

赤外分光分析ってなに？

野呂明美 (生物資源学部 生物生産機械学コース)

1. 赤外分光分析の原理

a) 赤外線ってなに？

電磁波の種類と性質を図1に示す。この図の縦軸には波長を示しているが、これをエネルギーレベルに置きかえると、上の方がエネルギーレベルの高い電磁波、下の方へ行くほどエネルギーレベルの低い電磁波を表している。赤外線は可視光よりも長く、マイクロ波よりも短い波長領域の電磁波であり、その波長域は 800 nm (近赤外) から 1 mm (遠赤外) くらいまでの波長域を含む。しかし、一般に赤外分析用に用いられるのはこの内 2.5 ~ 25 μm (波数: 4000 ~ 400 cm^{-1}) の中赤外域である。もちろん対象となる物質によっては近赤外や遠赤外で測定する場合もある。

赤外線分析では波長の単位として波数という単位をよく用いる。波数とは 1cm の中に含まれる波の繰り返し回数を表し、単位はカイザーと呼ばれる。

分子の内部エネルギーの内、振動準位のエネルギーは赤外光を吸収することにより励起される。物質が赤外光に照射されると暖かく感じるのはこの分子振動に起因する。

b) 赤外分析ってなに？

図2は2原子分子の振動の様子を図示したものであるが、分子の振動はバネ振動とよく似ており、原子と原子はこのようにバネにつながった重りとしてとらえることができる。図3はメチレンの振動パターンである。基準振動は伸縮振動と変角振動の2つの振動モードに大別できる。伸縮振動とは化学結合が伸びたり縮んだりする運動、つまり原子と原子の間のバネが伸び縮みするというイメージの運動でメチレンの場合

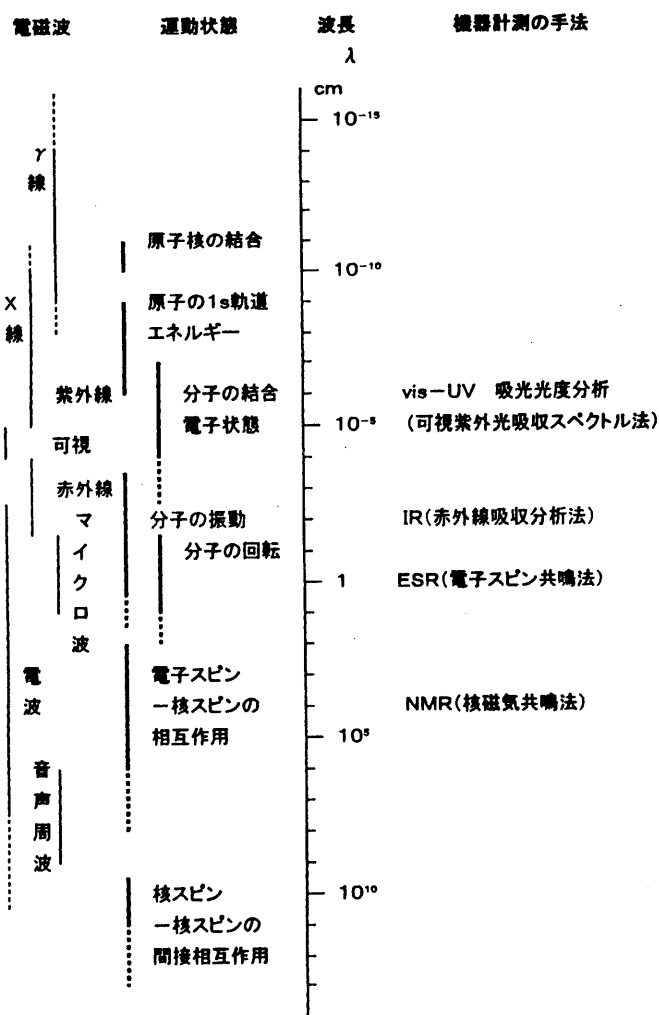


図1 電子波の種類と性質

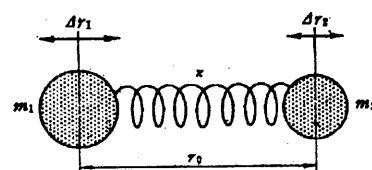
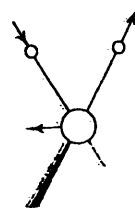


