

イオン分子反応質量分析計の概要とリアルタイムガス、におい分析への応用

Overview of ion molecule reaction mass spectrometry and applications for real-time gas and odor analysis

吉田 浩一

Koichi YOSHIDA

アルファ・モス・ジャパン株式会社

〒108-0074 東京都港区高輪1-5-4 常和高輪ビル8階

Tel: 03-5475-3291

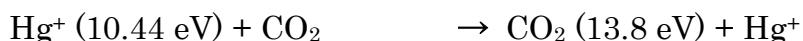
E-mail: koichi.yoshida@alpha-mos.co.jp

1 はじめに

イオン分子反応の原理を利用したソフトイオン化質量分析計は、約30年前V&F Analyse- und Messtechnik GmbH社 (Absam, Austria)にて開発された。分析にパッシブサンプリングと濃縮工程を必要とするGC-MS等と異なり、リアルタイムでの分析が可能なことから、これまで環境モニタリングやプロセス管理、および排ガスや呼気ガス分析など揮発性有機・無機化合物の連続測定に活用されてきた。本技術は、ソフトイオン化方式の質量分析計の中でも高真空で平均自由工程が長いため、水やエタノールによる妨害が少なく、ガスマトリックスの変化による影響を受けにくい特徴を有している。そのため実用レベルで比較的容易に用いることができ、食品や工業材料のヘッドスペース中の複合揮発成分のパターン解析や、喫食時の鼻から抜ける香気成分（フレーバーリリース）の測定など、におい分析への用途が広がっている。本講演では、イオン分子反応質量分析計 (IMR-MS: Ion Molecule Reaction - Mass Spectrometry) の概要とその応用事例について紹介する。

2 装置

IMR-MSの内部構造を図1に示す。イオン分子反応の原理は、プラスに帯電させた一次イオンとサンプルガス分子のイオン化ポテンシャル(IP)の差を利用して、電荷の交換により一次イオンのIPより低いサンプルガス分子のプロダクトイオンを生成することである¹⁾。一次イオン源として、クリプトン (IP = 14.00 eV)、キセノン (IP = 12.13 eV) および水銀 (IP = 10.44 eV) の3種類のガスを用いる(図1-①)。これらは、電子衝突によってイオン化され (Kr⁺, Xe⁺, Hg⁺)、八重極(図1-②)に加速される。使用する一次イオンの種類は、測定中に500 msecの瞬時に切り替えることができ、3種類の異なるIPを有する一次イオンを使い分けることで、アセトアルデヒド (IP = 10.02 eV) と二酸化炭素 (IP = 13.8 eV) のような同じ質量数をもつ異なる分子でも個別に検出することが可能となる。



装置には2つの八重極が採用されているが、最初の八重極（図1-②）の目的は、高周波フィールドによる一次イオンの選別であり、2つめの八重極（図1-③）は一次イオンとサンプルガスが混ざり、イオン分子反応を起こす電荷交換セルとしての役割を果たす。その後、四重極マスフィルター（図1-④）で分離され（ m/z 7～519）、二次電子増倍管でイオンが増幅された電気パルスとして検出される（図1-⑤）。また、装置は4段階ダイアフラムポンプと高精度の空冷式ターボ分子ポンプ（図1-⑥）による高効率な超真空システムを内蔵している。サンプルガスは、このポンプで直接吸引され、キャピラリーインレットシステム（図1-⑦）を通じて、10～250 ml/minの流量で電荷交換セル（図1-③）に導入される。

IMR-MSは分離カラムを使用しないため、オンラインまたはオフラインにて、脂肪族化合物、芳香族化合物、アルコール、アミン、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、無機酸、無機塩基、ハロゲン化炭化水素等、多種類の有機・無機成分を同時に分析することができる。目的に応じて、複数の特定成分または質量数を順番に測定するモードと、一定の質量範囲をスキャンするモードの選択が行え、いずれも各質量あたりの測定時間は50 msec～1 secと大変高速なため、1サイクルにかかる時間は短い。また、応答時間（T90）が20 msec以下と極めて速いことから、成分濃度が瞬時に変化する系の評価に最適である。

