

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、吸着管とパイロホイル、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℃ 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℃)	ON
熱分解温度	590℃
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℃
スプリット比	50:1
昇温条件	40℃(3 min)-10℃/min-300℃(3 min)
MS 分析条件	
イオン化モード	EI (positive)
イオン源温度	250℃
インターフェース温度	280℃
測定質量範囲	35-500 m/z
スペクトル記録間隔	0.3 秒

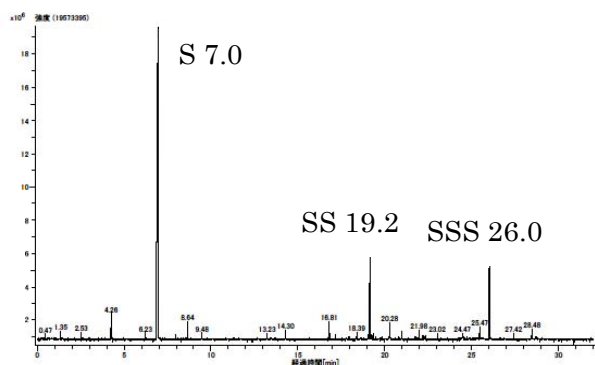


図1 トータルイオンクロマトグラム (TIC)
S: styrene monomer SS: dimer SSS: Trimer

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。

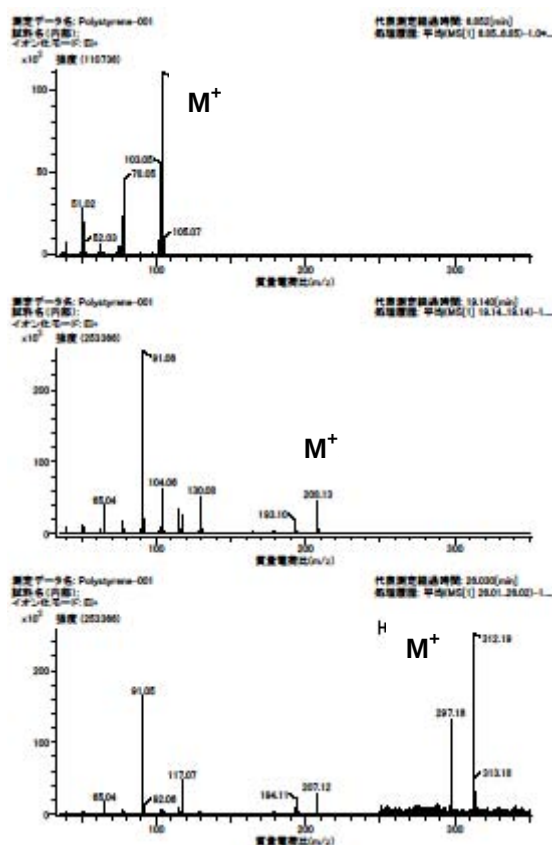


図2 EI スペクトル styrene monomer(上)、Dimer(中)、Trimer(下)

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