

技術論文

高分子添加剤の質量スペクトルによる同定システム

斉藤啓治^{®*}, 清水 博^{*}, 石田嘉明^{**}, 大島時生^{***}

Computer-assisted identification of polymer additives by Mass spectra

Keiji SAITO, Hiroshi SHIMIZU, Yoshiaki ISHIDA and Tokio OOSHIMA

^{*}UBE Scientific Analysis Laboratory, Inc., 1978-5, Kogushi, Ube-shi Yamaguchi 755^{**}The Asahi Glass Foundation, 1-4-2, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo 100^{***}Suenaga Rikagaku Co., Ltd., 591-7, Yoshiwa, Ube-shi, Yamaguchi 759-01

(Received 16 January 1996, Accepted 7 March 1996)

A computer program for identification of polymer additives by MS spectral data has been developed. Some empirical equations for calculating existence probabilities of certain additives are presented. This method seems to be applicable to the identification of polymer additives in various polymer compounds.

Keywords : computer-assisted identification; MS spectra; identification of PP additives.

1 緒 言

ポリエチレン(PE), ポリプロピレン(PP), ポリブタジエン(PB) やナイロンなどの合成樹脂には, 粘着防止, 酸化防止, 帯電防止, 難燃性など材料として必要な特性を持たせるために各種添加剤が加えられている。

従って, 高分子産業においては, これらの添加剤を分析することが重要となっている。しかし, 添加剤の種類が非常に多いこと, しかも一つの樹脂中に数種類の添加剤が加えられていること, 又添加剤の量は, 通常数十~数千 ppm と微量であることなどによりその分析は困難な問題が多い。

添加剤の分析手段としては, 抽出分離が広く利用されている¹⁾。これは, 最適な有機溶媒(一般にはクロロホルムやアセトンが用いられる)を選択して樹脂の中から添加剤を抽出, 濃縮した後に GC 又は TLC のクロマトグラフィーによって分離精製し, IR, NMR, MS のス

ペクトルを測定し, 構造式を決める方法である。しかし, この分析には多くの時間と労力を要するので, 著者らは質量(以下 MS と略す)スペクトルを用いて迅速に添加剤を同定する簡便な手法を開発し, 市販の高分子材料の添加剤分析において良好な結果を得たので報告する。これは, 質量分析装置のイオン化室に試料を導入し, イオン化室内で徐々に加熱することによって, 留出してくる添加剤の MS を測定する。続いて, 得られた MS についてパソコンを利用したデータ検索を行い, 化合物を同定する方法である。

純物質のスペクトルデータ検索については多くの研究が行われ実用化されているが^{2)~6)}, 上記の直接導入法による添加剤の MS では, 樹脂と複数の添加剤とが混合系を形成しているため, (1)樹脂のバックグラウンドが大きい, (2)二つ以上の添加剤のピークが同時に現れる場合があり混合スペクトルとなるなど, 従来のデータ検索法では扱われなかった問題が含まれている。そこで本研究では, 逆検索法(reverse search 法)⁷⁾及び化合物タイプ別の特徴ピークを活用する方法を用いた。

^{*}(株)ユービーイー科学分析センター: 755 山口県宇部市小串 1978-5

^{**}(財)旭硝子財団: 100 東京都千代田区丸ノ内 1-4-2 東銀ビル 12

^{***}(株)末永理化学: 759-01 山口県宇部市善和 591-7

2 標準試料及び分析試料の MS 測定

2・1 標準試料及びデータファイル

データ検索用の標準 MS データについては、高分子添加剤として市販、もしくは各メーカー間に流通している化合物 335 件を日立製 M-80 型質量分析計を用い、直接導入法、電子衝撃 (EI) 法、イオン化電圧 70 eV で測定した。

2・2 分析試料の調製

分析対象となる高分子試料は、ペレット、フィルム、粉末など種々の形状をとっている。本研究ではペレットを冷凍粉碎により粉末状にし、ソックスレー型抽出器により、クロロホルム溶媒を用いて溶媒抽出したものを蒸発乾固し、粉末状にしたものを分析試料とした。

