

# 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 29 年 3 月 31 日

一般社団法人日本海事検定協会

(理化学分析センター)

## 目 次

### 1. 研究の背景

### 2. 研究の目的

### 3. 研究の経過

### 4. 研究内容

＜スペクトルデータベース目次＞

### 5. 各種スペクトルの解析のための基礎知識と応用例

付録 1 炭化水素の IR スペクトルの捉え方

付録 2 グリコール化合物の赤外線吸収スペクトル

付録 3 油脂の赤外線吸収スペクトル【赤外線吸収スペクトルと分子構造】

付録 4 繊維の熱分解ガスクロマトグラフィー

付録 5 芳香族化合物の UV スペクトル

付録 6 フッ素樹脂の熱分解ガスクロマトグラフィー

付録 7 アミノ酸の IR スペクトルの比較

付録 8 糖類の構造と赤外線吸収スペクトル

付録 9 エタノール中の酢酸定量におけるリン酸の影響

付録 10 誘導体化によるアミノ酸の組成推定 (GC×GC)

付録 11 熱分解 GC/MS (Py-GC/MS) 及び TG-GC/MS によるポリマーの分析

付録 12 ラマン分光光度計の基礎知識

## 1. 研究の目的

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

## 2. 研究の背景

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

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

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

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

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

本スペクトルデータベースには以下の内容を掲載した。

分析項目	2011年度	2012年度	2013年度	2014年度	2015年度	2016年度	2017年度 (本年度)
1. ラマンスペクトル分析	—	—	—	—	—	—	<a href="#">116</a>
2. 赤外線吸収スペクトル分析 (IR)	394	438	385	458	159	—	—
3. 熱重量-示差熱分析 (TG-DTA)	91	68	56	100	116	100	—
4. 示差走査熱量分析 (DSC)	—	—	—	—	—	—	—
5. 熱重量示差熱-質量分析 (TG-DTA-MS)	—	—	—	8	100	—	—
6. 熱分解ガスクロマトグラフ-質量分析 (Py-GC/MS)	—	—	—	—	—	19	—
7. 紫外線吸収スペクトル分析 (UV)	34	—	—	—	—	—	—
8. ガスクロマトグラフ分析 (GC)	36	—	—	5	8	—	—
9. X線回折 (XRD)	9	109	—	—	—	75	—
10. 光学顕微鏡観察 (OM)	—	—	119	—	—	19	<a href="#">33</a>
合計	564物質	615物質	560物質	570物質	383物質	213物質	149物質

※ [青色数字](#)をクリックすると、スペクトルが参照できます。

### 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

#### 4. 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。
平成 26 年度	付録 10	誘導体化によるアミノ酸の組成推定 (GC×GC)	アミノ酸の組成推定の際の誘導体化と 2 本の極性の異なるカラムによる分離 (GC x GC) の可能性について検討する。
平成 27 年度	付録 11	熱分解 GC/MS (Py-GC/MS) 及び TG-GC/MS によるポリマーの分析	加熱発生ガスの分析手法である熱分解 GC/MS (Py-GC/MS) と TG-GC/MS でそれぞれポリマーを分析し，両分析法で得られる情報を比較する。
平成 29 年度	付録 12	<u>ラマン分光光度計の基礎知識</u>	ラマン分光光度計の基礎知識と概要

## 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。
- $3000\text{cm}^{-1}$  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。

#### ヘキササン (パラフィン)

ヘキサ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)

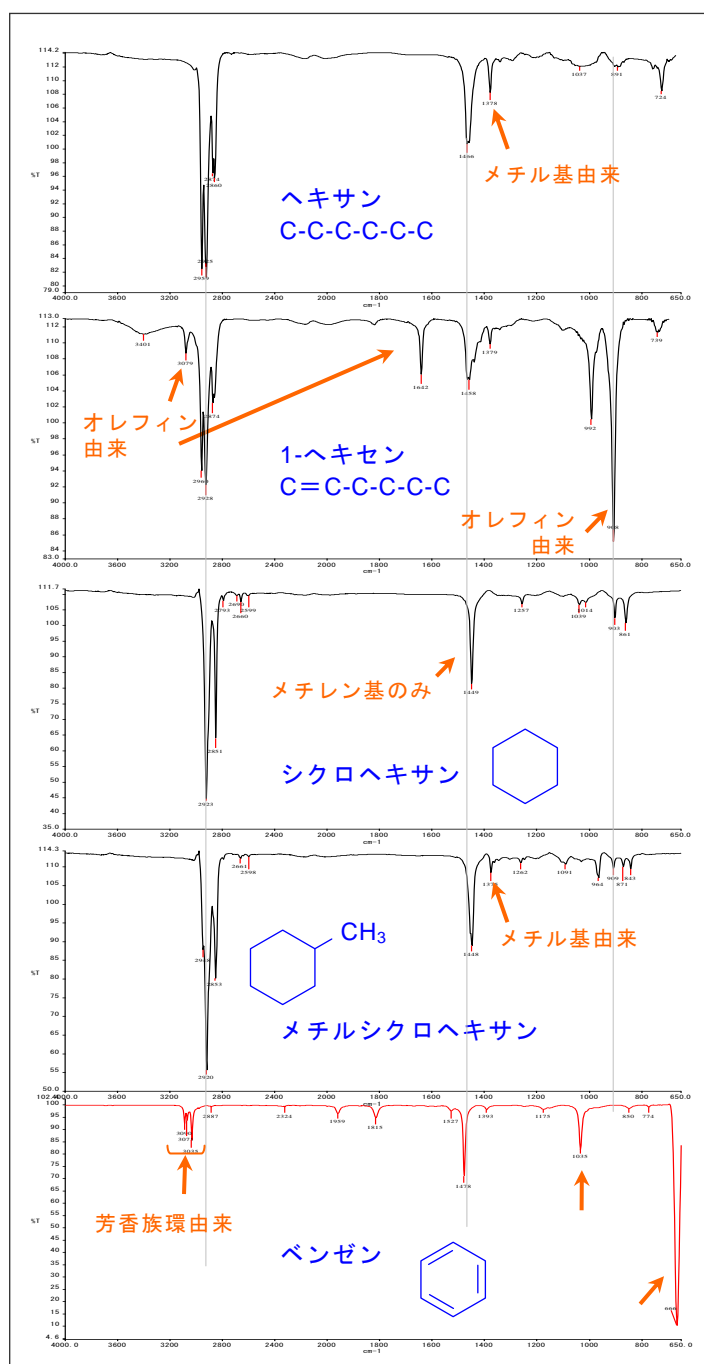
最もシンプルな構造のメチレン基だけで構成されるため、スペクトルもシンプルである。

#### メチルシクロヘキササン (シクロ/分岐)

シクロヘキサ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。

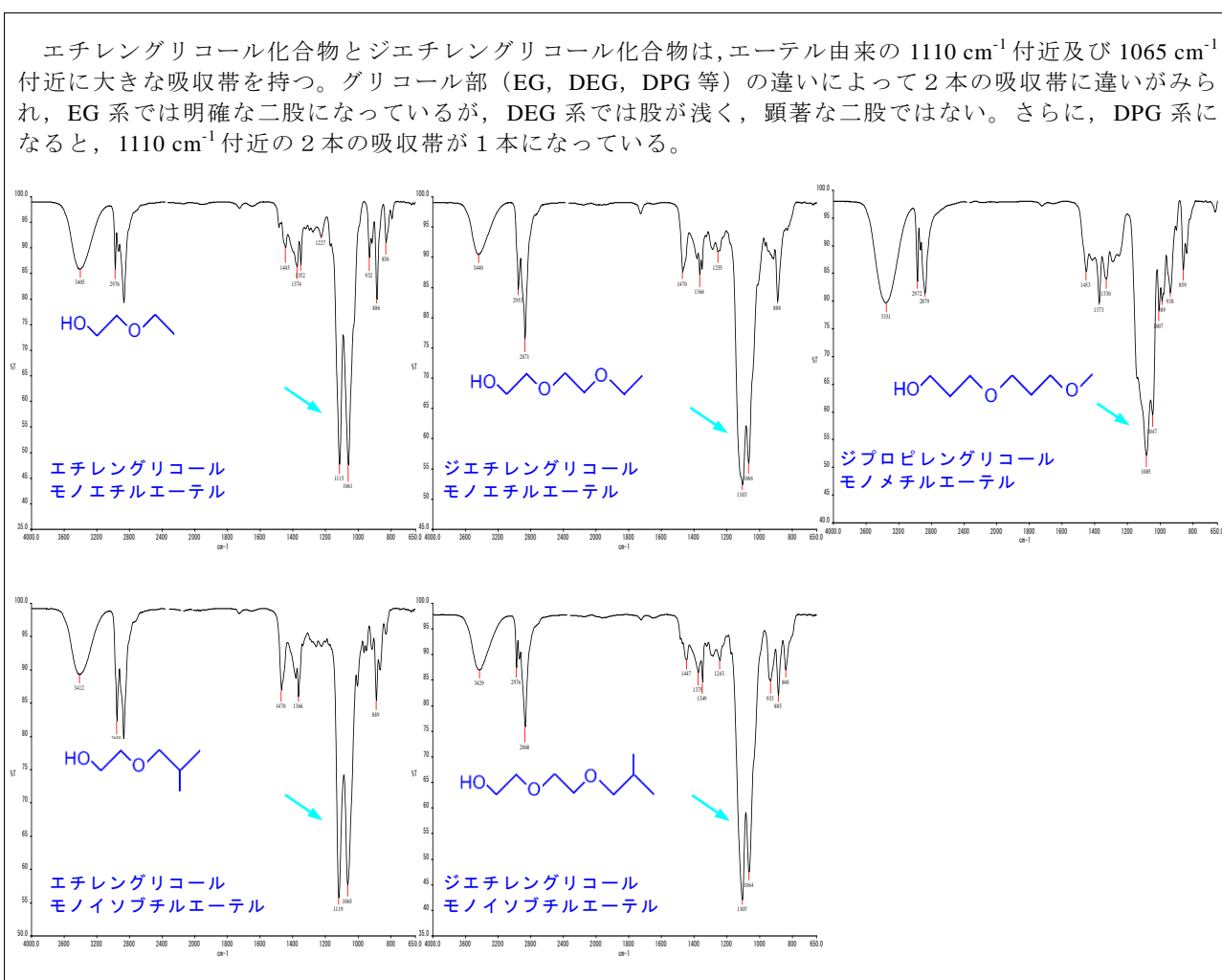
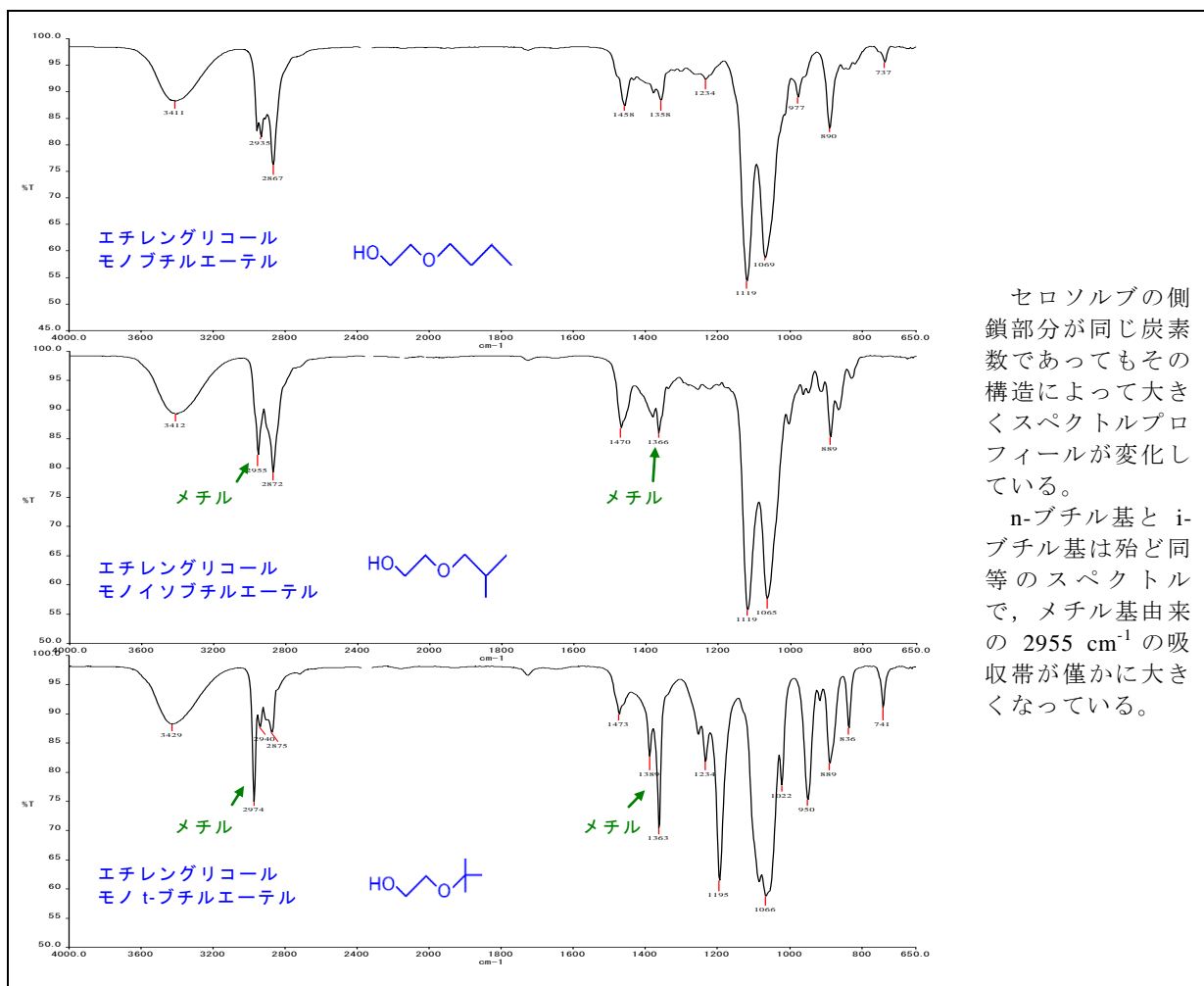


