DIOS-MS によるポリマー用添加剤の分析

Analysis of Polymer Additives by DIOS-MS

佐藤浩昭^{1*}, 清野晃之^{1,2}, 鳥村政基¹, 島田和江³, 山本 淳³, 田尾博明¹
Hiroaki SATO^{1*}, Teruyuki SEINO^{1,2}, Masaki TORIMURA¹, Kazue SHIMADA,³
Atsushi YAMAMOTO,³ and Hiroaki TAO¹

¹ 独立行政法人産業技術総合研究所環境管理技術研究部門 *Research Institute for Environmental Management Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, (AIST), Tsukuba, JAPAN*

² 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 *New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), Kawasaki, JAPAN*

³ 独立行政法人産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門 *Energy Technology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, JAPAN*

Desorption ionization on porous silicon-mass spectrometry (DIOS-MS) was applied to the analysis of various polymer additives, including ultraviolet absorbers (UVA), hindered amine light stabilizers (HALS), hindered phenol type primary antioxidants, and thioether type and phosphite type secondary antioxidants. First, molecular weight distribution and detailed chemical structure of an oligomer type UVA with poly(ethylene glycol) (PEG) main chain could be characterized based on the clearly observed DIOS mass spectrum without interference peaks. Then, to enhance ionization efficiency of the additive samples, the use of cationization salts such as sodium iodide (NaI) and silver trifluoroacetate (AgTFA) was investigated. In spite of the use of cationization salts, nitrogen-containing additives such as UVA and HALS tended to form $[M+H]^+$ peaks. However, for the other additives, the use of cationization salts served to enhance the formation of molecular-related ions: hindered phenol type and thioether type antioxidants preferred the formation of $[M+Na]^+$ in the presence of NaI, whereas phosphite type antioxidants could be observed as $[M+Ag]^+$ ions in the presence of AgTFA.

(Received June 20, 2005; Accepted July 7, 2005)

1. はじめに

ポリマー材料には、光や熱に対する安定化・長寿命化のために、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤などのさまざまな添加剤が加えられており、材料の特性評価や寿命予測などのために添加剤の分析が重要である¹⁾。一方、これらの添加剤の中には、生態系や健康への悪影響が強く懸念されているものがあり、リスク評価の観点から、ポリマー材料、特に素材の履歴が不明なリサイクルポリマーに含まれる添加剤の迅速・簡便な分析法の開発が望まれている。しかしながら、ポリマー用添加剤の多くは、分子量が数百から千以上の難揮発性化合物であるため、ガスクロマトグ

ラフィー (GC) の適用がしばしば困難あるいは不可能である。そのため、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) がポリマー用添加剤の分析によく利用されているが¹⁾、ある程度の測定時間が必要であり、残存オリゴマー成分やさまざまな添加剤が混在する試料を十分なピーク分離で測定するための前処理および分離条件の検討が煩雑であるため、必ずしも迅速・簡便な分析法であるとは言にくい。一方、赤外吸収分光法 (IR) および核磁気共鳴 (NMR) などの分光学的な手法によるポリマー用添加剤の分析も行われているが¹⁾、測定にはほぼ単一成分にまで精製された mg オーダーの試料が必要である。そのため、ポリマー材料中に含有される添加剤を簡便な前処理のみで迅速かつ高感度に分析しうる手法として、質量分析法 (MS) の適用が検討されている。

添加剤試料の MS による分析には、以前から、低エネルギーの電子衝撃イオン化 (EI)、化学イオン化 (CI) あるいは大気圧化学イオン化 (APCI)、電界脱離イオン化 (FD)、高速粒子衝撃イオン化 (FAB) などの比較的ソフトなイオン化法の適用が検討されてきた²⁾。しかしながら、これらの

* Correspondence to: Hiroaki SATO, *Research Institute for Environmental Management Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, JAPAN, e-mail: sato-hiroaki@aist.go.jp*
佐藤浩昭, 独立行政法人産業技術総合研究所環境管理技術研究部門, 〒305-8569 つくば市小野川 16-1

イオン化法では、ある程度分子量関連ピークを観測することはできるが、複雑なフラグメントピークの生成を回避することが困難であったり、測定にかなりの熟練を要するなどの課題があった。最近、エレクトロスプレーイオン化 (ESI) が、比較的フラグメント化を抑制したマススペクトルを観測できることからよく用いられるが、溶媒やカチオン化剤の選択に大きな制限があることや、試料導入に際してフロー系を利用するため多検体試料の迅速な測定には不向きであるという課題がある。

