

有機組成分析法

[前処理技術と分離方法を中心として]

(株)東レリサーチセンター

有機分析化学研究部

八嶋 博

1. 有機組成分析とは

今日、工業製品の大半は有機工業材料で作られており、無機あるいは天然材料から作られるものでも添加剤などなんらかの形で有機工業材料が関与しないものは皆無といってよいであろう。表1に代表的な分析対象試料と、添加剤をリストアップしたが、各種プラスチックスや繊維などの主要材料から、組成の複雑な塗料、トナー類、メッキ液やエッチング液等の水溶性試料に至るまでその種類は極めて広く、液晶、感光性材料など高い機能性を有した新規材料の開発も盛んである。添加剤も目的に応じて数多くのものが使用されいるが、これらはごく少量で優れた効果を発揮するのが特徴で、含有量が%以下からppmレベルと微量である。有機工業製品の特徴として、単一材料のみで構成されることはあるが、主剤、添加剤とも複数の成分が混合されるケースが多いことが挙げられる。一例として、ヘアリンスの処方例を表2に示すが、このように複雑な有機工業製品の個々の構成成分の内容を明らかにし全体の組成を決定する分析を「有機組成分析」と呼んでいる。有機化合物は無機物に比べて化合物の種類が極めて多く、構造も複雑であるため、定量分析よりむしろ定性分析の方が難しい。定性手段として、赤外、NMR、MSなどのスペクトルを利用するが、正確で、詳細な結果を出すためには、混合物からいかにして各構成成分を純粋に単離するかが重要なポイントになる。ここでは、そのための前処理技術とクロマト分離方法を中心に実例を交えて紹介する。

2. 有機分析機器の進歩

有機分析を遂行するにあたっては前処理から分離、同定に至るまで様々な分析機器をしようしなければならない。図1に東レリサーチセンター有機分析化学研究部における機器の更新の様子を示すが、ここ10年はどの間にいくつかの画期的な進歩があった。

(1) スペクトル関係でのフーリエ変換(FT)化

赤外分光光度計と核磁気共鳴装置のFT化は革命的な高感度化を実現し、IRでは顕微赤外とGC

表-1 代表的な分析試料と添加剤

試料
・プラスチックス・フィルム・繊維・ゴム・FRP
・接着剤・粘着剤・塗料・ペースト
・燃料・潤滑油・绝缘油・ワックス・油脂
・トナー・インク・合成紙・感熱紙・感圧紙
・メッキ液・エッチング液・洗浄剤・不凍液
・液晶・感光性樹脂・フォトレジスト・磁気記録材料
添加剤
・溶剤・可塑剤・難燃剤・滑剤・離型剤
・酸化防止剤・紫外線吸収剤・防錆剤・防かび剤
・重合開始剤・重合禁止剤・架橋剤・硬化剤
・カップリング剤・発泡剤
・界面活性剤・帯電防止剤・分散剤・防曇剤・消泡剤
・粘着付与剤・増粘剤・導電性付与剤
・核剤・充填剤・補強材・顔料・染料

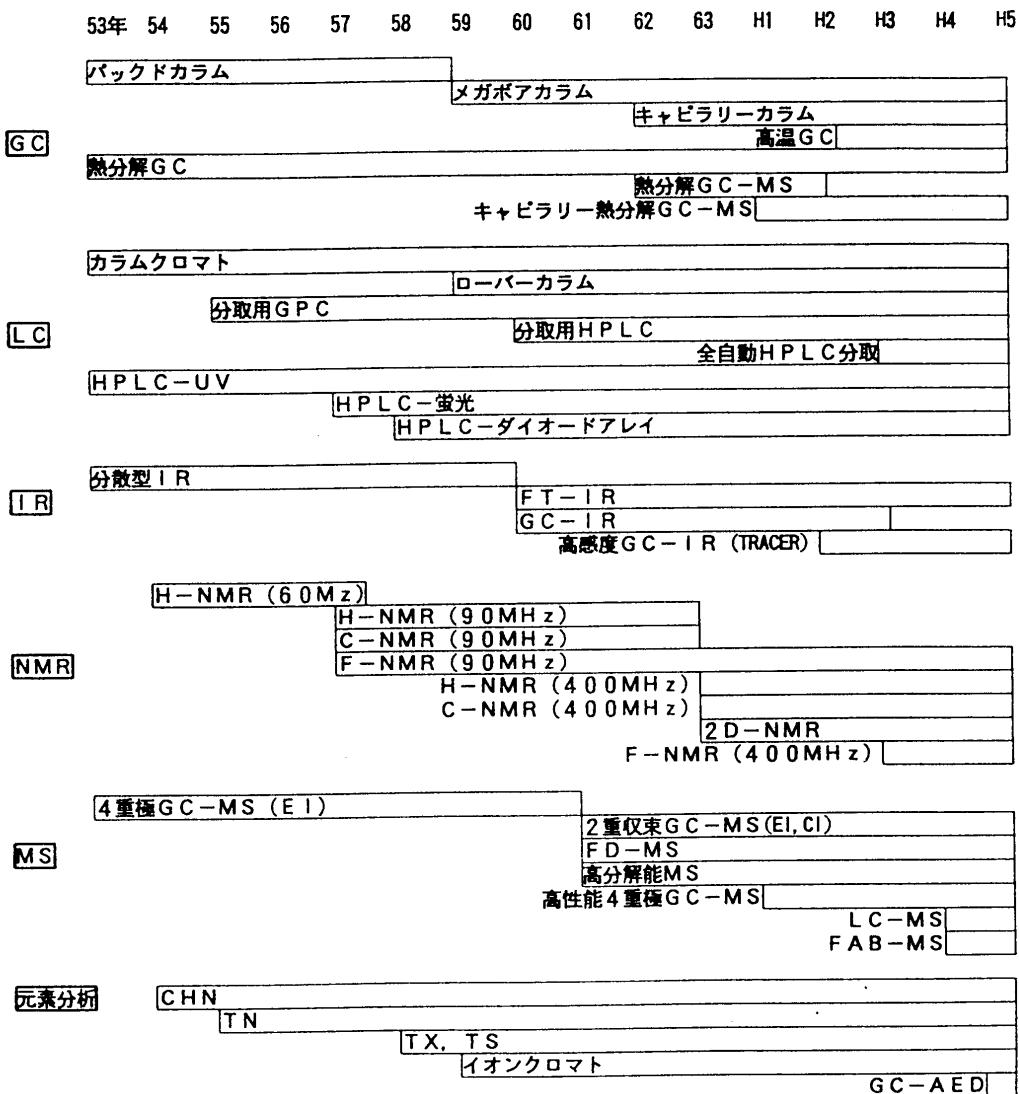
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	2. 0%
ポリオキシエチレンセチルエーテル	1. 5
ポリオキシエチレンラノリンエーテル	3. 0
プロピレングリコール	5. 0
クエン酸	0. 1
クエン酸ナトリウム	0. 2
パラオキシ安息香酸ブチル	0. 1
香料	0. 2
水	バランス

表2 ヘアリンスの処方例

／IRへの道を開き、NM
Rでは¹³C-NMRと2次元
NMRを一気に身近なもの
とした。

(2) クロマト関係の近代化
ガスクロマトグラフィー
に続いて高速液体クロマト
グラフィーが広く普及した。
欧米に比べて遅っていたガ
スクロのキャビラリーカラ

図1 有機分析化学研究部の分析機器の推移



ム化も定着し 10 万段以上の高性能分離が可能になった。分取用 GPC をはじめとする分取クロマト機器の進歩、普及は前処理関係での大きな進歩といえる。

(3) 分離と定性機器の結合

上述したように GC/MS に続いて GC/IR が実用化され、有機元素分析ができる GC/AED も市販されている。待望久しかった LC/MS も数年前から実用に耐える性能のものが市販されるようになった。クロマトと定性機器を直結することにより、純物質のスペクトルが測定でき、微量成分の測定も可能になり、分析時間を著しく短縮できる。

