

Py-GCXGC-TOFMSを用いた高分子材料における検体間差異解析法

LECOジャパン合同会社 質量分析営業部

キーワード: 高分子材料、熱分解、TOF、飛行時間型、化成品、質量分析

はじめに

近年の化成品分野では組成の複雑化に伴い成分分析や、不良品原因究明等を目的とする検体間差異解析などの分析に対する技術的要求も大変高度化しております。

高分子材料の分析において複雑な前処理を必要とせず且つ少量の試料で、樹脂種の同定や、組成解析にとって他の手法では得がたい情報が得られる熱分解GC測定は非常に有用な手段です。しかしながらパイログラムの解釈はその複雑さから容易ではありません。熱分解生成物を正確に、また全体的に捉えて検体のキャラクタリゼーションを行うためには、高度な分離分析技術は必要不可欠であり、またそのデータを効率よく処理し、検体間の比較および特徴付けを行っていくためのワークフローは、これからの検体間差異解析に求められる重要なテーマです。

LECOのPegasus4D® GCxGC-TOFMS(飛行時間型質量分析装置)は、最大で毎秒500スペクトルという最高レベルのデータ取得速度に加え、TSD (True Signal Deconvolution)というLECO独自のピーク分離アルゴリズムを有する特徴から、複雑なサンプル分析を行うための最高峰の装置と位置付けられています。

本アプリケーションノートではUV照射時間の異なる検体間の微小な劣化度の差異をPegasus® 4Dシステムを用いた熱分解GCxGC-TOFMS測定分析結果を通じて、高分子材料における検体間差異解析へのワークフローを紹介します。

分析

試料としてポリアミド66ド製結束バンド2種、耐候剤添加無し、耐候剤添加有りを用い、紫外線照射により人工的に劣化させた試料を作成しました。耐候性試験にはアイスーパーUVテスター(岩崎電気株式会社製)を用い紫外線暴露時間を0時間・50時間・100時間としました。(100時間前後の紫外線照射時間が屋外暴露1年以上に相当。)これらの劣化度の異なる試料について、照射表面から深さ1mmまでをニッパーで切断サンプリングし約0.5mgをパイロヒールに秤取りし、各試料繰り返し3回の熱分解GCxGC-TOFMS測定を行いました。熱分解温度は590°Cに設定しました。解析はWILEYライブラリーに対し、similarity 750(一致率75%)以上について解析を行った後、ChromaTOFソフトウェアによりピークアライメントを行い、スプレッドシートを作成し、多変量解析ソフトウェア(JMP08)で解析しました(図1)。

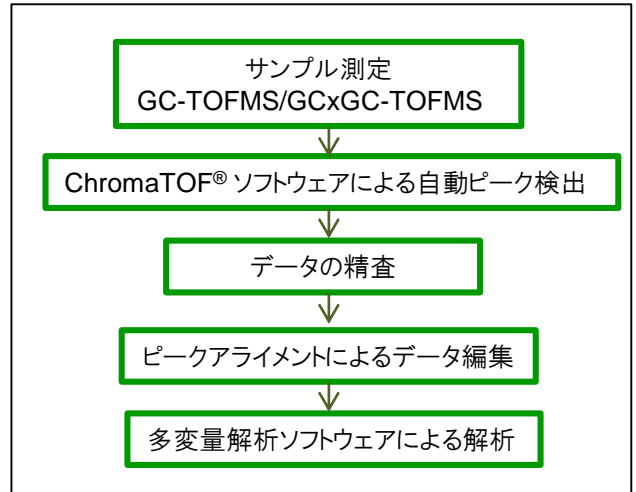


図1 差異分析ワークフロー

分析条件

各分析では、一次カラムとして無極性の沸点分離を有するポリジメチルシロキサン固定相の金属キャピラリーカラムUltra Alloy-1を、二次カラムには中極性の極性分離を有するBPX50カラムを用いて2次元分離(GCxGC)を行いました。得られたピーク幅が0.1秒ときわめてシャープな形状のため、毎秒200スペクトルを取得し、1ピークあたり20データポイントを確保しました。なお、スペクトルの取得レンジはm/z 29-550 uで行いました。

