

Application News

No. A443A

光吸収分析
Spectrophotometric Analysis

FTIR における粘性試料の ATR 測定

Analysis of Viscous Sample by ATR Spectroscopy

溶液の定量分析には光路長一定の固定セルによる溶液法がよく用いられます。しかし粘性のある溶液の場合、セルの洗浄に手間がかかり、また試料によっては注入しづらく、気泡が入りやすいため、正確に測定できない場合もあります。このような溶液の定量分析に ATR 法は有効です。ATR 法では試料とプリズムの密着性が重要となりますが、液体試料の場合は滴下するだけでプリズムに密着するため簡単に測定できます。

■ジメチコンの分析手法

Measurement Method of Dimethicone

消泡効果が高く毒性のないシリコンオイルは、食品、化粧品、日用品などに広く使われ、構造式や分子量、側鎖や末端基の種類等で様々な特性をもつ製品があります¹⁾。これらの官能基分析、結合様式、重合度、変性またはブレンドの有無等に関する分析は幅広く行われています。

今回取り上げるジメチコンは胃腸内のガスを除去するための医薬品としても使われています。その構造式を Fig. 1 に示します。USP では、ジメチコン中ジメチルシロキサン $[-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-]_n$ の分析に ATR 法が採用されています²⁾。この手法を用いて試料の赤外スペクトルを測定し、 CH_3 変角振動に基づく 1259 cm^{-1} の吸光度値を求めることで、ジメチルシロキサン (Fig. 1 の破線部分) 含有量の管理を行うことができます。

ジメチルシロキサン含有量の計算は、下記の式を用います。

$$100(A_u/A_s)(D_s/D_u) \cdots (1)$$

(A_u : ジメチコンの 1259 cm^{-1} の吸光度, A_s : USP 標準品の 1259 cm^{-1} の吸光度, D_u : ジメチコンの比重, D_s : USP 標準品の比重)

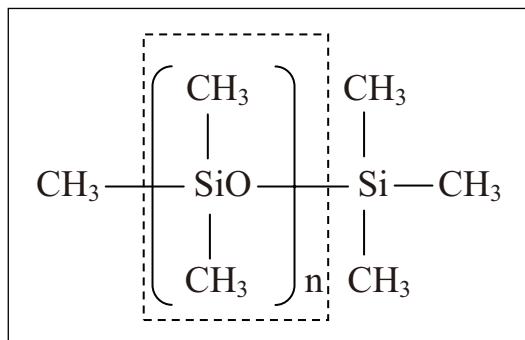


Fig. 1 ジメチコンの構造式 (破線部分はジメチルシロキサン)
Structure of Dimethicone

今回は粘性のある溶液試料として、シリコンオイルの一種であるジメチコン (ジメチルポリシロキサン) の ATR 測定を行い、良好な再現性が得られましたのでご紹介します。ジメチコンの分析は、米国薬局方 (United States Pharmacopeia, 以下 USP) に記載されている手法に基づいています。

S. Iwasaki

■ジメチコンの ATR スペクトル

Measurement of Dimethicone by ATR Spectroscopy

ATR 測定装置には 1 回反射型と多重反射型がありますが、反射の回数が多いほど大きな吸収ピークが得られます。ただし、今回着目する CH_3 変角振動に基づく 1259 cm^{-1} のピークは、1 回反射型でも十分な吸収ピークが得られること、また、サンプルが少量でも測定でき、洗浄も容易であることから、Fig. 2 に示す 1 回反射型全反射測定装置 MIRacle A を用いました。プリズムには Ge を使用しました。

測定条件を Table 1 に示します。今回は、ATR 測定の再現性を調べるため、試料の測定後プリズムを洗浄し、再び分析する操作を 3 回繰り返しました。

USP 標準品の ATR スペクトルの重ね書きを Fig. 3 に示します。

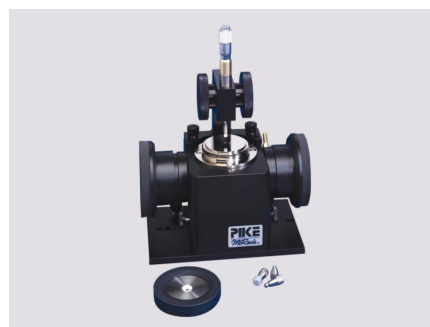


Fig. 2 1 回反射型全反射測定装置 MIRacle A
MIRacle A ATR Accessory

Table 1 分析条件
Analytical Conditions

Analytical Instrument	: IRPrestige-21, MIRacle A (Ge プリズム)
Resolution	: 4 cm^{-1}
Accumulation	: 45 scans
Detector	: DLATGS

