

標準物質等のスペクトルのデータベースの提供

報 告 書

2022 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（スペクトル収集・解析のための基礎知識と応用例）

調査研究（基礎知識と応用例）

No.	テーマ	ページ
No.1	炭化水素の赤外線吸収スペクトルの捉え方	…… 6
No.2	グリコール化合物の赤外線吸収スペクトル	…… 7
No.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）	……10
No.4	繊維の熱分解ガスクロマトグラフィー	……17
No.5	芳香族の UV スペクトル	……22
No.6	フッ素樹脂の熱分解クロマトグラフィー	……27
No.7	アミノ酸の IR スペクトルの比較	……29
No.8	糖類の構造と赤外線吸収スペクトル	……31
No.9	エタノール中の酢酸定量におけるリン酸の影響	……34
No.10	誘導体化によるアミノ酸の組成推定（GC×GC）	……36
No.11	熱分解 GC/MS（Py-GC/MS）及び TG-GC/MS によるポリマーの分析	……40
No.12	ラマン分光光度計の基礎知識	……46
No.13	GC×GC による燃料油の分析検討	……48
No.14	ポリアミド樹脂の詳細判別分析	……52
No.15	有機酸塩の熱分解 GC/MS 分析	……59
No.16	GC×GC-TOF/MS を用いた石油製品の分析	……64
No.17	水分測定方法の比較	……82
No.18	重油抽出成分（油分・アスファルテン・ワックス）の比較	……89
No.19	ポリウレタン樹脂中のウレタン結合の加熱劣化	……96
No.20	「焦げ臭」に関する調査	……99
No.21	大気環境中の飛来物に関する調査	……106
No.22	低硫黄 C 重油のスラッジ生成要因	……122
No.23	海上流出油の組成変化	……125

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。

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。

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、今年度は各種スペクトルデータ収集・解析及び分析手法の基礎知識と応用例について紹介する。

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

2020年度 化学情報 DB のデータ収集およびスペクトル解析の基礎知識と応用例

2021年度 化学情報 DB のデータ収集およびスペクトル解析の基礎知識と応用例

4. 実施内容

本年度の研究では、様々な装置を用いた各種スペクトルデータ収集・解析及び分析手法の基礎知識とその応用例を公開する。

4-1 調査研究（基礎知識と応用例）

本年度は基礎知識と応用例として行った7テーマの調査研究成果を紹介する。

年度	No.	テーマ	概要
2012年度	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。
	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。
	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。
	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。
	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。
2013年度	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。
	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。
	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。
2014年度	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。
2015年度	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×GC) の可能性について検討する。
2016年度	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。
2017年度	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
2018年度	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。
2019年度	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。
	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。

年度	No.	テーマ	概要
2020 年度	16	GC×GC-TOF/MS を用いた石油製品の分析	No.13 に続き、製油所の異なる石油製品及び油種を集め、GC×GC-TOF/MS 分析を実施した。
	17	水分測定方法の比較	水分測定の手法は多岐に亘り、水分値は測定方法によって相違することは珍しくない。本テーマ、各種水分測定方法を整理し、その特徴をまとめた。
	18	重油抽出成分（油分・アスファルテン・ワックス）の比較	国内外の重油の抽出成分について各種構成成分のスペクトルを比較した。
	19	ポリウレタン樹脂中のウレタン結合の加熱劣化	ポリウレタン樹脂の加熱による劣化挙動を赤外線吸収スペクトル分析により評価した。
2021 年度 (本年度)	20	「焦げ臭」の種類	火災などによって燃焼した焼残物から発生する「焦げ臭」の成分について調査した。
	21	大気環境中の飛来物に関する調査	大気環境中から飛来する物質を当会で開発した捕集デバイスで回収し、飛来物の種類や成分を調査した。
	22	低硫黄 C 重油のスラッジ生成要因	近年 LSC 重油に関するトラブルが報告されており、それらに関わる要因について調査した。
	23	海上流出油の組成変化	ラボスケールで海上流出油を作製し、それらの揮発・溶解による影響を GC 分析により調査した。

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)

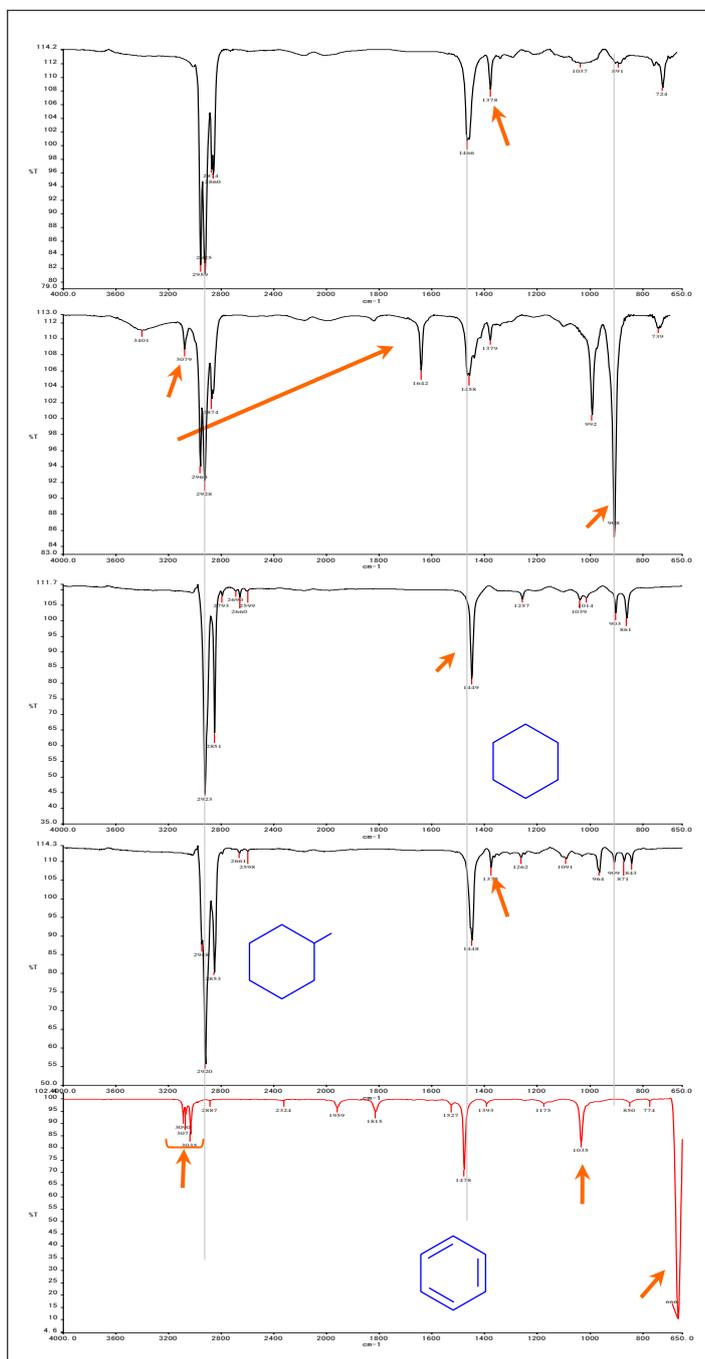
最もシンプルな構造のメチレン基だけで構成されるため、スペクトルもシンプルである。

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 1110 cm⁻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。

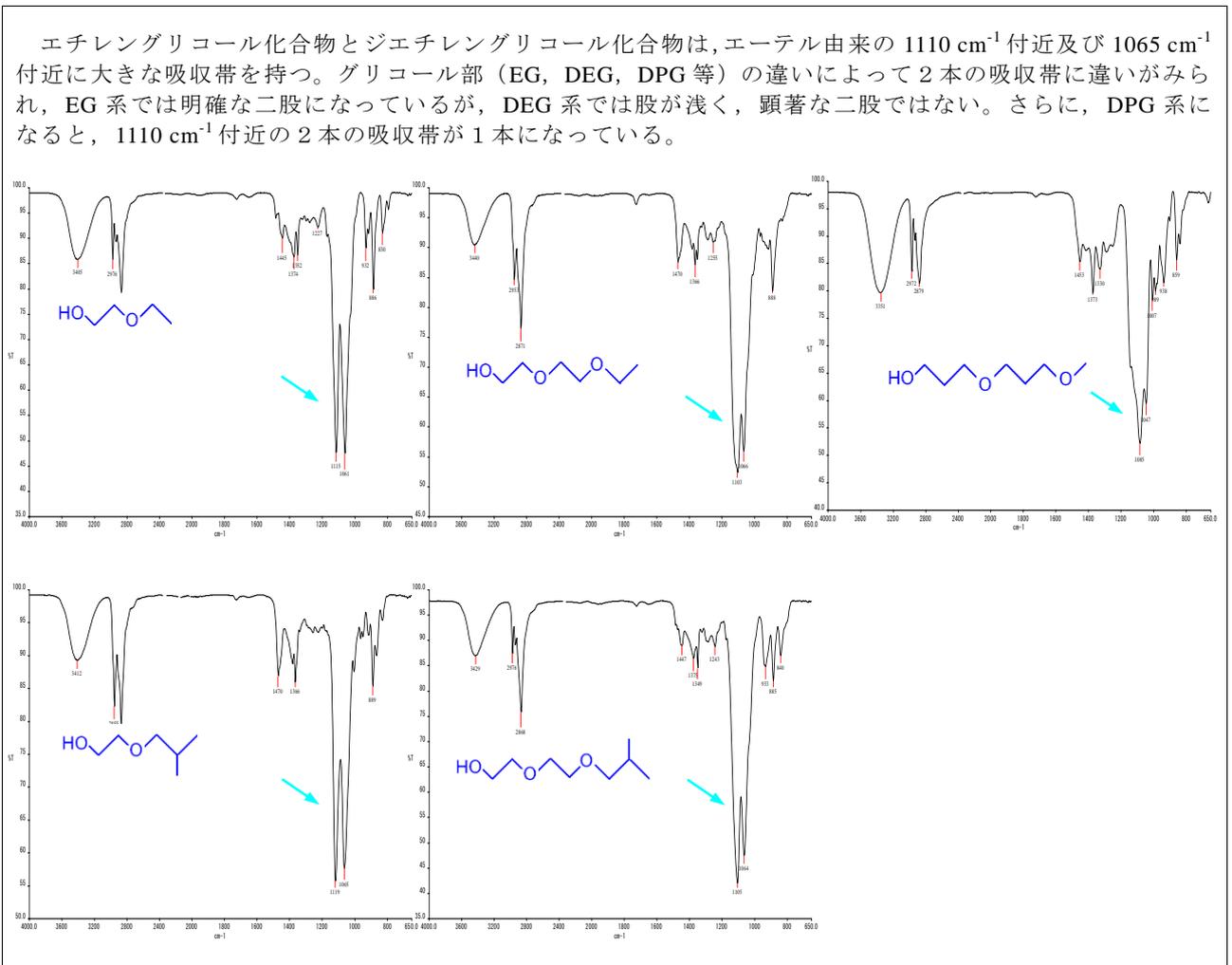
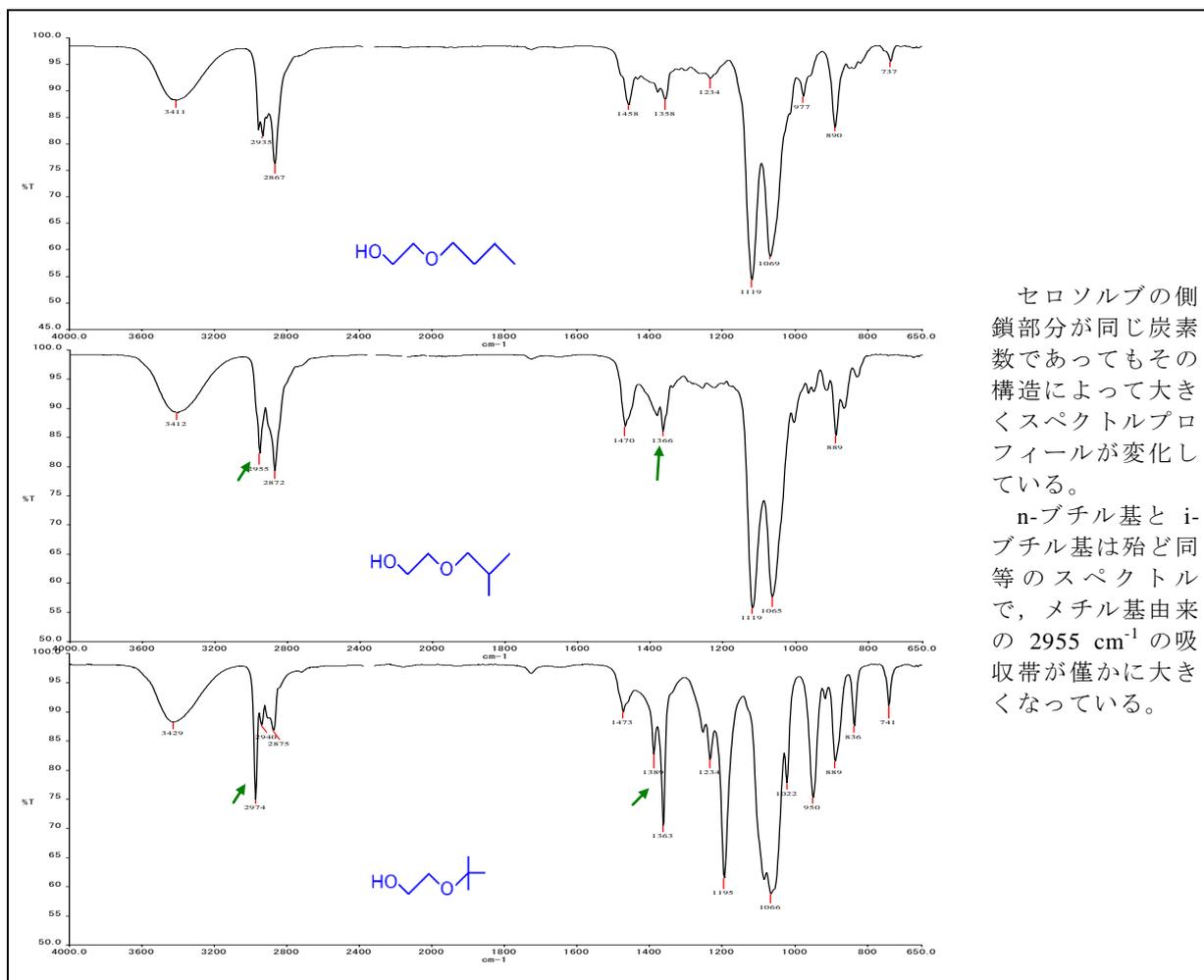


図1 グリコール化合物の特性吸収帯 1110 cm⁻¹ 付近



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。

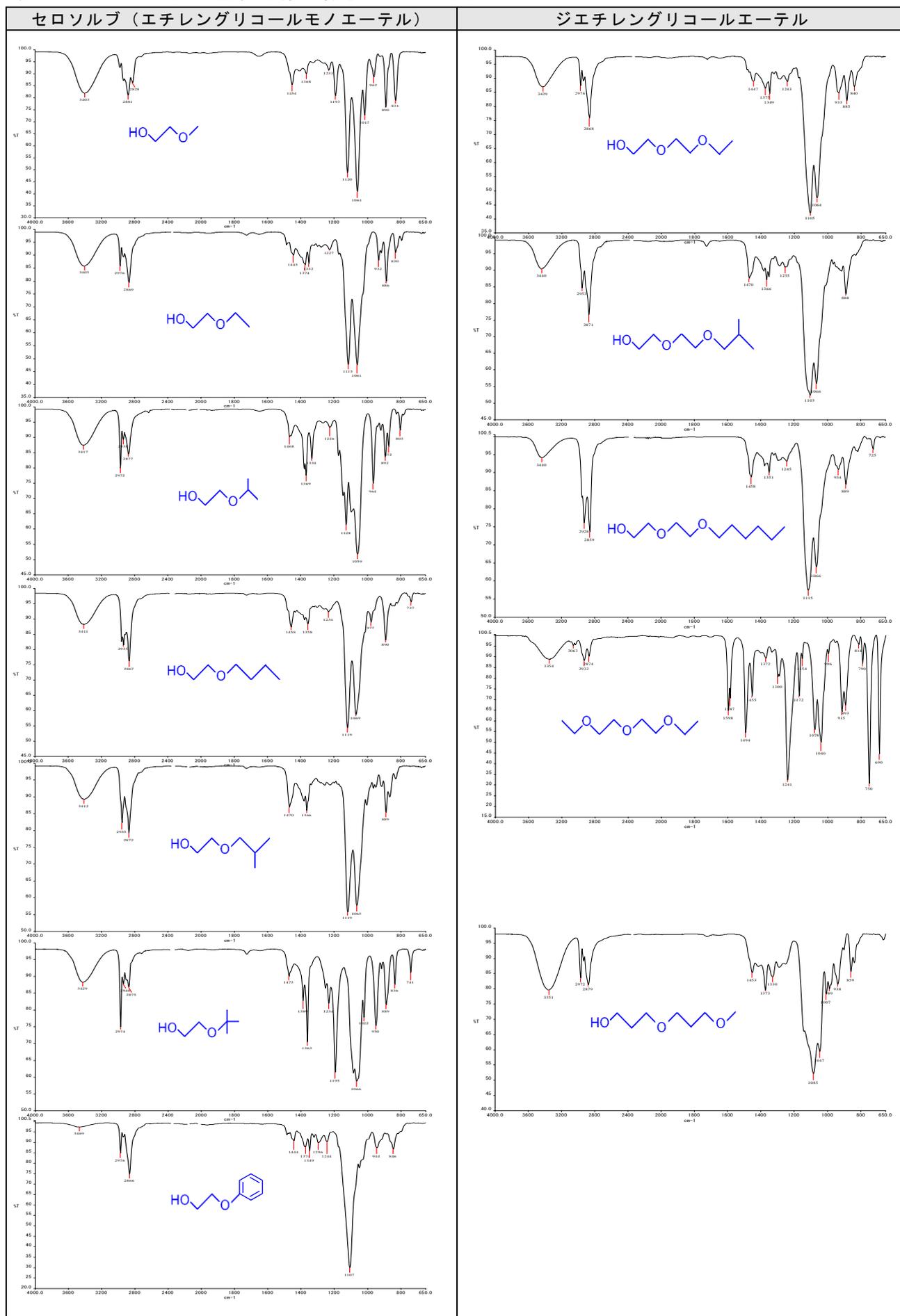
n-ブチル基と i-ブチル基は殆ど同等のスペクトルで、メチル基由来の 2955 cm^{-1} の吸収帯が僅かに大きくなっている。

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



No.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 3010 cm^{-1} の吸収が大きくなる。
- アルキル基由来の 2900 cm^{-1} とエステル基由来の 1740 cm^{-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 (1740 cm^{-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。

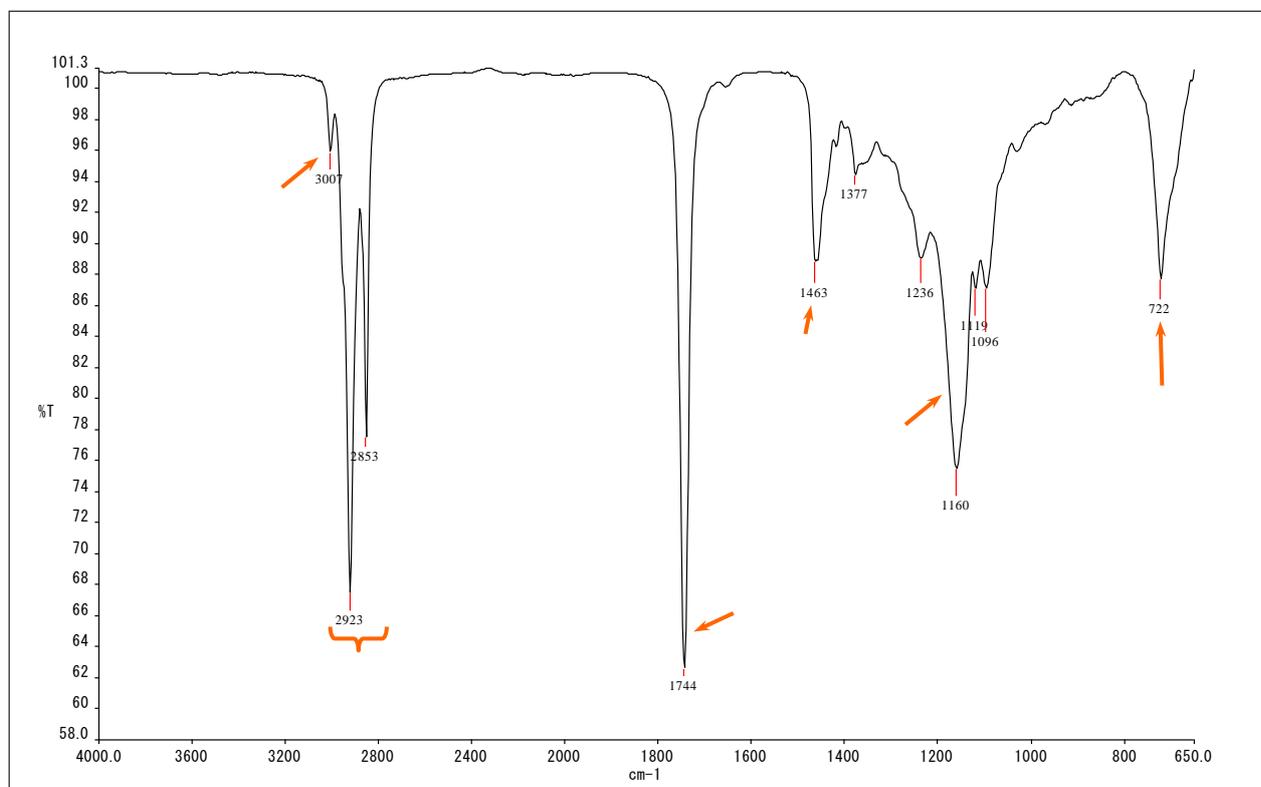
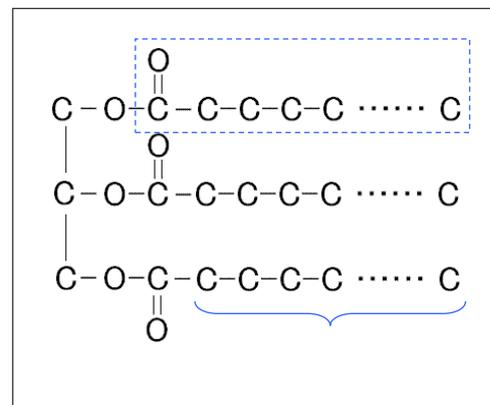


表1 固形油脂

※ 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		(データなし)	<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

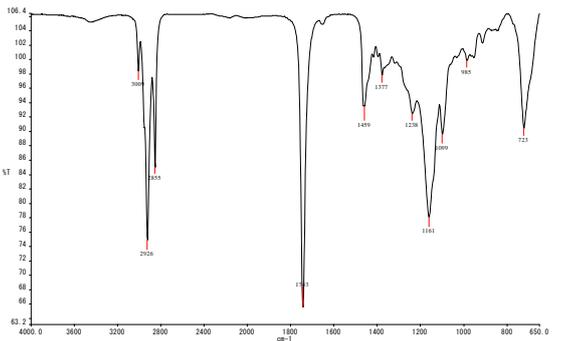
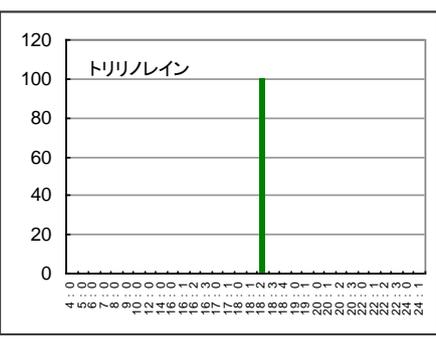
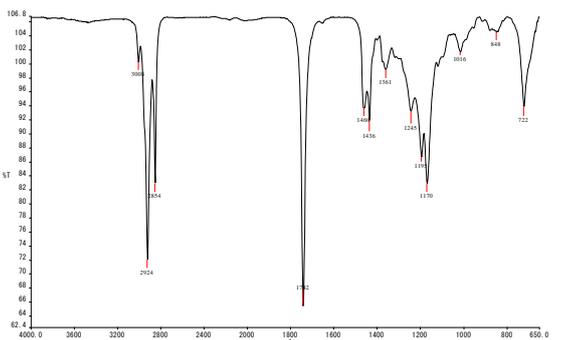
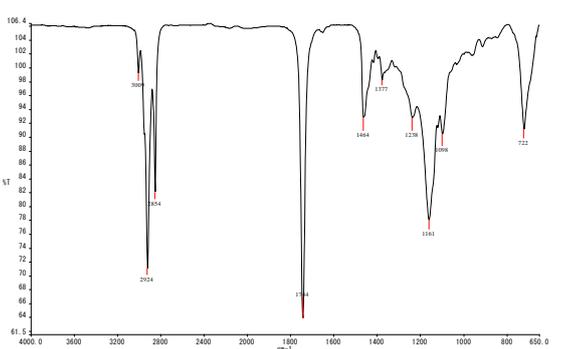
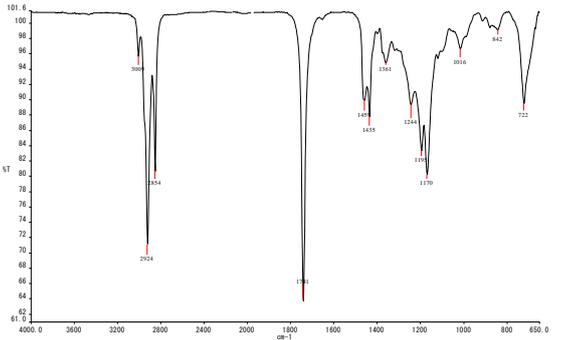
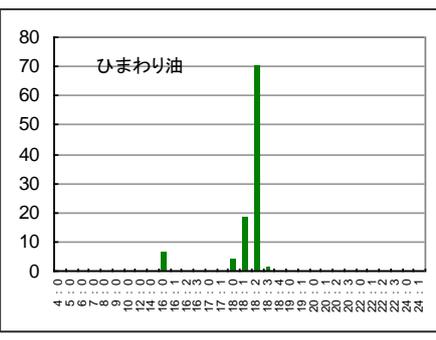
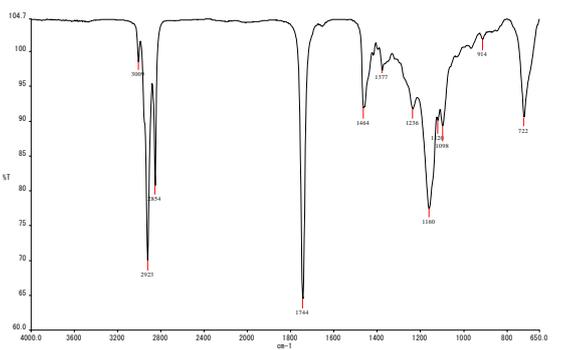
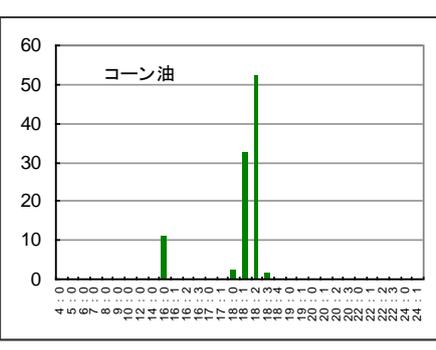
試料	赤外線吸収スペクトル	脂肪酸組成
トリリノレ イン		
廃食油		(データなし)
グレープシ ードオイル		(データなし)
ひまわり油		
コーン油		

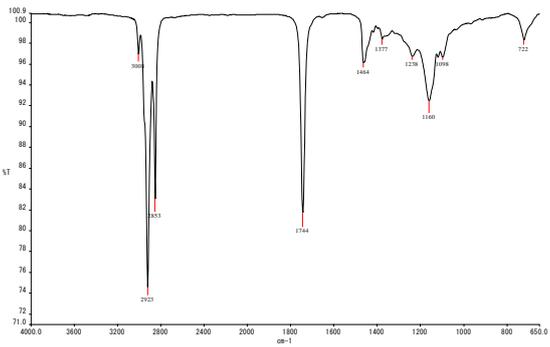
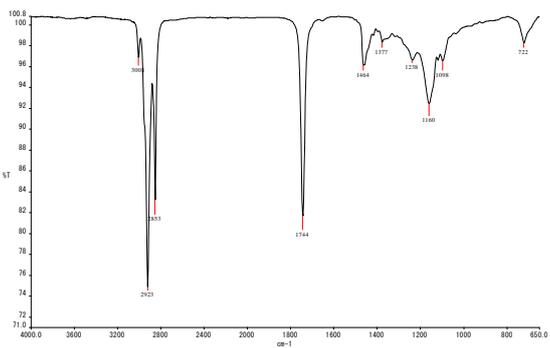
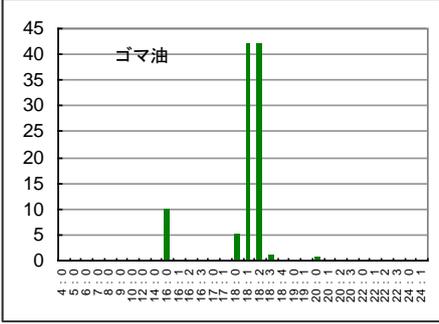
表 2-3 液状油脂

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 ココナッツ オイル		<p>(データなし)</p>
ジョジョバ シードオイ ル		<p>(データなし)</p>

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℃, 5秒
パイロロイル	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℃・5分→15℃/分 昇温→350℃, 10分
	注入口温度: 350℃
	インターフェイス温度: 200℃
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。

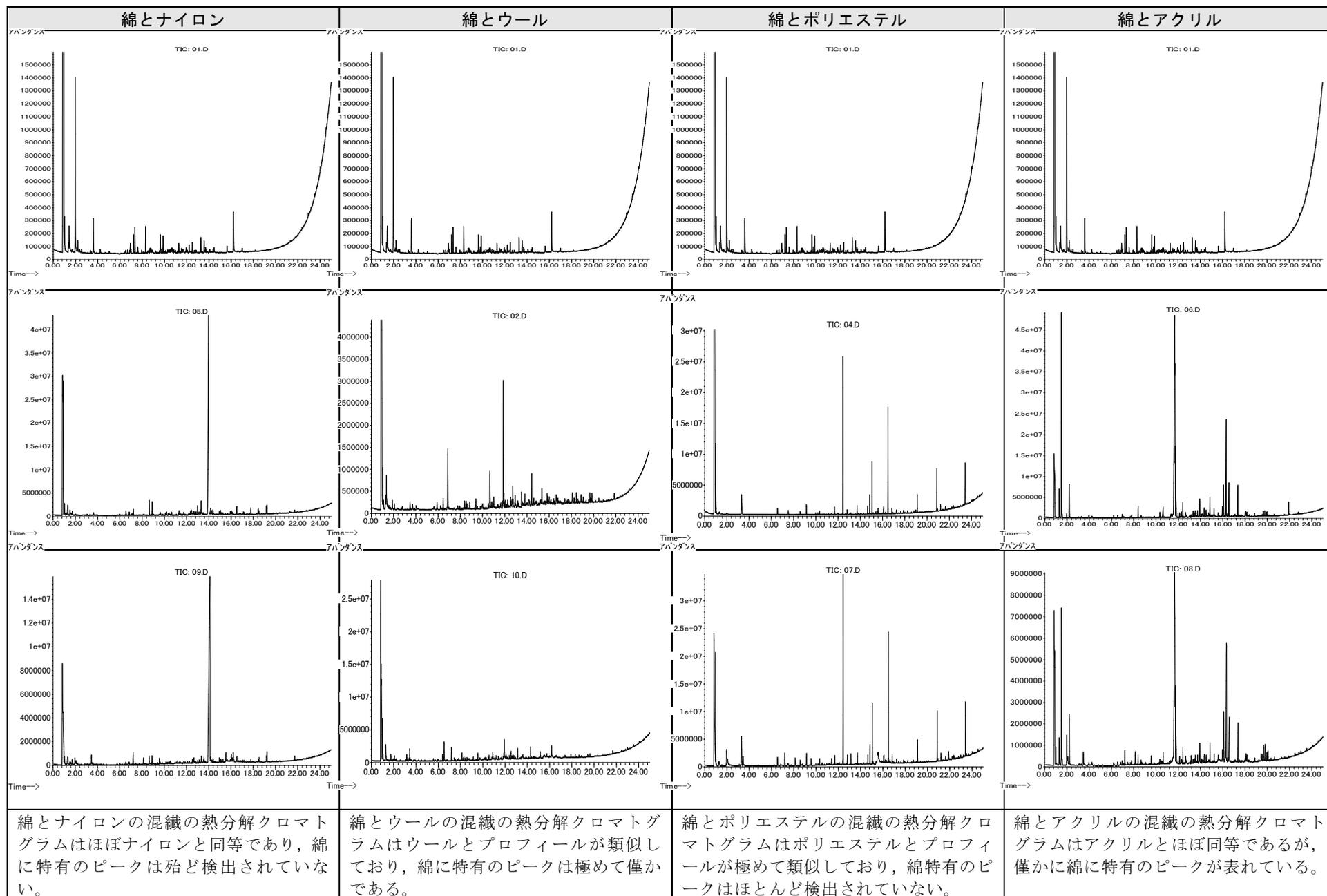
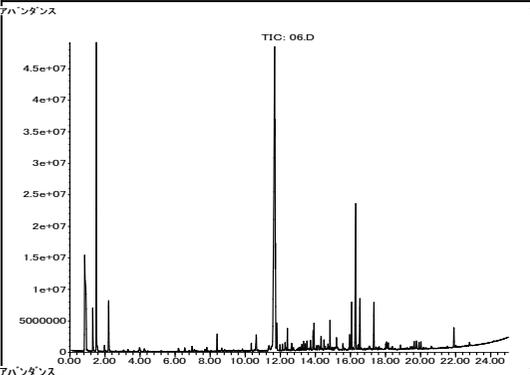
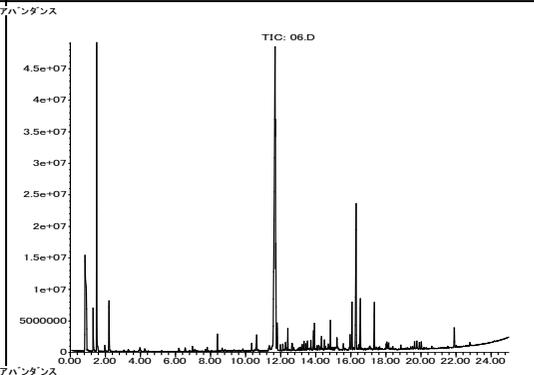
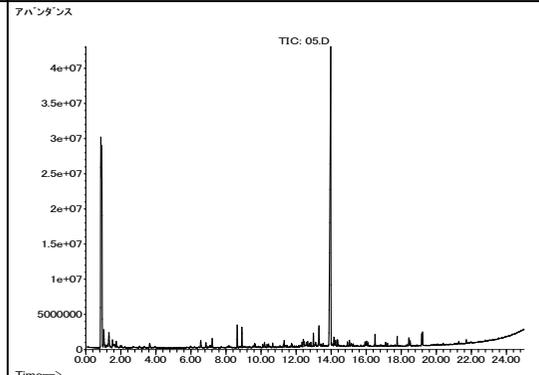
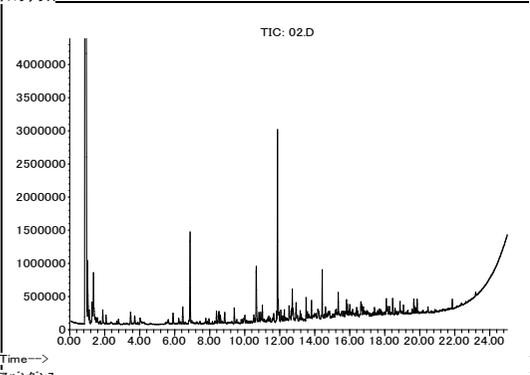
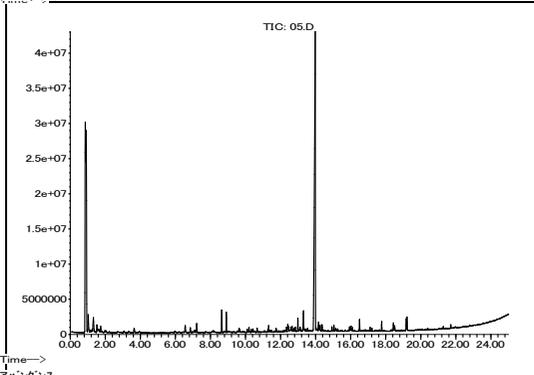
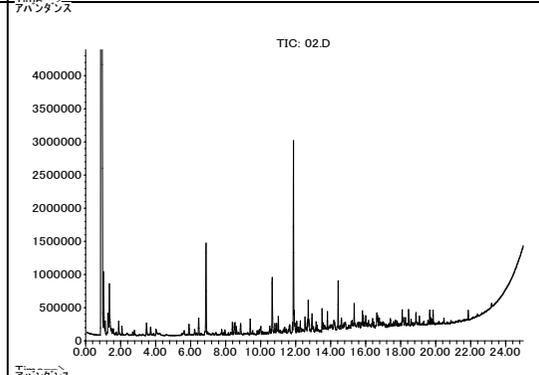
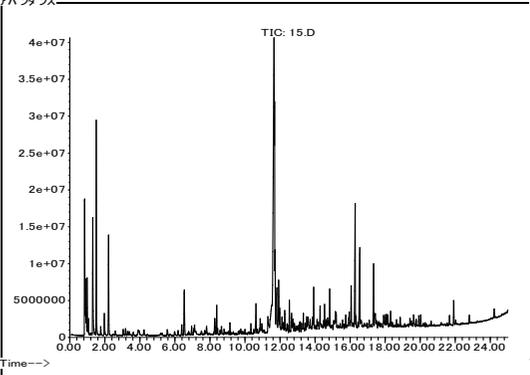
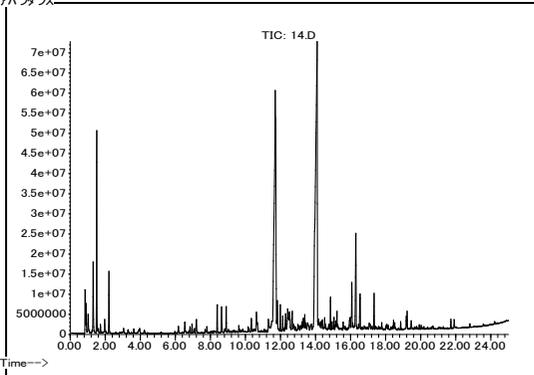
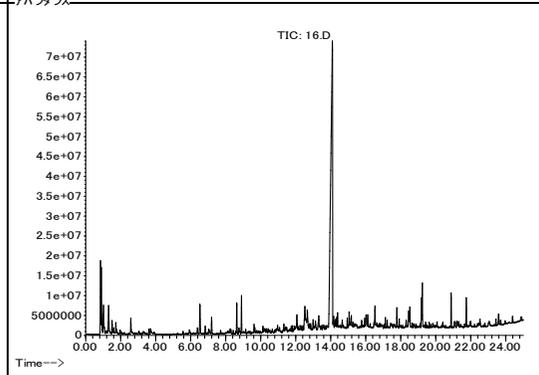


表4 ポリエステルとその他繊維

アバンドランス ポリエステルとアクリル	アバンドランス ポリエステルとナイロン	アバンドランス 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>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>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。

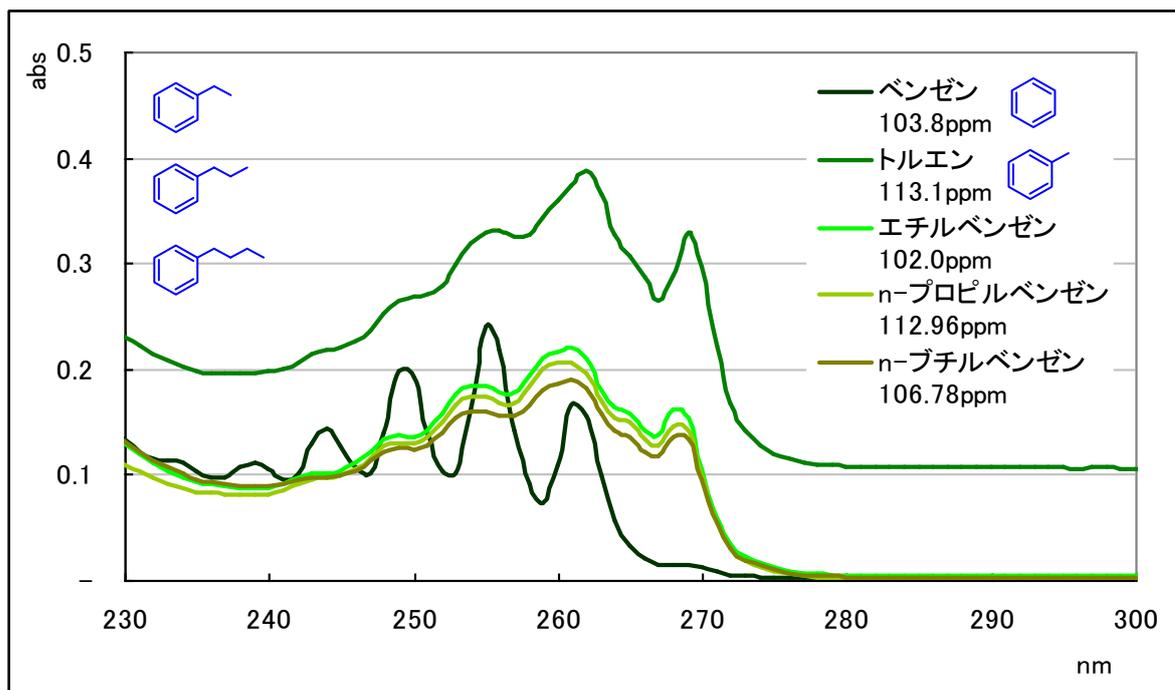


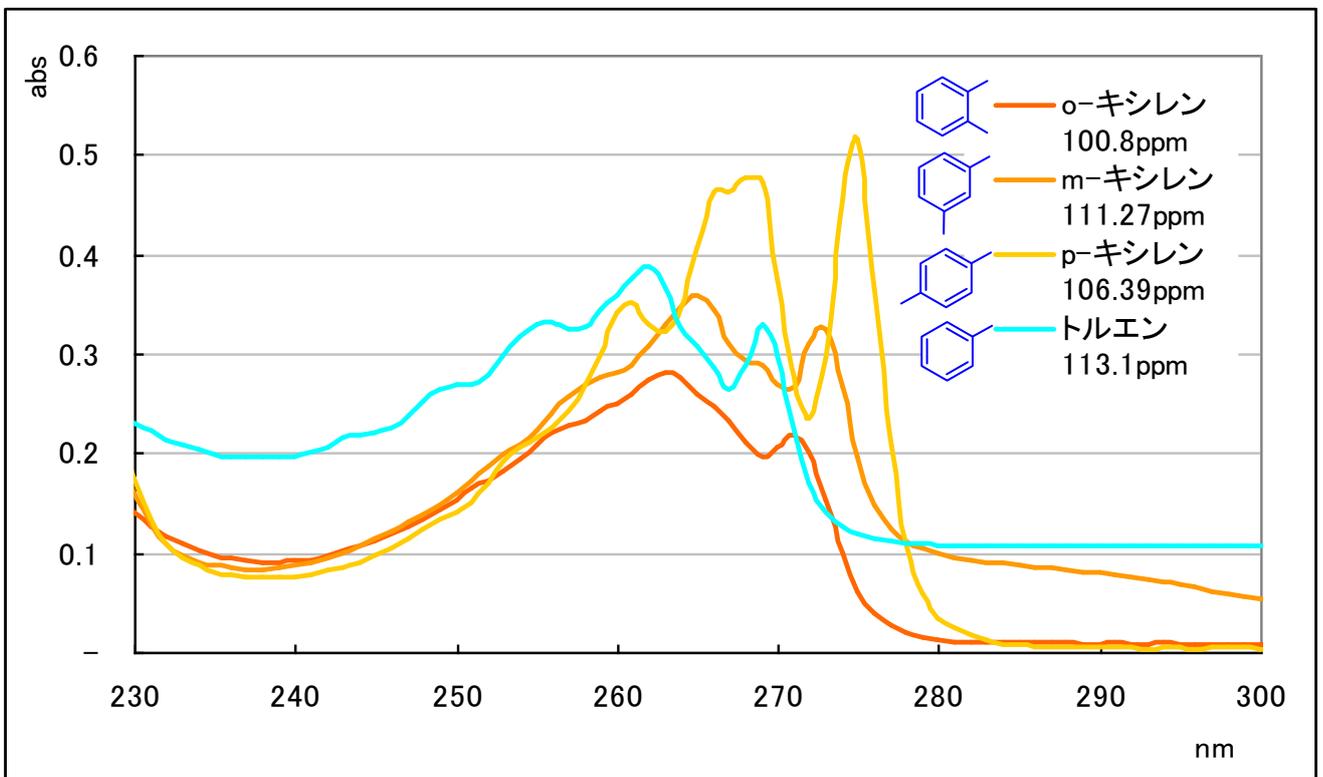
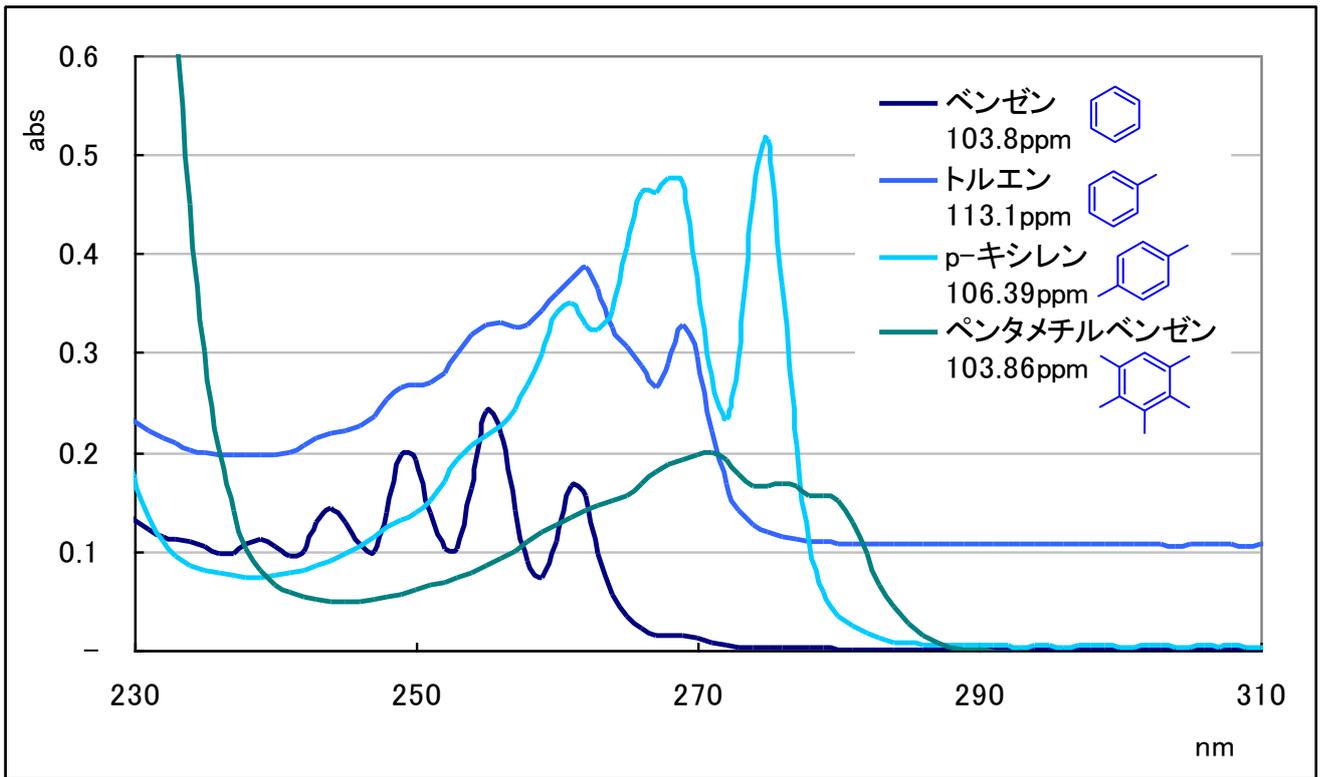
分子構造の異なる芳香族化合物について UV スペクトルを測定し、スペクトルの僅かな違いを見出した。芳香族化合物の UV スペクトルを図 1～図 7 に示す。測定結果から明らかとなった事項は以下の通りである。

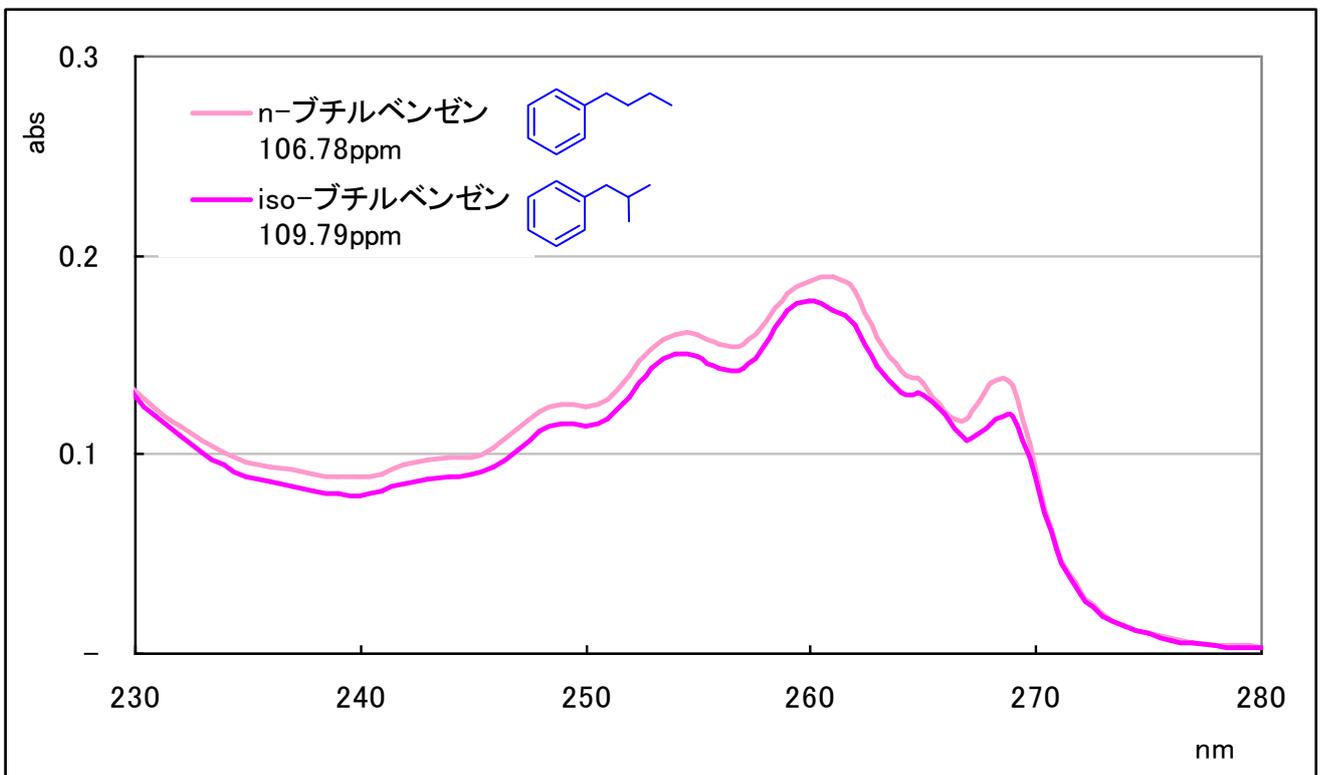
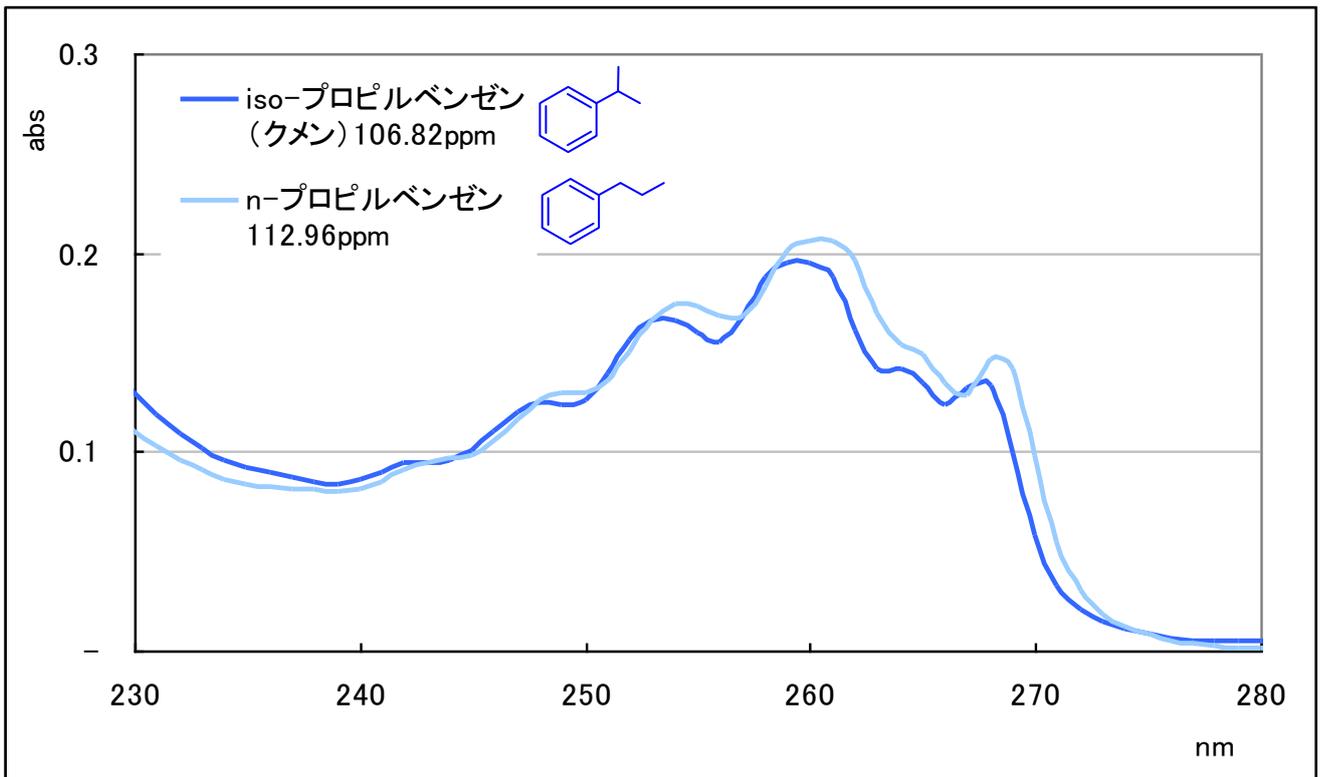
- ベンゼンの 1 つの水素がメチル基あるいはエチル基あるいはブチル基に置換されても、UV スペクトルの波長シフトは殆ど見られない。すなわち、トルエン、エチルベンゼン、n-プロピルベンゼン及び n-ブチルベンゼンの吸収ピークの見かけの波長（プロファイル）は近似している。
- ベンゼンの 1 つの水素がメチル基に置換された化合物であるトルエンは、ベンゼン特有の山型ピークがブロードになり、かつ、長波長側へシフトしている。さらに、メチル基の数が増えるにつれ、さらに吸収ピークは長波長側へシフトする。
- キシレンの異性体を比較すると、メチル基の置換位によってスペクトルは異なる。オルト、メタ、パラの順で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

