

昇温および瞬間加熱法を用いたプラスチック のアンビエント質量分析

島田 治男, 西口 隆夫, 山下 藍

1 はじめに

プラスチック素材は、その軽量性、耐久性、加工の容易さから、現代社会において不可欠な材料となっている。それらの素材は多種多様であり、用途に応じた強度や柔軟性などの機能が要求され、その機能に影響する添加剤も目的に応じて多種存在する。また、それらの劣化などの品質の変化も迅速に把握する必要がある。それに加えて、近年では使用済みプラスチックの廃棄およびリサイクルが、環境保護の観点から大きな課題となっており、その解決のためには組成を把握するための科学的なアプローチが求められている。

質量分析 (MS) は、試料をイオン化し、質量電荷比 (m/z) を測定することで分子量や化学組成に関する情報を得る技術である。さまざまなイオン源や検出手法が開発され、高分子分析にも応用されている。

例えば Py-GC/MS (熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析) は、高分子を熱分解して生成される成分を分析し、構成単位 (モノマー) および低分子量オリゴマーを解析するのに用いられている。また、MALDI-TOF MS (マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析) は、ソフトイオン化により高分子の分子量分布を測定することが可能である。

一方、アンビエントイオン化質量分析は、分析対象を雰囲気下で直接イオン化し、そのまま質量分析を行う。この手法で用いるイオン源は、LC/MS などの質量分析計に接続できるため、汎用性が高い。プラスチック分析では、試料を加熱し、添加剤や主鎖の熱分解生成物をリアルタイムで測定する。熱分解に伴い多様な酸化物が生成され、オリゴマーの組成が複雑化することがあるが、その場合は、高分解能 MS を用いることで、整数質量数のみでは識別が困難な分子種を判別することができる。熱分解物を測定する点では Py-GC/MS と類似するが、雰囲気下での加熱法のバリエーションが異なり、場合によっては分子量 1000 以上のオリゴマーも検出できる。さらに高分解能 MS を用いることで、より詳細な解析が可能となる

など、異なる点が多い。アンビエントイオン化法としては、これまでに、DART (Direct Analysis in Real Time), DESI (Desorption Electrospray Ionization), PESI (Probe Electrospray Ionization), コロナ放電イオン化法など、いくつかのソフトイオン手法が報告されている¹⁾。この中で、コロナ放電イオン化法は、雰囲気 (気相) 中の成分をイオン化する手法であり、近接コロナ放電イオン化法、交流コロナ放電イオン化法など、近年も技術開発が活発に行われている²⁻⁵⁾。本稿では、コロナ放電イオン化法に焦点を当て、その課題と対応策について論じるとともに、最新技術を取り入れた装置の機構および測定データについても紹介する。

2 アンビエントイオン化の課題とイオン源

アンビエントイオン化質量分析法では試料をそのまま分析することが多く、溶媒で溶解する工程を必要としない。このため、希釈による濃度低下が起らず、試料調製による変質やコンタミネーションなどのリスクが少ない。また試料に加熱などのストレスを与えたときに変化する様子をリアルタイムに測定できるなどの利点が多い。ただし課題もある。

課題 1: 検出の安定性

アンビエントイオン化質量分析では、オープンな雰囲気の中でイオン化が行われるため、成分が大気へ拡散するなどのロスが大きく、ベースラインが不安定となる傾向がみられる。

課題 2: 脱離の課題

アンビエントイオン化の多くは気相中でイオン化が起こるため、分析対象物は試料表面から気相に放出される必要がある。プラスチックは高分子成分から成り、加熱しても気化せず脱離もしないが、250 °C 以上では熱分解による生成物が気相に放出される。得られるマススペクトルにはポリマーの繰り返し単位が反映され、材質ごとに特徴的なパターンを示す。これを解析することで元の構造が推定される。一般的な加熱手段としては DART で使用されている熱ガス照射があるが、試料にかかる熱の範囲や位置の特

