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 27 年 3 月 31 日

一般社団法人日本海事検定協会

(理化学分析センター)

目 次

- 1. 研究の背景
- 2. 研究の目的
- 3. 研究の経過
- 4. 研究内容

<スペクトルデータベース目次>

- 5. 各種スペクトルの解析のための基礎知識と応用例
 - 付録1 炭化水素の IR スペクトルの捉え方
 - 付録2 グリコール化合物の赤外線吸収スペクトル
 - 付録3 油脂の赤外線吸収スペクトル【赤外線吸収スペクトルと分子構造】
 - 付録4 繊維の熱分解ガスクロマトグラフィー
 - 付録5 芳香族化合物の UV スペクトル
 - 付録6 フッ素樹脂の熱分解ガスクロマトグラフィー
 - 付録7 アミノ酸の IR スペクトルの比較
 - 付録8 糖類の構造と赤外線吸収スペクトル
 - 付録9 エタノール中の酢酸定量におけるリン酸の影響
 - 付録 10 誘導体化によるアミノ酸の組成推定(GC×GC)

※本年度追加は付録10(平成26年度)

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。

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。

	分析方法(測定機器)	2011 年度	2012 年度	2013 年度	2014 年度 (本年度)
1.	赤外線吸収スペクトル分析	394	438	385	458
2.	熱重量-示差熱分析	91	68	56	100
3.	熱重量-質量分析	0	0	0	8
4.	紫外線吸収スペクトル分析	34	0	0	0
5.	ガスクロマトグラフ分析	36	0	0	5
6.	X 線回折	9	109	0	0
7.	光学顕微鏡観察	0	0	119	0
	小計 (延べ)	564 物質	615 物質	560 物質	570 物質

本スペクトルデータベースには以下の内容を掲載した。

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。2014年度の付録では2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 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

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	
	炭化水素(鎖状・環状)	93		
	アルコール 17			
	エステル	8		
	エーテル	15		
赤外線吸収スペクト	アルデヒド	1	1 450	
ル分析	ル分析 フェノール類		438	
	ポリフェノール類	ノール類 6		
	有機酸 70.			
	有機酸塩	33		
	含窒素化合物	146	l	
체조县 그 국체 八七	ポリマー(空気雰囲気)	50	100	
<u> 然里軍-小左</u> 然分析	ポリマー(窒素雰囲気) 50		100	
おそり 所見八折	無機塩	4	-	
然里 王 頁 重分	有機酸塩	3	1	
ガスクロマトグラフ	スクロマトグラフ 燃料油		_	
飛行時間型質量分析	油脂	1	5	

※ 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)

<u>熱重量-示差熱分析(TG-DTA)</u>

<u>熱重量-質量分析(TG-MS)</u>

ガスクロマトグラフ飛行時間型質量分析(GC-TOF-MS)

赤外線吸収スペクトル分析

<u>炭化水素(鎖状・環状)</u>

1. 1-エイコセン 2. 2.2.3-トリメチルブタン 3. 2, 2, 4, 4, 6, 8, 8-ヘプタメ チルノナン 4. 2, 2, 4-トリメチルペンタン 5. 2.2-ジメチルブタン 6. 2.3-ジメチルブタン 7.2.4-ジメチルペンタン 8. 2, 6, 10, 14-テトラメチルペン タデカン 9. 2-メチルペンタン 10. 3,3-ジメチル 1-ブテン 11. 3-メチルヘプタン 12. 3-メチルペンタン 13. n-ウンデカン 14. n-エイコサン 15. n-オクタコサン 16. n-オクタデカン 17. n-デカン 18. n-テトラコサン 19. n-テトラデカン 20. n-ドコサン 21. n-ドデカン 22. n-ドトリアコンタン 23. n-トリアコンタン 24. n-トリコサン 25. n-トリデカン 26. N-ノナコサン 27. n-ノナデカン 28. n-ノナン 29. n-ノニルベンゼン 30. n-ヘキサデカン 31. n-ヘキサトリアコンタン 32. n-ヘプタコサン 33. n-ヘプタデカン 34. n-ペンタコサン 35. n-ペンタデカン **36.** クレスタン 5 - α - コレスタ ン 37. シクロオクタン 38. シクロヘキサン 39. シクロヘプタン 40. ジシクロペンタジエン 41. スクアラン 42. テトラコンタン 43. ノルボルナン 44. ヘキサコサン 45. ヘントリアコンタン 46. メチルシクロペンタン 47. 1,2,3,4-テトラメチルベンゼン 48. 1,2,3,5-テトラメチルベンゼン

