

アドバンストATR補正

ピーク強度比と低波数側シフトを補正するプログラムがライブラリーサーチのヒット率を格段に向上させる

はじめに

ATR (Attenuated Total Reflection) は、赤外分光法 (FT-IR) において最も一般的なサンプリングテクニックです。今日、多数のATRアクセサリが市場を賑わせていることが、その有用性を証明しています。各種ATRアクセサリには、それぞれ得意なサンプルがあり、例えばダイヤモンドATRは硬いサンプルや腐食性のあるサンプルに適しています。これに対し、ゲルマニウム (Ge) 結晶を用いたATRは、屈折率が高いサンプルや光吸収の強いサンプルに適しています。ATRの中でも、特に1回反射型ATRの進歩により、FT-IRでのサンプリングはより簡便なものとなりました。

しかし、ATRアクセサリを用いて測定した赤外スペクトルは、透過法によって測定されたスペクトルといくつかの違いがあります。現実に透過スペクトルと比べ、ATRスペクトルには「ピーク強度の相対的な変化」と「低波数側へのピークシフト」による線形の歪みが見られます。前者の強度変化については広く理解されており、市販のソフトウェアで容易に補正することができます。一方、数〜数十 cm^{-1} にわたって起こる低波数側へのピークシフトは、吸収強度の変化よりも、スペクトルの解析に及ぼす影響が多大了。しかしながら、その現象についていまだ十分な説明がなされていないのが現状です。ほとんどの市販スペクトルライブラリーやピークテーブルは透過スペクトルで構成されており、それらを用いてATRスペクトルの解析を行っても、上記のような理由からスペクトルサーチのヒット率も低く、曖昧な解釈しかできません。本稿ではこれらの違いの理由を説明し、新しいアルゴリズムを採用したATRスペクトルの補正プログラムである「アドバンストATR補正」について述べます。

ATR法と透過法によるスペクトルの比較

赤外分光法におけるサンプリング手法は、過去数十年間、透過測定法が大多数を占めていました。シンプルな光学配置で、スペクトルに人的な影響が出にくいからです。学術書に記載されたピークテーブルは透過測定によるものであり、市販のスペクトルライブラリーも、ほとんどが透過スペクトルで構成されています。分光器のバリデーションにおいても一般に透過用サンプルを用いますが、これはよく知られている標準サンプルの吸収バンドの位置が、透過法によって測定されたスペクトルを基準にしているからです。



Thermo Scientific™ Nicolet™ iS20 FT-IRと
Thermo Scientific™ Smart™ iTX ATRアクセサリ

ATRアクセサリの光学系は透過法と大きく異なるため、ATRスペクトルは透過スペクトルと比べて、何点かの重要な違いがあります。その違いにより、ATR測定ならではのアドバンテージが生かされる場合もあります。好ましい特徴として、ATR法の表面選択性が挙げられます。つまりコーティング材の特性評価や表面汚染部の分析などに、高い適性があると言えます。しかし、逆に好ましくない特徴もあります。それは、各波数におけるピーク強度の相対的な変化と、ピークの低波数側へのシフトという大きな問題です。特にピークシフトは、スペクトル解析時に大きな問題となります。例えば透過法で定められた分光器バリデーションでは、ピーク位置が一致しないために適用できないことや、ATRスペクトルを市販のライブラリーで検索しても不十分な結果となることがあり、誤った解釈を導く恐れもあります。

ATRスペクトルの縦軸と横軸の変化

ATRスペクトルにおけるピーク強度の相対的な変化は、よく知られている現象です。透過法では、「厚み」はサンプルの厚さによって定義され、その一定の領域を通ったスペクトルが得られますが、ATR法での厚み、すなわち「分析深さ」は、サンプルにしみ込んだ赤外光の距離によって定義され、次式のように赤外光の波長による関数として与えられます。

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2}} \quad (1)$$

d_p = 赤外光のしみ込み深さ

λ = 波長

θ = 入射角

n_1 = ATRクリスタルの屈折率

n_2 = サンプルの屈折率

もし n_2/n_1 が一定値、または測定波数範囲でほぼ一定の値をとるならば、滲み込み深さは波長に対して連続的に増加します。多くのFT-IRソフトウェアには、ピーク強度の相対変化を単純に直線的な傾斜関数で補正し、スペクトル強度比を透過スペクトルに近似させる補正プログラムが搭載されています。しかしながら、実際は吸収強度の高い波長帯の近傍でサンプルの屈折率が大きく変化するため、 d_p の波数依存性は、 $(\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2)^{-1/2}$ の項に従い、大きく変化します。

