

平成30年度

戦略的基盤技術高度化・連携支援事業

戦略的基盤技術高度化支援事業

「サイレントチェンジ対策／スクリーニング分析用

質量分析装置・技術の開発研究」

研究開発成果等報告書

平成31年3月

担当局 関東経済産業局

補助事業者 一般社団法人研究産業・産業技術振興協会

目次

第1章 研究開発の概要	・・・3
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	・・・3
1-2 研究体制 (研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)	・・・5
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	・・・6
1 試料導入部：試料導入におけるガス発生制御の課題への対応	・・・6
2 イオン化部：スクリーニング質量分析装置の連続分析の高速化の課題への対応	・・・11
3 ライブラリデータ：収録データ数不足の課題への対応	・・・15
最終章 全体総括	・・・18

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

【背景】近年、資材調達のグローバル化に伴いサプライチェーンが複雑化したことで、電機などの大手セットメーカーを中心に『サイレントチェンジ(Silent Change)』によるリスクが顕在化してきている。『サイレントチェンジ』とは、メーカーの知らぬ間に、取引先の素材メーカーなどに材料の組成を変えられてしまうことを指す。最近も以下のような記事が出て社会問題となった。

- ・「サイレントチェンジ」にご用心！改正 RoHS で起こるホラーのような話
(2015.8.15, NEWSWITCH)
- ・深層断面/RoHS 改正、新たに 4 物質を使用制限—「鉛フリー化」並みの衝撃
(2015.8.11,日刊工業新聞)
- ・「こっそり変更」で発熱事故 おびえる電機メーカー (2015.3.3,日本経済新聞)

これらの記事を要約すると以下となる。

- 1) サイレントチェンジは事故後に初めて存在が明らかになるため、被害が拡大しやすい
- 2) 問題が起きているのは中国の部品メーカーや素材メーカーがほとんど
(国内商習慣・企業とのマインドの違い)
- 3) 知識不足のまま、安易にコスト優先での代替材料への変更などが原因の一つ
- 4) 海外生産や現地調達の拡大、海外メーカーへの生産委託がサイレントチェンジを生む土壌
- 5) 3次や4次サプライヤーにまで複雑化するサプライチェーンの管理が困難

【従来技術の問題点】 サイレントチェンジへの対策にはサプライチェーンの見直しや、仕様書からの曖昧さを排除、仕様変更が適正な手続きを持って行われるような仕組作りが必要となる。加えて、その仕組みを適切に機能させるには、仕様の変化を監視することができる分析技術が必要となる。そのための分析技術としては簡易性・迅速性・低コスト性が求められる一次評価技術と、必要に応じて高精度な確定診断が可能な詳細分析技術が必要となる。

詳細分析技術はすでに実用的に問題無いレベルの分析技術・手法が用いられている。

一方、一次評価技術としては、樹脂などの主材分析のためにフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) 装置、無機元素の含有チェックにエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (EDX) などが一般的に使用されている。しかしながら、FT-IR 装置では、RoHS 指令や REACH 規則で規制対象となる有機化合物の判別にはほとんど機能できず、有機化合物の一次評価技術が無い状態が続いている。

【研究目標】本申請の研究開発は、(十二)測定計測に係る技術に関する事項のうち、「1. 測定計測に係る技術において達成すべき高度化目標」の「(3)川下分野横断的な共通の事項」に該当し、これらを踏まえた上での高度化目標は「ウ. 評価(分析・解析)の効率性向上」である。

表1に本開発の研究開発内容毎の目標値設定をまとめている。これらの目標値については、川下製造業

者である分析装置メーカーや分析装置のエンドユーザーのニーズを参考にして設定した。分析装置のエンドユーザーとしては、当社が台東区上野に開設しているオープンラボ（参考図-1）の利用者（大学等の学術機関、民間企業の開発者など）や、学会等での発表の際の潜在エンドユーザーの意見を反映している。

[1] 試料導入部：試料導入におけるガス発生制御の課題への対応

- [1-1] 熱可塑性樹脂の素材選定および精製
- [1-2] 試料コーティング処理フローの開発
- [1-3] 試料コーティング処理用治具の開発

[2] イオン化部：スクリーニング質量分析装置の連続分析の高速化の課題への対応

- [2-1] 質量分析装置の試作
- [2-2] イオン源ブロックの試作
- [2-3] DIP用クリーニング用治具の試作

[3] ライブラリデータ：収録データ数不足の課題への対応

添加剤測定データ収集/データライブラリ構築

表1 本開発での技術開発目標とその評価方法など

	技術開発目標	評価方法など
[1-1]	下記仕様を満足するコーティング用熱可塑性樹脂：3種類以上の選定 <ul style="list-style-type: none"> ・軟化点・融点=150~300℃程度 ・樹脂からのガス発生量が少ない or 樹脂から発生するガス成分が測定対象成分の分析を妨害しない	<ul style="list-style-type: none"> ・既存装置 DIP/IA-QMS などを用いて、真空下での熱可塑性樹脂の昇温加熱時の熱抽出温度 50~220℃の発生ガス量・成分を評価する。測定対象成分の分析を妨害しない熱可塑性樹脂を選定する。
[1-2]	<ul style="list-style-type: none"> ・前記[1-1]のコーティング用熱可塑性樹脂を用いて、<u>低沸点化合物の定量分析</u>が可能であることを確認する。 ・コーティング処理フローに要する <u>平均処理時間</u>：10min 以内 	<ul style="list-style-type: none"> ・5種類のモデル化合物(沸点 100~200 程度)のそれぞれについて、0.1~100 μg で検量線を作成する。 ・上記の際の処理時間を記録。処理時間短縮できるコーティング処理フローを検討する。
[1-3]	[1-2], [2-2]に準じる	—
[2-1]	DIP/PI-QMS 装置を試作し、基本性能の確認を行う。 <u>(検出下限) 0.5 μg, (熱分解物) 1%以下</u>	<ul style="list-style-type: none"> ・高沸点を持ち、常圧では熱分解しながらガス化する化合物としてデカプロモジフェニルエーテル(DeBDE)を使用して評価する。
[2-2]	連続分析の高速化に対応可能なイオン源ブロックを試作し、前述 [2-1] の DIP/PI-QMS 装置に組み込み評価する。 <u>連続分析：各測定間隔を 15min 以内</u>	<ul style="list-style-type: none"> ・装置内残留しやすい比較的低沸点(沸点 100~300℃)の化合物の低濃度~高濃度(0.1~100 μg 程度)を測定して評価する。モデル化合物としてはフタル酸ジメチル(沸点:283℃)とメタクリル酸(沸点:161℃)を想定
[2-3]	<u>DIPのクリーニング時間</u> ：20min 以内	<ul style="list-style-type: none"> ・装置から取り出した DIP をクリーニングする。
[3]	データライブラリ収録：樹脂添加剤中心に <u>250種類以上</u> マスピークの照合により物質同定が可能	<ul style="list-style-type: none"> ・開発装置を用いて、データ収集し、データライブラリとして収録する。

