赤外全反射吸収スペクトル測定における 試料の厚さに関する考察*

佐藤 公隆，山口 直治，神森 大彦**

塗装鋼板の表面処理層の材質分析を赤外吸収スペクトル法で行なうとき、透過法では試料調製が困難であり、また赤外全反射吸収スペクトル法¹⁾²⁾（以下、ATR 法と略記）でも測定困難な場合がある。本報では ATR 法で測定困難な理由が表面処理層の膜厚にあることを確かめ、測定可能な層の膜厚下限について考察した。

その結果、塗装鋼板の塗装部の膜厚が $10\sim 20\mu$ では一般に感度不足で測定困難であり、 20μ 程度の膜厚が必要であることがわかった。

1 緒 言

鋼板に表面処理した塗膜類の赤外吸収スペクトルは、いままで有機溶媒、酸、アルカリなどによる溶解法あるいは離法、粉砕法などによって透過スペクトルとして測定されてきた。しかし、これらの方法では試料調製に長時間を要するため迅速分析には不適當で、酸、アルカリなどで試料が変化することもあり、また測定困難な場合もある。このような試料の測定には Harrick¹⁾、Fahrenfort²⁾ によって開発された赤外全反射吸収スペクトル (ATR) 法が有効である³⁾。

著者らはこの ATR 法を鉄鋼の表面処理分析に応用し、試料を非破壊状態で測定できる利点を生かして高分子表面処理膜の分析、構造解析を行ってきたが、塗装技術、表面処理技術の進歩につれて表面処理層が薄くなり、最近の塗装鋼板では $10\sim 20\mu$ ぐらいと推定される場合が多く、このくらいの厚さではスペクトルの測定が困難であった。フィルム状の顔料を含まないものは 6μ でも測定できるので、塗膜の場合は膜厚依存性が顕著であると思われる。現在、ATR 法で高屈折率媒質（反射プリズム）と試料面で構成される反射面から光がしみだす深さは光の波長の程度と考えられている³⁾ が、実際の測定においては ATR 法を使用しうる塗膜の膜厚下限を定めておくことが必要である。

著者らは普通の反射スペクトルでは現れないが、極

薄膜試料でよくみられる干渉波を利用して膜厚の計算式を誘導し、光が ATR 法で試料面からしみ込む深さを考慮して、塗膜の ATR 測定における膜厚下限について検討したので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

実際の塗装鋼板 3 種について検討した。試料は ATR 法では測定困難な薄膜のものを選定し、かりに A、B および C の符号を付けた。塗膜の主成分はすべてアクリル系樹脂である。ほかに 5 種の塗装鋼板を使用した。

2.2 測 定

Perkin-Elmer 521 形回折格子赤外分光光度計を使用した。ATR 法は専用付属装置により 1 回反射のみを対象とし、高屈折率媒質は KRS-5 を使用しその表面は平滑であるよう注意を払った。また、反射スペクトルは同じく専用付属装置によって測定した。これは純粹の反射スペクトルではなく、入射光が表面層の中にはいり込み境界面で反射してふたたび空気中に出てくるときに吸収されることによって現われるスペクトルで、反射吸収スペクトルというべきものである。

なお、供試試料は ATR 法、反射法ともに鋼板に塗布した状態のまま使用した。

3 計算式の誘導

3.1 ATR 法において光がしみ出す深さを求める計算式

いま Fig. 1 に示すように屈折率 (n_1, n_2) の異なる二

* 赤外吸収スペクトルの鉄鋼研究への応用（第 3 報）.
第 2 報は 佐藤公隆，黒沢文夫，山口直治，神森大彦：工化，71，208（1968）

** 八幡製鉄株式会社東京研究所：川崎市市井田

Fig. 1 Relationship between incident light and refractive light

層 (I, II) を光が矢印の方向に通るものとする、入射角 θ_1 が全反射の臨界角 θ_c より大きい ($\theta_1 > \theta_c$) ときの入射光の透過エネルギー I は (1) 式ようになる。

$$I = I_0 \exp \left\{ - \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) \beta_a d_a \right\} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ただし、

$$\beta_a = \sqrt{(n_1 \sin \theta_1)^2 - n_2^2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

