

標準物質等のスペクトルのデータベースの提供

報 告 書

2020 年 3 月 31 日

一般社団法人日本海事検定協会

(理化学分析センター)

目 次

1. 研究の背景
2. 研究の目的
3. 研究の経過
4. 研究内容
 <スペクトルデータベース目次>
5. 各種スペクトルの解析のための基礎知識と応用例
 - 付録 1 炭化水素の IR スペクトルの捉え方
 - 付録 2 グリコール化合物の赤外線吸収スペクトル
 - 付録 3 油脂の赤外線吸収スペクトル【赤外線吸収スペクトルと分子構造】
 - 付録 4 繊維の熱分解ガスクロマトグラフィー
 - 付録 5 芳香族化合物の UV スペクトル
 - 付録 6 フッ素樹脂の熱分解ガスクロマトグラフィー
 - 付録 7 アミノ酸の IR スペクトルの比較
 - 付録 8 糖類の構造と赤外線吸収スペクトル
 - 付録 9 エタノール中の酢酸定量におけるリン酸の影響
 - 付録 10 誘導体化によるアミノ酸の組成推定 (GC×GC)
 - 付録 11 熱分解 GC/MS (Py-GC/MS) 及び TG-GC/MS によるポリマーの分析
 - 付録 12 ラマン分光光度計の基礎知識
 - 付録 13 GC×GC による燃料油の分析検討
 - 付録 14 ポリアミド樹脂の詳細判別分析
 - 付録 15 有機酸塩の熱分解 GC/MS 分析

1. 研究の目的

本研究の目的は、純物質に限らず複合物質を含めて私たちの身の回りにある物質のスペクトル等を公開することである。広く化学情報を提供することで分析化学の発展に資する。

2. 研究の背景

標準物質等のスペクトルは分析化学においては極めて重要な化学情報であり、特に物質特定や異物鑑定等の調査においては必要不可欠である。しかし、私たちの周囲に存在する物質の種類は極めて多く、それらを対象としたスペクトルを入手することは容易ではない。

一方、公開されたスペクトルデータベースは、質的あるいは収集数が決して充分とは言えず、研究者はそれぞれのスペクトルを有償で、あるいは標準物質を購入して測定しなくてはならないのが実情である。それは時間的にも経済的にも大きな負担となっていることは明らかであり、また、多くの公開情報が純物質に限ったスペクトルが多く、サンプルを処理して純物質を単離してからでないと活用することが出来ない。スペクトル等の公開については、現状、研究文献の中に散見されるものの、体系的に整理され、共通に利用できるデータベースは整備されていない。

スペクトルの活用については、必ずしも物質を特定するためのニーズばかりではなく、簡易的に特定物質の存在をチェックするような使い方も少なくない。そうしたニーズに応えるには、より多くのスペクトル情報が公開されることが望ましい。

当会ではこれまでに多くのスペクトルを測定・公開してきたが、今年度はラマン分光に焦点を当てる。ラマン分光スペクトルは赤外線吸収スペクトルに比べて標準スペクトルの公開数が圧倒的に少ないことから、スペクトルの測定・公開が急務である。

さらに広範な利用形態に対応した機能を実現するため、化学物質のデータベースの仕様作成及び運用に関する研究を進め、学校法人、高校・大学の学生、あるいは分析化学に携わっている方々の活用を願うものである。

本スペクトルデータベースには以下の内容を掲載した。

分析項目	2014年度	2015年度	2016年度	2017年度	2018年度	2019年度
1. ラマンスペクトル分析	—	—	—	116	—	—
2. 赤外線吸収スペクトル分析 (IR)	458	159	—	—	—	—
3. 熱重量-示差熱分析 (TG-DTA)	100	116	100	—	—	—
4. 示差走査熱量分析 (DSC)	—	—	—	—	—	—
5. 熱重量示差熱-質量分析 (TG-DTA-MS)	8	100	—	—	—	—
6. 熱分解ガスクロマトグラフ-質量分析 (Py-GC/MS)	—	—	19	—	—	—
7. 紫外線吸収スペクトル分析 (UV)	—	—	—	—	—	15
8. ガスクロマトグラフ分析 (GC)	5	8	—	—	—	—
9. ガスクロマトグラフ質量分析 (GC-MS)	—	—	—	—	123	58
10. 高速液体クロマトグラフ分析 (HPLC)	—	—	—	—	—	26
11. X線回折 (XRD)	—	—	75	—	—	—
12. 光学顕微鏡観察 (OM)	—	—	19	33	—	—
13. 電子顕微鏡観察 (SEM)	—	—	—	—	—	11
合計	570物質	383物質	213物質	149物質	123物質	110物質

3. 研究の経過（スケジュール）

2011年度 化学情報 DB の構成設計，収集データ種目の決定とデータ収集

2012年度 収集データ種目の検討と化学情報 DB のデータ収集

2013年度 化学情報 DB のデータ収集および DB 高度化の可能性についての検討

2014年度 化学情報 DB のデータ収集および DB 高度化の可能性についての検討

2015年度 化学情報 DB のデータ収集および DB 高度化の可能性についての検討

2016年度 化学情報 DB のデータ収集および DB 高度化の可能性についての検討

2017年度 化学情報 DB のデータ収集および DB 高度化の可能性についての検討

2018年度 化学情報 DB のデータ収集および DB 高度化の可能性についての検討

2019年度 化学情報 DB のデータ収集および DB 高度化の可能性についての検討

4. 実施内容

本研究では，各種スペクトル及び様々なスペクトルの解析報告書（付録）を公開する。各種分析機器による測定結果（スペクトル）の分類目次及び測定数（検体数）を以下に示す。

測定機器	試料詳細	測定数	合計
ガスクロマトグラフ質量分析	潤滑油添加剤	58	58
高速液体クロマトグラフ分析	生鮮食品	25	26
	標準品 α カロテン	1	
紫外線吸収スペクトル分析	鉄による着色	5	15
	呈色反応	10	
電子顕微鏡観察	金属破断面	7	11
	プラスチック破断面	4	

5. 各種スペクトルの解析のための基礎知識及び応用例

スペクトルの解析のための基礎知識・応用例及び検討内容について、付録として下表に示すテーマを作成した。今年度は付録 14 及び付録 15 を追記した。

年度	付録 No.	テーマ	内容
平成 23 年度	付録 1	炭化水素の赤外線吸収スペクトルの捉え方	有機物の基本である炭化水素の赤外線吸収スペクトルの見方及び炭化水素で構成された石油製品の赤外線吸収スペクトルの特徴を示す。
	付録 2	グリコール化合物の赤外線吸収スペクトル	セロソルブ及びジエチレングリコール化合物の赤外線吸収スペクトルの特徴を示す。
	付録 3	油脂の赤外線吸収スペクトル(赤外線吸収スペクトルと分子構造)	動植物油の赤外線吸収スペクトルの特徴及び脂肪酸組成との相関を調査する。
	付録 4	繊維の熱分解ガスクロマトグラフィー	各種繊維の熱分解ガスクロマトグラムの紹介及び 2 種類の繊維が混在するときの熱分解ガスクロマトグラムの変化を調査する。
	付録 5	芳香族の UV スペクトル	芳香族化合物の UV スペクトルの特徴及びそれらの僅かな違いを示す。
平成 24 年度	付録 6	フッ素樹脂の熱分解クロマトグラフィー	PTFE とフッ素樹脂の共重合体である PFA を入手し、熱分解クロマトグラムの違い及び生成フラグメントについて解析した。
	付録 7	アミノ酸の IR スペクトルの比較	アミノ酸の IR スペクトルの特徴及びそれらの僅かな違いを示す。
	付録 8	糖類の構造と赤外線吸収スペクトル	単糖、二糖類及び糖アルコールの赤外線吸収スペクトルの違いについて考察する。
平成 25 年度	付録 9	エタノール中の酢酸定量におけるリン酸の影響	エタノールに含まれる微量な酢酸を分析する際に、リン酸酸性にすることがあるが、リン酸が触媒となりエステルを形成する可能性について検討する。
平成 26 年度	付録 10	誘導体化によるアミノ酸の組成推定 (GC×GC)	アミノ酸の組成推定の際の誘導体化と 2 本の極性の異なるカラムによる分離 (GC x GC) の可能性について検討する。
平成 27 年度	付録 11	熱分解 GC/MS (Py-GC/MS) 及び TG-GC/MS によるポリマーの分析	加熱発生ガスの分析手法である熱分解 GC/MS (Py-GC/MS) と TG-GC/MS でそれぞれポリマーを分析し、両分析法で得られる情報を比較する。
平成 29 年度	付録 12	ラマン分光光度計の基礎知識	ラマン分光光度計の基礎知識と概要
平成 30 年度	付録 13	GC×GC による燃料油の分析検討	GC×GC-TOF/MS による燃料油の分析手法を確立する。
令和元年 2019 年度	付録 14	ポリアミド樹脂の詳細判別分析	ポリアミド樹脂 (ナイロン) の種類 (構造) を迅速で簡易的に判別する方法を確立する。
	付録 15	有機酸塩の熱分解 GC/MS 分析	有機酸塩の熱分解生成物をデータベース化し、物質特定の手法を確立する。

付録1

炭化水素の IR スペクトルの捉え方

石油製品の赤外線吸収スペクトルは、官能基の多寡によって製品毎に特有の吸収帯が出現する。

石油製品は炭化水素の混合物であり、製品によってパラフィンやオレフィン、アロマ等の成分組成が異なっているため、赤外線吸収スペクトルからどんな成分が多く含まれているかを捉えることが可能である。石油製品の代表的な特徴を以下に示す。

- 通常のパラフィンワックスは直鎖の飽和炭化水素であるため、主要な官能基はメチレン基である。
- 分解ガソリンは不飽和化合物が多いため、オレフィンの特徴が現れる。
- 3000cm^{-1} 以上に吸収帯が出現していれば、アロマか不飽和炭化水素を含んだ製品である。
- 低硫黄ワキシー重油のスペクトルはワックスの特徴 (720cm^{-1} 付近に 2 本の吸収帯) が出現する。
- 切削油等の沸点が比較的低い潤滑油には n-パラフィンが含まれており、赤外線吸収スペクトルに反映される。

本研究では、石油製品の構成成分である炭化水素の僅かな構造の違いや構成割合の違いが赤外線吸収スペクトルにどのように反映されるのかを知るため、単純な炭化水素のスペクトルを解析した。

ヘキサン (パラフィン)

ヘキサンはメチル基とメチレン基で構成されているのに対し、1-ヘキセンは官能基の種類が多いため複雑である。

1-ヘキセン (オレフィン)

ヘキサンに比べて、オレフィン固有の 3000cm^{-1} 、 900cm^{-1} が出現している。このオレフィンバンドは多価不飽和脂肪酸の桐油などにも出現する。

シクロヘキサン (シクロ/環状)

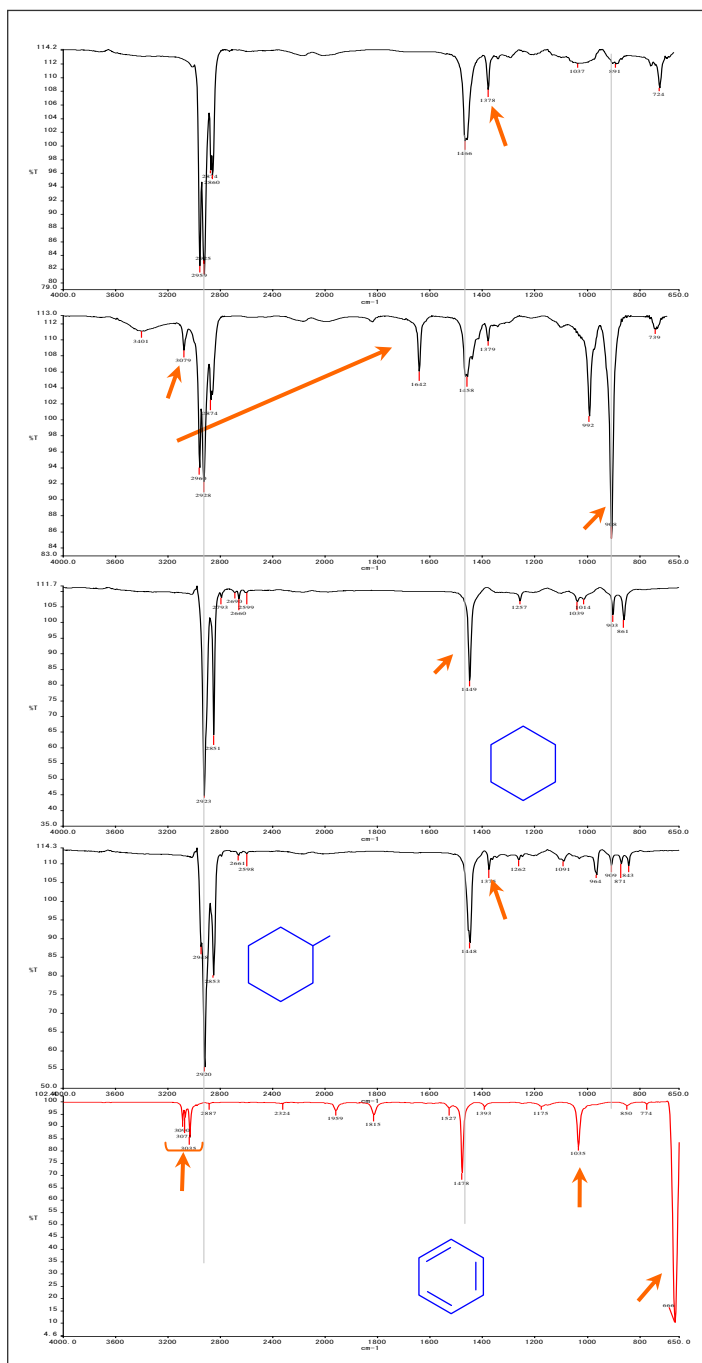
最もシンプルな構造のメチレン基だけで構成されるため、スペクトルもシンプルである。

メチルシクロヘキサン (シクロ/分岐)

シクロヘキサンと比べるとメチル基がどこに出現するかが良く分かる。

ベンゼン (芳香族)

メチル基とメチレン基とが消失し、芳香族環に由来した $3090\sim 3035\text{cm}^{-1}$ に吸収帯が出現している。



グリコール化合物の赤外線吸収スペクトル

グリコールエーテル等のグリコール誘導体の赤外線吸収スペクトルには以下の特徴が見られる。

- 1110cm^{-1} 付近にエーテル (-C-O-C-) 由来の大きな吸収帯が2本出現する。ただし、グリコール部の炭素数が増えるにつれ、2本の吸収帯が明確に分かれなくなる。
- 末端の置換基の炭化水素部に分岐があると、スペクトルが大きく変わる。
- グリコール化合物は 1110cm^{-1} 付近の吸収は共通しているが、同族体であっても赤外線吸収スペクトルのプロファイルの違いが明確であるため、炭素鎖の僅かな違いを識別することが可能と考えられる。

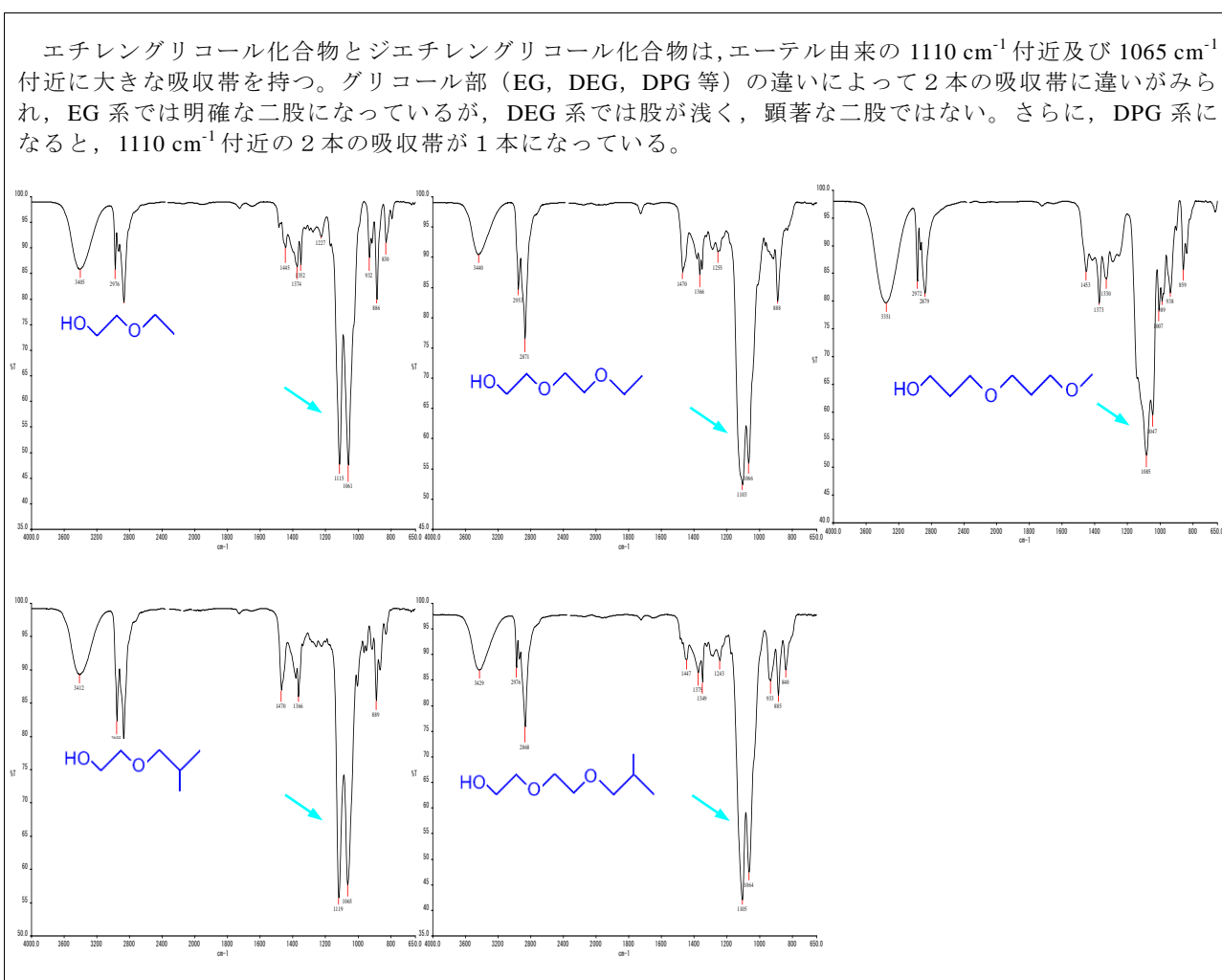
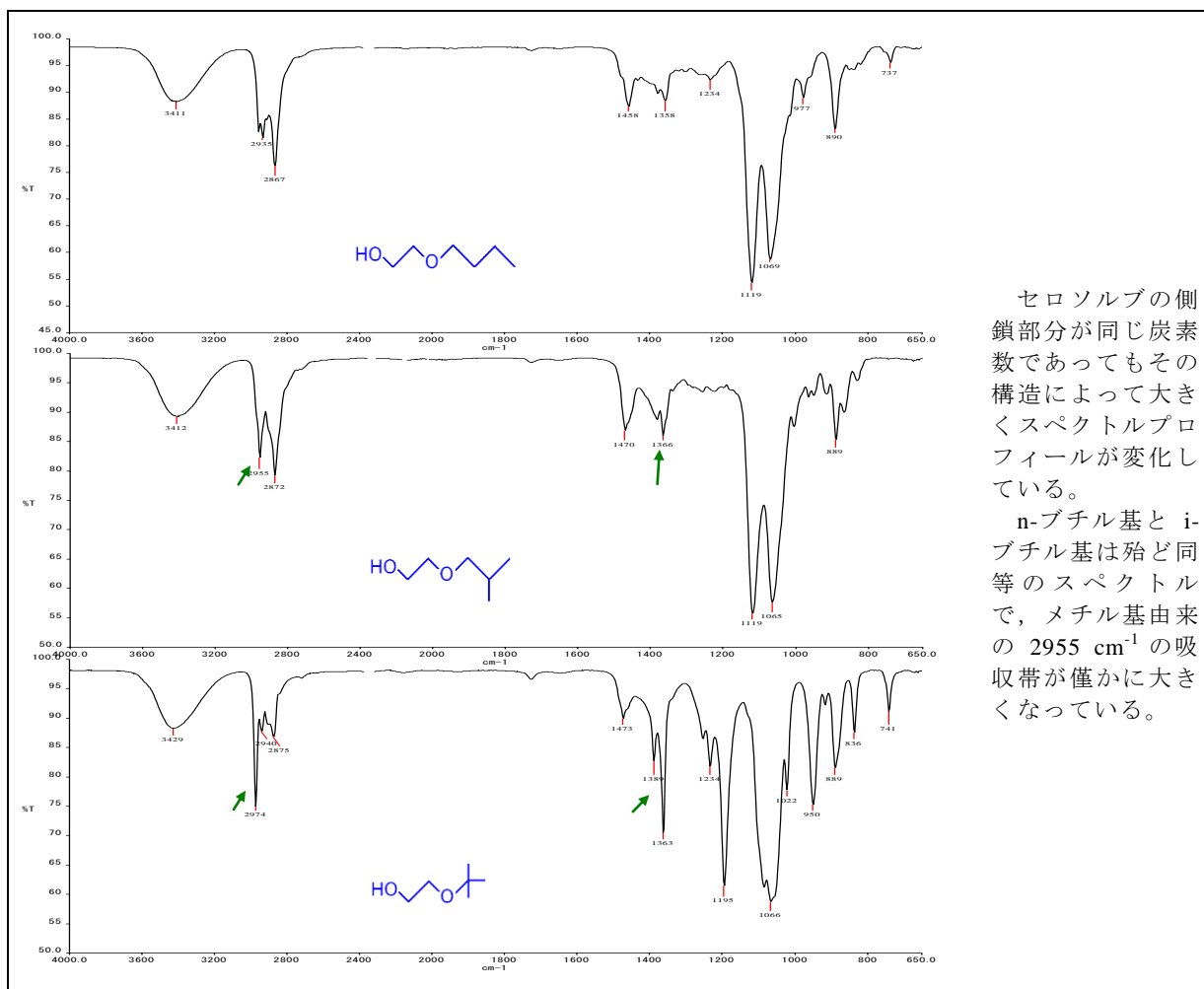


図1 グリコール化合物の特性吸収帯 1110cm^{-1} 付近



セロソルブの側鎖部分が同じ炭素数であってもその構造によって大きくスペクトルプロファイルが変化している。

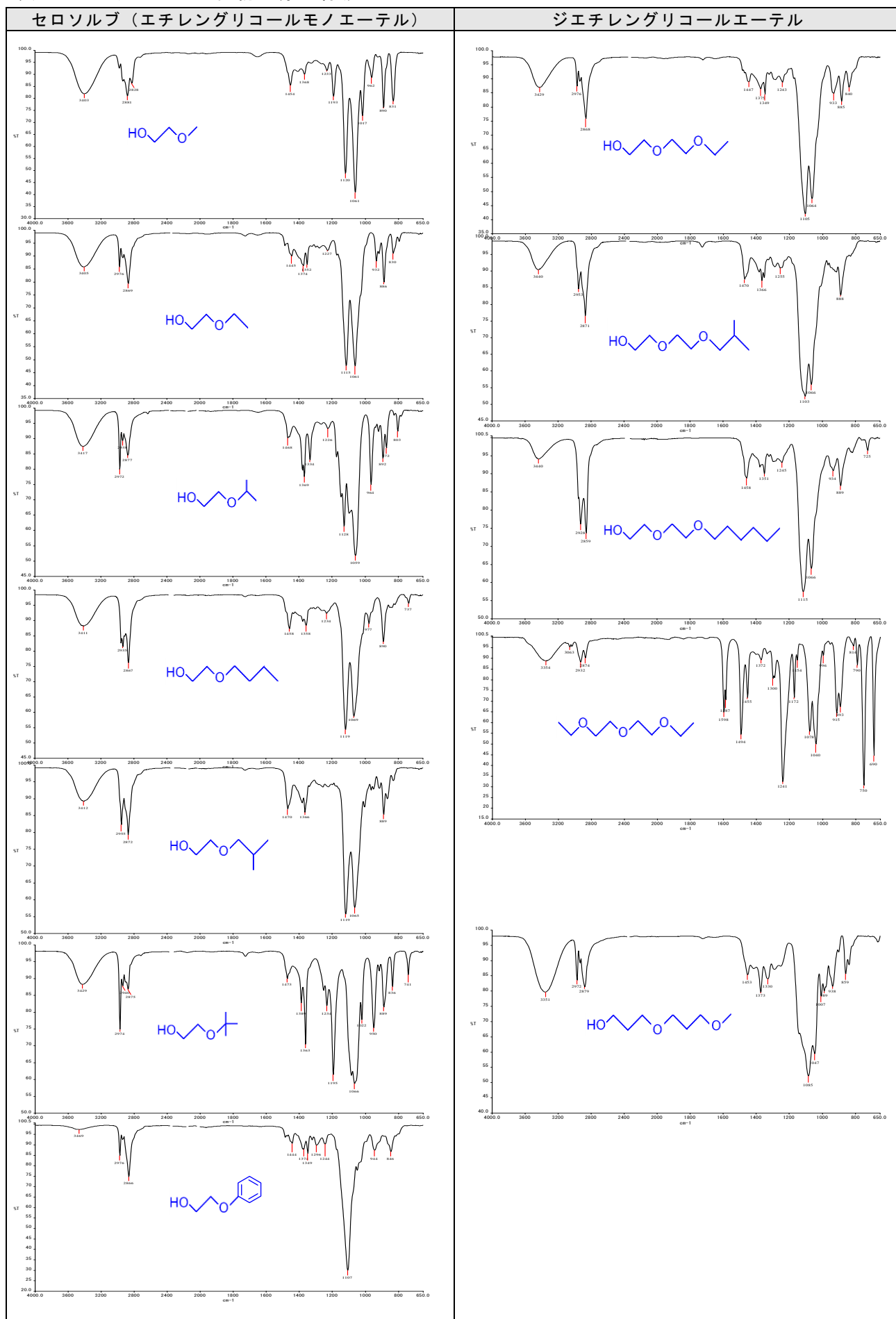
n-ブチル基と i-ブチル基は殆ど同等のスペクトルで、メチル基由来の 2955 cm^{-1} の吸収帯が僅かに大きくなっている。

