
近赤外分光法による原料の 品質管理に関する研究

Study on Quality Control of Raw Materials
by Near-Infrared Spectroscopy



SD 研究所
第2研究部
(現:技術統括管理部)
鈴木 純
Jun
Suzuno

Summary

With globalization of the companies' activities, it is a worry that problems such as variation in quality of raw materials will occur by the diversification of production areas. It is necessary to improve efficiency in acceptance inspections of the raw materials in order to increase frequency in the inspections. However, as conventional analytical methods such as titration need a lot of manpower and expenses for reagents, it is difficult to increase the frequency. We have studied near-infrared spectroscopy (NIR) as a solution to such problems. NIR was examined for identification (qualitative analysis) and specifications (quantitative analysis of functional groups) of the raw materials.

In addition, we examined the measurement of moisture content that is usually measured by the Karl Fisher method and purity that is usually measured by gas chromatography. As a result, NIR was superior in the identification ability of the raw materials, and had the same accuracy as the conventional titration method. In addition, NIR could measure in a very short time with the same accuracy as the conventional methods in the measurement of moisture content and purity. Consequently, NIR is a suitable inspection method for the quality control of raw materials because it is independent of human skills and able to save manpower.

要 旨

企業活動のグローバル化にともない、使用される化学原料の製造地域の多様化により原料品質のバラツキの問題が生じる懸念がある。そのため、原料の受入試験方法の効率化を行い、試験頻度を上げる必要がある。しかしながら、従来の滴定による方法は、工数がかかり、高価な試薬を用いることから試験頻度を上げることに制約がある。そこで、そのような課題の打開策として近赤外分光法(NIR)の適用について検討した。原料の受入試験で課題となる原料の識別(定性)および原料の品質規格測定(官能基の定量)等について検討した。また、従来、カールフィシャー法で行っている水分測定、ガスクロマトグラフ法(GC)で行われている純度測定についても検討した。その結果、原料の定性能力に優れ、定量能力は、従来の滴定方法やガスクロマトグラフ法と比べても精度に遜色はなかった。また、水分測定や純度測定においても従来法と同等の精度を有し、極めて短時間で測定できることがわかった。このことから、近赤外分光法は人的技量によらず省工数で行える試験方法であり、原料の品質管理に適した試験方法であると判断した。

1. 緒言

弊社においても生産のグローバル化が進むにつれ、化学原料は、製造地域の多様化により海外、とくに振興工業経済国からの原料の調達比率が上昇している。これら振興工業経済国からの原料の購入にあたっては、原料の納入間違い、品質規格の逸脱の可能性がある、製品の品質を確保する上では、原料の品質管理を強化する必要性が生じている。そのためには、納入された原料は受入試験の実施頻度を増加する必要がある、究極では全てのロットを試験することが望ましい。

しかしながら、従来行われている受入試験方法は、化学的な手法である滴定法によるものが多く、多くの工数と高価な試薬等が必要となり、受入試験頻度の増加は、人的工数及び費用面の負担が大きいため、効率的な試験方法について検討した。

医薬業界では、国際的な動向 (PIC/S GMP 基準) として製剤原料の受入試験において全ての容器毎に全数受入試験を行い、同一性を確認することが求められている。その試験方法として近赤外分光法 (NIR) とラマン分光法が、現場での効率的な同一性確認試験に適した検査方法として注目されている。

同様な赤外線領域の分光法として中赤外分光法もあり、これらの原理・特徴等について以下に述べる。

1.1 各分光法の原理と特徴¹⁾

分光法に用いられる光の波数 (波長 = 1 / 波数) 領域を図 1 に示す。中赤外、近赤外、ラマン分光法とも赤外線領域の分光法である。その中で、可視光領域側の 14286 cm⁻¹ (700 nm) から 4000 cm⁻¹ (2500 nm) が近赤外分光法の測定範囲であり、4000 cm⁻¹ (2500 nm) から 400 cm⁻¹ (25000 nm) が中赤外分光法、いわゆる赤外分光法の一般的な測定範囲となる。ラマン分光法の測定範囲は、中赤外分光法とほぼ同様であるが、さらに低波数の 100 cm⁻¹ (100000 nm) までが測定範囲である。

1.1.1 中赤外分光法と近赤外分光法

中赤外分光法と近赤外分光法の測定原理について述べる。中赤外分光法、近赤外分光法とも光の吸収を利用した分光法である。原子間の結合は固有のポテンシャルエネルギーにより振動している。その準位間と同等のエネルギーを有する光 (E=hν : プランクの法則) を吸収し、励起状態に遷移する。結合の振動としては、大きく分けてバネのような伸縮振動 (Stretching vibration) と結合角の変化による変角振動 (Bending vibration) がある (図 2)。ただし、中赤外、近赤外領域で検出されるためには、電磁波との相互作用により結合の双極子モーメント (Dipole moment) が変化することが必要となる。そのた

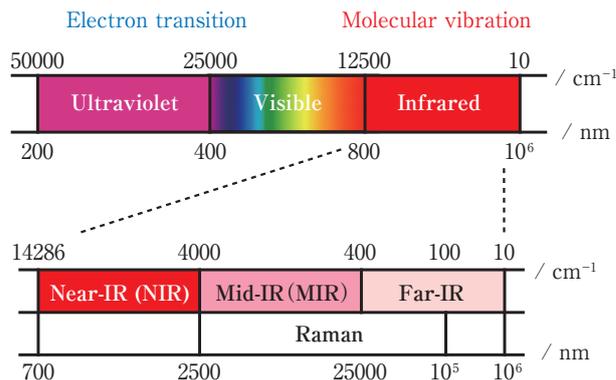


Fig.1 Measurement wavelength of spectroscopies

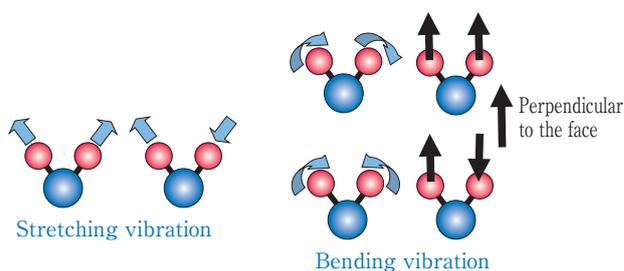


Fig.2 Type of vibration

め、炭酸ガスのような直線分子での対称伸縮振動では検出されない。図 3 に示すように赤外領域において、検出される遷移の種類や特徴で領域が便宜的に分けられる。中赤外分光法では、一つの領域、近赤外分光法では、しばしば大きく三つの領域に分けられる。それぞれの領域において、特徴的な遷移が検出される。中赤外領域では、第一励起状態への遷移である基準振動に基づく基準音 (Fundamental tone) が検出される。それに対して、近赤外領域では、第二励起状態への遷移である倍音 (First overtone) や三倍音 (Second overtone) および基準音と変角振動による遷移等との合算