GCxGC-TOFMS conditions for the sample analysis	
Detector	LECO Pegasus 4D
Acquisition Rate	200 spectra/s
Acquisition Delay	200 minutes
Stored Mass Range	29 to 550 u
Transfer Line Temp.	300°C
Source Temperature	250°C
Detector Voltage	-1700 Volts
Column 1	DB-5MS, 30 m x 0.25 mm, 0.25 µm
Column 2	InartCAP-17, 1.6 m x 0.100 mm, 0.1 µm
Column 1 Oven	40°C(2min) → 5°C/min → 300°C(2min)
Column 2 Oven	55°C(2min) → 5°C/min → 315°C(2min)
Modulation Period	5 s
Modulator offset	15°C
Inlet	split 1/70
Injection	pyrolyzer
Carrier Gas	He, 1.5 mL/min (constant flow)

表1 分析条件

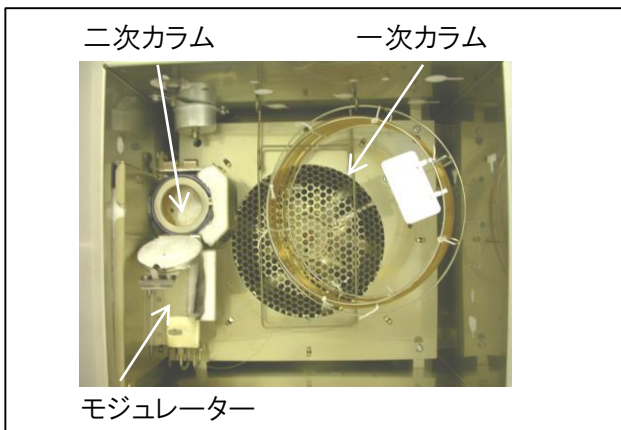


図2 GCxGCオープンの仕組み

二次カラムオープンは断熱材に覆われ、独立した昇温プログラムが適用されます。カラムはモジュレーターの手前でプレスタイトコネクターで二次カラムと連結され、モジュレータを介して二次カラムオープンに設置されます。

GCxGC分離の原理

LECO社のGCxGCシステムは、独立した一次カラムオープンおよび二次カラムオープンを個々に温度制御し、昇温分析を行うシステムです(図2)。

このシステムで二次元分離を行うためにはモジュレーターが欠かせません。LECOはクアトロジェットモジュレーターを独自開発し、これにより優れたピーク分離の再現性が得られます。モジュレーターの役割は、直結された一次及び二次カラムの接合付近に配置することにより、一次カラムで分離されてきた揮発成分を、液体窒素で冷却したコールドガスを用いてカラム内にクライオトラップし、一定時間(5-10秒程度)ピークバンドを濃縮したのち、二次カラムへ送り込むことです。このトラップ&リリースを繰り返す(モジュレーション)ことによりGCxGCの二次元側の分離成分が形成されます(図3)。

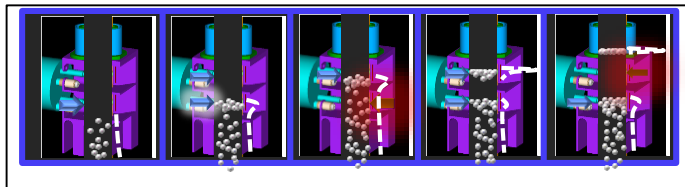


図3 モジュレーションシステム

左から時系列にモジュレーションの機構を表しています。一次カラムで分離された化合物は、二度にわたるクライオフォーカシングによりピーク幅0.1秒のシャープなバンドとして二次カラムに送られます。二次カラムは膜厚0.1 μm、1.5 m程度のカラムを使用するため、10秒以内のFast GCが行われます。この二次カラムでの分離時間がGCxGCクロマトグラムの縦軸となります。

実験結果

本試験において、各試料から非常に多数のピークが検出され(図4)ました。ピークアライメント後、分散分析の一種Fisher Ratio値による有意差の判別を行いました。Fisher Ratio値はクラス間の分散をクラス内の分散で割った分散比であり、値が高いほど、再現性が高く有意差が大きい化合物であることを意味します。(図5)今回は、得られたデータのうちFisher Ratio値の高い化合物20種について相対存在比の確認を、また上位250成分を用いてスプレッドシートを作成し、多変量解析を行いサンプルの差異を検討しました。

