



kju:

SCAS NEWS

2018 - I

(通巻47号)

テーマ

人と産業の未来を拓く 機能性材料の評価技術

提言 P.1

セルロースナノファイバーのナノ構造解析・評価
方法の構築

東京大学 大学院農学生命科学研究科 磯貝 明 先生

未来へ繋ぐ P.3

自動車排ガス浄化触媒の *in situ* / *operando*
評価手法

名古屋工業大学 羽田 政明 先生

FRONTIER REPORT P.7

- 銅イオン交換ゼオライトの触媒特性評価
- 化粧品の科学的評価と分析技術

SCAS NOW P.15

- トリプル四重極型ICP-MSを用いた各種材料
中の極微量金属分析
- 機器分析だけではない，当社の基盤技術
～滴定法の特徴を活かした分析事例～

TOPICS P.17

- 日本分析化学会 2017年度有功賞授賞

PICKUP! TOPICS 巻末

- 新型走査型プローブ顕微鏡の紹介



セルロースナノファイバーの ナノ構造解析・評価方法の構築

今世紀に入り、セルロースナノファイバーに関する研究開発が産官学連携によって世界レベルで進められている。樹木等の植物細胞壁は、直鎖状のセルロース分子 30~40 本が規則的に束ねられた、約 3 nm と超極細均一幅で結晶性の「セルロースマイクロフィブリル」を骨格成分としている。この高強度・高弾性率で鉄筋のような役割のセルロースマイクロフィブリルと、非晶性でセルロースに比べて低分子量の多糖であるヘミセルロース、ベンゼン環を有し疎水性で生分解性の低いリグニンの三主成分が、分子からナノレベルの複合構造を形成することで、植物体は高強度・高耐水性・長寿命を発現する。例えば樹木は数十年から千年を超える長期間風雨に耐え、重力に反して樹体を数十メートル上方に成長させ、土中からやはり重力に反して水を先端の葉に送り、光合成によって樹体生命を維持している。この機能は、植物細胞壁中の三主成分の複合化によって達成されている。

植物細胞壁成分からセルロース繊維を単離し、さらに化学処理、酵素処理、機械的処理によってセルロースマイクロフィブリル構造に由来するナノ素材に分離・分散することによってセルロースナノファイバー (Cellulose Nanofiber = CNF) が得られる。その幅は 100 nm 以下でナノサイズの繊維状あるいはネットワーク構造を有している。すなわち、CNF は地球上で最大蓄積量、最大の年間成長量の、再生産可能なバイオ系ナノ素材である。日本はこれまでエネルギー源や原料用としての化石資源を輸入に依存し、生産技術・加工技術・商品開発・輸出で経済を支えてきた。化石資源のエネルギーや材料利用は、特に 20 世紀には人類の文化的な生活と発展を支えてきた。一方、その結果、地球温暖化、異常気象、化石資源の枯渇のリスク、生分解性の無いゴミの蓄積などの環境・資源問題が今世紀に入ってクローズアップされてきた。

日本は国土面積の約 66 % が森林であり、急斜面ではあるが、セルロースナノファイバーを多量に蓄積している豊富な未利用森林資源がある。樹木は成長段階で多量の二酸化炭素を吸収-固定化して自らの樹体を成長させ、同時に酸素を放出する。すなわち、植物が地球上で唯一、大気中の二酸化炭素を炭素含有成分と酸素に還元する光合成の機能を有している。一方、成長が止まった樹木は樹体を成長させるための炭素成分が不要なので、もはや二酸化炭素を吸収しないで、むしろ生命の維持のために呼吸によって二酸化炭素を放出する。したがって、成長した樹木は伐採して材料として利用し、伐採後は必ず植林して、間伐処理等によって樹木を円滑・安定的に成長させる、「植林-育樹-伐採-二酸化炭素の蓄積物としての木材利用-植林」の循環を進めることが、結果的

磯貝 明

東京大学 大学院農学生命科学研究所 生物材料科学専攻 教授
ナノセルロースフォーラム 副会長

に大気中の二酸化炭素の削減とそれによる地球温暖化を防止できる。すなわち、国内の森林資源、特に未利用針葉樹間伐材資源を、セルロースナノファイバー素材として先端部材へ利用するマテリアルストリームを構築し、同時に、植林と育樹のサイクルを進めることが地球温暖化の防止につながる。

セルロースナノファイバーの先端部材への利用に関する研究開発については、世界レベルで競争的な状況にあり、再生産可能な新規バイオ系ナノ素材として注目されている。一方、日本にはセルロースナノファイバーの原料となる未利用針葉樹間伐材資源が豊富にあり、セルロースナノファイバーに関連する学術および生産技術の蓄積、利用に向けた産官学の連携体制で世界をリードしている。すなわち、日本がセルロースナノファイバーの利用によって地球温暖化を防止し、化石資源だけに依存しない、再生産可能なバイオマスを利用した次世代型の循環型社会基盤の構築で世界の先頭に立つことができる可能性がある。

一方、セルロースナノファイバーを用いた華々しい研究成果の報告が進められている中で、基礎的な実験データの蓄積、理論的あるいは計算科学を用いたナノ構造解析、耐熱性や耐水性の付与、品質変動の制御など、実用化に向けた多くの課題の解決に関してはどちらかという遅れている。現在、汎用あるいは先端材料として生産・利用されている素材である、金属、紙、ガラス、プラスチック、繊維、コンクリート等は、長期にわたる実験・理論データの蓄積がある。しかし、セルロースナノファイバーはまだ生まれたばかりの新素材であり、基本的なナノ構造解析および評価方法、耐水化や耐熱化方法、長さ・長さ分布・幅・幅分布の測定法、ナノネットワーク構造の分析方法などの構築・標準化が確立されていない。これらの課題解決は、セルロースナノファイバーの汎用および先端材料としての実用化を進める上では不可欠である。

セルロースナノファイバーはセルロースという多糖、天然高分子のナノレベルの集合体なので、これまでに蓄積されてきた高分子に関連する分析・解析方法がある程度適用できる。また、ナノテクノロジーの進展に伴って開発された分析方法である原子間力顕微鏡、電子顕微鏡観察等のナノ構造解析法も利用できる。しかし、バイオマス由来の原料の大きな変動・多様性や、微量含有成分の定量・評価・制御・精製方法など、セルロースナノファイバーを対象とした特有の新しい分析・解析方法の構築が必要である。学術レベルでの先端材料への応用・利用の論文数が毎年増加傾向にある中で、企業レベルでの汎用および先端材料としての実用化の質的・量的拡大のためには、依然として多くの克服すべき基礎的課題がある。



略歴

- 1985年 東京大学大学院農学系研究科博士課程修了（農学博士）
米国The Institute of Paper Chemistry化学科博士研究員
- 1986年 東京大学農学部助手
- 1989年 米国農務省Forest Products Laboratory客員研究員
- 1994年 東京大学農学部助教授
- 1996年 東京大学大学院農学生命科学研究科助教授
- 2003年 東京大学大学院農学生命科学研究科教授

主な受賞歴

- 1999年 セルロース学会賞
- 2002年 繊維学会賞
- 2015年 Marcus Wallenberg賞（スウェーデン）
米国化学会Anselme Payen賞
- 2016年 日本農学賞・読売農学賞
本田賞
フィンランドAalto大学より名誉学術博士号授与
空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会会長賞
- 2017年 日本弁理士会会長賞
藤原賞
紙パルプ技術協会賞

自動車排ガス浄化触媒の *in situ / operando* 評価手法

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター 羽田 政明

触媒の動作条件下で分光学的評価と活性測定を同時に行う *in situ / operando* 解析は様々な触媒研究で活用されている。中でも自動車排ガス浄化触媒は、運転状況に応じて温度 / 雰囲気などの変動が大きく、それに伴って変化する触媒活性点構造や反応機構を解明する上で必要不可欠な手法として研究されている。本稿では、自動車排ガス浄化触媒におけるマイクロ～メソ領域の触媒反応解析として赤外吸収分光法および X 線吸収分光法を活用した *in situ / operando* 観測の有効性を解説するとともに、マクロ領域としてのモノリス型触媒内部の反応ダイナミクスを評価する手法を紹介する。



1 はじめに

現在、生産・販売されている内燃機関を搭載した全ての自動車（二輪車・四輪車）には排出ガスを浄化するための触媒が必須の部品として搭載されており、排出ガス中に含まれる有害な窒素酸化物 (NO_x)、炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO)、粒子状物質 (PM) の 99 % 以上が無害化されている。排ガス浄化触媒には貴金属 (Pt, Pd, Rh) が最も重要な触媒成分として、また酸素吸放出能 (Oxygen Storage Capacity: OSC) を有する酸化セリウム系材料が助触媒成分として用いられている。これらの触媒成分はナノメートルオーダーの微粒子から構成されており、高い比表面積を有するアルミナ表面に高分散させることで高活性・高耐久性が実現されている^{1) 2)}。

自動車排ガス浄化触媒は、上記の成分から構成される触媒材料をコートしたハニカム構造のモノリス基材（触媒コンバータ）を排気系流路に設置することで車載されている。有害成分を含む排出ガスが触媒コンバータを通過する際、厚さ 50 μm の触媒コート層内を拡散し、触媒表面での化学反応により浄化される。したがって、排ガス浄化触媒としての高性能化の実現には、触媒コンバータ内でのマクロな反応解析に加えて、ベースとなる触媒材料のナノレベルでの触媒評

価・反応解析が重要である。図 1 にはマイクロ～メソ～マクロ領域における触媒評価・反応解析の要素をまとめる。触媒材料を評価するための多くの手法が提案されているが³⁾、実使用環境下（温度・反応ガス雰囲気）で起こっている現象を解析することが触媒作用の本質を理解するためには最も重要である（*in situ / operando* 解析）。一方、マクロ領域の解析は、マイクロ～メソ領域で得られた知見に基づいた計算シミュレーションにより検討されてきた。最近、モノリス基材内部での反応挙動を直接観測する方法が提案されており^{4) 5)}、

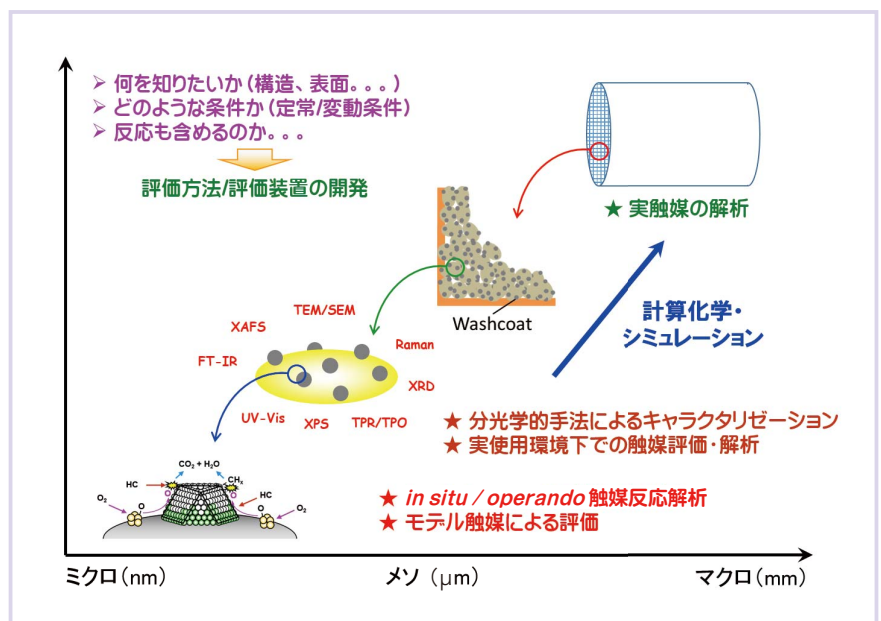


図 1 ミクロ～メソ～マクロ領域における触媒評価・反応解析のイメージ図

触媒コンバータ内で起こっているミクロからマクロな領域までの現象が明らかにされつつある。本稿では、赤外吸収分光法 (FT-IR) および X 線吸収分光法 (XAFS) を活用した *in situ / operando* 触媒反応解析とモノリス型触媒内部の反応ダイナミクスを評価する手法を紹介する。

2 *in situ / operando* 触媒反応解析

2.1 赤外吸収分光法(FT-IR)による吸着種の動的挙動観察

反応条件下で吸着種の動的挙動を赤外吸収分光法により観察するためには、専用の赤外分光セルを利用する。拡散反射法、透過法のいずれの方法も利用できるが、拡散反射法では観察される IR ピークの定量性が低いことから、透過法を利用することが多い。透過法では横型セルが用いられるが、一般の仕様ではセル内容積が大きいという特徴がある。IR スペクトルのみを観察する場合は問題にならないが、反応生成物を同時に分析する場合 (*operando*)、生成物がセル内で滞留してしまうため、IR スペクトルと生成物の挙動に時間の不一致が生じる。この課題を解決するため、反応ガスが滞留する容積を小さくした特殊な赤外分光セルを開発した。図 2 に示すように、CaF₂ 窓板を装着した石英製ガラス管 (中窓固定用スペーサー) を両側の冷却水ジャケットなどから構成されるフランジで固定し、かつ光路のデッドスペースを He ガスパージすることで、触媒と反応ガスが接触する容積 (約 3 mL) を小さくした構造となっている。

