



四重極型 MS における MassWorks ソフトウェアを用いる化合物の組成式推定



＜要旨＞ MassWorks をフタル酸ジ (2-エチルヘキシル) 中の不純物の定性解析に適用しました。フタル酸エステル類は EI 法では分子イオンがほとんど観察されないため、PICI 法により生成した分子量関連イオンに対し MassWorks による組成式推定を行いました。メタンおよび 2%モノメチルアミン/メタンの試薬ガスを併用することで、PICI 法における分子量推定が容易になり、さらにそれらの複数イオンを MassWorks で組成式推定することで、確度が高い分子式推定が可能でした。

Key Words: MassWorks、フタル酸エステル、不純物、正イオン化学イオン化 (PICI) パイロライザ、GC/MS

* * * * *

1. はじめに

米国 Cerno Bioscience 社 MassWorks ソフトウェアは、プロファイルモードで測定した四重極型 MS のデータを、キャリブレーション化合物から作成した補正関数を用い、精密質量のマスペクトルに変換することが可能です。補正関数を MS データに適用することで、精密質量を小数点以下 4 桁まで求めることができ、さらに同位体比補正も同時に行います。得られた結果を理論値と比較することで、Spectral Accuracy (スペクトルの正確性) を算出し、化合物組成を推定することができます。一方、分子式の推定には、マスペクトル上で分子イオンが観察されることが必要で、電子イオン化 (EI) 法では、分子イオンが観察されない化合物もあり、また、分子イオンの特定が困難なケースもあります。そこで、正イオン化学イオン化 (PICI) 法を用いると、複数の分子量関連イオンが観察されることも多く、EI で困難なケースでも分子量の推定に役立ちます。また、プロトン親和力の異なる試薬ガスを併用することで、より有益な情報を得ることも出来ます。本アプリケーションノートでは、フタル酸ジ (2-エチルヘキシル) (DEHP) の不純物分析に PICI 法と MassWorks ソフトウェアを用い、分子式推定に有益な結果が得られたので、報告します。

2. 実験方法

ポリ塩化ビニル (PVC) 製マットを試料とし、可塑剤として配合されたフタル酸ジ (2-エチルヘキシル) の不純物について分析を行いました。試料からの可塑剤の抽出は熱脱着法を用いました。以下に、熱脱着 GC/MS の条件を示しました。

装置 : Frontier Lab EGA/PY-3030D + Agilent 7890B

GC/5977A Extractor MSD

[Pyrolyzer]

温度 : 60°C (0min) - 20°C/min - 380°C (0.1min)

[7890B GC]

カラム : DB-5ms ui (30m, 0.25mm i.d., 0.25 μm)

注入口温度 : 320°C

注入法 : スプリット 30:1

GC オープン温度 : 40°C (3min) - 10°C/min - 320°C (5min)

カラム流量 : 1.2ml/min (He, コンスタントフローモード)

インターフェース温度 : 300°C

[5977A Ext. MSD]

イオン化法 : 正イオン化学イオン化法 (PICI)

試薬ガス : メタン、2%モノメチルアミン/メタン

イオン源温度 : 200°C

ゲイン : 1

微量イオン検出 (TID) : on

測定モード : Scan

質量範囲 : m/z 100-800 (サンプリング : 2°2)

3. 結果及び考察

Fig. 1 に、PVC 製マット中の DEHP とその不純物のトータルイオンカレントクロマトグラム (TICC) を示しました。フタル酸ジ (2-エチルヘキシル) 以降に溶出したピークは、EI マスペクトル上に強度の高い m/z 149 が観察されたことより、フタル酸エステル類であることが推測できます。ここでは、ピーク①および②について、PICI 法および MassWorks を併用し、定性解析を試みました。ピーク①は EI マスペクトルのライブラリ検索結果 (Table 1、いずれも一致率に大きな差はない) およびフラグメントイオンの m/z 307 から、デシルエステルの存在は明らかですが、分子イオンが観察されないため、もう一つのエステルは推測ができませんでした。次にメタ



