

キューリーポイント DI - MS によるポリマーの分析

(株)島津製作所 応用技術部

東京カスタマーサポートセンター 橘和 丘陽

1. はじめに

高分子材料(ポリマー)の分析にはその目的により種々の分析方法が用いられます。例えばポリマーに付着している有機溶剤の分析ではヘッドスペース法-GC、GCMS を用いると容易に行えます。

しかしポリマーの組成分析にはこの方法はあまり適していません。通常ポリマーの組成分析には熱で分解し、発生するガスを GC、GCMS で定性する方法を用いますが、この方法では分析に要する時間が 30 分~1 時間程度必要となり、しかも化合物によっては高沸点成分が検出されない場合もあります。

ここではポリマーの分析に熱分解装置としては従来用いられている炉加熱方式ではなくキューリーポイント式の加熱法を、発生したガスは直接質量分析装置に導入するキューリーポイント DI - MS を使用しました。

この方法では GC を用いないため、短時間で、しかも微量での分析が可能です。

2. 分解温度について

試料にポリステレンを用い、ポリマーの分解温度について検討した結果を図 1 に示します。445

、590、670、764

と変化させたところこの温度条件ではあまりマススペクトルに変化はありませんでした。しかし 445 以下ではきれいなマススペクトルが得られません。このことは低い温度ではポリマーの分解が起こらないことを意味します。そこで今回の熱分解温度は 590 で行いました。

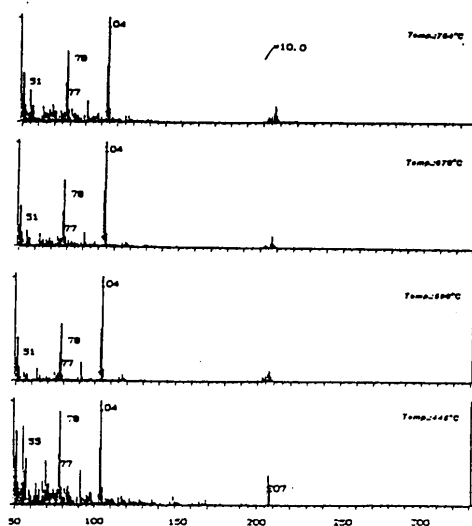


Fig 1 Mass spectra of Polystyrene obtained at pyrolyzed (764°C, 670°C, 590°C, 445°C)

SHIMADZU

3. 試料濃度について

試料にポリスチレンを用い、40ng のデータを図 2 に、微量分析という点で 100pg のデータを図 3 に示します。いずれもきれいなマススペクトルが得られます。しかし逆に高濃度での分析結果を図 4 に示しますが、一回のキューリーポイントでの分解では試料全体を分解できず、いつまでの残っています。この結果、数 10ng が適当と思われる。

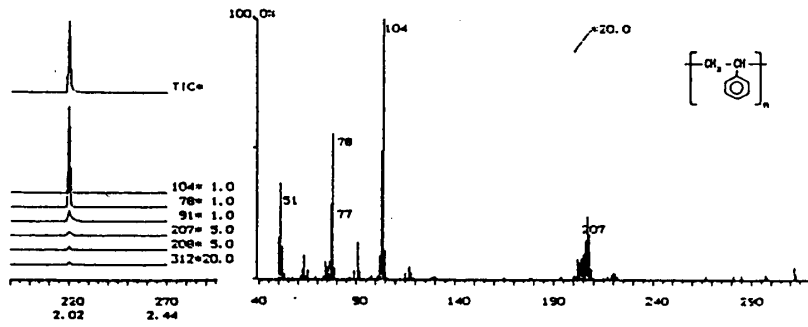


Fig2 Mass chromatogram and Mass spectrum of Polystyrene (40ng)

SHIMADZU

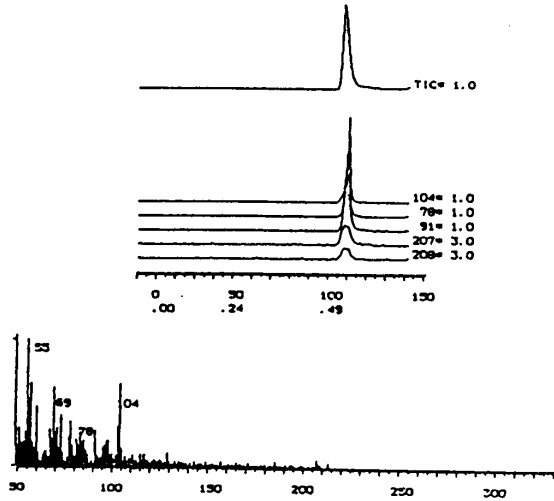


Fig 3 Mass chromatogram and Mass spectrum of Polystyrene (100pg)

SHIMADZU

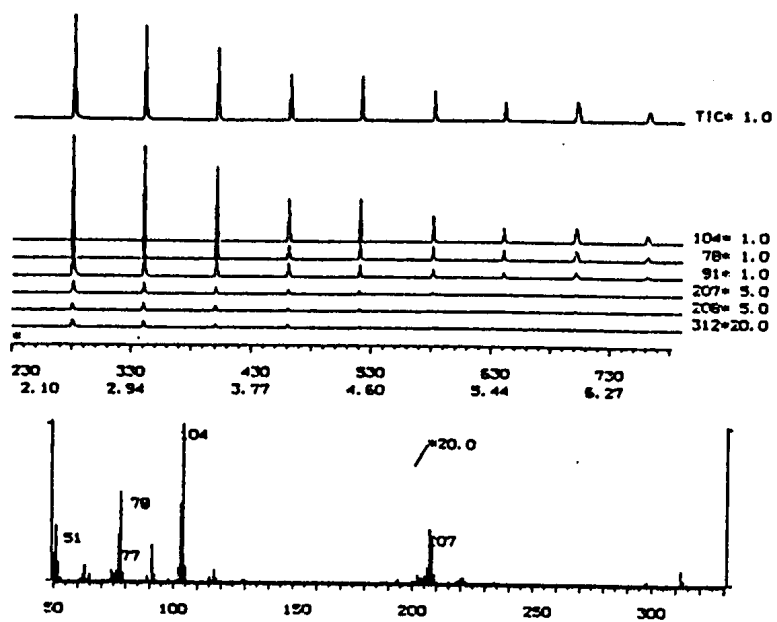


Fig 4 Mass chromatogram and Mass spectra of Polystyrene

4. 応用例

応用例とし、PMMA、アラミド、ポリエステル、ポリイミド、アクリル、テフロン の例を図 5~10 に示します。いずれもイオン化は EI 法を用いました。EI 法ではフラグメントイオンが多く出現するためマススペクトルは複雑となります。そこで CI 法による結果を次に示します。

