

## 6 赤外分光分析による灯油中のオレイン酸の定量分析

大橋俊彦

Quantitative analysis of oleic acid in kerosene by FTIR-ATR

OHASHI Toshihiko

The penetrated depth of the infrared rays of each wavelength depends on only the refractive index of used crystal and samples in FTIR-ATR. Therefore, it may be assumed that optical path at each wavelength are almost constant because the refractive index of many samples are approximately equal.

In this study, it was reported that it was possible to determine the quantity of volatile solution by ATR method conveniently than conventional method using fixed cell and that it was actually able to determine the concentration of oleic acid(0.015w/v%) dissolved in kerosene with enough precision.

キーワード：赤外分光分析, FTIR, ATR 法, オレイン酸, 灯油, 揮発性溶剤

### 1 結 言

従来溶液の定量分析は固定液体セルを用いる透過法によって行われてきた。これは定量分析のためには赤外線照射面積と光路長が一定であることが必要のためである。固定液体セルは一回測定するごとにきれいに洗浄する必要があるが、通常セル板の隙間(=光路長)が100 $\mu\text{m}$ ~以下のものを使用するため洗浄操作が非常に面倒である。他方、ATR法では試料への各波長の赤外線の浸み込み深さはクリスタルと溶液の屈折率及び試料への赤外線の入射角のみで決まるためクリスタルの表面を気泡が入らないように全面濡らすことができれば、照射面積と光路長をほぼ一定とみなせる上、ほとんどのATR測定アクセサリは洗浄が容易である<sup>1)</sup>。そこで本研究ではATR法による定量分析について検討し、その感度・精度とそれらに影響する要因について報告する。

試料としては灯油にオレイン酸を濃度0.15w/v%以

下の濃度で溶解したものを作成し、測定に供した。これは、パラフィン系のオイルの赤外スペクトルには酸化劣化や添加剤の存在により本来存在しない吸収ピークが現れることから、このピークを逆に利用して酸化の程度や添加剤の量を推定したい<sup>2)</sup>、オイルの管理や再生クリーニング溶剤の純度を評価したい<sup>3)</sup>等の要望があるためである。そこで、赤外分光分析がどこまでこれらの要望に対応できるかについて検討する第一段階として、灯油中にオレイン酸を溶解した系について、カルボニル基のピーク強度からオレイン酸量を定量することを試みた。

但し、オイルの酸化劣化・添加剤もクリーニング溶剤中の油性汚れもオレイン酸のみではなく他の脂肪酸やエステル類などの可能性があり、それらはオレイン酸と近い位置に赤外吸収ピークがあるため、これらの管理にここで検討した定量法が直接適用できるかどうかについては別途検討する必要がある。

表1 当センター保有のATRアクセサリ

	クリスタル	入射角	試料面での反射回数	S/N比 <sup>*2</sup>
1回反射ATR法	Diamond, Ge (交換可能)	45°	1回	1250:1
トラフ型水平ATR法	ZnSe	45°	6回	650:1
垂直型ATR法	KRS-5, Ge (交換可能)	30°, 45°, 60°	6回	560:1
角度可変反射法	Ge	30~85°連続可変 <sup>*1</sup>	1回	650:1

\*1 アクセサリ-の設定角度

\*2 1650~1750 $\text{cm}^{-1}$ , 20秒間積算, peak-to-peak, 入射角45°, 1回反射: Diamond, 垂直型: KRS-5

## 2 実 験

### 2.1 装置

赤外分光分析装置 (FTIR) として日本分光製 IR-6600 を用い、ATR 法によって測定を行った。当センター保有の ATR アクセサリーを表 1 に示す。これらのうち、多重反射垂直型 ATR とトラフ型水平 ATR は、PerkinElmer 社製 FTIR-4000 の付属品を用いたものである。角度可変 ATR はクリスタルが直径 10mm 以上あり、その周囲の試料台が小さいため粘度の低い溶液で全面を覆うことが難しく、更に溶剤の蒸発も懸念される。また、多重反射垂直型 ATR は試料室を密閉でき気密性が高いが、表 1 に示すように SN 比が悪くまた 1 測定ごとに分解組み立てが必要で他の ATR アクセサリーと比べて作業性が悪い。そこで、本研究では 1 回反射 ATR とトラフ型水平 ATR の 2 種類のアクセサリーを実験に用いた。

