

熱分解 GC-マルチシグナルディテクター

(MSD・IRD・AED)によるポリマー分析

丁

横河電機株式会社

山口 憲治

1. はじめに

近年のガスクロマトグラフィー (GC) 分析法には目を見張るものがある・まず GC 分析の生命とも言えるカラムの分野において 1979 年ヒューズドシリカカラムの発表以来、その使いやすさ、不活性さ、高分離能、高感度、応用範囲の広さから、ガスクロマトグラフの広範囲に渡る支持を持っている。今日では当社より出荷されるほとんど全ての GC がキャピラリーカラム仕様となっている。

キャピラリーカラムの普及に伴い、キャピラリー分析に使い得る GC、つまり、温度制御にすぐれたオープンやキャピラリーカラム用注入法 (スプリット、スプリットレス、オンカラム等) を持つ GC が発達し、データの信頼性を増した。

一方、GC 用サイブル導入装置の発達も GC の応用軽朗を著しく広げた・ヘッドスペースサンプラー (スタティック法) パージアンドトラップサンプラー (ダイナミック法)、そしてパイロライザーは今日では多くのガスクロマトグラフに重宝がられている。

また、これら最新の高分解能 GC (HRGC) に用いられる検出器はどうであろうか。

言うまでもなく、GC の検出器は 1 回の分析において成分ピークに関する最大限の情報を与え得るものでなければならない。

一般に GC 用汎用型検出器といわれる FID・TCD は、ほとんど全ての流出成分を検出

し、ピークの面積および保持時間（RT）等の情報を与える。これらに少しでも定性的情報を与えるために、補助的検出器として（又は、選択的高感度分析のため）NPD（FTD）、ECD、FPD等の選択的検出器が用いられる。

しかし、これらはいずれもシングルシグナル検出器であり、真の定性を行うためには、スペクトロメーターを検出器として用いる必要がある。近年のGC分析法の飛躍の一つとして、これらスペクトロメーターをGCの検出器として結合し得たことが挙げられる。

GCと質量分析計（MS）の結合は、MSの導入装置としてGCを用いることから始まる。しかし、四重極を用いた小型で安価、そして使いやすいMSの登場により、MSはガスクロマトグラファーが従来のGC用検出器と同様に使うことのできる装置となった。

また、赤外分光計もフーリエ変換（FT）を応用することに上り、分散型に比べて格段に高速化小型化に成功し、GCの検出器として結合し得る機能を有するようになった。

いま一つの古くから用いられてきた原子発光分析計が、最近、GCの3つ目のスペクトロメーターとして使用できるようになった。

この3つのスペクトロメーターを用いることにより、定性能力がさらに向上する。つまり、質量検出器（MSD）のスペクトルからは、質量・化合物の種類等の情報が得られ、その豊富なライブラリを使用して、化合物の推定あるいはしぼり込みが可能となり、赤外検出器（IRD）で縛られたIRスペクトルからは構造や官能基情報が得られ、MSによる推定をしぼり込むことができる。そして、原子発光検出器（AED）の情報は化合物中に存在する元

素とその存在比を推定して、**MSD・IRD** の定性情報を補助し、より確実なものとする。

MSD・IRD・AED のストアされたそれぞれの三次元情報（マルチシグナル）からはスペクトルのエネルギーレベルに上るシングルシグナルクロマトグラムが得られる。すたわち、**MS** からは選択質量によるクロマトグラム（**SIC**）、**IR** からは選択波長クロマトグラム（**SWC**）、そして **AED** からは指定波長、つまり元素選択クロマトグラムが任意に抽出できる。これら抽出されたクロマトグラムの組合せは多くの場合貴重な情報をもたらすことができる。

これら定性のためのスペクトロメーター検出器（マルチシグナル検出器）が威力を発揮するのは、一度のサンプル導入でできるかぎりの情報を得なければならないというような場合、つまり、ヘッドスペースサンプラー、パーミアンドトラップ、そしてパイロライザーを用いた **GC** 分析を行うような場合である。