図1 グリコール化合物の特性吸収帯  $1110\text{cm}^{-1}$  付近



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。

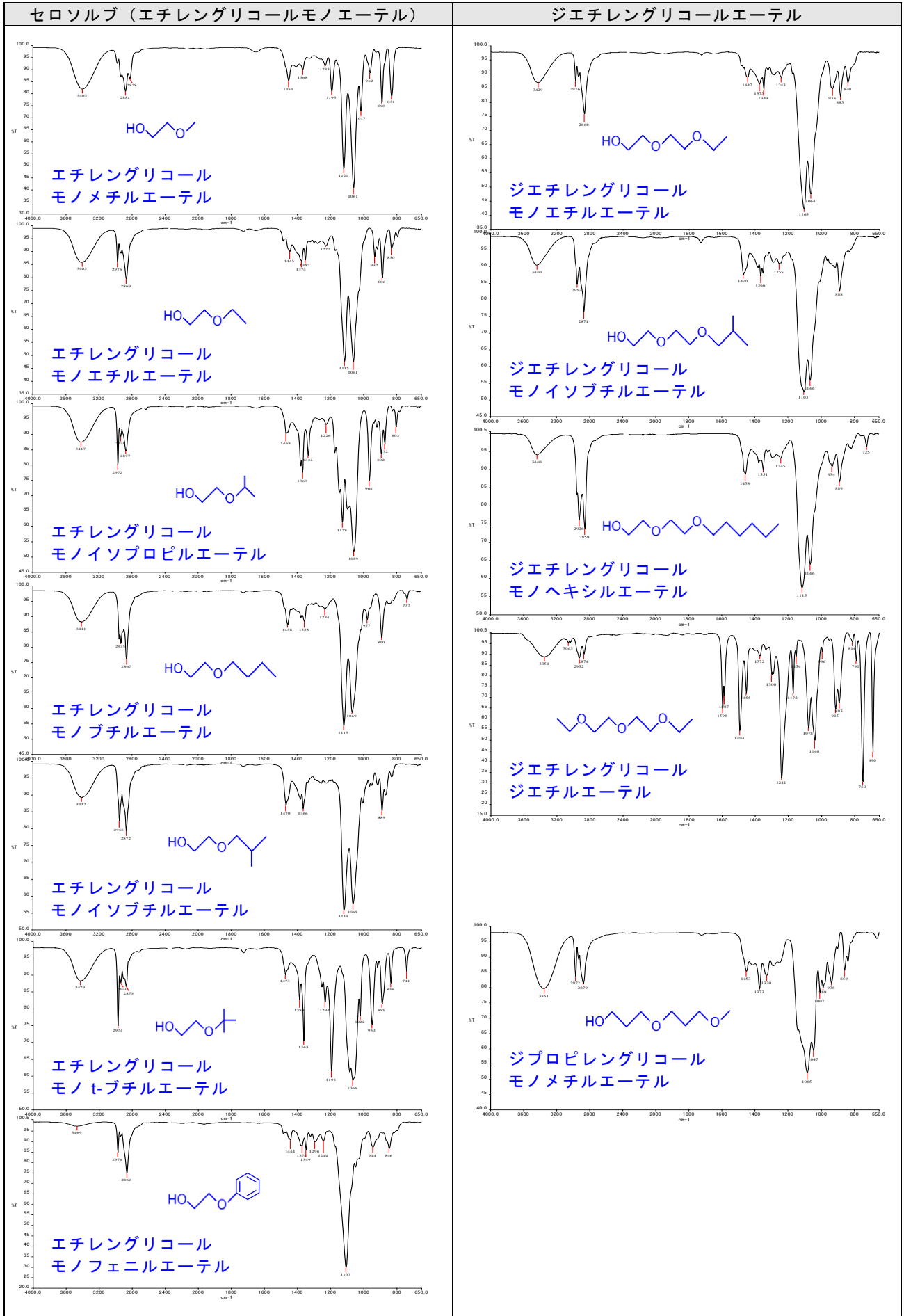
図2 側鎖（置換基）の違いによるスペクトルの差異

**【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。

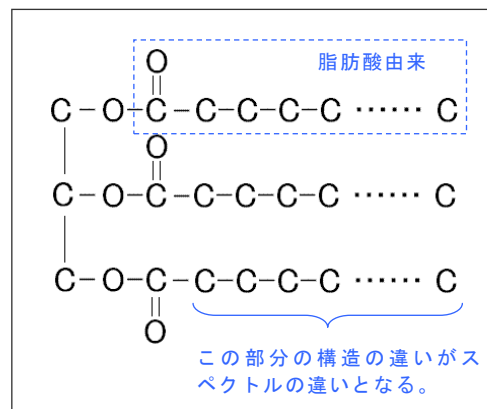


図1 油脂の分子構造

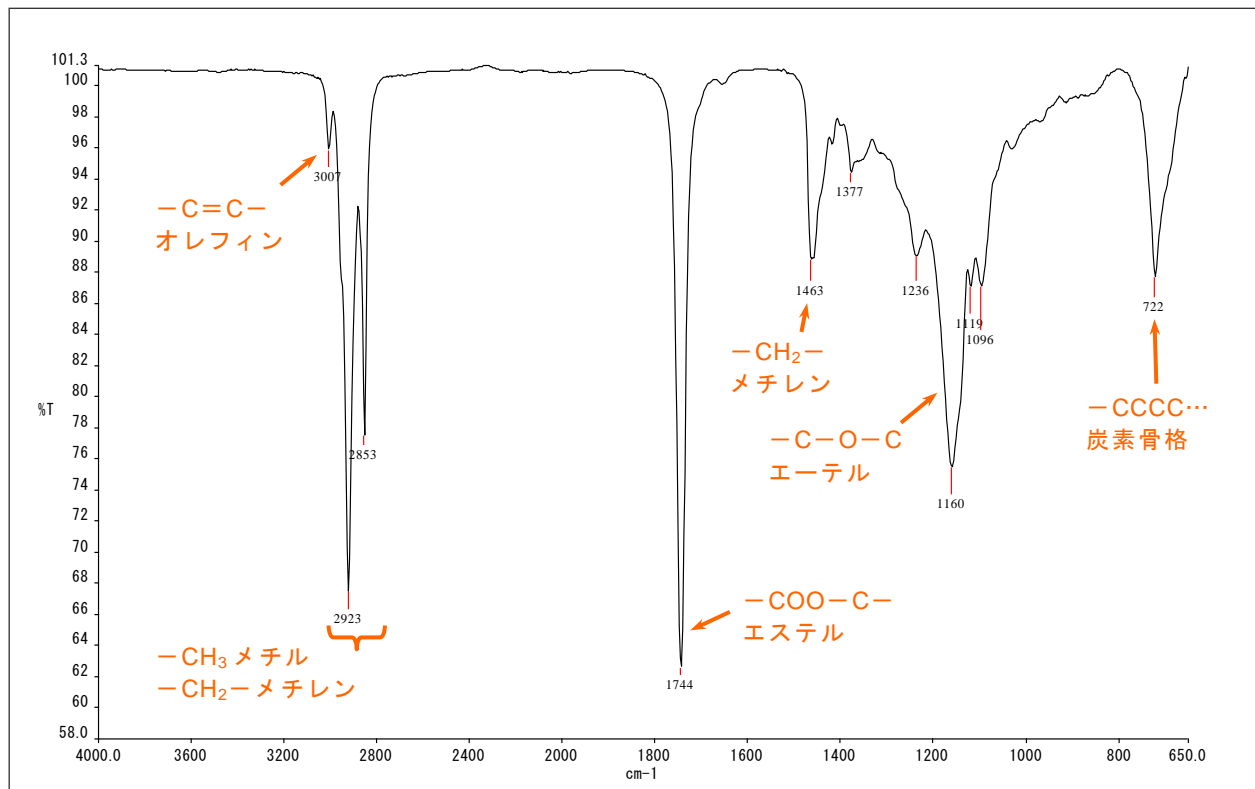


図2 油脂の代表的なスペクトル（ナタネ油）

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ァイルで、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ァイ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ァイ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		

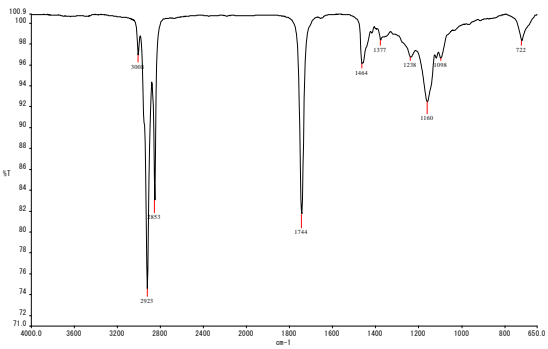
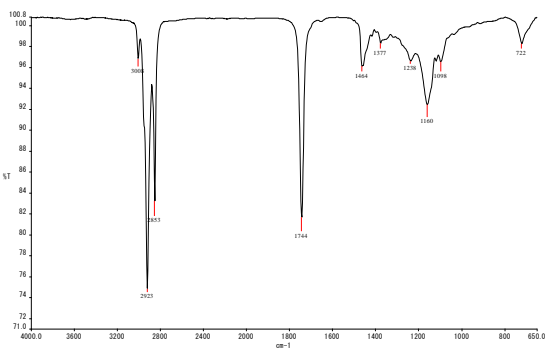
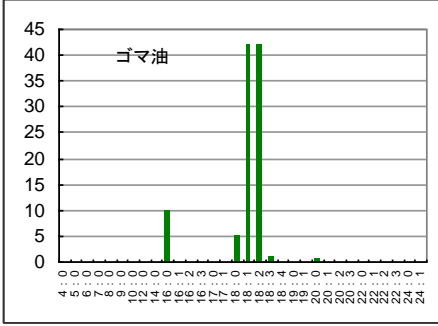
表 2-3 液状油脂

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°C, 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°C・5分→15°C/分 昇温→350°C, 10分
	注入口温度: 350°C
	インターフェイス温度: 200°C
キャリアガス	ヘリウム
流量	3.2 mL/分
モード	スプリット (25:1)
トータルフロー	85 mL/min
線速度	65 cm/sec

