

msFineAnalysis iQを用いた脂肪酸メチルエステルの統合解析

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、光イオン化(Photoionization, PI)法などのソフトなイオン化法では、フラグメントイオンの生成が最小限に抑えられ、分子イオンの情報が得やすい。ソフトイオン化法から得た分子イオン情報と、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。我々はこの手法を統合解析と称し、GC-MSにおける確度の高い定性分析方法として提案している。

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に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、PI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 iQにて解析を行い、ライブラリーデータベース検索と、分子イオン確認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FAME37成分混合標準液(Restek社製、2-6wt/wt%、P/N: 35077)を用いた。測定条件をTable1に示す。

Fig.1にGC/EI及びGC/PIのTICCを示す。中極性カラムDB-23を用いることで今回測定したFAME全37成分を分離して検出することができた。

PIマススペクトルを確認したところ、アルキル基の二重結合数が3つまでのFAMEでは分子イオンが顕著に観測されたが、それ以上の二重結合数を持つFAMEでは二重結合数が増えるにしたがいその相対強度は小さくなっていった。相対強度の小さい分子イオンの場合、イオンとノイズの判別が難しくなるが、そのような場合でも、統合解析ではライブラリー検索結果を基に分子イオンを探索することが可能であった。例として次頁Fig.2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成分のマススペクトルと、該当する構造式を示す。

Table 1 Measurement condition

【GC condition】

GC system: 8890 (Agilent Technologies)
 Column: DB-23 (Agilent Technologies), 30m x 0.25mm, 0.15µm
 Oven temp.: 50°C(1min)→25°C/min→175°C→4°C/min→230°C
 Inj. mode: Split mode (100:1)
 Inj. volume: GC/EI: 0.5µL, GC/PI: 1.0µL

【QMS condition】

MS system: JMS-Q1600GC (JEOL Ltd.)
 Ion source: EI/PI combination ion source
 Ionization: EI+, 70eV, 50µA
 PI+, 10.8eV (115-400nm, D2 lamp)
 Mass range: m/z 29-400 (SCAN mode)

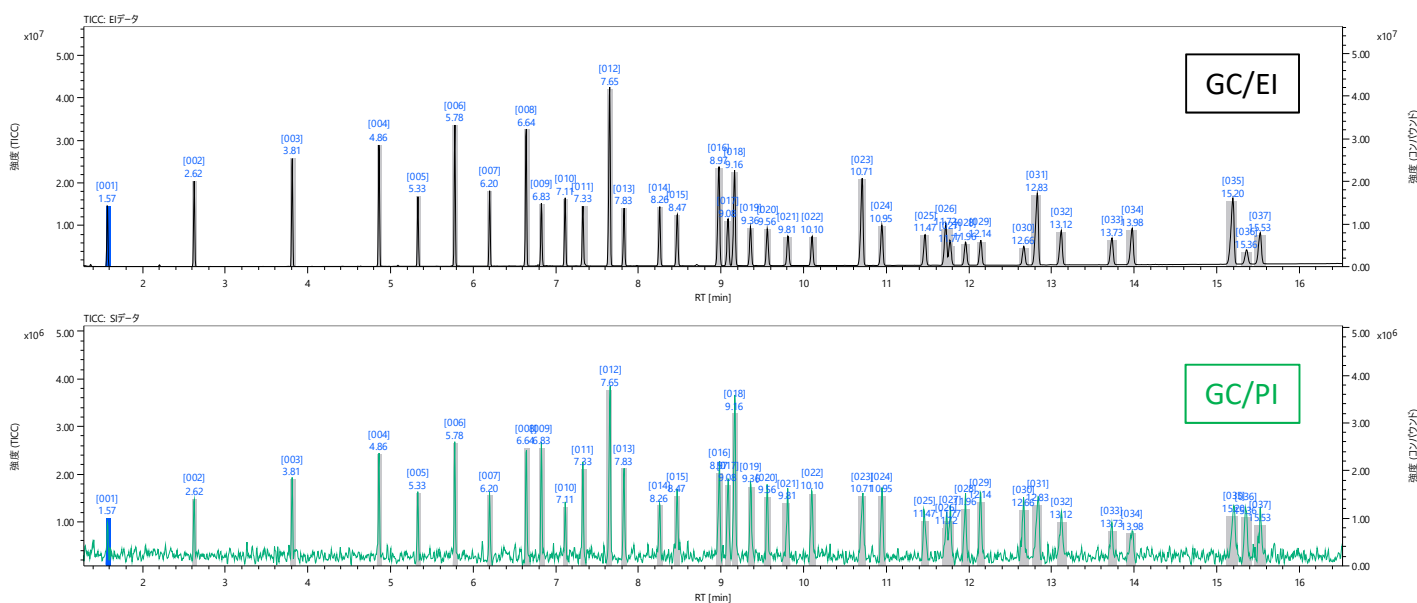
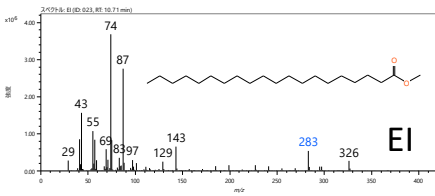


