

AccuTOF GCシリーズ

材料・化学アプリケーションノートブック

2016年4月版



材料・化学アプリケーションノートブック

2016 年 4 月版

目次

GC/MS	1
JMS-T100GC “AccuTOF GC” による精密質量測定 ～液晶成分の同定～	1
JMS-T100GC “AccuTOF GC” によるエチレングリコール類化合物中の不純物分析	3
GC/FI-TOFMS によるフッ化炭化水素エーテルの分子イオン検出	5
GC/FI-TOF MS によるフッ化化合物の分子イオン検出.....	7
“AccuTOF GC” による FD/FI 法を用いた材料分析例 その 1	
- イソシアネート基、ピラゾール基を有する樹脂添加剤の分析 -	9
“AccuTOF GC” による FD/FI 法を用いた材料分析例 その 2	
- 多官能チオールの分析 -	11
尿素系化合物の精密質量測定 - 低質量域における精密質量精度について -	13
JMS-T100GC “AccuTOF GC” による UV 硬化型接着剤中の光重合開始剤の解析	15
高沸点試料の GC/TOF-MS 測定 - コレステロール、Irganox1010 測定例 -	17
ジメチルシロキサン系化合物の GC/TOF-MS 測定例.....	19
熱分解(Pyrolysis; Py)-GC/MS, 熱分解-GCxGC/MS.....	21
熱分解 GC/AccuTOF GC による ABS 樹脂の定性分析 I - 未知成分の解析 -	21
熱分解 GC/AccuTOF GC による ABS 樹脂の定性分析 II	
- 混成ダイマー由来の 4 成分の解析 -	23
熱分解 GC-TOFMS によるアクリル樹脂の分析.....	25
キューリーポイント型熱分解装置による Py/GC-TOFMS 分析	
- ポリスチレン分析 -	27
Py-GCTOFMS と Py-GCxGCTOFMS の比較解析	
～アクリル樹脂を用いて～	29
熱抽出 GC 法による樹脂中添加剤の解析例	
- 精密質量解析と同位体パターン解析を組み合わせて -	31
熱分解 GC/MS 測定及び、誘導体化熱分解 GC/MS 測定 による高分子量臭素化難燃剤測定例.	33

PY/GCxGC/HRTOFMS による樹脂成型品に含まれる添加剤成分の分析	35
直接試料導入 (直接試料導入プローブ・FD)	37
JMS-T100GC “AccuTOF GC”: FD 法による PEG の測定	37
EI・CI 法に対する FD 法の有用性 - 液晶成分の分子イオン観測 -	38
JMS-T100GC “AccuTOF GC” による有機 EL 材料分析 - FD 法と DEI 法の比較 -	39
FD 法によるポリスチレン平均分子量の算出	41
JMS-T100GC “AccuTOF GC” による有機顔料分析	43
AccuTOF GC による有機 EL 分子イオンの検出	45
“AccuTOF GC” による FD/FI 法を用いた材料分析例 その 3 - 有機ホウ素化合物の分析 -	47
“AccuTOF GC” による FD/FI 法を用いた材料分析例 その 4 - 近赤外吸収色素の分析 -	49
FD 法によるポリフェニレンエーテル測定	51
JMS-T100GC “AccuTOF GC” を用いた FD 法によるブロック共重合体解析	53
JMS-T100GC “AccuTOF GC” を用いた FD 法によるイオン液体解析例	55
JMS-T100GC “AccuTOF GC” を用いた FD 法による有機ゲルマニウム化合物測定例	57
直接導入法 (DIP 法、FD 法) による高分子材料添加剤測定例	59
直接導入法 (DEP 法、FD 法) によるフラーレン測定例	61

- Irganox は BASF SE の日本、米国、およびその他の国における登録商標または商標です。
- カレンズ AOI、カレンズ MOI、カレンズ BEI、カレンズ MOI-BP、カレンズ MT、KarenzAOI、Karenz MOI、KarenzBEI、KarenzMOI-BP、KarenzMT は昭和電工 (株) の日本、米国、およびその他の国における登録商標または商標です。
- フロンティアラボ ダブルショットパイロライザー、Frontier Lab Double-Shot Pyrolyzer はフロンティア・ラボ (株) の日本、米国、およびその他の国における登録商標または商標です。
- アジレント、Agilent は Agilent Technologies, Inc. の日本、米国、およびその他の国における登録商標または商標です。
- Aldrich はシグマ アルドリッチ ジャパン合同会社の日本における登録商標です。
- Aldrich は Sigma-Aldrich Co., LLC の米国、およびその他の国における登録商標または商標です。
- Rtx は Restek Co. の米国、およびその他の国における登録商標または商標です。

JMS-T100GC “AccuTOF GC”による精密質量測定 ～液晶成分の同定～

ガスクロマトグラフ質量分析計(以下 GC-MS)は、有機化合物(比較的低温成分)に対して優れた定性能力・定量能力を有した複合分析装置である。前段のガスクロマトグラフにより試料成分を分離し、後段の質量分析計にてその成分の質量スペクトルを得ることで定性分析を行い、また観測された各成分のイオン強度から定量分析を行う。

通常 GC-MS にて定性分析を行うには、得られたスペクトルのパターンと、ライブラリデータベースに登録してある既知のスペクトルとを照らし合わせることでその成分を同定する。また、ライブラリデータベースにはない未知の成分に対しては、フラグメントイオンからその構造解析を行う。しかし、整数質量だけの情報では構造解析が困難な場合が多い。そのような場合は各イオンの精密質量から組成や構造を推定することが可能となる。

今回、弊社質量分析装置 JMS-T100GC “AccuTOF GC”を用い、EI 法及び CI 法における各イオンの精密質量から、液晶の未知成分を同定した例を紹介する。

【測定条件】

試料	測定試料	市販品電卓の液晶を溶媒(ヘキサン)に溶かしたもの
	質量校正用試料	2,4,6-Tris(trifluoromethyl)-1,3,5-triazine (以下 TTT と略)
CI ガス		イソブタン(0.1mL/min)

GC	注入法	スプリット(1:400(EI 法)、1:200(CI 法))
	注入量	1.0 μ L
	カラム	DB-5、内径 0.18mm \times 長さ 10m、膜厚 0.18 μ m
	オーブンプログラム	40 $^{\circ}$ C(1min) \rightarrow 50 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 300 $^{\circ}$ C(1min)

【結果】

EI 法、CI 法ともスプリット注入にて試料を注入しているのが非常にシャープなピークが得られた(図 1)。測定結果例として、リテンションタイム 5.0 分付近に出現している最初のピーク(成分 A)の解析結果を以下に示す。未知の液晶成分 A の各イオン化法における質量スペクトルを図 2 に示す。この成分 A は EI 法では m/z 111 がベースピークとして観測され、次いで m/z 69、195 のイオンが観測されている。この成分を CI 法にて測定すると m/z 334 にベースピークが観測され、また EI 法でも僅かに m/z 333 のイオンが観測されていることから、 m/z 333 のイオンが成分 A の分子イオンであると推測される。しかしながら、EI 法にて得られた質量スペクトルを NIST ライブラリデータベースにて

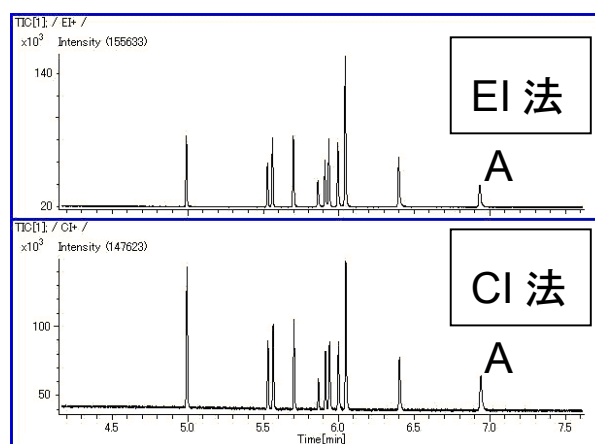


図 1. 液晶の TIC(上段: EI 法、下段: CI 法)

検索しても、第一位候補の化学物質でさえそのスペクトルパターンは一致せず(Match: 557)、また分子量は 333 ではなかった。その他の候補に上がった化学物質の中にも分子量 333 というものはなく、スペクトルパターン、分子量の 2 点から、この成分は

NIST ライブラリデータベースには未登録の成分である可能性が高いと考えられる。そこで各イオンの精密質量を計算し、そこから組成を推定した。

まず分子量は 333 と奇数が予想されるため、『窒素ルール』より含まれる窒素原子数は奇数個であると考えられる。また推定するにあたり、代表的な液晶同族列から推測される元素種、個数の見当をつけて推定を行った^[1]。以下にCI法にて得られた質量スペクトル中のm/z334の精密質量から組成推定した結果を表1に示す。組成推定にあたりエラー値は2mmu以内で計算を行った。②の組成に関して、代表的な液晶同族列の成分で酸素原子を3つ含むものはアゾキシ化合物系とp-アルキル置換安息香酸のp-シアノフェニルエステル系に絞られてくるが、それらの化合物中でフッ素原子を含んだものは報告例がない^[1]。そのため、このイオンの組成は①の可能性が高く、①の組成式(C₂₂H₂₄NO₂)とEI法におけるフラグメントパターンから、その構造を推定した。EI法にて得られた各イオンの組成推定結果を表2に示す。

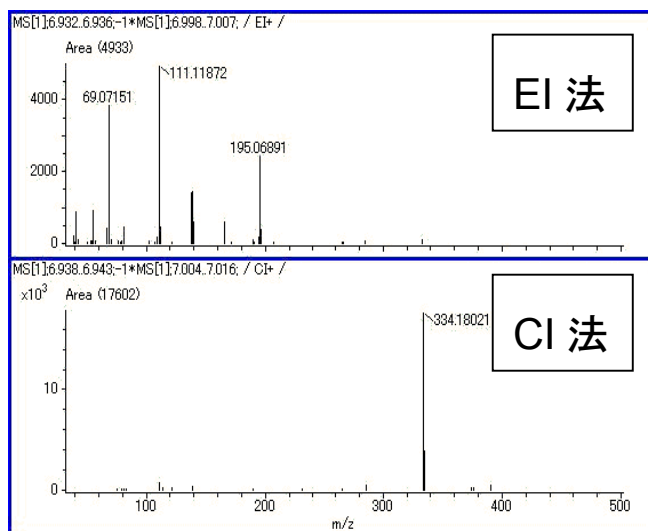


図 2. 成分 A の質量スペクトル

表 1. 成分AのCI法にて観測された[M+H]⁺の組成推定結果

	実測値	理論値	誤差 (mmu)	推定組成式	不飽和数
①	334.18021	334.18070	-0.49	C ₂₂ H ₂₄ NO ₂	11.5
②		334.18185	-1.64	C ₁₉ H ₂₅ FNO ₃	7.5

表 2. 成分 A の EI 法にて観測された各イオンの組成推定結果

イオン (m/z)	実測値	理論値	誤差 (mmu)	推定組成式	不飽和数
333	333.17432	333.17288	1.44	C ₂₂ H ₂₃ NO ₂	12
195	195.06891	195.06841	0.5	C ₁₃ H ₉ NO	10
111	111.11872	111.11738	1.34	C ₈ H ₁₅	1.5
69	69.07151	69.07042	1.09	C ₅ H ₉	1.5

表 1 の①の組成には 1 つの窒素原子が含まれているが、液晶同族列にはアミノ基(-NH₂)やニトロ基(-NO₂)の存在する化合物は知られていないことから、この窒素原子はシアノ基(-CN)として成分中に存在していると考えられる。また酸素原子は 2 つあり、これはエステルを形成していると考えられる。さらに [M]⁺の不飽和数は 12 であることから、ベンゼン核は 1 つないし 2 つは含まれていると考えられる。これらの点から推測される構造は、図 3 に示す p-シアノフェニルエステルとシクロヘキサンカルボン酸アリールエステル置換体の 2 つである。

m/z 111 はアルキル基の単純開裂にて生じ、m/z69 はシクロヘキサン環内での水素転移を伴い生じていると考えられ、これら 2 つのイオンは構造 [I] と [II] どちらからでも生じ得る。しかし、m/z195 は構造上 [II] からの生成は考え難く、[I]にて水素転移を伴ったアルコキシ基の単純開裂により生成していると考えられる。したがって EI 法にて観測されているフラグメントイオンから、成分 A の構造は図 3 の [I] であることが示唆される。

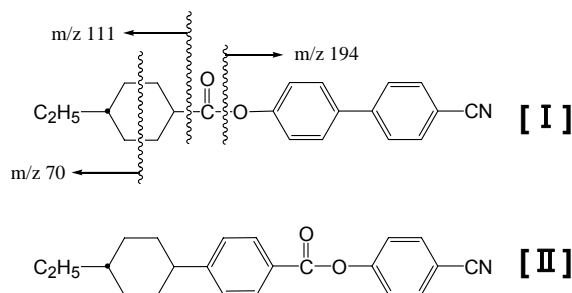


図 3. 成分 A の予想される構造

【まとめ】

JMS-T100GC“AccuTOF GC”は本質的に、質量精度が高く、質量校正における系統的誤差が少ないという特長を持つ。そのため、“AccuTOF GC”では内部標準イオンが 1 つあれば精密質量測定が行える。従来機種では難しかった CI 法における精密質量を簡単に得ることが出来るので、目的成分の構造解析、定性分析などを高い信頼性で行える。

【参考文献】

[1]液晶辞典、日本学術振興会 情報科学用有機材料第 142 委員会 液晶部会編、(株)培風館

JMS-T100GC “AccuTOF GC”によるエチレングリコール類化合物中の不純物分析

【はじめに】

GC-TOFMS JMS-T100GC “AccuTOF GC”は常に高分解能で動作し、さらに高感度測定が可能である特長を活かした極微量成分の定性分析への活用が期待される。今回 EI 法と CI 法を用い、市販品試薬 Ethylene glycol、Diethylene glycol、Triethylene glycol 中の不純物分析を行った。その解析結果を紹介する。

【測定条件】

試料	Ethylene glycol, Diethylene glycol, Triethylene glycol	
GC	注入法	スプリット(1:200)
	注入量	1.0 μ L
	カラム	DB-5ms、内径 0.25mm×長さ 30m、膜厚 0.25 μ m
	オーブンプログラム	80°C (2min) \rightarrow 20°C/min \rightarrow 280°C (2min)

【結果】

解析結果を以下に示す。図 1 上段は Ethylene glycol、中段は Diethylene glycol、下段は Triethylene glycol の TIC を示している。測定試料は市販品をそのまま使用した。測定の結果、各々の測定試料中で不純物が観測された。試料は購入してから数年経過しており、観測された不純物はもともと含まれていたものと、主成分が分解したものの 2 種が考えられる。各成分のデータベース検索による同定された成分名と、TIC クロマトグラムピークの面積値から計算した簡易成分比を表 1 に示す。Triethylene glycol 中の未知成分は NIST ライブラリデータベース検索では同定できない成分であったので、EI 法および CI 法

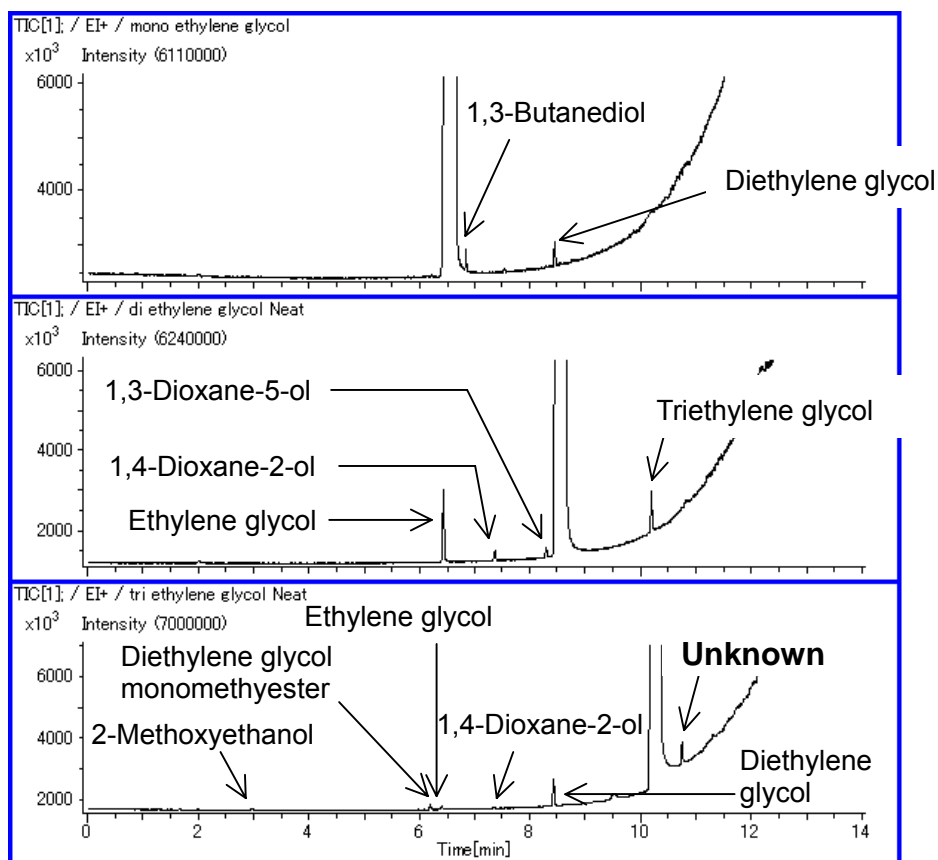


図 1. 測定試料の TIC

(試薬ガス:アンモニア)にて観測された各イオンの精密質量から組成推定式を求め、成分の構造推定を行った。その結果を以下に示す。

CI法においてベースピークとして観測されたm/z 124 は、組成推定結果から[C₄H₁₄NO₃]⁺であることが示唆された。しかし、m/z124 より高質量側に比較的強度の強いm/z 210 のイオンなどが観測されていることから、このm/z 124 は分子イオン関連のピークではないと考えられる。m/z210 が[M+NH₄]⁺、m/z193 が[M+H]⁺と考えられ、精密質量からこの未知成分の組成式はC₈H₁₆O₅であると示唆された。さらに、EI法にて観測された各フラグメントイオンの組成推定結果から、この成分は図3に示すようなエステル化合物が推定される。

【まとめ】

JMS-T100GC“AccuTOF GC”は本質的に、質量精度が高く、質量校正における系統的誤差が少ないという特長を持つ。そのため、

“AccuTOF GC”では内部標準イオンが1つあれば精密質量測定が行える。従来機種では難しかったCI法における精密質量を簡単に得ることが出来るので、目的成分の構造解析、定性分析などを高い信頼性で行える。

表 1. 各測定試料中の含有成分

測定試料	検出された成分	面積値	成分比(%)
Ethylene glycol	<i>Ethylene glycol</i>	2605987	99.21
	1,3-Butanediol	7782	0.30
	Diethylene glycol	12877	0.49
Diethylene glycol	<i>Diethylene glycol</i>	3499352	96.93
	Ethylene glycol	62758	1.74
	1,4-Dioxane-2-ol	7928	0.22
	1,3-Dioxane-5-ol	7763	0.21
	Triethylene glycol	32529	0.90
Triethylene glycol	<i>Triethylene glycol</i>	3903639	98.47
	2-Methoxyethanol	1958	0.05
	Diethylene glycol monomethylester	5470	0.14
	Ethylene glycol	3829	0.10
	1,4-Dioxane-2-ol	2487	0.06
	Diethylene glycol	24671	0.70
	Unknown	19174	0.48

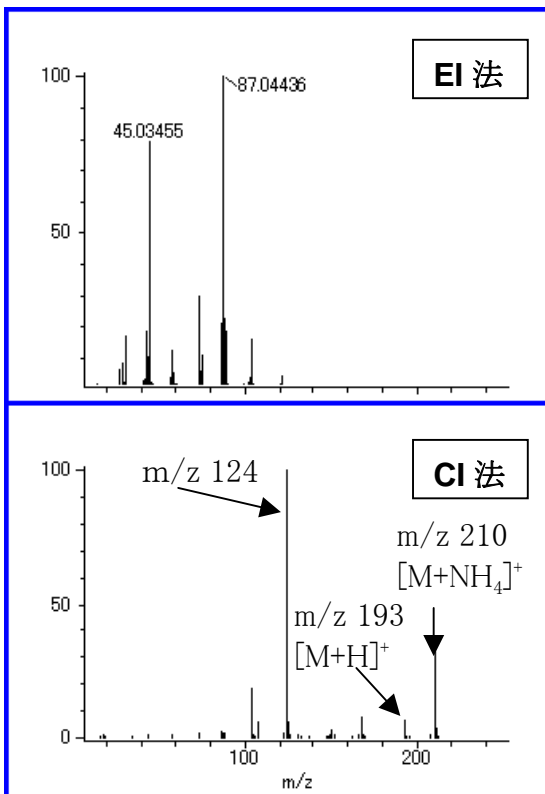


図 2. Triethylene glycol 中の未知成分のマススペクトル

表 2. Triethylene glycol 中に観測された未知成分の組成推定結果

イオン化法	実測値	理論値	誤差 (mmu)	組成推定結果	不飽和数
CI 法	210.13355	210.13415	-0.60	C ₈ H ₂₀ NO ₅	-0.5
	193.10588	193.10760	-1.72	C ₈ H ₁₇ O ₅	0.5
	124.09866	124.09737	1.30	C ₄ H ₁₄ NO ₃	-1.5
	107.07068	107.07082	-0.14	C ₄ H ₁₁ O ₃	-0.5
EI 法	104.04713	104.04734	-0.22	C ₄ H ₈ O ₃	1.0
	87.04436	87.04460	-0.24	C ₄ H ₇ O ₂	1.5
	73.02895	73.02895	0.00	C ₃ H ₅ O ₂	1.5
	45.03455	45.03404	0.51	C ₂ H ₅ O	0.5
	31.01871	31.01839	0.32	CH ₃ O	0.5

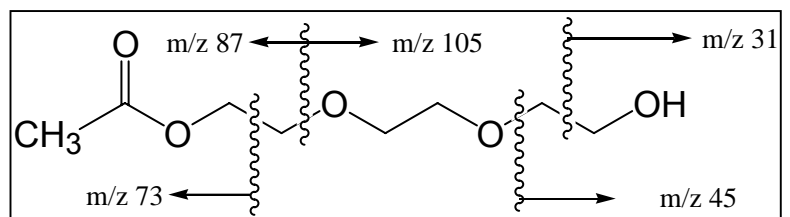


図 3. Triethylene glycol 中の未知成分の構造推定

GC/FI-TOFMS によるフッ化炭化水素エーテルの分子イオン検出

ハイドロフルオロカーボン(HFCs)やハイドロフルオロカーボンエーテル(HFEs)は、フロン(CFCs)や代替フロン(HCFCs)の代用品として開発され、溶剤や洗浄液、発泡剤として用いられてきた。これらのフッ化合物は一般にGCMSで分析されるが、EIやCIイオン化法では分子イオンが検出されないことが多い。したがって、副生成物や不純物として存在する未知化合物の同定を行う場合、分子量の確認を行うことさえ困難である。今回、FIイオン化法を用いることによってEIやCIで分子イオンの検出が困難なフッ化合物に対して分子イオンが検出されることを確認した。

【測定条件】

質量分析計 JMS-T100GC(FIイオン源)
 GC アジレント6890N
 サンプル $\text{CHF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$

表1 分析条件

熱分解 GC 条件	
カラム	DB225
ガス流量	30 m x 0.32 mmI.D. 膜厚 0.25 μm
注入口温度	1.5 ml/min (定流量モード)
スプリット比	180°C
昇温条件	20:1
MS 分析条件	
イオン化モード	40°C(5 min)-5°C/min-80°C-30°C/min-200°C
インターフェース温度	FI (positive)
測定質量範囲	200°C
スペクトル記録間隔	35-200 m/z
	0.3 秒

【結果】

今回測定した試料は、EI,CI法で分子イオンが検出されないことが確認されている。(参考文献)

FI測定により図1のようなTICクロマトが得られEIでの分析結果と合わせてピークの同定を行った。

目的とするハイドロフルオロカーボンエーテルは1.2分と非常に早い保持時間に現われている。今回の条件では他の溶媒成分(ヘキサン)と非常に近い位置に溶出していたが、分離は可能であった。

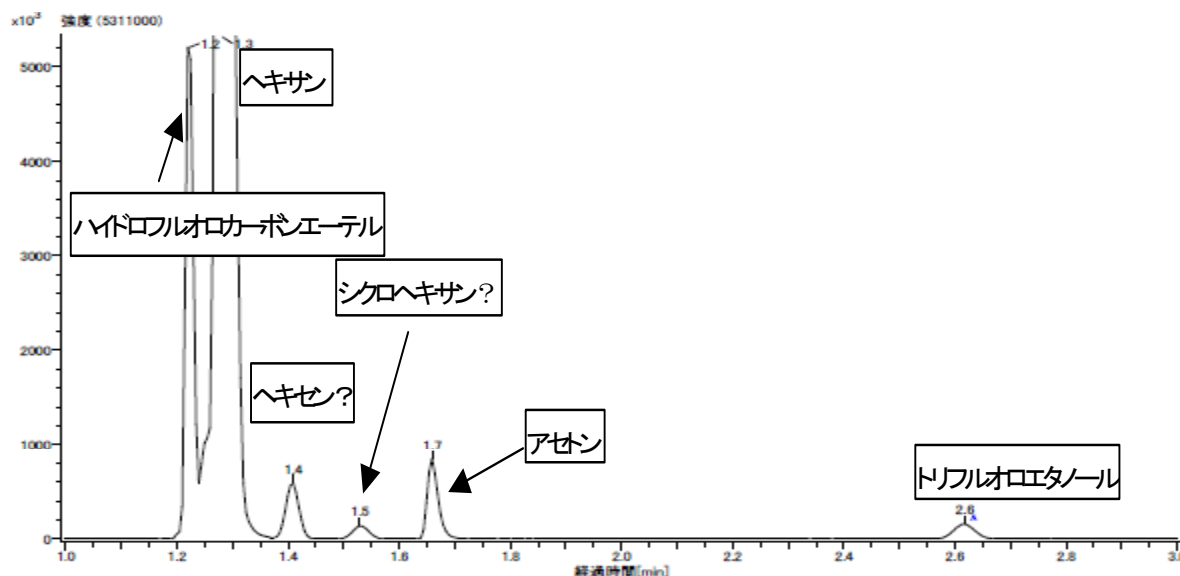


図1 TICとピークの帰属結果

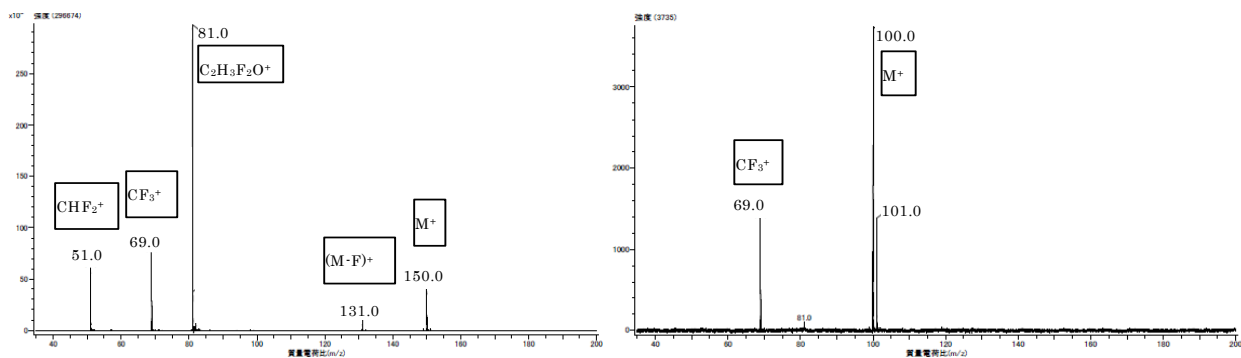


図2 ハイドロフルオロカーボンエーテル (左)とトリフルオロエタノール(右)の MS スペクトル(FI)