定は困難であり、再現性の高い分析は容易ではない。

3 課題の解決に向けた製品開発

アンビエントイオン化質量分析は、上記のような課題があるが、その中でも大気圧コロナ放電イオン化法は特殊なガスを使用しないため、扱いやすい手法である⁵⁾。ChemZo® イオン源は、このような中で種々の課題に対応するために開発されたコロナ放電イオン源である(図1)。ChemZo® イオン源は、放電針を質量分析計のinlet付近に配置し、閉鎖空間内でイオン化を行うことで安定した測定を実現する。イオン化部と脱離部が独立した構造を持つことから様々な脱離デバイスの装着が可能となり、多様な脱離法に対応できる。現在のコロナ放電イオン化法の課題とそれらに対応する技術に関して、表1にまとめた。これらの手法について、特徴を以下に解説する。

3-1 検出の安定性

(a) 近接コロナ放電イオン化法

従来の近接コロナ放電イオン化法では、放電に使用する電極針先端をMS検出器のinlet側から1.5 mmの位置に配置する³⁾。これによりイオン化された成分が二次的なイオン反応が起こらないまま無駄なくMS側に吸い込まれる機構である。これを応用した製品が「ChemZo® イオン源」(バイオクロマト社製)である。ChemZo® イオン源では、針先端とinletの距離が設計上9 mmと従来法と比べて遠いが、ドレイン機構によりinlet側に向けて8 L/min気流が発生しているため、inletまでの到達時間が53 μsec と短く、二次的な反応が起こりにくい。また、イオン化はMS検出器の直前に作られた閉鎖的な空間で行われるため、信号は安定し、雰囲気の状態に影響されない測定が可能となった。

(b) 交流近接コロナ放電イオン化法

この方法は上記の近接コロナ放電イオン化法に加えて電源部分を直流から交流に切り替えて放電を行う方法である^{2),5)}。電極針の先端で高速に陰陽極が入れ替わるため、針先端の摩耗が軽減され劣化が少なく、汚れの付着も抑えられる。アーク放電へ移行しにくいいため安定的な放電が実現される。アンビエントイオン化質量分析では、試料を直接測定することが多く、イオン源およびその周辺の汚れが影響して感度が低下するが、本技術により長時間にわたって安定した測定が可能となった。また、正イオンと負イオンが交互に発生するため、高圧電源の極性を切り替える手間も省かれる。

3-2 脱離の課題

(c) 昇温熱脱離法

昇温熱脱離法は、試料を加熱して分析対象物を気相へ移行させる手法で、温度をモニタリングしながら一定速度で昇温する(図2)。測定には通常20~100 μg の試料を使用し、室温から毎分100 $^{\circ}\text{C}$ の速度で600 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温する。プラスチック分析では、200 $^{\circ}\text{C}$ 付近で添加剤の脱離が観察され、250 $^{\circ}\text{C}$ 付近からは主鎖の熱分解生成物が検出されることが多い(材質により分解温度は異なる)。これらを解析することにより、添加剤や主鎖の構造に関する情報が得られる。熱分解の開始直後に特徴的なフラグメントが観察される傾向があり、さらに昇温を続けると生成物の組成が複雑化し、解析が難しくなる。微量の添加剤を検出するには試料量を数mgに増やすと良い。その際は、昇温を例えば250 $^{\circ}\text{C}$ までに制限することで装置の汚染が抑えられる。

ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)、ナイロン6(PA6)を対象にした実験例を以下に示す。

方法 PP、PE、PA6について、それぞれ30~60 μg をとり、サンプルカップに入れて昇温熱脱離デバイスにセットし、室温から毎分100 $^{\circ}\text{C}$ で600 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温した。イオン化にはChemZo® イオン源を用い、検出に四重極飛行時間型質量分析計(QTOF MS, COMPACT, Bruker製)を用いた。