図2 側鎖（置換基）の違いによるスペクトルの差異

【課題】

- (1) 単純なグリコール化合物だけでなく、モノエーテルアセテート等の関連物質との違いを明らかにする。
- (2) エチレングリコールが環状になった 1,4-ジオキサン（2量体）、3量体、4量体等のスペクトルを得る。

表2 グリコール化合物の赤外線吸収スペクトル



付録3

油脂の赤外線吸収スペクトル

【赤外線吸収スペクトルと分子構造】

油脂の赤外線吸収スペクトルには、以下の3か所に特徴的な吸収帯が出現する。

- エステル基由来 (-COO-R) …… 1740 cm⁻¹
- エーテル基由来 (C-O-C) …… 1150 cm⁻¹ 付近
- アルキル基由来 (-CCC…) …… 2900 cm⁻¹ 付近

赤外線吸収スペクトルの解析から得られた事項は以下の通りである。

- 多価不飽和脂肪酸の構造を多く含む亜麻仁油，エゴマ油などはオレフィン由来の 3010cm⁻¹ の吸収が大きくなる。
- アルキル基由来の 2900cm⁻¹ とエステル基由来の 1740cm⁻¹ の吸収比率が試料によって異なっている。これは脂肪酸組成の違いによるものであるが、今年度の研究では脂肪酸組成を測定していないため次年度以降の課題である。
- 脂肪酸のアルキル基の長さ，飽和・不飽和の有無によって 2900 cm⁻¹ 付近の吸収の大きさ（1740cm⁻¹ 付近の吸収との比率）に影響が出る。
- 赤外線吸収スペクトルから油脂の種類を特定することは困難であるが，脂肪酸構造中に不飽和を多く持つものは識別ができる。

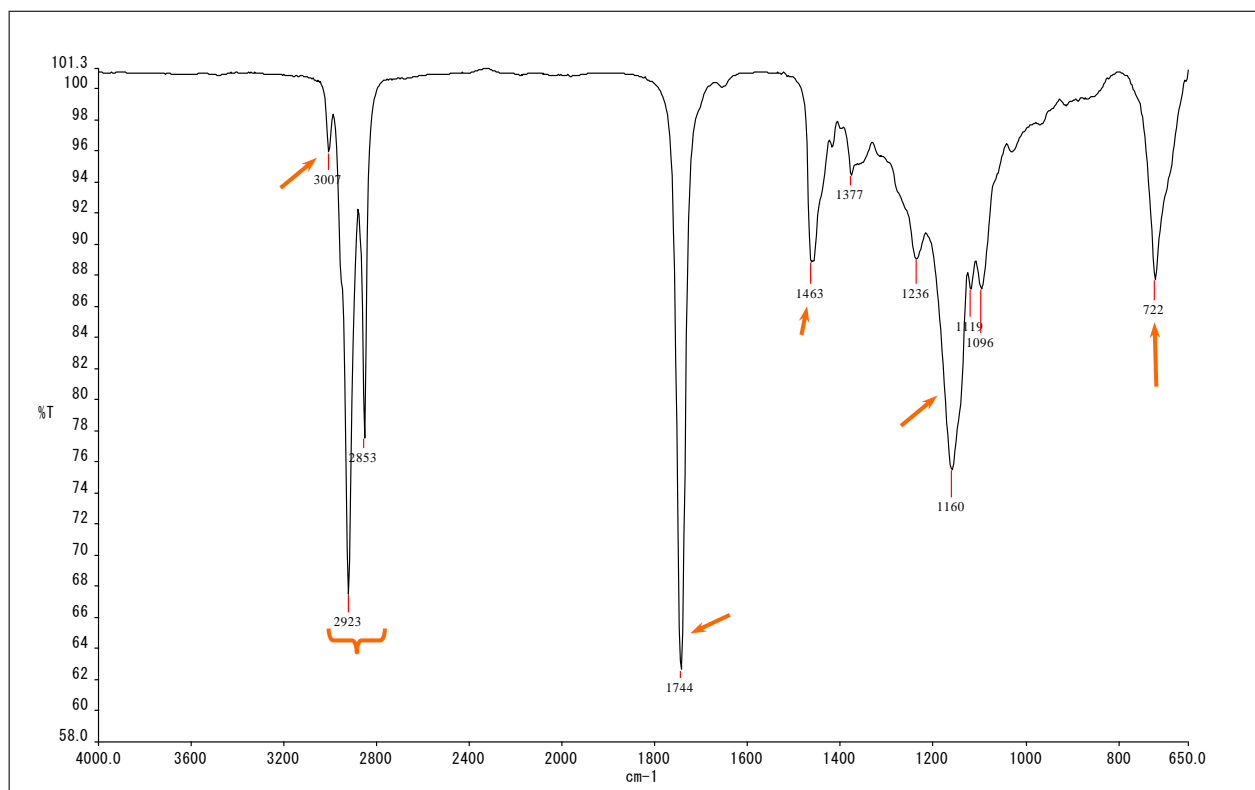
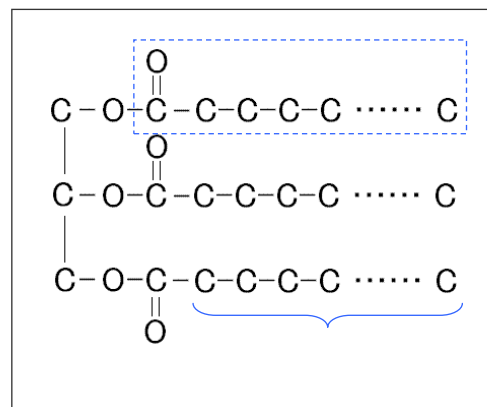


表1 固形油脂

※ 脂肪酸組成は油脂化学便覧から抜粋し、グラフ化した。

試料	赤外線吸収スペクトル	脂肪酸組成*	所見
牛脂			<p>炭化水素由来の2900cm⁻¹付近の吸収とエステル由来の1744cm⁻¹の吸収はほぼ同じ高さである。</p>
ラード			<p>牛脂とほぼ同じプロフィールで、脂肪酸組成も類似している。</p>
マーガリン			<p>水分の吸収を有しているが、その他の部分は牛脂及びラードとプロフィールはほぼ同等である。 マーガリンの原料である植物油は3～4種類がブレンドされているとのこと。</p>
発酵バター 原料クリームを乳酸発酵させてから分離したもの		<p>(データなし)</p>	<p>水分の吸収が大きい、その他の部分はプロフィールがマーガリンや牛脂等と同等である。</p>
バター			<p>炭化水素とエステルの比率が上記の試料と異なっている。 脂肪酸組成からして、飽和炭化水素の含有率が高いことが影響している。</p>

表 2-1 液状油脂

試料	赤外線吸収スペクトル	脂肪酸組成
なたね油		
ベニバナ油 (サフラワ ー油)		
綿実油		
コメ油		
大豆油		

表 2-2 液状油脂

試料	赤外線吸収スペクトル	脂肪酸組成
トリリノ イン		<p>トリリノレイン</p>
廃食油		(データなし)
グレープシ ードオイル		(データなし)
ひまわり油		<p>ひまわり油</p>
コーン油		<p>コーン油</p>

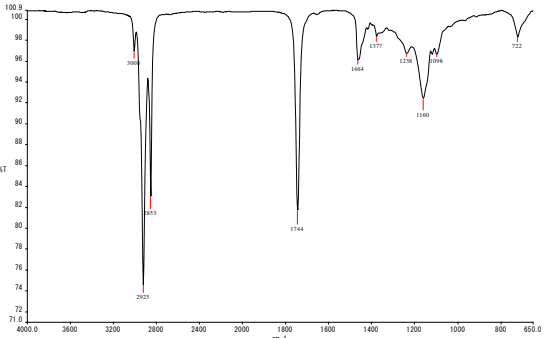
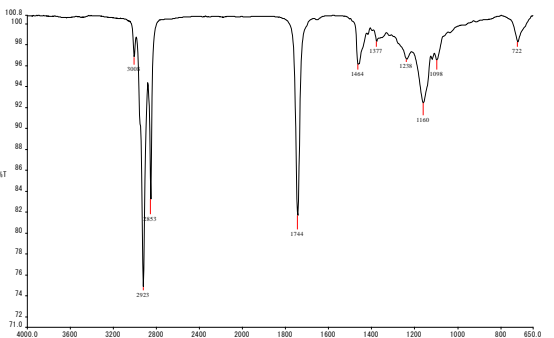
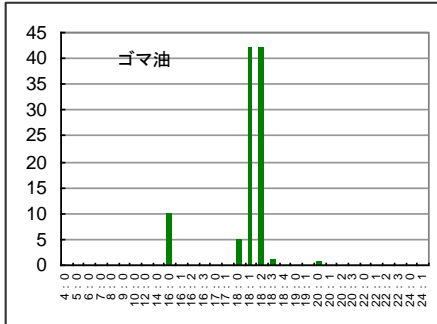
表 2-3 液状油脂

試料	赤外線吸収スペクトル	脂肪酸組成
エゴマ油		
亜麻仁油		
エキストラバージンセサミオイル		<p>(データなし)</p>
マカダミアナッツオイル		
アーモンド油		

表 2-4 液状油脂

試料	赤外線吸収スペクトル	脂肪酸組成
アボカドオイル		
パーム原油		
RDB パームカー ネルオイル		
RDB ココナツ オイル		(データなし)
ジョジョバ シードオイ ル		(データなし)

表 2-5 液状油脂

試料	赤外線吸収スペクトル	脂肪酸組成
白ゴマ油		(データなし)
ゴマ油		

繊維の熱分解ガスクロマトグラフィー

1. 研究目的

繊維を特定するための代表的な手法として赤外線吸収スペクトル分析があるが、2種類以上の繊維が混ざっている場合は赤外線吸収スペクトル分析では識別が困難なことがある。また、赤外線吸収スペクトル分析だけで物質特定をすることは早計であり、別手法で根拠を捉えておく必要がある。

そこで、熱分解ガスクロマトグラフィーを利用して、繊維が熱分解した時のクロマトグラムのプロファイル（形状）を標準物質と比較した。また、2種類以上の繊維の混合物のクロマトグラムは公表されておらず、単体でのクロマトグラムが単純に重なったものか不明である。

本付録では、2種類の繊維が混在する時の熱分解ガスクロマトグラムを測定した。

2. 分析条件

分析条件を表1に示す。測定はガスクロマトグラフ質量分析計で実施しているが、本付録では高価な機器であるガスクロマトグラフ質量分析計がなくても比較ができるようにクロマトグラムに着目した。本クロマトグラムは広く使用されているGC-FID（水素イオン化検出器）で得られたクロマトグラムと比較が可能である。

3. 研究結果及び考察

分析結果を表3～表5に示す。分析結果から明らかとなった事項は以下のとおりである。

(1) 綿の混織では綿の熱分解ピーク

が出難く、混織であるかを識別することが困難である。すなわち、綿との識別である場合、熱分解GCで確認することは今回適用した条件では難しい。熱分解温度を変えるなどの検討が必要である。

(2) ポリエステルは綿を除く繊維との混織ではほぼそれぞれの繊維のクロマトグラムが重なるように出現する。したがって、混織であるかを識別することが可能である。なお、ポリエステル/アクリル及びポリエステル/ナイロンの混織では単体では検出されなかった新たなピークが出現する。

(3) アクリルもポリエステルと同様に綿以外では単体が重なったプロファイルである。

表1 分析条件

キュリーポイントインジェクター条件	
熱分解温度・時間	590°C, 5秒
パイロホイル	F590 (鉄/コバルト/ニッケル合金)
試料量	5 mg (混繊維は1:1で混合)
GC-MS 分析条件	
カラム	DB-5MS (30m×0.25mmφ, 膜厚1.0μm)
カラム温度	40°C・5分→15°C/分 昇温→350°C, 10分
	注入口温度: 350°C インターフェイス温度: 200°C
キャリアガス	ヘリウム
流量	3.2 mL/分
モード	スプリット (25:1)
トータルフロー	85 mL/min
線速度	65 cm/sec

表2 分析サンプル（繊維の組み合わせ）

試料	綿	ポリエステル	アクリル	ナイロン	ウール
綿	○				
ポリエステル	○	○			
アクリル	○	○	○		
ナイロン	○	○	○	○	
ウール	○	○	○	○	○

4. 所見

2種類の繊維を含む試料を熱分解ガスクロマトグラフィーで分析すると、化学繊維では単体におけるクロマトグラムどうしが重なった（混ざった）クロマトグラムが得られた。したがって、化学繊維どうしの熱分解ガスクロマトグラムから何種類の繊維が含まれているのか、あるいはどのような繊維が含まれているのかを明らかにすることが可能である。

しかし、綿を含む繊維では、綿由来のピークが現れ難く、綿が含まれていることが判断できない。したがって、綿を含む繊維では識別は困難である。

5. 課題

- (1) 熱分解温度などの条件を変えることによって、どのような違いが現れるかを確認し、より好ましい繊維を定性するための分析条件を見出す。
- (2) 本研究で対象サンプルとなったものは繊維であるが、高分子で、かつ、赤外線吸収スペクトル分析以外に分析することが難しいもの（セルロース、プラスチック、ゴム、タンパク質など）の熱分解ガスクロマトグラムを充実させる。

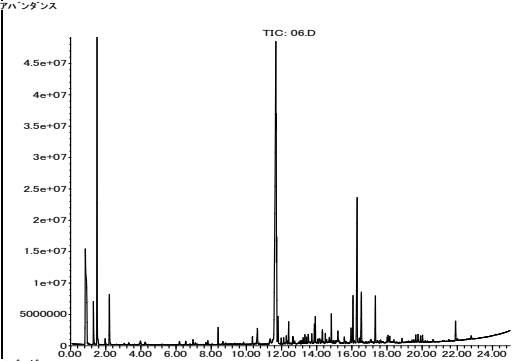
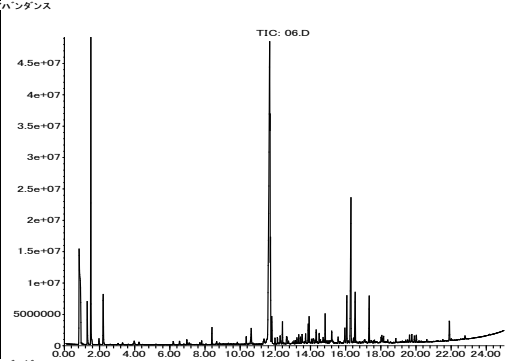
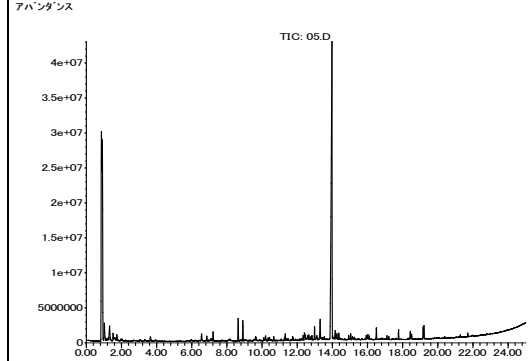
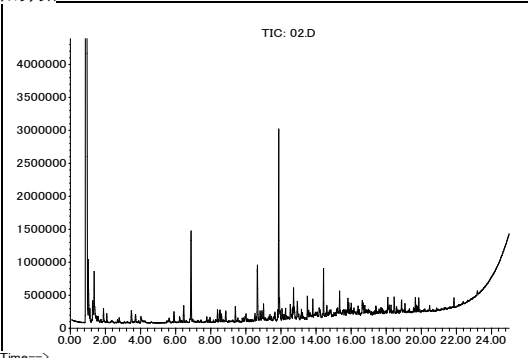
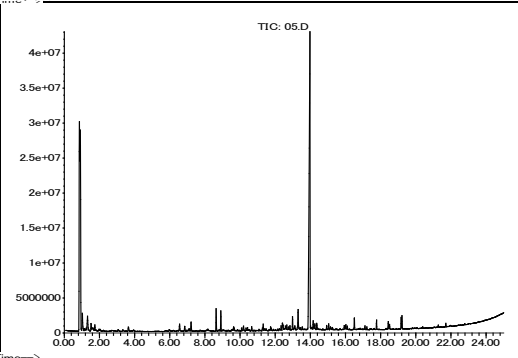
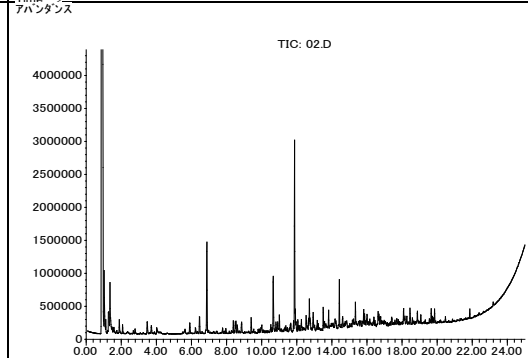
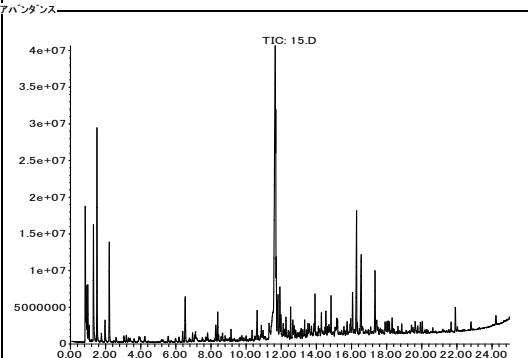
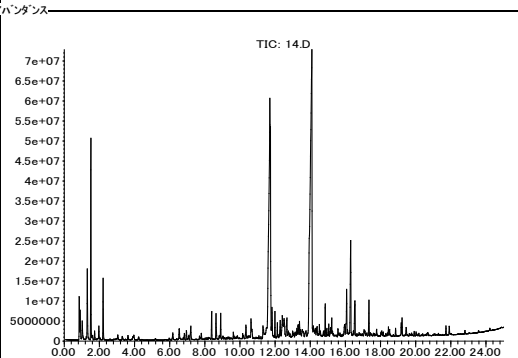
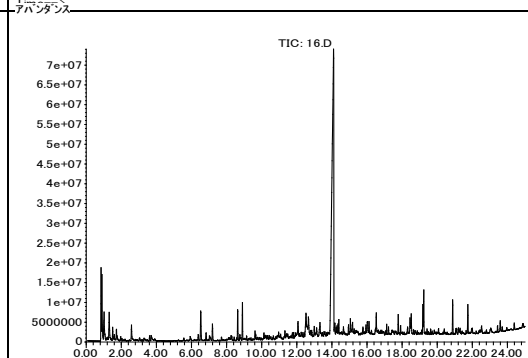
表3 綿とその他繊維 …… 綿の混織(1:1)の熱分解クロマトグラムには綿由来のピークが現れ難い。したがって、綿との混織であることは熱分解ガスクロマトグラムのプロフィールだけでは判別し難い。

綿とナイロン	綿とウール	綿とポリエステル	綿とアクリル
<p>綿とナイロンの混織の熱分解クロマトグラムはほぼナイロンと同等であり、綿に特有のピークは殆ど検出されていない。</p>	<p>綿とウールの混織の熱分解クロマトグラムはウールとプロフィールが類似しており、綿に特有のピークは極めて僅かである。</p>	<p>綿とポリエステルの混織の熱分解クロマトグラムはポリエステルとプロフィールが極めて類似しており、綿特有のピークはほとんど検出されていない。</p>	<p>綿とアクリルの混織の熱分解クロマトグラムはアクリルとほぼ同等であるが、僅かに綿に特有のピークが表れている。</p>

表4 ポリエステルとその他繊維

アバンダンス ポリエステルとアクリル	アバンダンス ポリエステルとナイロン	アバンダンス ポリエステルとウール	
			<p>ポリエステルと化学繊維の混織の熱分解ガスクロマトグラムは、両試料のクロマトグラムが混ざった形で見出されたが、単体では見られなかった新しい物質ピークが見出された。ただし、ポリエステルと綿の混織では新規ピークは見られなかった。</p>
<p>ポリエステルとアクリルの混織の熱分解ガスクロマトグラムは両試料のクロマトグラムが混ざった形で出てきているが、単体では検出されないピークが比較的強度が高く検出されている。</p>	<p>ポリエステルとナイロンの混織の熱分解ガスクロマトグラムは両試料のクロマトグラムが混ざった形で出てきているが、単体では検出されないピークが比較的強度が高く検出されている。</p>	<p>ポリエステルとウールの混織の熱分解ガスクロマトグラムは両試料のクロマトグラムが混ざった形で出てきている。</p>	

表5 その他繊維の組合せ

アクリルとウール	アクリルとナイロン	ナイロンとウール	
 <p>TIC: 06.D</p>	 <p>TIC: 06.D</p>	 <p>TIC: 05.D</p>	
 <p>TIC: 02.D</p>	 <p>TIC: 05.D</p>	 <p>TIC: 02.D</p>	<p>2種類以上の繊維のうち、一方が綿である場合は、綿由来のピークは極めて小さく、検出しにくい。同様にウールも若干その蛍光があり、化学繊維に比べて2種類以上の繊維の熱分解 GC 上には現れ難い。</p>
 <p>TIC: 15.D</p>	 <p>TIC: 14.D</p>	 <p>TIC: 16.D</p>	
<p>アクリルとウールの混織の熱分解ガスクロマトグラムはアクリルのクロマトグラムと類似しており、ウール由来のピークは僅かである。</p>	<p>アクリルとナイロンの混織の熱分解ガスクロマトグラムは両試料が混ざった形となっている。</p>	<p>ナイロンとウールの混織の熱分解ガスクロマトグラムはナイロンのクロマトグラムと類似しており、ウール由来のピークは殆どない。</p>	

芳香族化合物の UV スペクトル

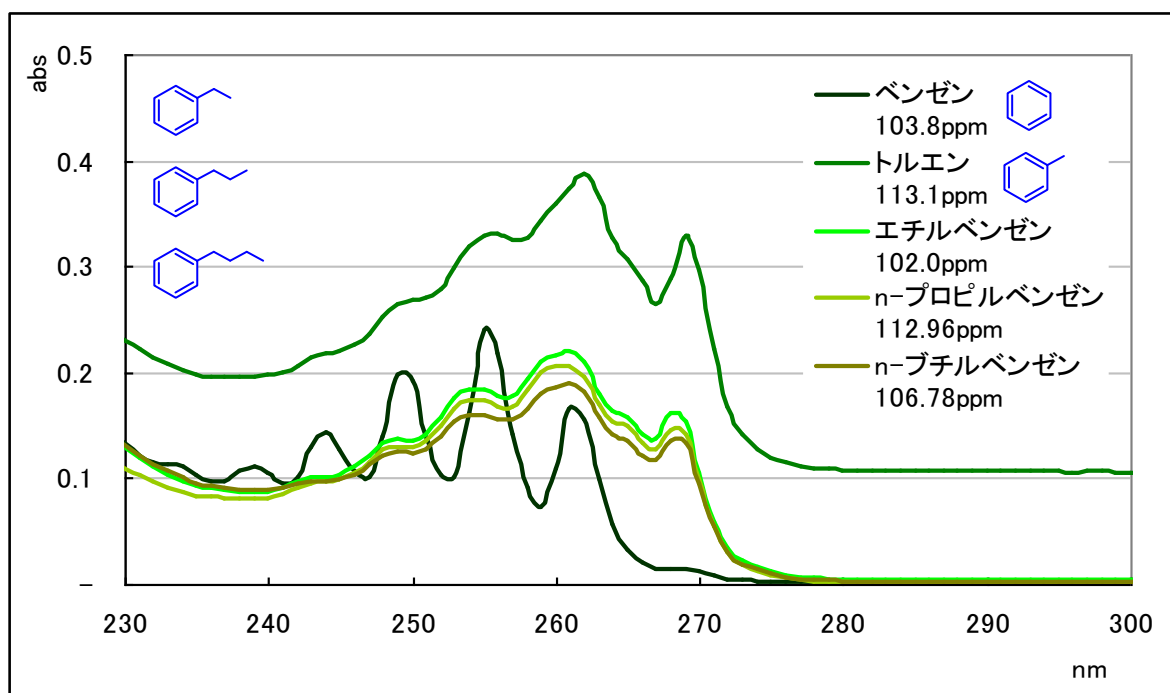
芳香族化合物の紫外線吸収スペクトル（UV スペクトル）には 260 nm 付近に特徴的な山型のピークが出現するが、置換基の違いによりその形状は異なるものとなる。

