

窒素キャリアガスを使用した熱分析ソリューション② ～TG-MS法による天然ゴムとポリイソプレンゴムの比較分析～

はじめに

TG-MS法は、熱重量分析(Thermogravimetry: TG)装置と質量分析計(MS)を接続する分析手法で、TGから放出される雰囲気ガスの一部をMSに導入することで、重量変化時に発生する有機物の定性分析が可能とする手法である。一般的に、TG-MS法において、不活性雰囲気中で測定を行う場合は、ヘリウムが第1選択肢となるが、TGの雰囲気ガスは、数十あるいは数百mL/min程度の流量を必要とするため、昨今のヘリウムの確保が難しい状況においては、測定を行うことが難しい場面が予想される。ヘリウムの代替ガスとしては、水素あるいは窒素が利用されるが、マススペクトルの変化が忌避される定性分析においては、還元作用を持つ水素より、窒素の利用が望ましいとされる。但し、窒素は、MSにおける感度低下の影響が水素に比べて大きいとされ、解析結果への悪影響が懸念される。本報では、雰囲気ガスとして窒素を使用し、TG-MS法で天然ゴムとポリイソプレンゴムを測定し、熱分解挙動を比較することで、TG-MSにおける窒素の利用について検証したので報告する。



ガスクロマトグラフ四重極質量分析計
JMS-Q1600GC UltraQuad™ SQ-Zeta

実験

測定試料は市販の天然ゴムとポリイソプレン製品を用いた。試料量は1mgを測定に供した。TG-MSの測定条件をTable1に示す。TGとMSの接続は、液相を持たないキャピラリーチューブを使用する。ヘリウム雰囲気の場合、キャピラリーチューブの長さは3～5m程度、内径は0.25～0.32mm程度とする。窒素雰囲気の場合、同一長さ&内径ではMS側への窒素ガスの導入量が多すぎるため、今回は、長さを3m、内径を0.15mmとした。

Table 1. Measurement condition for TG-MS

TG	Furnace temp.	40°C→20°C/min→800°C	MS	Interface temp.	350°C
	Interface temp.	350°C		Ion source temp.	250°C
	Atmosphere gas	N ₂		Ionization mode	EI (70eV)
GC	Capillary tube	Length 3m x 0.15mm id (※)		Ionization current	50μA
	Oven	350°C		Acquisition mode	Scan (m/z 33～1000)

※ ... UADTM-2.5N(Frontier Laboratories Ltd.), 2.5m x 0.15mm +
Vent-Free GC/MS Adapter(Frontier Laboratories Ltd.), 0.5m x 0.15mm

測定結果

TICCの比較

天然ゴム、イソプレンゴムについて、TG側の測定結果であるTG、DTG曲線、MS側の測定結果からTICCをそれぞれFigure 1および2に示した。青色はTG曲線(=重量変化)、赤色はDTG曲線(=重量変化の一次微分)、黒色はTICCを表す。各サンプルにおいて、TICCとDTGのピークトップは一致しており、TGからの発生ガスがほぼリアルタイムにMSに送られ検出されていることがわかる。

天然ゴム、イソプレンゴムの熱分解挙動については、主成分の熱分解が300°Cくらいから開始している点は同じであるが、対応するDTGおよびTICCのピーク形状が大きく異なることがわかる。

