

論文

材料分析におけるラマン分光の優位性

篠田 勉*¹⁾ 吉川光英*²⁾

Advantages of Raman spectroscopy over infrared spectroscopy in material analysis

Tsutomu SHINODA and Mitsuhide YOSHIKAWA

Abstract As well as infrared absorption, Raman scattering is generated by the vibrational motion of molecules. However, Raman spectroscopy is not so popular for the chemical analysis of materials as is infrared spectroscopy. We measured the Raman spectra of thirty-four substances with a near infrared FT-Raman Spectrometer. These spectra were compared with the infrared absorption spectra of these compounds. Three prominent features of the Raman spectroscopy were manifested, which are narrow line widths, water compatible and easy sampling. In the case of boron nitride, the full width at half the maximum (FWHM) of Raman scattering peak at 1366 cm^{-1} was almost one-tenth of that of infrared absorption band at 1375 cm^{-1} . Sodium sulfate was detectable in the aqueous solution of concentration of 0.1 w/v% by the Raman scattering peak at 982 cm^{-1} . Ammonium acetate could be identified in being packed in a polyethylene bag.

Keywords Near infrared FT-Raman spectroscopy, Raman scattering, Infrared absorption, Narrow line width, Water compatible, Easy sampling

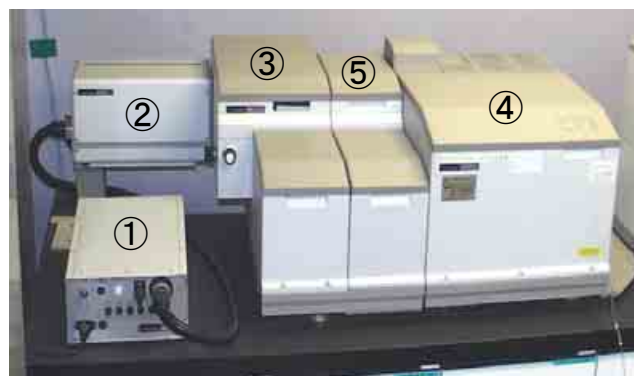
1. はじめに

ラマン散乱と赤外吸収はどちらも分子振動に基づいており、選択率が異なることから互いに相補的な情報を与える。しかし、ラマン散乱を測定するラマン分光は、材料分析の手段として赤外分光ほど普及していない。我々は(財)東京都中小企業振興公社 城東地域中小企業振興センターの近赤外ラマン分光装置(図1)を用い、材料分析におけるラマン分光の優位性について、赤外分光と比較して検討した。なお、近赤外ラマン分光は、可視光を励起光とするラマン分光に比較して、蛍光の影響を受けにくい特長を有している。

2. 実験方法

2.1 装置

実験に使用したパーキンエルマー社製 Spectrum 2000R 近赤外フーリエ変換ラマン分光装置の主な仕様を表1に示す。光源の発振波数 9395 cm^{-1} は波長にすると 1064 nm であり、これとラマンシフトから散乱光測定波長範囲は $1076\sim 1696\text{ nm}$ となる。測定条件は、特に断ら



①Power Supply, ②Laser, ③Sample Compartment, ④Optical Module, ⑤Detector Area.

図1 近赤外ラマン分光装置

ない限り、励起光入射角度 180 度、分解能 4 cm^{-1} 、積算回数 16 回とした。

試料を試料室にセットするアクセサリーには、粉体用の Powders or Crystalline Substances Accessory, 固体用の Continuous Solids and Films Accessory, 液体用の Large-Volume Liquid Sampling Accessory, 及び少量液体用の Low-Volume Liquid Sampling Accessory の4種類がある。今回は他のアクセサリーより $2\sim 4$ 倍ラマン強度が増大する Low-Volume Liquid Sampling Accessory を主に使

*¹⁾ 材料技術グループ

*²⁾ 城東地域中小企業振興センター

表1 ラマン分光装置の主な仕様

励起光源	Nd:YAG レーザー (発振波数 9395 cm ⁻¹)
パワー	10~1200 mW
励起光入射角度	90°又は 180°
ラマンシフト	100~3500 cm ⁻¹
検知器	InGaAs

用した。このアクセサリーの試料容器である Low-Volume Liquid Sphere を図2に示す。外径7 mm, 内容積約 0.14 ml の下部のガラス球に試料を充填して測定した。

