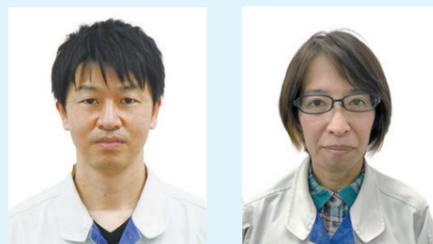


Technical Report D 有機分析

有機化合物で構成される多くの材料は、多成分の混合物として存在している。また、有機化合物は、主成分や添加物、反応生成物などさまざまな濃度や状態で存在するため、それらを精密に分析するには、適切な前処理技術と高度な測定・解析技術が必要である。本稿では、有機分析の基本的な前処理技術や検出・計測技術の解説とともに、いくつかの目的別に手法を整理し、当社でえられた分析データなども交えながら紹介する。



技術本部 化学分析センター 磯尾 賢太郎
技術本部 化学分析センター 山本 珠永

D-1 有機分析とは

有機分析は、主に試料中の有機化合物の同定や定量、有機化合物の一次から高次の構造解析をおこなうものである。有機系材料を分析試料とすることが多いが、それを構成する有機化合物の種類は多岐にわたり、かつ多成分の混合物になっていることが多い。そのため、さまざまな手法を組み合わせる必要がある。

る^{1),2)}。基本的な流れは、まず目的を明確にした上で試料の特性(種類や純度、化学的・物理的安定性など)を把握し、試料に対して必要な前処理をおこなう。その後、目的に応じた方法にて検出・計測し、データを多角的に解析することで目的の情報にたどりつくことになる。

D-2 有機分析方法

前処理の目的と主な方法を第1表に、代表的な検出・計測方法を第2表に示す。また、以下に各方法について概説する。

2.1 試料の溶解

分離や精製、濃縮といった操作は溶液化した試料でおこなうことが多い。また、溶液状態でなければ測定できない分析装置もある。試料の溶解には主に有機溶媒がもちいられるが、溶媒選択においては、試料成分とできるだけ反応せず、溶解度の大きいものを選択することが基本である。一般に、極性物質は極性溶媒に、非極性物質は非極性溶媒に溶解することが知られている¹⁾。

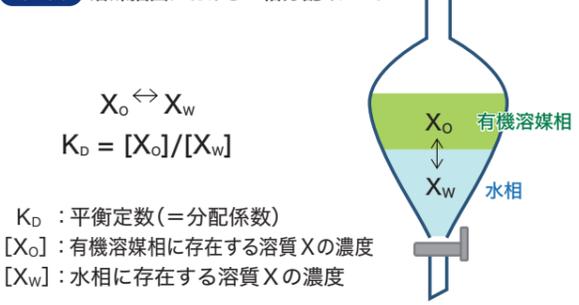
2.2 夾雑物質の分離除去・目的成分の抽出

有機分析で多用される溶媒抽出は、分析試料を含む溶媒とそれとは混ざり合わない別の溶媒を振とうし、物質間の二相分配現象を利用して一方の溶媒に目的成分を分離抽出する手法である(第1図)。有機溶媒を使用する溶媒抽出は、操作が容易で、脂溶性が高い成分などに対して有効であり、広く利用されている。また、溶媒に超臨界流体をもちいた超臨界流体抽出(SFE)は、適用範囲がある程度限定されるが、成分によっては高い抽出効率が期待でき、さらに温度に不安定な成分や酸化されやすい成分に対して有効である。

一方、化学結合型シリカゲルやポリマーゲルなどの固相をもちい

て試料中の目的成分を捕集し、抽出する固相抽出法も多用される(第2図)。試料溶液中の目的成分をそれと親和性の高い固相に保持させ、続いて目的成分と親和力の高い溶媒を通過することで固相から脱離・溶出させて回収する。固相への保持原理には、イオン交換作用や静電気力、ファンデルワールス力、水素結合、双極子力などの極性相互作用、サイズ排除などが利用される。また、固相抽出法の原理を利用したクロマトグラフィーによる成分分離もおこなわれる。そのほか、遠心力を利用して沈殿を取り除く遠心分離法や、試料に溶媒を連続的に注ぎながら目的成分を抽出するソックスレー抽出法、溶媒に対する溶解度の差を利用する溶解再沈法なども利用される。

