

LC-MS を用いた樹脂中の添加剤および不純物分析

Analysis of Additive and Impurity in Polymer by LC-MS

堀口紅実子

Kumiko Horiguchi

三菱ガス化学株式会社

1. はじめに

当社は「天然ガス系化学品」「芳香族化学品」「機能化学品」「特殊機能材」の4つのカンパニーを柱に、様々な製品を開発・製造しており、分析の対象となる試料も、基礎化学品からファインケミカル、機能材料、バイオ医薬品まで様々な製品群に及んでいる。そのため、分析グループへの要求は高度化および多様化し、その要求に応える分析技術の保有が求められている。

例えば、分析グループでは 20 年以上前から Liquid Chromatograph-Mass Spectrometer(LC-MS)を導入し、有機分析の中核装置のひとつとして活用してきた。さらに、近年では LC の超高速化、MS の高度化が進み、より多様な情報を迅速に取得することが可能となり、その利用は増すばかりである。

本発表では、当社における LC-MS の社内での位置づけ、さらに、LC-MS の利用事例として樹脂中の添加剤に関する分析を紹介する。

2. 求められる分析

樹脂の研究開発において、機能発現機構や不良要因の解明のため分析の役割は重要である。しかし、近年の樹脂材料は高性能化、多機能化を実現するため複雑な組成のものが増えており、その分析の難易度は上昇している。そのため、前処理・測定・解析の各技術の高度化が必要となる。

一方で、多数のサンプルを処理するときなど迅速化、簡便化の要求が高い分析も依然として存在する。可能な限り前処理を排除し、混合物のまま分析するなど、精度や感度を多少犠牲にしても迅速簡便な分析の方が有用な場合もある。

このように、求められる分析には高度複合化と簡易迅速化の二つの大きな流れがある。添加剤分析においても同様で、場面に応じていずれの分析も選択できるように技術の保有を図っている。

3. 樹脂の添加剤分析に関する事例紹介

樹脂の劣化には主樹脂そのものが変質する場合以外に、添加剤が原因となる場合もある。そのため、添加剤の定性定量分析は重要である。しかし、従来、添加剤分析では再沈殿等により主樹脂から添加剤を抽出する前処理を行うため、その前処理に多くの時間と手間を必要とした。そこで、本発表では前処理を簡略化した樹脂中添加剤の迅速分析法を紹介する。さらに、添加剤由來の微量不純物による黄変不良の解明という高難度分析に多変量解析を適用した例を紹介する。

①Atmospheric Pressure Solid Analysis Probe-Mass Spectrometer (ASAP-MS, 大気圧固体プローブ質量分析計)による迅速な添加剤定性分析

ASAP-MS(図1)では、試料をガラスキャビラリの先端に付着させてイオン化室に導入し、加熱した窒素ガスで気化させ、コロナ放電でイオン化し、質量測定を行う。そのため、添加剤を含む樹脂を直接分析することができ、従来の抽出法と比較して簡便かつ迅速な添加剤の分析が可能となる。

添加剤(リン系、フェノール系)を含む樹脂をTHFに溶解し、ASAP-MS分析を実施した。その結果、試料調製に着手してから約10分で樹脂中の添加剤定性分析が可能であった。さらに、各種添加剤の標準試料を測定し、分析条件を検討したところ、一部の高分子及び高極性化合物を除き、ASAP-MSを汎用的に使用できることことがわかった。

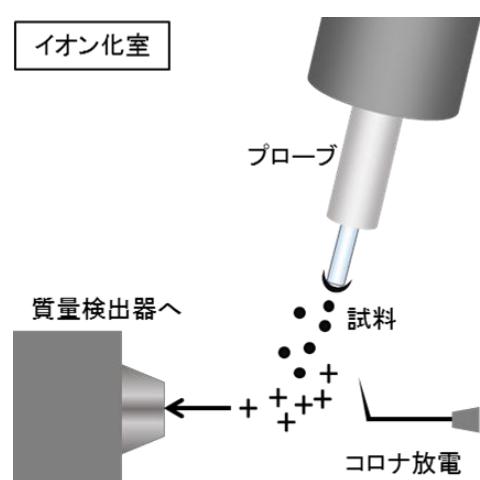


図1 ASAPによるイオン化のイメージ

②Gel Permeation Chromatograph-Mass Spectrometer (GPC-MS)による簡便な添加剤定量分析

GPCは、樹脂分析において分子量情報を得る分析方法として、汎用的に利用されている。つまり、GPCでは樹脂をそのまま分析することができ、それが利点となる一方で、定性能力は低いという欠点がある。そこで、GPCとMSを接続することで、GPCで分離した成分をMSで定性定量する分析を検討した。

樹脂をtetrahydrofuran(THF)に溶解し、GPCカラム(Waters ACQUITY APC XT 125)を用いたGPC-MS分析を実施した。なお、質量検出器には、バルブの切り替えを用いて低分子量～オリゴマー領域のみを導入した。その結果、再沈殿等の前処理を行わなくとも、GPCカラムによって主樹脂と添加剤が分離され、妨害なく添加剤を検出することができた。

さらに、定量性についても検討した結果、添加回収率は95%以上であり、定量下限として樹脂中濃度換算で100ppmまで分析可能なことを見出した(図2)。また、これらの値は抽出効率という誤差要因を含まない優位性を持つものである。