(4) 半導体関係の帶電にともない、顕微赤外や ESCA、SIMS など微小部、表面部分の分析手法が急速に進歩した。

このような中で、抽出や濃縮、濾過など前処理技術においては、上述のクロマト関係での進歩や超臨界流体抽出法の実用化以外には、ロボットによる一部のルーチン作業の自動化が進んだ程度で、これといった大きな進歩に乏しく、あいかわらず手作業を中心の手間と時間のかかるやっかいな工程として残っている。これに加えて分析対象が複雑であることから、有機組成分析においてはこの前処理段階の進め方が分析の成否をにぎる重要なポイントとなる。

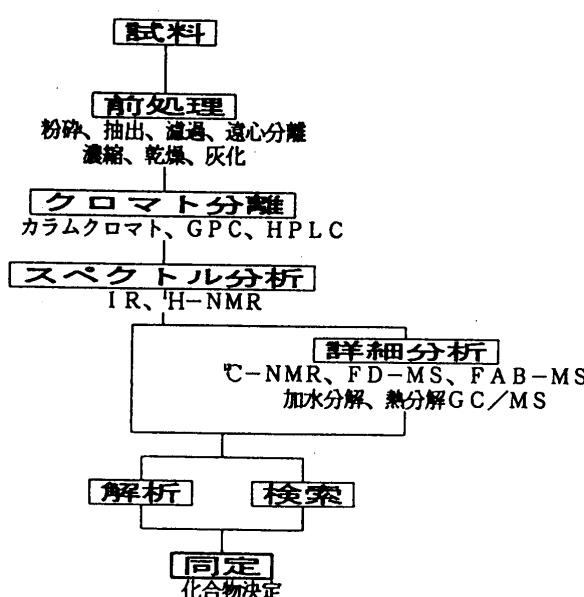


図 2 有機組成分析の基本的な進め方

み合せることにより明確で正確な同定が可能になる。図 3 に 3 種類のポリマーの IR スペクトルを示すが、それぞれの特徴が明確に現れていることがわかる。図 4 には 3 種のアクリルポリマー同族体の IR と ¹H-NMR スペクトルを示す。アクリル相互の識別は IR スペクトルでは不十分で ¹H-NMR スペクトルの併用が不可欠である。

複雑な共重合ポリマーや比較的分子量の大きな機能性添加剤などは ¹³C-NMR スペク

3. 有機組成分析の進め方

有機組成分析の基本的な進め方を図 2 に示す。まず、粉碎、抽出、濾過、遠心分解、濃縮、乾燥、灰化などの前処理操作により、試料を溶媒、ポリマー、主剤、添加剤、無機物などに大まかに分離する。ついで、これらをカラムクロマトや GPC などクロマト的な手法を用いて個々の構成成分を完全に分離する。分離した成分は、内容を解明するため各々 IR と ¹H-NMR スペクトルを測定する。IR スペクトルは官能基情報を選択的に示してくれる所以化合物の類別に適しており、NMR スペクトルからは骨格構造に関する情報が得られるため、両者を組

トル、FD-MS、FAB-MS ある

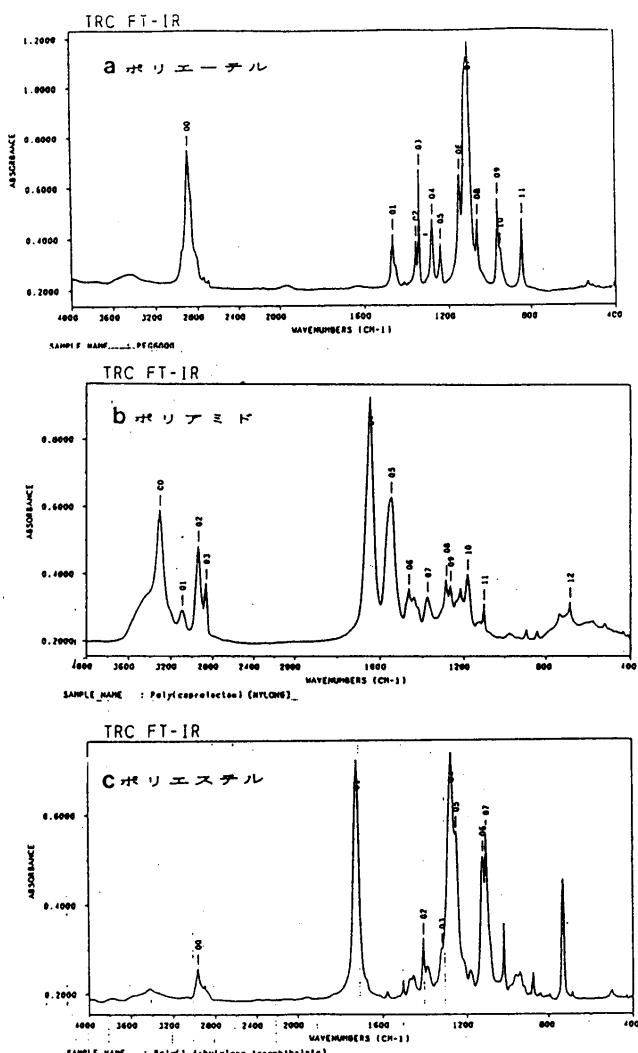
いは加水分解、熱分解 GC/MS など対象に応じてより高度な手法を通用して詳細な構造決定をしなければならない。複雑な構成を有するノニオン界面活性剤であるポリグリセリン脂肪酸エステルの構造を誘導体化 GC/MS と FD/MS を利用して詳細に解明した例を図 5 に示す。有機組成分析の場合スペクトルの「解析」ではなく化合物の「同定」が求められる。炭素数の長さ、置換基の付加位置、分布の様子まで解明する必要があり、短期間で明確な答えを出すためには、分析者の経験材料に対する知識、各種スペクトルのデータベースの蓄積が重要であり、コンピューターによるスペクトル検索システムの活用も必要である。

塗料や化粧品、プラスチックスなど業界や企業内で分析方法が検討、改良され、対象ごとに詳細な分析方法が確立されている。これらの多くは限定された試料を対象として、抽出条件などを詳細に検討して、すべての成分を見落としなく完全に分離、同定できるよう設計されているすぐれた方法であ

るが、予想外の新規成分を含むものや他分野の試料の分析には応用できない場合が多い。不特定多数の依頼者から様々な分野の試料、場合によっては全く素性の知れない未知試料の組成分析を遂行しなければならない立場では、できるだけ汎用的の大きいオーソドックスな分析システムが望ましく、どのような試料であっても一定の期間（1か月程度）内におおよそ（90%以上）の内容を解明できるものでなければならない。

4. 前処理操作

図 6 に前処理操作の段階を例示した。前処理の目的は「試料中から目的成分を分離、回収すること」と要約できるが、具体的には、微細化、溶媒抽出、不溶物分離、濃縮、乾燥という一連の操作の組合せになる。溶媒の種類を変えるだけで無機酸化物、無機塩、熱硬化ポリマー、結晶性ポリマー、熱可塑性ポリマー、非極性添加剤、極性添加剤等の分別が可能である。目的成分は必ずしも抽出して回収するとは限らず、主成分を溶解さ



