

GC/Q-TOF を用いた PICI による 未知物質の分子組成決定



＜要旨＞ GC/MS 分析においてライブラリ検索に頼らない定性分析の需要が増えています。ライブラリにヒットしない未知物質の定性は、分子組成の決定と分子構造の推定の 2 段階がありますが、前者は高分解能 GC/MS を用い、ソフトイオン化で分子量関連イオンを生成させそれを同定することで可能になります。

本アプリケーションノートでは、メタンおよびメチルアミンを試薬ガスとして用いた正イオン化学イオン化 (Positive Ion Chemical Ionization: PICI) と GC/Q-TOF の組み合わせによる分子組成決定の可能性について検討しました。

Key Words: 定性分析、分子組成決定、PICI、メチルアミン、GC/Q-TOF

1.はじめに

PICI における分子量関連イオンの生成および同定の難度は対象化合物と使用する試薬ガスの種類によって異なります。世界的に最も一般的な試薬ガスであるメタンは最高の全イオン電流クロマトグラム (Total Ion Current Chromatogram: TICC) 感度が得られる反面、相対的に分子量関連イオンの得られない化合物が多い点や、フラグメントイオンが生じ易い点などが問題となります。イソブタンはメタンに比べるとフラグメントイオンが少なく、よりソフトなイオン化が可能ですが、選択性はメタンに近いためメタンと併用するメリットはあまり大きくありません。モノメチルアミン (以下メチルアミン) 等のメチルアミン類は試薬ガスとしては一般的ではありませんが、メタンと異なる選択性を持ち、似た選択性を持つアンモニアよりもイオン化がソフトであるという特徴を持ちます。メチルアミンの問題点としては感度が低い点がありましたが、メタンに少量のメチルアミンを混合した試薬ガスを用いることで大きく改善されます。

そこで本アプリケーションノートでは 2%メチルアミンと 98%メタンの混合試薬ガス (以下 2%メチルアミン) の PICI で生成する分子量関連イオンについてメタンのそれと比較検討し、両者の特徴を比較しました。

2.測定条件

PICI の条件を Table1 に示しました。2%メチルアミン (高千穂化学工業、メタン純度 99.999%) 0.5mL/min およびメタン (高千穂化学工業、99.999%) 1.0mL/min を試薬ガスとして用い、約 60 種類の化合物について測定しました。なお、2%メチルアミンの流量は事前に行った最適化実験で決定さ

れた値であり、メタンの流量は通常の PICI 測定時の推奨値です。

Table 1 測定条件

装置	
オートサンプラー:	MPS2 (GERSTEL)
GC:	Agilent 7890A
MS:	Agilent 7200 GC/Q-TOF
測定条件	
イオン化:	PICI
反応ガス:	2%メチルアミン/メタン (0.5mL/min) メタン (1.0mL/min)
イオン源温度:	200°C
コリジョンガス:	窒素 (1.5mL/min)

3.結果

生成する分子量関連イオンの種類と出現パターンは、大きく分けて Table2 の Type I~IV の 4 タイプに分類されました。これらはそれぞれの特徴を大まかに分類したものであり、各タイプの中間的な特徴を見せる化合物も存在しました。

Table 2 タイプ別分子量関連イオンの出現パターン

	主要な分子量関連イオン	
	メタン	2%メチルアミン
Type I	[M+H] ⁺ , [M+C ₂ H ₅] ⁺ , [M+C ₃ H ₇] ⁺	[M+H] ⁺ , [M+C ₂ H ₅] ⁺ , [M+C ₃ H ₇] ⁺
Type II	[M+H] ⁺ , [M+C ₂ H ₅] ⁺ , [M+C ₃ H ₇] ⁺	[M+H] ⁺ , [M+CH ₃ NH ₂] ⁺
Type III	-	[M+CH ₃ NH ₂] ⁺
Type IV	[M-H] ⁺	-

以下、各タイプについて紹介します。



(Type I)

