

DIP-IA/MS 分析データ集

(Ver. 1.0, 2017.12.14)

ダイレクトインレットプローブ/イオン付着イオン化質量分析法(DIP-IA/MS 法)の分析データ集です。記載内容には正確を期していますが、本資料を利用して行う一切の行為について、何ら責任を負うものではありません。記載情報には、株式会社神戸工業試験場(以下、神工試)が独自に収録した分析例の他、他機関との共同研究などにより収集した情報のうち、学会発表や論文等に掲載された情報を中心にまとめています。また、補足情報として、公に公開されている情報については出典を併記して記載しています。本データ集は不定期の更新を予定しています。

[次回更新予定]

1. 製品分析 (有機化合物)

含有成分の評価:

原材料の化学組成・成分の深掘り:

原油中のナフテン酸分析

潤滑剤・ポリオールエステル類

分散剤、乳化剤・ポリグリセリン酸モノ脂肪酸エステル

2. 分析・解析技術

校正用試料の簡易作製技術:

1. 製品分析 (有機化合物)

本分析法は工業原材料・製品中の有機化合物の評価に幅広く利用できる。迅速・簡便性と、網羅的な検出性能に優れるため、初期調査に用いることで、その後の詳細分析・調査の必要性や方向性を判断する際に有益な情報となる。

DIP-IA/MS 法での付着イオンは使用するイオン源(エミッター)の種類により、 $[M+Li]^+$ あるいは $[M+Na]^+$ を利用できる。以下のデータでは特段の記載がない限り、 $[M+Li]^+$ で測定した結果である。

(1) 目的成分の定性・定量分析

- 樹脂中の臭素化難燃剤 (BFR)

樹脂中の BFR の分析法は、IEC 62321-6:2015 の附則で参考法として記載されている¹。この分析法では、規制対象成分となるポリブロモジフェニル(PBBs)とポリブロモジフェニルエーテル類(PBDEs)の他、多くの臭素化難燃剤も検出できる²。樹脂中の BFR 分析における利点は以下である。①ソックスレー抽出などの前処理無し・誘導体化処理無しに樹脂小片(or 微粉末試料)を迅速分析できる、その分析時間は概ね 10 min 程度である。②樹脂の熱分解を抑制した条件で、BFR を含む様々な添加剤成分を熱抽出できる。③BFR は同位体分布パターンが特徴的であるため、分子量情報のみでも識別精度が高い結果が得られる。

図 1 は BFR を含有する樹脂試料の測定例である。蛍光 X 線分析では臭素含有の判定までとなるが、DIP-IA/MS 法では更にその種類まで判別でき、規制対象/規制対象外の BFR を判別して定量分析できる。

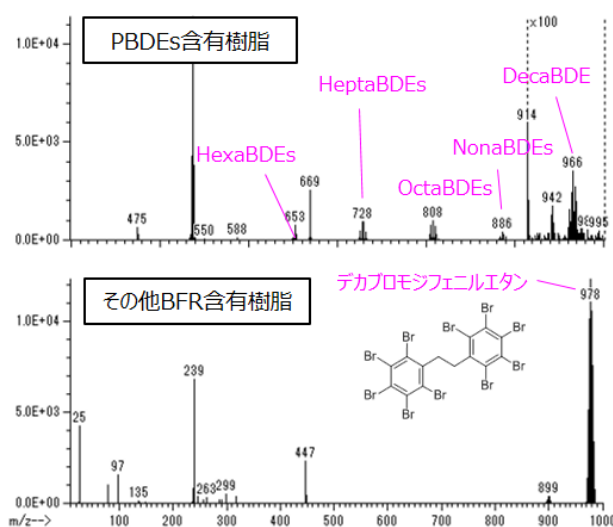


図 1 樹脂中の BFR の分析例

- 樹脂中の可塑剤

樹脂中のフタル酸エステル類の分析法は、IEC 62321-8:2017 の附則で参考法として記載されている³。フタル酸エステル類の分析では、IA 法による分子量情報からの成分推定に加えて、電子イオン化(EI)法によるフラグメントイオン情報(すなわち構造情報)を併用することで物質同定精度を高めている。なお、フタル酸などのエステル化合物の場合、付着イオンとして Li イオンを用いると(若干の)フラグメンテーションを伴う。フラグメンテーションを抑制したイオン化には Na イオンを用いる方が良いとされている。

図 2 は樹脂中のフタル酸エステルを Li イオ付着で分

析した例である。可塑剤は同一質量でも複数の可能性があるため、規制対象の含有判定がグレーとなる場合がある。このような際には、図 2 の例のように EI 法のフラグメントイオンのパターンから可塑剤成分の判定を行う方法が提案されている。

DIP-IA/MS 法ではフタル酸エステル系以外の多くの可塑剤も同様に分析可能である。表 1 は データ収録済みの可塑剤 63 種類のリストの一部を抜粋したものである。

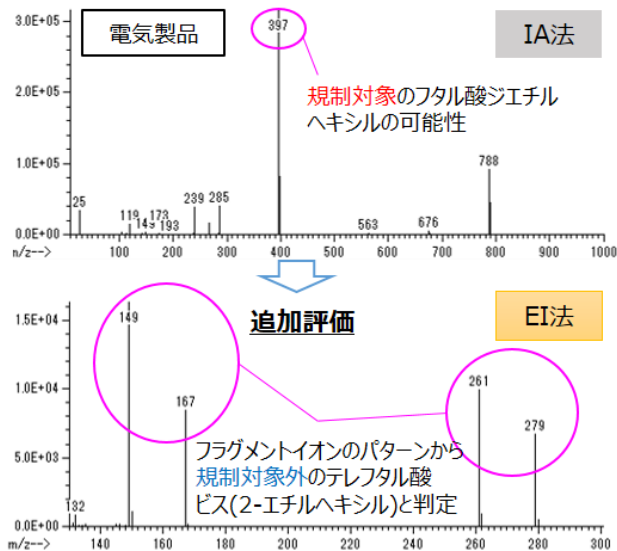


図 2 樹脂中の可塑剤分析例

表 1 可塑剤リスト (抜粋)

[M+Li]	化合物名	Cas No.
285	フタル酸ジ-n-ブチル フタル酸ジ-i-ブチル	84-74-2 84-69-5
397	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル フタル酸ジイソオクチル	117-81-7 27554-26-3
453	フタル酸ジイソデシル	26761-40-0
481	フタル酸ジウンデシル	3648-20-2
553	トリメリット酸トリ-(2-エチルヘキシル)	3319-31-1
638	トリメリット酸トリイソデシル	36631-30-8
441	アジピン酸ジ-(ブキシエトキシエチル) リン酸トリ-2-エチルヘキシル	141-17-3 78-42-2
369	リン酸-2-エチルヘキシルジフェニル	1241-94-7
433	セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル	122-62-3
265	ドデカン二酸ジメチル	1731-79-9
325	アセチルクエン酸トリエチル	77-89-4
409	アセチルクエン酸トリ-n-ブチル	77-90-7
365	グリセロールジアセチルモノラウレート	—
343	グリコール酸ブチルフタリルブチル	85-70-1

