

質量分析基礎講座—ソフトイオン化法:光イオン化法を中心に
フラグメントレスイオン化質量分析の材料評価への応用 ～IA と PI～
Application of Fragment-less Ionization Mass Spectrometry for Materials

津越 敬寿

Takahisa TSUGOSHI

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 物質計測標準研究部門

〒305-8563 つくば市梅園 1-1-1 中央第3

TEL 029-861-4997

E-mail: tsugoshi.takahisa@aist.go.jp

はじめに

一般的にソフトイオン化法と言われる手法でも、フラグメンテーションを起こすものは多い。大きな分子をイオン化することよりも、フラグメンテーションを起こさない特徴に着目し、これを“フラグメントレスイオン化”と呼ぶことを提唱してきた。イオン化の際にフラグメンテーションを起こさないことは、質量スペクトル中の1ピークが1化学成分を示すこととなり、通常はクロマトグラフィーを用いる成分分離がスペクトル上で実現することとなる。また、イオン化でのマトリックスの影響を受けにくく、同じ量の同一化学種であれば、マトリックスが変わったとしても同強度のピークとなる特徴もあり、多変量解析等を適用しやすい特徴も有する。これを発生気体分析—質量分析 (EGA-MS) に用いてきた。

EGA-MS は、主として TG/MS として広く知られる熱分析法の一つである。熱分析法は、ICTAC(International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry:国際熱分析連合)により,”A group of techniques in which a property of the sample is monitored against time or temperature while the temperature of the sample, in a specified atmosphere, is programmed”と定義¹⁾されている。また JIS においては、「物質の温度を一定のプログラムに従って変化させながら、その物質のある物理的性質を温度の関数として測定する一連の技法の総称」と定義²⁾されている。いずれの場合も試料温度をプログラム制御させたときの、試料の変化を測定する手法を熱分析の範囲としている。

熱分析のうち、試料より発生した気体成分を分析する手法を総称したものが発生気体分析(EGA: Evolved Gas Analysis)³⁾である。また発生気体分析の検出部にはガスクロマトグラフィー(GC)や赤外分光(IR)を用いる場合もあるが、質量分析計(MS)を用いたものを EGA-MS と呼ぶ。MS は GC 等と比較して高感度検出が可能である。一般に最もよく用いられている EGA-MS が前出の TG/MS である。これは TG(熱重量測定)と EGA-MS を同時に測定する複合分析法である。一般的な市販装置としては、さらに DTA(示差熱分析)も同時に行う構成となっていることが多い。

上記以外の EGA-MS として、試料を真空中で加熱する昇温脱離質量分析法(TDS)や温度制御型昇温脱離質量分析法(TPD)が挙げられる。両者は、加熱試料から放出されたガス成分の組成情報を測定し、かつ温度に対する関数として捉えることができ、その結果から表面吸着種の存在状態や熱分解などの化学反応の理解に有用な知見を与える分析手法であり、着眼点の違いから呼び名が異なる。また、一定温度の炉に試料を投入し、熱分解生成ガス成分を GC 分析に供するのが、熱分解ガスクロマトグラフィー(Py-GC)

である。これも一定温度を“プログラムされた温度”とすることができるため、熱分析法の一つと扱うことができる。さらに炉の温度を定速昇温させるように測定するのが、温度制御型 Py-GC (TP-Py-GC) である。最近、TP-Py を EGA と表現する例も増えている。先に示したとおり、熱分析の定義には温度はプログラムされたものであることが含まれている。そのため温度制御をあえてことわる TPD や TP-Py は冗長な表現とも言える。

TG-MS における炉と質量分析計の接続にはキャピラリーを用いることが多い。また Py-GC における接続もキャピラリーである。しかしながら、例えば吸着性の熱分解ガス成分がインターフェイスに目詰まりすると測定不能となる。また、安定でないガス成分が相互反応により別化学種となる可能性も否定できない。それらの問題を解決するため、スキマーインターフェイスを開発した。後者の問題点は、TG-MS や Py-GC 等では大きく憂慮され、それは双方のインターフェイスや分離カラムなどの保温温度が熱分解温度に比して低温すなわち分析系の冷点となることに起因する。一方、有機物を熱分解させた際のガス成分の同定に対し、一般的に用いられるイオン化手法ではフラグメントイオン同士の重なりにより同定が困難あるいは不可能となるため、従来法では GC 等により単成分に分離するが、そのことの欠点は上述の通りである。よって、安定でないガス成分（ラジカル等も含む）に対しても検出能を持ち、かつフラグメントレスイオン化としてイオン付着イオン化法 (Ion Attachment : IA) ⁴⁾を用いた試作装置を開発 ⁵⁾し、従来不可能であった混合有機物の熱分解除去プロセスのモニタリングにも成功 ⁶⁾した。