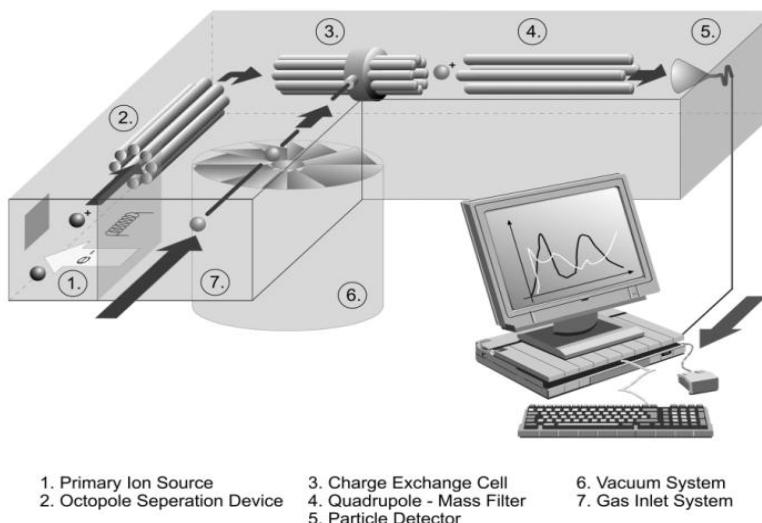


図1. IMR-MSの構造

3. 応用例

3.1. バイオフィルターのモニタリング

使用済みの冷却油、切削油、エンジンオイルを処理する廃棄物処理プラントは、環境中の様々なガスの排出源である。工場に隣接した地域の住民からの悪臭の苦情に対応するために、IMR-MSを用いてバイオフィルターシステムの周辺を含むプラント内3箇所と排出源から300 m離れた居住地域周の大気を測定した。はじめに、スキャンモードにより m/z 10～190の強度を各ポイントで測定し、そのパターンを比較した。図2は、その一部

である m/z 15~100 のトレンドグラフを示す。バイオフィルターは、多くの成分を酸化することにより、メタン (m/z 16)、低分子アルデヒド (m/z 29)、二酸化炭素 (m/z 44)、プロピオニカルデヒド (m/z 57) などを生成した。また、施設 B では硫化水素 (m/z 34) が検出された。居住地付近では、 m/z 90 以下のほとんどの低分子（例えば硫化水素）はバイオフィルター周辺の 1/50 以下の強度であり、二酸化硫黄 (m/z 64) に関しては 1/75 まで希釈されていた。

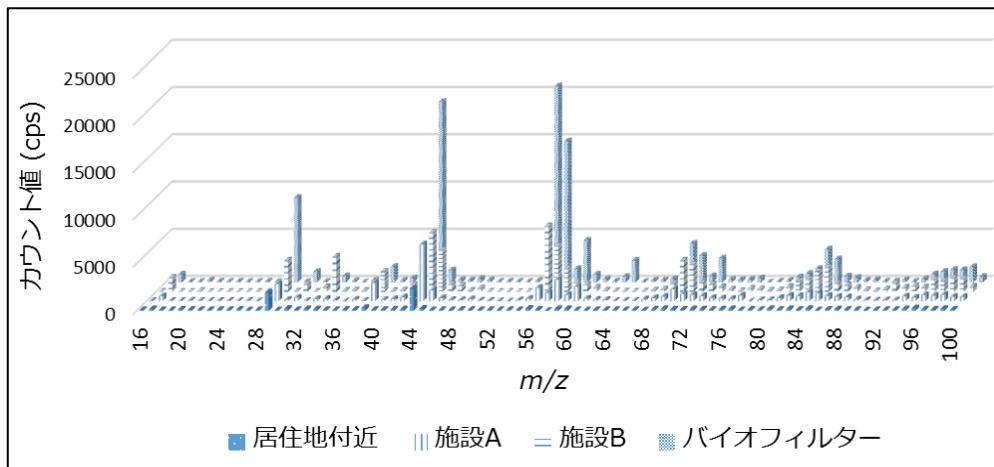


図 2：各測定点での大気モニタリング

スキャン測定の結果から代表的な 40 個の m/z を選択し、定量的なオンラインモニタリングを行い、夜間のバイオフィルターの効果を評価した。そのうちの 6 成分の変化を図 3 に示す。バイオフィルターは、一定の間隔で放出されたメタンや硫化水素を除いて、非常に効果的に機能した。しかし、2:30 と 7:40 に一時的な硫化カルボニル、エタノール、アンモニア及びプロパノール濃度の上昇が見られたのに対し、メタン濃度は減少したことから、バイオフィルターのバクテリア活性が低かったことを示唆した。

