

ノート

赤外線吸収スペクトルによる気体の定量分析についての考察

出来三男

1 緒言

気体の赤外線吸収スペクトルは、液体にみられるような溶媒効果や水素結合、および複合体の生成などによる影響が比較的少なく、微細構造の研究、工業分析などに広く利用されている。

しかし、気体の定量的な取扱いにおいて、ことに、分子量の小さい気体では、気体の分圧と吸収強度の関係は直線にならず、多くの場合、上方に凸形の曲線になる。このような気体に対するペールの法則のズレについては、

気体分子の慣性モーメントの大きさや回転微細構造の問題、或いはプレッシャーブロードニングの影響などの原因が考えられており、Nielsen¹⁾やCoggeshall²⁾によってその理論的な考察がなされている。

Saier ら³⁾は、NO と N₂O の混合物を 1908 cm⁻¹ と 1275 cm⁻¹ の吸収帯を用いて定量しているが、プレッシャーブロードニングの影響のため濃度と吸光度との間に比例関係が成立しないことから、分析曲線を書いて両者を ±1% 以内の精度で定量している。ところが、赤外スペクトルにより炭酸ガスを定量した多くの結果を比較してみると、測定偏差が 10~15% もあり、測定

者によるバラツキがかなり大きいことを示している。Coggeshall ら²⁾はイソブチレンを用いて行なつた実験で、濃度と吸収強度との間に直線関係が得られないことについて、スリット巾や走査速度による吸収帯の変化が関与していると説明している。

筆者は赤外スペクトルによる気体の定量的取扱いにおいて、吸光度と濃度の間に直線関係が得られない他の原因として、吸収強度の取り方や測定法に問題があると考え、イソブタンおよびイソブテンの比較的分子量の小さい化合物を用いて吸収強度と濃度との関係を検討した。

2 実験方法

2.1 装置と試料

赤外線吸収スペクトルの測定に用いた分光器は、バーキンエルマ - 421型複光束回折格子赤外分光光度計である。試料として用いたイソブタンおよびイソブテンは小型ボンベに封入されており、純度は赤外スペクトルで調べたところ各々のスペクトル以外に吸収帯は認められなかつた。

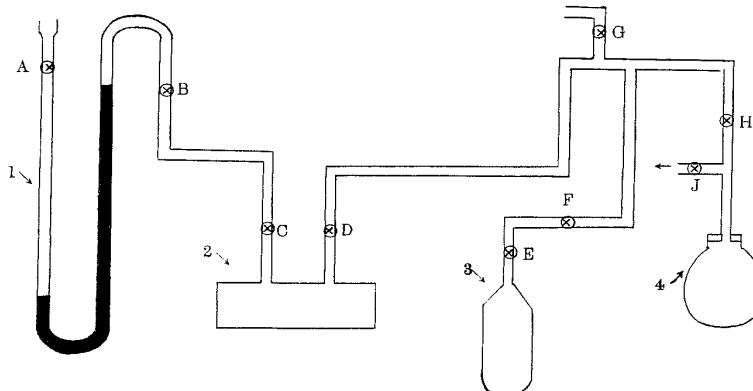


Figure 1. Sampling Equipment

1 : Manometer, 2 : Cell, 3 : Sample Container, 4 : Glass Bottle
 A, B, C, D, E, F, G, H, J : Cock

赤外線吸収スペクトルによる気体の定量分析についての考察

2.2 測定法

試料気体の導入装置をFig. 1に示す。気体をガスセルに入れる場合は、先ずコックGを閉じ他のコックをすべて開いて真空ポンプ中の空気を完全に排除する。次にコックHを閉じコックJを開いてからコックEを徐々に開いてマノメーターをみながら希望の圧まで気体を入れる。気体をだす場合には、コックHを閉じて耐圧ピンを取りはずし、新しい耐圧ピンにかえ、コックGとJを開じて他はすべて開いて真空に引く、これを数回繰返すと装置内の気体を完全に排除できる。試料採取温度とスペクトル測定温度は共に24 °Cである。スペクトルの測定は10cmのガラスセルと1mの金属セルを用い、すべて同一条件で二回づつない再現性のよいことをたしかめつゝ行なつた。測定範囲はイソブタンで1170cm⁻¹と910cm⁻¹、イソブテンで1280cm⁻¹と1060cm⁻¹である。これらの吸収帯では回転構造が顕著でないのでスリット幅は、0.3mm～0.5mmの範囲で行なつた。