I_0 : 入射光の強さ

λ : 光の波長

d_a : 高屈折率媒質と試料の境界面から光がしみだす深さ

3・2 干渉スペクトルによる膜厚の計算式

Fig. 2 のように光が A から B の方向に進み、B で反射したものは E の方向へ、また一部の光は境界面 I で屈折して C → D → E' と進むものとする。ここで屈折率 n_1 の媒質 I から屈折率 n_2 で厚さ d の平行面 (媒質 II) に光が入射角 θ_1 で入射するとき、任意の二つのあいつぐ反射光束 BE および DE' の光路差 γ は (3) 式で表わされる。

Fig. 2 Incident, refractive and reflective light in the reflective plane

$$\begin{aligned} \gamma &= n_2(BC + CD) - n_1(BD') \\ &= \frac{2n_2d}{\cos \theta_2} - 2n_1d \tan \theta_2 \cdot \sin \theta_1 \quad \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

ただし、 θ_2 : 屈折角

$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$ であるから、(3) 式はさらに

$$\begin{aligned} \gamma &= 2n_2d \left(\frac{1}{\cos \theta_2} - \tan \theta_2 \cdot \sin \theta_2 \right) \\ &= 2n_2d \cos \theta_2 \quad \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= 2n_2d \sqrt{1 - \frac{n_1^2}{n_2^2} \sin^2 \theta_1} \\ &= 2d \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1} \quad \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

となる。

光路差 γ に相当する位相差 φ は

$$\varphi = \frac{2\pi\gamma}{\lambda} + \chi \quad \dots\dots\dots (6)$$

で表わされ、ここで χ は境界面 1, 2 で反射のとき生ずる位相の変化の差である、媒質 II の密度が周囲より大きければ境界面 1 と 2 の反射光の反射による位相変化の差は $\chi = \pi$ である。くりかえし反射の光束の合成強度が直接反射光 BE にほぼ等しいときは

$$\gamma = \left(Z + \frac{1}{2} \right) \lambda \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$\gamma = Z\lambda \quad \dots\dots\dots (8)$$

($Z = 1, 2, 3, \dots$)

という関係が成立する。ここで (7) 式は最も暗いときであり、(8) 式は最も明るいときである。

いま、Fig. 3 に示されるような干渉スペクトルを考え、隣接した山 (最も明るいとき) と谷 (最も暗いとき) の波長をそれぞれ λ_1, λ_2 とすると (7) 式の λ が λ_2 に、また (8) 式の λ が λ_1 に相当するから、

$$\gamma = \left(Z + \frac{1}{2} \right) \lambda_2 \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$\gamma = Z\lambda_1 \quad \dots\dots\dots (10)$$

Fig. 3 An example for interference stripes appearing in infrared absorption spectrum

(9) 式および (10) 式から Z を消去すると

$$\gamma\left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1}\right) = \frac{1}{2} \quad \dots\dots\dots (11)$$

(11) 式に (5) 式を代入すると

$$2d\sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1} \cdot \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1}\right) = \frac{1}{2}$$

$$\therefore d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{4(\lambda_1 - \lambda_2)} \cdot \frac{1}{\sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1}} \quad \dots\dots\dots (12)$$

この (12) 式によって干渉スペクトルから試料の膜厚を計算することができる。

媒質 I が空気層ならば $n_1 \doteq 1$ とおき, さらに反射面に垂直な入射光の場合は $\theta_1 = 0$ で $\sin \theta_1 = 0$ となるから (12) 式は簡略化されて

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{4(\lambda_1 - \lambda_2)n_2} \quad \dots\dots\dots (13)$$

となる。

ここで膜厚既知 (6μ) のマイラーフィルムを薄銅板に密着させ, その反射による干渉スペクトルを測定し, (12) 式によってマイラーフィルムの屈折率を $1.3 \sim 1.6$ と仮定して膜厚を計算してみたところ $6.1 \sim 7.6\mu$ となり, よい一致を示したので (12) 式はかなり正確な理論式であることがわかった。なお塗膜の場合, (12) 式による計算結果と電磁微厚計による値はほぼ一致した。