このような赤外分光セルを用いてディーゼル酸化触媒としての Pt/Al₂O₃

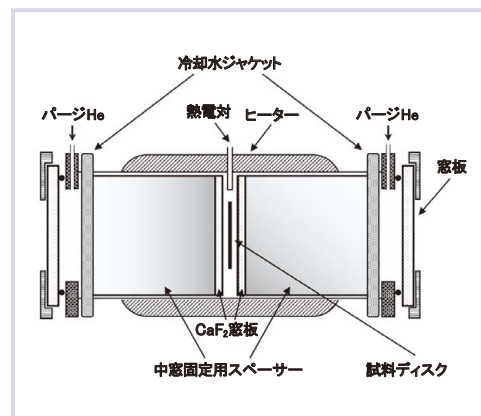


図2 微小容積型赤外分光用セル

の反応解析を行った。図 3 (A) には反応温度 150 °C において、炭化水素 (n-デカン+1-メチルナフタレン:0.2 % C) と酸素 (5 %) を含む He 希釈の反応ガスを流通した際に得られた IR スペクトルの経時変化を示す⁶⁾。反応ガス導入直後において、3070~2800 cm⁻¹ 付近の吸着炭化水素種のピークに加え、1646, 1449, 1232 cm⁻¹ に特徴的なピークが観察された。これらのピークはそれぞれアクリレート種の ν (C=O), ν (COO), ν (C-O) に帰属でき、炭化水素酸化反応の初期段階では触媒表面上にアクリレート種が生成していることを示唆する結果である。図 3 (B) にはアクリレート種の ν (C-O) に帰属される 1232 cm⁻¹ のピーク面積の経時変化をまとめるが、150~300 °C のいずれの反応温度においても、時間とともにピーク強度が増大し、極大を経た後に低下する挙動が観察された。図 3 (C) には四重極質量分析計により測定した IR セル出口の CO₂ 濃度の経時変化を示す。図 3 (B) と図 3 (C) の比較から明らかに、吸着種 (アクリレート種) と生成物 (CO₂) は同じ時間スケールで生成しており、図 2 に示した IR セルを活用

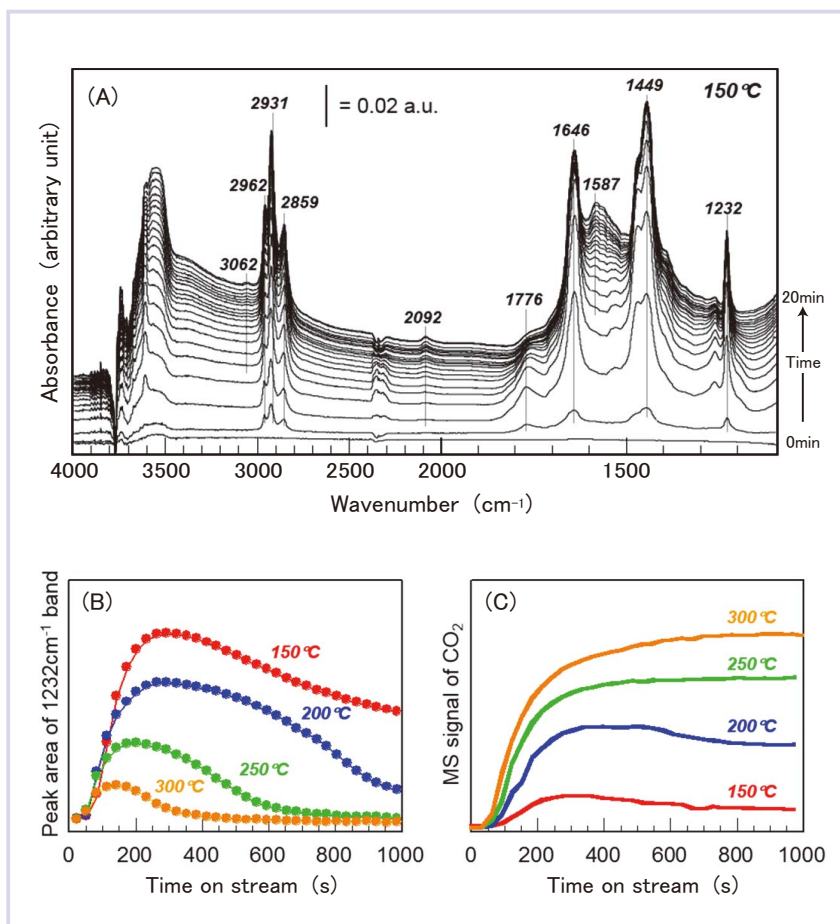


図3 Pt/Al₂O₃触媒上での炭化水素酸化反応における *in situ / operando* 解析結果⁶⁾
(A) *in situ* FT-IRスペクトル, (B) 吸着アクリレート種のピーク面積変化,
(C) 質量分析計により計測したCO₂生成量の変化

することで吸着種と生成物の同時分析 (*operando*) を可能とした。本研究では、アクリレート種の反応速度と CO_2 の生成速度を速度論的に解析することで、アクリレート中間体が関与する反応機構を提案した。

2.2 X線吸収分光法 (XAFS) による触媒活性種の動的挙動観察

X線吸収分光法は粒子径や結晶構造による制約がないため、あらゆる触媒材料について評価することができ、また専用の測定セルを活用することで *in situ* / *operando* 測定が可能である。測定は放射光施設で行われることが多く、手軽に測定

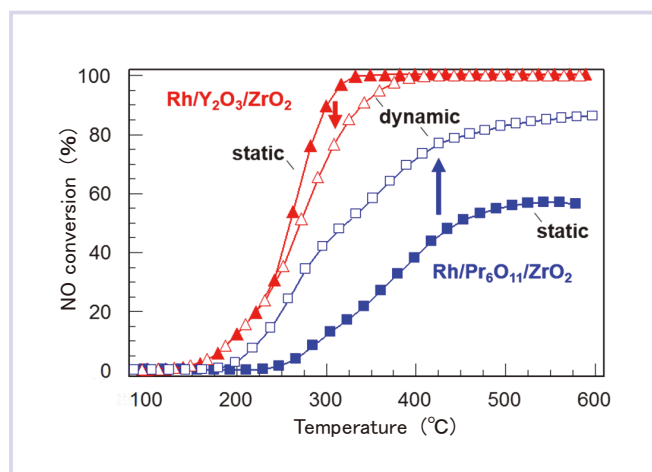


図4 三元触媒反応における $\text{Rh}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ と $\text{Rh}/\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{ZrO}_2$ の NO 還元活性⁷⁾
(反応条件: $\text{NO}=0.1\%$, $\text{CO}=0.3\%$, $\text{C}_3\text{H}_6=0.04\%$, $\text{O}_2=0.28\%$, $\text{H}_2\text{O}=2\%$, N_2 希釈, 触媒量=0.1 g, ガス流量=500 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, ガス変動時は0.3% $\text{CO}/0.15\%$ O_2 を0.5 Hzで交互に導入)

できる手法ではない。しかし、自動車排ガス浄化触媒が曝される変動条件 (酸素過剰 (Lean) / 燃料過剰 (Rich)) における触媒活性種の価数変化のダイナミクスを評価することができる唯一の方法であることから、排ガス浄化触媒研究において広く活用されている。

筆者らも (株) 住化分析センターとの共同研究の中で、希土類元素を添加した酸化ジルコニウムに担持したロジウム触媒 (Rh/ZrO_2) の Lean / Rich 変動条件における動的な挙動を観察した⁷⁾。図4には酸化イットリウム (Y_2O_3) および酸化プラセオジウム (Pr_6O_{11}) を添加した Rh/ZrO_2 の非変動/変動条件における反応温度に対する窒素酸化物 (NO) の還元活性を示す。図から明らかなように、非変動/変動条件とも、 Y_2O_3 添加 Rh/ZrO_2 が高い NO 還元活性を示した。しかしながら、 Y_2O_3 添加 Rh/ZrO_2 では変動条件とすることで NO 還元活性が低下したのに対し、 Pr_6O_{11} 添加 Rh/ZrO_2 では NO 還元活性が向上した。

酸化プラセオジウムは $\text{Pr}^{4+} \leftrightarrow \text{Pr}^{3+}$ に基づく酸化還元 (Redox) 機能を有することが知られており、変動雰囲気下においても触媒活性種である Rh の価数を安定化させていることが推察される。そこで変動条件における Rh の価数変化のダイナミクスを調べるため、SPring-8 BL08B2にて *in situ* XAFS 測定を実施した。図5に異なる雰囲気 (Rich / 化学量論 (Stoichi) / Lean) で測定した *in situ* XANES スペクトルを示す。図5 (B) から明らかなように、 Pr_6O_{11} 添加 Rh/ZrO_2 では雰囲気の変化による Rh の価数変化が非常に小さく、 Rh^{3+} が安定であった。これは酸化プラセオジウムの Redox 機能が有効に作用していることを示している。一方、

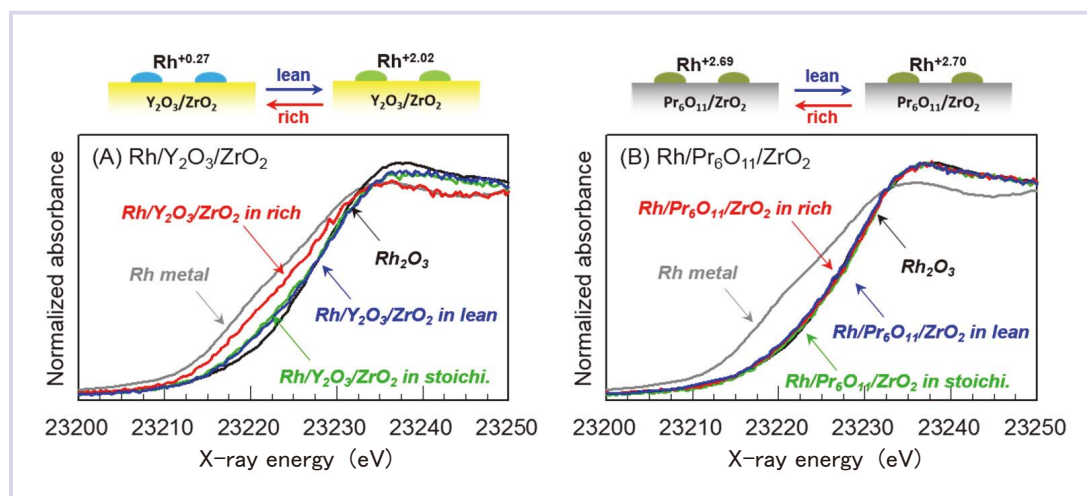


図5 Lean/Stoichi/Rich雰囲気 (300 °C) における (A) $\text{Rh}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ と (B) $\text{Rh}/\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{ZrO}_2$ の Rh -K吸収端の *in situ* XANESスペクトル⁷⁾
(Lean: $\text{NO}=0.1\%$, $\text{CO}=0.3\%$, $\text{C}_3\text{H}_6=0.04\%$, $\text{O}_2=0.42\%$, He希釈, Stoichi: $\text{NO}=0.1\%$, $\text{CO}=0.3\%$, $\text{C}_3\text{H}_6=0.04\%$, $\text{O}_2=0.28\%$, He希釈, Rich: $\text{NO}=0.1\%$, $\text{CO}=0.58\%$, $\text{C}_3\text{H}_6=0.04\%$, $\text{O}_2=0.28\%$, He希釈, ガス流量=100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)

Y_2O_3 添加 Rh/ZrO_2 では Rich 雰囲気では Rh^0 に近い状態であるが、Stoichi / Lean 雰囲気では Rh^{3+} に近い状態になっており、反応雰囲気に応じて Rh 種の価数が大きく変動することが明らかとなった。添加した希土類元素による変動条件での触媒特性の違いは、「反応雰囲気における Rh 種の安定性によるものである」