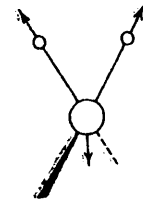
図2 2原子分子の振動

合、右図の2つの振動パターンを有する。変角振動とは結合角が大きくなったり小さくなったりする振動で、はさみの開く角度が大きくなったり小さくなったりというイメージの運動である。分子の一部であるメチレン基の場合これら4つの振動パターンを有する。物質が赤外光を吸収して励起されると上述のような色々なパターンの分子振動が引き起こされる。この時、物質はその物質の組成と化学的な構造を反映した特定の波長の赤外光のみを吸収する性質があるので、物質がどの波長領域の赤外線を吸収するかを測定すれば、その物質が何であるかの情報を得ることができる。これにより物質の定性分析ができる。

また、赤外域においてもランベルト・ベールの法則（透過光と入射光の強度の比の常用対数をとった値、吸光度は光路長と濃度の関数になる）が成立することが分かっており、吸収の強度を測定することにより、定量分析ができる。

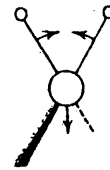


逆対称伸縮

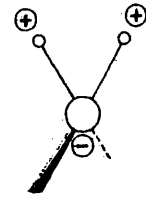


対称伸縮

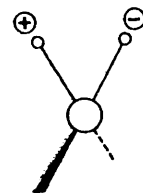
伸縮振動



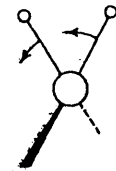
面内変角はさみ



面外変角縦ゆれ



面外変角ひねり



面外変角横ゆれ

変角振動

図3 CH₂基の振動パターン

図中の+、-は紙面に対して垂直方向の運動を表す

2. 測定装置

赤外分光分析装置には古くからある分散型赤外分光光度計と近年の技術革新により生まれたフーリエ変換型赤外分光分析装置がある。表1にそれぞれの特徴をピックアップした。

a) 分散型赤外分光光度計

分散型IRは光源からでた光を回折格子を通してある波長成分のみを取り出し、測定波長域を連続的に波長を変化させながら測定する。このため一回の測定に時間がかかる。また、光源

表1 分散型IRとフーリエ変換型IRの比較

分散型IR	フーリエ変換型IR
回折格子を使ってある波長成分を取り出し、その波長を変化させ走査しながら測定する	全波数領域の総合情報を同時に測定
回折格子の回転角度により切り出す波数幅が異なる	波数に対してほぼ等しい分解能レーザーで波数を校正するので横軸(波数)が正確
多くの可動部があり使ううちに機械的ズレが生じる	光学系が単純で可動境のみが動く
装置内の迷光によりスペクトルに誤差が生じる	すべてのシグナルが変調しているので、検出器は迷光の影響を受けない

から出た光のうち極一部の光のみしか利用しないため捨てられた光は迷光となり測定に悪影響を及ぼす。しかし、工場品質管理などに応用する場合は必要な波長は決まっており、

分散型は維持費が安価であることから有利である。

b) フーリエ変換型赤外分光分析

装置

フーリエ変換型 I R の場合は光源から出た光はマイケルソンの干渉計を通し全波長の位相がセンターでそろったインターフェログラムと呼ばれる出力信号に変換される。干渉計は光学的フーリエ変換器の役目を果たしており、光源から出た光は無駄なく全て使われ、1回のスキャンで