一方、マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) の開発により、比較的容易に高分子量化合物の分子量関連ピークを迅速に観測することが可能となり、合成高分子の有力な構造解析手法になりつつあり³⁾、ポリマー用添加剤の分析例もいくつか報告されている^{4)~6)}。しかしながら、添加剤によってはマトリックス剤に由来するピークの妨害を受ける上、添加剤の種類に応じたマトリックス剤の検討が必要である。最近、多孔質シリコンを試料基板に用いることによって、マトリックス剤を必要とせずにソフトなレーザー脱離イオン化を達成する新しい質量分析法が報告された。これは、Desorption/Ionization on Porous Silicon-Mass Spectrometry (DIOS-MS) と呼ばれる方法であり、ナノメートルレベルの細孔をもつ多孔質シリコン表面に試料を塗布し、紫外線レーザー光をパルス照射することによって、分子量が数千程度までの高分子量化合物の分子量関連ピークを観測することができる⁷⁾。これまでに、DIOS-MS を用いて、タンパク質・ペプチドなどの生体関連物質のみならず、界面活性剤やポリエチレングリコール (PEG) などの合成高分子の分析への応用もいくつか報告されている^{7)~12)}。最近筆者らは、さまざまな条件で作製した多孔質シリコン基板 (DIOS チップ) を用いて、平均分子量および分子量分布の値が認証されている標準ポリスチレンの DIOS-MS 測定を行った¹³⁾。その結果、DIOS チップの作製条件を最適化すれば、認証された平均分子量および分子量分布を正確に反映したマススペクトルを観測することが可能であることがわかった。

本研究では、DIOS-MS によるポリマー用添加剤の迅速かつ簡便な分析法を開発するための予備検討を行った。ここでは、安定剤として汎用されている 13 種の各種添加剤 (紫外線吸収剤、光安定剤、および酸化防止剤) をそれぞれ単独で DIOS-MS 測定することによって、各種添加剤のマススペクトルの特徴を明らかにし、DIOS-MS による添加剤分析の指針を提案することを試みた。まず、DIOS-MS を用いて、異なる末端化学構造とある程度分子量分布をもつ成分からなるオリゴマー型の添加剤試料の構造解析を試みた。さらに、DIOS-MS によって添加剤を効率よくイオン化するために、測定に際して加えるカチオン化剤の検討を行った。

2. 実験

2.1 試料

本研究では、ゴム用添加剤サンプルセット (日本科学情

報(株)) に収録されている添加剤の中から、プラスチックおよびゴムの安定化に使用されている代表的なポリマー添加剤 13 種を選択して試料とした。Table 1 に、本研究で検討したポリマー添加剤の構造式および分子量を示す。ここでは、オリゴマー型ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 (UVA-1)、トリアジン/ヒンダードフェノール系紫外線吸収剤兼酸化防止剤 (UVA-AO)、ヒンダードアミン系光安定剤 (HALS-1,2)、ヒンダードフェノール系一次酸化防止剤 (AO-1~4)、チオエーテル系二次酸化防止剤 (AO-S1)、およびリン系二次酸化防止剤 (AO-P1~4) を用いた。

2.2 DIOS チップ

DIOS チップは、Suizdak らの報告^{7),8)}に準じて、既報¹³⁾と同様の操作により作製した。具体的には、試作した電解エッチング装置の反応セルにエタノール-フッ酸 (55%) = 1:1 (v/v) の混合溶液を満たし、2.2 mW/cm² の光照射下で、定電流 1.0 mA (8 mA/cm²) の陽極酸化 (エッチング時間: 90 秒) することにより、約 25×30 mm の大きさに切断した n-型シリコン基板 (比抵抗: 0.01 ~ 0.02 Ωcm, 結晶面: 100) 上に直径約 3 mm の多孔質シリコンスポット (DIOS スポット) を 15 カ所作製した。

