

## 2 無機多孔質材料に固定された有機物の赤外分光分析

大橋俊彦

IR Analysis of Organic Materials on Inorganic Porous Particles

OHASHI Toshihiko

Some organic materials on inorganic porous particles were analyzed by FTIR with several accessory and those spectrums were searched on the database. As the result, it was found that diffusion reflection method was the best technique and ATR method, which was convenient and generally used, was unfit for those materials. And, it was found that the difference spectrum made it possible to identify those materials in all method if pure particles were obtained.

キーワード：FTIR, 多孔質材料, 粒子表面, ATR, 拡散反射, 光音響, データベース解析

### 1 緒 言

FTIR (赤外分光分析) 法では様々なアクセサリーが開発されており, 試料形態と分析の目的に応じて適切なアクセサリーを用いることにより非常に良好なスペクトルを簡便に得ることができる<sup>1)</sup>。中でも, 1回反射水平 ATR 法は簡易な前処理で広範な試料のスペクトル測定ができるため近年急速に広まってきており, 新規導入にあたって標準付属品のとしてセット購入する機関も多い。

しかし, 1回反射水平 ATR 法が苦手とする試料形態もいくつか存在する<sup>2)</sup>。微小異物 (概ね 100 $\mu\text{m}$ )以下), 積層材料, 接着剤, 揮発性の高い液体などである。無機物質の微粒子も結晶が傷つきやすい, 結晶との密着が悪いため感度が低いなどの理由で ATR 法に向きない材料である。傷つきの問題については結晶にダイヤモンドを使用することにより, ある程度解決されたがそれでもリスクは残るし, 低感度の問題について検証された事例報告も多くない。

そこで本研究では数種類のアクセサリーを用いて得られる多孔質の無機粒子に固定された有機物のスペクトルの比較及び差スペクトル法の活用により, これら液相のスペクトルがどれだけ明瞭に検出できるか, それらの

結果がデータベース検索にどのように反映されるかについて検討し, 各手法の分析感度及びこのような材料に適した測定法 (アクセサリー) を明らかにした。

### 2 実験方法

#### 2.1 装置

赤外分析装置は, 日本分光(株)製 FT/IR 6600 を用いた。測定法と用いたアクセサリーを表 1 に示す。

アクセサリーのうち, ATR 法では1回反射水平 ATR 装置を用い, 結晶の材質はダイヤモンド, 入射角は 45° である。1回反射水平 ATR 装置と光音響装置は FT/IR 6600 の購入にあたってセットで導入されたものであるが, 拡散反射装置は Perkin Elmer 社製 System 2000 の付属品を流用したものである。光音響法以外では検出器は TGS 検出器を使用した。

粒子の形状・大きさは日本電子(株)製走査型電子顕微鏡 JSM-6510A によって観察した。

#### 2.2 試料

測定した材料は液相の異なるパックドガスクロマトグラフ用市販充填剤 4 種類である。この材料は無機物であ

表 1 測定法と使用したアクセサリー

測定法	測定条件	アクセサリー名	メーカー
KBr法	background:KBr, 5mm $\phi$ Disk	-----	-----
ATR法	background:Air	ATR PRO ONE VIEW	日本分光(株)
拡散反射法	background:KBr	Defusion Reflection Accessory	Perkin Elmer(株)
光音響法	background:Carbon, 可動鏡速度1mm/s	PA301	Gazera(株)

表2 試料として用いたGCカラム充填剤の液相

品名	液相	
	化合物名	濃度
EGS	Ethylene glycol succinate	20%
TCP	Tricresyl phosphate	20%
OV1	Dimethyl silicone gum	5%
OV17	50% Phenyl methyl silicone	10%

担体 Chromosorb W AW 60/80mesh

る担体に有機物である液相が固定化された形態をしている。担体はすべて Chromosorb W である。Chromosorb W は白色珪藻土に由来する無機多孔質材料であり、液相はその空孔内と粒子表面の両方に存在すると考えられる。

