

高分解能TG-TOFMSを用いた酸化雰囲気における シュウ酸カルシウムおよびポリスチレンの発生ガス分析

関連製品：質量分析計(MS)

はじめに

熱重量-質量分析法 (TG-MS法) は、加熱に伴う質量変化と発生ガスの定性情報を相関付けて取得する手法であり、各種樹脂や合成ゴム製品の評価に用いられる。通常TGの雰囲気ガスにはヘリウム、窒素といった不活性ガスが用いられるが、実際に製品が使用される空気などの酸化雰囲気下での分析で得られる情報は、製品開発や品質管理において極めて重要である。一方でMSの標準的なイオン化法である電子イオン化 (EI) 法は、酸素が流入する状況下ではフィラメントの劣化により長時間の安定した分析が困難という問題があった。これに対し弊社では耐酸化性能を高めた新しい線材を使用した低真空用フィラメントを開発し、MSTips No. 320にて四重極質量分析計 (QMS) におけるアプリケーション例を紹介した。本報告では高分解能TOFMSにおけるアプリケーション例を報告する。

実験

TGには示差熱分析 (DTA) にも対応可能なNETZSCH社製のSTA2500 Regulusを用い、発生したガスを低真空用フィラメントを装着したJMS-T2000GCに導入して分析した (Figure 1)。サンプルには①シュウ酸カルシウム、②ポリスチレンを用いた。TG雰囲気ガスには純ヘリウムまたは酸化ガス (ヘリウム:酸素=4:1の混合ガス) を導入し、その差異について確認を行った。Table 1にTG-MS測定条件の詳細を示す。

Table 1. Measurement conditions

Sample	①Calcium oxalate 20 mg ②Polystyrene 5 mg
TG	STA 2500 Regulus (NETZSCH社製)
Furnace temp.	①60°C→20°C/min→1,000°C ②60°C→20°C/min→600°C
Transfer-line temp.	300°C
Transfer-line column	Blank capillary tube, 3 m, I.D.0.32 mm
Atmosphere	Pure He, 100 mL/min Oxidation (He:O ₂ = 4:1), 100 mL/min
Split ratio	30:1
MS	JMS-T2000GC (JEOL)
Ionization	EI, Ionization Energy 70 eV, 100 μA
Mass range	<i>m/z</i> 10~800
Ion source temp.	300°C
GC-ITF temp.	300°C

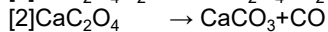
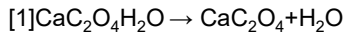


Figure 1. JMS-T2000GC with TG

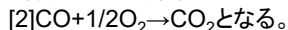
シュウ酸カルシウムの分析結果

Figure 2にシュウ酸カルシウムのTG曲線、Figure 3にDTA曲線、Figure 4にTICクロマトグラムを示す。各グラフ黒線が純ヘリウム、赤線が酸化 (ヘリウム:酸素=4:1) 雰囲気での結果である。

純ヘリウム雰囲気での各ピークの反応式は以下の通り。



酸化雰囲気では、更に



DTA曲線からは[2]の反応が発熱反応 (グラフ下に向かって凸) であることが確認できた。[1]および[3]は雰囲気ガスによって反応式は変化しないが、TICCパターンには多少の変化が見られた。