スキマーインターフェイス

イオン化室に導入される分析対象ガス成分は、分子量による拡散速度の違いにより、高質量なものほど相対的に濃縮される ⁷⁾。また、これら分析部へ導入されるガス成分は、分析装置の内壁に接触していないため、吸着によるロスや副反応を避けられる利点を有する。本スキマーインターフェイスは (株) リガク製 EGA-MS 装置 TPD Type R や ThermoMass などに採用されている。これら市販装置には、同様にフラグメントレスイオン化法である光イオン化 (Photo-Ionization : PI) を採用したモデルもある。

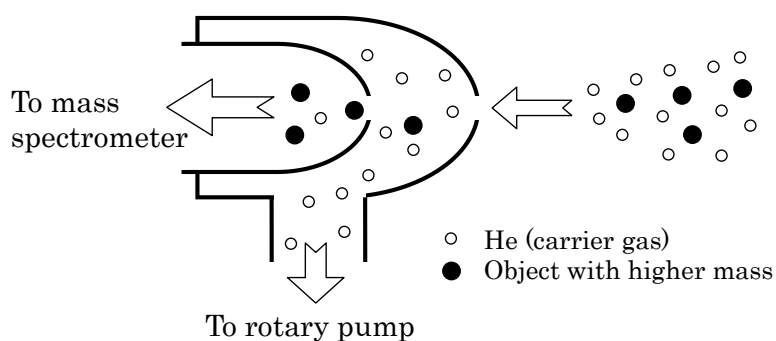


図1 スキマーインターフェイスの概略図

IA 法

EGA-MS にフラグメントレスイオン化法を用いると、イオン化時のフラグメンテーションが起こらないため、熱分解のみに起因したガス成分として検出可能である。図 2 にイオン付着イオン化法 (IA 法) を用いた EGA-IA-QMS の測定例 ⁴⁾を示す。アルミナ粉体のバインダーとしてポリビニルアルコール (PVA) を、また多孔体となるための気孔形成剤としてアクリル樹脂 (PMMA) 粒を添加した出発物質を加熱した際の熱分解ガスの発生プロファイルである。PVA および PMMA の熱分解発生ガスには、それぞれ特徴的なスペクトルが得られた。通常の MS に用いられる EI 法ではイオン化時のフラグメンテーションにより、熱分解ガスの特長が失われるが、IA 法ではポリマー構造に起因する特徴的な「熱分解フラグメン

ト」を得ることができる。

PVA と PMMA それぞれに特徴的なピークを熱分解挙動の指標として用い、温度に対してプロットしたのが図 2 である。熱分解開始温度の低い PVA の熱分解が約 200℃超から開始され、500℃超まで進行していることがわかる。ここで、PMMA に関しては 350℃