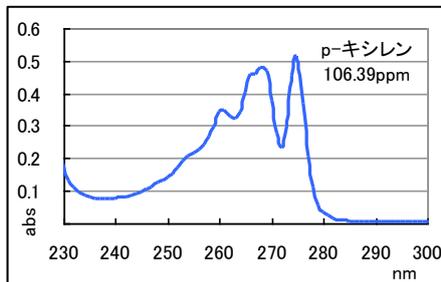
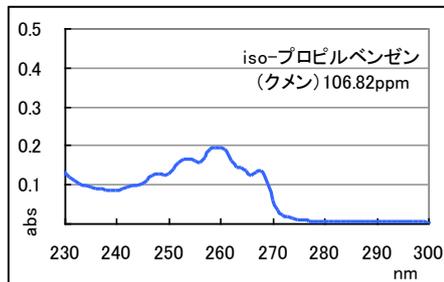
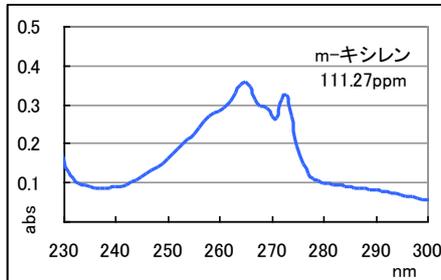
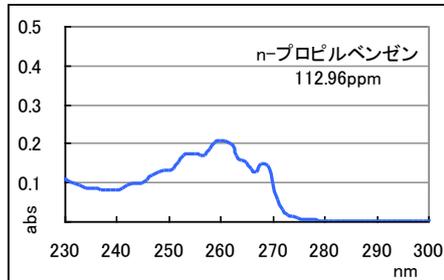
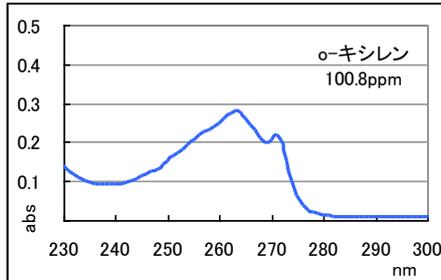
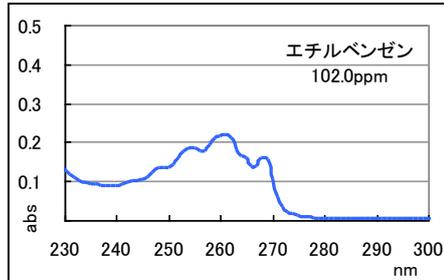
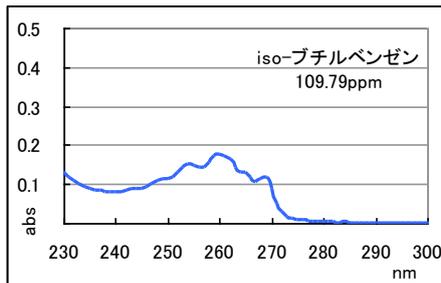
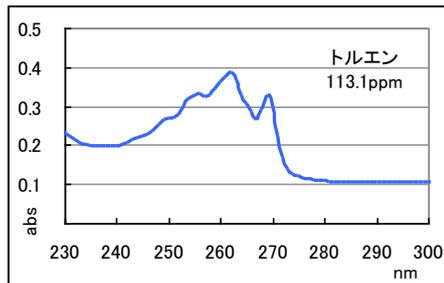
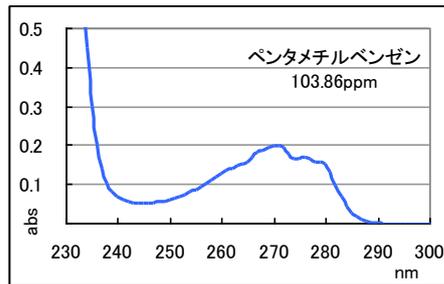
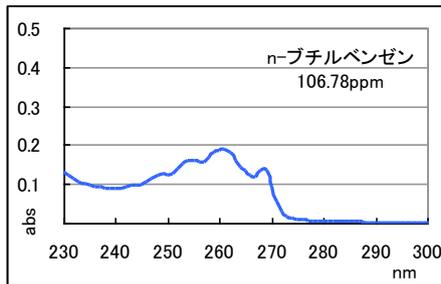
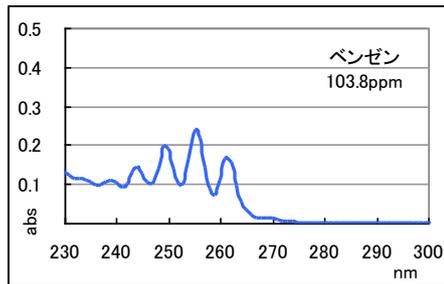
【課題】

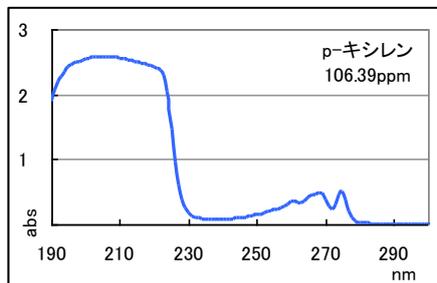
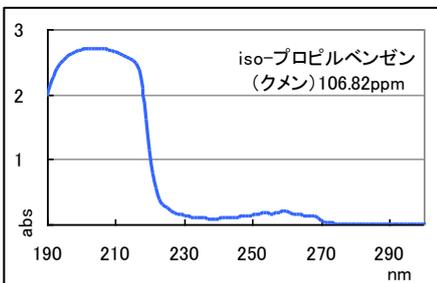
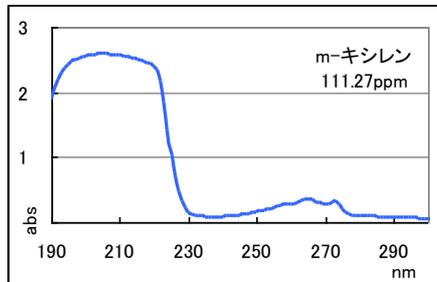
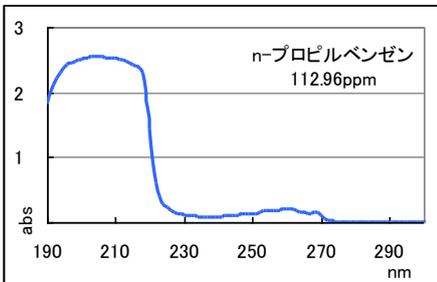
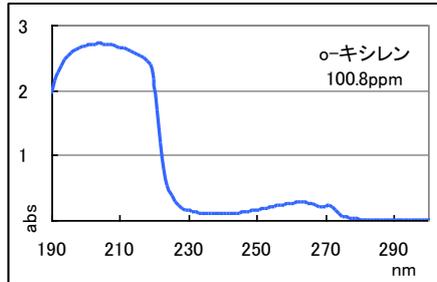
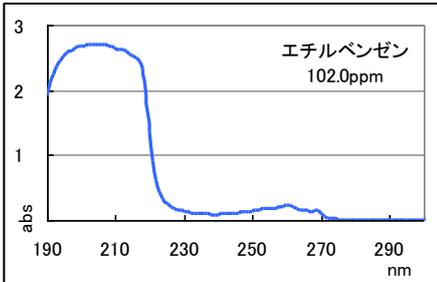
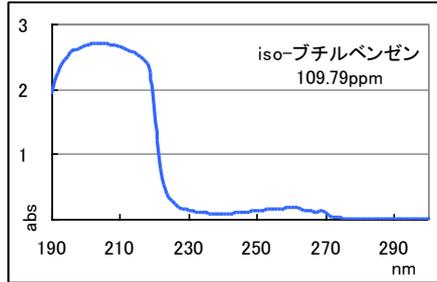
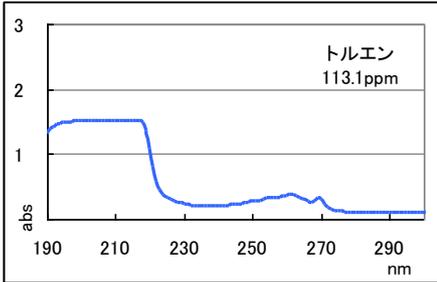
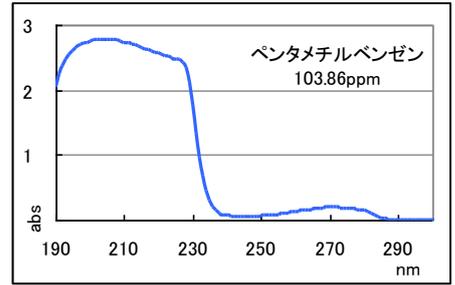
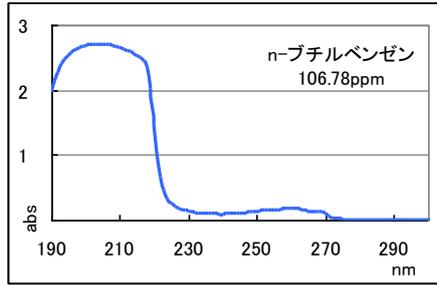
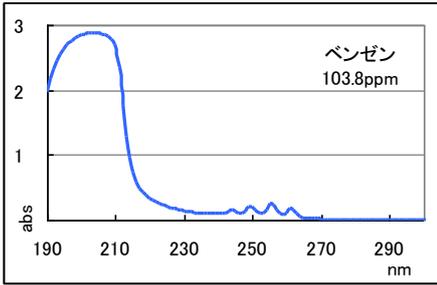
- (1) 追加情報として、芳香族化合物の 200 nm 付近のスペクトルの違いを明らかにする。（高速液体クロマトグラフィーの検出条件に有用な化学情報となる。）
- (2) アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物に見られる n 電子遷移に基づく溶媒の違いによる吸収波長のシフトを観察する。











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

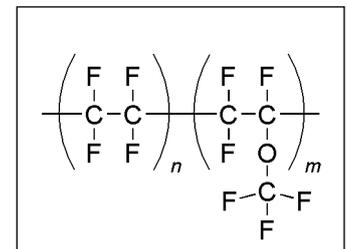
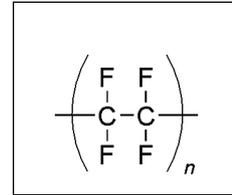
- ポリテトラフルオロエチレン (四フッ素化樹脂, PTFE)

◆ 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

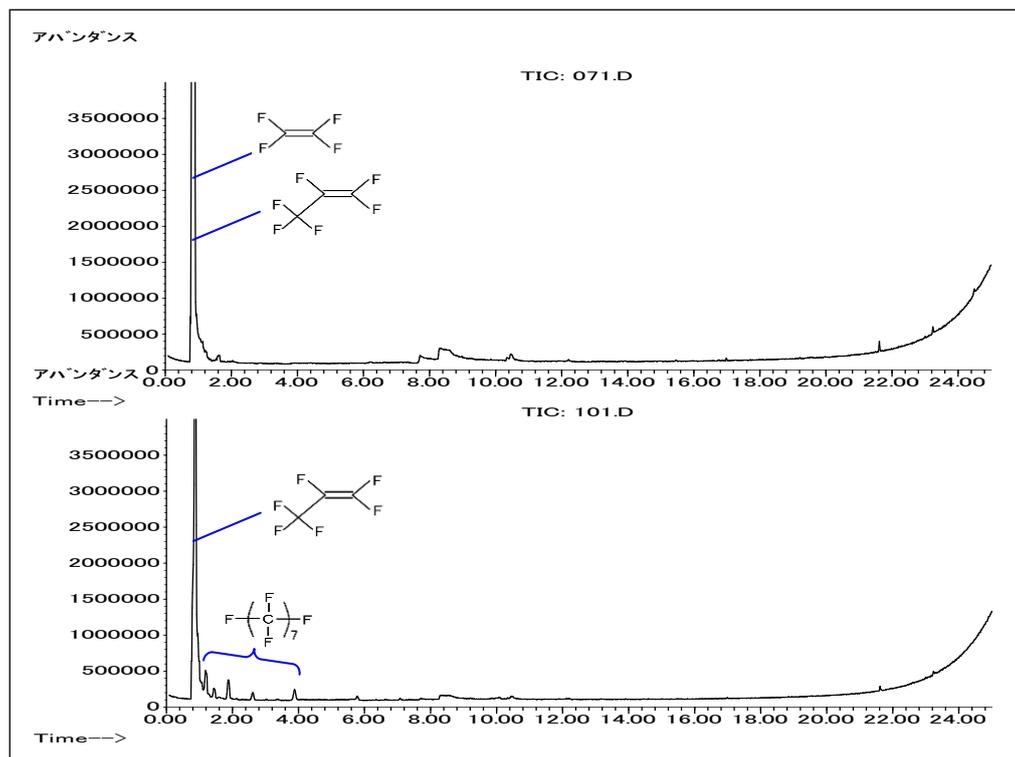
- ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂 (PFA)
- 四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体 (FEP)
- エチレン・四フッ化エチレン共重合体 (ETFE)
- エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体 (ECTFE)



1. PTFE と PFA の熱分解クロマトグラフィー

590°C・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。



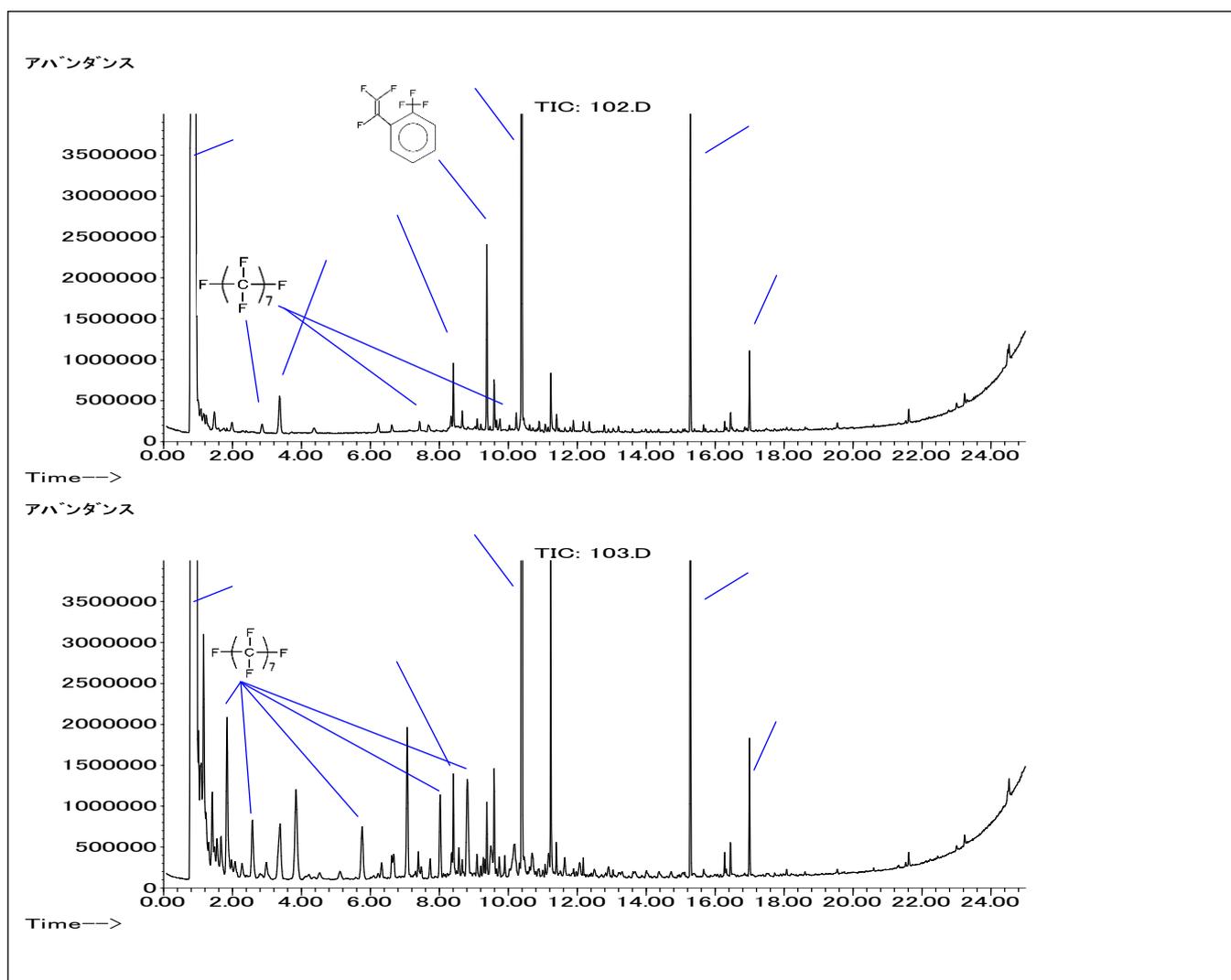
2. フッ素樹脂と接着剤の混合物

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

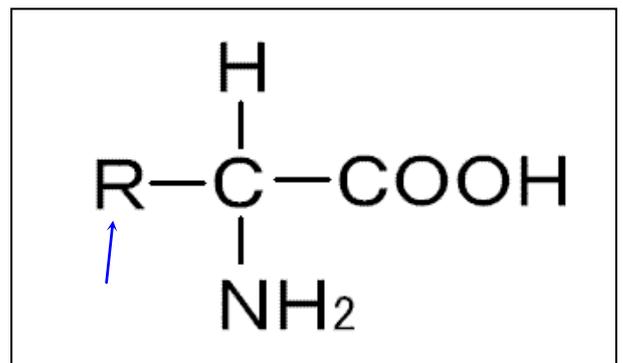
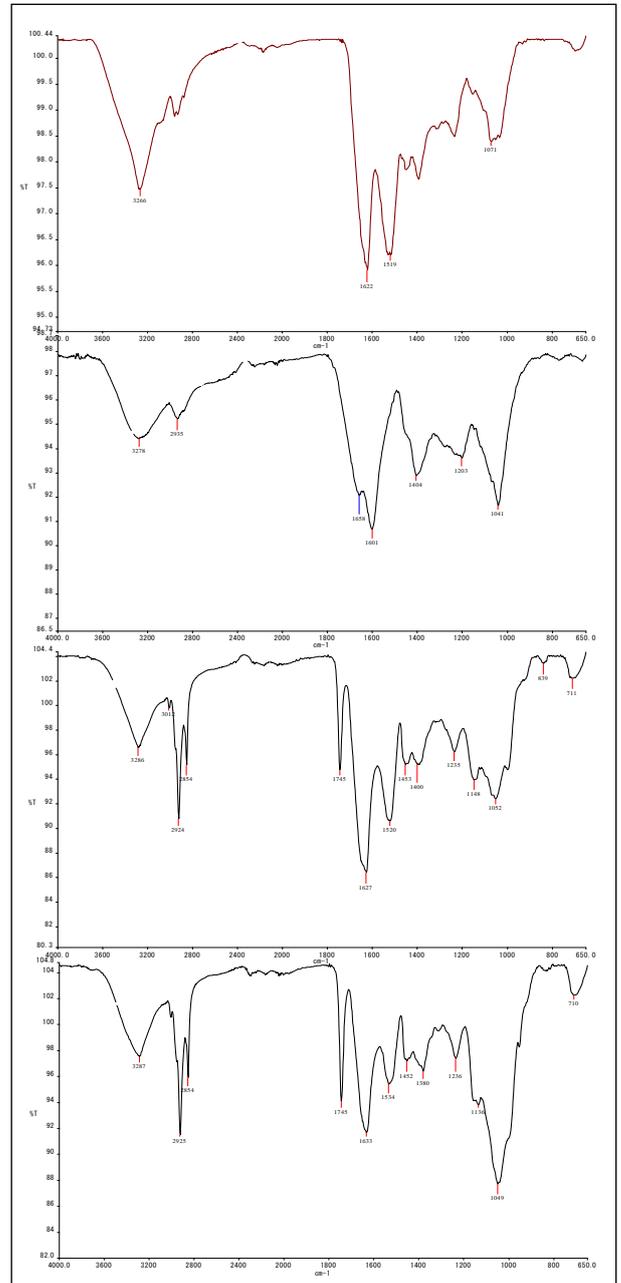
タンパク質はアミノ酸のポリマーであり、タンパク質の赤外線吸収スペクトルはどれも似たようなプロフィールを示す(図1)。しかし、そのモノマーであるアミノ酸はそれぞれ構造・官能基が異なり、赤外線吸収スペクトルのプロフィールも異なるはずである。

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		

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

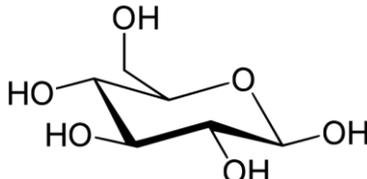
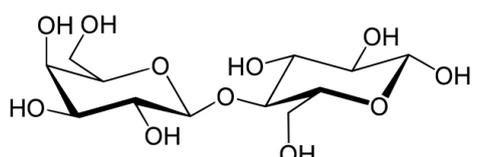
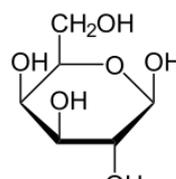
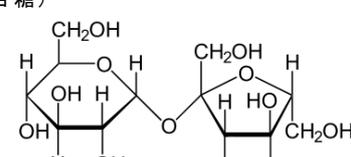
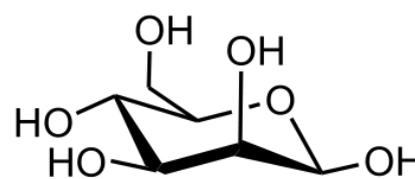
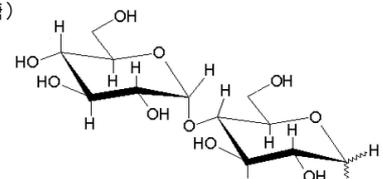
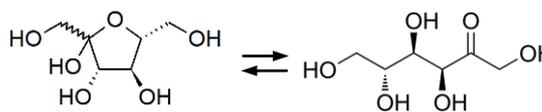
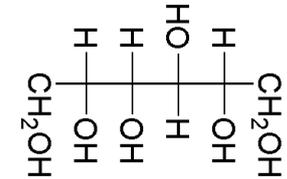
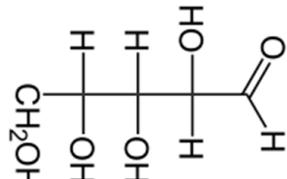
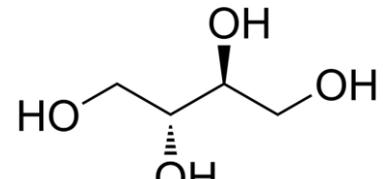
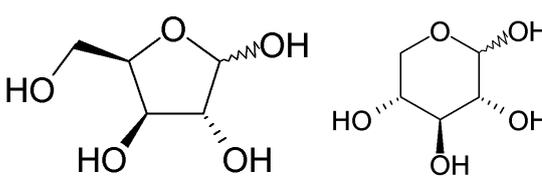
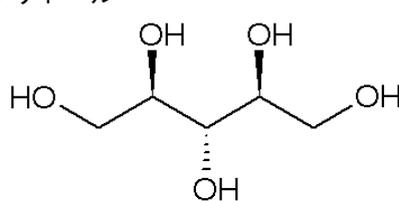
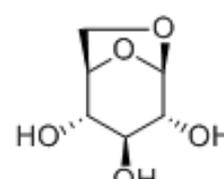
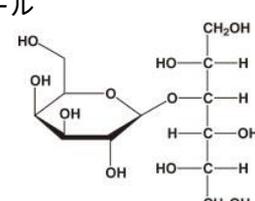
種類	名称と構造式	種類	名称と構造式	
単糖類	グルコース (ブドウ糖) 	二糖類	ラクトース (=ガラクトース+グルコース) (乳糖) 	
	ガラクトース (脳糖) 		スクロース (=グルコース+フルクトース) (ショ糖) 	
	マンノース 		マルトース (=グルコース+グルコース) (麦芽糖) 	
	フルクトース (果糖) 		糖アルコール	ソルビトール 
	アラビノース 			エリスリトール 
	キシロース 			キシリトール 
	アンヒドログルコース 			ラクチトール 
その他				

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
	アンヒドログルコース 			ラクチトール
	その他 			

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

【GCMS 条件】

- カラム： DB-5MS
(長さ30 m×内径0.25 mm×膜厚1 μ m)
- 注入口温度： 300℃
- 検出器温度： 325℃
- 注入量： 2 μ L
- 注入モード： スプリット
- スプリット比： 30 : 1
- 昇温： 10℃
- イオン化電圧： 70 eV
- 検出モード： SCAN

【分析結果】

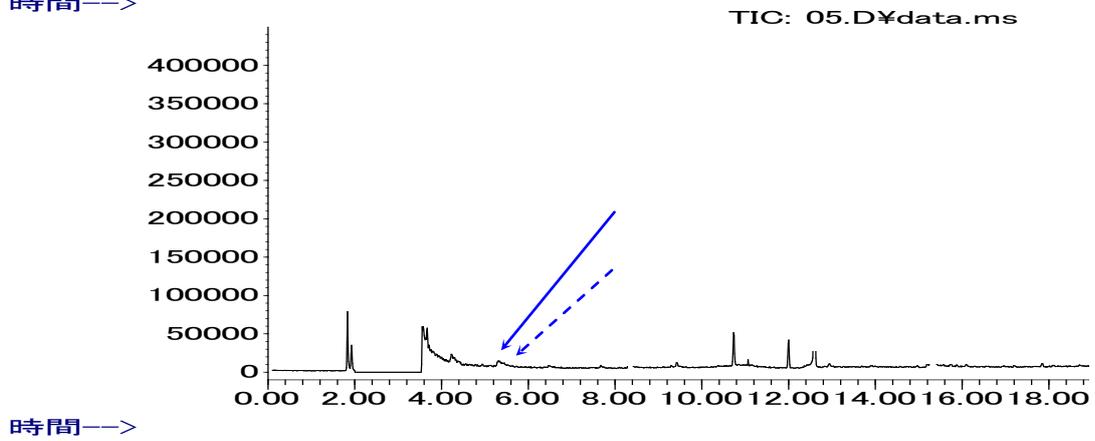
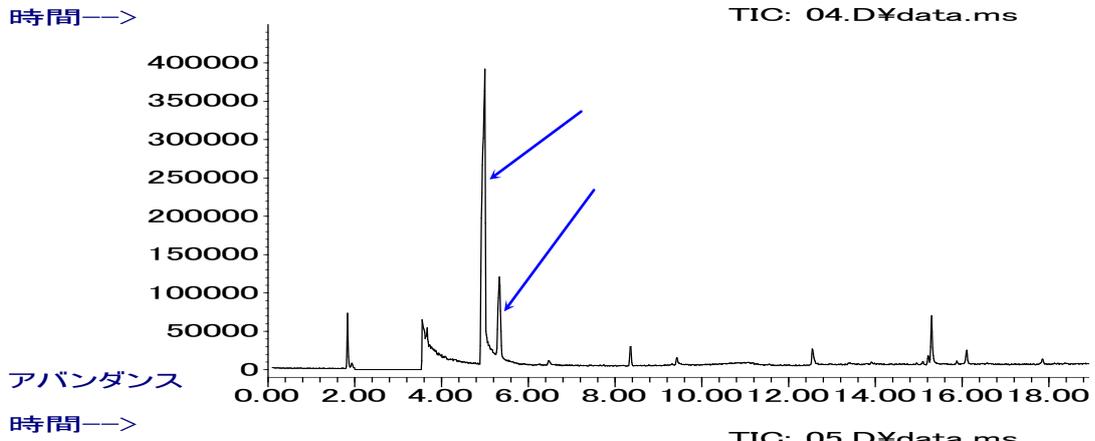
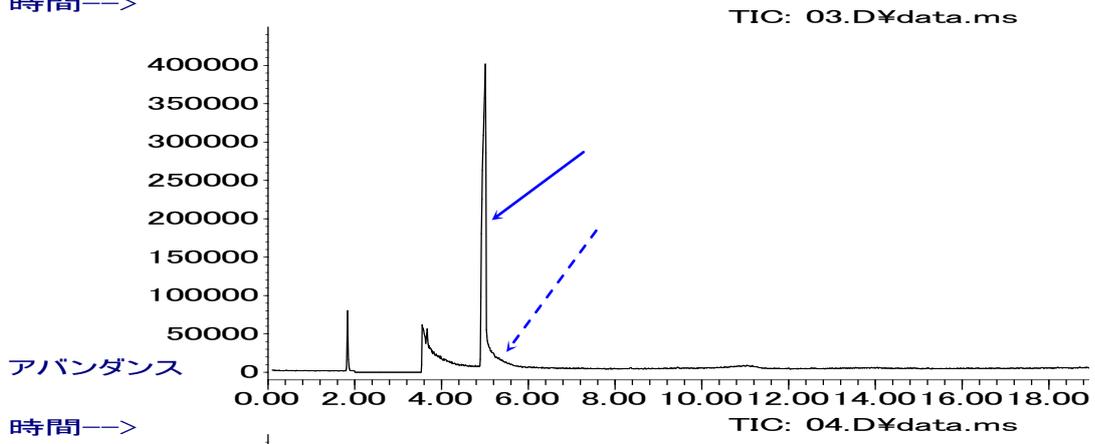
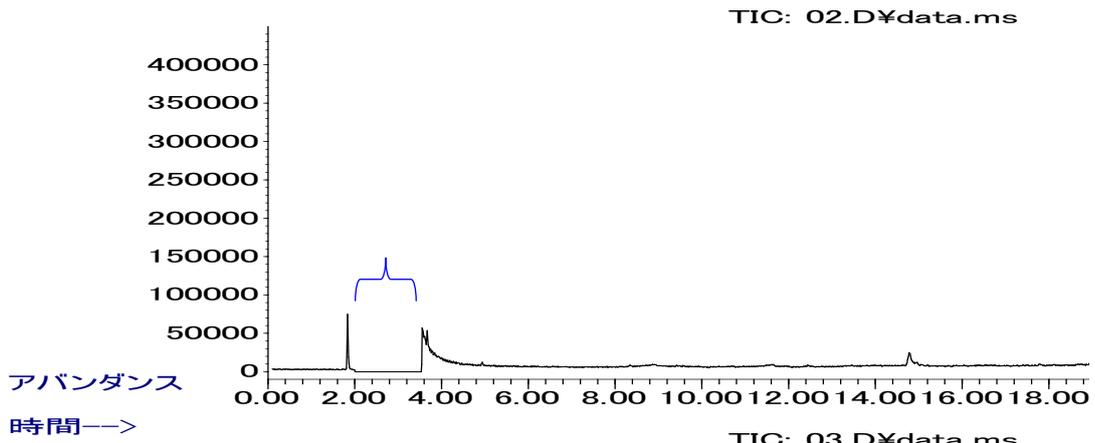
分析結果を次頁に示す。高濃度 (226 μ g/mL) な酢酸を含むエタノール溶液 (試料②, 試料③) を比較すると、リン酸を入れていない試料②では酢酸エチルは生成しないのに対し、リン酸を入れた試料③では酢酸エチルが検出されている。試料②の酢酸のピーク面積は 2.6×10^7 であるのに対し、試料③の面積は 2.1×10^7 であり、明らかに面積が減少している。さらに酢酸エチルが生成していることも確認された。

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



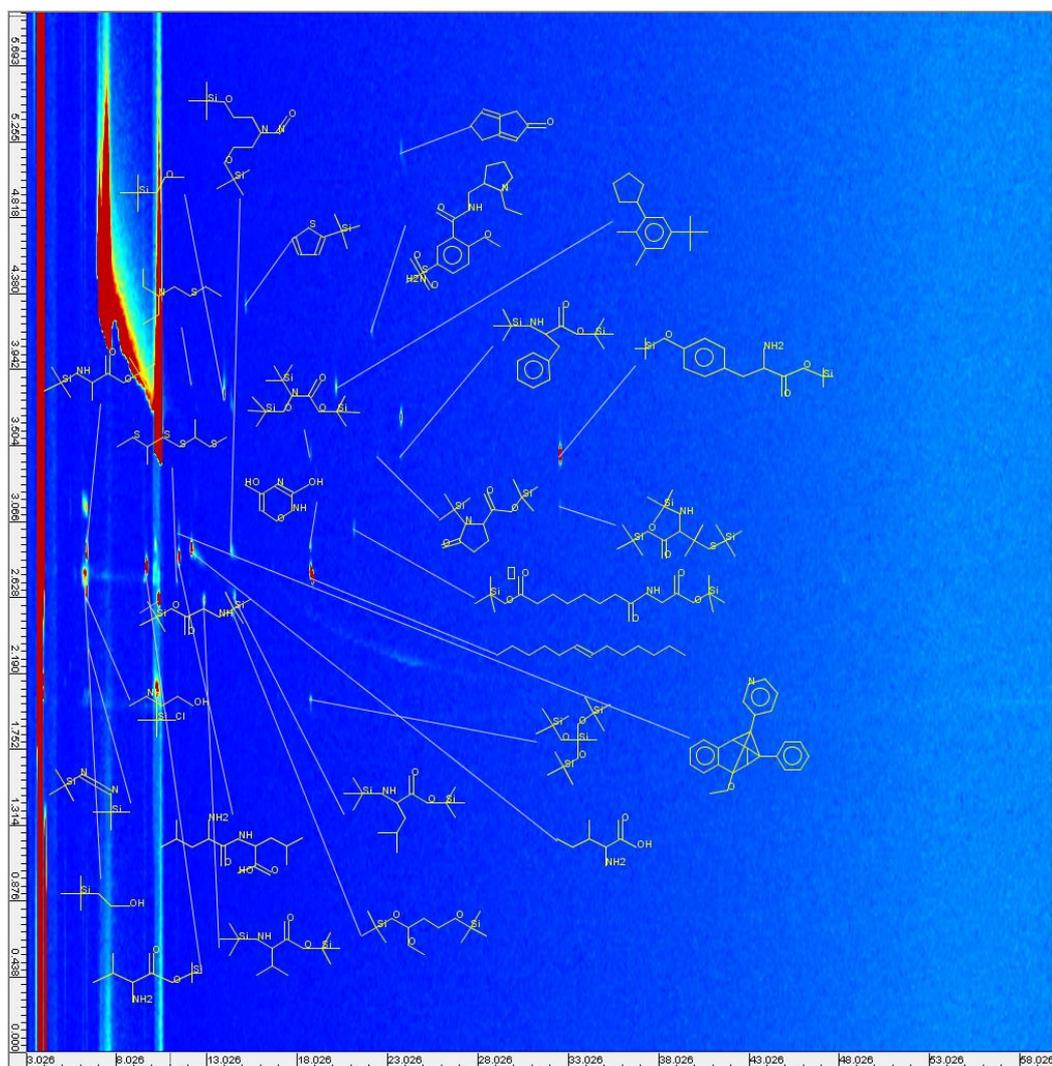
誘導体化によるアミノ酸の組成推定 (GC×GC)

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。

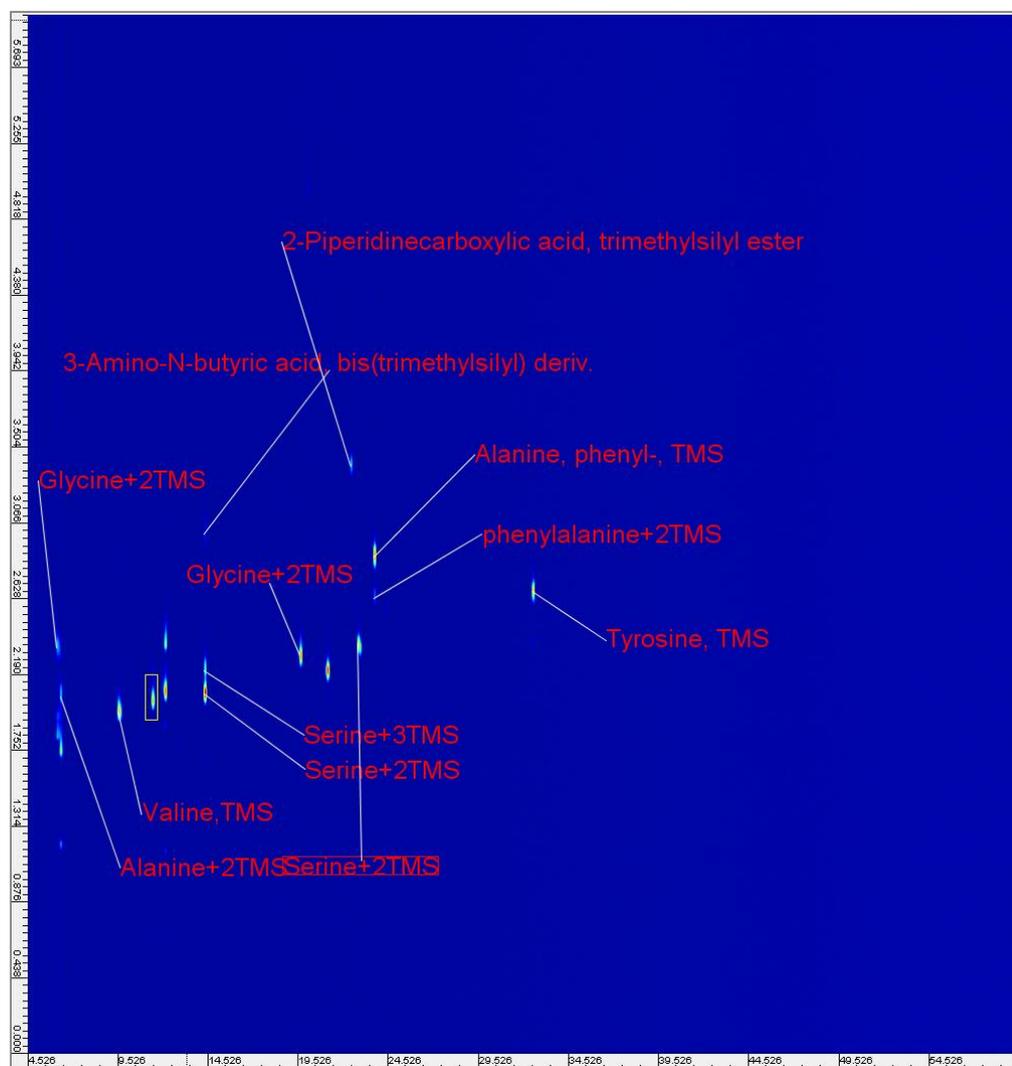
1. トリメチルシリル化剤 (TMSI) による誘導体化

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

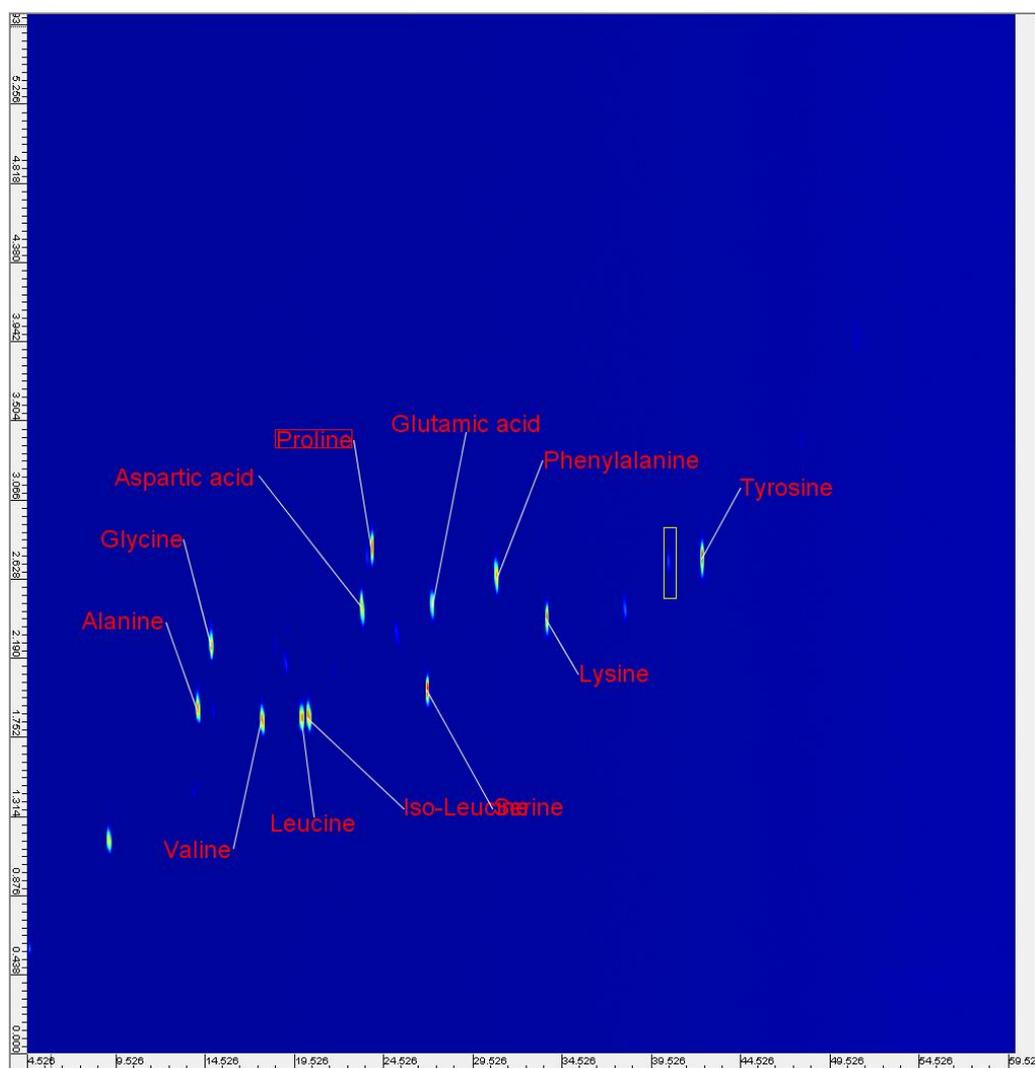
BSTFA を用いた TMS 化ではカルボキシル基, ヒドロキシル基やアミノ基に TMS が結合するが、誘導体化剤の結合分子数が必ずしも一定ではない。アミノ酸+TMS 1 分子、アミノ酸+TMS 2 分子、アミノ酸+TMS 3 分子のように1つのアミノ酸が2~3個のピークに分離してしまいアミノ酸成分をより複雑にしてしまう可能性がある(図2)。当該、誘導体化剤を用いる際には慎重に検討する必要がある。



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)



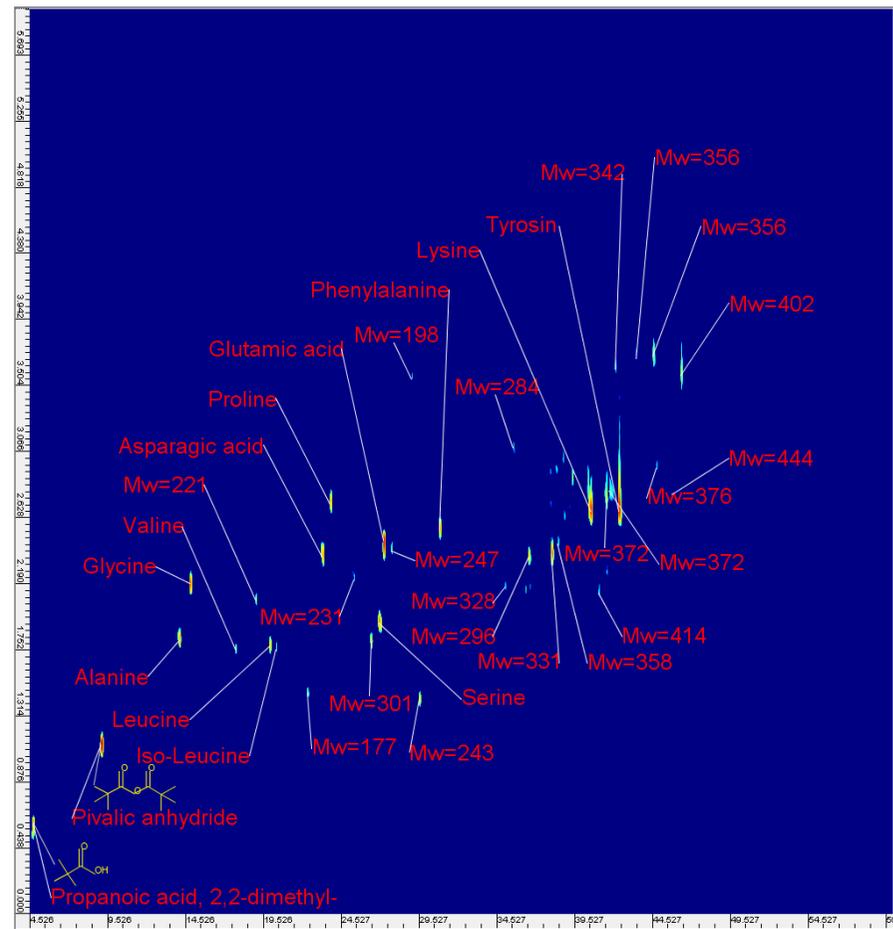
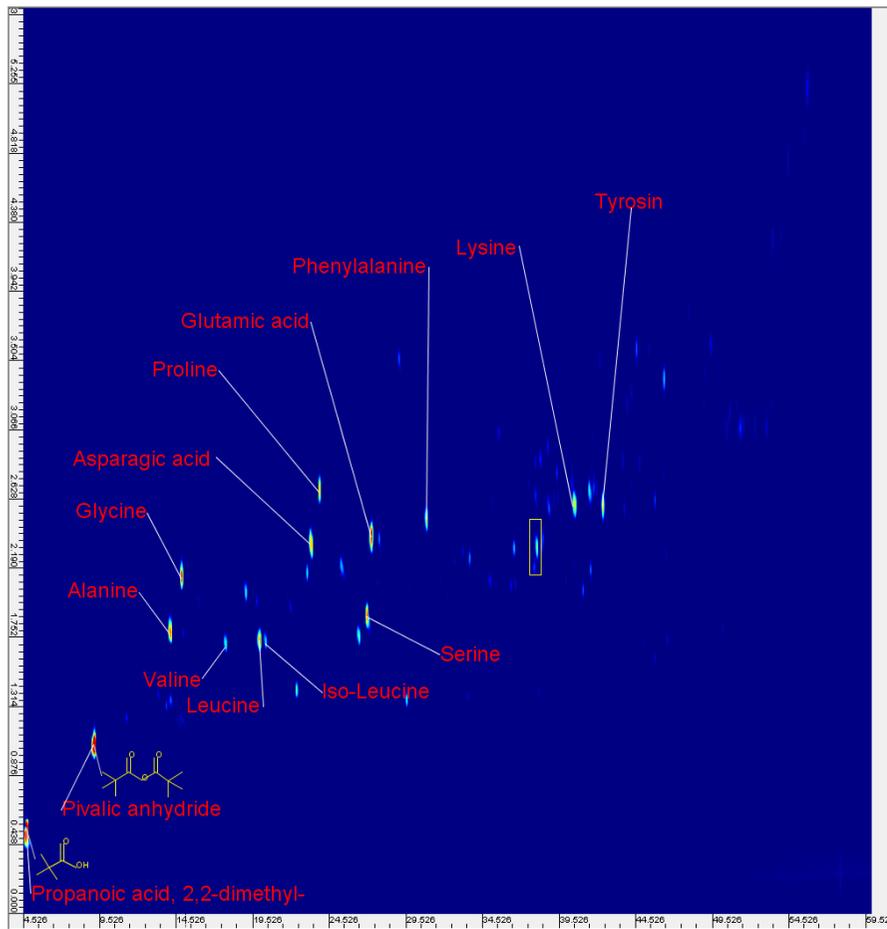
4. まとめ

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。

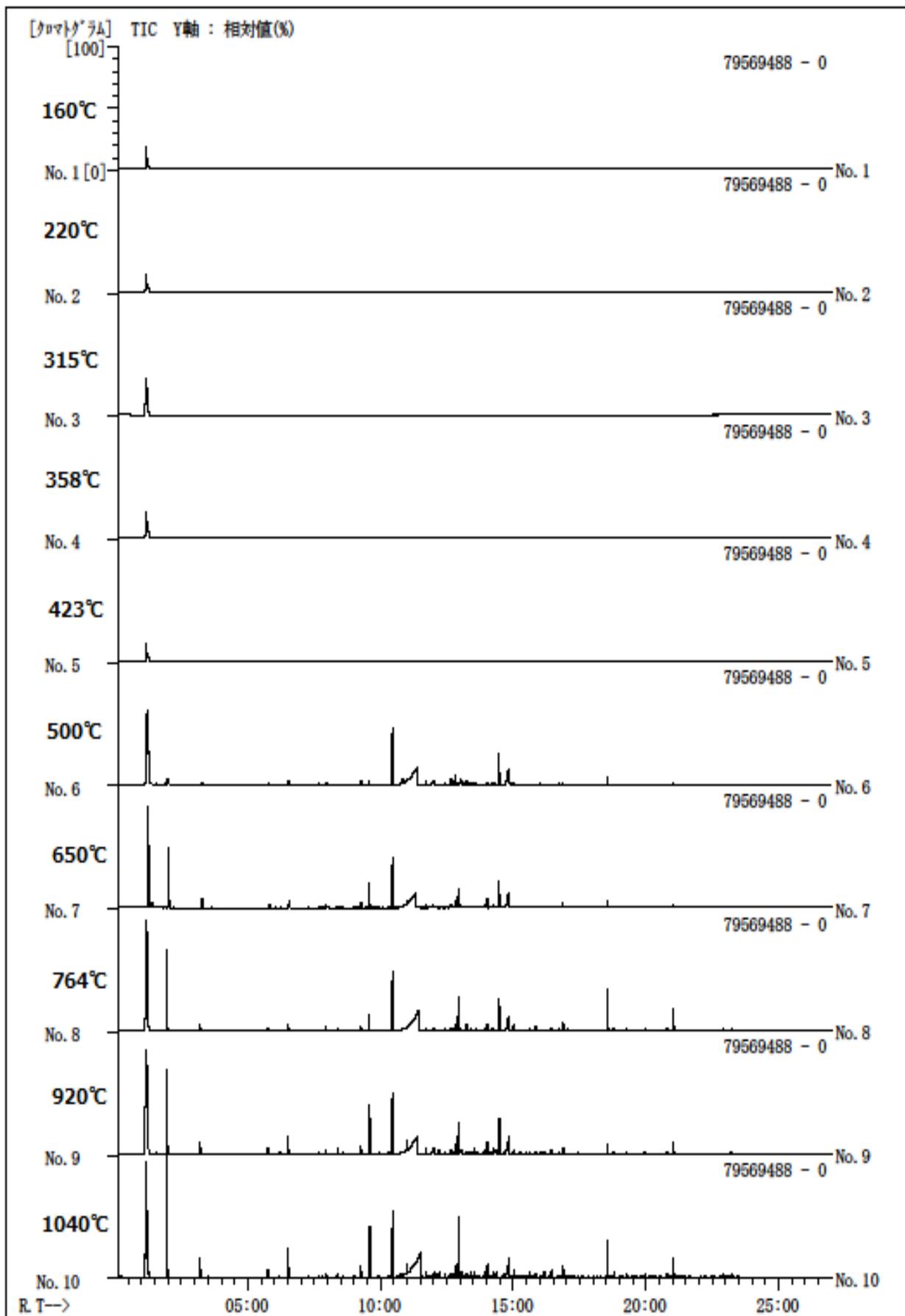
2. TG-MS によるポリマー分析

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。



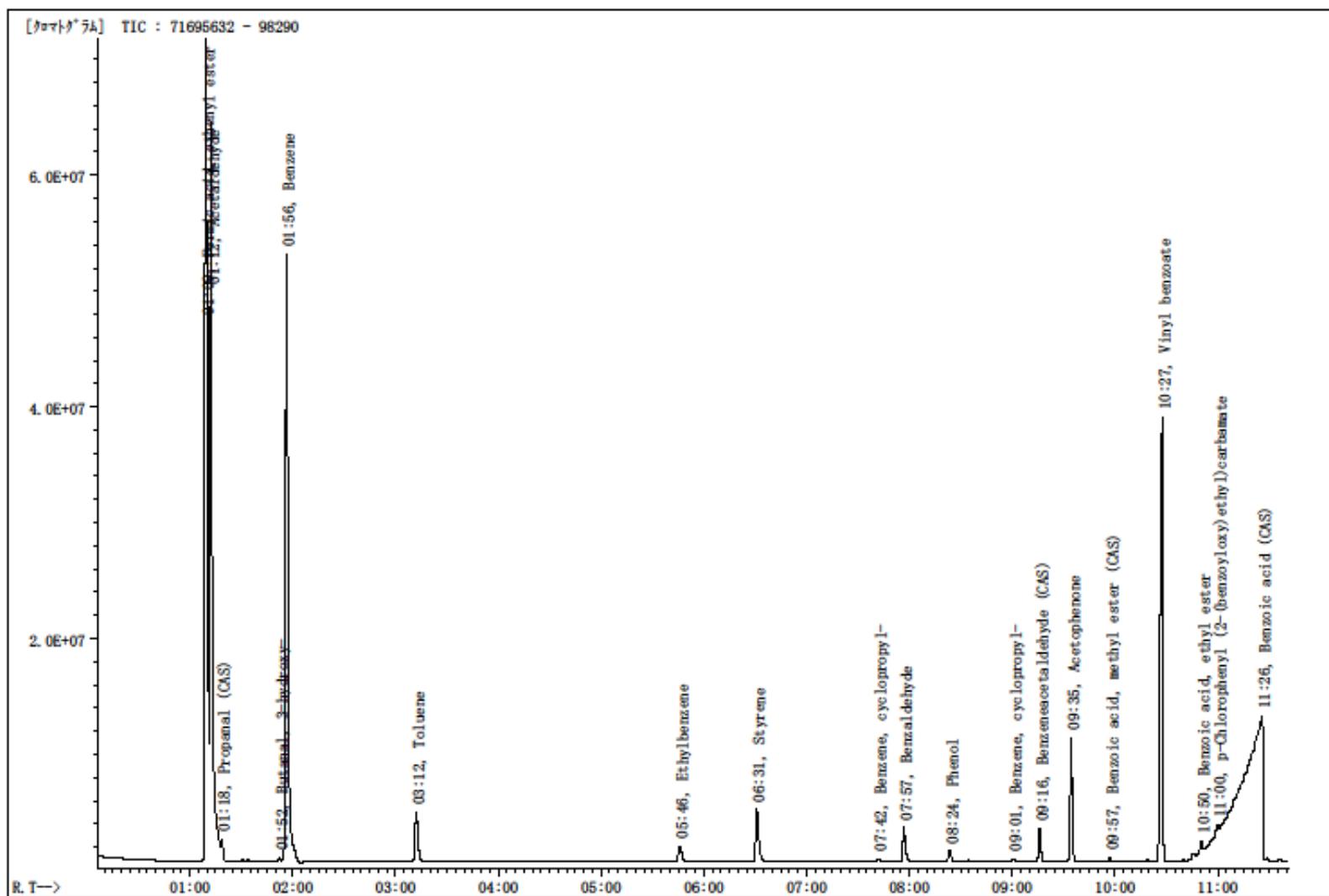


図 1a クロマトグラム (RT 0:00~11:30)

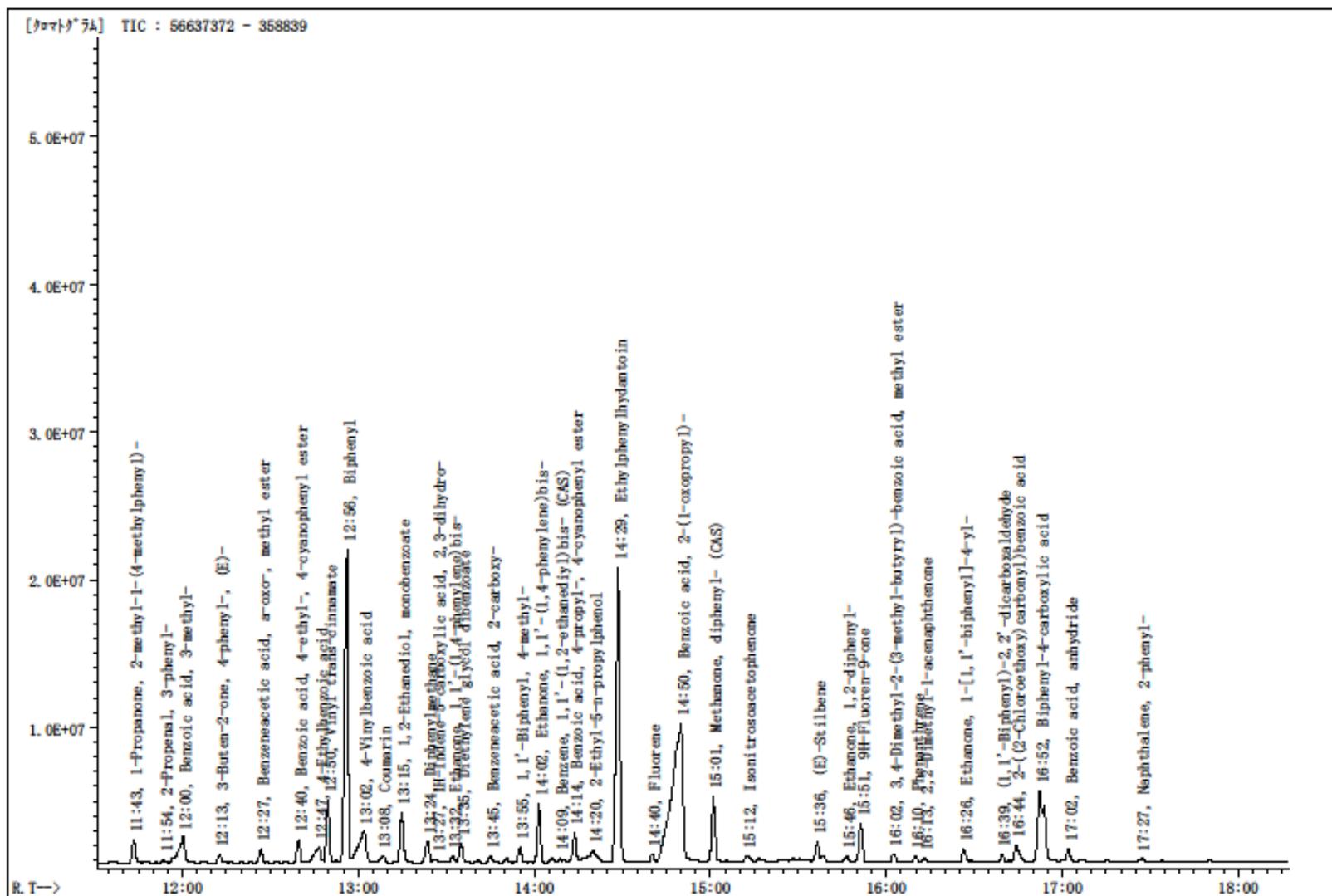


図 1b クロマトグラム (RT 11:30~18:30)

