

ぶんせき 10

Bunseki 2026

The Japan Society for Analytical Chemistry



日本分析化学会
<https://www.jsac.jp>



ひらめきときらめきで

今日を超える明日を創る

近代から現代に至るまで、

産業の発達を根底から支え続ける貴金属。

これからも新しい領域を拓いていきます。

あなたのチャレンジをサポートします。

募集 | 2026年度 貴金属に関わる研究助成金

貴金属が関係している
テーマであれば応募可能

助成金は奨学寄附金
扱いになります

研究や成果を
拘束することはありません

募集要項

田中貴金属記念財団では、「ひらめきときらめきで、今日を超える明日を創る」を掲げ、研究者の創造性と貴金属の可能性でより良い未来づくりに貢献できる研究・開発テーマを募集します。

応募資格 国内の教育機関あるいは公的研究機関に勤務されている方
募集期間 2026年9月1日(火)～2026年11月30日(月)

研究助成金 総額 2000万円
Umekichi Tanaka Award 1000万円
Ichiro Tanaka Award 300万円
Junichiro Tanaka Award 100万円
HIRAMEKI Award 50万円
KIRAMEKI Award* 50万円

※2026年4月1日時点において37歳以下の方を対象とします(1988年4月2日以降にお生まれの方)

主催者 一般財団法人 田中貴金属記念財団
お問い合わせ先 「貴金属に関わる研究助成金」事務局

E-mail: joseikin@ml.tanaka.co.jp

〒103-0025

東京都中央区日本橋茅場町2-6-6

田中貴金属工業株式会社

新事業開発統括部 企画推進S 内

田中貴金属記念財団

詳細はこちら▶

<https://tanaka-foundation.or.jp>

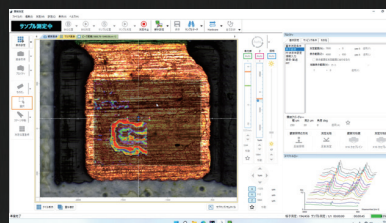


Explore with Confidence

マルチチャンネル赤外顕微鏡 IRT-7X は、圧倒的な観察画質の向上と高速化されたリニアアレイ検出器の高次元デジタル処理により、より高速で高精細な赤外イメージングを実現しました。異物解析や材料研究における“観る・測る・解析する”を次の次元へ導きます。

■ 1 秒間に最大 160 スペクトルの測定とスペクトル・色分け図表示を同時に実行

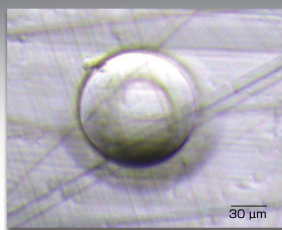
IRT-7X は 16 ch リニアアレイ検出器の各素子にデータ処理回路を備え、測定データを高速に並列処理します。目的成分の分布を測定しながら同時に把握できます。



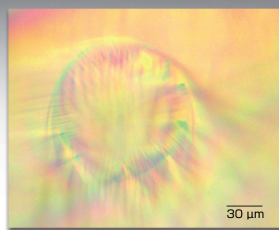
電子基板の電極上の異物測定

■ シリコンオイル中の PMMA 粒子の ATR イメージング

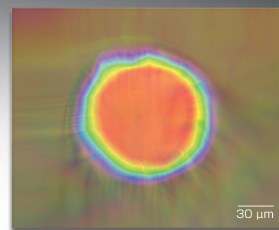
ステージを動かさずに光軸走査する日本分光独自の“スマートマッピング”により、プリズム密着時に試料が観察画像の中央以外に動いても、移動後の部位を測定エリアに指定できます。1 回のプリズム接触でケミカルイメージも取得可能です。



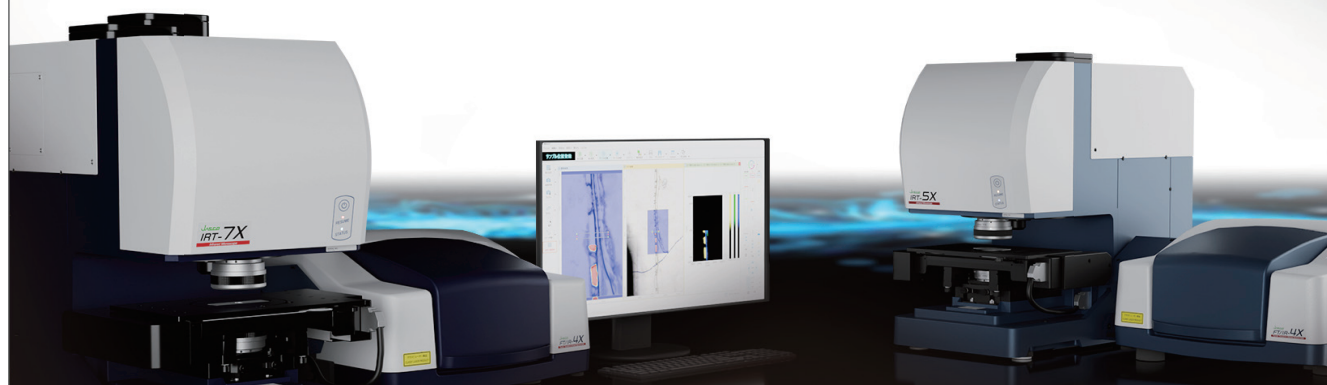
観察画像 (ATR 密着前)



観察画像 (ATR 密着後)



観察画像とケミカルイメージの重ね合わせ
(1718 cm⁻¹ のピーク高さ)



Multichannel Infrared Microscope
マルチチャンネル赤外顕微鏡

IRT-7X

Infrared Microscope
赤外顕微鏡

IRT-5X

光と技術で未来を見つめる

日本分光

日本分光株式会社

〒192-8537 東京都八王子市石川町 2967-5
TEL 042(646)4111 内
FAX 042(646)4120

日本分光の最新情報はこちらから

<https://www.jasco.co.jp>

JASCO

日本分光HP



The Next Industry Standard

ガスクロマトグラフ

Gas Chromatograph

Nexis GC-2060



01 Innovations Crafted Through Generations

時代を越えて受け継がれる革新性

02 Benchmark in Analytical Efficiency

分析効率の新たなスタンダード

03 Versatility Without Limits

限りなく広がる拡張性



Analytical Intelligenceは、島津製作所が提案する分析機器の新しい概念です。システムやソフトウェアが、熟練技術者と同じように操作を行い、状態・結果の良し悪しを自動で判断し、ユーザーへのフィードバックやトラブルの解決を行います。また、分析機器に対する知識や経験の差を補完し、データの信頼性を確保します。