第1図 溶媒抽出における二相分配イメージ

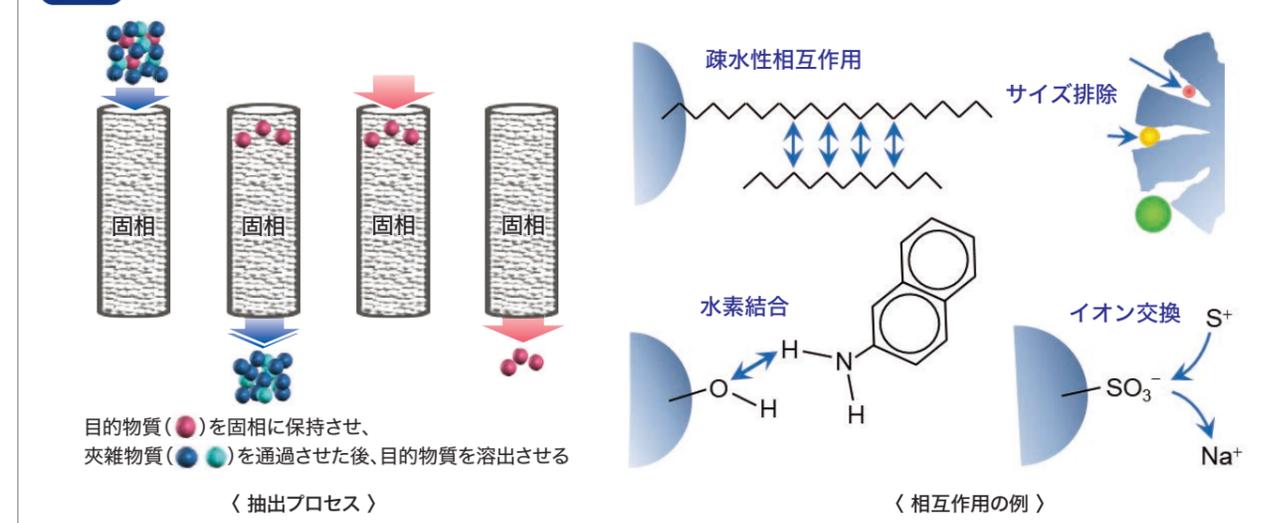


第1表 有機分析における前処理の目的とその主な方法

目的	主な方法	概要
サンプリング	粉碎、切断、乾燥など	・ 試料の均一化、分析効率を上げるためのサイズや形状の調整、不要物の除去 ・ 顕微鏡などで観察しながら目的物のみを採取 ・ マイクロマニピュレーターシステム：数 μm 以下の微小物や多層材の特定層の採取
試料の溶解	有機溶媒等による溶解	・ 試料や目的成分と反応せず、溶解力の大きいものを選択 ・ 極性物質は極性溶媒に溶けやすく、非極性物質は非極性溶媒に溶けやすい傾向
夾雑物の分離・除去	有機溶媒抽出法	・ 液体-液体間の二相分配現象を利用 ・ 操作が容易であり、分離効率が高く、脂溶性が高い成分に対して有効
	超臨界抽出法	・ 超臨界流体と溶質分子との分子間引力の特性に基づく手法 ・ 迅速、高い抽出効率、溶媒除去や濃縮操作が容易 ・ 温度に不安定な成分や酸化されやすい成分に対して有効
	固相抽出	・ 液体-固体間の二相分配現象を利用(目的成分を固相に保持させる) ・ クロマトグラフィーなど高分離性能と迅速性を有する成分分取法として広く利用
	遠心分離法	・ 遠心力を利用 ・ 回収率を高めるために操作を繰り返す
	ソックスレー抽出	・ 固体試料に溶媒を連続的に注ぎながら目的成分を溶媒抽出する方法 ・ 溶解度の低い成分も効率よく抽出できる(多くが専用装置化されている)
目的成分の濃縮	溶解再沈法	・ 目的成分の溶媒に対する溶解度の差を利用する分離・精製法 ・ 溶解温度の差を利用して高融点成分と低融点成分を分離することも可能
	真空乾燥法	・ 減圧下では溶媒の沸点が下がることを利用 ・ 常圧に戻す際の水分再吸着を防ぐ注意が必要(乾燥空気や低露点不活性ガスの導入など)
	凍結乾燥法	・ 水溶液を凍結させた状態のまま減圧下で水分を昇華させて乾燥させる手法 ・ 熱的に不安定な成分に有効
	ロータリーエバポレーター	・ フラスコ内面に溶媒膜をつくり、減圧と加温を組み合わせることで試料溶媒を除去する ・ 比較的多い試料量(数 mL ~ 数十 L)を効率よく濃縮したいときに有効
