

HS-GC/MS/MSによる天然ゴム中オフフレーバー分析

関連製品：質量分析計(MS)

はじめに

天然ゴムは、靴底やホースなどの日用品から、タイヤなどの工業製品まで幅広く使用されている。一方、天然ゴムの木の樹液は匂いが強いので、天然ゴムに含まれるオフフレーバー成分の管理が重要となる。一般的な分析方法としては、HS-GC/MSによるSCAN/SIM測定が用いられる。しかし、天然ゴムによっては夾雑成分が多く含まれているため、SIM測定では夾雑成分の影響を受けてしまう可能性がある。そのため、SIM測定では微量に含まれるオフフレーバー成分の分析が困難となる。これに対し、GC/MS/MSのSRM測定であれば、選択したプリカーサイオンとプロダクトイオンの組み合わせによる測定となるため、夾雑成分からの影響を抑えることができると共に、SIM測定よりも多くのイオンを用いた測定となるため、微量成分の定性解析能力も向上する。さらに、JEOLのHSのケミカルトラップモードとSRM測定を併用することで、より高感度な測定が可能となり、測定に用いる試料量を減らすことができる。今回は、HS-GC/MS/MSを用いて、天然ゴムに含まれるオフフレーバー成分を分析したので報告する。

測定条件

測定はトラップ型ヘッドスペース装置 MS-62071STRAP と、ガスクロマトグラフ三連四重極質量分析計JMS-TQ4000GC UltraQuad™ TQを使用した。測定試料として、天然ゴム(サンプルAとサンプルB)を用いた。サンプルAはオフフレーバー成分が多く、サンプルBは少ない試料となっている。試料量は通常200 mg使用するところを50 mgに減らして測定を実施した。Table 1に測定条件を示し、Table 2に測定対象成分とそのSRMトランジションを示す。

Table 1 Measurement condition

HS condition	
Sample Temp.	150°C
Sampling mode	Trap mode
Heating time	20 min
Trap tube	AQUATRAP1 (GL Sciences Inc.)
GC condition	
Column	VF-5MS(30 m length, 0.25 mm i.d., 0.25 µm film thickness)
Inlet	Split/Splitless
Inlet Temp.	250°C
Flow	2 mL/min, Constant flow
Injection Mode	Split (20 :1)
Oven Program	40 °C (3 min) → 3 °C/min → 100 °C (1min) → 8 °C/min → 250 °C
MS condition	
Ion Source Temp.	200 °C
Interface Temp.	250 °C
Ionization Mode	El+, 70 eV
Measurement Mode	SCAN, SRM
Mass range	m/z 10-500
Collision Gas	N ₂ , 10%

Table 2 SRM transition

Compound	R.T.(min)	Quantitative ion	Reference ion 1	Reference ion 2
Acetic acid	1.7	60->43 CE:5	60->45 CE:10	60->60 CE:5
Isovaleric aldehyde	2.1	44->43 CE:15	58->57 CE:10	58->58 CE:5
Propionic acid	2.6	74->55 CE:15	74->73 CE:15	57->57 CE:5
Isobutyric acid	3.6	73->55 CE:10	88->73 CE:15	73->73 CE:5
Toluene	3.7	91->65 CE:15	92->91 CE:15	92->92 CE:5
Butyric acid	4.5	60->42 CE:10	73->55 CE:10	60->60 CE:5
Isovaleric acid	6.2	60->42 CE:15	87->69 CE:10	60->60 CE:5
Valeric acid	7.9	60->42 CE:10	73->55 CE:10	60->60 CE:5
Skatole	28.6	130->77 CE:20	130->130 CE:10	131->130 CE:15

結果

● サンプルAとサンプルBのSCAN測定結果

Fig.1にサンプルAのTICCとEICを示す。サンプルAはオフフレーバー成分を多く含んでいるため、SCAN測定において明確に目的成分のクロマトグラムピークが確認された。同様に、サンプルBもピーク強度は弱いものの同じRTにクロマトグラムピークが確認された。

