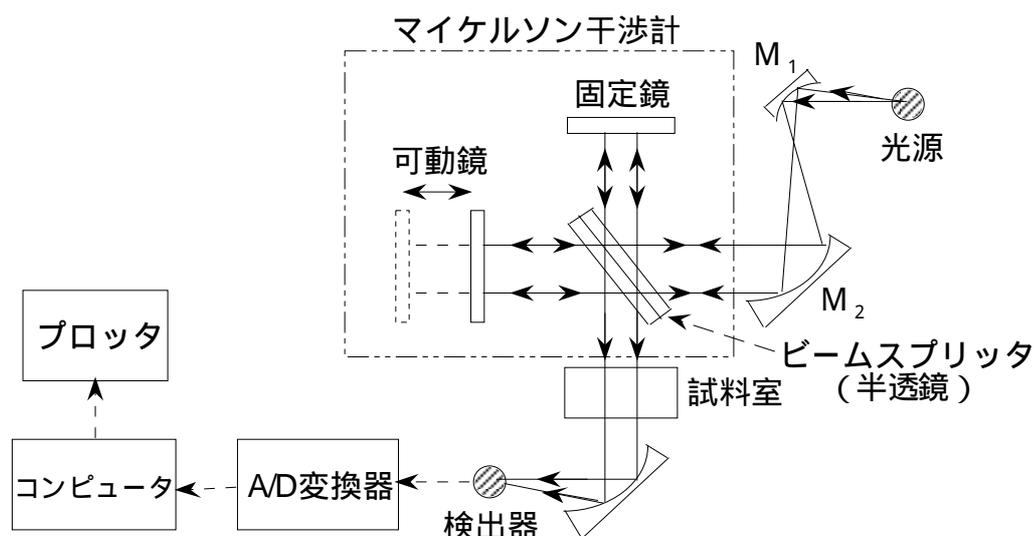


図 1 FT-IR 分光光度計の構成

光源より出た赤外光は鏡 M_1 , M_2 により平行光線になって干渉計に入り、ビームスプリッタ（半透鏡）により2方向に分けられ、一方は固定鏡により、他方は移動鏡により反射される。再びビームスプリッタ上で出会い干渉する。測定中には可動鏡は反復運動しているため、半透鏡に対して固定鏡との間に光路差が生じるので、赤外光は光路差を関数とする干渉光（インターフェログラム）となる。この干渉光は再び2方向に分離され、一方は光源方向に戻り、他方は試料に入射し、特定の光が吸収され、検出器に入り電気信号に変わる。電気信号はコンピュータでフーリエ変換によりスペクトルに変換される。このスペクトルとバックグラウンドスペクトルとの比を計算することにより、通常の赤外吸収スペクトルが得られる。

§ 3 測定方法

一般的にはどのような状態（固体・液体・気体）のものでも赤外吸収スペクトルを測定することができるが、現在機器分析センターにある装置では固体と液体の測定ができ、以下の測定方法がある。

- 1) 透過法（臭化カリウム錠剤法・溶液法）
- 2) 拡散反射法
- 3) 全反射法（Attenuated Total Reflection : ATR）
- 4) 顕微赤外法
- 5) 試料温度可変顕微赤外法（Differential Scanning Calorimeter : DSC 分析）

