

Technical Report

EIおよびCIモードを同一イオン源で測定可能な Smart EI/CI イオン源の有用性

Usefulness of Smart EI/CI ion source which enables both EI and CI mode measurements with the same ion source

坂本 雄紀¹

Abstract:

「Smart EI/CI イオン源」は、汎用的に利用するEI法の感度をなるべく損なわずに、CI測定を簡単に切り替えて採取できるイオン源をコンセプトとして新たに開発しました。イオン源を交換する必要なく、EIとCIの測定を切り替えることが可能であり、急遽分子量確認のためCI測定が必要な場合でもすぐに切り替えて測定することができます。

Smart EI/CI イオン源は、主に定性分析でGC-MSを利用しているユーザーに最適なイオン源です。

Keywords: GC-MS、正化学イオン化法、PCI、イオン源交換

1. はじめに

電子イオン化 (EI) 法はGC/MSを利用する上で汎用的に利用されるイオン化法です。試料中の微量濃度の対象化合物を算出する定量分析はもとより、NISTやWileyといったマススペクトルライブラリが充実していることから、EI法は定性分析に幅広く利用されています。

その一方、マススペクトルライブラリに目的の化合物が登録されていない場合、マススペクトルの解析を行う必要があることから、解析作業は困難を極めます。また、EI法は高エネルギーの熱電子を衝突させてフラグメンテーションを起こす特性を利用していることから、化合物の構造によっては分子イオンが検出されない場合があります。

正化学イオン化 (PCI, 以降CIと記載します) 法は、メタンやイソブタンといった試薬ガスをイオン源内でイオン化させ、目的化合物と分子-イオン間反応させます。間接的なイオン化反応のため、EI法と比較してフラグメンテーションを起こしにくく、分子量情報を収集するのに適したイオン化法です。特にEI測定においてマススペクトルライブラリで同定できない場合に、分子量情報は定性解析に大きな手掛かりになります。

通常EI法とCI法のイオン源は、それぞれ異なるイオン化法で最適な感度を得るために各イオン化で専用のイオン源を用意しています。Fig. 1は各イオン化用のイオン源の模式図を示しています。

EI用イオン源は、フィラメントから発生した熱電子をなるべく多く取り込むために、熱電子入射口の穴が大きく設計されています。また、イオン射出口も迅速かつ効率よくイオンを四重極に送り込ませるため穴径が大きく設計されています。CI用イオン源はイオン化した試薬ガスとの分子-イオン間反応であることから、イオン源内に試薬ガスを充満させるため、熱電子入射口およびイオン射出口の穴は非常に小さく設計されています。

NCIイオン源はCIイオン源よりも熱電子入射口およびイオン射出口の穴径は大きくなっており、NCIイオン源でEIやCIを採取する簡易EIおよび簡易CIモードが利用することができます。しかし、NCIでの簡易EIモードはフィラメントからの熱電子を多くイオン源内に取り込めないため、微量濃度の分析には向いていません。

そのため、EIおよびCIの切り替えは、通常イオン源を交換する必要があり、交換に長い時間がかかることが大きな障害となっていました。

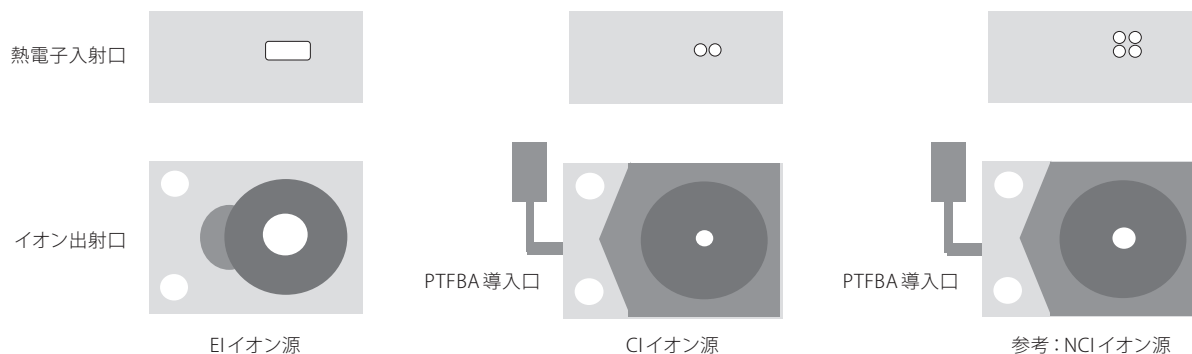


Fig. 1 各イオン化用のイオン源模式図

2. Smart EI/CI イオン源

これらの状況を打開するため、

- ・EIとCIを同一のイオン源で採取できること
- ・汎用的に利用するEIの感度をなるべく損なわないこと

この2点をコンセプトとして「Smart EI/CIイオン源」を開発しました。

Smart EI/CIイオン源は、NXシリーズはもちろん、GCMS-QP2010 Plus以降のGCMS-QP™シリーズおよびGCMS-TQ™シリーズのCIまたはNCIモデルで利用することができます。

