

GC/FI-TOF MS によるフッ化化合物の分子イオン検出

フロン(CFCs)や代替フロン(HCFCs)は、溶剤や洗浄液、発泡剤として広く用いられてきた。しかし、オゾン層の破壊や地球温暖化などの環境に対する影響からハイドロフルオロカーボン(HFCs)やハイドロフルオロカーボンエーテル(HFEs)が代替品として開発され、用いられるようになってきた。これらのフッ化化合物は一般に GCMS で分析されるが、EI や CI 法では分子イオンが検出されないことが多い。したがって、副生成物や不純物として存在する未知化合物の同定を行う場合、分子量の確認を行うことさえ困難である。今回、FI イオン化法を用いることによって EI や CI で分子イオンの検出が困難なフッ化化合物に対して分子イオンが検出されることを確認した。

【測定条件】

質量分析計: JMS-T100GC

GC: アジレント 6890N

サンプル:

フッ素エーテル系化合物 1種 (MW174)

フッ素系溶剤 AK225(混合物)

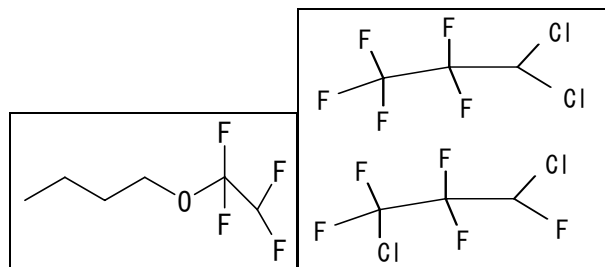


図 1 フッ化化合物の構造 MW174(左)、AK225(右)

表1 分析条件

GC条件	
キャリアガス	He
ガス流量	0.8 ml/min (定流量モード)
注入口温度	200℃
スプリット比	10:1
昇温条件	40℃(2 min)-5℃/min-60℃-15℃/min-200℃
MS分析条件	
イオン化モード	FI (positive)
イオン源温度	150℃
インターフェース温度	250℃
測定質量範囲	35-450 m/z
スペクトル記録間隔	0.4秒

【結果】

2 種類の試料について GC/FI-MS 分析を行ったところ、それぞれ洗浄溶媒として用いたアセトンと試料ピークが観測され、スペクトルから目的化合物の分子イオンが測定できたことが分かった。洗浄溶媒として用いたアセトンを内部標準として精密質量計算を行った。

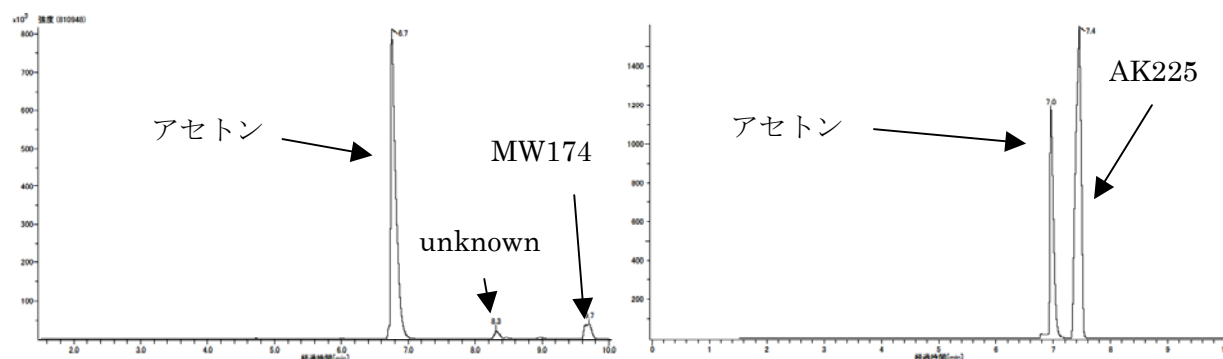


図 2 トータルイオンクロマトグラム(TIC) MW174(左)、AK225(右)

