

ラマン / FTIR 一体型顕微分光装置 LabRam-IR

LabRam-IR - An Affordable Combination System

Fran Adar^{*1}, Gwenaelle Le Bourdon^{*2}, Andrew Whitley^{*1},
Hans Juergen Reich^{*2}, Juichiro Ukon^{*2}

^{*1}Jobin Yvon Inc., ^{*2}Jobin Yvon S.A.S.

要旨

ホリバグループのひとつであるジョバンイボン社のラマン / FTIR 一体型顕微分光装置 LabRam-IR は、2002 年 3 月のピッツバーグ・コンファレンスで金賞を受賞した。LabRam-IR は、分散型ラマン分光分析と FTIR とを一体化した顕微分光装置である。本装置は、ジョバンイボン社独自の共焦点技術 (Same Spot™) によって、サンプル上の同一微小領域のラマンと FTIR の両方のスペクトルを、試料を移動させずに測定できる点が最大の長である。2 種類の機能を合わせ持った分析システム (SynerJY™) は、ラマンないしは FTIR のいずれか一方だけでは取得が困難な、新たな情報を得られるものと期待されている。

Abstract

Jobin Yvon were the proud recipients of the Gold Award for the best new product, the LabRam-IR, at the Pittsburgh Conference (Pittcon) in March this year. This honor was the result of a rapid development project undertaken by the Jobin Yvon Raman team, headed by Hans Juergen Reich, in Villeneuve d'Ascq. The LabRam-IR is a combination dispersive Raman and FT-IR microscope system. Same Spot™ Technology allows both a Raman and FT-IR spectrum to be measured from the same place on the sample without having to move or transfer the sample. The SynerJY™ of the two tools will provide solutions to problems where the information from either technique is incomplete.

1 はじめに

ラマン分光分析法 (ラマン法) と赤外線吸収分析 (IR 法) は、分子や結晶の振動スペクトルを測定する分光分析法である。

IR 法は、赤外線のエネルギーレベルが物質の分子振動のエネルギーレベルと一致した時に、赤外線が試料に取り込まれるという光の吸収を利用して直接エネルギーを求める方法である。

一方、ラマン法は、特定のエネルギーを持つレーザー光が試料によって散乱される時、散乱光の中のわずかな光の一部のエネルギーが分子の運動エネルギーとして消費され、波長が変わること (ラマン散乱) を利用し、光のエネルギーの差を求める方法である。

2 種類の散乱を比較するラマン法は、IR 法よりも効率の良い分析方法である。このため、近年までは、ラマン法は IR 法より使われる機会の少ない分析手法だった。

しかし、IR 吸収とラマン散乱とは得られる情報には大きな差があり、最近のハード・ソフト技術の進歩のおかげで、ラマン法が幅広く利用されるようになってきた。

ラマン法には次のようなメリットがある。

- ・ 顕微法により μm オーダの空間分解能がある。
- ・ 面倒な前処理の必要がない。非接触分析が可能
- ・ ガラスやポリマーのような透明容器や水溶液のような溶媒との適合性が良い。in-situ 分析が可能
- ・ 不飽和結合のような異種感応基に感度がある。無機物の分析が可能

1990 年代の CCD 検出器やホログラフィック・フィルタの技術の進歩により、ラマン法への関心が高まり、実用化が劇的に進んだ。ジョバンイボン社は 30 年以上にわたりラマン分光分析装置を世に送り出している。1991 年に顕微レーザーラマン分光分析測定装置 LabRam シリーズを導入したことによりジョバンイボン社の地位を確固たるものにした。現在では、LabRam シリーズ (LabRam IB, LabRam INF, LabRam HR) がラマン市場で最も普及している。

LabRam-IR を使うと、同一微小領域の IR とラマンの両方のスペクトルを容易かつ迅速に測定することができ、両者の相乗効果に基づく新たな情報が得られる。従来、顕微赤外分光分析は種々のサンプル (食品包装、法的証拠、塗料) の有機物の同定に用いられてきたが、金属酸化物等、無機物には適さなかった。この点、ラマン法を使うと鉄やチタンの酸化物などを容易に同定することができる。

