

標準物質等のスペクトルのデータベースの提供

報 告 書

平成 26 年 3 月 31 日

一般社団法人日本海事検定協会

(理化学分析センター)

# 目 次

## 1. 研究の背景

## 2. 研究の目的

## 3. 研究の経過

## 4. 研究内容

<スペクトルデータベース目次>

## 5. 各種スペクトルの解析のための基礎知識と応用例

付録 1 炭化水素の IR スペクトルの捉え方

付録 2 グリコール化合物の赤外線吸収スペクトル

付録 3 油脂の赤外線吸収スペクトル【赤外線吸収スペクトルと分子構造】

付録 4 繊維の熱分解ガスクロマトグラフィー

付録 5 芳香族化合物の UV スペクトル

付録 6 フッ素樹脂の熱分解ガスクロマトグラフィー

付録 7 アミノ酸の IR スペクトルの比較

付録 8 糖類の構造と赤外線吸収スペクトル

付録 9 エタノール中の酢酸定量におけるリン酸の影響

※ 付録 1～5：平成 23 年度，付録 6～8：平成 24 年度，付録 9：平成 25 年度

## 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。

本スペクトルデータベースには以下の内容を掲載した。

分析方法（測定機器）	2011 年度	2012 年度	2013 年度 （本年度）
1. 赤外線吸収スペクトル分析	394	438	385
2. 熱重量-示差熱分析	91	68	56
3. 紫外線吸収スペクトル分析	34	0	0
4. ガスクロマトグラフ分析	36	0	0
5. X線回折	9	109	0
6. 光学顕微鏡観察	0	0	119
小計（延べ）	564 物質	615 物質	560 物質

さらに、類似物質のスペクトルの違いやスペクトルの見方などについて「付録」として詳細な解析を行った。2012年度の付録では3テーマについて公開する。

## 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

#### 4. 研究内容

本研究では、各種スペクトル及び様々なスペクトルの解析報告書（付録）を公開する。

各種分析機器による測定結果（スペクトル）の分類目次及び測定数（検体数）を以下に示す。

延べ 560 検体のサンプルについてスペクトルを得た。

分析	試料分類	測定数	合計
赤外線吸収スペクトル分析	色素・指示薬	43	385
	界面活性剤	13	
	その他有機物	52	
	無機酸	4	
	無機酸化物	12	
	硫酸塩	36	
	硝酸塩	6	
	炭酸塩	7	
	塩酸塩	21	
	ケイ酸塩	1	
	リン酸塩	9	
	その他無機物	46	
	食品	135	
	熱重量-示差熱分析	炭化水素	
アルコール		3	
エーテル		1	
エステル		1	
ケトン		1	
糖類		2	
有機酸		1	
有機酸塩		5	
含窒素化合物（アミン、アミド等）		3	
リン酸塩		1	
ポリマー		1	
色素・指示薬		1	
その他有機物		1	
無機酸化物		2	
食品（タンパク質）		10	
食品（植物・野菜・果物など）		19	
食品（食用油）		1	
食品（海藻・多糖類）		1	
食品（その他）		1	
光学顕微鏡		食品（タンパク質）	36
	食品（植物・野菜・果物など）	55	
	食品（食用油）	1	
	食品（穀物・穀類）	12	
	食品（海藻・多糖類）	5	
	食品（その他）	10	

※ 次頁の分析名（青字）をクリックすると、スペクトルが参照できます。

## スペクトルデータベース目次

[赤外線吸収スペクトル分析 \(FT-IR\)](#)

[熱重量-示差熱分析 \(TG-DTA\)](#)

[光学顕微鏡観察](#)

色素・指示薬

1. 2',7'-ジクロロフルオレセイン
2. 2-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノン  
(別名：ローソン)
3.  $\alpha$ -ナフトールフタレイン
4. アリザリンエローR
5. アリザリンレッドS
6. アルカリブルー6B
7. アントロン
8. インジゴカルミン
9. エチルバイオレット
10. エリオクロムブラックT
11. カーボンブラック
12. カヤステインA
13. カルミン
14. キサンテン
15. クリスタルバイオレット
16. クレゾールレッド
17. クロロフェノールレッド
18. ゲンチアナバイオレットB  
(塩化メチルローザニリン)
19. コンゴレッド
21. ジチゾン (ジフェニルチオカルバ  
ゾン)
22. ジメチルスルホナゾーⅢ
23. ズダンI
24. スダンⅢ
25. チモールフタレイン
26. フェノールフタレイン
27. フェノールレッド
28. フタロシアニングリーン
29. フタロシアニンブルー
30. ブリリアントグリーン
31. フルオレン
32. ブロムクレゾールグリーン
33. ブロモチモールブルー
34. フロログルシン
35. ポンソー3R 染色液
36. マラカイトグリーン
37. マラカイトグリーンシュウ酸塩
38. ムレキシド
39. メタニルエロー
40. メチルレッド
41. メチルイエロー
42. メチルオレンジ
43. メチルチモールブルー
44. メチルレッド

界面活性剤

1. アミノ-2-ナフトール-4-スルホン

酸

2. 1-デカンスルホン酸ナトリウム塩
3. 1-ブタンスルホン酸ナトリウム塩  
(無水)
4. 4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-  
ジスルホン酸ナトリウム二水和  
物
5. n-オクチル硫酸ナトリウム
6. エチレンジアミン四酢酸二水素二  
ナトリウム二水和物
7. スパン 20
8. スパン 80
9. ツイン 85
10. テトラデシル硫酸ナトリウム
11. ドデシル硫酸ナトリウム (ラウリ  
ル硫酸ナトリウム)
12. ヘキサデシル硫酸ナトリウム
13. 直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸  
ナトリウム標準品

その他有機物

1. 1,3-ジビニルテトラメチルジシロ  
キサン
2. 2-(3,5-ジメチル-4-ブチル-2-ヒドロキ  
シフェニル) ベンゾトリアゾール
3. 2-メルカプトベンゾチアゾール
4. 3-メチル-2-ベンゾチアゾリノン  
ヒドラゾン塩酸塩
5. 3-メチル-2-ベンゾチアゾリノン  
ヒドラゾン塩酸塩一水和物
6. 3-メチル-2-ベンゾチアゾロンヒ  
ドラゾン塩酸塩水和物
7. DTPA (キレート剤)
8. HYDRANAL®-Medium K
9. p-トルエンスルホンクロロアミド  
ナトリウム (3 水和物) (クロラ  
ミンT)
10.  $\beta$ -シトステロール
11. アニリンブラック
12. アルフツソン
13. アントラキノン
14. イソシアン酸p-トルエンスルホニ  
ル
15. ウールグリースマルナン NO.54  
(ウールグリース=羊毛脂)
17. ウレアゼ (ナタ豆製) 《酵素》
18. オクタメチルシクロテトラシロキ  
サン
19. キシレンシアノールFF
20. キンヒドロン
21. グラファイト粉末
22. コレステロール
23. ジギトニン

24. ジチゾン
25. シリコーンオイル
26. ゼフィラミン (ベンジルジメチル  
テトラデシルアンモニウムクロリ  
ド二水和物)
27. セルラーゼ《酵素》
28. セルライト
29. デカメチルシクロペンタシロキサ  
ン
30. デナトニウム安息香酸
31. トリオクチルメチルアンモニウム  
クロリド
32. トリメチルアンモニウムクロリド  
(塩酸トリメチルアミン)
33. トリメチルシリル化剤  
[BSA+TMCS+TMSI,3;2;3  
(SylonBTZ)]
34. トリメチルステアリアルアンモニウ  
ムクロライド
35. ナトリウムメトキシド (25%メタ  
ノール溶液)
36. バニリン
37. パラローズアニリン塩酸塩
38. フェーゼル油
39. プロピレンオキシド
40. ヘキサメチルジシラザン
41. ペプシン《酵素》
42. ペンタシアノニトロシル鉄 (Ⅲ)  
酸ナトリウム二水和物 (ニトロプ  
ルシドナトリウム二水和物)
43. ポリアクリル酸ナトリウム
44. メチルシクロペンタジエニルマン  
ガントリカルボニル
45. メチルトリ-n-オクチルアンモニ  
ウムクロリド (カプリコート)
46. メチルパラチオン
47. ルミノール
48. レシチン (大豆由来)
49. ロンガリット
50. 塩酸 o-フェナントロリン
51. 臭化 n-ヘキサデシルトリメチル  
アンモニウム
52. 臭化テトラエチルアンモニウム

無機酸

1. 12 モリブト (Ⅳ) リン酸 n 水和物  
(リンモリブテン酸)
2. ケイタングステン酸 (26 水塩)
3. ホウ酸
4. ホスホン酸 (亜りん酸)

無機酸化物

1. 五酸化リン
2. 三酸化ひ素（亜ひ素）
3. 酸化カリウム
4. 酸化カルシウム（生石灰）
5. 酸化クロム（Ⅳ）（無水クロム酸）
6. 酸化チタン
7. 酸化マンガン（Ⅳ）
8. 酸化リン（Ⅴ）（無水リン酸）
9. 酸化鉛
10. 酸化鉛（Ⅱ）
11. 酸化鉛（Ⅳ）鉛（Ⅱ）
12. 酸化第二水銀

#### 硫酸塩

1. アミド硫酸
2. チオ硫酸ナトリウム五水和物
3. ピロ亜硫酸ナトリウム
4. ペルオキシニ硫酸カリウム
5. ペルオキシニ硫酸アンモニウム
6. 亜硫酸ナトリウム
7. 亜硫酸ナトリウム七水和物
8. 亜硫酸亜鉛
9. 亜硫酸水素ナトリウム
10. 二亜硫酸カリウム（ピロ亜硫酸カリウム）
11. 二硫酸カリウム（ピロ硫酸カリウム）
12. 二硫酸ナトリウム（ピロ硫酸ナトリウム）
13. 溶融硫黄
14. 硫化亜鉛
15. 硫化水素（固形）
16. 硫酸アルミニウム（無水）
17. 硫酸アルミニウム 14-18 水
18. 硫酸アルミニウム 16-18 水
19. 硫酸アルミニウムカリウム
20. 硫酸アンモニウム
21. 硫酸アンモニウム鉄（Ⅲ）・12 水
22. 硫酸カリウム
23. 硫酸ナトリウム（無水）
24. 硫酸ヒドラジニウム（硫酸ヒドラジン）
25. 硫酸マグネシウム（無水）
26. 硫酸亜鉛
27. 硫酸水素カリウム
28. 硫酸水素ナトリウム一水和物（酸性硫酸ナトリウム）
29. 硫酸第二鉄
30. 硫酸第二鉄アンモニウム・12 水
31. 硫酸第一鉄アンモニウム（モール塩）
32. 硫酸第二セリウムアンモニウム二水和物

33. 硫酸鉄（Ⅱ）アンモニウム六水和物
34. 硫酸鉄（Ⅱ）七水和物
35. 硫酸銅（Ⅱ）（無水）
36. 硫酸銅（Ⅱ）五水和物

#### 硝酸塩

1. 亜硝酸ナトリウム
2. 硝酸カリウム
3. 硝酸コバルト（Ⅱ）六水和物
4. 硝酸ニッケル
5. 硝酸塩（Ⅱ）
6. 硝酸銀

#### 炭酸塩

1. 塩基性炭酸亜鉛
2. 炭酸カリウム
3. 炭酸ナトリウムカリウム
4. 炭酸リチウム
5. 炭酸亜鉛
6. 炭酸水酸化亜鉛
7. 炭酸水素カリウム（重炭酸カリウム）

#### 塩酸塩

1. 亜塩素酸ナトリウム
2. 塩化アルミニウム六水和物
3. 塩化カリウム
4. 塩化カルシウム二水和物
5. 塩化コバルト
6. 塩化スズ（Ⅱ）二水和物（塩化第一スズ）
7. 塩化ストロンチウム六水和物
8. 塩化ナトリウム
9. 塩化ニッケル
10. 塩化バリウム二水和物
11. 塩化ヒドロキシルアンモニウム（塩酸ヒドロキシルアミン）
12. 塩化マグネシウム六水和物
13. 塩化ランタン七水和物
14. 塩化鉛（Ⅱ）
15. 塩化第二水銀
16. 塩化鉄（Ⅲ）六水和物
17. 塩素酸カリウム
18. 過塩素酸ナトリウム（無水）
19. 過塩素酸ナトリウム一水和物
20. 過塩素酸バリウム
21. 次亜塩素酸ナトリウム溶液（アンチホルミン）
22. リン酸塩
23. リンタンングステン酸ナトリウム n 水和物
24. リン酸一水素カルシウム

25. リン酸三ナトリウム・12 水和物
26. リン酸水素二アンモニウム
27. リン酸水素二カリウム
28. リン酸水素二ナトリウム（無水）
29. リン酸二水素カリウム
30. リン酸二水素ナトリウム（無水）
31. リン酸二水素ナトリウム二水和物