49. 1,2,3-トリメチルベンゼン 50. 1,2,4-トリメチルベンゼン 51. 1,2-ジエチルベンゼン 52. 1,2-ジメチルナフタレン 53. 1,3,5-トリエチルベンゼン 54. 1,3,5-トリメチルベンゼン 55. 1,3-ジェチルベンゼン 56. 1,4-ジメチルナフタレン 57. 1-メチルナフタレン 58. 2,3-ジメチルナフタレン 59. 2.4-キシレノール 60. 2,6-ジメチルナフタレン 61. 2,7-ジメチルナフタレン 62. 2-n-プロピルトルエン 63. 2-エチル-p-キシレン 64. 2-エチルトルエン 65. 2-メチルインデン 66. 3-n-プロピルトルエン 67. 3-エチルトルエン 68. 4-n-プロピルトルエン 69. 4-エチルトルエン 70. 5-イソプロピル-m-キシレン 71. 9-メチルアントラセン 72. m-キシレン 73. n-ドデシルベンゼン 74. n-ブチルベンゼン 75. n-プロピルベンゼン 76. p-ジエチルベンゼン 77. p-シメン 78. tert-ブチルベンゼン 79. β-メチルナフタレン 80. アセナフテン 81. アントラキノン 82. アントラセン 83. イソブチルベンゼン 84. インダン 85. エチルベンゼン 86. クメン (=イソプロピルベンゼ ン) 87. ジフェニル (ビフェニル) 88. ジベンジル 89. ナフタレン 90. ビニルトルエン 91. フェナントレン 92. ヘキサメチルベンゼン 93. ペンタメチルベンゼン

<u>アルコール</u>

 1. 1,3-プロパンジオール(トリメ チレングリコール)
 2. 1-オクタデカナール
 3. 1-プロパノール 目次へ戻る

- 4. 1-メトキシ-3-メチルブタノール
- 2,2-ジメチル-1-プロパノール (ネオペンチルアルコール)
- 6. 2,4-キシレノール
- 7. 2-n-ブトキシエタノール
- 8. 2-フェニル-2-プロパノール
- 9. 3-メチル-2-ブタノール
- 10. 3-メチル-2-ブテン-1-オール
- 11. DL-2-メチル 1-ブタノール (合 成)
- 12. meso-エリトリトール
- 13. β-フェネチルアルコール
- 14. グリセリン
- 15. ニンヒドリン
- 16. プロピレングリコール
- 17. リナロール

エステル

- 1. n-カプリル酸メチル
- 2. オレイン酸メチル
- 3. ステアリン酸エチル
- 4. パルミトレイン酸メチル
- 5. フマル酸ジメチル
- 6. ミリスチン酸メチル
- 7. ラウリン酸エチル
- 8. リノール酸メチル

<u>エーテル</u>

- 1. 2,2'-ジメトキシビフェニル
- エチレングリコールモノブチル エーテル
- ジベンゾ-18-クラウン-6-エーテ ル
- ジメチレングリコール-n-ブチ ルエーテル
- 5. エステル
- 6. n-カプリル酸メチル
- 7. オレイン酸メチル
- 8. ステアリン酸エチル
- 9. パルミトレイン酸メチル
- 10. フマル酸ジメチル
- 11. ミリスチン酸メチル
- 12. ラウリン酸エチル
- 13. リノール酸メチル
- 14. アルデヒド・ケトン
- 15. ヘキサナール