ことを, *in situ* XAFS 測定を行うことで初めて明らかにすることができた。

3 モノリス型触媒内部の反応ダイナミクス評価

最近, 自動車排ガス浄化触媒の実用形態であるモノリス型触媒内部の反応ダイナミクスを直接観測する方法が提案されている。豊田中央研究所らのグループは, 粉末触媒を反応管に充填した状態で酸化ガスから還元ガスへの雰囲気過渡変化における Rh-K と Ce-K 吸収端エネルギーの時間変化を SPring-8 放射光施設において評価し, ガス流れ軸方向に対して Rh と Ce の還元がほぼ同時に起こること, 反応温度によっては上流側と下流側で触媒種の酸化還元変化が異なることを明らかにしている⁵⁾。また, モノリスのセル内にキャピラリー管を挿入し, ガス流れ軸方向に移動させつつ, モノリス内部の反応ガスを質量分析計で計測する SpaciMS (Spatially resolved capillary-inlet mass spectrometry) と呼ばれる新しい手法も開発されている^{4) 8)}。本法は優れた手法であるが, 装置構造が複雑な上, マルチチャンネルの質量分析計の使用を想定しており, 汎用性があまり高くない。そこで筆者らは, 簡便にかつ汎用的な質量分析計での評価を実現するため, 市販の自動ステージ (シグマ光機) を用いて, ガス流れ軸方向でのガス取り込み口となるキャピラリーの位置制御が可能な装置を開発した⁹⁾。この装置を用いて, CeO₂-ZrO₂ 粉末をコーティングしたコージェライト製ハニカム (240 セル, サイズ: 5 mm × 5 mm × 20 mm) についてガス流れ軸方向における CO 酸化反応のダイナミクスを評価した。図 6 に示すガス流れ軸方向に対する CO 残存率

の変化から, 反応温度によって CO 酸化反応が起こっている領域が異なり, 300 °C 以上ではガス流れ軸方向に対して CO 酸化反応が連続的に進行している様子が明らかとなった。モノリス型触媒内部の反応ダイナミクスを直接解析することで, モノリス内部に触媒種を最適に配置した高性能な排ガス浄化触媒の開発に繋がるものと期待できる。

4 おわりに

ナノレベルで組成や構造が制御された自動車排ガス浄化触媒は, 温度やガス雰囲気が変動する条件での性能発現が求められているため, 触媒作用条件での評価・観察を可能とする *in situ* / *operando* 観測による活性点構造や反応機構解析の重要性がますます高まっている。一方, 自動車用部材としてはモノリス型触媒が利用されており, 触媒上でのマイクロ (nm) で起こる現象をマクロ (μm ~ mm) スケールで制御するための知見を明らかにすることも重要である。本稿では主に FT-IR や XAFS を活用した *in situ* / *operando* 解析を紹介したが, これらの方法に限定するのではなく, 計算シミュレーションとも連携することでマイクロからマクロまでの幅広い領域での現象解明に繋がっていくことが期待される。

文献

- 1) 情報機構: “自動車触媒の最新技術および劣化対策と貴金属低減～排出ガス低減に向けた開発・設計・評価～”, (2010) .
- 2) サイエンス&テクノロジー: “ディーゼルエンジン排気浄化における触媒材料およびシステムの開発・要素技術”, (2017) .
- 3) 田中庸裕, 山下弘巳: “固体表面キャラクタリゼーションの実際”, (2005) , (講談社サイエンティフィク) .
- 4) J. Sá, D. L. A. Fernandes, F. Aïouache, A. Goguet, C. Hardacre, D. Lundie, W. Naeem, W. P. Partridge, C. Stere: *Analyst*, **135**, 2260 (2010) .
- 5) 田辺稔真, 長井康真, 堂前和彦, 三浦真秀, 井元瑠伊: 第117回触媒討論会A, 1P48 (2016) .
- 6) M. Haneda, M. Sasaki, H. Hamada, M. Ozawa: *Catal. Lett.*, **141**, 1262 (2011) .
- 7) M. Haneda, Y. Tomida, T. Takahashi, Y. Azuma, T. Fujimoto: *Catal. Commun.*, **90**, 1 (2017) .
- 8) V. Easterling, Y. Ji, M. Crocker, M. Dearth, R. McCabe: *Appl. Catal. B*, **123-124**, 339 (2012) .
- 9) 羽田政明, 服部将朋, 日本化学会第96春季年会, 2PB-084 (2016) .

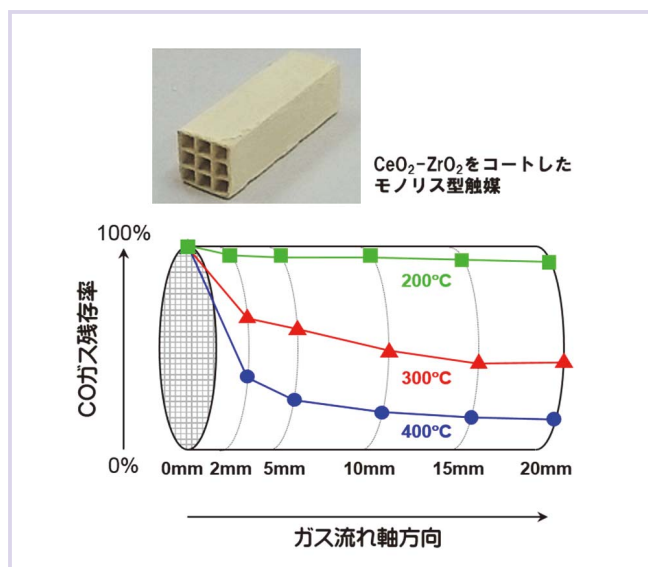


図6 CeO₂-ZrO₂をコートしたモノリス型触媒によるCO酸化反応におけるガス流れ軸方向に対するCO残存率の変化 (反応条件: CO=0.5 %, O₂=1.0 %, He希釈, ガス流量=40 mL・min⁻¹)

著者略歴

- 1995年 豊橋技術科学大学大学院 工学研究科 材料システム工学専攻
博士後期課程修了 博士 (工学)
通商産業省 工業技術院 物質工学工業技術研究所
(現在の産業技術総合研究所) 入所
- 2007年 産業技術総合研究所 新燃料自動車技術研究センター 排ガス浄化チーム長
2009年 名古屋工業大学大学院 工学研究科 准教授
2017年 名古屋工業大学大学院 工学研究科 教授
(受賞歴)
- 2007年 平成18年度石油学会「野口記念奨励賞」
2016年 平成27年度永井科学技術財団賞「学術賞」

銅イオン交換ゼオライトの触媒特性評価

愛媛ラボラトリー 柴原 一博・島本 一弘

触媒の物性は、活性、選択性や寿命といった触媒性能と触媒構造とをあわせて議論することが重要である。当社は、従来の分析技術に加え、複数の分析技術を組み合わせること、*in situ* 評価を取り入れることなどによって、得られた物性と触媒性能とを関連づけた分析設計、報告を提供できるよう検討を進めている。今回、市販ゼオライトを使用して、銅イオン交換率と一酸化窒素の還元反応率、および、Brønsted 酸点、Lewis 酸点の変化に着目した評価を実施したので、一例として紹介する。

1 はじめに

触媒は、反応の活性化エネルギーを小さくし反応速度を大きくするほかに、特定の物質だけを反応させたり、特定の物質だけを生成する選択性をもつ。このような触媒は、石油化学にはじまり、ファインケミカル製造における有機合成触媒として化学工業に欠くことができないものであり、排ガス浄化触媒や光触媒などの環境触媒としても多くの化学プロセスに活用され、様々な産業や我々の社会活動を支えている。近年では、エネルギー貯蔵・変換などの点からも、触媒に対する期待はますます大きなものとなっている。

効率的な触媒を開発し、かつ安定的に生産するために、触媒の機能発現や劣化の要因を明らかにすることが重要である。本誌 SCAS NEWS 2013-II¹⁾ では、触媒のキャラクタリゼーションとして、固体触媒の表面物性評価技術を紹介した。当社は総合化学分析会社として、各種表面分析、核磁気共鳴法、エックス線回折をはじめとした放射光分析などを用いて、粉体の物性評価を実施してきた。しかし、より良い触媒を開発するためには、各種分析法を用いて評価された物性を、触媒の活性や寿命といった触媒性能とあわせて議論することが重要であると考え。そこで、従来の当社技術に加え、物性と触媒性能との関係を明らかにする手法の検討を進めている。

古くから知られる触媒の一つにゼオライトがある。これはケイ酸塩鉱物の一種であり、その結晶構造中に空隙をもつことが大きな特徴である。ゼオライトは、空隙をもつことによる分子ふるい能や固体酸性質などを活用し、各種吸着材やイオン交換材、触媒などに利用されている。

今回、ゼオライト触媒の銅イオン交換率と一酸化窒素の還元反応率、および酸点の変化に着目した評価を実施したので紹介する。

2 ゼオライトの酸点

2.1 イオン交換と酸点の発現

一般的なゼオライトのイオン交換と酸点発現の模式図を図1に示す²⁾。ゼオライトは骨格中の AlO 環が負に帯電しているため、これを中和するために陽イオンを必要とする。この陽イオンがプロトンあるいは金属カチオンである場合、ゼオライトは固体酸性質をもつ。陽イオンをアンモニウムイオンにイオン交換したゼオライトは、加熱することでアンモニアが脱離し、アンモニウムイオンはプロトンに置換される。このようなプロトンは、ゼオライト骨格構造上の Al と Si に架橋した O に結合し、OH 基として存在する。この OH 基はプロトン供与能力があることから、Brønsted 酸性を示す。Brønsted 酸点は更に高い温度で加熱すると、酸性 OH が H₂O となって脱離し、Lewis 酸点が発現する。陽イオンが多価カチオンの場合も固体酸性質が発現する。

2.2 酸点の評価方法

固体表面の酸性質を評価する上で必要な、酸量、酸強度および酸の種類のをすべてを一度に評価できる手法は無く、いくつかの測定法を組み合わせることで的確に評価することが必要である。

アンモニア昇温脱離法(Temperature Programmed Desorption,

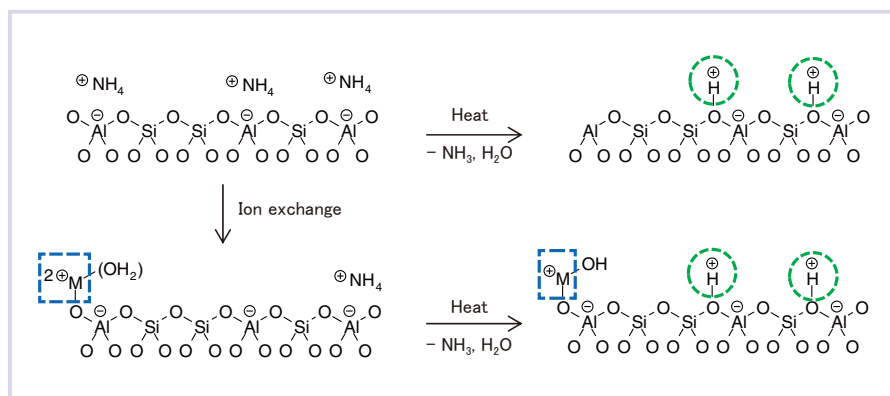


図1 ゼオライトのイオン交換と酸点発現のイメージ²⁾ (○Brønsted酸点, □Lewis酸点)

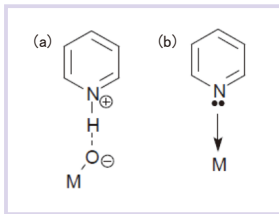


図2 固体表面へのピリジンの吸着形態³⁾
(a) Brønsted酸点でのピリジニウムイオン生成、
(b) Lewis酸点への吸着

表1 調製したゼオライト

No.	Type	Na wt%	Cu wt%	Cu/2Al (mol/mol)
s	Na-MOR	3.3	N.D.	—
0	NH ₄ -MOR	N.D.	N.D.	—
1	Cu-MOR	N.D.	0.6	0.03
2	Cu-MOR	N.D.	1.2	0.06
3	Cu-MOR	N.D.	2.6	0.14
4	Cu-MOR	N.D.	3.5	0.18
5	Cu-MOR	N.D.	3.8	0.19

表2 調製ゼオライトの物性

No.	Type	S _{ABET} m ² /g	V _{p, micro} cm ³ /g	Unit cell			
				a	b	c	V
s	Na-MOR	447	0.18	20.395	18.121	7.499	2771
0	NH ₄ -MOR	410	0.16	20.361	18.146	7.485	2766
5	Cu-MOR	318	0.13	20.247	18.295	7.482	2772

TPD) 法は塩基性分子であるアンモニアを吸着プローブに用いて固体酸性質を評価する。これは、加熱脱気等の前処理を行って吸着水などを取り除いた固体酸試料にアンモニアを吸着し、不活性ガス流通下で昇温することによって吸着したアンモニアを脱離させる手法である。このとき、脱離するアンモニア量を試料温度に対してプロットすると TPD スペクトルを得ることができる。測定試料へのアンモニアの吸着が強い、すなわち相互作用が大きい場合、より高温でアンモニアは脱離する。つまり、この脱離温度は酸強度の指標となる。酸点に吸着したアンモニアが脱離するので、脱離量からは酸量を求めることができる。一方、アンモニアは Brønsted 酸、Lewis 酸のいずれにも同様に吸着するので、アンモニアが吸着していた酸点の種別に関する情報は得ることができない。