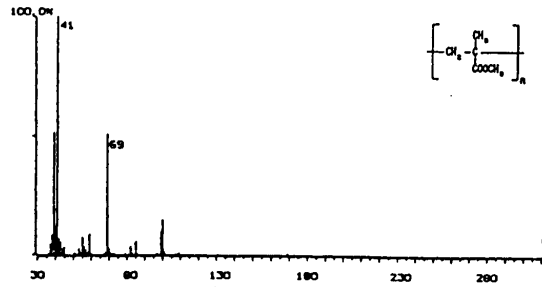


Fig 5 Mass spectrum of PMMA (Board)

SHIMADZU

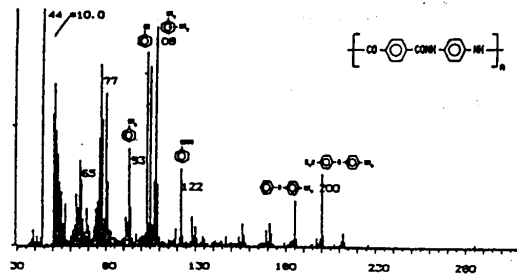


Fig 6 Mass spectrum of Aramide (Fiber)

SHIMADZU

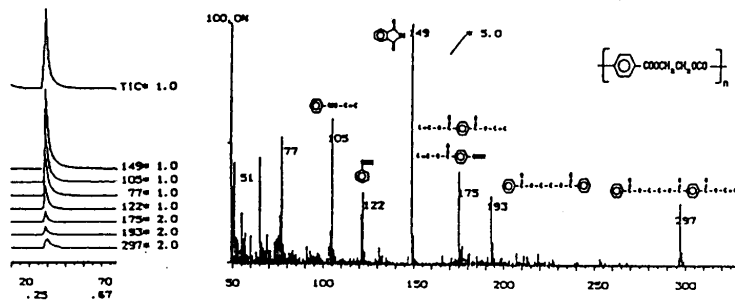


Fig 7 Mass chromatogram and Mass spectrum of Polyester (Fiber)

SHIMADZU

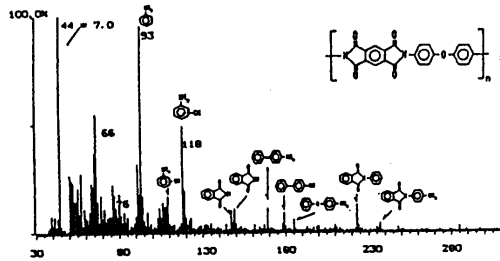


Fig 8 Mass spectrum of Polyimide (Board)

SHIMADZU

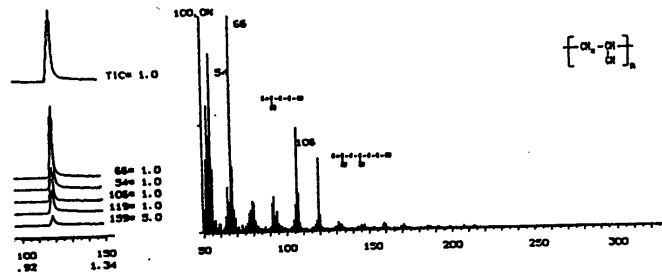


Fig 9 Mass chromatogram and Mass spectrum of Acryl (Fiber)

SHIMADZU

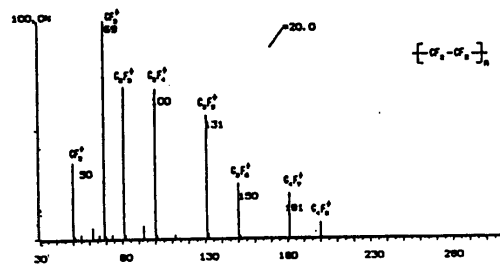


Fig 10 Mass spectrum of Teflon (Sheet)

SHIMADZU

4.1 PMMA

図 11 に PMMA の EI・CI スペクトルを示します。

EI スペクトルでは MMA の 2 量体を示すイオンはほとんど出現されませんが、

CI スペクトルでは 2 量体である m/z 201 のイオンが検出されます。

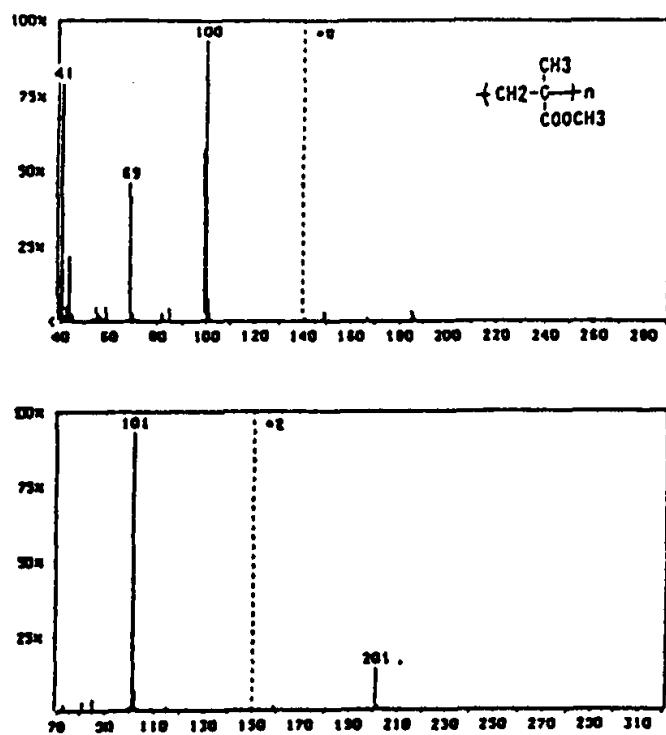


Fig 11 Mass spectra of PMMA(EI,CI)