2・3 分析試料の分別気化による MS 測定法

本研究にて利用した分別気化法とは、添加剤のような多成分の混合物をイオン化室で生成するイオン量の変化を見ながらサンプルヒーターの温度を変化させることにより、沸点の異なる化合物を順次段階的に気化させ、各々の MS スペクトルを観測する方法である。始めに低沸点の添加剤が気化するが (約 50°C)、トータルイオンモニターで観測していると、数分後にはすべて気化してイオン量が少なくなるので、サンプルヒーターに電流を流し、100°C に加熱する。これにより、やや沸点の高い物質が気化して数分後にはこれもなくなる。そこで、更に 50°C 加熱する。この操作を、150, 200, 250, 300, 350, 400°C の 8 段階繰り返す。各設定温度においてイオン量が最大となる近傍の MS スペクトルを観察すると、沸点の異なる化合物が各々分別されて純物質のスペクトルに近いものが得られる。本研究では、このようにして測定した MS スペクトルを入力データとして、添加剤の検索を行った。検索用のスペクトルデータは、データ処理装置より日本電気製 PC9801 型パーソナルコンピュータに転送される。

3 検索方法

前述したように、ここで得られる MS スペクトルには添加剤そのものに由来するピークのほかに、オリゴマー由来のピークがバックグラウンドとして常に存在している。言い換えれば、多成分の複合スペクトルデータを対象とするため、通常の純物質を対象とするデータ検索とは異なる検索方法を必要とする。そこで一般に逆検索法と呼ばれている方法を用いることにした。これは試

料スペクトル (入力データ) の中にファイル中の標準スペクトルの一つが内包されているとき、その標準スペクトルの化合物が試料中に存在するものと考えする方法である。コンピュータは、入力した試料スペクトルを添加剤とオリゴマーあるいは、添加剤と添加剤などの複合スペクトルと見て、ファイル中の標準スペクトルと一つ一つ比較し、試料中に標準の添加剤が含まれているかどうかを調べ、以下で述べる検索条件を満足する標準スペクトルが見いだせれば、その添加剤の化合物名 (商品名も含む) とその化合物タイプを出力する。

3・1 検索プログラムの構成

Fig. 1 に検索プログラムの概念図を示した。プログラムは (1) 試料スペクトルをデータ入力部で読み込み、コンピュータ内に記憶する。 (2) 特徴ピークの抽出部では、Table 1 に示した化合物タイプ分類ごとに特徴ピークが試料スペクトルの中にあれば拾い出す。データの比較部では標準スペクトルをファイルから一つ一つ呼び出し、そのスペクトルピークが試料スペクトルの中に含まれているかどうか比較照合されるが、その判定のために (3) 強度比の計算、及び (4) 一致度の計算を行う。計算の結果、試料中に含まれているものと見なされた標準ス

