

高分解能 Q-TOF GC/MS における 化学イオン化 と Low Energy 電子イオン化の データ比較

著者

Viorica Lopez-
Avila, Sofia Nieto,
Harry Prest, Jeffrey
Kernan, George Yefchak,
Robert Clark, Nathan Eno,
Jim Oppenheimer, and
Bill Russ
Agilent Technologies, Inc.
Santa Clara, CA

はじめに

高分解能ガスクロマトグラフィー/質量分析計 (GC/MS) システムの重要なアプリケーションに、ノンターゲットスクリーニングアプローチや未知化合物の同定があります。多くの化合物クラスにおいて、Low Energy 電子イオン化 (EI) により分子イオンの相対アバンドンスが標準 (70 eV) EI と比較して大幅に改善されます。また、イオン源の交換や追加のチューニングによるダウンタイムがなく、選択性や化合物の同定能力が向上します。しかし、主に環境中の重要な化合物の分析で、代替のイオン源を補完的手法として (すなわち化学イオン化)、高分解能 GC/MS と組み合わせて利用できる可能性はあります。この研究では、Agilent 7250 GC/Q-TOF で得られた Low Energy EI と化学イオン化 (CI) データの比較を行います。

実験方法

すべての実験は、Agilent 7890B GC システム、高分解能 Agilent 7250 GC/Q-TOF、Low-Energy EI イオン源および切替可能な CI イオン源を組み合わせ実施しました。EI モードと、メタンを試薬ガスとしたポジティブおよびネガティブ CI モード (PCI および NCI) で、データを取得しました。化合物群には、塩化フェノール、ニトロ芳香族、農薬などを選びました。表 1 に、代表的な MS パラメータを示します。

GC 分離は、30 m × 内径 0.25 mm、0.25 μm HP-5MS キャピラリカラムで、キャリアガスとして ヘリウム (1.2 mL/min) を用いて実施しました。インジェクタ温度および MS インターフェースは、280 °C に設定しました。メタン (99.995 %) を試薬ガスとして用いました。メタンフローは PCI では 20 %、NCI では 40 % に設定しました。NCI では、イオン源と四重極の温度を 150 °C に設定しました。PCI では、イオン源温度を 280 °C、四重極温度を 150 °C に設定しました。スペクトルデータは 5 Hz で取り込み、質量範囲は 50 ~ 1,200 m/z でした。2H-ペルフルオロ-5,8-ジメチル-3,6,9-トリオキサドデカン (PFDTD) を用いて、質量分析計を CI モードでチューニングしました。

データ解析は、Agilent MassHunter Qualitative Analysis ソフトウェア (バージョン B.08) および MassHunter Quantitative Analysis ソフトウェア (バージョン B.09) で行いました。

ネガティブおよびポジティブ CI の検出下限 (LOD) は、ベンゾフェノンおよびオクタフルオロナフタレン (OFN) の繰り返し注入をもとに、それぞれ統計的に算出しました。PCI モードでの LOD は 10 pg/μL のベンゾフェノン注入をもとに算出し、3.4 pg (オンカラム) と推定されまし

た。NCI モードでの LOD は 10 および 1 fg/μL の OFN 注入をもとに算出し、それぞれ 2.3 および 0.5 fg (オンカラム) と推定されました。図 1 に OFN の EIC の例を示します。

表 1. GC/Q-TOF MS 取り込みパラメータ。イオン源温度は化合物群やイオン化モードに基づいてそれぞれの実験で選択。イオン化電流は各イオン化エネルギーで最適化

イオン化モード	標準 EI	Low-Energy EI	ポジティブ CI	ネガティブ CI
イオン化エネルギー	70 eV	9 ~ 17 eV	110 eV	70 ~ 200 eV
イオン化電流	5 μA	0.3 ~ 1 μA	150 μA	50 ~ 130 μA
イオン源温度	200 ~ 280 °C	200 °C	280 °C	150 °C
質量範囲	50 ~ 1,200 m/z			
スペクトル採取レート	5 Hz			

