



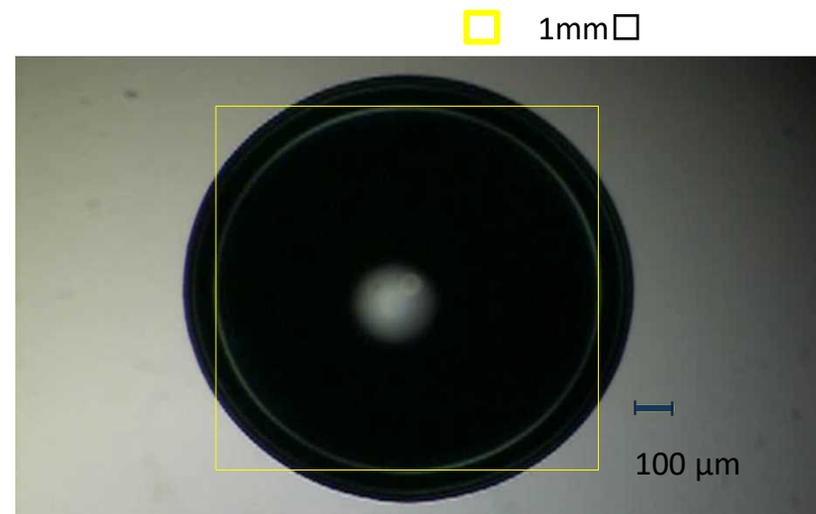
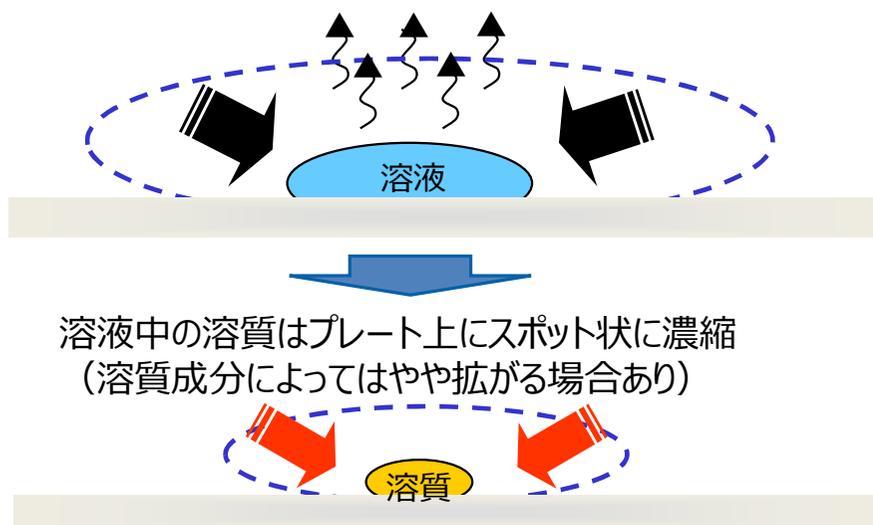
溶液試料用濃縮プレートにおける微量有機成分分析と適用事例

株式会社東レリサーチセンター

1はじめに ピンポイント濃縮とは・・・

- 溶液試料中の溶質を濃縮する前処理用ツール（一例）：ピンポイント濃縮法*
- **ピンポイント濃縮法とは・・・**
 - 撥水作用を有するプレート上で溶液中の溶質成分をスポット状に濃縮する方法
 - 低濃度の希薄液中の溶質の濃縮に有効（溶液濃度：数十ppm以上）

*；池田昌彦・内原博；ぶんせき,4（1995）



1 はじめに 濃縮プレートを活用するメリット

- ローターエバポレータによる濃縮操作



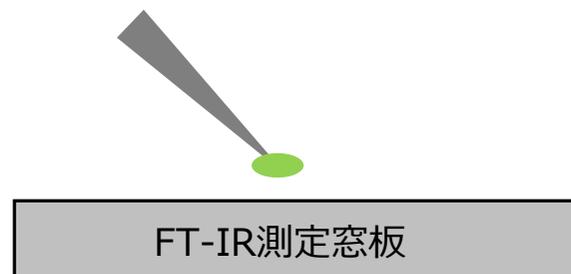
ロータリーエバポレータで溶液を濃縮



ナスフラスコ容器内に濃縮乾固された試料を採取



採取した試料をFT-IR測定窓板にサンプリング



濃縮プレートを使用するメリットは、濃縮からFT-IR測定試料調製までの操作を一本化できる点



2. 顕微FT-IR測定における濃縮プレートの使用法

溶液試料の要件



- 揮発性の高い溶媒による溶液化
 - クロロホルム
 - アセトン
 - メタノール
 - トルエン など
- 溶媒の純度の高いグレード
(工業用 (純度95%以下) 、一級相当グレード (95%前後) の使用は控える)
- 抽出、溶液調製の操作に材質が樹脂製のもの (容器、ピペットなど) は使用しないこと

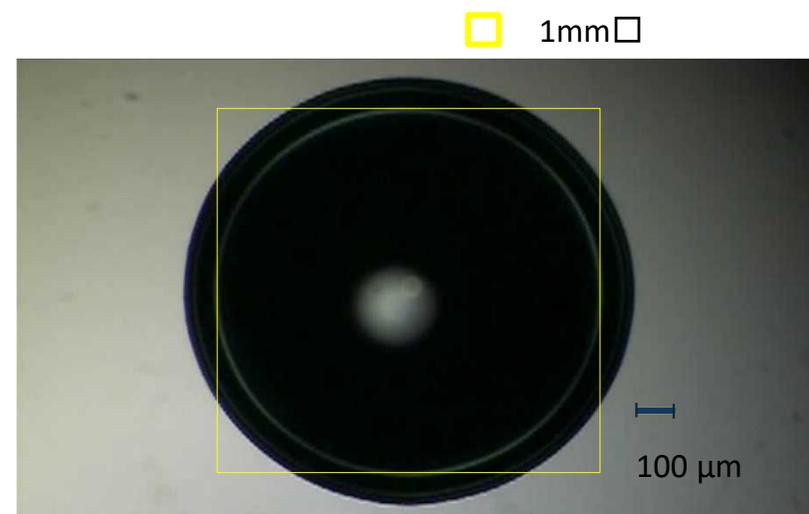
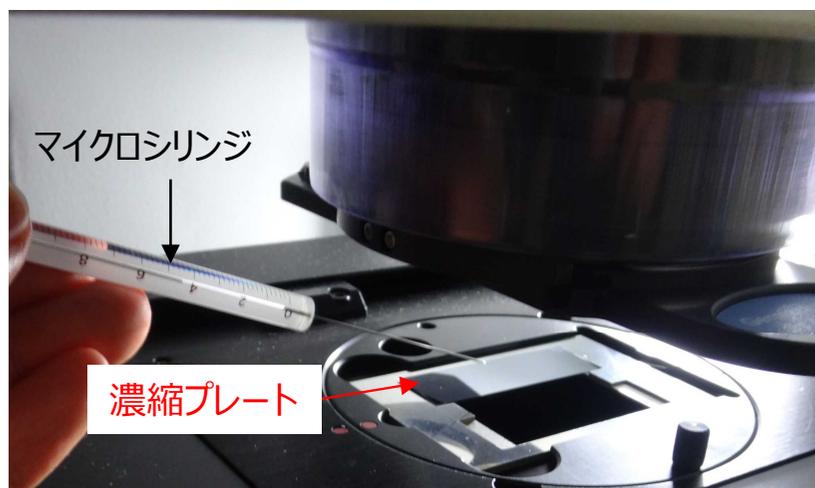
溶液調製に使用する溶媒は、揮発性が高く、高純度グレードを推奨