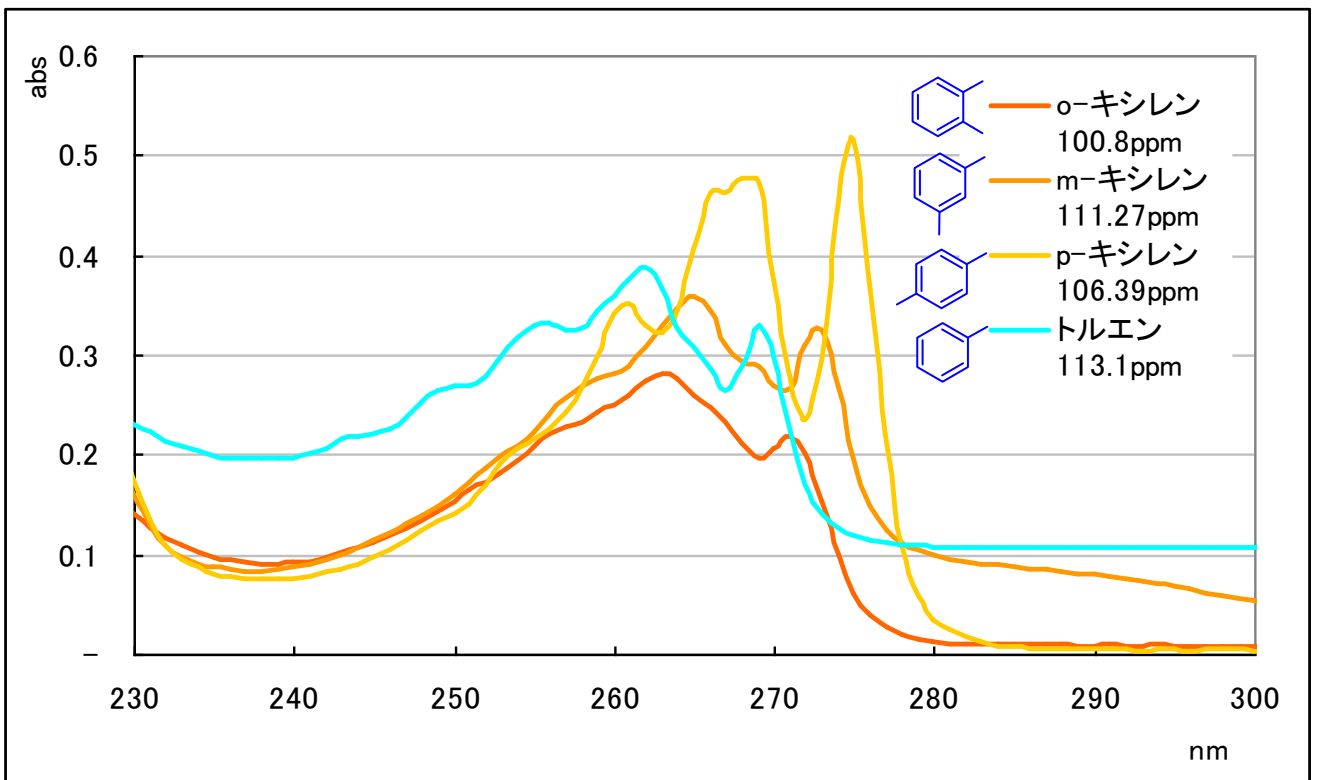
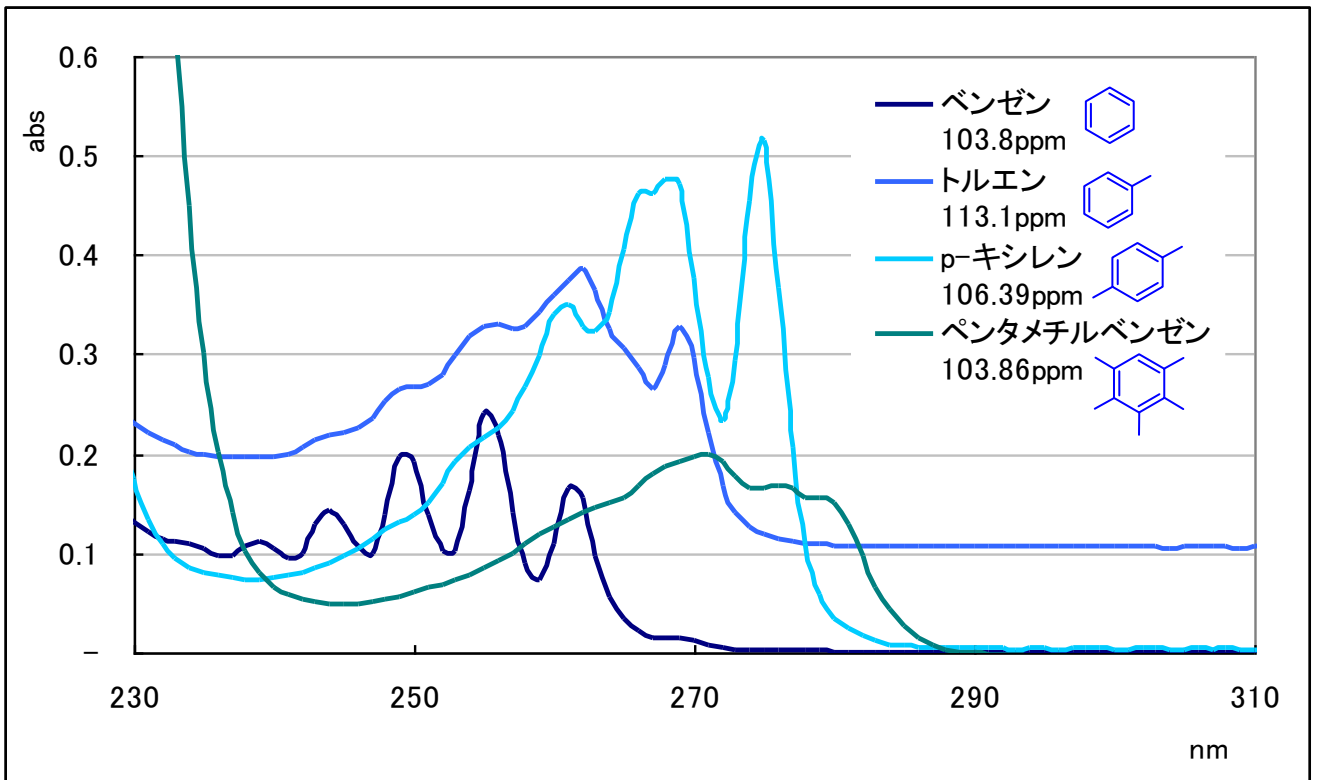
分子構造の異なる芳香族化合物について UV スペクトルを測定し、スペクトルの僅かな違いを見出した。芳香族化合物の UV スペクトルを図 1～図 7 に示す。測定結果から明らかとなった事項は以下の通りである。

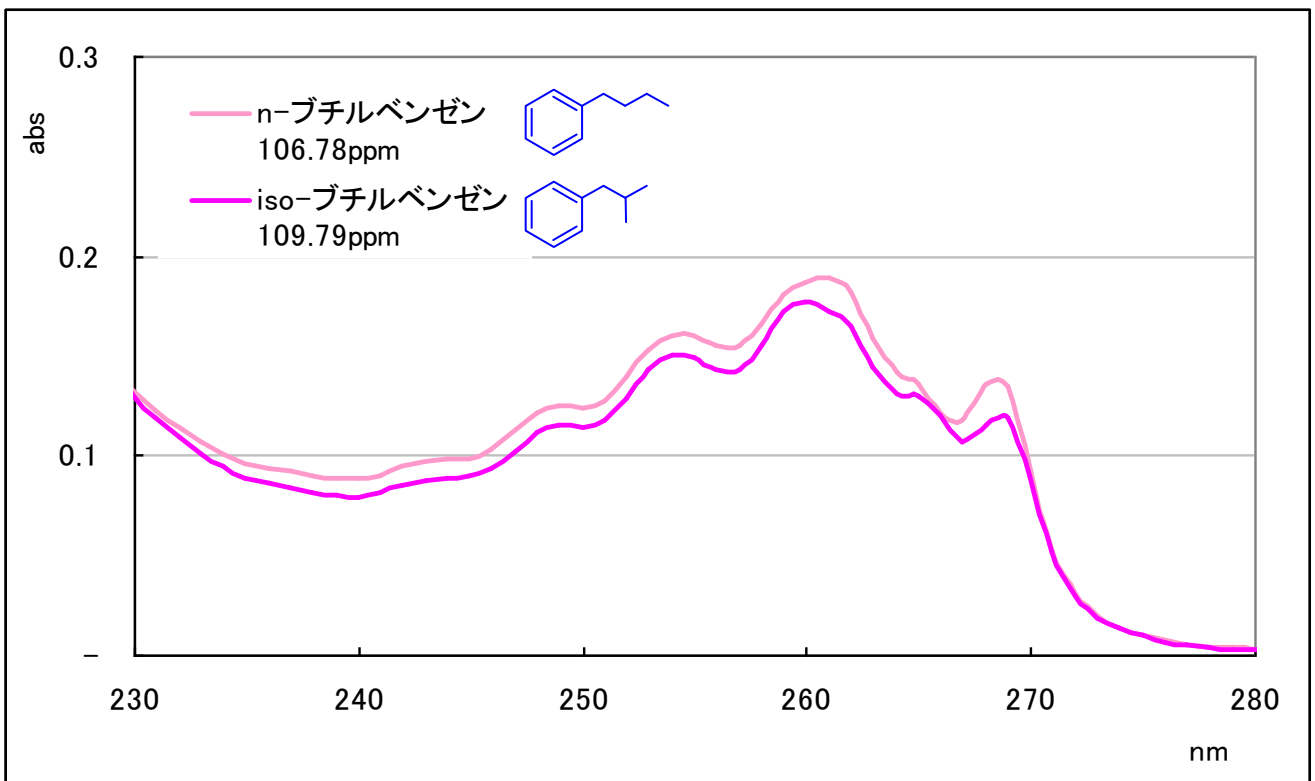
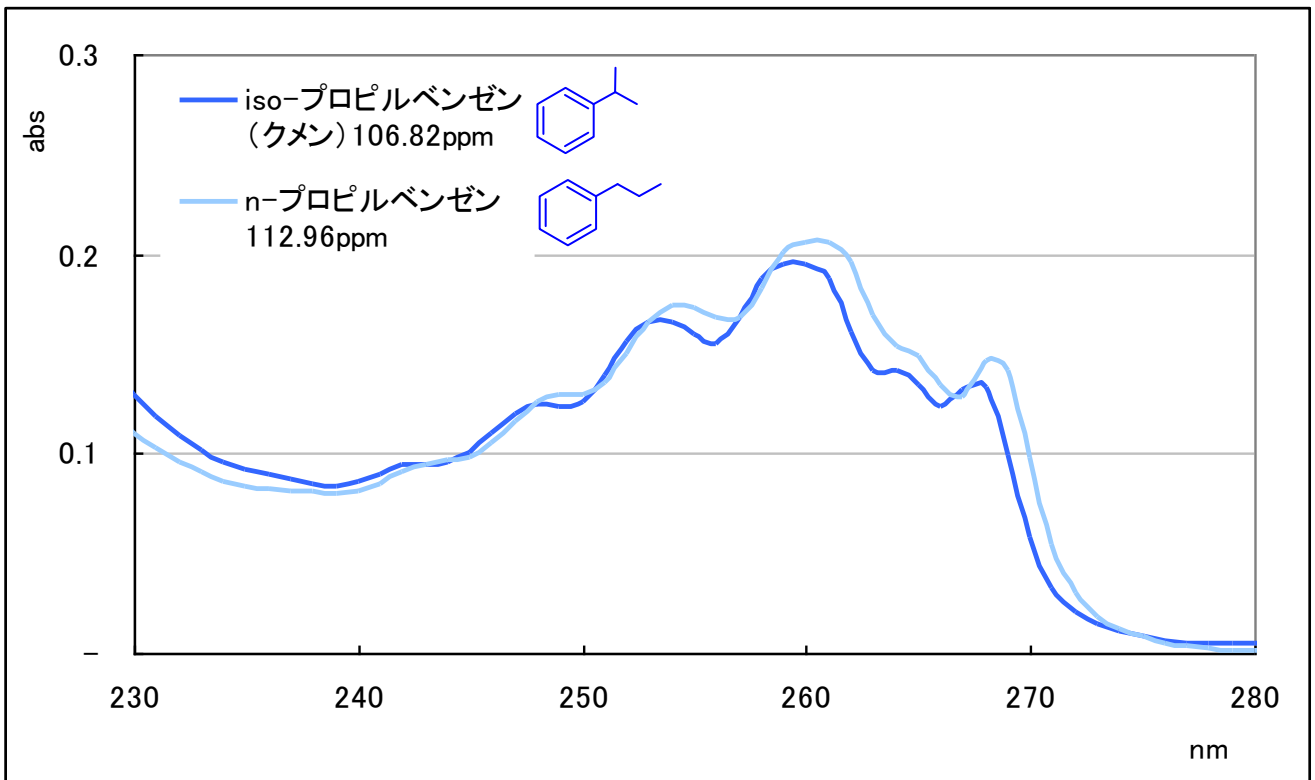
- ベンゼンの 1 つの水素がメチル基あるいはエチル基あるいはブチル基に置換されても、UV スペクトルの波長シフトは殆ど見られない。すなわち、トルエン、エチルベンゼン、n-プロピルベンゼン及び n-ブチルベンゼンの吸収ピークの見かけの波長（プロファイル）は近似している。
- ベンゼンの 1 つの水素がメチル基に置換された化合物であるトルエンは、ベンゼン特有の山型ピークがブロードになり、かつ、長波長側へシフトしている。さらに、メチル基の数が増えるにつれ、さらに吸収ピークは長波長側へシフトする。
- キシレンの異性体を比較すると、メチル基の置換位によってスペクトルは異なる。オルト、メタ、パラの順で長波長側にシフトしている。
- 置換基の分岐の有無によって僅かにスペクトルに変化が見られた。置換基に分岐があると直鎖のものよりも吸収ピークが短波長側に僅かにシフトする。

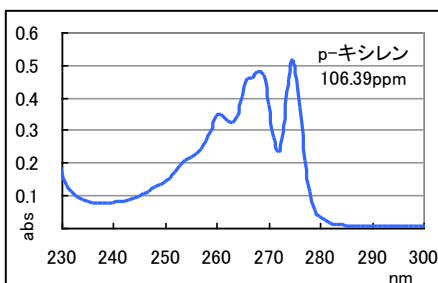
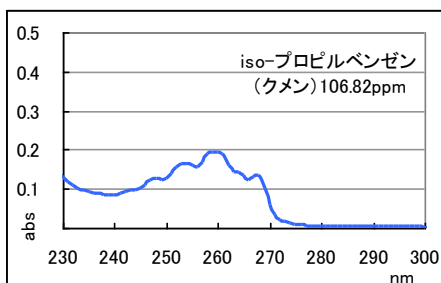
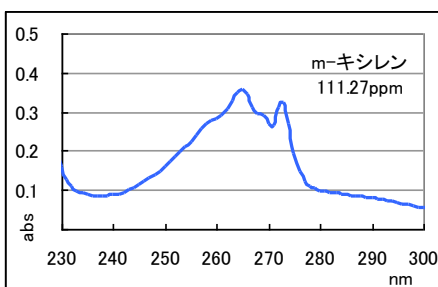
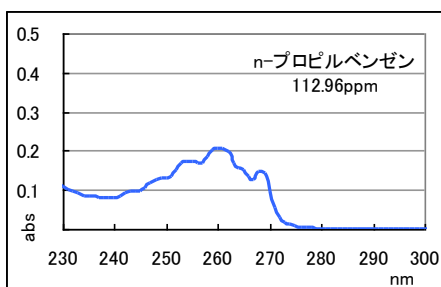
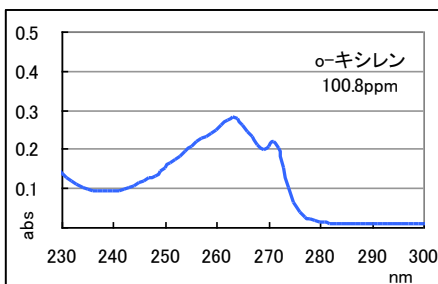
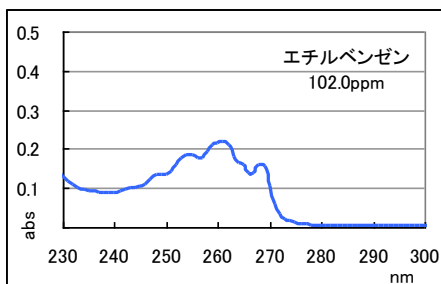
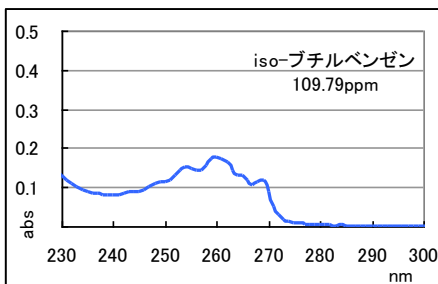
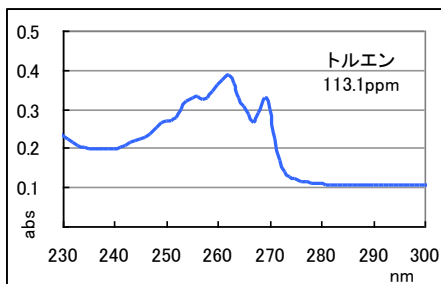
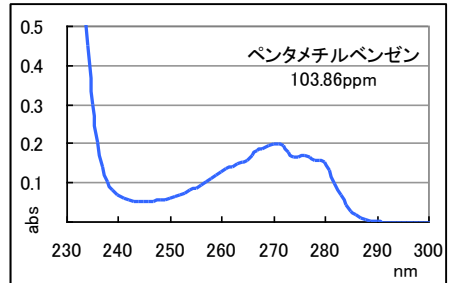
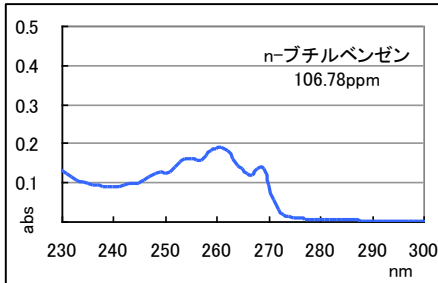
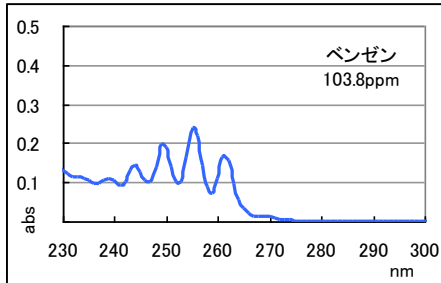
【課題】

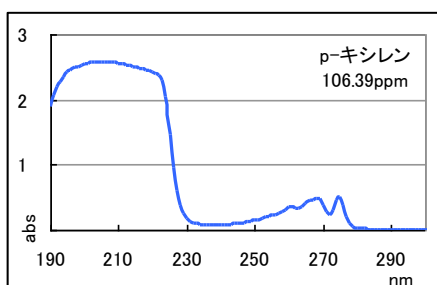
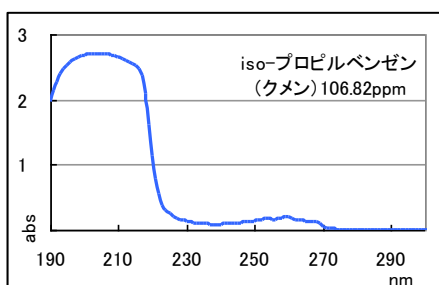
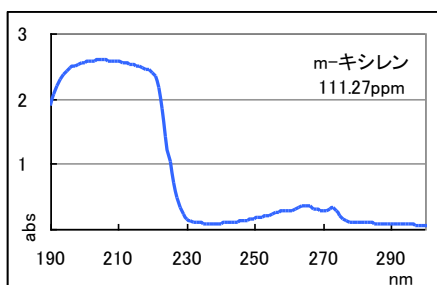
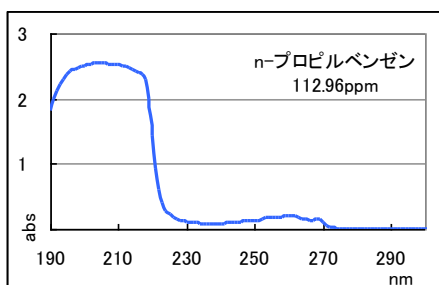
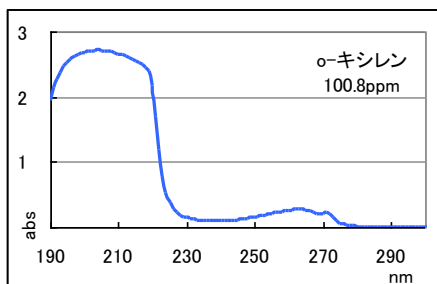
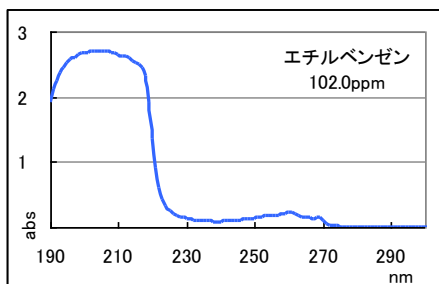
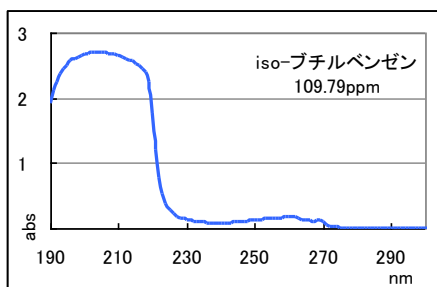
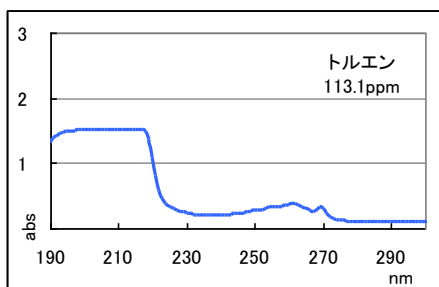
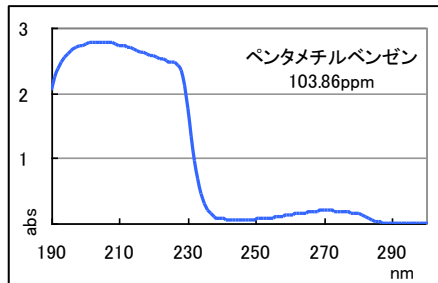
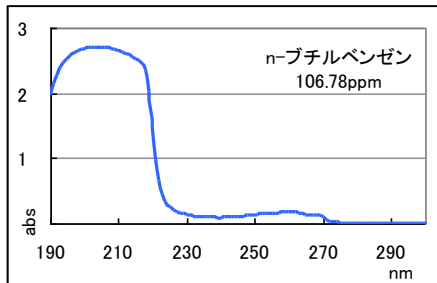
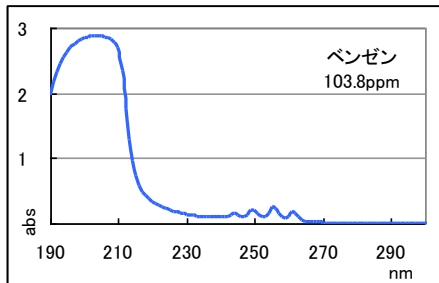
- (1) 追加情報として、芳香族化合物の 200 nm 付近のスペクトルの違いを明らかにする。（高速液体クロマトグラフィーの検出条件に有用な化学情報となる。）
- (2) アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物に見られる n 電子遷移に基づく溶媒の違いによる吸収波長のシフトを観察する。











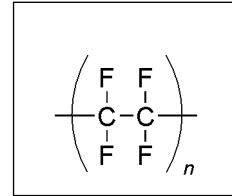
フッ素樹脂の熱分解クロマトグラフィー

フッ素樹脂には以下の種類があるが、中でも最も多く生産されているのはポリテトラフルオロエチレン (PTFE) である。今回、PTFE とフッ素樹脂の共重合体である PFA を入手し、熱分解クロマトグラムの違い及び生成フラグメントについて解析した。

【フッ素樹脂の種類】

◆ 完全フッ素化樹脂

- ポリテトラフルオロエチレン (四フッ素化樹脂, PTFE)

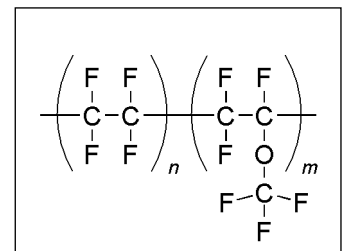


◆ 部分フッ素化樹脂

- ポリクロロトリフルオロエチレン (三フッ素化樹脂, PCTFE, CTFE)
- ポリフッ化ビニリデン (PVDF)
- ポリフッ化ビニル (PVF)

