熱分解GCxGC-MSを用いたエチレン・プロピレン・ジエンゴムの定性分析

関連製品：質量分析計(MS)

【はじめに】

第5世代のGC-TOFMS、JMS-T200GC AccuTOF GCx-plusは、GC-MSで一般的に使用される電子イオン化（EI）法の他に、電界イオン化（FI）法、光イオン化（PI）法といった多彩なイオン化法を用いた測定が可能な高分解能GC-MS装置である。

FI法は、イオン化される際に与えられるエネルギーが1eV以下程度であると言われ、イオン化された分子イオンの内部エネルギーはEI法に比べてかなり低い。そのため、フラグメンテーションが起こりにくく、ソフトなイオン化法に分類される。特に飽和炭化水素化合物のような極性が低い化合物に対しても分子イオンを検出できるイオン化法である。

PI法は、イオン化室内に真空紫外(VUV)光を照射し、8～10eV程度の光エネルギーを試料分子に与えてイオン化する方法である。一般的な有機化合物のイオン化エネルギーは8～11eVであるため、イオン化する際の内部エネルギーが低くフラグメントイオンの生成を抑制できるソフトなイオン化法に分類される。

本MSTipsでは、熱分解GCxGC-MS法と上記3つのイオン化法を用いてエチレン・プロピレン・ジエンゴム（EPDM）の定性分析例について紹介する。

【結果】

熱分解GCxGC/TOFMS条件をTable1に示す。

はじめに熱分解法とGCxGCを組み合わせた方法の高い分離能を評価するために、通常の「熱分解 1DGC」と「熱分解 GCxGC(2DGC)」のピーク分離について EI イオン化のデータにおいて比較検討した。Fig.1に熱分解 1DGC と熱分解 GCxGC(2DGC) のTICクロマトグラムを示す。熱分解 1DGC では多くのピークが共溶出しているため、各ピークの成分を正確に同定することは困難であった。一方、熱分解 GCxGC(2DGC) データでは、1次元カラムでは共溶出している成分も2次元カラムにより分離することができた。今回測定したEPDMの熱分解2DGC データを自動解析したところ、1,023成分が検出された。

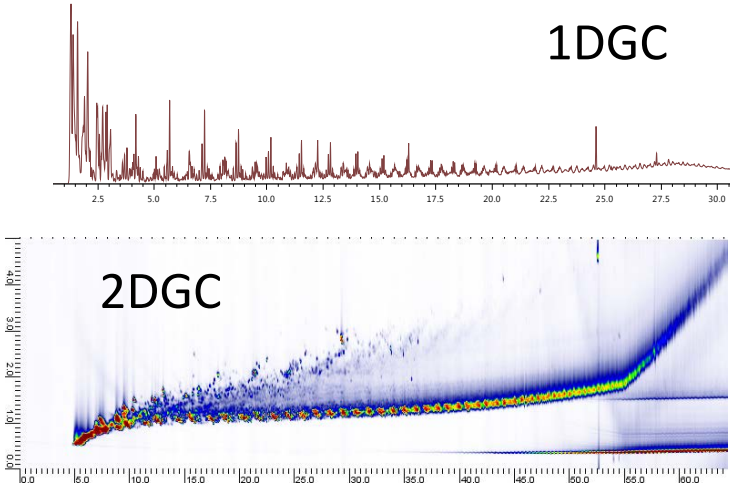


Fig.1 Comparison of the 1DGC and 2DGC TICCs

Table 1 Measurement condition

[Pyrolysis condition]
Pyrolysis Temp.: 650 °C

[GCxGC condition]
1st column: BPX5(SGE), 30m x 0.25mm, 0.25um
2nd column: BPX50(SGE, 2m x 0.1mm, 0.1um
Oven temp.: 50 °C (1 min) -> [5 °C/min]
-> 320 °C (10 min)
Inj. Temp.: 300 °C
Inj. Mode: Split mode (100:1)
Column flow: 1.8 mL/min
Modulation period: 5 sec

[MS condition]
Ion source: EI/PI combination ion source
EI/FI combination ion source
Ionization: EI+, 70 eV, 300 uA
PI+, D_2 lamp: 115-400 nm
(10.8 eV@115 nm)
FI+, -10kV, 8mA/10msec
Mass range: *m/z* 35-650

