

イオン付着質量分析法（IAMS）による環境汚染物質の分析 キャノンアネルバテクニクス ○塩川善郎、丸山はる美、和田愛子

Analysis of environmental pollutants by Ion Attachment Mass Spectrometry (IAMS)

, by Yoshiro SHIOKAWA, Aiko WADA, Harumi MARUYAMA (Canon ANELVA Technix Corporation)

1. はじめに

有機系混合物の質量分析としては、GC (LC) によって成分を分離した後の単離成分に対して質量分析を行ない、それぞれのフラグメントパターンから定性・定量を行なうのが標準的となっている。しかし、GCでの分離および前処理のための時間・手間が長大であり、試料によってはこれらの過程での精度低下が発生する。そこで発生ガス分析 (EGA) のようにGC無しの直接測定も試みられているが、各成分のフラグメントパターンの重なり合いが致命的となる。

2. イオン付着質量分析法

イオン付着質量分析法 (Ion Attachment Mass Spectrometry: IAMS) では、気相分子に金属イオンが付着してイオン化することにより、フラグメントイオンなしに分子イオンのみが発生する。(図1)

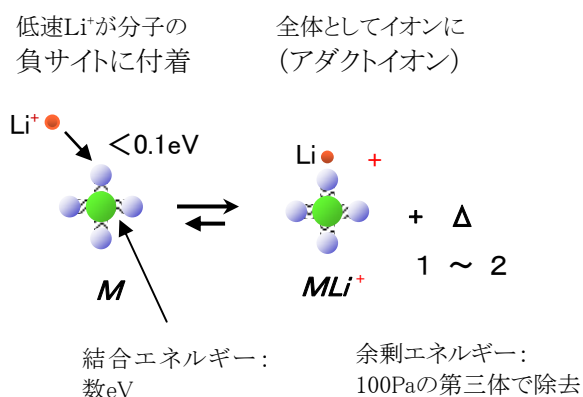


図1 イオン付着の原理図

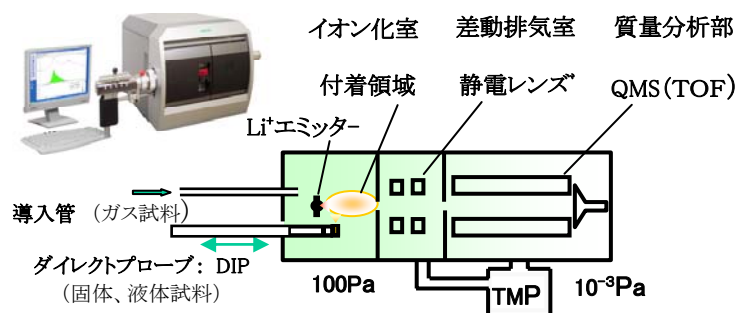


図2 装置の外観・構造

製品化されている装置は四重極型質量分析計を備えた据置き型で、試料導入系はVOCs用だけでなく、固体・液体用としてヒータ加熱による気化方式のダイレクトプローブが用意されている。

(図2)

マススペクトル上にはフラグメントピークは出現せず、分子ピークのみが現れる。たとえ側鎖が異なるだけの同族体であっても、それぞれの分子ピークのみが出現するので、各成分を独立して計測することも出来る。(図3)

そのため、混合物の直接測定では成分数だけの分子ピークが出現し、その分子ピークによって各成分が定性・定量される。極性・非極性分子のいずれも概ね同感度で検出されることも大きな特長となっている。

プラスチック添加剤のような母材含有成分では、母材をそのまま挿入・加熱して成分を気化・抽出する。揮発性試料においては、定量下限 10ppb 以下、相対標準偏差 10% 以下、ダイナミックレンジ 6 桁以上の計測特性となる。しかし、半揮発性試料や母材含有成分では、気化・抽出の状況で特性は大幅に変化する。

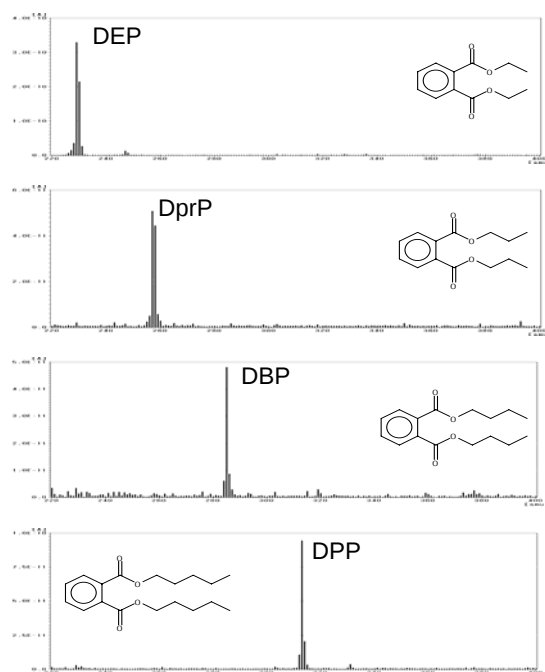


図3 フタル酸エステルのマスピーク

3. 課題と対策

IAMSによる直接測定の課題は、a)フラグメントフリー故に識別能力が不十分、b)全くの前処理なしでは高マトリックス試料では妨害が多いことである。a)には同時測定の電子イオン化(EI)によるフラグメント情報を併用する方法、および飛行時間型質量分析計(TOF)による精密質量を得る方法を、またb)にはIAMS向けに大幅に簡易化した前処置法を現在開発している。