収録数: 63 種類

- 樹脂中のその他添加剤

樹脂に使用される添加剤としては、この他にも酸化防止剤、光安定剤、滑剤など多岐に渡る化合物が使用されている。可塑剤以外の添加剤として収録している成分リスト(抜粋)を表 2～表 6 に示す。各用途毎の分類は「プラスチック用添加剤のプラスチック用添加剤の『FT-IR スペクトル集 (Spectra Forum)』に従っている。分子に Li イオンが付着した[M+Li]⁺として検出できるのは全体の約 80 %である。ただし、そのうちの約 1/3 についてはフラグメント化したシグナルの方が大きくなる。こ

れが Li 付着の際にフラグメント化するのか、熱による分解によるかは未確認である。その他、全体の約 20 %はフラグメントイオンのみが検出される。

この他にも、沖エンジニアリングが提供している REACH 規則対応高懸念物質 (SVHC) 分析サービス⁵などの添加剤成分の分析例がある。

表 2 添加剤リスト: 酸化防止剤 (抜粋)

[M+Li]	化合物名	Cas No.
611	ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリ- ールジホスファイト	26741-53-7
639	環状ネオペンタンテトライルビス(2,6-ジ-t-ブ チル-4-メチルフェニル)ホスファイト	80693-00-1
859	ビス(2,4-ジフェニル)ペンタエリスリ ールホスファイト	154862-43-8 40601-76-1
537	n-オクタデシル-β-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブ チルフェニル)プロピオネート	2082-79-3
431	4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-t-ブチルフェニ ル)	118-82-1
559	N,N'-ビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフ ェニル)プロピオニル]ヒドラジン	32687-78-8

収録数: 55 種類

表 3 添加剤リスト: 紫外線吸収剤・光安定剤(抜粋)

[M+Li]	化合物名	Cas No.
516	2-[4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリ アジン-2-イル]-5-オクチルオキシフェノール	2725-22-6
692	ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)- 2-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2- n-ブチルマロネート	63843-89-0
744	デカンジカルボン酸のビス(2,2,6,6-テトラメ チル-1-(オクチルオキシ)-4-ビペリジニル)エ ステル	129757-67-1
322	2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニ ル)-5-クロロベンゾトリアゾール	3896-11-5
665	2,2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール- 2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェ ノール]	103597-45-1
854	テトラキス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリ ジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシラート	91788-83-9
389	2-ヒドロキシ-4-n-ドデシルオキシベンゾフェ ノン	2985-59-3

収録数: 47 種類

表 4 添加剤リスト: 滑剤(抜粋)

[M+Li]	化合物名	Cas No.
544	ステアリン酸ステアリル	2778-96-3
698	ジステアリルエポキシヘキサヒドロフタレート	52329-38-1
538	N-オレイルオレイン酸アミド	—
600	エチレンビスステアリン酸アミド	110-30-5
277	ステアリルアルコール	112-92-5
291	ステアリン酸	57-11-4
347	ステアリン酸-n-ブチル	123-95-5

収録数: 28 種類

表 5 添加剤リスト: 難燃剤(抜粋)

[M+Li]	化合物名	Cas No.
631	テトラプロモビスフェノール A のビスアリルエ ーテル	25327-89-3
639	テトラプロモビスフェノール A のビス(ヒドロキ シエチルエーテル)	4162-45-2
693	レゾルシノールビス(ジキシレニルホスフェ ート)	139189-30-3
699	ビスフェノール A ビス(ジフェニルホスフェ ート)	181028-79-5
735	トリス(2,3-ジプロモプロピル)イソシアヌレート	52434-90-9
551	テトラプロモビスフェノール A	79-94-7

収録数: 23 種類

表 6 添加剤リスト:その他 (抜粋)

[M+Li]	化合物名	Cas No.
437	<帯電防止剤> ジグリセリンオレエート	97605-97-5
409	ソルビタンモノパルミテート	26266-57-9
505	<金属不活性剤> デカンジカルボン酸ジサリチロイルヒドラジド	63245-38-5
385	<核剤> N,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキサミド	153250-52-3

収録数:19 種類

(2) 原材料・製品など化学組成・成分の深掘り

一般に市場に流通する原材料・製品は物性値で管理されており、その化学組成や詳細な成分は非開示情報になっている。この非開示情報を明らかにする際のファーストチョイスとして DIP-IA/MS 法は有用である。

- 潤滑油

潤滑油はトルエン溶媒などに希釈し、一定量を試料セルに分取し、溶媒を飛ばしてから測定する。

図 3 は潤滑油(鉱油系)の分析例である。パラフィン系とナフテン系があり、鉱油系の潤滑油の大半はパラフィン系である。広い粘度範囲に対応した様々な製品がある。m/z 14 間隔の繰り返し単位を持つピーク群として検出され、製品により、飽和炭化水素(C_nH_{2n+2})中心のものや、不飽和炭化水素を含む製品がある。DIP-IA/MS 法では、概算の、あるいは製品間での平均分子量の相対的な比較は平均マスペクトルのデータをそのまま利用できる。より正確な分子量分布の算出には、感度補正が必要である。

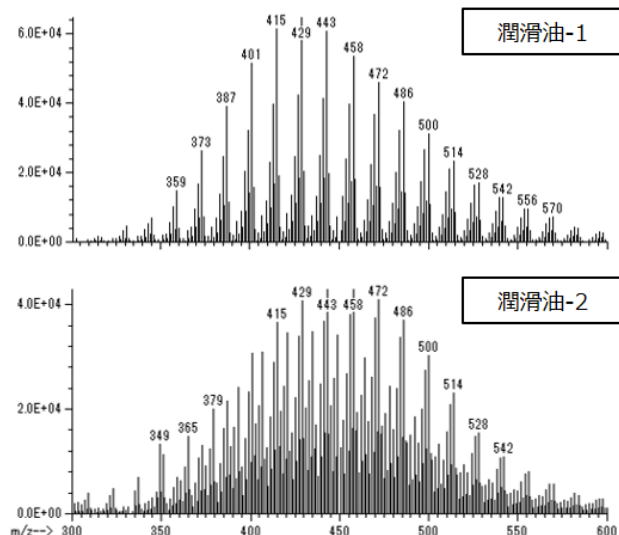


図 3 潤滑油(鉱油系)の分析例

また、図 4 は合成油:ポリオールエステル(POE)の分析例である。POE は多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物であり、多様な組み合わせの製品がある。図 4 の場合、その分子量情報から推定される化学組成は、多価アルコールとしてペンタエリトリール(4 価)、脂肪酸は主成分としてはノナン酸($C9:0$)であり、その他にオクタン酸($C8:0$) > ヘプタン酸($C7:0$) > デカン酸($C10:0$)を含むと推定される。

