

精密質量GC-TOFMSを用いた未知化合物同定へのアプローチ

LECOジャパン合同会社 質量分析営業部

キーワード: HRT、添加剤、精密質量、TOF、飛行時間型、化成品、質量分析

はじめに

私たちの身の回りには多くの有機化合物があり、その数は身近にあるものだけでも数十万種類といわれています。低分子量化合物の場合、質量を整数値で取り扱っても大きな問題は生じませんが、高分子化合物の場合、整数質量での分子量決定は非常に困難です。精密質量測定は化合物の正確な質量決定により、目的成分の組成式を推定し、更に構造解析への力強いツールとなります。

近年質量分析法による化合物の同定は、食品、製薬、化成品等の様々な分野における組成の複雑化、前処理技術の多様化また質量分析装置の検出感度の向上等の背景により、従来の主流であるライブラリースペクトルとの一致率による確認法では同定しきれない化合物も少なくありません。

LECOのPegasus® GC-HRTは、分解能50,000 FWHM以上を可能にした新技術Folded Flight Path® (FFP®) を搭載した新設計の高分解能TOFMSです。全質量範囲で最大200 スペクトル/秒の取込速度、1 ppm以内の安定した質量精度は未知化合物の構造解析を実施する上で最高峰の装置と位置付けられています。また従来より定評のあるTSD (True Signal Deconvolution) というLECO独自のピーク分離機能は、迅速かつ正確なピーク同定を可能にします。本アプリケーションノートでは高分子材料用添加剤3種についてPegasus GC-HRTシステムを用いたGC-TOFMS精密質量測定による、未知化合物定性分析へのアプローチをご紹介します。

分析

試料としてプラスチック用添加剤3種(図1)、イオウ系酸化防止剤 Sumilizer MB、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 Tinuvin326、リン系酸化防止剤 Irgafos168それぞれをクロロホルムに溶解し1ppm濃度の混合溶液を作成しました。

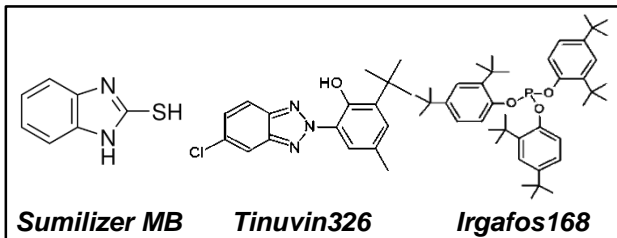


図1 解析に使用した添加剤3種

LECOの新技術

Pegasus GC-HRTはより進化した精密質量分析を提供するため、2つの新機能を搭載しました。Folded Flight Path (FFP)は、独自開発のフライトチューブ設計により限られたスペース内で最大40 mの飛行距離を実現し、50,000FWHM以上の分解能を可能にしました(図2)。3つの分解能(ノミナルモード・High Resolutionモード・Ultra High Resolutionモード)が選択可能で、高分解能の2つのモードにおいては1 ppm以内の安定した質量精度を提供します。

また精密質量分析でネックとなるデータサイズを新技術KADAS®(図3)によって、解析に負担のないレベルまで大幅に縮小することに成功しています。ガウス関数によるフィッティングでリアルタイムに変換されたスティックデータには、正確なイオンの飛行時間・半値幅・強度の情報が含まれます。

