

## 熱分解GC/MSを用いた微量付着物質の定性分析

— 包装材に印刷された塗料の分析 —

熊谷知哉\*

### Qualitative Analysis of Trace Pollutant using Pyrolysis GC/MS

— Paint on packing material —

KUMAGAI Tomoya\*

抄録

樹脂等に付着した微量物質に対する定性分析手段について検討した。樹脂に付着したインクを樹脂ごと採取し、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析装置を用いて求めたクロマトグラムと樹脂のみのクロマトグラムを相互減算することにより、インクに由来する数本のシグナルを抽出した。これらのシグナルを指標として、異なるインクを識別できた。本方法は、包装材や樹脂材に付着した異物等の定性分析に応用可能である。

キーワード：熱分解GC/MS，微量付着物質，定性分析

## 1 はじめに

製品に付着した汚れや異物の分析に関する技術相談がしばしば寄せられる。赤外線分光分析等の直接分析で解決できない場合、ガスクロマトグラフ装置(以下:GC)や液体クロマトグラフ装置等を用いた分離分析を検討するが、付着物が微量な場合、製品から抽出して分析するのは難しい。

そこで、固体試料を熱分解し、直接GCに導入し質量解析を行うことのできる熱分解ガスクロマトグラフ質量分析装置(以下、Py-GC/MS)を用いて、最小限の前処理により微量な付着物の定性分析が可能かどうか検討した。分析の一例として、包装材に塗布されたインクを挙げ、種類の異なるインクに由来するシグナルの抽出、さらにこれらのシグナルを指標としたインクの識別の可能性について検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 測定装置

四重極空間飛行時間型ガスクロマトグラフ質量分析装置(Agilent社製GC-QTOF7890/7200)に、マルチショットパイロライザ(Frontier-lab社製MODELEGA/PY-3030D)を搭載し測定に用いた。

### 2.2 測定手順

#### 2.2.1 試料

樹脂として、外装部材や包装材に多用されるABS樹脂、PE樹脂を選んだ。

樹脂試料として、ナイフで各樹脂を0.5mg(±50%)採取した。各樹脂に市販マジックインク

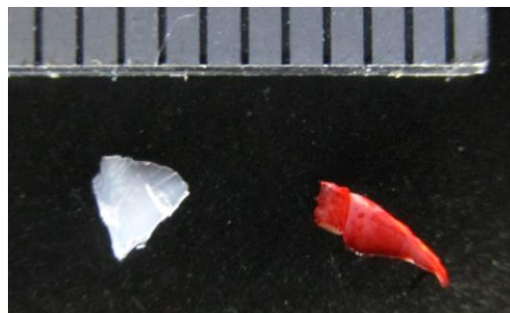


図1 試料外観(左:樹脂のみ、右:インク塗布)

\* 技術支援室 化学技術担当

にて異なる色のインク（赤、黒）を付着させた試料、金属片に各インクを付着させた試料（即ち、インクのみを測定対象とした試料）を熱分解ガスクロマトグラフ試験に供した。

図1にPE樹脂のみの試料、赤インクを塗布した試料の外観を示した。

### 2.2.2 Py-GC/MS 条件

パイロライザーによる加熱は、炉内温度 350℃ に固定した炉内に、専用カップに含ませた検体を投下するシングルショット方式とした。投下後 3min 後に炉内温度を降下させた。クロマトグラフの測定条件は表1に従った。

表1 クロマトグラフ測定条件

＜気化室＞	
温度 300℃	スプリッド比:400:1
＜カラム＞	
DB-1ms	内径 0.25mm×長さ 30m×膜厚 0.25μm
温度	: 40 °C(0 min) -20°C/min→320 °C(10 min)
キャリアガス	: He、カラム流量: 2.0mL/min
＜検出器＞	
TOF (シングルMSモード)、イオン化法: EI	