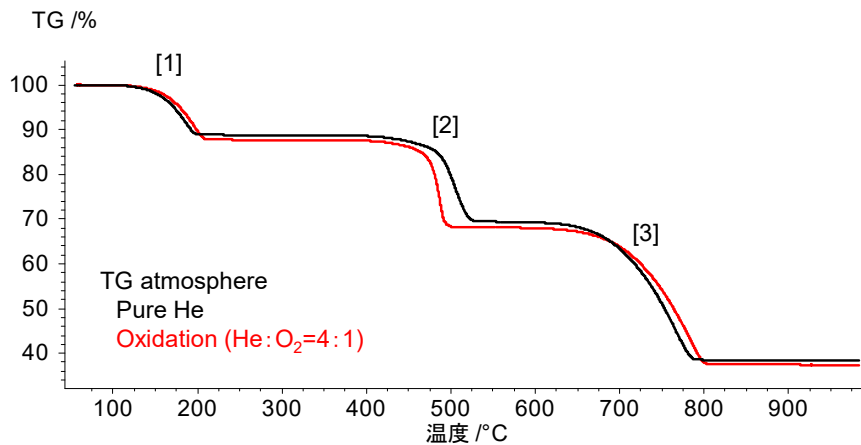


Figure 2. TG curves of Calcium oxalate

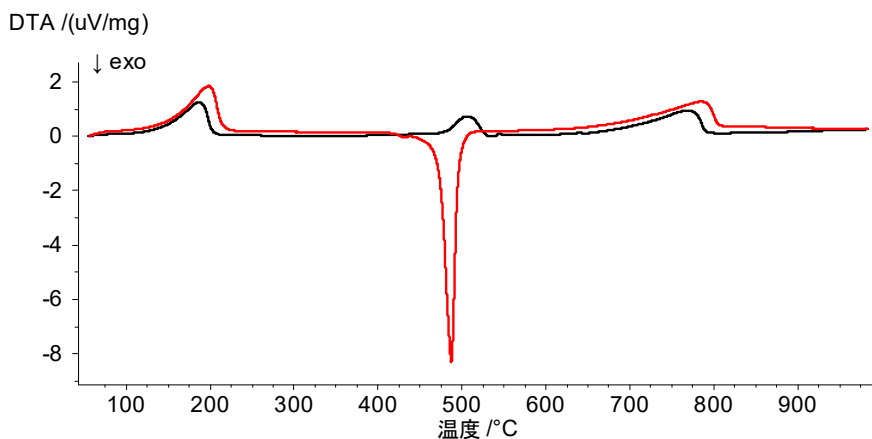


Figure 3. DTA curves of Calcium oxalate

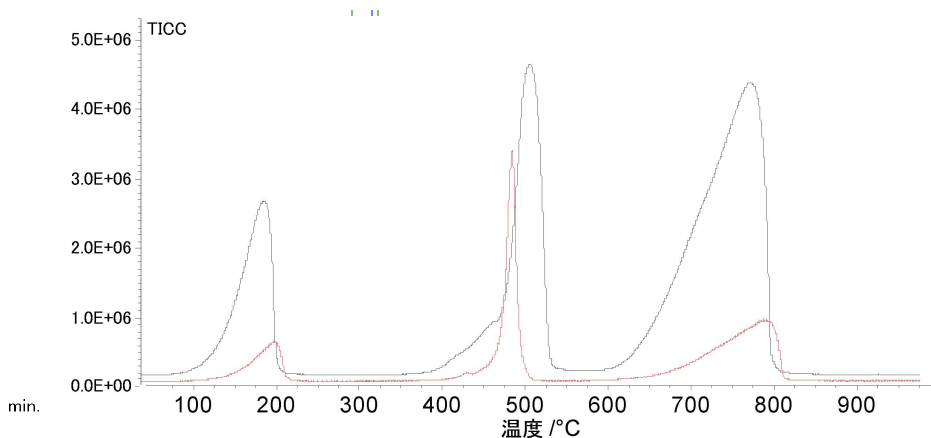


Figure 4. TIC chromatograms of Calcium oxalate

Figure 5にシュウ酸カルシウムのピーク[1]~[3]のマススペクトルを示す。酸化雰囲気では[2]CO+1/2O₂→CO₂の反応によりCOが減少し、CO₂が増加することが確認できた。