2-1. Smart EI/CIイオン源におけるEIの感度

EIイオン源とSmart EI/CIイオン源について、農薬の10 ng/mLにおけるEI感度を比較しました。Fig. 2にダイアジノンおよびフェントエートのスキャンのマスクロマトグラムを示します。

S/N比はpeak-to-peak法によって算出しました。

Smart EI/CIイオン源におけるEI法の感度は、EI専用のイオン源とほぼ同等の感度を持つことが分かります。

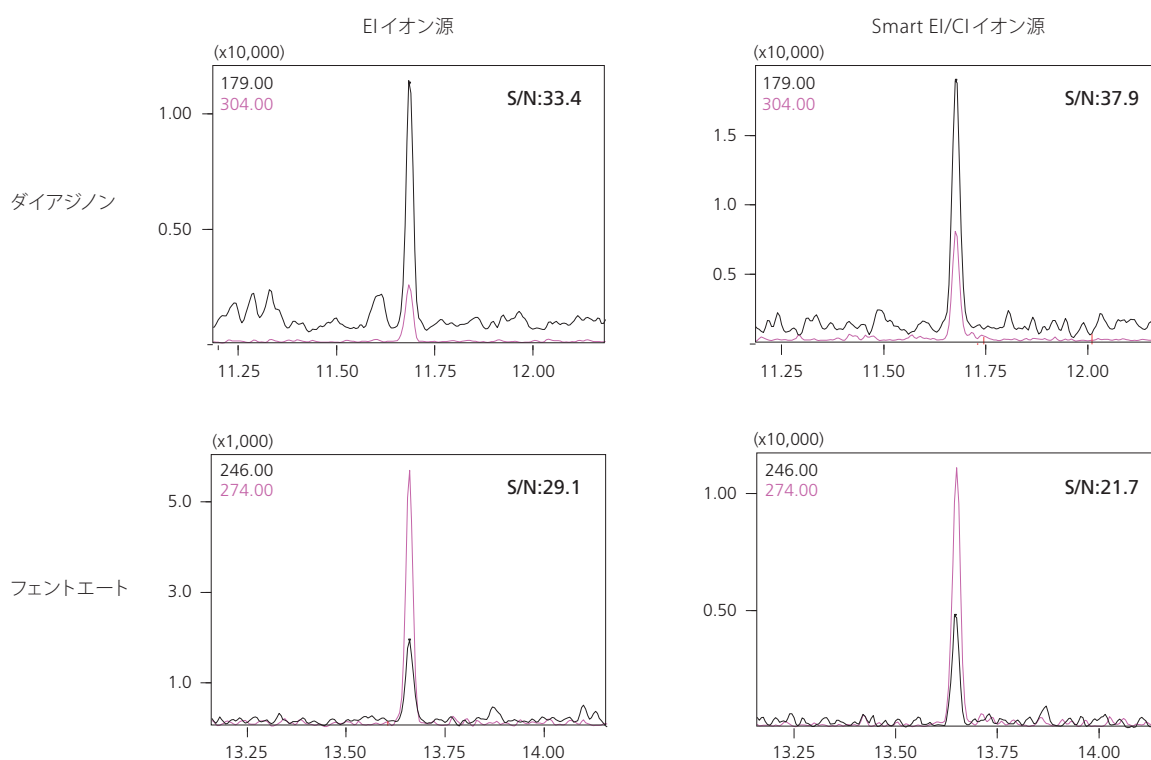


Fig. 2 EIイオン源とSmart EI/CIイオン源で測定した代表的な農薬のマスクロマトグラム（濃度10 ng/mL）

Table 1 農薬の10 ng/mLにおけるEIイオン源とSmart EI/CIイオン源のS/N比比較結果

化合物名	EIイオン源 S/N比	Smart EI/CIイオン源 S/N比	化合物名	EIイオン源 S/N比	Smart EI/CIイオン源 S/N比
Ethoprophos	113.4	52.3	Tolclofos-methyl	253.1	220.7
Salithion	178.0	145.3	Pirimiphos methyl	197.2	94.8
Thiometon	104.6	102.2	Chlorpyrifos	40.9	66.7
Diazinon	33.4	37.9	Fenthion	315.4	549.4
Etrimfos	56.3	30.8	Phenthoate	29.1	21.7
Iprobenfos	47.5	25.2	Bromophos-ethyl	117.1	142.3
Dichlofenthion	174.5	93.0	Prothiofos	35.4	61.3
Chlorpyrifos-Methyl	201.7	343.5	EPN	66.3	112.8

2-2. Smart EI/CIイオン源におけるCIのマスペクトルおよび感度

CIイオン源とSmart EI/CIイオン源について、カフェインおよびトリアゾラムのCIマスペクトルを比較しました (Fig. 3)。Smart EI/CIイオン源におけるCI法のマスペクトルは、若干のフラグメントイオンが検出されますがプロトン付加分子 ($M+H^+$) を確認することが可能でした。

