マイクロガラスチップを用いたラマン分光分析

加藤　健*，新関智丈*

１．はじめに

有害物質 (金属イオン等) の分析ニーズが高まり，錯形成等の反応を利用した迅速測定が必要となってきている。化学反応を解析するための分子構造の研究に用いられる振動分光法として，赤外吸収とラマン分光が一般的である。赤外吸収法は，水による吸収が強いため，水の吸収と重ならない波長領域に制限される。しかしラマン分光法は，水のラマン散乱が弱いため水溶液の測定に適している。

本研究では近年注目されているマイクロガラスチップを使用した。化学システムをマイクロ化することで試料量・廃液量の低減が可能であるのみならず，反応の効率化・分析時間の短縮といった利点がある。これより本研究ではマイクロガラスチップを用いたラマン分光分析について検討を行った。ラマン分光分析とマイクロガラスチップの組み合わせより，水溶液中の化学反応を逐次追跡することができるか確認した。

２．実験装置

測定には日本分光株式会社製の広帯域紫外用振動分光装置 (図 1) を使用した。

[広帯域紫外用振動分光装置仕様]

励起レーザ	244 nm
試料室	顕微試料室
対物レンズ	紫外用　× 40,　× 10
分光器	シングルモノクロメーター (f = 600 mm)
検出器	電子冷却方式 CCD (2048 × 512　ピクセル)
測定波数範囲	200　～　4000 cm^{-1}

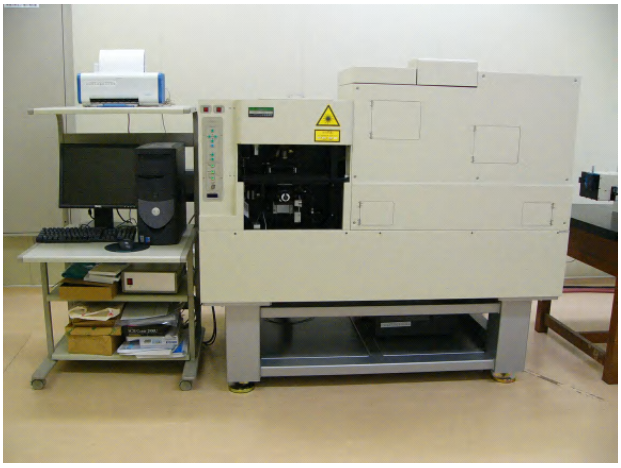


図 1　　広帯域紫外用振動分光装置

３．実験方法

2 流路から水溶液を送液し混合する。2 液が混合された流路に紫外レーザを照射し，ラマン光を測定した。

４．結果及び考察

(a) フェナントロリン錯体

配位子である 1,10-フェナントロリン水溶液に鉄水溶液を混合することでラマンスペクトルに変化が見られた (図 2)。これは錯形成による局所構造の変化による影響と考えられる。

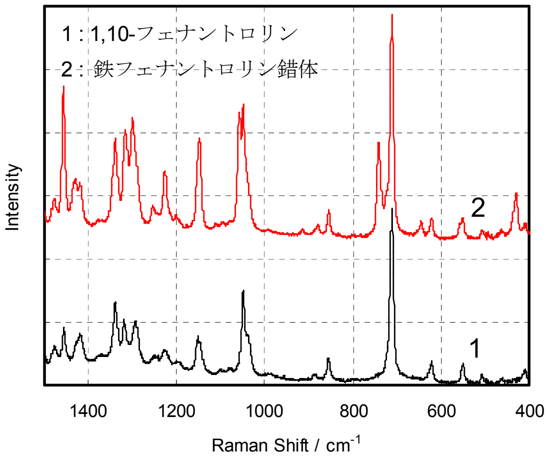


図 2　　鉄フェナントロリン錯体の 244 nm 励起紫外ラマンスペクトル
[鉄] = 1.33 × 10^{-2} (mol l^{-1})
[フェナントロリン] = 9.97 × 10^{-2} (mol l^{-1})

紫外レーザの照射位置を変えることで，マイクロガラスチップ内の流路の様々なポイントにおける化学物質の状態を測定することができる (図 3)。図 4 を見ると b において 740 cm^{-1} に鉄フェナントロリン錯体由来のピークが現れる。スペクトルの形状より反応が完了したと考えられる時点で反応時間を算出できる。

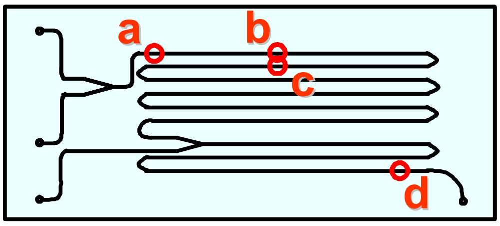


図 3　　マイクロガラスチップ内の測定ポイント
(図 4 のラマンスペクトル測定位置に対応)

