

粘着物の定量的分析方法の開発

Development of quantitative analysis method for sticky substances

材料技術部 分析・化学科 添田友貴 高木智博

再生紙を生産する工程に夾雑物を排除する工程があり、含有粘着物の定量を行う必要がある。従来の方法で定量が不可能である、粘着物の割合が少量であるサンプルについての定量の開発及び省力化に取り組んだ。具体的には粘着物の抽出法、また重量による定量法とFT-IRによる定量法について検討と整合性の確認を行った。今回開発した定量法を用いることで微量の粘着物の定量が可能となり、工程の削減、時間短縮が見込める。

Key words: 工程削減、粘着物、定量、重量法

1. 緒言

再生紙の製造プロセス中に、材料の紙に含まれた夾雑物を排除する工程がある。特にテープ類の粘着物が残っていると製造に支障をきたす恐れがある。よって工程中で粘着物をよく除去できる条件を探すために、処理後の紙に含まれる粘着物の定量が必要である。しかしながら、現行の定量法は操作が煩雑であり、含有粘着物の割合が小さいと定量が不可能であるという問題点を抱えている。そこで今回は有機溶剤を使った抽出、また重量での定量（以下、重量法とする）と赤外分光分析（FT-IR）を用いた定量（以下、FT-IR法とする）を検討し、簡便な定量操作の開発を試みた。

2. 実験

2. 1. 粘着物の抽出と定性

サンプルは応募企業から提供された、使用済みの紙をスラリーにし、ろ過した残渣を絶乾したものを使用している。このサンプルについて、アセトンを使用して粘着物の抽出を行った。紙を溶媒に浸して超音波を照射し、室温で放置することにより溶かしだした。その後自然ろ過によって溶液と紙を分離し、溶媒を蒸発させることで粘着物を含む抽出物を得た。

定性分析には顕微FT-IRを用いた。抽出物を少量採取し、ダイヤモンドセルに薄く潰し測定を行った。

2. 2. 粘着物の定量

2. 2. 1. 重量法での定量

再現よく抽出物を得るため、抽出条件に付いて種々検討を行い、以下の手順に最適化した。

- ・サンプルは1-3[g]程度用い、アセトンを50[mL]使用して抽出する。
- ・超音波を5分照射した後、図1のように室温で1時間以上放置する。
- ・その後、あらかじめ絶乾し秤量したバイアルにろ過

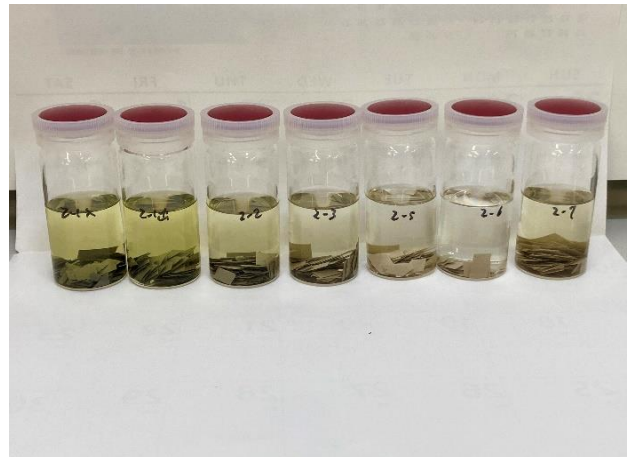


図1 粘着物抽出作業の例

を行い、ろ液を得る。

- ・溶媒溜去後、秤量することで粘着物の重量を得る。

また、この実験では夾雑物を除去する工程の途中からそれぞれ抜き出したサンプルA-1からA-4を使用している。サンプルAについて、除去工程の順に枝番をふった。よって番号が大きいほど粘着物が少ないと予想される。なお2. 2. 2.以降に使用したサンプルB、C、Dはそれぞれ原料が異なっており、互いのサンプルに関連性はない。

2. 2. 2. FT-IR法での定量

あらかじめ重量法で定量を行ったサンプルB-1からB-4について、FT-IRを用いて再度定量を行った。油分定量用の四塩化炭素（以下 CCl_4 ）に再溶解させ、液体セルを用いて測定を行った。標準物質が存在しないため、市販の食用油を用いて検量線を引いた。測定後に $2800\sim 3050[\text{cm}^{-1}]$ の面積を計算し、検量線を用いて油に換算した重量を求めた。

2. 3. 重量法とFT-IR法の整合性の確認

同一サンプルC-1を使用して定量を行った際、重量法とFT-IR法の比の値が一致するのを検証を行った。

FT-IR 法では得られる値が油の換算重量であるため、重量法で得られる値とは異なるが、比率は同一となるはずである。サンプル C-1 を 0.8[g] ずつ 2. 2. 1. の重量法で定量したのち、2. 2. 2. の操作を行い FT-IR を用いて測定した。

2. 4. 定量検出限界の特定

重量法において、サンプルの量や粘着物の量が少ない際に精度が悪くなることが考えられる。そのため、1[g] 以下のサンプルを同様に抽出して検出限界を特定する。0.2~0.8[g] のサンプル D-1 から D-4 について、2. 2. 1. の重量法で定量したのち、2. 2. 2. の操作を行い FT-IR を用いて測定した。

