

平成 21 年度 各種分析機器の操作トレーニング

西村真弓、鳥居実恵、佐々木敏雄、日影達夫、永田陽子、
高田昇治、高井章治、近藤一元、荒井重勇、安達幸男、調子晴久

工学系技術支援室 分析物質技術系

はじめに

本研修は、技術職員が担当機器以外の分析機器の操作を学び、様々な分析機器による分析・測定に対応できる技術職員を目指すことを目的として、昨年度に引き続き実施された。将来を見据え技術系として必要な研修であると考えられたため、特に若手の技術職員を中心に構成され、昨年度は6つの分析機器（SEM、ICP、TG、FID、元素分析、蛍光 X 線）についてのトレーニングが行われた。

今年度使用した分析機器は、レーザーラマン分光光度計、核磁気共鳴装置（NMR）の2つである。各測定機器は専攻（講座）等の備品であり、また、研究者の利用が優先されるので限られた空き時間を利用し、各分析機器の担当である技術職員が実際の装置を用いて操作方法等を指導して進めた。

1. レーザーラマン分光光度計

1-1. 原理・特徴

入射光とは異なる振動数の光が散乱する現象をラマン散乱と呼び、ラマン散乱光と入射光との振動数の差（ラマンシフト）は散乱する分子の分子振動の振動数に等しいので、ラマン分光で分子振動のスペクトルが観察できる。分子の同定、確認、分子構造の特徴の研究に用いられる¹⁾。メリットとして非破壊の測定が可能でありかつ簡便に測定できる点が挙げられ、デメリットとしては蛍光による妨害や場合によってはレーザー光による損傷を受ける点が挙げられる。

1-2. 研修内容

平成 21 年 10 月 29 日に機器分析室において、日本分光 NMR-1000 型を使用して行った。講師は西村、調子、受講者は佐々木、日影、永田、高田、高井（敬称略）であった。

通常の使用ではレーザーラマン分光光度計は担当職員が依頼を受け測定を行うため、研修では実際の操作方法の手順や測定時の注意点を中心に指導した。試料は、標準試料のシリコン基板、ポリプロピレン、ダイヤモンド（ダイヤモンドカッターの刃）等を用いた。波長 532 nm のグリーンレーザーを出力 10 mW にて使用した。測定条件として対物レンズは 100 倍を用い、露光時間 1 秒、積算回数 2 回で行った。測定の主な流れを示す。

①装置のゼロ点合わせを行う

ラマンシフトの波数から分子振動を特定することにつながるため、波数にズレがないように管理する必要がある。ラマンシフト波数 0 cm^{-1} （レイリー光はフィルターでカット）を中心として測定し、ゼロ点合わせを行う。

②測定ポイントを決める

顕微システムを用いたマイクロ測定が可能であるので、モニター画面を見ながら測定したいポイント

トを決定する。このとき試料表面に焦点を合わせることが重要で、その目安としてモニター画面に円状のアパーチャ像が映るよう、またレーザースポットが小さくなるように試料高さを調節する。

例として、シリコン基板を用いて焦点位置によるモニター画面の映像の相違を図 1 に示す。(a)では中心のレーザースポットが小さく表示され且つアパーチャ像も見られ焦点が合っているが、(b)では周辺の映像がぼやけてレーザ光も大きく見えている。

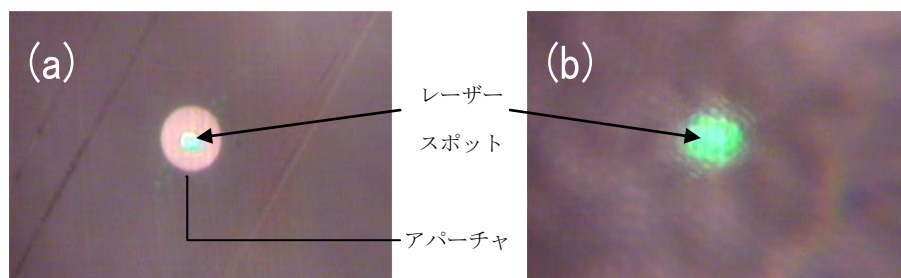


図 1 シリコン基板表面の映像 (対物レンズ 100×使用)
(a) 表面に焦点を合わせた場合 (b) 焦点をずらした場合

③条件を整え、測定する

ラマン測定において設定すべき条件として、露光時間、積算回数、測定波数範囲、減光器の使用有無、対物レンズの倍率選択などがある。レーザによって試料にダメージを与えないよう減光器を使用したり、適当な強度を得るために露光時間を調節したり、その都度試料を確認しながら測定を進めていく。ここで図 1 の焦点位置が異なる試料を測定したときの結果を図 2 に示す。シリコンのピーク 520cm^{-1} を測定中心波数として測定を行い、減光器は使用しなかった。