2.3 強度の測定

測定され透過率曲線をベースライン法によりグラフの上で吸光度曲線に書きなおし、その面積をプランメーターで3回測定しその平均値を強度とした。また頂点強度の測定にはP及びQ枝を使用した。

3 実験結果

気体の赤外線吸収スペクトルは、分子の回転による微細構造により吸収帯が分枝し、低分子のものでは多数の鋭い吸収帯の集りとなつて現れてくるので頂点強度を用いても吸収強度の測定が極めて困難である。従つて、定量分析にあたつては、できるだけ微細構造の少ない吸収帯を用いるのが測定上便利であるため弱い吸収強度のものでも回転構造の少ない吸収帯を選び、また水の吸収の現われる領域も測定誤差の原因となるので1400cm⁻¹より波長の短い領域は避けた。イソブタンの1170cm⁻¹と910cm⁻¹およびイソブテンの1280cm⁻¹と1060cm⁻¹の吸収帯は、共に微細構造が顕著でなく僅かに弱いP、Q、R枝が現われる程度であり、吸収強度も相対的に弱く、しかも他の吸収帯と重ならないため、これらの吸収帯を用いて気体の分圧(濃度)と吸収強度との関係を求めた。

イソブタンとイソブテンの各吸収帯における頂点強度と面積強度を10cmの気体セルを用いて求めた結果をFig.2, 3に示す。

気体の分圧が約500mmHgまでの広い圧力範囲においては吸光度と分圧との間に直線関係が成り立つ。スリット幅や走査速度等によって吸収帯の形や吸収強度が変化することが知られているが、定量分析にあたつては頂点強度よりも面積強度によるのが好ましいとされている。イソブタンとイソブテンで行なつた結果では両法の間にほとんど相違がなく、いづれもグラフの原点を通る直線となりペールの法則によく従つている。

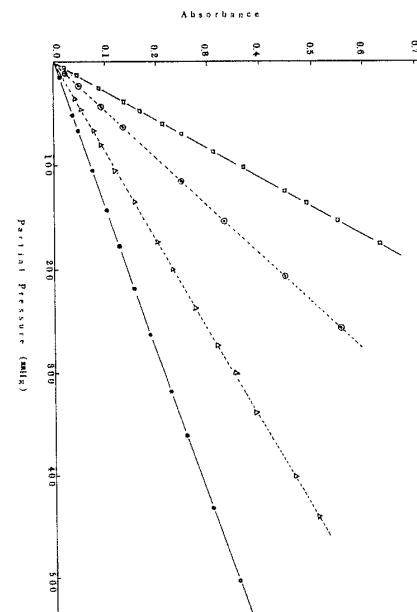


Figure 2. Working Curves With Peak Intensity for Isobutane and Isobutene Absorption at Each Bands in a 10cm Cell

：Isobutane Absorption at 1170cm⁻¹
 : Isobutane Absorption at 910cm⁻¹
 : Isobutene Absorption at 1280cm⁻¹
 : Isobutene Absorption at 1060cm⁻¹

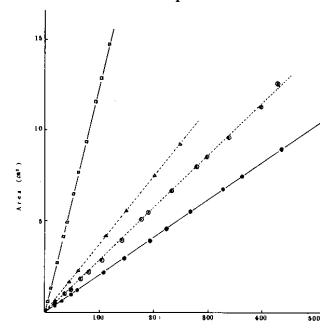


Figure 3. Working Curves With Area Intensity for Isobutane and Isobutene Absorption at Each Bands in a 10cm Cell.

Legend Under the Figure 1.