	クーゲルロール蒸留装置	・ 少量の試料を減圧下で蒸留、分留、乾燥、昇華するための装置 ・ 熱に不安定な化合物や高沸点化合物に有効
	揮発性物質の捕集	固相吸着法
ガスバッグ法		・ 吸引ポンプによって専用バッグ内に試料ガスを捕集する方法
冷却液化法		・ ガスを冷却して液化回収する方法
分離能・検出能の向上	化学分解法	・ 目的成分の検出能を高めるために、反応試薬に作用させて選択的に低分子化する ・ 例：加水分解、酸化分解、オゾン分解、ヒドラジン分解、アミン分解など
	熱分解	・ 500 $^{\circ}\text{C}$ 前後の高温で試料を熱分解して揮発性の分子や部分構造を発生させる ・ 分子内の結合エネルギーで分解生成物が決まるため分解生成物の選択性は低い
	誘導体化	・ 目的成分を化学反応により分析に適した化合物に変換する方法 ・ シリル化、アシル化、エステル化、蛍光誘導体化、UV吸収誘導体化など

※ 分析化学便覧の内容や当社での知見をもとにまとめた。

第2図 固相抽出のプロセス



2.3 目的成分の濃縮

試料を濃縮して目的成分の濃度を高めることで、測定装置の感度を補い、測定方法の選択肢を増やすことが可能になる。溶媒抽出や固相抽出では目的成分が溶媒に溶解した状態で回収されることが多いが、溶媒を除去することで濃縮された目的成分をえることができる。たとえば、減圧下では溶媒の沸点が下がることを利用した真空乾燥法、水溶液を凍結させた状態のまま減圧下で水分を昇華させて乾燥させる凍結乾燥法、減圧下で回転と加温を組み合わせて溶媒を除去するロータリーエバポレーターやクーゲルロール蒸留装置などがある。

2.4 熱分解・化学分解

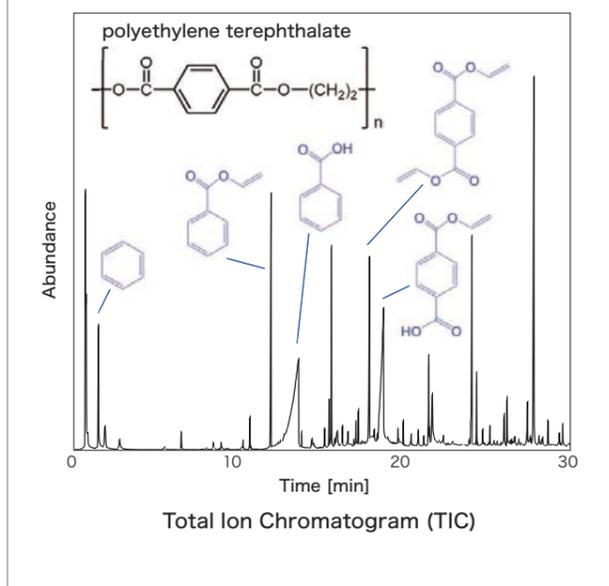
熱分解は、高分子材料のように難揮発性の有機系試料を500℃前後の高温で分解し、揮発性生成物(分子やその部分構造)を生じさせるものである。生じた揮発性生成物をガスクロマトグラフィー(GC)やガスクロマトグラフィー/質量分析計(GC/MS)に導入して成分の同定や定量分析をおこなう。熱分解GC/MSにてポリエチレンテレフタレート(PET)を分析した例を第3図に示す。なお、熱分解は幅広い有機系試料に適用できるが、分子内の結合エネルギーによって分解生成物が決まるため、分解生成物の選択性は低い。

