

有機化学セミナー第7回(最終回)

技術営業 清野 智志

有機材料の分析手法

1. はじめに

有機化学セミナーはこれが最終となりますが、最終回では有機材料の分析手法をご紹介します。

ひと昔と違い、最近の分析装置の精度は上がり、MS(質量分析)ではデータが導入され、データ検索することにより同定も可能となりました。

代表的な分析手法と事例を簡単にご説明いたします。

2. GC、GC-MS

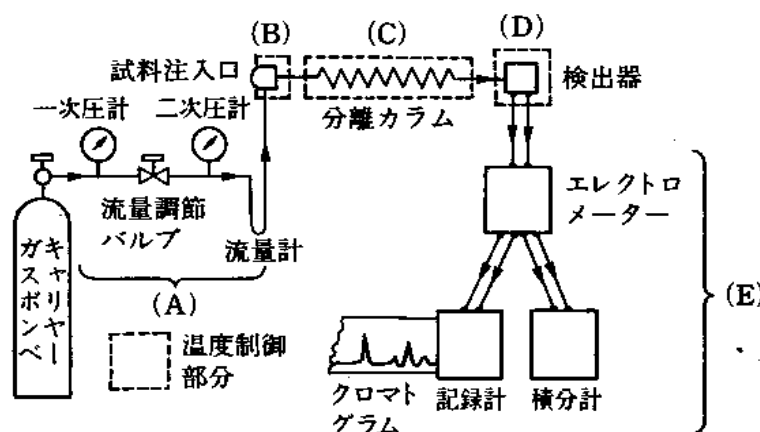
GC(ガスクロマト)は、移動相にガスを使用する装置で揮発性物質やその混合物の分析に適しています。対象物は、揮発性低分子量物質となります。(トルエン、キシレン、ベンゼンなど)

GC装置には移動相と固定相があり、試料を移動相で流し固定相(カラム、キャピラリー)表面にコーティングされている物質との分子間力により検出される物質の時間に違いがでることにより検出・同定できます。この時間をリテンションタイム(t_R)といいます。

複合物ならば、固定相で分離し t_R ごとにばらばらに検出されます。

そして、単一標準試料をGCにて t_R を分析確認することにより未知物質が何であるかがある程度分かり、また検量線を描くことにより定量も可能となります。

しかし、分子構造が似ており、また極性も類似している場合は t_R が重なり同定が困難なケースもあります。その微妙な差をカラムの種類やカラム内温度条件を変えて分析するもあります。



ガスクロマトグラフと
周辺装置の構造図

GC-MS は、GC の検出器として質量分析計 (MS) がついた装置で、組み合わせることにより性能が向上します。

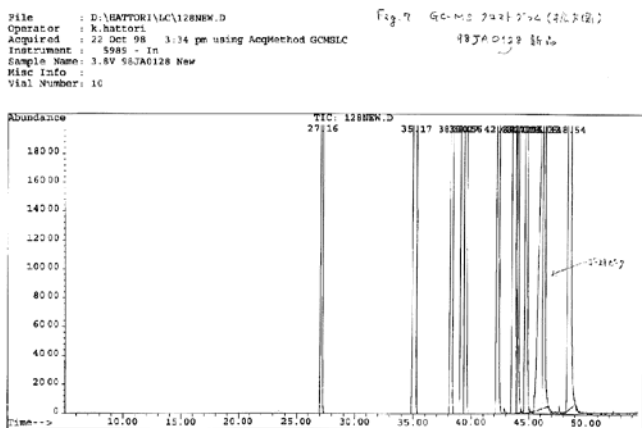
MS は、物質をイオン化し、このイオンの質量/電荷を測定し分子量や分子構造を知る方法です。