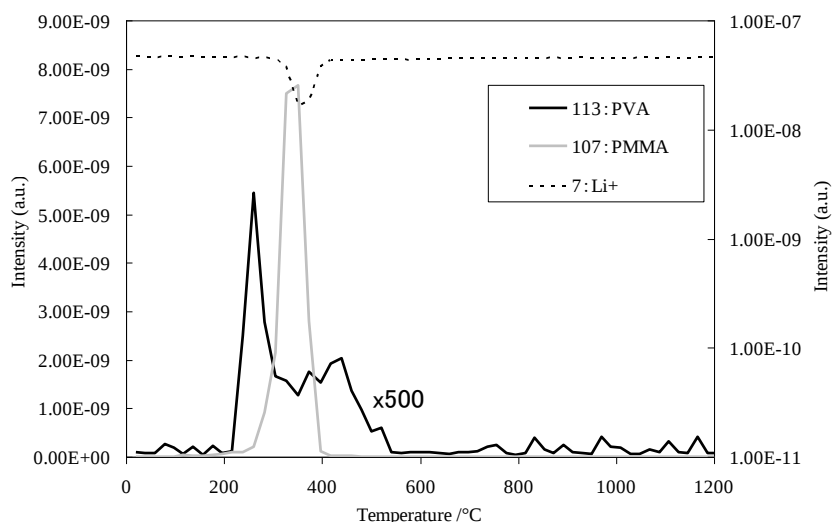


図 2 アルミナ多孔体出発原料の EGA-IAMS 曲線 ④

測定条件： He 気流中， 昇温速度 10 K min⁻¹

をピークとする一段階の熱分解が進行している。すなわち、PVA の熱分解進行中には

アルミナの殻構造がある程度保たれ、その間に気孔形成剤が熱分解により除去され、その結果、気孔がつぶれずに多孔体が得られると解釈できる。

ースキマーインターフェイスと IA 法の組み合わせー

スキマーインターフェイスと IA 法の特徴を組み合わせることで、熱分解で生成したガス成分を変性させることなく、フラグメントイオンも生じさせずに測定できることが期待される。これを実現するものが、試作装置 TIAS-254 型 ⑤である。本装置にてアルミナ粉末に PVA と MC（メチルセルロース）の混合バインダーを分散した試料の熱分解モニタリングを行った ⑥ところ、それぞれに特徴的なスペクトルが

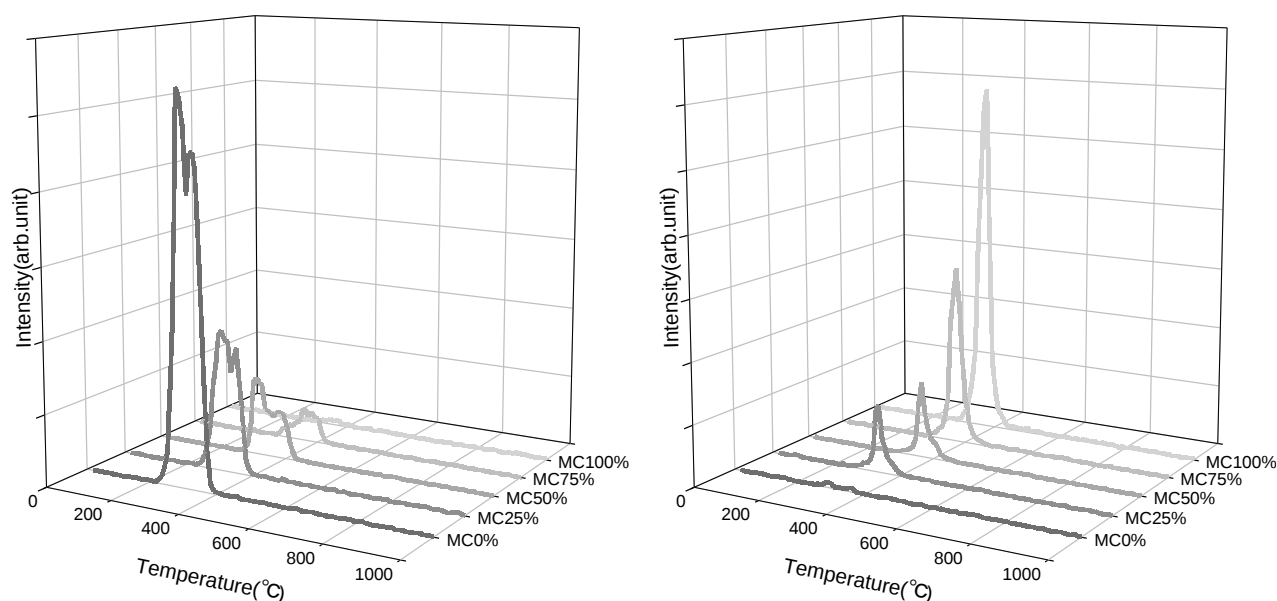


図 3 PVA 熱分解指標（a）および MC 熱分解指標（b）のスキマーインターフェイス型 EGA-IA-QMS 曲線についての PVA-MC 混合比に対する比較 ⑥

得られ、PVA と MC の混合比に応じたピーク強度変化を得た。また PVA には 2 段階の、MC には 1 段階の熱分解挙動を示し、個別モニターが可能であることを示した。

