

技術論文

種々のイオン化法による質量分析法を用いる難溶性有機顔料の構造解析

浅井 重博¹, 藤田 憲一², 窪田 雅之¹, 金井みち子¹,
川崎 英也², 荒川 隆一^{®2}

種々のイオン化法を用いて難溶性の有機顔料の質量分析を行った。その結果、正イオンマスペクトルにおいてレーザー脱離イオン化 (LDI), 多孔質シリコンを利用した脱離イオン化 (DIOS) 及びマトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) 法では、プロトン化分子のほか、ラジカルカチオンとプロトン化分子の混成した分子イオン種が得られた。電子イオン化 (EI) 法ではラジカルカチオン, 化学イオン化 (CI) 法ではプロトン化分子が得られた。一方、負イオンスペクトルの場合、LDI, DIOS 及び MALDI 法については、ラジカルアニオンのほかプロトン脱離分子, ヒドリド付加分子などの分子イオン種が、EI 及び CI 法では主にラジカルアニオンが得られた。また、EI 及び CI-イオントラップ質量分析計を用いた MSⁿ 分析によって、有機顔料の主成分と不純物の構造解析を行った。

1 緒 言

工業用の有機顔料は、インク、塗料、プラスチックなど幅広く多くの分野に用いられており、その性能はその構造と添加物の影響を強く受けるため、構造情報は開示されていない場合が多い。また、その用途から耐光及び耐熱性、難溶性のものが多く、その構造を解析することが困難である。

有機顔料の分析は、従来 EI (electron ionization), CI (chemical ionization), FD (field desorption) 及び FAB (fast atom bombardment) イオン化法を用いた質量分析 (MS) によって行われてきた^{1)~4)}。分子イオンをより強く観測するために、よりソフトなイオン化法であるマトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) による質量分析が期待される。MALDI の試料調製では、紫外線 (UV) レーザー光を吸収する低分子量の有機化合物 (マトリックス) と試料の混合結晶を試料プレート上に作製する。良好なマスペクトルを得るためにはマトリックスと試料の均一な微小結晶を作製することが重要である。したがって、難溶性である有機顔料の MALDI-MS には工夫が必要である^{5)~8)}。Trimpin らは溶媒を用いずに Pigment Red 144 顔料をマトリックスと混合ペレット状にし、MALDI-MS の測定を行った⁵⁾。しかし、MALDI 法では低分子領域にマトリックス関連イオンが強く観測されるため、低分子の顔料のマス

スペクトルを解析する際の妨害になることがある。

Siuzdak ら⁹⁾は、電解エッチング法によりナノメートルサイズの大きさの孔を持つポーラスシリコン板上で試料にレーザー光を照射すると、マトリックスを用いなくても試料がイオン化できることを見だし、このイオン化法を DIOS (desorption/ionization on silicon) と名付けた。これまでに有機化合物、ペプチド、合成高分子のイオン化が検討され、良好なマスペクトルが報告されている^{9)~13)}。DIOS 法は、MALDI 法に比べ試料調製が容易であり、マトリックスを用いないためにマトリックス関連イオンが現れないので、低分子量の試料のスペクトル解析が容易である。

本研究では、マトリックスを使用しない通常のレーザー脱離イオン化 (LDI), DIOS 及び MALDI 法に加え、EI 及び CI 法を用いて、種々の有機顔料のマスペクトルを測定し、それらイオン化の特性を調べたので報告する。更に、EI 及び CI-イオントラップ MS による多段階 MSⁿ 分析による顔料の構造解析を試みた。

2 実 験

2.1 試料及び試薬

試料 (Fig. 1) は、工業的に用いられている難溶性のアゾ系 (1, PY191:1), 縮合アゾ系 (2, PY93), イソインドリン系 (3, PY139), イソインドリノン系 (4, PY110), ジケトピロロピロール系 (5, PO71), ジオキサジン系 (6, PV23), アントラキノン系 (7, PB60), 銅フタロシアニン系 (8, PG7) の 8 種類の有機顔料を用いた。

THF (tetrahydrofuran), メタノール, TCNQ (7,7,8,8-

¹ サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社: 221-0022 神奈川県横浜市神奈川区守屋町 3-9 C 棟 2F

