

水圧破碎水の精密質量分析: LC/Q-TOF-MS による ポリエチレングリコール界面 活性剤の同定

アプリケーションノート

著者

E. Michael Thurman and Imma Ferrer
Center for Environmental Mass Spectrometry
Department of Environmental Engineering
University of Colorado
Boulder, CO
USA

概要

UHPLC で分離した後に LC/Q-TOF-MS を使用して、水圧破碎水の逆流水サンプル中に存在するポリエチレングリコール化合物 (PEG) を検出しました。Kendrick 質量欠損を適用して PEG 内のさまざまな付加体を同定しました。UHPLC のリテンションタイムを含む精密質量のデータベースにより、地下水または水圧破碎からの逆流水中の PEG の精密で迅速な分析が実現します。40 種類の PEG とこれらのさまざまな付加体と多価イオンを 2 分未満の計算時間で同定することができます。



Agilent Technologies

はじめに

水圧破砕法では油やガスが豊富に含まれる頁岩層に流体を強制的に注入することによって、油やガスを抽出します。水圧破砕流体は、プロパント (砂)、界面活性剤、殺生物剤、無機塩類やその他の化合物を含み、閉じ込められたガスのリリースを促進します。コロラド州だけでも 7,000 以上の坑井が掘削され、ワイオミング、ニューヨーク、ペンシルベニアの各州では特に地下水の汚染が発生したことが報告されています [1]。水圧破砕プロセスから還流する最初の水 (逆流水) は付近の帯水層や表流水を汚染する可能性があります。飲料水安全法は水圧破砕水溶液には適用されていませんが、逆流水のリサイクルや適切な処分には注意が必要です [2]。このため、水圧破砕による汚染の存在を示し、地下で汚染が発生していないことを示すトレーサ化合物が必要とされています [2]。

このアプリケーションノートでは、超高速液体クロマトグラフィー (UHPLC) と四重極飛行時間型タンデム質量分析法 (Q-TOF-MS/MS) を組み合わせて使用し、逆流水の影響を受けた地下水および表流水のインジケータ化合物として使用できるポリエチレングリコールの二峰性分布を検出しました。Kendrick 質量欠損 [2,3] を新しいアプリケーションに適用して、特に各グリコール鎖の水素イオン、アンモニウム、ナトリウムの付加体など、グリコール鎖のそれぞれの付加体を同定しました。Agilent MassHunter ソフトウェアを使用して地下水および表流水サンプルの精密で迅速な分析を実現するには、UHPLC でのそれぞれのリテンションタイムを含んだ精密質量のデータベースが必要となります。

実験方法

機器

分析対象の分離には、Agilent 1290 Infinity LC システムと、エレクトロスプレー Jet Stream 技術を備えた Agilent 6540 Ultra High Definition (UHD) 精密質量 Q-TOF LC/MS システムとを組み合わせて使用しました。機器の設定条件を表 1 に示します。

サンプル収集

逆流水サンプルは 2014 年 10 月 14 日に、コロラド州立大学、環境維持部の James Rosenblum 氏の協力によりコロラド州、ウェルド郡から収集しました。

表 1. LC および Q-TOF MS の設定条件と分析パラメータ

LC の分析条件

カラム	Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C8、4.6 × 150 mm、3.5 μm
カラム温度	25 °C
注入量	10 μL
移動相	A) 0.1 % ギ酸水溶液 v/v B) アセトニトリル
直線グラジエント	10 % B で 5 分間、 10 % B ~ 100 % B で 25 分間以上
流量	0.6 mL/min
ポストラン	12 分

Q-TOF MS の分析条件

イオンモード	ESI、ポジティブ
乾燥ガス	10 L/min
ガス温度	325 °C
ネブライザガス	45 psig
シースガス	350 °C で 11 L/min
キャピラリ電圧	4,000 V
ノズル電圧	1,000 V
フラグメンタ電圧	190 V
スキマ電圧	45 V
オクタポール RF	750 V
質量範囲	m/z 50~1,000
検出器レート	2 GHz
分解能	30,000 (m/z 1,522 の場合)