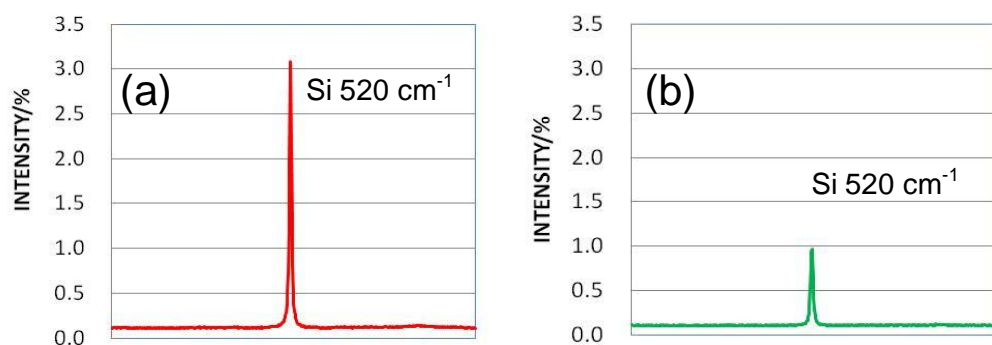


図 2 シリコン基板のラマン測定結果 (横軸：ラマンシフト波数)
(a) 表面に焦点を合わせた場合 (b) 焦点をずらした場合

この結果、(a)と(b)では同一の試料にもかかわらず、得られるピーク強度に大きな差が生じてしまった。このことから、顕微ラマン測定において焦点を合わせることの重要性が確認できた。

1-3. まとめ

ラマン測定を行う上では、装置のゼロ点合わせや測定サンプルに対する焦点合わせが重要であり、また信頼性のあるデータを得るために、随時レーザ光でサンプルが損傷していないかの確認をする必要があり、もし損傷していた場合は、測定条件を見直し損傷しないような条件にて再度測定する必要がある。

2. 核磁気共鳴装置 (NMR)

2-1. 原理・特徴

外部静磁場に置かれた原子核が固有の周波数の電磁波と相互作用する現象のことを核磁気共鳴といい、これは原子の化学結合の状態などによってわずかながらも変化すること（化学シフト）が知られている。この変化を利用し、核磁気共鳴を物質の分析・同定的手段として用いる装置が NMR 装置である。

2-2. 研修内容

平成 21 年 11 月 11 日に機器分析室において、Varian 社 INOVA 700MHz を使用して行った。講師は西村、近藤、受講者は佐々木、日影、永田、高井、安達、調子（敬称略）であった。

担当職員は主に保守・管理を担当しているため、研修では分解能を上げるための調整方法を中心にした①チューニング ②ロック操作 ③SHIM 調整 ④ ^1H -NMR 測定 を指導した。測定試料として、溶媒 CDCl_3 、テトラメチルシラン (TMS) を内部標準として添加したエチルベンゼンを用いた。

①チューニング

チューニングとは測定対象核の周波数にコイルを同調させることを指し²⁾、図 3 の画面で行う。図の V 字はプローブの周波数を、中央の実線はプロトンの共鳴周波数 699.755MHz を示しており、この V 字の頂点をプロトンの共鳴周波数に重なるよう移動させる操作である。

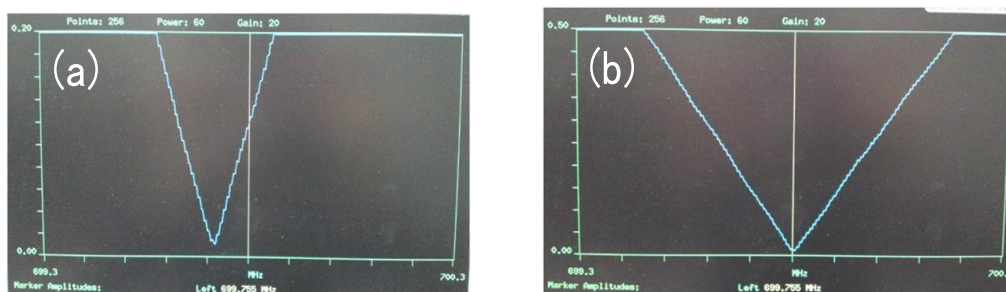


図 3 チューニング画面 (a)実施前 (b)実施後

②ロック操作

時間がたつと、シグナルの周波数が自動的にドリフトしてしまい分解能が失われるので、それを防ぐために溶媒の重水素シグナルの周波数を観測し、ドリフトを測定・補正する操作のことをロックという²⁾。調整軸の Z0 軸が外れていると図 4(a)のような波形がみられロックをかけることができないので、(b)のような形になる Z0 軸を探し出して、ロックをかける。

