

Fig.4 Time Course of Peak 1 (1234-1238 nm)

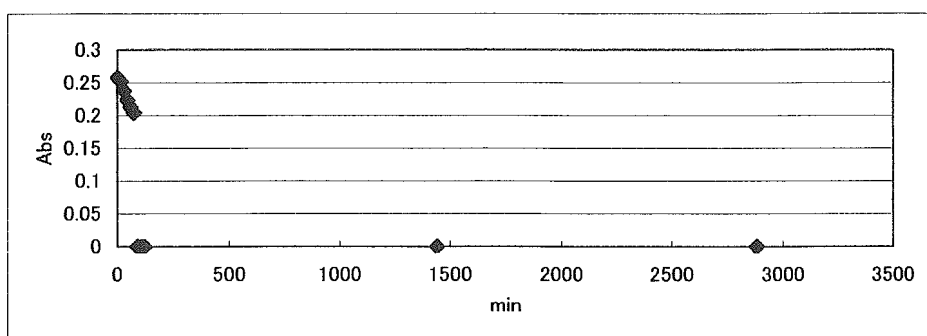


Fig.5 Time Course of Peak 2 (1374-1382 nm)

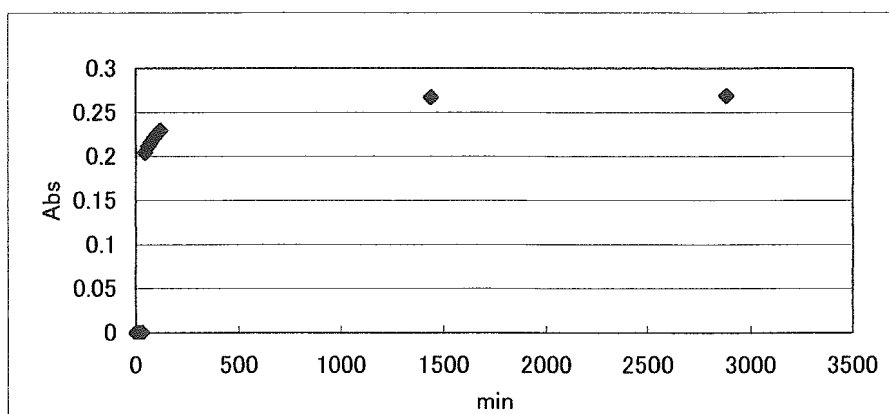


Fig.6 Time Course of Peak 3 (1402-1414 nm)

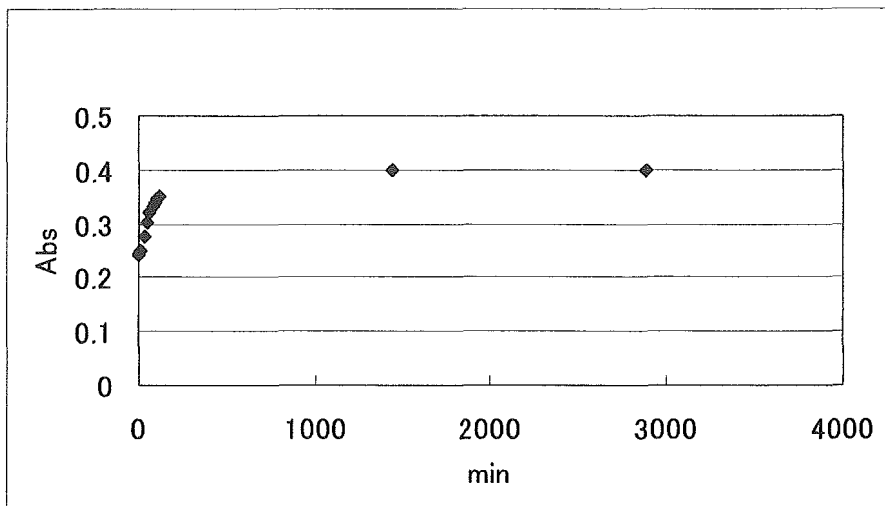


Fig.7 Time Course of Peak 4 (1896-1906 nm)

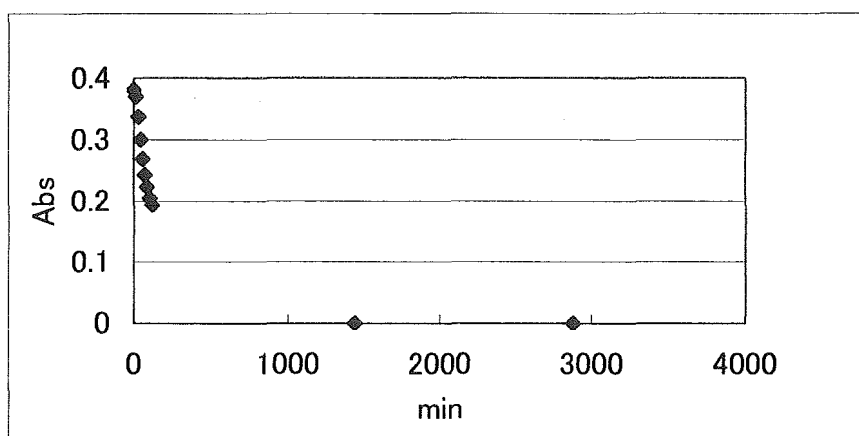


Fig.8 Time Course of Peak 5 (2194-2202 nm)

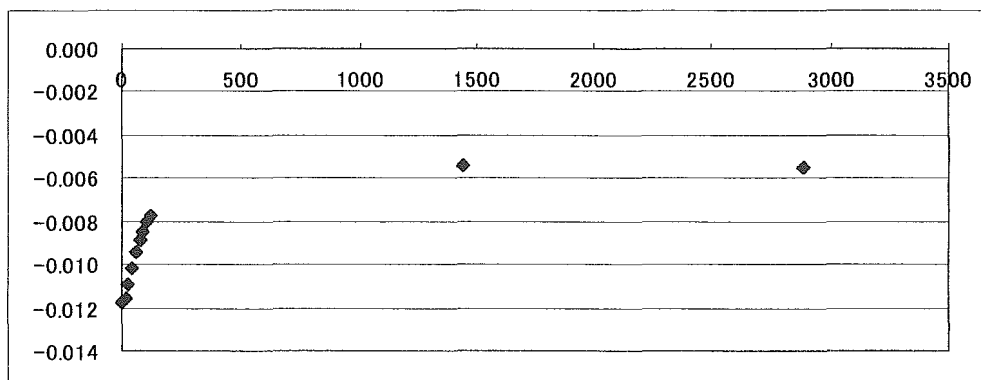


Fig.9 Time Course of 1st Derivative Peak (1374-1382nm)

