

# Py-GC/MS における未知熱分解生成物の複数検出器による同時検出と各種イオン化法および MassWorks ソフトウェアを組み合わせた構造推定



## Authors

穂坂明彦

加賀美智史

小笠原亮

中村貞夫

アジレント・テクノロジー  
株式会社

## 要旨

本報では、現在供給されているマススペクトルライブラリやデータ集において定性が困難な未知の熱分解生成物に関して構造推定を行いました。その手法としては、検出器に四重極型 MS の他に元素選択型検出器である窒素リン検出器 (NPD) と光光度検出器 (FPD) を用い、対象ピーク中の窒素、リンおよび硫黄元素の有無を確認しました。また、MS のイオン化法には電子イオン化法 (EI) の他に試薬ガスとしてメタンまたは 2%メチルアミン 98%メタン混合ガスを用いた正化学イオン化法 (PCI) を用いてプロトン付加分子などの各種の付加イオンを検出しました。さらに、これらのイオンと NPD、FPD で得た含有元素の情報を併せて MassWorks™ により解析して元素組成を推定し、最終的に元のポリマーの構造を考慮して構造推定を行いました。その結果、一例として選択したキチンとポリサルホンの未知の熱分解生成物について、構造推定が可能でした。

Key word : 定性分析、未知熱分解生成物、NPD、FPD、PCI、メチルアミン、MassWorks

## はじめに

熱分解 (Py) -GC/MSは高分子材料の分析法の一つとして重要な役割を担っており広く普及していますが、データ解析の煩雑さが課題の一つとして挙げられます。パイログラム上のピークの定性にはまずマススペクトルのライブラリ検索が行われますが、一般的に用いられる米国国立標準技術研究所 (NIST) やWiley社 (米国) などから供給されているライブラリには熱分解生成物の登録数が少ないために、ヒットしない化合物が多いということがその一因として挙げられます。これに対し近年では、高分子の熱分解生成物に特化したマススペクトルライブラリ[1]や書籍[2]も供給されており、パイログラムの解析に活用されていますが、これらを用いても主要な生成物であるにも関わらず、定性が困難な化合物も散見されます。ライブラリ検索でヒットしない化合物の定性法としては、飛行時間型質量分析計 (TOF MS) 等により精密質量を求め、そこから元素組成を推定する方法が有効ですが、TOF MSは比較的高価な装置であり汎用的に使用することは困難です。そこで本アプリケーションノートでは、四重極型のMSを用いたPy-GC/MSシステムを基本とし、比較的安価な装置構成により未知の熱分解生成物の構造推定を行う手法を検討しました。測定システムには四重極型MSに加えて元素選択性検出器である窒素リン検出器 (NPD) と炎光光度検出器 (FPD) を用い、対象ピーク中の窒素、リンおよび硫黄元素の有無を確認しました。また、MSのイオン化法には電子イオン化法 (EI) の他に試薬ガスとしてメタンまたは2%メチルアミン98%メタン混合ガスを用いた正化学イオン化法 (PCI) を用いてプロトン付加分子などの各種の付加イオンを検出しました[3]。さらに、これらのイオンを四重極MSで測定したマススペクトルから元素組成を推定することができるMassWorks™ソフトウェア (Cerno Bioscience 社製、米国) [4, 5]により元素組成を得て、最終的に元のポリマーの構造や類似した構造を持つポリマーの熱分解挙動を考慮して構造推定を行いました。測定試料には、上述の書籍[2]中で主要な生成物に関して未定性のピークが含まれているポリマーの一例としてキチンとポリサルホン (PSF) を用いました。

## 実験方法

### 測定装置

測定に用いたシステム構成を図1に示します。加熱炉型熱分解装置 (EGA/PY-3030D、フロンティア・ラボ社製) をGC/MS (5977B inert plus MSD、アジレント社製) のスプリット/スプリットレス注入口に直結し、NPDとFPDも接続したPy-GC/MS, NPD, FPDシステムを用いました。分離カラムの出口は3 way splitter (G3183B、同社製) と抵抗管 (溶融シリカキャピラリー、同社製) を介して各検出器に分岐する流路としました。

