

環境負荷有機物の低減化ならびに モニタリング技術の開発研究

- SERS(表面増強ラマン散乱)現象を利用する 有機化合物の検知-2 -

機能材料物質工学第一 大崎知恵

《背景と目的》

金属の表面に分子が吸着することによりラマン散乱強度が著しく増大する現象は、酸化還元処理を施して適度に荒らされた銀電極板表面上で異常に大きいピリジンのラマン散乱強度が観測されたことから発見された。この現象は、表面増強ラマン散乱 (SERS) とよばれている。

ラマン散乱の手法は感度が良くなく低濃度の測定に不向きであったが、励起光としてレーザーを使用できるようになったこと、及び、この増強現象の発見によって再び注目されるようになった。現在では、センシングの分野でも SERS 現象に深く関連する表面プラズモンを利用する分析法が開発され、金を利用したこの原理に基づくセンサーが市販されるに至っている。

また、微弱光を検出するための光学系と素子及び電子回路とコンピュータによる信号処理システムの発達によって、SERS 現象を利用した単分子検出に関する報告も見られるようになった。

一方、近年ナノ粒子が注目され種々の金属ナノ粒子の作成に関する開発研究及びその応用研究が多くなされるようになった。銀ナノ粒子に関しては、優れた SERS 活性表面を開発しようとする研究が最近特に活発になっている。

本研究では、SERS 現象を利用した分光分析によって環境関連の有機化合物の高感度計測を実現し、これを、リスク低減化処理の後のモニタリング部として、あるいはクロマトグラフ装置などの検出部として応用することを目的とする。

17 年度及び 18 年度の研究計画は、現有の装置と技術により、銀ナノコロイド粒子上において有機化合物の SERS スペクトルの観測を行い、高感度計測のための問題点を探ること、及び、導入した装置の整備を行うことであった。

17 年度は、有機化合物のうち、その構造の中に N 原子を含むいくつかの化合物に着目し、18

年度は、N 原子を含まず O 原子を含む化合物にも着目して、それらの分子が SERS によって感度よく検出できるかどうかを検討した。

本報告では、現在までに得られている結果について述べる。合わせて、銀粒子を利用してコロイド溶液以外の系で高感度化をめざした試みについて報告する。

《コロイド溶液系の実験及び結果と考察》

1. 試薬

使用した試料は、2 個の N 原子を含む複素環にヒドロキシ基が付いている構造のウラシル ($C_4N_2H_2(OH)_2$)、フタラゾン ($C_8N_2H_6O$)、2,3-ジヒドロキシキノキサリン ($C_8N_2H_6O_2$)、フタル酸ヒドラジド ($C_8N_2H_6O_2$)、及び、分子中に N 原子はなく O 原子を含むカルボキシ基をもつ構造の安息香酸 (C_6H_5COOH)、フタル酸 ($C_6H_4(COOH)_2$)、マロン酸 ($CH_2(COOH)_2$)、コハク酸 ($CH_2CH_2(COOH)_2$)、及び、リンゴ酸 ($CH_2CHOH(COOH)_2$) である。市販試薬を、それぞれ減圧蒸留または減圧昇華により精製して、またはそのまま精製せずに使用した。

2. ラマンスペクトルの測定

ラマンスペクトルは室温で定法に従って測定した。新規導入の測定システム UVR-R2MO により、分光器 SPEX 1250M とフォトンカウンティング検出器を使用する測定、及び分光器 TR320 と CCD を使用する測定を行った。レーザーラマン分光装置の写真および光学系のブロック図を次に示す。