出来三男

しかし、10cmセルでは、気体の分圧が低い場合には吸収が弱く充分な精度で強度測定ができないので、気体の分圧が低い範囲の直線性については1mの気体セルを用いて行なつた。測定に用いた吸収帯は10cmセルの場合と同様であるが、1mの気体セルでは多重反射を行なつて、セル自体の明るさが弱くスペクトル測定にあたりバックグラウンドが高く、透過率が約55%になるので減光器を使用して補償光側の光束を絞り、透過率20%~80%の間で測定した。

Fig.4で示したように、いづれの吸収帯においても分圧が低い間は或る程度吸光度との間に直線性がみられるが、分圧が高くなるにつれて曲線となりペールの法則に従わなくなる。強度を面積強度で現わしても同様な傾向を示す。

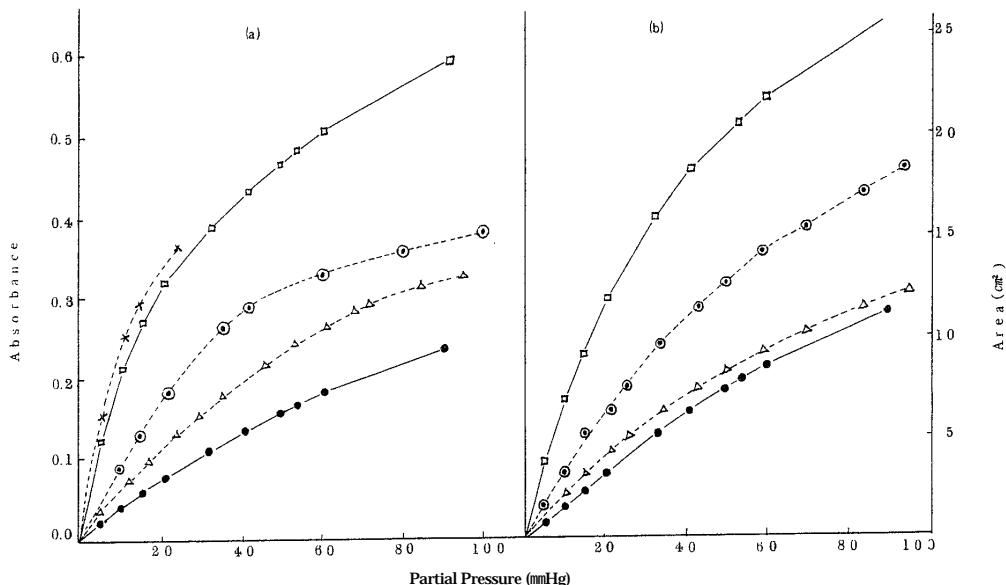


Figure 4. Working Curves for Isobutane and Isobutene Absorption at Each Bands in a 1-Meter Cell

The Figure (a) are Plotted as Peak Intensity and The (b) are Plotted as Area Intensity.

Legend Under the Figure 1.

$\times \cdots \times$: The Curve for Isobutane Absorption at 1170 cm^{-1} ;
Total Cell Pressure is 760mm of Mercury in a 1-Meter Cell.

Friedelら⁴⁾はベンゼン蒸気について $14.8\text{ }\mu$ のQ枝を吸収帯として使用したときは曲線となるが、R枝では完全に吸収係数と分圧との間に直線関係が認められるこことを報告している。このように吸収帯の取り方によつてペールの法則からのズレに相違がみられることから1mセルを用いてこの点を検討した。

Fig.5にイソブテンの 1060 cm^{-1} のQ枝およびR枝について測定した結果を示す。Fig.5からわかるようにQとR枝いづれの吸収帯においても同様な傾向を示している。

ペールの法則からのズレについてはプレッシャーブロードニングの影響が極めて大きいことは前述したように多くの軽い気体分子について認められているところである。そこでこの点を調べるためセル内の全圧を一定にし