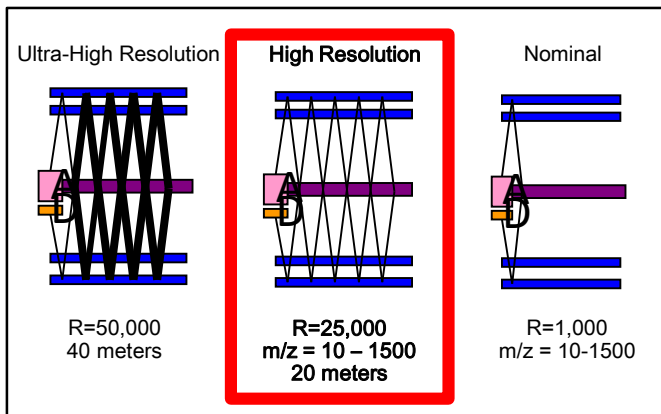


図2 3つの分解能設定モード
赤枠が本解析使用モード

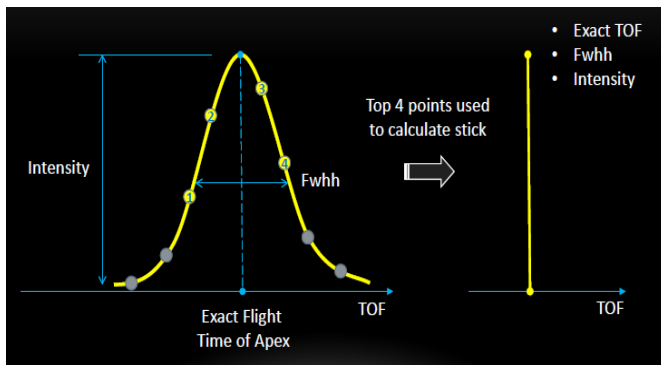


図3 KADASによるデータ変換テクノロジー
スティックデータは飛行時間・半値幅、強度の情報を含む

分析条件

本解析ではスペクトル取得レンジ m/z 29-800で分解能25,000 FWHM以上のHigh Resolutionモードを使用し測定を行いました。

GC-TOFMS conditions for the sample analysis	
Agilent 7890	
Column	DB-5MS, 30 m x 0.25 mm, 0.25 μ m
Injector Temp.	320°C
Injection	Split less, 2 μ L
Oven Temp.	50°C(2 min) -10 °C/min - 320°C(10 min)
Carrier Gas	He, 1 mL/min constant flow
Pegasus GC-HRT	
Source Temp.	250°C
Ionization	EI, 70 eV
Mass Range	29 - 800 u
Resolution	High Resolution Mode

表1 分析条件

実験結果

本解析の質量校正には、PFTBA(パーフルオロトリブチルアミン)を使用し、内部標準法によりキャリブレーションを行いました(表2)。プラスチック用添加剤3種混合溶液のクロマトグラムを下記に示します(図4)。またそれぞれの化合物について得られたデコンボリューション後の正確なマススペクトルより、分子イオンピーク及び特徴的なフラグメントピークについて図5の検索条件を用いて組成式算出(Formula Searching)を行いました(図6~8)。

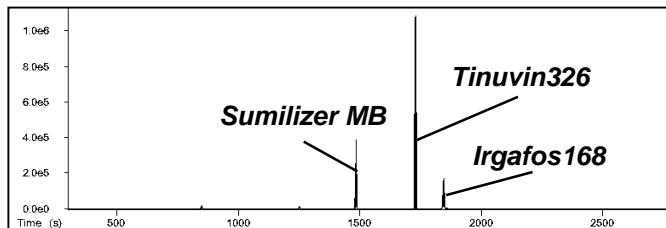


図4 添加剤3種混合溶液のトータルイオンクロマトグラム

Name	Expected M/Z	Observed M/Z	Mass Error, mDa	Mass Accuracy (ppm)	Resolution
PFTBA069	68.9947	68.9947	0.03	0.44	30422
PFTBA100	99.9931	99.9930	-0.06	-0.6	33073
PFTBA114	113.9961	113.9961	-0.022	-0.19	22729
PFTBA119	118.9915	118.9915	0.04	0.34	33973
PFTBA131	130.9915	130.9915	0.022	0.17	34312
PFTBA219	218.9851	218.9850	-0.089	-0.41	38150
PFTBA264	263.9866	263.9865	-0.038	-0.14	39448
PFTBA364	363.9802	363.9801	-0.082	-0.23	42340
PFTBA414	413.9770	413.9771	0.116	0.28	41061
PFTBA502	501.9706	501.9706	0.03	0.06	42364
PFTBA652	651.9610	651.9608	-0.201	-0.31	43908

