

# 2X0 シリーズ(220 / 240)イオントラップ GC/MS の液体 CI について



<要旨> GC/MS における定性はほとんどの場合、電子イオン化(EI)でスペクトルを採取してライブラリサーチを行うという手法がとられていますが、分子量推定には正イオン化学イオン化 (PICI) が有効です。アジレント 2X0 シリーズ (220 / 240) イオントラップ GC/MS では独自の液体 CI を使用することによって、より安全・簡単に分子量推定が可能となります。ここでは、イオントラップ GC/MS を使用した分子量推定のテクニックとその特徴について解説します。

**Key Words:** CI、液体 CI、分子量推定、イオントラップ、GC/MS

\*\*\*\*\*

## 1. はじめに

GC/MS 分析においては、様々な物質をイオン化することが可能なことや、高感度に検出できるなどの利便性から、現状ほとんどの場合に電子イオン化(EI)法が使用されています。EI 法による定性分析では、ライブラリサーチや生成するフラグメントイオン等により化学構造を推定するといった手法がとられます。

EI では一般にフラグメントイオンによる構造情報が多数得られますが、その反面、分子イオンが判断しにくい場合が多く存在します。このような場合には、GC/MS では正イオン化学イオン化 (PICI) 法が利用されます。PICI は EI に比べてソフトなイオン化であり、分子量関連イオンが観測できる可能性が高くなります。CI では試薬ガスを使用し、まず電子線を照射してこの試薬ガスをイオン化した後、生成した反応イオンと試料が反応することによってイオンが生成します。通常は試料分子にプロトンが付加されることが多く、分子量+1 の質量のイオンが観測されることが多いですが、反応イオンが付加する場合もあります。

通常 CI 分析では試薬ガスをイオン源に 0.1~数 Torr 程度の圧力になるように導入し、分析を行います。イオントラップ型 GC/MS では反応イオンをイオントラップ内に貯蔵して、試料分子との反応時間を長くすることが可能なので、試薬ガスの圧力が  $10^{-5}$ Torr 程度でも CI 分析が可能となります。その結果、一般的に使われるメタンなどの可燃性ガスを高压で導入することなく、液体の蒸気を導入することによって CI 分析を行うことが可能になります。液体は様々なものを使用することが可能で、複数の試薬ガス用のイオン化試薬によるプロトン移動反応および反応イオンの付加反応により分子量の推定を行うことが可能です。ここでは、液体のイオン化試薬を

用いる液体 CI における分析例と PICI モードを使用した定性分析の方法について解説します。

## 2. プロトン付加による分子量推定と液体 CI 用イオン化試薬によるマスペクトルの変化

Fig. 1 にフタル酸ジ-n-プロピル (分子量 250) を EI, CI で測定した場合のマスペクトルを示します。

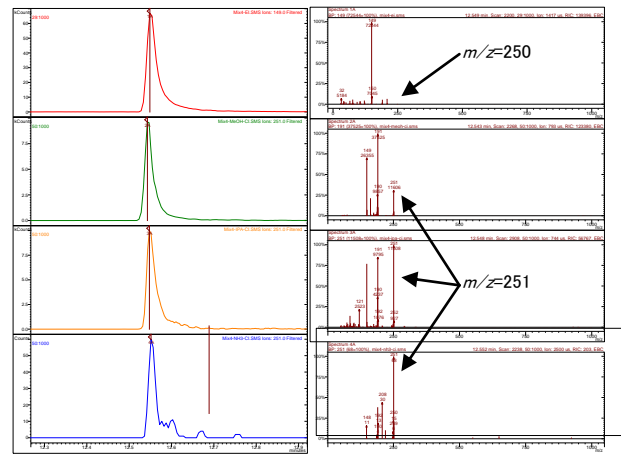


Fig. 1 フタル酸ジ-n-プロピルの全イオン電流クロマトグラムとマスペクトル

上から EI, CI (イオン化試薬: メタノール、イソプロピルアルコール、アンモニア水)

一番上が EI によるマスペクトル、二番目以降はメタノール、イソプロピルアルコール、アンモニア水をイオン化試薬に使用した際のマスペクトルです。EI では分子イオン ( $m/z=250$ ) はほとんど観測されていませんが、CI ではプロトン付加をしたプロトン化分子  $MH^+$  ( $m/z=251$ ) が観測されています。CI においては、使用するイオン化試薬によってマスペ



