

発生ガス質量分析法（EGA-MS）による 高分子材料の昇温加熱過程において発生する アンモニアのリアルタイムモニタリング

著者

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

パイロライザー (Py) -GC/MS を用いた発生ガス質量分析法 (EGA-MS) により、昇温加熱過程に発生するアンモニアの検出を試みました。アンモニアの発生時に水が同時に生成する場合には、水のフラグメントイオンである m/z 17 の妨害によりアンモニアの検出が困難となります。しかし、イオン化エネルギーを 10 eV と一般的な電子イオン化法 (EI) で用いられる 70 eV よりも下げることで、水のフラグメントイオンの生成を抑え、アンモニアの検出が可能となりました。

はじめに

高分子材料の成型加工の加熱時に生成するガス成分を分析することは、作業環境の安全性の確保や生産性の向上のために重要と考えられます。ガス成分の分析法としては、試料を所望する温度に加熱し、生成ガスを捕集した後に GC/MS で分離分析する方法が代表的です。また、試料を昇温加熱しながらその刻々の温度で生成するガスを MS でリアルタイムに検出する発生ガス質量分析法 (EGA-MS) も、各成分の発生温度の情報が得られることから広く普及しています^{[1][2]}。

高分子材料の加熱時に発生するガスの中でもアンモニアは環境への影響や鑄型を始めとする各種の金属部品への影響が大きいことから、注目すべき化合物の 1 つと言えます^[3]。しかし、電子イオン化法 (EI) を用いた EGA-MS では、アンモニアの分子イオンである m/z 17 と同じ質量数のフラグメントイオンが水からも生成するため、水が同じ温度領域に生成する場合には検出が困難となります。そこで本報では、イオン化エネルギーを通常の EI よりも低い 10 eV とすることで水のフラグメントイオンの生成を抑え、アンモニアを検出することを試みました。

実験方法

測定装置

加熱炉型熱分解装置 (Py) を GC/MS のスプリット/スプリットレス注入口に直結した Py-GC/MS システムを用いました。

EGA-MS 測定条件

(熱分解装置: EGA/PY-3030D、フロンティア・ラボ社)

熱分解温度 : 100 °C → 20 °C/min → 700 °C

Py-GC インターフェース温度 : 300 °C

(GC: Agilent 8890)

カラム : 溶融シリカキャピラリー
長さ 1 m、内径 0.15 mm

カラム流量 : 1 ml/min (He)

スプリット比 : 1/20

注入口温度 : 300 °C

オープン温度 : 300 °C

MSD インターフェース温度 : 300 °C

(MS: アジレント社製 5977C)

イオン源 : エクストラクタイオン源

イオン源温度 : 230 °C

イオン化法 : EI (atune)

四重極温度 : 150 °C

測定モード : SIM/スキャン

スキャン範囲 : m/z 10-600

SIM イオン : m/z 16, 17, 18

ドウェルタイム : 各 100 msec

結果と考察

水とアンモニアの EI マススペクトル

イオン化エネルギーを 70 eV と 10 eV として測定した EI マススペクトルを図 1 に示します。水の EI (70 eV) マススペクトルには分子イオンである m/z 18 がベースピークとして観測されると共に、フラグメントイオンである m/z 16, 17 が m/z 18 に対してそれぞれ約 3.2 % と 25 % の割合で生成していることがわかります。また、アンモニアの EI (70 eV) マススペクトルには分子イオンである m/z 17 の他にフラグメントイオンとして m/z 16 が特徴的に観測されています。このことから、アンモニアと同時に水も生成する場合には、水から生成するフラグメントイオンの干渉により、アンモニアの生成をモニターすることは困難と言えます。一方、水の EI (10 eV) マススペクトルにはフラグメントイオンは観測されておらず、 m/z 17 の生成比率は m/z 18 に対して 0.1 % 以下でした。これに対し、アンモニアの EI (10 eV) マススペクトルでは分子イオンである m/z 17 が観測されています。このことからイオン化エネルギーを 10 eV とすることで、アンモニアと同時に水が生成する場合でも、干渉を受けることなくアンモニアの生成をモニターすることが可能と考えられます。

