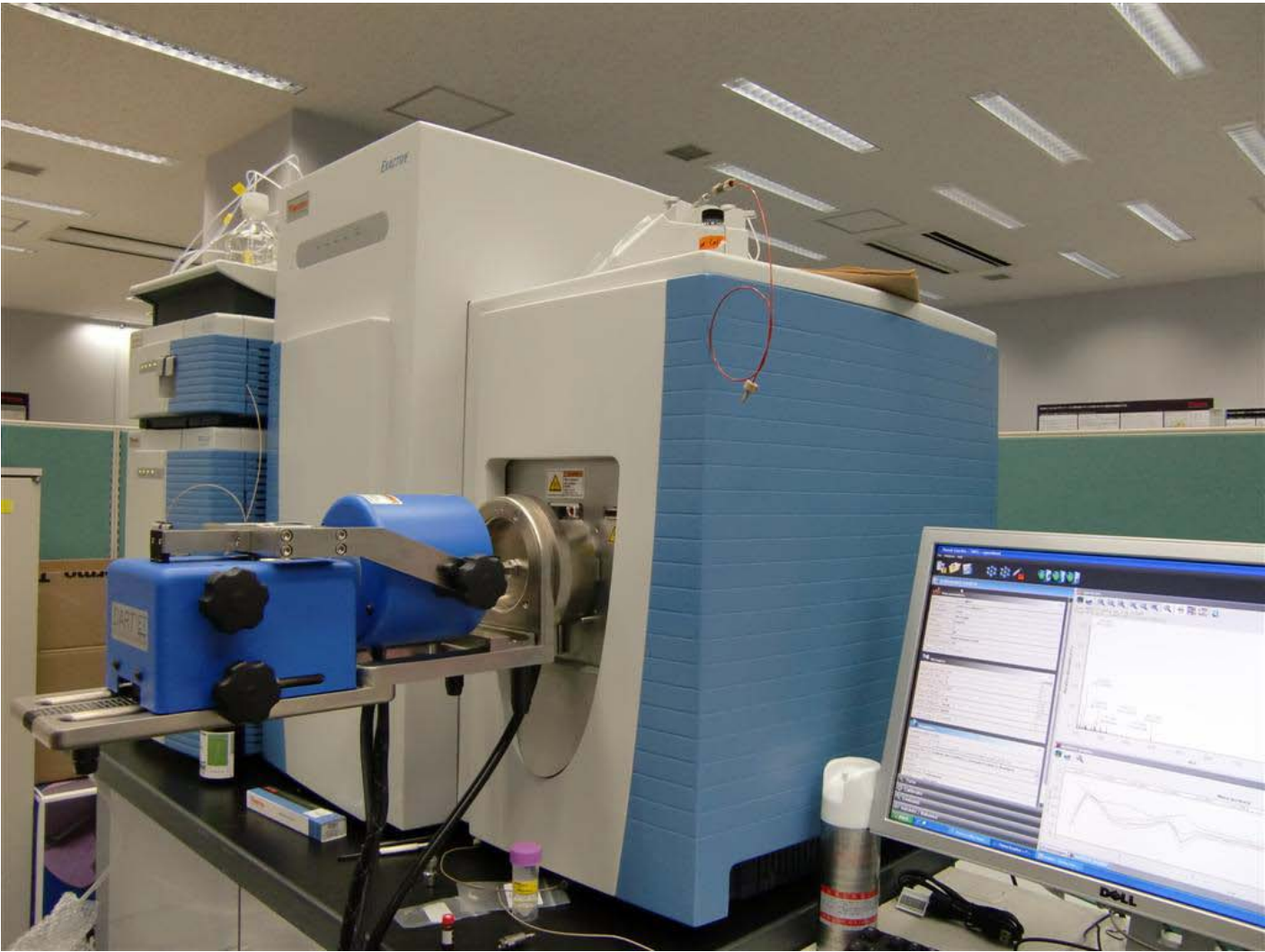


**ThermoFisher**  
S C I E N T I F I C

*The world leader in serving science*

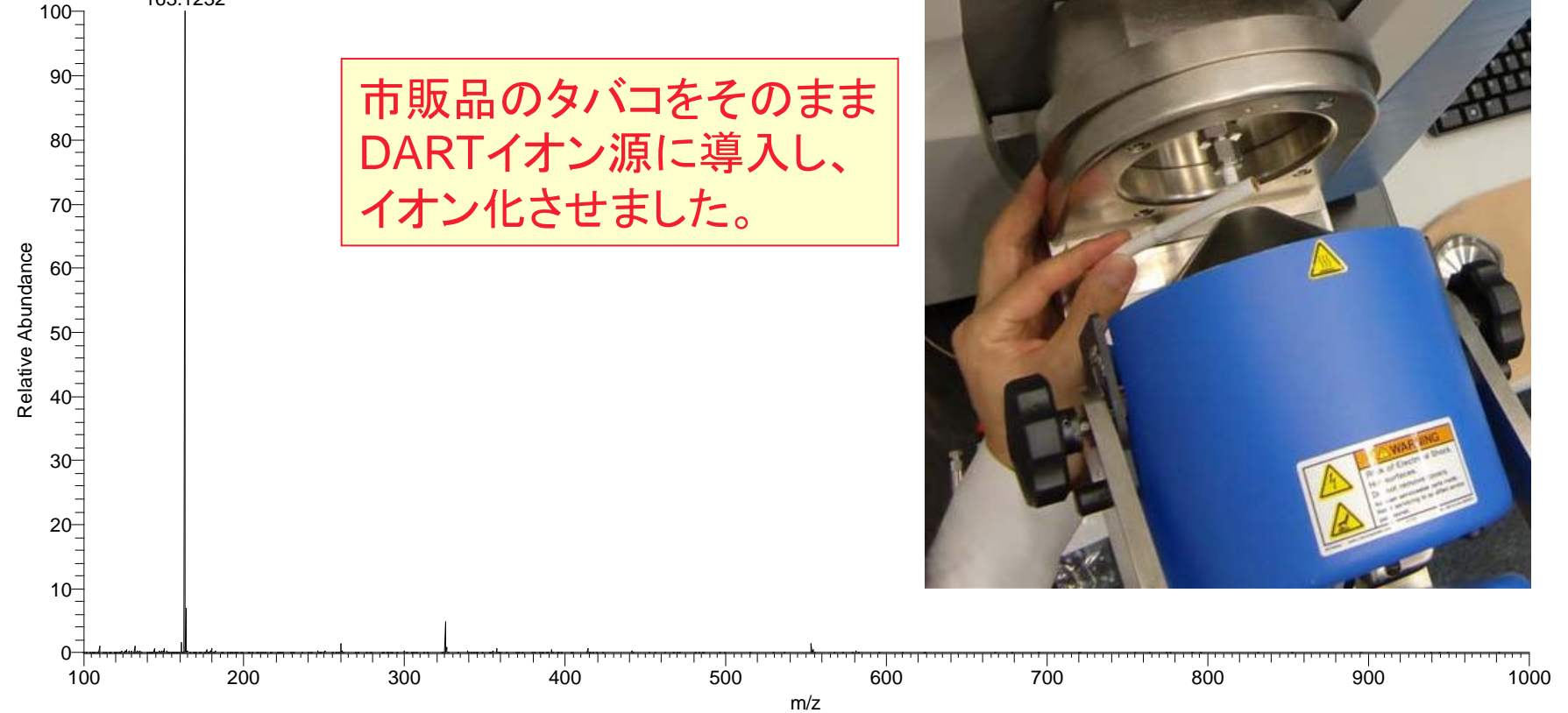
# DART-Exactiveの紹介

# DART with Exactive



# サンプル: タバコ

Tabacco #16 RT: 0.27 AV: 1 NL: 6.09E6  
T: FTMS (0,0) +p NSI Full ms [100.00-1000.00]  
