

1E05 宇宙用材料のアウトガス凝縮物の成分分析

○沼田 治, 美浦 由佳, 宮崎 英治 (宇宙航空研究開発機構)

Qualitative analysis of condensed substances in outgas from materials for space use
Osamu Numata, Yuka Miura, Eiji Miyazaki(JAXA)

Key Words: FT-IR, Raman, GC-MS, LC-MS, DART, TPD, Contamination, Contamination Analysis, J-SPICE

Abstract

Outgassing occurs from material in orbit, which emits gas when it reaches its own spacecraft surface and can then be condensed. However, condensation on the surface of optical equipment included on the spacecraft surface causes optical performance to decline, which is problematic. In JAXA, a study is performed to predict the impact and amount of outgassing condensate deposition. Such forecasts of impact, more accurate details of adhesion and component identification of outgassing condensate are important. In this paper, as part of efforts to analyze components of outgassing condensate, we report on the analytical methods used by JAXA.

1. 背景

軌道上では材料（主に有機材料）から、ガス放出が生じる。これをアウトガスという。アウトガスは、自宇宙機表面に到達すると、凝縮することがある。宇宙機表面の中でも光学機器面に凝縮すると、光学性能劣化の原因として、問題となる。光学性能劣化は付着量と付着成分の特性に影響される。

本報では、付着成分を特定するために、アウトガス凝縮物の成分分析について、JAXAが行っている分析方法を報告する。

2. アウトガス凝縮物の分析装置

アウトガス凝縮物は、真空中に曝された材料から放出されるガス物質が、材料より低い温度の機器等に付着したもので、液体もしくは固体状態の化合物である。アウトガス凝縮物を分析するために、筆者の所属するグループ保有の分析装置とそれぞれの分析データ例、同定方法を紹介する。分析データ例は、実際のアウトガス凝縮物でなく試薬を分析したデータを示している。

2.1 フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)

フーリエ変換赤外分光光度計は、測定対象物に赤外線を照射し、分子の振動による赤外線吸収を測定することで、分子の構造情報を得る分析装置である。

図1にアウトガス凝縮物で検出されると予想される、フタル酸ジオクチル(DOP)とデカメチルペンタシロキサン混合物をFT-IRで測定した結果を示す。フタル酸ジオクチルとデカメチルペンタシロキサンの構造情報である 2920cm^{-1} 附近に芳香族のC-H、 1730cm^{-1} 附近に芳香族エステルのC=O、 1280cm^{-1} 附近にエステルのC-O、 1075cm^{-1} 附近に環状シロキサンのSi-O-Siの吸収が見られた。

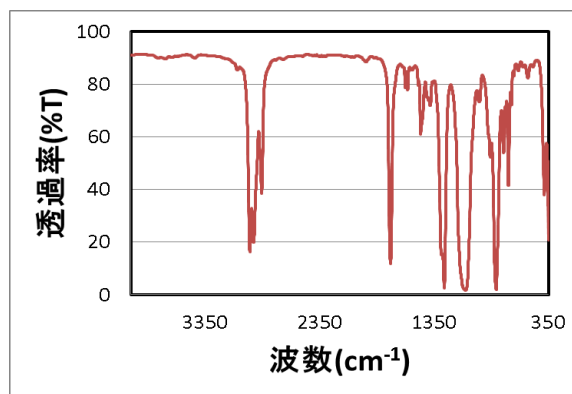


図1 DOP とデカメチルペンタシロキサン混合物のFT-IR 測定結果

2.2 ラマン分光光度計

ラマン分光光度計は、測定対象物にレーザーを照射して、発生したラマン散乱光から物質の種類や状態を測定する分析装置である。FT-IR 同様、非接触・

非破壊による測定が可能な手法のひとつである。図2にフタル酸ジオクチルをラマン分光光度計による測定スペクトルを示す。表1にフタル酸ジオクチルの測定ピークに対応する官能基を示す。

