

光ファイバーを用いたラマン分析技術

近年の光通信技術の発展には、光エネルギーの伝達損失が少ない光ファイバーの開発が貢献している。分析分野においても、その光を伝達するという特質を生かして、光をあつかう分析に光ファイバーを利用することが試みられている。とくにラマン分光分析法では、光ファイバーを用いてレーザー光の進路を自由に「曲げる」ことができれば、従来の装置では対応できなかった多様な試料の形状、状態での測定が可能となり、適用範囲の拡大と分析情報の高度化を図ることができる。たとえば、これまで装置に設置するには大きすぎる形状の試料は、切断などの加工を行って測定してきたが、試料によっては加工できなかったり、加工を好まない場合がある。このように、従来の装置では測定することができなかった分析対象も、光ファイバーを用いれば、装置外に試料を置いたままその任意の部分測定することができるようになる。そのため、光ファイバーを用いたラマン分析技術が新しい手法として開発され、活用されはじめて¹⁾。

本稿では、この光ファイバーを用いたラマン分析技術の概要と、当社における適用例として低酸素雰囲気での炭素鋼板の腐食に注目した *in-situ*、(その場)分析の例を紹介する。

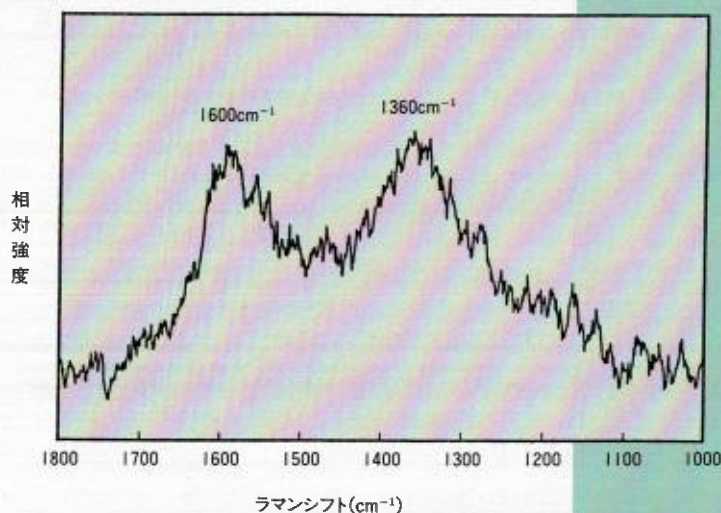
1) 大塚俊明ほか：腐食防食'91年講演集(1991), p.277

ラマン分光分析法

C-1

ラマン分光分析法は、赤外分光分析法と同じく測定物質の分子や結晶格子の振動に関する情報をえる手法であり、物質の同定手法として古くから用いられてきた。ラマン分光分析法では、光を物質に照射した場合の「ラマン散乱光」を観測する。このラマン散乱光とは、光を物質に照射した場合、大部分はそのまま反射、散乱されるが、一部の光が分子あるいは結晶にエネルギーをあたえた結果として、もとの波長よりも長い波長で散乱されたものをさす。このもとの波長(励起波長)とラマン散乱光の波長の差を波数単位(cm^{-1} : 1 cmあたりの波の数)で表した値をラマンシフトといい、この値は物質にそれぞれ固有な分子振動、結晶の格子振動の振動エネルギーに関係づけられることから、ラマンシフト値を調べれば物質の同定が可能となる。

従来より当社でも、ラマン分光分析法を有機および無機化合物の同定や金属表面酸化膜の同定、炭素材料および気相合成したダイヤモンド薄膜の評価などに用いてきた。このような通常法による測定例として、第1図に炭素繊維のラマンスペクトルを示す。横軸はラマンシフト、縦軸は相対強度(任意単位)である。第1図の 1600cm^{-1} 付近のピークはグラファイト結晶構造に、 1360cm^{-1} 付近のピークは格子欠陥に由来することから、これらのピークを解析することにより炭素材料の黒鉛化度の評価ができる。



