Letter to the Editor

The 54th ASMS Conference レポート

熱分解 GC/TOF MS による ABS 樹脂の定性分析

生方正章

Masaaki UBUKATA

日本電子株式会社 JEOL Ltd., Akishima, TOKYO, JAPAN

編集長殿

我々は The 54th ASMS Conference において下記の演題を発表しました。

Applications of pyrolysis gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry (WP144)Masaaki UBUKATA,¹ Kazuo TANAKA,¹ Jun TAMURA,¹ Akihiko KUSAI,¹ and Robert HERTSENS²¹ JEOL Ltd., Akishima Tokyo, Japan and ² JEOL (Europe) B. V., Zaventem, Belgium

ガスクロマトグラフ質量分析計は、有機化合物（比較的低沸点な成分）に対して優れた定性能力・定量能力を有した複合分析装置である。前段のガスクロマトグラフにより試料成分を分離し、後段の質量分析計にてその成分の質量スペクトルを得ることで定性分析を行う。また質量分析計にて観測された各成分のイオン強度から定量分析を行う。

飛行時間 (Time-of-flight; TOF) 型質量分析計は質量と飛行時間の関係が単純であり系統誤差が少ないことにより、本質的に質量精度が高いという特長をもつ。TOF 型質量分析計では一つの内部標準イオンによる 1 点質量較正により精密質量が得られる。そのため従来機では困難であった電子イオン化 (Electron ionization; EI) 法以外での精密質量測定も簡便に行うことが可能となる。

熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析法 (Gas chromatography/mass spectrometry; GC/MS) とは、温度制御可能な加熱炉や誘導加熱型（キューリー点型）装置内に試料を導入し、発生した熱分解生成物をガスクロマトグラフィーにて分離し、質量分析法で検出する分析手法である。この手法により、溶媒に溶解し難い高分子化合物の組成分析が可能となる。従来、熱分解 GC/MS の質量分析計には主に四重極型が用いられてきたが、これを TOF 型にすることで精密質量を得ることが可能になり、より精度の高い定性分析、組成推定が可能となる。

今回、熱分解 GC/TOF MS によって観測されたアクリロニトリル (Acrylonitrile)-ブタジエン (Butadiene)-スチレン (Styrene) 共重合体 (ABS 樹脂) 中の未知成分と混成ダイマー由来の 4 成分 (A, B, C, D とした) を、EI 法、化学イオン化 (Chemical ionization; CI) 法および電界イオン化 (Field ionization; FI) 法にて得られた各イオンの精密質量による推定組成式から構造解析を行った。

1. 方 法

熱分解装置は Double-Shot Pyrolyzer (フロンティアラボ(株)製) を用い、ガスクロマトグラフ TOF 型質量分析計は JMS-T100GC “AccuTOF GC” (日本電子(株)製) を用いた。熱分解炉温度は 550℃とした。イオン化モード EI⁺ (イオン化電圧: 70 eV, イオン化電流: 300 μA), CI⁺ (イオン化電圧: 200 eV, イオン化電流: 300 mA, CI ガス: イソブタン 1.0 mL/min), FI⁺ (カソード: -10 kV, エミッタ: 0 mA) にて測定を行った。

2. 結果および考察

未知成分の質量スペクトルにおいて、CI 法では [M+H]⁺ と考えられる m/z 184 が、FI 法では M⁺⁺ と考えられる m/z 183 が観測され、各々の精密質量から未知成分の組成式は C₁₃H₁₃N であると決定された。さらに EI 法にて観測されたフラグメントイオンの情報から観測された未知成分はベンゼン核を一つ、シアノ基を一つもつ C₁₃H₁₃N であると推定された (Fig. 1)。

生方正章 (Masaaki UBUKATA); 日本電子株式会社分析機器本部 (〒196-8558 東京都昭島市武蔵野 3-1-2); e-mail: mubukata@jeol.co.jp

(Received July 28, 2006; Accepted August 14, 2006)

Fig. 1. Total ion current chromatogram of pyrolyzed acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) polymer (a), mass spectra (EI, CI, and FI) of unknown component (b), and estimated structure of unknown component (c).

混成ダイマー由来の4成分に関してもEI, CIそしてFI法での精密質量測定結果を用いることで構造解析を行った。成分Aおよび成分CのEI, CI, FI法の精密質量からその組成式は $C_{11}H_{11}N$ であると決定された。これら2成分はアクリロニトリルとスチレンの混成ダイマーであり、成分Aでは m/z 91が、また成分Cでは m/z 117が高い強度で観測されており、このことから成分Aはアクリロニトリル-スチレン型($CH_2=C(CN)CH_2CH_2-C_6H_5$)ダイマー、成分Cはスチレン-アクリロニトリル型($CH_2=C(C_6H_5)CH_2CH_2CN$)ダイマーであると考えられる。

また成分Bは各イオン化法における精密質量測定の結果とライブラリデータベース検索とから、その成分は4-Phenylbutyronitrileであると推定された。

成分Dは混成ダイマーにメチレン基(CH_2)がついた構造($CH_3C(CN)=CHC(C_6H_5)=CH_2$ もしくは $CH_3CH=C(CN)CH=CH(C_6H_5)$)だと推定された。

3. ま と め

GC/MSにTOF型質量分析計を用いることで精密質量を簡単に得ることができる。熱分解GCのような多量の未知成分が生成してしまう分析においては、磁場型質量分析計などの従来機より簡単に精密質量測定が行えるTOF型質量分析計のほうが有効である。さらに従来機では困難であったCI法やFI法での精密質量測定も可能なため、それらの情報を得ることでより精度の高い定性分析が可能になる。

今回のASMS Conferenceにおいて『GC/MS』のカテゴリーでの発表件数はわずか9報しかなく、これは全体の1%に到底満たない数であり、日頃ガスクロマトグラフTOF型質量分析計を使用している身としては少々寂しさを感じた。またその他のカテゴリーにおいてもGC/MSに関連した研究報告は少なく、すべてを合計しても全体の5%もなかったようであった。原因はさまざまあるだろうが、やはりガスクロマトグラフ質量分析計は汎用機として、研究分野ではなく分析業務に多く使用されていることによるのではないだろうか。ASMSにおいてもMSSJにおいてもGC/MSに関連した研究報告件数は少ない傾向にあるが、逆にGC/MSを使用している方々はGC/MSに関する発表に興味をもってくれる、という点も両学会共通のものであった。1時間半のポスターセッションでは多くの方に来ていただき、GC/TOF MS, 熱分解GC, そしてGC/FI法の有用性についてなど、活発な意見交換が行えた。

筆者は初めてASMS Conferenceに参加したが、報告数の膨大さ、会場の広大さ、参加者の多さにただただ驚いたとともに、ポスターセッションにおけるディスカッションを通じて、歴史の古い“FI”というイオン化法と精密質量測定とを組み合わせた測定が容易に行えるGC/TOF MSの可能性を見いだすことができた。今後このGC/TOF MSが、研究者・分析者の業務の一助になることを切に願う。