Fig. 4にカフェインおよびステアリン酸メチルのマスクロマトグラムを示します。CIイオン源では、イオン源の構造が試薬ガスを

充滿しやすくなっているため、ピークがテーリングしていますが、Smart EI/CIイオン源は、EIイオン源に近い構造のため、ピークの切れが良くS/N比の向上に寄与しています。そのため、Smart EI/CIイオン源におけるCI法の感度は、CI専用のイオン源とほぼ同等の感度を持つことが分かります。

Smart EI/CIイオン源は、GC/MSを定性分析で利用しているお客様に最適なイオン源です。

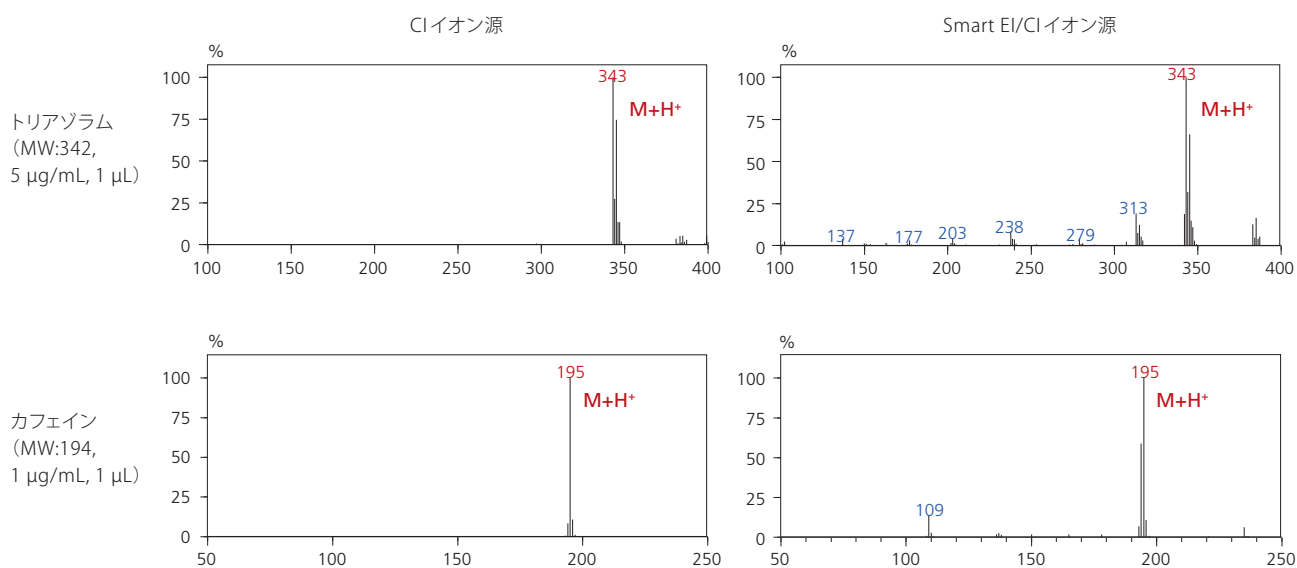


Fig. 3 CIイオン源とSmart EI/CIイオン源で測定したカフェインおよびトリアゾラムのマスペクトル

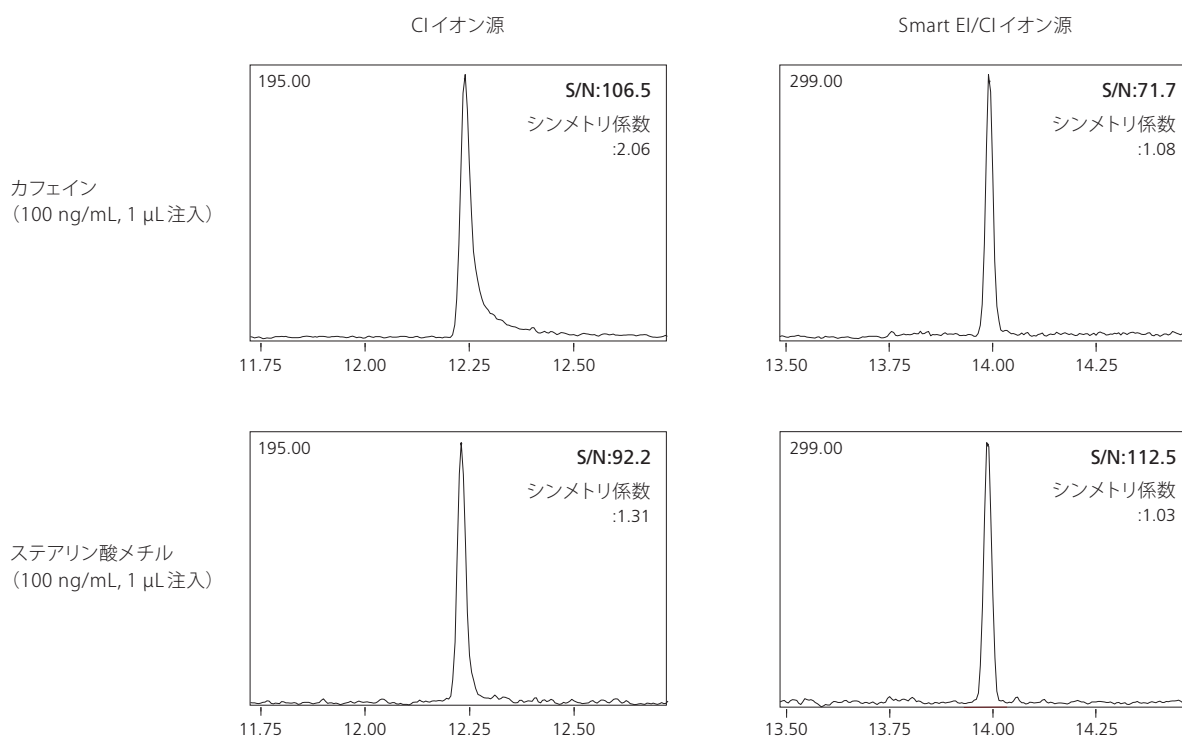


Fig. 4 CIイオン源とSmart EI/CIイオン源で測定したカフェインおよびステアリン酸メチルのマスクロマトグラム

3. 各種分野での適応例

3-1. 樹脂素材中の添加剤分析