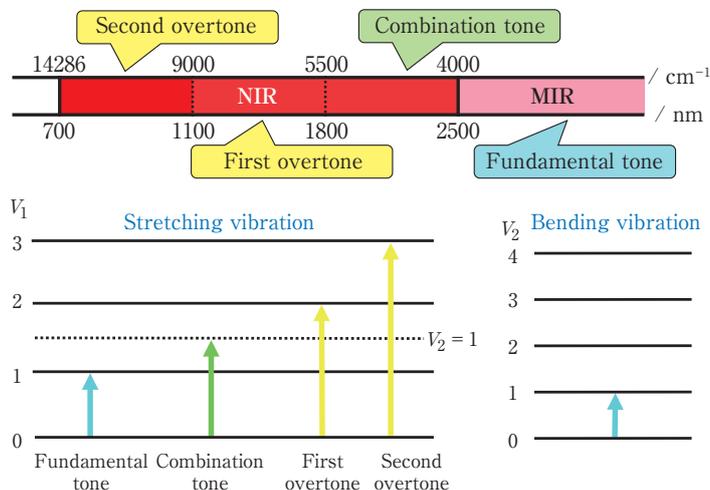


Fig.3 The principle of IR and NIR absorption

による結合音 (Combination tone) が検出される。中赤外分光法で検出される基準音は、選択律によって許される許容遷移であるが、近赤外分光法で検出される倍音及び結合音は、許されない禁制遷移である。禁制遷移であるが、分子の振動が完全な調和振動 (フックの法則に従う振動) ではなく、少なからず非調和性があるために、検出されることとなるが倍音、結合音の発生確立は低く、吸収は中赤外分光法に比べ非常に弱いものとなる。中赤外分光法では、極性の強い官能基、例えば、OH 結合や C=O 結合などは強く検出されるが、逆に極性の低い結合、C=C 結合、S-S 結合などは非常に弱くなるか検出限界以下となる。

近赤外分光法においては、非調和性が大きい OH 結合、NH 結合、CH 結合等の XH 結合が強く検出される。

以上のことから、水の場合、近赤外領域のモル吸光係数は中赤外領域の 10^{-3} 程度まで小さくなり、モル吸光係数が低いから、水系における測定が容易になる。水系の試料の場合、中赤外分光法では、測定時の試料の膜厚調整に技術が必要になるのに対して、近赤外分光法では、モル吸光係数が小さいことにより、10 mm 程度の大きさのセルを使用することが可能となり試料調整の手間が大幅に低減する。また、中赤外領域と異なり、近赤外領域にはガラスや石英の吸収がないことから、近赤外分光法ではガラスのセルを測定に使用することが可能となり、高価なセルを必要としない。ガラスファイバー経由で、離れた場所の試料を測定することもできる。また、非調和性は分子間相互作用による影響を受けやすく、倍音、結合音は、分子間相互作用によって大きく変化する。水の場合、状態変化による水素結合の振動数シフトは、中赤外領域に比べて近赤外領域では 2 倍ほど大きくなる。よって、水和や水素結合の有無等により、存在状態による差異を検出することが可能となる^{2), 3)}。

反面、中赤外分光法では、特性吸収帯とよばれる特定の波長領域に比較的シャープなピークを示し物質の分子構造によって固有のパターンを示すことから、分子内に存在する結合の種類や構造に関する情報を与えるのに対して、近赤外分光法では、複数の倍音、結合音によるバンド間の重なりが大きいから、ピークが複雑・ブロードとなる。そのため、解析が困難であり統計的手法 (多変量解析: ケモトリックス) の適用が必要である。

1.1.2 ラマン分光法

ラマン分光法は、中赤外分光法や近赤外分光法が光の吸収による分光法であるのとは異なり、図 4 に示すように散乱した光を測定する分光法である。光が物質に入射して分子と衝突すると、その一部は散乱され、大部分の成分は入射光と同じ波長 (レイリー散乱光) となるが、極わずかな成分として、入射光と異なった波長の光であるストークス散乱光 (Stokes scattered light) とアンチストークス散乱光 (Anti-Stokes scattered light) が発生し、これがラマン散乱光 (Raman scattered light) である。この時の入

射光との波長の差 (ラマンシフト) が、中赤外分光法と同じ分子の固有振動数になっており、ピーク位置は中赤外分光法と一致し、物質の分子構造や結晶構造などを知ることができる。このラマン散乱光を測定したのが、ラマン分光法であり、スペクトルの表記は、横軸にラマンシフトの波数、縦軸に強度をとるのが一般的である。解析にあたっては、強度の強いストークス散乱光が用いられる。入射光の波長は単色光が望ましく、ラマン散乱光の強度は極めて微弱なため、入射光は高強度である必要があり光源としてレーザーが用いられる。中赤外、近赤外領域で検出されるためには、結合の双極子モーメントが変化することが必要であったが、ラマン散乱では、分極テンソル (Polarizability tensor) が変化することが必要となる。そのため、中赤外・近赤外分光法では、炭酸ガスのような直線分子での対称伸縮振動は検出されなかったが、ラマン分光法では、検出されることとなる。同様に中赤外分光法で強度の弱い C=C 結合や S-S 結合を強く検出できる。また、水の散乱は弱いので、水溶液系での測定が容易である。このことから、ラマン分光法は、中赤外スペクトルと相補的關係にあると言われる。光の吸収を表示する中赤外分光法や近赤外分光法では、試料の測定光路長が長くなると吸収される光が多くなり、そのため、透過光が少なくなることにより、吸光度と試料のモル濃度 (c) の比例関係 (ランベルト・ベールの法則: 吸光度 $A = \epsilon c l$) が成立しなくなったり、スペクトルの飽和現象が起きる問題があるのに対して、ラマン分光法では発生した散乱光の量を測定しているため、そのような問題を生じない利点がある。また、照射レーザーは、一般的には可視光領域のものが用いられ、可視光領域で透明であるガラスを測定セルとして使用でき、ガラスファイバー経由で測定することも可能である。

中赤外分光法より更に低波数 (100 cm^{-1}) まで測定が可能であり、この低波数域には、一般的に C、N、O よりも元素番号が高い原子の無機物や結晶の格子振動によるピークが検出されるため、それらの情報を得ることができる。

前述のメリットがある反面、デメリットとして試料によって散乱光とともに発生する蛍光による妨害を受け、測定できないこと、試料がレーザーによってダメージを受けることが挙げられる。