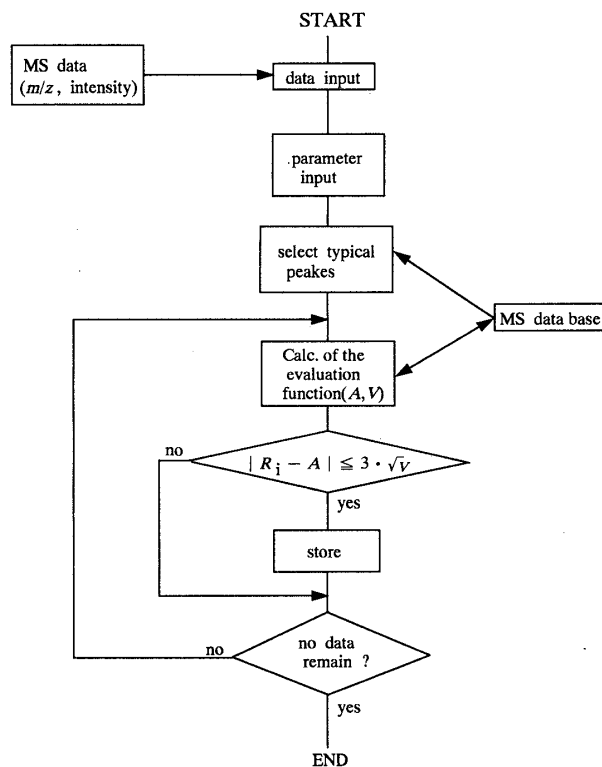


Fig. 1 Conceptual flow diagram for the system

Table 1 Typical peaks of compound types

No.	Type of compound	m/z of typical peaks
1	Amines(1)	74, 88, 118
2	Amines(2)	69, 83
3	Benzophenones	77, 105, 137, 213, 214
4	Fatty acids	83, 97
5	Glycerin derivatives(1)	69, 83, 129
6	Glycerin derivatives(2)	69, 73, 85, 98, 129
7	Glycerin derivatives(3)	69, 83
8	Glycerin derivatives(4)	83, 98, 112, 129, 239
9	Organic metals(1)	88, 116
10	Organic metals(2)	71, 114
11	Organic metals(3)	77, 137, 214
12	Organic metals(4)	77, 105
13	Phenolic compounds(1)	203, 219
14	Phenolic compounds(2)	91, 105, 161
15	Phenolic compounds(3)	69, 83
16	Bisphenolic compounds	91, 135
17	Other phenolic compounds(1)	203, 219
18	Other phenolic compounds(2)	69, 83
19	Phenolphosphates(1)	69, 83
20	Phenolphosphates(2)	203, 219
21	Phosphates(1)	69, 83
22	Phosphates(2)	65, 94
23	Phosphates(3)	69, 83, 129
24	Salicylic acid derivatives	65, 121
25	Sulfides(1)	69, 143, 161, 178
26	Sulfides(2)	69, 83
27	Phenolic compounds containing S	91, 135

ペクトルは、可能性のある化合物として計算値とともにコンピュータの別の記憶領域に記憶（これを登録と呼ぶ）される。最後に(5)結果の出力部で計算値の大きなものから順に、含まれている可能性の高い添加剤として出力される。

3・2 特徴ピークによる化合物タイプ分類

高分子添加剤を化合物の構造式で分類すると、中心の骨格構造が同一で、置換基や側鎖の構造が少しずつ異なる化合物が多い。そこで、本システムでは 335 の添加剤を 60 種の化合物タイプに分類し、各タイプの MS スペクトルの特徴を利用して検索を行うことにした。例えば、フェノール類のあるものは、[2,6-di-*t*-butylphenol] 部分は同一であり、ベンゼン環の 4 位の置換基のみが異なっており、化合物タイプはフェノール系化合物(1)に分類することにした。

60 種の化合物タイプ分類のうち、特に標準データファイル中に格納されている化合物の多い 13 種の分類に

ついて、MS スペクトルの共通ピークを調べ、各化合物タイプの特徴を表すピーク群を Table 1 のようにまとめた。例えば、前記フェノール系(1)グループ (No. 13) に属する化合物 (Irganox 1076, Irganox 259, Irganox 1024 等) は m/z 203, 219 の 2 本のピークが共通に現れる。一方フェノール系(2) (No. 14) に属する化合物 (Sumilizer MDP. S, Cyanox 1790 等) は水酸基に隣接する (2, 6 位) 一方のみが *t*-butyl 基であり、 m/z 91, 105, 161 のピークが共通に現れている。

3・3 予備検索

試料スペクトル (入力データ) と Table 1 の特徴ピーク群を比較し、次のような方法で予備検索を行い、正解率を高めることにした。(1)試料スペクトル中に該当する特徴ピーク群が 10 グループ以上存在する場合、その特徴ピーク群を有するグループ内の化合物についてのみ検索を行う。(2)特徴ピーク群が 9 グループ以下の場合には、特徴ピーク群を有するグループ内の化合物及び Table 1 の 27 グループ以外に属する化合物 (特徴ピーク群の不明な化合物) を検索する。

3・4 スペクトルデータの比較 (本検索)

前述したとおり、本システムでは試料スペクトルの中に標準スペクトルが含まれているか否かを調べる逆検索法を利用している。但し、ファイルデータが試料スペクトル中に含まれるためには、以下の三つの条件を満たしていなければならない。①ファイルデータにおいて相対強度 50% 以上を示すピークが試料スペクトルにおいても 10% 以上の相対強度を示すこと。②ファイルデータ中のピーク数の半数以上のピークが試料スペクトル中にも現れていること。③ファイルデータにおいて分子イオンピークの強度が 5% (相対強度) 以上である場合、試料スペクトル中にも該当するピークが現れていること。

以上の 3 条件を満足した場合、以下の計算を行って類似度の尺度を算出する。初めに強度比を計算する。標準スペクトルデータは、 m/z 6~19, m/z 20~33, と 14 質量単位で分割し、各領域から強度 1% 以上のピークの中で強度順に 2 本のピークを選び、最大 114 本のピークに規格化されており、その各ピークの質量数 (m/z) に等しいピークを試料スペクトルの中から探し出す。質量数の同じピークの相対強度について式(1)を用いて強度比 R_i を計算する。

$$R_i = I_s / I_f \quad (1)$$

ここで、 I_s , I_f は各々試料 (s) 及びファイル (f) の

ピーク強度（相対強度）である。なお $R_i > 1.0$ の場合には $R_i = 1.0$ とする。

続いて強度比の平均値を求める。式(1)で計算した強度比を最大 114 本のファイルデータの各ピークについて式(2)を用いて平均する。

$$A = \frac{\sum_{i=1}^n R_i \cdot (\log I_{fi})}{\sum_{i=1}^n (\log I_{fi})} \quad (2)$$

