

熱分解GC-MSによる酢酸ビニル樹脂 2検体間の詳細比較 —分散分析 Volcano Plotを用いて—

関連製品：質量分析計(MS)

【はじめに】

質量分析装置の高性能化に伴い、今まで観測できなかった微量成分や未知成分を分析できる時代がはじまっている。得られる情報量が増える一方で、観測された数多くの成分を簡便に分析する手法を望む声は多く、多変量解析をはじめとする網羅的解析の需要と必要性が高まっている。

本報では高分解能型 GC-TOFMS を用いて、GC-MS 分析ではもっとも広く用いられているイオン化法である EI 法により得られたデータをもとに、2 種類の試料の比較を網羅的解析手法により試みたのでその結果について紹介する。

【測定方法】

モデル試料として市販の酢酸ビニル樹脂（接着剤）6 種を用いた。測定には、ガスクロマトグラフ-飛行時間型質量分析計 (GC-TOFMS) を用いた。接着剤のようなエマルジョン試料はそのままでは測定が困難なため、試料前処理装置として熱分解装置を使用した。また、通常用いられる GC カラムよりも短いカラムを用い、オープン昇温速度を速めることで測定時間の短縮が可能な Fast GC 法を今回採用した。

得られたデータを AnalyzerPro (SpectralWorks 社製) を用いて解析し、Volcano Plot による 2 検体比較を行った。熱分解 Fast GC/TOFMS 条件を Table 1 に示す。

【結果】

MSTips243 では 6 種類の酢酸ビニル樹脂を PCA 分析したが、今回は TIC パターンが比較的似ていた試料 C と試料 F、MSTips243 に示した PCA 分析では明確に分離することができなかった試料 A と試料 C (Fig.3 参照)、それぞれの 2 検体間での比較を Volcano Plot を用いて行った。Volcano Plot では 2 検体間の差となっている個別の成分を、再現性を含めた形で表現することが可能である。Volcano Plot の特徴、見方は以下の通りである。

[Volcano Plot]

- 横軸に検体間の強度比の対数、縦軸に分散分析の p 値の対数の負の値を採用したプロット。
- 各点は、1 つ 1 つの成分に該当する。
- プロット上で縦軸の値が大きい点 (成分) ほど差の再現性がある成分とみなせ、横軸の絶対値が大きい点 (成分) ほど検体間の強度比が大きい成分とみなせる。
- Fig.1、2 のプロットでは一般的に有意水準とされる 5% ($p=0.05$) を超えた点を緑色で表現している。
- 図中両脇に一直線上に並んでいて □ で表記されている成分は、各々のサンプルでのみ観測された成分を示している。

Fig.1 に試料 C と F の TIC クロマトグラムと Volcano Plot を示す。試料 C と F は共通成分が多いが、共通成分は全て試料 F の方が多く含まれていた。C と F はかなり似た成分を有しているものの、添加剤などの含有分量に差があることが示された。Fig.2 に試料 A と C の TIC クロマトグラムと Volcano Plot を示す。試料 A と C は共通成分は少なく、各々独自の成分が多いことが示された。

分散分析結果を用いる Volcano Plot では、2 検体間の詳細な差異分析を行うことが可能であった。2 検体間の差となっている特徴的な成分を、横軸 (強度比) と縦軸 (再現性) から即座に知ることが可能であった。Volcano Plot は 2 検体比較に有用なツールであると言え、特徴成分抽出に有効な手法であった。

Table 1 Measurement condition

[Py-GC-TOFMS condition]

System	JMS-T200GC (JEOL)
Pyrolysis temp.	600°C
Ionization mode	EI+: 70eV, 300μA
GC column	DB-5msUI (Agilent社製), 15m x 0.25mm, 0.25μm
Oven temp.	50°C (1min)→30°C/min →330°C(1.7min)
Inlet temp.	300°C
Inlet mode	Split100:1
He flow	1.0mL/min (Constant Flow)
m/z range	m/z 35-650
Spectrum recording speed	0.1 sec
Software	AnalyzerPro (SpectralWork社製)



GC-TOFMS:
JMS-T200GC "AccuTOF™ GCx"