2.3 DIOS-MS および MALDI-MS 測定

各添加剤試料を遮光バイアル瓶 (容積 1.5 mL) 中でクロロホルムに溶解し、濃度 0.5 mg/mL に調製した。添加剤試料のイオン化効率を向上させるためのカチオン化剤として、ヨウ化ナトリウム (NaI) およびトリフルオロ酢酸銀 (AgTFA) を用い、遮光バイアル瓶中で 0.5 mg/mL のエタノールまたはテトラヒドロフラン溶液を調製した。そして、添加剤溶液とカチオン化剤溶液をガラスチューブ (容積 200 μL) 中で等量混合し、薄層クロマトグラフィー用のガラス製マイクロピペットを用いて、1 μL の混合溶液を DIOS スポット上に滴下して風乾させた。また、カチオン化剤を加えない場合は、1 μL の試料溶液を直接 DIOS スポット上に滴下した。なお、この DIOS チップは、あらかじめ MALDI-MS 測定用のステンレス鋼製試料プレート上に導電性両面テープで貼り付けておいた。以降の測定操作は、通常の MALDI-MS 測定と同様に行った。質量較正は、無機カチオン (Na⁺ または Ag⁺)、octaethylene glycol monododecyl ether の [M+Na]⁺ (モノアイソトープ質量: m/z 561.4)、または angiotensin-I の [M+H]⁺ (モノアイソトープ質量: m/z 1296.7) を用いて行った。

測定は、N₂ レーザー (λ = 337 nm) を備えた飛行時間型質量分析計 (Applied Biosystems, Voyager-DE PRO) を用い、測定試料の表面にレーザー光を 3 Hz の周期で 100~200 回パルス照射し、生じたイオンを 20 kV の電圧で加速した後に、リフレクター (飛行長 2 m) またはリニア (飛行長 1.4 m) モードを用いて質量分離した。照射したレーザー光の強度は、レーザー照度計 (Coherent 社製 J9LP) を用いて測定した。

一方、比較のために行った MALDI-MS 測定は、上述の DIOS-MS 測定と同一条件で行った。測定スポットは、マ

Table 1. Polymer Additive Samples
(Code, compound name, [formula, MW], and chemical structure)

Ultra violet absorbers	
UVA-1 methyl-3-[3-tert-butyl-5-(2H-benzotriazole-2-yl)-4-hydroxyphenylpropionate)-poly(ethylene glycol)	UVA-AO¹⁾ 2,4-bis(n-octylthio)-6-(4-hydroxy-3',5'-di-tert-butylanilino)-1,3,5-triazine [C ₃₃ H ₅₆ N ₄ OS ₂ MW: 589.0]

Hindered amine light stabilizers	
HALS-1 bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-2-[3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl]-2-methylbutylmalonate [C ₄₂ H ₇₂ N ₂ O ₅ MW: 685.0]	HALS-2 Condensation product of 1,2,3,4-butanetetra carboxylic acid with 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinol and/or tridecylalcohol

Hindered phenol type primary antioxidants	
AO-1 tetrakis[methylene-3-(3',5'-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate]methane [C ₇₃ H ₁₀₈ O ₁₂ MW: 1177.6]	AO-3 octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate [C ₃₅ H ₆₂ O ₃ MW: 530.9]

AO-2 2,2'-thiodimethylene-bis-[3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionate] [C ₃₈ H ₅₈ O ₆ S MW: 642.9]	AO-4 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene [C ₅₄ H ₇₈ O ₃ MW: 775.2]

Thioether type secondary antioxidant	
AO-S1 dilauryl-3,3'-dithiodipropionate [C ₃₀ H ₅₈ O ₄ S MW: 514.8]
Phosphite type secondary antioxidants	
AO-P1 tris(nonylphenyl)phosphite [C ₄₅ H ₆₉ O ₃ P MW: 689.0]	AO-P3 tetraphenyl-dipropylene glycoldiphosphite [C ₃₀ H ₃₂ O ₇ P ₂ MW: 566.5]

AO-P2 bis(nonylphenyl)pentaerythritolphosphite [C ₃₅ H ₅₄ O ₆ P ₂ MW: 632.7]	AO-P4 bis(stearile)pentaerythritolphosphite [C ₄₁ H ₈₂ O ₆ P ₂ MW: 733.0]

a) Multifunctional additive having antioxidant and UV absorbing effects.

トリックス剤であるジスラノールの THF 溶液 (10 mg/mL), 試料溶液, およびカチオン化剤溶液を 5:1:1 (v/v) で混合した後に, 1 μ L を試料プレート上に滴下して風乾させることによって調製した.