このとき、強度は対数変換したものをを用い、これを“重み”と見なした平均値を求めるものである。ファイルデータの各ピークが試料スペクトル中のピークに完全に含まれており、強度比も一致した場合、 $A = 1.00$ となる（出力結果のリストには評価点の欄に $\times 100$ した値として表示される）。

次に、試料スペクトルとファイルデータとの一致度を表す値を式(3)を用いて計算する。式(3)は、強度比の分散を求めたものである。

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n \{(R_i - A)^2 \cdot (\log I_{fi})\}}{\sum_{i=1}^n (\log I_{fi})} \quad (3)$$

最後に、式(4)を用いて強度比の平均値 (A) と強度比 (R_i) の差の絶対値が標準偏差の 3 倍より大きいピークのあるスペクトルは、試料中に含まれていないものと判定する。これはすなわち、試料スペクトルとファ

$$|R_i - A| > 3 \cdot \sqrt{V} \quad (4)$$

イルスペクトルの強度パターンが大きく違っていれば、強度比の値がその標準偏差より大きくなることを利用した判定法である。

上記①～③の条件を満足し、かつ式(4)の関係にない標準データの添加剤は、試料中に含まれている可能性のある化合物として、コンピュータのメモリー領域に登録される。但し、最大登録数は 20 化合物に限定されているので、これを超えた場合には強度比 A の値が大きいものを優先的に登録するものとする。又、同じ化合物タイプに分類されているものが、10 化合物を超えて登録されようとする場合には、同じく A の大きなものを優先し、10 化合物を超えないようにする。

3.5 検索結果の出力形式

ファイル中の標準スペクトルデータを比較検索し、その結果、最大 20 化合物が登録されるが、この検索結果を整理して(1)化合物タイプ分類名及び(2)化合物名の二つに分けて出力する。化合物タイプについては、メモリーに登録されている化合物の中で同一の化合物タイプ

Compound type

Point	Compound type
88	Hindered amines
67	Phenolic compounds

Additives

Point	V	Data ID	Additives
100	0.000	403	SANOL LS 700
77	0.059	755	SANOL LS 744
67	0.170	516	BHT

Fig. 2 An example for output

に属するものの強度比の平均 (A) について、更に平均値を計算し、 A の大きな順に打ち出す。化合物名については、メモリー内に登録されているものを、同じく A の値の大きな順に打ち出す。Fig. 2 に検索結果の出力例を示した。ここで、Point は評価点、 V は強度比の分散、Data ID はデータ番号、Additives は添加剤名を示す。

4 結果及び考察

含まれている添加剤が判明している市販の樹脂試料について、本システムを用いて検索テストを行い、その有効性を調べた。その結果、予備検索を通過したファイルデータについて本検索を行う場合、検索条件の中で質量範囲の設定で、一般的には、 m/z 100 未満のピークを対象から除く必要があることが分かった。これは、すべての例について質量範囲を限定せず m/z 0~800 と設定し、テストしたところ幾つかの例で m/z 100 未満に強いピーク群を示すオリゴマーの影響を受け、正解の添加剤を落とすことが分かったためである。従って、オリゴマーやほかのバックグラウンドの影響を極力少なくし、効率よく検索するためには、本検索での質量範囲を m/z 100 以上に限定したほうが良いという結論を得た。以下に示す実行例ではいずれも本検索での質量範囲を m/z 100~800 とした。

4.1 ポリプロピレンについての検索結果

自動車部品用ポリプロピレンのペレット状試料について、2.2 で述べた方法で前処理を行った後、分別気化法により MS スペクトルを測定した結果、トータルイオンカレント (TIC) クロマトグラムは Fig. 3 に示したように七つのイオン量の極大点を示した。ピーク①は BHT、②は Sanol LS770、③、④も Sanol LS770 であった。これは Sanol LS770 の添加量が多いためと思われる。⑤は Irganox 1076、⑥ DSTDP、⑦は Irganox 1010 であった。この中でピーク⑦のイオン量極大点付近の MS スペクトルを Fig. 4 に示した。まず、図の試