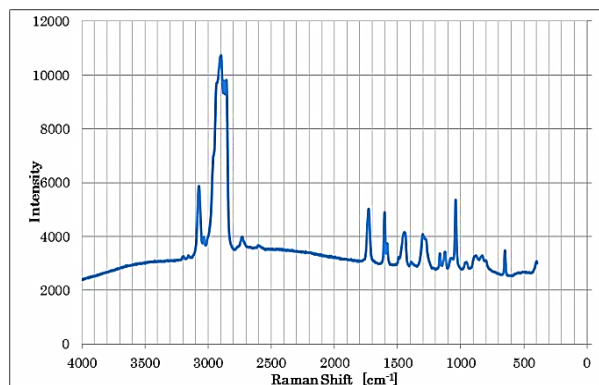


図2 DOP のラマン分光光度計測定結果

表1 DOP 測定ピークと官能基

ピーク [cm ⁻¹]	官能基
650	C-C-O
1040	C-C-C=C
1436	CH ₃
1580	C ₆ H ₅
1603	C ₆ H ₅
1729	C=O
2897	CH ₃
2963	CH ₃
3073	CH ₂

2.3 ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)

ガスクロマトグラフ質量分析計は、クロマトグラフィーの移動相に気体を使用し、分離した試料成分をイオン化し、イオンの質量を測定する分析装置である。イオンの質量と強度を測定することで、定性・定量分析が可能だが、FT-IR、ラマン分光光度計と異なり付着物のサンプリングが必要な破壊分析手法である。

図3にフタル酸ジオクチル(分子量390)とデカメチルペンタシロキサン(分子量370)の混合物を、ガスクロマトグラフ質量分析計で測定したトータルイオンカレントクロマトグラム(TICC)を示す。TICCでは、分離された大きなピークA・Bの2本が確認された。図4にピークAのマスペクトルを、図5にピークBのマスペクトルを示す。

EI(Electron Ionization)法では、分子に電子を当て、いくつかのイオンに分解する。分解されたイオンは、化合物固有のイオン質量と相対強度があり、EIのライブラリーデータを使うことで化合物の定性を容易に行うことができる。

図4および図5のスペクトルをライブラリーによる化合物の検索を行うと、期待どおりデカメチルペンタシロキサンとフタル酸ジオクチルが一番高い確率で推定される。実際の使用方法では未知物質の混合物を分析し、推定することになる。より確実な同定のために、FT-IR やラマン分光光度計の構造情報と併せて評価し、確定する。GC-MSは、イオン化電子が強いいため、化合物の分子量が不明な時がある。分子量の情報が必要な時は、液体クロマトグラフ質量分析計やDARTの分子量データが参考になる。

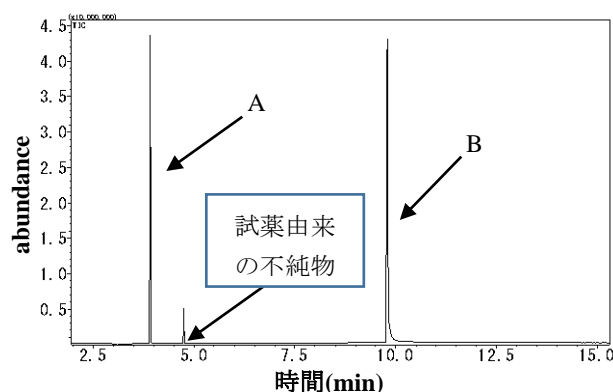


図3 DOP とデカメチルペンタシロキサン混合物のGC-MS 測定結果

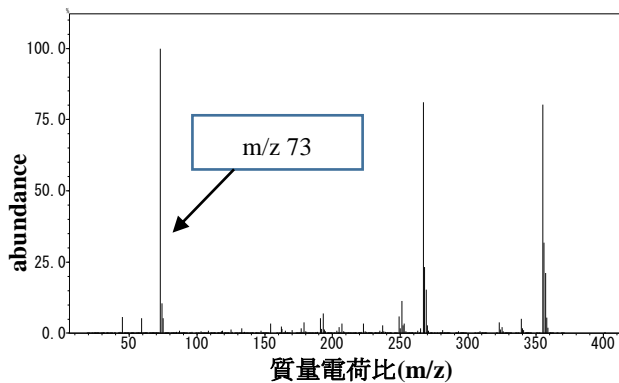


図4 ピークAのマスペクトル(GC-MS)