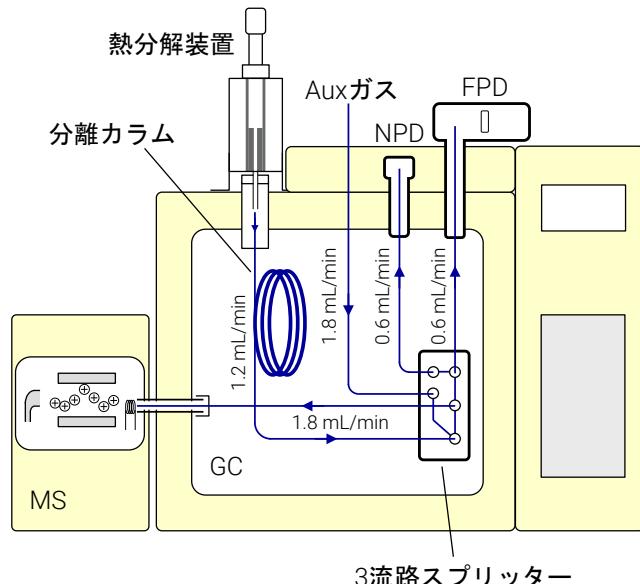


図1. Py-GC/MS, NPD, FPDシステム.

### その他の分析条件

その他の分析条件を下記に示します。

#### (試料)

ポリマー種 : キチン、ポリサルホン (PSF)  
試料量 : 約0.5 mg

#### (熱分解装置)

熱分解温度 : 600°C  
ITF温度 : 300°C (Auto)  
試料量 : 約0.5 mg

#### (GC)

分離カラム : HP5-MS UI (長さ30 m、内径0.25 mm、膜厚0.25 μm)  
抵抗管 : 長さ1.3 m、内径0.15 mm (スプリッター→MS間)  
長さ0.5 m、内径0.15 mm (スプリッター→NPD、FPD間)  
カラム流量 : 1.2 ml/min (He、定流量モード)  
スプリット比 : 1/100  
注入口温度 : 300°C  
オープン温度 : 40°C (2 min保持) → 300°C (20 °C/min, 15 min保持)  
MSD ITF温度 : 300°C

(MS)  
 イオン源温度 : 230°C (EI) 、 200°C (CI)  
 四重極温度 : 150°C  
 測定モード : プロファイルスキャン  
 スキャン範囲 : m/z 29-600 (EI) 、 100-600 (CI)  
 CI試薬ガス : メタン  
 2%メチルアミン98%メタン混合ガス  
 (以下2%メチルアミン)

(NPD)  
 温度 : 300°C  
 ガス流量  
 H<sub>2</sub> : 3 mL/min  
 Air : 60 mL/min  
 N<sub>2</sub> : 10 mL/min

(FPD)  
 温度 : 300°C  
 ブロック温度 : 150°C  
 ガス流量  
 H<sub>2</sub>, Air, N<sub>2</sub> : 各60 mL/min  
 フィルター : S検出用

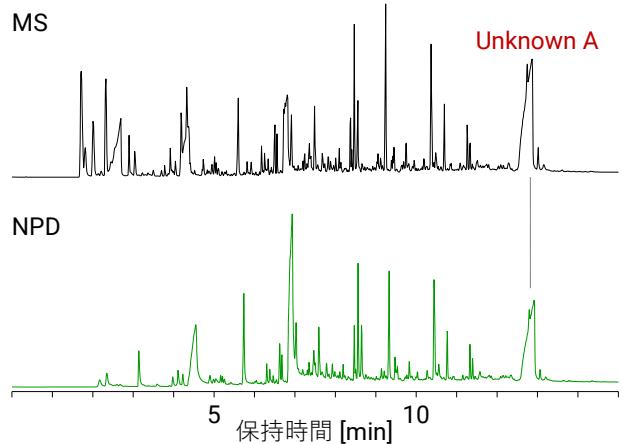


図2. キチンのパイログラム。

## 結果と考察

### 選択型検出器による構成元素の確認

MSとNPDによるキチンのパイログラムを図2に示します。キチンのパイログラムでは、前述の書籍では保持時間が5 min以降のピークに関して定性（解析）が行われておりません。その中でもピーク面積値が大きい13 min付近のピークをUnknown Aとして構造推定を行う対象としました。Unknown AはNPDにより得られたパイログラム上にも観測されることから窒素元素を含む化合物であることが分かります。