有機物の分子 1 個の電子をはじき飛ばしてイオン化するとイオンが加 (分子イオン) となります。

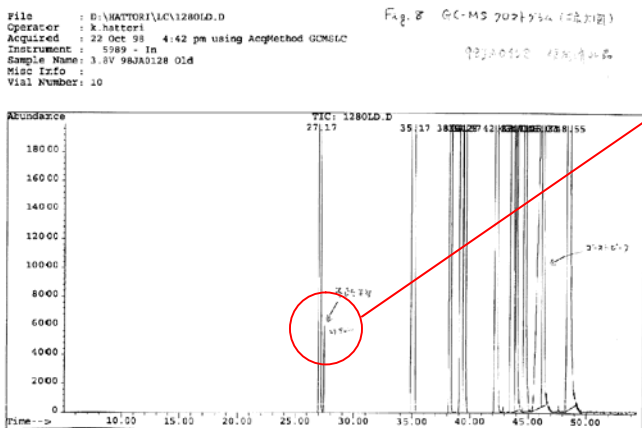
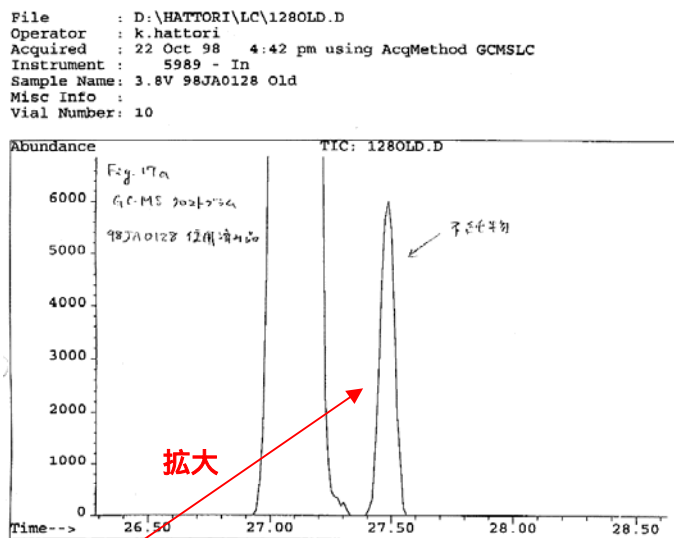
イオン化のエネルギーが大きいと分子の分解が進み、このうちイオン電荷をもった分子をフラグメントイオンという。これを記録するとマススペクトルとなります。

以下に、GC-MS により分析した事例を示します。

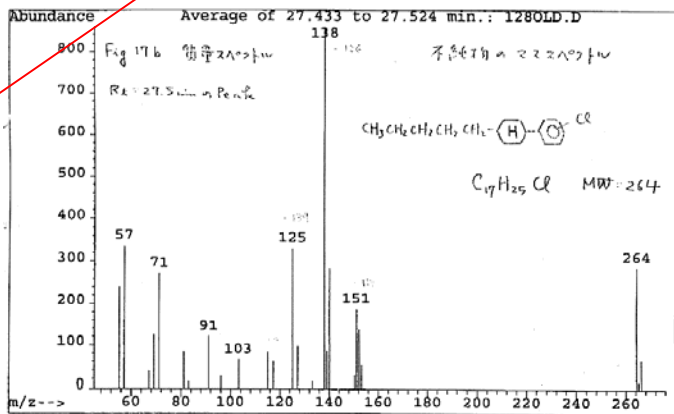
これは、液晶に混入した不純物の分析を行った事例であり、新品サンプルと使用済みサンプルのマススペクトルの比較データであり、使用済みサンプルには特異なピークが見受けられます。



新品液晶の GC-MS マススペクトル



使用済み液晶の GC-MS マススペクトル



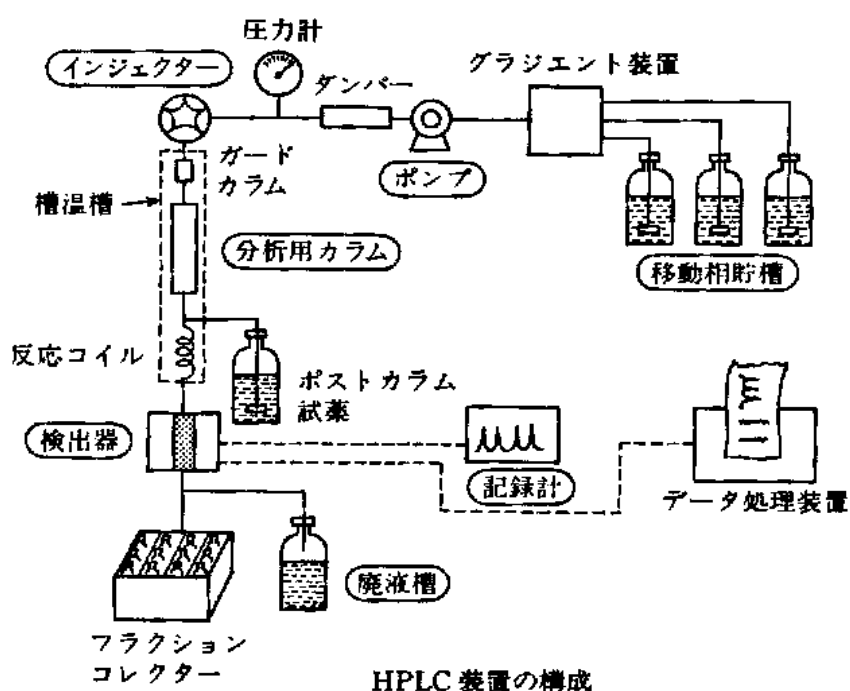
不純物の MS

3. LC (HPLC) LC-MS

揮発性の物質は、GC で分析すると説明しましたがそうでない物質は、液相 (LC) で分析します。LC は溶離液と呼ばれる移動相を高圧ポンプで送るカラムグラフィーの装置です。固定相のカラムの中には、充填材が詰まっておりその隙間を溶媒と一緒に試料が通り抜けていきますが、充填材との分子間力の違いにより、試料が混合物であれば t_R の違いにより分離されます。

