

## HS/GC/MSを用いた硬化エポキシ系接着剤中の揮発成分分析

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】

電子イオン化 (EI) 法は、ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC/MS) において最も使用頻度の高いイオン化法である。EI法は、高感度、高再現性、およびライブラリー検索による化合物推定が行えるなどの特長を持つ。しかし、EI法では通常70eVのエネルギーを持つ電子を用いて測定するため、有機分子のイオン化エネルギーに対して過剰なエネルギーを与える。このため、生成したイオンが壊れやすく、熱分解などを伴うことから分子イオンが観測されない場合が多い。分子イオンの観測は化合物の確認を行う上で重要なため、ソフトイオン化法の併用が必須となる。

日本電子では、ソフトイオン化法の1つである光イオン化 (PI:Photoionization) 法を可能とするイオン源を実用化している。PI法は一般的な有機分子のイオン化エネルギー付近のエネルギーをもった光子をサンプルへ照射しイオン化するため、イオン化過程における分子の開裂が起こり難く、分子イオンが生じやすいイオン化法である。

本報告では、硬化したエポキシ系接着剤から発生する揮発性化合物をヘッドスペース/GC/MS (HS/GC/MS) 法で測定したので、その結果を報告する。

Table1 Measurement conditions

### 【測定条件】

エポキシ系接着剤を121℃、1時間で硬化し、これを測定に供した。測定条件はTable1に示す。

|                            |  |
|----------------------------|--|
| <HS conditions>            |  |
| Sampling mode              | Trap mode (Trap tube: GL-Trap1)                |
| Times of extraction        | 3  |
| Sampling temp. (°C)        | 50   |
| Sampling time (min)        | 15   |
| Transfer line temp. (°C)   | 240  |
| Injection mode             | Direct connection                              |
| <GC/MS conditions>         |  |
| Column                     | ZB-5MSi (30m x 0.25mm, 0.25µm)                 |
| Oven ramping program       | 40°C(3min) – 10°C/min – 300°C(5min)            |
| Carrier gas                | He (1mL/min, constant flow mode)               |
| Ionization mode            | EI(+): 70eV, 50µA / PI(+): D <sub>2</sub> lamp |
| GC/MS interface temp. (°C) | 240  |
| Chamber temp. (°C)         | 200  |
| m/z range                  | 10 – 600                                       |
| Sample amount              | 19.13mg (EI), 20.96mg (PI)                     |

### 【測定結果と考察】

測定で得られたTICクロマトグラムをFig.1に示した。ここで、各ピークのEIマススペクトルをライブラリー検索し、検索結果の類似度が最大で、かつ妥当と考えられる化合物の構造式を図中に示した。