詳しい製品情報はこちら

Photothermal Spectroscopy社

mIRage

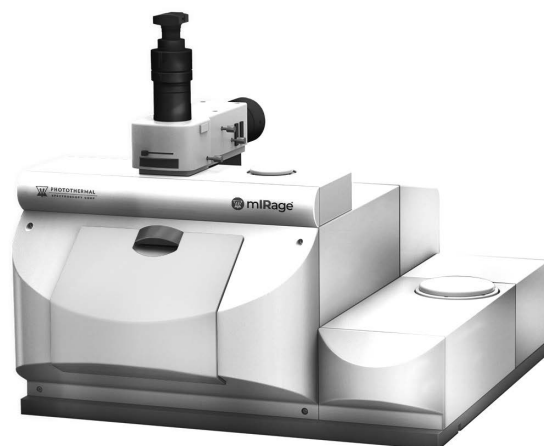


光熱変換赤外顕微分光装置 (O-PTIR)

エス・ティ・ジャパンがお届けします！

O-PTIRは、測定対象試料が赤外光を吸収した時に起きる体積の変化を可視レーザーのプローブ光を用いて、その散乱強変化を赤外スペクトルとして取得する装置です。

O-PTIRでは、従来の顕微FTIRでは測定が困難であった赤外光回折限界を超えた空間分解能 (>500nm) で赤外分析が可能となります。



Jupiter

Solid nebulizer

レーザーアブレーションの
“当たり前”を、もう一段上へ。

fsレーザー、ガルバノ光学系搭載により定量精度を確保したJupiter Solid nebulizer。
新たに機能をアップグレードしました。

新機能

1. 強化された撮像系による高解像度試料観察
2. 片手で試料交換可能な新型スライドセルによる、位置再現性、メンテナンス性の向上
3. スポット径可変 (5~15 μm) *
4. オートローダーによる自動測定 *
5. 新開発2D・3Dソフトウェア (XQuant3D) *
6. 無機有機ハイブリッド分析

*オプション



 **ST.JAPAN INC.**

株式会社 エス・ティ・ジャパン

URL: <https://www.stjapan.co.jp>

東京本社／

〒103-0014 東京都中央区日本橋蛸殻町1-14-10

TEL: 03-3666-2561 FAX: 03-3666-2658

大阪支店／

〒540-6127 大阪府大阪市中央区城見2-1-61 ツイン21 MIDタワー

TEL: 06-6949-8444 FAX: 06-6449-8445



電量滴定方式を採用

塩分濃度の測定を

「簡単」「迅速」「高精度」に

塩分分析計

SAT-600

大型タッチパネル
により
見やすさ・
操作性向上



NEW

測定部も
使いやすさ・
作業性を
向上

簡単に
測定したい

大電解液(専用ビーカー)に
サンプル(試料水)を注入するだけ!

早く結果を
知りたい

1回の測定時間はわずか25秒! ※1

精度よく
測りたい

繰り返し性はCV※2 0.5%以内!

※1 20μLディスペンサにおける1%標準液の測定において

※2 CV(Coefficient of Variation) : 測定データの平均値に対するばらつきの割合を示す統計指標

アプリケーション

「醤油・味噌」の
塩濃度管理

「スポーツ飲料」の
濃度管理

「スナック菓子」の
塩分濃度管理

東亜ディーケーケー株式会社

<https://www.toadkk.co.jp/>

本 社 / 〒169-8648 東京都新宿区高田馬場1-29-10 TEL.03(3202)0219

●東 京:03(3202)0226 ●大 阪:06(6312)5100 ●札 幌:011(726)9859 ●仙 台:022(353)6591 ●千 葉:0436(23)7531
●名古屋:052(485)8175 ●広 島:082(568)5860 ●四 国:087(831)3450 ●九 州:093(551)2727



column

ムロマックミニカラムの使用例（公開論文・文献より）

1. 環境分野：海水、雨水など環境試料の分析用途
2. 鉱業分野：岩石、鉱物、石英などの組成分析
3. 農業分野：植物などの分析
4. 生化学分野：タンパク質、生体などの精製研究
5. 原子力分野：高レベル廃棄物の処理法研究（詳細はお問い合わせください）

ムロマック® ミニカラム

ムロマック®ミニカラムはカラムと液溜槽がポリプロピレンにより一体成型されていて、丈夫で耐薬品性に優れています。小さなカラムながら濾槽が効率良く試料中の物質を吸着できるように設計されており、リークやテリングの少ない精度の高いクロマトグラフィーが可能です。

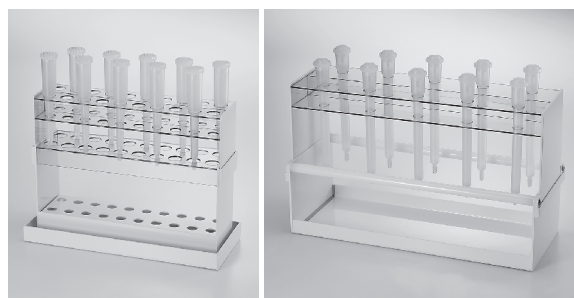


種類	内径(mm)	長さ(mm)	容量(mL)	液溜槽容量(mL)
S	5.0~5.5	50	1.0	8.0
M	6.5~8.5	5.8	2.5	10.0
L	10.0~11.0	118	10.0	5.0 ^{*1}

※1. 連結キャップを使って50mL注射器を接続すると便利です。

ムロマック® ミニカラムスタンド

カラムSまたはM用のスタンドは、直径15~16.5mm、長さ100~165mmの試験管を20本立てることができます。カラムL用スタンドのトレイには100mLのビーカー又は三角フラスコを10個並べることができます。