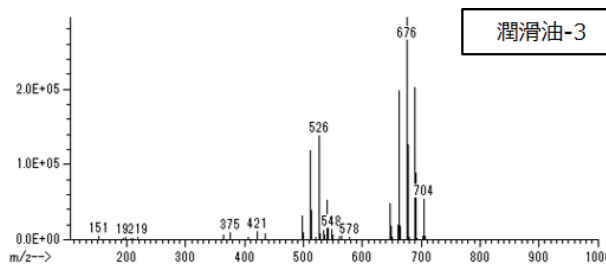


図 4 潤滑油(合成油:POE)の分析例

- 樹脂ペレット中の不純物

樹脂材料には一般に添加剤に加えて、樹脂の合成・成型時に副成する不純物を含む。検出成分は樹脂種に依存するが、樹脂のモノマー・オリゴマー成分を中心に複数の化合物が確認できる。図 5 は三大汎用樹脂の一つであるポリスチレン(PS)ペレットの不純物を分析した例である。ペレットの小片試料を切り出し、直接測定する。モノマーからペンタマー成分の他、エチルベンゼン、 α -メチルスチレン、ステアリン酸・パルミチン酸などが検出された。

なお、樹脂のオリゴマー成分を定量分析する場合には、樹脂ペレットをトルエンやジクロロメタン等の有機溶剤に溶かし、その一定量を試料セルに分取し、溶媒を飛ばしてから測定することで熱抽出効率を高めることができる。

樹脂中の不純物と熱分解物の見極めは同一試料での 1st Scan と 2nd Scan の発生ガス挙動の比較により容易に判別できる(樹脂中の不純物は 1st Scan で熱抽出が完了しているため、2nd Scan では検出されない)。

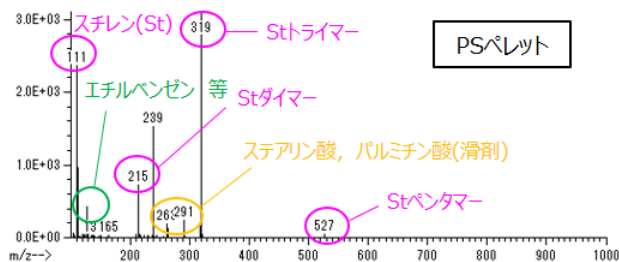


図 5 PS 中不純物の分析例

- 植物油:トリアシルグリセロール(TAG),

ジアシルグリセロール(DAG)⁶

植物油は脂肪酸とグリセリンのエステル化合物であり、構成する脂肪酸組成は植物の種類によって、中鎖脂肪酸～長鎖脂肪酸などの違いがある。

植物油をトルエン溶媒などで希釈し、一定量を試料セルに分取し、溶媒を飛ばしてから測定する。図 6 は植物油 9 種類のマスペクトルを、図 7 は得られた分子量情報から推定した検出成分をまとめたものである。トリアシルグリセロールの他、植物ステロール類や、スクワレン、大豆油に特徴的なセサミンなセサミノールと推定されるピークも良好に検出できた。