1-2 研究体制

本事業の実施体制を図1-1に示す。

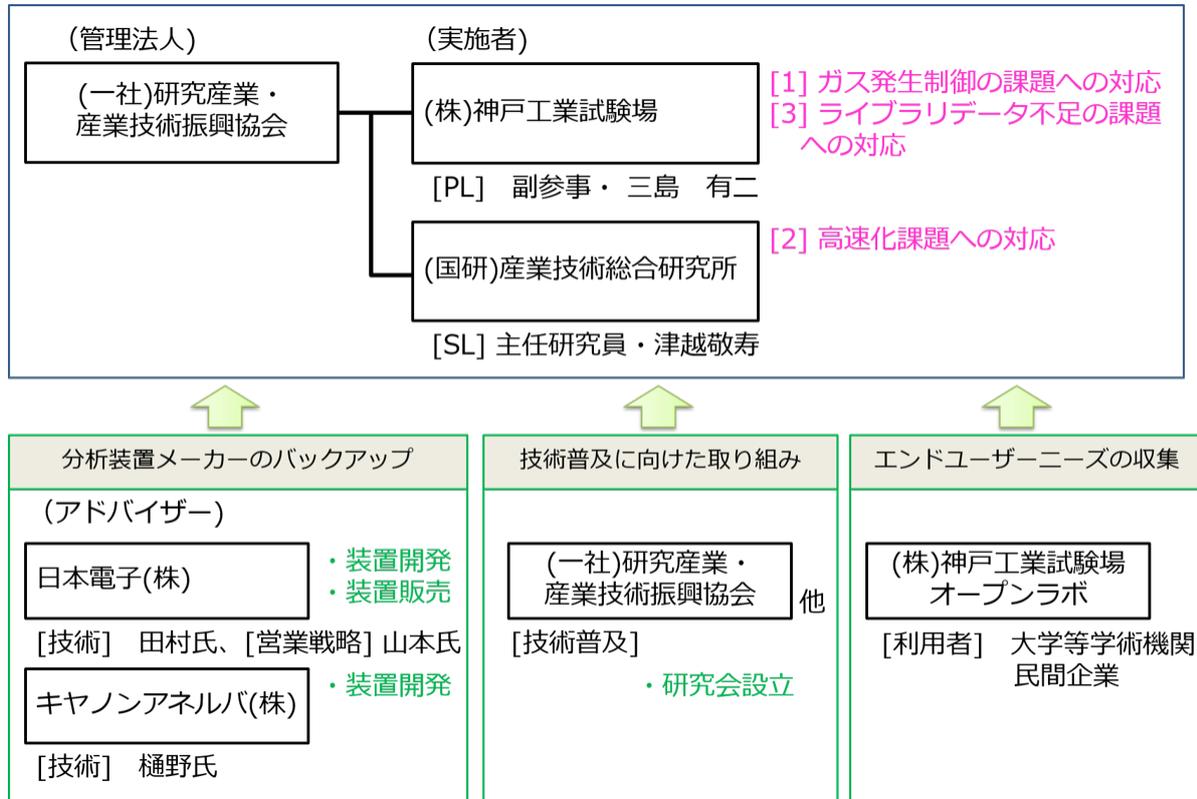


図1-1 研究開発の実施体制図



URL) <https://www.kmtl.co.jp/soft-ion/index.html>

まだ市場に普及していないユニークな分析装置・技術の利用促進を目指す場所

装置利用： デモ分析 共同研究 受託分析・試験

機器開発： コンセプトモデル機開発



- <利用用途>
- ☑ 原材料の化学組成変化の兆候を捉える (サイレントチェンジ対策)
 - ☑ RoHS, REACH規制など、規制対象成分の迅速スクリーニング検査
 - ☑ 油脂製品の化学組成解析 (リバースエンジニアリング) など

※本事業で開発した試作装置

参考図-1 オープンラボ・(株)神戸工業試験場

1-3 成果概要

成果概要を表2にまとめた。

当初想定した目標以上の技術的成果を得ることができた。

表2 本開発での技術開発目標と成果概要

	技術開発目標	成果概要
[1-1]	下記仕様を満足するコーティング用熱可塑性樹脂：3種類以上の選定 <ul style="list-style-type: none"> 軟化点・融点=150～300℃程度 樹脂からのガス発生量が少ない or 樹脂から発生するガス成分が測定対象成分の分析を妨害しない	<ul style="list-style-type: none"> 所定の範囲内での加熱処理において、樹脂の熱分解由来の発生気体成分がシンプルな熱可塑性樹脂5種を選定した。
[1-2]	<ul style="list-style-type: none"> 前記[1-1]のコーティング用熱可塑性樹脂を用いて、<u>低沸点化合物の定量分析</u>が可能であることを確認する。 コーティング処理フローに要する <u>平均処理時間</u>：10min 以内 	<ul style="list-style-type: none"> 沸点レベルで 149℃のスチレンモノマーも定量分析可能な技術を確立した。 コーティング処理のための平均処理時間は、標準的な場合で5min 以内、低沸点化合物の場合で10min 以内を達成した。
[1-3]	[1-2], [2-2]に準じる	
[2-1]	DIP/PI-QMS 装置を試作し、基本性能の確認を行う。 (検出下限) 0.5μg, (熱分解物) 1%以下	<ul style="list-style-type: none"> 開発した試作装置は以下の性能を達成した。 検出下限 0.1 μg 程度, 熱分解 1%以下 イオン化法を当初想定 of PI 法に加えて IA 法を搭載したマルチイオン源化を達成。
[2-2]	連続分析の高速化に対応可能なイオン源ブロックを試作し、前述 [2-1] の DIP/PI-QMS 装置に組み込み評価する。 連続分析：各測定間隔を 15min 以内	<ul style="list-style-type: none"> 沸点レベルで 150℃程度から 700～800℃超の高沸点化合物までを網羅的に検出可能 測定時間は昇温速度・温度条件に依存して、5～10min 程度を達成。
[2-3]	<u>DIP のクリーニング時間</u> ：20min 以内	<ul style="list-style-type: none"> DIP チップを取り外し脱着可能した。交換操作は1～2min。装置外でエージング処理をしてクリーニング可能。
[3]	データライブラリ収録：樹脂添加剤中心に <u>250種類以上</u> マスピークの照合により物質同定が可能	<ul style="list-style-type: none"> 樹脂添加剤 253 種類のスペクトルデータ収集 当初想定 of PI 法に加えて、IA 法のデータ取得も行った。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

氏名： 三島 有二

所属： 株式会社神戸工業試験場

TEL： 03-3843-5691 FAX： 03-3843-5690

E-mail： y-mishima@kmtl.co.jp

第2章 本章

1 試料導入部：試料導入におけるガス発生制御の課題への対応

試料導入部のガス発生制御機構として、試料セル作製技術（減圧気化抑制法、特許出願中）の開発

目標と概念図を図2-1にまとめている。開発技術のポイントは、試料成分を熱可塑性樹脂で蓋をする点である。常温で硬化した熱可塑性樹脂はバリアフィルムとして機能し、試料成分のガス化を抑制する。そして、熱可塑性樹脂を加熱して軟化させことにより、ガス発生を制御する。