163.1232



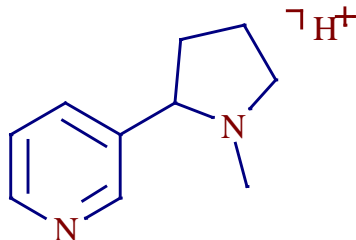
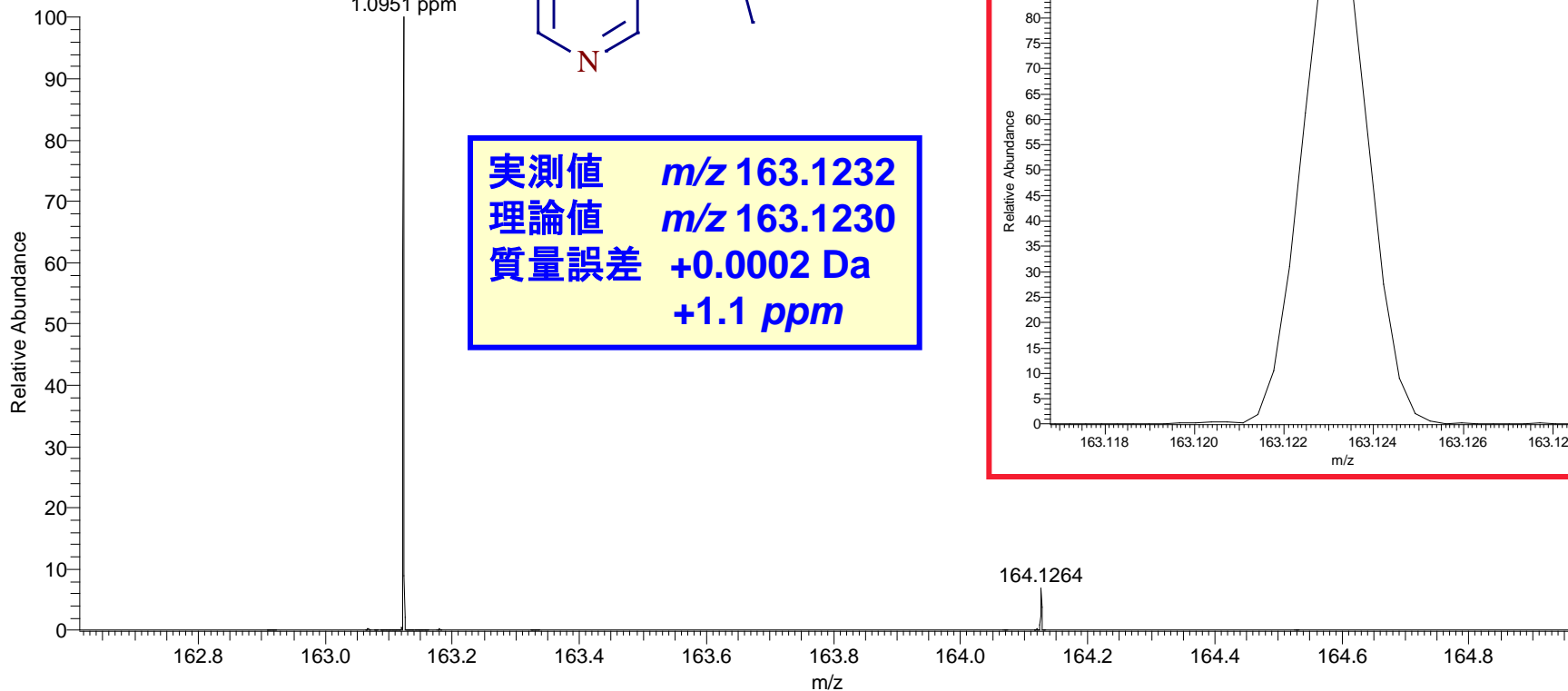
市販品のタバコをそのまま  
DARTイオン源に導入し、  
イオン化させました。



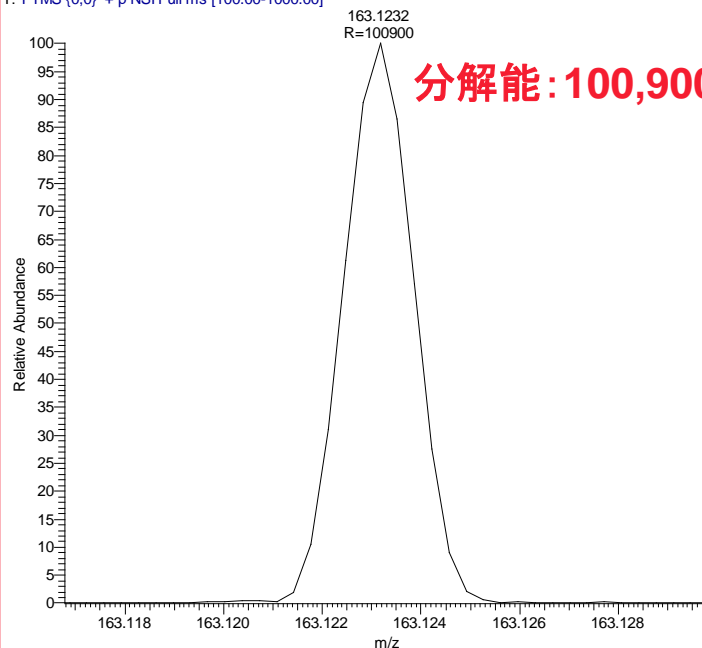
# サンプル: タバコ (拡大)

Tabacco #16 RT: 0.27 AV: 1 NL: 6.09E6  
T: FTMS {0,0} + p NSI Full ms [100.00-1000.00]