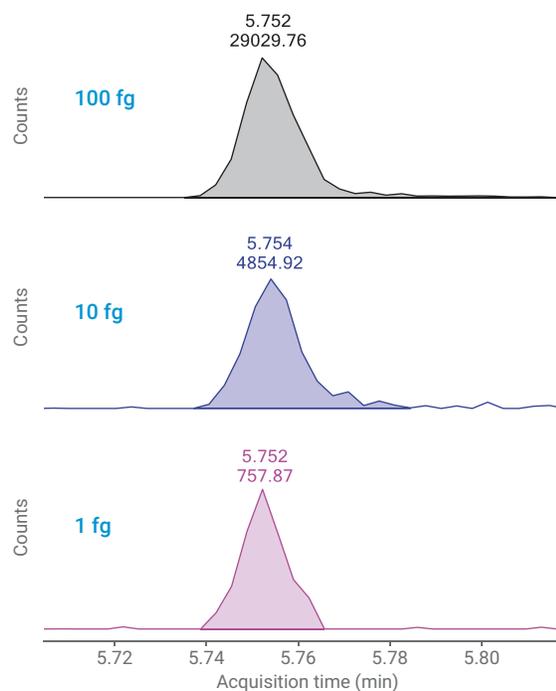


図 1. OFN (1 ~ 100 fg、オンカラム) の分子イオンの EIC、NCI、271.9878 ± 20 ppm

結果と考察

Low-Energy EI とポジティブ CI の比較

CI の基本的な性能を確認するために、切替可能な CI イオン源の機能を従来のポジティブおよびネガティブ CI のチェックアウト化合物で評価しました。次に、さまざまな化合物クラスのフラグメンテーションパターンを EI (標準の 70 eV、および低エネルギー) および CI モードで比較しました (図 2)。

PCI では、重要な $(M+H)^+$ イオンとメタン付加イオンが検出された化合物もありましたが、他の化合物は Low-Energy EI よりもフラグメンテーションの度合いが高くなりました (図 2)。