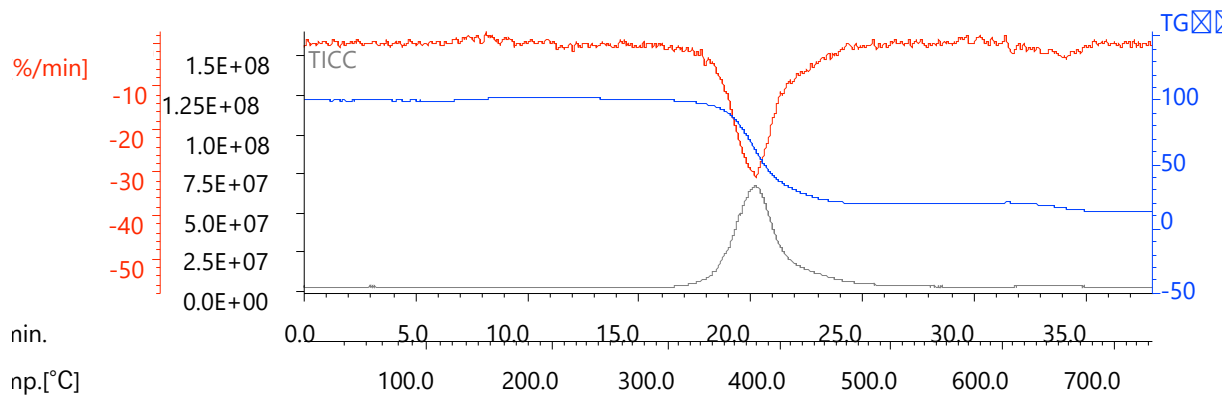


Figure 1. TG & DTG curves and TICC of natural rubber

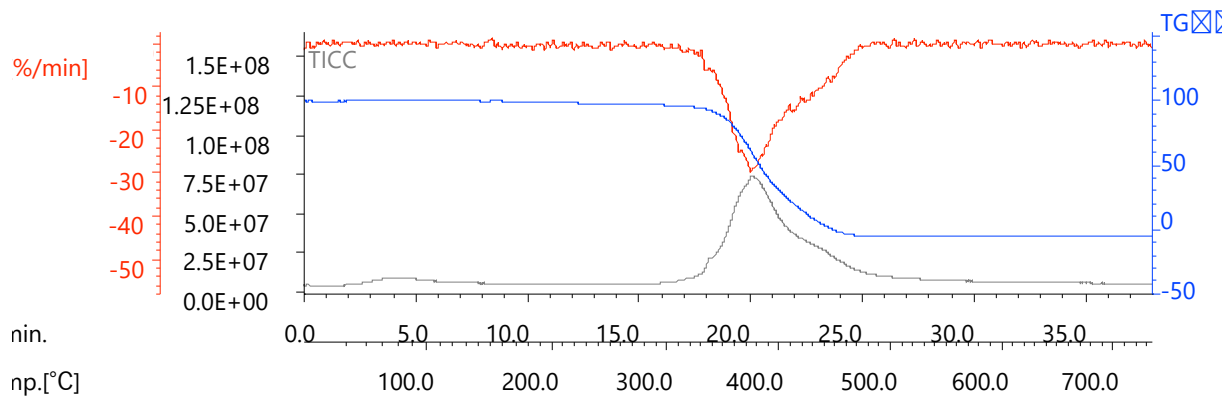


Figure 2. TG & DTG curves and TICC of polyisoprene rubber

EICの比較

MS側の測定結果より、天然ゴムおよびイソプレングムのDimer($\rightarrow C_{10}H_{16}$, m/z 136), Trimer($\rightarrow C_{15}H_{24}$, m/z 204), Tetramer($\rightarrow C_{20}H_{32}$, m/z 272), Pentamer($\rightarrow C_{25}H_{40}$, m/z 340), Hexamer($\rightarrow C_{30}H_{48}$, m/z 408), Heptamer($\rightarrow C_{35}H_{56}$, m/z 476), Octamer($\rightarrow C_{40}H_{64}$, m/z 544)に相当する質量でEICを作成した(\rightarrow Figure 3)。天然ゴムでは、Heptamer($\rightarrow C_{35}H_{56}$, m/z 476)まで確認出来ているのに対し、今回測定したポリイソプレングムでは、Hexamer($\rightarrow C_{30}H_{48}$, m/z 476)までの検出に留まっている。一般的に、高質量のオリゴマーの検出は、GC-MSでは困難であり、TG-MSのような分析手法が適している。

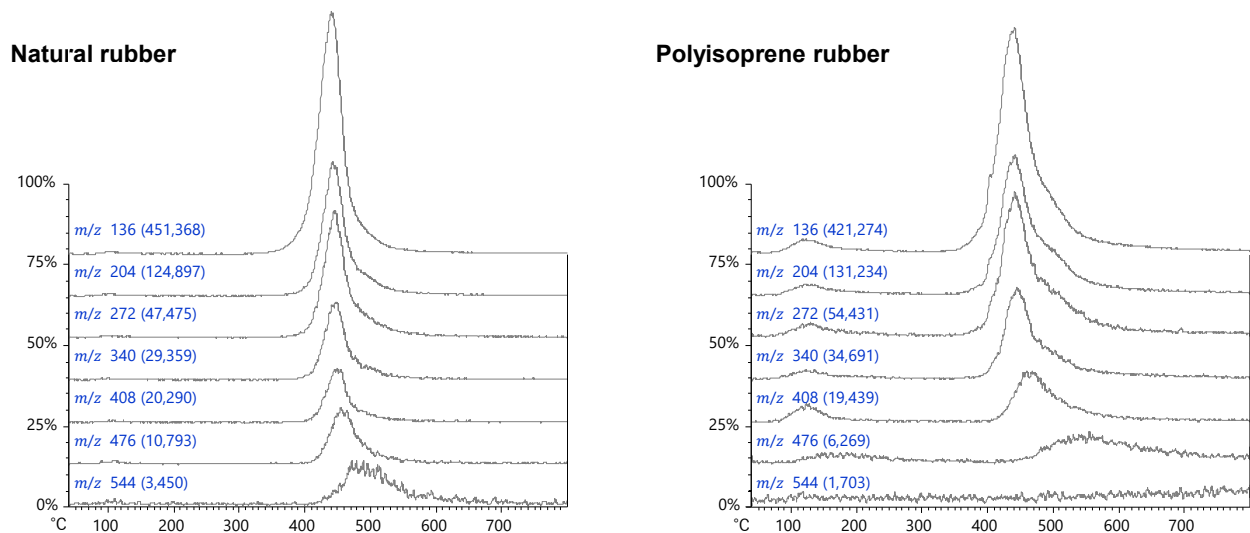


Figure 3. EIC of each oligomer in natural rubber and polyisoprene rubber

まとめ

不活性化ガスとして窒素を利用したTG-MS法を用いて、天然ゴムとイソプレングムを測定した。測定の結果、それぞれの熱分解挙動の違いや観測されるオリゴマーの種類の違いを確認することができ、窒素を使用したTG-MSにおいても十分な測定が出来ることが確認できた。

Copyright © 2022 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ください。