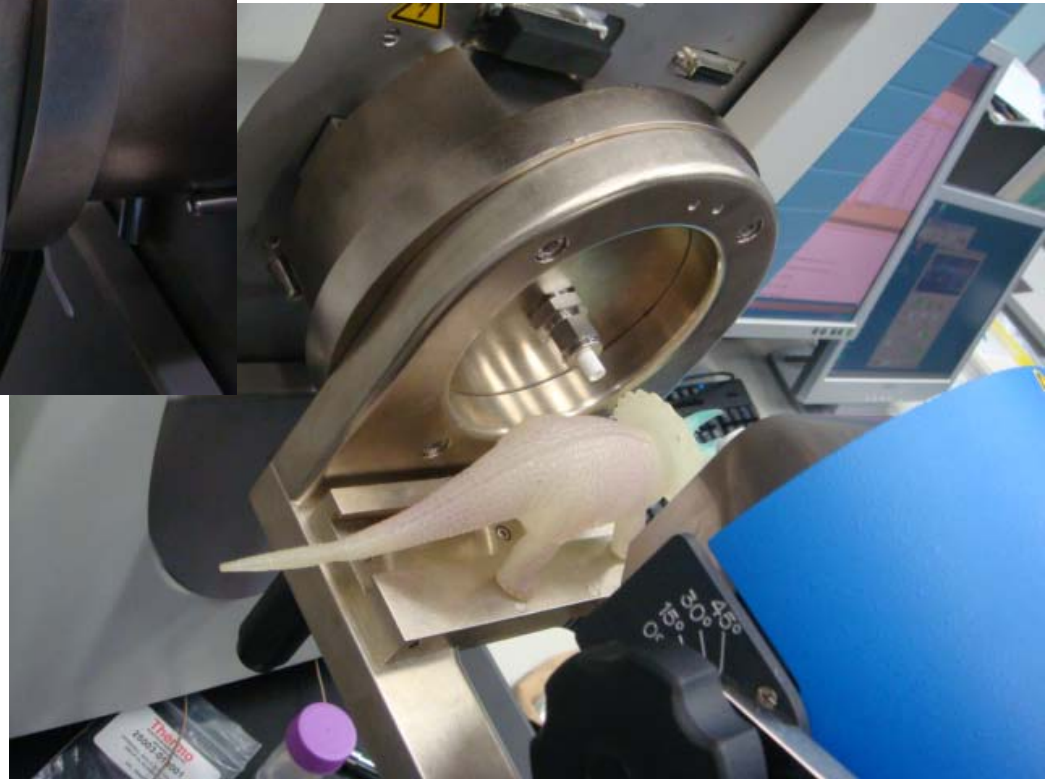
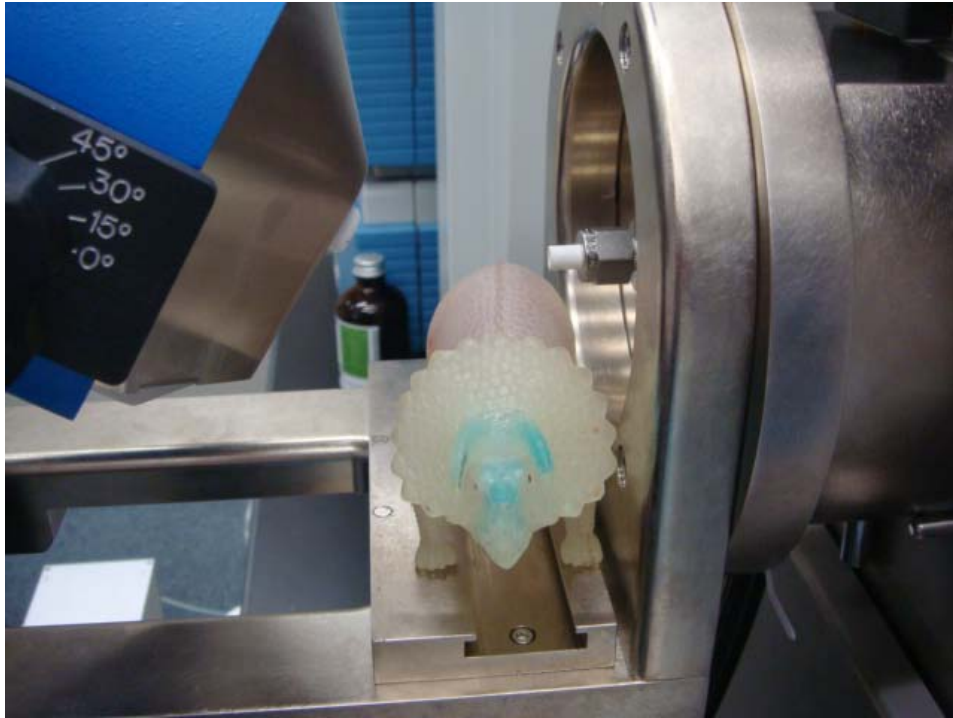
163.1232  
C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>  
1.0951 ppm



Tabacco #16 RT: 0.27 AV: 1 NL: 6.09E6  
T: FTMS {0,0} + p NSI Full ms [100.00-1000.00]