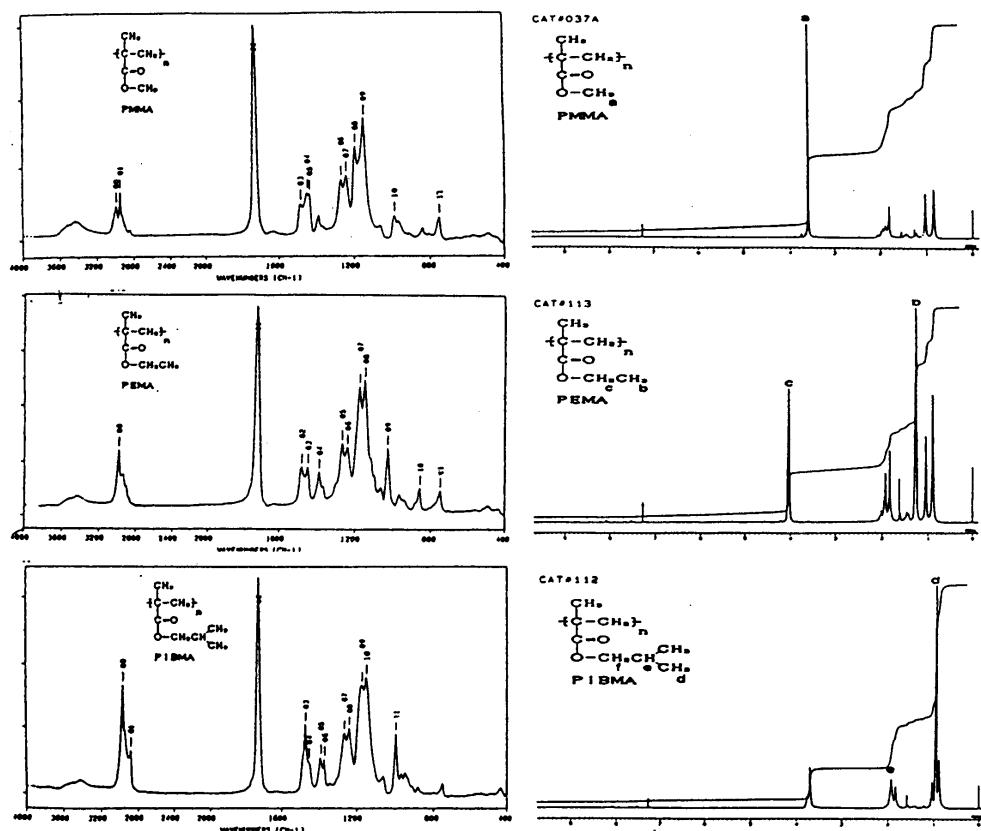
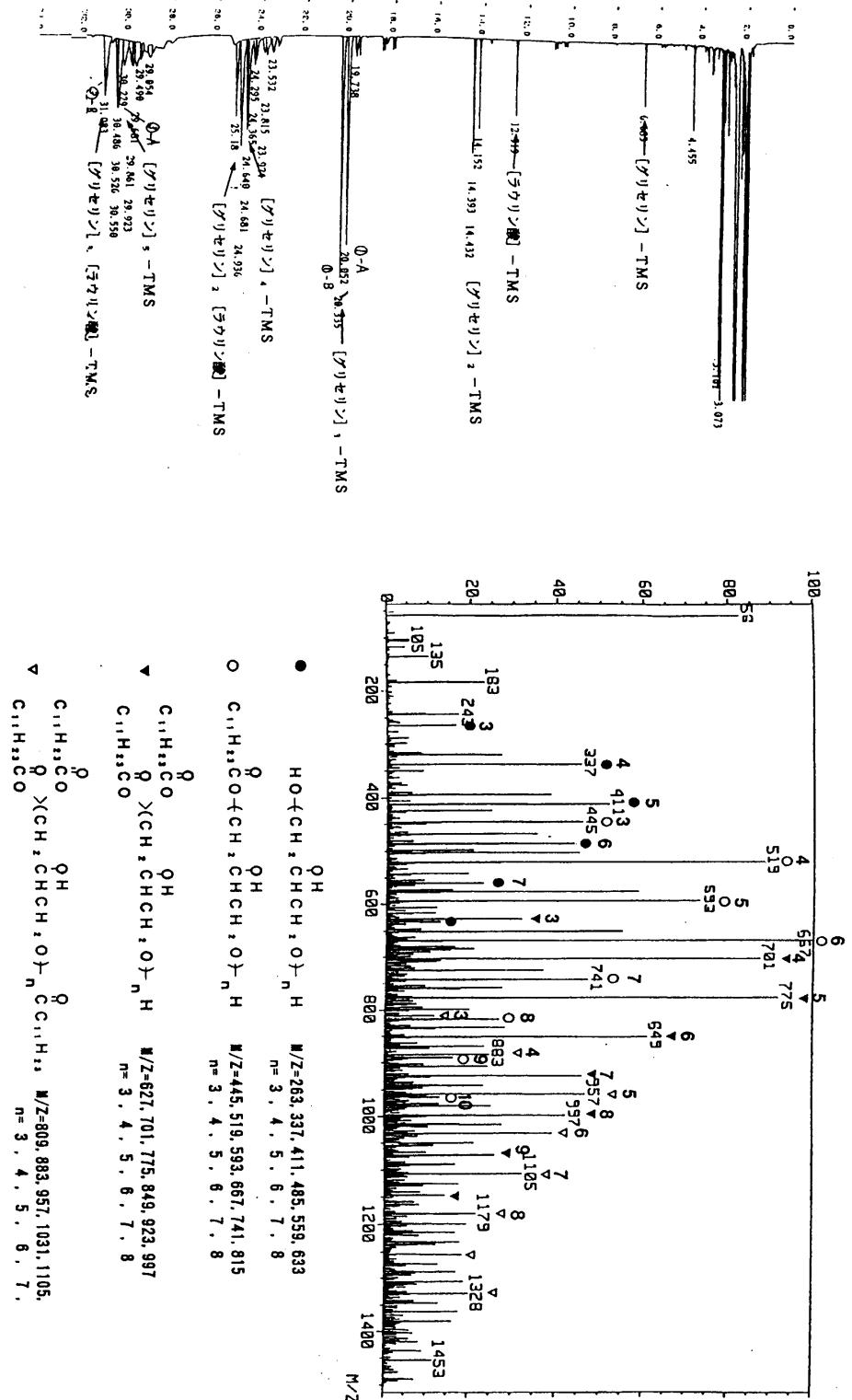


図4 3種のアクリルポリマー同族体のIRと¹H-NMRスペクトル

せて不溶分として単離できる場合もある。図7に2例を示す。左の例は、コピー機に使用される磁性トナーを、まず主成分である鉄を濃塩酸で溶解除去し、次いで第2成分であるエポキシ樹脂をアセトンで溶解させ、不溶分として1.7%相当のポリプロピレンワックスを回収、同定した例である。右は防汚処理されたポリエステル繊維をヘキサフロロイソプロパノール(HFIP)で溶解させ、不溶分として3.8%相当の防汚剤テトラフロロエチレン-エチレンコポリマーを回収、同定した例である。

(1) 粉碎

乳鉢、ボールミル、ホモジナイサーなどが一般的であるが、有機工業材料の粉碎には液体窒素で凍結しながら粉碎する凍結粉碎機が、発熱による変性がなく、ゴムなどの弹性のある試料でも粉碎できて便利である。表3に適用例を示す。



ポリグリセリンTMS化合物のガスクロマトグラム

図5 ポリグリセリン脂肪酸エステルの構造解析例

ポリグリセリンポリラクレートのFD-MS

(2) 抽出

抽出溶媒の条件として、目的成分をよく溶解すること、マトリックスのポリマーを溶かしてはならないが親和性はあって内部まで浸透できること、沸点が低くロータリーエバボレーターで濃縮できること、不純物が少なく濃縮した時不揮発物が残らないこと、化学的に安定なこと、価格が安いこと、毒性が低いことが挙げられる。汎用性の観点から絞り込むと *n*-ヘキサン、クロロホルム、ジエチルエーテル、アセトン、メタノール、水などが望ましい。

