



超精密質量GC-HRT TOFMS

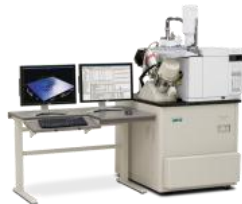


LECOジャパン合同会社
質量分析市場開発部
樺島 文恵

LECOの質量分析ラインナップ

整数質量タイプ

精密質量タイプ



PEGASUS 4D



PEGASUS HT

- ◎ ライブラリーサーチ
- ◎ 二次元クロマト分離
- ◎ デコンボリューション

複雑系全体のキャラクタライゼーション
及び
検体間比較



PEGASUS GC-HRT



CITIUS LC-HRT

- ◎ ライブラリーサーチ
- ◎ 高分解能
- ◎ デコンボリューション
- ◎ 組成式計算

複雑組成中のターゲット化合物の探索
及び
未知化合物の同定

開発のコンセプト

1 パフォーマンスの両立

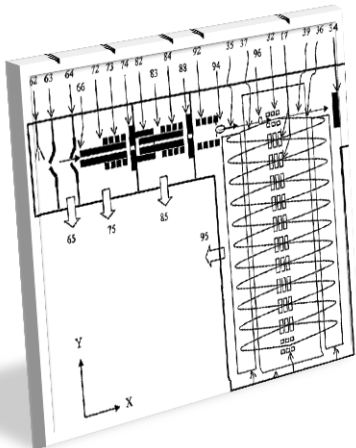
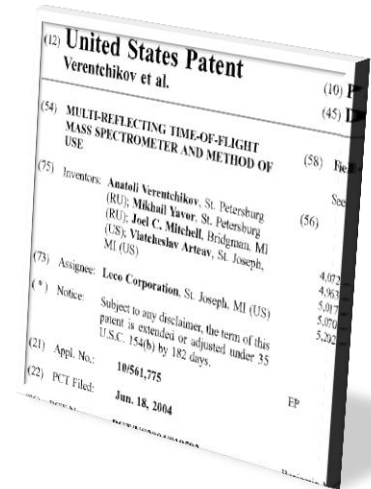
- 高速データ取得 (200 Hz以上)
- 高い質量精度 (1 ppm以内)
- 分解能 (50000 FWHM以上)
- 高い安定性

2 データサイズの軽減

- 超高分解能データをPCで処理可能に

3 ピークファインドアルゴリズム

- 高分解能精密質量分析 & True signal Deconvolution
の組み合わせ ⇒ 新しい次元のピーク分離



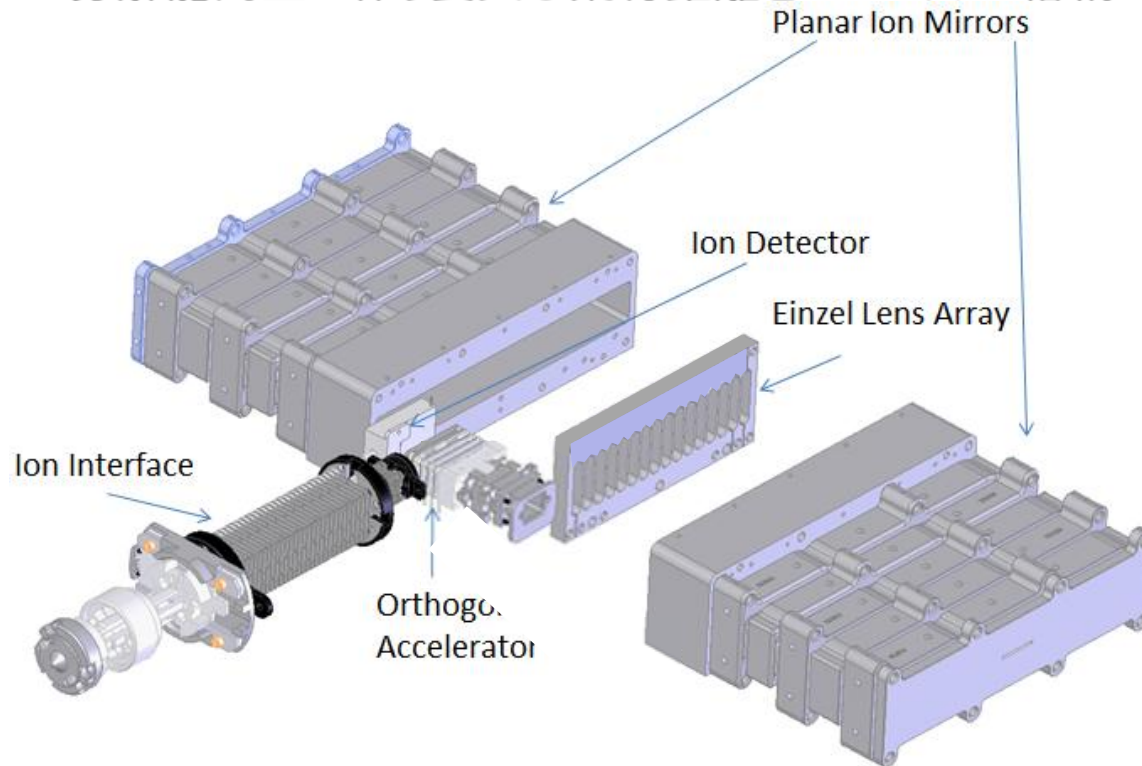
Hardware

次世代型高分解能TOFMS



“超”高分解能TOFMSの仕組み FFPテクノロジー

分解能向上に伴う長大な飛行距離をコンパクトに格納



FFPテクノロジー



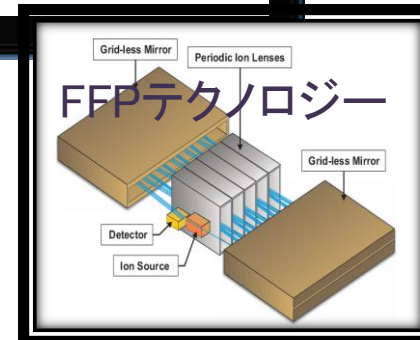
High Resolution mode

飛行距離 20m



分解能 25,000

データ取得速度 200Hz(毎秒200スペクトル)



FFPテクノロジー



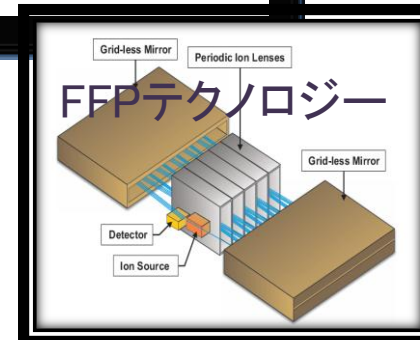
Ultra High Resolution mode

飛行距離 40m



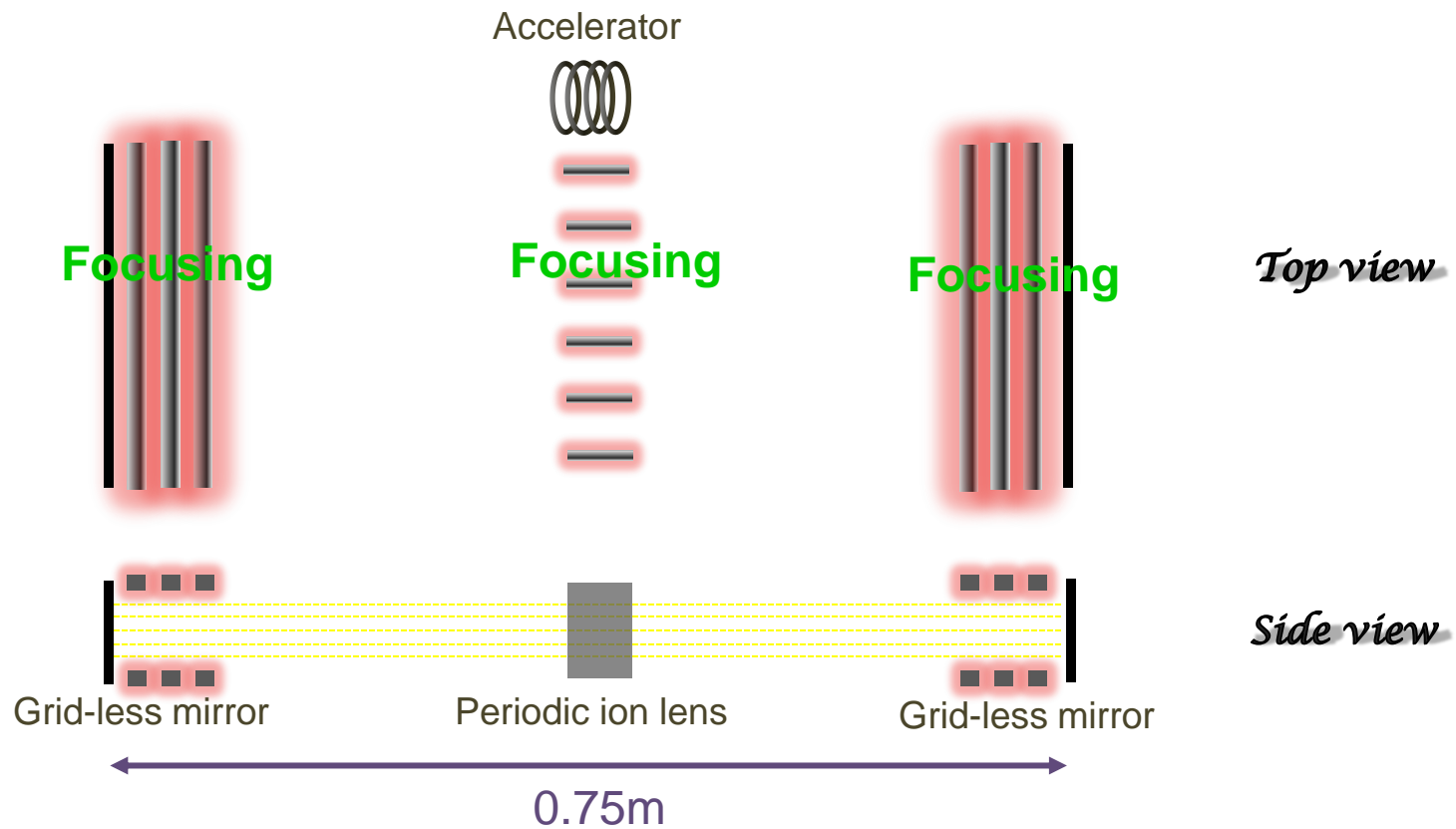
分解能 50,000

データ取得速度 200Hz(毎秒200スペクトル)