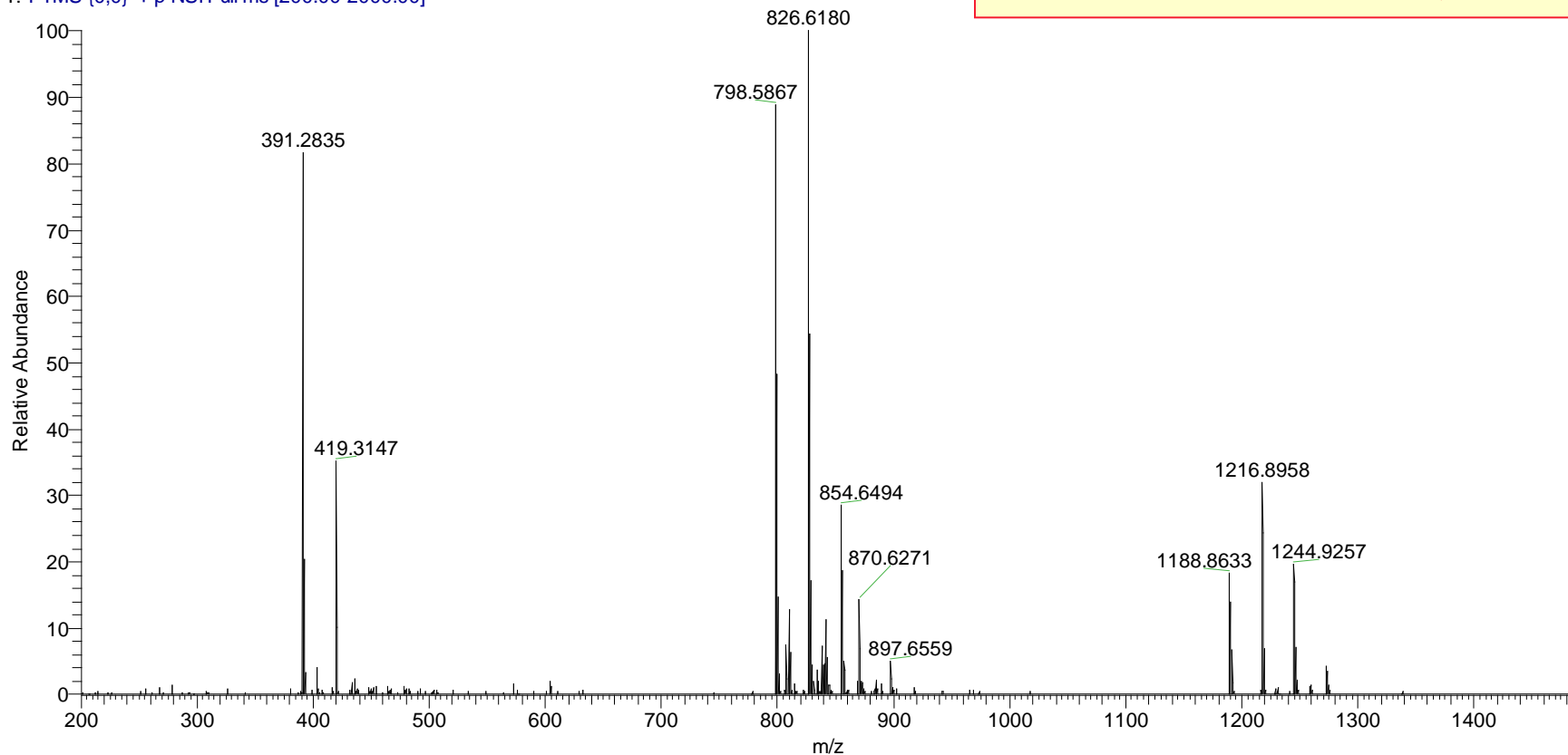
# サンプル: 恐竜のおもちゃ(中国製)



# DART FTMSスペクトル

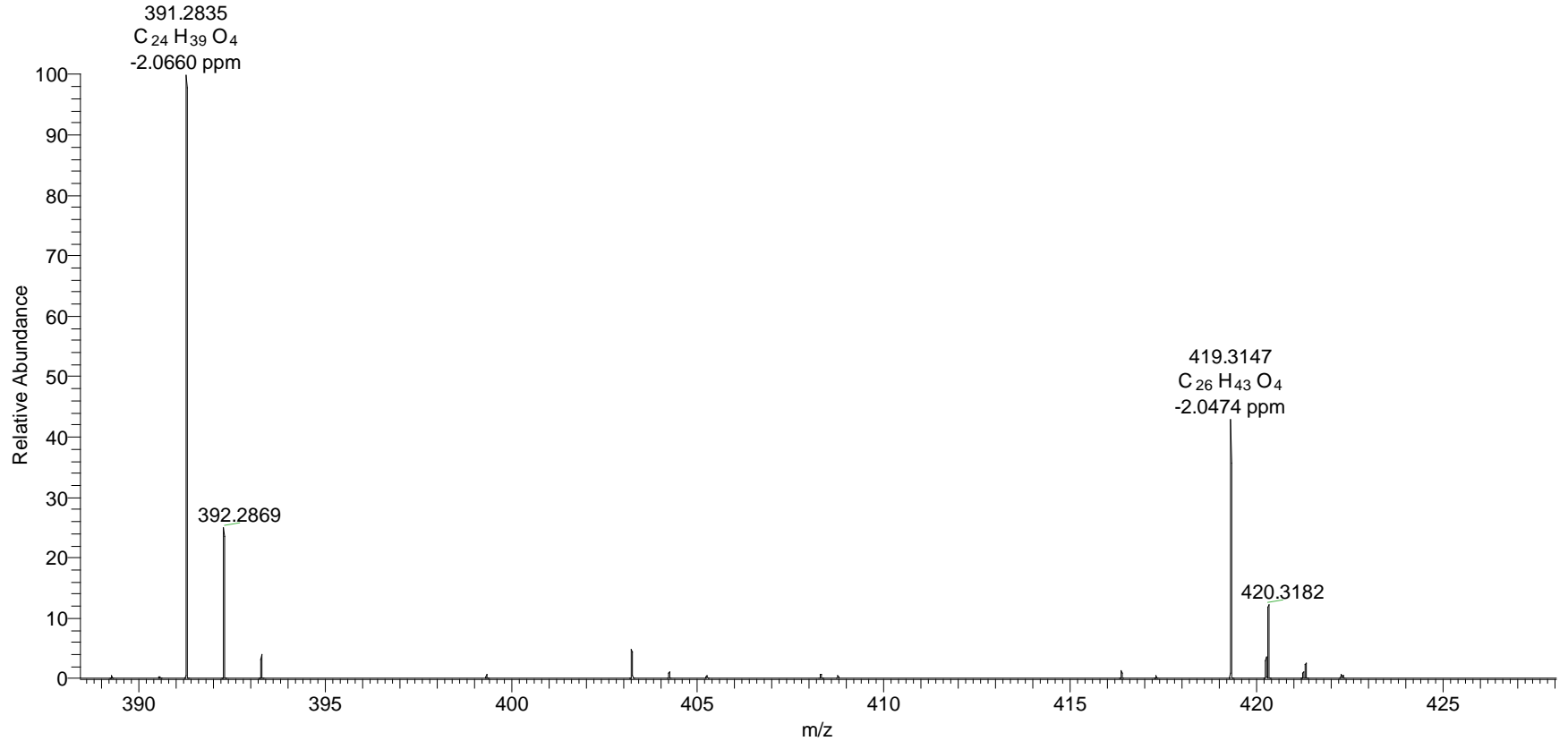
atama #211 RT: 1.40 AV: 1 NL: 2.01E6  
T: FTMS {0,0} + p NSI Full ms [200.00-2000.00]