² 関西大学化学生命工学部化学・物質工学科: 564-8680 大阪府吹田市山手町 3-3-35

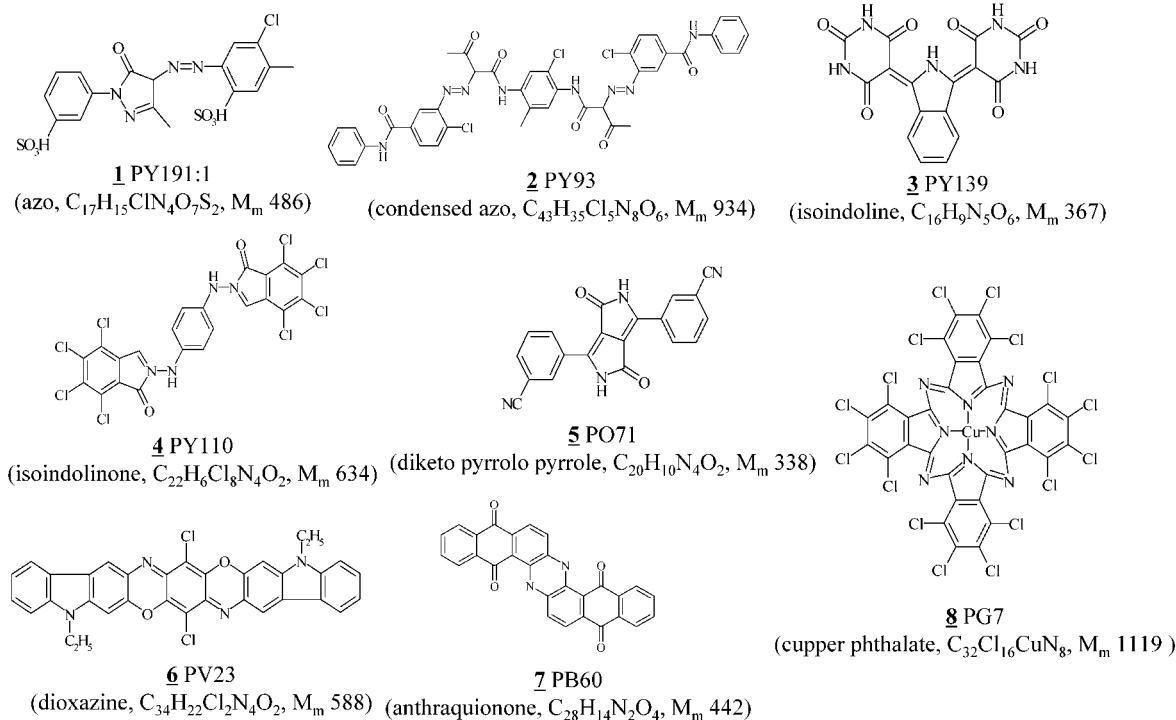


Fig. 1 Structure of the pigments samples

M_m: Monoisotopic mass

tetracyanoquinodimethane), CHCA (α -cyano-4-hydroxycinnamic acid), DHB (2,5-dihydroxybenzoic acid), NaI, LiBr は和光純薬製, Dithranol は Aldrich 製のものを用了. シリコンウェハー (n 型) は Sumitomo Mitsubishi Silicon Corporation 製を用了.

2・2 試料調製

LDI, DIOS 及び MALDI のレーザー脱離イオン化に対して, 顔料試料は乳鉢ですりつぶし, THF/MeOH (1/1 v/v) の溶液に懸濁させて使用した. MALDI 法のマトリックスは TCNQ, CHCA, DHB, Dithranol を, カチオン化剤として LiBr, NaI を用了. レーザー脱離イオン化の試料調製は, 試料ターゲットに顔料試料の懸濁液 0.6 μ L とカチオン化剤溶液 0.6 μ L を載せて自然乾燥することにより行った.

DIOS チップの作製は, Siuzdak らの報告^{9)~11)}に電解法により自製した. シリコンウェハーは, n 型 (100), 抵抗率 $\rho = 0.008 \sim 0.020 \Omega\text{cm}$ のものを用了. 電解液は, 46% HF とエタノールの 1:1 (v/v) 混合溶液を使用した. 100 W の白熱灯のもとで電流密度 5 mA/cm² で 1 min の陽極電解エッチングを行った. エッチング後, DIOS チップは蒸留水で洗浄し, エタノール中で保存した.

2・3 装置及び測定条件

LDI, DIOS 及び MALDI の質量スペクトルは, AXIMA-

CFR 飛行時間型質量分析計 (TOF-MS) と AXIMA-QIT イオントラップ型 (IT)-TOF-MS (共に Shimadzu-Kratos 製) を用いて, 正負両イオンのリフレクトロンモードで m/z 3000 まで測定した. イオン化は N₂ レーザー (波長 337 nm, パルス幅 3 ns) を用いて, 加速電圧 ± 20 kV で行った. 質量校正は, 正イオン測定では CHCA と angiotensin I のプロトン付加分子 m/z 190.05 と 1296.59 を, 負イオン測定では塩化銅フタロシアニンイオン m/z 1127.14 を用いて行った.

EI 及び CI 法については, 試料を加熱プローブのフィラメントチップに直接塗布し, POLARIS Q イオントラップ型-MS (ThermoFisher Scientific 製) を用いて m/z 1000 まで正負両イオンの測定を行った. CI の試薬ガスはメタン (1.5 mL/min) を用了. 質量校正は, 正負両イオンとも PFTBA (perfluorotetrabutylamine) を用いて行った.

3 結果及び考察

3・1 正イオンスペクトル

Fig. 2 は, 異なるイオン化法で測定したジオキサジン系顔料 (PV23) **6** の正イオンスペクトルを示す.