4 結 果

4.1 ATR 法において境界面から光がしみだす深さ

高屈折率媒質と試料面で構成される反射面から光がしみだす深さがどの程度であるかということは ATR を測定するときにきわめてたいせつな問題である。これは ATR 法で重要な因子の一つである試料と高屈折率媒質との密着性すなわち optical contact と密接な関係があり, また塗装銅板の表面処理層のような薄膜試料を対象とするときにはこのしみだす深さがスペクトルに大きな影響を与えると思われる。この深さは一般に光の波長程度とされている⁶⁾ から赤外領域では数 μ 程度であるが, ここでは特に塗装銅板を試料とした場合について詳細に検討した。

まず, 使用した高屈折率媒質 KRS-5 の屈折率および全反射の臨界角 ϕ_c を Table I に示す⁹⁾。いま, Fig. 1 で媒質 I を KRS-5, 媒質 II を塗装銅板の表面処理層と考えると n_1 は 2.38 であるから (2) 式は

$$\beta_a = \sqrt{(2.38 \sin \phi_1)^2 - n_2^2} \quad \dots\dots\dots (14)$$

である。ここで入射角 ϕ_1 を $36, 38, 40, 42$ とし*, 塗膜の屈折率 n_2 が $1.3, 1.4, 1.5, 1.6$ の場合について考えると, (1) 式および (14) 式から β_a, d_a および $\exp\{-(4\pi/\lambda)\beta_a d_a\}$ の値は Table II, III および IV のようになる。

Table I Critical angles of KRS-5 prism, ϕ_c

ATR-prism material	Refraction rate	Refraction rate of sample			
		1.3	1.4	1.5	1.6
KRS-5	2.38	33°	36°	39°	42°

Table II Calculated values of β_a

n_2	Incident angles, ϕ_1			
	36	38	40	42
1.3	0.513	0.675	0.807	0.919
1.4	—	0.431	0.613	0.757
1.5	—	—	0.301	0.532
1.6	—	—	—	—

Table III Calculated values of d_a

β_a	d_a values at			
	$\lambda/4\beta_a$	$\lambda/3\beta_a$	$\lambda/2\beta_a$	λ/β_a
0.513	0.43 λ	0.64 λ	0.87 λ	1.94 λ
0.675	0.37 λ	0.49 λ	0.74 λ	1.48 λ
0.807	0.31 λ	0.41 λ	0.62 λ	1.23 λ
0.919	0.27 λ	0.36 λ	0.54 λ	1.08 λ
0.431	0.58 λ	0.77 λ	1.16 λ	2.32 λ
0.613	0.40 λ	0.54 λ	0.81 λ	1.63 λ
0.757	0.33 λ	0.44 λ	0.66 λ	1.32 λ
0.301	0.83 λ	1.10 λ	1.66 λ	3.32 λ
0.532	0.46 λ	0.62 λ	0.93 λ	1.87 λ

Table IV Values of $\exp\{-(4\pi/\lambda)\beta_a d_a\}$

d_a	$\exp\{-(4\pi/\lambda)\beta_a d_a\}$
$\lambda/4\beta_a$	$\exp\{-\pi\} = 4.3$ (%)
$\lambda/3\beta_a$	$\exp\{-4\pi/3\} = 1.5$ (%)
$\lambda/2\beta_a$	$\exp\{-2\pi\} = 0.2$ (%)
λ/β_a	$\exp\{-4\pi\} = 0.0004$ (%)

これらの結果を総合すると, 透過エネルギーが入射エネルギーの 5% 前後としても, 塗装部に光がしみこむ深さは $0.3 \sim 0.8\lambda$ 程度と考えられる。したがって, 測定波長範囲が $2.5 \sim 25\mu$ ($4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$) ならば $0.75\mu \leq d_a \leq 20\mu$ となり, 光のしみこむ深さが大きくなればなるほど透過エネルギーが小さくなる。

* 塗装銅板の ATR で最適入射角の範囲が $36 \sim 42^\circ$ であったのでこの数値を選んだ。

Fig. 4 Reflection and transmission spectrum of sample, A

— Reflection spectrum, ---- Transmission spectrum (1.5 mg/300 mg KBr disk)

