

FTIR

TALK LETTER

Vol. 45
August 2025



京都「開化堂」は、今年創業150周年を迎える日本で一番古い歴史をもつ手作り茶筒の老舗。

顕微フーリエ変換赤外分光光度計を用いた底質中微小エラストマー及び
タイヤ粒子 (TRWPs) 粒子同定定量方法 …… P. 2

IRSpirit-ZXについて …… P. 8

赤外スペクトル解析のポイントーカルボニル編(後編)ー …… P. 11

マイクロプラスチック分析をもっと速く・正確にー粒子解析プログラム …… P. 16

顕微フーリエ変換赤外分光光度計を用いた底質中微小エラストマー及びタイヤ粒子 (TRWPs) 粒子同定定量方法



千葉工業大学 創造工学部 都市環境工学科

教授 亀田 豊

1. はじめに

2000年代初頭より、米国ワシントン州ローランドおよびピュージェット湾周辺の河川において、ギンザケ (*Oncorhynchus kisutch*) の異常行動および大量死が確認される事例が報告されており、いわゆる Urban Runoff Mortality Syndrome (都市流出水死亡症候群) として注目されてきた^[1]。その主因の一つとして、タイヤ由来粒子に含まれる抗酸化剤の酸化生成物である N-(1,3-dimethylbutyl)-N-phenyl-p-phenylenediamine-quinone (6PPD-quinone, 以下6PPD-Q) が関与している可能性が、複数の研究により示唆されている^[2]。このような背景から、Tire and Road Wear Particles (TRWPs: タイヤおよび道路摩耗由来粒子) の環境中濃度を的確に把握するためのモニタリングの重要性が急速に高まりつつある。現時点で比較的簡易な分析手法としては、路上塵、河川水、底質中に存在する目視・ピンセットで確認可能な黒色粒子を対象に、フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) の全反射減衰法 (ATR法) を用いて、化学的同定および定量を行う方法が挙げられる。しかしながら、この手法では 100 μm 未満の微細粒子の測定が困難であることに加え、タイヤの製造年次や製造企業により組成が大きく異なることから、標準ライブラリの整備が不十分であり、環境中における TRWPs の存在特性を網羅的に評価することは依然として困難である^[3]。一方、国際標準化機構 (ISO) においては、熱分解-ガスクロマトグラフ質量分析法 (Py-GC/MS) を用いた分析手法が「技術仕様書 (Technical Specifications)」として提案されている^[4]。しかし、これは「標準法 (Standard)」としての位置付けには至っていない。その理由として、試料中に含まれる夾雑物や TRWPs のカーボンブラック濃度、粒径等が燃焼効率および定量精度に与える影響に加え、タイヤのエラストマー組成の過剰な単純化が定量解析の精度低下を招く可能性があることが指摘されている^[5,6]。以上のような課

題を踏まえ、TRWPs の環境中挙動を高精度に把握するには、既存手法に加え、新たな分析法の開発およびその妥当性の検証が必要とされている。また、6PPD-Q は TRWPs 以外の合成エラストマー製品にも使用されている可能性があるため、今後は TRWPs 以外のエラストマー粒子についてもモニタリング対象とする必要があると考えられる。

本稿では、著者らが開発した顕微 FTIR を用いた、底質中に存在する 20 μm 以上の TRWPs およびエラストマー粒子の定性・定量分析手法を紹介するとともに、今後の課題および展望について論じる。

2. 底質中の微小エラストマー及び TRWPs 分析方法

①概要および前処理

本研究室が開発した分析手法の概要を図1に示す。現在の分析対象は、以下の11種類のエラストマーである: クロロプレンゴム (CR)、クロロスルホン化ポリエチレンゴム (CSM)、エチレンプロピレンゴム (EPR)、テトラフルオロエチレンプロピレンゴム (FEDM)、ブチルゴム (IIR)、ニトリルゴム (NBR)、天然ゴム (NR)、ポリウレタンゴム (PU)、シリコーンゴム (Q)、スチレンブタジエンゴム (SBR)、およびタイヤ由来の微粒子 (TRWPs) である。底質中に含まれるこれらの粒子を精確に分析するためには、測定対象以外の夾雑物質を除去する前処理工程が不可欠である。しかしながら、これに関する世界的に汎用的な手法は未だ確立されていない。そこで本研究では、先行して確立した 20 μm 以上のマイクロプラスチック分析手法の知見^[7]を応用し、以下のような前処理プロセスを構築した。まず、有機性夾雑物質の除去を目的として、水酸化カリウムおよびメタノールを用いたアルカリ分解処理を行い、有機物を 5 μm 以下のサイズに分解・微細化した。次に、ポリタングステン酸ナトリウムを用いた高密度液

による遠心分離により、底質中の細砂等の比重の大きい無機粒子を除去した。さらに、これらの処理工程を同一の遠沈管内で連続的に実施することにより、分析工程中のコンタミネーションリスクを低減した。前処理の最終段階では、5 μm 孔径のシリコンメンブレンを用いてろ過を行い、対象外の夾雑物を効果的に除去した。図2には、前処理後に得られたシリコンメンブレン上の粒子の顕微鏡画像を示す。粒子は重な

りなく良好に分散しており、ゴム以外の夾雑物はほとんど認められず、前処理手法の有効性が確認された。得られた検体については、顕微FTIRによるイメージング分析を行った。具体的には、30 μm $\times$ 30 μm のアパーチャサイズ、15 μm のステップサイズで、2.5 mm $\times$ 5 mm の領域を一括スキャンし、得られたIRスペクトルをスペクトルライブラリと照合することにより、各エラストマー種の同定を行った。

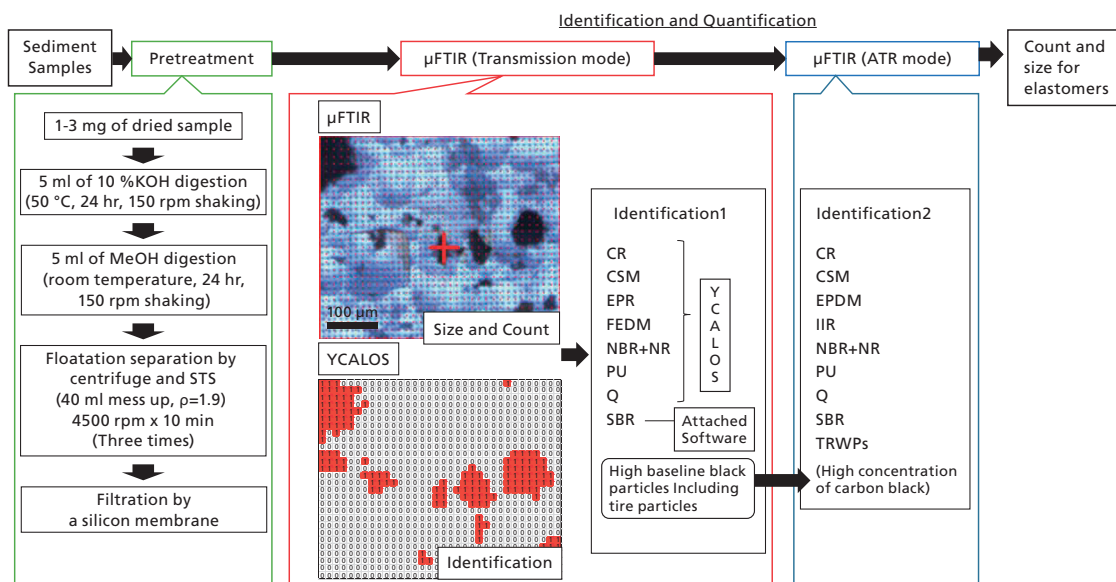


図1 底質中20 μm 以上のエラストマー粒子およびタイヤ粒子に関する本研究が開発した分析方法の概要

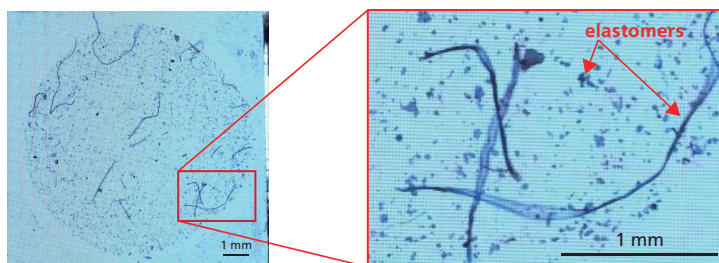


図2 前処理後の底質試料の顕微鏡写真

②スペクトルライブラリの作成

一般に、黒色のエラストマーやTRWPsには、他のゴム製品と比較して高濃度のカーボンブラックが含有されている。このため、透過法による赤外分光分析は困難であり、これらの材料の同定にはATR法が一般的に用いられている。その結果、透過法によるIRスペクトルのライブラリは十分に整備されていないのが現状である。一方、顕微FTIRによる透過法は、高速かつ広範囲の面積にわたるイメージング分析が可能であり、ピンセット等による操作が困難な数十 μm サイズの微小粒子の分析に有効とされる。そこで本研究では、微