MSとFPD (Sモード) によるPSFのパイログラムを図3に示します。前述の書籍で定性が行われていない20 min付近と30 min付近のピークをそれぞれUnknown B, Cとして構造推定を行う対象としました。Unknown BはFPDによるパイログラム上には観測されないことから、硫黄元素を含まない化合物であることが分かります。Unknown Bの直後に含硫黄化合物のピーク (NISTライブラリー検索で定性可能) が観測されますが、この例のように、対象となるピークの近傍に使用している選択型検出器で検出される特定の元素を含む他の化合物が検出される場合には、スプリッターや検出器を接続する抵抗管のサイズなどを正しく選択し、各検出器間での保持時間のずれを最小に抑えることが重要です。Unknown Cは、FPDによるパイログラム上にも観測されることから硫黄が含まれていることが分かります。

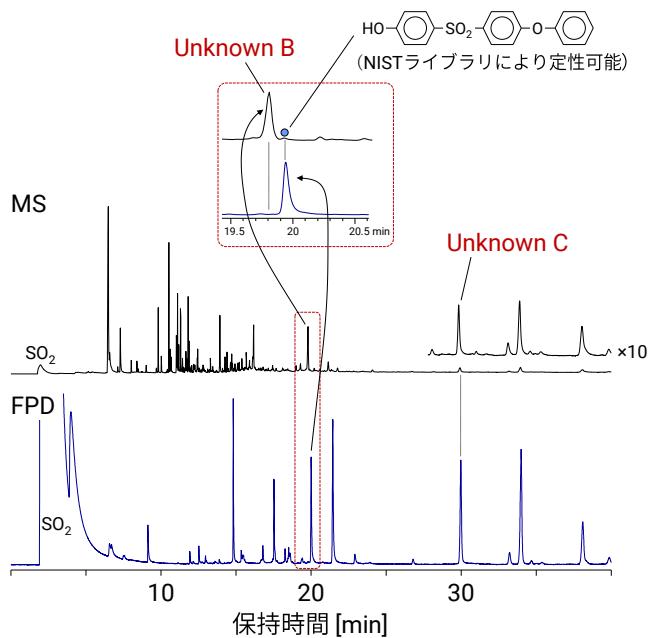


図3. PSFのパイログラム。

## 各種イオン化法による分子量の確認

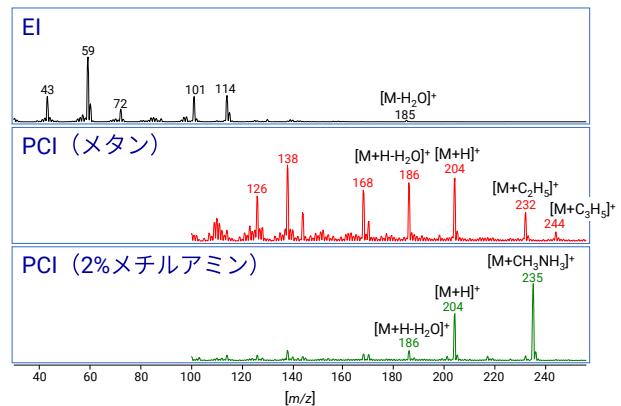
未知の有機化合物の構造推定を行うに際には、分子量を特定することが非常に重要です。GC/MSで一般的に用いられるEIではイオン化エネルギーが大きすぎるために、化合物によっては分子イオンが検出されなかったり、分子イオンを特定することが難しい場合があります。そのため、未知化合物の分子量を推定するためには、よりソフトなイオン化法であるCIを併用することが重要です。

各種のイオン化法を用いて得られたUnknown A～Cのマススペクトルを図4に示します。Unknown AのEIによるマススペクトルでは分子イオンである可能性があるイオンとして $m/z$  185が観測されますが、強度が低いこともあります。メタンを用いたPCIではUnknown Aの分子量が203と仮定した場合に、メタンを用いたPCIで試薬ガスなどの付加により観測される典型的な分子量関連イオン ( $m/z$  204, 232, 244) が観測されます[3]。さらに、プロトン付加分子からの脱水により生成したと考えられる $m/z$  186が観測されることから、Unknown Aは水酸基を持つことが示唆されます。これらの結果からUnknown Aの分子量は203であり、EIで観測された $m/z$  185は分子イオンから水が脱離したイオンと考えられます。また、2%メチルアミンを用いたPCIにおいてもUnknown Aの分子量が203であることを示す分子量関連イオン ( $m/z$  204, 235) が観測されました[3]。