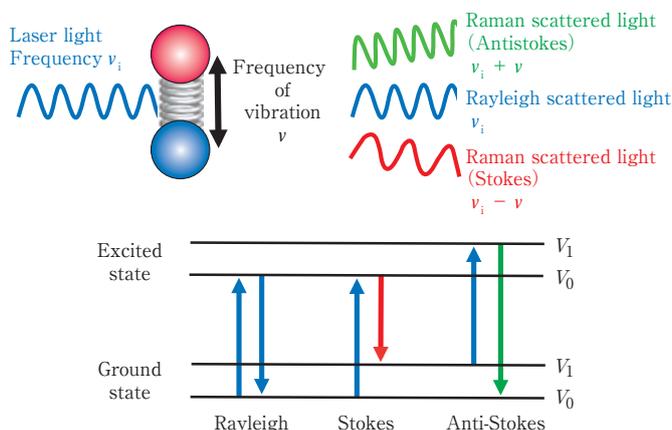


Fig.4 The principle of Raman spectroscopy

1.1.3 各分光法の比較

分光法の選択律を表1に、特徴を表2にまとめた。表1および表2は、前述の各分光法の特徴を表す要因である。中赤外法は、測定にあたって試料の膜厚の調整等の前処理が必要であり、測定者にテクニックが求められる。ラマン分光法においては、受入試験の対象と考えている有機顔料の多くで蛍光の発生により測定が困難であった。また、原料の規格には水分量があり、ラマン分光法では、水分量の定量は不可能なことから、受入試験の対象を樹脂向け原料、溶剤及び有機顔料等の有機化合物に限定し、近赤外分光法の適用の可能性について検討した。

近赤外分光法を用いた品質管理について、医薬品原料粉体⁴⁾、健康食品およびトクホの原材料⁵⁾、穀物⁶⁾、塗料用樹脂⁷⁾が報告されている。また、水酸基価の測定方法として、JIS K 1557-6: 2009 プラスチック—ポリウレタン原料ポリオール試験方法で規定されている。

2. 実験

近赤外分光分析装置は、ブルカーオプティック社製フーリエ変換型近赤外分光計 MPAを使用した。実験に用いたフーリエ変換型近赤外分光計 MPA は、図5に示すよう

Table 1 Selection rule of IR, NIR and Raman

	Symmetry stretching vibration	Asymmetry stretching vibration	Bending vibration
ex. CO ₂			
Polarizability tensor	Change	No change	No change
Dipole moment	No change	Change	Change
MIR & NIR	Inactive	Active	Active
Raman	Active	Inactive	Inactive

Table 2 Comparison among spectroscopies

	IR	NIR	Raman
Measurement principle	Absorption	Absorption	Scattering
Measuring factor	Dipole moment	Dipole moment	Polarizability tensor
Information	Framework	Harmonics, combination tone	Framework
Measuring object	Organic, inorganic compound O-H, C=O, N-H etc.	Organic compound C-H, N-H, O-H, S-H etc.	Organic, inorganic compound aromatics, C=C etc.
Measuring method	Transmission, reflection	Transmission, reflection	Scattering
Measuring range	400-4000 cm ⁻¹	4000-12500 cm ⁻¹	100-4000 cm ⁻¹
Peak shape	Sharpe	Broad	Sharpe
Qualitative analysis	Relatively easy	Difficult (Multivariate analysis)	Relatively easy
Sensitivity	Higher	Medium	Lower
Optical path length	5-50 μm	1-10 mm	N/A
Glass measuring cell	Disabled	Usable	Usable
Influential factor	Moisture	Moisture, granularity	Fluorescence
Sample preparation	Necessary	Almost unnecessary	Almost unnecessary

に本体に透過測定ユニットと拡散反射測定ユニットを有する。透過測定部分は、透明円筒形のセルに試料を充填し、セル内を通過した近赤外光の割合を測定する。液体試料は、8 mm Φ のガラス製試料管を用いて透過測定法により測定した。

拡散反射測定部分は、光を透過しない粉末試料や濁った液体試料などに適用する。光学特性として、透過光の強度低下が著しいものや光を著しく散乱拡散させるものである。光を測定試料に照射し、拡散された近赤外光を内部が金メッキされた積分球内の検出器に集光し測定する。粉末試料は、20 mm Φ のガラス製試料管を用いて底面から拡散測定法により測定を行った。スペクトルの解析にはブルカーオプティック社製 OPUS スペクトロスコープソフトウェアを用いた。

2.1 定性分析

近赤外分光法は、前章で記載したように中赤外分光法やラマン分光法のような明確なピークでなく、幅広いピークが得られるのみであり、解析には統計的手法（多変量解析）の適用が必要であることから、物質の定性分析能力、すなわち物質の異同分析能力が懸念される。そこで、類似の構造を持つ有機化合物の異同分析を検討した。

分析条件は、分解能： 2 cm^{-1} スキャン回数：64 回で同一試料を 3 回測定した。

以下、試料の異同分析について検討した。

- i) 2-ヒドロキシエチルアクリレート (HEA) vs. 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) : CH_3 の有無

- ii) メチルメタクリレート (MMA) vs. エチルアクリレート (EA) : 構造異性体
- iii) トリメチロールエタン (TME) vs. トリメチロールプロパン (TMP) : CH_2 1 個の有無
- iv) イソフタル酸 (iPA) vs. テレフタル酸 (tPA) : 構造異性体
- v) 有機顔料 ジェトピロロピロールレッド (DPP RED) 未処理品 vs. 誘導体処理品 : 処理の有無

2.2 定量分析

定量分析については、有機原料の受入試験の規格に用いられている水分量、官能基量の定量について検討した。官能基としては、酸（カルボン酸）、水酸基、エポキシ基について検討した。分析条件は分解能： 16 cm^{-1} スキャン回数：64 回で同一試料を 5 回測定した。また、純度分析については通常はガスクロマトグラフ法 (GC) を適用した。

2.2.1 水分量の定量

原料に含まれる水分量の定量は、通常はカールフィッシャー法により行われる。微量な水分量を測定するのは得意であるが、反面、原料に含まれる水分量が多い場合は、試料量が微量となり試料重量の測定精度を確保するのが難しい問題点がある。そこで、水分量の定量について NIR の適用を検討した。

原料としてトリメチロールプロパン (TMP) を用いて TMP に対して 0.05%、0.1%、0.15%、0.2% の脱イオン水を添加、溶融混合後、粉碎し試料とした。拡散反射法により測定した。