Fig.2に熱分解GCxGC/EI、PI及びFIのTICクロマトグラムを示す。EIデータのみならず、PIデータ、FIデータでも良好なピーク分離を確認することができた。Fig.3にはNISTライブラリーサーチし同定できた成分を示しているが、それら以外の多くの成分でマッチファクタースコアが低く、ライブラリーデータベースに未登録の未知成分であると推測された。未知成分の定性解析を行う場合、ソフトイオン化法データを用いた分子イオン解析と、EIデータのEIフラグメントイオン解析が有効である。例としてFig.3中の成分Aの解析を行った。Fig.4に成分Aのマススペクトルと精密質量解析結果を示す。FI法とPI法マススペクトルから、成分Aの分子イオンは*m/z* 330であると判断した。この*m/z* 330の精密質量解析を元素条件C、H、N、Oで実施したところ、6つの組成式候補が得られたが、その中で同位体パターンが実測値ともっとも近い組成式は$C_{23}H_{26}N_2$ であった。次に$C_{23}H_{26}N_2$を精密質量解析条件として（C数:0～23、H数: 0～26、N数:0～2）EIフラグメントイオンの解析を実施したところ、主だったフラグメントイオンのすべての組成式を得ることができ、成分Aの分子組成式が$C_{23}H_{26}N_2$であることが示唆された。成分Aはゴムの酸化防止剤として用いられる2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline (TMQ)が二量化した成分であると推測される。

本誌の記載内容は予告なしに変更することがあります。本誌掲載の商品は外国為替及び外国貿易法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弊社までお問い合わせ下さい。
Copyright © 2018 JEOL Ltd.

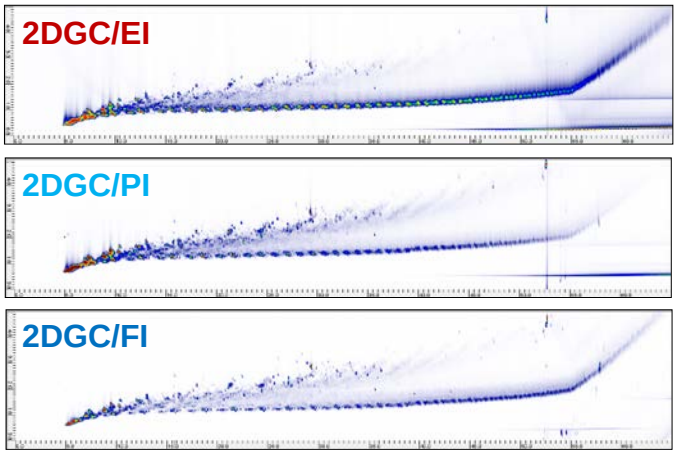


Fig. 2 GCxGC/EI , PI and FI TICCs

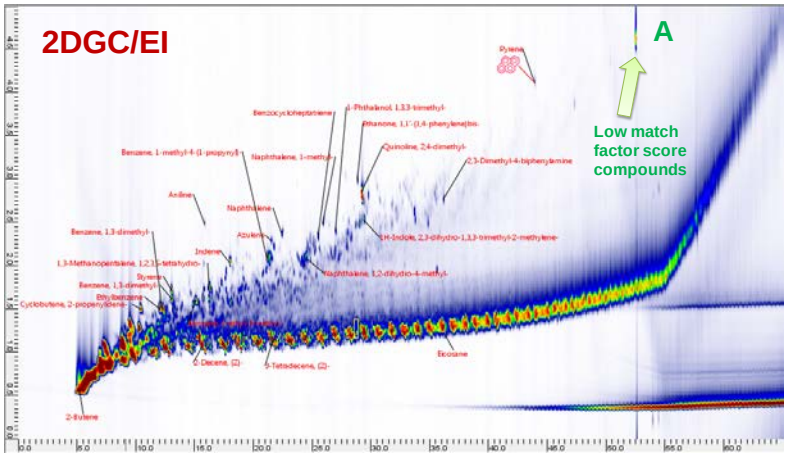
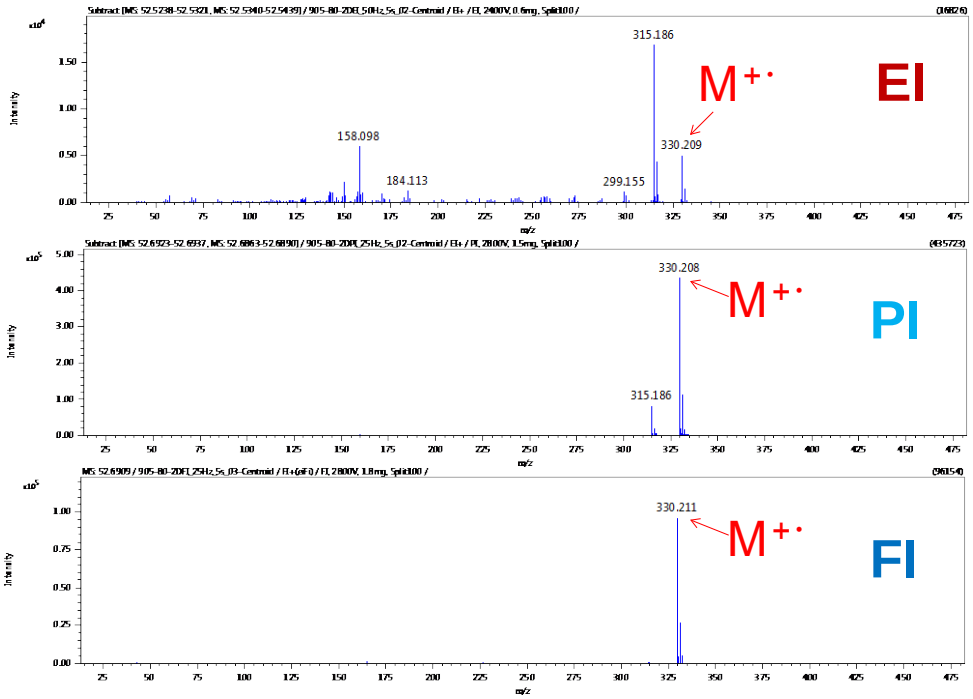