◆ フッ素化樹脂共重合体

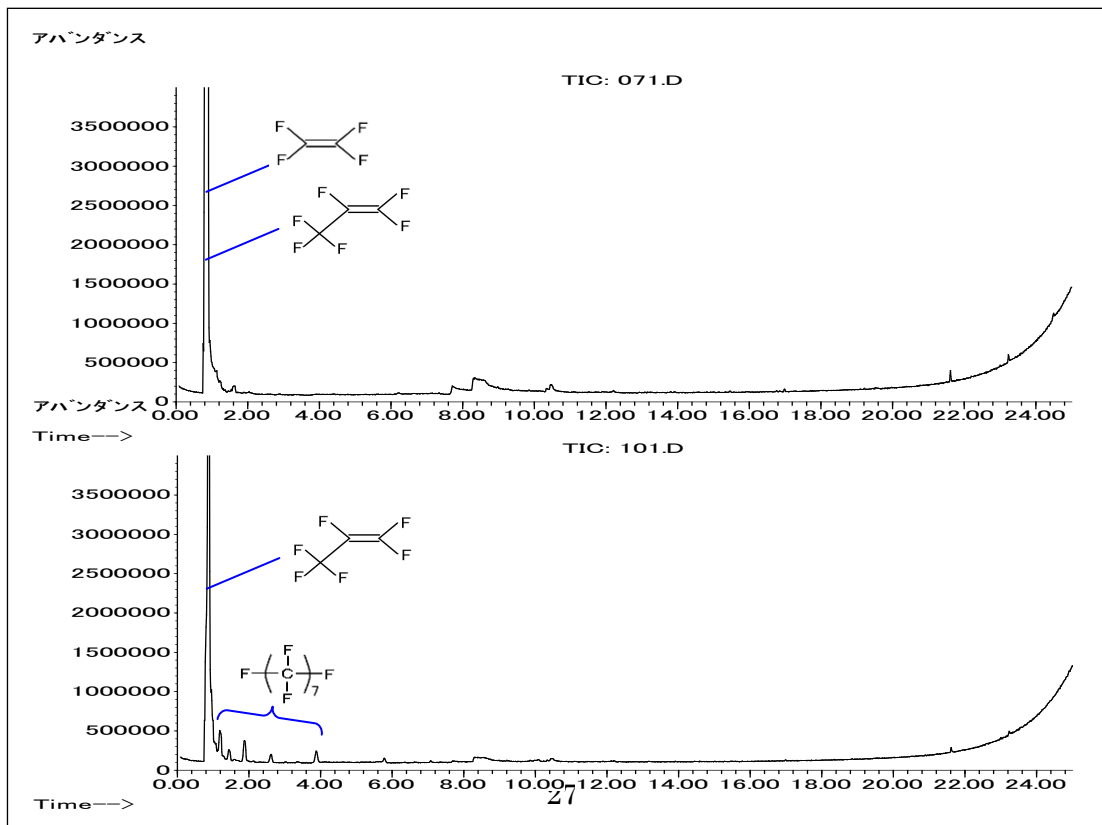
- ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂 (PFA)
- 四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体 (FEP)
- エチレン・四フッ化エチレン共重合体 (ETFE)
- エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体 (ECTFE)



1. PTFE と PFA の熱分解クロマトグラフィー

590℃・5秒で試料を熱分解してガスクロマトグラフ質量分析を行った。

PTFE は C₂F₄, C₃F₆ のピークが大きく出ているが、PFA は C₃F₆ 以外に C₇F₁₆ のフラグメントも検出された。C₇F₁₆ は PTFE からは検出されていない。



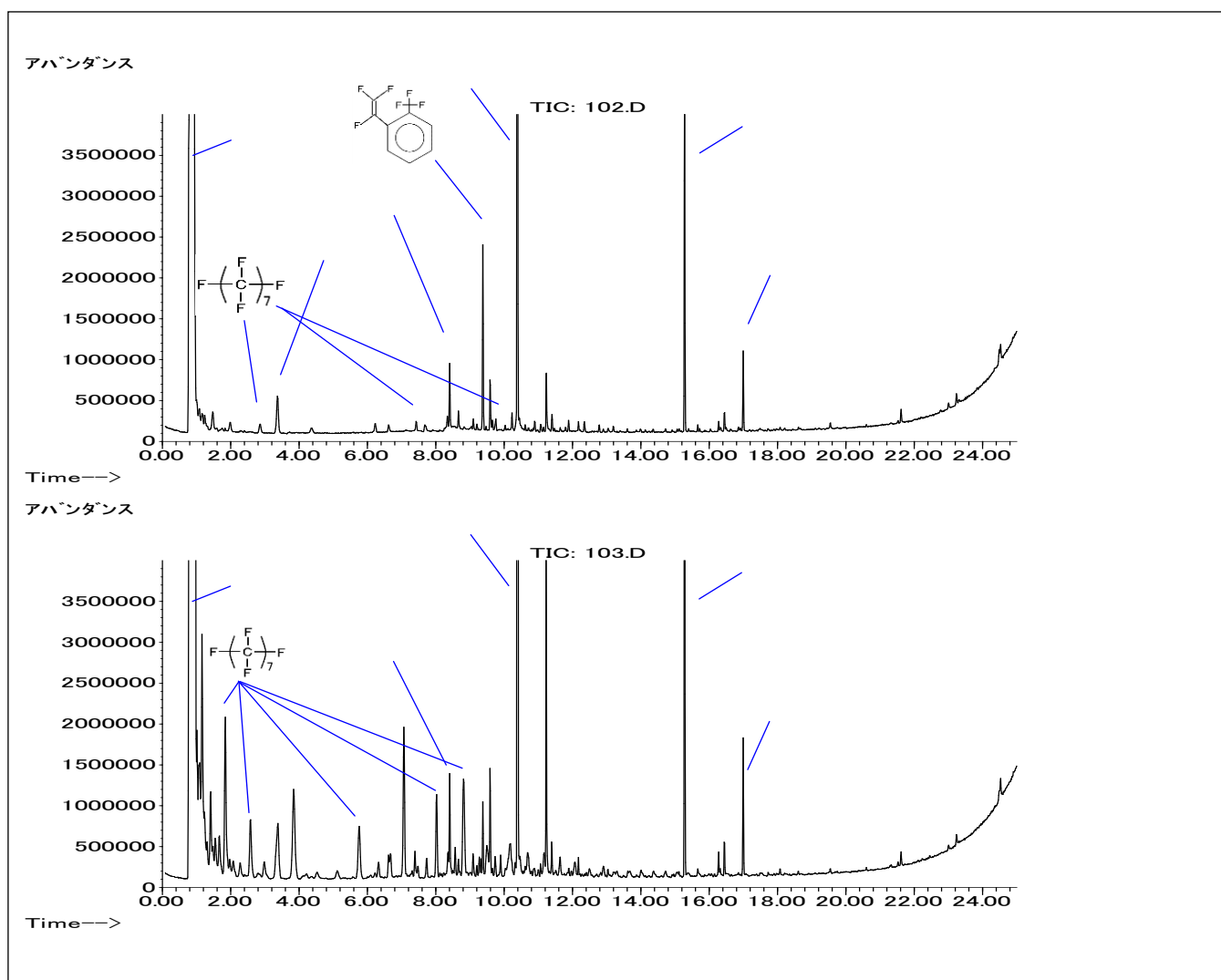
2. フッ素樹脂と接着剤の混合物

フッ素樹脂は接着が難しいと言われているが、これの接着剤としてポリエーテルサルフォンが使われていることがある。この2つを混合した状態で熱分解ガスクロマトグラフ質量分析を行った。なお、分析条件は前項と同じである。

- (1) PTFE とポリエーテルサルフォンの混合物を熱分解すると、主に SO_2 、 C_2F_4 、フェノール、ビフェニルエーテルが生成した。また、僅かに C_7F_{16} 等のフッ素樹脂フラグメントも見出された。
- (2) PFA とポリエーテルサルフォンの混合物を熱分解すると、主に SO_2 、 C_2F_4 、フェノール、ビフェニルエーテルが生成した。さらに、PFA のフラグメントであるエーテルが検出される可能性が考えられたがエーテルは検出されず、カルボン酸が検出された。すなわち、「 $\text{CF}_n\text{-O-CF}_n$ 」ではなく、「 $\text{CF}_n\text{CF}_n\text{-COOH}$ 」という形でフラグメントが生成した。

3. 課題

今後、他のフッ素樹脂についても標準を入手してクロマトグラム及び生成フラグメントの解析を実施する。



アミノ酸の IR スペクトルの比較

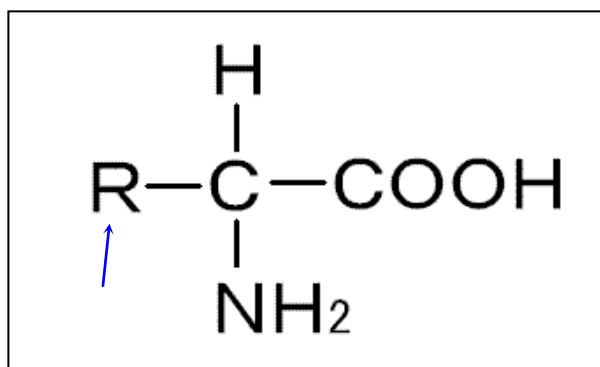
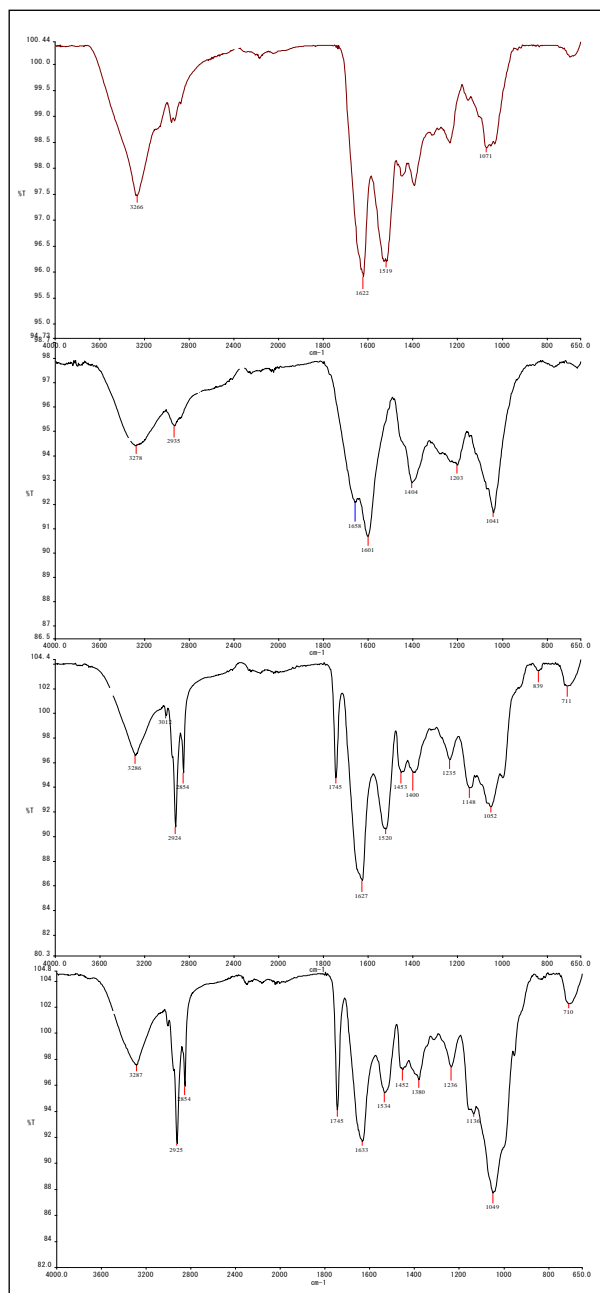
タンパク質はアミノ酸のポリマーであり、タンパク質の赤外線吸収スペクトルはどれも似たようなプロフィールを示す(図1)。しかし、そのモノマーであるアミノ酸はそれぞれ構造・官能基が異なり、赤外線吸収スペクトルのプロフィールも異なるはずである。

自然界にはおよそ 500 種類ものアミノ酸が存在していると言われているが、そのうちヒトの体を構成し、生命の維持に必要とされるのが 20 種類のアミノ酸である。同じアミノ酸でもそれぞれの働きは異なり、いずれかが不足すると、体のどこかに変調を来してしまうという。ヒトの体内で合成できるアミノ酸を「非必須アミノ酸」、合成できないアミノ酸を「必須アミノ酸」という。今回、ヒトの生命維持に係ると言う 20 種のアミノ酸について赤外線吸収スペクトル分析を行った。

表1には、アミノ酸骨格の側鎖部分の化学構造を記載した。

アミノ酸の赤外線吸収スペクトル分析によって明らかとなった事項は以下の通りである。

- (1) アミノ酸の赤外線吸収スペクトルの特徴は、
 - ①水素結合による $3400\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ 付近のブロードな吸収帯、
 - ② 1660 cm^{-1} 以下の多数のシャープな吸収帯である。
- (2) 1660 cm^{-1} 以下の吸収帯は、 1660 cm^{-1} 付近が最も吸収が大きく、低波数側になるにつれ吸収が小さくなる傾向がある。
- (3) アミノ酸の種類により赤外線吸収スペクトルが異なることから、種類の識別に役立つものと考えられる。



アミノ酸 20 種 側鎖構造による分類

親水性 アミノ酸	塩基性		疎水性 アミノ酸	脂肪族			
	酸性						
	中性						
	★ = 必須アミノ酸			含硫黄		イミノ酸	
	<p>(1) アミノ酸の赤外線吸収スペクトルの特徴は、①水素結合による 3400～2400 cm⁻¹ 付近のブロードな吸収帯、②1660 cm⁻¹ 以下の多数のシャープな吸収帯である。</p> <p>(2) 1660 cm⁻¹ 以下の吸収帯は 1660 cm⁻¹ 付近が最も吸収が大きく、低波数側になるにつれ吸収が小さくなる傾向がある。</p> <p>(3) アミノ酸の種類により赤外線吸収スペクトルが異なることから、種類の識別に役立つものと考えられる。</p>				特殊アミノ酸		

付録8

糖類の構造と赤外線吸収スペクトル

(単糖, 二糖類, 糖アルコール)

単糖, 二糖類及び糖アルコールの赤外線吸収スペクトルの違いについて考察する。分析した糖類を表1に示す。

表1 分析した糖類

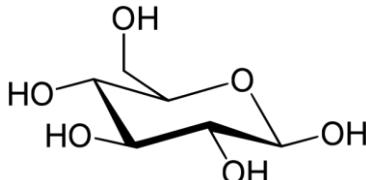
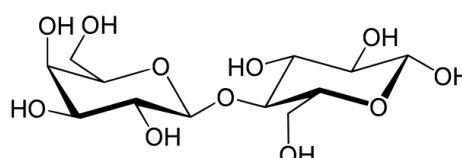
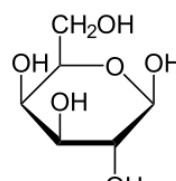
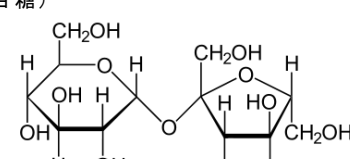
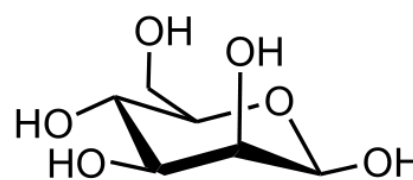
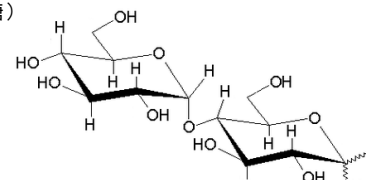
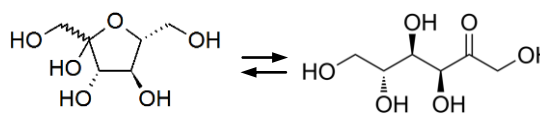
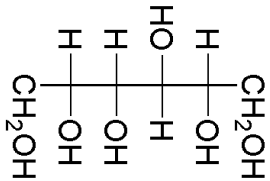
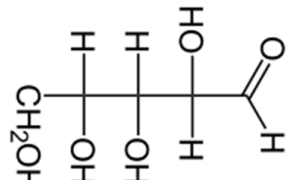
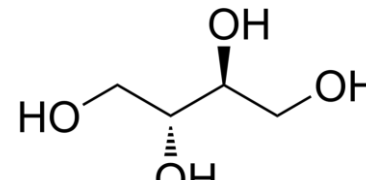
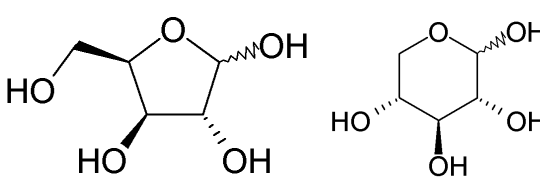
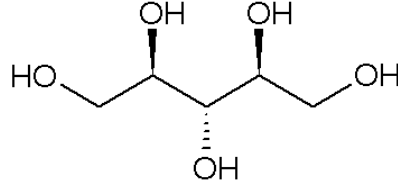
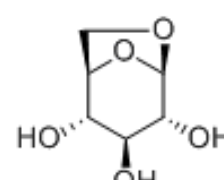
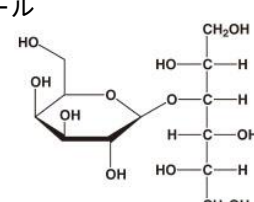
種類	名称と構造式	種類	名称と構造式	
単糖類	グルコース (ブドウ糖) 	二糖類	ラクトース (=ガラクトース+グルコース) (乳糖) 	
	ガラクトース (脳糖) 		スクロース (=グルコース+フルクトース) (ショ糖) 	
	マンノース 		マルトース (=グルコース+グルコース) (麦芽糖) 	
	フルクトース (果糖) 		糖アルコール	ソルビトール 
	アラビノース 			エリスリトール 
	キシロース 			キシリトール 
	アンヒドログルコース 			ラクチトール 
その他				

表2 糖類の赤外線吸収スペクトル

種類	赤外線吸収スペクトル	種類	赤外線吸収スペクトル		
単糖類	グルコース (ブドウ糖) 	二糖類	ラクトース (=ガラクトース+グルコース) (乳糖) 		
	ガラクトース (脳糖) 		スクロース (=グルコース+フルクトース) (ショ糖) 		
	マンノース 		マルトース (=グルコース+グルコース) (麦芽糖) 		
	フルクトース (果糖) 		ソルビトール 		
	アラビノース 		糖アルコール	エリスリトール 	
	キシロース 			キシリトール 	
	その他			アンヒドログルコース 	ラクチトール

単糖，二糖類および糖アルコールの赤外線吸収スペクトルについて明らかとなった事項は以下の通りである。

- (1) 糖類の赤外線吸収スペクトルに共通しているのは，①水素結合による 3200cm^{-1} 付近の吸収帯，② 1020cm^{-1} 前後のシャープで大きな吸収帯，③ $1450\sim 1200\text{cm}^{-1}$ の微細ないくつもの吸収帯である。
- (2) 多糖類も単糖などと同様の波数に吸収帯を有しているが，単糖等の方がすべての吸収帯がシャープである。
- (3) 構造の類似した糖類であっても僅かに赤外線吸収スペクトルが異なることから，単体であれば赤外線吸収スペクトル分析で識別できるものと考えられる。

以上

エタノール中の酢酸定量におけるリン酸の影響

エタノールに含まれる微量な有機酸をガスクロマトグラフィーで分析する際、溶液をリン酸酸性にすることがあるが、インジェクトポートが高温であるため、リン酸が触媒となってエステルを形成する可能性が考えられる。そこで、リン酸の影響を確認するため、リン酸の添加・無添加の違いによるエステル生成の有無について実験をおこなった。

GCMS 条件は右の通りである。測定試料は以下の4種類とした。

- ① エタノール (ブランク)
- ② 酢酸 226 μ g/mL in エタノール
- ③ 酢酸 226 μ g/mL (リン酸酸性) in エタノール
- ④ 酢酸 9 μ g/mL (リン酸酸性) in エタノール



【分析結果】

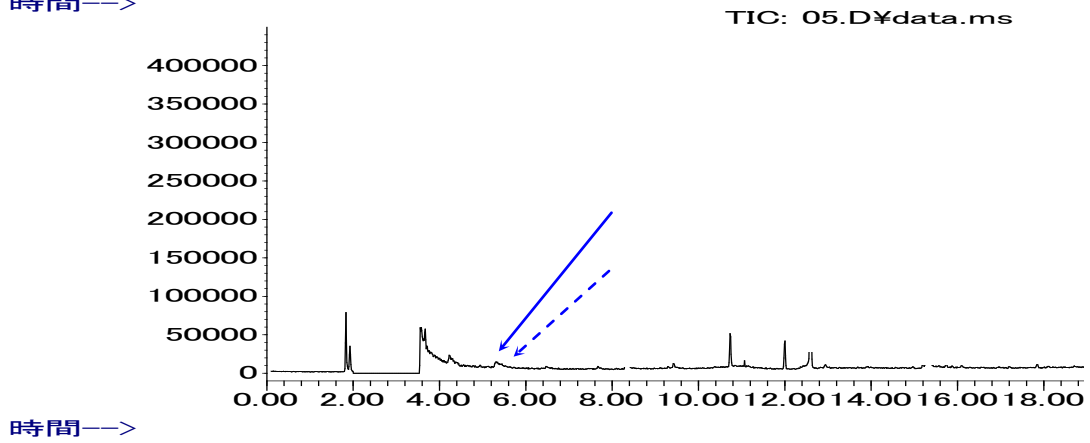
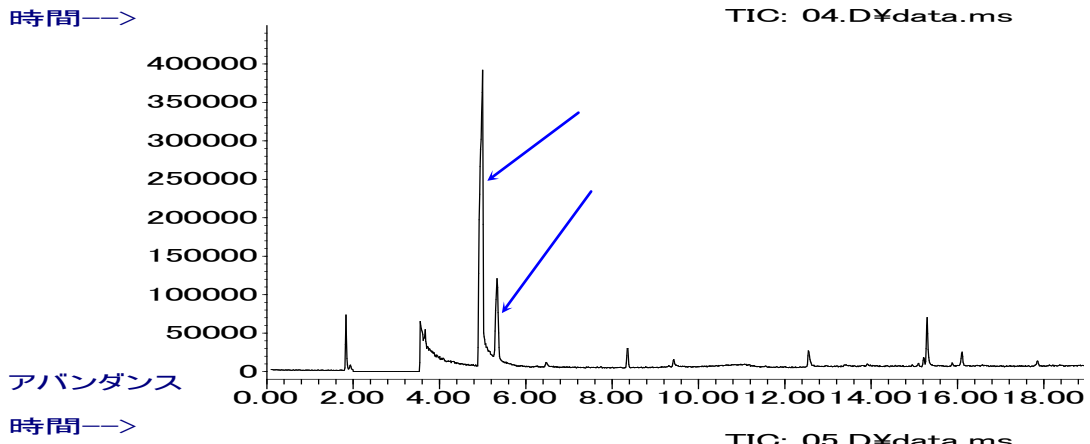
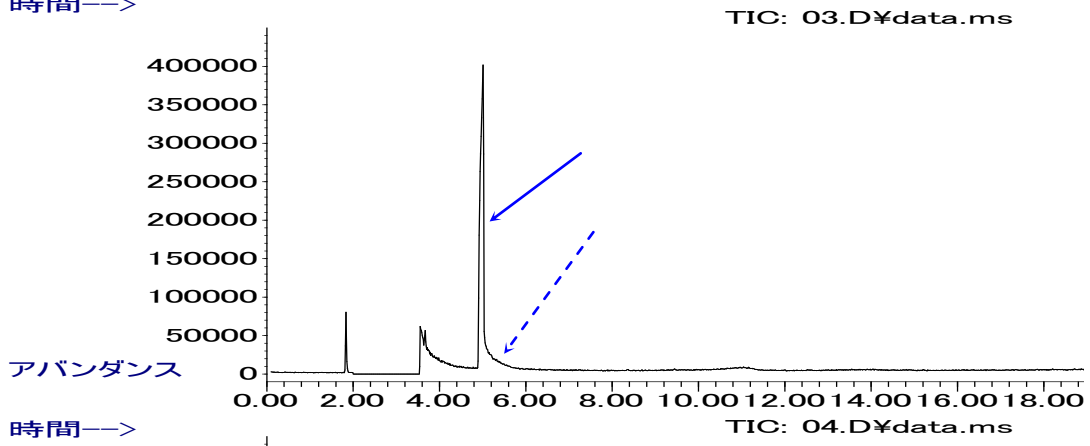
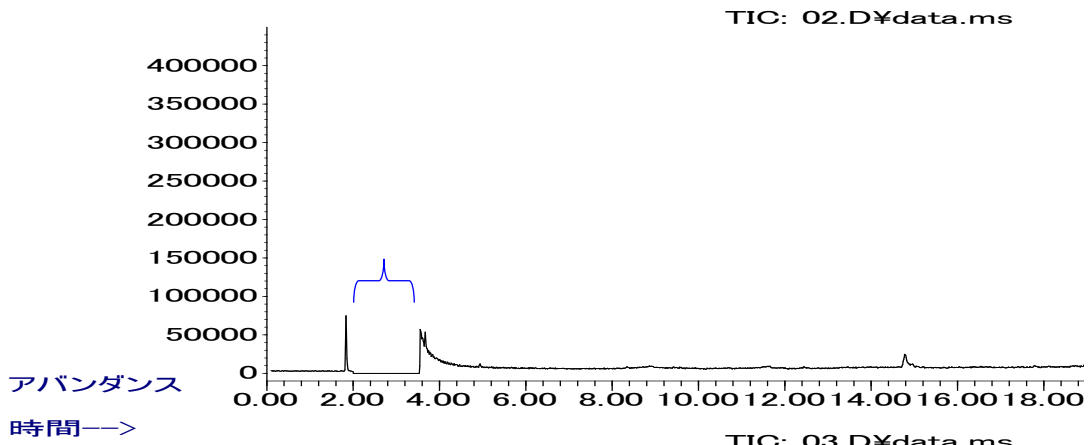
分析結果を次頁に示す。高濃度 (226 μ g/mL) な酢酸を含むエタノール溶液 (試料②, 試料③) を比較すると、リン酸を入れていない試料②では酢酸エチルは生成しないのに対し、リン酸を入れた試料③では酢酸エチルが検出されている。試料②の酢酸のピーク面積は 2.6×10^7 であるのに対し、試料③の面積は 2.1×10^7 であり、明らかに面積が減少している。さらに酢酸エチルが生成していることも確認された。

