

赤外分光分析について

はじめに

フーリエ変換赤外分光光度計が市販されてから既に 30 数年が経ちました。当初高額であった装置は数多くの研究が積み重ねられ、その有用性は有機化学分析に携わる者の常識となり、装置の普及は大きく加速しました。

現在では経済的に大きな負担を強いることもなく、さらに省スペースで装置を使用できることから、極めて多くの研究機関や分析の現場に普及しています。さらに、差スペクトルのような分析上便利なソフトウェア、因子解析法のような高度な手法による定量分析ソフトウェアまでもが盛り込まれており、レベルの高い分析を可能とする条件が整っています。

今や赤外分光分析は極めて広範囲な物質の同定、定量、構造解析に用いられています。今回は「赤外分光分析」についてご紹介します。

赤外吸収スペクトルとは

赤外光 (infrared) はその名が示す通り、可視光の中で一番波長の長い赤い光よりもさらに長い波長のものです。赤外光は目には見えませんが、金属を除くほとんどの物質に吸収されます。物質による赤外光の吸収量は波長によって変化することから、これを定量的に示したものが赤外吸収スペクトルです。

赤外吸収スペクトルは分子内の原子の動き、より正確に言えば、原子の振動に基づく分子振動スペクトルに対応しています。

物質の状態が固体・液体・気体のいずれであっても特別な場合を除いて、その物質の赤外吸収スペクトルを測定することができます。このことが赤外吸収スペクトルの大きな利点であり、赤外吸収スペクトルが色々な目的に利用される由縁となっています。

赤外分光光度計とは

赤外分光光度計には、回折格子とスリットを用いて望みの波数(図-1 欄外で説明)の光を取り出す「分散型」と、赤外光を干渉計に入射し、その出力の干渉縞をコンピュータ処理して分光する「干渉型」があります。現在では後者が主流となっています。

干渉型では干渉縞からスペクトルへの変換にフーリエ変換を用いるのでこれをフーリエ変換赤外分光光度計 (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer : FT-IR) といいます。

FT-IR はレーザー光を干渉計の制御に使用しているので波数精度に優れており、さらに一度のスキャンが秒単位であるため、積算による高精度測光が可能です。

FT-IR の特徴

- 1) 試料が有機物の場合に特に有効です。また、無機物の場合でも、一部判断できるものがあります。
- 2) 試料の原形をほとんど損なわずに分析が可能です。
- 3) 微小な試料の測定に用いられる顕微赤外測定法や固体試料の表面分析に用いられる減衰

全反射測定法 (Attenuated Total Reflection : ATR 法) を追加することにより、微量試料の分析や表面分析も可能となります。

- 4) コンピュータにより差スペクトルやピーク面積の演算等のデータ処理並びにライブラリサーチ[大量の既知試料のスペクトルをライブラリ(データベース)として蓄えておき、これと未知試料のスペクトルを照合して物質同定を行う方法]等を行うことができます。

スペクトルの読み方

赤外吸収スペクトルは多くの場合、縦軸に透過率(transmittance)、横軸に波数(wavenumber)のグラフで示され、物質によりパターンが異なった赤外吸収スペクトルが得られます。図-1 に合成樹脂のポリスチレン $(\text{CH}_2-\text{CH})_n$ の赤外吸収スペクトルを例として示しました。