表2 分析サンプル（繊維の組み合わせ）

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

#### 4. 所見

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

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

#### 5. 課題

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

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

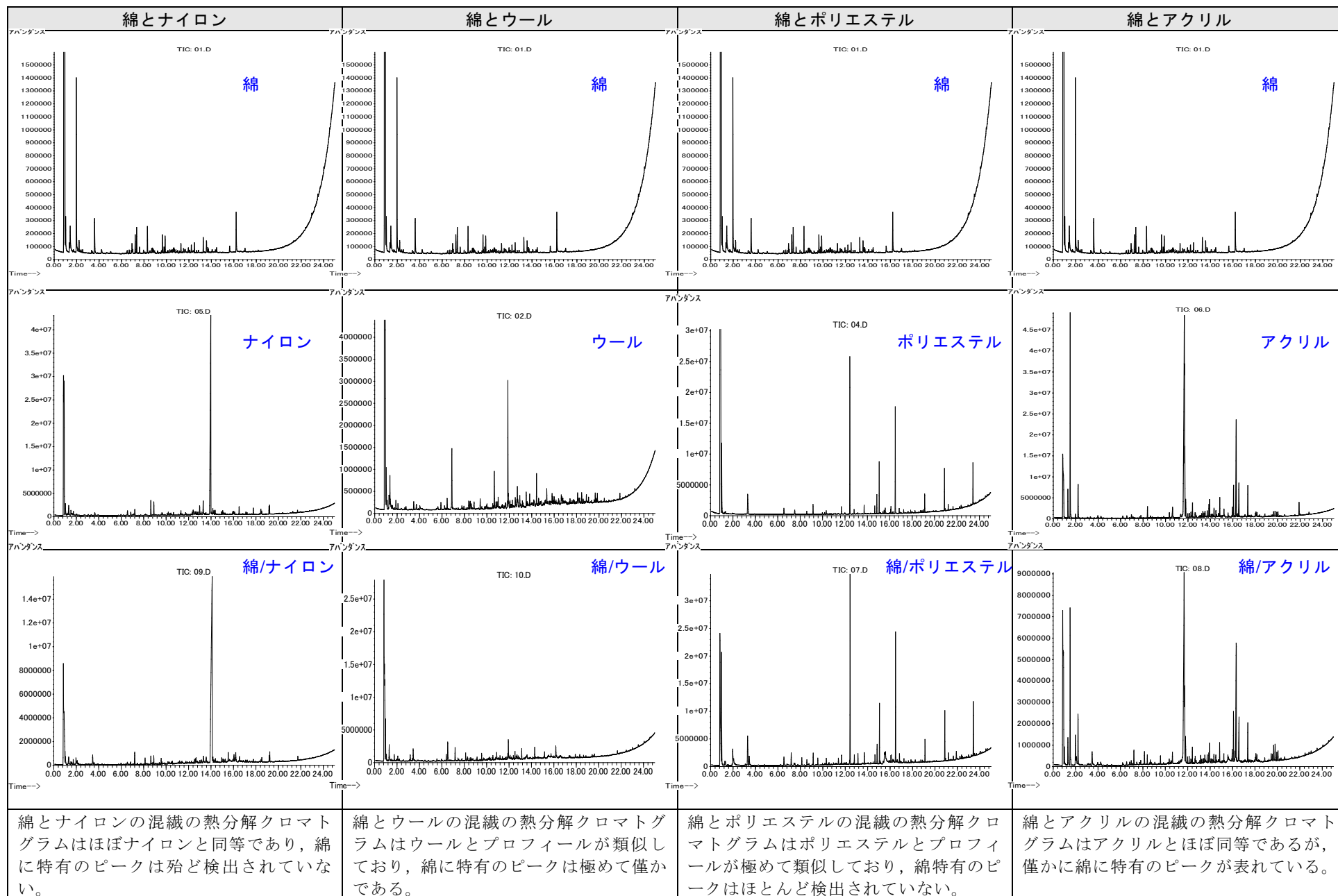


表4 ポリエステルとその他繊維

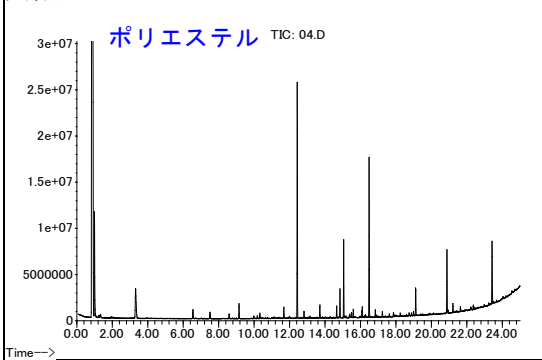
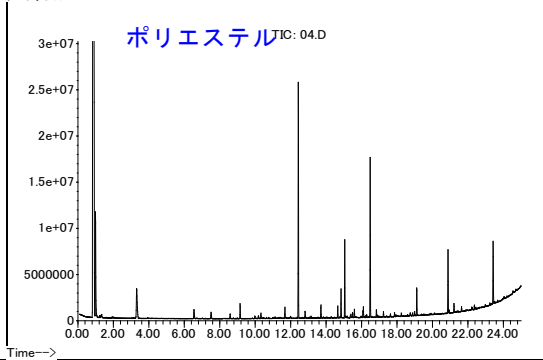
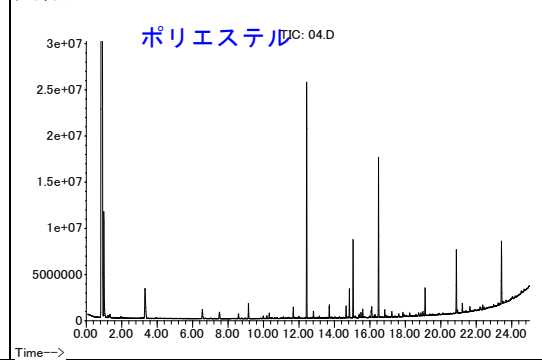
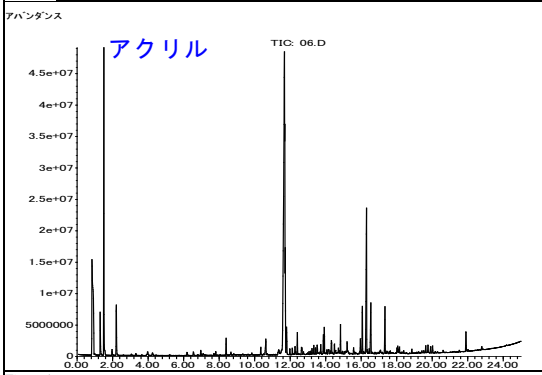
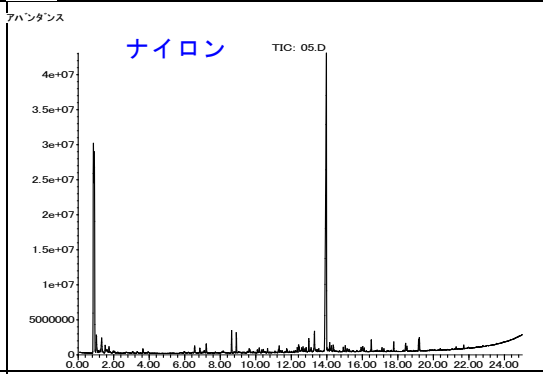
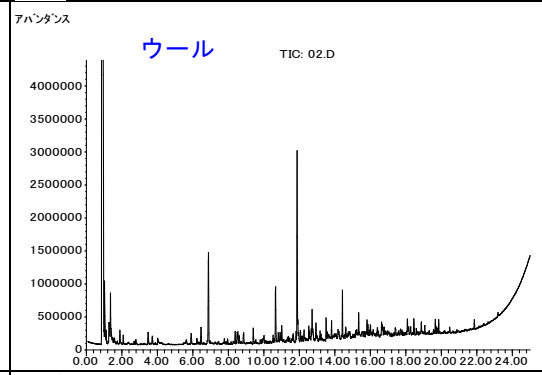
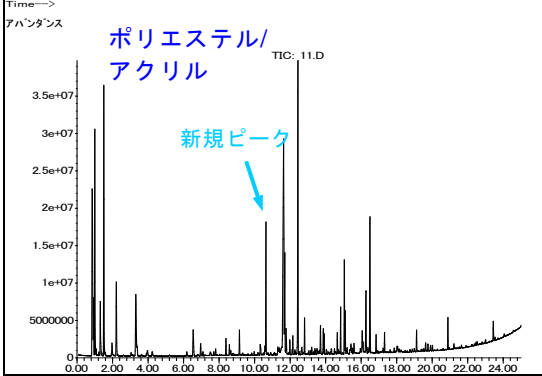
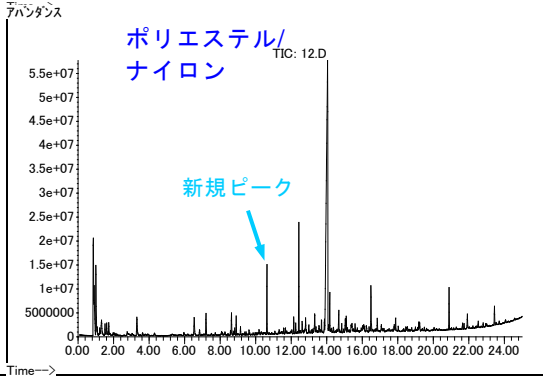
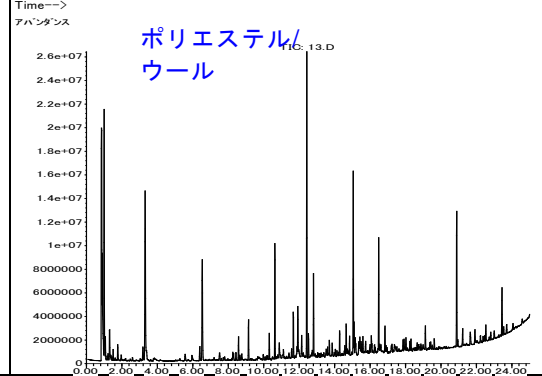
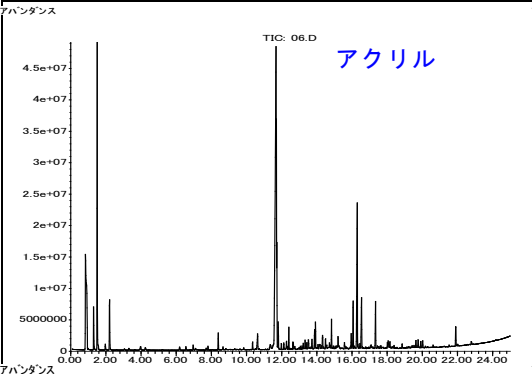
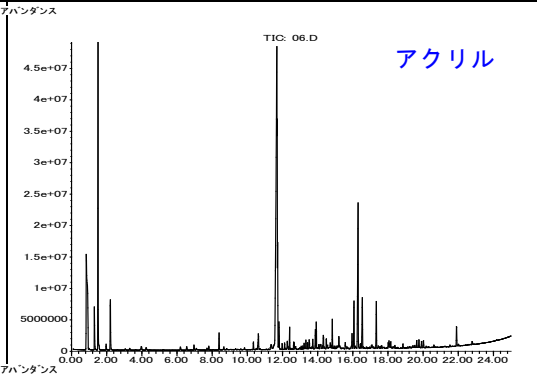
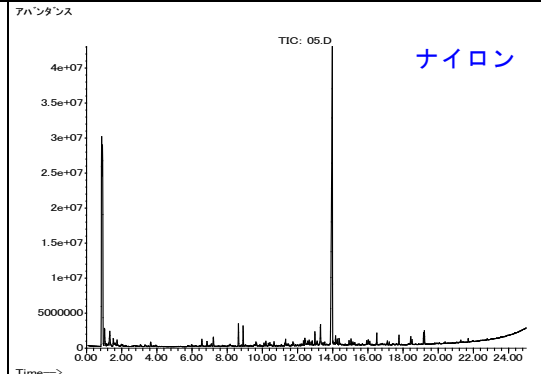
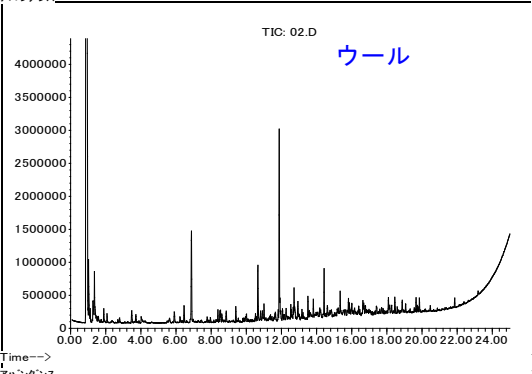
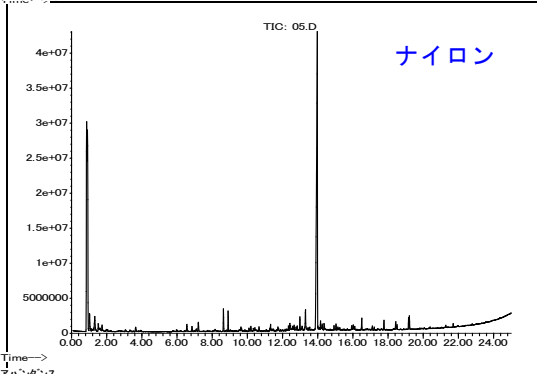
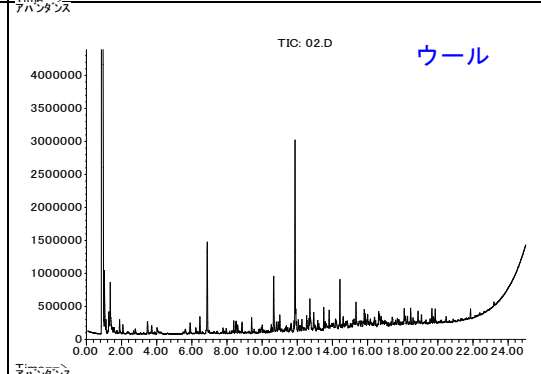
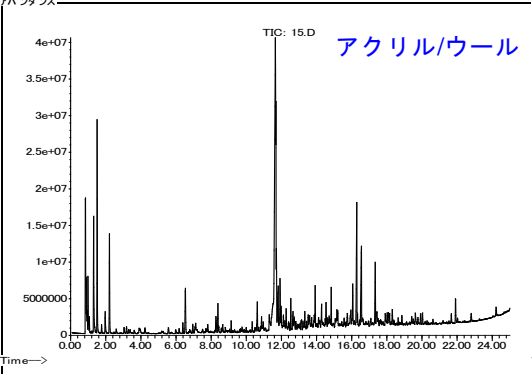
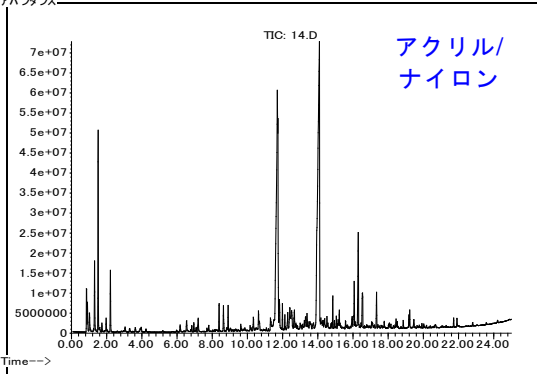
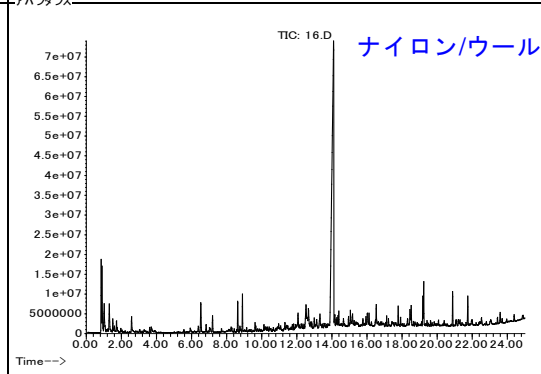
アバンドランス ポリエステルとアクリル	アバンドランス ポリエステルとナイロン	アバンドランス ポリエステルとウール	
 <p>ポリエステル TIC: 04.D</p>	 <p>ポリエステル TIC: 04.D</p>	 <p>ポリエステル TIC: 04.D</p>	
 <p>アクリル TIC: 06.D</p>	 <p>ナイロン TIC: 05.D</p>	 <p>ウール TIC: 02.D</p>	
 <p>ポリエステル/ アクリル TIC: 11.D</p> <p>新規ピーク</p>	 <p>ポリエステル/ ナイロン TIC: 12.D</p> <p>新規ピーク</p>	 <p>ポリエステル/ 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>アクリル</p>	 <p>アクリル</p>	 <p>ナイロン</p>	
 <p>ウール</p>	 <p>ナイロン</p>	 <p>ウール</p>	<p>2種類以上の繊維のうち、一方が綿である場合は、綿由来のピークは極めて小さく、検出しにくい。同様にウールも若干その蛍光があり、化学繊維に比べて2種類以上の繊維の熱分解 GC 上には現れ難い。</p>
 <p>アクリル/ウール</p>	 <p>アクリル/ ナイロン</p>	 <p>ナイロン/ウール</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。