<u>アルデヒド</u>

1. ヘキサナール

<u>フェノール類</u>

- 1. 1-ナフトール
- 2. 2,2'-ビフェノール

3. 2.2'-メチレンビス 4. (6-tert-ブチル-4-メチルフェノ ール) 5. 2,3,6-トリメチルフェノール 6. 2.3-ジクロロフェノール 7. 2,3-ジメチルフェノール (2,3-キシレノール) 8. 2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノー ル 9. 2,4,6-トリクロロフェノール 10. 2,4,6-トリニトロフェノール (ピ クリン酸) 11. 2,4,6-トリブロモフェノール 12. 2,4-キシレノール (2,4-ジメチル フェノール) 13. 2,4-ジ-tert-ブチルフェノール 14. 2,4-ジクロロフェノール 15. 2.4-ジニトロフェノール 16. 2,5-キシレノール (2,5-ジメチル フェノール) 17. 2,5-ジクロロフェノール 18. 2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール 19. 2,6-ジ-tert-ブチルフェノール 20. 2.6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノ ール 21. (ブチルヒドロキシトルエン) 22. 2.6-ジクロロフェノール 23. 2,6-ジメチルフェノール (2,6-キシレノール) 24. 2.6-ジブロモフェノール 25. 2-tert-ブチル-p-クレゾール 26. 2-tert-ブチルフェノール 27. 2-エチル-6-メチルフェノール 28. 2-クロロフェノール 29. 2-ブロモフェノール 30. 3,4-ジクロロフェノール 31. 3,5-ジクロロフェノール 32. 3-ブロモフェノール 33. 4,4'-ビフェノール 34. 4-tert-ブチルフェノール 35. 4-t-ブチルピロカテコール (p-t-ブチルカテコール) 36. 4-クロロフェノール 37. 4-ブロモフェノール 38. 4-ヘキシルレゾルシン 39. 4-メトキシフェノール 40. 6-tert-ブチル-2,4-キシレノール 41. 6-tert-ブチル-m-クレゾール 42. 6-tert-ブチル-o-クレゾール 43. m-クレゾール 44. m-ニトロフェノール 45. m-フェノキシフェノール 46. o-t-ブチルフェノール 47. o-エチルフェノール

48. o-クレゾール 49. o-ニトロフェノール 50. o-ヒドロキシビフェニル 51. (o-ヒドロキシジフェニル) 52. o-メトキシフェノール(グアヤ コール) 53. p-t-ブチルフェノール 54. p-アミノフェノール 55. p-エチルフェノール 56. p-キシレノール 57. p-クレゾール 58. p-ニトロフェノール 59. p-ノニルフェノール 60. p-フェノキシフェノール 61. p-メトキシフェノール 62. トキシフェノール (MEHQ) 63. ビスフェノールA 64. ヒドロキノン 65. ピロガロール 66. フェニルヒドロキノン 67. ペンタクロロフェノール 68. モネンシンナトリウム 69. レゾルシン

<u>ポリフェノール類</u>

1. 2-アセチルクエン酸トリブチル (可塑剤 ATBC) 2. アルブミン (卵製) 3. クルクミン 4. クロロゲン酸 5. リグニン 6. ルチン

有機酸

- 1. 2,5-ジメチルベンゼンスルホン 酸 2. 2-エチルヘキサン酸 3. 2-ジメチルアミノエチルエステ ルメタクリル酸 4. 3.5.5-トリメチルヘキサン酸 5. DL-グリセリン酸 6. DL-リンゴ酸 7. DL-酒石酸 8. m-トルイル酸 9. m-ホルミル安息香酸(3-カルボ キシベンズアルデヒド) 10. n-吉草酸 11. n-ノナデカン酸 12. n-ヘプタデカン酸 13. p-トルイル酸
- 15. γ-アミノ-n-酪酸(4-アミノ-n-
 - 酪酸)

