

Application Data Sheet

No. 122

GC-MS

Gas Chromatograph Mass Spectrometer

Quick-CIとMassWorks™を用いた樹脂中 添加剤の組成推定

Elemental composition estimation of additives in polymers using Quick-CI and MassWorks™

GC-MSは豊富なフラグメンテーション情報とマススペクトルライブラリが充実していることから、未知の化合物を同定するために利用されています。化合物同定の手段として、マススペクトルライブラリを用いた検索が一般的に利用されていますが、検出された化合物がマススペクトルライブラリに登録されていない場合、化合物同定は困難を極めます。

cerno BIOSCIENCE社が提供しているMass Works™*は四重極MSの質量プロファイルから数学的に計算された精密質量を算出し、その精密質量と同位体比を用いて候補となる組成式を出力します。

本アプリケーションでは、樹脂中の添加剤分析でQuick-CIによるEIとCI法で採取したデータをMassWorksを用いて組成推定した結果を紹介します。

* MassWorks™はcerno BIOSCIENCEの商標です。

Quick-CI

組成推定を行う場合、分子イオンを確実に捉える必要がありますが、EI法では分子イオンが検出されない化合物もあります。分子イオン情報を得るため、CI(正化学イオン化)法が利用されていましたが、EIとCI法の切り替えにイオン源を交換する必要がありました。GCMS-QP2020で搭載されたQuick-CIはEIとCI法をイオン源を交換せずに切り替えてデータを採取することができます。また、分析時にEIとCI法を切り替えてデータを採取することが可能です。

前処理方法

樹脂試料の前処理方法は、超音波溶媒抽出法を用いました。評価用試料を細かく粉碎して約300 mg 秤量し、40 mL バイアルに入れました。その後、10 mL のTHF を加え、栓をして60 分間超音波で処理して試料を溶媒に溶解させました。室温に放置後、樹脂を沈殿させるために20mL のアセトニトリルを滴下して、30 分間室温に放置しました。上澄み1 mL をGC 用バイアルに量りとり、GC-MS の測定試料としました。

質量プロファイルデータの出力

MassWorksソフトウェアを利用する場合、質量プロファイルデータが必要になります。GCMSsolution Ver4.42では、分析メソッドで質量プロファイルデータの出力可否を設定(Fig. 1)することが可能であり、同一の測定でGC-MSデータと質量プロファイルデータの両方を出力することが可能です。質量プロファイルデータは直接MassWorksで読み込むことが可能です。GC-MSデータを用いてマススペクトルライブラリを利用した検索を行い、同定が困難な化合物を質量プロファイルデータを用いてMassWorksを利用した組成推定を行う事が可能です。

GCMS-QPシリーズ

イオン源温度(O): 230 °C

インターフェイス温度(T): 320 °C

溶媒溶出時間(S): 4.5 分

マイクロスクリーン幅(SIM)(M): 0 u

MSプログラムを使用する(U): 設定(E)...

しきい値(スキャン)(H): 0

グループ#1 - イベント#1 GCプログラム時間: 26.60 分

検出器電圧(D): チューニング結果からの相対値 絶対値

0.1 kV

プロファイル出力(P): ON OFF

	開始時間 (分)	終了時間 (分)	測定 モード	イベント 時間(秒)	スキャン 速度	開始 m/z	終了 m/z	Ch1 m/z	Ch2 m/z
1	5.00	26.50	スキャン	0.30	2000	50.00	600.00		
2	0.00	0.00	スキャン	0.00	0	0.00	0.00		

Fig. 1 プロファイル出力設定例

分析条件および質量補正データの条件設定

MassWorksを利用する場合、計算精密質量を算出するために質量補正データが必要になります。この質量補正データは試料分析後にチューニングで利用されるPFTBAを用いて自動的に採取することが可能です。本アプリケーションの分析条件をTable 1に示します。試料分析後に、60~80°Cまで温度を下げてPFTBAのデータを採取するため、カラムオープンプログラムをFig.2に示すように設定します (Fig. 2)。また、質量補正用データ採取のためのMSタイムプログラムをFig. 3に示すように設定します。普段利用されている分析条件に追加で設定するだけで質量補正データを測定することが可能です。

