

質量分析担当者から見た同じ材料を使った多角的測定の検討 Vol. 2 ～XPS、ラマン、TG-DTA、MS のチーム活動～

○西川 嘉子^{a)b)}、藤原 正裕^{a)b)}、石原 綾子^{a)b)}、山垣美恵子^{b)}

a) 奈良先端科学技術大学院大学技術室、b) 奈良先端科学技術大学院大学マテリアル研究プラットフォームセンター

1. はじめに

本学のマテリアル研究プラットフォームセンターでは 41 機種種の共用支援装置を保有しており、これらから共用装置を用いて、文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ事業等を利用した学外および学内の機器利用、依頼分析を請け負っている。共用装置は 9 名の技術職員がそれぞれ担当装置をもち、4 名の技術補佐員と共に管理運用を行っている。各担当者は自分の担当装置の技術力を上げるため、日々研鑽を重ねている。そのため、自分の担当装置に関してはある一定以上の技術力を保有しているが、他の技術職員が担当している装置に関しては知識が乏しい場合が多い。

また、本センターでは様々な種のサンプル測定が行われており、測定手法について相談されることも多い。担当装置に関しては細かい測定手法まで提案することが可能だが、依頼者と事前打ち合わせを行っている間に依頼者が欲しい情報が自分の担当装置ではうまく出せないといった場合がまれにある。その場合、他の装置での測定の可能性を依頼者へ示すことは、有意義なことであると考えます。

そこで今回、お互いの担当装置の特性を理解するために、本センターで所有する装置のうち質量分析装置、XPS、顕微レーザーラマン、TG-DTA を用いて共通のサンプルを測定し、取得データから得られた情報を共有した。これらは 2024 年度九州地区総合技術研究会にて発表したが、得られた情報からさらなる検討を重ね、多角的測定の可能性を確認したので報告する。

2. 使用装置

- 質量分析装置 T100LP (JEOL 製) イオン化法: DART (Direct Analysis Real Time) 法/JMS700 (JEOL 製) イオン化法: EI (Electro Ionization) 法

- 多機能走査型 X 線光電子分光分析装置 XPS PHI 5000 VersaProbe II (アルバック・ファイ製)

- 顕微レーザーラマン分光光度計

NRS-4100-30 (日本分光製)

- 示差熱重量同時測定装置

TG-DTA STA7200 (日立ハイテックスサイエンス製)

3. 測定サンプルと物性

- 高透明ナイロンポリ規格袋 (70 μ m \times 140mm \times 200mm) K 社

透明部分を切り取って測定を行った。

4. 質量分析の結果と考察

最初に DART 法で測定を行った。試料の内側が外に出るように折り畳み、ピンセットでかざしながら測定を行った。温度は 50°C \sim 500°C \sim 50°C 刻みで測定し検出されるピークに差が出ないかを検証した。

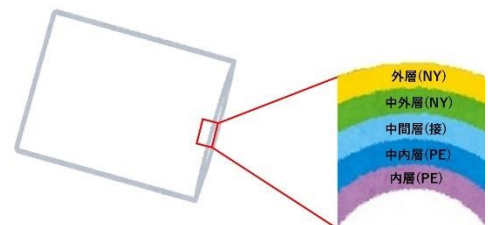


図 1. 高透明ナイロン袋層予想

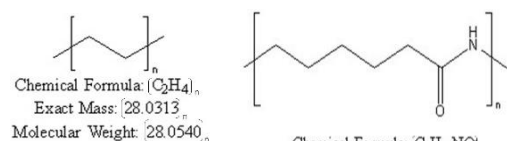


図 2. Polyethylene (PE)

図 3. Nylon6 (NY)

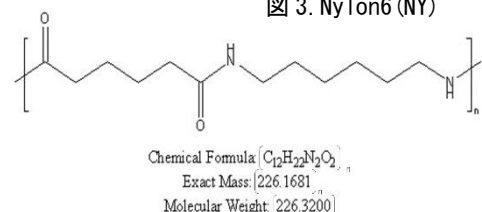


図 4. Nylon6.6 (NY)

