

# キャピラリ・フロー・テクノロジー (Capillary Flow Technology; CFT)を用 いた塗料サンプルの成分差異解析



## Author

姉川 彩

アジレント・テクノロジー  
株式会社

## 要旨

アジレント独自のキャピラリ・フロー・テクノロジー (Capillary Flow Technology; CFT)を使用し、選択型検出器 NPD、FPD および MSD との3分岐スプリット検出により、含窒素、含硫黄、さらにマススペクトル情報を同時に得ることができます。未知サンプルの解析ソフトウェア (Unknowns Analysis) によりデコンボリューションされたピークを複数のライブラリ検索にかけ、さらに AromaOffice により、におい成分に絞って解析を行った結果と、選択型検出器で得られたシグナルを総合的に解析することで、ピークの同定ミスを防ぎ、より確度の高い結果を得ることができました。

Key word：固相マイクロ抽出(SPME)、異臭、キャピラリ・フロー・テクノロジー (CFT)、デコンボリューション、Unknowns Analysis、AromaOffice、差異解析

## はじめに

塗料は塗装することにより、さびや紫外線などからモノを保護したり、色彩を与えたり、導電・耐熱・防音などの特別な機能を付与したりするものです。近年、環境対応や塗装作業者の安全面への観点から、有機溶剤の代わりに水を使用する水系塗料や、溶剤を含まない無溶剤形塗料、粉体塗料等の環境対応塗料の需要が伸びています。エマルジョン塗料はそれら環境対応塗料の1つで内壁塗装などによく用いられており、機能の向上や維持のために様々な添加剤が配合されています。添加剤の中には、窒素、リン、硫黄を含む化合物が多く含まれていることも知られているため、本アプリケーションでは、キャピラリー・フロー・テクノロジを用いて、選択型検出器である窒素リン検出器(Nitrogen Phosphorus Detector; NPD)、炎光光度検出器(Flame Photometric Detector; FPD)および質量検出器(Mass Selective Detector; MSD)に3分岐し、弊社のにおい分析ワークフロー(図1)を適用し、エマルジョン塗料の差異解析を試みました。



図1. アジレントのにおい分析ワークフロー

## 分析条件

測定に使用した固相マイクロ抽出 (SPME) ファイバーは、250°Cで30分間コンディショニングを行い、サンプルの測定前にはブランクとして空バイアルを測定し、装置ブランクの確認およびその他のコンタミネーションやカラム劣化が少ないことを確認しました。正常品および異臭品のサンプル(N=3ずつ)をそれぞれ20 mLバイアルに0.1 gずつ秤量し、GERSTEL社製多機能オートサンプラー (MPS Robotic Pro) を用いて、SPMEによる抽出を行い、図2に示した装置構成で測定を行いました。SPMEファイバーは、香料化合物を測定する際に比較的良好に使用されている3相タイプ(PDMS/DVB/Carboxen 2cm, SPELCO社製)を用い、15分間の平衡化および抽出を行いました。データ解析には、マススペクトルライブラリにNIST2017および弊社から無償提供されている異臭データベースを用い、Unknowns AnalysisとGERSTEL社のAromaOffice<sup>2D</sup>の解析ソフトウェアを使用しました。各サンプルについて、SCAN分析で得られたトータルイオンクロマトグラム(TICC)に対し、Unknowns Analysisで解析を行い、その結果をAromaOffice<sup>2D</sup>にかけ、におい成分に絞った解析を行いました。また、NPDおよびFPDで得られたシグナル情

報と共に、それぞれのサンプル間で差のある化合物探索を行いました。

### GERSTEL MPS Robotic Pro (多機能オートサンプラー)

注入モード：固相マイクロ抽出(SPME)  
SPMEファイバー：PDMS/DVB/Carboxen (50/30 μm)  
サンプル抽出条件：60°C/15分(攪拌あり)  
サンプル脱着時間：2分