結果 PPでは主鎖のプロピレン骨格由来の m/z 42おきの信号がみられた(図3a)。また、 m/z 311.2936は、その質量数から分子式($\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$)が求められた。これは不飽和度が2で酸素が2つ付加した酸化体であることから(理論値 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 311.2945)、加熱によって酸化が起こったものと示唆された。この構造を含み複数のプロピレン単位(C_3H_6)が繋がった成分群が観察された(9個の繋がりで確認された)。次いでPEでは m/z 14おきに連続する信号がみられた(図3b)。 m/z 283.2636は、分子式($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$)であることから、不飽和度が2で酸素が2つ付加した酸化体であることが分かった(理論値 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 283.2631)、この構造を含み複数のメチレン単位(CH_2)が繋がった成分が観察された(28個の繋がりで確認された)。PA6では、その単位($-\text{[C}_6\text{H}_{11}\text{NO}]_n-$ 、 m/z 113おきの信号)が観察された。 m/z 114.0910は、分子式($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ 、理論値 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 114.0913)であることがわかり、末端構造由来の成分であることが示唆された(図3c)。

このように、昇温熱脱離法によって熱分解生成物をリアルタイムに観察することができた。解析においては、熱分解が生じた直後のマススペクトルが最も適している場合が多いため、まずは熱分解温度を正確に把握することが重要である。また、この手法で

は、試料の採取量が確認できること、および熱の履歴が追えることで、複数の試料間の比較が可能である。

(d) フィラメント型熱脱離法

この手法で使用されるデバイスは、棒状の持ち手の先端に直径 3 mm のセラミックチューブが配置され、その先端にコイル状に成形した直径 0.26 mm のニクロム線が取り付けられている（図 4）。ヘッド部（フィラメント状コイルとセラミックチューブを含む）は、長さ 30～40 mm で、1.5 mL のバイアル瓶などの小型容器に挿入しやすく、容易なサンプリングが可能である。プラスチックなどの固形試料を分析する際は、予めフィラメントに電流を流して加熱しておき、それを試料表面に接触させることで、熱分解と脱離を同時に誘発する。昇温熱脱離法が熱の履歴が追えるのに対して、本手法はとにかく簡便であることに特化した手法である。例えば分析試料の数が多く迅速性を重視するような分析や装置のキャリブレーションにも使用される。実験例を以下に示す。

方法 PP, PE, PA6 について、それぞれにペン型ヒーターのフィラメント部を接触させ、各材質の熱分解および脱離を行った。フィラメント部のニクロム線には 0.5 A の電流を流し（約 340 °C）、イオン化には ChemZo® イオン源を使用した。検出には QTOF MS を用いた。

結果 本方法は採取量が特定できないため、各マススペクトルの信号強度に再現性はないが、各 m/z 値のピーク強度比には再現性があり、PP, PE, PA6 いずれも昇温熱脱離法と同様のスペクトルパターンが得られた（図 5）。特に、PP と PE は昇温加熱法において 400 °C を超えるとスペクトルパターンが複雑になり主鎖の判別が難しくなるが、本フィラメント型熱脱離法の実験ではフィラメント部の温度を制御することで、昇温加熱法における 250～300 °C 付近と同様の結果が得られ、それぞれの主鎖を判別できるオリゴマーが検出された。さらに、PA6 についても特有のオリゴマー構造が確認された。本手法は、迅速かつ簡便に材質を確認できる点が特長である。

(e) ピンポイント瞬間熱脱離法

ピンポイント瞬間熱脱離法は、針を加熱して試料と接触させることによって局所的に加熱を行う手法である（図 6a）。今回使用した針は、太さ（線径）0.76 mm、長さ 27 mm のステンレス製ピンである。この針は、セラミックチューブの周りにニクロム線（直径 0.26 mm）がらせん状に巻かれたものに差し込まれている。針は固定されておらず、上部の針頭部