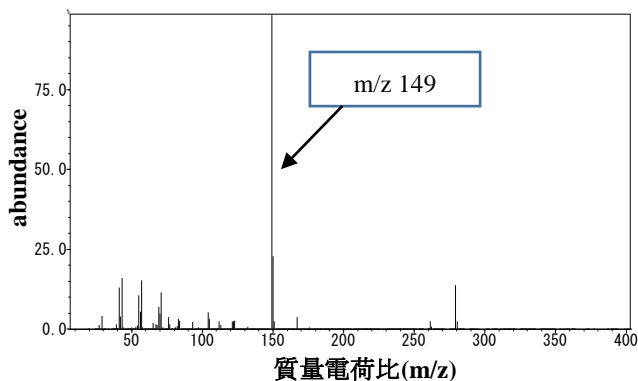


図5 ピークBのマスペクトル(GC-MS)

2.4 液体クロマトグラフ質量分析計(LC-MS)

液体クロマトグラフ質量分析計は、クロマトグラフの移動相に気体を使用し、分離した試料成分をイオン化し、イオンの質量と強度を測定する装置である。質量を測定することで、定性・定量が可能であり、GC-MS が不得意な難揮発性、熱不安定な化合物や高分子化合物の分析に適している。さらに、イオン化電子が弱い化合物が分解されず、分子量が分かりやすい特徴がある。GC-MS 同様、破壊分析手法である。

図 6 にフタル酸ジオクチルを LC-MS で測定した TICC を示す。またフタル酸ジオクチルのプロトン化水素分子(m/z 391= MW 390+1)を 3 倍に拡大したイオンクロマトグラムを示す。C の位置に m/z 391 が大きく検出された。図 7 に C 位置のマスペクトルを示す。図 7 からは分子量 390 の化合物が検出されたことが分かる。GC-MS の結果と比較することでフタル酸ジオクチルと定性することができる。また、今回と同じ条件で測定した場合、GC-MS の結果が無くても C 位置(約 20 分)の m/z 391 はフタル酸ジオクチルと定性することができる。

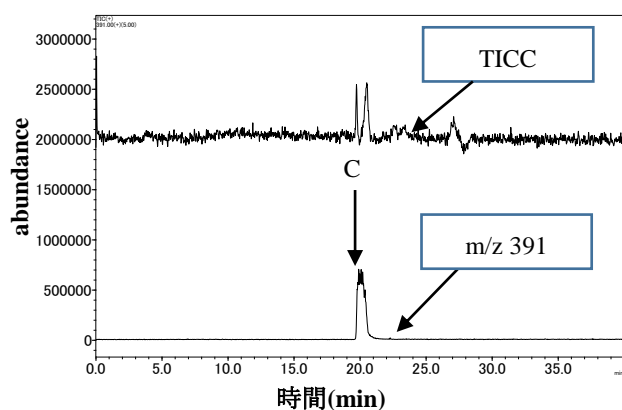


図 6 DOP の LC-MS 測定結果とイオンクロマトグラム

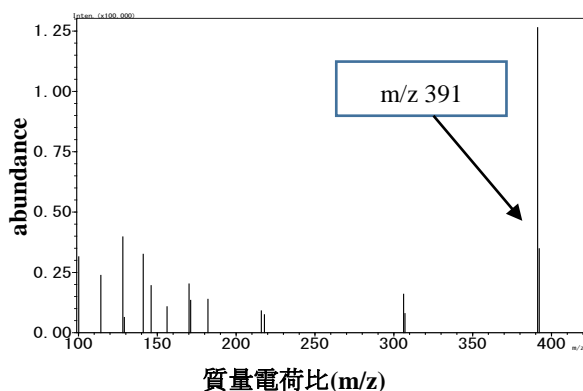


図 7 ピーク C のマスペクトル(LC-MS)

2.5 DART(Direct Analysis in Real Time)

DART は、大気中で試料を前処理なしに迅速に分析ができるイオン源として、質量分析計に取り付けて分析を行う装置である。DART も破壊分析手法である。測定は、LC-MS と同様に、プロトン化水素分子($MW+1$)を測定するため、分子量が分かりやすい特徴がある。試料を溶媒に溶解する必要がないため、LC-MS で分析できない化合物を分析することが可能である。また、分離カラムを使用しないため、分離カラムへの吸着がない。しかし、GC-MS や LC-MS と違い、カラムによる混合物の分離をしないため、カラムからの溶出時間差による定性はできない。