2. 顕微FT-IR測定における濃縮プレートの使用法

FT-IR装置ステージ上での溶液試料の濃縮操作



装置ステージ台に設置した濃縮プレートに溶液を滴下する様子

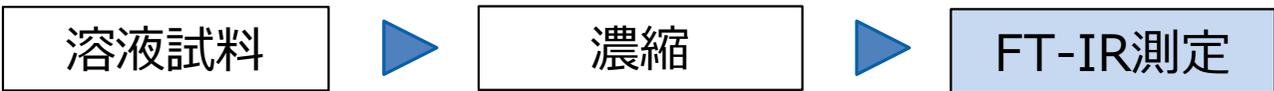


球状のまま、溶液が濃縮される様子
(5 μLクロロホルム溶液濃縮に要する時間；約40秒)

FT-IR装置の測定ステージに設置したまま濃縮プレート上で濃縮操作を容易に実施できる

2. 顕微FT-IR測定における濃縮プレートの使用方法

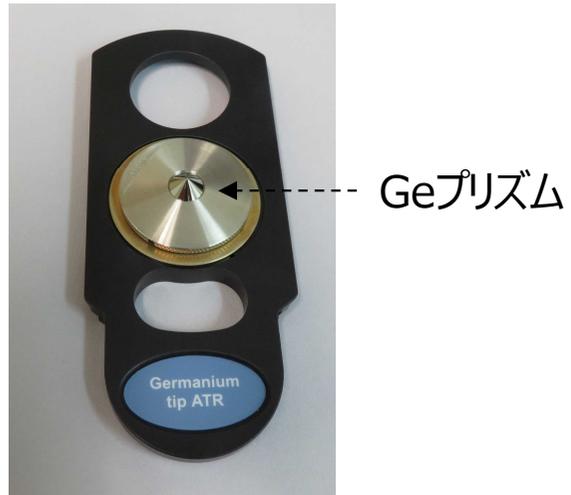
顕微FT-IR装置、ATRアタッチメント



- 顕微FT-IR装置
サーモフィッシャーサイエンティフィック製
Nicolet iN10

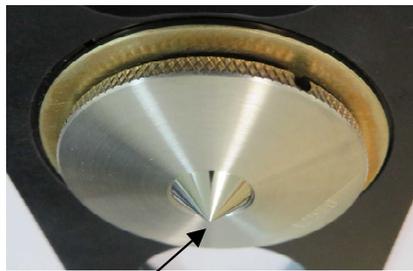
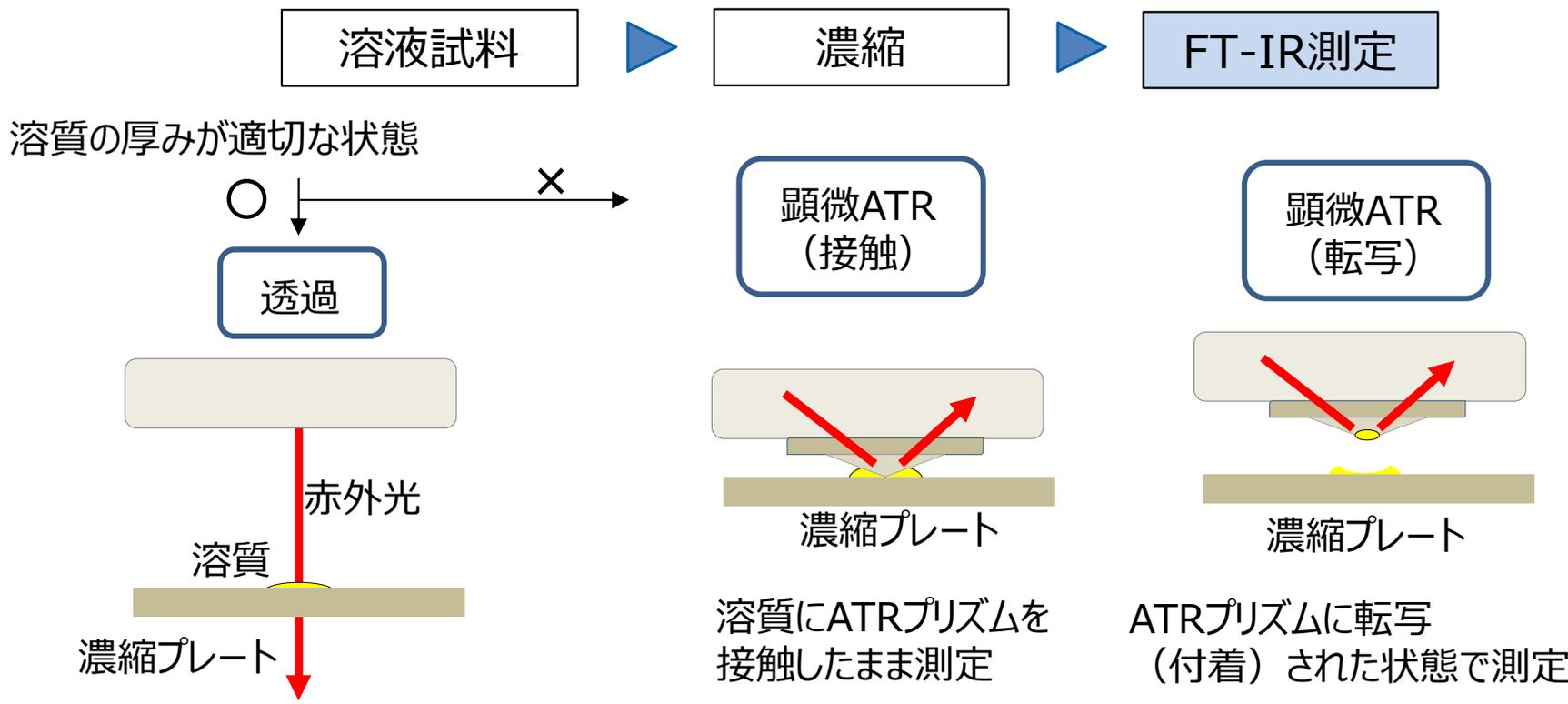


