

平成 2 4 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「ソフトイオン化質量分析のためのデータ解析ソフトウェアの開発」

研究開発成果等報告書

平成 2 4 年 1 1 月

委託者 関東経済産業局  
委託先 公益財団法人千葉県産業振興センター

## 目 次

第 1 章 研究開発の概要	1
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2 研究体制 (研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)	2
1-3 成果概要	6
1-4 当該研究開発の連絡窓口	6
第 2 章 本論	7
2-1 データ解析ソフトウェア開発 [①]	7
2-1-1 仕様設計 [①-1]	7
2-1-2 ソフトウェア製作／機能検証・評価 [①-2]	7
2-1-3 データベース構築 [①-3]	10
2-2 データ解析技術研究 [②]	11
2-2-1 多変量解析技術 [②-1]	11
2-2-2 解析精度向上研究 [②-2]	15
2-3 プロジェクト管理・運営 [③]	15
最終章 全体総括	16

## 第1章 研究開発の概要

### 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

#### (1) 研究開発の背景・目的

現在、30万種類以上存在するといわれる天然・人工を含めた化学物質のうち市場を流通する物質は10万種類以上あり、そして毎年1,500種類程度の化合物が新たに市場に流通するといわれている。化学物質は様々な工業製品に使用されており、近年の世界的な環境意識の高まりと相まって、各種工業製品の製造・流通・廃棄等での有害物質管理や品質管理目的での分析ニーズが高まっている。しかしながら、その時間的・コスト的負担が大きいと市場経済にとって負要因となるため、分析・管理手法としての迅速・簡便なスクリーニング技術が望まれている。このような背景の中でソフトイオン化質量分析法を用いたスクリーニング技術は社会的なニーズから今後伸びてくる技術分野の一つであるが、現在実用化されている技術はまだ適用範囲が限られている。

本研究開発の目的は、有機化合物のスクリーニング分析技術として注目を集めているソフトイオン化質量分析装置用の解析機能を備えた組込みソフトウェアの開発を行なうことで、従来、複雑なマトリックス試料において分析精度の低下やデータ解析における測定者の主観的判断に頼っていた部分を改善し、適用用途・解析精度の向上を図ることである。開発ソフトウェアは、川下製造業者である分析装置メーカーやエンドユーザーの評価を受けることで、次年度以降の解析機能のブラッシュアップ、分析装置制御機能・データ取り込み機能の追加実装に繋げる。

#### (2) 目標

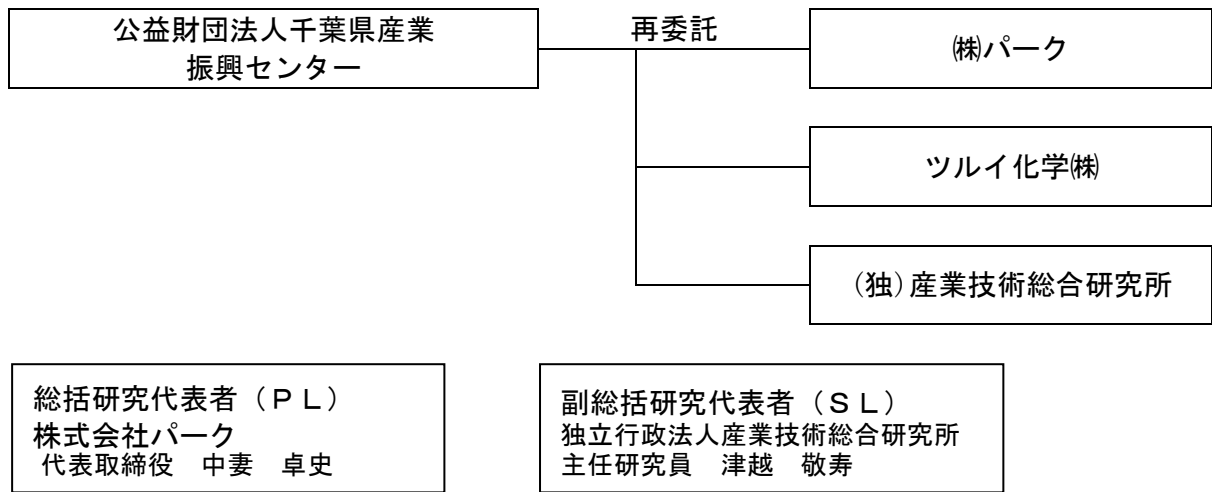
本研究開発での課題に対する開発目標を以下に示す。

課題	開発目標
【①データ解析ソフトウェア開発】	リガクの質量分析装置(ThermoMass Photo)仕様のデータ解析ソフトウェアの改良仕様設計及び製作を行う。
①-1 改良仕様設計	川下製造業者の協力を受け、ニーズに即した改良仕様設計を行う。
①-2 製作・機能検証/評価	以下の機能を備えたβ版リリース 【多変量解析技術】 a) 発生ガス挙動概要モニタリング[PCA] b) 改重回帰分析・平均マススペクトルデータによる樹脂種判定[DCR]（ポリマーブレンド品にも対応可能とする） c) 階層的クラスター分析・複合データ利用による同種樹脂種絞込[クラスター分析] 【その他機能】 d) ウィザード形式による樹脂種判定フロー（ユーザービリティの向上） e) 樹脂種判定後のマイナーピーク評価機能 f) 表示/データベース管理機能
①-3 データベース構築	・100種以上の樹脂データを収集 ・平均マススペクトルデータと熱物性データの複合データも利用可能
【②データ解析技術研究】	アルゴリズム自体のデータ解析精度・信頼性の向上や前処理技術を含めた解析処理フローの最適化研究を行なう。
②-1 多変量解析技術研究	・実試料を用いたデータ解析技術の検証・評価 ・発生ガス挙動類似性抽出技術の研究
②-2 解析精度向上研究	・データ再現性向上技術の研究