小エラストマー粒子の同定を目的として、透過法に対応したエラストマー用標準スペクトルライブラリの構築を試みた。

標準スペクトルの取得には、本研究近隣の道路上で採取したゴム片および2種類の自動車用タイヤのトレッド部を試料とした。これらの試料をATR法で同定後、液体窒素による凍結と乳鉢での粉碎を施し、顕微FTIR透過法により微粒子のスペクトルを取得した。その結果、タイヤ由来粒子およびIIRを除く8種のエラストマーについて、20 ~ 200 μm 未満の粒子においてエラストマー特有のIRスペクトルが得られた(図3参照)。ただし、これらのスペクトルをJIS規格に

準拠した透過法による標準スペクトル^[8]と比較したところ、類似性の高いものもあれば低いものもあった。これは、環境中試料と標準試料との組成の差や劣化等の影響と考えられ、環境中試料のスペクトルの収集が重要であることが明らかとなった。以上の実験により、本研究における8種のエラストマーについては透過法による同定が可能であることが示唆され、得られたスペクトルを本分析法の標準スペクトルとして採用した。なお、NBRについては、赤外スペクトルにおい

て2240 cm⁻¹付近に現れるはずのC≡N伸縮振動由来の特徴的ピークが検出されず、NRと極めて類似したスペクトルを示した。そのため、本研究では、現時点においてNBRとNRを区別せず「NBR+NR」として分類している。ただし、2022年時点での世界生産量がNR：約1,457万トン、NBR：約80万トンであることを踏まえると、実際に同定された粒子の大部分はNRである可能性が高いと推察される。

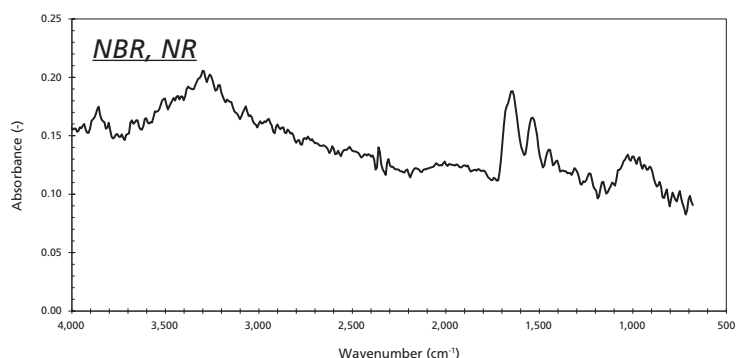


図3 路上で採取したゴム片を微細化した粉末の透過法によるIRスペクトルの例

一方、自動車タイヤのトレッド部由来の微粉末試料に対して透過法を適用したところ、図4に示すように、20 μm程度の粒子であってもスペクトルのベースラインが0.1以上に上昇し、明瞭な吸収ピークの検出が困難であった。この原因として、カーボンブラックの高濃度含有が推定された。したがって、透過法による標準スペクトルの収集は困難であった。ただし、ATR法によるIRスペクトルについては、製造メーカー

や製造年による若干の違いは報告されているものの^[3]、本研究で収集した試料においても、TRWPs特有のATRスペクトルを安定して取得することが可能であった。以上より、本研究においてTRWPsの同定にはATR法によるIRスペクトルを標準スペクトルとして用い、透過法による標準スペクトルは使用しない方針とした。

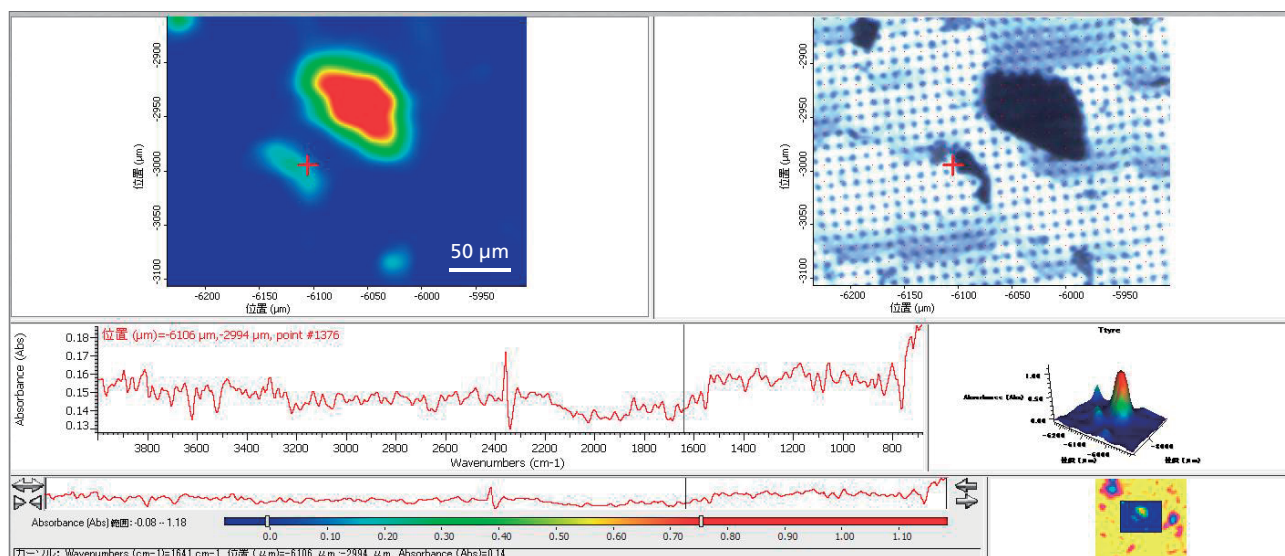


図4 数十μmのサイズのタイヤトレッド粒子の顕微鏡画像および透過法によるIRスペクトル

③YCALOSによる同定定量

FTIRによるスペクトル同定は、一般的にマイクロプラスチックに対してはHit Quality Index (HQI) を指標として行われることが多い。しかし、環境中に存在するマイクロプラスチックやエラストマー粒子は、経時的な劣化によりカルボニル基に起因する新たな吸収ピークが現れたり、共存する夾雑物質由来のピークが重畳することにより、誤同定が生じやすいという問題がある。このため、HQIによる定量的な指標に加え、対象物質に特有な吸収帯（キーバンド）の有無やスペクトル形状を目視で確認する二重の同定プロセスが必要となる。このような煩雑な作業を軽減するため、本研究では、従来マイクロプラスチックの自動同定を目的として開発したExcelベースのマクロプログラム「YCALOS (You CAn LOk for microplasticS)」をエラストマー粒子の同定に適用した。YCALOSは、顕微FTIRによるイメージング測定またはスポット測定で得られたIRスペクトルに対し、ポリマー特有のキーバンドの存在、強度比、スペクトル形状などを基準として、標準スペクトルとの類似度を計算し、ユーザーが設定する同定精度に基づき対象粒子の分類およびコンター図の作成を可能とするものである。YCALOSを用いた環境試料中のMPsの同定結果は、従来のHQIに基づく機器付属ソフトウェアによる同定結果と比較して、検出粒子数が1~5倍多いという結果が得られており、その有効性が確認されている^[9]。本研究における分析では、顕微FTIRイメージングにより取得した測定データをCSV形式に変換した後、これを前述のリファレンススペクトルと共にYCALOSに入力し、各エラストマーのコンター図を生成した。得られたコンター図をImageJソフトウェアにより解析し、粒子数および粒径分布を定量化した。また、YCALOSによる同定では分類されず、黒色でかつ明瞭な吸収ピークを持たない粒子が一部確認された。これらの粒子はいずれも透過スペクトルのベースラインが0.1以上に上昇しており、TRWPs由来の高濃度カーボンブラックによる光吸収あるいは厚さによる飽和現象が要因であると推定された。これを検証するため、当該粒子について顕微FTIRのATR法によるスペクトル測定を実施したところ、これらはTRWPsもしくは厚さの影響を受けたエラストマー粒子であることが確認された。