種類	横(cm)	縦(cm)	高さ(cm)	立数
S・M共用	26.5	7.0	20.5	20本
L用	36.5	14.5	22.5	10本

ムロマック® ガラスカラム

ムロマック®ガラスカラムはガラス製で耐薬品性に優れ、鮮明にイオン交換反応を可視化します。イオン交換樹脂の初期検討後、樹脂量を多くして使用することでより正確なデータを取ることが可能です。枝管付きタイプはムロマック分液ロートを使用することで液枯れしません。また、ライブ試験など樹脂層高を上げて試験を行う場合は細長カラムを使用することで正確なデータを取得できます。



種類	横(cm)	縦(cm)	容量(mL)
S	8	28	30.0
M	8.5	32.5	100.0
ロング	5	43	40.0

ムロマック® 分液ロート

【各ガラスカラム対応】

ムロマック®分液ロートはガラス製で耐薬品性に優れ、ムロマック®ガラスカラム(S・M・ロング各種)に互換性のあるすり合わせ規格を有しています。



種類	容量(mL)
S	500
M	1000

お問合せ先

室町ケミカル株式会社 <https://www.muro-chem.co.jp>

【東京】TEL. 03-3525-4792 【大阪】TEL. 06-6393-0007 【本社】TEL. 0944-41-2131

高分子材料分析の強力な戦力！
マルチショット・パイロライザー

EGA/PY-3030D

未知試料へ多面的にアプローチ

発生ガス分析や瞬間熱分析などの組み合わせにより
未知試料を多面的に熱分解GC/MS分析

前処理なしで迅速に分析

あらゆる形態のポリマー試料を煩雑な前処理なしで
簡単・迅速に分析

高性能で高信頼

サーモグラムとパイログラムの高い再現性を保証



用途に合わせて選べる関連製品

NEW 異常ピーク解消キット

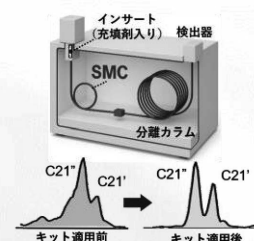
キャピラリーGC分析における中・高沸点領域の
異常ピーク出現を解消！

NEW Smart 微粒子コレクター

試料水中のマイクロプラスチックを試料カップに直接捕集！
捕集から測定までスムーズなプロセスを実現

NEW 迅速凍結粉碎装置 IQ MILL-2075

簡単、静か、短時間で粉碎！
高分子材料や生体試料の粉碎・攪拌・分散に最適



第31回高分子分析討論会にて発表と製品展示を行います

発表

「熱分解GC/MSによるフッ素ポリマーの迅速分析法の検討」
「熱分解キャピラリーGCにおける中沸点領域異常ピーク現象のメカニズム解明と解決」ほか 計 13 報

展示

異常ピーク解消キット、Smart微粒子コレクター、
迅速凍結粉碎装置 IQ MILL-2075 ほか

ぜひお立ち寄りください。皆さまのお越しをお待ちしております



新型パイロライザーも
展示予定！

フロンティア・ラボ 株式会社

www.frontier-lab.com/jp



製品情報



技術情報



お問合せ

高性能の熱分解装置/金属キャピラリーカラム/粉碎装置の開発・製品化に専念して、洗練された製品をお届けしています

【ア行】

(株)アmenaテック…………… A5

(株)エス・ティ・ジャパン…………… A1

【サ行】

(株)島津製作所…………… 表紙 3

【タ行】

田中貴金属工業(株)…………… 表紙 4

東亜ディーケーケー(株)…………… A3

【ナ行】

日本分光(株)…………… 表紙 2

【ハ行】

フロンティア・ラボ(株)…………… A8

【マ行】

室町ケミカル(株)…………… A4

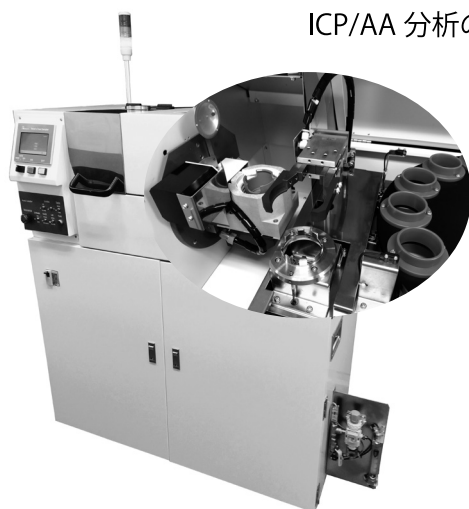
製品紹介ガイド…………… A6~7

高周波溶融装置

ビード&フューズサンブラ

高周波誘導加熱を利用した、蛍光 X 線分析用ガラスビードの作成や
ICP/AA 分析のアルカリ融解を行う試料前処理装置

AmenaTech



オートサンブラ機能付タイプ AT-5300

【高周波誘導加熱】

電気炉とは違い、るつぼ自体が発熱するので
加熱効率が良く、短時間で溶融処理ができます。
また、コイルに流れる電流値を精度良くコント
ロールすることで、るつぼの発熱温度を微調整
することができるので、試料と融剤が激しく
反応して試料が飛散することを抑えることが
できます。

【主な特徴】

- ・ 8 種類の溶融レシピを自由に設定
加熱温度・加熱時間・るつぼの揺動回転
- ・ 色々な材質のるつぼの使用が可能
白金・ジルコニウム・ニッケル
特殊アダプタをセットするとアルミナるつぼも使用可

卓上型タイプ AT-5000



株式会社アmenaテック

〒224-0003

神奈川県横浜市都筑区中川中央 2-5-13 メルビューサガノ 401

TEL : 045-548-6049 e-mail : info@amena.co.jp <https://www.amena.co.jp>

イオン付着質量分析法による 有機化合物の網羅的スクリーニング

沖 充 浩

1 はじめに

電気・電子機器には、金属、樹脂、セラミックスなど多様な材料が使用されており、樹脂材料には、難燃剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などのさまざまな有機化合物が添加されている。一方、製品の廃棄及び再資源化の過程における環境負荷や人の健康への影響が懸念されることから、製品に含まれる有害化学物質を制限する動きが世界的に進んできた。その契機の一つとなったのが、欧州連合（EU）における特定有害物質使用制限（restriction of hazardous substances, RoHS）指令である¹⁾。最初の RoHS 指令では、電気・電子機器に含まれる鉛、水銀、カドミウム、六価クロム、ポリ臭化ビフェニル（PBB）及びポリ臭化ジフェニルエーテル（PBDE）の使用が制限された。その後、フタル酸ビス（2-エチルヘキシル）（DEHP）、フタル酸ブチルベンジル（BBP）、フタル酸ジブチル（DBP）及びフタル酸ジイソブチル（DIBP）の4種のフタル酸エステルが追加され、製品含有化学物質管理の対象は無機元素から有機化合物へと広がった。