内側から熱したので先に PE が検出されるかと考えていたが、最初に NY のモノマーだと示唆される 114.08 (113+H) が大きく検出され、温度を上げていくと 113.08 の繰り返し単位が確認された。こちらは数種類確認されたので、末端基違いの NY が含まれていると示唆された。今回使用した DART 法はサンプルに熱風をかけて気化したものをイオン化する方法である。しかし PE を示唆するピークは検出されなかったため PE と NY の気化温度の違いは確認できなかったが、NY を示唆されるピークが順次検出されていく傾向はみられた。

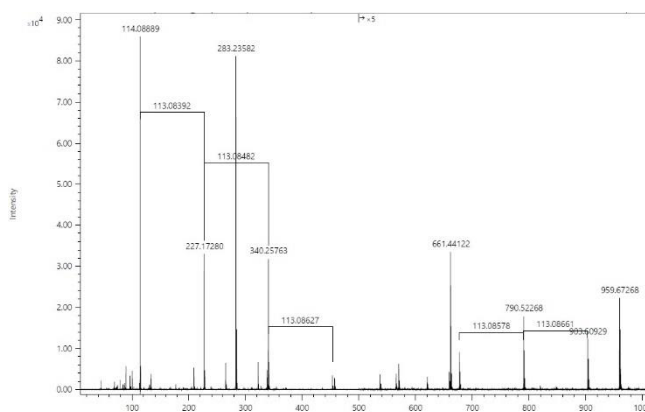


図 5. 質量分析 (DART 法、400°C→450°C) の結果

PE が DART 法では確認できなかったため、別のイオン化法 (EI 法) で PE が検出されないかを検討したところ、NY を示唆するピークは確認できなかったが PE を示唆するピークを確認できた。これにより PE、NY の存在の可能性を見いだせた。

5. その他の装置での検証

質量分析装置では試料の含有素材の存在の可能性は確認できたが、表面情報や熱変性などの細かい物性情報を得ることが出来なかったため、他の装置で確認できないか検討してみた。表面情報を得るために XPS、顕微レーザーラマン、物性情報を得るために TG-DTA での測定を試みた。

XPS では袋の内と外で PE、NY を示唆するピークを確認することが出来た。さらに XPS では今回のサンプル層は数 10 μm オーダーの層であったため Depth Profile による層情報を得ることはできなかったが、内側の PE 層に薄く NY が付着しているのではないかとと思われる情報を得ることが出来た。一方ラマンは、励起レーザーのフォーカス位置を袋の内側から外側へとずらして測定することにより、PE、NY を示唆するスペクトルの変化を確認することが出来た。XPS とラマンの測定結果より質量分析で確認することが出来なかった層情報を裏付ける可能性の情報を得ることが出来た。

TG-DTA では PE、NY の融点と思われる吸熱ピークの確認及び、260°C 以降は熱分解の進行を確認した。これらは、質量分析 (DART 法) の可変温度によるピーク強度の結果説明を補助する結果となった。

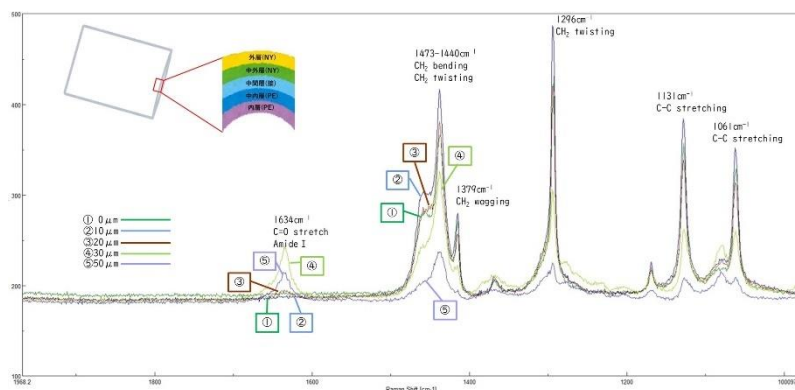


図 6. 顕微レーザーラマン分光光度計の結果

6. まとめ

発表者の担当装置は質量分析装置であり、依頼者のサンプルに対してあらゆる質量分析の手法を用いて結果を出そうと努力するが、依頼者の測定目的に即した場合、担当装置だけでは目的を達することが出来ないことがある。そのような時、他の装置の知識を用いて別の視点からの情報を得る可能性を提案できることは大変重要である。今後は今回使用した装置の更なる知識収集と他の装置への知識拡大を努力したいと思う。