熱分解GCxGC-MSによる天然高分子の定性分析
ーGCxGC/EI法及びGCxGC/PI法を用いた漆膜の分析ー

関連製品：質量分析計(MS)

【はじめに】

天然高分子である漆は、古来より塗料や接着剤として活用されている。近年、紙や材木の素地に漆を塗り重ねて作られる伝統工芸品"漆器"は、美術品・お土産・日用品など様々な用途で楽しまれている。漆は油中水球型のエマルションであるが、硬化した漆膜の分析、酵素酸化反応機構の解明などには、熱分解GC-MS法が活用されてきた。しかし、熱分解GC-MS法では生じる熱分解生成物が非常に多く、通常のGC分離能では観測成分の分離が不十分なケースがあった。

そこで今回、通常のGC法よりも高い分離能を有する包括的二次元GC法（Comprehensive two dimensional GC: GCxGC）を用いた漆膜の分析を試みた。測定データの検出には高分解能・高速測定が可能なガスクロマトグラフ飛行時間型質量分析（GC-TOFMS）を用いた。また、イオン化法はハードイオン化法であるEI法と、ソフトイオン化法であるPI法を用いて、両イオン化法で得られたマススペクトルの比較も行った。

【測定条件】

熱分解GCxGC/TOFMS条件をTable1に示す。試料量はGCxGC/EI測定では0.1mg、GCxGC/PI測定では0.6mgとした。

Table 1 Measurement condition

[Py-GCxGC-TOFMS condition]

System	JMS-T200GC (JEOL)
Pyrolysis temp.	500℃
Ionization mode	EI+: 70eV, 300μA PI+: D_2 lamp: 115 - 400 nm (10.8eV@115nm)
GC column	1st: BPX5 (SGE社製), 30m x 0.25mm, 0.25μm 2nd: BPX50 (SGE社製), 3m x 0.1mm, 0.1μm
Modulation period	8sec
Oven temp.	50C°(1min)->3C° /min->300C°(6min)
Inlet temp.	300℃
Inlet mode	Split50:1
He flow	1.5mL/min (Constant Flow)
m/z range	*m/z* 35-650
Recording interval	EI: 50Hz, PI: 25Hz

【結果】

Fig.1にGCxGC/EI及びGCxGC/PI TICクロマトグラムを示す。両TICクロマトグラム上で、主成分であるウルシオールを確認することができた。また漆膜の熱分解生成物である炭化水素化合物、カルボン酸、芳香族ケトン、アルキルフェノールなどの化合物群を分離して検出することができた。GCxGC/EIデータを用いた自動ピーク検出を行ったところ1000成分以上が検出された。

次にアルキルカテコール類（ウルシオールはその中でアルキル基C15のものが中心）のEIマススペクトルにおける特徴的なフラグメントイオン*m/z* 123.044 ($C_7H_7O_2$)を用いたGCxGC/EI 抽出イオンクロマトグラム (EIC)をFig.2に示す。EICの中央、2ndカラムの保持時間4秒付近に、アルキルカテコール類が検出された。アルキル基の鎖長R1からR9の化合物が顕著に観測されており、R15のウルシオールも観測された。

またアルキルカテコール類の異性体であるアルキルオルシノール類と考えられる成分が2ndカラムの保持時間5秒付近に観測された。アルキルオルシノール類はマイナー成分であり、今まで漆膜の熱分解GC-MS分析ではあまり着目されてこなかった成分である。通常のGC測定では成分分離が不十分なため、主成分であるアルキルカテコール類と共溶出していたことも、着目・分析されてこなかった理由であると考えられる。しかし、このようなマイナーで且つ共溶出してしまう異性体化合物もGCxGCであれば、その高分離能により明確に分離して検出することができる。

検出したアルキルカテコール類（R15）のうち、3-Pentadecyl catecholと3-Pentadecenyl catecholのEI、PIマススペクトルをFig.3に示す。EI、PIマススペクトルにおいて分子イオンを検出しており、観測イオンの*m/z*値は高い質量精度をもって上記化合物の分子組成式の精密質量理論値と一致した。特にPIでは分子イオン以外のフラグメントイオンは観測されていないシンプルなマススペクトルが得られており、ターゲット化合物分析に有用であると考えられる。

GC-TOFMS:
JMS-T200GC
"AccuTOF™ GCx"

【まとめ】

天然高分子のキャラクタリゼーションにおいては、主成分のみならずマイナー成分についても解析・検討することで今までとは異なる知見が得られる可能性がある。しかし、天然高分子は複雑な系が多く、従来の分析法ではGC分離能の問題からも主成分のみが着目されてきた。しかし、GCxGCでは今まで着目されなかったマイナー成分であっても、その高分離能により明確に分離して検出することが可能になる。熱分解GCxGC測定は、天然高分子の分析・解析に有用なツールであると考えられる。

本誌の記載内容は予告なしに変更することがあります。本誌掲載の商品は外国為替及び外国貿易法の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは弊社までお問い合わせ下さい。
Copyright © 2017 JEOL Ltd.