ー多変量解析の適用ー

フラグメントレスイオン化による質量分析における特徴の一つに、スペクトルパターンの良好な再現性が挙げられる。すなわち、他のイオン化に比して多変量解析を適用しやすい。キャノンアネルバ製の IA-Lab (L-250G-IA)を用い、食用のための市販の植物油脂 6 種類[オリーブ油(OLI)、菜種油(CAN)、胡麻油(SES)、ぶどう種子油(GRA)、大豆油(SOY)、ジアシルグリセロール油(DAG)]と、植物石鹸原料油脂 3 種 4 検体[アルガン油(ARG)、ロットが異なるスイートアーモンド油 A・B(ARG-A, ARG-B)、ココナッツ油(COC)]について、油種の異同識別や混合比の推定を試みた⁸⁾。

各植物油脂より得られるマススペクトルパターンは個々の植物油脂が持つ含有成分組成を反映したものととなり、植物油脂の主成分となるトリアシルグリセロールの他、ジアシルグリセロール、スクワレン、植物ステロール類などと推測される擬分子イオンピークを確認することができる。

得られる植物油脂の平均マススペクトルは良好なデータ再現性を有するため、主成分分析(PCA)やクラスター分析などの多変量解析技術を適用することで、各植物油脂を容易に識別することが可能である。図 4 は植物油脂 9 種類 10 検体(1 種類は製造ロットの異なる 2 検体を含む)について、群平均法によりクラスター分析を行った結果である。データ解析では質量分析装置での日間感度変動の影響も評価するため、延べ 3 日間の異なる測定日に計 3 セット測定した計 30 サンプル(各サンプル名の枝番が異なる測定日を示す)を用いて異同識別したところ、検討した 9 種類の植物油脂の全てにおいて、良好に識別することができていることが分かる。

なお、PCA やクラスター分析では、2 種類以上の植物油脂が混合しているような系では、混合比の類似した比較対象となる混合油脂のマススペクトルデータが無しには、識別を行うことができない。このため、改重回帰分析(DCR)による混合油脂の構成油脂推定についても検討をした結果を表 1 にまとめている。DCR を適用することで、9 種類の基準となる植物油脂のデータがあれば、2 種類の植物油脂を混合した系において構成油種を数 wt%以内の誤差で各植物油脂の混合比を推定することが可能であった。

さらに、残差解析による植物油脂中の微量成分検

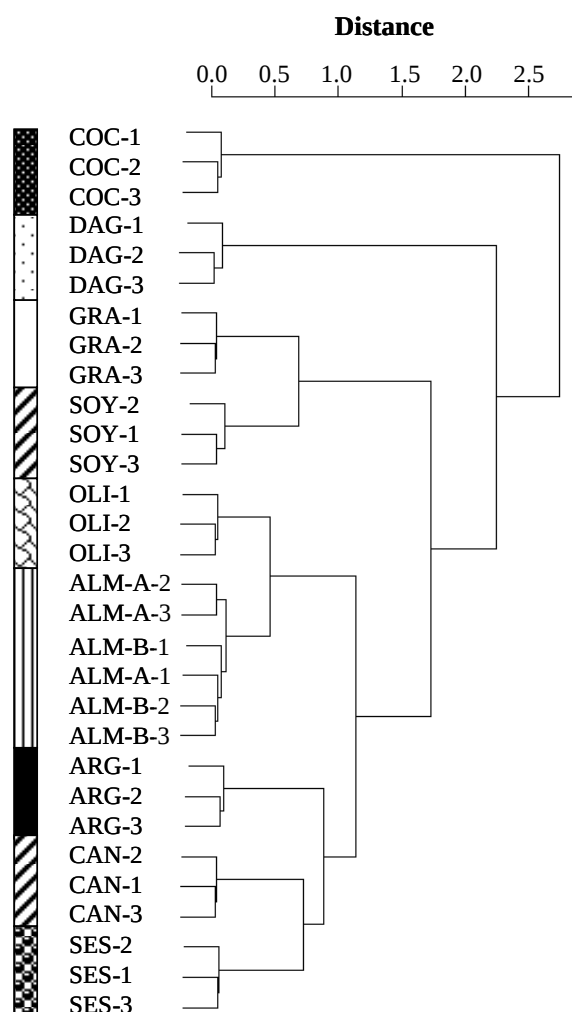


図 4 植物油脂 30 試料の質量スペクトルについてのクラスター分析によるデンドログラム⁸⁾

出と同定を試みた。図5にオリーブ油に0.4wt%以下のココナツ油を含む試料の測定結果を示す。スペクトルを一見したのみでは、微量のココナツ油の混入を判定すること不可能である。200倍に拡大することで、主成分であるオリーブ油に起因する高強度ピークに紛れた、ココナツ油成分である中鎖脂肪酸組成のトリアシルグリセロールに起因する強度の小さいピークを検出しているが、これをココナツ油起因と認識するのはきわめて困難である。