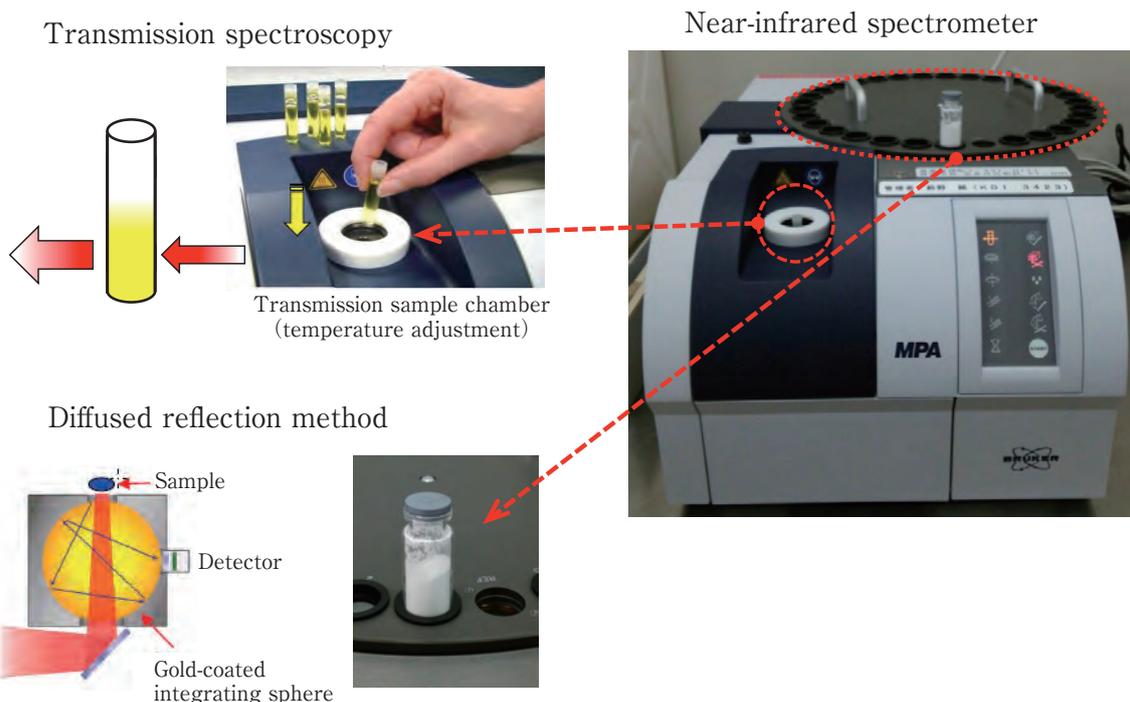


Fig.5 Near-infrared spectrometer and the system of measurement

2.2.2 酸価の定量

試料には、組成の異なるオイルフリーポリエステル 2 種類および脂肪酸変性ポリエステル (アルキッド樹脂) 2 種類を用いた。これらの試料は、多価アルコールと二塩基酸より合成し、反応途中をサンプリングし試料とした。流動性を確保するために、100 °C に加熱して測定した。

2.2.3 エポキシ価の定量

エポキシ樹脂にアミン化合物を添加し、エポキシ基とアミノ基を反応させて、反応途中をサンプリングし試料とした。流動性を確保するために、100 °C に加熱して測定した。

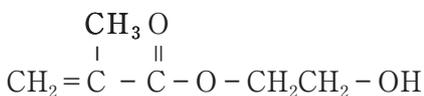
2.2.4 水酸基価の定量

ポリオキシプロピレングリセルエーテルは、水酸基を有する三官能オリゴマーである。水酸基は、JIS K 1557-1: 2007 に準拠し、滴定により測定した。水酸基価は、その分子量に依存する。水酸基価が異なるオリゴマーを混合し、水酸基価 112~281 に調整し試料として検討した。類似化合物の二官能ポリプロピレングリコールについても検討した。

2.2.5 純度及び不純物の定量

2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) は、不純物として図 6 に示すメタクリル基を 1 分子に 2 個有するジメタクリル酸エチレングリコール (EGDMA) とエチレングリコールを 1 分子に 2 個有するジエチレングリコールメタクリレート (DEGMA) を含む。一般的には、HEMA の純度およびこれらの不純物の含有量の測定は、ガスクロマトグラフ法 (GC) で行われるが、測定に 30 分以上の時間が必要となる。そのため、近赤外分光法により短時間で測定を検討した。DEGMA は、標準品が市販されていないため、種々のメーカー品およびロット違いを GC で分析を行い、得られた純度および不純物の含有量を用いて近赤外スペクトルとの相関性を調べた。

2-Hydroxyethyl methacrylate (HEMA)



Diethylene glycol methacrylate (DEGMA)



Ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA)



Fig.6 HEMA, DEGMA and EGDMA

3. 結果

3.1 定性分析の結果

i) 2-ヒドロキシエチルアクリレート (HEA) vs. 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA)

C-H 結合の倍音に相当する 6000 cm^{-1} 近傍に明確な差異が認められ、判別が可能であった (図 7)。

ii) メチルメタクリレート (MMA) vs. エチルアクリレート (EA)

C-H 結合の倍音に相当する 6000 cm^{-1} 近傍に明確な差異が認められ、判別が可能であった (図 8)。

iii) トリメチロールエタン (TME) vs. トリメチロールプロパン (TMP)

C-H 結合の倍音に相当する $5800 - 6000 \text{ cm}^{-1}$ に差異が認められた。スペクトルを二次微分することでベースラインの変動を消去し、吸収ピークを分離することで判別が可能であった (図 9)。

iv) イソフタル酸 (iPA) vs. テレフタル酸 (tPA)

C-H 結合の結合音に相当する $4000 - 4800 \text{ cm}^{-1}$ および芳香族環の C-H 結合の倍音に相当する 6100 cm^{-1} 近傍に差異が認められた。スペクトルを二次微分することにより差が明確になり、判別が可能であった (図 10)。

v) 有機顔料 ジケトピロロピロールレッド (DPP RED)

未処理品 vs. 誘導体処理品

中赤外分光法およびラマン分光法では、識別することができなかった。近赤外分光法においてもスペクトルからは、目視では明確な差は認められなかった。製造ロットにおける変動との差異を明らかにするために、ロットの異なる試料を各々 5 回測定した。未処理品と誘導体処理品のスペクトルにて、多変量解析の一種であるクラスター解析を行った。

図 11 は、クラスター解析の非階層的解析手法を用いた時の判別テストのモデルである。多次元空間にスペクトルをプロットすると、類似物質のスペクトルは接近し、異なる物質は離れ、各グループに分けられる。これらのスペクトル群のグループをクラスターと呼ぶ。これらクラスターの平均スペクトルと許容範囲 (Threshold) から選択性 (S) を求めることでクラスター同士の判別ができる。この判別により、対象物質同士の定性分析が可能である。

図 12 に DPP RED の未処理品と誘導体処理品のクラスター解析した非階層的解析のプロット図を示す。未処理品と誘導体処理品の間では、選択性が $S=1.085040$ となった。選択性が $S > 1$ となり、これよりクラスターは、区別できることが判明し、対象物質である未処理品と誘導体処理品の判別が可能であった。

3.2 定量分析の結果

3.2.1 水分量の定量

図 13 に示すように水分の吸収ピークが現れる 5200 cm^{-1} 近傍に水分量と相関性の高い波数領域が検出された。多変量解析から図 14 に示す相関性の高い検量線が得られた。

