

〈技術レポート〉

熱分解GC/MSによるオイル中微量溶出成分の分析

研究開発本部 分析解析室 橋本 知美

1. はじめに

シール材などに使用されるゴム材は、老化防止剤などの添加剤を含有している。ゴム材は、使用時に液体との接触により、これらの添加剤が溶出し得る。溶出した添加剤は、微量でもゴム材の性能を低下させ、さらに液体や他部品への影響も考えられることから、溶出の有無や溶出量を正確に把握することが求められている。しかしながら、接触液体がオイルの場合、オイルが高沸点であること、溶出する添加剤が微量であることから、通常分離分析などはきわめて困難であった。

今回、オイル中微量溶出成分の分析について、一般に高分子の構造解析に用いられる熱分解GC/MS（ガスクロマトグラフ質量分析法）を適用したので紹介する。

2. オイル中微量溶出成分の分析法

オイルはエンジンオイルなどが考えられ、溶出成分は老化防止剤ほかのゴム添加剤である。溶出する添加剤には、難揮発性成分も含まれており、オイル中の濃度が1,000ppm(0.1wt%)以下と考えられる。

溶出成分を分析する一般的な方法としてIR(赤外分光法)があるが、溶出成分をオイルから分離する必要がある。しかし、オイルは高沸点溶媒であり、乾固による除去・分離は難しい。また、液抽出・ゴム膜分離などの前処理による分離も考えられるが、溶出成分が微量であるため、かなりの熟練した技術を要する。

その他の分析法として、成分の分離と分析を同時に行うGC/MSがあげられる。まず、数種の微量添

加剤を含むオイルを直接GC/MSに導入し、分析を試みた。しかし、添加剤成分が気化されない、もしくはオイルと重なり判別できない問題があった。そこで、GC/MSの前処理として試料を400℃以上に加熱する熱分解法を用いることにより、添加剤成分の気化が十分になり、さらに熱分解による低分子化でオイルとの分離が可能となり得ると考え、それらを組み合わせた熱分解GC/MSの適用を試みた。

3. 熱分解GC/MS

熱分解GC/MSは、試料を400℃以上の高温で加熱・分解し、生成物をGC/MSで分析する方法である。一般に高分子の構造解析に用いられ、ゴムや樹脂の種類判定(定性)、共重合およびブレンド比(定量)の分析が可能である。なお、定量は通常wt%レベルである。

今回、熱分解装置として日本分析工業製「キューリーポイントパイロライザー」を使用した。試料を「パイロオイル」と呼ばれる磁性をもつ金属に包み、試料管に挿入、高周波をあてることで所定温度まで加熱する。加熱は、瞬時で所定温度(Fe/Ni=40/60の「パイロオイル」使用では590℃)に達し、再現性に優れている。また、本熱分解装置はGC/MS部に直接連結されており、生じた熱分解物をロスなく分析することができる。

4. 標準混合オイルの分析

オイル中微量溶出成分(添加剤)の分析の可否を判断するため、モデル試料となる「標準混合オイル」を用いて、添加剤の検出および定量法を検討した。

4.1 標準混合オイルの作製

オイルはパラフィン系およびナフテン系の2種、溶出成分は図1に示すゴム添加剤A~Dの4種を選択した。実際のゴム材の試験条件を模して熱処理(150℃×120hr)した各オイルに、添加剤4種を濃度15~1000ppmとなるよう混合し「標準混合オイル」を作製した。

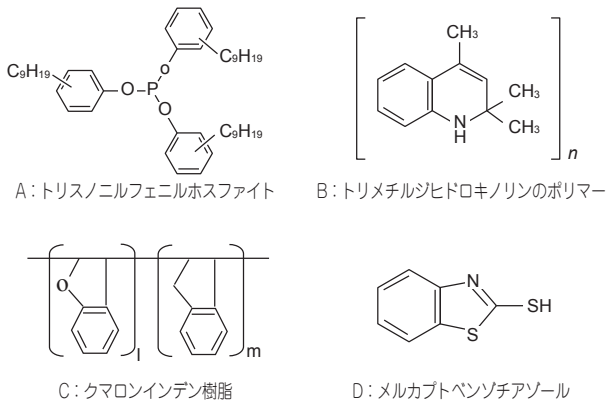


図1 ゴム添加剤

4.2 微量添加剤の検出

以下の条件で熱分解GC/MS測定した。本熱分解装置は、固体試料を対象としているが、試料を包んだパイロホイルの端部を少し折り曲げることで、液体試料でも漏れることなく測定できた。