#### ケイ酸塩

1. ケイ酸ナトリウム

#### その他無機物

1. アジ化ナトリウム
2. イソチオシアン酸シクロヘキシル
3. イソチオシアン酸フェニル
4. カオリン
5. クロム酸カリウム
6. シリカゲル（青・粒）
7. スルファミン酸アンモニウム
8. ソーダ石灰 1 号
9. チオシアン酸アンモニウム
10. チオシアン酸カリウム
11. パナジン酸アンモニウム
12. ヒドラジニウム水和物[ヒドラジン（抱水）]
13. フェリシアン化カリウム
14. フェロシアン化カリウム（黄血カリ）[・三水和物]
15. ふっとう石
16. フッ化アンモニウム
17. フッ化ナトリウム
18. ヘキサクロロ白金（Ⅳ）酸カリウム（塩化白金酸カリウム）
19. ヘキサヒドロキソアンチモン（Ⅴ）酸カリウム
20. ホウ酸ナトリウム（無水）
21. モリブデン酸アンモニウム
22. モレキュラーシーブス 3A 1/16
23. モレキュラーシーブス 4A 1/16
24. モレキュラーシーブス 5A 1/16
25. ヨウ化カリウム
26. ヨウ化ナトリウム
27. ヨウ素酸カリウム
28. 亜鉛
29. 過ヨウ素酸カリウム（メタ過ヨウ素酸カリウム）
30. 過ヨウ素酸ナトリウム（メタ過ヨウ素酸ナトリウム）
31. 海砂
32. 活性アルミナ
33. 高度さらし粉（次亜塩素酸カルシウム）
34. 四ほう酸ナトリウム（ほう砂）
35. 四ほう酸ナトリウム（無水）

36. 臭化カリウム
37. 臭化ナトリウム
38. 臭化水銀（Ⅱ）
39. 臭素酸カリウム
40. 重クロム酸カリウム
41. 水酸化カリウム
42. 水酸化カルシウム
43. 水酸化マグネシウム
44. 電解鉄粉
45. 銅粉
46. 粒状金属スズ

#### 食品

1. 赤シソ
2. 赤味噌
3. 糸コンブ
4. 枝豆・実
5. 枝豆・皮
6. おから
7. 柿・実
8. かつおぶし・肌色部分
9. かつおぶし・茶色部分
10. かぶ・実
11. かぶ・茎
12. かぶ・葉
13. かぼちゃ
14. かまぼこ
15. きな粉
16. キャベツ・葉
17. キャベツ・芯
18. 牛乳
19. きゅうり・中身
20. きゅうり・皮
21. 切干大根（乾燥）
22. 金時豆・実
23. 金時豆・皮
24. グリーンティー・粉末
25. 鶏卵
26. ココア・粉末
27. ごぼう
28. 小松菜・葉
29. 小松菜・茎
30. こんにゃく
31. 鮭
32. さつま揚げ・茶色表面
33. さつま揚げ・白身部分
34. サツマイモ・実
35. サツマイモ・皮
36. さといも
37. じゃがいも・中身
38. じゃがいも・皮
39. 生姜
40. 食パン・内側
41. 食パン・耳
42. 白玉粉
43. 白いんげん豆・実
44. 白いんげん豆・皮
45. 白味噌
46. 精米
47. ゼリー・ゲル状部分
48. ゼリー・固形物
49. ゼリー・シロップ
50. ソフトチーズ
51. 大根・実
52. 大根・茎
53. 大豆
54. 大豆・皮
55. だし昆布
56. 脱脂粉乳
57. ためきうどん
58. タブレット・白色部分
59. タブレット・茶色部分
60. タブレット・中身
61. たまねぎ・身の中心
62. たまねぎ・皮
63. たまねぎ・実の外側
64. たまねぎ・根
65. チーズ
66. ちりめんじゃこ
67. ツナ
68. ツナ・油
69. 豆乳アイス
70. 豆腐・本体
71. 豆腐・にがり
72. 鶏肉・身
73. 鶏肉・皮
74. 豚骨
75. 長ネギ・白色部分内側
76. 長ネギ・白色部分外側
77. 長ネギ・緑色部分
78. 長ネギ・根
79. なす・実
80. なす・皮
81. なす・わた
82. なす・種
83. なす・へた
84. 生ワカメ
85. なめこ・茎部分
86. なめこ・かさ部分
87. なめこ・粘液
88. なめ茸
89. なめ茸・粘液
90. ニンジン・中心の実
91. ニンジン・外側の実
92. ニンジン・皮
93. ニンジン・緑色上部の茎
94. にんにく
95. ねりゴマ
96. 海苔
97. 白菜・葉
98. 白菜・芯
99. パセリ・葉
100. パセリ・茎
101. バター
102. 春雨
103. パンケーキミックス
104. ハンバーグ
105. ピータン・卵黄の半熟部分
106. ピータン・卵黄の固形部分
107. ピータン・白身部分
108. ピータン・殻と白身の間の薄膜
109. ピータン・殻
110. ピーマン
111. ファッジチョコレート・チョコ
112. ファッジチョコレート・キャラメル
113. 豚肉・赤身
114. 豚肉・脂身
115. ブロccoliリー・花
116. ブロccoliリー・葉
117. ブロccoliリー・茎
118. ほうじ茶・茶葉
119. ほうれん草・葉
120. ほうれん草・茎
121. 抹茶・茶葉
122. 抹茶・粉末
123. 味噌
124. ミントタブレット
125. 結び昆布
126. メイプルポップコーン・茶色部分
127. メイプルポップコーン・白色部分
128. メンマ
129. 餅
130. もやし
131. ゆでうどん
132. ヨーグルト
133. リンゴ・実
134. リンゴ・皮
135. レモンティー・粉末

## 熱重量-示差熱分析

### 炭化水素

1. ヘキサトリアコンタン

### アルコール

1. (-)-メントール
2. DL-メントール
3. リナロール

### エーテル

1. ジベンゾ-18-クラウン 6-エーテル

### エステル

1. 酢酸リナリル

### ケトン

1. DL-カンファー

### 糖類

1. 可溶性でんぷん
2. ペンタ- $\alpha$ -アセチル- $\beta$ -D-ガラクトピラノース

### 有機酸

1. クエン酸(無水)

### 有機酸塩

1. ギ酸ナトリウム
2. クエン酸三ナトリウム二水和物
3. 酢酸ナトリウム(無水)
4. 酒石酸カルシウム4水和物
5. ステアリン酸カルシウム

### 含窒素化合物(アミン, アミド等)

1. L(+)-ノルロイシン
2. L(+)-リシン
3. うま味調味料

### リン酸塩

1. リン酸水素ニカリウム

### ポリマー

1. ポリアクリル酸ナトリウム

### 色素

1. ブロモチモールブルー

### その他有機物

1. レシチン(大豆由来)

### 無機酸化物

1. 沸騰石
2. セライト

### 食品(タンパク質)

1. 赤味噌
2. 白味噌
3. ソフトチーズ
4. 大豆(中実)
5. 大豆(皮)
6. 脱脂粉乳
7. 鶏肉(赤身)
8. 鶏肉(皮)
9. 豚肉(脂身)

10. 豚肉(赤身)

### 食品(植物・野菜・果物など)

1. 柿(実)
2. 柿(皮)
3. かぶ(果肉)
4. かぶ(茎)
5. かぼちゃ(黄色実部分)
6. かぼちゃ(皮)
7. きゅうり(中実)
8. きゅうり(皮)
9. 生姜
10. ねぎ(白色部分)
11. ねぎ(緑色部分)
12. 白菜(茎)
13. 白菜(葉)
14. パセリ
15. ブロッコリー(花)
16. ブロッコリー(芯)
17. ブロッコリー(葉)
18. メンマ
19. もやし

### 食品(食用油脂)

1. 牛脂

### 食品(海藻・多糖類)

1. わかめ

### 食品(その他)

1. こんにゃく

食品（タンパク質）

1. 赤味噌
2. 枝豆
3. えんどう豆（乾燥）
4. おから
5. おから（大豆片）
6. かまぼこ
7. きな粉
8. 牛乳
9. 金時豆
10. 金時豆（乾燥）
11. 鮭
12. さつまあげ
13. さつまあげ（乾燥）
14. さつまあげ（揚げ面）
15. さつまあげ（揚げ面・乾燥）
16. 白味噌
17. ソフトチーズ
18. 大豆（内部）
19. 大豆（表皮）
20. 脱脂粉乳
21. チーズ
22. チーズ（乾燥）
23. ちりめんじゃこ
24. 豆乳アイス
25. 豆腐（乾燥）
26. 鶏肉（皮）
27. 鶏肉（身）
28. 豚骨
29. なめこ
30. なめ茸
31. ハンバーグ
32. ピータン
33. 豚肉（赤身）
34. 豚肉（脂身）
35. 味噌
36. ヨーグルト

食品（植物・野菜・果物など）

1. 柿（皮）
2. 柿（実）
3. かぶ（果肉）
4. かぶ（茎）
5. かぶ（根）

6. かぶ（葉）
7. かぼちゃ
8. キャベツ（芯）
9. キャベツ（葉）
10. きゅうり
11. 巨峰
12. 切り干し大根
13. ごぼう
14. 小松菜
15. サツマイモ
16. さといも
17. じゃがいも（実）
18. じゃがいも（皮）
19. 生姜
20. 白インゲン豆
21. 大根（茎）
22. 大根（白色部分）
23. 玉ねぎ（白色部分）
24. 玉ねぎ（皮）
25. チンゲン菜（茎）
26. チンゲン菜（根）
27. チンゲン菜（葉）
28. トマト（乾燥）
29. 人参
30. ニンニク（実）
31. ニンニク（表皮）
32. ネギ（根）
33. ネギ（白色部分）
34. ネギ（白色部分・上皮）
35. ネギ（緑色部分）
36. ネギ（緑色部分・上皮）
37. 白菜（芯）
38. 白菜（葉）
39. パセリ（茎）
40. パセリ（葉）
41. ピーマン
42. ブロccoli（花）
43. ブロccoli（花粉）
44. ブロccoli（乾燥）
45. ブロccoli（茎）
46. ブロccoli（葉）
47. ほうじ茶
48. ほうれん草（茎）
49. ほうれん草（葉）

50. 抹茶
51. 抹茶（茶葉）
52. メンマ
53. もやし
54. リンゴ
55. リンゴ（皮）

食品（食用油脂）

1. バター

食品（穀物・穀類）

1. うどん
2. うどん（乾燥）
3. 小麦粉
4. 食パン（ミミ・乾燥）
5. 食パン（乾燥）
6. 白玉粉
7. たぬきうどん
8. 白米
9. 春雨
10. パンケーキミックス
11. 餅
12. ゆでうどん

食品（海藻・多糖類）

1. だし昆布
2. 生ワカメ
3. 海苔
4. 結び昆布（内部）
5. 結び昆布（表面）

食品（その他）

1. グリーンティー
2. ココア
3. こんにやく
4. ゼリー
5. タブレット
6. ファッジチョコレート
7. ファッジキャラメル
8. ミントタブレット
9. メイプルコーン
10. レモンティー（粉末）

## 5. 各種スペクトルの解析のための基礎知識及び応用例

スペクトルの解析のための基礎知識，あるいはスペクトルの見方について，付録として今年度は下表に示す2つのテーマで資料を作成した。

年度	付録 No.	テーマ	内容
平成 23 年度	付録 1	炭化水素の赤外線吸収スペクトルの捉え方	有機物の基本である炭化水素の赤外線吸収スペクトルの見方及び炭化水素で構成された石油製品の赤外線吸収スペクトルの特徴を示す。
	付録 2	グリコール化合物の赤外線吸収スペクトル	セロソルブ及びジエチレングリコール化合物の赤外線吸収スペクトルの特徴を示す。
	付録 3	油脂の赤外線吸収スペクトル(赤外線吸収スペクトルと分子構造)	動植物油の赤外線吸収スペクトルの特徴及び脂肪酸組成との相関を調査する。
	付録 4	繊維の熱分解ガスクロマトグラフィー	各種繊維の熱分解ガスクロマトグラムの紹介及び2種類の繊維が混在するときの熱分解ガスクロマトグラムの変化を調査する。
	付録 5	芳香族の UV スペクトル	芳香族化合物の UV スペクトルの特徴及びそれらの僅かな違いを示す。
平成 24 年度	付録 6	フッ素樹脂の熱分解クロマトグラフィー	PTFE とフッ素樹脂の共重合体である PFA を入手し，熱分解クロマトグラムの違い及び生成フラグメントについて解析した。
	付録 7	アミノ酸の IR スペクトルの比較	アミノ酸の IR スペクトルの特徴及びそれらの僅かな違いを示す。
	付録 8	糖類の構造と赤外線吸収スペクトル	単糖，二糖類及び糖アルコールの赤外線吸収スペクトルの違いについて考察する。
平成 25 年度	付録 9	エタノール中の酢酸定量におけるリン酸の影響	エタノールに含まれる微量な酢酸を分析する際に，リン酸酸性にすることがあるが，リン酸が触媒となりエステルを形成する可能性について検討する。

## 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。
- $3000\text{cm}^{-1}$  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 ( $720\text{cm}^{-1}$  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  $3000\text{cm}^{-1}$ 、 $900\text{cm}^{-1}$  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)

