

msFineAnalysis Ver2を用いた脂肪酸メチルエステル類の統合解析 - FI法による分子イオン検出 -

関連製品: 質量分析計(MS)

【はじめに】

ガスクロマトグラフ質量分析法で使用される電子イオン化(Electron Ionization, EI)法は、フラグメントイオンを生成しやすいハードイオン化法の一つであり、取得したマススペクトルとライブラリー登録されたマススペクトルを比較することで化合物の同定を行うことができる。それに対し、電界イオン化(Field Ionization, FI)法などのソフトイオン化法では、フラグメントイオンの生成が最小限に抑えられ、分子イオンの情報を得ることができる。またガスクロマトグラフ飛行時間質量分析計ではEI法で生じたフラグメントイオンと、ソフトイオン化法で生じた分子イオンの双方から精密質量情報が得られる。これら精密質量情報と従来のライブラリーサーチの結果を統合することで、EI法のライブラリーサーチのみを用いた場合よりも同定確度を向上させることができる。

脂肪酸メチルエステル(FAMES)は、食品中の脂質量を知るための重要な成分であり、また環境負荷が少ない性質からバイオディーゼル燃料としての用途も増えている。FAMESとしてはアルキル鎖に二重結合を有する不飽和FAMESが数多く存在しているが、二重結合数が増える(不飽和度が増す)とEI法では分子イオンを検出し難くなる傾向がある。そこで今回、FAMES標準試料をEI法、FI法にて測定し、分子イオン検出の確認を行った。得られたデータをmsFineAnalysisにて解析を行い、ライブラリーデータベース検索と、分子イオン精密質量解析を組み合わせた統合解析を実施したので結果を報告する。

【結果】

測定試料は市販のFAMES37成分混合標準液(Restek社製、200-600ng/uL)を用いた。測定条件をTable1に示す。

次頁Fig.3にGC/EI及びGC/FIのTICCを示す。今回測定した試料には37成分が含まれているが、*cis*-4,7,10,13,16,19-Docosahexaenoic acid methyl esterとHeneicosanoic acid, methyl esterは保持時間(R.T.)が完全に一致しており、R.T. 38.8分付近に1つのピークとして観測された。しかし、このピークのFIマススペクトルを作成したところ、Fig.1に示すように両成分の分子イオンを確認することができた。JMS-T200GCは常時高分解能状態で測定を行うため、クロマトグラム分離が不十分なケースであっても、質量分離により成分を同定することが可能となる。

Table 1 Measurement condition

[GC condition]	
GC system:	7890A (Agilent Technologies)
Column:	DB-1msUI (Agilent Technologies), 30m x 0.25mm, 0.25µm
Oven temp.:	50°C(1min)→10°C/min→140°C→3°C/min→260°C(5min)
Inj. Mode:	Split mode (50:1)
[TOFMS condition]	
MS system:	JMS-T200GC (JEOL Ltd.)
Ion source:	EI/FI combination ion source
Ionization:	EI+, 70eV, 300µA
	FI+, -10kV, 50mA (slope mode)
Mass range:	m/z 35-600

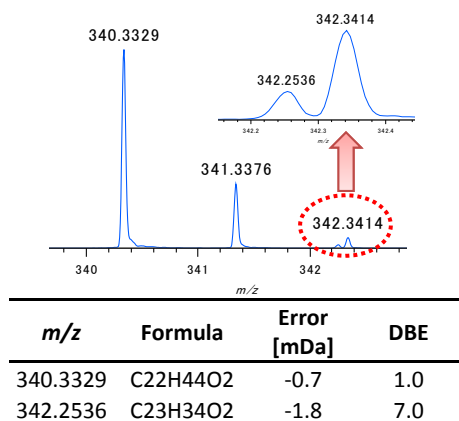


Fig.1 FI mass spectrum (enlarged) at R.T. 38.8min and accurate mass analysis result

