

赤外ラマン顕微鏡 AIRsight™

赤外ラマン顕微鏡AIRsightを用いた
マイクロプラスチックの評価

川原 和美

ユーザーベネフィット

- ◆ 赤外ラマン顕微鏡を用いることで、試料を動かすことなく、同一ステージ上で赤外測定とラマン測定が可能です。
- ◆ 広視野カメラや赤外測定用およびラマン測定用対物レンズで取得した画像から、試料長を計測することができます。
- ◆ 環境中のマイクロプラスチックの材質を正確に判別可能です。

■はじめに

マイクロプラスチックによる河川や海洋の汚染は世界規模で広がっており、生物への影響も懸念されています。近年では世界各国におけるマイクロプラスチックの分布状況などの科学的知見を得るため、モニタリング調査や研究が盛んに行われています。

環境に排出されたプラスチックは、紫外線や雨風にさらされたり、物理的な摩擦で脆くなることで微細化が進み、マイクロプラスチックとなります（上述のマイクロプラスチックは二次マイクロプラスチックと呼ばれます）。

一般的に、マイクロプラスチックの評価項目としては、外観の観察や個数およびサイズの計測、材質の判別などが求められます。これらの評価項目の中でも、材質の判別はマイクロプラスチックの発生源を特定するために重要な項目の一つですが、評価対象となるマイクロプラスチックのサイズは年々小さくなっており、適切な分析機器の選択が必要になります。サイズ別マイクロプラスチックの分析手法を図1に示します。顕微ラマン分光法は顕微赤外分光法より測定可能サイズが小さく、熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析法より簡便に分析ができます。

今回ご紹介する赤外ラマン顕微鏡AIRsightは、赤外顕微鏡内部にラマンユニットを組み込むことにより、これまで別々の装置で行っていた赤外分析とラマン分析を1台で行うことが可能な新しい顕微鏡です。今回はAIRsightを用いて、環境中のマイクロプラスチックを評価した事例をご紹介します。



図2 IRXross™ (左) とAIRsight™ (右) の外観

■測定に用いたマイクロプラスチック

水中のマイクロプラスチックをPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製のろ紙を用いてろ過し、ろ紙上に捕集しました（PTFEは、 1200 cm^{-1} 付近以外に赤外吸収がなく、ろ紙上に捕集したまま、試料を透過法で測定することが可能です）。ろ紙上に捕集したマイクロプラスチックは、赤外ラマン顕微鏡AIRsightのステージに設置し、赤外測定およびラマン測定を行ないました。図3には、赤外測定用およびラマン測定用対物レンズで撮影したろ紙上マイクロプラスチックの画像を示します。今回はサイズの異なるマイクロプラスチック(a)、(b)、(c)の3点を測定しました。

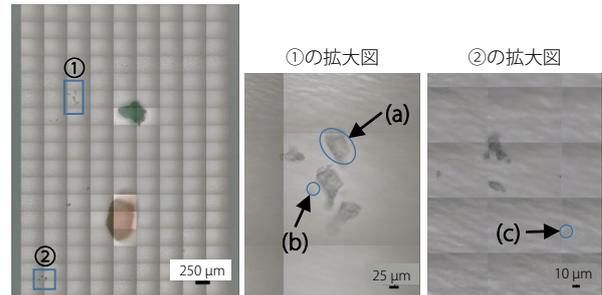


図3 対物レンズで撮影したマイクロプラスチックの画像

■顕微赤外分光法による定性分析

ろ紙上に捕集したマイクロプラスチック(a)について、赤外顕微透過法による測定を行いました。測定条件を表1に示します。また、図4には、得られた赤外スペクトルについて、島津オリジナル紫外線劣化プラスチックライブラリを用いて検索した結果を示します。

表1 測定条件

装置	: IRXross™, AIRsight
赤外分光測定	
分解	: 8 cm^{-1}
積算回数	: 30
アポダイズ関数	: Happ-Genzel
アパーチャーサイズ	: $25\text{ }\mu\text{m}$
検出器	: T2SL



図1 サイズ別マイクロプラスチックの分析手法

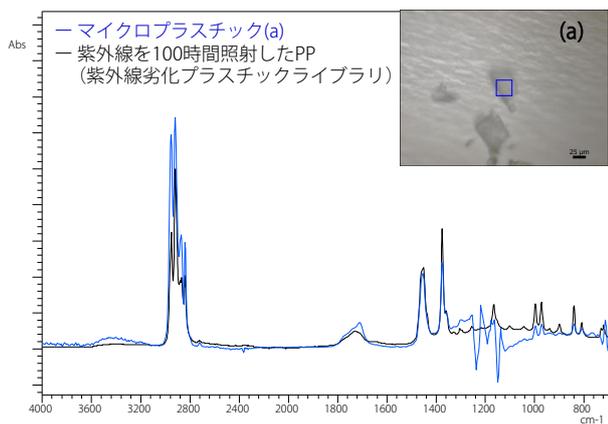


図4 ろ紙上マイクロプラスチック(a)の赤外スペクトル

マイクロプラスチック(a)は、紫外線を100時間照射したPP（ポリプロピレン）と類似したスペクトルであることがわかりました。なお、1200 cm⁻¹付近に見えるノイズは、ろ紙の素材であるPTFEによる吸収の影響によるです。