ATRスペクトルのもう一つの特徴である、ピークの低波数側シフトを考えてみましょう。サンプルの膜厚が、滲み込み深さを十分に上回っている場合、ATRスペクトルの吸収強度は次式で与えられます。

$$A = -\log_{10}(\text{ATR}) = (\log_{10} e) \frac{n_2}{n_1} \frac{E_0^2}{\cos^2 \theta} \frac{d_p}{2} \alpha \quad (2)$$

E_0 = エバネッセント波の電場

α = サンプルの膜厚当たりの吸光係数

上式より、ATRスペクトルの強度はサンプルの屈折率に依存することが示されます。さらに(1)式より、滲み込み深さ(d_p)もサンプルの屈折率に依存していることがわかります。つまり、ATRスペクトルのピーク位置は α ではなく、 $n_2 d_p \alpha$ によって決まることから、屈折率が不規則に変化することにより $n_2 d_p \alpha$ が常に吸収の低波数側へのシフトを引き起こすことがわかります。このピークシフトは、強い吸収バンドに、より顕著に見られます。言い換えると、強い赤外吸収バンドの存在がサンプルの屈折率の変化を誘引し、その結果、ピーク位置の低波数側へのシフトを引き起こします。前述のような滲み込み深さのみの補正プログラムでは、吸収強度の相対変化のみの補正しかできず、ピークの低波数側へのシフトの補正が不可能であることが理解できます。

このようなピークシフトの問題を解決するため、当社は独自のアドバンスドATR補正プログラムを考案しました。Thermo Scientific™ OMNIC™ ソフトウェア (v6.2以降) に搭載された機能で、ATRスペクトル自身からサンプルの光学的特性を見積もるだけでなく、同時に複数の歪みを補正することができます。

- 滲み込み深さに依存したピーク強度の相対変化
- 屈折率の分散によって起こるピークの低波数側へのシフト
- 偏光特性によるBeerの法則からの偏差

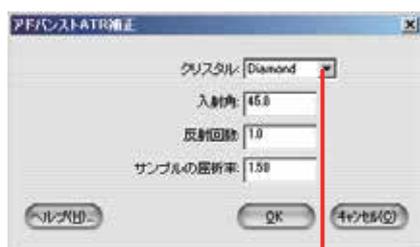
アドバンスドATR補正を適用するために入力するパラメーターは、以下の4つとなっています。

- サンプルの屈折率
- ATRクリスタル (IRE) の屈折率
- 入射角
- 反射回数

アドバンスドATR補正の適用例ーポリカーボネートー

アドバンスドATR補正の効果を実証するため、実試料を用いて実験を行いました。屈折率の不規則な変化によって引き起こされるピークの低波数側へのシフトは、ダイヤモンド、ZnSe、KRS-5といった低い屈折率のクリスタルを使用する場合には見られます。特に比較的屈折率の高いサンプルを測定した場合、ATRスペクトルの強い吸収バンドに低波数シフトがはっきりと見られます。顕著な例として、ポリカーボネート樹脂のダイヤモンドATRスペクトルを測定しました。

図1に、透過法とATR法で測定したポリカーボネートのスペクトルと、補正後のスペクトルを示します。(1)式で導かれるピーク強度の相対的な歪みが、2段目のATRスペクトルにはっきりと表れています。加えて、指紋領域にあるエステルの強い吸収ピークが、低波数側にシフトしているのがわかります。