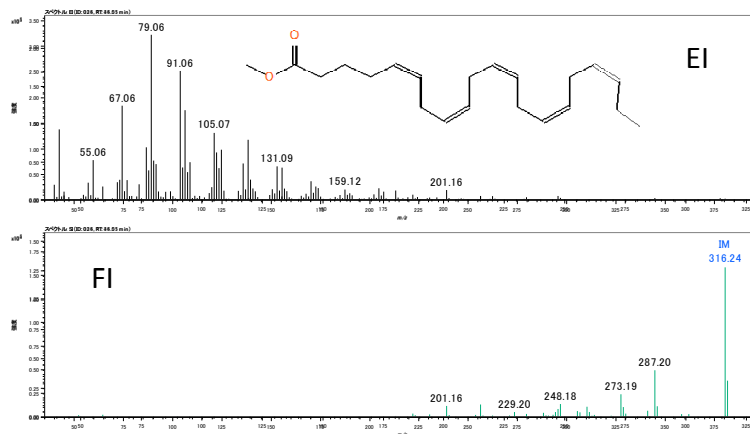


Fig.2 EI and FI mass spectrum for 5,8,11,14,17-Eicosapentaenoic acid, methyl ester, (all-Z)-

観測した全ての成分のFIマススペクトル中で、分子イオンを確認することができた。また15-Tetracosenoic acid, methyl ester, (Z)-以外の成分では分子イオンがベースイオンとして観測された。なお、15-Tetracosenoic acid, methyl ester, (Z)-においても分子イオンは相対強度80%以上で観測されており、FI法が極めてソフトにFAMESをイオン化できることが確認できた。例えばFig.2に示すように、アルキル基中の二重結合数が5つの5,8,11,14,17-Eicosapentaenoic acid, methyl ester, (all-Z)-においても、FIマススペクトルでは分子イオンをベースイオンとして検出することができた。Fig.4にエステル結合を除く部分の炭素数が20で二重結合数0~5の計6成分のFIマススペクトルと、該当する構造式を示す。

最後にmsFineAnalysisを用いた統合解析を実施した結果をTable2に示す。全成分の分子イオン精密質量解析から組成式を得ることができており、ライブラリーデータベースの結果を補完することができた。

