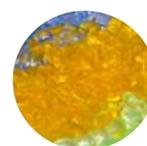


熱分解 GC/MS と多変量解析による ポリスチレンの差異解析



Authors

穂坂明彦

中村貞夫

アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

ポリスチレンを主成分とする3種類のポリマー試料を熱分解GC/MSにより測定し、得られたパイログラムを多変量解析ソフトウェア Mass Profiler Professional (MPP)により解析しました。その結果、各試料に固有の微小なピークが抽出され、各試料間の差異を明確にすることが出来ました。

Key word : 熱分解 GC/MS、クラスター分析、ロット間差、不良解析、劣化解析、Mass Profiler Professional

はじめに

熱分解GC/MSは溶媒に不溶な物質を含むあらゆる形態の試料を、煩雑な前処理を必要とせず1 mg以下の少量で測定が可能であることから、高分子の分析法として広く活用されています。一方、高分子材料の分析においては、不良品の原因解析や劣化解析または原材料のサイレントチェンジ(発注者が気がつかないうちに、使用部材が切り替えられている事例)に対応するために、試料間の微細な差異に関する情報を得ることがしばしば求められます。

熱分解GC/MSは、検出器に高感度な質量分析計を用いるために、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) 法などでは得られない微量成分に関する情報を得ることが出来ます。しかし、高分子材料のパイログラム上には、微小なピークも含めると通常数百以上の多数の成分が観測されるため、その中から有意差のあるピークを見つけ出すことは必ずしも容易ではありません。本報では、主成分を同じくする高分子材料のパイログラムを多変量解析の一手法である階層的クラスタリングを用いて、試料間での微細な差異を解析した例を報告します。

実験方法

試料

製造元の異なるポリスチレン材料3種をテトラヒドロフラン (THF) に5 mg/mLの濃度で溶解し、マイクロシリンジで5 μ Lを試料カップに採取後、溶媒を揮発させてから測定に供しました。

装置

加熱炉型熱分解装置をGC/MSのスプリット/スプリットレス注入口に直結して用いました。

分析条件

(熱分解装置：フロンティア・ラボ社製 EGA/PY-3030D)
熱分解温度 : 550°C
PY-GC インターフェース温度 : 300°C

(GC : Agilent 7890B)
分離カラム : Ultra ALLOY-5 (MS/HT)
(長さ30 m、内径0.25 mm、膜厚0.25 μ m、フロンティア・ラボ社製)
カラム流量 : 1 ml/min (定流量モード)
スプリット比 : 1/20
注入口温度 : 300°C
オープン温度 : 40°C \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 300°C (1 min)
MSDインターフェース温度 : 300°C

(MS : Agilent 5977B Inert Plus, シングル四重極)
イオン源温度 : 230°C
イオン化法 : EI (etune)
四重極温度 : 150°C
測定モード : スキャン
スキャン範囲 : m/z 50-320
スレッシュホールド : 5
ゲイン係数 : 1

多変量解析

各試料のパイログラムを5回ずつ測定し、Unknowns Analysisソフトウェアのデコンポリューション機能によりピーク検出を行いました。次に、ここで検出された各ピークの保持時間、マススペクトル、ピーク面積値の情報を含む.cef形式のファイルを作成し多変量解析ソフトウェア (MPP) を用いて階層的クラスタ分析によるデンドログラムを作成しました。

結果と考察

各ポリスチレン試料のピログラムとその拡大を図1に示します。何れのピログラムでもスチレンモノマー、ダイマーおよびトリマーを主ピークとするポリスチレンの典型的なピログラムが得られました。また、拡大したピログラムでは、●印を付けたピーク1-5についてPS-CはPS-AおよびPS-Bと差異があることが目視による比較でも容易に確認できました。各ピークのNISTライブラリ検索による帰属結果を表1に示しますが、含酸素の芳香族化合物が多く検出されており、PS-Cは他の試料よりも酸化が進んでいることが分かりました。一方PS-AとPS-Bのピログラムは微小なピークに関して酷似しており、目視によるピログラムの比較では有意差のあるピークを確認することはできませんでした。

表1 図1のピーク1-5の帰属

No	RT (min)	化合物名	組成式
1	2.57	Benzene	C ₆ H ₆
2	6.31	Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O
3	7.60	Benzeneacetaldehyde	C ₈ H ₈ O
4	7.98	Acetophenone	C ₈ H ₈ O
5	9.37	2-Phenylpropenal	C ₉ H ₈ O