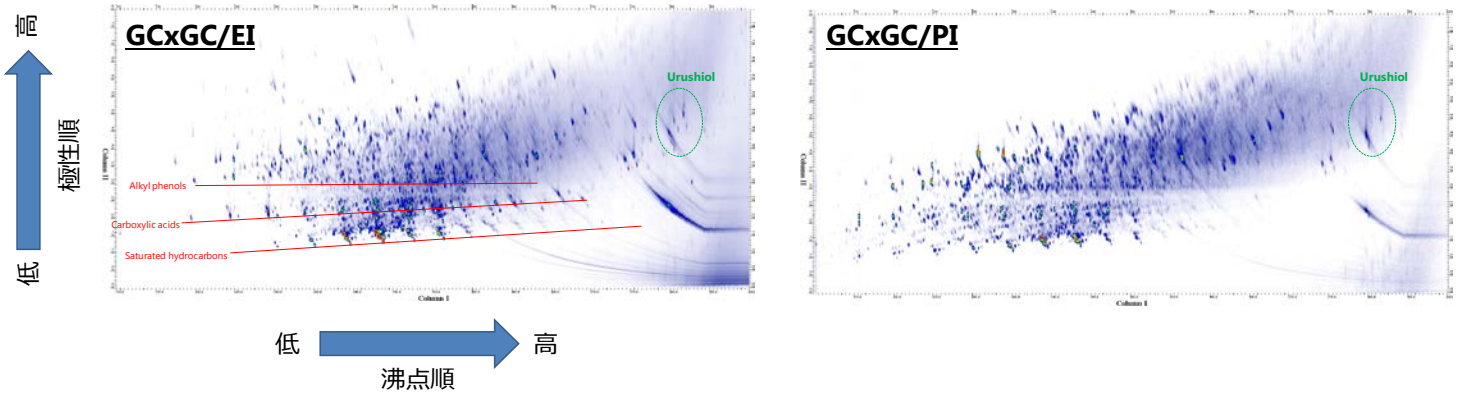

Fig. 1 GCxGC/EI and PI TIC chromatograms

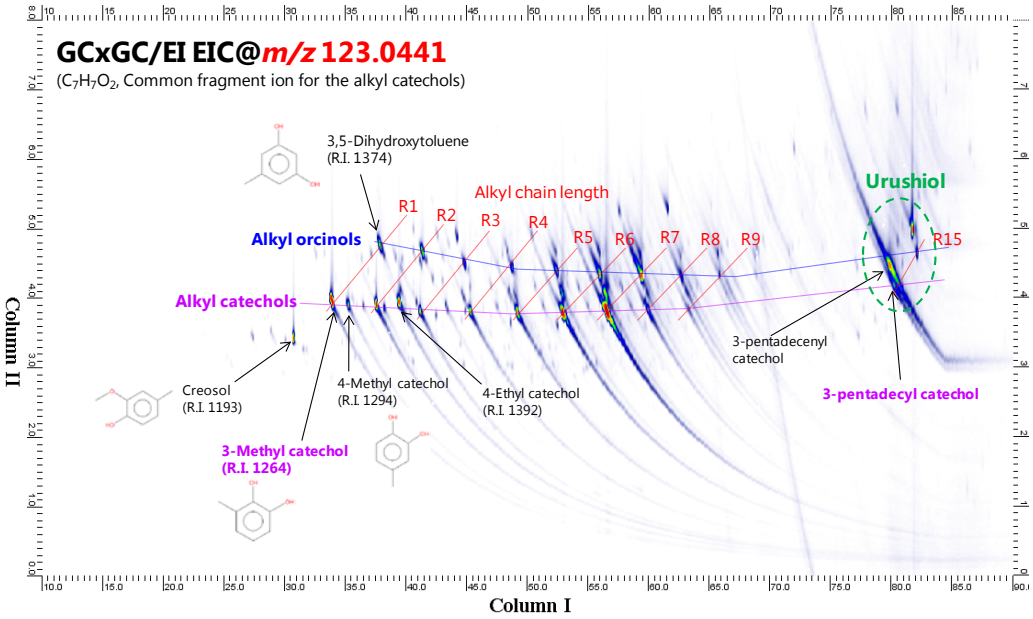

Fig.2 GCxGC/EI EIC chromatogram using *m/z* 123.0441 ($C_7H_7O_2$)±0.01

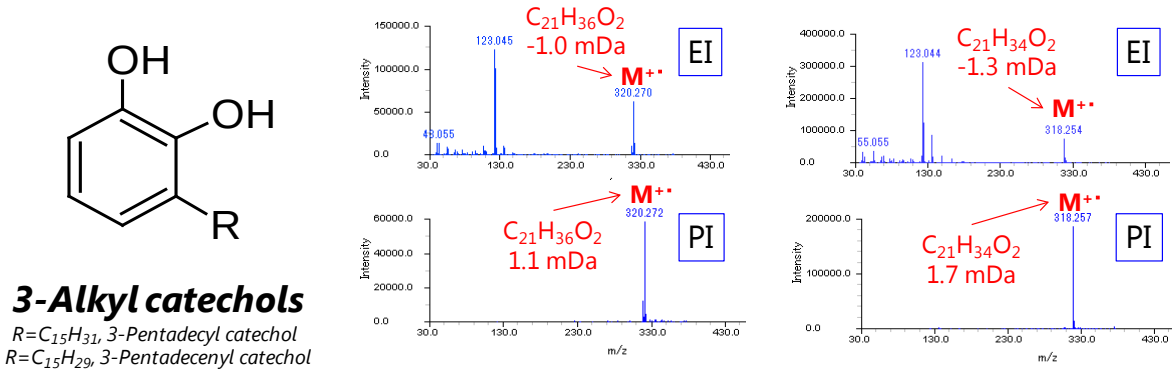

Fig.3 Mass spectra for 3-Pentadecyl catechol (left) and 3-Pentadecenyl catechol (right)

※測定は、ZOEX社製のGCxGCシステムを使用
GCxGCクロマトグラムは、GC image社製ソフト"GC image"で作成

本誌の記載内容は予告なしに変更することがあります。

Copyrighe(C)2016 JEOL Ltd. All Rights Reserved.

このカタログに掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせ下さい。

JEOL 日本電子株式会社

本社・昭島製作所
〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3−1−2 TEL：(042) 543−1111(大代表) FAX：(042) 546−3353
www.jeol.co.jp ISO 9001・ISO 14001 認証取得

東京事務所 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目1番1号 大手町野村ビル13階
営業企画室 TEL：03-6262-3560 FAX：03-6262-3577
EO営業推進室 TEL：03-6262-3567 AI営業推進室 TEL：03-6262-3568
産業機器営業部 TEL：03-6262-3570 MEソリューション販促室 TEL：03-6262-3571
東京支店 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目1番1号 大手町野村ビル18階 TEL：03-6262-3580 FAX：03-6262-3588
東京 SI1グループ TEL：03-6262-3581 東京 SI2グループ TEL：03-6262-3582