1-2 研究体制

(1) 研究組織及び管理体制

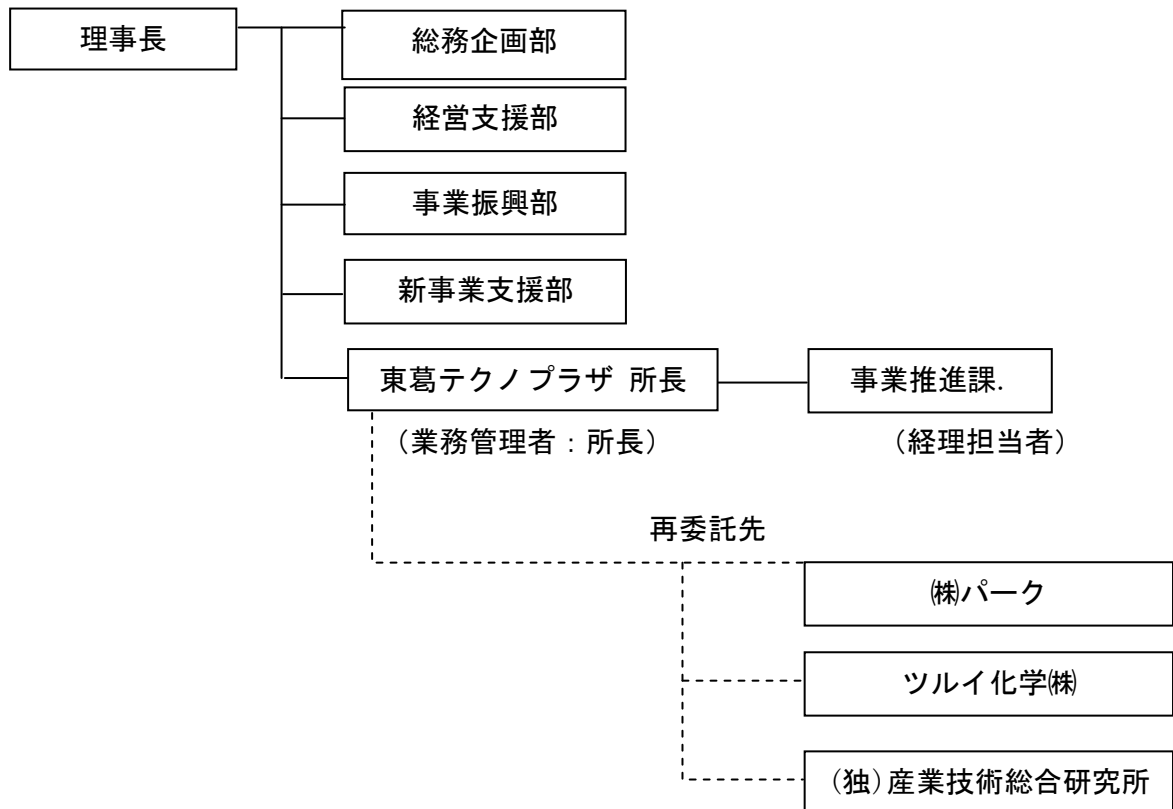
1) 研究組織 (全体)



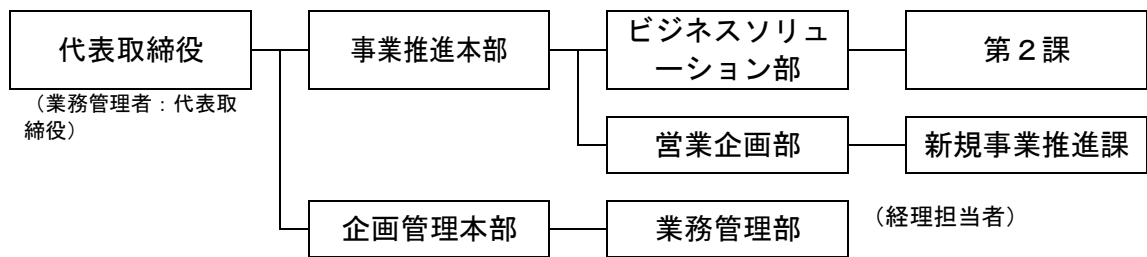
2) 管理体制

① 管理法人 [公益財団法人千葉県産業振興センター]

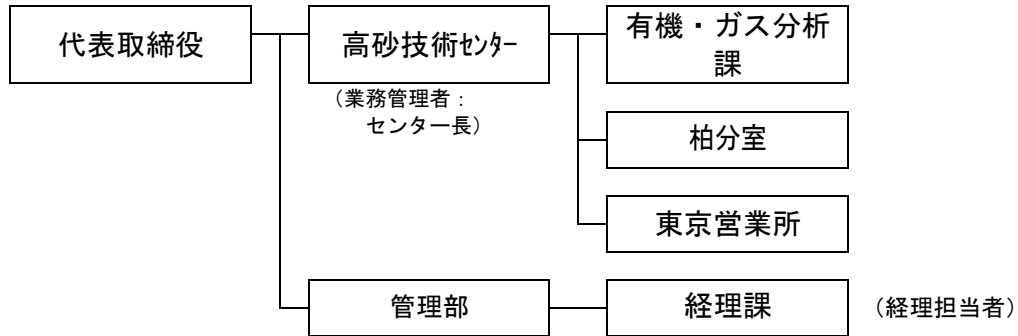
[公益財団法人千葉県産業振興センター]



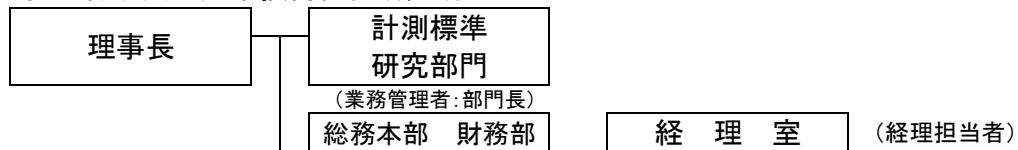
② (再委託先)  
株式会社パーク



ツルイ化学株式会社



独立行政法人産業技術総合研究所



(2) 管理員及び研究員

【事業管理機関】公益財団法人千葉県産業振興センター

① 管理員

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
石井 輝昭	東葛テクノプラザ 研究開発コーディネーター	③
谷口 貞夫	東葛テクノプラザ事業推進課 主幹	③
松永 達	東葛テクノプラザ事業推進課 主査	③
島村 照美	東葛テクノプラザ事業推進課 国委託事業コーディネーター	③

【再委託先】

(研究員)

株式会社パーク

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
内田 毅	営業企画部	①-1, -2
塩口 達也	ビジネスソリューション部2課 課長	①-1, -2
宮下 康夫	営業企画部 新規事業推進課	①
森 剛史	営業企画部 新規事業推進課 課長	①

