

FTIR

TALK LETTER

Vol. 35
September 2020



竹骨の透けを活かして和紙を貼ることで絵が光を纏う、元禄2年創業の阿以波(あいば)の京うちわ。

グローブボックス中に設置した小型FTIRによるリチウム2次電池電解液の分光解析 …… P. 2

ラピッドスキャンによる高速測定 …… P. 6

FTIRによるマイクロプラスチックの分析 …… P. 8

薬局方エタノール（消毒用エタノール）の試験 …… P. 12

グローブボックス中に設置した 小型FTIRによるリチウム2次電池 電解液の分光解析



東北大学 学際科学フロンティア研究所
准教授 伊藤 隆

1. はじめに

振動分光法であるラマン・赤外分光法は多くの分野で利用され、組成や構造の解析に大きな役割を果たしている¹⁾。特に、赤外吸収分光法は、装置の高性能化と小型化が進み、簡便に利用できる分光法となっている²⁾。これだけ身近な測定法になると、研究者・開発者の希望として「これは測れるか、この状態で測れるか?」という要望が多々出てくる。筆者の専門は電気化学であり、2次電池の電極における電気化学反応の「その場分光測定」を行っている。「その場分光測定」とは、リチウム2次電池の充放電時における電極の構造変化を逐一追跡する測定法である。これまで、ラマン・赤外分光法によるリチウム2次電池の正極や負極の界面における電極反応解析を行い、電池の高性能化の一助に繋げることができてきている³⁾。リチウム2次電池関連の電池構成要素は、大気中の酸素や水分の影響を受けると電池特性に大きな影響をもたらす。可能であるならば、電池構成要素を酸素や水分の影響を受けない環境下でのハンドリングを行い、キャラクタリゼーションを行うことが望ましい。本稿では、極低水分量、極低酸素量なグローブボックス内に小型FTIRを設置し、リチウム2次電池関連の電解液の赤外吸収スペクトルの測定を行った。大気中における測定との比較を行い、大気から電解液の受ける影響や、グローブボックス内における赤外吸収測定の考慮する点などについて述べる。

2. 大気中と不活性雰囲気下におけるFTIR計測

通常、測定機器等の実験装置は、大気中に設置することが一般的である。しかしながら、特殊な環境下における物質の諸物性を計測する必要が多々見受けられ、高温・低温

下や高圧・真空下等における物性計測を行う必要が生じる。その際は、特殊な環境セル中に試料を仕込み、試料のみを必要とする環境下に置き測定に供することが多い。しかしながら、大気中からの水分や窒素、酸素の影響を完全に取り除くことは難しく、測定結果に大きく影響することも少なくない。この大気からの影響を少なくする方法として測定機器全体を求める環境下に設置することにより大気からの機器や試料への影響を少なくすることができる。

筆者の研究室では、低露点・低酸素濃度のアルゴン雰囲気グローブボックス内に小型FTIRを設置し、スペクトル測定に供している。図1にグローブボックス内に導入した小型FTIRの状態を示す。グローブボックス内は、高純度アルゴン雰囲気であり露点-70度(水分量2.58ppm)以下、酸素濃度0.3ppm以下に制御されている。このような雰囲気下で測定器を稼働させると、大気中に存在する水蒸気や酸素の影響を少なくしたスペクトル測定が可能となる。大気中からこのような低露点・低酸素濃度のアルゴン雰囲気下に物品・装置を持ち込むと露点や酸素濃度の上昇がみられる。物品・装置に付着もしくは物品・装置内部に存在している酸素や水分による影響と考えられる。物品・装置の雰囲気を真空や高温にすることにより、酸素や水分を除去することが可能であるが、物品・装置自体をこのような環境下に持ち込むことは実質上不可能なことが多い。実際には、低露点・低酸素濃度のアルゴン雰囲気に長期間暴露し、酸素・水分除去するガス循環精製装置により雰囲気ガスを循環させ、ボックス内の酸素や水分をアルゴンに置換することにより低露点・低酸素濃度のアルゴン雰囲気を作ることが一般的である。この装置を持ち込んだ状態で低露点、低酸素環境を作り出すには、グローブボックスの容積(気積)やガス循環精製装置の性能にもよるが、数日から1か月を要する場合もある。

