ASAP (大気圧固体試料プローブ) / Agilent 6120 シングル四重極型質量分析計を用いた食品包装用シート中添加剤の迅速分析と MassWorks ソフトウエアによる組成式推定

<要旨>
クロマトグラフィ分離を行わない、ダイレクトプローブイオン源を取り付けたシングル四重極型質量分析計を用いて食品包装用ラップの迅速分析を行いました。また、MassWorks ソフトウエアを用いて、得られたマススペクトル情報から添加剤成分の組成式推定を行いました。最後に得られた組成式についてデータベース検索を行い、食品包装用ラップ中に含まれる添加剤の存在を確認することができました。

Key Words: ASAP（大気圧固体試料プローブ）、シングル四重極 LC/MS、MassWorks ソフトウエア、組成式推定

****

1. はじめに

最近の LC/MS の普及は著しいものがありますが、前処理を簡略化して迅速なデータ取得が可能なシステムの出現が望まれています。最近ではクロマトグラフィによる分離を行わずに質量分析計に直接試料導入が可能なイオンソースを取り付けたシステムが注目されています。

クロマトグラフィを行わずに直接イオン化を行うイオンソースの一つに、大気圧固体試料分析プローブ（ASAP: Atmospheric Pressure Solid Analysis Probe）があります（Fig.1）。ASAP は、大気圧イオン化により固体および液体サンプル中の揮発性／半揮発性物質を迅速に直接分析するための有効なツールになります。 ASAP では ESI では不向きな低極性化合物のイオン化も可能です。また、複雑なサンプルであっても直接イオン化できるため、サンプル前処理やクロマトグラフィによる分離が不要です。

シングル四重極質量分析計は、極めて簡便な操作で目的成分の分子量関連情報の取得が可能なため、HPLC の検出器的な役割で使用することが可能です。しかし、四重極型質量分析計は通常、精密質量を測定できませんので、未知成分の同定能力にやや乏しいのが難点です。

今回はクロマトグラフィを使用しない ASAP を Agilent 6120 シングル四重極 LC/MS に接続して、食品包装用ラップの迅速分析を検討しました。さらにデータ解析に MassWorks ソフトウエアを用いることによって、シングル四重極型質量分析計で取得した MS データを精密質量スペクトルに変換し、観察されたイオンの組成式推定を行った結果を紹介いたします。

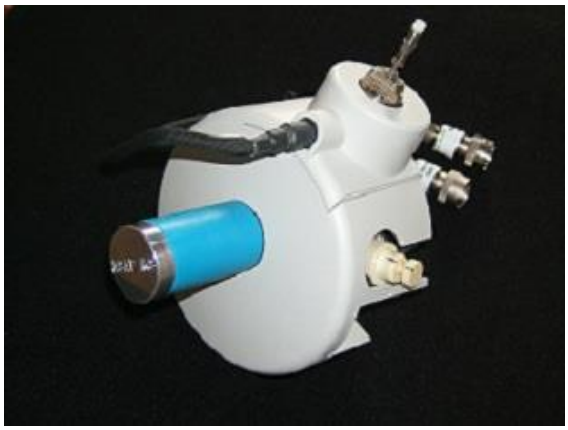

Fig.1 ASAP イオンソース（大気圧固体試料プローブ）

2. 実験条件

市販の食品包装用ラップを約 300mg 秤量し、それをテトラヒドロフラン 5ml で溶解しました。溶解した試料をガラスキャピラリーに塗布し、過剰分をふき

取った後、キャピラリーをプローブに装着しイオン源内に導入しました。試料はイオンソース内の加熱した窒素ガスにより気化され、コロナ放電でイオン化されました。Fig.2 にサンプル導入までの手順を示しました。

（手順 1：試料をキャピラリーに塗布します）

（手順 2：塗布したキャピラリーをプローブに装着し、イオンソースに挿入します）

（手順 3：イオン化が開始され測定開始）

Fig. 2　試料導入までの手順

今回は MassWorks ソフトウエアで未知ピークの組成式推定を行うために、Fig.3 のように ASAP のイオンソースに Infusion Pump を接続し、質量補正用物質としてビタミン D3 溶液（100mg/L）を低流速（約 50 µL/min）で導入しました。