アドバンスドATR補正のパラメーター入力ウィンドウ

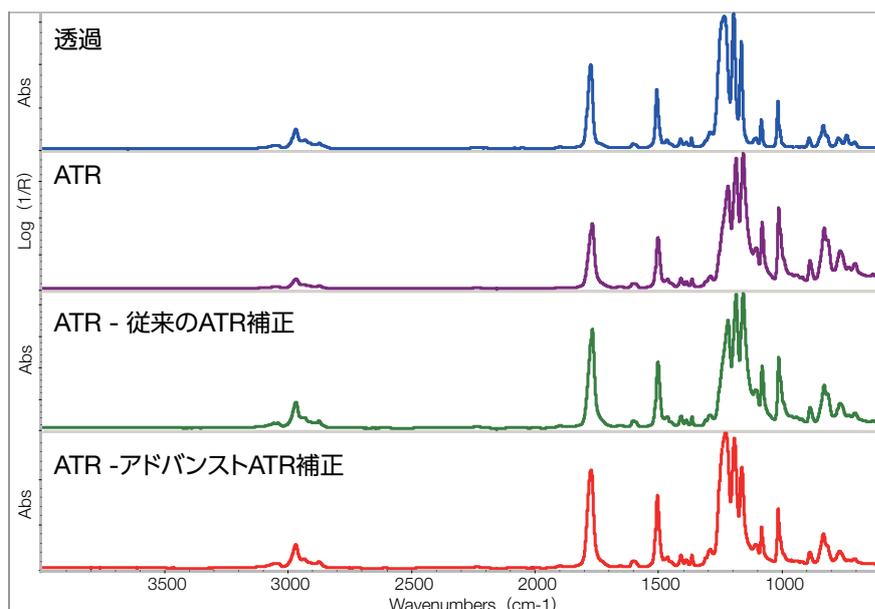


図1. ポリカーボネートのFT-IRスペクトル (上段:透過測定、2段目: ATR測定、3段目:従来のATR補正後、下段:アドバンスドATR補正後)

図2に、より詳細に比較するために領域拡大したスペクトルを示します。ポリカーボネートの透過スペクトルは、1232 cm⁻¹、1194 cm⁻¹、1164 cm⁻¹に強い吸収が見られますが、ダイヤモンドATRスペクトルでは、それぞれ-13.6 cm⁻¹、-7.5 cm⁻¹、-5.8 cm⁻¹ずつ、低波数側にシフトしている様子が観察されます。図1からもわかるように、1300 cm⁻¹~1100 cm⁻¹の範囲の吸収ピークは透過スペクトルと大きく形状が異なっており、しかも従来のATR補正では、ピークの低波数シフトは改善できていません。これに対し、下段のアドバンスドATR補正によるスペクトルは、図1、図2に示すようにピーク位置、相対強度比が全スペクトル領域にわたって補正され、透過スペクトルに極めて近似していることがわかります。アドバンスドATR補正の結果、指紋領域での透過スペクトルに対する相対ピークシフトは、それぞれ-3.9 cm⁻¹、-0.8 cm⁻¹、-0.6 cm⁻¹に減少しました。

また、スペクトル検索におけるヒット率を比較してみますと、従来のATR補正を施したスペクトルにおいては波数シフトが補正されていないため、検索結果は予測通り、ほとんど改善されていません。アドバンスドATR補正の結果、ピークの相対強度と波数シフトの両方を補正したスペクトルによる検索結果は、透過スペクトルの結果と遜色ないものとなっています。

クリスタルの種類と入射角の影響

ATRスペクトルの検索におけるヒット率の低さをカバーするために、市販のATRスペクトルライブラリーを使うことも考えられます。しかし、ATR法による屈折率の分散はATRアクセサリーそれぞれの光学系に独特のものであるため、ライブラリーに収録されたATRスペクトルの測定時に使用された、同じアクセサリーを用いていなければ、効果的とは言えません。

図3に、3種類のATRアクセサリーで測定したPETのATRスペクトル例を示します。スペクトルの形状はクリスタルの屈折率と赤外光の入射角に依存するため、ピークのバランスやピーク位置、ピーク幅などが異なっている様子が確認できます。それぞれを市販のATRライブラリーで検索した結果、ヒット率は87.75、61.31、55.70と大きく異なります(図4)。ATRライブラリーと同条件のアクセサリーでない場合、ヒット率の数値が大きく下がることもあります。これに対して、アドバンスドATR補正はどのようなATRアクセサリーにも対応しているため、市販のATRライブラリーを使用するよりも汎用的であると言えます。

それぞれのスペクトルに対してアドバンスドATR補正処理を施し、透過ライブラリーで検索したところ、ヒット率は90.08、86.21、90.55と、いずれのATR測定条件でも高くなりました(図5)。