- 16. アクリル酸
- 17. アゾメチンH
- 18. [8-ヒドロキシ-1-(サリチリデン アミノ)-3.6-ナフタレンジスル ホン酸,ジナトリウム塩]
- 19. アラキジン酸
- 20. イソフタル酸
- 21. イソ吉草酸
- 22. イソ酪酸
- 23. ウルソデオキシコール酸
- 24. エチルカルバミン酸
- 25. エトキシ酢酸
- 26. オクタン酸(カプリル酸)
- 27. カルバミン酸プロピル
- 28. ギ酸ナトリウム
- 29. グリオキシル酸水溶液
- 30. グリコール酸(ヒドロキシ酢酸)
- 31. グルコン酸水溶液
- 32. クロトン酸
- 33. コハク酸
- 34. サリチル酸
- 35. シュウ酸 (無水)
- 36. セバシン酸
- 37. ソルビン酸
- 38. タンニン酸
- 39. デオキシコール酸
- 40. テレフタル酸
- 41. ドデカンニ酸
- 42. トリ-n-ブチルホスフェート
- 43. トリクロロ酢酸
- 44. トリフルオロ酢酸
- 45. ナフタレン-1-スルホン酸-二水 和物
- 46. ナフテン酸
- 47. ノナン酸(n-ノナン酸)
- 48. パラロゾール酸(アウリン)
- 49. ピルビン酸
- 50. フェニルヒドラジン-p-スルホ ン酸
- 51. フタル酸
- 52. フマル酸
- 53. プロピオン酸(無水)
- 54. ヘキサン酸
- 55. ヘプタデカフルオロオクタンス ルホン酸
- 56. ヘプタフルオロ酪酸
- 57. ベヘン酸
- 58. ペルフルオロオクタン酸
- 59. ベンゼンスルホン酸一水和物

- 62. マロン酸

- 14. p-トルエンスルホン酸一水和物

- 60. 没食子酸(無水)
- 61. マレイン酸
- 63. ミリスチン酸

- 64. メトキシ酢酸
- 65. メルカプト酢酸
- 66. 酪酸 (n-酪酸)
- 67. リチノール酸
- 68. 安息香酸
- 69. 無水フタル酸
- 70. 無水マレイン酸

<u>有機酸塩</u>

- (+) -酒石酸ナトリウムカリウ ム四水和物
 (ロッシェル塩)(セニエット
- 2. (ロッシェル塩) (セニエット 塩)
- 3. (+)-酒石酸水素カリウム
- 4. 1-ナフチル酢酸カリウム
- 5. (*α*-ナフチル酢酸カリウム)
- 6. 2,4-ヘキサゴエン酸カリウム
- 7. (ソルビン酸カリウム)
- 2,5-ジメチルベンゼンスルホン 酸2水和物
- 9.4-ピリジンカルボン酸ナトリウム四水和物(イソニコチン酸ナトリウム)
- 10. L-酒石酸ナトリウム
- 11. アルギン酸ナトリウム
- 12. クエン酸ニアンモニウム
- 13. クロモトローブ酸ニナトリウム 二水和物
- 14. コハク酸ニナトリウム (無水)
- 15. ステアリン酸カルシウム
- 16. ステアリン酸ヒドラジド
- 17. ソルビン酸ナトリウム
- 18. フタル酸水素カリウム
 19. ペンタクロロフェノールナトリ
- ウム
- 20. ユーロゾル OT
- (スルホコハク酸ジ-2-エチル ヘキシルナトリウム)
- 22. 安息香酸アンモニウム
- 23. 安息香酸ナトリウム
- 24. 酒石酸アンチモニルカリウム (吐酒石)
- 25. 酢酸アンモニウム
- 26. 酢酸ナトリウム (無水)
- 27. 酢酸ナトリウム三水和物
- 28. 酢酸亜鉛七水和物
- 29. 酢酸亜鉛二水和物
- 30. 酢酸鉛(Ⅱ)三水和物
- 31. 酢酸第二水銀
- 32. 酢酸銅一水和物
- 33. 四酢酸鉛

