

# 質量分析計による不安定化合物の同定

No. 99005

キーワード：不安定化合物、質量分析、GC-MS、精密質量測定

## はじめに

私たちの身の回りには多くの有機化合物があり、その数は身近にあるものだけでも数十万種類といわれています。これらが引き起こすトラブルの原因究明には混合物の分離と同定という操作は欠かすことが出来ません。また、化合物には熱的に不安定なものもあり、このような混合物の同定を質量分析によって行なった例をここに示します。

## 混合物の分離パターンの温度依存性

有機化合物からなる混合物の分離には各種のクロマトグラフが用いられます。特に市販のガスクロマトグラフと質量分析計を連結したGC-MS分析機はEI法(電子衝撃法)によるマススペクトルのデータベースが完備しており、化合物の同定に威力を発揮するため広く使用されています。

今回、持ち込まれた試料をGC-MS分析機にかけたところ図1(a)に示すクロマトグラムが得られました。気化温度を変えて測定したものが図1(b)です。パターンが違うのがわかります。通常、混合物の分析の気化温度を変えてもピークの相対強度は変化するものの新たなピークが出現したり、消えたりすることはありませんので、この試料は単一か否かは不明ですが、熱的に不安定であると結論できます。

## 分離パターンの溶媒依存性

熱的に不安定な試料の場合、溶媒を変えると違った角度からの情報が得られることがあります。メチルアルコール、n-プロピルアルコールが溶媒の場合のガスクロマトグラムを図1(c)と(d)に示します。同一試料でありながら、保持時間は異なり、個々のピークはそれぞれ異なった化合物に対応していると言えます。

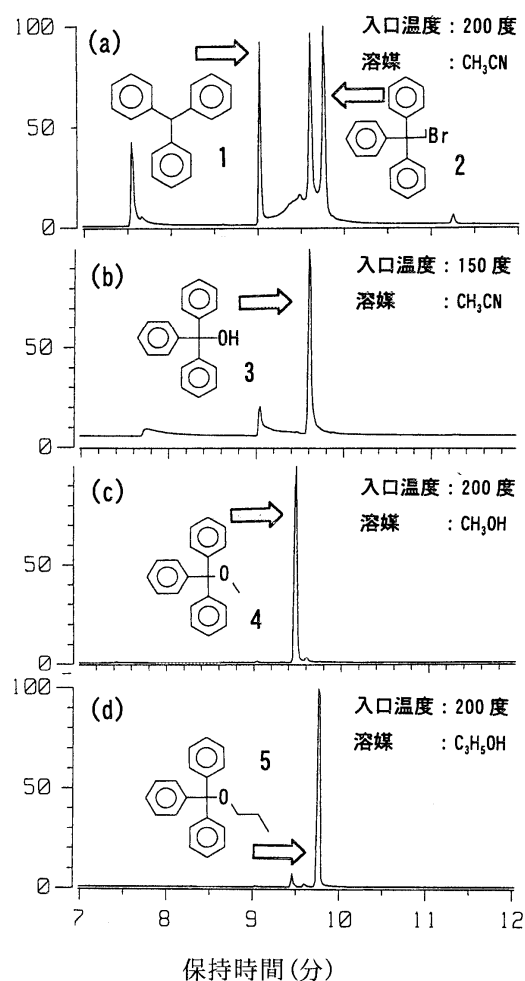


図1 混合物のガスクロマトグラム

それぞれのピークを質量分析計で調べたところ、化合物2を除いてはいずれのピークもマススペクトルに分子イオンピークが見られました。これらをデータベースのスペクトルと照合した結果、表1の類似度の高い化合物が得られました。気化温度、溶媒の違いによって異なった化合物に変化した原因ですが、不安定な化合物が溶媒あるいは溶媒に含まれる安定化剤と反応している可能性があります。

表1 類似度の高い化合物

トリフェニルメタン	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> CH
トリフェニルメチルプロマイド	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> CBr
α, α-ジフェニルベンゼンメタノール	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> COH
トリフェニルメチルメタン	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>
トリフェニルプロキシメタン	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> COC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>

精密質量測定

不安定な物質の試料を加熱分離することなく、直接質量を精密に測定しますが、ある程度内容がわかった試料には有効な測定法です。他の質量分析法と異なりフラグメントが少なく、分子イオンピークが得やすい測定方法ですが、分子イオンあるいはフラグメントイオンの値を正確に測定し原子の組み合わせを考慮することで組成式を得ることが可能です。

各原子の質量数は炭素の同位体を12.0000とする相対値で与えられ、表2に示します。

表2 各種元素の同位体と存在比

同位体	質量	存在 (%)	同位体	質量	存在 (%)
<sup>1</sup> H	1.0078	99.985	<sup>15</sup> N	15.0001	0.366
<sup>2</sup> H	2.0141	0.015	<sup>16</sup> O	15.9949	99.762
<sup>12</sup> C	12.0000	98.90	<sup>17</sup> O	16.9991	0.038
<sup>13</sup> C	13.0033	1.10	<sup>18</sup> O	17.9991	0.200
<sup>14</sup> N	14.0030	99.634	<sup>19</sup> F	18.9984	100

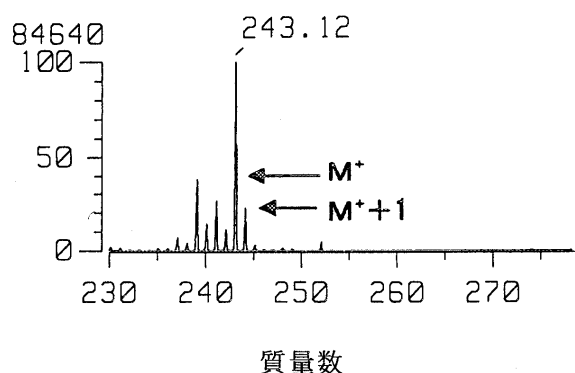


図2 フラグメント精密質量測定

したがって、これらの原子の集合体である分子およびフラグメントの重さはフラーレンのような特殊な化合物を除いて整数値を取ることはありません。

この方法により得られたスペクトルを図2に示しますが、この方法でさえ分子イオンピークは認められず、官能基が脱離したフラグメントイオンがメインピークとなっており、この化合物は非常に反応性の高い物質であることが分かります。また、精密質量測定から推定されるフラグメントイオンの組成式および同位体組成比を表3に示します。

表3 フラグメントの組成式と同位体組成比

	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> <sup>+</sup>	M <sup>+</sup>	M <sup>+</sup> +1
計算値	243.1117	100	21.36
実測値	243.1203	100	22.68

これらの計算値と実測値は非常によい一致を示しており、この化合物はトリフェニルメタンを骨格とする化合物と推定されます。塩素原子を蛍光X線分析で確認していますので、この混合物の主成分は図3のトリフェニルメチルクロライドと考えられます。

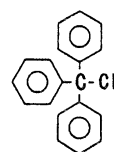


図3 トリフェニルメチルクロライドの構造おわりに

ここで示したように未知の物質を分析するには土器の破片を集め元の土器を推定するといったような作業が必要です。今回、用いたガスクロマトグラフと二重収束質量分析計の組み合わせはそのような場合に有用な機器です。特に、質量分析機能に各種イオン化法を持ち、組成式が得られる精密質量測定ができることは不安定化合物および微量物質の同定に威力を発揮します。

本件のお問い合わせがありましたら、化学環境部化学材料系 櫻井芳昭まで。

Phone: 0725-51-2674

(作成者 夏川一輝 / 1999年 6月15日発行)