

# 赤外ラマン顕微鏡AIRsightにおける レーザーの使い分け —紫外線劣化プラスチックの評価—

祖父江 和樹

## ユーザーベネフィット

- ◆ 赤外ラマン顕微鏡AIRsightは試料に合わせて2種類のレーザーが選択可能です。
- ◆ 蛍光の影響を受けやすい試料は、785 nmのレーザーを用いた測定が効果的です。
- ◆ プリーチングタイムを設定することで、蛍光の影響を軽減することも可能です。

## ■はじめに

ラマン測定において、ラマン散乱光強度は使用するレーザー波長の4乗に反比例する（レイリーの散乱法則）ため、使用するレーザーの波長によってラマン信号強度は変化します。そのため一般的なラマン測定では強い信号強度を得ることが可能な短波長レーザーを使用しますが、蛍光の問題が発生する場合があります。試料が短波長レーザーから照射される紫外可視光を吸収して蛍光を発した場合、この蛍光に微弱なラマン信号が埋もれてしまうこととなります。このような場合には、蛍光を発しにくい長波長レーザーを使用することで、蛍光の影響が少ないラマン信号を得ることが可能となります。赤外ラマン顕微鏡AIRsightシステム（図1参照）には標準で532 nmと785 nmのレーザーを搭載しているため、試料に合わせてレーザーを選択できます。

今回は、AIRsightを用いて紫外線劣化させたプラスチックを上記2種類のレーザーで評価した事例をご紹介します。なお、紫外線劣化させたプラスチックをFTIRで評価する際に、劣化前後でスペクトル形状が変化することはよく知られています。詳細は[アプリケーションニュース 01-00001](#)をご参照ください。



図1 IRTracer™-100 (左) +AIRsight™ (右) の外観

## ■紫外線劣化プラスチックの測定

今回用意したのはナイロン（ポリアミド：PA）、ポリエチレン（PE）、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）の3種類です。紫外線未照射のプラスチックと紫外線照射したプラスチックの外観を図2に示します。

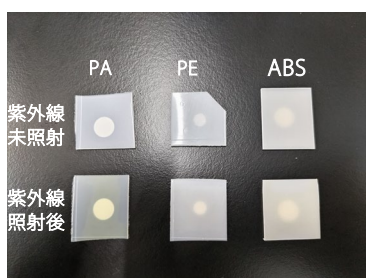


図2 試料の外観

ラマン測定は以下の条件で行いました。

表1 測定条件	
装置	: IRTracer™-100、AIRsight
積算回数	: 10
露光時間	: 5 sec
対物レンズ	: 50倍
励起波長	: 532 nm、785 nm
検出器	: CCD

## PAの測定結果

図3には紫外線未照射のPAを532 nmと785 nmのレーザーで測定した結果を示します。532 nmのレーザーで測定した場合（図3の黒線）、蛍光の影響を受けてベースラインが若干浮き上がっていることがわかりますが、ピークは確認できます。一方、785 nmのレーザーで測定すると（図3の赤線）、ベースラインの浮き上がりは起こらないことがわかります。なお、532 nmのレーザーの場合、785 nmのレーザーと比較すると測定可能波数範囲が広く、特に4000～3000 cm<sup>-1</sup>に信号が現れる水酸基（-OH）やイミノ基（-NH）、アミノ基（-NH<sub>2</sub>）などの検出が可能です。

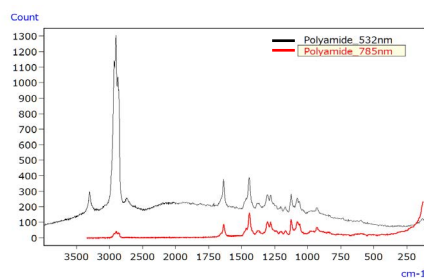


図3 紫外線未照射のPAのラマンスペクトル

図4には紫外線劣化させたPAを532 nm（図4の黒線）と785 nm（図4の赤線）のレーザーで測定した結果を示します。532 nmのレーザーで測定した場合は、蛍光の影響によりベースラインが大きく浮き上がり、ピークが確認しづらくなっています。一方、785 nmのレーザーで測定した場合は、蛍光の影響がほぼ観測されないため、容易にピークが確認できることがわかりました。

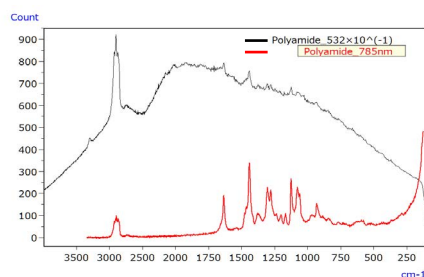


図4 紫外線劣化させたPAのラマンスペクトル  
(532 nmのデータは定数演算として10で除算しています。)

## PEの測定結果

図5には紫外線未照射のPEを532 nmと785 nmのレーザーで測定した結果を示します。紫外線未照射のPEはどちらのレーザーでもベースラインの浮き上がりは見られず、ピークを確認できました。