データ分析

データは Agilent MassHunter ソフトウェアで処理しました。全イオンクロマトグラムからの各ピークの精密質量測定は、内部リファレンスマスプリン m/z 121.0509 と HP-921 (m/z 922.0098) が含まれるキャリブレーション溶液 (キャリブ rant 溶液 A、Agilent Technologies, Inc.) 低流量を使用した自動化キャリブ rant 送液システムによって行いました。機器の一般的な質量分解能は m/z 1522 において 30,000 でした。

結果と考察

水圧破砕水の HPLC/Q-TOF-MS 分析

逆流水分析のためのポジティブイオンエレクトロスプレーターイオンカレント (PIC) クロマトグラムは、2つの明らかなゾーン、つまり二峰性分布を示します (図 1)。1つはリテンションタイムが 4 ~ 12 分で極性の高い一連のピークで、もう1つは 12 ~ 14 分に溶出する極性の低いゾーンです。この2つのゾーンにある一連のピークは、 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ で構成されるグリコールの構造式を示唆する 44 整数質量によって分離されています (表 2)。さらに、表 2 の精密質量データは、最初の 7 つのピークの平均は 44.0266 であることを示しています。図 1 の 12 ~ 14 分の 2 つ目のゾーンでも類似した結果が観察されました (データは示されていません)。分離ピーク内に明らかな繰り返し関係があり、Kendrick 質量スケールに適用することができます [3]。

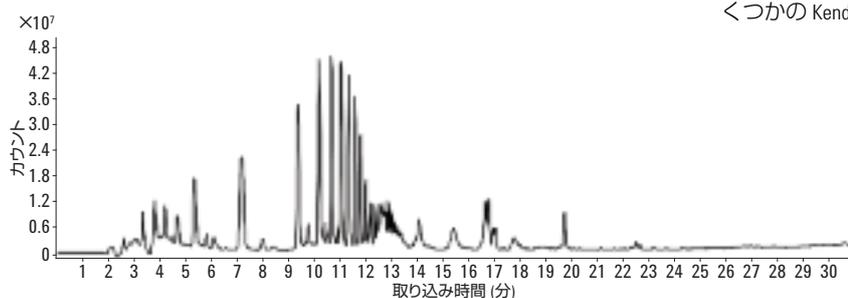


図 1. 最近の水圧破砕坑井からの逆流水サンプルの UHPLC/Q-TOF-MS クロマトグラムは、差が 44.026 質量単位のポリマーの二峰性分布で、4 ~ 12 分にある親水性ゾーン、12 ~ 14 分にある 2 つ目の極性の少ないゾーンを示しています。

表 2. 平均質量差が 44.0266 の逆流水中の一連のポリエチレングリコールの Kendrick 質量 *

リテンション タイム (分)	イオン (m/z) 測定された精密質量	Kendrick 質量	イオン付加体
3.5	173.0776	172.975	Na + PEG-EO-3
4.2	217.1048	216.975	Na + PEG-EO-4
5.4	261.1309	260.975	Na + PEG-EO-5
7.3	305.1586	304.975	Na + PEG-EO-6
9.5	349.1830	348.975	Na + PEG-EO-7
10.2	393.2095	392.975	Na + PEG-EO-8
10.7	437.2373	436.977	Na + PEG-EO-9
10.7	432.2830	432.026	NH_4 + PEG-EO-9
11.0	476.3067	476.023	NH_4 + PEG-EO-10
11.3	520.3333	520.023	NH_4 + PEG-EO-11