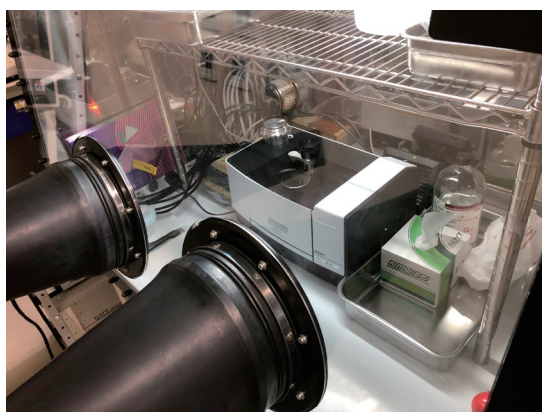


図1 グローブボックス内に導入した小型FTIR

次に、アルゴン雰囲気グローブボックス中と大気中におけるFTIRスペクトルの測定を行い、スペクトルの比較を行った。FTIRは通常、装置を大気中に設置し試料の測定を行うので、大気中もしくは真空中の光学特性を利用してFTIR測定を行っている。アルゴン雰囲気中では、アルゴン雰囲気の諸物性に従う必要があり、大気中では見られない様々な問題を有する。例えば、アルゴンと大気の熱伝導は異なるので、装置の排熱機構が正常に機能しなくなり、正しいFTIRスペクトルを得ることができなくなる可能性がある。これを回避するため、本システムにファンを利用したシステムを装着することにより、良好な排熱を促すことができた。また、アルゴンガスと大気の光学特性も大きく異なる。この影響を確認するために、大気中とアルゴン中で実際にFTIR測定を行い、スペクトルの比較を行った。図2にグローブボックス中（上）および大気中（下）における1M LiPF₆を含むEC（エチレンカーボネート）+DEC（ジエチルカーボネート）（3:7）電解液のFTIRスペクトルを示す。この電解液は、リチウム2次電池に一般的に用いられている有機電解液である。アルゴン雰囲気グローブボックス中と大気中における各々のスペクトルは、ほぼ同様のスペクトルを示しており、グローブボックス中や大気中であっても良好なFTIRスペクトルが測定できていることを示している。前述のアルゴン雰囲気による光学特性や排熱機構の問題等は見受けられず、正常なFTIRスペクトルをえることができています。水分や酸素の影響をさらに詳細に調べるために、図2のスペクトルの高波数領域の解析を行った。結果を図3に示す。グローブボックス中（上）および大気中（下）における1M LiPF₆を含むEC+DEC（3:7）電解液の高波数領域のFTIRスペクトルである。2800～3100 cm⁻¹の領域には電解液の-CH伸縮振動に起因する吸収線が両FTIRスペクトルに明瞭に観測されている。また、両スペクトルにおいて、3400～3700 cm⁻¹の領域にブロードな吸収または、スペク

トルのふらつきが見られている。特に、大気中のFTIRスペクトルに明瞭にブロードな吸収が現れており、振動数の上で熟考すると、水分子のOH対称伸縮振動とOH逆対称伸縮振動に帰属することができる。水分子の赤外線吸収は、非常に大きく、微量の水分でも観測できる場合があり、大気中や試料中に存在する水分を鋭敏に捉えている結果として大気中のFTIRスペクトルに現れていると推測される。

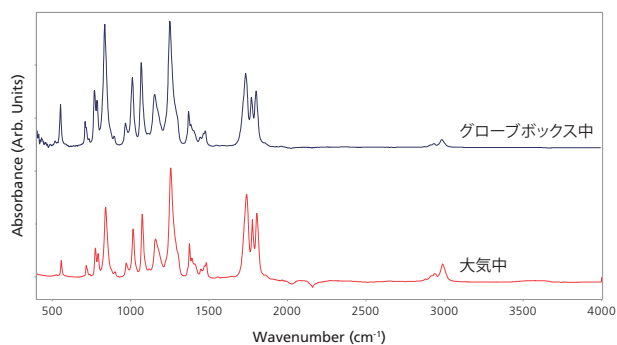


図2 1M LiPF₆を含むEC+DEC（3:7）電解液のFTIRスペクトル

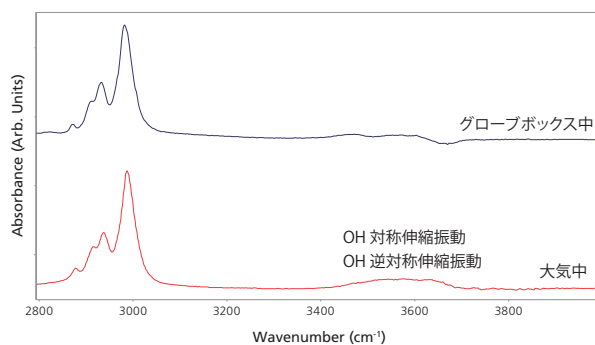


図3 1M LiPF₆を含むEC+DEC（3:7）電解液のFTIRスペクトル（高波数領域）

グローブボックス内の容積（気積）は小さく非常に乾燥している環境であるので、試料自体が揮発し易い。また複数の試料を続けて測定する場合は、ATR上の測定後の試料を除去するためにATRクリスタルを有機溶媒等で洗浄する必要がある。本測定において、試料交換時は、ATR結晶をアルコールでふき取り、前の試料の影響を次に測定する試料に影響を及ぼさないようにしている。図4に20個の試料測定後（約3時間の測定後）のEC+DEC（3:7）電解液のFTIRスペクトルを示す。図4のFTIRスペクトルにはECやDECに起因する吸収線に加え、3600～3700 cm⁻¹の振動数領域に新たな吸収線が観測されている。振動数領域を考慮すると、3600～3700 cm⁻¹の吸収線は、アルコールに起因するOH伸縮振動に帰属することができる。アルコールはグローブボックス内に揮発拡散する。ガス循環精製装置によりア

ルコールの除去は行われているが除去が追い付かず、アルゴン気積が比較的小さいボックス中に高濃度で気体となって存在してしまう。結果としてFTIRスペクトル上に気体の洗浄用有機溶媒の吸収線が現れてしまい、洗浄用有機溶媒等の揮発の影響を大きく受けることとなる。試料をキャップ付きの光学セルを用い、透過配置でスペクトルを測定する場合は問題とならないが、キャップなしの条件で測定を行う場合は試料の揮発に注意する必要がある。一般的にFTIRスペクトルは、測定した実際のスペクトルを試料なしのバックグラウンドスペクトルにより補正したスペクトルを用いている。図4では、測定の3時間前のバックグラウンドを使用しており、3時間前のバックグラウンドスペクトルには揮発した洗浄用有機溶媒の影響が加味されていない。このバックグラウンドスペクトルの測定を試料スペクトルの直前に行うことにより、洗浄用有機溶媒等の影響を最小限に抑える補正を行えるが、洗浄用有機溶媒の量を極力減らすなど、揮発の影響を最大限考慮したスペクトル測定が必要である。最近では、ダイヤモンドクリスタルを用いた全反射測定法が一般的となっており、数滴程度の非常に少ない試料の量で測定が可能となっている。試料が少量であるために、少量の混入物でも赤外吸収スペクトルは大きく変化するので注意が必要である。