ペクトルが異なり、これは試薬ガス由来の反応イオンの共役塩基のプロトン親和力に依存します。プロトン親和力が小さいものほど、イオン-分子反応時の反応熱が大きく、イオン化効率は高くなりますが、反面フラグメンテーションが起きやすくなり、プロトン親和力が大きいものほどフラグメントイオンの少ないマススペクトルが得られます。Table 1 より各試薬ガス由来の主反応イオンの共役塩基のプロトン親和力を考慮するとアンモニア水、イソプロピルアルコール、メタノールの順にソフトなイオン化とすることができます。CI マススペクトルを見るとこの順にプロトン化分子  $MH^+$  ( $m/z=251$ ) が観測しやすくなっています。また、一般的に使用されるメタンはメタノールよりも相対的にハードなイオン化となり、フラグメンテーションなどにより分子量関連イオンの観測が難しくなる場合が出てくる可能性が示唆されます。いずれにせよ、1種類のイオン化試薬のみで分子量を推定するよりも、複数種類のイオン化試薬を用いて測定したほうが、分子量をより確実に推定できるということがいえると考えられます。

### 3. 付加イオンを用いた分子量推定

未知ピークの定性を行う場合、EI 分析においては部分的な構造情報を得られますが、分子量情報が得られているかどうかの判断がしにくい場合や、全く情報がない場合があります。その場合に CI 分析による分子量推定を行うことになりませんが、プロトン化分子以外にも反応イオンの付加反応を利用して分子量を推定することが可能になる場合があります。

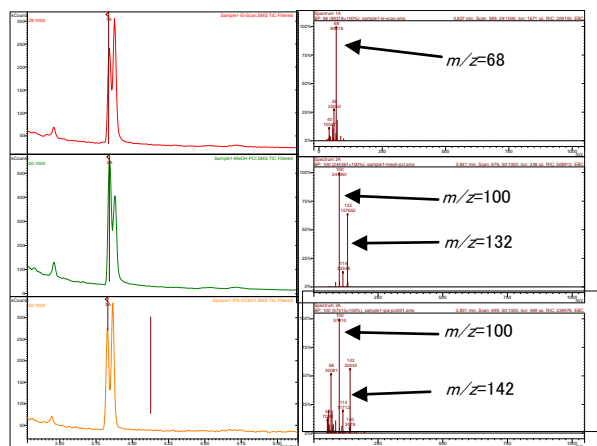


Fig. 2 未知ピークのマススペクトル  
上から EI, CI (イオン化試薬: メタノール、イソプロピルアルコール)

Fig. 2 はメタノール CI とイソプロピルアルコール CI において反応イオンの付加が観測されている例を示しています。2つの CI マススペクトルではともに  $m/z=100$  のイオンが大きく観測されていますが、さらに高質量側にメタノール CI では  $m/z=132$ 、イソプロピルアルコール CI では  $m/z=142$  が観測されています。それぞれの CI での主反応イオンはメタノール

では  $m/z=33$ 、イソプロピルアルコールでは  $m/z=43$  であり (Fig. 3)、これらが付加することにより、スペクトルの高質量側のイオンが異なったものが観測されていると考えられます。メタノールとイソプロピルアルコールの反応イオンの質量差が 10、観測された高質量側の質量の差が 10、大きく観測されているイオンが  $m/z=100$  で  $142-43=132-33=100-1=99$  となり、この物質の分子量は 99 であると推定できます。ちなみに EI では  $m/z=99$  のイオンはほとんど観測されておらず、この場合は CI による分子量推定は非常に有効と考えられます。また、この場合は 1種類のみ、例えばメタノール CI を使用しただけでは分子量を 131 と判断してしまう可能性があります。複数の CI イオン化試薬を使用することによって分子量が 99 であると判断できました。このように反応イオンの付加が起こるような場合には、複数のイオン化試薬を使用した CI 測定は分子量推定において非常に有効であると考えられます。また、EI によるスペクトルをライブラリサーチや MS/MS 測定などと組み合わせることにより、物質の特定が今まで以上に可能になると考えられます。

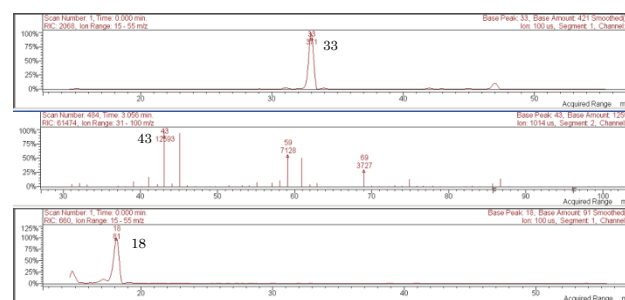


Fig. 3 各イオン化試薬のマススペクトル (上からメタノール、イソプロピルアルコール、アンモニア水)