そこで、Brønsted 酸点と Lewis 酸点を区別するために、FT-IR による酸点のキャラクタリゼーションが適用される。FT-IR で吸着プローブにピリジンをを用いると、比較的簡便に Brønsted 酸点と Lewis 酸点を区別して観測することができる。図 2 にピリジンの吸着形態を示す。Brønsted 酸点の場合は酸性 OH 基からのプロトン供与によって生成したピリジニウムイオンになり、Lewis 酸点では配位結合したピリジンとなる。吸着した酸点によってピリジン環が異なる赤外吸収波数を示すため、酸点を区別することができる³⁾。なお、酸点とは直接関連しないが、水素結合性のピリジン吸収が観測される場合もある。

3 実験

3.1 銅イオン交換ゼオライトの調製

試験にはゼオライトの一種であるモルデナイト HS-642 (和光純薬) を用い、イオン交換は既報⁴⁾に従って実施した。なお、市販されている HS-642 はナトリウムでイオン置換されているため、Na-MOR と表記し、以下、「陽イオン-MOR」の形で表記する。まず、過剰量の塩化アンモニウムを溶解したイオン交換水に、予め乾燥したモルデナイト試薬を投じ、攪拌、ろ過、洗浄を繰り返した。得られた固体を乾燥しアンモニアモルデナイトとした (NH₄-MOR)。次に NH₄-MOR の一部を硝酸銅水溶液に投じ、攪拌、ろ過、洗浄を行うことでイオン交換を進め、銅モルデナイト (Cu-MOR) とした。Cu-MOR は銅量の異なるいくつかの水準を調製した。

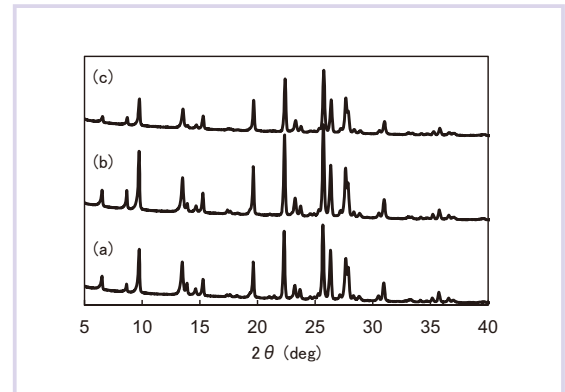


図3 XRDスペクトル
(a)Na-MOR, (b)NH₄-MOR, (c)Cu-MOR (Cu/2Al=0.19)

表3 一酸化窒素反応試験の条件

Item	Parameter
NO	500 ppm
CO	500 ppm
C ₃ H ₈	500 ppm
CO ₂	16 %
H ₂	2 %
SV (空間速度)	6,000 h ⁻¹

モルデナイトのイオン交換率の評価は蛍光エックス線分析装置を用い、ナトリウム、銅を定量した (表 1)。比表面積は窒素ガス吸着測定法で確認した (表 2)。NH₄-MOR ではナトリウムが検出されておらず、イオン交換が進んだことを確認した。比表面積は Na-MOR が最も大きく、Cu-MOR は比表面積が低下していた。イオン交換によってマイクロ孔容積が低下する傾向にあった。結晶構造を粉末エックス線回折で評価した (図 3)。基本骨格に大きな変化は認められなかったが、孔方向である c 軸の変化のほか、a、b 軸方向にもイオン交換によると推定する伸長と収縮が認められた。格子定数を表 2 に示した。

3.2 触媒反応試験

銅イオン交換したゼオライトは一酸化窒素を直接分解あるいは選択還元することが知られている⁵⁾。今回、触媒反応試験は以下の内容で実施した。調製したモルデナイトを石英管に充填し、管状炉に設置した。不活性ガス流通下、500 °C で加熱したのち、表 3 の条件でガスを流通し、一酸化窒素の還元反応試験を実施

した。一酸化窒素は化学発光検出器で検出した。一酸化窒素の転化率は式 1 で求めた。

$$[\text{NO 転化率}] = \left(1 - \frac{[\text{反応後 NO 濃度}]}{[\text{導入 NO 濃度}]} \right) \times 100 \quad \text{式 1}$$

3.3 酸点評価

酸点はアンモニア TPD およびピリジン吸着赤外吸収分光法 (FT-IR) を用いて評価した。アンモニア TPD は、不活性ガス流通下、500 °C で加熱したのち、100 °C でアンモニアを流通、吸着させたのち、昇温測定した。ピリジン吸着 FT-IR は透過法を用い、同じく不活性ガス流通下、500 °C で加熱したのち、100 °C でピリジン蒸気を導入した。十分なパージを実施したのち、赤外吸収スペクトルを取得した。

4 結果と考察

4.1 一酸化窒素の還元

Cu-MOR の一酸化窒素転化率を図 4 に示す。NH₄-MOR を加熱したことで生成した H-MOR (Cu/2Al=0) は 400 °C、600 °C 付近で一酸化窒素還元活性を示した。Cu-MOR は、まず 500 °C~600 °C で転化率の上昇が認められた。このとき、触媒活性が最大となる温度は低温側にシフトしており、Cu/2Al=0.14 程度からは 400 °C 前後の転化率も上昇した。H-MOR と比較して Cu-MOR では活性の発現温度が変化していることから、反応に寄与している活性点は別であり、イオン交換によって新たな活性点が発現していると推定した。

4.2 イオン交換ゼオライトの酸性質評価

Cu-MOR のピリジン吸着 FT-IR とアンモニア TPD を行った結果をそれぞれ図 5、図 6 に示す。IR スペクトルにおいて、1540 cm⁻¹ 付近の吸収ピークは Brønsted 酸点に吸着したピリジニウムイオン、1450 cm⁻¹ 付近の吸収ピークは Lewis 酸点に吸着したピリジンに帰属される³⁾。Cu/2Al が大きくなるにつれ、1540 cm⁻¹ 付近にみら

れた吸収が減衰し、1450 cm⁻¹ 付近の吸収が強くなっている様子が確認できる。これは、NH₄⁺ が Cu²⁺ にイオン交換されることで、加熱後に生成する Brønsted 酸点が減少し、Lewis 酸点が増加していることを示す。多価カチオンにイオン交換されることによって Brønsted 酸が増加する場合もあるが、これは骨格上の Al との相互作用によるとされる⁶⁾。今回用いたモルデナイトは Si/Al が大きいので、全体としては Brønsted 酸が減少しているものと推測する。

次に TPD スペクトル (図 6) に着目すると、Cu/2Al が大きくなるにつれ、150 °C 付近および 450 °C 付近のピークの減少と 280 °C 付近のピークの増大が確認された。酸点における吸着脱離平衡を考えると、酸点からのアンモニア昇温脱離ピークは低温側に裾を引いた、温度に対して左右非対称のピークになることが示されている⁷⁾。従って、150 °C 付近のピークは物理吸着アンモニアや水素結合していたアンモニアの脱離と考えられており、酸点に関する情報を示さない。280 °C 付近、450 °C 付近のピークが酸点に吸着し、脱離したアンモニア由来のシグナルと判断できる。TPD スペクトルのピーク分離を行えば、脱離アンモニア量、すなわち酸量を算出することが可能となる。そこで、酸量の変化を IR の吸収ピーク増減と照らし合わせると、280 °C 付近のアンモニア脱離は Lewis 酸点由来、450 °C 付近のアンモニア脱離は Brønsted 酸点由来の脱離ピークと推測することができる (図 7)。

さらに、図 6 において 450 °C 付近の TPD スペクトルピークは、Cu/2Al が大きくなるとピークトップがわずかに高温側にシフトしており、銅へのイオン交換によって複数種の酸点が発現している可能性も示唆された。

ここで、一酸化窒素の転化率を示した図 4 では、先述のように Cu/2Al が大きくなるほど一酸化窒素の転化率は上昇していたが、酸点の増減に着目すると Lewis 酸点の増加が特にこれに寄与していることが示唆される。

このように、両方法の分析結果を相補的に考察することによって、固体表面の酸性質を詳細に解析することが可能となるとともに、明らかになった酸性質の変化が一酸化窒素の活性に寄与していることが示された。

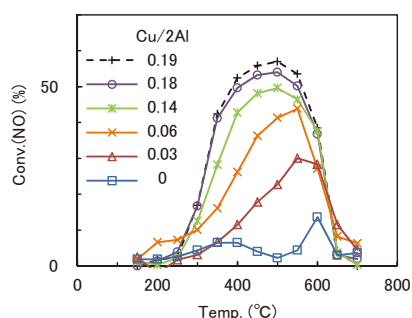


図4 NH₄-MORおよびCu-MORの一酸化窒素転化率

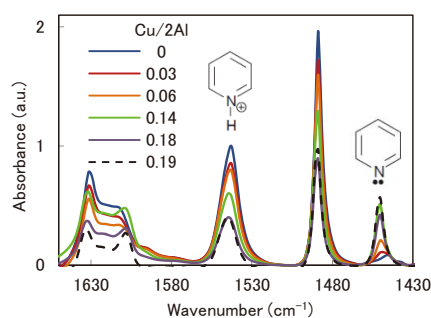


図5 Cu-MORのピリジン吸着FT-IRスペクトル

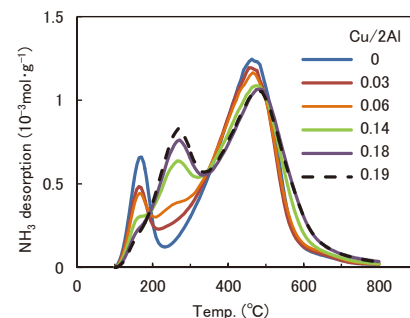


図6 Cu-MORのアンモニアTPDスペクトル

5 おわりに

ゼオライトは1948年にBarrierによって合成が報告⁸⁾されて以降、現在まで200種類近くの構造が報告されている⁹⁾。工業的に利用されているゼオライトは限られており、例えば触媒として利用されているゼオライトでもその仕組みすべてが明らかになっているわけではなく、特性を明らかにしようと構造解析が進められている。

今回紹介した事例で使用したアンモニア TPD やピリジン吸着 FT-IR は、特別、新しい手法というわけではない。従来からある粉体、固体の評価手法の組み合わせと、個々の機器分析手法がまず

まず高感度化されることによって、触媒キャラクタリゼーションにおいて未知であった部分が徐々に明らかになってきている。加えて、*in situ / operando* 評価が可能になることによって、触媒の活性とキャラクタリゼーションとがより結び付けられて理解されるようになってきた。さらに、複数の分析方法を組み合わせたハイフネーション技術も単一の現象を複合的に解析する点で有用となっている。我々は今後も分析手法のバリエーションを増やすことと、それらを複合的に解析する技術を向上させることに取り組み、当社の分析が固体触媒の開発や品質管理における一助になれるよう、努力していく。

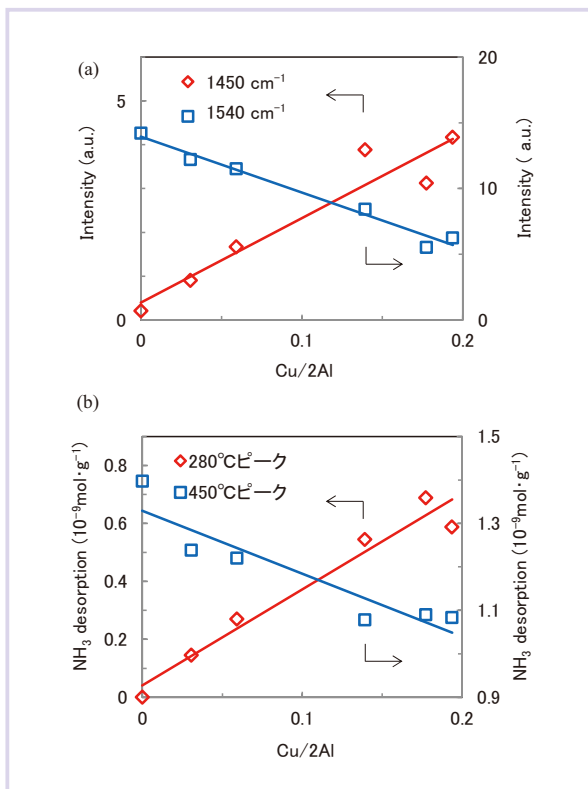


図7 Cu-MORの酸性質評価
(a)ピリジン吸着FT-IR積分強度値の変化, (b)アンモニアTPD脱離量

文献

- 1) 山口拓哉, 柴原一博: SCAS NEWS, **2013-II (Vol.38)**, 11 (2013).
- 2) 菊地英一, 射水雄三, 瀬川幸一, 多田旭男, 服部 英: "新版 新しい触媒化学", p.41 (2013), (三共出版).
- 3) P. A. Weyrich, W. F. Hölderich: *Appl. Catal. A*, **158**, 145 (1997).
- 4) 片田直伸: "触媒調製ハンドブック", p.242 (2011), (エヌティーエス).
- 5) M. Iwamoto, N. Mizuno, H. Yahiro: *Sekiyu Gakkaishi*, **34**, 375 (1991).
- 6) J. Ward: *J. Phys. Chem.*, **72**, 4211 (1968).
- 7) 片田直伸, 丹羽 幹: *ゼオライト*, **21**, 45 (2004).
- 8) R. M. Barrer: *J. Chem. Soc.*, 2158 (1948).
- 9) 日本ゼオライト学会: <<https://jza-online.org/about/q2/>>, (accessed 2017-10-20).