抽出方法としては、たいていの目的にはナス型フラスコに直接冷却管を取り付けて湯浴上で加熱還流させるリフラックス抽

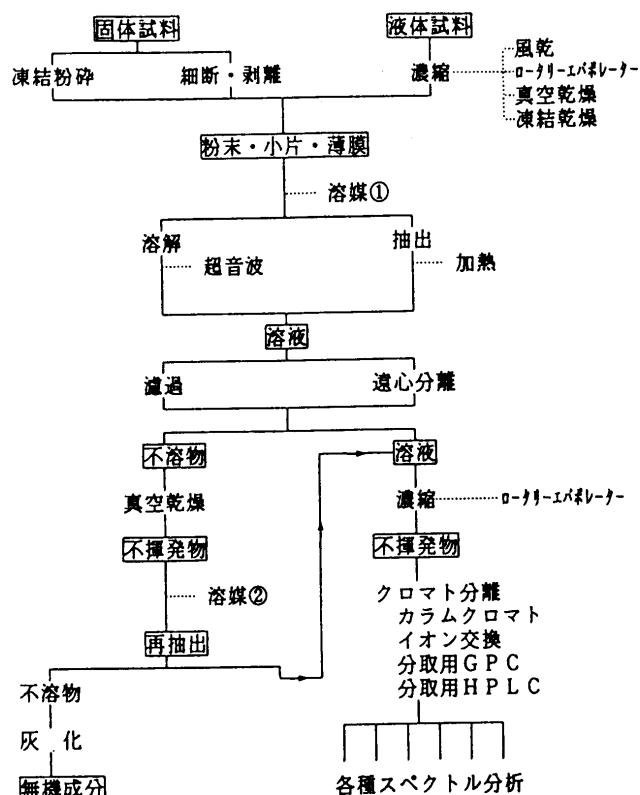


図 6 試料の前処理操作の例

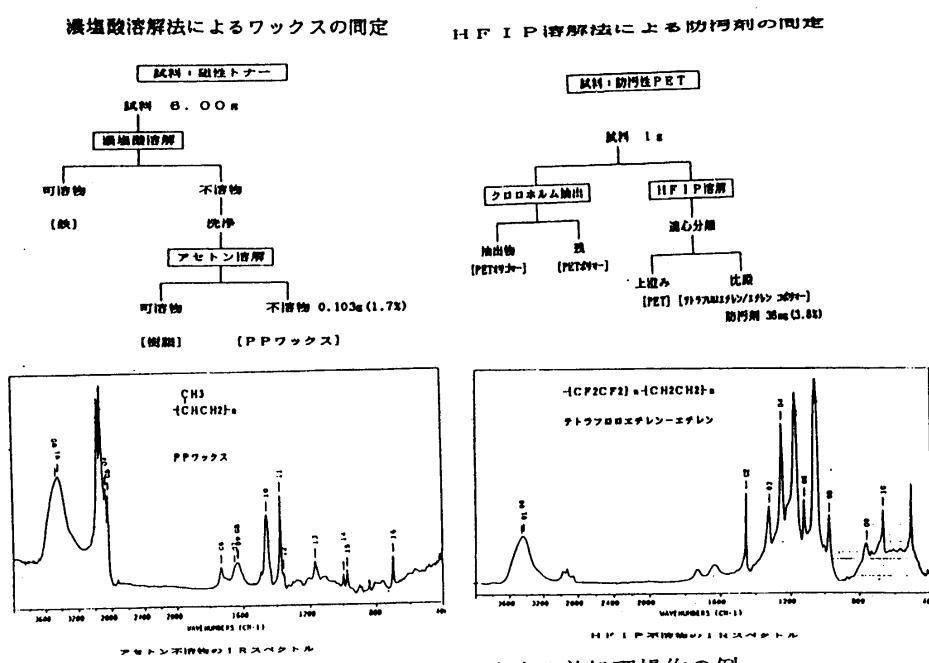


図 7 主成分を溶解除去する前処理操作の例

出法で十分であるが、溶解度の小さな成分や試料中に多量に含まれる成分を定量的に抽出したい場合にはソックスレー抽出器を利用する。ソックスレー抽出器には図8に示すように、抽出部がむき出しになった「低温型」と、二重構造の内側で溶媒の沸点温度で抽出できる「高温型」があり、抽出効率の点で高温型が有利である。

(3) 不溶物分離

溶液から不溶物を除去する方法には「濾過」と「遠心分解」がある。濾過法が簡便であるが、不溶物を定量的に回収するのが目的である場合や、カーボンブラックや酸化チタンなど粒径が0.1ミクロン以下の微粒子を分離する場合は遠心分離機を使用する。クロロホルムのように比重の重い溶媒中のカーボンブラックを沈降させるには30000rpm以上の紐遠心分能が必要である。

(4) 濃縮

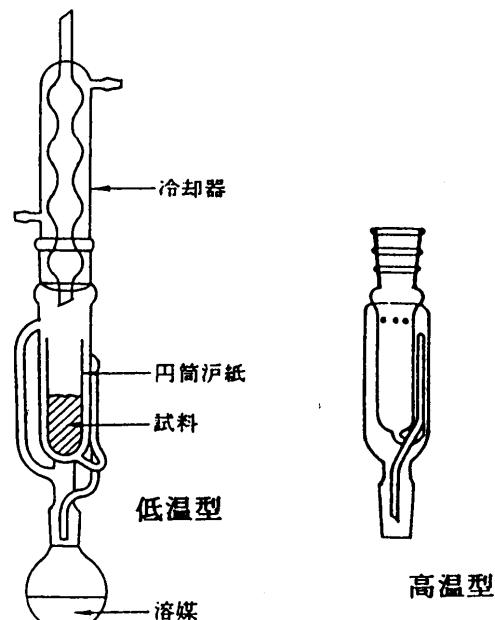
濃縮方法の中ではロータリーエバボレーターが、取り扱いが容易で、低い温度で多量の試料を迅速に濃縮することができるので広く利用されている。装置の構成を図9に示すが、アスピレーターで減圧にすること、湯浴で加熱すること、容器を回転させて溶媒を内壁一面に広げ表面積を大きくすることにより、迅速な濃縮が可能になっている。沸点61°Cのクロロホルムを40°Cの加熱で50mlを5分以内で濃縮できる。この方法の欠点はフラスコ上部から冷却部までの間が室温であることで、沸点が120°C以上の溶媒はこの部分で凝縮、逆流するため濃縮が困難である。

高沸点溶媒の除去には「ケーベルロール蒸留装置」や「真空乾燥機」を使用する。

界面活性剤を含む水溶液は泡立つために減圧下での濃縮は困難である。これには「凍結乾燥法」が有効である。試料水溶液を凍結させ、高真空下で水分を氷のまま昇華させて乾燥する方法で、界面活性剤が含まれていても泡立つことはない。気化速度が遅く、迅速性には劣るが、固形分は当初凍結された状態のまま、綿のようなかさ高い状態で残るため、微量の固形分であっても回収が容易であり、また、水分が完全に除去されるた

表3 東京吉米粉碎実施例

材料	重量(g)	粉碎時間	メッシュ
ナイロンビーズ	2	2分×2	100~200
ポリエチレンシート	1	2分	200
ポリプロピレン繊維	1.5	2分×3	100~200
ゴムシート	0.5	2分×2	50~100
テフロンテープ	3	2分×2	100
ウレタンエラストマー	1	1分×3	100~200
ホットメルト接着剤	0.5	2分×2	50
ボール紙	0.5	2分×2	200
木片	1.3	2分×2	100
ロウソク	1.5	2分	100~200
毛髪	0.5	2分	200
歯	2	1分×2	200
脊椎	2	2分×2	200
アルミホイル	1	2分×3	100~200



フラスコ部で煮沸された溶媒は冷却器で凝縮し、試料の入った円筒沪紙中に滴下する。溶媒が円筒沪紙の上端に達すると、サイフォン原理により元のフラスコへ戻る

図8 ソックスレー抽出器

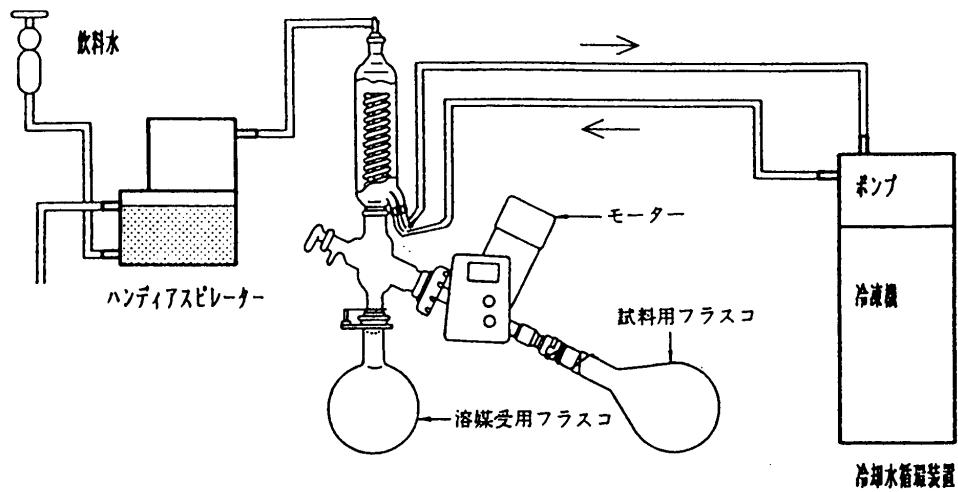


図9 エバボレートシステム構成

め、吸湿性のある試料でも再吸湿しにくい形で回収できることも大きく利点である。

(5) 溶解再沈法

樹脂中から目的成分を効率よく抽出するためには、できるだけ高い温度で長時間抽出しなければならない。しかし抽出率100%を達成することは容易ではなく、定量を目的とする場合には、溶媒抽出法より溶解再沈法の方が高い回収率が得られて有利である。まず試料ポリマーを少量の強溶媒で完全に溶解させ、次いで多量の貧溶媒を加えてポリマーのみを析出させる。添加剤など低分子主成分は上澄みに溶解しているので、これを濃縮して目的成分を回収する。試料をいったん完全に溶解するので、ほぼ100%の回収率が達成でき、抽出法に比べて分析時間

