

GC-MS Application Datasheet No.36

OPTIC-4における注入口部における自動反応熱分解法による芸術品のペイント
キャラクタリゼーション

芸術品を研究する上で、固形サンプルを直接分析することができ必要なサンプル量も少なく済む熱分解GC-MS法は非常に有用な手法です。しかしながら、天然の極性物質を熱分解すると、GCで測定できない極性化合物を生成することがあります。この限界を克服するために、Thermally assisted hydrolysis and methylation-Gas chromatography (THM-GC)法が用いられます。この方法で、極性のマクロ分子は加水分解されメチル化され弱い極性を有する分解化合物に変換されます。THM-GCで得られる情報は、芸術品で用いられるペイント、ニス、コーティング剤や(天然)バインダーの組成を見つけ出すのに役立ちます。

しかしながら、キューリーポイントやフィラメント方式の熱分解装置でTHM-GCを行なうと、繰り返し分析精度や定量性で問題となることがあります。これらの方式に比べ、すべてのTHM反応を注入口内で行なえるOPTIC-4は、THM条件を最適化することにより、良好な繰り返し分析精度が得ることができます。

このデータシートは、芸術品のペイントに特徴的な複雑なサンプルをキャラクタリゼーションするためにTHM-GC/MS法を適用した結果を示します。

実験

試料

ウルトラマリンブルーの亜麻仁油・パラロイド B82 (PARALOID™ はDOW社の商標、EA/MMA合成樹脂)・サンダラック(植物樹脂)・コハク酸・マスチック(植物樹脂)・アラビアゴム(植物樹脂)・卵白(乾燥)

試料調製

サンプルを小さな断片に押しつぶします。断片をマイクロバイアルに入れ、Tetramethylammoniumhydroxide (TMAH) のメタノール溶液2 µlをマイクロバイアルに添加します。そして、フリットライナーに挿入します。

Table 1 分析条件

装置	
注入口:	OPTIC-4 injector Multi Mode Inlet in Pyrolysis mode (ATAS GL International BV).
ライナー:	フリットライナー + マイクロバイアル (ATAS GL International BV)
GC-MS:	GCMS-QP2010 Ultra (島津製作所).
Autosampler:	AOC-5000 Plus (島津製作所)
Column:	TC-5 MS (30m x 0.25 mm I.D., df=0.25 µm (ジーエルサイエンス))

注入口パラメーター

THM パラメーター (Figure 1)

注入条件

温度:	40°C
スプリット流量:	150 ml/min
カラム流量:	0.7 ml/min

加水分解:

温度:	40°C → (10°C/秒) → 100°C(120秒)
-----	----------------------------------

メチル化/熱分解:

温度:	100°C → (30°C/秒) → 550°C
スプリット流量:	50 ml/min
カラム流量:	1.5 ml/min

GC

カラムオープン温度:
40°C(4分) → (7°C/分) → 240°C → (10°C/分) → 320°C(5分)

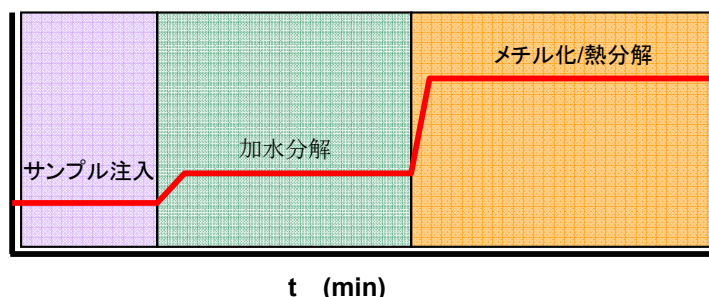
T
(°C)

Figure 1 THMIにおける温度プロフィール

MS

インターフェース温度:	280°C
イオン源温度:	250°C
溶媒溶出時間:	3.5分
データ採取時間:	3.5 – 45.5分
測定モード:	Scan
質量範囲:	m/z 40-500