装置定数を補正してもピーク位置に変化が無かったこと、及び 200 cm⁻¹以下の低波数領域の強度の再現性がスペクトル補正によってかえって低下したことから、スペクトルは未補正で示した。また、図1のラマン分光装置はフーリエ変換赤外分光光度計と光学系を共有しており、赤外分光分析も本装置を用いて行った。



図2 ラマン分光の少量液体用試料容器

2.2 試薬

試薬は市販品をそのまま使用した。今回ラマン分光した 34 の試料をまとめて表2に示す。なお、これらすべての試料について、蛍光による妨害は認められなかった。

表2 ラマン分光に用いた試料

水溶液 (6 試料) 安息香酸ナトリウム, 酢酸, 酢酸アンモニウム, 酢酸ナトリウム, ヘキサメタリン酸ナトリウム, 硫酸ナトリウム.
セラミックス粉 (6 試料) アルミナ, 炭化ケイ素, チタン酸バリウム, 窒化ケイ素 (α相, β相), 窒化ホウ素.
シート (4 試料) ポリエチレン (PE), メタクリル樹脂 (PMMA), フッ素樹脂 (PTFE), シリコンゴム.
その他 (18 試料) 安息香酸ナトリウム, 酢酸, 酢酸アンモニウム, 酢酸ナトリウム, ヘキサメタリン酸ナトリウム, 硫酸ナトリウム, 硫酸バリウム, カボチャ粉, 大豆粉, 煮干し粉, ガラスビーズ, コバルト超微粉末, 二酸化ケイ素, カーボン, 活性炭素, グラファイト, シクロヘキサン, PTFE 粉.

3. 結果

表2に示した試料のラマンスペクトルと赤外吸収スペクトルを比較し、材料分析におけるラマン分光の優位性を明らかにした。以下、狭い半値幅、水溶液の濃度測定、及び非破壊分析の3点について、特徴的なスペクトルを挙げて結果を述べる。

3.1 狭い半値幅

ラマン散乱と赤外吸収はどちらも分子振動に基づくものの、その選択率は異なる。ラマン散乱は分極率が変化する分子振動に活性を示すのに対して、赤外吸収は双極子モーメントが変化する分子振動に活性である。選択率が異なるため同じ振動に基づくピークを比較することはできないが、一般にラマン散乱のピークは赤外吸収に比較してシャープであった。この傾向は無機化合物について特に顕著に認められた。

具体例として図3に窒化ホウ素 (BN, 白色粉体) のラマン散乱及び赤外吸収スペクトルを示す。どちらも 1400 cm⁻¹付近にのみ強いピークをもつ単純なスペクトルを与えた。ピーク位置はラマン散乱が 1366 cm⁻¹, 赤外吸収は 1375 cm⁻¹と比較的近い値であったが、半値幅はそれぞれ 10.3 cm⁻¹, 102.6 cm⁻¹と大きく異なった (赤外吸収の半値幅は吸光度表示の値)。ラマン散乱は赤外吸収の約 1/10の半値幅であった。こうした結果は、分極率が変化する分子振動のほうが、双極子モーメントが変化する振動よ

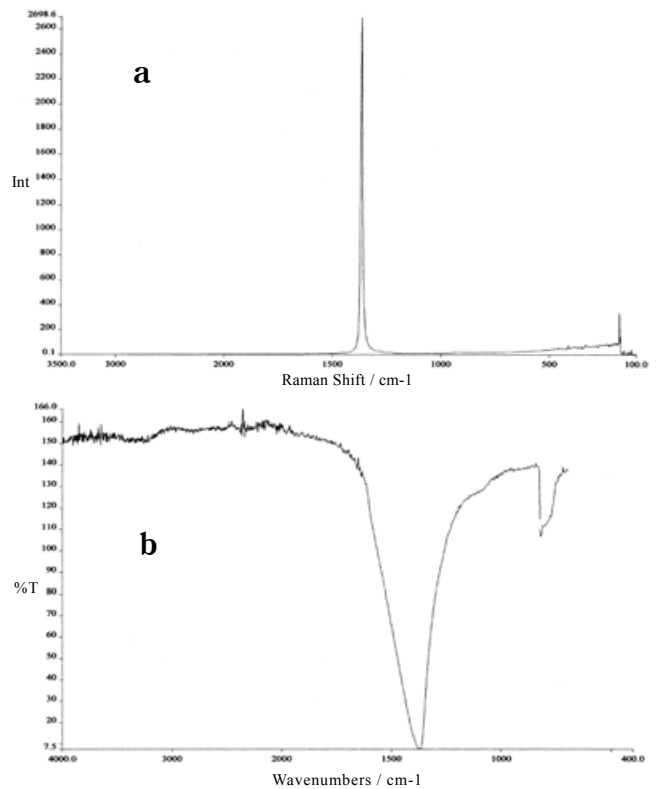


図3 窒化ホウ素のラマン散乱(a)及び赤外吸収(b)スペクトルー赤外吸収は縦軸透過率表示.