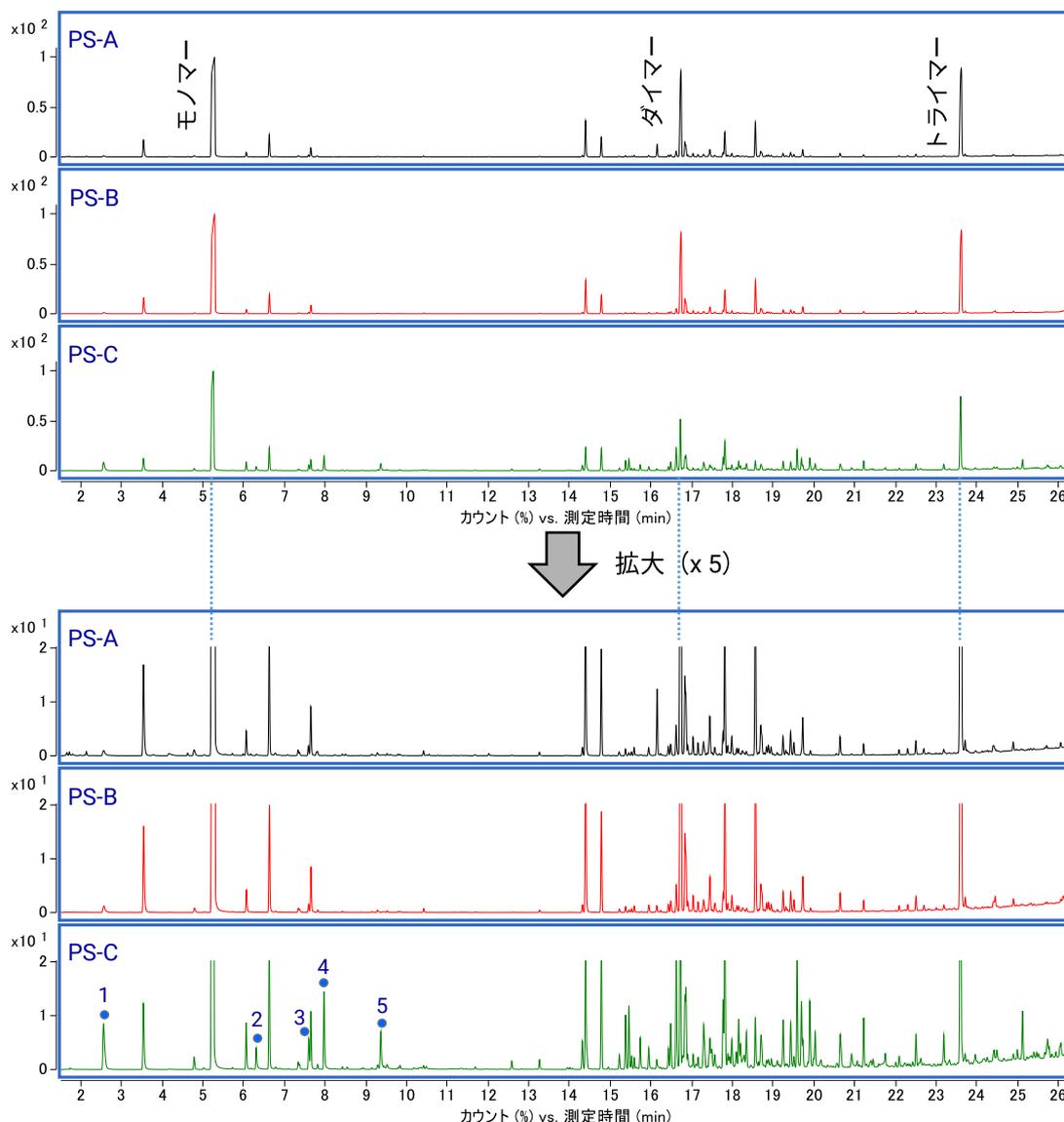


図1. 各ポリスチレン試料のピログラム

次に、各パイログラム上のピーク情報をエンティティとした階層的クラスター分析によるデンドログラムを図2に示します。PS-Aについて、他の試料では殆ど検出されない特徴的な化合物が検出されていることが分かりました。また、PS-Bに関しては、固有の化合物は検出されませんでした、

PS-Aと共通して検出され、PS-Cでは検出されない化合物があることが分かりました。さらに、PS-Cについては、図1のピーク1-5以外にも固有の化合物が多く検出されていることが分かりました。

