

顕微赤外分光計を用いた定量的な吸光度測定に関する問題点

Problems for quantitative absorbance measurements by micro-FTIR spectroscopy

小松 一生[1], 栗林 貴弘[2], 鍵 裕之[3], 工藤 康弘[1]

Kazuki Komatsu[1], Takahiro Kuribayashi[2], Hiroyuki Kagi[3], Yasuhiro Kudoh[1]

[1] 東北大・理, [2] 東北大・院・理, [3] 東大院・理・地殻化学

[1] Tohoku Univ, [2] Tohoku Univ., [3] Lab. Earthquake Chem., Grad. School Sci. Univ. Tokyo

赤外吸収分光法は他の分析手法では得られにくい含水量などの濃度測定 (e.g. Paterson et al., 1980; Libowitzky and Rossman, 1997) や振動子の活性方向の決定 (e.g. Shinoda and Aikawa, 1994; Libowitzky and Rossman, 1996) が行える点で非常に有用な分析手法である。特に、フーリエ変換型顕微赤外分光法は微小試料でも分解能の高いスペクトルが短時間で得られるために、大きな試料の得られにくい高圧鉱物の含水量測定などには大きな威力を発揮する。含水量測定にはランベルト・ベールの法則に基づき試料の厚さで規格化した吸光度が用いられている。ここで、試料の厚さ分だけ赤外光が透過する場合というのは入射光が試料面に垂直な場合のみである。しかしながら、カセグレン鏡によって集光させる顕微赤外分光計では、入射光中に試料面に垂直な方向の成分は全く含まれていない。したがって、顕微赤外分光計を用いて正確な吸光度を得るためには入射光が試料面に垂直でないことの影響を考慮する必要がある。そこで本研究では、試料面に垂直な入射光を用いた場合と垂直でない、すなわち集光させた入射光を用いた場合で、吸光度にどの程度の差があるのか検討を行った。

実験試料には光学的等方体として Kawamoto et al. (2003) によって合成された安山岩質の標準ガラス (hota1, 含水量 1.24wt%, 試料中心付近の厚さ 105 μm) の両面研磨薄片、光学的異方体として(001)面に平行に切り出した topaz(パキスタン、ギルギット産)の定方位薄片をそれぞれ用いた。赤外吸収スペクトルの測定には、フーリエ変換型赤外分光計(Perkin Elmer: SPECTRA GX)を使用した。光源にはグローバルランプ、ビームスプリッターには KBr、検出器には MCT をそれぞれ用いた。分解能は 4 cm^{-1} 、測定可能な波数域は 750-7800 cm^{-1} である。試料面に垂直な入射光による測定には、カセグレン鏡を通さずに直接光を入射するマクロ光学系を使用した。一方、試料面に垂直でない入射光による測定には、対になったカセグレン鏡の間に試料を置く、いわゆる一般的な顕微赤外分光計に用いられるミクロ光学系を使用した。アパーチャーサイズは、ミクロ光学系の場合は 100 μm 、マクロ光学系の場合は 200 μm -500 μm とした。積算回数は概ね 100 回であるが、標準ガラスのマクロ光学系を用いた測定については試料の大きさの制約から十分な S/N 比が得られにくいため 20000 回積算した。なお、いずれの光学系においても偏光子は用いていない。

集光させた入射光に対する標準ガラスの OH 伸縮振動の吸光度は 0.92-1.05 であるが、試料面に垂直な入射光に対しては 0.86 であり、後者に比べて前者は 7-22%大きい。両者の差は、試料を透過する光路長の差と考えられる。標準ガラスの屈折率を 1.55 と仮定し、スネルの法則に基づいて両者の試料を透過する光路長を計算すると、集光した入射光を用いた場合の光路長の方が垂直な入射光を用いた場合の光路長よりも 3-9%大きい程度である。Topaz の OH 伸縮振動についても同様に比較すると、集光させた入射光に対する吸光度は 0.50、試料面に垂直な入射光に対する吸光度は 0.30 となり、両者の比は 180%にも達する。この違いは、光路長の差に加えて、入射角に対する OH 基の配向が異なることに由来するものと考えられる。この結果は、顕微赤外分光計を用いて異方性のある鉱物試料の含水量測定を行う際、入射光の方向が重大な影響を及ぼすことを示している。