赤外線吸収スペクトルによる気体の定量分析についての考察

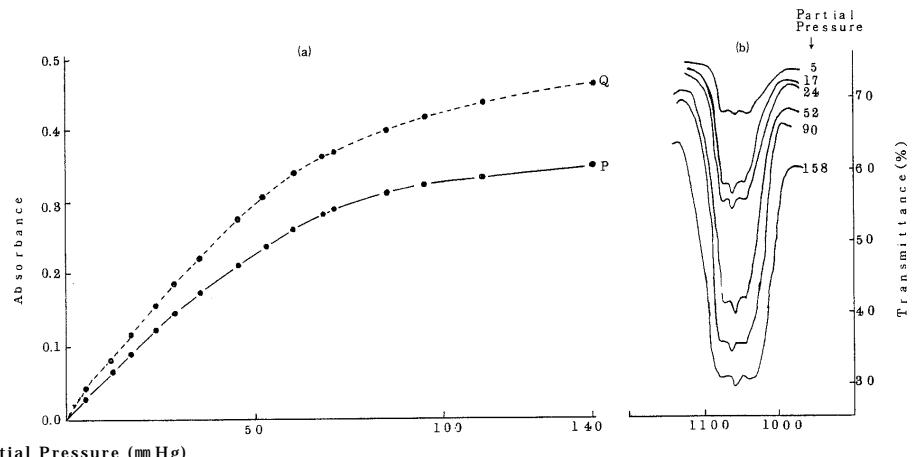


Figure 5. Infrared Band of Isobutene

(a) ; Working Curves in a 1 - Meter Cell
 ● ···● Center of Q - Branch at 1060 cm^{-1}
 ○ —○ Center of P - Branch at 1034 cm^{-1}

(b) ; Infrared Spectrum of Isobutene
 Side Numbers are Partial Pressure of Isobutene in a
 1 - Meter Cell

Figure 6. Absorption-Law Linearity of Isobutane and Isobutene With Low Partial Pressure

(a) Area Intensity ; (b) Peak Intensity
 ● —● Isobutene at 1060 cm^{-1}
 ○ ···○ Intensity of Isobutane at 910 cm^{-1}

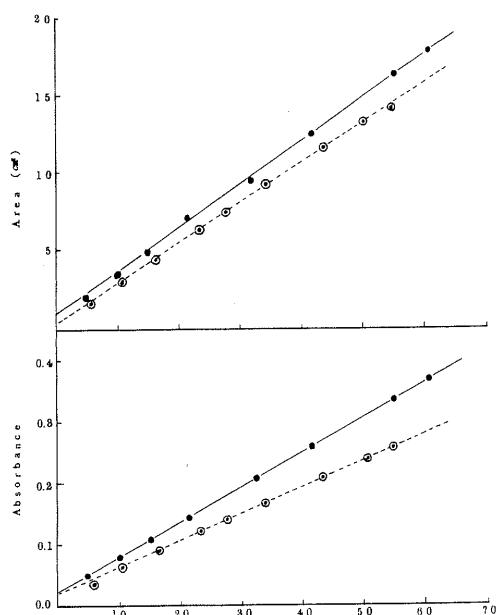
て測定した。すなわち、試料をガスセルに導入後、コックEとFを閉じてマノメーターを読みながらGを徐々に開いて乾燥空気をいれ、気体セルを常圧にして測定した。

Fig.4の×···×がその結果である。これからわかるように、全圧を均一圧にしても吸光度はほとんど変化しない。

Fig.6は1mセルを用いて、分圧が非常に低いときの直線性を調べたものである。分圧が60mmHg以下ではいづれの場合においてもよい直線になるが、この直線は原点から僅かにズれている。これらの結果から、ブレッシャーブロードニングの影響も無視できない。

Table 1は、イソブテンの 1060 cm^{-1} における吸収強度を 10 cm と 1 m のセルで測定したものである。

Table 1からわかるように、 10 cm セルの各分圧における吸収強度は 1 m セルに対応する各分圧の吸収強度に比較して約2倍の値を示している。



出来三男

Table 1. Absorbance for isobutene in a 10cm and 1m cells

Table 1. Absorbance for isobutene and isobutane in a 10cm and 1m cells

Isobutane						Isobutene					
Partial Pressure (mmHg)	10 cm cell		Partial Pressure (mmHg)	1 m cell		Partial Pressure (mmHg)	10 cm cell		Partial Pressure (mmHg)	1 m cell	
	1170 cm ⁻¹	910 cm ⁻¹		1170 cm ⁻¹	910 cm ⁻¹		1280 cm ⁻¹	1060 cm ⁻¹		1280 cm ⁻¹	1060 cm ⁻¹
80	0.815	0.050	8	0.150	0.020	50	0.075	0.185	5	0.055	0.035
100	0.895	0.070	10	0.190	0.080	100	0.115	0.215	10	0.090	0.065
150	0.590	0.100	15	0.295	0.045	200	0.225	0.425	20	0.170	0.115