によって支えられ、落下を防止している。これにより、試料と接触した際に針先端が試料に刺さることを防ぎ、針先が過剰に潜り込むことを防止する機構となっている（非固定針機構、図 6a）。接触時間は 1000 msec までコントロールできる。低分子を対象にした分析では 50 msec 程度で十分な結果が得られるが、プラスチックは熱分解が必要であるため、100～500 msec の条件が用いられる。加熱条件は接触時間とコイルの電流値（針先端の温度）で設定できる。適切な条件は材質や形状によって異なる。本手法の実験例を以下に示す。

方法 PP, PE, PA6 について、それぞれにピンポイント瞬間熱脱離デバイスの試料台に載せて測定を行った。本デバイスには試料の高さを調節するためのステージが付けられている。高さ調節は精度が 1 mm 以内であれば、非固定針機構により、過剰に加熱されることなく測定が進行できる。それぞれの試料について、接触時間を 200 msec 電流値を 1.5 A（300 °C）で瞬間的に接触させた。針先端の温度は非接触エリア温度計（OPTIX Xi 80、オプティックス・エフエー株式会社）を使用し、針を予め黒体スプレーでコートしたものをを用いて測定した（図 6b）。イオン化には ChemZo® イオン源を使用し、検出には QTOF MS を用いた。

結果 本方法は採取量が特定できないが、針の接触時間と温度を一定にすることで、再現性良く測定できる。PP, PE, PA6 いずれも昇温熱脱離法と同様のスペクトルパターンが得られた（図 7）。ただし、PP や PE の結果では、それぞれ m/z 309.3140 ($C_{21}H_{40}O$, 理論値 $[M+H]^+$ 309.3152) や m/z 281.2837 ($C_{19}H_{36}O$, 理論値 $[M+H]^+$ 281.2839) が優位な信号として観察された。これらは不飽和度が 2 で酸素が 1 つ付加した酸化体であることから、分析時の酸化反応が抑えられていることが分かった。昇温熱脱離法では徐々に熱が加わることで、主鎖の解列と同時に二次的な酸化反応も起こる。このため、スペクトルは複雑になる傾向があるが、瞬間熱脱離法では、接触時間が短いため、二次的な反応が完全ではないが制限されることがわかった。また、本手法では局所での分析が可能になるため、プラスチック上に付着した異物等の分析にも応用が可能である。

4 ピンポイント瞬間熱脱離法の応用事例

4-1 積層フィルムの材質確認への応用

積層フィルムは、異なる材質のフィルムが複数重なってできた多層フィルム構造をもつ構造体である。

このような積層フィルムを質量分析で成分分析を行う際は、各層を剥がして一層分に分離する必要がある。煩雑な作業となる。本実験ではピンポイント瞬間熱脱離システムを用いて、層構造を持つ樹脂フィルムを剥離することなく分析することを試みた。

方法 試料は3層フィルム（PET-Silicone-PET、厚さ0.2 mm）を用意し、その表面を、図 8a に示すように薄く斜めに切断して断面を表面に出した（試料提供：国立研究開発法人産業技術総合研究所）。そこに針先端を1 mm ずつ移動しながら瞬間的に接触させることを繰り返して、合計11カ所を測定した。針は1.9 A（400 °C）で加熱し、100 msec の接触時間で測定を行った。イオン化には ChemZo® イオン源を使用し、検出には QTOF MS を用いた。

結果 図 8b に針を接触させた際のマススペクトルを示した。PET および Silicone のマススペクトルの中で特徴的なイオン m/z 193 および m/z 355 をそれぞれ選択した。これらの抽出クロマトグラムを図 8c に示した。接触点のポリマー成分が観察され、断面となって表層に現れたそれぞれの材質が検出された。このように試料形状を工夫することで、厚さ0.2 mm の微小範囲の情報を取得することができた。