- 顕微ATRアタッチメント
サーモフィッシャーサイエンティフィック製
ハイスループット マルチコート Tip-ATR



2. 顕微FT-IR測定における濃縮プレートの使用方法

溶質状態別でのFT-IR測定モードの使い分け



濃縮プレート上に形成された溶質の状態に応じ、FT-IRの測定モードを選定

2. 顕微FT-IR測定における濃縮プレートでの使用方法

溶質状態別でのFT-IR測定モードの使い分け (透過法)

溶液試料



濃縮

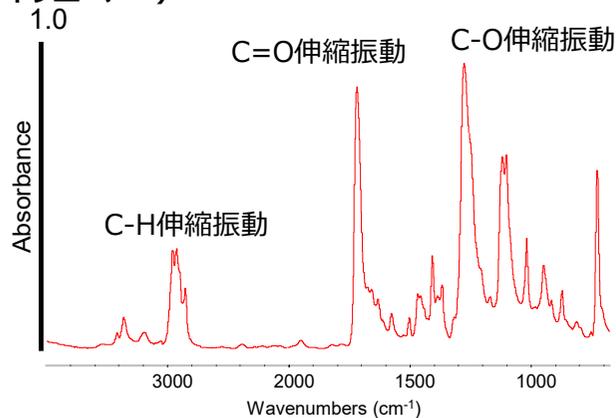
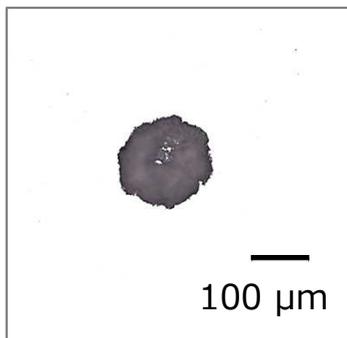


FT-IR測定

固形状、液状溶質について、透過測定

固形状溶質

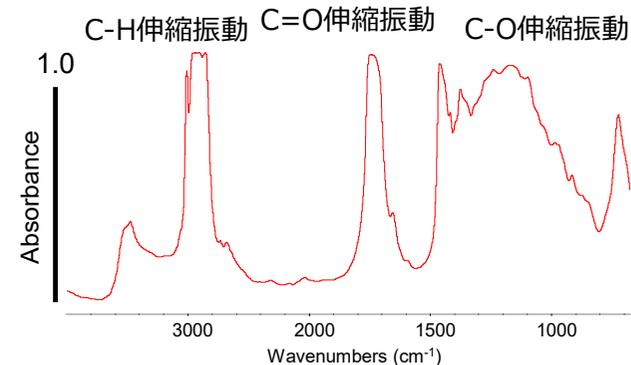
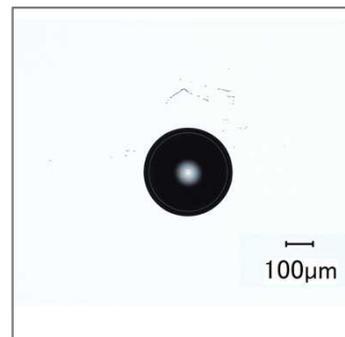
例) ポリエステル樹脂の溶媒抽出物
(芳香族エステルオリゴマー)



厚みが最適なため、透過モードで取得されるIRスペクトルも良質

液状溶質

例) 大豆油 (クロロホルム1%溶液)



厚みが大きく、取得されるIRスペクトルは飽和状態

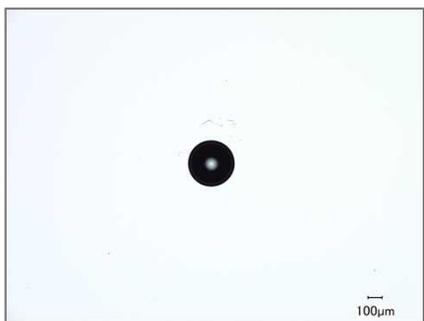
溶質が固形状、液状の状態に応じ、測定モードを使い分けることが良質なIRスペクトルを得るためのポイント

2. 顕微FT-IR測定における濃縮プレートでの使用方法

液状溶質のFT-IR測定（顕微ATR）

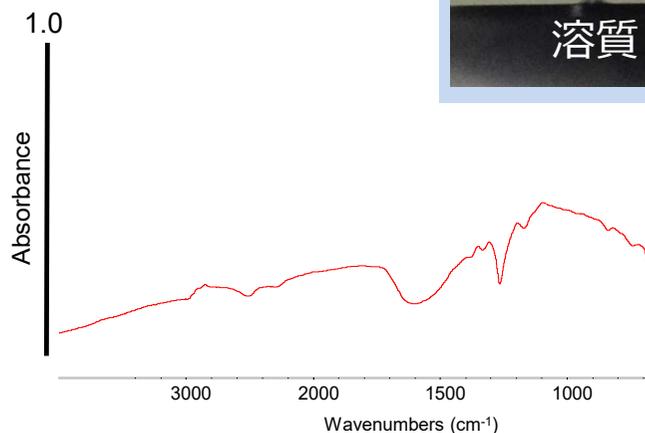
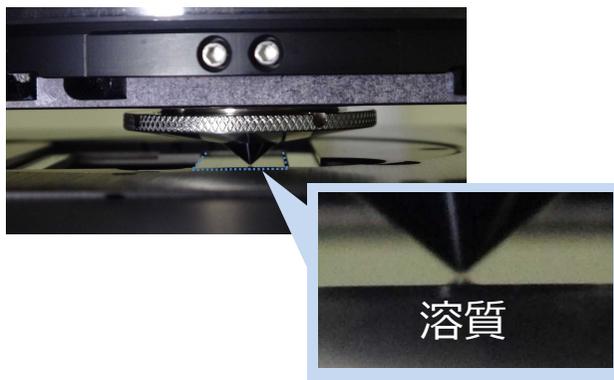
<試料>