2 マイクロメータースケールの顕微鏡分析

従来、光学顕微鏡は可視光による観察しかできないため用途が限定されていた。化学的な情報がないと試料の同定が主観的になるケースが少なくない。このため、試料の化学的構造に由来する顕微鏡的なスペクトル情報を提供するために、顕微ラマン及び顕微FTIRが開発された。これにより分子や結晶の正確な特性評価と同定が可能となる。分析領域と非分析部分とを弁別する能力を示す空間分解能は、分析に使用する光の波長によって左右される。FTIRの回折限界が20～40 μm であるのに対し、ラマンでは回折限界は1 μm まで小さくなる。

従来、これらの分析方法の中でどちらか一方、つまりラマン分光分析装置または赤外線分光分析装置のうちの一つだけが顕微鏡と一体化されて、同定や特性評価装置として提供されてきた。しかし、これら二つの分析方法は相補的な関係にあり、それぞれにメリットとデメリットがあるため、ユーザは独立した2種類の装置を購入する必要があった。このため、分析担当者にはより広範な経験が要求され、その上、分析室では大きなスペースと投資が必要となっていた。

LabRam-IRは1台の装置で両方のスペクトルを測定することができる。本機は2種類のモードを簡単に切り替えることができ、ジョバンイボン社独自のSameSpot™ analysisによってサンプルの移動や装置の調整をしないで同一微小領域の分析ができる。これらの機構により、光学顕微鏡、FTIR、ラマン、レーザー誘起蛍光、及び光発光マイクロ分析という合計5種類の複合分析(MMA)が可能となった。

3 LabRam-IRの特長

LabRam-IRが開発される以前に、光ファイバーと組み合わせた顕微ラマン装置が試作されたことはあったが、ラマン分光分析機能に制限があった。2種類の分析装置が完全には統合されておらず価格も倍となり、結局は市場を獲得することはできなかった。

LabRam-IRでは、FTIR機能がラマン顕微分光装置にアクセサリモジュールとして付加されており、どちらの機能も低下させることなく、トータルコストも約1.5倍程度にしかならず安い。その上、LabRam-IRの設置スペースは、基本的なLabRamの本体装置1台分と付属するFTIR用顕微鏡だけである。このスペース削減の経済効果は、現場では見過ごすことができない利点である。特に、実験室の地代が極めて高い医薬や半導体関連の会社ではこのメリットは大きい。

共焦点型顕微ラマンであるLabRam-IRは、ミクロンオーダーの空間分解能(面及び深さ方向)を有している。また、精密なサイン駆動系、高感度のCCD検出器、二つの分解能の異なる回折格子、レーザー・ノッチフィルタなどの効率の良い光学系で構成されている。

顕微FTIRでもあるLabRam-IRは双眼顕微鏡が標準装備であり、TVカメラだけでなく接眼レンズでも試料を観察することができる。白色光を使った透過像や位相差像と反射像の両方の観察が可能である。

LabRam-IRは波長設定に互換性を持たせて設計されており、ラマン及びレーザー蛍光分析に使われる大部分の励起波長領域に対応可能である。2種類の回折格子を使い分けることにより、種々の波長や分解能が選択できるため、レーザー誘起ラマン分光分析や蛍光分光分析を最適条件で行うことができる。

電動式のXYZ軸駆動と独特の画像マッピング装置を顕微ラマン装置一式に組み込むことにより、ミクロン単位の詳細なラマン情報を得ることが可能である。

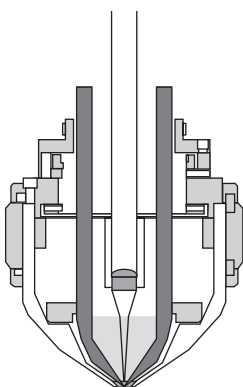
FTIRモジュールは、すべてのLabRam型顕微ラマン分光分析装置と容易かつ効率的に結合できるようにコンパクトに設計されている(図1)。光学系とエレクトロニクス系のすべてがLabRam本体に組み込まれており、機器設置スペースの最少化が図られている。テレビカメラは、ラマン及びIRの両方の視野をカバーしており、分析領域の設定や調節が容易である。