LDI, DIOS 及び MALDI-MS について, 試料懸濁液の上澄み液をサンプリングした場合には, 顔料のマススペクトルは得られなかった. そのため, 懸濁液そのものをターゲット板上もしくは DIOS チップに塗布, 乾燥させて測定したところスペクトルを得ることができた. すべてのイオン

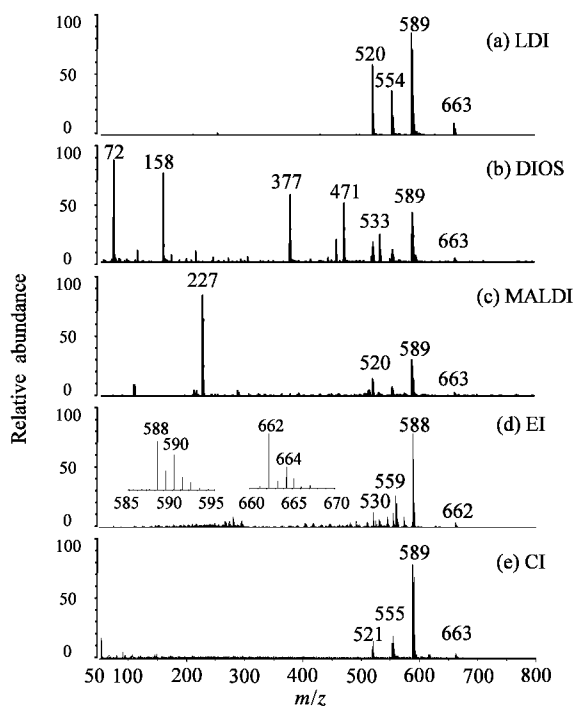


Fig. 2 Positive ion mass spectra of **6** by different ionization methods

化法で、ラジカルカチオン (M^+) m/z 588 又はプロトン化分子 ($[M+H]^+$) m/z 589 が確認された。ここで、 M は顔料分子を表す。これらのイオンの同位体分布を計算値と比較したところ、LDI、DIOS 及び MALDI 法については M^+ と $[M+H]^+$ の混成したイオン、EI 法では M^+ 、CI 法では $[M+H]^+$ が観測されていることが分かった。MALDI について、顔料のイオン化は Dithranol をマトリックスに用いたとき、最も良好なスペクトルを得ることができた。

これら分子イオン種の強度を装置が示す目盛値で表すと、レーザー脱離イオン化の分子イオン種強度は、それぞれ LDI (707) > DIOS (406) > MALDI (54) の順であった。LDI が DIOS、MALDI に較べて有効な理由は、この顔料自身がレーザー光を吸収するので効率よくイオン化するためである。更に、EI (5.4×10^6) と CI (1.5×10^5) の分子イオン種が共にベースピークとして目立って観測されたのは、大きな共役系によって安定化した **6** のイオン化時のフラグメンテーションが少ないためと考えられる。

すべてのイオン化法において、分子イオン種以外に塩素原子の脱離と考えられる m/z 520 ($-2Cl+H$) 及び 554 ($-Cl$) フラグメントが観測された。また、Aaserud¹⁴⁾ らは、**6** の LDI-MS スペクトルにおいて C_2H_5 の脱離したフラグメント m/z 559 を検出しているが、今回そのフラグメントは検出できなかった。どのレーザー脱離イオン化法においても、レーザーパワーの増大とともに、フラグメントイ

オンの強度が増加した。

6 の分子構造を詳細に調べるために、分子イオン種を PSD (post source decay) や MS^n を行い、その構造の開裂機構や構造情報を解析した。Fig. 3 に m/z 589 の LDI-PSD、 m/z 588 の EI- MS^n と m/z 589 の CI- MS^n スペクトルを示す。LDI-PSD (Fig. 3a) と EI- MS^n (Fig. 3b) では共に m/z 573, 559 の CH_3 , C_2H_5 の脱離に相当するイオンが検出された。Fig. 3b の多段階 EI- MS^n スペクトルの MS^2 から、 m/z 559 は C_2H_5 脱離、 m/z 573 は CH_3 脱離したイオンであることが確かめられた。更に m/z 559 について MS^3 を行ったところ m/z 544 (CH_3 脱離)、530 (C_2H_5 脱離) のイオンが、 MS^4 では Cl 脱離した m/z 509、 MS^5 では窒素を含むピロール環が開環したと考えられる m/z 481 が観測されたほか、更に Cl 脱離した m/z 446 のほか m/z 418 などのフラグメントが得られた。したがって、窒素を含むピロール環に付加したエチル基からの解離が優先的に起こっていることが分かる。予想される開裂部位を Fig. 3c に示す。