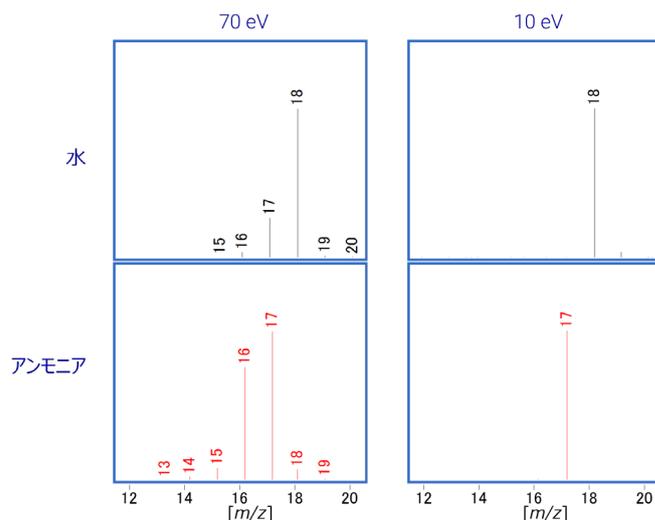
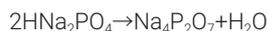


図 1. 各イオン化エネルギーによる水とアンモニアの EI マススペクトル

リン酸水素二ナトリウムの EGA サーモグラム

イオン化エネルギーを 70 eV および 10 eV として測定したリン酸水素二ナトリウムの EGA サーモグラムを図 2 に示します。

リン酸水素ナトリウムは熱分解により下式のように水を生成します。



イオン化エネルギーが 70 eV の場合には約 250 ~ 320 °C に m/z 17 および m/z 18 の抽出イオンクロマト (EIC) 上に約 1:4 の強度比でピークが観測されます。このピークは水の生成に由来するものと考えられます。一方、イオン化エネルギーが 10 eV の場合には、 m/z 18 の EIC 上には同温度帯にピークが観測されますが、 m/z 17 の EIC 上にはピークが検出

されていません。この結果より、イオン化エネルギーを 10 eV とすることで、水からの m/z 17 のイオンの生成をほぼ完全に抑制できることが分かります。

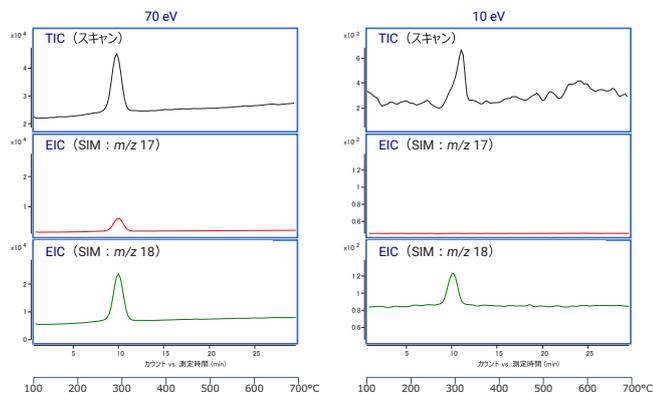
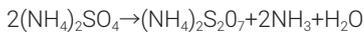


図 2. 各イオン化エネルギーを用いた EI によるリン酸水素ナトリウムの EGA サーモグラム

硫酸アンモニウムの EGA サーモグラム

イオン化エネルギーを 70 eV および 10 eV として測定した硫酸アンモニウムの EGA サーモグラムを図 3 に示します。

硫酸アンモニウムの熱分解過程は複雑で下記のような反応式が報告されていますが¹⁴⁾、水とアンモニアが同時に発生することが予測されます。



イオン化エネルギーが 70 eV の場合には m/z 18 の抽出イオンクロマト (EIC) 上に約 150 ~ 300 °C に 2 つのピークが観測され、水が生成していることが分かります。しかしアンモニアに関しては同じ温度帯に m/z 17 の EIC 上にピークが観測されますが、水から生成する m/z 17 のイオンの干渉を大きく受けており、アンモニアの生成の有無を判断することはできません。一方、イオン化エネルギーが 10 eV の場合にも、 m/z 17 の EIC 上にピークが観測されました。図 1 に示した水の EI (10 eV) マスペクトルでは m/z 17 の生成比率は m/z 18 に対して 0.1 % 以下であったことから、ここで観測される m/z 17 の EIC 上のピークはアンモニア由来であると判断することができます。