2.4 サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) 分析および分取

分子量分布をもつ添加剤試料 (UVA-1) の SEC 分析および分取は, 既報^{14),15)}の SEC/MALDI-MS 測定と同様の操作によって行った. SEC 装置は, 東ソー(株)製 HLC-8220 高速 GPC システムを用い, 流速 1 mL/min のクロロホルム移動相中に, 添加剤試料のクロロホルム溶液 (1 mg/mL) を 100 μ L 注入し, 40°C に保たれたオープン内に設置された分離カラムで分離した. ここでは, 排除限界分子量

が異なる 3 種類のカラム (TSKgel G-5000Hxl, 3000Hxl, および 2000Hxl, それぞれ内径: 7.8 mm, 長さ: 30 cm) を直結して用いた. カラムからの溶出物について, 示差屈折 (RI) 検出器で重量分率の溶出曲線を観測しながら, 排液口において溶離液を 15 秒ごとに分取して, DIOS-MS 測定用の試料溶液とした.

3. 結果と考察

3.1 広い分子量分布をもつ添加剤 (SEC/DIOS-MS による末端基構造解析)

ポリマー用添加剤には, 分子量が数百から千を超える範囲まで広い分布をもつオリゴマー型の添加剤がある. このような添加剤を MALDI-MS によって測定すると, おおむ

ね m/z 500 以下の低質量領域に現れるマトリックス剤由来の強い妨害ピークのために、低分子量成分の化学構造および分子量分布の解析がしばしば困難となる。そこで、マトリックス剤由来の妨害ピークの影響を受けない DIOS-MS による添加剤分析の有効性を評価するために、オリゴマー型のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 (UVA-1) の化学構造解析を試みた。この添加剤は、アクリル系やポリエステル系の各種ポリマーやエンジニアリングプラスチックなどの紫外線劣化を防止するために汎用されているものであり、ポリエチレングリコール (PEG) 鎖の両末端に、ベンゾトリアゾールを有する構造単位がエステル結合を介して付加した化学構造を有する。しかしながら、この添加剤には、PEG 鎖の片末端あるいは両末端ともベンゾトリアゾール構造単位と反応していない低分子量の成分もある程度混在している可能性がある¹⁶⁾。

Fig. 1 に、UVA-1 試料について、マトリックス剤にジスラノールを用いて観測された MALDI マススペクトル (a) と多孔質シリコン基板を用いて観測された DIOS マススペクトル (b) を比較して示す。MALDI マススペクトル (Fig. 1a) 上には、 m/z 670 および 990 付近を極大とする 2 系列

のピーク分布が主として観測されている。観測された m/z 値から、 m/z 990 付近を極大とする高質量側のピーク系列 (図中◇) は PEG 鎖の両末端にベンゾトリアゾール構造単位が付加した分子 (B-PEG-B) のナトリウムカチオン化分子 $[B-PEG-B+Na]^+$ であり、 m/z 660 付近を極大とするピーク系列 (図中△) は PEG 鎖の片末端にのみベンゾトリアゾール構造単位が付加した分子 (B-PEG) のナトリウムカチオン化分子 $[B-PEG+Na]^+$ であると帰属された。さらに詳細に調べると、 m/z 300~500 付近にかけてベンゾトリアゾール構造単位が結合していない PEG のナトリウムカチオン化分子 $[PEG+Na]^+$ のピーク (図中○) もわずかながら観測されているが、明瞭な分子量分布を観測することは困難であった。

一方、DIOS マススペクトル (Fig. 1b) では、B-PEG-B 成分 (◇) および BPEG 成分 (△) が MALDI マススペクトルとほぼ同様のピーク分布で観測されていることに加えて、MALDI-MS 測定では明らかではなかった PEG 成分 (○) のピークもはっきりと観測されている。しかしながら、UVA-1 試料のベンゾトリアゾール構造単位は、波長約 340 nm に最大吸収波長をもつため、紫外レーザー光 (波

Fig. 1. Mass spectra of UVA-1 sample observed by MALDI-MS with dithranol matrix (a) and DIOS-MS (b) using NaI as a cationization salt. The mass spectra were observed in positive linear mode. M marks and asterisks indicate matrix related peaks and background chemical noise peaks, respectively.

