

Application News

高速液体クロマトグラフ質量分析計 LCMS™-2050

ダイレクトインフュージョン質量分析による有機EL材料の合成確認

服部考成、柴山泰子

ユーザーベネフィット

- ◆ ダイレクトインフュージョン法でサンプルをシングル四重極質量分析計に注入し分析することで、主成分の合成確認を簡便に行えます。
- ◆ インソースCIDにより、分子量情報だけでなく化合物の簡易的な構造推定を行うことができます。

はじめに

化学合成において、質量分析計による分子量確認は、合成の成否を見極めるために用いられる一般的な手法の一つです。合成確認のように測定対象の組成が予め推定できている場合は、精密質量の測定は必ずしも必要ではありません。アプリケーションニュースNo. 01-00266-JPでは、高速液体クロマトグラフ (HPLC) とシングル四重極質量分析計により、有機EL材料の合成確認と含有される不純物の分子量を推定した例をご紹介します。

本アプリケーションニュースでは、主成分の合成確認をより簡便にするために、ダイレクトインフュージョン法によるサンプル注入とシングル四重極LC-MSを組み合わせた分子量確認の事例をご紹介します。

■ サンプル

実験用試薬として市販されている有機EL材料であるTAPC (図1) を測定対象としました。TAPCの標準品をテトラヒドロフランで1 ppmになるように調製したものをサンプルとしました。

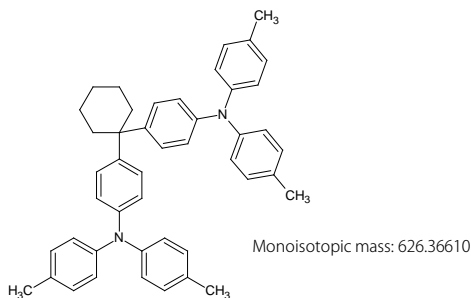


図1 TAPC (4,4'-Cyclohexylidenebis[N,N-bis(4-methylphenyl)benzenamine])

■ 装置、分析条件

分析には、シングル四重極質量分析計であるLCMS-2050 (図2) を使用しました。LCMS-2050は、コンパクトでありながら、使いやすさや性能面にも秀でたシングル四重極質量分析計です。サンプルは、ダイレクトインフュージョン法 (シリンジポンプでシリンジ内のサンプルを連続的に導入) で質量分析計に導入しました。ダイレクトインフュージョン法は簡便であり、短時間で化合物の質量情報を得ることができます。しかし、直接サンプルを注入するため、質量分析計が汚染されやすくなりますが、LCMS-2050は頑健性が高く、また汚染されても簡単にメンテナンスできるため、ダイレクトインフュージョン分析にも適しています。表1に分析条件を示します。



図2 シングル四重極質量分析計 LCMS™ -2050

表1 分析条件

[Direct infusion condition]	
Flow rate	: 0.1 mL/min
[MS conditions] (LCMS-2050)	
Ionization	: ESI/APCI (DUIS™), Positive mode
Mode	: Scan (m/z 10-1000)
Interface voltage	: +3.0 kV
Nebulizing gas flow	: 2.0 L/min
Drying gas flow	: 5.0 L/min
Heating gas flow	: 7.0 L/min
Desolvation temp.	: 450°C
DL temp.	: 200°C
Qarray voltage	: 20/150 V

■ ダイレクトインフュージョン法による分析

表1の分析条件で1 ppmのTAPC溶液をスキャン分析しました。検出されたメインピークのマスペクトルを図3に示します。TAPC由来の特徴的なイオンが検出されました。 m/z 626は分子イオンである[M]⁺、 m/z 627はプロトン付加イオン[M+H]⁺、 m/z 628, 629は同位体イオンと考えられます。

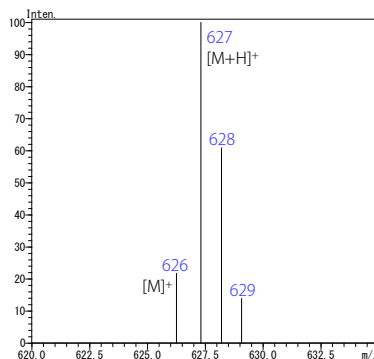


図3 TAPCのマスペクトル

LCMS-2050では、Qarray電圧を高く設定して、イオン源内で意図的に分子を分解させること（インソースCID）で、分子量情報だけでなく分子の構造情報を得ることもできます。Qarray電圧を150 Vに設定し、1 ppmのTAPC溶液をスキャン分析しました。インソースCIDによって得られたマススペクトルを図4に示します。TAPCが分解したフラグメントピークがいくつか確認できました。このように、インソースCIDにより、簡易的な構造解析もできます。