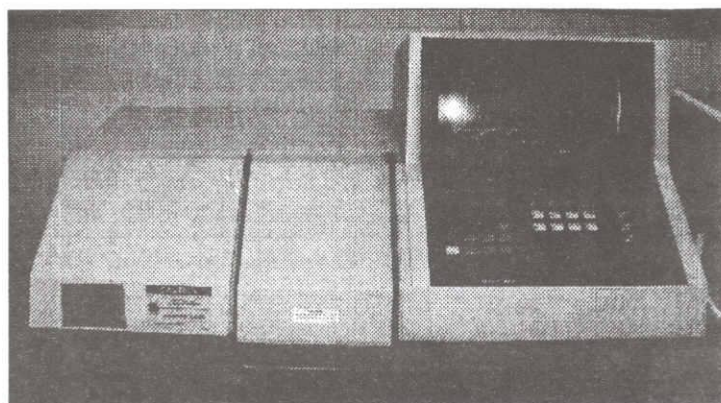


図4 フーリエ変換型赤外分光分析装置

全測定波長域を測定することができる。この時、干渉計の移動ミラーの位置を正確に測定する必要があり、この位置計測に HeNe レーザーが使われている。このようにして検出器に達した光は電気信号に変換され、計算機により逆フーリエ変換され各波数成分の吸収に分けられ、吸収スペクトルとして表される。

F T I R はその高速測定性を生かして化学反応によるスペクトルの経時変化、クロマトグラフ分離成分のリアルタイム測定に利用されている。また、常に全波長域の光を同時に使うので明るい光学系であると言え、光が透過しにくい試料や、顕微鏡測定のような光量の確保が難しい測定も可能である。図4はパーキンエルマー社製 F T I R モデル 1 6 5 0 の外観である。

3. サンプリング技術

赤外分光分析では気体試料、液体試料、粉末試料いずれも測定試料として使用できる。

a) 気体試料

気体試料はガスセルを使って測定する。気体は濃度が薄く吸収強度が小さいため、ガスセルは多重反射を利用し長い光路長を得る工夫がされている。

b) 液体試料

液体試料の測定には組立セルを使用する。組立セルには色々な種類があるが、図5はセル窓の材料に ZnSe を使い、スペーサーで試料液の厚さを変えられるタイプの組立セルである。スペーサーにより光路長が決定され定量分析も可能である。定性分析のみの場合はセル窓に液体を滴下し挟むだけで測定することもある。

c) 粉末試料

粉末試料には色々な測定法がある。固体試料の場合は粉末にして用いる。

ヌジョール法はパラフィン油などに粉末試料を混ぜ

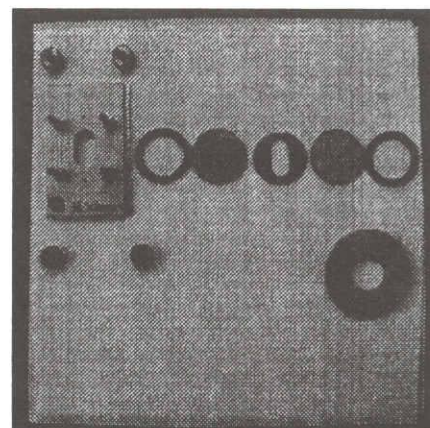


図5 組立セル（液膜法）

て測定する方法である。この方法は定量分析にはむかない。

KBr 錠剤法は試料粉末を KBr の粉末で希釈し、この混合粉末を真空中で高圧をかけてディスクに成形して測定する方法であるが、透明なディスクを作るのは結構難しく大変であり技術を要する。この方法は定量分析もできる。

薄膜法は固体試料を溶媒に溶かして、セルの表面に滴下し溶媒を蒸発させてから測定する方法である。

拡散反射法は粉末試料を試料ホルダーに充填して、ハガネで表面が平らな面になるように擦り切り、拡散反射セル内に試料ホルダーをセットして測定する。

d) A T R 法

A T R とは (Attenuated Total Reflection) 全反射光という意味である。図 6 (a) は A T R セルを F T I R の試料室にセットしたところを撮影したものである。図 6 (b) に A T R スペクトルのサンプリング方法を示す。光源から出た赤外光は入力ミラーで内部反射エレメント (I R E (Internal Reflection Element)) に垂直に入射し内部反射エレメント中で全反射を繰り返した後、出力ミラーで検出器に達する。