RoHS 指令への適合を確認するためには、製品を構成する多数の部品及び材料について、規制対象物質の含有量を把握しなければならない。しかし、すべての試料に精密分析を適用することは、分析時間、費用及び分析担当者の負担の面から現実的ではない。そこで、まず多数の試料を迅速に測定し、規制物質を含む可能性が低い試料と、精密分析が必要な試料とを選別するスクリーニング分析が重要となる。

RoHS 指令の対象物質のうち、鉛、水銀、カドミウム、クロム及び臭素については、蛍光 X 線分析法（XRF）による元素スクリーニングが広く利用されている。ただし、XRF で得られるのは元素情報であるため、臭素が検出されても、それが規制対象の PBB 又は PBDE に由来するのか、規制対象外の臭素系化合物に由来するのかを判定できない。また、炭素、水素及び酸素を主成分と

するフタル酸エステル類は XRF ではスクリーニングできない。このため、有機規制物質を化合物レベルで迅速に評価する二次スクリーニング法が必要となった。

一般に、樹脂中の有機添加剤の分析には、溶媒抽出などの前処理を行った後、ガスクロマトグラフ質量分析法（GC/MS）又は液体クロマトグラフ質量分析法（LC/MS）によって成分を分離・検出する方法が用いられる。これらは優れた分離能と定量性を有する一方、試料の粉碎、抽出、精製及び測定に時間を要する。多数の部品を扱う製品含有化学物質管理では、精密分析の信頼性を維持しながら、分析対象試料を効率よく絞り込む測定法が求められる。

イオン付着質量分析法（ion attachment mass spectrometry, IAMS）は、このような要求に適した質量分析法の一つである。IAMS では、試料から気化又は熱脱着した分子に Li^+ などのアルカリ金属イオンを付着させてイオン化し、質量分析を行う。イオン化時にフラグメントイオンが生じにくいいため、クロマトグラフィーによる分離を行わなくても、複数の有機成分を比較的単純なマススペクトルとして検出できる。また、樹脂試料を直接測定できるため、溶媒抽出及び抽出液の精製などの前処理を大幅に省略できる。対象物質及び試料によって異なるが、溶媒抽出を伴う GC/MS 又は LC/MS では前処理に数時間、クロマトグラフィー測定に数十分から1時間程度を要するのに対し、本稿で示す IAMS 測定では前処理を必要とせず、1試料当たり約5分で測定できる。このため、多数の試料から確認分析を必要とする試料を選別する用途に適している。

本稿では、IAMS の原理、装置構成及び網羅的スクリーニングへの利用について概説する。さらに、臭素系難燃剤、フタル酸エステル類及び塩素化パラフィンへの適用例を紹介し、製品含有化学物質のスクリーニングに利用する際の留意点について述べる。

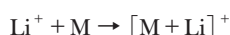
2 IAMS の原理と網羅的スクリーニング²⁾

2.1 イオン付着の原理

質量分析では、分析対象となる分子をイオン化し、生成したイオンの質量電荷比（ m/z ）を測定する。GC/MS

で広く用いられる電子イオン化法 (electron ionization, EI) では、気相分子に高エネルギーの電子を衝突させる。このとき、分子に与えられた余剰エネルギーによって化学結合が切断され、多数のフラグメントイオンが生成する。フラグメントパターンは構造解析に有用であるが、複数の化合物を分離せずに導入すると、各成分由来するフラグメントイオンが重なり、スペクトルの解析が困難となる。

IAMS では、電子を衝突させる代わりに、 Li^+ などのアルカリ金属イオンを試料分子に付着させてイオン化する。試料分子を M とすると、 Li^+ を用いた付着反応は次式で表される。



生成する $[M + \text{Li}]^+$ は、試料分子 M と Li^+ からなる付着 (アダクト) イオンである。 Li^+ は、試料分子中の負電荷が偏在する部位にクーロン力によって付着する。極性分子では、酸素原子などの電子密度が高い部位に付着しやすい。一方、永久双極子を持たない炭化水素についても、 Li^+ が形成する電場によって誘起分極が生じるため、付着イオンを生成できる。このため、IAMS は極性の異なる広い範囲の有機化合物に適用できる。

Li^+ の付着は発熱反応であるが、その付着エネルギーは一般的な分子内結合の解離エネルギーより小さい。また、試料分子との間で電子の授受を伴わないため、適切な条件では分子内結合が開裂しにくく、主として分子量を反映する付着イオンが観測される。一つの化合物から主として一種類の付着イオンが得られるため、EI 法と比較してスペクトルが単純となる。このソフトイオン化特性が、IAMS の重要な特徴である。

付着イオンを安定に検出するため、イオン化室には窒素などの第三体ガスを導入する。第三体ガスには、 Li^+ を衝突によって減速して試料分子との付着反応を起りやすくする役割と、生成した付着イオンの余剰エネルギーを取り除いて安定化する役割がある。典型的な装置では、約 100 Pa のガス雰囲気中でイオン付着反応を行う。

ソフトイオン化法には、IAMS のほか、化学イオン化

法 (CI)、大気圧化学イオン化法 (APCI)、電界イオン化法 (FI) 及び直接リアルタイム分析法 (DART) などがある。APCI 及び DART では、放電によって生成した試薬イオン又は励起種を介したプロトン移動、電荷移動などによって試料分子をイオン化する。また、FI では強電界によって試料分子から電子を引き抜き、主として分子ラジカルカチオンを生成する。これらに対し、IAMS では、試料分子と電子又はプロトンを受受することなく、 Li^+ 又は Na^+ を付着させて $[M + \text{Li}]^+$ 又は $[M + \text{Na}]^+$ を生成する。このため、酸・塩基性や極性の影響を比較的受けにくく、炭化水素を含む広い範囲の気化可能な有機化合物から、分子量を反映した単純なスペクトルが得られる点に特徴がある。

