

DARTイオン化によるトリメチルシリル誘導体化の活用

関連製品: 質量分析計 (MS)

【はじめに】

Direct Analysis in Real Time(DART) は、アンビエントイオン化法の一種で、大気圧下、開放系で気体・液体・固体など様々な形態の試料を前処理なしに直接分析できるため、簡便で迅速なイオン化法として、いろいろな分野で活用されている。

DARTのイオン化 (Fig.1) は、加熱したHeガスにより試料を揮発させ、励起Heにより生成した水クラスターイオンとのプロトン移動反応により試料がイオン化される。特徴の一つとして、疎水性物質から親水性物質まで、様々な物性の試料を測定することができる。しかし高極性の試料などは揮発しづらいため、測定が難しい場合もある。

今回、我々はDARTイオン化法の活用の幅を広げるべく、その簡便さを損なわない誘導体化処理とその効果を検討した。本報告では、ステアリン酸のトリメチルシリル誘導体化について報告する。



Fig. 1 DART ion source

【実験】

ステアリン酸のトリメチルシリル誘導体化をFig. 2に示す。誘導体化試薬として*N,O*-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド (BSTFA)を用いた。試料とあらかじめピリジンを混合した誘導体化試薬溶液各1μLをガラス棒上に続けて滴下して行った(Fig. 3)。濃度は数十ng/μLで、滴下後、直ちにイオン源に導入してDARTイオン化測定を行ったため、誘導体化の時間は数秒である。装置および測定条件は、Table 1に示す。

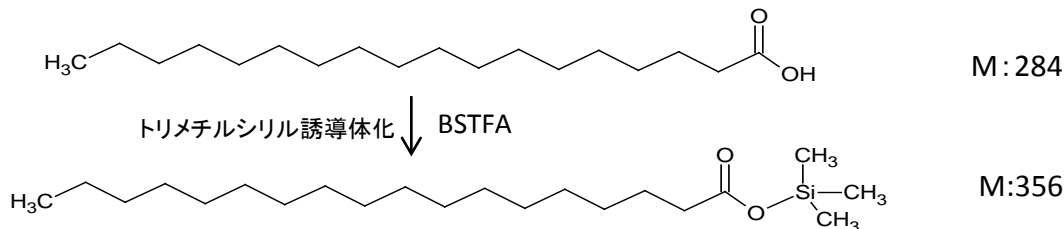
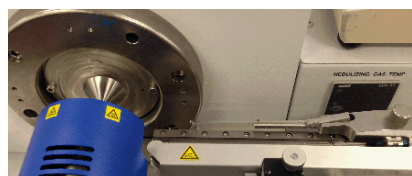


Fig.2 Trimethylsilylation of stearic acid.