### 2.2 試料

市販の灯油は劣化成分や添加剤が含まれている可能性があるため、これらを含まない灯油として、ノナン、デカン、トリデカンを容積比で 1:3:1 の割合で混合したものを作成し、模擬灯油とした。オレイン酸をこの模擬灯油に溶解して 0.01~0.20w/v% の溶液を作成して測定に供した。この濃度域は今回用いた装置及びアクセサリーでの検出限界にほぼ近く、またクリーニング

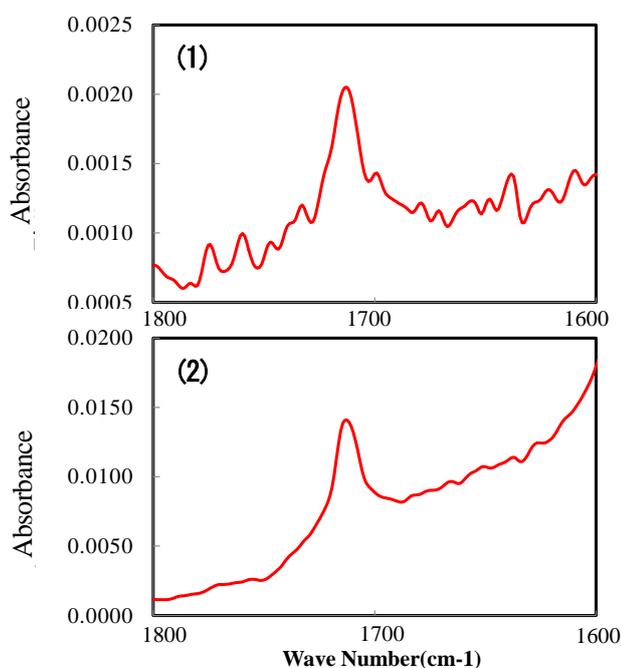


図 1 オレイン酸 0.1w/v% 溶液の IR スペクトル  
(1) 1 回反射 ATR (2) トラフ型水平 ATR

溶剤中の脂肪酸の管理指定値 (酸価 0.3 以下) に相当する脂肪酸量とほぼ一致する濃度域である。

これらの溶剤類は全て特級試薬を用いた。

### 2.3 測定方法

赤外分光分析は検出器は TGS を用い、分解能  $4\text{cm}^{-1}$ 、積算回数 16 回または 64 回の条件で  $4000\text{-}600\text{cm}^{-1}$  の範囲で測定し、灯油のピークが重ならない  $1700\text{cm}^{-1}$  付近のカルボニル基のピークを定量に用いた。