Table 1 分析条件

GC-MS	: GCMS-QP2020
Workstation	: GCMSsolution Ver4.42
ガラスインサート	: 不活性処理済みスプリットレスインサートウール入り (PN:221-48876-03)
[GC]	
カラム	: SH-Rxi™-5Sil MS (長さ 30m, 0.25mm I.D., df=0.25 μm)
酸化室温度	: 300°C
カラムオープン温度	: 110°C(0.5分)→(20°C/分)→ 110°C(1分)→(20°C/分)→320°C(5分)→(-100°C/分)→60°C(7分)
注入モード	: スプリットレス
キャリアガス制御	: 線速度 (45.8 cm/秒)
初期カラム流量	: 1.5 mL/分
[MS]	
インターフェース温度	: 300°C
イオン源温度	: 230°C
測定モード	: スキャン
スキャンイベント時間	: 0.3秒
MSプログラム	: Fig. 3参照
EI	
スキャン範囲	: m/z 50 – 600
CI	
スキャン範囲	: m/z 120 – 600
試薬ガス	: イソブタン (80 kPa)

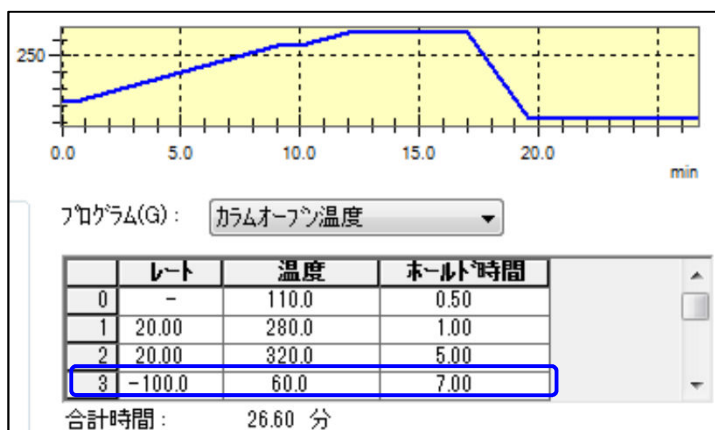


Fig. 2 カラムオープンプログラム設定例

	時間(分)	処理命令	値
1	20.10	ファイアットOFF	
2	20.60	PFTBA開く	
3	20.60	検出器電圧=	1.2
4	21.10	ファイアットON	
5	26.10	ファイアットOFF	
6	0.00		

Fig. 3 PFTBAデータ採取のためのMSプログラム設定画面

分析結果

Quick-Clを用いてEIとCI法で採取した樹脂試料Aのトータルイオンカレントクロマトグラム(TICC)をFig. 4に示します。ピークAはマスペクトルライブラリを用いて検索しても同定が困難でした。EIとCI法で採取したマスペクトル(Fig. 5)を確認すると、この化合物の分子量は410であることがわかりました。EI法の質量プロファイル解析結果をFig. 6に示します。1番目の候補は組成式: C₂₄H₂₇O₄P(マセラール:6.8527mDa)となり、近傍に似たようなフラグメントイオンを持つリン酸トリイソプロピルフェニルエステルが検出されていることから、リン酸ジ(イソプロピルフェニル)フェニルエステルと推定できました。

