

msFineAnalysis AI Ver.2のターゲット分析例

②ポリマー種の推定

関連製品: 質量分析計(MS)

はじめに

未知物質構造解析ソフトウェアmsFineAnalysis AI Ver.2のターゲット分析機能では予めリスト化された成分の分子式やマスペクトルなどの情報を元に、抽出イオンクロマトグラム(EIC)からピークを検出する。既報MSTips478ではソフトウェアプリセットのターゲットリストであるポリマー添加剤“Polymer additives”を用いたポリマー製品中の添加剤の分析例について紹介した。

これらターゲットリストはユーザーが自由に編集可能であるほか、目的に合わせて新規に作成することも可能である。本MSTipsではポリマーの主要熱分解物を用いたポリマー推定の応用例について紹介する¹⁾。Figure 1に本応用例にて使用するターゲットリストを示す。No001 ポリエチレン(PE)の1,20-heneicosadieneおよびNo004アクリロニトリルブタジエンスチレン(ABS)の2-Phenethyl-4-phenylpent-4-enenitrileはNISTライブラリー未登録物質であるが、事前に測定した結果をNISTユーザーライブラリーに登録しておくことで、マスペクトル類似度を用いた判定が可能となる。また抽出イオンとして分子イオンの代わりに強度の高いフラグメントイオンを指定することも可能であり、これにより高感度なピーク検出も可能である。

Edit Target List													
Load Target List... Create New Target List Setting of CAS Number Search...													
Add from existing Target List... Add by specifying the number of rows... Add row													
No.	Name	CAS#	NIST Library	EIC Creation	Molecular Formula	Fragment Formula	m/z (EIC)	RT [min]	RI [u] Non-Polar	RI [u] Semi Non-Polar	RI [u] Polar	Description	Spectrum
☐	001 PE (1,20-heneicosadiene)	999999-90-1	✓	Fragment	C21H40	C5H9	69.06988					Poly Ethylene	View
☐	002 PP (2,4-Dimethyl-1-heptene)	19549-87-2	✓	Fragment	C9H18	C3H7	43.05423		842	836	885	Poly Propylene	View
☐	003 PS (Styrene trimer)	18964-53-9	✓	Fragment	C24H24	C7H7	91.05423					Poly Styrene	View
☐	004 ABS (2-Phenethyl-4-phenylpent-4-enenitrile)	999999-90-2	✓	Fragment	C19H19N	C7H7	91.05423					Acrylonitrile Buta	View
☐	005 SBR (4-Phenylcyclohexene)	4994-16-5	✓	Fragment	C12H14	C8H8	104.06205			1345	1801	Styrene Butadiene	View
☐	006 PMMA (Methyl methacrylate)	80-62-6	✓	Fragment	C5H8O2	C3H5	41.03858		696	714	1008	Poly Methy IMeth	View
☐	007 PC (Bisphenol A)	80-05-7	✓	Fragment	C15H16O2	C14H13O2	213.09101		2108			Poly Carbonate	View
☐	008 PVC (Naphthalene)	91-20-3	✓	Molecular Ion	C10H8		128.06205		1163	1182	1745	Poly Vinyl Chlorid	View
☐	009 PU (4,4'-Methylenedianiline)	101-77-9	✓	Molecular Ion	C13H14N2		198.11515			2131		Poly Urethane	View
☐	010 PET (Benzoic acid)	65-85-0	✓	Fragment	C7H6O2	C7H5O	105.03349		1161	1172	2414	Poly Ethylene Tere	View
☐	011 N-6 (ε-Caprolactam)	105-60-2	✓	Fragment	C6H11NO	CH4N	30.03383		1255	1253		Nylon 6	View
☐	012 N-66 (Cyclopentanone)	120-92-3	✓	Fragment	C5H8O	C4H7	55.05423		764	791	1176	Nylon 6,6	View
Delete selected													Save As...
													Close

Figure 1 Target list for polymer type estimation

実験

サンプルには市販されているポリプロピレン(PP)、リサイクルPP、ポリエチレンテレフタレート(PET)、リサイクルPETの各製品を用いた。それぞれ0.2mg秤量し、熱分解-GC-MS法で測定した。イオン化法にはEI法とFI法(Field Ionization)を用い、得られたデータをmsFineAnalysis AIにより解析した。Table 1に測定条件の詳細を示す。

