

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
オープン	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。

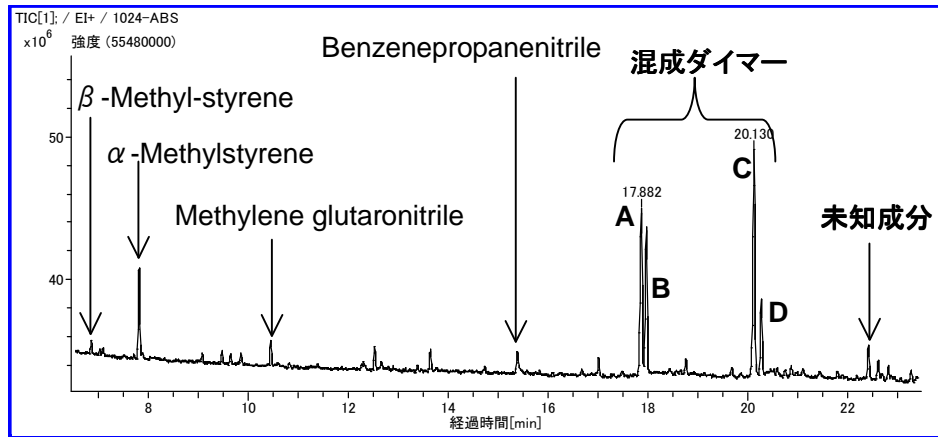


図 1 EI 法で得られた TIC (リテンションタイム 6~23 分の拡大図)

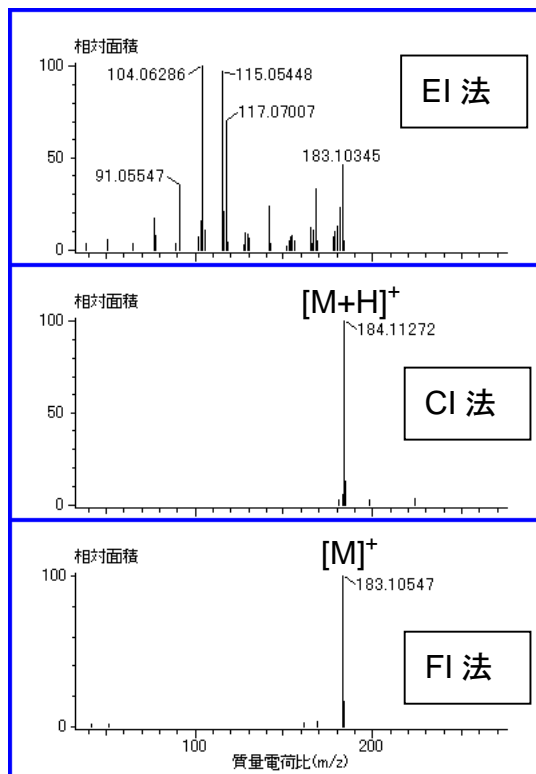


図 2 未知成分の質量スペクトル

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。

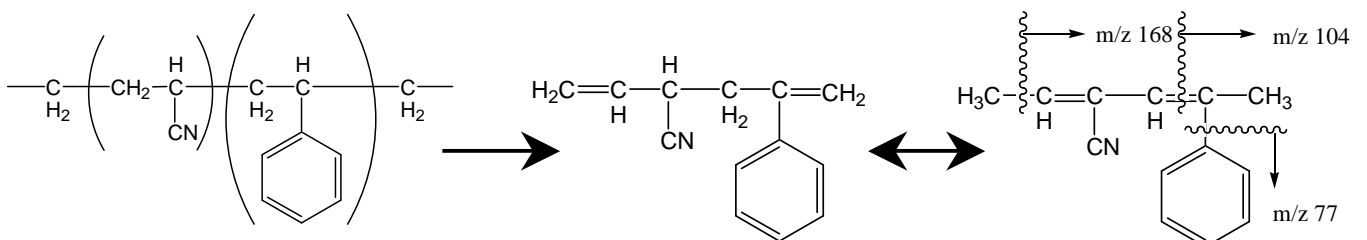


図 3 未知成分の生成過程