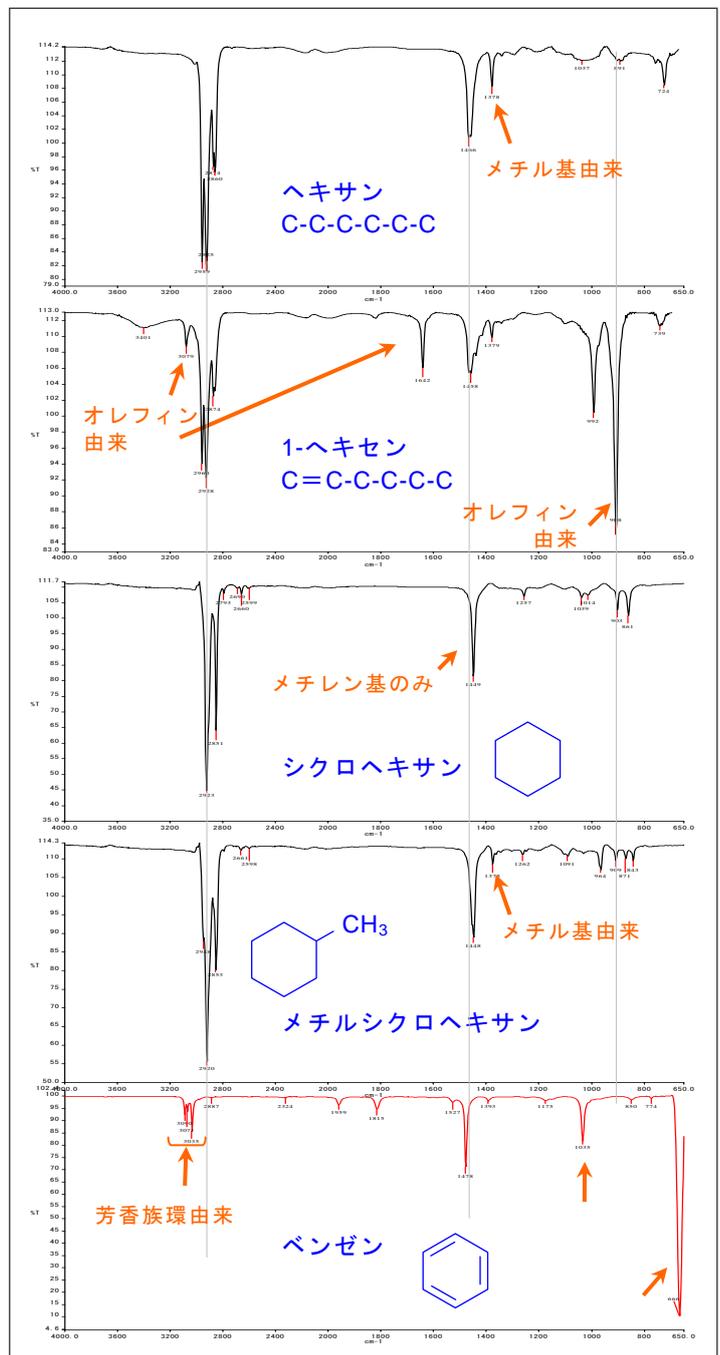
最もシンプルな構造のメチレン基だけで構成されるため、スペクトルもシンプルである。

### 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。

- 1110 $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$  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。

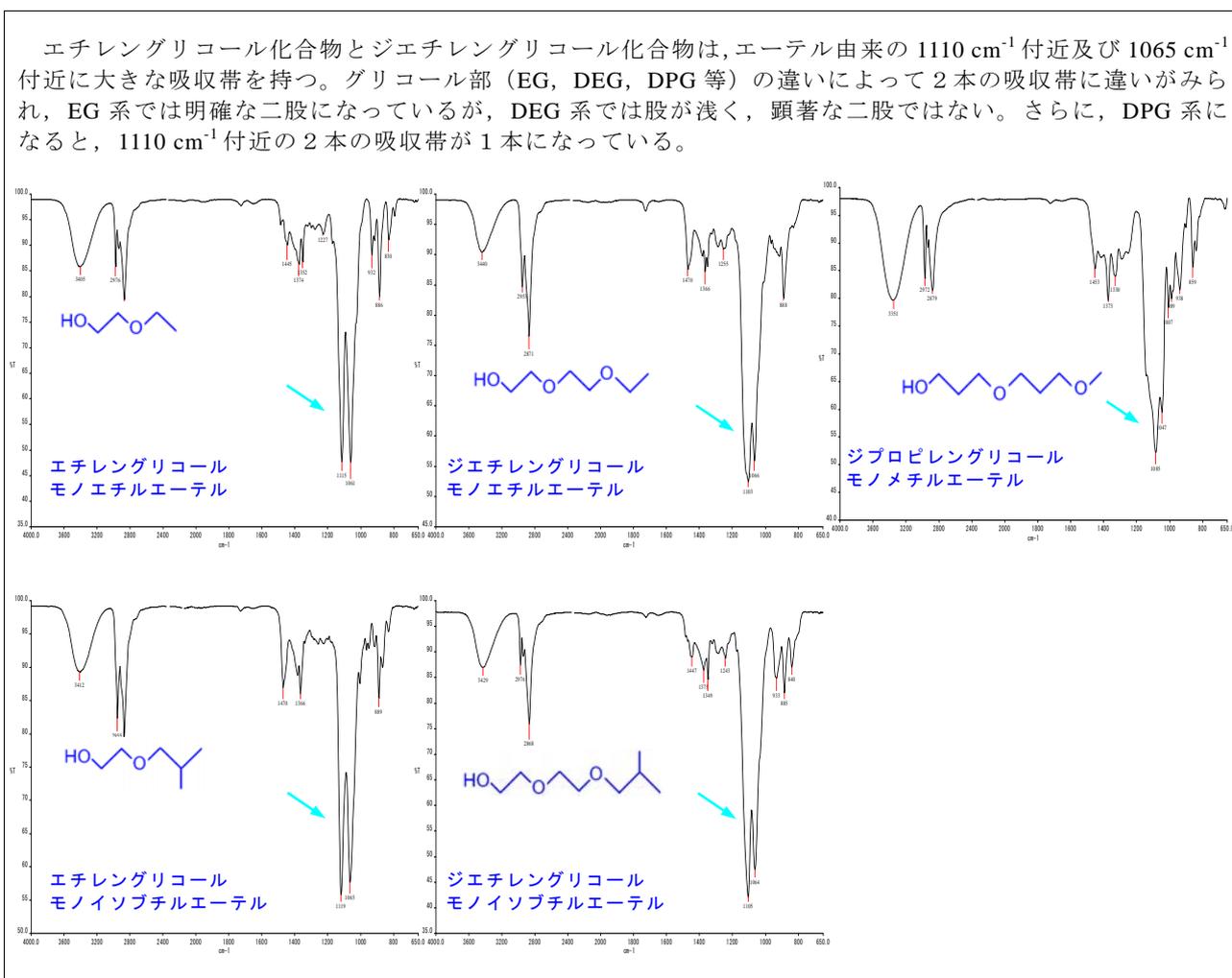
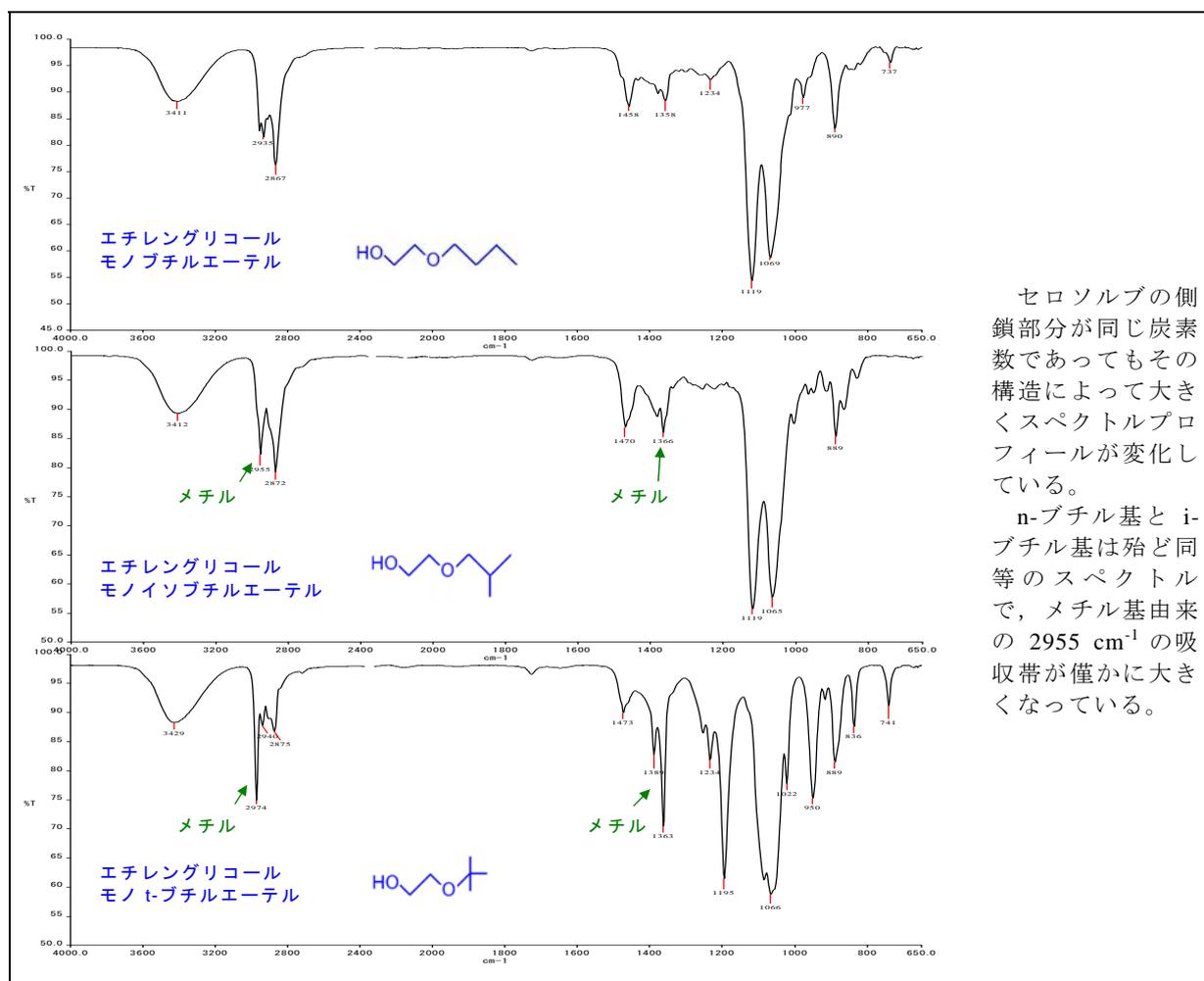


図1 グリコール化合物の特性吸収帯 1110  $\text{cm}^{-1}$  付近



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。

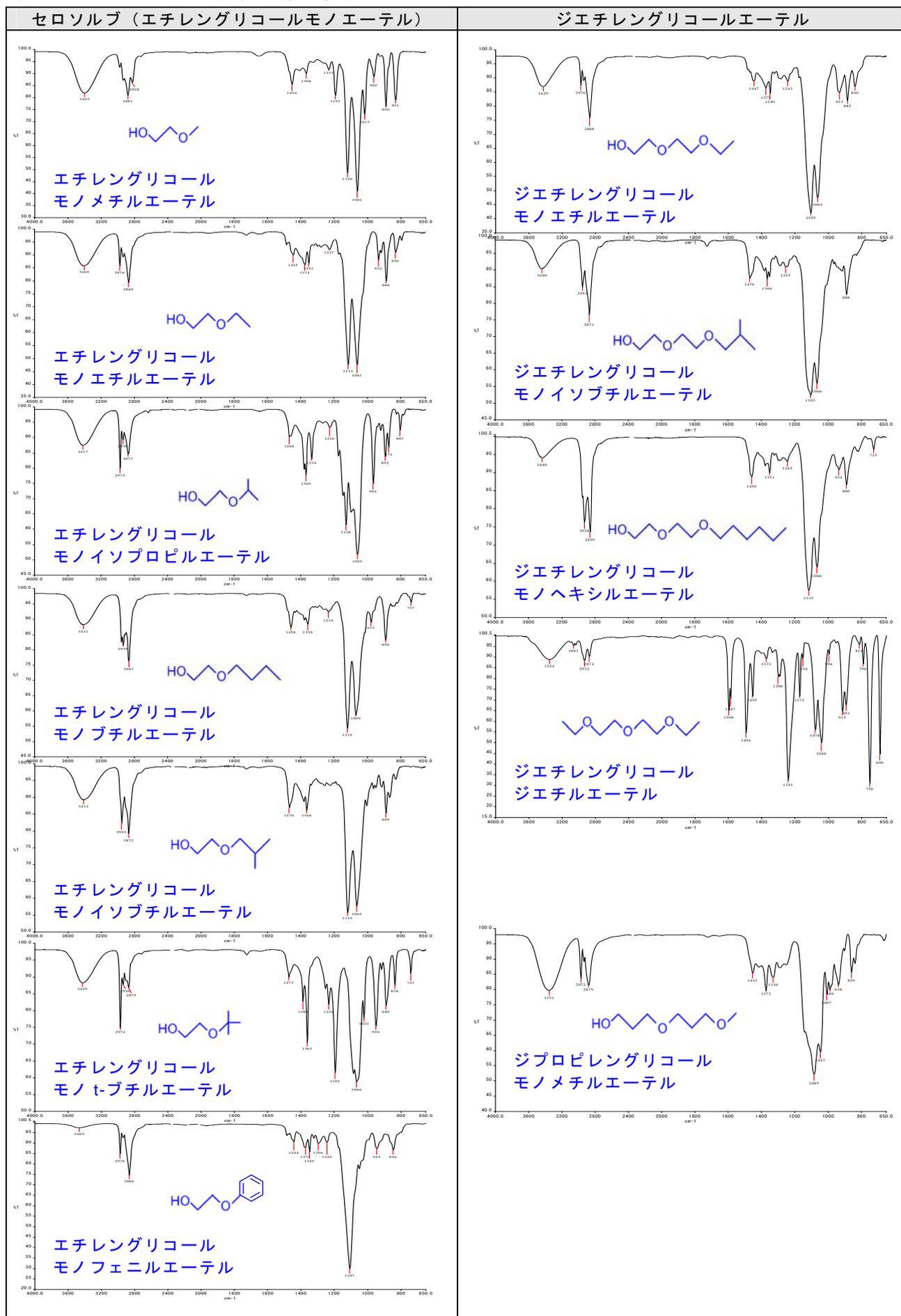
n-ブチル基と i-ブチル基は殆ど同等のスペクトルで、メチル基由来の  $2955\text{ cm}^{-1}$  の吸収帯が僅かに大きくなっている。