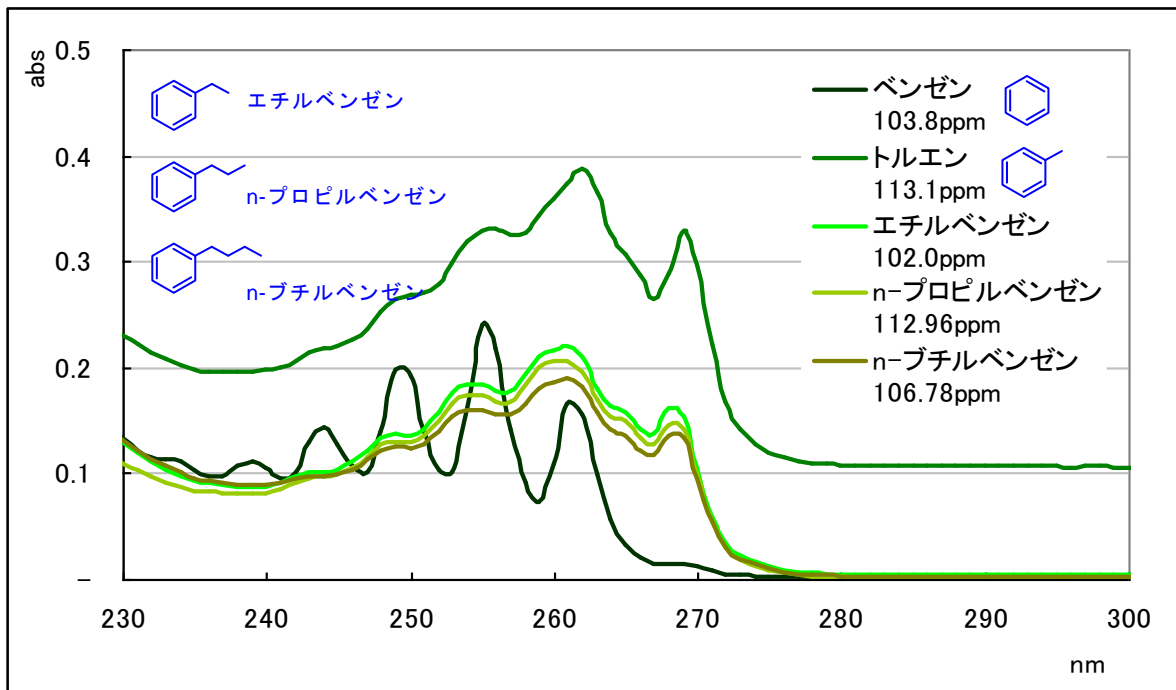


図 1 直鎖炭化水素置換基

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。

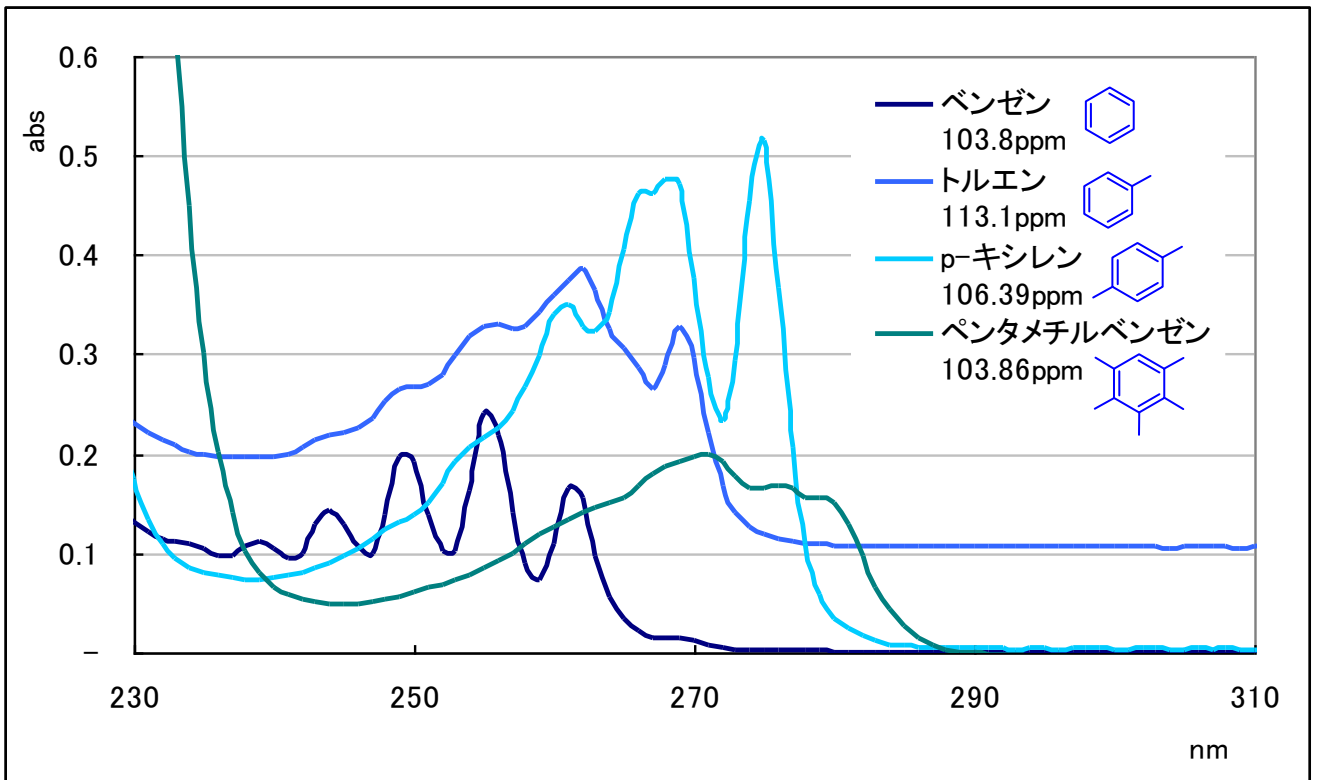


図2 置換基の数の違い

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。

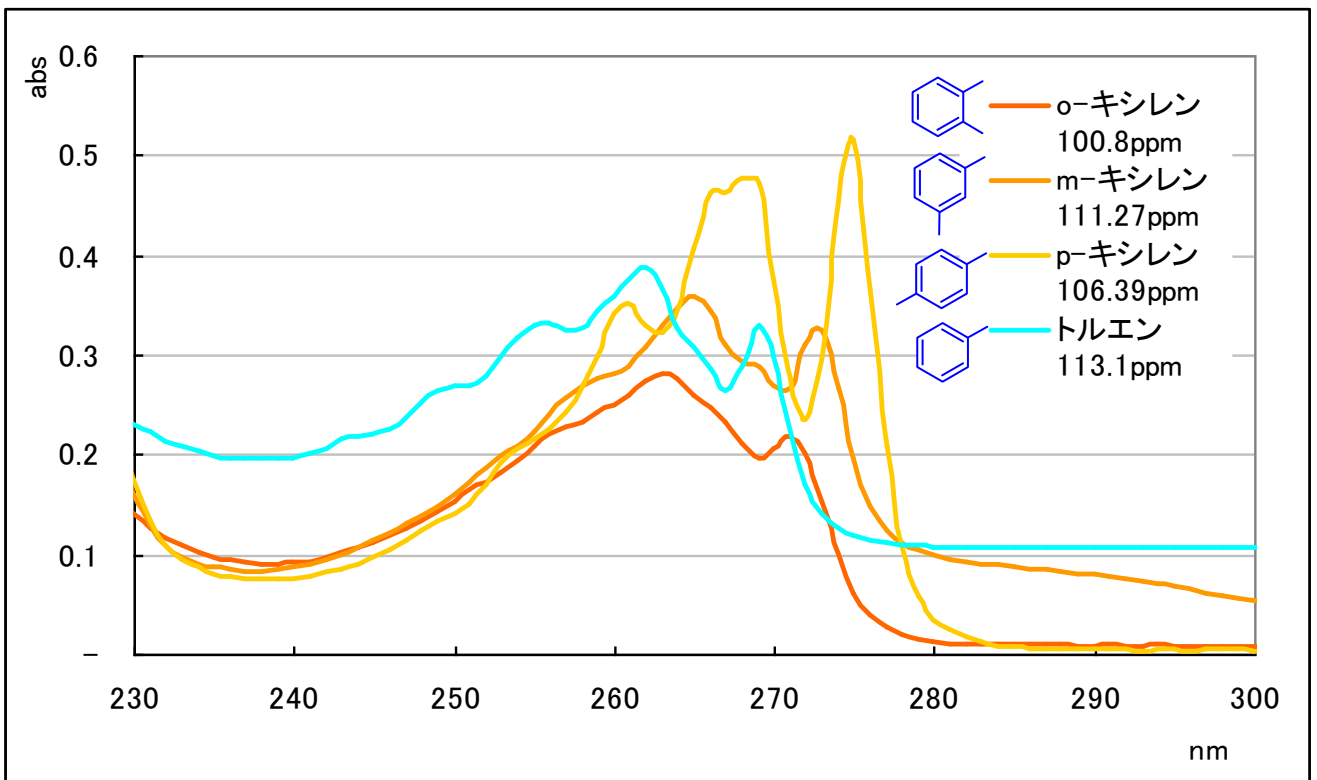


図3 トルエンとキシレン（配位の違い）

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。

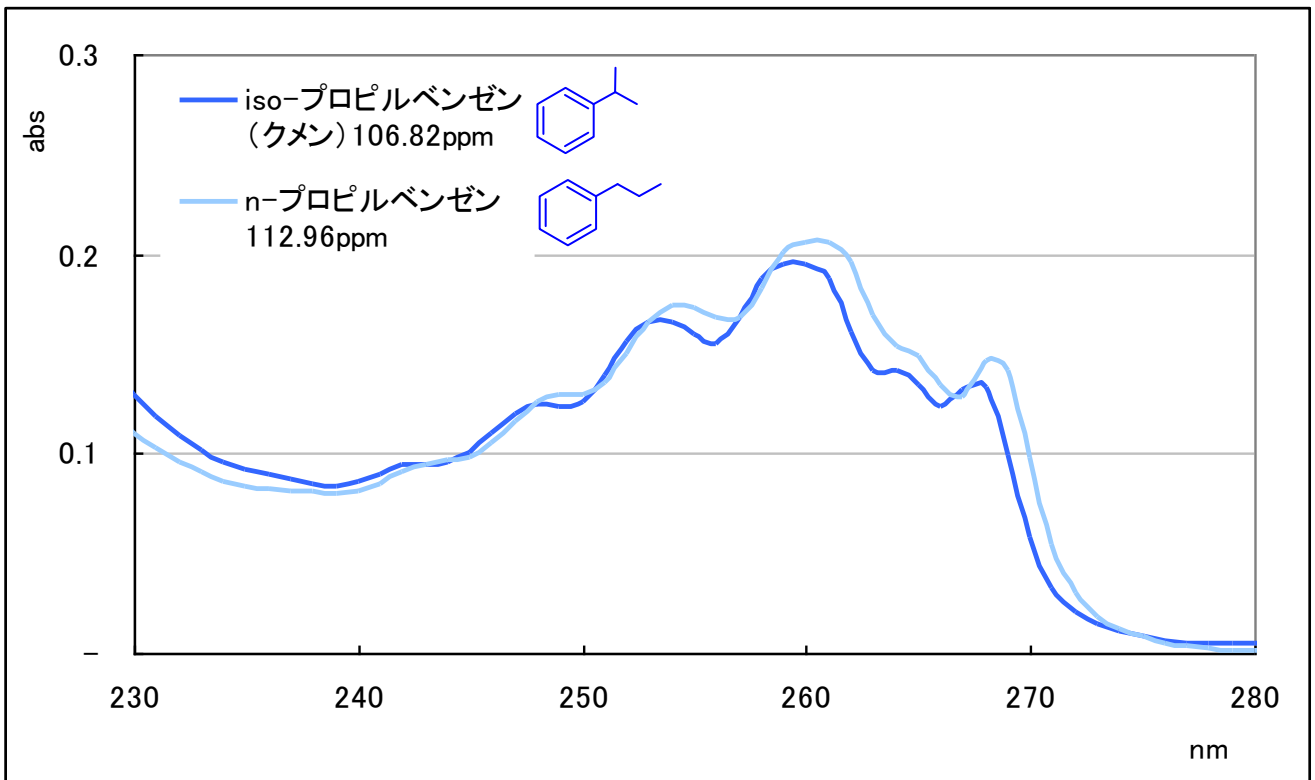


図4 直鎖型と分岐型

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。

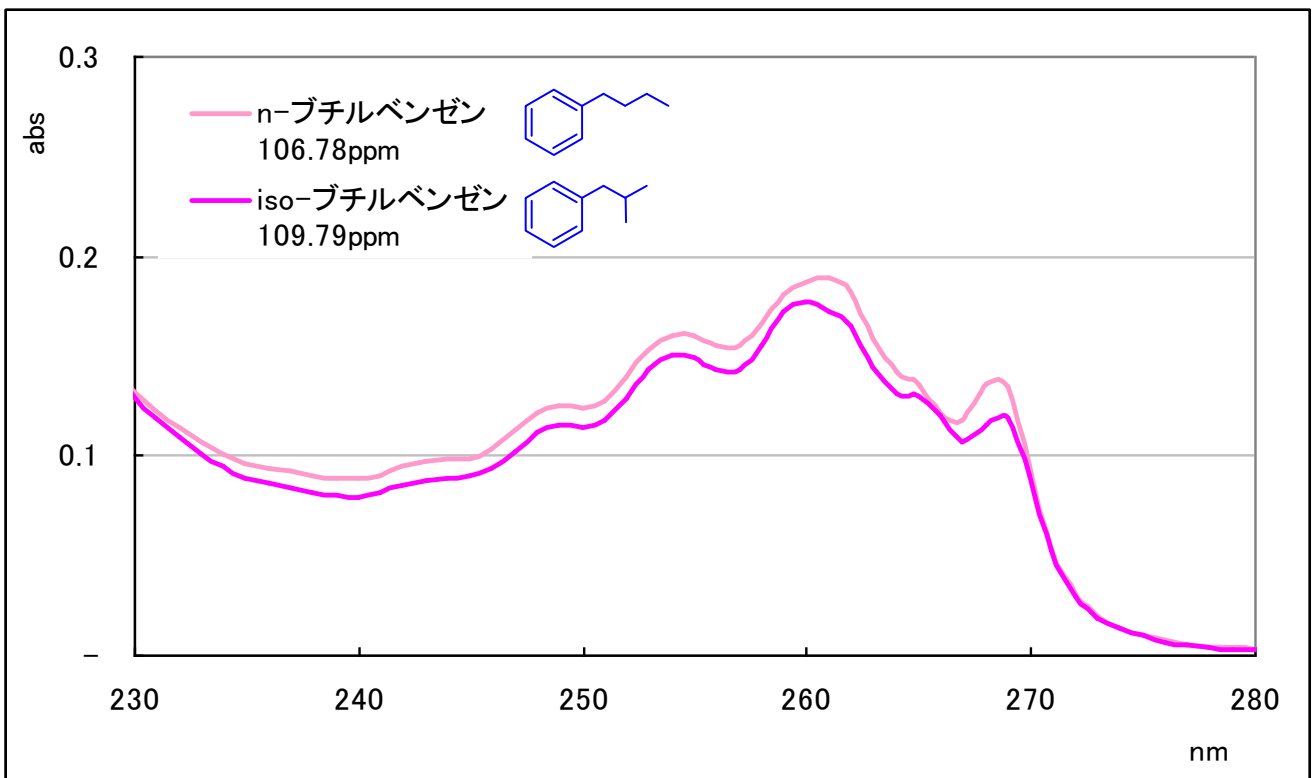


図5 直鎖型と分岐型