ポリオキシエチレン脂肪酸エステル
のクロロホルム溶液

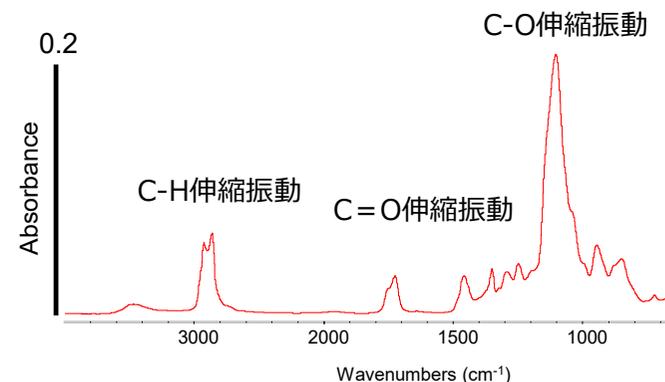
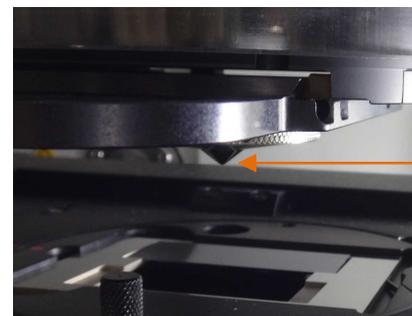


液状溶質
(光学顕微鏡写真)

顕微ATR-接触



顕微ATR-転写



(積算：256回 分解能：8 cm⁻¹)

液状溶質のIRスペクトルを測定するは、顕微ATRが最適

2. 顕微FT-IR測定における濃縮プレートの使用方法

液状溶質のFT-IR測定（透過）における濃縮プレートのカスタマイズ（イオンエッチングによる検討）

イオンエッチングによる撥水（油）作用を無いエリア（非撥水）の加工

- 濃縮プレート的一部分をイオンエッチング（Gaイオン、Ceイオンの2条件×深さ3水準）

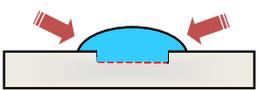
イオンビーム

撥水面の一部分をエッチングにて非撥水エリアを加工



- 試料溶液（数 μL ）をプレートへ滴下

エッチング部分へ溶液を滴下



液状溶質はエッチング部で
広がった状態で濃縮

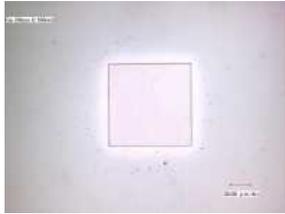
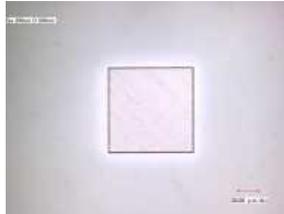
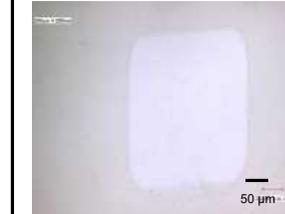


液滴（球状）は溶媒の揮発と共に徐々に小さくなる

- エッチング部に濃縮された溶質をFT-IR測定
（透過法、分解能： 8 cm^{-1} ，積算256回）

2. 顕微FT-IR測定における濃縮プレートのご使用方法

濃縮プレートのイオンエッチング (検討結果)

ion種	Ga イオン (加速電圧 : 30kV)			Ce イオン (加速電圧 : 5kV)		
size	200×200(μm) Depth : 1 μm	200×200(μm) Depth : 0.5 μm	200×200(μm) Depth : 0.2 μm	280×360(μm) Depth : 1 μm	280×360(μm) Depth : 0.5 μm	270×360(μm) Depth : 0.2 μm
加工後						
溶質濃縮後						

Gaイオン、Ceイオンともエッチングで加工した非撥水部分で液状溶質は拡がり、溶質の厚みを調製

2. 顕微FT-IR測定における濃縮プレートの使用方法

液状溶質のFT-IR測定（透過） 濃縮プレートのカスタマイズ例（イオンエッチング）（検討データ）

イオンエッチングによる撥水（油）作用を無くしたエリアの加工

- 濃縮プレート的一部分をイオンエッチング（Gaイオン、Ceイオンの2条件×深さ3水準）

イオンビーム

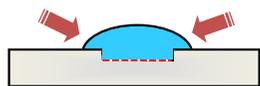
撥水面の一部分をエッチング



- 試料溶液（数 μL ）をプレートへ滴下

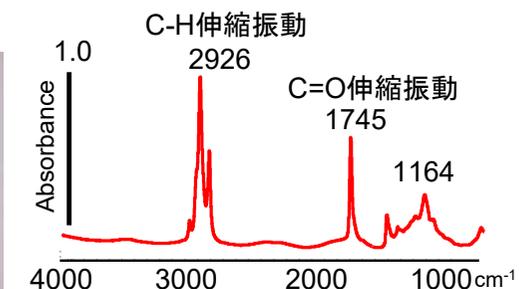
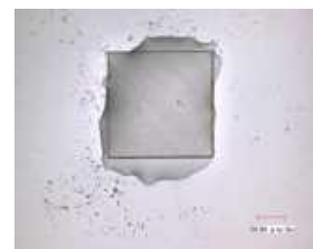
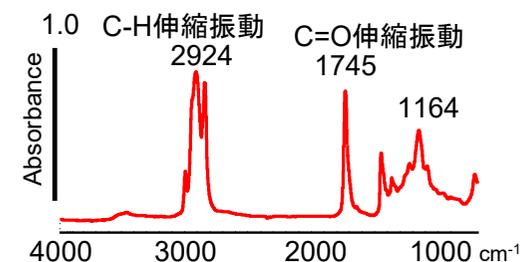
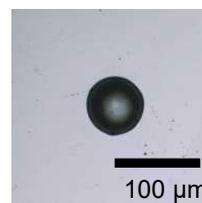
溶液をエッチングに向け滴下