ただし、すべての化合物について完全にフラグメントフリーとなるわけではない。特に、炭素-ハロゲン結合を複数持つ化合物では、 Li^+ との相互作用により脱ハロゲン反応が生じることがある。この場合、 Li^+ よりもハロゲンとの相互作用が弱い Na^+ を用いることで、反応を抑制できる場合がある。したがって、分析対象物質の化学的性質に応じて、付着イオン種及び加熱条件を選択することが重要である。

2・2 装置構成と試料導入

IAMS 分析装置は、主として、試料導入部、イオンエミッターを備えたイオン付着反応室、イオン収束レンズ及び質量分析部から構成される (図 1)。固体試料を測定する場合には、切断又は粉碎した試料を少量採取して試料容器に入れ、直接導入プローブに載せて装置内へ導入する。試料を加熱すると、有機化合物が気化又は熱脱着し、反応室内へ供給される。

イオンエミッターは、加熱によって Li^+ 又は Na^+ を放出する。放出されたアルカリ金属イオンは、第三体ガスとの衝突によって減速された後、熱脱着した試料分子に付着する。生成した付着イオンはイオン収束レンズを通して質量分析部へ導入され、 m/z に応じて分離・検出される。本稿で紹介する測定では、四重極質量分析計を走査モードで使用した。

測定では、所定の質量範囲を走査してマスペクトル

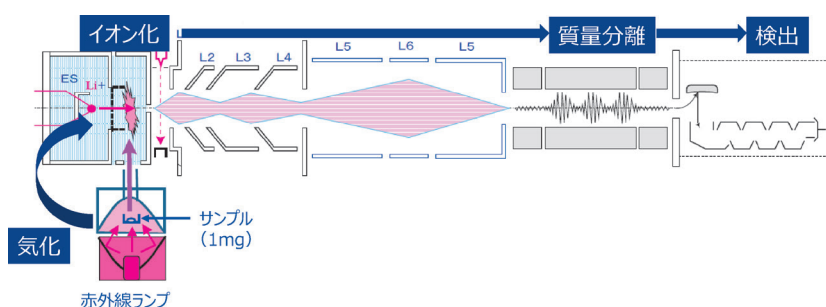


図1 IAMS 分析装置の概略構成及びイオン化原理

を取得するとともに、特定のイオンについて、加熱時間に対する信号強度の変化をイオンクロマトグラムとして記録できる。マススペクトルからは、主として分子量及び同位体組成に関する情報が得られる。一方、イオンクロマトグラムからは、成分が試料から熱脱着される時間又は温度領域に関する情報が得られる。

IAMS では、固体試料から熱脱着した成分を直接測定できるため、溶媒抽出及び抽出液の精製などの前処理を大幅に省略できる。また、クロマトグラフィーによる分離を行わないことから、複数の有機成分を短時間で測定できる。

2.3 網羅的スクリーニングへの利用

本稿における「網羅分析」とは、試料中のすべての化合物を完全に同定・定量することを意味しない。IAMS の測定質量範囲内において、加熱により気化又は熱脱着された成分に由来する付着イオンを、特定の一成分だけに限定せずに一斉に観測することを指す。すなわち、分子量に関連する情報を広い質量範囲から取得し、対象成分を効率よく拾い上げる方法と位置付けられる。

試料測定では、対象成分の標準物質又は標準樹脂を測定し、付着イオンの m/z 、同位体パターン、熱脱着される温度領域及び信号強度を把握する。その後、実試料を同じ条件で測定し、得られたマススペクトル及びイオンクロマトグラムを標準試料と比較する。

判定では、付着イオンの m/z だけでなく、同位体パターン及び加熱時間に対する信号変化も利用する。臭素や塩素を複数含む化合物では、安定同位体由来の特徴的なピーク群が現れるため、ハロゲン化合物の推定に有効である。また、 Li^+ 及び Na^+ で得られるスペクトルを比較することで、イオン付着時に起こる脱ハロゲン反応に関する情報が得られる場合がある。

一方、同じ分子量を持つ異性体は同一の m/z に検出されるため、IAMS 単独では識別が難しい。また、異なる化合物のピークが重なる可能性もある。したがって、IAMS は規制適合性を単独で確定する方法ではなく、精密分析を必要とする試料を選別するスクリーニング法として使用する。規制値付近の試料、妨害ピークが認められる試料又は異性体の識別が必要な試料については、GC/MS などの精密分析によって確認する。

以下では、IAMS による網羅的スクリーニングの例として、臭素系難燃剤、フタル酸エステル類及び塩素化パラフィンへの適用について紹介する。臭素系難燃剤では安定同位体パターン、フタル酸エステル類では分子量に対応した付着イオン、塩素化パラフィンでは付着イオン種によるスペクトルの違いが、それぞれ成分推定の手掛かりとなる。

3 臭素系難燃剤の分析

欧州 RoHS 指令では PBB 及び PBDE が規制対象であり、デカブロモジフェニルエーテル (DeBDE) などが代表的な分析対象となる。そこで、XRF で臭素が検出された試料について、臭素系化合物を推定するための二次スクリーニング法として IAMS を適用した。

臭素には、天然存在比がほぼ 1 : 1 である ^{79}Br 及び ^{81}Br の二つの安定同位体が存在する。臭素原子 1 個を含む化合物では 2 質量単位離れたほぼ等強度の二つのピークが現れ、臭素原子を複数含む化合物では、 ^{79}Br と ^{81}Br の組合せに応じて 2 質量単位間隔の多峰性ピーク群が形成される。その相対強度はおおむね二項分布に従い、臭素原子数が多いほどピーク群が広がるため、炭化水素や酸素含有化合物のピークと区別しやすい。

図 2 に、DeBDE の認証値が 314 mg/kg である樹脂認証標準物質 (NMIJ CRM8108-a) 1 mg を測定した結果を示す。 m/z 966 付近を主ピークとする Li 付着イオンの同位体ピーク群が明瞭に観測された。得られたピーク