4 考 察

イソブタンおよびイソブテンは、10cmの気体セルを用いた場合、吸光度が分圧の大きさに比例して高くなりペールの法則に従うことが判つた。ところが、1mの気体セルでは気体の分圧が高くなると吸光度は直線的に増加せず上方に凸形の曲線に沿つて増加する。炭酸ガスや塩酸ガスのような低分子の気体の吸収法則からのズレは、吸収物質間の平衡移動や分子衝突などの分子間相互作用により理論的に説明されている。しかしながら、同じ気体分子について、10cmと1mセルを用いてスペクトルを測定した場合、吸光度と分圧との間に異なつた関係がみられたことについてはこれだけでは説明できない。

すなわち、プレッシャーブロードニングや気体分子の会合、分子衝突など分子間相互作用の影響は10cmと1mの気体セルでは同程度に働くものと考える。

測定上の問題点として、試料採取時の分圧と測定終了時の分圧の変動が考えられるが、分圧を一定にして経時に繰返し吸収強度を測定したが、強度には全く変化がなかった。このようなことから、1m気体セルにおけるペールの法則からのズレは、Table 1に示したように気体分子の損失が最も大きな原因になつてゐるものと推論される。このことは、金属セルを用いて気体を測定後3回真空ポンプで排気して洗滌したセルについて赤外スペクトルを測定してみると、僅かにスペクトルがみられること、また、とくに金属セルはガラスセルよりも気体の吸着力が強く、その量は分圧の大きさに比例して増加すると考えられること、および無極性気体分子では吸着現象がみられないことなどから、気体の損失は、セル壁への気体分子の吸着に起因していると考える。そのほか、長光路セルでは鏡による4回の多重反射を行なつてるので鏡面への吸収による損失も考えられる。

前述したように、1mセルではセル自体の透過率が約55%程度しかないので減光器を用いて補償光路側を減

光し、透過率80%近くまでバランスさせて櫛の直線性のよい20%~80%の間で測定している。しかし、この状態では光のエネルギーはかなり減少しており、通常の光源エネルギーの半分程度利用しているにすぎない。そこで、これを補うためスリット巾を広くすると迷光の影響が大きく効いてきて、吸光度は減少してくる。

このようなことから、1mセルにおけるペールの法則からのズレは、気体分子のセル壁への吸着現象と、長光路セル自体の透過率の低下による応答の劣化に依存しているものと考えた。

5 総 括

10cmと1mの気体セルを用いてイソブテンおよびイソブタンの定量性について考察した。10cmセルを用いた場合には、分圧と吸収強度の間に直線関係が成りたるペールの法則によく従うことを知つた。

しかし、1mセルでは分圧と吸収強度の間に直線関係ではなく、ペールの法則から著しくズレる。このズレは、気体分子のセル壁への吸着およびセル透過率の減少による光のエネルギー不足に依存していると考える。

実験にあたり、種々御便宜を賜つた木谷所長、入江分析官および天満分析官の各氏に感謝する。

本実験は東京工業試験所において行なつたもので、終始御指導下さつた佐伯課長に深謝する。

文 献

1) J.R.Nielsen: Rev,mod.phys., **16**,

30 7(1944)

2) N.D.Coggeshall, EL.Saier:

J.chem.phys., **15**, 65(1947)

3) E.L.Saier, A.pozefsky: Anal.chem.,

26, 1079(1954)

赤外線吸収スペクトルによる気体の定量分析についての考察

4) R.A.Fricdel, J.A.Queiser:

Anal.Chem., 29, 1362 (1957)

Observation for Quantitative Determination of Gases by Infrared

Spectrophotometer

MITSUO DEKI

(The Central Customs Laboratory,
531 - Iwase, Matsudo City Chiba Pref.)

(Received Feb. 1, 1967)