それぞれの液相について表2に示す。

### 2.3 IR測定

各試料は ATR 法と光音響法ではそのまま、拡散反射法と KBr 法では濃度 5% に KBr 粉末で希釈して測定に供した。

Chromosorb W についても IR スペクトルを測定したが、純品が入手できなかったため、以下の方法で液相を取り除いたものを測定した。OV17 を 0.1g ビーカーにとりトルエン 20ml を注ぎ、2日間放置した後上澄みを捨てる。これを3回繰り返した後風乾する。

得られたスペクトルに対し、ATR 法の場合は ATR 補正、拡散反射法の場合は KM 変換を施した上で、差スペクトルの計算やデータベース検索を行った。

### 2.4 スペクトル検索

得られたスペクトル及び Chromosorb W との差スペクトルに対しベースライン補正を行ったものについて検索ソフト KnowItAll で検索し、順位及びヒット率を調べた。

## 3 結果と考察

### 3.1 粒子の形状・大きさ

粒子の形状と大きさを確認するために液相を取り除いた Chromosorb W を走査電子顕微鏡で観察した。写真を図1に示す。粒径はほぼそろっており、直径 100 $\mu$ m 程度であった。

### 3.2 IRスペクトルと差スペクトル

各手法で測定した4種類のガスクロ用充填剤と Chromosorb W の IR スペクトルを図2に示すが、どの手法においても Chromosorb W に由来する 1100, 800, 470 $\text{cm}^{-1}$  付近にピークを持つ幅広で大きなピークに液

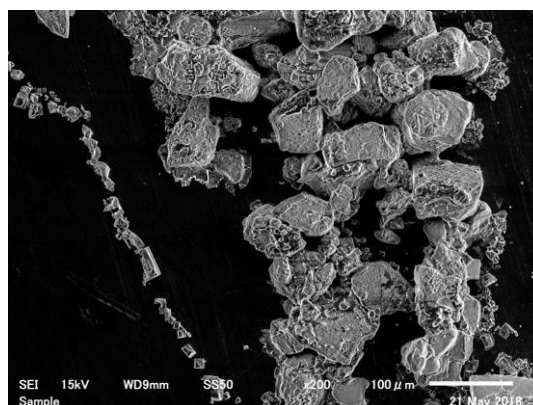


図1 Chromosorb W の電子顕微鏡写真

相のものと思われるピークが重なって検出されている。液相のみのスペクトルを得るために Chromosorb W と充填剤との差スペクトルを計算し図3に示した。以下、各手法で得られたスペクトルについて説明する。

#### 3.2.1 KBr 法

KBr 錠剤法では Chromosorb W による吸収が大きいためベースラインが高くなっている。また、液相を 20%含む TCP では液相のピークが Chromosorb W のピークと重なっていることが明瞭にわかるが、EGS では 1720 $\text{cm}^{-1}$  付近のカルボニル基のピーク以外はあまり明瞭でない。液相 10%以下の OV1 と OV17 では同じシリコン系の化合物であることもあって、2800~3200 $\text{cm}^{-1}$  付近の CH 伸縮振動のピークがごく小さく表れる以外はほとんど違いが判らない。

KBr 法の場合、差スペクトルを取ると、EGS と TCP では液相単体のスペクトルにほぼ近いものが得られたが、OV1 と OV17 では明瞭なスペクトルが得られなかった。

#### 3.2.2 ATR 法

ATR 法は表面分析法であり、Chromosorb W の表面に液相がコーティングされている場合には液相のみのスペクトルが強調して得られることが期待されるが、実際には KBr 法の場合とよく似たスペクトルが得られた。これは多孔質材である Chromosorb W の内部に液相が入り込み、粒子表面をコーティングする形では存在しないことを示している。またこの手法はピーク強度の波数依存性が大きく、低波数側のピークほど拡大されて検出される特性があるため、3000 $\text{cm}^{-1}$  付近の吸収がほとんど見えなくなっている。

差スペクトルは KBr 法の場合とほぼ同様の結果となり、2800~3200 $\text{cm}^{-1}$  付近のピークがごく小さく確認できた。

#### 3.2.3 拡散反射 (DRS) 法

拡散反射法で得られるスペクトルは基本的に透過スペクトルであるが、通常の KBr 法で吸光度の小さいピークが拡大されて得られる特徴があり、少量の成分が検出されやすい。