### 2.2.3 データ解析

データ解析には、Py-GC/MS 制御ソフトに付属

の Agilent Masshunter Qualitative Analysis B.07.00 を用いた。

樹脂+インクのクロマトグラムから樹脂のみのクロマトグラムを縦軸に沿って差し引くことにより差分データを描き、インク成分に由来すると予測されるシグナルを抽出した。

抽出されたシグナルがインク成分に由来するものであることを確認するため、差分データとインクのみクロマトグラムを比較した。

比較するに当たり、質量スペクトルのライブラリ検索による成分の推定も適宜行った。

## 3 結果及び考察

### 3.1 樹脂表面に塗布したインクの分析

図2にABS樹脂と赤インクの組み合わせによる実験結果を示した。ABS樹脂のみのクロマトグラムでは測定時間（以下:RT）8.4min から 16.4min の間に数多くの明瞭なシグナルが検出された。これらはパイロライザーでの温度 350℃加熱によるABS樹脂からの熱分解生成物に由来するシグナルと考えられた。ABS樹脂+赤インクのクロマトグラムは樹脂のみの結果とは見分けのつかないほどにパターンが類似していたが、ABS樹脂のみの結果を差し引いた差分データでは、RT:13.2min、13.4min、16.2min にシグナルが抽出された。（図中矢印↓で示唆）、赤インクのみクロマトグラ

