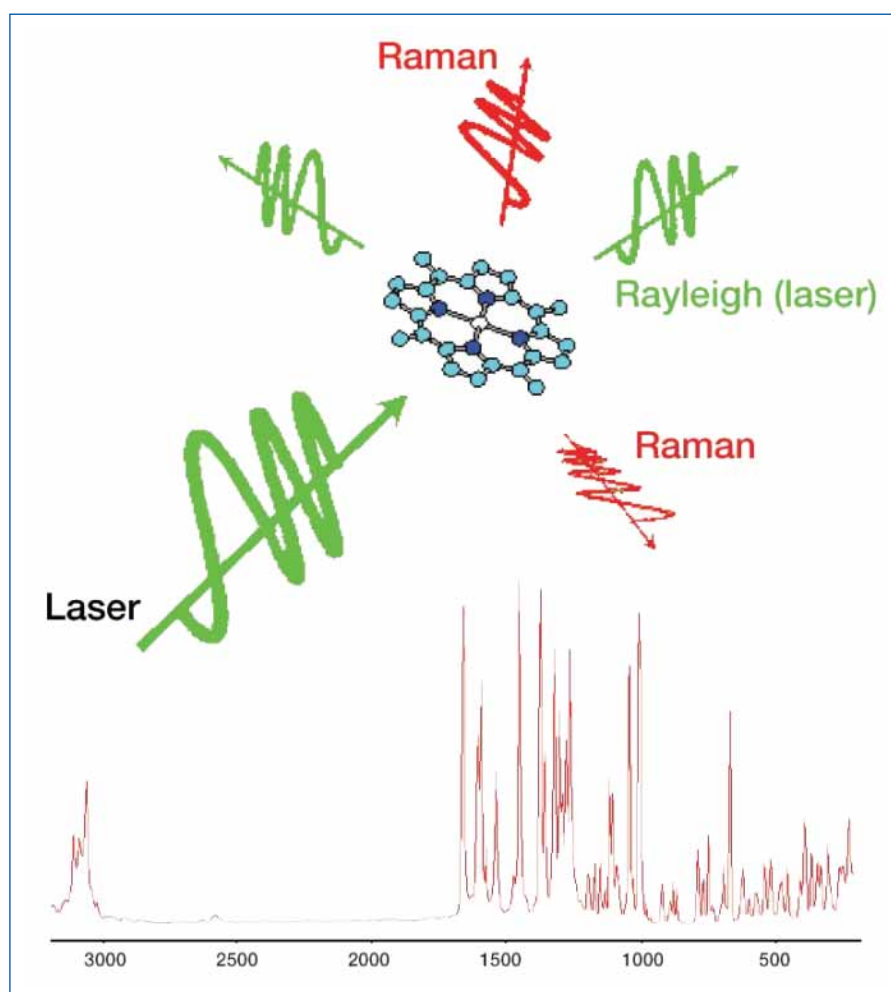


ラマン分光分析法 入門



よくある **20** の質問にお答えします

1. ラマンスペクトルは固体・液体・気体いずれからも得られるのですか？

ラマンスペクトルは固体、液体、ゲル、スラリー、粉末、薄膜など、ほとんどの分子試料から取得できます。金属の中にも、ラマンスペクトルが得られるものがあります。

気体についてもラマンスペクトルの測定は可能ですが、気体中の分子濃度は一般に非常に低いため、光路長の長いセルなどの特別なアクセサリーを必要とする場合が多くなります。

2. 混合物にもラマン分光法は使えますか？

使えます。ラマンスペクトルはいわばスペクトルの「指紋」です。混合物の中に複数の化合物が含まれている場合、ラマンスペクトルは、それぞれの化合物のスペクトルを重ね合わせたものになります。ピークの相対強度を使って、既知の化合物からなる混合物の組成に関する量的な情報を得ることができます。