2 無機多孔質材料に固定された有機物の赤外分光

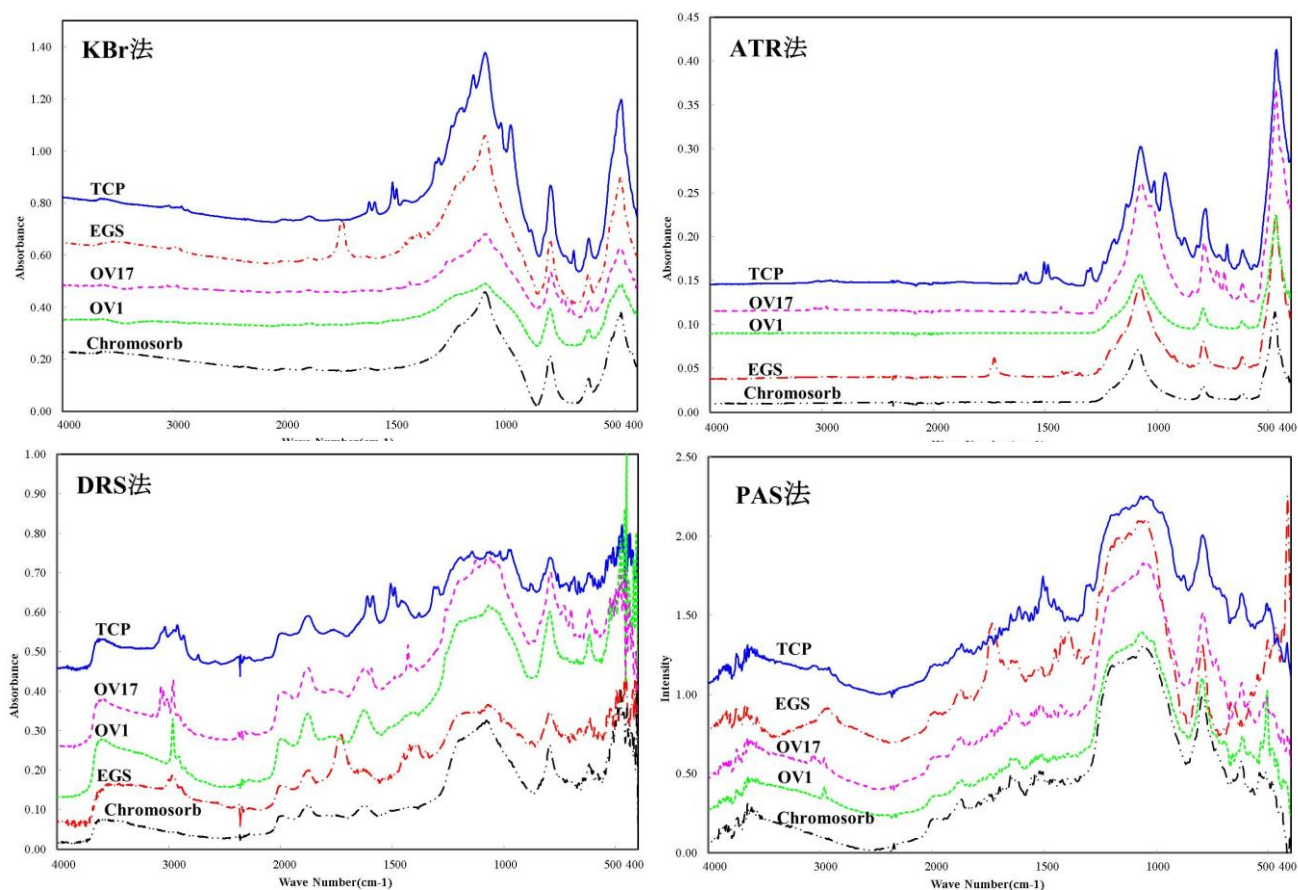


図2 各種アクセサリを用いて測定したGCカラム充填剤と担体(Chromosorb W)のIRスペクトル