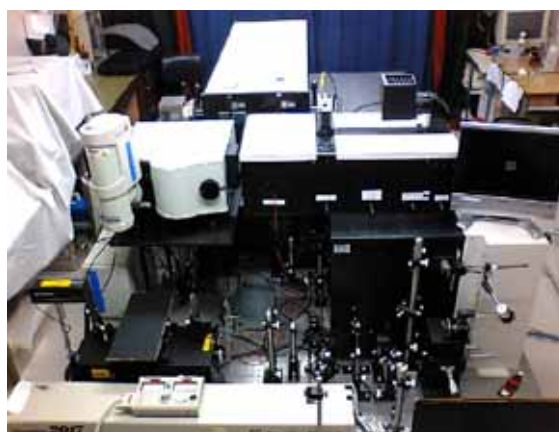


写真 顕微レーザーラマン分光システム UVR-R2MO

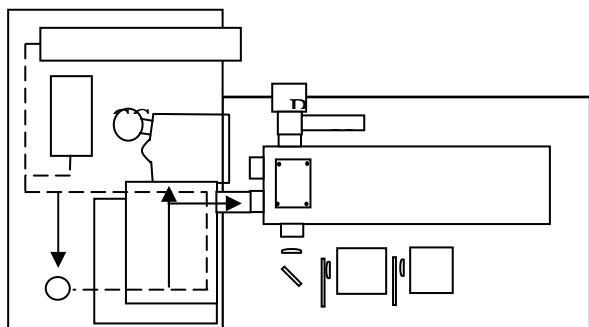


図1. 光学系レイアウト (ブロック図)

励起光にはアルゴンイオンレーザーを使用し、488 nm、出力 80 mW とした。光学系の配置は、back scattering method である。

3. 銀コロイドの作成

Creightonら¹⁾の方法を参考にして調製した。調整方法の詳細は前報²⁾に述べたとおりである。還元剤は作成して 15 時間経過後使用した。

4. SERSスペクトルの測定

試験管中で調製したコロイド溶液に所定量の試料を加えてよく混合した後、ただちにラマンスペクトルを観測した。同濃度の水溶液についてもラマンスペクトルの観測を行い、バンド強度を比較した。

5. 結果と考察

試薬の項で掲げたオキシジアジン化合物のそれぞれについて、また、カルボン酸類ではマロン酸を除いたそれぞれについて、銀コロイド上で SERS 現象が観測された。図 2 にスペクトルの例を示す。銀コロイド溶液中において、水溶液中と比較してバンド強度が著しく増大した。

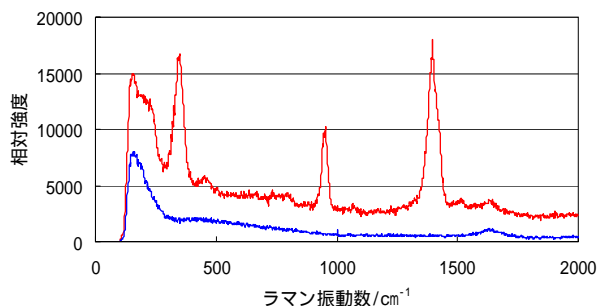


図2. コハク酸のラマン及び SERS スペクトル
銀コロイド溶液中 水溶液中
N原子がない芳香族カルボン酸、また、芳香

環を持たない鎖状のこれらのジカルボン酸類についても、SERS 現象を利用する検出が可能であることがわかった。これらの化合物は、分子中のカルボキシ基のO原子を介して銀コロイド表面に吸着しているものと考えられる。

また、オキシジアジン化合物に関する希薄溶液のスペクトルの観測の実験からは、検出される濃度の限界はおよそ 10^{-6} mol/l であることがわかった。この系の限界がわかったので、感度を上げるために次のような試みに着手した。

《高感度検出のための試み及び結果と考察》

作成した銀コロイドは SERS 現象を現す吸着成分と凝集物をつくり、放置すると沈殿物となる。

この沈殿物の SERS を観測する。

コロイドを膜などの担体に担持させ、溶液中の微量の吸着成分を捕集分離し、その担体上で SERS を観測する。

等の方法によって、さらに検出感度を高めることができると考えて、実験を行った。

コロイド凝集物の SERS スペクトルを測定する方法では、溶液中に比較して信号強度の増大が見られた。これは試料が濃縮されたためで当然の結果である。凝集物や沈殿物の捕集に要する時間と労力から考えてさほど有効とはいえない。

コロイドまたは微小粒子を担持させた膜等を使用する方法では、コロイド含有膜の合成、真空蒸着による膜及び銀鏡反応による膜の作成を試みて、それぞれの銀表面を使用して SERS 現象に有効かどうかを検証した。新しく作成した銀鏡膜のエッジの部分で SERS 現象が見られたが、演者らが作成したコロイド溶液の方が増強の大きさは格段に優れていることがわかった。

今後は、銀コロイド粒子の新しい担持方法を試みる一方で、報告されつつある銀ナノ粒子の新しい作成方法について追試験を行い、現在のコロイド溶液系を超える高感度 SERS の実現とその実用化に取り組む計画である。

《文献》

- 1) J.A.Creighton *et al.*, *J.Chem.Soc., Faraday Trans.* 2, **75**, 790 (1979).
- 2) T.Osaki *et al.*, *J.Raman Spectrosc.*, **36**, 199 (2005).