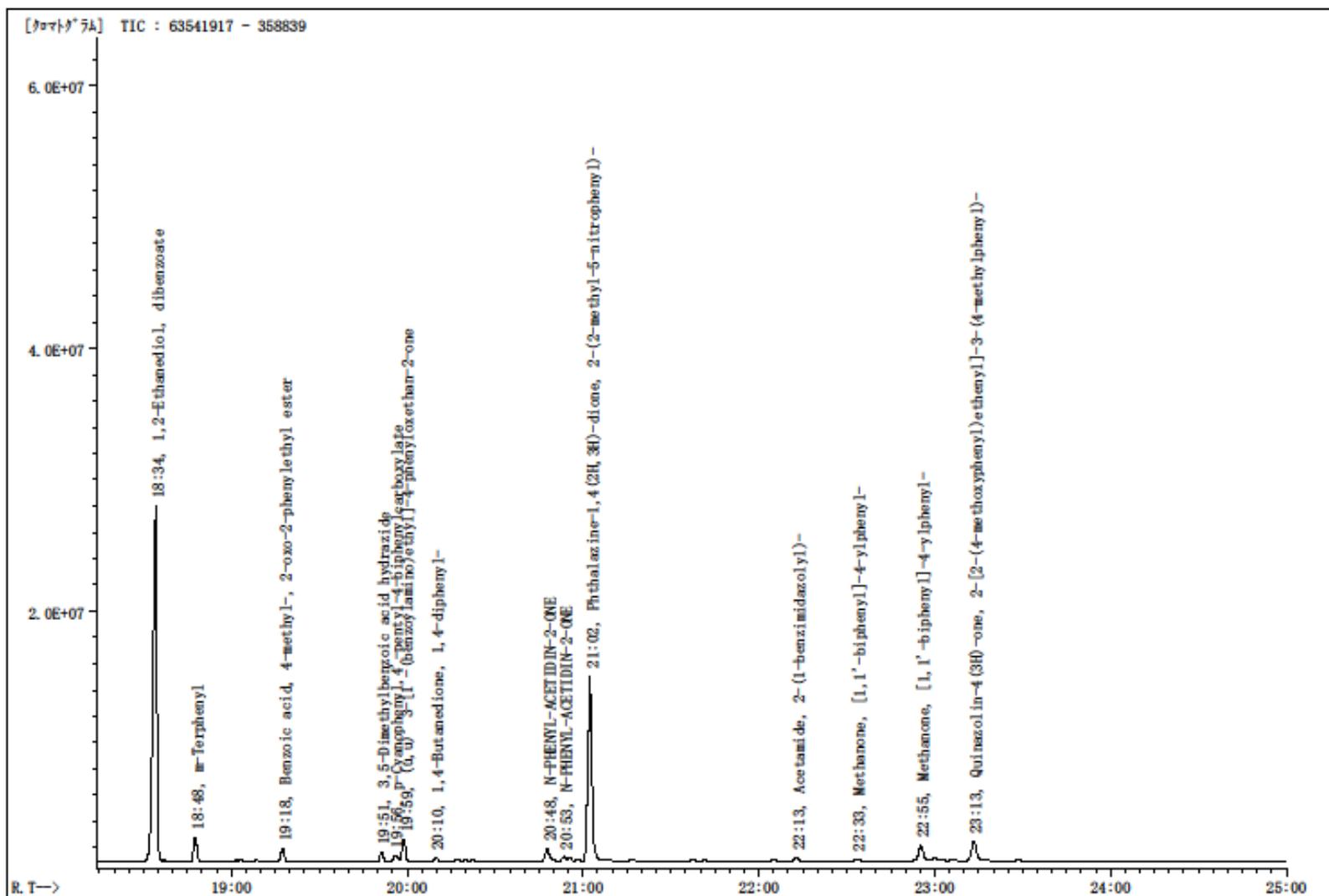
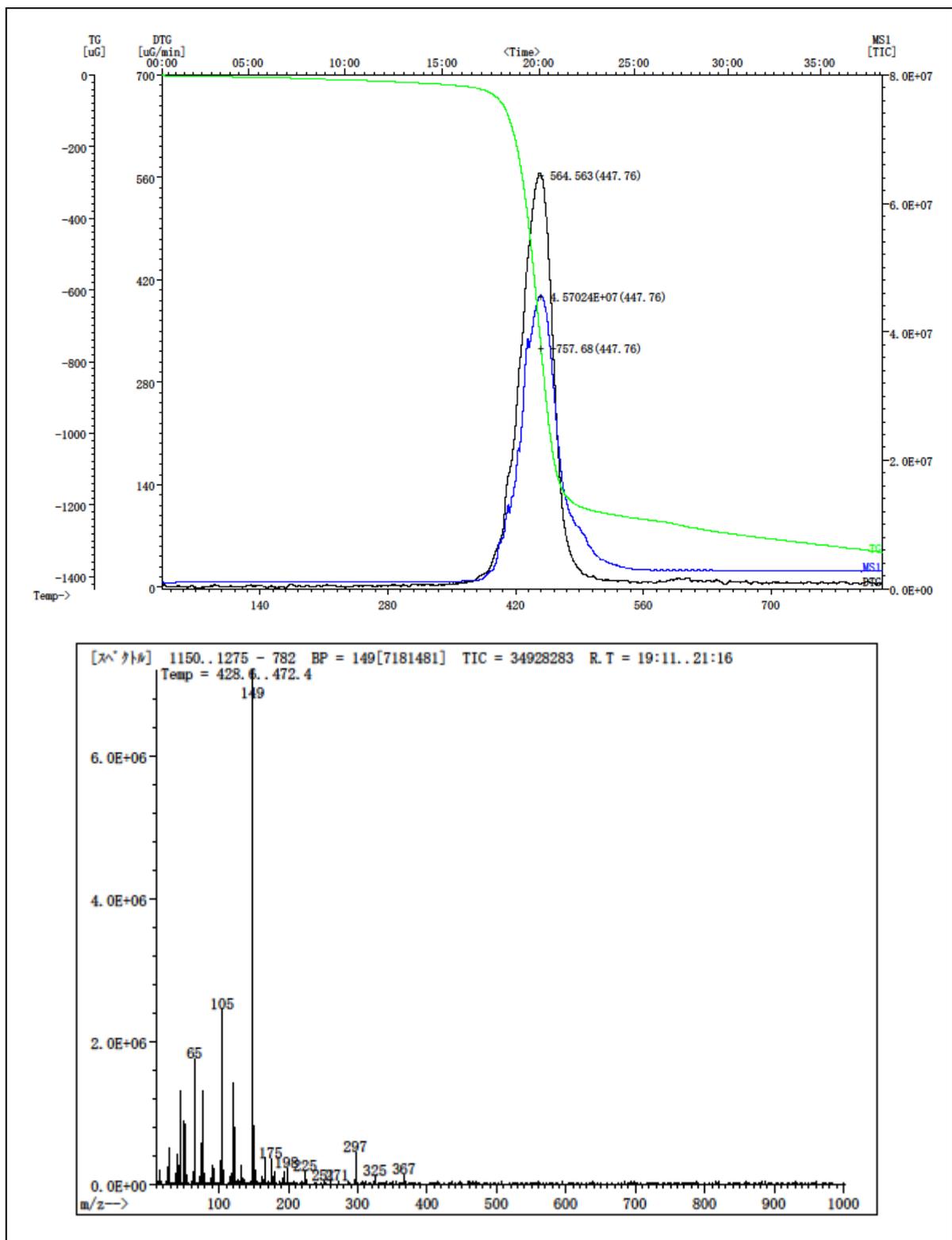


図 1c クロマトグラム (RT 18:30~25:00)



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 1620-1580 1060-1000	strong strong 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

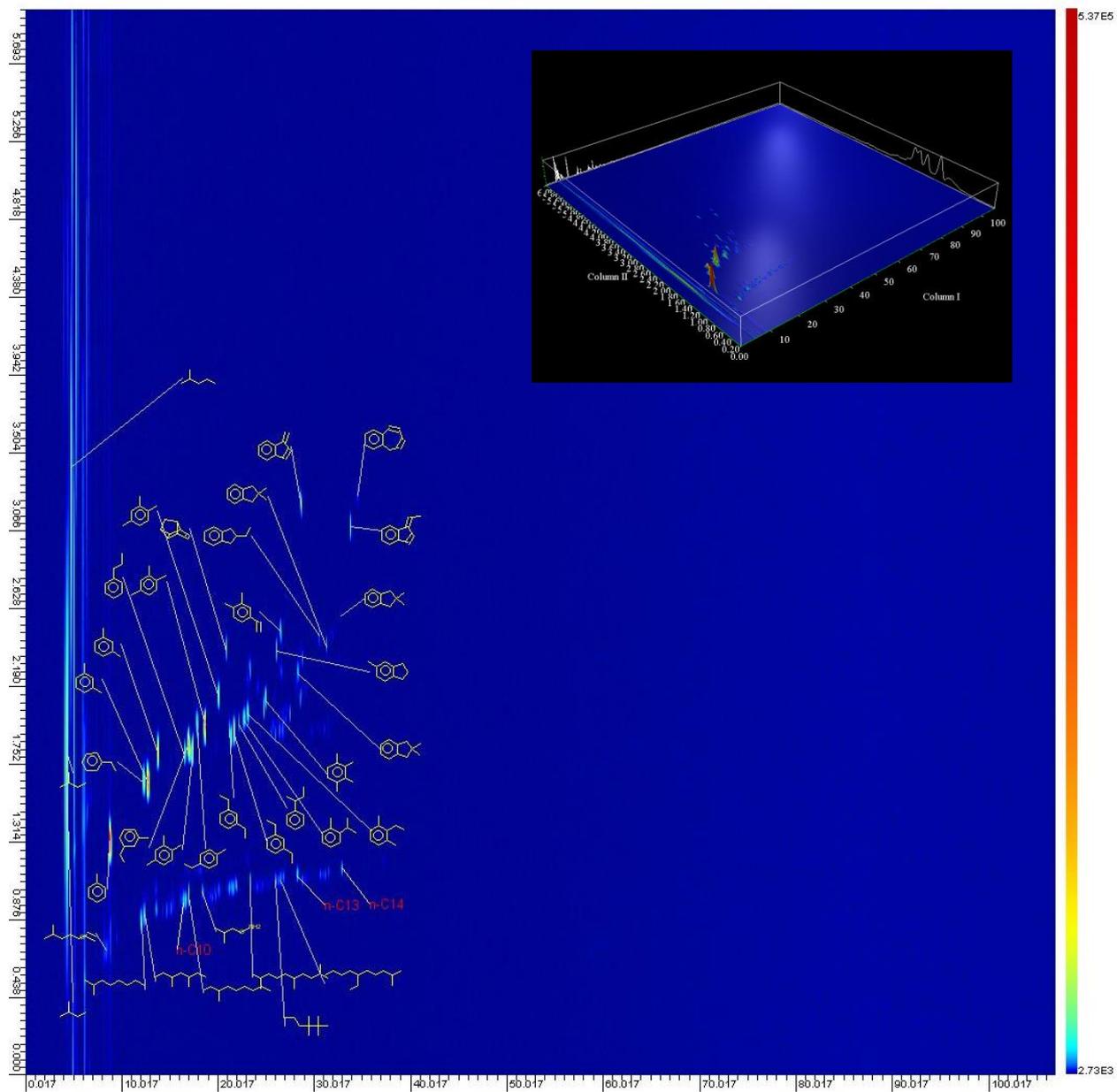
<u>GC condition</u>	
GC×GC システム	Agilent 7890B
GC カラム	
1st カラム	BPX-5 30m×0.25mm×250 μm
2nd カラム	BPX-50 2m×0.25mm×100 μm
オープン温度	50°C(2min)－3 °C/min－300°C
インジェクション温度	300°C
スプリット比	1 : 100
<u>MS condition</u>	
MS システム	JEOL JMS-T100GCV 4G
イオン化モード	EI (70eV)
Mass range	m/z 30～600

5. 総括

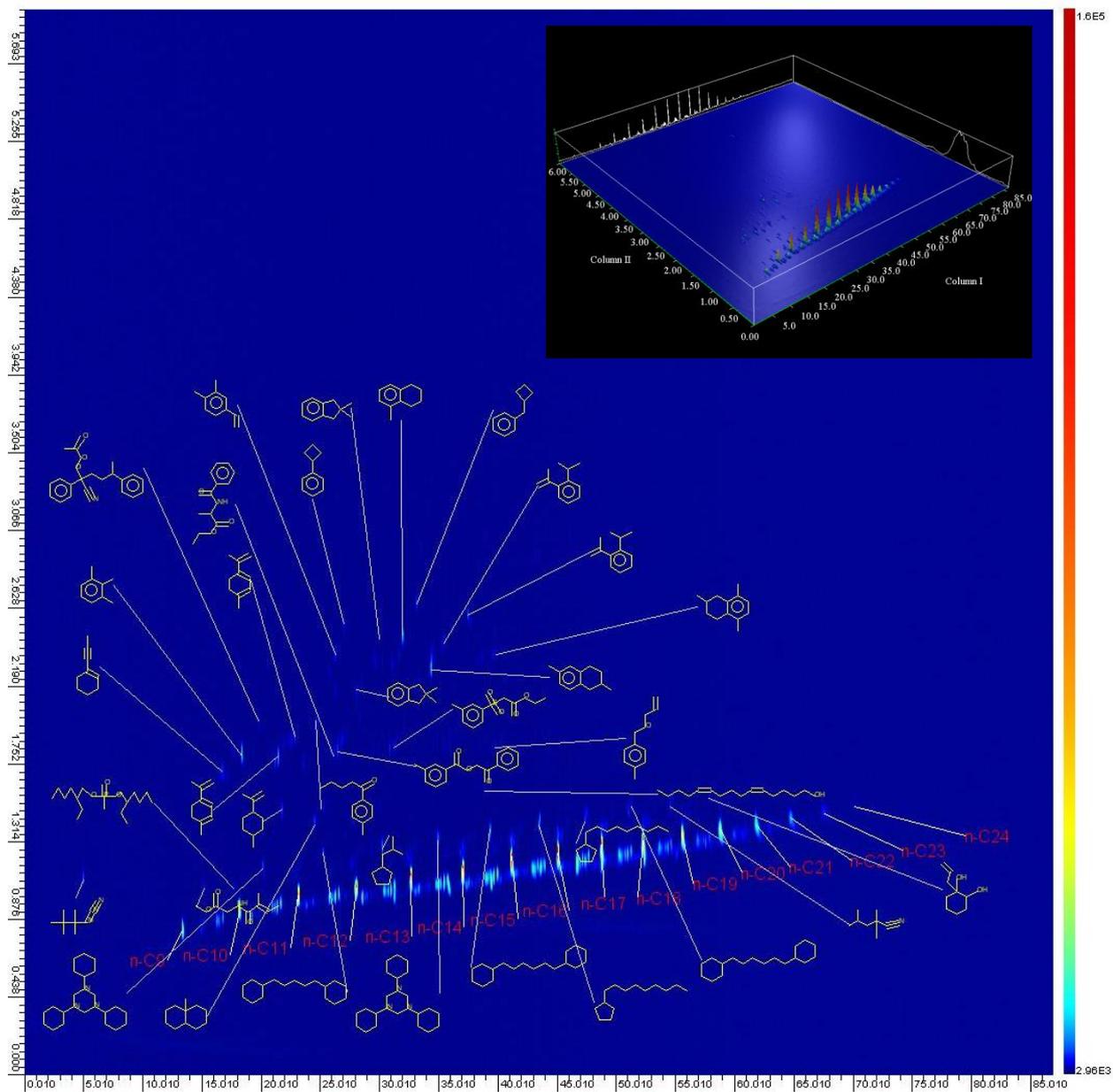
無極性カラムと極性カラムを組み合わせた GC×GC-TOF/MS（2次元クロマト分析）によりガソリンや軽油に含まれるパラフィン，アロマ，ナフテンを分離することができ，それぞれの構造推定も可能であった。また，油脂ではモノグリセリド，ジグリセリド，不飽和脂肪酸，ステロールなどの成分が分離され構造推定することができた。

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。

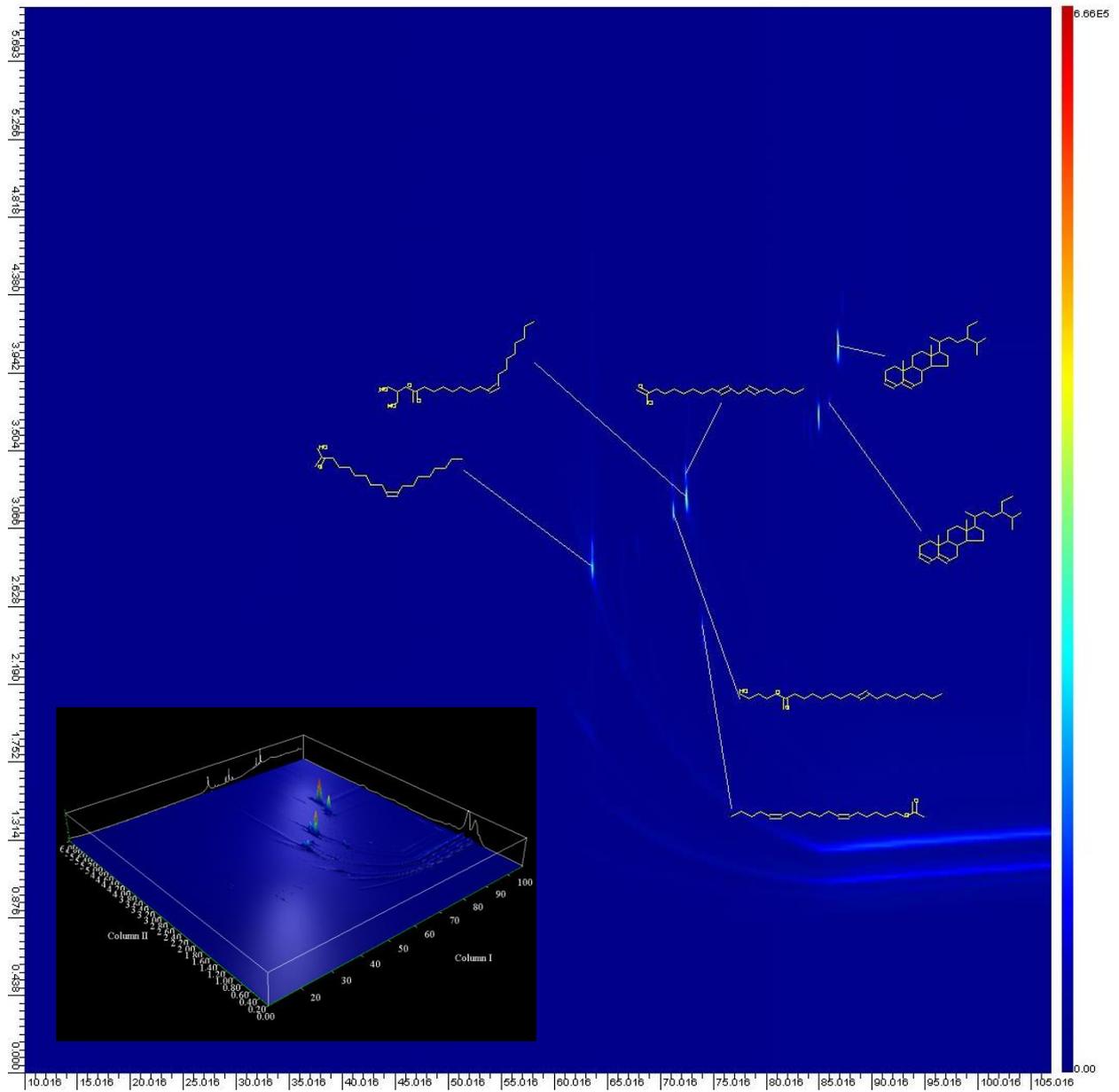
ガソリン



轻油



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×0.25mmφ, 膜厚 1.0μm
カラム温度	: 40℃, 5分 15℃/分 昇温 350℃, 5分 注入口温度: 350℃ AUX 温度: 310℃
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℃, 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

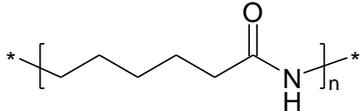
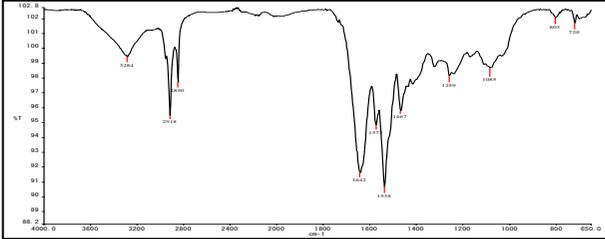
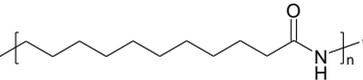
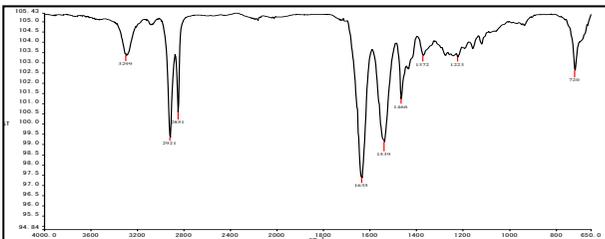
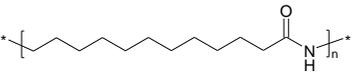
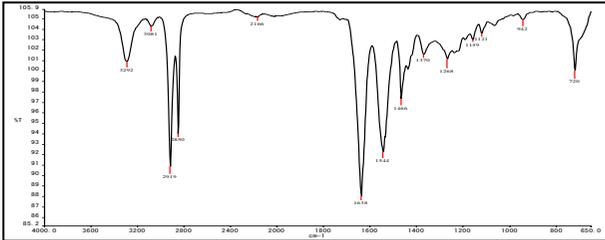
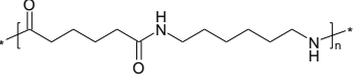
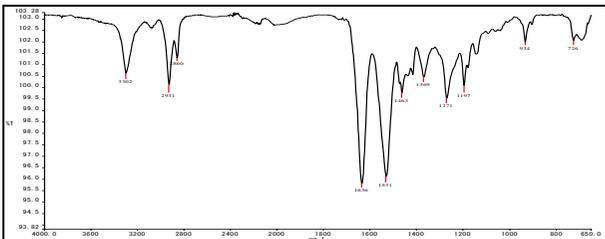
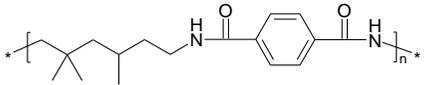
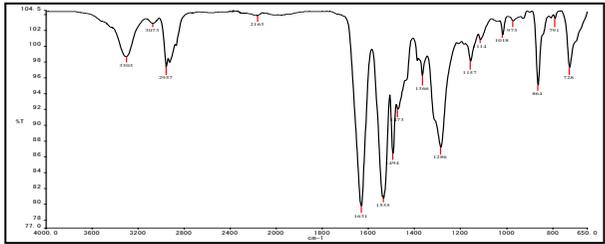
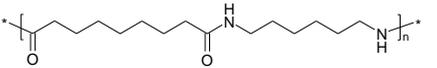
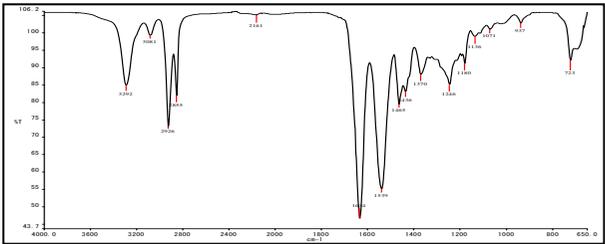
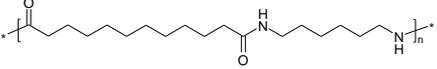
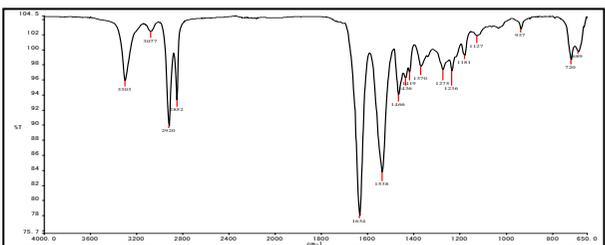
種類	化学構造	原料	赤外線吸収スペクトル
ナイロン6		6-アミノヘキサン酸ラクタム (ε-カプロラクタム)	
ナイロン11		11-アミノウンデカン酸 (ω-アミノウンデカン酸)	
ナイロン12		12-アミノラウリル酸ラクタム (ω-ラウロラクタム)	
ナイロン6,6		1,6-ジアミノヘキサン (ヘキサメチレンジアミン) 1,4-ブタンジカルボン酸 (アジピン酸)	

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-aminohexane chain (with a methyl group on the 2nd carbon) linked via an amide bond to a terephthalic acid chain (1,4-phenylene ring).</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 with their wavenumbers: 3300.1, 2924.1, 2851.1, 1651.1, 1544.1, 1472.1, 1384.1, 1277.1, 1103.1, 728.1, and 691.1 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-aminohexane chain linked via an amide bond to a sebacic acid chain (1,7-octanedioic acid).</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 with their wavenumbers: 3300.1, 2924.1, 2851.1, 1651.1, 1544.1, 1472.1, 1384.1, 1277.1, 1103.1, 728.1, and 691.1 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-aminohexane chain linked via an amide bond to a dodecanic acid chain (1,10-decandioic acid).</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 with their wavenumbers: 3300.1, 2924.1, 2851.1, 1651.1, 1544.1, 1472.1, 1384.1, 1277.1, 1103.1, 728.1, and 691.1 cm⁻¹.</p>

ナイロン6

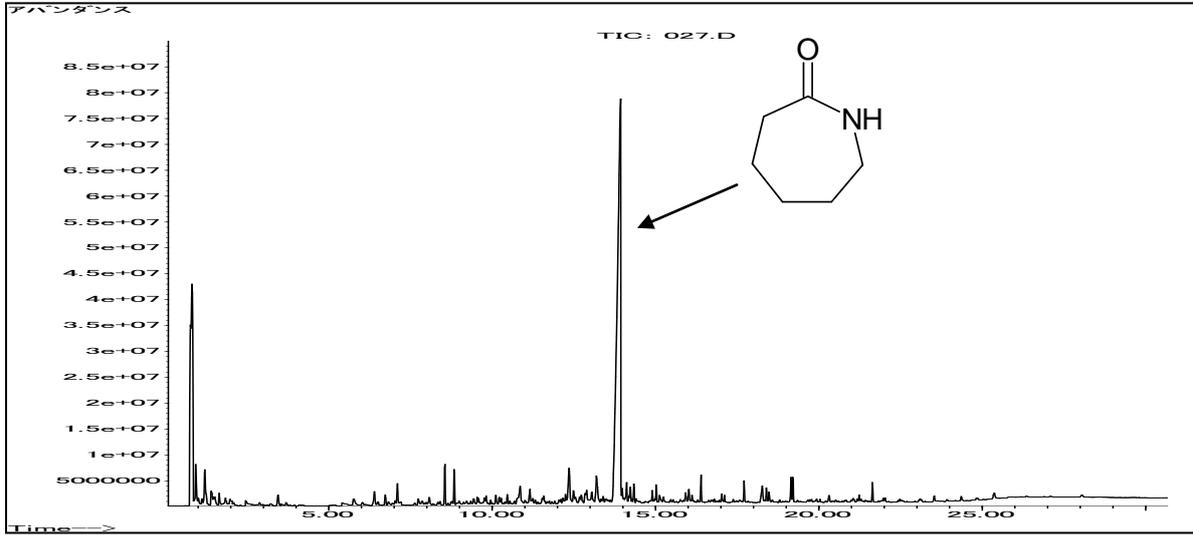
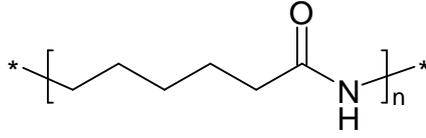


図 1-1

ナイロン11

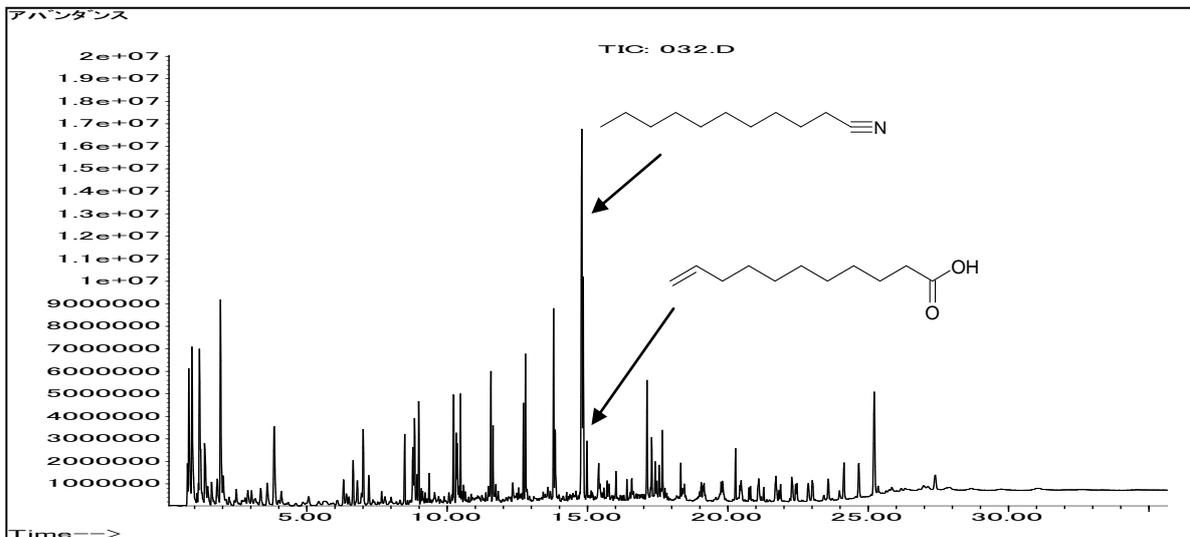
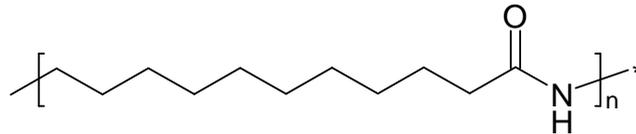


図 1-2

ナイロン 12

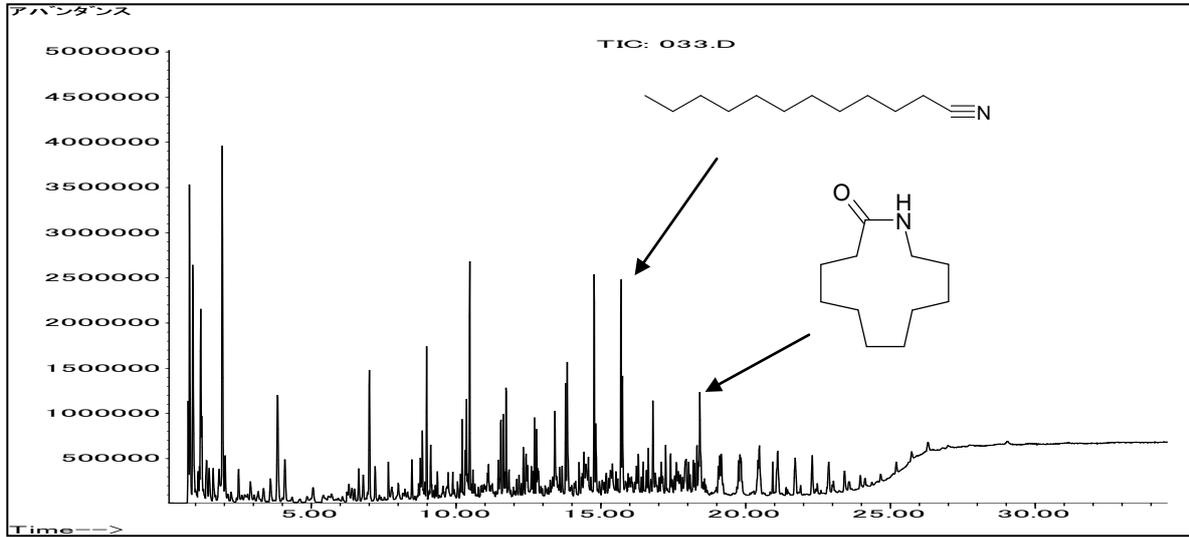
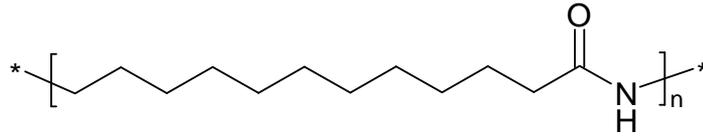


図 1-3

ナイロン 6,6

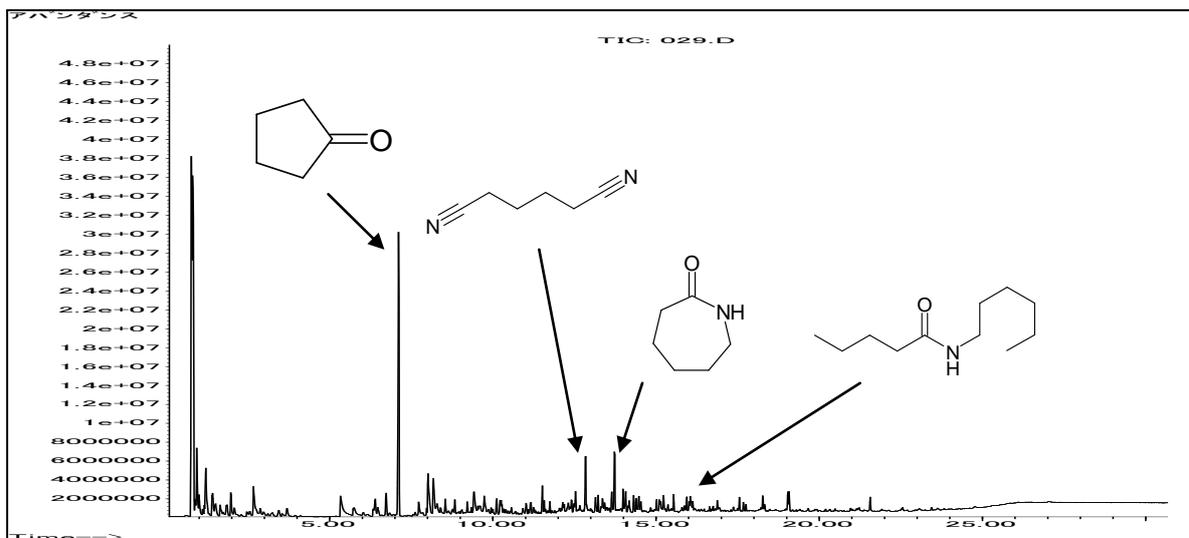
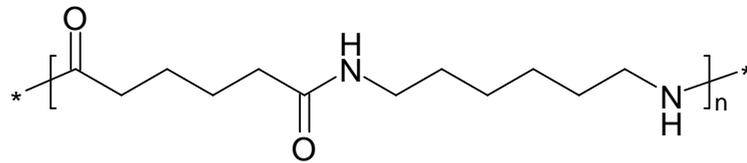


図 1-4

ナイロン 6,T

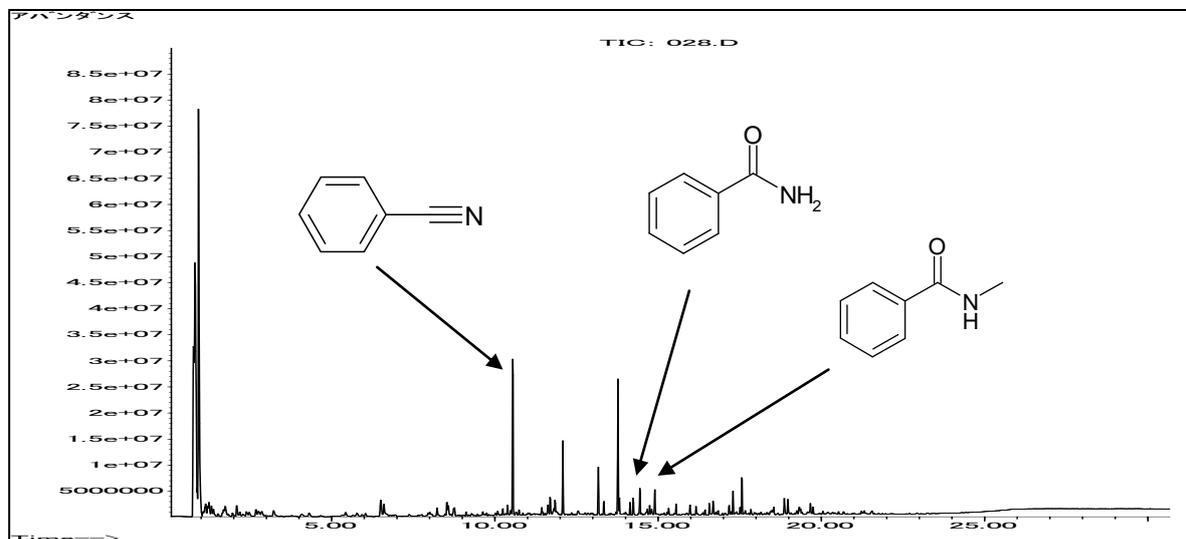
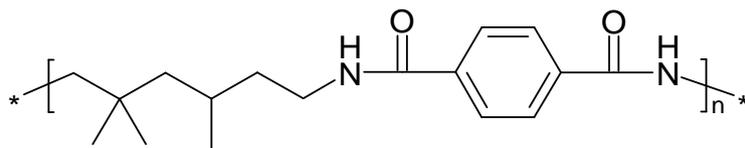


図 1-5

ナイロン 6,9

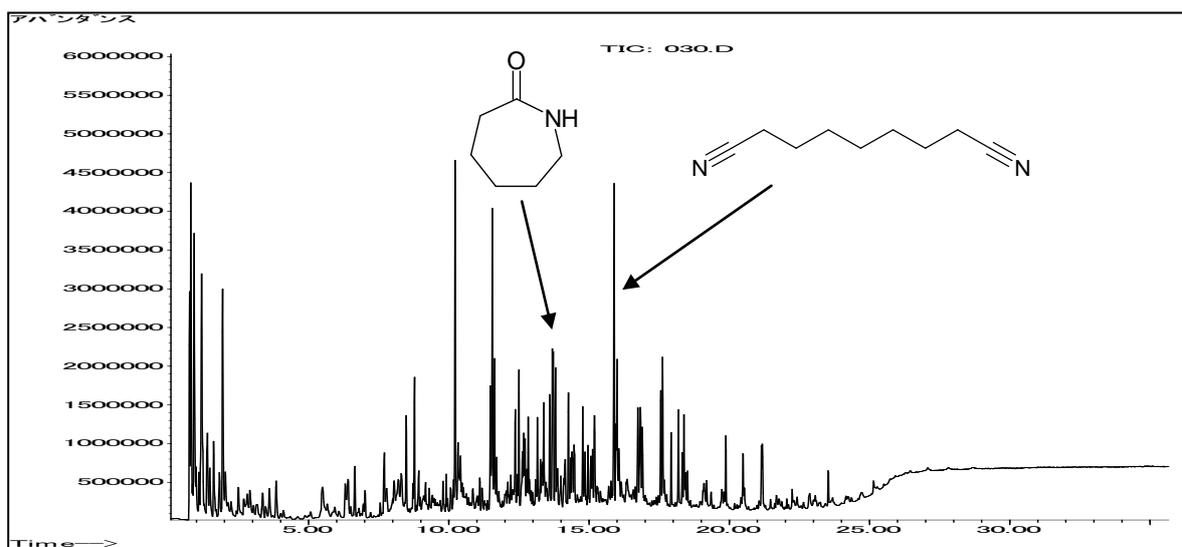
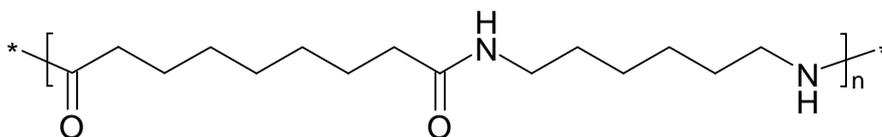


図 1-6

ナイロン 6,12

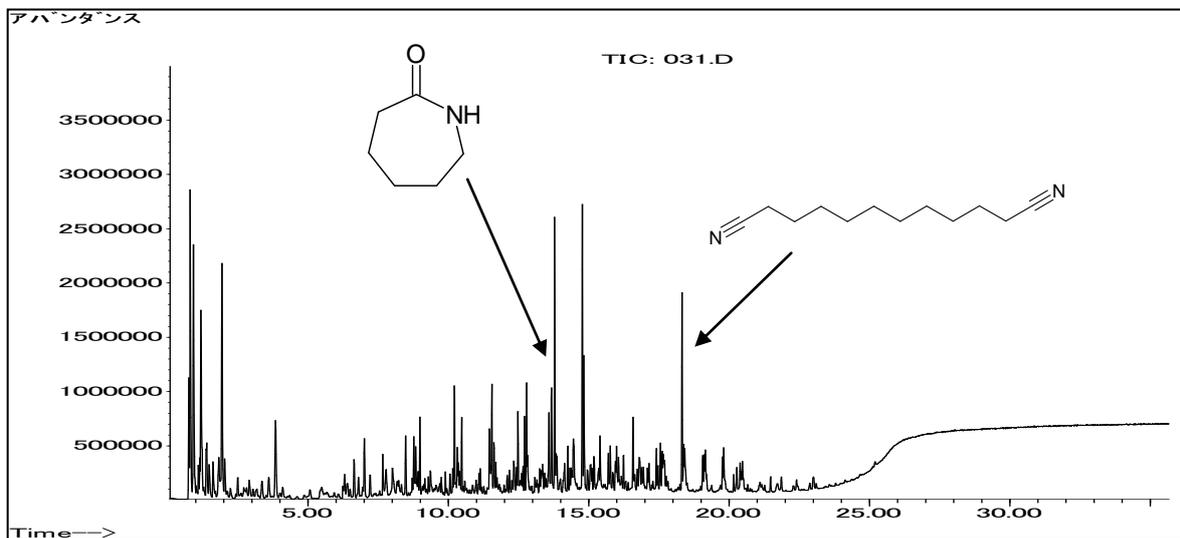
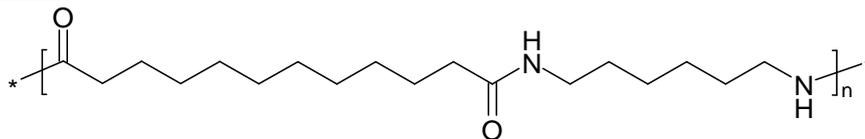


図 1-7

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
	アジポニトリル	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℃, 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℃ (スプリット比 10:1)
オープン：	40℃ (3 分) → 20℃/min 昇温 → 320℃
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℃)

【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。

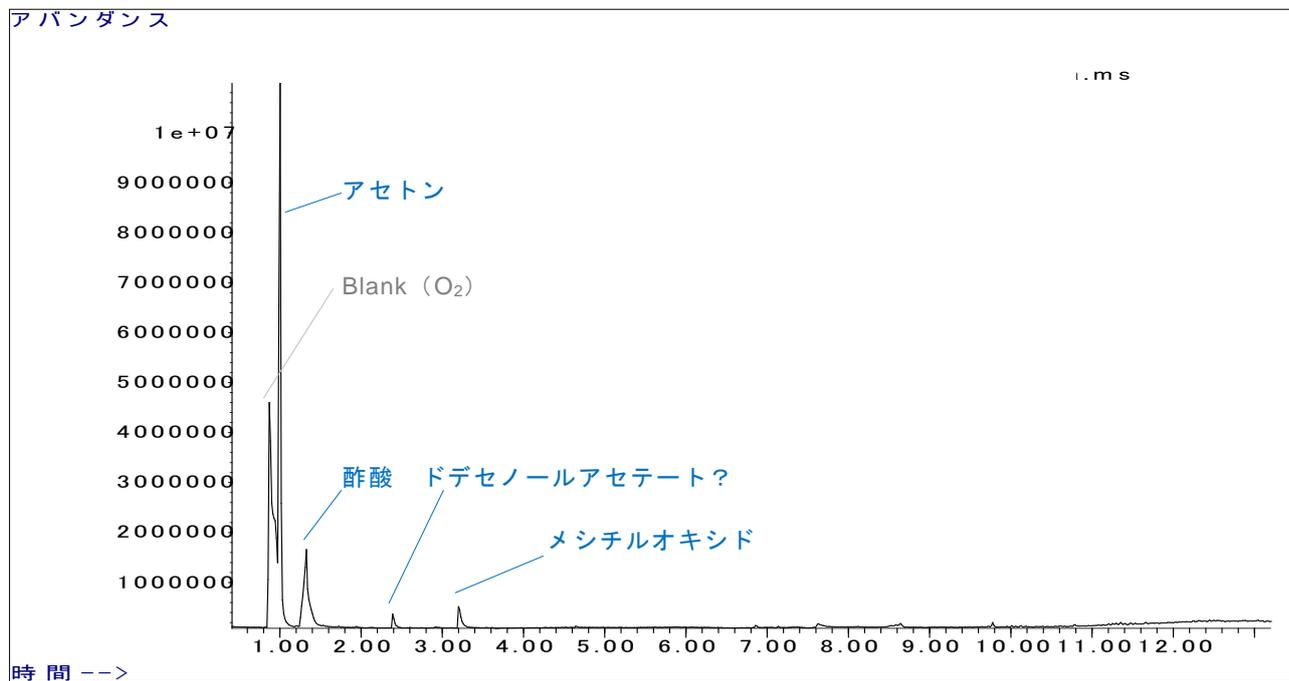
【課題】

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。

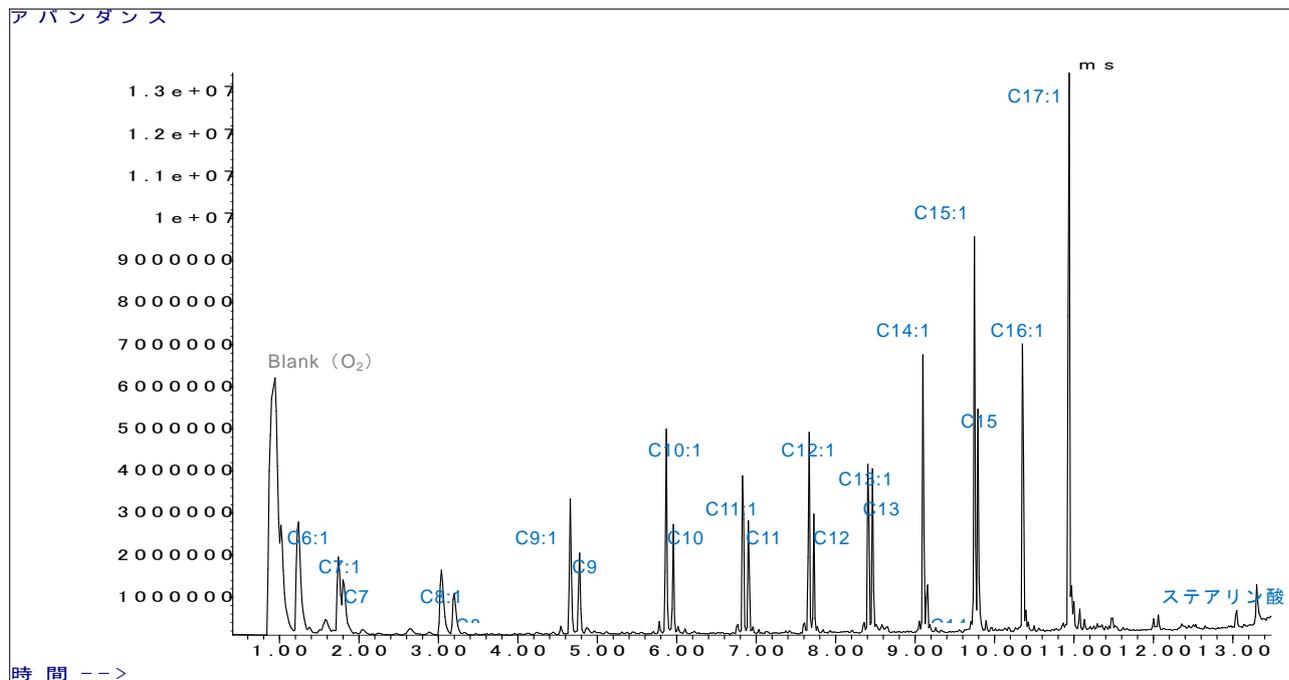
以上

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。

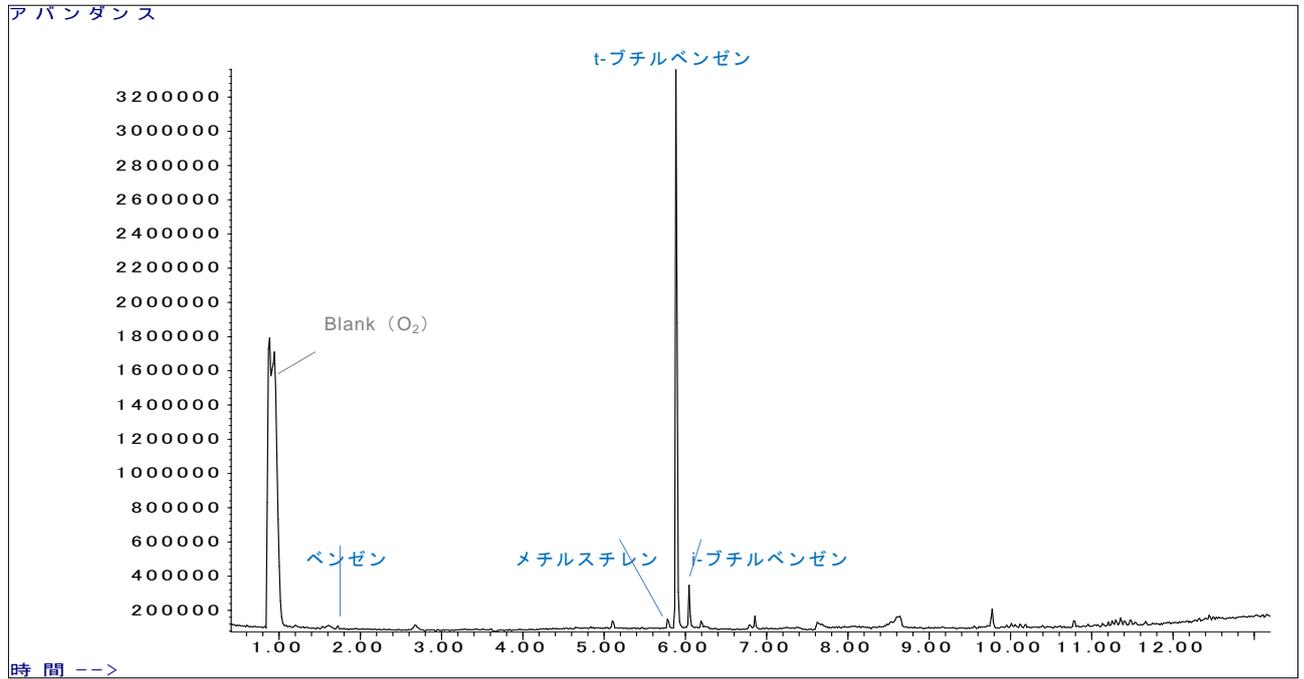
酢酸マグネシウム 4 水和物



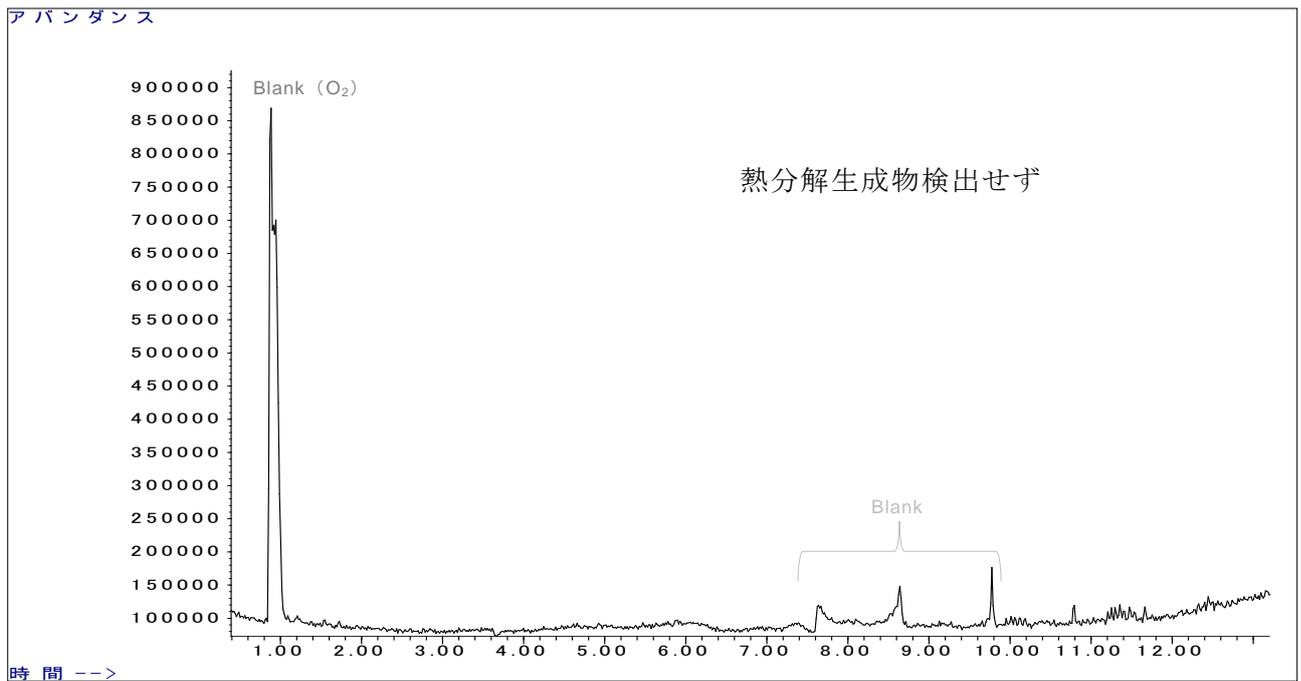
ステアリン酸ナトリウム



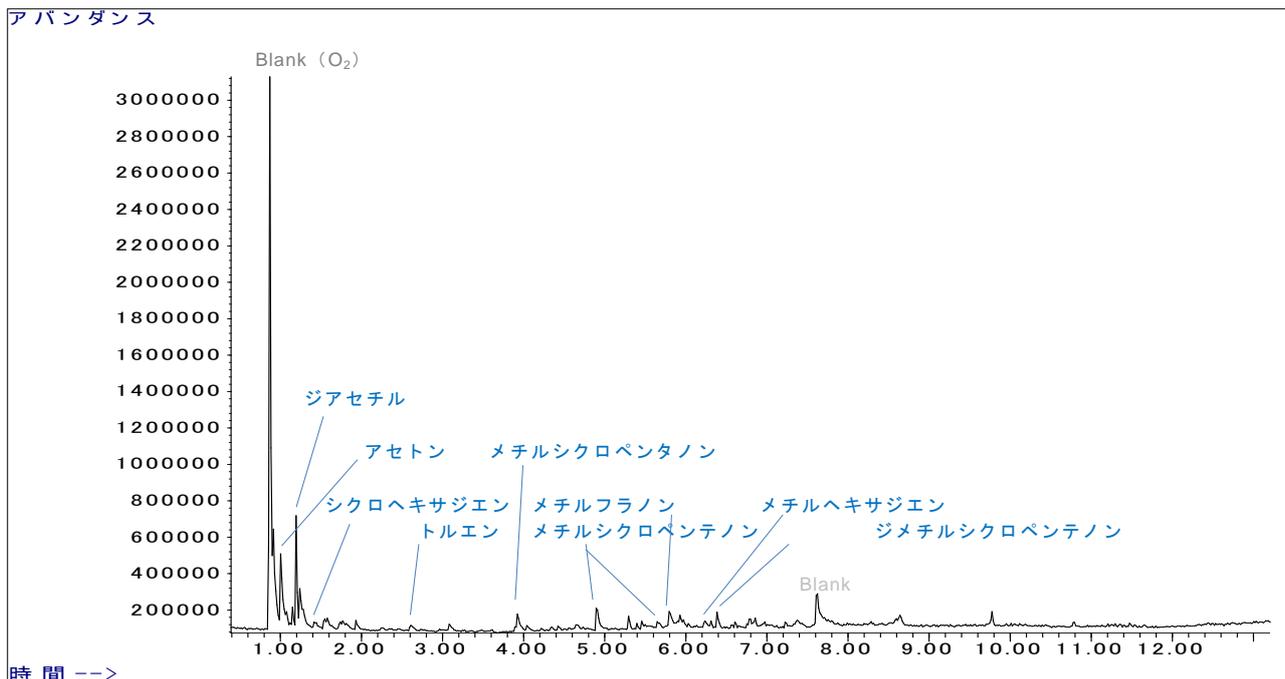
p-t-ブチル安息香酸ナトリウム



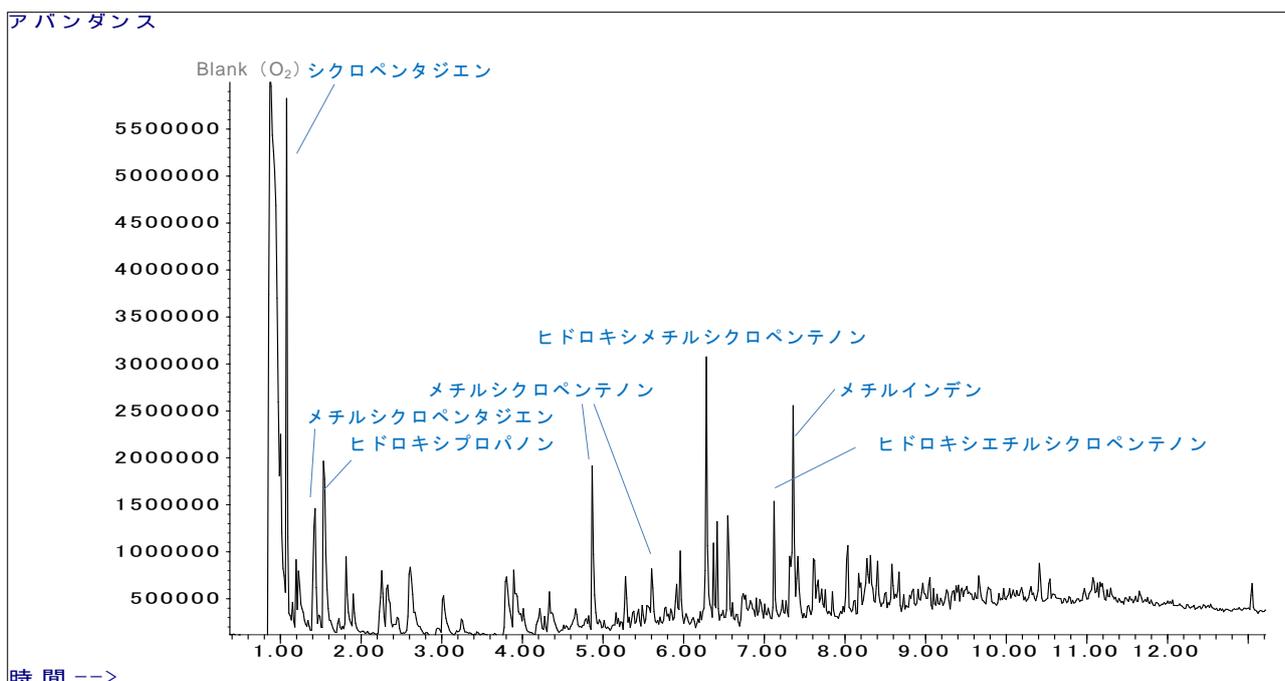
シュウ酸カリウム 1 水和物



酒石酸カルシウム 4 水和物



酒石酸ナトリウムカリウム



GC×GC-TOF/MS を用いた石油製品の分析

1. 背景及び目的

「付録 13」で報告した燃料油分析につづき、製油所の異なる石油製品及び油種を集め、GC×GC-TOF/MS 分析を行った。石油製品は数百以上の成分で構成されているため、成分の解析は次年度以降に譲り、今年度は多種類の試料を分析することに専念した。