長 337 nm) のパルス照射によって B-PEG-B 成分がフラグメント化して, ○および△で示したピーク群が生じた可能性も考えられる. そこでこれらのピークが B-PEG 成分および PEG 成分の分子量関連ピークであるか否かを調べるために, UVA-1 試料を SEC によりおおまかに分子量分別し, 15 秒ごとに分取して得られた各フラクションの DIOS-MS 測定を行った. Fig. 2 に, UVA-1 試料の SEC クロマトグラムと, 3 カ所の画分について観測された DIOS マススペクトルを示す. 高分子量領域である保持時間 25.25~25.5 分の範囲を分取して測定した DIOS マススペクトル (Fig. 2b) 上には, 高分子量の B-PEG-B 成分 (図中◇) が観測されているが, PEG 成分や B-PEG 成分のピークは認められない. この結果は, DIOS-MS におけるイオン化に際して, B-PEG-B 成分のフラグメント化はほとんど起こっていないことを示している. 次に, 保持時間 26.5~26.75 分の画分については, B-PEG 成分 (図中△) が主として観測されているが, PEG 成分のピーク (図中○) はわずかに観測されるのみである. そして, 低分子量領域である保持時間 27.75~28.0 分の画分の DIOS マススペクトル上では, PEG 成分 (図中○) のピークが主として観測されている. 以上の結果から, Fig. 1 に示した DIOS マススペクトル上で観測された○および△で示したピーク群は, フラグメントピークではなく, B-PEG 成分および PEG 成分の分子量関連イオンピークであることが確認された. PEG および B-PEG 成分が混在していることおよび各成分の分子量分布の極大がいずれも PEG 鎖の 7 量体 ($n=7$) 付近を極大としていることを併せて考えると, この試料は PEG の末端水酸基とベンゾトリアゾール構造単位を縮合して合成されたものであると推測される. MALDI-MS で PEG 成分のピーク強度が相対的に低く観測された理由として, マトリックス剤がベンゾトリアゾー

ル構造単位 of フェノキシ基部分と高い親和性をもつため, B-PEG および B-PEG-B 成分のイオン化が優先的に支援されたことが考えられる.

3.2 トリアジン系紫外線吸収剤 (紫外光を吸収する化合物のイオン化)

Fig. 3 に, トリアジン構造を有する紫外線吸収剤兼酸化防止剤 (UVA-AO) を, レーザー光照射のみによるレーザー脱離イオン化 (LDI)-MS および DIOS-MS によって測定して得られたマススペクトルを比較して示す. この試料は, LDI-MS でも, m/z 588.4 および 589.4 に M^+ および $[M+H]^+$ のモノアイソトープピークが強く観測された. これは, トリアジン系紫外線吸収剤の大きな吸収帯は 240 nm 以下であるが, N_2 レーザーから照射される波長 337 nm の紫外光も若干吸収するためである. 一方, DIOS-MS では, LDI-MS 測定で必要であったレーザー光強度 ($20.8 \mu J/cm^2$) よりも低いレーザー光強度 ($4.5 \mu J/cm^2$) で, 約 2 倍の S/N 比を得ることができた. すなわち, LDI-MS で分子量関連ピークが観測できる試料であっても, DIOS-MS を利用することによって感度の向上が期待できることがわかった.

3.3 ヒンダードアミン系光安定剤 (カチオン化剤の効果)

合成高分子の MALDI-MS 測定では, 試料分子のイオン化効率を向上させるために, エステル基や水酸基などの極性基を有する化合物にはアルカリ金属塩を, また芳香族化合物には銀塩をカチオン化剤として添加することが多い³⁾. 本研究で用いた紫外線吸収剤および光安定剤の各試料は, いずれも化学構造中にエステル基あるいは芳香族環を有しているため, カチオン化剤を添加する効果を検討した. 一例として, Fig. 4 に, HALS-1 試料について, カチオン化剤を加えない場合と, カチオン化剤として NaI およ

Fig. 2. SEC chromatogram of UVA-1 sample (a) and typical DIOS mass spectra of collected fractions eluted in the range of (b) 25.25~25.5, (c) 26.5~26.75, and (d) 27.75~28.0 min. The mass spectra were observed in positive reflector mode. Symbols in the mass spectra are in the same manner as Fig. 1.

Fig. 3. Mass spectra of UVA-AO sample: (a) LDI mass spectrum of the sample deposited on the silicon wafer, and (b) DIOS mass spectrum of the sample deposited on the porous silicon spot. The mass spectra were observed in positive reflector mode.

