

Application News

No. M284

GC/MS

SMCI 法を用いた フタル酸エステル類の同定

市販されている食品や飲料物は、その生産・保管過程において様々な物質と接触します。その食品接触材料が生産物の中に溶出し、消費者の健康に影響を与える可能性があります。その中でもフタル酸エステル類はポリ塩化ビニル等の可塑性剤として使われており、内分泌攪乱作用、発達毒性、生殖毒性、組織障害等が危惧されています。

フタル酸エステル類は基本骨格が共通しており、電子イオン化 (Electron Ionization; EI) 法ではマススペクトルが類似するため、対象フタル酸エステルの同定が困難になる場合があります。従来、こうした場合には、メタンやイソブタン等の可燃性高圧ガスを使用した正化学イオン化 (Positive Chemical Ionization; PCI) 法により分子量を確認していました。一方、可燃性高圧ガスの使用が難しい場合、有機溶媒を用いた SMCI (Solvent Mediated Chemical Ionization) 法により分子量を確認できます。

本稿では、SMCI 法を用いたフタル酸エステル類の分析結果を報告します。

M. Takakura

■ 試料と分析条件

フタル酸エステル類標準溶液を 1.0 ng/mL となるように調製しました。EI、SMCI 法を用いて、表 1 の条件で測定しました。

■ EI と SMCI マススペクトル

以下に Di-n-octyl phthalate と他のフタル酸エステル類の EI 及び SMCI のマススペクトルを示します。

Di-n-octyl phthalate の EI マススペクトル (図 1 上) からシミュラリティ検索を実施すると、図 2 の様に分子量の異なるフタル酸エステルが高い類似度で検索されます。EI のマススペクトルのみでは化合物の同定が困難なため、SMCI で分子量を確認することにより (図 1 下)、候補となる化合物を絞り込むことができます。

また、図 3 に EI 法と SMCI 法のそれぞれを用いた際の代表的なフタル酸エステル類のマススペクトルを、表 2 に分子量由来のイオンの確認可否を示します。EI 法では多くのフタル酸エステル類において分子イオンを確認できませんでした。一方、SMCI 法では全てのフタル酸エステル類においてプロトン付加分子イオンを確認でき、化合物の同定を強力にサポートします。

表 1 使用装置と分析条件

使用装置	
GCMS	: GCMS-TQ™ 8040 NX
オートサンプラ	: AOC-20i+s
分析カラム	: SH-Rxi™-5MS (30 m×0.25 mm I.D., 0.25 μm)
ガラスインサート	: Topaz Liner, Splitless Single Taper w/Wool
GC 条件	
気化室温度	: 280 °C
注入モード	: スプリットレス (高圧注入 250 kPa, 1 min)
キャリアガス制御	: 線速度一定 (43.8 cm/sec)
カラムオープン温度	: 80 °C (1 min) → (10 °C/min) → 320 °C (5 °C/min)
試料注入量	: 1 μL
MS 条件	
インターフェース温度	: 300 °C
イオン源温度	: 230 °C
イオン化法	: SMCI (メタノール)、EI
測定モード	: スキャン (SMCI : m/z 100~500、EI : m/z 45~500)
イベント時間	: 0.3 秒

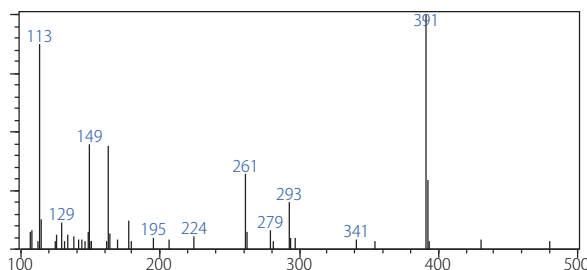
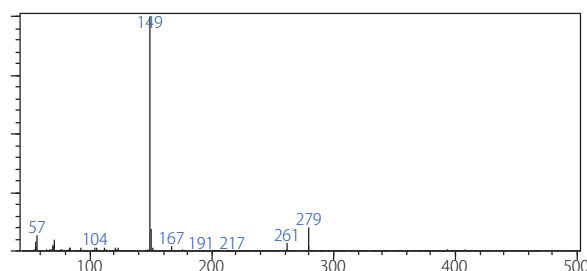
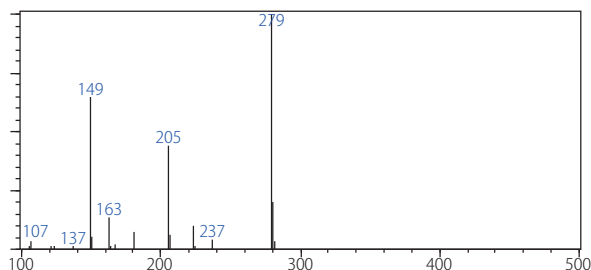
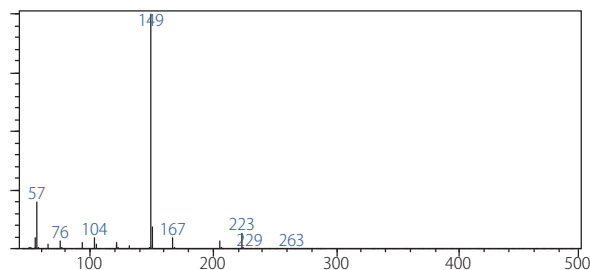


図 1 Di-n-octyl phthalate (MW : 390) のマススペクトル (上 : EI、下 : SMCI)

