

GC/MS の材料開発への応用

Application for material development by GC/MS

樋口哲夫

Tetsuo HIGUCHI

日本電子株式会社

〒100-0004 東京都千代田区大手町 2-1-1

大手町野村ビル 13 階

Tel:03-6262-3568,

E-mail: tehiguch@jeol.co.jp

GC/MS is bearing the important role in material development. Especially the combination of thermometric analysis (TG) and mass spectrometer (MS) can acquire the detailed material information by the physical information acquired from thermometric analysis and the mass information acquired from MS. We started the development of the TG-MS system in 1994. This report describes the various applications of TG-MS.

はじめに

熱分析（TG/DTA、マルチショットパイロライザー、キューリーポイントパイロライザーなど）は、材料のみならず薬物などの研究開発部門、品質管理部門等、幅広い分野で不可欠な分析手法として利用され、日本の科学技術・製造技術の向上に貢献している。そのなかでも TG/DTA は、長い歴史を有し、試料の加熱による重量変化と示差熱分析（DTA）による、発熱・吸熱など物理情報を取得可能であることから、標準的な熱分析装置として活用されている。しかしながら、重量減少に伴い発生する物質の同定については MS との接続を必要とする。1994 年、我々はこの二種の異なる装置を接続し、試料の詳細を得ることが可能な TG/DTA-MS の開発に着手した¹⁾。

装 置

図 1 に装置の構成を示す。TG/DTA は日立ハイテクサイエンス社製 STA7200、GC/MS は日本電子社製ガスクロマトグラム四重極質量分析計を用いた。加熱炉の温度上昇に伴い発生したガスは、加熱炉先端に装着されたオープンスプリットに挿入されたブランクチューブ（内径 0.25 mm、長さ 2 m）を介し、MS の真空と大気圧の差圧により移動する。キャリアガスの移動量は、3～10 ml/min である。

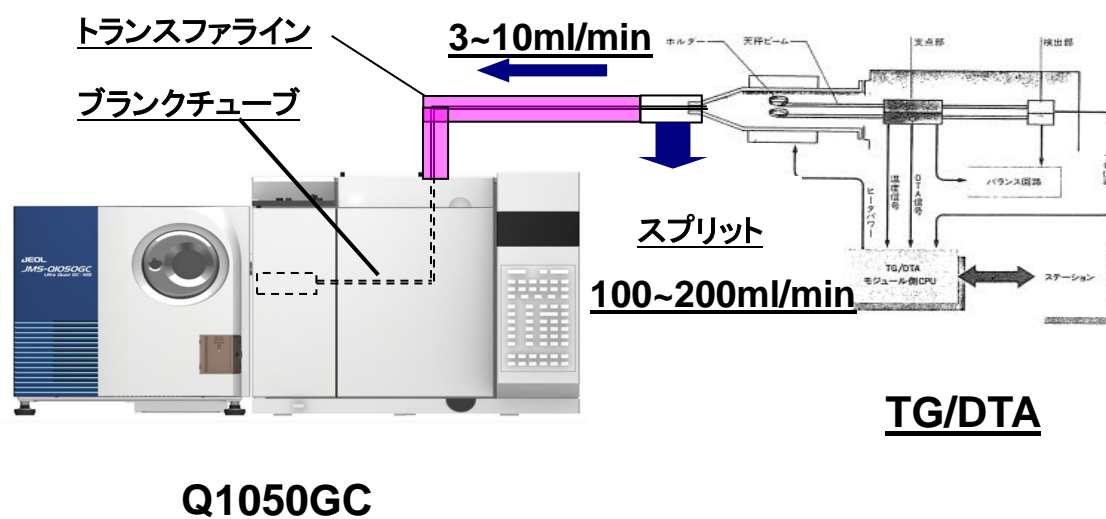


図 1 TG/DTA-MS の構成

定量性の検討

TG/DTA の標準物質であるシュウ酸カルシウム約 1 mg を用い、キャリアガスにヘリウムを用い、連続 3 回の測定を行った。加熱炉の温度上昇により三段の重量減少で発生する水 (m/z 18)、一酸化炭素 (m/z 28) および二酸化炭素 (m/z 44) の抽出イオンクロマトグラムの面積 (重量補正) について変動係数を求めた (表 1 参照)。

表 1 シュウ酸カルシウムの再現性 (重量補正)

	水 (m/z 18)	CO (m/z 28)	CO ₂ (m/z 44)
1	1031749	2136218	7283340
2	1258049	2296317	7810675
3	1200353	2071639	7485713
Av.	1163384	2168058	7485713
σ	96014	94447	218173
変動係数 (%)	8.3	4.4	2.9

各成分の変動係数は、水 8.3%、CO 4.4%、CO₂ 2.9%であり概ね良好であり、定量的な取り扱いが可能であることが分かった。

水は CO と CO₂ に比べやや再現性に欠ける。この傾向は、TG/DTA と MS の接続に用いる blank チューブの内径を細くすると (キャリアガスの MS への導入量が減少) 顕著になる傾向が見られた。