酸価の測定は JIS K2501:2003 に準拠して行った。

## 3 結果と考察

### 3.1 検出感度の確認

オレイン酸濃度 0.1w/v% の溶液の  $1700\text{cm}^{-1}$  付近の

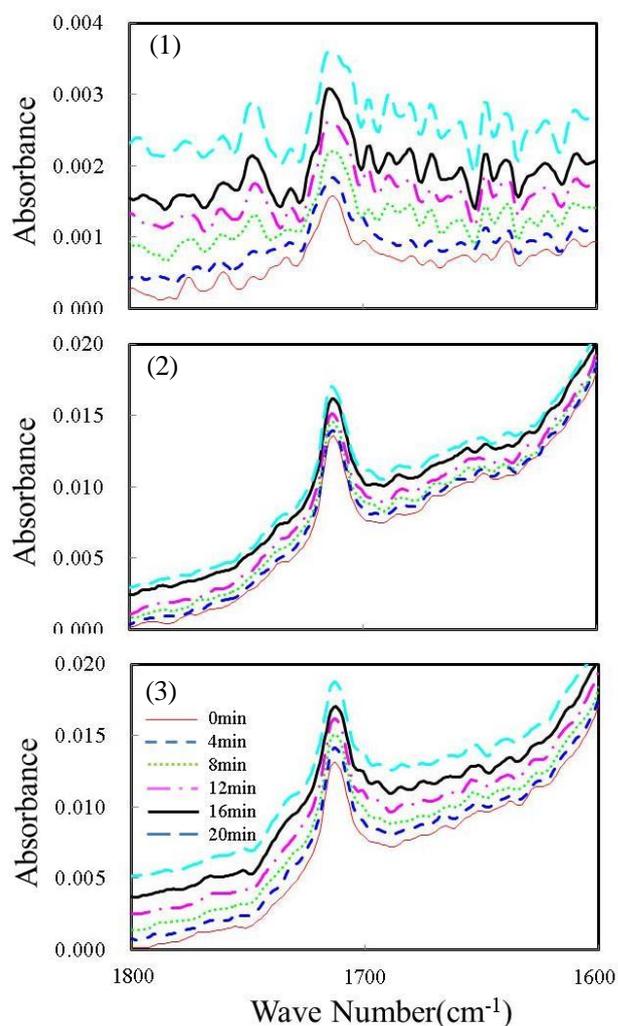


図 2 オレイン酸 0.1w/v% 溶液の IR スペクトルの時間変化

- (1) 1 回反射 ATR
- (2) トラフ型水平 ATR (蓋なし)
- (3) トラフ型水平 ATR (蓋あり)

IR スペクトルを図 1 に示す。1 回反射 ATR を使用した場合の場合と比べてトラフ型 ATR アクセサリーを使用した場合の方がノイズに対するピーク高さの比率が大きくなっている。これは表 1 で示したようにベースラインの SN 比は 1 回反射 ATR の方が若干良いが、トラフ型 ATR では溶液のクリスタルとの接触面で赤外線が 6 回反射するため単純に考えて 6 倍の光路長があることに相当し、その分吸光度が大きくなるためと考えられる。この結果からどちらのアクセサリーを用いても、この 10 分の 1 ほどの濃度のオレイン酸を十分検出できそうである。それ以下の濃度の測定を行う場合には積算回数を増やすか、MCT 検出器を使用するなどの手法を検討する必要がある。

### 3.2 溶剤の蒸発の影響

灯油には揮発性があり、溶剤が揮発すると溶質が濃縮されるため定量結果に影響する。従来の固定液体セルを用いる方法ではセルの気密性が高く灯油程度の揮発性ではあまり問題にならなかった。しかし、表 1 に示した ATR アクセサリーのうち固定液体セルと同程度の気密性を有する多重反射垂直型 ATR 以外は基本的に開放系であるためその影響が懸念される。そこで、オレイン酸濃度 0.1w/v% の溶液を 2 分おきに 20 分間 IR 測定して 1700cm<sup>-1</sup> 付近のピークの変化を追跡した。積算回数は 16 回で測定に要する時間は約 20 秒である。トラフ型 ATR アクセサリーは蓋が付いており、蓋をした場合としない場合の違いについても調べた。その結果を図 2 に示す。時間が経過するにしたがってピークが大きくなっているように見える。この点を更に明らかにするために、測定したカルボニルのピーク (1713cm<sup>-1</sup>) の高さをそれぞれのアクセサリー毎に試料セット直後のピーク高さを 1 としてそれとの比率で表したのが図 3 である。1 回反射 ATR では明らかに

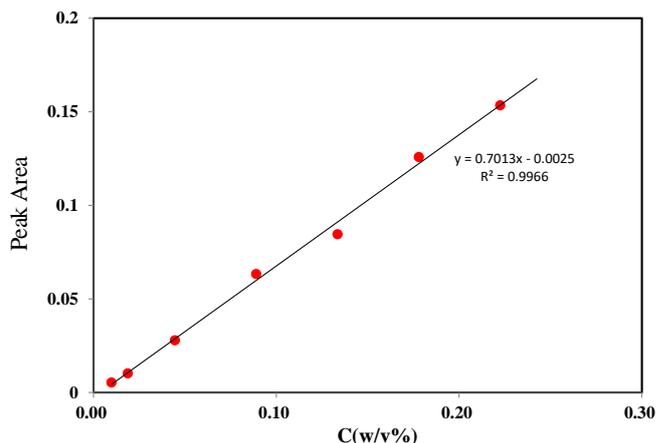


図 4 オレイン酸濃度と IR スペクトルの C=O ピーク (1713cm<sup>-1</sup> 付近) 面積の関係

時間が経過するにつれてこの比率が大きくなっている。これは 1 回反射 ATR では試料が完全開放であるため灯油が蒸発しそのためにオレイン酸濃度が高くなったためと思われる。トラフ型 ATR でも蓋なしの場合には 1 回反射 ATR 法ほどではないが時間経過とともに比率が大きくなっているのに対し、蓋をした場合にはほとんど変化していない。これはトラフ型 ATR で蓋をして測定すれば、灯油の揮発性の影響を気にすることなく定量できることを示している。この結果から以後の測定はトラフ型 ATR を用いて蓋つきで測定することとした。また、SN 比を向上させるために 64 回積算 (測定時間約 80 秒) で測定することとした。

