

# 最近の有機分析技術—質量分析技術—

# B

質量分析技術は有機化合物の定性分析、定量分析、構造解析および分子量測定を行ううえで重要な分析手法の一つである。その分析対象は大気、排水などの環境試料、医薬関連試料、生体試料、石油関連材料、および高分子材料など広い範囲にわたっている。

本稿では、質量分析計(MS)の原理について説明したのち、有機化合物の定性分析、微量成分の定量分析および分子量測定について紹介する。

## 質量分析計(MS)の構造と原理

## B - 1

MSには4重極型、イオントラップ型、飛行時間型、および磁場型などがある。とくに、磁場型は高分解能測定が可能で、精密分子量の測定やダオキシンの極微量分析に使用されている。

ここでは、現在最も多く使用されている磁場型のMSの構造と測定原理について簡単に説明する<sup>1)</sup>。MSの概略図を第1図に示す。

MSは、試料導入部、イオン化部、質量分離部(電場分析部と磁場分析部)およびイオン検出部からなっている。試料は真空のイオン化室に導入され、いろいろな方法でイオン化される。

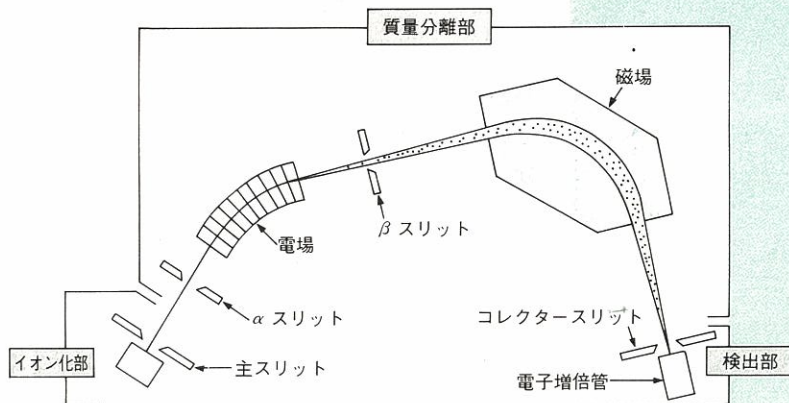
生成イオンには、分子がそのままイオンになった分子イオンと、分子構造にしたがって開裂してできた開裂イオンとがある。これらのイオンは強い電場で加速され、主スリットから質量分離部に導入される。質量分離部の電場では、広がり少ないイオンビームにされる。加速されたイオンは強い磁場を通過するとき、磁場の影響を受けて進行方向および磁場方向と直角に受ける力とイオンの遠心力が釣り合う次式で示される半径 $r$ で進行方向を曲げられる。

$$\frac{m}{z} = k \frac{r^2 B^2}{V}$$

ここに、 $B$ は磁場の強さ、 $V$ は加速電圧、 $m$ は質量数、 $z$ は荷電数、 $k$ は係数である。磁場の半径は一定であるので、磁場の強さで定まる特定のイオンのみがコレクタースリットを通過して検出部

に導入される。ここで、電子増倍管で増幅され、イオン量に比例した電流に変換され、記録される。磁場の強さを連続的に変化させることにより、質量数の異なるイオンが連続的に検出部に導入され、多くのイオン(分子イオンと開裂イオン)からなるマススペクトルが得られる。分子イオンには分子量情報が、また開裂イオンには分子構造の情報が含まれているので、得られたマススペクトルを解析することにより有機化合物の定性分析、定量分析、構造解析および分子量測定ができる。大部分のイオンの電荷は1価であるので、 $m/z$ は質量とみなせる。