Fig. 3d に多段階 CI- MS^n スペクトルを示す。 $[M+H]^+$ (m/z 589) の MS^2 では、 C_2H_5 の脱離した m/z 560 イオンが観測された。更にこのイオンを MS^3 すると、 m/z 545 (CH_3 脱離)、531 (C_2H_5 脱離) のイオンが得られた。この m/z 531 イオンについて、 MS^4 及び MS^5 を行ったところ、 m/z 496 の Cl 脱離したイオン及び窒素を含むピロール環が開環したと考えられる m/z 468 や、更に HCl が脱離した m/z 432 のフラグメントが検出された。EI と CI で得られる分子イオン種 M^+ と $[M+H]^+$ の違いはあるが、それらイオンの多段階 MS^n スペクトルが同じ開裂機構を示すことが分かった。

6 以外の顔料についても、LDI、DIOS 及び MALDI では $[M+H]^+$ として観測される場合と、 M^+ と $[M+H]^+$ の混成物として観測される場合があった。MALDI ではマトリックスとして Dithranol を用いた結果を記載した。EI では M^+ の分子イオン、CI では $[M+H]^+$ が観測された。ただし、EI 及び CI による **8** の顔料の分子イオンの質量数は質量分析計の質量範囲を超えるため、**8** の分子イオンは検出できなかった。

LDI では **2** と **3** の分子イオン、DIOS では **3** と **5** の分子イオンが得られなかった。MALDI では **1**, **2**, **3** 及び **5** の顔料について分子イオンを得ることができず、フラグメントイオンしか観測できなかった。どのイオン化法でも **1** と **2** の顔料の分子イオンの強度が小さく、その理由は顔料の構造に起因していると考えられる。共役系の大きな構造の顔料は、イオン化時のフラグメンテーションがほとんど起こらずに分子イオンが得られるのに対して、共役系の寄与が小さい顔料は、多数のフラグメントイオンが生成するために、分子イオンが得られにくいと思われる。