電気製品や日用品などの樹脂素材には、安定性や耐久性を向上させるためにさまざまな添加剤が練りこまれています。近年、RoHSやREACHなどで人の健康に有害な化学物質の規制が強化されており、樹脂材料中の添加剤の管理は厳しくなっています。添加剤はEIで分子イオンが出ないケースが多いため、CIを組み合わせると解析作業の効率化と成分同定の信頼性が向上します。

Fig. 5に樹脂素材をPy-GC/MSで測定して得られたトータルイオンカレントクロマトグラム (TICC) を示します。星印は、EIで分子イオンが確認できなかったピークを示しています。Fig. 6に検出された代表的な3種類のピーク (A~C) のEIおよびCIのマススペクトルを示します。このようにSmart EI/CIイオン源を利用することでEIとCIのデータを切り替えて簡単に採取することができます。

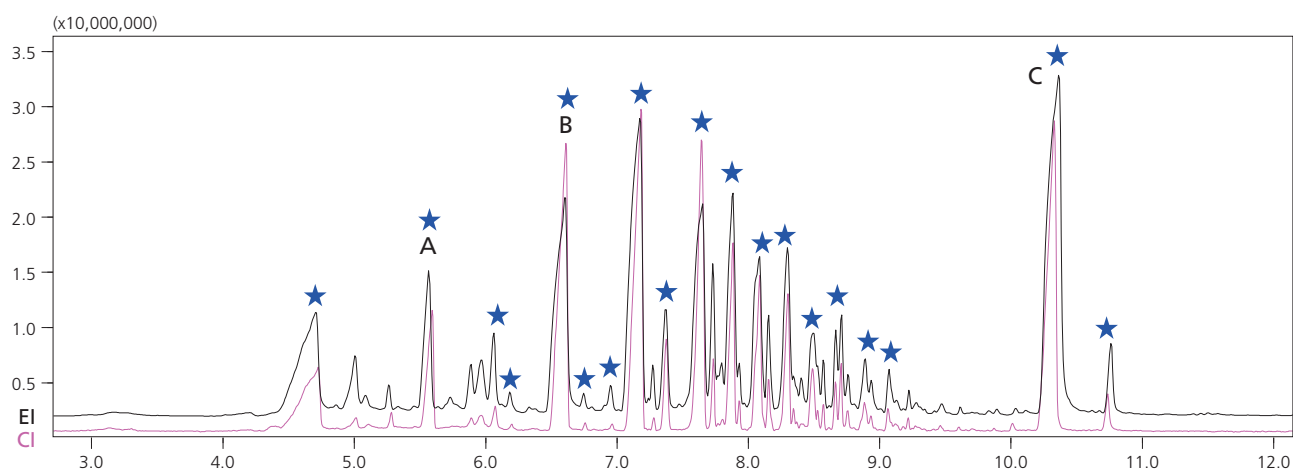
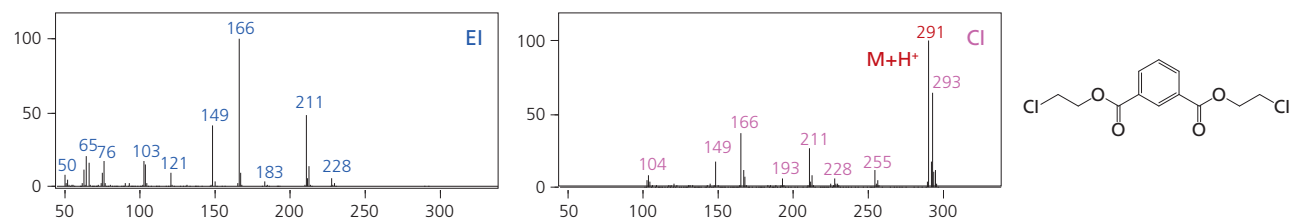
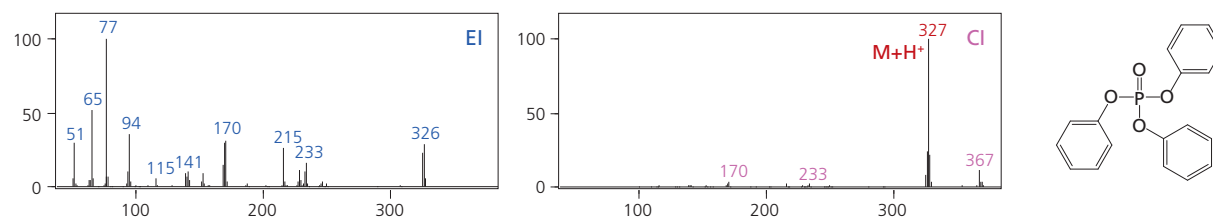