1)小川雅彌ら監修：機器分析の手引き(1)，(1986)，化学同人，p.64



第1図 質量分析計の概略図

## 分析例

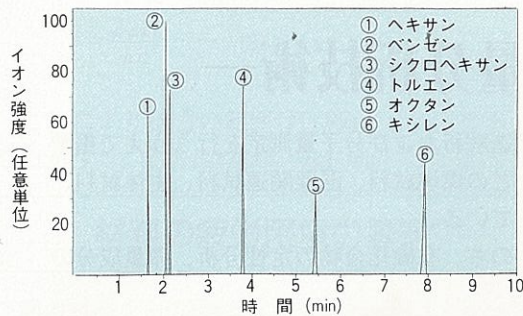
## B - 2

### 塗料溶剤中の成分の定性分析

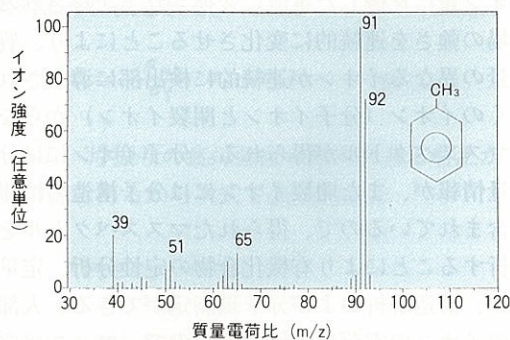
塗料溶剤は一般に複数の成分が混じった混合溶剤である。このような溶剤中の成分を同定(定性分析)する場合には、分離能にすぐれたガスクロマトグラフ(GC)をMSに連結させたガスクロマトグラフ質量分析法(GC-MS法)が最もよ

く用いられる。試料中の各成分は、GCのカラムを通過する間に分離され、そのあとMSのイオン化部でイオン化され、それぞれの成分のマススペクトルが連続して測定される。

GC-MSにより測定した塗料溶剤のトータルイオンクロマトグラムを第2図に示す。個々のピークが塗料溶剤中の成分に対応することから、この試料には6種類の成分が含まれていることが



第2図 GC-MSによる塗料溶剤のトータルイオンクロマトグラム



第3図 塗料溶剤の④成分のマススペクトル

わかる。マススペクトルを解析することにより、それぞれの成分を同定する。一例として、④の成分のマススペクトルを第3図に示す。

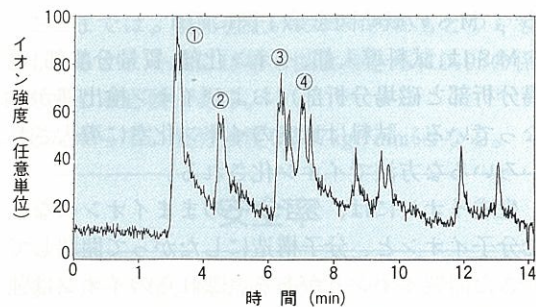
このマススペクトルの最も大きい  $m/z$  のイオンから、分子量が92であることが知られる。また、もとの分子からHが一つはずれた  $m/z$  91の開裂イオン、ベンゼン誘導体に特有の  $m/z$  65の  $C_5H_5$ 開裂イオンなどから、本成分はベンゼン環にメチル基が1個結合したトルエンと同定された。以下、同様に各成分のマススペクトルを解析することにより、ヘキサン、ベンゼン、シクロヘキサン、およびオクタンが含まれることがわかった。

## 植物油成分の定性分析

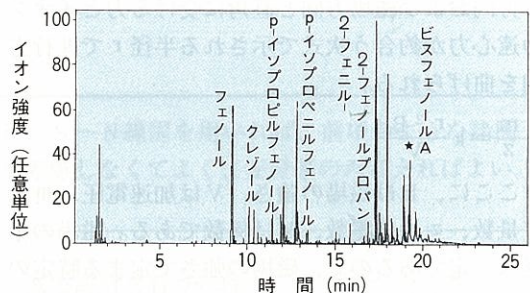
油脂、りん脂質、ペプチド、糖および多環芳香族化合物などのような難揮発性化合物や、加熱することにより分解しやすい不安定な化合物でGC-MSによる分析ができない場合には、直接試料導入するか、液体クロマトグラフ(LC)で分離してMSに導入する液体クロマトグラフ質量分析法(LC-MS法)が用いられる。以下に、LC-MSにより植物油成分を同定した結果を示す。