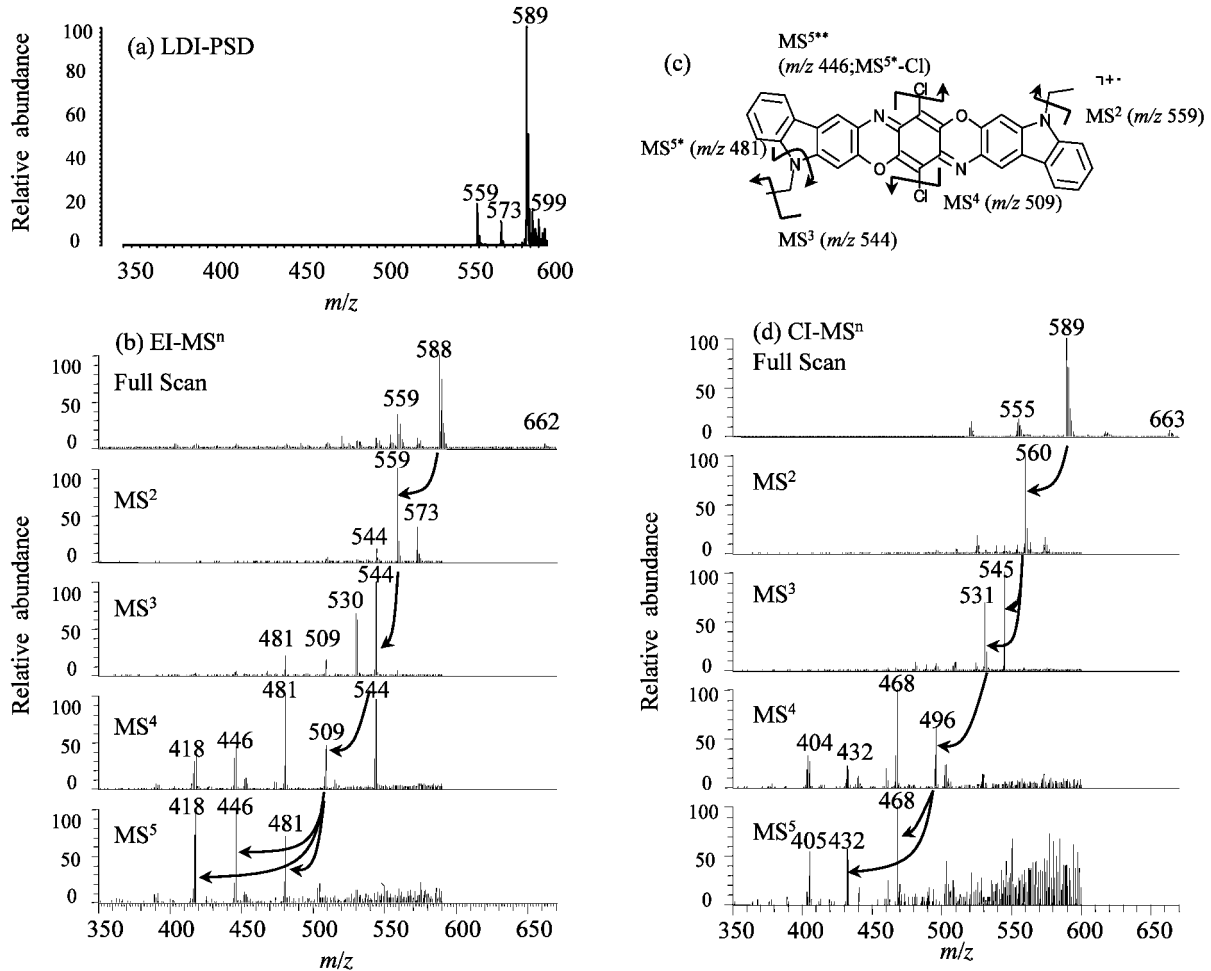


Fig. 3 PSD and MSⁿ positive ion spectra of **6**; (a) LDI-PSD at *m/z* 589, (b) EI-MS⁵ at *m/z* 588, (c) the fragmentation scheme of **6** with EI-MSⁿ, and (d) CI-MS⁵ at *m/z* 589

3・2 負イオンスペクトル

6の負イオンスペクトルを Fig. 4の左図に示す. MALDI法では分子イオンは検出されなかった. DIOS法ではヒドリド付加分子 [M+H]⁻とラジカルアニオン M⁻の混成したイオン種, その他のイオン化法では分子イオンはラジカルアニオン (*m/z* 588)として検出された. レーザー脱離イオン化の M⁻イオン強度は, LDI (175) > DIOS (70) > MALDI (0)の順で, LDIで最も強度の大きい分子イオンスペクトルが得られた. LDIの負スペクトル (Fig. 4a)では, *m/z* 588が M⁻で観測されたほかに *m/z* 559 (C₂H₅脱離)のフラグメントイオンが見られた. DIOSスペクトル (Fig. 4b)のベースピークは, ヒドリド付加分子 (*m/z* 589)から C₂H₅が脱離した *m/z* 560イオンである. MALDIスペクトル (Fig. 4c)では, マトリックスの種類を変えても分子イオンは検出できなかった. 顔料自身が紫外光の吸収を持つために, MALDI法よりもマトリックスを用いない LDIや DIOSの方が試料の脱離が効率よく起こり, 負イオン強度が大きいと考えられる. LDI法により得られたスペクトルは DIOSや MALDI法に比べて分子イ

オン種が強く観測され, 分子イオン種付近にフラグメントイオンの少ない, 良好なスペクトルが得られた.

CI (2.4 × 10⁷)の分子イオンの強度は, EI (1.6 × 10³)に比べて1万倍も大きかった. CIの場合, 共鳴電子捕獲により M⁻が生成するか, 又は解離性共鳴電子捕獲によりフラグメントイオンが生成することが知られている. **6**のように共役系の大きな化合物の場合は, 前者のイオン化が優先したと考えられる. 一方, EIにおいても同様に共鳴電子捕獲による分子アニオンの生成が考えられるが, その電子捕獲 (イオン化) 効率が小さいので観測されたイオン強度も低くなったと考えられる. EIでは *m/z* 588 (M⁻)と *m/z* 559 ([M-C₂H₅]⁻)イオンが同じ強度で観測された. しかし, それらの絶対的なイオン強度が小さいので MS²を行うことができなかった. CIスペクトルでは *m/z* 588のほかに 554, 520が検出された.

負イオン *m/z* 588の多段階 CI-MSⁿスペクトルを Fig. 4fに示す. MS²では *m/z* 559の [M-C₂H₅]⁻フラグメントが生成し, 更にこのイオンの MS³から *m/z* 530 (C₂H₅脱離)フラグメントが生じた. 更にこのイオンの MS⁴から CI脱