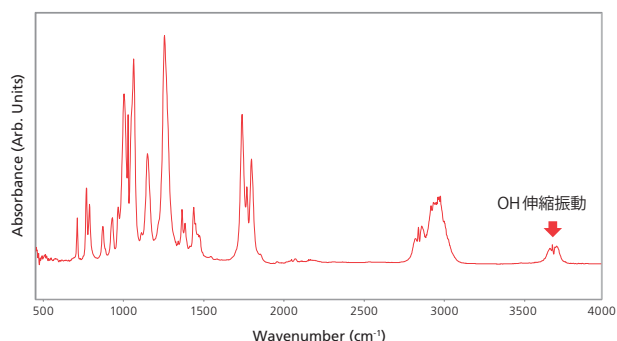


図4 1M LiPF₆を含むEC+DEC (3:7) 電解液のFTIRスペクトル (20個の試料測定後)

3. 不活性雰囲気下におけるリチウム2次電池用電解液のFTIR計測

リチウム2次電池の電池構成要素に対し、大気中の水分や酸素は鋭敏に反応し、性能に大きく影響する。電解液は有機電解液を用いており、その水分量は厳重に管理されている。本節では、このリチウム2次電池の電解液を不活性雰囲気下に設置したFTIRによるキャラクタリゼーションを行った。図5に、1M LiPF₆を含むEC+DEC (3:7) 電解液(赤)とEC+DEC (3:7) (黒)のFTIRスペクトルを示す。これらの測定は、グローブボックス

中に持ち込んだFTIR装置にて測定を行ったものである。両スペクトルとも良好なスペクトルを示しており、各種成分に応じたFTIRスペクトルを示している。図中に示す赤黒の矢印は各成分に特徴的な吸収線を抽出しており、吸収線の有無や吸収量の大小の変化が見られている部位を示している。2つの試料の違いは、LiPF₆の有無のみであり、LiPF₆由来の吸収線の有無のみが違いとして出現するはずである。2つのFTIRスペクトルの差を浮き出させるために、2つのFTIRスペクトルの差スペクトルを図6に示す。551.9 cm⁻¹、719.8 cm⁻¹、775.0 cm⁻¹、833.9 cm⁻¹に吸収強度の違いが現れている。この代表的な4本の吸収線は、LiPF₆の振動モードだけでは説明することができない。700 cm⁻¹から1000 cm⁻¹の振動数領域ではECあるいはDECとリチウムイオンが溶媒和した特徴的な振動モードが観測されることから⁴⁾、4本の吸収線はECあるいはDECとリチウムイオンが溶媒和した特徴的な吸収線であることを推定することができる。このように、グローブボックス中に持ち込んだFTIR装置による電解液のキャラクタリゼーションも比較的短時間で測定が可能となり、水分や酸素の影響を受けることなく高精度な測定ができています。

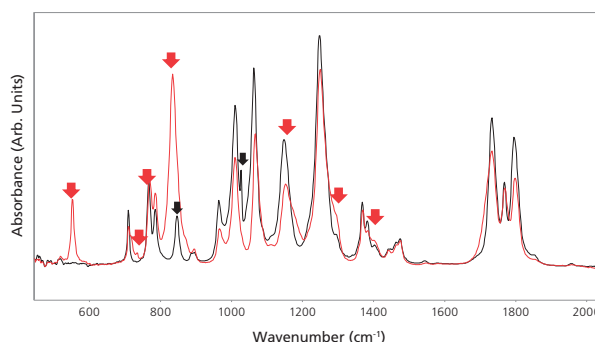


図5 1M LiPF₆を含むEC+DEC (3:7) 電解液(赤)とEC+DEC (3:7) (黒)のFTIRスペクトル

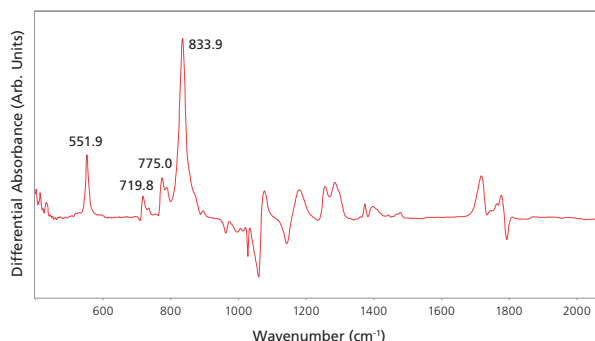


図6 1M LiPF₆を含むEC+DEC (3:7) 電解液とEC+DEC (3:7) の差スペクトル

4. まとめ

本稿では、極低水分量、極低酸素量なグローブボックス内に小型FTIRを設置し、リチウム2次電池関連の電解液の赤外吸収スペクトルの測定を行い、大気中における測定との比較を行った。さらに、大気から電解液の受ける影響や、グローブボックス内における赤外吸収測定の考慮する点などについて述べた。グローブボックスのユーザーとしては、グローブボックス内に測定機器を導入すると、水分量および酸素量が上昇するのであまり好ましくない印象をうける。しかしながら、グローブボックス内への測定機器の導入は大きな可能性を有しており、大気中では測定の難しい測定も機器の適切な導入が完了していれば、大気中と変わりなく比較的容易にFTIR測定を行うことができる。さらに、1つのグローブボックス内で材料の合成からキャラクタリゼーションまで大気に暴露することなく一貫して材料開発を行うことも可能となる。高価な装置をグローブボックスへ導入することは少々荒っぽい印象と受けとられがちであるが、得られる情報量の大きさと質は計り知れないものになると筆者は考えている。

参考文献

- 1) N. B. Colthup, L. H. Daly and S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy Third Edition*, Academic Press Inc. San Diego, CA, 1990.
- 2) P. R. Griffiths and J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Wiley & Sons Inc., Hoboken, NJ, 2007.
- 3) 伊藤 隆、電気化学反応のその場ラマン分光法、電気化学, 87 (Spring), 2019, pp43-56.
- 4) 森田昌行、ラマン分光法による溶媒和構造の研究、Electrochemistry, 81(12), 2013, pp991-994.