Fig. 5 Reflection and transmission spectrum of sample, B

— Reflection spectrum, ---- Transmission spectrum (1.2 mg/300 mg KBr disk)

Fig. 6 Reflection and transmission spectrum of sample, C

— Reflection spectrum, ---- Transmission spectrum (1.0 mg/300 mg KBr disk)

4・2 干渉スペクトルによる膜厚の測定

密着性を可能なかぎりよくしても ATR を測定できない試料 A, B および C についてその反射スペクトルに現われる $2700 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ での干渉じまからその塗装部の膜厚の計算を行なった。それぞれの反射スペクトルを Fig. 4, 5 および 6 に示す。

ここで媒質 I は空気層であるから $n_1=1$ とおき、媒質 II は高分子塗膜層であるから $1.3 \leq n_2 \leq 1.6$ と仮定し、 $n_2=1.3, 1.4, 1.5, 1.6$ の場合を対象とした。また入射角 θ_1 は反射装置の構造上 $\pi/18 (10^\circ)$ であるから $\sin \theta_1 = \sin \pi/18 = 0.1736$ とおく。このとき (12) 式は

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{4(\lambda_1 - \lambda_2)} \cdot \frac{1}{\sqrt{n_2^2 - (0.1736)^2}}$$

となるから、 $\beta = 1/\sqrt{n_2^2 - (0.1736)^2}$ とおき、 $n_2=1.3, 1.4, 1.5, 1.6$ について β の値を求めたところ Table V のような結果を得た。さらにこの β の値を基にして試料 A, B および C の膜厚 d を計算した結果を Table VI に示す。

Table V β values at $1.3 \leq n_2 \leq 1.6$

n_2	$\sqrt{n_2^2 - (0.1736)^2}$	β
1.3	1.27	0.775
1.4	1.39	0.719
1.5	1.49	0.670
1.6	1.59	0.623

Table VI Calculated values of the thickness, d , of coating membrane (average, microns)

Sample number	Wavelength difference $\lambda_1 - \lambda_2$	Calculated d value			
		$n_2=1.3$	$n_2=1.4$	$n_2=1.5$	$n_2=1.6$
A	0.35	12.1	11.2	10.4	9.7
B	0.21	17.4	16.2	15.1	14.0
C	0.19	19.3	17.9	16.7	15.5

以上の結果から、試料 A, B および C の膜厚 d はそれぞれ $10 \mu, 15 \mu$ および 17μ 程度であることがわかった。 $1.3 \leq n_2 \leq 1.6$ ならば d に大きな差異がなく、数 μ 程度であるから、この 3 種類の試料の膜厚はすべて 20μ 以下と考えてよく、この実験からは ATR 法で測定できない試料の厚さがだいたい 20μ 以下と推定される。

5 考 察

ATR 法では測定困難な塗装鋼板についてその反射スペクトルに現われた干渉じまから膜厚を求めた結果、 $10 \sim 20 \mu$ であった。一方、このような試料でも塗装を

2~3 回くりかえすと ATR スペクトルの測定が可能であり、また経験的に 30μ とされている厚さの塗膜の ATR も容易に得られるので、この測定の可否は表面処理層の厚さに依存することは明らかである。

光がしみだす深さは波長の 3 倍ぐらいから $1/3$ までの幅があるが、測定波長の範囲ならば一般にスペクトルが得られるはずであり、フィルム状であれば 6μ の厚さでも測定できる。しかし塗膜の場合 20μ ぐらいは膜厚があることが望ましく、それ以下でも測定可能であるが感度が不足するが多い。Fig. 7 はその例で種々の厚さの塗装鋼板の ATR の様子を示したものである。膜厚は電磁微厚計と (12) 式による計算の両方から求めたものであるが、スペクトルは塗膜の色と厚さによる差異を示し

Fig. 7 ATR spectra of various kinds of commercial coating plates

(1) Dark blue (thickness: 7μ), (2) Colorless (8μ), (3) Blue (10μ), (4) Orange (18μ), (5) White (18μ). Incident angle: 45°