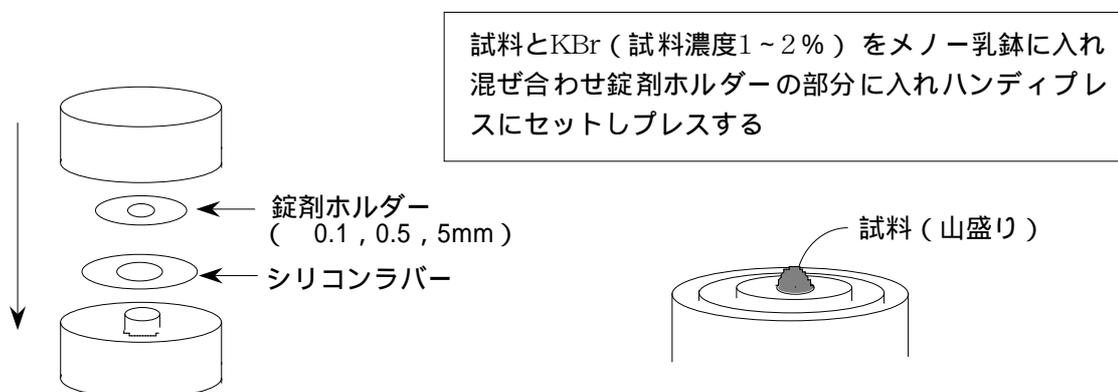
3.1 透過法（KBr 錠剤法・溶液法）

KBr 錠剤法は試料と KBr の微粉末を均質に混合し、プレスして透明な錠剤を作つて測定する方法で、固体粉末や結晶によく用いられる。

溶液法は液体および固体の試料を溶媒に溶かして測定する方法で固定セルに入れて測定する方法である。

< 試料調整 >

・ KBr 錠剤法



< 測定操作 >

【始動】

データ処理部の電源スイッチを ON にする。
電源スイッチ横のスキャンランプが点灯した後，SF フロッピーをドライブ 1
に入れシステムをリセットする。
(異常がなければCRT 画面にJX+16 のタイトルが表示される。)

【測定準備】

操作モードを選択する。F1：I-メニュー
測定またはデータ処理の選択をする。F1：測定
モニタコマンドを指示する。F5：モニタ
インターフェログラムの形状を確認して，ダミー設定コマンドを実行し，ダミー
ポイントを設定する。F1：ダミー設定
戻りコマンドを指示して測定パターンに戻る。F0：戻り

【測定】

試料室のシャッタを閉じ，パージをしながらバックグラウンド (BG) 試料
(KBr 錠剤法の場合：KBr のみの錠剤) をホルダーに入れてセットする。
パラメータコマンドを指示する。F7：パラメータ
サンプル名，サンプル番号，分解能 (通常 4 cm^{-1})，スキャン回数 (32回)，
検出器 (STD)，テスト測定の有無 (行う・1回) などの測定条件を設定する。
戻りコマンドで測定パターンに戻る。F0：戻り
シャッタを開け BG 測定コマンドを指示するとテスト測定が実行される。
F3：BG 測定
(スペクトルが表示されないとき：スペクトル表示コマンドを表示し，Y オート
表示コマンドを指示する。戻りコマンドを指示し測定パターンに戻る)
F9：スペクトル表示 / F6：Y オート表示 / F0：戻り
水蒸気の状態が変化しないようならパージを止めて測定コマンドを指示すると
積算が実行される。F1：測定
‘測定が終了しました’ と CRT 上に表示されたら，シャッタを閉じ，パージ
をして BG を取り出し試料と交換する。
戻りコマンドで測定パターンに戻る。F0：戻り
パラメータコマンドを指示しサンプル名を入れる。F7：パラメータ
戻りコマンドで測定パターンに戻る。F0：戻り
シャッタを開け サンプル測定コマンドを指示するとテスト測定が実行される。
F1：サンプル測定
水蒸気の状態が変化しないようならパージを止めて測定コマンドを指示すると
積算が実行される。F1：測定
‘測定が終了しました’ と CRT 上に表示される。

