

APCI 法によるセプトラム中ポリジメチルシロキサン系成分の LC/MS 分析

ポリジメチルシロキサン (PDMS) はポピュラーなシリコン材料であり、グリース、ゴム、化粧品や医薬品など、その用途は幅広い。この PDMS は無極性高分子化合物であるため ESI よりも APCI の方が高い感度で検出されることが推測される。

今回は市販セプトラム中に含まれる PDMS を抽出し、それを ESI、APCI で測定したところ、その感度に差異が見られたのでその結果について報告する。さらに、セプトラム由来の PDMS 系成分が LC/MS 測定時に夾雑成分として検出される例も、併せて報告する。

【サンプルの測定】

市販のセプトラム中の PDMS を THF にて抽出し、それをサンプルとして ESI と APCI の両イオン化法での比較を行った。

前処理としてセプトラム 78.9mg を細かく裁断し、室温で THF 0.789mL 中に 8 時間放置後メタノールで 100 倍に希釈し、メンブレンフィルター (φ0.2 μm) でろ過を行ったものをサンプルとした。

【分析条件】

＜LC 条件＞ 使用装置: Agilent1100	
カラム	CAPCELL PAK MG II (SHISEIDO) 4.6mm I.D. × 50mm 3 μm
移動相溶媒	A = MeOH B = THF
流量	1mL/min
注入量	5 μL
カラム温度	40°C

＜MS 条件＞ 使用装置: JMS-T100LP(AccuTOF LC-plus)			
イオン化法	ESI (+)	ニードル電圧	2000V
脱溶媒室温度	250°C	リング電圧	30V
オリフィス1温度	80°C	オリフィス1電圧	85V
測定範囲	m/z 200~5000	オリフィス2電圧	5V
		イオンガイド電圧	2500V

イオン化法	APCI (+)	ニードル電圧	4000V
脱溶媒室温度	450°C	リング電圧	30V
オリフィス1温度	100°C	オリフィス1電圧	85V
測定範囲	m/z 200~5000	オリフィス2電圧	5V
		イオンガイド電圧	2500V

【結果および考察】

図 1 に ESI、APCI で得られたトータルイオンクロマトグラム (TIC) を示す。

ESI ではリテンションタイム (R.T.) が 15min 以後、各ピークが顕著に小さくなっており 20min になるとほぼピークが検出されなくなった。その一方で APCI では 20min 過ぎるまでピークが検出された。

ESI、APCI で R.T. 1.542min に検出されているピークをそれぞれ ①、①' とした。ピーク ①、①' のマススペクトルを図 2 に示す。いずれのマススペクトルにも m/z 541 が検出された。この m/z 541 を筆頭に、両 TIC 中の各ピークは 74u 差で質量が増加していた。このことから、検出されている各成分はジメチルシロキサン系のオリゴマーであると考えられる。

①のマススペクトル中には m/z 541 はだけでなく、m/z 519 も検出されていることから、この成分の分子量が 518 で、m/z 541 は [M+Na]⁺ であるということが確認できた。①、①' で検出されている m/z 541 の精密質量を求め、組成推定を行った結果を表 1 に示す。表 1 より、これらのイオンが [C₁₄H₄₂O₇Si₇+Na]⁺ であると確認された。

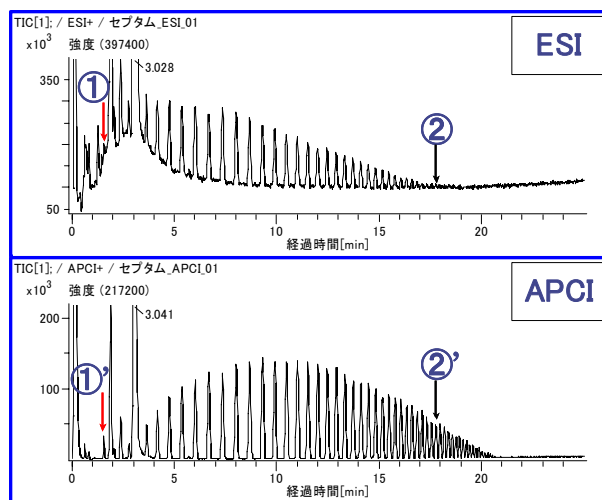


図 1 ESI、APCI で測定した実サンプルの TIC

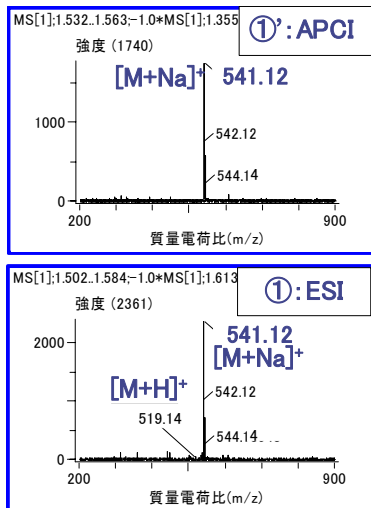


図2 ①、①' のマススペクトル

表1 ①、①' の精密質量からの組成推定結果

ピークNo.	イオン化法	実測値	Error(ppm)	推定組成式
①	ESI	541.1220	1.3	$C_{14}H_{42}NaO_7Si_7 [M+Na]^+$
①'	APCI	541.1218	0.9	$C_{14}H_{42}NaO_7Si_7 [M+Na]^+$