一方、低濃度 (9 μ g/mL) の酢酸を含む試料④では、酢酸自体のピークが小さく、また、酢酸エチルは検出されなかった。

高濃度で酢酸が含まれている試料をリン酸酸性で分析すると酢酸の一部が酢酸エチルに化学変化し、酢酸の定量値に影響することが明らかとなった。すなわち、一般的に、酸物質をリン酸酸性の環境下で分析を行うことは知られているが、今回のように高温によって一部がエステル化される可能性があるため、定性・定量分析を行う際は十分に留意する必要がある。

以上

アバダンス



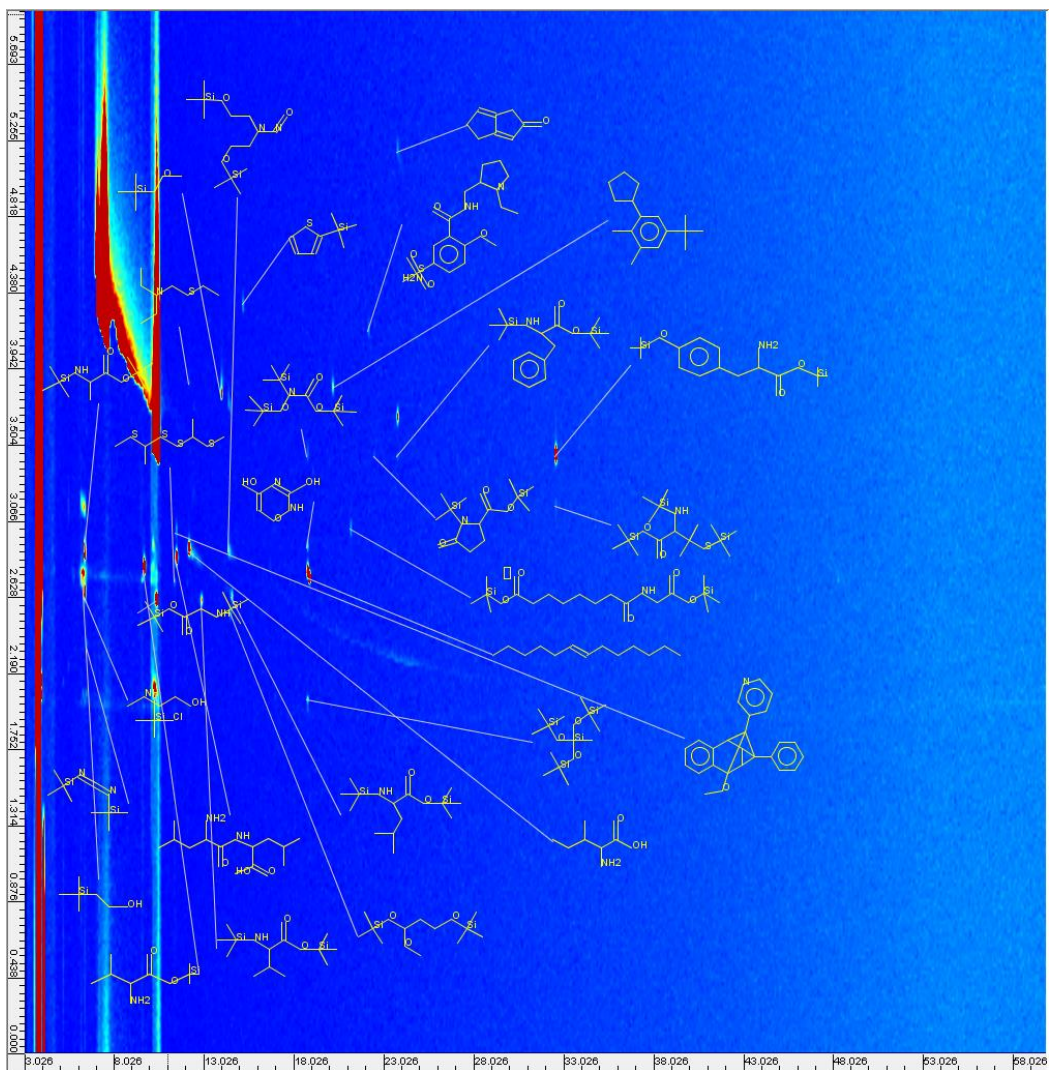
誘導体化によるアミノ酸の組成推定 (GC×GC)

アミノ酸はカルボキシル基とアミノ基を持ち、沸点が高く気化しにくいいため一般的にガスクロ分析では誘導体化する必要がある。

誘導体化したアミノ酸を1次元カラムで分析した場合、アミノ酸成分のピークが重なり正確な分析が行えないことがある。そこで、より正確な組成を得るために二つの極性が異なるカラムを接続し、GC×GC法によって重なり合ったピークを分離し、2次元手法でデータを解析した。

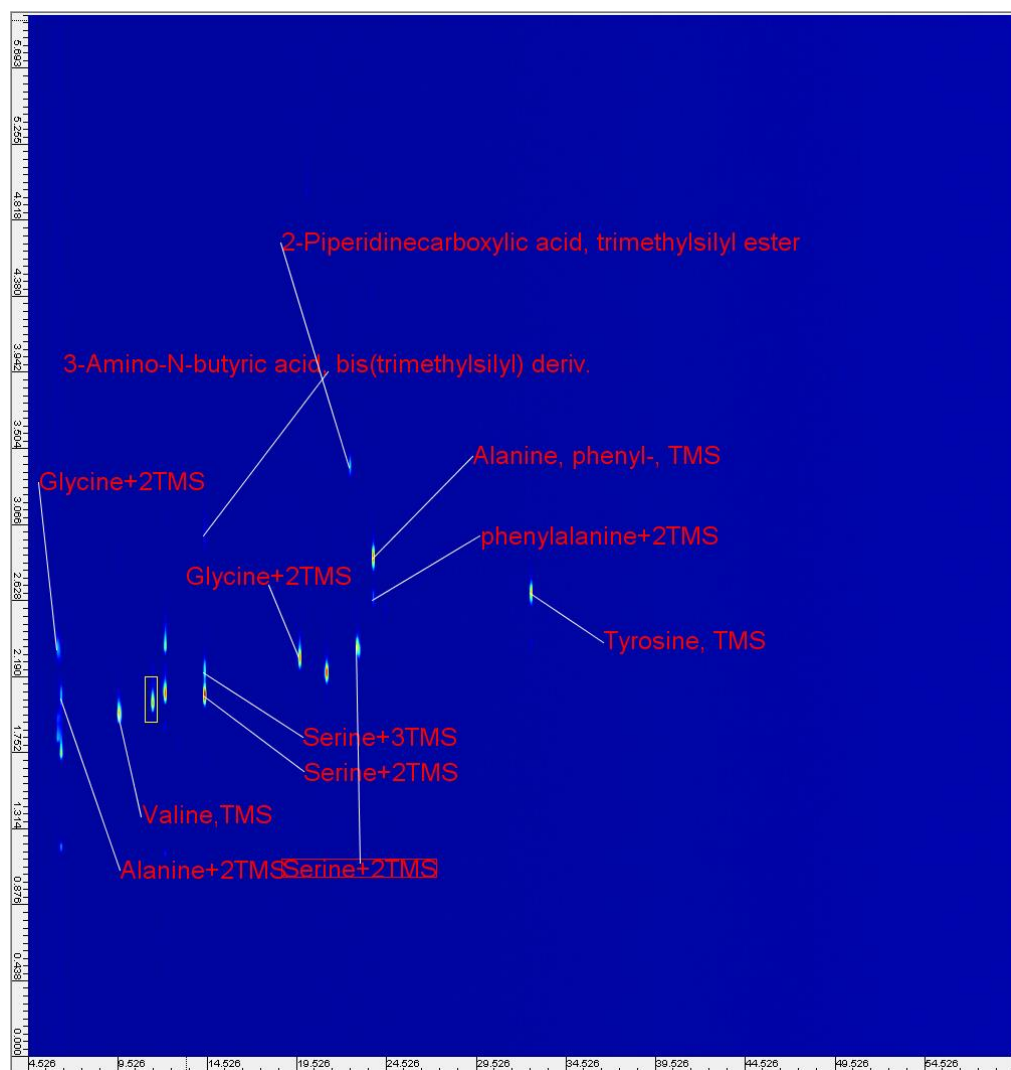
1. トリメチルシリル化剤 (TMSI) による誘導体化

TMSIを用いたTMS化では、残留したTMSIがクロマトチャートにブロードなピークとして出現するため、ピークが重なり合って成分の特定が困難であった。(図1)



2. N,O-ビス(トリメチルシリル)トリ フロオロアセトアミド (BSTFA) による誘導体化

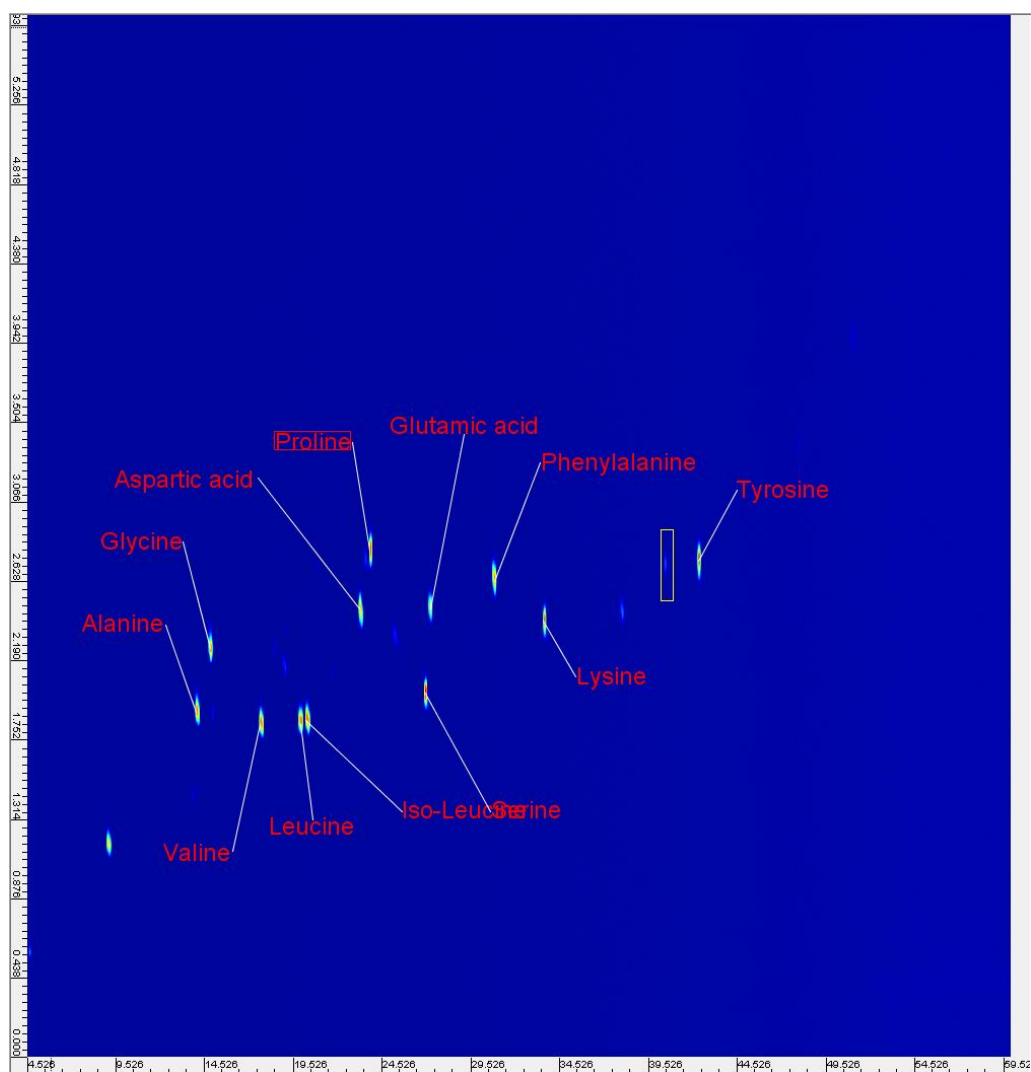
BSTFA を用いた TMS 化ではカルボキシル基, ヒドロキシル基やアミノ基に TMS が結合するが, 誘導体化剤の結合分子数が必ずしも一定ではない。アミノ酸+TMS 1 分子、アミノ酸+TMS 2 分子、アミノ酸+TMS 3 分子のように1つのアミノ酸が2~3個のピークに分離してしまいアミノ酸成分をより複雑にしてしまう可能性がある(図2)。当該, 誘導体化剤を用いる際には慎重に検討する必要がある。



3. ピバロイル-メチルエステル誘導体化

ピバロイル/メチルエステル誘導体化は, 誘導体化の官能基に対する選択性が高く確実に誘導体化反応が進むためアミノ酸全量を誘導体化することができ, 誘導体化後の測定成分の構造解析も容易であった。

さらに, GC-MS によってアミノ酸分析を行う際、ピバロイル/メチルエステル誘導体化を行うと NIST 等の MS ライブラリを併用することで成分が同定し易い。また, 代表的な必須アミノ酸以外のあまり知られていないアミノ酸でも FD (Field Desorption) ソフトイオン化法による精密質量から分子イオンの組成式推定が可能であった。(図3)



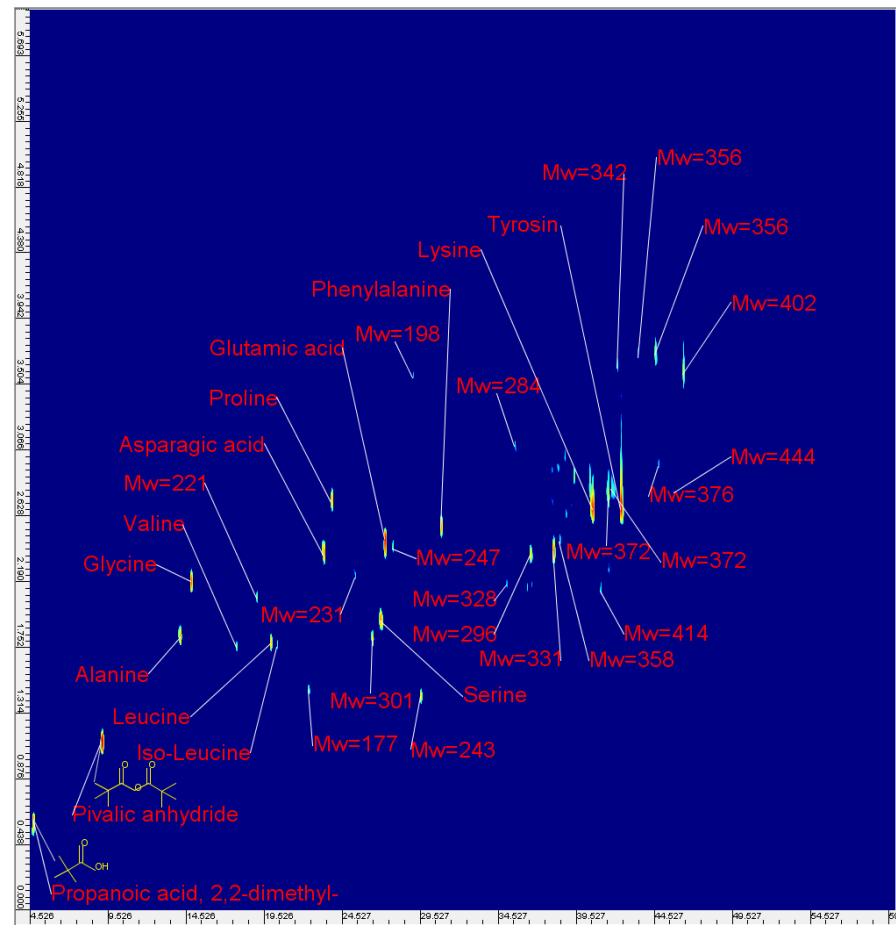
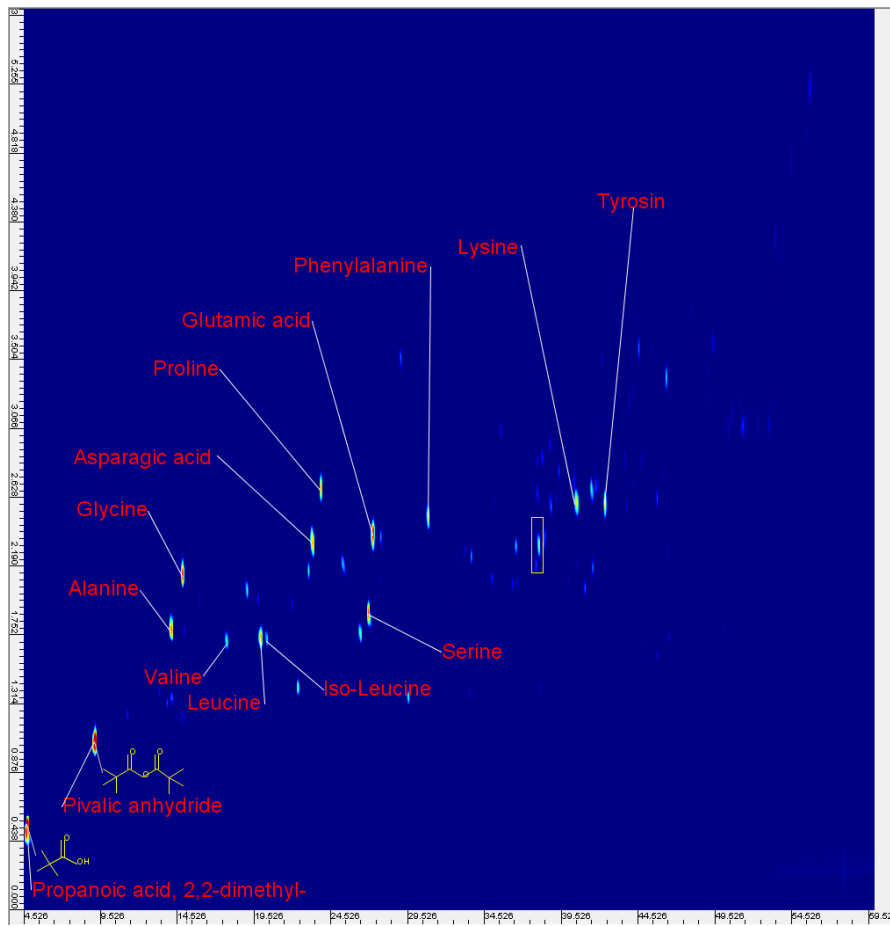
4. まとめ

今回の検討により，アミノ酸の同定・組成成分分析にはピバロイル/メチルエステル誘導体化後にGC×GC法を適用することで重なり合ったピークを分離して2次元手法でデータを解析する方法が有効であることを確認した。

5. 参考データ

魚粉中に含まれるアミノ酸をピバロイル/メチルエステル誘導体化し，GC×GCにて分離後，異なるイオン化法（EI法，FI法）¹にて測定し，組成と質量数を表記した。（図4）

¹ EI法：Electron Ionization, FI法：Field Ionization



熱分解 GC/MS (Py-GC/MS) 及び TG-MS によるポリマーの分析

現在、ポリマー（樹脂）の構造（成分）を特定する方法として熱分解-ガスクロマトグラフ質量分析（Pyro-GC/MS）が用いられることがある。これはポリマーを 400～600℃程度の高温で熱分解し、その熱分解ガス（熱分解生成物）の成分を GCMS で特定することでポリマーを同定する方法である。

これらの手法はペイント・塗膜や異物の同定などに活用できる方法ではあるが、熱分解の最適温度（条件設定）や混合物の場合の分解挙動等が不明であるため、誤った結果になる可能性やクロマトグラムが複雑になり解析が困難になるケースも少なくない。

そこで、Pyro-GCMS の各温度による分解挙動を調査し、さらに代替法として熱重量-質量分析（TG-MS）の可能性について検討した。

1. Pyro-GC/MS の熱分解挙動

今回の測定には PET（ポリエチレンテレフタレート）を使用し、160～1040℃の温度帯で Pyro-GC/MS の測定を行った。

測定結果を図 1～図 4 に示す。PET は 160～423℃間では熱分解されず、500℃以上の温度帯から熱分解生成物が発生している。PET の場合、主要成分のみを見ると 500℃以上であれば類似したクロマトグラムが得られる。しかし、高温になればなるほど微量成分が多くなっていることから、過度な加熱によって熱分解生成物がさらに分解されて、クロマトグラムを複雑化していることがわかる。

PET の場合、それほど温度によってクロマトグラムが複雑になることはなかったが、物によっては温度が異なることによってクロマトグラムが大きく変化する可能性も考えられる。

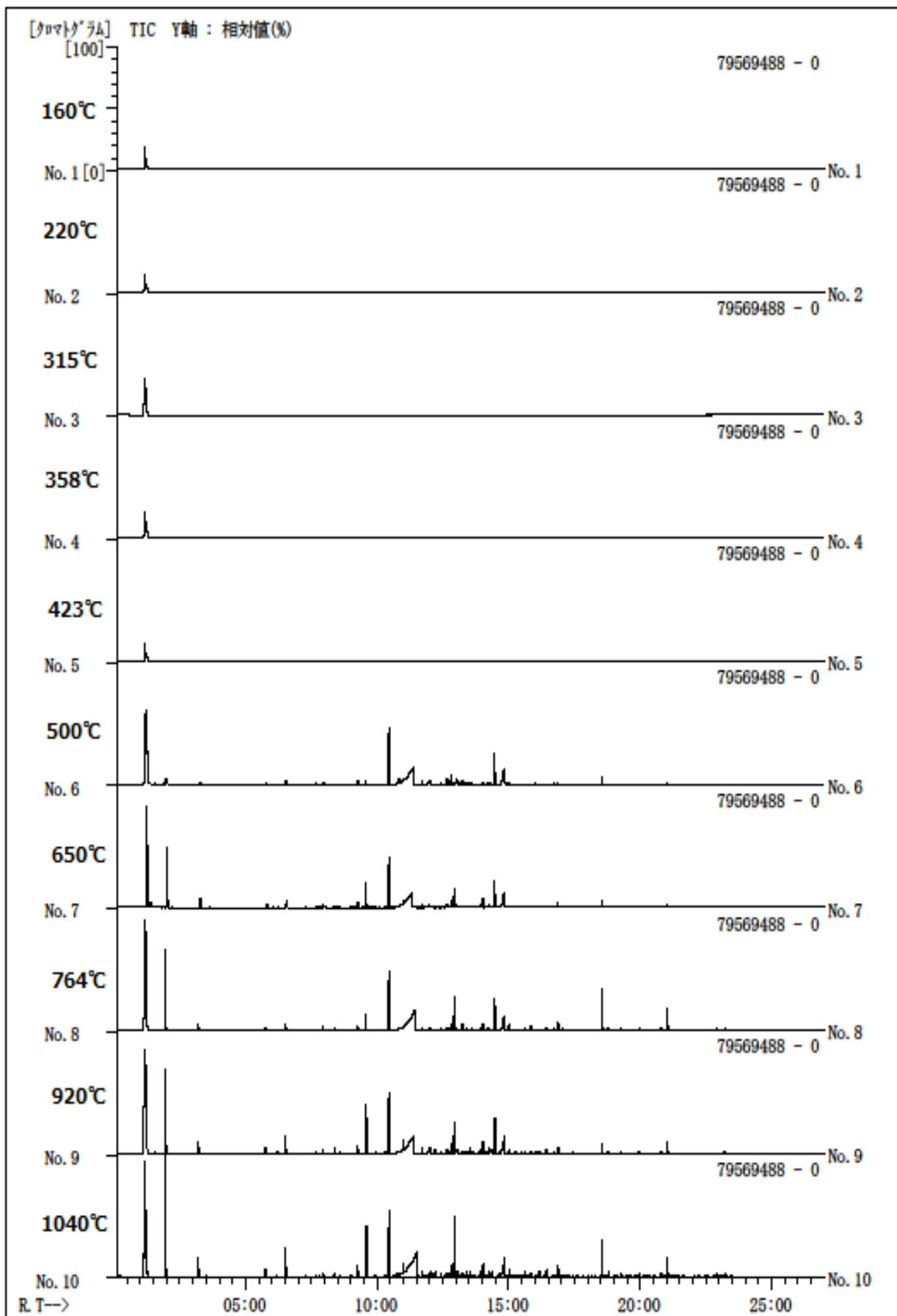
2. TG-MS によるポリマー分析

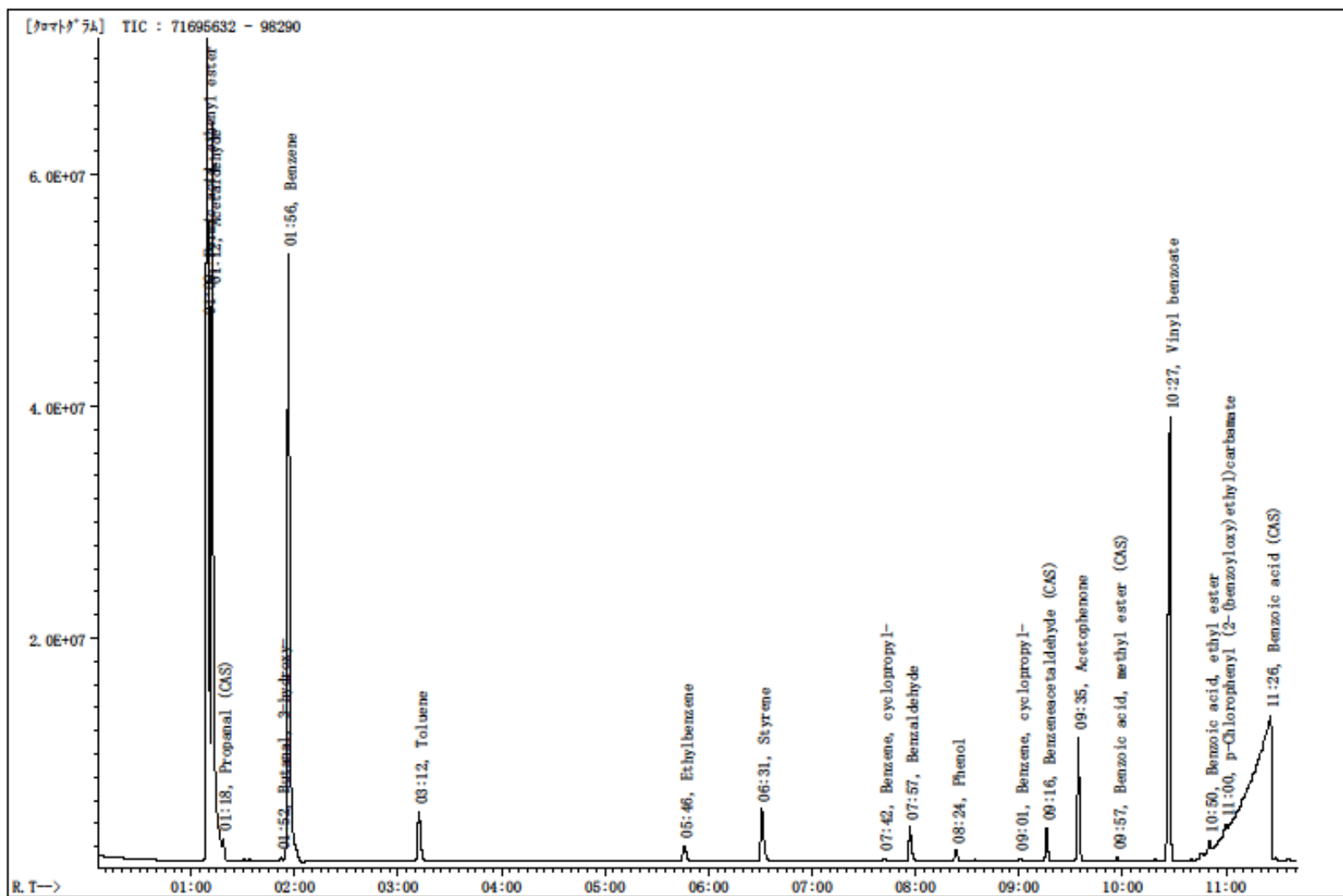
TG-MS は試料を常温から 1000℃程度まで加熱し、熱分解等による試料の重量減少と熱分解生成（発生ガス）を質量分析計（MS）で同時に分析する方法である。