Table 1 主なイオン化試薬由来の主反応イオンの共役塩基のプロトン親和力

試薬ガス	主反応イオン	共役塩基	主反応イオンの共役塩基のプロトン親和力[kJ/mol]
メタン	$CH_5^+$	$CH_4$	551 [1]
メタノール	$CH_3OH_2^+$	$CH_3OH$	761 [1]
IPA	$C_3H_7OH_2^+$ 等	$C_3H_7OH$	約 800
イソブタン	$(CH_3)_3C^+$	$(CH_3)_2C=CH_2$	824 [1]
アンモニア	$NH_4^+$	$NH_3$	854 [1]

### 4. 液体 CI の感度

イオントラップの CI ではイオン-分子反応の時間を長くとることができるため、一般的な CI イオン源を使用する CI よりも高感度に検出できると考えられます。そのため、場合によっては EI よりも高感度に検出できることもあります。もちろん CI によるイオンの検出感度は関連する (共役塩基だけでなく試料分子の) プロトン親和力に左右されますので、検出できないこともあります。逆にこれが目的成分の高選択分析につながることもあります。また、

低分子量の化合物などではEIによるフラグメンテーションが進むと、検出が難しくなることがありますが、CIにより分子量関連イオンをモニターすることにより検出に有利になる可能性があります。

Fig. 4にN,N-ジメチルホルムアミド(分子量73)、シクロヘキサノン(98)、 $\gamma$ -ブチロラクトン(86)、N-メチル-2-ピロリジノン(99)、フタル酸ジ-n-プロピル(250)の約2ppm溶液をスプリット比10:1で測定した結果を示します。メタノールCIではEIよりも高感度に検出されているものも存在します。