ツルイ化学株式会社

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
山本 宏志	高砂技術センター 有機・ガス分析課 副参事	①-3, ②
三島 有二	高砂技術センター 柏分室 副参事	①、②
高見 耕三	高砂技術センター 有機・ガス分析課 主事	①-3, ②

独立行政法人産業技術総合研究所

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
津越 敬寿	計測標準研究部門・主任研究員	①, ②

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

【事業管理機関】

公益財団法人千葉県産業振興センター

(経理担当者) 東葛テクノプラザ 事業推進課 主幹

谷口 貞夫

(業務管理者) 東葛テクノプラザ 所長

山本 修一

【再委託先】

株式会社パーク

(経理担当者) 業務管理部 部長

向井 真由美

(業務管理者) 代表取締役

中妻 卓史

ツルイ化学株式会社

(経理担当者) 管理部 経理課 課長

吉田 嘉男

(業務管理者) 高砂技術センター センター長

大橋 好輝

独立行政法人産業技術総合研究所

(経理担当者) 総務本部 財務部 経理室長

井佐 好雄

(業務管理者) 計測標準研究部門 部門長

千葉 光一

(4) 他からの指導・協力者

研究開発推進委員会 委員

氏名	所属・役職	備考
中妻 卓史	株式会社パーク 代表取締役	PL
津越 敬寿	独立行政法人産業技術総合研究所 主任研究員	SL
三島 有二	ツルイ化学株式会社 副参事	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">委</span>
田村 淳	日本電子株式会社 MS 事業ユニット 主幹研究員	アドバイザー (謝金、旅費)
有井 忠	株式会社リガク 熱分析事業部 開発設計課 課長	アドバイザー (謝金、旅費)
樋野 賢治	キヤノンアネルバ株式会社 コンポ-ネント事業企画部 技術第5課 課長	アドバイザー (謝金、旅費)
西本 右子	学校法人神奈川大学 理学部 教授	アドバイザー (謝金、旅費)
三井 利幸	数値解析研究所 所長	アドバイザー (謝金、旅費)
石井 輝昭	公益財団法人千葉県産業振興センター 東葛テクノプラザ 事業推進課 研究開発コーディネーター	
松永 達	公益財団法人千葉県産業振興センター 東葛テクノプラザ 事業推進課 主査	

### 1-3 成果概要

課題	開発目標	成果概要
【①データ解析ソフトウェア開発】	川下製造業者の質量分析装置仕様のデータ解析ソフトウェアの改良仕様設計及び製作を行う。	開発したソフトウェアをベースとした製品を販売予定
①-1 改良仕様設計	川下製造業者の協力を受け、ニーズに即した改良仕様設計を行う。	以下の機能を備えたβ版リリース 【多変量解析技術】 a) 発生ガス挙動概要モニタリング b) スペクトルマッチング機能 【その他機能】 c) ウィザード形式による樹脂種判定フロー d) マススペクトルマッチング結果の熱分析データによるクロスチェック機能 e) マイナー成分検出・製品間比較用の残差解析機能 f) 表示/データベース管理
①-2 製作・機能検証/評価	改良設計仕様を反映したβ版リリース	
①-3 データベース構築	<ul style="list-style-type: none"> <li>・100種以上の樹脂データを収集</li> <li>・平均マススペクトルデータと熱物性データの複合データも利用可能</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・樹脂データ 102種類を収集</li> <li>・質量分析データと熱分析データの複合分析データを収録（熱分析データによるクロスチェック機能実装）</li> </ul>
【②データ解析技術研究】	アルゴリズム自体のデータ解析精度・信頼性の向上や前処理技術を含めた解析処理フローの最適化研究を行なう。	
②-1 多変量解析技術研究	<ul style="list-style-type: none"> <li>・実試料・模擬試料を用いたデータ解析技術の検証・評価</li> <li>・発生ガス挙動類似性抽出技術の研究</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・データ解析技術の検証・評価を10種程度の実試料・模擬試料で実施</li> <li>・クラスター分析を利用した類似性抽出技術確立</li> </ul>
②-2 解析精度向上研究	<ul style="list-style-type: none"> <li>・データ再現性向上技術の研究</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・データ収集速度(スキャン速度・MSスキャン幅)の最適化実施</li> </ul>

### 1-4 当該研究開発の連絡窓口

公益財団法人 千葉県産業振興センター 東葛テクノプラザ  
 担当者 松永 達  
 所在地 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉5-4-6  
 連絡先 TEL 04-7133-0139 FAX 04-7133-0162  
 E-mail matsunaga@ttp.or.jp



## 第2章 本論

### 2-1 データ解析ソフトウェア開発 [①]

(実施：(株)パーク、ツルイ化学(株)、(独)産業技術総合研究所)

ソフトイオン化 TG/MS 装置用のデータ解析ソフトウェアの仕様設計及び製作を行った。

#### 2-1-1 仕様設計 [①-1]

ソフトウェアの仕様設計はエンドユーザーでもあるツルイ化学(株)、(独)産業技術総合研究所とソフトウェア製作担当である(株)パークを中心に、分析装置メーカーのアドバイスも得て、データ解析ソフトウェア仕様設計・改良を行った。

#### 2-1-2 製作／機能検証・評価[①-2]

前記仕様設計に基づき、データ解析ソフトウェア製作は(株)パークが担当し、ソフトウェアの製作を行った。基本機能としては以下の機能を備えたものを製作した。主な機能を以下に示す。