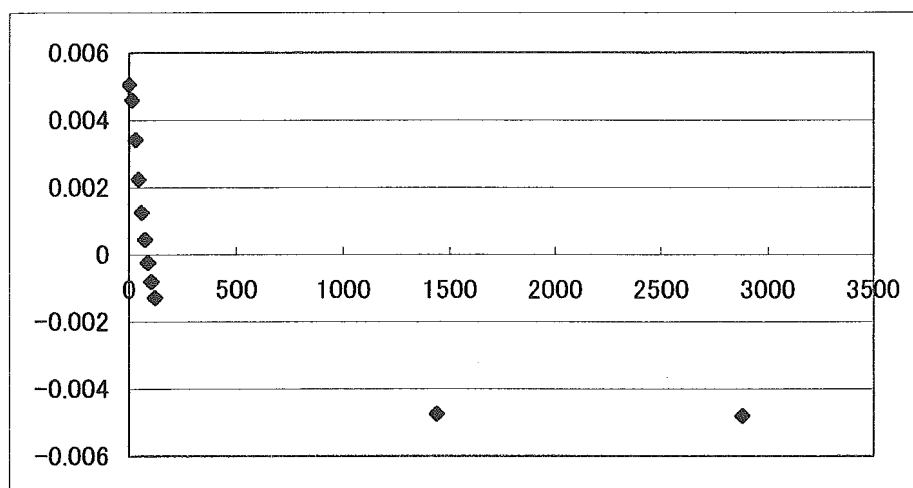


Fig.10 Time Course of 1st Derivative Peak (1382-1384 nm)

### ●ピークの帰属

まず、ピーク1(1234-1238 nm)とピーク5(2194-2202 nm)については、Table 4, Fig.4, Fig.8 より、このピークは測定開始から 120 分間では吸光度が直線的に減少し、1440 分以降は吸光度がほとんどゼロになることが分かる。このことは、これらのピークは水素結合していないシラノール基(以後自由シラノール基)に帰属されると考えられる。即ち、乾燥直後に存在していたシリカゲル表面上の自由シラノール基が、空気中の水分と水素結合して減少したことを示唆する結果である。

次に、ピーク2(1374-1382 nm)については、Table 4 と Fig.5 より、このピークは測定開始から 75 分まで直線的に減少し、それ以降は吸光度がゼロになることが分かる。この変化は上記のピーク1(1234-1238 nm)とピーク5(2194-2202 nm)と似ているが、それらよりも吸光度がゼロになる時間が早い。これは、ピーク2に近接するピーク3(1402-1414 nm)が 45 分後から現れるため、ピーク3の上昇に伴ってゼロとなってしまったと考えられる。このように、ピークが重なった場合、正確な吸光度が測定できないが、微分スペクトルを用いれば、重なり合ったバンドを分離したり、ベースライン補正を行うことが可能になる。微分スペクトルとは、吸光度  $E$  の波長  $\lambda$  による微分値 ( $d^n E/d\lambda^n$  ( $n=1,2,\dots$ )) を波長の関数として表したものである。今回解析に使用したものは 1 次微分スペクトル(Fig.9)である。即ち、Fig.5 では吸光度がゼロになってしまっている 90-120 分が、Fig.9 では近接したピーク3の影響を受けることなく、きちんと分離されて吸光度測定が可能である。ただし、1 次微分スペクトルにおける下向きのピークは、もとのスペクトルの上向きのピークに対応する。よって、ピーク2(1374-1382 nm)もピーク1(1234-1238 nm)、ピーク5(2194-2202 nm)と同様、自由シラノール基に帰属されると考えてよい。

ピーク3(1402-1414 nm)については、Fig.6 から分かるよう、測定開始から 30 分までは吸光度はゼロで、その後直線的に増加し 1440 分で平衡状態に達していることが

分かる。このピークについても、開始直後から 30 分までは、近くにあるピーク2 (1374-1382nm) の存在で正確な吸光度が測定できなかったため、先ほどと同様に 1 次微分スペクトルを作成しデータ解析を行った。その結果、1 次微分スペクトルで表した Fig.9 では、開始から 30 分間までの吸光度も測定できることが分かる。このピークは測定開始から 120 分まで直線的に増加し、1440 分では平衡状態となることが分かる。以上のことから、ピーク3 (1402-1414 nm) はシラノール基に結合した水分子に帰属すると考えられる。

最後に、ピーク4 (1896-1906 nm) であるが、Fig.7 が示すように、測定開始から 120 分まで直線的に増加し 1440 分では平衡状態になっていることが分かる。ピーク3 (1402-1414 nm) と同様の考え方で、ピーク4 (1896-1906 nm) はシラノール基に結合した水分子に帰属すると考えられる。

これらの結果を Table 6 に纏めて示す。

Table 6 Assignments of NIR Peaks Obtained with Silica Gel

Peak number	Wavelength (nm)	Assignment
1	1234-1238	free-SiOH
2	1374-1382	free-SiOH
3	1402-1414	H-bonded H <sub>2</sub> O
4	1896-1906	H-bonded H <sub>2</sub> O
5	2194-2202	free-SiOH

### ●等吸収点

本実験では、測定のために試料を用意するのではなく、最初から最後まで同じ試料を使用した。このような方法で測定をくりかえし、吸収曲線を重ねて記録すると、どの曲線も同じ点 (等吸収点) を通ることがある。

Fig.1 における経過時間 0 分、15 分、120 分、2880 分の吸光度を抜粋し、15 分と 0 分の差、120 分と 15 分の差、2880 分と 120 分の差を求め、その値が正から負に変わるところを探した。その結果を Table 7 に示す。表の中の網掛け部分が正から負に変わった部分である。この解析により、本実験で扱ったシリカゲルでは 1388 nm、2150 nm、2232 nm 付近の 3ヶ所に等吸収点が認められることが分かる。等吸収点は、その波長における出発物質と生成物 (複数の場合もある) の吸光度が等しい点のことであり、平衡系や出発物質の一定量の減少に応じて、常に一定量の生成物が生じる反応で認められる。従って、これら等吸収点の存在は、上記で行った NIR シグナルの帰属を裏付けるものであるり、自由シラノール基に水分子が水素結合する過程を示していると考えられる。

Table 7 Absorbances at Isosbestic Points and Other Wavelengths

000min		015min		120min		2880min	
(nm)	Abs	(nm)	Abs	(nm)	Abs	(nm)	Abs
2252	0.62573	2252	0.62902	2252	0.6609	2252	0.68402
2250	0.63204	2250	0.63215	2250	0.66174	2250	0.6819
2248	0.63623	2248	0.6351	2248	0.66261	2248	0.68182
2246	0.63777	2246	0.63928	2246	0.66198	2246	0.68158
2244	0.64353	2244	0.64294	2244	0.66288	2244	0.68016
2242	0.64587	2242	0.64952	2242	0.66111	2242	0.67926
2240	0.65257	2240	0.65156	2240	0.66289	2240	0.67599
2238	0.65574	2238	0.65522	2238	0.66456	2238	0.67599
2236	0.65969	2236	0.65865	2236	0.66427	2236	0.67388
2234	0.66275	2234	0.66428	2234	0.66491	2234	0.67362
2232	0.6697	2232	0.66735	2232	0.66183	2232	0.67312
2230	0.67424	2230	0.67449	2230	0.66341	2230	0.6705
2228	0.67944	2228	0.6783	2228	0.66433	2228	0.66912
...	...	...	...	...	...	...	...
2168	0.57966	2168	0.57265	2168	0.54113	2168	0.5637
2166	0.56298	2166	0.5543	2166	0.53123	2166	0.55762
2164	0.54551	2164	0.53932	2164	0.52191	2164	0.5534
2162	0.53078	2162	0.52517	2162	0.51421	2162	0.54874
2160	0.51748	2160	0.51187	2160	0.50637	2160	0.54415
2158	0.50416	2158	0.49902	2158	0.49825	2158	0.54144
2156	0.49212	2156	0.48826	2156	0.49278	2156	0.53891
2154	0.48111	2154	0.4773	2154	0.48706	2154	0.53541
...	...	...	...	...	...	...	...
2134	0.40884	2134	0.40816	2134	0.44894	2134	0.51735
2132	0.40389	2132	0.40295	2132	0.44634	2132	0.51701
2130	0.39852	2130	0.39969	2130	0.44424	2130	0.5165
2128	0.39429	2128	0.39506	2128	0.44231	2128	0.51538
...	...	...	...	...	...	...	...
1392	0.46144	1392	0.46298	1392	0.47883	1392	0.48878
1390	0.46619	1390	0.46703	1390	0.47404	1390	0.47891
1388	0.47216	1388	0.47227	1388	0.46979	1388	0.46902
1386	0.47985	1386	0.47927	1386	0.46646	1386	0.45917
1384	0.48948	1384	0.48812	1384	0.46413	1384	0.44949