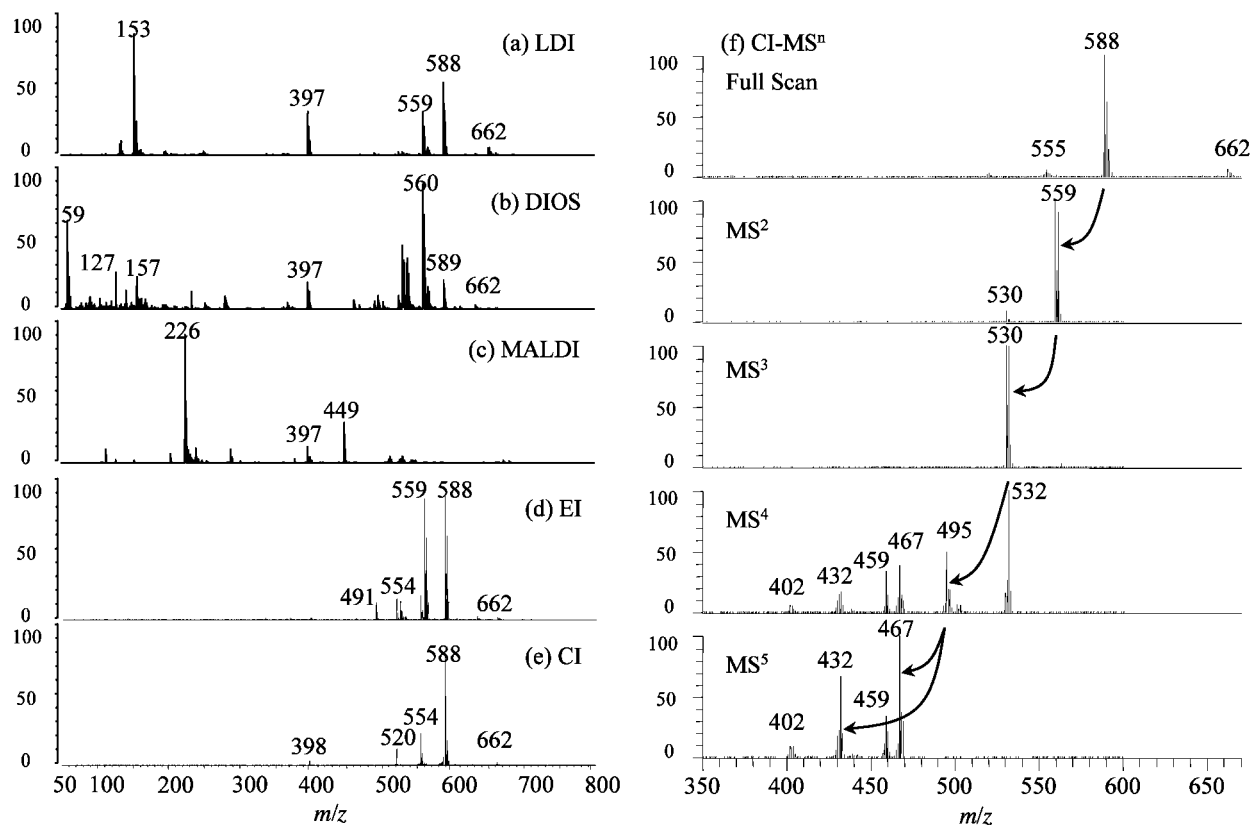


Fig. 4 Negative ion mass spectra of **6** by different ionization methods [(a)-(e)] and CI-MSⁿ spectra at the molecular ion of **6** (f)

離した m/z 495 のフラグメントが, MS⁵ では m/z 467 の窒素を含むピロール環が開環したと考えられるフラグメント, 更に CI が脱離した m/z 432 フラグメントが得られた。したがって, これらの MSⁿ スペクトルは **6** の構造を反映していることが分かる。

検出したすべての有機顔料の分子イオン種を Table 1 にまとめる。

3・3 不純物の解析

Fig. 2 及び 4 において, **6** のどのスペクトル中にも m/z 662 又は 663 イオンが検出された。このイオンの強度は **6** の分子イオン強度に対して 3~5% の大きさである。このことは, **6** の顔料中に質量数 662 の顔料成分 (添加剤又は不純物) が混在していることを示唆している。EI 正イオンスペクトルである Fig. 2d の挿入図に示す m/z 662~666 と m/z 588~592 の強度分布は異なっていた。**6** は塩素原子を 2 個有しているため, m/z 590 のイオン強度は m/z 588 の約 70% であるが, m/z 664 の強度は m/z 662 の約 30% であることから, m/z 664 イオンは塩素原子を 1 個有していると考えられる。例えば, CI 正イオンスペクトル (Fig. 2e) には, m/z 663 の $[M+H]^+$ が観測され, その同位体分布は EI における m/z 662~666 の分布が

+1 Da シフトした分布と同じであった。正イオンスペクトルではどのレーザー脱離イオン化でも **6** は M^+ と $[M+H]^+$ の混成した分布であったが, 質量数 662 の顔料成分も同様に m/z 662 と 663 の混成した分布であった。したがって, m/z 662 の顔料成分は, 塩素原子を 1 個含む **6** と類似の組成を持つ構造であると考えられる。

その構造情報を得るために, 多段階 MSⁿ を行い, Fig. 5 に m/z 662 又は 663 の正イオンの EI- と CI-MSⁿ の結果を示す。EI-MS² では, m/z 662 から Cl が脱離した m/z 627 の $[M-Cl]^+$ が生成した。このイオンの MS³, MS⁴ から, それぞれ C₂H₅ 脱離イオンが生成した。更に MS⁵ では, 窒素を含むピロール環の脱離が観測された。同様に, CI-MS² では HCl の脱離した m/z 627 が得られ, これを MS³ すると C₂H₅ が脱離した m/z 598 が得られた。MS⁴ では更に C₂H₅ の脱離した m/z 569 が, 更に MS⁵ では窒素を含むピロール環の脱離した m/z 541 が得られた。不純物の m/z 662 と **6** の m/z 588 の EI- 又は CI-MSⁿ スペクトルを比較すると, Cl と C₂H₅ の脱離する順序が異なっていることが分かった。不純物の塩素原子の置換位置は, 開環しやすい末端に位置することが考えられる。