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。



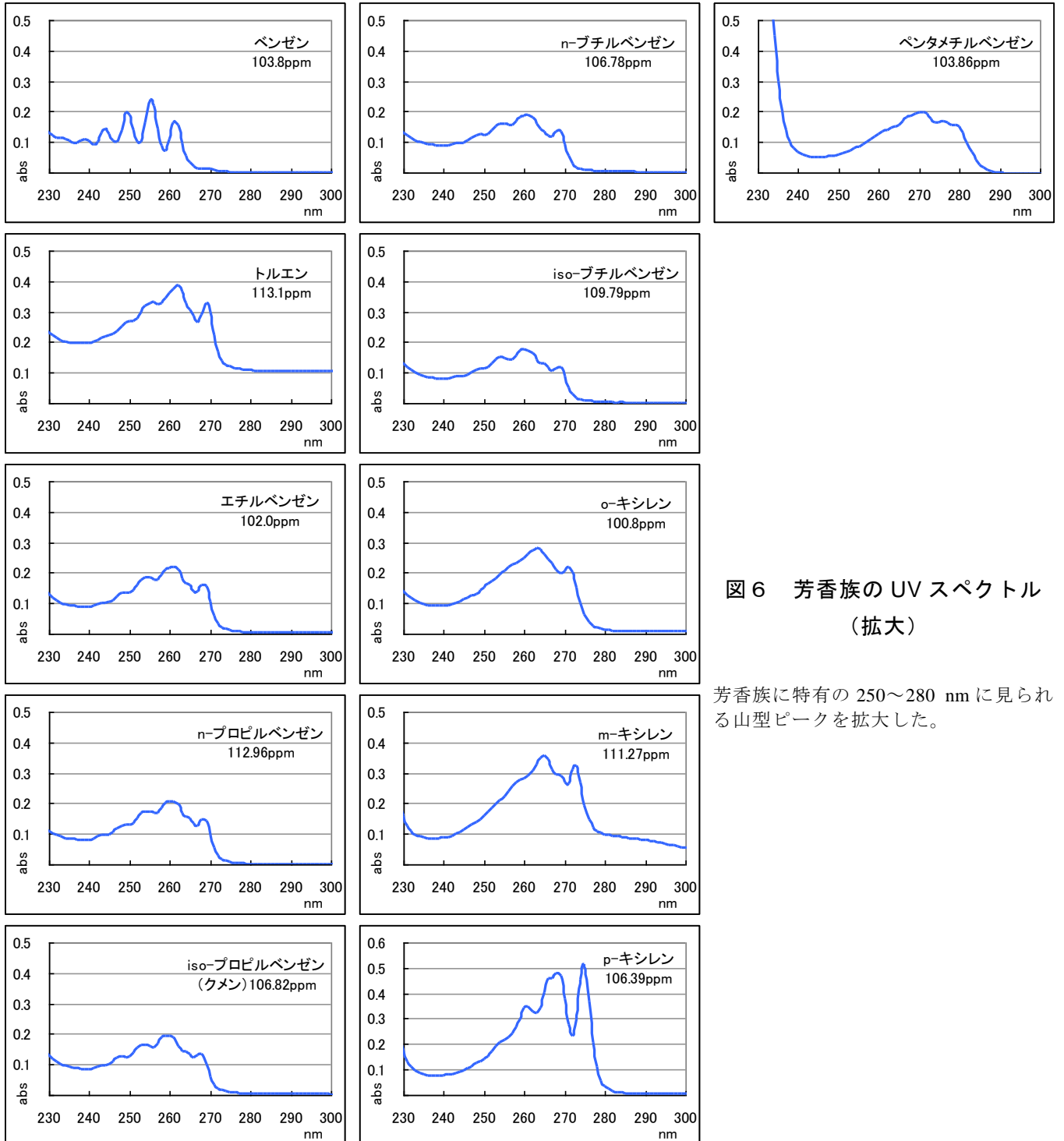


図6 芳香族のUVスペクトル  
(拡大)

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。

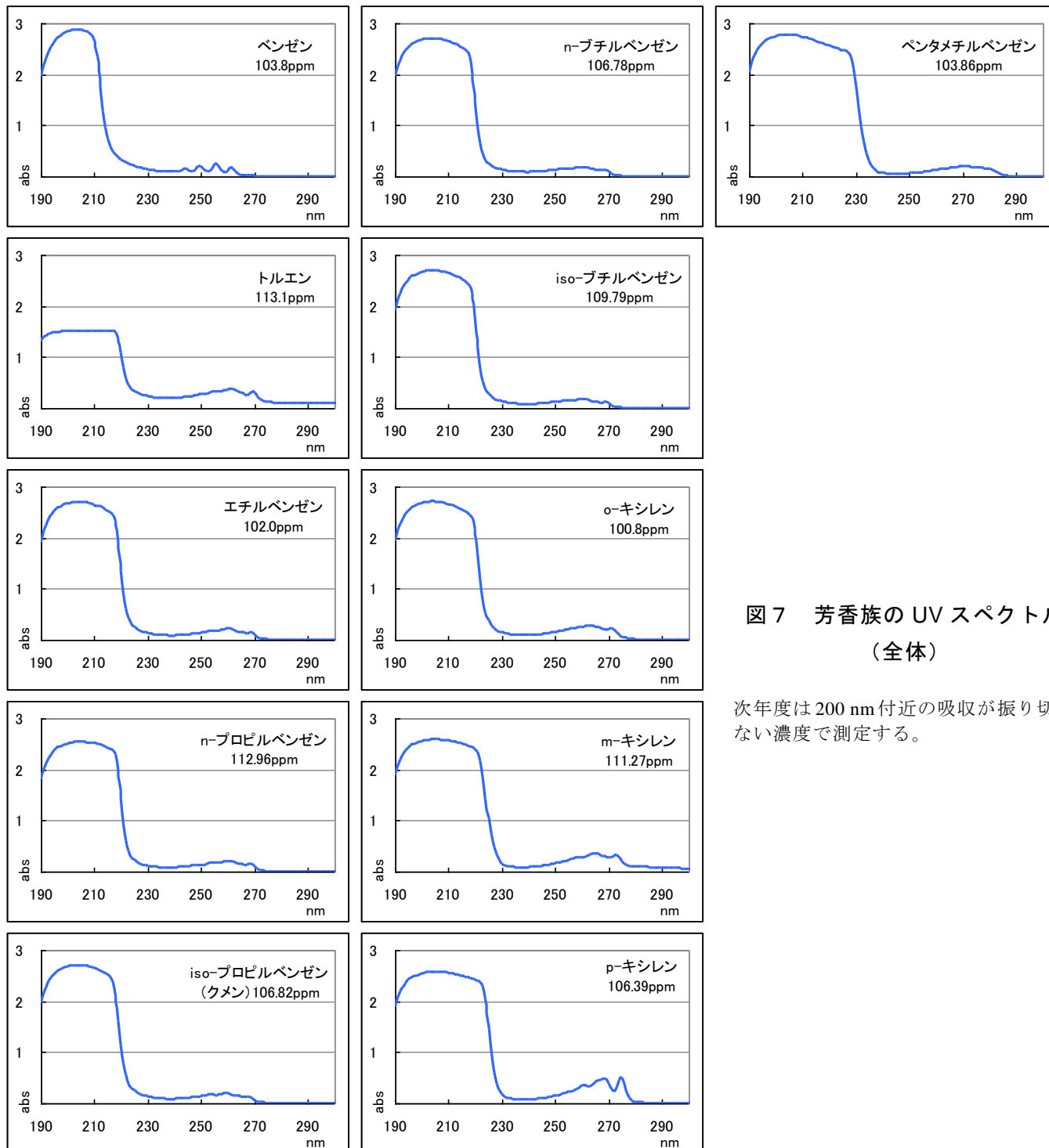


図7 芳香族のUVスペクトル  
(全体)

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

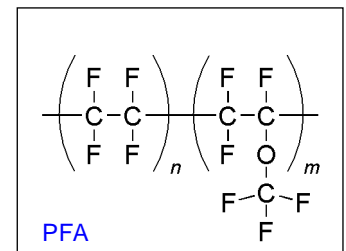
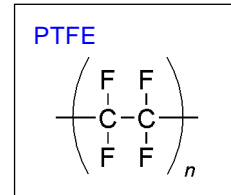
- ポリテトラフルオロエチレン (四フッ素化樹脂, PTFE)

◆ 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> のピークが大きく出ているが、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。