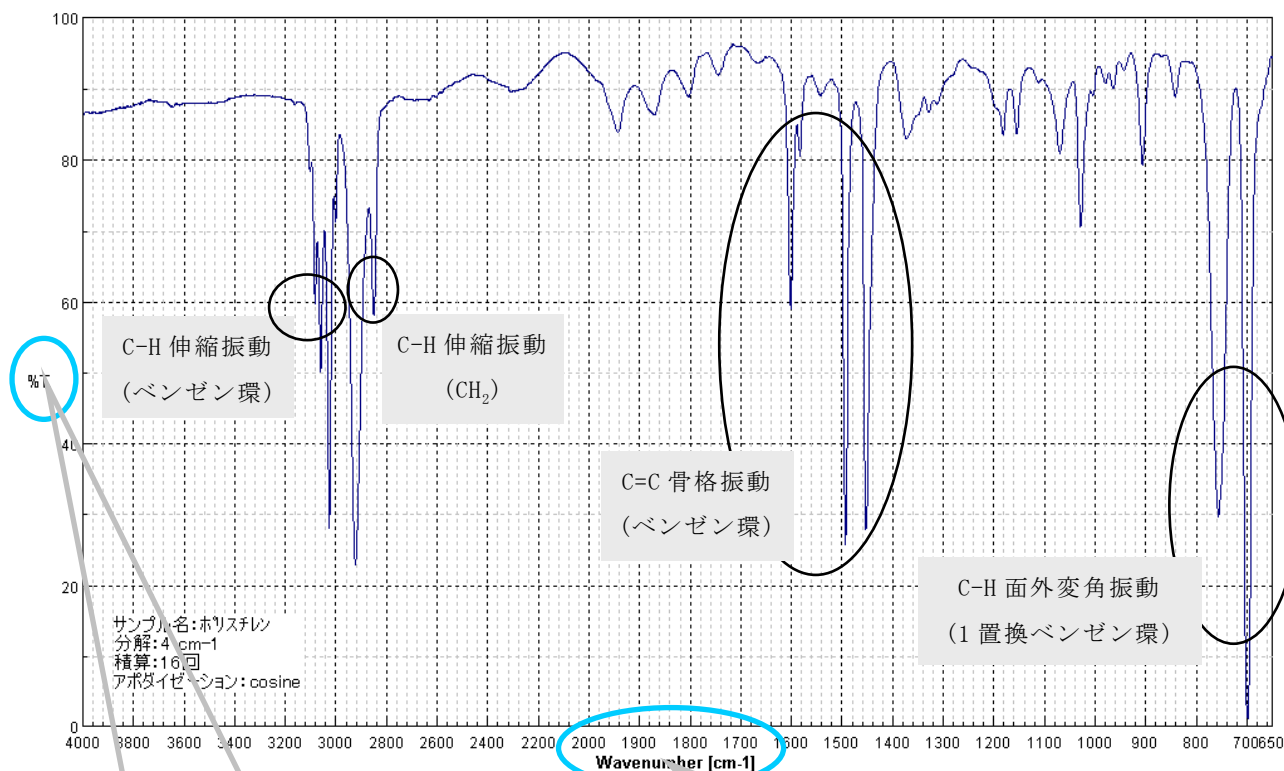
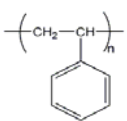


図-1 ポリスチレンの赤外吸収スペクトルの一例

縦軸：透過率
 Transmittance (%)
 黒色の物質等のように光を吸収しやすいものでは透過率は低くなります。
 ピークが顕著であれば(下向きに大きい吸収ピークがあれば)、ピーク成分の量の目安となります。

横軸：波数
 Wavenumber (cm⁻¹)
 波長の逆数を表し、波数が小さいほど波長は長くなります。
 「cm⁻¹」は日本では一般に「カイザー」と呼ばれています。
 特定の波数の位置に吸収ピークがあれば、分子内の官能基(原子団)を推定することができます。

複数の物質からなるもの(混合物)の場合には、構成成分のスペクトルが重なった状態の赤外吸収スペクトルが得られるため、各吸収ピークがどの成分に由来しているのか、判断は非常に難しくなります。

解析のアプローチの方法としては、

① 赤外吸収スペクトルのパターンから読む(標準スペクトルと比較する)