不純物の置換基が鎖状炭化水素であれば, MSⁿ の結果より, 多数のメチレン鎖のフラグメントイオン (14 Da 差の

Table 1 Observed molecular ions of the organic pigments

Pigment	Ion	LDI	DIOS	MALDI	EI	CI
<u>1</u> (PY191:1)	pos.	$[M+H]^+$	$[M+H]^+$	ND	M^{++}	$[M+H]^+$
	neg.	$[M-H]^-$	$[M-H]^-$	ND	$[M-H]^-$	ND
<u>2</u> (PY93)	pos.	ND ¹⁾	M^{++}	ND	M^{++}	$[M+H]^+$
	neg.	$[M-H]^-$	$[M-H]^-$	$[M-H]^-$	ND	M^{--}
<u>3</u> (PY139)	pos.	ND	ND	ND	M^{++}	$[M+H]^+$
	neg.	M^{--}	M^{--}	M^{--}	M^{--}	M^{--}
<u>4</u> (PY110)	pos.	$[M+H]^+$	$[M+H]^+$	$[M+H]^+$	M^{++}	$[M+H]^+$
	neg.	$[M-H]^-$	$[M-H]^-$	$[M-H]^-$	ND	M^{--}
<u>5</u> (PO71)	pos.	$M^{++} + [M+H]^+$	ND	ND	M^{++}	$[M+H]^+$
	neg.	$[M-H]^-$	$[M-H]^-$	$[M-H]^-$	$M^{--} + [M-H]^-$	M^{--}
<u>6</u> (PV23)	pos.	$M^{++} + [M+H]^+$	$M^{++} + [M+H]^+$	$M^{++} + [M+H]^+$	M^{++}	$[M+H]^+$
	neg.	M^{--}	$M^{--} + [M+H]^-$	ND	M^{--}	M^{--}
<u>7</u> (PB60)	pos.	$M^{++} + [M+H]^+$	$M^{++} + [M+H]^+$	$M^{++} + [M+H]^+$	M^{++}	$[M+H]^+$
	neg.	$M^{--} + [M-H]^-$	$M^{--} + [M-H]^-$	$M^{--} + [M-H]^-$	M^{--}	M^{--}
<u>8</u> (PG7)	pos.	M^{++}	M^{++}	M^{++}	RO ²⁾	RO
	neg.	M^{--}	M^{--}	M^{--}	RO	RO

1) ND: no molecular ion was detected. 2) RO: the molecular ion could not be measured, because its m/z value was over the mass range of ion-trap mass spectrometer.

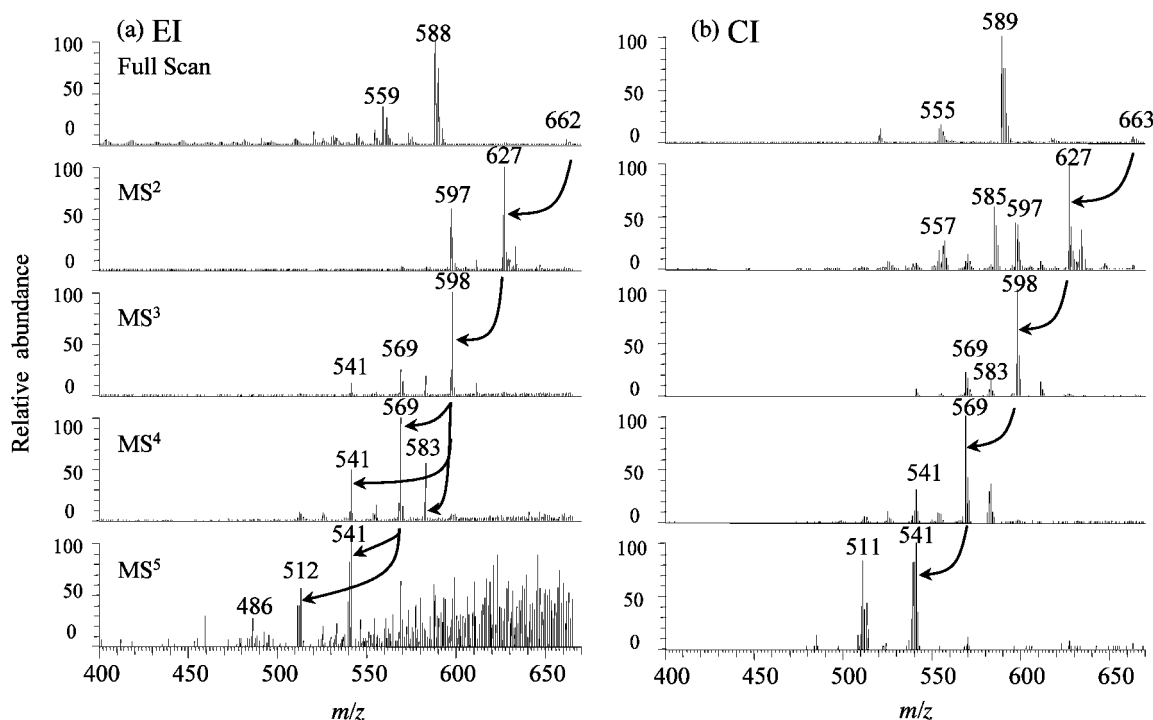


Fig. 5 Positive EI- and CI-MSⁿ spectra of the impurity of 6 at m/z 662 and 663

スペクトル) が観測されるはずである。しかし、このようなフラグメントイオンは観測されなかったため、ヘテロ原子を含む官能基か芳香環のような不飽和結合を有する環状炭化水素であると考えられる。

