

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、溶媒に溶解し難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℃
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℃ → 5℃/min → 280 (4min)
注入口	280℃、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。

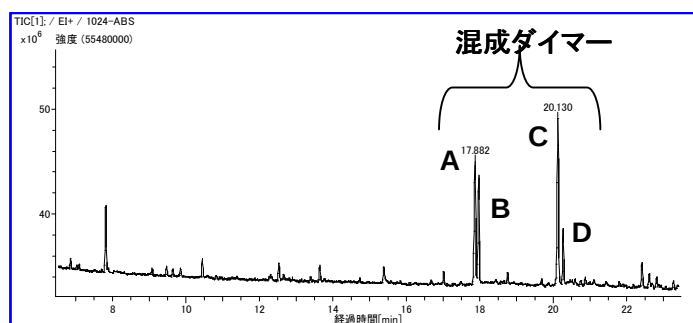


図 1 EI 法で得られた TIC (リテンションタイム 6～23 分の拡大図)

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。

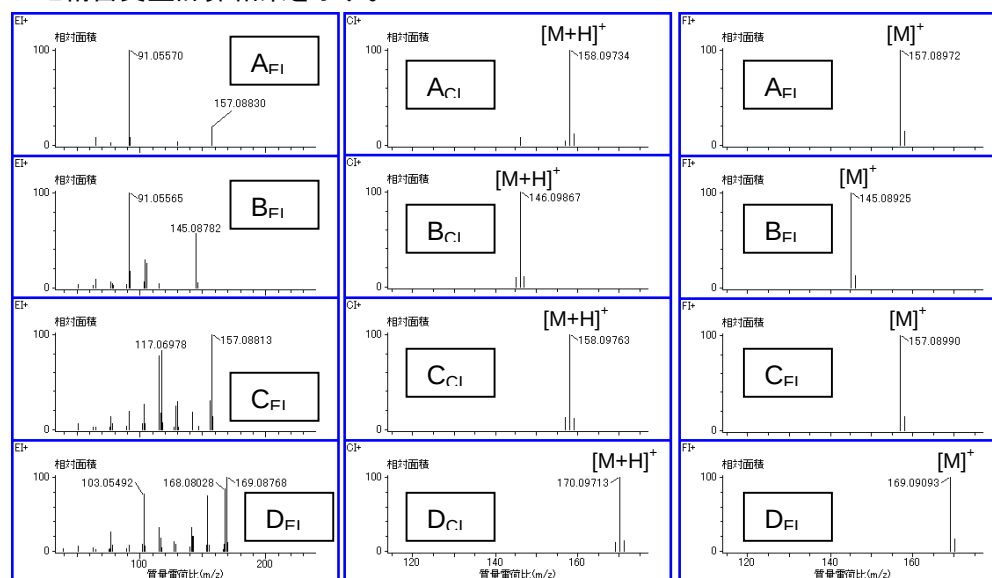


図2 4成分の質量スペクトル(左列:EI法、中列:CI法、右列:FI法)

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
Ⅲ	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

成分		実測値	理論値との 誤差(mmu)	推定 組成式
Ⅱ	A _{Cl}	158.0973	0.3	C ₁₁ H ₁₂ N
	B _{Cl}	146.0987	1.7	C ₁₀ H ₁₂ N
	C _{Cl}	158.0976	0.6	C ₁₁ H ₁₂ N
	D _{Cl}	170.0971	0.1	C ₁₂ H ₁₂ N
Ⅰ	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。

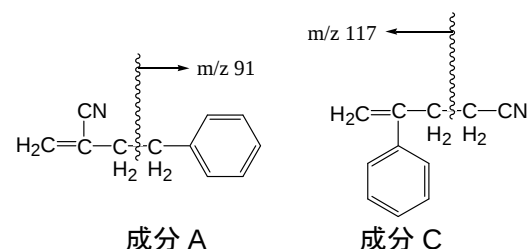


図3 成分Aと成分Cの推定構造式

【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