植物油の主成分は、グリセロールに脂肪酸が3個結合したトリグリセライドである。どのようなトリグリセライドが含まれているのかを調べるためにLC-MSにより測定した植物油のトータルイオンクロマトグラムを第4図に示す。

各成分のマススペクトルを解析することにより、トリグリセライドの構成脂肪酸を同定した。クロマトグラム上の①の成分は、脂肪酸としてリノレン酸3分子がグリセロールに結合したトリグリセライドであることがわかった。同様に、②の成分はリノレン酸2分子とリノール酸1分子が、③の成分はリノレン酸1分子とリノール酸2分子が、④の成分はリノレン酸2分子とオレイン酸1分子がグリセロールに結合したトリグリセライドであることがわかった。



第4図 LC-MSによる植物油のトータルイオンクロマトグラム



第5図 エポキシ樹脂熱分解生成物のトータルイオンクロマトグラム

## 高分子材料の原料調査

MSに直接導入したり、GC-MSおよびLC-MSで分析できない試料、例えば高分子材料などの分析には、熱分解装置とGC-MSを組合せた熱分解GC-MS法が用いられる。この方法で

は、熱分解装置により高分子材料を急速加熱（約600℃）して熱分解し、熱分解生成物をGC-M Sで同定することにより、高分子材料の原料や添加剤を推定することができる。以下にエポキシ樹脂に使用されている原料を調べた結果を示す。

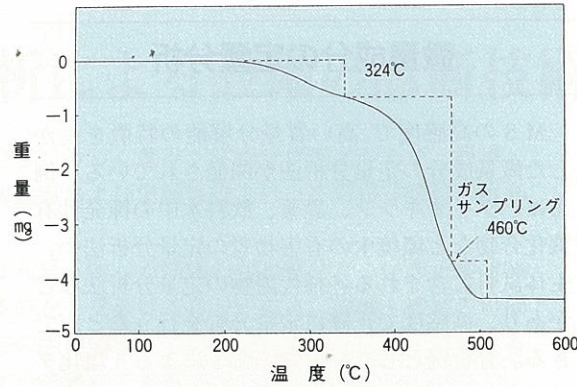
エポキシ樹脂の熱分解生成物のトータルイオンクロマトグラムを第5図に示す。この熱分解生成物のマススペクトルを解析することにより、フェノール、クレゾール、p-イソプロピルフェノール、p-イソプロペニルフェノール、2-フェニル-2-フェノールプロパンおよびビスフェノールA（★印）が同定された。これらのうちビスフェノールA以外は、その熱分解物と考えられることから、このエポキシ樹脂の原料はビスフェノールAと判断された。

## 材料の熱分解挙動の調査

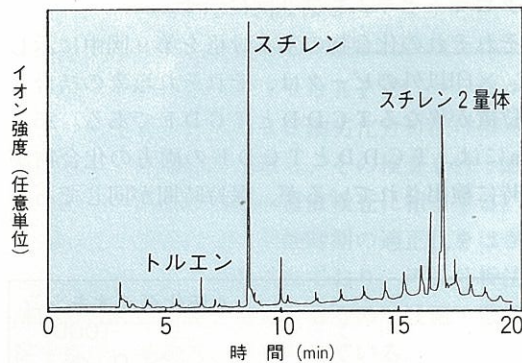
材料を加熱したときの熱分解挙動や脱ガス挙動を調べる方法に、熱分析法（TA）とGC-M Sを組合せた熱分析質量分析計（TA-M S法）がある。この方法は、試料を一定の割合で昇温加熱したときの発生化合物を同定するものであり、2種類の分析法がある。

一つは特定の温度範囲で発生する化合物をガスサンプラーで捕集し、熱分析終了後、加熱気化させてGC-M Sに導入する方法（トラップGC-M S法）で、特定の温度範囲で発生する化合物の同定ができる。もう一つは、発生化合物を直接M Sに導入する方法（ダイレクトM S法）で、特定の化合物の発生状況（発生温度と発生量）を知ることができる。得られた情報を解析することにより、材料の熱分解挙動や脱ガス挙動を調べることができる。以下に、金属粉末中の有機成形助剤の熱分解挙動を調べた結果を示す。