4.2 PET

図 12 に PET の EI スペクトルを, 図 13 に CI スペクトルを示します。その定量結果を表 1 にまとめました。

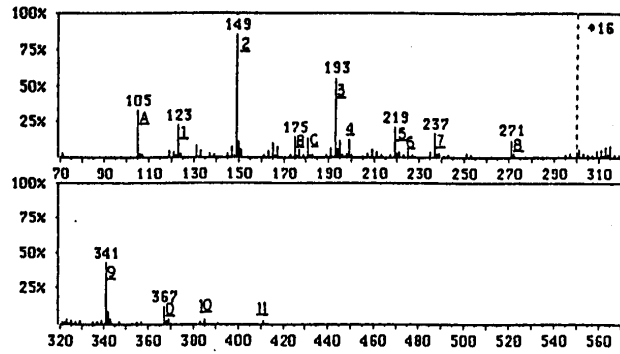


Fig 12 Mass Spectra of PET(EI)

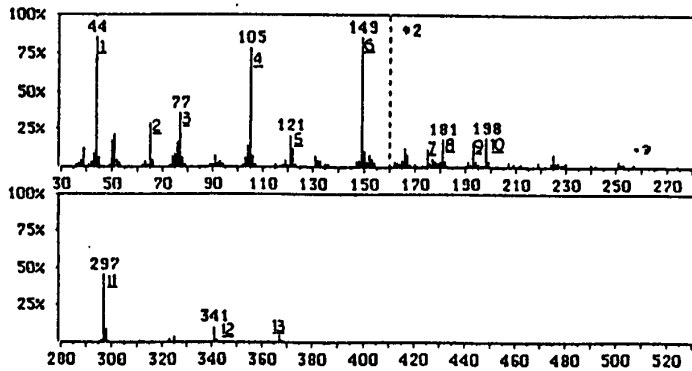


Fig 13 Mass Spectra of PET(CI)

Table 1 PET の定性結果

(EI)

ピーク番号	m/z	構造式
1	44	CO ₂
2	65	
3	77	◆-
4	105	◆-CO-
5	121	HO-CO-◆-
6	149	HO-CO-◆-CO-
7	175	C-C-O-CO-◆-CO-
8	181	◆-◆-CO-
9	193	
10	198	◆-◆-COOH
11	297	◆-CO-O-C-C-O-CO-◆-CO-
12	341	HO-CO-◆-CO-O-C-C-O-CO-◆-CO-
13	367	C-C-O-CO-◆-COO-C-C-O-CO-◆-CO

(CI)

ピーク番号	m/z	分子量	構造式
1	123	122	◆-COOH
2	149	148	◆-COO-C+C
3	193	192	HOCO-◆-COO-C+C
4	199	198	◆-◆-COOH
5	219	218	C-C-OCO-◆-COOC+C
6	225	224	◆-◆-COO-C+C
7	237	236	HO-C-C-COO-◆-COOC+C
8	271	270	◆-COO-C-C-OCO-◆
9	341	340	◆-COO-C-C-OCO-◆-COOC+C
10	385	386	HOCO-◆-COO-C-C-OCO-◆-COO-C+C
11	411	410	C-C-OCO-◆-COO-C-C-O-CO-◆-COO-C+C
A	105		ピーク 1 (m/z123) の脱水ピーク
B	175		ピーク 3 (m/z193) の脱水ピーク
C	181		ピーク 4 (m/z199) の脱水ピーク
D	367		ピーク 10 (m/z385) の脱水ピーク

4.3 アラミド

図 14 にアラミドの EI スペクトルを，図 15 に CI スペクトルを示します。
この定性結果を表 2 にまとめました。

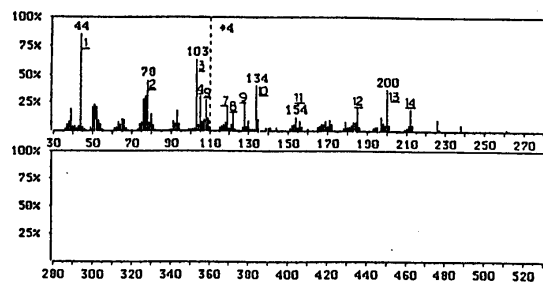


Fig 14 Mass Spectrum of Aramide (EI)

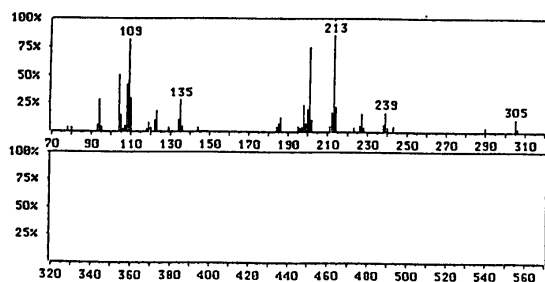


Fig 15 Mass Spectrum of Aramide (CI)

Table 2 アラミドの定性結果

ピーク番号	m/z	構造式
1	44	CO ₂
2	78	φ
3	93	φ-NH ₂
4	103	φ-CN
5	105	φ-CO-
6	108	NH ₂ φ-NH ₂
7	119	
8	122	φ-COOH
9	128	CN-φ-CN
10	134	
11	154	φ-φ
12	185	φ-O-φ-NH ₂
13	197	φ-COHN-φ
14	200	NH ₂ φ-O-φ-NH ₂
15	212	φ-COHN-φ-NH ₂
	304	φ-O-φ-COHN-φ-NH ₂