2. 分析装置

ガスクロマトグラフは **HEWLETT PACKRD** 社製 **HP5890A** 及び **HP5890** シリーズ を用いた。**HP5890** シリーズ では、オープンの昇温に合わせて、カラムヘッド圧および注入口温度がコントロールできるオンカラム注入口（**Programable Pressure and Temperature control** 付 **cold on - column injector**）を用いた。

質量検出器 **HP5970B** 及び **FTIR** 分光検出器 **HP5965A** は、インターフェイスを介してガスクロマトグラフ **HP5890A** または **HP5890** シリーズ と接続した。今回は **GC** への 1 回の注入で **MSD・IRD** の同時分析を行った。カラム流出分を **IRD - MSD** に直接つなぐ方法

3. 分析例

3つのスペクトロメータ検出器、MSD・IRD・AEDを用いてナイロン6の熱分解GC

Cのメインピークを分析した例を示す。

図-3は、下段左から熱分解GCにおけるIRDのTRC、MSDのTIC、上段左から

主成分のIRスペクトル、MSスペクトルを示す。また、表1にはそれぞれのスペクトルの

ライブラリサーチ結果を示す。いずれもカプロラクタムが第1位にランクされている。

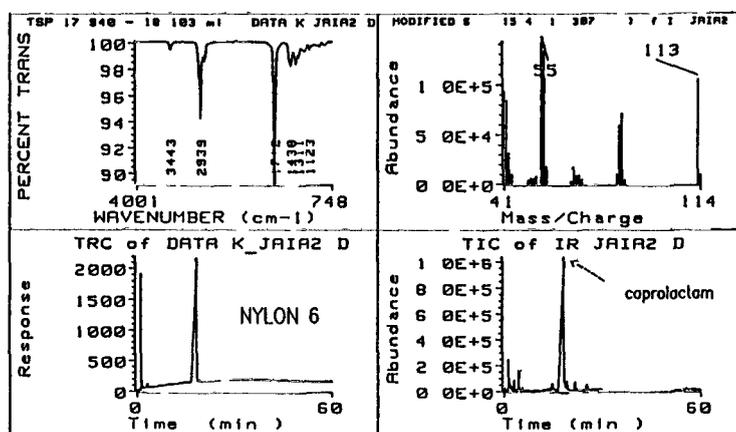


図3 ナイロン6 熱分解GCのTIC TRC (下段) 及び主成分のスペクトル (上段)

表1

```

P08 Search of Library File: DATA N8543K L
Scan 18 235 ml of DATA JAIR2 D
JAI NYLON 6 590 3 1 30

Name                               MolWt Formula      Q  I
1 Caprolactam                      113 C6H11NO        58
2 2,5-Pyrolidone, 1-methyl (9CI)  113 C5H7NO2         49
3 Cyclobutane, 2-methyl (9CI9CI)   84 C5H8O            43
4 Hexanoic acid, 6-amino (8CI9CI)  131 C6H13NO2        42
5 Cyclobutane, bicyclic, 2,2-diethyl 128 C7H12O2          38
6 Furan, tetrahydro-2,5-dimethyl-tetrahydro- 100 C6H12O            32
7 1-Octanol (ACN)(9CI)             130 C8H18O            28

IR Search of Library File: DATA EPA REVAL
ASP 18 126 18 143 ml DATA K JAIR2 D
NYLON 6 590 5 1 30 MS JAIR2 D

CAS Number   Lib# Q  I   MWt   Formula   Compound Name
1 000105 60 2 1015 986 113 C6H11NO 2 AZEPINONE, HEXAHYDRO (Caprolactam)
2 001667 01 2 656 929 162 C11H14O  ACETOPHENONE, 2PR, 4PR, 6PR, TRIMET
3 007448 04 6 2086 918 316 C10H36O4  PROPIONIC ACID, 3/2, DODECYLOXY
4 007420 11 3 2078 915 272 C16H32O3  PROPIONIC ACID, 3, DODECYLOXY/
5 007439 02 3 2079 912 288 C16H32O4  PROPIONIC ACID, 3/2, DECYLOXY/E
6 000822 67 3 970 911 98 C6H10O    2 CYCLOHEXEN-1-OL
7 002626 34 0 2973 881 212 C8H8N2S  BENZOSELENAZIAZOLE, 2,1,3,5,6
    
```