<u>含窒素化合物</u>

1. (-) -ニコチン

- 2. 1- (2-アミノエチル) ピペラジン
- 3. 1-(2-ヒドロキシエチル)ピペ ラジン[1-エタノール-2-ピペラ ジノエタノールピペラジン]
- 4. 1,1',1"-ニトロトリ-2-プロパノ ール(トリイソプロパノールア ミン)
- 5. 1,3-ジアミノプロパン
- 6. 1,3-フェニレンジアミン
- 7. 1H-ベンゾトリアゾール(1,2,3-ベンゾトリアゾール)
- 8. 1-エチルビベリジン
- 9. 1-ジフェニル-2-ビクリル[フリ ーラジカル]
- 10. 1-ナフチルアミン
- 11. 1-ニトロプロパン
- 12. 1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾ ロン
- 13. 1-メチル-2-ピロリドン(N-メチ ル-2-ピロリジノン)
- 14. 2,2'-ビキノリン
- 2,2'-メチルイミノジエタノール (N-メチルジエタノールアミン)
- 2,3-インドリンジオン (イサチン)
- 17. 2,4,6-トリ(2-プリジル)-1,3,5-トリアジン
- 18. 2,4,6-トリ(4-プリジル)-1,3,5-トリアジン
- 19. 2,4,6-トリメチルピリジン
- 20. 2,4-ジアミノトルエン(トリレ ン-2,4-ジアミン)
- 21. 2,4-ルチジン
- 22. 2,6-ジブロモ-N-クロロ-p-ベン ゾキノンモノイミン(2,6-ジブ ロモキノンクロロイミド)
- 23. 2-アミノ-2-ヒドロキシメチル -1,3-プロパンジオール[トリス (ヒドロキシメチル)アミノメ タン]
- 24. 2-アミノエタノール
- 25. 2-クロロ-4-ニトロアニリン
- 26. 2-クロロ-5-ニトロアニリン
- 27. 2-ニトロアニリン
- 28. 2-ニトロプロパン
- 29. 2-ピコリン
- 30. 2-ブタノンオキシム
- 31. 2-ペンテニトリル
- 32. 2-メチルピラジン
- 33. 3,4-ジクロロアニリン
- 34. 3-ニトロアニリン
- 35. 3-ニトロフタル酸
- 36. 3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾ ロン

8

- 37. 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
- 38. 3-メチルインドール
- 39. 4,4'-ジフェニルメタンジイソシ アネート
- 40. 4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メル カプト-1,2,4-トリアゾール
- 41. 4-アミノアンチピリン
- 42. 4-イソプロピルアミノジフェニ ルアミン
- 43. 4-クロロ-2-ニトロアニリン
- 44. 4-クロロアニリン
- 45. 4-ジエチルアミノアゾベンゼン
- 46. 4-ニトロアニリン
- 47. 4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメ チルピペリジン 1-オキシルフリ ーラジカル
- 48. 4-ピリジンカルボン酸ナトリウム(イソニコチン酸ナトリウム)
- 49. 4-メチルピリジン
- 50. 5,6-ジフェニル-3-(2-ピリジル) -1,2,4-トリアジン
- 51. m-キシリレンジアミン
- 52. m-トルイジン

ミン

二塩酸塩

ルキット

68. n-ブチルアミン

70. n-プロピルアミン

63. n-アミルアミン

- 53. N- (3-トリフルオロメチルフェ ニル) ピペラジン
- 54. N,N'-エチレンビスオクタデカ ンアミド
- 55. N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレ ンジアミン
- 56. N,N'-ジ-sec-ブチル-1,4-フェニ レンジアミン
- 57. N,N-ジエチル-1,3-ジアミノプロ パン
- 58. N,N'-ジフェニル-p-フェニレン ジアミン
 59. N,N-ジメチル-1,3-プロパンジア