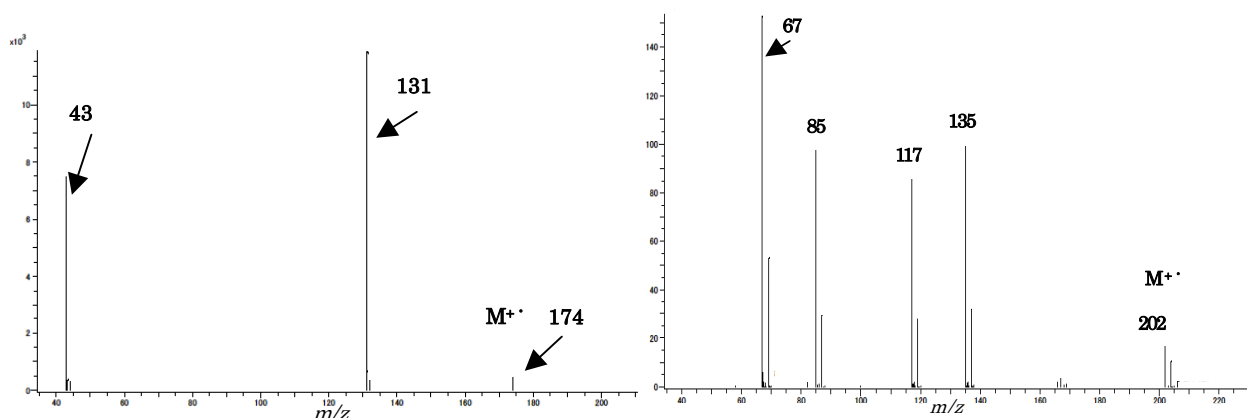


図 3 FI スペクトル MW174(左)、AK225(右)

図 3 のようにそれぞれの化合物はフラグメントイオンが複数存在するが、分子を示すイオンとしては、分子イオンのみが観測されており容易に分子量の確認ができる。また、分子イオン、フラグメントイオンともに精密質量計算した結果から組成が推定でき、化合物の同定に有用な情報が得られた。

表2 FI スペクトルの精密質量計算結果 MW174(左)、AK225(右)

実測値	理論値	差(mmu)	推定組成式
43.05632	43.05478	1.55	C ₃ F ₇
131.01407	131.01200	2.07	C ₃ H ₃ F ₄ O
	131.01086	3.21	C ₆ H ₂ F ₃
174.06348	174.06678	-3.29	C ₆ H ₁₀ F ₄ O

実測値	理論値	差(mmu)	推定組成式
66.97379	66.97508	-1.29	CHClF
84.96424	84.96566	-1.42	CClF ₂
116.97270	116.97189	0.81	C ₂ HClF ₃
134.96324	134.96347	0.78	C ₂ ClF ₄
201.93481	201.93755	-2.74	C ₃ HCl ₂ F ₅

【まとめ】

今回測定したようなフッ化化合物は、EI 法などのイオン化法でフラグメンテーションが起こりやすく、一般に分子量を確認することが困難である。また、比較的ソフトなイオン化である CI 法においても分子量を確認できる付加イオンが観測されない場合や付加イオン種がさまざまあり分子量を一意的に判別することが困難な場合がある。一方、FD/FI 法は極性の低い化合物でもソフトにイオン化できる方法として知られており、分子イオンが観測されやすいことが分かっている。また、GC-TOF はスペクトル感度が高くスペクトルの取り込みスピードが速いため GC/FI の組み合わせに適している。今回の化合物のように比較的分子イオンが確認しづらい物質についても、GC/FI 法によって分子量の確認と高質量精度から組成推定を行うことができ化合物の同定に役立つ情報を得ることができた。

【謝辞】

今回の測定に際し試料の御提供をいただきました旭硝子株式会社中央研究所分析科学技術ファンクション中島陽司博士に感謝いたします。

【参考文献】

T. Isemura, R. Kakita, A. Tamaoki, S. Yonemori, J. Fluor. Chem., 80(1996)81-85