2. 測定試料

測定を実施した試料数を表 1 に記載する。

軽質分で構成されるナフサ、ガソリン、JET 燃料及び灯油に関しては今回実施した装置コンディションにおいて分離が十分でなかったため、測定結果を掲載していない。(次年度以降に掲載予定)

表 1 測定試料

試料	測定数
ナフサ	2
ガソリン	3
JET 燃料	3
灯油	2
軽油	5
LCGO	5
AFO	4
CFO	4
原油	5
ベースオイル	4
潤滑油製品	4
合計	41

3. 分析装置

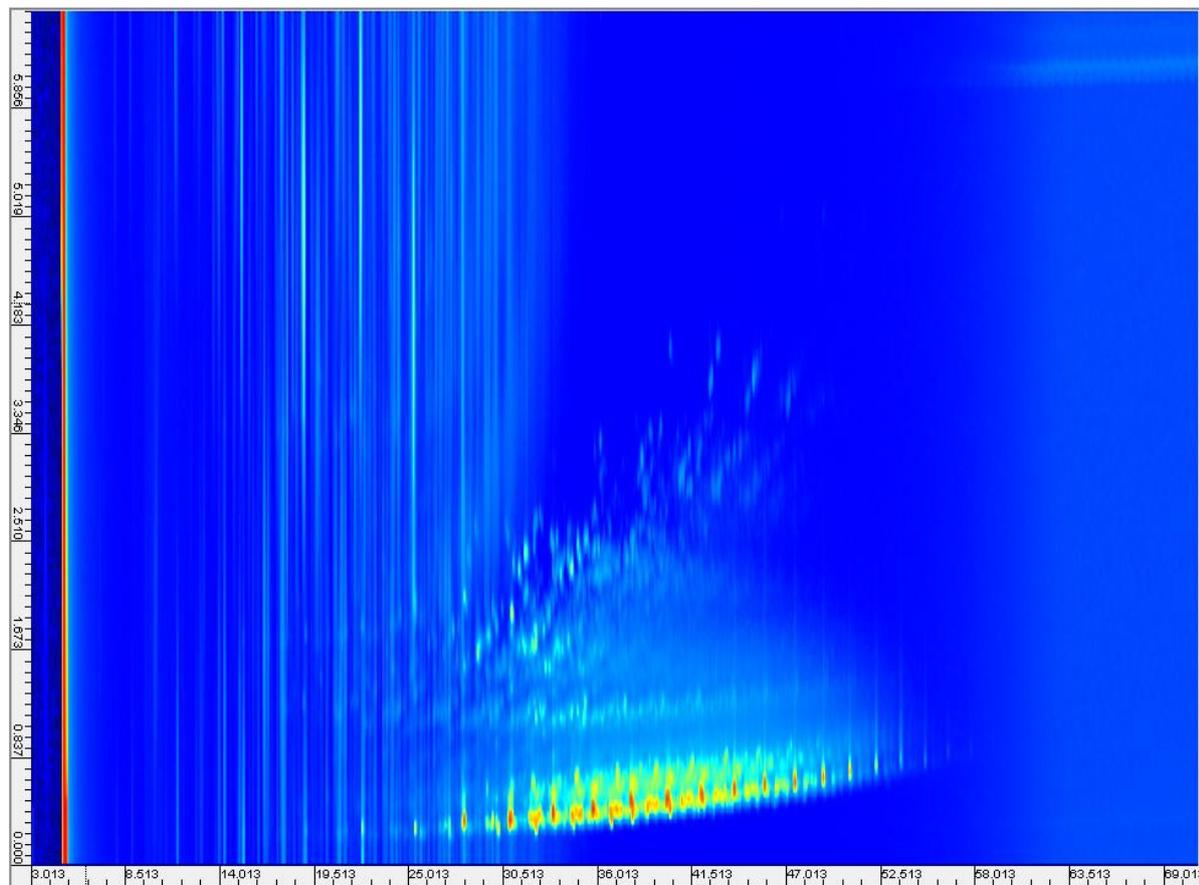
- ・ガスクロマトグラフィー分析計 Agilent 7890B
- ・飛行時間型質量分析計 JEOL JMS-T100GCV 4G

4. 分析条件

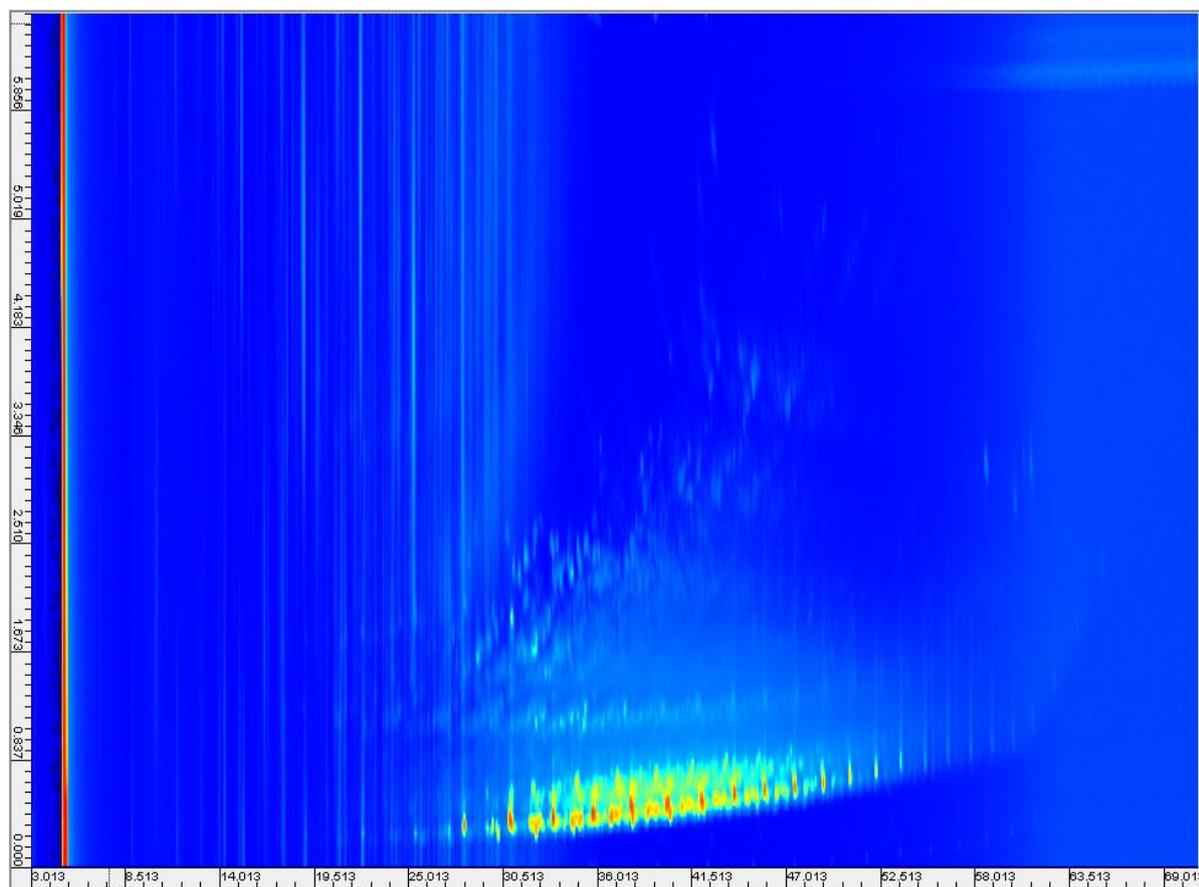
◆GC condition	
GC×GC システム	Agilent 7890B
GC カラム	1st カラム BPX-5 30m×0.25mm×250µm 2nd カラム BPX-50 2m×0.25mm×100µm
オープン温度	40°C(5min)－5°C/min－320°C(10分)
インジェクション温度	320°C
スプリット比	1 : 100
インジェクト量	1 µL (CFO, Base oil, 潤滑油製品, 原油は CS ₂ 希釈)
Period of PWM	6.6 s
Duration	300 ms
◆MS condition	
MS システム	JEOL JMS-T100GCV 4G
イオン化モード	EI (70eV)
Mass range	m/z 29~800
Recording interval	0.04 s
Wait time	0.003 s
Sampling interval	0.25 ns

(注) インジェクション温度が 320°C (カラム最高温度) であるため、CFO 及び原油に含まれる高沸成分は検出できていない。

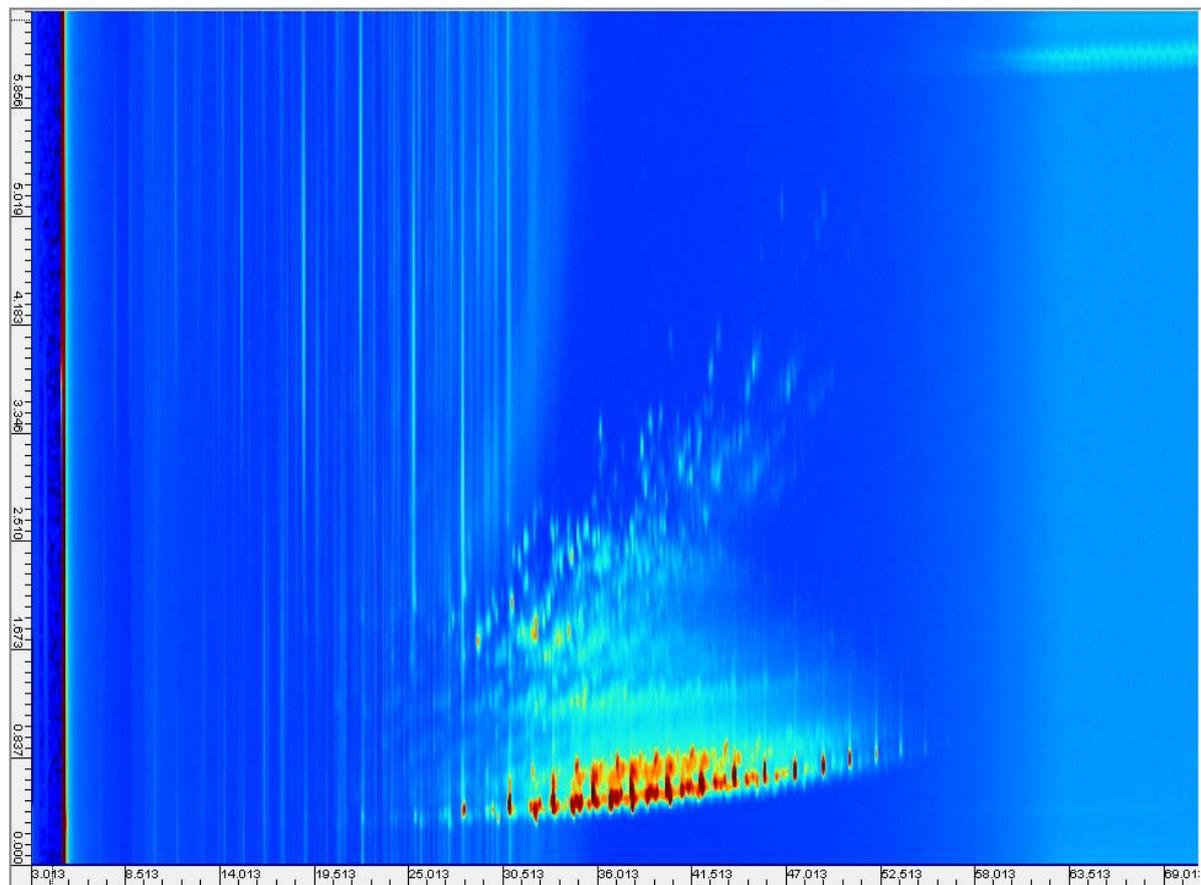
輕油 1



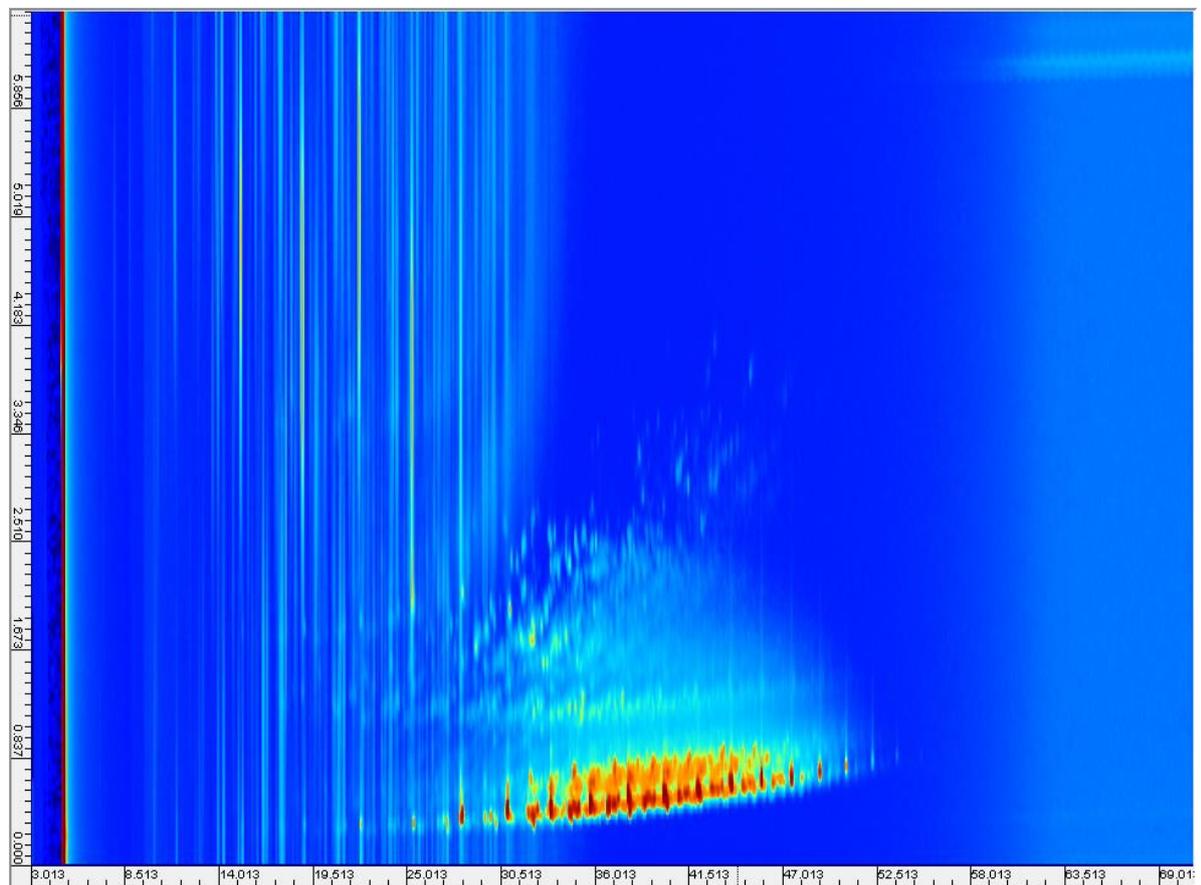
輕油 2



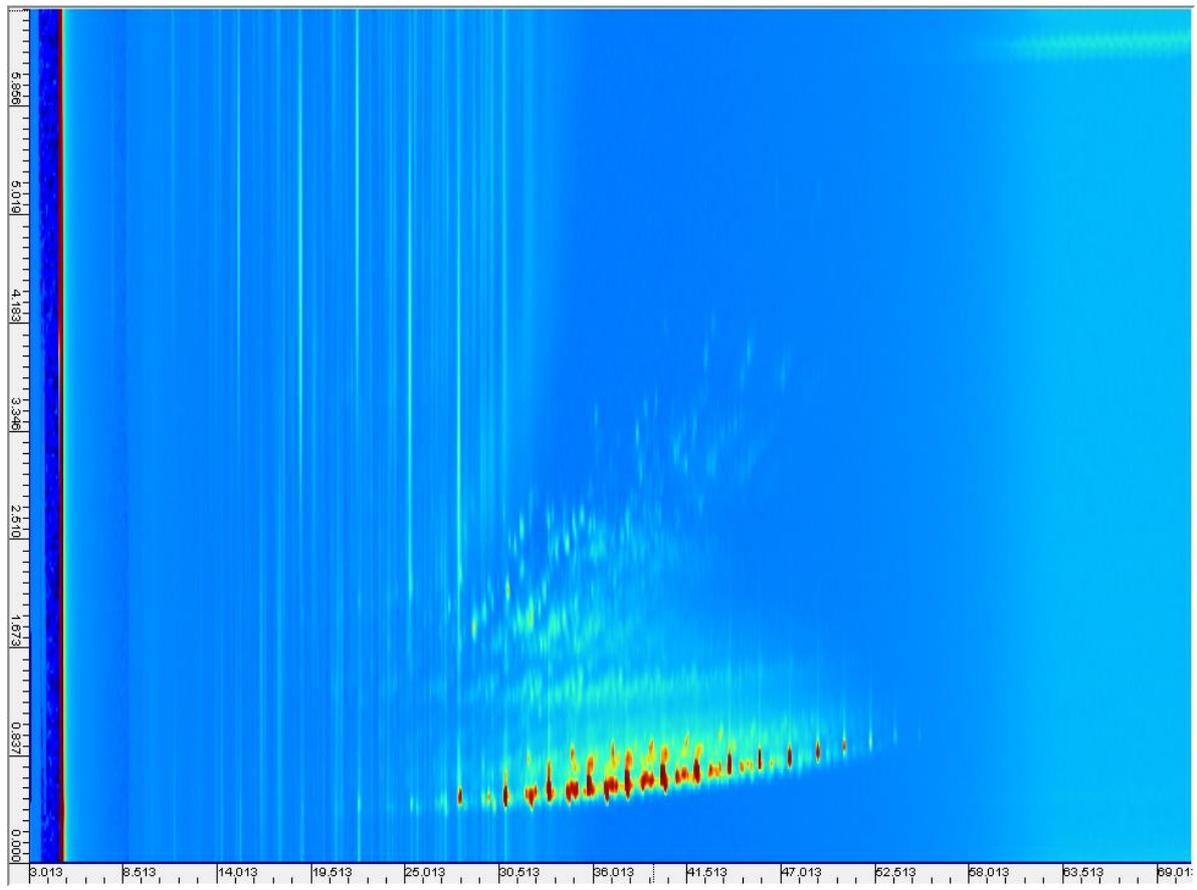
輕油 3



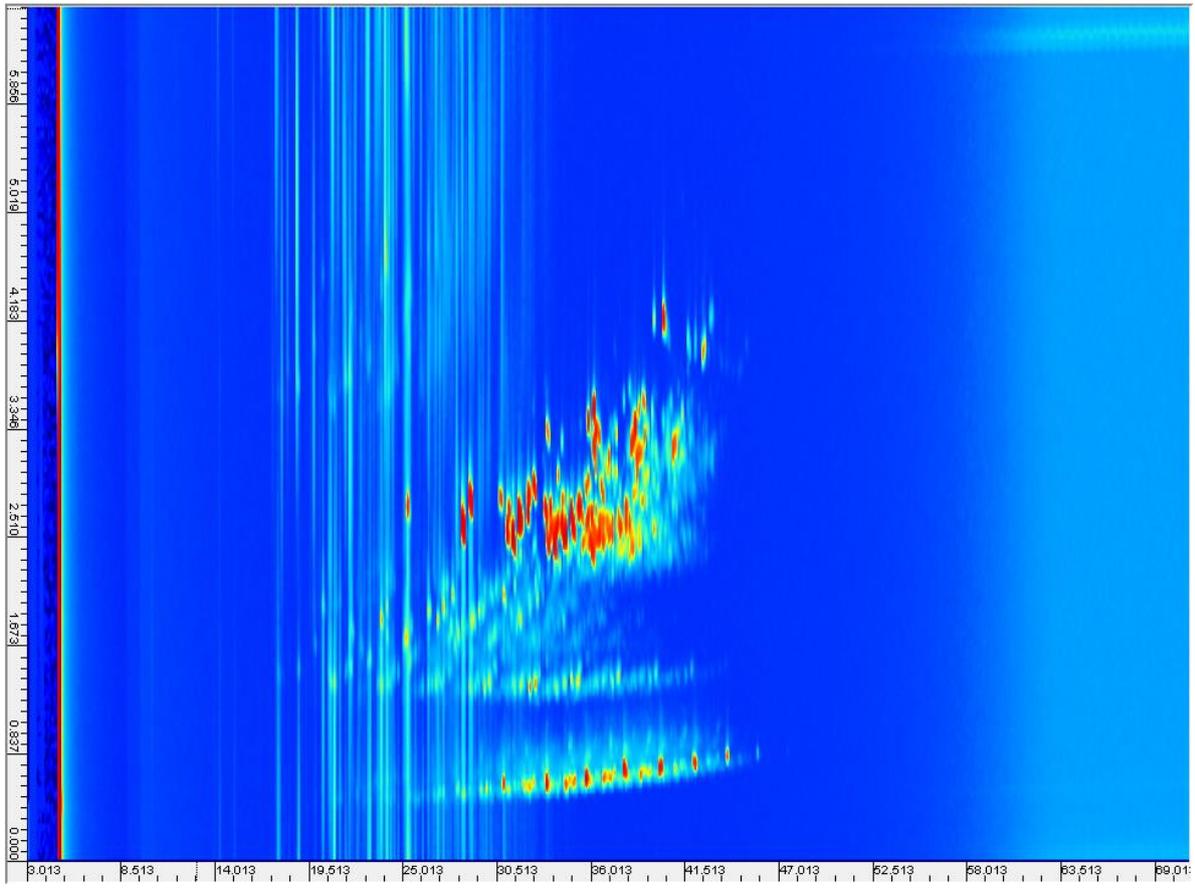
輕油 4



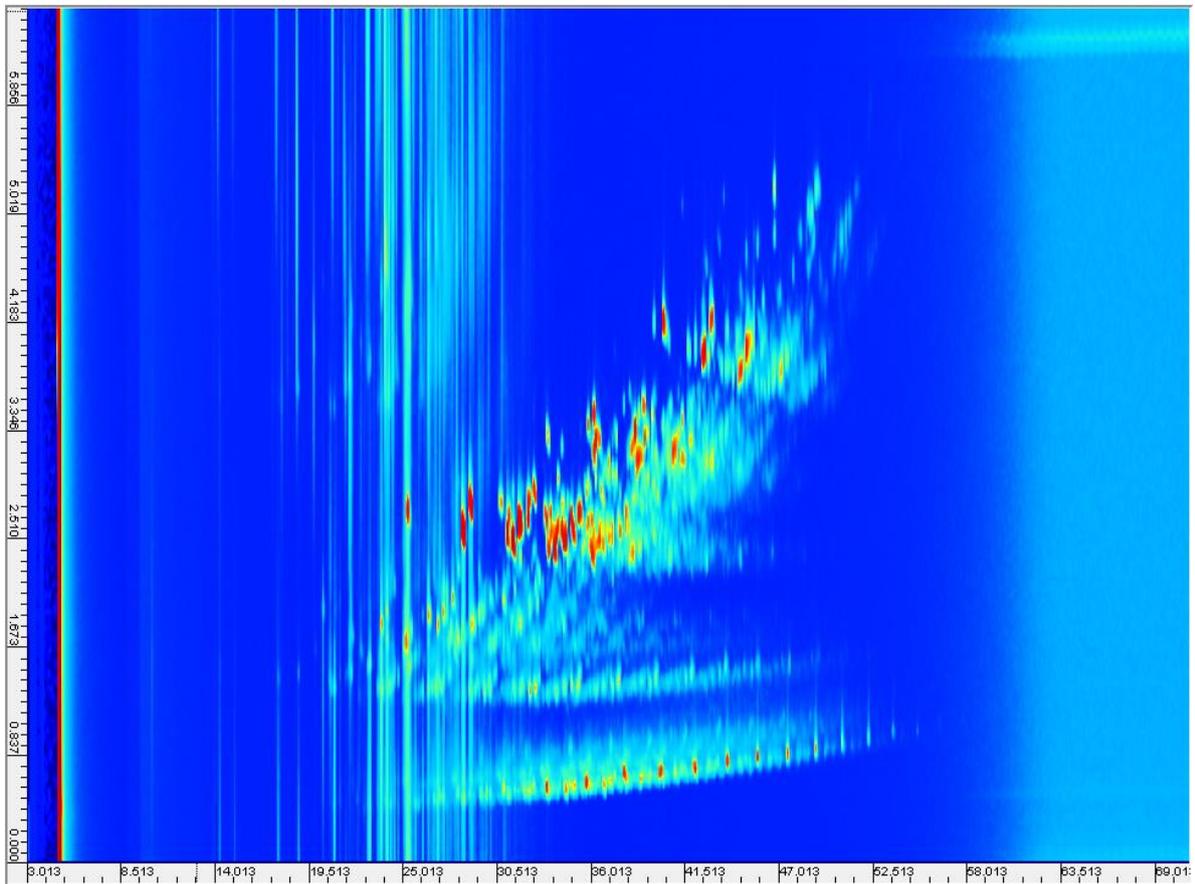
轻油 5



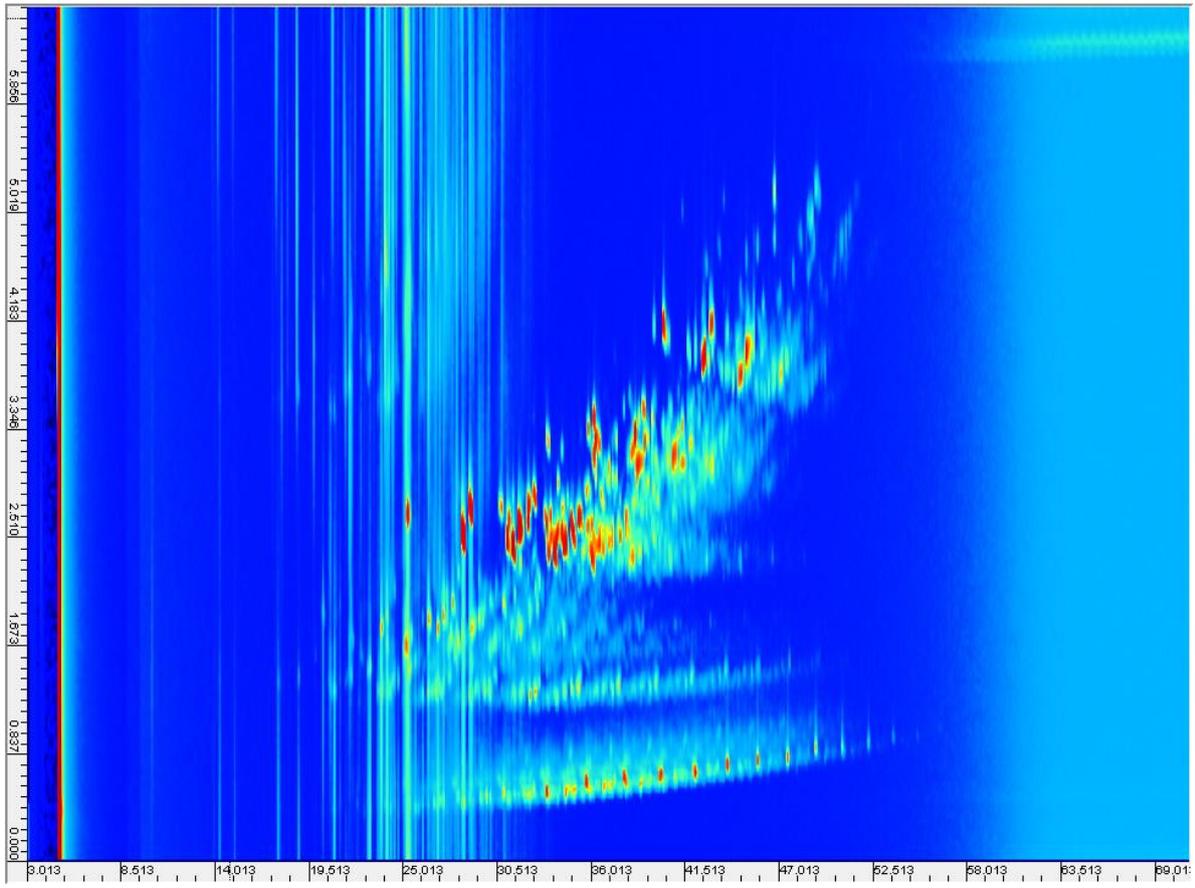
LCGO 1 (Light cycle gas oil)



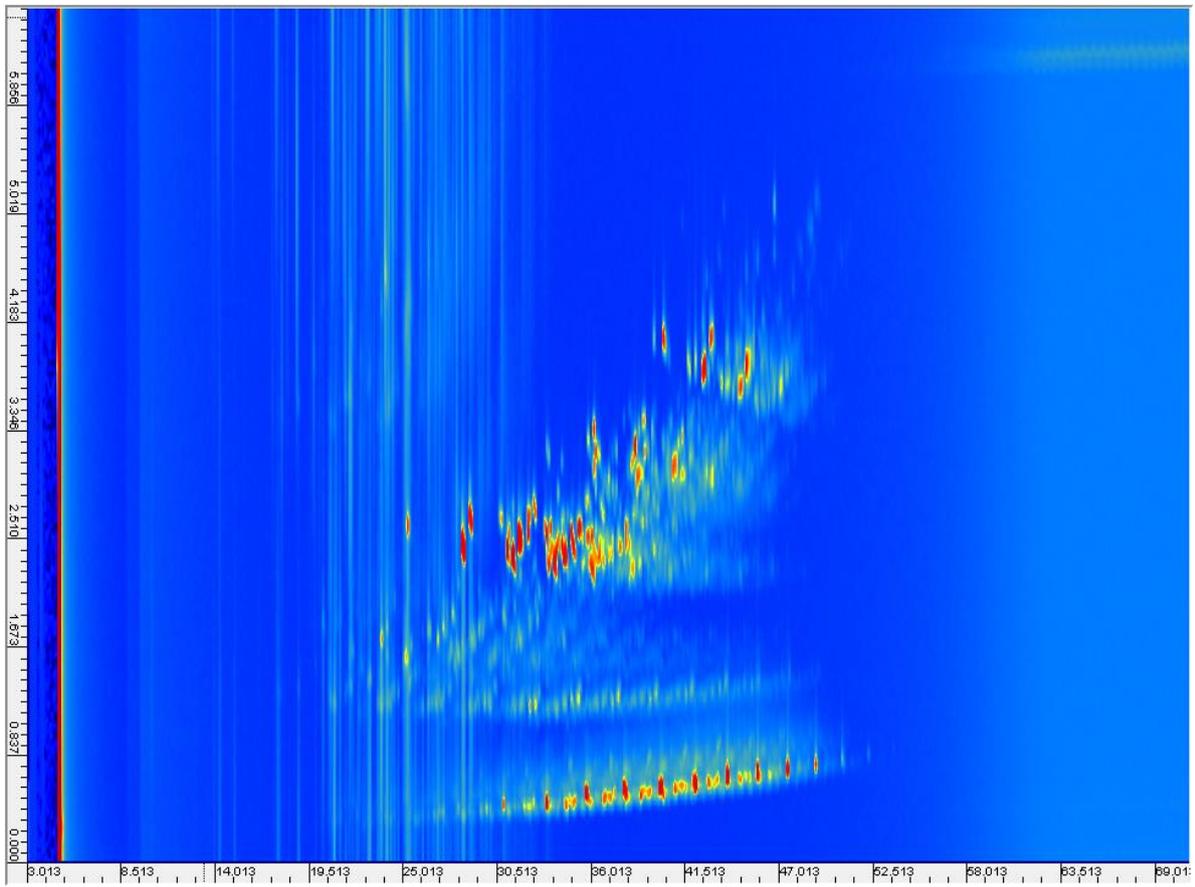
LCGO 2



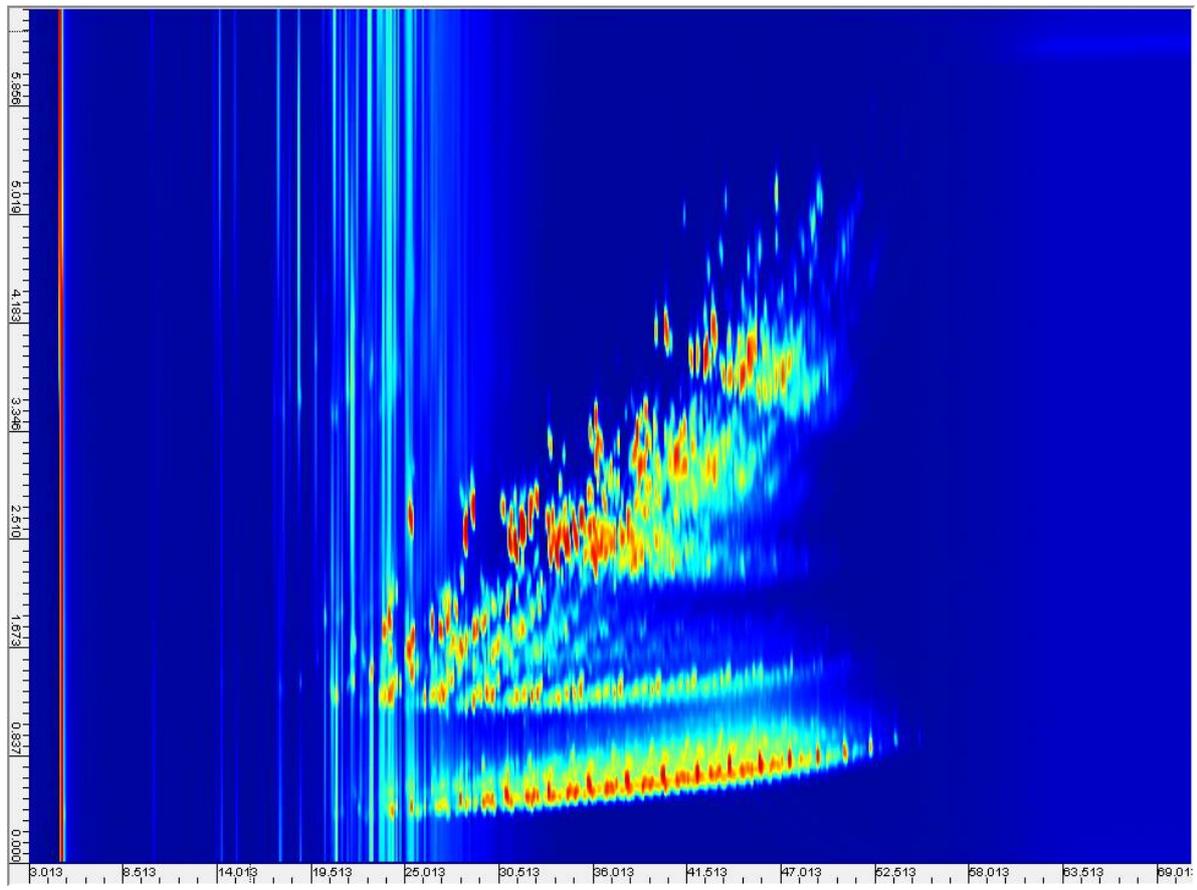
LCGO 3



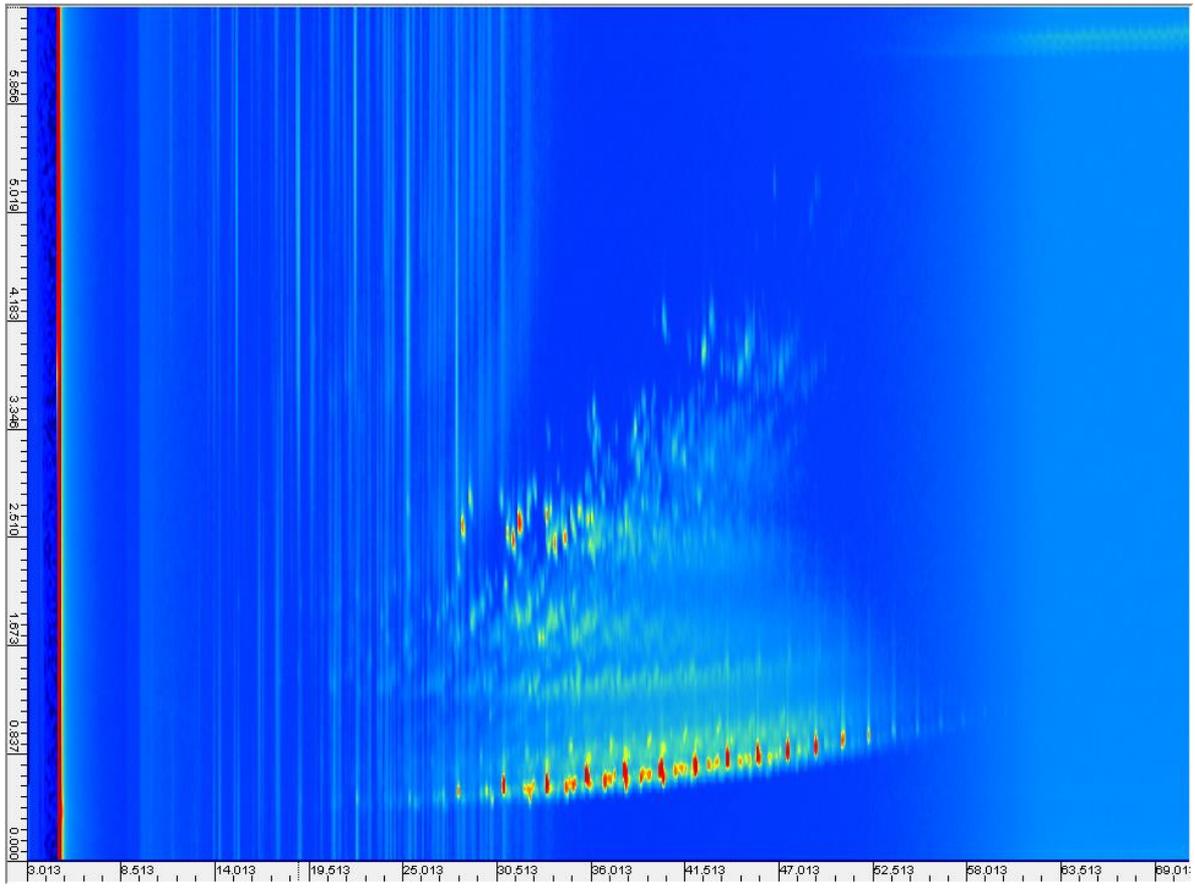
LCGO 4



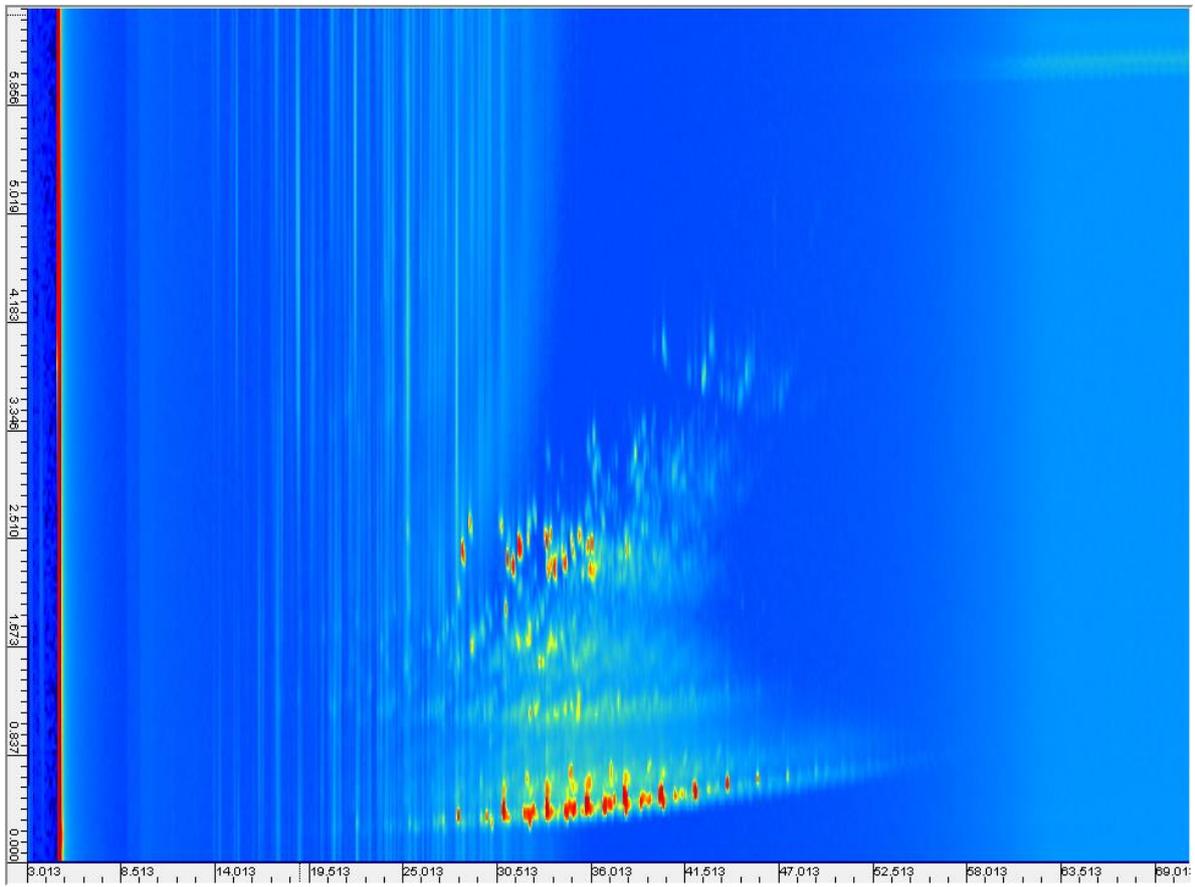
LCGO 5



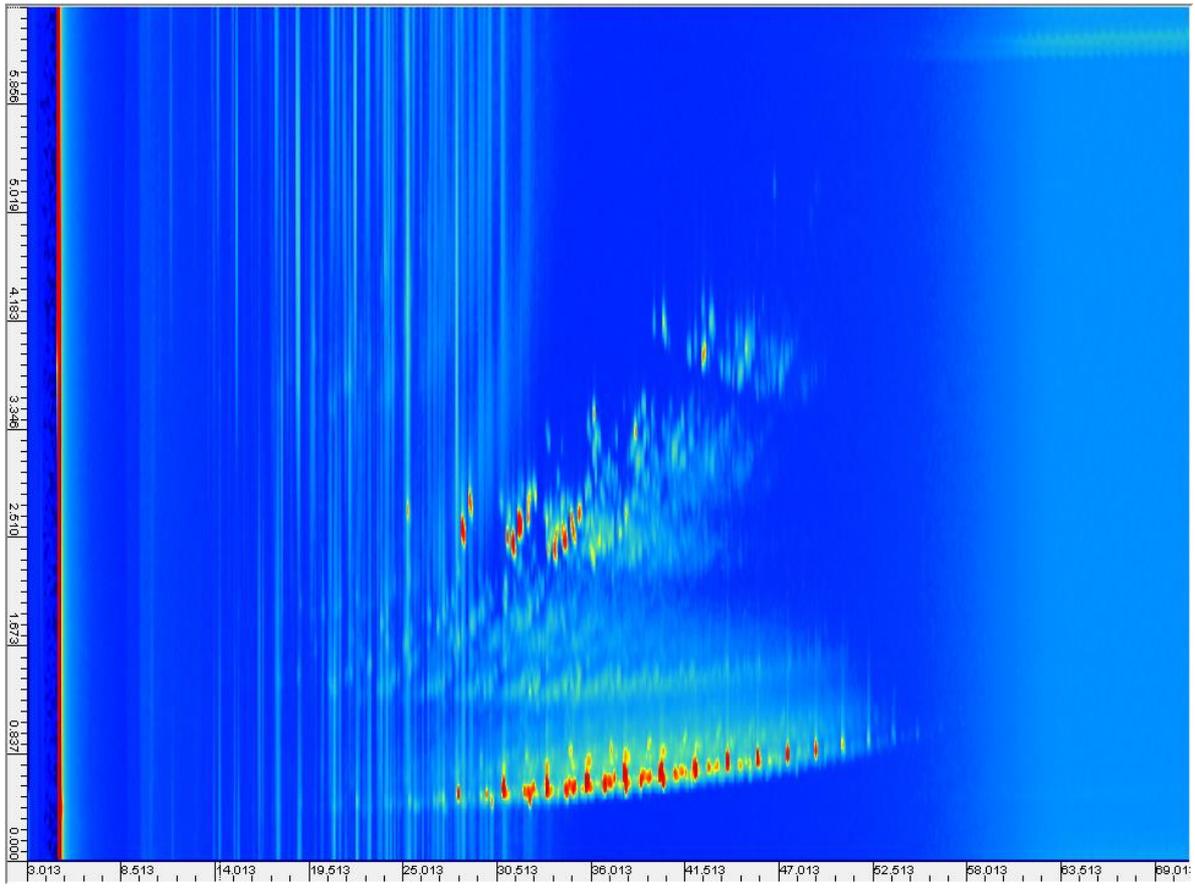
AFO 1 (A重油)