図 8 にフタル酸ジオクチルとデカメチルペンタシロキサン混合液を、DART のイオン化ガスにさらし測定した TICC と m/z 391 のイオンクロマトグラムを示す。D の位置に m/z 391 が大きく検出された。図 9 に D 位置のマスペクトルを示す。図 10 に TICC と m/z 371 を 3 倍に拡大したイオンクロマトグラムを示す。E の位置に m/z 371 が大きく検出された。図 11 に E 位置のマスペクトルを示す。

図 9 と図 11 から、分子量 390 と 370 の化合物が検出されたことが分かる。LC-MS 同様に GC-MS の結果と比較することでフタル酸ジオクチルとデカメチルペンタシロキサンと定性することができる。

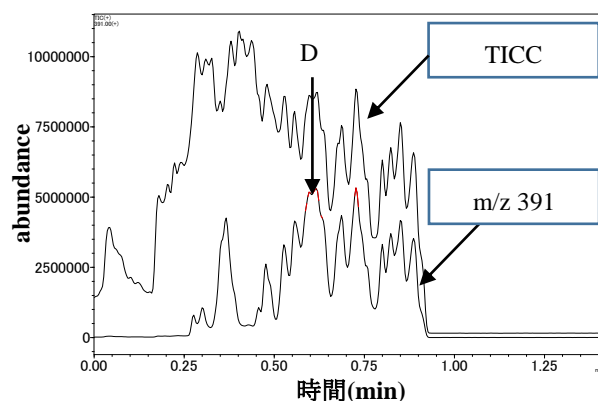


図 8 DOP とデカメチルペンタシロキサン混合物のイオン源 DART 測定結果とイオンクロマトグラム

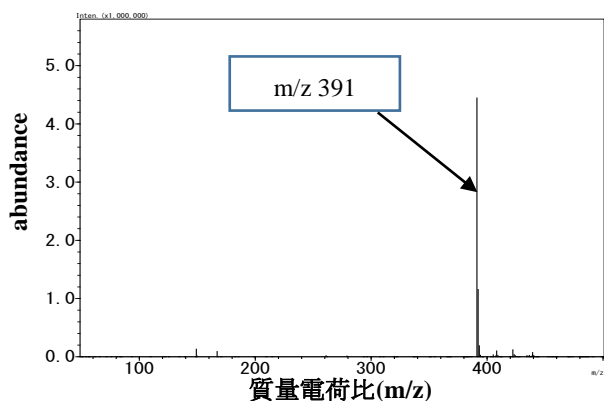


図9 ピーク D のマススペクトル(DART)

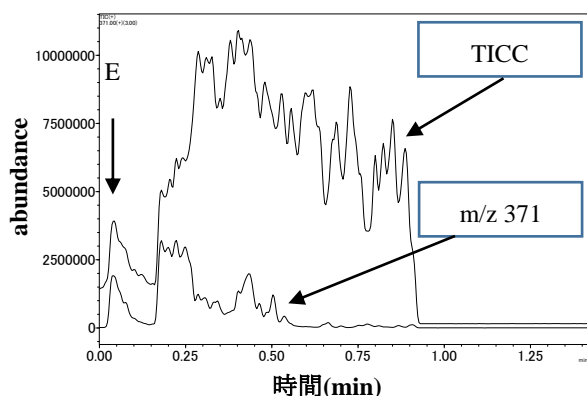


図10 DOP とデカメチルペンタシロキサン混合物のイオン源 DART 測定結果とイオンクロマトグラム

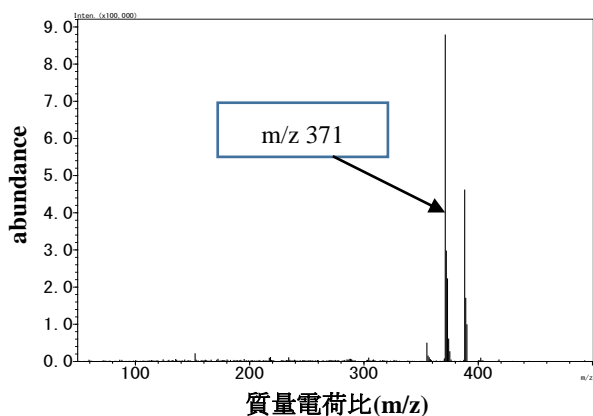


図11 ピーク E のマススペクトル(DART)