4 結 言

今回の有機顔料は、レーザー脱離イオン化、EI、CIの

いずれかのイオン化法により分子イオン種を検出することができた。正イオンモードにおいてレーザー脱離イオン化は $[M+H]^+$ 又は M^{++} と $[M+H]^+$ の混成したイオン、EI は M^{++} 、CI は $[M+H]^+$ が観測された。負イオンモードではどのイオン化法においても、有機顔料によって生成するイオン種が異なる結果となったが、概して LDI と CI 法で分子イオンが検出され、フラグメントイオンの少ないスペ

クトルを得ることができた。レーザー脱離イオン化と EI, CI で得られるスペクトルは相補的であり, それぞれの結果を比較することにより, 有機顔料の構造解析がより正確になることが分かった。直接試料導入系を用いた EI 又は CI の多段階 MSⁿ 法は, 有機顔料の構造解析に有効であることが分かった。

本研究は, 関西大学先端科学技術推進機構産学連携研究センターにおいて「文部科学省私立大学学術研究高度化推進事業」の援助を受けて実施した。

文 献

- 1) K. Kobayashi, K. Hirose : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 1700 (1972).
- 2) J. J. Boon, T. Learner : *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **64**, 327 (2002).
- 3) J. Sokolowska-Gajda, D. Hinks, C. A. Haney, H. S. Freeman, M. Tanaka : *Dyes and Pigments*, **39**, 159 (1998).
- 4) D. Fabbri, G. Chiavari, H. Ling : *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **56**, 167 (2000).
- 5) S. Trimpin, A. Rouhanipour, R. Az, H. J. Räder, K. Müllen : *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **15**, 1364 (2001).
- 6) V. P. Papageorgiou, A. S. Mellidis, A. N. Assimopoulou, A. Tsarbopoulos : *J. Mass. Spectrom.*, **33**, 89 (1998).
- 7) D. C. Brune : *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **13**, 384 (1999).
- 8) M. A. R. Meier, B. J. D. Gans, A. M. J. V. D. Berg, U. S. Schubert : *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **17**, 2349 (2003).
- 9) J. Wei, J. M. Buriak, G. Suizdak : *Nature*, **399**, 243 (1999).
- 10) Z. Shen, J. J. Thomas, C. Averbuj, K. M. Broo, M. Engelhard, J. E. Crowell, M. G. Finn, G. Suizdak : *Anal. Chem.*, **73**, 612 (2001).
- 11) Z. Shen, J. J. Thomas, G. Suizdak, R. D. Balckledge : *J. Forensic. Sci.*, **49**, 1 (2004).
- 12) R. Arakawa, Y. Shimomae, H. Morikawa, K. Ohara, S. Okuno : *J. Mass Spectrom.*, **18**, 961 (2004).
- 13) S. Okuno, Y. Wada, R. Arakawa : *Int. J. Mass Spectrom.*, **241**, 43 (2005).
- 14) D. J. Aaserud, W. J. Simonsick jr : *Prog. Org. Coatings*, **34**, 206 (1998).

Structure Analysis of Insoluble Organic Pigments by Mass Spectrometry with Various Ionization Methods

Shigehiro ASAI¹, Kenichi FUJITA², Masayuki KUBOTA¹, Michiko KANAI¹,
Hideya KAWASAKI² and Ryuichi ARAKAWA²

¹ ThermoFisher Scientific K.K., Chromatography & MS Technical Lab, C-2F, 3-9, Moriya-cyo, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-0022

² Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kansai University, 3-3-35, Yamatecho, Suita-shi, Osaka 564-8680

(Received 10 December 2007, Accepted 4 March 2008)

Several kinds of commercially available insoluble organic pigments were analyzed by laser desorption/ionization (LDI), LDI on silicon (DIOS), matrix-assisted LDI (MALDI) time-of-flight mass spectrometry, and EI and CI ion-trap MS with a direct sample probe. The results showed that the pigment molecules were detected as cation radicals and a mixture of cation radicals and protonated molecules by LDI, DIOS, and MALDI in a positive mode. The molecular ions obtained from EI and CI were cation radicals and protonated molecules in the positive ion mode, respectively. In a negative mode, anion radicals and deprotonated molecules were generated by LDI, DIOS, and MALDI, while anion radicals were mainly detected by EI and CI. In particular, negative LDI and CI showed simpler mass spectra with fewer fragment ions. EI- and CI- MSⁿ were shown to be convenient and effective methods to determine the structures of organic pigments with low molecular weight.

Keywords : organic pigments ; LDI (laser desorption/ionization); MALDI (matrix-assisted laser desorption/ionization); EI (electron ionization); MSⁿ.