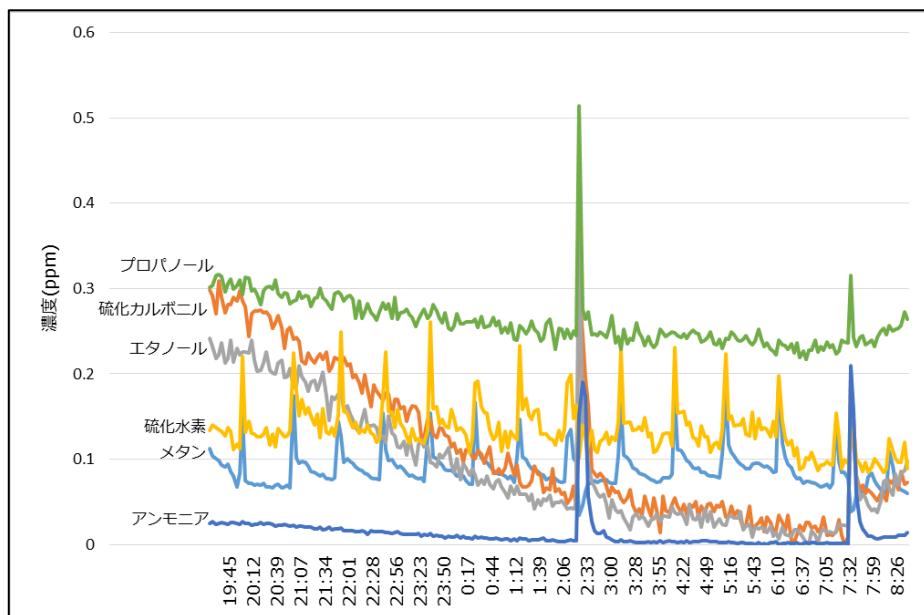


図 3：夜間のバイオフィルター活性のモニタリング

3.2. エラストマー原料の混合比率の管理

食品や化粧品容器の材料に用いられるプラスチックやエラストマーなどから発生する揮発性成分は、衛生面に加え、素材、内容物のにおいて影響するものとして管理すべき重要な項目である。エラストマーの生産過程では、複数の天然または合成原料が混合され、そして加工されるが、その混合比率は要求性能や材料コストに基づいて調整され、機械的な力の変動などが原料や結合剤の混合に影響を及ぼす。ここでは、IMR-MSによる均質なエラストマーの生産管理を目的とし、2種類のエラストマー原料AとBを0:100, 25:75, 50:50, 75:25, 100:0の比率で混合した検量線用サンプルに対して、70:30で混合したサンプルを未知としてその混合比率の定量性、さらに異なる原料が混合された不良サンプルの識別性を評価した。

各サンプル0.5 gを20 mLバイアルに入れ、120 °Cで30分間加熱したヘッドスペースをセミオンライン下で各サンプル3回ずつの連続測定を行った。特定化合物を含む m/z 300までのイオンを各 300 msec でスキャンした。スキャンした m/z の中から混合比率と高い相関が認められた化合物または m/z (表1) の測定値を多変量データとして扱い、混合比率に関する PLS 回帰分析を行った。 $R^2 = 0.9867$ の優れた回帰モデル (図4) を構築することができ、未知サンプルのエラストマー原料Aの混合率は、70±8%と定量された。さらに、不良サンプルについては、ブテン、アセトニトリル、プロパノール、ブチルアルデヒドに主要な応答強度の違いが認められ、主成分分析により原料AとBで構成される通常サンプル群とは明確に識別された (図5)。