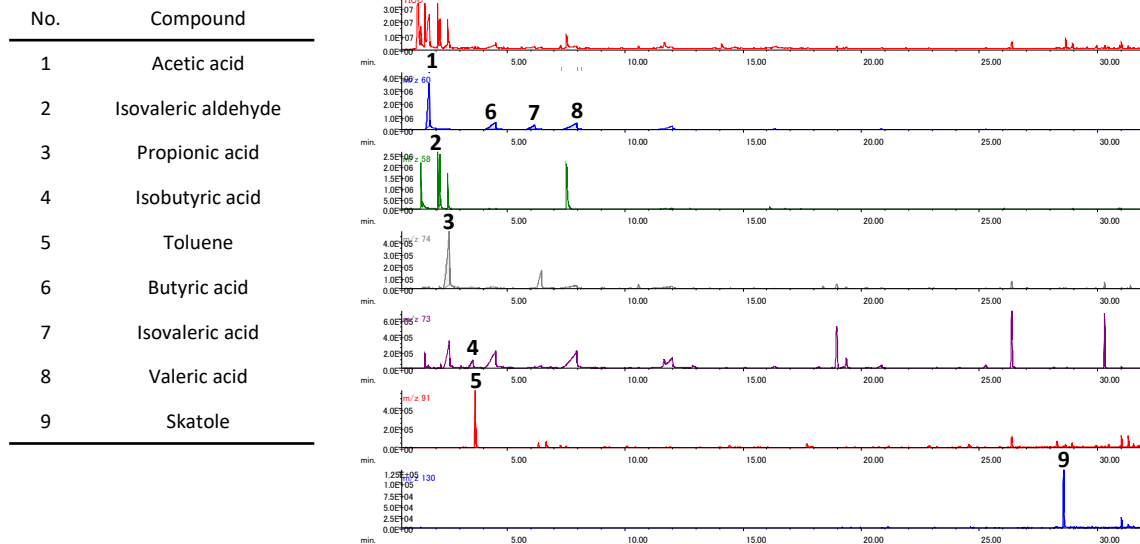


Fig. 1 TIC and EIC of Sample A

● サンプルAとサンプルBのNISTライブラリーサーチ結果

Table 3にNISTライブラリーサーチ結果におけるM.F.の値を示し、Fig. 2にValeric acidとSkatoleのマススペクトルを示す。サンプルAはオフフレーバー成分の含有量が多いため、820~938と高いM.F.の値が得られた。サンプルBはオフフレーバー成分の含有量が少いため、NISTライブラリーサーチ結果では、半数以上でM.F.の値が低い、もしくは目的成分の検索結果を得られなかった。Fig. 2に示すように、サンプルBから得られたValeric acidとSkatoleのマススペクトルはサンプルA及びNISTライブラリーデータとは大きく異なっていた。サンプルBから観測されたクロマトグラムピークは主に夾雑成分により構成されていることがわかる。このため、SIM測定を行った際には、夾雑成分の影響を大きく受けてしまうことが予想されるため、夾雑成分の影響を抑えることができるSRM測定が適した測定方法となる。

Table 3 NIST library search result

No.	Compound	M.F.	
		Sample A	Sample B
1	Acetic acid	932	892
2	Isovaleric aldehyde	932	933
3	Propionic acid	845	731
4	Isobutyric acid	868	725
5	Toluene	938	940
6	Butyric acid	822	618
7	Isovaleric acid	900	853
8	Valeric acid	859	-
9	Skatole	820	-

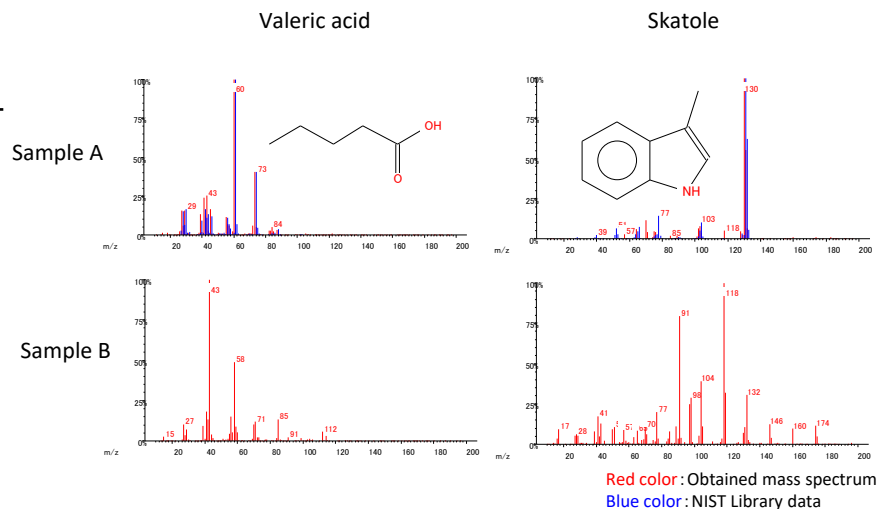


Fig. 2 The difference of mass spectra by influence of contaminant

● サンプルBの各成分におけるピーク面積値の再現性

Table 4にSCAN測定により得られたピーク面積値の再現性を示し、Table 5にSRM測定によって得られたピーク面積値の再現性を示す。SCAN測定では、SkatoleやButyric acidをはじめとして、一般的に変動係数が大きい値を示した。これは弱いピーク強度であったり夾雑成分からの影響を受けていることが推測される。一方SRM測定では、夾雑成分からの影響が抑えられ、且つ感度が向上したことにより、変動係数は0.1~8.6%と良好な再現性を示した。