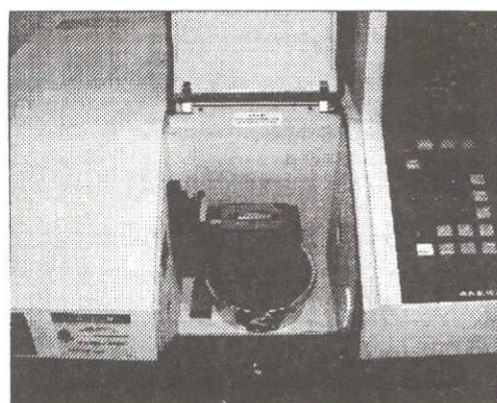


図 6 (a) 試料室内に A T R セルを装着

図 6 (c) は赤外光が全反射するときの界面の様子を表している。光が全反射するとき I R E と試料の界面でエバネッセント波が発生し、試料に滲み込み吸収されることが知られている。滲み込み深さは数ミクロンであるため、透過法では測定が困難であった透明でない試料や、吸収が大きすぎて測定できなかった試料の測定ができるようになった。A T R 法により赤外分光分析の利用の可能性が格段に広がったといえる。A T R 法では直接透過スペクトルを観測しているわけではないので取得したスペクトルを透過スペクトルに変換する必要が生じる。滲み込み深さは波長 λ と比例関係にあり、A T R 法で測定した吸収スペクトルは長波長側の吸収強度が透過スペクトルと比べ大きくなる。このため A T R スペクトルに対して M R I 変換を行いスペクトルの補正を行い定量分析に用いる。

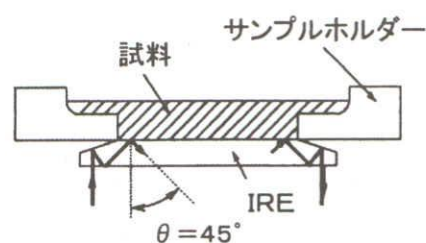


図 6 (b) A T R スペクトルのサンプリング方法

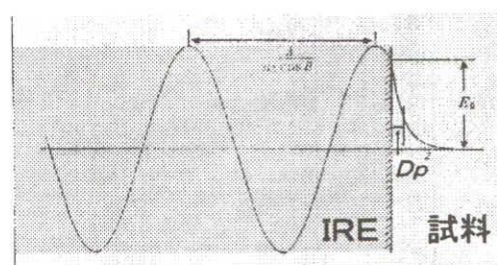


図 6 (c) エバネッセント波の挙動

e) 赤外分光分析に使用される窓材

表 2 に赤外分光分析に使用される窓材を示す。赤外線透過する材料は水に弱い物質が

多く、水分を多く含む食品などの分野に応用する場合は、水に溶けない材料を選んで使用しなくてはならない。また、測定領域の赤外線を透過するという条件も兼ね備える必要がある。価格も高価なものが多いため、この点も考慮に入れてセルの材料を選ばなければならない。一例として、工場で食品の品質管理をするためのセンサーとして赤外分光分析を応用する場合のセルの選択について考えてみよう。研究室での実験には、水に強く中赤外域に広い測定範囲をもつ ZnSe を選ぶとする。しかし、ZnSe は毒性があるので実際に工場で使用するときは Ge とかダイヤモンドとか他の材料を検討しなくてはならない。近年、窓材として使える材料が次々と報告されるようになり、赤外分光分析の利用される領域が広がってきている。

FTIR の窓材や干渉計の命であるビームスプリッターは KBr を使用している。KBr は水に弱いので、装置の内部は N₂ パージされている。また、常に通電して結露などができないよう窓材は暖められた状態になっている。もちろん、装置は年中空調をした部屋に置かれている。装置内部の乾燥剤を定期的に交換したりといったメンテナンスも必要である。

