

熱分解GC-HRMSによる酢酸ビニル樹脂の統合解析 -GC/EI、GC/ソフトイオン化法データを用いた統合解析手法の開発-

関連製品：質量分析計(MS)

【はじめに】

ガスクロマトグラフ質量分析法で使用される電子イオン化(Electron Ionization, EI)法は、フラグメントイオンを生成しやすいハードイオン化法の一つであり、取得したマススペクトルとライブラリー登録されたマススペクトルを比較することで化合物の同定を行うことができる。それに対し、電界イオン化(Field Ionization, FI)法などのソフトなイオン化法では、フラグメントイオンの生成が最小限に抑えられ、分子イオンの情報を得ることができる。また質量分析部を高分解能飛行時間質量分析計とすることにより、EI法およびソフトイオン化法の双方で得られたすべてのマススペクトルピーク(EI法におけるフラグメントイオンピーク、ソフトイオン化法における分子イオンピーク)に対して精密質量情報を得ることができる。これら各ピークの精密質量情報とEI法のライブラリーサーチの結果を組み合わせることでマススペクトルを解釈することにより、EI法のライブラリーサーチのみでは絞り込めなかった化合物候補を一意に確定することができたり、そもそもライブラリーにはヒットしなかった成分に対して組成推定ができるなど、より確度の高い解析が可能となる。

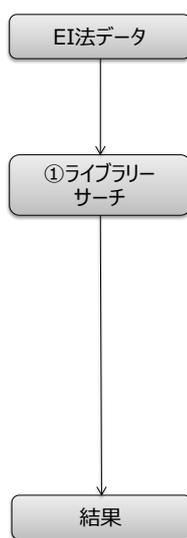
今回、EI法とソフトイオン化法で得られた2種類の測定結果を自動で統合し解析するソフトウェアを開発したので、その詳細と解析例を紹介する。

【結果】

解析フローについて:

Fig. 1 に従来のEI法のライブラリーサーチのみでの解析フロー(左側)と、今回開発した統合解析の解析フロー(右側)を示した。本手法では、始めにEI法とソフトイオン化(SI)法で得られたデータに対し、クロマトグラム上のピークを検出してマススペクトルを作成する。各イオン化法のマススペクトルは保持時間情報に基づき紐づけられ、同一成分として記録される。次にEI法で得られたマススペクトルを用いてライブラリーサーチが行われる(①)。SI法で得られたマススペクトルを使用し分子イオンの探索を行う(②)。検出された分子イオンに対して精密質量解析を実施するが、この組成式推定には、ライブラリーサーチの結果、有意なスコアで特定された化合物の組成式を考慮した上で解析が実施される(③)。分子イオンに対しては同位体パターン解析を行い、組成式候補を絞り込む(④)。さらに、分子イオンの組成式候補の元素種・個数を条件として、EIマススペクトル上のフラグメントイオンの精密質量解析を実施する。分子イオンの組成式候補が正しくない場合、EIフラグメントイオンの組成式情報を得ることができないケースが生じるため、そのような場合EIフラグメントイオンの解釈率は低くなる。得られた解釈率からさらに分子イオンの組成式候補を絞り込んでいく(⑤)。これらの結果を統合し、総合的な解析結果を得る。

従来のGC-MS定性解析



EI法とソフトイオン化(SI)法の統合解析: msFineAnalysis

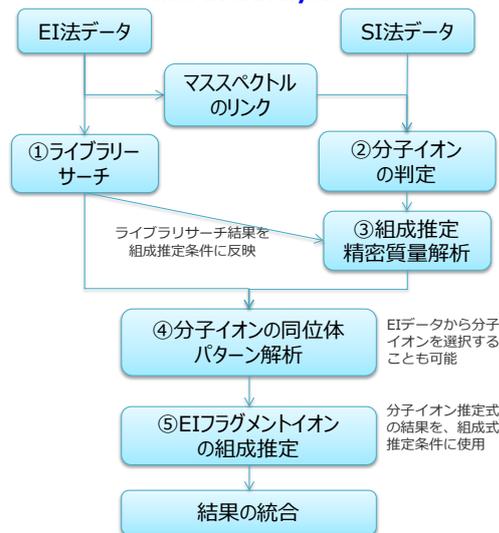


Fig.1 Qualitative analysis flow

Table 1 Measurement condition

<p>[Pyrolysis condition] Pyrolysis Temp.: 600 °C</p> <p>[GC condition] Column: DB-5msUI (Agilent社製), 15 m x 0.25 mm, 0.25 μm Oven temp.: 50 °C(1 min)→30 °C/min→330 °C(1.7 min) Inj. Mode: Split mode (100:1)</p> <p>[MS condition] MS: JEOL, JMS-T200GC Ion source: EI/FI combination ion source Ionization: EI+ (70 eV, 300 μA), FI+ (-10 kV, 6 mA/10 msec (Carbotec社製))</p>