柴原 一博
(しばはら かずひろ)
愛媛ラボラトリー



島本 一弘
(しまもと かずひろ)
愛媛ラボラトリー

羽田先生にご講演頂きました



今号「未来へ繋ぐ」(P.3)をご執筆頂いた名古屋工業大学先進セラミックス研究センター 羽田 政明教授を当社愛媛ラボラトリーにお招きし、「自動車排ガス浄化触媒のキャラクタリゼーションと*in situ*反応解析」というテーマで、排ガス触媒の基礎から最新の評価事例まで幅広い内容をご講演頂きました。触媒評価関連に携わる多くの社員が聴講し、ご講演後の質疑では、当社からの多数の質問に対して丁寧なご指導を頂きました。

化粧品の科学的評価と分析技術

愛媛ラボラトリー 廣田 和敏 / 環境事業部 渡辺 尊英 / 筑波ラボラトリー 古閑 康将

スキンケア・メイクアップ・ヘアケア・フレグランスを中心とする化粧品の進化が加速しており、最近では、保湿・美白・ニオイ対策など、様々な付加価値を持つ化粧品の開発も盛んに行われている。従来、分析技術は品質管理や安全性確認を中心に用いられてきたが、これら付加価値の調査・確認を目的とした科学的評価への活用も広がっている。本稿では、液体クロマトグラフィーを用いて有用成分の分析を行った事例および各種顕微鏡観察や表面分析手法を用いて毛髪の表面・断面解析を行った事例を紹介する。

1 はじめに

世の中の「美」への意識の変化とともに、化粧品（医薬部外品を含む）も進化を続けている。最近では“保湿”、“美白”、“アンチエイジング”をはじめ、男性のスキンケアやデオドラントへの関心の高まりからも、表示成分やその機能に注目する消費者も増えている。例えば、保湿に関与する成分として“ヒアルロン酸”、“コラーゲン”、“プラセンタ”、“セラミド”などが用いられ、これら成分の含有だけに留まらず、成分の由来や種類に至るまでが、商品の特徴づける要素の一つになっている。

化粧品の有用性は、素材や成分が持つ機能もさることながら、幅広い学問や技術によって向上が図られており、評価するためには多角的な分析技術が求められる。化粧品の構成成分は主に有機化合物であるが、低分子から高分子にわたり、また性状も水溶液・オイルを中心とした液体から、クリーム、ジェル、粉体など様々であることから、対象成分を選択的に検出することすら容易ではない。セラミドなどの脂質のように、紫外吸収を持たないとされる成分も存在し、液体クロマトグラフィーで一般的に用いられるUV検出器が適さない場合もある。

また、毛髪や皮膚の状態を確認するために、可視化（イメージング）技術にも関心が寄せられている。可視化技術は、毛髪や皮膚の微細構造の観察や、成分の浸透状態の確認などに有効な分析手法で、高分解能な画像や目的成分を可視化したマッピング像は、目視では評価困難な微細な変化を視覚的に捉えることができる。可視化技術については、本誌SCAS NEWS 2015-I号¹⁾でも特集されている。

当社は、これまで、工業材料・電子材料・医薬品・食品・環境など様々な分野において分析技術を高めてきた。これまで培ってきた分析技術を化粧品

評価にも展開しており、その一例として、オリーブ中の“グルコシルセラミド”を分離・検出した事例と、毛髪キューティクルの表面構造や浸透成分を可視化した事例を紹介する。

2 グルコシルセラミドの分析

グルコシルセラミドはセラミドとグルコースが結合した構造を有しており、スキンケアの観点から化粧品やサプリメントにおいて注目されている成分である。本章では天然原料中のグルコシルセラミドの存在有無およびその存在量を確認するため、高速液体クロマトグラフィー（HPLC：High Performance Liquid Chromatography）とコロナ荷電化粒子検出器（CAD：Charged Aerosol Detector）および質量分析計（MS：Mass Spectrometer）を用いて複合的に解析した事例について紹介する（本章で用いた検出器を含む代表的なHPLC検出器の概要は表1を参照）。

表1 代表的なHPLC検出器とその特徴

名称	略称	感度	特徴
紫外可視吸光検出器	UV, UV-VIS	○	光吸収を持つ成分を検出する。(190 nm ~ 900 nm)
フォトダイオードアレイ検出器	PDA	○	光吸収を持つ成分を検出する。(190 nm ~ 900 nm) 吸収スペクトルの取得も可能。
蛍光検出器	FL	◎	蛍光を有する成分を選択的に検出可能。蛍光を有さない成分には、蛍光試薬を用いて蛍光誘導体にして測定する例も多い。
屈折率検出器	RI	△	溶離液と屈折率の違う成分を検出する。選択性は無いが、幅広い物質を検出可能。サイズ排除クロマトグラフィー（SEC, GPC）でよく用いられる。
電気伝導度検出器	CD	○	溶液中でイオン化した成分を検出する。イオンクロマトグラフィー（IC）でよく用いられる。
コロナ荷電化粒子検出器	CAD	◎	カラム溶出液を噴霧・乾燥により微粒子化後、電荷を付与し、電気的に検出する。選択性は無いが、半揮発性・不揮発性物質を高感度で検出可能。
質量分析計	MS	◎	カラム溶出液を噴霧し、成分をイオン化させ検出する。定性・定量、両方の目的で用いられる。高選択的かつ高感度で検出可能。

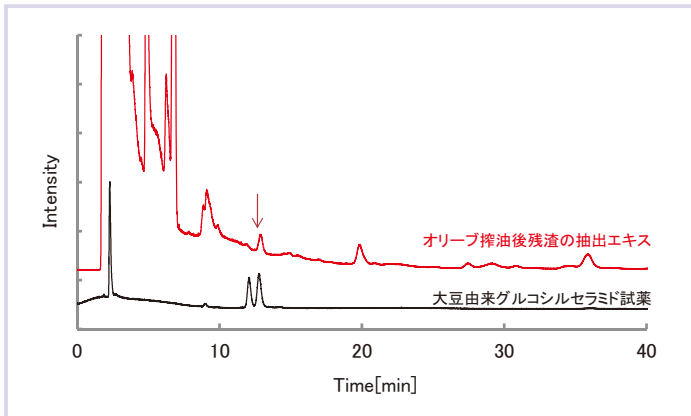


図1 オリーブ搾油残渣抽出エキスおよびグルコシルセラミド試薬のHPLC-CADクロマトグラム

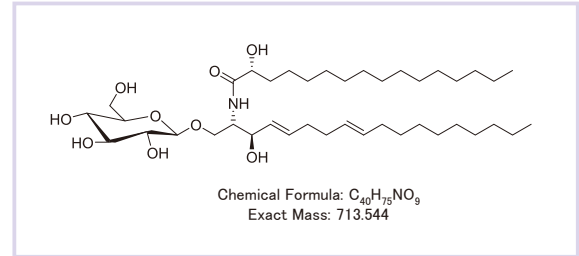


図2 大豆由来のグルコシルセラミド構造式

2.1 オリーブ搾油残渣の抽出エキス分析

植物には有用な成分が含まれており、オリーブ搾油残渣を抽出処理したエキスについて、グルコシルセラミドを対象に分析を行った（試料提供：東洋オリーブ株式会社様）。抽出エキスをクロロホルム・アセトニトリル混合液で希釈・ろ過後にHPLC-CADを用いて測定を行った。その際、グルコシルセラミド試薬（大豆由来）についても同時に測定を行い、分離挙動を確認した。測定の結果、赤矢印で示す溶出時間にてグルコシルセラミド試薬と同じ溶出時間（13 min 付近）のピークを検出し（図1）、オリーブ搾油残渣の抽出エキス中には大豆由来のグルコシルセラミド（図2）

に類似した成分が含まれる可能性が示唆された。

続いて、LC-MSの測定を行った。イオン化法はエレクトロスプレーイオン化（ESI）法を用いた。HPLC-CADでグルコシルセラミドと推定されたピークのマススペクトルを図3に示す。グルコシルセラミドの分子由来 m/z 696 $[M+H-H_2O]^+$ 、 m/z 736 $[M+Na]^+$ と考えらえるイオンが確認された。また、 m/z 696 のイオンについて分子の詳細を確認するためにフラグメントイオンが検出できるMS/MS測定を行ったところ（図4）、グルコシルセラミド中のグルコースの脱離に伴う -180 Da のイオンや、脂肪鎖由来のフラグメントと考えられるイオン m/z

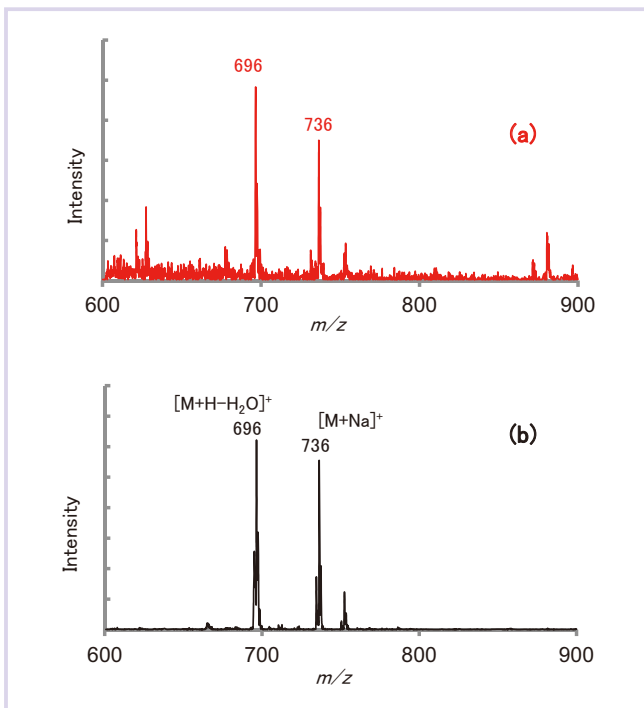


図3 溶出時間13 min付近のMSスペクトル
(a) オリーブ搾油残渣抽出エキス
(b) 大豆由来グルコシルセラミド試薬

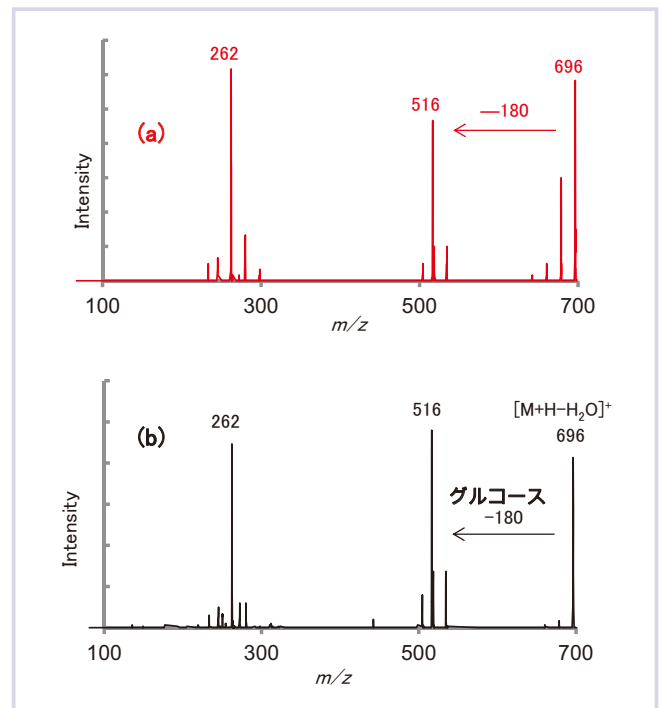


図4 m/z 696 のMS/MSスペクトル
(a) オリーブ搾油残渣抽出エキス
(b) 大豆由来グルコシルセラミド試薬

262 を検出した。

このように、HPLC-CAD、LC-MS など、種々の検出器を組み合わせることで、紫外吸収強度の極めて低いグルコシルセラミドの分離・検出・構造解析が可能となった。本章では構造解析を中心に記述したが、存在量評価（定量分析）へも展開可能である。これら分析法は、原料中の有用成分調査、製造時の安定性確認、製品使用前後の濃度推移等の評価が可能であり、化粧品開発における様々な状況で活用できる。