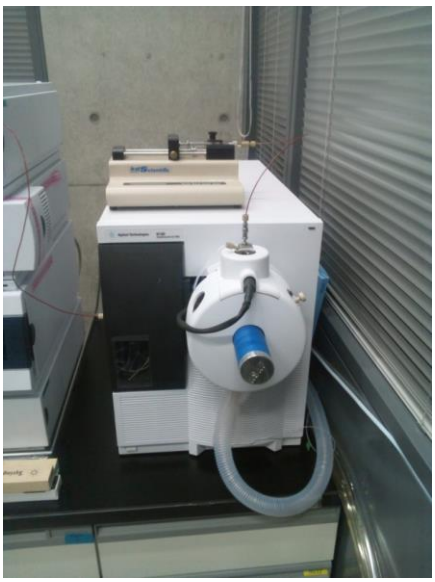

Fig. 3　*m/z* 値補正用試料導入用の Infusion Pump を装着した ASAP/MS システム概要

3. 結果

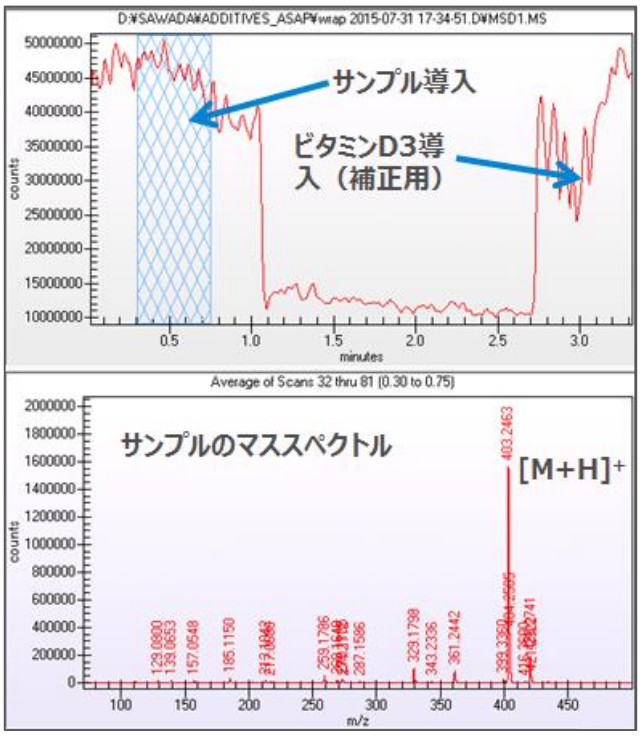

Fig.4　食品包装用ラップの ASAP 分析

Fig.4 に食品包装用ラップの THF 溶解液を分析した際のトータルイオンクロマトグラムを上段に示し、MassWorks で精密質量に変換したマススペクトルを下段に示しました。食品包装用ラップの THF 溶解液を分析した後に、Infusion Pump から MS 補正用物質のビタミン D3 溶液を導入しました。クロマトグラフィ分離なしの直接迅速分析で、*m/z*=403.2463 に特徴的なイオンが確認されました。このイオンについて組成式推定を行ったところ、$C_{20}H_{35}O_8$（プロトン付加体として）が最も可能性の高い組成式として推定されました。組成式推定結果を Fig.5 に示しました。

CLIPS Results

	Formula	Mono Isotope	Mass Error (mDa)	Spectral Accuracy	DBE
1	C20H35O8	403.2332	13.1069	99.5336	3.5
2	C21H39O7	403.2696	-23.2786	99.2967	2.5
3	C24H35O5	403.2484	-2.1492	97.0473	7.5
4	C27H31O3	403.2273	18.9801	94.7170	12.5
5	C28H35O2	403.2637	-17.4054	93.8872	11.5
6	C31H31	403.2426	3.7240	91.5544	16.5

Fig.5　MassWorks ソフトウエアを用いた *m/z*=403.2463 の組成式推定結果

このように ASAP を取り付けたシングル四重極質量分析計と組成式推定が可能な MassWorks ソフトウエアを組み合わせることにより、食品包装用ラップ中に含まれる未知物質の迅速組成式推定が可能になりました。

ここで得られた結果は、様々な Public Database にて構造を検索することが可能です。ここでは今回の分析で得られた組成式を、化学データベースの一つの ChemSpider 上で検索した結果の一例を Fig.6 に示しました。検索結果の一例として、食品包装用ラップに可塑剤としてよく用いられるアセチルクエン酸トリブチルがヒットしました。

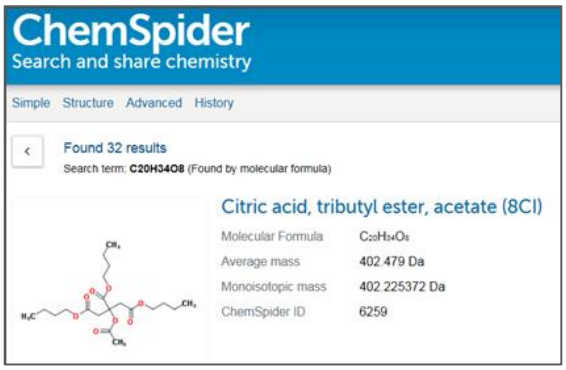

Fig.6　C20H34O8 の ChemSpider での検索結果例

4. まとめ

ASAP を取り付けた Agilent 6120 シングル四重極質量分析計を用いて、食品包装用ラップの迅速分析を検討いたしました。MassWorks での解析のための補正用物質の導入時間を含めても、わずか数分での迅速分析が可能でした。また、迅速分析で得られたデータは、四重極型質量分析計で取得した MS データを精密質量スペクトルに変換可能な MassWorks ソフトウエアを用いることによって、従来のシングル四重極型質量分析計のデータ解析では不可能であった組成式推定を行うことが可能となりました。得られた組成式についてデータベース検索を行い、包装用ラップ中に含まれる添加剤を推定することができました。今回検討したシステムが、添加剤等の迅速分析に適用可能なことが明らかとなりました。

ASAP プローブは米国 IonSense 社が提供する直接分析用のイオンソースです。

MassWorks は米国 Cerno Bioscience 社特許の MS Integrity 技術を用いた質量スペクトルキャリブレーション用の多機能ソフトウェアです。

ASAP および MassWorks ご購入の際は、弊社販売代理店にご相談ください。

【LC-MS-201701SW-001】

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる障害について一切免責とさせていただきます。
また、本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1
www.agilent.com/chem/jp