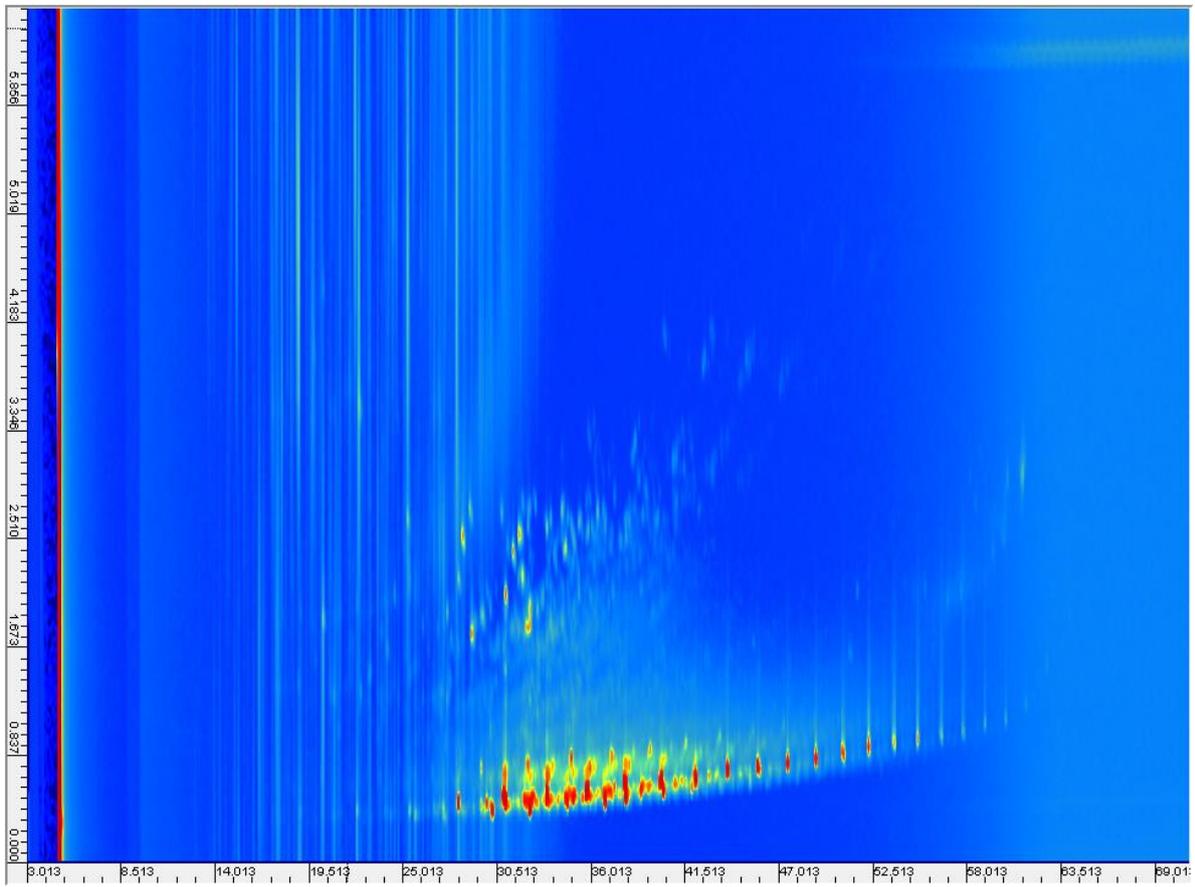
AFO 2



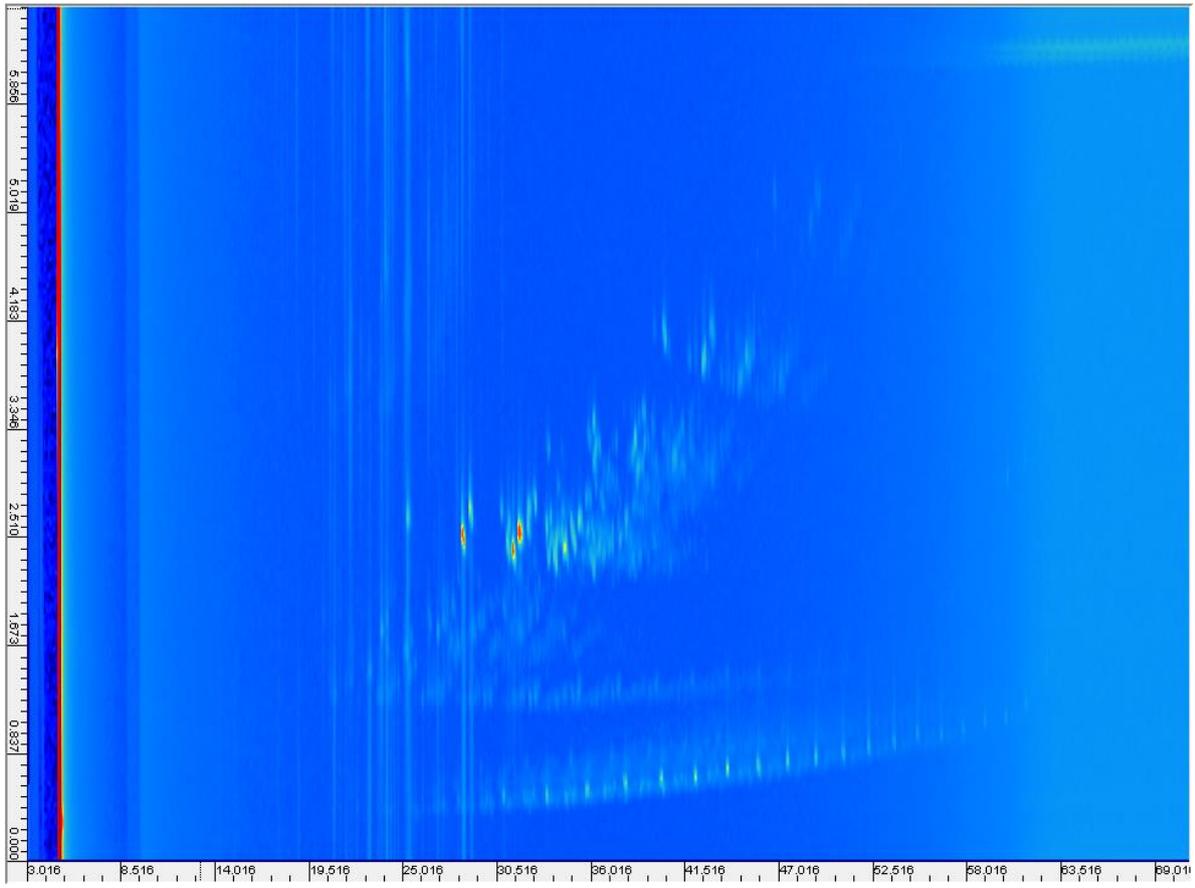
AFO 3



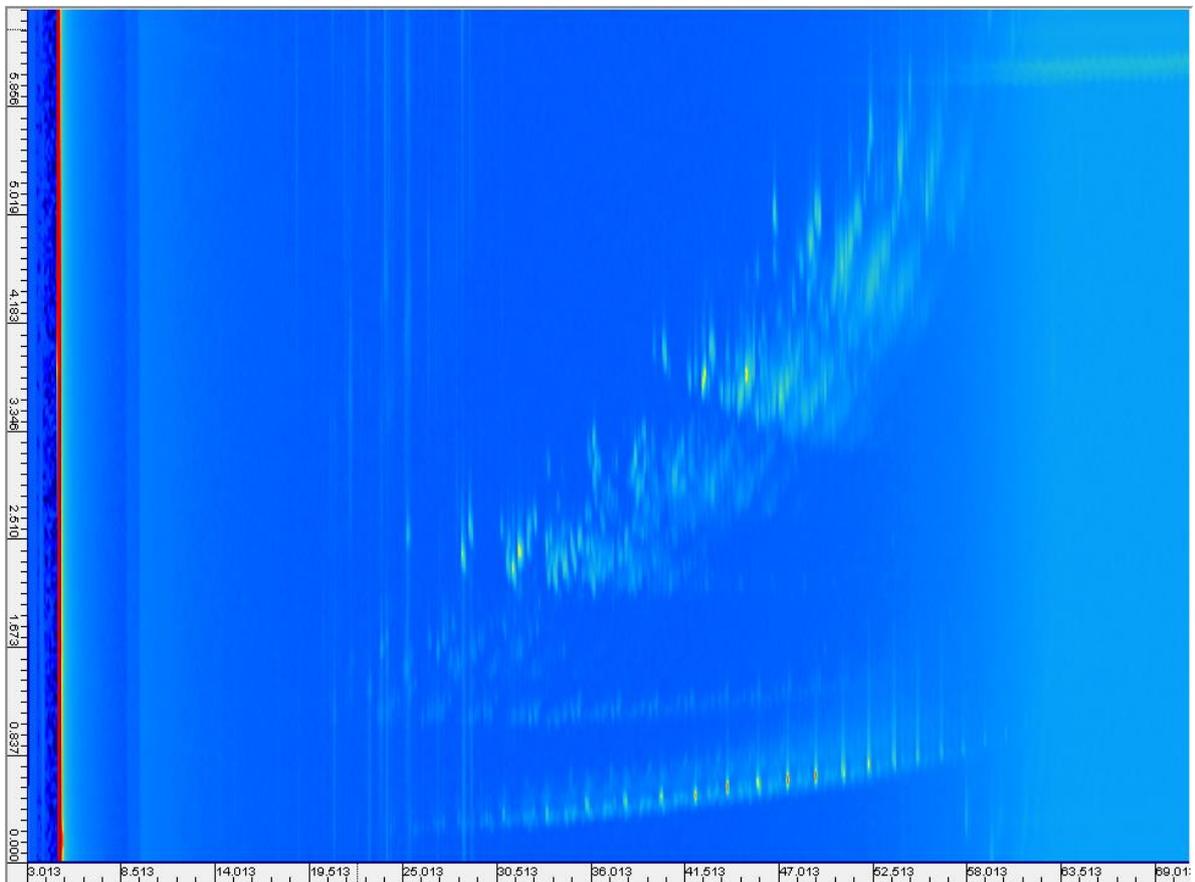
AFO 4



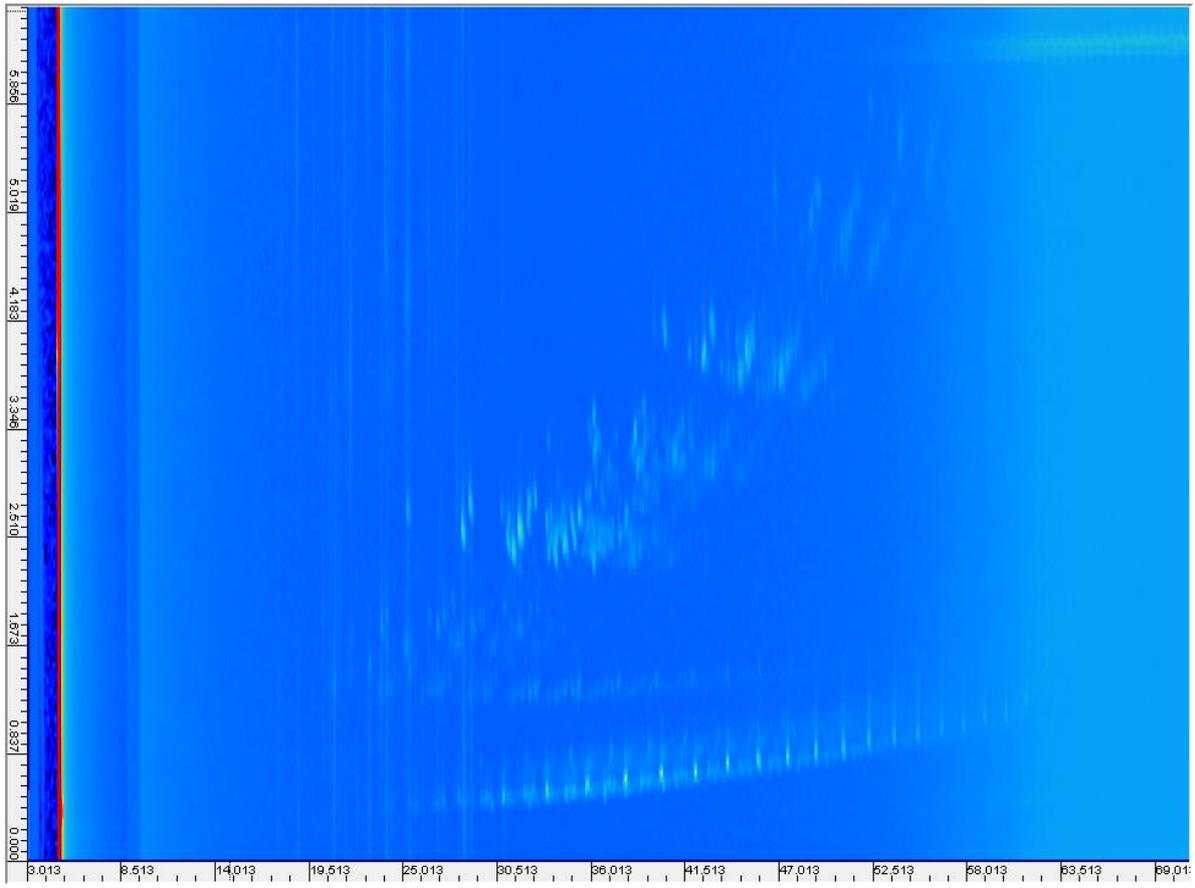
CFO 1 (C重油)



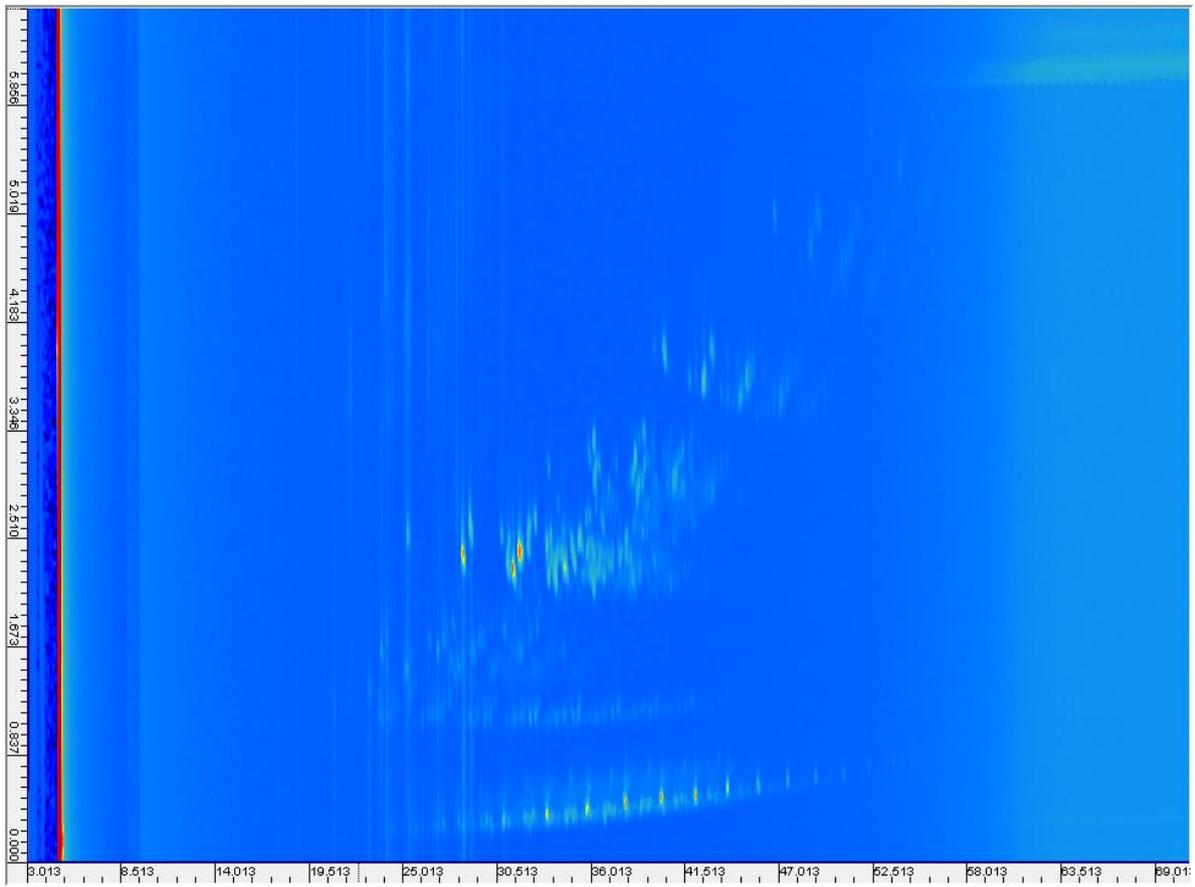
CFO 2



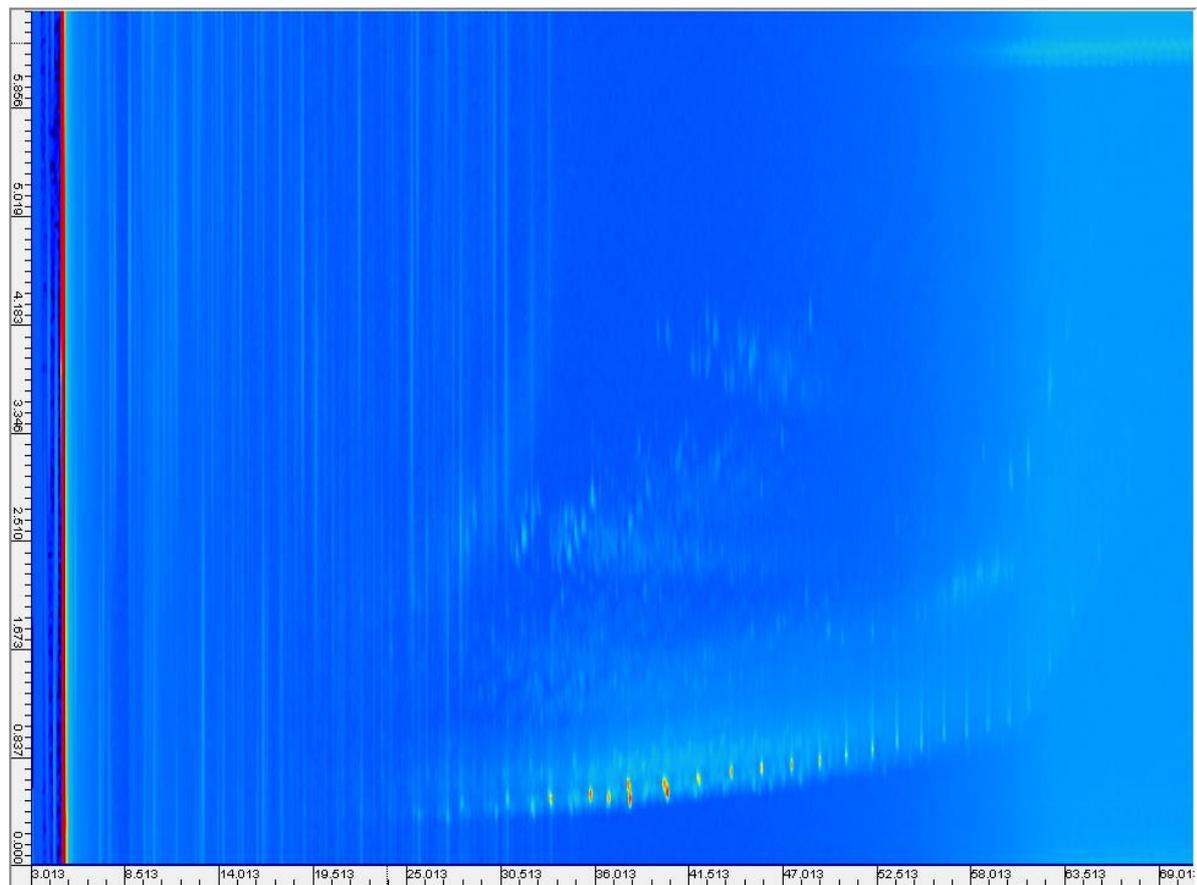
CFO 3



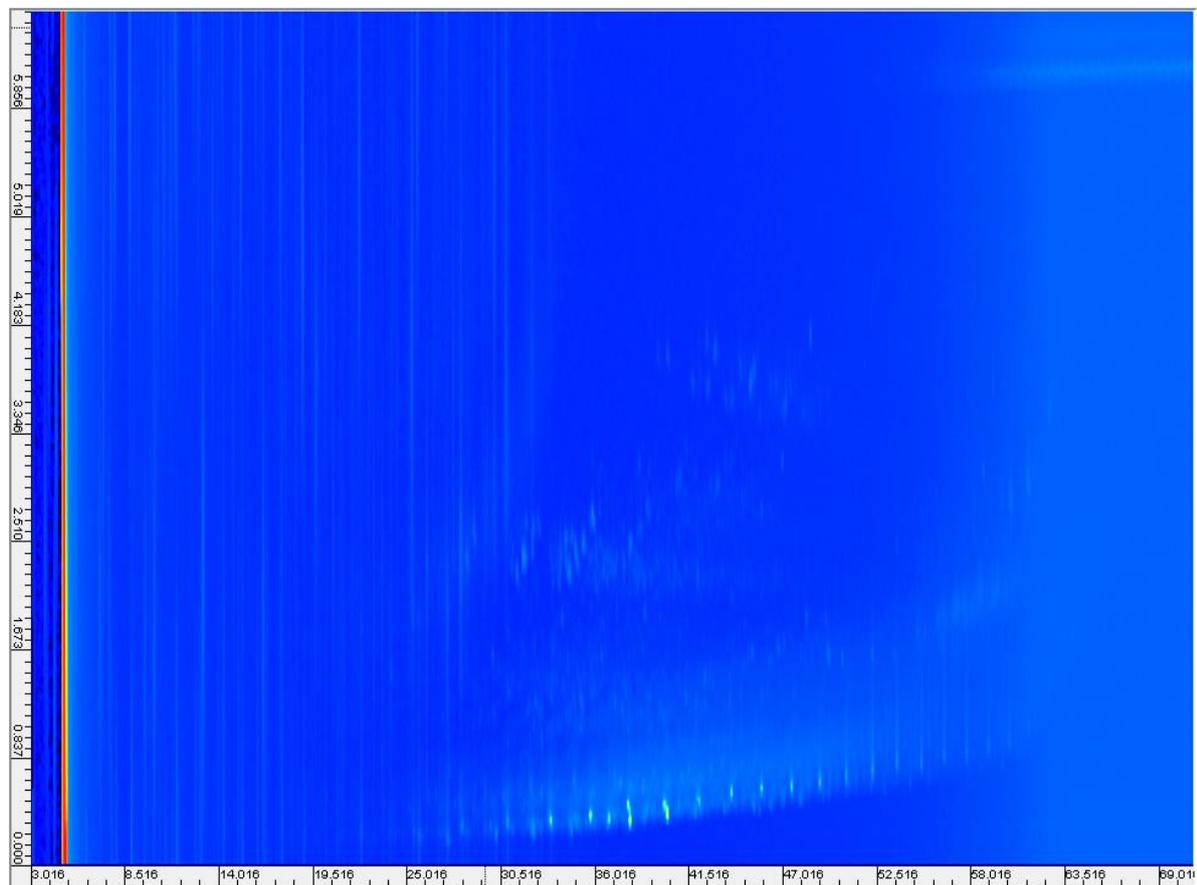
CFO 4



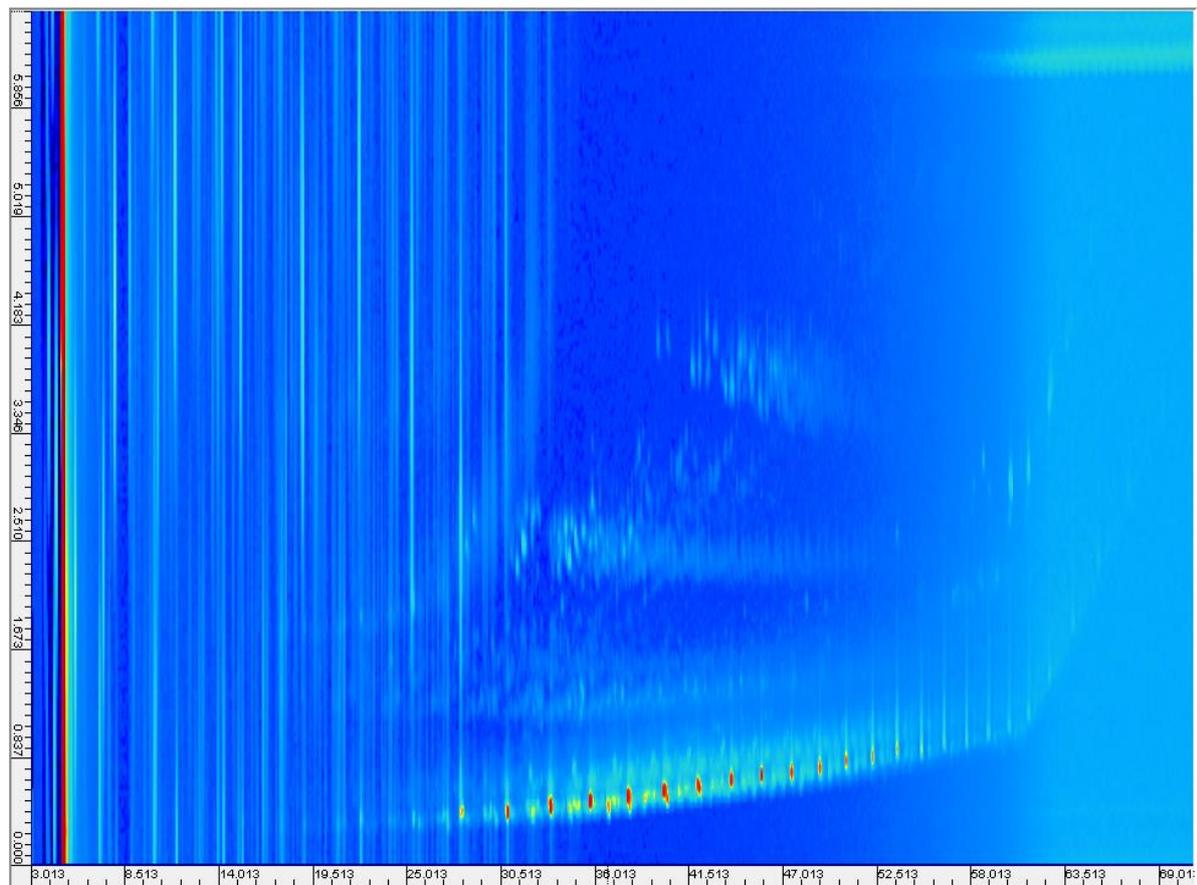
原油 1



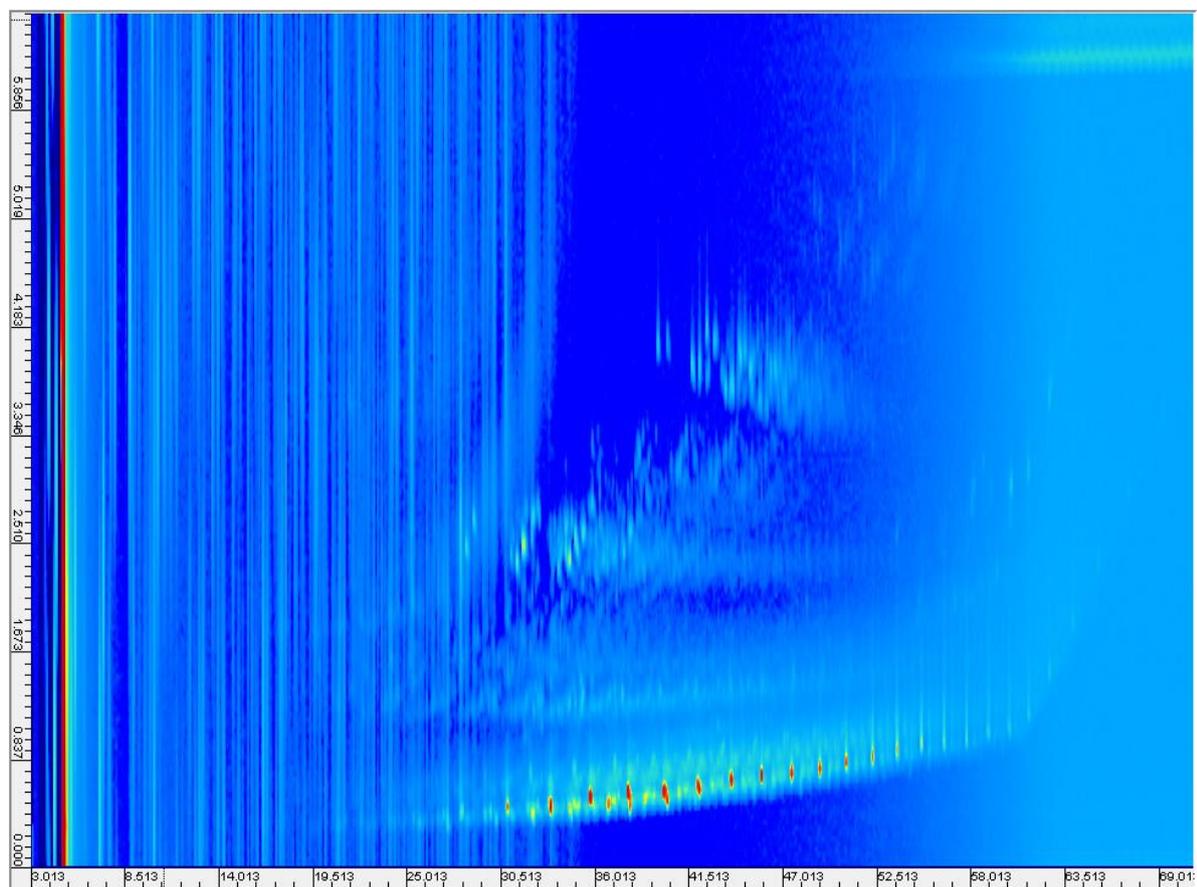
原油 2



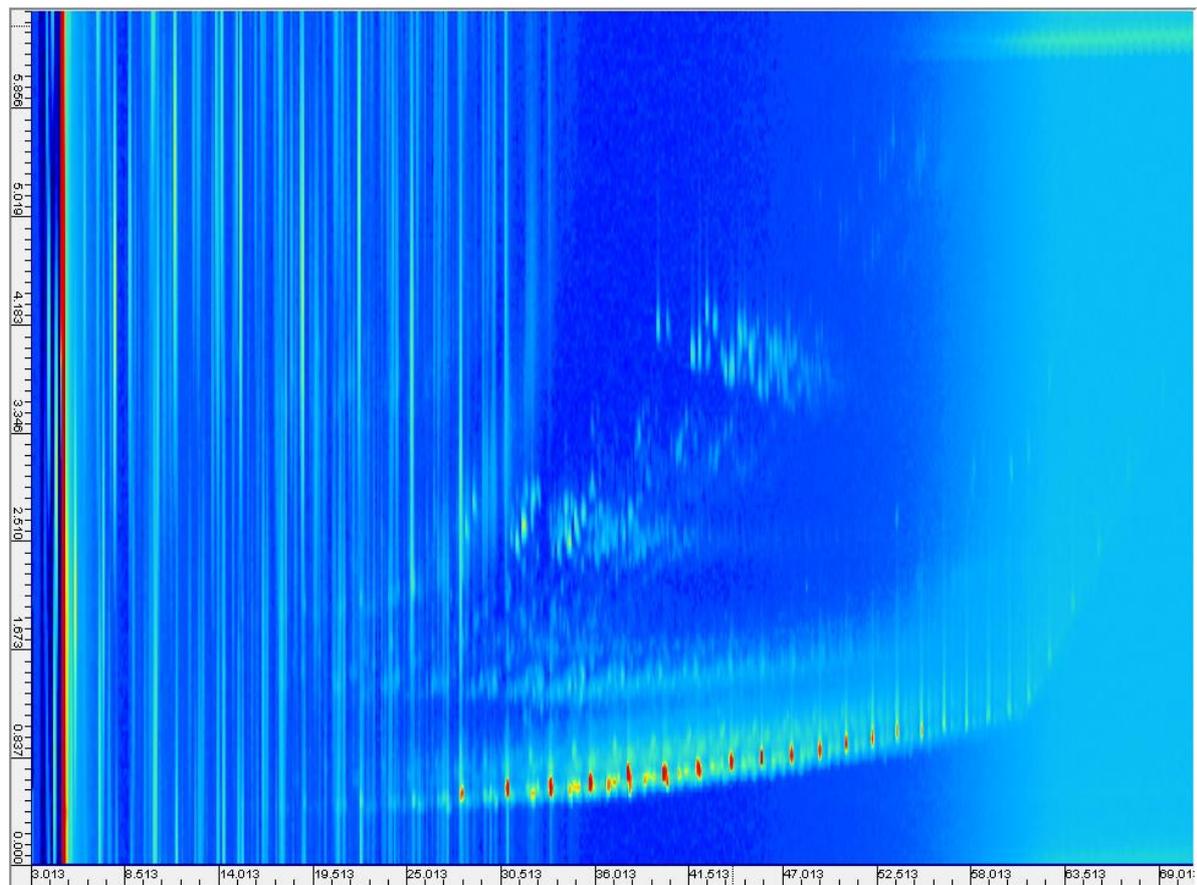
原油 3



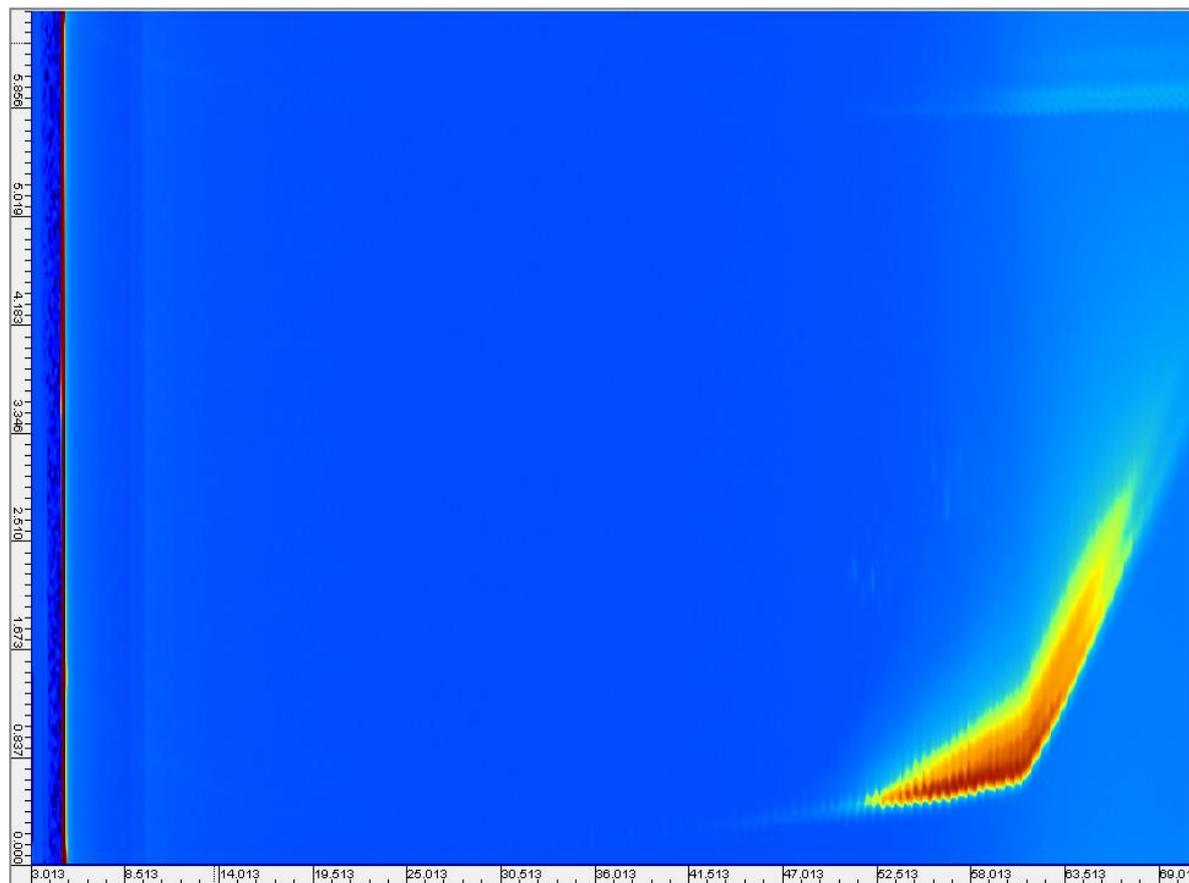
原油 4



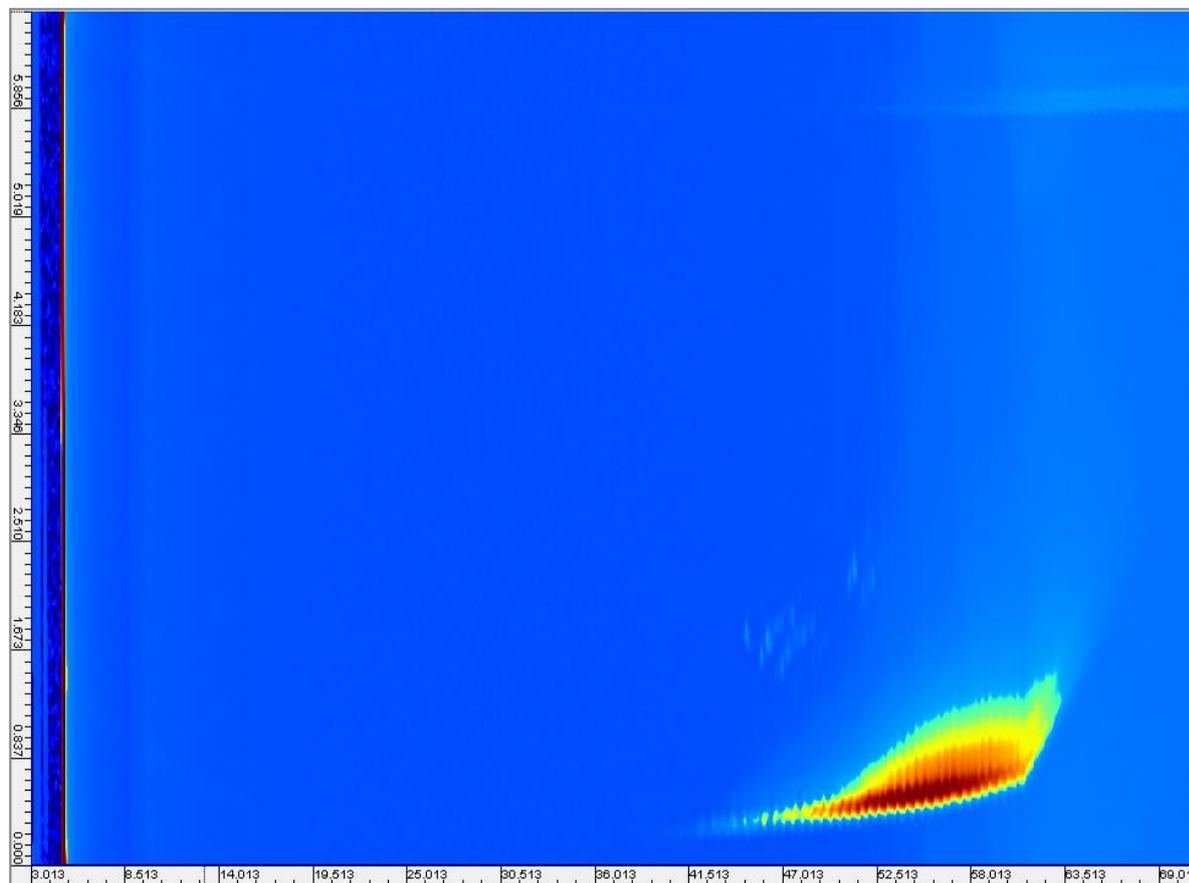
原油 5



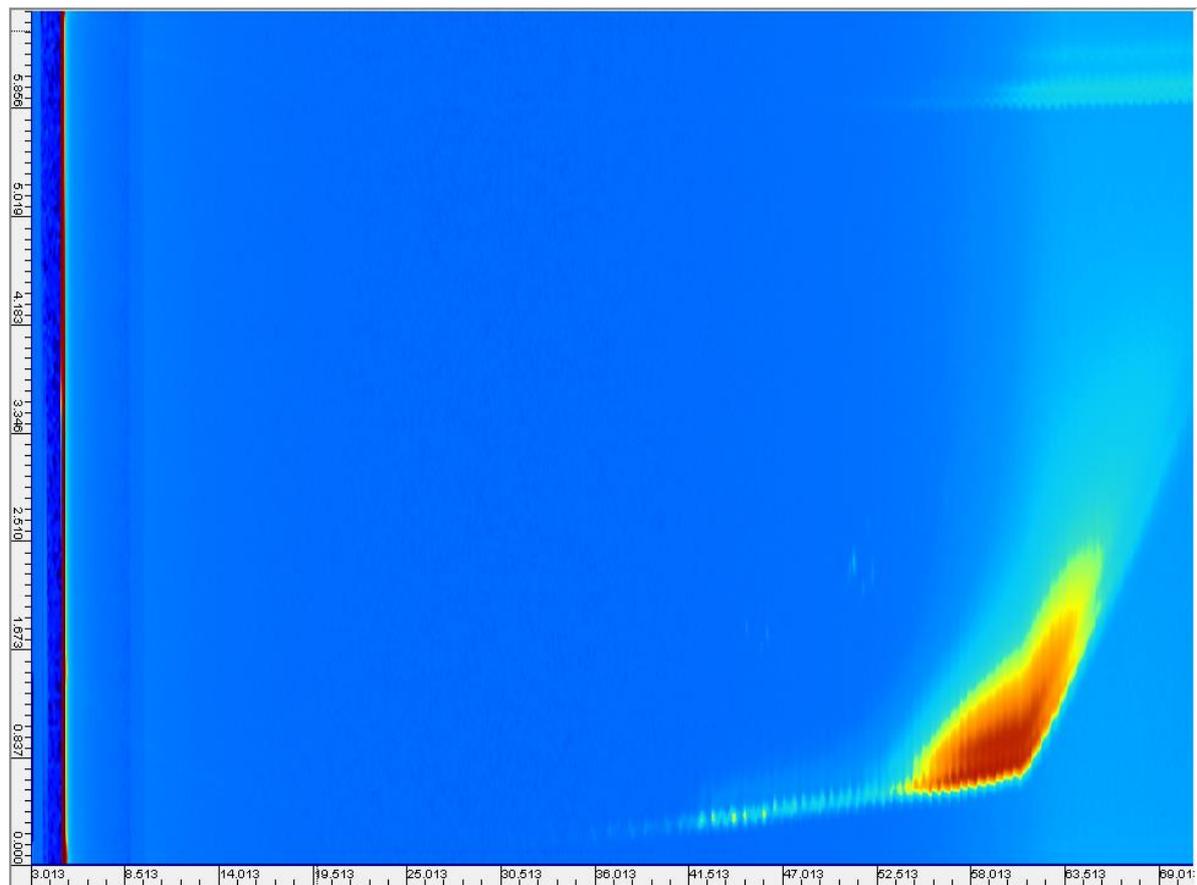
ベースオイル 1



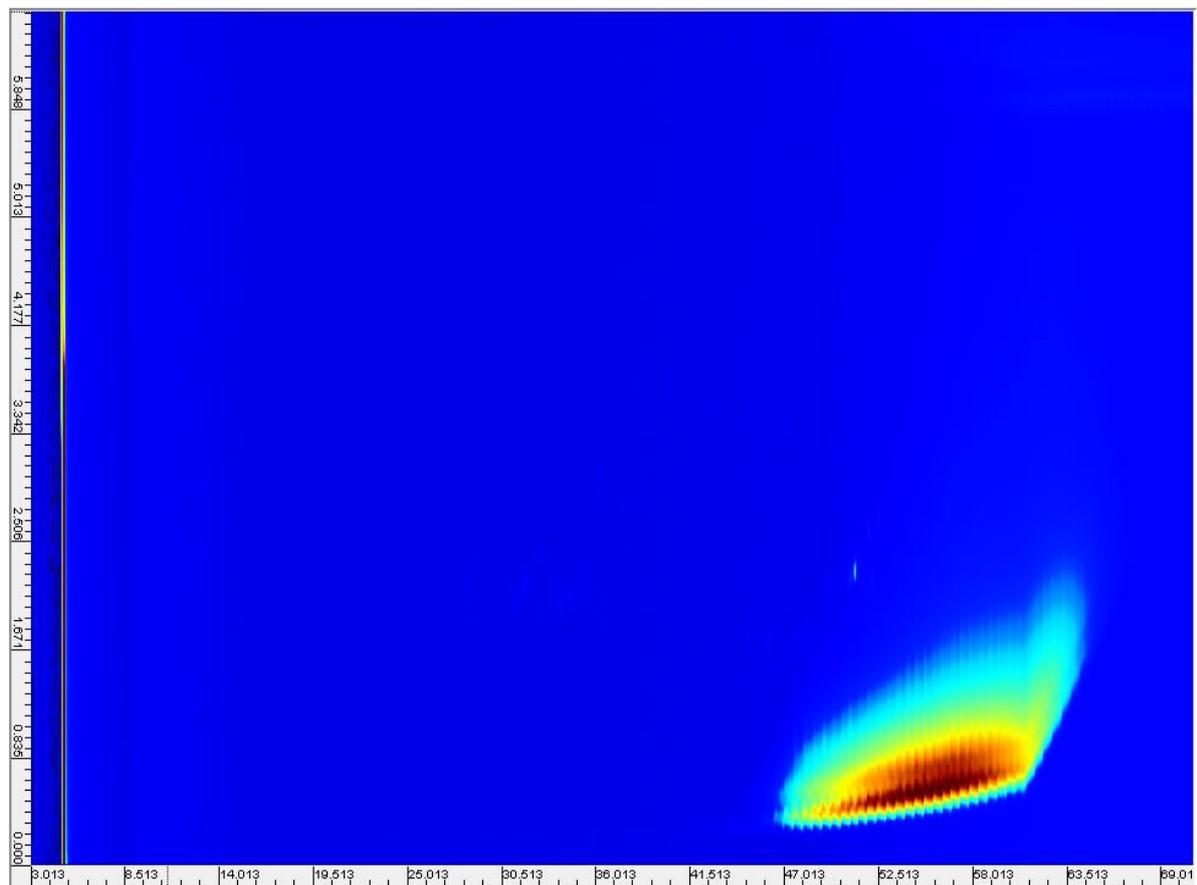
ベースオイル 2



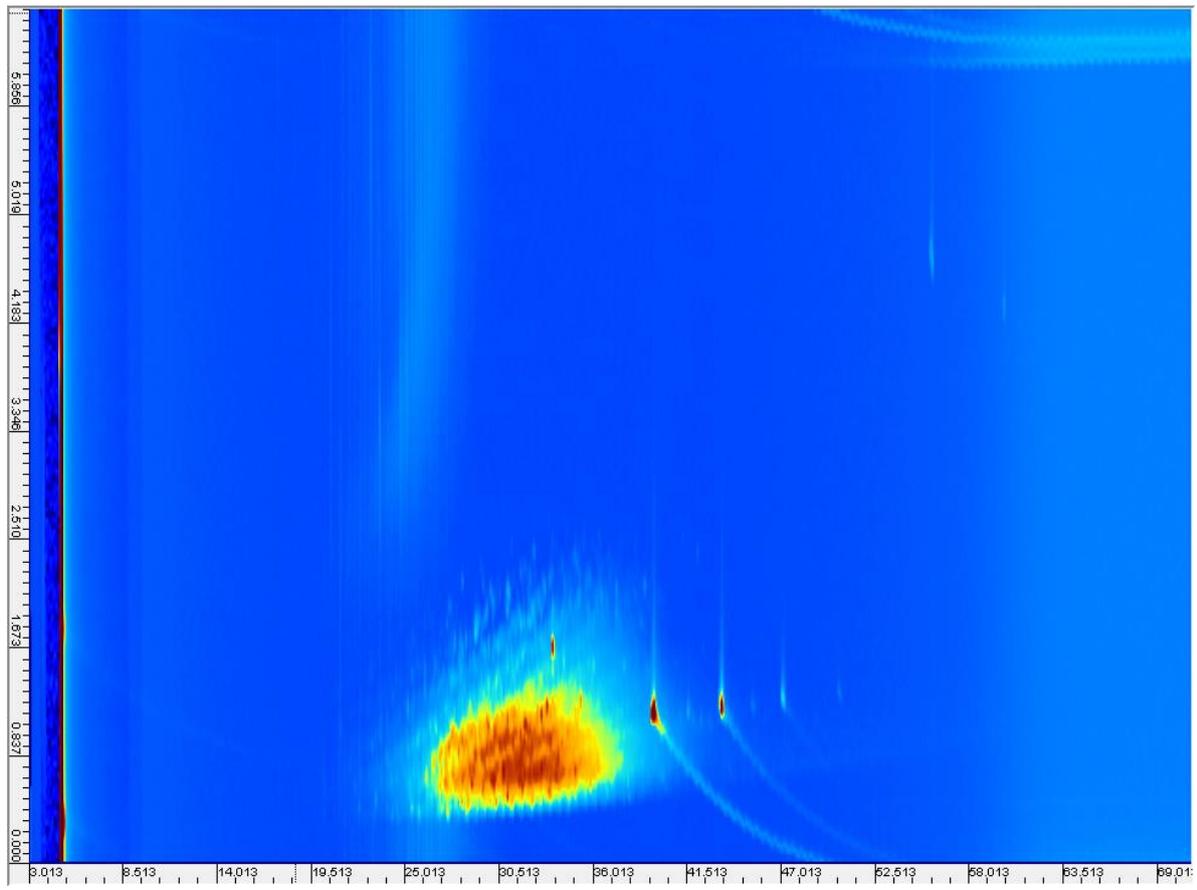
ベースオイル 3



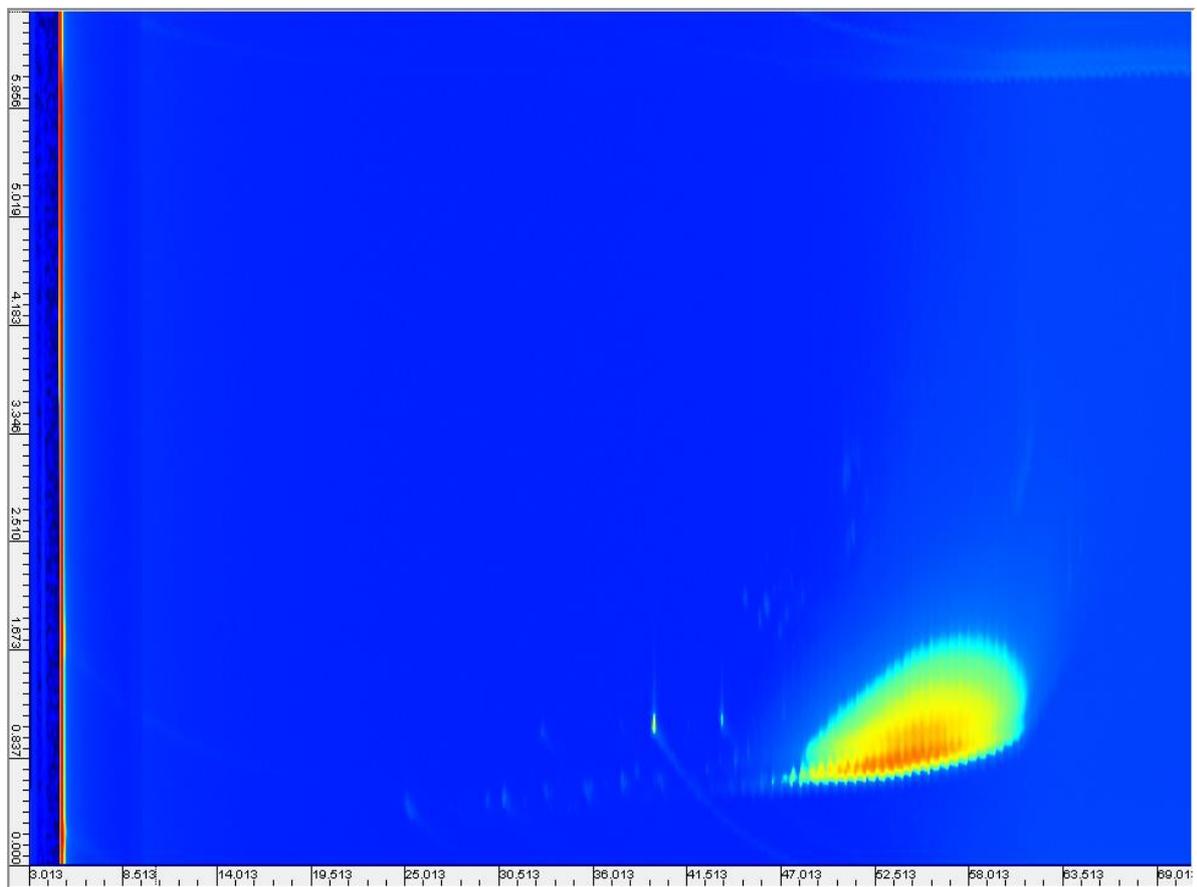
ベースオイル 4



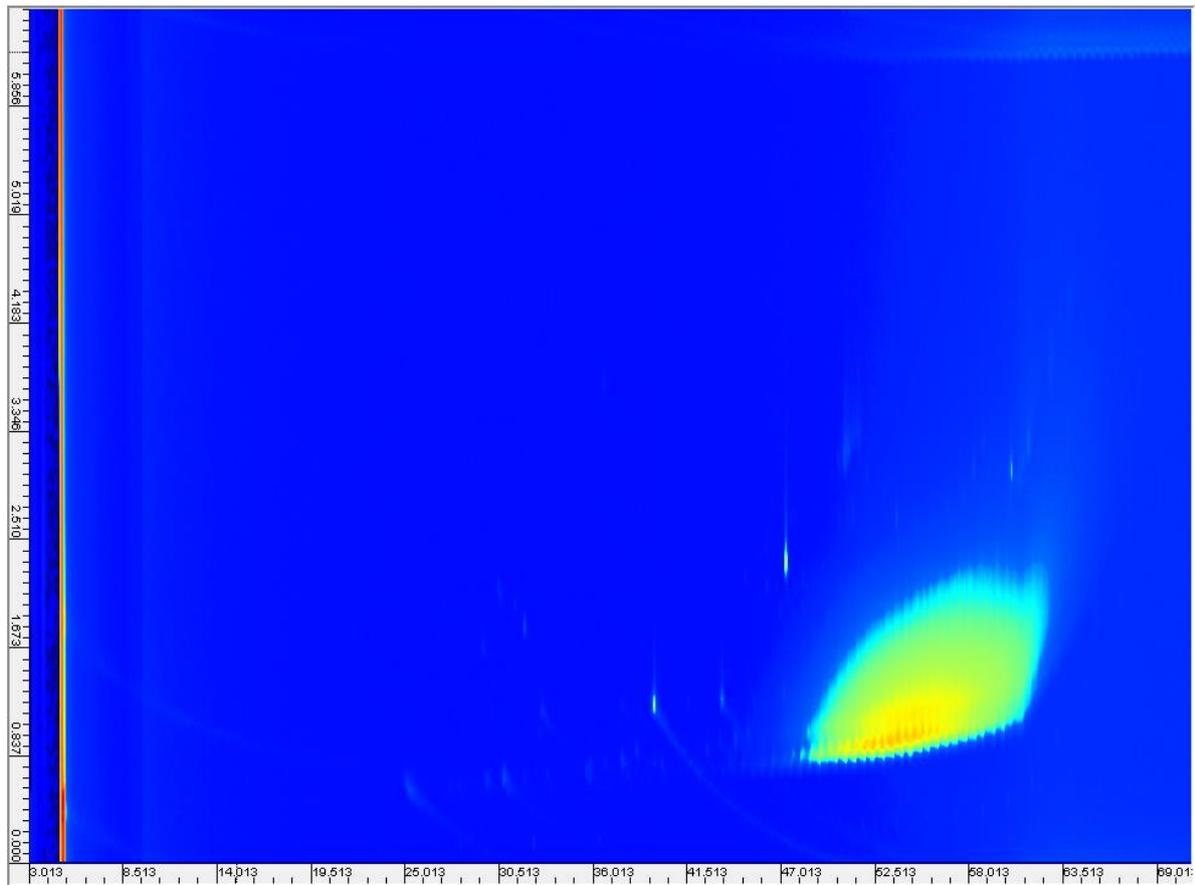
潤滑油製品 1



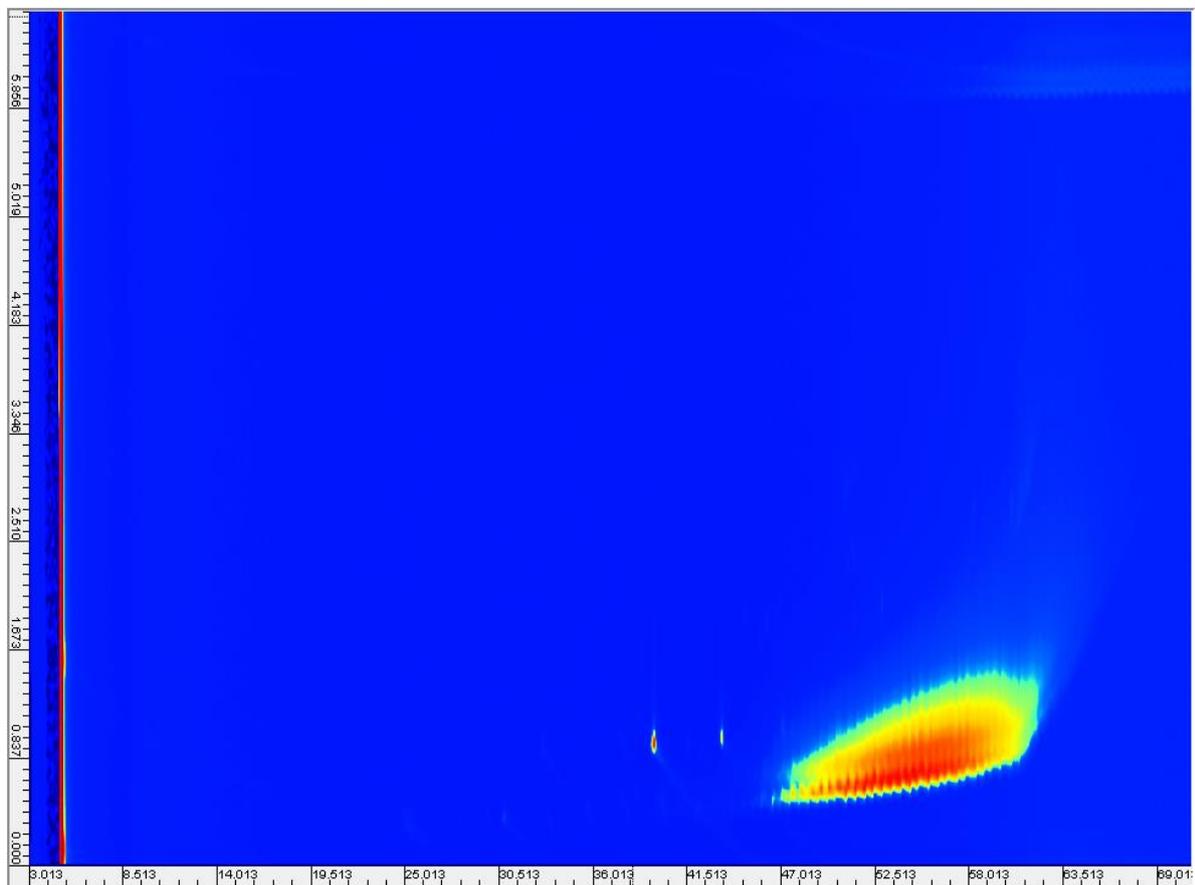
潤滑油製品 2



潤滑油製品 3



潤滑油製品 4



水分測定方法の比較

1. 背景及び目的

輸出入貨物の製品規格や商業スペックには「水分」の項目が入っていることが多い。これは海上輸送貨物を扱う上で海水のコンタミネーションの指標となったり、食品では水分は重要な成分のひとつであったり、あるいはカビや微生物の繁殖の指標となったりする。

当会分析センターでは様々な試料の水分を測定してきた。水分測定の手法は多岐に亘り、似たような貨物（商品）であっても測定方法が異なることがある。水分値は測定方法によって大きく相違することは珍しくないため、比較分析を行う場合は手法を厳密に合致させる必要がある。

本事業では、各種水分測定方法を整理し、その特徴をまとめた。

2. 測定方法の種類

- (1) 蒸留法
- (2) カールフィッシャー法（容量滴定法）
- (3) カールフィッシャー法（電量滴定法）
- (4) カールフィッシャー法（気化法）
- (5) 乾燥法
- (6) ガスクロ法
- (7) 赤外線吸収スペクトル法
- (8) 比重法（換算）
- (9) 水素化反応法（ $\text{CaH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CaO}$ ）
- (10) 凝固点法（フェノール，キシレン）
- (11) 屈折率法（アルコール）
- (12) 熱分析法（TG・DTA法）
- (13) 近赤外線法（髪の毛水分）
- (14) 溶媒混合法（ガソリン混合）
- (15) 溶媒添加法（試験管，顕微鏡，エマルジョン）
- (16) 露点法（ガス，気体中の水分を測定）