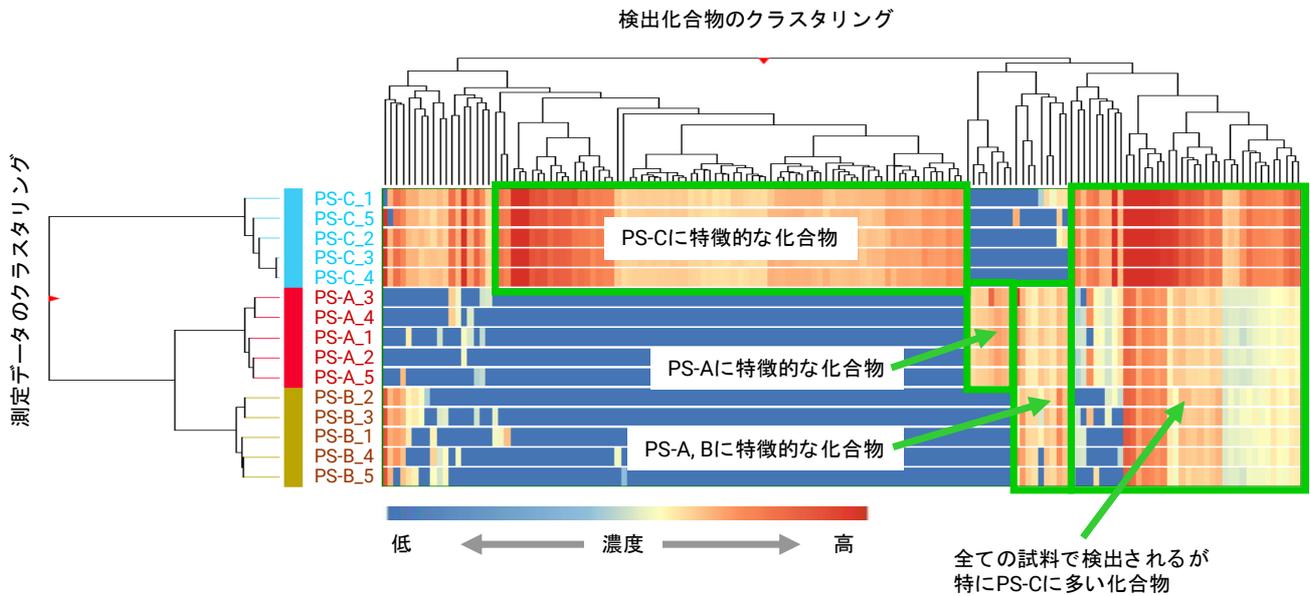


図2. デンドログラムによる各ポリスチレン試料に特徴的な化合物の抽出

PS-Aに特徴的な化合物のリストを表2に示します。4.63 minにIsobutyl acrylateが検出されていることから、PS-Aには微量のアクリル樹脂が含まれていることが示唆されます。また、環状シロキサンや可塑剤として良く用いられるDiisobutyl adipateなども特徴的な化合物として検出されています。このように階層的クラスター分析を行うことで、目視によるパイログラムの比較では見つけ出すことが困難な差異のある微小なピークを容易にリストアップすることが可能です。

表2 デンドログラムから抽出されたPS-Aに特徴的な化合物

RT (min)	化合物名	組成式
2.14	n-Hexane	C ₆ H ₁₄
4.63	Isobutyl acrylate	C ₇ H ₁₂ O ₂
5.99	Isobutyl vinylacetate	C ₈ H ₁₄ O ₂
6.77	Octamethylcyclotetrasiloxane	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄
7.79	Benzene, n-butyl-	C ₁₀ H ₁₄
9.60	Benzeneethanol, 2-methyl-	C ₉ H ₁₂ O
12.02	Benzene, (1-propylbutyl)-	C ₁₃ H ₂₀
16.15	Diisobutyl adipate	C ₁₄ H ₂₆ O ₄

デンドログラムから差異のある化合物として抽出した化合物は、パイログラム上でも確認することが重要です。例として、Isobutyl vinylacetate と Octamethylcyclotetrasiloxane (D4) について確認した例を図3と図4に示します。Isobutyl vinylacetateは図3に示すように、PS-Aのパイログラム上のみ検出されていることが分かります。図4にはD4の溶出時間付近を拡大した各試料のパイログラムを示しますが、トータルイオンカレントクロマトグラム (TICC) 上では他の化合物 (Propenyl benzene) も近隣に検出されているために、D4をPS-Aに特徴的な化合物として確認することは困難です。D4に特徴的な m/z 281の抽出イオンクロマトグラム (EIC) を比較すると、D4はPS-Aのパイログラムで他の試料よりも数倍の強度で検出されていることが分かります。D4の例のように、TICC上で他の化合物と十分な分離がなされていない化合物を特徴的な化合物として抽出することは、一般的なピーク検出法では不可能ですが、本報ではピーク検出にUnknowns Analysisソフトウェアのデコンボリューション機能を用いているために抽出が可能となりました。