60. N.N-ジメチルホルムアミド

61. N,O-ビス(トリメチルシリル)

トリフルオロアセトアミド

62. N-1-ナフチルエチレンジアミン

64. N-トリメチルシリルイミダゾー

65. N-フェニル-1-ナフチルアミン

66. N-フェニル-N'- (1,3-ジメチルブ

67. N-フェニル-N'-イソブロピル-p-

72. N-メチル-1,3-ジアミノプロパン

フェニレンジアミン

69. n-ブチルアルドキシム

71. N-ホルミルモルホリン

チル)-p-フェニレンジアミン

73.	N-メチル-2-ピロリドン
74.	N-メチルエタノールアミン
75.	N-メチルメタクリルアミド
76.	N-メチルモルホリン
77.	p,p'-ベンジリデンビス(N,N-ジ
	メチルアニリン)
78.	p-ジメチルアミノベンズアルデ
	EF
79.	p-トルイジン
80.	p-ニトロベンゾイルクロリド
	(p-ニトロ塩化ベンソイル)
81.	p-フェネチジン
82.	p-フルオロアニリン
83.	アクリロニトリル
84.	アセトニトリル
85.	アセトフェネチジン(フェナセ
	チン)
86.	アセトンシアンヒドリン
87.	アリルアミン
88.	アリルシアナイド
89.	アルフッソン
90.	アンメリド
91.	アンメリン
92.	イソアミルアミン
93.	イソブタンニトリル
94.	イソブチルアミン
95.	イソプロピルアミン
96.	イノシン(98%)
97.	インドール
98.	オイルオレンジ SS
99.	オキサゾール

100. オクチルアミン (n-オクチルア ミン) 101. オレイルアミン 102. オレイン酸アミド 103. オレイン酸ジブチルアンモニウ Ь 104. カフェイン,一水和物 105. カフェイン,無水 106. カルバゾール 107. カルバミン酸エチル 108. キノリン 109. グリシン 110. クロトノニトリル 111. ジ-n-プロピルアミン 112. シアヌル酸 113. ジアリルアミン 114. ジイソシアン酸トリレン 115. ジイソブチルアミン 116. ジイソプロピルアミン 117. ジエチルアミン 118. シクロヘキサノンオキシム 119. シクロヘキシルアミン 120. ジシアンジアミド 121. ジフェニルアミン 122. ステアリルアミン 123. テオフィリン 124. テオブロミン 125. トリ-n-ブチルアミン 126. トリエチルアミン 127. トリエチレンテトラアミン(エ チレンアミン混合物)

- 128. トリス (2-アミノエチル) アミ ン
- 129. ニトロエタン
- 130. ニトロメタン
- 131. ニンヒドリン(抱水トリケトヒ ドリンデン)
- 132. ビス(2-ヒドロキシエチル)ア ミノトリス(ヒドロキシメチル) メタン
- 133. ビス (3-メチル-1-フェニル-5-ピ ラゾロン)
- 134. ビュウレット
- 135. ピリジン
- 136. フェニルトリメチルアンモニウ ムヒドロキシド
- 137. フェノチアジン
- 138. ブルシン二水和物(2,3-ジメト キシストリキニジン-10-オン二 水和物)
- 139. プロピオニトリル
- 140. ヘキサメチレンテトラミン(ウ ロトロピン)
- 141. メタアクリロニトリル
- 142. メタクリロニトリル
- 143. メチルエチルケトオキシム
- 144. メラミン
- 145. モルホリン
- 146. 塩酸 p-トルイジン