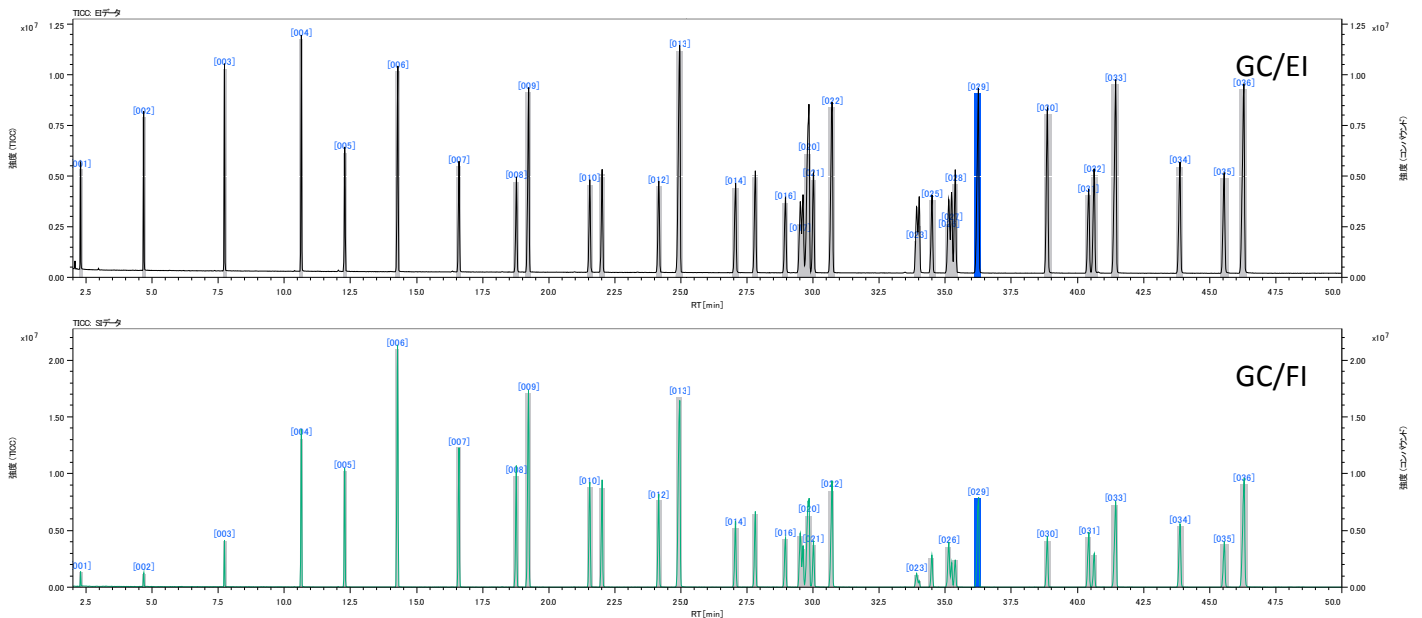


Fig.3 GC/EI and GC/FI total ion current chromatograms for the FAMES 37 mix sample.