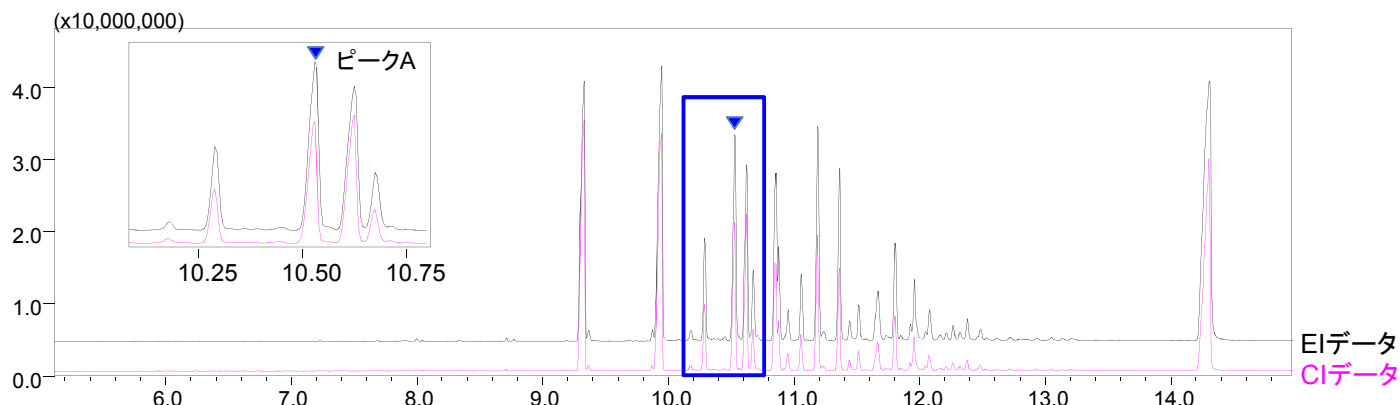


Fig. 4 樹脂試料AのEIとCI法で採取したトータルイオンカレントクロマトグラム

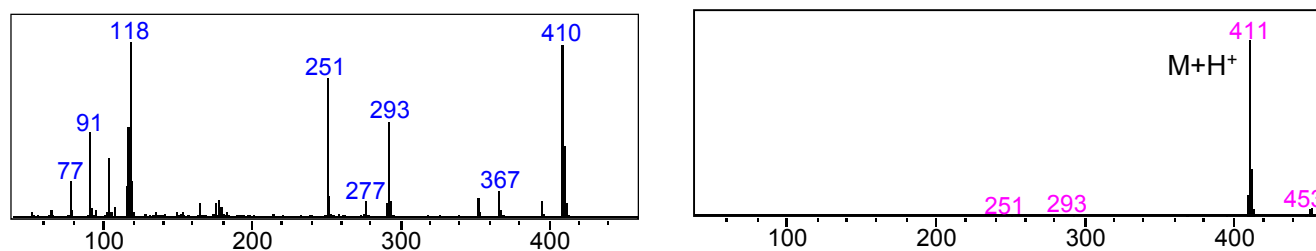
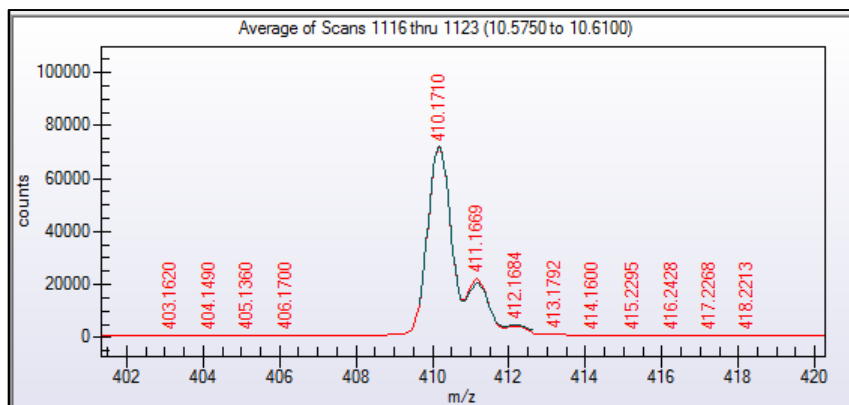


Fig. 5 ピークAのマスペクトル (左: EIマスペクトル、右: CIマスペクトル)