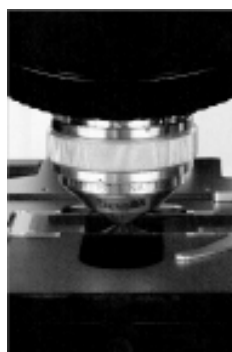
図1 ラマン・赤外線一体型顕微分光装置 LabRam-IR

高感度かつ高性能分析を実現するために、特別仕様のIR用対物レンズが顕微鏡に組み込まれている。FTIRモードを選択すると、標準のラマン用対物レンズと自動的に切り替えられる。サンプルの性状に応じた最適条件で測定するために、接触しないしは非接触型の対物レンズのいずれかを使い分けることができる。

接触型の全反射ダイヤモンド対物レンズは独特の構造を持っており、レンズをサンプルと接触させることで微小領域のIRスペクトルを得ることができる(図2)。この光学系は、いろいろな用途を想定して使いやすいように設計されている。例えば、厚くて半透明の材料、水溶液、液相に浸漬した生物あるいは電気化学材料、化粧品を使用した皮膚、表面を被覆された材料なども、LabRam-IRの測定対象となる。



(a) レンズの構造
: サンプルと接触するダイヤモンド窓と屈折率を調整した全反射型 ZnSe プリズム



(b) レンズの外観

図2 接触型の全反射ダイヤモンド対物レンズ

非接触IR測定用としては高効率の全反射対物レンズが使われる。この光学系は、対物レンズを変えずに、同じ微小領域のラマン / IR スペクトルを測定できるように特別に設計されている。このため装置の操作やサンプルの前処理が大変容易である。

以上、LabRam-IR には次のような特長がある。

- ・ サンプルを動かすことなくラマン及びFTIR 分析ができる。
- ・ 同一小領域のラマン及びFTIR を確実に測定できる。
- ・ 分析時間が短縮できる。
- ・ 機器設置面積の節約ができる。
- ・ 分析にかかるトータル費用の節約ができる。

4 応用例

LabRam-IR は、ラマン / FTIR スペクトルの両方を迅速に測定することから、非常に幅広い分野において微小分析が可能となる。特に、法科学の分野では、ラマンとIRの2種類のスペクトルの照合と同一が微量の証拠物件の解析に有効である。振動スペクトル分析から、生物、無機物、ポリマーから薬物までいろいろな化合物のスペクトル情報を速やかに求めることができる。非接触で非侵襲性のあるラマン法によれば 証拠としての形態が保存される。その上、LabRam-IR は、微小領域から粒子状物質まで、あらゆるサンプルのラマン及びIRの相補的な情報を測定することが可能である。

分析の対象となり得る材料としては、ガラス、塗料及び顔料、鉱物(酸化物、水酸化物、硫化物、炭酸塩、硫酸塩、燐酸塩)、ポリマー、爆薬、繊維、化学残渣、微粒子(包含物を含む)、麻薬、規制薬物、及び半導体等が多数含まれる。

製薬業界も、LabRam-IR が得意とする分野である。設置場所を節約できるという利点のほかに、Same Spot™ 技術による多くの利益が得られる。例えば、ラマンとIRスペクトルは、いずれも配向依存性を持つため、全く同じ方向に配向した結晶のスペクトルを得ることが必要となる場合がある。LabRam-IR はサンプルを動かすことなく2種類の測定が可能のため、高精度で安定した結果が得られる。