酸化雰囲気における分析

分析対象物の大気圧下における挙動について知見を得たい場合、酸化雰囲気下における分析の可否は重要である。図 2 にシュウ酸カルシウムを酸化雰囲気で測定した結果を示す。キ

キャリアガスにはヘリウム：酸素=4:1の混合ガスを用いた。

コメント：試料名：シュウ酸カルシウム、オペレータ：Koji OKUDA ガス1：He+O2

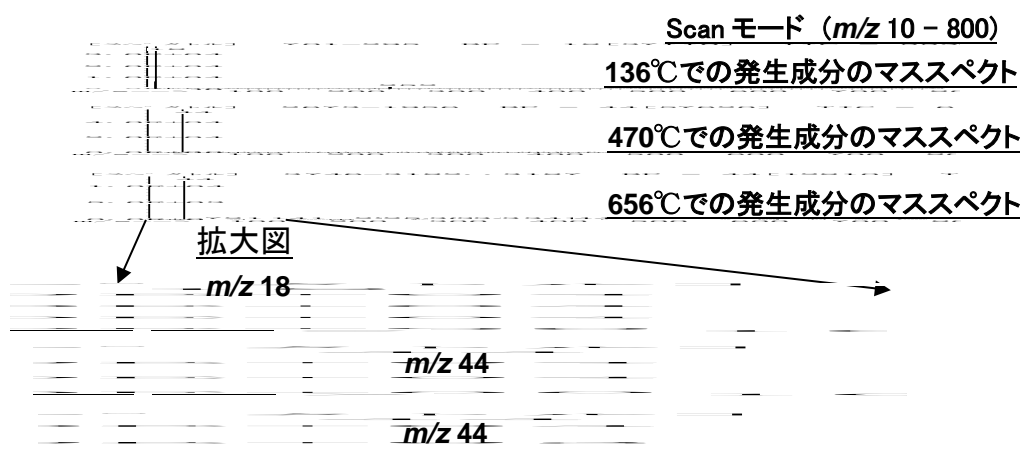
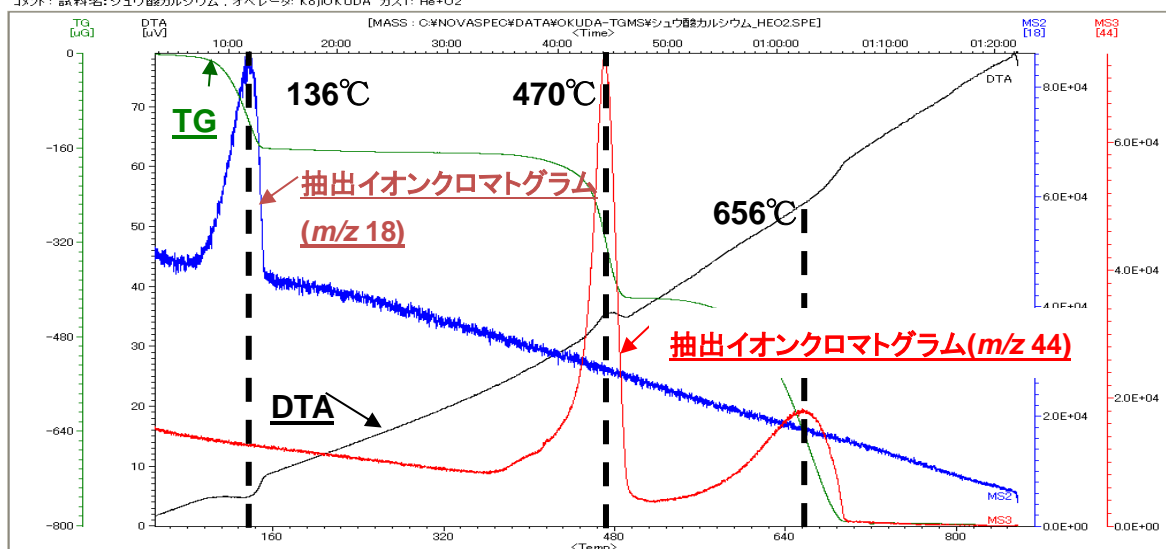


図2 酸化雰囲気におけるシュウ酸カルシウムのTG/DTA-MS測定結果

ヘリウムを含む不活性雰囲気下における測定では、シュウ酸カルシウムのTG/DTA情報は、三段階の重量減少は全て吸熱を示す。それに対し、酸化雰囲気下の測定では、二段目の重量減少で発生するCOが酸化したと推定される発熱現象が観測された。MSの測定結果においてもCO₂の質量スペクトルが観測され、酸化反応が進行したことが確認された。

応用例

酸化雰囲気下におけるTG-MSによる臭素化難燃剤含有量の異なるABS樹脂の分析

臭素化難燃剤の添加量が異なる標準試料（ABS樹脂：PBDE 1000 wt. ppm=3.71 mg および 98000 wt. ppm=4.07 mg）を実験に供した。ABS樹脂を含む製品が我々の生活空間で燃焼することを再現するため、酸化雰囲気（酸素：ヘリウム=1:4）を用い分析を行った。