3 毛髪のイメージング解析

毛髪は模式図（図 5）に示されるように、外側からキューティクル、コルテックス、メデュラの 3 層で構成されている。ヘアケア製品開発のためには様々な評価法があるが、前述の通り、イメージング解析は、目視では確認できない微細構造や成分の浸透状況を可視化することで直感的に毛髪の状態を確認できる。本報告では走査電子顕微鏡（SEM）および原子間力顕微鏡（AFM）で毛髪表面の形状評価を、飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）で毛髪断面の成分分布評価を行った事例を紹介する。

3.1 毛髪の表面形状評価

表層のキューティクルは、毛髪を保護し、内部の水分やタンパク質などの流出を防ぐバリア機能を担っている。毛髪のツヤや触感を大きく左右するものであるが、日常生活での紫外線、摩擦などの様々な要因によりダメージ（削れ、剥がれ）を受ける。この

毛髪表面状態を可視化するため、マイクロメートルからナノメートルの微細領域での表面形状を評価可能な SEM 観察を行った。観察写真を図 6 に示す。表面にキューティクルの鱗片構造が観察できた。更に、物質表面の凹凸をナノメートルレベル（場合によっては原子レベル）で観察可能な AFM を用いることにより、このキューティクルのダメージを定量的に評価した。毛髪表面を測定した結果を図 7 に示す。毛髪表面の凹凸状態を表面粗さ（Ra）で数値化でき、更に、断面プロファイルから、キューティクルの段差状態を定量的に確認できた。これら数値は、髪のダメージ、修復の指標とすることができる。

3.2 毛髪断面の成分分布評価

リンス剤配合成分の毛髪内部への浸透性を評価するために、リンス剤に浸漬させた毛髪断面について TOF-SIMS で評価した。TOF-SIMS は試料表面の構成元素や、化学構造に関する情報を高感度で取得することができ、二次元分布像を構築することも可能な表面分析法である。ここでは、リンス剤の配合成分であるシロキサンと塩化ステアリルトリメチルアンモニウム浸透性を評価した。一般的に、シロキサンは毛髪の手触りを良くするために、塩化ステアリルトリメチルアンモニウムは毛髪に柔軟性を付与することを目的として利用されている。リンス剤に浸漬させていない毛髪（非リンス品）およびリンス剤に浸漬させた毛髪（リンス品）の断面を TOF-SIMS で分析した結果、図 8 に示す成分分布が確認された。非リンス品では中心部でシロキサンの濃度が低下しているのに対し、リンス品では毛髪中心部にまでシロキサンが

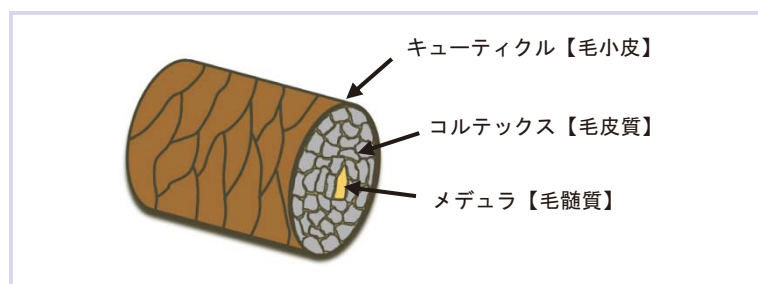


図5 毛髪構造模式図

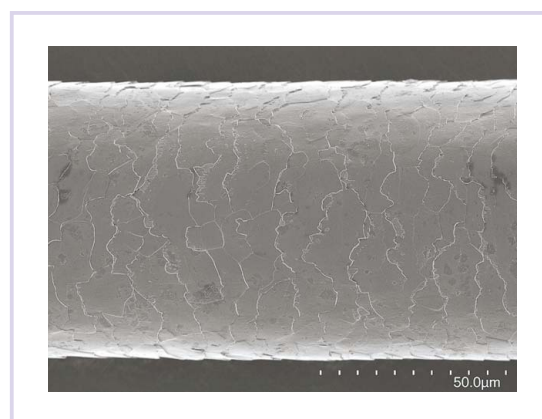


図6 毛髪表面のSEM像

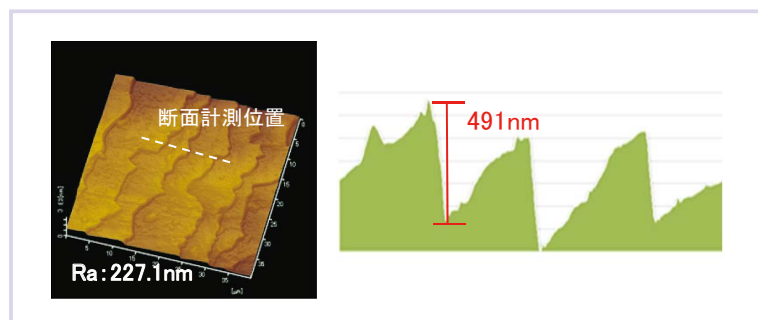


図7 毛髪表面AFM像および断面プロファイル

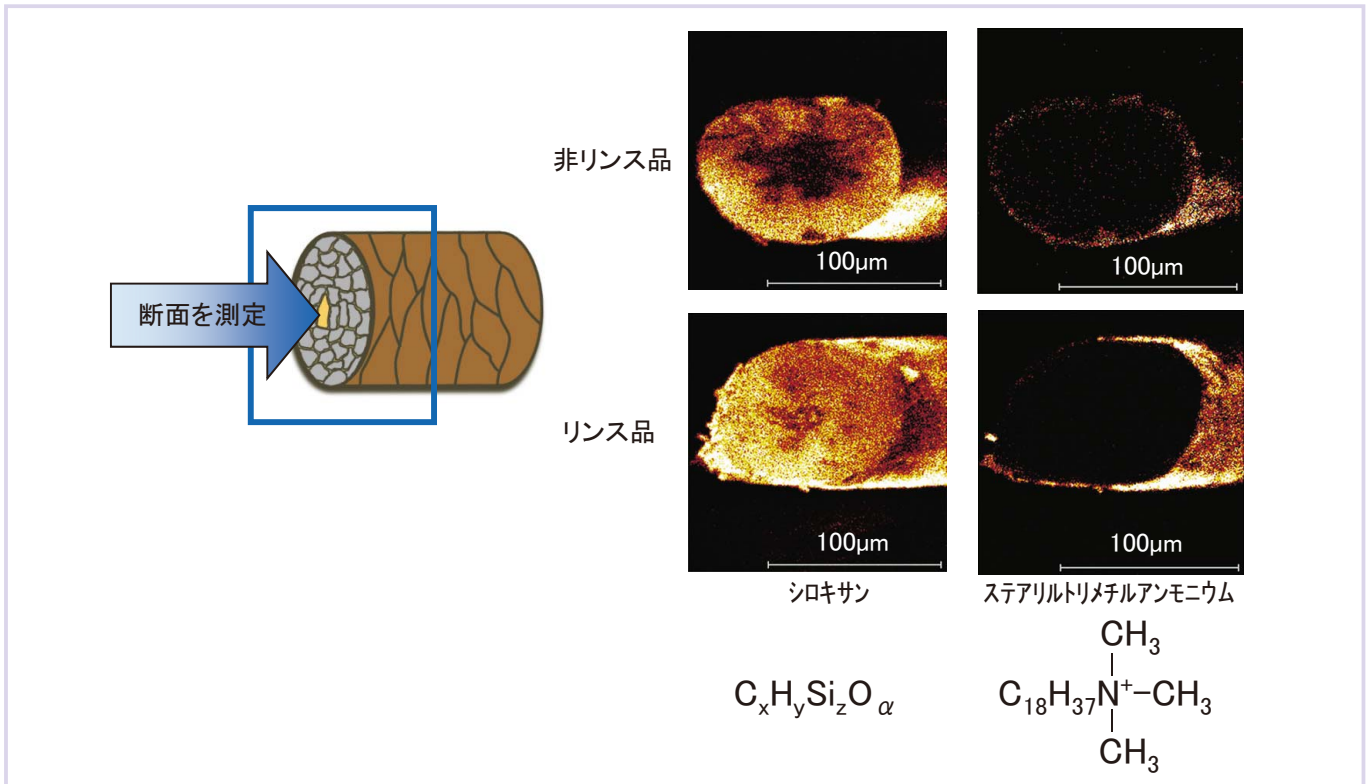


図8 毛髪断面のTOF-SIMS 2次イオンイメージ

存在することが確認された。一方、塩化ステアリルトリメチルアンモニウムはいずれの試料も最表面にのみ存在していることが分かった。以上の結果から、リンス剤成分の浸透状況の違いを可視化することができた。このように、目的成分の浸透性評価が可能となったことは、成分の浸透性を変化させた商品の開発等に大いに役立つものと考えている。

4 おわりに

オリーブの事例では、複数の装置を組み合わせることでグルコシルセラミドの分離検出を行った。セラミドをはじめ、UVで測定困難な脂質成分の分析にはCADが有効であり、MSにより更に詳しい情報を得られる。また、毛髪の事例では、AFMやTOF-SIMSなどの表面分析の装置を活用することで、キューティクルの状態や、目的成分の分布・挙動など、目で見えない微細な変化を視覚的に捉えることができた。このような分析技術が、手触り等の官能評価を裏付けることが期待される。

日進月歩で分析技術も進化を続けており、当社も様々な分野にて最新技術を追い求めている。化粧品の科学的評価にも活用していくことで、お客様の新たな化粧品開発をサポートしていきたい。

文献

1) 住化分析センター：SCAS NEWS, 2015-I (Vol.41), (2015) .



廣田 和敏
(ひろた かずとし)
愛媛ラボトリー



渡辺 尊英
(わたなべ たかひで)
環境事業部



古閑 康将
(こが やすまさ)
筑波ラボトリー

トリプル四重極型ICP-MSを用いた各種材料中の極微量金属分析

愛媛ラボラトリー 土屋 裕志・金子 奈央

1 はじめに

半導体関連部材や医薬品原料の製造プロセスでは、その歩留まりや性能、健康影響を含む品質の面から、極微量域の金属不純物を把握し管理することが必要とされています。また近年は、従来の各種セラミックス材料や高機能ガラス材料等の試料に対しても、その用途によっては高感度な定量分析が要求されています。極微量域の金属元素の定量には、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) が一般的に用いられますが、結果の解析にはスペクトル干渉を十分に考慮する必要があります。干渉の影響を避けられれば、より正確性の高い高感度分析が可能になります。近年では、この干渉を避けるために、反応セルや質量計を多重に重ねる等の改良が進んだ装置が開発され、主流になりつつあります。当社でも、最新鋭のトリプル四重極型ICP-MS (以下、ICP-QQQと略す) を導入いたしました。本稿では、その特徴、ならびに本装置を用いたリチウムイオン二次電池用電解質材料中の極微量金属分析の事例を紹介します。

2 ICP-QQQの特徴

ICP-QQQの特徴は、コリジョン/リアクションセルと呼ばれる反応性ガス (セルガス) を反応させる反応器を2つの四重極 (Quadrupole) Q1, Q2で挟む装置構成となっていることにあります。Q1, Q2の質量電荷比 (m/z) の設定により、オンマスモードとマスシフトモードと呼ばれる2つの測定モードを選択でき、この2つの測定モードとセルガスの組み合わせにより、ほぼすべての元素でスペクトル干渉を除去できます。マスシフトモードでPを測定した事例を図1, 2に示します。これまでPはN, O, Hに起因する多原子イオンの干渉により、ICP-MSでは測定が困難でした。ICP-QQQでは、Q1を通過した $^{31}\text{P}^+$ を、 $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$ ($m/z = 47$) にマスシフトすることで、選択性が高まり、高感度に測定することが可能です。

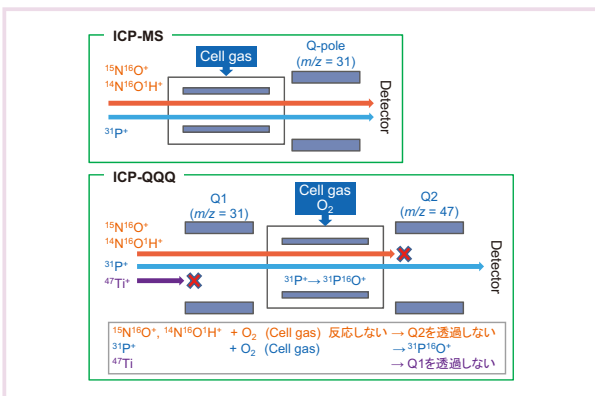


図1 P測定時の干渉除去プロセスの模式図 (酸素によるマスシフトモード)

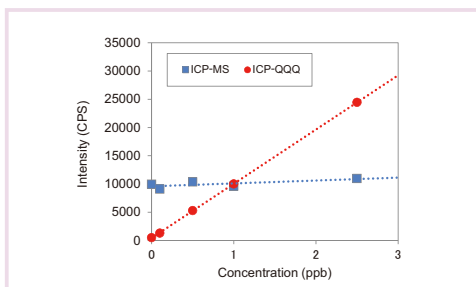


図2 ICP-QQQとICP-MSによるP測定の検量線の比較 (酸素によるマスシフトモード)

