電子版　令和元年９月号

月刊名工研

No.808　2019年9月1日発刊

※NMIRI : Nagoya Municipal Industrial Research Institute

とぴっくす

【依頼試験】　固液混合試料のガラスビード法による蛍光X線分析
卓上型電子顕微鏡による付着物の分析
有機金属化合物中の微量ナトリウムの定量分析
【技術紹介】　オルトクレゾールの酸化重合
【お知らせ】　「名古屋市工業技術グランプリ」募集案内

【依頼試験】

固液混合試料のガラスビード法による蛍光X線分析

ガラスビード法は、四ホウ酸リチウム等の融剤に試料を融解させてガラスビードと呼ばれる均質なガラス状試料を調製する前処理法であり、主にセラミックス材料の蛍光X線(XRF)分析に適用されています。この方法は加圧成型法と比較して分析感度は劣るものの、正確な分析ができることが特長です。

今回は、ガラスビード法を固液混合試料の分析に適用した例をご紹介します。試料は、ナトリウム塩、カリウム塩が溶解しているほか、チタニアとシリカの微粒子などを含む水溶液であり、依頼者はこの溶液の分析に頭を悩ませていました。

このような試料をICP発光分光分析法(ICP-AES)により湿式分析する場合、①固液分離、②分離液中のナトリウムとカリウムの定量、③母液の乾固、④融剤による溶融、⑤酸溶解、⑥チタンとケイ素の定量、と分析手順が非常に煩雑です。ガラスビード法によるXRF分析を適用すると、①試料溶液を乾固、②融剤による_ガラスビード化、③XRF 分析、という簡便な手順で分析対象の元素の同時定量分析が可能となり、依頼者が必要とする分析結果を得ることができました。

当所では分析法そのものだけではなく、その前処理法の特徴も考慮に入れた、目的に応じた分析法をご提案させていただきますので、お気軽にご相談ください。

（環境技術研究室　柴田　信行）
TEL（052）654-9882

卓上型電子顕微鏡による付着物の分析

当所では製品への付着物などの異物分析についてのご相談をよくお受けしています。プラスチック製品に付着した微細な金属異物の成分を調べたいというような場合には元素分析機能付きの電子顕微鏡による反射電子像観察を行います。反射電子像では、表面形態がわかる他、原子番号が大きい元素ほど反射電子の発生量が多くなるため、試料の組成分布に関する情報を得ることができます。図１は卓上型電子顕微鏡（日立／ Miniscope TM-1000）を用いて、鉄粉をのせたろ紙を観察した画像です。ろ紙の構成元素（$_{1}$H、$_{6}$C、$_{8}$O）よりも原子番号の大きい鉄($_{26}$Fe)の部分が明るく（白く）見えています。電子顕微鏡観察では光学顕微鏡と異なり、画像が白黒で色が見えませんが、反射電子像のコントラストから元素分析をする場所を容易に把握することができます。本装置に付随している元素分析装置はナトリウム($_{11}$Na)からウラン($_{92}$U)までの分析が可能です。

この卓上型電子顕微鏡は、担当職員から操作方法をご説明させていただいた後、ご自身で操作していただくことができる開放試験機器のひとつです。利用をご希望の際にはお気軽にご相談ください。

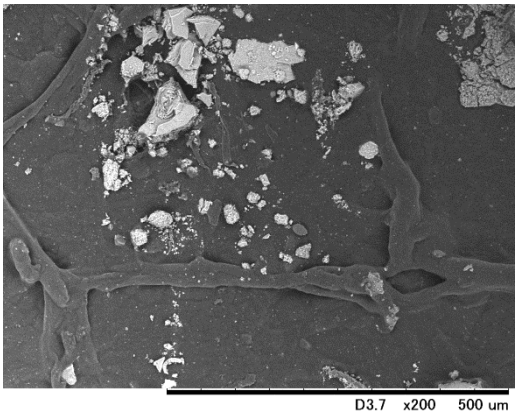

図１鉄粉をのせたろ紙の反射電子像

（環境技術研究室　林　朋子）
TEL（052）654-9869

有機金属化合物中の微量ナトリウムの定量分析

有機金属化合物中に微量に含まれるナトリウムを定量したいという相談がありました。相談者はこれまで固体の有機金属化合物に水を加えて溶出したナトリウムの濃度を定量していましたが、分析値の妥当性が確保できないため、固体を湿式分解して完全に溶液化して定量したいとのことでした。