3. 水分試験の限界

各種水分測定方法には妨害要素があり、それらを考慮して使い分ける必要がある。特徴は表1の通り。

表1 各測定方法の特徴

測定法	項目	内容
1. 蒸留法	原理	水と溶媒を共沸させることで含有水分を系外に分離し、水分を測定する。溶媒は循環使用される。
	長所	うまく工夫すれば、固体でも液体でも測定可能である。
	短所	サンプルと溶媒、あわせて200 mlもの多量の液体を沸騰させる作業であるため、突沸などによって火災の危険性が常に懸念される。(水分が多いと突沸しやすい。)
	工夫	水分が多い場合、沸点が水に近いトルエンを共沸溶媒に使うと突沸しない。→キシレンに比べて沸点が低いいため、終点までに時間が掛かる。
	誤差	水冷コンデンサーに付着した水滴を上手く検水管に落とさないと、その分が誤差になる。
2. 乾燥法	原理	100℃以上に加熱して蒸発減量した分を水分として算出する。
	妨害	水以外の揮発性物質は全てプラスの誤差となる。
	対象	100℃付近で揮発性を有しない固形物が分析の対象とされる。また、DOPなどの液体ケミカルも稀に適用されることがある。
	誤差	温度によって分析結果が違うのはなぜか。秤量誤差の要因を考える。
	注意	分析規格を厳守する。
3. 屈折率，凝固点，比重密度	原理	液体試料に水が入ると屈折率や凝固点，密度が変化することから水分量を算出する。
	妨害	不純物が水とは限らない。あくまでも水であることを前提とした測定法である。
	誤差	不純物の種類による。
4. 熱分析法	原理	試料を加熱し，100℃までに蒸発減量した分を水分とする。TG（熱重量分析）だけでなくDTA（示差熱分析）も平行して測定することがベター。乾燥法と同じ原理だが，試料量が数mgでも測定可能。
	妨害	水に沸点が違いものは全て妨害する。
	長所	結晶水など，高温でないと脱離しない水の含有量も測定できる。
	誤差	測定精度が高くないため，有効桁数は1.5桁くらいに見ておいた方がよい。
5. ガスクロ法	原理	GC-TCD（熱伝導度検出器）で測定できる。
	対照	一般的にはガスサンプル（LPG，LNG）などが対照である。
	妨害	成分によっては水と同じRetention time に出現するものがある。
	精度	TCDで測定できる程度の水分量が対象であり，感度もそれに準じる。
6. 赤外線法 7. 近赤外線法	原理	赤外線法・近赤外線法はこれらの光を試料に当てると水分量に応じて光が吸収されることから，その吸収量から水分を算出する。
	妨害	水以外の物質で妨害を受ける可能性がある。
	対象	固体，液体に適用可能。
8. ガソリン混合試験（定性分析）	原理	水を含む試料にガソリンを添加すると濁りを生じるため水分の有無を判定することができる。
	対象	アルコール，ケトン，アルデヒド，酸など，比較的水を多く溶解する液体ケミカルが分析対象とされる。
	感度	100～数100 ppmの水分を検出できる。
9. 露点法	原理	気体を冷却したときに水蒸気が凝結して液体（水滴）になることを利用している。
	結果	水分含有量を表記するよりも，むしろ露点温度（析出温度）を表記することが多い。

4. 水分測定と解釈

前項に示した通り、各種測定方法においては長短があり、規格で定められていない試料においては特徴を十分に理解した上で手法を選択する必要がある。

なお、混入した水が化学反応によって失われてしまうケースもある。

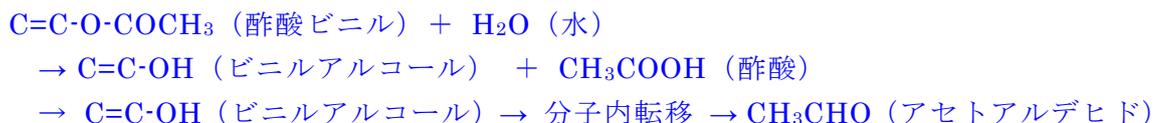
(1) 水と触れると反応する無機物

金属ナトリウムやカーバイドなどの消防法第3類危険物（禁水物質）は、水に触れただけで化学反応して、水を消費する。

- 1) 金属ナトリウム $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + 1/2 \text{H}_2\uparrow$ （水素ガスの発生，燃焼）
- 2) カルシウムカーバイド $\text{Ca}_2\text{C}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaOH} + \text{C}_2\text{H}_2\uparrow$ （可燃性アセチレンガス発生）
- 3) 水素化カルシウム $\text{CaH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} + 2\text{H}_2\uparrow$ （水素ガスの発生）

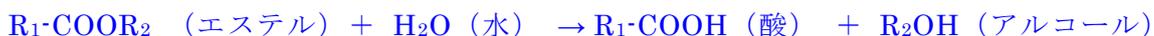
(2) 酢酸ビニルの加水分解

酢酸ビニルに水が混入すると加水分解反応してビニルアルコールと酢酸が生成する。すなわち、水が混入しても酢酸ビニルと反応して消費されるため水分は増加しないことになる。水に相当する分の酢酸およびアセトアルデヒドが生成される。（各，同モル数）



(3) エステル化合物の加水分解

酢酸ビニルと同様にエステル化合物は水と反応して酸とアルコールを生成し、水が消費されてしまうことがある。したがって、水が混入した場合には、水分測定だけでなく、酸価の測定を行い、化学反応による水の消費の有無を確認しておく必要がある。更に、必要に応じてアルコール分の測定を行う。



5. 乾燥法の比較

乾燥法は固形物の水分を測るために広く用いられる方法である。しかし、加熱温度が規格（試料）によって相違する。減圧法の採用や加熱温度・加熱時間・サンプル量などが異なるため、試験規格にしたがって試験する必要がある。試験条件が異なる結果は相互に比較することは出来ない。

表2 水分測定法（無機物）

[注] 2019年時点（最新版はWeb等で確認のこと）

JIS規格	温度	サンプル量	雰囲気	チェック（基本）	報告値	備考
JISM8082 銅製錬用銅スクラップ	105±5℃	1～5 kg	—	2時間毎	小数点以下 2位	—
JISM8083 銅、鉛及び亜鉛硫化精 鉱	105±5℃	1 kg 以上 2.5 kg 以上	空気, 不 活性ガ ス	最初乾燥=16時間 4時間毎	2位	※1
JISM8101 非鉄金属鉱石	105±5℃	1～5 kg	—	2時間毎	2位	—
JISM8102 粗銅地金	105～150℃	地金 4枚	—	2時間毎	2桁	—
JISM8108 クロム鉱石・マンガン 鉱石・鉄マンガン鉱石	105±5℃	5 kg or 1 kg 大口 N=4 小口 N=1/lot	—	1時間毎	2位(算術平 均 or 中央 値)	—
JISM8109 けい苦土ニッケル鉱石	105±5℃	1～5 kg	—	2時間毎	2位	—
JISM8705 鉄鉱石（ロット水分）	105±5℃	1～5 kg N=1 ~ 4/lot (規格に規 定)	—	4時間以上+1時 間 8 wt%以上は8時 間	2位	—
JISM8820 石炭類 コークス類	107℃ 120～200℃	0.6 kg 1 kg	—	1時間毎	2位	※2
JISZ7302-3 廃棄物固形化燃料	107±2℃	1 g（グラム）	—	1時間	2位	—

※1 酸化性・昇華性・揮散性・水和物などの性質の違いによって手法が規定されている。

※2 一段乾燥法と二段乾燥法とがある。全水分が 15 wt%以上は二段乾燥法を適用する。第一段階乾燥法は 40℃以下で行う（1 kg）。20℃/24時間以下、30℃/6時間以下、40℃/6時間以下

※3 表中記載の分析規格

- ① JISM8082 銅製錬用銅スクラップ—サンプリング，試料調製及び水分決定方法
- ② JISM8083 銅，鉛及び亜鉛硫化精鉱—サンプリング及び水分決定方法
- ③ JISM8101 非鉄金属鉱石のサンプリング，試料調製及び水分決定方法
- ④ JISM8102 粗銅地金—サンプリング方法及び水分測定方法
- ⑤ JISM8108 クロム鉱石・マンガン鉱石・鉄マンガン鉱石（サンプリング・試料調製方法・水分・粒度測定方法）
- ⑥ JISM8109 けい苦土ニッケル鉱石—サンプリング，試料調製及び水分決定方法
- ⑦ JISM8705 鉄鉱石—ロットの水分決定方法
- ⑧ JISM8820 石炭類及びコークス類—ロットの全水分測定方法
- ⑨ JISZ7302-3 廃棄物固形化燃料—第3部：水分試験方法

表3 水分測定法（その他）

[注] 2019年時点（最新版はWeb等で確認のこと）

分析規格	規格名	測定対象	乾燥条件	
			温度	乾燥時間
基準油脂分析法	水分（乾燥法）	植物かす	130±3℃	3時間
日本工業規格	JISK0068 化学製品の水分測定方法	固体試料	105±2℃	恒量
	JISP8127 紙及び板紙－水分試験方法	紙，板紙	105±2℃	30分以上 60分以上
	JISR3913 強化繊維製品の水分の試験方法	強化繊維	110±3℃	6時間
	JISZ7302-3 廃棄物固形化燃料－水分試験方法	廃棄物固形燃料	107±2℃	1時間
日本農林規格	農水告第1130号	煮干魚類	105℃	5時間
塩事業センター	海水総合研究所	塩	140℃	恒量
ICUMSA	国際砂糖分析統一委員会推奨法	砂糖	105℃	3時間
AOAC	Association of Official Analytical Chemists	植物	135±2℃	2時間
		穀物	130±3℃	1時間
		たばこ	99.5±5℃	3時間
PORIM 積地での分析方法	PORIM p5.2 (1995) 現マレーシアパームオイル委員会（MPOB） 旧マレーシアパームオイル研究所（PORIM）	パームカーネル	103±2℃	4時間

上表の通り，乾燥法による水分測定については分析規格や対象物質によって乾燥条件が異なり，統一されていない。加熱温度と乾燥時間が相違するのはサンプル中に親水性・潮解性物質が含まれていたり，油に覆われていると水が蒸散し難かったり，時間が掛かるため，それを考慮して設定されたものである。

6. 測定方法の違い（バイオマス）

10数年前，まだ国内でバイオマス燃料があまり普及していなかった頃にバイオチップの水分を測定した。乾燥法で実施したが，前項の通り加熱温度は試料によって様々であることから，当時規格のなかったバイオチップに関して，加熱温度を検討した。その際，化学的に水（H₂O）とのみ反応するKF法と比較したので，ここに公開する。

6-1 乾燥法とKF法の違い

乾燥法（105℃）による水分値が，バイオチップの水分を的確に捉えているものであるかを確認するため，併行してカールフィッシャー法（KF法）による水分測定を行い比較した。なお，乾燥法は，サンプルを加熱（105℃）して蒸発成分の量を以って水分と見なす分析手法であり，KF法は化学反応によって水分を測定する手法である。

分析結果から得られた所見は以下の通りである。（表4，図1）

- (1) 第1保管区域のバイオチップは乾燥法よりKF法での水分値が高くなっているが，第2保管区域試料ではその関係が逆になっている。分析方法による水分量の違いは明確ではない。

表4 乾燥法とKF法の測定値

試料	分析回数	乾燥法 @105℃	KF法 @190℃
第1保管区域	1回目	4.7	5.2
	2回目	4.9	4.9
	3回目	4.6	5.0
	4回目	4.7	4.8
	5回目	4.7	4.9
	平均値	4.7	5.0
第2保管区域	1回目	5.3	4.9
	2回目	5.3	4.2
	3回目	5.0	4.4
	4回目	4.9	4.7
	5回目	5.1	4.5
	平均値	4.9	4.7

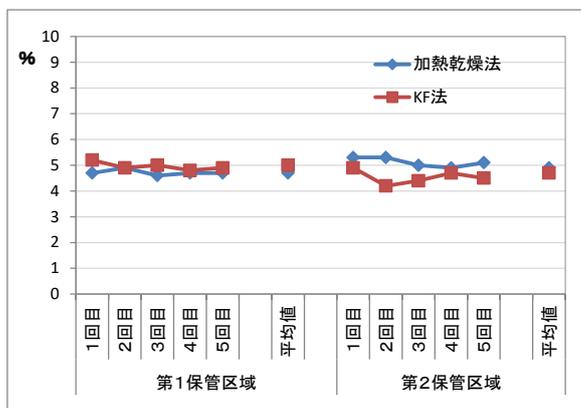


図1 乾燥法とKF法の測定値

- (2) 統計的手法（平均値の差の検定）による検定を行ったが、各試料とも分析方法の違いによる水分量に「有意差は認められない」と判定された。
- (3) すなわち、バイオチップの乾燥法（105℃）による水分の測定については、化学的手法（KF法）とほぼ同等の結果が得られた。

6-2 乾燥温度による水分測定値の変化

「乾燥法」と「簡易水分計」による水分測定値について、乾燥温度が及ぼす水分値への影響を明らかにするため、乾燥温度を変えてそれぞれの手法で水分を測定した。簡易水分計はKett社製の赤外線加熱して水分を測定する装置である。港湾荷役現場でも測定できる方法であるため、簡易水分計として用いられている。

測定結果から明らかとなった事項は以下の通り。（表5，図2）

- (1) 簡易水分計による水分値は、加熱温度に大きく影響を受け、103℃=4.6 wt%，105℃=5.0 wt%，107℃=5.5 wt%と2℃の違いでも水分値には差異が生じている。
- (2) 統計的手法「平均値の差の検定」による解析によって、103℃と105℃では「差がある」と判定され、105℃と107℃では「差がない」と判定された。
- (3) 乾燥法による水分値は103℃=4.55 wt%，105℃=4.67 wt%，107℃=4.62 wt%となっており、加熱温度の違いが分析結果に大きく影響しておらず、ほぼ同等の分析結果となっている。
- (4) 簡易水分計と乾燥法を比較すると、103℃での測定が両者の結果に差が生じていない。更にKF法との整合性を考えると、103℃の加熱温度での測定が化学的にも最も合理性があるものと判断された。
- (5) 130℃での測定結果については、両手法ともに水分値は明らかに高値を示しており、且つ、手法の違いが水分値に大きな差異となって現れている。すなわち、簡易水分計を乾燥法の代替手法として適用するにおいては、130℃ほどの高温で測定することには問題がある。更にこの結果は130℃での測定が化学的手法のKF法とも大きく相違することを示すものであり、130℃測定には合理性がない。

表5 簡易水分計と乾燥法の測定値

試料	分析回数	簡易水分計				乾燥法			
		103℃	105℃	107℃	130℃	103℃	105℃	107℃	130℃
第1保管区域	1回目	4.3	4.7	4.8	6.4	4.55	4.58	4.57	5.05
	2回目	4.7	5.0	5.2	6.5	4.60	4.60	4.66	5.00
	3回目	5.0	5.3	5.4	6.0	4.59	4.63	4.62	4.84
	4回目	4.6	5.1	6.1	6.2	4.52	4.72	4.62	5.08
	5回目	4.5	5.1	5.9	6.8	4.66	4.76	4.67	5.15
	6回目	—	—	—	—	4.48	4.69	4.61	5.28
	7回目	—	—	—	—	4.45	4.73	4.60	5.23
	平均	4.6	5.0	5.5	6.4	4.55	4.67	4.62	5.09
標準偏差	0.23	0.20	0.47	0.27	0.07	0.06	0.03	0.14	

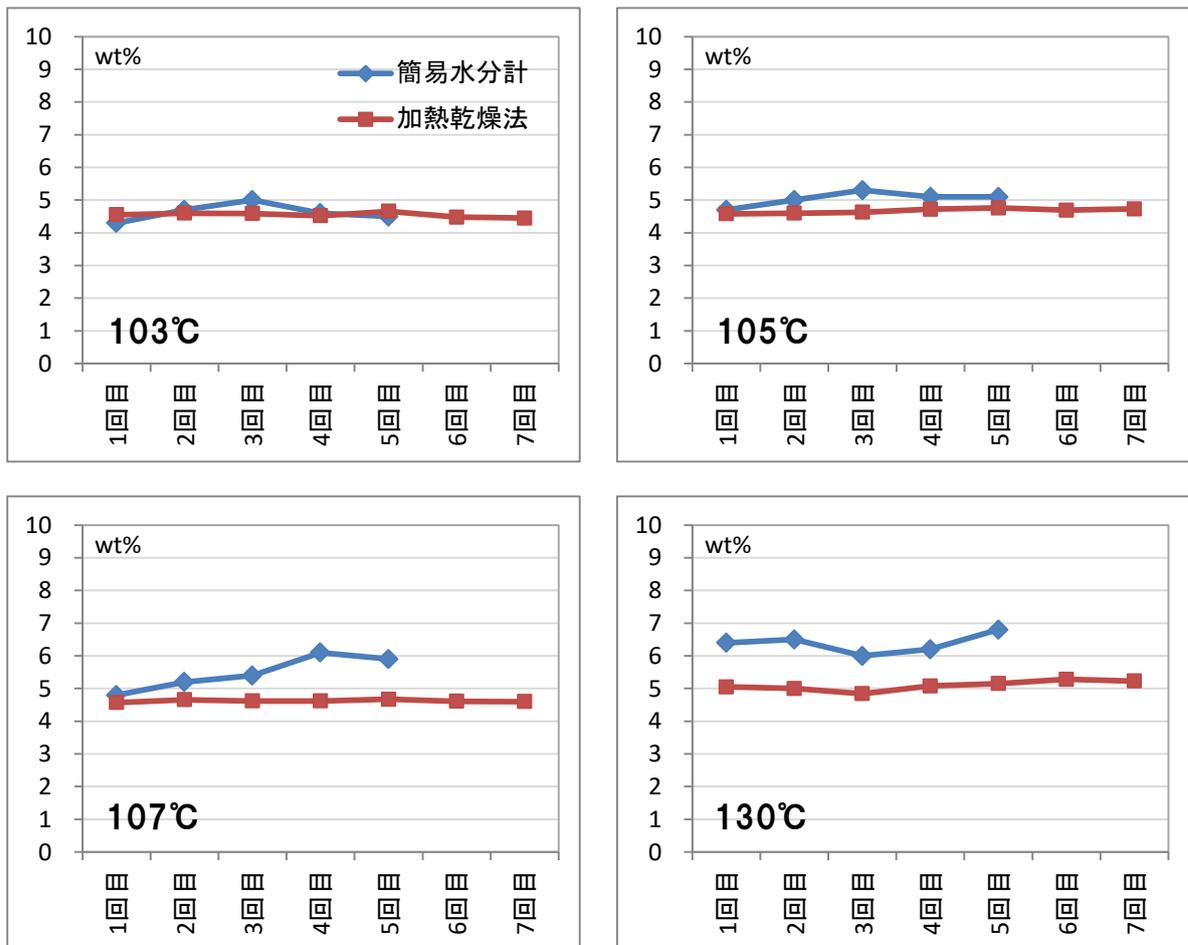


図2 簡易水分計と乾燥法の測定値

6-3 まとめ

以上の水分測定に関する内容を整理すると以下の通りである。(バイオマスに限る)

- (1) 105°Cでの乾燥法とKF法での水分測定値は同等である。
- (2) 乾燥法で適用した温度、103°C、105°C及び107°Cの中では、103°Cでの測定値が乾燥法と簡易水分計で最も差異がなく同等の値である。
- (3) 簡易水分計と乾燥法による分析値は、加熱温度が高くなるに従って、次第に分析値の差が大きくなる。(分析値の差：103°C < 105°C < 107°C < 130°C)
- (4) すなわち、「KF法水分値 (化学的手法)」「103°C乾燥法」及び「103°C簡易水分計」で測定した水分量は同等である。

以上の確認事項から、化学的には103°C加熱条件が乾燥法及びKF水分法において同等の値が得られ、103°C加熱条件での水分測定には妥当性がある。

以上

重油抽出成分（油分・アスファルテン・ワックス）の比較

1. 背景及び目的

2020年1月のから船舶燃料SO_x規制の強化⁴が始まり、従来の重油（硫黄分濃度3wt%）とは製造方法や基材が異なる低硫黄重油（硫黄分濃度0.3wt%以下、VLSFO）が使用されるようになってきた。それに伴い近年、重油と一言で言ってもその性状や含有成分が変わってきている。

燃料油として使用するにはスラッジの生成は避けなくてはならない。これまでスラッジの原因になり得る成分はアスファルテンとワックスであり、重油に元来含まれるアスファルテンは異油種との混油や長期保管によって、ワックス分は温度低下で析出しスラッジ化する成分として知られている。

そこで、海外品及び日本国内の製油所の異なる重油（低硫黄重油及び高硫黄重油、等）について、油分、アスファルテン分及びWAX分を抽出し、油種の違いによる各構成成分の特徴を比較することにした。

2. 測定項目

(1) 油分

サンプルを二硫化炭素に溶解し、ガスクロマトグラフィ分析を行った。

(2) アスファルテン

IP143法にて分離抽出したアスファルテン溶液を窒素ブロー乾燥と空気ブロー乾燥で溶剤を除去し、残ったアスファルテンについて赤外線吸収スペクトル分析及びGPC分析⁵を行った。

アスファルテンの赤外線吸収スペクトルは、窒素ブロー乾燥と空気ブロー乾燥の場合とで吸収ピークに差異が生じる場合がある（特に1740cm⁻¹付近の吸収帯）。今年度採取したデータでは、窒素ブロー乾燥の場合のスペクトルデータが少なく、また、乾燥方法の違いによるスペクトルの比較ができていないので空気ブロー乾燥の場合のみ記載した。（窒素ブロー乾燥のデータは次年度以降に掲載予定）

一般的にGPC分析は溶質とカラム充填剤との間に分子間力が働かないことを前提とした分離分析である。アスファルテンは縮合多環芳香族であり、充填剤との間で分子間相互作用が生じる可能性がある（保持時間が遅れる→低分子量領域にピークが出現してしまう）。一方、極性化合物は排除効果によって保持時間が早まる可能性がある（→高分子量領域にピークが出現）。したがって、本分析におけるGPCの溶出曲線は分子量そのものを測定するためでなく、溶出曲線を相対的に比較することを目的として測定した。

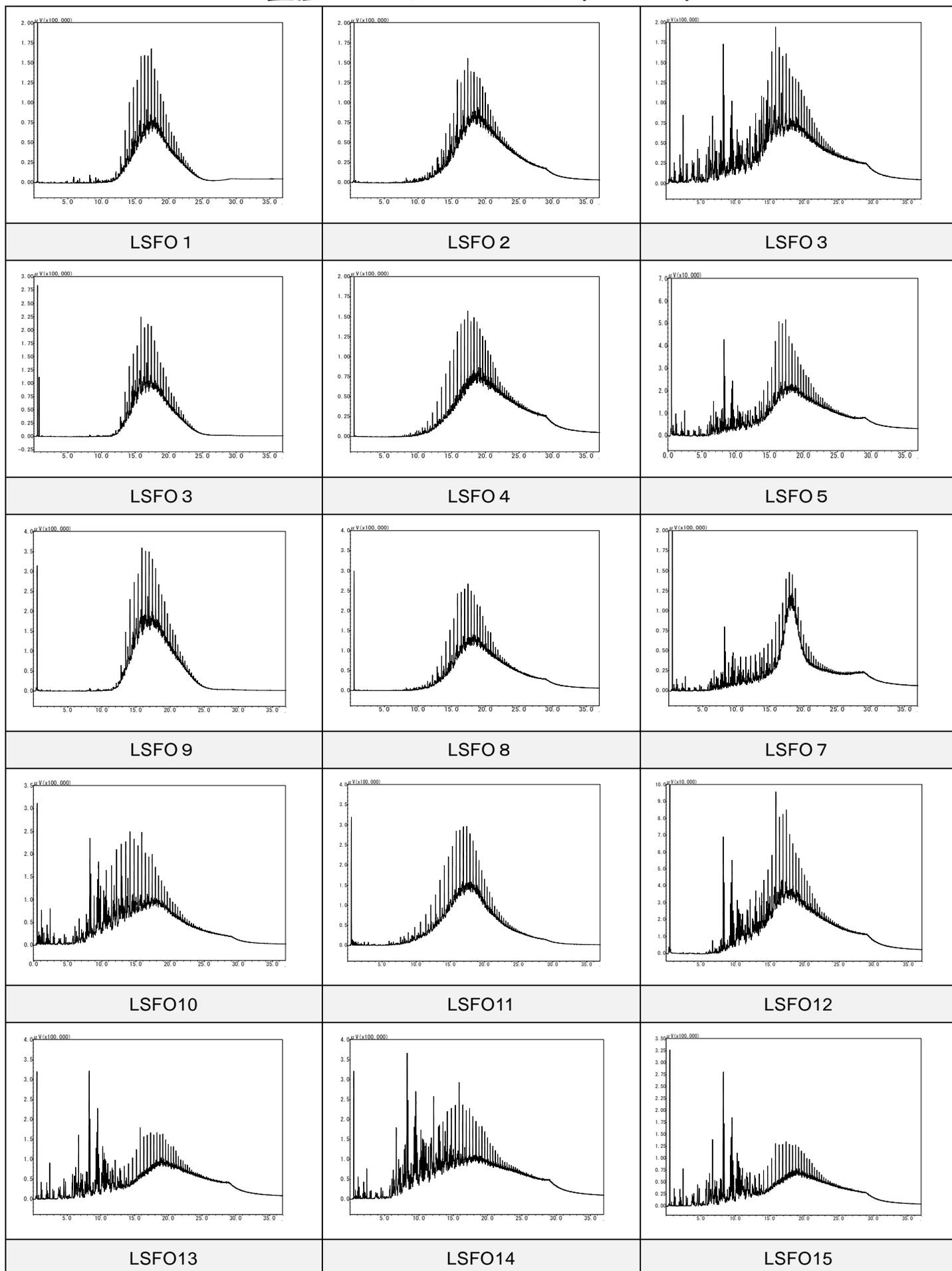
(3) WAX分

JIS K 2601で分離したWAX分について高温ガスクロマトグラフィ分析によって分子量分布を測定した。

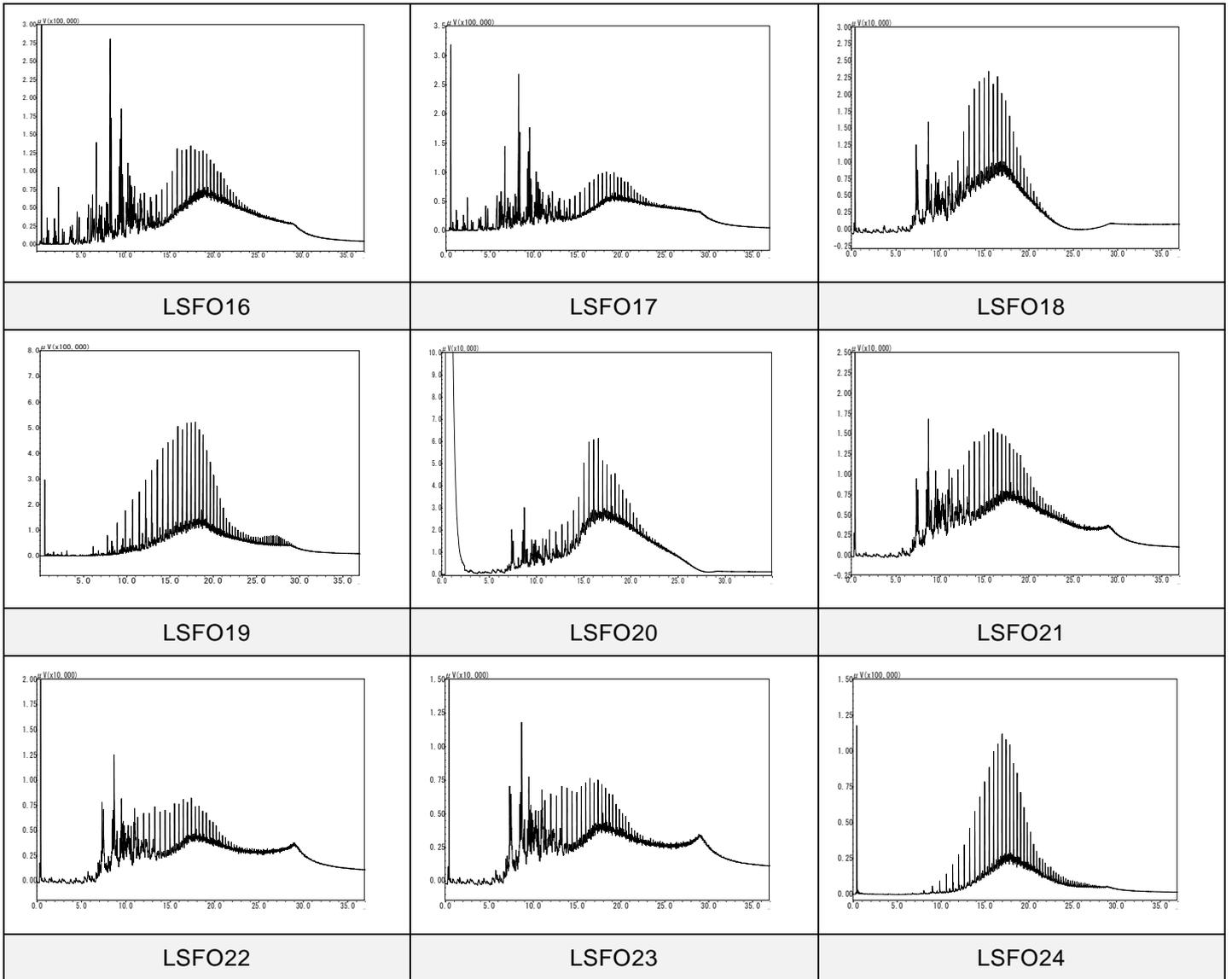
⁴ 船舶の燃料油に含まれる硫黄分の濃度を従来の3.5%以下から0.5%以下とすることを義務付けた国際規制（SO_x規制）のこと。本規制は、硫黄酸化物（SO_x）と粒子状物質による人の健康や大気環境への影響を低減することが目的であり、国際海事機関（IMO）で規定されている。本規制への対応策には低硫黄燃料油（適合燃料油）の使用、液化天然ガス（LNG）など硫黄分を含まない代替燃料の使用や排ガス脱硫装置（スクラバー）の船舶への設置などがあるが、コスト面から多くの船舶が適合燃料での対応を選択している。

⁵ GPC法（Gel Permeation Chromatography）サイズ排除クロマトグラフィー、分析条件の詳細は後項に記載した。

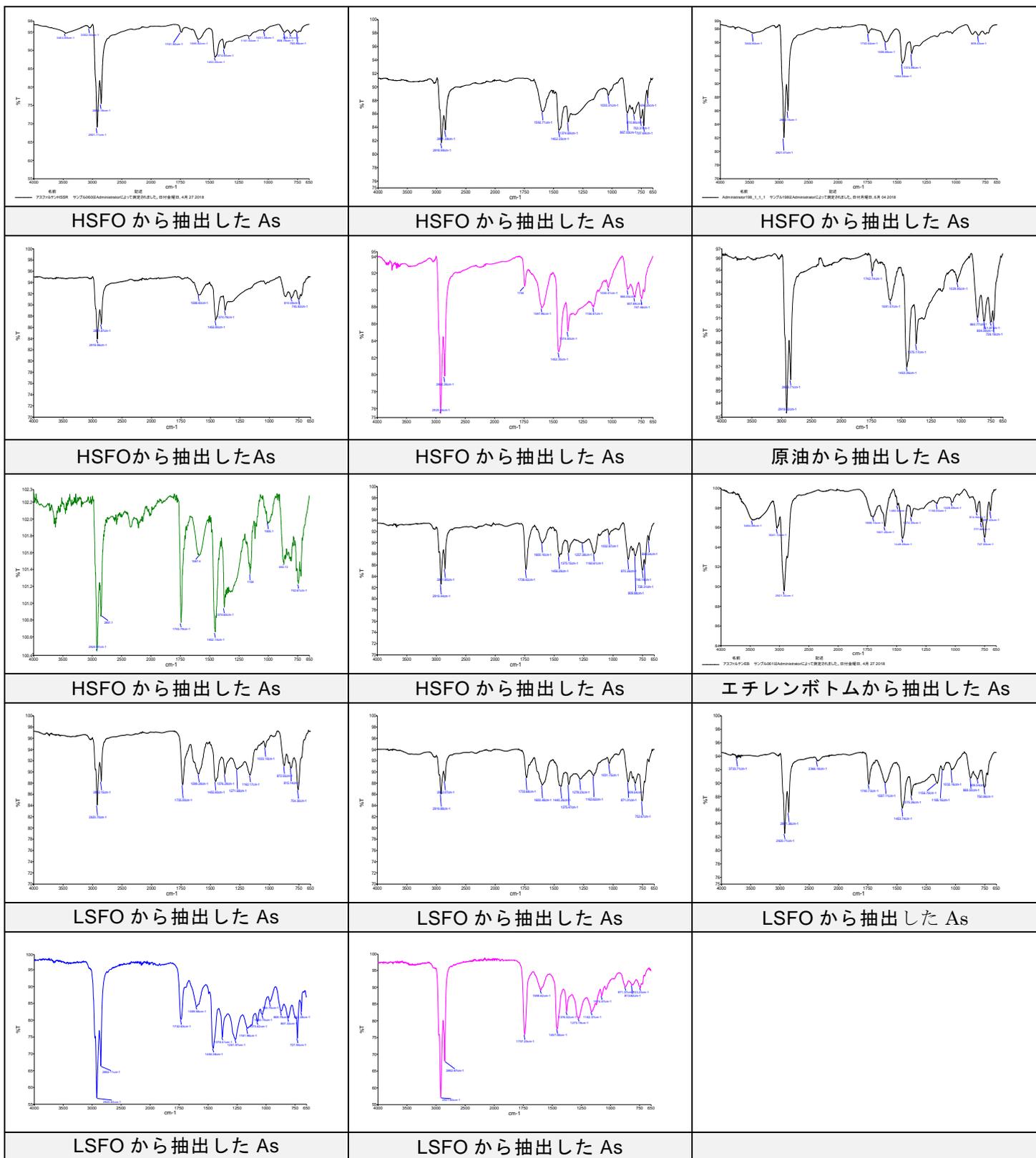
重油のGCフローファイル (GC-FID)



重油のGCプロファイル (GC-FID)



抽出したアスファルテンの赤外線吸収スペクトル（空気フロー乾燥）



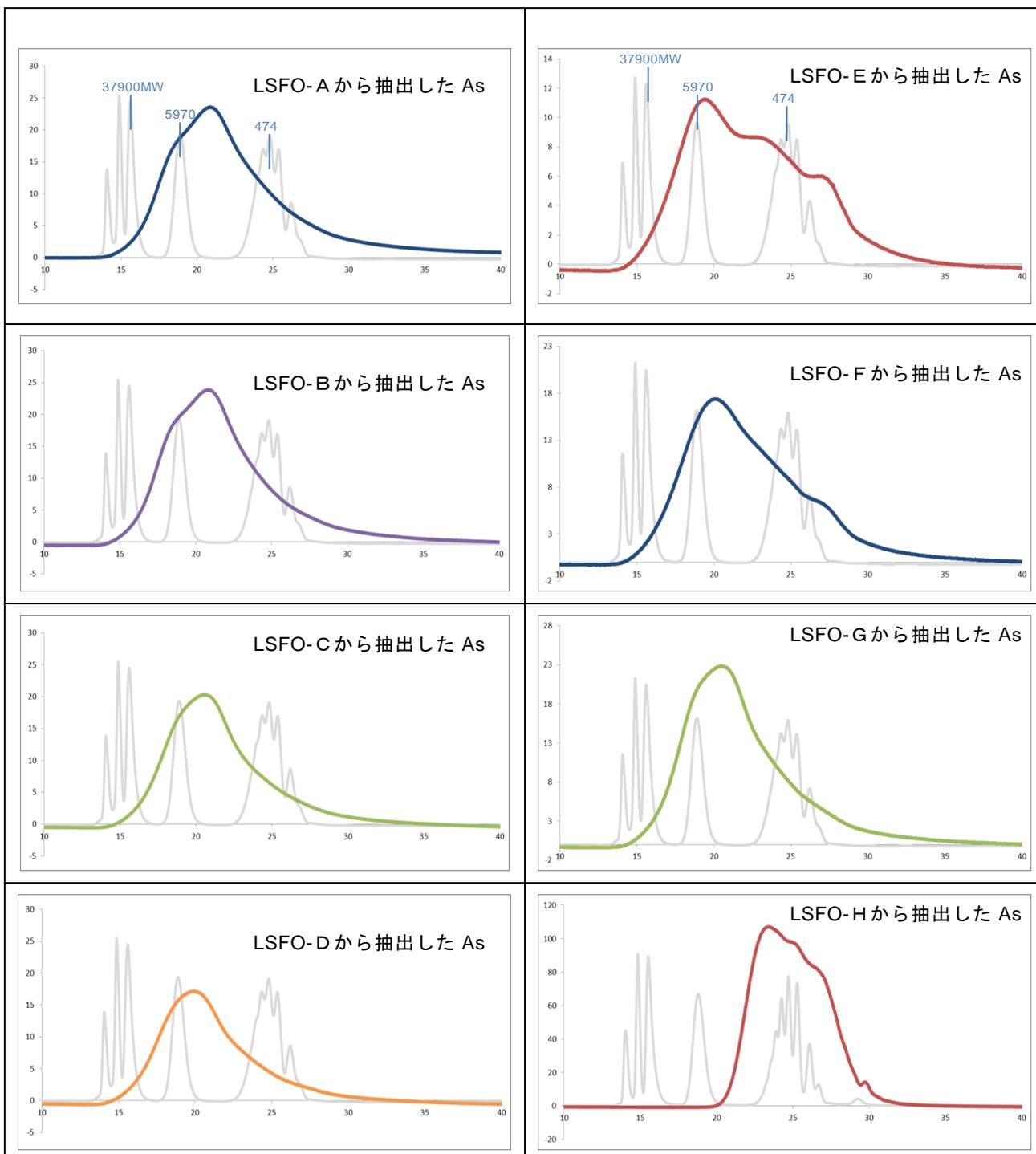
重油から抽出したアスファルテン (As) の GPC 溶出曲線

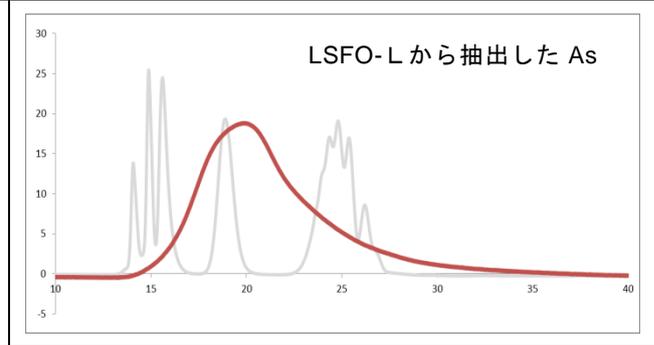
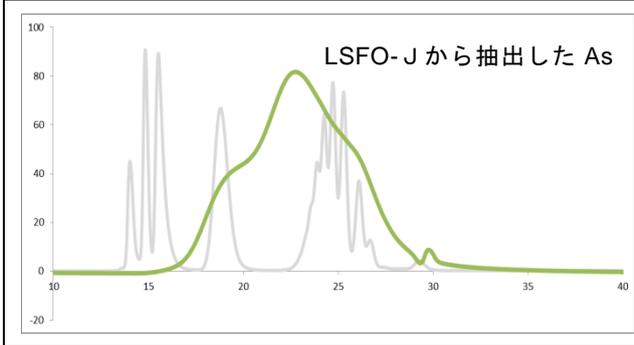
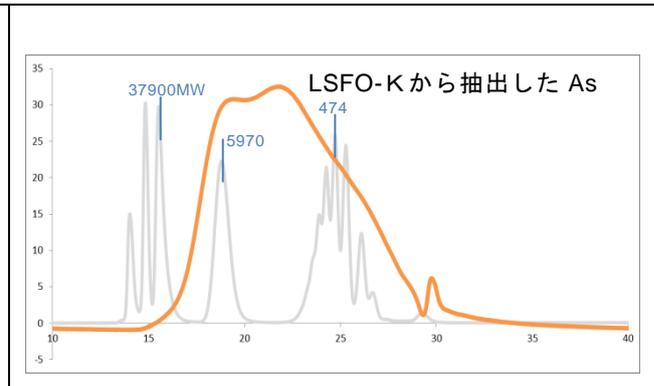
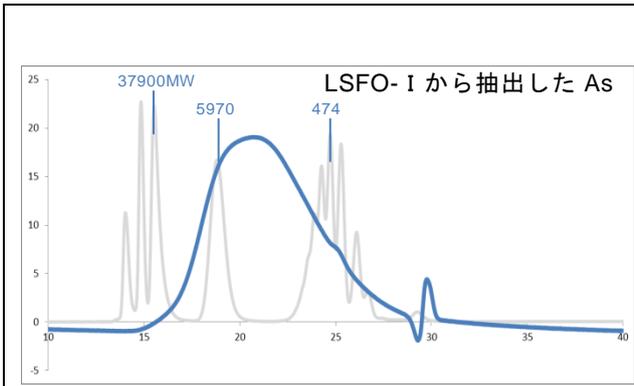
《分析条件》

- カラム担体： スチレンジビニルベンゼン共重合体（充填剤）
- 溶離液： クロロホルム
- カラム温度： 40℃
- 標準物質： ポリスチレン分子量分布標準（図内グレーライン） ※アスファルテン標準は市販品なし
- 検出器： PDA（モニター波長／245 nm, 350 nm, 400 nm）
- サンプル調製： IP143 法によって分離したアスファルテンをクロロホルムに溶解した。
- 備考

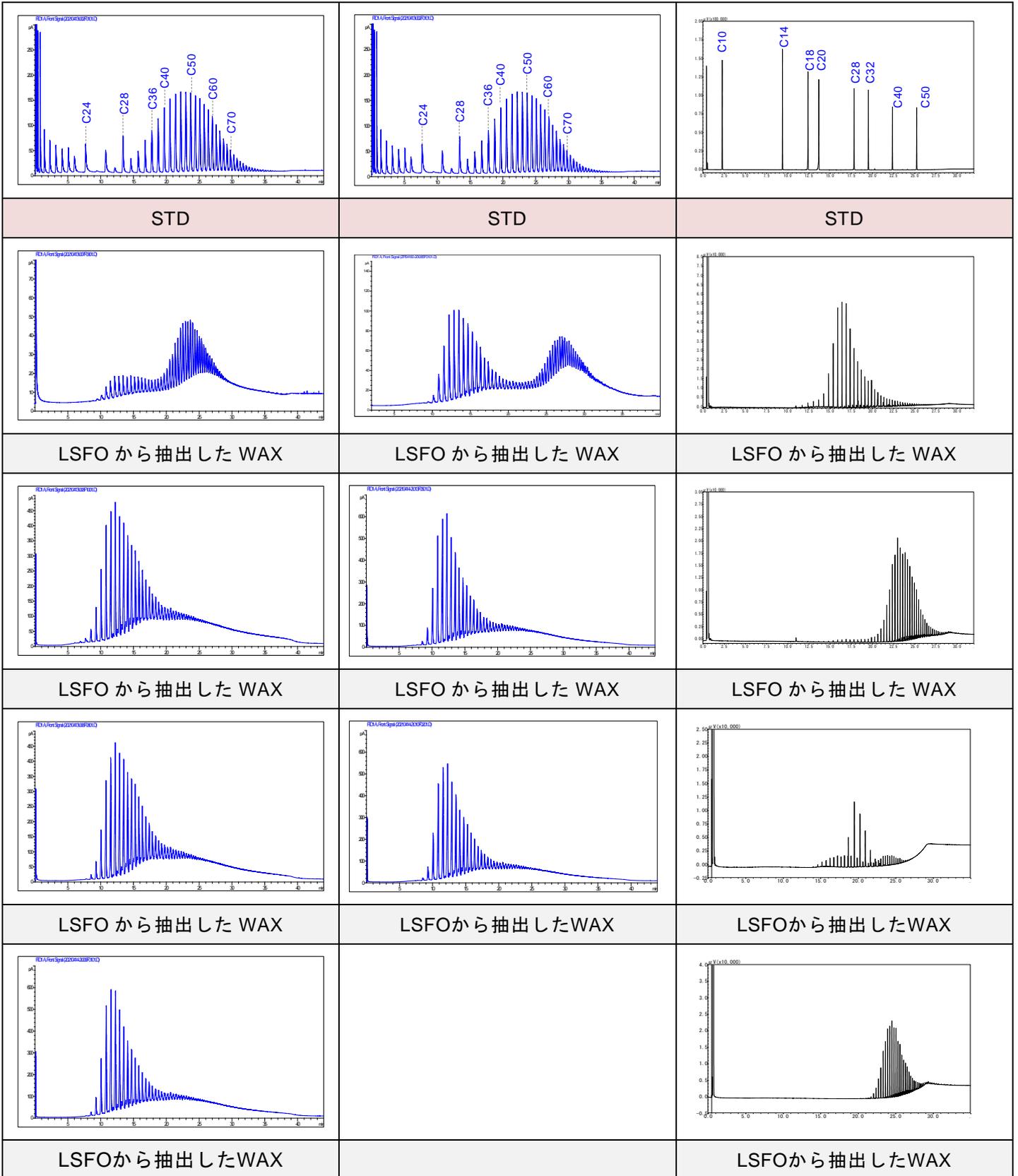
GPC 分析は溶質とカラム充填剤との間に分子間力が働かないことを前提とした分離分析である。アスファルテンは縮合多環芳香族であり、充填剤との間で分子間相互作用が生じる可能性がある（保持時間が遅れる→低分子量領域にピークが出現してしまう）。

一方、極性化合物は排除効果によって保持時間が早まる可能性がある（→高分子量）。したがって、本分析における GPC の溶出曲線は分子量そのものを測定するためでなく、溶出曲線を相対的に比較することを目的として測定した。





抽出した WAX 分の分子量分布



ポリウレタン樹脂中のウレタン結合の加熱劣化

ポリウレタンはウレタン結合を含むポリマーの総称であり、水酸基を有する長鎖ポリオール、ジイソシアネート及び鎖延長剤（硬化剤）・架橋剤等で構成されている。これら原料の組み合わせによってゴムのような柔軟性を有するものから、硬くて強靱なものまで作られている。（表1, 2）

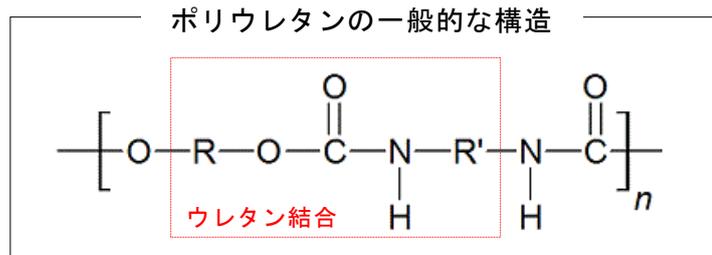


表1 ポリウレタンの原料

分類	代表的な原料
長鎖ジオール	<ul style="list-style-type: none"> ・ポリブチレンアジペート ・ポリエチレンアジペート ・カプロラクトン ・ポリプロピレングリコール ・ポリテトラメチレングリコール など
ジイソシアネート	<ul style="list-style-type: none"> ●芳香族 ・4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI） ・トリレンジイソシアネート（TDI） ●脂環族 ・1,1'-メチレンビス（4-イソシアネートシクロヘキサン）（水添MDI） ●脂肪族 ・ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI） など
鎖延長剤（硬化剤） 架橋剤	<ul style="list-style-type: none"> ・低分子グリコール ・ジアミン など
その他添加剤	<ul style="list-style-type: none"> ・酸化防止剤 ・紫外線吸収剤 ・界面活性剤 ・加水分解防止剤 など

表2 一般的なポリウレタンの性質および用途

優れている点	用途 ⁶
<ul style="list-style-type: none"> ・柔軟性 ・弾性 ・低温特性 ・耐摩耗性 ・耐衝撃性 ・耐油性 ・染色性 など 	<ul style="list-style-type: none"> ●フォーム ・家具、寝具、自動車シート、雑貨 ・緩衝剤、遮音材 ・断熱材、建材、構造材 ●エラストマー ・自動車内外装 ・スポーツ、レジャー用品 ・工業材料、医用、靴 ●塗料、コーティング、接着剤 ●繊維、皮革 ●床材、アスレチック材 ●シーラント、コーキング など

⁶ 抜粋元：岩田敬治 編「ポリウレタン樹脂 ハンドブック」（1991）日刊工業

ポリウレタンの用途は幅広く、さまざまな場面で使用されている。その一方で、他の一般的なポリマーとは異なり、安定なポリマーとは言い難い。ポリウレタンは自然環境下、あるいは使用環境によっては、亀裂、着色、強度の低下など、物理的・化学的劣化が生じ易い素材である。ポリウレタンの劣化には化学的な要因と物理的な要因がある。(表3)

表3 ポリウレタンの劣化要因

分類	劣化要因 ¹
化学的な要因	① 大気中の酸素・オゾンによる酸化劣化 ② 紫外線による構造的な化学変化 ③ 水による加水分解 ④ 熱による構造的な化学的变化 など
物理的な要因	① 熱による機械的破壊 ② 膨張、収縮によるクリープ負荷 など

表4 ポリウレタンの環境劣化原因

分類 ¹
<ul style="list-style-type: none"> ・熱 (酸化) ・光 (酸化) ・オゾン ・水分 (加水分解) ・油, 溶剤 ・微生物分解 ・放射線 ・応力

ポリウレタンは自然環境下、あるいは使用環境によって劣化し、その原因は主に表4に示すものがあり、これらが複合的に作用することが知られている。

そこで、今回は熱劣化に着目して、ポリウレタンの熱による劣化の影響について赤外線吸収スペクトル⁷ (FT-IR) を用いて検討した。

【分析条件】

- ・分析試料：ポリウレタン樹脂 (TDI + PPG 系ポリウレタン⁸の新品と加熱劣化品)
- ・加熱条件：50℃・100℃・150℃の温度で3日間
- ・分析装置：FT-IR (ATR 法)

【分析結果】

加熱前後のポリウレタンの赤外線吸収スペクトルを図1に示す。ポリウレタンの構造のうち、熱による影響が現れる 1700 cm⁻¹ 付近のピークに着目した。

- ① 加熱によって 1700 cm⁻¹ 付近 (ウレタン結合) のピーク強度が弱くなった。
- ② また、加熱温度が高いほどピーク強度が弱くなる。
- ③ これは熱による影響を受けて、耐熱性の低いウレタン結合が分解したことを示している。

(2) まとめ

ポリウレタンは熱による劣化の影響を受けると、ウレタン結合に関わるピークが変化する。新品と加熱劣化品の IR スペクトルの比較だけでも、熱による影響を推測することができた。

なお、ポリウレタンの熱劣化の確認のために、熱分解-ガスクロマトグラフ質量分析なども併せて行うことで、より詳細な解析が可能となる。

⁷ FT-IR 分析は、対象物質に赤外光を当てて得られた赤外吸収スペクトルから原子団や官能基を特定する方法である。ポリマーの特定の他、熱分解反応の過程を比較することも可能である。

⁸ TDI：トリレンジイソシアネート、PPG：ポリプロピレングリコール

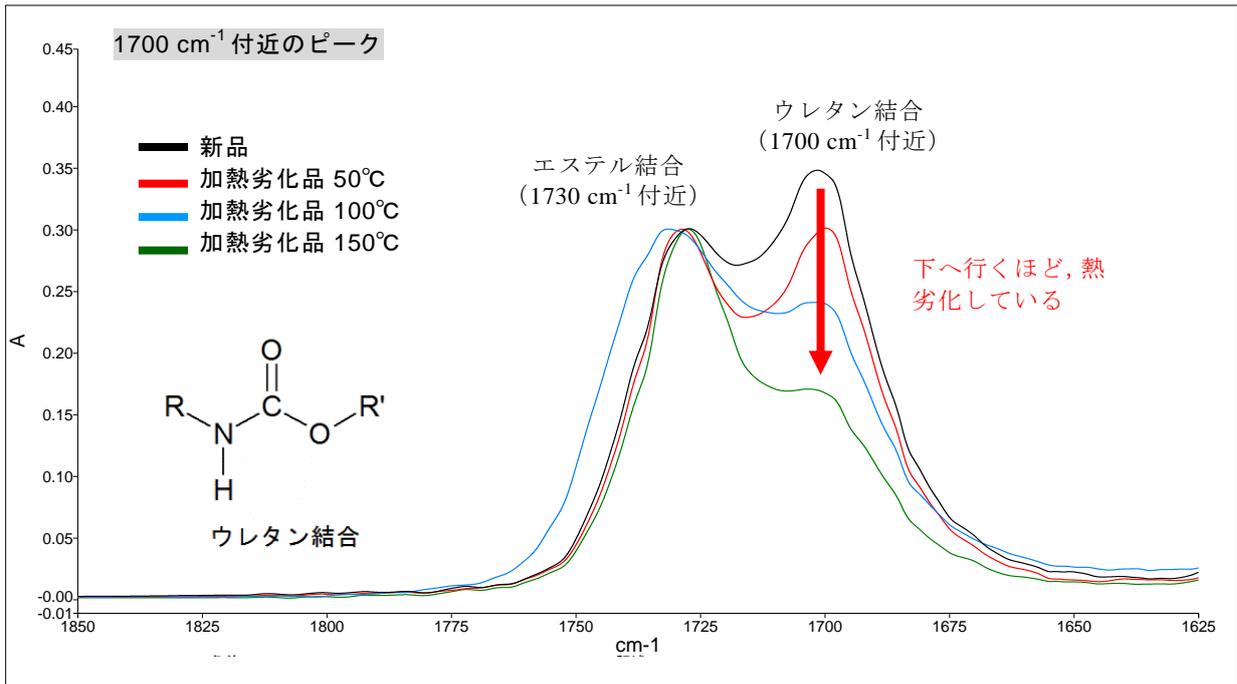


図1 赤外線吸収スペクトルの比較

焦げ臭とは何か

当会分析センターでは設立当初から原油や石油製品の分析を行ってきた。規格分析に拘わらず、スラッジの成分分析や灯油の変色原因、潤滑油中の異物など、様々なトラブルにも対応している。そんな中で火災現場における石油類の有無の調査も行っている。事故による火災であれば灯油やガソリンが検出されることは少ないが、放火であれば、助燃剤としての石油類が現場から検出されることがある。こうした分析やサンプリングには色々なノウハウがあるが、他の書きものに譲り、ここでは火災現場跡のあの嫌な臭い、「焦げ臭」について研究した。

火災は様々な場面で発生する。一般家屋の火災、工場火災、そして船上の火災。当会は輸出入貨物の第三者検定機関であるため、船上火災による貨物の損傷程度についての見解を求められることがある。その一つに、「貨物に焦げ臭が付着しているかどうか」という調査の依頼が持ち込まれる。

そこで本研究では、木材、綿布、塩化ビニル樹脂（ポリマー標準物質を使用）を試料とし、これらを燃焼させたときに発生する焦げ臭の成分を調査した。さらに、インターネット上に公開されている焦げ臭に関わる論文や Web 記事を調査し、焦げ臭についてまとめた。

1. 木材等の焦げ臭に関する分析

木材、ろ紙、綿布及び塩化ビニル樹脂について以下の分析を行った。

1-1 分析試料

分析に使用した試料は以下の通り。

- 木材： 樹種不明
- ろ紙： 5 A ろ紙
- 綿布： 実験室にあったもの（FT-IR でセルロース成分であることを確認）
- 塩化ビニル樹脂： ポリマー標準物質（塩素濃度 56%）

1-2 分析方法

- (1) 分析試料をそれぞれ燃やし、半焼程度で火を消して、試験体とした。
- (2) 20 mL バイアルに試験体を 0.5 グラム入れて密閉し、SPME-GCMS 分析を行った。

【SPME-GCMS の条件】

- SPME ファイバ： ポリジメチルシロキサン/カルボキセン 75 μ m
- 抽出温度： 60°C
- 抽出時間： 20 分
- GC カラム： DB-5MS 30 m \times 0.25 mm \times 1 μ m
- オープン： 35°C \cdot 2 min \rightarrow 10°C/min \rightarrow 300°C \cdot 5 min
- 注入口： 280°C
- 注入モード： スプリットレス、0.2 min

1-3 官能検査結果

試料の燃え残りの臭気について官能検査を行った。

- (1) 木材及び綿布の燃焼残渣の臭いは、誰もが「焦げ臭」と呼ぶような臭気である。
- (2) ろ紙の燃焼残渣は甘い香りのする焦げ臭である。
- (3) 塩化ビニル樹脂の燃焼残渣は、トルエンなどの芳香族類の臭い（若干甘い芳香臭）とスチレン様のツンとする嫌な臭いが混ざっている。

1-4 SPME-GCMS 分析結果

燃焼前後の試料について SPME-GCMS 分析を行った。

(1) 木材

木材を燃やして発生した臭気のうち、燃焼前の試料から検出されなかった成分は「2-メトキシフェノール（グアイアコール）」「フェノール」「4-エチル-2-メトキシフェノール」「エチニルメトキシフェノール」「ジメチルメトキシフェノール」等である。すなわち、メトキシフェノール類が木材の焦げ臭の原因物質である。これらはリグニン（ポリフェノール）の熱分解生成物と考えられる。

(2) ろ紙

ろ紙の燃焼前の臭気は殆どないが、燃焼後の臭気として多量に「フルフリルアルコール」が検出された。これは甘い香りを有する物質である。また微量に、セルロース分解物と考えられる「ジアンヒドログルコピラノース」や「ジヒドロフラン」「シクロペンテノン」「ヘプタノン」等が検出された。

(3) 綿布

綿布の燃焼残渣からは燃焼前にはなかった成分として「ジアンヒドログルコピラノース」「アンヒドロラクタサン」「アンヒドロマンノサン」「ビフェニル」等が検出された。これらはセルロースの熱分解生成物質と考えられる。ただし、最も大きなピークの物質が特定できなかった。