ラピッドスキャンによる高速測定

分析計測事業部 スペクトロビジネスユニット

福田 久人

フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) はその測定動作の迅速さから、化学反応や変化の追跡手段としてたいへん有効です。特に IRTracer™-100 では 1 秒間に 20 スペクトルの測定を行うラピッドスキャン機能が備わっており、より高速な反応追跡を行うことが可能です。

今回ラピッドスキャン機能の原理や測定時の注意点、測定例などをご紹介します。

1. はじめに

化学反応の追跡手段として、タイムコース測定があります。タイムコース測定では、約 10 秒間隔でデータを取得することが可能です (測定パラメータにより変わります)。

サンプルを一定の時間間隔で測定し、横軸に時間、縦軸に特定のピーク強度や面積を示すタイムコースグラフを表示し、試料の反応追跡、時間変化などを測定します。タイムコースの詳しい説明は FTIR TALK LETTER Vol.21 を参照下さい。

一方、ラピッドスキャン測定は上述の通り、1 秒間に 20 スペクトルを取得できるため、高速のタイムコース測定と言えます。反応が非常に早い時間で終了してしまうような場合、タイムコース測定では時間分解が不足し、ピークの変化を見逃してしまいます。そのため、時間分解の高いラピッドスキャン測定を行う必要があります。

当社では、移動鏡速度が 9 mm/s までの測定をタイムコース、10 mm/s 以上をラピッドスキャンと呼んでいます。原理的に区別がなされている訳ではありません。

2. ラピッドスキャン測定

時間分解を高めるためには、まず移動鏡を高速で駆動することが必要です。FTIR ではマイケルソン干渉計における移動鏡が駆動することで、干渉波を生成します。干渉波形をフーリエ変換することで、横軸が波数、縦軸がエネルギーのスペクトルを得ることが可能となります (図 1)。

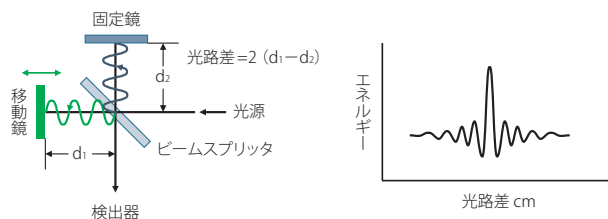


図1 マイケルソン干渉計と干渉波形

そのため、移動鏡駆動スピードがそのまま測定時間となり、移動鏡駆動を素早く、かつ正確に行うことが重要です。

当社 IRTracer-100 では最高速度で測定を行った場合に、50 ms 間隔 (=1 秒間に 20 スペクトル) でデータを取得することが出来ます。また、測定に使用するソフトウェアは、装置から PC へのデータ転送やスペクトル描画をスムーズに行うため、標準ソフトウェアである LabSolutions™ IR ではなく、高速測定専用のラピッドスキャンソフトウェアを使用します (図 2)。

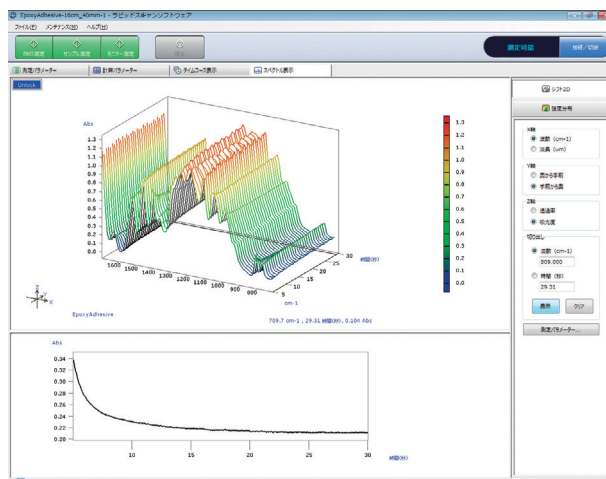


図2 ラピッドスキャンソフトウェア

検出器は一般的に MCT 検出器を使用します。FTIR に標準搭載されている DLATGS 検出器は高速測定時に感度が低下しますが、MCT 検出器は応答速度が速く、より高速測定に向いているためです。

3. 高速測定例

以下では、紫外線硬化樹脂の高速反応追跡事例をご紹介します。アクリレート系の紫外線硬化樹脂に対して、ラピッドスキャン測定開始から約5秒経過後に紫外線照射を開始しました。得られた結果を図3に示します。

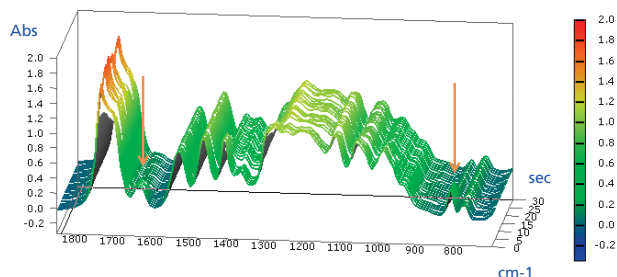


図3 紫外線硬化樹脂のラピッドスキャン測定結果

また、図3におけるビニル基由来の 1635 cm^{-1} 付近および 810 cm^{-1} 付近のピークについて、ピーク面積のタイムコースグラフを図4に示します。紫外線照射直後の数秒間で、これらのピーク面積が劇的に減少したことがわかります。このようなタイムコースグラフは、測定開始前に目的のピーク波数を複数指定しておくことが可能で、測定中にリアルタイムに変化を観察することができます。

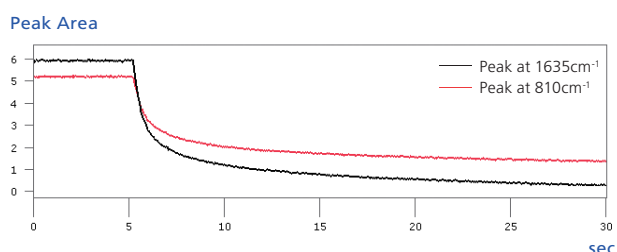


図4 指定波数におけるタイムコースグラフ

サンプルに紫外線を照射しながら測定を行う付属品として、正反射測定装置 (SRM-8000特型、図5) やATR測定装置 (UV-GladiATR、図6) などがあります。