同じく熱分解 GC / AED の各波長 (元素) によるクロマトグラムを図 - 4 に示す . この成分からは C · H · O · N が検出されそれ以外の元素は検出されず MS、IR の分析結果を裏付けている。

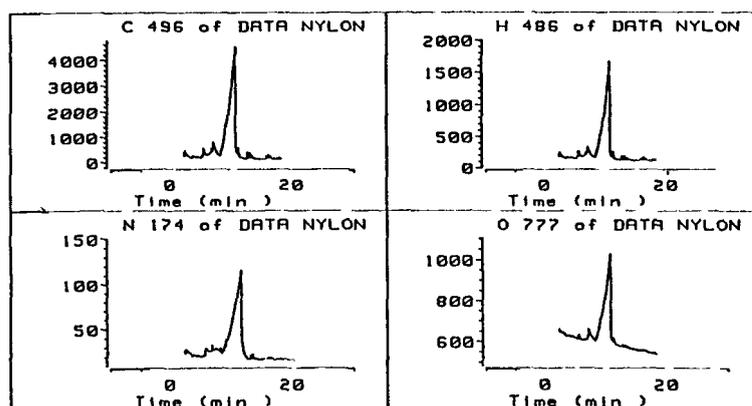


図-4 熱分解GC/AEDの各波長 (元素) によるクロマトグラム

このように 2 つ以上のスペクトロメータ検出器を用いることにより、強力な定性手段となることがわかる。

MSD · IRD を用いたナイロン 66 の熱分解 GC の分析

図 - 5 に分解温度の異なる TRC および TIC を示す . また、表 2 に分析結果を示す . この実験では表 3 に示すように、オープンおよび注入口 (オンカラム) に CO₂ クライオジェニックを用いて、ピーク 1 · ピーク 2 のような低分子成分の分析を可能としている。

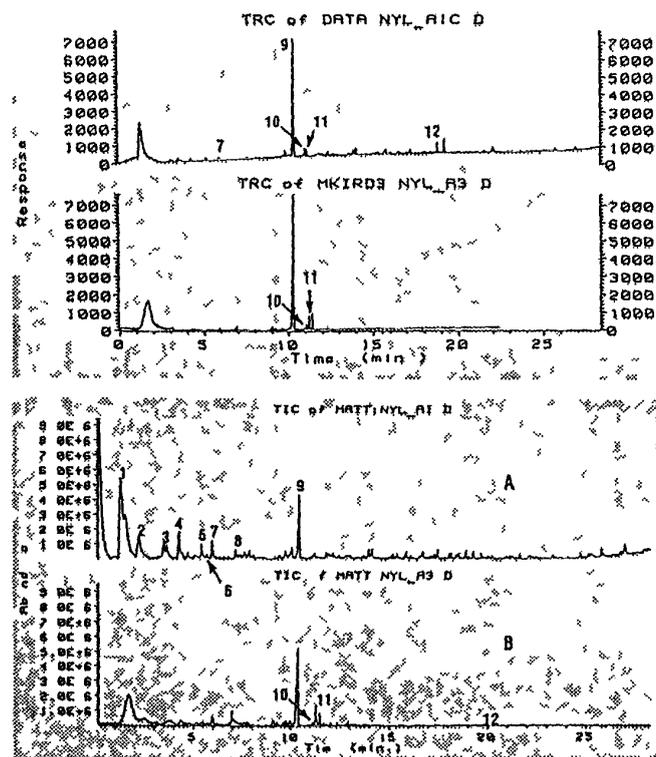


图-5

表-2

**Major Pyrolysis Fragments
of Nylon 6/6**

Peak No	Compound Name
1	propene
2	butene
3	acetonitrile bp 82
4	acrylonitrile bp 77
5	propanenitrile bp 97
6	1,5 hexadiene bp 60
7	1 hexene bp 68
8	butylamine bp 78
9	cyclopentanone bp 130
10	cyclohexenone bp 168
11	hexylamine bp 131
12	caprolactam, 7 member cyclic amide bp = 137