図5 PFTBAによるマスキャリブレーション結果

図5 組成式算出条件

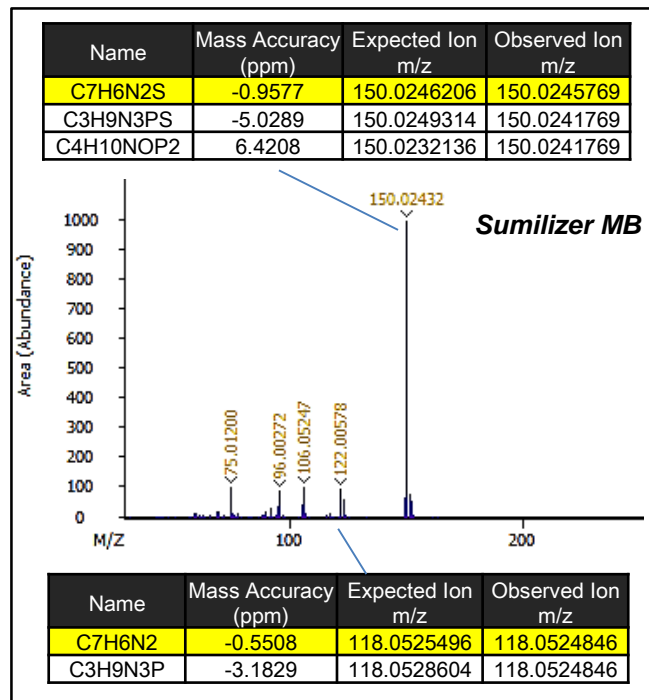


図5 Sumilizer MBの組成式算出結果



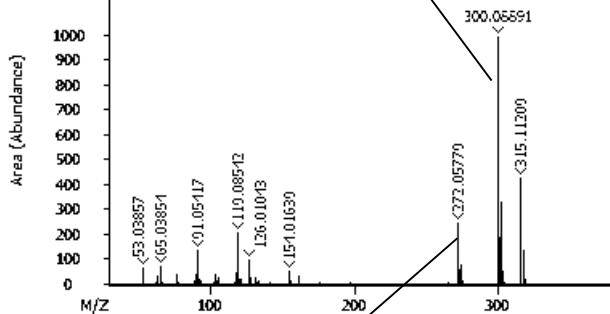
m/z 315.1132

Name	Mass Accuracy (ppm)	Expected Ion m/z	Observed Ion m/z
C17H18CIN3O	-0.1892	315.1132913	315.1132317
C6H17N7O8	-0.2547	315.113312	315.1132317
C16H18N3O2P	0.3707	315.1131149	315.1132317
C12H21N4O2P2	-0.6154	315.1134256	315.1132317
C13H15N8S	-0.8195	315.1134899	315.1132317
C14H21NO5S	-0.8362	315.1134952	315.1132317
C13H21CIN4OP	-1.1753	315.113602	315.1132317
C5H19N10O2S2	1.2484	315.1128383	315.1132317
C20H15N2O2	1.3568	315.1128042	315.1132317
C8H24N5O2P3	-1.6015	315.1137363	315.1132317

m/z 300.0898

Name	Mass Accuracy (ppm)	Expected Ion m/z	Observed Ion m/z
C16H15CIN3O	-0.0007	300.0898162	300.089816
C5H14N7O8	-0.0695	300.0898369	300.089816
C11H18N4O2P2	-0.4483	300.0899505	300.089816
C12H26CIPS2	0.5246	300.0896586	300.089816
C15H15N3O2P	0.5872	300.0896398	300.089816
C12H12N8S	-0.6626	300.0900148	300.089816
C13H18NO5S	-0.6801	300.0900201	300.089816
C12H18CIN4OP	-1.0362	300.090127	300.089816
C11H26OP2S2	1.1126	300.0894821	300.089816
C7H21N5O2P3	-1.4837	300.0902613	300.089816

Tinuvin326



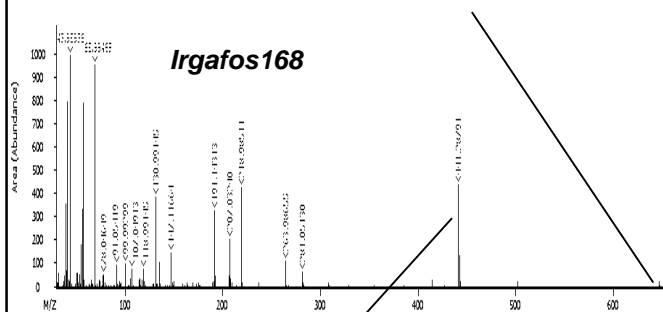
m/z 272.0585

Name	Mass Accuracy (ppm)	Expected Ion m/z	Observed Ion m/z
C14H11CIN3O	-0.0003	272.0585161	272.058516
C10H22CIPS2	0.5792	272.0583584	272.058516
C10H14CIN4OP	-1.1425	272.0588268	272.058516
C9H22OP2S2	1.2277	272.058182	272.058516
C11H14NO5S	-0.7497	272.05872	272.058516
C10H8N8S	-0.7304	272.0587147	272.058516
C13H11N3O2P	0.6482	272.0583397	272.058516
C9H14N4O2P2	-0.494	272.0586504	272.058516
C3H10N7O8	-0.0762	272.0585367	272.058516
C5H17N5O2P3	-1.6361	272.0589611	272.058516

図6 Tinuvin326の組成式算出結果

m/z 646.4509

Name	Mass Accuracy (ppm)	Expected Ion m/z	Observed Ion m/z
C42H63O3P	0.0001	646.4509339	646.450934
C39H68NS3	0.1445	646.4508406	646.450934
C43H63CIO2	-0.2728	646.4511104	646.450934
C32H62N4O9	-0.3047	646.451131	646.450934
C35H71N2PS3	-0.3362	646.4511513	646.450934
C31H64N7O3S2	0.4279	646.4506574	646.450934
C38H66NO3P2	-0.4806	646.4512447	646.450934
C29H64N10P2S	0.5356	646.4505878	646.450934
C34H67Cl2N5P	0.5699	646.4505656	646.450934
C39H60N5OS	-0.5801	646.451309	646.450934



m/z 441.2917

Name	Mass Accuracy (ppm)	Expected Ion m/z	Observed Ion m/z
C28H42O2P	-0.0717	441.2916936	441.291662
C29H42CIO	-0.4715	441.2918701	441.291662
C18H41N4O8	-0.5183	441.2918907	441.291662
C17H43N7O2S2	0.555	441.2914171	441.291662
C24H45NO2P2	-0.7758	441.2920044	441.291662
C25H39N5S	-0.9216	441.2920687	441.291662
C19H46CIN5P2	1.1628	441.2911489	441.291662
C25H45CINOP	-1.1756	441.2921808	441.291662
C18H46N5OP3	1.5626	441.2909724	441.291662
C26H45Cl2N	-1.5754	441.2923572	441.291662

図7 Irgafos168の組成式算出結果



お問い合わせ

LECOジャパン合同会社 質量分析営業部
 東京都港区芝2-13-4 住友不動産芝ビル4号館
 電話: 03-6891-5800 FAX: 03-6891-5801