フタル酸エステル類の検出



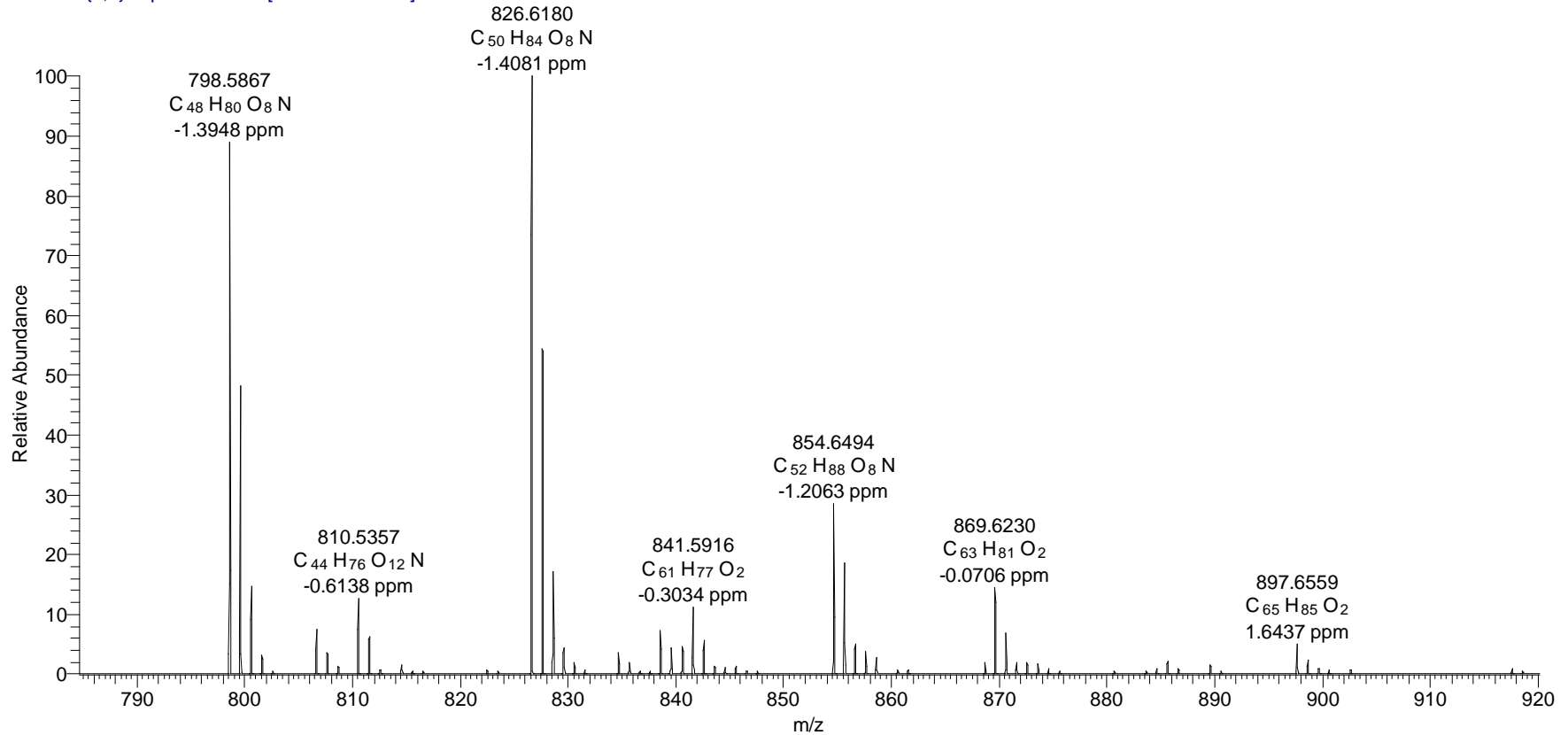
# マスペクトルの拡大(1)

atama #211 RT: 1.40 AV: 1 NL: 1.64E6  
T: FTMS {0,0} +p NSI Full ms [200.00-2000.00]



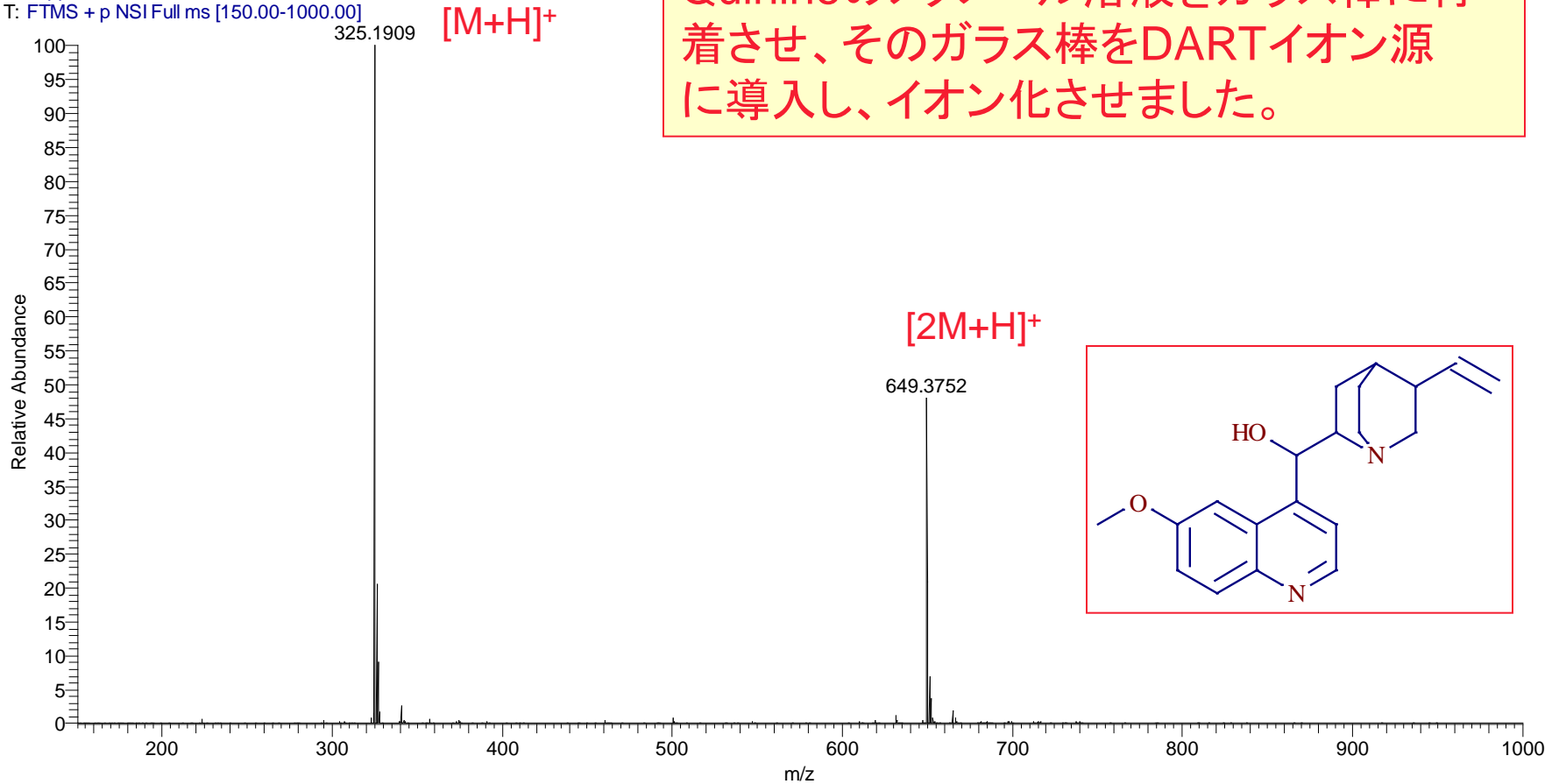
# マスペクトルの拡大(2)

atama #211 RT: 1.40 AV: 1 NL: 2.01E6  
T: FTMS {0,0} +p NSI Full ms [200.00-2000.00]