表1. 混合比率と高い相関が認められた化合物または m/z

	Index	Sensors	Entity/Descriptor
<input checked="" type="checkbox"/>	118	NH3	0.982
<input checked="" type="checkbox"/>	3	17*	0.981
<input checked="" type="checkbox"/>	174	M74	0.952
<input checked="" type="checkbox"/>	13	Formaldehyde*	0.940
<input checked="" type="checkbox"/>	161	M61	0.938
<input checked="" type="checkbox"/>	42	61*	0.932
<input checked="" type="checkbox"/>	162	M62	0.919
<input checked="" type="checkbox"/>	23	42*	0.912
<input checked="" type="checkbox"/>	41	Acetic Acid*	0.903

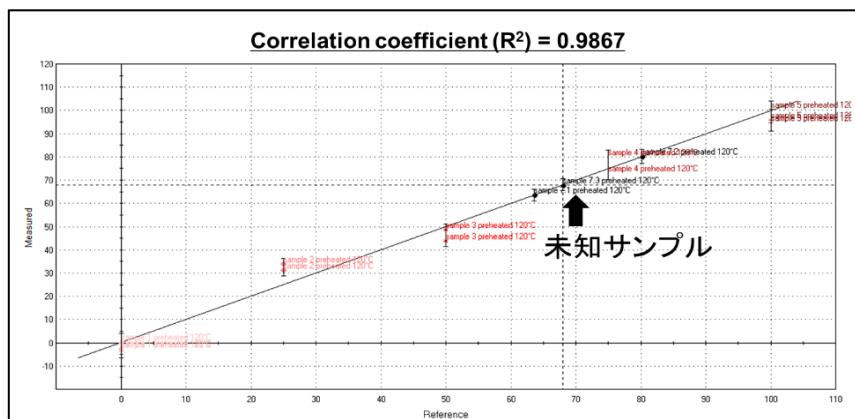


図4: エラストマーの混合比率の多変数回帰モデル(横軸: 原料Aの添加率, 縦軸: 測定によって求まる予測値)

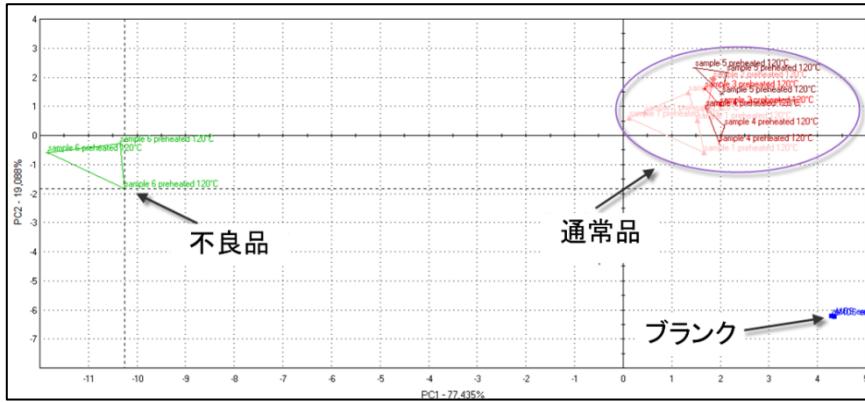


図 5: 主成分分析による原料質の識別

3.3. ガムを噛んでいる間のフレーバーリリースの測定

これまで、Orthonasal Aroma (直接鼻から感じる香り) と Retronasal Aroma (喉から鼻に抜ける香り) の違いに関する仮説を証明するいくつかの論文が発表されている²⁾。この疑問を説明するためには、In Vivo の研究を実行することが必要である。食品マトリックスの特性が、香気成分のリリースに影響することは明らかであり、特にマトリックス中の脂肪含量に影響する。フレーバーの多くは疎水性のため、食品中に脂肪が多いとヘッドスペースと食品中の分配が変わり、その分配関係が生体内における重要なフレーバーリリースメカニズムに関与するのである。気相への香気成分の移行について、単純な系で解釈しやすいモデルサンプルを実験で使うことが多い。ここでは 2 種類のガム（板状と粒状）のメントールの持続性を評価した。知覚では、板ガム形状はやわらかな噛み心地で香りと味の立ち上がりが強く早いが、その強度は粒状ガムに比べて早く減少する一方、粒ガム形状は、糖衣でコーティングされており香りと味の立ち上がりは遅いが、その持続性は板状ガムに比べて長いことが確認されている。IMR-MS による測定結果（図 6）は、知覚と同様に板状よりも粒状ガムのメントールの初期強度は低いものの、到達した強度は 5 分間でそれほど変化していないのに対し、板状ガムでは 3 分を過ぎたあとから徐々に減少し始め、この傾向は知覚のフレーバー強度と一致していることを示した。

