

図2 KT-2の構造

### ●——— 水と反応する分子を用いた水分分析技術

有機溶媒や原油中の水分分析にはカールフィッシャー (KF) 滴定法が汎用されている。これは、KF 試薬に含まれるヨウ素と水の反応を利用しており、数 mg/kg から水分を測定可能である。一方で、KF 滴定法とは異なる原理で水と反応する分子を用いた水分分析技術に関しても報告されている。本稿ではその一部を紹介する。

Zheng らは、KF 反応の妨害物質となる硫黄含有物質などを含む原油中水分の測定に温度滴定法を利用する方法を報告している。この方法は、まず試料を溶解する有機溶剤と触媒を滴定容器に加え、その容器に試料を注入し攪拌したのち triethyl orthoformate を加え滴定する。本法は triethyl orthoformate と水との吸熱反応 (図1) を利用しており、滴定剤の容量と温度変化を測定し、吸熱反応の終点を検出することで水分を定量する。また周囲の湿度変化による影響を防ぐため、試料と既知量の水分を交互に測定することで水分回収率を補正し、原油中に 50 mg/kg から 20000 mg/kg の濃度で含まれる水分の測定に成功した。さらに軽質原油および重油の標準物質の水分測定結果は、油中の水分をはかるための改良が加えられた KF 滴定法などその他の測定法よりも相対標準偏差が小さかった<sup>1)</sup>。以上のように、原油中の水分測定に温度滴定法を採用することで正確性と再現性が向上した。

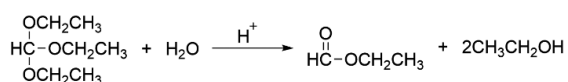


図1 triethyl orthoformate と水の反応

Tao らは、光誘起電子移動 (PET) 型蛍光センサーにより有機溶媒中の水分を検出・定量する方法を報告している。まず、アミノ基に 3-(triethoxysilyl)propyl 基を導入した anthracene fluorophore-(aminomethyl)-4-cyanophenylboronic acid pinacol ester (AminoMeCNPhenyl BPin) からなる蛍光モノマー KT-2 を合成した (図2)。KT-2 のアミノ基の窒素原子がプロトンまたは水分子と強く相互作用し PET 不活性になると、蛍光強度が大きくなるため水分を定量することができる。低極性、極性、プロトン性、非プロトン性溶媒中の水分測定において、定量下限は溶媒の種類により異なるがおおむね 500 mg/kg 程度であった。また、繰り返し使用可能な機能性色素材料の開発を目指して、KT-2 をガラス基板にコーティングした。水分への暴露と乾燥を繰り返し、それぞれにおける蛍光スペクトルを測定した結果、水分暴露により蛍光強度が増大し、乾燥により減少する可逆性が明らかとなった<sup>2)</sup>。以上のように、水分を簡便に識別可能な蛍光分子をガラス基板に固定化することで可逆性・耐久性が付与されたことから、応用利用の可能性が広がった。

上記のような温度滴定や蛍光分子センサーなど KF 滴定法とは異なる原理の水分分析技術の研究が進むことで、水分測定法の選択肢が広がることが期待される。

- 1) H. Zheng, X. Song, H. Wang, Y. Kou, J. Li : *Anal. Bioanal. Chem.*, **417**, 2997 (2025).
- 2) K. Tao, K. Imato, Y. Ooyama : *Sens. Diagn.*, **3**, 631 (2024).

[産業技術総合研究所 木原 真穂]

### ●——— XPS における帯電補正基準物質である 外来炭素の特定と基準改善

X 線光電子分光法 (XPS) は X 線を試料表面に照射し、放出される光電子を測定することによって、その表面の元素組成や化学結合状態を分析する手法である。絶縁性の材料ではその表面が帯電し、しばしば光電子スペクトルがエネルギーシフトする。この場合、ピーク補正が行われる。補正法の中で、外来炭素 (試料表面付着炭素, AdC)、つまり、空気中などに存在する有機物由来の C1s を利用した補正が一般的であり、この C1s の結合エネルギーは 284.8 eV とされている。

Grey らは最近、この AdC について興味深い研究を行った<sup>1)</sup>。彼らは様々な材料 (チタン、酸化アルミニウム粉末、鉄粉等) の空気暴露サンプルに対し、XPS および飛行時間型二次イオン質量分析法 (ToF-SIMS) 測定を行った結果、AdC は本質的に脂肪族 (C-C/C-H) であり、また炭素原子の約 25 % が酸素原子と結合していると報告した。彼らは表面に付着している化合物の炭素数や構造を、有機物の蒸気圧やこれまでに蓄積された XPS データから合理的に絞り込んでいった。

Grey らは、AdC 由来の XPS スペクトルのカーブフィッティングには C-C/C-H, C=O, C=O, O-C=O という主な 4 種に加え、 $\beta$  シフト炭素の影響を考慮した。結果として、脂肪族 C1s の結合エネルギーは平均して 284.81 eV であるとわかった。80 種の AdC 由来の C1s の XPS スペクトルを AdC 由来の平均 C1s ピークの算出に使用し、有機化合物の C1s スペクトルの結合エネルギー評価に非常に有用である。

ToF-SIMS の結果に対し主成分分析を行ったところ、AdC サンプルに多くの類似点が確認された。つまり、様々な表面に吸着した AdC 由来の C1s 間に若干の違いはあるものの、大きな差違はほとんど認められず、AdC の化学的性質はサンプル間でほぼ同様であることが示された。

これらの結果から、AdC 由来の C1s のピークを 284.8 eV に補正するのではなく、脂肪族炭素 C-C/C-H のピーク値を 284.81 eV と帯電補正することが妥当であるとまとめている。これは XPS 測定における非常に有用な補正法と思われるので参考にしていただきたい。

- 1) L. H. Grey, H.-Y. Nie, M. C. Biesinger : *Appl. Surf. Sci.*, **653**, 159319 (2024).

[福井大学工学部 石松 亮一]