

# 熱分解GC-TOFMSを用いたデコンボリューションによる添加剤解析

LECOジャパン合同会社 質量分析営業部

キーワード: 熱分解、Py-GC、TOF、飛行時間型、質量分析

## はじめに

熱分解GCMS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にて分離し、質量分析装置で検出する分析手法です。この手法は、溶媒に溶け難い高分子化合物の組成分析において簡便かつ非常に有用なツールとなります。しかしながら、熱分解GCMS測定で得られるパイログラムは多種の熱分解生成物由来の検出物質により複雑なマトリックスを示す場合が多く、重なり合うピークのクロマトグラム上での分離及び定性は非常に困難でした。

本アプリケーションノートでは、LECO社Pegasus® HTの高速スキャン(最大500スペクトル毎秒)を活かした独自のデコンボリューション機能を用い複雑なパイログラム中に含まれる添加剤分析について紹介します。

## 分析

下記のサンプリングフロー(図1)に従いポリエチレンシート(以下HDPE)にRoHS指令による使用制限物質であるテトラプロモビスフェノールA(以下TBBPA)を既知量(300ppm、1000ppm)添加し、モデルサンプルを作成しました。

モデルサンプル2点及びブランクとして添加剤無添加サンプルについて表1に示した条件で熱分解GC-TOFMS測定を行いました。

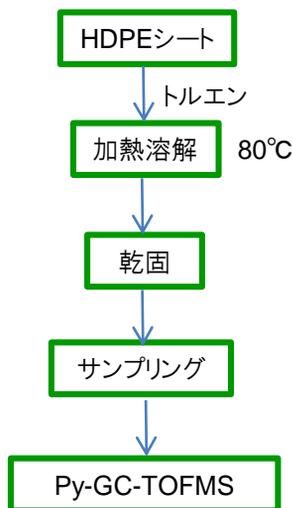


図1 フロー

## 分析条件

GC-TOFMS conditions for the sample analysis	
Detector	LECO Pegasus HT
Acquisition Rate	40 spectra / sec.
Acquisition Delay	0 minutes
Stored Mass Range	35 to 400 u
Transfer Line Temp.	300°C
Source Temperature	250°C
Detector Voltage	-2600 Volts
Column	DB-5MS, 30 m x 0.25 mm, 0.25 µm
Oven	40 °C(5 min)→10 °C/min→300 °C(5 min)
Inlet	split 1 / 50
Injection	pyrolyzer 日本分析工業社製 JHP2型
Pyrolysis Temperature	590°C
Pyrolysis Time	10 sec.
Sample Weight	0.5 mg
Carrier Gas	He, 1.2 mL/min (constant flow)

表1 分析条件

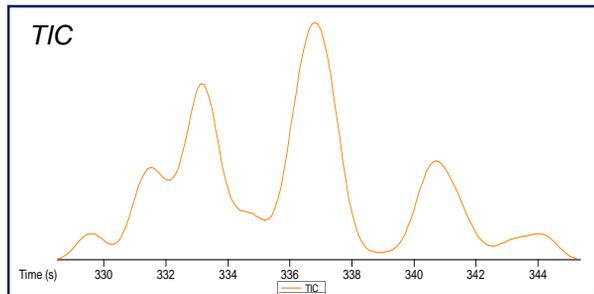
## デコンボリューションの原理

LECO社のデコンボリューション機能は高速スキャンスピードによる最大500スペクトル毎秒の高い取り込みデータポイント数によりトータルイオンクロマトグラム上の埋もれたピークを独自のアルゴリズムによって検出します。(図2)

フルスキャンデータから時間軸に対して挙動の異なるマススペクトルを自動的に選別することで、トータルイオンクロマトグラムでは確認できなかった微少ピークまでマスクロマトグラムとして抽出することが可能です。

正確なデコンボリューションには、スキャンスピードの速さは必須条件であり、Pegasus® HTのデコンボリューション機能は異なるマススペクトルを持つ化合物に対してクロマトグラム上で0.5秒以上のリテンションタイムの違いがあった場合、熱分解GCMS測定のような複雑なパイログラム中から添加剤等の微量成分の純粋なマススペクトルを単離することが可能になります。





デコンボリューション

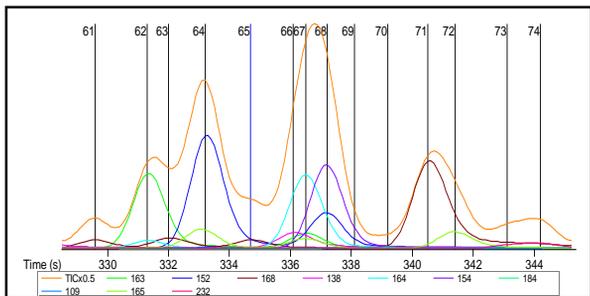


図2 トータルイオンクロマトグラム(上)と  
デコンボリューション(下)