表 2 赤外分光分析に使用される窓材

材料	透過領域(cm ⁻¹)	材料の性質
NaCl	40000~600	安価, 研磨しやすい,
KBr	40000~340	安価, 研磨しやすい, へき開しやすい
AgBr	20000~285	傷つきやすい, へき開しない, 紫外光により暗くなる
ZnSe	10000~500	水に不溶, 傷つきにくい, 酸にわずかに溶解
KRS-5	16600~250	毒性あり, 傷つきやすい, 劈開しない, アンモニウム塩溶液の使用不可
GaAs	10000~570	高価, Geと類似
Ge	5000~800	硬い, ATR用IREに最適

4. データ解析

赤外吸収スペクトルの一例として図 7 にポリスチレンの赤外吸収スペクトルを示す。横軸に波数を取り縦軸に各波数における赤外線の吸収量(吸光度)を記録したものを「赤外線スペクトル」と呼ぶ。ポリスチレンは発泡スチロールの原料樹脂で赤外分光光度計の校正用標準試料として用いられる物質である。ポリスチレンはスチレンが付加重合してずらずらと連なった構造をしている。

図 8 (a), 図 8 (b) は炭化水素化合物の特性吸収帯を図示したものである。分子を構成している官能基はそれぞれの官能基に固有な特性吸収を示すが、この図はそれぞれの特性吸収波数帯がどの官能基の吸収によるものか、その帰属と振動の種類について表している。他の分析方法から得られた知見と合わせて、取得した赤外吸収スペクトルを解析し、どの官能基が存在するのかを調べることにより定性分析をおこなう。

ポリスチレンの例では 3000cm⁻¹ のあたりにメチレン基の C-H 伸縮による強い吸収、1600cm⁻¹, 1500cm⁻¹ あたりに芳香環の骨格振動による強い吸収、1451cm⁻¹ にメチレン基の変角