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



## 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<sup>-1</sup>
- エーテル基由来 (C-O-C) …… 1150 cm<sup>-1</sup> 付近
- アルキル基由来 (-CCC…) …… 2900 cm<sup>-1</sup> 付近

赤外線吸収スペクトルの解析から得られた事項は以下の通りである。

- 多価不飽和脂肪酸の構造を多く含む亜麻仁油，エゴマ油などはオレフィン由来の 3010cm<sup>-1</sup> の吸収が大きくなる。
- アルキル基由来の 2900cm<sup>-1</sup> とエステル基由来の 1740cm<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> 付近の吸収の大きさ（1740cm<sup>-1</sup> 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。

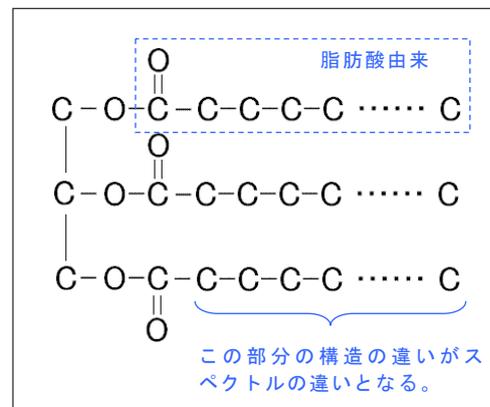


図1 油脂の分子構造

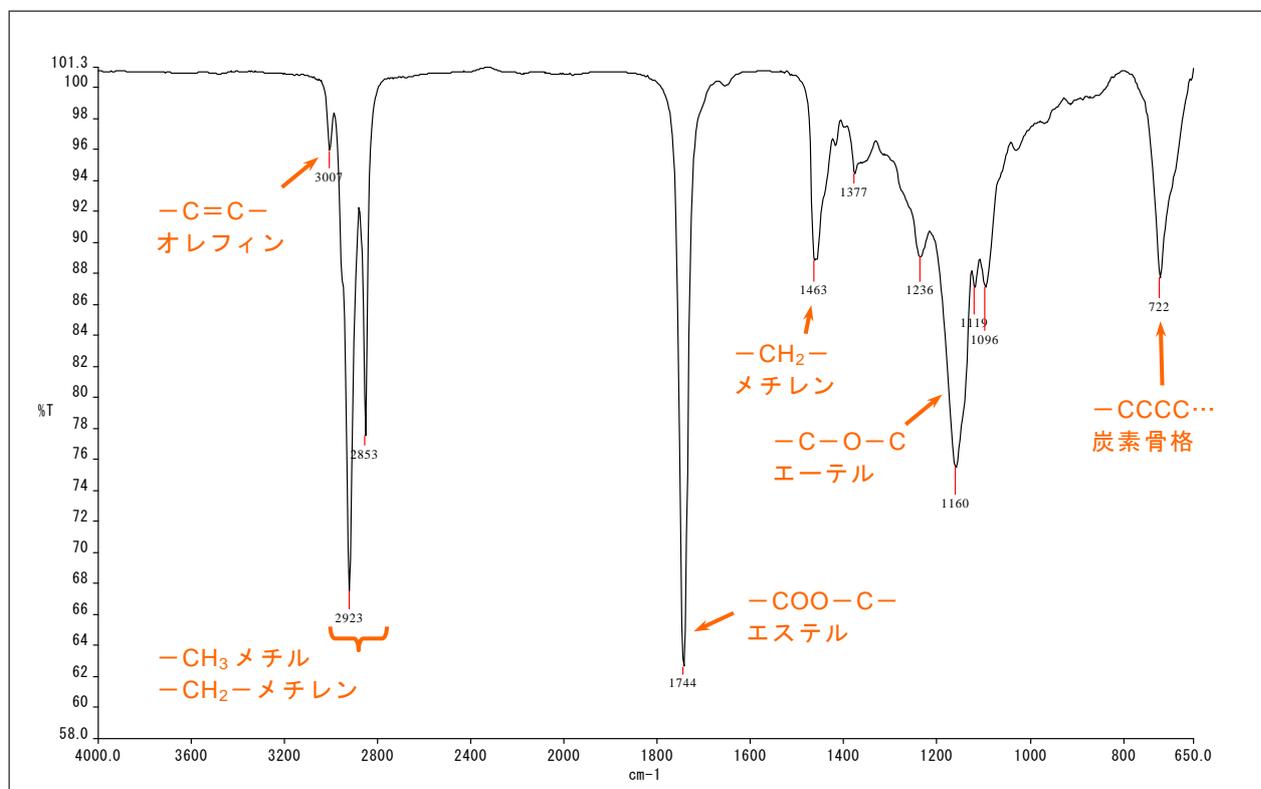


図2 油脂の代表的なスペクトル（ナタネ油）

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

表 2-1 液状油脂

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

表 2-2 液状油脂

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

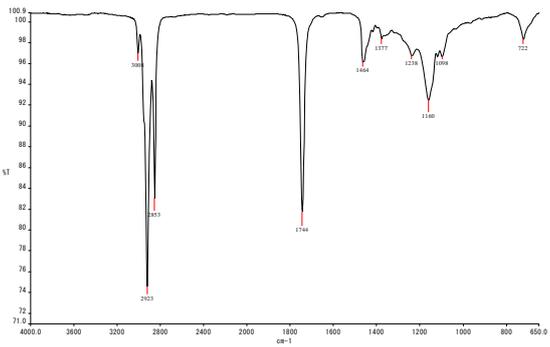
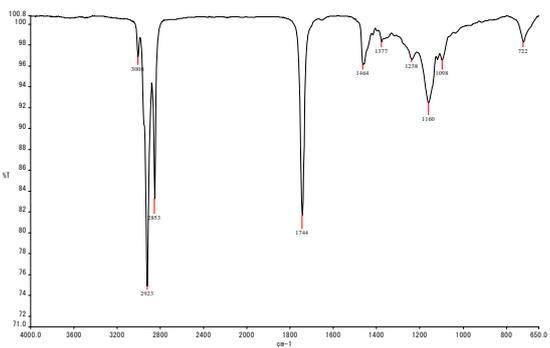
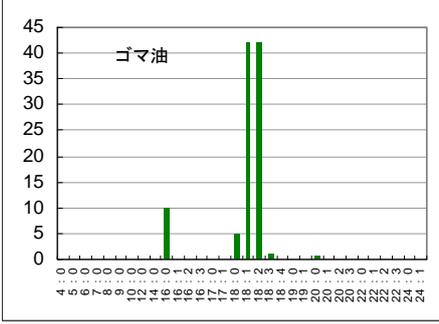
表 2-3 液状油脂

試料	赤外線吸収スペクトル	脂肪酸組成
エゴマ油		<p>エゴマ油</p>
亜麻仁油		<p>亜麻仁油</p>
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		<p>マカダミアナッツオイル</p>
アーモンド油		<p>アーモンド油</p>

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ィール（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ィールである。

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×0.25mm φ, 膜厚1.0 μm)
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。

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

表4 ポリエステルとその他繊維

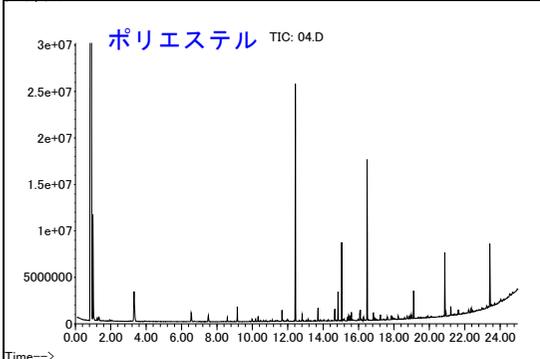
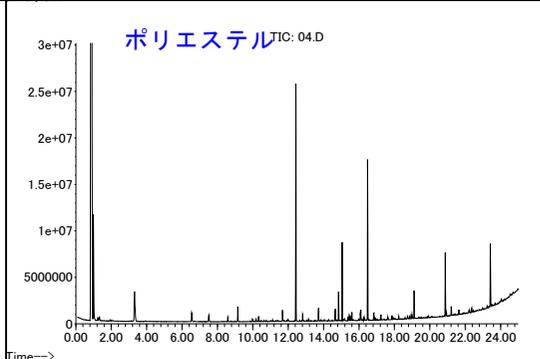
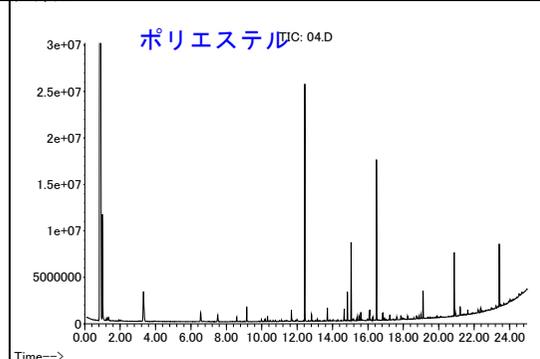
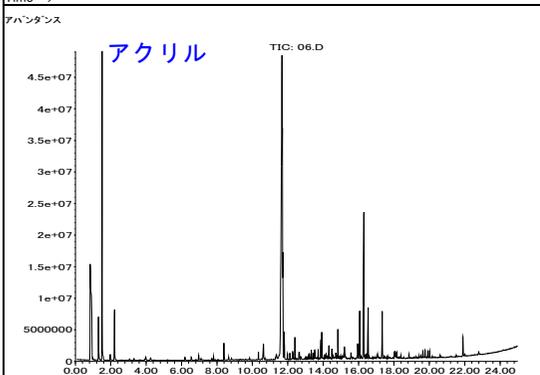
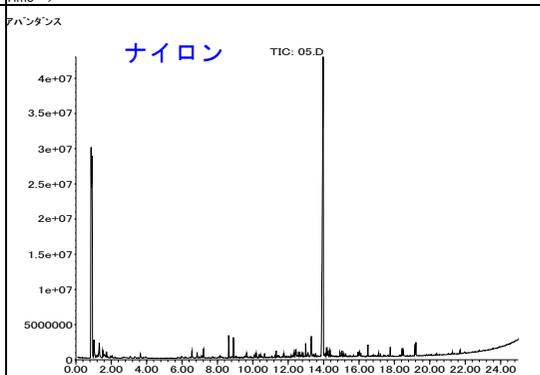
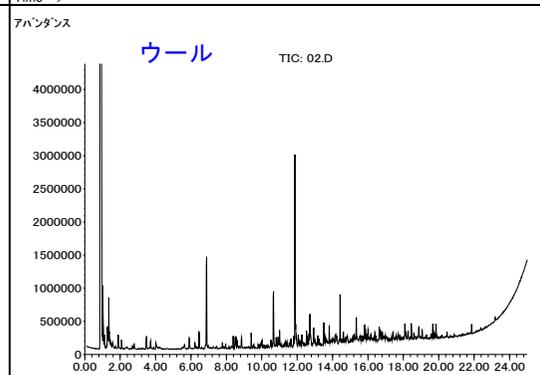
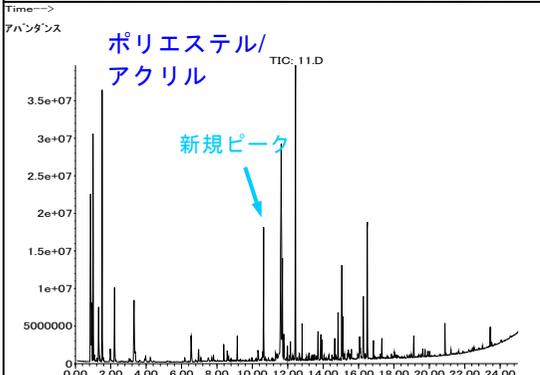
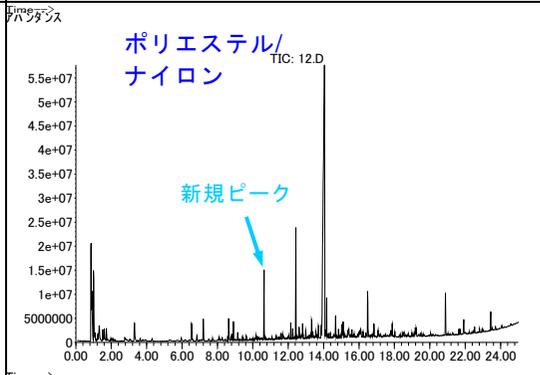
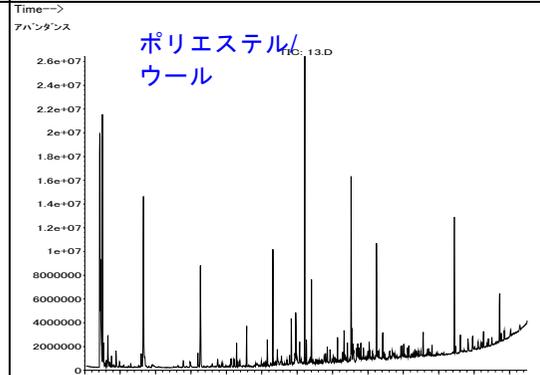
アハングス ポリエステルとアクリル	アハングス ポリエステルとナイロン	アハングス ポリエステルとウール	
 <p>ポリエステル TIC: 04.D</p>	 <p>ポリエステル TIC: 04.D</p>	 <p>ポリエステル TIC: 04.D</p>	
 <p>アクリル TIC: 06.D</p>	 <p>ナイロン TIC: 05.D</p>	 <p>ウール TIC: 02.D</p>	
 <p>ポリエステル/ アクリル TIC: 11.D</p> <p>新規ピーク</p>	 <p>ポリエステル/ ナイロン TIC: 12.D</p> <p>新規ピーク</p>	 <p>ポリエステル/ ウール TIC: 13.D</p>	<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。