図2-2は、減圧気化抑制法（以下、SET法）の標準的な処理フローを図示したものである。試料セル作製は非常にシンプルである。室温で調整可能な試料の場合、その平均処理時間は5min以内で可能である。室温では測定対象成分のガス化の影響が大きい成分（スチレンモノマーなどが該当する）では、低温環境下での試料セル作製や、吸着層の追加が必要となるが、それでも平均処理時間は10min以内で可能である。

次に減圧気化抑制法（以下、SET法）の具体的な効果について説明する。図2-3は、SET法で沸点149℃のスチレンモノマーから、理論沸点が700℃超となる化合物を測定した際のサーモMSイオングラムである。沸点149℃のスチレンモノマーは、SET法無しでは測定開始前にガス化が進行するため、シグナルを検出することが出来ないが、SET法を用いることで明瞭なシグナルを検出可能となる。また、SET法で熱可塑性樹脂をコーティングした状態でも理論沸点700℃を越えるような化学成分も良好に検出できるため、本開発手法により低沸点化合物～高沸点化合物までを網羅的に検出することが可能となった。

SET法で使用する熱可塑性樹脂には特に種類の制限は無いが、昇温加熱した際の発生気体成分がシンプルであることが望ましい。また、熱可塑性樹脂で被覆するためには、適当な高揮発性溶媒に溶解できる必要がある。図2-4はそのような要求性能を満足する熱可塑性樹脂として選定した5種類のマススペクトルデータである。使用温度に応じて低温型(220～240℃)と高温型(320～340℃)があり、全ての熱可塑性樹脂で昇温加熱による樹脂構造の熱分解に起因する発生気体成分は非常にシンプルである。これは、定性分析や定量分析での妨害を抑制することに繋がるため、重要な特性である。

また、図2-5はと図2-6は、スチレンモノマーと、フタル酸エステル類（可塑剤）を分析した検量線である。低～中沸点化合物も直線性の良い検量線を得ることが出来た。

【開発目標】

- 試料セル作製技術に関して、
- (1) ガス発生制御用樹脂の選定
熱可塑性樹脂：5種類
 - (2) 定量性確認
0.1~100 µg
 - (3) 処理に要する平均処理時間
10 min以内

☑ 試料セル作製は出願中の特許技術による

減圧気化抑制法 (SET: Suppressing Evaporation Technique)

Point

- 1) 試料成分を熱可塑性樹脂で蓋をする。
- 2) 昇温加熱により樹脂が軟化することで、試料成分の気化がスタート

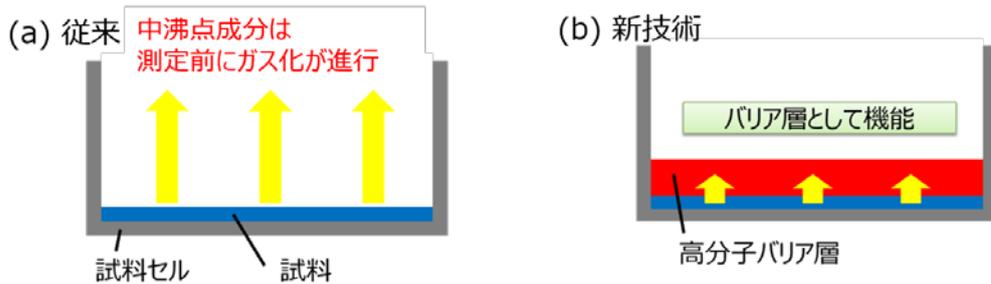
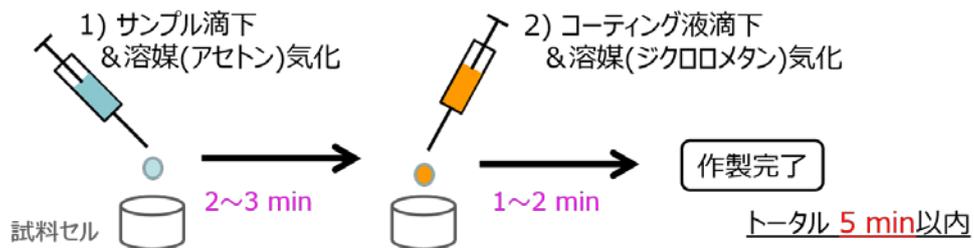


図2-1 試料セル作製技術の概念図・開発目標

SET法の標準的な処理フロー

a) 室温での調製作業が可能な化合物の場合



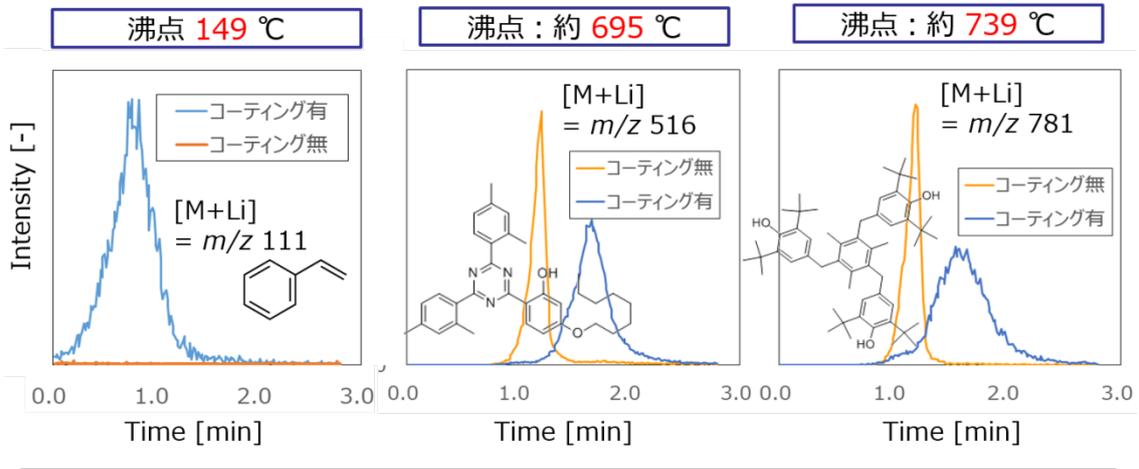
b) 室温での調製作業が困難な化合物 (調製中にも気化によるロスが発生) の場合

- ☑ 低温環境制御下での処理
 - ☑ 吸着層付試料セルの使用
- 追加 5 min以内

図2-2 試料セル作製技術 (減圧気化抑制法, SET 法) の標準的な処理フロー

SET法により低沸点～高沸点化合物まで広範囲に検出可能

- ☑ 従来，DIP-MSで測定困難であった低沸点～中沸点化合物も測定対象に！
- ☑ 高沸点化合物は従来通りに測定可能！



温度プログラム：50 °C → [128 °C min⁻¹] → 280 °C (1 min hold)
 測定化合物：スチレン， Cyasorb UV-1164®， Irganox 1330®

図2-3 SET法によるスチレンモノマーのサーモMS イオングラム

使用温度／低温型(220～240°C)

使用温度／高温型(320～340°C)