Type I の典型例を Fig.1 に示します。メタン、2%メチルアミンともに $[M+H]^+$ 、 $[M+C_2H_5]^+$ および $[M+C_3H_5]^+$ が出現します。これはメタン PICI の典型的なパターンです。2%メチルアミンの場合、ほぼベースガスのメタンだけが反応に関与していると考えられ、塩基性の化合物でよく見られます。各付加イオンは、 $[M+C_2H_5]^+$ と $[M+H]^+$ の質量差 ($\Delta = 28.0313$) および $[M+C_3H_5]^+$ と $[M+H]^+$ の質量差 ($\Delta = 40.0313$) から容易に同定されます。メタンのほうが 2%メチルアミンよりも $[M+C_2H_5]^+$ および $[M+C_3H_5]^+$ の相対強度が大きく、フラグメントを多く生じます。2%メチルアミンの TICC 感度はメタンと同程度です。

化合物: Pirimifos-methyl
分子式: $C_{11}H_{20}N_3O_3PS$
M.W.: 305.0963

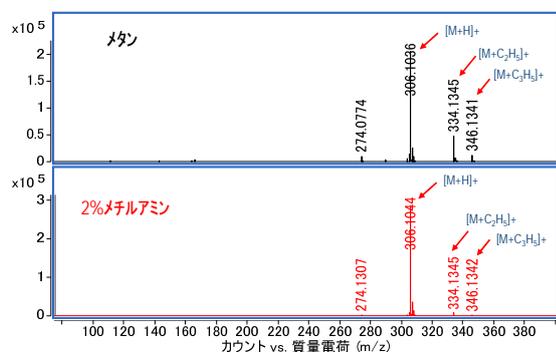
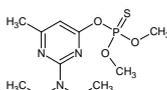


Fig.1 Type I の典型的スペクトル

(Type II)

Type II の典型例を Fig.2 に示します。メタンではその典型的パターンである $[M+H]^+$ 、 $[M+C_2H_5]^+$ 、 $[M+C_3H_5]^+$ が出現します。2%メチルアミンでは $[M+H]^+$ および $[M+CH_3NH_3]^+$ が生じます。各付加イオンは、 $[M+CH_3NH_3]^+$ と $[M+H]^+$ の質量差 ($\Delta = 31.0422$) から容易に同定されます。メタンのほうがフラグメントをより多く生じます。2%メチルアミンの TICC 感度はメタンの半分程度です。

化合物: Thiobencarb
分子式: $C_{12}H_{16}ClNOS$
M.W.: 257.0641

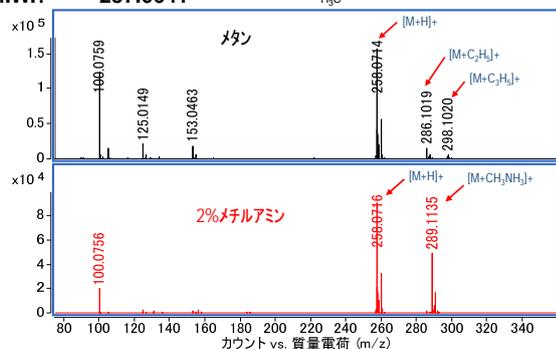
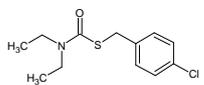


Fig.2 Type II の典型的スペクトル

(Type III)

Type III の典型例を Fig.3-1 に示します。メタンでは分子量関連イオンはほぼ得られません。2%メチルアミンでは $[M+CH_3NH_3]^+$ のみ生じ、 $[M+H]^+$ はほぼ得られません。したがって付加イオンの質量差から同定を行うことはできません。2%メチルアミンの TICC 感度はメタンの半分程度です。

$[M+CH_3NH_3]^+$ の確認は Q-TOF モードで行います。プリカーサイオンが $[M+CH_3NH_3]^+$ の場合、Fig.3-2 に示すようにプロダクトイオンとして $CH_3NH_3^+$ (m/z 32.0495) が生成するので、それにより同定可能です。