第1図 炭素繊維のラマンスペクトル

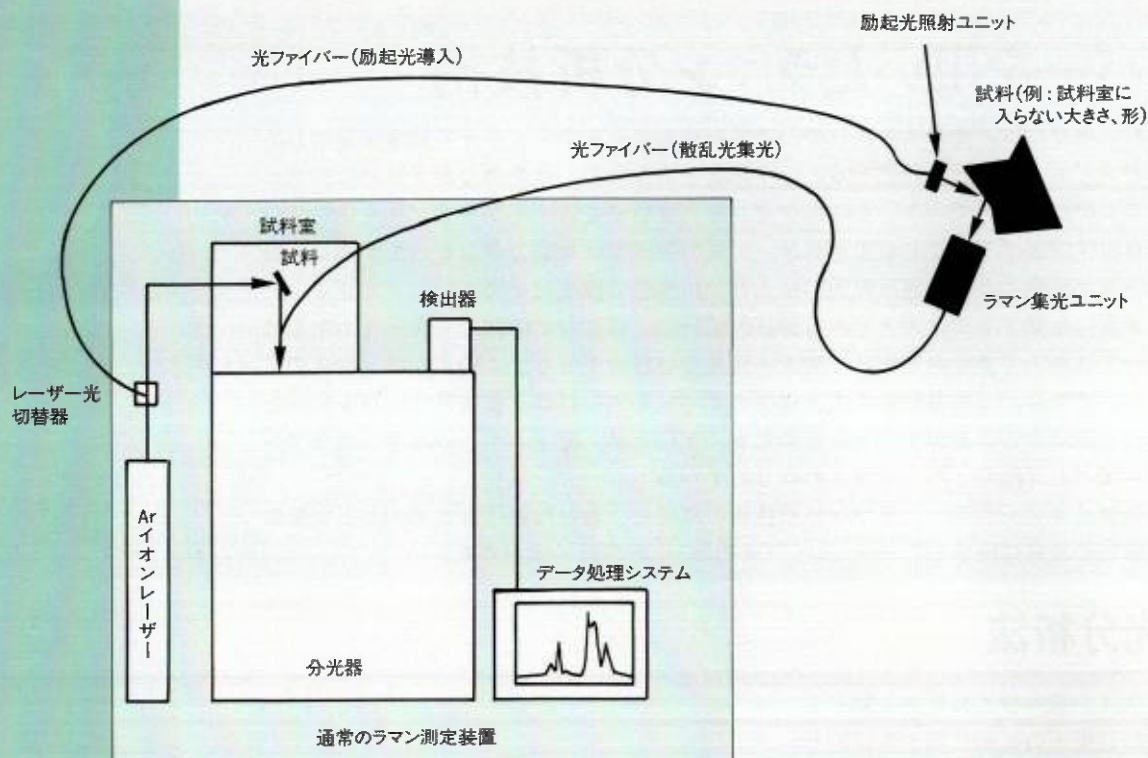
物質の同定手法として赤外分光分析法やX線回折法などの他の分析方法と比較した場合、ラマン分析法の最も大きな特徴は、測定雰囲気や測定対象物質の状態にほとんど制限されないことである。すなわち、容器、雰囲気によって励起光、散乱光が妨害されなければ、原理的にラマン分析ができるため、試料がガラスなどの容器中にあっても、また液体、固体、溶液の状態であっても分析できる。

装置構成

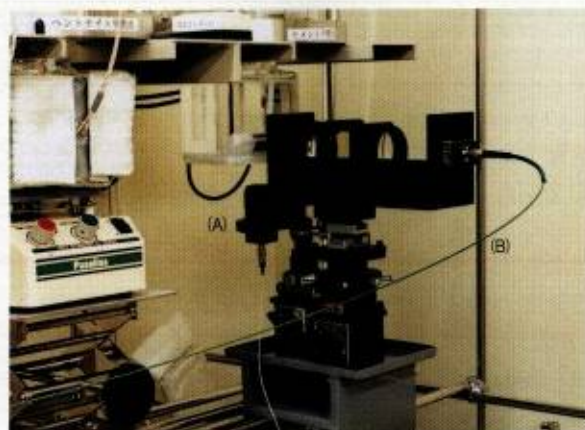
C-2

ラマン測定装置の基本的な構成は、光源のレーザー、試料室、分光器、検出器、データ処理シ

テムである。通常の装置構成ではレーザー光の導入や試料への照射、および散乱光の集光にプリズ



第2図 通常のリマン測定装置と光ファイバーを用いた測定系



第3図 光ファイバー方式による試料への励起光照射と散乱光集光の状況

ム、ミラーが用いられる。

光ファイバーを用いる方式では、このプリズム、ミラーの代りに光ファイバーを用いることによって、装置の試料室外で測定が可能となる。光ファイバー方式の装置構成は、第2図に一例を示すように、通常のリマン測定装置に光ファイバーと励起光導入ユニット、ラマン集光ユニットを付け加えたものである。実際の測定の例として、浸漬試験セル

(後述)中の試料への励起光の照射、ラマン散乱光の集光の状況を第3図に示す。励起光導入用光ファイバー(A)によって導入されたレーザー光は、照射ユニットを通して垂直下部から試料に照射される。試料からの水平方向の散乱光は、ラマン集光ユニットによって集光用光ファイバー(B)を通して分光器へ導入される。