解析例:

市販の酢酸ビニル樹脂をモデル試料とし、熱分解装置を装着したガスクロマトグラフ飛行時間質量分析計 JMS-T200GCにて EI法とFI法の2種類のイオン化法にて測定を実施した。熱分解 GC/TOFMSの測定条件を Table 1 に示す。測定には EI/FI 共用イオン源を用いることにより、EI法とFI法の測定に切り替えに際してイオン源の取り換え作業などは必要ない。

得られた2種類の測定データを、上述の解析フローを搭載したデータ解析ソフトウェア msFineAnalysisにて解析を行いその結果を、EI法によるライブラリーサーチのみでの解析結果と比較することにより、新しい解析フローの有用性を確認した。

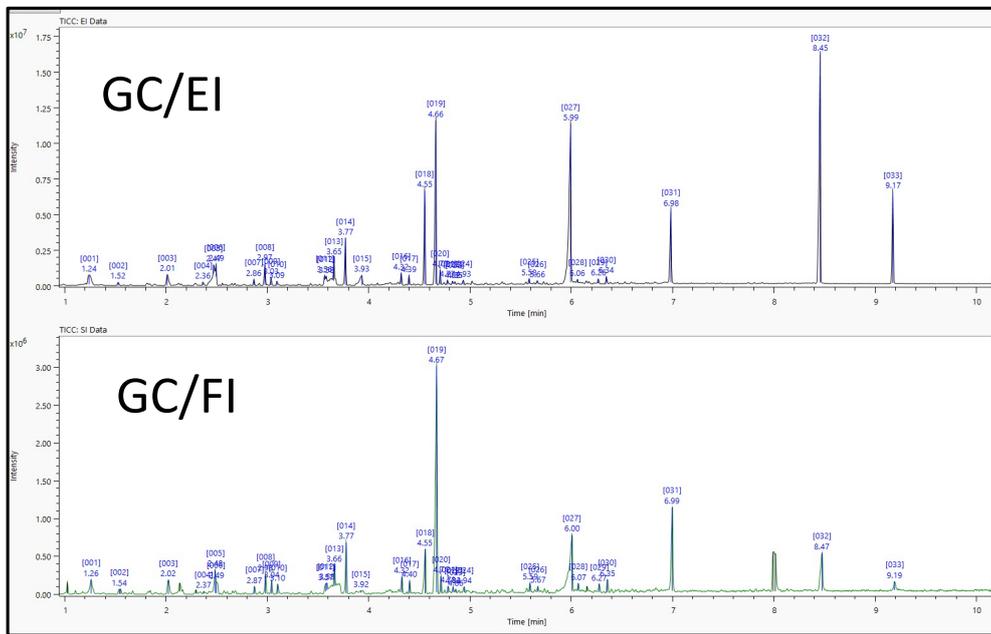


Fig.2 TIC chromatograms for Vinyl acetate resin by using a Py/GC/TOFMS.