化合物の正体分からない場合でも、「Spectral Stripping」やライブラリー検索などの簡単なソフトウェアのプロトコルを使えば、同定することができます。スペクトルが非常に複雑で見た目では解明できない場合でも、多くは同定が可能です。

図1は、混合物のラマンスペクトルの例で、*o*-、*m*-、*p*-の3種類のキシレンの混合物です。これは、33%の*p*-キシレン、33%の*o*-キシレン、33%の*m*-キシレンの混合スペクトルであり、ガラス瓶中の溶液を測定して得たものです。

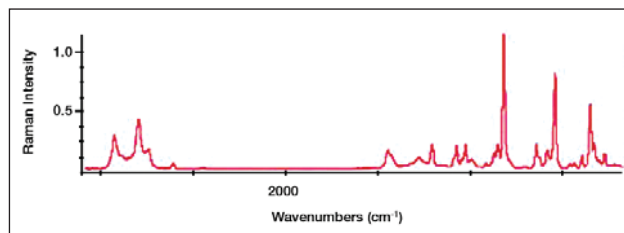


図1 *o*-、*m*-、*p*-キシレンの混合スペクトル

3. ラマン分光法は定性的なのですか、定量的なのですか？

ラマン分光法は定性的・定量的のいずれでもあると言えます。

前述のとおり、ラマンスペクトルは、分子固有の「指紋」です。スペクトルのライブラリー検索により、定性分析が可能です。

混合物の定量分析は、各バンドの相対強度を用いて行います。これは、含まれる化合物の相対的な濃度に比例しています。他に、ケモトリックスも利用できます。これらの定量分析は、対象物質の濃度が90~100%の高濃度の混合物から、ppbレベルの濃度決定まで、幅広い試料に対応できます。

4. 純粋な化学物質だと、検出器に過負荷になりますか？

過負荷にはなりません。ラマン検出器、すなわちCCD検出器は、広いダイナミックレンジを持ちます。

5. ラマン分光法は、水系試料にも有効ですか？

もちろんです。水もラマンスペクトルを出しますが、それは弱いラマン散乱です。例えば、4%のアルコール水溶液の場合、アルコールと水の両方からのシグナルを含むラマンスペクトルが得られます。水のスペクトル(96%)は、アルコール(4%)とほぼ同じ強度になります。また、水中の微量成分分析も、表面増強ラマン分光法を使って行うことができます。

6. ラマンスペクトルの取得には、どのくらいの時間がかかりますか？

試料にもよりますが、PerkinElmerのラマン分光分析装置は、いずれもほとんどの物質のラマンスペクトルを秒単位で取得することができます。図2に示したパラセタモール錠（鎮痛剤）のスペクトルは、わずか1秒で取得したものです。

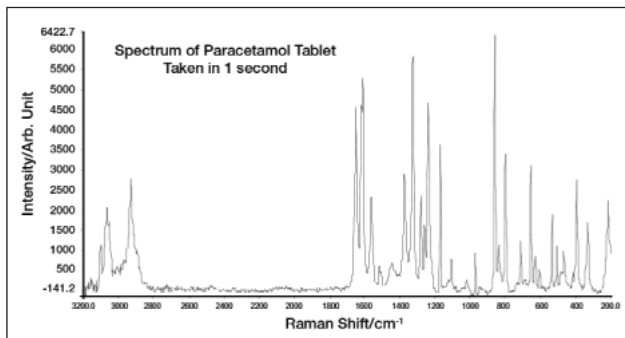


図2 パラセタモール錠のスペクトル

7. ラマン分析法には、試料の前処理が必要ですか？

通常、必要ありません。バルク状の固体、液体、錠剤、ポリマー、あるいは紙であっても、試料の前処理をほとんど、あるいは全く必要とせずに、ラマンスペクトルが取得できます。分析は、ガラス瓶、パイレックス反応槽、プラスチック容器、プリスターパック、袋などの容器を通して実施できます。図3および4をご参照ください。