さらに最近ではa)・b)の解決策として、GCやTLCとの結合について検討を進めている。これらでは迅速性などIAMSの特長を損なう点もあるが、分離能力から識別・妨害に関しては効果的であり、また古くから使われているため蓄積データの参照やそれからの発展にも都合がよい。

GC/IAMSではフラグメントフリーにより成分分離が完全である必要はないので、ショートカラムなどで測定時間を短縮することも出来る。また、フラグメントパターンのライブラリーがない特殊な物質であっても分子量から同定を行なうことも出来る。TLC/IAMSでは展開成分の同定だけでなく半定量的な組成比の測定が可能となる。またIAMSでは試料導入も含めて10分程度で測定が完了するのでTLCの迅速性と相性が良い。

4. 応用

4-1 概要

現在までに、a)大気成分(特にホルムアルデヒドなど不安定成分)の時間変化・濃度分布、b)化学合成における反応物・不純物、c)樹脂中の有害添加物(臭素化難燃剤・塩素化パラフィンetc)、d)樹脂・ゴムからの熱分解物、などの測定がある。特に有利となるのは、有機混合試料において物質間の感度差なく測定できるため不安定物質を含め、全成分を迅速に測定できる点である。

最新の応用例詳細を示す。

4-2 プラスチック中臭素系難燃剤

デカブロモジフェニルエーテル(DeBDE)の標準試薬、標準樹脂、および実試料をダイレクトプローブによりイオン化室へ直接導入・加熱し測定した。標準試薬からは定量下限値 $0.1 \mu\text{g}$ 、 $R^2=0.999$ の良好な直線性を示す検量線が得られた。また標準樹脂と実試料からの回収率は90%以上、相対標準偏差20%以下、定量下限値50ppmと良好な定量性を示した。

樹脂種による違いも確認した。試料はポリスチレン(PS)、ABS、変性ポリフェニレンエーテル(m-PPE)、ナイロン6(PA6)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)の5種類である。PSのGC/MS法とIAMS法の定量値比較によると、130から10000ppmの2桁の濃度範囲で相関係数0.99という良好な相関性を示した。また

ABS、m-PPE、PA6、PBTの樹脂においても±20%という良好な抽出効率を示した。これにより樹脂からの強い妨害は見られず、GC/MS法の約100倍の早さである10試料/時間で定性が、4試料/時間で定量測定が可能であることが確認された。

4-3 ポリマー熱分解生成物

PS、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)を凍結粉碎して試料とした。各試料を0.2mg秤量し白金製試料カップに入れ熱均一化のためガラスビーズ約4mgを加えた。加熱は乾燥空気下(40Pa)、32℃/分で450℃まで昇温し、 m/z 20~1000を測定した。

PS、HDPE、LDPE共にEGA/MSと同様な発生ガスのTIC曲線が得られた。また熱分解生成物におけるマススペクトルは、IAMSではフラグメンテーションをおこなわないためEIより単純で簡単に識別可能なマススペクトルが得られた。

4-4 GC/MSの基礎データ

J&W製無極性カラムDB-5を用いたGCを接続し、オクタフルオロナフタレンを測定した。IAによる分子ピーク、EIによるフラグメントピークのスペクトルを再現性よく検出することができた。検出感度としては、SIM測定にて0.1ng(S/N=3)であった。

フラグメントフリーであり、物質により感度に差が少ないことから、対称性の良い低分子(炭素数5以下)を除けばほぼ全ての有機化合物について分子ピークによる試料組成をよく反映した結果が見込まれる。さらに、GC/EIの大量の既知データと併せて利用することで、未知化合物の同定に有効と思われる。

5. まとめ

イオン付着質量分析法(Ion Attachment Mass Spectrometry: IAMS)ではフラグメントイオンなしに分子イオンのみが発生するので、混合物の直接測定では成分数に対応する分子ピークによって簡単に定性・定量される。なお、極性・非極性分子のいずれも概ね同感度となる。

大気成分の時間変化・濃度分布、化学合成における反応物・不純物、樹脂中の有害添加物、樹脂・ゴムからの熱分解物などの測定例がある。特に、有機混合試料において物質間の感度差なく測定できるため、不安定物質を含めて全成分を迅速に測定できる点が有利となっている。

【文献】

- [1] 塩川他 分析化学、53、475-489 (2004)
- [2] 塩川他 真空、50、234-240 (2007)
- [3] <http://www.anelvatx.jp/iams>