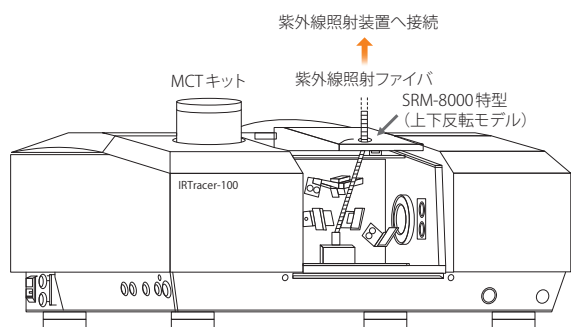


図5 紫外線照射型正反射測定装置

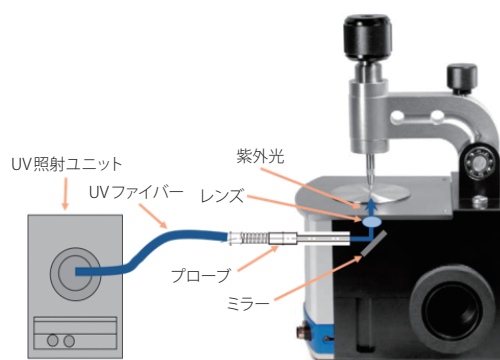


図6 紫外線照射型ATR測定装置 (UV-GladiATR™)

4. 外部機器との連携

前述の高速測定例では測定開始後5秒後に紫外線照射を開始しましたが、紫外線照射開始と測定開始を同期させたいニーズもあります。IRTracer-100には外部から開始を伝えるためのトリガ (Trigger) 機能が備わっており、外部機器と連動して測定を開始させることが可能です。

図7には紫外線照射器による紫外線照射とIRTracer-100による測定開始を同期させたイメージを示します (紫外線照射器によっては同期が取れない場合もあります。必ず事前にご確認ください)。

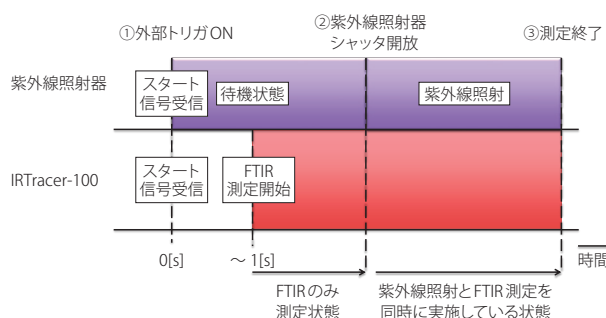


図7 照射と測定のタイミングを同調させたイメージ

図7に示したように、まず外部スイッチから発信されたスタート信号を紫外線照射器とIRTracer-100が同時に受信します。その後、IRTracer-100を制御するLabSolutions IRソフトウェアが測定を開始し、指定時間経過後に紫外線照射器のシャッターが開放することにより、紫外線照射と赤外測定を連動させることが可能です。

5. まとめ

今回は、1秒間に20スペクトルのデータ取得が可能なラピッドスキャン機能をご紹介しました。高速で起こる反応追跡などに有効なツールとなりますので、ご興味のある方は是非弊社代理店および営業にご連絡ください。

FTIR によるマイクロプラスチックの分析

分析計測事業部 グローバルアプリケーション開発センター

藤 里 砂

プラスチックごみによる環境汚染が深刻化し、世界中でプラスチックの使用を抑える動きが加速しています。また、河川や海洋を漂流するマイクロプラスチックの生物等への影響が懸念され、その分布調査や発生源の特定を目的とした研究が近年盛んに行われています。このような背景を受け、各種分析機器によるマイクロプラスチックの効率的な分析手法の開発が求められています。本稿では、マイクロプラスチックを分析する代表的な機器として、FTIRおよび赤外顕微鏡システムによる分析事例を紹介します。

1. はじめに

マイクロプラスチックとは、大きさ数 μm ～5 mm以下の微細なプラスチックを指し、一次と二次の二種に分類されています。一次マイクロプラスチックは、工業用研磨剤やスクラブ剤などに原料として使用される微細なビーズ状等のプラスチックを指します。一方、二次マイクロプラスチックは、プラスチック製品が陸域等で排出（投棄）され、外的要因によって劣化することで発生したプラスチックを指します。実際には、紫外線によって分解されたり、プラスチック同士がぶつかったり、河川や海洋に流れ出たものは波の作用や岩・砂への物理的な衝突などの要因により、5 mm以下の大きさに微細化されます。

海洋生物に取り込まれたマイクロプラスチックは、食物連鎖を通じて人間の健康にも影響することが懸念されています。現在、海洋など環境水中の汚染が最も注目されていますが、大気中でもマイクロプラスチックが検出されたという報告があります¹⁾。しかしながら現時点ではマイクロプラスチックによる人間の健康への影響については十分に解明されておらず、さらなる調査が必要とされています。また近年、広範な海域においてマイクロプラスチックの分布調査や吸着しているPCB等の有害化学物質の量を把握するための調査が実施されており、本来はごみの影響が届きにくいはずの北極や南極においてマイクロプラスチックが観測されたという報告もあります²⁾。さらに、洗い流しのスクラブ製品におけるマイクロビーズの使用中止やプラスチック製品の使用を抑えるなどの取り組みも行われています。

マイクロプラスチックの分布調査や海洋ごみへの対策の検討には様々な分析機器が用いられています。一般に、大きさ100 μm ～5 mm程度のマイクロプラスチックの定性分析にはフーリエ変換赤外分光光度計（FTIR）、10 μm ～100 μm 程度の場合には赤外顕微鏡システムが用いられます。10 μm 未満の場合には、顕微ラマン分光光度計が活用されています。また、マイクロプラスチックに吸着した微量成分の定性、あるいは定量分析にはガスクロマトグラフ質量分析計（GCMSTM）や液体クロマトグラフ質量分析計（LCMSTM）が適しています。さらに、マイクロプラスチックの形状や粒子濃度（個/mL）の解析には、溶液中に分散した大きさ5 μm ～100 μm の粒子を自動検出し、その形状や粒子濃度を短時間で解析することができるダイナミック粒子画像解析システムが応用できます。このように、マイクロプラスチックのサイズや目的に合わせて様々な分析機器が利用され、研究等が進められています。