##### 【多変量解析技術】

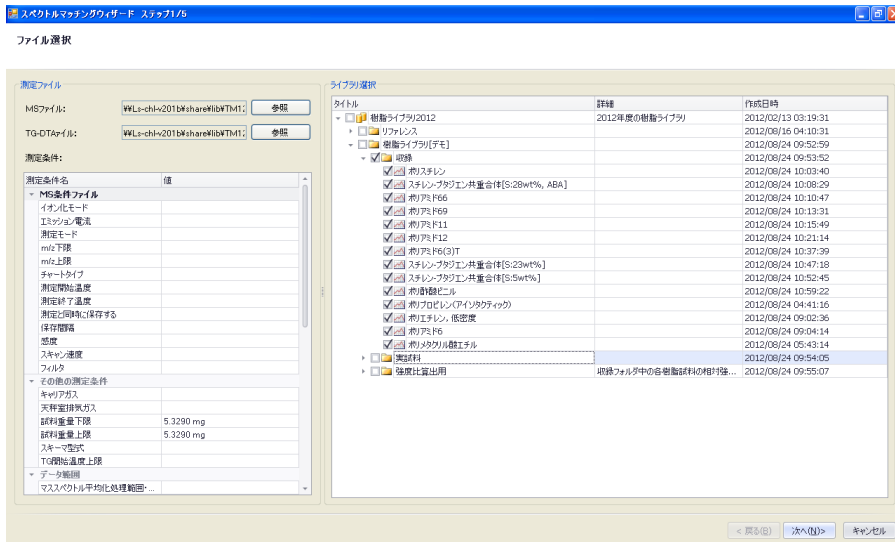
- a) 発生ガス挙動概要モニタリング
- b) スペクトルマッチング機能

##### 【その他機能】

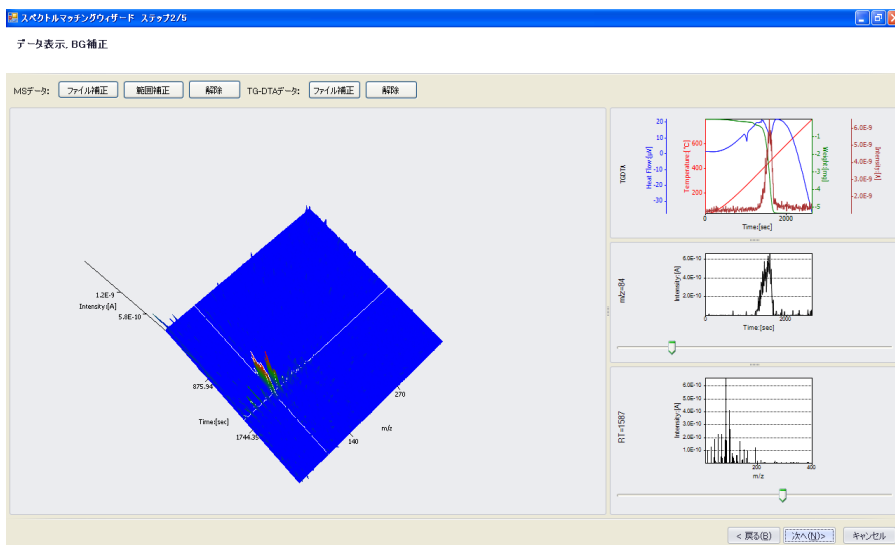
- c) ウィザード形式による樹脂種判定フロー
- d) マススペクトルマッチング結果の熱分析データによるクロスチェック機能
- e) マイナー成分検出・製品間比較用の残差解析機能
- f) 表示／データベース管理

開発過程のソフトウェアの機能検証・評価は、エンドユーザーでもあるツルイ化学(株)、(独)産業技術総合研究所、並びに川下製造業者である(株)リガクが主として行ない、ソフトウェア製作にフィードバックした。また、適宜開発ソフトウェア・技術を学会等の場で発表することで潜在ユーザーニーズの調査と開発ソフトウェア仕様へのニーズ反映を行った。

a)



b)



c)