液状溶質はエッチング部で
広がった状態で濃縮



液滴（球状）は溶媒の揮発と共に徐々に小さくなる

- エッチング部に濃縮された溶質をFT-IR測定（透過法、分解能： 8 cm^{-1} 、積算256回）

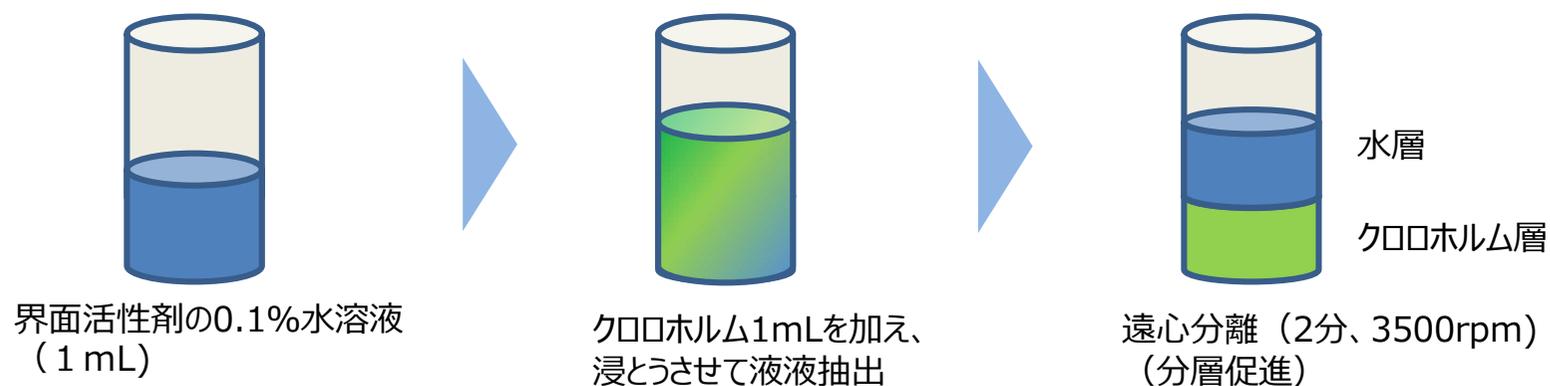


非撥水部分で液状溶質の厚みを最適化することで、透過モードで良質なIRスペクトルを取得できる

3. 適用事例

適用事例①：液液抽出による水中溶質成分分析

- 試料 : アニオン系界面活性剤の0.1%水溶液
- 前処理 : 試料溶液のクロロホルムによる液液抽出



- 測定試料調製 : クロロホルム層からマイクロシリンジで5 μ L採取し、濃縮プレートへ滴下し、濃縮乾固
- FT-IR測定 : 透過

3. 適用事例

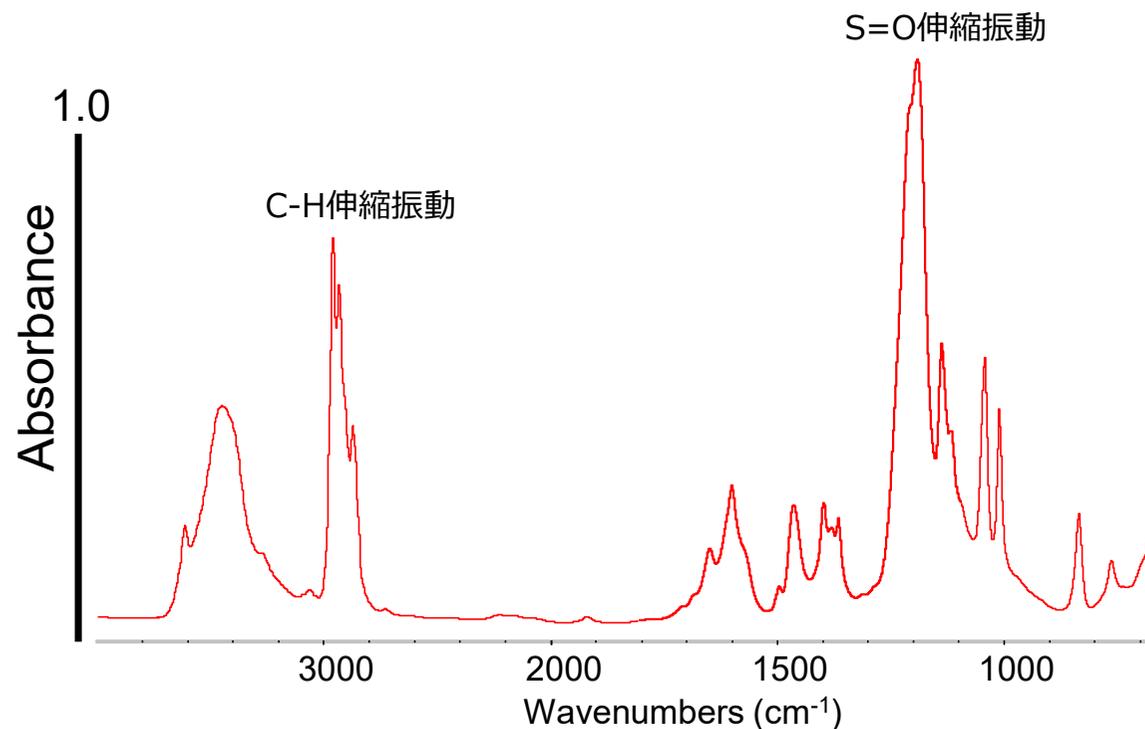
適用事例①：液液抽出による水中溶質成分分析（濃縮物のFT-IR測定結果）

濃縮プレート上の溶質の光学顕微鏡写真



クロロホルム抽出液の濃縮物は
固形状溶質

FT-IR測定 : モード : 透過 積算 : 256回 分解能 : 8 cm⁻¹



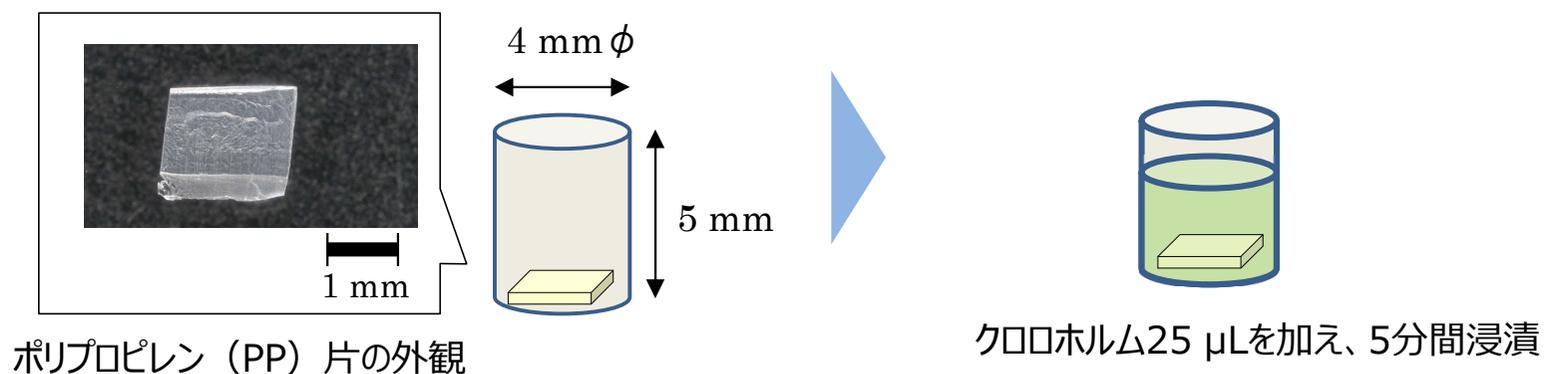
スルホン酸塩系化合物由来と推定

水溶液の少量の溶質でも脂溶性溶媒で用いた抽出液で短時間で成分の情報を得ることが可能

3. 適用事例

適用事例②： 樹脂片の浸漬抽出による添加剤成分分析