一方、試料や目的成分を分析装置の特性に適合させることや、目的成分の検出能を高めるために、有機系試料を適切な反応試薬に作用させて、構造選択的に低分子化する化学分解がしばしばもちいられる。化学分解は適用できる化合物種は限定されるものの、組成や構造が複雑な試料に対して高精度な分析を可能にする。

2.5 誘導体化

誘導体化は目的成分を化学反応により分析に適した化合物に変換するものである。たとえば、GCでは、熱的に安定で揮発性の高い有機ケイ素化合物を導入することで難揮発性化合物を揮発性化合物に変えるトリメチルシリル化がよく利用される。また、UV吸収を検出原理とする高速液体クロマトグラフィー(HPLC)では、3,5-ジニトロベンゾイルクロリドや1-ナフトイルクロリドなどを反応させ、UV吸収を持つ化合物に変換する誘導体化が利用される。

第3図 熱分解GC/MSによる構造推定例



2.6 検出・計測と解析

検出・計測方法は目的ごとにさまざまな手法・装置がある(第2表)。しかし、目的は同類であっても原理の違いなどによって適用可能な試料や性能が異なり、さらにそれぞれに固有の応用技術があるため、えられる情報は多種多様である。よって、検出・計測方法の選択ではまず目的への適合性を検討する。分析結果に影響する各要因について十分に性能を発揮できるか、目的成分や構造に対して高い選択性があるか、検出下限、定量下限、正確さや精密度が十分かなど、必要に応じて妥当性確認データを利用して評価する。その後、えられたさまざまな信号から必要な情報を読み取り、そこから試料に起きている現象を考察し、そして材料物性に紐づけるといった解析をおこなうが、ここでは「分析方法」と「試料」の両方の知識をもって多角的に解析することが重要である。

GC/MSで定性および定量する。また、抽出された分子量の大きい化合物については、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)をもちいて分子サイズ別に分離・分取し、FT-IRや核磁気共鳴法(NMR)、熱分解GC/MSなどをもちいて化合物の同定や定量をおこなう。溶媒に抽出されなかった化合物については、必要に応じて性質の異なる溶媒をもちいて改めて溶媒抽出をおこない、抽出された成分に対して同様にFT-IRやNMR、GC/MSなどの分析をおこなう。一方、最後まで溶解しなかった成分はフィルターや顔料などの無機化合物である場合が多く、XRFやエネルギー分散型X線分光法(EDS)による元素分析や、X線回折法(XRD)やラマン分光法に