なお、SBRに関しては、特徴的なキーバンドが緩やかで広域にわたるため、YCALOSによる同定のみによる精度が低下する可能性があった。このため、SBRの同定に関しては、YCALOSに加えてFTIR装置付属の標準ソフトウェアも併用した。

以上の結果から、本研究における20 μm以上のエラストマー粒子の同定は、以下の二段階のプロセスにより実施し

た。まず、顕微FTIRイメージング測定結果に基づき、YCALOSおよび機器付属ソフトを用いて、TRWPsとIIRを除く8種類のエラストマー粒子およびベースライン上昇が認められるTRWPs候補粒子の合計9種類のコンター図を作成し、粒子数および粒子サイズを評価した。次に、TRWPs候補粒子に対してはATR法による再測定を行い、そのIRスペクトルに基づいて最終的なエラストマー種の同定を実施した。

④東京湾底質への適用

本分析手法を東京湾中央部付近の底質表層試料に適用した結果、図5に示すように、 1.70×10^5 個/g乾燥重量のエラストマー粒子が検出された。粒子組成の内訳は、NR+NBRが63.1 %と最も高く、次いでIIRが14.8 %、SBRが10.7 %であり、これら3種で全体の88.6 %を占めた。特に、IIRおよびSBR、次いでEPDMが合成ゴムの中で高い割合を示した点は、国内における合成ゴムの出荷実績^[10]と類似した傾向を示していた。一方、TRWPsの推定濃度は全体の9.8%を占める結果となった。東京湾の底質中におけるTRWPsおよびエラストマー粒子の濃度や組成に関する先行研究は極めて限られているため、今回の分析結果と既存の報告との直接的な比較は困難である。そこで、今回の粒子数濃度および粒子の短径・長径に加え、厚みを20 μmと仮定し、各粒子の体積および既知の比重から重量換算を行い、琵琶湖および淀川の底質中におけるPy-GC/MSによる結果^[11]との比較を試みた。その結果、今回推定された全エラストマーの濃度は9,860 μg/g乾燥重量となり、Py-GC/MSによるTRWPs濃度最大値(4,600 μg/g乾燥重量)および平均値(770 μg/g乾燥重量)を上回った。また、TRWPs単独の推定濃度は1,770 μg/g乾燥重量であり、既往の報告の濃度範囲内に収まっていた。本分析法ではTRWPsに限定せず、各種エラストマーを網羅的に対象としているため、全エラストマー濃度は既往研究より高濃度を示したが、TRWPsに限った場合には既往と整合的な結果が得られた。このことから、本手法は既存研究との整合性を保ちつつ、より包括的な情報取得が可能であることが示唆された。また、仮にこれが正しい場合、TRWPs由来以外と考えられるカーボンブラック濃度の低いエラストマーが高濃度で存在し、Py-GC/MSによるTRWPs推定値に正の誤差を与える可能性が考えられた。

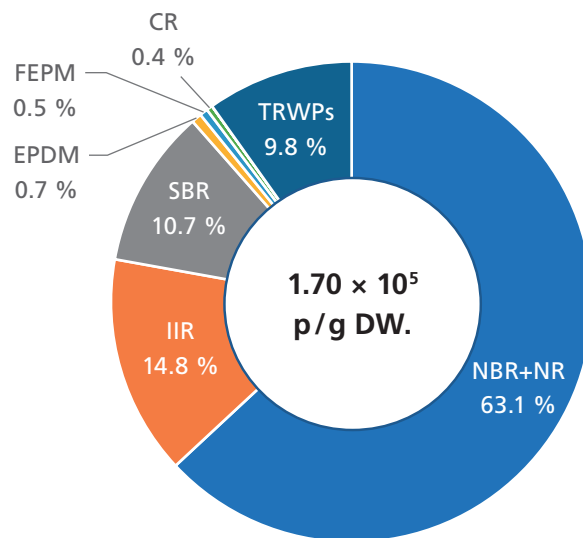


図5 東京湾 湾央付近の底質中エラストマー粒子濃度とその組成分析結果

さらに、図6に示すように、本手法により得られた粒径分布から、エラストマー粒子のミディアン径は45.8 μm であり、これは多くの先行研究における対象粒子よりも著しく小さいことが明らかとなった。今後、同一試料に対して

Py-GC/MSと本手法による比較分析を行うことで、両手法の適用限界や補完性についての知見が得られると期待される。

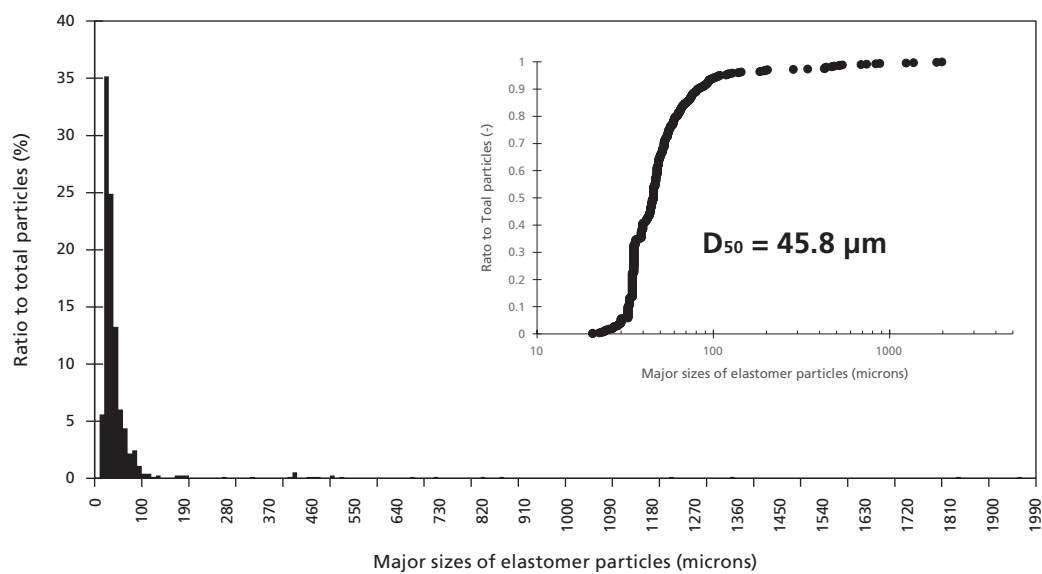


図6 東京湾 湾央付近の底質中エラストマーの粒径分布

3. おわりに

本研究で提案した分析手法は、顕微FTIRの透過法を用いて微小なエラストマー粒子を同定・定量するという点で、従来の分析手法や常識とは異なるアプローチである。特に、黒色粒子においては透過法の適用が困難であるとされてきたが、今回の東京湾底質試料の測定においては、全検出粒子のうち90 %以上の黒色粒子が透過法による分析に成功した。

この理由として、顕微鏡観察により確認された通り、底質中の黒色粒子は灰色に見えるほど厚さが薄く、可視光および赤外線が透過可能な状態で存在していたことが挙げられる。一方で、降雨時の道路排水由来の試料のように、球状で厚みのある粒子が多数含まれる可能性が否定できない場合には、透過法による測定が困難となる可能性も否定できない。

加えて、本手法の運用には、高精度かつ対象エラストマーに対応したスペクトルライブラリおよび信頼性の高い同定アルゴリズムを備えたソフトウェアが不可欠である。しかしながら、本手法は前処理および測定手順が比較的簡便であることから、水環境試料に限らず、大気環境試料への展開が期待されるという利点も有している。