3 ICP-QQQを用いたリチウムイオン二次電池用電解質材料の分析事例

リチウムイオン二次電池用の固体電解質材料であるランタンジルコン酸リチウム (LLZ) 中のGdの測定事例を紹介いたします。Laを主成分とするLLZ中のGdを定量する場合、これまでのICP-MS測定では、高濃度に共存するLaによるスペクトル干渉が問題となります。La標準溶液を用いてスペクトル干渉を調査した結果を図3に示します。Gdと同じ $m/z = 154 \sim 158$ にLaO等が検出されるため、正確で高精度な定量が困難であることがわかります。図4にICP-QQQによる、LLZサンプルとGd標準溶液のマススペクトルを示します。ICP-QQQのマスシフトモードにより、Gdをセルガス (酸素) と反応させる ($^{157}\text{Gd}^+ \rightarrow ^{157}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$) ことで、Laのスペクトル干渉 ($^{139}\text{La}^{18}\text{O}^+$) を受けず、LLZ中の極微量域のGdを定量することが可能です。

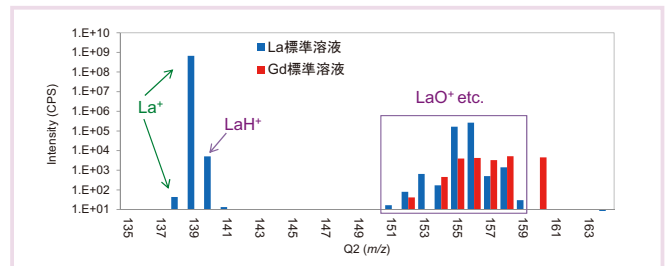


図3 ICP-MSにおけるLaに起因するスペクトル干渉の調査結果

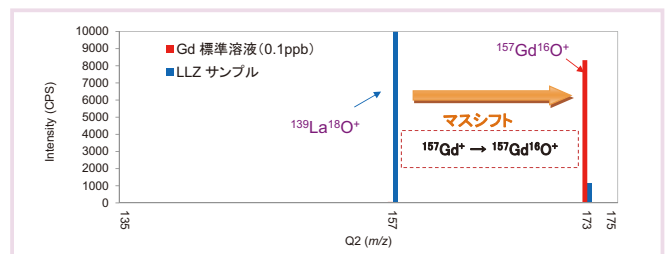


図4 LLZとGd標準溶液のICP-QQQマスシフトモードによるマススペクトル

4 おわりに

本稿では、LLZ中のGd測定の事例を紹介しましたが、その他の元素を定量する場合にも、高濃度に共存する元素に起因するスペクトル干渉を考慮する必要があります。共存元素の構成が複雑になるほど測定結果の解析が困難になりますが、ICP-QQQでは、スペクトル干渉の原因となるイオンの生成機構を明確化でき、信頼性の高い分析結果を得ることができます。当社の豊富な分析実績と本装置の特徴を融合し、お客様の課題解決に貢献いたします。お気軽にお問い合わせください。



土屋 裕志
(つちや ひろし)
愛媛ラボラトリー



金子 奈央
(かねこ なお)
愛媛ラボラトリー

機器分析だけではない，当社の基盤技術 ～滴定法の特徴を活かした分析事例～

愛媛ラボラトリー 篠森 直樹

1 はじめに

滴定法は，中和反応や酸化還元反応，錯生成反応などの化学反応を利用した分析法です。また，一般的に再現性や正確度が高く，高額な分析機器も不要なため，試薬の純度分析や合金の高精度組成分析，樹脂に含まれる塩素の定量など，幅広い分析シーンで活用されています。本稿では，ご依頼の多い中和滴定法に着目し，分析条件や解析方法に特徴を持つ二つの分析事例を紹介します。

2 滴定法の適用事例

2.1 酸性度の違いを利用したフッ化水素酸と硝酸の分別滴定

フッ化水素酸と硝酸の混酸は，フッ化水素酸の溶解力と，硝酸の酸化力を合わせ持つため，ステンレス等各種金属の洗浄や，シリコン基板のエッチングなどに使用されます。混酸の組成を評価する場合は，イオンクロマトグラフ法によるフッ化物イオン，硝酸イオンの定量値から算出することが可能ですが，多くの場合，工程の前後でフッ化物イオン，硝酸イオンの総量は変化しないため，酸の減少量を評価することは困難です。この場合はフッ化水素酸と硝酸を酸として評価する中和滴定法が有効です。

フッ化水素酸は弱酸であり，硝酸は強酸であるため，酸性度の違いによる逐次滴定が可能であると推測されますが，水を溶媒として電位差滴定を行ってみると両者の分離は起きず，フッ化水素酸と硝酸の含量を示す一つの変曲点しか得られません（図1）。しかし，水よりもプロトン受容能の低いメタノールを溶媒として用いることで，フッ化水素酸と硝酸の分別定量を行うことができます（図2）。

2.2 官能基の酸性度評価

物質の持つ官能基の種類は，物質の物性を決める要素の一つです。官能基の推定には酸解離定数を求めることが有効であり，酸解離定数は中和滴定法により求めることができます。酸解離定数の評価事例として，グルタミン酸のアミノ基の共役酸の測定結果を図3に示します。ここで，第一当量点はあらかじめ加えた過剰の水酸化ナトリウムが中和した点を示し，第二当量点はグルタミン酸のアミノ基の中和点を示しています。酸解離定数は第一当量点と第二当量点の中間におけるpHに相当するため，各滴定点データを用いた解析により，酸解離定数を求めることができます。

3 おわりに

滴定法は試料溶液と標準溶液を混合し，その化学反応をモニターするといった非常にシンプルな手法ですが，他の分析手法では得ることが難しい情報を取得できる分析方法です。高額な分析機器に頼らない反面，分析方法や得られた結果が正しいかどうかを判断するためには，確かな化学の知識が必要です。当社は最新の技術と共に，本稿で紹介した滴定法のような基盤技術も大切に継承し，広くお客様のご要望に応じて参ります。

文献

1) 日本化学会編：“化学便覧 基礎編1”，改訂4版，p.432（1993）。（丸善出版）。

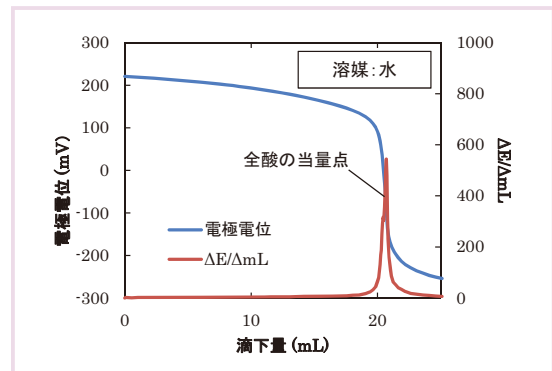


図1 水溶媒中における水酸化ナトリウム標準溶液によるフッ化水素酸と硝酸の混酸の滴定曲線

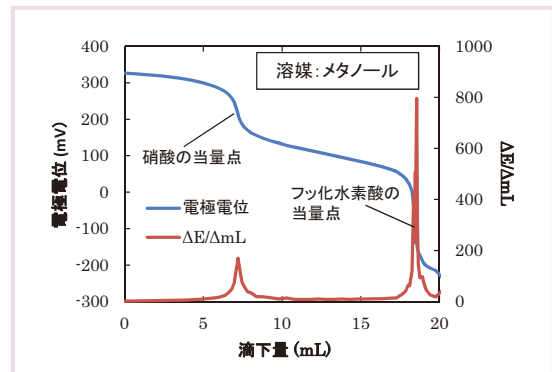


図2 メタノール溶媒中における水酸化ナトリウム標準溶液（メタノール性）によるフッ化水素酸と硝酸の混酸の滴定曲線

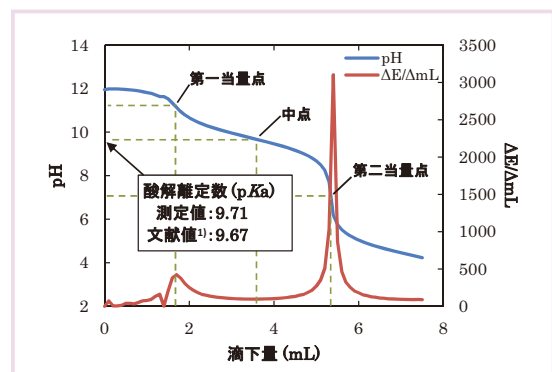


図3 グルタミン酸水溶液の塩酸標準溶液による滴定曲線



篠森 直樹
(しのもり なおき)
愛媛ラボラトリー

▶ 日本分析化学会 2017年度有功賞受賞

当社千葉ラボラトリーの細川清美、愛媛ラボラトリーの山本潔および佐川博美の3名が、2017年9月11日公益社団法人日本分析化学会より「2017年度有功賞」を受賞しました。多年にわたり分析の実務に従事し、様々な分野のお客様のご要望にお応えしてきた実績が認められたものです。

細川は、千葉地区にて水質、大気、土壌、廃棄物など環境試料の分析試験を担当して技術を磨いた後、樹脂製品の工程内および出荷検査にかかる分析業務に従事し、環境保全、工場の安定操業・品質管理を支えて参りました。山本および佐川は、共に愛媛地区で幅広い製品分析の分析業務に従事し、山本は有機・無機分析を中心に新たな手法の導入や前処理を含む分析条件の最適化・合理化を進め、また佐川は化学反応を伴う化学分析や機器分析の幅広い知見を基にお客様と向き合い、いずれもその分析技術を伸展させて参りました。

受賞者3名はいずれも30年以上にわたって、卓越した技術



千葉ラボラトリー 細川 愛媛ラボラトリー 山本 愛媛ラボラトリー 佐川

と実績、そして品質への高い意識を持って業務に取り組んで参りました。現在は、自らの分析技術を研鑽し続ける努力に加え、それを「経験知」と共に若手技術者へ伝え育成することにも力を注いでおり、これが当社の技術を支える礎となっております。

今後も当社は、お客様に信頼される分析結果を提供するため、たゆまぬ努力を継続して参ります。

主な投稿論文・口頭発表等

2017.5→2017.10

投稿論文

【電子分野】

API-MSを用いた水蒸気バリア測定
[書籍]「有機エレクトロニクス封止バリア技術の開発」(朝倉エムシー出版発行)第3編 第19章 189 (2017)

高萩 寿 (筑波ラボラトリー)
当社が開発した API-MS 法は、有機 EL 等のフレキシブル基板やデバイス接着部における極めて低い水蒸気透過度を測定できる。フレキシブル基板で要求される 10⁻⁶ g/m²/day の水蒸気透過度の評価を達成し、さらに、接着剤単体だけでなく、接着剤と基板等の接着界面の透過も評価可能な手法を開発した。

高信頼性・高感度水蒸気透過度測定技術 API-MS 法の開発
[近畿化学工業界 (6月号)] (近畿化学協会発行) 69 (6), 15 (2017)

高萩 寿、大園佳子*1、行嶋史郎*2 (筑波ラボラトリー、*1 技術開発センター、*2 電子事業部)
本研究では、API-MS 法を開発しフィルム基板の測定手法を確立した。また、実際のデバイス構成における周辺封止の接着部からデバイス内部への水蒸気侵入量を測定した。さらに次世代化学材料評価技術研究組合に参画し、これら手法の信頼性および有効性を明確にした。確立した手法は、ISO に登録された。

有機 EL デバイス製造におけるプロセス汚染評価の重要性 - 真空チャンバー由来の不純物評価 -
[住友化学 技術誌 2017] 53-57 (2017)

今西克也、* 末包高史 (技術開発センター、* 愛媛ラボラトリー)

有機 EL デバイスの製造過程で混入する微量の有機不純物に着目し、それらがデバイスの寿命劣化を引き起こす一要因であることを明らかにした研究事例を元に、デバイスの寿命向上や製造の安定化に必要となるプロセス汚染評価技術とその重要性について紹介した。

【工業支援分野】

長期信頼性の確保に向けた電極及び製造工程におけるアプローチ
[書籍]「リチウムイオン二次電池 - 高容量化・特性改善に向けた部材設計アプローチと評価手法 -」(機情報機構発行) 第5章 第2節 230-238 (2017)

木村 宏 (工業支援事業部)
リチウムイオン二次電池の信頼性確保には、電極、セル製造の管理が重要である。当社は、電極合剤の分散性を数値化する分析技術を開発し、分散性が電池性能にどのように影響を与えるのかの検証を行った。本稿では、1. 電極製造、2. セル製造、3. デバイスへのセル組み込み工程において、確認すべき分析項目を紹介する。

【医薬分野】

医薬品開発における抗薬物抗体分析の現状と課題
[医薬品医療機器レギュラトリーサイエンス] (一般財団法人医薬品医療機器レギュラトリーサイエンス財団発行) 48 (5), 282-291 (2017)