り、周囲の影響を受け難い結果と考えられる。ラマン散乱及び赤外吸収スペクトルにおいて、ピーク位置は物質の同定に使われる重要な数値である。ピークがシャープなほど正確な同定が可能となることから、ラマン分光法は分析手段として優れていると判断される。

3.2 水溶液の濃度測定

図4はレーザーパワーを変えて測定したチタン酸バリウム (BaTiO_3 , 白色粉体) のラマンスペクトルである。この図から、ラマン散乱強度はレーザーパワーに比例して増大することが分かる。しかし、パワーを大きくすると試料によってはダメージを受けた。例えばサラン繊維を200 mWのパワーで測定したところ、レーザーによる熱で繊維が融けて直径約0.12 mmの穴が開いた。パワーを500 mWに上げると穴は直径約0.5 mmに広がった。

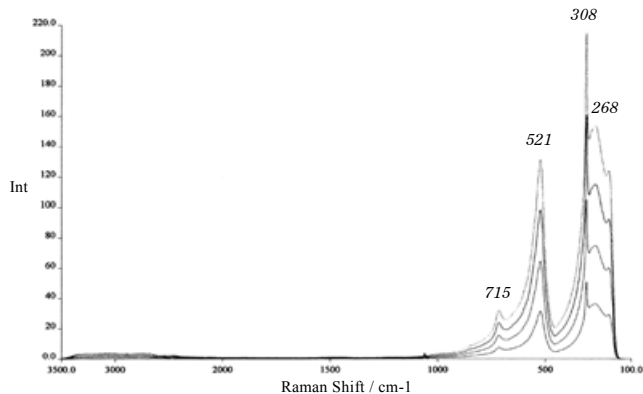


図4 チタン酸バリウムのラマンスペクトル—レーザーパワー：下から 50, 100, 150, 200 mW.

一方、水溶液の場合は、例えば10 w/v%硫酸ナトリウム (Na_2SO_4 , 無色結晶) 水溶液を1000 mWで測定してもダメージは認められず、 982 cm^{-1} のピークは正常に観測された(図5bの☆印のピーク)。水溶液のように近赤外光を吸収せず、熱の拡散が速い試料はダメージを受け難いと考えられる。

レーザーパワーを1000 mWとし、硫酸ナトリウム水溶液の濃度を変えて測定したところ、0.1 w/v%の低濃度までピークは認められた(図5c)。重水を使用して、硫酸ナトリウムの重水溶液として測定すると、ピークの位置は変化せず、強度が約4倍増大した(図5d)。ラマンシフトで 982 cm^{-1} の光は 8413 cm^{-1} (1189 nm)の光に相当する。この光の透過率は軽水中より重水中の方が高いことから、散乱光強度が異なった原因は光の減衰の違いによると考えられる。なお、硫酸ナトリウム水溶液の 982 cm^{-1} のピークは、硫酸イオンの全対称伸縮振動に帰属されており、固体状態では 994 cm^{-1} に観測された(図5a)。