も短かくてすむ利点がある。ポリエチレンテレフタレート(PET)樹脂中のオリゴマーを回収する手順を図10に、HPLCでの定量分析例を抽出法と比較して図11に示す。PETは耐溶媒性が高くほとんど有機溶媒に溶解しないがHFIPにはよく溶ける。再沈溶液の上澄みをメンブレンフィルター(0.45μ)で濾過してそのままHPLC分析できるので、迅速、正確に定量することができる。

ポリマーを溶解できる溶媒を見つけるのがポイントで、代表的なポリマーの良溶媒と析出させるための貧溶媒の組み合せ例を表4に示す。貧溶媒は目的成分の溶解性を考えて最適なものを選択する。例えば滑剤のような炭化水素系の添加剤を回収する場

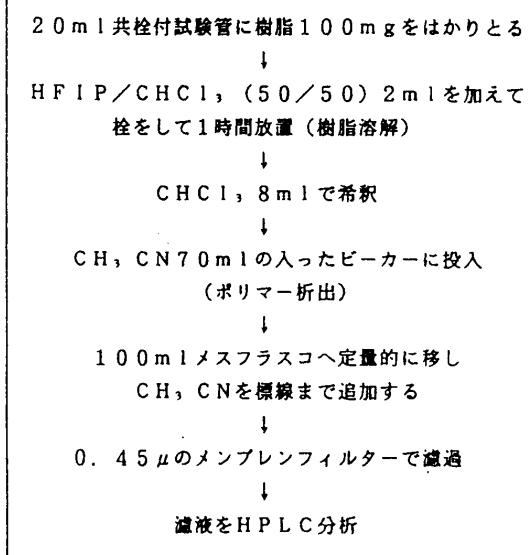


図10 溶解再沈法によるPETオリゴマーの回収

合はヘキサンなどの非極性溶媒、帶電防止剤など極性の大きなものを回収するにはメタノールなどの極性貧溶媒を選択する。

5. クロマト分離

前処理操作で分離できない成分は液体クロマトグラフィーで分離する。単純な液々分配から、カラムクロマト、分取用 GPC、分離能力の極めて高い分取用 HPLC まで目的に応じて使い分ける。

(1) 液液分配法

分液ロートに互いに混じりあわない 2 種類の溶媒を入れ、ここに試料を加えてよく振り混ぜて上相と下相に試料成分を分配させる方法で、分離段数 1 段の分配クロマトといえる。ヘキサン／メタノール分配で、ウレタン塗料中から消泡剤であるポリイソブテンを効率良く回収した例を図 12 に示す。この方法は 1 度に数 10g と多量の試料を処理できることが特長で、微量成分の精密分離のための予備濃縮手段として活用できる。

液々分配を行なうための混じりあわない溶媒の組み合わせには、上記の他にも水／クロロホルム、メタノール／二硫化炭素、DMF／石油エーテル、エチルエーテル／エチレングリコールなどがある。

表-4 溶解再沈法に利用できる溶媒

ポリマー	良溶媒	貧溶媒
ポリエチレン	ジクロルベンゼン	ヘキサン・メタノール
天然ゴム	ベンゼン・トルエン	アセトン・エタノール
ポリスチレン	CHCl ₃ ・トルエン	ヘキサン・メタノール
アクリル樹脂	CHCl ₃ ・MEK	ヘキサン・メタノール
ポリ塩化ビニル	テトラヒドロフラン	ヘキサン・メタノール
ポリアクリロニトリル	DMF・DMSO	ヘキサン・MEK
ポリ酢酸ビニル	CHCl ₃	ヘキサン・メタノール
ポリエチル	HFI P・OCP	ヘキサン・メタノール
ナイロン	亜酸・HFI P	ヘキサン・クロロホルム
ポリアセタール	HFI P	ヘキサン・メタノール
ニトロセルロース	アセトン	ヘキサン・メタノール
ポリビニルアルコール	水・DMF	ヘキサン・CHCl ₃ ・ム
ポリアクリル酸	メタノール	ヘキサン・酢酸エチル

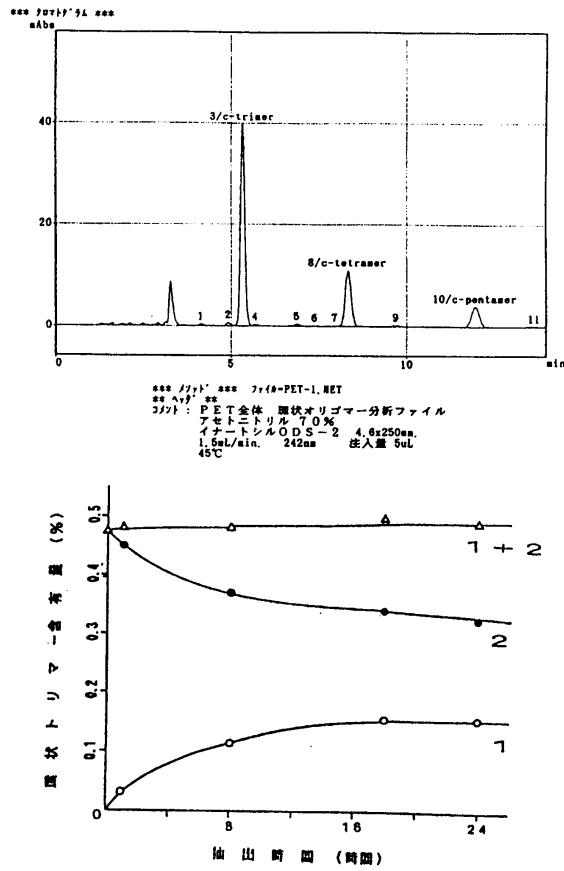


図11 クロロホルム抽出とHFIP処理による
環状トリマーの検出量と抽出時間の関係

(2) カラムクロマト法

内径 10mmx30cm

程度のガラス製クロマト管に 200 メッシュ前後の充填剤を詰めて分離カラムを自製し、これに試料 1g 程度を注入し、種々の展開溶媒を自然流下させて試料成分の分離を行なうもので、充填剤としては、シリカゲ