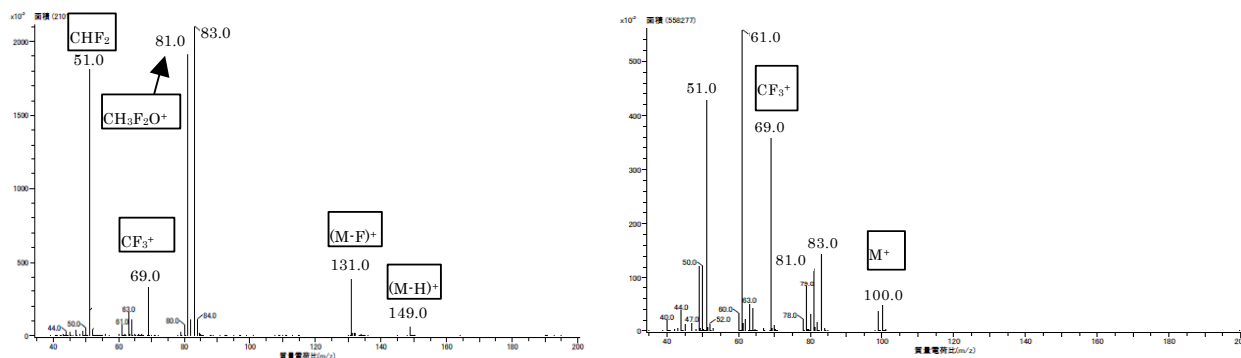


図3 ハイドロフルオロカーボンエーテル (左)とトリフルオロエタノール(右)の MS スペクトル(EI)

このときのハイドロフルオロカーボンエーテルとトリフルオロエタノールの MS スペクトル(FI)を図2に示す。比較のため、図3にそれぞれのEIスペクトルを示す。各々分子イオンの実測値から組成推定を行った結果、表3のようになった。また、ハイドロフルオロカーボンエーテルの分子イオンの同位体分布の相対強度と組成式から計算される理論相対強度は表2のようであり、両者は非常によく一致している。

表2 ハイドロフルオロカーボンエーテルの相対強度と理論相対強度

m/z	強度	相対強度	理論相対強度
150	132518.50	100.00	100.00
151	5168.93	3.90	3.32
152	343.50	0.26	0.24

表3 組成推定結果

化合物	組成	強度	理論値	実測値	誤差(mmu)
ハイドロフルオロカーボンエーテル	$C_3H_3F_5O$	140295	150.01041	150.01073	0.32
トリフルオロエタノール	$C_2H_3F_3O$	12571	100.01360	100.01423	0.63

このように GC/FI 分析により、分子イオンの精密質量と同位体分布の相対強度など化合物の同定に有用な情報が得られた。

【まとめ】

TOFMS は、高いスペクトル感度と高質量精度を両立しつつ、高速なデータ取り込みが可能である。また、ソフトなイオン化法であるFI法で分析することによって、分子同定に最も重要な分子イオン情報や同位体存在比が高精度で得られ、不純物や副生成物の同定につながる有用な情報が得られることがわかった。GC/FI-TOFMS 分析法が今回のようなハイドロフルオロカーボンエーテルの定性分析に非常に有効であることが示された。

【謝辞】

今回の測定に際し試料の御提供をいただきました旭硝子株式会社中央研究所分析科学技術ファンクション 中島陽司博士に感謝いたします。

【参考文献】

T. Isemura, R. Kakita, A. Tamaoki, S. Yonemori, J. Fluor. Chem., 80(1996)81-85

GC/FI-TOF MS によるフッ化化合物の分子イオン検出

フロン(CFCs)や代替フロン(HCFCs)は、溶剤や洗浄液、発泡剤として広く用いられてきた。しかし、オゾン層の破壊や地球温暖化などの環境に対する影響からハイドロフルオロカーボン(HFCs)やハイドロフルオロカーボンエーテル(HFEs)が代替品として開発され、用いられるようになってきた。これらのフッ化化合物は一般に GCMS で分析されるが、EI や CI 法では分子イオンが検出されないことが多い。したがって、副生成物や不純物として存在する未知化合物の同定を行う場合、分子量の確認を行うことさえ困難である。今回、FI イオン化法を用いることによって EI や CI で分子イオンの検出が困難なフッ化化合物に対して分子イオンが検出されることを確認した。

【測定条件】

質量分析計: JMS-T100GC
 GC: アジレント 6890N
 サンプル:

フッ素エーテル系化合物 1種 (MW174)
 フッ素系溶剤 AK225(混合物)

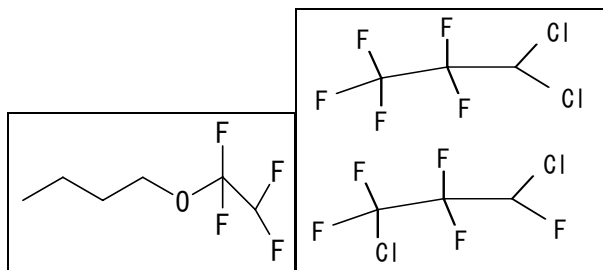


図1 フッ化化合物の構造 MW174(左)、AK225(右)

表1 分析条件

GC条件	
キャリアガス	He
ガス流量	0.8 ml/min (定流量モード)
注入口温度	200°C
スプリット比	10:1
昇温条件	40°C(2 min)-5°C/min-60°C-15°C/min-200°C
MS分析条件	
イオン化モード	FI (positive)
イオン源温度	150°C
インターフェース温度	250°C
測定質量範囲	35-450 m/z
スペクトル記録間隔	0.4秒

【結果】

2種類の試料について GC/FI-MS 分析を行ったところ、それぞれ洗浄溶媒として用いたアセトンと試料ピークが観測され、スペクトルから目的化合物の分子イオンが測定できたことが分かった。洗浄溶媒として用いたアセトンを内部標準として精密質量計算を行った。

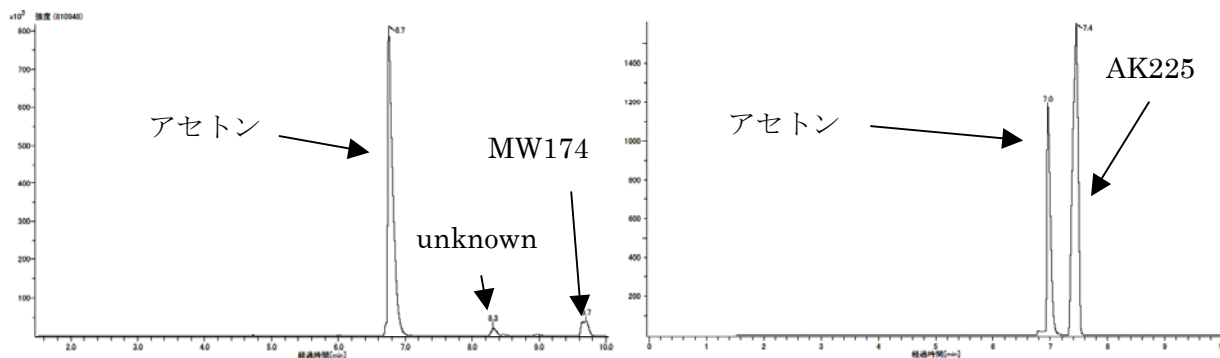


図2 トータルイオンクロマトグラム(TIC) MW174(左)、AK225(右)

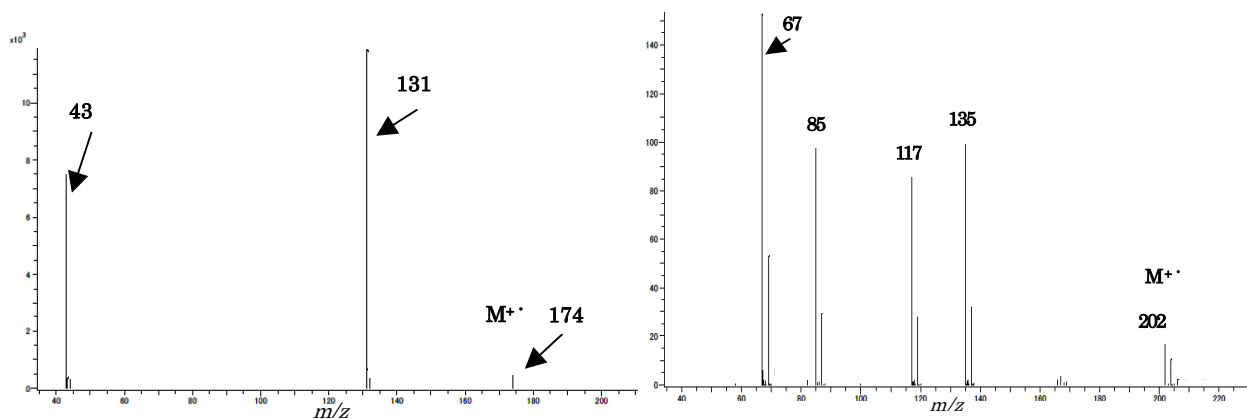


図3 FI スペクトル MW174(左)、AK225(右)

図3のようにそれぞれの化合物はフラグメントイオンが複数存在するが、分子を示すイオンとしては、分子イオンのみが観測されており容易に分子量の確認ができる。また、分子イオン、フラグメントイオンともに精密質量計算した結果から組成が推定でき、化合物の同定に有用な情報が得られた。

表2 FI スペクトルの精密質量計算結果 MW174(左)、AK225(右)

実測値	理論値	差(mmu)	推定組成式
43.05632	43.05478	1.55	C ₃ F ₇
131.01407	131.01200	2.07	C ₃ H ₃ F ₄ O
	131.01086	3.21	C ₆ H ₂ F ₃
174.06348	174.06678	-3.29	C ₆ H ₁₀ F ₄ O

実測値	理論値	差(mmu)	推定組成式
66.97379	66.97508	-1.29	CHClF
84.96424	84.96566	-1.42	CClF ₂
116.97270	116.97189	0.81	C ₂ HClF ₃
134.96324	134.96347	0.78	C ₂ ClF ₄
201.93481	201.93755	-2.74	C ₃ HCl ₂ F ₅

【まとめ】

今回測定したようなフッ化化合物は、EI法などのイオン化法でフラグメンテーションが起こりやすく、一般に分子量を確認することが困難である。また、比較的ソフトなイオン化であるCI法においても分子量を確認できる付加イオンが観測されない場合や付加イオン種がさまざまあり分子量を一意的に判別することが困難な場合がある。一方、FD/FI法は極性の低い化合物でもソフトにイオン化できる方法として知られており、分子イオンが観測されやすいことが分かっている。また、GC-TOFはスペクトル感度が高くスペクトルの取り込みスピードが速いためGC/FIの組み合わせに適している。今回の化合物のように比較的分子イオンが確認しづらい物質についても、GC/FI法によって分子量の確認と高精度から組成推定を行うことができ化合物の同定に役立つ情報を得ることができた。

【謝辞】

今回の測定に際し試料の御提供をいただきました旭硝子株式会社中央研究所分析科学技術ファンクション中島陽司博士に感謝いたします。

【参考文献】

T. Isemura, R. Kakita, A. Tamaoki, S. Yonemori, J. Fluor. Chem., 80(1996)81-85

“AccuTOF GC”によるFD/FI法を用いた材料分析例 その1

- イソシアネート基、ピラゾール基を有する樹脂添加剤の分析 -

【はじめに】

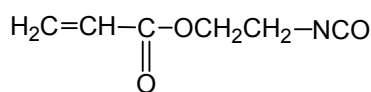
FI(Field Ionization)法は、高電界中にある試料から固体表面(エミッター)への電子のトンネル効果により試料をイオン化するソフトなイオン化法である。FI法では気化した試料をエミッター上に導入してイオン化を行う。

今回、光硬化性樹脂添加剤をGC/EI、GC/FI法にて測定し、得られた質量スペクトルの比較検討を行った。

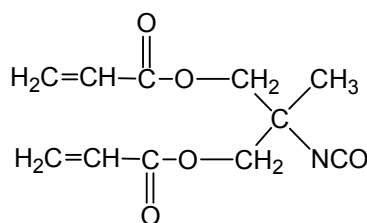
【測定条件】

● 測定試料: 光硬化性樹脂添加剤(昭和電気株式会社製)

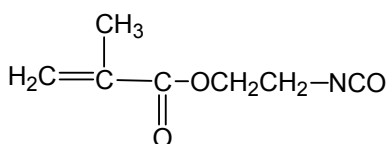
- ① カレンズ AOI
- ② カレンズ MOI
- ③ カレンズ BEI
- ④ カレンズ MOI-BP



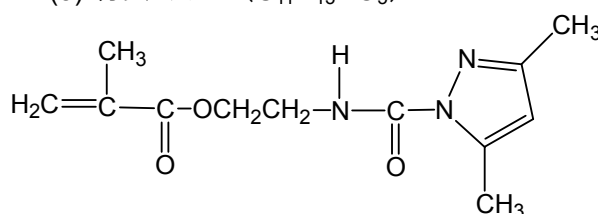
(1) カレンズAOI(C₆H₇NO₃)



(3) カレンズBEI(C₁₁H₁₃NO₅)



(2) カレンズMOI(C₇H₉NO₃)



(4) カレンズMOI-BP(C₁₂H₁₇N₃O₃)

● GC 条件

カラム: ZB-5ms、長さ 30m × 内径 0.25、膜厚 0.25µm

キャリアガス: He、1.0ml/min(定流量モード)

オーブンプログラム: 40°C(2min) → 30°C/min → 280°C(12min)

● MS 条件

装置: JMS-T100GC “AccuTOF GC”

測定質量範囲: *m/z* 35~550

スペクトル記録速度: 0.4 秒

イオン化モード: EI+: イオン化電圧: 70V、イオン化電流: 300µA

FI+: カソード電圧: -10kV、エミッター電流: 0mA

【結果】

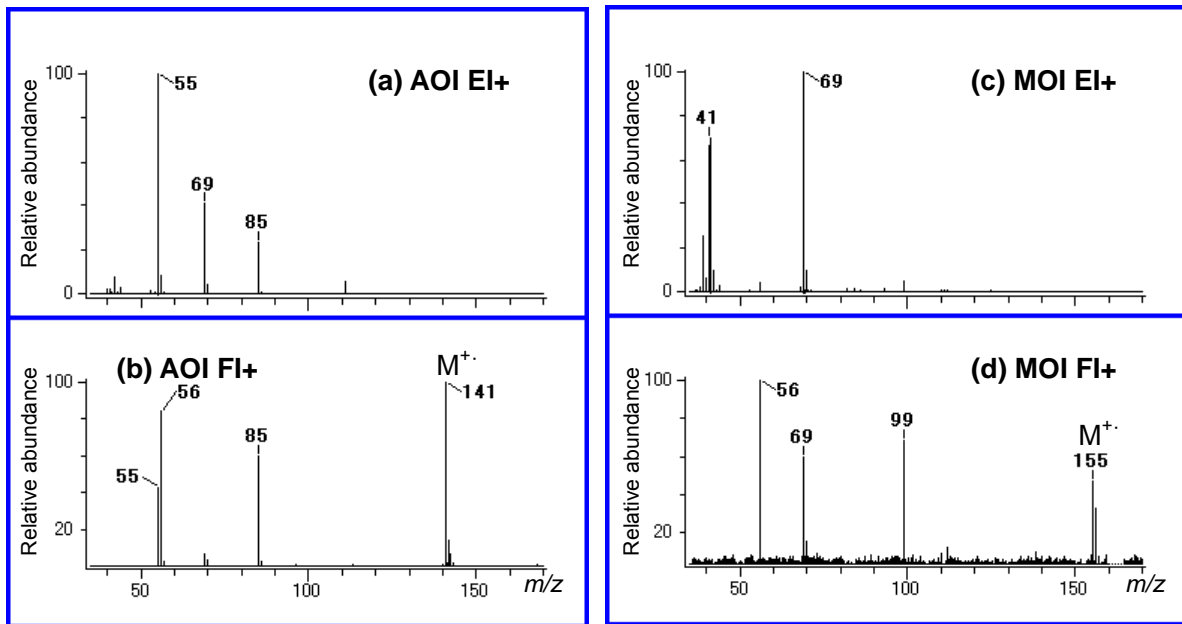


図 1. カレンズAOIの質量スペクトル;(a) EI⁺、(b) FI⁺
カレンズMOIの質量スペクトル;(c) EI⁺、(d) FI⁺

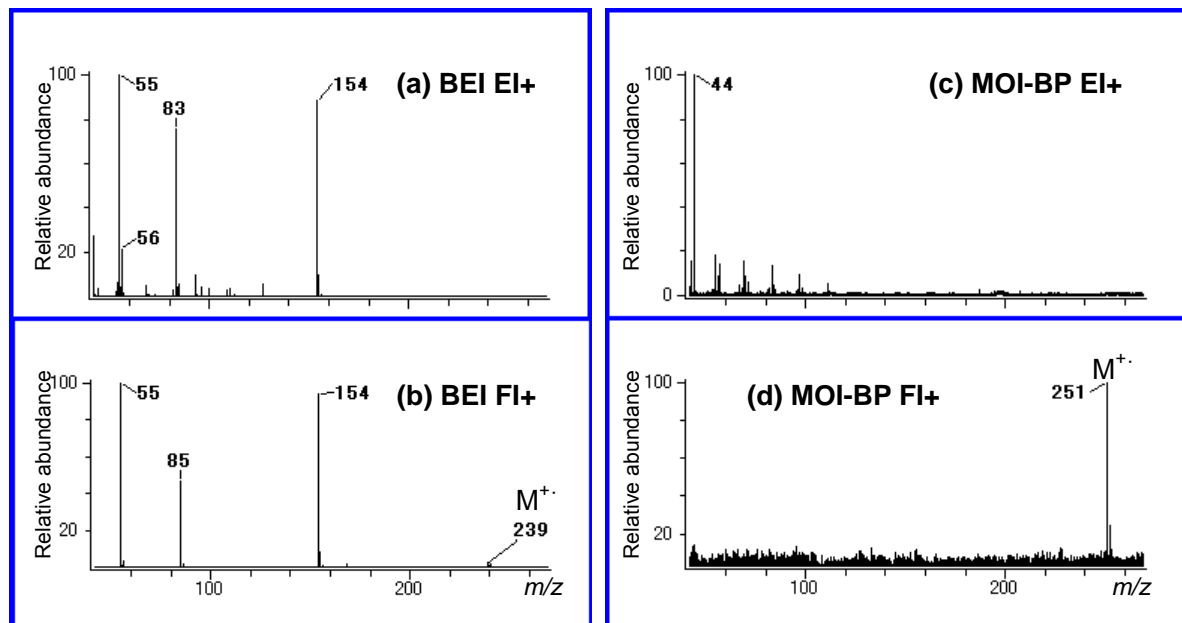


図 2. カレンズ BEI の質量スペクトル;(a) EI⁺、(b) FI⁺
カレンズ MOI-BP の質量スペクトル;(c) EI⁺、(d) FI⁺

カレンズAOI、MOI、BEIはイソシアネート基を有しており、またMOI-BPはピラゾール基を有している。これらの化合物においては、EI法では分子イオンが観測されにくい(図1、2中の(a)、(c)参照)。しかし、FI法を用いれば分子イオンを確認することが可能である。反応性の高い化合物の測定にはFI法が適していると言える。

【謝辞】

本試料の測定に際し、試料のご提供をいただきました昭和電工株式会社 特殊化学品部 ファインケミカルズG様に感謝いたします。

“AccuTOF GC”によるFD/FI法を用いた材料分析例 その2

- 多官能チオールの分析 -

【はじめに】

FI(Field Ionization)法は、高電界中にある試料から固体表面(エミッター)への電子のトンネル効果により試料をイオン化するソフトなイオン化法である。FI法では気化した試料をエミッター上に導入してイオン化を行う。

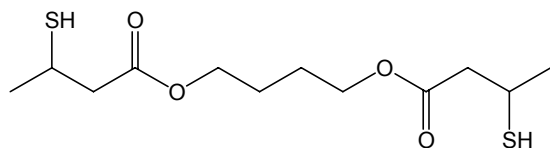
今回、多官能チオールである重合性モノマー用硬化助剤をGC/EI法及びGC/FI法にて測定し、得られた質量スペクトルの比較検討を行った。

【測定条件】

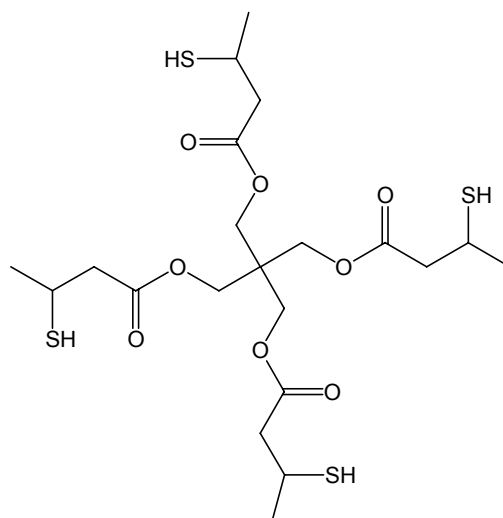
- 測定試料: 多官能チオール (昭和電工株式会社製)

① カレンズ MT BD1

② カレンズ MT PE1



(1) カレンズMT BD1(C₁₂H₂₂O₄S₂)



(2) カレンズMT PE1(C₂₁H₃₆O₈S₄)

- GC 条件

カラム: ZB-5ms、長さ 30m × 内径 0.25、膜厚 0.25μm

キャリアガス: He、1.0ml/min(定流量モード)

オーブンプログラム: 40°C(2min) → 30°C/min → 280°C(12min)

- MS 条件

装置: JMS-T100GC “AccuTOF GC”

測定質量範囲: m/z 35~550

スペクトル記録速度: 0.4 秒

イオン化モード: EI+: イオン化電圧: 70V、イオン化電流: 300μA

FI+: カソード電圧: -10kV、エミッター電流: 0mA

【結果】

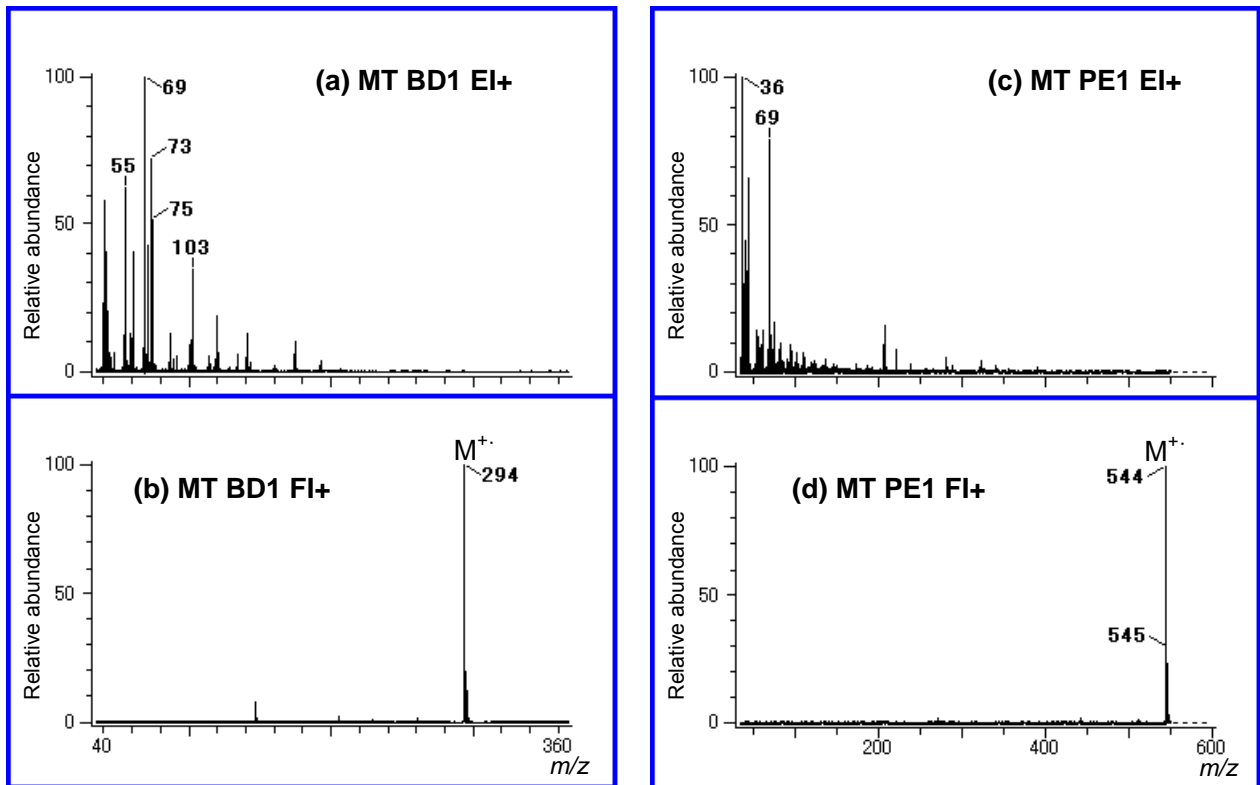


図 1. カレンズ MT BD1 の質量スペクトル;(a) EI+、(b) FI+
カレンズ MT PE1 の質量スペクトル;(c) EI+、(d) FI+

多官能チオールである MT BD1、MT PE1 共に EI 法ではフラグメントイオンが多数観測されるのみであり、分子イオンは全く観測されなかった。しかし、これを FI 法にて測定すると図 3-4-2 の(b)、(d)に示したように分子イオンを感度良く観測することが出来た。また FI 法にて得た質量スペクトルではフラグメントイオンは殆ど観測されておらず、多官能チオールの測定には FI 法が適していることが分かった。

【謝辞】

本試料の測定に際し、試料のご提供をいただきました昭和電工株式会社 特殊化学品部 ファインケミカルズ G 様に感謝いたします。

尿素系化合物の精密質量測定 — 低質量域における精密質量精度について —

【はじめに】

尿素は、人間の手によって初めて無機化合物のみから合成された有機化合物として、有機化学の歴史上非常に重要な化合物である。また、尿素の用途としては、保湿クリーム・肥料などで広く使われており、ホルムアルデヒド (HCHO) と反応させることで尿素樹脂(ユリア樹脂)も得ることが出来る。高濃度の水溶液はタンパク質、核酸を変性させる作用がある。

今回、JMS-T100GC “AccuTOF GC”にて尿素系化合物の GC/EI 測定を行った。さらに分子イオンの精密質量測定を行ったところ、低質量域 (< m/z 200) においても良好な質量精度で精密質量が得られたので報告する。

【測定条件】

測定試料: 尿素系化合物 5種 混合試料
(尿素、チオ尿素、アセチル尿素、アセチルチオ尿素、ジブチル尿素)

GC 条件

カラム: Rtx-1701、30 m × 0.25 mm, 0.25 μ m
注入口: 250°C、定流量モード (1.0 mL/min)
注入モード: Split(20:1)
オーブン: 100 °C(3 min) → 20 °C/min → 250 °C(2.5 min)

MS 条件

装置: JMS-T100GC “AccuTOF GC”
イオン化モード: EI(+), 70 eV, 300 μ A
測定質量範囲: m/z 35-250
スペクトル記録間隔: 0.4 s
内部標準試料: 2,4,6-トリストリフルオロメチル-1,3,5-トリアジン(リザーバーより導入)

