

フーリエ変換赤外分光光度計 拡散反射装置 －粉体試料の測定例の紹介－

キーワード：キーワード：FT-IR、拡散反射測定、粉体、紙、繊維

はじめに

フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) は、有機化合物および一部の無機化合物が示す物質特有の赤外吸収を測定する装置です。測定試料が気体、液体、および固体のいずれの状態であっても、その状態での赤外吸収スペクトルを得ることができ、そのスペクトルより得られる分析結果は材料開発、品質管理などのものづくりの様々な段階で利用されます。

FT-IRには数多くの測定方法がありますが、本シートでは、拡散反射測定用アクセサリ EasiDiffの概要とそれを用いた粉体試料の測定例を紹介します。

粉体試料の測定方法

一般に、粉体試料の測定には、KBr (臭化カリウム) 錠剤法が広く用いられてきました。KBr錠剤法は、試料をKBr粉末と混合し、錠剤に成形し、測定する方法です。この方法では、赤外分光分析で基本となる透過スペクトルを測定することができます。しかしながら、KBrは吸湿性が高いため、水を含む試料では錠剤が成形できず、測定できません。また、吸着水のピークが重なってしまうため、水酸 (OH) 基由来のピークの評価を目的とした測定には適しません。さらに、錠剤成形時の加圧により変質する試料や、KBr中のBr⁻とイオン交換を起こすような化合物にも適用することができません。

近年、急速に普及した一回反射ATR法 (テクニカル・シート No.13001参照) も、粉体試料の測定によく用いられる方法です。しかしながら、この測定方法では試料の表面から深さ数 μm の情報しか得られません。また、試料が硬い場合、ATRクリスタルとの密着性が悪く、十分なピーク強度が得られない、あるいはATRクリスタルが破損することがあ

ります。

拡散反射法は、KBr 錠剤法および一回反射ATR法では測定が難しい粉体だけでなく、表面が粗い固体試料 (紙、繊維など)、さらに、粉体に吸着した物質の分析にも非常に有効な測定方法です。

拡散反射法による粉体試料の測定

粉体試料での赤外光拡散の様子を図1に示します。粉体試料に赤外光 (I) を照射すると、試料面から広く反射光が放射されます。粉体粒子の表面は様々な方向を向いているため、粒子表面で正反射される光 (R) も様々な方向に放射されます。また、試料内部で屈折、透過、および反射を繰り返しながら、試料表面から放射される光 (D) もあり、これを拡散反射光 (散乱光) と呼びます。この拡散反射光 (D) を分析する方法が拡散反射法です。図1のように拡散反射光 (D) は何度も粒子と相互作用を起こすため、粒子による赤外光の吸収は大きくなります。そのため、拡散反射法では、透過法や反射法に比べて高感度の測定が可能です。ただし、透過法で得られるスペクトルに比べて、弱いピークが比較的強くなって現われます。この違いを補正するため、拡散反射スペクトルを透過スペクトルと比較する際には、クベルカムンク (Kubelka-Munk) 関数を用いたデータ変換を行います。

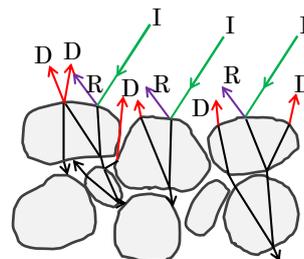


図1. 粉体試料での赤外光拡散の様子
I : 入射光、R : 正反射光、D : 拡散反射光

EasiDiff とその使用方法

図2に、拡散反射測定アクセサリEasiDiffの外観を示します。上部に集光鏡があり、試料からの拡散反射光を最大限



図 2. EasiDiff の外観

に集光できるように設計されています。試料カップに粉体試料を充填した後、表面が平らになるようにすり切ります。充填する粉体は、通常希釈剤 (KBr、ダイヤモンド粉末など) で2~3%程度に希釈します。粉体試料が混合物などで、測定対象物の濃度が低い場合などは希釈する必要はありません。試料カップは2個ありますが、一方に参照試料として希釈剤のみを、もう一方に希釈した試料を充填します。試料カップをホルダーの所定位置に設置し、参照試料でバックグラウンド測定 (測定領域内の吸収を相殺する測定) を行った後、試料の測定を行います。

図1で示したように、粉体試料から表面に放射される光には、拡散反射光 (D) 以外に正反射光 (R) が含まれます。拡散反射測定にはこの正反射光は不要であり、できるだけ低減することで、良好なスペクトルが得られます。このため、試料の粒子径はなるべく測定赤外波長と同程度 (約 2.5~25 μm) まで小さく粉砕します。また、粒子径だけでなく、

粒子の形状および試料カップへの充填状態も測定スペクトルに影響を与えることから、注意が必要です。

測定例 (化粧品用酸化チタン微粒子)

酸化チタンは、優れた白色度と紫外線遮蔽効果を示すことから化粧品によく使用されます。しかし、表面が親水性であるため、化粧品用に市販されている酸化チタンの表面には親油処理が施されています。そこで、表面処理剤の有無を確認するため、EasiDiffを用いて化粧品用親油性酸化チタン微粒子の拡散反射測定を行いました。その結果を図3に示します。表面処理剤は酸化チタン微粒子に対して微量なため、希釈剤での希釈は行わずに測定しました。図3において、参照試料として、KBrを用いた時の化粧品用酸化チタン微粒子のスペクトルを赤色で、未処理の酸化チタン微粒子のスペクトルを青色で示します。赤色のスペクトルには青色のスペクトルにないピークが確認できますが、酸化チタンそのものの赤外吸収が大きく、表面処理剤 (ステアリン酸アルミニウム) の確認を妨げています。そこで、参照試料を未処理の酸化チタンに変更し、化粧品用酸化チタン微粒子の測定を行ったところ、ピンク色のスペクトルが得られ、表面処理剤由来のピークがより明瞭に確認できました。なお、スペクトル中の1,350~1,600 cm^{-1} 付近のピークは、ステアリン酸アルミニウムが単に表面を被覆しているのではなく、酸化チタンと化学的に結合していることを示唆しています。

おわりに

FT-IR 測定には様々な測定方法があります。測定試料、測定目的に応じた測定方法をご紹介しますので、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。

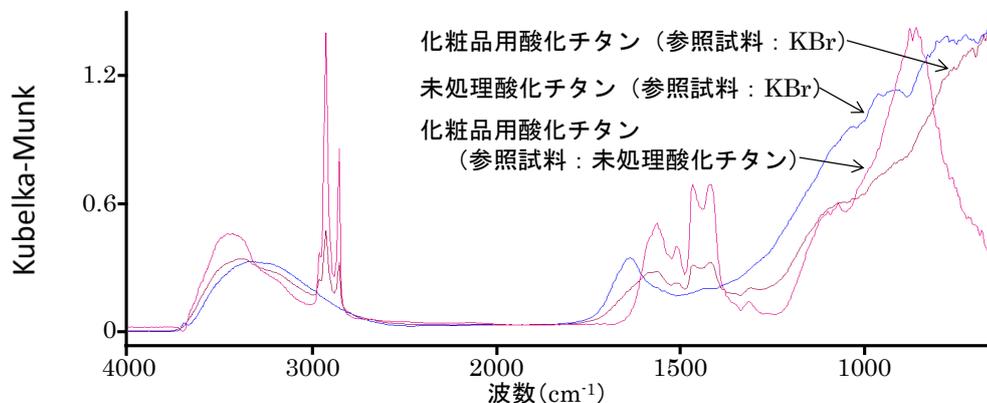


図 3. 化粧品用酸化チタン微粒子の拡散反射スペクトル