2. マイクロプラスチックの前処理

マイクロプラスチックの分析では、混在する夾雑物を取り除くための前処理が必要です。河川や海洋から採取した水からマイクロプラスチックを捕集する場合の前処理の一例を以下に示します。

1. 酸化処理

H₂O₂を用いて、マイクロプラスチックの表面に付着する余分な有機物を処理します。

2. 比重分離

Nal水溶液を添加し、水の比重を上げてマイクロプラスチックを浮かせます。

3. ろ過

測定用フィルター（ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、アルミナ、ステンレス製等）にマイクロプラスチックを捕集します。

場合によっては、上記の前処理により夾雑物を完全に除去できないことがあり、前処理方法には検討の余地があるといえます。

3. FTIRによる海洋ごみの分析事例

海洋ごみのリサイクルにおいては、魚網等の材質や表面の保護を目的として塗布されている金属、あるいはその他の有害な物質の厳重な管理が必要であり、目的に応じた分析機器での測定が求められています。例えば、投網、トロール網、釣り糸等の漁具は、以前は天然素材から作られていましたが、現在は合成樹脂製のものが一般的です。FTIRは大きさ数mm程度の有機物と一部の無機物の定性を得意とする機器であり、リサイクルにおける材質管理や、海洋ごみの研究に有用です。

FTIRのATR法により、浜辺で採取された魚網を測定しました。ATR法は、試料表面で全反射する光を測定することで、試料表面の吸収スペクトルを得る手法です。光のもぐり込み深さは、試料表面からおおよそ数 μm です。ATR法による測定の様子を図1に、測定条件を表1に、測定結果を図2(a)～(d)に示します。

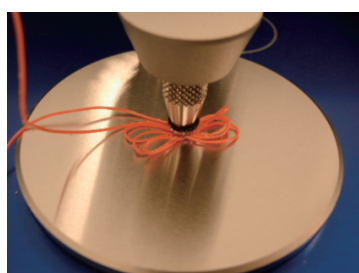
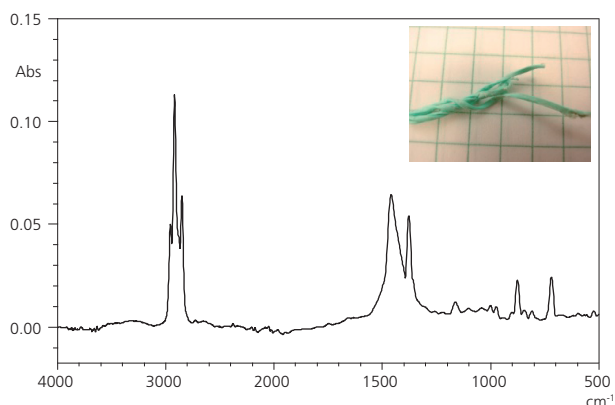


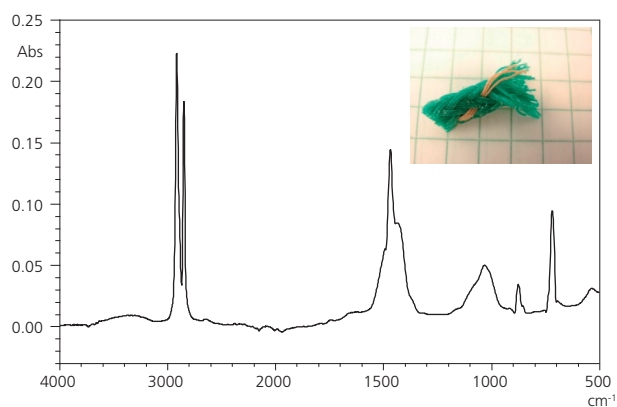
図1 ATR法による測定の様子

表1 測定条件

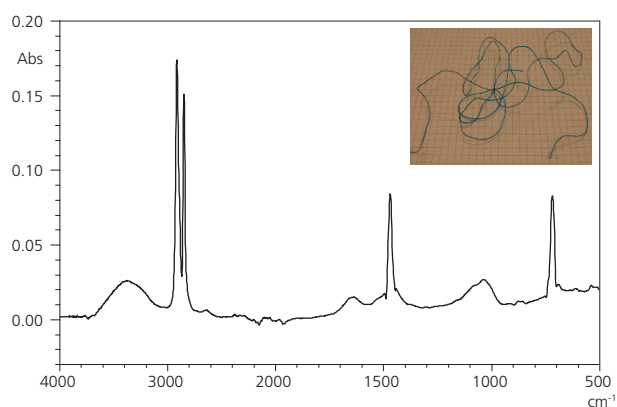
本体／付属品	：IRTracer-100 / Quest
分解	：4 cm^{-1}
積算回数	：45
アポダイズ関数	：Happ-Genzel
検出器	：DLATGS



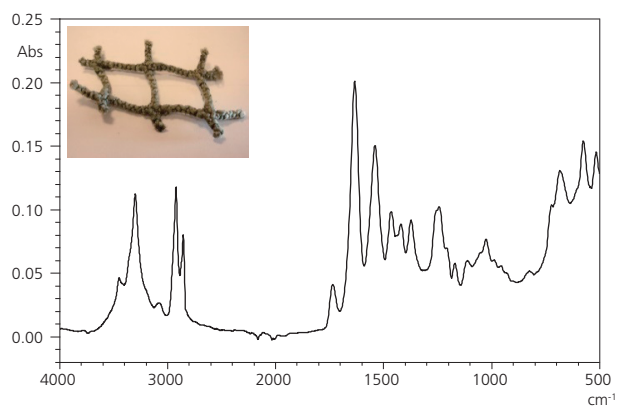
(a) PE (ポリエチレン) + PP (ポリプロピレン)