Agilent Technologies

ンを試薬ガスとする PICI 法では、マスペクトル上に $C_2H_5^+$ 、 $C_3H_5^+$ 付加を、また、2%モノメチルアミン/メタンを試薬ガスとする PICI ではマスペクトル上に $CH_3NH_3^+$ 付加を伴う分子量関連イオンがそれぞれ観察され、分子量が 446 と容易に推定できました。その結果より、もう一つもデシルエステルの可能性が高いことが分かりました。Fig. 2 に、EI 及び PICI のマスペクトルを示しました。さらに、定性確度を高めるため、MassWorks によりプロトン付加体の組成式推定を試みました。精密質量 447.3602 に対して、Fig. 3 に示す CLIPS (Calibrated Line-shape Isotope Profile Search)により、Mass Error 29.7ppm、Spectral Accuracy 98.8 で $C_{28}H_{47}O_4$ (フタル酸ジデシルの H+付加体) が第一候補となりました。設定条件は、Mass Error 30ppm 以内 (必要に応じて広げる)、プロトン付加体は偶数電子、元素は C、H、O、N、P (ただし、できる限り限定した方が候補は絞られる)、-H の同位体の影響を補正するとしました。Fig. 4 にその結果を示しました。同位体プロファイルも理論値 (黒色のライン) と一致しました。不飽和度 (DBE) は、5.5 (通常の分子式より水素が 1 個多いので、0.5 下がる) なので、分子式 $C_{28}H_{46}O_4$ 、不飽和度 6 の化合物の可能性が高いことが分かりました。

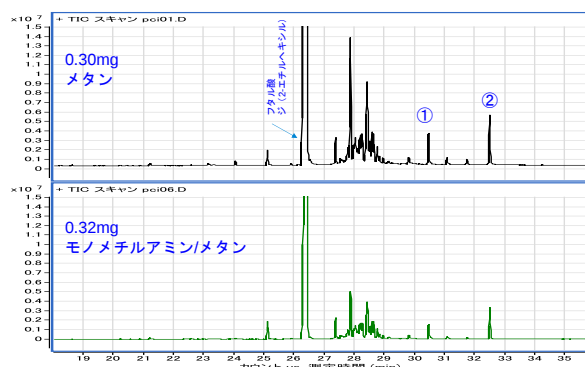


Fig. 1 DEHP とその不純物の TIC

Table 1 ピーク①の EI ライブラリ検索結果

Rank	Library	Match	R.M.	Pro...	Name
1	R	906	922	11.5	Didecyl phthalate
2	M	902	927	9.71	Phthalic acid, decyl hept-4-yl ester
3	M	901	920	9.33	Phthalic acid, decyl dec-2-yl ester
4	M	898	922	8.25	Phthalic acid, decyl hept-3-yl ester
5	M	886	907	5.49	Phthalic acid, decyl 6-methylhept-2-yl...
6	M	881	903	4.42	Phthalic acid, decyl hex-3-yl ester
7	M	879	895	4.08	Phthalic acid, decyl undecyl ester
8	M	878	904	3.92	Phthalic acid, decyl 4-methylhept-3-yl...
9	M	876	896	3.62	Phthalic acid, decyl hept-2-yl ester
10	M	876	891	11.5	Didecyl phthalate
11	M	875	896	3.48	Phthalic acid, decyl 2-pentyl ester