複数層構造における溶剤の分離
ウレタン塗料用トナー

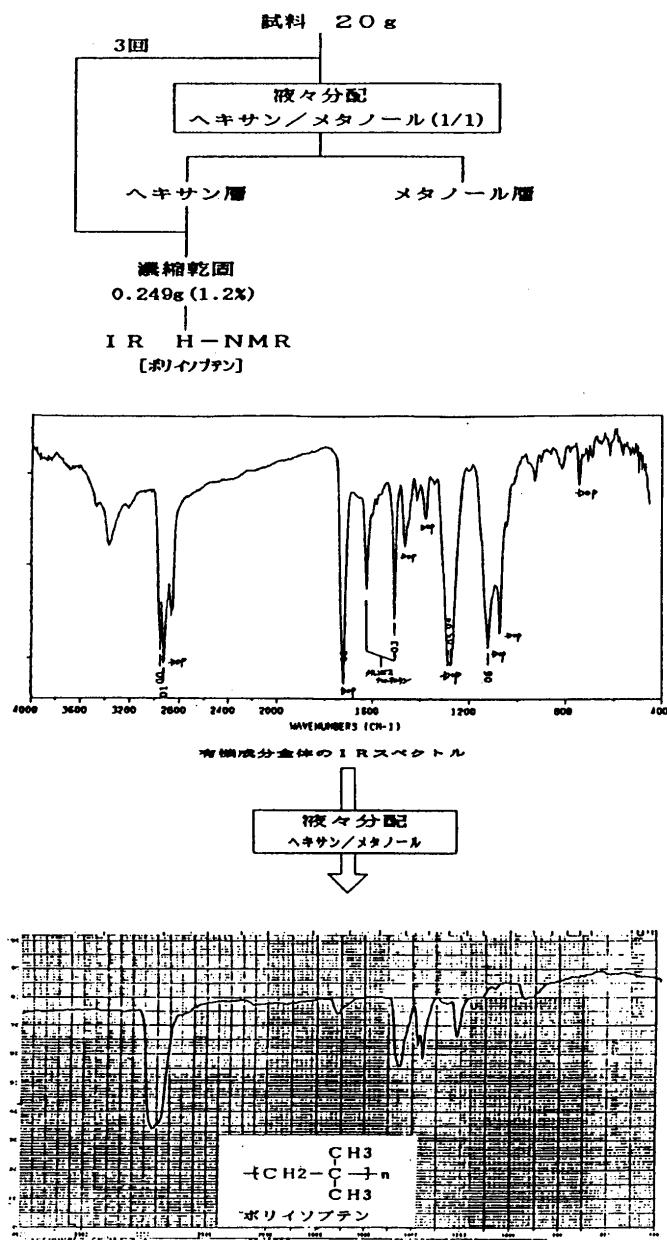


図 12 液液分配ヘキサン層乾固物のIRスペクトル

ル、活性アルミナ、イオン交換樹脂、セルロース、セファデックスなどがある。シリカゲルは有機物を強く吸着する能力を持っており、化合物間の吸着力の差と通液する展開溶媒の種類を変化させて分離を行う。展開溶媒の溶出力は溶媒強度パラメーター (e^0) で表され、この値が大きくなるほど溶出力も大きくなる（表 5）。

有機組成分析では、カラムクロマトは個々に精密に分離するよりは、最も溶出力の弱いヘキサンから、クロロホルム、アセトン、メタノールと溶出力の大きい溶媒を順に一

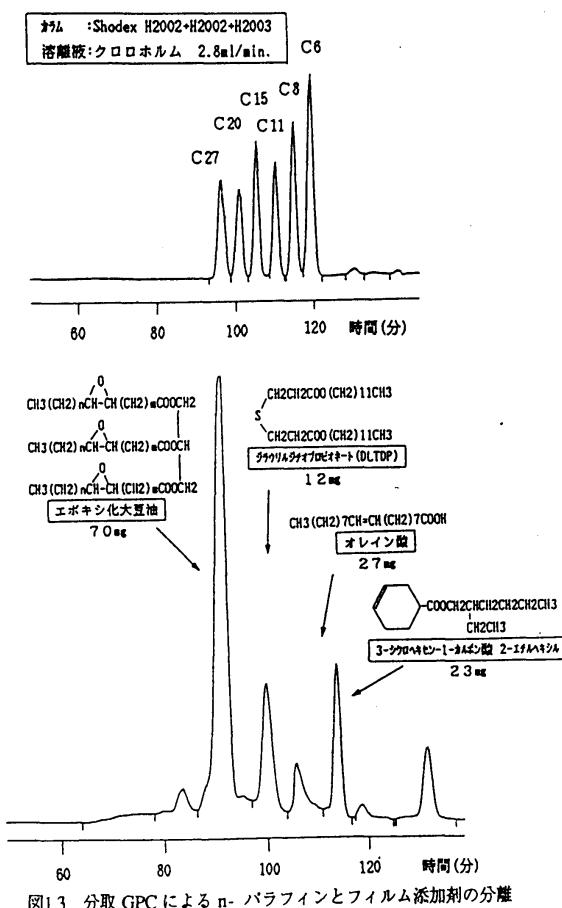
定量ずつ通液させ、それぞれの溶出液をまとめて回収するバッチ法の方が適している。以下に示すように添加剤を極性に基づいてグループとして相互分離することが可能になる。ヘキサン溶出／鉱油、石油樹脂、ポリオレフイン。クロロホルム溶出／可塑剤、酸化防止剤、油脂、高級脂肪酸、高級アルコール。アセトン溶出／ノニオン界面活性剤、ポリエーテルメタノール溶出／グリコール、アミン、低級脂肪酸。グループ内のさらに精密な分離は後述の GPC 分取による方が良い。

(3) 分取用 GPC

現在最も利用価値の高い分解手法は分取用 GPC である。シリカゲルカラムクロマトが化合物を極性の違いで分離するのに対し、GPC は分子の大きさの違いで分離する。内径 20mm の大口径カラムにゲルが充填されており 1 本で 15000 段以上の分解性能を有している。このカラムを 3 本直列に接続した理論段敷 45000 段のシステムでは、分子量で 20% 以上の差がある成分は完全に分離することができる。GPC ではすべての成分はカラムの排除限界容積から溶媒の溶出時間までの間のどこかに必ず溶出するので、他のクロマトのように溶離液の条件検討を必要とせず、また注入したすべての成分を回収する事ができる。未知試料の分取を目的とする有機組成分析では、含まれる成分数もわからず液クロ条件の最適化も実質不可能であるため、この 2 つの特徴は極めて好都合である。1 回の処理能力が大きい（最高 300mg）ことも大き

表5 主な溶媒のシリカゲルに対する溶出力

溶媒強度 (e ⁰)	
ヘキサン	0. 0 1
クロロホルム	0. 2 6
ジクロロメタン	0. 3 2
イソプロピルエーテル	0. 3 4
酢酸エチル	0. 3 8
テトラヒドロフラン	0. 4 4
アセトニトリル	0. 5 0
メタノール	0. 7



な利点で、試料中 1% の微量成分でも 3mg 回収できることになり、質量スペクトル、赤外スペクトル、¹H-NMR スペクトルはもちろん ¹³C-NMR スペクトルの測定も可能である。図 13 に n-パラフィン標準混合物の完全分離例と、市販のフィルムからメタノール／クロロホルム混合溶媒で抽出した添加剤をそのまま分取用 GPC で分離した例を示す。目的の異なる 4～5 成分の添加剤が配合されている場合、このように GPC だけで完全に分離できるケースが多い。

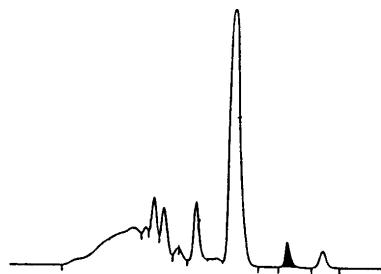
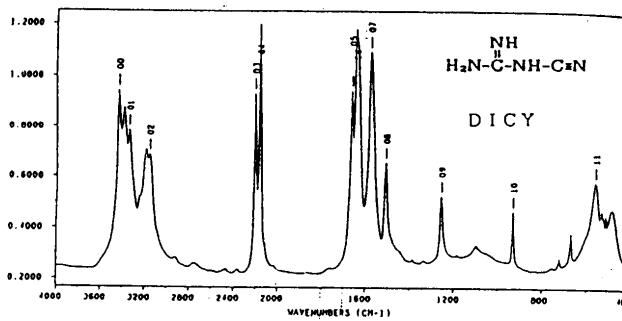
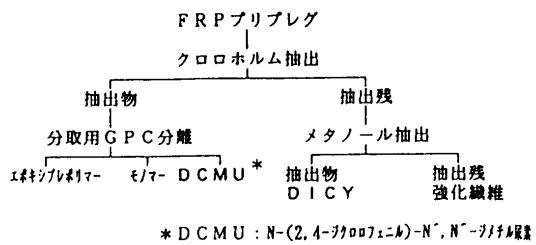
炭素繊維のエポキシプリプレグ中に微量含まれるアミン系硬化剤を分取用 GPC で単離して同定した例を図 14 に示す。分離が不十分な場合、カラム流路を切り換えてリサイクルを行って完全な分離が可能になる場合もある。

(図 15)