表1 植物油混合比のDCRによる計算結果⁸⁾

		OLI/SOY			OLI/SES		
Mixing ratio (w/w)		50/50 (%)	20/80 (%)	5/95 (%)	50/50 (%)	20/80 (%)	5/95 (%)
Database for vegetable oil	OLI	47.2	17.4	4.0	48.3	17.6	2.2
	SES	—	—	—	48.1	82.4	95.6
	ALM-A	1.8	1.3	—	—	—	<1.0
	SOY	46.9	78.7	96.0	—	—	—
	GRA	—	<1.0	—	—	—	—
	CAN	—	—	—	3.6	—	—
	ARG	4.1	2.7	—	—	—	2.2
	DAG	—	—	—	—	—	—
	COC	—	—	—	—	—	—

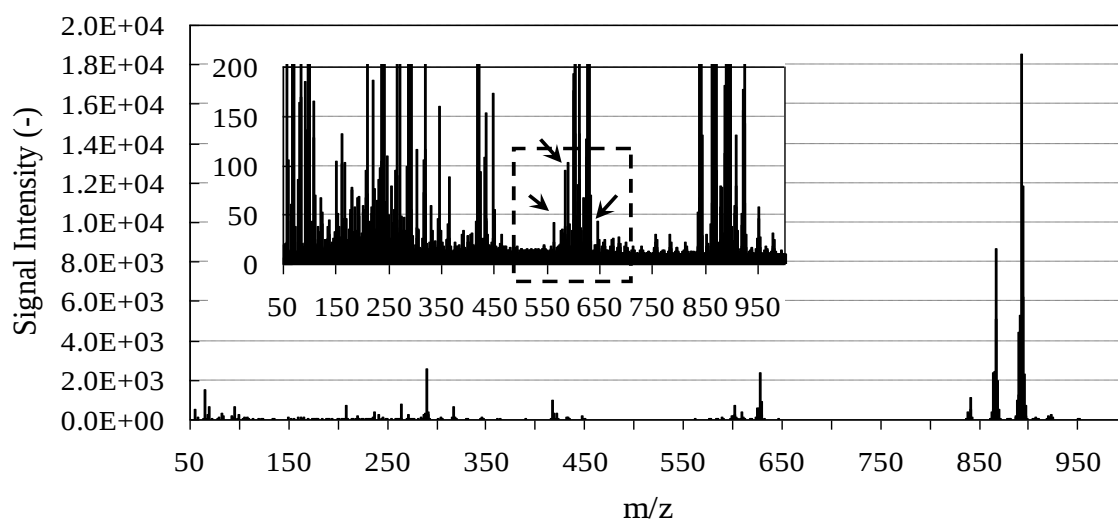


図5 ココナツ油(~0.4wt%)を含むオリーブ油のIA-QMS スペクトル⁸⁾

そこで残差解析による微量成分起因のピーク抽出を試みた。先ず多変量解析により植物油脂の同定を行い、同定した植物油脂の標準スペクトルを減算したものを図6 (a) に示す。この状態で、測定誤差に起因するオリーブ油の残差とココナツ油のピークが混ざったスペクトルが得られる。これをさらに標

準スペクトルで除算したものが図6 (b) である。これにより、測定誤差に起因するオリーブ油の残差は無視できるようになり、ココナツ油に起因する成分のピークが強調される形で得られる。

以上のように、フラグメントレスイオン化質量分析法での植物油脂測定において、多変量解析の適用により、測定者の恣意的な要素を排除した客観的な解析・評価が可能となった。

なお、同一質量の成分は評価対象外となるが、もともとの装置特性上、GC 等の分離操作を用いないフラグメントレスイオン化質量分析装置では同一質量の成分を識別することはできない。これについては、QMS による整数質量での評価ではなく、TOF-MS 等の高分解能MSを用いることで、識別性能を向上させることは大きく期待される。さらには質量分析部のタンデム化 (MS/MS) の実現は、対象範囲を飛躍的に広げることが可能と期待される。