### Agilent 8890 GC

注入口：スプリット/スプリットレス  
注入モード：スプリットレス  
注入口温度：250°C  
ガスセーバー：オン(15 mL/min, 注入後 3分)  
ライナー：Ultra Inert Liner (straight, SPME 0.75 mm) (P/N 5190-4048)  
キャリアガス：He 1.5 mL/min (コンスタントプレッシャーモード)  
カラム：VF-5ms 30 m× 0.25 mm I.D.× 膜厚 0.25 μm (P/N CP8944)  
オーブン：40°C(3 min)—10°C/min—300°C(5 min)

### Agilent 5977B MSD Inert Plus

イオン化法：電子イオン化法(EI)  
トランスファーライン温度：280°C  
イオン源温度：250°C  
四重極温度：150°C  
電子エネルギー：70 eV  
チューン：Etune  
測定モード：Scan 質量範囲  $m/z = 30-350$   
ゲイン係数：1

### NPD

温度：300°C  
水素流量：3 mL/min  
Air流量：120 mL/min  
メイクアップガス流量：10 mL/min  
ブロスビード

### FPD\*

温度：300°C  
水素流量：60 mL/min  
Air流量：60 mL/min  
メイクアップガス流量：60 mL/min  
フィルター：硫黄 (S) フィルター

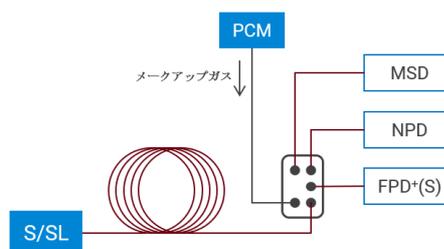


図2. 装置構成図

## 結果と考察

正常品と異臭品から得られたTICCおよび各検出器から得られたシグナルを図3に示しました。TICCレベルで正常品に比べ異臭品の方がピークが多いことが確認され、どちらのサンプルでも含窒素および含硫黄化合物に特異的なシグナル(●)が確認されました。

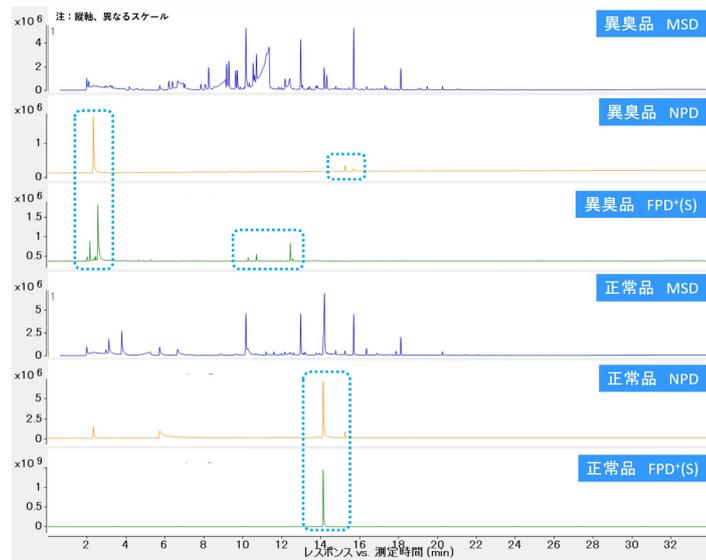


図3. 正常品と異臭品のTICC

MSで得られたTICCに対して、Unknowns Analysisを用いて、NIST2017と異臭データベースの複数のライブラリ検索を行った結果を図4に示しました。