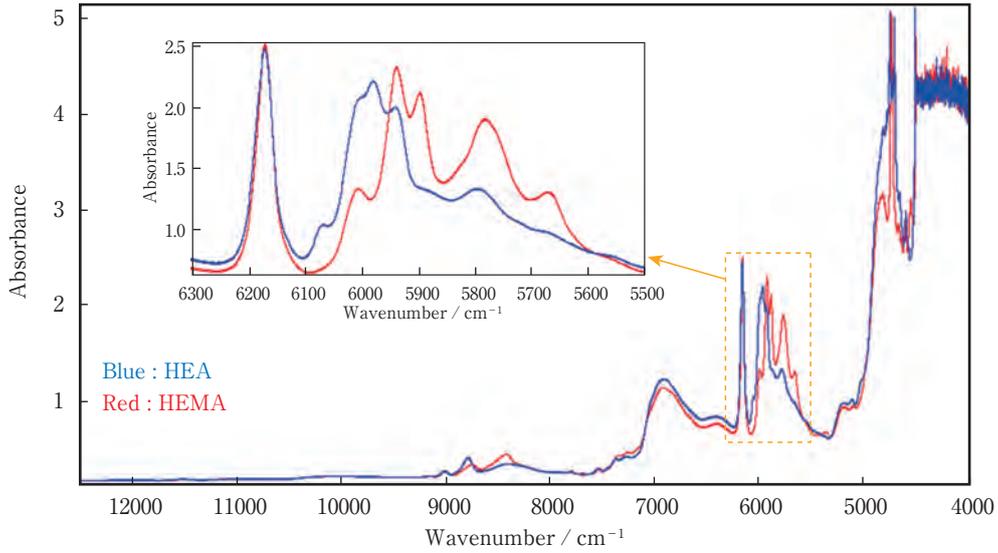


Fig.7 Comparison between the spectra of HEA and HEMA

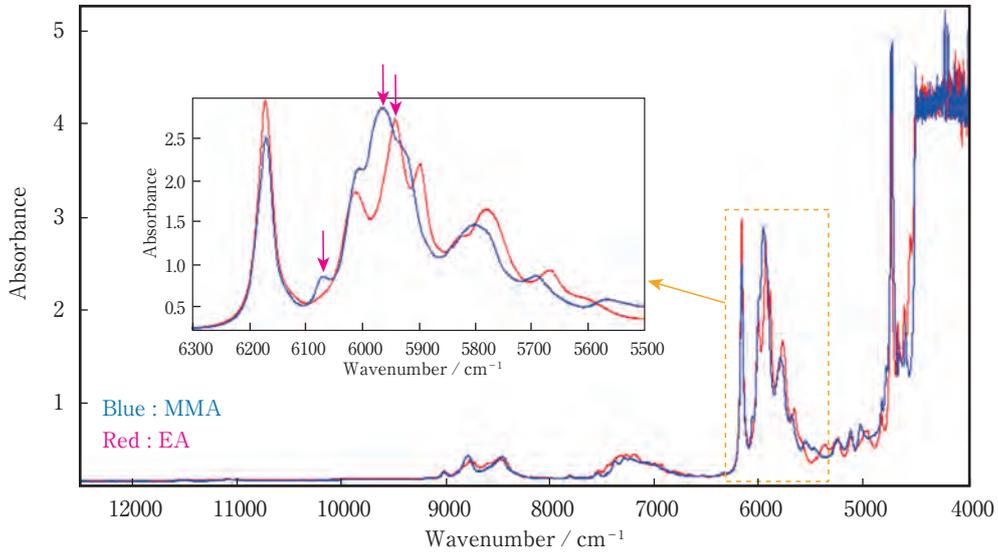


Fig.8 Comparison between the spectra of MMA and EA

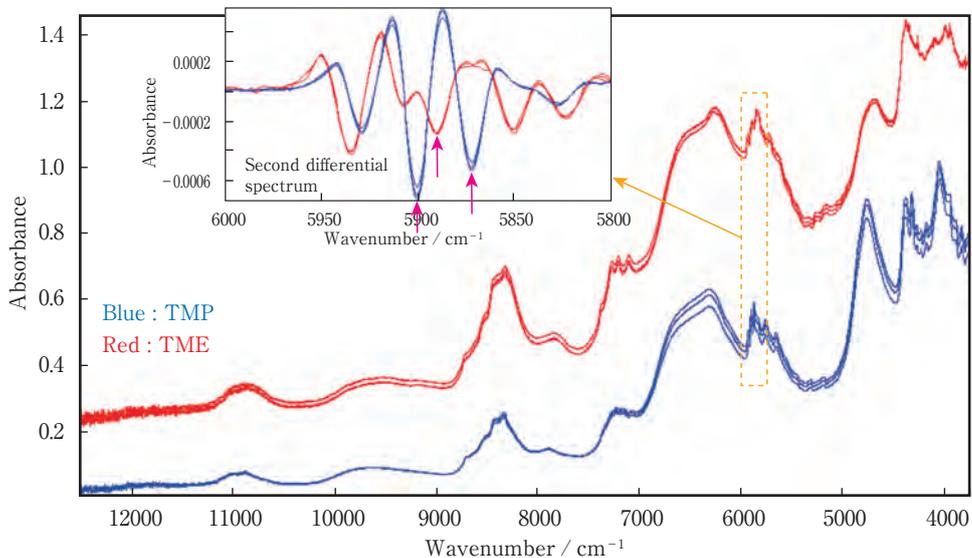


Fig.9 Comparison between the spectra of TMP and TME

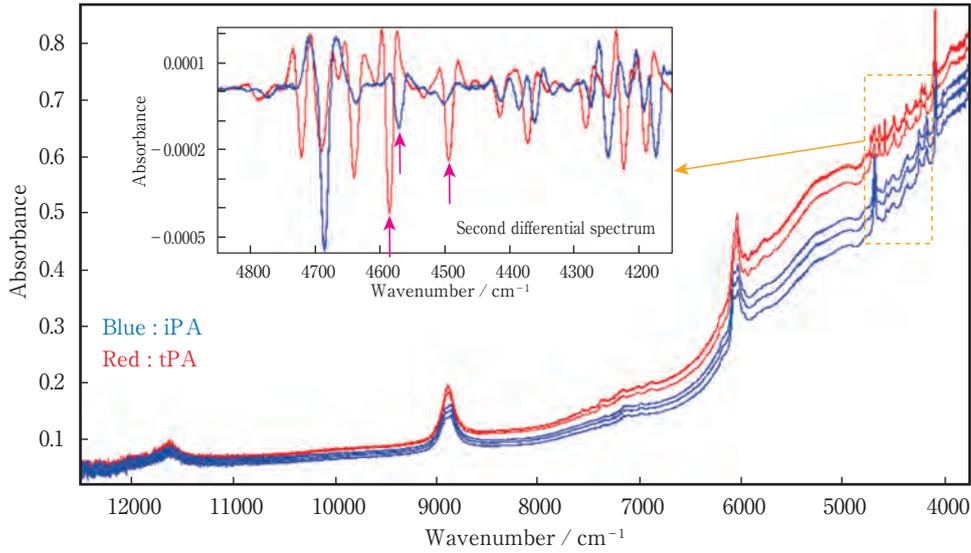
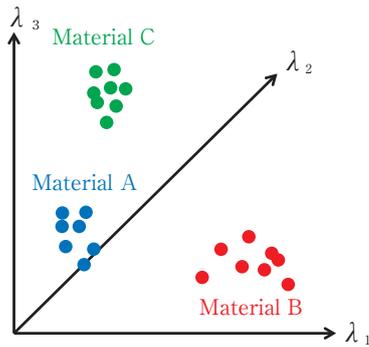
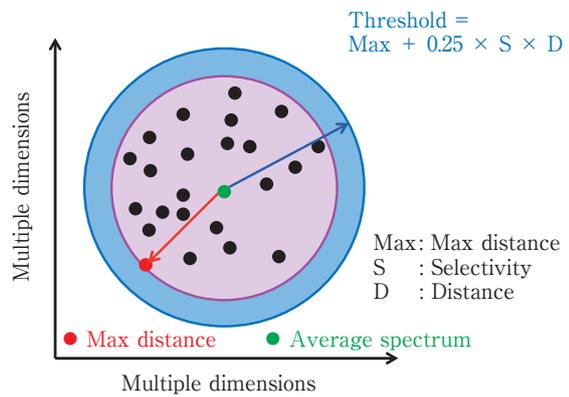


