

● 簡便・高感度な顕微ラマン分光法による マイクロプラスチック分析

マイクロプラスチック (MP) は世界規模の環境問題である。MP の経口生体濃縮は既に海洋生物で起きており、さらに微小化したもの (ナノプラスチック) が生体バリアを透過する可能性も報告されている¹⁾。

MP の環境モニタリングには、サイズ、形、濃度、材質といった MP の情報収集が重要となる。顕微分光法はこれらの情報を同時取得可能な分析法であり、顕微フーリエ変換赤外分光法が一般的である。しかしながら、光源波長の回折限界から分析可能な MP のサイズは数十～数百 μm と比較的大きい。顕微ラマン分光法は主に可視・近赤外光源を利用するためさらに微小な MP ($>1 \mu\text{m}$) を分析可能であるが、微小な MP ほど信号強度は減少するため、ノイズの影響により同定が困難となる。表面増強ラマン散乱 (SERS) は、Au や Ag からなるナノスケール構造体に生じる間隙 (ホットスポット) でラマン信号が増強される現象であり、SERS を MP の顕微ラマン分光法に利用することで検出感度を飛躍的に高め、微小な MP 分析の課題解決が期待されている。

Xu らは、Au ナノ粒子分散液をろ紙へ添加し乾燥するだけの簡便な方法でろ紙表面に Au ナノ粒子由来のナノスケール構造体を形成し、このろ紙上に試料水中 MP を捕集して顕微ラマン分光分析を行った¹⁾。SERS 基板の作製、試料前処理、MP 分析を同一ろ紙上で行う簡便な分析法でありながら、ラマン信号の増強度は 360.5 倍となった。水道水及び池水に MP を添加した模擬試料水 ($20 \mu\text{m}$ PET, $0.001 \sim 1 \text{ g L}^{-1}$) の MP 分析では、最小検出濃度 0.1 g L^{-1} で MP 検出が可能となった。また、MP にはラマン活性が高い材質 (PS 等) と低い材質 (PE 等) があり、ラマン活性が低い材質の同定はノイズの影響により困難となる。この研究グループは同様の分析法と機械学習の組合せにより 6 種の MP ($10 \mu\text{m}$ PET, PVC, PP, PS, PC, PE, $0.1, 1, 10 \text{ mg L}^{-1}$) の識別を試み²⁾、訓練された機械学習アルゴリズム (sparse auto-encoder, SAE) を用いることで、模擬試料水中 MP の識別試験成功率 99.1 % を達成した。

本手法は、精密に作製された SERS 基板を使わずに高感度化を達成しており、簡便さのみならず分析コストの面からも環境モニタリング研究において歓迎されるものと考えられる。

1) L. Peng, D. Fu, H. Qi, C. Q. Lan, H. Yu, C. Ge: *Sci. Total*

Environ., **698**, 134254 (2020).

2) D. Xu, W. Su, H. Lu, Y. Luo, T. Yi, J. Wu, H. Wu, C. Yin, B. Chen: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**, 12036 (2022).

3) Y. Luo, W. Su, X. Xu, D. Xu, Z. Wang, H. Wu, B. Chen, J. Wu: *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **29**, 6900308 (2023).

[北海道医療大学薬学部 佐々木 隆浩]

● レーザー捕捉-顕微ラマン分光法による 単一エアロゾル液滴のリアルタイム pH 計測

単一液滴への集光レーザービーム照射は、集光点での単一エアロゾル液滴の捕捉・位置制御を可能とし、レーザー照射により誘起されたラマン散乱が単一液滴の物性分析を可能とする¹⁾。すなわち、レーザー捕捉-顕微分光法 (LT-MS) により単一エアロゾル液滴の物性分析が可能である。様々な液滴特性 (酸性度、粘性、含水率、形状等) を測定対象として研究されているが、特に酸性度はエアロゾルにおけるイオン解離や相分離、不均一反応、気体-粒子分配など多くの物理化学的プロセスの制御因子であり、単一液滴における pH 変化の正確かつリアルタイムな計測・制御が必要とされている。本稿ではレーザー捕捉-顕微ラマン分光法 (LT-MRS) による単一エアロゾル液滴のリアルタイム pH 計測例を紹介する。

Boyer らは硫酸水素ナトリウムを含む液滴の LT-MRS より、単一液滴の pH をリアルタイムかつ高精度に測定した²⁾。液滴中の総溶質濃度はウィスパリングギャラリモード由来の増強ラマンピークの分析により求められる屈折率から決定され、液滴中の酸 (HSO_4^-) と共役塩基 (SO_4^{2-}) の濃度比は各ピークの積分面積比から決定できる。これらを組み合わせることにより単一液滴中の酸と共役塩基の濃度が決定され、pH が求められる。結果より、単一液滴の pH が $-0.36 \sim 0.76$ の範囲において $\pm 0.03 \sim 0.06$ の精度で決定できることが示された。これは一般的に報告されている分光技術によるバルクでの pH 測定の精度 (± 0.02) と同レベルであり、ピコリットルの微小な液滴での測定としては非常に高精度での測定である。