CLIPS Results							
	Formula	Mono Isotope	Mass Error (mDa)	Mass Error (PPM)	Spectral Accuracy	RMSE	DBE
1	C ₂₄ H ₂₇ O ₄ P	410.1641	6.8527	16.7070	97.6453	726	12.0
2	C ₂₄ H ₂₆ O ₆	410.1724	-1.3900	-3.3888	97.5311	761	12.0
3	C ₂₁ H ₃₁ O ₆ P	410.1853	-14.2767	-34.8066	95.4464	1,403	7.0
4	C ₂₁ H ₃₀ O ₈	410.1935	-22.5194	-54.9024	95.3327	1,438	7.0
5	C ₂₀ H ₂₇ O ₇ P	410.1489	22.1088	53.9015	94.6506	1,649	8.0
6	C ₂₀ H ₂₆ O ₉	410.1571	13.8661	33.8058	94.5344	1,684	8.0
7	C ₁₇ H ₃₁ O ₉ P	410.1700	0.9795	2.3880	92.4341	2,332	3.0
8	C ₁₇ H ₃₀ O ₁₁	410.1783	-7.2632	-17.7078	92.3145	2,369	3.0
9	C ₁₆ H ₂₆ O ₁₂	410.1419	29.1223	71.0003	91.5159	2,615	4.0
10	C ₁₄ H ₃₅ O ₁₁ P	410.1911	-20.1499	-49.1256	90.2238	3,013	-2.0
11	C ₁₄ H ₃₄ O ₁₃	410.1994	-28.3926	-69.2214	90.1002	3,051	-2.0
12	C ₁₃ H ₃₁ O ₁₂ P	410.1548	16.2356	39.5825	89.4302	3,257	-1.0
13	C ₁₃ H ₃₀ O ₁₄	410.1630	7.9929	19.4868	89.3045	3,296	-1.0

Fig. 6 ピークAのMassWorks解析結果 (上: ピークAのm/z 410の質量プロファイル、下: 組成推定候補リスト)

Quick-Clを用いてEIとCI法で採取した樹脂試料Bのトータルイオンカレントクロマトグラム(TICC)をFig. 7に示します。ピークBはマスペクトルライブラリを用いて検索しても、類似した構造が多くヒットするため同定が困難でした。EIとCI法で採取したマスペクトル(Fig. 8)を確認すると、EI法では分子イオンが検出されず、CIマスペクトルのプロトン付加分子からこの化合物の分子量は370であることが分かりました。EI法では分子イオンが検出されない場合もあるため、CI法のデータで確認することは組成推定を行ううえで重要になります。

PCI法の質量プロファイルをMassWorksで解析した結果をFig. 9に示します。1番目の候補は組成式: C₂₂H₄₃O₄(マセラール:-0.7863mDa)となり、EIデータでのライブラリ検索結果を踏まえると、アジピン酸ジエチルヘキシル(C₂₂H₄₂O₄, プロトン付加を考慮)と推定できました。マスペクトルライブラリでは、同定できない検出ピークでもCIによる分子量情報と計算精密質量を用いたMassWorks解析を組み合わせて利用することによって、定性解析の幅が広がります。