### 3.3 検量線の作成と精度

横軸にオレイン酸濃度、縦軸に 1713cm<sup>-1</sup> 付近のカルボニル基によるピーク的面積をとって図 4 にその関係を示す。この関係はほぼ直線となり、R<sup>2</sup> が 0.997 であるので、検量線法によってオレイン酸の定量分析を行うことができると考えてよい。

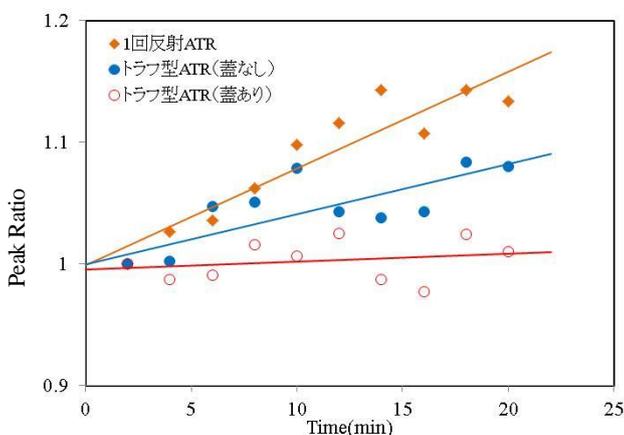


図 3 オレイン酸 0.1w/v% 溶液の IR スペクトルのピーク (1713cm<sup>-1</sup>) 高さの時間変化

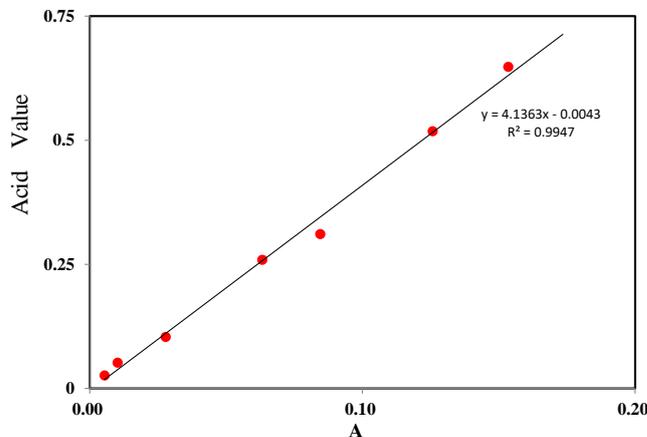


図 5 オレイン酸溶液の酸価と IR スペクトルの C=O ピーク (1713cm<sup>-1</sup> 付近) 面積の関係

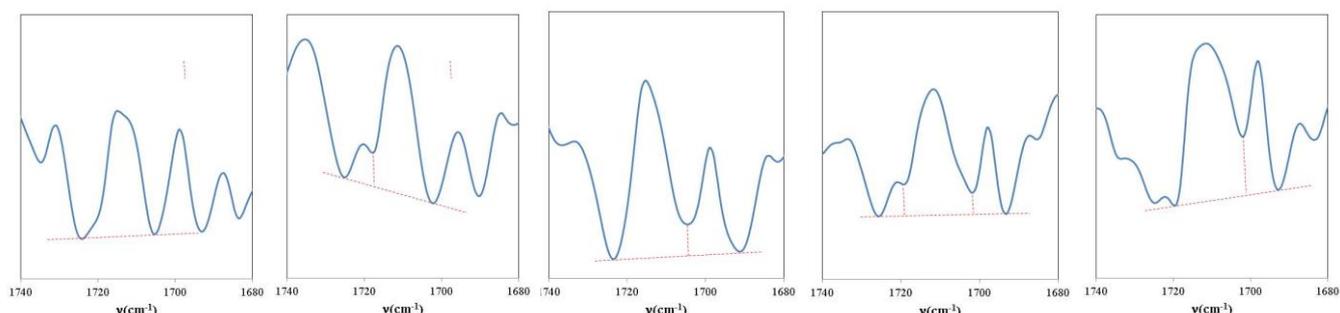


図6 灯油に溶解した0.013w/v%オレイン酸溶液のIRスペクトル  
(1713cm<sup>-1</sup>付近のカルボニル基によるピーク，ベースライン補正済み)