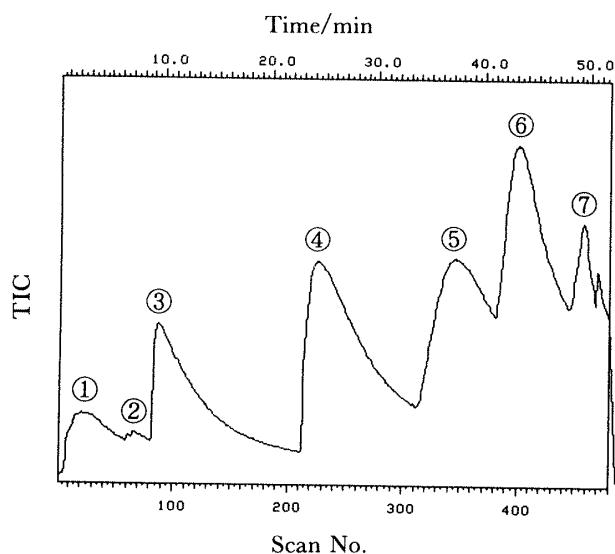


Fig. 3 TIC chromatogram of sample (PP)

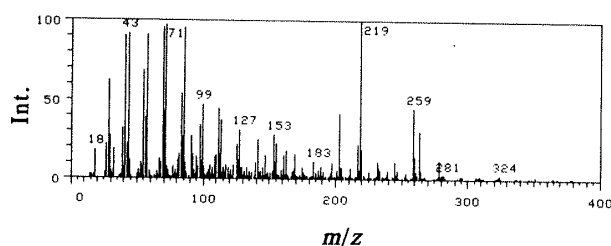


Fig. 4 MS spectrum of peak 7

料スペクトルについて検索を行った結果, Fig. 5 に示す出力のリストが得られた. すなわち, 化合物タイプ分類としては, フェノール系の可能性が高く, 強度比の平均 (A) 及び分散 (V) のいずれも良い一致度を示している. ほかに, サリシル酸系, アミン系も可能性のあることを打ち出しているが, いずれも A 値が低い. 他方, 化合物名のリストには, A 値の第 1 位に, Irganox 1010 (化合物 I) を打ち出しており, ほぼ完全一致に近い値を示している ($V=0.002$). Antioxidant 703 (化合物 II) も高い A , V 値を示している. これは, 化合物の構造式がよく似たものであり, MS スペクトルも類似している.

Irganox 1010 が出力された経緯は次のとおりである.

(1) 化合物タイプ別特徴ピーク群による予備検索において, 試料スペクトル中に m/z 203, 219 のピークが現れているのでフェノール系, フェノールホスフェート系の可能性が認められた. 同様に m/z 69, 83 が現れているので, アミン, グリセライド, フェノール, フェノールホスフェート, ホスフェート, スルフィド系の可能性

Compound type

Point	Compound type
95	Phenoles (1)
45	Salicylic acid derivatives
38	Amines

Additives

Point	V	Data ID	Additives
100	0.002	545	Irganox-1010
90	0.039	504	Antioxidant-703
45	0.125	418	MARK CDA-1
38	0.111	758	Santoflex 13

Fig. 5 Results for PP compound

もある. 又, m/z 83, 97 より脂肪酸の可能性もある.

(2) ほかのグループの特徴ピークは現れていないので, 27 グループ中九つのグループのみとなる. そこで, 検索対象はフェノール系, アミン系, フェノールホスフェート, グリセライド, ホスフェート, スルフィド系のタイプに分類されている化合物及び Table 1 の 27 グループ (13 化合物タイプ) 以外のタイプに分類されている化合物 (3.3 節参照) に限定された.

(3) 続いて, データ比較部に進み, ファイルより Irganox 1010 の標準データが呼び出され, まず相対強度 50% 以上のピーク (m/z 57, 219) がいずれも現れていること, 試料スペクトル中に半数以上のピークが現れていることの条件を満足している. そこで, 式(1)~(3)を用いて, R_i 及び $A=1.00$, $V=0.002$ が計算された. これらの値は式(4)の条件も通過したので, Irganox 1010 はメモリー内に登録された.

(4) 結局四つの化合物が, メモリーに登録され, その中で同一化合物タイプに分類されている化合物の A 及び V 値についてそれぞれ平均値が求められた. その結果, フェノール系(1)に属する Irganox 1010 と Antioxidant 703 の二つから, $A=0.95$, $V=0.021$ が計算され, 出力リストが作成された. 本試料に含まれている添加剤の分析結果をまとめて Table 2 に示した. ここで, Order は正解の添加剤の出力順位, No. は出力数である. Point は最高点を 100 とした評価点である. 例えば BHT の場合, 可能性のある添加剤として 2 件 (No.) 出力し, 正解の BHT の出力順位 (Order) は 1 位で評価点 (Point) は満点の 100 である.