【結果】

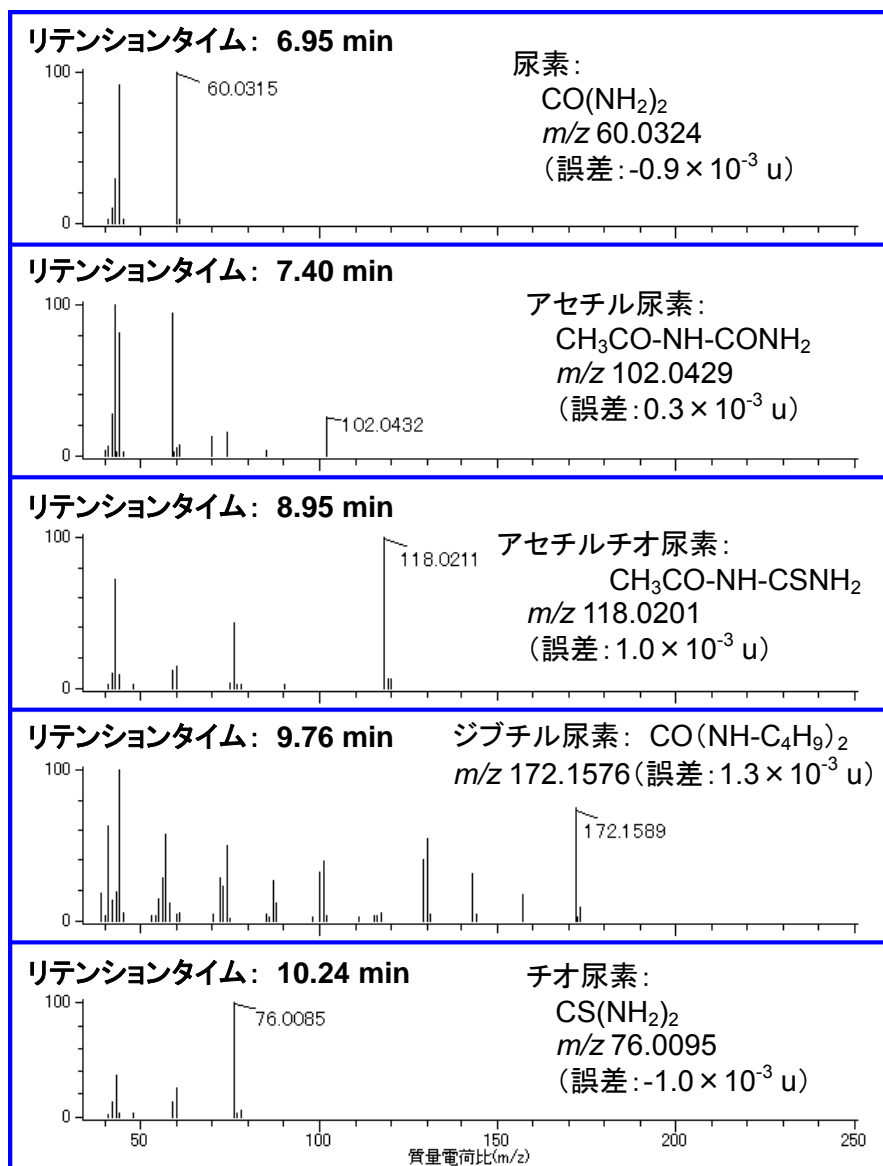


図. 尿素系化合物 5 種 混合試料の質量スペクトル

上図に各尿素系化合物の質量スペクトルを示す。全ての尿素系化合物で分子イオンが観測されており、その分子イオンも誤差 2×10^{-3} u 以下の良好な質量精度で精密質量を得ることが出来た。

このように AccuTOF GC では m/z 200 以下のイオンは勿論のこと、 m/z 100 以下のイオンであっても良好な質量精度で精密質量を得ることが可能であった。

【参考資料】

「尿素」『フリー百科事典 ウィキペディア日本語版』

JMS-T100GC “AccuTOF GC”による UV 硬化型接着剤中の光重合開始剤の解析

【はじめに】

光硬化樹脂とは、モノマー、オリゴマー、光重合開始剤そして種々の添加剤から成る液状混合物を、光エネルギー（紫外線）によって固体に硬化（光硬化）させた合成有機材料である。

今回、JMS-T100GC “AccuTOF GC”にて、EI(+)及びFI(+)により、UV 硬化型接着剤中の光重合開始剤の解析を試みたので報告する。

【試料及び条件】

試料 UV 硬化型接着剤

GC 条件

GC : Agilent 社製 6890N
カラム: ZB-5ms、30m×0.25mmI.D., 膜厚 0.25 μm
オープン: 40°C (1min) → 10°C/min → 280°C (5min)
注入口: 280°C, EI(+): Split(50:1), FI(+): Splitless
注入量: 1.0 μL
キャリアガス: He (定流量モード: 1.0mL/min)

MS 条件

MS: JMS-T100GC “AccuTOF GC”
EI(+)条件: イオン化電圧: 70eV
イオン化電流: 300 μA
イオン化室温度: 280°C
FI(+)条件: カソード電圧: -10kV
エミッタ電流: 0 mA
測定質量範囲: m/z 35-500
スペクトル記録間隔: 0.6 秒

【結果及び考察】

Fig.1 に得られた TIC を示す。EI(+), FI(+))ともに多くの成分を観測することが出来た。今回は、保持時間 27.9min に観測された未反応の光重合開始剤(図中の赤丸)の定性分析を、各イオン化法にて精密質量測定を行うことで試みた。

Fig.2 及び Table1 に EI(+))の質量スペクトルと精密質量測定結果を、Fig.3 及び Table2 に FI(+))の質量スペクトルと精密質量測定結果を示す。Fig.2, 3 中の赤色で表示されているイオンピークに対して、精密質量から組成推定を行っており、その組成推定結果を Table1,2 に示している。

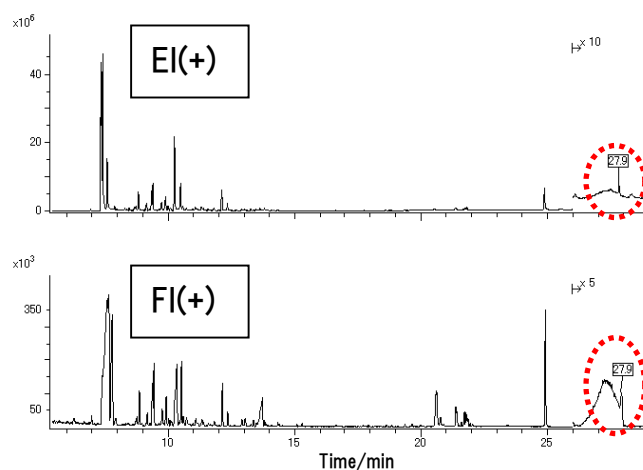


Fig.1 TIC: 上段 EI(+), 下段 FI(+))

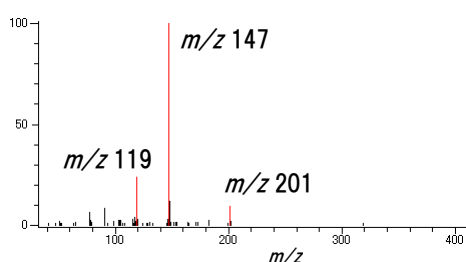


Fig.2 EI(+))質量スペクトル

Table1 EI(+))精密質量測定結果

質量	強度	計算質量	質量差 mmu	推定組成式	不飽和数
119.08526	17476.46	119.08608	-0.82	12C9 1H11	4.5
147.08013	75466.86	147.08099	-0.86	12C10 1H11 16O	5.5
201.04750	6782.81	201.04693	0.58	12C12 1H10 16O 31P	9.5
		201.04920	-1.70	12C2 1H21 16O2 31P4	-1.5

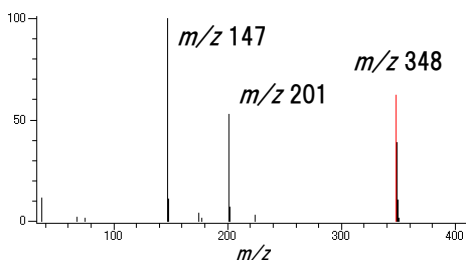


Fig.3 FI(+))質量スペクトル

Table2 FI(+))精密質量測定結果

質量	強度	計算質量	質量差 mmu	推定組成式	不飽和数
348.12829	4259.38	348.12792	0.37	12C22 1H21 16O2 31P	14.0
		348.13019	-1.90	12C12 1H32 16O3 31P4	3.0
		348.12555	2.74	12C15 1H26 16O5 31P2	6.0
		348.13256	-4.27	12C19 1H27 31P3	11.0

EI(+))では m/z 119, 147, 201 が主要なイオンとして観測された。これらイオンの組成を推定したところ、 m/z 119 と 147 では推定組成式は 1 つであったが、 m/z 201 では 2 つの候補が得られた。しかしながら、2 つの候補の誤差、推定組成式に含まれる元素種と数等から、その組成は $C_{12}H_{10}OP$ と推定した。また m/z 201 の推定組成式の不飽和数は整数でない為に、このイオンは分子イオンではなくフラグメントイオンであることが示唆された。

FI(+))では、 m/z 147, 201, 348 が主要なイオンとして観測されており、EI(+))では観測されていない m/z 348 の組成を推定したところ、Table2 に示す結果が得られた。誤差 5mmu 以内に 4 つの候補が得られたが、誤差・推定組成式に含まれるリンと酸素の数等からその組成は $C_{22}H_{21}O_2P$ と推定した。この組成式は不飽和数 14 であり、整数値ということからこのイオンが分子イオンであることが示唆され、またその 14 という数値からベンゼン核は 2 つ以上存在することが示唆された。これらの情報を元に推定した構造式を Fig.4 に示す。

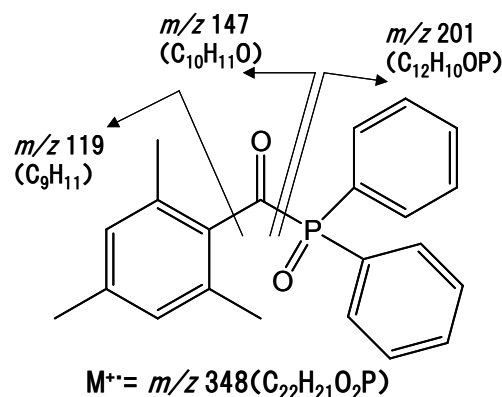


Fig.4 推定構造式

JMS-T100GC "AccuTOF GC" では EI(+))に加えて、FI(+))における精密質量を簡単に得ることが出来るので、目的成分の構造解析、定性分析を高い信頼性で行える。

高沸点試料の GC/TOF-MS 測定 - コレステロール、Irganox1010 測定例 -

【はじめに】

JMS-T100GC“AccuTOF GC”にて、高沸点試料の GC/MS 分析例として、コレステロールと Irganox1010 の測定を試みた。測定は電子イオン化(EI)と、ソフトイオン化法である電界イオン化(FI)法を用いて行った。

【試料及び条件】

試料

コレステロール 1 mg/mL (Methanol)

Irganox1010 1 mg/mL (Methanol)

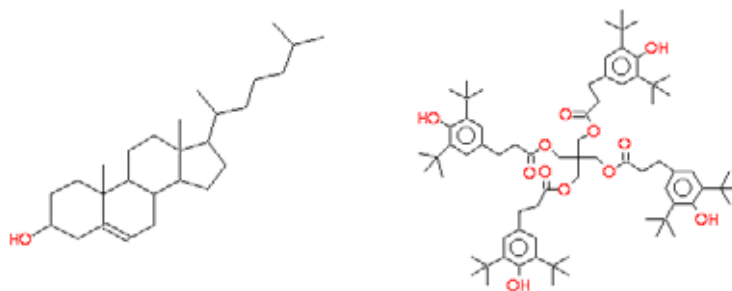


Fig.1 Structural formulas of Cholesterol (left) and Irganox1010 (right)

GC 条件

カラム: DB-1HT, 7 m × 0.25 mm, 0.10 μm
 注入口: 380 °C、定流量モード(2 mL/min)
 注入モード: EI: Split(80:1)、FI: Split(10:1)
 オープン: 120 °C (1 min) → 30 °C /min → 380 °C (10.33 min)

MS 条件

MS: JMS-T100GC “AccuTOF GC”
 イオン化モード:
 EI(+): イオン化電圧: 70 eV
 イオン化電流: 300 μA
 イオン化室温度: 300 °C
 FI(+): カソード電圧: -10 kV
 エミッタ電流: 35 mA (30 msec)
 イオン化室温度: 250 °C
 GC-ITF 温度: 350 °C
 測定質量範囲: m/z 35-1400
 スペクトル記録間隔: 0.4 sec

【結果及び考察】

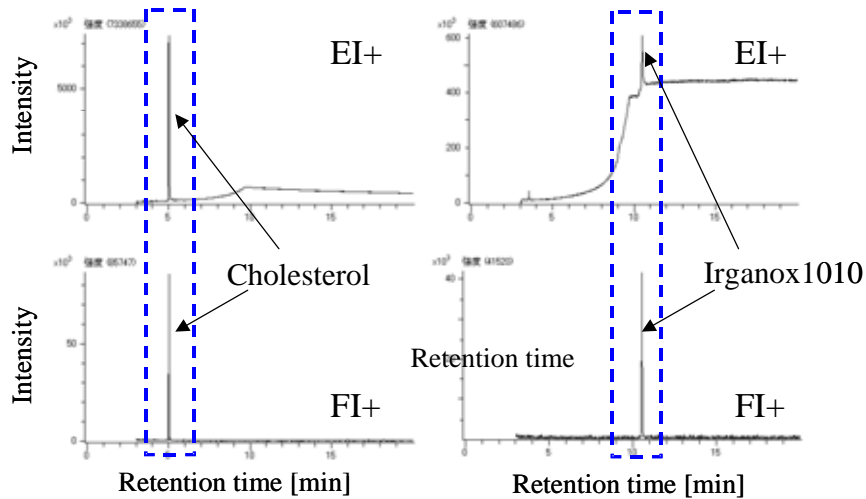


Fig.2 TICs of Cholesterol (left) and Irganox1010 (right)

Fig.2 に得られた TIC を示す。GC/EI 測定では、オープン温度が上昇するにつれ、カラム液相由来のバックグラウンドイオン (m/z 207 や 281) が大量に観測された。その為、TIC におけるベースラインは、オープン温度上昇と共に著しく増加する傾向があった。コレステロールはオープン温度 240 程度で溶出しており、カラムバックグラウンドイオンの影響はそれ程大きくなく、TIC 上でクロマトグラムピークを確認することが出来た。一方 Irganox1010 はオープン温度 380 (設定最高温度) で溶出しており、カラムバックグラウンドイオンの影響を大きく受けていた。

一方 GC/FI 測定では、そのようなカラムバックグラウンド成分は殆どイオン化されず、TIC のベースライン上昇は殆ど無かった。その為、コレステロール、Irganox1010 共に、TIC 上でクロマトグラムピークを容易に確認することが出来た。

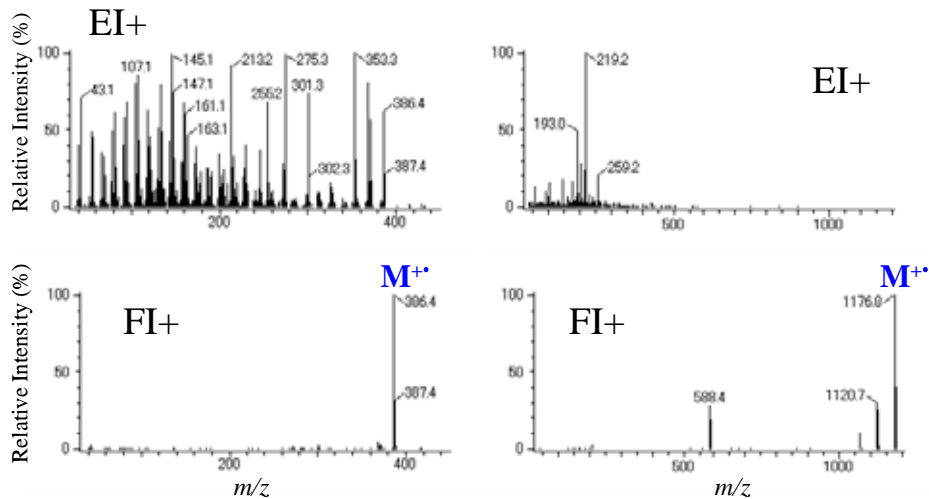


Fig.3 Mass spectra of Cholesterol (left) and Irganox1010 (right)

Fig.3 に得られた質量スペクトルを示す。EI 質量スペクトルでは多くのフラグメントイオンが観測されており、Irganox1010 では分子イオンを確認することが出来なかった。これに対し FI 質量スペクトルでは、フラグメントイオンの種類は減少し、両試料で分子イオンをベースピークとして観測することが出来た。

JMS-T100GC では高沸点試料の GC/MS 分析が容易に行え、イオン化法としては EI 法、FI 法、CI 法が選択可能である。特に FI 法では分子イオンを容易に観測することが出来るので、ハードイオン化法である EI 法と組み合わせることで、より正確で質の高い定性分析が可能となる。(U)

JMS-T100GC Application Data

ジメチルシロキサン系化合物の GC/TOF-MS 測定例

【はじめに】

ジメチルシロキサン系化合物の分析例として、Octamethylcyclotetrasiloxane($C_8H_{24}O_4Si_4$ 、以下試料①)、Decamethylcyclopentasiloxane($C_{10}H_{30}O_5Si_5$ 、以下試料②)、Octa(dimethylsiloxy)silsesquioxane($C_{16}H_{56}O_{20}Si_{16}$ 、以下試料③)の測定を、JMS-T100GCを用いて試みた。試料①、②は分子量が各々296、370と比較的小さく、標準試料導入部(リザーバー)への導入が可能である。その為これらは精密質量測定を行う際の内部標準物質として使用可能である。試料③は分子量1016であり、リザーバー導入は困難な試料である。試料③に関してはGC/MS測定を実施した。

【試料及び条件】

試料

- ① Octamethylcyclotetrasiloxane、 $C_8H_{24}O_4Si_4$ 、Neat
- ② Decamethylcyclopentasiloxane、 $C_{10}H_{30}O_5Si_5$ 、Neat
- ③ Octa(dimethylsiloxy)silsesquioxane $C_{16}H_{56}O_{20}Si_{16}$ 、2 mg/mL (Acetone)

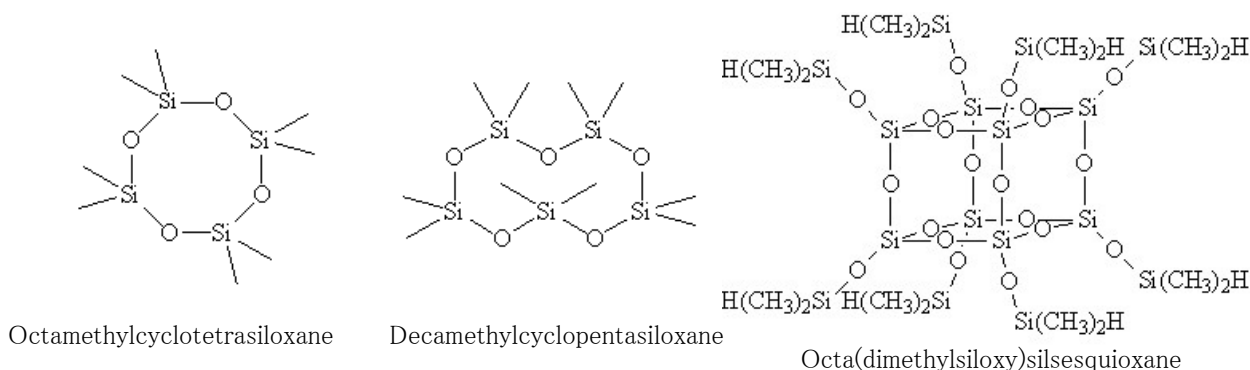


Fig.1 Structural formula of samples.

GC 条件

カラム:	ZB-5ms, 30 m×0.25 mm, 0.25 μm
注入口:	320 °C、定流量モード(1 mL/min)
注入モード:	Split50:1
オープン:	50 °C(1 min) → 20 °C/min → 320 °C(5.5 min)

MS 条件

MS:	JMS-T100GC “AccuTOF GC”
EI(+)条件:	イオン化電圧: 70 eV、イオン化電流: 300 μA
FI(+)条件:	カソード電圧: -10kV、エミッタ電流: 7 mA(20 msの瞬間的な焼き出し)
温度条件:	イオン化室: 280 °C、GC-ITF: 280 °C、リザーバー: 100 °C
測定質量範囲:	m/z 35-1200
スペクトル記録間隔:	0.4 sec

【結果及び考察】

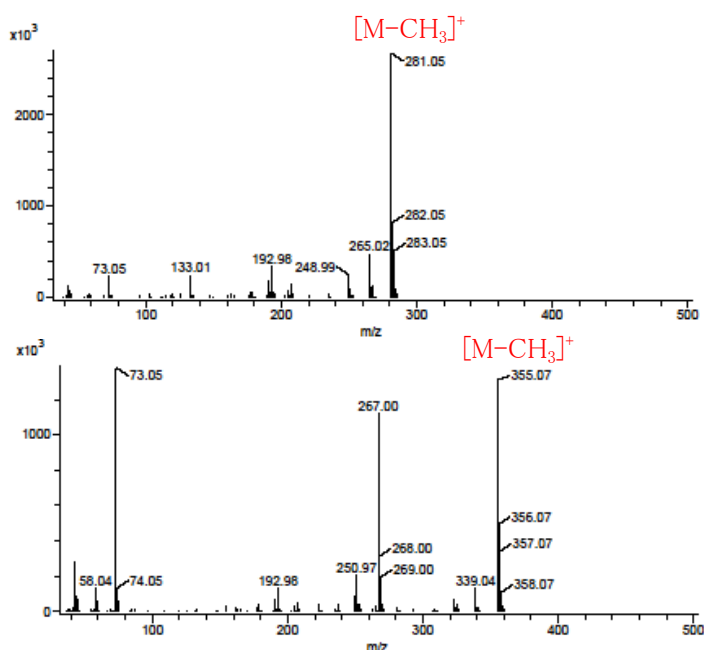


Fig.2 Mass spectra of Octamethylcyclotetrasiloxane (upper) and Decamethylcyclopentasiloxane (lower) by EI.

Table1 Information of calculated exact mass for each ions .

	Calculated exact mass	Fomula
Octamethylcyclo tetrasiloxane	73.04735	C ₃ H ₉ Si
	248.98909	C ₅ H ₁₃ O ₄ Si ₄
	265.02039	C ₆ H ₁₇ O ₄ Si ₄
	281.05169	C ₇ H ₂₁ O ₄ Si ₄
Decamethylcyclo pentasiloxane	73.04735	C ₃ H ₉ Si
	266.99965	C ₅ H ₁₅ O ₅ Si ₄
	355.07048	C ₉ H ₂₇ O ₅ Si ₅
Octa(dimethylsiloxy) silsesquioxane	1000.94384	C ₁₅ H ₅₃ O ₂₀ Si ₁₆
	1014.95949	C ₁₆ H ₅₅ O ₂₀ Si ₁₆

Fig.2 に得られた質量スペクトルを示す。EI法では分子イオンの確認は出来なかったが、各々の成分で $[M-CH_3]^+$ イオンがベースイオンとして観測された。Table1 に示した精密質量情報より、これらを使用した精密質量測定は容易に可能となる。またこれら試料をFI法で測定した場合、観測されるイオンとしては $[M-CH_3]^+$ イオンがベースイオンであり、分子イオンやその他のフラグメントイオンは殆ど観測されない(MSTips No.96 参照)。

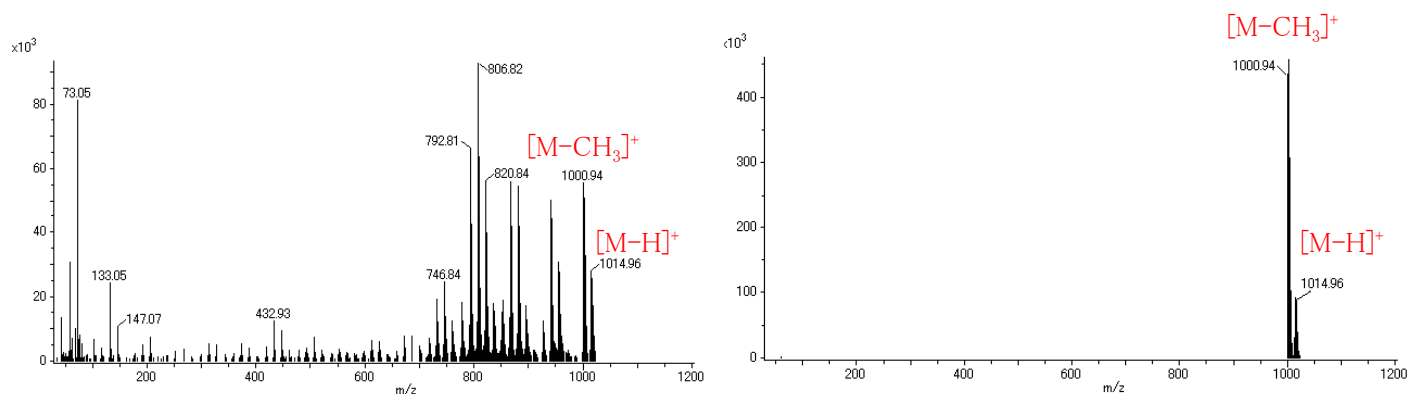


Fig.3 Mass spectrum of Octa(dimethylsiloxy)silsesquioxane by EI (left) and FI (right).

Fig.3 にOcta(dimethylsiloxy)silsesquioxaneの質量スペクトルを示す。EI法、FI法において、 $[M-H]^+$ である m/z 1014.96 や $[M-CH_3]^+$ である m/z 1000.94 などの特徴あるイオンが観測された。またEI法では試料①、②と共通したフラグメントイオンである m/z 73.05 なども観測された。一方FI法では m/z 1014.96 や m/z 1000.94 以外のフラグメントイオンは殆ど観測されなかった。

ジメチルシロキサン系化合物はEI法、FI法ともに、 $[M-CH_3]^+$ イオンを感度良く観測出来る一方で、分子イオンが観測されにくい傾向があることが分かった。(U)

【謝辞】

本試料の測定に際し、試料のご提供をいただきました昭和電工株式会社 分析物性センター 貴家 潤治様に感謝いたします。

熱分解 GC/AccuTOF GC による ABS 樹脂の定性分析 I — 未知成分の解析 —

【はじめに】

熱分解 GC/MS とは、温度制御可能な加熱炉や誘導加熱型(キューリー点型)装置内に試料を導入し、発生した熱分解生成物を GC にて分離し、MS で検出する分析手法である。この手法により、溶媒に溶解しにくい高分子化合物の組成分析が可能となる。従来、熱分解 GC/MS の MS には主に四重極型 MS が用いられてきたが、これを TOFMS にすることで精密質量を得ることが可能になり、より精度の高い定性分析、組成推定が可能となる。

以下に熱分解 GC/TOFMS 測定例として、EI 法、CI 法、FI 法にてアクリロニトリル(A)-ブタジエン(B)-スチレン(S)共重合体(以下 ABS 樹脂)を測定した結果について紹介する。

【試料及び条件】

試料	ABS 樹脂
----	--------

熱分解 GC 条件	
熱分解装置	フロンティアラボ社製 ダブルショットパイロライザー
熱分解炉温度	550°C
GC	Agilent 社製 6890N
カラム	DB-5ms、30m × 0.25mm I.D. 膜厚 0.25 μm
オーブン	50°C → 5°C/min → 280 (4min)
注入口	280°C、Split(1:50)
キャリアガス	He(定流量モード: 1mL/min)

MS 条件	
MS	JMS-T100GC “AccuTOF GC”
イオン 化法	EI ⁺ : 70eV、300 μA CI ⁺ : 200eV、300 μA、 イソブタン 0.1mL/min FI ⁺ : カソード電圧 -10kV、 エミッタ電流 0mA
測定質量 範囲	m/z 35-600
スペクトル 記録速度	0.5 秒(2 スペクトル/秒)

【結果及び考察】

以下に得られた TIC と、観測された未知成分の質量スペクトル・精密質量計算結果を示す。

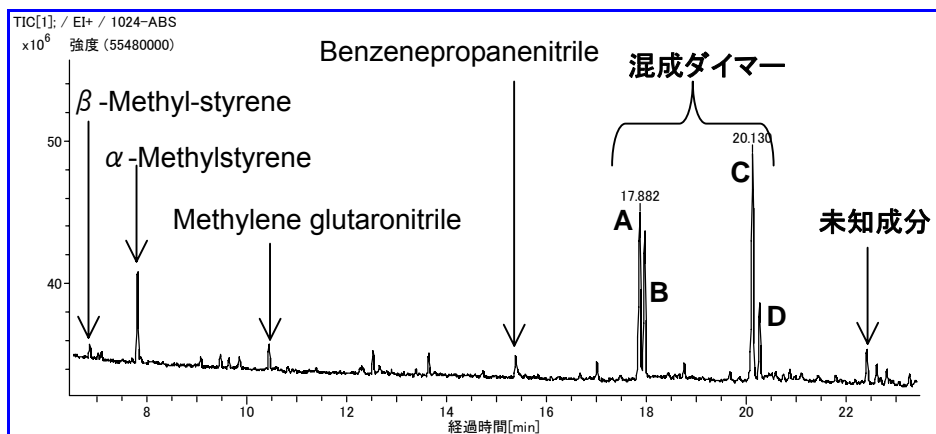


図 1 EI 法で得られた TIC (リテンションタイム 6~23 分の拡大図)