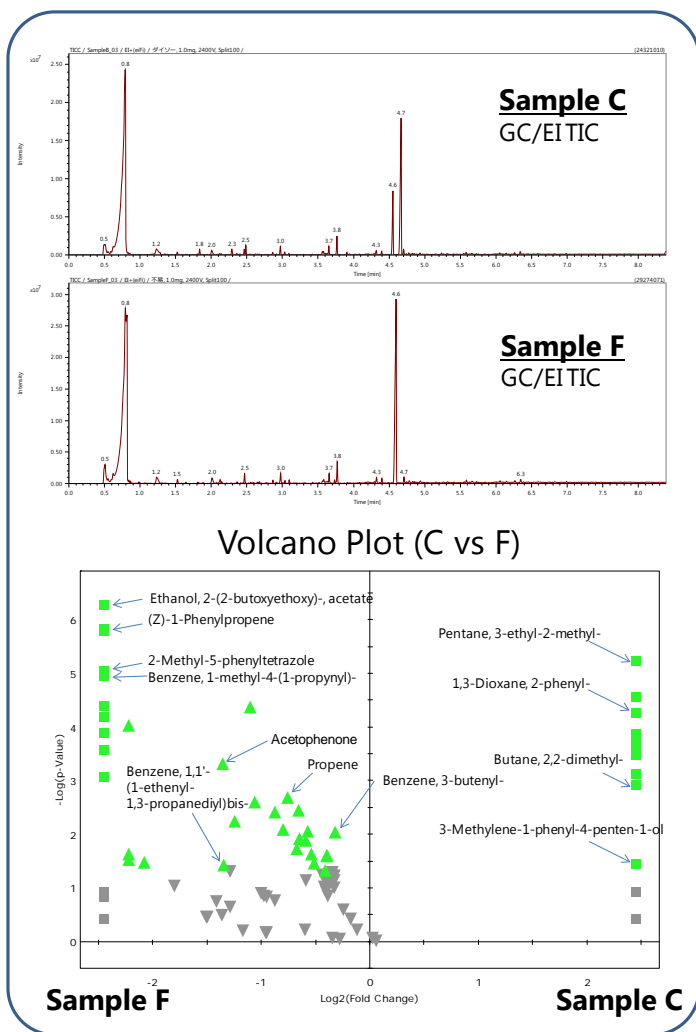


Fig.1 TIC chromatograms and Volcano plot for the sample C and F.

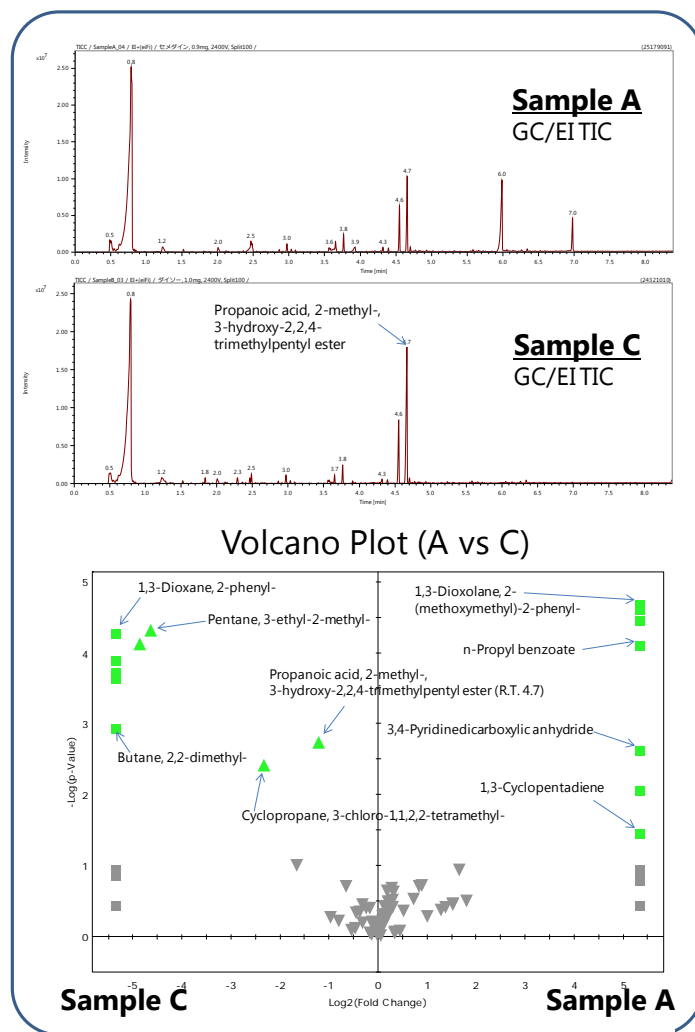


Fig.2 TIC chromatograms and Volcano plot for the sample A and C.

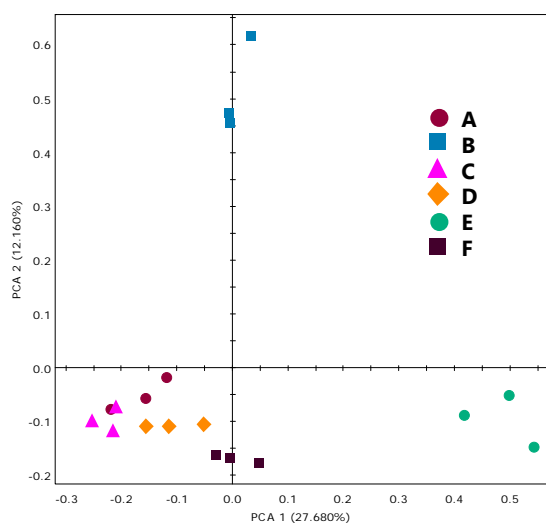


Fig.3 PCA score plot for Polyvinyl acetate samples.