

マイクロクリスタリンワックス(石油ワックス)のタイプ分析

【はじめに】

石油ワックスとは、常温でろう状固体の炭化水素類であり、日本工業規格(JIS K2235)により、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムの3種に大別されている。このうちマイクロクリスタリンワックスは主として炭素数30~60程度の炭化水素類を含み、その分子量は500~800程度である。またパラフィン類の他、イソパラフィン類やシクロパラフィン類を多く含んだ微結晶のワックスである。

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 JMS-T100GC “AccuTOF GC”にてマイクロクリスタリンワックスのFD測定を行い、観測されたイオンの質量と強度からタイプ分析を実施したので、その結果について報告する。

【測定条件】

試料: 市販のマイクロクリスタリンワックス (10mg/ml, クロロホルム溶媒)

MS: JMS-T100GC “AccuTOF GC”

イオン化モード: FD(+)

カソード電圧: -10 kV

エミッタ電流: 0 mA → 6.4 mA/min → 45 mA

測定質量範囲: m/z 20-1600

スペクトル記録間隔: 3.2 s

【結果】

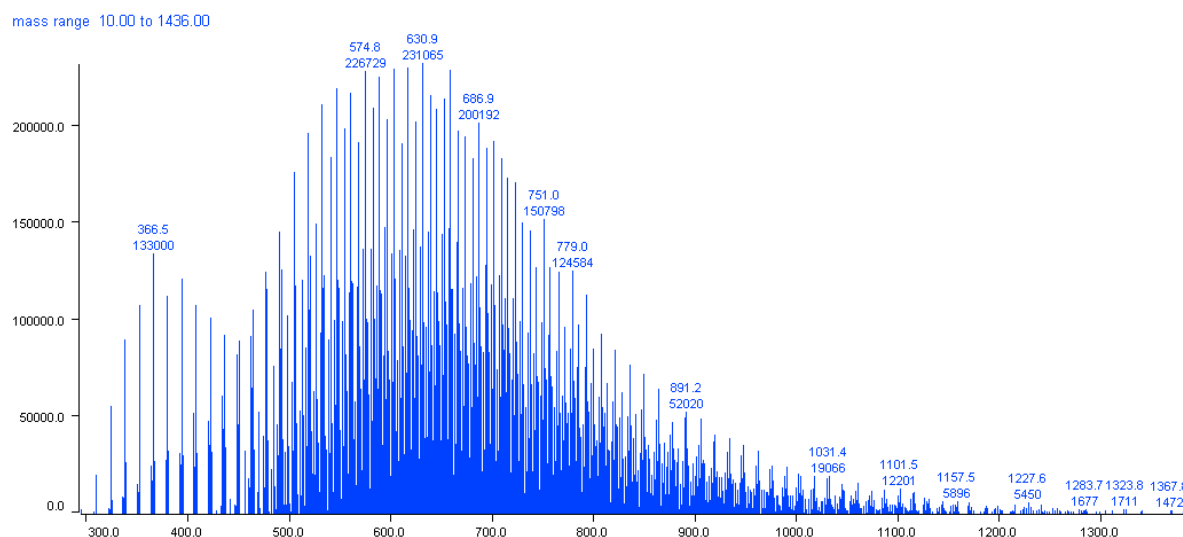


図 1. マイクロクリスタリンワックスの FD 質量スペクトル

質量範囲 m/z 450 以下では主に飽和炭化水素化合物が観測され、 m/z 450 以上では主に不飽和炭化水素化合物が観測された。今回は観測された不飽和数の異なる各種の炭化水素化合物を用いて、タイプ分析を行った。用いた炭化水素類の種類は、 C_nH_{2n+2} (S1)、 C_nH_{2n} (S2)、 C_nH_{2n-2} (S3)、 C_nH_{2n-4} (S4)、 C_nH_{2n-6} (S5)、 C_nH_{2n-8} (S6)、の計 6 つである。以下に各炭化水素類の含有成分比について検証した結果を示す。

表 1. マイクロクリスタリンワックスのタイプ分析結果

Series Label	Mn	Mw	Mz	PD	DPn	DPw	DPz	Percet Series	Percent Spectrum
Total/Average	657.0	686.9	718.9	1.0	40.1	42.2	44.5	100.0	64.1
S1 C_nH_{2n+2}	571.1	617.3	665.3	1.1	33.6	36.9	40.3	17.3	11.1
S2 C_nH_{2n}	529.7	655.0	680.8	1.0	37.9	39.7	41.6	24.2	15.5
S3 C_nH_{2n-2}	670.5	692.3	715.6	1.0	41.0	42.5	44.2	13.1	8.4
S4 C_nH_{2n-4}	715.6	739.0	764.7	1.0	44.3	46.0	47.8	8.4	5.4
S5 C_nH_{2n-6}	688.3	717.9	751.1	1.0	42.5	44.7	47.0	22.5	14.5
S6 C_nH_{2n-8}	710.0	739.6	772.8	1.0	44.2	46.3	48.7	14.5	9.3

Mn: 平均分子量

DPn: Mn/R

Mw: 重量平均分子量

DPw: Mw/R

Mz: Z 平均分子量

DPz: Mz/R

PD: 多分散度

(R: 繰返し単位の質量)

含有成分比としては C_nH_{2n} が最も高く、炭化水素類 6 シリーズ中での存在比は 24.2%であった。次いで C_nH_{2n-6} が 22.5%、 C_nH_{2n+2} が 17.3%の割合で存在していた。マイクロクリスタリンワックスはイソパラフィン(S1 に相当)やシクロパラフィン(S2 に相当)を多く含有しており、それらシリーズのイオン種の含有比は他のシリーズに比べて高い傾向であった。

以上のように常温固体のワックスに対して FD 測定を行い、さらに得られた質量スペクトルを用いたタイプ分析を行うことで、含有成分比や平均分子量などの詳細情報を容易に得ることが出来る。

【謝辞】

本試料の測定に際し、試料のご提供を頂きました長岡科学技術大学 河原 成元 准教授に深謝致します。