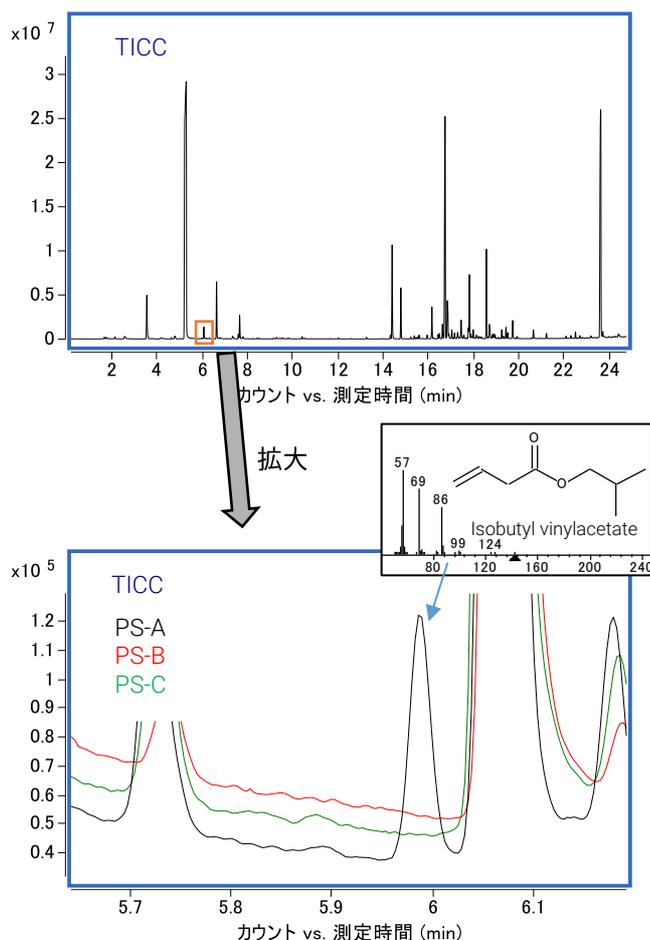


図3. デンドログラムで抽出されたPS-Aに特徴的な化合物 (Isobutyl vinylacetate) のパイログラム上での確認

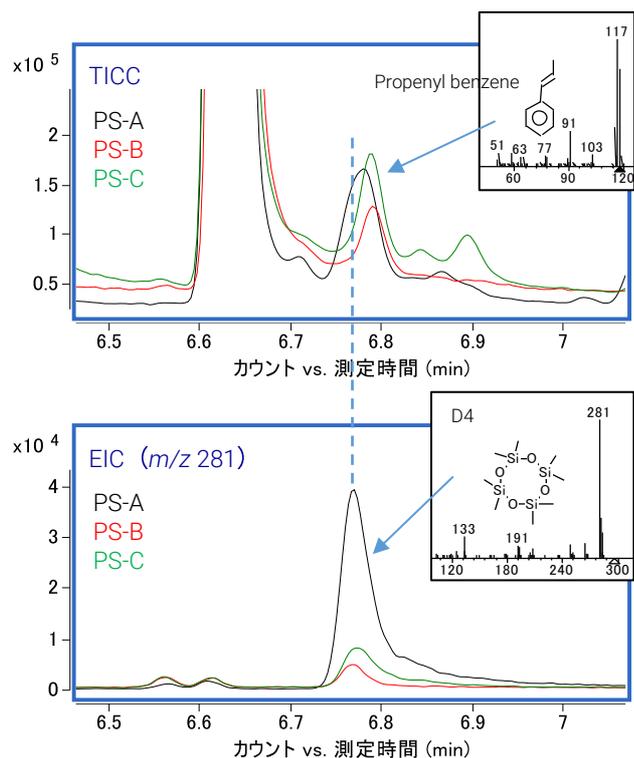


図4. デンドログラムで抽出されたPS-Aに特徴的な化合物 (D4) のパイログラム上での確認

まとめ

3種類のPS試料に関して、スチレンモノマー、ダイマーおよびトライマーを主ピークとするポリスチレンの典型的なパイログラムが得られましたが、微小なピークに差が認められました。MPPソフトウェアのクラスター分析により、それぞれの試料に特徴的な化合物をリストアップすることが可能でした。

これらの結果より、熱分解GC/MSとUnknowns Analysis、多変量解析ソフトウェアMPPを用いたデータ解析は、高分子材料の不良品の原因解析や劣化解析または原材料のサイレントチェンジへの対応に有効であると考えられます。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、
医薬品医療機器等法に基づく登録を行っていません。
本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに
変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2020

Printed in Japan, January 20, 2020

GC-MS-202001HO-001

DE44306.9659490741