び AgTFA を加えた場合に観測された DIOS マスペクトルを示す。カチオン化剤の有無にかかわらず主として生成するイオン種は $[M+H]^+$ であり、カチオン化剤を加えることによってむしろ試料のピーク強度は低下し、相対的に基板上の汚染物に由来する夾雑物ピークが低質量側で強く観測されることがわかった。UVA-AO および HALS-2 試料の測定でも同様の傾向が認められた。この結果は、含窒素複素環化合物の DIOS-MS によるイオン化では、フェノール性水酸基およびエステル基へのナトリウムカチオンの付加や芳香族環への銀カチオンの付加よりも、複素環中の窒素原子へのプロトン付加が起こりやすいことを示唆している。ただし、UVA-1 試料については、試料中に混在する PEG 成分をイオン化するために NaI を加える必要があった。

3.4 ヒンダードフェノール系酸化防止剤（カチオン化剤の選択）

ヒンダードフェノール系酸化防止剤の測定では、含酸素極性基に付加しやすいアルカリ金属塩および芳香族環に付加しやすい銀塩のいずれもカチオン化剤として選択される。Jackson らは、AO-1 および AO-3 試料と同一の化学構造をもつ、Irganox 1010 および Irganox 1076 などの混合試料に AgTFA をカチオン化剤として加えて MALDI-MS 測定を行い、 $[M+Ag]^+$ のピークを観測している⁴⁾。一方、Hsiao らは、各種ヒンダードフェノール系酸化防止剤について、カチオン化剤を加えないで MALDI-MS 測定を行い、 M^+ または $[M+H]^+$ とともに、 $[M+$

$Na]^+$ のピークが比較的強く観測されることを報告している⁵⁾。そこで、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を DIOS-MS により測定する場合に、どちらのカチオン化剤を選択するのが有効であるかを検討した。

Fig. 5 に、代表的なヒンダードフェノール系酸化防止剤の一種である AO-1 試料に、NaI(a) および AgTFA(b) をカチオン化剤として加えた場合に観測された DIOS マスペクトルを比較して示す。まず、NaI を加えて観測した DIOS マスペクトル (Fig. 5a) 上では、 $[M+Na]^+$ のピーク（モノアイソトープ： m/z 1199.8）が強く観測されている。これは、AO-1 試料に含まれるエステル基およびフェノール性水酸基の酸素原子にナトリウムカチオンが付加して生じたものであると考えられる。一方、AgTFA を加えて観測された DIOS マスペクトル (Fig. 5b) を見ると、芳香族環に銀カチオンが付加することによって生じたと考えられる $[M+Ag]^+$ のピーク（モノアイソトープ： m/z 1283.7）が観測されているが、 $[M+Na]^+$ のピークのほうが高強度であり、さらに $[M+K]^+$ のピーク（モノアイソトープ： m/z 1215.7）もある程度観測されている。この結果は、AO-1 試料のイオン化では、加えられた銀塩から生じる銀カチオンの付加よりも、不純物由来のナトリウムおよびカリウムカチオンの付加によるイオン化のほうが起こりやすいことを示している。その他のヒンダードフェノール系酸化防止剤 (AO-2~4) でも同様の傾向が認められたため、含酸素極性基を有する芳香族化合物の添加剤の分析に対しては、ナトリウム塩を加えることにより、 $[M+$

Fig. 4. DIOS mass spectra of HALS-1 sample without cationization salt (a), with NaI (b), and AgTFA (c). The mass spectra were observed in positive reflector mode.

Na^+ イオンを選択的に生成させる方策が効果的であると考えられる。

3.5 チオエーテル系二次酸化防止剤 (MALDI-MS ではピーク妨害を受ける化合物の測定)

Fig. 6 に、脂肪酸エステル構造をもつチオエーテル系二次酸化防止剤 (AO-S 1) について、MALDI-MS および DIOS-MS によって観測されたマススペクトルを比較して示す。この試料は $[\text{M}+\text{H}]^+$ が生成しにくかったため、NaI をカチオン化剤として加えて $[\text{M}+\text{Na}]^+$ のピークを観測した。MALDI マススペクトル (Fig. 6a) では、 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ のピーク (モノアイソトープ: m/z 537.8) が観測されているが、近傍にマトリックス剤 (ジスラノール) のダイマーに関連する数多くの妨害ピークが観測されている。したがって、この試料がもし未知試料であった場合には、MALDI-MS で試料由来のピークを判別することが容易ではない。一方、DIOS マススペクトル (Fig. 6b) では、 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ のピークが主として観測されており、試料由来のピークを容易に判定することができる。