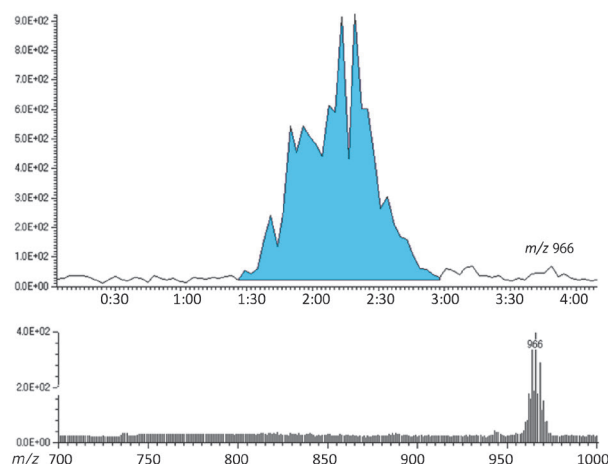


図 2 DeBDE 含有樹脂認証標準物質の IAMS 分析結果
DeBDE 認証値 : 314 mg/kg, 試料量 : 1 mg

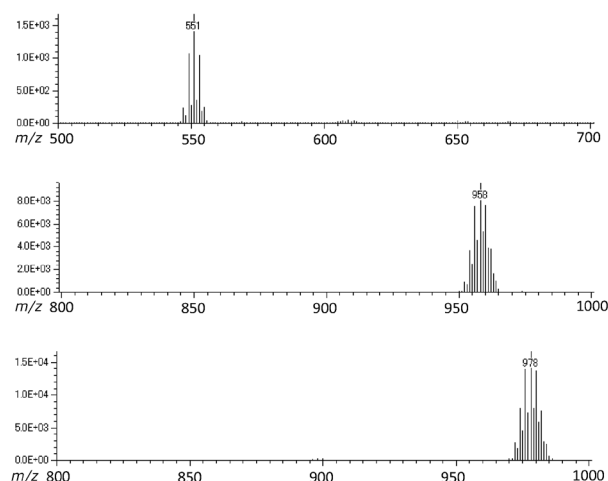


図 3 臭素系難燃剤含有樹脂の IAMS 分析結果

面積を Li^+ 放出量の変動に対するモニター信号で補正して定量した結果、DeBDE 濃度は $270 \pm 20 \text{ mg/kg}$ であり、認証値とおおむね一致した³⁾。測定時間は5分以内であり、数百 mg/kg レベルの DeBDE を迅速にスクリーニングできることが示された。

XRF で臭素が検出された3種類の樹脂試料を IAMS で測定した例では、それぞれ m/z 551, 958 及び 978 付近に臭素系化合物に特徴的な同位体パターンが観測された(図3)。質量数から、それぞれテトラプロモビスフェノール A (TBBPA)、エチレンビステトラプロモフタルイミド (EBTBPi) 及びデカプロモジフェニルエタン (DBDPE) と推定され、EI 法による測定によって確認された。この結果は、IAMS が RoHS 規制対象成分だけでなく、そのほかの臭素系難燃剤の推定にも利用できることを示している⁴⁾。

4 フタル酸エステル類の分析

フタル酸エステル類は、主として PVC などの樹脂に柔軟性を付与する可塑剤として用いられる。欧州 RoHS 指令では、DEHP, BBP, DBP 及び DIBP が制限対象である。これらは炭素、水素及び酸素から構成されるため、XRF による元素スクリーニングができず、有機化合物を直接検出する方法が必要となる。

DBP, BBP 及び DEHP を含む混合標準試料を Li^+ で測定した際の各成分の Li 付着イオンに対応する m/z 285, 319 及び 397 の抽出イオンクロマトグラムとマススペクトルを図4に示す。縦軸は各抽出イオンの信号強度を最大値で規格化した相対強度、横軸は試料加熱開始後の時間である。各成分はそれぞれの熱脱着領域に明瞭なピークとして検出され、顕著なフラグメントイオンは認められなかった。このように、IAMS ではフタル酸エステル類をクロマトグラフィーによる分離を行わずに

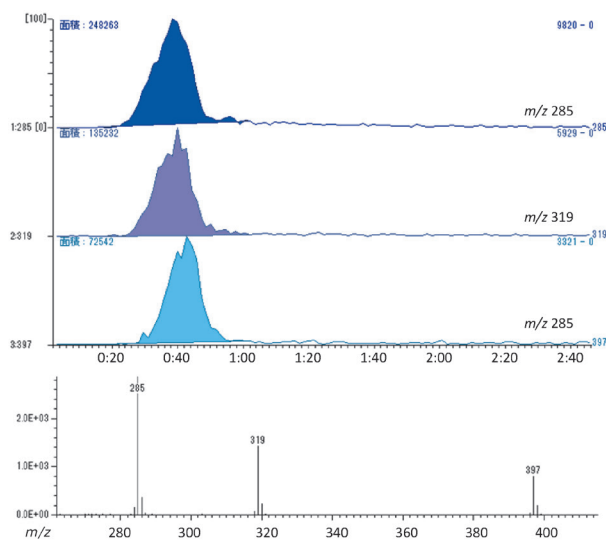


図4 フタル酸エステル混合標準試料の IAMS 分析結果

DBP : m/z 285, BBP : m/z 319, DEHP : m/z 397

一度の測定で検出できる⁵⁾。

一方、IAMS では分子量が同じ異性体を識別できない。DBP と DIBP はいずれも Li 付着イオンが m/z 285 に、DEHP とフタル酸ジ-*n*-オクチル (DNOP) はともに m/z 397 に現れる。これらのピークが認められた場合には、規制対象物質を含む可能性がある試料として扱い、GC/MS などにより成分を確認する必要がある。

5 塩素化パラフィンの分析

塩素化パラフィン (chlorinated paraffins, CPs) は、直鎖状アルカンを塩素化した有機塩素化合物の総称であり、一般式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2-x}\text{Cl}_x$ で表される。炭素鎖長によって短鎖 (SCCPs, $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{13}$)、中鎖 (MCCPs, $\text{C}_{14} \sim \text{C}_{17}$) 及び長鎖 (LCCPs, $\text{C}_{18} \sim \text{C}_{30}$) に分類される。難燃剤、可塑剤及び金属加工油などに使用されてきた。

塩素化パラフィンは単一化合物ではなく、炭素数、塩素数及び塩素の結合位置が異なる多数の成分からなる混合物である。そのため、多くの同族体及び異性体が共存し、定性及び定量が難しい。IAMS では個々の同族体を完全に分離するのではなく、炭素数及び塩素数の異なる成分群を付着イオンとして観測し、塩素化パラフィンを含む可能性を評価する。