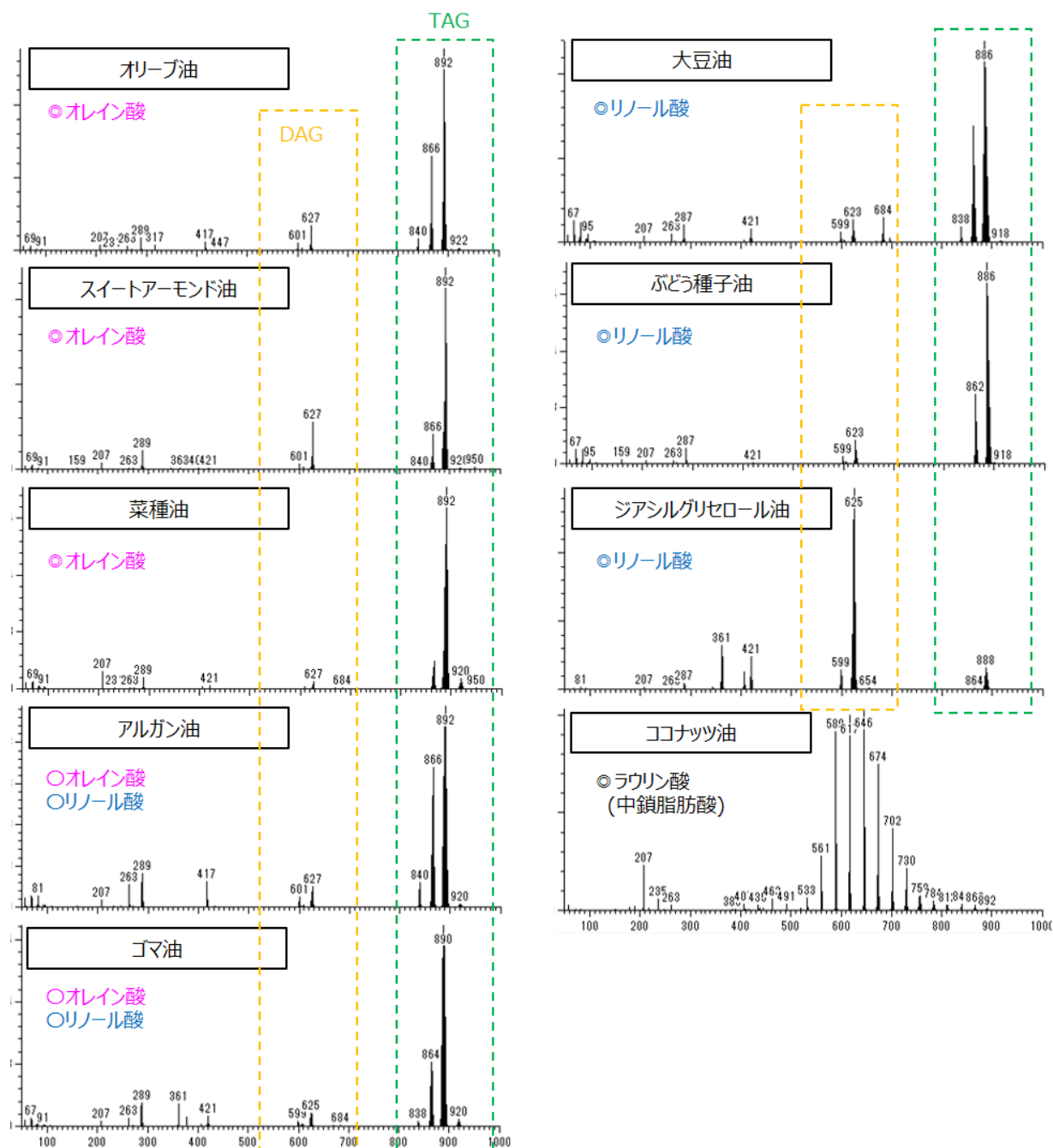


図 6 植物油9種類のマススペクトル

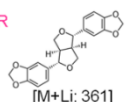
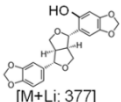
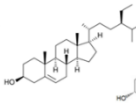
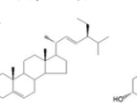
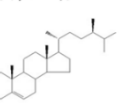
		トリアシル グリセロール (TAG)	ジアシル グリセロール (DAG)	マイナー成分(抜粋)			
主要構成脂肪酸		$\text{CH}_2\text{-O-COR}^1$ CH-O-COR^2 $\text{CH}_2\text{-O-COR}^3$	1,3-ジアシルグリセロール $\text{CH}_2\text{-O-COR}^1$ CH-OH $\text{CH}_2\text{-O-COR}^2$ 1,2-ジアシルグリセロール $\text{CH}_2\text{-O-COR}^1$ CH-O-COR^2 $\text{CH}_2\text{-OH}$	モノアシルグリ セロール (MAG)	グリシドール 脂肪酸エステル	セサミン	セサミノール
長 鎖 脂肪酸	オレイン酸	オリーブ油 菜種油 アルガン油 スイートアーモンド油		$\text{CH}_2\text{-O-COR}^1$ CH-OH $\text{CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_2\text{-O-COR}$ CH-OH $\text{CH}_2\text{-OH}$	 [M+Li: 361]	 [M+Li: 377]
	オレイン酸/リノール酸	胡麻油	ジアシलगリセロール油	 [M+Li: 421]	 [M+Li: 419]	 [M+Li: 407]	
	リノール酸	大豆油 ぶどう種子油					
中鎖脂肪酸		ココナッツ油		スクワレン  [M+Li: 417]			

図 7 植物油の検出成分(分子量情報からの推定)

- コーヒーフレッシュ

食用油は様々な加工食品にも利用されており、コーヒーフレッシュにも食用油が使用されている。

コーヒーフレッシュにヘキサン溶媒を加えて液液抽出し、特段の精製など無しにヘキサン溶媒相の一定量を分取し、溶媒を飛ばしてから測定する。市販のコーヒーフレッシュ 8 種類について測定したところ、大きく 3 つのグループに分類された(図 8)。Group 1 はトリオレイン酸グリセロール中心の植物油が使用されている。Group 2 は複数の植物油を混合しているようで、相対的にパルミチン酸組成が高いのが特徴である。Group 3 は更に中鎖脂肪酸由来のトリアシルグリセロールと推測されるピークが検出されており、ココナッツ油等を混合していると推測される。

図 9 は各製品の脂肪酸組成比を図示したものである。Group 1 の主成分はオレイン酸、Group 3 はラウリン酸が主成分であった。Group 2 は Group 2 はパルミチン酸を主成分にラウリン酸、オレイン酸も比較的高濃度に含有していた。

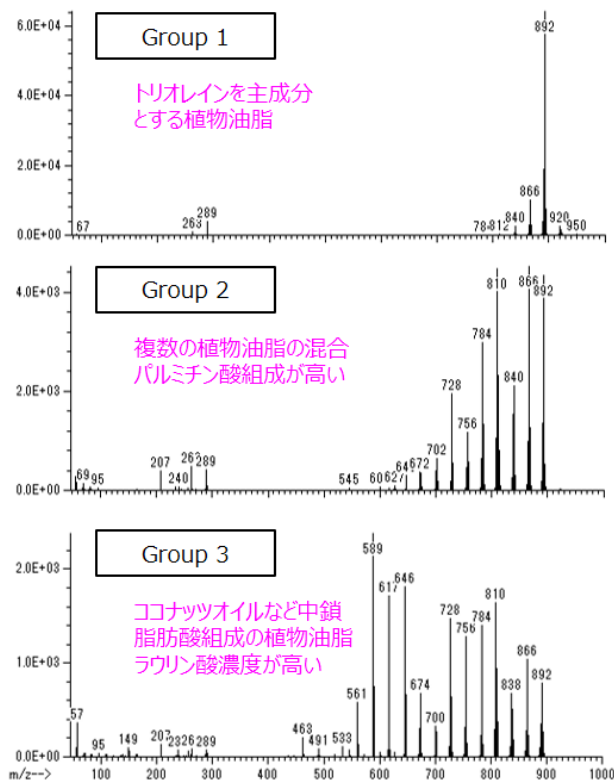


図 8 市販コーヒーフレッシュの分析例

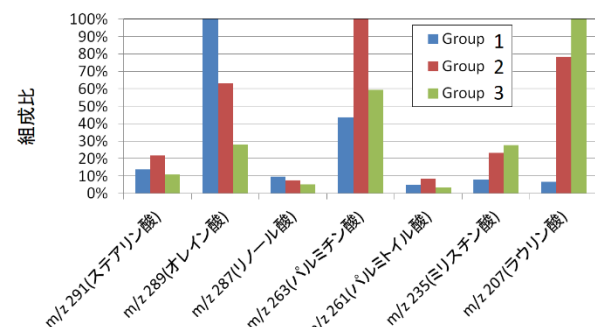


図 9 市販コーヒーフレッシュの脂肪酸組成比

(3) 識別マーカーによる判別

- コーヒー豆のアラビカ種/ロブスタ種の判別⁷

コーヒー豆として商業的に利用されているのは主としてアラビカ種とロブスタ種の 2 種類である。一般にアラビカ種の香味・品質が良いとされ、ロブスタ種は安価で取引されることが多い。取引価格に差があるため、産地偽装などの不正の可能性があるため、従来から両者を判別する手法が研究されてきた。

DIP-IA/MS 法では、コーヒー豆の油脂類や脂肪酸の他、ジテルペン類やそのエステル化合物、カフェインなどが 10-15 min 程度の測定で検出できる(図 10)。アラビカ種・ロブスタ種のバイオマーカー探査をおこなったところ、アラビカ種からはカーウェオールパルミチン酸エステルとカーウェオールリノール酸エステルが、ロブスタ種からは 16-O-メチルカフェストールパルミチン酸エステルと推定されるピークが特徴的に検出された(図 11)。これらのバイオマーカーは、熱水抽出によりコーヒー豆から抽出液側に移行し、また、加熱殺菌処理(120 °C, 5 min)でも分解しない。このため、コーヒー豆だけでなく、コーヒー飲料を分析して、使用しているコーヒー豆の判別も可能である。