5. まとめ

ポリマーの組成分析にはキュリーポイント DI-MS 法を用いることで、短時間でしかも微量で分析する事ができる。

GCMS のポリマーデータ検索システム
によるプラスチックの分析

島津製作所

分析機器事業部

1. はじめに

プラスチック、ゴム、樹脂などのポリマーの構造解析を行う方法に GC、GCMS を用いる方法がある。GC、GCMS を用いてポリマーが何であるかを調べるにはポリマーをいったん熱で分解した後、発生ガスを分析し、元のポリマーを推論する。元のポリマーを推論するためにはまず発生ガスから得られるクロマトグラムの各ピークの定性が必要である。熱分解で得られるクロマトグラムは多数のピークが複雑に込み合うクロマトグラムであり定性には経験や技術を要する。また、各ピークの定性ができたからといって元のポリマーが何であるかはわからない。定性結果から元のポリマーを推論するにも相当の経験が必要となる。

今回、大日本印刷株式会社中央研究所殿との共同研究の成果に基づき、熱分解 GCMS を使用するとき便利なマススペクトルデータベース、検索システムの構築を行った。本発表では、新たに構築したデータベース、検索システム及び本検索システムを用いたプラスチックの分析について述べる。

2. データベース

熱分解 GCMS のデータベースの基本は、標準的な高分子の熱分解 GCMS クロマトグラムパターン及びマススペクトルの収集、蓄積である。標準的なポリマーとしては Scientific Polymer Products 社から販売されている 100 種の標準ポリマーがあれば基本的には役に立つと思われる。

本データベースは、100 種類の標準ポリマーを熱分解 GCMS で測定したデータを基に 1343 成分のマススペクトルと各成分に対する保持時間及びクロマトグラム中での相対強度を収録している。

3. データ検索ソフトウェア

標準マススペクトルデータベースは市販のものとして NIST、Wiley がある。それぞれ 74,823 スペクトル、229,119 スペクトルと膨大なデータが収録されている。これらのデータベースを用いた検索は PBM 法等の高速検索システムが用いられ、膨大なデータの中から数秒で検索が可能である。

しかし、これらの検索はマススペクトルの一致のみであり、クロマトグラフィーの重要なファクターである保持時間情報は利用されていない。というよりも市販のデータベースには保持時間情報は含まれていないし、検索ファクターとして保持時間は用いられていない。しかしながら、熱分解生成物は化学構造の類似物が多く、マススペクトルパターンが類似しているものも多い。従ってマススペクトルの類似性だけで帰属を決めていく方法は問題が多い。

一方、保持時間だけを基に定性するのであれば、MS は必要なく GC - FID で十

分であるが、熱分解生成物は多数のピークが込み合う複雑なクロマトグラムであり、同じ保持時間に溶出する多くの成分を見分けることが困難である。

従って、熱分解 GCMS のデータベースとしてはマススペクトルだけでなく保持時間情報を含んだものを構築した。このデータベースを基にした検索もマススペクトルの類似性だけでなく、保持時間も検索ファクターとして用いている。さらに、収録した標準ポリマーを一定の GC 条件でスキャン測定した生データをも用意されており、データ解析をする上での情報として用いることができる。

ここで構築した、データベースの構造は、GCMS - QP5000 のプライベートライブラリと同じ構造を保つことを重視しており、CLASS5000 のデータ処理のブラウザーでもプライベートライブラリとして用いることができる。また、熱分解 GCMS のデータベースとして必要な保持時間やピーク番号はコメント欄を利用して構築しているので、自分の採取したポリマーのマススペクトルデータを容易にデータベースに追加することができる。

さらに、検索された結果のリストはテキスト形式で出力できるので、Excel 等の表計算ソフトを用いて種々の解析を行うことができる。

検索結果のリストを基に解析を行うプログラムの一例として、TIC クロマトグラム中のピークの相対強度とそのピークのマススペクトルの類似度を基にして測定データから元のポリマーが何であるかを推定するプログラムが添付されている。5.で述べる実際のデータ検索例では、検索結果のリストを基にして元のポリマーが何であるかを推定した結果を示す。

4. 測定条件

保持時間に関するデータベース構築のため下記のような分析条件で測定した。

GCMS : 島津 GCMS QP50 楯
熱分解装置 : 島津 mA

カラム : スペルコ m-5 (長さ 30m
内径 0.25mm
膜庄 0.25 μ m)

熱分解温度 : 600

カラム温度 : 50 (5分保持) - 10 /分 - 320
(30分保持)

キャリアガス : 100kPa (1.9m / 分)

質量数範囲 : m/z 40 - 700

スキャン間隔 : 0.5 秒

換索のための保持時間には許容幅を持たせることが可能で他のメーカーのカラムでも支障なく使用できる。

5. 実際のデータ検索例

未知ポリマーを分析した例を紹介する。

図 1 熱分解クロマトグラム

図 2 ピーク 21 のマススペクトル

図 3 ピーク 21 のデータ検索結果 (WILEY データベース使用)

図 4 ピーク 27 のマススペクトル

図 5 ピーク 27 のデータ検索結果 (WILEY データベース使用)

図 6 ピーク 21 のデータ検索結果 (熱分解データベース使用)

図 7 ピーク 27 のデータ検索結果 (熱分解データベース使用)