<u>熱重量-示差熱分析</u>

<u>ポリマー標準品</u>

- 1. Acrylonitrile/butadiene/styrene resin
- 2. Algnic acid, sodium Salt
- 3. Butyl methacrylate/isobutyl methacrylate copolymer
- 4. Cellulose
- 5. Cellulose acetate
- 6. Cellulose acetate butyrate
- 7. Cellulose propionate
- 8. Cellulose triacetate
- 9. Ethyl Cellulose
- 10. Ethylene/acylic acid copolymer,15% acrylic acid
- 11. Ethylene/ethyl acrylate copolymer,18% ethyl acrylate
- 12. Ethylene/methacrylic acid copolymer,12% methacrylic acid
- 13. Ethylene/propylene copolymer,60% ethylene
- 14. Ethylene/vinyl acetate copolymer,14% vinyl acetate
- 15. Ethylene/vinyl acetate copolymer,18% vinyl acetate
- 16. Ethylene/vinyl acetate copolymer,25% vinyl acetate
- 17. Ethylene/vinyl acetate

copolymer,28% vinyl acetate

- 18. Ethylene/vinyl acetate
- copolymer,33% vinyl acetate 19. Ethylene/vinyl acetate
- copolymer,40% vinyl acetate 20. Ethylene/vinyl alcohol
- copolymer,38% ethylene
- 21. Hydroxyethyl cellulose
- 22. Hydroxypropyl cellulose
- 23. Hydroxypropyl methyl cellulose,10% hydroxypropyl,30% methoxyl
- 24. Methyl cellulose
- 25. Methyl vinyl ether/maleic acid copolymer,50/50 copolymer
- 26. Methyl vinyl ether/maleic anhydride,50/50 copolymer
- Nylon 6 [Poly(caprolactam)]
 Nylon 6(3)T
- [poly(trimethylhexamethylen e terepthalamide)]
- 29. Nylon 6/6 [poly(hexamethylene adipamide)]
- 30. Nylon 6/9 [poly(hexamethylene azelamide)]
 31. Nylon 6/12
- 31. Nylon [poly(hexamethylene

dodecanediamide)]

- Nylon
 [Poly(undecanoamide)]
- 33. Phenoxy resin
- 34. Polyacetal
- 35. Polyacrylamide
- Polyacrylamide,carboxyl modified,low carboxyl content
- 37. Polyacrylamide,carboxyl modified,high carboxyl content
- 38. Poly(acrylic acid)
- 39. Polyamide resin
- 40. 1,2-Polybutadiene
- 41. Poly(1-butene), isotactic
- 42. Poly(butylene terephthalate)
- 43. Poly(n-butyl methacrylate)
- 44. Polycaprolactone
- 45. Polycarbonate
- 46. Polychloroprene
- 47. Poly(diallyl phthalate)
- 48. Poly(2,6-dimethyl-p-phenyle ne oxide)
- 49. Poly(4,4'-dipropoxy-2,2'-diph enyl propane fumarate)
- 50.

<u>目次へ戻る</u>

11

<u>目次へ戻る</u>

<u>熱重量-質量分析(TG-MS)</u>

ポリマー標準品-

試薬 (炭酸塩)

- 1. 炭酸カルシウム
- 2. 炭酸カリウム
- 3. 炭酸ナトリウム
- 4. 炭酸水素ナトリウム

試薬(有機化合物、その他)

- 1. シュウ酸カルシウム
- 2. フタル酸水素カリウム
- 3. 四ほう酸ナトリウム

<u>ガスクロマトグラフ飛行時間型質量分析(GC-TOF-MS)</u>

燃料油

- 1. ガソリン
- 2. 軽油
- 3. 灯油
- 4. A重油

燃料油

1. サラダ油

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		
	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。		
平成23年度	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。		
	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。		
平成24年度	付録 7	アミノ酸の IR スペクトルの比較	アミノ酸の IR スペクトルの特徴及びそれらの僅か な違いを示す。		
	付録8	糖類の構造と赤外線吸収スペク トル	単糖, 二糖類及び糖アルコールの赤外線吸収スペク トルの違いについて考察する。		
平成25年度	付録9	エタノール中の酢酸定量におけ るリン酸の影響	エタノールに含まれる微量な酢酸を分析する際に, リン酸酸性にすることがあるが, リン酸が触媒とな りエステルを形成する可能性について検討する。		
平成26年度	付録 10	誘導体化によるアミノ酸の組成 推定(GC×GC)	アミノ酸の組成推定の際の誘導体化と 2 本の極性 の異なるカラムによる分離(GC x GC)の可能性に ついて検討する。		