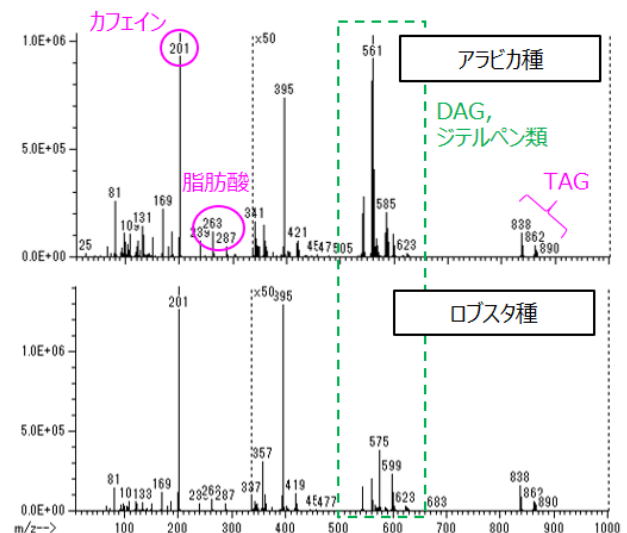


図 10 コーヒー豆の分析例

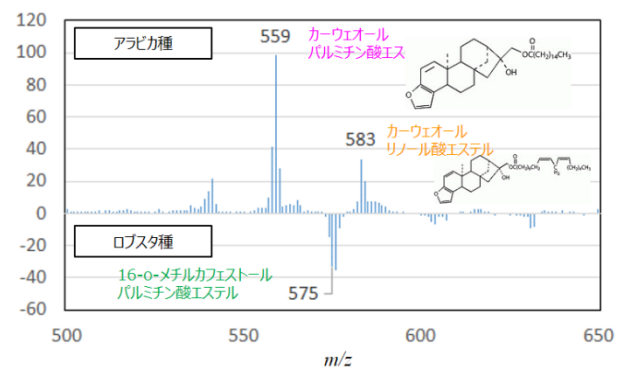


図 11 アラビカ種・ロブスタ種と特徴抽出(残差解析)

- 漆塗膜の産地(株種)の判別

漆は食器や高級家具、楽器などの塗料として用いられている。貴重な美術品などに使用されている漆の産地調査(修復などの際に必要な)や、漆製品の品質管理や偽装製品の把握のために産地診断技術が必要と言われる。

漆樹のタイプは大きく3つあり、それぞれのタイプにより漆モノマーの主成分が異なる。日本産・中国産の漆樹の主成分はウルシオール、タイ・ミャンマー産はチチオール、台湾・ベトナム産はラッコールである。

漆塗膜の薄片を削り取り、昇温加熱時の熱分解発生気体を直接測定した結果を図 12 に示す。縮合ポリマーである漆の熱分解物は複雑な組成となるが、各漆樹の主要な漆モノマー成分を検出することができた。

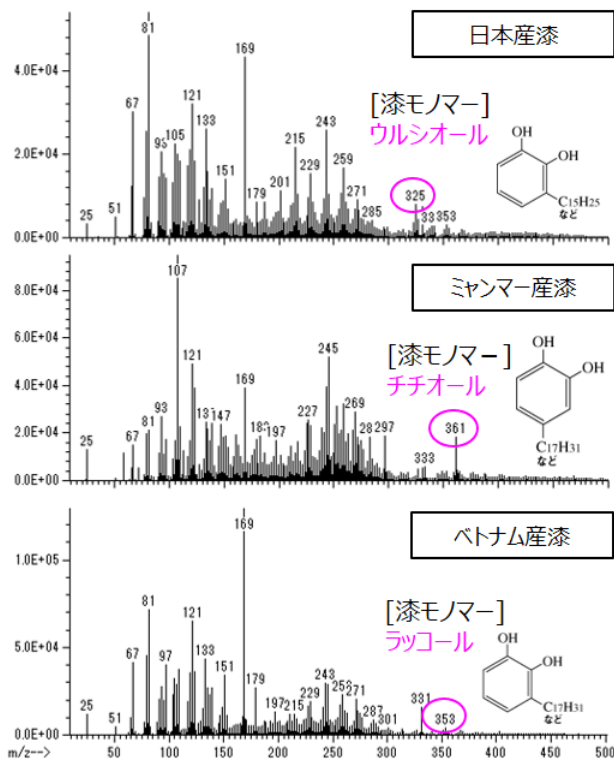


図 12 漆塗膜の分析例

- はんだ、クリームはんだ

松の樹脂から得られるロジン(松やに)の化学的性質が利用され、化学工業原料として、紙のにじみ止め、印刷インキ、合成ゴム、接着剤、塗料、はんだなど多様な製品に利用されている。

図 13 は、はんだ製品中のロジン成分を分析した例である。各はんだ製品中のフラックス分をトルエン溶媒に溶解し、その一定量を試料セルに分取し、溶媒を飛ばしてから測定する。鉛フリーのはんだ製品は全て水添化ロジンを使用していた。これは、鉛フリーとすることで、はんだの熔融温度が高くなるため、ロジンの安定性を高めるためと推察される。また、クリームはんだ製品のみから、ひまし油を水素化したひまし硬化油と推測されるピークが検出された(図 14)。