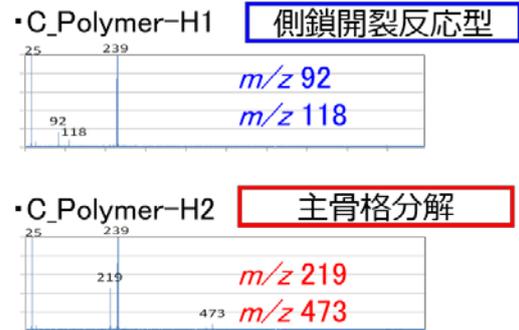
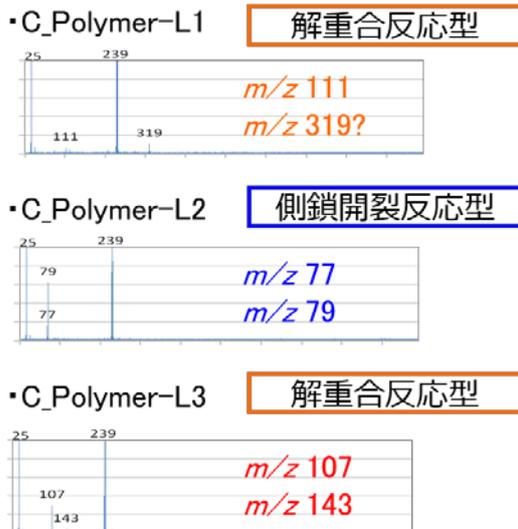
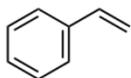


図2-4 熱可塑性樹脂5種のマススペクトル

スチレンモノマー



MW= 104.2
BP= 145 °C

【ピーク面積データ再現性 for 1 µg St】

- ① 2,646,921
- ② 2,788,098
- ③ 2,720,280
- ④ 2,563,690

AVE. 2,679,747 (RSD=3.1 %)

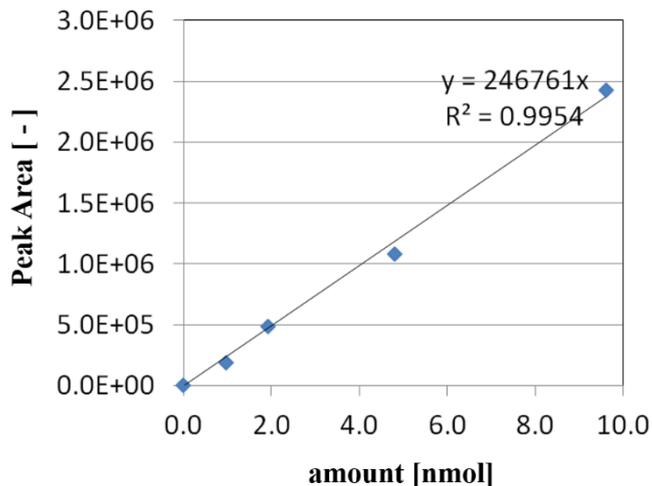


図2-5 SET 法による低～中沸点化合物の分析例：スチレンモノマー

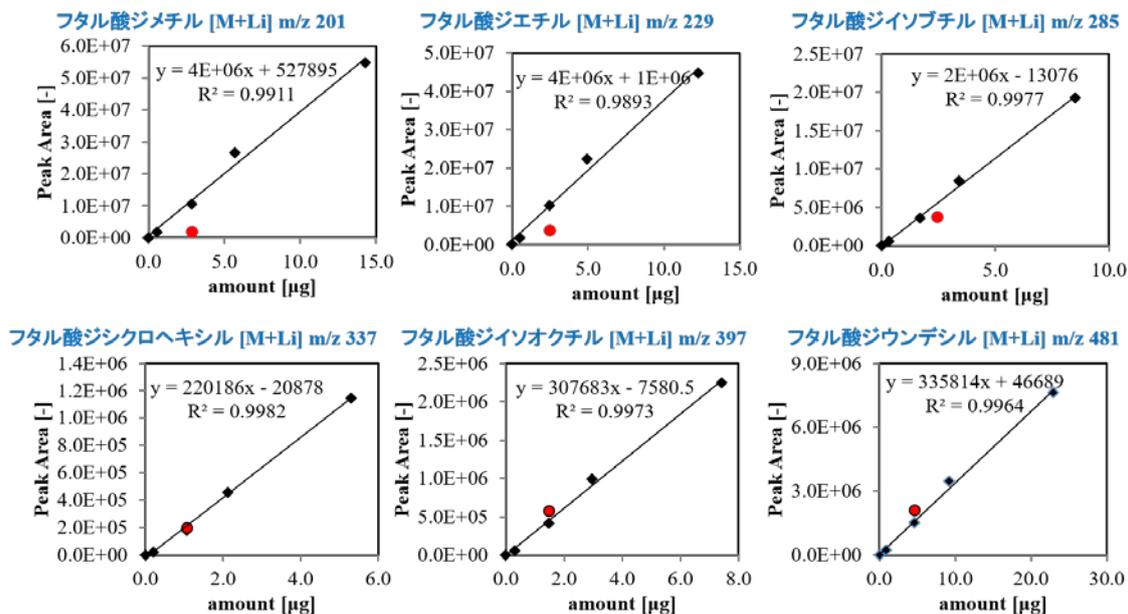


図2-6 SET 法による低～中沸点化合物の分析例：フタル酸エステル類

2 イオン化部：スクリーニング質量分析装置の連続分析の高速化の課題への対応

試作装置開発の開発目標と装置の概念図・外観写真を図2-7にまとめている。当初の想定仕様では、イオン化法として光イオン化 (PI) 法と電子イオン化 (EI) 法の2種類としていたが、更なる高性能化を図るため、3つ目のイオン化法としてイオン付着イオン化 (IA) 法も備えることで、マルチイオン源化を行った。これら3つのイオン化法は、同一のガス流れ環境下で利用できるように設計したため、各イオン化法で得られたスペクトルデータを相互補完的に利用できる点で秀逸である。

図2-8は搭載した3つのイオン化法の特徴をまとめたものである。

IA 法はリチウムイオン(Li⁺)やナトリウムイオン(Na⁺)などのアルカリ金属イオンを付着反応に基づくイオン化法で、3つのイオン化法のうちで最もソフトな手法であり、基本的に1成分1ピークのスペクトルが得られる。また、化学成分の種類に関係無く、ほぼ網羅的にイオン化を行うことができるため、サイレントチェンジ対策のような非特異的な一斉成分分析に好適である。

PI 法も、ソフトなイオン化法であるが、IA 法に比べると化学成分の構造に起因する感度差が大きい。芳香族化合物には高感度であることが知られている。また、エステル化合物はほとんど分子イオンを検出することが出来ず、イオン化反応で開裂したフラグメントピークのみが検出されるなどの特徴がある。

EI 法は、ガスクロマトグラフィー-質量分析法(GC-MS)で最も汎用的に利用されているイオン化法である。電子線照射による開裂反応を利用してイオン化を行うもので、前出のIA 法やPI 法のように(擬)分子イオンの検出には不向きなイオン化法である。基本的にフラグメントした化学成分を検出するため、化学成分種をGCで単離した後にイオン化→検出の流れとなる。化学構造の違いが開裂パターンに現れる点と、過去から蓄積された豊富なデータベースにより、GC-MS法での化学成分同定では優れた性能を示す。

図2-9はIA 法とPI 法を併用して、構造異性体となる2種類の可塑剤を測定した例である。IA 法では分子量+7(Li⁺付着)のマスパークのみが得られるため、フタル酸ジエチルヘキシル (DEHP)と(DIOP)を識別することは出来ないが、PI 法を併用することで、分子構造の起因したフラグメントパターンから両者を識別することが可能となる。