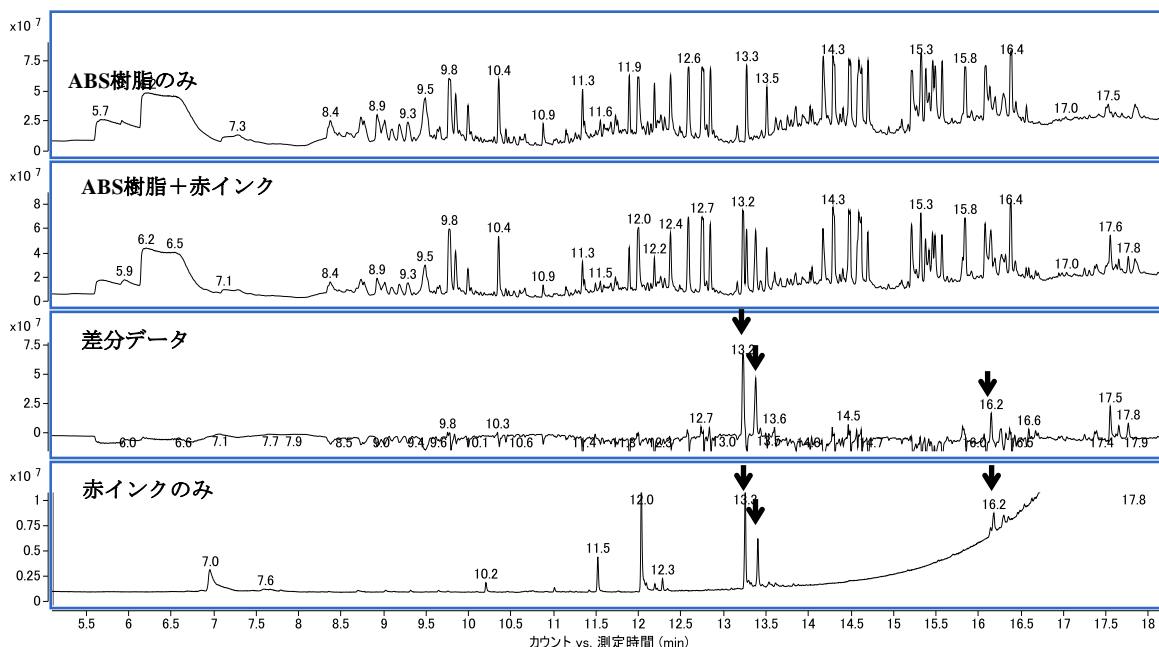


図2 クロマトグラム（上から ABS 樹脂のみ、ABS 樹脂+赤インク、差分データ、赤インクのみ）

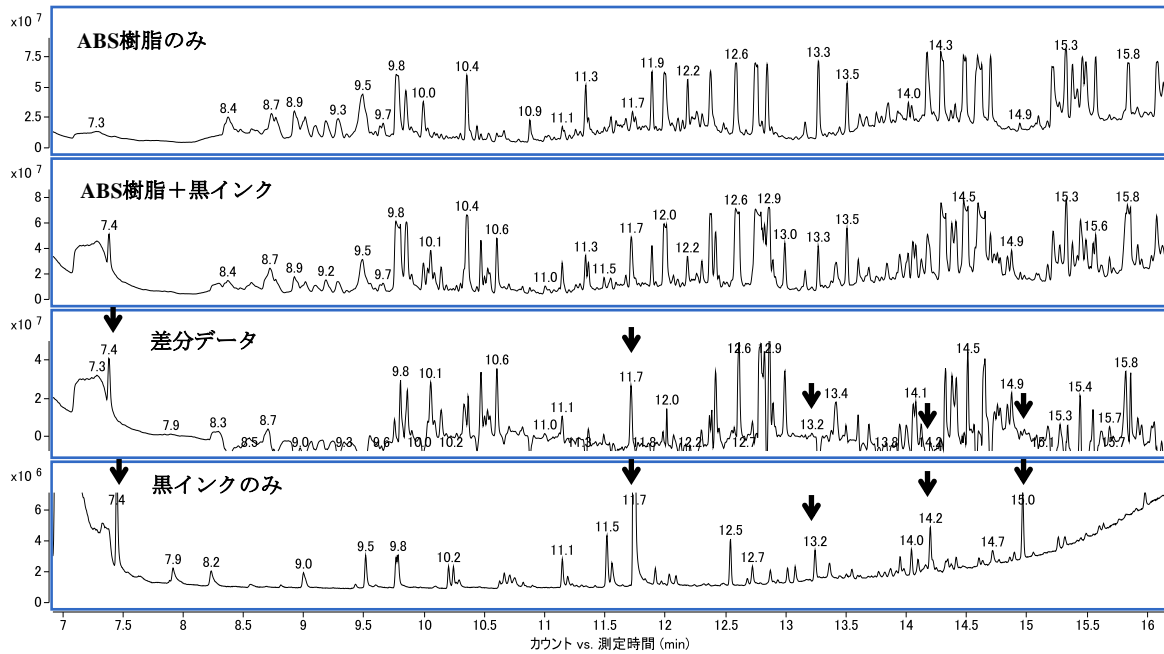


図3 クロマトグラム（上からABS樹脂のみ、ABS樹脂+黒インク、差分データ、黒インクのみ）

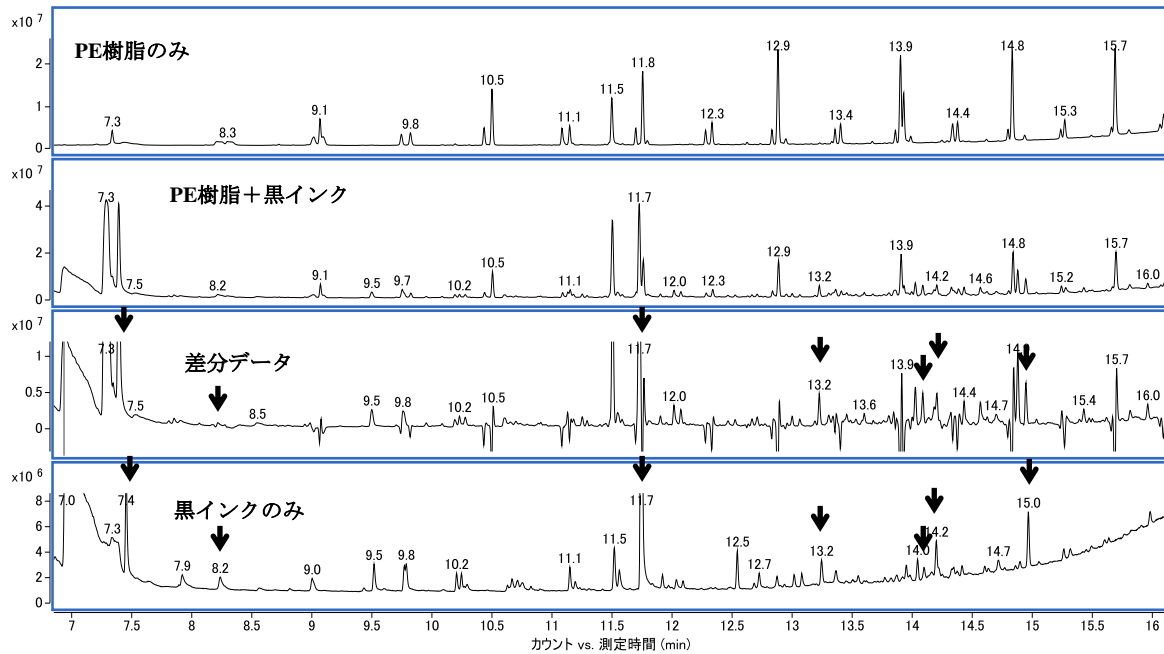


図4 クロマトグラム（上からPE樹脂のみ、PE樹脂+黒インク、差分データ、黒インクのみ）

ムにおいても RT:13.3min、13.4min、16.2min でシグナルが検出されることから、抽出シグナルは赤インクの成分またはその熱分解生成物に由来するシグナルと考えられた。

図3に、ABS樹脂と黒インクの組み合わせによる実験結果を示した。ABS樹脂+黒インクの結果からABS樹脂のみの結果を差し引いた差分データで RT:7.5min、11.7min、13.2min、14.2min、

15.0min に抽出されたシグナルは、黒インクのみクロマトグラムにおいても検出されることから、これらは黒インクの成分またはその熱分解生成物に由来するシグナルと考えられた。

図2（赤インク）と図3（黒インク）の差分データを比較したところ、図3の RT:13.2min 以外のシグナルは図2では認められなかった。従って本方法によりABS樹脂に付着した2色のインクを