●吸着条件

上記実験を行った典型的な環境条件を Table 8 に纏めた。

Table 8 Experimental Conditions Used for Adsorption of Water

	乾球温度	湿球温度	相对湿度	絶対湿度	水蒸気分圧
単位	°C	°C	%	kg/kgD.A.	mmHg
値	21.2	14.8	50.2	0.00786	9.48
	エンタルピー	比容積	比較湿度	露点温度	
	—				
単位	kJ/kgD.A.	m <sup>3</sup> /kgD.A.	%	°C	
値	41.3	0.844	49.6	10.4	

2. 吸湿シリカゲルの乾燥過程で観察される NIR ピークの帰属

2.1 多孔性シリカゲルを用いた系

吸水処理した多孔性シリカゲルを測定室に 72 時間放置し、自然乾燥する過程で NIR スペクトルを測定した。要所要所で通風型乾湿計を用いて湿度を測定した。Table 9 にその結果を示す。時間経過による NIR スペクトルの変化を Fig.11 に示す。ピーク1、ピーク2、ピーク6、、ピーク8、ピーク9、ピーク10は経時的に増加し、ピーク3、ピーク4、ピーク7は経時的に減少した。ここで、Fig.11 で得られたピークを波長ごとに4種類に分類して整理した(Table 10)。次に、各ピークの頂点から下ろした垂線がそれぞれのピークのベースラインと交わる長さを吸光度として求める方法により、4種類の波長域に対応する吸光度の経時変化として整理した(Fig.12、Fig.13、Fig.14、Fig.15)。

Table 9 Relative Humidity and Absolute Humidity

Time (min)	Dry bulb temperature (°C)	Wet bulb temperature (°C)	Relative humidity (%)	Absolute humidity (kg/kgD.A.)
0-120	22.0	15.5	50.5	0.00830
1440	22.0	15.0	47.2	0.00775
2880	21.8	14.5	45.2	0.00730
4320	21.5	13.8	46.5	0.00741

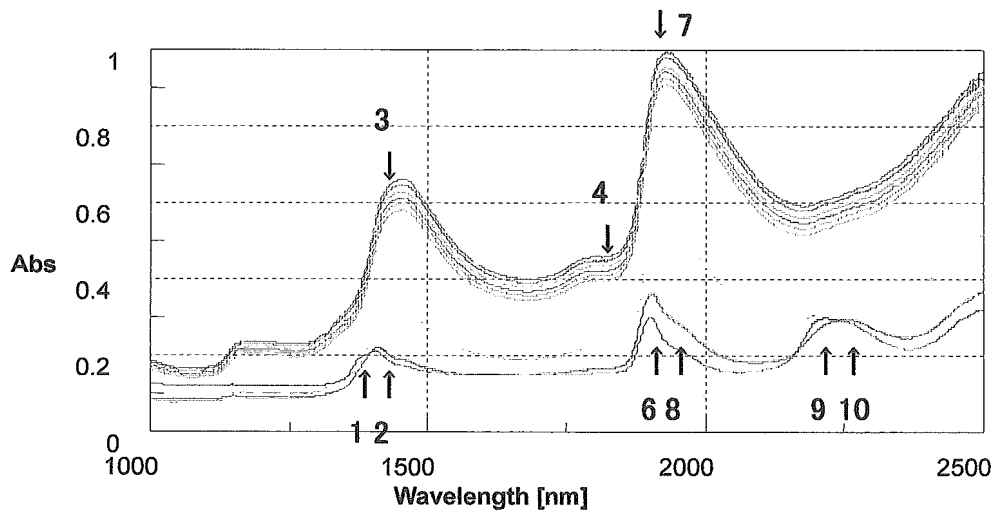


Fig.11 Time-dependent Change in NIR Spectra of Wetted Porous Silica Gel (At 1900 nm: From top 0,20,40,60,80,100,120,1440,2880 and 4320 min-drying,)

Table 10

Wavelength (nm)	1374-1452	1790	1902-1958	2216-2266
Area	A	B'	B	C

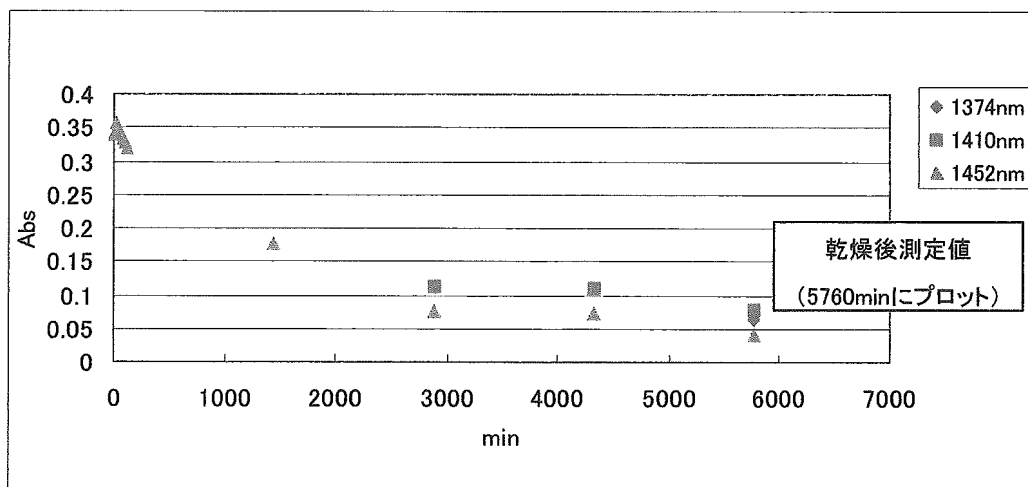


Fig.12 Time-dependent Change in Absorbance of Porous Silica Gel (A area)

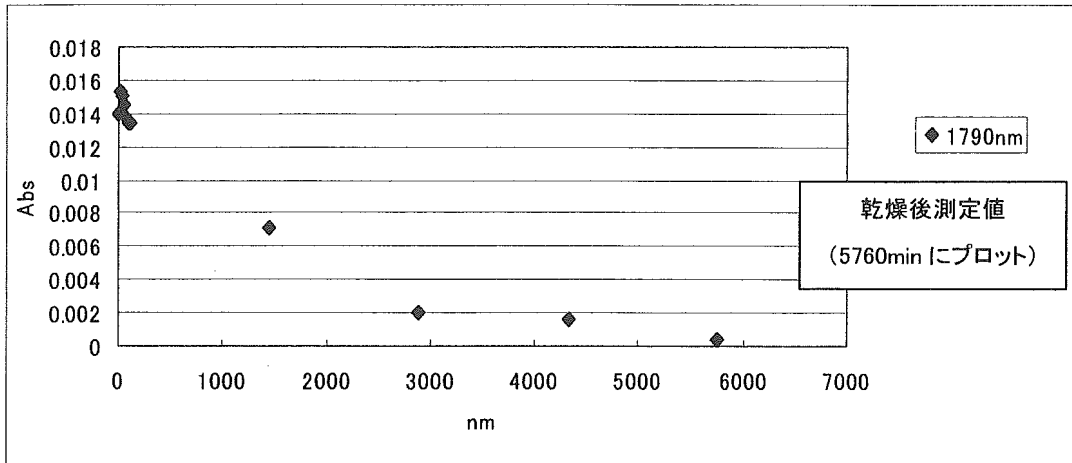


Fig.13 Time-dependent Change in Absorbance of Porous Silica Gel (B' area)