Fig. 3 GCxGC/EI qualitative analysis result



Mass	Formula	Calculated Mass	Mass Error [mDa]	DBE
77.0395	C6 H5	77.0386	1.0	4.5
91.0554	C7 H7	91.0542	1.2	4.5
115.0548	C9 H7	115.0542	0.6	6.5
143.0740	C10 H9 N	143.0730	1.0	7
158.0975	C11 H12 N	158.0964	1.1	6.5
184.1133	C13 H14 N	184.1121	1.2	7.5
222.1287	C16 H16 N	222.1277	0.9	9.5
299.1546	C21 H19 N2	299.1543	0.3	13.5
315.1855	C22 H23 N2	315.1856	-0.1	12.5
330.2088	C23 H26 N2	330.2091	-0.3	12

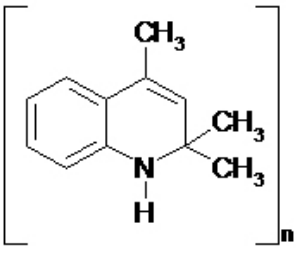
Mass	Formula	Calculated Mass	Mass Error [mDa]	DBE
315.1860	C22 H23 N2	315.1856	0.4	12.5
330.2085	C23 H26 N2	330.2091	-0.6	12

Mass	Formula	Calculated Mass	Mass Error [mDa]	DBE
330.2111	C23 H26 N2	330.2091	2.1	12

Fig.4 Mass spectra and accurate mass analysis for the compound A on the 2DGC TICC.

【まとめ】

- GCxGCと各種イオン化法を組み合わせて測定を行い、EIデータのみならず、PIデータ、FIデータでも良好なピーク分離を確認することができた。
- EIデータを用いたNISTライブラリーサーチはGC-MS定性解析で有用ではあるが、それだけでは同定できない成分は多数存在する。
- 未知成分の定性解析を行う場合、ソフトイオン化法データを用いた分子イオン解析と、EIデータのEIフラグメントイオン解析が有効である。



TMQ

ゴムなどの合成高分子の熱分解測定では、多種多様な成分が生じるが、熱分解GCxGCによる高分離能と、TOFMSならではの精密質量解析が成分同定に有効であることが示された。

※測定は、ZOEX社製のGCxGCシステムを使用
GCxGCクロマトグラムは、GC image社製ソフト"GC image"で作成

Copyright © 2018 JEOL Ltd.
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。

JEOL 日本電子株式会社
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
▼ 支店はこちら
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 業務統括本部 TEL：03-6262-3564 FAX：03-6262-3589 ブランドコミュニケーション本部 TEL：03-6262-3560 FAX：03-6262-3577
SI営業本部 SI販促室 TEL：03-6262-3567 FAX：03-6262-3577 ソリューション推進室 TEL：03-6262-3566 産業機器営業部 TEL：03-6262-3570 SE営業部 TEL：03-6262-3569
MEソリューション販促室 TEL：03-6262-3571