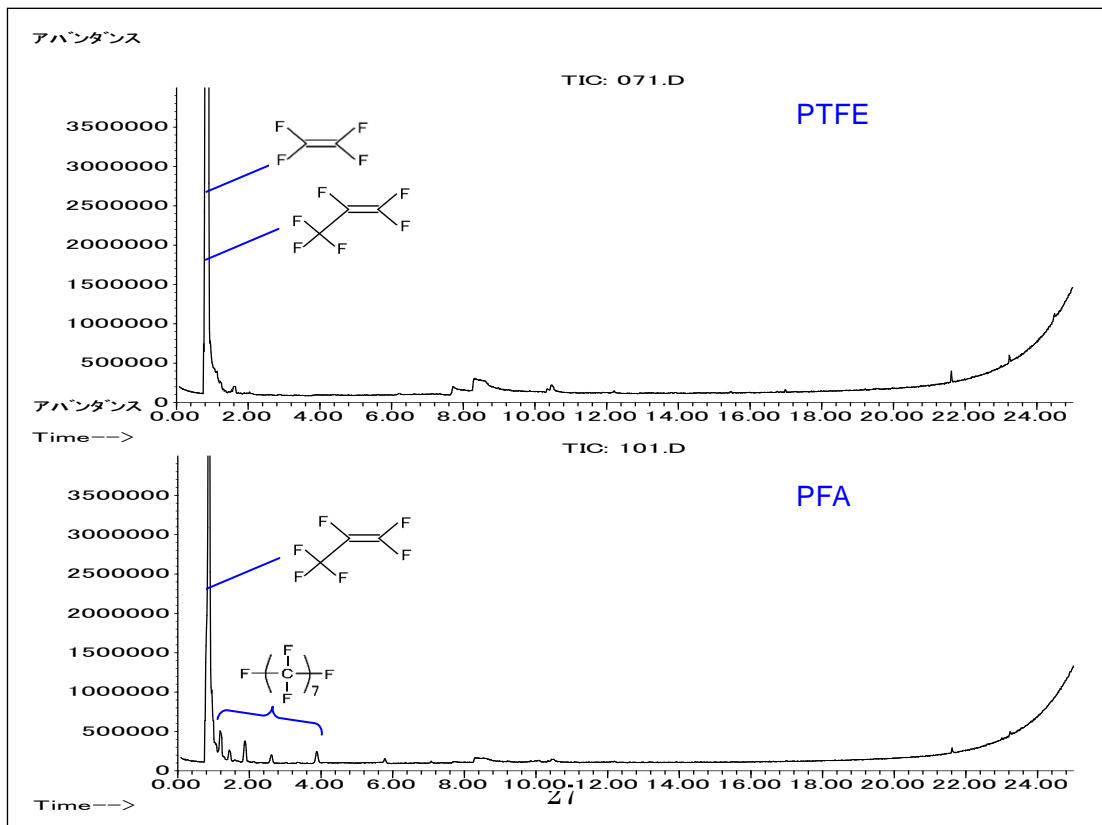


図1 PTFE と PFA の熱分解クロマトグラム

## 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。

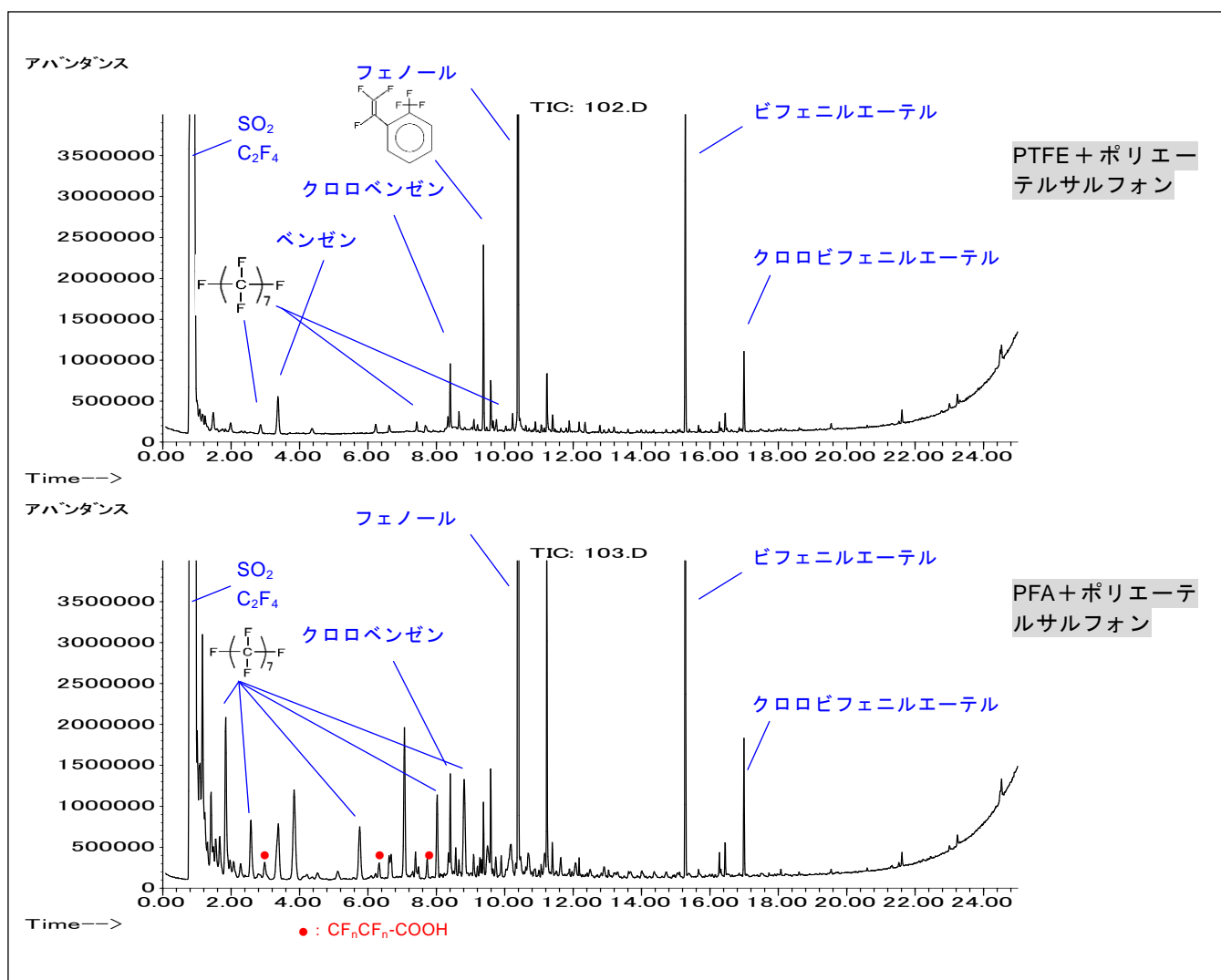


図2 フッ素樹脂とポリエーテルサルフォンの熱分解ガスクロマトグラム

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。

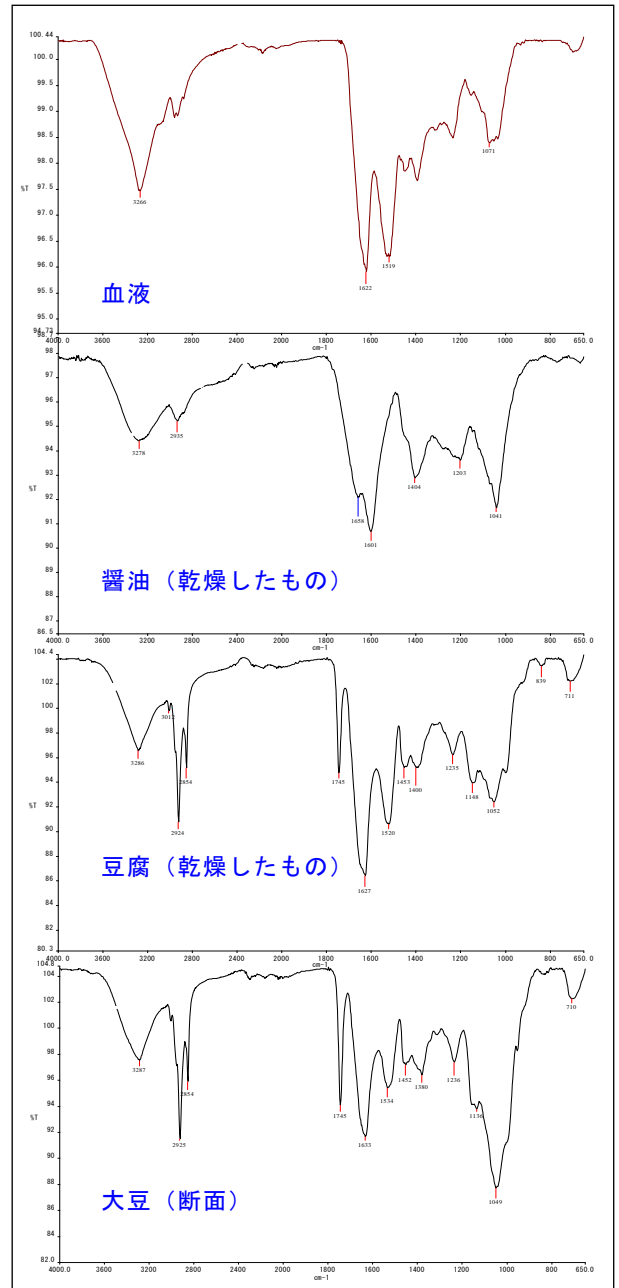


図1 タンパク質の赤外線吸収スペクトル

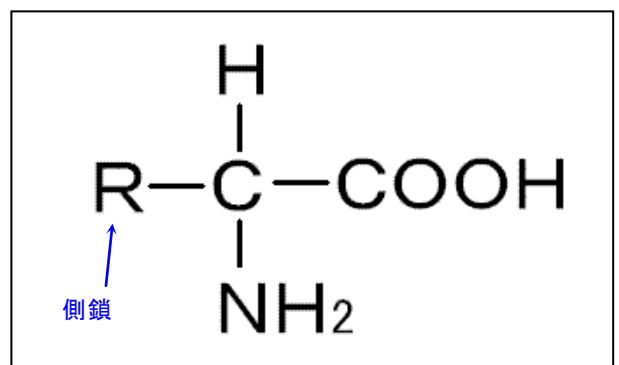
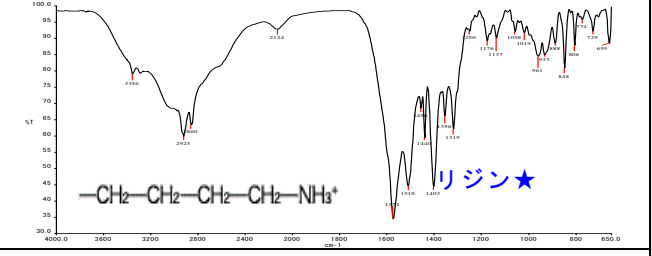
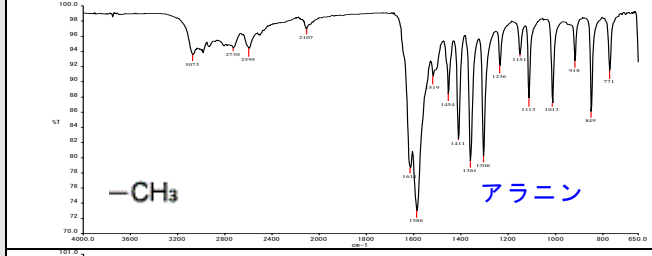
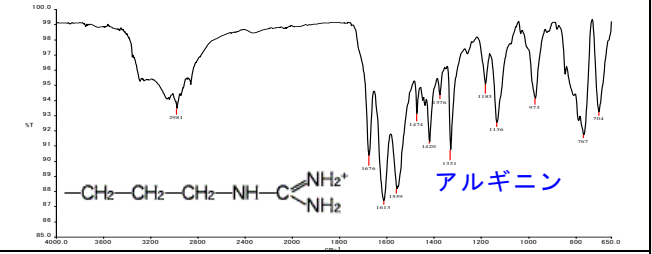
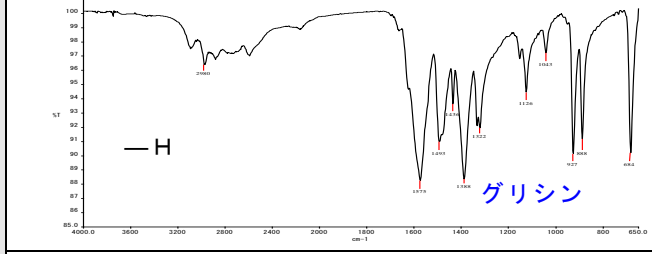
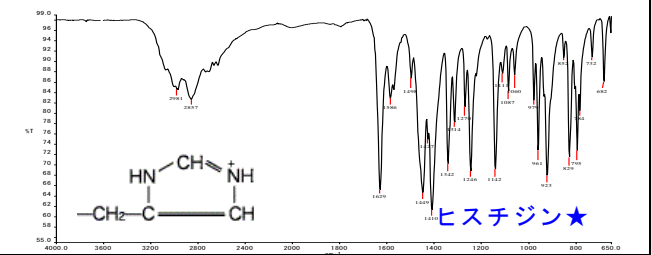
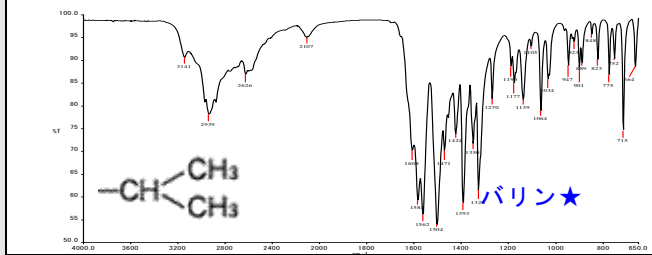
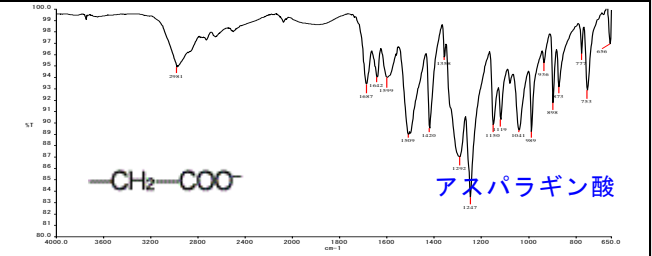
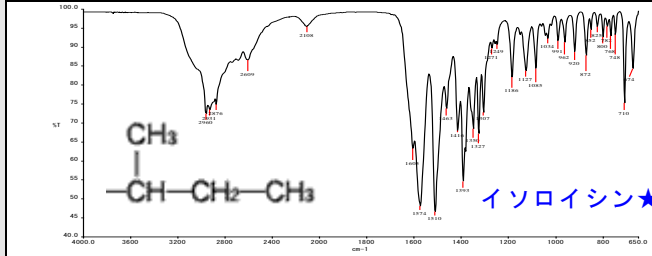
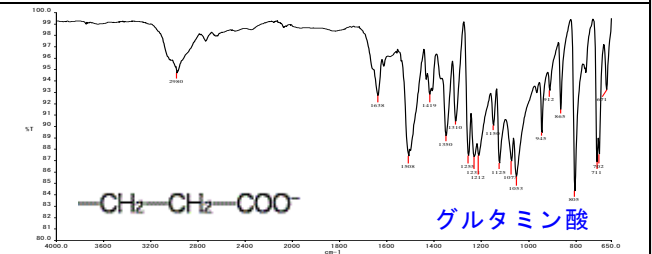
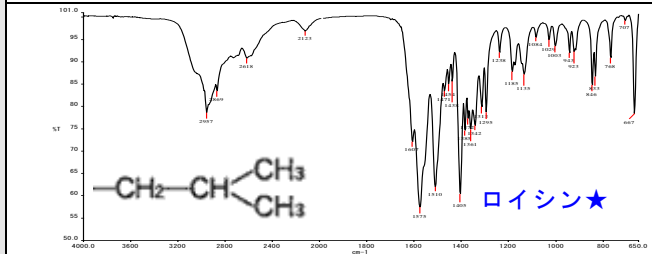
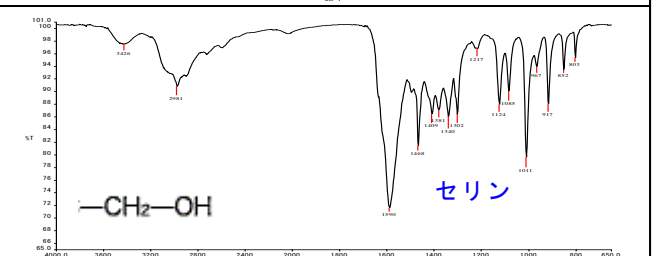
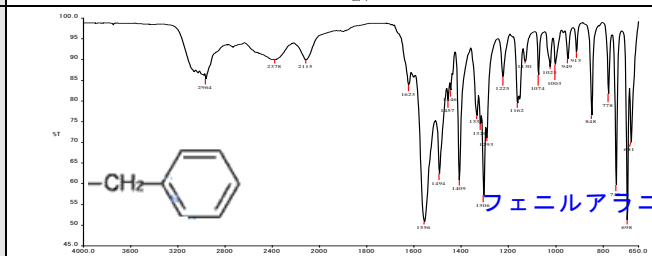
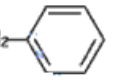
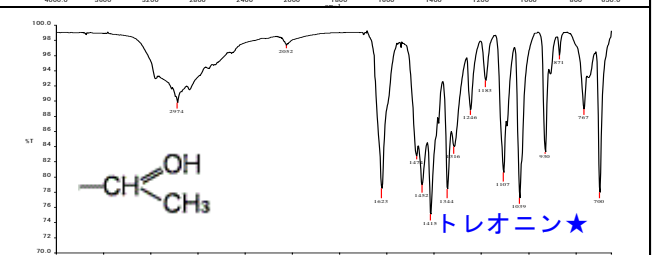
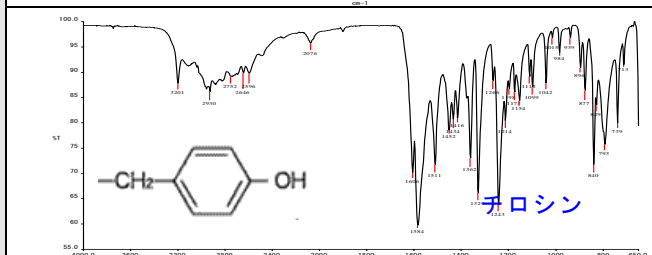
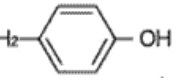
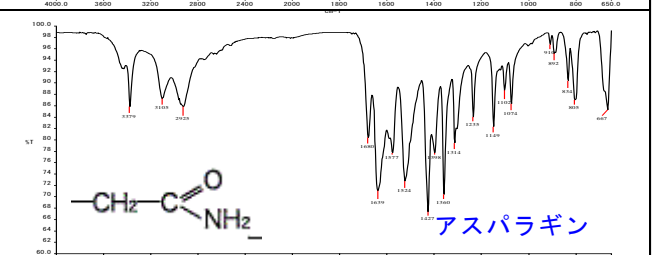
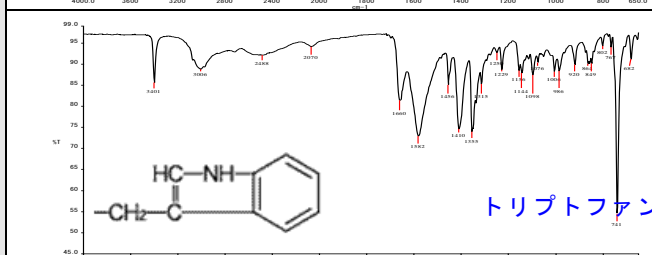
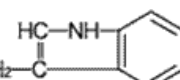
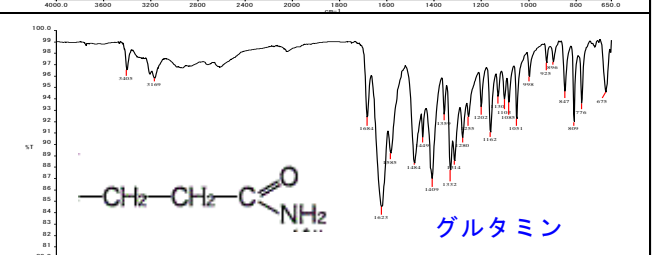
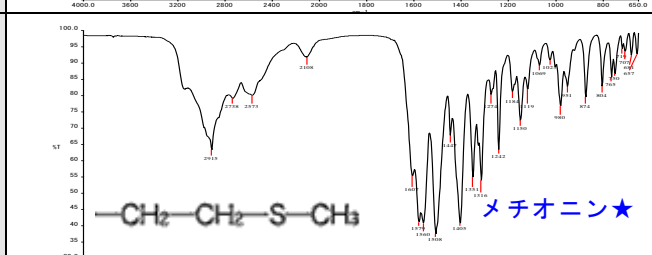
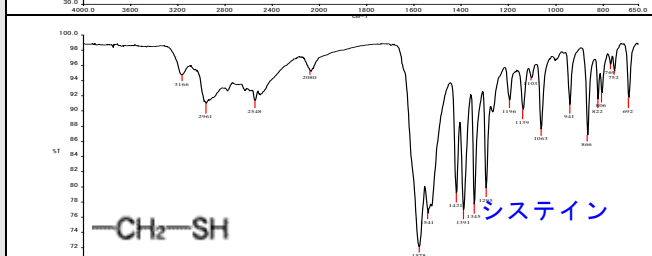
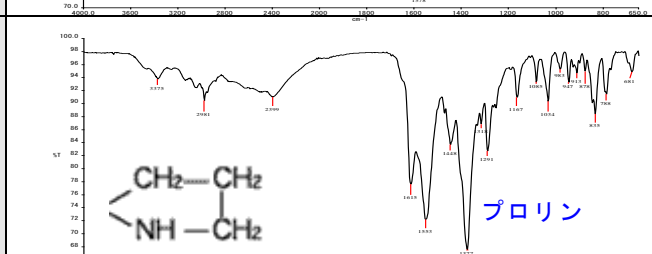


