ノート

GC/Q-TOF MS による精密質量測定に関する研究

山下　亮*　渡邉　亮*

Study of Exact Mass Measurement by Quadrupole Time of Flight Gas Chromatography Mass Spectrometry

YAMASHITA Ryo * and WATANABE Ryo *

1. 緒　　言

ガスクロマトグラフ飛行時間型質量分析計（GC/TOF MS）は高い精度を有し，*m/z* 値が小数点以下3～4桁程度までの正確な精密質量を取得できることから，分子イオンが検出できれば物質の組成式の予測が可能となる。通常，分子イオンの検出には、化学イオン化（CI 法）が用いられるが，メタン，イソブタン等の試薬ガスを必要とし，さらには専用イオン源への交換などの煩雑な作業も伴う。

当所のアジレント・テクノロジー（株）7250 GC/Q-TOF MS は，低エネルギー電子イオン化（Low-Energy EI）モードでの測定ができる高感度イオン源を備えており，条件にもよるが，試薬ガスや特殊な設定の必要もなく，簡易な操作で，分子イオンの検出が可能とされている。

本研究では，7250 GC/Q-TOF MS による Low-Energy EI 測定を行い，そのパラメータ値の最適化を行った。さらに検出した分子イオンの質量から組成式予測を試みた。

2. 実　　験

試料は酢酸イソアミルもしくは市販のビールを用い，ヘッドスペース法にてGC/MSに導入した。カラムは DB-WAX カラムを用いた。Low-Energy EI 測定のイオン化エネルギーは 10～20 eV，EI 測定は 70 eV とした。データは MassHunter Workstation ソフトウエアにて解析した。データベースは NIST2017 ライブラリーを用いた。

* 下越技術支援センター

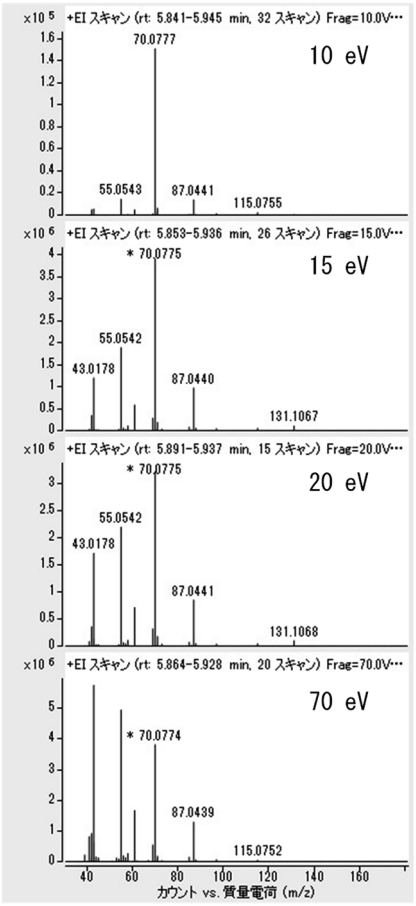

図１　イオン化エネルギー値によるマススペクトルの変化

3. 結果と考察

3.1 パラメータ値のマススペクトルへの影響

図 1 にイオン化エネルギーを変更した Low-Energy EI と通常の EI で測定した酢酸イソアミル（m.w. 130）のマススペクトルを示した。*m/z* 43，55 のフラグメントイオンは，イオン化エネルギー値を下げることで，*m/z* 70 のイオンと比べてその強度が低下していることから，フラグメント化が抑えられていると考えられる。

15，20 eV では *m/z* 131 に分子イオンの同位体イオンと推測されるピークが検出された。さらに 10 eV まで下げると縦軸のカウントは一桁低下し，全体的な感度の低下が見られた。この結果から，酢酸イソアミルについては，分子イオンを検出するためのイオン化エネルギー値は 15 もしくは 20 eV が適していると考えられる。

また酢酸イソアミル以外の試料についても Low-Energy EI 測定の検討を行ったが，分子イオンが検出されないものもあり，EI によるフラグメント化が起こりやすい構造では分子イオンの検出は難しいと考えられる。

3.2　実試料への適用

市販のビールを EI 測定し，保持時間 13 分に検出されたピークのマススペクトルについて，NIST によるデータベース検索を行ったところ，ノナン酸エチル（m.w. 186）とオクタン酸エチル（m.w. 172）が高いスコアでリストアップされた。

これらの物質は，脂肪酸の長さに違いがあるだけで基本的な構造は同じく，マススペクトルのパターンは似ているために特定が難しい。同じ試料にて Low-Energy EI（15 eV）での測定を行ったところ EI 測定では検出できなかった分子イオンと見られるピーク（*m/z* 172.1457）が検出された（図 2，矢印）。得られた精密質量測定値は，組成式 $C_{10}H_{20}O_2$ の計算上の質量（モノアイソトピック質量 172.1463）に近く

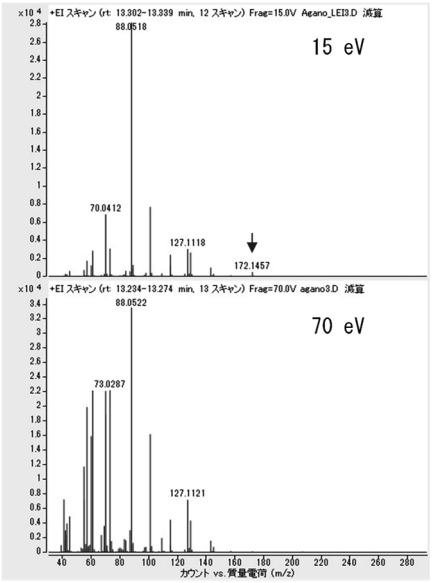

図 2　オクタン酸エチルの分子イオンの検出

（質量誤差 1.35 ppm），オクタン酸エチルの分子式と一致した。

4.　結　　言

(1) 酢酸イソアミルの Low-Energy EI 測定を行い，イオン化エネルギー値を最適化することで，フラグメント化を抑え，分子イオンを検出することができた。

(2) 検出された分子イオンの精密質量から組成式を推定することができた。汎用の GC/Q MS では Low-Energy EI および精密質量測定はできないため，未知物質の解析には本手法が有用になると考えられる。