【データ処理】

スペクトル表示コマンドを指示する． F8：スペクトル表示

セットコマンドを指示する． F8：セット

左端，右端，上端，下端コマンドを指示し，それぞれ適切な値を入力し，設定コマンドを指示する． F1：設定

戻りコマンドで DT メニューパターンに戻る． F0：戻り（2回）

スポットコマンドを指示し，ピークを探す． F1：スポット

ピーク検出コマンドを指示する． F9：ピーク検出

スレッシュホールドコマンドを指示し，これから取るスペクトルのベースライン（紫色の線）を キーで設定する． F3：スレッシュホールド

ノイズコマンドを指示し， キーでノイズレベル（黄色の線）を設定する． F4：ノイズレベル

ピーク検出コマンドを指示する．（自動的にピークを検出） F1：ピーク検出

戻りコマンドで DT メニューパターンに戻る． F0：戻り

プロットコマンドを指示し，プリントする． F2：プロット

パラメータコマンドを指示し，パラメータを設定する．

F6：パラメータ設定（変更するときは最後まで return キーを押す．）

プロッタに紙（A4 コピー用紙）をセットし，紙送りコマンドを指示する．

F8：紙送り

プロッタにペンをセットする．（通常，1：黒，2：赤，3：青，4：緑）

A4プロットコマンドを指示する． F1：A4プロット

【終了】

戻りコマンドで最初の画面（JX+16が表示された）まで戻る． F：0戻り（3回）

停止コマンドを指示する． F0：停止

‘ソフトウェア・システムを終了してよろしいですか’と CRT 画面に表示されるので，‘Y’と入れてreturn キーを押す．

CRT 画面に‘FT-IR システムを停止して下さい’と表示されるので，フロッピーを取り出しデータ処理部の電源スイッチを OFF にする．

3.2 拡散反射法

拡散反射法は粉体試料をそのままあるいは KBr の粉末に希釈するだけで手軽に測定でき，粉体や粗面を持つ試料（紙，ガラス，繊維など）のバルク分析や粉体に吸着した物質の確認などに用いられる．拡散反射とは図2に示すように入射した光が粉末の表面で反射および屈折し，反射光と透過光がさらに他の粉末により反射と屈折をくり返し，結果としてあらゆる方向に光が拡散する現象をいう．

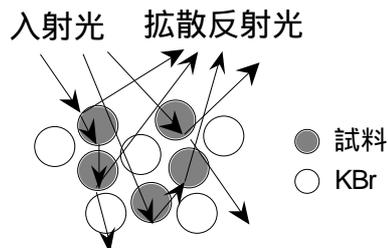


図2 拡散反射現象のモデル図

< 試料調整 >

試料と KBr (試料濃度：約10%) をメノー乳鉢で混ぜ合わせカップに山盛りに入れスパーテルなどですり切る。



< 測定操作 >

試料室に拡散反射用のアタッチメントを取り付ける。操作は3.1透過法に準ずる。

3.3 全反射法 (ATR 法)

ATR法は反射法の一つで、高分子膜、塗膜、紙、糸など透過法では測定が困難なものや表面分析、深さ方向の分析などに用いられ、試料を適当な大きさに切って、ATR結晶に密着させるだけでスペクトルを得ることができるので、試料に化学的、物理的処理を加えることなく測定できる利点がある。

ATR法は反射面として空気 試料面の代わりに、試料とそれより屈折率の大きい赤外線領域に透明な媒質 (ATR結晶板) を用い、媒質 試料界面で全反射が起こるようにすると、光は界面で反射するのではなく、ある深さだけ試料側にもぐり込んでから全反射する。

この時試料に吸収のない波数領域では光は全反射するが、吸収のある領域では吸収の強さに応じて全反射光の強度が落ちる。この反射エネルギーを測定すれば、透過スペクトルに類似した全反射スペクトルが得られる。

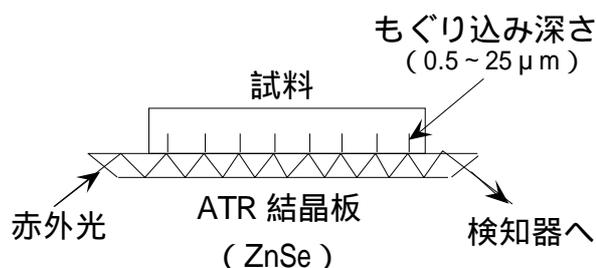


図3 ATR法の原理

< 試料調整 >

図3に示すように ZnSeの結晶板の上に測定したい表面側をできるだけ密着させる。

< 測定操作 >

試料室に ATR 用のアタッチメントを取り付ける。操作は3.1透過法に準ずる。

3.4 赤外顕微法

赤外顕微法は微小試料・局所分析 (フィルム中の異物、層状フィルムの各層など) に用いる。また粉末結晶で化学的、物理的処理を加えることなく測定したい場合などにも用いることができる。

< 試料調整・測定操作 > 取扱い説明書を参照

3.5 試料温度可変赤外顕微法

試料温度可変赤外顕微法は試料加熱ステージを用い試料を昇温または降温（室温～375）させ物質の温度変化に伴う物理的・化学的变化をスペクトルを連続的に取り込んで追跡する方法である。微量試料で測定でき KBr などのマトリクスを必要としないため、試料からの純粋な情報が得られるというメリットがある。