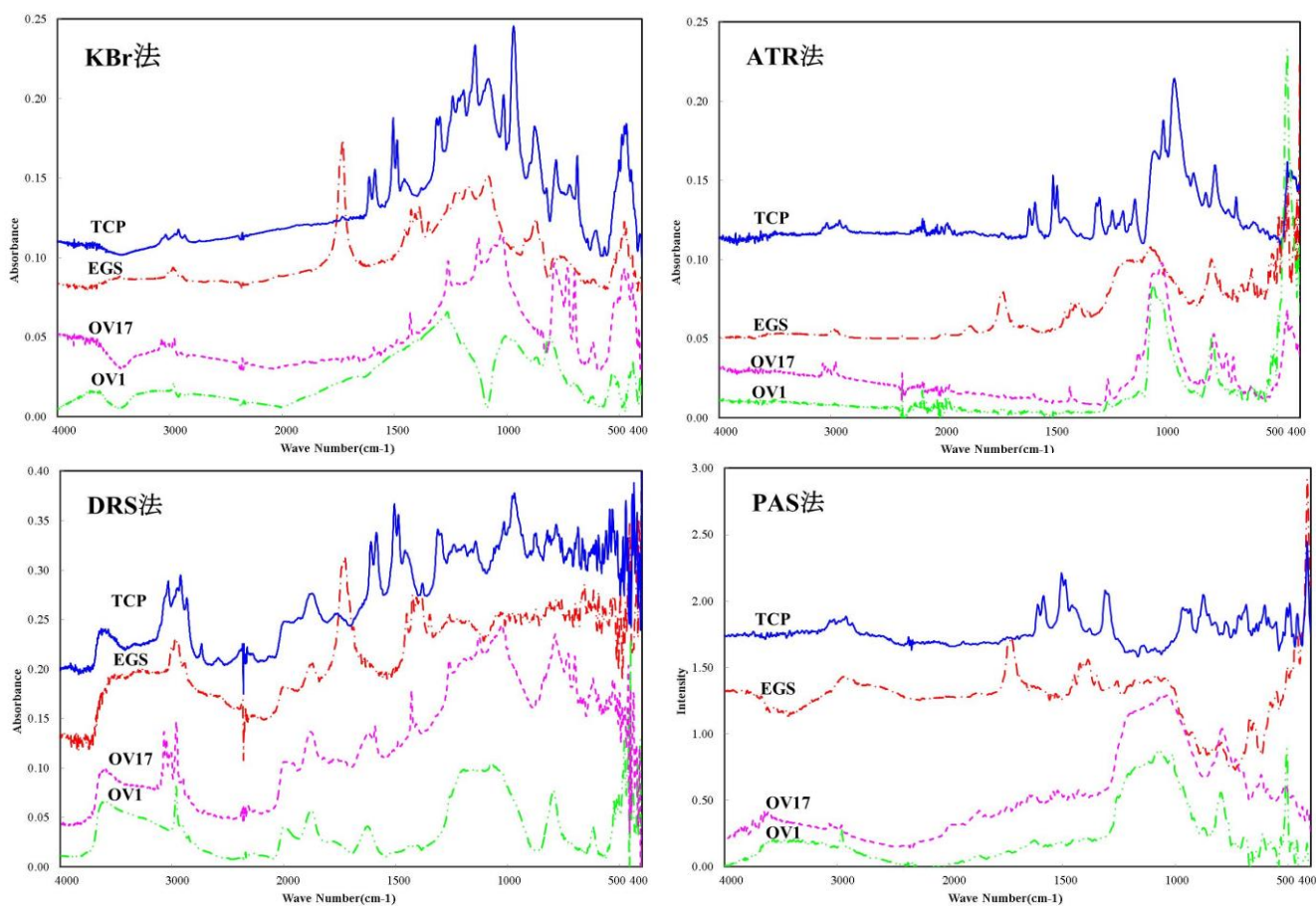


図3 図2のスペクトルから計算したGCカラム充填剤と担体(Chromosorb W)の差スペクトル(液相に相当する)