図6は10 w/v%硫酸ナトリウム水溶液の赤外吸収スペクトルである。ゲルマニウム(Ge)を窓材にした顕微ATR

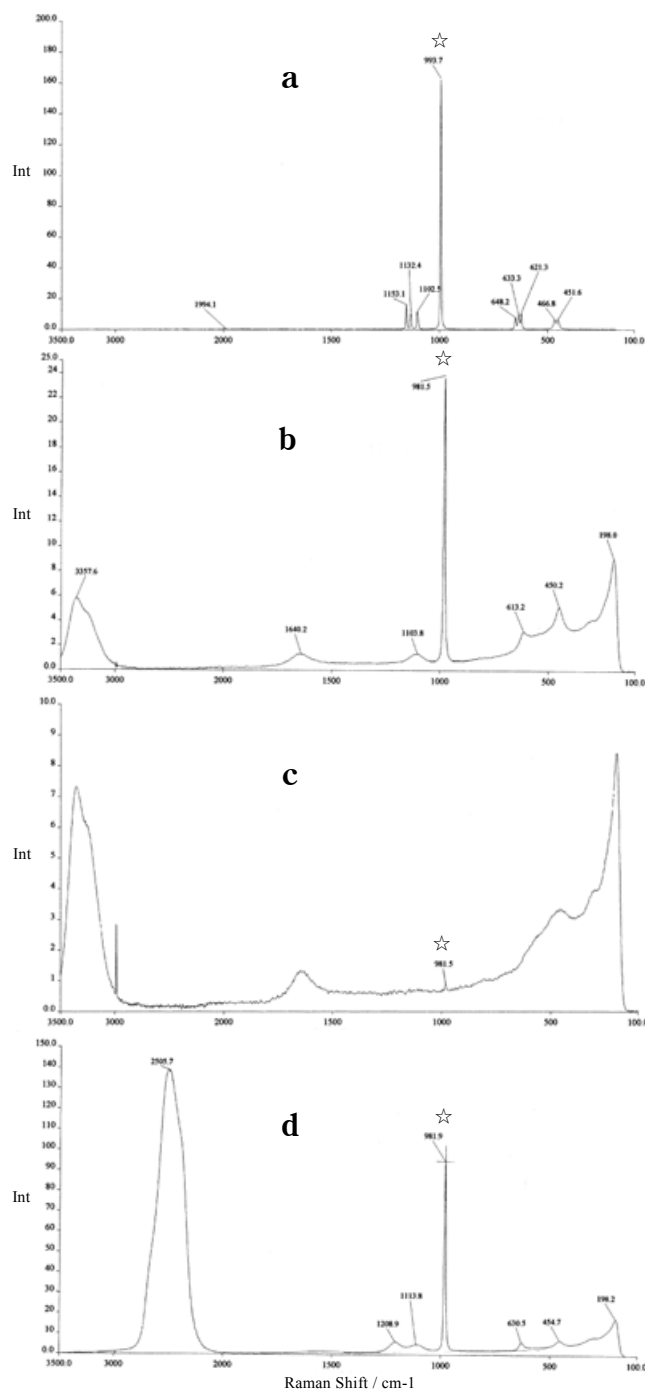


図5 硫酸ナトリウムのラマンスペクトル—a: 固体, b: 10 w/v%水溶液, c: 0.1 w/v%水溶液, d: 10 w/v%重水溶液.

法により測定した。☆印の 1100 cm^{-1} のピークは硫酸イオンの三重縮重伸縮振動に基づく吸収である。このピークが認められる濃度の下限は1 w/v%程度であった。

3.3 非破壊分析

ポリエチレン(PE)のラマン散乱強度について、厚さ依存性を調べた結果を図7に示す。試料に市販品の厚さ1, 2, 3, 5 mmのPEシートを用い、Continuous Solids and Films Accessoryにセットして測定した。強度の再現性が

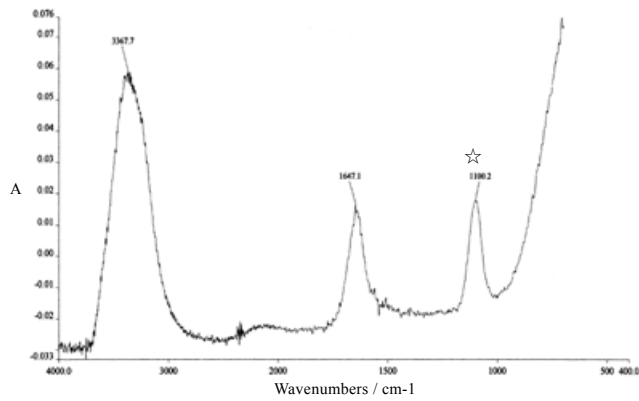


図6 10 w/v%硫酸ナトリウム水溶液の赤外吸収スペクトル—顕微ATR法, 縦軸吸光度表示 (☆印は硫酸イオンに基づく吸収).