Table 4 Repeatability of peak area by SCAN

Compound	n = 1	n = 2	n = 3	Ave.	STDEV	C.V.(%)
Acetic acid(m/z 60)	26727058	23448580	30907431	27027690	3738502	13.8
Isovaleric aldehyde(m/z 58)	37894217	36797432	30177488	34956379	4174815	11.9
Propionic acid(m/z 74)	1118609	1169287	1238393	1175430	60128	5.1
Isobutyric acid(m/z 73)	441535	476884	494190	470870	26838	5.7
Toluene(m/z 91)	2066383	2268404	2248838	2194542	111419	5.1
Butyric acid(m/z 60)	540842	638348	465206	548132	86801	15.8
Isovaleric acid(m/z 60)	1623757	1962426	1671893	1752692	183223	10.5
Valeric acid(m/z 60)	505776	500742	414297	473605	51424	10.9
Skatole(m/z 130)	16467	10732	13107	13435	2882	21.4

Table 5 Repeatability of peak area by SRM

Compound	n = 1	n = 2	n = 3	Ave.	STEDV	C.V. (%)
Acetic acid(60→43)	48198138	46441666	46676467	47105424	953573	2.0
Isovaleric aldehyde(44→43)	31611384	32652805	33453197	32572462	923531	2.8
Propionic acid(74→55)	1620757	1524801	1530497	1558685	53831	3.5
Isobutyric acid(73→55)	3658550	3502348	3510171	3557023	88012	2.5
Toluene(91→65)	8652579	8161044	8422329	8411984	245931	2.9
Butyric acid(60→42)	2326212	2132262	2092492	2183655	125049	5.7
Isovaleric acid(60→42)	4355087	4349861	4359477	4354808	4814	0.1
Valeric acid(60→42)	2327284	2243168	2132341	2234264	97776	4.4
Skatole(130→77)	50718	43135	44845	46233	3977	8.6

● SRM測定によるValeric acidとSkatoleの確認

Fig. 3(a)にValeric acidとFig. 3(b)にSkatoleのSRMのクロマトグラムピークを示す。SCAN測定で目的成分のマススペクトルが得られなかったValeric acidとSkatoleについては、複数のモニターイオン且つプリカーサーイオンとプロダクトイオンの関係から、観測されたピークが目的成分であると確認できる。

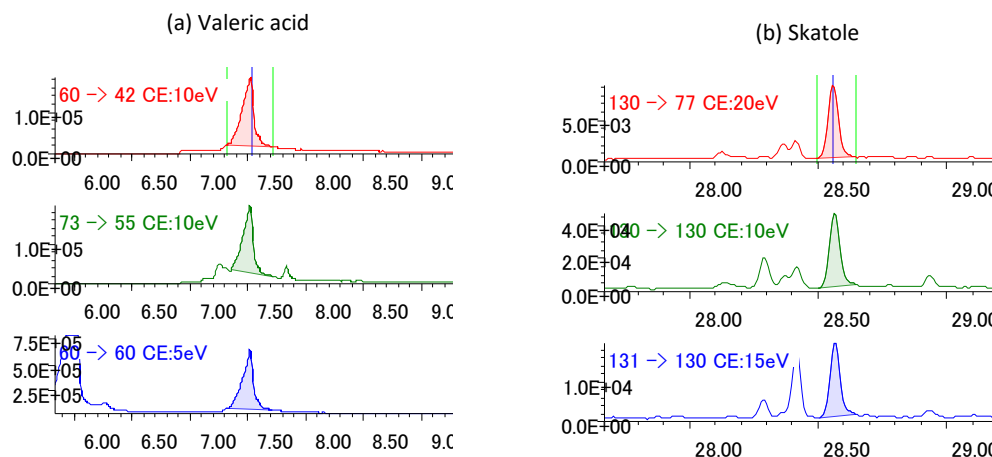


Fig. 3 SRM chromatogram peaks of valeric acid (a) and skatole (b)

まとめ

夾雑成分が多い材料中の異臭分析にはGC/MS/MSのSCAN/SRM測定が有効な測定方法となる。特に、JEOLのHSと組み合わせたHS-GC/MS/MS測定は、より高感度分析が可能となるため、測定の試料量を減らすことができる。さらに、SRM測定は夾雑成分からの影響を抑える事ができると共に、SIM測定よりも多くのイオンを用いた測定となるため、微量成分の定性解析能力が向上する。それによって、より正確な測定を行うことができる。

謝辞

本アプリケーションノート作成にあたり、試料をご提供頂きました住友ゴム工業株式会社の海野様と吉谷様には感謝申し上げます。