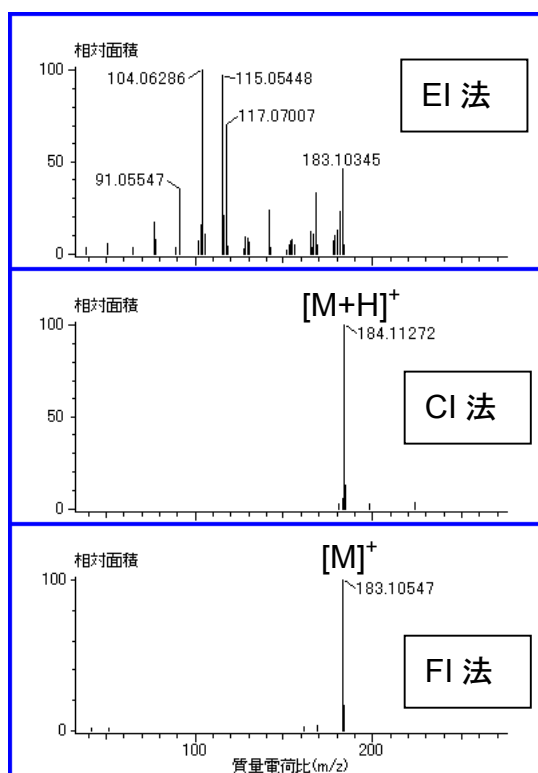


図 2 未知成分の質量スペクトル

表 1 未知成分の精密質量計算結果

イオン化法	実測値	理論値との誤差(mmu)	推定組成式	不飽和数
EI 法	51.0230	-0.5	C ₄ H ₃	3.5
	77.0392	0.1	C ₆ H ₅	4.5
	91.0555	0.7	C ₇ H ₇	4.5
	104.0629	0.3	C ₈ H ₈	5.0
	115.0545	-0.3	C ₉ H ₇	6.5
	141.0699	-0.5	C ₁₁ H ₉	7.5
	168.0808	-0.5	C ₁₂ H ₁₀ N	8.5
	183.1035	-1.3	C ₁₃ H ₁₃ N	8.0
CI 法	184.1127	0.1	C ₁₃ H ₁₄ N	7.5
FI 法	183.1055	0.7	C ₁₃ H ₁₃ N	8.0

図 1 に示すように各イオン化法で質量スペクトルが得られた。CI法では[M+H]⁺と考えられるm/z184 が、FI法では[M]⁺と考えられるm/z183 が観測されており、各々の精密質量から未知成分の組成式はC₁₃H₁₃Nであると決定された。以上の結果から、観測された未知成分はベンゼン核を 1 つ、シアノ基を 1 つもつ有機化合物 C₁₃H₁₃Nであると推定された。以下に考えられる生成過程を示す。

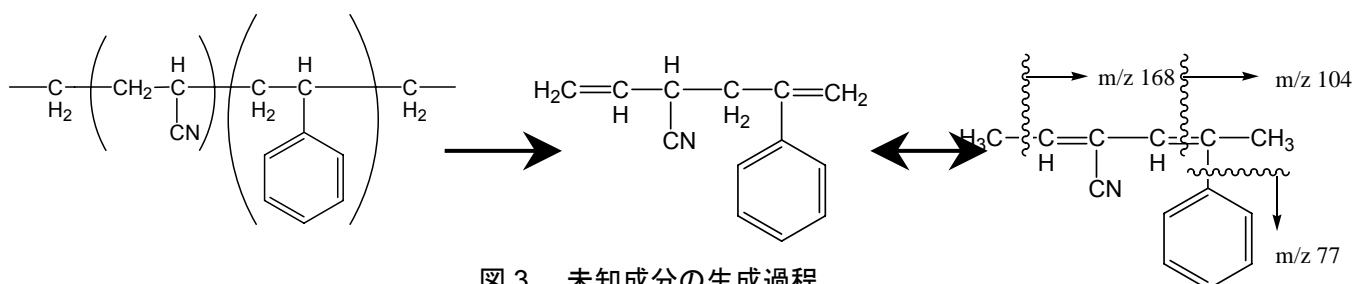


図 3 未知成分の生成過程

熱分解 GC/AccuTOF GC による ABS 樹脂の定性分析 II — 混成ダイマー由来の 4 成分の解析 —

【はじめに】

熱分解 GC/MS とは、温度制御可能な加熱炉や誘導加熱型(キューリー一点型)装置内に試料を導入し、発生した熱分解生成物を GC にて分離し、MS で検出する分析手法である。この手法により、溶媒に溶解しにくい高分子化合物の組成分析が可能となる。従来、熱分解 GC/MS の MS には主に四重極型 MS が用いられてきたが、これを TOFMS にすることで精密質量を得ることが可能になり、より精度の高い定性分析、組成推定が可能となる。

以下に熱分解 GC/TOFMS 測定例として、EI 法、CI 法、FI 法にてアクリロニトリル(A)-ブタジエン(B)-スチレン(S)共重合体(以下 ABS 樹脂)を測定した結果について紹介する。

【試料及び条件】

試料	ABS 樹脂
----	--------

熱分解 GC 条件	
熱分解装置	フロンティアラボ社製 ダブルショットパイロライザー
熱分解炉温度	550°C
GC	Agilent 社製 6890N
カラム	DB-5ms、30m × 0.25mm I.D. 膜厚 0.25 μm
オーブン	50°C → 5°C/min → 280 (4min)
注入口	280°C、Split(1:50)
キャリアガス	He(定流量モード: 1mL/min)

MS 条件	
MS	JMS-T100GC “AccuTOF GC”
イオン 化法	EI ⁺ : 70eV、300 μA CI ⁺ : 200eV、300 μA、 イソブタン 0.1mL/min FI ⁺ : カソード電圧 -10kV、 エミッタ電流 0mA
測定質量 範囲	m/z 35-600
スペクトル 記録速度	0.5 秒(2 スペクトル/秒)

【結果及び考察】

以下に得られた TIC を示す。

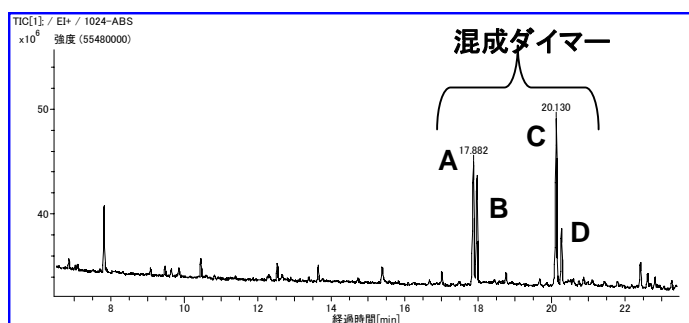


図 1 EI 法で得られた TIC(リテンションタイム 6~23 分の拡大図)

参考文献^[1]より混成ダイマー由来の成分と推測された4成分(図1中のA、B、C、D)の、各イオン化法での質量スペクトルと精密質量計算結果を示す。

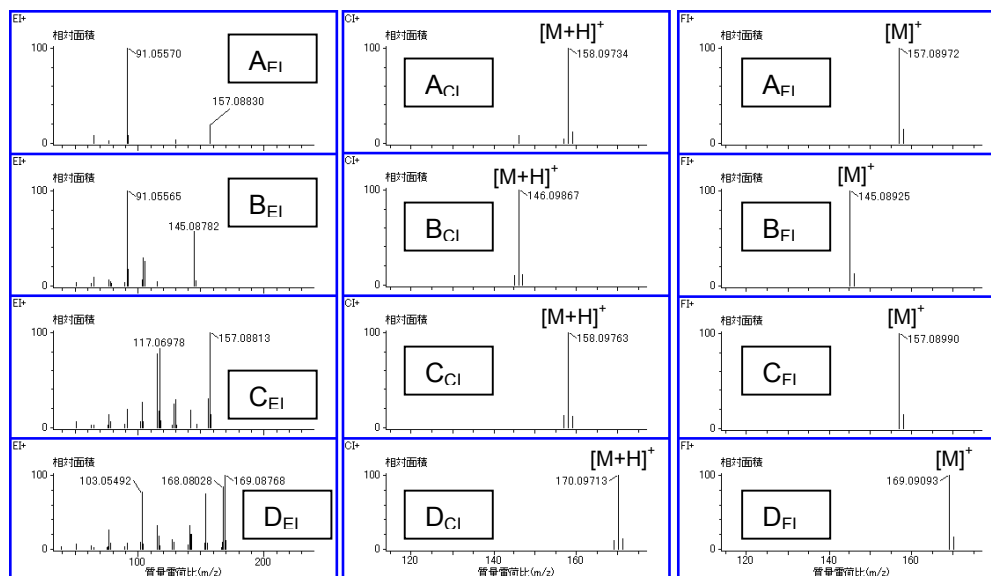


図2 4成分の質量スペクトル(左列:EI法、中列:CI法、右列:FI法)

表1 4成分の精密質量測定結果

成分	実測値	理論値との 誤差(mmu)	推定 組成式		
□	A _{EI}	91.0557	0.9	C ₇ H ₇	
		157.0883	-0.9	C ₁₁ H ₁₁ N	
	B _{EI}	91.0557	0.9	C ₇ H ₇	
		145.0878	-1.4	C ₁₀ H ₁₁ N	
	C _{EI}	117.0698	-0.6	C ₉ H ₉	
		157.0881	-1.1	C ₁₁ H ₁₁ N	
	D _{EI}	103.0549	0.1	C ₈ H ₇	
		154.0647	-1.0	C ₁₁ H ₈ N	
		169.0877	-1.5	C ₁₂ H ₁₁ N	
	○	A _{CI}	158.0973	0.3	C ₁₁ H ₁₂ N
		B _{CI}	146.0987	1.7	C ₁₀ H ₁₂ N
		C _{CI}	158.0976	0.6	C ₁₁ H ₁₂ N
D _{CI}		170.0971	0.1	C ₁₂ H ₁₂ N	
□		A _{FI}	157.0897	0.6	C ₁₁ H ₁₁ N
		B _{FI}	145.0893	0.1	C ₁₀ H ₁₁ N
		C _{FI}	157.0899	0.7	C ₁₁ H ₁₁ N
		D _{FI}	169.0909	1.7	C ₁₂ H ₁₁ N

成分A及び成分CのEI法、CI法、FI法の精密質量からその組成式はC₁₁H₁₁Nであると考えられる。これら2成分はアクリロニトリル(A)とスチレン(S)の混成ダイマーであり、また成分Aではm/z91が、成分Cではm/z117が高い強度で観測されており、このことから各々の構造式は図3に示すものが考えられる。

また成分Bは各イオン化法における精密質量の値とライブラリデータベース検索とから、その成分は4-Phenylbutyronitrileであると考えられる。成分Dは混成ダイマーにメチレン基(CH₂)がついた構造だと考えられる。

従来熱分解GC/MSには四重極型MSが用いられることが多いが、AccuTOF GCを用いることで精密質量を簡単に得ることが出来る。熱分解にて観測される多くの成分に対して、CI法やFI法での精密質量を得ることで、より精度の高い定性分析が可能になる。

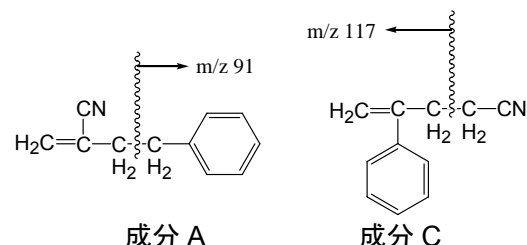


図3 成分Aと成分Cの推定構造式

【参考文献】

[1] 高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー基礎およびデータ集、柘植 新・大谷 肇 著、(株)テクノシステム

熱分解 GC-TOFMS によるアクリル樹脂の分析

熱分解 GCMS 分析は、高分子ポリマーの分析手段として広く一般に用いられている。瞬時に熱分解が行われることから熱分解の再現性が高くシンプルな分析手法である。

今回、熱分解装置にフロンティアラボ社 PY2020D を用い、GCMS に JMS-T100GC を用いて高感度、高分解能、高質量精度での熱分解 GCMS 分析を行った。試料としては市販アクリル樹脂を用いて分析を行った。

【測定条件】

質量分析計 JMS-T100GC(日本電子)
 Pyrolyzer PY2020D(フロンティアラボ)
 GC アジレント6890N(アジレントテクノロジー)
 サンプル アクリル樹脂(0.5mg)

【結果】

サンプルを熱分解炉へ落下させると同時に測定をスタートさせ、表 1 に示す昇温条件で熱分解物の分離を行った。結果、図 1 に示すトータルイオンクロマトグラム(TIC)が得られた。各ピークに対して MS スペクトルとライブラリーサーチから同定を行い、解重合したメタクリル酸メチル、アクリル酸メチルの他にその類縁化合物が多数同定された。

ここで 9.25 分のピーク(☆)に着目すると、ライブラリーサーチ結果からオクチルチオールと推定された。スコア値、Probability からも支持されたが、実測値から組成推定を行うことでも硫黄元素の存在を確認することができた。

表1 分析条件

熱分解 GC 条件	
カラム	DB-5MS 30 m x 0.25 mmI.D. 膜厚 0.25 μ m
ガス流量	1.0 ml/min
熱分解条件	550°C 300°C (ITF)
スプリット比	50:1
昇温条件	50°C (5 分) - 15°C/min - 325°C
MS 分析条件	
イオン源温度	250°C
インターフェース温度	320°C
MCP 電圧	2200V
測定質量範囲	45-800 m/z
スペクトル記録間隔	0.5 秒

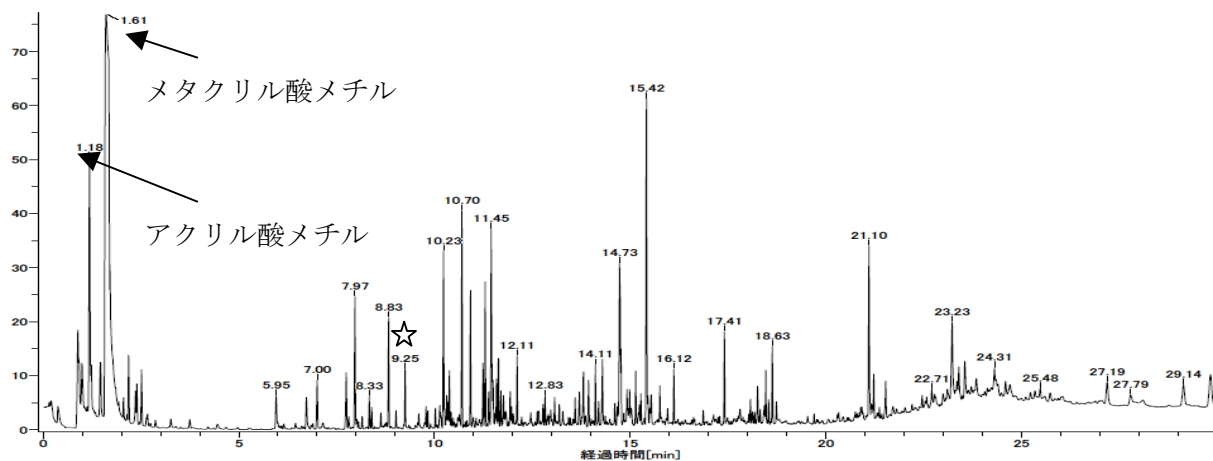
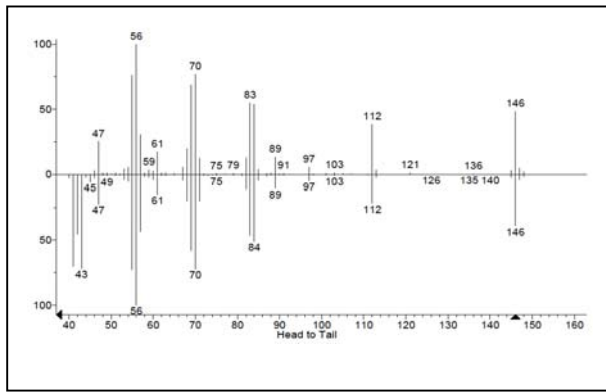


図1 熱分解 GCTOFMS によって得られた TIC(トータルイオンクロマトグラム)



No. DB	MF	RMF	Prob.	compound	
1	R	923	925R	80.7P	1-Octanethiol
2	M	780	917R	2.54P	Cyclooctane
3	M	780	893R	2.54P	Octane, 1-methoxy-
4	M	764	877R	1.46P	Formic acid, octyl ester
5	M	763	916R	1.41P	cis-1-Butyl-2-methylcyclopropane
6	M	760	895R	1.24P	Cyclopropane, pentyl-
7	R	758	898R	1.14P	Octane, 4-chloro-
8	M	756	910R	1.06P	trans-1-Butyl-2-methylcyclopropane
9	R	754	873R	0.97P	1-Octanol
10	M	750	871R	0.82P	Octane, 3-chloro-

図2 ライブラリーサーチ結果(右)と実測スペクトルとライブラリーの比較(左)

組成推定から確認した結果、1 ミリマス以内の誤差で測定できていることがわかる。分子イオン m/z 146 の組成推定として $C_8H_{18}S$ と $C_{11}H_{14}$ が 5 ミリマス以内の許容誤差範囲でヒットしているが、質量精度とライブラリー結果などから考えて $C_8H_{18}S$ が妥当な結果と考えられる。またこのとき、分子イオンの同位体分布を組成推定結果から計算される理論値と比較すると、その相対強度はよく一致している。このように質量精度、ライブラリーサーチ、同位体分布の結果から考えて 9.25 分のピーク(☆)はオクチルチオールであると結論できる。

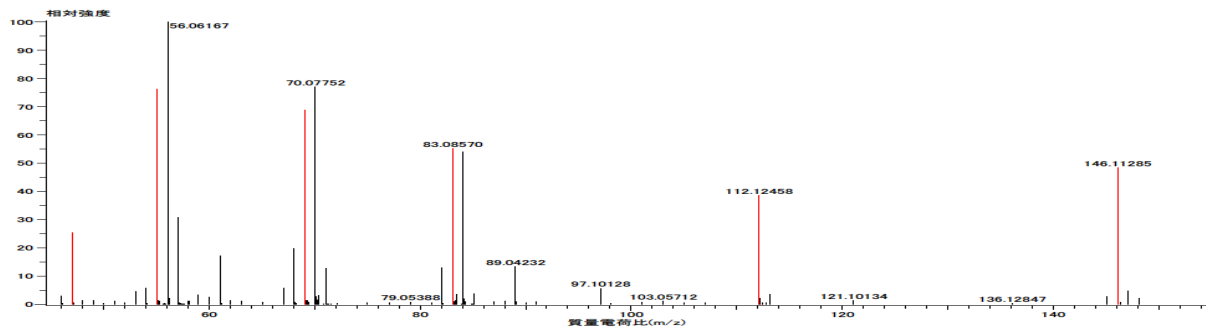


図3 実測スペクトル中の組成推定ピーク

表2 組成推定結果

電荷数:1

許容誤差:5.00(mmu)

元素: $^{12}C:0 \dots 100$, $^1H:0 \dots 200$, $^{16}O:0 \dots 10$, $^{32}S:0 \dots 1$

質量	強度	相対強度	計算質量	質量差 mmu	推定組成式	不飽和数
46.99473	77718.35	25.18	46.99555	-0.81	$^{12}C_1^1H_3^{32}S_1$	1.5
55.05387	236425.22	76.60	55.05478	-0.90	$^{12}C_4^1H_7$	1.5
69.06963	214122.77	69.38	69.07043	-0.80	$^{12}C_5^1H_9$	1.5
83.08569	169120.12	54.80	83.08608	-0.39	$^{12}C_6^1H_{11}$	1.5
112.12456	117777.66	38.16	112.12520	-0.64	$^{12}C_8^1H_{16}$	1.0
146.11280	148251.25	48.03	146.11292	-0.12	$^{12}C_8^1H_{18}^{32}S_1$	1.0
			146.10955	3.25	$^{12}C_{11}^1H_{14}$	5.0

【まとめ】

熱分解分析においては、熱分解物の MS ライブラリーが少ないために未同定に終わるピークも多い。一度の GCMS 分析で精密質量結果が得られる GCTOFMS においては、ライブラリーの検索結果の信頼性を高めるだけでなく、ライブラリーでは同定できないピークの定性にも有効であると考えられる。またこのときの分子イオンの同位体分布が正確に得られることも分子同定に有効な情報となる。

【参考文献】

- 1) 柘植新、大谷肇, 高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー基礎およびデータ集 (株)テクノシステム

キューリーポイント型熱分解装置による Py/GC-TOFMS 分析 —ポリスチレン分析—

熱分解 GCMS 法は、高分子を熱分解させた分解生成物を分析する手法として広く用いられている。現在用いられている熱分解の手法として、大きく分けてパルス式(キューリーポイント型など)と連続加熱式(加熱炉型)がある。熱分解法は、1. 熱分解温度によって分解生成物の量比や種類が異なる場合が多いので再現性がよいこと、2. 熱分解装置によって、その熱容量の関係から試料負荷量が異なるため、使用装置の負荷量を把握しておく必要がある、などの点が装置のポイントとして挙げられる。今回、ポータブルタイプのキューリーポイントパイロライザー(JCI-22 日本分析工業)を用いて分析を行った。このパイロライザーは特別な GC の改造を必要とせず、既存の GCMS システムを用いて熱分解分析が可能である。本パイロライザーと GC-TOFMS を組み合わせて行ったポリスチレンの熱分解分析結果を報告する。

【装置概要】

日本分析工業製キューリーポイント型パイロライザー(JCI-22)は、マイクロシリンジと同様の操作で GCMS への導入が可能で、GC 配管加工などの設置に関しての手間がいらず、GC 純正注入口をそのまま用いて簡便に熱分解分析が行えることが特徴である。また、吸着管とパイロヒール、高周波過熱を利用して熱脱着 GCMS としても利用可能である。

今回、このハンディタイプパイロライザーを用いてポリスチレン試料の高分解能/高精度 GC-TOFMS 分析を行った。

【結果】

0.1mg ポリスチレン標準試料を 590°C 5 秒間熱分解を行い、熱分解物の GC-TOFMS 分析を行った(表1)。熱分解 GCMS 分析の結果、図1のような TIC が得られた。ライブラリーサーチによる解析の結果、スチレンモノマー、ダイマー、トリマーなどの主要な分解物と共に、 α メチルスチレンのほか、既報の種々の分解物(参考文献参照)が測定されていることが分かった。トルエン由来の m/z 91 を内部標準に用いてキャリブレーションを行いスチレンモノマー、ダイマー、トリマーの各 EI スペクトルピークに適応したところ、非常に良い精度の分析結果が得られた(表2)。マイナーピークについてもライブラリーサーチと精密質量測定結果から幾つかのピークについて同定を行った。

表1 分析条件

JCI-22 条件	
試料	標準ポリスチレン 0.1 mg
Purge	ON
Pre-heat (150°C)	ON
熱分解温度	590°C
熱分解時間	5 秒
GC 条件	
キャリアガス	He
ガス流量	1 ml/min (定流量モード)
カラム	ZB5ms 30 m 0.25 mm(I.D.) 0.25 μ m
注入口温度	280°C
スプリット比	50:1
昇温条件	40°C(3 min)-10°C/min-300°C(3 min)
MS 分析条件	
イオン化モード	EI (positive)
イオン源温度	250°C
インターフェース温度	280°C
測定質量範囲	35-500 m/z
スペクトル記録間隔	0.3 秒

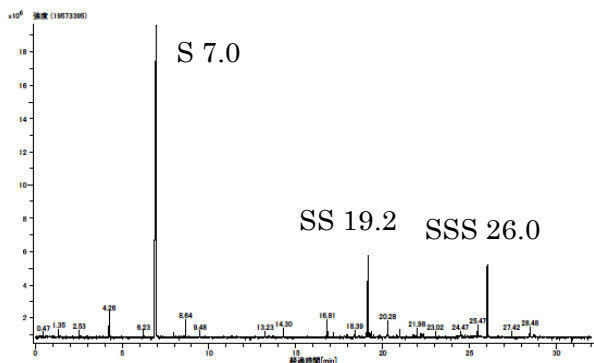


図1 トータルイオンクロマトグラム(TIC)

S: styrene monomer SS: dimer SSS: Trimer

図2のようにそれぞれの化合物はフラグメントイオンが複数存在するが、それぞれ分子イオンが観測されており容易に分子量の確認ができる。また、分子イオン、フラグメントイオンともに精密質量計算した結果から組成が推定でき、化合物の同定に有用な情報が得られた。

表2にスチレンモノマー、ダイマーの精密質量計算結果を示す。比較的低質量のフラグメントイオンまで良い精度で測定可能であることが分かる。

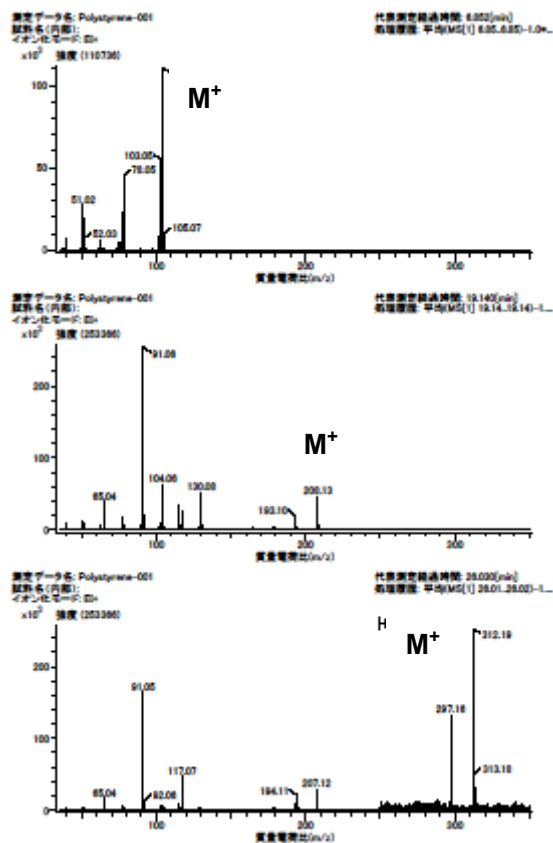


図2 EI スペクトル styrene monomer(上)、Dimer(中)、Trimer(下)

表2 スチレンモノマー(左)、ダイマー(右)の精密質量計算結果

実測値	理論値	差($10^{-3}u$)	推定組成式
51.02314	51.02348	-0.34	C_4H_3
78.04714	78.04695	0.19	C_6H_6
104.06230	104.06260	-0.30	C_8H_8

実測値	理論値	差($10^{-3}u$)	推定組成式
65.03893	65.03913	-0.20	C_5H_5
91.05546	91.05478	0.68	C_7H_7
104.06250	104.06260	-0.10	C_8H_8
130.07869	130.07825	0.44	$C_{10}H_{10}$
208.12580	208.12520	0.60	$C_{16}H_{16}$

【まとめ】

今回、日本分析工業製キューリーポイント型ハンディータイプの熱分解装置と GCTOF とを組み合わせで分析を行った。熱分解装置のセットアップを短時間で行うことができ、通常の GCMS との併用も容易に行える。また、GCTOF の高分解能精密質量測定との組み合わせにより、高分子化合物の熱分解物の定性解析に非常に有用であることが分かった。

【参考文献】

高分解の熱分解 GC/MS 基礎およびパイログラム集 柘植新他、2006 年テクノシステム

Py-GCTOFMS と Py-GCxGCTOFMS の比較解析 ~アクリル樹脂を用いて~

【はじめに】

熱分解(Py)-GCMS 分析は、合成ポリマーの分析手段として広く一般に用いられている¹⁾。瞬時に熱分解が行われることから熱分解の再現性が高くシンプルな分析手法である。近年、高分解能、高精度な GCTOFMS が実用化されており、熱分解 GCMS 手法に高分解能 TOFMS を用いた研究も実施されてきている。高質量精度で得られたスペクトルデータによって Py-GCMS 法による熱分解物成分の定性結果の信頼性が向上することが期待されている。一方で、GCxGC 法は高分離能 GC 手法として石油化学、香料分析などの分野で実用化されつつある。この分析手法は極性の異なるカラムを 2 本直列に接続し、途中でコールドトラップを連続的に繰り返すという方法で高分離能と網羅性を兼ね備えている。今回、従来法の Py-GCMS 法と Py-GCxGCMS を比較して、それぞれの分析手法のメリット、デメリットについて検討した。

