

# GC/Q-TOF による殺虫剤中の未知 不純物の定性

著者

小笠原 亮

アジレント・テクノロジー  
株式会社

## 要旨

化成品には様々な副生成物や混入物が不純物として残留することがありますが、主成分と物理的・化学的性質が近く含有量も少ない不純物の定性は容易ではありません。ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) はキャピラリカラムの優れた分離能と NIST や WILEY に代表される膨大な収録数の EI マススペクトルライブラリにより、主成分中の微量不純物を定性するのに適した装置です。中でも四重極飛行時間型 GC/MS (GC/Q-TOF) は従来の EI マススペクトル検索に加え、化学イオン化 (Chemical ionization, CI) と MS/MS の活用によりライブラリ登録の無い未知化合物の構造を推定する能力に優れています。

本アプリケーションノートでは Agilent 7250 GC/Q-TOF を用いた殺虫剤中未知不純物の構造推定の一例を紹介します。

Key word : GC/MS、GC/Q-TOF、CI、MS/MS、定性、構造推定

## はじめに

### GC/Q-TOFによる定性の流れ

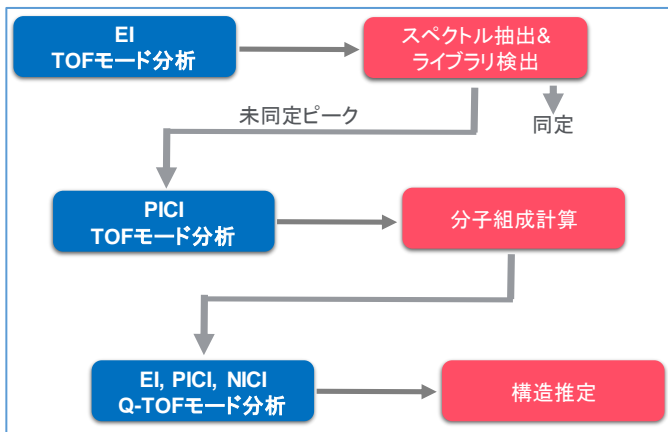


図1. GC/Q-TOFによる定性の一般的な流れ

図1にGC/Q-TOFによる一般的な定性フローを示します。EI TOFモードで測定し、NISTなどのマススペクトルライブラリで検索を行うのが最初のステップになります。Agilent 7250のEI TOFモードでは既存のライブラリと同じパターンのマススペクトルが得られます。充実したEIマススペクトルデータベースの活用は非常に有用であり、最も簡単に化合物同定できる手段の一つです。また仮にライブラリにヒットしない場合でも、スコア上位の化合物には対象化合物と官能基や部分構造に類似点がある場合が多く、構造推定の際に大いに役立ちます。

ライブラリにヒットしない場合、自身で分子組成を決定する必要があります。分子組成を決定する際に最も有用なのがPositive ion chemical ionization (PICI) です。PICIではメタン、メチルアミン/メタン混合ガス、イソブタンなどの反応ガスが使用されます。複数の反応ガスで測定しその結果を比較することで、分子量関連イオンの同定を確実に行うことができます。

分子組成を決定したら次に構造を推定します。構造推定にはMS/MSを活用します。プリカーサイオンとして分子量関連イオンだけでなくフラグメントイオンを用いることで有用な情報が得られます。したがってMS/MSを行う際のイオン化法としてはPICIだけでなくEIやNegative ion chemical ionization (NICI) も用いられます。MS/MSによって明らかになる情報としてはその化合物の持つ官能基情報があります。例えば水酸基を持っていればMS/MSにより脱水が、ニトリル基を持っていれば脱シアン化水素が見られます。また、フラグメントイオンのMS/MSを行って得られたプロダクトイオンスペクトルを既知の化合物と比較することで、部分構造の共通点や相違点が明らかになります。部分構造の情報を全体の構造推定につなげるのはかなり有効な手法です。MassHunter ライブラリエディタなどを用いてプロダクトイオンスペクトルをライブラリ登録し、データベース検索することも可能です。