結果と考察

標準試料測定

ラウンドロビンテストサンプルをTHM-GC-MSで測定したトータルイオンカレントクロマトグラムをFigure 2に示します。

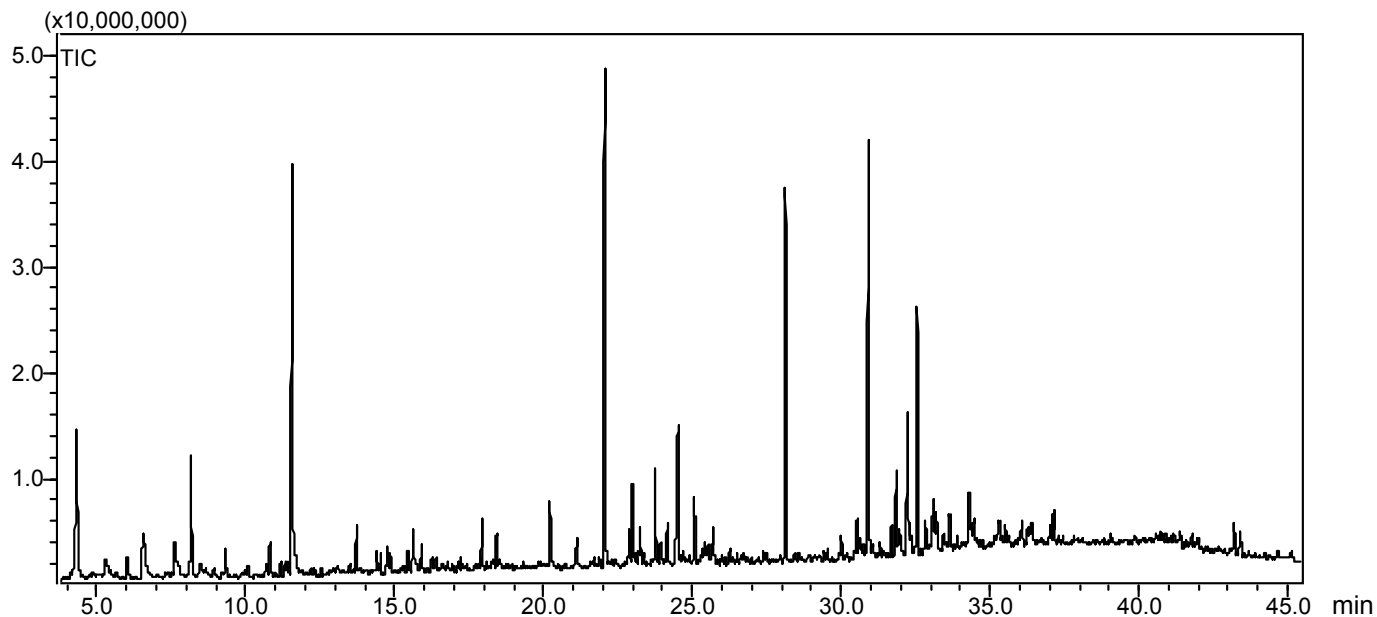


Figure 2 ラウンドロビンテストサンプルをTHM-GC-MSで測定したトータルイオンカレントクロマトグラム

複雑な油・ろう・樹脂の試料の全ての組成が同定されました。例えば、アクリル樹脂(paraloid B82)がMMAとEAの存在で確認できました。亜麻仁油はグリセロール、複数のモノカルボン酸、ジカルボン酸によって確認されました(Figure 3)。コハク酸由来のジメチルエステルが検出されました(植物樹脂アンバーのマーカ)。サンダラックは, sandaracopimaric acidの水酸化物で確認できました(Figure 4)。クロマトグラムの後半部分には、マスチックと、いくつかの他のトリテルペノイドの誘導体が検出されました。

このサンプルを注入口THMの手順で10回繰り返し分析をしました。10種類の同定された化合物のピーク面積をもとにRSDを求めたところ、2.1%から8.9%の範囲でした。