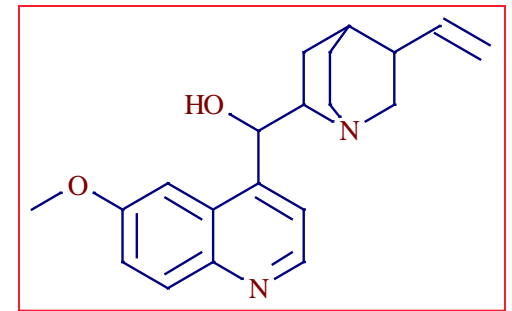


# サンプル: Quinine (1000 ppm)

1000ppm #23 RT: 0.39 AV: 1 NL: 1.68E7  
T: FTMS + p NSI Full ms [150.00-1000.00]



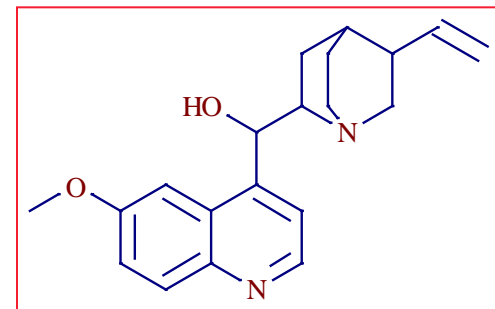
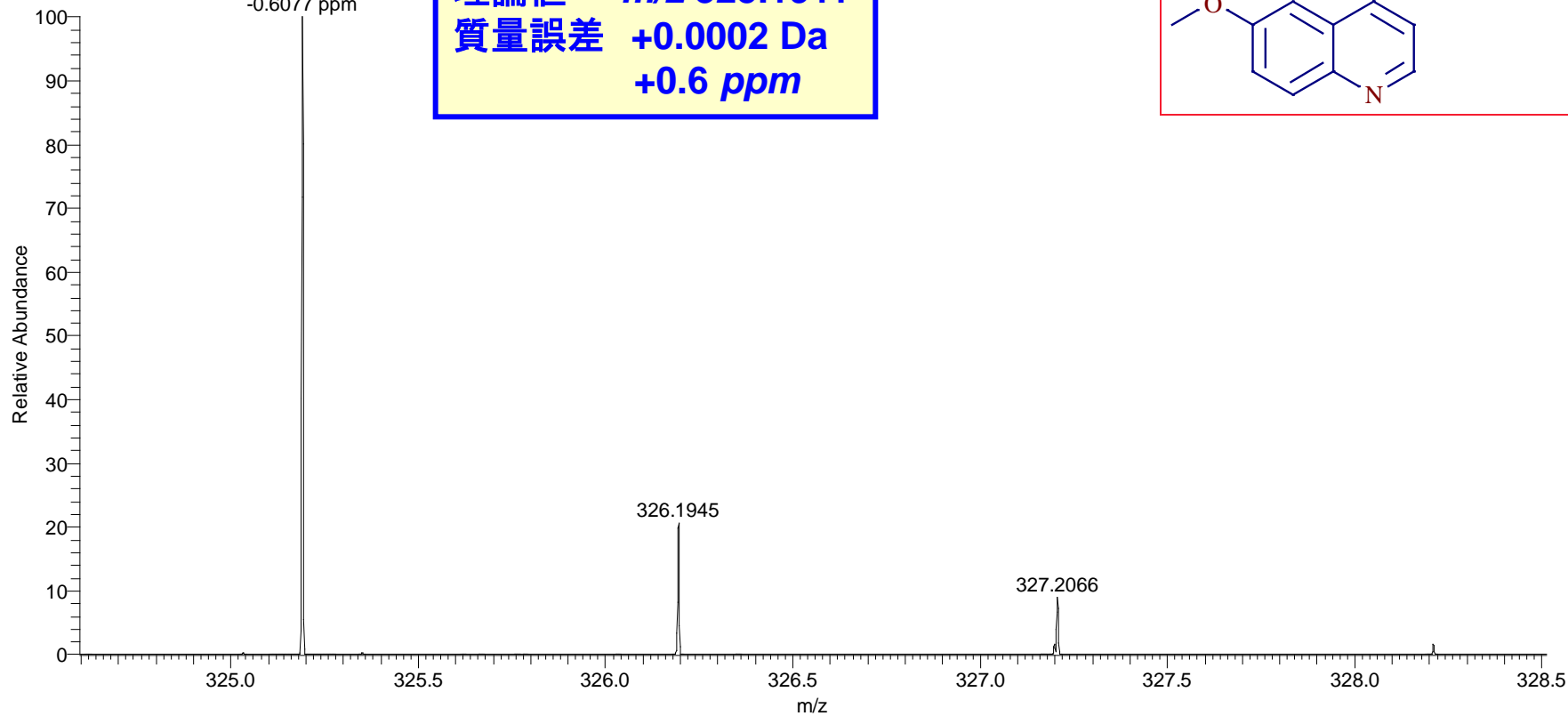
Quinineのメタノール溶液をガラス棒に附着させ、そのガラス棒をDARTイオン源に導入し、イオン化させました。