〈熱分解部〉

- ・測定装置 : 日本分析工業製 JHP-3
- ・熱分解温度 : 590℃
- ・試料量 : 0.5mg (標準混合オイル), 0.05mg (添加剤単体)

〈GC/MS部〉

- ・測定装置 : 日本電子製 HP-5890 II/Automass SYSTEM II
- ・GCカラム : Ultra Alloy 1 (0.25mm×30m)
- ・カラム温度 : 50℃ (5min) → 300℃ (10min), 10℃/min
- ・MS測定範囲 : m/z20-600

まず添加剤A~D単体を測定し、成分の検出を確認した。一例として、添加剤Cの熱分解GC/MSクロマトグラムおよび最大ピークのMSスペクトルを図2に示す。この最大ピークを指標となる基準ピークとし、MSスペクトルの特徴的なフラグメントイオンの質量数を各添加剤の選択イオンとした。添加剤Cにおいては、基準ピークはインデン、選択イオン質量数は115となる。得

られた各添加剤の基準ピーク成分、保持時間、選択イオン質量数を表1に示す。

パラフィン系およびナフテン系オイルにおいて、各添加剤濃度が500ppmの標準混合オイルの熱分解GC/MSクロマトグラムを図3に示す。通常の全イオンを用いたTIC(トータルイオンクロマトグラム)では、添加剤不含のオイルそのもののクロマトグラムと差がみられず、添加剤は非検出であった。

つぎに表1の選択イオンを用いて各添加剤の検出を調べた結果、図3中の選択イオンクロマトグラムに示すように、両オイルともに全ての添加剤を検出することができた。これより、オイル中1,000ppm以下の微量添加剤を、熱分解GC/MSの選択イオンを用いることで検出できることがわかった。

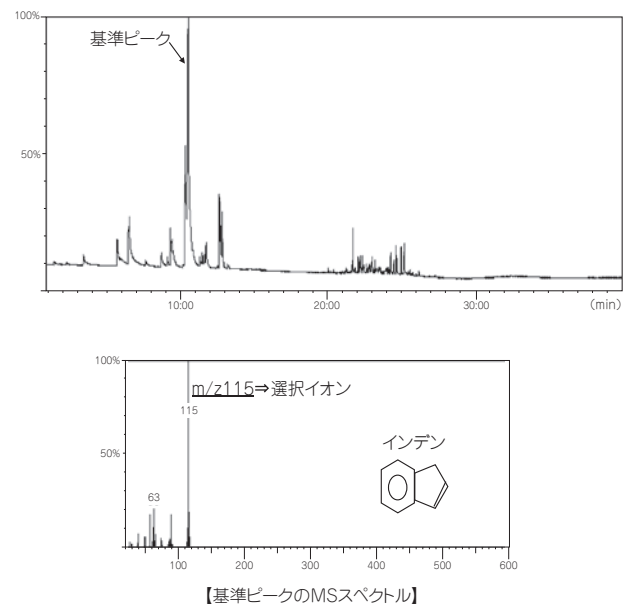


図2 添加剤C単体の熱分解GC/MSクロマトグラム

表1 各添加剤の基準ピーク

添加剤	ピーク成分	保持時間 (min)	選択イオン質量数 (m/z ^{注1})
A: トリスノニルフェニルホスファイト	ノニルフェノール	20:30	135
B: キノリン系ポリマー	キノリン	17:00	157
C: クマロンインデン樹脂	インデン	10:20	115
D: メルカプトベンゾチアゾール	ベンゾチアゾール	13:30	135