第2表 有機分析における主な検出・計測方法

目的	主な方法	えられる情報など
元素分析	CHN計	・ 試料中のC、H、Nの定量分析
	XRF	・ 非破壊での軽元素以外の元素の定性・定量分析
成分分離、成分定性・定量分析	GC	・ 成分の分離と定量に優れている ・ ガス状または気化する低分子化合物(分子量1,000以下)を対象
	HPLC	・ 成分の分離と定量に優れている ・ 液体や溶液化した化合物、溶媒に可溶性化合物を対象
	GC/MS	・ 豊富なスペクトルライブラリによる幅広い有機成分の同定、構造推定 ・ 分子量が比較的小さく、揮発性の高い成分の分析に有効
	LC/MS	・ 有機成分の分子量や構造推定 ・ GC、GC/MSが苦手とする不揮発性物質、熱不安定性物質、高分子物質の分析が可能
分子構造解析	UV-Vis	・ 化学構造や電子状態、立体構造、会合状態や分子配向などの解析
	FT-IR	・ 物質同定、主構造や官能基などの化学構造、結晶性、分子配向などの解析 ・ 最小数 μmの対象物を直接分析やイメージングが可能
	ラマン分光法	・ 物質同定、主構造や官能基などの化学構造、結晶性、応力、分子配向などの解析 ・ 最小サブ μmの対象物の直接分析やマッピング分析が可能
	AFM-IR	・ 分子構造・配向・結晶性などの構造解析、微小凹凸解析、機械的特性の解析 ・ 非常に高い空間分解能(数十 nm~) ・ 微小領域でのスペクトル測定とイメージングが可能
	NMR	・ 主構造、官能基、立体構造、結晶性、配向度、架橋度などの解析 ・ 液体NMRは液体試料、固体NMRは固体試料を対象
	MS	・ 物質同定、分子構造、分子量などの解析 ・ 様々な原理に基づくイオン化法や質量分離法があり、それぞれ特徴的な機能・性能を有する
	XRD	・ 物質同定、結晶の歪み、原子の規則配列や格子サイズなどの解析
表面・界面構造解析	ESR	・ 不対電子を有する欠陥や化学種の量、構造、運動性などの解析
	XPS	・ 表面数 nmに存在する元素(Li~U)の定性・定量分析、化学結合状態の解析
	TOF-SIMS	・ HからUまでの元素の定性・定量分析、有機化合物の構造推定 ・ 最小 μmオーダーの微小異物の定性分析、マッピング分析、深さ方向分析が可能
分子量測定	SFG	・ 表面または界面の分子の構造・配向の解析
	SEC	・ 高分子の平均分子量、分子量分布、絶対分子量(光散乱検出器の利用による)
熱反応解析	MALDI-TOF-MS	・ ホモポリマーおよびコポリマーの分子量解析、末端解析などの
	TG-DTA/MS	・ 揮発成分や分解物の定性、発生量、構造変化の温度依存性評価 ・ 無機含有物の含有量測定

XRF: 蛍光X線法
LC/MS: 液体クロマトグラフィー/質量分析法
NMR: 核磁気共鳴法
XPS: X線光電子分光法
MALDI-TOF-MS: マトリックス支援レーザー脱離イオン化-飛行時間型質量分析法

GC: ガスクロマトグラフィー
UV-Vis: 紫外可視分光法
MS: 質量分析法
TOF-SIMS: 飛行時間型二次イオン質量分析法

HPLC: 高速液体クロマトグラフィー
FT-IR: フーリエ変換型赤外分光法
XRD: X線回折法
SFG: 和周波発生分光法
TG-DTA/MS: 熱重量・示差熱同時分析/質量分析法

GC/MS: ガスクロマトグラフィー/質量分析法
AFM-IR: 原子間力顕微鏡-赤外分光法
ESR: 電子スピン共鳴法
SEC: サイズ排除クロマトグラフィー

D-3 目的別の分析

3.1 組成分析

組成分析では、混合物試料の構成成分を同定し、その量を明らかにする。たとえばポリマーなど有機系試料の場合、まず材質の種類や添加剤などの概略を知ることから始める。一般的には、CHN計や蛍光X線分析法(XRF)などの元素分析法をもちいて、主たる構成元素や無機物などの存在・成分推定をおこなう。また、フーリエ変換型赤外分光法(FT-IR)も材質の種類や基本骨格を知るうえで有効である。その後、有機成分の詳細な識別をおこなうために、溶媒抽出などの処理を施し、抽出された低分子量の化合物を

より化合物を同定する。また、無機化合物の定量には熱重量・示差熱分析法(TG-DTA)をもちいることができる。組成分析の流れの一例を次項の第4図に示す。

3.2 微量成分分析(不純物、微量添加剤など)