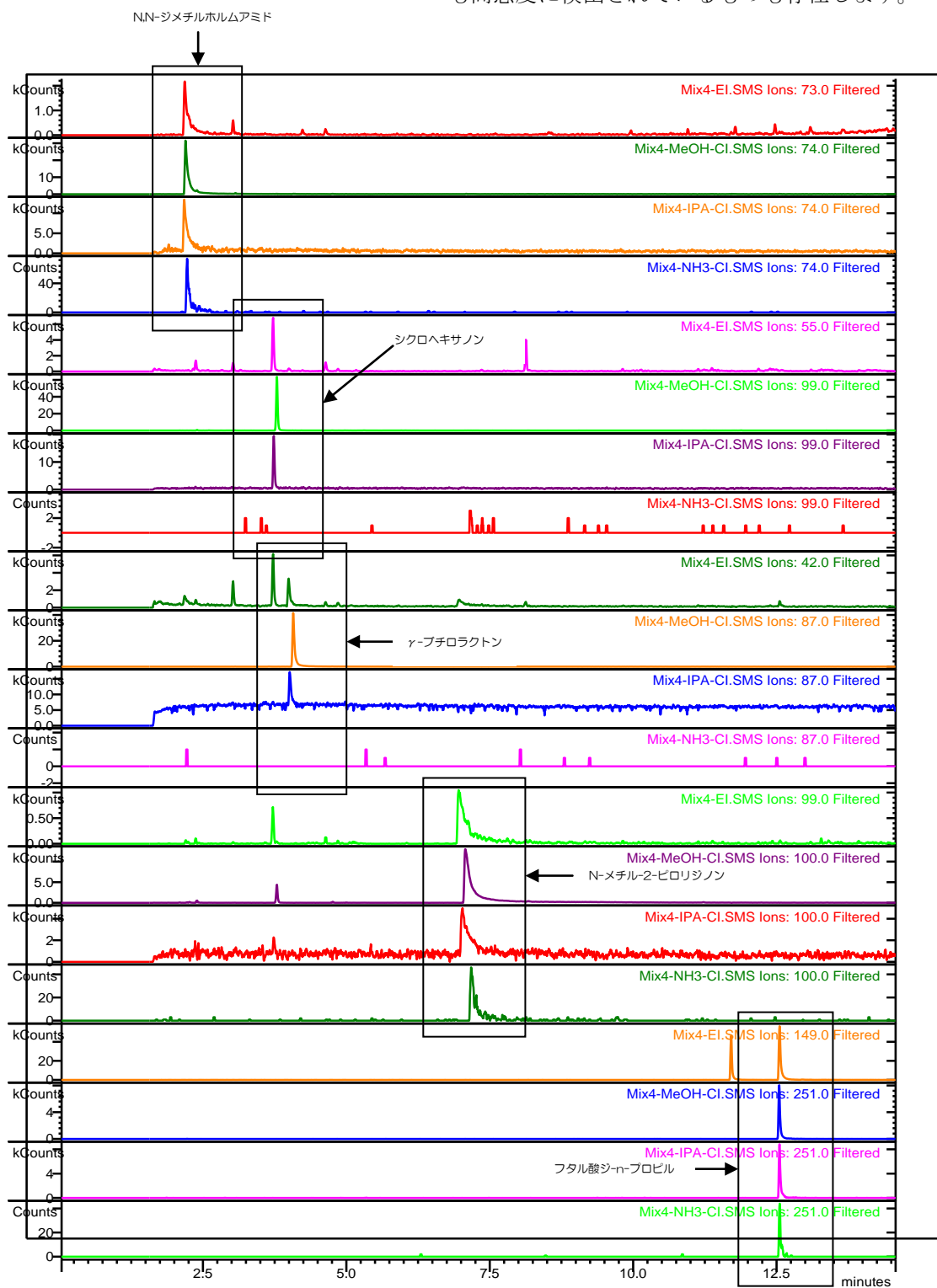


Fig. 4 EI と各 CI における特徴的なイオンのマスクロマトグラム  
各成分上から EI、メタノール CI、イソプロピルアルコール CI、アンモニア水 CI

## 5. 液体CIにおけるイオン化試薬の切り替えについて

アジレントイオントラップ GC/MS においては、液体CI用のイオン化試薬はFig. 5のように装置後部に取り付けられたリザーバーに貯蔵されています。リザーバーは+ネジを4本外すだけで、MSを止めることなく取り外しができ、非常に簡単に交換することができます。交換を行った後、試薬ガス流量調整を行い、すぐにCI測定を行うことが可能です。



Fig. 5 液体CI

## 6. EI と CI の切り替えについて

アジレントイオントラップ GC/MS の場合、EI と CI の間の切り替えはソフトウェアのみで行い (Fig. 6)、イオン源の交換は必要ありません。したがって、MSのシャットダウンなしにCI測定を行うことができます。また、EIで感度の良い物質と、CIで感度の良い物質の混合物を測定する場合には、分離が十分な場合、Fig. 7のように同一分析内で切り替えて分析することも可能です (\*1)。このようなことから、非常に手軽にCI測定を試すことができます。

Chromatographic Time Segments				
	Segment Description	Start (min.)	End (min.)	Scan Description
1		0.00	5.00	Ionization Off
2		5.00	10.00	EI Auto - Full
3		10.00	15.00	CI Auto - Full
4		15.00	20.00	EI Auto - MS/MS
5		20.00	25.00	EI Auto - MS <sup>n</sup>
6		25.00	30.00	EI Auto - SIS

Fig. 6 EI と CI を同一分析内で切り替えて分析する際のソフトウェアの設定画面

\*1 内部イオン化モードのみ可能です。外部イオン化の場合には分析間の自動切り替えが可能となります。

\*2 SIS (Selected Ion Storage) トラップしたイオンの中から複数の必要な質量範囲を選択して検出する方法です。

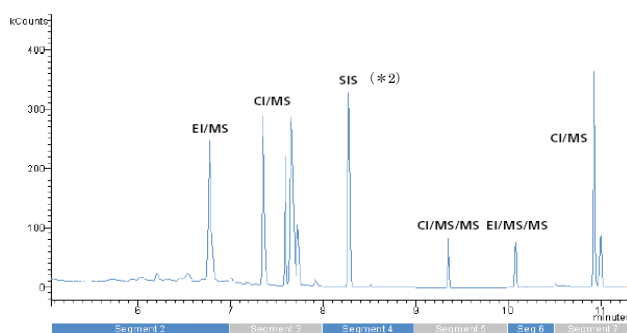


Fig. 7 EI と CI を同一分析内で切り替えて分析した時のクロマトグラム例

## 7. まとめ

GC/MS で定性分析を行う際は、EIによる分子イオン、フラグメントイオン情報とCIによる分子量推定を組み合わせることで、より化合物の定性能力が向上します。アジレントのイオントラップ GC/MS では、可燃性ガスを使わない液体CIを使用することができ、種々のイオン化試薬を簡単に交換して使用することができます。種々のCIを簡単に使用できることは、1種類のイオン化試薬とEI分析の組み合わせでは分子量推定が困難な場合には、非常に有効になります。また、EIとCIの切り替えにハードウェア的な変更およびMSのシャットダウンを必要としないため、非常に簡単にCI分析を試すことが可能になります。

このような分析手法は、不純物の分子量推定などにも有効であると考えられます。

## 8. 参考文献

[1] J. R. CHAPMAN 著, 土屋正彦, 田島進, 平岡賢三, 小林憲正 共訳, 有機質量分析法, 丸善&WILEY, 1995年

【GCMS-201110KS-001】

本資料に記載の情報、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 4



Agilent Technologies