Fig. 5 Py-GC/MSで測定した樹脂材料のEIおよびCIのトータルイオンカレントクロマトグラム

ピークA: ジ (2-クロロエチル) イソフタル酸エステル (MW:290)



ピークB: トリフェニルリン酸 (MW:326)



ピークC: トリメリット酸トリス (2-エチルヘキシル) (MW:546)

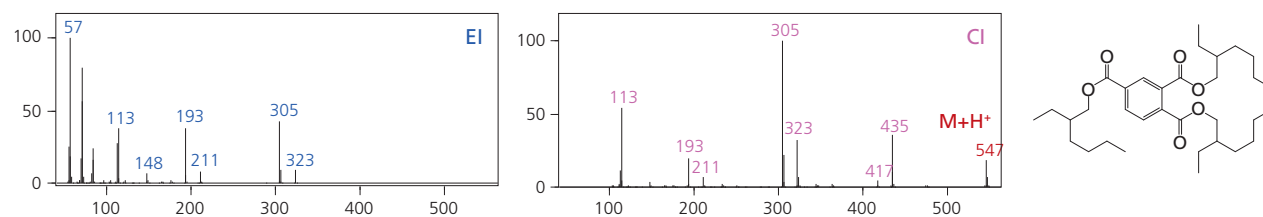


Fig. 6 検出された代表的なピークのEIおよびCIマススペクトル

3-2. 合成品のマスペクトル確認

一般的な試料導入の場合、気化室から試料を注入してカラムで分離させます。しかし、沸点や極性により、気化しなかったり、カラムから溶出されない化合物については、GC/MSでの測定が難しくなります。

直接試料導入法 (DI) は、試料を気化室およびカラムに通さずにイオン源に直接導入する方法です。DI用のプローブは最高500°Cまで加熱することができ、真空状態で化合物を直接イオン源に導入してイオン化することができることから、高沸点や高極性の化合物でも簡単にマスペクトルを採取することができます。

測定のための準備操作はサンプルカップ内に試料を入れてプローブにセットするだけなので非常に簡単に測定することができます (Fig. 7)。



直接試料導入装置

DI用プローブ

Fig. 7 直接試料導入 (DI) 装置と測定準備操作

DIとSmart EI/CIイオン源を組み合わせた定性分析の例として、難揮発性の抗生物質のクラリスロマイシンを測定した結果を示します (Fig. 8)。分子量が700以上であり、高極性を与えるヒドロキシル基 (-OH) を複数有することから、一般的な試料注入でのGC/MSの測定は非常に困難ですが、DIを用いることにより簡単にマスペクトルを採取することができます。

EIのマスペクトルでは、クラリスロマイシン (MW:747) の分子イオンは検出されませんでした。このような場合、Smart EI/CIイオン源を利用するとイオン源を交換せずにCI法に切り替えられるため簡単にCI法のマスペクトルを採取することが可能です。Smart EI/CIイオン源を用いたCI測定では、プロトン付加分子 ($M+H^+$) m/z 748を検出することができました。

クラリスロマイシン (MW:747)