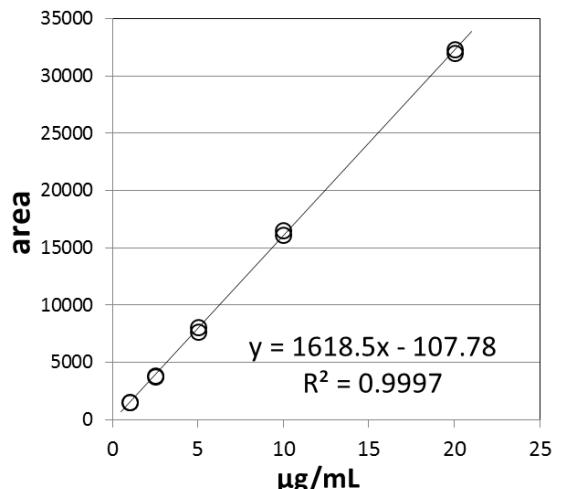


図2 GPC-MSによるBHT検量線

③多変量解析-LC-MSによる微量着色成分の解析

樹脂中の添加剤が変質して着色成分になる事例は一般的に知られている。しかし、近年は問題視される着色(主に、黄変)は僅かであり、着色成分の含有量も極微量となっている。装置の高感度化により、着色原因となる目的の不純物が極微量でもその情報を含むデータは得られ易

くなっているが、目的以外の情報も膨大となり、そこから不純物の情報を取り出すことは難しい。そのため、着色原因の解析は高難度な分析となることが多い。そこで、LC-MS 測定と併せて多変量解析を適用して、有意な差異成分(着色成分)の抽出と解析を試みた。

本発表では、樹脂に予め着色成分を 100ppb 添加したモデル試料の分析事例を紹介する。前項で紹介した GPC-MS は簡便であるものの、極微量分析には向きである。樹脂中の微量成分を解析するため、着色品と正常品それぞれから再沈殿法で着色成分を抽出して LC-MS 分析を実施した。しかし、得られたクロマトグラムを目視で解析したが、差異となるピークは認められなかった(図 3)。

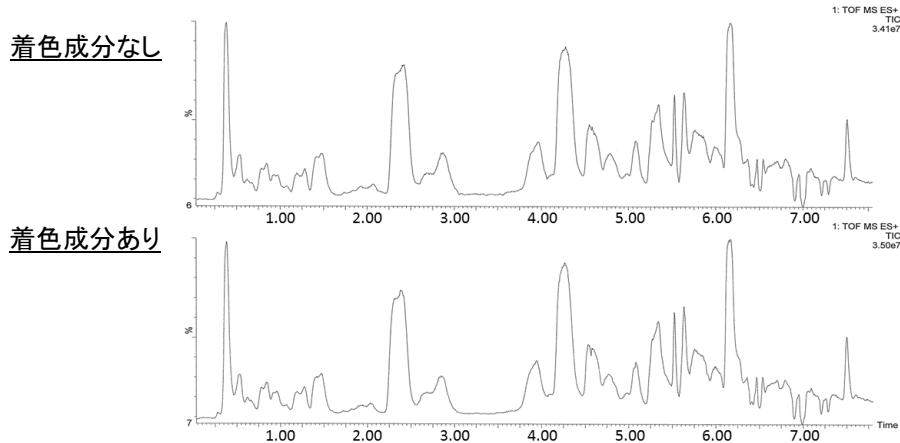


図 3 再沈殿処理液の LC-MS 分析結果

そこで、測定データ(保持時間、精密質量数、強度)を多変量解析で処理し、差異成分の抽出を行った。最初に主成分分析で解析を行ったが、差異成分が微量なためデータ間の違いは現れなかった。続いて、データを判別分析(orthogonal projections to latent structures discriminant analysis, OPLS-DA)にて処理したところ、差異成分を抽出できた(図 4 の○印)。解析の結果、この差異成分は標準添加した着色成分に起因することがわかった。なお、実試料にも多変量解析を活用しており、多くの有用な知見が得られている。

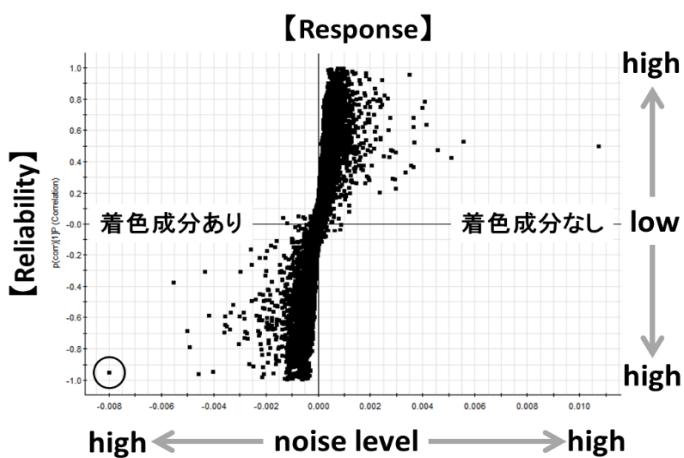


図 4 LC-MS データの判別分析結果

4. おわりに

LC-MS 分析は、前処理、カラム、分析条件、解析方法の組み合わせ次第で、定常分析から高難度分析まで場面に応じた解決方法に変化する。当分析グループでは、樹脂中の添加剤分析における分析特性を把握しておくことで、研究開発の要求に応える最適な分析を提供していきたい。