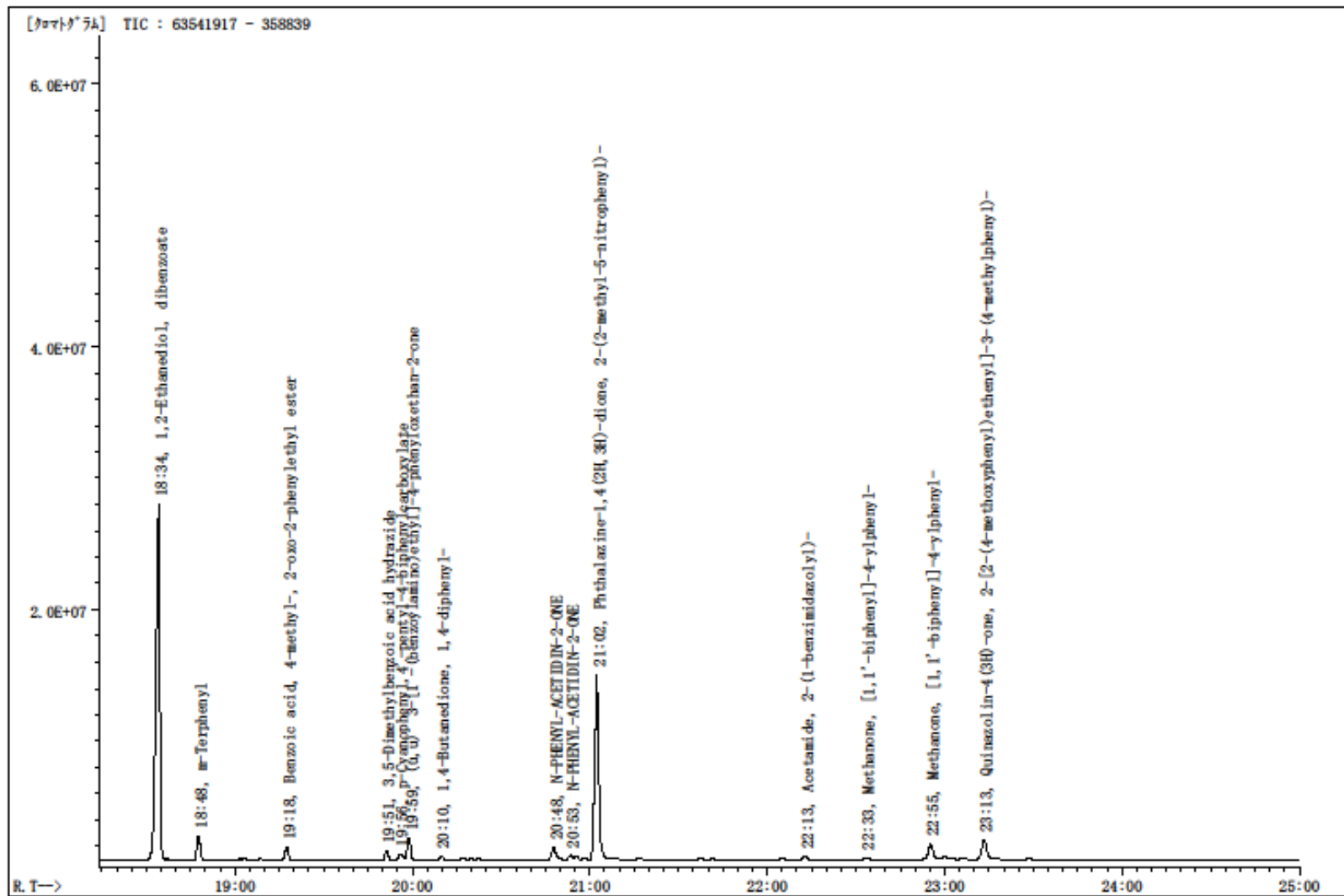
測定試料は Pyro-GCMS と同様に PET を使用した。

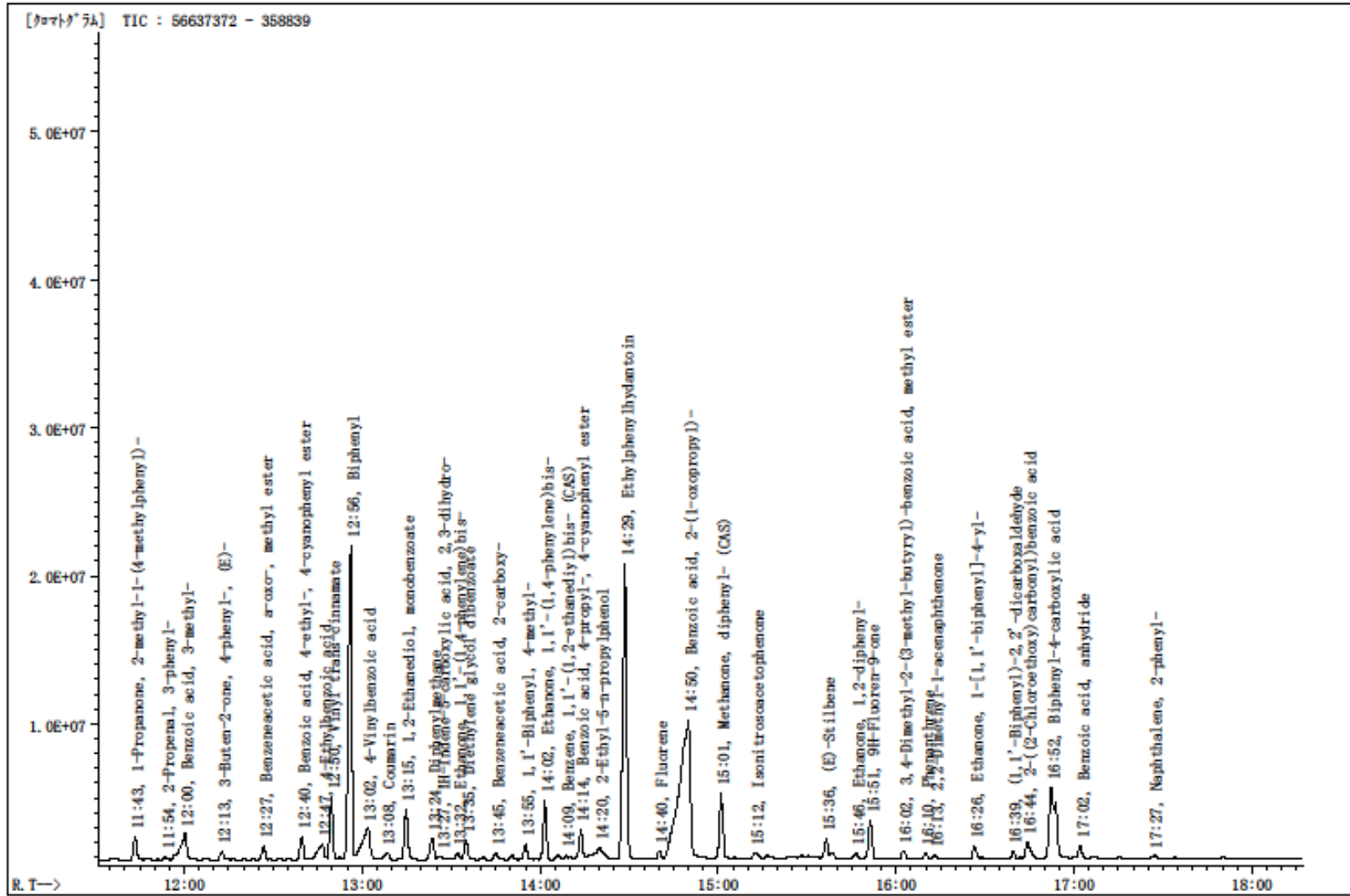
測定結果を図 5 に示す。400℃付近から TG 減少が見られているが、クロマトグラムではブロードな 1 本のピークのみである。これは GC のような分離能を有したキャピラリーカラムではないため熱分解生成物が分離されずに MS 部に導入されているためである。そのため、Pyro-GCMS のような熱分解生成物の MS スペクトルは得られずポリマーを同定することは困難であった。

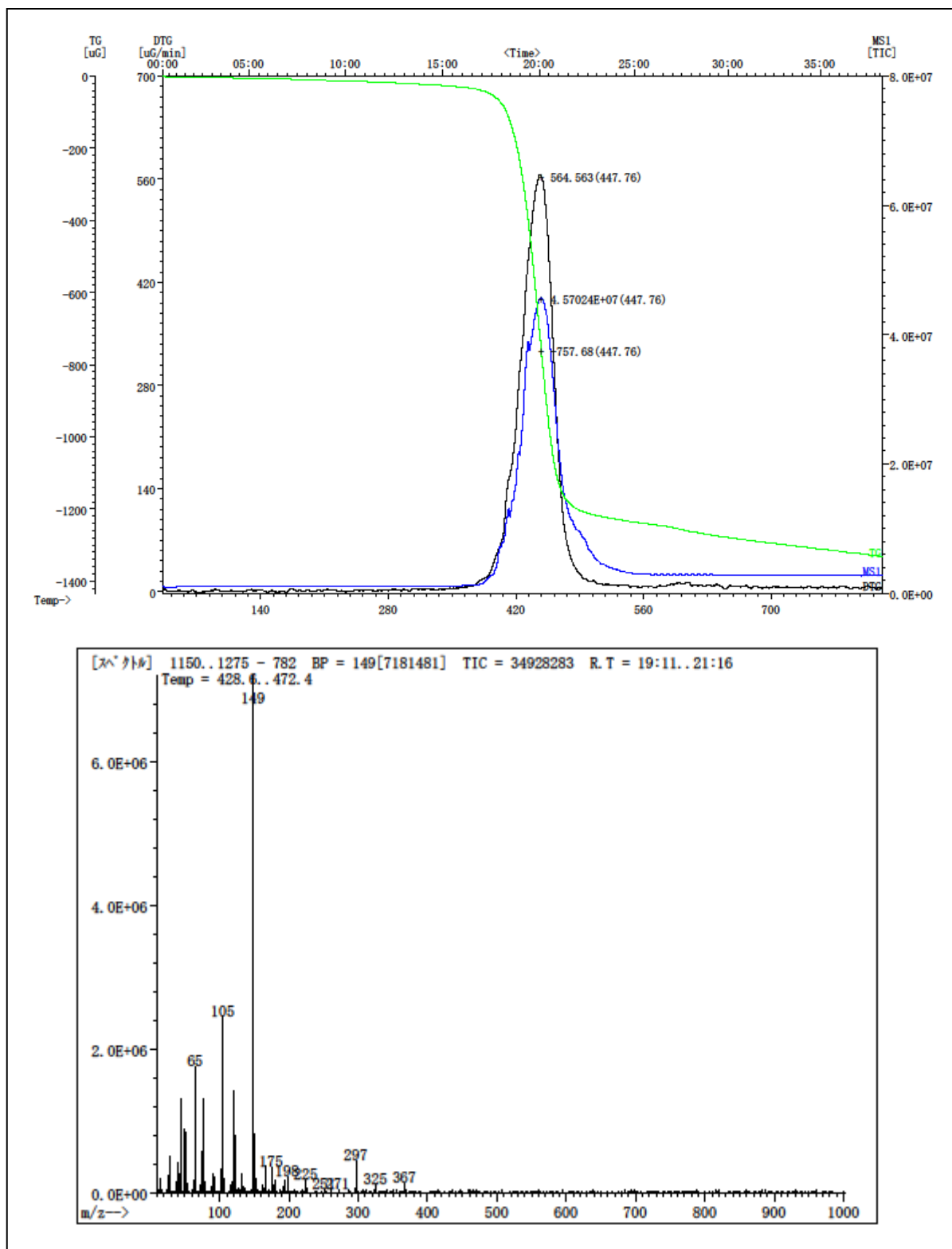
しかし、1 本のブロードなピークのピークトップの MS スペクトルは熱分解によって生成する複数の成分のフラグメントイオンが合わさったスペクトルパターンであることがわかった。このスペクトルパターンをデータベース化することによりポリマーの定性が可能になると考えられる。また、TG-MS の場合、混合物であっても熱重量の変化から混合割合を推定することも可能になると考えられる。したがって、TG-MS 測定であれば Py-GCMS のように混合物の可能性や熱分解温度によるクロマトグラムの複雑化などを気にすることなく、簡易的な方法で識別する手法が可能かもしれない。











ラマン分光光度計の基礎知識

1. 背景及び目的

赤外分光法は簡便で定性に有効な装置として浸透しているが、ラマン分光法の知名度はまだ低い。一昔前のラマン分光装置は検出器が脆弱でレイリー散乱光が検出器に入らないように注意する必要があったが、現在では検出器も変わり、レイリー散乱光をカットするフィルタを備えていることから以前のようなデリケートな印象はなく、光軸調整などの自動化が進んでいるので、扱いやすい装置となっている。

ラマンスペクトル分析のメリットは多くあるが、一番に挙げられるのは簡便さである。現在では簡単な操作で誰でもすぐに測定できる。

また、赤外線吸収スペクトル分析において大敵である「水」の妨害が小さく、試料をガラス瓶やプラスチックバッグなどの容器に収納した状態で測定できるのは魅力的である。

さらに、携帯型の装置が販売されており、現場に携行して測定できることから機動性にも優れている。

そこで、ラマン分光法・装置について解説することで当該分光法の知名度を高め、公共の利益に資することが本付録の目的である。

2. ラマン分光法の原理

レーザー光を物質に照射すると物質は励起状態となり、分子の振動とともに基底状態に戻る際に入射光とは異なる波長の光（ラマン散乱光、非弾性散乱）が得られる。入射光とラマン散乱光の波長の差は分子固有の振動に由来することから、分子構造の特定に有効である。

また、ラマン散乱の中で入射光の波長と同じ波長の光が散乱するレイリー散乱（弾性散乱）よりも高い波数側の領域に位置するラマン散乱をアンチストークス散乱、低波数側をストークス散乱と呼ぶ。このラマン散乱光を分光して得られたラマンスペクトルから分子構造を解析する手法がラマン分光法である。

3. ラマン分光光度計

3-1 光源及び励起波長

ラマン散乱光はレイリー散乱光に比べて 100 万分の 1 程度の弱い光であり、ラマン散乱光強度を上げるため入射光にレーザー光が用いられている。

励起波長の選択は測定試料によって適切に選択することが重要である。

500 nm 前後の励起波長を光源は励起効果が高いものの蛍光が強く発生するため、より長波長側の 1064 nm（近赤外）を使用して蛍光の発生を抑制している装置もある。

現在では複数の光源を搭載している装置もあり、試料によって励起波長を選択することでより高感度な分析が可能である。

表 励起波長

励起波長	光源色	適用試料	特徴
244 nm	紫外	—	蛍光の干渉を避けられる。励起効果が高い。
488 nm	青	固体結晶など	励起効果が高い。
532 nm	緑		
633 nm	赤	ポリマーなど	蛍光発生を抑制。
1064 nm	近赤外	—	蛍光の干渉を避けられるが励起効果は低い。

3-2 分光器

光源の励起波長によっては分光器に高性能が求められる場合があることから、分光器の波数分解能も重要である。

例えば紫外領域の励起波長でラマンスペクトルを測定すると狭い波長範囲内で分子振動を観測しなければならず、高分解能を有する分光器が必要になる。励起波長は短波長を用いる程、高波数分解能が必要である。励起波長を照射した場合のラマン散乱波長から得られる波数はラマンシフト²と呼ばれる。

3-3 構造解析

ラマン分光測定により得られるラマンスペクトルは物質固有のスペクトルである。そのため赤外線吸収スペクトル測定 (FT-IR) と同様に、得られたスペクトルから未知試料の構造推定を行うことが可能であり、また蓄積データとスペクトル形状を照合することで化合物を同定することも可能である。下表に一部の官能基のラマンスペクトル強度を示す。

表 ラマンスペクトル強度

化合物	官能基	ラマンシフト	ラマン強度
炭化水素	C-H	2970-2860	strong
		1470-1360	weak
	-CH ₂ -	2940-2845	strong
		1485-1295	weak
		750-720	weak
	C=C	3090-2950	strong
1680-1600		strong	
フェニル基		3100-3000	strong
	1620-1580	strong	
	1060-1000	strong	
アルコール, フェノール	OH 遊離, 会合	3690-3200	weak
	フェノール	1160-1030 1200	strong strong
カルボン酸	OH 遊離, 会合	3600-3500	weak
		3300-2500	weak
	C=O 遊離	1800-1770	strong
ケトン	C=O	1725-1650	strong
エステル	C=O	1760-1715	strong
アミン	NH	3450-3300	weak
		1640-1560	weak
		850-650	weak
アミド	NH	3530-3090	weak
	C=O	1690-1640	strong
シリコン	Si-H	2300-2100	weak
	Si-C	1260-1250	weak
	Si-O	1100-1000	weak
リン	P-H	2450-2250	strong
	P=O	1300-1100	strong
有機硫黄	-SH	2590-2550	strong
	C=S	1260-1050	strong
	C-S	745-570	strong
	S-S	545-500	strong
炭酸	CO ³⁻	1450-1410	weak
		1100-1060	strong

² ラマンシフト cm-1 = (10⁷/励起波長 nm) - (10⁷/ラマン散乱波長 nm)

GC×GC による燃料油の分析

1. 背景及び目的

燃料油（ガソリン，軽油，A 重油，C 重油など）は数百以上の成分で構成されているため，それらの成分や比率の違いによって，物性値や燃焼性に大きな影響を与える。また，近年では，ケミカル品や廃油などの汚染によってエンジントラブルになるケースも報告されている。

現在はガスクロマトグラフ質量分析や高速液体クロマトグラフ分析などを使用して燃料油の分析が行われているが，特定化学種をターゲットとした分析が一般的となっており，全成分を網羅的に分析する手法は確立されていない。

そこで2次元クロマト分析により燃料油の全成分分析方法について検討した。

2. 測定試料

ガソリン，軽油，油脂（サラダ油）の3試料

3. 分析装置

- ・ガスクロマトグラフィー分析計 Agilent 7890B
- ・飛行時間型質量分析計 JEOL JMS-T100GCV 4G

4. 分析条件

表 分析条件の詳細

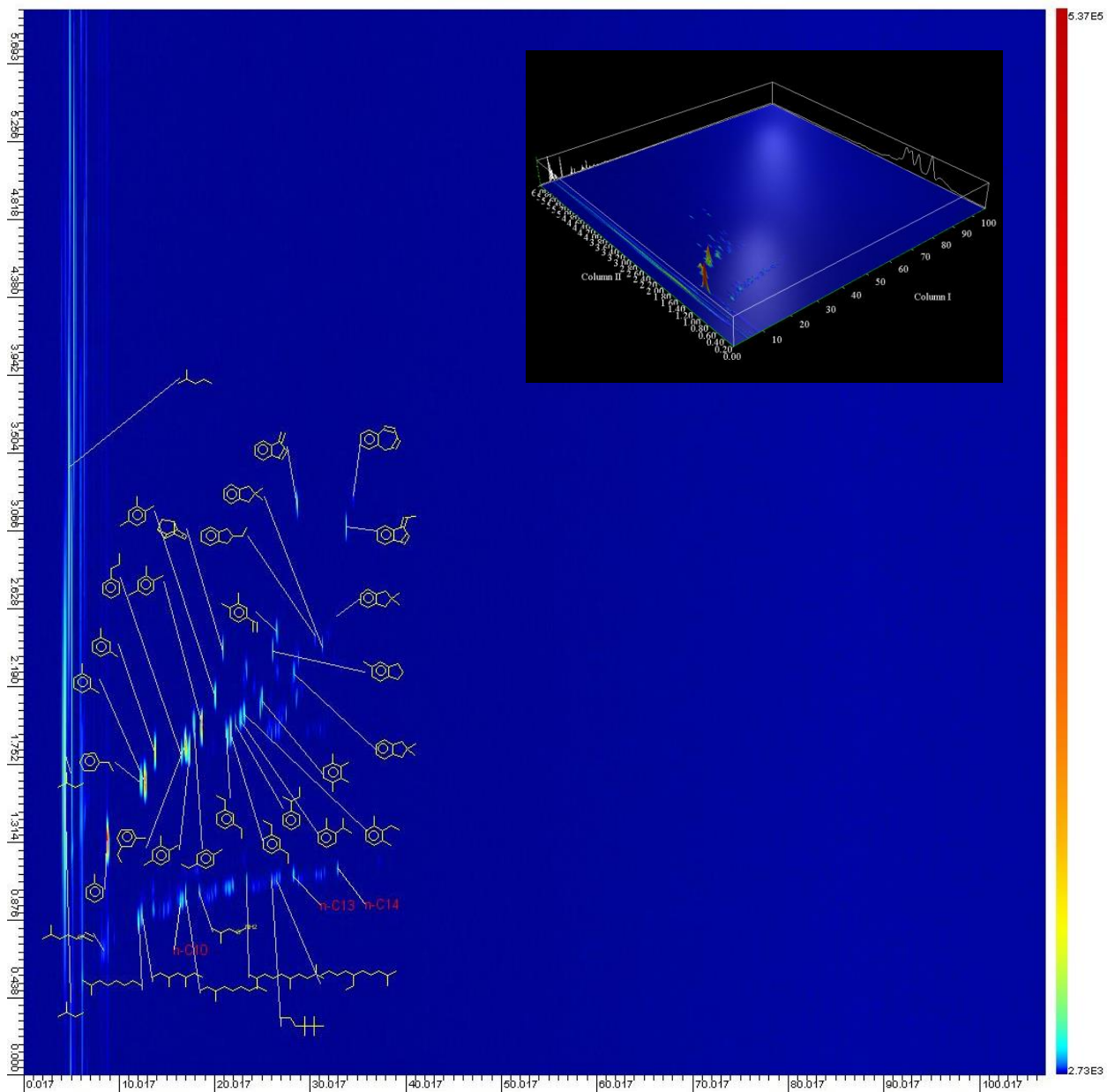
<u>GC condition</u>	
GC×GC システム	Agilent 7890B
GC カラム	
1st カラム	BPX-5 30m×0.25mm×250 μm
2nd カラム	BPX-50 2m×0.25mm×100 μm
オープン温度	50°C(2min)－3°C/min－300°C
インジェクション温度	300°C
スプリット比	1 : 100
<u>MS condition</u>	
MS システム	JEOL JMS-T100GCV 4G
イオン化モード	EI (70eV)
Mass range	m/z 30～600