今後は、本手法を下水、道路塵埃、底質、生物体内試料といった水環境試料のみならず、大気浮遊粒子等への適用も進める予定である。これにより、本手法の適用限界や課題を明らかにしつつ、必要に応じて手法の改良を行うことで、環境中のエラストマー粒子の包括的な分析手法として確立を目指す予定である。

参考文献

- [1] Scholz, N.L., Myers, M.S., McCarthy, S.G., Labenia, J.S., McIntyre, J.K., Ylitalo, G.M., Rhodes, L.D., Laetz, C.A., Stehr, C.M., French, B.L., McMillan, B., Wilson, D., Reed, L., Lynch, K.D., Damm, S., Davis, J.W., Collier, T.K., Recurrent Die-Offs of Adult Coho Salmon Returning to Spawn in Puget Sound Lowland Urban Streams, *PLoS ONE*, 2011, 6, e2803.
- [2] Tian, Z., Zhao, H., Peter, K.T., Gonzale, M., Wetzel, J., Wu, C., Hu, X., Prat, J., Mudrock, E., Hettinger R., Cortina, A.E., Ghosh Biswas, R.G., Kock, F.V.C., Soong, R., Jenne, A., Bowen Du, B., Hou, F., He, H., Lundeen, R., Gilbreath, A., Sutton, R., Scholz, N.L., Davis, J.W., Dodd, M.C., Simpson, A., McIntyre, J.K., Kolodziej, E.P., A ubiquitous tire rubber-derived chemical induces acute mortality in coho salmon, 2020, *Science*, 371, 185-189.
- [3] 山本可那子, 古米弘明, タイやライブラリを導入したATR-FTIR分析による黒色マイクロプラスチックの同定法の検討, 土木学会論文集G, 2022, 78, III-349-III-358.
- [4] ISO, 2017b. ISO/TS 20596:2017b. Rubber-Determination of Mass Concentration of Tire and road Wear Particles (TRWP) in Soil and Sediments – Pyrolysis-GC-MS Method (Switzerland).
- [5] Jeong, S., Ryu, H., Kim, H., Shin, H., Kwon, J.T., Lee, M.G., Lee, J., Hong, J., Kim, Y., Quantification of tire wear particles in road dust based on synthetic/natural rubber ratio using pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry across diverse tire types, 2024, *STOTEN*, 942, 173796.
- [6] Rauert, C., Rødland, E.S., Okoffo, E.D., Reid, M.J., Meland, S., Thomas, K.V., Challenges with Quantifying Tire Road Wear Particles: Recognizing the Need for Further Refinement of the ISO Technical Specification, 2021, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 8, 231-236.
- [7] Kameda, Y., Yamada, N., Fujita, E., Source- and polymer-specific size distributions of fine microplastics in surface water in an urban river, 2021, *Environ. Pollut.*, 284, 117516.
- [8] 日本工業規格 (JIS) 2018. K6230ゴムー赤外分光分析法によるゴムの種類の同定. <https://kikakurui.com/k6/K6230-2018-01.html>. (2025年7月時点)
- [9] 埴 慎悟, 亀田 豊, 藤田恵美子, 環境中マイクロプラスチック分析に対応した自動同定定量プログラムの開発, 2022, 第56回日本水環境学会年會講演発表集, 460.
- [10] 一般社団法人日本ゴム工業会 (JRMA), ゴム製品に関する統計 <https://www.rubber.or.jp/page3.html?id=6> (2025年7月時点)
- [11] Unice, K.M., Kreider, M.K., Panko, J.M., Comparison of Tire and Road Wear Particles Concentrations in Sediment for Watersheds in France, Japan, and the United States by Quantitative Pyrolysis GC/MS Analysis, 2013, *Environ. Sci. Technol.*, 47, 8138-8147.

IRSpirit-ZXについて

分析計測事業部スペクトロビジネスユニット

黒木 彩斗

1. はじめに

2023年12月にコンパクトFTIRのIRSpirit後継機であるIRSpirit-Xシリーズを発売しました。IRSpirit-Xシリーズは、フットプリントがA3サイズ(420×297 mm)以下、重さ8.5 kgと当社FTIRで最も小型で軽量のモデルであり、小型FTIRとしてクラス最高レベルの高感度(IRSpirit-TXとKBr窓板の組み合わせではS/N 37,000:1)を実現しています。また、FTIR付属品(自社及び市販の付属品)を多数搭載可能な上位機種と同じ幅の試料室を備えているため、小型でありながら拡張性高い測定が可能です。

IRSpirit-Xシリーズには、対話形式で一連の分析をナビゲートするプログラム「IR Pilot」や、測定したスペクトルと測定事例を照らし合わせることで、改善策を提案する「スペクトルアドバイザー」機能を標準装備しており、分析者の業務を強力にサポートします。さらに、消耗品以外の部品すべてを10年間保証します(部品交換には別途作業費が発生します)。

IRSpirit-Xシリーズは、検出器や耐湿性能の違いでIRSpirit-TX、IRSpirit-LX、IRSpirit-ZXの3モデルを用意して

います。IRSpirit-TX、IRSpirit-LXは検出器の種類が異なります。検出器の違いについては、FTIR TALK LETTER Vol. 31をご参照ください。

これに加えて、ビームスプリッターにZnSe(セレン化亜鉛)を採用したIRSpirit-ZXを新たに追加しました。IRSpirit-ZXの大きな特長として、高温多湿環境での使用を想定した高耐湿モデルであることが挙げられます。IRSpirit-TXとIRSpirit-LXのビームスプリッターとして採用しているKBr(臭化カリウム)と異なり、ZnSe(セレン化亜鉛)は潮解性がほとんどありません。そのため、IRSpirit-ZXをご使用の場合、除湿剤の交換忘れによる性能劣化の心配はありません(ただし、環境中の腐食成分とZnSeが反応し、透過率が低下することがあるため、これを物理的に吸着するシリカゲルを3か月に1回の頻度で交換する必要があります)。ビームスプリッターや検出器、窓板を幅広いラインナップから選択できることにより、これまで以上に、設置環境や測定目的に合わせてご使用いただけるようになりました。IRSpirit-Xシリーズの各モデルの仕様は以下に示します。

表1 IRSpirit-Xシリーズの比較

	IRSpirit-TX	IRSpirit-LX	IRSpirit-ZX
ビームスプリッター	KBr	KBr	ZnSe
検出器	DLATGS	LiTaO ₃	DLATGS
窓板	KBr or KRS-5	KBr or KRS-5	KRS-5
波数範囲	7,800 ~ 350 cm ⁻¹	7,800 ~ 350 cm ⁻¹	6,000 ~ 550 cm ⁻¹

2. ZnSeについて

ここでは、IRSpirit-ZXでビームスプリッターとして採用しているZnSe(セレン化亜鉛)という材料についてお話をします。ZnSeは光学アプリケーションで一般的に使用される材料です。赤外領域において優れた透過率を持つため、一般的に、サーモグラフィ、CO₂レーザー用窓板、赤外領域のレンズやプリズムに使用されています。ZnSeはKBrと比較して、赤外

光の透過波数範囲は狭くなりますが、潮解性がほとんどないことが大きな特徴です。潮解とは、大気中の水蒸気が粒子表面で凝縮し、粒子が表面から溶解し水溶液状態になる現象です。IRSpirit-ZX以外のモデルでは、潮解性の高いKBr製のビームスプリッターを使用しています。

ここで、KBr製の窓板を用いて、潮解による影響を見てみます。温度40℃湿度70%の高温多湿環境下で2週間放置した時のKBr製の窓板の様子を図1に示します。本来透明なKBr製の窓板が白く曇っていることが分かります。これがKBrの潮解です。図2に通常のKBr窓板と潮解したKBr窓板の透過率の違いを示します。潮解すると、図2に示すように赤外光の透過率（特に高波数側）が低下します。