図2-10は臭素化難燃剤の一つであるデカブロモジフェニル(DeBDE)をIA 法で測定した例である。分子量959、沸点が約450°C(大気圧下では熱分解を伴いガス化する)の成分も、熱分解の影響少なく(1%以下)、良好に擬分子イオンとして検出可能であった。検討した際の検出下限は0.09 μg (R.S.D=13.7%, n=11)であった。

図2-11は開発装置での標準的な測定フローをまとめたものである。試料セルをDIPにセットし、粗びき(〜5sec)した後にゲートバルブを開いて想定位置に導入するし、測定を開始する。測定は昇温プログラム条件に依存するが、想定する標準的な条件で3.2〜7.7min程度で完了する。測定終了後は、DIPプローブを装置から取り出し、大気開放下で放冷して(約1〜2min)、次測定に備える。トータルの測定時間は5〜10min程度が可能であった。

【開発目標】

- (1) 検出性能 (モデル化合物: DeBDE)
 - 定量下限: 0.5 μg
 - 熱分解物: 1%以下
- (2) ハイスループット分析への対応
 - 測定間隔: 15 min以内

☑ 当初想定仕様のDIP-PI/EI-QMSからIAイオン源を追加し、更なる高性能化を達成。

👉 [マルチイオン源化搭載DIP-MSへ](#)

～真空下での昇温加熱 発生気体分析装置～

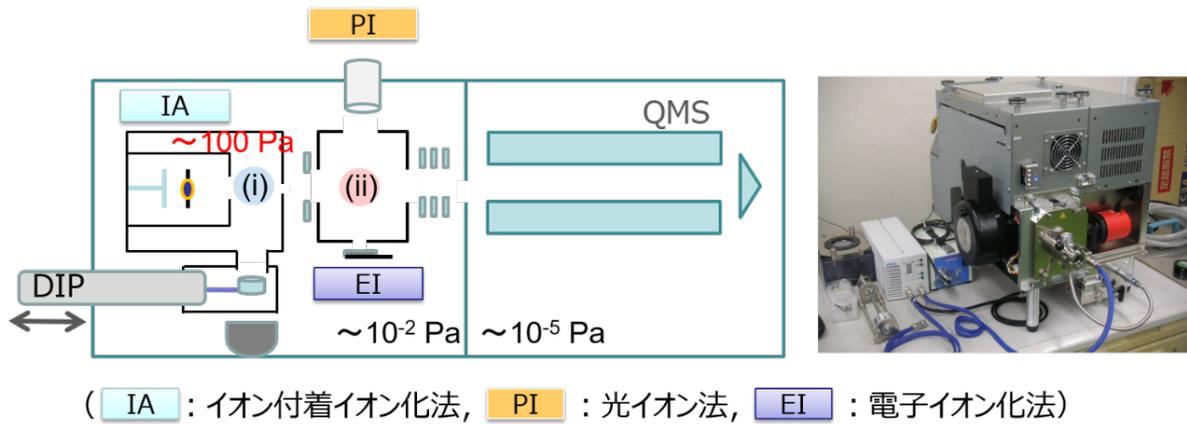


図2-7 スクリーニング質量分析装置の概念図・外観写真

搭載したイオン化法の特徴

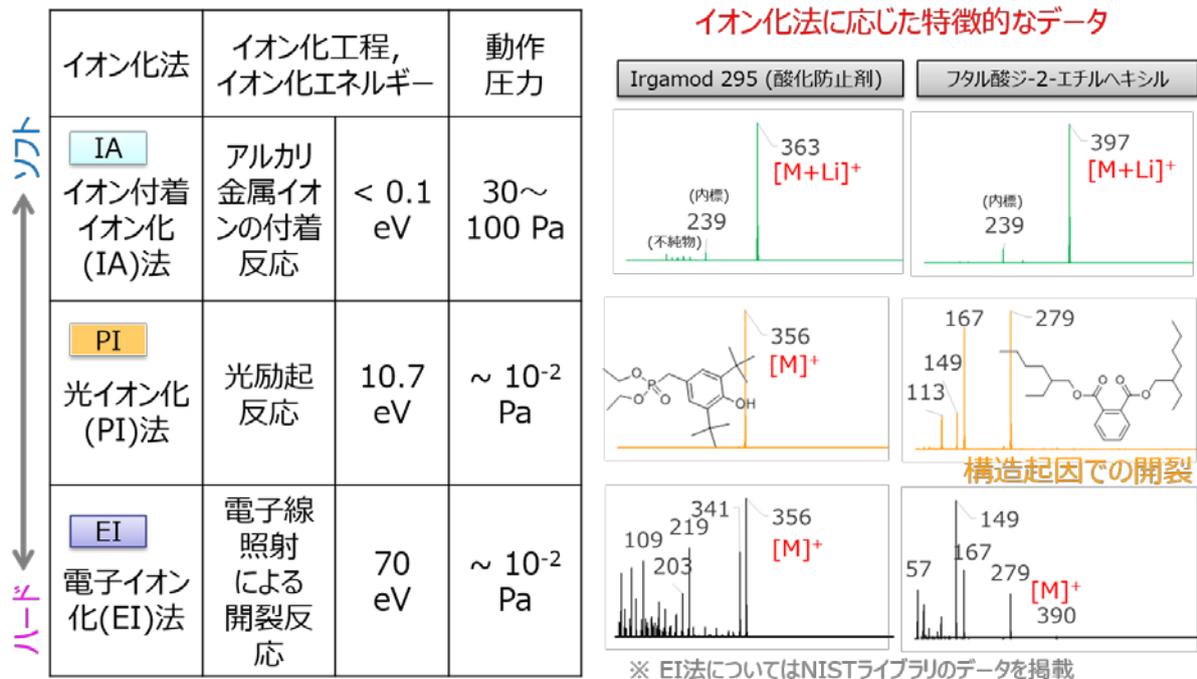


図2-8 イオン化法の特徴

イオン化法の併用利用により、構造異性体の識別性能が向上 (マルチイオン源化の効果)