注1: 質量電荷比。GC/MSでは通常電荷は1であるため質量数となる。

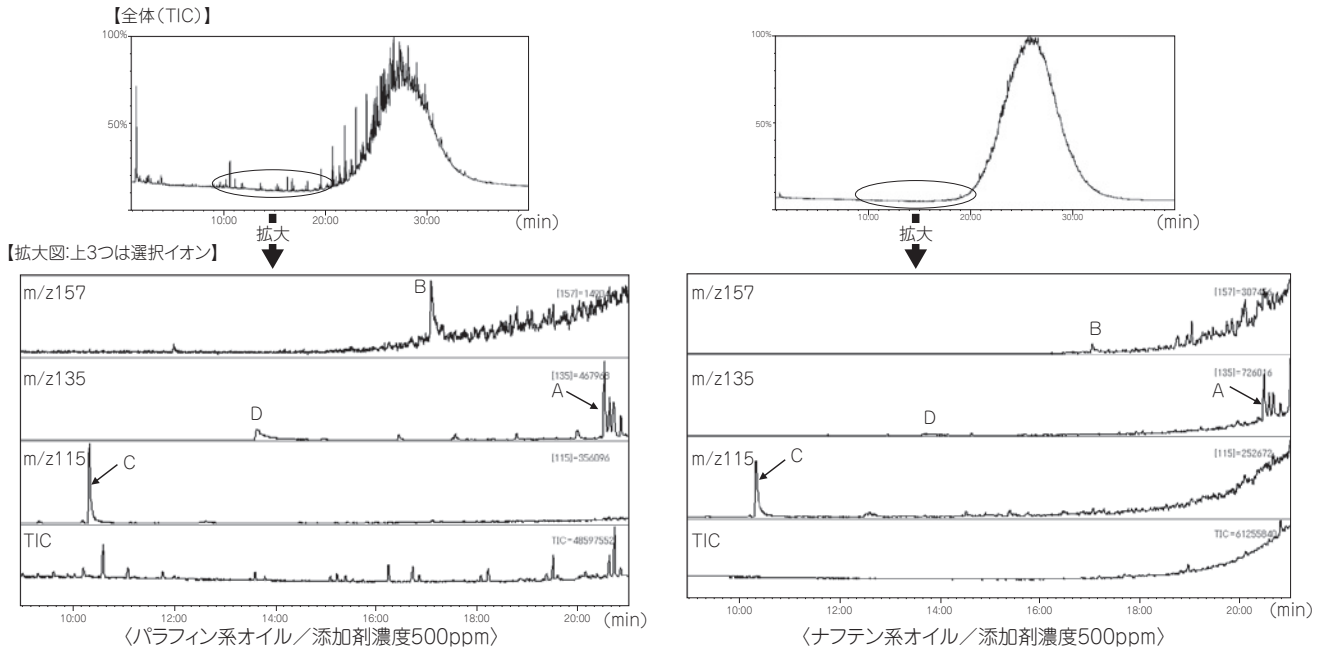


図3 標準混合オイルの熱分解GC/MSクロマトグラム

4.3 微量添加剤の定量

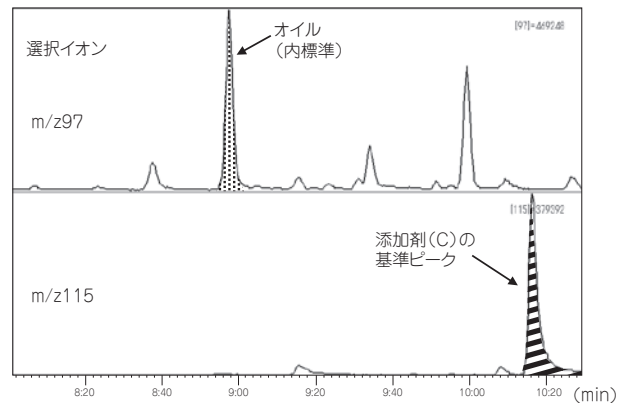
熱分解GC/MSは、熱分解物として検出される成分を測定することから、専ら樹脂の共重合比を求めるのに使用され、通常の定量分析（含有量分析）には用いられない。特にppmレベルの微量成分については例をみない。定量性を検討するにあたり、基本となる検量線が得られるか確認した。

検量線の作成手順を図4に示す。各添加剤15～1000ppmを含む標準混合オイルを測定する。それぞれの測定で、オイル由来のピーク（添加剤と重ならず同程度の強度をもつピーク）を内標準として各添加剤の基準ピークの面積比を求め、添加剤濃度に対してプロットする。ピークは全て選択イオンを用いた。

パラフィン系標準混合オイルの各添加剤について、得られた検量線を図5に示す。いずれも添加剤濃度とピーク面積比に高い相関性がみられ、再現性も良い検量線であった。ナフテン系オイルでも同様に全ての添加剤について良好な検量線が得られた。これより、いずれのオイルにおいても、熱分解GC/MSの選択イオンを用いてppmレベルの定量が可能であることがわかった。

(1) 標準混合オイル:各添加剤濃度15～1000ppmを熱分解GC/MS測定

(2) 標準混合オイルの選択イオンクロマトグラム



標準混合オイルの選択イオンクロマトグラム
 (例:パラフィン系オイル/添加剤濃度500ppm)

