

ポリマー試料のPy-GC/MS分析における水素キャリアーガスの影響

Part 3 既存データベースを用いたライブラリー検索

【背景】 H₂雰囲気中でのポリマー試料の熱分解では、熱分解生成物中の二重結合への水素添加(水添)や、分離カラム溶出後のMSイオン源内のイオン化過程での水添の生じることが考えられる。高密度ポリエチレン(HDPE)を試料とした場合、これらの水添がわずかながら生じることを先に報告した(PYA4-007, PYA4-008)。一方、水添が生じる場合に、得られるパイログラムやマススペクトルが通常のHeキャリアーガス中で測定したものと異なる可能性があり、既存のデータベースを用いたライブラリー検索への影響も考えられる。そこで本研究では、代表的なポリマーとして、HDPE、ポリスチレン(PS)、ポリカーボネート(PC)、スチレンブタジエンゴム(SBR)を試料に用いて、H₂をキャリアーガスとする熱分解GC/MSにおいて観測されるパイログラムとマススペクトルについて既存のデータベースを用いたライブラリー検索への影響に注目して検討した。

【方法】 HDPE、PCとSBRは固体のまま約100 µg、PSは50 mgをジクロロメタン10 mLに溶解した溶液5 µLを試料カップに採取した後、600 °Cで熱分解し、熱分解生成物をGC/MS分析した。熱分解GC/MSの測定には、四重極型MSを検出器としたGCの注入口に、マルチショット・パイロライザー(EGA/PY-3030D)を直結した分析システムを用いた。分離カラムには5 %ジフェニル95 %ジメチルポリシロキサンを固定相とした金属キャピラリーカラム(Ultra ALLOY⁺-5, L=30 m, i.d.=0.25 mm, df.=0.25 µm)を用いた。キャリアーガスにはHeとH₂を用い、カラム流量を1 mL/minとした。観測されたパイログラムとマススペクトルについて既存のHeキャリアーガスを基に構築されたデータベースおよびF-Searchを用いてライブラリー検索した。

【結果】 HDPE、PS、PC、SBRのH₂中におけるパイログラムを、既存のライブラリーを用いて検索したところ、合致率は全て95 %以上であり、ポリマーライブラリー検索の結果に影響を与えるものではなかった。これはH₂中においても水添反応は限定的であるため、熱分解生成物の主成分が基本的に同一であり、検索対象となる合算マススペクトルにはほとんど影響しないためと考えられる。^{1,2,3)}

Table 1 パイログラムを用いた既存ポリマーライブラリー(F-Search)検索結果

HDPE					PC				
He キャリヤーガス		H ₂ キャリヤーガス			He キャリヤーガス		H ₂ キャリヤーガス		
候補	ポリマー候補	合致率 (%)	ポリマー候補	合致率 (%)	候補	ポリマー候補	合致率 (%)	ポリマー候補	合致率 (%)
1	HDPE (C1-C40)	99	HDPE (C1-C40)	99	1	PC (solvent 法)	95	PC (solvent 法)	98
2	HDPE* (C1-C20)	99	HDPE* (C1-C20)	99	2	PC (melt 法)	94	PC (melt 法)	91
3	PE, oxidized	98	PE, oxidized	98	3	PC (thermally stabilized)	83	PC (C1-C40)	90

PS					SBR				
He キャリヤーガス		H ₂ キャリヤーガス			He キャリヤーガス		H ₂ キャリヤーガス		
候補	ポリマー候補	合致率 (%)	ポリマー候補	合致率 (%)	候補	ポリマー候補	合致率 (%)	ポリマー候補	合致率 (%)
1	PS(C1-C40)*	99	PS (C1-C20)*	99	1	SBR (C1-C20)*	96	SBR (C1-C20)*	97
2	PS(C1-C20)	99	PS (C1-C10)	99	2	SBR (C1-C40)	96	SBR (C1-C40)	97
3	PS(C1-C40)*	99	PS (C1-C20)*	99	3	SBR (C1-C20)*	93	SBR (C1-C10)	95

* 候補名は同じだが、サンプル入手先が異なる

1) 渡辺 壱ほか, 日本分析化学会第62年会(2013) [K3009](#). 2) A. Watanabe, et al., *Anal. Chem.*, **88** (2016) 5462–5468. 3) [F-Search システムカタログ](#)

Keywords : H₂ キャリヤーガス, 飽和, 不飽和炭化水素, 水素添加, 熱分解, Py-GC/MS, F-Search, ライブラリー検索

使用製品 : マルチショット・パイロライザー, オートショット・サンプラー, UA⁺-5

応用分野 : 一般高分子分析

関連テクニカルノート : [PYA4-007](#), [PYA4-008](#)

お問い合わせは、FAXまたはウェブサイトの問い合わせフォームをご利用ください。

研究開発・製造 **フロンティア・ラボ株式会社**
 Tel: 024-935-5100 Fax: 024-935-5102
<http://www.frontier-lab.com/>