オレイン酸以外の脂肪酸もほぼ同じ位置にカルボニル基に由来するピークが現れるが、そのピーク位置はオレイン酸と完全に一致するとは限らない。しかし、脂肪酸の混合物についてそのピーク面積を用いてオレイン酸換算量としてそのトータルの濃度を評価することにより、ある程度脂肪酸混合物溶液の酸価と関連のある指標を得ることができると考えられる。

### 3.4 酸価との相関

そこで今回測定した試料について縦軸に酸価の実測値、縦軸に 1713cm<sup>-1</sup> 付近のカルボニル基によるピーク面積をとって図5にその関係を示した。図4と同様にこの関係もほぼ直線となり、IR 測定によって酸価を評価することができる。

しかし、この関係をクリーニング溶剤の評価に用いるには問題がある。クリーニング溶剤には油性汚染として脂肪酸以外に油脂、皮脂、オイル、ワックスなどが含まれ、それらの多くはエステル類である<sup>4)</sup>ためエステル構造のカルボニル基によるピークが脂肪酸のピークのすぐ近く(1720~1750cm<sup>-1</sup>)に現れ互いに重なることも多い。更に油性汚染の総量は脂肪酸の10倍程度もある<sup>4)</sup>とされているためである。

逆に定量に用いるカルボニル基によるピーク面積を少し広い範囲で求めることによりオレイン酸換算量または何らかのエステルの換算量として評価すると、酸価との相関は低くなるが、実際の油性汚染の量に近い値を得られる可能性がある。

### 3.5 測定データのバラツキ

オレイン酸 0.013w/v%の溶液について5回繰り返し測定を行った結果を表2に示す。また、同じ試料の

表2 オレイン酸溶液の5回繰り返し定量結果

S1	0.013
S2	0.012
S3	0.012
S4	0.013
S5	0.014
Ave	0.013
σ	0.001

1713cm<sup>-1</sup> 付近の IR スペクトルを図6に示す。シグナルはほとんどベースラインの変動に埋もれかかっているが、繰り返し精度は良好で実際の分析にも使用できると思われる。

## 4 結 言

ATR アクセサリーを用いた FTIR 測定による定量分析について検討した。対象試料としてはオレイン酸を灯油に溶解した溶液を選び、クリーニング溶剤の指定管理濃度である酸価 0.3 以下<sup>4)</sup>に相当する濃度域についての定量可能性について検討した。

その結果、屈折率 2.4 程度のクリスタル(ダイヤモンド、KRS-5、ZnSe等)を用いた多重反射法(本研究で用いたアクセサリーでは6回反射)により、感度の高いカルボニル基のピークを用いて定量すれば酸価 0.03 に相当する濃度(約 0.01w/v%)でも測定可能であることが分かった。

また、灯油程度の揮発性の試料の場合には簡単に蓋をする程度の密閉で十分に揮発性の影響を抑えることができることがわかった。測定時間を短くし密閉性を工夫すれば、さらにヘキサンのような揮発性の高い溶剤を用いた溶液についても測定できる可能性がある。

## 文 献

- 1) 錦田晃一・岩本令吉：赤外法による材料分析，講談社サイエンティフィック
- 2) 松下 和彦 藤田 敬二 千崎 由貴 塚本 崇紘：赤外吸収に基づく酸価，ヒドロキシル価およびエステル価の同時測定法，JP 3549238 特許公報(B2) 20040430 1994062502
- 3) Spectro Scientific：状態監視保全のためのオイル分析ハンドブック
- 4) ドライクリーニング溶剤の管理  
<https://cleaning.blog.ss-blog.jp/2008-07-10>