図2 アミノ酸の基本骨格

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

- (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。

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

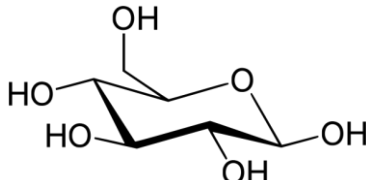
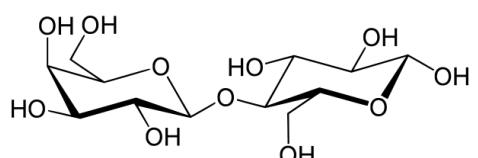
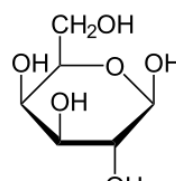
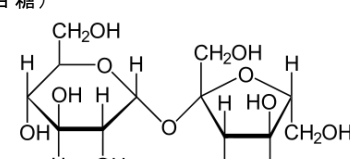
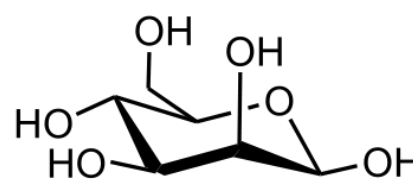
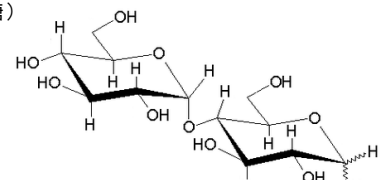
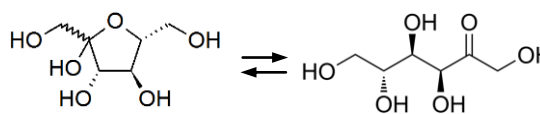
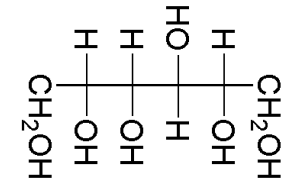
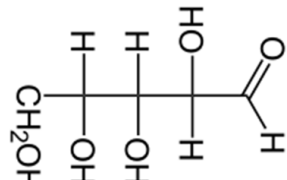
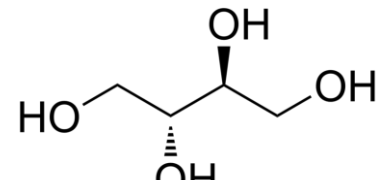
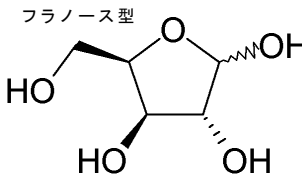
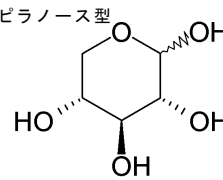
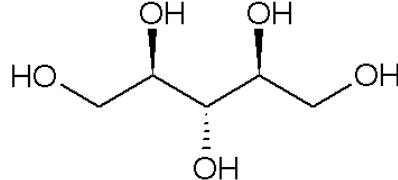
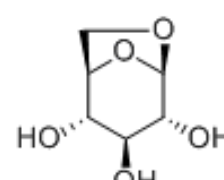
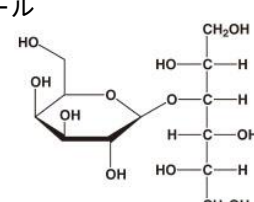
種類	名称と構造式	種類	名称と構造式	
単糖類	グルコース (ブドウ糖) 	二糖類	ラクトース (=ガラクトース+グルコース) (乳糖) 	
	ガラクトース (脳糖) 		スクロース (=グルコース+フルクトース) (ショ糖) 	
	マンノース 		マルトース (=グルコース+グルコース) (麦芽糖) 	
	フルクトース (果糖) 		糖アルコール	ソルビトール 
	アラビノース 			エリスリトール 
	キシロース フラノース型  ピラノース型 			キシリトール 
アンヒドログルコース 	ラクチトール 			
その他				

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】

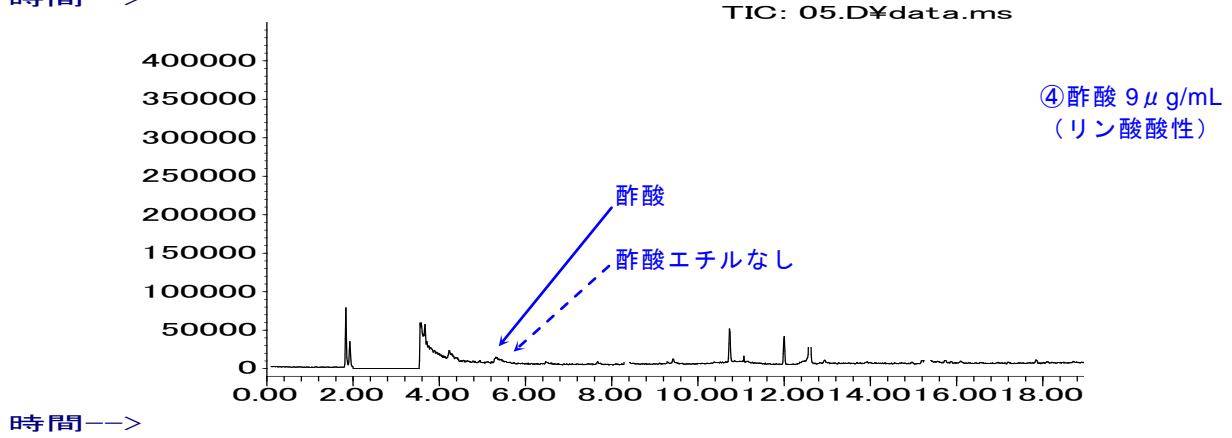
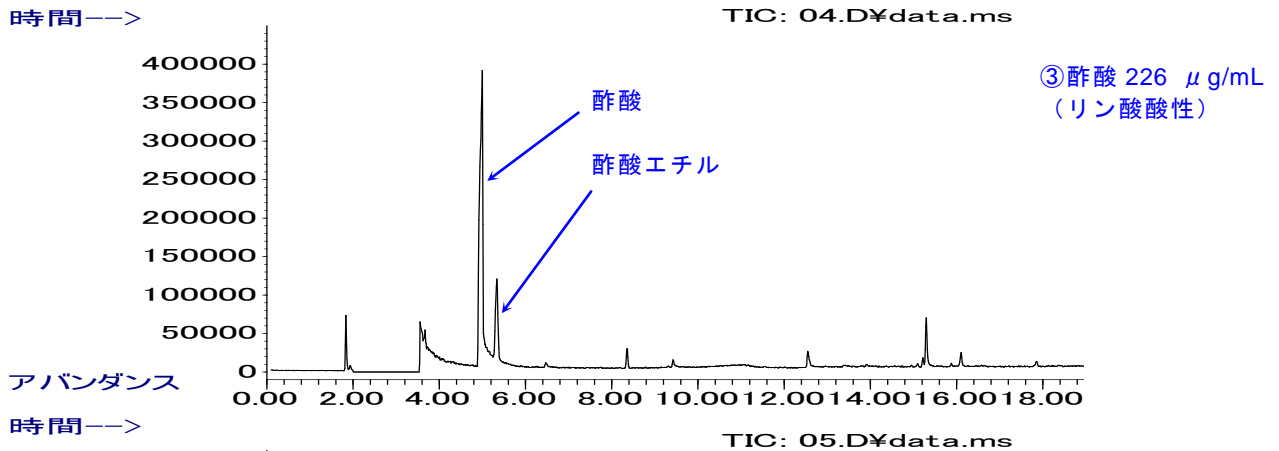
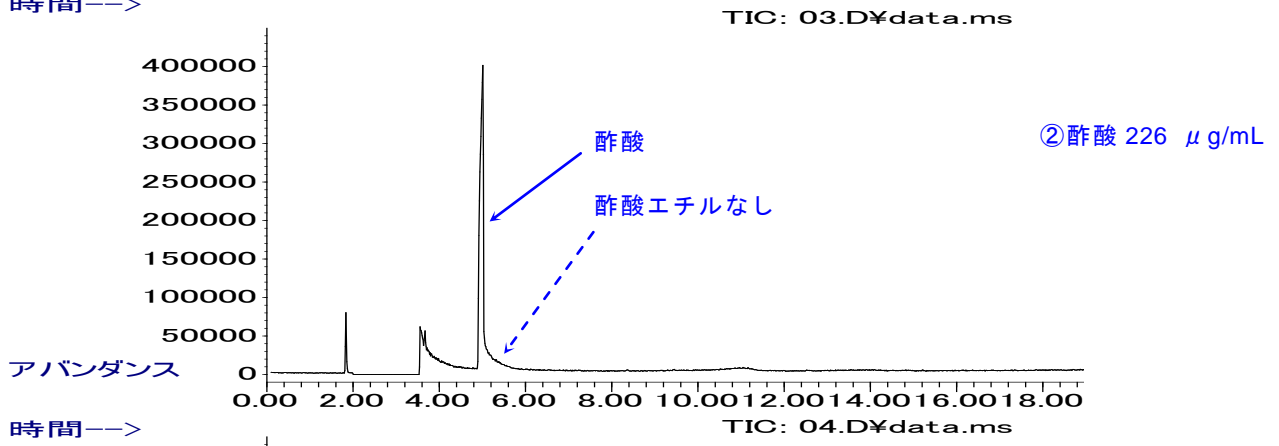
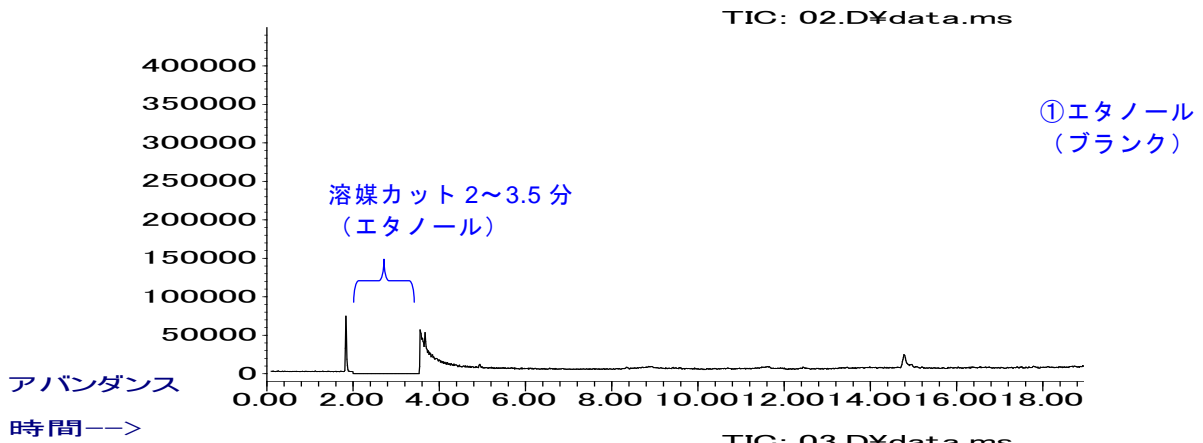
分析結果を次頁に示す。高濃度 (226  $\mu$ g/mL) な酢酸を含むエタノール溶液 (試料②, 試料③) を比較すると、リン酸を入れていない試料②では酢酸エチルは生成しないのに対し、リン酸を入れた試料③では酢酸エチルが検出されている。試料②の酢酸のピーク面積は  $2.6 \times 10^7$  であるのに対し、試料③の面積は  $2.1 \times 10^7$  であり、明らかに面積が減少している。さらに酢酸エチルが生成していることも確認された。

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



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)