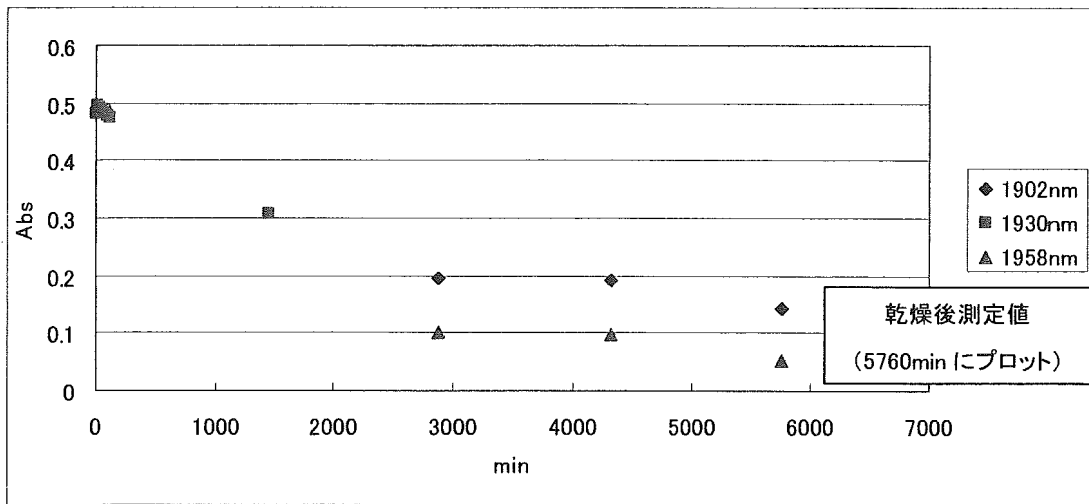


Fig.14 Time-dependent Change in Absorbance of Porous Silica Gel (B area)

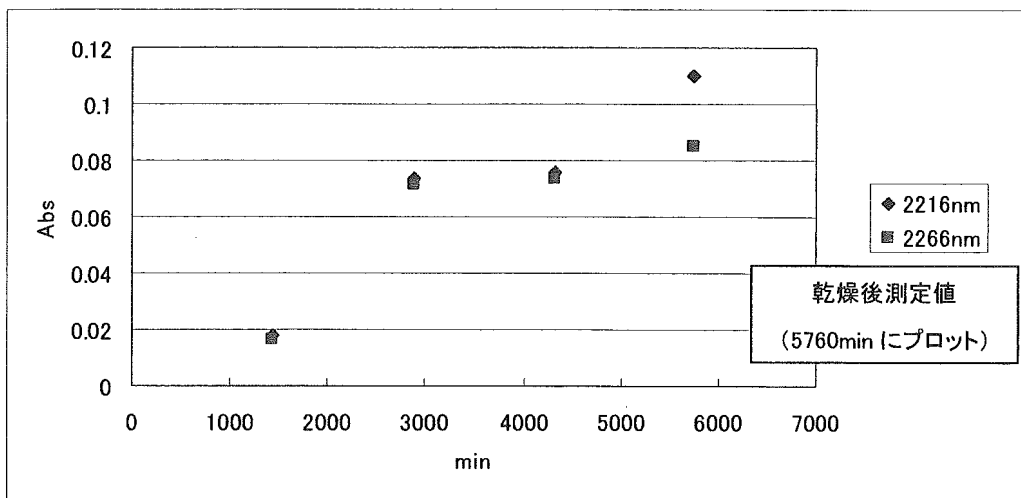


Fig.15 Time-dependent Change in Absorbance of Porous Silica Gel (C area)



## ● ピークの帰属

### ・1374 nm のピーク

Fig.12 より、このピークは方法⑥でシリカゲルを乾燥した後に現れた。これは、水素結合していた水分子が加熱によりシラノール基から離れ、free-SiOH(自由シラノール基)に変化したためと考えられる。

よって、帰属はfree-SiOH(自由シラノール基)の第一倍音で、構造はFig.16のIかIIであると考えられる。

### ・1410 nm のピーク、1902 nm のピーク

Fig.12とFig.14から分かるように、これらのピークは2880 min時点で現れた。水分がほとんど蒸発したあたりで、シリカゲル表面が一層の水で覆われた状態になったと考えられる。よって、帰属は水素結合した水(結合水)の伸縮振動の第一倍音で、構造はFig.16のIIIであると考えられる。

### ・1452 nm のピーク、1790 nm のピーク、1930 nm のピーク

Fig.12、Fig.13、Fig.14より、この3つのピークは、測定開始から2880 minまでの変化が大きいことが分かる。また、Fig.17に示した、水の近赤外スペクトルのピークにほとんど一致する。よって、これらのピークはシリカゲル表面に水素結合したクラスター状の水分子によるものと考えられ、構造はFig.16のVであると考えられる。

### ・1958 nm のピーク

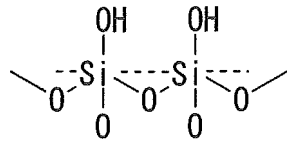
Fig.14より、このピークは同じ図の1902 nmと同じような変化をしていることが分かる。

また、文献15)を参考にすると、帰属は水素結合した水(結合水)の伸縮振動の第一倍音で、構造はFig.16のIVであると考えられる。

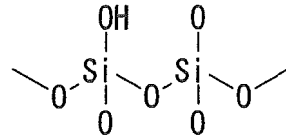
### ・2216 nm のピーク、2266 nm のピーク

Fig.15より、これらのピークは1440 min時点で現れ、乾燥が進むにつれて大きくなることが分かる。よって、帰属はシラノール基によるものだと推測できる。また、文献15)を参考にすると、2200-2300 nm付近に現れるピークは、水素結合したシラノール基と帰属され、構造は2216 nmがFig.16のIII、2266 nmがIVであると考えられる。

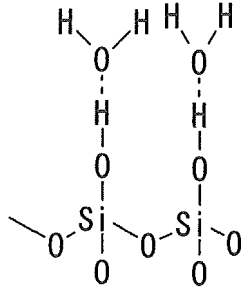
今回の実験では方法⑥での加熱温度は110℃であったが、さらに高温(150-1200℃)で加熱しても、これら2つのピークは残ることが分かっている。



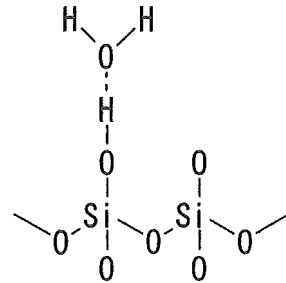
I. VICINAL FREE-SiOH



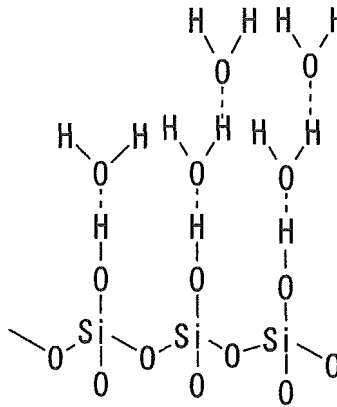
II. ISOLATED FREE-SiOH



III. VICINAL H-BONDED-SiOH...OH<sub>2</sub>



IV. ISOLATED H-BONDED-SiOH...OH<sub>2</sub>



V. CLUSTER H-BONDED-H<sub>2</sub>O

Fig.16 Schematic Representation of Molecular Structures Present in Silica Gel analyzed by NIR Spectroscopy. Hydrogen bonds are represented by dotted lines.