② 吸収ピークの位置(波数)とその形状から分子構造を推定する

の二通りがあります。参考に、代表的な各振動の吸収位置を表-1に示しました。

表-1 グループ振動及びその吸収位置の一例

官能基及びグループ振動の種類		吸収位置 (cm ⁻¹)	
パラフィン オレフィン 芳香族	>C=CH-	オレフィン, 芳香族: 伸縮振動 3000~	
	-CH ₂ -CH ₂	パラフィン: 伸縮振動 ~3000	
	-CH ₃	逆対称変角振動 1460	
		対称変角振動 1380	
	-CH ₂ -	はさみ変角振動 1460 横揺れ振動 770~720	
>C=O結合	>C=O (エステル)	1750~1735	
	R ₁ -CO-R ₂ (ケトン)	-CH ₂ -CO-CH ₂ - (飽和脂肪族)	1725~1705
		-CH ₂ -CO-CH=CH- (不飽和脂肪族)	1685~1665
		φ-CO- (芳香族)	1700~1680
	R-CO-H (アルデヒド)	C-H	2900~2700
		-C=O (飽和脂肪族)	1740~1720
		-C=O (不飽和脂肪族)	1705~1660
		-C=O (芳香族)	1715~1695
		C-C (脂肪族)	1440~1325
	R-COOH (カルボン酸)	C-C (芳香族)	1415~1350, 1320~1260及び1230~1160
		-OH (遊離酸)	3560~3500
		-OH (会合酸)	2700~2500
		>C=O (脂肪族飽和酸)	1725~1700
		>C=O (芳香族)	1700~1680
	R-CO-NH ₂ (第1級酸アミド)	-C-O-	1440~1395及び1320~1211
-NH ₂		3350及び3180	
R-COO ⁻ (カルボン酸塩)	>C=O	1680~1650	
-C-O-結合	-C-O-C- (エーテル)	脂肪族 1150~1060 芳香族 1270~1230	
	アルコール	第1級: 1050, 第2級: 1100, 第3級: 1150	
	フェノール	1200	
	エステル及びカルボン酸	1300~1000	
三重結合	-C≡C-	2140~2100	
	-C≡N-	2260~2210	
N-H結合	第1級アミン	-NH ₂ 伸縮振動 3500~3300 (2吸収帯)	
	R-NH ₂	-NH ₂ 面内変角振動 1650~1590	
		-NH ₂ 面外変角振動 900~650	

アプリケーション例

1) 樹脂片であるかガラス片であるかが不明の無色透明な硬質の物質を特定した例

赤外吸収スペクトルの測定により、アクリル樹脂片であることがわかりました。

2) ワインに微細な結晶様物質が多数浮遊しており、異物混入が疑われた例

結晶様物質を採取し、水洗後、顕微赤外測定法にて赤外吸収スペクトルの測定を行いました。得られた赤外吸収スペクトルをライブラリサーチすることで、結晶様物質は酒石酸水素カリウムであることがわかりました。これはワイン原料であるブドウ由来成分の析出であると考えられました。

3) 漆器の表面にうるしが塗られているか否かを調べた例

減衰全反射測定法を用いて赤外吸収スペクトルを測定することで、表面のみの測定が可能となり、うるしが塗られていることがわかりました。

FT-IR の今後

赤外分光分析により、有機化合物の主成分を推定することが可能となります。

赤外分光分析は概ね「非破壊分析」であり、さらに、基本的には前処理等に有害な試薬類を用いることのない「環境に優しい分析」であることから、今後もその重要性は変わらないと考えられます。

最近では GC-MS 分析等の手法と組み合わせた材料劣化評価、構造解析等にも活用の幅は広がっています。また、顕微鏡を搭載した FT-IR は、極微量でも感度良く簡便に測定できるため、鑑識及び異常品検査の分野において X 線分析装置と並んで分析の 2 本柱となっています。

解析をスムーズに進めるためにも、日々進化する各種材料について、新規有機化合物のデータベース化や日頃のデータの蓄積が重要であると考えられます。

おわりに

私どもは FT-IR を使用して、異常品検査や材質鑑定ばかりでなく日本薬局方や JIS 等の各種規格試験も行っております。

参考資料

- ・ 田隅三生：FT-IR の基礎と実際，東京化学同人(1986)
- ・ 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(1986)
- ・ 第十六改正 日本薬局方電子版(<http://jpdb.nihs.go.jp/jp16/>)
- ・ JIS K 0117：2000 赤外分光分析方法通則