図 8 熱分解検索結果

図 2 - 5 の結果により

今回のポリマー熱分解で発生したピーク 21 27 の成分は 1-オレフィンであることがわかる。しかし、この結果からでは元のポリマーが何であるかは不明である。

図 6 ~ 7 の結果により

標準試料 50 (STD50) である可能性がある。

図 8 の結果により

すべてのピークのデータ検索結果からこのポリマーはSTD50つまりポリエチレンであることがわかる。

データファイル名 : N050.D01
サンプル名 : NO.50

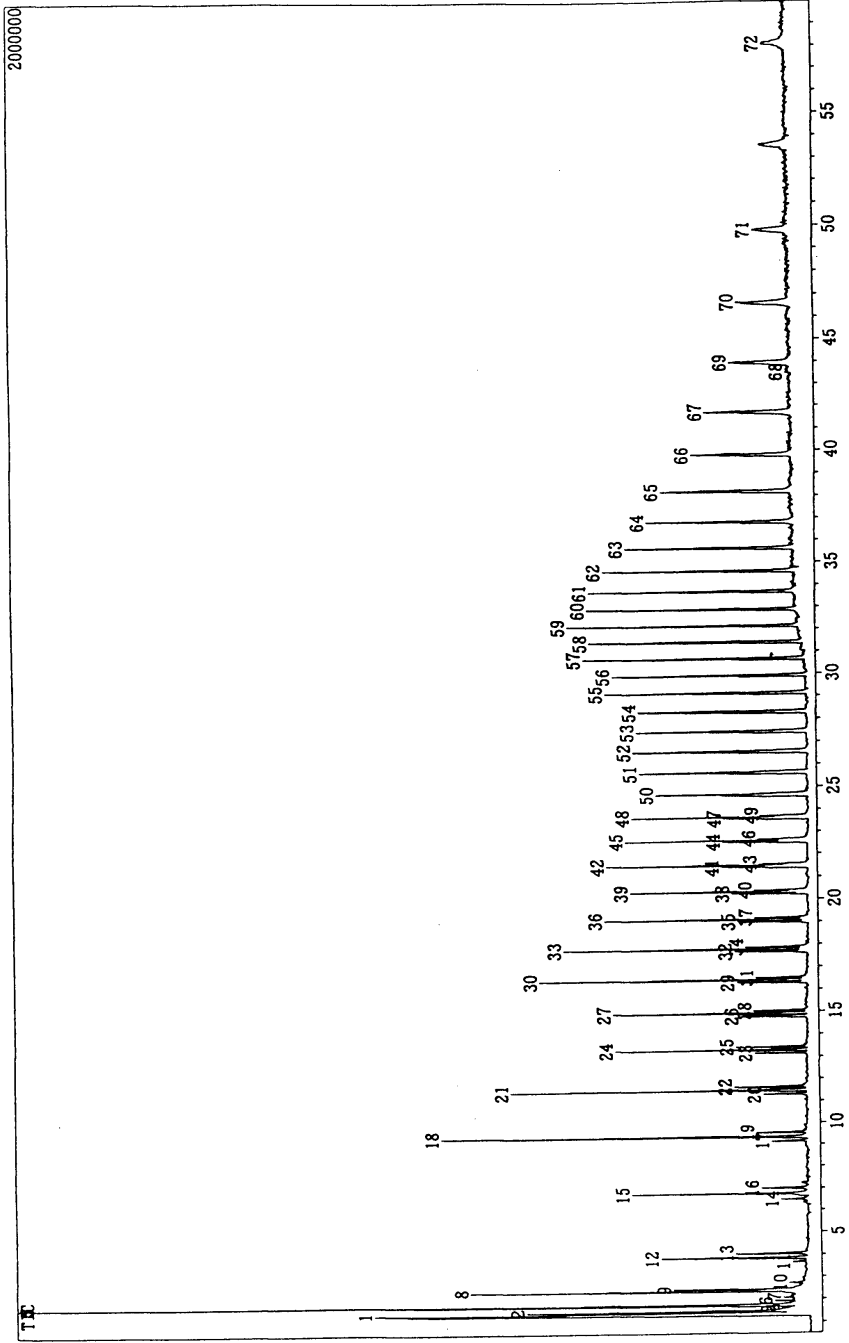
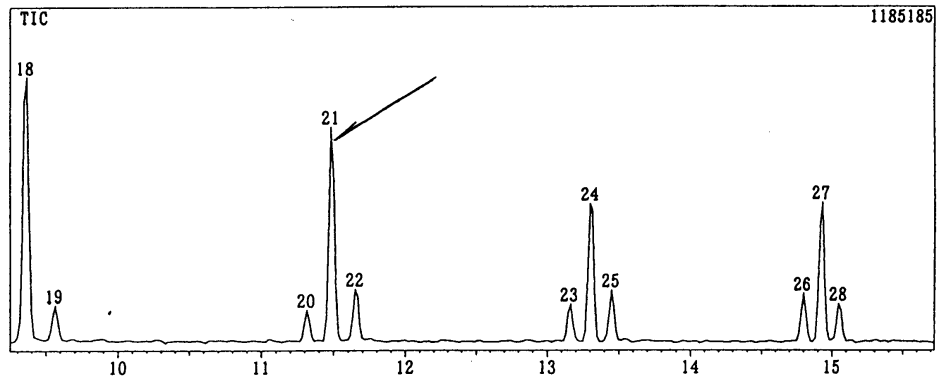
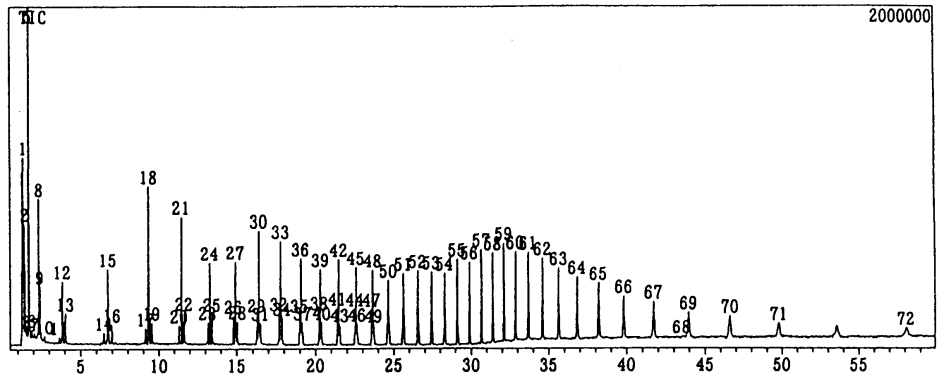