【測定条件】

分析条件は表 1 の様に設定して分析を行った。

表 1 分析条件

熱分解 GC 条件	1 DGCMS 条件	2DGC 条件
熱分解装置	PY2020D	PY2020D
カラム	DB-5MS 30 m x 0.25 mmI.D. 膜厚 0.25 μm	DB-1 30 m 0.25 mmID 膜厚 0.25 μm DB-17 2 m 0.1 mmID 膜厚 0.1 μm
熱分解条件	550°C 300°C(ITF)	550°C 300°C(ITF)
スプリット比	50:1	100:1
測定試料	アクリル樹脂	アクリル樹脂
昇温条件 その他	50°C(5分)-15°C/min-325°C	40(2)-15°C/分-250°C-5°C/分-280°C(10) トラップ時間 3秒
MS 分析条件		
GCMS 装置	Agilent 6890N+JMS-T100GC	Agilent 6890N+JMS-T100GC
GCxGC 装置		ZoexKT2004
イオン源温度	250°C	250°C
インターフェース温度	320°C	280°C
MCP 電圧	2200V	2500V
測定質量範囲 m/z	45-800	35-500
スペクトル記録間隔	0.5 秒	0.04 秒

【結果】

図 1 に 1D と 2DGCTOFMS の total ion count クロマトグラムの生データを示す。2DGC の生データをモジュレーション時間に従って変換し、3D 表示すると図 1 の様になる。

前半にアクリル樹脂のモノマー単位であるメタクリル酸メチルやアクリル酸メチルなどが検出され、以下、ダイマーやトリマー由来のピークが多数観測された。この中で、図 1 の星印のピークがオクタチオールであることがライブラリーサーチの結果から分かった。このピークを用いて 1D、2DGCTOFMS の評価を行った。

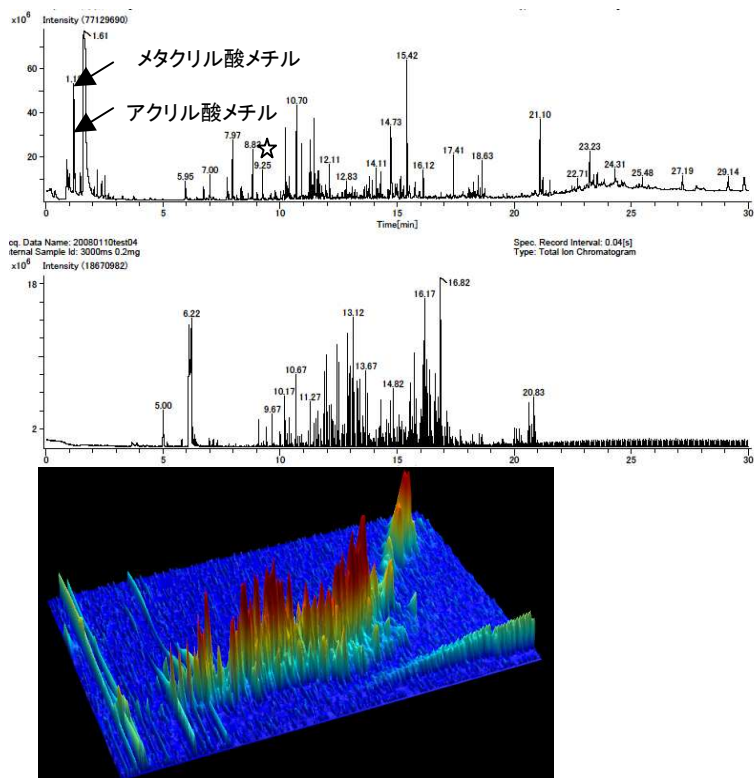


図 1 1D(上)、2D(中)-GCTOFMS の TIC クロマトグラム、および 2DGC の 3 次元表示(下)

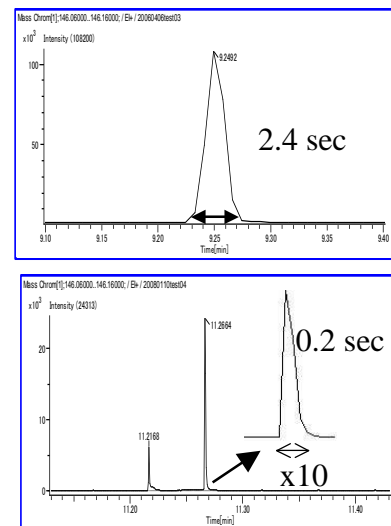


図 2 1D(上)、2D(下)-GCTOFMS のオクタンチオール(m/z 146)のピーク幅

図 2 にそれぞれのオクタンチオールのマスクロマトグラム(m/z 146)のピーク幅を示す。2DGCでは、1DGC に対して 10 倍以上ピーク幅がシャープになっていることが分かる。

また、それぞれの分子イオンの精密質量計算結果から元素組成推定を行った結果を表 1 に示す。1D、2DGC ともに $2 \times 10^{-3}u$ 以下の良好な誤差で測定できていることが分かる。

表 1 1D(上)、2D(下)-GCTOFMS のオクタンチオールの元素組成分析結果

Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Possible Formula	Unsaturation Number
146.11310	259220.65	146.11292	0.18	$^{12}C_8^{1}H_{18}^{32}S_1$	1.0
		146.10955	3.55	$^{12}C_{11}^1H_{14}$	5.0
Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Possible Formula	Unsaturation Number
146.11429	17152.28	146.11292	1.37	$^{12}C_8^{1}H_{18}^{32}S_1$	1.0
		146.10955	4.74	$^{12}C_{11}^1H_{14}$	5.0

【まとめ】

Py-GCMS 測定の系から Py-GCxGCMS へ移行させることができた。

2DGC の場合、2 次元表示によって、より視覚的に沸点、極性などの情報が理解できる。

2DGCのクロマトピーク幅は 1/10 以下に改善される。

精密質量測定の精度は、どちらの場合も良好な精度で分析が可能(カラムバックで補正)である。

【参考文献】

1. 柘植新、大谷肇, 高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー基礎およびデータ集 (株)テクノシステム
2. MS Tips 101
3. 第 56 回質量分析討論会要旨集 p558

JMS-T100GCV Application Data

熱抽出 GC 法による樹脂中添加剤の解析例 — 精密質量解析と同位体パターン解析を組み合わせて —

【はじめに】

材料を評価する方法は種々存在するが、熱分解 GC/MS 及び熱抽出 GC/MS 法を用いた定性分析・定量分析は、簡便且つ詳細な知見を得る手法として、幅広く使用されている。

今回熱抽出装置と日本電子製GC-TOFMS “JMS-T100GCV” とを組み合わせた熱抽出GC-TOFMSによる、樹脂中の添加剤分析を試みた。定性分析はライブラリデータベース検索と精密質量解析により行った。なお、精密質量解析は同位体パターン解析と組み合わせで行えるソフトウェア “Mass Spec Tools™” を用いて行った。

【試料及び条件】

試料 : 樹脂 (0.4mg)

熱抽出条件

装置 : PY-2020ID (フロンティアラボ社製)
温度 : 150°C→10°C/min→350°C、計 20min

GC 条件

装置 : 6890N (Agilent 社製)
カラム : DB-1HT、8m×0.25mm×0.1µm
注入口 : 340 °C、定流量モード (2.5mL/min)
注入モード : Split (50:1)
オープン : 50°C(1min)→30°C/min→350°C(2min)、計 13min

MS 条件

装置 : JMS-T100GCV (日本電子製)
イオン化モード : EI(+)、イオン化電圧 : 70 eV、イオン化電流 : 300 µA
測定質量範囲 : m/z 35-1200
スペクトル記録間隔 : 0.4 秒

解析ソフトウェア : Mass Spec Tools™

【結果及び考察】

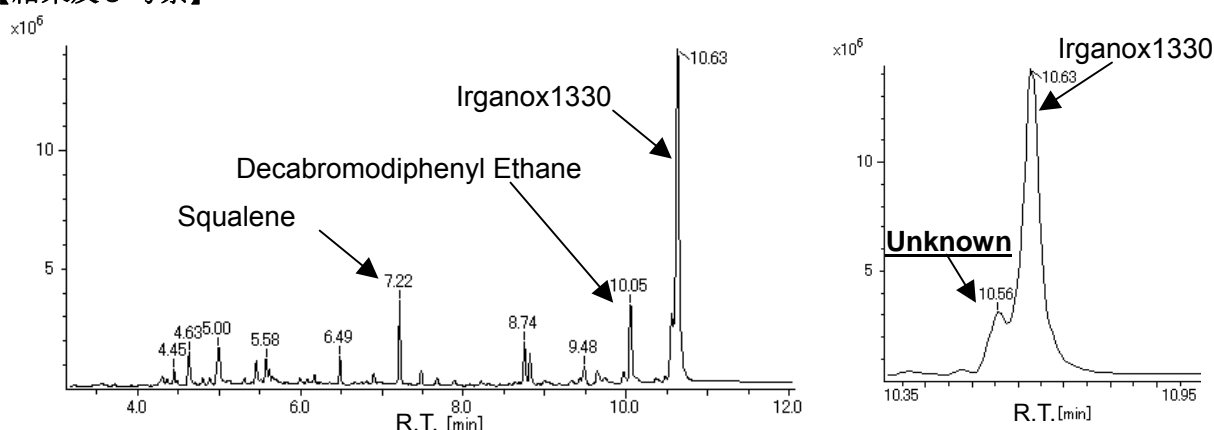


Fig.1 TIC chromatogram

Fig.1 に得られたTICクロマトグラムを示す。今回使用した熱抽出条件で観測された成分としては Squalene、臭素系難燃剤であるDecabromodiphenyl Ethane、酸化防止剤として使用されるIrganox1330 などが強い強度で観測された。Fig.1 右に保持時間 10.35～10.95 分付近の拡大図を示しているが、Irganox1330 ピーク左横に、NISTライブラリー検索では同定出来なかった未知成分が観測された。この成分について、精密質量解析と同位体パターン解析を組み合わせるソフトウェア “Mass Spec Tools™” の一機能である “Elcomp™” を使用し、詳細な解析を試みた。

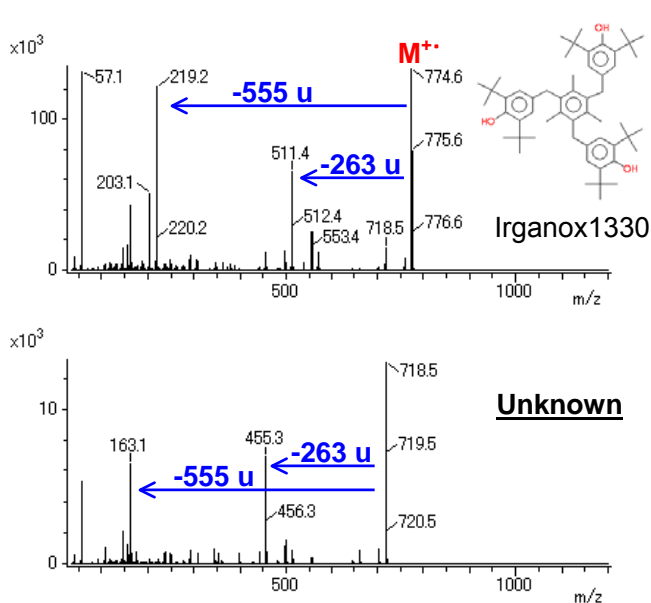


Fig.2 Mass spectra of Irganox1330 (upper) and unknown component (lower).

mmu	%	Peaks	Overall	Unsat	Composition
1.49	0.66	3	0.032887	16.0	C50 H70 O3
0.46	1.41	3	0.021587	17.0	C46 H66 O1 N6
0.32	3.11	3	0.033588	7.0	C43 H75 O6 P1
0.18	4.02	3	0.023826	8.0	C38 H72 O1 N8 P2

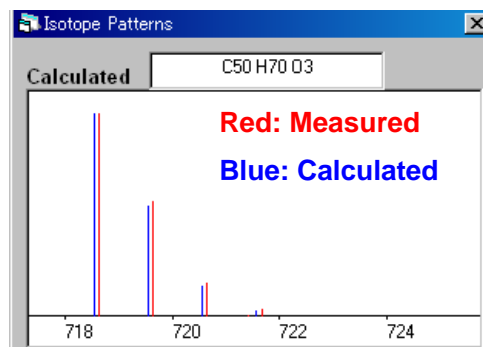


Fig.3 Analysis results table (upper) and isotope patterns (lower)

Fig.2 にIrganox1330 と未知成分の質量スペクトルを示しているが、観測されたイオンの m/z は異なるものの、観測されたフラグメンテーションは非常に似通っており、これらは近い構造を有していることが推察された。よって含まれる元素種はC、H、Oの3種が予想されるが、念のため、精密質量解析に用いる元素種はC、H、O、N、Pの5種類を用いて行った。質量誤差許容範囲を ± 5 mmuとした場合、精密質量解析による推定組成候補は21種類が得られた。そこで、同位体パターンによる解析を実行したところ、Fig.3 上段に示すように4候補まで絞り込むことが出来た。その中で同位体パターン誤差が最も小さい候補 (Fig.3 上段中の『%』が小さい程、同位体パターンの一致が良い) はC₅₀H₇₀O₃であり、その同位体パターンは、Fig.3 下段に示すように実測値と計算値とで非常に近い結果が得られた。結果として、この未知成分はIrganox1330のt-ブチル基の1つがHに置換した構造であると推定された。

JMS-T100GCV Application Data

熱分解 GC/MS 測定及び、誘導体化熱分解 GC/MS 測定 による高分子量臭素化難燃剤測定例

【はじめに】

テトラプロモビスフェノールA(以下 TBBP-A)はプラスチック材料の難燃剤として広く使用され、また、TBBP-Aを重合した TBBP-A 型臭素化ポリカーボネート (以下 FRPC)は、高分子量難燃剤としてプラスチック材料の添加剤として利用されている。臭素化難燃剤の分解物は有害性が懸念されているが、高分子量臭素化難燃剤の詳細な化学構造の解析事例は、文献検索の限りでは報告されていない。

そこで今回、熱分解GC/MS及び誘導体化熱分解GC/MS測定により、市販FRPCの構造に関する有用な知見が得られたので報告する¹⁾。

【試料及び条件】

試料には、芳香族系ポリマー材料用の代表的な難燃剤であるFRPCを用いた。このFRPCは、TBBP-Aがカーボネート結合により高分子量化した化学構造を有することは既知であるが、その末端基化学構造、副生成物の有無、分子量分布などは不明である。試料はTHFに溶かして調整した(10mg/mL)。また誘導体化試薬は、水酸化テトラメチルアンモニウム(以下TMAH)の25%メタノール溶液を用いた。熱分解GC/MS測定は、FRPC溶液のみを2 μ L導入し、誘導体化熱分解GC/MS測定はFRPC溶液とTMAHを共に2 μ L導入し実施した。Fig.1にFRPCの構造式を、Table1に測定条件を示す。

Table 1 Measurement conditions.

Instrument	JMS-T100GCV (JEOL Ltd.)
	PY2020D (Frontier Laboratories Ltd.)
Pyrolysis temp.	600
Injection mode	Split 200:1
Injection temp.	320
Oven temp. program	50 (1 min) 20 /min 320 (5.5 min)
Injection volume	FRPC: 2 μ L, TMAH: 2 μ L
GC column	DB-1HT, 15m \times 0.25mm, 0.1 μ m
Carrier gas	He, 1.2mL/min (Constant flow mode)
Ionization mode	EI+ (70eV, 300 μ A)
m/z range	m/z 45-1000
Data acquisition speed	0.3 sec

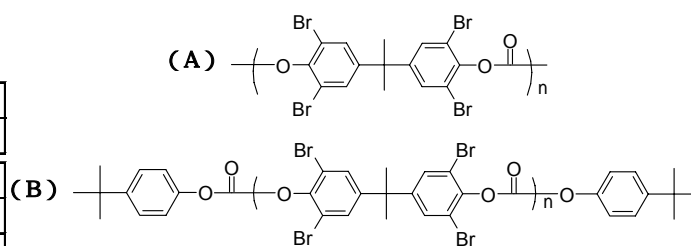


Fig.1 Structural formula of sample compounds.

(A): Sample (main chain structure)

(B): Typical structure of FRPC

【結果及び考察】

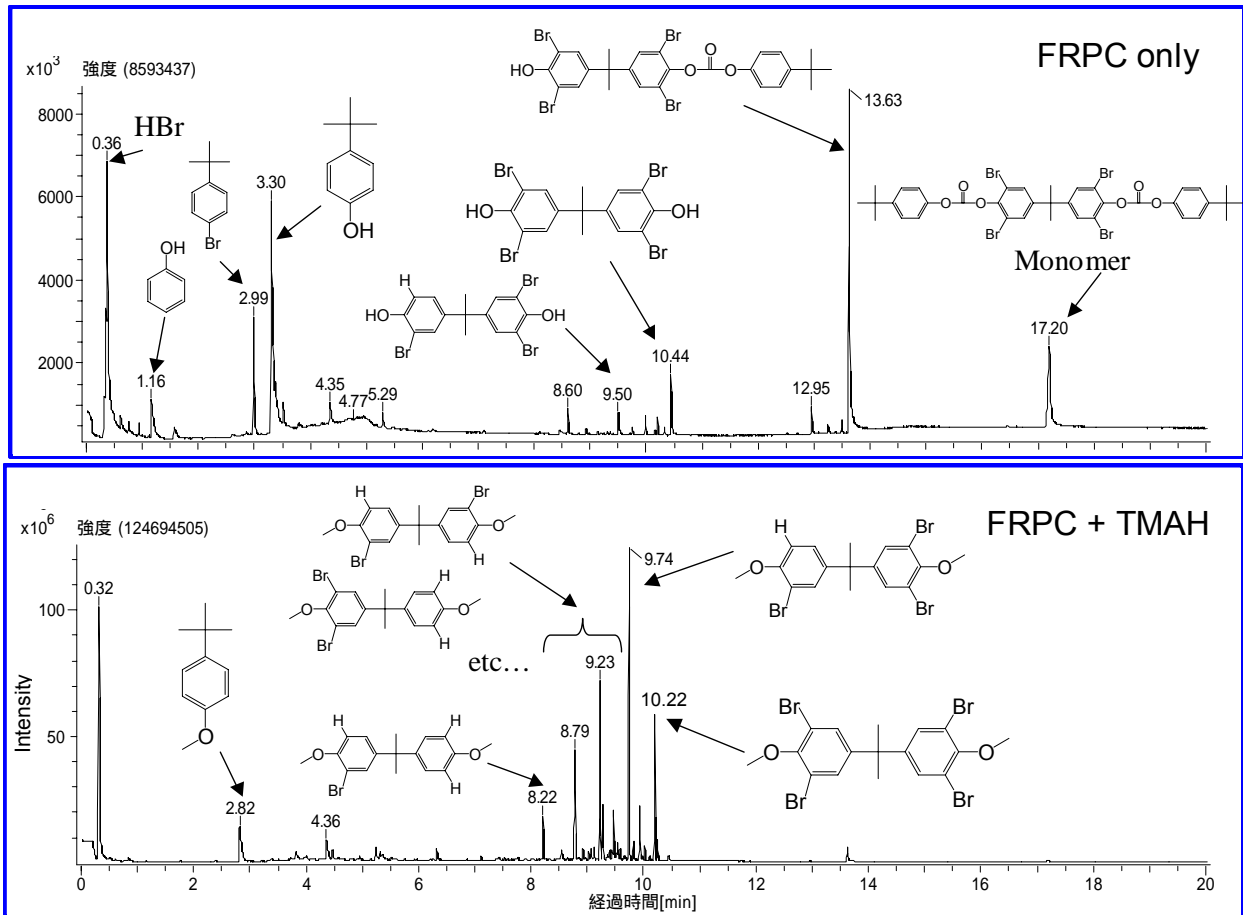


Fig.2 TIC Chromatograms

(Upper: Pyrolysis GC/MS, Lower: Derivatization-pyrolysis GC/MS)

Fig.2 上段はFRPCの熱分解GC/MS測定のためのTICクロマトグラムであり、下段はFRPCとTMAHを共に導入した誘導体化熱分解GC/MSによって得られたTICクロマトグラムである。

上段のTICクロマトグラムでは、保持時間17.20分付近にFig.1に示した典型的なFRPCのモノマーと思われるピークが観測され、さらに保持時間の早い時間帯ではTBBA-P由来の熱分解生成物が多数観測された。

TMAHを用いた誘導体化熱分解法では、試料中のエステル結合、アミド結合、エーテル結合が切断され、同時にメチル誘導体化が行われる。今回の試料であるFRPC中にはエステル結合が存在しており、それが切断することによって、種々のメチル誘導体化物が生じたものと推察された。下段誘導体化熱分解GC/MSのTICクロマトグラムでは、保持時間2.82分付近にFRPCの末端構造を示す1-tert-Butyl-4-methoxybenzeneや、TBBA-P由来のメチル誘導体化物が多数観測された。

以上から今回測定した市販のFRPCの構造は、Fig.1(B)であることを強く示唆する結果が得られており、高分子量臭素化難燃剤の詳細な化学構造解析に、熱分解GC/MS測定及び誘導体化熱分解GC/MS測定が有効であった。特にTMAHによる誘導体化熱分解GC/MS測定は、試料とTMAHを共に熱分解炉に供するだけの簡単な測定手法に関わらず、構造に関する多くの知見が得られており、高分子量化合物の構造解析において簡便で有用な手法であった。

【参考文献】

- 1) 佐藤 浩昭ら, 第14回高分子分析討論会 講演要旨集 - 18 (2009).

【謝辞】

FRPCの熱分解GC/MS測定及び誘導体化熱分解GC/MS測定に際し、試料の御提供並びに御指導をいただきました独立行政法人産業技術総合研究所 佐藤 浩昭 様に深謝致します。

PY/GCxGC/HRTOFMS による樹脂成型品に含まれる添加剤成分の分析

関連製品: 質量分析計(MS)

お問い合わせ先: 日本電子株式会社 グローバル営業推進本部 TEL: 03-6262-3568

【はじめに】

合成ゴムやプラスチック製品に代表される高分子材料では、その用途に応じて様々な物理的・化学的特性が求められる。それらの化学的・物理的特性は、高分子材料に含まれる添加剤の種類やそれらの量比により種々変化することになる。よって、適正な特性を有する高分子材料の品質管理にはこれらの添加剤の含有量の管理が必要となる。このことは高分子材料そのものを製造している原材料メーカーにとっても重要なことであると同時に、それらの高分子原材料を元に各種成型品を製造しているメーカーにとっても、成型品の品質管理・保証という意味では重要と言える。

高分子材料の添加剤や基質高分子の分析を行う場合は、一般的に「熱分解(PY)-ガスクロマトグラフ(GC)-質量分析計(MS)」が用いられることが一般的である。しかしながら、PY法を用いた場合、多くの添加剤成分と、基質高分子の熱分解生成物を同時に分析することとなり、一般的なGCでは、それらすべての化合物をクロマト分離することは困難であることが多い。また、検出器であるMSについても「四重極型MS(QMS)」が用いられることが多く、GCから溶出される各ピークの同定にはもっぱらマススペクトルのライブラリサーチ機能が用いられることになるが、上述のようにクロマト分離が不十分な状態ではピークの同定が思うようにできないケースも発生することがある。さらに、低質量分解能MSであるQMSでは、マススペクトルの各ピークの m/z 値からそれぞれの元素組成を推定することが困難であるため、ピークの同定作業では、ある程度の制限を受けることになる。

本報告では、熱分解装置、包括的2次元ガスクロマトグラフ(GCxGC)、及び高分解能飛行時間型質量分析計(HRTOFMS)を用い、MSのイオン化法としては「電子イオン化(EI)法」及び「電界イオン化(FI)法」を使うことにより、高分子材料に含まれている添加剤をより詳細に、かつ確度の高い分析を行うことを目的とした。

【測定方法】

測定に用いた装置、ならびに測定条件を Table 1 に示した。テストサンプルはニトリルゴム(NBR)を基材とした市販の「X-リング」とした。Fig.1 に示したように「X-リング」の断面は「X」字型となっており、各末端部分及び中心部分を「a~b」とし、その各部分をそれぞれ4分割した「a1~a4」「b1~b4」...「e1~e4」の合計20個のサンプルについて測定を行い、それぞれの部分に含まれている添加剤について分析を行った。

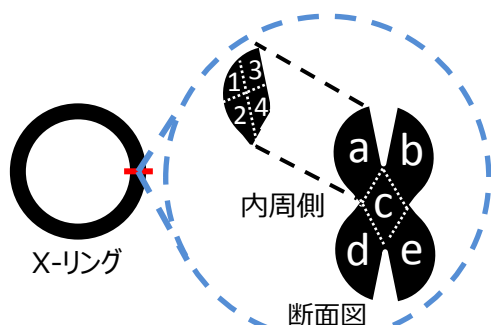


Fig. 1 X-リング

Table 1 測定条件

装置	AccuTOF GC シリーズ KT2006 (GCxGC module : ZOEX) PY-2020iD (フロンティア・ラボ)
PY条件	
熱分解炉温度	600 °C
PY-GC-ITF温度	350 °C
GCxGC条件	
注入口温度	350 °C
注入モード	Split 200 :1
1 st カラム	BPX-5 (30 m x 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm)
2 nd カラム	BPX-50 (2 m x 0.1 mm, 膜厚 0.1 μm)
オープン温度プログラム	50 °C(3分) => 5 °C/分 => 360 °C(3分)
キャリアーガス流量	1.33 mL/min (He, 定流量モード)
モジュレーション時間	10 秒
MS条件	
イオン化法	EI(+); 70 eV, 300 μA FI(+); -10 kV, カーボンエミッター
インターフェイス温度	300 °C
イオン源温度	EI; 280 °C FI; OFF
スペクトル記録間隔	50 Hz (0.02 秒/スペクトル)
m/z 範囲	30 ~ 600
ドリフト補正	m/z 207.0329 (C ₅ H ₁₅ O ₃ Si ₃)
サンプル重量	約0.5 mg

【結果】

サンプル a-2 を EI イオン化法にて測定し、得られた「全イオン電流クロマトグラムの2Dマップ(2D TICC)」を Fig.2 に示した。Table 1 に示したように、今回 GCxGC 測定はノーマルカラムセットに行っているため、2D Map 上の溶出順位は、横軸 左から右に向かって、低沸点化合物→高沸点化合物が溶出されることとなり、縦軸については下から上に向かって低極性→高極性化合物が溶出されることになる。

多くのピークが 2D Map 上に検出されており、GCxGC の分離能力の高さが解る。特に横軸方向の 15~30min の領域には多くの化合物が溶出しており、1次元の通常の GC では分離が困難であろうことが伺える。

今回数多く検出された 2D TICC 上のピークについて、そのスペクトルをライブラリサーチにより同定を試みたところ、Fig. 2 中に示した4種の添加剤が存在していることが見出された。それら4種類のマススペクトルを Fig. 3, 4 に示した。化学種の同定としては、単純なライブラリサーチと、ライブラリサーチの結果から推定された候補化合物を元にし、その元素組成の計算上の精密質量とマススペクトル中に観測された分子イオンの実測精密質量を比較することにより、そのライブラリサーチの結果が妥当であるかどうかを確認した。その結果、Table.2及び3に示したように、4種の添加剤いずれについても、ライブラリサーチの結果と分子イオンの精密質量数の間に矛盾した結果は見出されず、高い確度で添加剤種を同定することができた。

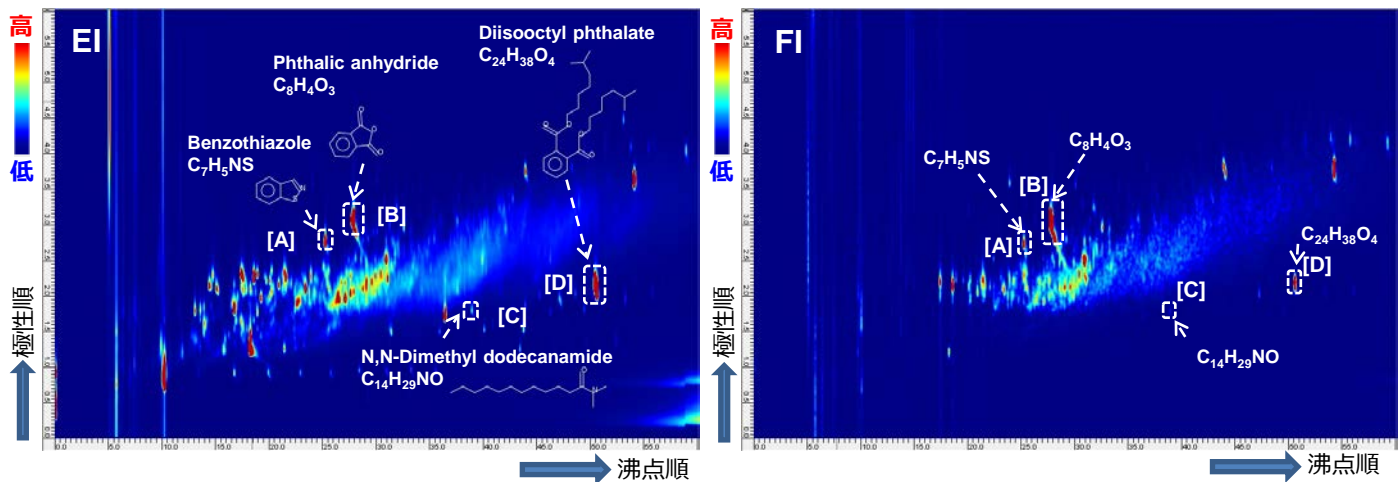


Fig.2 2D map (TICC)