表-3

Instrumentation and Conditions	
Gas Chromatograph	Hewlett Packard 5890 SERIES II Cold On Column Injector w/Programmable Pressure and Temperature Control
Cooling	Cryo Blast, CO ₂ Cryogenic (Oven and Injector)
Mass Selective Detector	Hewlett Packard 5970
Mass Range	19-250 amu (0 to 8 min) 37-400 amu (8 min to END)
EMV	+0 V relative
Transfer Line	325 C
Data System	Hewlett Packard 9836C (Rev 3 1 1)
Infrared Detector	Hewlett Packard 5965A
Resolution	8 cm ⁻¹ (4000 to 700 cm ⁻¹)
Transfer A B	300 C
Cell	300 C
Data System	Hewlett Packard 59970C (Rev 1 0)
Column	30 m Series 530 μl 2.65 μm HP 5 (Part No 19095J 123)
He Flow	5 psi @ 0 C Constant Flow Mode
Oven Program	0 C (1 min) -> 275 C (2 min) @ 15 C/min
Injector Program	-10 C (0.5 min) -> 300 C (1 min) @ 120 C/min

全てのピークの同定は MS および IR のスペクトルで行われた。たとえば、ピーク 7 では MS スペクトルのライブラリサーチの結果は、図 - 6 に示すように多くの可能性を示しているが、IR からは十分なスペクトルでないにもかかわらず、それらの中から 1-Hexene を選んでおり (図 - 7) かつ 3086nm に不飽和炭化水素の特長をよく示している。