図1 熱分解クロマトグラム

データファイル名 : N050.D01
サンプル名 : NO.50



スキャン番号 : (659 - 661) バックグラウンド : 653
ピーク数 : 27 保持時間 : (11.467 - 11.500)
ベースピーク : 41.00 (94571)

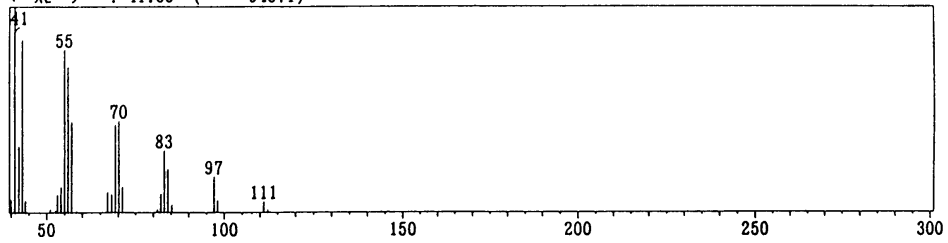
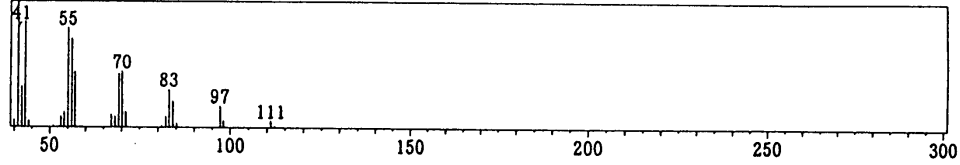
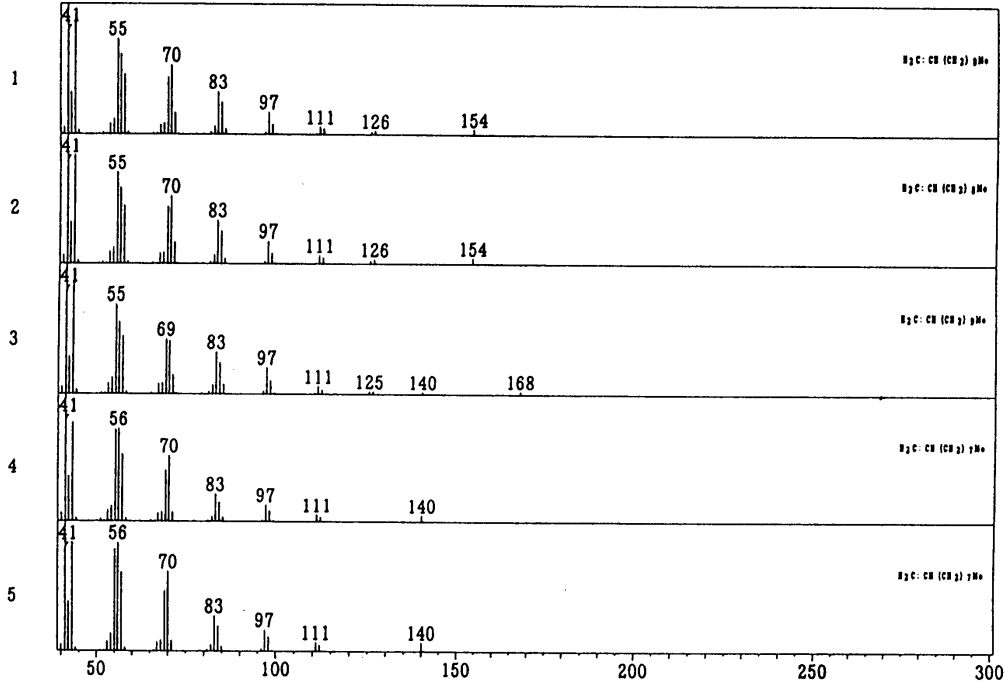


図2 ピーク21のマススペクトル

<未知試料>
 データファイル名 : N050.D01
 ピーク数 : 27 保持時間 : (11.467 - 11.500)
 スキャン番号 : (659 - 661) ハイックラウト : 653
 ベースピーク : 41.00 (94571)



<ヒットリスト>

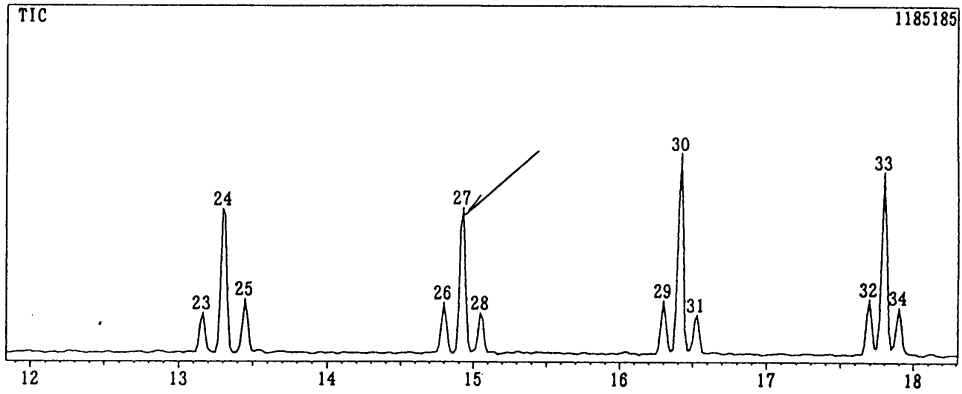
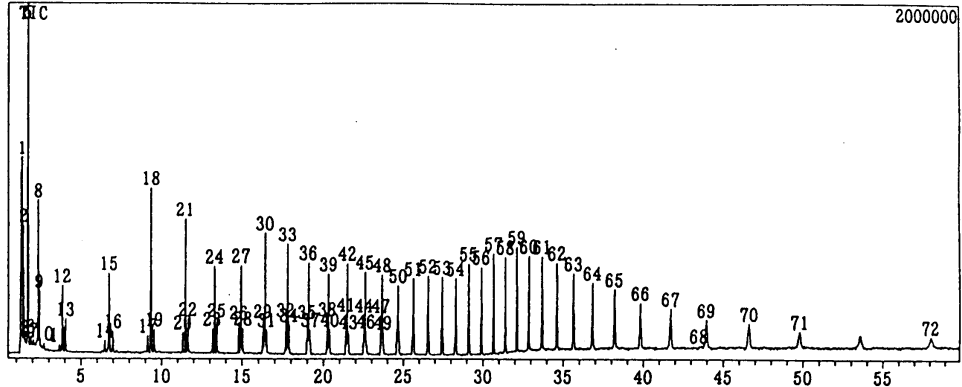