硝酸を用いて溶解を試みましたが、配位子である有機物が析出し、均一な溶液にするために有機物の分解処理が必要になりました。有機物の分解法には、過塩素酸を使用する方法がありますが、比較的温和な処理条件を検討したところ、過酸化水素を添加することで有機物が分解され、溶液化することができました。（図1）

この溶液化したサンプルのナトリウム濃度を ICP 発光分析装置により定量しました。有機金属化合物中の主金属成分によるイオン化干渉の影響が見られましたので、その対策としてマトリックスマッチング法や標準添加法による定量法を検討しました。その結果、湿式分解で溶液化する方が水で溶出するよりもサンプル中のナトリウムの分析値が高くなりましたが、規格値の範囲内であったため、製品として問題ないことが確認できました。

有機物中の金属分析に関して、定型の分析方法がない場合など、お困りごとがありましたらお気軽にご相談ください。

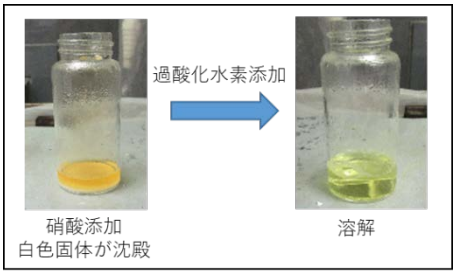

図1　分解の様子

（環境技術研究室　松村　大植）
TEL（052）654-9857

【技術紹介】

オルトクレゾールの酸化重合

エンジニアリングプラスチックとして知られるポリフェニレンエーテル（PPE）は、2,6-ジメチルフェノールの酸化カップリング重合によって合成されます。酸化カップリング重合は、ハロゲン等の特殊な官能基を必要としないことに加え、副生成物は水だけの環境低負荷な重合プロセスです。その為、酸化カップリング重合がオルトクレゾール等のフェノール系化合物に対しても適用可能であれば、PPEとは異なる性質を有する高分子を与えるため、市場拡大に繋がると考えられます。しかし、オルトクレゾールはフェノールのパラ位にメチル基を持たないため反応箇所が2点あり、得られるポリマーは分岐構造を形成します。その為、反応位置の精密な制御が求められています。我々は、新たなモノマーとして期待されるオルトクレゾールに対して銅/2-フェニルピリジン触媒を利用した酸化カップリング重合を行い（図(A)）、得られたポリマーの分子量、反応位置選択性、熱物性を評価しました。[1)]

オルトクレゾールの重合は、1,2-ジクロロベンゼン溶媒中で、銅/2-フェニルピリジン触媒を用いて40℃で行いました。上述の通り、ポリオルトクレゾールの一部は分岐構造を形成しますが、^{13}C NMRにおけるメチル基のピークに対して、想定される三連子のDFT計算から見積もられる化学シフト値によってピークを分割し、1,2-カップリング体に対する1,4-/1,2,4-カップリング体の面積比から反応位置選択性を評価することが出来ます。配位子添加量と反応時間を詳細に調査した結果、^{13}C NMRにおいて直鎖状の構造が主のピークとなり（図(B)）、反応位置選択性が最大で72.5 %、数平均分子量2600のポリマーを得ることに成功しました。また、重合検討結果から、重合時間の経過とともに分岐や架橋構造を形成すること及び配位子添加量の減少が反応位置選択性を向上させることも明らかとなりました。これらのポリマーは5%重量減少温度が最大406 ℃、ガラス転移温度が最大151 ℃であり、分子量と反応位置選択性との相関が伺えました。