本アプリケーションノートでは殺虫剤中の未知不純物を対象にEI、PICIさらにNICIを活用した構造推定例を紹介します。

## 実験方法

### 測定

フェニトロチオンとマラチオンを主成分とする市販の園芸用殺虫剤をアセトンで1%に希釈し、測定サンプルとしました。条件の詳細を表1に示します。

表1 測定条件

装置	
ガスクロマトグラフ	Agilent 7890B
オートサンブラ	Agilent 7693A
質量分析計	Agilent 7250
条件	
カラム	VF-5ms, 30m x 0.25mm ID x 0.25µm (P/N: CP8944)
注入量	1 µL
注入モード	スプリット (1:10~1:200) (測定モードにより適宜変更)
注入口温度	250°C
オープン温度プログラム	80°C (1min) - 20°C/min - 190°C - 4°C/min - 240°C - 20°C/min - 320°C
キャリアガス	ヘリウム
キャリアガス流速	1.0mL/min (一定)
トランスファーライン温度	280°C
イオン化モード	EI, PICI, NICI
C反応ガス	メタン, 1.0mL/min (PICI), 2.0mL/min (NICI) 2%メチルアミン/メタン, 1.0mL/min (PICI)
イオン源温度	230°C (EI), 180°C (CI)
四重極温度	150°C
コリジョンガス	N <sub>2</sub> , 1.0mL/min
クエンチガス	He, 4.0mL/min
測定モード	TOF, Q-TOF

## 結果と考察

### 不純物ピーク

複数の不純物ピークが確認されましたが、ここでは主成分であるフェニトロチオンおよびマラチオンのピークから約2分後 (16.55min) に溶出する不純物ピークAを対象とします (図2)。Aのピーク面積はフェニトロチオンの1%未満でした。

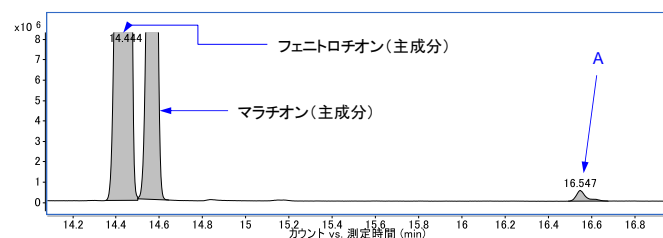


図2. 主成分および不純物ピーク

### Aのマススペクトルと分子組成決定

Aのマススペクトルはフェニトロチオンとの共通点が多く見られましたが、NIST17ライブラリによるEIマススペクトル検索の結果、一致ファクタ80以上でヒットする化合物はありませんでした。Aの各種マススペクトルを図3に、比