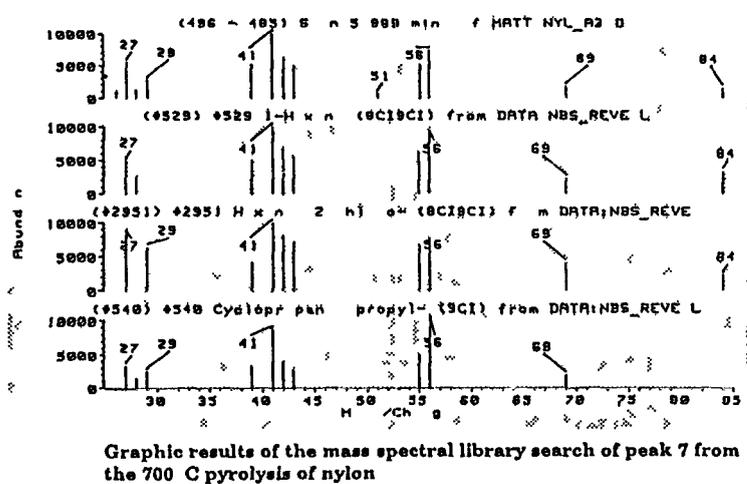


図 - 6

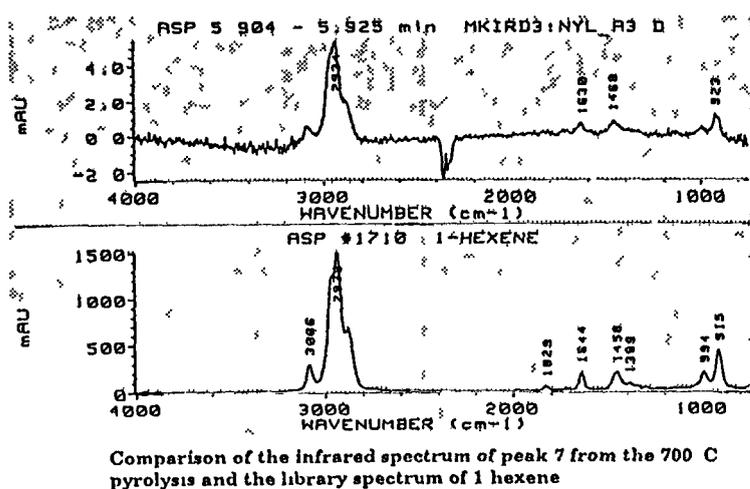
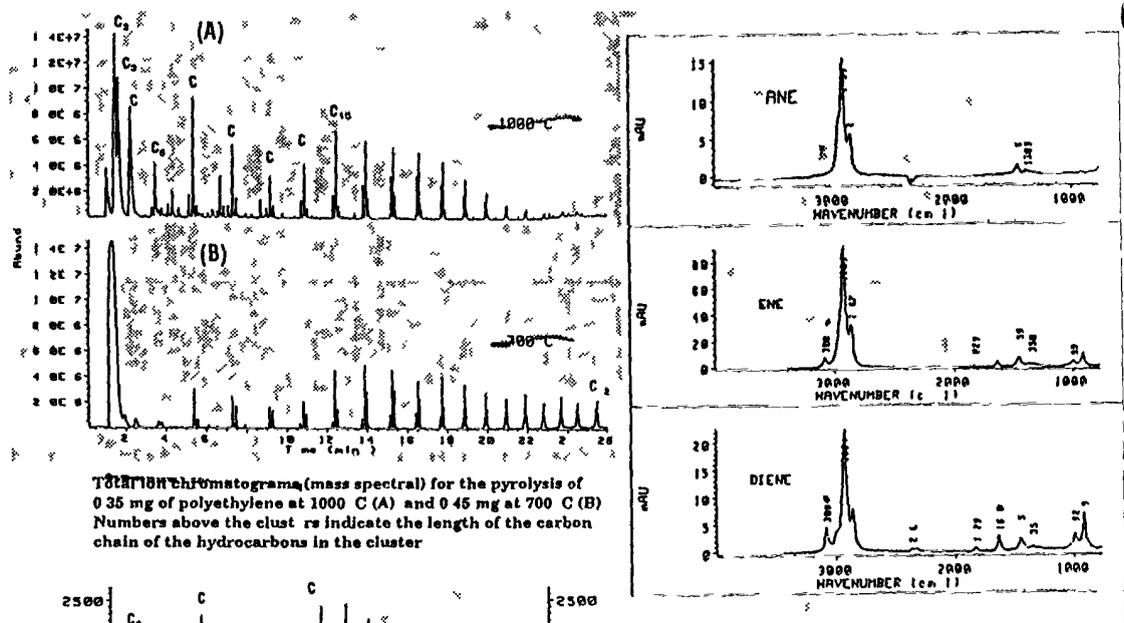


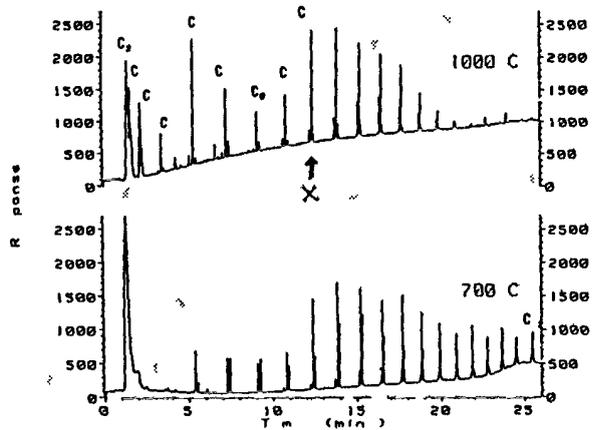
図 - 7

熱分解 GC / IR / MS によるポリエチレンの分析

図-8 に2つの分解温度による TIC・TRC を示す。ポリエチレンの熱分解 GC のクロマトグラムはメチレンユニットが1つずつ増加する、アルカン、アルケン、ディエン、の3種のピークからなっている。これらのピークのカーボン数はMSより求められる。図-9に12分に流出する C₁₀ の ANE . ENE . DIENE の3つの IR スペクトルを示す。末端二重結合に由縁する 3084cm⁻¹の吸収が ANE . ENE . DIENE の順に増加している。