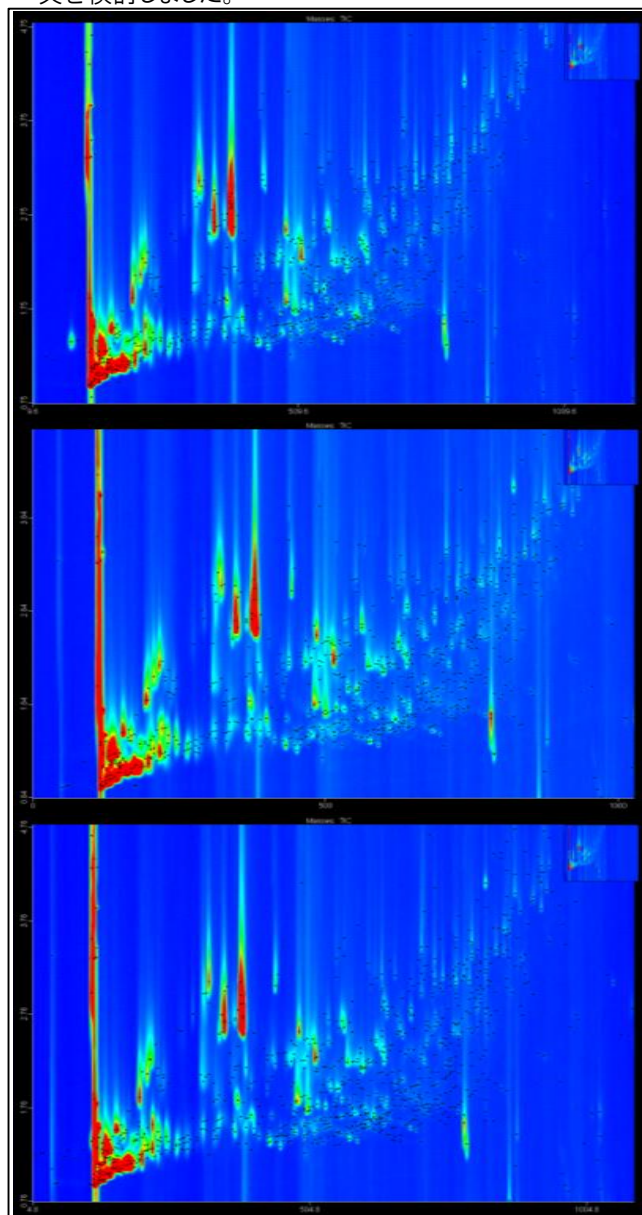


図4 PA66製結束バンド(対候剤処方無し)のGCxGC TOFMSデータ上から順に、UV照射0時間、50時間、100時間のGCxGC TOFMSクロマトグラム

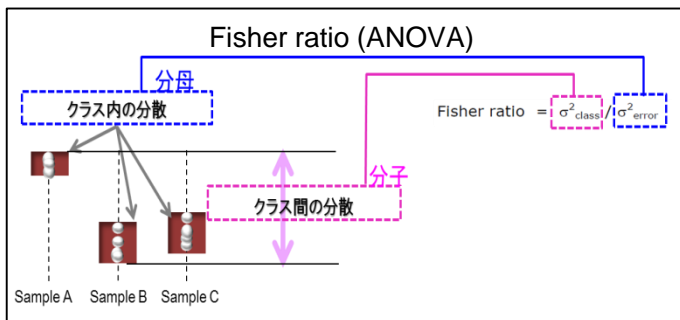


図5 Fisher Ratio

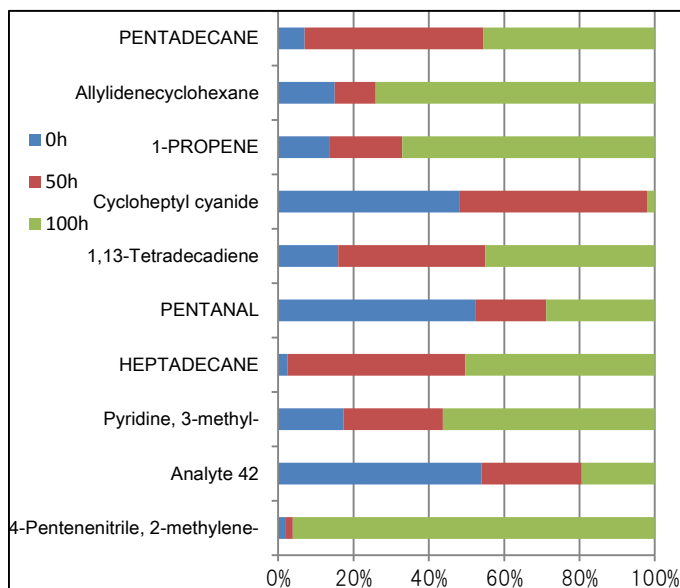


図6 PA66製ポリアミド(対候剤処方無し)の Fisher Ratio 上位10化合物の検体間比率

GCxGC TOFMSデータの定量的評価

ピーク同定された化合物のうち、Fisher Ratio値の高いデータはピークの再現性が高く且つ検体間での差異が大きい化合物であることを示唆します。図6はFisher Ratio値上位10化合物について相対定量評価を行い各化合物の存在比を表しました。これ以外でもFisher Ratio値上位の化合物はニトリル化合物が多く含まれていました。