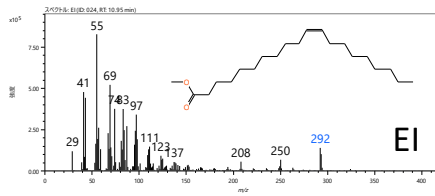
Fig.1 GC/EI and GC/PI total ion current chromatograms for the FAME 37 mix sample.

Table 2 Integrated qualitative analysis result using the msFineAnalysis iQ

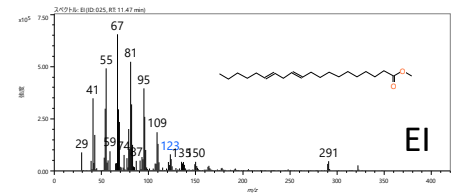
クロマトグラム情報					統合解析結果							スペクトル情報					
ID	RT [min]	幅 [s]	面積	高さ	リンク	化合物名	CAS#	類似度	類似度 (リバース)	組成式	DBE	分子量	分子量 確認	IM m/z	IMイオン化	Eiベースピーク	SIベースピーク
001	1.57	2.44	13989244	14177608	✓	Butanoic acid, methyl ester	623-42-7	955	966	C5 H10 O2	1.0	102	✓	102	SI	43	74
002	2.62	2.44	19508584	20012268	✓	Hexanoic acid methyl ester	106-70-7	966	975	C7 H14 O2	1.0	130	✓	130	SI	74	74
003	3.81	2.74	24180607	25271969	✓	Octanoic acid methyl ester	111-11-5	970	970	C9 H18 O2	1.0	158	✓	158	SI	74	74
004	4.86	2.44	27938442	28512218	✓	Decanoic acid, methyl ester	110-42-9	961	961	C11 H22 O2	1.0	186	✓	186	SI	74	74
005	5.33	2.44	15008748	16341844	✓	Undecanoic acid, methyl ester	1731-86-8	955	958	C12 H24 O2	1.0	200	✓	200	SI	74	74
006	5.78	2.74	31478689	33034526	✓	Dodecanoic acid, methyl ester	111-82-0	961	964	C13 H26 O2	1.0	214	✓	214	SI	74	74
007	6.20	2.74	16694999	17631596	✓	Tridecanoic acid, methyl ester	1731-88-0	962	962	C14 H28 O2	1.0	228	✓	228	SI	74	74
008	6.64	2.75	34494928	31930423	✓	Methyl tetradecanoate	124-10-7	955	957	C15 H30 O2	1.0	242	✓	242	SI	74	74
009	6.83	3.05	15431274	14601011	✓	Methyl myristoleate	56219-06-8	968	968	C15 H28 O2	2.0	240	✓	240	SI	55	208
010	7.11	2.74	17753990	15816531	✓	Pentadecanoic acid, methyl ester	7132-64-1	951	951	C16 H32 O2	1.0	256	✓	256	SI	74	74
011	7.33	3.96	16258146	14008203	✓	Methyl (Z)-10-pentadecenoate	-	924	961	C16 H30 O2	2.0	254	✓	254	SI	55	222
012	7.65	3.35	55342308	41577581	✓	Hexadecanoic acid, methyl ester	112-39-0	950	950	C17 H34 O2	1.0	270	✓	270	SI	74	270
013	7.83	3.35	16576268	13505775	✓	9-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	1120-25-8	957	957	C17 H32 O2	2.0	268	✓	268	SI	55	236
014	8.26	3.66	18716413	13811631	✓	Heptadecanoic acid, methyl ester	1731-92-6	936	936	C18 H36 O2	1.0	284	✓	284	SI	74	284
015	8.47	3.66	16821150	11932683	✓	cis-10-Heptadecenoic acid, methyl ester	-	959	959	C18 H34 O2	2.0	282	✓	282	SI	55	250
016	8.97	4.57	38284920	23037522	✓	Methyl stearate	112-61-8	951	955	C19 H38 O2	1.0	298	✓	298	SI	74	298
017	9.08	3.96	16688941	10574496	✓	9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	1937-62-8	965	965	C19 H36 O2	2.0	296	✓	296	SI	55	264
018	9.16	3.96	33992198	22081850	✓	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	112-62-9	951	951	C19 H36 O2	2.0	296	✓	296	SI	55	264