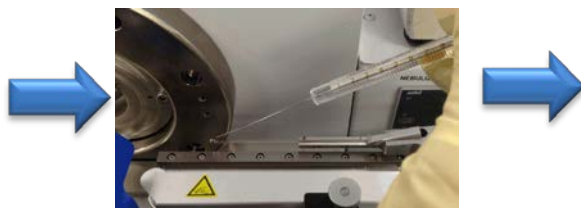
Table 1 装置および測定条件

装置	
質量分析計	JMS-T100LP "AccuTOF™ LC" シリーズ
イオン源	DART SVP

測定条件	
イオン化モード	DART(+)
Heガスヒーター温度	350℃
オリフィス1電圧	30 V



ガラス棒をプレート固定用
サンプラーにセット



試料と誘導体化試薬、各1μLをガラス
棒先端に続けて塗布(滴下)
→ガラス棒上で誘導体化反応が起こる



DARTイオン源に導入
→試料をDARTイオン化

Fig. 3 Procedure for derivatization

【結果】

ステアリン酸の誘導体化有無のDART-MS測定を行った。前半4回(#1~4)は誘導体化処理なし、後半3回(#5~7)はトリメチルシリル誘導体化処理を行った。未変化体 ($[M+H]^+$, m/z 285)および72Da増のトリメチルシリル化体($[M+H]^+$, m/z 357)のイオン強度推移をFig. 4に示す。トリメチルシリル誘導体化処理を行った後半3回については、トリメチルシリル化体を観測することができた。トリメチルシリル化体は、未変化体と比較して、より早く短時間のうちにイオン化が行われており、トリメチルシリル誘導体化により揮発性が向上したためと考えられる。このようにイオン強度推移においてシャープなピークが観測できると、S/Nの向上により高感度化も期待できる。誘導体化処理有無によるマススペクトルの違いをFig. 5に示す。トリメチルシリル誘導体化後は、トリメチルシリル由来のアダクトイオン ($[M+TMS]^+$, m/z 429) が検出されるもののプロトン付加分子の安定性の向上により、フラグメントイオンが少なく、よりシンプルで高感度なマススペクトルが得られている。

【まとめ】

DART-MS測定において、簡便なトリメチルシリル誘導体化手順を加えることにより、より質の高い高感度なマススペクトルを得られることが期待でき、イオン化可能な化合物の幅が広がると考える。また、容易にトリメチルシリル誘導体化の有無が確認でき、-OH、-COOH、=NH、-NH₂ 及び-SH基などの活性水素の存在などの化学合成品の確認、同定および構造解明などの一助となると期待できる。

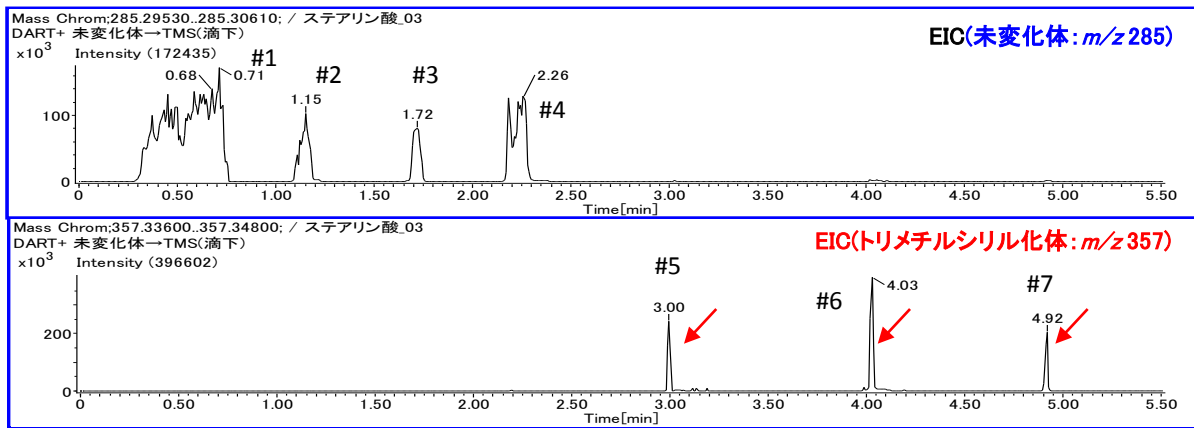


Fig. 4 Variation of ion intensity of stearic acid (m/z 285) and trimethylsilylated stearic acid (m/z 357)