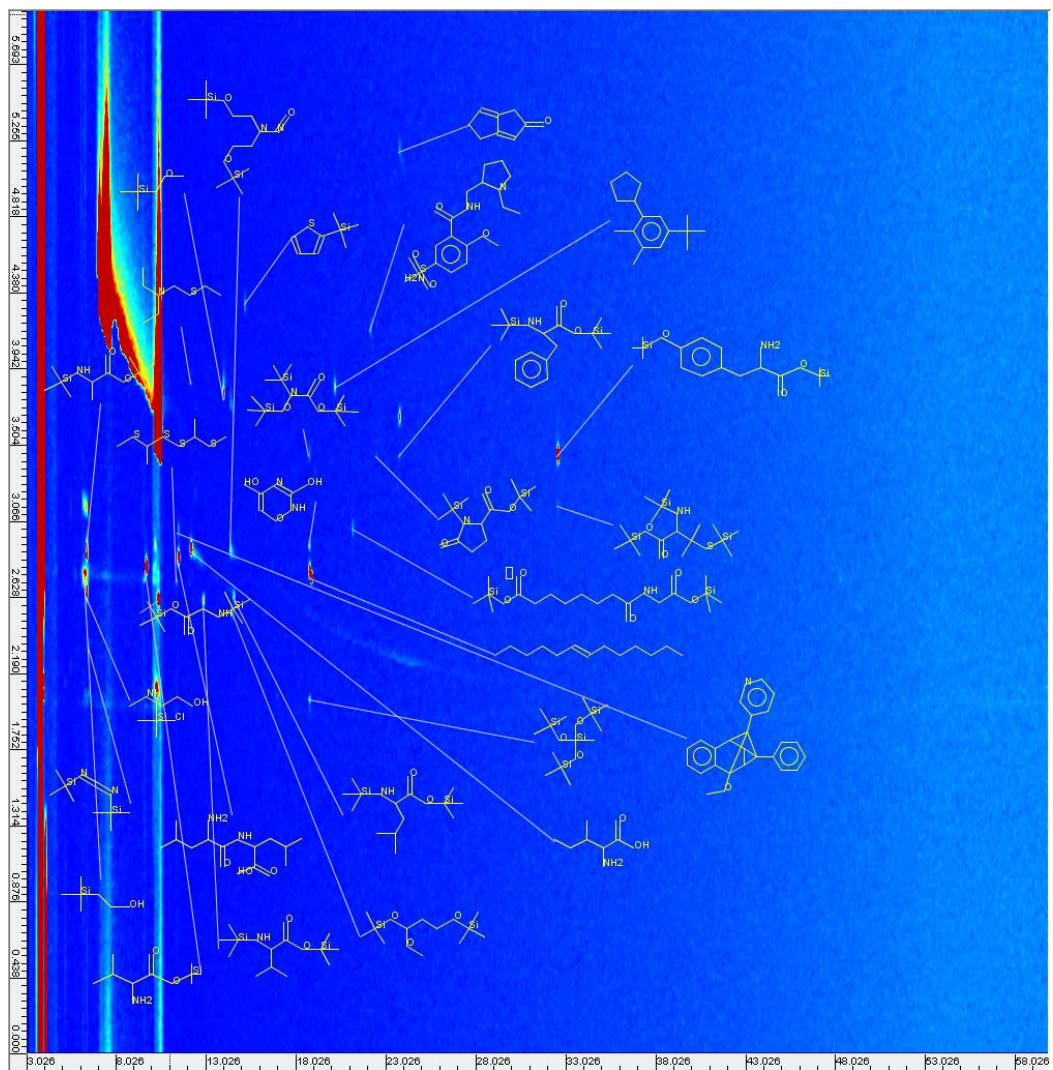


図1 TMSI 試薬による TMS 化した 2 次元チャート

## 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。

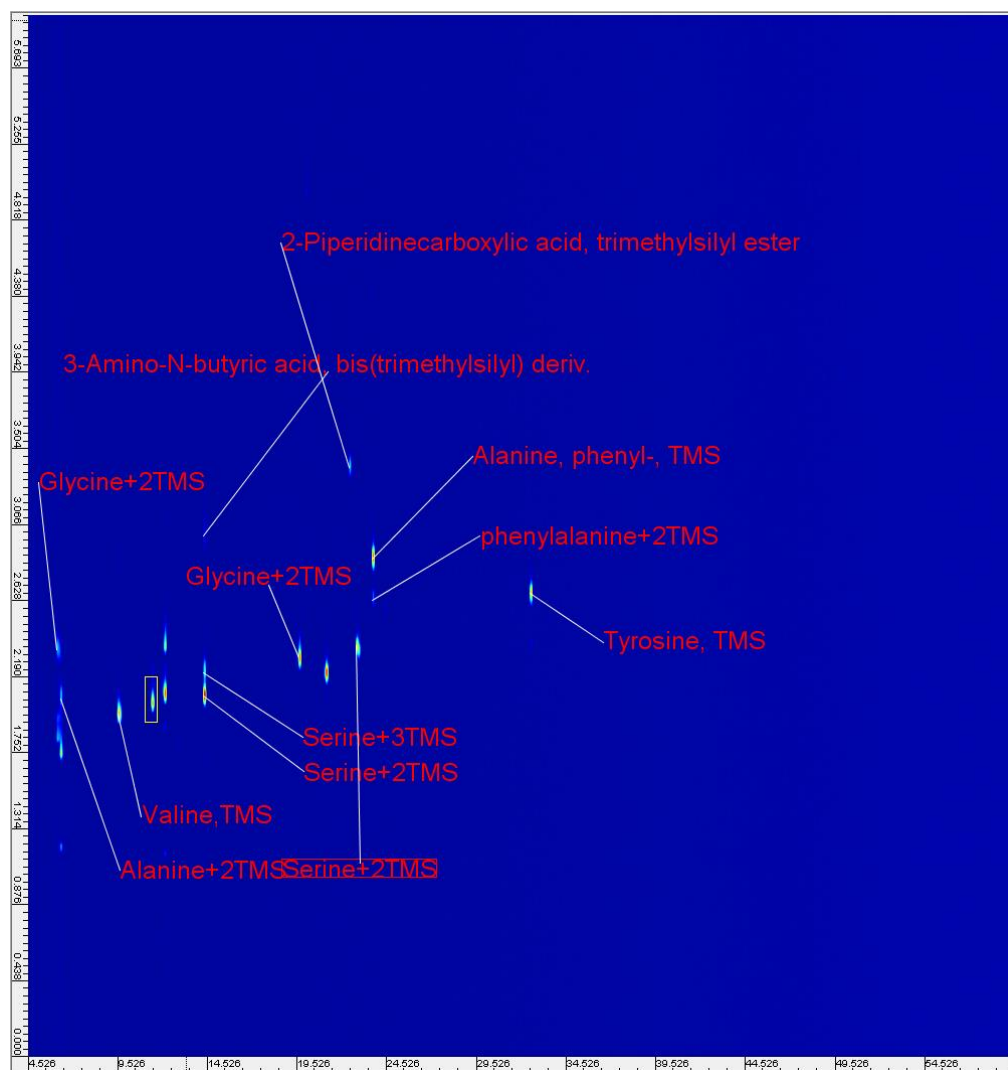


図2 BSTFA 試薬による TMS 化した 2 次元チャート

## 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)

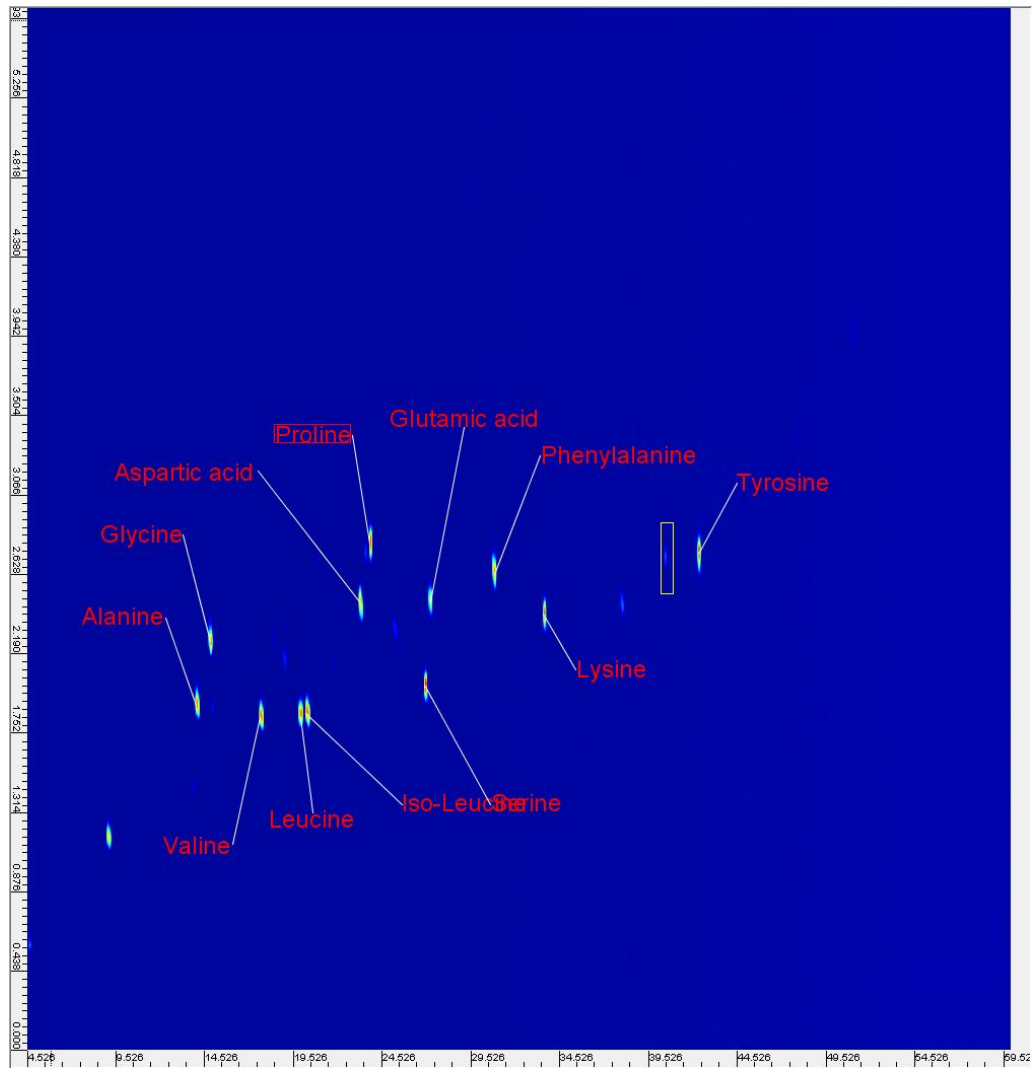


図3 ピバロイル/メチルエステル誘導体化した2次元チャート

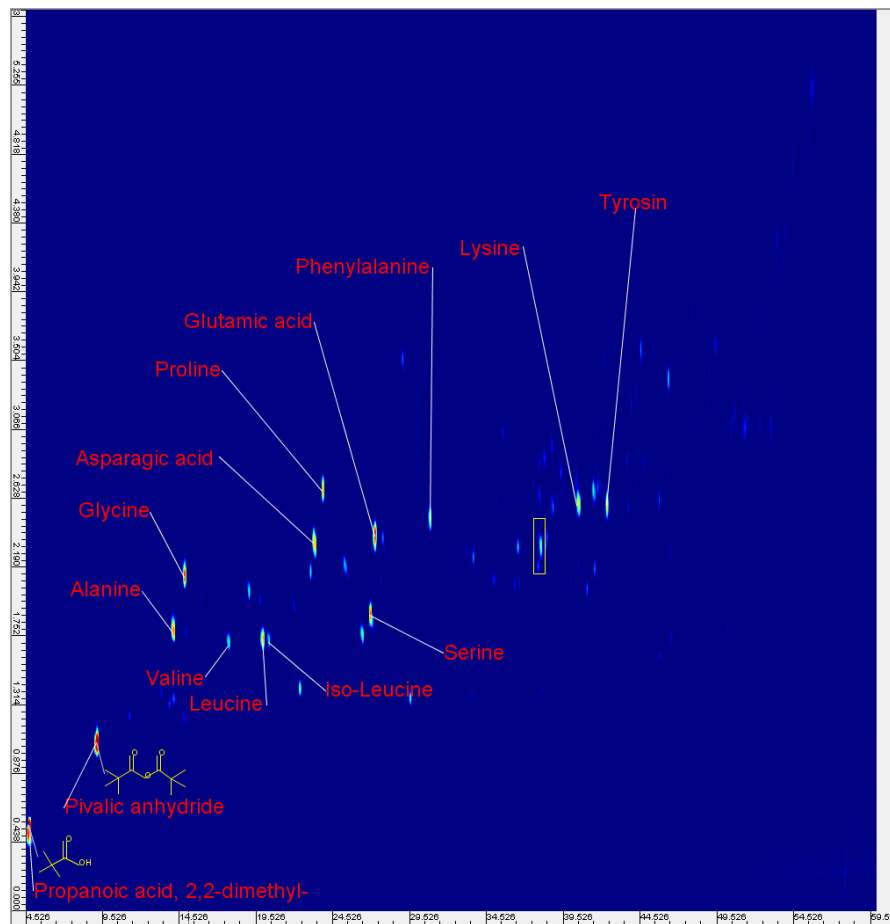
#### 4. まとめ

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。

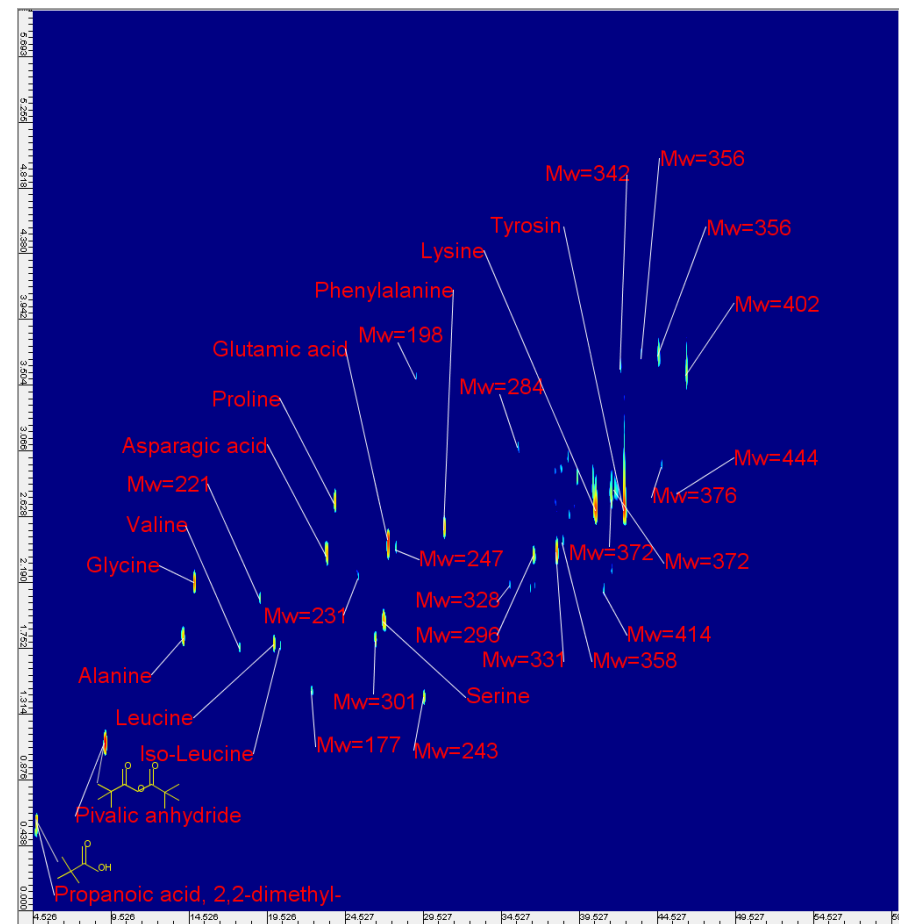
#### 5. 参考データ

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）<sup>1</sup>にて測定し、組成と質量数を表記した。（図4）

<sup>1</sup> EI法：Electron Ionization, FI法：Field Ionization



魚粉（ピバロイルーメチルエステル誘導体化）EI イオン化法



魚粉（ピバロイルーメチルエステル誘導体化）FI イオン化法

図4 参考データ（2次元チャート）



## ラマン分光光度計の基礎知識及び概要の解説

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

以上

<sup>2</sup> ラマンシフト  $\text{cm}^{-1} = (10^7/\text{励起波長 nm}) - (10^7/\text{ラマン散乱波長 nm})$