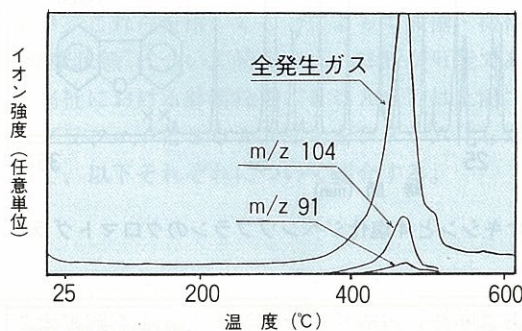
金属粉末の射出成形では、成形体から有機成形助剤を熱処理により除去する脱脂工程が重要である。そこで、最適な脱脂条件を決定するためにTA-M Sを用いて有機成形助剤の熱分解挙動を調べた。まず、どのような化合物が発生するかをトラップGC-M S法により調べた結果を示す。第6図<sup>2)</sup>に有機成形助剤を含む金属粉末の熱分析結果を示す。240～500℃にかけて3段階の重量減少がみられる。すなわち、この温度範囲で有機成形助剤が分解していると推定できる。そこで、460℃で発生する化合物をガスサンプラーで捕集し、GC-M S法でそれらを同定した（第7図<sup>2)</sup>）。発生した化合物に対応する各ピークのマスペクトルを解析することにより、トルエン、スチレンおよびスチレン2量体などが同定できた。



第6図 金属粉末中の有機成形助剤の熱分析結果



第7図 有機成形助剤から460℃で発生するガスの分析結果



第8図 有機成形助剤からのトルエンとスチレンの発生状況

次に、上記で同定されたトルエンとスチレンの発生状況をダイレクトM S法により調べた結果を第8図<sup>2)</sup>に示す。m/z 91と104のトルエンとスチレンが370℃付近から発生し、460℃付近でその発生量が最大になることがわかる。このように両分析結果から有機成形助剤の熱分解挙動を知ることができ、最適な脱脂条件の検討に役立てることができる。