Fig.10 Comparison between the spectra of iPA and tPA

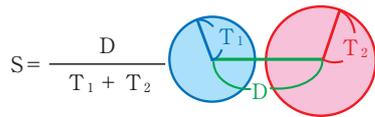
Spectrum plot in the multidimensional space



Average spectrum and threshold



Selectivity

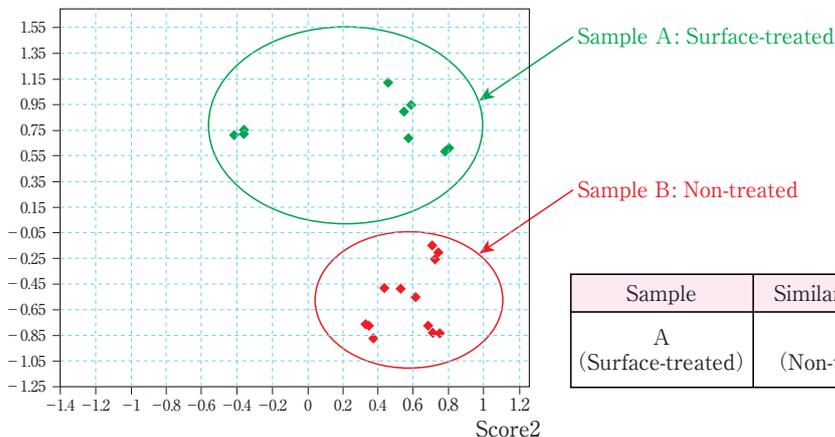


$S > 1$

A cluster is separated from the other cluster: it is possible to distinguish between the different kinds of materials.

Fig.11 Cluster analysis

Score3



Sample	Similar sample	S
A (Surface-treated)	B (Non-treated)	1.085040

Fig.12 Chief ingredient analysis of DPP RED

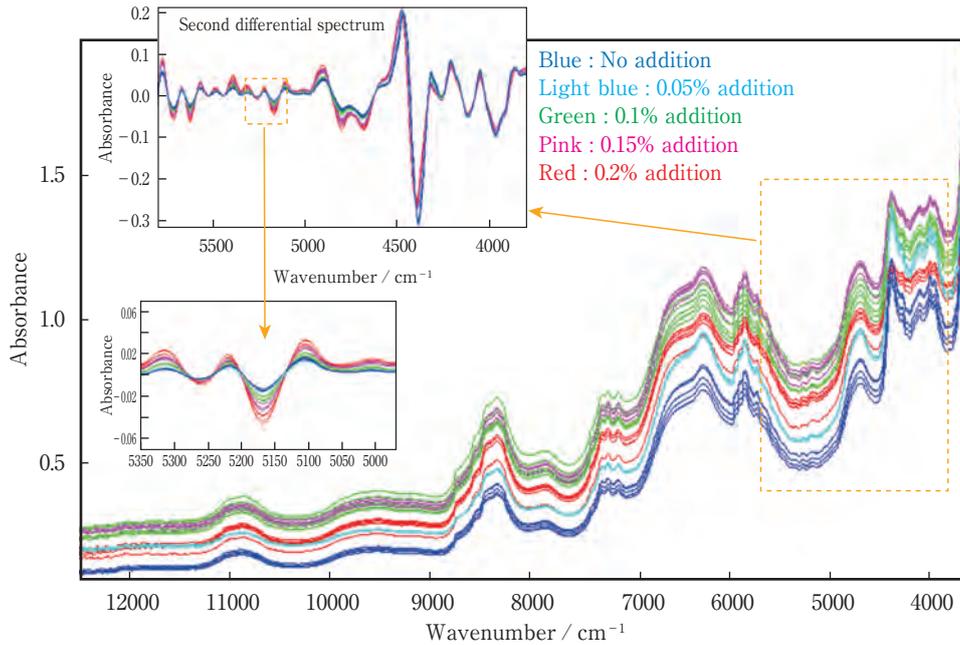


Fig.13 Near-infrared spectrum of TMP with changed water content

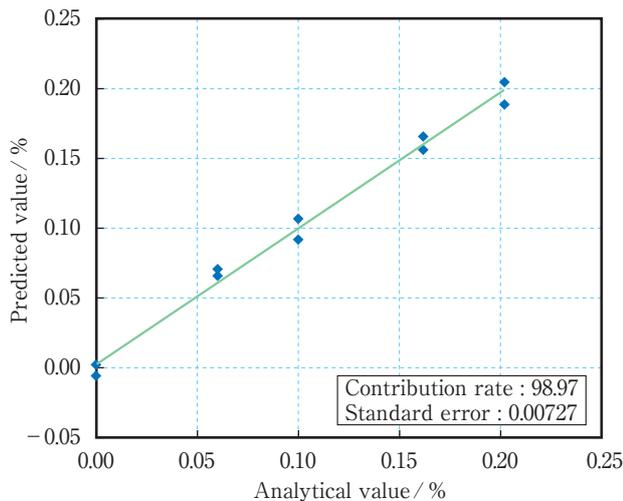


Fig.14 Standard curve for water content in TMP

標準偏差も小さく、受入試験で求められる精度を十分に満足するものであり、水分量の受入試験方法として妥当な方法であると判断した。

3.2.2 酸価の定量

各サンプルを JIS K5601-2-1 : 1999 に準拠して中和滴定法により酸価を測定した結果を表3に示す。

カルボン酸の吸収ピークが現れる 5200 cm^{-1} 近傍に酸価と相関性の高い波数領域が検出された。多変量解析から各オイルフリーポリエステルに対する検量線を図15に、各アルキッド樹脂に対する検量線を図16に示す。両方とも良好な検量線が得られた。また、測定精度も良好であり、酸価の受入試験として妥当な方法であると判断した。

Table 3 Test result of acid value in polyesters

Sampling number*	Oil free polyester (mg KOH·g ⁻¹)		Fatty acid modified polyester (alkyd resin) (mg KOH·g ⁻¹)	
	Resin A	Resin B	Resin C	Resin D
No. 1	31.9	5.0	20.1	17.4
No. 2	23.7	4.2	15.7	9.9
No. 3	18.0	3.6	12.6	6.1
No. 4	14.9	3.2	10.9	4.7
No. 5	12.8	3.0	9.2	4.2
No. 6	—	2.7	6.5	3.8

*The timing of sampling was varied with each resin.