微量成分を選択的かつ高感度に検出するには、まず微量成分を主成分から分離するための前処理をおこなう。その後、クロマトグラフィーをもちいて目的成分を単離し、質量分析計(MS)などの高感度分析装置をもちいた分析をおこなう。また、目的成分が微量であることに加え、類似成分が複数混在する場合は、誘導体化などの処理をおこなったうえで分析装置に導入する。分析装置としては、成分の特定能力が高いGC/MSが多用されるが、GC/MSは対象が揮発性化合物に限定されるため、難揮発性化合物の分析では

液体クロマトグラフィー/質量分析法(LC/MS)などが利用される。試料がごく少量しかない場合には、抽出や濃縮といった前処理をおこなわず、試料を直接分析する熱分解GC/MSを利用することもある。

3.3 化学構造解析

未知の有機化合物の推定や、その化学的性質の発現要因などの推定においては、化学構造の解析が必要不可欠である。有機化合物の骨格構造や官能基、異性体などの化学構造解析には、紫外可視分光法(UV-Vis)、FT-IRおよびラマン分光法などの光学的分析法、NMR、電子スピン共鳴法(ESR)などの核磁気分析法、さらにMSやXRDなどが利用される。一方、技術が進歩した現在でも化合物の構造決定は容易ではなく、それぞれの分析法から

えられる情報が異なることを理解し、適切な方法を選択、組み合わせ、データを多面的に解析することが重要である。化学構造解析の詳細については、本号p.23、“化学構造解析”にて紹介する。

3.4 分子量測定

分子量を求める方法としてはSECが広く利用される。SECは、多孔質充填剤を詰めたカラム中において、充填剤表面の細孔と溶液中の分子サイズの違いによるサイズ排除機構を利用して成分を分離するものである(第5図)。SECによりおよそ $10^2 \sim 10^6$ の分子量範囲の分子量分布や平均分子量を求めることができる。ただし、SECでは直接的に分子量を求めることができず、えられる情報は基本的にある標準物質を基準とした相対分子量となる。SECで絶対分子量を求めるには、静的光散乱法(SLS)を検出器として組み合わせる。

分子量の直接測定ではMSが有効であるが、とくにマトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析計(MALDI-TOF-MS)が多用される。MALDI-TOF-MSは、試料をソフトにイオン化できるとともに、高分子を含めた幅広い($10^2 \sim 10^6$)絶対分子量や分子量分布を測定することができる。

そのほか、平均分子量の測定法として、沸点上昇法、蒸気圧降下法、凝固点降下法(10^4 以下に適用)、膜浸透圧法、溶液粘度法、沈降平衡法(10^4 以上に適用)などがある。

3.5 成分・構造の分布解析

成分や構造の面内分布を知りたいときは、顕微FT-IRによるマッピング(またはイメージング)が利用できる(第6図)。また、より高い空間分解能で分析したい場合にはラマン分光法が有効であり、 $1 \mu\text{m}$ 以下の分解能で分布イメージをえることができる。さらに、近年では、原子間力顕微鏡(AFM)と赤外分光法を組み合わせることで空間分解能 100 nm 以下での構造解析が可能でAFM-IRの利用もすすんでいる。