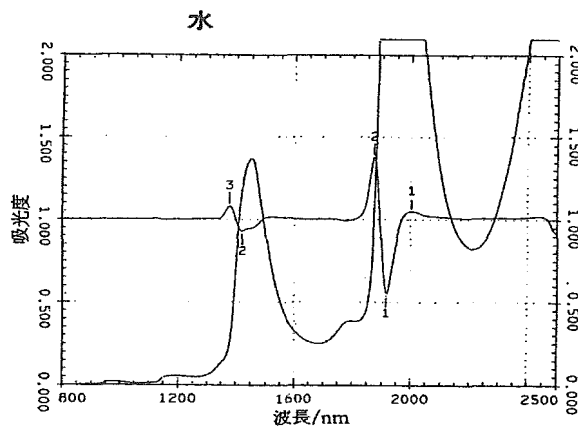


Fig.17 Near Infrared Spectra of Water

## 2.2 無孔性シリカゲルを用いた系

通風型乾湿計を用いて湿度を測定した結果を Table 11 に示す。

Table 11 Relative Humidity and Absolute Humidity

Time (min)	Dry bulb temperature (°C)	Wet bulb temperature (°C)	Relative humidity (%)	Absolute humidity (kg/kgD.A.)
0-120	21.8	14.3	43.5	0.00703
1440	21.5	14.0	43.2	0.00687
2880	22.5	15.3	46.2	0.00782

Fig.18 にシリカゲルの時間経過によるスペクトルの変化を示す。ここで、Fig.16 で得られたピークを Table 10 に示した4種類の波長域波長で分類し、多孔性シリカゲルの場合と同様の操作で4種類の波長域に対応する吸光度の経時変化として整理した (Fig.19、Fig.20、Fig.21、Fig.22)。

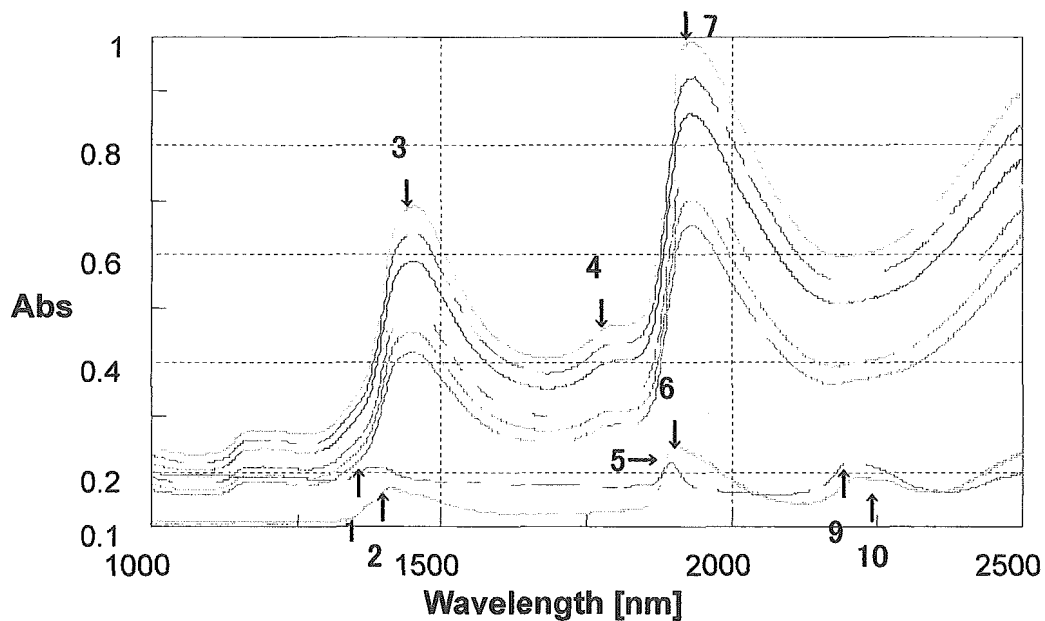


Fig.18 Time-dependent Change in Absorbance of Non-porous Silica Gel (At 1900 nm: From to 0,20,40,60,80,100,120,1440 and 2880 min-drying)

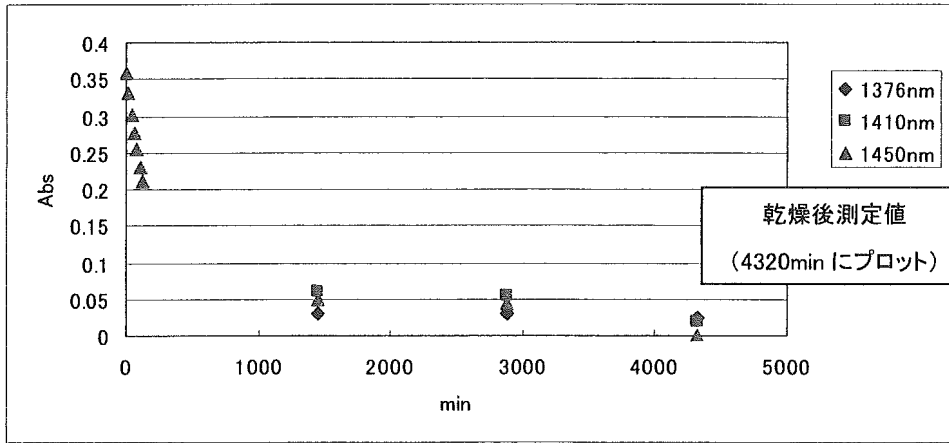


Fig.19 Time-dependent Change in Absorbance of Non-porous Silica Gel (A area)

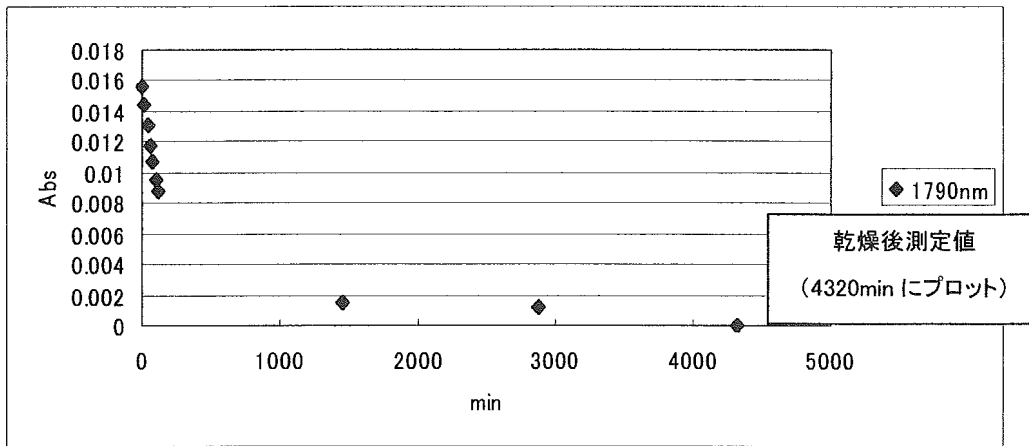


Fig.20 Time-dependent Change in Absorbance of Non-porous Silica Gel (B' area)