< 試料調整・測定操作 > 取扱説明書を参照

§ 4 仕様

< 基本性能 >

波数精度	±0.01 cm ⁻¹ 以下	
スペクトル分解能	0.5 cm ⁻¹ (最高分解能)	
スペクトル感度	代表値4000：1 (標準波数領域の分光器, 4秒走査,	
雑音比 (100%ライン)	1.6 mm/s 鏡移動走査速度, 4 cm ⁻¹ 分解能, 2000 cm ⁻¹ 波数領域における P-P 値)	
迷光	0.01 % 以下	
サンプリング間隔	, /2	
スペクトル波数		
波数領域	4,000 ~ 400 cm ⁻¹	10,000以上 ~ 2,000以下
光源	セラミックス光源	ハロゲン光源
ビームスプリッタ	Ge 蒸着 KBr	Si 蒸着ガラス
検知器	DLATGS (CsI窓)	DLATGS (CsI窓)
干渉計	15° 入射マイケルソン形干渉計	
測光方式	シングルビーム	
オペレーション部		
ホストコンピュータ	32 bit CPU	
CRT	8色カラー, 14インチ画面	
デジタルプロッタ	4色ペン, 記録紙 A4, オートフィーダ付	
データ処理部		
AD 変換器	16+5 bit (自己判定形アップゲインコントローラ付)	
コンピュータ	サンプリングプロセッサおよび演算プロセッサ使用	

§ 5 利用上の注意事項

FT-IR の装置 (干渉計) は湿気により破損するので部屋の湿度に注意する。空気中の二酸化炭素, 水蒸気と試料中の水分は赤外吸収測定を妨害するので, 試料室の開閉はなるべく少なく, 試料は十分に乾燥し, 試料調整は手早く行う。錠剤成型器などはアセトンなどでよく洗浄しておく。測定終了後, プロッタのペンは必ずキャップをしておく。

§ 6 応用例 (試料温度可変顕微FT-IR)

【シリカゲルの表面水酸基と吸着水の温度依存性】

乾燥剤として用いられるシリカゲル粒子を細かく碎き、その小片(約100 μm 大)を試料として加熱によるOH基の吸収帯の変化を追跡した。試料片は厚さ1mm, 5mmのKCl結晶板の上に載せてホットステージにセットし、40 から370 まで昇温速度を10 /minとして加熱し、顕微FT-IR測定条件を分解能8 cm^{-1} スキャン回数32回、アパーチャ・サイズ50 \times 50 μm に設定して10 ごとにIRスペクトルを取り込んだ。得られた全スペクトルをOH基の吸収帯のある2700~4000 cm^{-1} の波数領域で重ね表示したチャートをFig.1に示す。加熱に伴って3200 cm^{-1} 中心としたブロードなピークが減少し、3740 cm^{-1} 付近のシャープなピークがはっきりしてくるのがわかる。その変化の様子を定量的に見るために2700~3722 cm^{-1} と3722~3757 cm^{-1} の2つのピーク領域を選んでその面積強度を各スペクトルについて計算し、温度に対する強度変化を調べた。