5. 総括

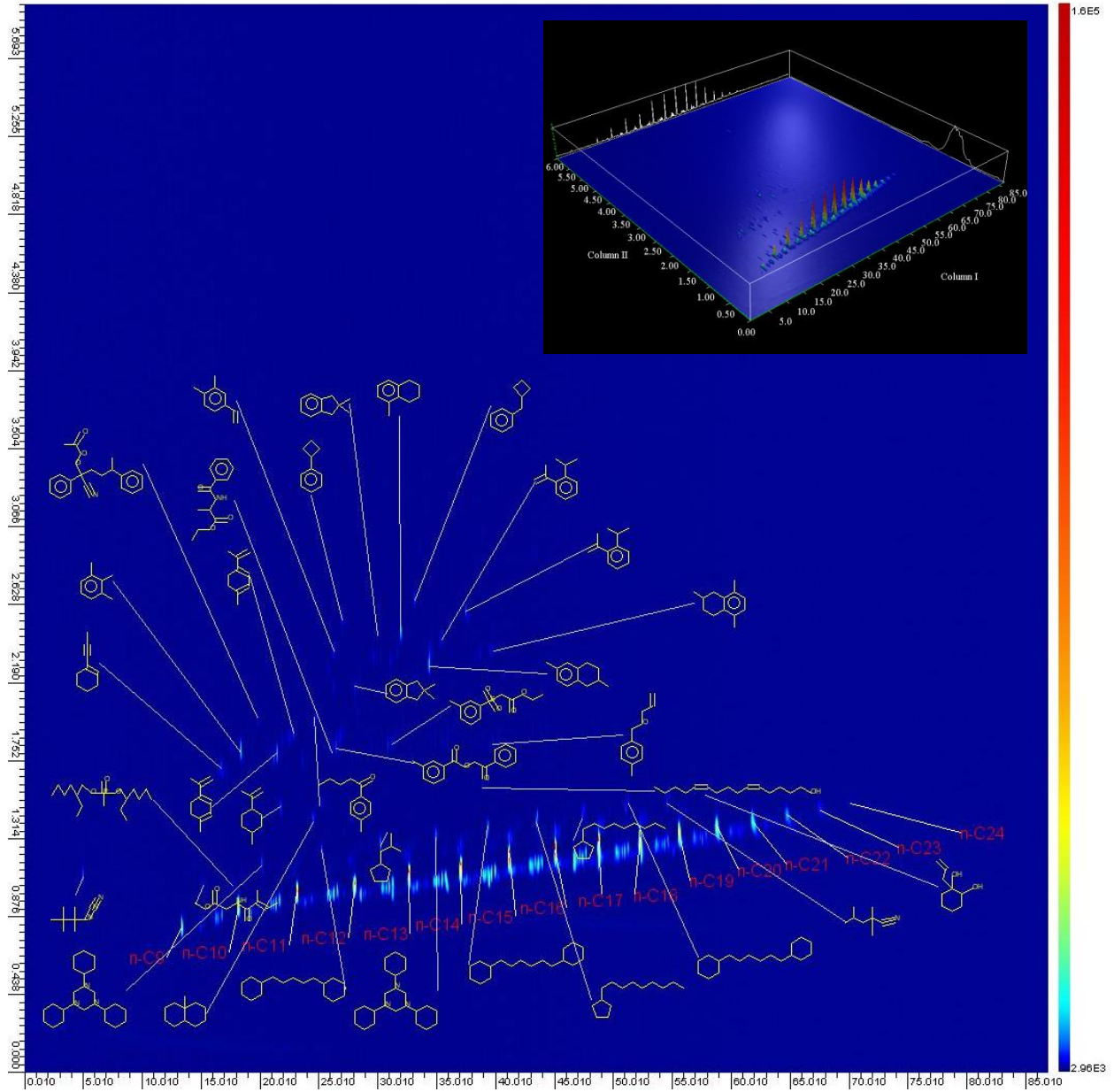
無極性カラムと極性カラムを組み合わせた GC×GC-TOF/MS（2次元クロマト分析）によりガソリンや軽油に含まれるパラフィン，アロマ，ナフテンを分離することができ，それぞれの構造推定も可能であった。また，油脂ではモノグリセリド，ジグリセリド，不飽和脂肪酸，ステロールなどの成分が分離され構造推定することができた。

これらの方法を用いることで複雑な成分を有する燃料油の組成分析はもちろんのこと，これまで GC/MS（単一分離モード）では分離できず同定困難な物質の構造推定などに応用することができる。

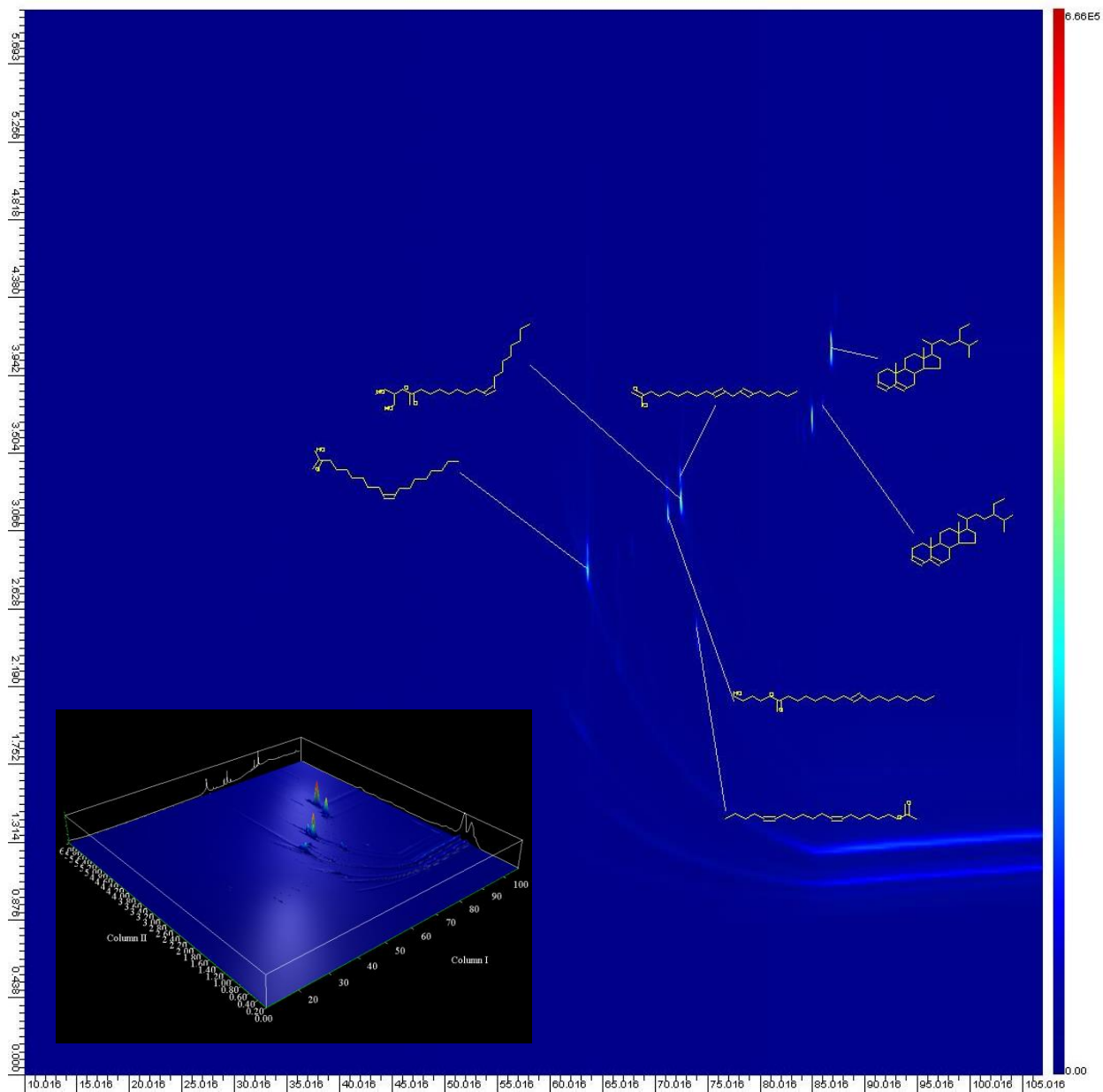
ガソリン



輕油



サラダ油



ポリアミド樹脂（ナイロン）の詳細判別分析

1. 背景及び目的

ナイロンなどのポリアミド樹脂は食品の異物混入としてよく検出されるポリマーである。異物分析（ポリマー同定）の場合、一般的に赤外線吸収スペクトル分析（FT-IR）を用いて化合物を判別することが多いが、ナイロンの場合、環状ラクタムの開環重合で得られるナイロン6やジアミンと二塩基酸との重縮合で得られるナイロン66など複数の種類が存在する。そのため、赤外線吸収スペクトルで詳細な構造を識別することは難しいのが現状である。表1に主なナイロン樹脂の種類と赤外線吸収スペクトルを記載する。

そこで本研究ではナイロンの種類を識別する方法として熱分解-ガスクロマトグラフ分析（Pyro-GCMS）を用いてパイログラム（熱分解生成物）から各ナイロンを識別する上でキーとなる成分（特異的な成分）を抽出し、迅速で簡易的なナイロンの詳細判別方法を提供する。

2. 測定試料

ナイロン樹脂 6種類

3. 分析装置

ガスクロマトグラフィー質量分析計 Agilent 7890B

（検出成分は GC-MS ライブラリーデータベース（Wiley）に基づいて定性した。）

4. 分析条件

GC-MS 分析条件

カラム	: DB-5MS (J & W 社製) 30m×0.25mm φ, 膜厚 1.0 μ m
カラム温度	: 40°C, 5分 15°C/分 昇温 350°C, 5分 注入口温度: 350°C AUX 温度 : 310°C
キャリアガス	: ヘリウム
流量	: 3.2 mL/分
モード	: スプリット (25 : 1)
トータルフロー	: 85 mL/min
線速度	: 65 cm/sec

キュリーポイントインジェクター条件

熱分解温度	: 590°C, 5 秒間加熱
-------	-----------------

5. 総括

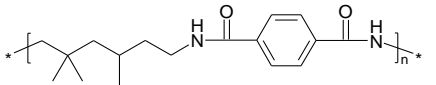
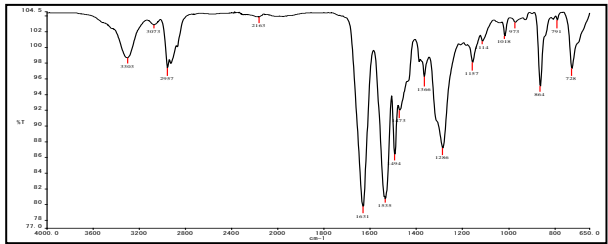
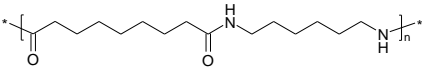
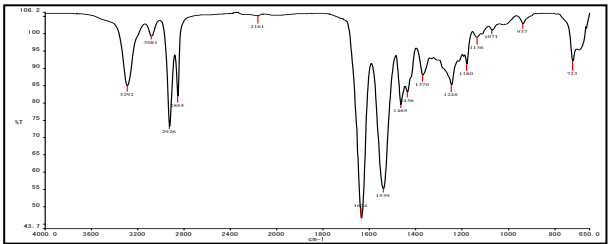
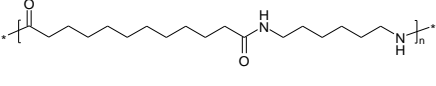
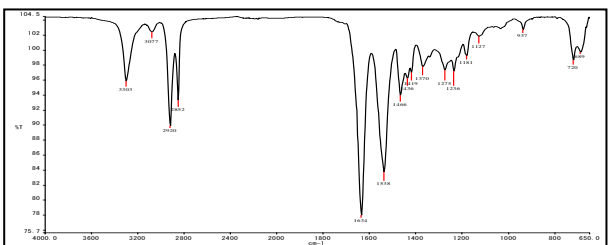
各種ナイロン樹脂を Pyro-GCMS で測定した結果、各パイログラムは原料由来成分やポリアミドの化学組成を反映した特徴的な成分が検出された。（図1及び表2）

ナイロン樹脂を詳細判別する上で表2に示したキーとなる成分（特徴的な成分）をモニター（CAS NO.検索）することによって迅速で簡易的にナイロンの種類を判別することが可能となる。今後は、誘導体化法や誘導体化-熱分解法 GCMS などについても検討を進めていく。

表1 ナイロン樹脂の種類と赤外線吸収スペクトル

種類	化学構造	原料	赤外線吸収スペクトル
ナイロン6	<chem>*[C]CCCCC(=O)N[*]</chem>	6-アミノヘキサン酸ラクタム (ε-カプロラクタム)	
ナイロン11	<chem>*[C]CCCCCCCCC(=O)N[*]</chem>	11-アミノウンデカン酸 (ω-アミノウンデカン酸)	
ナイロン12	<chem>*[C]CCCCCCCCCCC(=O)N[*]</chem>	12-アミノラウリル酸ラクタム (ω-ラウロラクタム)	
ナイロン6,6	<chem>*[C]CCCC(=O)NCCCCC(=O)N[*]</chem>	1,6-ジアミノヘキサン (ヘキサメチレンジアミン) 1,4-ブタンジカルボン酸 (アジピン酸)	

表1 つづき

種類	化学構造	原料	赤外線吸収スペクトル
ナイロン 6,T	 <p>The structure shows a repeating unit of Nylon 6,T. It consists of a 6-aminocaproic acid derivative (with a trimethylgermyl group) and terephthalic acid. The amide bonds connect the nitrogen of one unit to the carbonyl of the other, with a benzene ring in the middle.</p>	<p>1,6-ジアミノヘキサン (ヘキサメチレンジアミン) 1,4-ベンゼンジカルボン酸 (テレフタル酸)</p>	 <p>The infrared spectrum shows characteristic absorption bands for Nylon 6,T. Key peaks are labeled at approximately 3300, 2900, 1650, 1550, 1450, 1380, 1270, 1100, and 720 cm⁻¹.</p>
ナイロン 6,9	 <p>The structure shows a repeating unit of Nylon 6,9. It consists of a 6-aminocaproic acid derivative and azelaic acid (1,7-octanedioic acid). The amide bonds connect the nitrogen of one unit to the carbonyl of the other.</p>	<p>1,6-ジアミノヘキサン (ヘキサメチレンジアミン) 1,7-ヘプタンジカルボン酸 (アゼライン酸)</p>	 <p>The infrared spectrum shows characteristic absorption bands for Nylon 6,9. Key peaks are labeled at approximately 3300, 2900, 1650, 1550, 1450, 1380, 1270, 1100, and 720 cm⁻¹.</p>
ナイロン 6,12	 <p>The structure shows a repeating unit of Nylon 6,12. It consists of a 6-aminocaproic acid derivative and dodecanedioic acid (1,10-decanedioic acid). The amide bonds connect the nitrogen of one unit to the carbonyl of the other.</p>	<p>1,6-ジアミノヘキサン (ヘキサメチレンジアミン) 1,10-デカンジカルボン酸 (ドデカン二酸)</p>	 <p>The infrared spectrum shows characteristic absorption bands for Nylon 6,12. Key peaks are labeled at approximately 3300, 2900, 1650, 1550, 1450, 1380, 1270, 1100, and 720 cm⁻¹.</p>

ナイロン6

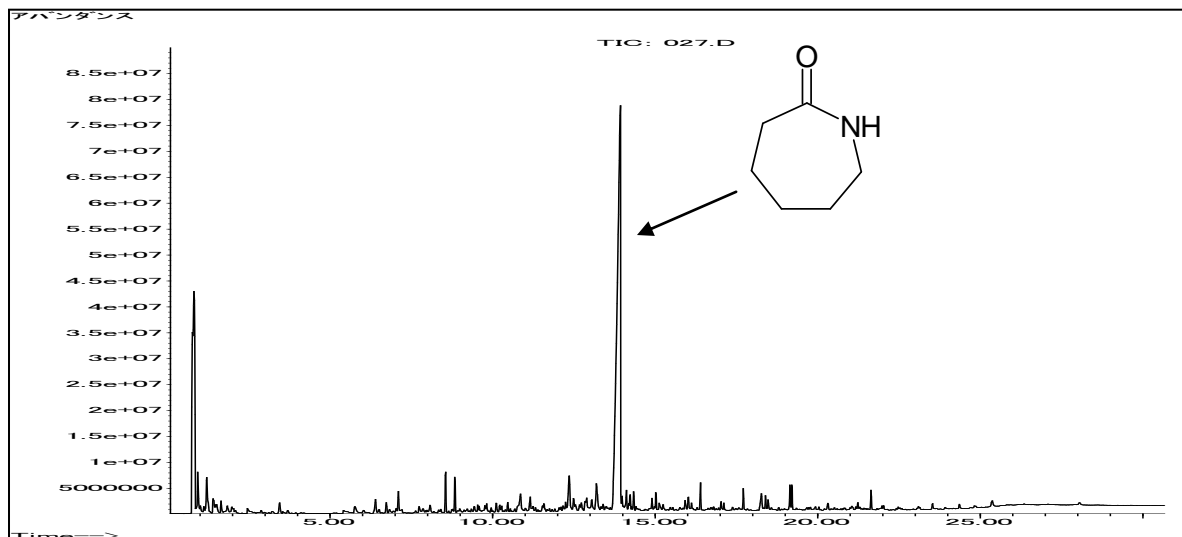
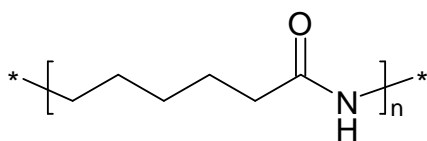


図 1-1

ナイロン11

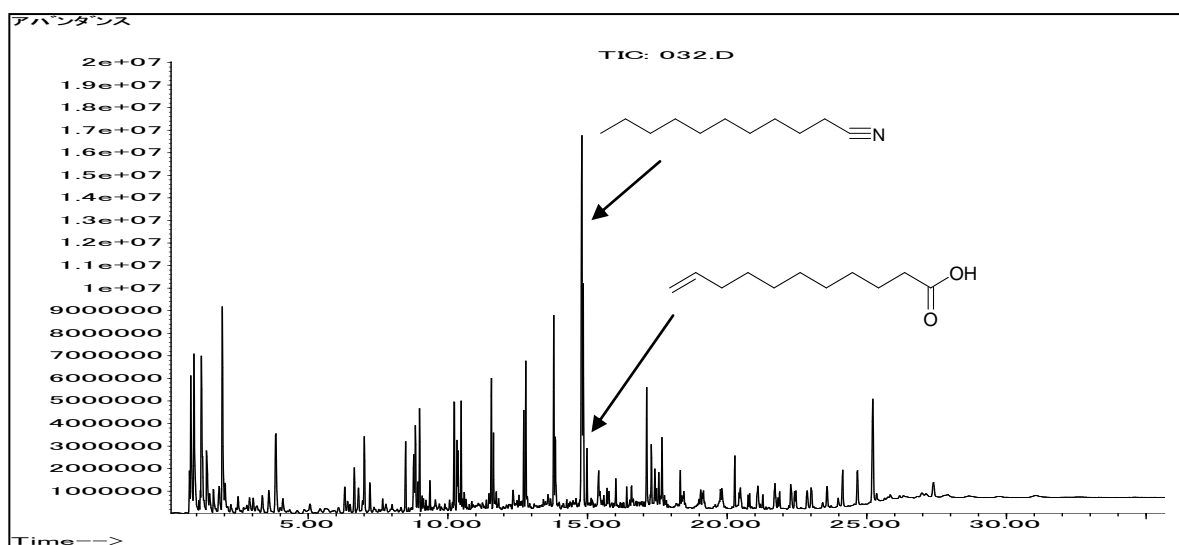
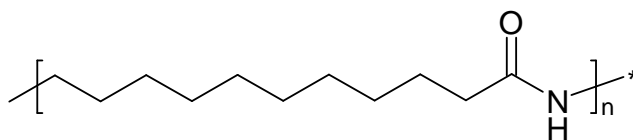


図 1-2

ナイロン 12

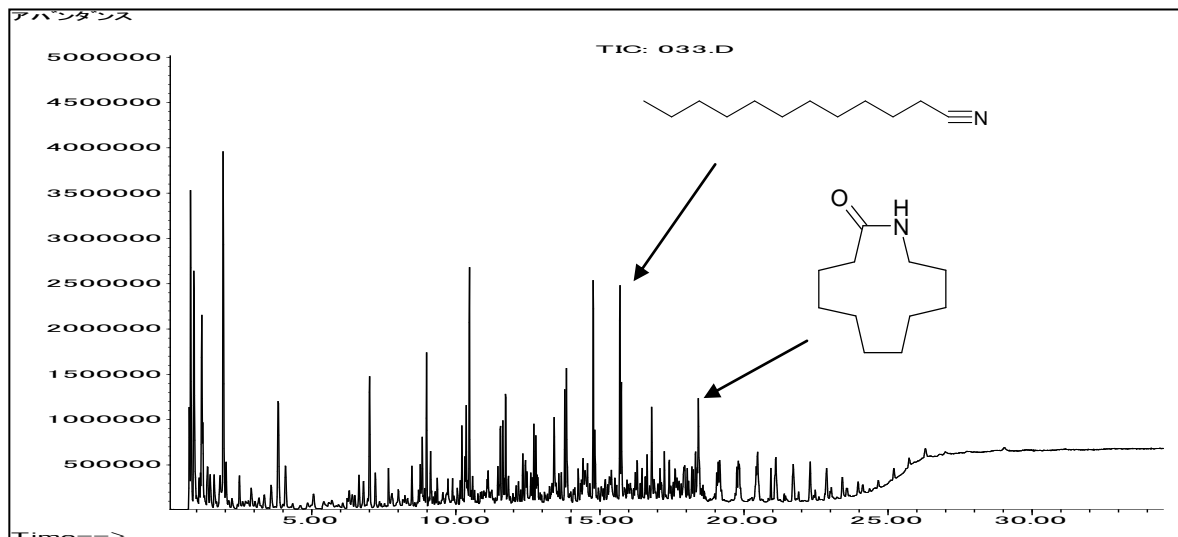
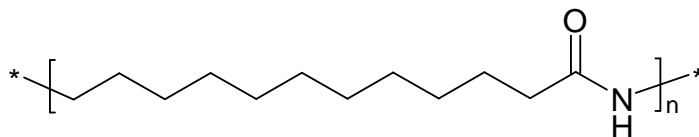


図 1-3

ナイロン 6,6

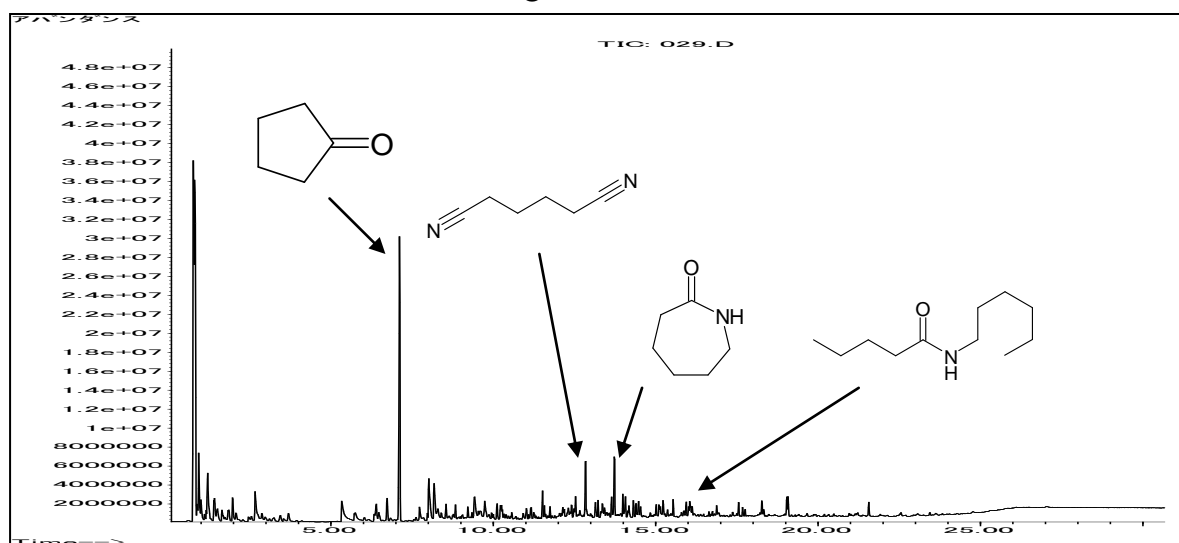
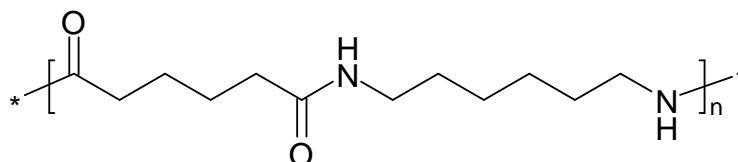