図3はナイロン6とPEG(ポリエチレングリコール)の共重合体であるハイドロフィルのラマン及びIR スペクトル、ならびに白色顔料として使用されるTiO₂ の二つの形態のラマンスペクトルを示す。この測定例からはいくつかの知見が得られる。特に、ラマンスペクトルはよりシャープになる傾向があるので、重なり合うバンドの分離は容易である。

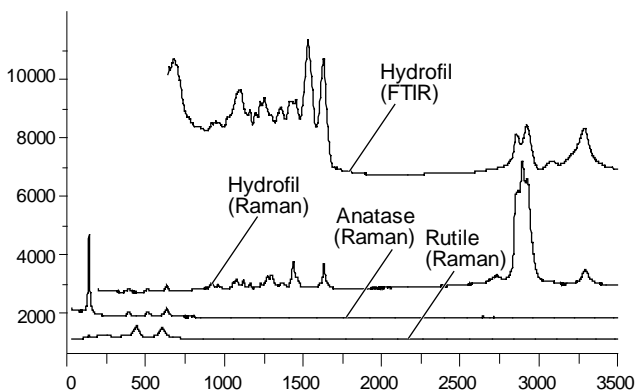


図3 ハイドロフィルのラマン及びIR スペクトル、並びにTiO₂ の二つの形態(AnataseとRutile)のラマンスペクトル

一方、-NHバンド(約 3300cm^{-1})とアミドIバンド(1650cm^{-1})の感度はラマンよりもIRの方が高い。ここで注目すべき違いは、 395cm^{-1} 、 515cm^{-1} 及び 635cm^{-1} 付近に酸化物のバンドが現われる点である。アナターゼとルチルのスペクトルから、チタニア顔料はアナターゼの形態で存在していることがわかる。

図4は胆石のラマンスペクトル(下)とIRスペクトル(上)を示す。ラマンスペクトルは 532nm のレーザー光で励起され、 600cm^{-1} 以下の情報もとらえることができる。第一の例と同様に、ラマンバンドはIRバンドよりずっと鮮明で、情報の質が高い。また、炭素の二重結合(>C=C<)はラマンがより高い感度を示し、一方FTIRはOHバンドに対してより感度が高い。

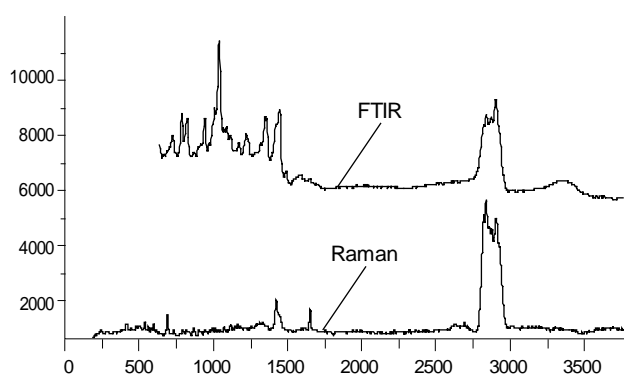


図4 胆石のラマンスペクトル(下)とIRスペクトル(上)(励起波長 532nm)

5 まとめ

LabRam-IRは、1台の顕微分光装置でFTIRとラマンの2種類のスペクトルが容易に測定でき、分析現場のニーズに対応することができる。また、LabRam-IRは1台の装置で2種類の振動スペクトルが測定できるため、設置スペース、測定時間、及び経費が節約でき、従来の単一顕微分光装置では不可能であった正確かつ高信頼な情報を提供することができる。



Fran Adar, PhD in Physics
Worldwide Senior Application Scientist
Jobin Yvon Inc.



Gwenaelle Le Bourdon, PhD in Chemistry
Application Scientist
Jobin Yvon S. A. S.

Andrew Whitely, PhD in Chemistry
Director of Marketing and Sales
Jobin Yvon Inc.

Hans-Juergen Reich
Director
Raman Division
Jobin Yvon S. A. S.

Juichiro Ukon, PhD in Chemistry
Manager
Worldwide R&D
Jobin Yvon S. A. S.

(翻訳 横山政昭)