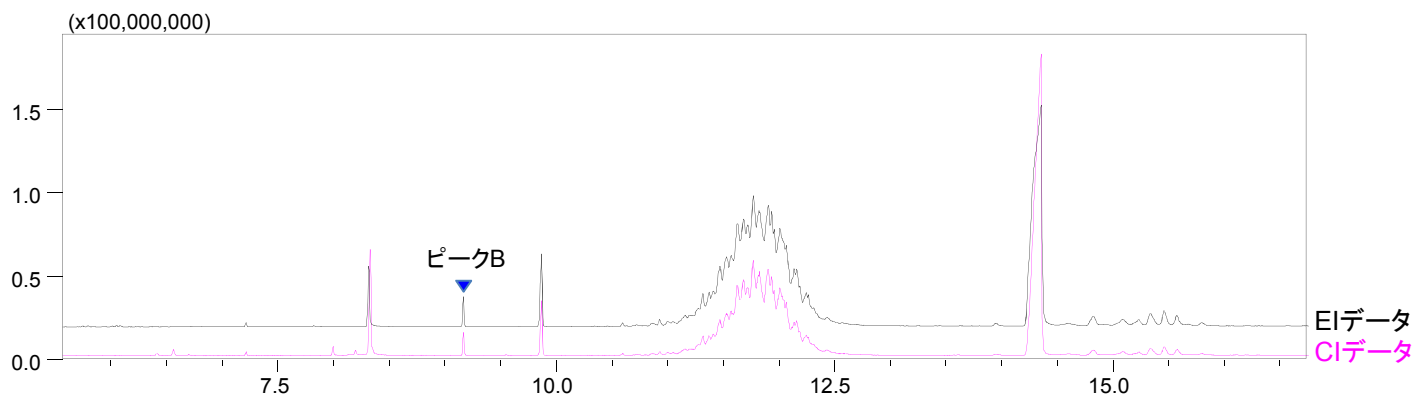


Fig. 7 樹脂試料BをEIとCI法で採取したトータルイオンカレントクロマトグラム

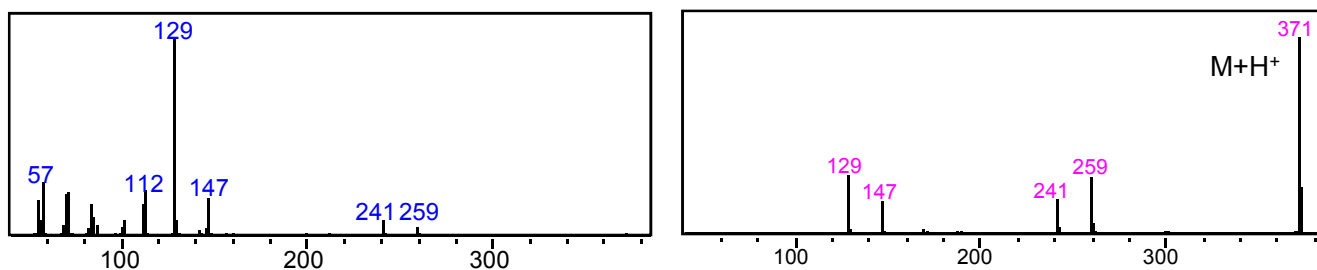
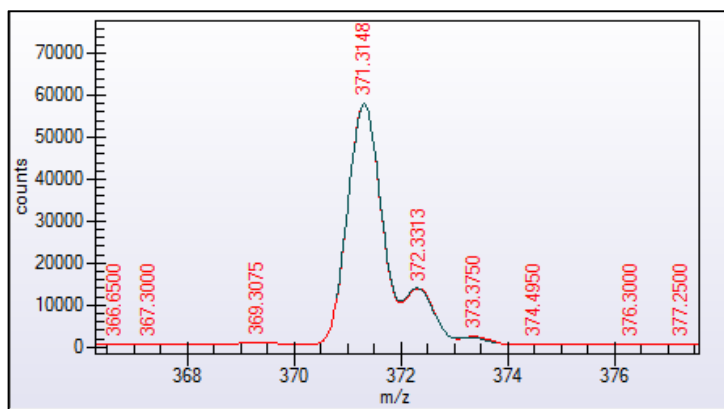


Fig. 8 ピークBのマスペクトル (左: EIマスペクトル、右: CIマスペクトル)



CLIPS Results							
	Formula	Mono Isotope	Mass Error (mDa)	Mass Error (DPM)	Spectral Accuracy	RMSE	DBE
1	C ₂₂ H ₄₃ O ₄	371.3156	-0.7863	-2.1176	98.9772	256	1.5
2	C ₁₉ H ₃₀ P ₃	371.3120	2.8124	7.5743	98.7149	321	-3.5
3	C ₁₉ H ₄₈ O ₂ PS	371.3107	4.0856	11.0030	97.8758	531	-3.5
4	C ₁₉ H ₄₇ O ₄ S	371.3190	-4.1571	-11.1956	97.6479	588	-3.5
5	C ₁₉ H ₄₉ O ₂ P ₂	371.3202	-5.4303	-14.6244	98.8709	282	-3.5
6	C ₂₂ H ₄₄ O ₂ P	371.3073	7.4564	20.0811	98.8498	287	1.5
7	C ₁₉ H ₄₉ P ₂ S	371.3025	12.3283	33.2017	98.0966	476	-3.5
8	C ₁₉ H ₄₇ O ₂ S ₂	371.3012	13.6014	36.6305	95.1422	1,214	-3.5

Fig. 9 ピークBのMassWorks解析結果 (上: ピークBのm/z 371の質量プロファイル、下: 組成推定候補リスト)