東京 SI3グループ TEL：03-6262-5586 ME営業グループ TEL：03-6262-3583
東京第二事務所 〒190-0012 東京都立川市曙町2丁目8番3号 新鈴春ビル9階
SE営業部 TEL：042-528-3491 ソリューションビジネス部 TEL：042-526-5098
横浜事務所 〒222-0033 神奈川県横浜市港北区新横浜3丁目6番4号 新横浜千歳観光ビル6階 TEL：045-474-2181 FAX：045-474-2180
札幌支店 〒060-0809 北海道札幌市北区北9条西3丁目19番地 ノルテプラザ5階 TEL：011-726-9680 FAX：011-717-7305
仙台支店 〒980-0021 宮城県仙台市青葉区中央2丁目2番1号 仙台三菱ビル6階 TEL：022-222-3324 FAX：022-265-0202
筑波支店 〒305-0033 茨城県つくば市東新井18番1 TEL：029-856-3220 FAX：029-856-1639
名古屋支店 〒450-0001 愛知県名古屋市中村区那古野1丁目47番1号 名古屋国際センタービル14階 TEL：052-581-1406 FAX：052-581-2887
大阪支店 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番5号 ニッセイ新大阪南ロビル11階 TEL：06-6304-3941 FAX：06-6304-7377
西日本ソリューションセンター
〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番5号 ニッセイ新大阪南ロビル1 階 TEL：06-6305-0121 FAX：06-6305-0105
広島支店 〒730-0015 広島県広島市中区橋本町10番6号 広島 NSビル5階 TEL：082-221-2500 FAX：082-221-3611
高松支店 〒760-0023 香川県高松市寿町1-1-12 パシフィックシティ高松5階 TEL：087-821-0053 FAX：087-822-0709
福岡支店 〒812-0011 福岡市博多区博多駅前2丁目1番1号 福岡朝日ビル5階 TEL：092-411-2381 FAX：092-473-1649

海外事業所・営業所 Boston, Paris, London, Amsterdam, Stockholm, Sydney, Milan, Singapore, Munich, Beijing, Moscow, Sao Paulo ほか