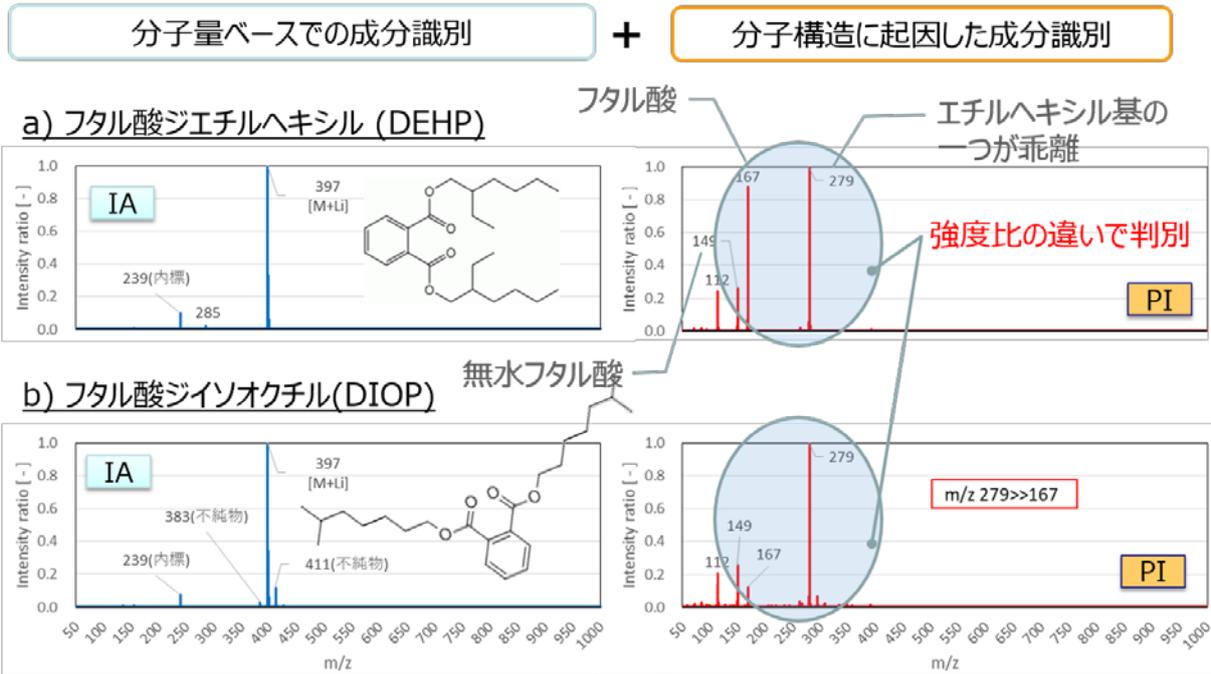


図2-9 フタル酸エステル類の構造異性体識別例 (IA 法とPI 法の併用)

DeBDEの検量線&データ再現性 IA

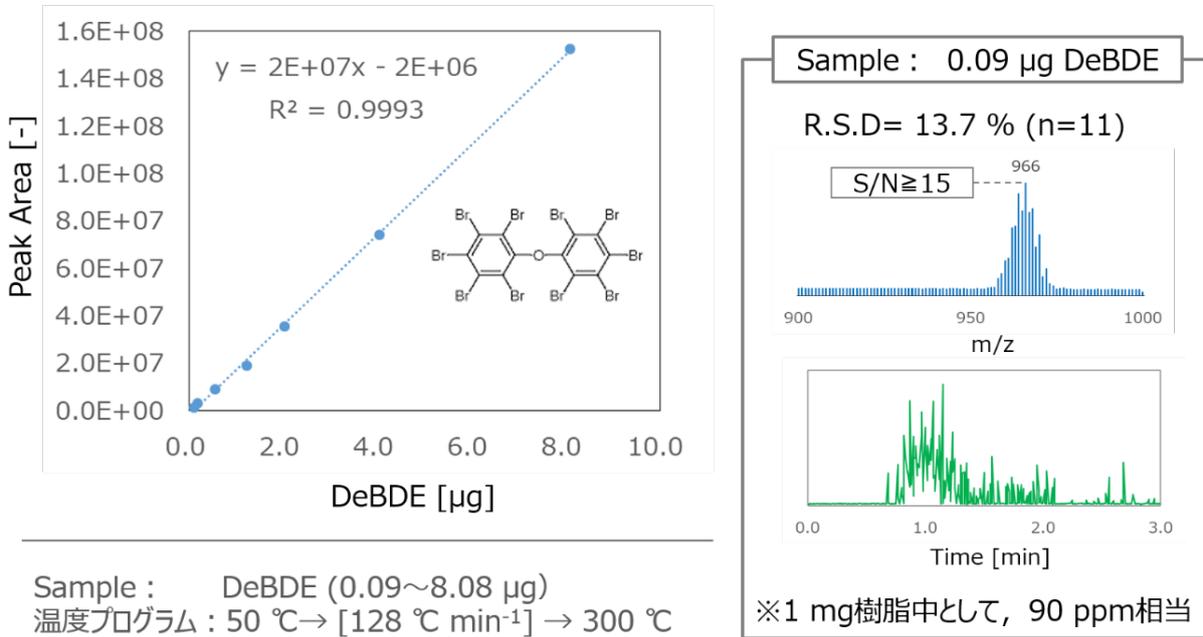


図2-10 デカブロモジフェニルエーテルの検量線&データ再現性 (IA 法)

標準的な測定フロー(測定間隔)

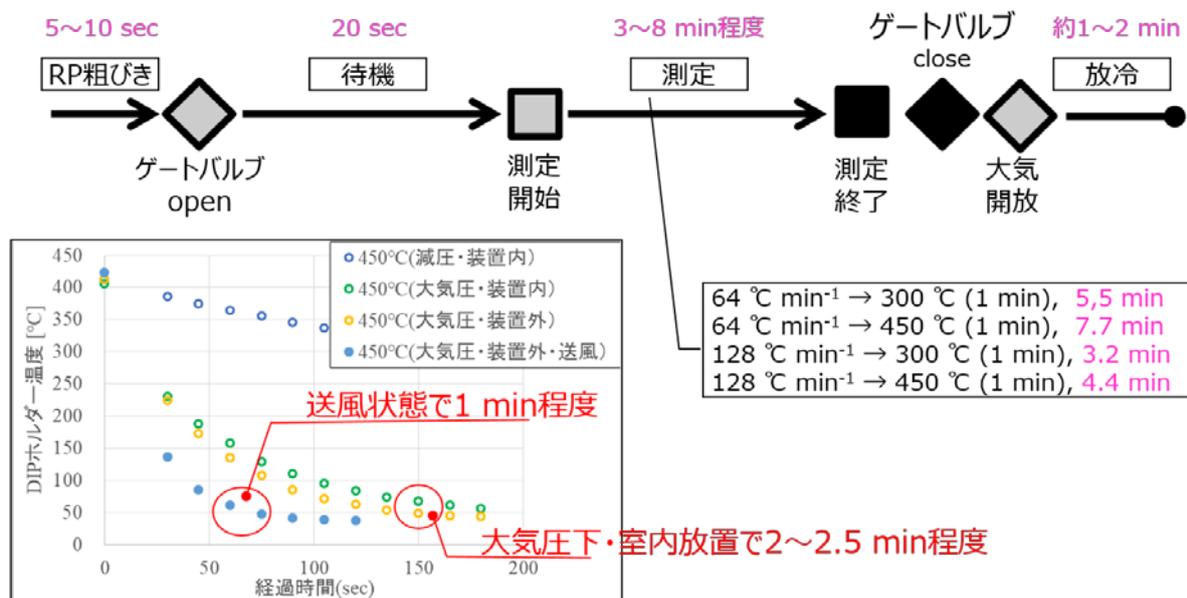


図2-11 開発装置による標準的な分析フロー

3 ライブラリデータ：収録データ数不足の課題への対応

ライブラリデータ収録では、当初想定していたPI法でデータ収集に加えて、IA法でのデータ収集を追加し、樹脂添加剤（可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤・安定剤、滑剤、難燃剤など）を中心に計253種類のデータ収録を行った。