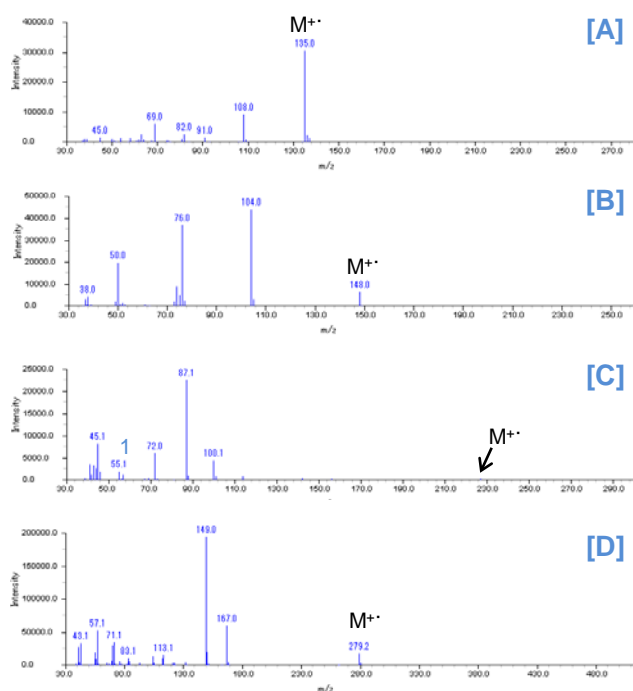


Fig.3 EIマススペクトル

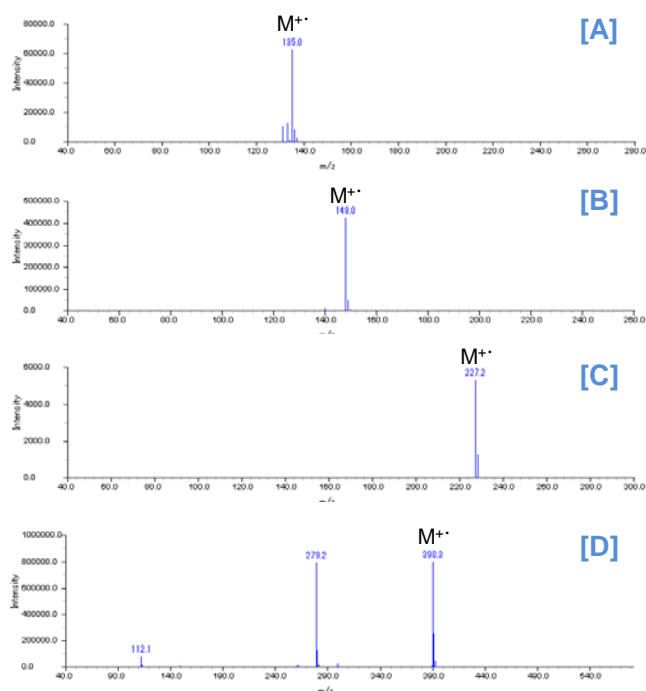


Fig.4 FIマススペクトル

Table 2 EIマススペクトルによる組成推定

	実測値	組成式	計算質量	誤差(mDa)
A	135.0140	C ₇ H ₅ NS	135.0143	-0.3
B	148.0146	C ₈ H ₄ O ₃	148.0160	-1.4
C	227.2247	C ₁₄ H ₂₉ NO	227.2249	-0.2
D	279.1582	C ₁₆ H ₂₃ O ₄	279.1596	-1.4

Table 3 FIマススペクトルによる組成推定

	実測値	組成式	計算質量	誤差(mDa)
A	135.0139	C ₇ H ₅ NS	135.0143	-0.4
B	148.0157	C ₈ H ₄ O ₃	148.0160	-0.3
C	227.2236	C ₁₄ H ₂₉ NO	227.2249	-1.3
D	390.2758	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.2770	-1.2

本誌の記載内容は予告なしに変更することがあります。
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下さい。

< U211HDW 5H -O>
Copyright(C)2015 JEOL Ltd. All Rights Reserved.

JMS-T100GC “AccuTOF GC” :FD 法による PEG の測定

【はじめに】

FD(Field Desorption 法は試料をエミッター上に塗布し、エミッターに電流を流すことで塗布した試料を加熱し、エミッター表面やウイスカー先端近傍の高電界におけるトンネル効果を利用したイオン化法である。

FD 法は、フラグメンテーションが起りにくく、分子イオンの情報のみを与えるソフトなイオン化法として、難揮発性化合物や高分子ポリマー等の測定に用いられてきた。

今回 FD 法にて PEG の等量混合物の測定を行ったので、その結果について報告する。

【測定条件】

測定試料: ポリエチレングリコール(200、300、400、600、1000、1540、2000 の等量混合物)

FD 条件: カソード: -10kV
 エミッタ電流: 0mA → 51.2mA/min → 40mA

質量範囲: m/z50-2,000

スペクトル記録速度: 0.5s

【結果】

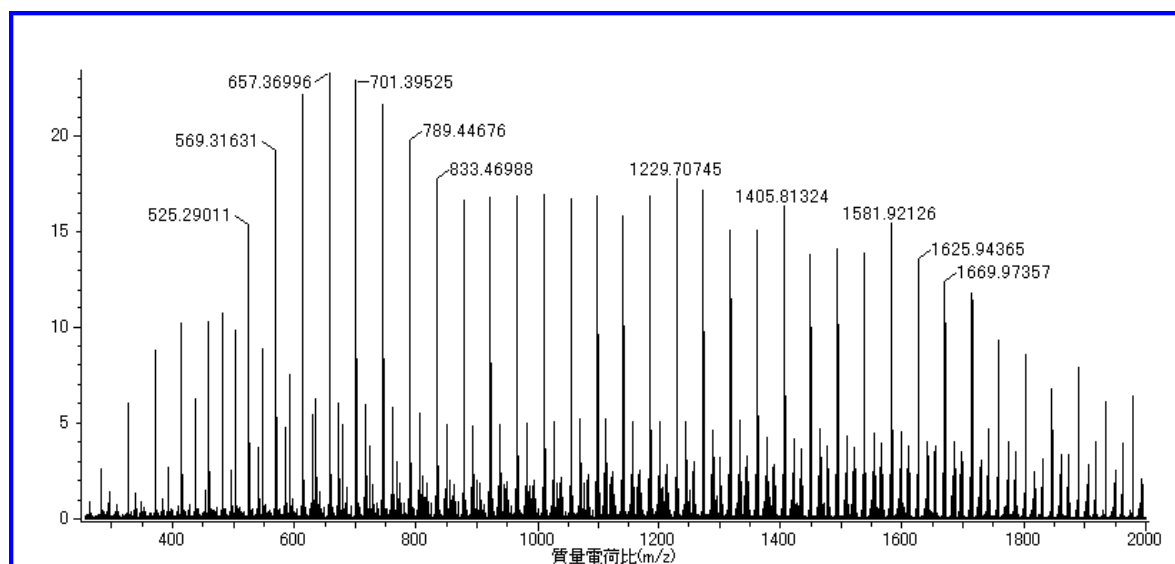


図 1 ポリエチレングリコール等量混合物の質量スペクトル

図 1 に示すように、得られた質量スペクトルではナトリウム付加したイオンが 44Da おき (-CH₂CH₂O-) に観測されている。これにより質量 2,000 までの質量校正が可能となり、FD 法における高質量範囲での測定が可能となる。

EI・CI 法に対する FD 法の有用性 — 液晶成分の分子イオン観測 —

FD(Field Desorption)法は試料をエミッター上に塗布し、エミッターに電流を流すことで塗布した試料を加熱し、エミッター表面やウィスカー先端近傍の高電界におけるトンネル効果を利用したイオン化法である。

FD 法は、フラグメンテーションが起こりにくく、分子イオンの情報のみを与えるソフトなイオン化法として、難揮発性化合物や高分子ポリマー等の測定に用いられてきた。

今回 EI、CI 法で分子イオンが観測されなかった液晶の測定を FD 法にて行ったので報告する。

【試料及び条件】

試料	液晶
MS 条件	
MS:	JMS-T100GC “AccuTOF GC”
イオン化法:	FD(カソード:-10kV、エミッタ:0mA → 6.4mA/min → 40mA)
測定質量範囲:	m/z 30-900
スペクトル記録速度:	1 秒

【結果及び考察】

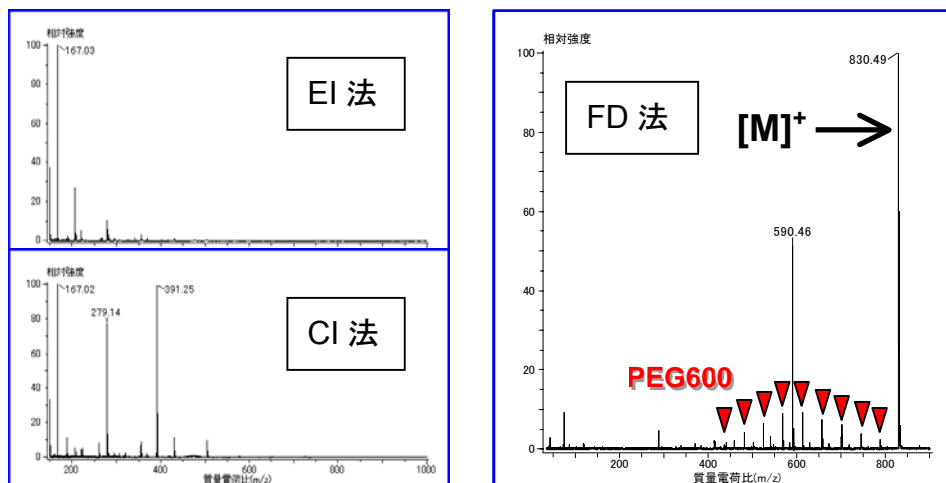


図 1. EI、CI、FD 法により得られた質量スペクトル

表 1. 精密質量測定結果

イオン	実測値	理論値	誤差 (mmu)	組成推定式	不飽和数
m/z 830	830.4864	830.4870	-0.6	$C_{52}H_{66}N_2O_7$	21

EI 法、CI 法で分子イオンが確認出来なかった液晶成分を、FD 法にて測定することで分子イオンを確認することが出来た。さらに PEG600 を質量校正用内部標準物質として使用することで、液晶成分の精密質量を得ることが出来た。

JMS-T100GC “AccuTOF GC”による有機 EL 材料分析 —FD 法と DEI 法の比較—

【はじめに】

FD(Field Desorption 法は試料をエミッター上に塗布し、エミッターに電流を流すことで塗布した試料を加熱し、エミッター表面やウイスカー先端近傍の高電界におけるトンネル効果を利用したイオン化法である。

FD 法は、フラグメンテーションが起りにくく、分子イオンの情報のみを与えるソフトなイオン化法として、難揮発性化合物や高分子ポリマー等の測定に用いられてきた。

今回、発光材料の1つであり多くの芳香環を含む有機 EL 材料に対して、直接導入法である FD 法及び DEI 法による比較を行ったので、その結果について報告する。

【測定条件】	測定試料:	市販の有機 EL 材料(Lumtec 社製)
	FD 条件:	カソード:-10kV エミッタ電流:0mA → 51.2mA/min → 40mA
	DEI 条件:	EI 条件:70eV、300uA DEP 条件:0A → 5.12A/min → 1.0A
	質量範囲:	m/z35-600
	スペクトル記録速度:	0.5s

【結果】

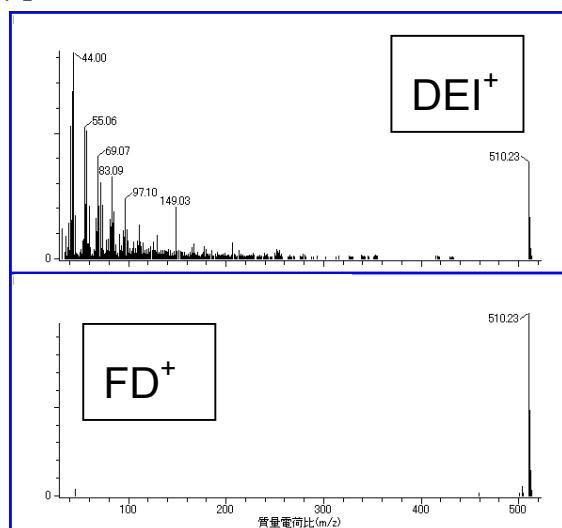


図 1 有機 EL の質量スペクトル

表 1. FD 法での精密質量測定結果

質量	強度	計算質量	質量差 mmu	推定組成式	不飽和数
510.23378	21754653	510.23475	-0.97	12C40 1H30	26.0

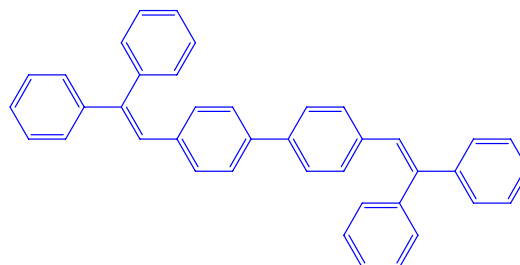


図 2 有機 EL の構造式

図 1 に示すように、DEI 法では分子イオンの他に多数のフラグメントイオンが観測されているが、FD 法では分子イオンのみが観測された。FD 法では質量スペクトルは非常にシンプルなものになるために、解析は容易になる。さらに FD 法であっても AccuTOF GC を用いれば、表 1 に示すように精密質量測定も可能である。

FD 法によるポリスチレン平均分子量の算出

【はじめに】

FD(Field Desorption)/FI(Field Ionization)法は、高電界中にある試料から固体表面への電子のトンネル効果により試料をイオン化する手法である。試料をエミッター上に塗布し、エミッターに電流を流し測定を行うのがFD法であり、気化した試料をエミッター上に導入してイオン化を行うのがFI法である。

FD/FI法は、フラグメンテーションが起りにくく、分子量を反映した情報を与えるソフトなイオン化法である。このため原油等に含まれる炭化水素類といったEI(Electron Ionization)法では分子イオンが観測されにくい試料に対するイオン化法として用いられてきた。

今回 JMS-T100GC “AccuTOF GC”にてポリスチレンのFD測定を行い、観測されたイオンの質量と強度から平均分子量を算出したので、その結果について報告する。

【測定条件】

測定試料: 市販のポリスチレン

FD条件: カソード: -10kV

エミッタ電流: 0mA → 51.2mA/min → 40mA

測定質量範囲: m/z 200-3500

スペクトル記録間隔: 0.5s

【結果】

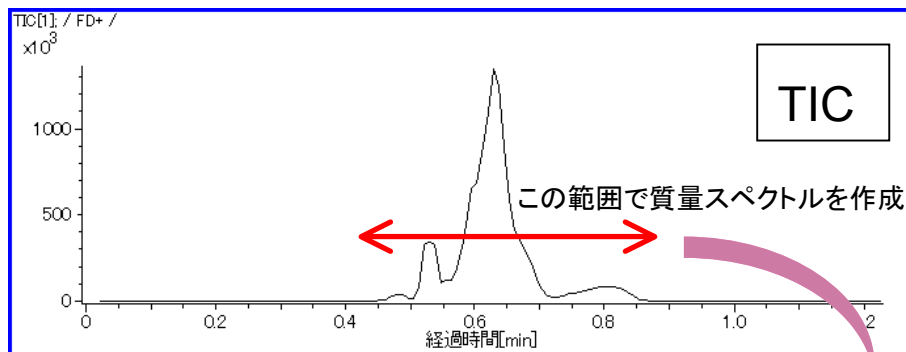


図 1 ポリスチレンの TIC

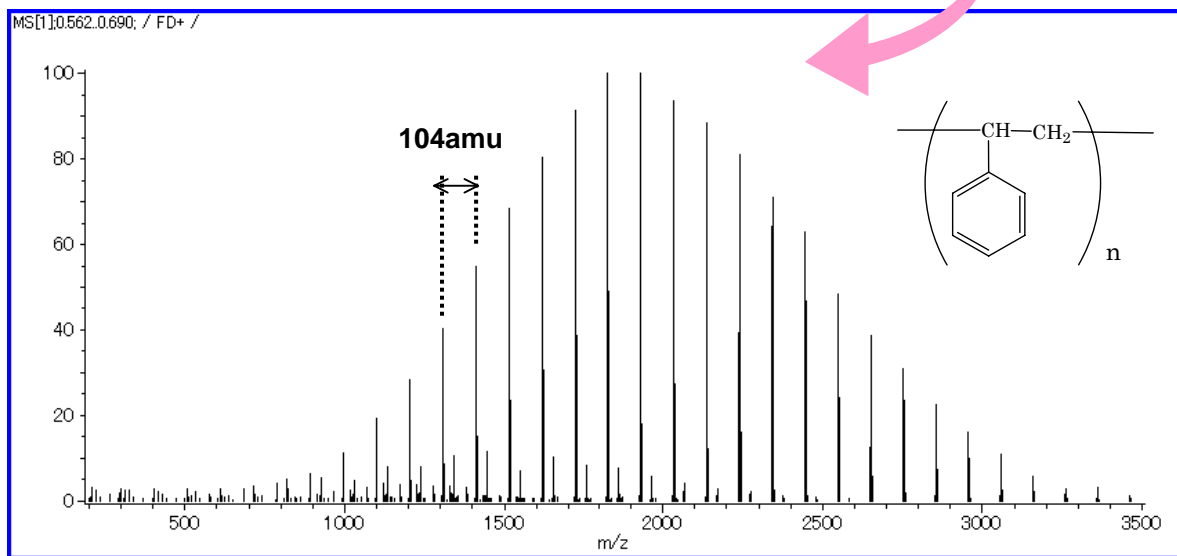


図 2 ポリスチレンの質量スペクトル

表 1 ポリスチレンの平均分子量算出結果

	Mn	Mw	Mz	PD	DPn	DPw	DPz
Total	1933.185	2087.140	2213.772	1.080	18.577	20.057	21.273

Mn: 平均分子量

Mw: 重量平均分子量

Mz: Z 平均分子量

PD: 多分散度

DPn: Mn/R

DPw: Mw/R

DPz: Mz/R

(R: 繰返し単位の質量)

図 2 に示すように、スチレン鎖(C₈H₈)に相当する 104 amu 間隔のイオン群を観測した。また得られた質量スペクトルでは m/z 2000 付近に平均分子量をもつ分布を示し、m/z 3000 を超える質量域でもイオンを観測することが出来た。このように AccuTOF GC における FD 測定では高質量範囲での測定が可能である。さらに得られた質量スペクトルを用いることにより、ポリスチレンのようなポリマー試料の平均分子量を容易に得ることが可能である。

JMS-T100GC “AccuTOF GC”による有機顔料分析

【はじめに】

DEP (Direct exposure probe) 法はプローブ先端のコイル型白金フィラメント(図 3 参照)に試料を塗付し、フィラメントに電流を流すことで塗布した試料を急速加熱し、試料を気化させてイオン源に導入する手法である。DEP 法は急速加熱により試料を気化するので試料損失は少なく、高沸点化合物・熱不安定化合物に適した直接導入法である。イオン化法に EI (Electron ionization) を用いる場合は DEI 法、CI (Chemical ionization) を用いる場合は DCI 法と呼ぶ。

今回、プラスチックや塗料インキなどに使われている有機顔料を、DEI 法により測定を行ったので報告する。

【測定条件】

測定試料: 市販の有機顔料(ピグメントイエロー83、ピグメントレッド 144)

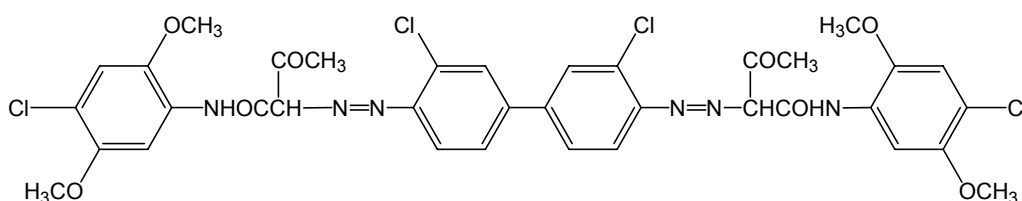


図 1. ピグメントイエロー83 (C₃₆H₃₂Cl₄N₆O₈)

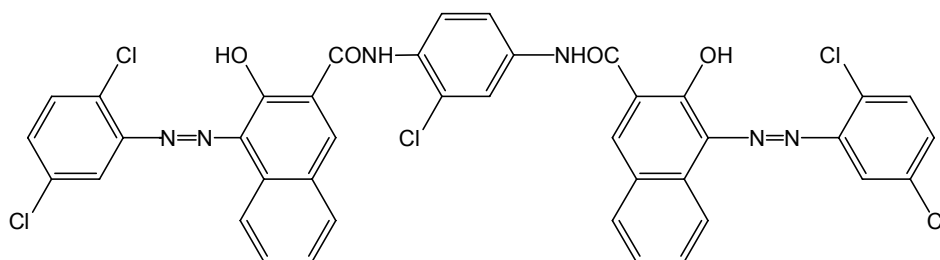


図 2. ピグメントレッド 144 (C₄₀H₂₃Cl₅N₆O₄)

DEI 条件: EI 条件: 70eV、300μA
 DEP 条件: 0A → 5.12A/min → 1.0A

質量範囲: m/z 30-900

スペクトル記録間隔: 0.3s

イオン源温度: 250°C



図 3. DEP 先端写真

【結果】

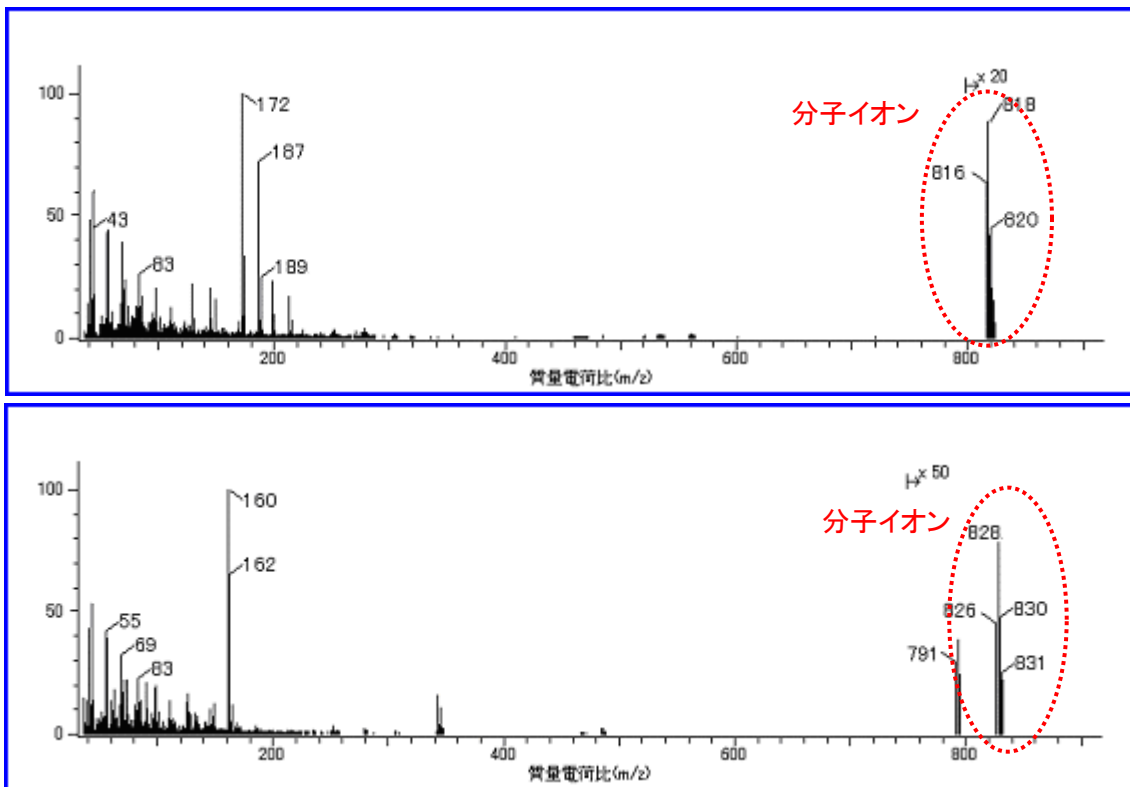


図 4. 質量スペクトル(上段:ピグメントイエロー83、下段:ピグメントレッド 144)

図 4 に示すように有機顔料試料の質量スペクトルが得られ、それぞれの分子イオンが検出された。また顔料試料と 1,3,5-Triazine, 2,4,6-tris(pentadecafluoroheptyl)-(C₂₄F₄₅N₃、以下トリアジンと略記)とをDEP先端の白金フィラメントに塗付し同時に測定することで、顔料試料の分子イオンの精密質量を得た。1 点ドリフト質量較正にはトリアジンのフラグメントイオンC₁₈F₃₂N₃(m/z 865.95812)を使用した。結果を表 1 に示す。

表 1. 精密質量測定結果

試料	実測値	理論値	誤差 (ppm)	推定組成式	不飽和数
ピグメントイエロー83	816.10205	816.10357	-1.86	C ₃₆ H ₃₂ Cl ₄ N ₆ O ₈	22
ピグメントレッド 144	826.02515	826.02234	3.40	C ₄₀ H ₂₃ Cl ₅ N ₆ O ₄	30

JMS-T100GC“AccuTOF GC”は本質的に質量較正における系統的誤差が少ない為に、質量精度が高い。そのため、“AccuTOF GC”では内部標準イオンが1つあれば精密質量測定が行える。DEI法であっても目的試料と内部標準試料を同時に測定することにより精密質量を簡単に得ることが出来るので、目的成分の構造解析、定性分析などを高い信頼性で行える。

【謝辞】

今回の測定に際し、試料のご提供をいただきました株式会社 UBE 科学分析センター有機機器分析研究室 吉屋晴夫様に感謝いたします。

AccuTOF GC による有機 EL 分子イオンの検出

有機エレクトロルミネッセンス(organic electroluminescence, 有機 EL, organic Light Emitting Diode, OLED)ここでは日本で一般的な有機ELとする)は有機物中に注入された電子と正孔の再結合によって生じた励起子(エキシトン)によって発光する現象である。主にディスプレイや照明としての活用を期待されている。現在、携帯電話のサブディスプレイとして有機 EL ディスプレイが搭載されているなど、小型のディスプレイはすでに実用化されており、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイなどに肩を並べる技術として実用化に向けた研究が進んでいる。一方、FD(Field desorption)法は、高電界中でエミッタ上のウィスカー先端で起こる電子引き抜き反応をイオン化に応用したもので非常にソフトなイオン化であることが知られている。このためフラグメントーションがイオン化過程で起こりにくくシンプルなスペクトルを与えるために混合物試料の場合においても解析が容易である。またイオン化で加熱を必要としないため熱不安定化合物の測定にも適している。今回、有機 EL 材料を FD 法でイオン化し AccuTOF GC で分析を行ったので報告する。

【測定条件】

質量分析計: JMS-T100GC

サンプル:

Bis-(2-methyl-8-quinolinolate)-4-(phenylphenolate)aluminium
(略称 BAlq) (Luminescence Technology Corp.)