- 試料 : ポリプロピレン(PP)樹脂片 (約2mm角、600 μ g)
- 前処理 : 容器に入れた試料にクロロホルムを加え、浸漬抽出

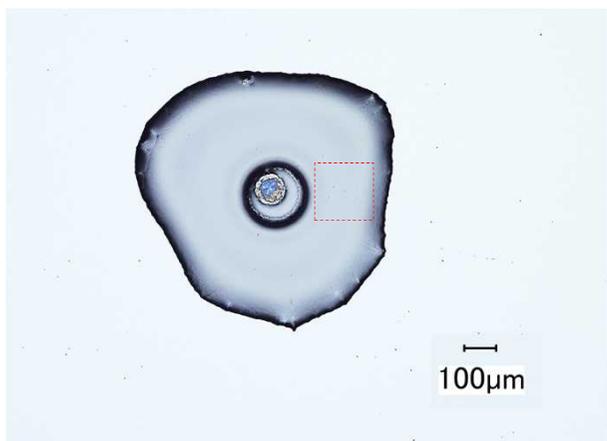


- 測定試料調製 : クロロホルム抽出液からマイクロシリンジで5 μ L採取し、濃縮プレートへ滴下
- FT-IR測定 : 顕微ATR (プリズム転写)

3. 適用事例

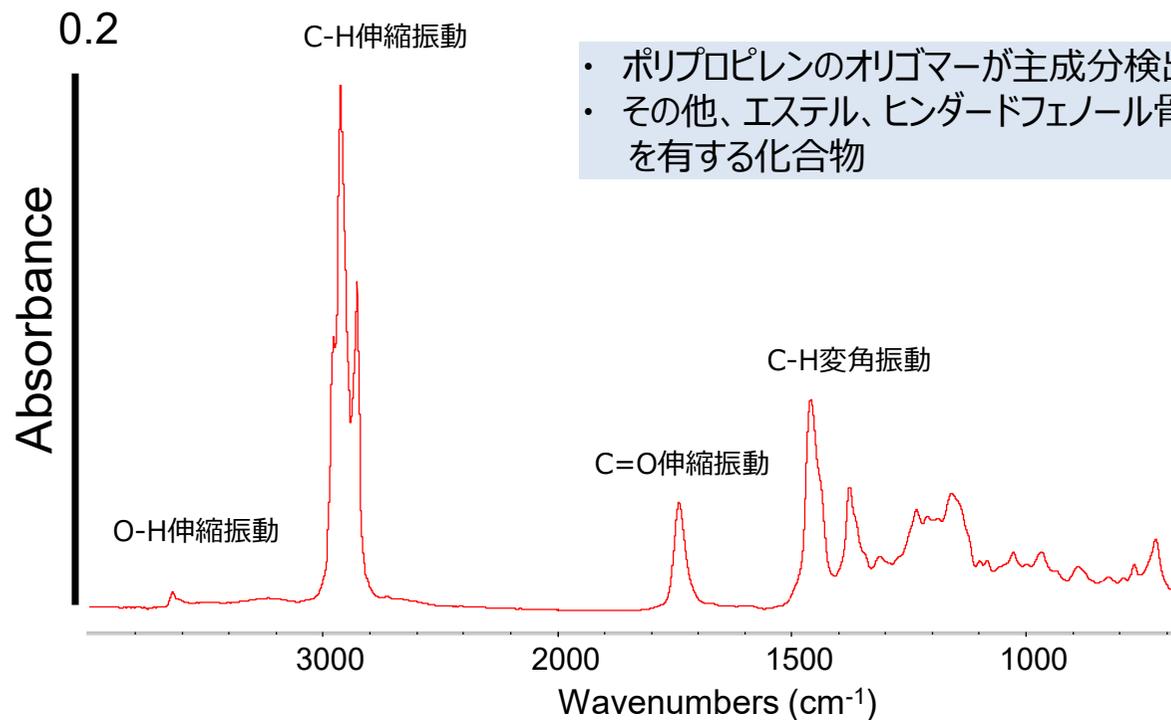
適用事例②： 樹脂片の浸漬抽出による添加剤成分分析（濃縮物のFT-IR測定結果）

濃縮プレート上の溶質の光学顕微鏡写真



クロロホルム抽出液の濃縮物は液状溶質

FT-IR測定 : モード : 顕微ATR (プリズム転写)
積算 : 256回 分解能 : 8 cm⁻¹



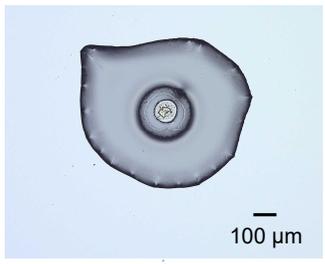
液状溶質の顕微ATR（転写）モードによるFT-IR測定より、樹脂オリゴマーの他に添加剤に関する成分情報を取得

4. FT-IR以外での適用

(1) MALDI-MS* (マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法)

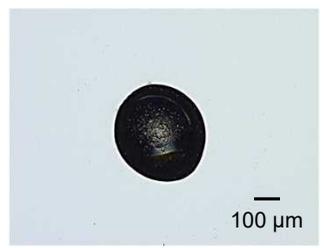
*: Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry

PP樹脂片のクロロホルム抽出物

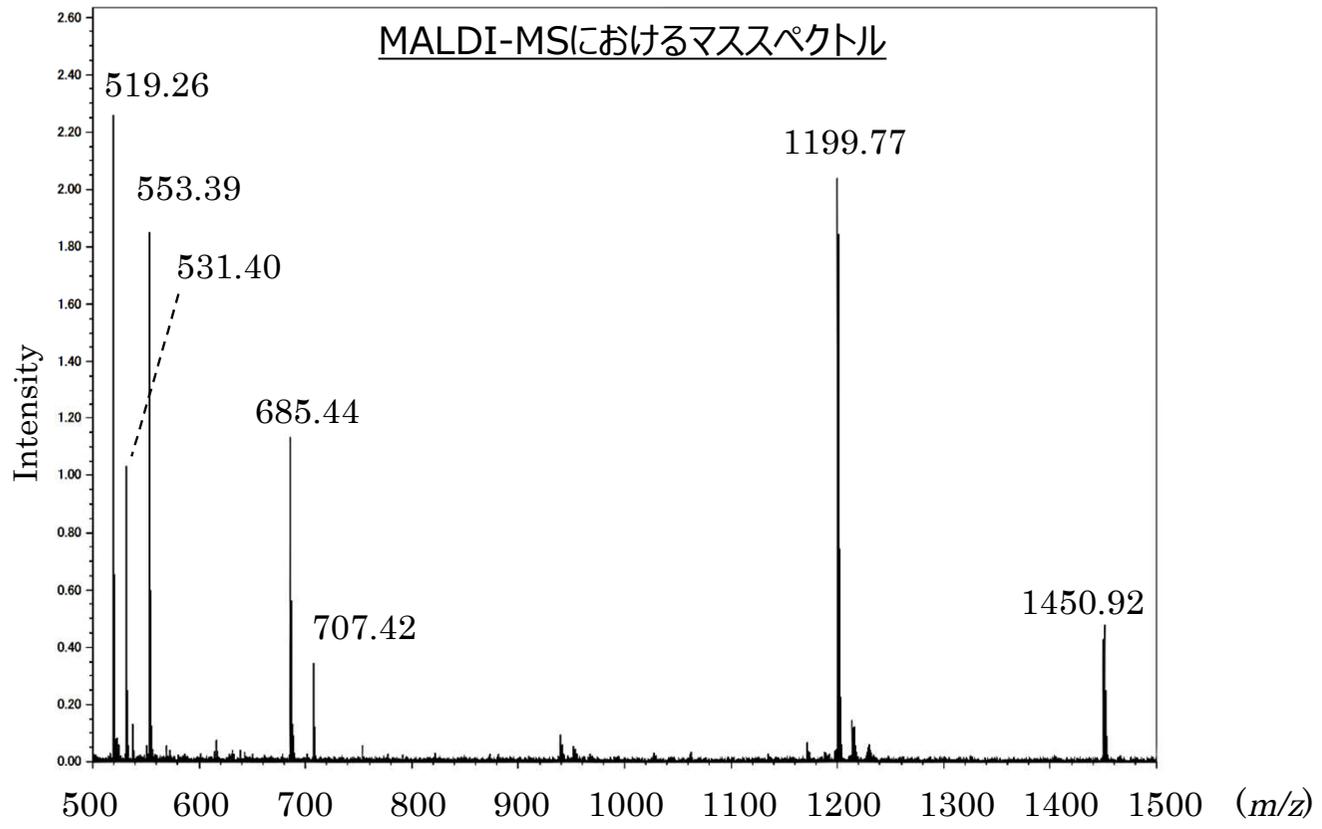


MALDI-MS測定用に
FT-IR測定用とは別に
5 μLを濃縮プレートに滴下

試薬溶液を添加
(マトリックス試薬 ; DCTB、カチオン化試薬 ; TFA-Na)