IA法とPI法でデータ収集におけるデータ収集の効果の例を図2-12に示す。(a) Irgafos 12（酸化防止剤）を測定した例ではIA法、Irgafos 12の分子量である456に+7した付着イオン中心のマスペクトルが得られている。一方、PI法では、分子量456のマスピークの外、 m/z 552（未同定成分）が高強度に検出される。これは、IA法とPI法での検出成分に対する感度差の影響である。市場に流通する添加剤等の原材料は一般に混合物であり、不純物も一定濃度含む。複数イオン源での測定は、ターゲットに応じた不純物管理にも適用できる例である。

また、化粧品の美白成分として知られる3-*o*-エチルアスコルビン酸を測定した例(図2-12(b))では、IA法では3-*o*-エチルアスコルビン酸の分子量である204に+7した付着イオン中心のマスペクトルが得られている。一方で、PI法では、分子量204のマスピークに加えて、低分子量側にフラグメントイオンが検出されており、フタル酸エステル類と同様にエステル結合の開裂反応に起因する反応が起っていることが分かる。

より端的に、PI法におけるフラグメントパターンの構造特異性を示すデータを図2-13に示す。左側はフタル酸エステル類（可塑剤）、右側はトリメリット酸エステル類（可塑剤）のフラグメントピークの強度比をプロットしたものである。側鎖の2位で分岐する場合には、2本鎖の開裂反応が優勢となることが分かる。また、フタル酸エステル類やトリメリット酸エステルなど、オルト位に側鎖がある場合は2本鎖が開裂した後に、更に脱水反応が進行した分子種が検出されるが、テレフタル酸タイプ（パラ位）では、2本鎖の開裂反応は怒っても、脱水反応は起こらない。PI法はソフトなイオン化法であるため、構造によっては分子量情報が得られ、且つ、光励起反応によりイオン化するため、化学構造に起因する特徴的なフラグメントパターンを示す。この特徴は、IA法との相互補完的なデータ解析での物質同定精度向上において有益なものとなる。

この他、開発装置・技術でのデータ収集として、工業材料の化学組成・成分調査についても検討した。高性能潤滑油であるポリオールエステル（POE）は、多価アルコールと脂肪酸の組合せて、目的に応じた機能発現を行う。製品の表示上はPOEとしか記載が無くても、化学組成は製品によって異なる。DIP-IA/MS法では、その分子量情報から、各市販製品のPOEの化学組成を推定することができた。また、水溶性分散剤として使用されるポリグリセリン酸脂肪酸モノエステルでは、その構成脂肪酸組成の他、直鎖型と環状型の成分の識別や分子量分布を評価することができた(図2-14)。POEの製品分析については査読付き論文として公表済みである（BUNSEKI KAGAKU Vol.68(2), p.117-124, 2109）。

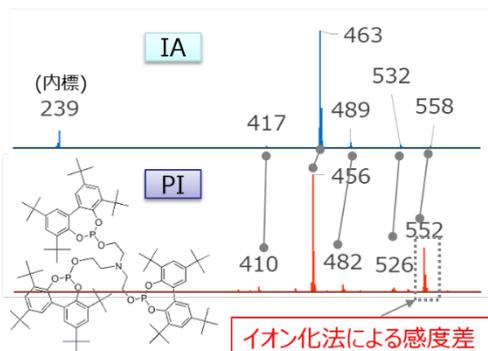
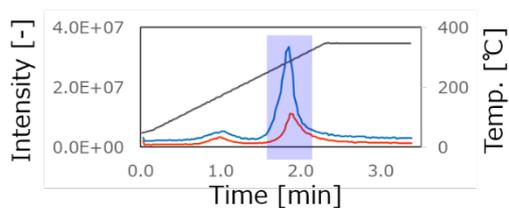
分子量ベースで評価するDIP-MSシステムでは、その分子量情報から同族体化合物の化学組成推定

や分子量分布などの情報を比較的容易に得ることができるのも大きな利点である。これらの化学組成・成分調査においてもIA法とPI法の併用効果が活かってくる。

IA法とPI法で得られるデータの相互補完性

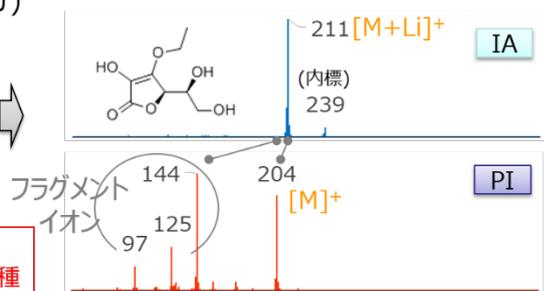
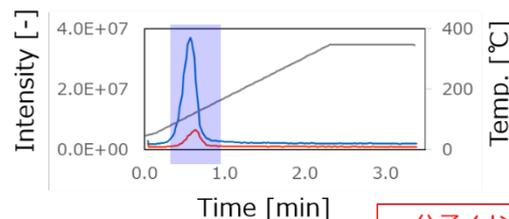
Point : 同一ガス流れ環境で測定できる利点

a) Irgafos 12 (酸化防止剤)



イオン化法による感度差

b) 3-o-エチルアスコルビン酸 (化粧品・美白成分)



分子イオンに関連するイオン種

図2-12 成分同定における複数イオン化法の併用効果

PI法で得られるフラグメントパターンの構造特異性

化合物名【分子量】	指標※	強度比	構造式
ジ2-エチルヘキシル [MW=390]	①	1.0000	
	②	0.8774	
ジプロピルヘプタチル [MW=446]	①	0.9915	
	②	1.0000	
ジイソオクチル [MW=390]	①	1.0000	
	②	0.1223	
ジイソデシル [MW=446]	①	1.0000	
	②	0.2560	
ジワンドデシル [MW=474]	①	1.0000	
	②	0.1944	
ジドデシル [MW=474]	①	1.0000	
	②	0.2154	
ジドデシル [MW=474]	①	1.0000	
	②	0.2895	

2位で分岐する場合、2本鎖の開裂が優勢になる

化合物名【分子量】	指標※	強度比	構造式
トリ2-エチルヘキシル [MW=546]	①	1.0000	
	②	0.7328	
トリn-オクチル [MW=546]	①	1.0000	
	②	0.0668	
インデシル [MW=630]	①	1.0000	
	②	0.1338	
インデシル [MW=630]	①	1.0000	
	②	0.3508	

- ①：1本鎖が開裂した分子
- ②：2本鎖が開裂した分子
- ②-H₂O：②が脱水した分子

【その他】 テレフタル酸タイプでは②-H₂Oが検出されない

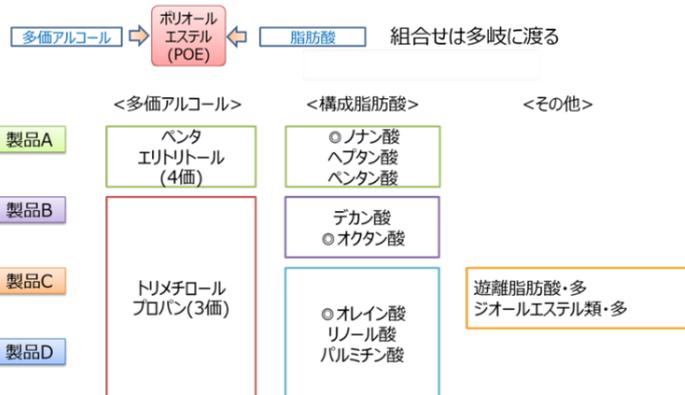
エステル/エーテル結合部位を起点に開裂反応が起こりやすい など

図2-13 PI法のフラグメントイオンパターンの構造特異性

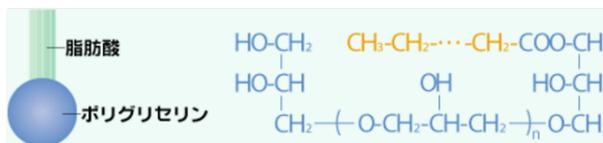
工業材料の化学組成・成分調査

非開示の化学組成・分子量情報を得る

実施例①：ポリオールエステル油
(高性能潤滑油)