測定条件  
 ● 試料溶媒: シクロヘキサン (蛍光分析用)  
 ● リファレンスセル: なし  
 ● ブランク: 水  
 ● 濃度単位: ppm ( $\mu\text{g/mL}$ )

- 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。

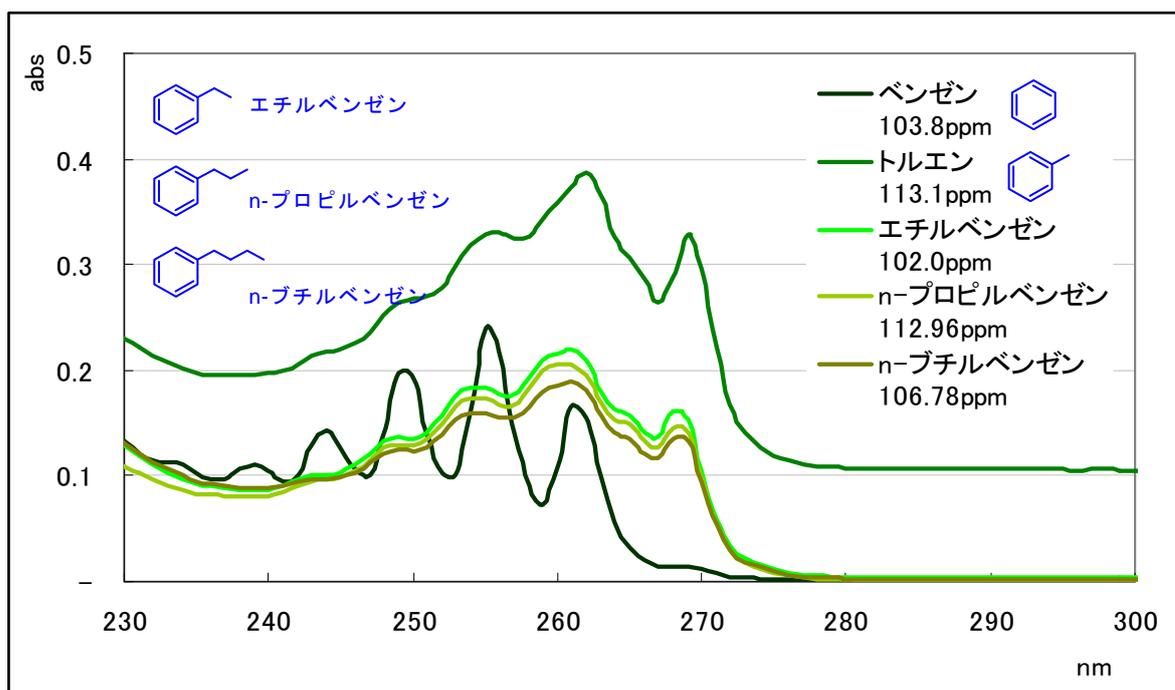


図 1 直鎖炭化水素置換基

ベンゼンにメチル基が一つ置換したトルエンはベンゼンと大きくスペクトルが異なっている。さらに、エチル基、プロピル基、ブチル基と置換基の直鎖炭化水素の鎖長が長くなってもほぼ同等のスペクトルであった。

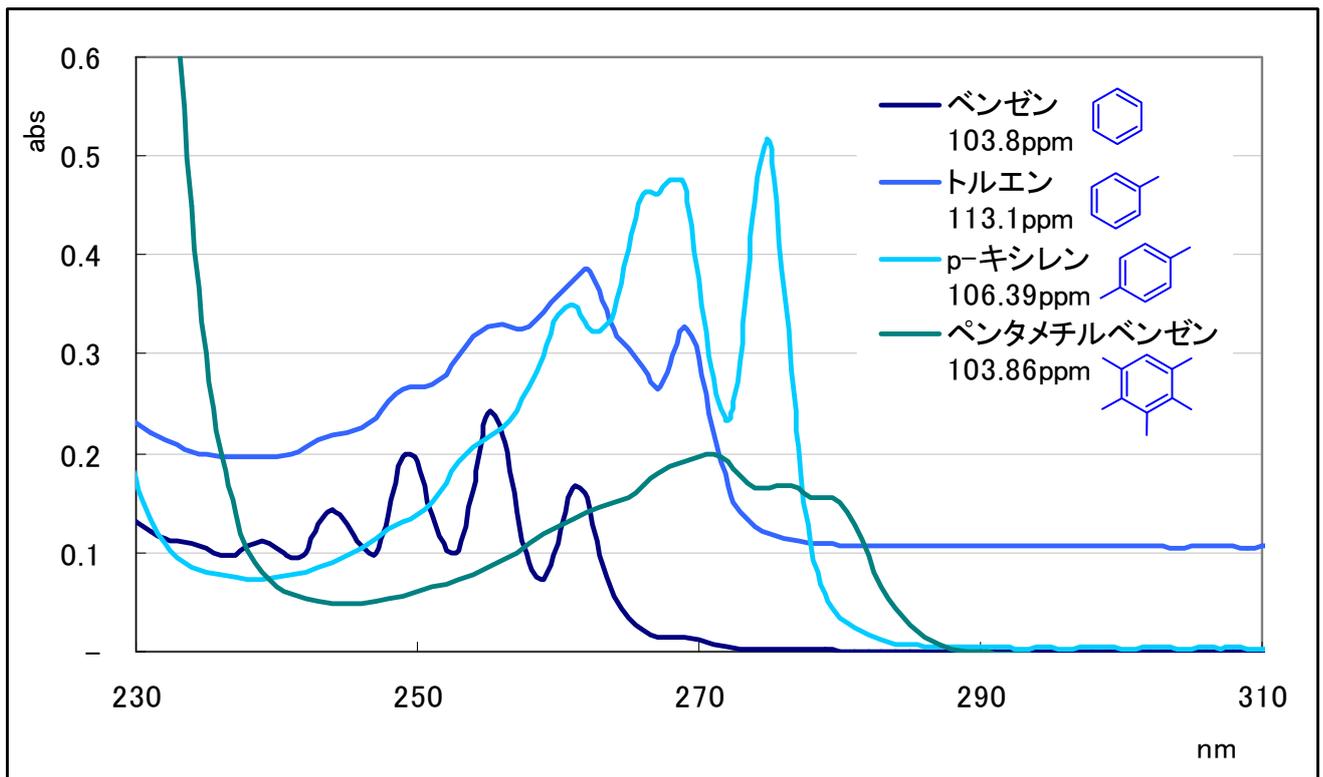


図2 置換基の数の違い

ベンゼン環にメチル基が数多く置換されるほど、山型ピークが長波長側へシフトしている。

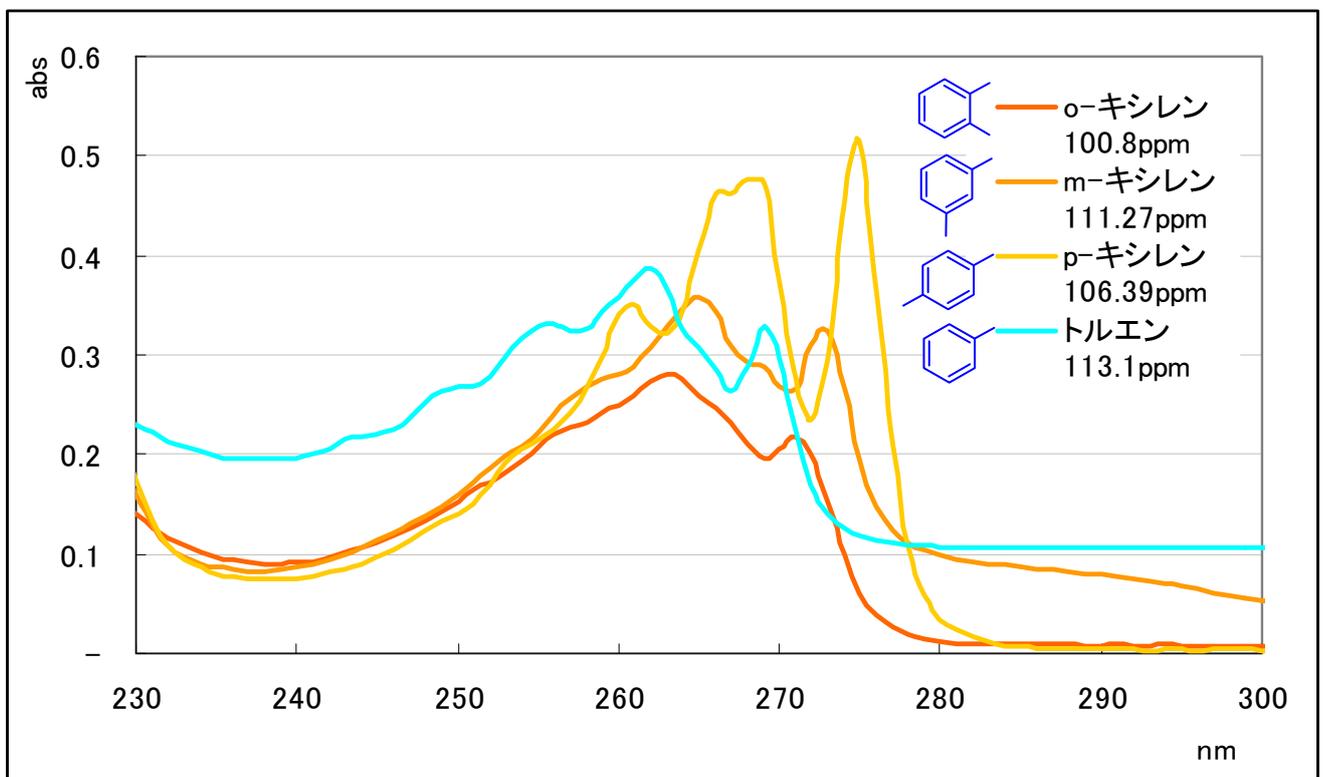


図3 トルエンとキシレン（配位の違い）

トルエンよりもキシレンは長波長側へシフトしている。  
 キシレンはメチル基の配位位置によってスペクトルが異なり、特にパラ位にメチル基が置換した p-キシレンはプロファイルが大きく異なる。  
 キシレンに着目すると、オルト、メタ、パラの順に長波長側へ吸収ピークがシフトしている。