Table 1 Measurement conditions

Pyrolyzer : EGA/PY-3030D (Frontier Lab)		Mass Spectrometer : JMS-T2000GC (JEOL)	
Sample amount	0.2mg	Ion Source	EI/FI combination ion source
Furnace Temperature	600°C	Ionization	EI : 70eV
Gas Chromatograph : 8890A GC (Agilent Technologies)			FI : FI emitter, Flashing 12mA 30msec
Column	ZB-5MSi (Phenomenex)	IS Temperature	EI : 250°C, FI : No heating
	30m x 0.25mm, 0.25µm	GC-ITF Temperature	250°C
Oven Temperature	40°C(2min)-10°C/min -320°C(30min)	Mass Range	m/z 10-800
Split ratio	100 : 1	Drift compensation	EI : m/z 281.05, column bleed at end time
Carrier gas	He, 1mL/min		FI : m/z 281.05, reservoir every 15min

測定結果

Figure 2にEI測定結果のTICクロマトグラムを示す。PPおよびリサイクルPP製品からは主要熱分解物である2,4-Dimethyl-1-hepteneが検出された。PET製品からは主要熱分解物であるCO2、安息香酸ビニル、安息香酸が検出された。リサイクルPET製品からはこれに加えていくつかのピークが検出された。

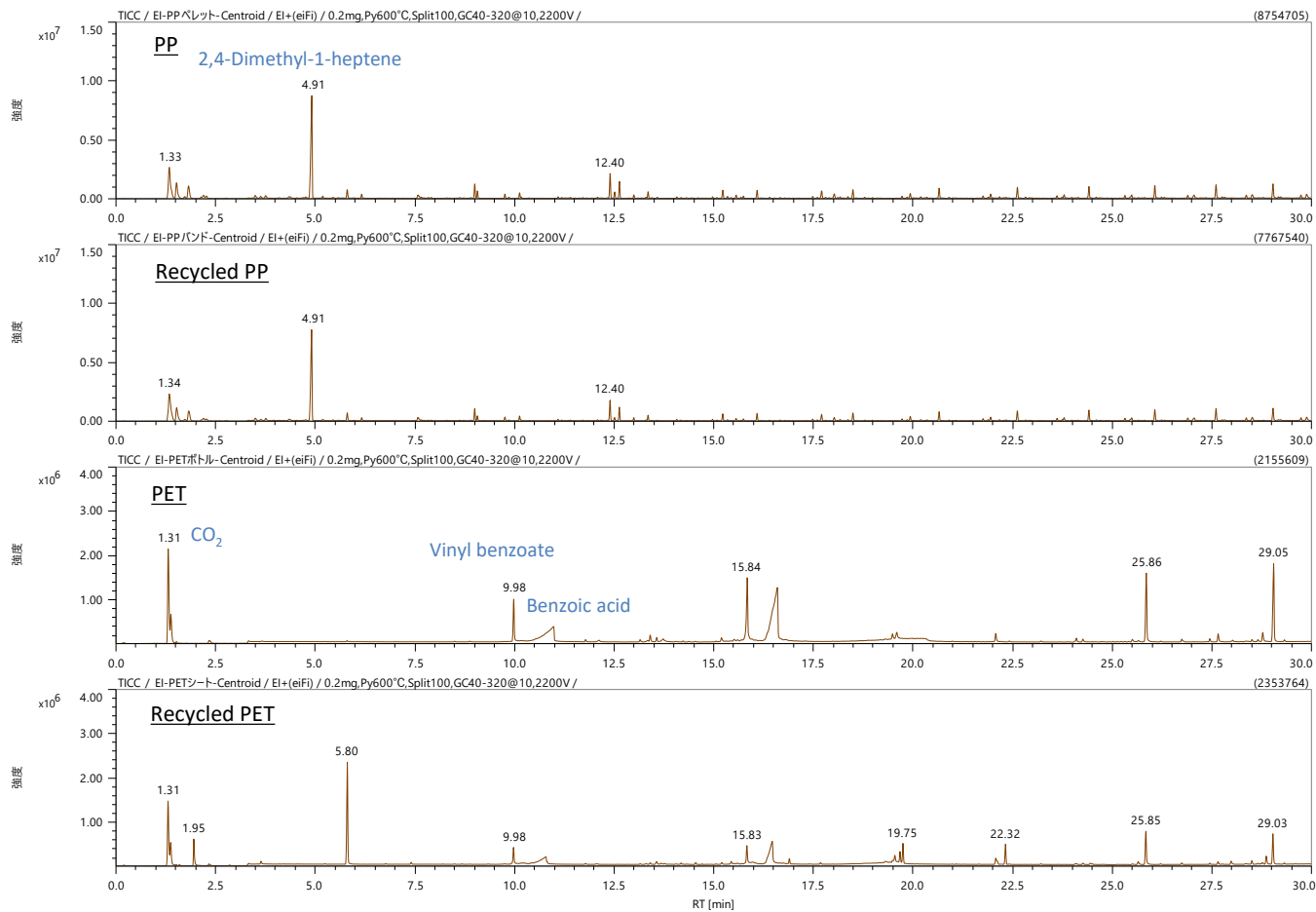


Figure 2 TIC chromatograms

ターゲット分析結果① - PP製品

Figure 3にmsFineAnalysis AIのターゲット分析の結果画面を示す。

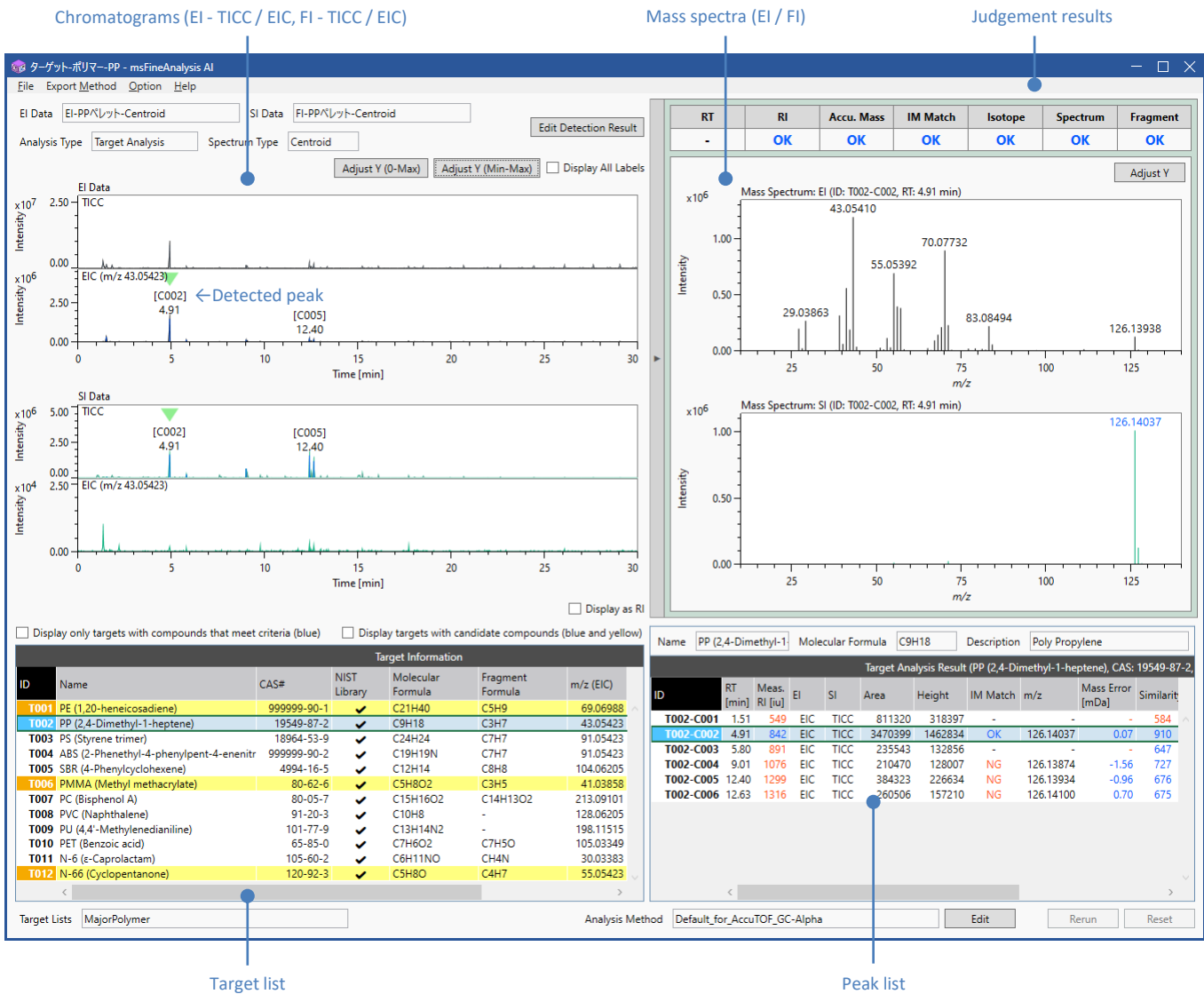


Figure 3 Result window of target analysis

Table 2に分析結果のターゲットリストを示す。背景色は解析結果を反映しており、黄色はEIC上でピークが検出された成分、青色はこれに加えマススペクトル類似度等の定性解析による判定をパスした成分(=ターゲットであることが確認された成分)である。今回の結果ではPPの主要熱分解物である2,4-Dimethyl-1-hepteneのみが確認された。