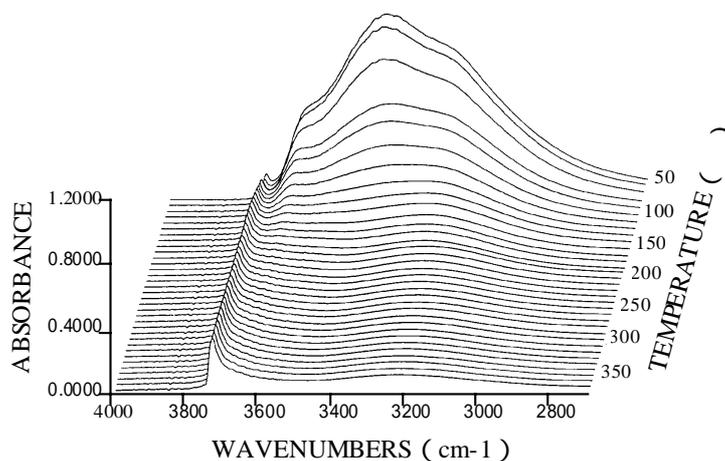


Fig.1 シリカゲルの加熱によるスペクトル変化

Fig.2に選択したピーク領域を、Fig.3にその強度を温度に対してプロットしたCMグラムを示す。

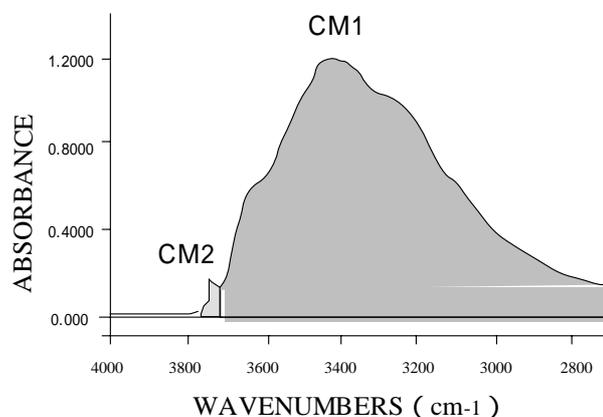


Fig. 2 強度計算に用いた2つのピーク領域

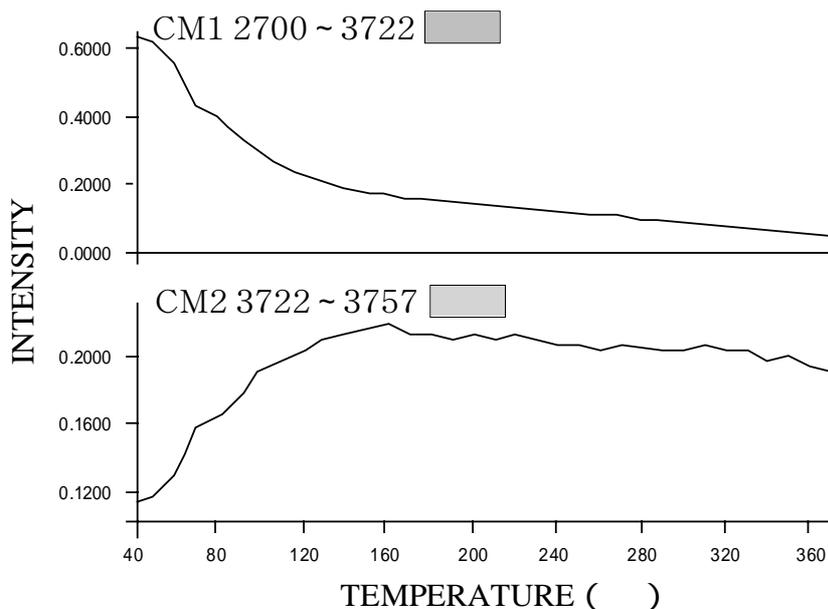
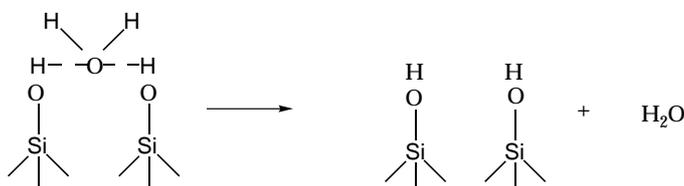
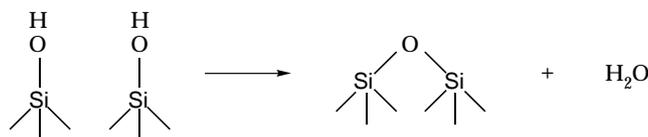


Fig. 3 2つのピーク強度の温度依性 (CMグラム)

2700 ~ 3722 cm^{-1} のブロードなピークは吸着水のOH基に帰属されるもので、加熱始めてから160 までで急激に減少し、それ以上では減少の度合いが緩やかになることがわかる。一方、3722 ~ 3757 cm^{-1} のシャープなピークはシリカ表面の孤立上OH基に帰属されるもので、加熱開始から急激に増加するが約160 で最大となり、以後ゆっくりと減少していくことがわかる。この結果から次のようなことが考察できる。すなわち、40 ~ 160 では



のような吸着水の脱離が起こり吸着水のOH基に起因するピークが減少する。その結果それまで吸着水で覆い隠されていたシリカ表面のOH基がフリーになり、逆にその吸収ピークは増大する。しかし、160 越えると隣接した一対のOH基が



のような反応を起こし、表面OH基が徐々に消失していくためその吸収ピークが減少していくのである。

§ 7 参考文献

- 1) 田隅三生著“FT-IRの基礎と実際”東京化学同人(1986)
- 2) 平石次郎編“フーリエ変換赤外分光法 化学者のためのFT-IR”学会出版センター(1991)
- 3) 寺島博“1991年分析機器ユーザーズミーティング資料”日本電子(株)