No	類似度	分子量	分子式/化合物名	CAS番号	イソリ番号	ライブラリ番号
1	96	154	C ₁₁ H ₂₂ 1-Undecene (CAS) n-1-Undecene	821-95-4	31911	1
2	96	154	C ₁₁ H ₂₂ 1-Undecene (CAS) n-1-Undecene	821-95-4	31914	1
3	96	168	C ₁₂ H ₂₄ 1-Dodecene (CAS) Adacene 12	112-41-4	42180	1
4	96	140	C ₁₀ H ₂₀ 1-Decene (CAS) Dec-1-ene	872-05-9	21968	1
5	96	140	C ₁₀ H ₂₀ 1-Decene (CAS) Dec-1-ene	872-05-9	21965	1

ライブラリ名
 (1) WILEY229.LIB

図3 ピーク21のデータ検索結果 (WILEY データベース使用)

データファイル名 : N050.D01
サンプル名 : NO.50



スキャン番号 : (866 - 868) バックグラウンド : 863
ピーク数 : 25 保持時間 : (14.917 - 14.950)
ベースピーク : 41.00 (59141)

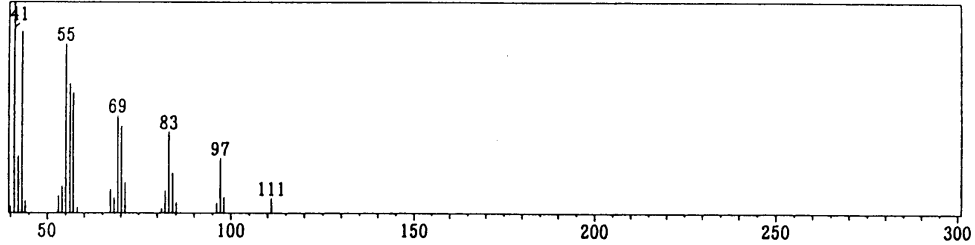
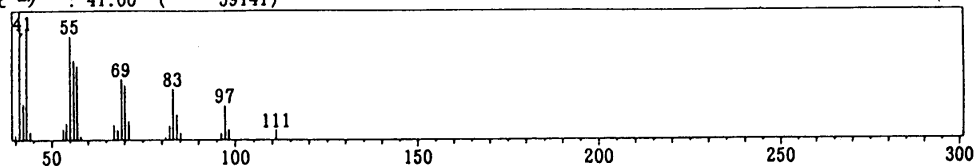
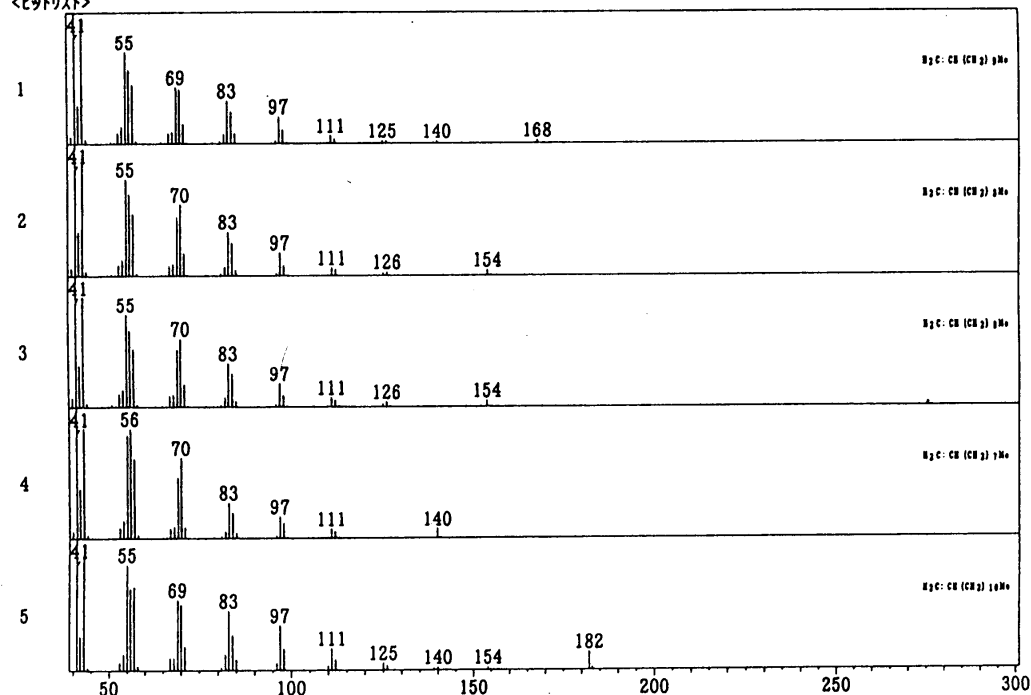


図 4 ピーク 27 のマススペクトル

<未知試料>
 データファイル名 : N050.D01
 ピーク数 : 25 保持時間 : (14.917 - 14.950)
 スキャン番号 : (866 - 868) ハックアップラウト : 863
 ベースピーク : 41.00 (59141)



