

## 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。

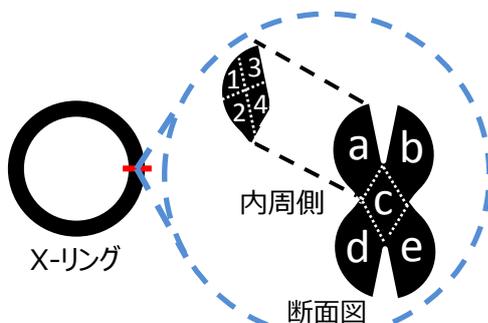


Fig. 1 X-リング

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 <sup>st</sup> カラム	BPX-5 (30 m x 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm)
2 <sup>nd</sup> 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 <sub>5</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> )
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。

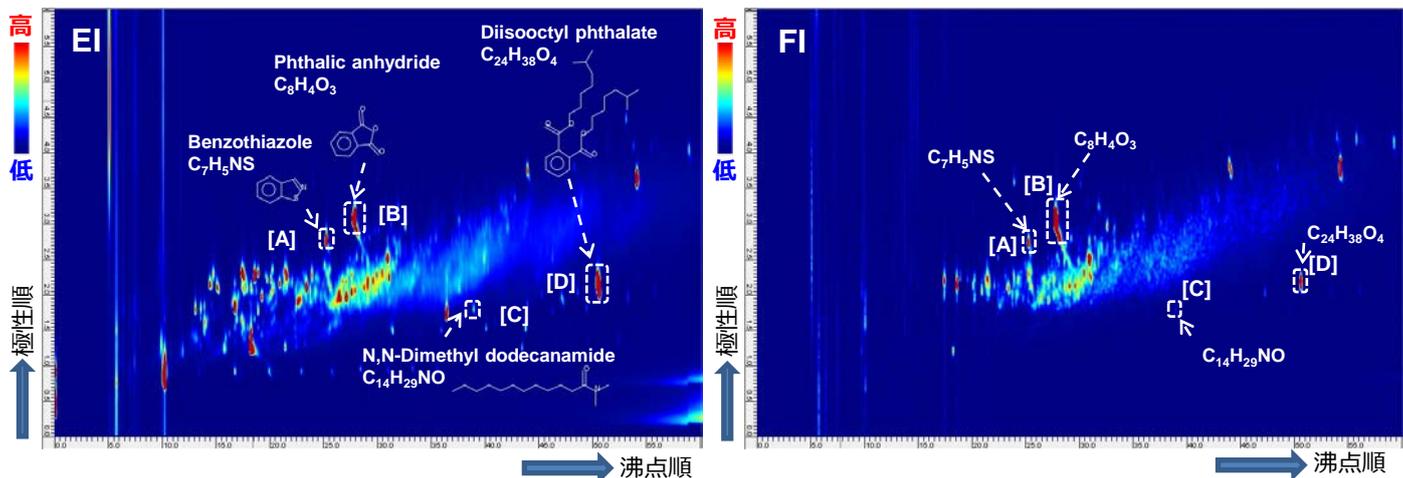


Fig.2 2D map (TICC)

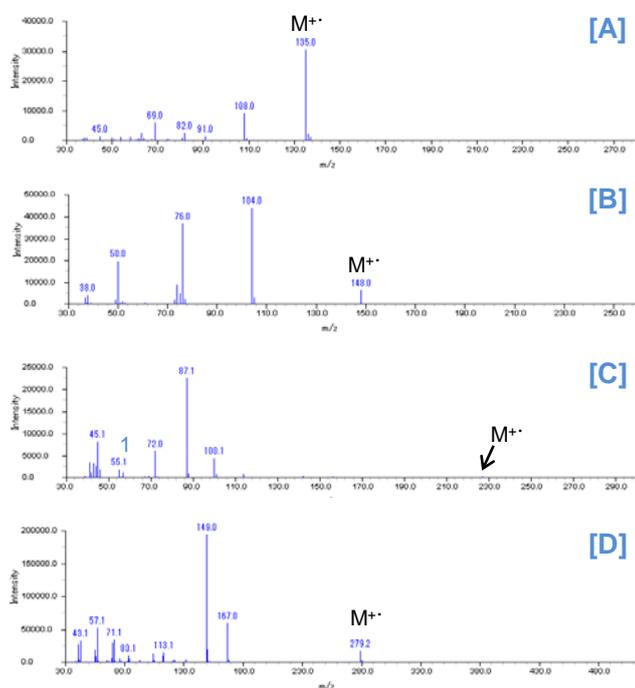


Fig.3 EIマススペクトル

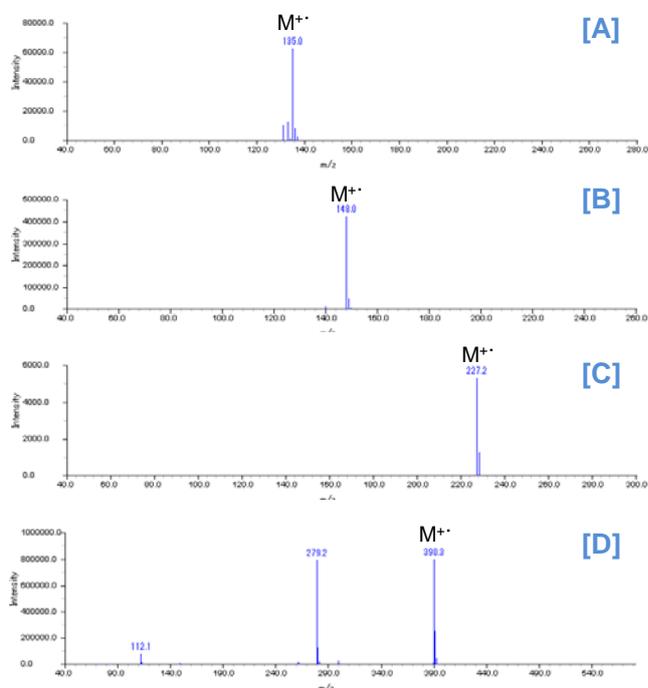


Fig.4 FIマススペクトル

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 <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NS	135.0143	-0.3
B	148.0146	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	148.0160	-1.4
C	227.2247	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> NO	227.2249	-0.2
D	279.1582	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> O <sub>4</sub>	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 <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NS	135.0143	-0.4
B	148.0157	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	148.0160	-0.3
C	227.2236	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> NO	227.2249	-1.3
D	390.2758	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	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出入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.



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: 03-6262-3580 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売部 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 東京都立川市曙町2丁目8番3号 新鈴倉ビル8階  
半導体機器営業室 TEL: 042-529-3491 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新富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11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