(4) HPLC 分取

液晶表示板に使用される液晶材料は構造の類似した分子量 300～400 の化合物が 10 種類以上混合されている。このように分子量が近接した成分は GPC では分離するのが困難（図 16）で、より分離性能の高い逆相系 HPLC による分離が必要である。図 17 に液晶材料を HPLC で完全分離し ¹³C-NMR スペクトルを測定して構造を決定した例を示す。

HPLC では溶離液の組成を工夫することにより、様々な分離条件設定することが可能で、炭素数が一つ違うだけの成分を完全に分離することもさして困難ではない。しかし、GPC と異なり、逆相系 HPLC カラムは試料負荷能力が低いのが欠点で、高い分離を実現するためには、一度の注入量を数 mg 以下に抑えなければならない。目的成分を数 mg 回収するためには、同一試料を数 10 回～100 回以上繰り返しカラムに注入して分解しなければならない。このため、目的のピークを自動で分取でき



GPCクロマトグラム

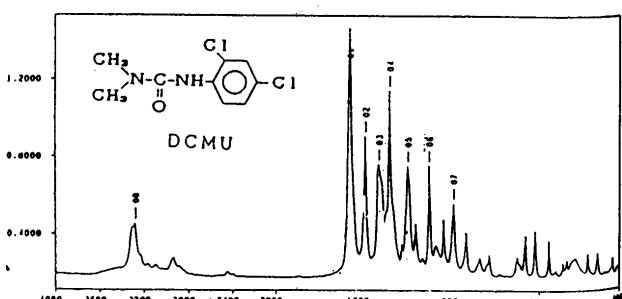


図-14 硬化剤の分析例
 (上) メタノール抽出物の IR スペクトル (D I C Y)
 (中) クロロホルム抽出物の G P C 分離
 (下) G P C 分取物の IR スペクトル (D C M U)

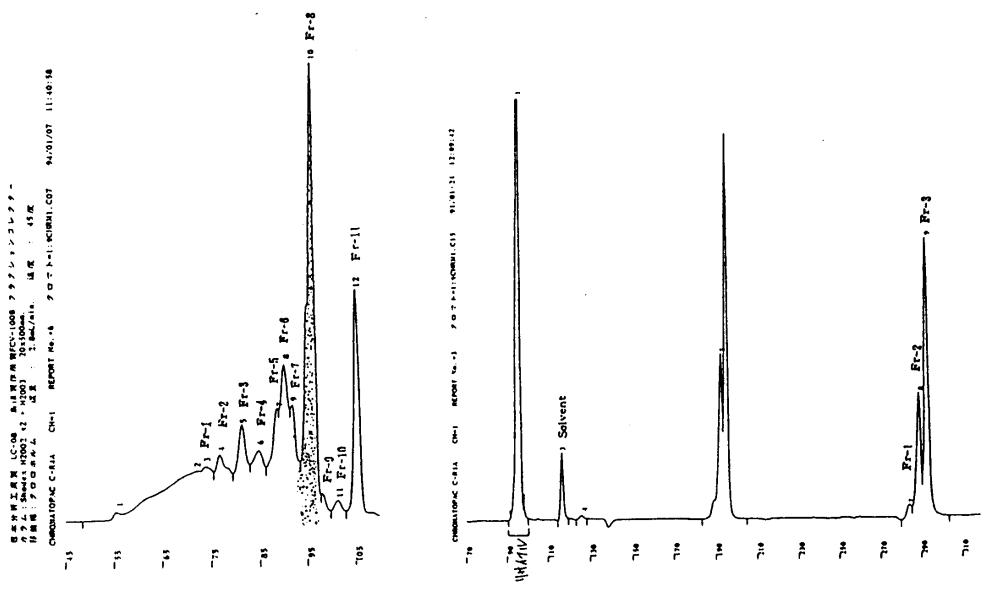


図15 分取 GPC (リサイクル法) によるアミン系硬化剤の分離

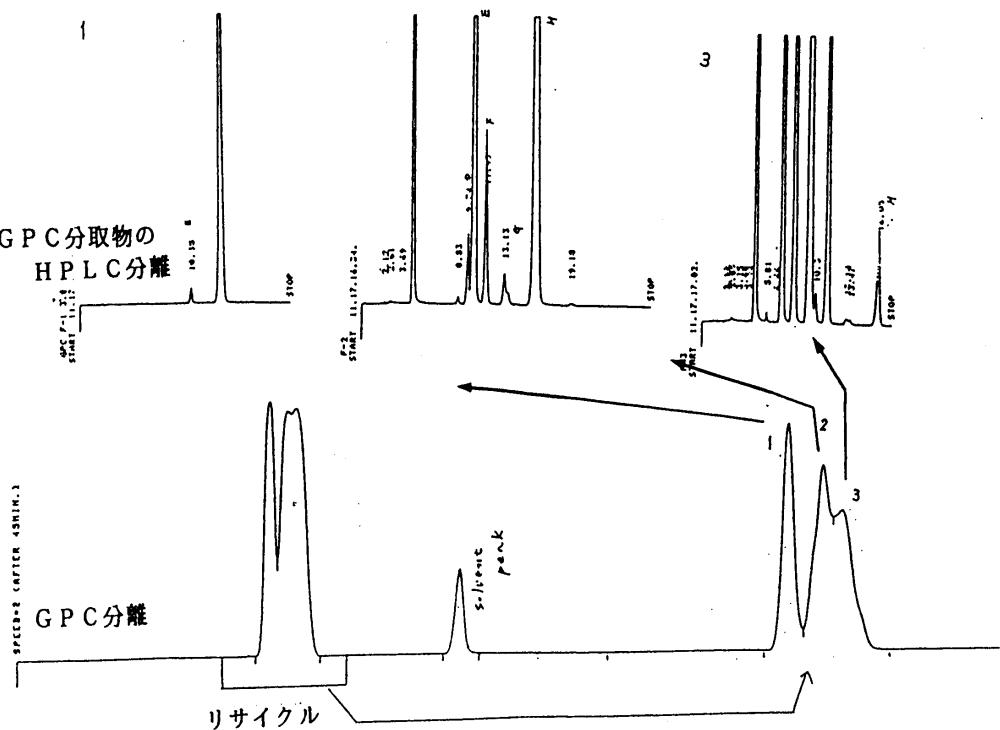
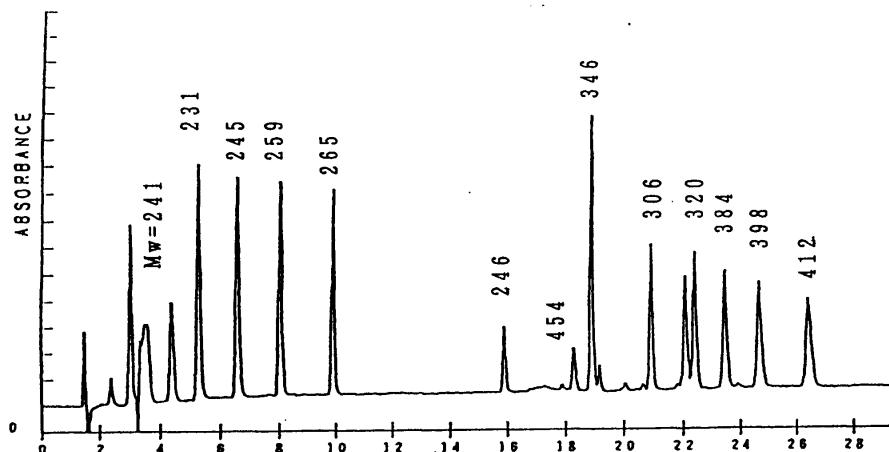
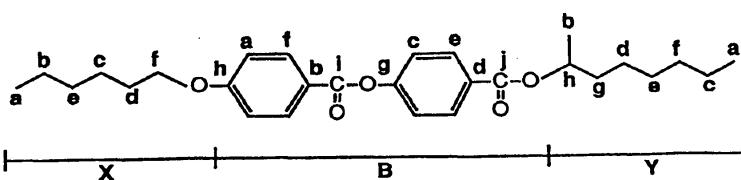
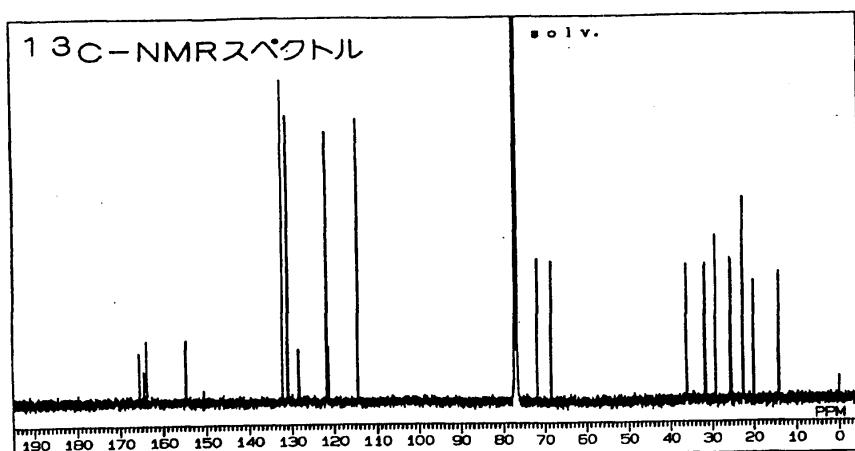