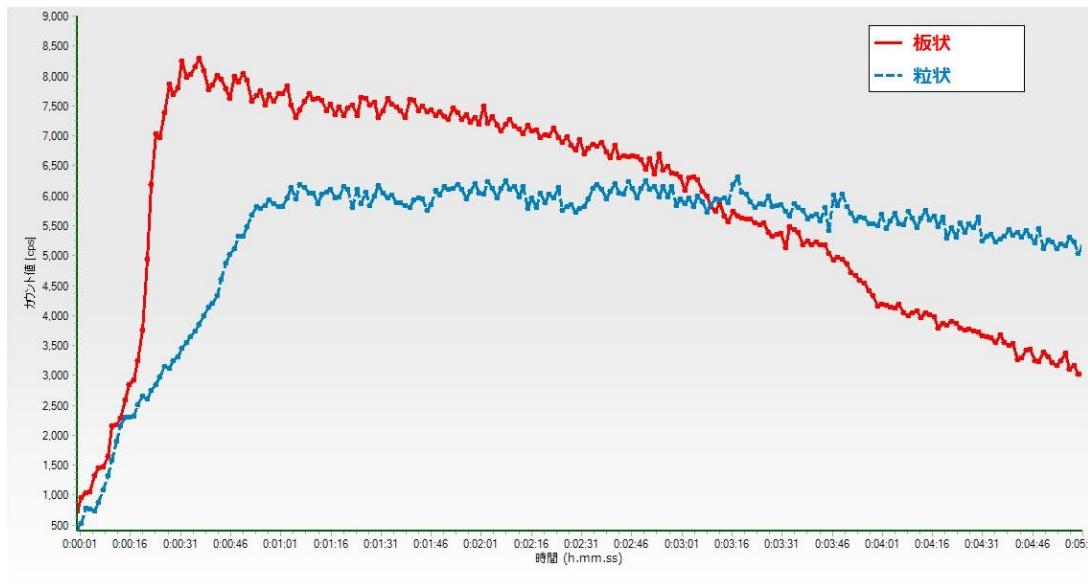


図 6: 板状と粒状のガムを噛んでいる間に鼻から抜けるメントール量のリアルタイム測定

4 まとめ

IMR-MS は、化学特性によらず有機・無機を含む複合ガス成分をリアルタイムで同時に分析できるため、これまで複数の技術を組み合わせて行っていた分析、監視手法を一举に改善できる技術である。また、複合揮発性成分で構成されるおい分析への応用では、IMR-MS で計測した複数成分の強度を多変量解析することで、官能評価と高い相関のある結果を得ることが可能となる。

すでに、食品、医薬品、自動車産業における研究開発から、各産業における原料、製品の品質・プロセス管理、そして廃棄物処理施設などの環境汚染のモニタリングなど多様な目的に利用されているが、近年では医学における疾病と呼気・皮膚ガスとの関係や、生体内での風味知覚とフレーバーリリース成分との関係の解明などにも適用分野は及ぶ。IMR-MS は、キャリアガスなどの付帯設備を要さず、本体を小型化しキャスターによる移動が可能となるため、今後活用の幅はますます広がるであろう。

5 引用文献・参考文献

- (1) Hornuss C, Praun S, Villinger J, Dornauer A, Moehnle P, Dolch M, Weninger E., Chouker A., Feil C., Briegel J., Thiel M., Schelling G.: Real-time monitoring of propofol in expired air in humans undergoing total intravenous anesthesia. *Anesthesiology* 2007; 106(4):665-674.
- (2) Andrew J. Taylor, Deborah D. Roberts, Eds. *FLAVOR PERCEPTION*. Blackwell Publ., Ames, 2004, p.13