(4) 塩化ビニル樹脂

塩化ビニル樹脂を燃焼した際に発生した臭気成分は、「ベンゼン」「スチレン」「インデン」「ナフタレン」「ジヒドロナフタレン」「イソパラフィン類」等である。すなわち、殆どが芳香族化合物である⁹。

検出された芳香族類の臭気は一般的にはイメージしにくいかもしれない。これらはコーラタールやクレオソート油、塗料溶剤などにも含まれる成分である。昔はコーラタールを床下のシロアリ用薬剤として使用していた。古い家屋の床下の臭いが一番想像つくかもしれない。また、ナフタレンは防虫剤としてよく使われている。塗料では最近では臭いの弱い水性塗料が多く販売されているが、工業用塗料などで多く使われる有機溶剤（シンナー等）が配合される塗料ではこれらの成分が含まれていることがある。

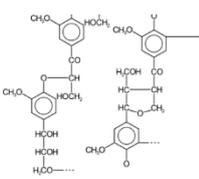
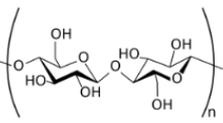
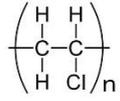
含塩素系ポリマーを 800℃以下で燃焼させることで（不完全燃焼含む）、ダイオキシンが生成することは良く知られている。この物質は極めて発がん性の高い物質であり、一般のごみ焼却炉等での燃焼によって周辺環境にダイオキシンを撒き散らすことにもなり、大きな問題

⁹ 塩化ビニル樹脂の熱分解成分としては塩化水素が発生すると考えられるが、燃焼残渣をバイアルに詰めたため、SPME-GCMS では検出されなかった。

となったことがある。したがって、廃棄物としてのポリ塩化ビニルは他のプラスチックとは全く異なる処理が行われている。

同じくダイオキシンの発生源となる PCB（ポリ塩化ビフェニル）でも特別な処理（脱塩素処理）が行われており、ハロゲン（フッ素・塩素・臭素・ヨウ素）を含む製品については、不完全燃焼によって極めて毒性の高い物質が発生することは忘れてはならない。

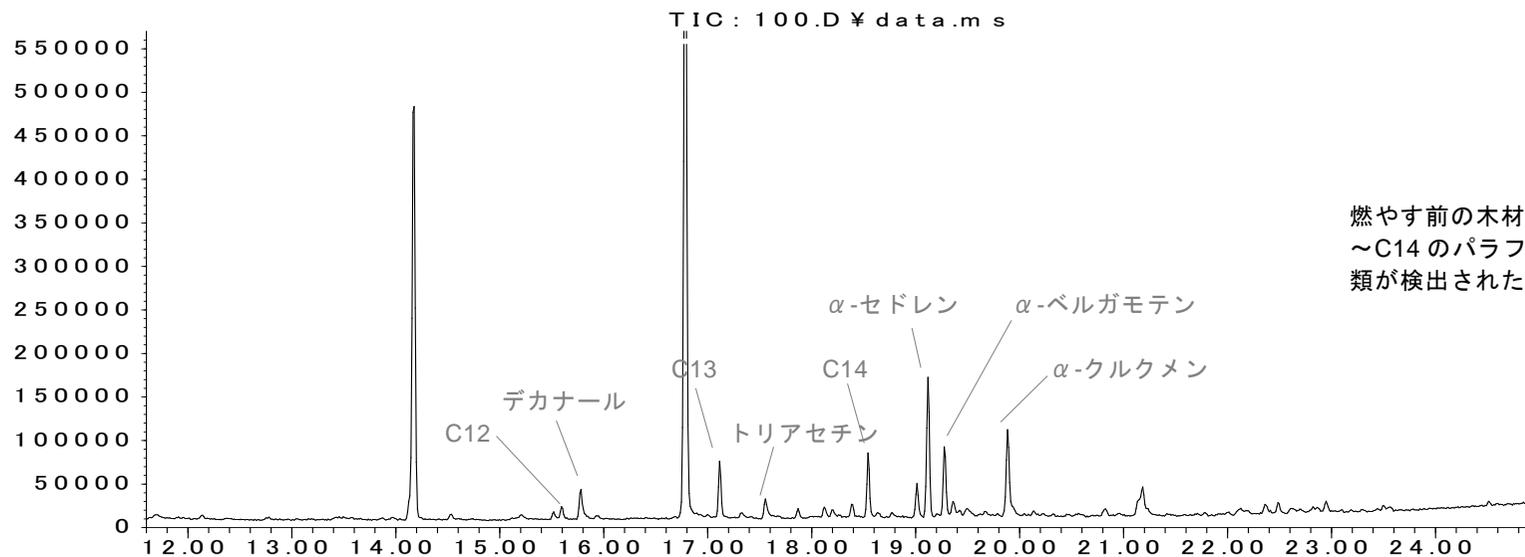
表 1 焦げ臭分析のまとめ

試料	試料の主成分	検出された燃焼後の臭気
木材	セルロース, リグニン (ポリフェノール) 	<ul style="list-style-type: none"> メトキシフェノール類
ろ紙	セルロース 	<ul style="list-style-type: none"> フルフリルアルコール 単糖系物質 ケトン類
綿布	セルロース, ロウ (脂質)	<ul style="list-style-type: none"> 特定不可 単糖系物質 ビフェニル
塩化ビニル 樹脂	ポリ塩化ビニル 	<ul style="list-style-type: none"> ベンゼン・スチレン等の芳香族類 インデン・ナフタレン等の多環芳香族類

【木材の燃焼前後の GCMS クロマトグラム (トータルイオンクロマト)】

アバダンス

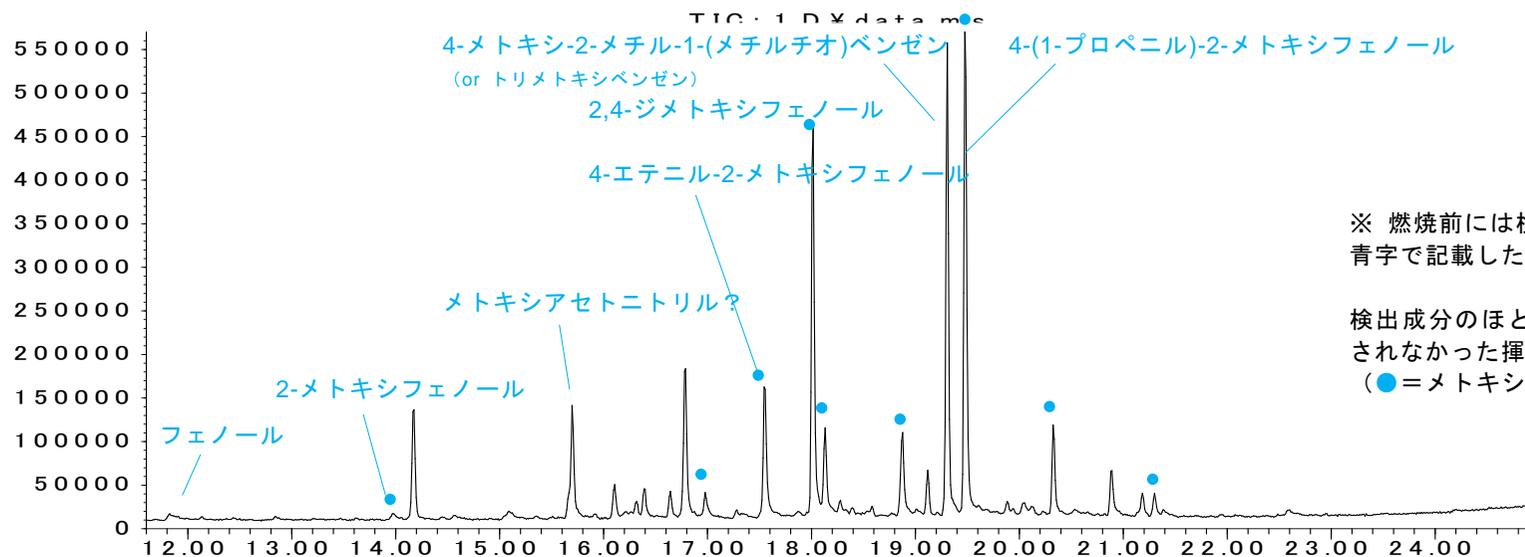
燃焼前



燃やす前の木材の臭気成分として、C12～C14のパラフィン類、およびテルペン類が検出された。

時間 -->

燃焼後



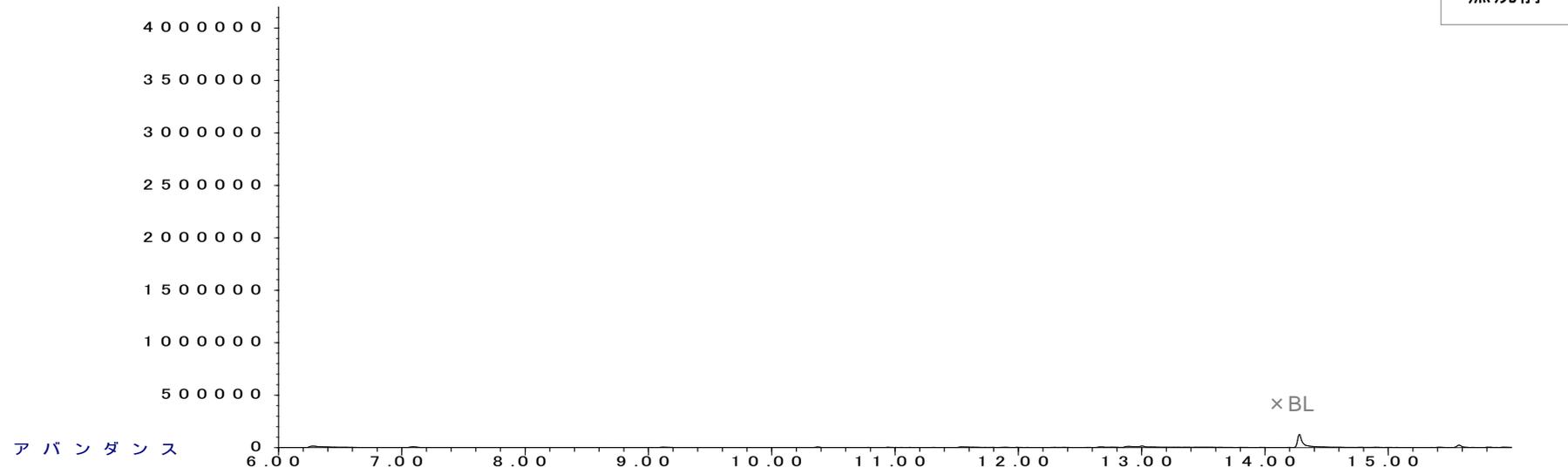
※ 燃焼前には検出されなかった成分を青字で記載した。

検出成分のほとんどが燃焼前には検出されなかった揮発性成分である。
(●=メトキシフェノール類)

時間 -->

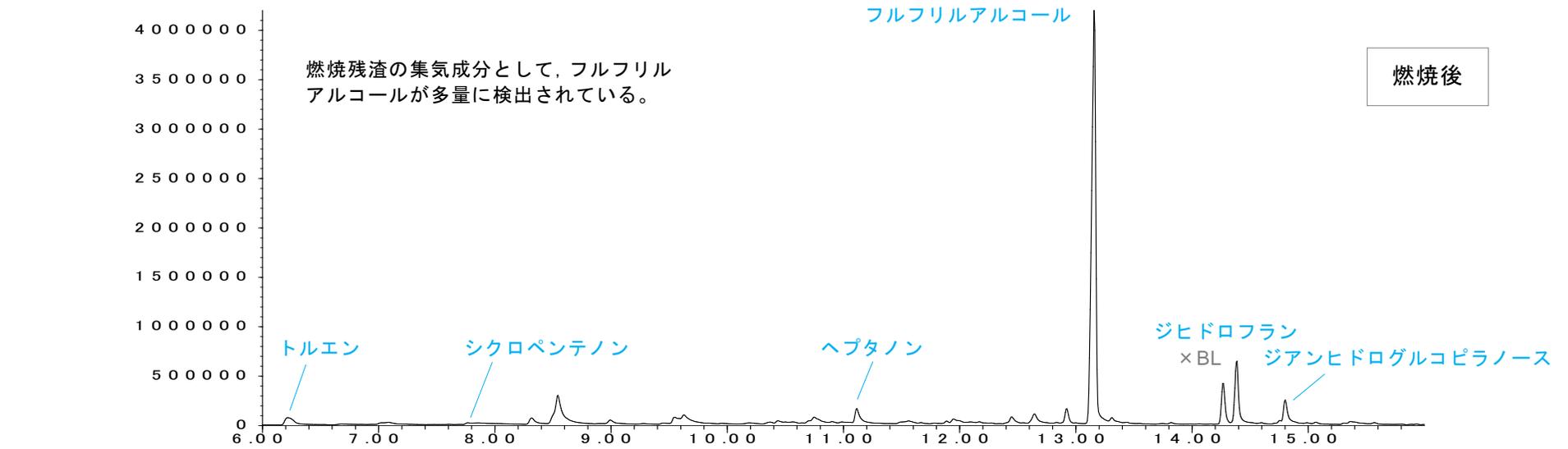
【ろ紙の燃焼前後の GCMS クロマトグラム (トータルイオンクロマト)】

アバ ン ダ ンス



アバ ン ダ ンス

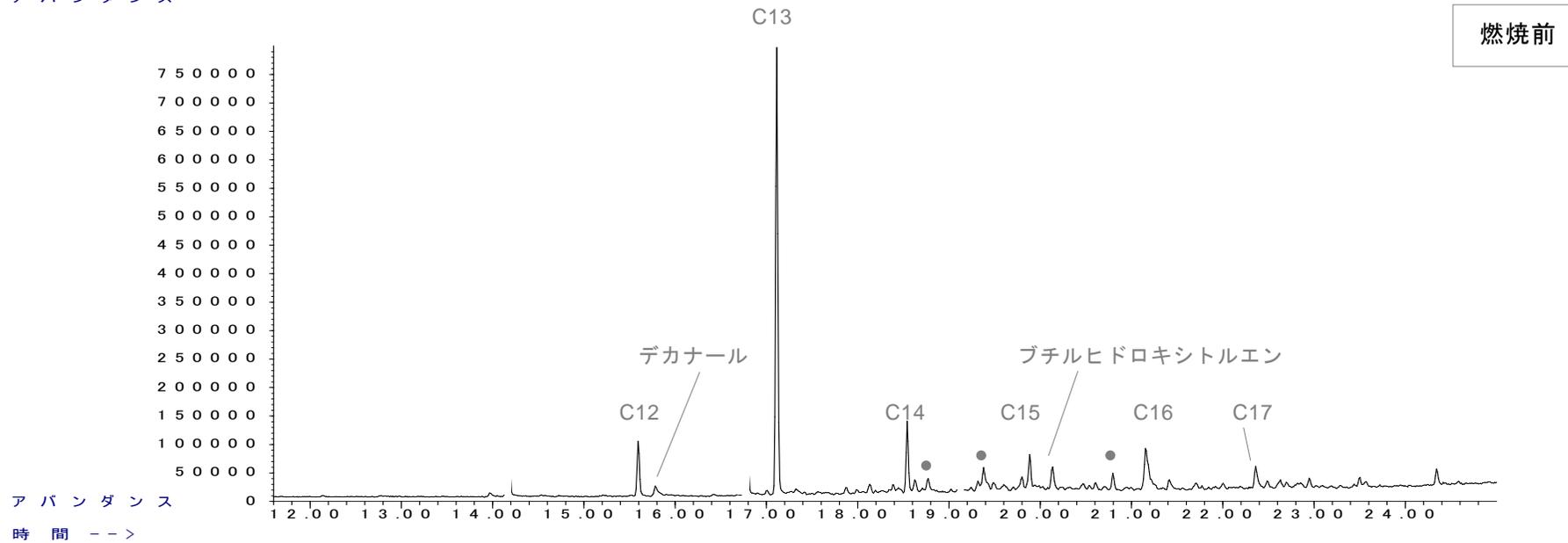
時 間 -->



時 間 -->

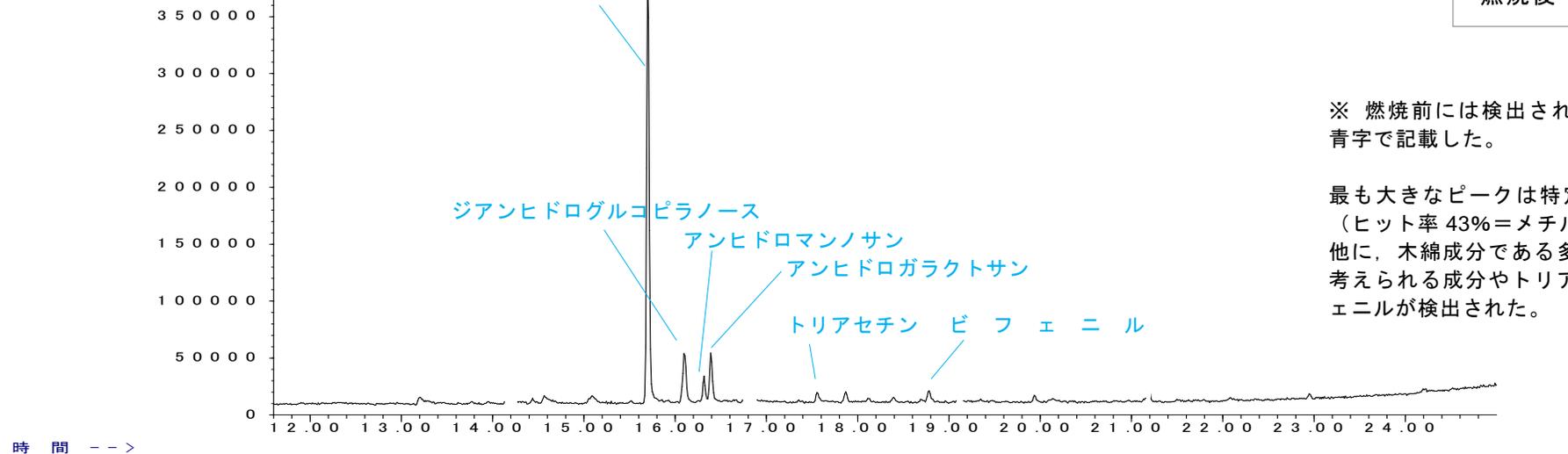
【綿布の燃焼前後の GCMS クロマトグラム (トータルイオンクロマト)】

アバ ン ダ ンス



アバ ン ダ ンス

時 間 -->



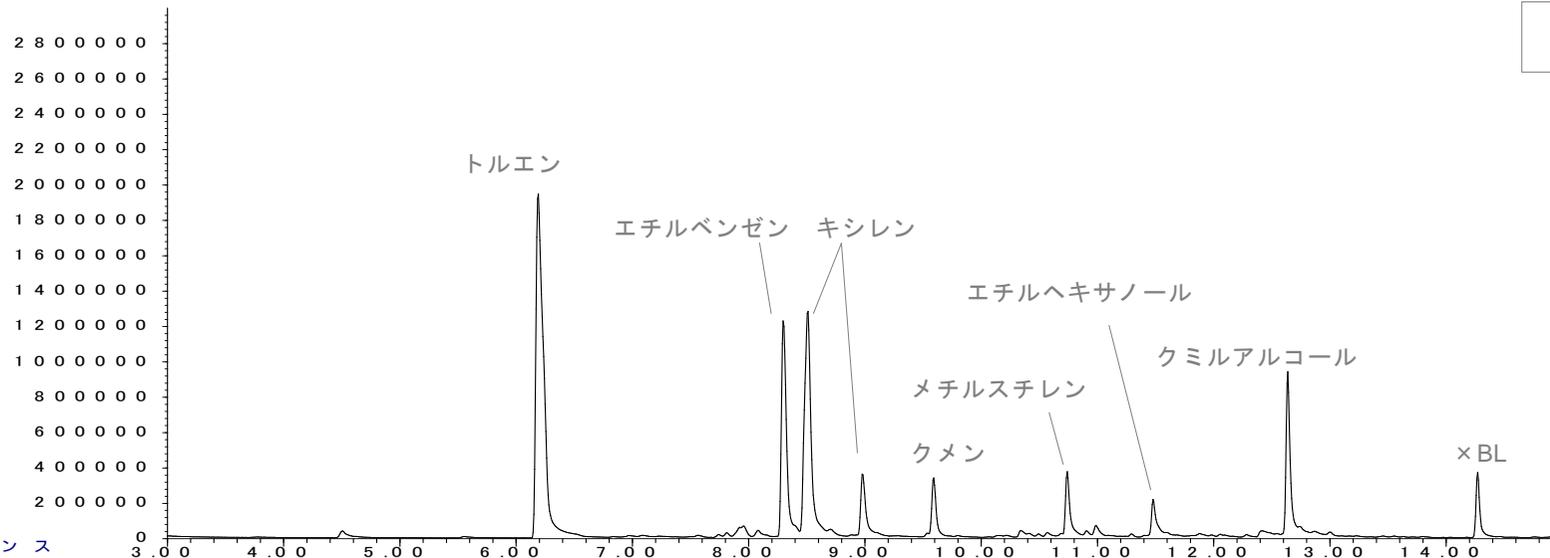
時 間 -->

※ 燃焼前には検出されなかった成分を青字で記載した。

最も大きなピークは特定できなかった。
(ヒット率 43%=メチルオキサゾリン)
他に、木綿成分である多糖類の分解物と考えられる成分やトリアセチン及びビフェニルが検出された。

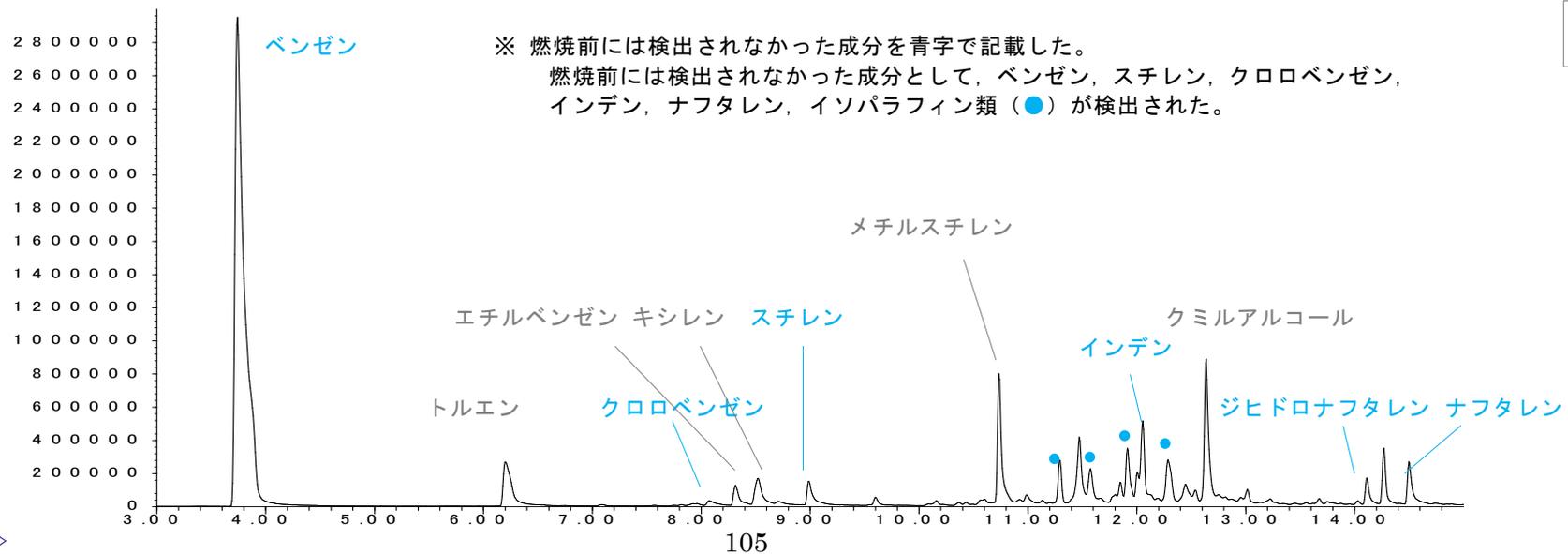
【ポリ塩化ビニルの燃焼前後の GCMS クロマトグラム (トータルイオンクロマト)】

アバundance



燃焼前

アバundance
時間 -->



燃焼後

※ 燃焼前には検出されなかった成分を青字で記載した。
燃焼前には検出されなかった成分として、ベンゼン、スチレン、クロロベンゼン、インデン、ナフタレン、イソパラフィン類 (●) が検出された。

時間 -->

2. 文献調査

インターネット上で公開されている焦げ臭に関わる論文や Web 記事を調査し、焦げ臭についてまとめた。中には焦げ臭ではなく、加熱することによって発生する燻製香などもあるが、類似する臭いであるため、一緒に表 2 にまとめた※。

焦げ臭には様々な臭気成分が含まれており、これらの複合臭として私たちは感じている。特に今回挙げられた焦げ臭の中でも炭化水素類（芳香族類，多環芳香族類，イソパラフィン類）以外はどれもが閾値の低い物質であり，危険回避本能的にも焦げ臭はヒトにとって重要な臭いということかもしれない。

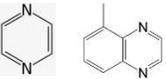
以上

※ 参考文献・ウェブサイト

1. 「ニオイの重要性と木材の焦げ臭について」前川麻弥・能美隆 他
2. 「メイラード反応によってアミノ酸やペプチドから生成する香気成分の生理作用」周蘭西
3. 「火のニオイ」能美隆，前川麻弥
4. 「食品の加熱香気」藤巻正生，倉田忠男
5. 「全国新酒鑑評会出品酒の「甘臭」「焦げ臭」に関与する成分について」磯谷敦子
6. 「畜肉燻製品製造における燻煙成分の拡散挙動」鈴木明希子
7. 株式会社共生エアテクノ HP「火災臭対策」
8. 株式会社カルモア HP「火災臭対策について」
9. アナライズジェイネット HP「焦げ臭もおいしさのもと？- クレゾール類の香り」
10. 国立医薬品研究所 HP「化合物とにおいの説明」

など

表2 焦げ臭の種類

大分類	物質名 (例)	由来	におい
アルデヒド類	フルフリルアルデヒド プロピオンアルデヒド n-ブチルアルデヒド イソブチルアルデヒド n-バレルアルデヒド	有機物の加熱・燃焼 火災	焦げ臭い酸性臭 むせるような甘酸っぱい焦げ臭
フェノール類	フェノール クレゾール キシレノール (ジメチルフェノール) 2,6-ジメトキシフェノール メトキシフェノール (グアイアコール)	食品の焦げ 木材の焦げ 燻製食品 火災	木材の焦げ臭 (メトキシフェノール系) 燻製のような臭い
飽和・不飽和 炭化水素類	プロパン ペンタン ペンテン イソペンタン ヘキサン	有機物の加熱・燃焼	オレフィン臭 (ゴムが燃えたようなツンとする)
芳香族炭化水素類	ベンゼン トルエン キシレン ナフタレン アントラセン など	火災 木材 燻製食品 多糖類 糖類 (グルコースの燃焼温度が高くなるとフラン類よりもトルエン・ベンゼンが多くなる)	きなくさい焦げ臭
レボグルコサン 	レボグルコサン	セルロースの燃焼	いわゆる焦げ臭 (250℃加熱くらいから発生)
無機系	塩化水素	火災	焦げ臭というよりは、火災現場で発生しているガスの一種 (ツンとくる臭い)
ピラジン類 	ピラジン アルキルピラジン テトラメチルピラジン メチルキノキサリン (食添)	食品の加熱 (アミノ酸 + 糖)	ロースト臭のような焦げ臭 (香気ともいえる) チョコ, ナッツ, ポテチ, コーヒー, ココアなど
ピロール類 	メチルピロール ピリジン (コーヒー)	食品の加熱	ロースト臭のような焦げ臭 (香気ともいえる) コーヒー
フラン類 	フラン 2-フルフラール  ソトロン	セルロースや糖類の加熱	焦げ臭よりはロースト臭のような キャラメルのような香気成分

焦げ臭に含まれている成分

良い香り系

大気環境中の飛来物

私たちの周囲の大気環境中には、浮遊・飛散している様々な微小粒子が存在する。これらの微粒子のうち、花粉、鉄粉、スス等は、車両・建築物等に付着して腐食・変色といった損害を引き起こすことがある。また、工場から発生する粉塵が近隣住民のクレームにつながることもある。

これらの飛来物について対策を行うためには、まず飛来物の種類（物質）の特定、そして飛来する方向や量について把握する必要があるが、これまでは簡便な手法がなく、飛来物の把握は困難であった。

そこで、当会では、飛来する微粒子の飛来方向および量を簡易に測定する「飛来物採取キット」¹⁰を開発した。現在、既に国内外を問わず様々な場所で飛来物を調査しているが、その殆どが港湾区域や工場地帯などの特異的な環境が多く、それ以外の一般的な環境（例えば居住区域など）のデータは殆どない。

そこで本調査では、一般的な環境における大気環境中の飛来物を測定し、物質の種類や量について調査した結果を公開する。

1. 調査手法

1-1 飛来物採取キット

飛来物キットは**写真1**のような構造であり、中心のゲルに飛来物を捕捉することで微粒子の飛来方向の区別ができる。捕捉された微粒子は風雨によって脱落することはなく、天候に左右されない調査が可能である。ゲルに捕捉されなかった微粒子は下部のフィルタ上にトラップされる。この微粒子の重量を測定することでその場所に飛来する微粒子の多寡を評価できる。また、2種類の鉄のテストピースが貼り付けてあり、潮成分の飛来等による金属の腐食の起こりやすさを評価することができる。

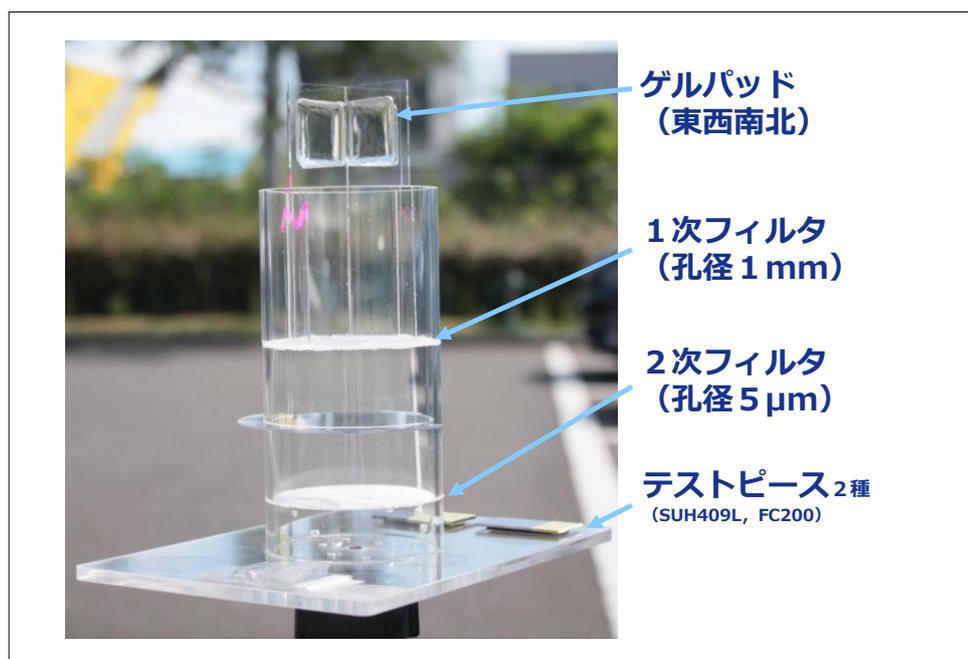


写真1 飛来物採取キット

¹⁰ 東京海上日動火災保険株式会社との共同開発（特許出願中・特願 2020-167692）

1-2 設置場所

飛来物採取キットの設置場所は、海から約 1000 m の距離にある当会大阪理化学分析センターの敷地内の 2 地点（写真 2）に設置し、2021 年 4 月 8 日～2021 年 4 月 15 日にかけて飛来物の収集を行った。



写真 2 飛来物採取キット設置位置

1-3 分析方法

ゲル上の飛来物の計数および分類は、光学顕微鏡観察、元素分析（SEM-EDS）及び粒子解析で行った。（表 1，図 1，表 2 及び図 2）

光学顕微鏡： デジタルマイクロスコープ VHX-7000（KEYENCE 製）

走査型電子顕微鏡（SEM）： SU3800（HITACHI 製）

エネルギー分散型 X 線分析（EDS）： Ultim Max（OXFORD 製）

2. 調査結果

各地点について光学顕微鏡観察，元素分析（SEM-EDS）及び粒子解析で行った。

2-1 地点 A 測定結果

(1) 外観及び重量測定

飛来物の総量は 0.9 g であり極めて少ない。西方向及び北方向からの飛来粒子が比較的多く見られる。また，FC200 は激しく腐食しており，SUH409L は殆ど腐食していない。（写真 3）

写真3 ゲル・テストピース外観



(2) 粒子解析結果

飛来粒子は全体的に土砂類およびゴム片が多く、鉄片が東および北方向から、潮成分が東方向から多く飛来している。また、花粉が北方向から多く飛来している。(表 1 及び図 1)

表 1 1 視野当たりの個数¹¹ (平均)

分類	North	South	East	West
ゴム片 (タイヤ)	2-	11.7	27.7	4.0
鉄片	13.3	6.7	27.3	2.3
スパッタ	3.0	2.0	3.3	0.3
土砂	174.7	94.0	167.7	19.3
潮成分	0.7	9.0	51.0	0.3
金属片	-	-	-	0.3
花粉	18.3	1.7	3.3	1.0
大型船スス	-	-	-	-
化繊・天然繊維	-	-	-	-
植物片	-	-	-	-
その他	8.0	9.0	6.7	3.0
合計	238.0	134.1	287.0	30.5

※ 「その他」は、粒子が微細で判断困難であるもの及び分類に属さないものである。

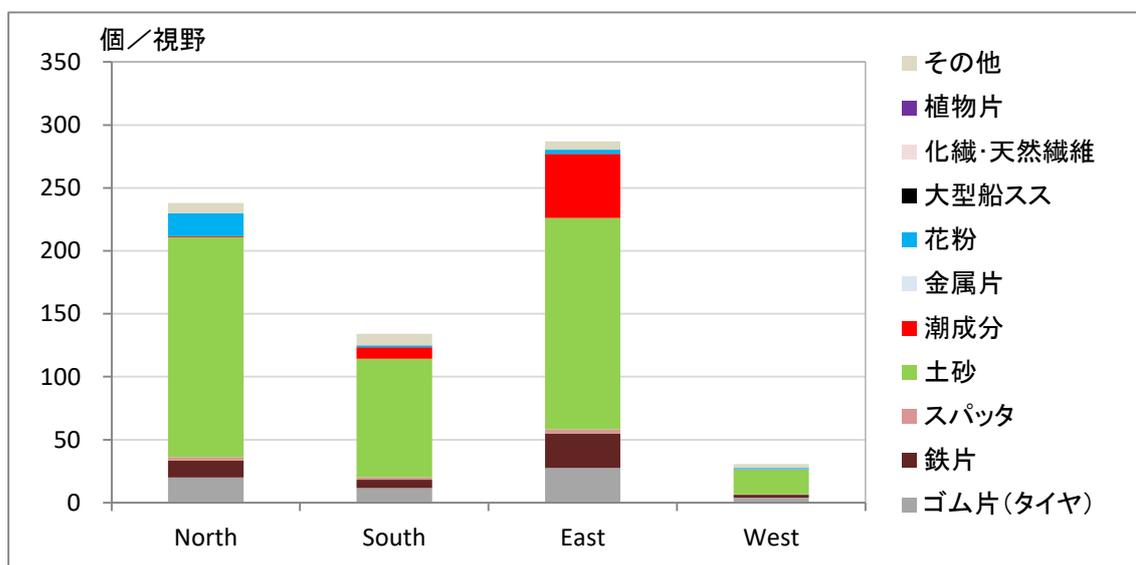


図 1 飛来物分布

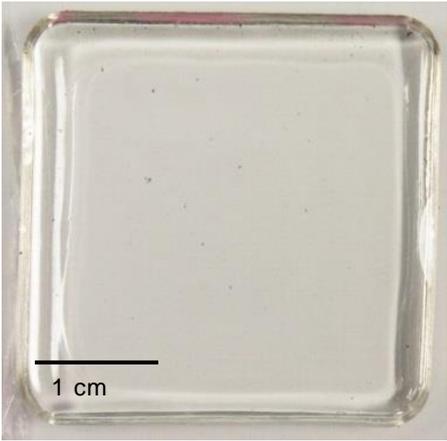
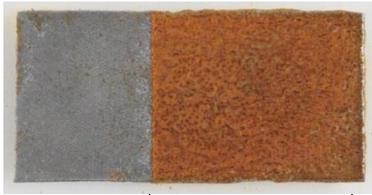
¹¹ 2.5×3 mm の範囲に付着している粒子の個数。1つのゲルについてそれぞれ3ヶ所の範囲で計数し、その平均値を記載している。

2-2 地点 B 測定結果

(1) 外観及び重量測定

飛来物の総量は 0.7 g であり極めて少ない。最も粒子が多いのは北方向で、FC200 は激しく腐食しており、SUH409L は殆ど腐食していない。(写真 4)

写真 4 ゲル・テストピース外観

North wind	South wind
 <p>1 cm</p>	
East wind	West wind
	
SUH409L (耐熱鋼)	FC200 (ねずみ鉄)
 <p>Exposure area</p>	 <p>Exposure area</p>

(2) 粒子解析結果

全体的に土砂類，ゴム片が多い。また，鉄片が北方向から，潮成分が南方向から多く飛来している。（表 2 及び図 2）

表 2 1 視野当たりの個数（平均）

分類	North	South	East	West
ゴム片（タイヤ）	3.3	6.0	7.3	6.0
鉄片	4.3	0.7	0.3	1.0
スパッタ	0.3	—	—	—
土砂	37.3	13.3	13.3	14.3
潮成分	—	1.3	0.3	0.7
金属片	0.7	—	—	—
花粉	—	1.0	2.0	2.0
大型船スス	—	—	—	—
化繊・天然繊維	—	—	—	—
植物片	—	—	—	—
その他	17.7	38.3	10.7	14.0
合計	63.6	60.6	33.9	38.0

※ 「その他」は，粒子が微細で判断困難であるもの及び分類に属さないものである。

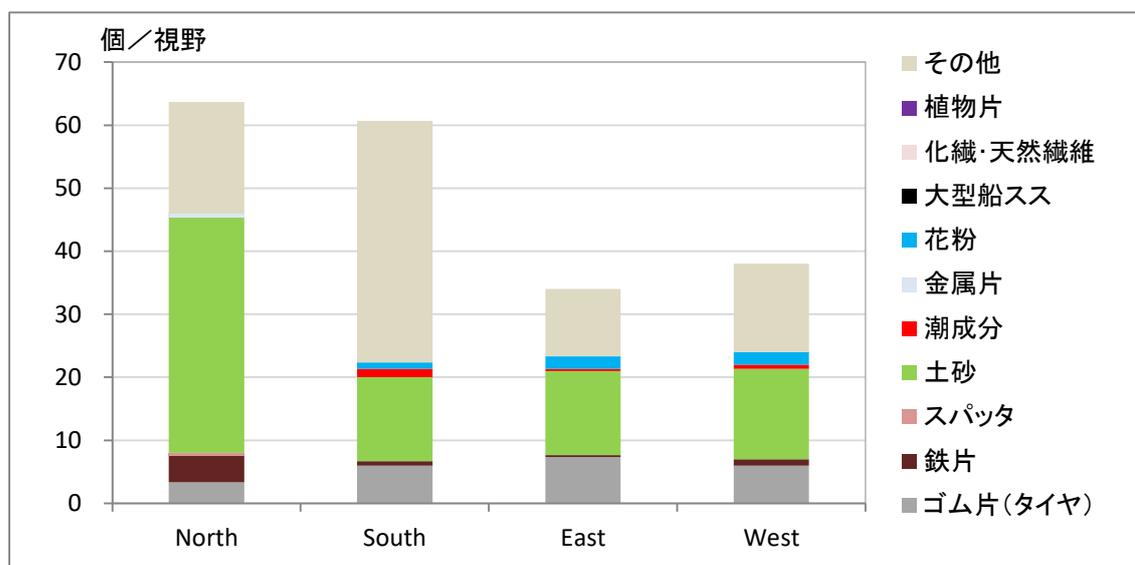


図 2 飛来物分布

3. 総括

今回の測定を行った場所では，ゴム片（タイヤ）や土砂（砂埃）が多く飛来しており，鉄片も比較的多く飛来していた。これらは近くの道路を大型車両などが頻繁に通過していることによるものと考えられる。また，潮成分は海側（東西南）から飛来しており，特に東側から多く飛散していることが確認された。

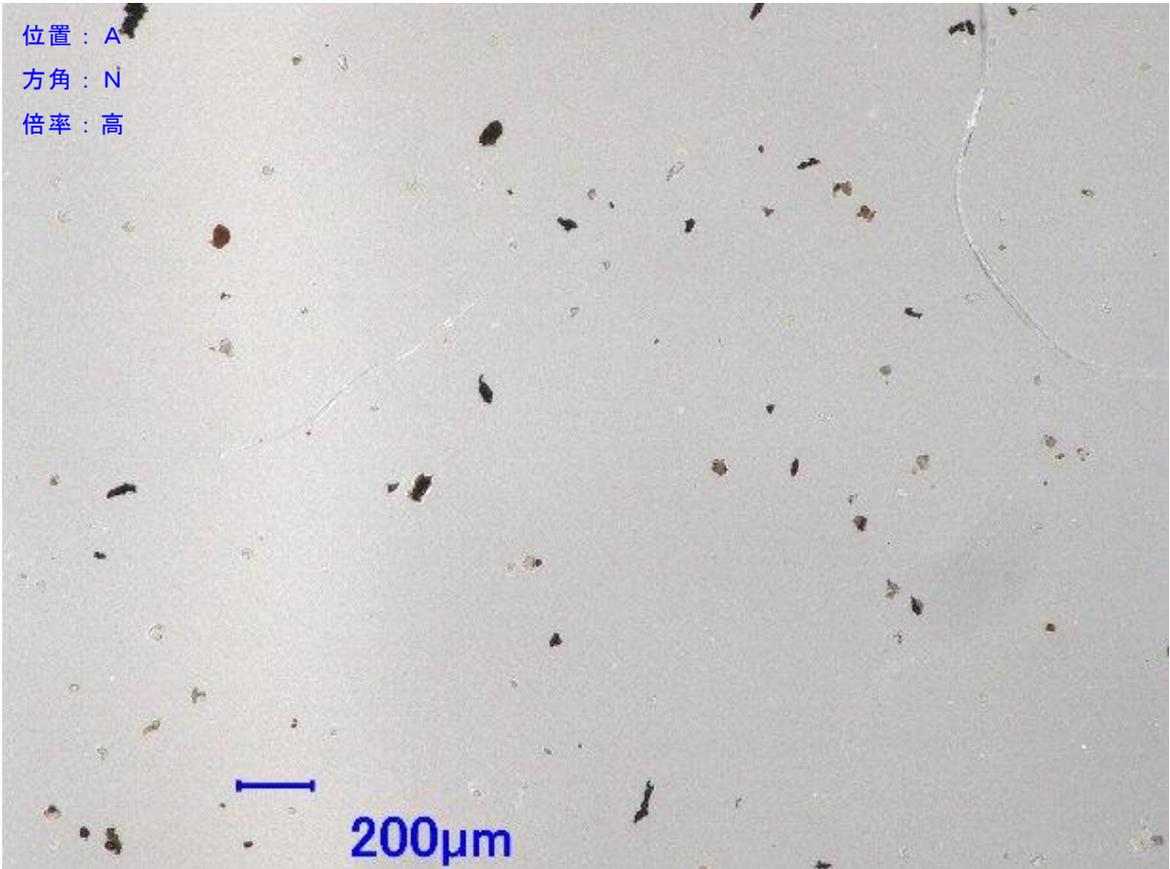
以上のように，地形，立地，方角（風向き）によって飛来物の種類や量を特定することができ，環境測定や飛来物によるトラブルなどの解決に役立つものとする。

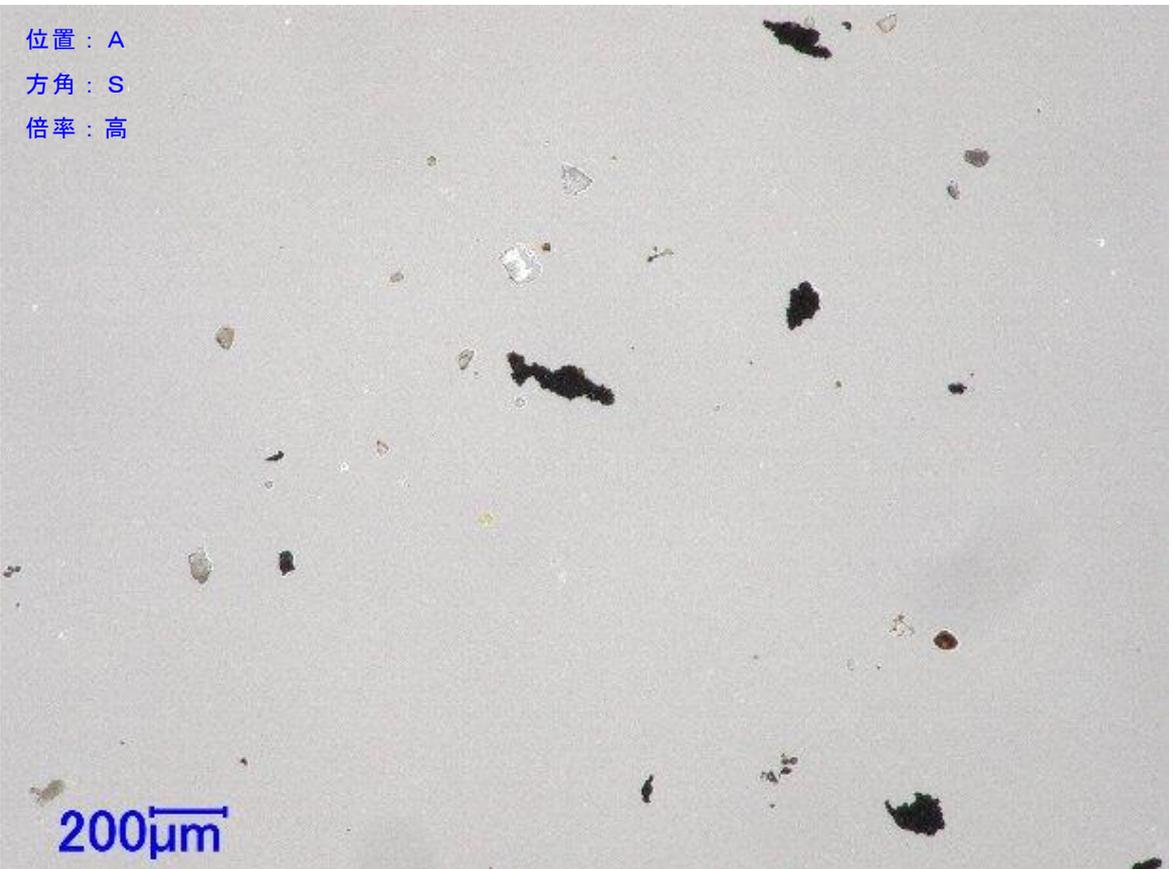
以上

位置：A
方角：N
倍率：低



位置：A
方角：N
倍率：高

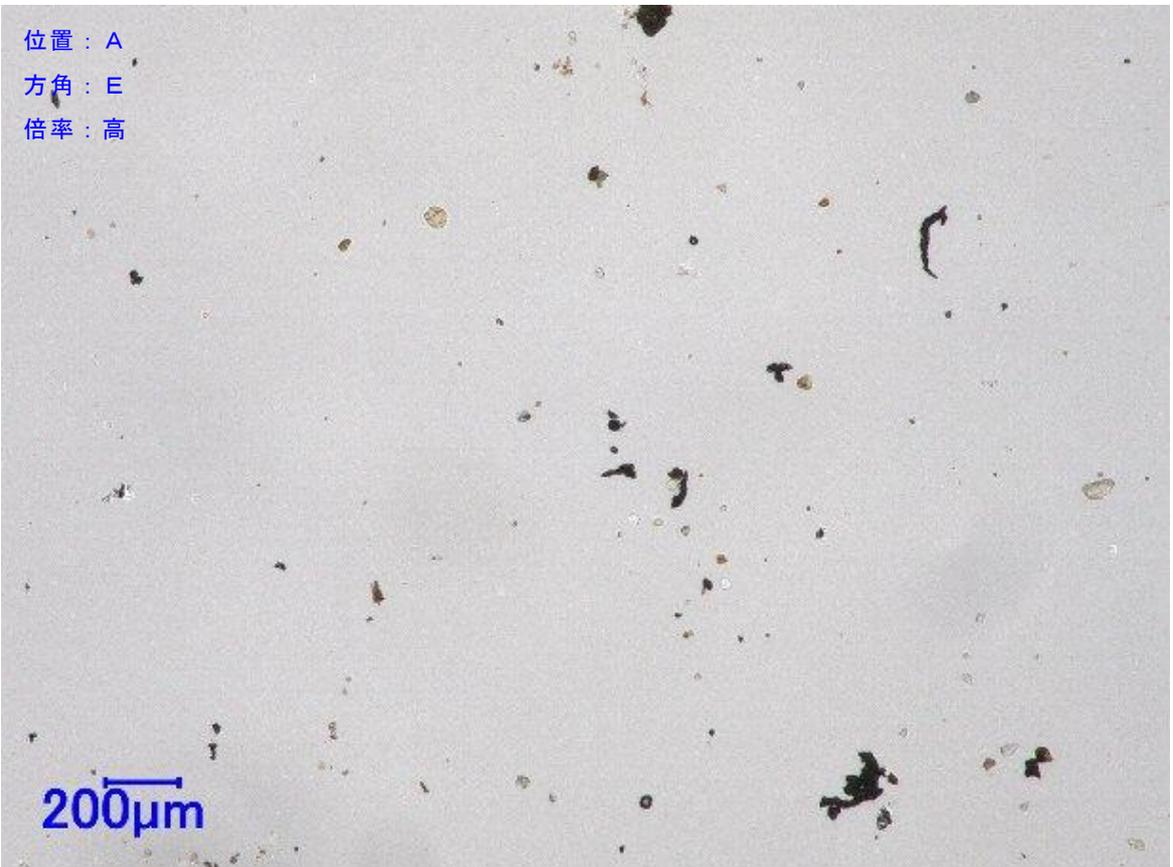




位置：A
方角：E
倍率：低



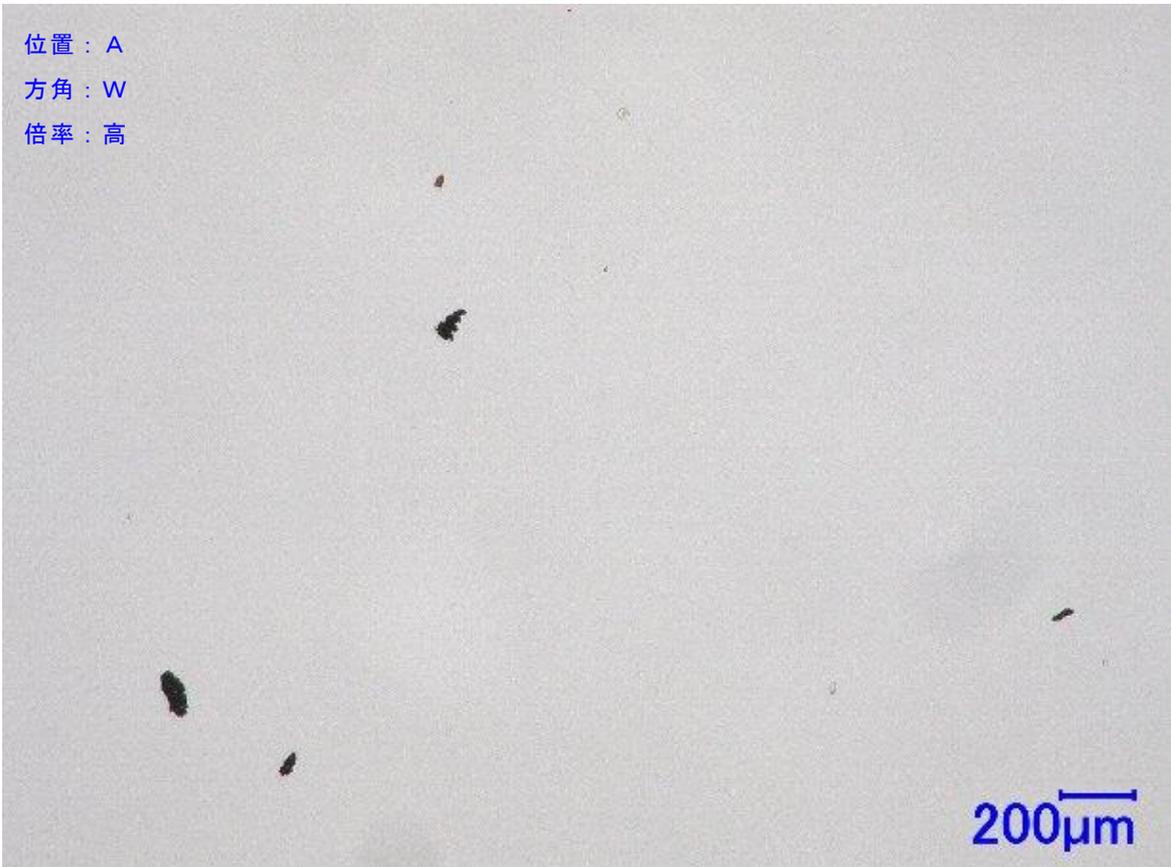
位置：A
方角：E
倍率：高

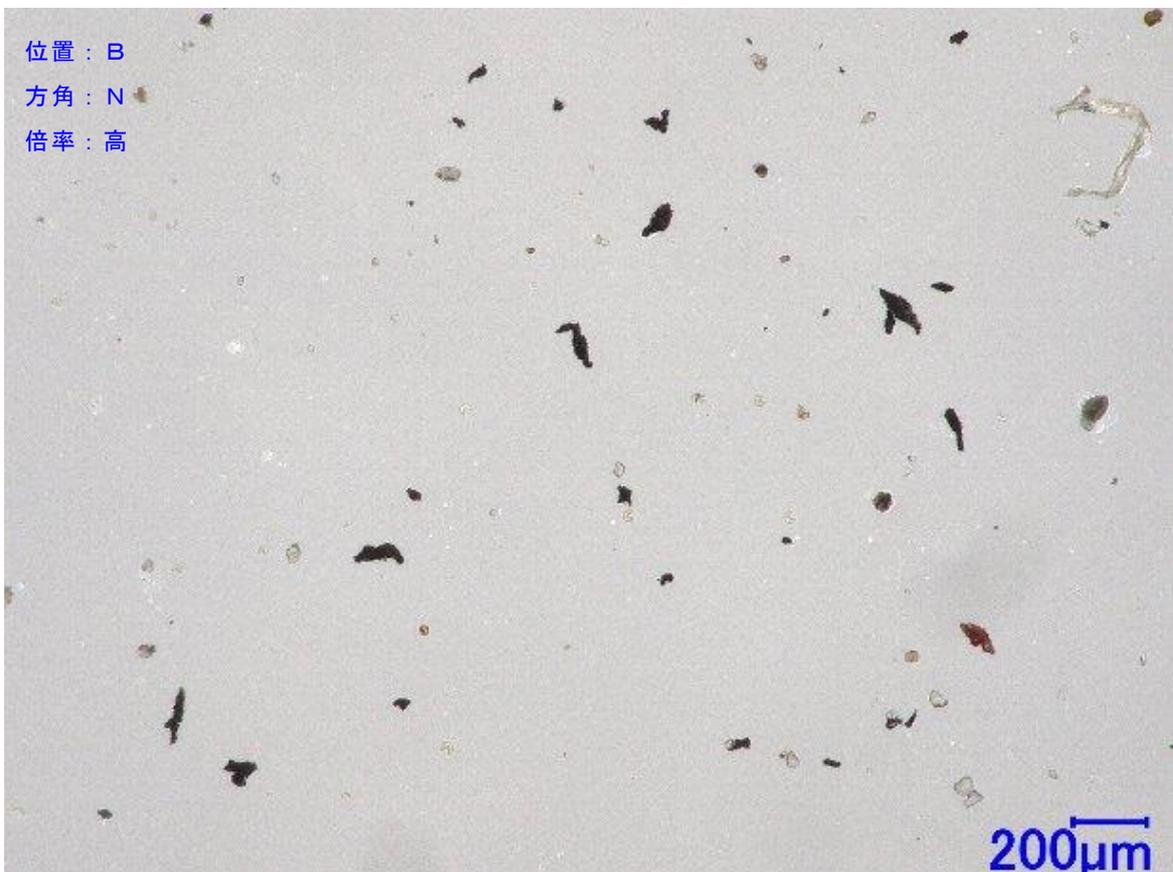
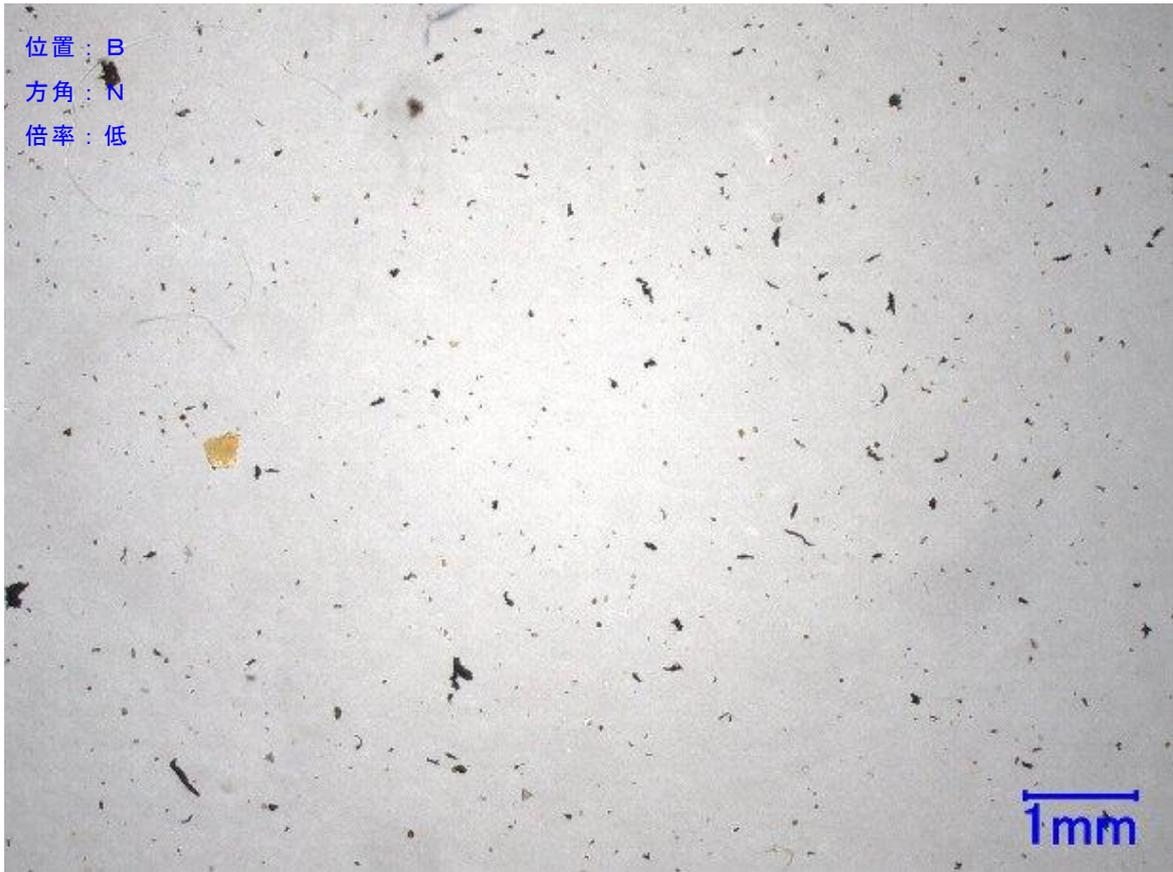