GC と同様に、各物質の t_R を調査することにより同定が可能となります。

また、LC-MS であれば分離された、また検出された物質の MS を分析解析することにより未知物質の特定が可能となります。

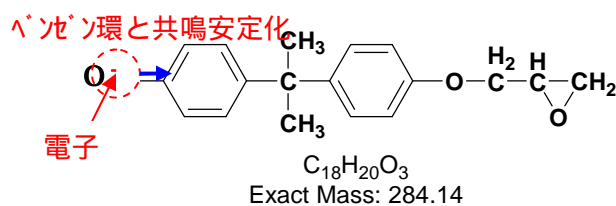


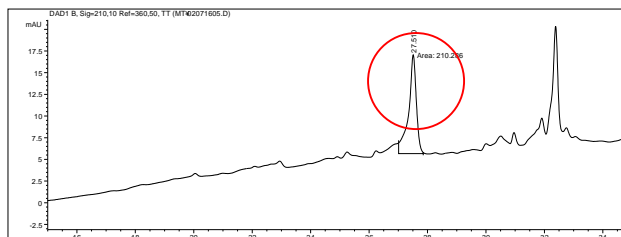
以下に、LCD 基板に付着した物質の分析事例を示します。

不具合箇所の M/z 部には、シール近傍と同じ M/z が存在し、MS 解析によりシール剤であることが分かります (スペクトル上分子構造)

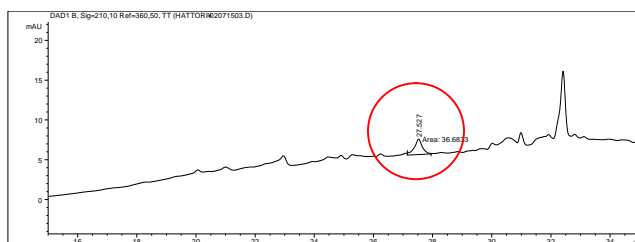
負イオンとしては、ビスフェノールの水素がとれたイオンが MS スペクトルとして検出されます。

このイオン構造は、負電荷 (電子) がベンゼン環上で共鳴することにより安定化し、MS で検出されます。

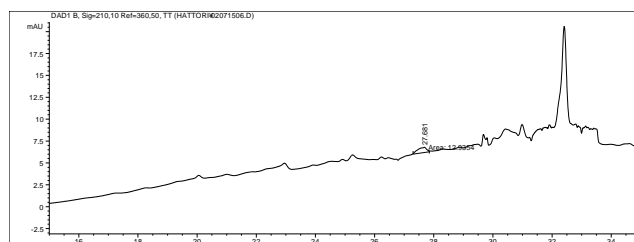




45部



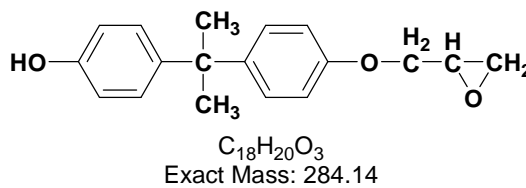
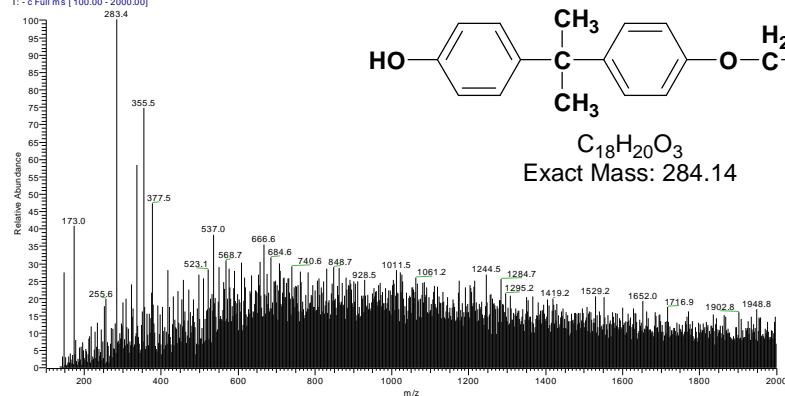
シール近傍