*コロラド州ウェルド郡からの JR-5 サンプル。0.999404559 のスケール係数をベースとする。

Kendrick 質量スケール

Kendrick は自身に因んで名前が付けられたフィルタリングテクニック (スケールリングファクタ) を使用して、メチレン基、 CH_2 により質量の異なる一連の炭化水素をより適切に分類し理解しました。Kendrick 質量スケールは他の一連の物質にも適用され、また 2014 年には Thurman 氏達により逆流水および水圧破砕水中のポリエチレングリコール構造と直鎖アルキルエトキシレートに対しても適用されました [2]。

Kendrick 質量スケールの適用により最初に Kendrick 質量スケール係数を決定します。これは繰り返しグリコール単位 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O}$) の整数質量を、同じグリコール単位の正確に計算された質量によって除算された比として決定されます。この比は $44/44.026214748$ と等価でスケールリング係数は 0.999404559 となります。このスケールリングファクタを測定した精密質量にかけた結果の質量が、Kendrick 質量と呼ばれています [2]。例えば、表 2 は、図 1 の分離ピークのいくつかの Kendrick 質量を示しています。

ここで、Kendrick 質量欠損の概念を適用することができます。2つの化合物が同じ繰り返し化学構造 (CH₂CH₂-O) の場合、CH₂-CH₂-O の精密質量がそれぞれの新しい化合物に追加されていることがクロマトグラム内で示されます。このため、スケーリングファクタに測定した質量をかけると、CH₂-CH₂-O グループが異なるすべてのイオンは正確に同一の質量欠損を持つこととなります (精密質量測定の見誤差内、通常 ± 0.001 質量単位)。この結果を表 2 に示します。

たとえば、表 2 から、3.5 ~ 10.7 分のリテンションタイムに測定したイオンの精密質量はすべて 0.0776 ~ 0.3333 の範囲で異なる質量損失を持っていました。しかし、グリコール単位 (CH₂CH₂-O) の適切な Kendrick 質量スケーリングファクタ 0.999404559 をかけることにより、0.975 と 0.023 の 2 つの質量欠損のみが一連の 9 イオンで示されます (表 1)。イオン付加体の各タイプですべての Kendrick 質量欠損

がほぼ等しいという事実は、化合物それぞれが 1 エチレングリコール単位分、つまり 44.0262 の精密質量分増加していることを示しています。このように、グリコールの 1 つの正しい式と構造が得られさえすればよく、そのほかのすべてについては 44.0262 質量単位の増加または減少に応じて、1 単位を伸長または短縮したものとして求めることができます。

図 2 の m/z 283.1753 の水素イオン付加体を含めて、305.1586 (表 2 内のナトリウム付加体) の測定質量を使用し、図 2 に示すように MassHunter ソフトウェアを使用して式を求めることができます。283.1753 での水素イオン付加体が最初に強調され、そこに **Generate Formula** オプションを使用して最適な式が求められ、図 2 のように中性分子式として C₁₂H₂₆O₇ が表示されます。

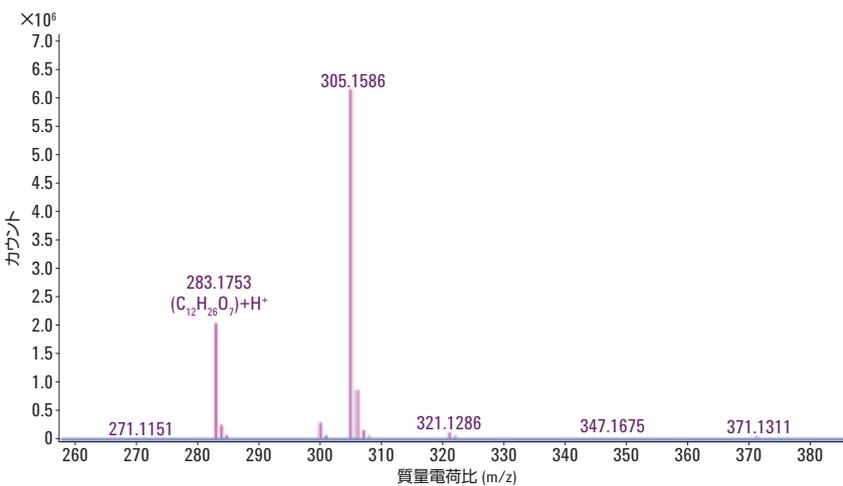


図 2. 7.060 ~ 7.409 分の Q-TOF-MS スキャン。m/z 283.1753 での水素イオン付加体と Agilent MassHunter ソフトウェアで生成された式を示しています。イオンのナトリウム付加物も m/z 305.1586 で示されています。

