

サーマルデソープション-GC-MSによる ポリプロピレン製品中の添加剤分析

関連製品: 質量分析計(MS)

はじめに

サーマルデソープション(TD)は大気や室内空気などの気体サンプルを導入するためのGC前処理装置である。また固体や液体サンプルから発生するガスにも使用可能である。本MSTipsではTD-GC-MSの材料分析への応用例として、ポリプロピレン製品中の添加剤分析について紹介する。Figure 1に固体サンプルから発生するガスを測定する際のTDの動作概要を示す。①サンプリング: サンプルを空のサンプルチューブに封入する。必要に応じてガラスウールを詰めてサンプルを固定する。②チューブデソープション: TD装置内でサンプルチューブを加熱し、サンプルから発生したガスをフォーカシングトラップで冷却捕集する。③トラップデソープション: フォーカシングトラップを高速昇温し、細いバンド幅でGCに導入する。

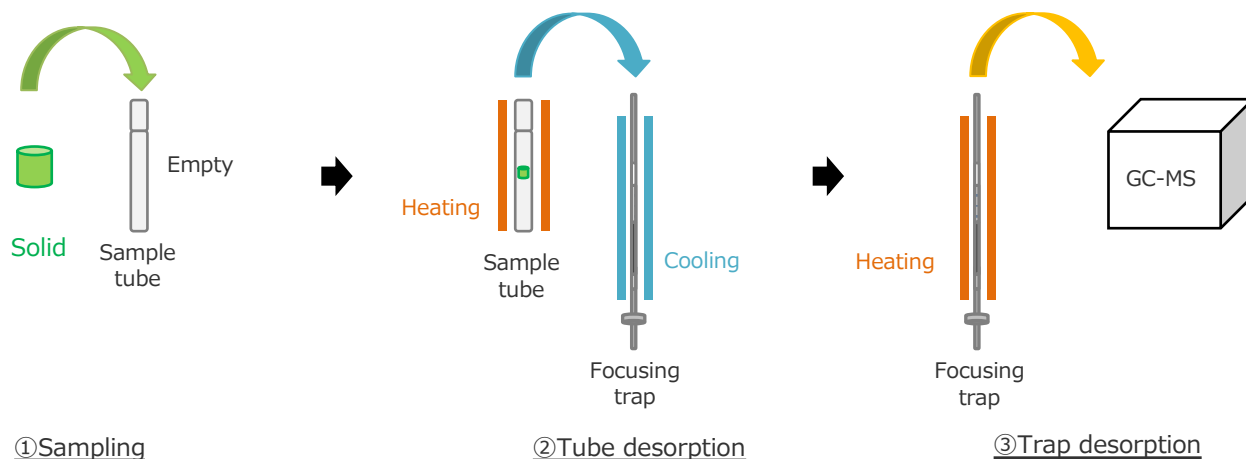


Figure 1 Overview of TD operation

実験

サンプルには市販のポリプロピレン製フィルム2種(サンプルA、B)、各30mgを用いた。添加剤を分析ターゲットとしているため、チューブデソープションは比較的低温の90°C30minとした。解析にはmsFineAnalysis iQ (JEOL)を用い、その差異分析機能によりそれぞれのサンプルから特徴的な添加剤を抽出した。Table 1にTD-GC-MSの測定条件を示す。

Table 1 Measurement conditions

TD conditions		GC conditions	
Thermal Desorption	TD-100xr (Markes International Ltd)	Gas Chromatograph	8890A GC (Agilent Technologies)
Sample tube type	Empty	Column	HP-5MS (Agilent Technologies) 30m x 0.25mm, 0.25µm
Tube desorption	90°C (30min), 84mL/min, Splitless	Oven Temperature	40°C(3min)-10°C/min -320°C(6min)
Focusing trap type	General purpose Graphitized carbon (T11)	Carrier flow	He, 2.0mL/min
Trap cooling	-30 °C	MS conditions	
Trap desorption	280°C (3min), 46mL/min, Split 22:1	Spectrometer	JMS-Q1600GC (JEOL Ltd.)
Flow path temperature	240 °C	Ionization	EI+:70eV, 50µA
		Ion source temperature	250 °C
		Mass range	Scan, m/z 35-600