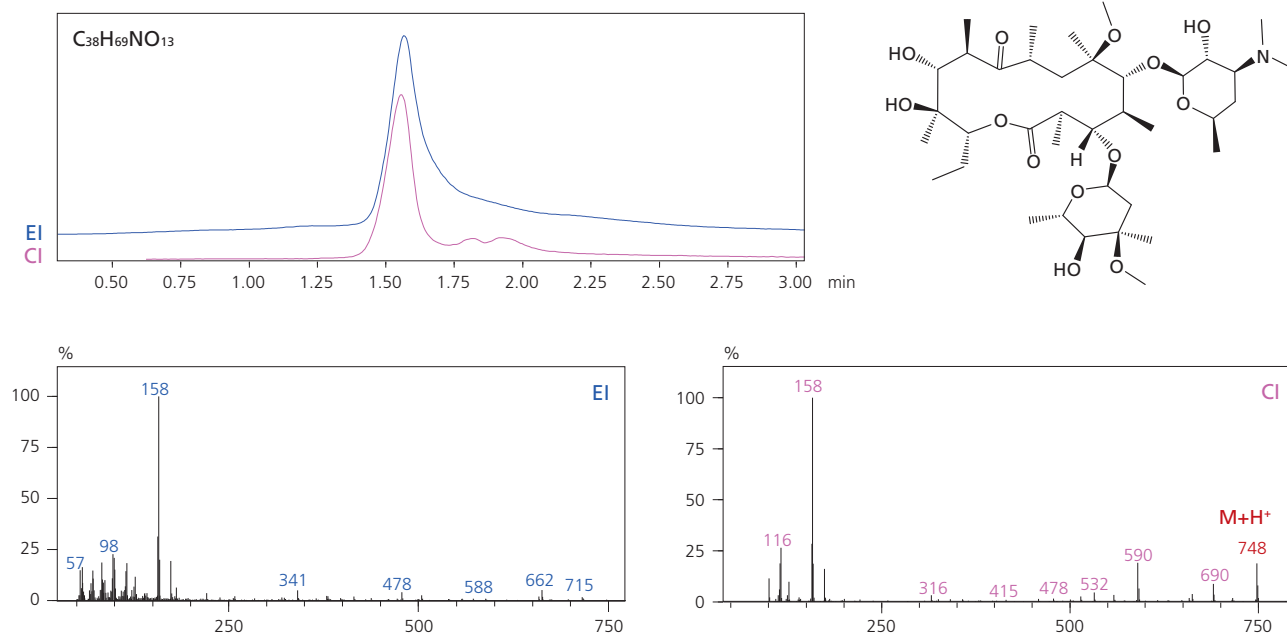


Fig. 8 直接試料導入 (DI) とSmart EI/CIイオン源を用いた抗生物質クラリスロマイシンの分析例

3-3. 薬毒物分析への適応例

乱用薬物の規制を逃れるため、一部の部分構造を改変した危険ドラッグの流通が大きな社会問題となり、新規の危険ドラッグの化合物同定は、警察科学捜査研究所にとって重要なミッションです。

これら危険ドラッグの分析では、標準品を測定して得られた結果と比較して同定を行うことが不可欠です。しかし、化学構造を一部改変させた危険ドラッグの場合、標準品はもちろんのこと、分析データさえ存在しないことがあります。

化合物同定的手段として、LC-MS(/MS)やGC-MS(/MS)が利用されていますが、LC-MSは分子量情報を得られやすいのに対して、GC-MSはフラグメントイオンが得られることから、マススペクトルを読み解くことで部分構造の情報を得ることができます。

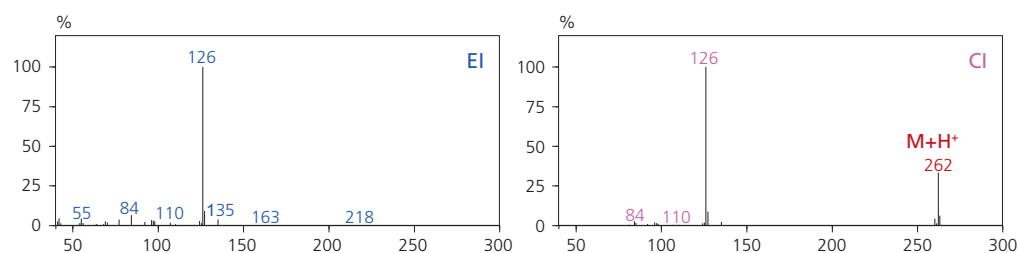
両装置での分析結果を組み合わせることによって、化合物同定のための有用な情報を得られます。しかし、クロマト分離が異なる

ため、試料に複数の化合物が含まれている場合は、各装置で検出されたピークが目的の化合物なのかを照合する必要があります。

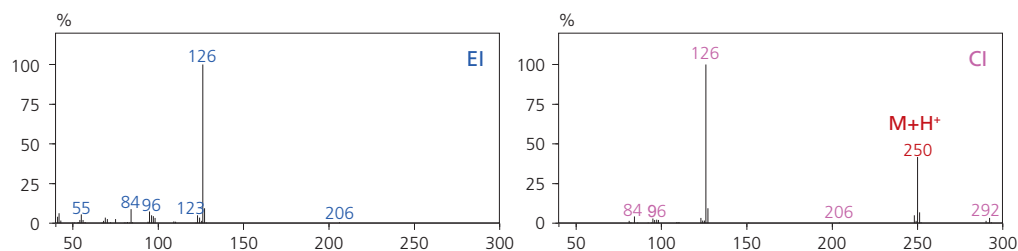
Smart EI/CIイオン源を利用することによって、イオン源を切り替えずに同一の分析条件でEIとCIのデータを採取することができ、各データのピークの照合が簡単に行うことができます。

Fig. 9はSmart EI/CIイオン源で採取したカチノン類である4-メトキシ- α -PVP、4-フルオロ- α -PVP、4-クロロ- α -PVPのEIおよびCIのマススペクトルを示しています。これらの化合物はEIでは分子イオンが検出されにくく、 α 開裂したアミンの m/z 126しか特徴的なイオンが検出されないため、修飾する官能基を推定するのは困難です。Smart EI/CIイオン源でCIに切り替えることにより、簡単に分子量情報を得ることができ、官能基の推定が行えます。

4-メトキシ- α -PVP (MW:261)