また、全てのデータから作製した検量線を図17に示す。検量線をそれぞれの樹脂で作成した場合に比べて測定精度は劣るが、良好な検量線が得られたことから測定値の絶対値を求めるのではなく、ロット毎の変動の有無を受入試験で確認するのであれば、個別の検量線を用いなくても試験できる可能性が示唆された。

3.2.3 エポキシ価の定量

エポキシ価は、JIS K 7236 : 2001 に準拠して測定した。添加したアミンは、滴定液の過塩素酸酢酸溶液で滴定されるため、測定値よりアミンの添加量を減法してエポキシ価とした。エポキシ価の測定結果を表4に示す。

6100 cm^{-1} 近傍にエポキシ基の減少と 7000 cm^{-1} 近傍に水

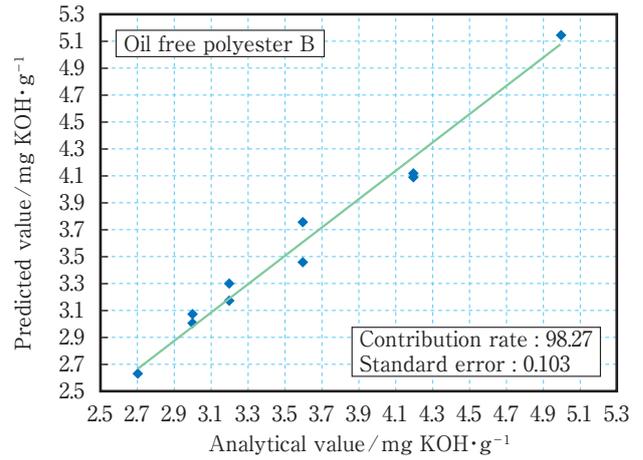
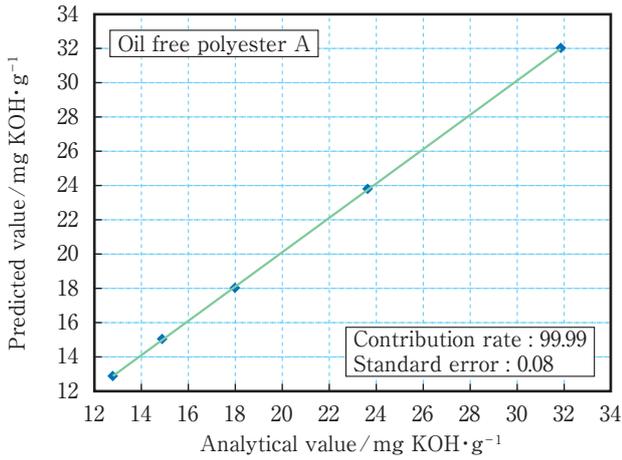


Fig.15 Standard curve for acid value in oil free polyesters

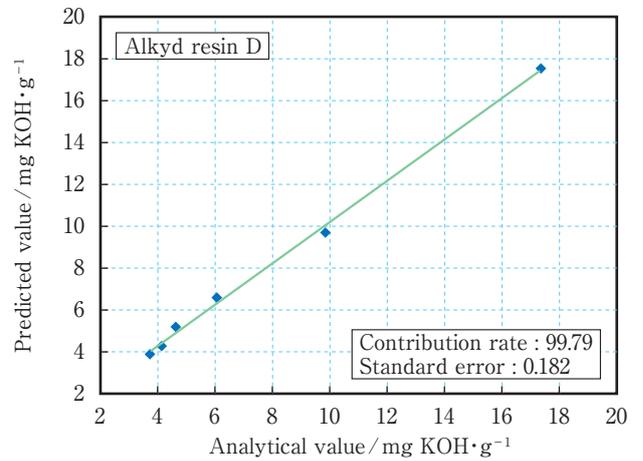
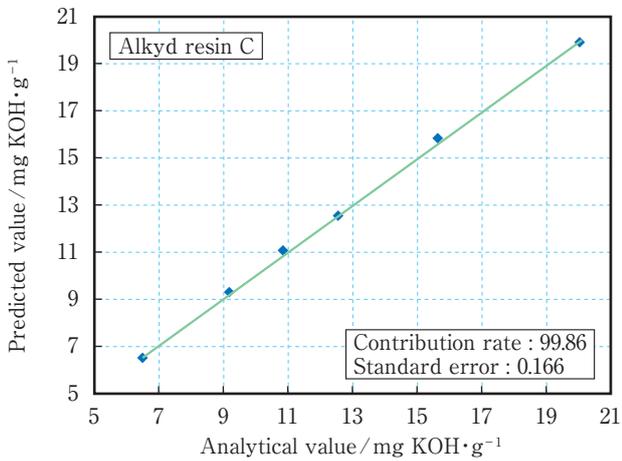


Fig.16 Standard curve for acid value in alkyd resins

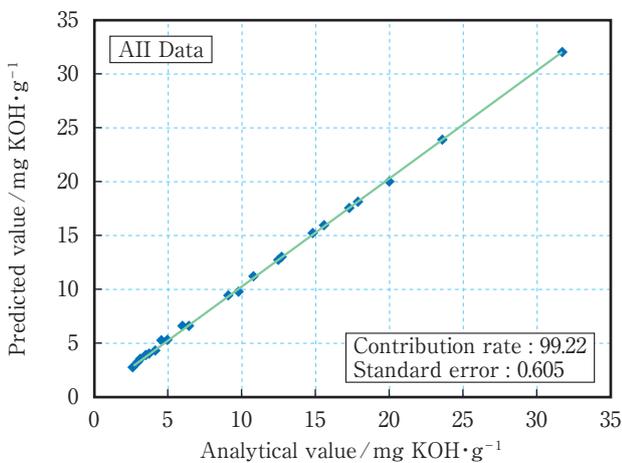


Fig.17 Standard curve for acid value in all resins

Table 4 Estimation of epoxy value

Sampling number	Epoxy value (mmol · g ⁻¹)
No. 1	3.209
No. 2	2.057
No. 3	1.273
No. 4	1.149
No. 5	1.102
No. 6	0

酸基の上昇が検出され、エポキシ価と相関性の高い波数領域が認められた。得られた検量線を図 18 に示す。良好な検量線が得られ、エポキシ価の受入試験として妥当な方法であると判断した。