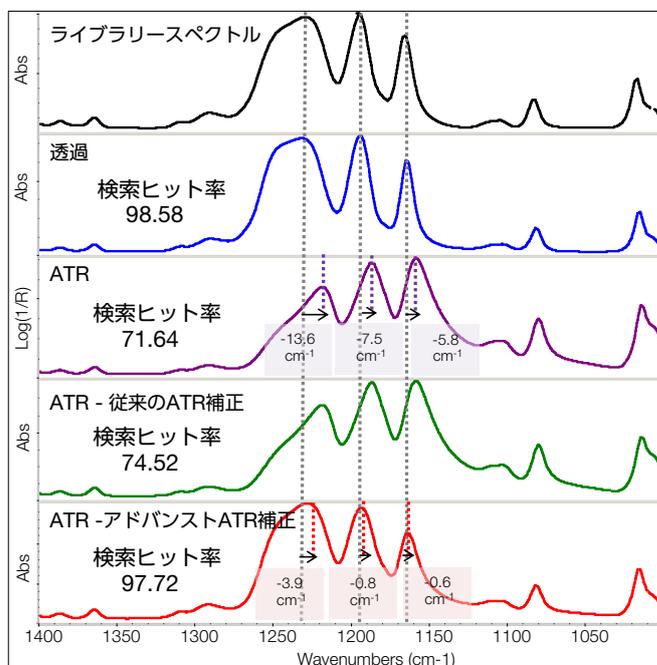


図2. ポリカーボネートのFT-IRスペクトル：指紋領域の拡大とスペクトル検索におけるヒット率

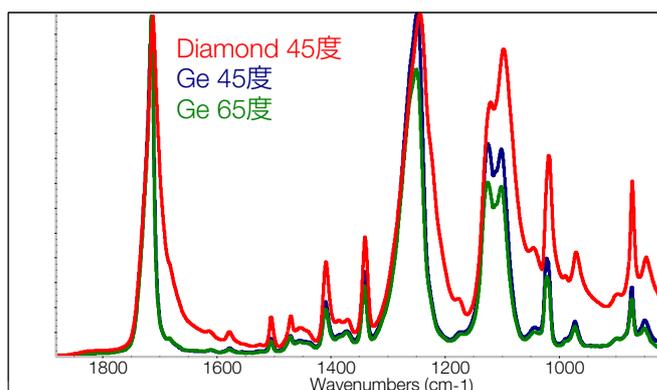


図3. PETのATRスペクトル：ダイヤモンドクリスタル&入射角45度、Geクリスタル&入射角45度、Geクリスタル&入射角65度

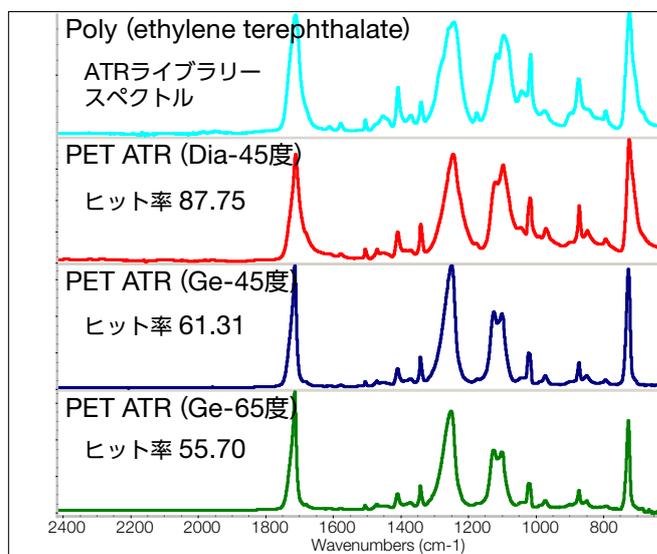


図4. PETのATRスペクトルをATRライブラリーで検索した結果(ヒット率)

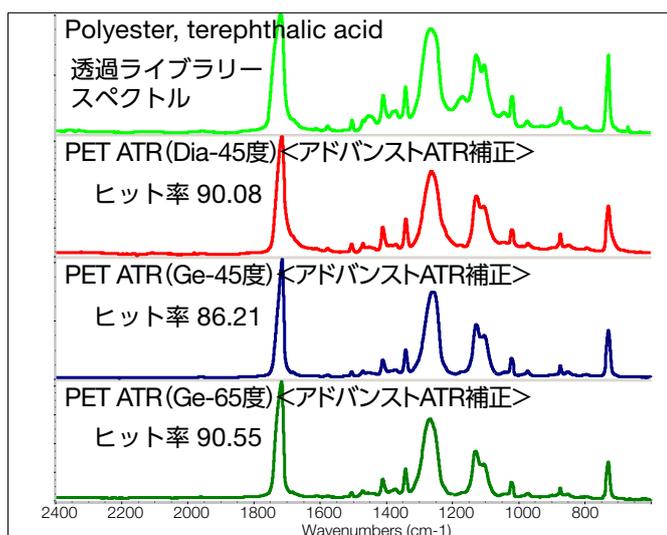


図5. PETのATRスペクトルにアドバンストATR補正処理を施し透過ライブラリーで検索した結果 (ヒット率)