MS/MSによる m/z 283.1753 の分析では、図 3 に示すように、スペクトルがポリエチレングリコールの構造と整合するかどうかを確認できます。質量スペクトルは、シンプルな PEG 構造と計算される一連の 44.026 の質量単位ロスで構成されています [4]。ポリエチレングリコール単位は $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ で表され、鎖長は必ず 6 ($n = 6$) となり、この長さであれば正しい式は $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_7$ となります。Kendrick 質量が同じすべての化合物は 1 グリコール単位分の違いがあるため、表 2 を使用して PEG-7 および PEG-8 をより高い質量イオンに、また、PEG-3、PEG-4、PEG-5 をより低い質量イオンに割り当てることができます。

図 4 は、 m/z 415.2539、432.2830、437.2378 に 3 つの主なイオンがある、リテンションタイムが 10.6 分の PEG-9 の質量スペクトルを示しています。3 つのイオンの質量差は 17 および 22 で、水素イオン付加体が 415.2539 であることを示しています。PEG-9 について留意することは、PEG-9 の主な付加イオンはナトリウム付加体ではなくむしろアンモニウム付加体である点です (図 2 と 図 4 を比較)。移動相はアンモニウムを含まないため、アンモニウム付加体は移動相およびサンプルに存在する微量濃度のアンモニウムから形成されています [2]。PEG-9 でのアンモニウム付加体へのシフトは、アンモニウムイオンを容易に (つまり、力強く) 取り囲みナトリウムイオン付加体よりもアンモニウムイオン付加体を好む、鳥かご状の構造に起因します [2]。PEG-10 および PEG-11 のアンモニウム付加体についても同様です。