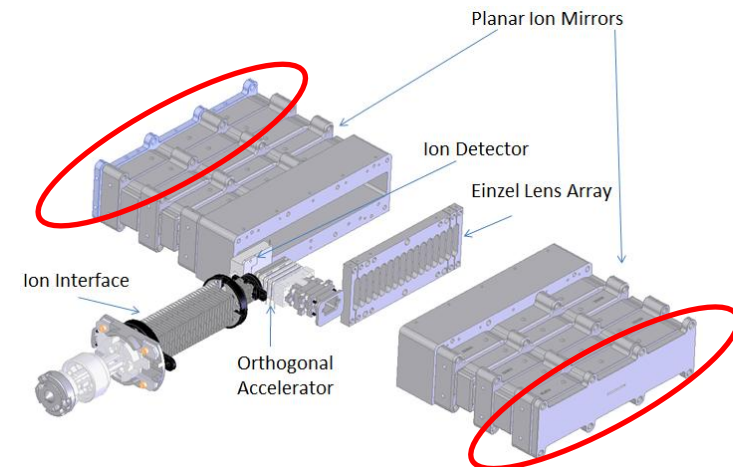
FFPテクノロジー

繰り返されるフォーカシング



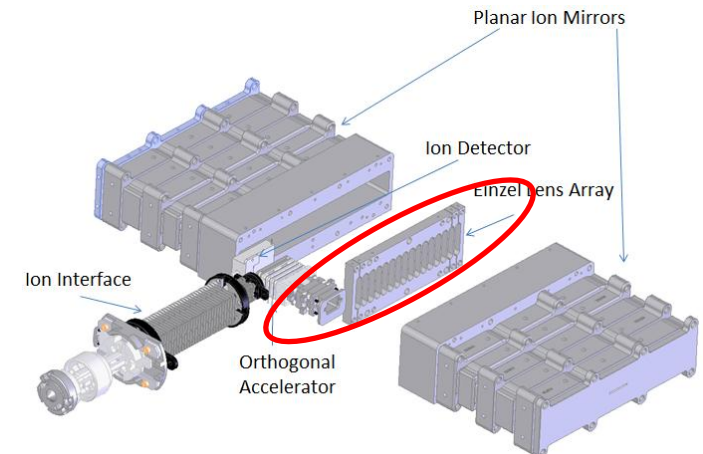
FFPテクノロジー

マルチターンでは、リフレクターの数が多く、
グリッドによる散乱により透過率が下がる



FFPテクノロジー

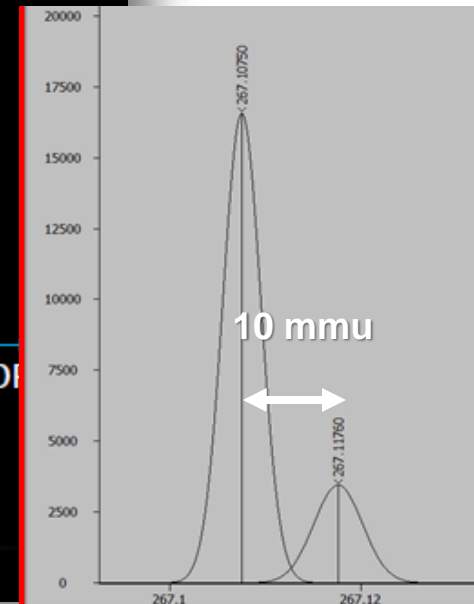
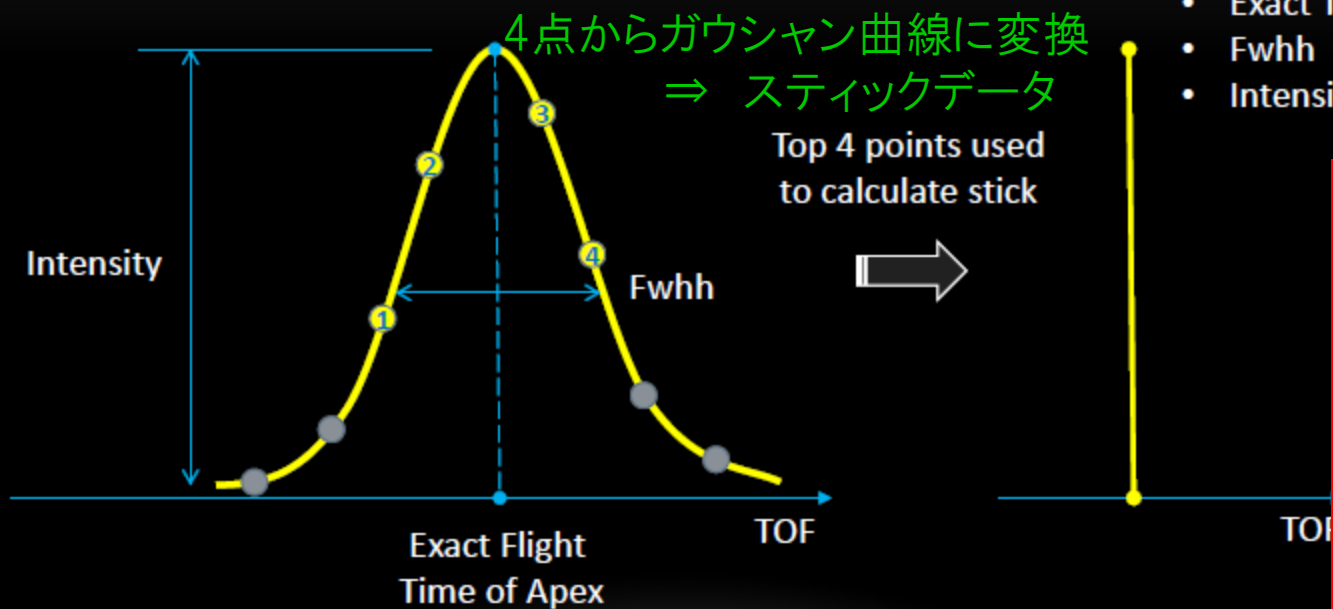
長大な飛行距離により生じる
イオンの拡散による分解能低下



KADAS

超高分解能に伴うデータサイズの肥大化

Mass Peaks Are Converted To Sticks Using
A Gaussian Fit



測定モード別スペック

高分解能モード

分解能レベル

25,000 – 40,000

マスレンジ

m/z 10 -1500

アプリケーションの範囲

組成式計算

構造解析

ライブラリー検索

ピーク分離

超高分解能モード

分解能レベル

50,000 – 75,000

マスレンジ

ズームされたマスレンジ

例 1 : 4

(m/z 100~ m/z 400)

(m/z 200~ m/z 800)

アプリケーションの範囲

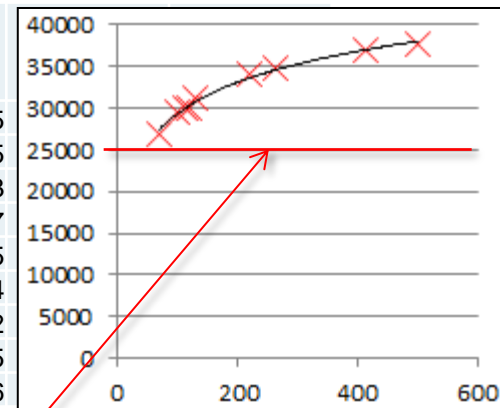
組成式計算

元素組成の違いによるピーク分離

Pegasus® GC-HRT

PFTBA calibration data @ High Resolution mode

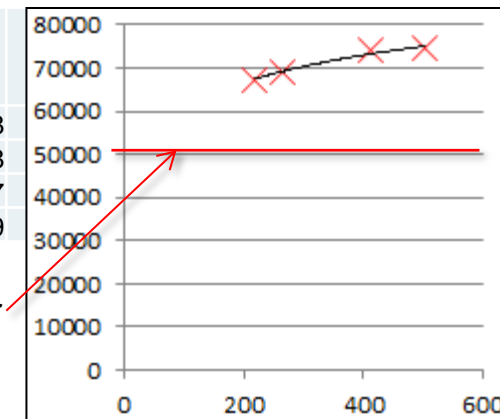
Formula	Neutral Mass	Resolution	Mass Accuracy, ppm	Mass Error, mDa	Expected M/Z	Observed M/Z
CF3	68.9952096	26923	0.3	0.021	68.994661	68.9946815
C2F4	99.9936128	29600	-0.05	-0.105	99.9930642	99.9929595
C2F4N	113.996687	30063	-0.31	-0.035	113.996138	113.996103
C2F5	118.992016	29926	-0.42	-0.05	118.991467	118.991417
C3F5	130.992016	31220	0.14	0.018	130.991467	130.991485
C4F9	218.985629	33977	0.38	0.084	218.98508	218.985164
C5F10N	263.987106	34806	0.24	0.063	263.986557	263.98662
C8F16N	413.977525	36864	-0.13	-0.052	413.976977	413.976925
C9F20N	501.971138	37658	-0.19	-0.093	501.970589	501.970496