4-2 イメージングへの応用

成分の分布情報はプラスチック分析でもニーズが高い。劣化の箇所の特特定や、異物分析にも分析対象の位置情報が重要である。ピンポイント瞬間熱脱離法では、加熱針が試料表面に接触した位置を中心に半径0.2~0.5 mm 程度の周辺領域が加熱されて成分が脱離する。この手法をプラスチックの分析に応用し、材質の異なるプラスチック主鎖の位置情報を取得した。

方法 修正テープ（COLLECTION TAPE 5 mm、プラスチック株式会社）を分解して中の歯車を取り出し表面を平面になるように切断し測定に用いた（図 9a）。この部分をピンポイント瞬間熱脱離デバイスのサンプルステージ上に固定して、横列を0.5 mm 間隔で移動しながら30 mm 測定を行い、一列の測定が終了した後に、縦に0.5 mm 移動し、同様に0.5 mm 間隔で移動しながら行った。これを繰り返し横60列、縦27行、合計1620カ所の測定を行った。針は1.9 A（400 °C）で加熱し、100 msec の接触時間で測定を行った。イオン化には ChemZo® イオン源を使用し、検出には QTOF MS を用いた。

結果 各材質に特徴的なイオン（ m/z ）を選出し（図

9b）、それぞれのイオンで抽出クロマトグラムを作成し、検出された時間を位置情報に変換してマッピングを行った。結果を図 9c に示した。本実験は手動で測定を行ったため、測定時間と位置情報を完全に一致させることはできなかった。このため、一部にゆがんだ部分があるが、ほぼ材質を反映したイメージ画像が得られた。本実験により、数 cm を視野とするマッピングが可能となった。今後は正確に高さ（ z 軸）を自動調節しながら xy 軸を自動的に移動するステージを搭載する予定である。

5 おわりに

アンビエントイオン化質量分析について、特にコロナ放電イオン化法を用いた脱離デバイスを中心に、3種の脱離デバイスについて、それぞれの機構と得られるデータの特徴について解説した。ChemZo® イオン源では、イオン化室が脱離部から隔離されているため、目的に応じて様々な脱離デバイスを使用することが出来る。ユーザーがそれぞれの目的に適したデバイスを作成することも可能である。本イオン源を中心とした脱離デバイスの開発は、今後も多くの分析ニーズに対応できるよう改良を加える予定である。また、高分子の分解生成物のマススペクトルパターンは、その構成単位である繰り返し構造が反映されるため、KMD 解析などの解析手段が有効に使用されている⁶⁾。解析手段も研究が進んでいるが、本稿では熱脱離デバイスに焦点を当てて紹介した。

現在、新たな脱離デバイスの開発や測定の自動化が進められており、測定手法のさらなる発展が期待される。

参考文献

- 1) C. Wesdemiotis, K. N Williams-Pavliantou, A. R Keating, A. S McGee, C. Bochenek: *Mass Spectrom. Rev.*, **43**, 427 (2022).
- 2) D. Usmanov, S. Ninomiya, L. C. Chen, K. Hiraoka: *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **27**, 2760 (2013)
- 3) D. T. Usmanov, S. Ninomiya, L. C. Chen, S. Saha, M. K. Mandal, Y. Sakai, R. Takaishi, A. Habib, K. Hiraoka, K. Yoshimura, S. Takeda, H. Wada, H. Nonami: *Mass Spectrom. (Tokyo)*, **6**, S0059 (2017)
- 4) K. Hiraoka, H. Shimada, K. Kinoshita, S. Rankin-Turner, S. Ninomiya: *Anal. Biochem.*, **676**, 115249 (2023)
- 5) K. Hiraoka: *J. Mass Spectrom. Sci. Jpn.*, **65**, 107 (2017)
- 6) 中村清香, 山根祥吾, 佐藤貴弥, 木下一真, 佐藤浩昭: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **70**, 45 (2021)