測定結果

Figure 2にTICクロマトグラムを示す。サンプルA、Bは同じポリプロピレン製であるが検出されたピークには大きな違いがあった。

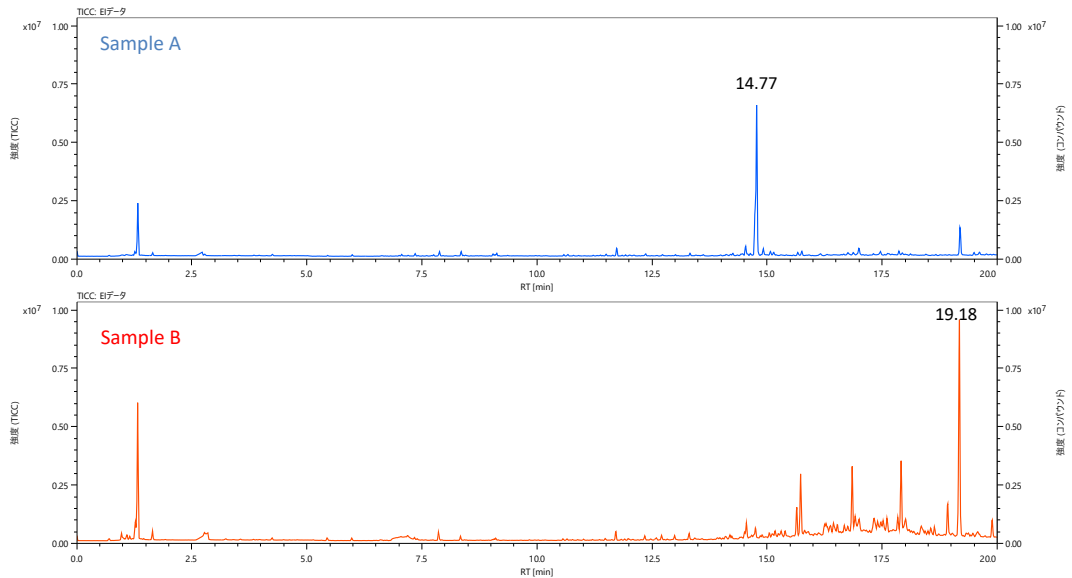


Figure 2 TIC chromatograms

Figure 3にmsFineAnalysis iQの差異分析結果を示す。最大ピークとの強度比5%以上の11ピークからサンプルAで強いピークを2、サンプルBで強いピークを8抽出した。

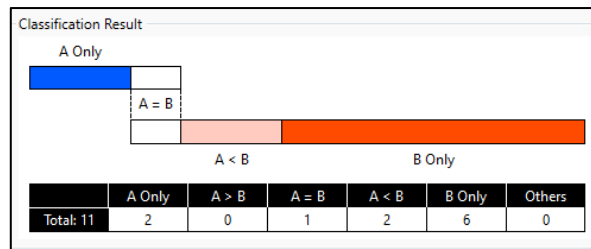
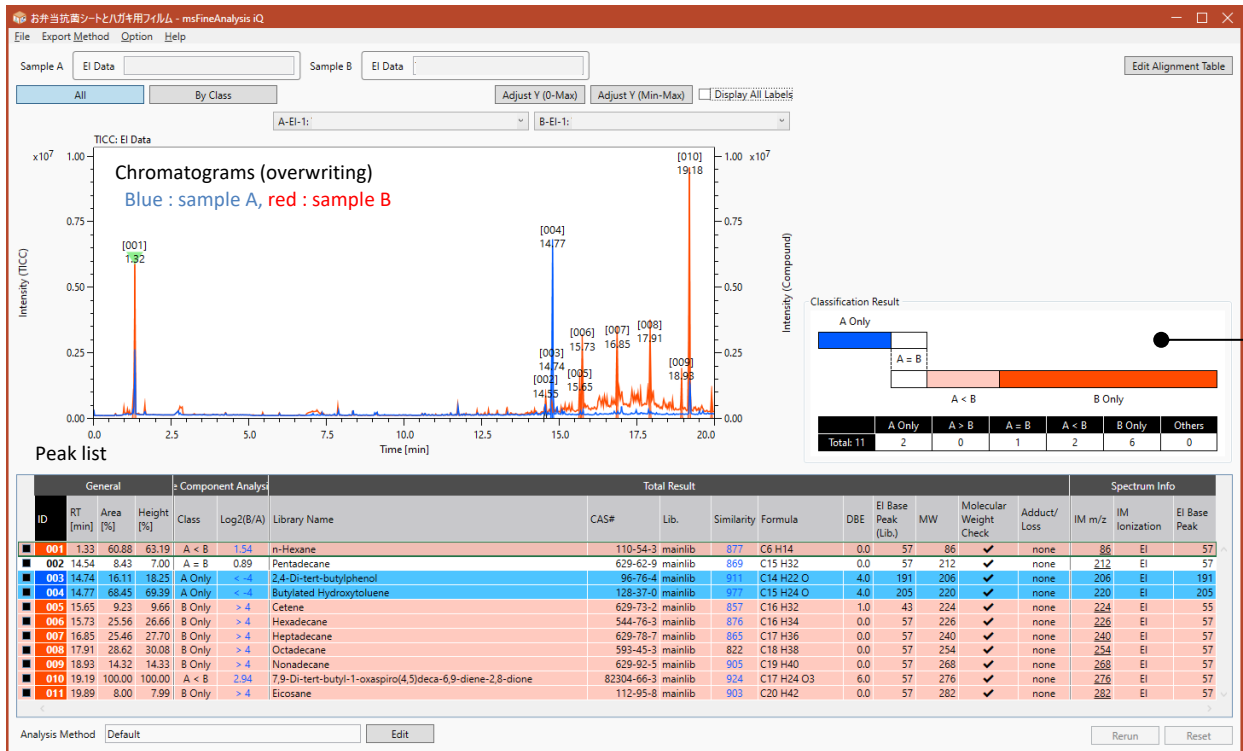