付録1

炭化水素の IR スペクトルの捉え方

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

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

- 通常のパラフィンワックスは直鎖の飽和炭化水素であるため,主要な官能基はメチレン基である。
- ●分解ガソリンは不飽和化合物が多いため、オレフィンの特徴が現れる。
- 3000cm⁻¹以上に吸収帯が出現していれば、アロマか不飽和炭化水素を含んだ製品である。
- ●低硫黄ワキシー重油のスペクトルはワックスの特徴(720 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 cm⁻¹,900 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 3090~3035 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ィー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



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。



油脂の赤外線吸収スペクトル

【赤外線吸収スペクトルと分子構造】

油脂の赤外線吸収スペクトルには,以下の3か所に 特徴的な吸収帯が出現する。

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

赤外線吸収スペクトルの解析から得られた事項は以 下の通りである。

多価不飽和脂肪酸の構造を多く含む亜麻仁油、エゴマ油などはオレフィン由来の 3010cm⁻¹の吸収が大きくなる。



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



図2 油脂の代表的なスペクトル(ナタネ油)



表 2-1 液状油脂



表 2-2 液状油脂



表 2-3 液状油脂



表 2-4 液状油脂



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	$\left(\begin{array}{c} 100 \\ 100 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\$	(データなし)	
ゴマ油	$1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\$	45 40 35 30 25 20 15 10 50 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	



<u>繊維の熱分解ガスクロマトグラフィー</u>

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) 綿の混繊では綿の熱分解ピーク が出難く、混繊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繊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、混繊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/ナイロンの混繊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

五十 万 初末日				
キュリーポイントインジェクター条件				
熱分解温度・時間	590°C, 5秒			
パイロホイル	F590(鉄/コバルト/ニッケル合金)			
試料量	5mg(混繊維は1:1で混合)			
GC-MS 分析条件	GC-MS 分析条件			
カラム DB-5MS(30m×0.25mm φ, 膜厚 1.0 µ m)				
	40℃・5 分→15℃/分 昇温→350℃, 10 分			
カラム温度	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	0				
アクリル	0	0			
ナイロン	0	0	0		
ウール	0	0	0	0	

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……綿の混繊(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、綿との混繊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



表5 その他繊維の組合せ



付録5

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

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 (μg/mL)

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(プロフィール)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、長波長側ヘシフトしている。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ヘシフトする。
- 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、ブチル基と置換集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ヘシフトしている。

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っており、特にパラ位にメチル基が置換した p-キシレンはプロフィールが大きく異なる。

キシレンに着目すると、オルト、メタ、パラの順に長波長観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g」クトップが僅かに短波長側にシフトしている。





付録6

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

1. PTFE と PFA の熱分解クロマトグラフィー

590℃・5秒で試料を熱分解してガスクロマトグラフ質量分析を行った。

PTFE は C2F4, C3F6 のピークが大きくでているが, 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。



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 SO₂, C₂F₄, フェノール, ビフェニルエーテルが生成した。また、僅かに C₇F₁₆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 SO₂、C₂F₄、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、「CF_n-O-CF_n」ではなく、「CF_nCF_n-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。

- 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。
- (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。



図1 タンパク質の赤外線吸収スペクトル



36



付録8

<u>糖類の構造と赤外線吸収スペクトル</u>

(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







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, ②1020cm-1 前後のシャープで大きな吸収帯, ③1450~1200cm-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

【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°C 検出器温度: 325℃ 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 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 2.6×10⁷ で あるのに対し、試料③の面積は 2.1×10⁷ 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(9μg/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

アバンダンス



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)



図1 TMSI 試薬による TMS 化した 2 次元チャート

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。



図2 BSTFA 試薬による TMS 化した 2次元チャート

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)



図3 ピバロイル/メチルエステル誘導体化した2次元チャート

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