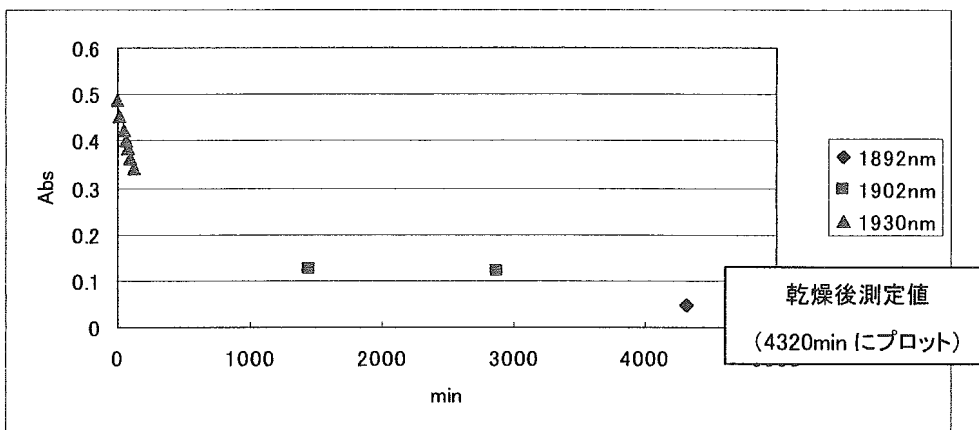


Fig.21 Time-dependent Change in Absorbance of Non-porous Silica Gel (B area)

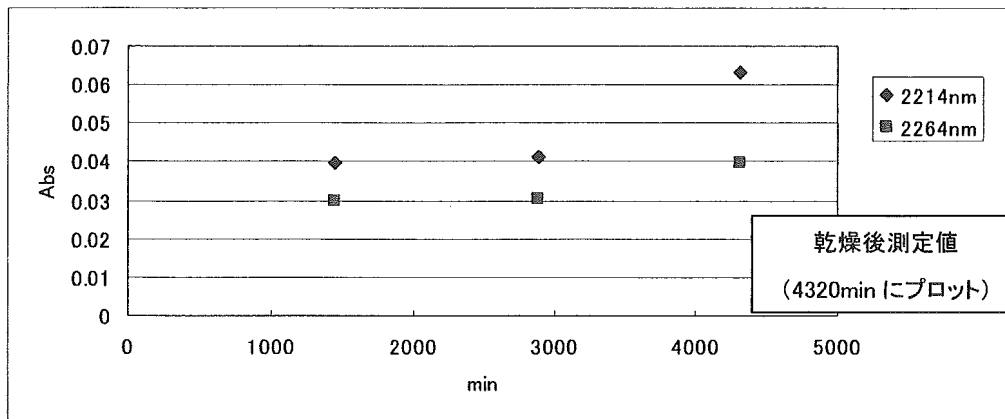


Fig.22 Time-dependent Change in Absorbance of Non-porous Silica Gel (C area)

### ●ピークの帰属

#### ・1376 nm のピーク

Fig.19 より、このピークは 1440 min 時点で現れた。多孔性シリカゲルを用いた実験と同じように、水分子と水素結合していたシラノール基から水分子が離れ、free-SiOH (自由シラノール基)に変化したためと考えられる。よって、帰属は free-SiOH(自由シラノール基)の第一倍音で、構造は Fig.16 の I か II であると考えられる。また、多孔性のシリカゲルでは、加熱しないと現れなかった自由シラノール基が、無孔性のシリカゲルでは時間の経過とともに現れてくるという違いが確認できる。

#### ・1410 nm のピーク、1902 nm のピーク

Fig.19 と Fig.21 より、このピークは 1440 min 時点で現れた。多孔性シリカゲルを用いた実験と同様に、シリカゲル表面が一層の水で覆われた状態になったと考え、帰属は水素結合した水(結合水)の伸縮振動の第一倍音で、構造は Fig.16 の III と推定した。多孔性シリカゲルより早い時点でピークが現れているところに違いが出ている。

#### ・1450 nm のピーク、1790 nm のピーク、1930 nm のピーク

Fig.19、Fig.20、Fig.21 より、この3つのピークは、測定開始から 1440 min までの変化が大きいことがわかる。多孔性シリカゲルを用いた実験と同様に、これらのピークはシリカゲル表面に水素結合したクラスター状の水によるものと考えられ、構造は Fig.16 の V であると考えられる。

#### ・1892 nm のピーク

Fig.21 より、このピークは方法⑥の乾燥後に現れた。このピークは、当初 1902 nm のピークとは別に考えていた。しかし、文献 4)によると、1902 nm の水素結合したシラノール基によるピークは加熱が進むとともに低波長側にシフトするようだ。よって、このピークは 1902 nm のピークが 1930 nm の水のピークがほとんどゼロになったこ

とによって、低波長側に現れてきたと考えられる。従って、帰属は 1902 nm と同じく、水素結合した水(結合水)の伸縮振動の第一倍音で、構造は Fig.16 のⅢと推定した。この結果、1902~1892nm のピークと 1410nm のピークが同じ帰属となるが、Fig.19 と Fig21 を比べてみると同じような変化をすることが確認できる。

#### ・2214 nm のピーク、2264 nm のピーク

Fig.22 より、これらのピークは 1440 min 時点で現れ、乾燥が進むにつれて大きくなることが分かる。よって、帰属はシラノール基によるものと推測できる。多孔性シリカゲルを用いた実験と同様に、これらのピークは水素結合したシラノール基と帰属され、構造は 2214 nm が Fig.16 のⅢ、2264 nm がⅣであると考えられる。

#### ●経時変化

Fig.11 と Fig.18 より、無孔性シリカゲルは多孔性シリカゲルより平衡状態になる時間が、かなり早いことが分かる。これは、多孔性シリカゲルの細孔内シラノール基は、表面上のシラノール基より水を離しにくいことが挙げられるだろう。さらに、細孔内の表面積が細孔内以外の表面上の表面積より大きいことも理由の一つと思われる。今回使用した 2 つのシリカゲルの平均粒径はほとんど同じなので、これを利用して細孔内と細孔内以外の表面積の差を求めると、約 2.3 倍となる。 $((359-109)/109 \approx 2.29)$