Table 2 Integrated qualitative analysis result using the msFineAnalysis

クロマトグラム/IM情報				統合解析結果						ライブラリサーチ結果					
ID	RT [min]	面積	面積 [%]	IM m/z	化合物名	CAS#	類似度	組成式	m/z (計算)	質量誤差 [mDa]	類似度 (最高)	化合物名	CAS#	組成式	分子量
001	2.29	7,802,029	14.13	102.06850	Butanoic acid, methyl ester	623-42-7	902	C5 H10 O2	102.06753	0.97	902	Butanoic acid, methyl ester	623-42-7	C5 H10 O2	102
002	4.68	12,509,365	22.65	130.09965	Hexanoic acid, methyl ester	106-70-7	954	C7 H14 O2	130.09883	0.82	954	Hexanoic acid, methyl ester	106-70-7	C7 H14 O2	130
003	7.74	17,836,754	32.30	158.13091	Octanoic acid, methyl ester	111-11-5	921	C9 H18 O2	158.13013	0.78	921	Octanoic acid, methyl ester	111-11-5	C9 H18 O2	158
004	10.64	22,872,875	41.42	186.16241	Decanoic acid, methyl ester	110-42-9	951	C11 H22 O2	186.16143	0.98	951	Decanoic acid, methyl ester	110-42-9	C11 H22 O2	186
005	12.28	13,873,023	25.12	200.17785	Undecanoic acid, methyl ester	1731-86-8	947	C12 H24 O2	200.17708	0.77	947	Undecanoic acid, methyl ester	1731-86-8	C12 H24 O2	200
006	14.29	28,637,881	51.86	214.19378	Dodecanoic acid, methyl ester	111-82-0	924	C13 H26 O2	214.19273	1.05	924	Dodecanoic acid, methyl ester	111-82-0	C13 H26 O2	214
007	16.61	16,639,305	30.13	228.20907	Tridecanoic acid, methyl ester	1731-88-0	962	C14 H28 O2	228.20838	0.68	962	Tridecanoic acid, methyl ester	1731-88-0	C14 H28 O2	228
008	18.78	15,928,565	28.84	240.20818	Methyl myristoleate	56219-06-8	951	C15 H28 O2	240.20838	-0.20	951	Methyl myristoleate	56219-06-8	C15 H28 O2	240
009	19.24	13,711,996	24.52	242.22503	Methyl tetradecanoate	124-10-7	956	C15 H30 O2	242.22403	1.00	956	Methyl tetradecanoate	124-10-7	C15 H30 O2	242
010	21.55	16,820,354	30.46	254.22386	Methyl (Z)-10-pentadecenoate	-	928	C16 H30 O2	254.22403	-0.18	928	Methyl (Z)-10-pentadecenoate	-	C16 H30 O2	254
011	22.02	18,711,161	33.88	256.24002	Pentadecanoic acid, methyl ester	7132-64-1	949	C16 H32 O2	256.23968	0.54	949	Pentadecanoic acid, methyl ester	7132-64-1	C16 H32 O2	256
012	24.16	17,805,851	32.24	268.23913	9-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	1120-25-8	942	C17 H32 O2	268.23968	-0.55	942	9-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	1120-25-8	C17 H32 O2	268
013	24.95	55,221,475	100.00	270.25537	Hexadecanoic acid, methyl ester	112-39-0	946	C17 H34 O2	270.25533	0.04	946	Hexadecanoic acid, methyl ester	112-39-0	C17 H34 O2	270
014	27.07	18,586,681	33.66	282.25402	cis-10-Heptadecenoic acid, methyl ester	-	943	C18 H34 O2	282.25533	-1.32	943	cis-10-Heptadecenoic acid, methyl ester	-	C18 H34 O2	282
015	27.82	20,566,515	37.24	284.27051	Heptadecanoic acid, methyl ester	1731-92-6	933	C18 H36 O2	284.27098	-0.47	933	Heptadecanoic acid, methyl ester	1731-92-6	C18 H36 O2	284
016	28.96	15,344,971	27.79	292.23830	Methyl γ -linolenate	16326-32-2	945	C19 H32 O2	292.23968	-1.38	945	Methyl γ -linolenate	16326-32-2	C19 H32 O2	292
017	29.52	8,858,244	16.04	294.25444	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester, (E,E)-	2566-97-4	835	C19 H34 O2	294.25533	-0.89	877	11,14-Octadecadienoic acid, methyl ester	56554-61-1	C19 H34 O2	294
018	29.62	8,877,607	16.08	292.23851	9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester, (Z,Z,Z)-	301-00-8	918	C19 H32 O2	292.23968	-1.17	918	9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester, (Z,Z,Z)-	301-00-8	C19 H32 O2	292
019	29.79	18,365,132	33.26	294.25465	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	112-63-0	866	C19 H34 O2	294.25533	-0.68	866	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	112-63-0	C19 H34 O2	294
020	29.84	32,367,534	58.61	296.26984	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	112-62-9	894	C19 H36 O2	296.27098	-1.14	894	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	112-62-9	C19 H36 O2	296
021	30.02	19,095,805	34.58	296.27036	9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	1937-62-8	927	C19 H36 O2	296.27098	-0.62	941	trans-13-Octadecenoic acid, methyl ester	-	C19 H36 O2	296
022	30.72	41,648,466	75.42	298.28652	Methyl stearate	112-61-8	939	C19 H38 O2	298.28663	-0.11	939	Methyl stearate	112-61-8	C19 H38 O2	298
023	33.91	6,037,723	10.93	318.25265	5,8,11,14-Eicosatetraenoic acid, methyl ester, (all-Z)-	2566-89-4	909	C21 H34 O2	318.25533	-2.68	909	5,8,11,14-Eicosatetraenoic acid, methyl ester, (all-Z)-	2566-89-4	C21 H34 O2	318
024	34.01	6,574,800	11.91	316.23636	5,8,11,14,17-Eicosapentaenoic acid, methyl ester, (all-Z)-	2734-47-6	945	C21 H32 O2	316.23968	-3.32	945	5,8,11,14,17-Eicosapentaenoic acid, methyl ester, (all-Z)-	2734-47-6	C21 H32 O2	316
025	34.50	16,559,406	29.99	320.26864	8,11,14-Eicosatrienoic acid, methyl ester, (Z,Z,Z)-	21061-10-9	937	C21 H36 O2	320.27098	-2.34	937	8,11,14-Eicosatrienoic acid, methyl ester, (Z,Z,Z)-	21061-10-9	C21 H36 O2	320
026	35.13	10,403,767	18.84	322.28535	11,14-Eicosadienoic acid, methyl ester	2463-02-7	820	C21 H38 O2	322.28663	-1.28	902	cis-11,14-Eicosadienoic acid, methyl ester	-	C21 H38 O2	322
027	35.25	45,036,437	81.56	326.31784	11,14,17-Eicosatrienoic acid, methyl ester	55682-88-7	861	C21 H36 O2	320.27098	-1.01	861	11,14,17-Eicosatrienoic acid, methyl ester	55682-88-7	C21 H36 O2	320
028	35.38	18,118,338	32.81	324.30086	cis-Methyl 11-eicosenoate	2390-09-2	948	C21 H40 O2	324.30228	-1.42	948	cis-Methyl 11-eicosenoate	2390-09-2	C21 H40 O2	324
029	36.25	45,036,437	81.56	326.31784	Eicosanoic acid, methyl ester	1120-28-1	895	C21 H42 O2	326.31793	-1.10	936	Methyl 18-methylnonadecanoate	-	C21 H42 O2	326
030	38.86	36,312,501	65.76	340.33291	Heneicosanoic acid, methyl ester	6064-90-0	781	C22 H44 O2	340.33358	-0.67	781	Heneicosanoic acid, methyl ester	6064-90-0	C22 H44 O2	340
031	40.42	18,929,601	34.28	350.31571	cis-13,16-Docosadienoic acid, methyl ester	-	947	C23 H42 O2	350.31793	-2.22	947	cis-13,16-Docosadienoic acid, methyl ester	-	C23 H42 O2	350
032	40.43	22,206,388	40.21	352.33120	13-Docosenoic acid, methyl ester, (Z)-	1120-34-9	881	C23 H44 O2	352.33358	-2.38	912	Methyl 11-docosenoate	-	C23 H44 O2	352
033	41.44	48,576,846	87.97	354.34851	Docosanoic acid, methyl ester	929-77-1	940	C23 H46 O2	354.34923	-0.73	940	Docosanoic acid, methyl ester	929-77-1	C23 H46 O2	354
034	43.88	25,785,457	46.69	368.36379	Tricosanoic acid, methyl ester	2433-97-8	947	C24 H48 O2	368.36488	-1.09	947	Tricosanoic acid, methyl ester	2433-97-8	C24 H48 O2	368
035	45.55	23,274,202	42.15	380.36207	15-Tetracosenoic acid, methyl ester, (Z)-	2733-88-2	871	C25 H48 O2	380.36488	-2.81	876	15-Tetracosenoic acid, methyl ester	56554-33-7	C25 H48 O2	380
036	46.29	51,225,970	92.76	382.37968	Tetracosanoic acid, methyl ester	1442-49-1	922	C25 H50 O2	382.38053	-0.85	922	Tetracosanoic acid, methyl ester	2442-49-1	C25 H50 O2	382