初めに、単純なモデル化合物として 1,2-ジクロロウンデカン ($\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{Cl}_2$, 分子量 225) を Li^+ で測定した。マススペクトルには m/z 231, 195 及び 159 に主要なイオンが観測された(図5上段)。 m/z 231 のピーク群は二つの塩素原子に由来する同位体パターンを示し、1,2-ジクロロウンデカンの Li 付着イオン $[\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{Cl}_2 + \text{Li}]^+$ に帰属できる。一方、 m/z 195 では塩素原子 1 個に特徴的なピークが観測され、 HCl が 1 分子脱離した $[\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{Cl} + \text{Li}]^+$ と推定された。 m/z 159 では塩素に由来するピークが認められず、 HCl が 2 分子脱離した $[\text{C}_{11}\text{H}_{20} + \text{Li}]^+$

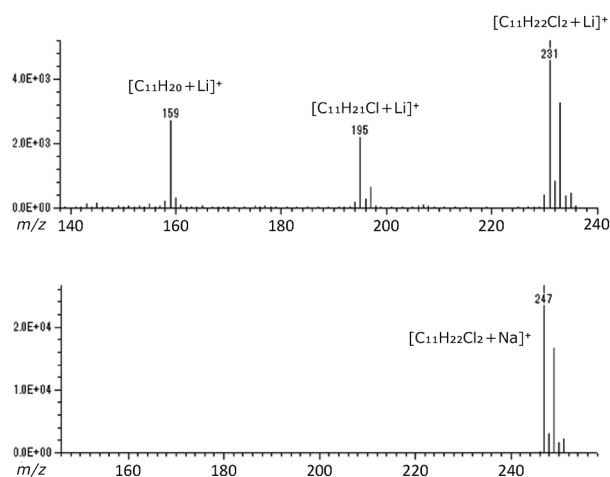


図5 1,2-ジクロロウンデカンの IAMS 分析結果

上段 : Li^+ 付着, 下段 : Na^+ 付着

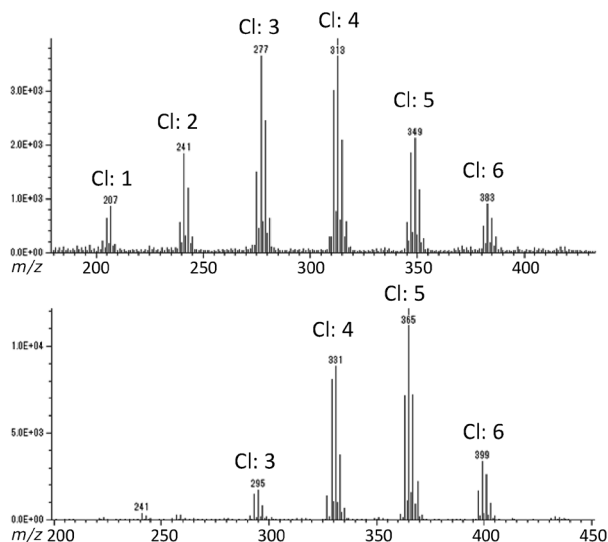


図6 C₁₂ 塩素化パラフィン混合標準試料の IAMS 分析結果
上段: Li⁺付着, 下段: Na⁺付着

と推定された。このように、ポリ塩素化アルカンでは Li⁺ との相互作用によって脱 HCl 反応が生じ、分子量をそのまま反映しないイオンが生成する場合がある。

この脱 HCl 反応が起こると、実際よりも塩素数の少ない成分に相当するイオンが生成し、元の組成を反映したスペクトルが得られない。そこで、Li⁺ に代えて Na⁺ を使用した。1,2-ジクロロウンデカン を Na⁺ で測定したところ、Li⁺ 使用時に見られた脱塩素イオンは認められず、試料分子への Na 付着イオンが主に観測された (図5下段)。

さらに、C₁₂ 塩素化パラフィン混合標準試料を Li⁺ 及び Na⁺ で測定した結果を図6に示す。図中の記号は、C₁₂ 化合物について塩素数3~6のLi付着イオン又はNa付着イオンから計算した名目質量位置を示す。Li⁺ 測定では脱HCl反応に由来する低質量側のイオンが強く現れ、標準試料本来の塩素数分布を直接反映しなかった。一方、Na⁺ 測定では脱HCl反応が抑制され、塩素数の多い成分に対応するNa付着イオンまで観測された。したがって、本試料ではNa⁺ 測定の方が標準試料に含まれる同族体の質量分布をより適切に反映していると判断した。この結果は、対象化合物に応じて付着イオン種を選択することの重要性を示している。実試料の判定では、単一のピークだけでなく、Na付着イオンの質量、塩素同位体由来するピーク分布及び複数の炭素数・塩素数に対応した一連のピーク群を標準試料と比較する。ただし、IAMSのみで短鎖、中鎖及び長鎖成分を厳密に分離・定量することは難しい。塩素化パラフィンに特徴的なピーク群が認められた試料については、GC/MS又はLC/MSを用いて確認する必要がある。

6 適用上の留意点と今後の展開

IAMSは、抽出及びクロマトグラフィー分離を省略し

て、複数の有機成分に由来する付着イオンを短時間で観測できる。一方、分離を行わないため、同じ分子量を持つ異性体又は同重体を付着イオンの質量だけから識別することは難しい。規制物質に相当するピークが認められた場合には、GC/MSなどによる精密分析が必要である。

また、IAMSで観測されるのは、加熱によって気化又は熱脱着される成分である。Li⁺ との付着反応自体は広い範囲の分子に起こり得るが、実際の測定可否は試料分子の気化又は熱脱着と、イオン源までの輸送に左右される。このため、極めて低揮発性の物質、樹脂骨格に化学的に結合した物質、及び気化前に熱分解する物質では、分子量を反映した付着イオンが十分に得られない場合がある。また、窒素、酸素、メタンなどの原子数の少ない分子は、Li⁺ との付着エネルギーが小さいため感度が低いことが報告されている²⁾。加熱温度が高すぎると、対象物質又は樹脂が熱分解するため、*m/z*だけでなく信号が現れる温度領域を確認することが重要である。

定量では、試料量、試料形状、樹脂マトリックス及び加熱条件によって信号強度が変化する。可能な限り実試料と組成の近い標準樹脂を使用し、試料量及び測定条件を一定にすることが望ましい。