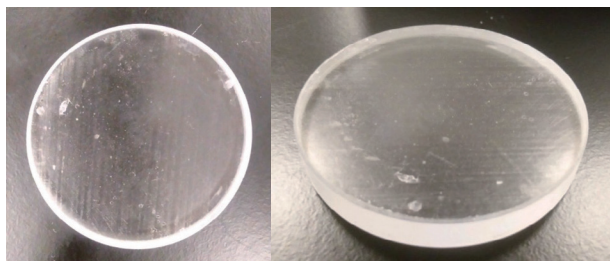


図1 潮解したKBr結晶

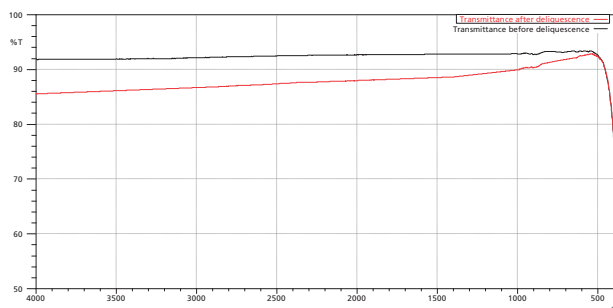


図2 潮解前後のKBr窓板の透過率
(黒線：通常のKBr窓板 赤線：潮解したKBr窓板)

次に、同様の環境下で、KBr製のビームスプリッターを放置した時の700 cm⁻¹および4,000 cm⁻¹における赤外強度（パワースペクトル）の1週間毎の変化を図3に示します。図3から、低波数側（700 cm⁻¹）よりも高波数側（4,000 cm⁻¹）の方が赤外強度の変化が大きく、高波数側の方が潮解による影響を強く受けやすいことが分かります。赤外強度の変化の原因は潮解が進んだKBr結晶表面で赤外光が散乱するためです。高波数側の方が散乱の影響を受けやすいため、赤外強度の変化は大きくなります。このようにKBr製のビームスプリッターを高温多湿環境下で放置するほど、赤外強度が悪化し、測定精度に影響します。ZnSeの場合、このような潮解は起こりません。

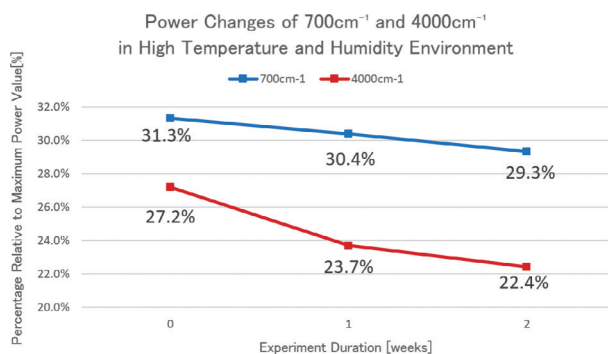


図3 高温多湿環境実験時の700 cm⁻¹と4000 cm⁻¹における赤外強度の変化

一方で、表1で示したようにKBrとZnSeでは、透過波数範囲が異なります。図4に当社で採用しているKBrとZnSeの透過率の比較を示します。ZnSeと比較し、KBrは透過波数範囲が広いことが分かります。そのため、広い波数範囲が不要で耐湿性を重視される場合はIRSpirit-ZXをお勧めします。

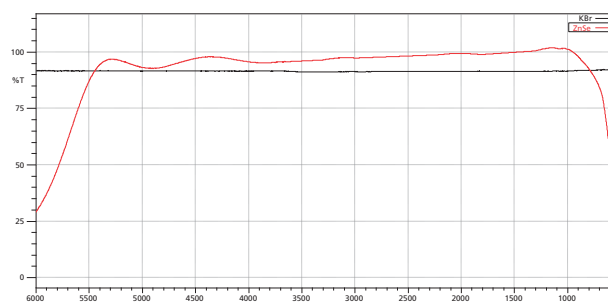


図4 KBrとZnSeの透過率
(黒線：KBr、赤線：ZnSe)

3. 実測データにおける相違

最後に、同一サンプルを使用して、透過測定を行い、IRSpirit-TXとIRSpirit-ZXの測定データの違いを見ていきます。測定試料には、市販のプラスチックバッグ（材料：ポリエチレン）を使用し、IRSpirit専用のATR付属品であるQATR-Sを用いて、1回反射ATR法により測定しました。プラスチックの外観写真を図5に示します。

測定条件を表2に測定結果を図6、図7に示します。



図5 プラスチックバッグの外観

表2 測定条件

装置	IRSpirit-TX / IRSpirit-ZX
窓板	KRS-5
分解	4.0 cm ⁻¹
積算回数	20回
アポダイズ関数	Square-Triangle
付属品	QATR-S (プリズム：ダイヤモンド)

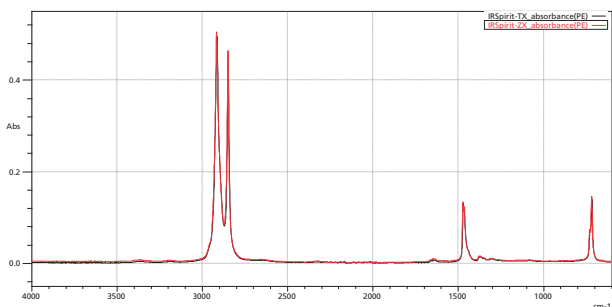


図6 プラスチックバッグのATRスペクトル
(黒線：IRSpirit-TX、赤線：IRSpirit-ZX)

図6を見ると、両モデルともにポリエチレンの吸収ピークが確認できており、大きな違いは見られません。そこで、大気中の水蒸気や二酸化炭素の影響のない波数範囲 (1,200 ~ 600 cm⁻¹) に限定し、図7に拡大した結果を示します。

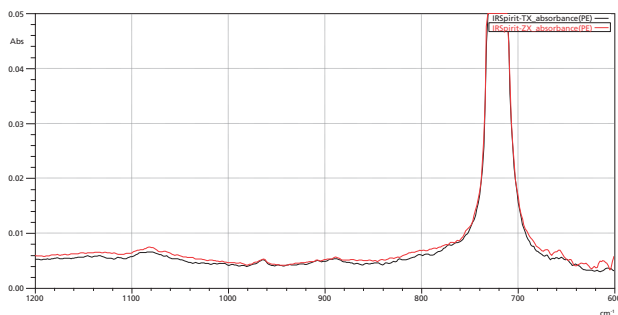


図7 図6の1,200 cm⁻¹ ~ 600 cm⁻¹の拡大図
(黒線：IRSpirit-TX、赤線：IRSpirit-ZX)

図7でも大きな違いは見られませんが、IRSpirit-ZXに関して、低波数側 (700 ~ 600 cm⁻¹) では、ノイズが大きく見えていることが分かります。これは、IRSpirit-ZXのカットオフ波数が550 cm⁻¹であるため、700 ~ 600 cm⁻¹の波数範囲ではパワーが低く、吸光度波形にノイズが大きく表れているためです。カットオフ波数以外の波数領域では、両モデルともに同程度の定性性能をもつことが分かります。

4. まとめ

本稿では、当社の新製品IRSpirit-Xシリーズの新モデルIRSpirit-ZXの特徴や他モデルとの相違点をご紹介します。IRSpirit-ZXの特徴として、高温多湿環境下でも安心してご使用いただけることや、高感度であることが挙げられます。本稿が、IRSpirit-Xシリーズのモデル選択の一助になれば幸いです。今回紹介しましたIRSpirit-ZXをぜひご活用ください。

赤外スペクトル解析のポイント ーカルボニル編（後編）ー

分析計測事業部 Solutions COE

丹下 祥之

1. はじめに

前号（FTIR TALK LETTER Vol.44）では、カルボニル基を有するいくつかの分子のC=伸縮振動のピーク位置について解説しました。カルボニル基の隣接位の構造や原子によってC=O伸縮振動に由来したピークはシフトしますが、そのピークシフトの原因として、隣接位構造の質量、結合角、

誘起効果、共鳴効果をご紹介しました。

今回は、カルボニル編（後編）として、C=O伸縮振動以外のピークも活用した赤外スペクトル解析の方法を解説します。

2. 赤外スペクトルによるカルボニルの分類

図1にカルボニル基を持つ化合物の赤外スペクトルの主なピーク位置と分類方法の例を示します。C=O伸縮振動由来の1,780～1,650 cm⁻¹のピークを持つ以外にいくつかの