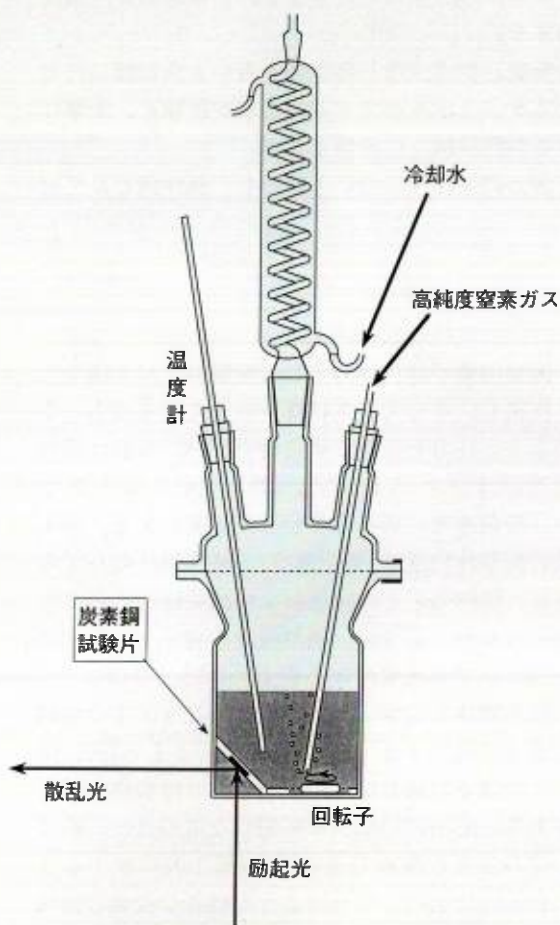
C-3

分析例

光ファイバーを用いたラマン分析技術の利用でとくに有利な点は、多様な試料形状、試料状態で測定できることにある。試料形状の例として、そのままの形状で窒素ガスボンベのキャップや、屋外に放置された登山用ピッケルなどの腐食状態を

分析した例が報告されている¹⁾。また試料状態の例としては、非破壊でガラス容器内の水溶液の測定ができることを利用して、ガラスビン中のスコッチウィスキーの成分であるエタノールを測定した例が報告されている²⁾。

2) C.D. Newman et al. :
Applied Spectroscopy,
Vol.46(1992),p.262

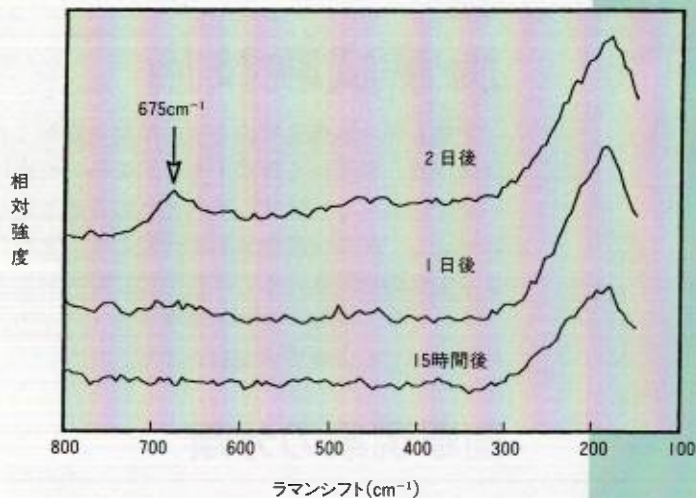


第4図 低酸素雰囲気下でのin-situラマン測定に用いた浸漬試験セル

当社での例として、炭素鋼浸漬腐食試験に光ファイバーを用いたin-situラマン分析例を以下に紹介する。

高レベル放射性廃棄物を地層処分する場合に、埋設する容器の材料として想定される炭素鋼の腐食の研究が進められている。こうした深地層での材料腐食の評価手法として、低酸素雰囲気下でのin-situラマン分光分析法が注目されている。このため、雰囲気制御した浸漬試験セル(第4図)と光ファイバーを用いたラマン測定装置(第2図)を組合せて、炭素鋼板の腐食生成物のin-situラマン分析の可能性を検討した。

試験条件としては、浸漬試験セル内を高純度の窒素ガスでパージして低酸素雰囲気に制御し、試験溶液を人工海水、試験温度を70℃、試験期間を3日間とした。第5図に試験開始15時間後、1日後、2日後でのラマンスペクトルの経時変化を示



第5図 炭素鋼浸漬腐食試験における光ファイバーを用いたラマンスペクトルの経時変化

す。試験開始15時間後、1日目では200~300 cm^{-1} にかけて水のラマンピークのみが認められるが、2日後には675 cm^{-1} に鉄の腐食生成物であるマグネタイト(Fe_3O_4)のピークが認められる。低酸素雰囲気での鉄の腐食形態は、X線回折法によりマグネタイトと同等されているが、X線回折に際して、試料を浸漬溶液から取り出す必要があるため、浸漬溶液中と測定の時点では形態が異なるのではないかという懸念があった。しかし、このin-situラマン分析結果では、明らかに浸漬溶液中での腐食形態がマグネタイトであることを実証することができた。

この測定例が示すように、測定試料を系外に出すことなく経時的にin-situ分析できることは、上述の浸漬試験のみならず多様な研究でユニークな手法として活用できると考えられる。

ラマン分光分析法の新しい分析技術として、光ファイバーを用いた分析手法と、その適用例を紹介した。本法により、従来の装置には設置できなかった試料の測定ができることに加えて、温度、圧力、雰囲気などの各種条件を制御した装置と、それに応じた測定セルを組合せることにより、in-situ分析が可能となる。このような制御条件下での物質の分子構造、化合物状態の分析には、他の分析法を適用できないケースが多いことから、光ファイバーを用いたラマン分光分析法は、今後多くの分野の研究に役立つと思われる。

[西神事業所 有機分析室 栗本宜孝]