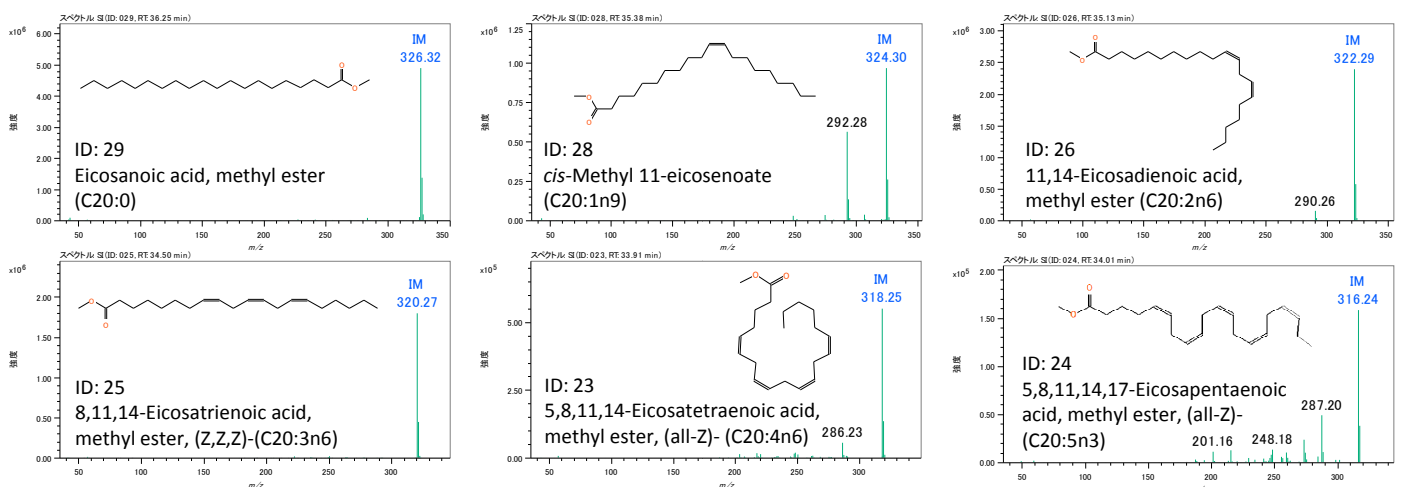


Fig.4 FI mass spectra for C20 FAMES.

Copyright © 2019 JEOL Ltd.

このカタログに掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出入管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせ下さい。