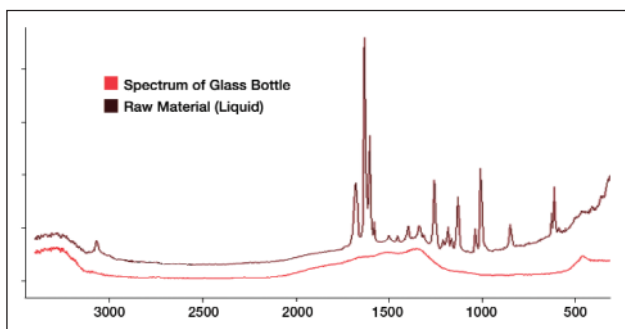


図3 ガラス瓶中の溶液スペクトル

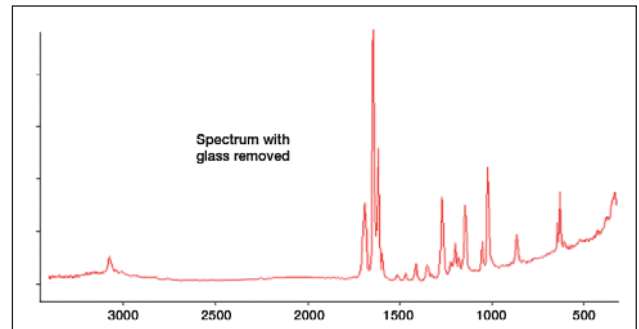


図4 ガラス瓶のデータを差し引いた溶液スペクトル

8. ラマン分析法は、ガラスやプラスチック容器を通してでも測定できるのですか？

測定できます。他にも、パイレックス反応槽、プラスチック容器、プリスターパック、多くのビニール袋など、様々な容器を通した測定が可能です。

9. 高温・低温あるいは圧力が変動するといった条件下でも、ラマン測定はできますか？

簡単にできます。PerkinElmerでは、高温や高圧下での使用のために、多様な可変温度セルや光ファイバプローブを取り揃えています。温度は500℃、圧力は3000psiを上限とした測定が簡単にできます。必要に応じて、これ以上の温度・圧力でも、特注の装置を使用すれば測定可能です。

10. ラマン分光法は、破壊解析ですか？

通常、ラマン分光法は破壊解析ではありませんが、過剰なレーザー出力を用いたり、小さなポイント（顕微鏡内）に出力が集中したりすると、破壊的になります。つまり、試料を焼いてしまうのです。FT-ラマンシステムは、高出力のレーザー（ミリワットレーザーと比較して、最大2ワット）を採用しているので、試料を損傷しないよう一層の注意が必要です。分散型レーザーラマン分光計ではレーザー出力がはるかに低いので、試料が焼けてしまう問題は少ないと言えます。試料のスポット部を大きくすること、あるいはレーザー出力を低くすることで、試料損傷のリスクは大幅に軽減されます。

11. PerkinElmerのラマン分光分析装置は、どんな種類のレーザーを使っているのですか？

PerkinElmerのラマン分光分析装置は、ナローラインの高性能785nm安定化ダイオードレーザーを搭載しています。785nmのレーザーは、卓越した感度を実現し、試料蛍光の発生を最小限にとどめます。

レーザーに関するその他の情報:

レーザーの線幅は？

線幅は0.03nmです。

誘導放出のバックグラウンドは？(レーザーの中心波長から何デシベルですか?)