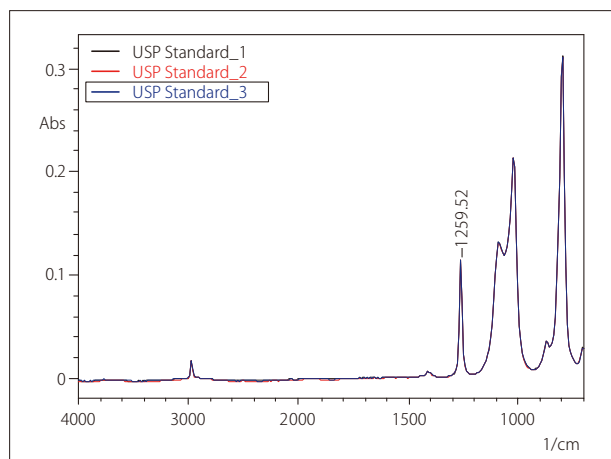


Fig. 3 USP 標準品の ATR スペクトル
ATR Spectra of USP Standard Sample

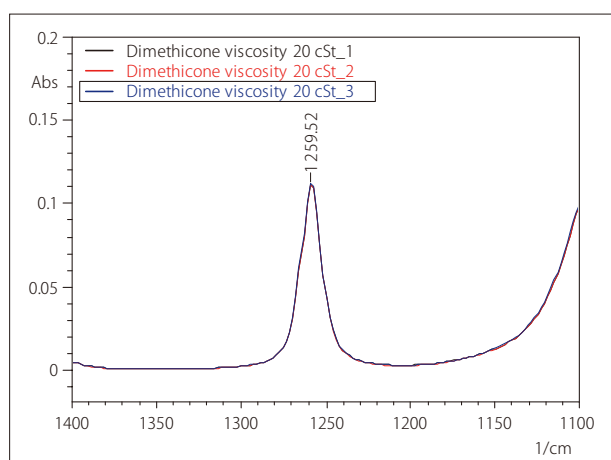


Fig. 4 粘度 20 cSt のジメチコンの ATR スペクトル
ATR Spectra of Dimethicone of 20 cSt Viscosity

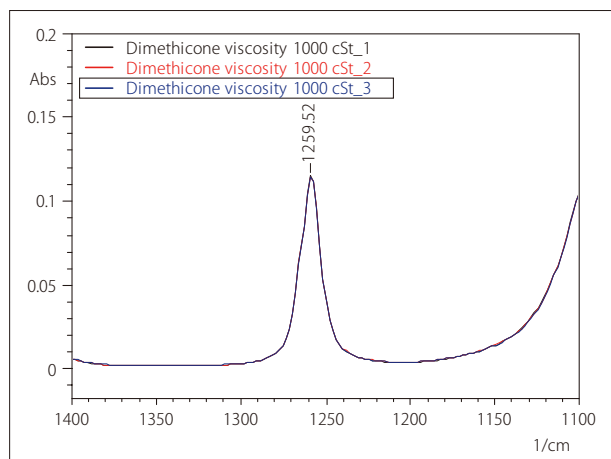


Fig. 5 粘度 1000 cSt のジメチコンの ATR スペクトル
ATR Spectra of Dimethicone of 1000 cSt Viscosity

[参考文献]

- 1) 新版 高分子分析ハンドブック
日本分析化学会高分子分析研究懇談会【編】
- 2) USPC Official Monographs: Dimethicone

■ジメチルシロキサンの含有量の分析

Determination of Dimethicone

実試料として、粘度 20 cSt (Sigma-Aldrich Corporation) と、粘度 1000 cSt (Sigma-Aldrich Corporation) のジメチコンを測定しました。ATR スペクトルの 1259 cm⁻¹ 付近のピークの拡大図を Fig. 4, 5 に示します。

また、各試料の 1259 cm⁻¹ の吸光度値を Table 2 にまとめます。良好な再現性が得られていることが分かります。

この吸光度値の平均値と前頁の式 (1) を用いて、ジメチコン中ジメチルシロキサンの含有量を求めました。計算の結果、粘度 20 cSt については 98.89 % ~ 101.07 %, 粘度 1000 cSt については 98.89 % となり、どちらの試料においても USP で示されている 97 % ~ 103 % の規格値の範囲内でした。各試料の比重については、USP に記載されている最大値および最小値を用いました。

Table 2 1259 cm⁻¹ の吸光度
Absorbance of Peak at 1259 cm⁻¹

試料	繰り返し測定	Absorbance
USP標準品	1	0.11277
	2	0.11282
	3	0.11265
	平均	0.11275
	標準偏差	0.00009
	CV値 (%)	0.08
20 cSt	1	0.10876
	2	0.10883
	3	0.10964
	平均	0.10908
	標準偏差	0.00049
	CV値 (%)	0.45
1000 cSt	1	0.11188
	2	0.11144
	3	0.11117
	平均	0.11150
	標準偏差	0.00036
	CV値 (%)	0.32

■まとめ

Conclusion

粘性試料であるジメチコンの分析を ATR 法で行い、良好な再現性が得られました。

定量分析によく用いられる溶液法は感度が高く、適切な固定セルを選択することにより、小さな吸収を検出することもできます。一方、今回のように粘性のある試料については、ブリズムの洗浄が容易で簡便に測定できる ATR 法が有効です。