特徴的なピークの有無を確認することで、カルボン酸、エステル、ケトン、アルデヒドの分類が可能です。

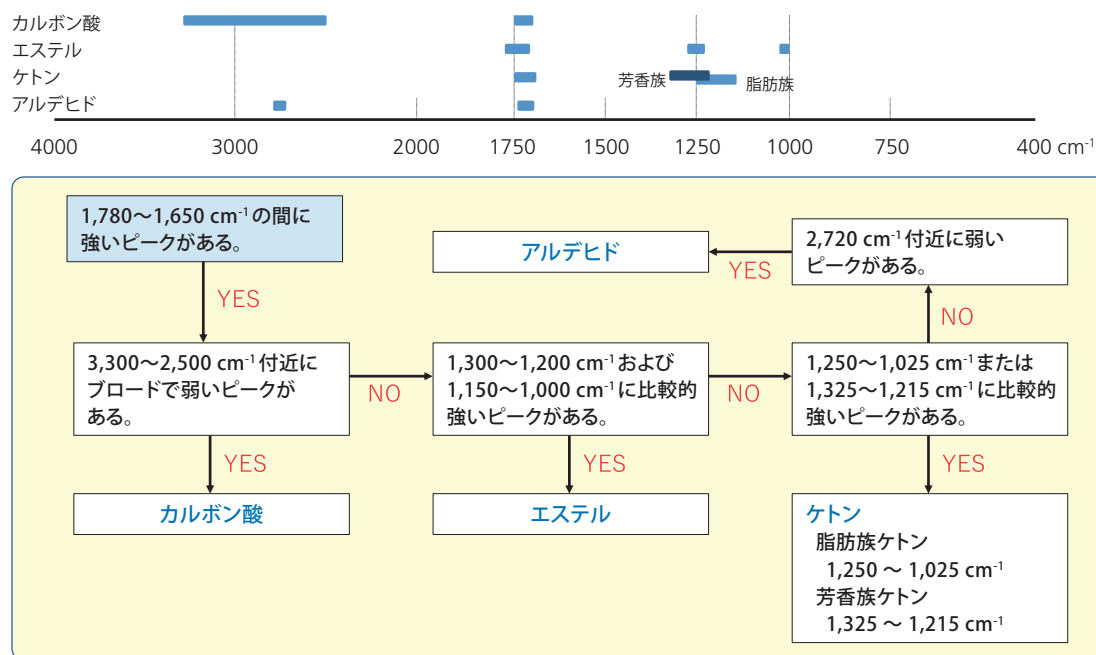


図1 カルボニルの赤外スペクトルピーク位置と分類フローチャート

① カルボン酸の判別 3,300 ~ 2,500 cm⁻¹のブロードな弱いピーク

カルボン酸に存在する水酸基は、別のカルボン酸のカルボニル基と水素結合してリングダイマーを形成します。OHの結合性が弱まるため、本来3,500 cm⁻¹を中心に現れるブロードなOH伸縮振動が、低波数側により大きく広がり、3,300 ~ 2,500 cm⁻¹のブロードなピークとなります。また、

カルボニル基は隣接位した官能基の影響によってピーク位置がシフトします。カルボニル基と大きく低波数側にブロードにシフトした水酸基によってカルボン酸の存在を確認することができます。

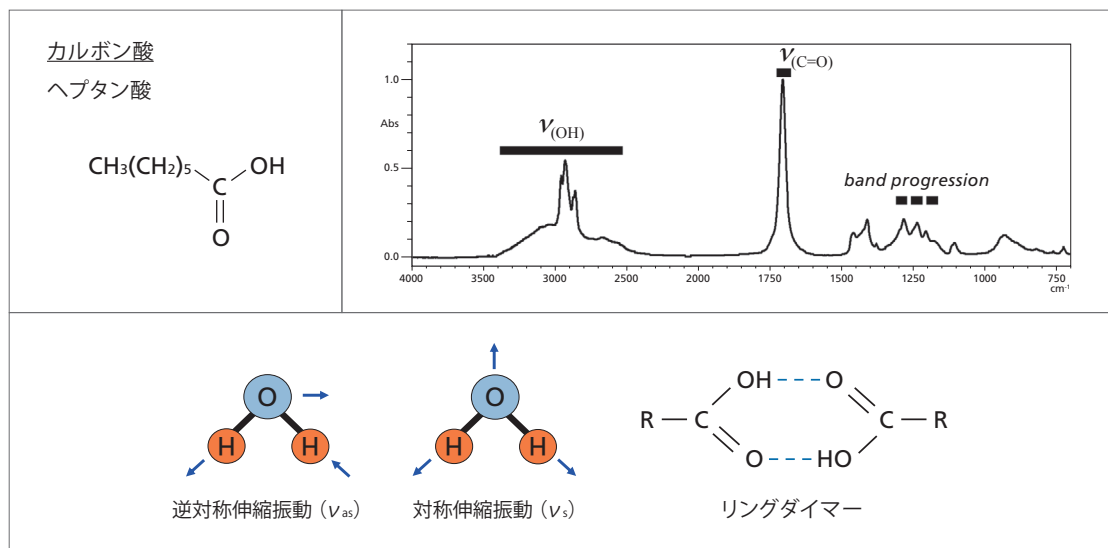


図2 ヘプタン酸の赤外スペクトルと3,300 ~ 2,500 cm⁻¹のブロードな弱いピークの帰属

固体の脂肪酸は、1,350 ~ 1,180 cm⁻¹に等間隔の弱いピークが現れる特徴があります。これはband progressionと呼ばれることもあり、メチレン鎖の長さ推定に用いることができます。(CH₂)_nのnが偶数のときは、n/2本、奇数のときは(n+1)/2本現れます^{[1][2]}。図3にステアリン酸とラウリン酸の赤外スペクトルを示します。なお、band progressionは小さなピークであり、相対的にわかりやすく表示するため、

図3の縦軸は透過率表示にしています。ステアリン酸はn=16なので8本、ラウリン酸はn=10なので5本のband progressionが確認できます。band progressionはカルボン酸のみならず、カルボン酸塩、直鎖脂肪酸エステル、直鎖脂肪族アミドなどにもみられる現象です。しかし、現在は同様の分析目的でガスクロマトグラフ(GC)を用いることも多くなりました。

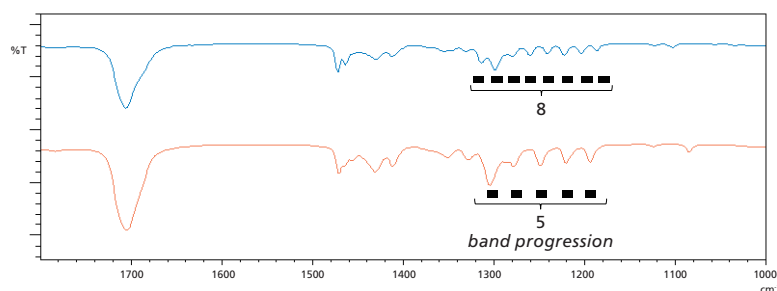


図3 ステアリン酸(青)とラウリン酸(橙)の赤外スペクトル(透過率表示)

② エステルの判別 1,300 ~ 1,200 cm⁻¹および1,150 ~ 1,000 cm⁻¹の比較的強いピーク

エステル中に存在するC-O-C伸縮振動はこの波数域に強い2本のピークとして現れます。高波数側はC-O-C逆対称伸縮振動、低波数側はC-O-C対称伸縮振動です。特にC-O-C逆