■ 顕微ラマン分光法による定性分析

赤外顕微分光法では測定困難な、より微小サイズのマイクロプラスチックを測定するために、顕微ラマン分光法にて測定を行いました。対物レンズによって撮影したマイクロプラスチック(b)および(c)の画像を図5に、測定条件を表2に、得られたラマンスペクトルを図6に示します。ラマン分光法では、ラマン散乱が強く出る励起波長532 nmで測定を行うのが一般的ですが、ピーク強度が十分に得られる一方で、蛍光を発生する試料の場合には蛍光の影響を受けてベースラインが上昇し、良好なデータ取得が困難となります。紫外線により劣化したマイクロプラスチックの多くは励起波長532 nmで蛍光を発生することが知られている¹⁾ことから、今回は励起波長785 nmで測定を行いました。励起波長785 nmでの測定では、検出器特性により、励起波長532 nmでの測定と比較し、測定波数範囲は高波数側が狭くなりますが、蛍光の影響を受けにくいというメリットがあります。

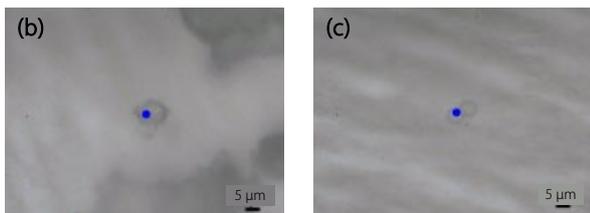


図5 対物レンズにより取得したマイクロプラスチックの画像

表2 測定条件

装置	: IRXross, AIRsight
ラマン分光測定	
積算回数	: 40
露光時間	: 5.0 sec
対物レンズ	: 100倍
励起波長	: 785 nm
検出器	: CCD

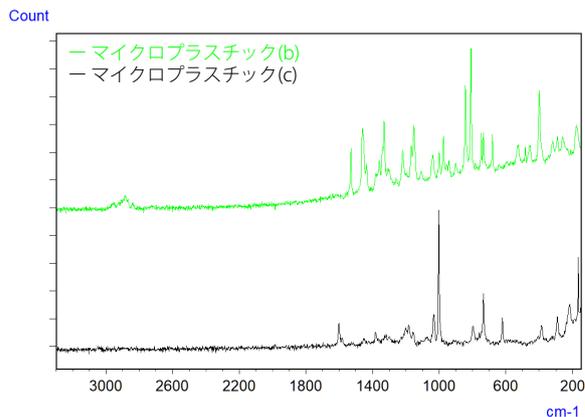


図6 ろ紙上マイクロプラスチック(b)および(c)のラマンスペクトル

ここでは検索結果を示しませんが、得られたラマンスペクトルから、マイクロプラスチック(b)はPE（ポリエチレン）、マイクロプラスチック(c)はPS（ポリスチレン）であることがわかりました。

■ 測長機能

ここでは、今回測定したマイクロプラスチックの画像を用いて、AIRsight制御用ソフトAMsolutionの新機能である測長機能をご紹介します。広視野カメラや赤外測定用およびラマン測定用対物レンズにより取得した画像上の対象物に対し、始点と終点を設定することで長さを測ることができます。操作画面を図7に示します。この機能により、マイクロプラスチックの材質情報に加え、サイズ情報も得ることができます。今回測定したマイクロプラスチック(a)、(b)、(c)の長径は、それぞれ97 μm、10 μm、5 μmでした。

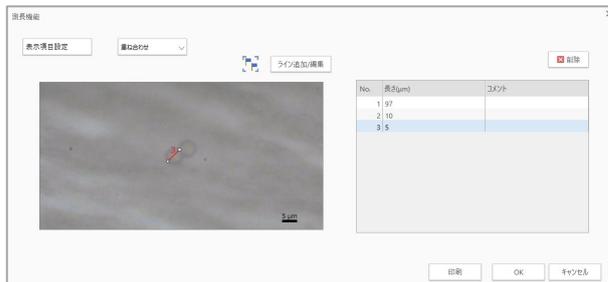


図7 測長機能の操作画面

■ まとめ

今回は赤外ラマン顕微鏡AIRsightを用いて、様々なサイズのマイクロプラスチックを測定し、材質特定を行いました。顕微赤外分光法では、10 μmまでの微小マイクロプラスチックを測定できますが、顕微ラマン分光法を併用することで、顕微赤外分光法では測定が難しい10 μm以下の微小試料も測定することが可能となります。また、これらの測定結果に対し、測長機能を用いることで、マイクロプラスチックの材質特定だけでなく、サイズ情報も取得できます。

<参考文献>

- 1) 大澤善次郎：「化学発光法の原理と高分子劣化への応用」, マテリアルライフ, Vol.3, No.1, pp.32-39 (1991)

AIRsightおよびIRXross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。

株式会社 島津製作所

01-00396-JP 初版発行：2022年 11月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

最新版は、島津製作所>分析計測機器の以下のサイトより閲覧できます。
https://www.an.shimadzu.co.jp/apl/index.htm

会員情報サービス Shim-Solutions Club にご登録いただけますと、毎月の最新情報をメールでご案内します。新規登録は、https://solutions.shimadzu.co.jp/ よりお願いします。

© Shimadzu Corporation, 2022