誘導放出のバックグラウンドの例は、図5をご覧ください。

ノイズレベルおよび長期不安定性は？

信号対雑音比:40dB以上、相対強度ノイズ: $-100 \text{ f} < 1 \text{ GHz}$ 、安定性:0.1nm

試料に照射するレーザー出力は調整可能ですか？

可能です。100mWから5mWの間で、ソフトウェアで調整可能です。

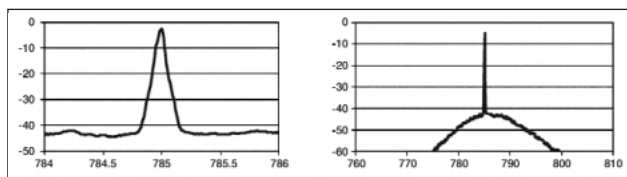


図5 誘導放出のバックグラウンドの例

12. 回折格子の線密度は？

PerkinElmerのRaman400シリーズは、エシェル分光器を搭載しており、可動パーツを使わずに、高分解能でスペクトル領域を完全にカバーします。このエシェル分光器の仕組みについては、<http://www.perkinelmer.com/raman>にテクニカルノート掲載しておりますのでご参照ください。

エシェル格子の線密度は、従来のラマン分光器の格子線密度と直接比較はできません。エシェル格子は、約60本/mmという非常に特殊な格子です。その格子はレターボックスの形をしていて、入射光に対して大きな角度を持つように配置されます。このコンフィギュレーションが、もう一つの「クロス分散」格子とともに、通常の1/4M分光器の1800本/mm格子に匹敵する高い分散を実現しています。

エシェル分光器は、一回の測定だけでスペクトル全域を高分解能でカバーします。これと同等の領域および分解能を従来型の1800本/mm格子を搭載した分光器で得ようとすると、5つのスペクトルを別々に測定して、1つのスペクトルにまとめなければなりません。エシェル格子は一回の測定でこれができるため、迅速かつ高品質のデータ取得が可能です。

Raman200シリーズは、従来型(ツェルニターナ型)分光器を備えています。こちらのシステムは、600本/mm回折格子を使用しています。

13. レイリーフィルタリングは、どんなタイプを使っていますか？

非常にシャープな高性能エッジフィルターを採用しています。このエッジフィルターは、光学密度(OD)6という優れた遮断効率を実現し、ユーザーによって微調整をしなくても、 95 cm^{-1} までの分析が可能です。環境に対しても影響なく、ホログラフィック・フィルターと違って、製品寿命の時まで安定性が保たれます。OD値は、1つのレーザー波長でOD値12となります(レイリーフィルタリング×2枚、それぞれがOD値6)。

14. ラマン製品に使われているCCD検出器の詳細な仕様は？

PerkinElmerが採用するCCDには、前面照射CCD、オープンエレクトロードCCD、ディープディプレッションCCDがあります。様々なCCDの詳細なテクニカルノートは<http://www.perkinelmer.com/raman>をご覧ください。

15. 例えばマルチウェルプレートを使ったものなど複数試料の分析において、オートフォーカス機能を使って各試料のフォーカスを最適化することはできますか？

もちろんできます。オートフォーカス機能は、自動的にすべてのポイントに適用されます。マルチウェルプレート中の各試料をマッピングするようにシステムを設定すると、各マップの中心点もしくは各マップのすべての点にオートフォーカスを適用することができます。

16. ラマン分光法で、異なる多形体を区別することはできますか？

RamanStationおよびRamanMicroシステムに内蔵のビデオカメラを使えば、異なる多形体の形態変化を視覚的に観察することができます。多形体のラマンスペクトルは異なっていますが、多くの場合その違いは小さく、スペクトル域のどこに違いが検出されるかは試料によります。RamanStation400は、100から3000 cm^{-1} までという広い波数域に加えて、恒常的に実現する高スペクトル分解能により、ピーク位置およびピーク強度のどんな変化も確実にとらえます。