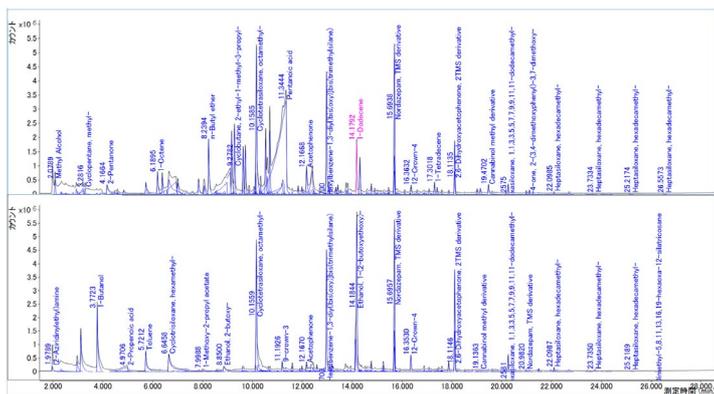


図4. Unknowns Analysisの解析結果

図5には、図4のUnknowns Analysisの解析結果の一部を拡大したクロマトグラム(上段)と同定された化合物のスペクトル(下段)を示しました。TICC上では、どちらのサンプルでもRT=14.18 minにピークが検出されており、同等の化合物が検出されていることが予測されましたが、デコンボリューション後にライブラリ検索にかけると、異臭品では1-ドデセンが、正常品では防腐剤である2-メチルイソチア

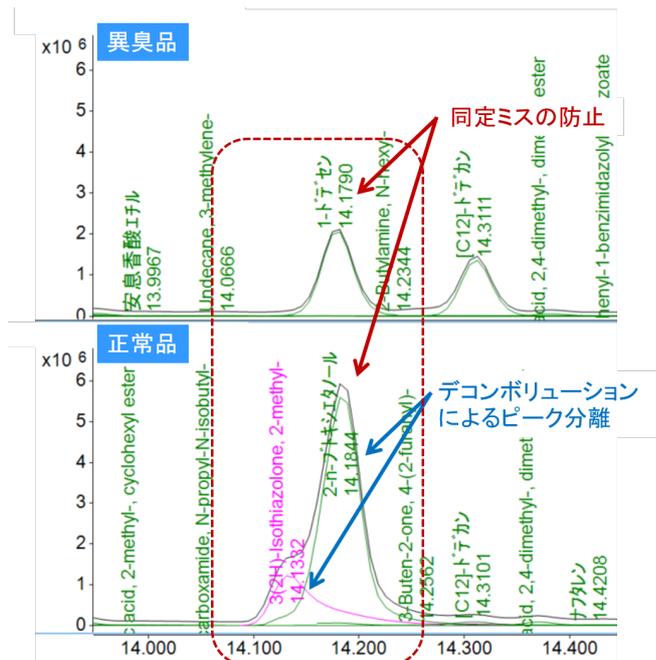
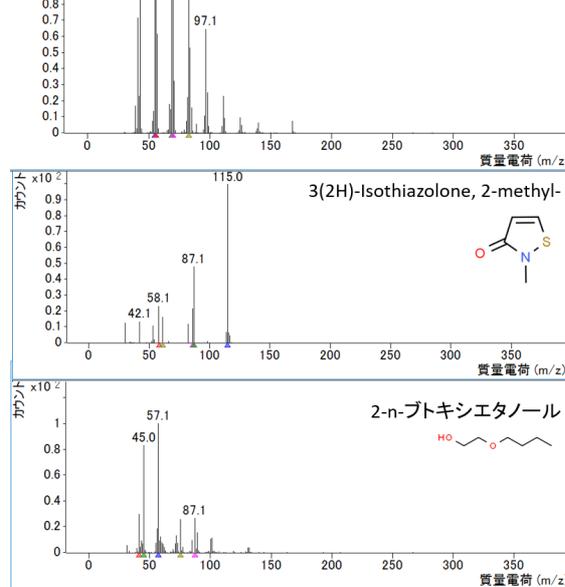


図5. 未知サンプルの解析結果の一部拡大



上段：異臭品・正常品のそれぞれの解析結果  
下段：同定された化合物のスペクトル

ゾール-3(2H)-オンと成膜助剤として使用される2-ブトキシエタノールが検出され、異臭品には防腐剤や酸化防止剤が含まれていないことが明らかになりました。さらに、図4で得られた異臭品および正常品のUnknowns Analysisの解析結果をAromaOfficeで検索し、異臭品に特徴的な成分の特定を試みた結果を表1に示しました。