ている。

このように顔料を含まなければ 8μ でも (2) のようにきれいなスペクトルが得られるが、顔料があると 10μ 以下では吸収帯の分解がはっきりせず、 18μ でも (4)、(5) のように試料によってかなりの差異が認められるので、 20μ という膜厚を一つの基準と考えてよいと思われる。

以上のように、塗装鋼板の ATR はいろいろな因子の影響を受けやすい。塗膜面がある程度平滑で optical contact が得られても、塗料には高分子物質のほかに顔料や種々の添加剤が含まれていてそれぞれ異なった屈折率を持つためスペクトルに対する寄与の度合が複雑になり、一般の試料のような膜厚では測定困難になるのではないかと思われる。

終わりに、本研究にあたってご指導を賜った当社東京研究所長水島三一郎博士ならびに実験に協力された黒沢文夫君に感謝いたします。

文 献

- 1) N. J. Harrick : *J. Phys. Chem.*, **64**, 1110 (1960).
- 2) J. Fahrenfort : *Spectrochim. Acta*, **17**, 698 (1961).
- 3) 田中誠之, 川端欣五, 二瓶好正, 鎌田 仁 : 工化, **66**, 1571 (1963).
- 4) 橋詰昭次郎, 松井有二, 真壁英樹 : 島津評論, **21**, 43 (1964).
- 5) 久保田広, 熊谷寛夫, 高木 豊, 磯部 孝訳 : “コールラウシュ実験物理学”, 3 (光学), p. 177 (1956), (商工出版).

- 6) 石黒浩三 : “光学”, p. 167 (1953), (共立出版).
- 7) 佐藤公隆ほか : 未発表.
- 8) S. E. Polchlopek : *Appl. Spectry.*, **17**, 112 (1963).

☆

Thickness of sample in the attenuated total reflectance measurement. Kimitaka SATO, Naoharu YAMAGUCHI and Ohiko KAMMORI (Tokyo Research Institute, Yawata Iron and Steel Co., Ltd., Kawasaki-shi, Kanagawa-ken)

When the analysis of surface-treated steel was done by means of infrared absorption, it was quite often that the spectra could not be obtained even in the attenuated total reflectance (ATR) method. It was found that this fail of measurement depended on the thickness of the surface layer, and the lower limit of its thickness was examined on practical specimens. The following equation showing the relationship between the thickness d and wavelength λ was derived from interference spectra:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{4(\lambda_1 - \lambda_2)} \cdot \frac{1}{\sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1}}$$

in which n_1 and n_2 are refractive indices for different media, and θ_1 is incident angle.

The result indicated that the thickness less than 20μ was inapplicable for a measurement in ATR method. The thickness of surface layer available for measurements by ATR method was estimated to be greater than $20 \sim 25\mu$, taking simultaneously into consideration the depth of a layer into which light oozes out from boundary face.

(Received June 29, 1967)

キノンジクロルジイミドによるアミン類の呈色反応および定量法

宇野 豊三*, 山本 正康**

試薬としてキノンジクロルジイミドを用い、各アミンとの呈色反応を試みた。脂肪族アミンでは、一級および二級アミンは黄色を呈し、三級アミンは呈色しない。芳香族アミンでは、一級アミンは一般的に赤かっ色を呈し、二級アミンは特徴的な緑色に呈色する。三級アミンは一部緑色を呈するものがあるが、ほかは呈色が非常に弱い。

この芳香族二級アミンの呈色を定量に応用した。試料アミンと試薬のエタノール溶液にフタル酸水素カリウム緩衝液を加えて、沸騰水中で 15 分間加熱し、25 分間常温に放置したのち、 $689\text{m}\mu$ で吸光度を測定する。ベールの法則には、 $1\mu\text{g}/5\text{ml}$ から $10\mu\text{g}/5\text{ml}$ または $20\mu\text{g}/5\text{ml}$ の範囲で従った。

この呈色は芳香族一級および三級アミンのうち、パラ位が空位であり、オルトまたはメタ位に電子供与基を有するアニリン誘導体も同様の呈色をして妨害する。

* 京都大学薬学部：京都市左京区吉田下阿達町

** 名古屋市立大学教養部：名古屋市瑞穂区田辺通