高周波数精度連続波テラヘルツ分光吸収スペクトル測定による有機結晶中の微量不純物の高感度検出

High sensitive detection of contaminants in organic crystal by high accuracy terahertz absorption spectroscopy

静岡大電研 [1]、国立衛研 [2]、武蔵野大薬 [3]　○佐々木 哲朗 [1]、坂本 知昭 [2]、大塚 誠 [3]

Shizuoka Univ.[1], NIHS.[2], Musashino Univ[3], ○Tetsuo Sasaki[1], Tomoaki Sakamoto[2], Makoto Otsuka[3]

E-mail: tsasaki@rie.shizuoka.ac.jp

はじめに　テラヘルツ(THz)帯域に現れるスペクトルは分子の骨格振動や分子間振動に対応するので、分子及びその結晶形に固有となる。この特徴を用いて定性分析が可能であるほか、吸収線強度に注目した定量評価も可能となる。一般的には成分量を吸収線ピーク強度あるいは積分強度と対応させた検量線を用いて定量するが、この場合の検出下限値は強度計測の信号雑音比（S/N比）に依存する。例えば、医薬品に混入する微量不純物を対象とする場合、主成分の吸収線が存在する中から微量不純物成分の吸収線強度を分離・定量しなければならないので難易度が高い。我々は、不純物などの欠陥含有量に依存して吸収線のピーク周波数がシフトすることを報告しており[1]、強度に比較して高精度に計測できる周波数に変換することで検出下限値を低くできると考えられる。

実験と考察　アスパラギン（Asn, $C_4H_8N_2O_3$）が再結晶する際に、不純物としてアスパラギン酸（Asp, $C_4H_7NO_4$）を混入しても、その濃度が 15% 以下では結晶形が変化せずに Asp 分子が Asn 分子を置換することが知られている。L-Asn を純水に溶解し、L-Asp を 0～12.5 %の範囲で添加して再結晶させて得た L-Asn 水和物試料を作成し、吸収線を分離しやすくするために低温(10 K)にしてテラヘルツ分光スペクトル測定を適用した。測定には周波数精度の高い連続波 GaP テラヘルツ分光スペクトル測定装置（帯域 0.6～6.0 THz、最高分解能 8 MHz）[2] を用いて 200 MHz ステップで測定した。測定帯域全体でシャープな吸収線が多数観測されたが、2.7 THz 以上の周波数では吸収線どうしが重なってしまい、それぞれ吸収周波数及び強度の評価が難しい。いっぽう、1.7092（Peak1）, 2.4404（Peak2）, 2.6118（Peak3） THz の３本の吸収線は離散しており、周波数シフトを評価可能であった。特に Peak2 は微量不純物に対して敏感で、約 4.4 GHz/%の高い感度を示し、検出下限値は 0.1 % (100ppm) 程度であった。Peak1,3 はこれに比べると感度が低く、微量不純物検出の指標とするには向かないが、Peak1～3 で感度が異なるということはそれぞれ異なる分子間結合の影響を受けていると考えられる。これを手掛かりとすれば、この手法で微量の不純物を高感度に検出・定量できるだけではなく、不純物の種類や格子間位置まで識別することができる可能性がある。講演では特に測定原理と検出限界について考察する。

参考文献

[1] J. Nishizawa, K. Suto, T. Sasaki and T. Tanno, Proc. Japan Acad. 81, Ser. B (2005) 20., *J. Nishizawa, T. Tanno, T. Yoshida, K. Suto, Chemistry Letters 36 (2007)134*

[2] T. Sasaki, T. Tanabe, and J. Nishizawa, Optics and Photonics Journal, 4 (2014) 8.

© 2017年 応用物理学会