図16 液晶材料混合物の分離



カラム: ODS
溶離液: CH₃CN/H₂O(70/30 → 100/0)



¹³ C-NMR	B	114.3	X	14.0	Y	14.1
	b	121.1	b	22.8	b	20.1
	c	121.9	c	25.7	c	22.6
	d	128.4	d	29.2	d	25.4
	e	131.1	e	31.6	e	29.1
	f	132.4	f	68.4	f	31.8
	g	154.6			g	36.2
	h	163.8			h	71.9
	i	164.5				
	j	165.5				

図17 HPLCによる液晶材料の分離と¹³C-NMRによる構造解析

るオートフラクショタコレーターはもちろん、これと連動して試料を自動注入するオートサンプルローダーを備えた、夜間の自動運転も可能な全自动の分取システムが必要である。

6. 実施例 繊維処理剤の分離

繊維処理剤は炭化水素やシリコーン油などの非極性物質から強い極性を持つイオン性の界面活性剤に至るまで広範囲の極性の化合物を多数混合してつくられる。主な原料について縦軸に化合物の極性の強さ、横軸に分子量をとってマッピングしたものを図18に示すが、このような複雑な試料は単一の手法での分離は難しく、まずシリカゲルカラムクロマトで極性に応じておおまかに分離し、その各々についてGPCで再分離する方法が有効である。

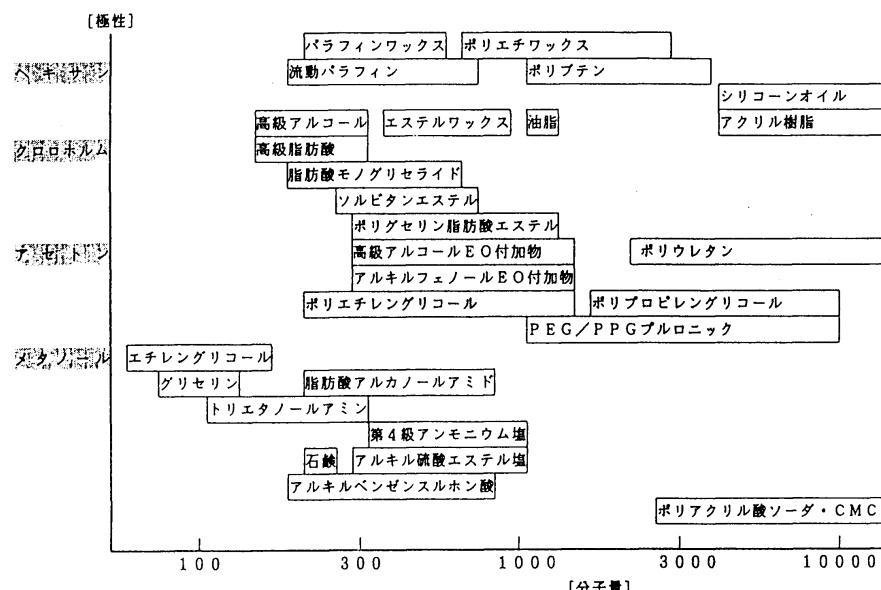


図18 主な繊維処理剤の極性と分子量分布

ナイロン糸に付着していた繊維処理剤をシリカゲル/GPCで精密分離した例を図19に示す。

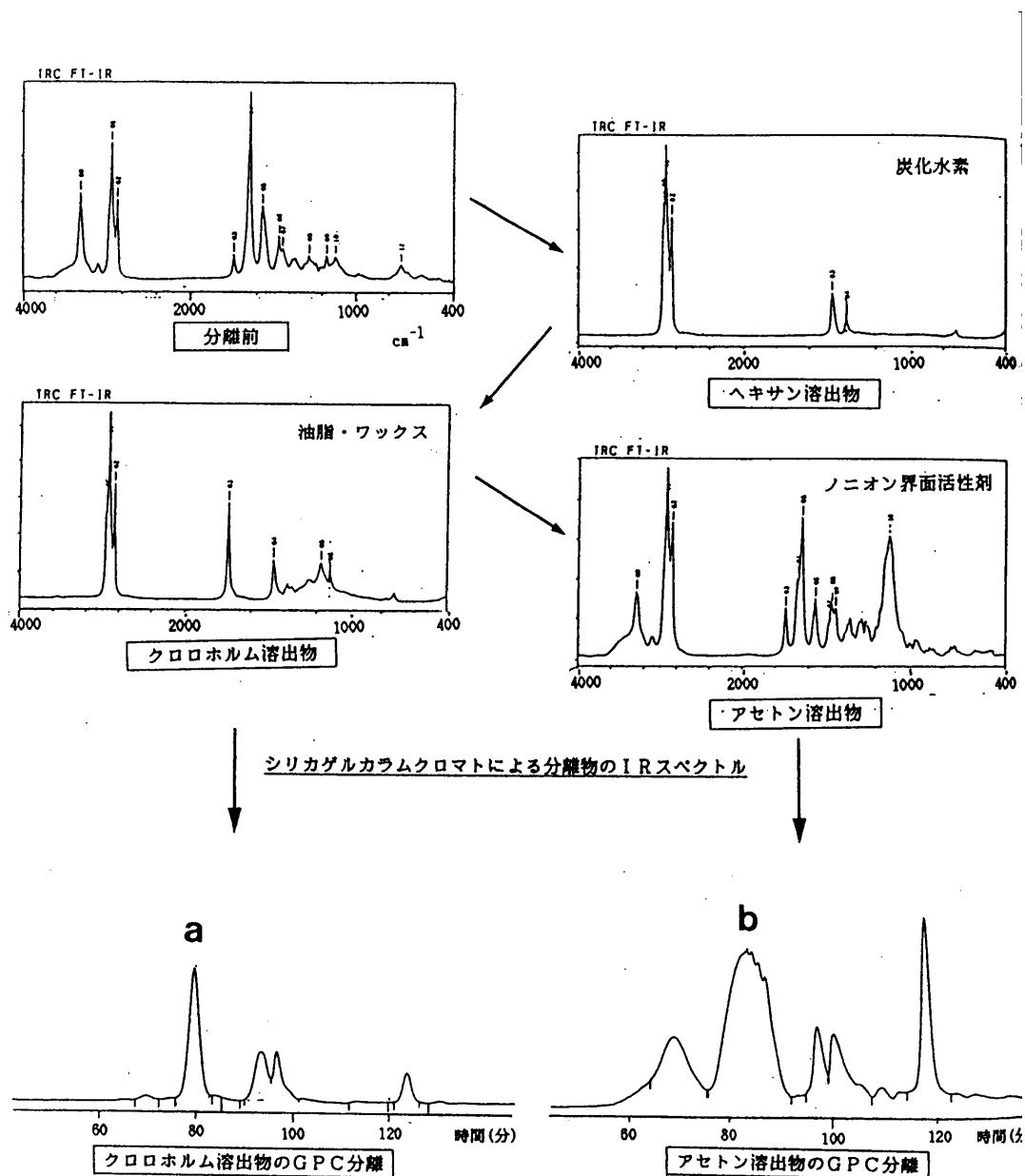


図19 シリカゲル及びGPCによる繊維処理剤の分離