(b) PE (ポリエチレン) + CaCO_3 (炭酸カルシウム) + ケイ酸塩



(c) PE (ポリエチレン) + ケイ酸塩



(d) PA (ポリアミド) + 酢酸塩

図2 定性結果

図2の(a)～(d)は定性結果である成分名を示しています。ここでは、4つのうち3つの海洋ごみが複数成分から成る混合物であることがわかりました。FTIRでは、機器に標準搭載されたライブラリを用いることで、このような解析が容易に行えます。

4. 赤外顕微鏡システムによる マイクロプラスチックの分析事例

● 海洋生物から採取したマイクロプラスチック

海洋ごみの影響は食物連鎖を通じ、北極海に生息する北極タラや、深海に生息する端脚類の深海エビなど、汚染が届きにくいはずの海域に棲む生物にまで広がっています。イギリスのNewcastle大学と、オランダのWageningen Marine Researchのグループは、様々な生物の胃の内容物から100 μm程度のマイクロプラスチックを分離し、海洋ごみの影響を調査しています²⁾。

赤外顕微鏡システムにより、北極タラ、および深海エビから採取したマイクロプラスチックを測定しました。試料画像を図3 (a) (b) に示します。図3 (a) に示す北極タラから採取した青色のマイクロプラスチックを顕微ATR法にて、図3 (b) に示す深海エビから採取したマイクロプラスチックをダイヤモンドセルで圧延した後、顕微透過法で測定しました。測定条件を表2に、測定結果を図4, 5に示します。

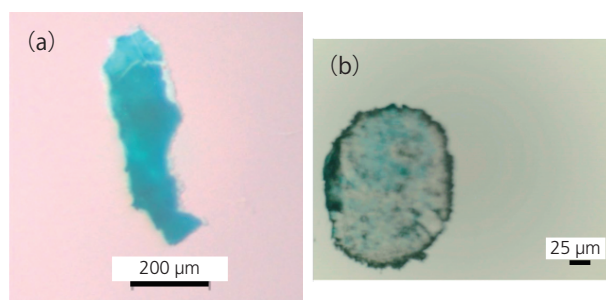


図3 試料画像

(a) 北極タラから採取、(b) 深海エビから採取

表2 測定条件

本体／付属品	：IRTracer-100 / AIM-9000
分解	：8 cm ⁻¹
積算回数	：100 (図3a)、50 (図3b)
アポダイズ関数	：Happ-Genzel (図3a) Sqr-Triangle (図3b)
検出器	：MCT
アパーチャサイズ	：25 μm×25 μm (図3a) 15 μm×15 μm (図3b)

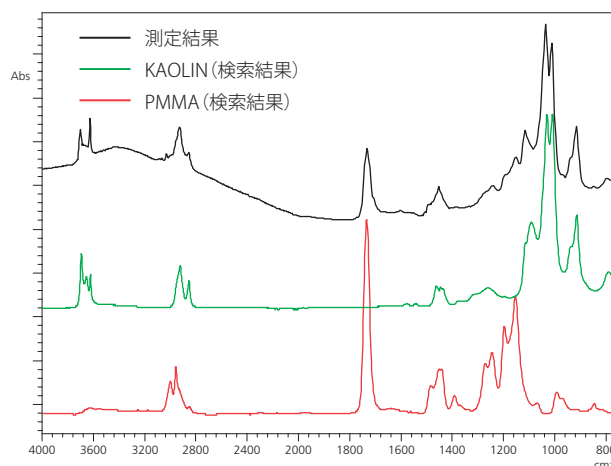


図4 北極タラから採取したマイクロプラスチックの
測定結果

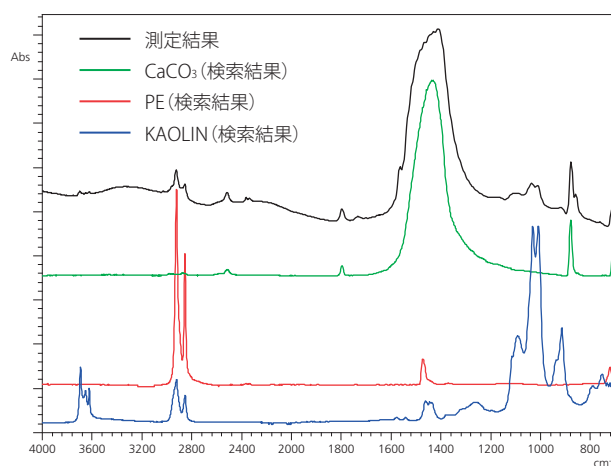


図5 深海エビから採取したマイクロプラスチックの
測定結果

図4より、北極タラから採取したマイクロプラスチックの主成分はPMMA (ポリメタクリル酸メチル) で、添加剤としてKAOLIN (ケイ酸アルミニウム) を含むことがわかりました。PMMAは軽くて強靱で、耐候性・耐水性・耐衝撃性にも優れ、雑貨や日用品に使用されている樹脂です。また図5より、深海エビから採取したマイクロプラスチックは、PE (ポリエチレン)、CaCO₃ (炭酸カルシウム)、KAOLIN (ケイ酸アルミニウム) の混合物であることがわかりました。PEは包装材や容器などに使用されている非常に汎用的な樹脂であり、マイクロプラスチックとしてもよく検出されます。

数十～数百μmのマイクロプラスチックの分析には、有機物と一部の無機物の定性が可能な赤外顕微鏡システムが適しており、迅速に樹脂成分と添加剤成分を判断することができます。