図 1-4

ナイロン 6,T

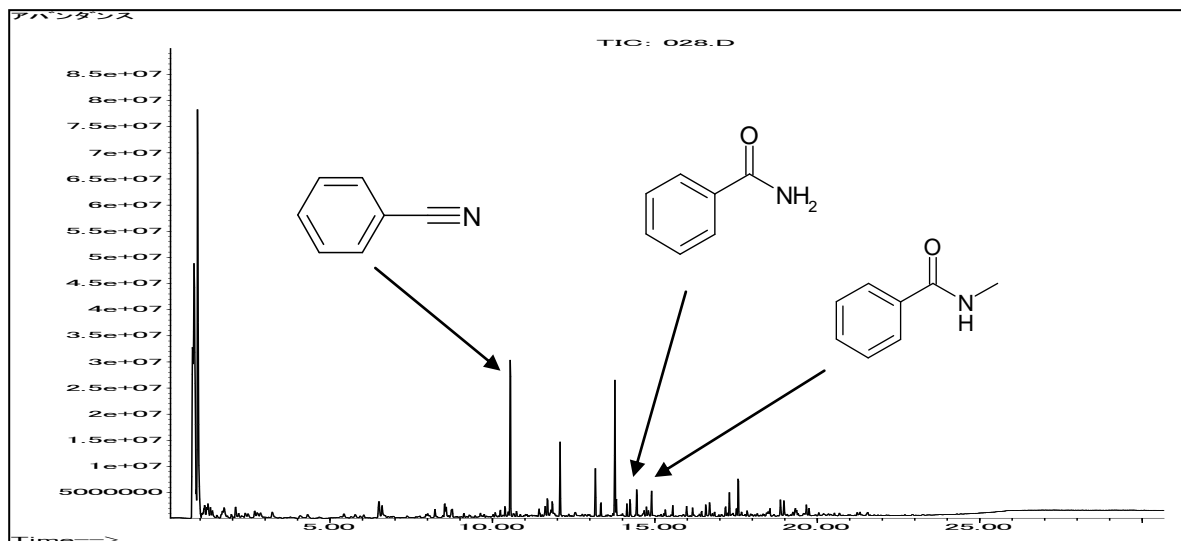
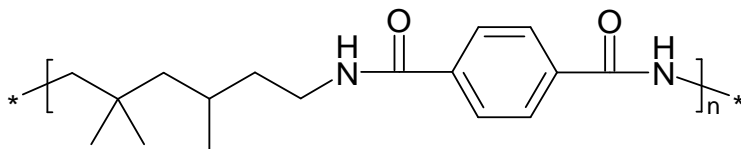


図 1-5

ナイロン 6,9

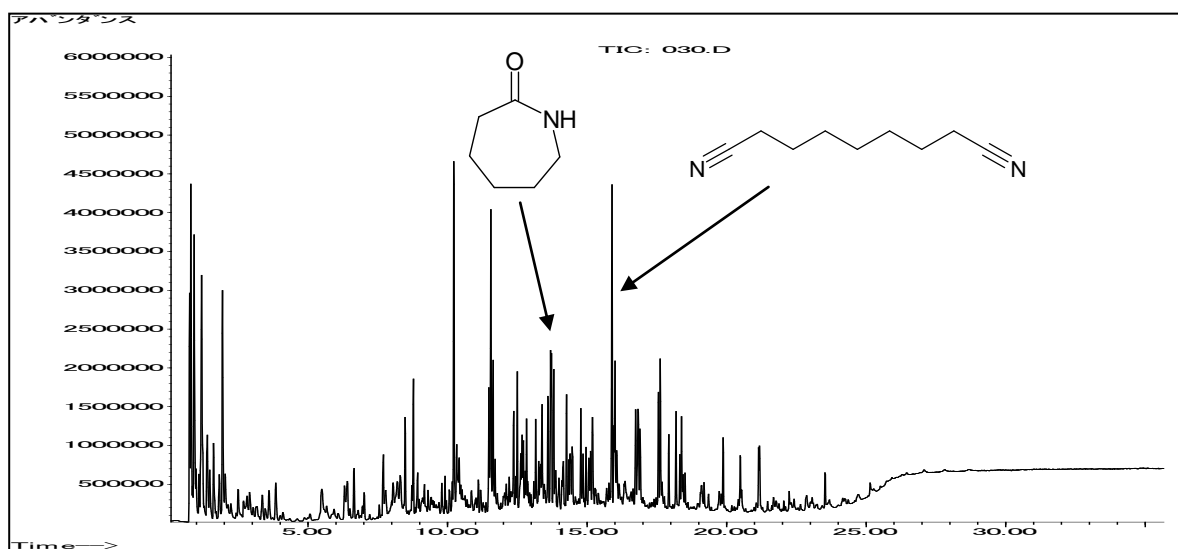
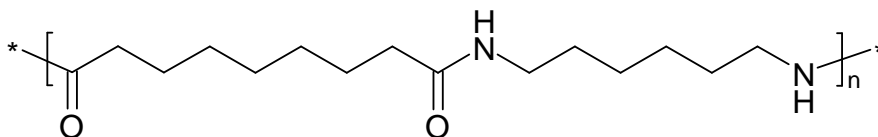


図 1-6

ナイロン 6,12

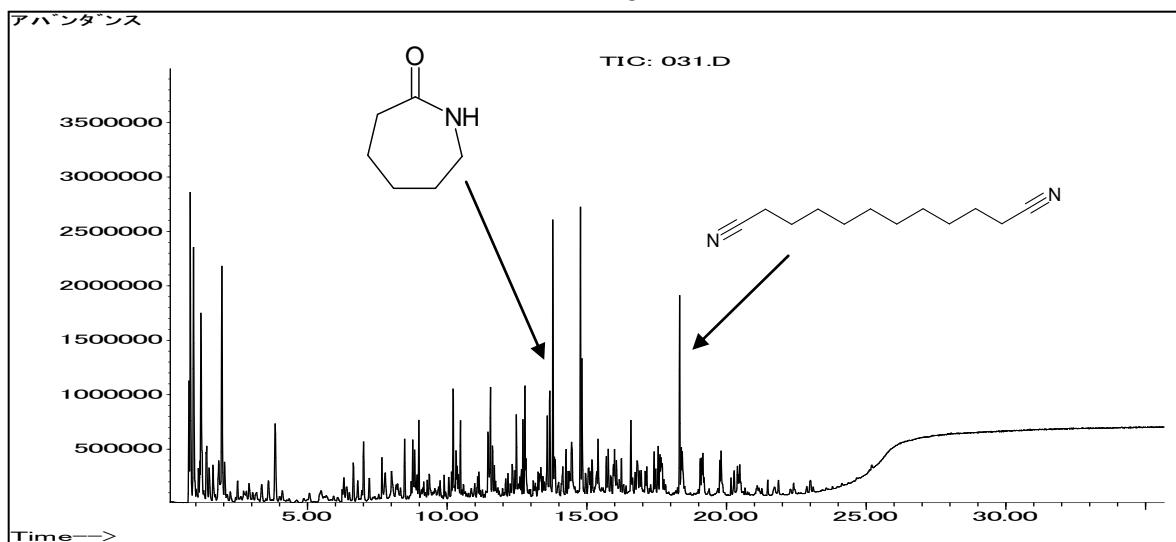
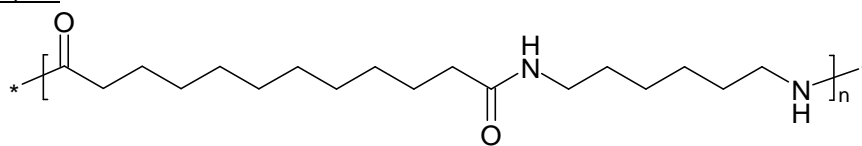


図 1-7

表 2 各種ナイロン樹脂の特異的な熱分解生成物

種類	キーとなる成分	CAS NO.
ナイロン 6	カプロラクタム	105-60-2
ナイロン 11	ウンデカンニトリル	2244-07-7
	ウンデセン酸	112-38-9
ナイロン 12	ドデカンニトリル	2437-25-4
	ラウリルラクタム	947-04-6
ナイロン 6,6	シクロペンタノン	120-92-3
	アジボニトリル	111-69-3
	カプロラクタム	105-60-2
	N-ヘキシルペンタンアミド	10264-25-2
ナイロン 6,T	ベンゾニトリル	100-47-0
	ベンズアミド	55-21-0
	ベンゼンカルボアミド	613-93-4
ナイロン 6,9	カプロラクタム	105-60-2
	ノナンジニトリル	1675-69-0
ナイロン 6,12	カプロラクタム	105-60-2
	ドデカンジニトリル	4543-66-2

有機性塩の熱分解 GC-MS 分析

溶媒に溶けない固形物の成分を特定する場合に様々な装置を利用するが、一般的には FT-IR（赤外線吸収スペクトル分析）が最も広く使用されているのではないだろうか。しかし、それだけでは情報が足りないため、X線元素分析、X線回折、熱分解-GCMS、MALDI-TOFMS、DART-MS などによって、より多くの化学情報を得ることで未知物質が特定される。分析装置はそれぞれ適用範囲が異なるため、試料を見極めつつ分析手法を選択することになる。当会では日常的に異物分析など未知物質の特定を行っており、様々なサンプル持ち込まれる。そこで比較的高頻度で使用しているのが熱分解-GCMS である。

使用している装置は日本分析工業社製の「キューリーポイントインジェクターJCI-22」で、可搬式のパイロライザーであるため、目的に見合った GC カラムを装着した GCMS 装置に移動させて測定するというスタイルを採っている。

持ち込まれるサンプルは様々であり、そのうち熱分解-GCMS を用いた分析については、ポリマーの特定ばかりではなく、溶媒不溶性物質の鑑定に適用することが多い。流通製品には広く有機性の塩が使われていることから、その成分を特定したいという状況によく直面する。

そこで、有機酸塩の熱分解生成物をデータベース化し、物質特定の手法に資する情報を提供することとした。

今年度の対象試料は以下の通り。

表 1 対象試料

分類	試料名
有機酸塩	酢酸マグネシウム 4 水和物
	ステアリン酸ナトリウム
芳香族 カルボン酸塩	p-t-ブチル安息香酸ナトリウム
多塩基酸塩	シュウ酸カリウム 1 水和物
	酒石酸ナトリウムカリウム
	酒石酸カルシウム 4 水和物

【分析条件】

分析装置： GC=アジレントテクノロジー社製 6890N
MS=アジレントテクノロジー社製 5975B
パイロライザー=日本分析工業社製 JCI-22

熱分解条件： 590°C, 5 秒

カラム： アジレントテクノロジー社製 HP-5MS (19091S-433)
(30 m×内径 0.25mm×膜厚 0.25 μ m)

キャリアガス： ヘリウム

注入： 1 μ L, スプリット 320°C (スプリット比 10:1)

オープン： 40°C (3 分) → 20°C/min 昇温 → 320°C

測定モード SCAN モード (m/z=29~700)

イオン化エネルギー： 70eV (イオン源 230°C)

【分析結果と考察】

前述条件において試料から多く生成した分解物を表2に示す³。また、パイログラムを次頁以降に記載した。

表2 熱分解生成物

分類	試料名	多く検出された物質 [※]
有機酸塩	酢酸マグネシウム4水和物	アセトン, 酢酸
	ステアリン酸ナトリウム	ヘプタデセン
芳香族 カルボン酸塩	p-t-ブチル安息香酸ナトリウム	t-ブチルベンゼン
多塩基酸塩	シュウ酸カリウム1水和物	検出成分なし
	酒石酸ナトリウムカリウム	シクロペンタジエン, ヒドロキシメチルシクロペンテノン
	酒石酸カルシウム4水和物	ジアセチル, アセトン

※ CO₂はAirとリテンションタイムが近い為、検出物としてカウントしていない。

(1) 有機酸塩（脂肪酸塩）

低級脂肪酸の場合、金属部分のみ切断され、低級脂肪酸が検出された。一方、長鎖脂肪酸では、炭素鎖（側鎖）が1つとびに切断されて生成したアルケン及びアルカンが主な検出物であり、長鎖脂肪酸自体は小さなピークであった。

すなわち、有機酸塩であっても側鎖の長短により分解物が異なる。

(2) 芳香族カルボン酸塩

芳香族カルボン酸塩は長鎖脂肪酸塩と切断箇所が類似しており、ベンゼン環とCOOMの間で切断されていた。

(3) 多塩基酸塩

多塩基酸は上記塩類とは異なり、生成物が一様にはならないため、分解物からの物質特定が難しい結果となった。比較的共通しているのはケトン類が生成する点である。

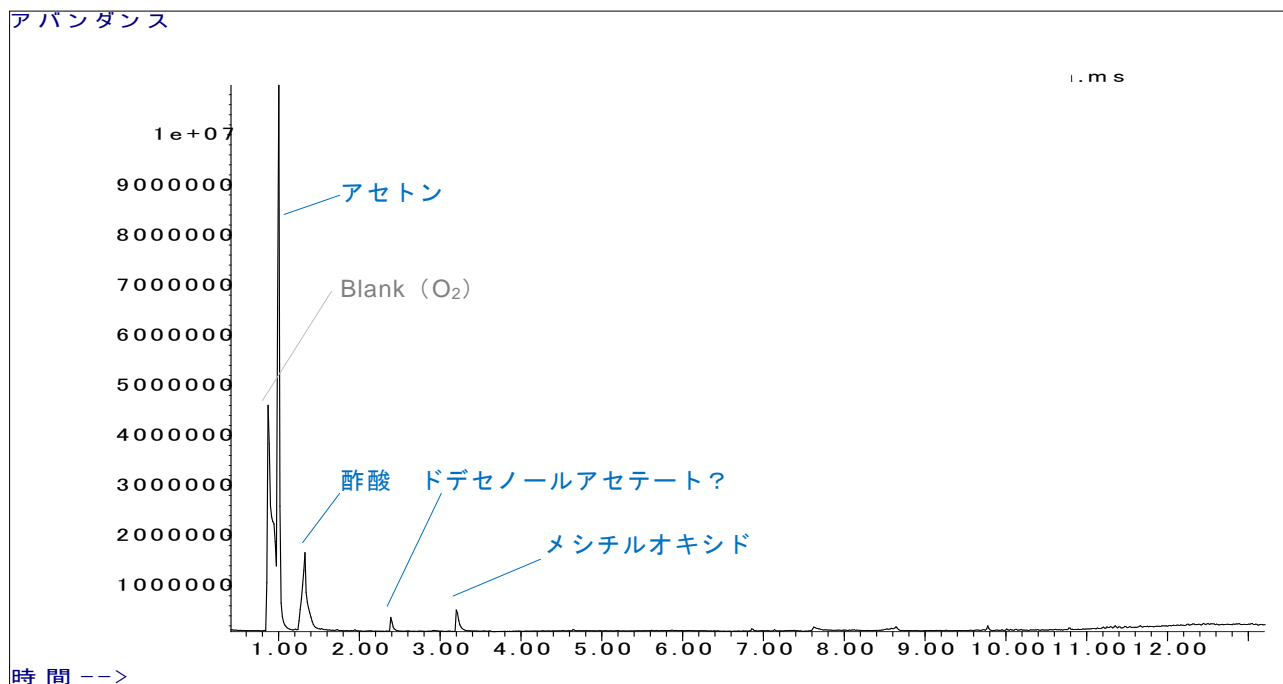
【課題】

次年度は多種類の有機性塩を実施するとともに、比較として多塩基酸そのものも実施したい。

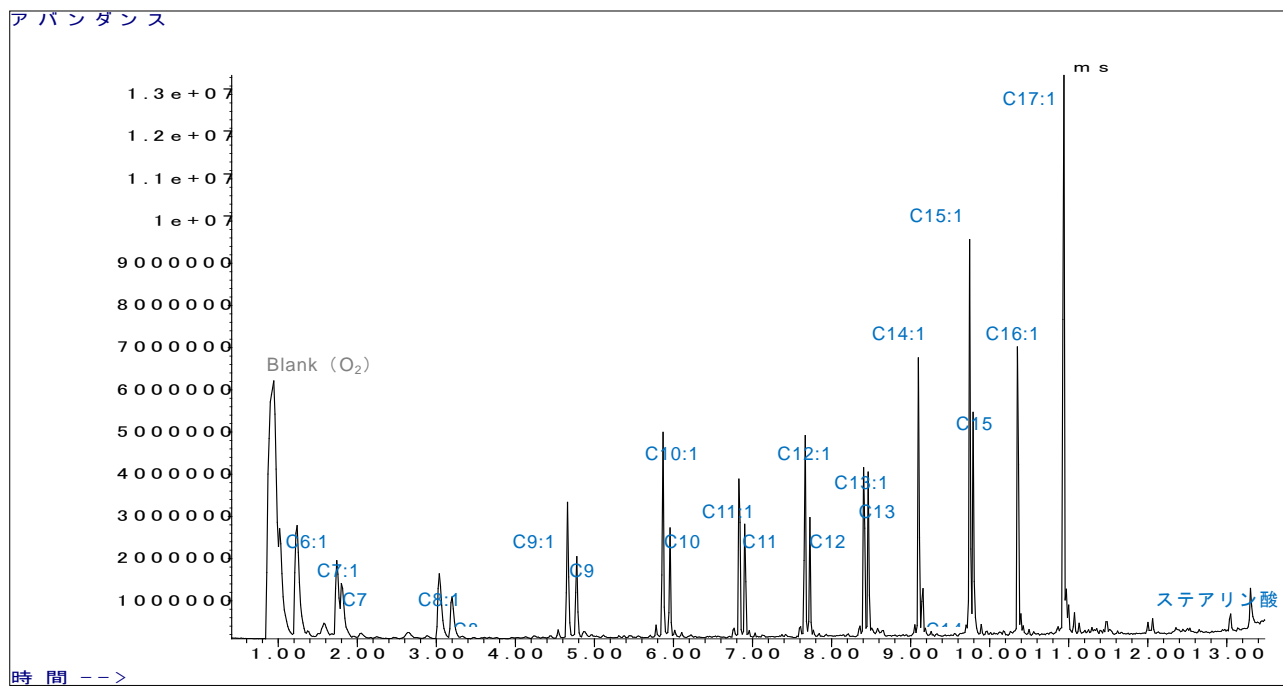
以上

³ 検出物質はGCMSデータベースで照合したものであり、標準物質では確認していない。

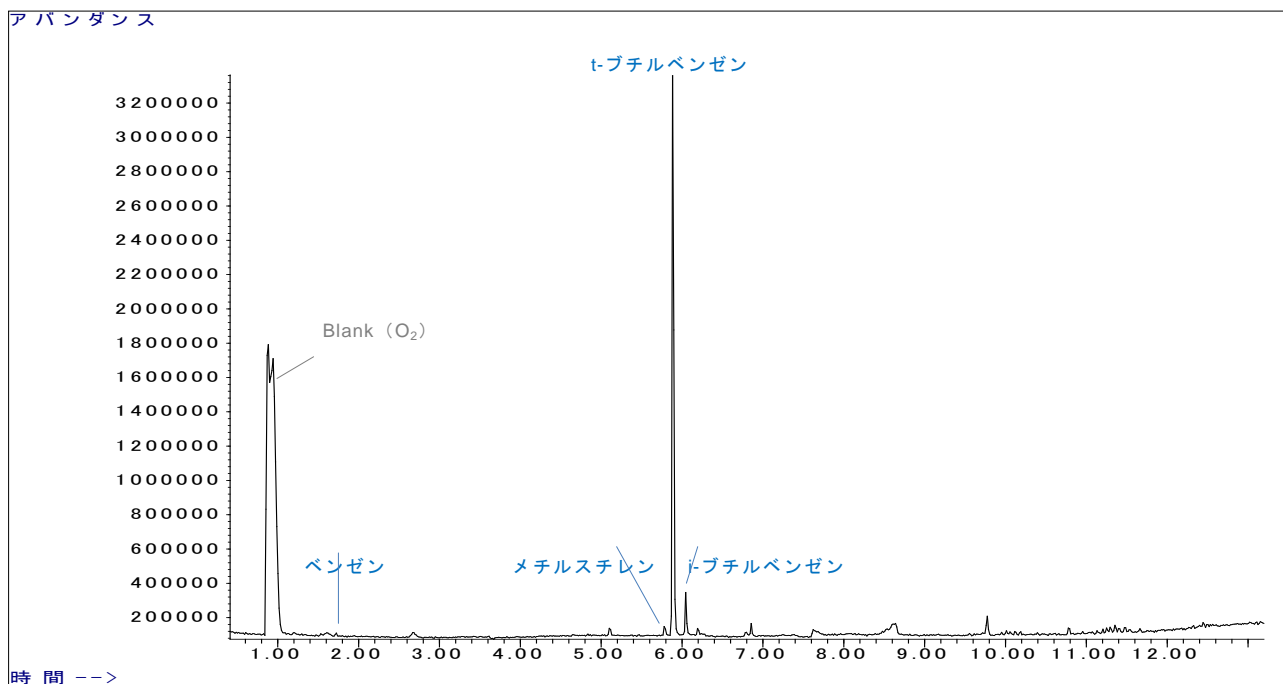
酢酸マグネシウム 4 水和物



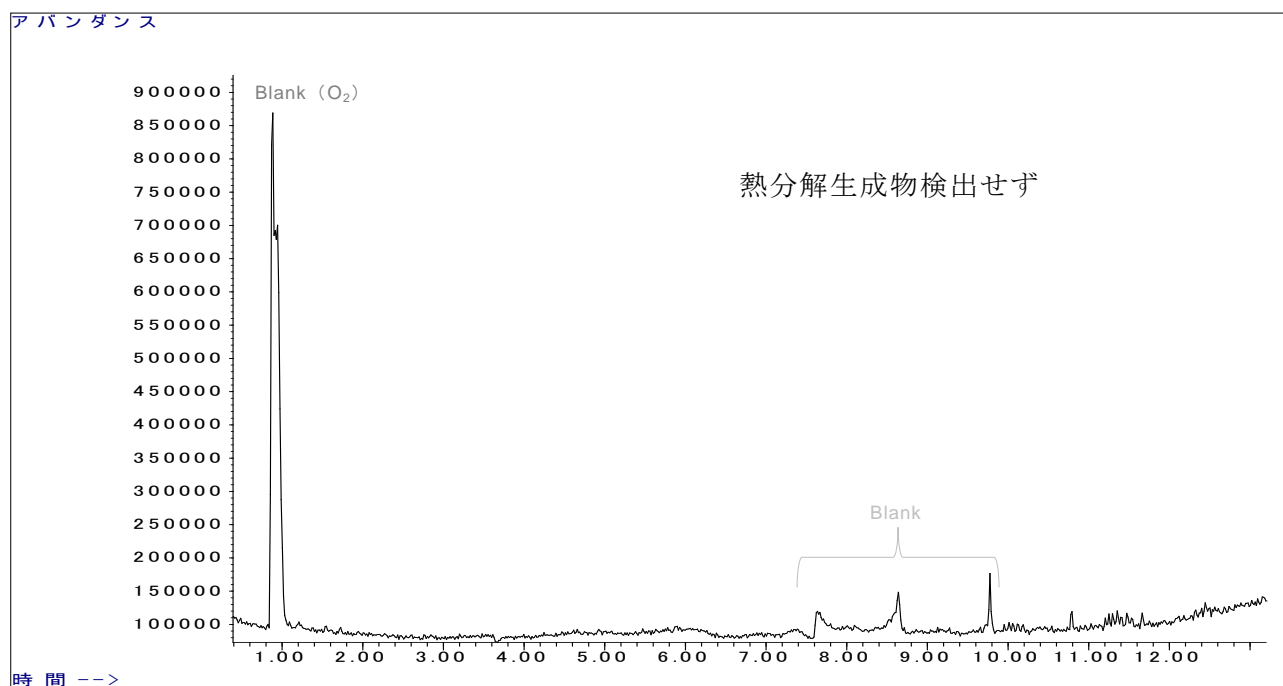
ステアリン酸ナトリウム



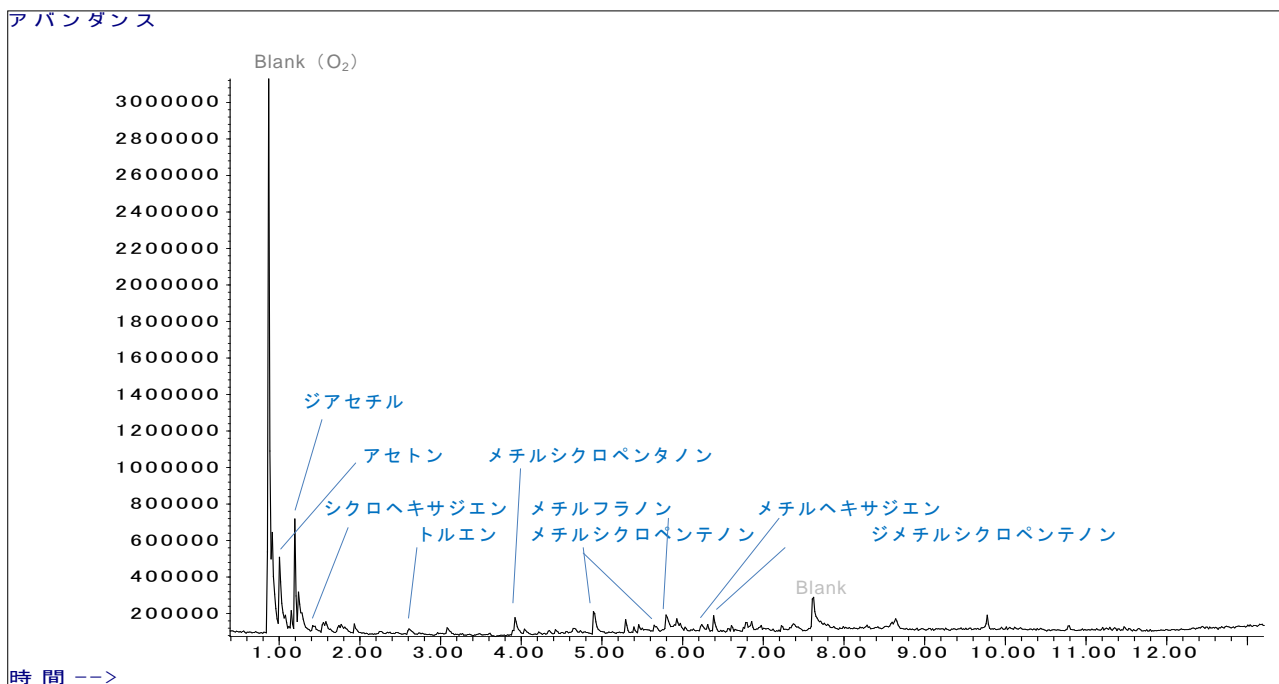
p-t-ブチル安息香酸ナトリウム



シュウ酸カリウム 1 水和物



酒石酸カルシウム 4 水和物



酒石酸ナトリウムカリウム