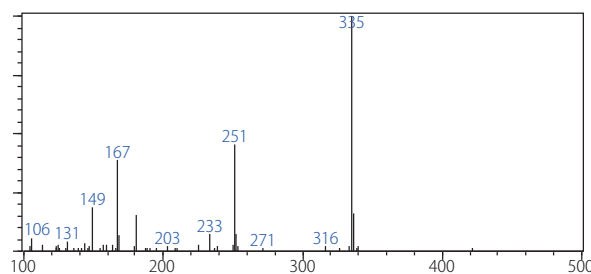
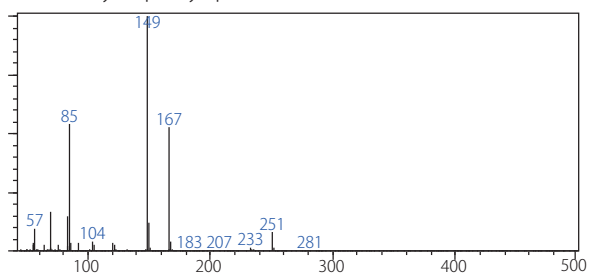
Hit#	Similarity	Register	Compound Name	Mol Wt	Formula	Library Name
1	97	<input type="checkbox"/>	Di-n-octyl phthalate \$\$ 1,2-Benzenedicarboxylic acid, dioctyl ester	390	C24H38O4	NIST17s.lib
2	96	<input type="checkbox"/>	Phthalic acid, 6-methylhept-2-yl octyl ester	390	C24H38O4	NIST17-1.lib
3	96	<input type="checkbox"/>	Phthalic acid, hept-3-yl octyl ester	376	C23H36O4	NIST17-1.lib
4	95	<input type="checkbox"/>	Phthalic acid, hex-3-yl octyl ester	362	C22H34O4	NIST17-1.lib
5	95	<input type="checkbox"/>	Phthalic acid, 4-methylhept-3-yl octyl ester	390	C24H38O4	NIST17-1.lib
6	95	<input type="checkbox"/>	Phthalic acid, dec-2-yl octyl ester	418	C26H42O4	NIST17-1.lib
7	95	<input type="checkbox"/>	Phthalic acid, hept-4-yl octyl ester	376	C23H36O4	NIST17-1.lib
8	95	<input type="checkbox"/>	Di-n-octyl phthalate \$\$ 1,2-Benzenedicarboxylic acid, dioctyl ester	390	C24H38O4	NIST17s.lib
9	95	<input type="checkbox"/>	Phthalic acid, hept-2-yl octyl ester	376	C23H36O4	NIST17-1.lib
10	94	<input type="checkbox"/>	Phthalic acid, 5-methylhex-2-yl octyl ester	376	C23H36O4	NIST17-1.lib

図 2 Di-n-octyl phthalate の EI マススペクトルを用いたシミュラリティ検索結果

Diisobutyl phthalate (MW: 278)



Bis(4-methyl-2-pentyl) phthalate (MW: 334)



Dicyclohexyl phthalate (MW: 330)

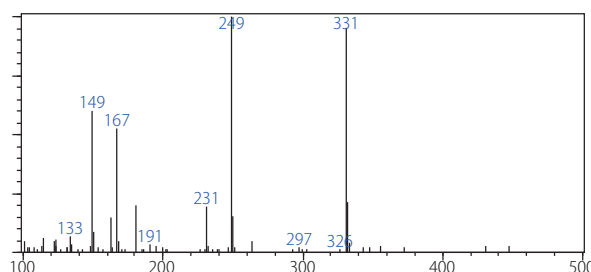
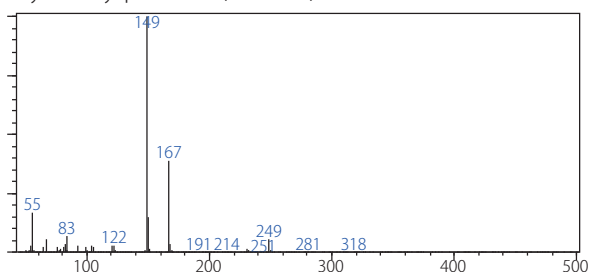


図3 フタル酸エステル類のマススペクトル (左: EI, 右: SMCI)

表2 EI及びSMCI法による分子由来イオンの確認可否

Compound Name	MW	SMCI	EI
Dimethyl phthalate	194	○	○
Diethyl Phthalate	222	○	○
Diisobutyl phthalate	278	○	×
Di-n-butyl phthalate	278	○	○
Bis(2-methoxyethyl) phthalate	282	○	×
Bis(4-methyl-2-pentyl) phthalate	334	○	×
Bis(2-ethoxyethyl) phthalate	310	○	×
Dipentyl phthalate	306	○	○
Di-n-hexyl phthalate	334	○	○
Benzyl butyl phthalate	312	○	○
Bis(2-n-butoxyethyl) phthalate	366	○	×
Dicyclohexyl phthalate	330	○	×
Bis(2-ethylhexyl) phthalate	390	○	×
Di-n-octyl phthalate	390	○	×
Di-nonyl phthalate	418	○	×

■まとめ

EI マススペクトルから分子量の確認が困難なフタル酸エステル類は多いですが、SMCI 法を用いることにより疑似分子イオンを確認できました。したがって、可燃性高圧ガスの使用が困難な場合でも、分子量の確認に SMCI 法が有効であることが示されました。

GCMS-TQ は、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。
Rxi は、Restek Corporation の米国およびその他の国における商標または登録商標です。