悪いものの, ラマン散乱強度は厚さ 3~5 mm 程度まで厚さとともに増大した。メタクリル樹脂(PMMA), フッ素樹脂(PTFE), 及びシリコンゴム(ポリジメチルシロキサン) についても同様な厚さまで強度の依存性が認められた。

図8a は市販のポリエチレン製の袋(株生産日本社製ユニパック)に酢酸アンモニウム($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 無色結晶, 潮解性)を充填して測定したラマンスペクトルである。袋の厚さは40 μm であり, 袋のみのラマンスペクトルは図8bとなる。図8aのスペクトルの☆印はこの袋に基づくピークであるが, その影響は小さく, 全体としては酢酸アンモニウムと同定できるスペクトルとなっている。すなわち, プラスチックの袋に入れた状態でラマン分光しても, 内容物の同定が可能である。赤外分光では試料をこのような状態で測定することは不可能である。

最後に, ラマンスペクトルが得られなかった例を示す。図9はレーザーパワーを変えて測定した炭化ケイ素(SiC, 灰色粉体)の結果である。強度がレーザーパワーに比例せず, しかも低波数側の強度が低下する, このような現象は試料の発熱が原因である。同様な結果は, カーボン, グラファイトなどでも認められた。

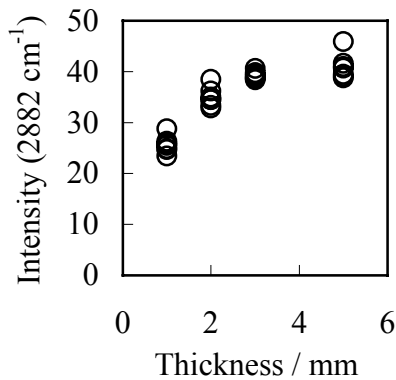


図7 ポリエチレンシートの厚さによるラマン散乱強度の変化

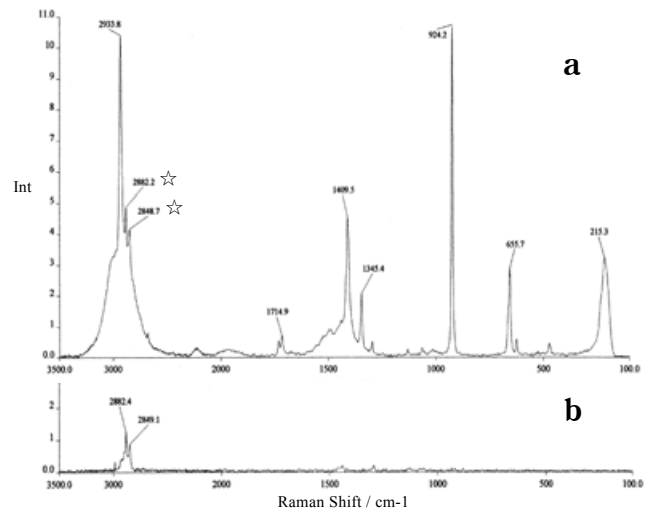


図8 ポリエチレン袋(b)及びその袋に充填した酢酸アンモニウム(a)のラマンスペクトル—縦軸同一スケール (☆印はポリエチレン袋によるピーク).

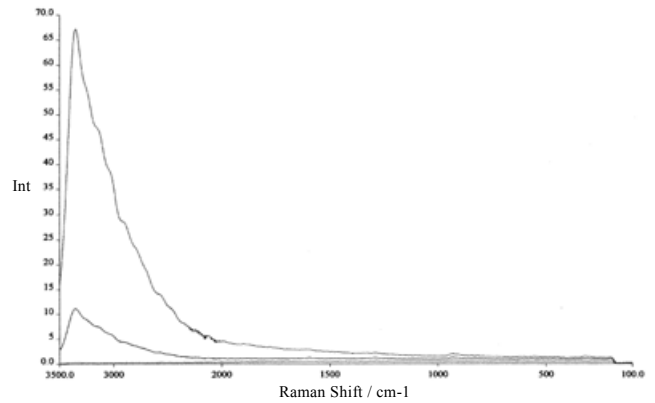


図9 炭化ケイ素のラマンスペクトル測定結果—レーザーパワー: 下から 25, 50, 75 mW.

4. まとめ

34種類の試料を測定して, 近赤外ラマン分光は以下の特長を有していることを明らかにした。

- ① 赤外吸収と同様に, 共有結合を有する有機材料や無機材料など, 種々の材料について適用できる。
- ② 赤外吸収より狭い半値幅のピークを与える。
- ③ 水溶液やガラス容器中, あるいはプラスチックフィルム中などのサンプルを, そのまま非破壊で分析できる。

参考文献

- 1) R. L. McCreery: Raman Spectroscopy for Chemical Analysis, Wiley & Sons (2000).
- 2) J. D. Ingle, Jr and S. R. Crouch: Spectrochemical Analysis, Prentice Hall (1988).
- 3) Spectrum GX Raman FT-IR User's Guide, Perkin Elmer.

(原稿受付 平成15年7月16日)