Table 2 Target list

Target Information									
ID	Name	CAS#	NIST Library	Molecular Formula	Fragment Formula	m/z (EIC)	Description	Num. of Detected	Num. of Passed
T001	PE (1,20-heneicosadiene)	999999-90-1	✓	C21H40	C5H9	69.06988	Poly Ethylene	14	0
T002	PP (2,4-Dimethyl-1-heptene)	19549-87-2	✓	C9H18	C3H7	43.05423	Poly Propylene	6	1
T003	PS (Styrene trimer)	18964-53-9	✓	C24H24	C7H7	91.05423	Poly Styrene	0	0
T004	ABS (2-Phenethyl-4-phenylpent-4-enenitrile)	999999-90-2	✓	C19H19N	C7H7	91.05423	Acrylonitrile Butadiene Styrene copolymer	0	0
T005	SBR (4-Phenylcyclohexene)	4994-16-5	✓	C12H14	C8H8	104.06205	Styrene Butadiene Rubber	0	0
T006	PMMA (Methyl methacrylate)	80-62-6	✓	C5H8O2	C3H5	41.03858	Poly Methyl MethAcrylate	5	0
T007	PC (Bisphenol A)	80-05-7	✓	C15H16O2	C14H13O2	213.09101	Poly Carbonate	0	0
T008	PVC (Naphthalene)	91-20-3	✓	C10H8	-	128.06205	Poly Vinyl Chloride	0	0
T009	PU (4,4'-Methylenedianiline)	101-77-9	✓	C13H14N2	-	198.11515	Poly Urethane	0	0
T010	PET (Benzoic acid)	65-85-0	✓	C7H6O2	C7H5O	105.03349	Poly Ethylene Terephthalate	0	0
T011	N-6 (ε-Caprolactam)	105-60-2	✓	C6H11NO	CH4N	30.03383	Nylon 6	0	0
T012	N-66 (Cyclopentanone)	120-92-3	✓	C5H8O	C4H7	55.05423	Nylon 6,6	3	0

ターゲット分析結果 ② - リサイクルPP製品

Table 3に分析結果のターゲットリストを示す。PP製品と同様2,4-Dimethyl-1-hepteneのみが確認された。

Table 3 Target list

Target Information									
ID	Name	CAS#	NIST Library	Molecular Formula	Fragment Formula	m/z (EIC)	Description	Num. of Detected	Num. of Passed
T001	PE (1,20-heneicosadiene)	999999-90-1	✓	C21H40	C5H9	69.06988	Poly Ethylene	13	0
T002	PP (2,4-Dimethyl-1-heptene)	19549-87-2	✓	C9H18	C3H7	43.05423	Poly Propylene	6	1
T003	PS (Styrene trimer)	18964-53-9	✓	C24H24	C7H7	91.05423	Poly Styrene	0	0
T004	ABS (2-Phenethyl-4-phenylpent-4-enenitrile)	999999-90-2	✓	C19H19N	C7H7	91.05423	Acrylonitrile Butadiene Styrene copolymer	0	0
T005	SBR (4-Phenylcyclohexene)	4994-16-5	✓	C12H14	C8H8	104.06205	Styrene Butadiene Rubber	0	0
T006	PMMA (Methyl methacrylate)	80-62-6	✓	C5H8O2	C3H5	41.03858	Poly Methyl MethAcrylate	5	0
T007	PC (Bisphenol A)	80-05-7	✓	C15H16O2	C14H13O2	213.09101	Poly Carbonate	0	0
T008	PVC (Naphthalene)	91-20-3	✓	C10H8	-	128.06205	Poly Vinyl Chloride	0	0
T009	PU (4,4'-Methylenedianiline)	101-77-9	✓	C13H14N2	-	198.11515	Poly Urethane	0	0
T010	PET (Benzoic acid)	65-85-0	✓	C7H6O2	C7H5O	105.03349	Poly Ethylene Terephthalate	0	0
T011	N-6 (ε-Caprolactam)	105-60-2	✓	C6H11NO	CH4N	30.03383	Nylon 6	0	0
T012	N-66 (Cyclopentanone)	120-92-3	✓	C5H8O	C4H7	55.05423	Nylon 6,6	2	0