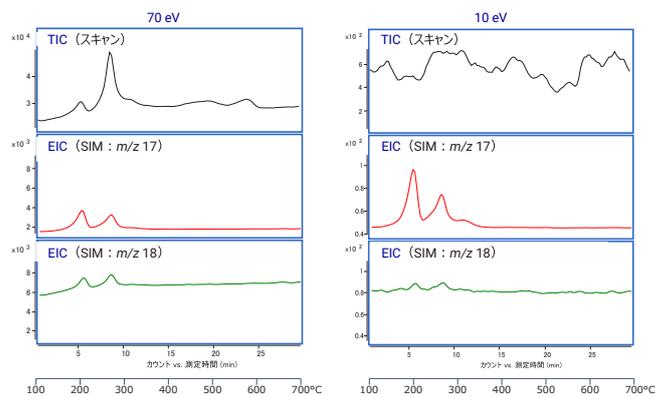


図 3. 各イオン化エネルギーを用いた EI による硫酸アンモニウムの EGA サーモグラム

フェノール樹脂の EGA サーモグラム

イオン化エネルギーを 70 eV および 10 eV として測定したフェノール樹脂の EGA サーモグラムを図 4 に示します。

イオン化エネルギーが 70 eV の場合には約 300 ~ 400 °C に m/z 17 および m/z 18 の抽出イオンクロマト (EIC) が約 1:4 の強度比で観測され、水の生成が示唆されます。70 eV では水から生成する m/z 17 イオンの影響が大きいため、この結果からアンモニアの生成の有無を判断することは困難と言えます。一方、イオン化エネルギーを 10 eV に下げた場合には、約 200 ~ 300 °C に m/z 17 のピークが観測され、アンモニアの生成が示唆されました。

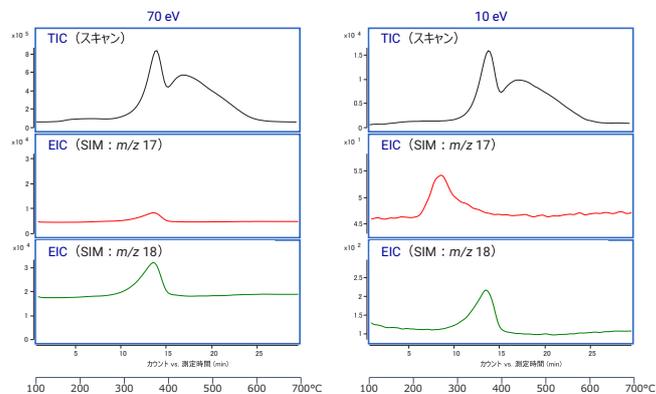


図 4. 各イオン化エネルギーを用いた EI によるフェノール樹脂の EGA サーモグラム

まとめ

EGA-MSにより試料から発生するアンモニアの検出を試みました。一般的な EI 測定で用いられるイオン化エネルギーである 70 eV を用いた場合には、アンモニアと同時に生成する水からも m/z 17 のイオンが生成するため、アンモニア検出することは困難でした。しかし、イオン化エネルギーを 10 eV とすることで水からの m/z 17 のイオンの生成を抑制しアンモニアを検出することが可能となりました。

参考

1. S. Kumagai, M. Sato, C. Ma, Y. Nakai, T. Kameda, Y. Saito, A. Watanabe, C. Watanabe, N. Teramae, T. Yoshioka, JAAP, 168, 1 (2022) .
2. S. Nakamura, M. Takino, S. Daishima, Anal. Sci. 16, 627 (2000) .
3. 和田勝, ネットワークポリマー, 35, 218 (2014) .
4. 中村 英嗣, 原 泰毅, 長田 英世, 化学と工業化学, 5, 706 (1980) .

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンター

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おりません。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。

DE71255432

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2023

Printed in Japan, February 6, 2023

5994-5750JAJP