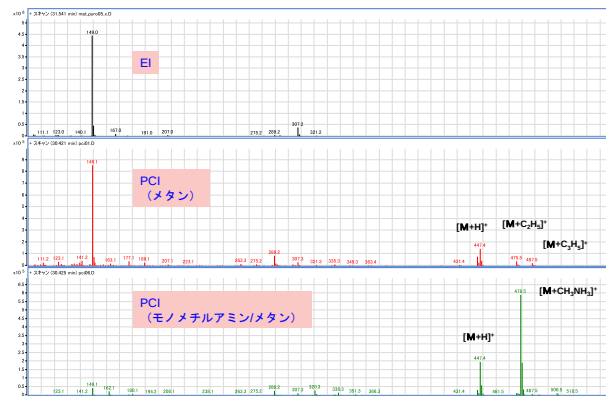


Fig. 2 ピーク①の EI 及び PICI のマスペクトル

Fig. 3 CLIPS (Calibrated Line-shape Isotope Profile Search) の設定画面



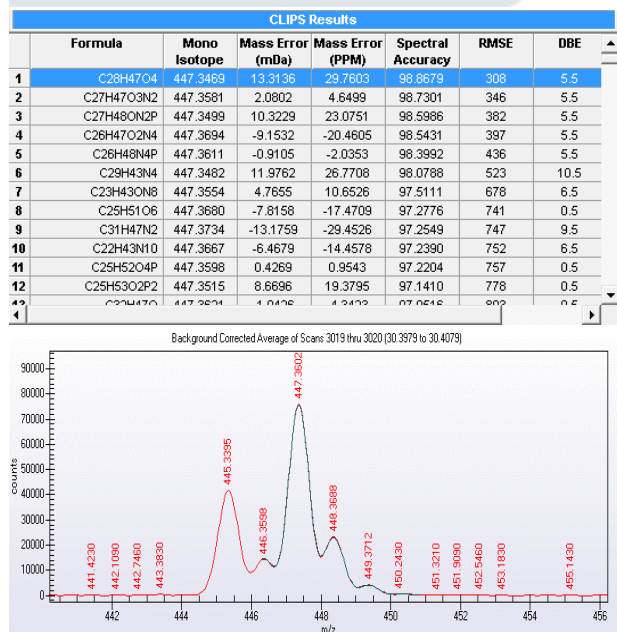


Fig. 4 ピーク①の CLIPS 結果

ピーク②は EI ライブラリ検索結果 (Fig. 5) からトリメリット酸トリ (2-エチルヘキシル) のマッススペクトルが類似していることが分かりました。EI では分子イオンが観察されないため、PCI (試薬ガス: メタン) 法でマッススペクトルを採取すると、 m/z 547.5 が観察されましたが、 $C_2H_5^+$ 、 $C_3H_5^+$ 付加イオンについてはマッススペクトルを拡大すると辛うじて検出が確認できる程度でした (Fig. 6 のマッススペクトル上では確認不可能)。そのため、プロトン親和力の大きいモノメチルアミン (メタンよりソフトなイオン化) を 2%ほどメタンに混合した試薬ガスを用い測定を行うと、 H^+ 、 $CH_3NH_3^+$ 付加体が観察され、容易に分子量が 546 と推定できました。Fig. 6 にそれらのマッススペクトルを示しました。試薬ガスとして、モノメチルアミンを用いると一般に感度が低いです。メタンに少量混合することで大幅に感度が向上しました。Fig. 1 に、その 2 種類の試薬ガスを用いたときの TICC の比較を示しました (Y 軸は同一スケール)。次に MassWorks により、メタン PCI による H^+ 付加体、2%モノメチルアミン/メタン PCI による H^+ 、 $CH_3NH_3^+$ 付加体の合計 3 つのイオンについて、組成式推定を行いました。その結果、メタン PCI による H^+ 付加体: $C_{33}H_{55}O_6$ (トリメリット酸トリ (2-エチルヘキシル) $C_{33}H_{54}O_6$ の H^+ 付加体) は第 7 候補 (Mass Error -14.0 ppm, Spectral Accuracy 98.7)、第 1-6 候補は N、P を含む、2%モノメチルアミン/メタン PCI による H^+ 付加体: $C_{33}H_{55}O_6$ が第 1 候補 (Mass Error -0.9 ppm, Spectral Accuracy 98.6)、2%メチルアミン/メタン PCI による $CH_3NH_3^+$ 付加体: $C_{34}H_{60}O_6N$ (トリメリット酸トリ (2-エチルヘキシル) の $CH_3NH_3^+$ 付加体) が第 1 候補 (Mass Error 0.3 ppm, Spectral Accuracy 99.4) でした。これらの結果より、分子式は $C_{33}H_{54}O_6$ の可能性が高いと考えられます。メタンおよび 2%モノメチルアミン/メタンの試薬ガスを併用することで、PCI 法における分子量推定が容易に

なり、さらにそれらの複数イオンを MassWorks で組成式推定することで、確度が高い分子式推定が可能でした。