化合物: 3-[Tris(trimethylsilyloxy)silyl]propyl methacrylate

分子式: $C_{16}H_{38}O_5Si_4$

M.W.: 422.1796

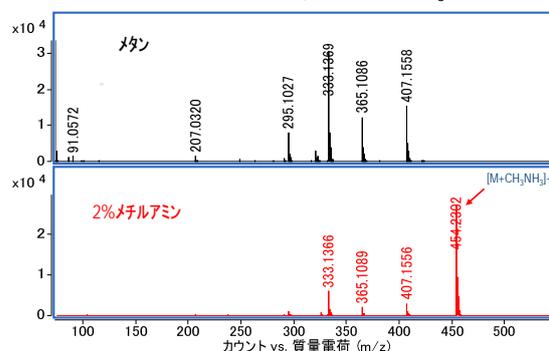
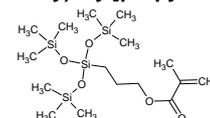


Fig.3-1 Type III の典型的スペクトル

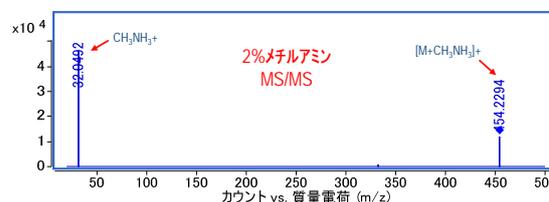


Fig.3-2 Type III の典型的プロダクトイオンスペクトル (プリカーサイオンが $[M+CH_3NH_3]^+$ の場合)



(Type IV)

Type IV の典型例を Fig.4 に示します。メタンではヒドリド脱離体[M-H]⁺が生じ、カチオン付加分子など他の分子量関連イオンは生成しません。また、2%メチルアミンでは分子量関連イオンを確認することが困難で、TICC 感度さえほとんど得られないのが特徴です。炭化水素やアルコールなど無極性、微極性化合物に特有のタイプです。

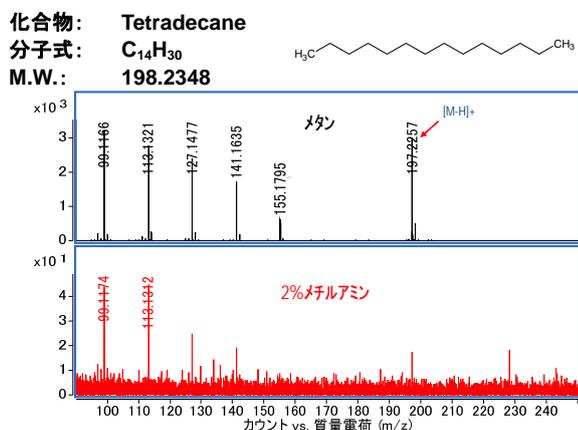


Fig.4 Type IV の典型的スペクトル

4.考察

これまで PICI のみで分子組成を決定できる化合物は限られていると考えられていましたが、汎用性が高く感度の良いメタン PICI と、メタンとは異なる選択性を持ち非常にソフトなイオン化が可能なメチルアミン PICI を併用して互いの欠点を補うことで、非常に広範な化合物の分子量関連イオンを生成することがわかりました。また、カチオン付加分子の MS/MS により付加しているカチオンの種類を特定することも判明しました。これらにより、それぞれの試薬ガスに特有のタイプを知ることで分子量関連イオンの同定もスムーズに行うことができることが示されました。

分子量関連イオンを同定できれば、高分解能・高質量精度の Agilent 7200 GC/Q-TOF を用いて容易にその分子組成を決定することが可能です。

【GC-MS-201409OG-001】

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる障害について一切免責とさせていただきます。また、本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1

www.agilent.com/chem/jp