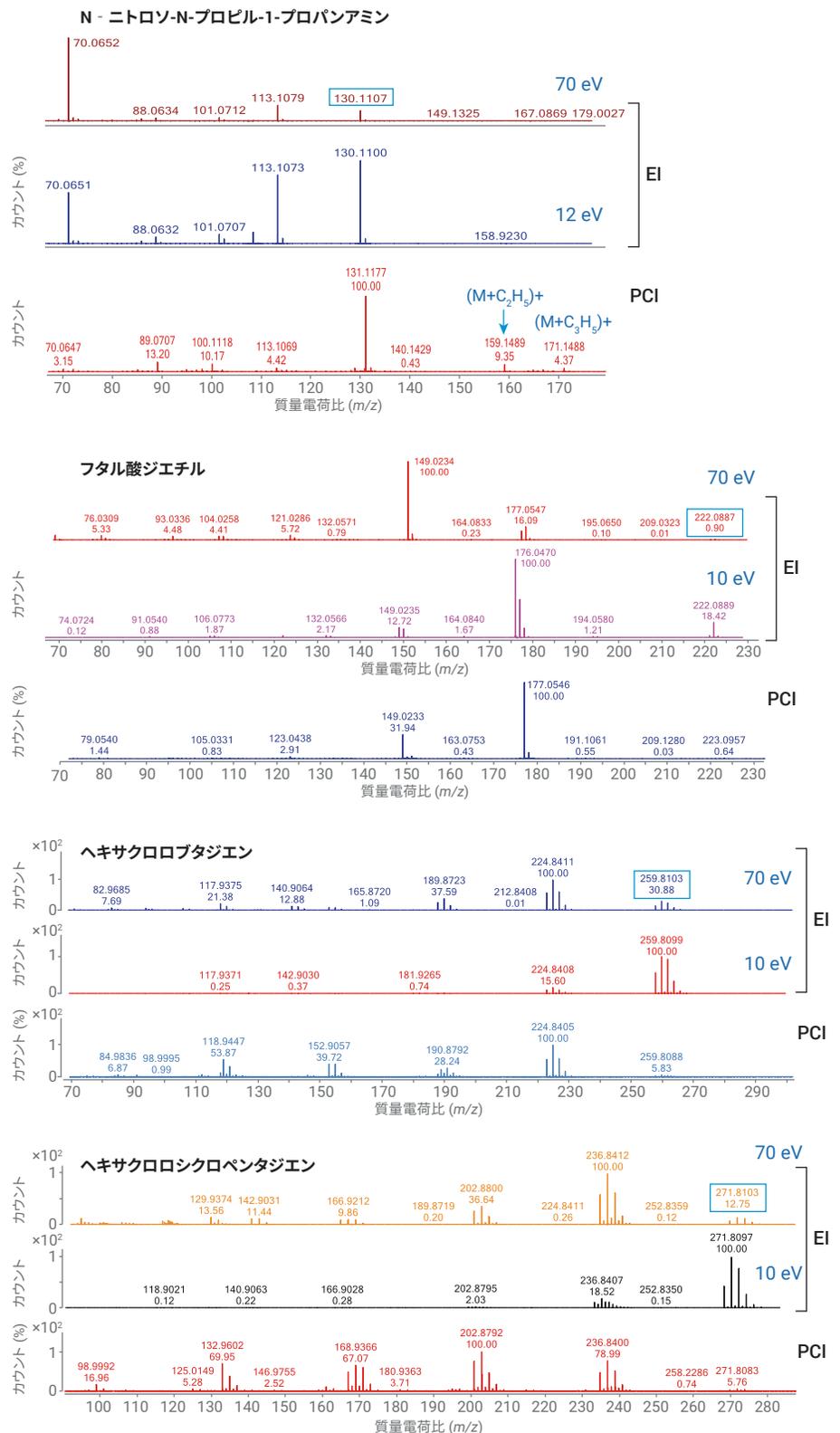


図 2. PCI と比較した、標準および Low-Energy EI で得られたスペクトルのフラグメンテーションの例。分子イオンは青枠

ネガティブ CI

ネガティブ CI では、有機リン系、有機塩素系、ピレスロイド系農薬で特に感度や選択性が高いことがわかりました。

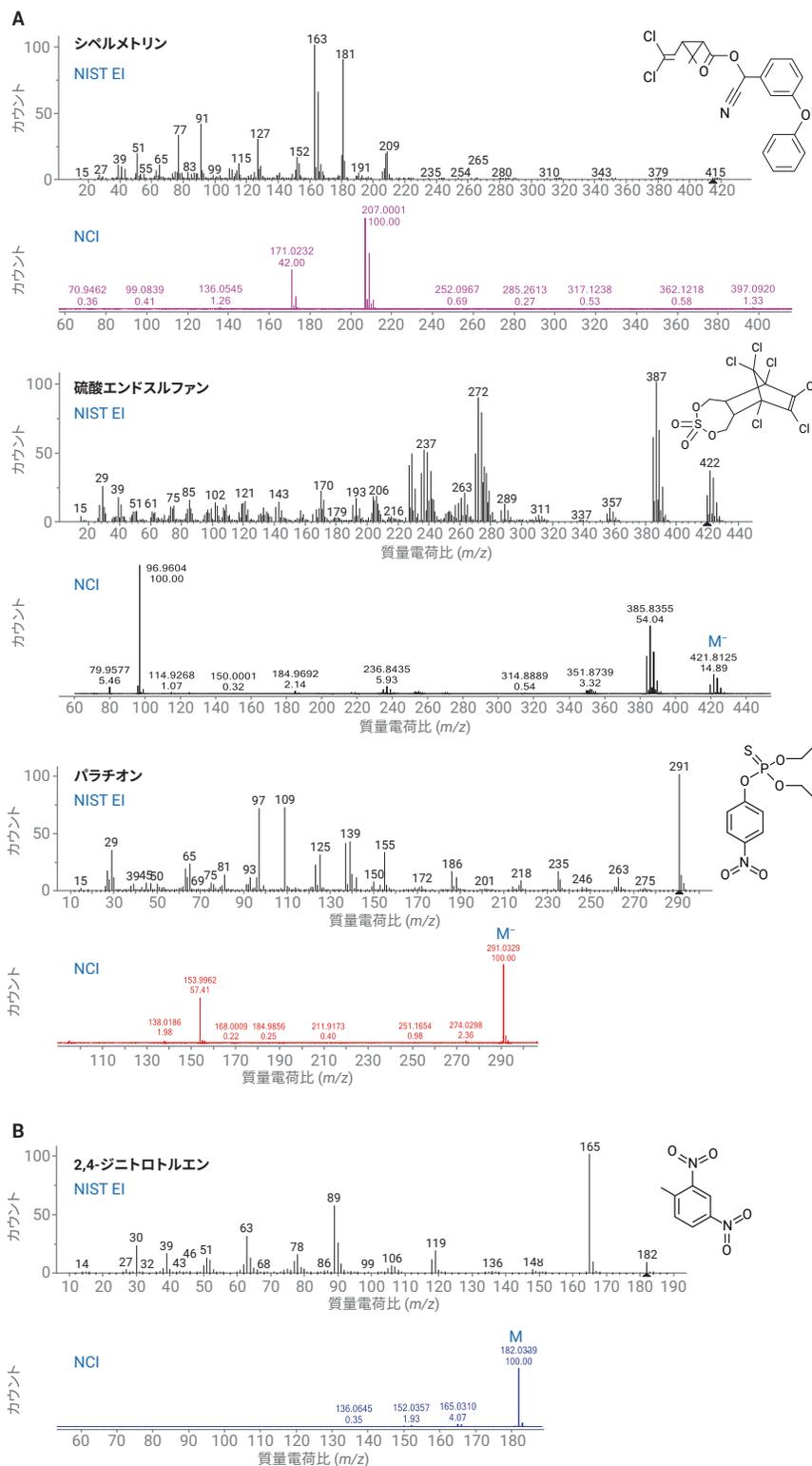


図 3. A) 分子イオンまたは特徴的なフラグメントイオン以外のフラグメンテーションは大幅に減少。ピレスロイド系、有機塩素系、有機リン系農薬で典型的に観察。

B) 同じ傾向がニトロ芳香族化合物でも観察

さまざまなコナゾールのシスおよびトランス立体異性体の同定

エタコナゾール、プロピコナゾール、ジフェノコナゾールの立体異性体をネガティブ CI で測定しました。これらの化合物は、ジオキソラン環の2位と4位に2つのキラル中心があり、キラルカラムによる分離で2組のジアステレオマー(シスおよびトランス)と2組のエナンチオマーを生成します。

図4に示したように、NCIはEIと異なるフラグメンテーションメカニズムを持っています。EIのメカニズムは、トリアゾール環(C₃H₄N₃)の脱離でm/z 259.0289(C₁₂H₁₃O₂Cl₂)の安定性の高い3級イオンとなり、その後1,3-ジオキソラン環の開裂と側鎖の脱離によりm/z 172.9555(C₇H₃OCl₂)が多く生成します。これに対し、シストランス異性体のNCIスペクトルは大きく異なり、それぞれ同定することができます。エタコナゾールおよびプロピコナゾールのシス異性体のスペクトルで最も存在量の多いピークは、m/z 126.0309(C₄H₄N₃O₂)のイオンです。これはジクロロフェニル基の脱離と、1,3-ジオキソラン環の4位と5位の炭素を含む側鎖が脱離したものに相当します。