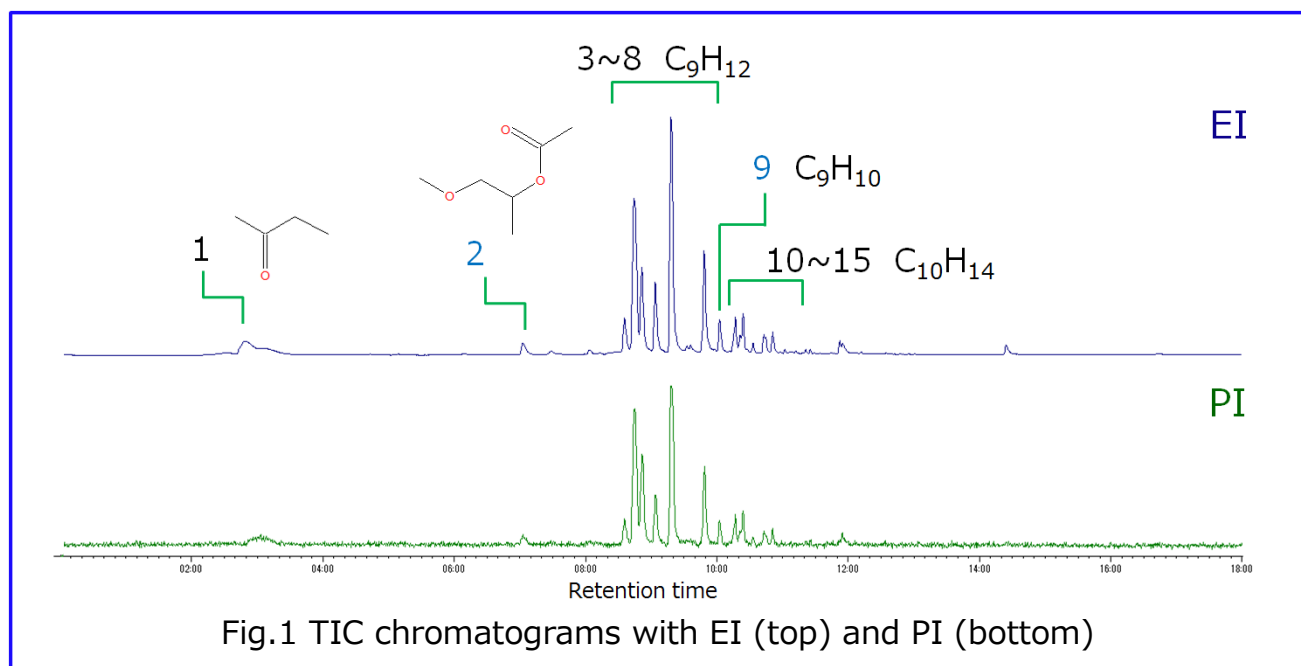


Table2 Analytical results of epoxy adhesive

| Peak number | R.T.  | EI results  |   |                |            | PI result    |                      |
|-------------|-------|---|---|----------------|------------|--------------|----------------------|
|             |       | NIST library search results (1 <sup>st</sup> hit) | Formula                                       | Molecular mass | Base peak  | Detected ion |                      |
| 1           | 2:56  | <b>2-Butanone</b>                                 | <b>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O</b>            | <b>72</b>      | <b>43</b>  | <b>72</b>    | <b>M<sup>+</sup></b> |
| 2           | 7:03  | 1-Methoxy-2-propyl acetate                        | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> | 132            | 43         | 106          | -                    |
| 3           | 8:36  | <b>Propylbenzene</b>                              | <b>C<sub>9</sub>H<sub>12</sub></b>            | <b>120</b>     | <b>91</b>  | <b>120</b>   | <b>M<sup>+</sup></b> |
| 4           | 8:45  | <b>1-Ethyl-4-methylbenzene</b>                    | <b>C<sub>9</sub>H<sub>12</sub></b>            | <b>120</b>     | <b>105</b> | <b>120</b>   | <b>M<sup>+</sup></b> |
| 5           | 8:52  | <b>Mesitylene</b>                                 | <b>C<sub>9</sub>H<sub>12</sub></b>            | <b>120</b>     | <b>105</b> | <b>120</b>   | <b>M<sup>+</sup></b> |
| 6           | 9:04  | <b>1-Ethyl-4-methylbenzene</b>                    | <b>C<sub>9</sub>H<sub>12</sub></b>            | <b>120</b>     | <b>105</b> | <b>120</b>   | <b>M<sup>+</sup></b> |
| 7           | 9:18  | <b>1,2,3-Trimethylbenzene</b>                     | <b>C<sub>9</sub>H<sub>12</sub></b>            | <b>120</b>     | <b>120</b> | <b>120</b>   | <b>M<sup>+</sup></b> |
| 8           | 9:48  | <b>Mesitylene</b>                                 | <b>C<sub>9</sub>H<sub>12</sub></b>            | <b>120</b>     | <b>105</b> | <b>120</b>   | <b>M<sup>+</sup></b> |
| 9           | 10:02 | <b>2,3-Dihydro-1H-indene</b>                      | <b>C<sub>9</sub>H<sub>10</sub></b>            | <b>118</b>     | <b>117</b> | <b>118</b>   | <b>M<sup>+</sup></b> |
| 10          | 10:17 | <b>1-Methyl-3-propylbenzene</b>                   | <b>C<sub>10</sub>H<sub>14</sub></b>           | <b>134</b>     | <b>105</b> | <b>134</b>   | <b>M<sup>+</sup></b> |
| 11          | 10:21 | <b>1-Methyl-3-propylbenzene</b>                   | <b>C<sub>10</sub>H<sub>14</sub></b>           | <b>134</b>     | <b>105</b> | <b>134</b>   | <b>M<sup>+</sup></b> |
| 12          | 10:24 | <b>1-Ethyl-3,5-dimethylbenzene</b>                | <b>C<sub>10</sub>H<sub>14</sub></b>           | <b>134</b>     | <b>119</b> | <b>134</b>   | <b>M<sup>+</sup></b> |
| 13          | 10:33 | <b>1-Methyl-4-propylbenzene</b>                   | <b>C<sub>10</sub>H<sub>14</sub></b>           | <b>134</b>     | <b>105</b> | <b>134</b>   | <b>M<sup>+</sup></b> |
| 14          | 10:43 | <b>1-Ethyl-3,5-dimethylbenzene</b>                | <b>C<sub>10</sub>H<sub>14</sub></b>           | <b>134</b>     | <b>119</b> | <b>134</b>   | <b>M<sup>+</sup></b> |
| 15          | 10:51 | <b>1-Ethyl-3,5-dimethylbenzene</b>                | <b>C<sub>10</sub>H<sub>14</sub></b>           | <b>134</b>     | <b>119</b> | <b>134</b>   | <b>M<sup>+</sup></b> |

Fig.1で示したEI法でのTICクロマトグラム上に検出された各ピークに対するEI法およびPI法で得られた質量情報をTable2にまとめた。ピーク番号、保持時間 (R.T.) と、ライブラリ検索結果から類似度が最も高い化合物名とその化合物情報、およびPI法で検出されたイオンのm/z値とその帰属を示している。なお、類似度が最も高い化合物のノミナル質量とPI法で検出されたイオンのm/z値が一致した化合物は、表中に**太字**で示した。