アドバンストATR補正が有効となる身近な例

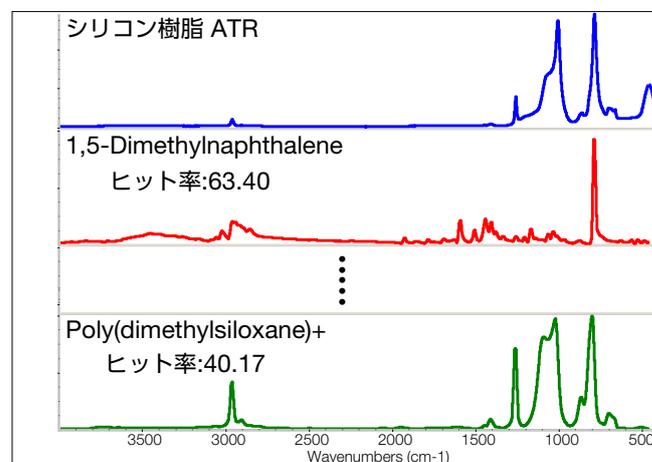
データ処理を施さないATR測定スペクトルを用いて透過ライブラリーによる検索を行った場合でも、ヒット率は下がるものの正しい結果となることも多いですが、サンプルによっては正しい結果がヒットリストの上位に挙がらない場合もあります。身近な材料の例では、シリコン樹脂やテフロン™など、赤外吸収が強くスペクトルにピークが少ない化合物をダイヤモンドATRで測定した際などに比較的好く見られます。

図6は、シリコン樹脂のATRスペクトルに補正処理などを行わずにスペクトル検索した結果です。ポリマー系の透過ライブラリーを用いて検索を行ったところ、ヒットリストの上位に有機シリコン (ポリジメチルシロキサン) が挙がらず、8番に位置しています。アドバンストATR補正処理を行い検索を行った結果が図7です。ヒットリストのトップに有機シリコン (商品名: Silglaze N) が挙がり、ヒット率も格段に上昇していることがわかります。

まとめ

ATR法は、現在最も一般的なサンプリング手法ですが、スペクトルに歪みを生じさせるため、透過スペクトルと比較した際に大きな問題を引き起こします。アドバンストATR補正プログラムは、ATRに固有の現象である「ピークの相対強度の変化」、 「ピークの低波数側へのシフト」を正確に補正できます。補正後のスペク

トルは、透過法によるスペクトルとの比較が容易で、市販のライブラリーによるスペクトル検索においても、透過スペクトルと同様のヒット率が期待できます。



	ヒット率	化合物名
1	63.40	1,5-Dimethylnaphthalene
2	62.77	Naphthalene
.	.	.
.	.	.
.	.	.
8	40.17	Poly(dimethylsiloxane)+

図6. シリコン樹脂のATRスペクトルをポリマー系ライブラリーで検索した結果 (上段: サンプルのATRスペクトルとヒットしたライブラリースペクトル、下段: ヒットリストの抜粋)

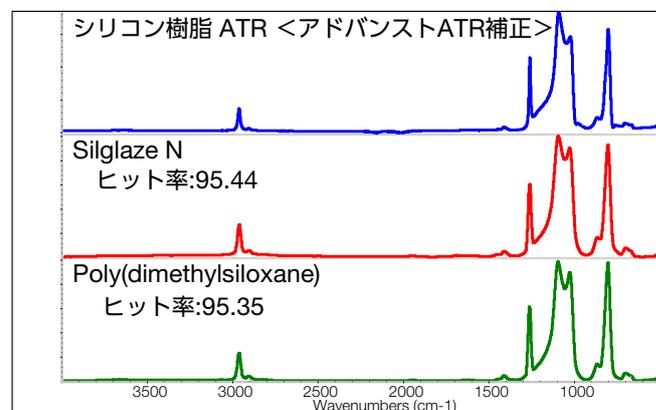


図7. シリコン樹脂のATRスペクトルにアドバンストATR補正処理を施し、ポリマー系ライブラリーで検索した結果 (ヒット率)

研究用のみ使用できます。診断用には使用いただけません。

© 2020, 2022 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.

All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified. TEFLON is a trademark of The Chemours Company FC, LLC.

実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。

価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。

標準販売条件はこちらをご覧ください。thermofisher.com/jp-tc FTIR104-B2207CE

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

TEL: 0120-753-670 FAX: 0120-753-671

Analyze.jp@thermofisher.com

facebook.com/ThermoFisherJapan

@ThermoFisherJP

thermofisher.com