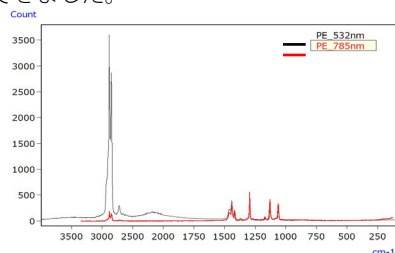


図5 紫外線未照射のPEのラマンスペクトル

図6には紫外線劣化させたPEを532 nmと785 nmのレーザーで測定した結果を示します。紫外線劣化させたPEの場合はどちらのレーザーでも蛍光による影響によりベースラインの浮き上がりを確認できます。このような場合は、蛍光退色（フォトブリーチング）を利用して、蛍光の影響を軽減させることができます。

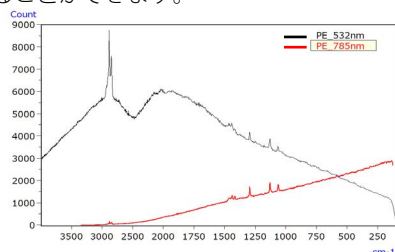


図6 紫外線劣化させたPEのラマンスペクトル

図7には、図6のデータにくわえて、ブリーチングタイム※を180秒に設定した場合の測定結果を示します。ブリーチングタイムを設定することで、蛍光の影響を軽減できることがわかります。

※設定した時間、試料にレーザーを照射した後、測定を開始します。

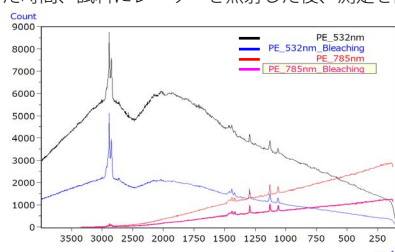


図7 紫外線劣化させたPEのラマンスペクトル（ブリーチング180秒）

## ABSの測定結果

図8には紫外線未照射のABSを532 nmと785 nmのレーザーで測定した結果を示します。紫外線未照射のABSは、532 nmのレーザーで測定した場合には蛍光の影響が大きく、ピークが確認し難いことがわかります。

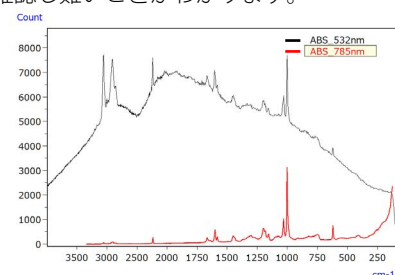


図8 紫外線未照射のABSのラマンスペクトル

図9には紫外線劣化させたABSを532 nmと785 nmのレーザーで測定した結果を示します。PE同様にブリーチングタイムを設定することで、蛍光の影響を軽減させることができました。

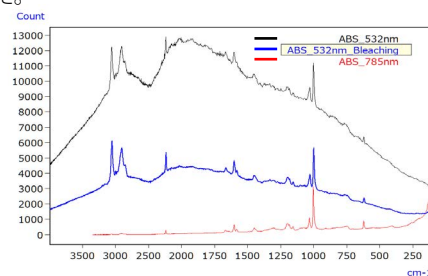


図9 紫外線劣化させたABSのラマンスペクトル

最後に、ABSは紫外線照射の有無によらず532 nm励起で蛍光を発生することから、分光蛍光光度計RF-6000で蛍光スペクトルを確認しました（図10参照）。測定条件を表2に示します。

表2 測定条件

装置	: RF-6000
励起波長	: 532 nm / 380 nm
蛍光波長範囲	: 545~700 nm / 400~700 nm
データ間隔	: 1.0 nm
スキャン速度	: 600 nm/min
バンド幅	: 励起側3.0 nm / 蛍光側5.0 nm
感度	: Low

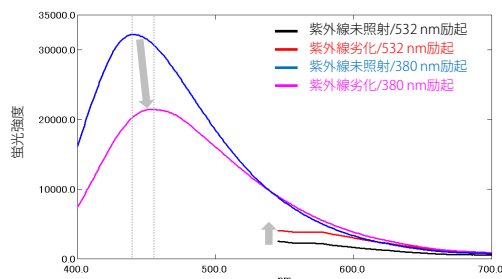


図10 ABSの蛍光スペクトル

ここでは示しませんが、3Dスペクトル測定の結果、ABSは紫外領域の光（380 nm）で励起することで強い蛍光を発生することが確認できました。また、532 nmで励起しても蛍光を発生することが確認できたことから、ラマンデータとの整合性が得られました。なお、ここで取得した蛍光スペクトルより、紫外線劣化させたABSの380 nm励起における蛍光はピーク強度が減少するとともにピーク位置が長波長側にシフトする一方で、532 nm励起した場合には蛍光強度が増加していることがわかりました。

## ■まとめ

今回は、赤外ラマン顕微鏡AIRsightの532 nmと785 nmレーザーを用い、3種類のプラスチックを測定しました。532 nmのレーザーに比べ、785 nmのレーザーでの測定の方が蛍光の影響が少ないことがわかりました。また、蛍光の影響はブリーチングタイムを利用することで軽減できることもわかりました。

AIRsightには2種類のレーザーが標準搭載されていますので、試料や目的の波数領域に合わせて使い分けが可能です。

IRTracer、AIRsightは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

▶ アンケート

**関連製品** 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



▶ IRTracer-100  
フーリエ変換赤外分光光度計



▶ AIRsight™  
赤外ラマン顕微鏡

## 関連分野

▶ 環境

▶ マイクロプラスチック

▶ 価格お問い合わせ

▶ 製品お問い合わせ

▶ 技術お問い合わせ

▶ その他お問い合わせ