3. 結果

3. 1. 粘着物の抽出結果と定性結果

抽出物は黄色もしくは橙色で、粘性が見られた。また再度溶解を試みた際、凝集して溶解に時間がかかった。

FT-IR での測定を行った結果、図 2 のようなスペクトルが得られた。粘着物はアクリル系の粘着成分であることが示唆された。また、酢酸ビニル樹脂のような非粘着物が含まれていることも示唆された。これらはすべて夾雑物であるため、今回はこの抽出物をすべて粘着成分とみなして定量を行った。

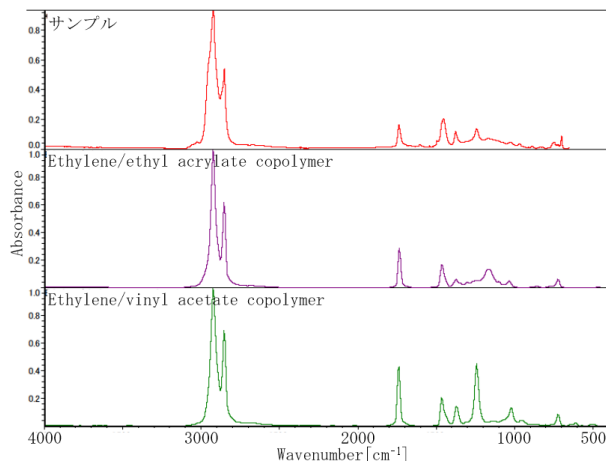


図 2 FT-IR の定性結果

3. 2. 定量の検討結果

3. 2. 1. 重量法の定量結果

測定結果は表 1 のようになった。除去工程が進むにつれ、予想通り粘着物の付着割合が減少していることが見て取れる。

3. 2. 2. FT-IR 法の定量結果

FT-IR を用いて測定を行い、食用油とサンプルを重ね合わせた例を図 3 に示す。検量線を引くにあたって

表 1 重量法の定量結果

	A-1	A-2	A-3	A-4
紙[g]	2.08	2.00	2.04	2.95
空瓶[g]	56.79559	72.59428	64.95849	72.59531
ろ過後瓶[g]	56.80115	72.59859	64.96183	72.59977
抽出物[g]	0.00556	0.00431	0.00334	0.00446
付着割合[%]	0.27	0.22	0.16	0.15

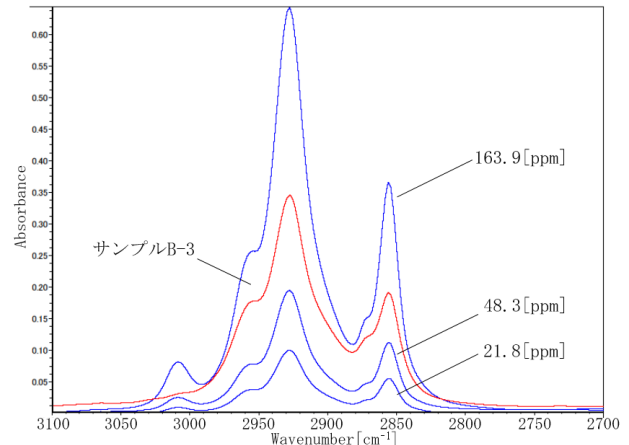


図 3 FT-IR を使用した定量の例
青線：食用油 赤線：サンプル B-3

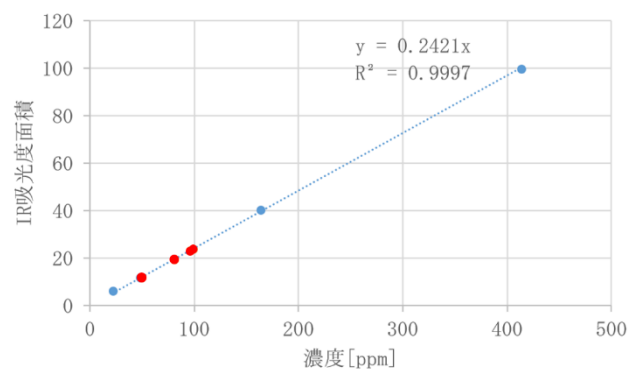


図 4 検量線とサンプル分析結果の比較
青点：食用油 赤点：サンプル B

食用油を用いているが、ピーク位置はほとんど変わらない結果となった。ここで 2800~3050[cm⁻¹] のピーク面積を得、検量線を引き、サンプルの油の重量に換算する様子を図 4 に示す。また油の換算重量を計算して比率に直したものを表 2 に示す。重量法と FT-IR 法の比率はおおよそ 1.3 前後になることが分かった。しかし、サンプル B-4 については他のサンプルとは異なり約 1.8 と大きな値が得られた。

表2 FT-IR法の定量結果

	B-1	B-2	B-3	B-4
紙[g]	1.03	2.84	2.04	1.18
重量法定量結果[g]	0.00389	0.00315	0.00334	0.00253
付着割合[%]	0.38	0.11	0.16	0.22
IR油換算質量[g]	0.00295	0.00228	0.00260	0.00141
付着割合[%]	0.29	0.080	0.13	0.12
重量法/FT-IR法	1.3	1.4	1.2	1.8