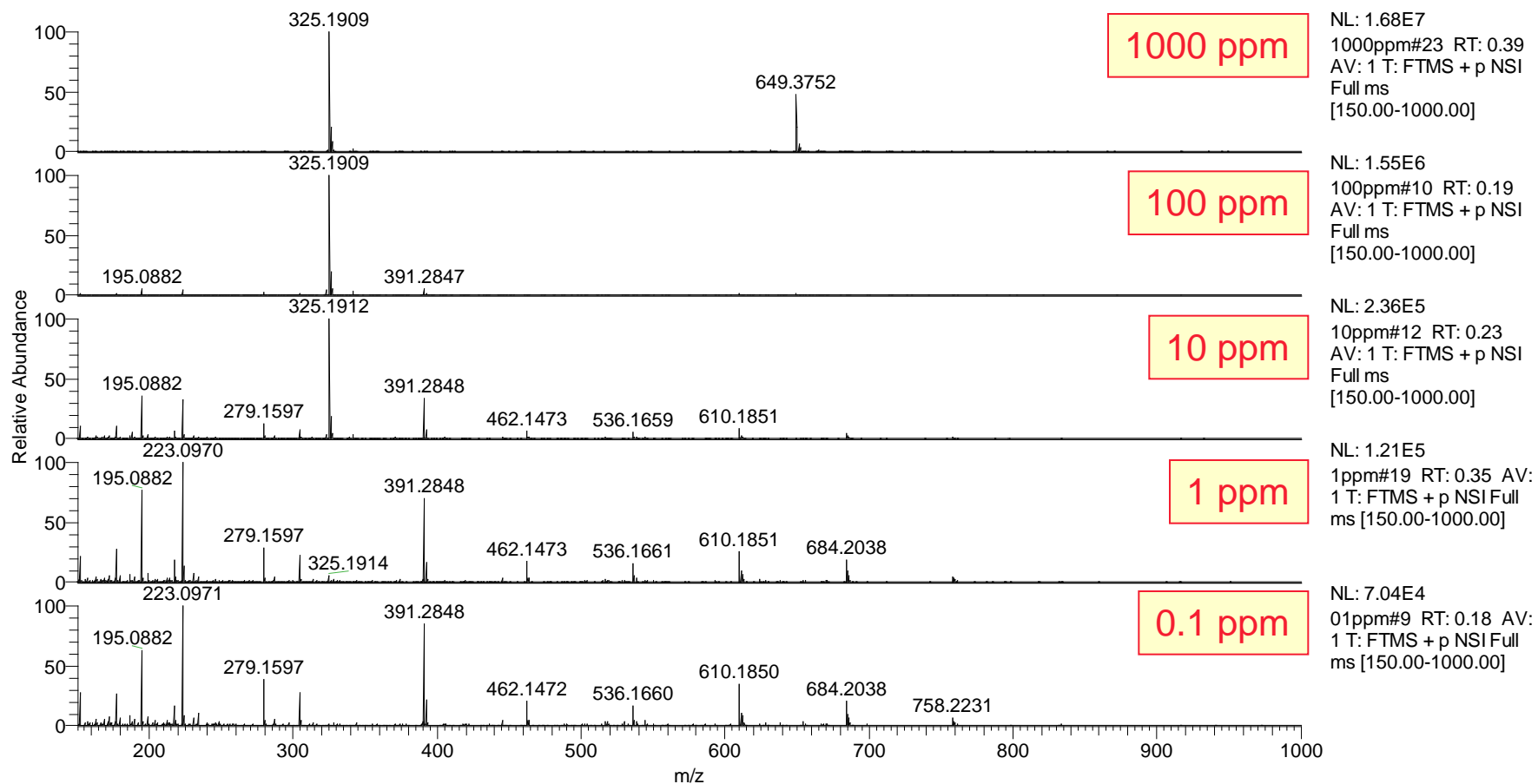
# サンプル: Quinine (1000 ppm) : 拡大

1000ppm #23 RT: 0.39 AV: 1 NL: 1.68E7  
T: FTMS + p NSI Full ms [150.00-1000.00]  
325.1909  
C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>  
-0.6077 ppm

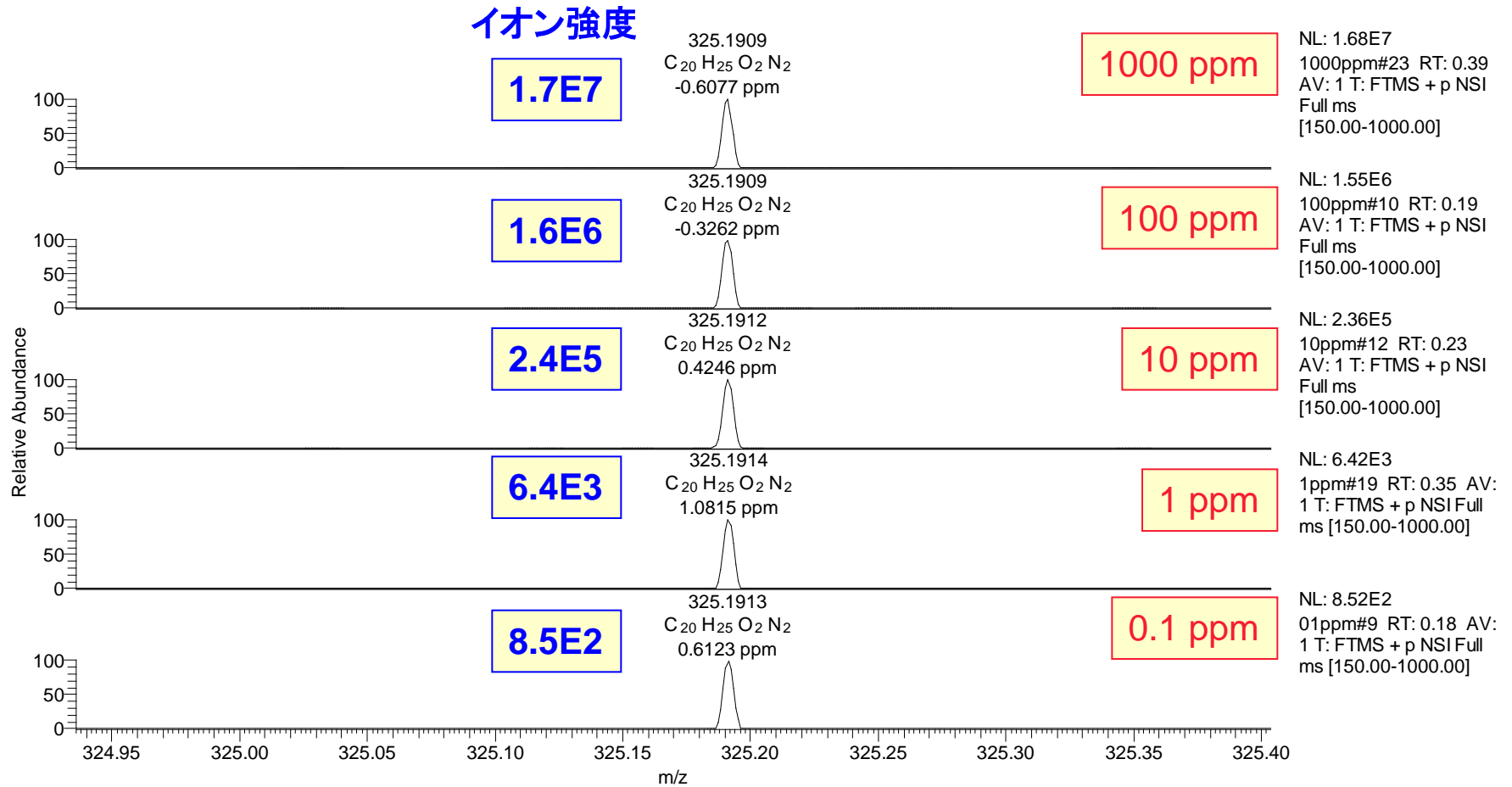
実測値	<i>m/z</i> 325.1909
理論値	<i>m/z</i> 325.1911
質量誤差	+0.0002 Da +0.6 ppm