TG条件は、60°C-15°C/分 → 1000°C（5分保持）とし、キャリアガス流量はPBDE 1000wt ppm=120 mL/min, 98000 wt. ppm = 140 mL/minとした。スプリット比が変化しないと仮定し

た場合、ほぼ同一発生ガス量が質量分析計に導入される。MS 条件は、高濃度イオン源を用い、スキャン範囲 m/z 10~1000 を一秒繰り返して測定を行った。図 3 に TG/DTA-MS で観測された PBDE の質量スペクトルを示す。臭素の個数を表すスペクトルパターンが明瞭に観測された。

臭素 6 個を含むフラグメントイオンを用い、重量減少と PBDE の挙動を検討した。

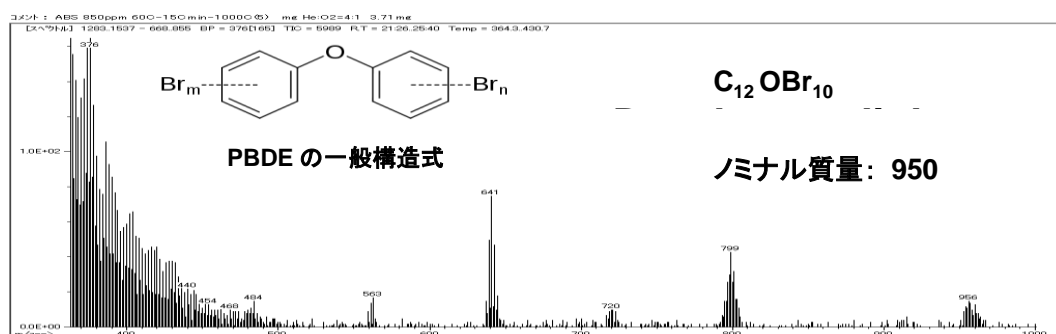


図 3 ABS 樹脂 (PBDE 1000 wt. ppm) から検出された PBDE の質量スペクトル

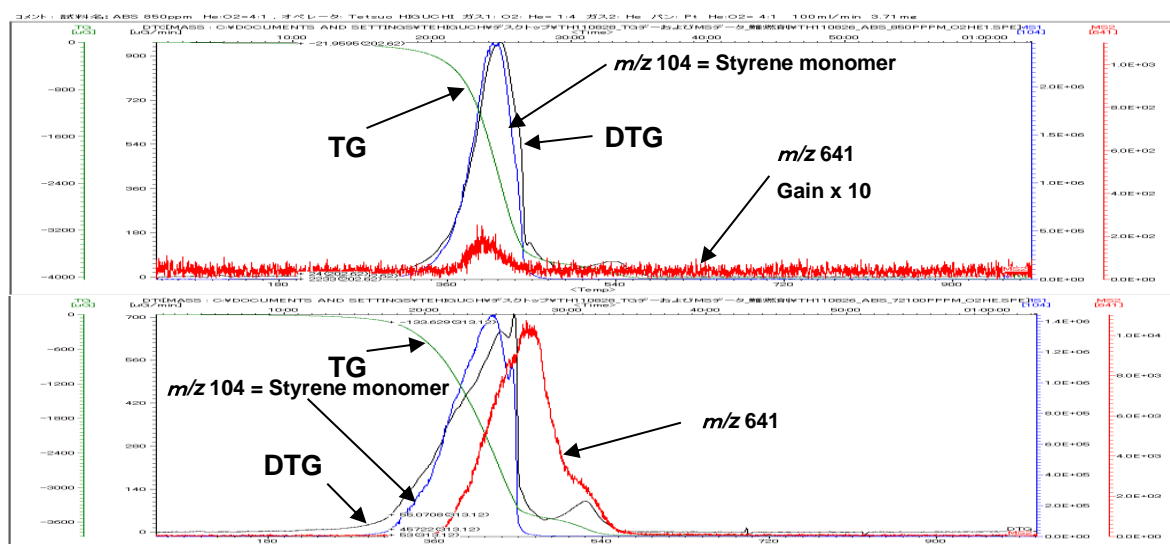


図 4 ABS 樹脂 (PBDE 1000 wt. ppm 上、98000 wt. ppm 下) の TG/DTA-MS 結果

TG/DTA-MS の結果から、PBDE を大量に含む ABS 樹脂は 1000 wt. ppm に比べ比較的低温で重量減少が観測されることが分かった (図 4)。その際、重量減少に伴い発生している物質は大過剰に添加されている PBDE ではなく、スチレンモノマーであることが確認された。

以上、TG/DTA-MS はそれぞれの装置から得られる異なる情報を補完し合うことにより、試料に関する詳細な情報を取得可能であることが分かった。

参考文献

- 1) 小野寺 潤、市村 裕、他、質量分析連合討論会要旨集、86-87(1995)