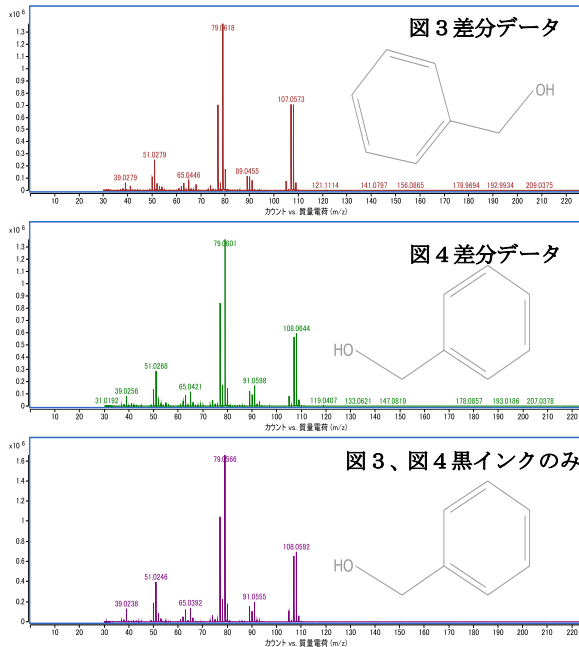


図5 RT7.5minの質量解析結果(上から図3差分データ、図4差分データ、黒インクのみ)

識別できることが判った。

図4に、PE樹脂と黒インクの組み合わせによる実験結果を示した。PE樹脂のみのクロマトグラムでは、RT:7.3min以降に概ね等間隔でシグナルが認められ、パイロライザーでの加熱でPE樹脂の熱分解が徐々に起こり、炭素数の異なる炭化水素類が検出されたものと推定された。PE樹脂

+黒インクの結果からPE樹脂のみの結果を差し引いた差分データで、RT:7.5min、8.3min、11.7min、13.2min、14.1min、14.2min、15.0minに抽出されたシグナルは、黒インクのみクロマトグラムにおいても同じRTで検出されることから、これらは黒インクの成分またはその熱分解生成物に由来するシグナルと考えられた。

以上の結果から、PE樹脂上の黒インクについても識別して検出することが可能なことが示された。

図3の差分データ、図4の差分データ及びピインクのみクロマトグラムにおいてそれぞれ検出されたRT:7.5minのシグナルについて質量解析とライブラリ検索を行った。その結果、いずれのクロマトグラムのシグナルについても、図5に示すベンジルアルコールが最も可能性の高い成分として示唆され、インク由来の同様の成分によるシグナルであることが確認できた。