3.2.4 水酸基価の定量

単独もしくは混合したポリオキシプロピレングリセルエーテルを用いて測定したスペクトルより多変量解析を行い、相関性の高い検量線が得られた。検量線を図 19 に示す。

検量線作成時と違うロットを用いて、得られた検量線により水酸基価を既存の滴定法による測定結果と比較すると、表 5 のとおり同等の値が得られた。

三官能のポリオキシプロピレングリセルエーテルの検量線により、類似構造の二官能のポリプロピレングリコールの水酸基量を定量した。表 6 に示すとおり偏差は大きくなったが類似構造のものについても、妥当な結果が得られ、ロット毎の変動を確認する受入試験としては、使用可能と判断した。

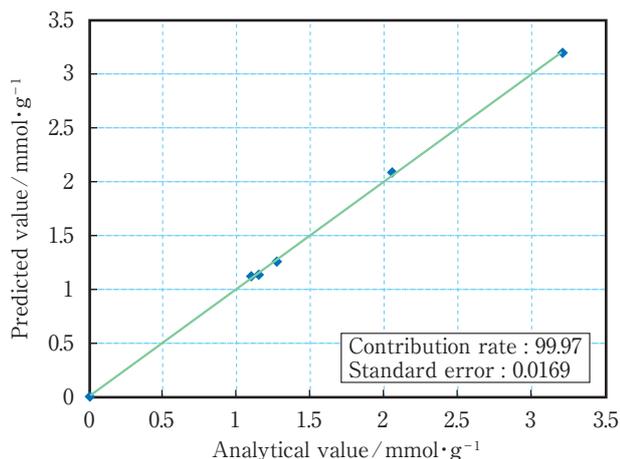


Fig.18 Standard curve for epoxy value in epoxy resins

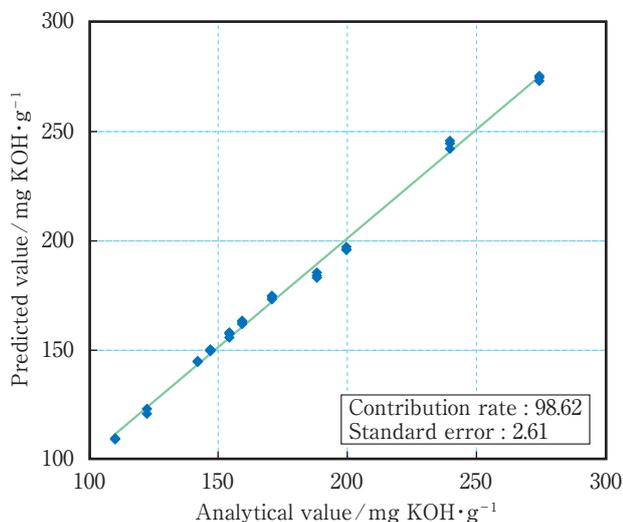


Fig.19 Standard curve for hydroxyl value of polypropylene glycol glyceryl ether

Table 5 Comparison of NIR and titration in hydroxyl value of polypropylene glycol glyceryl ether

Sample	Hydroxyl value(mg KOH·g ⁻¹)	
	NIR	Titration
No. 1	174.6	175.1
No. 2	160.5	158.0
No. 3	160.6	161.0

Table 6 Comparison of NIR and titration in hydroxyl value of polypropylene glycol obtained from the standard curve for polypropylene glycol glyceryl ether

Sample	Hydroxyl value(mg KOH·g ⁻¹)	
	NIR	Titration
No. 1	266	276
No. 2	183	190
No. 3	108	111

3.2.5 純度及び不純物の定量

2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) の各種メーカー品およびロット違い品をガスクロマトグラフィー (GC) で分析を行った。それらのサンプルに近赤外分析を行い、そのスペクトルの多変量解析を行った。2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA)、ジメタクリル酸エチレングリコール (EGDMA)、ジエチレングリコールメタクリレート (DEGMA) の各成分における相関性の高い検量線が同時に得られた。これらの検量線からの各成分の測定値とガスクロマトグラフィー (GC) での測定値は、表 7 の通りとなった。GC による測定値と同等の結果が極めて短時間で得られた。

4. 考 察

近赤外分析法は、以下の通りである。

- 1) 有機原料の定性分析において、十分に識別能力を有していた。また、従来、判別が不可能であった有機顔料の表面処理の有無も多変量解析を用いることにより可能であった。
- 2) 有機原料の官能基の定量分析において、各種の官能基の定量が、同時に可能であり極めて短時間で測定が可能であった。また、それぞれの原料に対して個別の検量線を作製することなく、類似化合物であれば、同じ検量線で定量分析による受入検査が行える可能性が示唆された。

Table 7 Comparison of NIR and GC in purity of HEMA and in its impurities (EGDMA and DEGMA)

Sample	HEMA (%)		EGDMA (%)		DEGMA (%)	
	NIR	GC	NIR	GC	NIR	GC
No. 1	97.9	98.2	0.3	0.2	1.7	1.5
No. 2	97.6	98.4	0.4	0.2	1.8	1.3
No. 3	97.6	97.6	0.2	0.1	2.3	2.0
No. 4	98.0	98.1	0.1	0.1	2.1	1.7
No. 5	96.3	96.5	0.7	0.6	2.3	2.1
No. 6	96.9	95.5	0.6	0.5	2.7	2.1
No. 7	95.6	96.0	0.8	0.5	2.7	2.3

5. 結論

近赤外分析法は、検量線の作製には技術的な知見を持つての判断が必要となる。しかしながら、一度、検量線を作製してしまえば、従来の滴定等に比べて、測定は測定者の技量によらず省工数であり、かつ高価な試薬が不要であることから、多くのサンプルを評価できる効率的な試験方法であった。

以上のことから、近赤外分光法は、原料の品質管理に適した受入試験方法であると判断した。

参考文献

- 1) 2013 赤外・ラマン技術セミナー資料、ブルカー・オプティクス株式会社
- 2) “溶液の混合状態に関する研究”、関西学院大学 尾崎研究室ホームページ、<http://sci-tech.ksc.kwansei.ac.jp/~ozaki/resproj/research-field/nirtop/nirmisci/> (参照 2015/6/9)
- 3) “水和の実態を探る”、東京農工大学 科学技術展 2013 府中プログラム D-2 http://www.tuat.ac.jp/~kagiten/program/hutyu/pdf/13f_d2.pdf (参照 2015/6/9)
- 4) 寺下敬次郎、栗本一平：粉体工学会誌、**39** [6]、424-432 (2002)
- 5) 寺下敬次郎、垂水利泰、岩本寛司：PHARM TECH JAPAN、**23** [3]、442-453 (2007)
- 6) 夏賀元康：北大農邦文紀要、**19** [2]、257-287 (1994)
- 7) 小勝負純、大久保優晴、岩田哲郎：分析化学、**47** [1]、3-7 (1998)