表1. Unknowns AnalysisおよびAromaOfficeの統合解析で異臭品のみを確認された含窒素および含硫黄化合物

コンポーネント			アロマサーチ			一致率	化合物名(Unknowns Analysis)	化合物名(AromaOffice)	Charactor	CAS No	分子式
RT	RI	面積	Cnt	RI-Ave	RI-Diff						
5.258	746	20044	2	746	0	97	Disulfide, dimethyl	dimethyl disulfide	cabbage	624-92-0	C2H6S2
5.820	773	13840	2	773	0	77	Thiophene, 2-methyl-	2-methylthiophene	french fries	554-14-3	C5H6S
8.228	883	5727	1	882	1	75	Thiophene, 3,4-dimethyl-	3,4-dimethylthiophene	garlic salt	632-15-5	C6H8S
10.277	979	17106	2	979	0	85	Dimethyl trisulfide	dimethyl trisulfide	alliaceous	3658-80-8	C2H6S3
16.125	1311	53327	2	1301	10	83	Indole	indole	animal-like	120-72-9	C8H7N

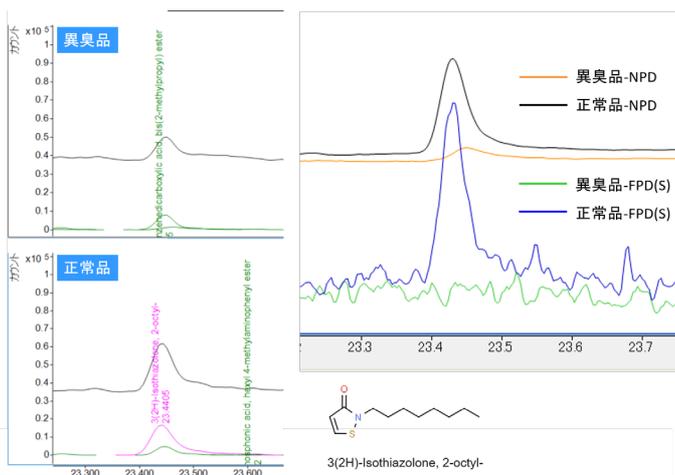


図6. NPDおよびFPD検出器の情報を基にした化合物の同定

本測定前の官能試験では、正常品は無臭、異臭品には腐敗臭・下水臭・硫黄臭などが確認されており、異臭に寄与する化合物として含窒素および含硫黄成分の可能性が示唆されたため、正常品と異臭品中の含窒素・含硫黄成分の探索を行いました。その結果、異臭品には刺激性が強く、野菜の劣化臭などのおいを発するスルフィド類、糞尿臭などの不快なおいを発するインドールなどが確認され、官能試験を裏付ける結果を得ることができました(表1)。また、異臭品には含まれず正常品に含まれる化合物の探索を行った結果、図5.6に示すような酸化防止剤や防腐剤といった成分が多数含まれることも確認されました。

## まとめ

正常品と異臭品のエマルジョン塗料を試料として、SPME-GC/MS、NPD、FPD+(S)による測定を行い、Unknowns AnalysisとAromaOfficeを用いてデータ解析を行いました。Unknowns Analysisソフトウェアで行われるデコンボリューション機能によって化合物の同定ミスを防ぎ、TICCのみでは検出が難しい化合物も、ピークを分離して同定することが可能です。デコンボリューションされたノイズの少ないスペクトルを使用したライブラリ検索を行うことによって、ライブラリー一致率の高い結果を得ることができ、さらにアロマオフィスを併用することによって、におい成分を絞り込むことが可能となりました。また、含窒素、含硫黄化合物の検出に優れた検出器を併用することによって、サンプルに含まれる含窒素化合物および含硫黄化合物を容易に特定することが可能となり、各サンプル間の差異解析を高い精度で行うことができました。

ホームページ

**[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)**

カスタムコンタクトセンタ

**0120-477-111**

**[email\\_japan@agilent.com](mailto:email_japan@agilent.com)**

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、  
医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。  
本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに  
変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2021

Printed in Japan, January 29, 2021

DE44225.3742939815

GC-MS-202102AA-001