2.6 昇温脱離分析装置(TPD)

昇温脱離分析装置は、高真空下に置かれた試料を一定速度で加熱させながら、脱離していく化学種の変化量を質量分析計で測定するガス分析装置である。試料表面からの脱離過程の情報が得られる破壊分析手法のひとつである。図12にアクリル系テープ Scotch Tape Y966 の試料上面温度を40℃から150℃ま

で昇温した時の $m/z43$ の変化量を示す。図13に試料上面温度が140℃のときのマススペクトルを示す。

図12から、 $m/z43$ を持つ化合物の脱離の様子が分かる。約60℃で発生しているF位置の化合物と約140℃で発生しているG位置の化合物は違う化合物と思われるが、この測定データだけでは不明である。

GC-MSより定性された化合物のマススペクトルの情報をTPDのマススペクトルに一致させることで、昇温によるマススペクトルの変化量を化合物の変化量にすることで、脱離の様子が分かると考えられる。

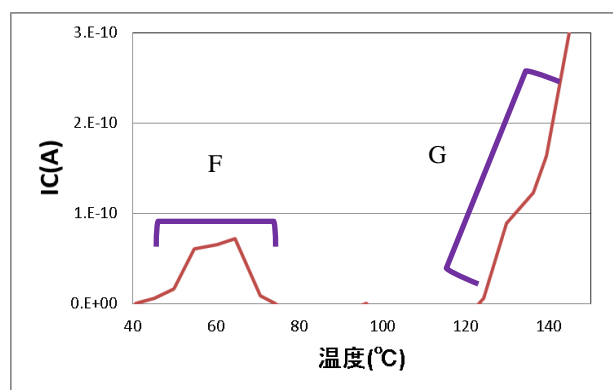


図12 TPDによる Scotch Tape Y966 の $m/z43$ の変化量

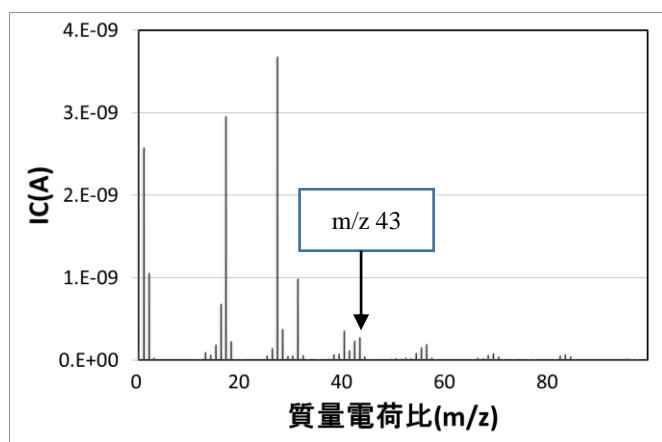


図13 TPDによる Scotch Tape Y966 上面温度が140℃の時のマススペクトル

3. まとめ

筆者の所属部内で実施しているアウトガス凝縮物の定性・定量分析について紹介した。

FT-IR とラマン分光光度計はライブラリーによる定性が可能であるが、混合物の定性は困難であるものの、得られた物質の構造情報は他の分析装置の分析結果と併せて評価することで同定の一助になる。

GC-MSも、ライブラリーがあり定性が可能な装置である一方、分子量が不明な時がある。分子量が不明

な時はLC-MSやDARTの分子量データが参考になる。LC-MSやDARTは物質の構造情報がないため、GC-MSの構造データと相互補間的に用いることでより確実な同定が可能になる。

アウトガス凝縮物は、未知物質の混合物である。様々な成分に対応できるよう、各装置間の分析結果を共有し、検出成分を相互に確認をしながら総合的なデータ解析を行なうことが重要であると考えている。

4. 謝辞

株式会社エイ・イー・エス ファundamentalテクノロジーディビジョンの 菊地哲也氏、馬場勸氏、梅田花織氏、大塚紀子氏、蓮實聖華氏には測定を遂行するにあたり多大なご協力を頂きました。有難うございました。