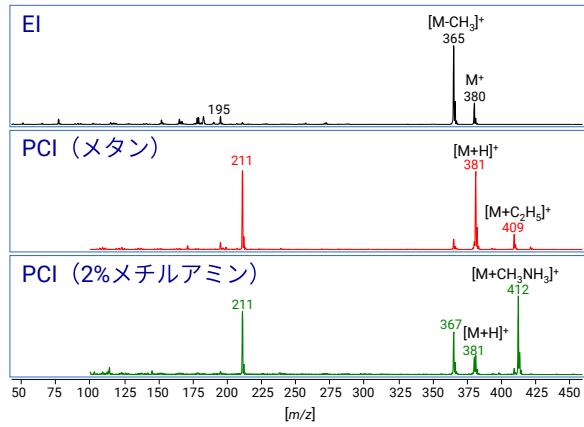
Unknown BのEIによるマススペクトルでは分子イオンである可能性があるイオンとして $m/z$  380が観測され、脱メチルにより生じたと考えられる $m/z$  365もそれを支持しています。さらにメタン、2%メチルアミンを用いたPCIにおいても $m/z$  380が分子イオンであることを示す一連の分子量関連イオンが観測されます。

Unknown CのEIによるマススペクトルでは分子イオンである可能性があるイオンとして $m/z$  416が観測され、メタン、2%メチルアミンを用いたPCIにおいても $m/z$  416が分子イオンであることを示す一連の分子量関連イオンが観測されます。以上のように、EIの他にメタンおよび2%メチルアミンを用いたPCIによるマススペクトルを解析することにより、未知化合物の分子量をより明確に推定することができます。

Unknown A



Unknown B



Unknown C

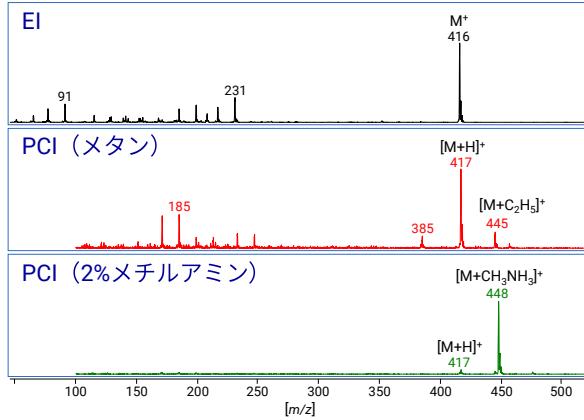


図4. Unknown A～Cの各種イオン化法によるマススペクトル

## 元素組成の推定

Unknown A～CについてMassWorks<sup>TM</sup>ソフトウェアにより元素組成を推定して得られた一致率 (Spectral Accuracy) が95以上の候補を表1に示します。それぞれ2～3の候補に絞り込むことが可能でした。Unknown AはEIにより分子イオンが明確に観測されなかったため、2%メチルアミンを用いたPCIによるマススペクトル中の付加イオン  $[M+CH_3NH_3]^+$ を検索対象イオンとしました。従って、候補1を正しい組成と判断した場合にはUnknown Aの組成は付加した  $[CH_3NH_3]^+$ を差し引いて  $H_{13}C_8NO_5$ となります。Unknown B, CについてはEIによるマススペクトル中の分子イオン  $M^+$ を検索対象イオンとしました。

表1 Unknown A～Cの分子量関連イオンの元素組成推定の結果

Unknown A (対象イオン :  $[M+CH_3NH_3]^+$ )

	組成式	モノアイソトピック質量 ( $m/z$ )	質量誤差 (ppm)	一致率
1	$H_{19}C_9N_2O_5$	235.1288	-29.1259	99.4344
2	$H_{15}C_{11}N_4O_2$	235.1190	12.9628	97.4642

Unknown B (対象イオン :  $M^+$ )

	組成式	モノアイソトピック質量 ( $m/z$ )	質量誤差 (ppm)	一致率
1	$H_{24}C_{27}O_2$	380.1771	26.3517	98.8568
2	$H_{28}C_{24}O_4$	380.1982	-29.2246	97.1676

Unknown C (対象イオン :  $M^+$ )

	組成式	モノアイソトピック質量 ( $m/z$ )	質量誤差 (ppm)	一致率
1	$H_{20}C_{25}O_4S$	416.1077	10.1385	98.7603
2	$H_{24}C_{22}O_4S_2$	416.1111	2.0378	95.7871
3	$H_{20}C_{29}OS$	416.1229	-26.5250	95.7258

## 化学構造の推定

Unknown A～CについてMassWorks<sup>TM</sup>により得られた組成推定の結果（表1）と元のポリマーの構造や類似した構造を持つポリマーの熱分解挙動の情報などを併せて構造推定を行いました。