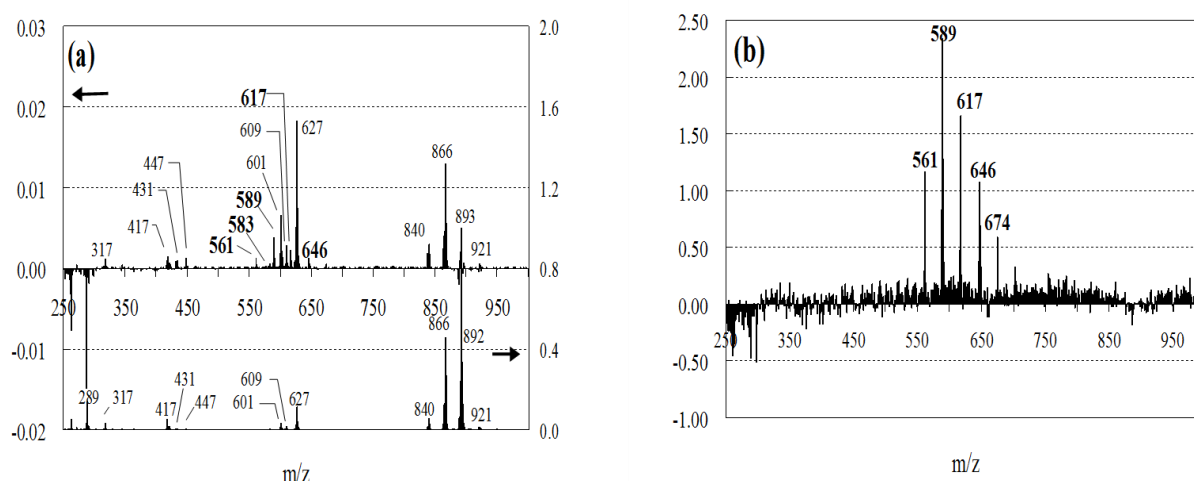


図6 オリーブ油中の微量ココナツ油に対する IA-QMS スペクトルの残差解析⁸⁾

(a) 測定データを標準マススペクトルで減算

(b) 測定データを標準 MS で減算し、さらに標準 MS で除算

ースキマーインターフェイスと PI 法の組み合わせー

PI 法も一部の例外を除いて、ほぼフラグメントレスイオン化とみなすことができる。従ってスキマーインターフェイスと組み合わせることで、IA 法と組み合わせた場合と同様の特徴を提供することができる。図7に、スキマーインターフェイス接続[TG/DTA]/[PI-QMS]市販装置である ThermoMass Photo の概略図を示す。

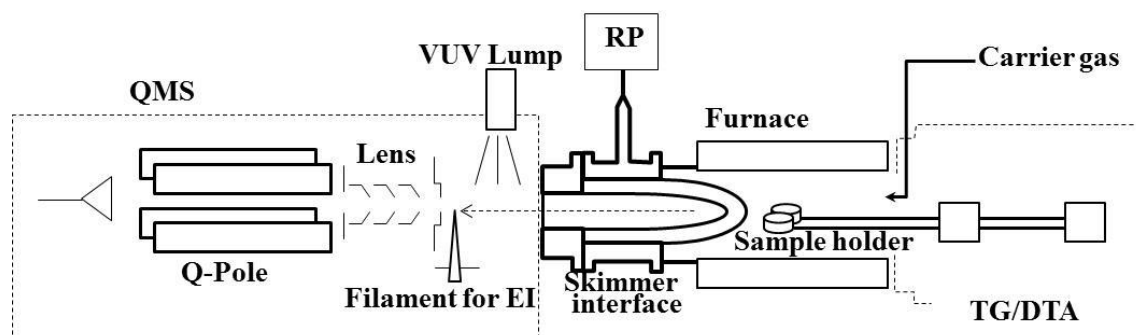


図7 ThermoMass Photo (リガク) の概略図

本装置をポリマー材料の評価に適用した例を紹介する。データ解析には IA 法でも用いた多変量解析を適用した。

図 8 に耐衝撃性ポリスチレン (HIPS) の測定結果を示す。

HIPS はポリスチレン (PS) とスチレン/ブタジエン共重合体 (SB) からなるポリマーアロイであり、測定に供した試料は市販品である。熱分解時に双方からスチレンモノマーが発生するため、 $m/z=104$ が主として検出される。あらかじめ標準試料の測定により用意しておいたデータベースとのスペクトルマッチングでは、第 1 判定候補が「PS : 100%」であり、第 2