### 3.2 包装材料印刷面の分析

図6に包装材料に対する実験結果を示した。印刷のない部分についてのクロマトグラムでは、図4に示したPE樹脂のみのクロマトグラムと同様のパターンでシグナルが検出され、包装材料がPE樹脂製であることが再確認できた。印刷面につい

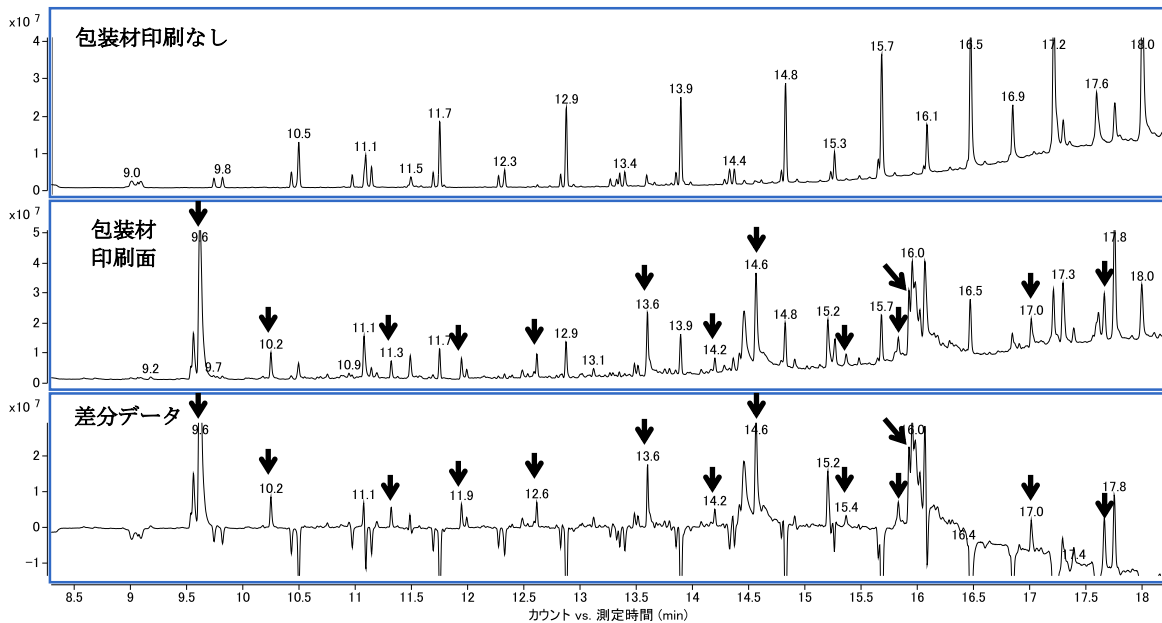


図6 クロマトグラム(上から包装材料印刷なし、包装材料印刷面、差分データ)

てのクロマトグラムから印刷の無い部分のクロマトグラムを差し引いた差分データでは、RT:9.6min、10.2min、11.3min、11.9min、12.6min、13.6min、14.2min、14.6min、15.4min、15.8min、15.9min、17.0min、17.7min にシグナルが抽出された。そのうちいくつかのシグナルについて、図5と同様の質量解析とライブラリ検索を行ったところ、蛍光染料に多用されるオキサジン類 (RT:11.9min) や、コーティング用エマルジョンとして用いられる脂肪酸アミド類 (RT:17.0min) の存在が示唆された。

以上の結果から、包装材の印刷面のクロマトグラムから、印刷の無い部分のクロマトグラムを差し引いた差分データには、包装材表面に付着した印刷インクに由来するシグナルが抽出されているものと推定された。

#### 4 まとめ

##### (1) 樹脂材の表面上に塗布したインクの分析

樹脂ごと採取したインクを Py-GC/MS により測定したクロマトグラムから、樹脂のみのクロマトグラムを差し引くことにより、インクに由来するシグナルを抽出でき、インクの種類も可能であった

##### (2) 包装材印刷面の分析

(1)と同様に、包装材表面上の印刷成分に由来すると考えられるシグナルを抽出できた。