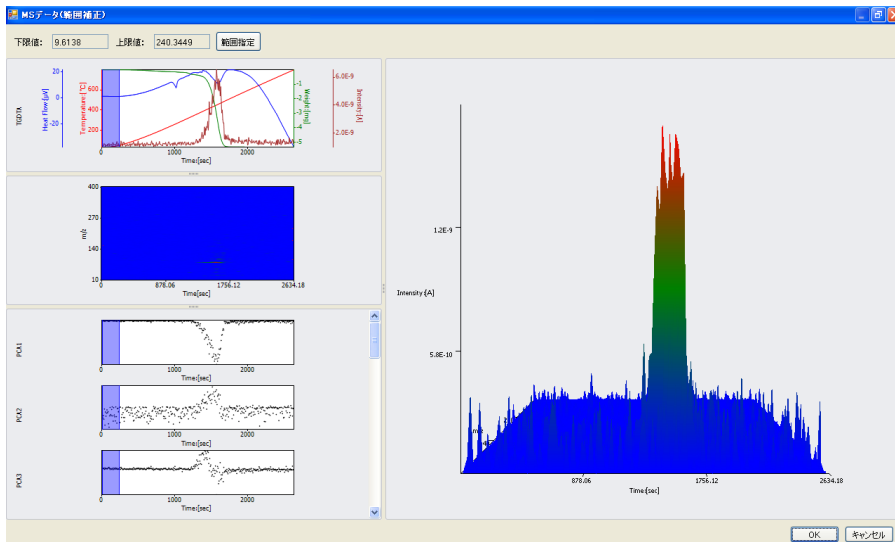


図2-1 データ解析ソフトウェア(データ解析ウィザード)画面例  
 a) ファイル選択画面、b) データ表示画面、c) バックグラウンド補正サブ画面

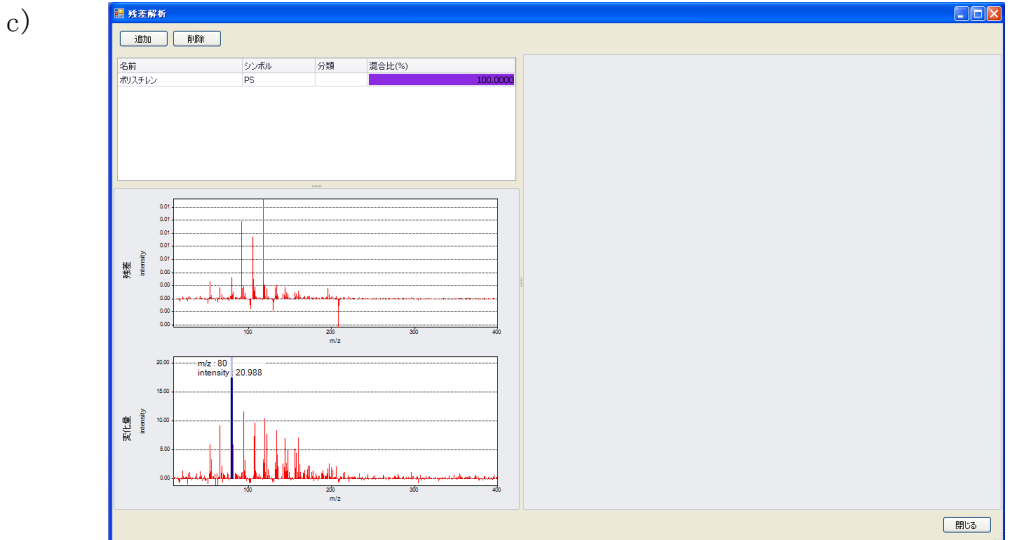
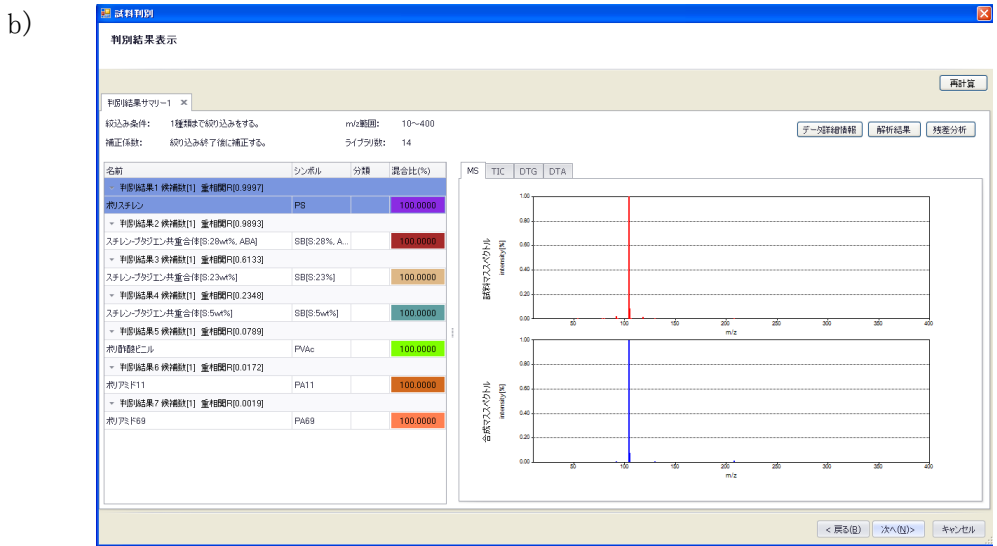
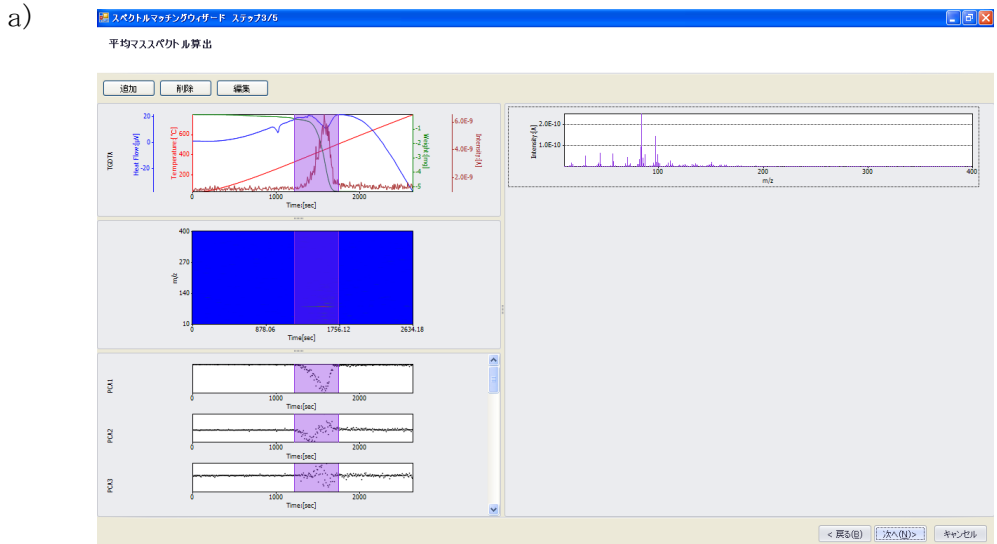


図 2-2 データ解析ソフトウェア(データ解析ウィザード)画面例  
 a) データ処理画面、b) 解析結果表示画面、c) 残差解析画面

### 2-1-3 データベース構築 [①-3]

データベース構築は主としてツルイ化学（株）が担当し、ThermoMass Photo 用の樹脂データベースとして 102 種類の樹脂データを収集し、データベースを構築した。構築したデータベースは次項のデータ解析技術研究に使用した。