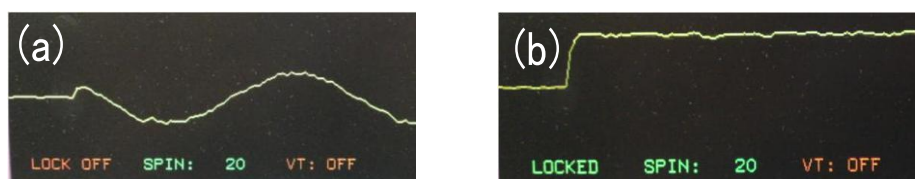


図 4 ロック画面 (a)LOCK OFF 表示 (b)LOCKED 表示

③SHIM 調整

外部磁場中で試料が受ける磁場のわずかなずれを補正するために、プローブの外側のコイルに流す電流を微調整して磁場の均一性を高め分解能を高める操作を SHIM 調整という²⁾。

SHIM 調整では、TMS のシングレットピークを目安に、ピークの対称性や裾の立ち上がりが良好になり半値幅が 0.5 Hz 以下になっているかどうかの確認をする必要がある。調整実施前後のピーク形状を図 5 に示す。

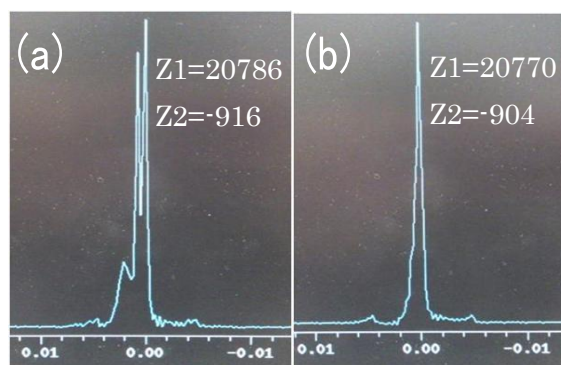


図 5 TMS/ CDCl_3 の 700MHz ^1H -NMR シグナル
(a) SHIM 調整実施前 (b) SHIM 調整実施後

④ ^1H -NMR 測定

エチルベンゼンの ^1H -NMR 測定を行った結果、芳香環の多重線、 $-\text{CH}_2-$ の 4 重線、 $-\text{CH}_3$ の 3 重線のピーク分裂形状の確認が取れた。各分子群の示すスペクトルを図 6 に示す。

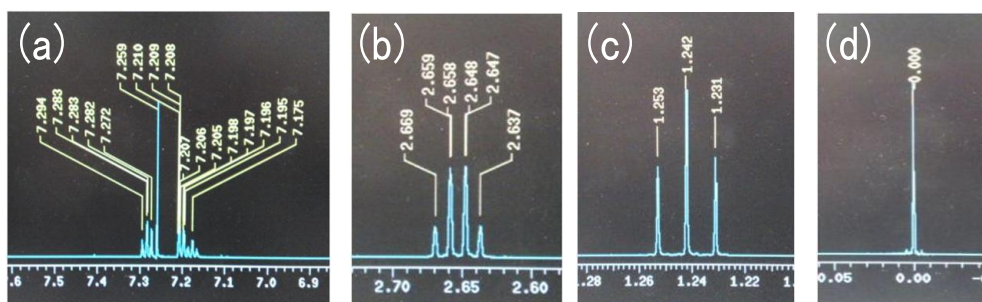


図 6 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_5/\text{CDCl}_3$ の 700MHz ^1H -NMR スペクトル
(a) 芳香環 (b) $-\text{CH}_2-$ (c) $-\text{CH}_3$ (d) TMS

2-3. まとめ

NMR 装置の分解能を上げるための調整方法を中心にトレーニングを行ったが、ロック操作と SHIM 調整は時間を要する作業であるということが認識できた。しかしこれらの操作を怠ると得られるスペクトルの精度が悪化しデータの信頼性の低下を招くため非常に重要な操作であり³⁾、保守・管理を担当する職員にとって欠かせぬ定常作業である。

謝辞

各分析装置の関係者皆様に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 濱口宏夫, 平川暁子 編: 「ラマン分光法」, 学会出版センター, pp. 18-21, (1988).
- 2) K. D. W. クリッジ 著: 「有機化学のための高分解能 NMR テクニック」, 講談社, pp. 83-93, (2004).
- 3) 野口博司 著: 「ユーザーのための NMR」, 廣川書店, p. 15, (2002).