4-フルオロ- α -PVP (MW:249)



4-クロロ- α -PVP (MW:265)

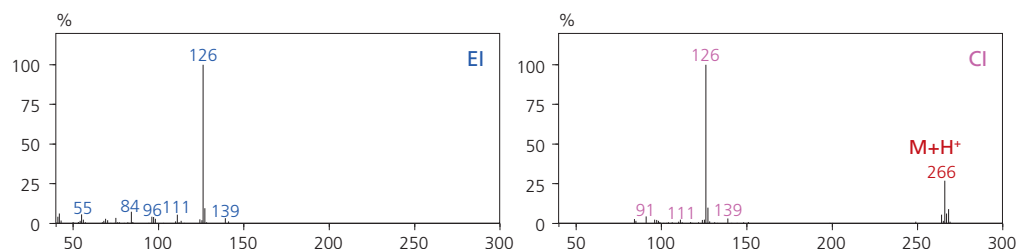


Fig. 9 官能基の異なる α -PVPのEIおよびCIのマススペクトル

3-4. 容器包装中の不純物分析

近年、食品中の容器包装も健康の観点から、ポジティブリスト制度への移行が検討されています。容器包装に利用される合成樹脂には、添加剤、樹脂原料、合成工程で生成される副生成物や不純物など多岐にわたります。

不純物の分析は、対象試料にどのような化合物が含有されていたり、浸出されるのかの定性分析から始まります。

ときには、マススペクトルライブラリに登録されていない場合もあり、その場合CIによる分子量の確認は検出化合物を同定するためのヒントになります。

容器包装の浸出物分析において、Smart EI/CIイオン源を用いてEIとCIの測定を行いました。

包装容器を1 cm²角に裁断し、20 cm²の表面積になるようにバイアルに入れました。バイアルは2種類用意し、20%エタノール水溶液と3%酢酸をそれぞれ20 mL添加しました。

その後、60℃で60分加温しました。加温後、ジクロロメタン20 mLを添加して液液抽出を2回繰り返し行いました。抽出試料を混ぜ合わせ、エバポレータおよび窒素気流下で濃縮し、ジクロロメタンを用いて1 mLにメスアップして試験試料としました。

Fig. 10に20%エタノールで抽出した容器包装中の不純物のトータルイオンカレントクロマトグラムを示します。また、Fig. 11に代表的な検出ピークのEIおよびCIのマススペクトルを示します。

EIのマススペクトルとCIのプロトン付加分子の結果から、ピークAは潤滑剤に利用されるエルカ酸アミド、ピークBは酸化防止剤として使用されるトリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイトと同定することができました。

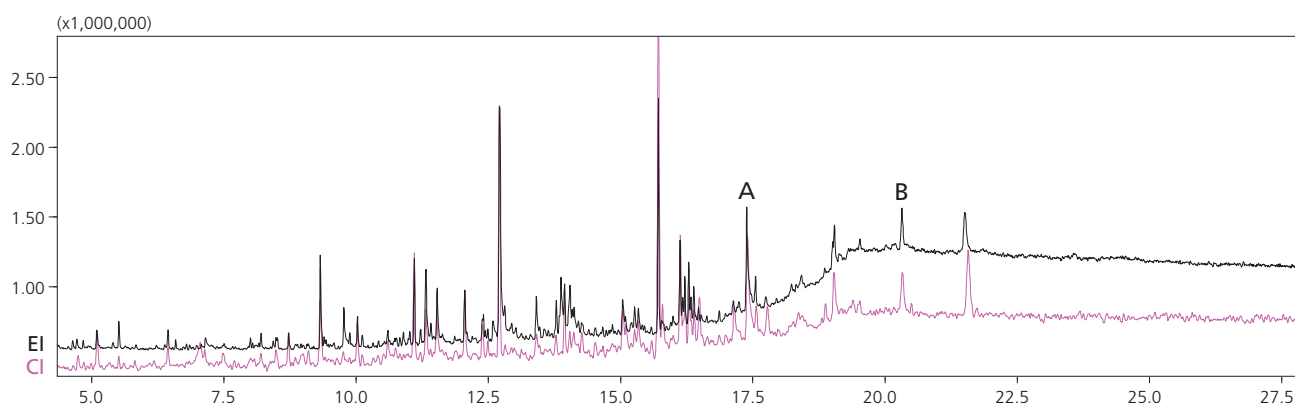
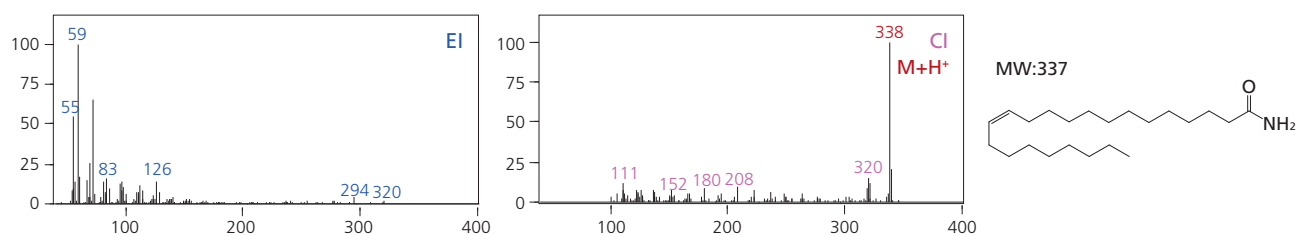