25,000 HWHM Resolving power

PFTBA calibration data @ Ultra High Resolution mode

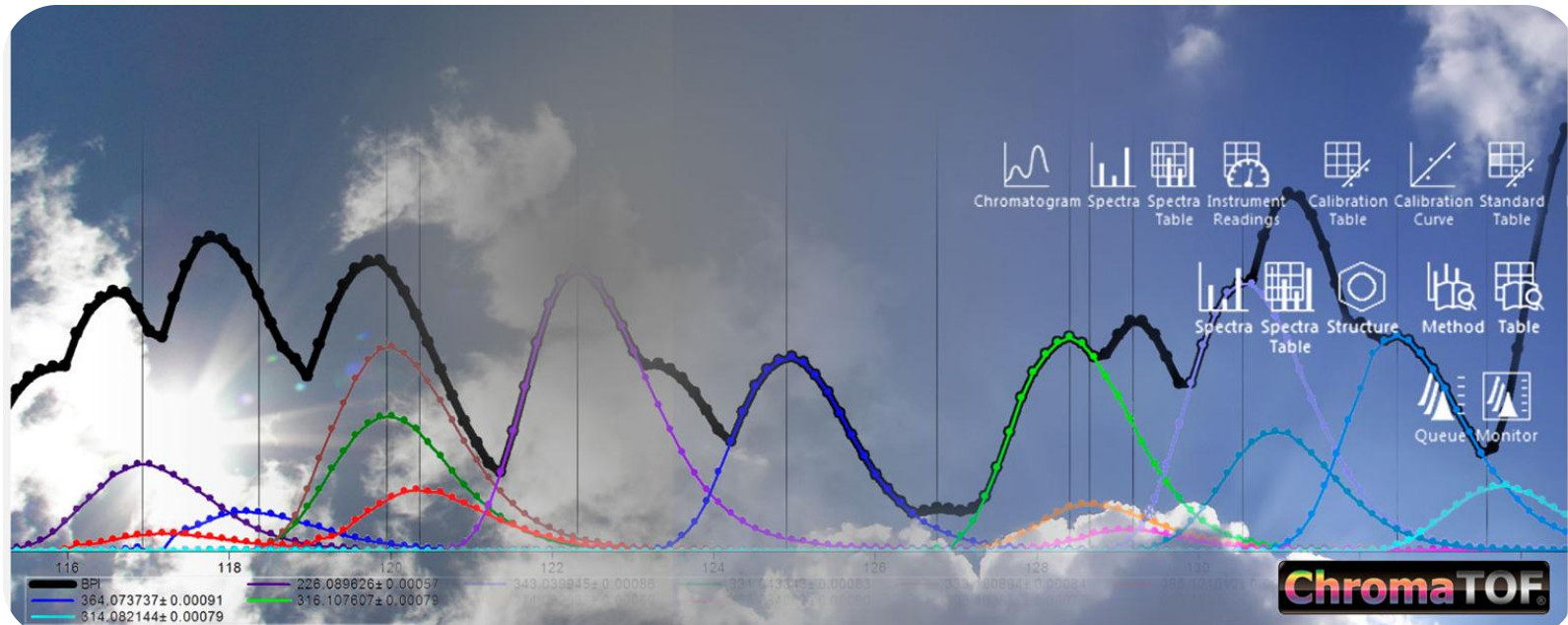
Formula	Neutral Mass	Resolution	Mass Accuracy, ppm	Mass Error, mDa	Expected M/Z	Observed M/Z
C4F9	218.985629	67383	0	0	218.98508	218.98508
C5F10N	263.987106	69071	-0.19	-0.049	263.986557	263.986508
C8F16N	413.977525	73904	0	0	413.976977	413.976977
C9F20N	501.971138	74528	0	0	501.970589	501.970589



50,000 HWHM Resolving power

Software

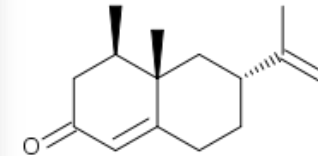
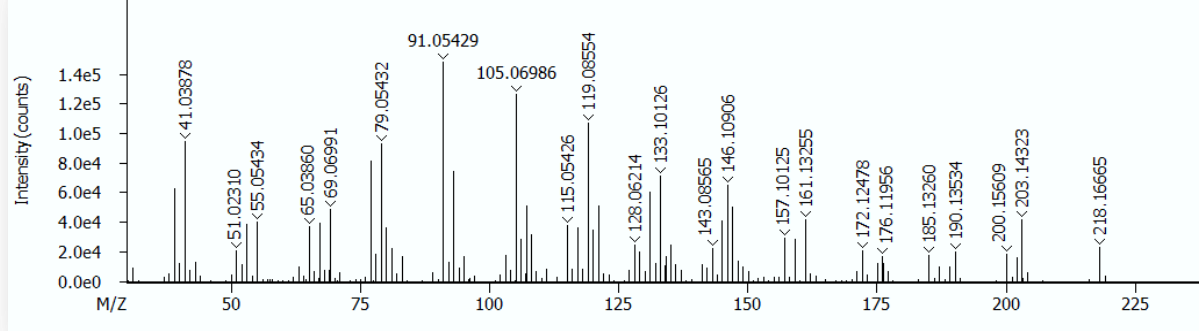
構造解析へのアプローチ



精密質量による組成式算出

香料標準品分析

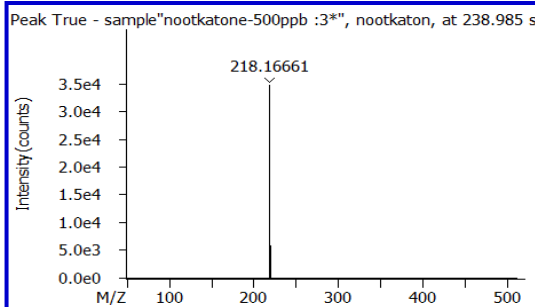
Peak True - sample "nootkatone 500ppb", Peak 16, at 204.156 s



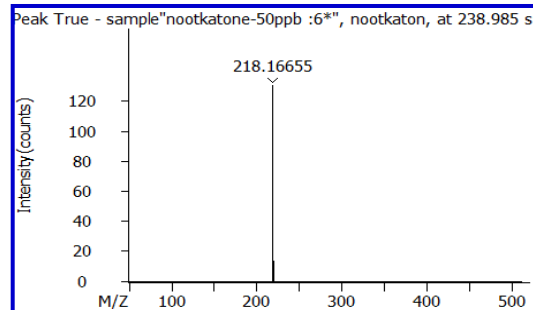
Nootkatone

Formula : C₁₅H₂₂O

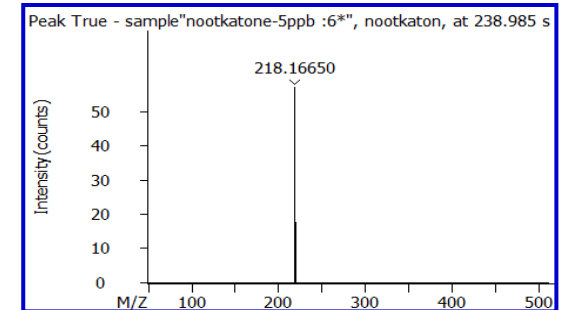
ターゲットマス(分子イオンピーク)