(3) 検量線

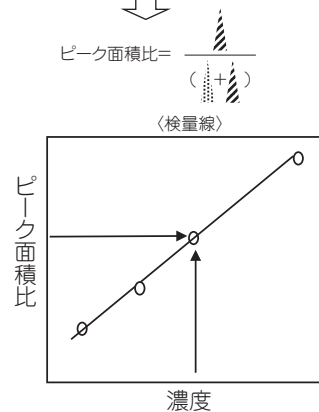


図4 検量線の作成手順

本分析でのオイル中添加剤の検出下限を表2に示す。オイルや添加剤の種類により検出下限が異なっていた。総じてパラフィン系に比べナフテン系で高いのは、ナフテン系オイルは検出時間が早く、さらにMSスペクトルにおいて質量数100~200のイオンを多くもつことにより、添加剤の基準ピークの選択イオンとの重なりが大きくなるためと推察される。

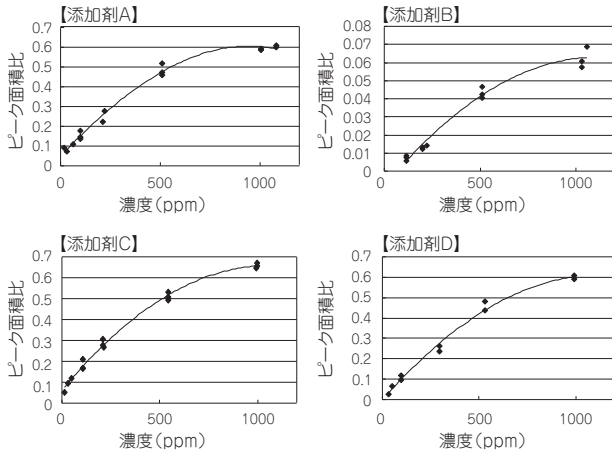


図5 パラフィン系オイルの検量線

表2 オイル中添加剤の検出下限

単位：ppm

添加剤	パラフィン系	ナフテン系
A：トリスノニルフェニルホスファイト	15	100
B：キノリン系ポリマー	100	200
C：クマロンインデン樹脂	15	50
D：メルカプトベンゾチアゾール	30	200

5. 実分析

実際にゴム材を上述のオイル2種に浸漬することで「浸漬オイル」を作製、標準混合オイルと同様に分析し、ゴム材からの微量溶出成分（添加剤）を調べた。

5.1 浸漬オイルの作製

ゴム材は、添加剤A~Dを所定量含む2種（a, b）を選択した。このゴム材a, bをそれぞれパラフィン系およびナフテン系オイルに浸漬し、

150℃×120hrの熱処理を行い、実際の試験条件を模した「浸漬オイル」を作製した。浸漬量は、各オイル約20gに各ゴム材①1.5gと②3gの2レベルとした。

5.2 微量溶出成分（添加剤）の検出

浸漬オイルを標準混合オイルと同条件で熱分解GC/MS測定し、添加剤A~Dの検出を選択イオンで調べた。ゴム材aを②の量でパラフィン系オイルに浸漬・熱処理した浸漬オイルの結果を図6に示す。添加剤BおよびCが検出され、その溶出が確認された。一方、AおよびDは非検出であった。このように添加剤によって溶出性に違いがみられた。

各添加剤について、ゴム材の種類（a, b）および浸漬量（①, ②）、オイルの種類による溶出性の差を調べた。一例として、添加剤C（クマロンインデン樹脂）の選択イオンクロマトグラムを図7に示す。Cの基準ピーク強度は、ゴム材および浸漬量、オイルの種類により異なっていた。添加剤のオイルへの溶出度合いについては、次項の定量で詳述する。