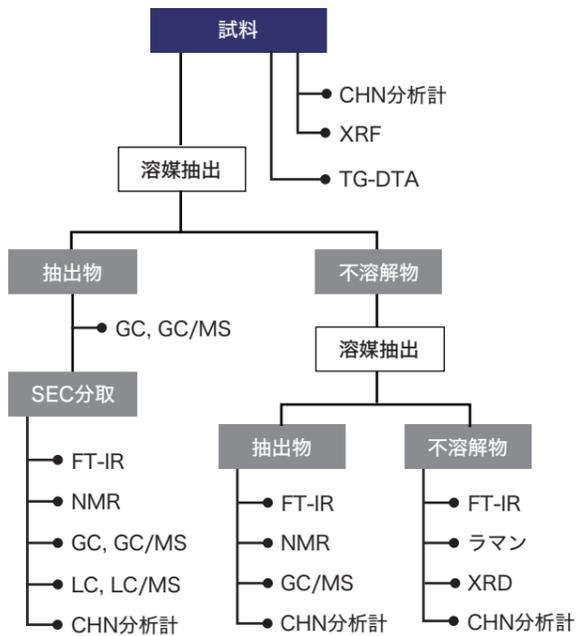
最表面を選択的に分析する場合は、TOF-SIMSやXPSが有効である。これらの手法はいずれも nm 前後の深さ方向分解能を有し、最表面に存在する官能基などの化学構造に関する情報をえることができる。ただし、いずれの手法も表面のわずかな汚染も検出するため、試料表面が清浄であることが前提として必要である。

深さ方向の分析では、一般的に垂直または斜めに断面を露出させて、顕微FT-IRやラマン分光法により深さ方向にライン状または二次元面でマッピング分析をおこなう。また、エッチング時の試料表面へのダメージを抑えることができるガスクラスターイオンビーム(GCIB)を併用して、スパッタリングしながら深さ方向に測定するGCIB-XPSやGCIB-TOF-SIMSも分子構造の深さ方向解析に有効である。

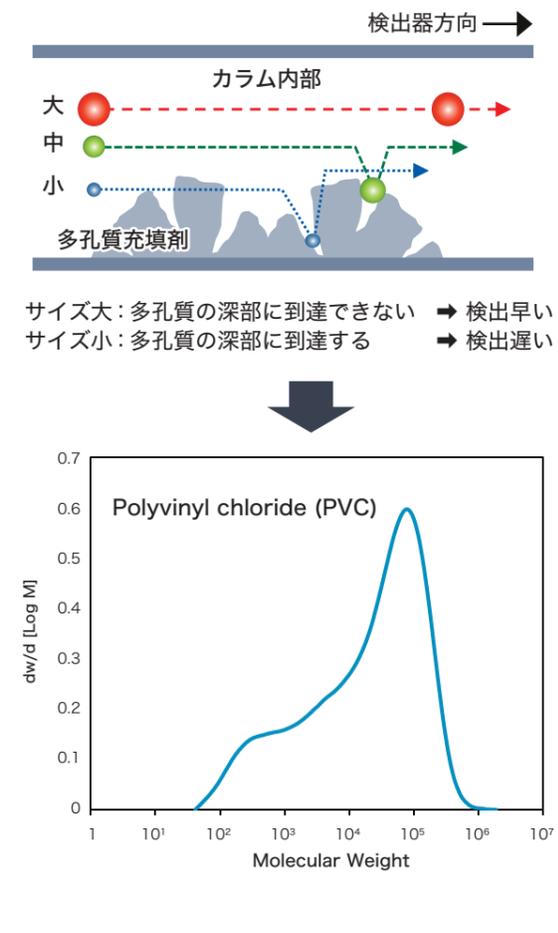
3.6 発生ガス分析

発生ガス分析は、特定の環境下で材料や製品から発生するガスの定性や定量をおこなうものである。発生したガス成分を専用の捕集剤に吸着捕集、またはガスバッグに吸引回収した後、GCやGC/MSで分析する(第7図)。一方、温度と発生成分の関係を分析する場合には、加熱発生ガス-質量分析法(EGA-MS)が有効である。EGA-MSは、プログラム昇温加熱が可能な加熱炉を内壁不活性な金属キャピラリーカラムでMSと直結したものであり、温度