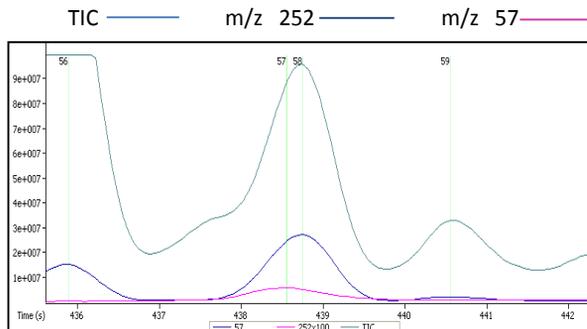
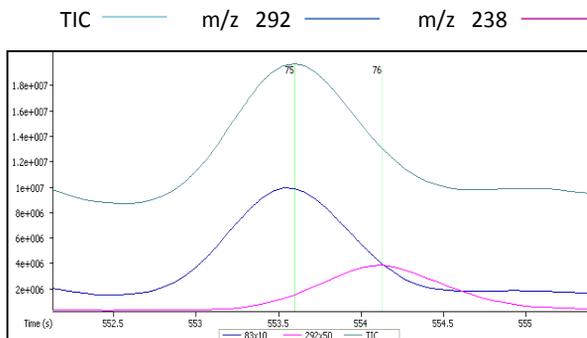


図4 デコンボリューション

実験結果

従来法であるトータルイオンクロマトグラムによる解析ではTBBPA由来の12ピーク(図3)の内、1000ppm濃度添加サンプルでは8成分、300ppm濃度添加サンプルにおいては7成分が確認されました。

LECO社Pegasus® HTのデコンボリューション機能はHDPEのパイログラムの特徴であるジエン、アルケン、アルカンの3本組の夾雑したクロマトグラム中からTBBPA由来の全ピークの検出が可能でした。図4にデコンボリューションの例について示しました。デコンボリューション機能は濃度差の大きくことなる成分の重なりにも有用であることが確認されました。

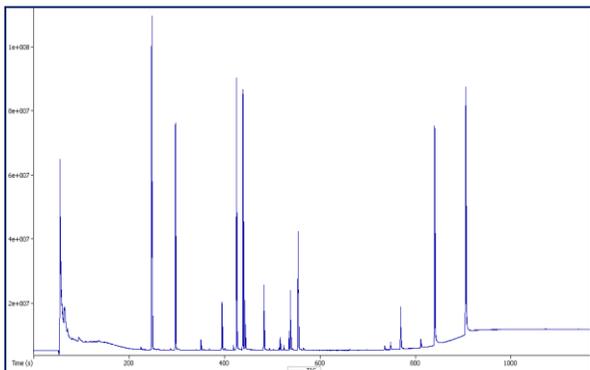


図3 TBBPA標品のパイログラム

熱分解GC測定におけるTOFMSの定量性

本解析で作成したTBBPA添加のモデルサンプル1000ppm、300ppmのクロマトグラムからTBBPAモノマーピークについてエリア値比較を行いました。(図5)

結果、Pegasus® HTは定量測定においても信頼性あるデータの算出が可能であることが確認されました。(表2)

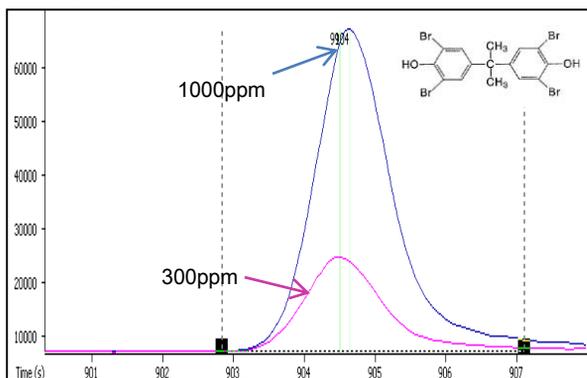


図5 エリア値比較

TBBPA処方	1000ppm	300ppm	相対比
Area値	5281675	141804	1/3.4

表2 エリア値による相対比較

お問い合わせ

LECOジャパン合同会社 質量分析営業部  
東京都港区芝2-13-4 住友不動産芝ビル4号館  
電話: 03-6891-5800 FAX: 03-6891-5801