振動による強い吸収， 700cm^{-1} あたりに芳香環のC-H面外変角振動，メチレン基のC-H横揺れ振動の重なった強い吸収がそれぞれ観測される。

また，一般にスペクトルには加成性があり，定量分析をおこなうことができる。純物質と比較することにより，不純物の検出を行ったり，混合物の分析にも応用できる。

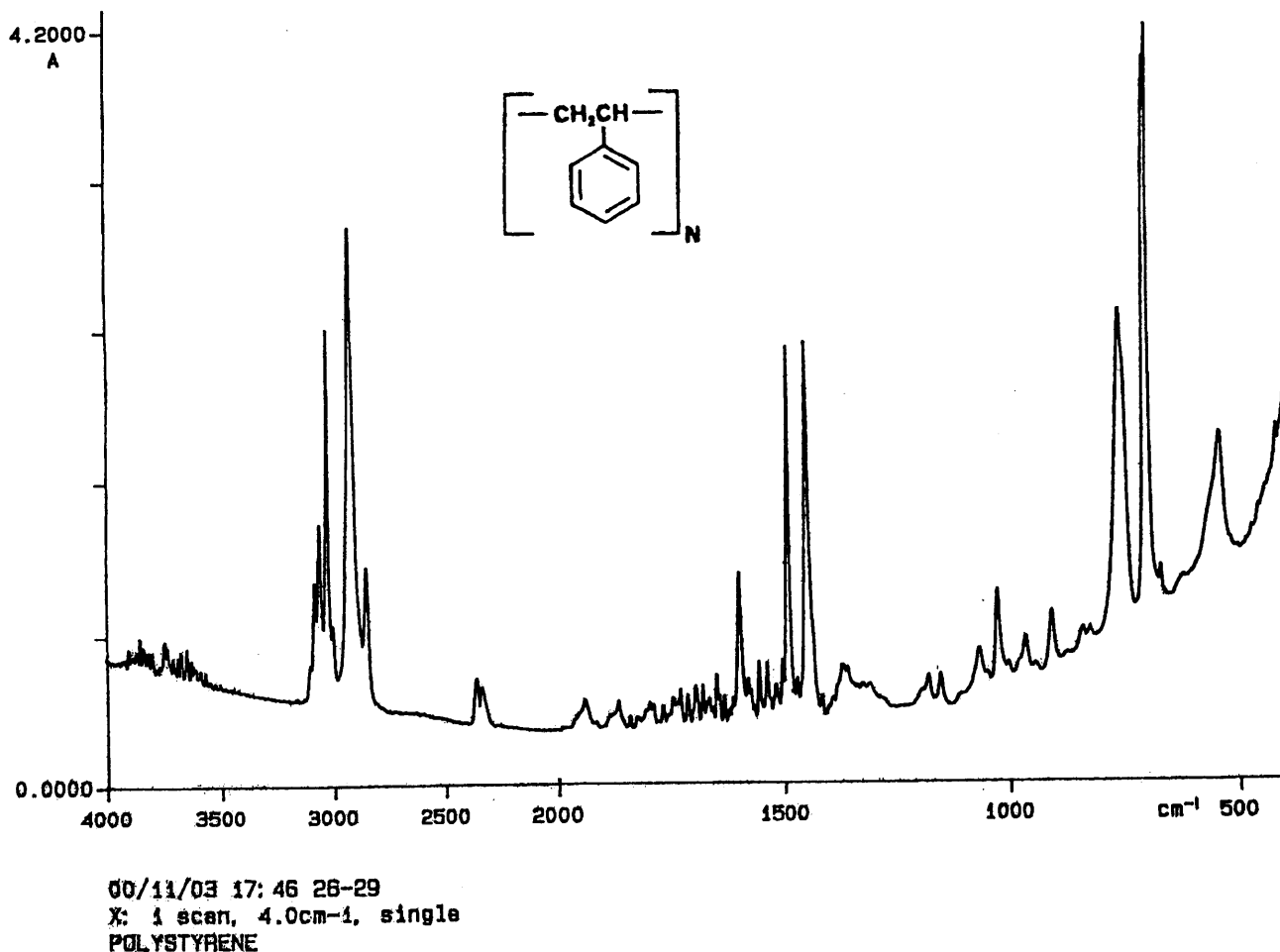
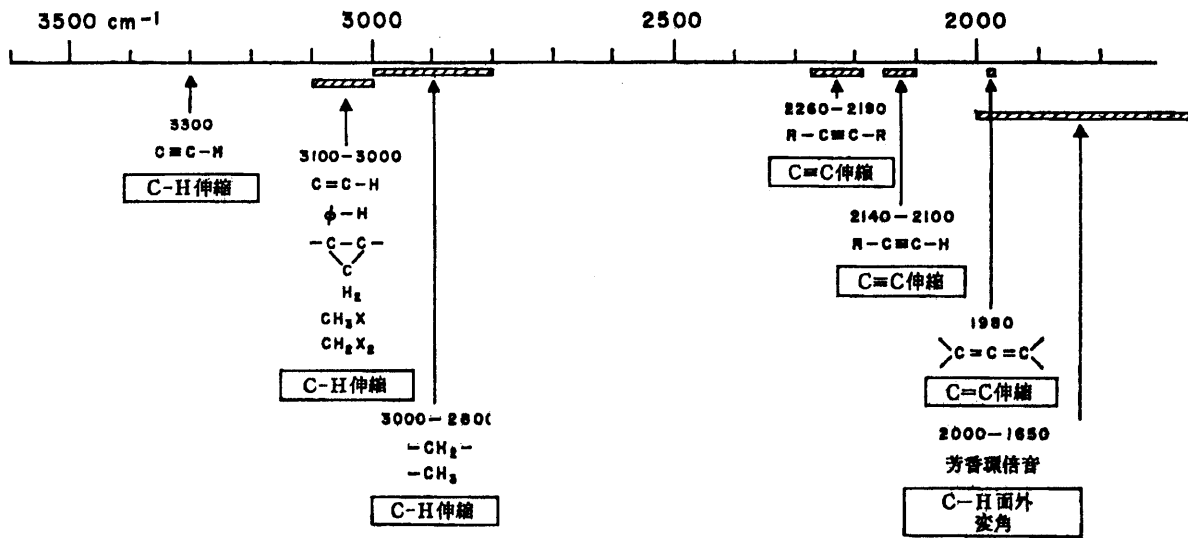