次に TIC(図1)中の高質量側のピーク②、②' 中のマススペクトルを図3
 にと、そこで検出された m/z 3358 のマスキングマトグラムを図4に示す。

このイオンにおいて、ESIのマスキングマトグラムのS/Nは20.1、APCIのS/Nは65.1であったことから、ESIよりAPCIの方が本試料に対しては3倍程度感度が高いことがわかった。②' の m/z 3358 の精密質量求めたところ(図5)、このイオンが $[C_{90}H_{270}O_{45}Si_{45}+Na]^+$ のベースピークであることが推測された。このイオンは環状PDMSと同じ組成式と推定されたが、その詳細な構造については特定出来ていない。

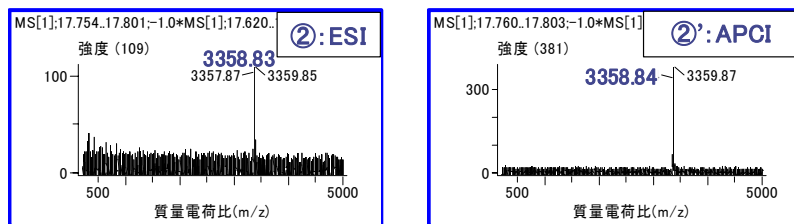


図3 ②、②' のマススペクトル

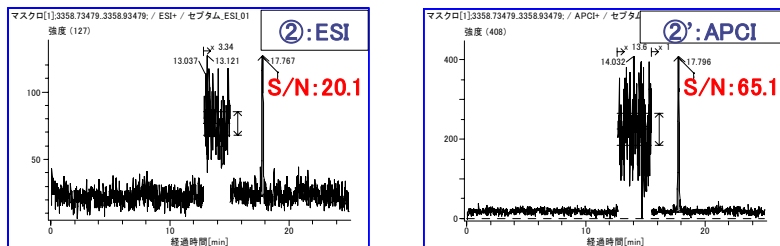


図4 ②、②' のマスキングマトグラム

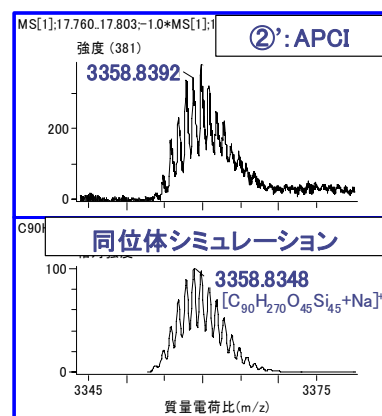


図5 ②' のマススペクトル拡大

以上のことから、PDMSのようなオリゴマーでは、ESIよりAPCIの方が高感度に高質量域まで測定できることがわかった。

【通常測定中に検出されるセプタム由来のPDMS系成分】

市販のLC/MS用のバイアル瓶にメタノールを入れ、市販のセプタムで密栓する。この状況で、LCのオートサンプラを用いて同じバイアル瓶から2度続けて測定を行ったとき、セプタム由来の成分が検出されるか APCI で確認した。分析条件は【サンプルの測定】と同様である。

APCIそれぞれのインジェクション1回目および、2回目のTICを図6に示す。

測定の結果、【サンプルの測定】で検出されたPDMSと同じ質量にイオンが検出された。

このPDMS系成分の由来としては、1回目にインジェクションした時のセプタムの破片がバイアル瓶内に落ち、その破片から溶出したことが考えられる。

このように実際のLC/MS測定では、2回目のインジェクションからセプタム由来のPDMS系のイオンが夾雑成分と検出されることがあるので注意が必要となる。

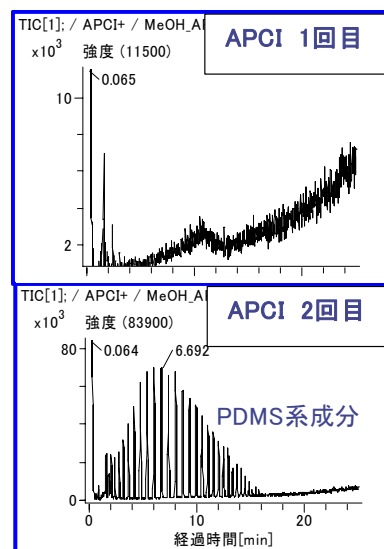


図6 通常のLC/MS測定におけるAPCIのTIC