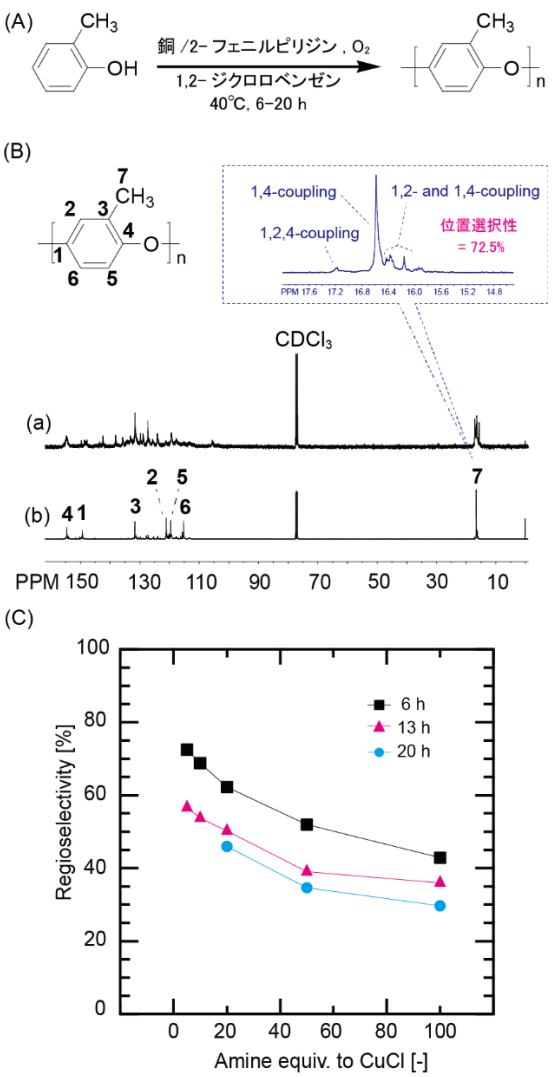

図 (A)反応式、(B)^{13}C NMR スペクトル((a)配位子としてピリジンを利用した場合、(b)2-フェニルピリジンを利用した場合、(C)位置選択性の配位子添加量と反応時間の相関

本稿の知見を基に、現在は 2,6-ジメチルフェノールとオルトクレゾールの共重合体の合成と物性に関する研究を行っています。ご興味のある方はお気軽にご連絡ください。

1）相羽、小田、大岡他、*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 57, [8], 878-884, 2019

（有機材料研究室　相羽　誉礼）
TEL（052）654-9932

【お知らせ】

■「名古屋市工業技術グランプリ」募集案内

名古屋市と公益財団法人名古屋産業振興公社は、当地域の中小企業の技術振興及び経営活性化を促進するため、新技術・新製品の開発事例を表彰するとともに、それらの新技術・新製品等の普及に努めています。

本年度も、第 24 回名古屋市工業技術グランプリとして、当地域の中小企業の皆様を対象に、すぐれた新技術・新製品を募集いたします。

応募資格

・名古屋市内に事業所を有する中小企業またはそれらのグループ
・名古屋市内に事務所を有する組合や団体に会員等として属している中小企業

募集事例

・新技術や新製品等の開発事例で、概ね3年以内（平成28年7月以降）に開発が終了し、発表されたもの
・既に全国規模の類似な他団体等の表彰を受けていないもの
・アイデアだけでなく、製品等の実体があるもの
・その他、係争中の開発事例など主催者が不適当と認めたものは除きます。

応募方法

申込書に必要事項を記入のうえ、10月18日(金) までに応募して下さい。
なお、様式（Word）は、（公財)名古屋産業振興公社のホームページからダウンロードできます。
http://www.nipc.or.jp/kougyou

審査・選定

・審査に先立って、専門知識を有した工業研究所職員と公社職員が事前に現地調査を行います。
・審査は、委嘱した専門家等で構成される審査委員会（令和2年1月頃に開催予定）で行います。
なお、応募事例について、プレゼンテーション及び質疑応答を行っていただきます。
・応募事例が多数の場合は、事前に書類審査などを行い、審査会で審査する事例を限定する場合もありますので、ご了承ください。

表彰内容

・名古屋市長賞（1点）
・名古屋市工業研究所長賞（2点以内）
・公益財団法人名古屋産業振興公社理事長賞（3点以内）
・奨励賞

表彰式

・令和2年2月頃に受賞事例の表彰式を行う予定です。

申込み・問い合わせ先

公益財団法人名古屋産業振興公社　工業技術振興部　工業技術企画課
〒456-0058　名古屋市熱田区六番三丁目 4 番 41 号
電話（052）654-1633　FAX（052）661-0158　E-mail：kougyou@nipc.or.jp

（編集・発行）　名古屋市工業研究所
〒456-0058　名古屋市熱田区六番三丁目4番41号
電話：052-661-3161　FAX：052-654-6788
URL：https://www.nmiri.city.nagoya.jp　E-mail：kikaku@nmiri.city.nagoya.jp