4.2 各種添加剤の分析結果

PP, ナイロン, PBT に含まれる添加剤の分析結果を Table 3 に示した. 雑貨用 PP の DMTDP などのように出力数が多いものもあるが, 添加されている添加剤はすべて出力している. Table 2 の結果と合わせて沸点の

Table 2 Results obtained for PP

Additive	Order	No.	Point
BHT	1	2	100
Sanoi LS 770	1	2	100
DSTDP	2	2	72
Irganox 1010	1	4	100
Irganox 1076	1	1	98

Order, No. and Point mean the ranking of correct answers, out-put number and evaluation function (Ax100), respectively.

高い Irganox 1010 は、出力数も少なく、順位はいずれも 1 位でありその評価点も高い。一方、DMTDP のようなアルキル鎖が長く特徴的な官能基を持たない添加剤は、高分子材料のオリゴマーなどのバックグラウンドに妨害されて検索結果の精度がやや落ちる場合がある。

高分子材料中の添加剤を分析する簡便な方法として、試料を MS の段階的加熱で測定する方法とコンピュータによるデータ検索法を組み合わせた方法を検討した。段階加熱測定により留出する成分の純度が上がり、純度の良いスペクトルが得られた。ファイル検索では、(1) 335 のファイルデータを化合物タイプに分類し、化合物群の特徴ピークを選定し予備検索でファイルデータのふり落とし、(2) 評価点の計算用パラメーターとしてピークの強度比の平均値、強度比の分散を用いるプログラムを作成した。市販の高分子材料を分析した結果、良好な結果が得られた。この結果より、本法が高分子添加剤の定性分析において有効に活用できるものであると言える。

Table 3 Results obtained for several types of polymers

Compound	Additive	Order	No.	Point
PP (Home appliances)	Sanol LS 770	1	1	99
	Irgafos 168	2	3	75
	Irganox 1010	1	2	99
PP (others)	DMTDP	2	16	69
	Irganox 1010	1	1	85
	Antioxidant 701	2	2	57
Nylon-6 (Electric parts)	Stearic acid	2	3	90
	Irganox 245	1	1	80
	Tinuvin 327	4	16	63
Nylon-66 (Electric parts)	Antioxidant 701	2	2	75
	Stearic acid	2	3	88
	Irganox 1098	1	2	87
PBT (others)	LA 31	1	1	100
	AO 80	1	1	70

Order, No and Point mean the ranking of correct answers, out-put number and evaluation function (Ax100), respectively.

文 献

- 1) 日本化学会高分子分析研究懇談会編: “高分子分析ハンドブック”, p. 1551 (1995), (紀伊国屋書店).
- 2) E. S. Stephen: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **5**, 316 (1994).
- 3) M. Statheropoulos, K. Georgakopoulos, G. Montaudo: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **20**, 65 (1991).
- 4) F. W. McLafferty, D. B. Stauffer: *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **25**, 245 (1985).
- 5) F. W. McLafferty, S. Cheng, K. M. Dully, C. J. Guo, I. K. Mun, D. W. Peterson: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **47**, 317 (1983).
- 6) S. Sasaki, H. Abe, K. Saito, Y. Ishida: *Bull. Chem. Soc. of Jpn.*, **51**, 3218 (1978).
- 7) F. P. Abramson: *Anal. Chem.*, **47**, 45 (1975).

要 旨

各種の高分子材料及び加工品などに含まれている添加剤を迅速に分析する方法として、質量スペクトルの直接導入測定法及びコンピュータによるデータ検索法を組み合わせたシステムを開発した。MS 測定した 335 種の市販添加剤は、酸化防止剤、帯電防止剤などの添加剤目的分類で 58 種、フタル酸系、ビスフェノール系などの化合物タイプ別で 60 種に分類され、化合物タイプの特徴ピークの情報とともにファイル中に格納されている。添加剤の同定は、試料を質量分析装置の気化室に導入し、段階的加熱によって留出する添加剤のスペクトルを測定し、コンピュータに格納してあるデータと照合し、添加剤を同定する。市販の高分子材料についてテストを行った結果、材料に含まれる添加剤を精度よく同定できることが分かった。