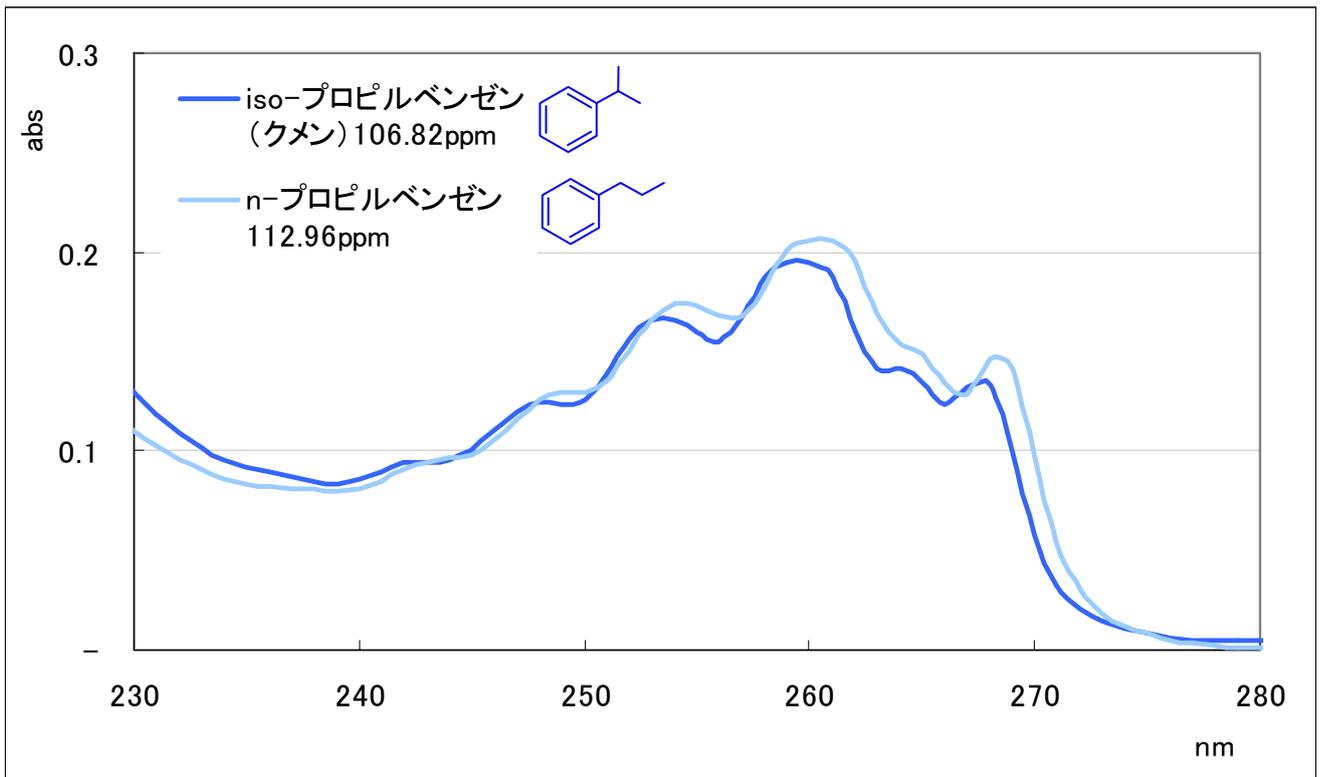


図4 直鎖型と分岐型

置換基が分岐型 (iso-) の方が 260 nm 付近のピークトップが僅かに短波長側にシフトしている。

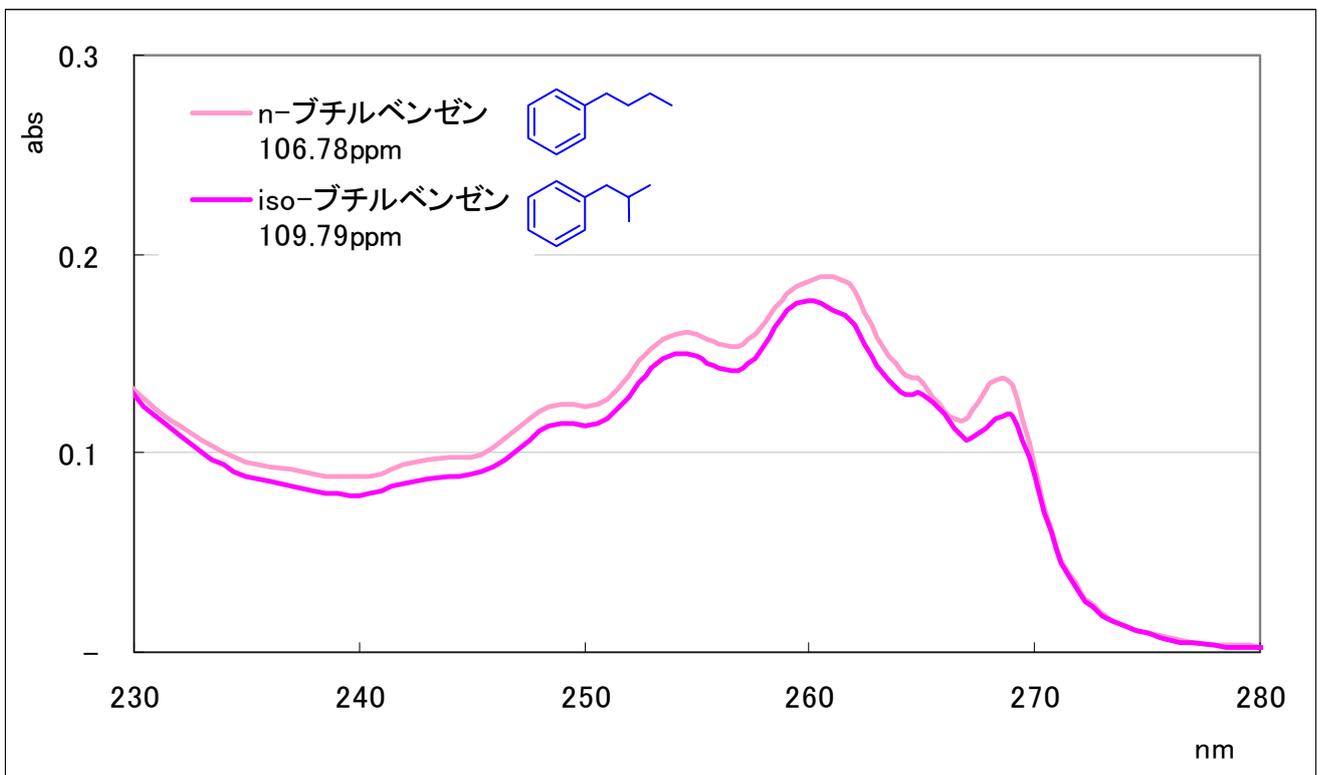


図5 直鎖型と分岐型

置換基が分岐型 (iso-) の方が 260 nm 付近のピークトップが僅かに短波長側にシフトしている。

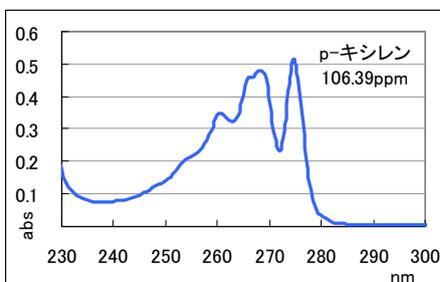
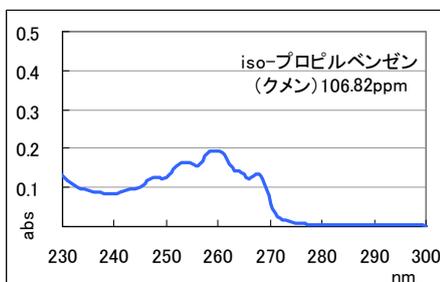
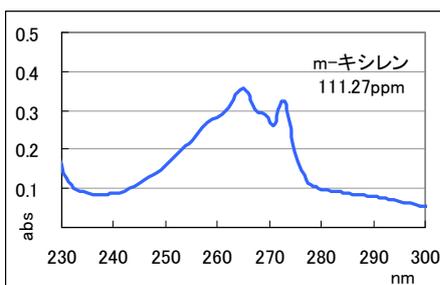
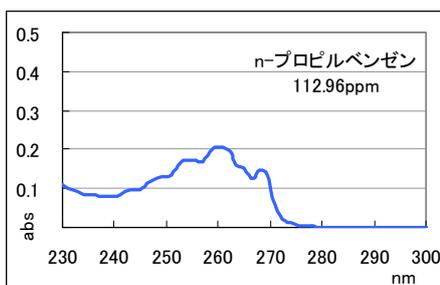
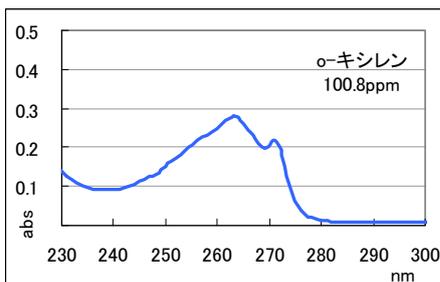
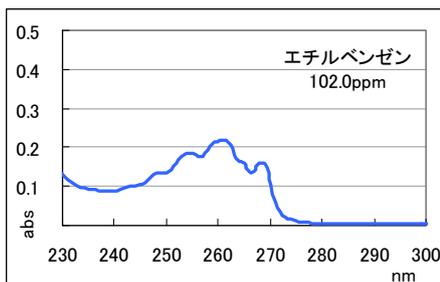
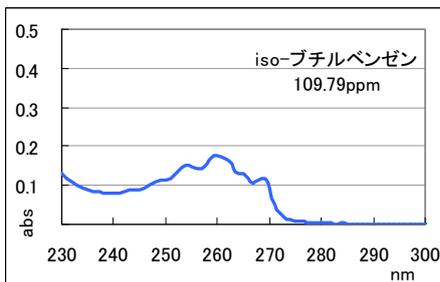
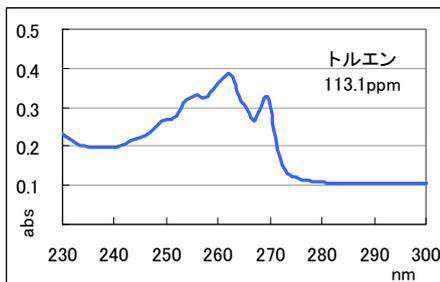
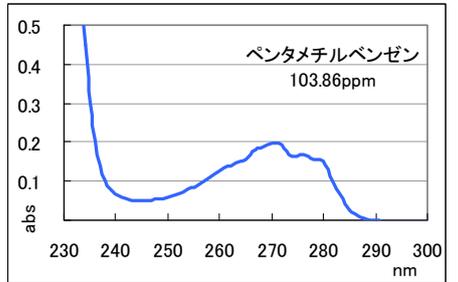
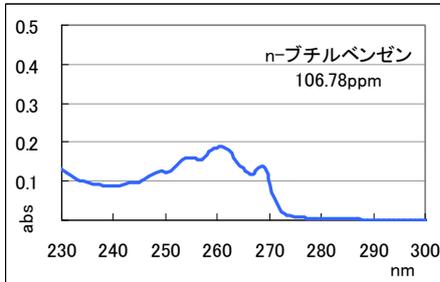
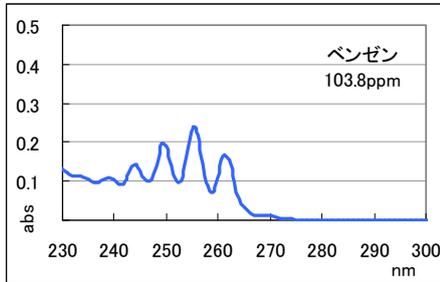


図6 芳香族のUVスペクトル  
(拡大)

芳香族に特有の250~280 nmに見られる山型ピークを拡大した。

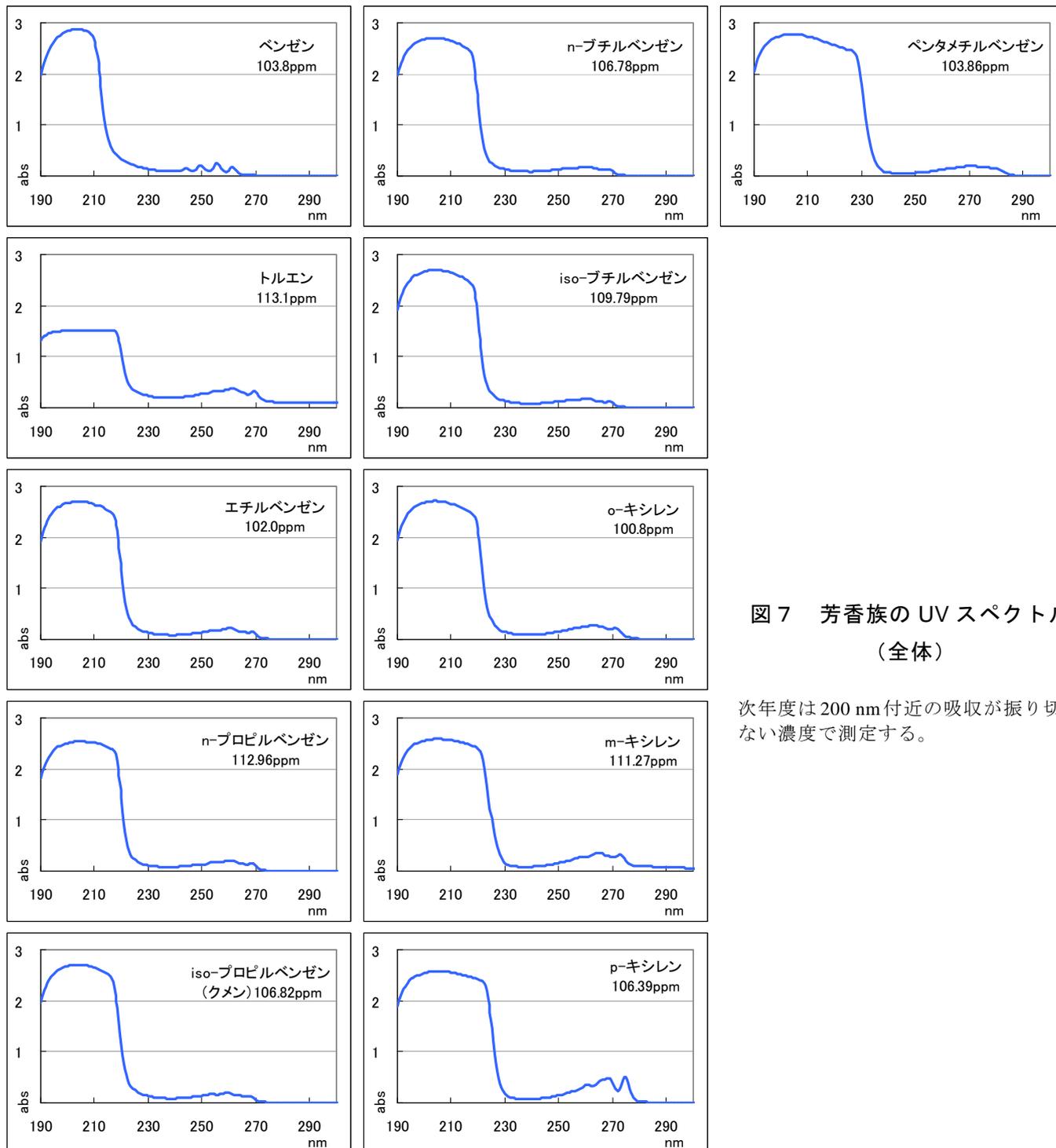


図7 芳香族のUVスペクトル  
(全体)

次年度は200 nm付近の吸収が振り切れない濃度で測定する。

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

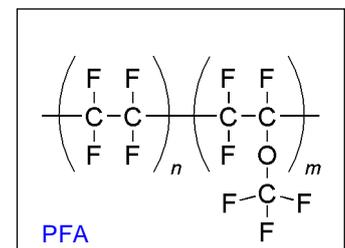
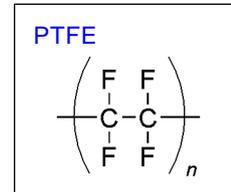
- ポリテトラフルオロエチレン (四フッ素化樹脂, PTFE)

◆ 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 C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> のピークが大きくでているが、PFA は C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 以外に C<sub>7</sub>F<sub>16</sub> のフラグメントも検出された。C<sub>7</sub>F<sub>16</sub> は PTFE からは検出されていない。