Fig. 10 20%エタノール包装容器浸出物のEIおよびCIのトータルイオンカレントクロマトグラム

ピークA: エルカ酸アミド (MW:337)



ピークB: トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト (MW:646)

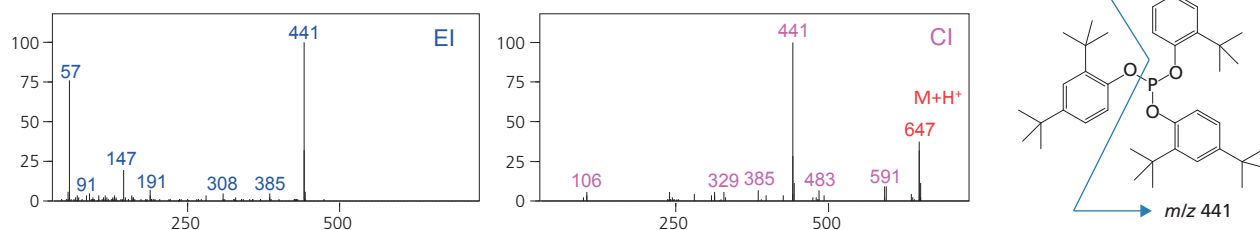


Fig. 11 検出された代表的なピークのEIおよびCIマススペクトル

4. 結論

汎用的に利用するEIの感度をなるべく損なわずに、同一のイオン源でCI測定を行える新しいイオン源として「Smart EI/CIイオン源」を開発しました。

このイオン源は、これまでEIとCIを切り替えるのにイオン源を交換する必要性からCIの利用に消極的であったユーザーに、CI利用の選択肢を広げます。

未知の化合物を同定するためにEIのマススペクトル解析に加えて、分子量情報を組み合わせることができるため、解析の信頼性が向上します。

Smart EI/CIイオン源は主に定性分析でGC/MSを利用しているユーザーに最適なイオン源です。

Gas Chromatograph Mass Spectrometer GCMS-QP2020 NX

ラボの可能性を最大限に拓ける
Smartソリューション

さまざまな分野で利用されるGC-MSは、今や分析の汎用機となっています。その中で、装置のさらなるコストパフォーマンスの向上と、利用するユーザーのワークライフバランスが期待されています。GCMS-QP2020 NXは、分析のあらゆる場面に対しての効率化を提案し、ラボの可能性を最大限に拓けます。

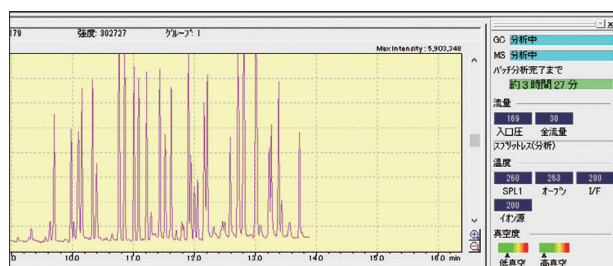
待機時間を正確に把握するアクティブタイムマネジメント

分析の汎用機となっているGC-MSは、1台でさまざまな用途の分析に利用されています。

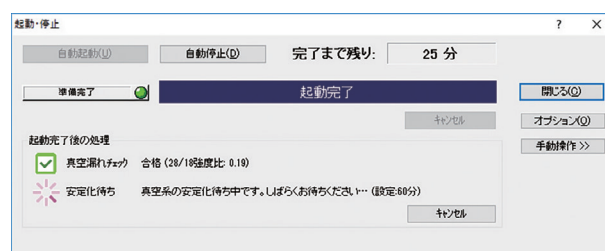
アクティブタイムマネジメントは、メンテナンスやシステム切り替えなどにかかる時間や複数ユーザーで利用される際に発生する待機



時間を適切に管理します。装置の待機時間を低減して稼働時間（アクティブタイム）を伸ばすことにより、さらなる効率的な運用を図れます。



連続分析におけるタイムマネジメント



装置の起動停止におけるタイムマネジメント

GCMS-QPおよびGCMS-TQは、株式会社島津製作所の商標です。その他、本書に掲載されている会社名/サービス名およびロゴは、各社の商標および登録商標です。なお、本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

株式会社 島津製作所
分析計測事業部 <http://www.an.shimadzu.co.jp/>

本資料の掲載情報に関する著作権は当社または原著者に帰属しており、権利者の事前の書面による許可なく、本資料を複製、転用、改ざん、販売等することはできません。掲載情報については十分検討を行っていますが、当社はその正確性や完全性を保証するものではありません。また、本資料の使用により生じたいかなる損害に対しても当社は一切責任を負いません。本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

初版発行：2018年9月
© Shimadzu Corporation, 2018