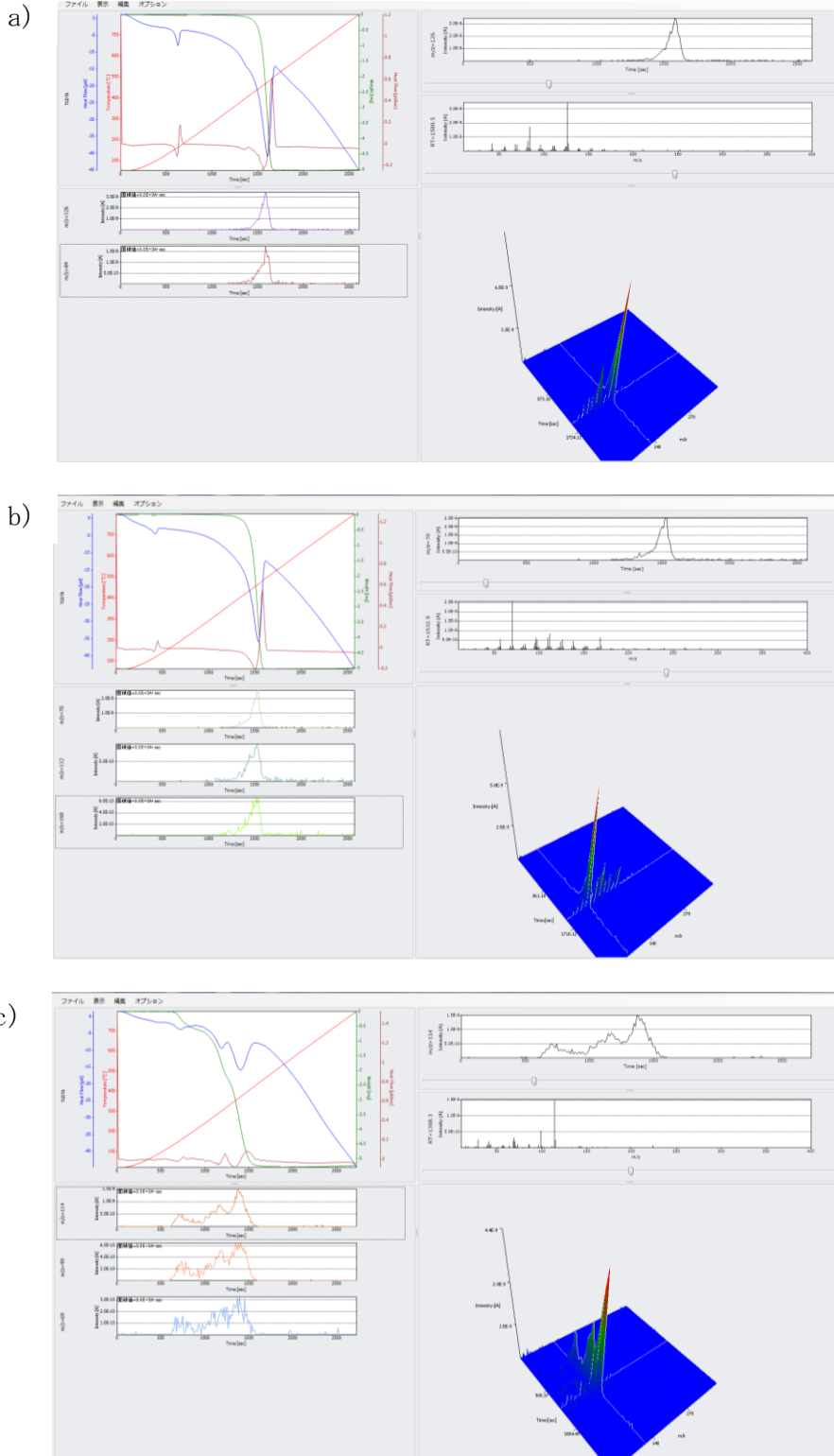


図3 樹脂熱分解発生ガス測定データ例（データ表示に開発ソフトウェア使用）  
a) ポリプロピレン、b) ポリカーボネート、c) ポリメタクリル酸エチル

## 2-2 データ解析技術研究 [②] (ツルイ化学(株)、(独)産業技術総合研究所)

アルゴリズム自体のデータ解析精度・信頼性の向上や前処理技術を含めた解析処理フローの最適化研究を行なった他、解析技術の機能検証・評価のためには、十分な量のデータ蓄積を行い、そのデータを用いて検証・評価を行なう必要があるため、データベース構築も合わせて行なった。

また、データ解析技術研究では、プロジェクトメンバー内はもちろん、外部の研究者とも情報交換を密にし、解析技術に要求される追加機能・改善機能、適用用途の拡大が非常に重要となる。このため、ツルイ化学(株)が東葛テクにプラザ内に設置するオープンラボの仕組みも利用して、適用用途拡大・潜在エンドユーザーの掘り起こしに係る研究開発、連携体の拡大についても取り組んだ。

なお、本研究項目に使用するデータは(株)リガク製・ThermoMass Photo[特型]を用いた他、(独)産業技術総合研究所が既に所有している神奈川大学理学部設置のソフトイオン化質量分析装置も活用した(図4)。

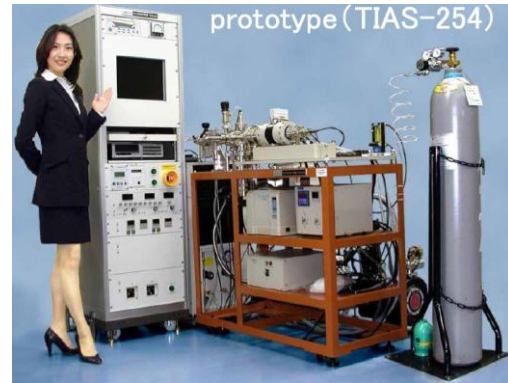


図4 EGA/IA-QMS(TIAS254, Prototype)

### 2-2-1 多変量解析技術 [②-1]

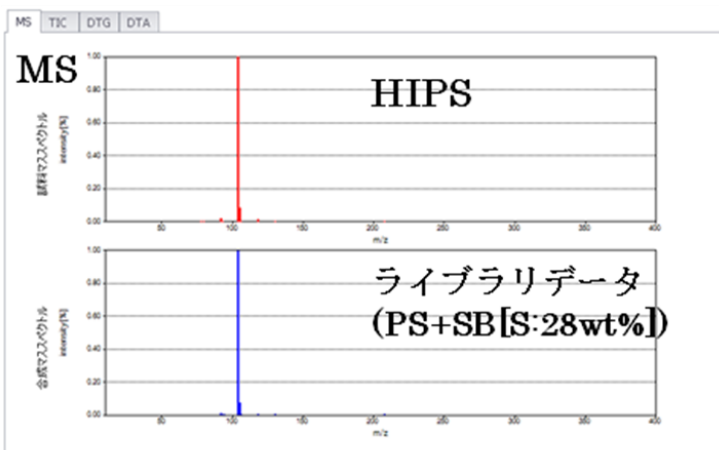
多変量解析技術研究では、耐衝撃性ポリスチレンやポリプロピレン複合材料(自動車部品に多様される高機能材)などのより実際に即した試料を用いてデータ解析技術の適合性検討、そのために必要となるデータ前処理手法等について研究し、検討成果はソフトウェア開発仕様に反映させた。また、前記の相溶型の混合系とは異なり、混合時に複数成分間での反応が進行する系のモデルとして2液混合系の接着剤を用いて、そのデータ解析技術の適合性についても検討を行った。

以下にその一部をまとめている。

### 【耐衝撃性ポリスチレン】

耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)はポリスチレン(PS)とスチレン-ブタジエン(SB)共重合体のポリマーブレンドであり、いわゆる海島構造を持つ(PSの海にSBの島が点在する)。このため、開発したデータ解析技術が適用できる複合材料の一つである。

検証試験では市販のHIPSペレット(組成不明)を入手し、その解析を行った。その結果、HIPSはPSとスチレン-ブタジエン ABA ブロック共重合体(スチレン含有量 28wt%) (SB[S:28%, ABA])の混合物であるとの判定結果を得ることができた(図5)。判定の際の候補物質にはSBでもスチレン含有量の異なるランダムコポリマーもあったが、その差異を認識できることを確認した。検証に使用した製品は組成不明(メーカー非公開のため)であるが、判定結果は一般的なHIPSの組成から妥当なものと考えられる。