ID	RT [min]	Height	Link	Library Name	Similarity	Formula	Adduct	Calculated	Enor	Isotope	EI	Fragment	Library Name	Formula	MW	
001	1.24	85761	✓	9202696	isomer	-	none	192.0205	-1.19	0.76	100	989	Solane	C ₇ H ₁₆	92	
002	1.52	23095	✓	1120504	-	-	C ₆ H ₈ O ₂	none	112.0518	-1.64	0.70	100	772	Cyclo[0.1]Pentane	C ₅ H ₈	68
003	2.01	170016	✓	15940666	isomer	-	C ₈ H ₈	none	104.0625	-1.59	0.85	100	879	Diyne	C ₈ H ₈	104
004	2.36	220204	✓	1362326	isomer	-	C ₈ H ₁₀	none	118.0770	-1.66	0.72	85	854	Benzene, cyclopoly	C ₈ H ₁₀	118
005	2.47	38428	✓	1362326	isomer	-	C ₇ H ₈ O	none	106.0432	-1.77	0.78	88	882	Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	106
006	2.48	87248	✓	1361987	-	-	C ₈ H ₁₀ O	none	138.0770	-1.00	0.71	88	882	2-methyl-6-methyl-	C ₈ H ₁₀ O	130
007	2.86	442765	✓	11827642	isomer	-	C ₉ H ₁₀	none	118.0770	-1.28	0.91	100	934	Benzene, cyclopoly	C ₉ H ₁₀	118
008	3.87	148884	✓	11820597	isomer	-	C ₈ H ₈	none	106.0625	-1.68	0.86	100	939	Diene	C ₈ H ₈	104
009	3.03	53100	✓	13620567	Acetic acid, phenyl ester	-	C ₈ H ₈ O ₂	none	136.0518	-1.21	0.66	70	797	Acetic acid, phenyl ester	C ₈ H ₈ O ₂	136
010	3.09	297962	✓	1200340	Acetophenone	-	C ₈ H ₈ O	none	120.0567	-1.57	0.79	88	885	Acetophenone	C ₈ H ₈ O	120
011	3.56	300270	✓	14715818	-	-	C ₈ H ₁₀ O ₂	none	147.1076	-1.78	0.78	88	872	2,3-dimethyl-2,4-dimethyl	C ₈ H ₁₀ O ₂	152
012	3.58	304116	✓	13007866	isomer	-	C ₁₀ H ₁₀	none	130.0770	-1.25	0.89	100	914	1,4-Dihydroindole	C ₁₀ H ₁₀	130
013	3.63	1307711	✓	13007866	isomer	-	C ₉ H ₁₀	none	130.0770	-1.40	0.95	88	916	1,4-Dihydroindole	C ₉ H ₁₀	130
014	3.77	338932	✓	13620693	isomer	-	C ₁₀ H ₈	none	136.0625	-1.52	0.84	100	909	Azulene	C ₁₀ H ₈	132
015	3.80	70058	✓	13105775	Trimethylene glycol	-	C ₈ H ₁₆ O ₄	-H+	151.0368	-0.74	0.68	100	821	Trimethylene glycol	C ₈ H ₁₆ O ₄	150
016	4.32	709777	✓	14227651	isomer	-	C ₁₁ H ₁₀	none	142.0770	-1.19	0.90	100	885	Benzocyclopentadiene	C ₁₁ H ₁₀	142
017	4.39	833668	✓	14227650	isomer	-	C ₁₁ H ₁₀	none	142.0770	-1.70	0.88	100	918	Naphthalene, 1-methyl-	C ₁₁ H ₁₀	142
018	4.55	898695	✓	17171803	Propionic acid, 2-methyl-, 3-	-	C ₁₂ H ₂₂ O ₃	-H+	217.1982	-1.79	0.93	100	777	Propionic acid, 2-methyl-, 3-	C ₁₂ H ₂₂ O ₃	216
019	4.66	1300812	✓	12172320	isomer	-	C ₁₂ H ₂₂ O ₃	-H+	217.1982	-0.72	0.87	100	889	Propionic acid, 2-methyl-, 3-	C ₁₂ H ₂₂ O ₃	216
020	4.70	1022742	✓	15447693	isomer	-	C ₁₂ H ₁₈	none	154.0770	-1.65	0.87	100	952	Biphenyl	C ₁₂ H ₁₈	184
021	4.77	313879	✓	1682024	isomer	-	C ₁₃ H ₁₂	none	168.0933	-1.31	0.82	100	814	2-ethyl-naphthalene	C ₁₃ H ₁₂	168
022	4.82	201512	✓	15640309	isomer	-	C ₁₂ H ₁₂	none	156.0933	-1.32	0.88	100	883	2-methyl-2-cyanoethyl-	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	216
023	4.83	152042	✓	15427637	isomer	-	C ₁₂ H ₁₀	none	154.0770	-1.83	0.93	100	913	Acenaphthene	C ₁₂ H ₁₀	154
024	4.89	284121	✓	16820183	isomer	-	C ₁₃ H ₁₂	none	168.0933	-1.52	0.89	100	775	1-Propenyl-naphthalene	C ₁₃ H ₁₂	168
025	5.38	350023	✓	16607886	isomer	-	C ₁₃ H ₁₀	none	166.0770	-1.62	0.82	87	816	Biphenyl	C ₁₃ H ₁₀	166
026	5.86	214697	✓	19410630	-	-	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₂	none	194.1048	1.32	0.94	85	746	2-(2-methyl-2-ethyl-2-oxoethyl)-2-oxoethyl-	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₂	208
027	5.99	1134113	✓	13104911	-	-	Multi-His	none	131.0491	-	-	704	-	-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	214
028	6.06	332748	✓	18020211	isomer	-	C ₁₄ H ₁₂	none	180.0933	-1.24	0.88	100	919	ca-Silbene	C ₁₄ H ₁₂	180
029	6.38	328811	✓	16202227	isomer	-	C ₁₃ H ₁₂	none	162.0933	-1.69	0.88	100	880	4-methyl-2,2,6-trimethyl-	C ₁₃ H ₁₂ O ₂	284
030	6.34	308843	✓	17829191	isomer	-	C ₁₄ H ₁₀	none	178.0770	-1.59	0.89	100	933	6a-Fluorene, 9-methylene-	C ₁₄ H ₁₀	178
031	6.88	512462	✓	23512120	-	-	Multi-His	none	235.1212	-	-	761	2-(2-Methyl-2-ethyl-2-oxoethyl)-2-oxoethyl-	C ₁₂ H ₁₆ O ₄	224	
032	6.45	1694160	✓	14741462	Diethylene glycol dibenzoate	-	C ₁₈ H ₁₈ O ₅	-H+	314.1468	-0.26	0.61	100	801	2,2-(Ethane-1,2-diyloxy)ethane	C ₂₀ H ₂₂ O ₆	356
033	9.17	641242	✓	35915116	2,2-(Ethane-1,2-diyloxy)ethane	-	C ₂₀ H ₂₂ O ₆	-H+	359.1481	2.25	0.77	100	894	2,2-(Ethane-1,2-diyloxy)ethane	C ₂₀ H ₂₂ O ₆	356