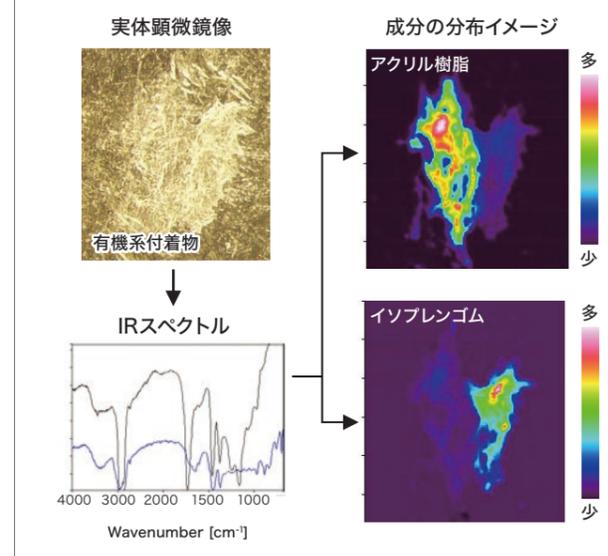
第4図 組成分析の流れの一例



第5図 SECによる分子量解析例



第6図 顕微FT-IRによる成分分布解析例



変化にともなう揮発や熱分解生成物の連続分析をおこなうことができる。また、プログラム昇温加熱が可能なTG-DTAとMSを直結したTG-DTA-MSでは、試料の熱(分解)反応過程によって生成する成分の化学種や生成量の変化を分析することができる。

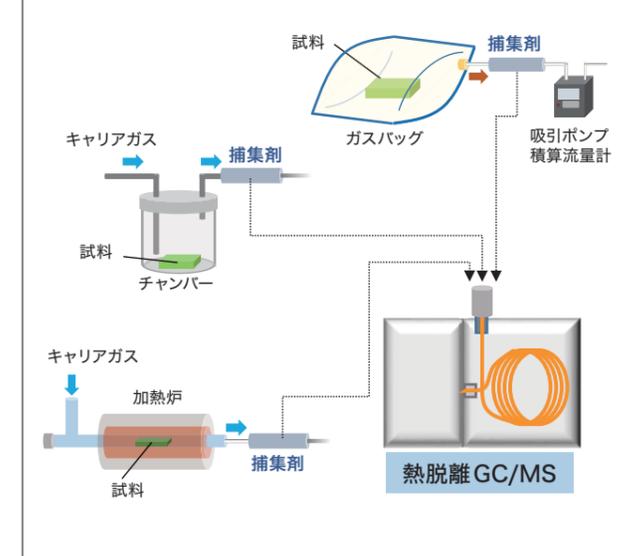
3.7 異物分析

異物分析では、まず顕微鏡などで異物の大きさや形態、存在状態の観察をおこなう。異物をそのままの状態では分析できることもあるが、内在物などそのままの状態では分析が難しい場合は、切断や切削によって異物を露出させたり、マニピュレーターなどを利用したマイクロサンプリングによって異物を取り出し、分析装置

本稿では、有機分析をおこなう際に必要となる基礎的な技術を概説した。一方で、有機分析手法は、微量、高感度、高選択性を普遍的な目標として今なお発展している。コベルコ科研では、今後も世の中のニーズに適合する新技術の導入と、それを駆使した応用技術の開発に取り組み、お客様の問題や課題解決に貢献するサービスの提供に努めていく所存である。

参考文献 *1) 日本分析化学会(編)：分析化学便覧(2011)，丸善出版
*2) 日本分析化学会高分子分析研究懇談会(編)：高分子分析ハンドブック(2020)，朝倉書店

第7図 発生ガス分析のイメージ



に供する。分析ではまずEDSなどにより元素情報をえる。元素情報をえることで、異物が有機物か無機物かの推定ができ、後の化合物同定の手法選択に役立つ。また、化合物同定を目的としたスペクトル分析などをおこなう際に、元素情報があるとより精度の高い成分同定がおこなえる。微小異物の同定には、顕微FT-IRやラマン分光法など空間分解能が高い手法を利用する。また、基材や添加剤の変質によって異物が生じている可能性がある場合には、TOF-SIMSやマイクロサンプリング質量分析法($\mu\text{-MS}$)によって構造情報や分子量、架橋度などの情報を取得し、発生プロセスを推定することができる。