このため、主成分である Chromosorb W に由来するピークが相対的に小さくなり、液相に由来するピークが目立つ結果になっている。特に 2800~3200cm<sup>-1</sup> にかけての吸収が他の手法に比べて大きく、無機物と混在する少量の有機物の検出に優れているため、差スペクトルを容易にとることができた。

### 3.2.4 光音響 (PAS) 法

光音響法も表面分析法の一種であるが、用いた測定条件では分析深さが ATR 法の十倍ほど深く、感度の波数依存性も小さい測定法である。

この測定法で得られたスペクトルは、液相量の少ない OV1, OV17 についても液相のピークが比較的明瞭に見えている。

このことは、液相が多孔質材の最深奥まで浸透して均一に存在するのではなく、表面付近の空孔のみに存在するために相対的に液相の濃度が高くなっている可能性を示唆している。

### 3.3 データベース検索

KnowItAll にはいくつかのサーチモードがあるので、Correlation, 1st Derivative Euclidean Distance, 2nd Derivative Euclidean Distance の3つのモードで検索を行い、結果を比較したところ、1st 及び 2nd Derivative Euclidean Distance モードでは表2に示し

た液相の化合物が高い順位でヒットしたのに対して、Correlation モードではこれらの化合物名が全くヒットしなかった。しかし、Correlation モードでも Mixture Search を行うと混合物の主成分化合物について 1st 及び 2nd Derivative Euclidean Distance モードとほぼ類似の結果が得られた。これらの原因は検索モードの原理やその特徴によるものであり、試料の状態や測定方法等によってどのモードを用いるのが適切であるかについて今後整理する必要がある。

1st Derivative Euclidean Distance モードで行った結果を表3に示す。表中の“-----”の表示は30位以内にヒットしなかったことを示す。

全体的に差スペクトルを取った方が順位、ヒット率ともに高くなる傾向にある。しかし、シリコンオイル系の充填剤、OV1 と OV17 は含有率が低い上に、Si-O の強い吸収が液相と担体の Chromosorb W と重なって表れ、無機物が上位でヒットするため検索が難しかった。

測定方法による比較では、拡散反射法が最も検出力が高く、次いで光音響法であった。特に、拡散反射法では差スペクトルを取ることなく、検索により十分に正しく候補物質がヒットすることが多かった。また、差スペクトルが取れる場合には KBr 法も良好な検出力を示した一方、ATR 法による検出は困難な材料が多かった。

## 4 結 言

多孔質材料に固定された有機物の分析に最も適しているのは拡散反射法である。この測定法では基質(担体)である多孔質材料に関する情報が無くてもデータベース検索で固定化された有機物(液相)を同定できる場合が多かった。

ATR 法は表面分析としての能力は高いが、このような試料の場合、その最表面に存在する有機物の量が少ないため、他の手法と比べて分析感度が低い。

但し、データベース検索では検索モードによって結果が異なるので、試料の状態や測定方法等によってどのモードを用いるか、今後検討・整理する必要がある。

## 文 献

- 1) 田隅：FT-IR の基礎と実際 (東京化学同人)
- 2) 「最近の有機分光分析 ー赤外分光分析技術」こべるにくす Vol. 3 1994. OCT

表3 検索精度の比較

		生データ		差スペクトル	
		順位	ヒット率	順位	ヒット率
KBr法	EGS	-----		1	73.71
	TCP	1	60.17	1	78.57
	OV1	-----		8	45.26
	OV17	10*	56.93	7*	43.62
ATR法	EGS	-----		2	58.34
	TCP	1	59.95	1	65.65
	OV1	-----		-----	
	OV17	8*	59.35	6*	54.42
拡散反射法	EGS	1	55.93	1	60.23
	TCP	1	57.55	1	62.50
	OV1	7	54.08	1	54.85
	OV17	1	57.02	1	60.37
光音響法	EGS	8	49.43	1	59.92
	TCP	1	46.58	1	57.43
	OV1	14	50.23	3	53.60
	OV17	23	44.51	1	54.47

検索モード:1st Derivative Euclidean Distance

\*:オリゴマーとしてヒット(ポリマーとしては圏外)