表2. ブロッコリ抽出物に添加した農薬をNCIで分析したLOD。注入量は1 μL

化合物	LOD (pg)	化合物	LOD (pg)
トリフルラリン	1.6	テトラクロルピホス	1.9
ジクロラン	1.1	エンドスルファン	1.1
BHC-γ (リンデン)	1.6	プロチオホス	1.4
ホノホス	0.9	ディルドリン	1.4
テフルトリン	1.1	エチオン	1.2
パラチオンメチル	1.7	硫酸エンドスルファン	1.4
クロルピリホスメチル	1.7	ピフェントリン	1.4
ヘプタクロル	1.4	テトラジホス	1.0
フェニトロチオン	1.5	ホサロン	1.5
マラチオン	1.3	シハロトリン (λ)	1.3
アルドリン	1.4	ピラゾホス	2.4
クロルピリホス	1.2	シベルメトリン I	2.8
パラチオン	1.2	フルシトリンネート	1.0
ベンジメタリン	1.4		
ヘプタクロル exo-エポキシド異性体 B	1.3		
クロルフェンピホス	1.6		
メチダチオン	2.9		

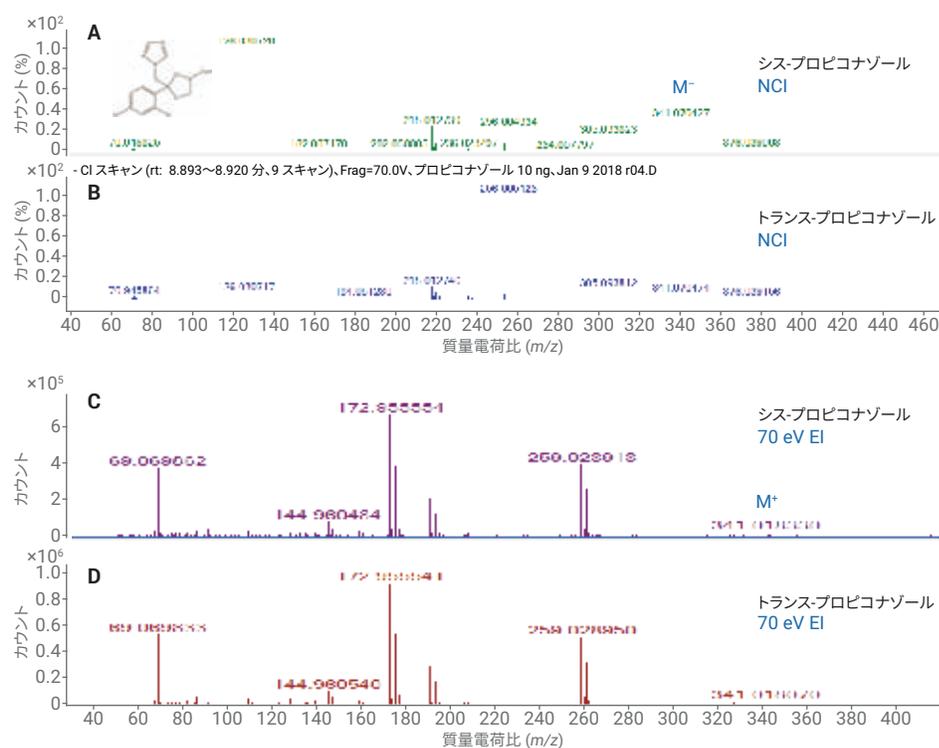


図4. シス/トランス-プロピコナゾールのNCIスペクトル(AおよびB)およびシス/トランス-プロピコナゾールのEIスペクトル(CおよびD)

シス-ジフェノコナゾールにフェノキシ基があるため、分子イオンはある程度安定化され、 m/z 310.038943 ($C_{16}H_{12}N_3O_2Cl$) のフラグメントイオンが生成されます。トランス-コナゾールの最も存在量の多いイオンは、エタコナゾールおよびプロピコナゾールでは m/z 256.004991 ($C_{10}H_8N_3OCl_2$) で、ジフェノコナゾールではフェノキシ環が付いているため、 m/z 348.031206 ($C_{16}H_{12}N_3O_2Cl_2$) でした。これらのイオンは、1,3-ジオキサソラン環に結合した側鎖の脱離によるものです。表 3 に質量精度とシス立体異性体の分子イオンのアバンダンス (%) を示します。トランス立体異性体のネガティブ分子イオン (M^-) の相対アバンダンスは、4% 未満でした。