実施例②：ポリグリセリン酸脂肪酸モノエステル
(分散剤)



- ☑ 直鎖型/環状型の識別
- ☑ 分子量分布
- ☑ 構成脂肪酸組成 など

図2-14 工業材料の化学組成・成分調査

第3章 全体総括

本研究開発での技術開発目標は所期計画を上回る成果を得ることができた。開発装置の特徴を図2-15にまとめている。今後は開発技術の市場投入に向けた取り組みが更に重要になってくるための打ち手を多方面に配する事である。未だ市場が成熟していない有機化合物のスクリーニング分析技術を日本から発信できるように今後も取り組みを進める。

(初年度) スクリーニング分析用質量分析装置のベース機体を試作すると共に、試作装置の適用範囲を広げるための試料セル作製技術(試料導入部)の要素技術開発を実施した。従来は、沸点レベルで300℃以下の化学成分の定量分析が困難であったが、沸点150℃程度の化学成分の定量分析が可能な結果を得た。

(2年度目) 初年度に試作したベース機体の改良点を洗い出し、最終形態に近い仕様への改良を加えた。これにより、測定の高スループット化が達成された。課題点としては、DIPプローブの水平精度が不十分で繰り返し使用しているうちに、プローブの出し入れが困難になる場合がある点と、イオン化領域の真空度の制御のための小改良が必要であることを把握し、次年度の改良工事のためのデータ収集が完了した。また、試作装置の適用範囲を広げるための試料セル作製技術(試料導入部)は技術の洗練が進展し、低沸点～高沸点化合物までを良好に定性・定量分析可能となった。

(最終年度) スクリーニング分析用質量分析装置は、当初想定的光イオン化(PI)法に加えて、イオン付着イオン化(IA)法を搭載し、マルチイオン源化を達成した。また、DIPプローブの操作性について課題があった部分を最終年度の改良により改善し、コンセプトモデル機として完成形に到達した。開発装置は目標値以上の性能を発揮し、添加剤等の収録ライブラリ数も253種類を整えることができた。

(研究開発後の課題・事業化展開)

本申請事業で開発したスクリーニング分析用質量分析装置(コンセプトモデル機)は非常に良好な性能を示した。開発装置はサイレントチェンジ対策を想定した装置であるが、RoHS, REACHなどの規制対象成分の迅速スクリーニング分析にも適用できるものとなった。

今後、開発装置を製品化するには、安全機構の追加などの商用ベースで市場に投入するための製品化開発が必要となる。この開発費・開発期間は、試作機製造に関わった分析装置メーカーで0.8～1億円程度の開発費と約8ヶ月程度の開発期間を必要とする見込みである。また、それ以外の装置メーカーが実施する場合には、約1.2～1.5倍程度の開発費&開発期間を想定する。現在、開発したスクリーニング分析用質量分析装置(コンセプトモデル機)を製作する分析装置メーカー候補に製品化の打診を進めているところである。

その他、事業化に向けた取組みとしては、(公社)日本分析化学会にスクリーニング分析研究懇談会を設立し、開発技術を含めた関連技術の情報発信・技術普及の場として講演会を開催している(参考図-2)。出席者の大多数は品質管理に従事する民間企業の技術者であり、直近に開催した講演会

(2019.2.1)では開発装置・技術について報告した。同講演会は今後も継続的に行う計画であり、関連業界での情報発信力を高め、技術普及の後押しをするために活用する。また、(株)神戸工業試験場では、今後の事業化をスムーズにするため、製品化用の樹脂コーティング材料の高度精製技術・パッケージング化、スクリーニング分析の受託分析サービス化を推進中である。

GCフリーのダイレクト質量分析装置

有機化合物の網羅的検出

- ☑ 低分子量から分子量1000程度までの有機化合物がターゲット

迅速分析

- ☑ 1測定10分以内
- ☑ 樹脂小片もそのまま分析



低ランニングコスト

- ☑ ランニングコスト(概算)は1測定80円程度※
※試料セル・イオン源等消耗品・バランスガスの費用

物質同定性能の向上

- ☑ 同一質量成分も化学構造の違いから判別可能に

用途例

規制対象成分などの特定成分の簡易判別・定量分析

RoHS2.0
臭素化難燃剤, フタル酸
エステル類の分析
〔 IEC62321-6 : 2015
IEC62321-8 : 2018 〕

グリーン調達関連,
REACH規制・高懸念性
物質などの分析

化学組成解析

潤滑油など油脂製品の
化学組成解析
(リバースエンジニアリング)

図2-15 マルチイオン源搭載 DIP-MS の特徴まとめ



公益社団法人 日本分析化学会

スクリーニング分析研究懇談会

トップページ

- ・設立趣旨
- ・行事予定
- ・講演会情報
- [対象技術](#)
- [研究懇談会について](#)
- ・懇談会規約
- ・入会のお誘い
- ・連絡先(事務局)
- [関連リンク](#)

設立趣旨

サプライチェーンのグローバル化・複雑化に伴い、品質管理、特に低コスト・効率的に評価できるスクリーニング分析技術の重要性が増しています。近年、複数のスクリーニング分析手法がIEC国際規格などで採用され始めています。また、日本発の装置・技術も複数開発され、有機・無機化合物分析の両面で技術が充実してきています。今後、スクリーニング分析が産業界に浸透し、適用範囲の更なる拡大の流れになることが望まれます。また、それに応じて分析装置・技術の更なる改良・高性能化も進展すると望まれます。現在をスクリーニング分析の黎明期から発展期に移行する過渡期と捉え、ユーザー／分析装置メーカー／学術機関での情報発信・共有がますます重要になると考えます。

このような状況を鑑み、本研究懇談会はスクリーニング技術に係る議論・交流の場として、産業界に必要とされる技術・装置の育成をサポートし、規格化・標準化の一助となることを目指して設立しました。各社の品質管理システムへのスクリーニング分析技術を導入(自社基準)や分析技術の向上・改善する上での情報交換の場として、また、自社基準の分析手法を世界標準の手法を高めるための入り口としての情報発信の場として本研究懇談会をご活用いただければ幸いです。

スクリーニング分析研究懇談会

委員長 津越 敬寿(国立研究開発法人産業技術総合研究所)

参考図-2 スクリーニング分析研究懇談会のホームページ

(URL : <http://www.jsac.or.jp/~scr/index.htm>)