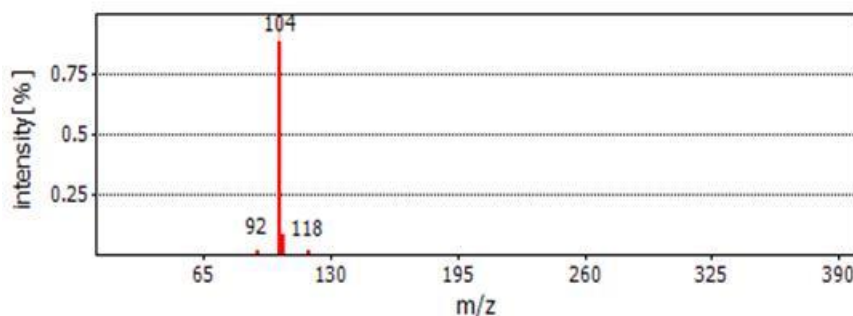


図 8 耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)の PI マススペクトル

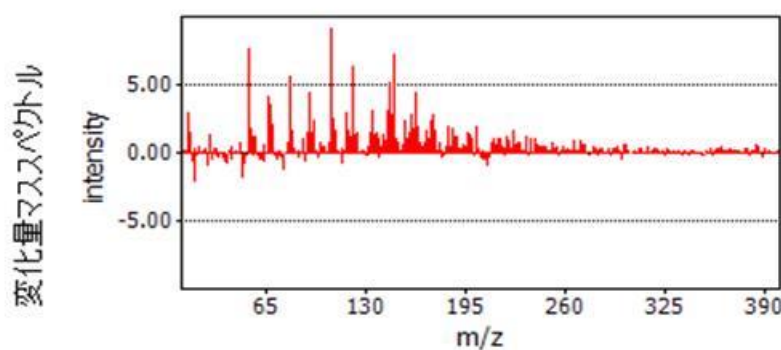


図 9 対 PS の残差解析結果

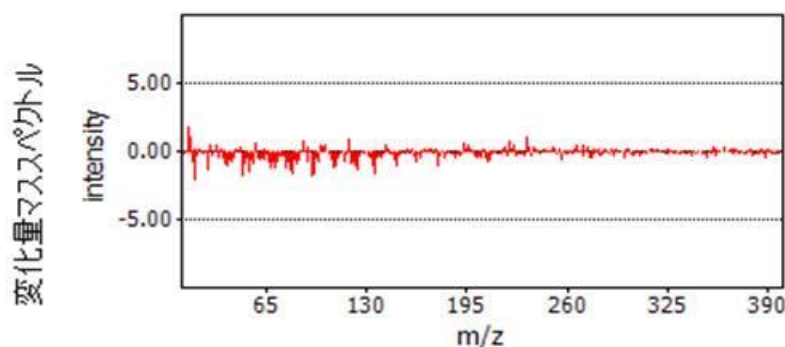


図 10 対 PS+SB の残差解析結果

次に、ポリプロピレン (PP) とエチレン/ポリプロピレン共重合体 (E/P) の混合試料への適用例を紹介する。E/P 量を 29.8 %、9.6 %、5.6 %と変えた 3 種の試料を用意し、それぞれの熱分解発生ガスのマススペクトルを得た (図 10)。3 つのマススペクトルについて、見た目では違いを見いだすことはできず、ほぼ同じスペクトルに見える。しかしながら、多変量解析の 1 つである DCR 法 (改重回帰分析) を適用すると、それぞれの混合比を 31.1 %、13.0 %、4.0 %と算出した。これには検量線等を用いていないため、調整値にほぼ一致したと見なせる。

ーまとめー

フラグメントレスイオン化法の特徴であるマトリックスの影響を受けにくいことは、多変量解析の適用を容易にし、かつ解析結果の確度が向上する。これは IA 法にも PI 法にも共通するメリットである。

ただし、IA 法と PI 法の使い分けは試料によって必要となる場合がある。相対的なデメリットとしては、IA 法は感度が低い、PI 法ではイオン化できないものがあることが挙げられる。しかしながら、未知試料の評価にも強力なツールとなり、さらなる応用拡大が期待される。