表3 同一サンプルの定量結果

	C-1①	C-1②
紙[g]	0.805	0.840
重量法定量結果[g]	0.00495	0.00499
付着割合[%]	0.615	0.594
IR油換算重量[g]	0.00335	0.00365
付着割合[%]	0.416	0.435
重量法/FT-IR法	1.48	1.37

3. 3. 重量法とFT-IR法の整合性の確認結果

サンプルC-1について、紙を半分に分けそれぞれ同様に定量を行った結果を表3に示した。重量法、FT-IR法の誤差はそれぞれ約±0.01%であり、お互いの測定法について比較すると比率の値はおよそ1.42±0.06であった。

3. 4. 定量限界の特定

紙の量を減らしたサンプルについて定量を行った結果を表4に示す。D-1、D-2は重量法とFT-IR法の比率がそれぞれ1.3、1.4であるのに対し、D-3、D-4は値が増大した。すなわち、重量法での定量結果が2[mg]以下である場合、重量法とFT-IR法の結果が乖離した。

4. 考察

4. 1. 重量法とFT-IR法の整合性について

3. 2. 2. の結果から、重量法とFT-IR法で同じ比率が得られるため、重量法によって定量が可能であることが分かった。しかし、一部のサンプルで比率が異なり、正しい結果が得られていないことが示唆された。この原因として次が考えられる。

一つ目は重量法で検出され、FT-IR法で検出されない物質が抽出されている可能性である。具体的には3050-2800[cm⁻¹]にピークを持たない、またはアセトンに溶解しCCl₄に溶解しない物質が含まれている場合である。

二つ目は図5のように、除去工程によって取り除かれる物質がそれぞれ異なり、粘着物とFT-IRで検出されない物質の比率が変化している場合である。

表4 サンプル量変化による比の変化

	D-1	D-2	D-3	D-4
紙[g]	0.750	0.636	0.481	0.233
重量法定量結果[g]	0.00400	0.00265	0.00123	0.00118
付着割合[%]	0.53	0.42	0.26	0.51
IR油換算重量[g]	0.00295	0.00191	0.00067	0.00041
付着割合[%]	0.39	0.30	0.14	0.18
重量法/FT-IR法	1.3	1.4	1.9	2.9

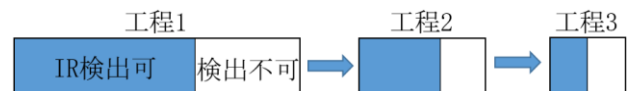


図5 工程別で取り除かれる物質が異なる例
(工程が進み全体の量が減少するにつれ、
IR検出可能な物質の割合が減少する)

こういった点を考慮に入れると、重量法の方が簡便であり汎用性が高いと言える。

4. 2. 定量法の適応範囲について

3. 4. の結果から、含有粘着物の重量が小さい場合は正確に秤量できていない可能性がある。その原因として、50[g]程度のバイアルに粘着物を移して溶媒を蒸発させ粘着物を得ているため、粘着物がバイアルに対して小量であることが挙げられる。そのため誤差が増大し、2[mg]以下の粘着物は精度よく重量法で測定できていないと考えられる。

対策として、溶液量が少なくなるタイミングでバイアルを移し替える、粘着物が少ないと考えられるサンプルについては抽出に使用する紙の量を増やす、等が挙げられる。

また、抽出に使用できる紙の量も少なく含有粘着物も少ないと考えられるサンプルの比較はFT-IR法の方が正確であると考えられる。図4において、検量線に直線性があり、濃度の薄いサンプルを用いた場合も正しく換算できると考えられるためである。しかし4.

1. で述べたように、抽出物の中にはFT-IRで検出されない成分が含まれている可能性があり、正しい値よりも小さな値が測定されることに注意する必要がある。

4. 3. 従来定量法との比較

従来法では、1サンプルにつき吸引ろ過10回程度、プレス、画像処理などを行うことから手間やコストがかかっていた。また一連の流れで2日程度を要していた。

今回開発した重量法では複数サンプルを同時に抽出

可能であり、抽出後の操作として1サンプルにつきろ過を1回行い秤量する程度である。またエバポレーターを使用することですべての操作を1日で終了することが可能となる。コストとしてはアセトンを用意する必要があるが、重量法を用いることで手間と時間を削減することが可能となった。

5. 結言

粘着物の定量にあたり、重量法とFT-IR法という2つの定量法を確立した。抽出した粘着物が2[mg]以下である場合、重量法に比べFT-IR法が値の比較に適している。

従来行っていた定量法に比べ、手間と時間の削減が可能となった。また重量法は特殊な機器を使用することもなく、導入可能である。

参考文献

- ・矢内誠人. “有機材料分析アラカルト Vol.3”. 福島県ハイテクプラザ アーカイブス.

<http://www4.pref.fukushima.jp/hightech/archive/uploads/H240511arakarut-Vol3.pdf>