Total Ion Chromatograms (mass spectral) for the pyrolysis of 0.35 mg of polyethylene at 1000 C (A) and 0.45 mg at 700 C (B). Numbers above the clusters indicate the length of the carbon chain of the hydrocarbons in the cluster.



Total reconstructed chromatograms (reconstructed chromatograms) required simultaneously with the mass spectral data of figure 1.

図-8

図-9

熱分解 GC MSD / IRD / AED に上るポリフェニルスルフィド (PPS) の分析

図-10 に AED に上る PPS 熱分解クロマトグラム (C, H, S) を示す。C・H のシグナルは FID 上り感度が高く、有機化合物用の高感度汎用検出器として用いる事ができる。

図-11 に TIC を示す。2つのクロマトグラムから主成分の内、ピーク6・10・11は、C、Hの比からポリアロマトミック化合物であり、ピーク7・8は含イオウアロマトミック化合物である事がわかる。これらのAEDの情報をもとに、MSおよびIRのスペクトルから、ピーク6はピフェニル、ピーク7はビフェニルチオエーテル、ピーク8はジベンゾチオフェンであることがわかった。

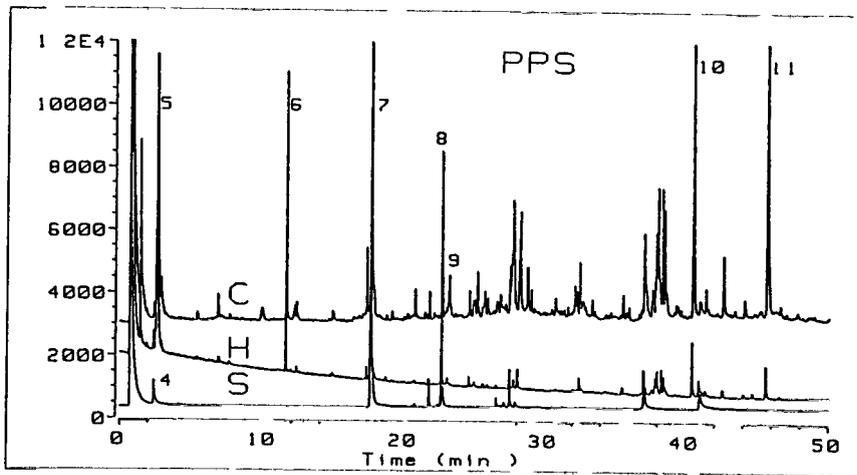


図-10 PPS樹脂の熱分解GC/AEDクロマトグラム (C H S)

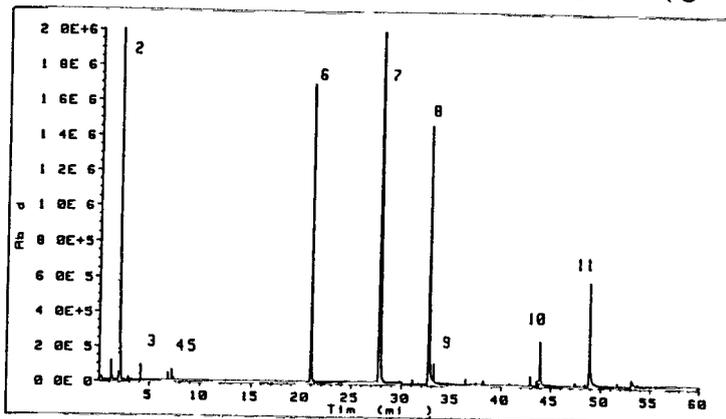


図-11 PPS樹脂の熱分解GC/MSのクロマトグラム