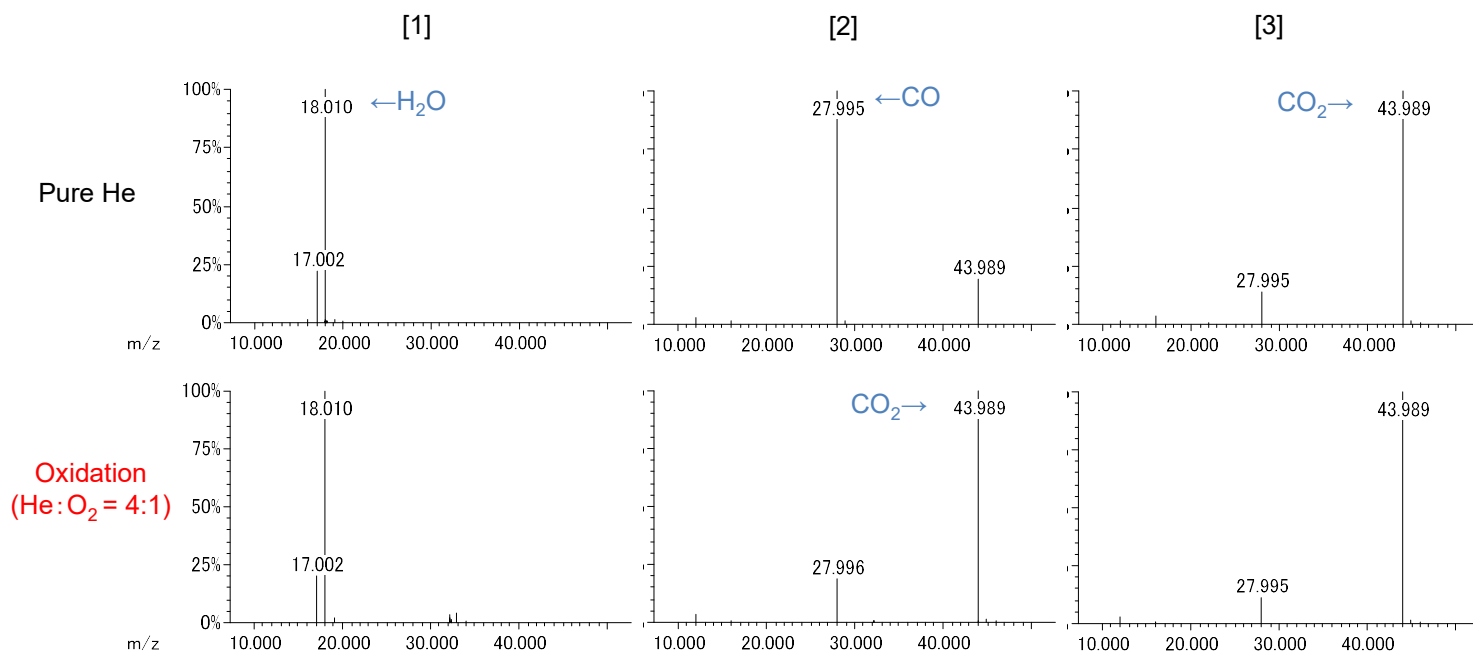


Figure 5. Mass spectra of Calcium oxalate

ポリスチレンの分析結果

Figure 6にポリスチレンのTG曲線、Figure 7にTICクロマトグラムを示す。酸化雰囲気では反応開始温度が低くなる傾向が確認できた。

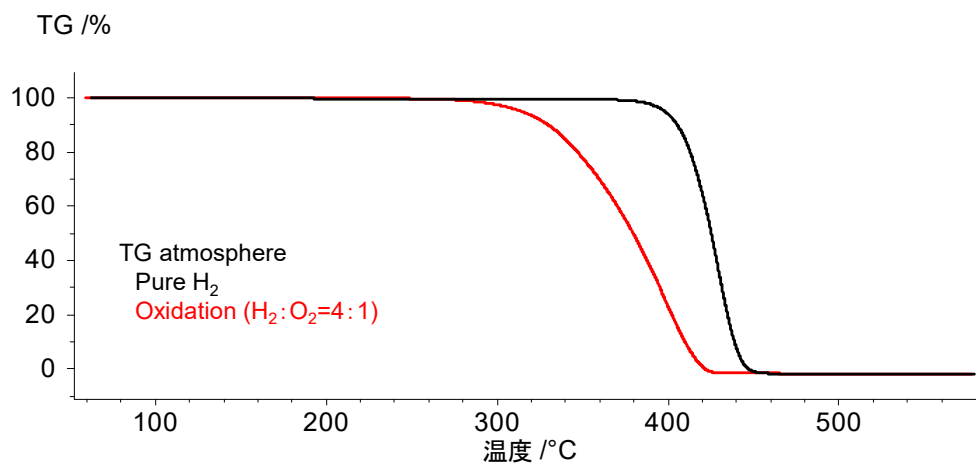


Figure 6. TG curve

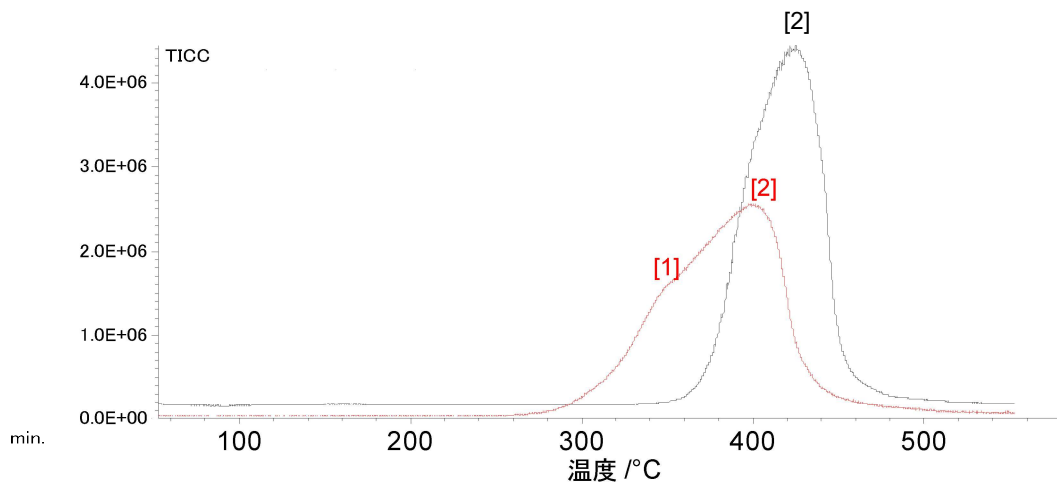


Figure 7. TIC chromatograms of Polystyrene

Figure 8にポリスチレンのピーク[1]、[2]のマススペクトルを示す。純ヘリウム雰囲気ではトルエン、スチレン、スチレンジャイマーといったポリスチレンの代表的な熱分解生成物が観測された。一方酸化雰囲気ではピーク前半[1]でスチレンの酸化物であるベンズアルデヒドやスチレンジャイマーの酸化物由来と推測されるピーク m/z 221.09(組成推定の結果は $C_{16}H_{14}O$)が推測された。ピーク後半[2]では純ヘリウム雰囲気と同様にトルエン、スチレン、スチレンジャイマー等のピークが観測された。