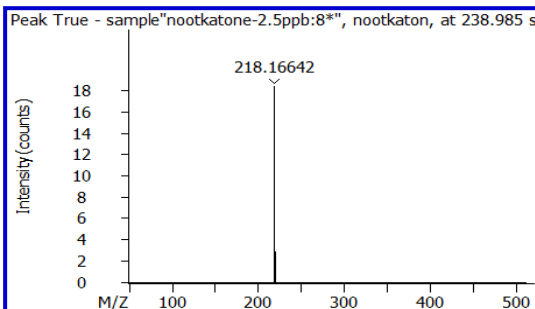
500 ppb濃度



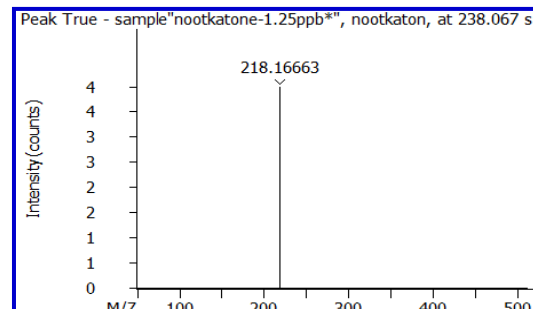
50 ppb濃度



5 ppb濃度



2.5 ppb濃度



1.25 ppb濃度

全ての濃度において正確な質量の分子イオンが得られました。

精密質量による組成式算出

香料標準品分析

質量精度確認 1.25 ~ 500 ppb

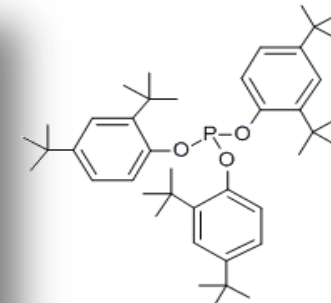
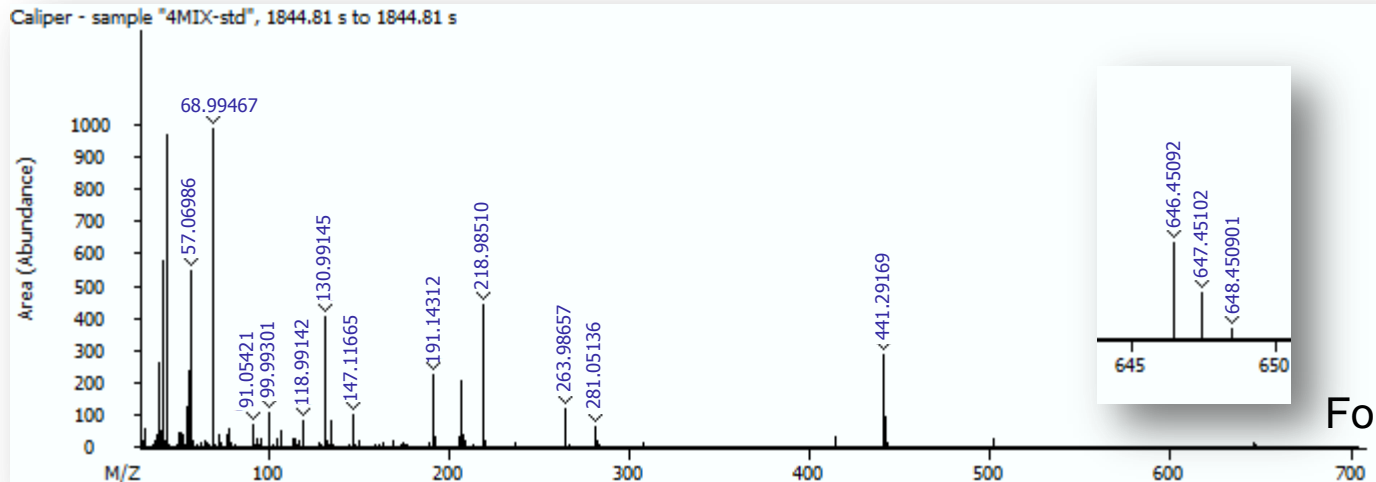
Name	Similarity	Mass Difference	Formula	Calculated Neutral Mass	Calculated Ion m/z	Charge	RDBE	Mass Accuracy [ppm]	Mass Delta [u]
500 ppb	945	982	C15H22O	218.167065	218.166517	1	5	0.41368	0.00009
	955	994	C15H22O	218.167065	218.166517	1	5	0.13866	0.00003
	933	967	C15H22O	218.167065	218.166517	1	5	0.74829	0.00016
50 ppb	972	988	C15H22O	218.167065	218.166517	1	5	0.29451	0.00006
	962	988	C15H22O	218.167065	218.166517	1	5	-0.27387	-0.00006
	962	993	C15H22O	218.167065	218.166517	1	5	0.157	0.00003
5 ppb	877	993	C15H22O	218.167065	218.166517	1	5	0.156	0.00003
	615	996	C15H22O	218.167065	218.166517	1	5	-0.08594	-0.00002
	674	993	C15H22O	218.167065	218.166517	1	5	0.157	0.00003
2.5 ppb	718	993	C15H22O	218.167065	218.166517	1	5	0.0149	0
	832	980	C15H22O	218.167065	218.166517	1	5	-0.45721	-0.0001
	718	993	C15H22O	218.167065	218.166517	1	5	0.0148	0
1.25 ppb	718	977	C15H22O	218.167065	218.166517	1	5	0.53286	0.00012
	717	960	C15H22O	218.167065	218.166517	1	5	0.9133	0.0002
	710	939	C15H22O	218.167065	218.166517	1	5	1.39	0.0003

ave.

濃度	500 ppb	50 ppb	5 ppb	2.5 ppb	1.25 ppb
質量精度 ppm	0.43	0.24	0.13	0.31	0.95

精密質量による組成式算出

プラスチック用添加剤分析



Irgafos 168

Formula : C₄₂H₆₃O₃P

Hit	Formula	Mass Difference	Expected Neutral Mass	Expected Ion m/z	Observed Ion m/z	RDBE	Mass Accuracy (ppm)	Mass Delta (m/z)
1	C ₄₂ H ₆₃ O ₃ P	999	646.4515	646.4509	646.4509	12	0.0094	6.07E-06
2	C ₃₂ H ₆₂ N ₄ O ₉	962	646.4517	646.4511	646.4509	4	-0.2955	-0.00019
3	C ₃₈ H ₆₆ N ₃ O ₃ P ₂	939	646.4518	646.4512	646.4509	7.5	-0.4713	-0.0003
4	C ₃₄ H ₆₉ N ₂ O ₃ P ₃	877	646.4521	646.4516	646.4509	3	-0.952	-0.00062
5	C ₃₂ H ₆₇ N ₅ O ₂ P ₃	855	646.4508	646.4502	646.4509	3.5	1.125	0.000727

Hit	Formula	Mass Difference	Expected Neutral Mass	Expected Ion m/z	Observed Ion m/z	RDBE	Mass Accuracy (ppm)	Mass Delta (m/z)
1	C ₂₈ H ₄₂ O ₂ P	1000	441.2922	441.2917	441.2917	8.5	-0.0001	-4E-08
2	C ₁₈ H ₄₁ N ₄ O ₈	961	441.2924	441.2919	441.2917	0.5	-0.4467	-0.0002
3	C ₂₄ H ₄₅ N ₂ O ₂ P ₂	938	441.2926	441.292	441.2917	4	-0.7042	-0.00031
4	C ₁₈ H ₄₆ N ₅ O ₃ P	856	441.2915	441.291	441.2917	0	1.6342	0.000721
5	C ₂₂ H ₄₃ N ₄ O ₂ P	794	441.2912	441.2907	441.2917	4.5	2.3384	0.001032

精密質量によるターゲット分析

ダイオキシン分析

TOFMSで磁場型MSに求められた分解能要求事項をクリア

Meeting the Challenges of EPA 1613b Using Gas Chromatography with High Resolution Time-of-Flight Mass Spectrometry

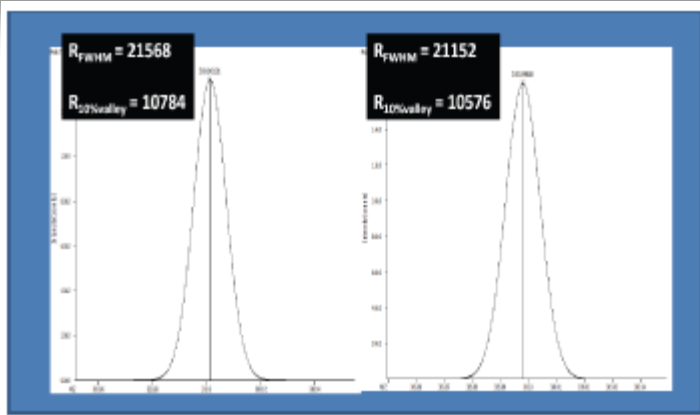
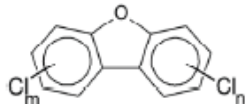
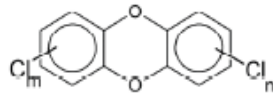
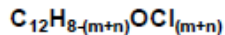


Figure 2. Mass Spectrum from the analysis of TCDF ($m/z = 303.9016$ and 305.8987) in high resolution mode. Shows the M and M+2 isotopes and has calculated resolutions of 10784 and 10576 (10% valley).



PCDF



PCDD

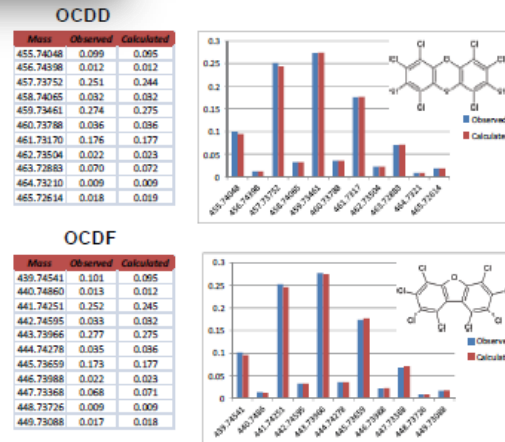
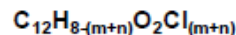


Figure 3. Molecular ion region for OCDD (Top) and OCDF (Bottom) showing good correlation between calculated and observed relative isotopic abundances.

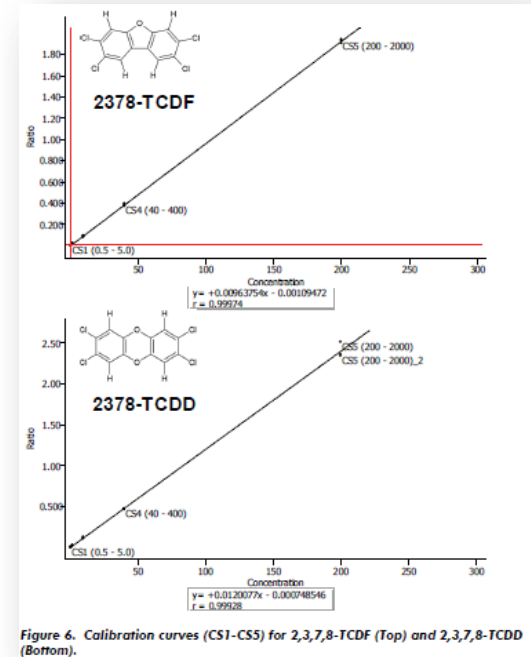
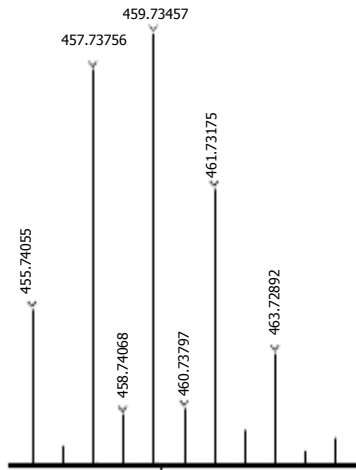
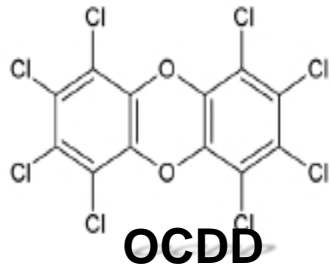


Figure 6. Calibration curves (CS1-CS5) for 2,3,7,8-TCDF (Top) and 2,3,7,8-TCDD (Bottom).