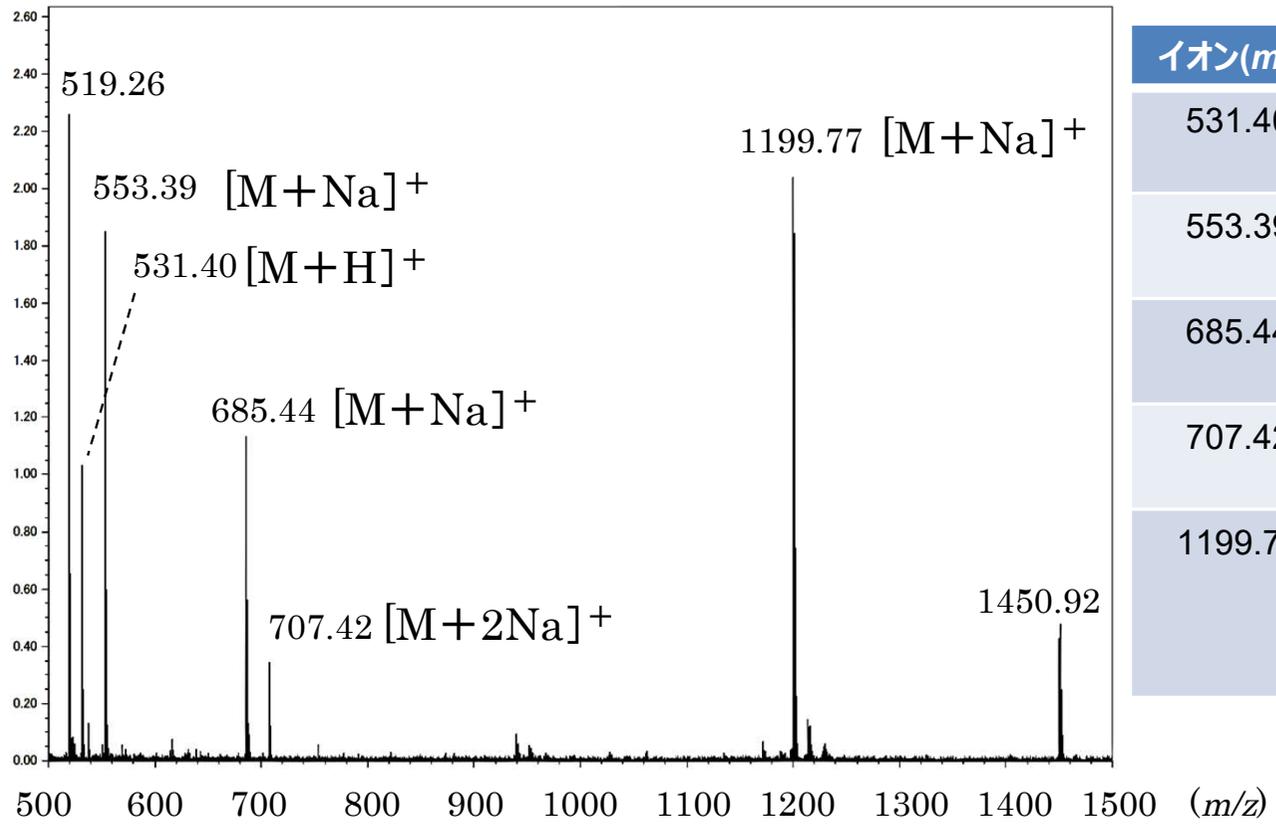
試薬溶液を添加後、濃縮された溶質



MALDI-MS測定におけるマススペクトルより、PP樹脂中の添加剤由来のイオンを検出

4. FT-IR以外での適用

(1) MALDI-MS 解析結果



イオン(m/z)	帰属 (推定)	構造式
531.40	DLTDP (酸化物) のH付加イオン	<chem>C12H25OC(=O)CH2CH2-S(=O)-CH2CH2C(=O)C12H25</chem>
553.39	DLTDP (酸化物) のNa付加イオン	(3,3'-チオジプロピオン酸ジドデシル)
685.44	Irgafos® 168(酸化物) のNa付加イオン	<chem>C(C)c1ccc(OC(C)OP(=O)(C)C)c(C(C)C)c1</chem>
707.42	Irgafos® 168(酸化物) の2Na付加イオン	
1199.77	Irganox® 1010 のNa付加イオン	<chem>C(C)(C)c1ccc(O)cc1C(C)C(=O)OC(C)(C)C</chem>

<FT-IRの結果との照合>

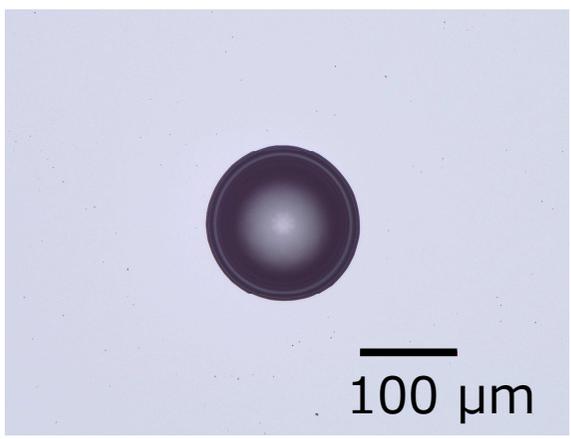
- エステル : DLTDP, Irganox® 1010
- ヒンダードフェノール骨格を有する化合物 : Irganox® 1010

4. FT-IR以外での適用

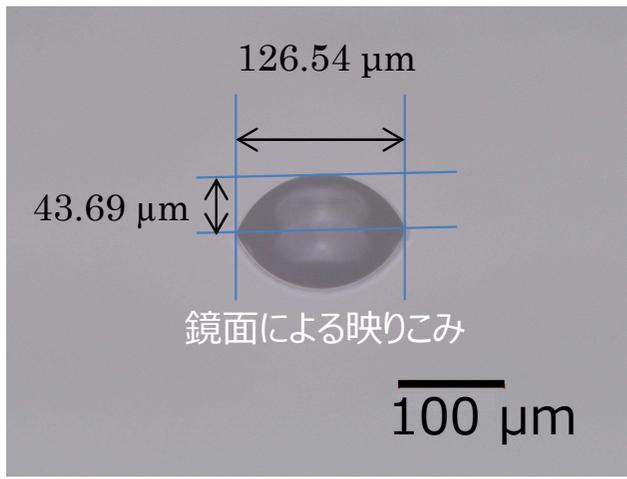
(2) 濃縮物の画像による定量分析

- 液状溶質（脂肪族炭化水素/脂溶性溶媒による溶液）
→ 半球状となる頻度が高く、底面積、厚みに定量性を有する

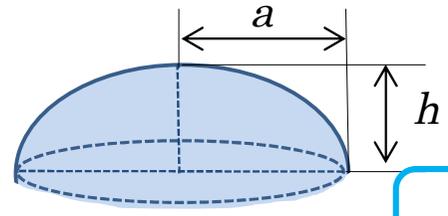
<半球状の濃縮物の画像>
(真上からの撮影画像)



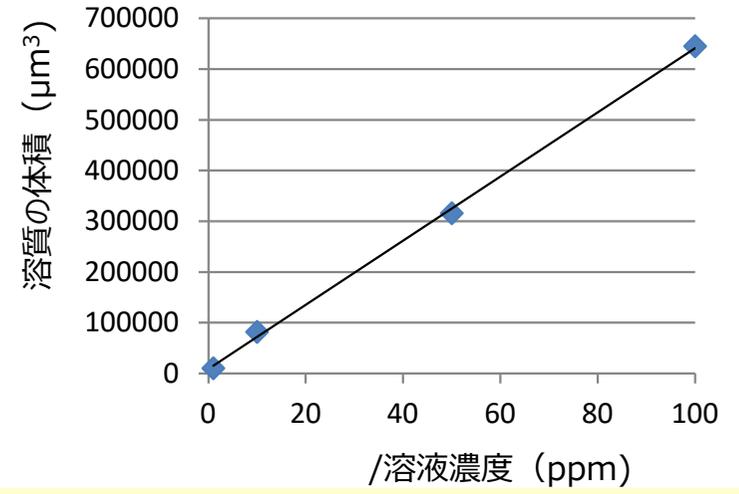
(真横（水平方向）からの撮影画像)



<弓形の回転体の体積>



$$V = \frac{1}{6} \pi h (3a^2 + h^2)$$



弓形の回転体近似で算出した体積と溶液濃度（溶質量）に比例関係があり、定量分析に適用可能

5. おわりに 濃縮プレートのラインナップ・販売代理店

スターターセット

- 濃縮プレート (15mm×50mm×0.63mm) ……2枚
- IR測定用プレートホルダー ……1個
- 専用ピンセット ……1本
- 取扱い説明書 ……1冊



追加濃縮プレート (1セット 1枚 or 2枚)

<その他のサイズ>

- 2020プレート(20mm×20mm×0.63mm)
- 1010プレート(10mm×10mm×0.63mm)
(主にSEM、光学顕微鏡観察、
質量分析仕様のオーダーメイド (実績))



当社が開発した溶液試料用の濃縮プレートは、溶液試料に対し、FT-IR測定装置のステージ上で濃縮前処理を実現！
前処理からFT-IR測定までの操作が迅速、簡便なため、分析時間を大幅に短縮できる！！

INNOVATION IN.
EXCELLENCE UP.