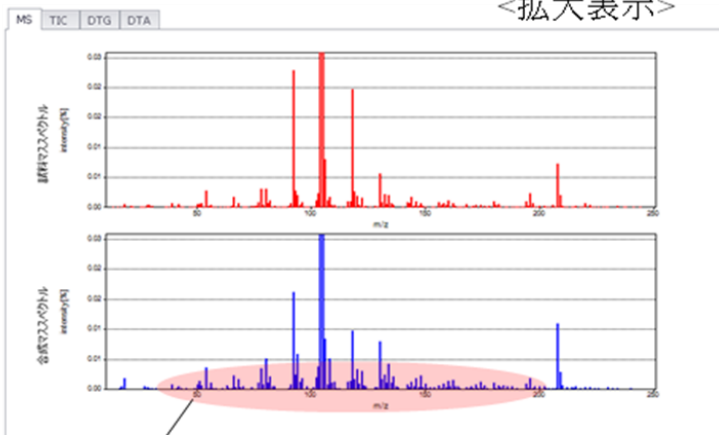


[判定結果]R=0.9998

PS: 78wt%

SB[S:28wt%, ABA]: 22wt%

<拡大表示>



スチレン・ブタジエン共重合体由来のマスピーク群

図5 開発ソフトウェアによるHIPS判定結果

【ポリプロピレン複合材】

ポリプロピレン複合材は自動車材料などとして多用されている樹脂製品であり、ポリプロピレン(PP)をベースにエチレン-プロピレン共重合体(E/P)などがブレンドされており、HIPSと同様に発したデータ解析技術が適用できる複合材料の一つである。HIPSとの違いは、ポリプロピレン複合材では構成樹脂それぞれの熱分解発生ガスで検出されるマスピークがほぼ一致するため(パターンは異なる)、データ解析が困難になるという点である(図6)。

このため、種々の検討を加えた結果、ポリプロピレン複合材分析ではThermoMass Photoの測定条件を取得データの再現性が向上するように変更した測定データを用いて検証を行った。測定試料としてはPPとE/Pを混合状態を変えた3種類を測定し、その解析を行ったところ、全ての試料において混合比と解析結果が良い一致を示した(図7)。

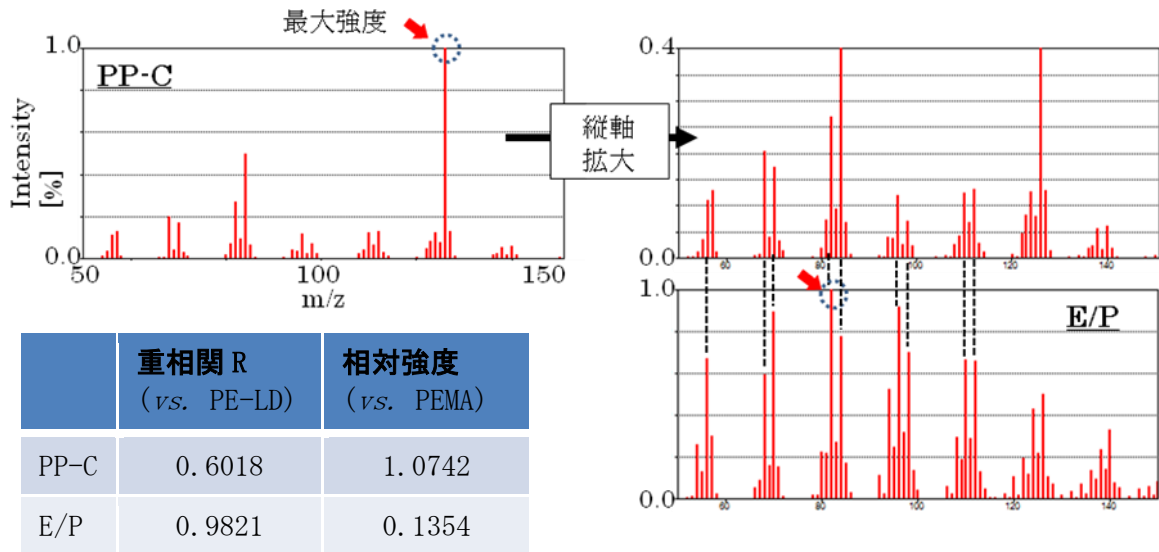


図6 PPとE/Pのマススペクトル比較



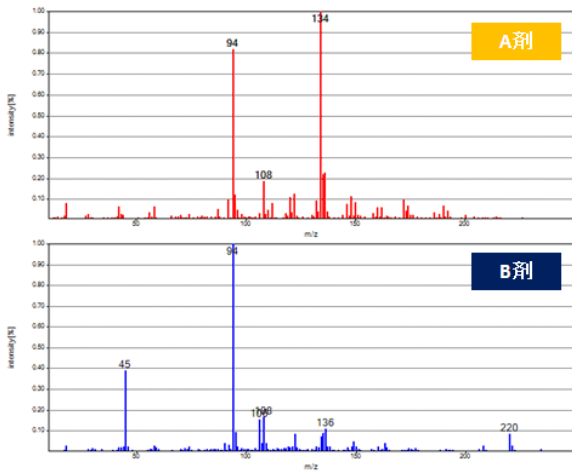
図7 PP, E/P 混合試料の判定結果

【エポキシ接着剤(2液タイプ)】

エポキシ樹脂は様々な硬化剤と組み合わせることで様々な用途に用いられる。本検討ではエポキシ樹脂(A剤)と変性アミン系硬化剤(B剤)の2液タイプの市販接着剤を使用した。エポキシ接着剤はA剤・B剤を混合することで架橋構造を作るため、開発した解析技術では正確な含有量評価はできない(リファレンスとなる強度データが適用できないため)。