較のためフェニトロチオンのマススペクトルを図4に示します。

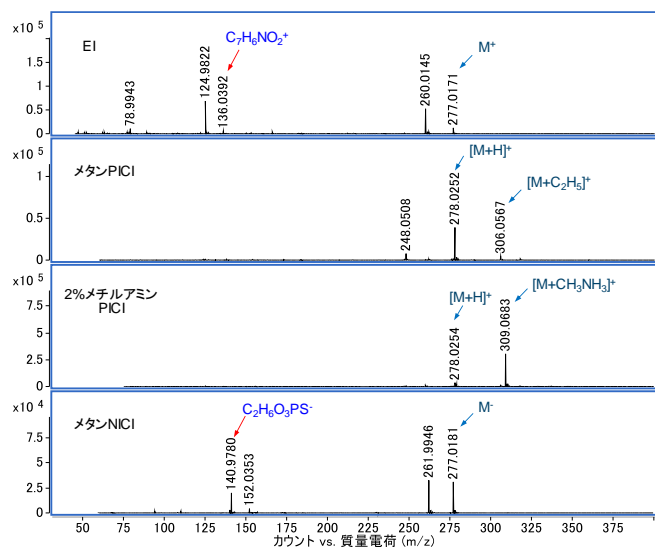


図3. Aの各種マススペクトル

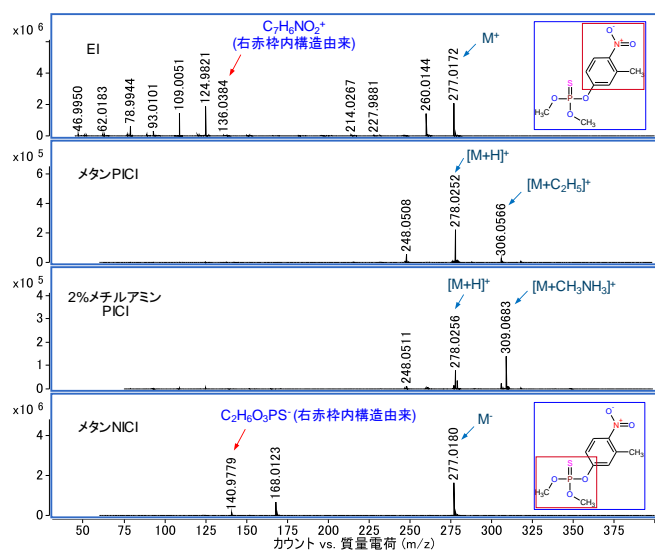


図4. フェニトロチオンの各種マススペクトル

メタンPICIマススペクトルの[M+H]<sup>+</sup>を用いた分子組成計算の結果、Aの分子組成はフェニトロチオンと同じ C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>5</sub>PS、質量誤差は約2ppmでした (表2)。

表2 Aの分子組成計算結果

ベスト	式	質量 (MFG)	スコア (MFG)	DBE	
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>1</sub> O <sub>5</sub> P <sub>1</sub> S <sub>1</sub>		277.0174	97.58	5	
イオン種	イオン式	m/z	スコア (質量)		
[M+H] <sup>+</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>1</sub> O <sub>5</sub> P <sub>1</sub> S <sub>1</sub>	278.0252	97.58		
m/z	m/z (Calc)	高さ (%)	高さ (%) (計算値)	Diff (mDa)	Diff (ppm)
278.0252	278.0247	100	100	0.6	2.03
279.0283	279.0276	8.67	11.23	0.7	2.47
280.0228	280.0228	3.46	6.08	0	-0.06

### Aのプロダクトイオンスペクトルと構造推定

Aは分子組成がフェニトロチオンと同じでかつマススペクトルに共通点が多くみられることから、フェニトロチオンに類似の構造であると推測されます。そこでフェニトロチオンと共通のフラグメントイオンをプリカーサイオンとしてMS/MSを行い、得られたプロダクトイオンスペクトルをフェニトロチオンと比較しました。図3および図4に赤矢印で示しましたが、共通のプリカーサイオンとして選択したイオンの一つがEIの [C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (m/z 136.0393 (理論値)) で、フェニトロチオンではニトロトリル基 (図4の右上の赤枠内) に相当するフラグメントイオンです。二つ目がメタンPICIの [C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>PS]<sup>+</sup> (m/z 140.9781 (理論値)) で、フェニトロチオンではチオリン酸エステル基 (図4の右下の赤枠内) に相当します。

Aとフェニトロチオンの m/z 136.0393のプロダクトイオンスペクトル (EI) を図5に示します。両者はほぼ一致していたことから、Aはフェニトロチオンと共通のニトロトリル基を持つことが分かりました。

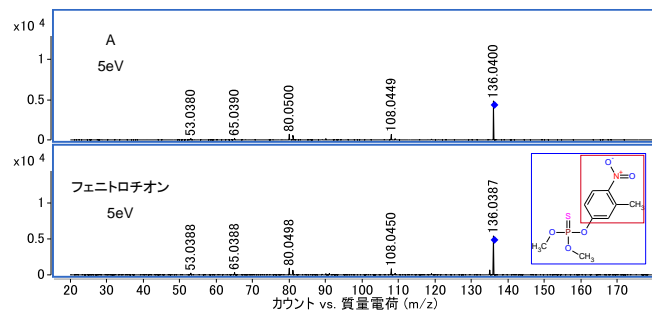


図5. Aとフェニトロチオンの m/z 136.0393のプロダクトイオンスペクトル (EI)