5. 赤外顕微鏡システムによる マイクロプラスチックの分析事例

● 環境水から採取したマイクロプラスチック

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製のろ紙に環境水中のマイクロプラスチックを捕集し、赤外顕微鏡システムによるマッピング分析を行いました。PTFEは、 1200 cm^{-1} 付近以外に赤外吸収がなく、ろ紙に捕集したまま試料を顕微透過法で測定する際に便利です。測定条件を表3に、可視観察画像を図6に示します。

表3 測定条件

本体／付属品	：IRTracer-100 / AIM-9000
分解	： 8 cm^{-1}
積算回数	：5
アポダイズ関数	：Sqr-Triangle
検出器	：MCT
アパーチャサイズ	： $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$
マッピング範囲	： $460\text{ }\mu\text{m} \times 1780\text{ }\mu\text{m}$

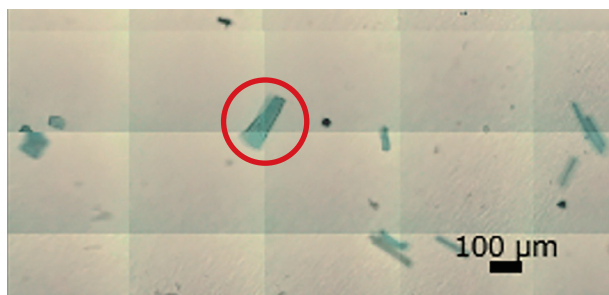


図6 可視観察画像

図6の赤丸部分における棒状のマイクロプラスチックの赤外スペクトルを図7に示します。

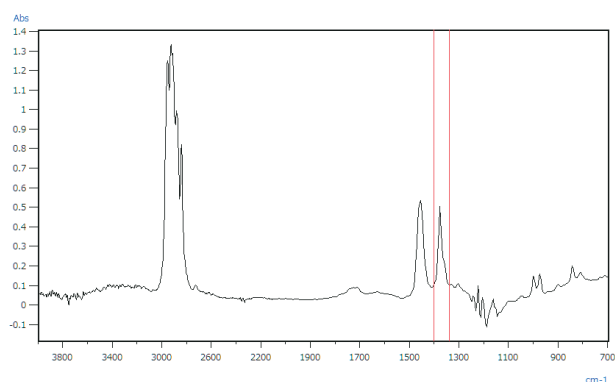


図7 棒状のマイクロプラスチックの赤外スペクトル
(赤枠は図8に示したケミカルイメージの作成に使用したピーク)

ここには示ませんが、ライブラリ照合の結果、マイクロプラスチックはPP (ポリプロピレン) と定性できました。

PPに特徴的な $1400\text{--}1339\text{ cm}^{-1}$ (CH_3 変角振動) ピークの補正面積値 (ベースラインからのピーク面積値) を用いて作成したケミカルイメージを図8に示します。赤色は成分が多い箇所、青色は少ない箇所を示します。可視観察画像で確認できる棒状のマイクロプラスチックがすべてPPであることが明らかになりました。

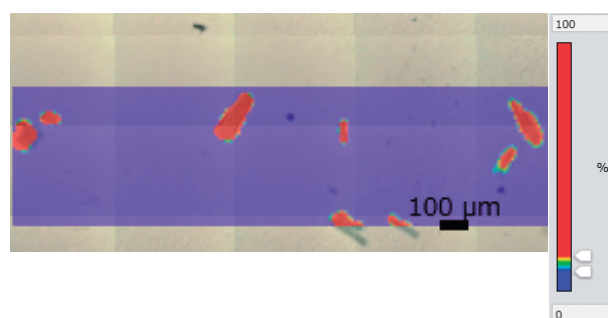


図8 PPの分布 $1400\text{--}1339\text{ cm}^{-1}$ ピークの補正面積値

赤外顕微鏡システムによるマッピング分析では、可視観察画像で捉えたマイクロプラスチックの成分を迅速に定性し、その分布をケミカルイメージにより明確に示すことができます。

<謝辞>

本測定を行うにあたりサンプルおよびマイクロプラスチックに関する知見を千葉工業大学 亀田豊 准教授より、ご提供いただきました。厚く御礼申し上げます。

6. おわりに

当社は、マイクロプラスチックの多角的な評価を可能にする様々な分析機器を取り扱っています。今後も分析動向に注目し、効率的な前処理技術および測定技術について発信します。

参考文献

- 1) M. Eriksen: PLOS ONE, 9, 12 (2014).
- 2) S. Kühn, Alan Jamieson, Marion Egelkraut-Holtus: SHIMADZU NEWS, 2 (2018).
Application News No.A586, 589, 605

今号は、誌面の都合により、Q&Aを休載いたします。



薬局方エタノール（消毒用エタノール）の試験

エタノールは殺菌作用があり、消毒用エタノールとしてエタノールを至適濃度に調製した製品が販売されています。薬品として用いられるアルコールは薬局方の医薬品各条の確認試験法により試験することで品質が担保されています。消毒用エタノールに使用されるエタノールや無水エタノールの確認試験は三薬局方での調和合意に基づき規定されており、日本薬局方（JP）、米国薬局方（USP）、欧州薬局方（EP）でおおよそ同様の試験法が示されています。

島津製作所は、エタノールの確認試験・純度試験・混在物の確認など、様々な試験を実施するための装置とアプリケーションをご提案します。



フーリエ変換赤外分光光度計
IR Spirit™

紫外可視分光光度計
UV-1900i



ガスクロマトグラフ
Nexis™ GC-2030



IRTracer、LabSolutions、LCMS、GCMS、IR SpiritおよびNexisは株式会社島津製作所の商標です。
GladiATRは、PIKE Technologies社の商標です。

<https://www.an.shimadzu.co.jp/apl/medicine/ethanol.htm>

FTIR
TALK LETTER

Vol. 35
September 2020

発行日 ● 2020年9月28日
編集・発行 ● 株式会社島津製作所 分析計測事業部 グローバルアプリケーション開発センター
連絡先 ● 分析計測事業部事業企画部“Shim-Solutions Club”事務局
〒604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1
E-mail: analytic@group.shimadzu.co.jp