3.6 亜リン酸エステル系二次酸化防止剤 (フラグメント化しやすい化合物のイオン化)

亜リン酸エステル系の二次酸化防止剤は、一般にイオン化効率が低く、フラグメント化しやすいため、MS 測定が容易ではないことが経験的に知られている。そのため、これらの分子量関連ピークをレーザー脱離を利用したイオン化法により観測した例は、筆者らの知る限り、数例^{17)~19)}しか報告されておらず、いずれもある程度のフラグメントピークが生成している。そこで本研究では、DIOS-MS によって亜リン酸エステル系酸化防止剤の分子量関連ピークを観測することを試みた。

Fig. 7 に、ノニルフェノールとの亜リン酸エステルである AO-P 1 試料を、カチオン化剤を加えない場合と AgTFA を加えた場合に観測された DIOS マススペクトルを示す。この添加剤は、さまざまな種類のポリマー材料に用いられている一方で、内分泌かく乱作用が強く疑われているノニルフェノールの主要な生成源の一つであり、環境科学的にも重要な分析対象である。まずカチオン化剤を加えない条件下で DIOS-MS 測定を行ったところ (Fig. 7a), 分子量関連ピークとして、 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (モノアイソトープ:

Fig. 5. DIOS mass spectra of AO-1 sample observed using NaI (a) and AgTFA (b). The mass spectra were observed in positive reflector mode.

Fig. 6. Mass spectra of AO-S1 sample observed by MALDI-MS with dithranol matrix (a) and DIOS-MS (b) in the presence of NaI as a cationization salt. The mass spectra were observed in positive reflector mode.

Fig. 7. DIOS mass spectra of AO-P1 sample observed without cationization salt (a) and using AgTFA (b). The mass spectra were observed in positive reflector mode.

m/z 689.5)を観測することができた。しかしながら、ノニルフェノキシ基が脱離したと考えられるフラグメントのピーク（モノアイソトープ： m/z 469.3）や、脱離したノニルフェニル基およびノニルフェノキシ基が試料分子に付加したと考えられるイオンのピーク（モノアイソトープ： m/z 891.5および907.6）なども比較的高強度で観測されているうえ、低質量側には、数多くの夾雑物ピークが相対的に高強度で現れている。そこで、AO-P1試料が化学構造中に芳香族環を有することから、カチオン化剤としてAgTFAを加えることによって $[\text{M} + \text{Ag}]^+$ のピークを高強度に観測することを試みた（Fig. 7b）。その結果、カチオン化剤を加えない場合よりも、 $[\text{M} + \text{Ag}]^+$ （モノアイソトープ： m/z 795.4）として現れる分子量関連ピークが強く観測されるようになり、銀およびそのクラスターピークを除いて、フラグメントピークや夾雑物ピークの強度が相対的に低下することがわかった。なお、Fig. 7bにおいて、 m/z 1029および1045付近に観測されるピークの帰属は不明である。他の芳香族環を有する各試料（AO-P2および3）についても同様の結果が得られ、DIOS-MSによって亜リン酸エステル系二次酸化防止剤の分析が可能であることがわかった。しかしながら、炭化水素鎖との亜リン酸エステルであるAO-P4試料の分子量関連ピークを観測することはできなかった。この結果は、亜リン酸エステル系酸化防止剤のDIOS-MS測定では、主としてフェノキシ基部分

がイオン化に関与していることを示唆している。

4. まとめ

本研究では、DIOS-MSによって各種ポリマー用添加剤の分析を試みた。まず、DIOS-MSによってPEG鎖をもつ紫外線吸収剤のマスマスペクトルを観測し、MALDI-MSではマトリックス剤に起因するピークの影響のために解析することが困難であった未反応のPEG成分の存在を明らかにして、分子量数百程度のポリマー用添加剤の分析にDIOS-MSが有効であることを示した。次に、各種添加剤試料のDIOSマスマスペクトルを高強度に観測するために、試料分子の構造に応じたカチオン化剤の選択について基礎検討を行った。その結果、大まかな指針としては、含窒素複素環を有する添加剤はほぼ選択的に $[\text{M} + \text{H}]^+$ が生成するためカチオン化剤を加える必要はないが、含酸素極性基をもつ添加剤は $[\text{M} + \text{Na}]^+$ のピークを観測するためにナトリウム塩を加えることが効果的であり、一方、芳香族化合物の添加剤は $[\text{M} + \text{Ag}]^+$ を観測するために銀塩を加えることが効果的であった。ただし、含酸素極性基を有する芳香族化合物の添加剤に対しては、カチオン化剤として銀塩よりもナトリウム塩を選択することが好ましいことがわかった。以上の特性を利用すれば、カチオン化剤の添加条件を変えた試料スポットを複数調製し、観測されるピークパターンの変化を解析することによって、未知添加剤の化