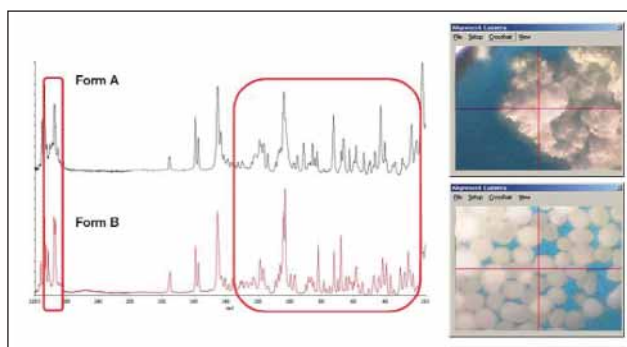


図6 異なる多形体の可視画像とラマンスペクトル

17. どんなタイプのラマン分光分析装置がありますか？

ラマン分光分析装置には、卓上型、光ファイバー型、顕微鏡型の3タイプがあります。PerkinElmerでは、この3タイプすべてを取り揃えています。

ベンチトップ型:RamanStation™

光ファイバー型:RamanFlex™

顕微鏡型:RamanMicro™

これらの装置の製品カタログおよび技術仕様書は、我が社のホームページ<http://www.perkinelmer.com/raman>をご覧ください。



図7 光ファイバープローブの利用例

18. ユーザー自身がLabVIEW™プログラムを作成して、システムを制御することは可能ですか？

可能です。制御ができるLabVIEW™ドライバをご用意しています。測定のセットアップ、測定の開始、バックグラウンド測定などが可能です。また、LabVIEWインターフェイスを使って、オートフォーカスや電動XYZステージの制御も可能です。

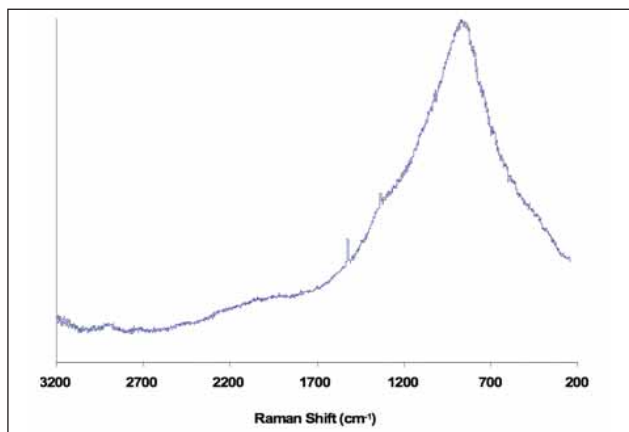


図8 高い蛍光性を持つインク試料のラマンスペクトル

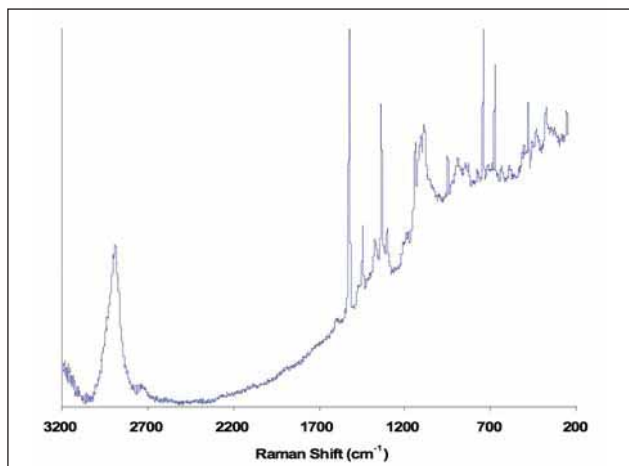


図9 2分間のフォトブリーチングによって蛍光が減少した例

19. 蛍光は問題になりますか？

蛍光はしばしばラマンスペクトルの妨害になります。Near-IR 785nmレーザーの使用により蛍光の影響はかなり軽減されますが、それでも若干の問題は残ります。フォトブリーチングで蛍光を微小レベルにまで軽減し、自動ベースライン補正で残りの蛍光によって歪んだベースラインを補正できる場合も多くあります。これら2つの機能は、PerkinElmerのSpectrum™ソフトウェアに含まれています。図8・9・10は、フォトブリーチングおよび自動ベースライン補正の効果を示したものです。フォトブリーチングと自動ベースライン補正に関するテクニカルノートは、<http://www.perkinelmer.com/raman>をご覧ください。