Figure 3 Difference analysis result of msFineAnalysis iQ

Table 2に定性分析結果のピークリストを示す。背景色はサンプル間の強度差を示している。青はサンプルAで強い、赤はサンプルBに強い、白はサンプル間で差がない。またmsFineAnalysis iQでは定性分析の精度向上のため、実測マススペクトルから分子イオンを探索している。今回の結果では11ピークすべてで分子イオンを確認することができた。

Table 2 Peak list of qualitative analysis result

ID	General		Variance Component Analysis Result		Library Name	Total Result							Spectrum Info
	RT [min]	Height [%]	Class	Log2(B/A)		CAS#	Lib.	Similarity	Formula	DBE	MW	Molecular Weight Check	
001	1.33	63.19	A < B	1.54	n-Hexane	110-54-3	mainlib	877	C6 H14	0.0	86	✓	86
002	14.54	7.00	A = B	0.89	Pentadecane	629-62-9	mainlib	869	C15 H32	0.0	212	✓	212
003	14.74	18.25	A Only	< -4	2,4-Di-tert-butylphenol	96-76-4	mainlib	911	C14 H22 O	4.0	206	✓	206
004	14.77	69.39	A Only	< -4	Butylated Hydroxytoluene	128-37-0	mainlib	977	C15 H24 O	4.0	220	✓	220
005	15.65	9.66	B Only	> 4	Cetene	629-73-2	mainlib	857	C16 H32	1.0	224	✓	224
006	15.73	26.66	B Only	> 4	Hexadecane	544-76-3	mainlib	876	C16 H34	0.0	226	✓	226
007	16.85	27.70	B Only	> 4	Heptadecane	629-78-7	mainlib	865	C17 H36	0.0	240	✓	240
008	17.91	30.08	B Only	> 4	Octadecane	593-45-3	mainlib	822	C18 H38	0.0	254	✓	254
009	18.93	14.33	B Only	> 4	Nonadecane	629-92-5	mainlib	905	C19 H40	0.0	268	✓	268
010	19.19	100.00	A < B	2.94	7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	82304-66-3	mainlib	924	C17 H24 O3	6.0	276	✓	276
011	19.89	7.99	B Only	> 4	Eicosane	112-95-8	mainlib	903	C20 H42	0.0	282	✓	282

Checked when molecular ion is detected

Figure 4にID004 (サンプルAの14.77minに検出)およびID010 (サンプルBの19.18minに検出)のマススペクトルを示す。定性分析の結果、前者はフェノール系酸化防止剤のButylated Hydroxytoluene(BHT)であった。後者は7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dioneであり、ヒンダードフェノール系酸化防止剤Pentaerythritol tetrakis[3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionate]の分解物であった。

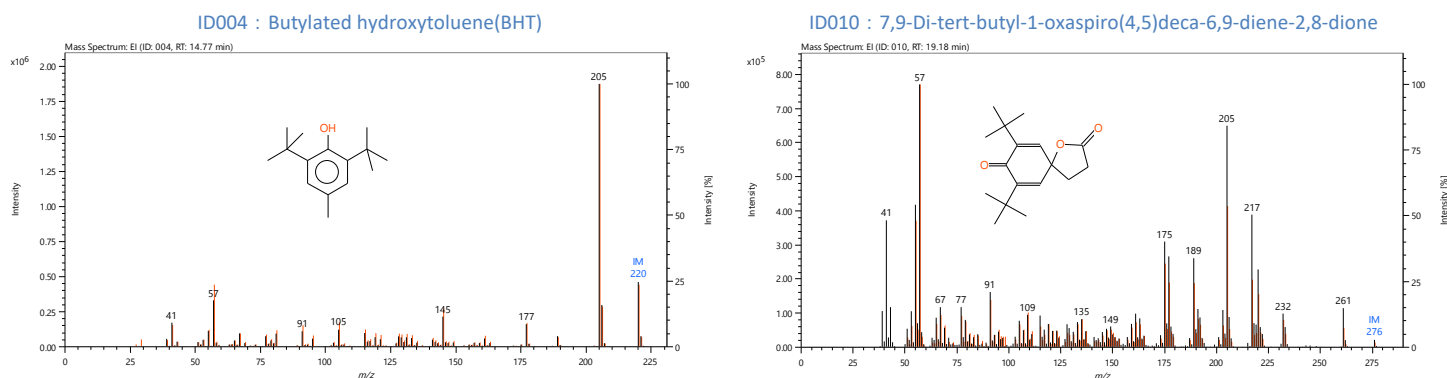


Figure 4 Mass spectra of ID004 and ID010

まとめ

TD-100xrとJMS-Q1600GCによりプロポリレン製品中の添加剤を感度良く分析することが可能である。またmsFineAnalysis iQでは複雑なクロマトグラムの中から特徴的な成分を容易に抽出し、高い精度で定性解析することが可能である。これら装置とソフトウェアは材料分析においても活躍が期待できる。

Copyright © 2023 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。