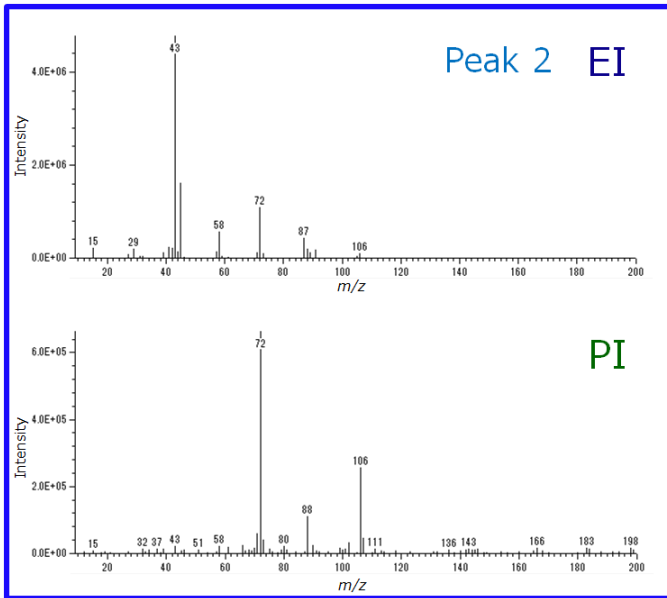


Fig.2 Mass spectra of 1-methoxy-2-propylacetate (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>)

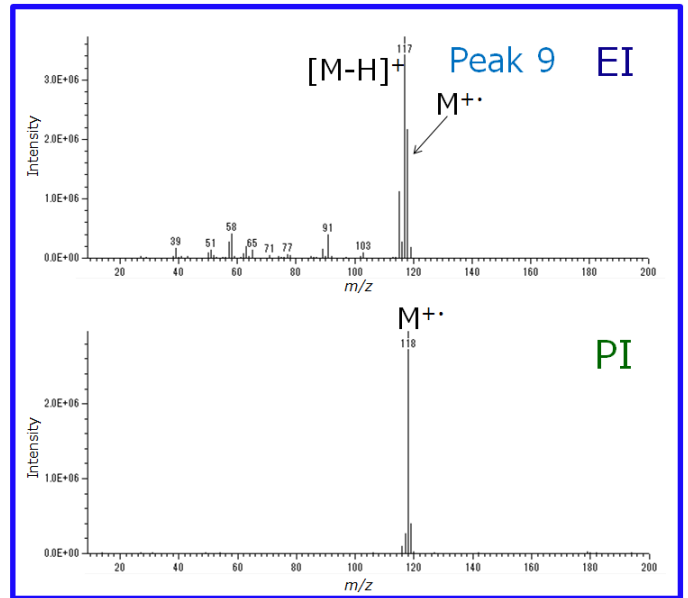


Fig.3 Mass spectra of 2,3-dihydro-1H-indene (C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)

エポキシ系接着剤からの発生ガスに含まれる化合物の多くは、芳香族化合物 (ピーク番号3~8, 10~15) であった。一例としてピーク番号9のEIおよびPIマスマスペクトルをFig.3に示す。ピーク番号9の化合物はライブラリ検索結果からではその化合物構造の推定はできなかったが、化学式は妥当と考えられた。また、PI法による測定結果では類似度が最も高い化合物のノミナル質量と同じm/z値のイオンが検出された。ピーク番号2 (Fig.2) はライブラリ検索により1-methoxy-2-propyl acetateが最も類似度の高い化合物であったが、PI法で検出されたイオンはこの化合物のノミナル質量とは異なる結果だった。酢酸エステル類は10 eV以上のイオン化エネルギーの化合物が多いため、この化合物においてはPI法では分子イオンが検出されなかったと考えられる。

【まとめ】

今回測定した接着剤硬化物について、PI法により検出されたイオンはEI法によるライブラリ検索から推定された化合物のノミナル質量とよく一致しており、PI法は分子イオンの確認に有用なイオン化法であることがわかった。

分子イオンが検出されない化合物もあったが、ほとんど化合物で分子イオンが確認でき、このPI法の測定結果はライブラリの照合結果を精査する上で有用な情報を与えた。PI法により検出される分子イオンがEI法でのライブラリ結果を補完できるため、EI法とPI法の両方を用いた定性分析を行うことで、より確度の高い化合物の推定が行えることがわかった。

< R2611HD-K >

本誌の記載内容は予告なしに変更することがあります。

Copyright(C)2015 JEOL Ltd. All Rights Reserved.

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。



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: 03-6262-3560 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室 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 東京都立川市堀町2丁目8番3号 新鈴青ビル9階  
半導体機器営業室 TEL: 042-528-3491 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井18番1号 TEL: 029-856-3220 FAX: 029-856-1639  
名古屋支店 〒450-0001 愛知県名古屋市守区古野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 福岡県博多区博多駅前2丁目1番1号 福岡朝日ビル5階 TEL: 092-411-2381 FAX: 092-473-1649