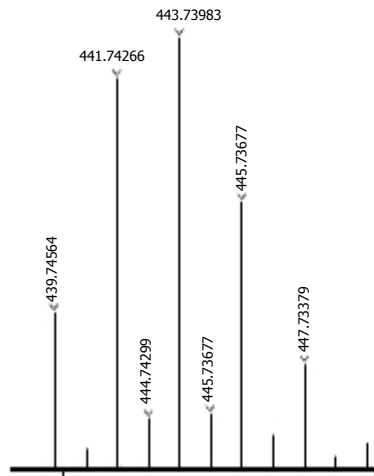
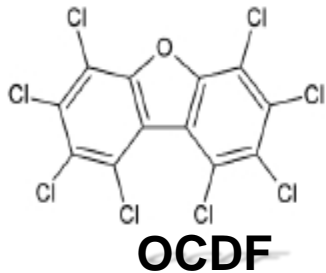
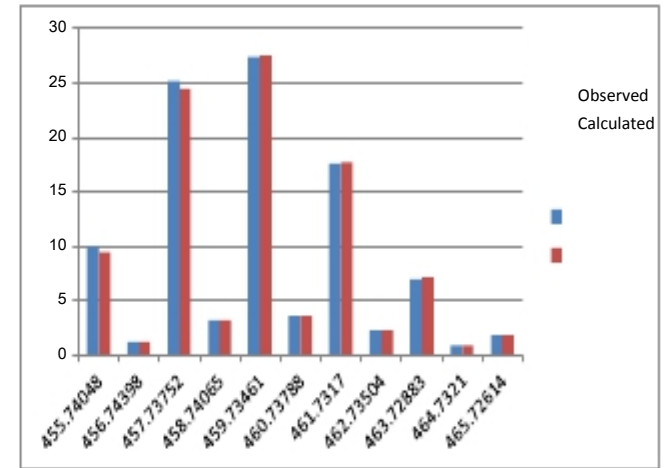
精密質量によるターゲット分析

同位体存在比

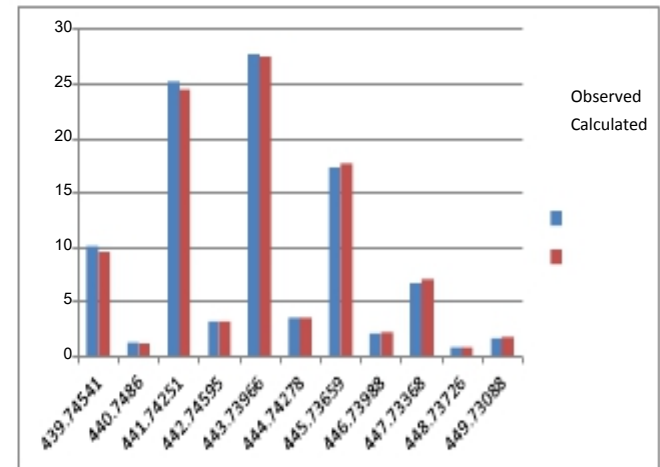
ダイオキシン分析



MASS	observed	calculated	%
455.74046	9.9	9.5	
456.74398	1.2	1.2	
457.73752	25.1	24.4	
458.74065	3.2	3.2	
459.73461	27.4	27.5	
460.73788	3.6	3.6	
461.73170	17.6	17.7	
462.73504	2.2	2.3	
463.72883	7.0	7.2	
464.73210	0.9	0.9	
465.72614	1.8	1.9	



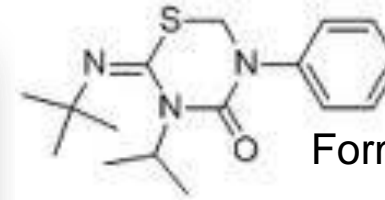
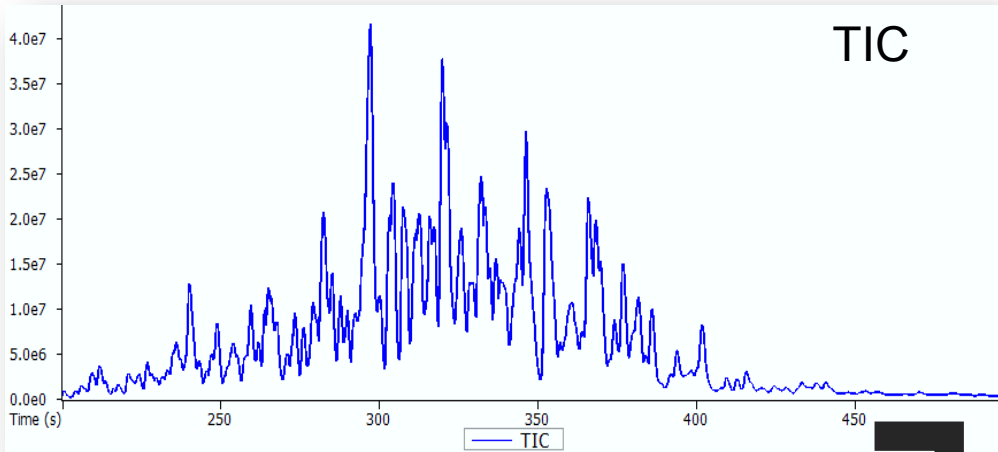
MASS	observed	calculated	%
439.74541	10.1	9.5	
440.74860	1.3	1.2	
441.74251	25.2	24.5	
442.74595	3.3	3.2	
443.73966	27.7	27.5	
444.74278	3.5	3.6	
445.73659	17.3	17.7	
446.73988	2.2	2.3	
447.73368	6.8	7.1	
448.73726	0.9	0.9	
465.73088	1.7	1.8	