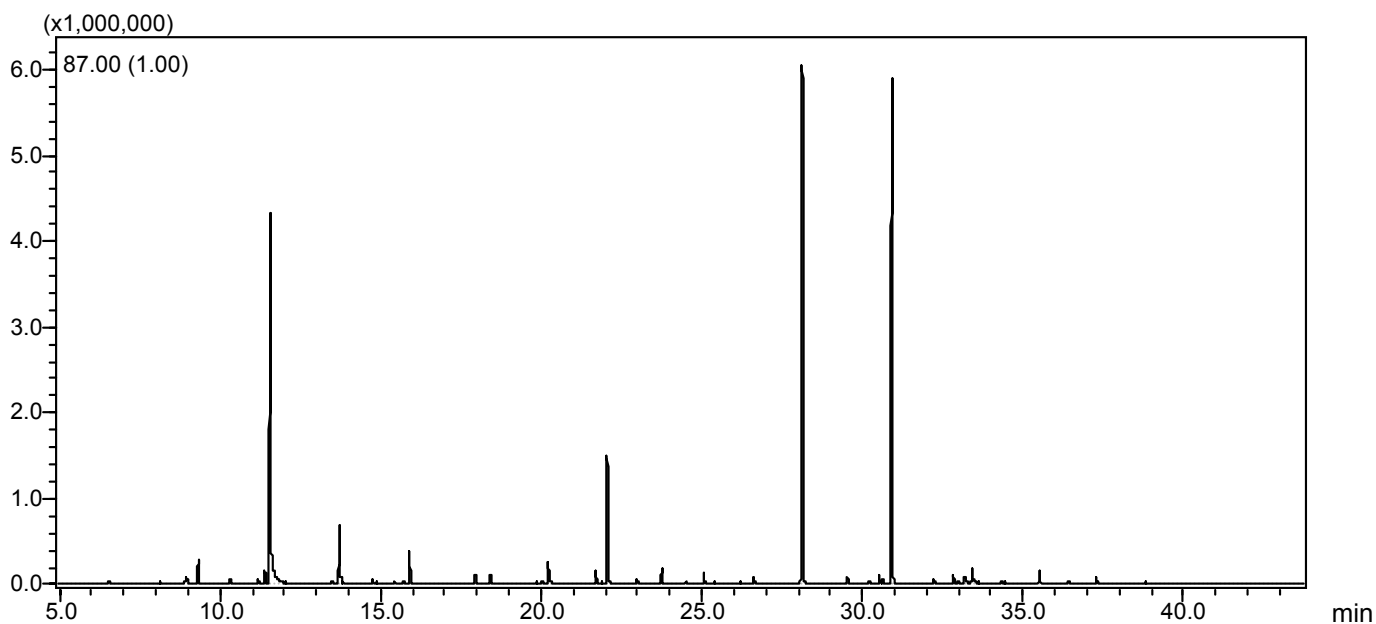


Figure 3 脂肪酸メチルエステル類の特徴的なイオンm/z87のマスクロマトグラム

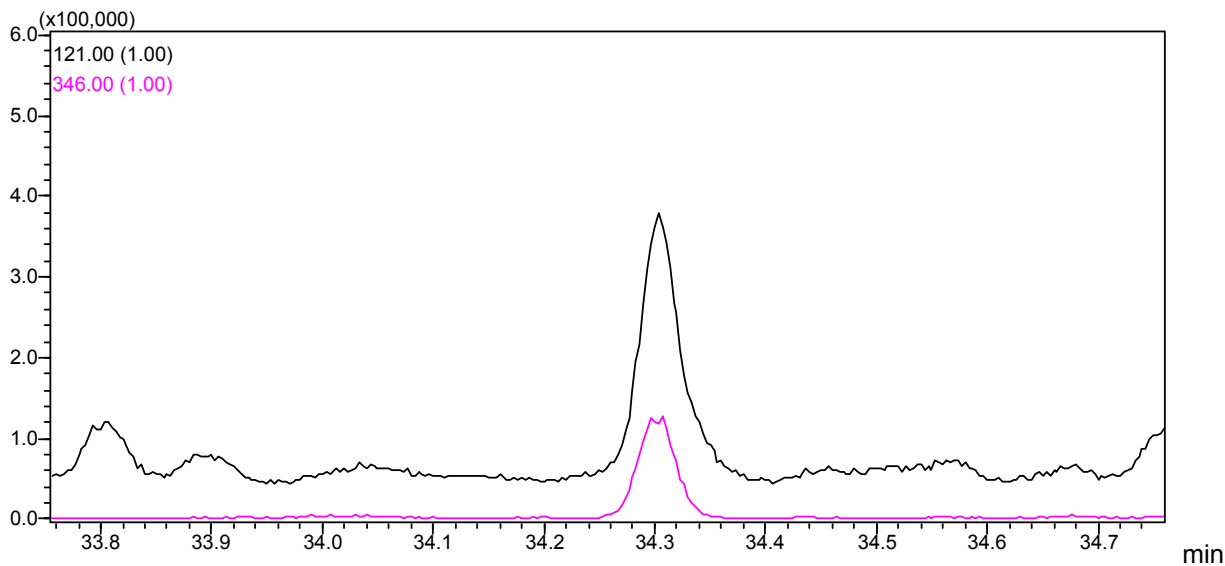


Figure 4 sandaracopimaric acidの水酸化物のマスクロマトグラムm/z121(黒)とm/z346(ピンク)

まとめ

OPTIC-4の注入口は、複雑な試料のTHM-GC法を行うことができます。この新しい方法でペイント中に含まれる化合物を同定することができました。

なお、このアプリケーションデータシートはATAS GL INTERNATIONAL 社のErwin Kaal氏とGeert Alkema氏および弊社が協力して作成しました。

このデータ集は弊社が得た情報および内容のままにご提供するものであり、作成にあたり万全を期していますが、その正確性および特定の目的における有用性について保証するものではありません。弊社は、このデータ集の使用により直接的または間接的に生じたいかなる損害に対しても責任を負えないものであり、その使用により生じた結果および現象については使用者の責任とします。また、このデータ集の内容は将来予告なしに変更することがあります。
Copyright © 2011 Shimadzu Corporation. All right reserved.