候補1から推定されるUnknown Aの組成式は  $H_{13}C_8NO_5$ ですが、この組成を持つ分子構造は図5中に赤点線で示すように、1, 4位のグルコシド結合が開裂することによって得られます。一方、候補2から推定される組成式は  $H_9C_{10}N_3O_5$ ですが、キチンの一次開裂からは得られない組成であることから、候補1が妥当な組成と考えられます。また、キチンと類似した構造を持つセルロースは、熱分解により1, 4位のグルコシド結合が開裂した後に、1, 6位の炭素が結合することでレボグルコサンを主成分として生成します。これらのことから、Unknown Aの化学構造は図5の通りに推定することができました。

Unknown Bの候補1の組成式は  $H_{24}C_{27}O_2$ ですが、この組成は図6中で赤点線で示す位置の開裂により得られることか

ら、Unknown Bの構造は図6中に示すとおりに推定することができました。Unknown BのEIによるマススペクトル（図4）で観測された脱メチルにより生成したイオン ( $m/z$  365) もこの構造の妥当性を支持しています。Unknown Bの候補2の組成式は  $H_{28}C_{24}O_4$ ですが、この組成はPSFの一次開裂からは得られません。Unknown Cの候補1の組成式は  $H_{20}C_{25}O_4S$ ですが、この組成は図6中で青点線で示す位置の開裂により得られることから、Unknown Cの構造は図6中に示すとおりに推定することができました。Unknown Cの候補2, 3の組成式は  $H_{24}C_{22}O_4S_2$  と  $H_{20}C_{29}OS$ ですが、これらの組成は何れもPSFの一次開裂からは得られません。

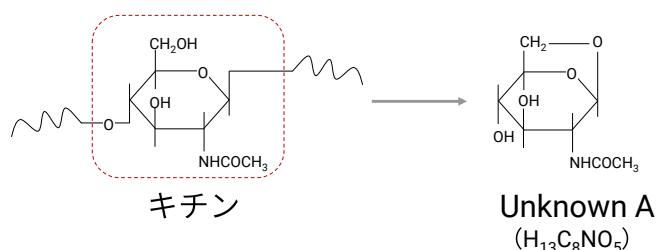


図5. Unknown Aの化学構造の推定

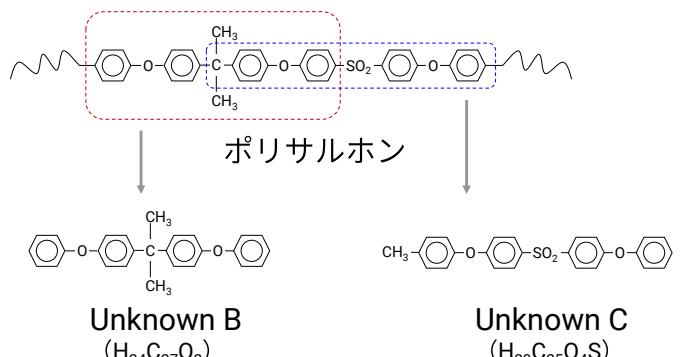


図6. Unknown B, Cの化学構造の推定

## 結論

キチン、ポリサルホンの未知熱分解生成物の構造推定を行いました。元素選択型検出器により各化合物中の窒素または硫黄元素の有無を確認することができました。また、EIにより分子イオンが検出されない場合には、メタンとメチルアミンを試薬ガスとして用いるPCIが有効でした。さらに、MassWorks<sup>TM</sup>により得られた元素組成の候補と元のポリマーの化学構造から、Unknown A～Cについて構造推定が可能でした。

## 参考文献

1. 松井ら、第12回高分子分析討論会要旨集II-15  
(2007) .
2. S. Tsuge, et al. Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers -Pyrograms, Thermograms and MS of Pyrolyzates, Elsevier (2011).
3. 「GC/Q-TOFを用いたPICIによる未知物質の分子組成決定」, Agilent Technologies,  
publication GC-MS-201409OG-001  
[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)
4. Y. Wang, et al. *Analitical Chemistry* **2010**, 82, 7055-7062.
5. 「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」, Agilent Technologies,  
publication GC-MS-201510NK-001  
[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

ホームページ

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

カストマーコンタクトセンタ

**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. 2017

Printed in Japan, October 29, 2018

GC-MS-201810HO-001