ターゲット分析結果 ③ - PET製品

Table 4に分析結果のターゲットリストを示す。PETの主要熱分解物であるBenzoic acidのみが確認された。

Table 4 Target list

Target Information									
ID	Name	CAS#	NIST Library	Molecular Formula	Fragment Formula	m/z (EIC)	Description	Num. of Detected	Num. of Passed
T001	PE (1,20-heneicosadiene)	999999-90-1	✓	C21H40	-	292.31245	Poly Ethylene	0	0
T002	PP (2,4-Dimethyl-1-heptene)	19549-87-2	✓	C9H18	-	126.14030	Poly Propylene	0	0
T003	PS (Styrene trimer)	18964-53-9	✓	C24H24	-	312.18725	Poly Styrene	0	0
T004	ABS (2-Phenethyl-4-phenylpent-4-enenitrile)	999999-90-2	✓	C19H19N	-	261.15120	Acrylonitrile Butadiene Styrene copolymer	0	0
T005	SBR (4-Phenylcyclohexene)	4994-16-5	✓	C12H14	-	158.10900	Styrene Butadiene Rubber	0	0
T006	PMMA (Methyl methacrylate)	80-62-6	✓	C5H8O2	-	100.05188	Poly Methyl MethAcrylate	0	0
T007	PC (Bisphenol A)	80-05-7	✓	C15H16O2	-	228.11448	Poly Carbonate	1	0
T008	PVC (Naphthalene)	91-20-3	✓	C10H8	-	128.06205	Poly Vinyl Chloride	2	0
T009	PU (4,4'-Methylenedianiline)	101-77-9	✓	C13H14N2	-	198.11515	Poly Urethane	0	0
T010	PET (Benzoic acid)	65-85-0	✓	C7H6O2	-	122.03623	Poly Ethylene Terephthalate	30	1
T011	N-6 (ε-Caprolactam)	105-60-2	✓	C6H11NO	-	113.08352	Nylon 6	0	0
T012	N-66 (Cyclopentanone)	120-92-3	✓	C5H8O	-	84.05697	Nylon 6,6	0	0

ターゲット分析結果 ④ - リサイクルPET製品

Table 5に分析結果のターゲットリストを示す。PET製品と同様Benzoic acidが確認された。これに加えポリスチレン(PS)のStyrene trimerおよびポリメチルメタクリレート(PMMA)のMethyl methacrylateが確認され、PSとPMMAが含まれている可能性が示唆された。

Table 5 Target list

Target Information								
ID	Name	CAS#	NIST Library	Molecular Formula	m/z (EIC)	Description	Num. of Detected	Num. of Passed
T001	PE (1,20-heneicosadiene)	999999-90-1	✓	C21H40	292.31245	Poly Ethylene	0	0
T002	PP (2,4-Dimethyl-1-heptene)	19549-87-2	✓	C9H18	126.14030	Poly Propylene	0	0
T003	PS (Styrene trimer)	18964-53-9	✓	C24H24	312.18725	Poly Styrene	1	1
T004	ABS (2-Phenethyl-4-phenylpent-4-enenitrile)	999999-90-2	✓	C19H19N	261.15120	Acrylonitrile Butadiene Styrene copolymer	0	0
T005	SBR (4-Phenylcyclohexene)	4994-16-5	✓	C12H14	158.10900	Styrene Butadiene Rubber	1	0
T006	PMMA (Methyl methacrylate)	80-62-6	✓	C5H8O2	100.05188	Poly Methyl MethAcrylate	2	1
T007	PC (Bisphenol A)	80-05-7	✓	C15H16O2	228.11448	Poly Carbonate	0	0
T008	PVC (Naphthalene)	91-20-3	✓	C10H8	128.06205	Poly Vinyl Chloride	5	0
T009	PU (4,4'-Methylenedianiline)	101-77-9	✓	C13H14N2	198.11515	Poly Urethane	0	0
T010	PET (Benzoic acid)	65-85-0	✓	C7H6O2	122.03623	Poly Ethylene Terephthalate	27	1
T011	N-6 (ε-Caprolactam)	105-60-2	✓	C6H11NO	113.08352	Nylon 6	1	0
T012	N-66 (Cyclopentanone)	120-92-3	✓	C5H8O	84.05697	Nylon 6,6	0	0

まとめ

msFineAnalysis AI Ver.2のターゲット分析を用いてポリマー推定を行った。その結果リサイクルPET製品にPS、PMMAといったポリマーが含まれている可能性を確認することができた。より詳細な情報を得るためにはノンターゲット分析が必要であるが、ターゲット分析は迅速に結果を得ることができスクリーニングとして有効である。

参考文献

- 1) Shin Tsuge, Hajime Ohtani, Chuichi Watanabe (2011), Pyrolysis – GC/MS Data Book of Synthetic Polymers, Elsevier

この資料に掲載した商品は、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ください。