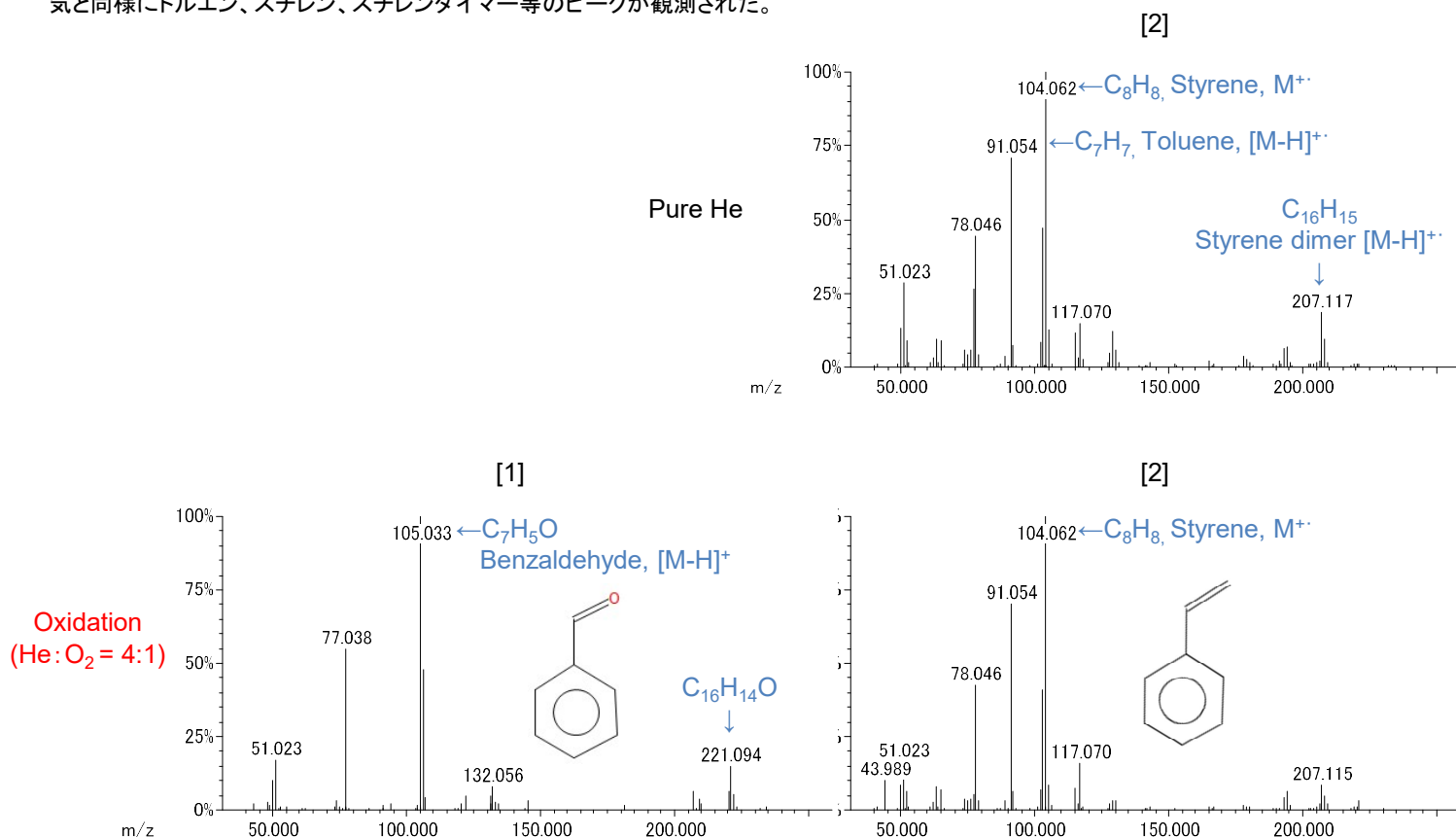


Figure 8. Mass spectra of Polystyrene

Figure 9に酸化雰囲気におけるTICクロマトグラム、ベンズアルデヒド(m/z 105.03)、スチレン (m/z 104.06) のベースイオンにおける抽出イオンクロマトグラム (EIC) を示す。前半でベンズアルデヒドが、後半でスチレンが生成されていることが確認できた。

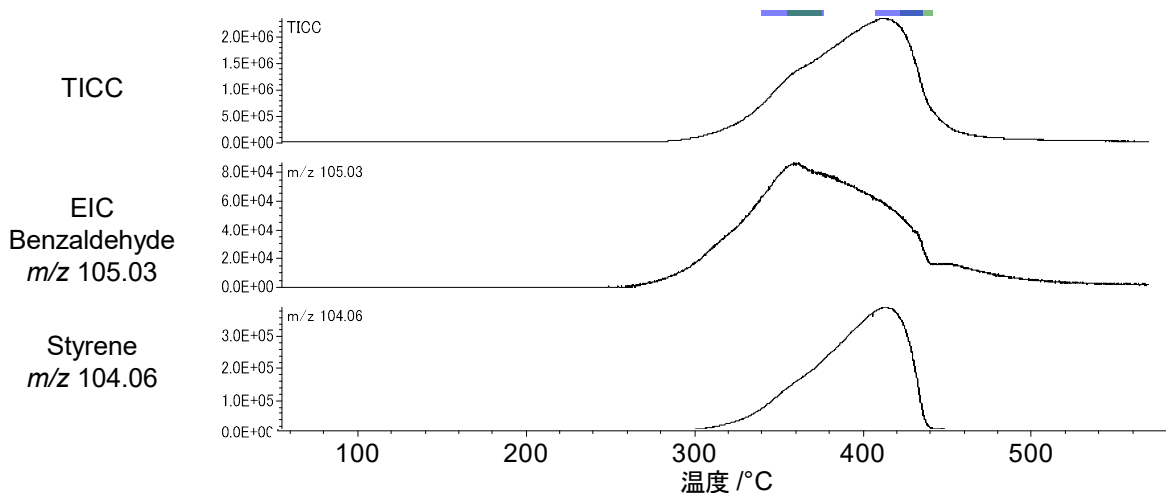


Figure 9. TIC chromatogram and EIC of Polystyrene in oxidation atmosphere

まとめ

JMS-T2000GCIに低真空用フィラメントを装着し、酸化雰囲気におけるシュウ酸カルシウムとポリスチレンの酸化生成物を確認することができた。また一連の測定における酸化雰囲気中でのフィラメント点灯時間は累計50時間以上となり、耐久性にも問題がないことが確認できた。本TG-MSシステムを用いた酸化雰囲気下での分析は各種樹脂や合成ゴム等の分析に有効であり、製品開発や品質管理での活躍が期待できる。

Copyright © 2022 JEOL Ltd.
このカタログに掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。