図8はA剤、B剤の測定データである。このデータを用いてA剤・B剤を混合・固化した試料を測定したところ、図9に示すように混合割合と解析結果の間には関連性が認められたが定量的な評価はできなかった。

a) マスペクトル



b) TIC と熱測定データ

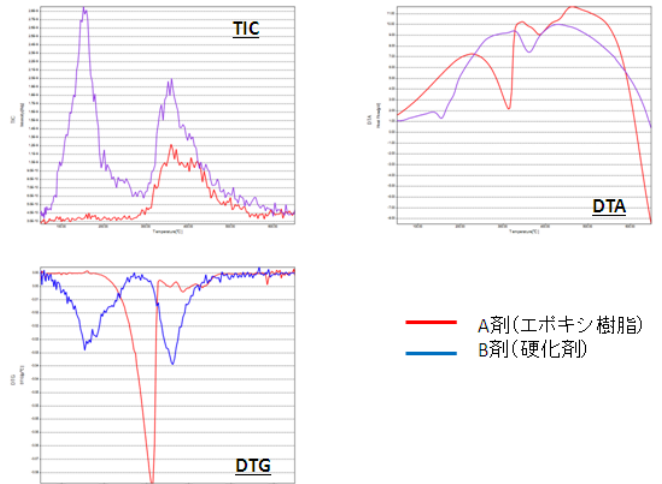
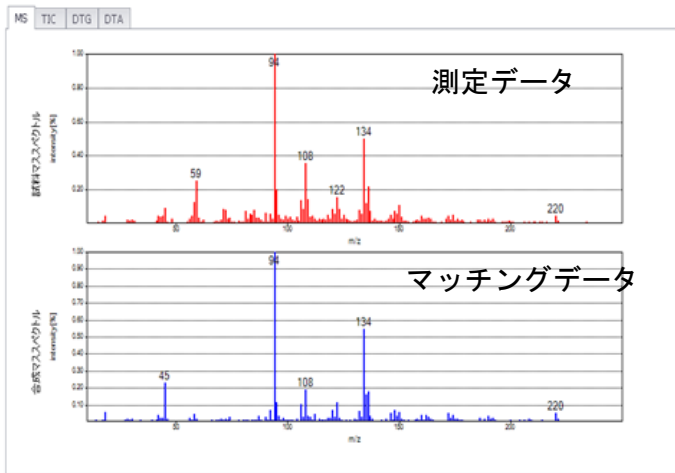


図8 エポキシ接着剤 A 剤・B 剤の測定結果

名前	シンボル	分類	混合比(%)
- 判定結果1 検体濃度[2] 重量比[0.9421]			
エポキシ接着剤-A剤	Epoxy-A		98.2874
エポキシ接着剤-B剤	Epoxy-B		1.7126



(混合割合)	
A	B
70	30
47	53
16	84

(判定結果)	
A	B
98	2
97	3
75	25

図9 エポキシ接着剤(固化後)試料の判定結果



## 2-2-2 解析精度向上研究 [②-2]

多変量解析技術によるデータ解析精度向上のためには、S/N比を向上させ、データ再現性を高めることが必要である。データ再現性は1台の装置・同一日に測定データだけでなく、複数の装置間や異なる測定日でも同様に利用できるデータライブラリとして構築することが望まれる。このため、データ再現性を高めるために必要となる装置パラメータとしてデータ収集速度とMSスキャン幅(MS軸のずれ、精密質量の整数質量からのずれに対応)の2つを設定して最適化研究を行った。表1はデータ収集速度を30msecに固定後、MSスキャン幅を0.2~0.8の範囲で変化させた際のデータ再現性をチェックしたものである。検出成分による精密質量のずれや、装置間で日間変動でのMS軸のずれに対応する観点からはMSスキャン幅をできるだけ0.8に近づける必要があるが、それだけデータ収集間隔が長くなり、データの欠落が多くなる。このため、データ解析では未知試料を測定する際の汎用的な装置条件と、測定対象物が判明している場合の装置条件を分けて設定した。これらの検討結果はデータベース構築(①-3)などの測定条件に反映させた。

表1 データ再現性検討結果

### 【PE-LD】

MSスキャン幅	0.2	0.4	0.6	0.8
1サイクル時間	7.2	8.9	11.9	13.5
n	6	4	4	4
重相関R	0.936	0.9504	0.9556	0.9503
重相関R <sup>2</sup>	0.876	0.9032	0.9132	0.903
重決定R <sup>2</sup>	0.8757	0.903	0.9129	0.9028

### 【PEMA】

MSスキャン幅	0.2	0.4	0.6	0.8
1サイクル時間	7.2	8.9	11.9	13.5
n	3	4	4	4
重相関R	0.9963	0.9943	0.9953	0.9941
重相関R <sup>2</sup>	0.9926	0.9887	0.9907	0.9882
重決定R <sup>2</sup>	0.9926	0.9887	0.9907	0.9882

## 2-3 プロジェクト管理・運営 [③]

事業管理機関である(公財)千葉県産業振興センターにおいて、本プロジェクトの管理を行った。以下にその主な内容を記載する。

- ・プロジェクトの研究経緯と成果について取りまとめ、成果報告書2部及び電子媒体(CD-ROM)1式を作成した。
- ・本研究の実用化に向けた到達の度合いを検証するとともに、事業化に向けての課題等について研究実施者と調整を行った。本年度までの開発成果より、川下製造業者である分析装置メーカー1社と、開発技術をベースとしたデータ解析ソフトウェアの販売/製品化を行う状態にあると研究実施企業より報告を受けた。
- ・再委託先事業者が作成する証票書類について、メール・電話あるいは直接訪問することで指導・確認を行った。なお、各再委託先事業者への直接訪問は年2回程度実施した。
- ・開発委員会を年2回開催し、開発計画全体の進捗管理・実施状況把握等を行った。

### **第3章 全体総括**

本プロジェクトではソフトイオン化質量分析装置・技術のために、データ解析手段を備えた組み込みソフトウェアの開発・実用化を最終的な目的としている。これは、リアルタイム計測も可能なソフトイオン化質量分析装置のデータ解析には、高速データ通信・処理が必要であり、それには分析装置の装置制御を行う組み込みソフトウェアにデータ解析機能までを実装させることが必要となるためである。

プロジェクト最終年度となる本年度は、データ解析ソフトウェアβ版を製作すると共に、データベース収集並びに実試料での検証・評価を行い、川下製造業者や潜在ユーザーの評価を受けた。その結果、ほぼ所期の目標を達成することができ、本プロジェクトでの開発ソフトウェア・技術をベースとしたソフトウェアを川下製造業者の一社との間で売買契約を締結し、販売を行う予定である。