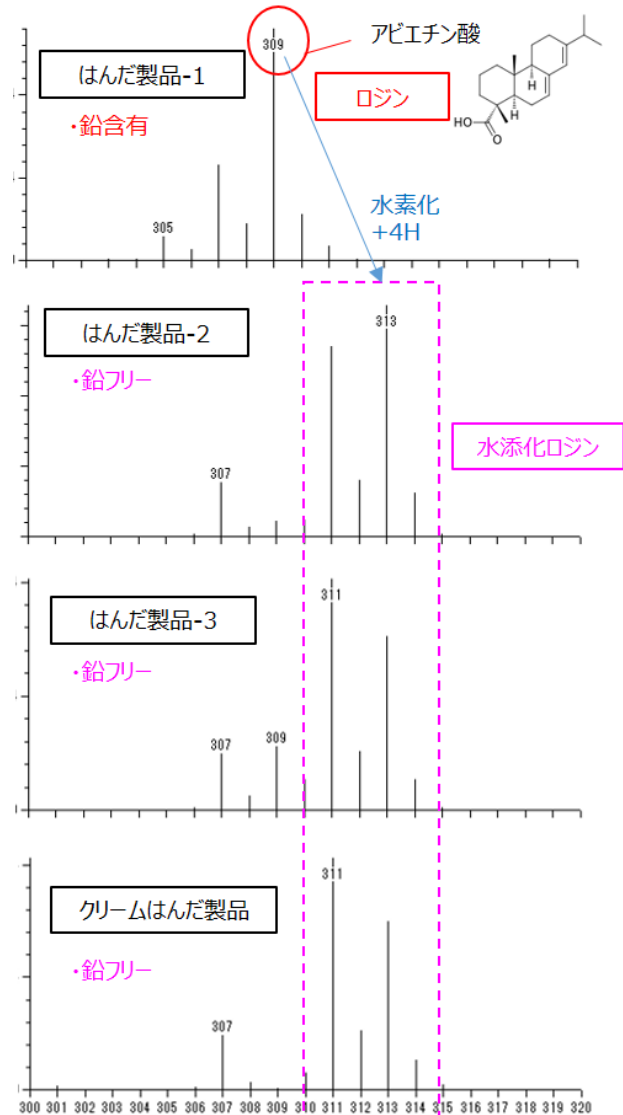


図 13 ロジン/水添化ロジンの判別分析例

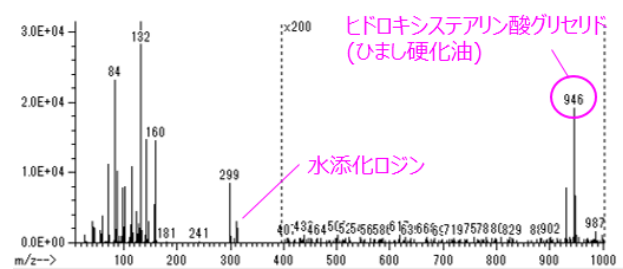


図 14 クリームはんだの分析例

- ポリオレフィンワックス

低分子量ポリオレフィンワックスは耐熱性・耐薬品性・親和性・高硬度などの優れた特性を有し、広範な用途に利用されている。たとえば、樹脂添加剤、成形助剤(省エネ・節電)、顔料分散剤、塩ビ用滑剤、インキ耐摩耗剤、繊維加工助剤、トナー離型剤、ホットメルト、エンブラ改質剤などである。用途に応じて多様な製品群があり、平均分子量は 1000~2000 程度のものが多い。

測定はポリオレフィンワックスの一定量を試料セルに直接分取し測定する。図 15 は合成法の異なる 5 種類

のポリオレフィンワックスを分析した例である。分子量 1000 未満の成分には合成法の違いを反映したピークパターンが認められた。

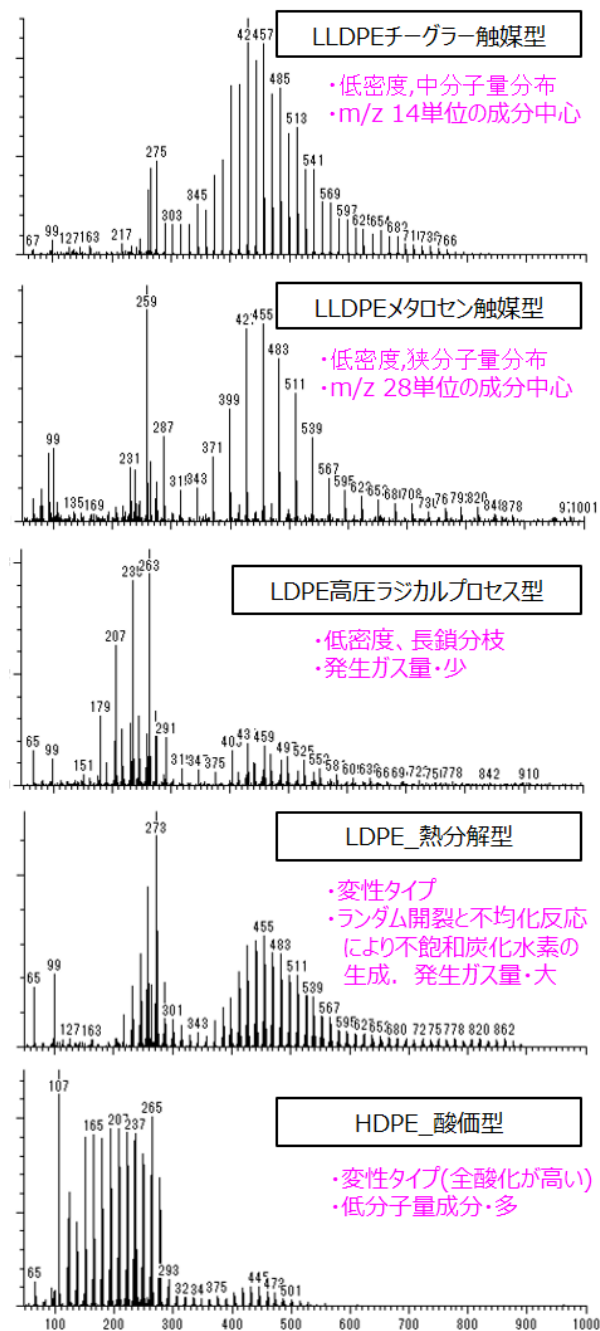


図 15 ポリオレフィンワックスの分析例

2. 分析・解析技術

(1) 成分推定

DIP-IA/MS 法を含めたダイレクト質量分析法(シングルタイプの質量分析計)について、総じて言えることであるが、その成分推定は分子量情報と、そのガス発生挙動からの成分推定が基本となる。成分推定の確度を高めるにはいくつかの手段がある。

一つには、飛行時間型質量分析計などによる精密質量情報を用いることである。これにより、化学組成の推定の可能性が高まる。オープンラボでは質量分解能

3000~4000 程度の飛行時間型質量分析計を備えたプロトタイプ機が稼働している。

市販の原材料分析などにおいて、カタログ等のメーカー開示情報を活用することが有用である場合もある。一般に製品の化学組成・成分の詳細は非開示情報であるが、例えば、当該製品がポリオールエステル系と分かれば、その具体的な化学組成や成分を推定することは比較的容易である。そのような情報も得られない場合には、FT-IR などのデータベースが充実した他の簡易分析手法を併用することでも物質推定精度を高めることができる。

DIP-IA/MS 法のデータベースの拡充は同様に物質推定精度の向上に繋がる。現在、神工試では樹脂添加剤として 250 種類程度のデータを収録している。

この他、DIP-IA/MS 法で含有成分の分子量・分布などの大枠を把握した上で、GC/MSなどの詳細分析を行うことも有用である場合がある。詳細分析法では測定するための前処理(抽出・精製・誘導体化)や分離カラム条件・種類など繊細な条件検討が必要となるが、ターゲットとなる分子量情報を把握した上で該当する成分の探索を進めることができる。

(2) 含有成分の定量分析

- 検量線法, 内標準物質

DIP-IA/MS 法で定量分析を行う場合、基本的には測定対象成分に応じた検量線を作成して定量分析を行う。また、測定間での感度差を補正するため、ガスの発生挙動の類似する内部標準物質を用いることが望ましく、例えば、樹脂中の臭素化難燃剤分析(IEC 62321-6:2015)でも分析方法として記載されている。

検量線作成では、測定対象とする校正用試薬や内部標準物質を樹脂に練り込んだ校正用樹脂試料を使用することが望ましい。一方で、測定対象毎に樹脂練り込みの校正用試料を準備することは、同一系統の試料のみを繰り返し測定するようばシチュエーションを除き、校正用試料の準備が非常に煩雑になる。この点を改善する方法として、津越らにより樹脂コーティング技術が報告されている^{8,9}。