019	9.36	4.27	14280918	9089628	✓	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester, (E,E)-	2566-97-4	914	940	C19 H34 O2	3.0	294	✓	294	SI	67	294
020	9.56	4.27	14040839	8627492	✓	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	112-63-0	950	950	C19 H34 O2	3.0	294	✓	294	SI	67	294
021	9.81	5.18	11552983	6822571	✓	Methyl γ-linolenate	16326-32-2	960	960	C19 H32 O2	4.0	292	✓	292	SI	79	150
022	10.10	4.57	11507679	6795516	✓	9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester, (Z,Z,Z)-	301-00-8	958	958	C19 H32 O2	4.0	292	✓	292	SI	79	108
023	10.71	4.88	39106891	20286607	✓	Eicosanoic acid, methyl ester	1120-28-1	943	943	C21 H42 O2	1.0	326	✓	326	SI	74	326
024	10.95	4.88	17443761	9398717	✓	cis-Methyl 11-eicosenoate	2390-09-2	966	966	C21 H40 O2	2.0	324	✓	324	SI	55	292
025	11.47	5.18	13991870	7148228	✓	11,14-Eicosadienoic acid, methyl ester	2463-02-7	917	945	C21 H38 O2	3.0	322	✓	322	SI	67	322
026	11.72	7.93	17761695	8726423	✓	Heineicosanoic acid, methyl ester	6064-90-0	920	926	C22 H44 O2	1.0	340	✓	340	SI	74	340
027	11.77	7.62	8993220	4624330	✓	8,11,14-Eicosatrienoic acid, methyl ester, (Z,Z,Z)-	21061-10-9	898	901	C21 H36 O2	4.0	320	✓	320	SI	67	150
028	11.96	5.49	10865332	5348563	✓	5,8,11,14-Eicosatetraenoic acid, methyl ester, (all-Z)-	2566-89-4	970	970	C21 H34 O2	5.0	318	-	247	SI	79	150
029	12.14	5.49	11844060	5752092	✓	11,14,17-Eicosatrienoic acid, methyl ester	55682-88-7	953	953	C21 H36 O2	4.0	320	✓	320	SI	79	108
030	12.66	6.10	9183563	4309861	✓	5,8,11,14,17-Eicosapentaenoic acid, methyl ester, (all-Z)-	2734-47-6	967	967	C21 H32 O2	6.0	316	-	215	SI	79	108
031	12.83	6.10	39945275	16701807	✓	Docosanoic acid, methyl ester	929-77-1	947	947	C23 H46 O2	1.0	354	✓	354	SI	74	354
032	13.12	5.79	17410641	7987412	✓	13-Docosenoic acid, methyl ester, (Z)-	1120-34-9	964	964	C23 H44 O2	2.0	352	✓	352	SI	55	320
033	13.73	5.79	13941606	6140123	✓	cis-13,16-Docosadienoic acid, methyl ester	-	949	949	C23 H42 O2	3.0	350	✓	350	SI	67	350
034	13.98	6.40	19857755	8468880	✓	Tricosanoic acid, methyl ester	2433-97-8	947	947	C24 H48 O2	1.0	368	✓	368	SI	74	368
035	15.20	7.01	40211218	15300781	✓	Tetracosanoic acid, methyl ester	2442-49-1	913	913	C25 H50 O2	1.0	382	✓	382	SI	74	382
036	15.36	6.71	8292900	3291779	✓	4,7,10,13,16,19-Docosahexaenoic acid, methyl ester, (all-Z)-	2566-90-7	972	972	C23 H34 O2	7.0	342	-	166	SI	79	108
037	15.53	7.32	17664440	7208226	✓	15-Tetracosenoic acid, methyl ester, (Z)-	2733-88-2	961	961	C25 H48 O2	2.0	380	✓	380	SI	55	348