精密質量によるターゲット分析

農薬ターゲット分析

混合農薬サンプル



BUPROFEZIN

Formula : C₁₆H₂₃N₃OS



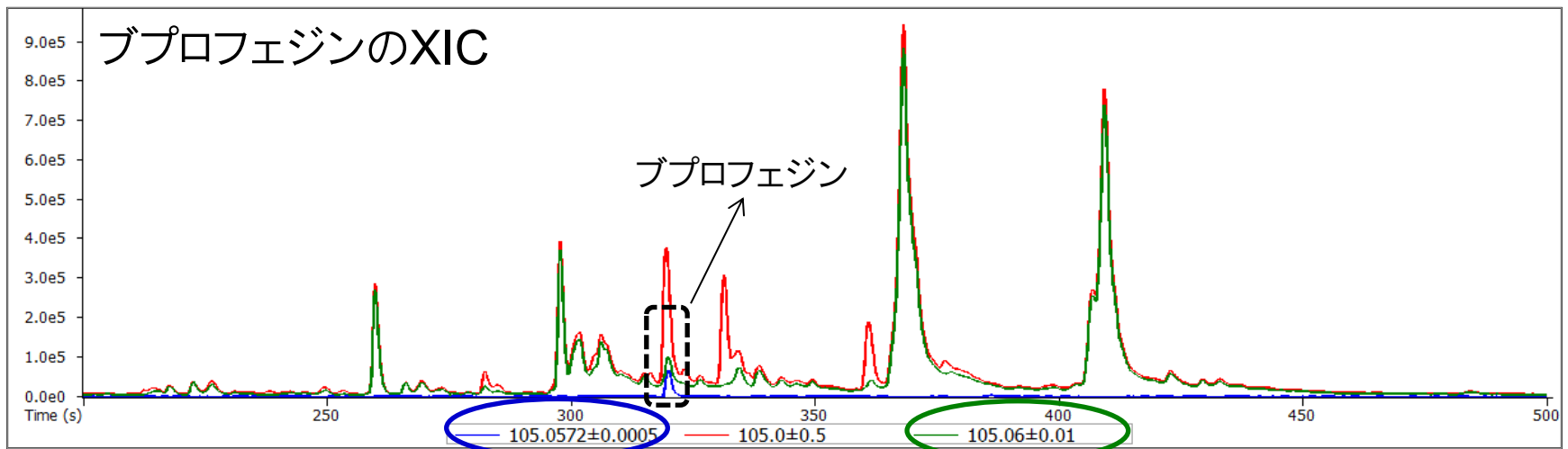
Pegasus GC-HRT有効数字



有効数字小数点以下2桁



ミナル

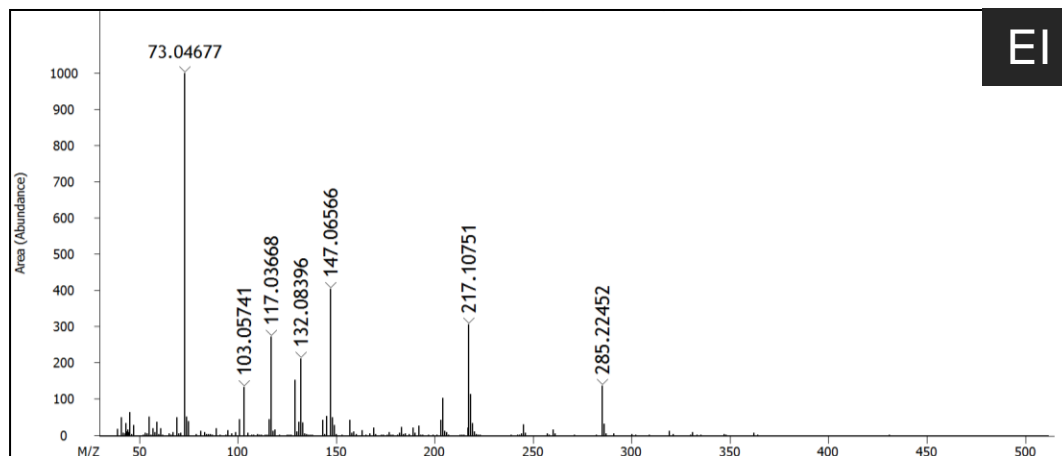


CI

New Option

精密質量による組成式算出

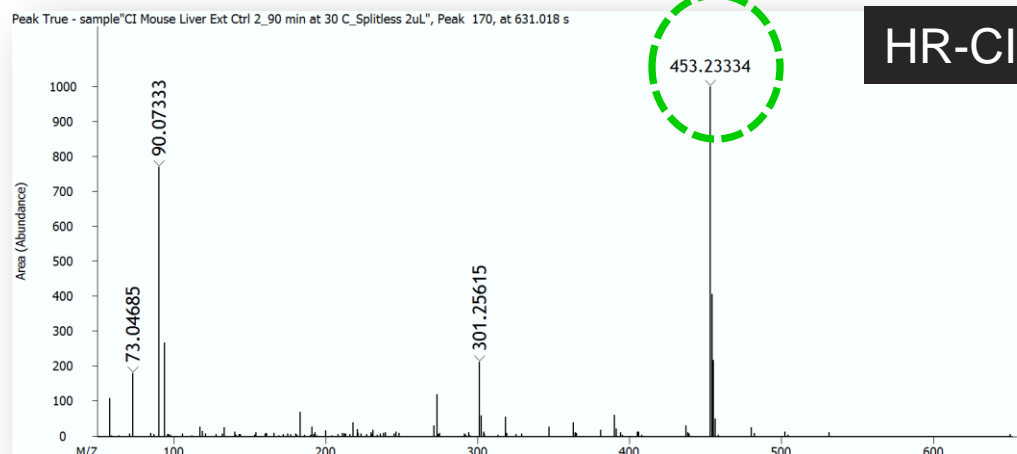
糖尿病の血糖値マーカー探索



Library Match

679/1000

Anhydro-sorbitol

(TMS) = $C_{18}H_{44}O_5Si_4$  $C_{18}H_{45}O_5Si_4$

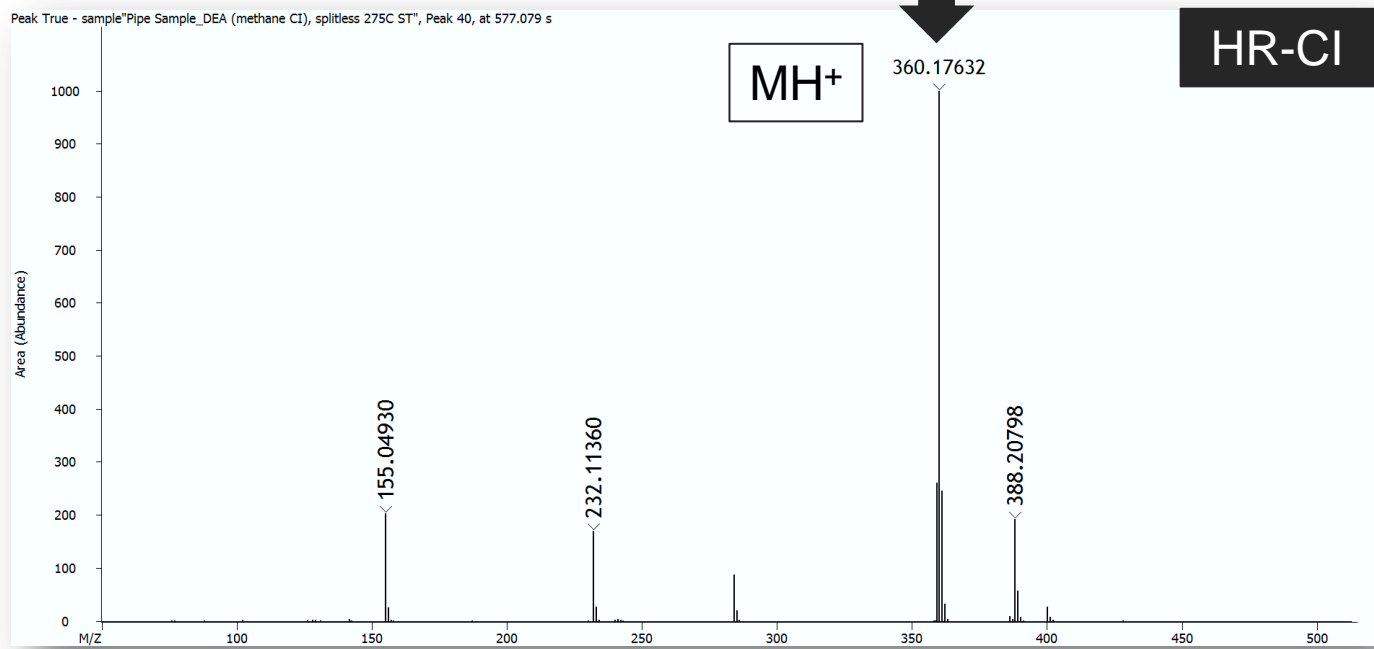
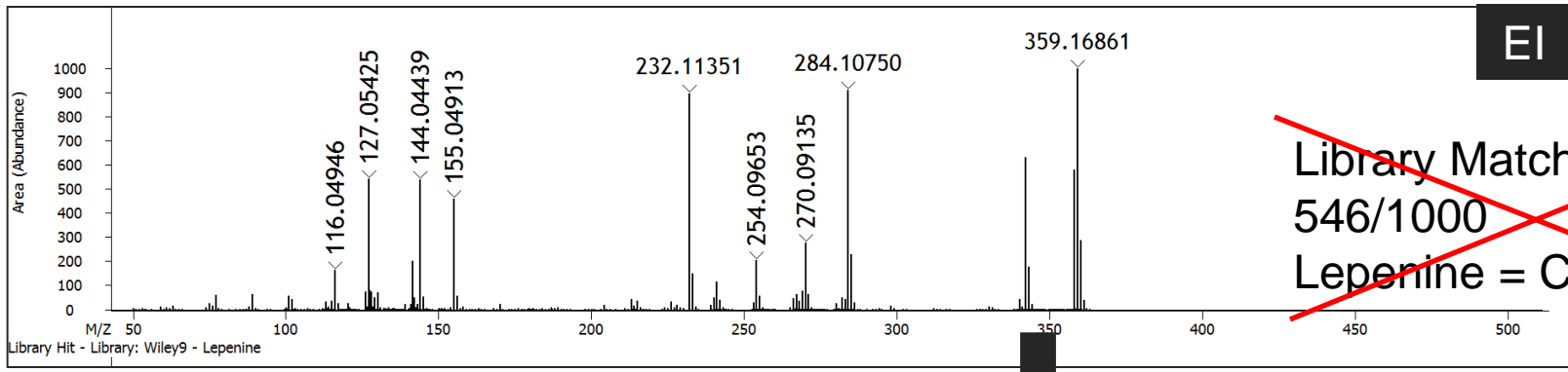
CONFIRM your Library hit with Accurate Mass Formula Generation