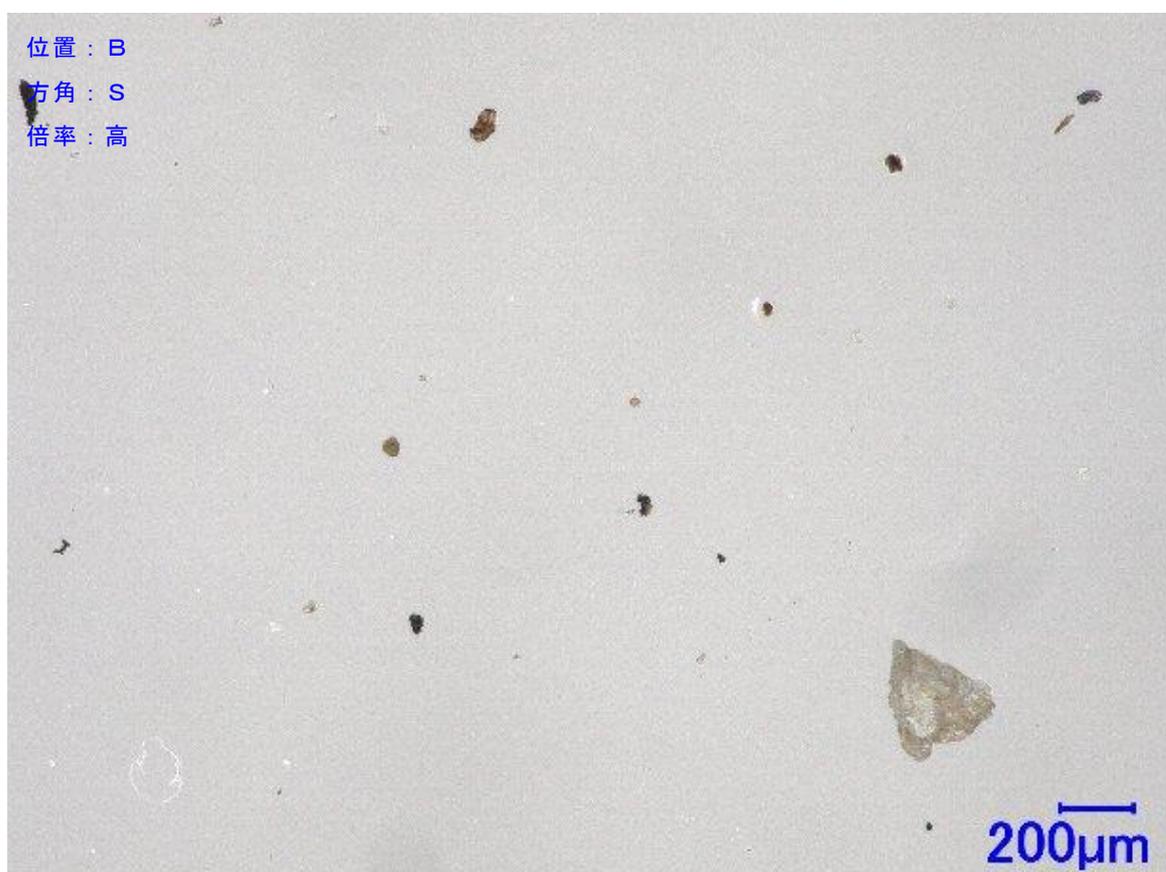
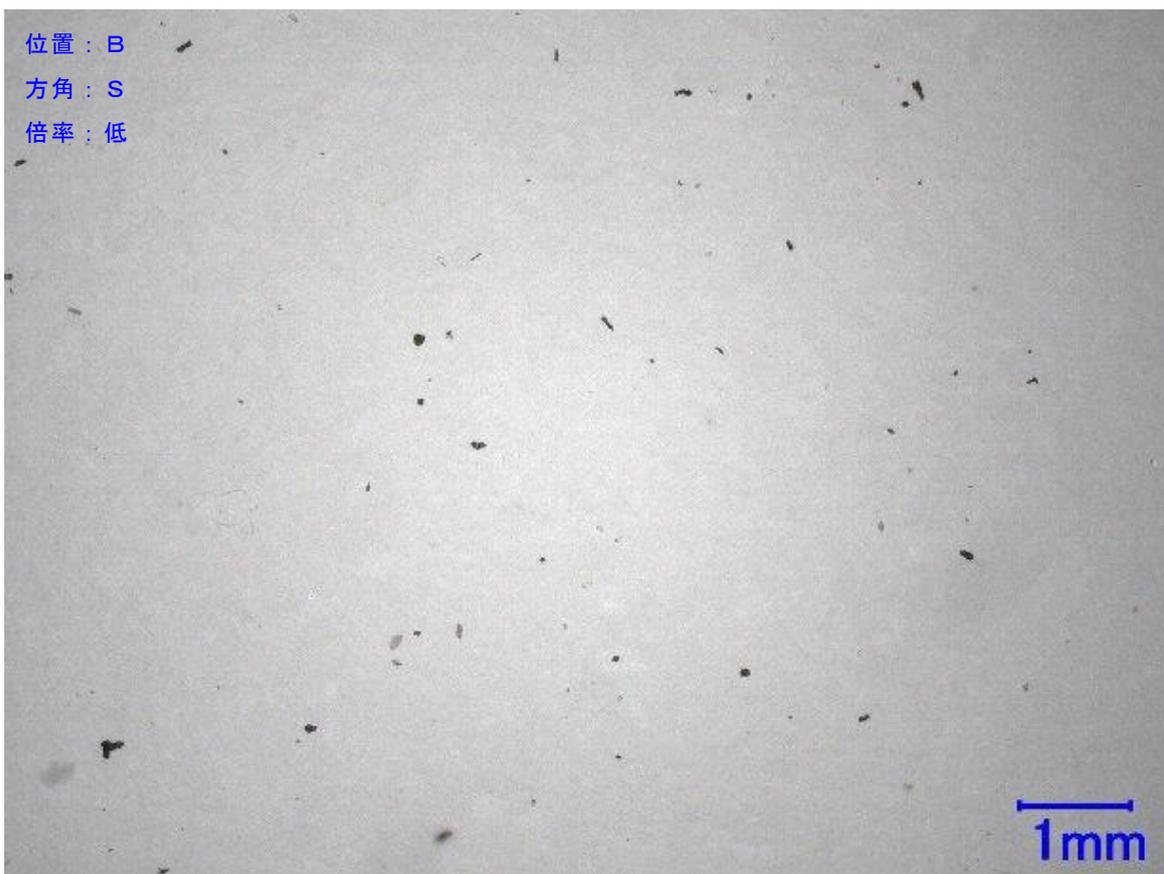
位置：A
方角：W
倍率：低



位置：A
方角：W
倍率：高





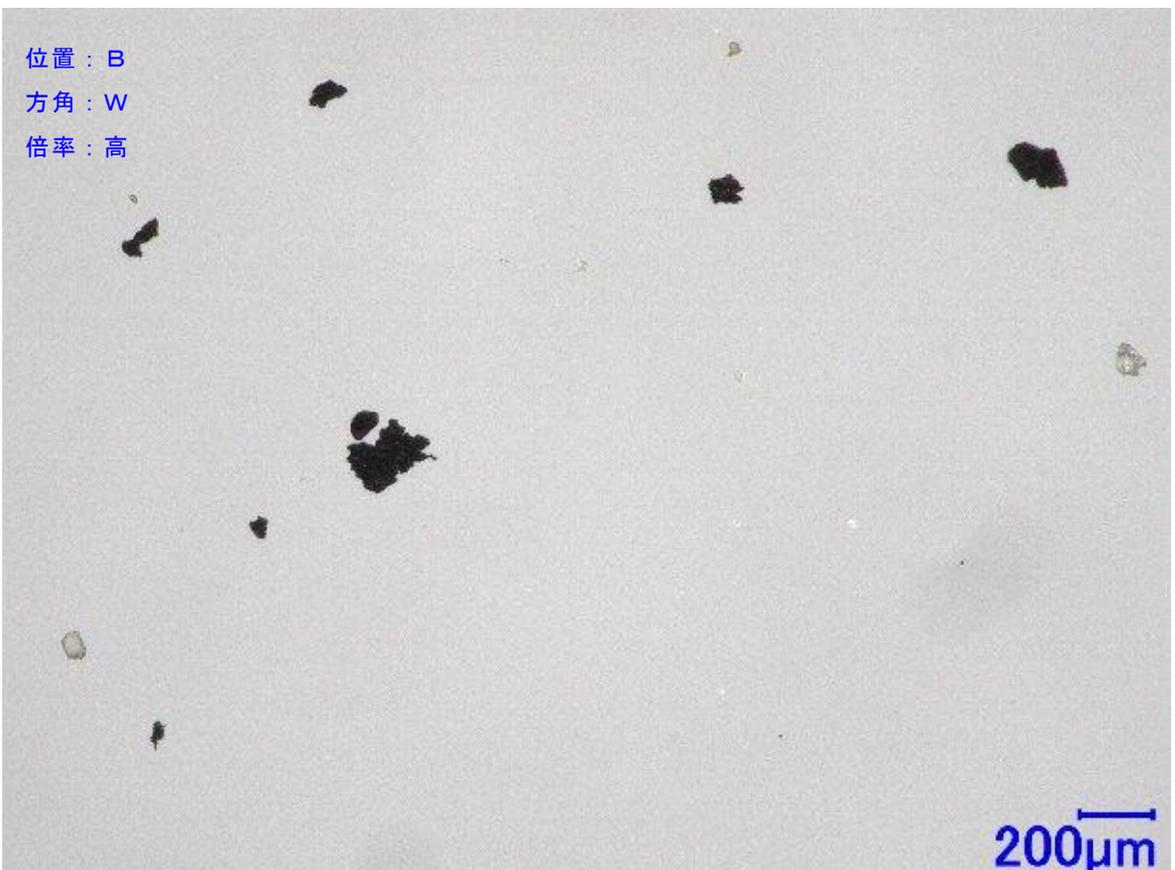
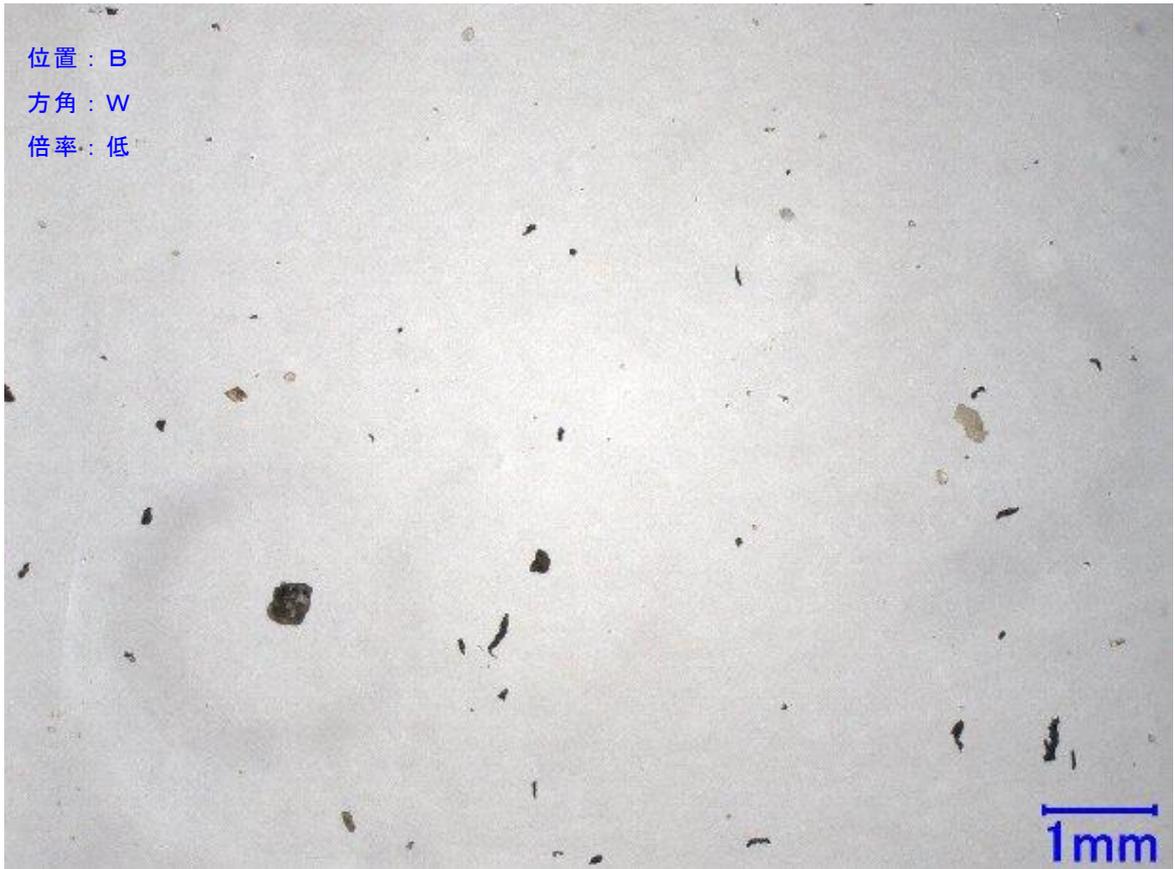


位置：B
方角：E
倍率：低



位置：B
方角：E
倍率：高





低硫黄C重油のスラッジ生成要因

1. 背景および目的

従来から、異油種のブレンド（例えばA重油とC重油の混合）によってスラッジが発生することは知られている。一方で、2020年1月から開始した船用燃料油の硫黄濃度規制¹²に伴い、低硫黄C重油（LSC重油）を補油した船舶において、スラッジ発生トラブルが頻発している。

スラッジの発生は、燃料油フィルタの閉塞やフィルタの交換、清浄機の清掃を頻発させることになり、最悪の場合、エンジンの損傷に至らしめることにもなる。

そこで、近年使用され始めたLSC重油を用いて、加熱あるいはブレンドによるスラッジ（セジメント）生成への影響について調査した。

2. 調査内容（条件および分析項目）

LSC重油について、単独およびブレンド（混合比 1:1）した試料をガラス容器に入れ、60℃及び100℃で30日間加熱保管し、初日、15日後、30日後のセジメント生成量（TSE¹³）を測定した。

また、セジメントの構成成分を明らかにするため、保管30日後の析出アスファルテン及びトルエン不溶分を測定した。

（図1）

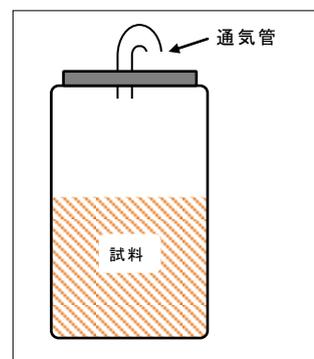


図1 保管容器

3. 調査結果

LSC重油の加熱保管による影響は以下の通りである。

3-1 単独での加熱保管

- (1) 60℃保管ではセジメントを生成し易いLSC重油と生成しにくいLSC重油があることが示された。（図2）
- (2) 100℃保管では60℃保管よりセジメントの生成量が著しく増加した。

以上により、60℃程度の加熱であれば、すべてのLSC重油でセジメントが生成するわけではないが、より高温になると殆どのLSC重油でセジメントが生成する傾向が示された。

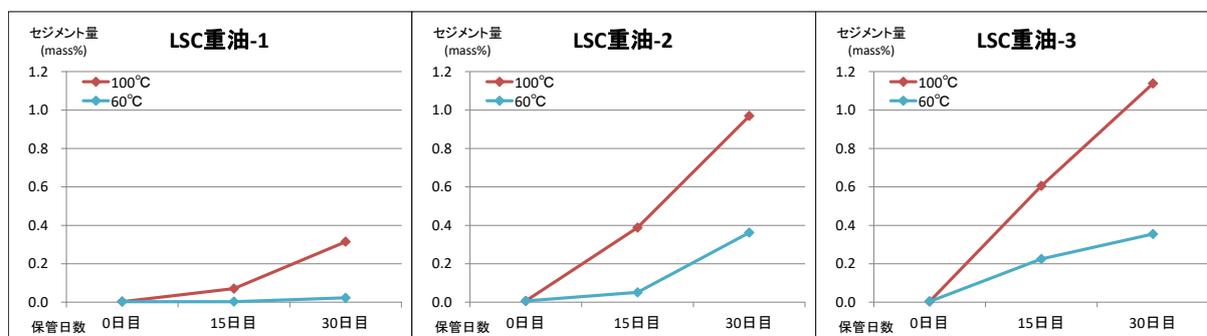


図2 単独油のセジメント生成量の経時変化

¹² 船舶の燃料油に含まれる硫黄分の濃度を従来の3.5%以下から0.5%以下とすることを義務付けた国際規制。

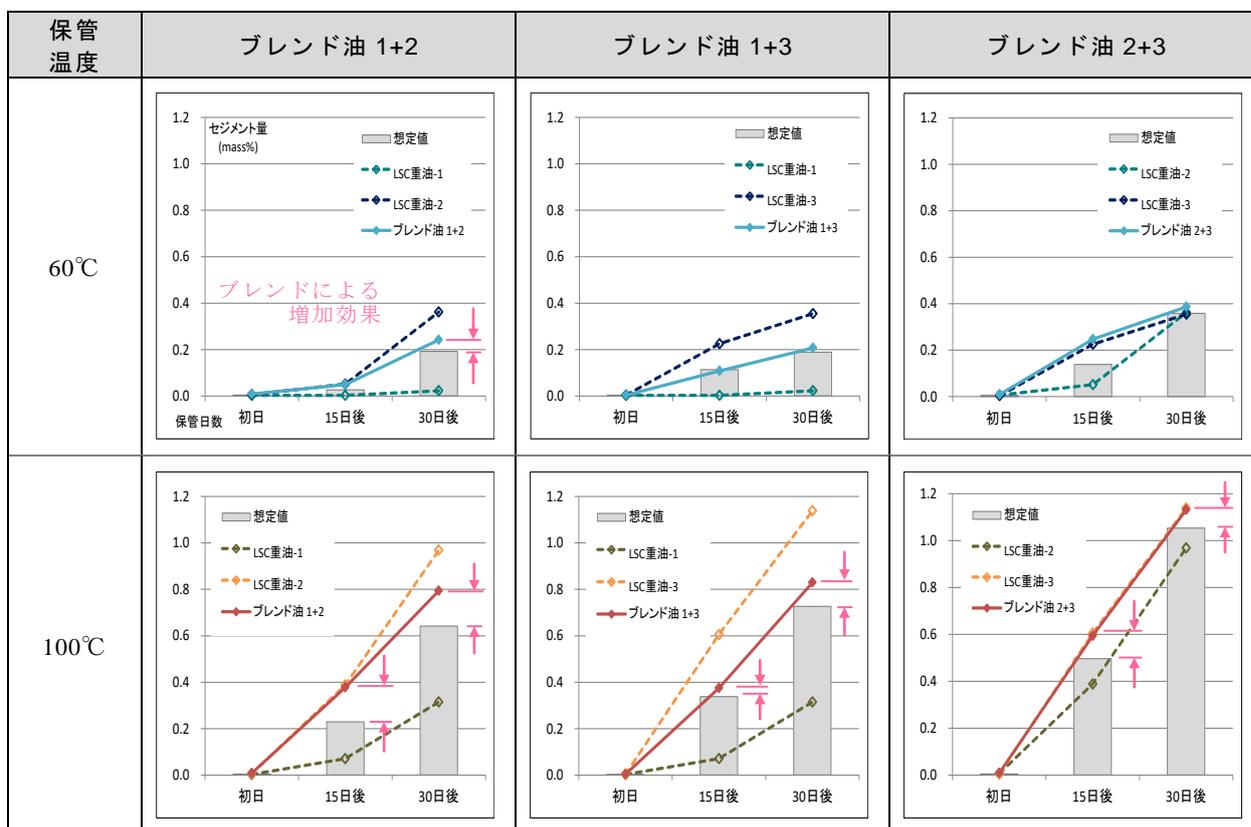
¹³ ISO10307-1 mod. Determination of total sediment in residual fuel oils（実在トータルセジメントに準拠）

3-2 ブレンド油の加熱保管

LSC 重油どうしをブレンドしたときのセジメント量は、単独油（元油）から想定されるよりも若干多くなった。（表 1）

すなわち、LSC 重油のブレンドはセジメントをより多く生成させる可能性があることが示された。

表 1 ブレンド油のセジメント生成量の経時変化



※ ブレンド油と想定値の差は、ブレンドによって増加したセジメント量を示す。

3-3 セジメントの構成成分

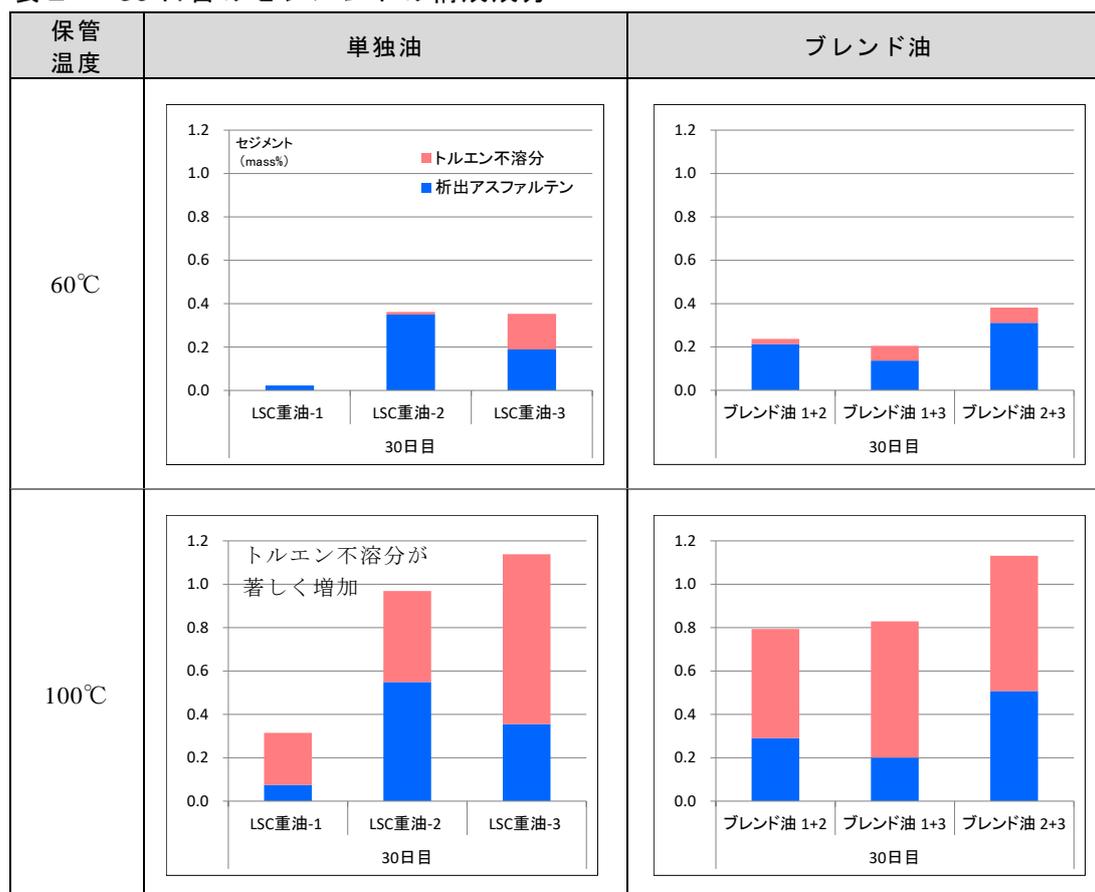
加熱保管 30 日後のセジメント構成成分について明らかにした。

- (1) 60℃保管の単独油およびブレンド油について、生成したセジメントの主成分はアスファルテンであったが、LSC 重油-3 のようにトルエン不溶分が多く生成した重油もあった。（表 2）
- (2) 100℃保管では単独油およびブレンド油ともに、アスファルテンの析出だけではなく、トルエン不溶分が著しく増加した。
- (3) 従来は、トルエン不溶分は鉄錆、土砂あるいは FCC¹⁴触媒などの無機物であると解釈されてきたが、LSC 重油の場合、加熱保管によって生成するトルエン不溶分は無機物ではなく、キノリンに可溶性有機物であることが示された。ただし、キノリン可溶性成分の詳細は明らかにしていない。

以上により、LSC 重油を加熱保管すると、トルエン不溶分が新たに生成することが示され、従来の高硫黄 C 重油では見られなかった特徴として認識された。

¹⁴ 流動接触分解：分子の大きい重質油留分を低分子のガソリンや中間留分に分解する反応のことで、500℃以上の高温で重質油と流動接触分解（FCC）触媒とを接触させる。

表2 30日目のセジメントの構成成分



4. まとめ

LSC重油を加熱あるいはブレンドしたときのセジメント生成への影響は以下の通りである。

- (1) LSC重油はそれぞれに個性があり、60℃以下ではセジメントを生成し易いものと、生成しにくいものがあった。
- (2) 加熱保管によってセジメントは例外なく漸増し、高温ほど著しく増加した。
- (3) 100℃保管によって通常のアスファルテンの析出に加えて、元油には含まれていないトルエン不溶分（キノリン可溶性有機成分）が多く生成し析出した。すなわち、セジメントの著しい増加は単なるアスファルテンの析出ではなく、新たにトルエンに不溶性成分が生成したことによるものである。（キノリン可溶性有機成分の詳細は今後の検討課題）
- (4) LSC重油どうしのブレンドでは、セジメント量は単独油（元油）よりも若干多くなる傾向が見られた。

以上により、燃料油の加熱やブレンドは避けられないかも知れないが、加熱やブレンドによってセジメントが増加する可能性が見出されたことから、加熱は短時間に留め、ブレンドは極力避けることが望ましい。

海上流出油の組成変化

1. 目的

海上に流出した石油製品の種類は、ガスクロマトグラフ (GC-FID¹⁵) のプロフィールから特定することができる。ただし、流出油は時間経過にともなう物理的、化学的および生物学的な風化作用を受けて変質するため、GC プロフィールの単純な比較だけでは油種の特定結果に曖昧さを残してしまうことがある。

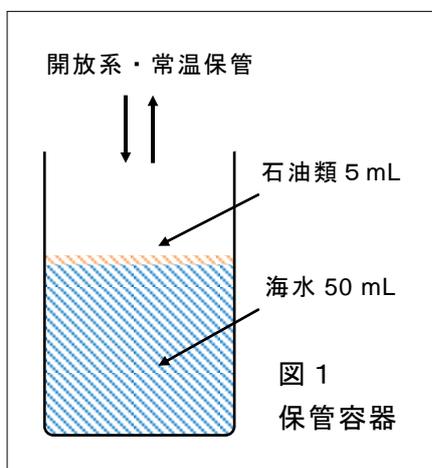
流出油の変質要因には、拡散・漂流・蒸発・溶解・分散・エマルジョン化・沈降・生物分解・光化学反応などが知られており¹⁶、こうした作用を受けることで、流出油の GC プロフィールも経時的に変化する。すなわち、それは構成成分の変化に他ならない。変化の仕方は海洋の天候・状態などによって異なり、一様でないことから、その変化の傾向を把握するためラボスケールでの実験を行った。

2. 保管および分析条件

海水¹⁷50 mL を入れたガラス瓶にガソリン、灯油、軽油、低硫黄A重油、低硫黄C重油の5種類の石油製品をそれぞれ5 mL 採取してはかり取り、激しく振とうした後、常温で栓を締めずに保管した (図 1)。なお、保管中は毎日1回振とうし、初日・1日後・7日後・14日後に油層の一部を採取して分析試料とした。

採取試料について GC-FID 分析を行い、構成成分の経時変化を測定した。

GC-FID 分析条件は以下の通りである。



◆ GC condition	
GC システム	SHIMAZU GC-2010
GC カラム	DB-1HT 15m×0.25mm×0.1μm
オープン温度 (分)	50 °C (2min) – 15 °C /min – 400 °C (5分)
気化室温度	400 °C
スプリット比	1 : 100
インジェクト量	1 μL
◆ FID condition	
検出器温度	410 °C
メイクアップガス	He
メイクアップ流量	30 mL/min
H ₂ 流量	40 mL/min
Air 流量	400 mL/min

※ 低硫黄A重油および低硫黄C重油は二硫化炭素で希釈した溶液を、ガソリン及び14日後の灯油・軽油は二硫化炭素抽出液を、その他の試料はすべて直接採取した試料を GC-FID に注入した。

3. 実験結果

保管後の各油種の構成成分の変化を表 1 ~ 5 に示す。なお、一連の経時変化の詳細は巻末に示す。(表 6 ~ 10)

¹⁵ GC-FID : 水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフ

¹⁶ 松崎憲四郎「海上への油流出・拡散シミュレーション」安全工学 Vol.36 No.3 (1997)

¹⁷ 横浜市金沢区の東京湾から採取した海水

3-1 ガソリン

- (1) 初日の GC プロフィールには変化はなかった。すなわち、構成成分の変化はなかった（表 1）。しかし、1 日後にはガソリンの主成分の殆どが揮散した。ガソリンは海水面に薄っすら残る程度に減少した。
- (2) ただし、ガソリンと言えども高沸成分は残存している可能性があるため、GCMS 分析¹⁸によって識別することは可能と考える¹⁹。
- (3) 7 日後・14 日後にはガソリンはほぼすべてが消失した。したがって、ガソリンについては時間が経ってしまうと、GC 分析では流出の有無は判断できない。

3-2 灯油

- (1) 初日および 1 日後は構成成分の変化はなかった。（表 2）
- (2) 7 日後・14 日後には低沸成分の一部が減少したことで、構成成分が変化した。（右下がりの楕状プロフィールが山型に変化している → ピークトップの移行）
- (3) 灯油の構成成分は時間経過に伴い若干変化した。14 日後までは楕状の石油分（n-パラフィン）がはっきりと検出できるため、灯油の識別は可能である。

3-3 軽油

- (1) 初日および 1 日後は構成成分の変化はなかった。（表 3）
- (2) 7 日後・14 日後には低沸成分が減少し、構成成分が変化した。（低沸成分のピークトップの移行）
- (3) 保管期間中、高沸成分の変化はなかった。
- (4) 軽油の構成成分は時間経過に伴い若干変化した。主成分である高沸成分は 14 日後でもはっきりと検出することができる。すなわち、軽油は識別しやすい製品である。

表 1 ガソリンの構成成分の経時変化

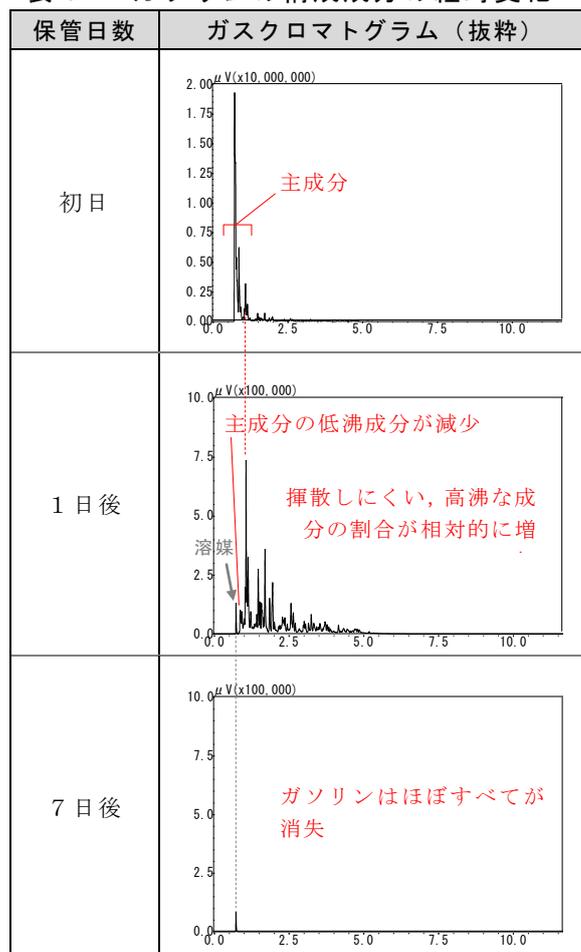
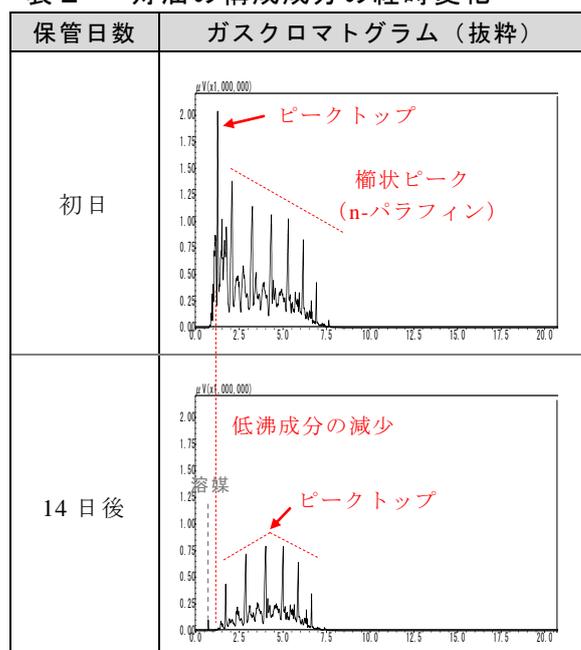


表 2 灯油の構成成分の経時変化



¹⁸ ガスクロマトグラフ質量分析

¹⁹ 確定するには他の分析を併用することが望ましい。

3-4 低硫黄A重油（LSA重油）

- (1) LSA重油は軽油と組成が近似しているため、軽油と同様の変化を示した。（表4）
- (2) すなわち、1日後までは構成成分の変化はなく、7日後・14日後には低沸成分が減少した。また、高沸成分に変化はなかった。
- (3) LSA重油は14日後でも主成分が残留するため、識別することは可能であるが、軽油と沸点範囲が同等であるため、軽油との識別が必要になる。したがって、流出油の色調、硫黄分、アスファルテン²⁰の有無などに着目して判定する必要がある。

3-5 低硫黄C重油（LSC重油）

LSC重油には低沸成分が殆ど含まれていないため、14日後でも初日と殆ど同じプロファイルを示した。すなわち、LSC重油は14日後でも識別は可能である。（表5）

表3 軽油の構成成分の経時変化

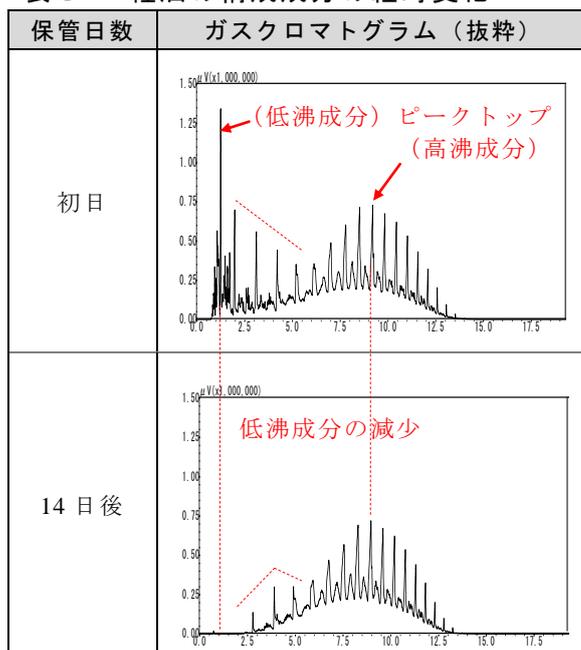


表5 LSC重油の構成成分の経時変化

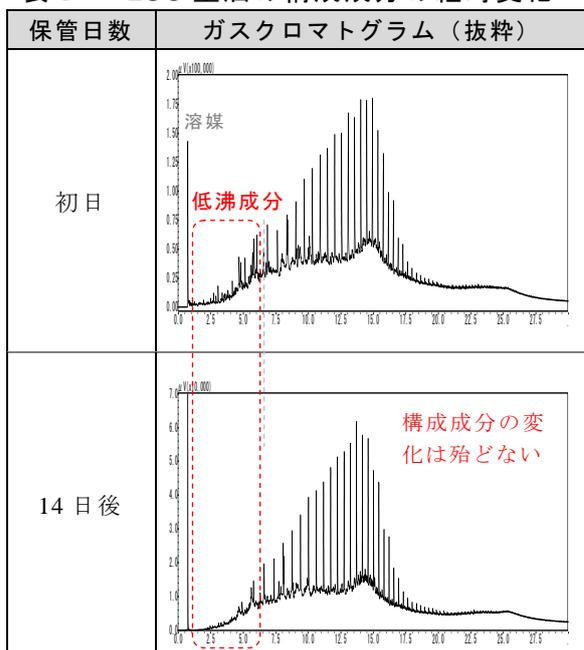
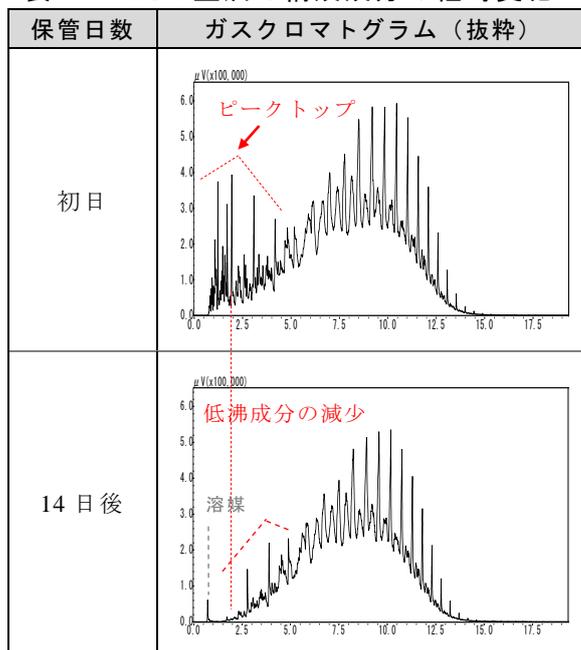


表4 LSA重油の構成成分の経時変化



3-6 小括

ガソリンは流出直後でないと識別することは困難である。その他の油種は14日後でもGCプロファイルから油種の識別が可能である。

ただし、実フィールドでは微生物分解やエマルジョン化等の影響を受けるため、構成成分はより大きく変化する可能性がある。

²⁰ 重油中のパラフィン系炭化水素には溶けない性質の黒褐色物質（ヘプタン不溶・トルエン可溶性成分）

4. 海上流出油の油種判定について

保管後の GC プロフィールから読み取れる油種判定における注意点を示す。

(1) 低沸成分の減少

ガソリンと灯油は時間経過に伴い低沸成分が減少し、両油種とも構成成分が大きく変化する。とくに、ガソリンは主成分の低沸成分が揮散することによって灯油留分に相当する成分が際立つため、櫛状ピークの n-パラフィンに着目するなど、識別には留意する必要がある。(図 2 の赤枠内)

識別の確度を上げるために、ガソリン中の着色剤²¹や灯油中のクマリン²²の有無など、別途、判定項目を組み合わせることが有効である。

(2) 軽油留分の判別

軽油と LSA 重油の構成成分は同等であるため、GC プロフィールだけでは識別が難しい(図 3)。試料の色味(軽油は透明～淡黄緑色、LSA 重油は茶褐色)やクマリンの有無(軽油には含まれない)、硫黄化合物の GC プロフィール(GC-SCD 分析)、アスファルテンの有無(重油に含まれる)等を組み合わせれば、識別の確度を上げることができる。

(3) 複数の油種が混在している場合

流出油によっては単独の油種とは限らず、例えばガソリンと LSA 重油が混在していることもある(図 4)。複数の油種が混在していると、GC プロフィールのみでは識別が難しい。したがって、GC/MS 分析で低沸成分を特定し特徴を探る、ガソリンが疑われる場合は添加色素の有無を確認するなどの手法が有効であろう。

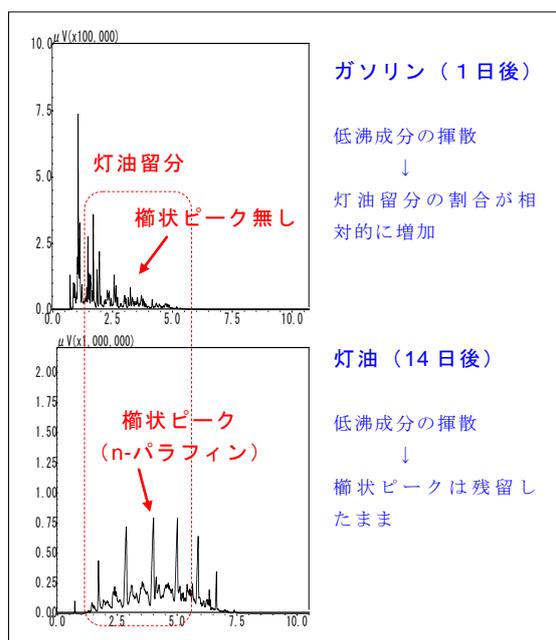


図 2 ガソリン及び灯油の櫛状ピークの有無

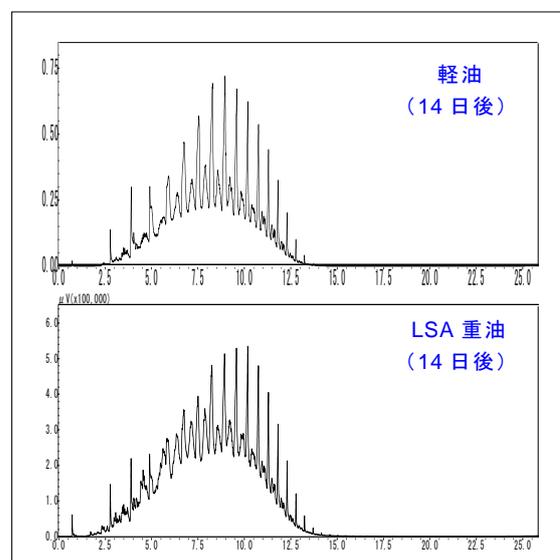
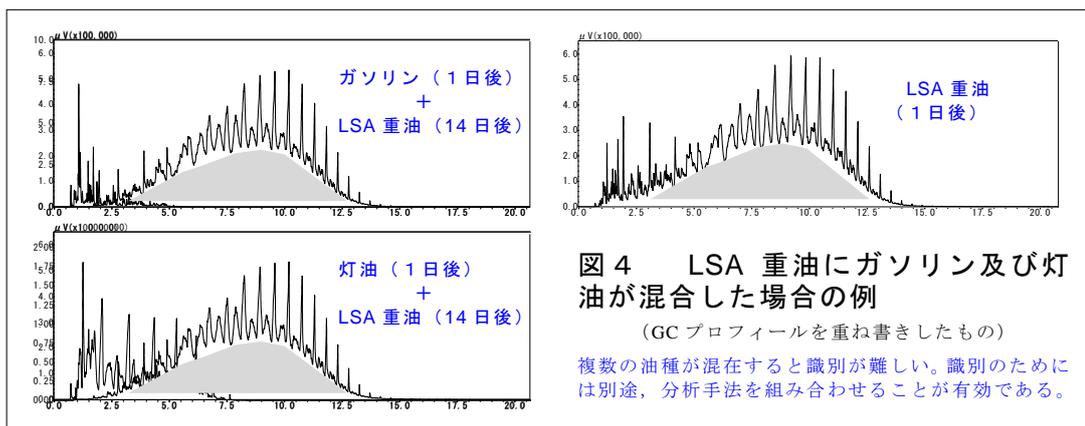


図 3 軽油及び LSA 重油の相似

軽油と LSA 重油の GC プロフィールは同等であるため、識別には別途、判定項目を組み合わせることが有効である。

²¹ 灯油との誤用防止のため、橙色あるいは赤色のアゾ化合物が添加されている。

²² 灯油と A 重油には軽油識別剤としてクマリンが 1 ppm 添加されている。



5. まとめ

- (4) 流出からの時間経過に伴って、海上流出油の構成成分（GCプロフィール）は変化する。
- (5) GC分析でのプロフィール解析によって油種を判定する場合、ガソリンは流出量にも依るが、流出から1日後には主成分の多くが揮散するため識別が難しくなり、油種判定は困難になる。一方、灯油以上の高沸成分を含む油種は、低沸成分が揮散・消失するものの主成分が残留するため、GC分析によって油種判定は可能である。
- (6) 複数の油種が混在している場合、その種類によっては判別ができないため、GC分析以外の手法を組み合わせることが必要である。（GC/MS，GC-SCD，特異物質²³の検出など）
- (7) なお、流出から試料採取までの時間やその間の天候，船舶で使用していた石油製品の種類などの周辺情報は分析結果を解釈する上で重要であるため，収集することが望ましい。

以上

— 以下，ガスクロマトグラムの詳細（表6～10） —

²³ アスファルテンや添加剤成分など

ガソリン

表6 ガソリンの構成成分の経時変化

保管日数	ガスクロマトグラム	拡大 (0~5分)
ガソリン		
初日 (振とう直後)		
1日後		
7日後	<p>ガソリンはほぼすべてが消失</p>	
14日後	<p>ガソリンはほぼすべてが消失</p>	

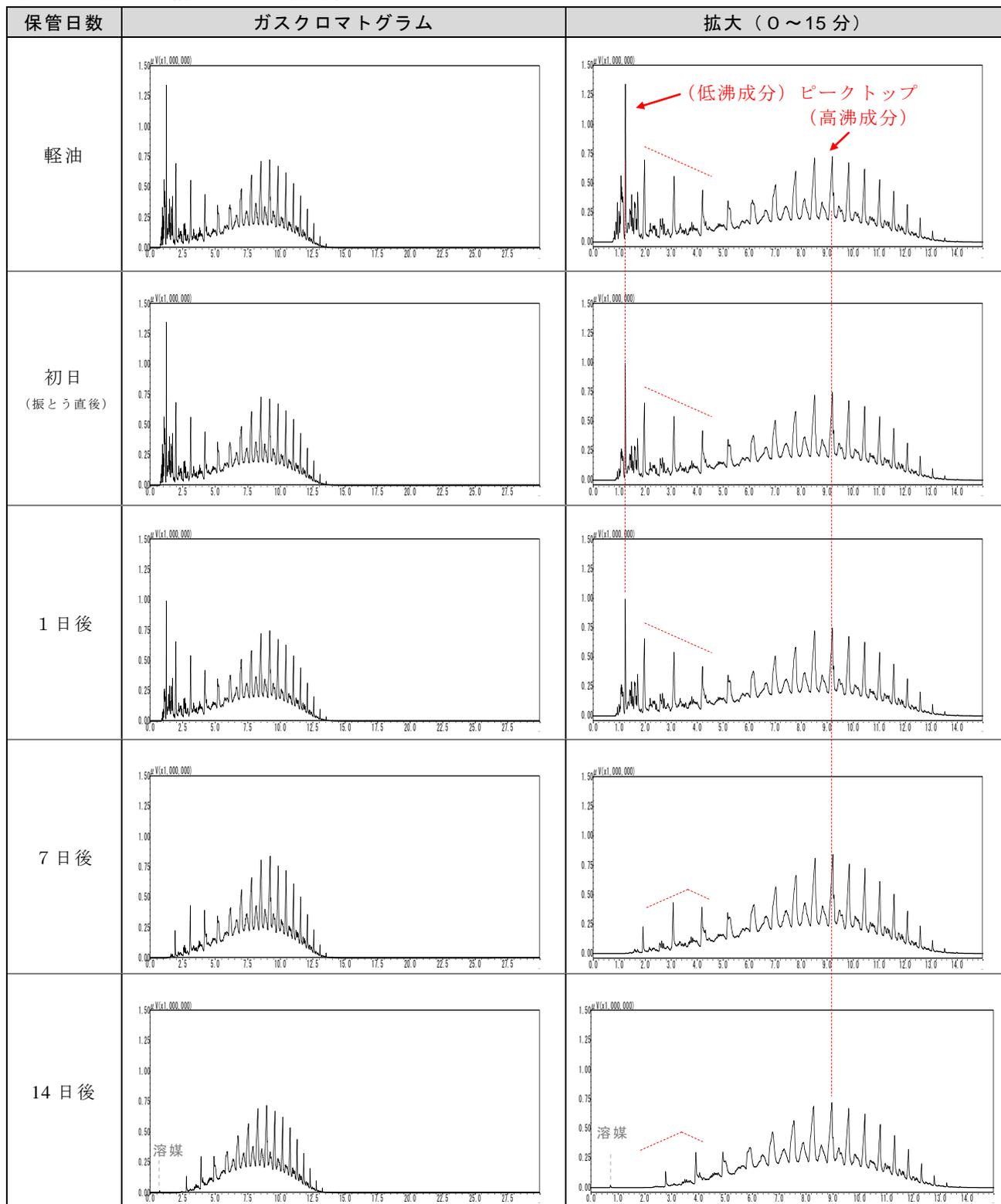
灯油

表7 灯油の構成成分の経時変化

保管日数	ガスクロマトグラム	拡大 (0~10分)
灯油		
初日 (振とう直後)		
1日後		
7日後		
14日後		

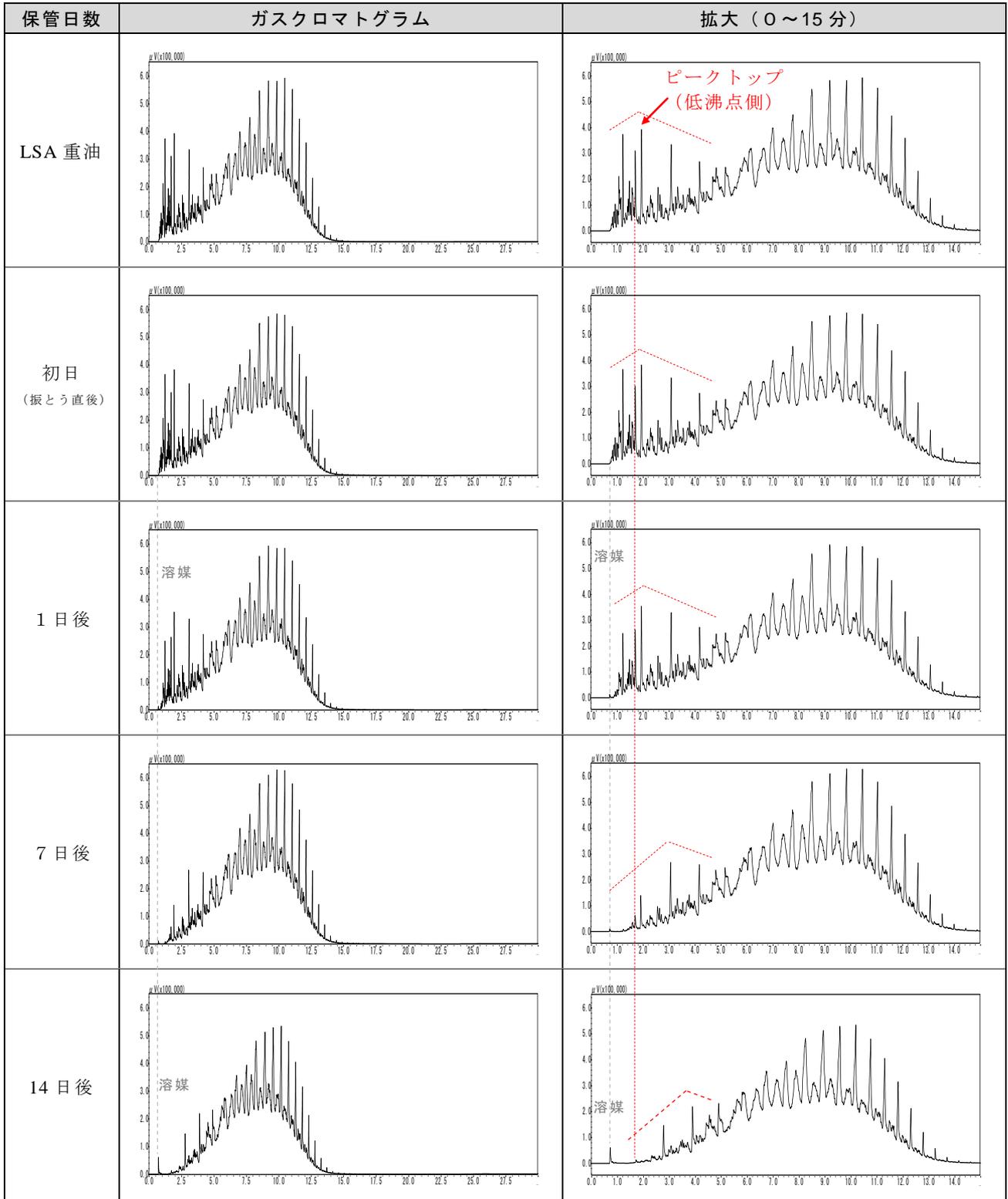
軽油

表 8 軽油の構成成分の経時変化



低硫黄A重油

表9 低硫黄A重油の構成成分の経時変化



低硫黄C重油

表 10 低硫黄C重油の構成成分の経時変化