<ヒットリスト>



No	類似度	分子量	分子式/化合物名	CAS番号	エントリ番号	ライブラリ番号
1	95	168	C ₁₂ H ₂₄ 1-Dodecene (CAS) Adacene 12 \$\$ n-Dodec-1-ene \$\$.alpha.-Dodecene \$\$ dodecene \$\$ n-und	112-41-4	42180	1
2	95	154	C ₁₁ H ₂₂ 1-Undecene (CAS) n-1-Undecene \$\$.alpha.-Undecene \$\$	821-95-4	31911	1
3	95	154	C ₁₁ H ₂₂ 1-Undecene (CAS) n-1-Undecene \$\$.alpha.-Undecene \$\$	821-95-4	31914	1
4	95	140	C ₁₀ H ₂₀ 1-Decene (CAS) Dec-1-ene \$\$ n-1-Decene \$\$.alpha.-Decene \$\$ 1-n-Decene \$\$ Gulfene 11	872-05-9	21965	1
5	94	182	C ₁₃ H ₂₆ 1-Tridecene (CAS) n-Tridec-1-ene \$\$.alpha.-Tridecene \$\$	2437-56-1	53069	1

ライブラリ名
 (1) WILEY229.LIB

図5 ピーク27のデータ検索結果 (WILEY データベース使用)

< INDEX >

Peak No . 21

Retention Time 00 : 11.48

Area 36

< HIT LIST >

Hit	Polymer Name	Peak	RT	dT	S.I
1	std50 - p4	35	00 : 11 . 12	00 : 00 . 37	97
2	std32 - p10	15	00 : 11 . 14	00 : 00 . 34	97
3	std13 - p8	13	00 : 11 . 15	00 : 00 . 34	97
4	std15 - p12	9	00 : 11 . 16	00 : 00 . 33	97
5	std18 - p12	4	00 : 11 . 17	00 : 00 . 32	97
6	std12 - p17	15	00 : 11 . 20	00 : 00 . 28	96
7	stdl0 - p10	34	00 : 11 . 18	00 : 00 . 31	95
8	std09 - P10	26	00 : 11 . 17	00 : 00 . 32	95
9	std12 - p18	7	00 : 12 . 25	00 : 00 . 77	92
10	std12 - p15	7	00 : 10 . 35	00 : 01 . 14	91
11	11std51-p8	23	00 : 11 . 15	00 : 00 . 33	90
12	12std41-p8	14	00 : 12 . 63	00 : 01 . 15	88
13	std41-p7(3,5,5-Trimethyl-	100	00 : 11 . 67	00 : 00 . 18	86
14	std67 - pll	14	00 : 10 . 88	00 : 00 . 60	86
15	std62 - P7	10	00 : 11 . 04	00 : 00 . 44	86
16	std67 - p12	50	0 : 10 . 97	00 : 00 . 52	86
17	std67 - p13	60	0 : 11 . 83	00 : 00 . 34	85
18	std12 - p16	80	0 : 11 . 09	00 : 00 . 40	76
19	std67 - p14	60	0 : 12 . 26	00 : 00 . 77	74
20	std43 - p9 (Caprolactone)	100	00 : 12 . 02	00 : 00 . 53	72
21	std41-p6	7	00 : 10 . 35	00 : 01 . 13	71
22	std32 - p9	16	00 : 10 . 74	00 : 00 . 74	71
23	stdl0 - 11	11	00 : 11 . 35	00 : 00 . 14	70

図 6 ピーク 21 のデータ検索結果 (熱分解データベース使用)

< INDEX >

Peak No . 27

Retention Time 00 : 14 . 93

Area 24

< HIT LIST >

Hit	Polymer Name	Peak	R.T	dT	S.I
1	Std50 - p6	29	00 : 14 . 58	00 : 00 . 36	98
2	Std18 - p14	3	00 : 14 . 63	00 : 00 . 31	98
3	Std13 - p11	12	00 : 16 . 09	00 : 01 . 16	98
4	Std15 - p15	7	00 : 16 . 10	00 : 01 . 17	98
5	Std13 - p10	10	00 : 14 . 61	00 : 00 . 33	97
6	StdO9 - p14	29	00 : 16 . 11	00 : 01 . 18	97
7	Std12-P24	9	00 : 16 . 14	00 : 01 . 21	97
8	Std50 - p7	41	00 : 16 . 06	00 : 01 . 13	97
9	Std12 - p22	8	00 : 14 . 66	00 : 00 . 27	96
10	Std09 - p12	21	00 : 14 . 63	00 : 00 . 31	96
11	Std18 - p15	4	00 : 16 . 11	00 : 01 . 18	96
12	Std15 - p14	6	00 : 14 . 62	00 : 00 . 32	96
13	Std10 - p16	44	00 : 16 . 12	00 : 01 . 19	96
14	Std10 - p14	31	00 : 14 . 64	00 : 00 . 30	96
15	Std51 - p11	21	00 : 16 . 09	00 : 01 . 16	94
16	Std80 - p4	8	00 : 16 . 01	00 : 01 . 07	94
17	Std12 - p23	9	00 : 15 . 44	00 : 00 . 51	93
18	Std51-p10	16	00 : 14 . 61	00 : 00 . 32	93
19	Std12 - p21	7	00 : 13 . 96	00 : 00 . 97	91
20	Std67 - p18	5	00 : 15 . 49	00 : 00 . 56	85
21	Std67 - p16	4	00 : 14 . 95	00 : 00 . 02	85
22	Std67 - p17	16	00 : 15 . 08	00 : 00 . 15	84
23	Std67 - p15	26	00 : 14 . 82	00 : 00 . 11	84
24	Std31-p16	16	00 : 16 . 01	00 : 01 . 08	83
25	Std43 - p12	8	00 : 14 . 36	00 : 00 . 58	78

図 7 ピーク 27 のデータ検索結果 (熱分解データベース使用)

Polymer	Points(MAX=1586)	Polymer Name
Std50 -	767	Polyethylene
Std51	510	Polyethylene , Chlorinated
Std32 -	329	Nylon12
Std67 -	310	Polypropylene
Std62 -	183	Poly (4 - methyl - 1pentene)
Std41-	176	Poly (1 - butene)
Std29 -	174	Nylon6 / 12
Std39 -	160	Polyamide resin
Std28 -	159	Nylon6/10
Std27 -	127	Nlon6/9