

液体クロマトグラフ質量分析システム

キーワード：定性・定量分析、微量成分分析、組成解析

はじめに

環境意識の高まりや、ものづくりにおける物質管理の必要性などから、これまで以上に高度な分析手法が求められています。例えば、RoHS/Weee指令や Reach 規則のように環境・化学物質管理の両方の側面から、製品の安全性の保証を目的として、材料中に含有もしくは放散される極微量な化学物質や、環境中の有害有機物などの分析が必要とされています。

液体クロマトグラフ質量分析システムは、非常に高感度で、有機・無機成分双方の分析が可能であるため、ものづくりから環境管理まで幅広く利用されています。

液体クロマトグラフ (LC)

クロマトグラフ*は相互に混じり合わない移動相と固定相からなり、試料成分は成分ごとに固定相中を移動する速度に差が生じることで分離されます。移動相として液体を用いた液体クロマトグラフ (LC) は揮発性物質から難揮発性物質まで広範囲の分析が可能です。

質量分析法 (MS)

質量分析法とは、測定対象物質をイオン化し、生成したイオンをその質量によって分離し検出する方法です。この方法では、得られた質量スペクトルから定性分析が、信号強度から定量分析が可能です。高感度かつ迅速な分析が行えます。特に、精密な分子量の測定や、同位体の識別も可能という特徴があります。この特徴を利用し、有機化合物・高分子の分子量測定や正確な組成解析、未知化合物の同定に加え、製品や環境中の無機成分の微量分析も行われています。

液体クロマトグラフ質量分析システム

上記の2つを組み合わせたものが、液体クロマトグラフ質量分析装置 (LC/MS) です。この装置は

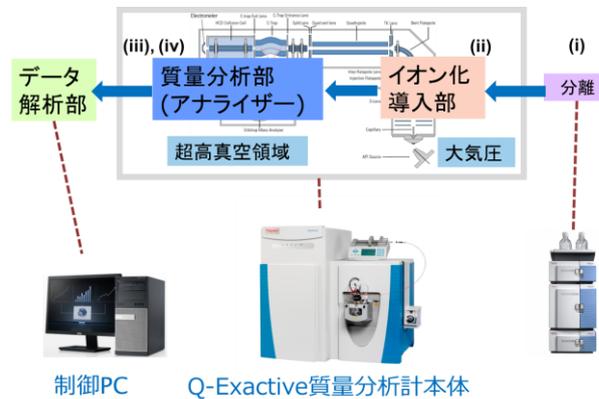


図1 液体クロマトグラフ質量分析システム図

図1のように(i)試料導入系 (ここでは液体クロマトグラフによる分離部)、(ii)イオン化を行うイオン化源、(iii)生成したイオンを分離するイオン光学系、(iv)検出器から構成されています。

当所所有の質量分析装置は、定量分析に適した四重極型と精密な分子量測定による確度の高い定性分析に適したフーリエ変換電場型を組み合わせさせたMS/MSシステムです。表1に主な仕様を記します。

表1 液体クロマトグラフ質量分析システム

メーカー	Thermo Fisher Scientific 株式会社
形式	LC: Ultimate3000 MS:Q-Exactive
主な対象物	生化学分野の材料、化学材料、プラスチック材料などの高分子・有機材料
仕様	LC 温度範囲: +5 °C~110 °C イオン化方式: ESI, APCI 検出部: Orbitrap 測定質量範囲: m/z 50~6,000 質量精度: 3ppm 未満 (外部標準使用時) 分解能: 17,500~140,000
用途	<ul style="list-style-type: none"> 有機化合物や混合物の定性・定量分析 材料等から抽出可能な有機化合物の分析 (樹脂中の酸化防止剤などの添加剤) 天然物試料の分析
備考	注) ESI: エレクトロスプレーイオン化法 APCI 大気圧化学イオン化法 オプションとしてスクリーニング機能による印刷物、表面処理品中の残留溶媒や染料の分析、その他溶液中微量成分分析も可能