また、紫外線照射時間と各化合物との経時変化挙動として照射時間と共に増加する化合物、減少する化合物または一時増加後減少する化合物の3パターンが確認されました。増加後減少する化合物に関してはある一定のUV照射時間を超えると分解もしくは複生成物に変化することが予想されました。このような経時変化に伴う検体の熱分解生成物情報と同定結果が同時に得られる事は複雑なピログラム中の微小な違いを正確に捉え、その中から特徴にキーとなる化合物を探索する事に非常に有効であると考えられます。

GCxGC TOFMSデータの多変量解析

Fisher Ratio値上位250成分について、主成分分析を行いました(図7)。各サンプルの繰り返し分析の再現性は良好で、第二主成分までで87%が説明可能であることがわかりました。この結果は、本検討において、Fisher Ratio値による優先順位付けで選出した250成分がUV照射時間に伴う化合物変化の特徴を反映する事、また、検体間の差異を表現する際、特徴を不明瞭にするノイズピークを除く事に有用であると考えられました。

また、主成分分析の3次元プロット表示結果からは、検体間におけるUV照射時間に付随する明確な挙動を確認することが可能であり、市場使用品のような使用時間が不明な試料において製品の劣化度合いを診断するための指標の一つとなると推定されました。(図8)

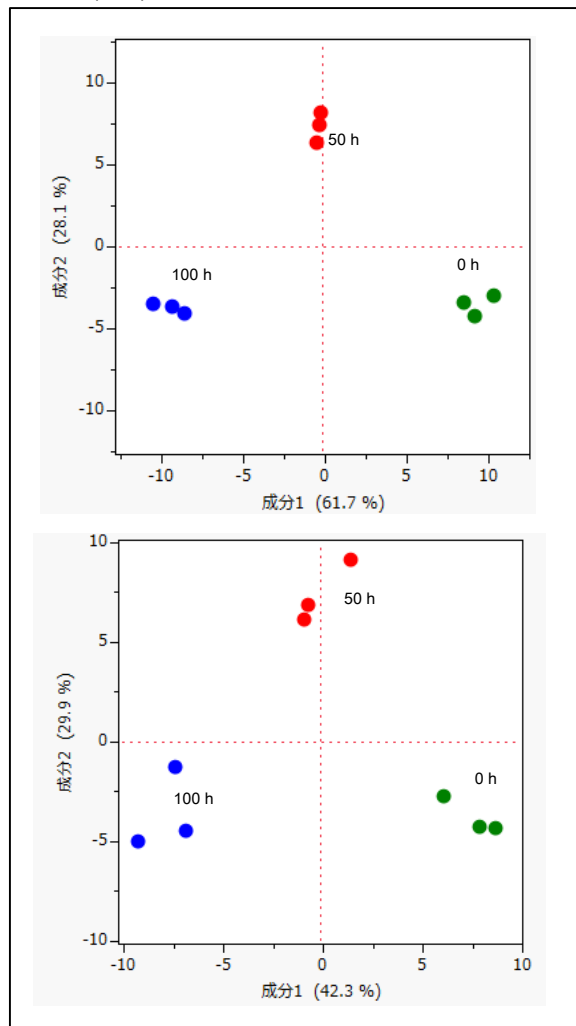


図7 Fisher Ratio値上位250化合物の主成分分析(PCA)2次元表示上; 耐候剤処方無し 下; 耐候剤処方有り

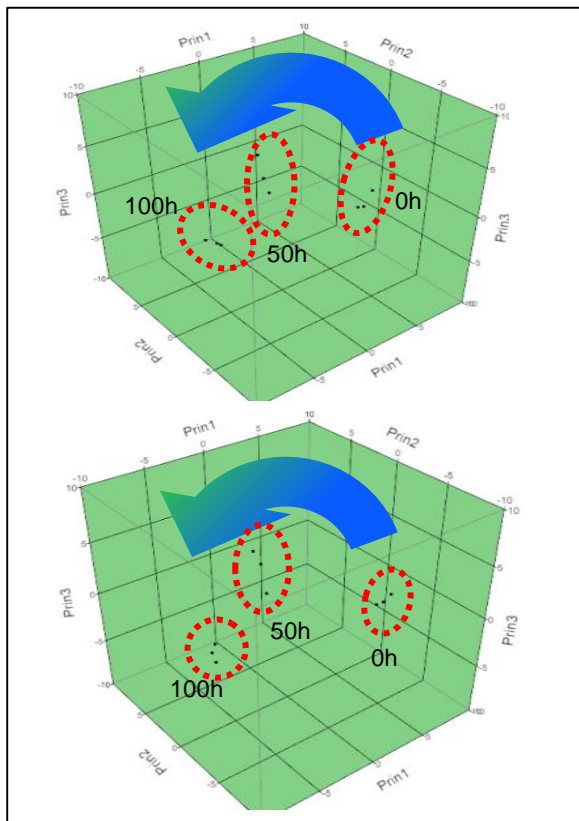


図8 Fisher Ratio値上位250化合物の
主成分分析(PCA)3次元表示
上; 耐候剤処方無し 下; 耐候剤処方有り