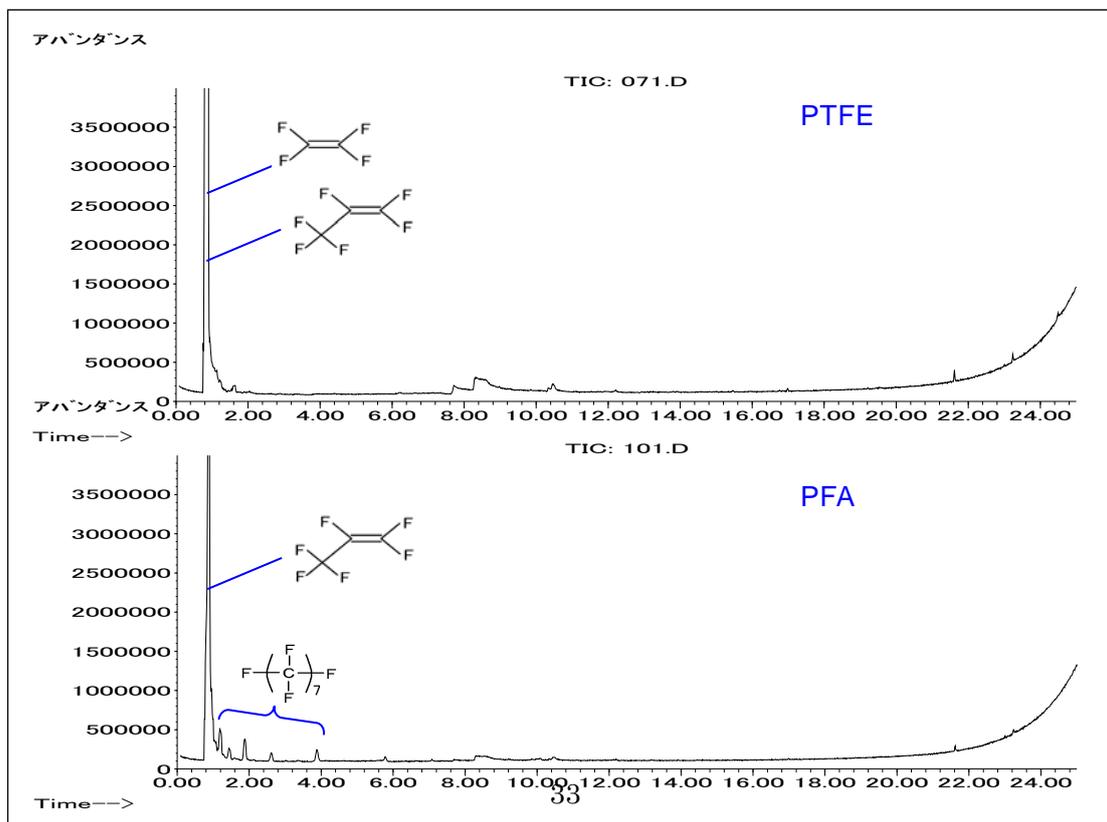


図1 PTFE と PFA の熱分解クロマトグラム

## 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  $\text{SO}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_4$ 、フェノール、ビフェニルエーテルが生成した。また、僅かに  $\text{C}_7\text{F}_{16}$ 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  $\text{SO}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_4$ 、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。

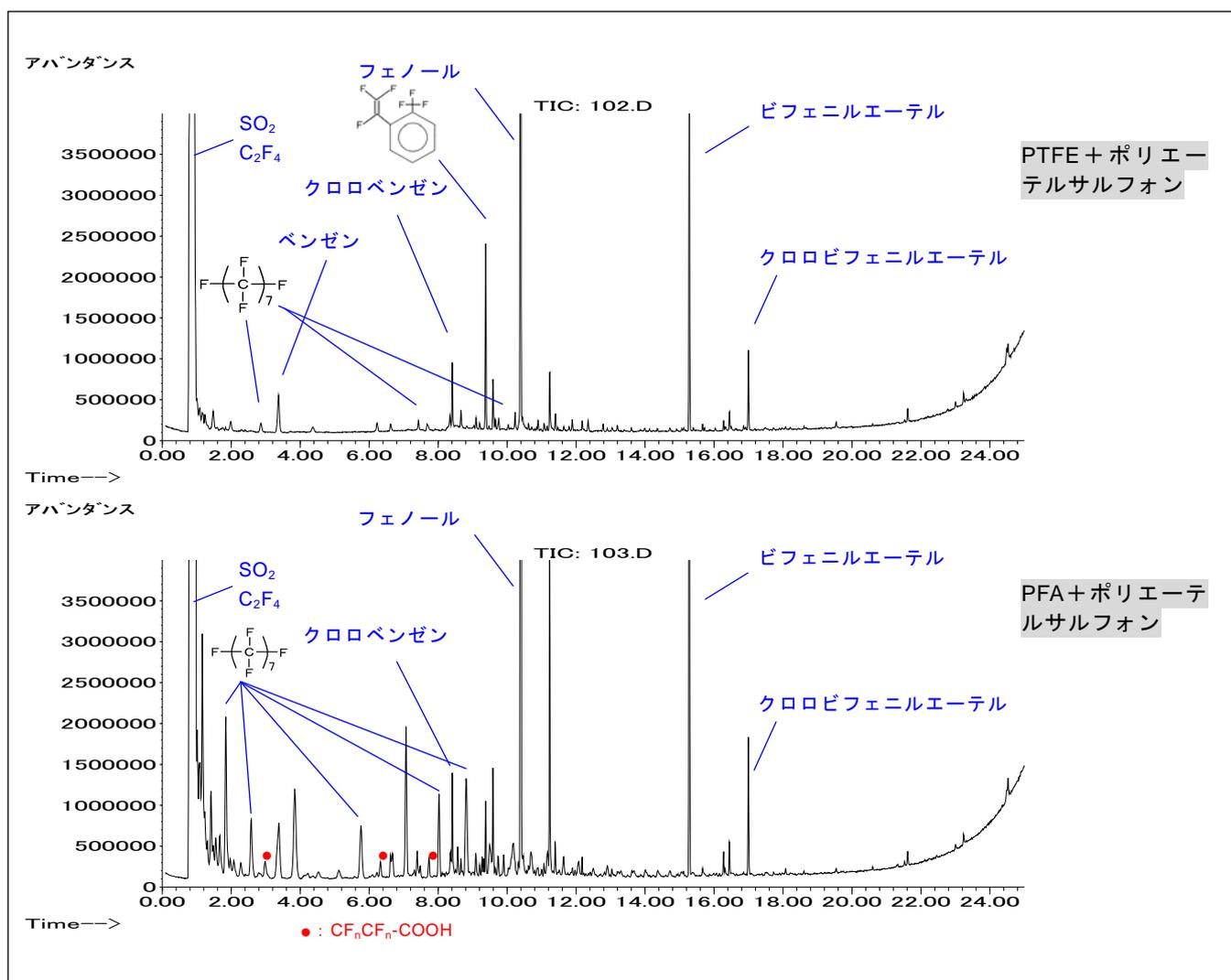


図2 フッ素樹脂とポリエーテルサルフォンの熱分解ガスクロマトグラム

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  $1660\text{ cm}^{-1}$  以下の多数のシャープな吸収帯である。
- (2)  $1660\text{ cm}^{-1}$  以下の吸収帯は、 $1660\text{ cm}^{-1}$  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。