以上、多孔性シリカゲルを用いた実験と無孔性シリカゲルを用いた実験から得られた結果を Table 12 に示す。

Table 12 Summary of NIR Spectra of Silica Gel

Peak number	Area	Wavelength (nm)		Assignment	Structure
		Porous silica gel	Non-porous silica gel		
1	A	1374	1376	Vicinal/Isolated free-SiOH The first overtone of vicinal/ Isolated free(nonhydrogen-bonded)-SiOH	I / II
2	A	1410	1410	Vicinal H-bonded H <sub>2</sub> O The first overtone of the stretching vibration of H <sub>2</sub> O molecules hydrogen bonded to silanol group	III
3	A	1452	1450	H-bonded cluster H <sub>2</sub> O The combination of stretching and deformation vibrations for H <sub>2</sub> O molecules	V
4	B'	1790	1790	H-bonded cluster H <sub>2</sub> O The combination of stretching and deformation vibrations for H <sub>2</sub> O molecules	V
5	B	-	1892	Vicinal H-bonded H <sub>2</sub> O The first overtone of the stretching vibration of H <sub>2</sub> O molecules hydrogen-bonded to silanol group	III
6	B	1902	1902	Vicinal H-bonded H <sub>2</sub> O The first overtone of the stretching vibration of H <sub>2</sub> O molecules hydrogen-bonded to silanol group	III
7	B	1930	1930	H-bonded cluster H <sub>2</sub> O The combination of stretching and deformation vibrations for H <sub>2</sub> O molecules	V
8	B	1958	-	Isolated H-bonded-H <sub>2</sub> O	IV
9	C	2216	2214	Vicinal H-bonded-SiOH	III
10	C	2266	2264	Isolated H-bonded-SiOH	IV

3. シリカゲルとこれを基材としたモノメリックODSにおけるNIRスペクトルの比較検討  
 Fig.23 に方法①と②のスペクトルの結果をあわせて示す。

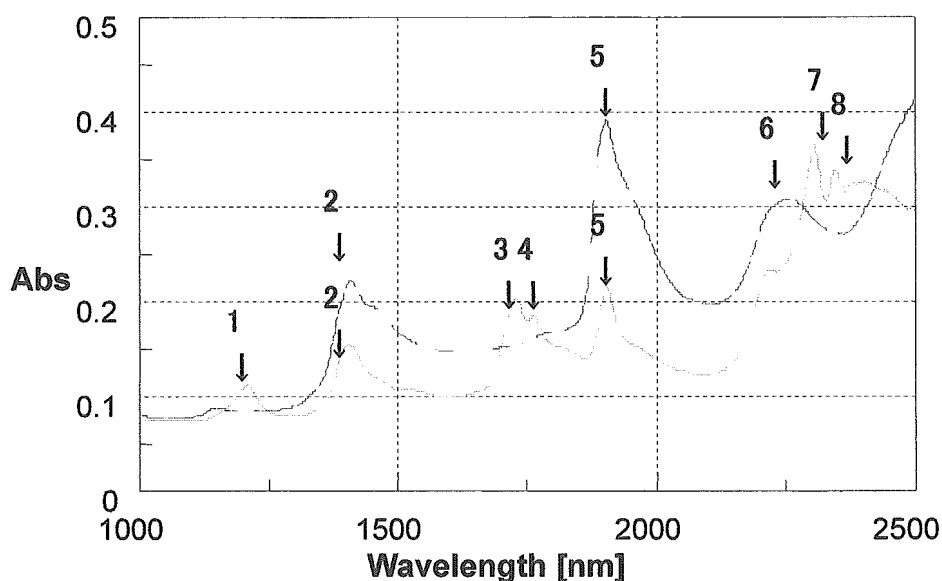


Fig.23 NIR Spectra of Silica Gel (above at 2000 nm) and Monomeric ODS (below at 2000 nm)

Fig.23 を基に作成した主なピークを Table 13 に示す。

Table 13 Main NIR Peaks of Silica Gel and Monomeric ODS

Peak number	Silica gel	Monomeric ODS
	Develosil 100-15/30	Develosil ODS-15/30-NE
1	-	1212
2	1408	1404
3	-	1728
4	-	1762
5	1902	1902
6	2224-2288	-
7	-	2304
8	-	2364

●ピークの帰属

Table 13 に示した主なピークについて帰属を行う。

**基材のシリカゲル**

扱った試料は、粒子径は異なるが同じメーカーの作った同じタイプの多孔性シリカ



ゲルである。よって実験3. の Fig.11 と Table 11などを参照し、基材のシリカゲルの帰属を行った。結果を Table 14 に示す。

#### モノメリック ODS

・1404 nm のピーク、1902 nm のピーク

これらの 2 つのピークは、基材のシリカゲルと同じ位置に出ていることから、基材のシリカゲルと同様に帰属した。

・1212 nm、1728 nm、1762 nm、2304 nm、2364 nm に現れる各ピーク

これらの 5 つのピークは、CH 倍音と CH 結合音に帰属することが知られている。シリカゲルをモノクロロジメチルオクタデシルシランで化学修飾した結果、導入された C18 基に基づくピークが現れたことを意味する。それぞれの帰属の詳細は Table 14 に示す。これらは基材のシリカゲルには現れないピークなので、NIRS により C18 化学結合基の導入率も算定できるものと思われる。

Table 14 Assignments of NIR Peaks of Silica Gel and Monomeric ODS

Peak number	Wavelength (nm)		Assignment
	Silica gel	ODS	
1	-	1212	CH 第2倍音
2	1408	1404	vicinal H-bonded H <sub>2</sub> O
3	-	1728	CH 伸縮振動の第1倍音
4	-	1762	CH 伸縮振動の第1倍音
5	1902	1902	vicinal H-bonded H <sub>2</sub> O
6	2224-2288	-	H-bonded SiOH
7	-	2304	CH 伸縮振動と CH 変角振動の結合音
8	-	2364	CH 伸縮振動と CH 変角振動の結合音

#### ● ODS における炭素含量

モノクロロジメチルオクタデシルシランを用いて化学修飾した場合、シリカゲル表面のシラノールがすべて ODS 修飾される訳ではなく、数十%のシラノール基は残存する。基材のシリカゲルと ODS のスペクトルで、共通しているのは 1408 nm と 1902 nm の 2 つのピークである (Table 14)。ここでは、1408 nm の吸光度を使って炭素含量を求めてみる。

まず、方法①、②で基材のシリカゲルと ODS を同じ質量ずつ量りとり、NIRS により吸光度を測定する。この吸光度の値を、シリカゲルの比表面積、一般に知られているシリカゲルの表面シラノール基の量と共に Table 15 に示す。