*先端技術部門

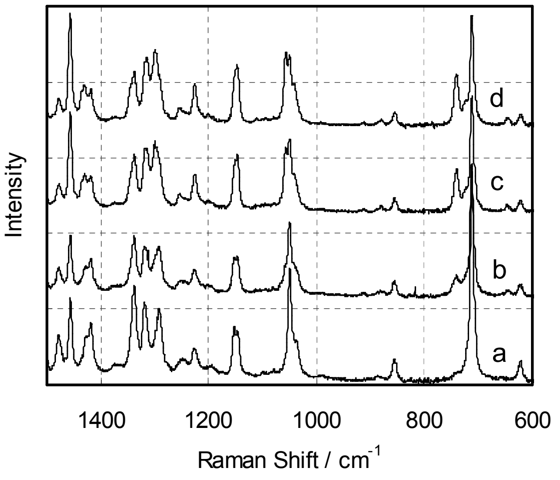


図 4　　ガラスチップ内における様々な点の 244 nm 励起ラマンスペクトル
[鉄] = 1.08 × 10^{-3} (mol l^{-1})
[フェナントロリン] = 9.97 × 10^{-3} (mol l^{-1})
流速 : 1.0 (μl / min.)
流路の断面積 : 5.0 × 10^{-9} (m^2)

また配位子であるフェナントロリン水溶液に対して，鉄と異なる金属イオン水溶液を送液することでラマンスペクトルの変化を確認することができた (図 5)。これより金属イオンの種類や価数による化学反応の変化をラマンスペクトルにより確認することができると考えられる。

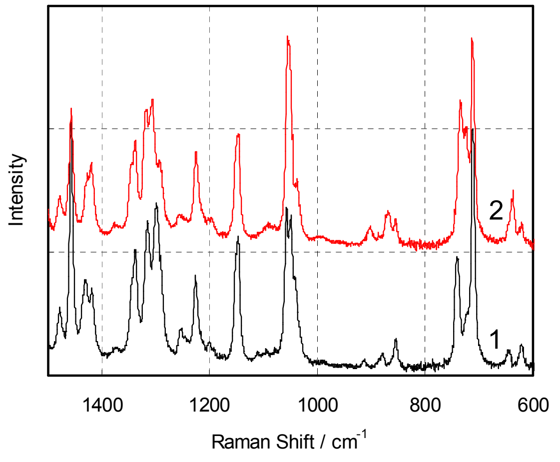


図 5　　鉄フェナントロリン，銅フェナントロリン錯体の 244 nm 励起紫外ラマンスペクトル
1. [鉄] = 1.08 × 10^{-3} (mol l^{-1})
　[フェナントロリン] = 9.97 × 10^{-3} (mol l^{-1})
2. [銅] = 1.05 × 10^{-3} (mol l^{-1})
　[フェナントロリン] = 9.97 × 10^{-3} (mol l^{-1})

(b) フェノールフタレイン呈色反応

pH 指示薬は, それぞれに変色する範囲が定まっている。フェノールフタレインは強酸と強塩基の滴定の指示薬として用いられる。この指示薬は pH の変化によりフェノールフタレインの構造が変化し発色する反応を利用している。この反応によるラマンスペクトルの変化があるか測定した。

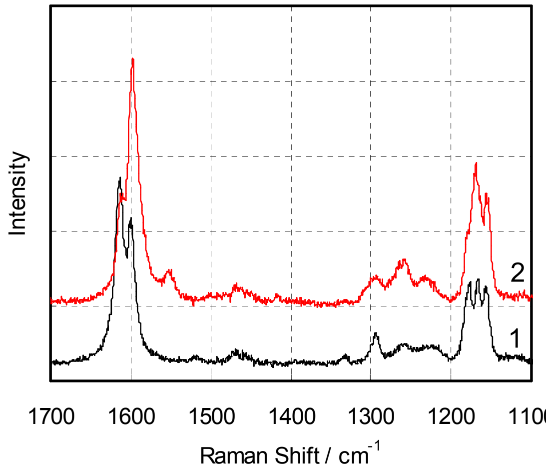
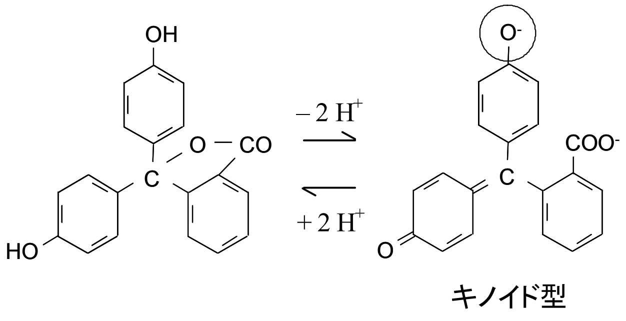


図 6　　フェノールフタレインの 244 nm 励起紫外ラマンスペクトル
1. 0.25 % フェノールフタレイン
2. 0.25 % フェノールフタレイン
　[水酸化ナトリウム] = 0.1 (mol l^{-1})

図 6 を見るとアルカリ性におけるフェノールフタレインの構造変化によるラマンスペクトルの変化が確認できる。1500 cm^{-1} ～ 1700 cm^{-1} に見られる大きなピークは pH の変化によりシフトしているのがわかる。これは以下に示したフェノールフタレインの水酸基の脱プロトン化によるものであると考えられる。



5. まとめ

マイクロガラスチップを用いたラマン分光分析により，錯形成等の化学反応によるラマンスペクトルの変化を確認することができた。このためマイクロガラスチップ内の様々なポイントにおけるラマンスペクトルの変化を追跡して，金属イオンと配位子の錯形成速度の推測等が可能となることが期待される。今後は有害物質 (金属イオン等) の分析への応用を検討していく予定である。

参考文献

1) 新関智丈，加藤健．茨城県工業技術センター研究報告 34，2006，21～22