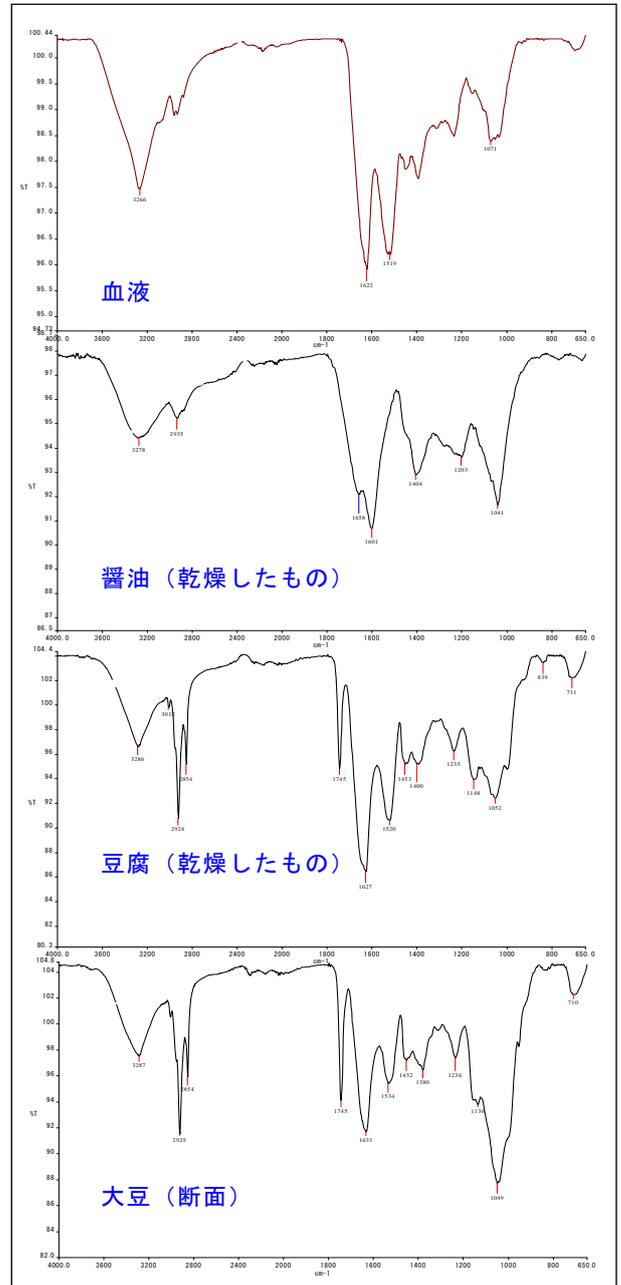


図1 タンパク質の赤外線吸収スペクトル

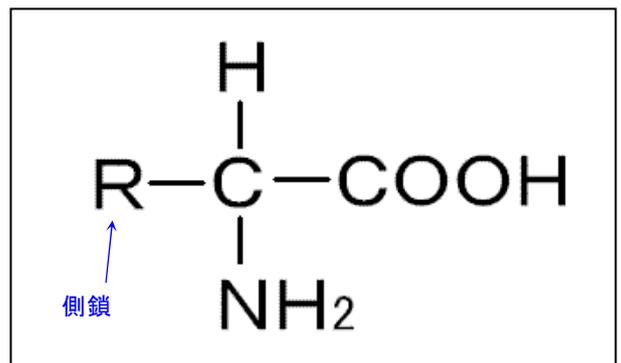
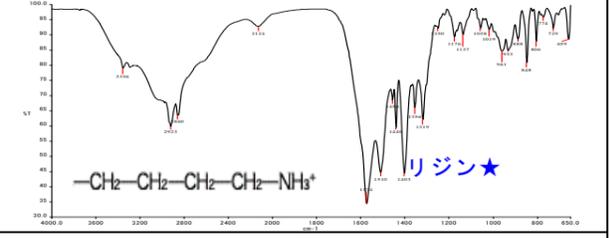
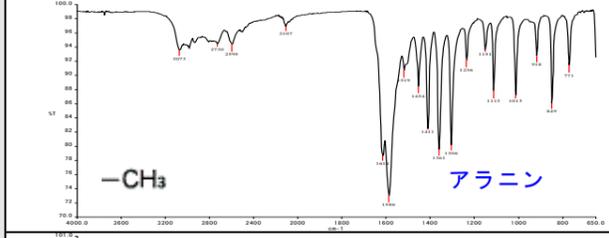
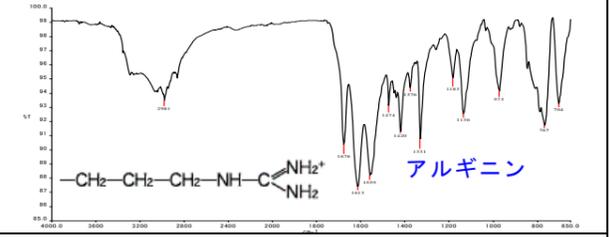
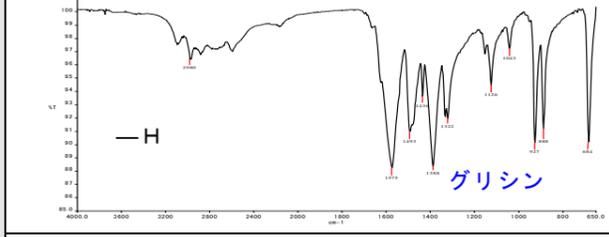
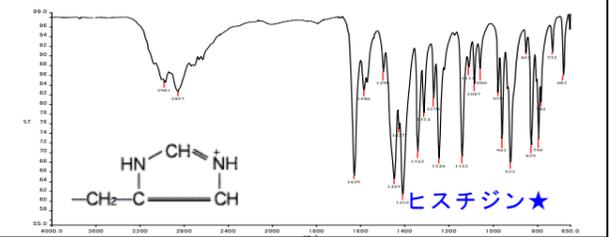
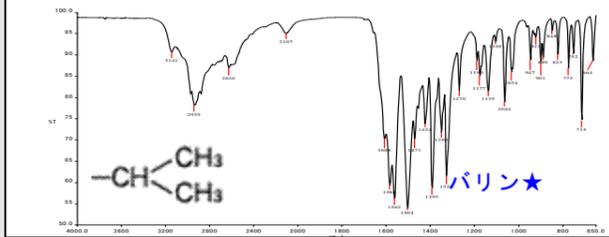
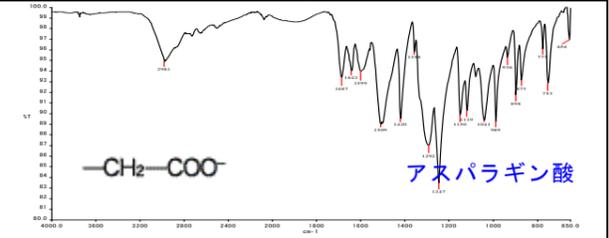
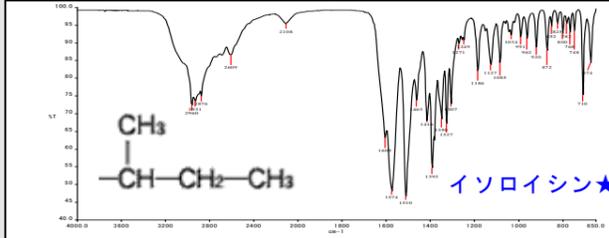
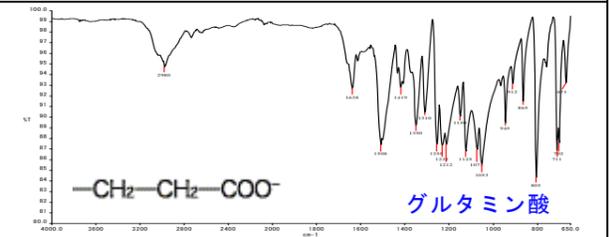
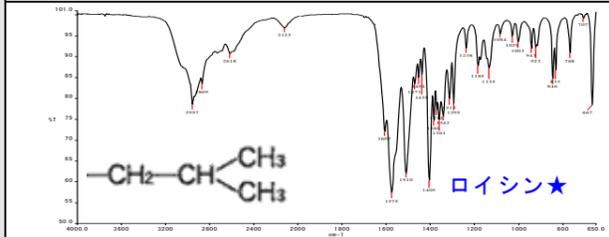
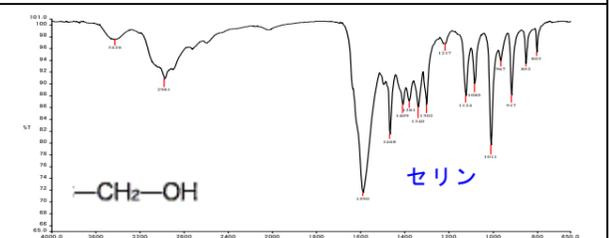
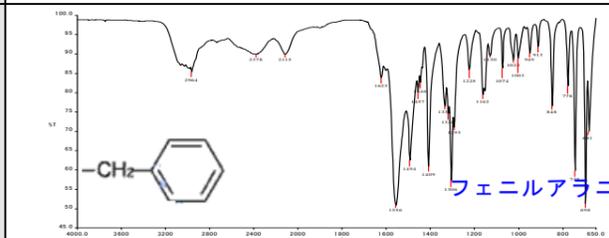
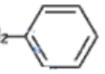
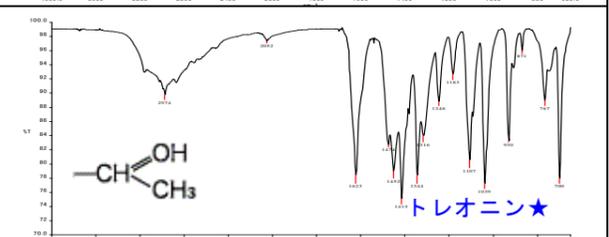
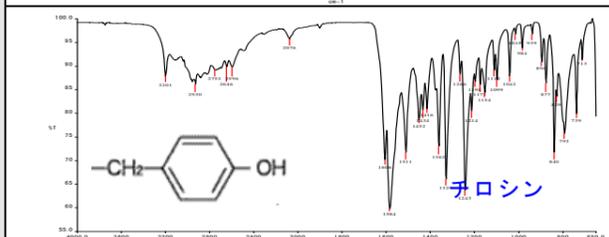
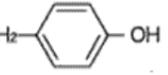
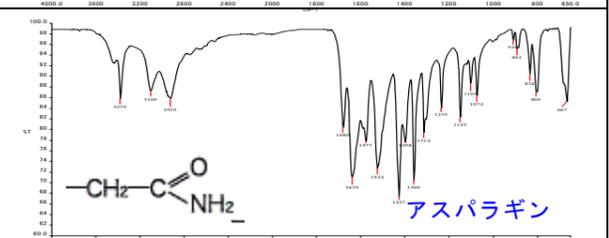
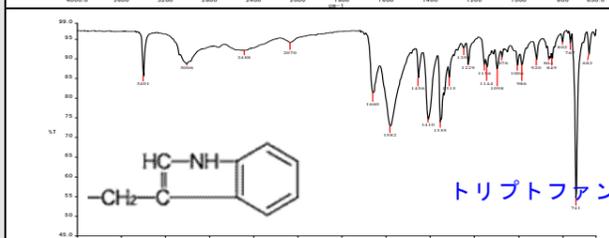
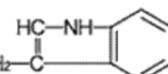
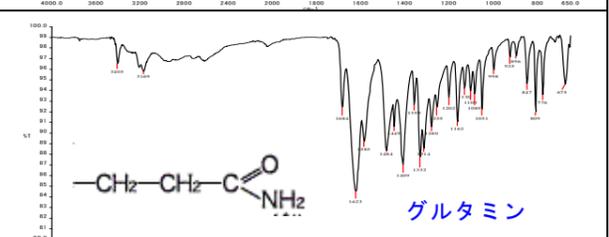
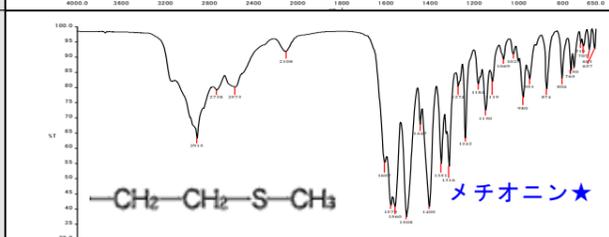
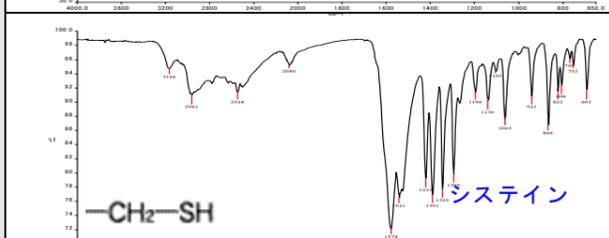
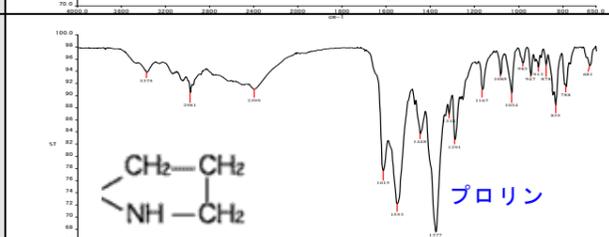


図2 アミノ酸の基本骨格

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	 <p><math>-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+</math> リジン★</p>	疎水性 アミノ酸	脂肪族	 <p><math>-\text{CH}_3</math> アラニン</p>		
		 <p><math>-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{NH}_2)_2^+</math> アルギニン</p>			 <p><math>-\text{H}</math> グリシン</p>		
		 <p><math>\text{HN}-\text{CH}=\text{NH}</math> <math>-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}</math> ヒスチジン★</p>			 <p><math>-\text{CH}-\text{CH}_3</math> <math>\text{CH}_3</math> バリン★</p>		
	酸性	 <p><math>-\text{CH}_2-\text{COO}^-</math> アスパラギン酸</p>			 <p><math>\text{CH}_3</math> <math>-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3</math> イソロイシン★</p>		
		 <p><math>-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-</math> グルタミン酸</p>			 <p><math>-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3</math> <math>\text{CH}_3</math> ロイシン★</p>		
		 <p><math>-\text{CH}_2-\text{OH}</math> セリン</p>			 <p><math>-\text{CH}_2-</math>  フェニルアラニン★</p>		
		 <p><math>-\text{CH}-\text{OH}</math> <math>\text{CH}_3</math> トレオニン★</p>			 <p><math>-\text{CH}_2-</math>  チロシン</p>		
	中性	 <p><math>-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2</math> アスパラギン</p>			 <p><math>\text{HC}-\text{NH}</math> <math>-\text{CH}_2-\text{C}</math>  トリプトファン★</p>		
		 <p><math>-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2</math> グルタミン</p>			 <p><math>-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3</math> メチオニン★</p>		
					含硫黄	 <p><math>-\text{CH}_2-\text{SH}</math> システイン</p>	
					特殊アミノ酸	イミノ酸	 <p><math>\text{CH}_2-\text{CH}_2</math> <math>\text{NH}-\text{CH}_2</math> プロリン</p>

★ = 必須アミノ酸

- 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  $1660 \text{ cm}^{-1}$  以下の多数のシャープな吸収帯である。
- $1660 \text{ cm}^{-1}$  以下の吸収帯は  $1660 \text{ cm}^{-1}$  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。
- 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。

付録8

糖類の構造と赤外線吸収スペクトル

(単糖, 二糖類, 糖アルコール)

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

表1 分析した糖類

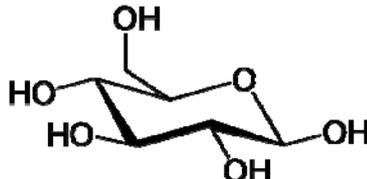
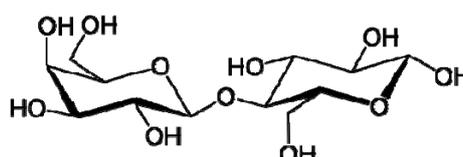
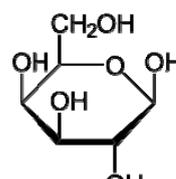
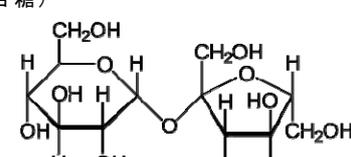
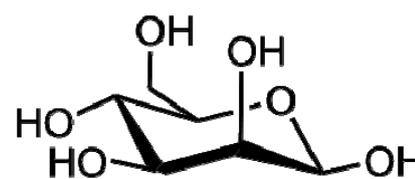
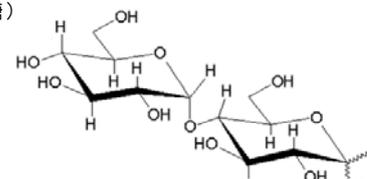
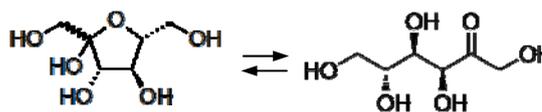
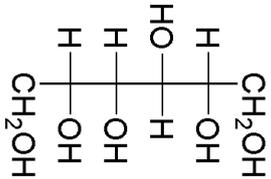
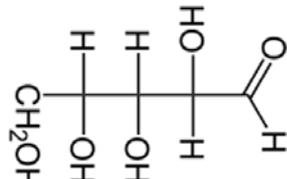
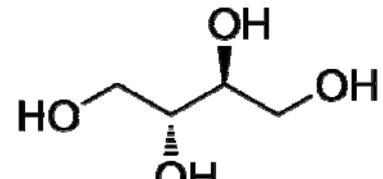
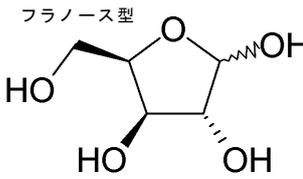
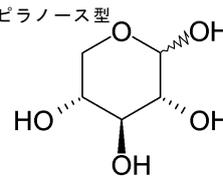
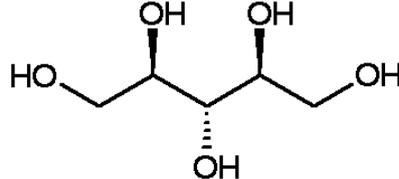
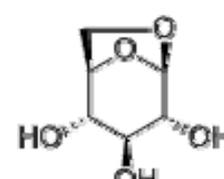
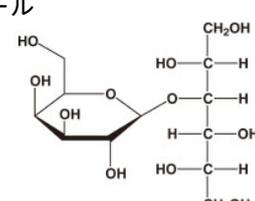
種類	名称と構造式	種類	名称と構造式
単糖類	グルコース (ブドウ糖) 	二糖類	ラクトース (=ガラクトース+グルコース) (乳糖) 
	ガラクトース (脳糖) 		スクロース (=グルコース+フルクトース) (ショ糖) 
	マンノース 		マルトース (=グルコース+グルコース) (麦芽糖) 
	フルクトース (果糖) 	糖アルコール	ソルビトール 
	アラビノース 		エリスリトール 
	キシロース フラノース型  ピラノース型 		キシリトール 
アンヒドログルコース 	ラクチトール 		
その他			

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	<b>グルコース (ブドウ糖)</b> 	二糖類	<b>ラクトース (=ガラクトース+グルコース) (乳糖)</b> 	
	<b>ガラクトース (脳糖)</b> 		<b>スクロース (=グルコース+フルクトース) (ショ糖)</b> 	
	<b>マンノース</b> 		<b>マルトース (=グルコース+グルコース) (麦芽糖)</b> 	
	<b>フルクトース (果糖)</b> 		<b>ソルビトール</b> 	
	<b>アラビノース</b> 		糖アルコール	<b>エリスリトール</b> 
	<b>キシロース</b> 			<b>キシリトール</b> 
	<b>アンヒドログルコース</b> 			<b>ラクチトール</b> 
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  $3200\text{cm}^{-1}$  付近の吸収帯，② $1020\text{cm}^{-1}$  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  $\mu$ g/mL in エタノール
- ③ 酢酸 226  $\mu$ g/mL (リン酸酸性) in エタノール
- ④ 酢酸 9  $\mu$ 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  $\mu$  m)
- 注入口温度： 300°C
- 検出器温度： 325°C
- 注入量： 2  $\mu$  L
- 注入モード： スプリット
- スプリット比： 30 : 1
- 昇温： 10°C
- 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  $\mu$ 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  $2.6 \times 10^7$  であるのに対し、試料③の面積は  $2.1 \times 10^7$  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  $\mu$ 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