分析事例

本項ではカフェイン類の分析を例に、本システムの特徴を説明します。分析試料としてカフェイン、カフェイン酸、クロロゲン酸を用いました。図 2(a)に LC 部に付属の紫外可視分光光度計、(b)、(c)に MS によるクロマトグラムを示します。

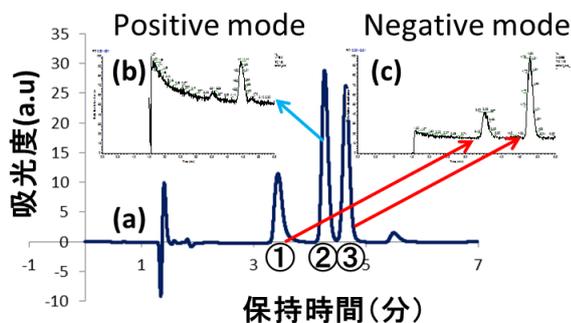


図 2 カフェイン類の LC-チャート

分析条件

液体クロマトグラフ部 カラム: ODS 100 x 2.1, 2.2 μ m、
移動相: 70%メタノール(0.1%ギ酸)/水 = 30/70、流
速: 0.2mL/min
質量分析部 イオン化法: ESI(positive or negative)、
分解能 70000、Scan range m/z 50– m/z 400

測定対象物質のイオン化は、その特性に応じて正イオン化(+)または負イオン化(-)を起こします。そのため、MS 分析時にはそれぞれのイオン化に対応する分析 mode を用います。図 2(b)、(c)に示したように、成分②は positive mode 時に、成分①、③は negative mode 時に検出されており、それぞれの成分がどのようなイオン化を起こし易いかがわかります。

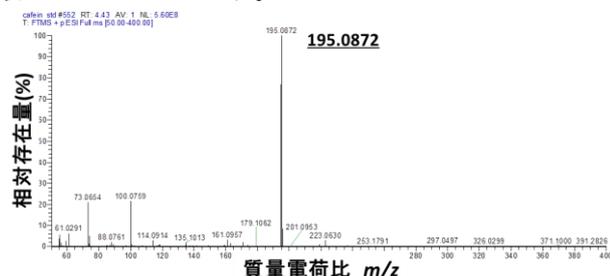


図 3 成分②の MS スペクトル

図 3 に成分②の MS スペクトルの結果を示します。これより親ピークの m/z は 195.0872 であることがわかります。この結果、表 2 に示すように、成分②の組成

式候補が得られます。

表 2 成分②の組成式解析結果

組成式	ppm(質量精度)
$C_8H_{11}O_2N_4$	-2.471
$C_7H_{15}O_6$	4.384
$C_6H_9ON_7$	4.411

本システムの特徴のひとつである高い質量精度(3ppm 未満)を考慮すると、成分②は $C_8H_{11}O_2N_4$ に絞り込むことができます。

また、本装置の高い分解能は、詳細な同位体情報を得ることに有効で、炭素含有比率や他元素含有の有無などの推定に役立ちます。これらの情報により、さらに正確な組成解析を行うことができます。たとえば、成分②はカフェイン $C_8H_{10}O_2N_4$ のプロトン(H^+)付加体であることがわかりました。成分①③についても同様に、成分①はクロロゲン酸 $C_6H_{17}O_9(m/z$ 353.0877)、成分③はカフェイン酸 $C_9H_7O_4(m/z$ 179.0039)であることがわかりました。

まとめ

以上のように、溶媒に溶解する試料であれば、本液体クロマトグラフ質量分析システムにより、精密な分子量測定や、未知化合物の同定が可能です。また、分析成分が未知物質だった場合でも、同様に得られた組成式から、web 上の公開データベース¹⁾や Chemical Abstract を利用することにより、同定するための手がかりを得ることができます。

その他、本質量分析計は高感度であることから微量成分の定量分析も可能です。

参考

- 1) ChemSpider search and share chemistry:
<http://www.chemspider.com/>

*関連テクニカルシート

No. 10017 クロマトグラフ

なお、本システムは公益財団法人 JKA の平成 25 年度 公設工業試験研究所等における機械等設備拡充補助事業の助成により導入しました。