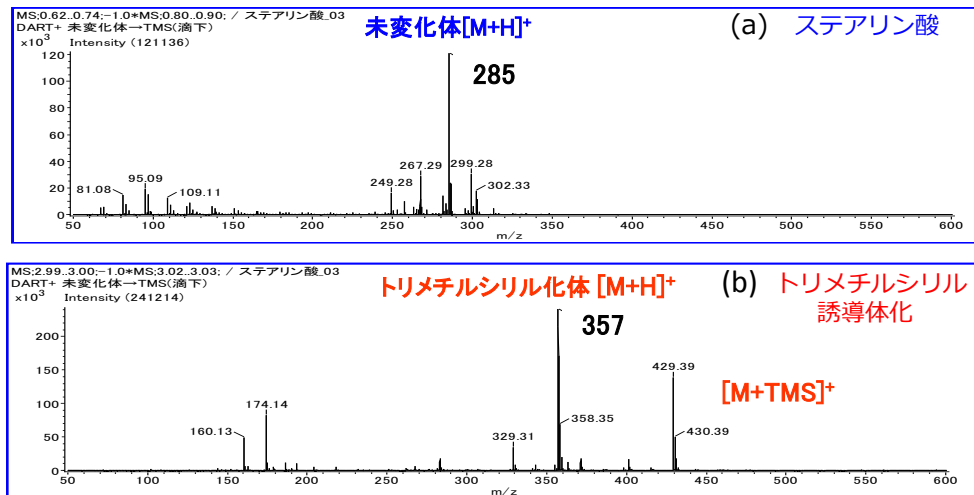


Fig.5 DART mass spectra of stearic acid (a) and trimethylsilylated stearic acid (b)

本誌の記載内容は予告なしに変更することがあります。

Copyright © 2017 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下さい。

JEOL 日本電子株式会社

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

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13階

営業企画室 TEL: 03-6262-3560 FAX: 03-6262-3577

電子光学機器営業推進室 TEL: 03-6262-3567 分析機器営業推進室 TEL: 03-6262-3568

産業機器営業部 TEL: 03-6262-3570 医用機器ソリューション販売室 TEL: 03-6262-3571

東京支店 〒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18階 TEL: 03-6262-3580 FAX: 03-6262-3588

電子光学機器営業グループ TEL: 03-6262-3581 分析機器営業グループ TEL: 03-6262-3582

医用機器営業グループ TEL: 03-6262-3583

東京第二事務所 〒190-0012 東京都立川市曙町2丁目8番3号 新鈴舎ビル9階

半導体機器営業室 TEL: 042-528-3491 ソリューションビジネス部 TEL: 042-526-5098

横浜事務所 〒222-0033 神奈川県横浜市港北区新横浜3丁目6番4号 新横浜千歳ビル6階 TEL: 045-474-2181 FAX: 045-474-2180

海外事業所・営業所 Boston, Paris, London, Amsterdam, Stockholm, Sydney, Milan, Singapore, Munich, Beijing, Moscow, Sao Paulo ほか

札幌支店 〒060-0809 北海道札幌市北区北9条西3丁目19番地 ノルテプラザ5階

仙台支店 〒980-0021 宮城県仙台市青葉区中央2丁目2番1号 仙台三菱ビル6階

筑波支店 〒305-0033 茨城県つくば市東新井18番1号

名古屋支店 〒450-0001 愛知県名古屋市中村区那古野1丁目47番1号 名古屋国際センタービル14階

大阪支店 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番5号 ニッセイ新大阪南口ビル11階 TEL: 06-6304-3941 FAX: 06-6304-7377

西日本ソリューションセンター

〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番5号 ニッセイ新大阪南口ビル1階

広島支店 〒730-0015 広島県広島市中区橋本町10番6号 広島NSビル5階

高松支店 〒760-0023 香川県高松市寿町1-1-12 パシフィックシティ高松5階

福岡支店 〒812-0011 福岡市博多区博多駅前2丁目1番1号 福岡朝日ビル5階

TEL: 011-726-9680 FAX: 011-717-7305

TEL: 022-222-3324 FAX: 022-265-0202

TEL: 029-856-3220 FAX: 029-856-1639

TEL: 052-581-1406 FAX: 052-581-2887

TEL: 06-6304-3941 FAX: 06-6304-7377

TEL: 06-6305-0121 FAX: 06-6305-0105

TEL: 082-221-2500 FAX: 082-221-3611

TEL: 087-821-0053 FAX: 087-822-0709

TEL: 092-411-2381 FAX: 092-473-1649