次にm/z 140.9781のプロダクトイオンスペクトル (NICI) を図6に示します。両者は大きく異なっていたことから、構造の相違はこの部位に由来することが分かりました。

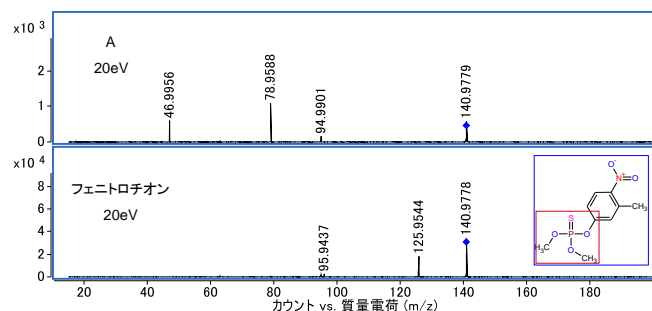


図6. Aとフェニトロチオンの m/z 140.9781のプロダクトイオンスペクトル (NICI)

Aの [C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>PS]<sup>+</sup> (m/z 140.9781 (理論値)) に相当する構造については、各プロダクトイオンの組成をアサインすることで推定に必要な情報が得られました (図7)。プロダクトイオンの組成はプリカーサイオンを構成する元素の種類と数を超えることはありません。したがってプリカーサイオ

ンの組成が分かっているならば、プロダクトイオン組成はその範囲内で容易に決定されます。

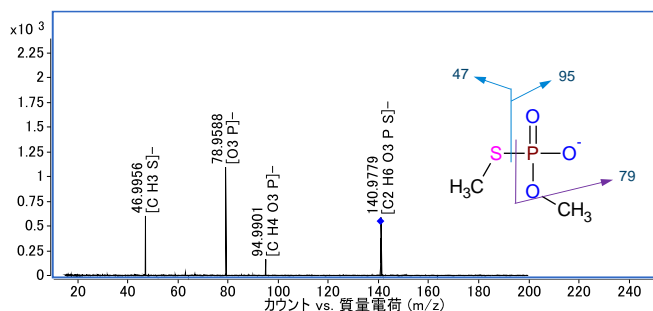


図7. Aの $[C_2H_6O_3PS]^-$  ( $m/z$  140.9781) のプロダクトイオンスペクトルとイオン組成

推定されたAの構造をフェニトロチオンの構造と共に図8に示します。両者はチオリン酸エステル基のOとSの位置関係が入れ替わっていると考えられます。

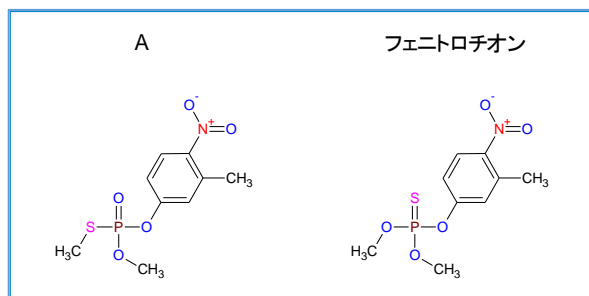


図8. 推定されたAの構造 (フェニトロチオンとの比較)

## 結論

Agilent 7250 GC/Q-TOFを用いて殺虫剤中未知不純物の構造推定を行いました。主成分である既知化合物との比較によって部分構造を推定し、そこから比較的容易に全体の構造を推定することができました。同様の手法は様々な未知化合物に応用可能です。

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

カスタマコンタクトセンタ

0120-477-111

[email\\_japan@agilent.com](mailto:email_japan@agilent.com)

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っていません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2020

Printed in Japan, February 5, 2020

GC-MS-2020020G-001

DE44306.9694791667