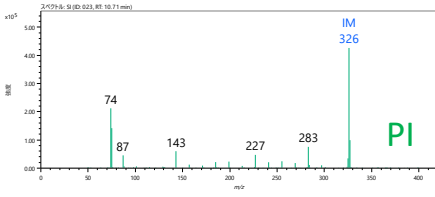
ID: 23, Eicosanoic acid, methyl ester (C20:0)



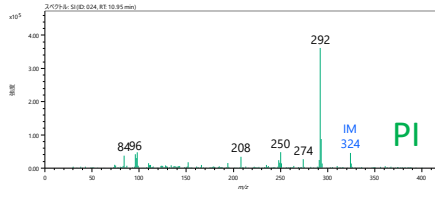
ID: 24, cis-Methyl 11-eicosenoate (C20:1n9)



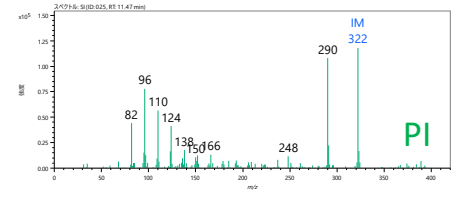
ID: 25, 11,14-Eicosadienoic acid, methyl ester (C20:2n6)



ID: 27, 8,11,14-Eicosatrienoic acid, methyl ester, (Z,Z,Z)-(C20:3n6)



ID: 28, 5,8,11,14-Eicosatetraenoic acid, methyl ester, (all-Z)-(C20:4n6)



ID: 30, 5,8,11,14,17-Eicosapentaenoic acid, methyl ester, (all-Z)-(C20:5n3)

Fig.2 EI and PI mass spectra for C20 FAMES.

msFineAnalysis iQを用いた統合解析結果をTable2に示す。ライブラリデータベース検索結果に分子イオン確認結果を組み合わせた統合解析により、解析結果の質を向上することができた。

FAMEのようにEI法で分子イオンが得られにくい化合物の定性分析において、ソフトイオン化法PI法と、msFinaAnalysis iQによる統合解析が有効であることを示された。

Copyright © 2022 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ください。



本社・昭島製作所
〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2 TEL: (042) 543-1111(大代表) FAX: (042) 546-3353
www.jeol.co.jp ISO 9001・ISO 14001 認証取得

▼ 支店はこちら



東京事務所 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目1番1号 大手町野村ビル 業務統括センター TEL: 03-6262-3564 FAX: 03-6262-3589 デマンド推進本部 TEL: 03-6262-3560 FAX: 03-6262-3577
SI販売本部 SI販売室 TEL: 03-6262-3567 FAX: 03-6262-3577 セミコンダクタ・ソリューションセールス部 TEL: 03-6262-3567 産業機器営業部 TEL: 03-6262-3570
MEソリューション販売室 TEL: 03-6262-3571 SE事業戦略本部 SE営業グループ TEL: 042-542-2383 (本社・昭島製作所)