CI

New Option

精密質量による組成式算出

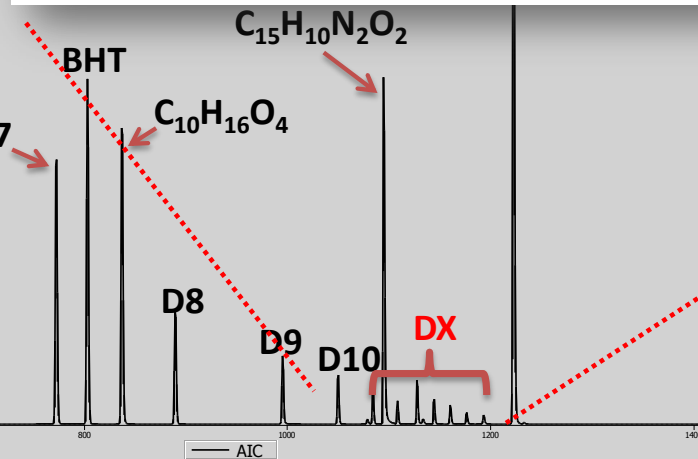
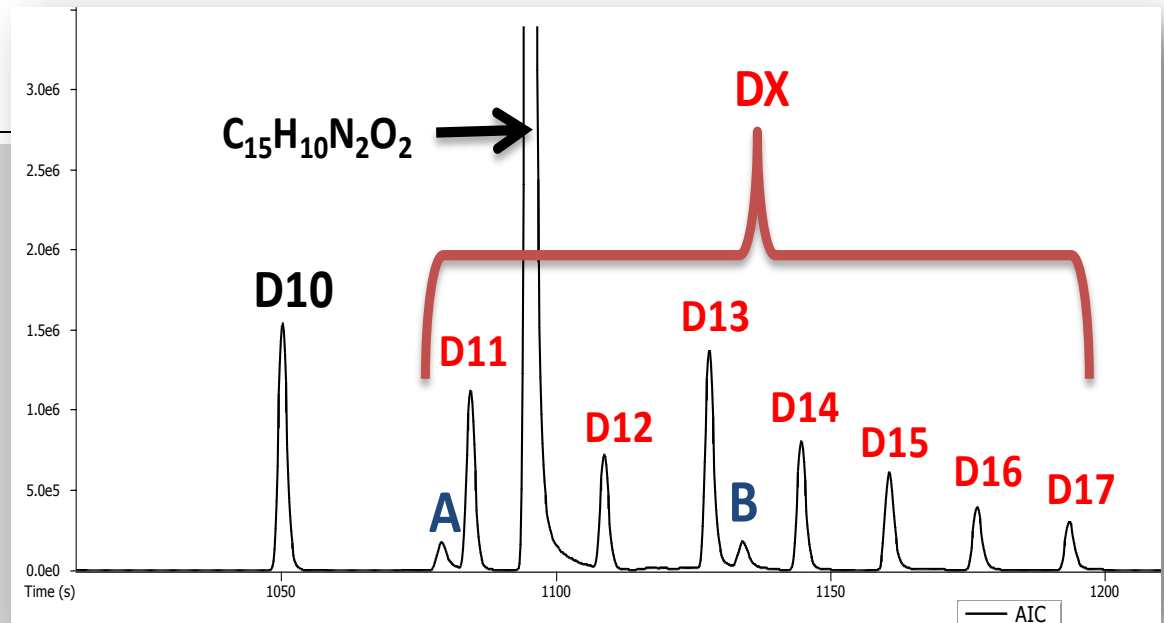
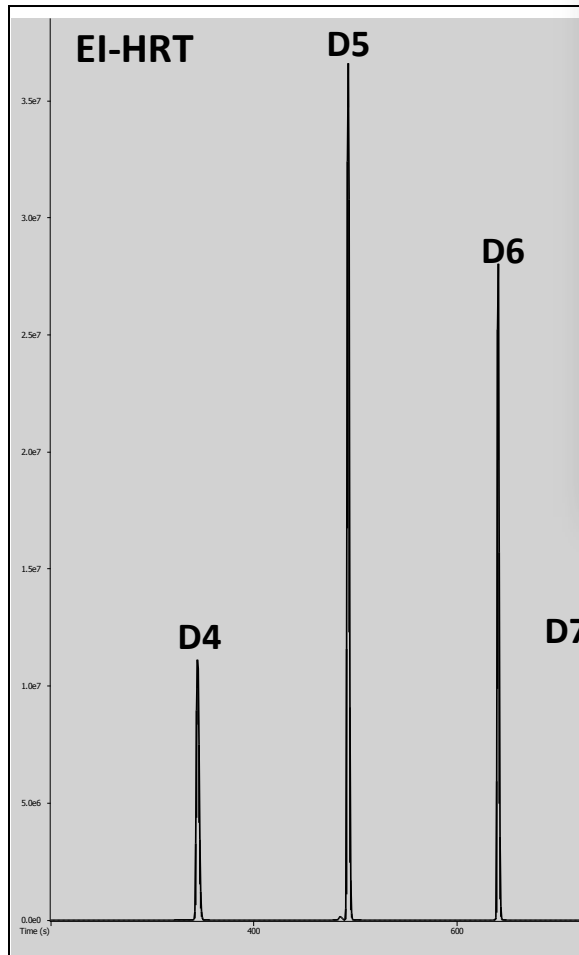
脱法薬物分析



$C_{24}H_{23}FNO$
 $\approx 1 \text{ ppm}$

精密質量による組成式算出

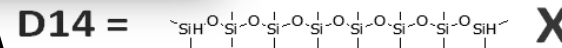
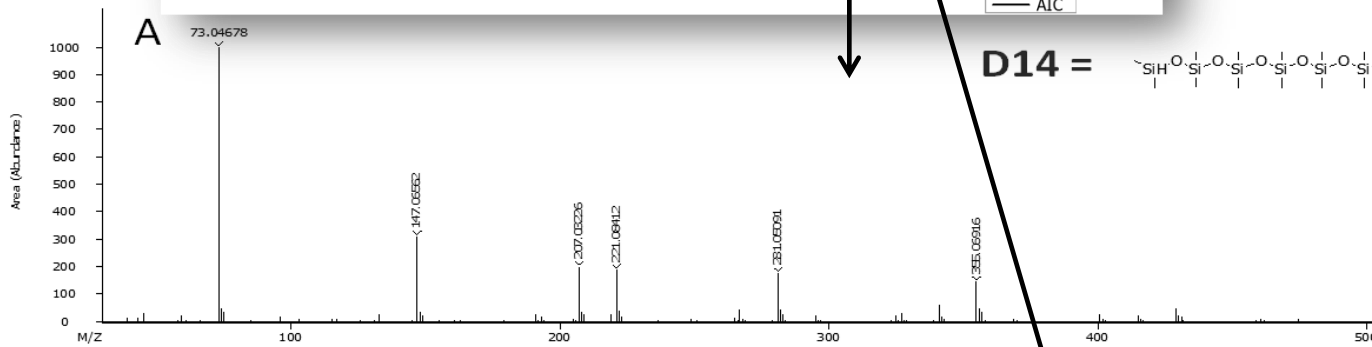
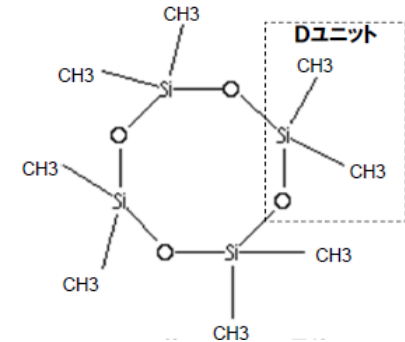
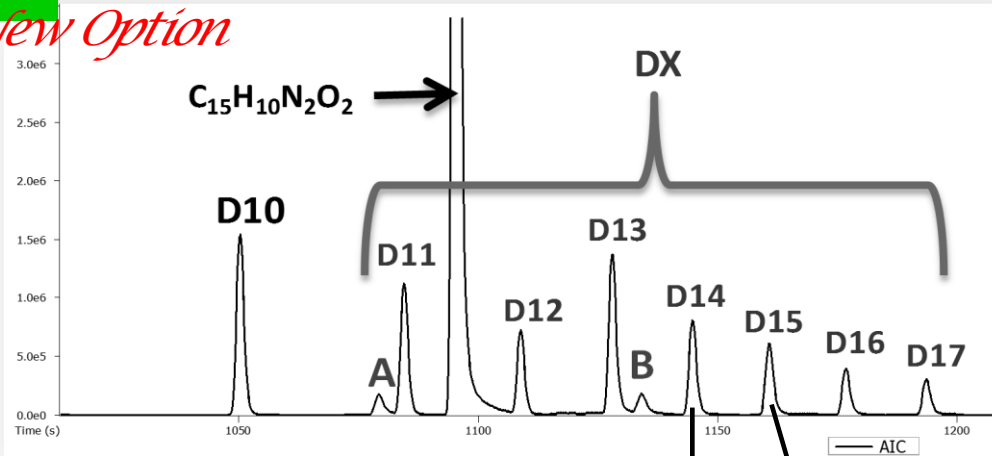
低分子シロキサン分析



EI CI
New Option

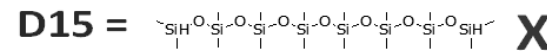
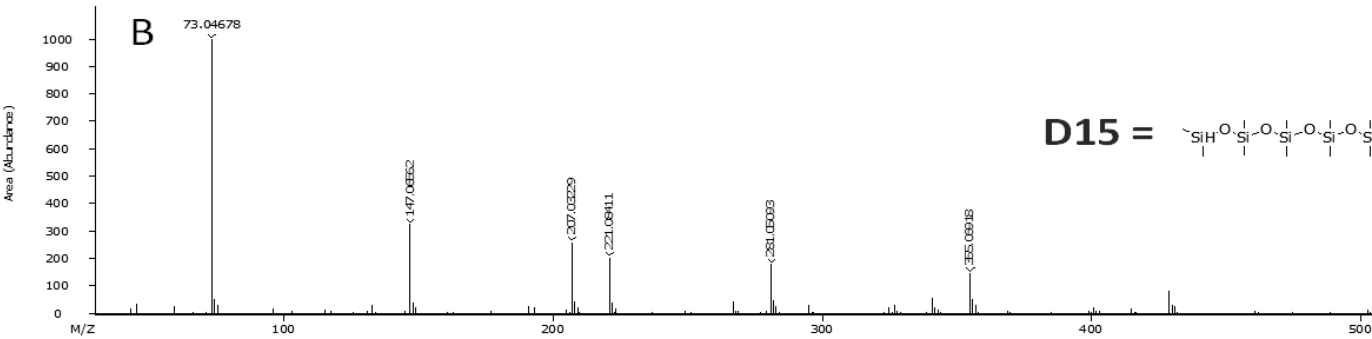
精密質量による組成式算出