Fig.3 Integrated qualitative analysis result on the msFineAnalysis

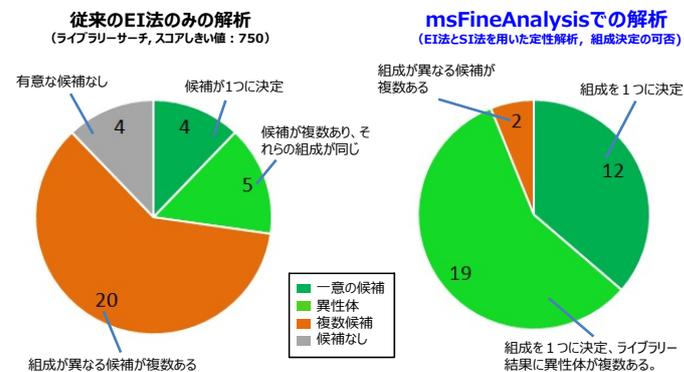


Fig.4 Comparison results; left: ordinary GC-MS qualitative analysis result Right: Integrated qualitative analysis result

msFineAnalysisで自動解析を実施したところ、33成分が検出された (Fig.2)。GC/EI、GC/FIで検出された各成分は、保持時間に基づき紐づけを行い同一成分として記録され、その後の解析処理が自動で実施される。msFineAnalysisではFig.1のフローに従って解析を実施した結果、検出された各成分をその同定の精度に従い3種類に分類し、それぞれを色分けして表示する (Fig.3)。

- 緑色: 有意な分子組成式が一意に決定された (もしくは解析者自身が一意に決定した)
- 橙色: 有意な分子組成式が複数候補得られた
- 白色: 有意な分子組成式が得られなかった

通常のGC/EI定性分析と統合解析結果の比較を行ったところ (Fig.4)、従来の定性分析法では観測成分の1/4程度しか分子組成式を一意に決定できなかったのに対し、本解析手法では90%以上の成分の分子組成式を一意に決定することができた。加えてEIフラグメントイオンの組成式も同時に得ているため、試料分子の構造情報も得ることが可能であった。本手法では、ライブラリーに登録されている成分 (マッチファクタースコア: 高) に対してはライブラリー検索結果と分子組成式を組み合わせた精度の高い定性分析結果を与えることが可能であり、従来方法 (Fig.1左側) では同定することが難しかったライブラリーに登録されていない未知成分 (マッチファクタースコア: 低) に対しては分子組成式を推定することが可能である。本解析手法ではマッチファクタースコアの高低に関わらず、精密質量情報から分子組成式を推定し候補を絞り込むことが可能であり、本手法がGC/MS定性分析に有効であることを確認できた。