同様にFisher Ratio値上位250成分について、クラスター解析を行いました(図9)。系統樹による分類分けからは2試料間に差が見られ、耐候剤処方無し品のUV照射50時間までの変化は耐候剤処方有り品と比較して大きいことが確認できました。また、UV照射時間によって変化する化合物の動向を捉えることが可能であり、これはGC×GCの分離能力により検出される数100を超える多数の化合物の中から、劣化の指標となる化合物を選定する上で非常に有用であると考えられました。

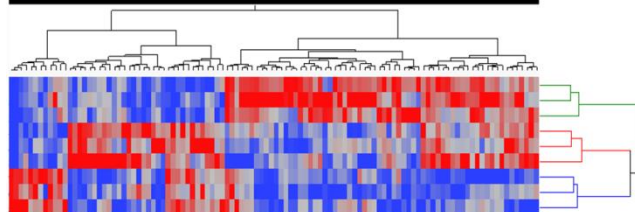
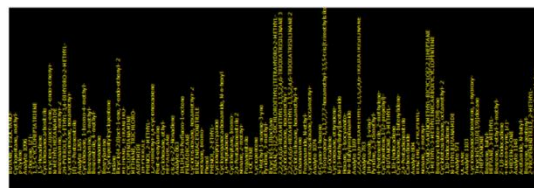
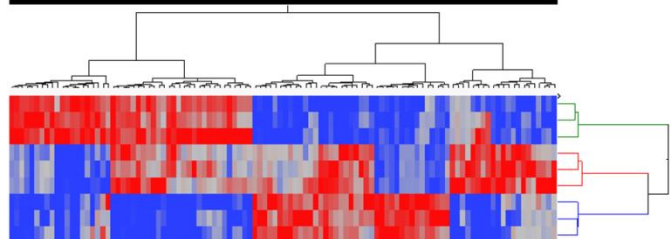
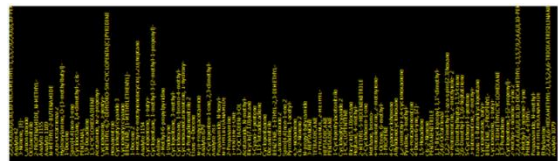


図9 Fisher Ratio値上位250化合物の
クラスター解析結果
左下; 対候剤処方無し 上; 対候剤処方有り

まとめ

本検討結果から正確なピーク検出が可能である熱分解GC×GC-TOFMS法と、従来マニュアルでは非常に困難である精密な検体間比較を可能とするソフトウェアにより、極微量の試料で、且つ短時間で検体間の微小な差異を明確に表現することが可能でした。

多変量解析の結果は、実際に使用された製品の劣化状態の推定や原因解明また品質管理に非常に有用であると考えられ、今後更に力学的評価や熱分析結果等と相関を取ることで新たな評価基準の確立が可能であると示唆されました。

尚、このワークフローはポリアミド樹脂に限定されることなくあらゆる合成高分子に適用が可能であり、また紫外線劣化のみならず、様々な要因に基づく検体間の差異(ロット違い品・原料メーカー違い等)において重要な情報を得ることができると考えられます。



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