切り中央部

SM: 1-42 RT: 0.00-1.99 Av: 42 NL: 2.08E4

T: -c Full ms [100.00 - 2000.00]

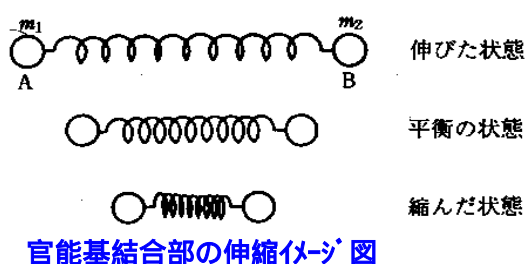


検出された不純物 LC/MS 負イオンモード

4 . FT-IR 分析

FT-IR 分析では、有機物の官能基に着目して物質を特定します。

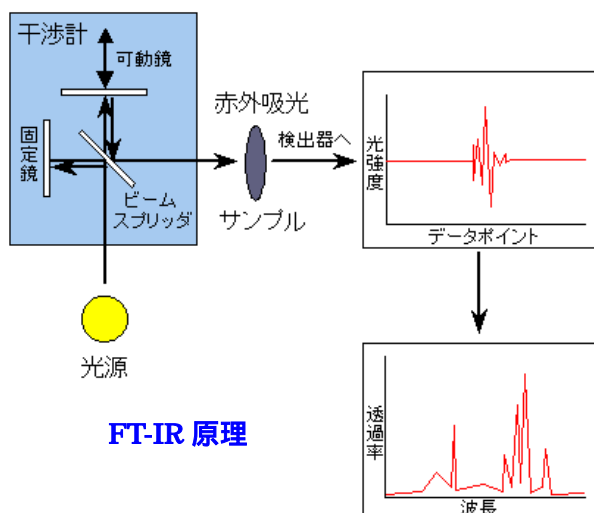
官能基の結合部はその物質特有の結合エネルギーを持っており、近赤外線を当てることにより官能基結合部は赤外線の持つ同エネルギーを吸収し伸縮、回転、変角のエネルギーに利用されます。吸収されたエネルギーのスペクトルを分析することにより物質を特定します。



官能基	赤外吸収 (cm-1)
- O-H	3570~3220
= N-H	3450~3120
- CO -	1750~1670
- CN	2220
- NO2	1540および1335

官能基吸収波長 (抜粋)

また、最近ではスペクトライブラリソフトの検索・照合により9割以上の確率で物質が特定できるようになっています。もちろん複雑なスペクトルは、有機専門家により指紋領域とよばれる箇所の特異なピークを解析する必要もあります。



FT-IR 原理

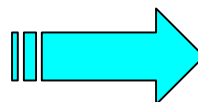


顕微 FT-IR 装置

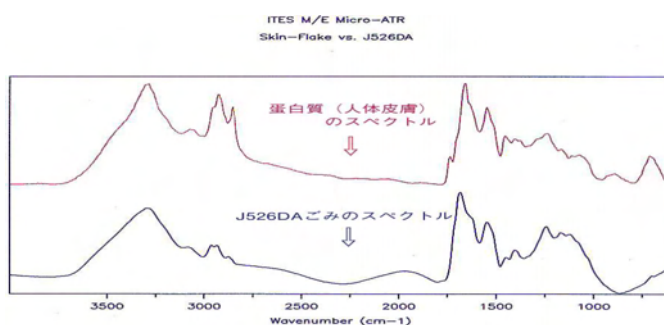
以下に、TFT 基板上に付着した異物の FT-IR 分析事例を示します。
 サンプル後に、異物を FT-IR 分析しライブラリ検索すると人体皮膚 (たんぱく質) と類似のスペクトルがヒットしました。作業者の皮膚が TFT 基板に付着していたと考えられます。



TFT アル基板に異物の光学像



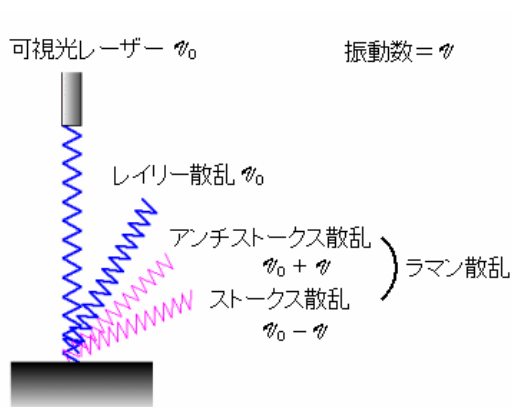
顕微 FT-IR 分析



異物分析結果 (FT スペクトル)