学構造に関する知見を得ることも可能であると考えられる。さらに、MS/MS 法を用いることによって、より詳細な構造解析を行うことができる。

DIOS-MS は、マトリックス剤の選択が不要である点において MALDI-MS よりも簡便な手法であり、かつマトリックス剤の妨害を受ける試料の測定も可能である利点がある。今回は、各種添加剤試料を単独で測定したが、今後、添加剤を含む微小ポリマー片を DIOS チップ上で溶解・乾燥することによる迅速分析法や、煩雑な抽出・精製操作を必要としない SEC/DIOS-MS による簡易分析法などを開発することによって、DIOS-MS はポリマー用添加剤の迅速かつ簡便な分析手法になりうるものと期待される。

文 献

- 1) “新版高分子分析ハンドブック”，日本分析化学会高分子分析研究懇談会編，紀伊国屋書店，東京（1994），11. 添加剤，pp. 1551-1629.
- 2) R. P. Lattimer and R. E. Harris, *Mass Spectrom. Rev.*, **4**, 369 (1985).
- 3) 佐藤浩昭，大谷 肇，ぶんせき，467 (2001).
- 4) A. T. Jackson, K. R. Jennings, and J. H. Scrivens, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **10**, 1449 (1996).
- 5) S. T. Hsiao, M. C. Tseng, Y. R. Chen, and G. R. Her, *J. Chinese Chem. Soc.*, **48**, 1017 (2001).
- 6) Y. Taguchi, Y. Ishida, H. Ohtani, and H. Matsubara, *Anal. Chem.*, **76**, 697 (2004).
- 7) J. Wei, J.M. Buriak, and G. Siuzdak, *Nature*, **399**, 243 (1999).
- 8) Z. Shen, J. J. Thomas, C. Averbuj, K. M. Broo, M. Engelhard, J. E. Crowell, M. G. Finn, and G. Siuzdak, *Anal. Chem.*, **73**, 612 (2001).
- 9) J. J. Thomas, Z. Shen, R. Blackledge, and G. Siuzdak, *Anal. Chim. Acta*, **442**, 183 (2001).
- 10) W. G. Lewis, Z. Shen, M. G. Finn, and G. Siuzdak, *Int. J. Mass Spectrom.*, **226**, 107 (2003).
- 11) S. Okuno, Y. Shimomae, K. Ohara, H. Fujiwara, J. Ohyama, M. Ohmoto, Y. Wada, and R. Arakawa, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **52**, 142 (2004).
- 12) R. Arakawa, Y. Shimomae, H. Morikawa, K. Ohara, and S. Okuno, *J. Mass Spectrom.*, **39**, 961 (2004).
- 13) T. Seino, H. Sato, M. Torimura, K. Shimada, A. Yamamoto, and H. Tao, *Anal. Sci.*, **21**, 485 (2005).
- 14) 佐藤浩昭，田尾博明，大谷 肇，青井啓悟，高分子論文集，**60**, 305 (2003).
- 15) H. Sato, N. Ichieda, H. Tao, and H. Ohtani, *Anal. Sci.*, **20**, 1289 (2004).
- 16) URL: <http://www.cibasc.com/sppguide%28pages%29.pdf> (On-line catalogue by Ciba Specialty Chem. Inc.)
- 17) S. J. Wright, M. J. Dale, P. R. R. Langridge-Smith, Q. Zhan, and R. Zenobi, *Anal. Chem.*, **68**, 3585 (1996).
- 18) B. Asamoto, J. R. Young, and R. J. Citerin, *Anal. Chem.*, **62**, 61 (1990).
- 19) X. Xiang, J. Dahgren, W. P. Enlow, and A. G. Marshall, *Anal. Chem.*, **64**, 2862 (1992).

Keywords: DIOS-MS, Polymer additives, UV absorbers, HALS, Antioxidants