結論

Low-Energy EI イオン源と切替可能な Cl イオン源付きの 7250 GC/Q-TOF システムの利点は、ターゲット/ノントarget分析のアプリケーションにおいてそれぞれの性能を独自に組み合わせることができる点です。

化学イオン化のみ、または Low-Energy EI と高分解能 GC/Q-TOF の組み合わせにより、化合物の同定の新たなアプローチが生まれました。7250 GC/Q-TOF で有用な分子イオン情報を提供する Low-Energy EI の能力が、切替可能な Cl イオン源によって補完され、化合物の同定ワークフローにおける分子イオンの測定で信頼性がさらに高まります。

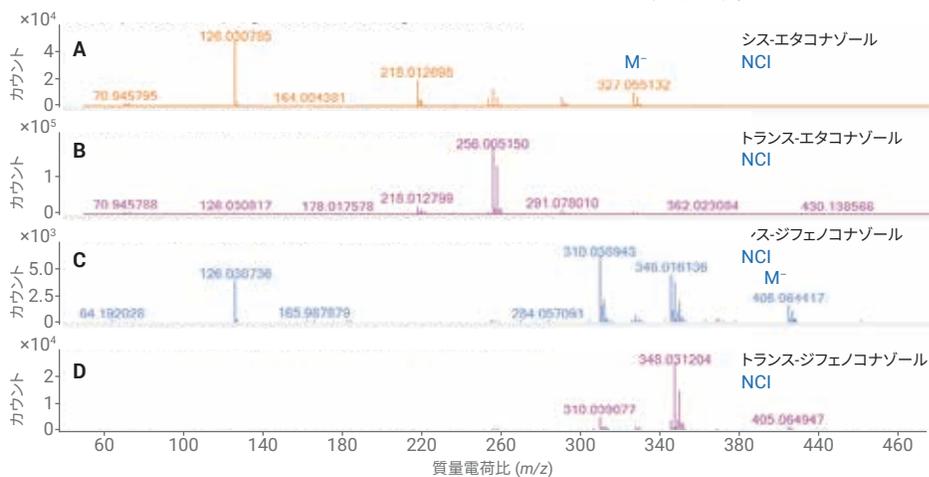
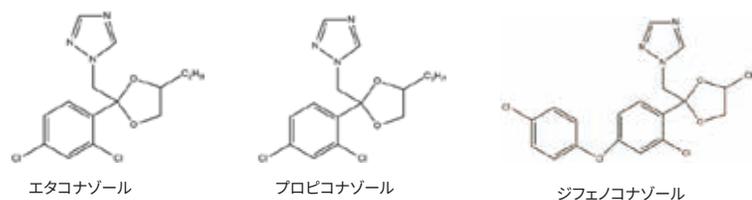


図 5. シス/トランス-エタコナゾール (A および B) とシス/トランス-ジフェノコナゾール (C および D) の NCI スペクトル

表 3. シス/トランス-コナゾールの立体異性体の質量精度データとシス立体異性体の分子イオンのアバンダンス (%)

	シス		トランス		M^-	
	測定した m/z	質量誤差 (ppm)	測定した m/z	質量誤差 (ppm)	シス	アバンダンス (%)
エタコナゾール	126.030785	-0.9	256.00515	0.6	327.0551	20
プロピコナゾール	126.030726	-1.4	256.00513	0.5	341.0704	29
ジフェノコナゾール	126.030736	-1.3	310.03894	0.2	405.0644	24

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

0120-477-111

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おりません。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. 2018

Printed in Japan, September 20, 2018

5994-0290JAJP