田中 登*1、角辻賢太*2、北野未知*3、笹原里美*4、清水浩之*5、相馬雅子*6、高村不二子*7、花田智彦*8、細木 淳*9、野村達希*10、宮 和弘*11、宮本裕恵*12、山本健一*13
(*1 JCR ファーマ株、*2 大日本住友製薬株、*3 富士フィルム RI ファーマ株、*4 東和薬品株、*5 関東レリサーチセンター、*6 第一三共株、*7 アステラス製薬株、*8 日本新薬株、*9 協和発酵キリン株、*10 朝新日本科学、*11 中外製薬株、*12 大阪ラボラトリー、*13 朝 LSI メディエンス)

抗薬物抗体 (ADA) 分析に関して、Japan Bioanalysis Forum (JBF) の少人数のディスカッショングループで4年間に渡り、製薬企業、開発業務受託機関の ADA 分析担当者が議論を重ねた。JBF シンポジウムで議論した内容を発表し、その成果を本稿に取りまとめた。

Giving Consideration to Scientific Validation in Japanese Drug Application by Japan Bioanalysis Forum DG2015-16 and DG2016-20

[Bioanalysis] (Future Science 発行, Vol. 9, No.13, 963-968 (2017))
小関 望、戸田琢希*1、石井琢帆*2、内村隆秀*3、小野敬太*4、栗山早織*5、戸田亜希子*6、副島呉竹*7、中井直子*8、西村直浩*9、真弓 剛*10、安田 稔*11、山川達也*12、丹羽 誠*13
(杏林製薬株、*1 科研製薬株、*2 樹サンプラネット、*3 朝中外科学研究所、*4 大鵬薬品工業株、*5 日本新薬株、*6 朝新日本科学、*7 Meiji Seika ファルマ株、*8 第一三共株、*9 大阪ラボラトリー、*10 全星薬品工業株、*11 関東レリサーチセンター、*12 富士フィルム株、*13 日本化薬株)

Scientific Validation (SV) は、医薬品開発を効率的に進めるために提案された分析法評価の概念であり、前臨床および初期臨床における未変化体および代謝物の濃度測定に適用される。SV の国内活用状況を調査した結果、初期臨床における未変化体濃度測定を除き、NDA に用いられていた。

口頭発表等

【環境分野】

日本人母乳のビタミンD含量の実態 - エコロジー調査の追加調査より -
○鈴木美記子、豊田なつ来、木内 俊、長田昌士、文英英隆*1、川端輝江*2、藤原幾庵*3、仲井邦彦*3 (朝明治、*1 大阪ラボラトリー、*2 女子栄養大学、*3 東北大院)
第71回日本栄養・食糧学会大会 (沖縄コンベンションセンター)、2017年5月19日-22日

Mass fragment and neutral loss database for non-target environmental analysis by liquid chromatography/high resolution mass spectrometry

○鈴木 茂、高沢麻里、長谷川敦子*1、上堀美智子、吉田寧子*2、瀧井昌彦*3、大塚あり*4、四ノ宮美保*5 (中部大学、*1 神奈川環境研究センター、*2 技術室、*3 アジレント・テクノロジーズ株式会社、*4 佐賀県衛生事業センター、*5 埼玉県立大学)
The 65th ASMS (American Society for Mass Spectrometry) Annual Conference (インディアナポリス 米国)、2017年6月4日-8日

【電子分野】

Influence of vacuum chamber impurities on OLED degradation
○藤本 弘*1、2、末包高史*3、今西克也*3、柚木聡 智*1、韋 宏*4、永吉 香*1、八尋正幸*1、2、5、安達千波矢*1、2、5 (*1 有機光エレクトロニクス実用化開発センター、*2 九州大学、*3 技術開発センター、*4 大阪ラボラトリー、*5 公益財団法人九州先端科学技術研究所) SID International Symposium, Seminar & Exhibition (Los Angeles, California, USA)、2017年5月21日-26日

軟X線による機能性有機薄膜の構造解析

○末包高史、高橋永次、東 進介、三下泰子、村松司*1、硯里善幸*2 (技術開発センター、*1 兵庫県立大学、*2 山形大学)
第77回分析化学討論会 (龍谷大学 京都)、2017年5月27日-28日

計算化学による有機 EL 分子の安定性の解析

○稲田 工*1、*2、藤本 弘*1、*3、Atula S. D. Sandanayaka*1、*2、八尋正幸*1、*3、*4、柚木聡 智*3、末包高史*5、今西克也*6、韋 宏*7、安達千波矢*1、*2、*3、*4 (*1 九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター (OPERA)、*2 JST ERATO、*3 有機光エレクトロニクス実用化開発センター (i²-OPERA)、*4 九州先端科学技術研究所 (ISIT)、*5 愛媛ラボラトリー、*6 技術開発センター、*7 大阪ラボラトリー)
有機 EL 討論会 第24回例会 (NHK 放送技術研究所 東京)、2017年6月15日-16日

アウトガス発生要因と分析技術

野中辰夫 (電子事業部)
朝 R&D 支援センター主催技術セミナー (江東区文化センター 東京)、2017年6月29日

有機 EL デバイスの寿命に影響を及ぼす真空チャンバー由来の微量不純物の解析

○末包高史、今西克也*1、韋 宏*2、安達千波矢*3、*4、*5、藤本 弘*3、*4、柚木聡 智*4、永吉 香*4、八尋正幸*3、*4、*5 (愛媛ラボラトリー、*1 技術開発センター、*2 大阪ラボラトリー、*3 九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター (OPERA)、*4 有機光エレクトロニクス実用化開発センター (i²-OPERA)、*5 九州先端科学技術研究所 (ISIT)) 公益社団法人 高分子学会有機エレクトロニクス研究会主催有機エレクトロニクス研究会 (東工大蔵前会館ロイヤルホール)、2017年7月31日

Achievement of long device lifetime by decreasing dipole moment of hole-blecking layer

○稲田 工*1、2、藤本 弘*1、3、八尋正幸*1、3、柚木聡 智*3、柳原圭子*1、中村 望*1、Atula S. D. Sandanayaka*1、2、末包高史*4、韋 宏*5、今西克也*6、安達千波矢 1、2、3 (*1 九州大学最先端

有機光エレクトロニクス研究センター (OPERA)、*2 JST ERATO 安達分子エキシトニクスプロジェクト、*3 有機光エレクトロニクス実用化開発センター (i²-OPERA)、*4 愛媛ラボラトリー、*5 大阪ラボラトリー、*6 技術開発センター)
SPIE. Optics + Photonics (サンディエゴ 米国)、2017年8月7日

放射光による機能性有機薄膜の構造解析

高橋永次 (技術開発センター)
SALLC オープンセミナー 2017 (神戸市産業振興センター)、2017年8月25日

軟・硬 X 線による機能性有機薄膜の構造解析

○東 進介、高橋永次*、小林秀雄、三下泰子、末広吾吾* (技術開発センター、* 大阪ラボラトリー)
第14回 Spring-8 産業利用報告会 (川崎市産業振興会館)、2017年8月31日-2017年9月1日

電子線マイクロビーム分析 (EPMA) の国際標準化 - 微小部簡便分析法 (EPMA 分析) の国際規格 -

久田見美子 (筑波ラボラトリー)
JSCA 表面化学分析国際標準化セミナー 2017 (幕張メッセ国際会議場)、2017年9月6日

水素利用技術研究開発事業 / 燃料電池自動車及び水素供給インフラの国内規制適正化、国際調和・国際標準化に関する研究開発 / 水素ステーションにおける水素ガス品質管理方法の国際標準化に関する研究開発
金子彰一、百瀬知信* (一般社団法人 水素供給利用技術協会、* 技術開発センター)
国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構主催平成 29 年度 NEDO 新エネルギー成果報告会 (U²シビック横浜アネックスホール)、2017年9月19日

▶ 新型走査型プローブ顕微鏡の紹介

この度、高精度での表面形状イメージングに加え、粘弾性イメージングが可能な走査型プローブ顕微鏡（SPM：Scanning Probe Microscope）を導入しました。SPMはナノメートルオーダーの曲率半径を有した鋭い探針を試料表面の凹凸に沿って走査することにより表面形状を観察する顕微鏡で、ナノメートルレベル（場合によっては原子レベル）での

表面粗さ評価に広く用いられています。さらに、探針を走査する際の試料表面との相互作用により変化する探針の振動変化を利用することで、試料最表面（ナノメートルオーダー）での力学的性質に関係した物性像を得ることも可能です。図1に、粘弾性イメージングの例として、Polystyrene (PS) / Polycaprolactone (PCL) ブレンド膜の弾性率マッピングを

示します。材料に由来した硬さ分布を可視化することで、他の顕微鏡法ではコントラストが得られにくいようなドメイン構造でも、力学的性質の違いから可視化できるようになることが期待されます。

当社では今後、従来の表面形状評価に加え、粘弾性イメージングを活用した異種混合材料のドメイン構造評価にも取り組んで参ります。

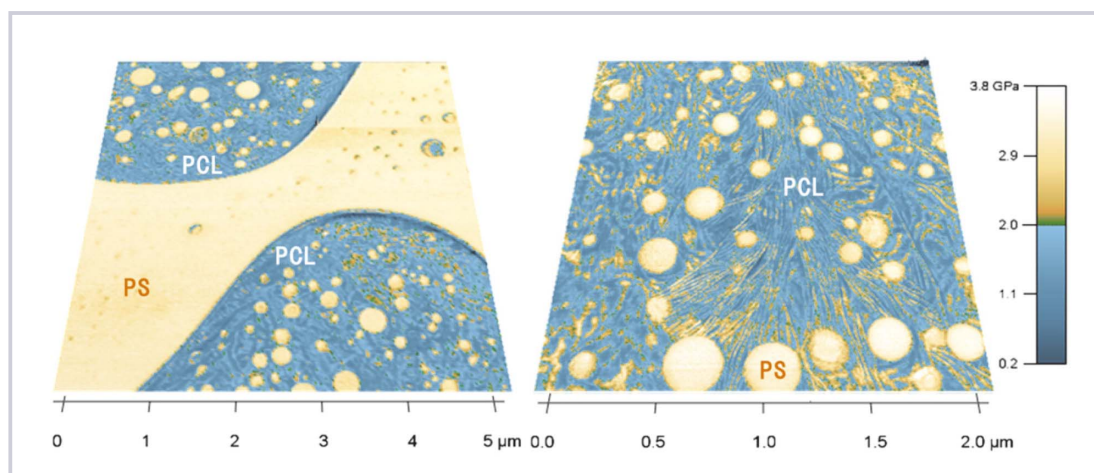


図1 PS / PCLブレンド膜の弾性率マッピング例

速報!

日本化学会 化学技術有功賞が決定しました

この度、筑波ラボラトリー 高萩 寿、技術開発センター兼筑波ラボラトリー 大図 佳子、および電子事業部 行嶋 史郎の3名が、平成29年度日本化学会化学技術有功賞に決定しました。

有機エレクトロニクスデバイスの寿命に深くかかわる水蒸気の侵入を、高信頼性かつ高感度で測定する技術の開発とその貢献を評価いただいたものです。

当社は今後も、お客様の高品質なデバイスの設計、開発に分析・評価技術で貢献して参ります。

本技術の中心となるAPI-MS法は、SCAS NEWS 2017-Iでも詳しく解説しております。当社ウェブサイトからご覧ください。

当社 WEB サイトの URL が変わりました



<https://www.scas.co.jp/>

ウェブサイトでは、サービス・技術事例・イベント等の最新情報をご覧になれます。お客様のお役に立つ情報ウェブサイトとなるよう、今後も内容の充実を図って参ります。

▶ 「技術開発」ページでは

当社における技術開発の各種取り組みの一例を紹介しています。SCAS NEWSのバックナンバーもご覧いただけます。

▶ 「技術資料」ページでは

幅広い分野における技術事例をアプリケーション、ソリューション、製品別にご覧いただけます。



分析サービス・製品に関するお問合せ

Web <https://www.scas.co.jp/contact/>
 ■ お問合せフォーム ■ 依頼票ダウンロード

☎ 電話 03-5689-1219

☎ FAX 03-5689-1222

✉ メール marketing@scas.co.jp

企業情報

Web <https://www.scas.co.jp/company/>
 ■ 所在地案内 ■ 会社概要 など

SCASNEWS誌に関するお問合せ

✉ メール scasnews@scas.co.jp

☎ 06-6202-1807 ☎ 06-6202-0116

SCAS NEWS 2018-I (通巻47号)

発行 2018.2.26

発行者 株式会社住化分析センター

〒541-0043 大阪市中央区高麗橋4-6-17 住化不動産横堀ビル

編集担当 技術室

SCAS Sumika Chemical
Analysis Service

はアインシュタインの疑問符です。彼のあくなき好奇心と探求心こそが、宇宙真理発見の原動力だったのかもしれない。

[無断転載禁止]