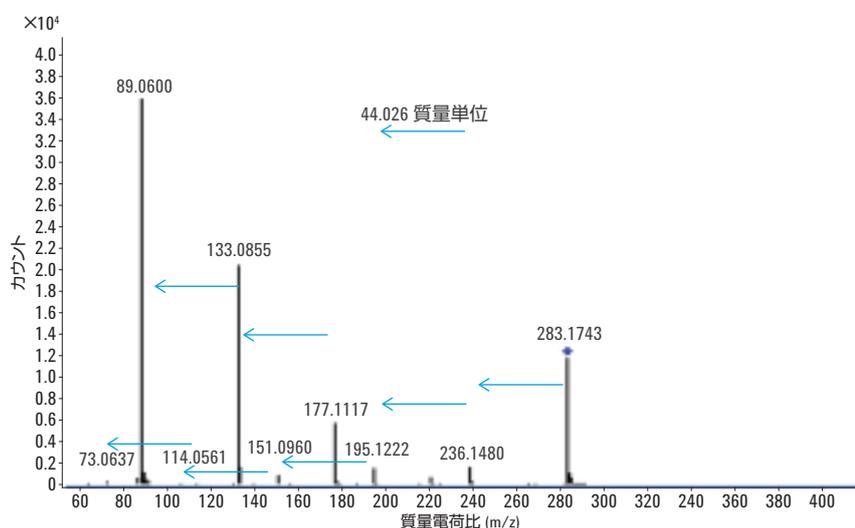


図 3. 図 2 の m/z 283.1743 水素イオン付加体の MS/MS スペクトル。

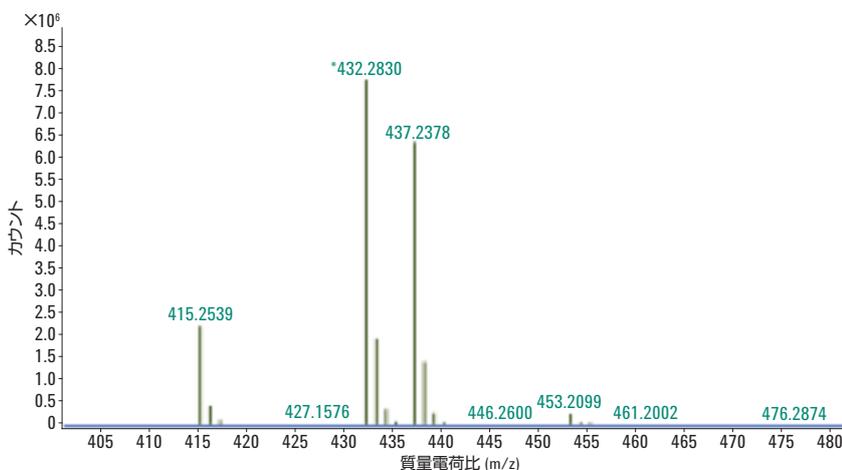


図 4. 主なイオンとして m/z 432.2830 のアンモニウム付加体がある、PEG-9 の 10.6 分での質量スペクトル。

PEG 化合物の精密質量データベース

この Kendrick 質量スケールを適用すると、図 1 に示すさまざまな PEG の水素イオン、ナトリウム、アンモニウム付加体を同定することができます。これにより、PEG イオンおよび付加体の精密質量データベースを構築できました。また、この後に MassHunter ソフトウェアを使用して、図 1 に示された 40 種類以上の PEG、およびそれらのさまざまなイオン付加体を 2 分未満の計算時間で検出できました。これらの PEG の同定は、水圧破碎による帯水層や表流水の汚染のインジケータとして使用できます。

結論

Agilent 1290 Infinity LC システムおよび Agilent 6540 LC/Q-TOF-MS により、水圧破碎逆流水サンプル中の 2 組の代表的なポリエチレン化合物について UHPLC/MS/MS で特性解析を実行できます。Kendrick 質量スケールをこれらの PEG およびその他のエトキシ化界面活性剤 [2] の精密質量に適用することにより、Agilent MassHunter ソフトウェアを使用して容易に同定でき、逆流水サンプル中のこのような化合物の存在のデータベースを構築できます。今後はこのデータベースにより、これらの化合物を水圧破碎の独自のトレーサとして使用できます。

参考文献

1. D. M. Kargbo, R. G. Wilhelm, D. J. Campbell. "Natural gas plays in the Marcellus Shale: Challenges and potential opportunities" Environ. Sci. Technol. **44**, 5679-5684 (2010).
2. E. M. Thurman, I. Ferrer, J. Blotvogel, T. Borch. "Analysis of hydraulic fracturing flowback and produced waters using accurate mass: identification of ethoxylated surfactants" Anal. Chem. **86**, 9653-9661 (2014).
3. E. Kendrick. "A mass scale based on $\text{CH}_2 = 14.0000$ for high resolution mass spectrometry of organic compounds" Anal. Chem. **35**, 2146-2154 (1963).
4. I. Ferrer, E. T. Furlong, E. M. Thurman, in Liquid Chromatography/Mass Spectrometry, MS/MS and Time-of-Flight MS: Analysis of Emerging Contaminants, Ferrer, I. Thurman, E. M, Eds.; ACS Symposium Series 850; American Chemical Society: Washington, D.C. pp 376-393.

謝辞

本アプリケーションノートのためにサンプルを収集し逆流水サンプルを提供して下さったコロラド州立大学の James Rosenblum 氏に感謝いたします。

www.agilent.com/chem/jp

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損害について一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、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. 2015
Printed in Japan
February 18, 2015
5991-5473JAJP



Agilent Technologies