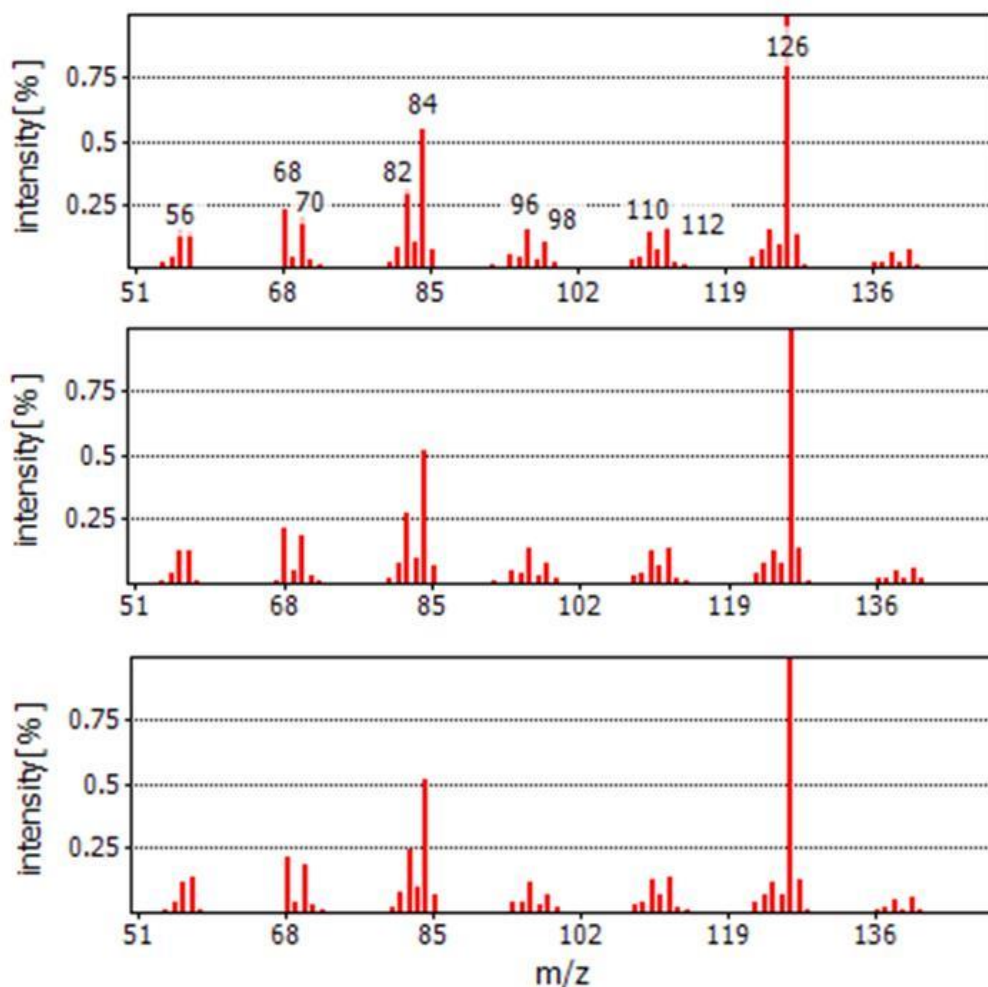


図 10 ポリプロピレン+エチレン／ポリプロピレン混合試料の測定結果

文献

- 1) ICTAC “For Better Thermal Analysis and Calorimetry”, 3rd edition (1991).
- 2) JIS K-0129.
- 3) 例えば、津越敬寿：“発生気体分析による焼成反応解析評価技術”，セラミックス，**37**，81(2002).
- 4) T. Tsugoshi, et.al., Anal. Chem., **78(7)**, 2366-2369 (2006).
- 5) T. Tsugoshi, et.al., J. Therm. Anal. Calorim, **80(3)**, 787-789 (2005).
- 6) T. Tsugoshi, et.al., Talanta, **70(1)**, 186-189 (2006).
- 7) T. Tsugoshi, et.al., J. Therm. Anal. Calorim, **64(3)**, 1127-1132 (2001).
- 8) 三島有二，津越敬寿[®]ら，分析化学，**60(5)**，409-418 (2011).