低分子シロキサン分析



EI

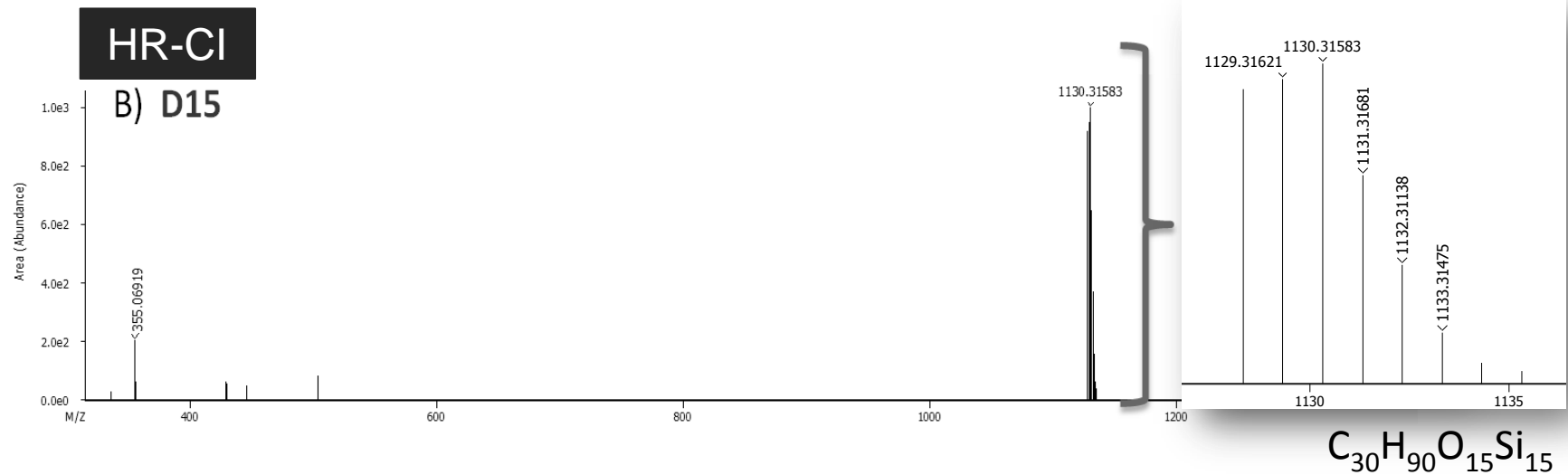
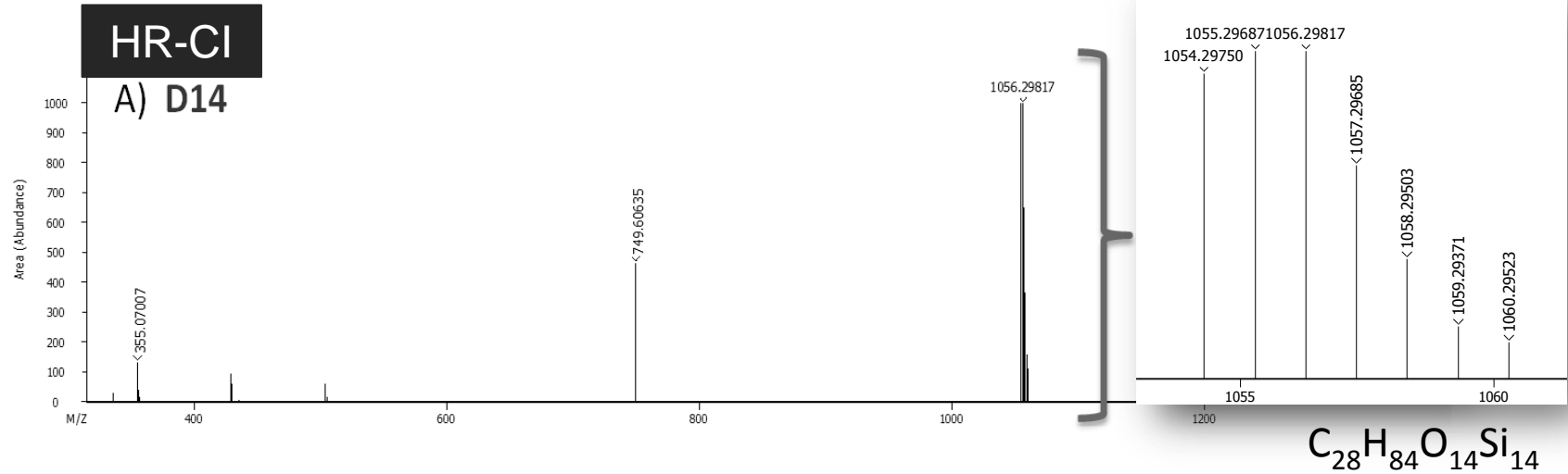
Library Match
~ 820/1000



EI

精密質量による組成式算出

低分子シロキサン分析



精密質量による組成式算出

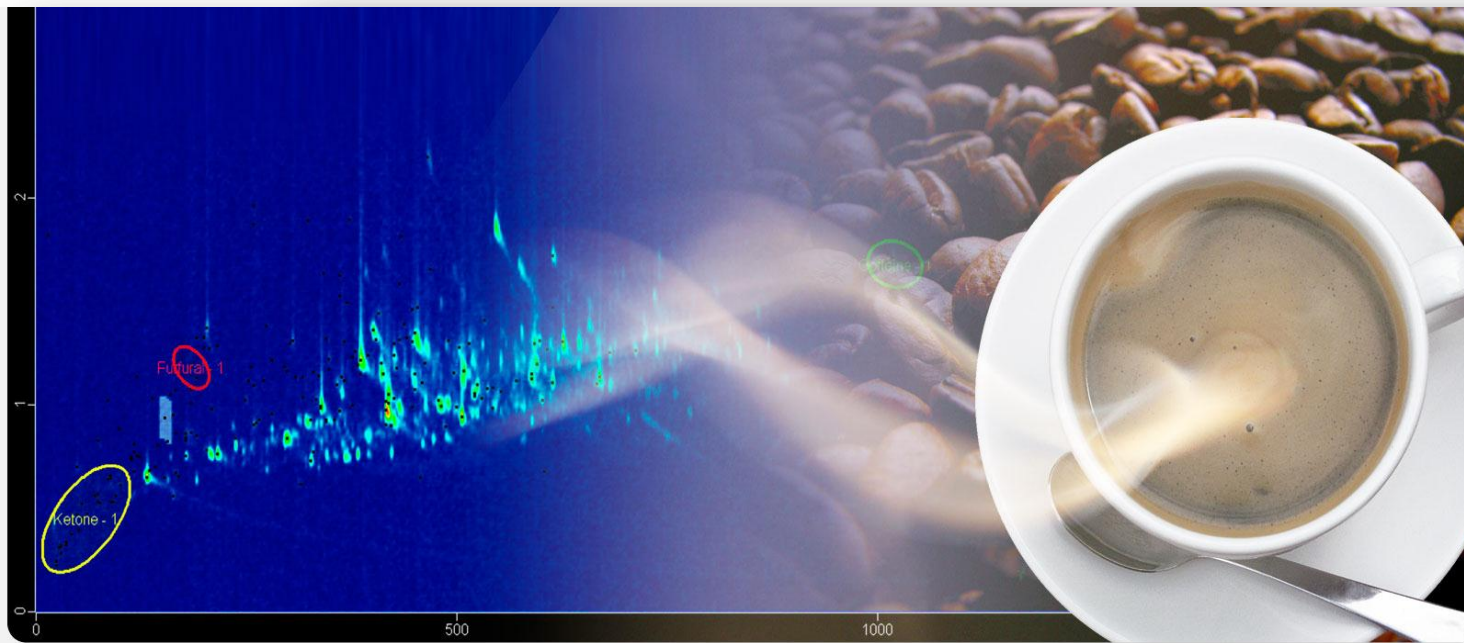
低分子シロキサン分析

Compound	Formula	Species	Expected Ion m/z	Observed Ion m/z	Mass Accuracy (ppm)
D4	C8H24O4Si4	H	297.08244	297.08219	-0.86
D5	C10H30O5Si5	H	371.10123	371.10109	-0.37
D6	C12H36O6Si6	NH4	462.14657	462.14607	-1.08
D7	C14H42O7Si7	NH4	536.16536	536.16526	-0.19
BHT	C15H22O	H	219.17434	219.17438	0.15
Dilactone	C10H16O4	H	201.11214	201.11214	0.01
		NH4	218.13868	218.13863	-0.27
D8	C16H48O8Si8	NH4	610.18416	610.18423	0.12
D9	C18H54O9Si9	NH4	684.20295	684.20293	-0.03
D10	C20H60O10Si10	NH4	758.22174	758.22170	-0.05
D11	C22H66O11Si11	NH4	832.24053	832.24025	-0.34
Diisocyanate	C15H10N2O2	H	251.08150	251.08131	-0.78
D12	C24H72O12Si12	NH4	906.25932	906.25910	-0.25
D13	C26H78O13Si13	NH4	980.27811	980.27941	1.32
D14	C28H84O14Si14	NH4	1054.29690	1054.29750	0.56
D15	C30H90O15Si15	NH4	1128.31570	1128.31558	-0.11
D16	C32H96O16Si16	NH4	1202.33449	1202.33514	0.55
D17	C34H102O17Si17	NH4	1276.35328	1276.35264	-0.50
		H	401.21699	401.21690	-0.24
Tetralactone	C20H32O8	H	401.21699	401.21690	-0.24
		NH4	418.24354	418.24322	-0.78

Only EI
EasyEI + CI
Better

Pegasus GCxGC HRT

Coming Soon...





Thank you for your attention

Contact LECO Japan at:

〒105-0014 東京都港区芝2-13-4 住友不動産芝ビル4号館

Phone: 03-6891-5800, FAX: 03-6891-5801

Email: fumie_kabashima@leco.co.jp

www.leco.co.jp