Jing らは塩化ナトリウムとシュウ酸を含む単一微小液滴の LT-MRS を行った³⁾。液滴の pH は、あらかじめ作成した検量線を基にシュウ酸とシュウ酸水素イオンのラマンピークの強度比より算出した。その結果、微小液滴からの塩化物放出により 2 時間で 0.5 程度 pH が連続的に上昇すること、また、塩化物アニオンの表面指向性により単一液滴内部で安定な pH 勾配が生じ、液滴表面の pH が中心部の pH より 0.4 程度低くなることが示された。このように、時間的・空間的かつリアルタイムな pH 変化の追跡が可能であることが示された。

LT-MS 技術の向上は、個々の微粒子が経験する pH 依存の化学的・物理的変化を直接測定可能であることを

示すのみならず、今後のエアロゾル微小液滴の化学的性質や多次的性質の解明に大きく貢献することが期待される。

- 1) R. C. Sullivan, H. Boyer-Chelmo, K. Gorkowski, H. Beydoun : *Accounts Chem. Res.*, **53**, 2498 (2020).
- 2) H. C. Boyer, K. Gorkowski, R. C. Sullivan : *Anal. Chem.*, **92**, 1089 (2020).
- 3) X. Jing, Z. Chen, Q. Huang, P. Liu, Y.-H. Zhang : *Anal. Chem.*, **94**, 15132 (2022).

〔北海道大学大学院理学研究院 三浦 篤志〕

日本分析化学会の機関月刊誌『ぶんせき』の再録集 vol. 3 が出版されました！ 初学者必見！ 質量分析・同位体分析の基礎が詰まった 293 ページです。

本書は書籍化の第三弾として、「入門講座」から、質量分析・同位体分析の基礎となる記事、合計 42 本を再録しました。

『ぶんせき』では、分析化学の初学者から専門家まで幅広い会員に向けて、多くの有用な情報を提供し続けています。これまで掲載された記事には、分析化学諸分野の入門的な概説や分析操作の基礎といった、いつの時代でも必要となる手ほどきや現役の研究者・技術者の実体験など、分析のノウハウが詰まっています。

〈2003 年掲載 1 章 質量分析の基礎知識〉

- | | |
|--------------------|-------------------------|
| 1. 総論 | 7. 無機材料の質量分析 |
| 2. 装置 | 8. 生体高分子の質量分析 |
| 3. 無機物質のイオン化法 | 9. 医学、薬学分野における質量分析法 |
| 4. 有機化合物のイオン化法 | 10. 食品分野における質量分析法 |
| 5. ハイフェネーテッド質量分析 I | 11. 薬毒物検査、鑑識分野における質量分析法 |
| 6. タンデムマススペクトロメトリー | 12. 環境化学分野における質量分析法 |

〈2009 年掲載 2 章 質量分析装置のためのイオン化法〉

- | | |
|-----------------------|---------------------|
| 1. 総論 | 7. レーザー脱離イオン化 |
| 2. GC/MS のためのイオン化法 | 8. イオン付着質量分析 |
| 3. エレクトロスプレーイオン化—原理編— | 9. リアルタイム直接質量分析 |
| 4. エレクトロスプレーイオン化—応用編— | 10. 誘導結合プラズマによるイオン化 |
| 5. 大気圧化学イオン化 | 11. スタティック SIMS |
| 6. 大気圧光イオン化 | 12. 次世代を担う新たなイオン化法 |

〈2002 年掲載 3 章 同位体比分析〉

- | | |
|------------------|------------------|
| 1. 同位体比の定義と標準 | 4. 同位体比を測るための分析法 |
| 2. 同位体比測定の精度と確度 | 5. 生元素の同位体比と環境化学 |
| 3. 同位体比を測るための前処理 | 6. 重元素の同位体比 |

〈2016 年掲載 4 章 精密同位体分析〉

- | | |
|------------------------------------|---------------------------------------|
| 1. 同位体分析の基本原理 | 8. 小型加速器質量分析装置の進歩と環境・地球化学研究への応用 |
| 2. 表面電離型質量分析計の原理 | 9. 二次イオン質量分析装置の原理 |
| 3. 表面電離型質量分析計の特性とその応用 | 10. 二次イオン質量分析計を用いた高精度局所同位体比分析手法の開発と応用 |
| 4. ICP 質量分析法による高精度同位体比の測定原理 | 11. 精密同位体分析のための標準物質 |
| 5. マルチコレクター ICP 質量分析装置による金属安定同位体分析 | 12. 質量分析を用いた化合物同定における同位体情報の活用 |
| 6. 加速器質量分析装置の原理 | |
| 7. 加速器質量分析の応用 | |

なお『ぶんせき』掲載時から古いものでは 20 年が経過しており、執筆者の所属も含め現在の状況とは異なる内容を含む記事もありますが、『ぶんせき』掲載年を明記することで再録にともなう本文改稿を割愛しました。これらの点については、執筆者および読者の方々にご了承いただきたく、お願い申し上げます。