(3) マススペクトル指紋認証という考え方

- 異同判定, 原材料のロット管理

DIP-IA/MS法でのマススペクトル指紋認証では、基本、1 成分 1 ピークの分子由来の付着イオンピークのそれぞれが試料性状を反映するものとして得られる。電子イオン化(EI)法などのように夾雑成分の影響でイオン化パターンが変化することなく、再現性の良いデータを得ることができる。また、検出できる成分は、本データ集で示したように非常に多岐に渡る。

このため、試料間の異同識別や、原材料の製造ロットでの含有成分変化を分子量情報の変化として簡易的に捉えることができる。この場合、各ピークの成分同定は必ずしも必要ない。マススペクトル指紋パターンの変化をモニタリングし、変化があった際には必要なアクションを起こすためのトリガーとして利用することができる。一測定 10~15 min 程度で結果が得られるため、簡便に評価に有効である。

- 多変量解析によるデータ処理

前述の異同判定や原材料のロット管理はマスペクトルの比較でも達成できるが、多検体での比較など多量のデータを扱う場合には多変量解析を用いることで視認性を高めたり、検体間での特徴や差異を抽出しやすくなる。

前述の図 6 の植物油 9 種の平均マスペクトルデータを主成分分析(PCA)すると図 16 のスコアプロットが得られる。マスペクトル間の違いを相対距離で示したもので、位置関係の近いものは類似性が高い。マスペクトルで m/z 892 のトリオレイン酸グリセロールが主成分となる複数の植物油もスコアプロット上では異なるものとして識別できていることが分かる。これらのデータを詳細に比較すると、構成脂肪酸の組成比の違いであったり、マイナー成分の違いが反映されてプロットされていることを確認することができる。

この他、良否判定を行うための判別分析を行ったり、製品を特徴づけているマスペークを探索する際に利用することもできる。

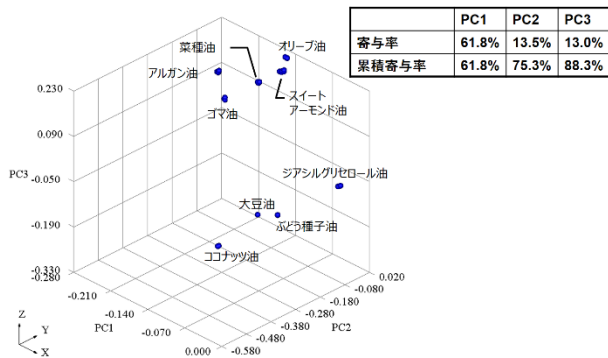


図 16 植物油 9 種の主成分分析:スコアプロット

3. データライブラリ集

データライブラリ集は DIP-IA/MS 法での分析ニーズに応じて順次拡張していく予定である。

- (1) 樹脂添加剤: 247 種
- (2) 原材料等の製品分析 (商品型式含む)
 - 潤滑油: 10 種
 - 分散剤・乳化剤: 3 種

4. 保有装置

(1) DIP-IA/QMS 装置:

キャノンアネルバ株式会社製の量産装置である(現在は製造中止)。当社の他にも後述の受託分析サービスで使用されている他、国内の大手電機メーカー数社で RoHS, REACH 関係の品質管理分析に利用されている。主要なスペックを表 7 に示す。

表 7 主要な装置スペック

Model:	L-250G-IA (キャノンアネルバ)
イオン化法:	イオン付着イオン化(IA)法 [Li or Na エミッター] 電子イオン化(EI)法
質量分析計:	四重極型質量分析計(QMS) m/z 1~1,000
試料導入:	ダイレクトインレットプローブ(DIP) 昇温速度: max. 128 °C min ⁻¹ 温度上限: max. 500 °C 動作圧力: 30~100 Pa for IA ~10 ⁻³ Pa for EI
キャリアガス:	6N N ₂ or Dry Air

(2) DIP-IA/TOFMS 装置: TIAS-2543T-DIP

プロトタイプ機として、2017.3 より東京営業所内のラボで稼働している。TOFMS(飛行時間型質量分析計)を備えており、質量分解能で 3000~4000 程度の精密質量分析が可能である。また、将来的にオートサンプラーによる多検体分析に対応するため、試料の挿入~測定~試料取り出しを自動化する搬送ユニットを備えている。

仕様設計は神工試並びに国立研究開発法人産業技術総合研究所などが行い、実際の製作はキャノンアネルバ株式会社が行った。搭載する質量分析計は日本電子株式会社の AccuTOF®である。



図 17 DIP-IA/TOMFS プロトタイプ機

表 8 主要な装置スペック

Model:	TIAS2543T-DIP, プロトタイプ (キャノンアネルバ)
イオン化法:	イオン付着イオン化(IA)法 [Li or Na エミッター]
質量分析計:	飛行時間型質量分析計(TOFMS) m/z 1~1,500 程度 分解能: 3000~4000 程度
試料導入:	ダイレクトインレットプローブ(DIP) 昇温速度: max. 200 °C min ⁻¹ 温度上限: max. 500 °C 動作圧力: 30~100 Pa for IA
キャリアガス:	6N N ₂ or Dry Air

(3) 原理・特徴など

- イオン付着イオン化(IA)法

IA法の原理については既報⁸で報告されている。ガス化分子を網羅的、且つ、ソフトにイオン化する性能としては現在のところトップクラスの性能を持つと言われる。多価イオンも形成しないため、基本、1成分1ピークの非常にシンプルなマススペクトルが得られる。

【イオン付着イオン化(IA)法】

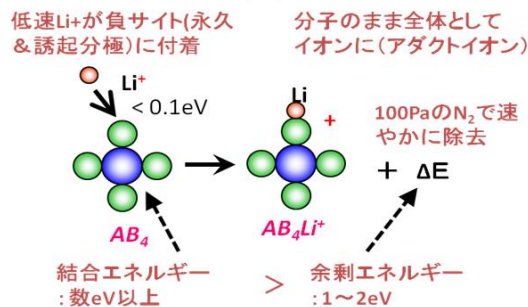


図 18 IA法の原理図

- ダイレクトインレットプローブ/質量分析(DIP-MS)法

DIP-MS法の利点は、減圧下で昇温加熱するために、高沸点化合物・難揮発性化合物のガス化を容易にし、樹脂等の不揮発性成分と分離した検出が容易になる点である。この特徴から、本分析データ集でも、樹脂中の添加剤分析や、誘導体処理無しに高沸点化合物や難揮発性化合物を分析できる例を報告している。

一方、DI-MS法は減圧化で昇温加熱するため、中沸点化合物の分析には不向きである。この点の解決策として新規な試料セル作製方法が津越ら^{9,10}により開発されており、沸点 150℃程度の成分の定量分析にも対応できるようになっている。

5. 他社公開情報の紹介

(1) DIP-IA/MS法

現在のところ、DIP-IA/MS法について、インターネット等での公開情報は非常に限られている。

(受託分析)

OKI エンジニアリング株式会社:

RoHS 関連分析サービス

http://www.oeg.co.jp/env_meas/RoHS.html

REACH 規則対応高懸念性物質(SVHC)分析サービス

http://www.oeg.co.jp/env_meas/REACH.html

東芝ナノアナリシス株式会社:

IAMS による臭素系難燃剤スクリーニング分析

http://www.nanoanalysis.co.jp/business/case_example_41.html

(装置メーカー)

量産型の市販装置は存在しない。過去にはキャノンアネルバ株式会社(<https://www.canon-anelva.co.jp/>)が製造・販売していた。現在は特注機製造については

対応可能な場合があるようである。

2017~2019年の公的助成金による開発プロジェクト(関東経済産業局、戦略的基盤技術高度化支援事業)により、新型のDIP-MS装置の試作開発が行われているが、その製品化については未定である。

(2) DART-MS法

フラグメントレスに工業材料等の評価を行う技術として、Direct Analysis on Real Time® (DART)-MS法がある。大気圧でイオン化をおこなう、所謂、「アンビエントイオン化法」の一つである。装置原理・システム構成上、定量分析には不向きであるが、ターゲットを数秒で検出できるハイスループット性能は特筆すべきものがある(数秒でスペクトルが得られる)。多量のヘリウムガスを必要とするため、ランニングコストが高くなる傾向にある。

また、大気圧下で樹脂等の熱分解時の発生気体分析(EGA)を行えるオプションユニットが製品化されており、それを装着した場合は定量分析も可能になると言われている(分析時間は10~15min程度となる)。

(装置メーカー)

DRAT-MSシステムは日本電子株式会社(<https://www.jeol.co.jp/>)が製造販売している。また、DARTユニット部をエーエムアール株式会社(<http://www.amr-inc.co.jp/>)が製造販売しており、このユニットは他メーカーの質量分析計に接続可能である。

また、樹脂等の熱分解時の発生気体分析を行えるオプションユニットは株式会社バイオクロマト(<http://www.bicr.co.jp/>)が製造販売している。

(3) EGA/APCI-MS法

発生気体分析(EGA)と大気圧化学イオン化(APCI)法を組み合わせたシステムである。RoHS、REACHのフタル酸エステル分析専用機として、株式会社日立ハイテクサイエンス(<https://www.hitachi-hightech.com/hhs/>)が製造販売している。大気圧で昇温加熱により含有成分のガス化をするため、高沸点成分の検出には不向きと考えられる(樹脂などの不揮発成分の熱分解と高沸点成分・難揮発性成分の熱分解が類似温度で起こりやすい)。

工場等の現場での初動調査利用を想定し、多検体対応のためオートサンプラーを標準搭載し、用途を限定することで分析装置の低コスト化も図っている。また、キャリアガスも窒素で良いため、ランニングコストも低く設定できるようである。

6. オープンラボの紹介

神工試は工業分野を中心に各種の検査分析サービスを展開する独立資本の第3社機関です。本分析データ集で紹介したDIP-IA/MS法の技術普及、技術の高度化・適用範囲拡大を目的に、東京都上野にオープンラボにおいて、企業や大学等の学術機関との共同研究を推進しています。研究内容により、外部公開できない案件などの場合も、必要に応じて秘密保持契約や共同研究契約を結ぶことも可能です。これまでの実績として、

公的助成金を活用して実施した研究開発も複数あります^{11,12,13,14,15}。

オープンラボでは連携する組織体を募集しています。また、ご要望に応じて、受託分析・試験、装置利用、デモ分析/ラボ見学も随時受け付けているので、ご利用いただければ幸いです。



図 19 オープンラボ(東京都台東区東上野)

7. 技術的問合せなど

本資料の記載内容についてのお問い合わせ先は下記にお願いします。

株式会社神戸工業試験場

東京営業所

〒110-0015 東京都台東区東上野 4-10-3

ASANOビル 101

TEL: 03-3843-5691, FAX: 03-3843-5690

技術開発部 技術企画室(東京分室)

担当: 三島

- 1 IEC 62321-6, "Polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in polymers by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)", (2015).
- 2 沖エンジニアリングホームページ:その他の臭素系難燃剤分析. [http://www.oeg.co.jp/env_meas/syuuso.html]
- 3 IEC 62321-8, "Phthalates in polymers by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), gas chromatography-mass spectrometry using a pyrolyzer/thermal desorption accessory (Py-TD-GC-MS)", (2017).
- 4 「プラスチック用添加剤の FT-IR スペクトル集」, Spectra Forum, http://www.techno-lab.co.jp/stjapan/pdf/polymer_additives.pdf
- 5 沖エンジニアリングホームページ: REACH 規則対応高懸念物質 (SVHC) 分析サービス. [http://www.oeg.co.jp/env_meas/REACH.html]
- 6 「ソフトイオン化質量分析法と多変量解析法を用いる植物油脂の定性分析」, 三島有二, 丸山はる美, 樋野賢治, 津越敬寿, 斎藤直昭, 西本右子, 三井利幸, 分析化学, **60**, 409-418, 2011.
- 7 「ダイレクトインレットプローブ/イオン付着イオン化質量分析法を用いるコーヒー豆のアラビカ種及びロブスタ種の識別と配合比率の推定」, 奥村亮平, 熊田紀子, 津越敬寿, 三島有二, 小泉英樹, 分析化学, **63**, 825-830, 2014.
- 8 「イオン付着質量分析法の開発とその応用」, 塩川喜郎, 中村恵, 丸山はる美, 平野芳樹, 種田康之, 井上雅子, 真空, **50**, 234-240, 2007.
- 9 "Sample productive method for low boiling point compound and rapid analysis of phthalic acid esters in DIP/MS using fragmentless ionization", Takahisa TSUGOSHI, Yuji, MISHIMA, ASMS conference 2017.
- 10 "Rapid Analysis of Residual Styrene Monomer and Oligomer in Polystyrene Using Fragmentless Ionization Mass Spectrometry", Takahisa, TSUGOSHI, Yuji MISHIMA, PITTCON conference, 2017.
- 11 「サイレントチェンジ対策/スクリーニング分析用質量分析・技術の開発研究」, 戦略的基盤技術高度化支援事業, 2017-2019, 関東経済産業局.
- 12 「強度・疲労試験と化学分析に係る研究開発/情報機能集約型ラボへの設備投資」, 平成25年度中小企業・小規模事業者ものづくり・商業・サービス革新事業, 2015.
- 13 「分析データ処理の高度化における共通プラットフォームの開発」, H24 年度ものづくり中小企業・小規模事業者試作開発等支援事業, 2014.
- 14 「ソフトイオン化質量分析のためのデータ解析ソフトウェアの開発」, 戦略的基盤技術高度化支援事業, 2010-2012, 関東経済産業局.
- 15 「リアルタイム発生ガス分析システムの開発」, 地域イノベーション創出研究開発事業, 2009-2010, 関東経済産業局.