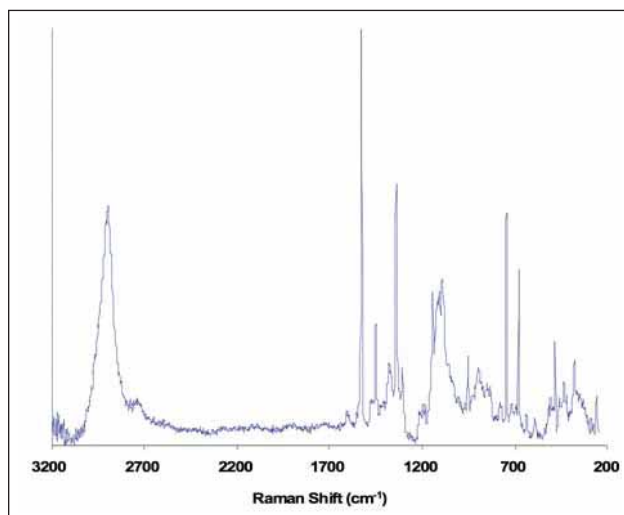


図10 自動ベースライン補正によって残りの蛍光による影響が取り除かれた例

20. ラマンイメージングとは何ですか？ どのように利用できますか？

ラマンイメージングとは、ケミカルイメージングの一つです。決まったポイント間隔（空間分解能）で試料を走査して、多点測定を行います。この方法によって得られた多数のラマンスペクトルによる面分布画像が得られます。

この画像の中では、ラマン強度が高い領域を1つの色（通常は赤）で、強度が低い領域を別の色（通常は青）で示すことができます。この色のバリエーションで、試料中の同じ物質の濃度差を表す場合や、化学組成の違いを表す場合もあります。画像の元になっているピクセル1つ1つが、試料上のそのポイントに関するラマンスペクトルです。

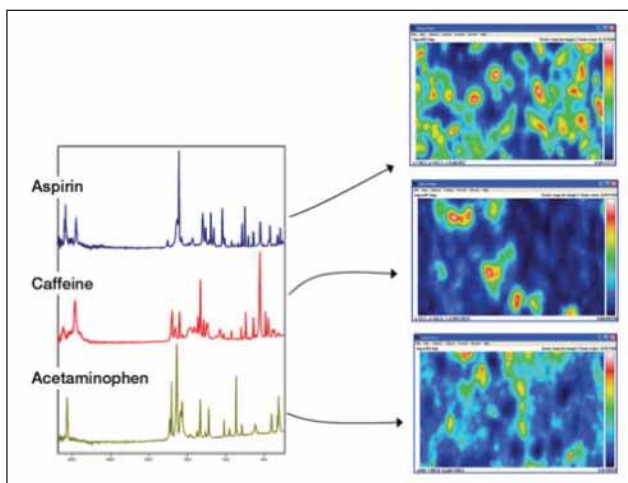


図11 錠剤各成分別イメージング例

Spectrumソフトウェアによって、これらの個々のスペクトルを表示し、試料内の各成分の分布画像を作成することもできます。試料の可視画像は、内蔵のビデオカメラと電動ステージを使って取得できます。ラマンイメージが取得できる領域は、図11に示した可視画像と同程度です。

この技術は、試料内の成分分布を調べたい研究者の期待に応える技術です。典型的な用途例としては、錠剤における化合物の分布や、地質試料の鉱物分布、複合材料内の化合物の分布などがあります。

*記載の会社名および商品名は、各社の商標または商標登録です。
*仕様・外観は予告なしに変更される場合があります。ご了承下さい。

パーキンエルマーの製造する分析機器およびシステムは、ISO9001の認証を受けた工場で開催・製造されています。