対称伸縮振動由来のピークはC=O伸縮振動由来のピークに準ずる強度で現れるため、他のカルボニル化合物との判別に役立ちます。

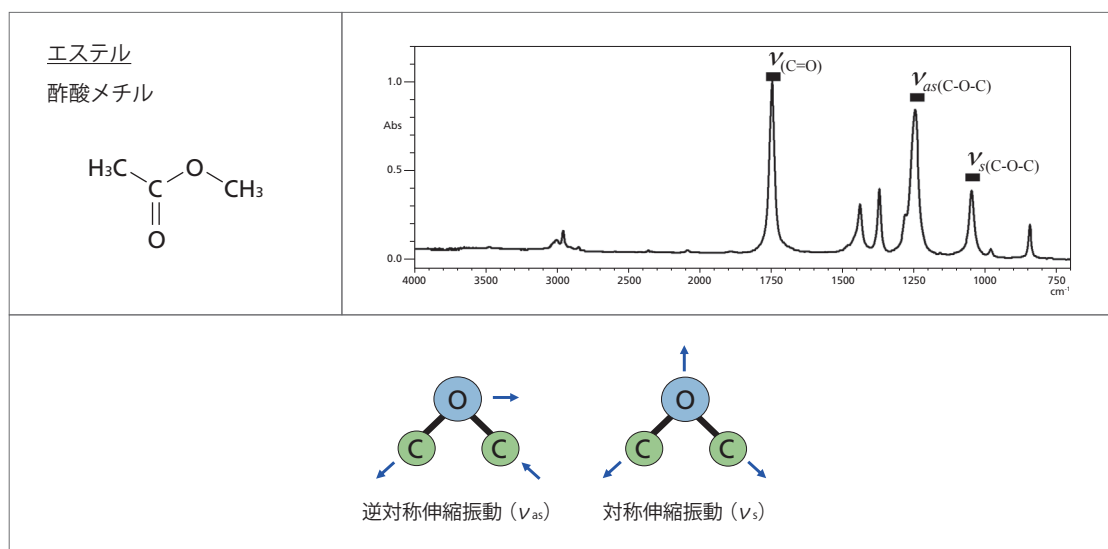


図4 酢酸メチルの赤外スペクトルと1,300 ~ 1,200 cm^{-1} および1,150 ~ 1,000 cm^{-1} の比較的強いピークの帰属

③ ケトンの判別 1,250 ~ 1,025 cm^{-1} または1,325 ~ 1,215 cm^{-1} の比較的強いピーク

ケトンの判別に用いることのできるこの波数帯のピークは C-C-C 逆対称伸縮振動に帰属されます。脂肪族ケトンの場合には1,250 ~ 1,025 cm^{-1} にピークが現れ、芳香族ケトンの場合は1,325 ~ 1,215 cm^{-1} にピークが現れます。芳香族ケトンの

場合は、フェニル基とカルボニル基の間で共役系（二重結合と単結合の連続的なつながり）が存在し、C-C-C の結合性が強められるため、脂肪族ケトンよりも高波数にピークがシフトします。

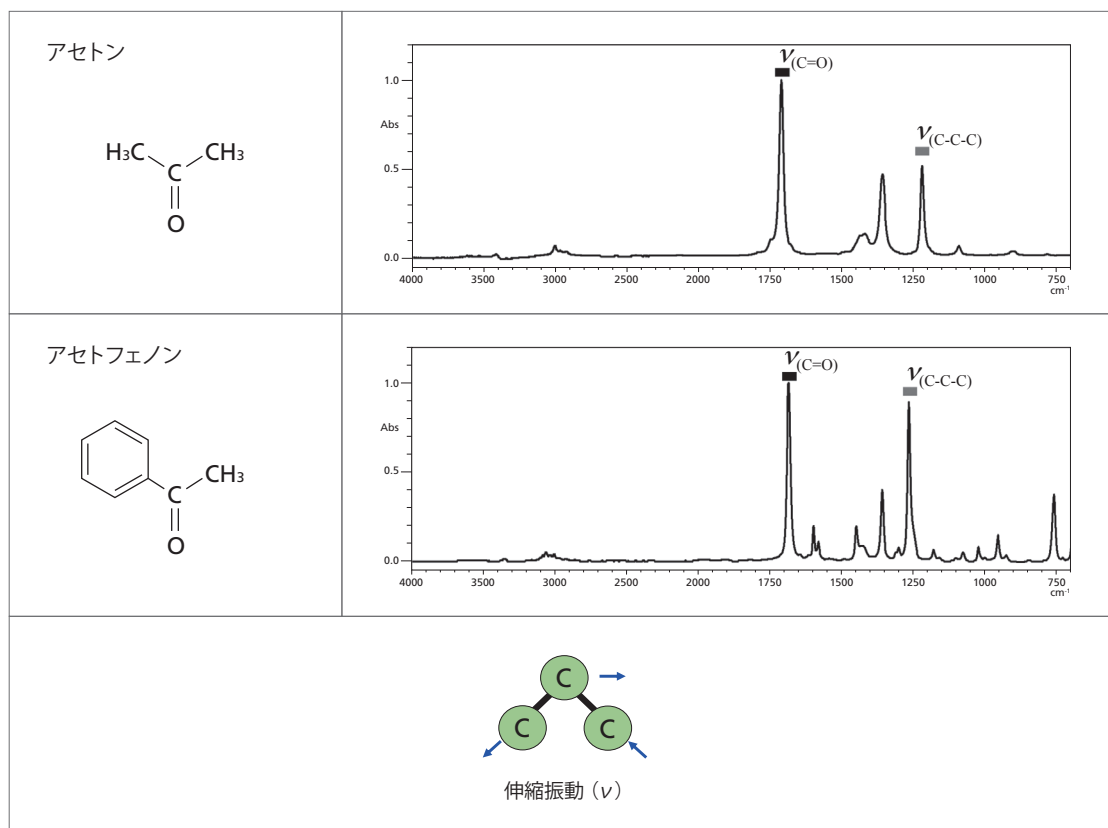


図5 アセトフェノンとアセトンの赤外スペクトルの比較と1,250 ~ 1,025 cm^{-1} または1,325 ~ 1,215 cm^{-1} の比較的強いピークの帰属

④ アルデヒドの判別 2,720 cm⁻¹付近の弱いピーク

アルデヒドの判別に用いることのできるこの波数帯はフェルミ共鳴によって生じたピークです。フェルミ共鳴とは、ある分子振動の結合音や倍音が別の分子振動の基音（≒基準振動）と近いときに、2つの振動が共鳴し、本来1つの基準振動がみられるところ、2つのピークに分裂する現象のことを言います^[3]。理論上は基準振動の波数位置を等分する位置にピークが分裂します。アルデヒドの場合、CHはさみ振動（1,400

cm⁻¹）の倍音とCH伸縮振動が2,800 cm⁻¹でほぼ等しい波数に現れます。そこでフェルミ共鳴が生じることで2つのピークへ分裂します。2,800 cm⁻¹を等分ではないものの特徴的な2,820 cm⁻¹と2,720 cm⁻¹の2つのピークが確認できます。アセトアルデヒドの赤外スペクトルとフェルミ共鳴を説明したエネルギー図を図6に示します。

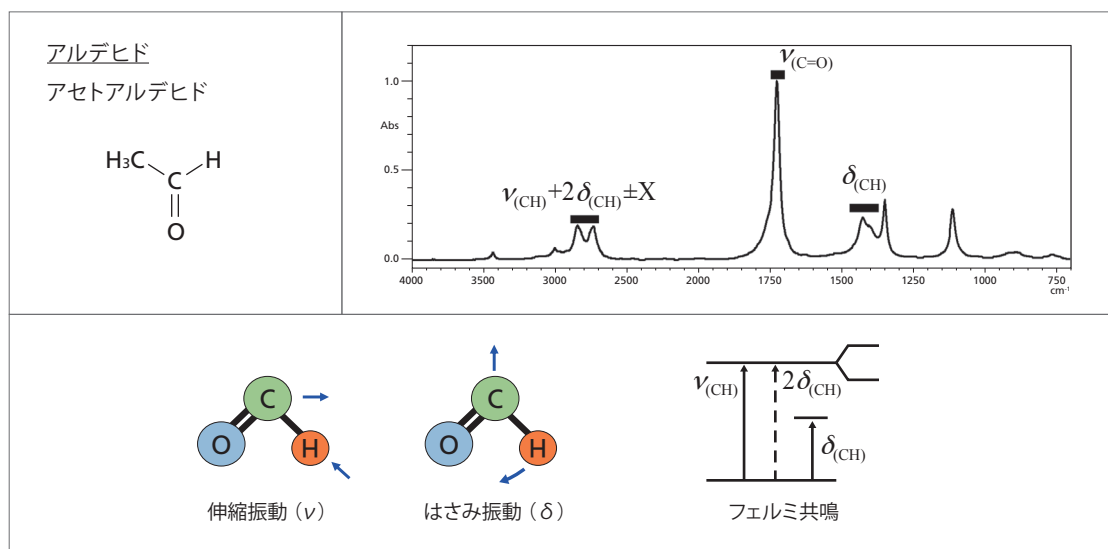


図6 アセトアルデヒドの赤外スペクトルと2,720 cm⁻¹付近の弱いピークの帰属

3. 応用編

カーボンニュートラルな燃料としてすでに実用化されているものとしてFAME (Fatty Acid Methyl Ester、脂肪酸メチルエステル) があります。廃食油を軽油に混合し燃料に転用する例がありますが、廃食油のままでは粘性が高く既存のエンジンではトラブルの原因になります。そこで、触媒に反応させてメチルエステル化し、FAMEとして軽油に添加します。