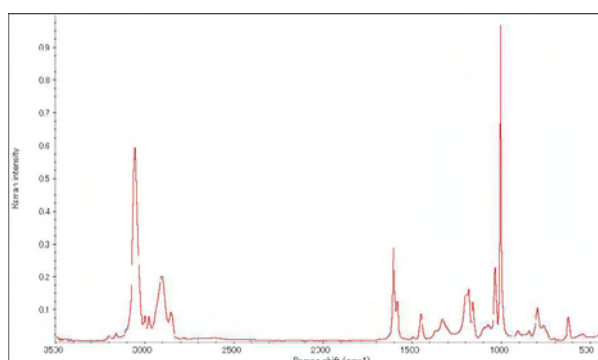
5. ラマン分光

試料に可視光レーザーを当て、試料と相互作用した非弾性散乱光 (ラマン散乱) を検出します。入射光と散乱光とのエネルギー差は近赤外線から赤外領域にあたり、IR と同じように分子の振動情報が得られます。電荷の偏りのない原子間の伸縮 (C-C など) は IR では現れませんが、ラマンでは分析できます。IR と併用することにより、精度高く有機物の構造解析、同定に有効といえます。以下に、原理、装置写真、およびポリスチレンのラマンスペクトルを示します。



ラマン分光装置例

ラマン分光分析原理



ポリスチレンラマンスペクトル

6 . NMR

強い磁気内に置いた有機物試料にラジオ波を照射し、原子核のスピンの反転のエネルギーを観測し、隣接する原子同士の関係をたどり水素核や炭素核の相互の結合関係が把握でき有機分子の骨格を明らかにすることができる分析手法です。

ここでは、H-NMR について原理を説明します。

質量数 1 の水素原子は、原子核と電子 1 個から成り立ち、原子核は陽子 1 個を持っています。

奇数個の陽子を持つ原子核は小さな磁石と考えられ、磁気モーメントを持っています。

これを、磁場の中に入れると、磁気モーメントを持つ核に、回っているコマに起こるような運動が発生します。

この運動と同周期の電磁波を与えると電磁波を吸収し変化した共鳴信号を測定するのが、NMR です。この手法ですべての分子構造が把握できるわけではないが、H の位置関係や個数から、構造異性体や官能基、分岐、側鎖などの位置関係が分かります。

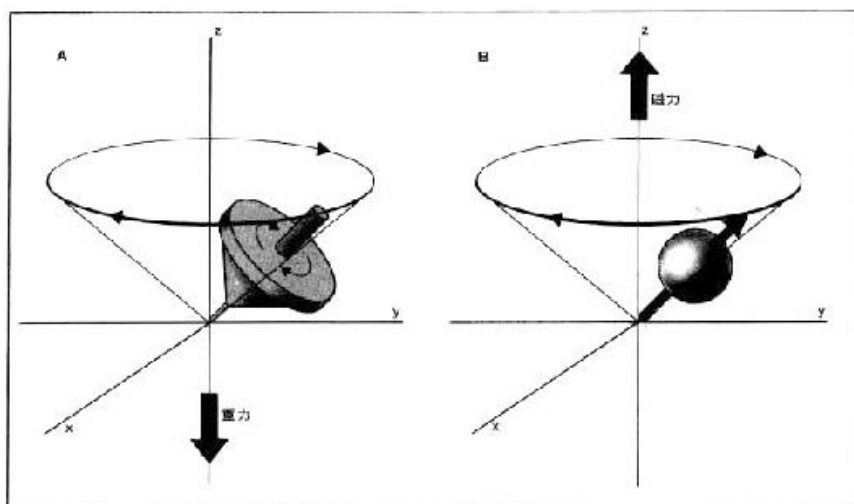
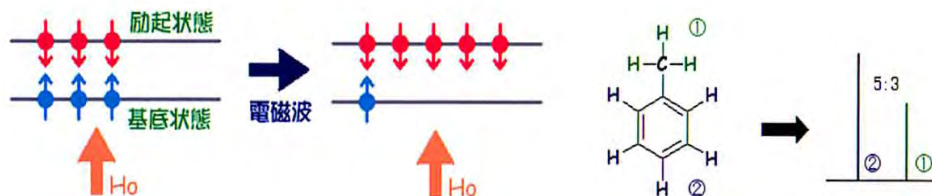


図3 コマ(A)とスピン(B)の「みぞまわり回転運動(歳差運動)」の概念図



NMR の原理

終わり