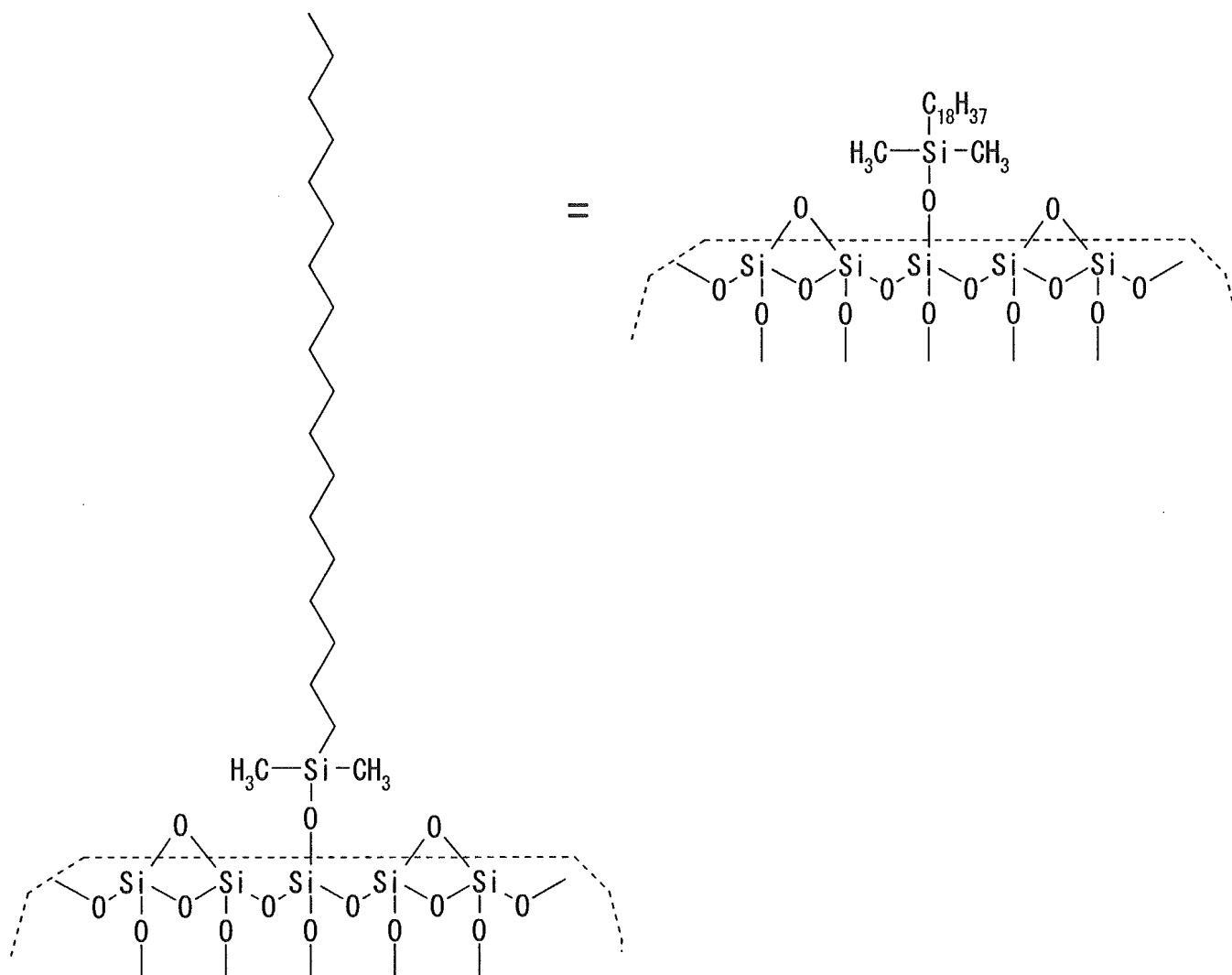


Fig.24 Surface Structure of Monomeric ODS

Table 15 Experimental Data and Literature Values (\*)

Item	Value	Symbol
Mass of silica gel (g)	0.3000	G
Absorbance at 1408 nm	0.116171	A
Mass of Monomeric ODS (g)	0.3000	G
Absorbance at 1404 nm	0.068903	A'
Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	344	*
Amount of silanol group in silica gel (μ mol/m <sup>2</sup> )	8-9	*

シリカゲルの化学修飾に際しては、シリカゲル表面の-O-H 基の-H に換わって-Si((C H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)C<sub>18</sub>H<sub>37</sub> が導入される (Fig.24) ので、1 つのシラノール基が C18 修飾されると C<sub>20</sub>H<sub>42</sub> Si (310) だけ分子量が増える。そこで、C18 修飾されるシラノール基のモル数を n (mol) とすれば、C18 修飾前のシリカゲルの質量 (g) は G-310×n となる。さらに、C18 修飾前のシリカゲルの質量における 1404 nm での吸光度は、A×(G-310×n)/G となる。基材シリカゲルのシラノール基のモル数を N (mol) とすれば、C18 修飾の割合は n/N で表わされ、吸光度を用いた式と合わせると以下のようなになる。

$$\frac{\text{C18シリカゲルのシリカゲル分の吸光度} - \text{C18シリカゲルの吸光度}}{\text{C18シリカゲルのシリカゲル分の吸光度}} = \frac{\text{C18修飾されたシラノール量(mol)}}{\text{C18シリカゲルのシラノール量(mol)}}$$

$$\frac{A \times \frac{G-310 \times n}{G} - A'}{A \times \frac{G-310 \times n}{G}} = \frac{n}{N} \quad \text{----- (1)}$$

(1) 式を n について変形すると、

$$310An^2 - (310N + G) An + (A - A') G = 0 \quad \text{----- (2)}$$

となる。

(2) 式を解の公式を用いて解く。

〈解の公式〉

$$an^2 + bn + c = 0 \quad \text{----- (3)}$$

$$n = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (n < N)$$

(2)、(3) より a, b, c は以下のように表せる。

$$a = 310A \quad \text{----- (4)}$$

$$b = -(310N + G) A \quad \text{----- (5)}$$

$$c = (A - A') G \quad \text{----- (6)}$$

ここで、n を求めるために、N (基材シリカゲルのシラノール基のモル数) を Table 15 の値を用いて求める。

$$\begin{aligned} & \text{基材シリカゲルのシラノール基のモル数(mol)} \\ & = \text{基材シリカゲルのシラノール基量}(\mu \text{ mol} / \text{m}^2) \times \text{基材シリカゲルの比表面積}(\text{m}^2 / \text{g}) \\ & \times \text{基材シリカゲルの質量}(\text{g}) \times 10^{-6} \end{aligned}$$

基材シリカゲルのシラノール基量を 8.5 (μ mol/m<sup>2</sup>) として、N を求めると、

$$N = 8.5 \times 10^{-6} \times 344 \times 0.3000 = 8.77 \times 10^{-4}$$

この N の値を(4)、(5)、(6)式に代入し、n を求める。

$$n = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

を解くと、 $n = 2.114 \times 10^{-4}$ 、 $1.633 \times 10^{-3}$  となる。 $n < N$  であるから、

$$n = 2.114 \times 10^{-4}$$

故に、

$$\text{ODS修飾の割合(\%)} = \frac{n}{N} \times 100 = \frac{2.114 \times 10^{-4}}{8.77 \times 10^{-4}} \times 100 = 24.1$$

従って、

$$\text{炭素含量(\%)} = \text{ODS修飾の割合(\%)} \times \frac{240}{310} = 18.7$$

ここで、上の式の最終項は、1つのシラノール基が C18 修飾されると  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{Si}$  (310) だけ分子量が増え、そのうちの炭素分の寄与は  $\text{C}_{20}$  (240) であるからである。

この炭素含量は、基材シリカゲルのシラノール基量を  $8.5 (\mu \text{mol}/\text{m}^2)$  として求めたが、一般に  $8-9 (\mu \text{mol}/\text{m}^2)$  と言われているので、その他の値もまとめて Table 16 に記す。

Table 16 Amount of Silanol Group and Carbon Contents

Silanol group ( $\mu \text{mol}/\text{m}^2$ )	8.5	8.0	9.0	7.7
Carbon content (%)	18.7	19.2	18.2	19.5

この計算から求める炭素含量は 18.7% で、実際の炭素含量は Table 16 に示したように 19.5% である。

従って、基材のシリカゲルと C18 修飾されたシリカゲルの近赤外領域(波長: 1408nm と 1404nm)における吸光度と基材のシリカゲルの比表面積が分かれば、C18 修飾されたシリカゲルの炭素含量が求まると言えるであろう。

#### ●表面シラノール基の量を求める

前項では C18 シリカゲルの炭素含量を NIRS で求めたが、炭素含量は元素分析などにより測定すれば容易に求められる。一方、今回の試料のようにシリカゲルの表面シラノール基の測定は必ずしも容易ではない。そこで前項と同様、1408nm の吸光度を使って表面シラノール基の量を求めることにする。