軽油に添加されたFAMEの定量には、C=O伸縮振動によるピーク高さが用いられます。軽油は飽和炭化水素が主成分なので、C=O伸縮振動によるピークは主成分の妨害を受けず、FAMEの濃度に応じて大きくなります。図7にFAME37 (FAMEの標準品) の赤外スペクトルを示します。C=O伸縮振動である1,750 cm⁻¹付近に強いピークを確認できました。

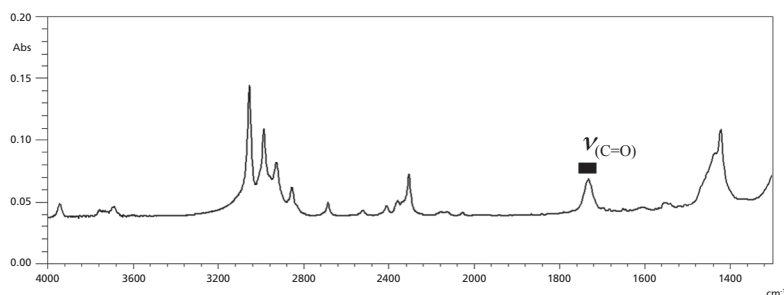


図7 FAME37標準液の赤外スペクトル（溶媒ジクロロエタン）

FTIRを用いたFAMEの定量分析の詳細はアプリケーションニュース No.A600「FTIRによる軽油中のFAME（脂肪酸メチルエステル）の定量分析」で紹介していますので、こちらも合わせてご覧ください。

4. まとめ

今回はカルボニル基を有するいくつかの分子の判別方法について解説しました。

- カルボン酸はOH伸縮振動に由来する $3,300 \sim 2,500 \text{ cm}^{-1}$ のブロードな弱いピークに注目する。
- エステルはC-O-C伸縮振動に由来する $1,300 \sim 1,200 \text{ cm}^{-1}$ および $1,150 \sim 1,000 \text{ cm}^{-1}$ の比較的強いピークに注目する。
- ケトン $\text{C}=\text{O}$ はC-C-C逆対称伸縮振動に由来する $1,250 \sim 1,025 \text{ cm}^{-1}$ または $1,325 \sim 1,215 \text{ cm}^{-1}$ の比較的強いピークに注目する。
- アルデヒドは $2,720 \text{ cm}^{-1}$ 付近の弱いピークに注目する。
これはCH伸縮振動とCH変角振動の倍音がフェルミ共鳴することで生じたピークである。

そのほか、カルボン酸のメチレン基の数に応じた複数のピーク（band progression）や環境へ配慮した非化石燃料のFAMEの赤外スペクトルを紹介しました。

今回は、カルボニル基を有する分子の中でもより特徴的なアミドについて赤外スペクトルの実践的な解析方法をご紹介します。

参考文献

- [1] 田中誠之, 寺前紀夫, 「赤外分光法」, 共立出版 (1993)
- [2] 古川行夫, 「赤外分光法」, 講談社サイエンティフィック (2018)
- [3] Larkin P.J. Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation, Elsevier (2011)

表紙写真協力

株式会社 開化堂（京都市下京区）

文明開化の明治8年（1875年）、開化堂は英国から輸入されるようになった鋳力（ブリキ）を使い、丸罐製造の草分けとして京都で創業しました。以来、一貫した手づくりで茶筒を作り続け、本年、創業150周年を迎えられました。表紙の茶筒は、90年代に発売された銅とブリキの150周年復刻商品です。

当社も同じく、本年は創業150周年。同じ京都に長く息づく企業として、ご縁を感じます。

新オプション

赤外顕微鏡 AIMsight & 赤外ラマン顕微鏡 AIRsight マイクロプラスチック分析をもっと速く・正確に — 粒子の質量・体積までわかる —

粒子解析プログラム

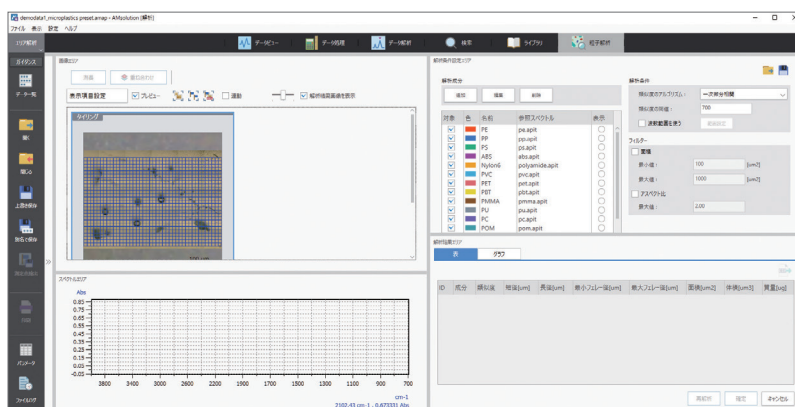
多粒子のサイズ、質量、体積などを一括計測し、グラフでの可視化も簡単

赤外顕微鏡 AIMsight および 赤外ラマン顕微鏡 AIRsight 用ソフトウェア AMSolution に粒子解析プログラムを追加することによって、マッピング測定*1で得たケミカルイメージから、粒子一つ一つの定性や、長径／短径／質量*2／体積*2等を算出することができます。また、これらの統計情報を簡単に表示することができます。AMSolution Analysis ソフトウェアの操作感はそのままだに「粒子解析」タブからプログラムを使用でき、マイクロプラスチックの分析や異物分析など、様々な分析に活用していただけます。

*1 オプションの高速マッピングプログラムが別途必要です。

*2 質量と体積は、以下の論文にある理論式（(1) 式 $\log_{10}(M)=b \cdot \log_{10}(S)+a$ ）に基づき計算されます。この理論式はマイクロプラスチックのみを対象としています。なお、質量の妥当性について当社は保証できません。

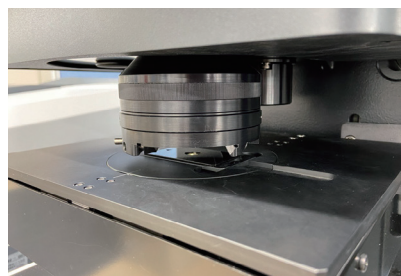
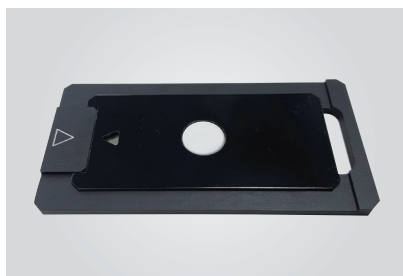
Tomoya Kataoka, Yota Iga, Rifqi Ahmad Baihaqi, et al. Geometric relationship between the projected surface area and mass of a plastic particle. Water Research. 2024;261:122061.



PF (Particle Filter) ホルダ

メンブレンフィルターを平坦に保持することで表面にピントが合いやすくなり、粒子解析精度が向上

PFホルダを用いることによって、マイクロプラスチック分析で用いられるメンブレンフィルター（PTFEやステンレス（SUS））を挟んで固定し、乾燥時のよれを防止することで、表面を平坦に保持して測定が行えます。



本文書に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。
なお、本文中では「TM」、「®」を明記していません。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1

製品情報



価格お問合せ