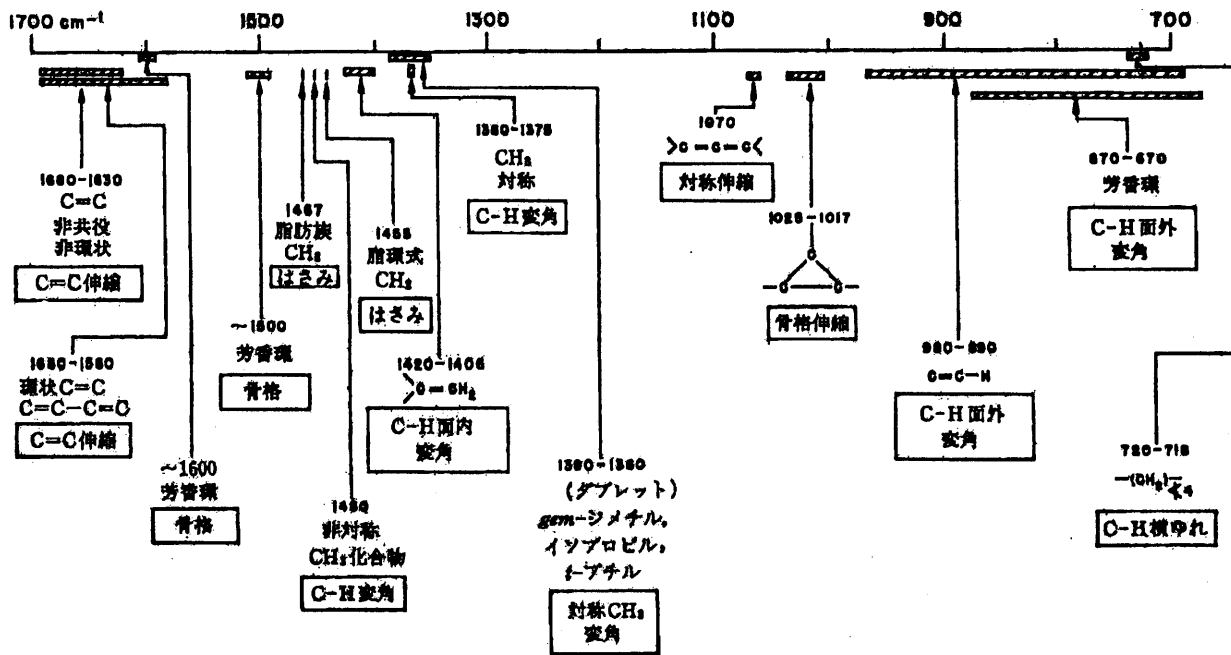
図 7 (a) ポリスチレンの赤外吸収スペクトル

5. 参考文献

- 1) 中川直哉，分子の中の電子の流れ，講談社サイエンティフィク，(1989)。
- 2) R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, (訳：荒木 峻，益子洋一郎，山本 修)，有機化合物のスペクトルによる同定法 第5班，(株)東京化学同人，(1993)。
- 3) 田中誠之，飯田芳男，基礎化学選書 7 機器分析 改訂版，裳華房，(1985)。
- 4) 庄野利之，脇田久伸，入門機器分析化学，三共出版，(1993)。
- 5) 錦田晃一，岩本令吉，赤外法による材料分析，講談社サイエンティフィク，(1993)。
- 6) 亀岡孝治，奥田知晴，橋本 篤，野呂明美，椎木靖彦，伊藤健介，FT-IR / ATR 法を用いた糖水溶液の赤外分光分析，日本食品科学工学会誌，45, 192 (1998)。
- 7) 亀岡孝治，奥田知晴，橋本 篤，野呂明美，椎木靖彦，伊藤健介，食品糖成分分析へのFT-IR / ATR 法の応用，日本食品科学工学会誌，45, 199 (1998)。



(a)



(b)

図 8 炭化水素化合物の特性吸収帯

[R.N. Jones, NRC Bulletin, No. 6, Chart I & II, National Research Council, Ottawa, Canada (1959).]