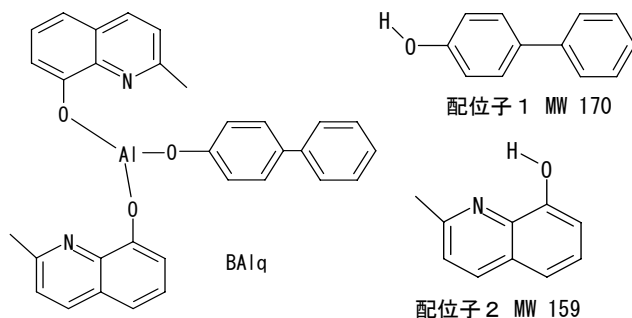


図1 有機 EL 材料(BAlq)と配位子

【結果】

図2のように分子イオンを示す m/z 512 をベースピークとするスペクトルが得られた。低質量側に観測される2本のピークは配位子由来のピークである。また、 m/z 501 のピークは配位子の組み合わせが異なる分子(配位子2が3つAlと結合)由来のピークである。このようにソフトな FD イオン化によって、有機 EL 材料である Al 錯体の構造に関する情報をえることができた。

【参考資料】

「有機エレクトロルミネッセンス」『フリー百科事典
ウィキペディア日本語版』

表1 分析条件

FDプローブ条件	
エミッタ	Carbotec社 10 μ m
昇電流レート	51.2 mA/min
最大電流値	50 mA
試料濃度	0.3 mg/ml
試料量	1 μ l
MS分析条件	
イオン化モード	FD (positive)
対向電極電圧	-10kV
測定時間	0-1.2 min
測定質量範囲	3-1500 m/z
スペクトル記録間隔	0.4秒

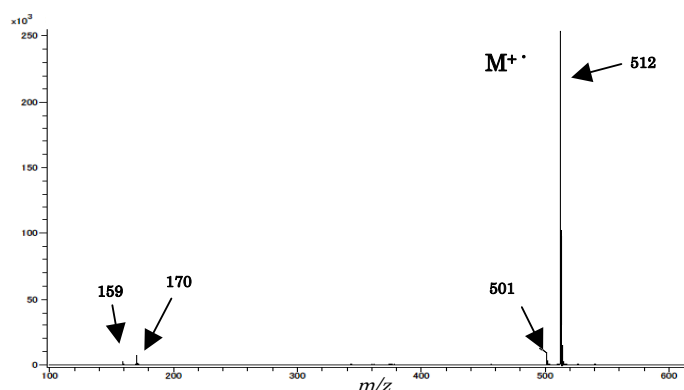


図2 FD スペクトル

“AccuTOF GC”によるFD/FI法を用いた材料分析例 その3

- 有機ホウ素化合物の分析 -

【はじめに】

FD(Field Desorption 法は試料をエミッター上に塗布し、エミッターに電流を流すことで塗布した試料を加熱し、エミッター表面やウイスカー先端近傍の高電界におけるトンネル効果を利用したイオン化法である。

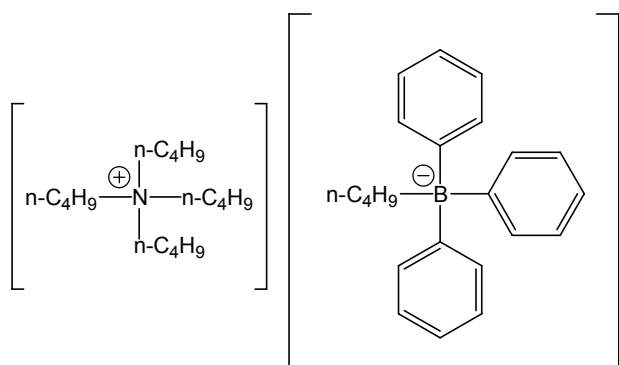
FD 法は、フラグメンテーションが起りにくく、分子イオンの情報のみを与えるソフトなイオン化法として、難揮発性化合物や高分子ポリマー等の測定に用いられてきた。

今回、4級ホウ素アニオンのアンモニウム塩をFD法にて測定可能か検証した。

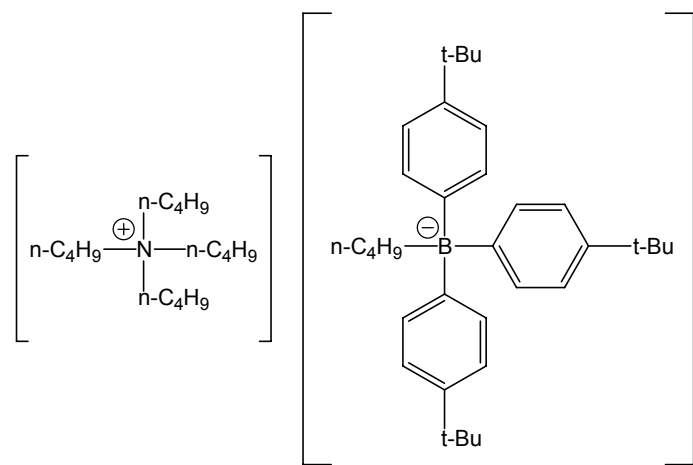
【測定条件】

- 測定試料: 4級ホウ素アニオンのアンモニウム塩(昭和電工株式会社製)

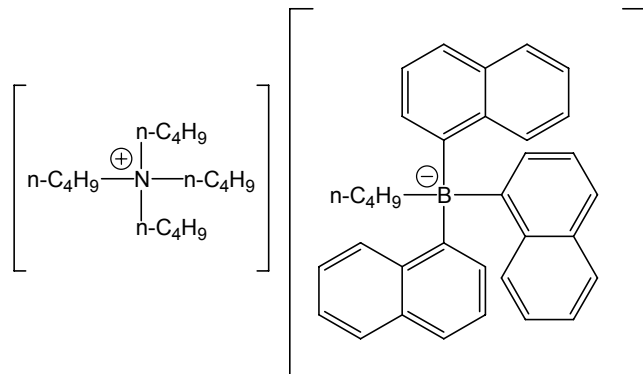
- ① P3B
- ② BP3B
- ③ N3B



(1) P3B ($[C_{16}H_{36}N]^+[C_{22}H_{24}B]^-$)



(2) BP3B ($[C_{16}H_{36}N]^+[C_{34}H_{48}B]^-$)



(3) N3B ($[C_{16}H_{36}N]^+[C_{34}H_{30}B]^-$)

- MS 条件

装置: JMS-T100GC “AccuTOF GC”

測定質量範囲: m/z 30~900

スペクトル記録間隔: 0.3 秒

イオン化モード: FD+

カソード電圧: -10kV

昇電流プログラム:

0mA→51.2mA/min→40mA

【結果】

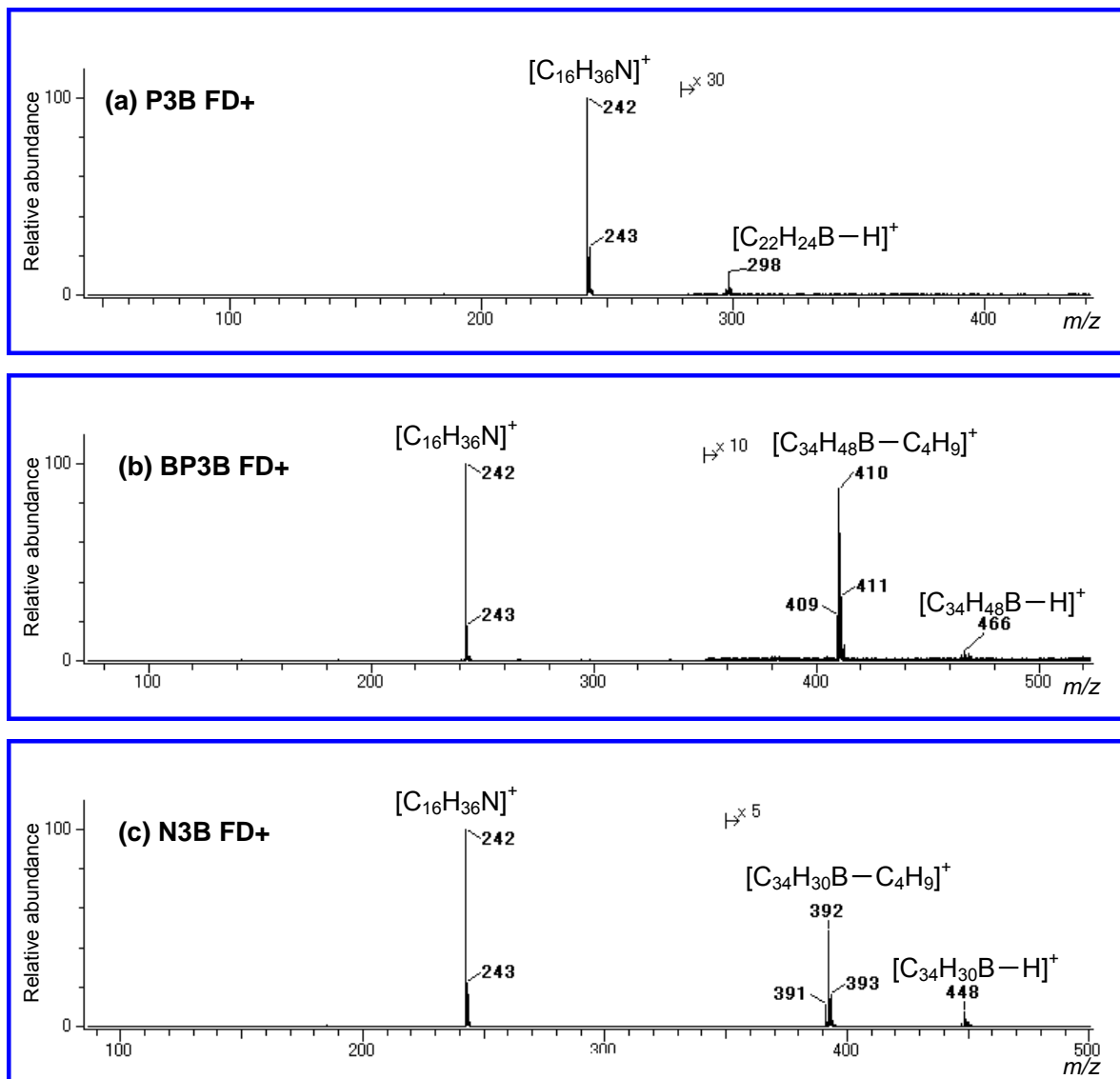


図 1. 有機ホウ素化合物の FD+質量スペクトル

3種の4級ホウ素アニオンのアンモニウム塩を測定したところ、分子イオンは確認することが出来なかった。しかし、全ての試料で4級アンモニウム塩カチオンである m/z 242 ($[C_{16}H_{36}N]^+$)をベースピークとして観測することが出来た。さらに全ての試料で4級ホウ素アニオンからプロトン脱離によって生成したイオンが微弱ながら観測された。BP3B、N3Bの2試料においては、4級ホウ素アニオンから C_4H_9 が脱離して生成したと考えられる m/z 410、 m/z 392が各々観測された。

分子内に既存イオンを含んだ化学種である塩の分析においては、FD法では塩のカチオンを感度良く検出することが出来、また塩のアニオンもそれからのプロトン脱離等により分析出来る。

【謝辞】

本試料の測定に際し、試料のご提供をいただきました昭和電工株式会社 特殊化学品部 ファインケミカルズ G 様に感謝いたします。

“AccuTOF GC”によるFD/FI法を用いた材料分析例 その4

- 近赤外吸収色素の分析 -

【はじめに】

FD(Field Desorption 法は試料をエミッター上に塗布し、エミッターに電流を流すことで塗布した試料を加熱し、エミッター表面やウィスカー先端近傍の高電界におけるトンネル効果を利用したイオン化法である。

FD 法は、フラグメンテーションが起りにくく、分子イオンの情報のみを与えるソフトなイオン化法として、難揮発性化合物や高分子ポリマー等の測定に用いられてきた。

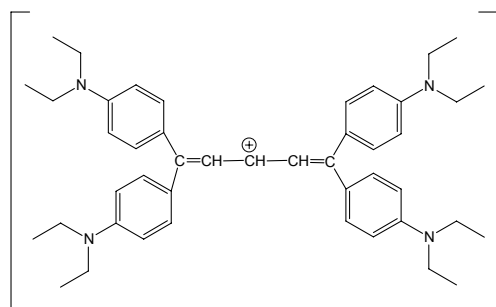
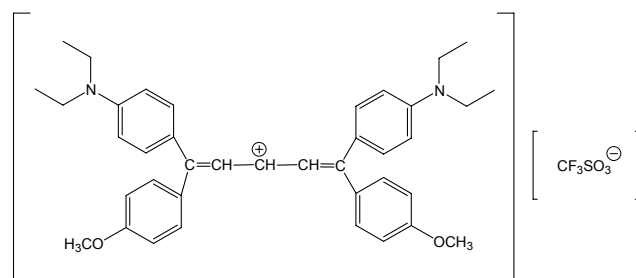
今回近赤外吸収色素をFD法にて測定可能か検証した。

【測定条件】

- 測定試料: 近赤外吸収色素(昭和電工株式会社製)

① IRT

② IR13F

(1) IRT ($[C_{45}H_{59}N_4]^+[C_7H_7SO_3]^-$)(2) IR13F ($[C_{39}H_{45}O_2N_2]^+[CF_3SO_3]^-$)

● MS 条件

装置:	JMS-T100GC “AccuTOF GC”
測定質量範囲:	m/z 30~900
スペクトル記録間隔:	0.3 秒
イオン化モード: FD ⁺ :	カソード電圧: -10kV
	昇電流プログラム: 0mA→51.2mA/min→40mA

【結果】

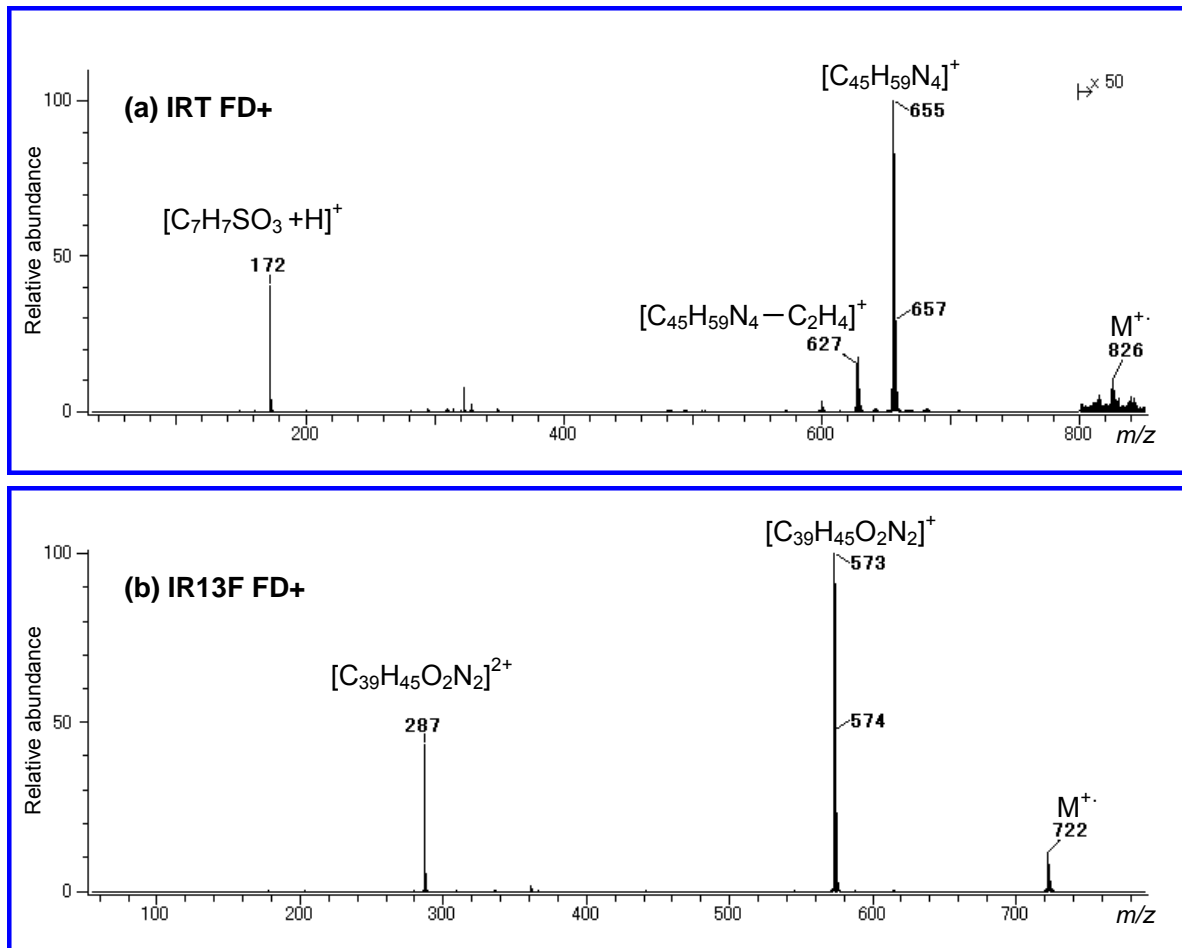


図 1. 近赤外吸収色素のFD⁺質量スペクトル

2種の近赤外吸収色素をFD法にて測定したところ、両試料において分子イオンが観測出来た。

試料IRTでは上図(a)に示したように、塩のカチオンであるm/z 655がベースピークとして観測されており、その他にはカチオンからC₂H₄脱離で生じるm/z 627と塩のアニオンにHが付加したm/z 172が観測された。

試料IR13Fでは塩のカチオンであるm/z 573がベースピークとして観測されており、また比較的強い強度で分子イオンm/z 722が観測された。さらに本試料の特徴的なイオンとして塩のカチオンの2価イオンであるm/z 287が観測された。

分子内に既存イオンを含んだ化学種である塩の分析においては、FD法では塩のカチオンを感度良く検出することが出来ることが分かった。

【謝辞】

本試料の測定に際し、試料のご提供をいただきました昭和電気株式会社 特殊化学品部 ファインケミカルズG様に感謝いたします。

FD 法によるポリフェニレンエーテル測定

【はじめに】

ポリフェニレンエーテル (Polyphenyleneether, PPE) は、1965 年に米国ゼネラルエレクトリック社で開発された熱可塑性樹脂である。1967 年には成形性を改良した変性 PPE の販売を始め、汎用エンジニアリングプラスチックとして用途拡大を果たした。

今回 JMS-T100GC “AccuTOF GC”にてポリフェニレンエーテルの FD 測定を行ったので、その結果について報告する。

【測定条件】

測定試料: ポリフェニレンエーテル
 FD 条件: カソード: -10 kV、エミッタ電流: 0 mA → 25.6 mA/min → 40 mA
 測定質量範囲: m/z 35–3200
 スペクトル記録間隔: 1.0 s

【結果】

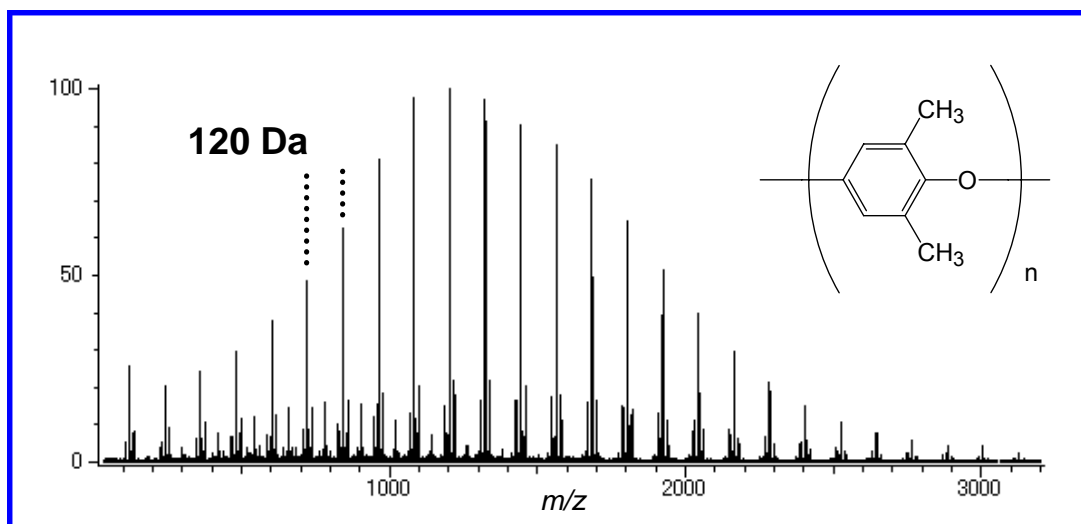


図. ポリフェニレンエーテルの FD 質量スペクトル

上図に示すように、 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ に相当する 120 Da 間隔でイオンを観測した。また得られた質量スペクトルでは m/z 1300 付近に平均分子量をもつ分布を示し、 m/z 3000 を超える質量域でもイオンを観測することが出来た。このように AccuTOF GC における FD 測定では高質量範囲での測定が可能である。さらに得られた質量スペクトルを用いることにより、ポリスチレンのようなポリマー試料の平均分子量を容易に得ることが可能である。

JMS-T100GC “AccuTOF GC”を用いた FD 法によるブロック共重合体解析

【はじめに】

JMS-T100GC “AccuTOF GC”にて、市販の PO (polyoxypropylene) –EO (polyoxyethylene) からなるブロック共重合体を FD 法に測定し、得られた質量スペクトルを用いたタイプ分析を実施した。

【試料及び条件】

試料

Poly (ethylene glycol) –*block*– poly (propylene glycol) –*block*–
 poly(ethylene glycol) $M_n = 1100$ (ALDRICH)、50 mg/mL(THF)

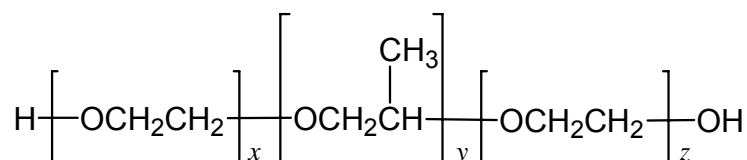


Fig.1 Structural formula of sample

MS 条件

MS: JMS-T100GC “AccuTOF GC”
 FD(+)条件: カソード電圧: -10 kV
 エミッタ電流: 0 mA → 51.2 mA/min → 40 mA
 測定質量範囲: m/z 35 – 1600
 スペクトル記録間隔: 1.0 sec

【結果及び考察】

Fig.2 に得られた FD 質量スペクトルを示す。

m/z 1005.7 がベースイオンとして観測されており、58 u 間隔 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ に相当) で m/z 947.7 や、 m/z 889.7 などが強い強度で観測されている。これらのイオンは Fig.1 に示した構造における $x=0$ 、 $y=15$ 、16、17、 $z=0$ に相当するイオンである。

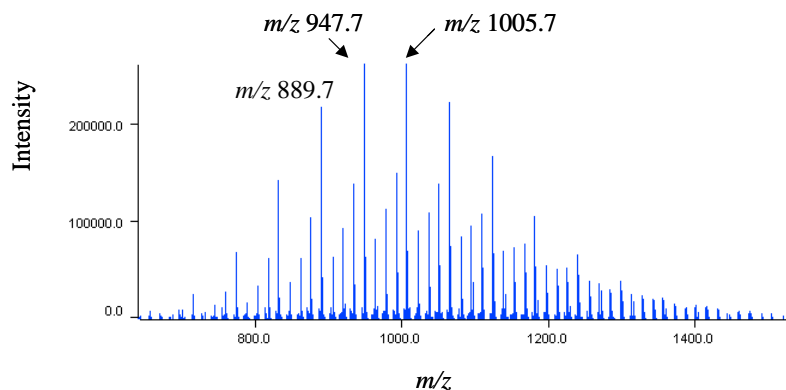


Fig.2 FD mass spectrum

今回用いた共重合体はEO-PO-EOの3元ブロック共重合体であるが、EO (polyoxyethylene) 部位が2つ存在しているので、共重合体の解析に用いた繰り返し単位の種類はPOとEOの2種類とした。タイプ分析条件は以下の通りに設定した。

《タイプ分析条件》

- ・ ソフトウェア: Polymerix (Sierra)
- ・ 繰り返し単位A: C_3H_6O
- ・ 繰り返し単位B: C_2H_4O
- ・ α 末端: H
- ・ ω 末端: OH
- ・ 付加: H
- ・ Match Tolerance: ± 0.05 u

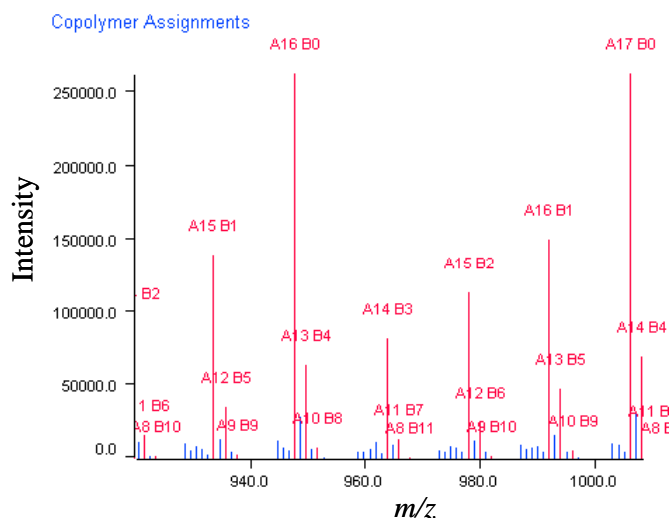


Fig.3 Type analysis assignments (m/z 920-1020)

Fig.3 は上記条件でタイプ分析を実施し、アサインされたイオン群の一部分を示している。図中のAが C_3H_6O を、Bが C_2H_4O を示しており、アルファベット後ろの数字が繰り返し単位の数を

示している。Fig.3ではAの数12~17、Bの数0~10に対応するイオン群がアサインされているのが分かる。

繰り返し単位 A (PO) 及び B (EO) の分布を表したものを Fig.4 に、また今回のタイプ分析から得られた平均分子量等の情報を Table 1 に示す。

		Copolymer Distribution											
		Repeat B											
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Repeat A	6												
	7												
	8												
	9						1.08	1.66	1.27	1.33	1.61		
	10			1.63	2.17	4.19	4.24	3.04	2.26	2.58	1.72		
	11	2.65	3.42	5.09	6.17	8.20	7.60	5.81	4.63	4.34	2.42		
	12	9.58	10.37	12.54	14.00	15.99	13.09	9.23	5.62	4.32	3.27	2.19	1.40
	13	25.98	23.80	23.46	24.20	23.93	17.79	12.39	7.36	6.81	3.56	2.24	1.22
	14	54.36	39.41	35.20	31.16	26.41	20.61	13.98	9.37	7.03	4.81	2.82	1.11
	15	83.18	52.75	43.08	34.49	28.19	19.84	14.31	9.97	6.35	2.97	2.14	1.09
	16	99.99	56.93	41.44	32.28	25.35	18.00	12.60	8.69	6.50	3.50		
	17	100.00	52.72	36.53	26.54	20.38	14.20	10.73	6.67	3.61			
	18	84.89	41.17	27.92	20.53	16.96	9.92	7.72	4.55	3.09	1.37		
	19	63.64	29.20	19.25	14.66	10.89	7.26	4.05	3.16	1.73			
	20	40.33	19.86	13.74	9.46	6.85	4.96	1.56	1.69				
	21	25.17	11.41	8.93	5.77	4.50	3.04	2.11					
	22	14.63	7.35	3.67	3.55	2.94							
23	7.94	4.08	1.86										
24	4.44	2.56											
25	1.69												
26													

Fig.4 Copolymer distribution

Table 1 Type analysis result

	M_n	M_w	M_z	PD
$(H[C_3H_6O]_n[C_2H_4O]_mOH) + H^+$	1053.2	1077.1	1100.9	1.03

FD質量スペクトルを用いたタイプ分析を行うことで、共重合体の含有成分比、成分分布、さらに数平均分子量(表中 M_n)、重量平均分子量(表中 M_w)、Z平均分子量(表中 M_z)、多分散度(表中PD; Polydispersity)などの情報を容易に得ることが可能であった。

JMS-T100GC “AccuTOF GC”を用いた FD 法によるイオン液体解析例

【はじめに】

イオン液体とは、アニオン及びカチオンから構成される『塩』であり、特に室温付近でも液体状態で存在する化合物のことをいう。イオン液体は、一般に不揮発性、不燃性、高極性、高導電性、高耐熱性などの特徴を併せ持ち、新しい機能性材料としての用途が期待されている化合物である。

今回JMS-T100GC“AccuTOF GC”にて、市販のイオン液体をFD法にて測定し、得られた質量スペクトルを用いて、その解析を試みたので報告する。

【試料及び条件】

試料

カチオン成分:ピリジン系

アニオン成分:フッ素系(トリフラート) から成るイオン液体

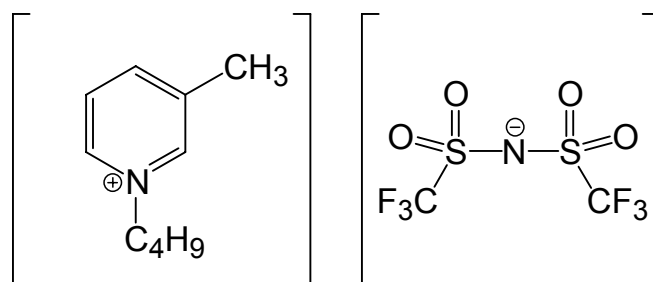


Fig.1 Structural formula of sample

MS 条件

MS:	JMS-T100GC “AccuTOF GC”
イオン化法:	FD(+)
	カソード電圧: -10 kV
	エミッタ電流: 0 mA → 51.2 mA/min → 35 mA
測定質量範囲:	m/z 35–800
スペクトル記録間隔:	1.0 sec

【結果及び考察】

FD法は通常ポジティブモードでの測定となるため、一般に塩を測定した場合、カチオン成分(以下C)は優勢に観測される。一方でアニオン成分(以下A)のみを検出することは難しい^{1), 2)}。またイオン性化合物では分子イオン(以下CA)の検出は難しく、通常CAにCが付加したCA+Cなどのカチオン付加分子($C_{n+1}A_n$)が観測されることが報告されている²⁾。Fig.2 に得られたFD質量スペクトルを示す。

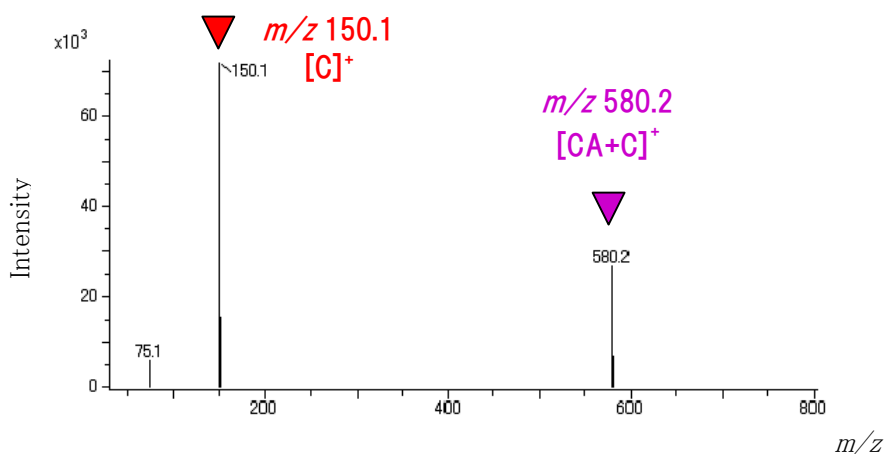


Fig.2 FD mass spectrum.

m/z 150.1 がベースイオンとして観測されており、次いで m/z 580.2 のイオンが観測されている。前者のイオンはカチオン(C)に相当すると考えられ、後者のイオンはカチオン付加分子(CA+C)に相当すると考えられる。これらイオンの精密質量測定を行った結果を Table 1 に示す。

Table 1 Accurate mass and calculated compositions of those ions.