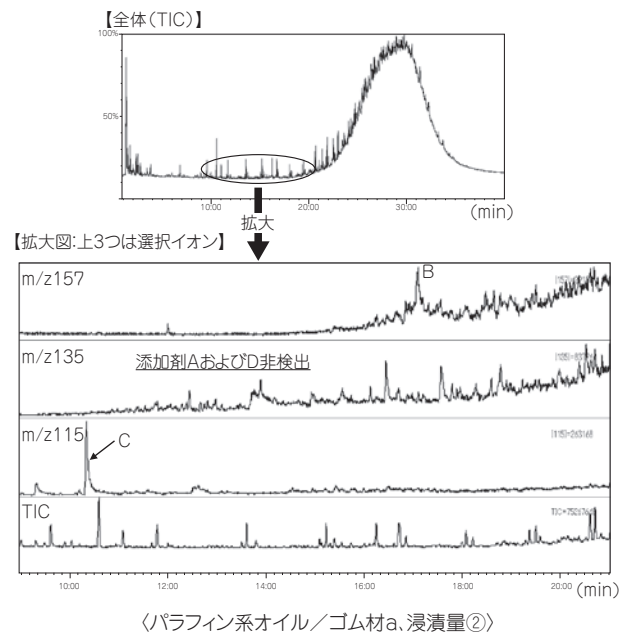


図6 浸漬オイルの熱分解GC/MSクロマトグラム

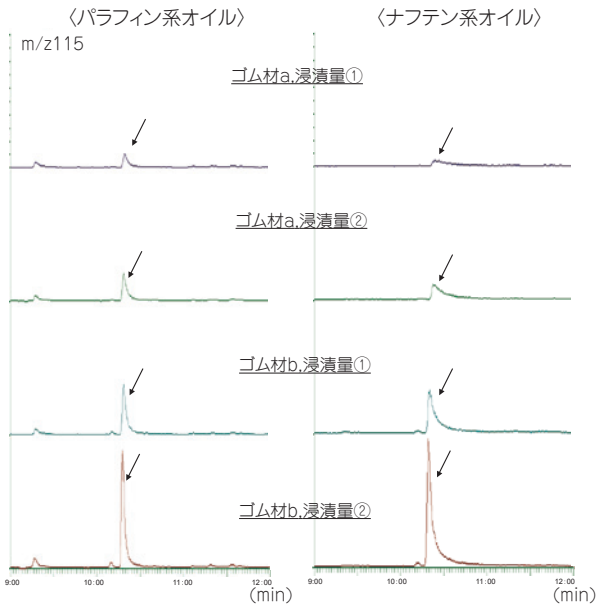


図7 浸漬オイル中添加剂Cの選択イオンクロマトグラム

5.3 微量溶出成分（添加剂）の定量

浸漬オイルから検出した添加剂について、4.3項で述べた検量線より定量した。表3に定量結果を示す。非検出であった成分については検出下限以下とした。また、ゴム材に含まれる添加剂がすべてオイルへ溶出した場合の最大溶出見積もり量もあわせて表3に示す。

表3 浸漬オイルの定量結果

〔浸漬オイル中各添加剂の検出量〕 単位：ppm

オイル	ゴム材	浸漬量	各添加剂量			
			A	B	C	D
パラフィン系	a	①	<15	150	50	<30
		②	<15	280	140	<30
	b	①	<15	340	250	170
		②	20	640	470	320
ナフテン系	a	①	<100	<200	80	<200
		②	<100	<200	140	<200
	b	①	<100	<200	270	800
		②	<100	<200	500	1100

〔各添加剂の最大溶出見積もり量〕

単位：ppm

ゴム材	浸漬量	各添加剂量			
		A	B	C	D
a	①	80	280	140	—
	②	160	560	280	—
b	①	180	590	290	660
	②	360	1180	580	1320

浸漬オイルから検出した各添加剂量は、最大見積もり量とほぼ同等、もしくはそれ以下であった。また、浸漬量と検出量はほぼ比例している。これより、定量結果の妥当性が確認された。

本結果より、添加剂やオイルによって溶出度合いが異なることが判明した。例えば添加剂については、添加剂Cはパラフィン系およびナフテン系オイルのどちらにもほぼ溶出するが、添加剂Aはオイル中へほとんど溶出しない。オイルの種類については、添加剂Bはナフテン系オイルから検出下限以下であるのに対し、パラフィン系から一様に検出され、溶出が認められた。このように、ゴム材中添加剂のオイルへの溶出について種々の情報が得られ、本法は有用と考えられる。

6. おわりに

熱分解GC/MSをオイル中微量溶出成分の分析に適用し、新規分析法を開発できた。選択イオンを用いることで、ゴムから溶出した添加剂成分を数10ppmレベルで定量することが可能となった。また、これを実試料へ応用し、オイルや添加剂による溶出の違いを把握することで、ゴム材の性能低下や周辺部品への影響を推察できるようになった。

今後も製品に関する種々の分析要望に対し適切な分析法の開発を行い、各位にご満足いただける分析結果を提供していく所存である。

*本内容は2009年高分子分析討論会にて発表した。

参考文献

- 1) 笠間, 橋本, 第14回高分子分析討論会要旨集 P161-162 (2009)

筆者紹介



橋本知美

研究開発本部 分析解析室
材料分析および分析手法の開発に従事