IAMS法は、電気・電子製品に含まれる特定化学物質の試験法を定めたIEC 62321シリーズにおいて、参考的な分析手法の一つとして取り上げられている。IEC 62321-6:2015では、高分子材料中のPBB及びPBDEの分析について、IAMSが参考的な手法として記載されている⁶⁾。また、IEC 62321-3-4:2023でも、フタル酸エステル類を対象としたスクリーニング法として規定されており⁷⁾、製品含有化学物質のスクリーニングにおけるIAMS法の一層の活用が期待される。

7 おわりに

本稿では、IAMSの原理及び装置構成を概説し、臭素系難燃剤、フタル酸エステル類及び塩素化パラフィンへの適用例を紹介した。IAMSは、Li⁺又はNa⁺を試料分子に付着させるソフトなイオン化により、クロマトグラフィー分離を行わずに、複数の有機成分を観測できる。

一方、異性体の識別、試料の熱分解、マトリックス影響及びキャリーオーバーには注意が必要である。したがって、規制適合性を単独で確定する方法ではなく、精密分析を必要とする試料を選別する二次スクリーニング法として用いることが適切である。対象物質ごとのスペクトル及び熱脱着挙動を蓄積し、判定基準を整備することで、IAMSは製品含有化学物質の迅速かつ網羅的な評価に貢献すると期待される。

文 献

- 1) Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restrictions of the

use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment.

- 2) 塩川善郎：ぶんせき (Bunseki), 2007, 369.
- 3) Y. Sato, M. Oki, A. Kondo, M. Takenaka, H. Satake : *Analytical Methods*, **2**, 701 (2010).
- 4) 沖 充浩, 近藤亜里, 畑江久美：東芝レビュー, **64**, 7 (2009).
- 5) M. Oki, M. Takenaka : Abstracts of EGG2012, p. 175 (2012), (Berlin).
- 6) IEC 62321-6, Determination of certain substances in electrotechnical products—Part 6: Polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in polymers by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) (2015).
- 7) IEC 62321-3-4, Determination of certain substances in electrotechnical products—Part 3-4: Screening—Phthalates

in polymers of electrotechnical products by high performance liquid chromatography with ultraviolet detector (HPLC-UV), thin layer chromatography (TLC) and thermal desorption mass spectrometry (TD-MS) (2023).



沖 充浩 (Oki Mitsuhiro)

株式会社東芝 総合研究所 (〒212-8582 川崎市幸区小向東芝町1番地). 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻修了. 《現在の研究テーマ》材料・デバイス評価のための先端分析技術開発. 《趣味》音楽鑑賞, 空手, お酒 (最近は蒸留酒).

E-mail : mitsuhiro.oki.t75@mail.toshiba

日本分析化学会の機関月刊誌『ぶんせき』の再録集 vol. 3 が出版されました！ 初学者必見！ 質量分析・同位体分析の基礎が詰まった 293 ページです。

本書は書籍化の第三弾として、「入門講座」から、質量分析・同位体分析の基礎となる記事、合計 42 本を再録しました。『ぶんせき』では、分析化学の初学者から専門家まで幅広い会員に向けて、多くの有用な情報を提供し続けています。これまで掲載された記事には、分析化学諸分野の入門的な概説や分析操作の基礎といった、いつの時代でも必要となる手ほどきや現役の研究者・技術者の実体験など、分析のノウハウが詰まっています。

〈2003 年掲載 1 章 質量分析の基礎知識〉

- | | |
|--------------------|-------------------------|
| 1. 総論 | 7. 無機材料の質量分析 |
| 2. 装置 | 8. 生体高分子の質量分析 |
| 3. 無機物質のイオン化法 | 9. 医学、薬学分野における質量分析法 |
| 4. 有機化合物のイオン化法 | 10. 食品分野における質量分析法 |
| 5. ハイフェネーテッド質量分析 I | 11. 薬毒物検査、鑑識分野における質量分析法 |
| 6. タンデムマススペクトロメトリー | 12. 環境化学分野における質量分析法 |

〈2009 年掲載 2 章 質量分析装置のためのイオン化法〉

- | | |
|-----------------------|---------------------|
| 1. 総論 | 7. レーザー脱離イオン化 |
| 2. GC/MS のためのイオン化法 | 8. イオン付着質量分析 |
| 3. エレクトロスプレーイオン化—原理編— | 9. リアルタイム直接質量分析 |
| 4. エレクトロスプレーイオン化—応用編— | 10. 誘導結合プラズマによるイオン化 |
| 5. 大気圧化学イオン化 | 11. スタティック SIMS |
| 6. 大気圧光イオン化 | 12. 次世代を担う新たなイオン化法 |

〈2002 年掲載 3 章 同位体比分析〉

- | | |
|------------------|------------------|
| 1. 同位体比の定義と標準 | 4. 同位体比を測るための分析法 |
| 2. 同位体比測定の精度と確度 | 5. 生元素の同位体比と環境化学 |
| 3. 同位体比を測るための前処理 | 6. 重元素の同位体比 |

〈2016 年掲載 4 章 精密同位体分析〉

- | | |
|------------------------------------|---------------------------------------|
| 1. 同位体分析の基本原理 | 8. 小型加速器質量分析装置の進歩と環境・地球化学研究への応用 |
| 2. 表面電離型質量分析計の原理 | 9. 二次イオン質量分析装置の原理 |
| 3. 表面電離型質量分析計の特性とその応用 | 10. 二次イオン質量分析計を用いた高精度局所同位体比分析手法の開発と応用 |
| 4. ICP 質量分析法による高精度同位体分析の測定原理 | 11. 精密同位体分析のための標準物質 |
| 5. マルチコレクター ICP 質量分析装置による金属安定同位体分析 | 12. 質量分析を用いた化合物同定における同位体情報の活用 |
| 6. 加速器質量分析装置の原理 | |
| 7. 加速器質量分析の応用 | |

なお『ぶんせき』掲載時から古いものでは 20 年が経過しており、執筆者の所属も含め現在の状況とは異なる内容を含む記事もありますが、『ぶんせき』掲載年を明記することで再録にともなう本文改稿を割愛しました。これらの点については、執筆者および読者の方々にご承知いただきたく、お願い申し上げます。