Ionic species	Measured accurate mass	Calculated exact mass	Error (10^{-3} u)	Estimated formulae
C	150.1289	150.1283	0.6	$C_{10}H_{16}N$
CA+C	580.1766	580.1738	2.8	$C_{22}H_{32}F_6N_3O_4S_2$

C の組成と、CA+C の組成が推定されたので、A の組成は以下の式から求めることができる。

$$(CA+C) - 2 \times C = A$$

すなわち

$$A \text{ の組成式} = (C_{22}H_{32}F_6N_3O_4S_2) - 2 \times (C_{10}H_{16}N) = C_2F_6NO_4S_2$$

となり、以上から A についても組成を推定することができた。

FD 法にてイオン性化合物を測定した場合、アニオン成分だけを観測することは難しいが、カチオン成分に加えてカチオン付加分子という特徴あるイオンを観測することができる。それらイオンの組成式から、アニオン成分を推定することが可能であり、イオン性化合物の解析に FD 法が有効であることが示唆された。

【参考文献】

- 1) J. H. Gross, "Mass Spectrometry", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany (2004).
- 2) J. H. Gross, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **18**, 2254 (2007).
- 3) MS Tips / Application Note for DART No.D031 (<http://www.jeol.co.jp>)

JMS-T100GC “AccuTOF GC”を用いた FD 法による有機ゲルマニウム化合物測定例

【はじめに】

有機ゲルマニウム化合物とは、C(炭素) - Ge(ゲルマニウム)の化学結合を含む有機金属化合物である。ゲルマニウムはケイ素、スズ、鉛と同じ14族の典型金属元素であり、有機ゲルマニウム化合物は、有機ケイ素化合物や有機スズ化合物と、性質が類似する点もある。ゲルマニウム金属単体では、半導体材料、赤外線感知器などに使用されており、またマイクロエレクトロニクス工業分野では、テトラメチルゲルマニウムなどが有毒な有機スズ化合物の代替品として使用されている。

今回 JMS-T100GC “AccuTOF GC”にて、有機ゲルマニウム化合物の測定を行い、得られた質量スペクトルを用いて、その解析を試みたので報告する。

【試料及び条件】

試料

有機ゲルマニウム化合物 3 種

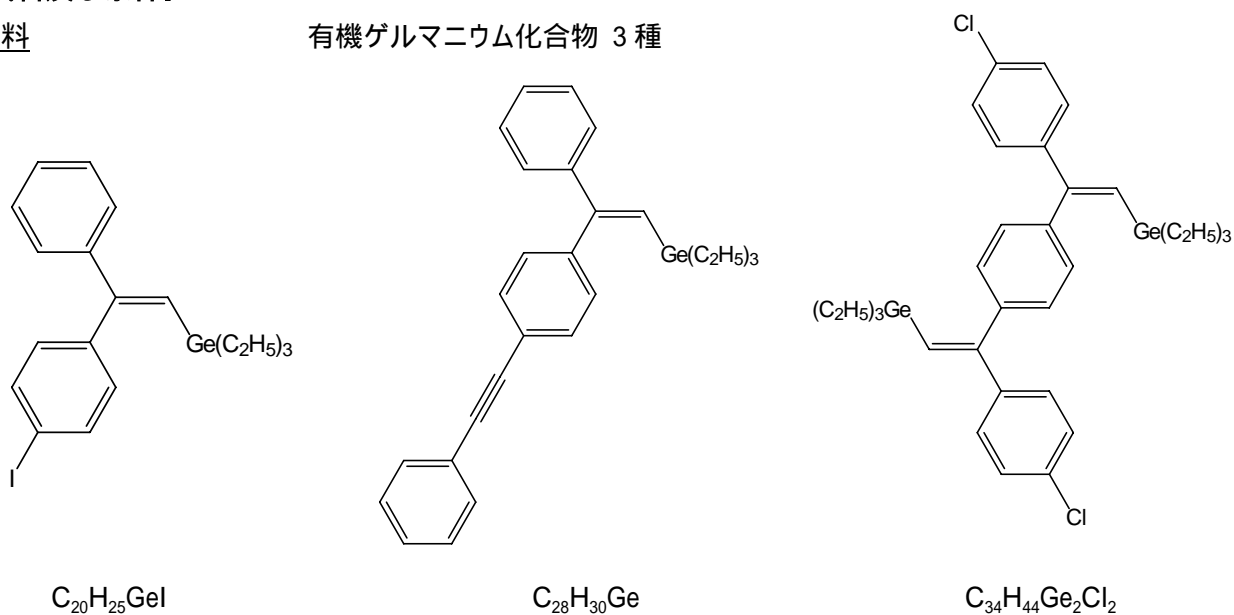


Fig.1 Structural formula of samples

MS 条件

MS:	JMS-T100GC “AccuTOF GC”
イオン化法:	FD(+)
	カソード電圧: -10 kV
	エミッタ電流: 0 mA 51.2 mA/min 35 mA
測定質量範囲:	m/z 35 - 800
スペクトル記録間隔:	1.0 sec

【結果及び考察】

Fig.1 に得られた FD 質量スペクトルと、分子イオンの同位体パターン比較、及び精密質量の値を示す。

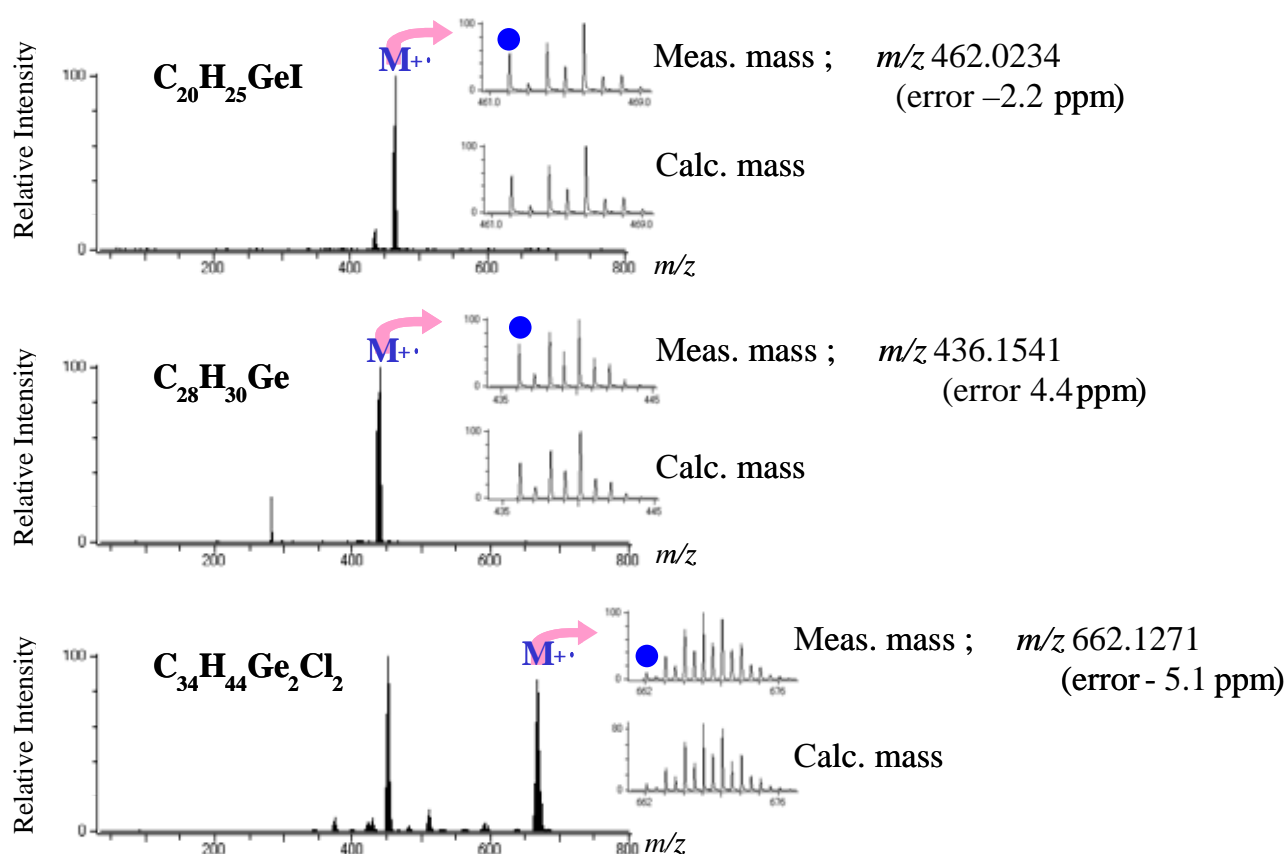


Fig.1 FD mass spectra, comparison of molecular ion isotope patterns and accurate mass measurement results for germanium compounds.

FD 法により有機ゲルマニウム化合物の分子イオン群を感度良く検出する事が出来た。同位体パターンは含金属元素化合物特有のパターンを示しており、理論パターンと比較したところ非常に似通ったパターンが得られていた。さらに JMS-T100GC “AccuTOF GC” の高質量精度により、全ての成分のモノイソトピックイオンで 5 ppm 前後の精度をもってイオンを観測することが出来た。

FD 法にて有機ゲルマニウム化合物を測定した場合、得られたイオンの同位体パターンと、精密質量測定結果から、迅速な同定が可能であり、このような含金属元素化合物の解析に FD 法が有効であることが示唆された。(U)

【参考文献】

T. Kataishi, H. Oku, M. Ubukata, Y. Takahashi, T. Nakano et al, Appl. Organometal. Chem., to be submitted.

【謝辞】

本試料の測定に際し、試料のご提供を頂きました東海大学大学院総合理工学研究科教授 中野多一博士に感謝致します。

JMS-T100GCV Application Data

直接導入法 (DIP 法、FD 法) による高分子材料添加剤測定例

【はじめに】

今回 **JMS-T100GCV** を用いて、添加剤試料を Direct Insertion Probe (DIP) 及び Field Desorption Probe (FDP) による直接導入法で測定を試みたところ、良好な結果が得られたので報告する。

【試料及び条件】

試料は、フェノール系酸化防止剤として広く使用されている AO-80、Irganox1098、Irganox1010 を用いた。各試料はメタノールに溶かして調整し (1mg/mL) た。測定試料の構造式を Fig.1 に示す。また測定条件を Table1 に、今回使用した直接導入プローブ先端の写真を Fig.2 に示す。

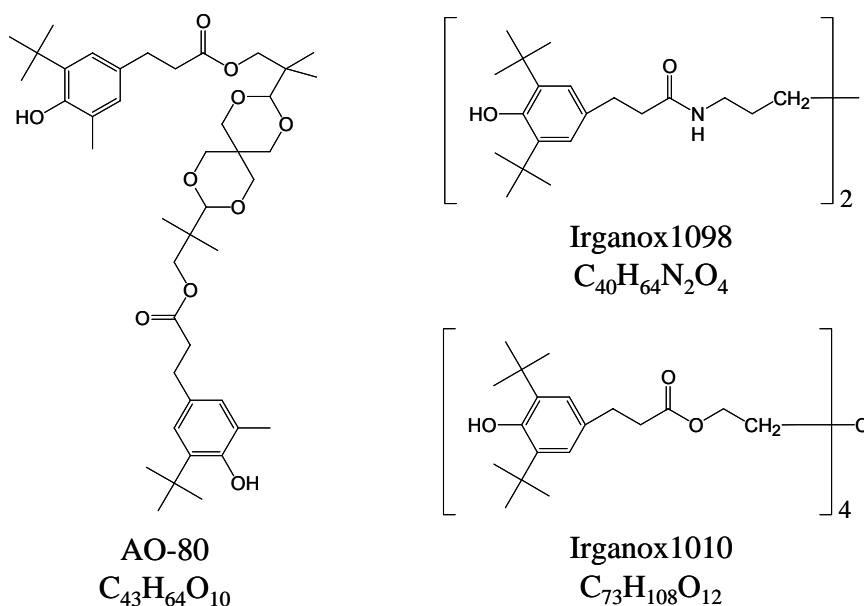


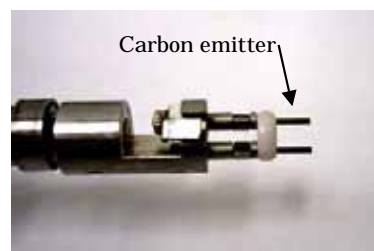
Fig.1 Structural formula of sample compounds.

Table 1 Measurement conditions.

Instrument	JMS-T100GCV (JEOL Ltd.)
Direct probe	DIP
Ionization mode	EI+ (70eV, 300μA)
Probe condition	50 64 /min 400
Ion source temp.	280
m/z range	m/z 50-1500
Spectrum recording time	1.0sec
Direct probe	FDP
Ionization mode	FD+ (Cathode voltage -10kV)
Probe condition	0mA 51.2mA/min 40mA
Ion source temp.	Heater OFF
m/z range	m/z 50-1500
Spectrum recording time	0.5sec



(a) DIP (Direct Insertion Probe)



(b) FDP (Field Desorption Probe)

Fig.2 Picture of direct probes.

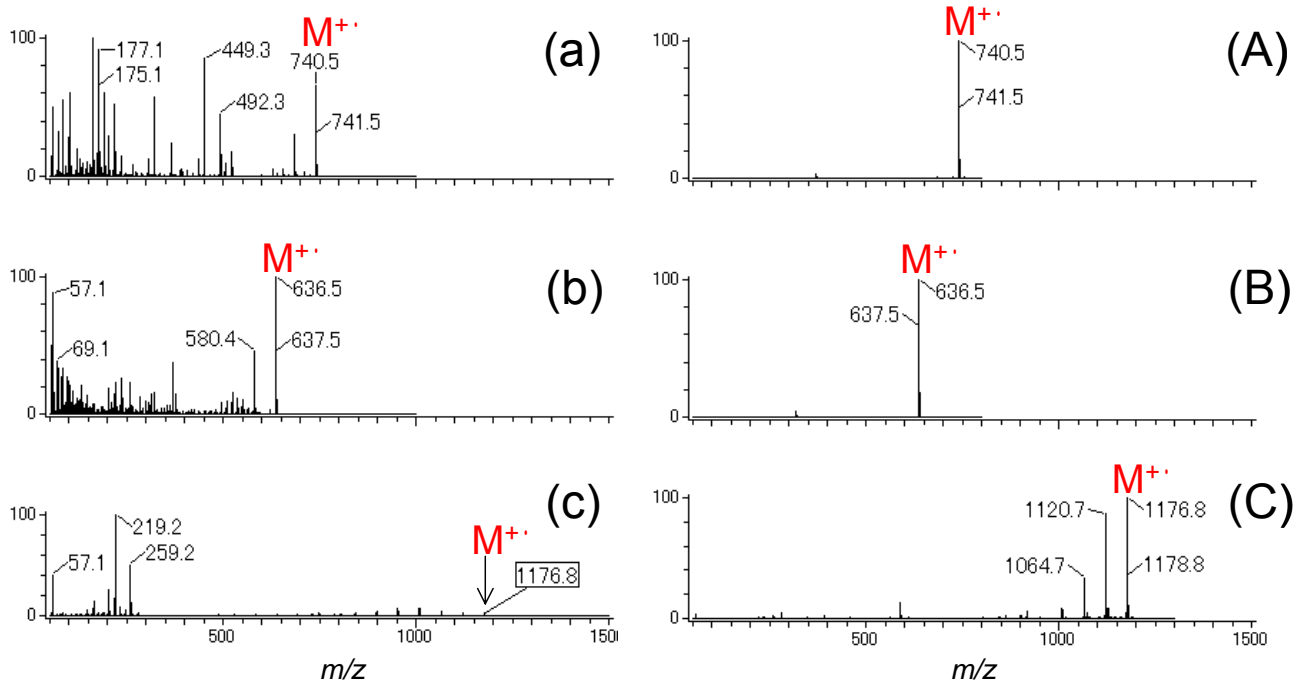


Fig.3 Mass spectra of addition-agent by DIP and FDP.
 EI mass spectra: (a) AO-80, (b) Irganox1098, (c) Irganox1010
 FD mass spectra: (A) AO-80, (B) Irganox1098, (C) Irganox1010

Table 1 に示す条件で測定を行うことで、DIP 測定は 5 分程度、FD 測定は 1 分程度と、短時間で測定を終えることが出来た。

Fig.3 に得られた質量スペクトルを示す。全ての質量スペクトルで分子イオンが観測されたが、Irganox1010 の DIP 測定においては、検出された分子イオン強度は、他のフラグメントイオンの強度に比べ著しく弱かった。一方、FD 質量スペクトルにおいては、全ての測定試料において分子イオンピークをベースピークとして検出出来た。

今回、JMS-T100GCV を用いた直接導入法の分析例を示したが、簡便且つ迅速に添加剤を測定することが出来た。JMS-T100GCV は GC-MS としての分析は勿論のこと、プローブ MS としても充分活用可能であり、直接導入法による定性分析の有力なツールと成り得ることが示された。

JMS-T100GCV Application Data

直接導入法 (DEP 法、FD 法) によるフラレン測定例

【はじめに】

今回 **JMS-T100GCV** を用いて、市販のフラレン (C₆₀/C₇₀ 混合物) を、Direct Exposure Probe (DEP) 及び Field Desorption Probe (FDP) による直接導入法で測定を試みたところ、良好な結果が得られたので報告する。

【試料及び条件】

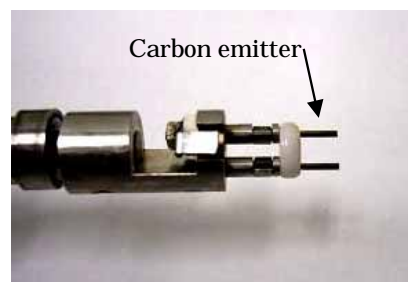
試料は、市販のフラレン (C₆₀ 及び C₇₀ の混合物) を用いた。試料はメタノールに溶かして調整した (1mg/mL)。また測定条件を Table1 に、今回使用した直接導入プローブ先端の写真を図.1 に示す。

Table 1 Measurement conditions.

Instrument	JMS-T100GCV (JEOL Ltd.)
Direct probe	DEP
Ionization mode	EI+ (70eV, 300µA)
Probe condition	0A 0.64 A/min 1.0A
Ion source temp.	280
m/z range	m/z 50-1000
Spectrum recording time	1.0sec
Direct probe	FDP
Ionization mode	FD+ (Cathode voltage -10kV)
Probe condition	0mA 51.2mA/min 40mA
Ion source temp.	Heater OFF
m/z range	m/z 50-1000
Spectrum recording time	0.5sec



(a) DEP (Direct Exposure Probe)



(b) FDP (Field Desorption Probe)

Fig.1 Picture of the direct probes.

【結果及び考察】

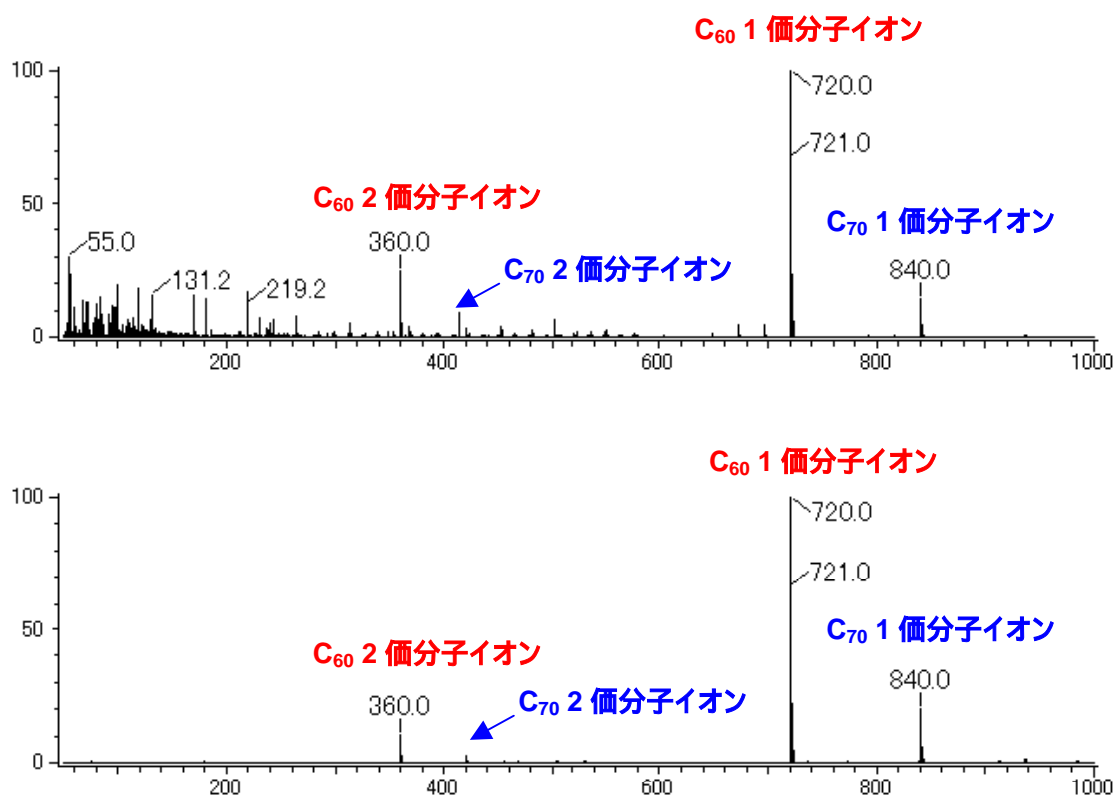


Fig.2 Mass spectra of fullerene by DEP and FDP.

Upper: EI mass spectrum

Lower: FD mass spectrum

Table 1 に示す条件で測定を行うことで、DEP 測定は 1.5 分程度、FD 測定は 1 分程度と、短時間で測定を終えることが出来た。

Fig.2 に得られた質量スペクトルを示す。EI、FD 質量スペクトルで、C₆₀ 及び C₇₀ の分子イオン(1 価、2 価)が観測された。EI 法では分子イオン以外に、低質量側でフラグメントイオンが観測されたが、よりソフトなイオン化法である FD 法では、分子イオン以外のイオンは殆ど観測されなかった。

今回、JMS-T100GCV を用いた直接導入法の分析例を示したが、簡便且つ迅速にフラーレンを測定することが出来た。JMS-T100GCV は GC-MS としての分析は勿論のこと、プローブ MS としても充分活用可能であり、直接導入法による定性分析の有力なツールと成り得ることが示された。

【参考文献】

- 1) MSTips No.012 “JMS-T100LC によるフラーレン関連化合物の分析” (<http://www.jeol.co.jp/>)

* 外観・仕様は改良のため予告なく変更することがあります。

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下さい。



本社・昭島製作所

〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2 TEL: (042) 543-1111(大代表) FAX: (042) 546-3353
www.jeol.co.jp ISO 9001・ISO 14001 認証取得

東京事務所 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目1番1号 大手町野村ビル13階

営業企画室 TEL: 03-6262-3560 FAX: 03-6262-3577

電子光学機器営業推進室 TEL: 03-6262-3567 分析機器営業推進室 TEL: 03-6262-3568

産業機器営業部 TEL: 03-6262-3570 医用機器ソリューション販促室 TEL: 03-6262-3571

東京支店 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目1番1号 大手町野村ビル18階 TEL: 03-6262-3580 FAX: 03-6262-3588

電子光学機器営業グループ TEL: 03-6262-3581 分析機器営業グループ TEL: 03-6262-3582

医用機器営業グループ TEL: 03-6262-3583

東京第二事務所 〒190-0012 東京都立川市堀町2丁目8番3号 新鈴春ビル9階

半導体機器営業室 TEL: 042-528-3491 ソリューションビジネス部 TEL: 042-526-5098

横浜事務所 〒222-0033 神奈川県横浜市港北区新横浜3丁目6番4号 新横浜千歳観光ビル6階 TEL: 045-474-2181 FAX: 045-474-2180

海外事業所・営業所 Boston, Paris, London, Amsterdam, Stockholm, Sydney, Milan, Singapore, Munich, Beijing, Moscow, Sao Paulo ほか

札幌支店 〒060-0809 北海道札幌市北区北9条西3丁目19番地 ノルテプラザ5階

TEL: 011-726-9680 FAX: 011-717-7305

仙台支店 〒980-0021 宮城県仙台市青葉区中央2丁目2番1号 仙台三菱ビル6階

TEL: 022-222-3324 FAX: 022-265-0202

筑波支店 〒305-0033 茨城県つくば市東新井18番1号

TEL: 029-856-3220 FAX: 029-856-1639

名古屋支店 〒450-0001 愛知県名古屋市中村区那古野1丁目47番1号 名古屋国際センタービル14階

TEL: 052-581-1406 FAX: 052-581-2887

大阪支店 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番5号 ニッセイ新大阪南口ビル11階

TEL: 06-6304-3941 FAX: 06-6304-7377

西日本ソリューションセンター

〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番5号 ニッセイ新大阪南口ビル1階

TEL: 06-6305-0121 FAX: 06-6305-0105

広島支店 〒730-0015 広島県広島市中区橋本町10番6号 広島NSビル5階

TEL: 082-221-2500 FAX: 082-221-3611

高松支店 〒760-0023 香川県高松市寿町1-1-12 パシフィックシティ高松5階

TEL: 087-821-0053 FAX: 087-822-0709

福岡支店 〒812-0011 福岡市博多区博多駅前2丁目1番1号 福岡朝日ビル5階

TEL: 092-411-2381 FAX: 092-473-1649