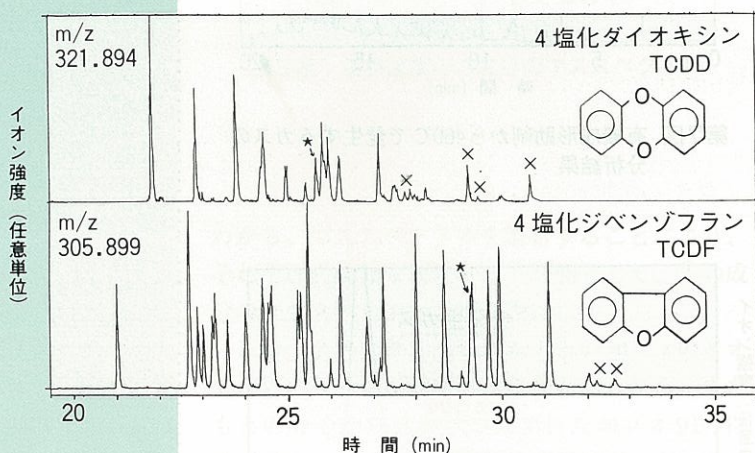
2) 千田哲也：熱測定討論会要旨集，熱測定学会，(1993)，p. 170

## 微量成分の定量分析\*

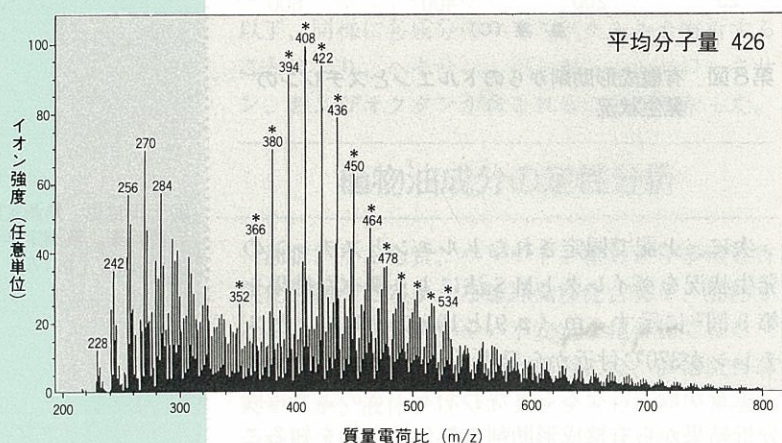
MSの高感度で、高い質量分解能の特徴を生かした微量成分の定量分析法が開発されている。例えば、ダイオキシン、農薬、飲料水中の揮発性有機化合物など環境中の有害物質の定量分析法や、生体試料に含まれる各種代謝物の定量分析法などがあり、高感度で正確に定量分析を行うことができる。分析例として、GC-MSによる4塩化ダイオキシン(TCDD)と4塩化ジベンゾフラン(TCDF)の定量分析の結果を示す。

高分解能選択イオン検出法によるTCDDとTCDFの分子イオン( $m/z$  321.894と305.899)のクロマトグラムを第9図に示す。

それぞれの化合物の基本骨格を第9図中に示した。×印以外のピークは、それぞれ塩素の結合した位置が異なるTCDDとTCDFである。25.5 minには、TCDDとTCDFの両方の化合物が同時に検出されているが、保持時間が同じである



第9図 4塩化ダイオキシンと4塩化ジベンゾフランのクロマトグラム



第10図 石油系ピッチの分子量分布

ので通常のガスクロマトグラム上では1本のピークとして現れる。このように化合物の分離性能に優れたキャピラリーカラムを使用しても、TCDDとTCDFのいくつかの異性体は完全に分離されずに同時に検出される。しかし、GC-MSでは $m/z$ を測定することが可能であり、化合物がGCでは完全に分離できなくても、それぞれの $m/z$ が異なれば第9図に示すように $m/z$ の違いにより分離することが可能である。

第9図のピークのうち、★印をつけたピークが毒性の強い2,3,7,8-TCDDと2,3,7,8-TCDFである。これらについて、ピーク面積値から内部標準法によりそれぞれの含有量を求めると、5 pgと80 pg ( $\text{pg}=10^{-12} \text{g}$ )であった。本法によるダイオキシン類の検出下限は0.05 pgである。このように、MSは微量化合物の定量分析に欠かせない分析装置である。

## 分子量分布測定

有機化合物の分子量分布測定には、フィールドデソープション法(FD法)というイオン化法が用いられる。このFD法では開裂イオンが生成せず、分子イオンのみが生成するので、混合物試料の分子量分布を測定することができる。また、測定結果から平均分子量を計算することもできる。以下に、このFD法を用いた石油系ピッチの分子量分布測定の例を示す。

石油系ピッチの分子量分布図を第10図に示す。この結果、平均分子量は426であり、分子量分布は228から350までと352から800程度までの二つに分かれることがわかった。

なお、この分子量分布からどのような化合物が存在するかを推定することもできる。 $m/z$  228は経験的にベンゼン環が4個の芳香族化合物であり、メチレン基( $\text{CH}_2$ )が1個増えると分子量が増えることがわかっている。このことより $m/z$  228から350までは芳香族化合物と推定される。

いっぽう、★印をつけた化合物は14ごとの規則的な分子量の差からメチレン基が含まれていると推定され、その分子量から炭素数25から38の飽和炭化水素類と推定された。

質量分析技術について分析例を挙げて紹介した。これらはほんの一例であり、本技術は広範囲の有機分析に利用されている。また、将来の技術的發展が大いに期待でき、今後ますます利用されていく技術でもある。有機分析を考えると、本稿が何かのご参考になれば幸いである。

[西神事業所 有機分析室 立花茂雄]