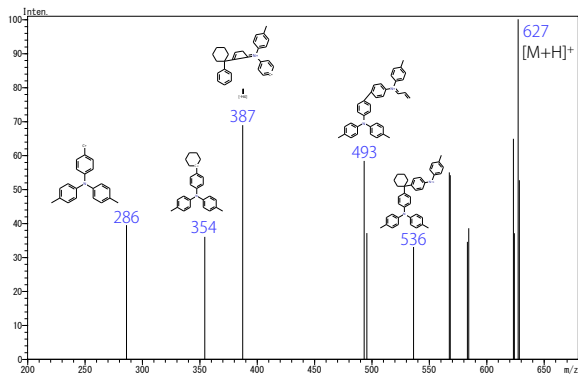


図4 インソースCID時のマススペクトル

■ Q-TOFによる精密質量分析

以上のように、シングル四重極質量分析計を使うことで簡単に分子量確認ができます。より精密な定性分析をしたい場合は、四重極飛行時間（Q-TOF）型の質量分析計による分析が有効です。1 ppmのTAPC溶液をダイレクトインフュージョン法で、Q-TOF型質量分析計であるLCMS-9030に注入し、MSおよびMS/MSの分析をしました。得られたデータは、解析ソフトウェアLabSolutions Insight Explore™で解析しました。

図5にMS分析時のマススペクトルを示します。組成推定の結果、1 mDa以内の質量誤差でC₄₆H₄₆N₂と推定されました。次に、MS/MSのスペクトル情報を用いて、ChemSpiderデータベースに基づくオンライン検索を行いました。図6に示すように、フラグメントピークの質量誤差が1 mDa以内と高精度で、TAPCと推定されました。

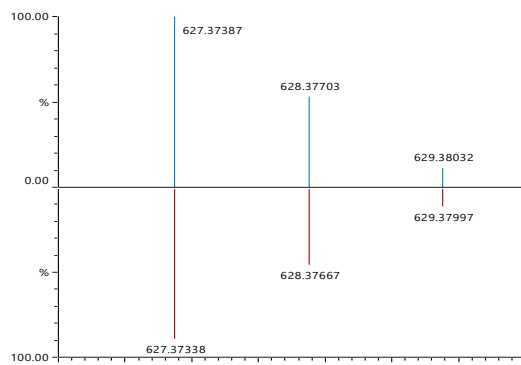


図5 Q-TOFでのマススペクトル
(上：測定マススペクトル、下：理論マススペクトル)

■ まとめ

ダイレクトインフュージョン法によるサンプル注入とシングル四重極LC-MSを組み合わせた分子量確認の事例をご紹介します。サンプルに微量にしか含まれない不純物の分子量確認の場合は、HPLCによるクロマト分離と質量分析計を組み合わせた手法が有効ですが、純度が高く、高濃度に含まれる主成分が分析対象の場合は、ダイレクトインフュージョン法でも十分に分子量確認が可能です。より精密な定性分析の場合は、Q-TOF型質量分析計による分析が有効です。

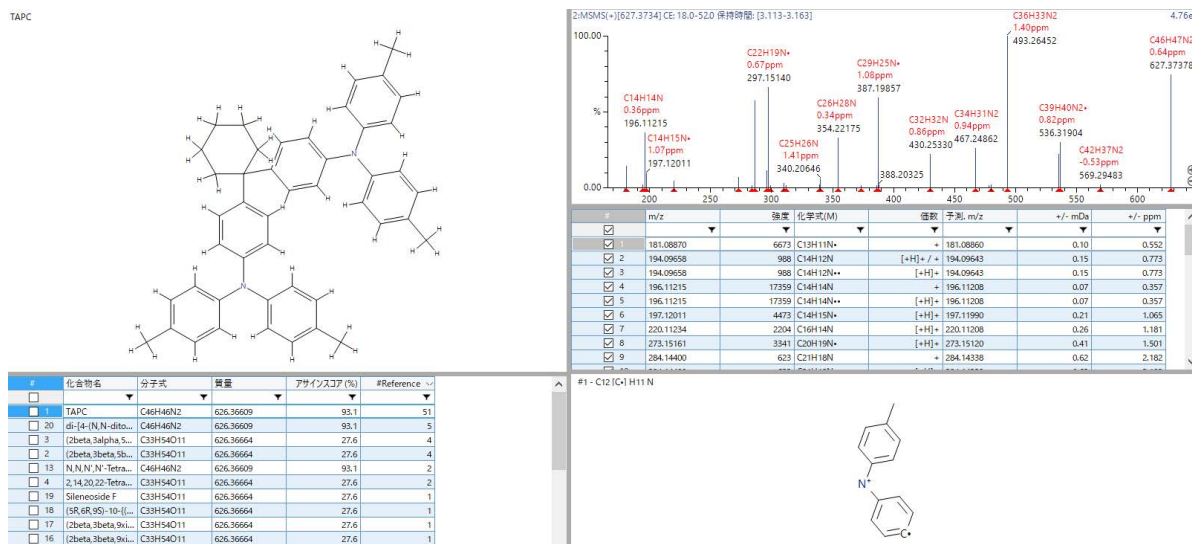


図6 オンライン検索（ChemSpider）結果

<関連アプリケーション>

1. シングル四重極質量分析計を用いた有機EL材料と不純物の分析 [Application News No.01-00266-JP](#)

LCMS、DUIS、LabSolutions Insight Exploreは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。