# Quinineの定量性について



# Quinineの定量性について: 拡大



ダイレクトイオン化だが、イオン強度の定量性はあります

**ThermoFisher**  
SCIENTIFIC

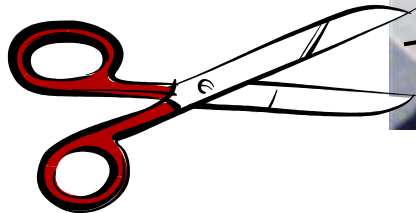
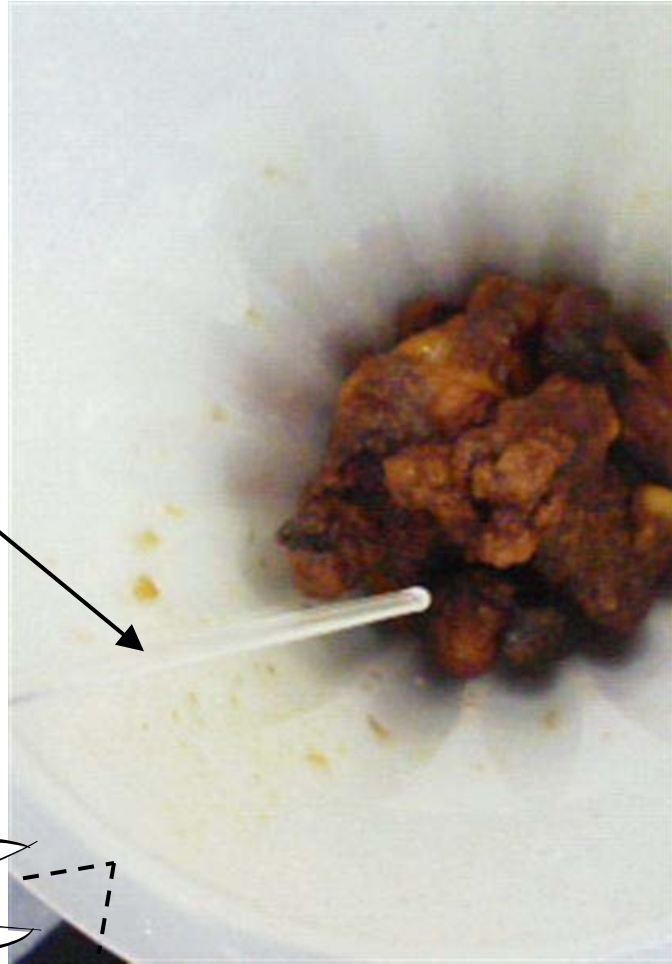
*The world leader in serving science*

# DART Exactiveによる コンビニ弁当の容器から溶出 する添加剤の分析

# サンプルについて

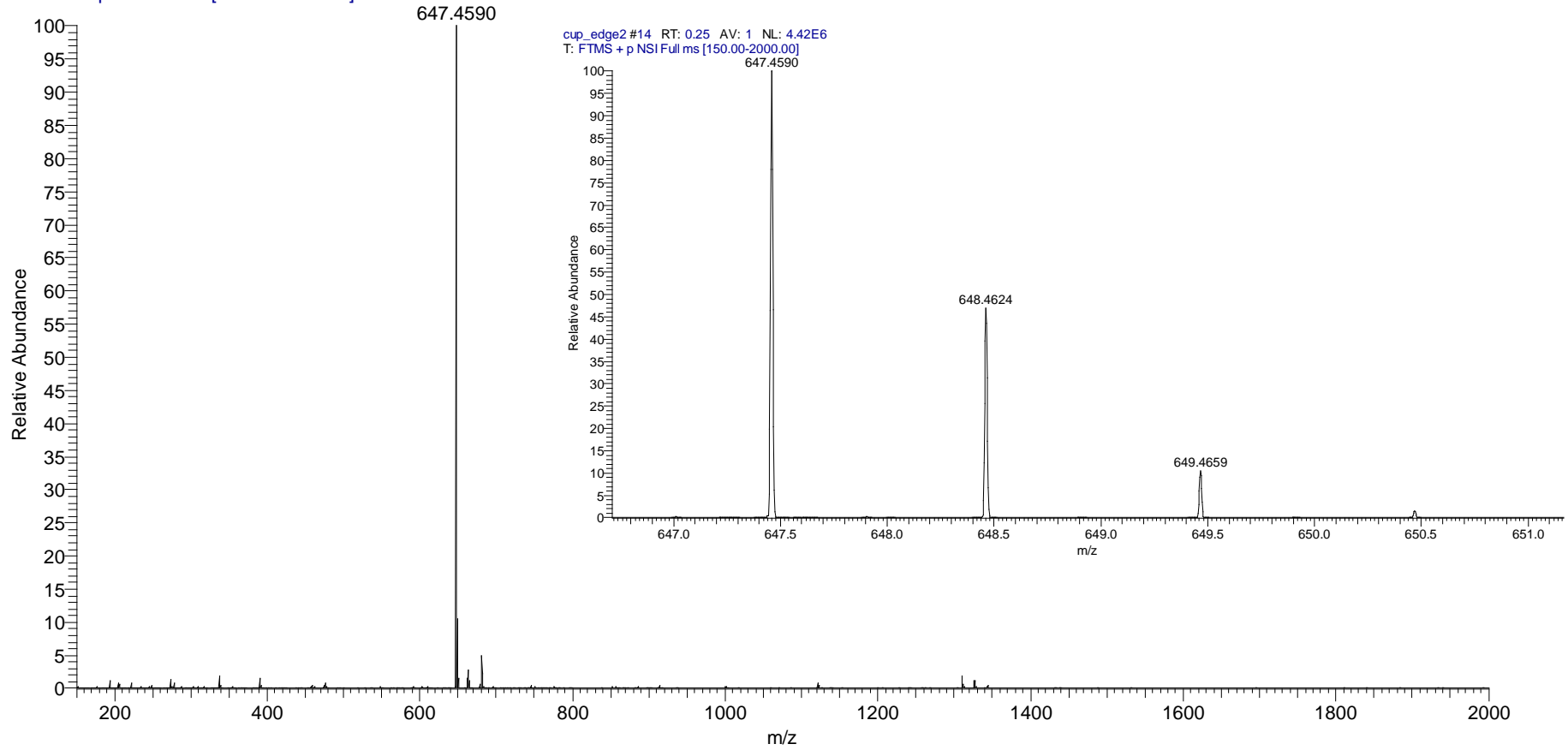
容器壁面・フタ・底からガラス棒  
で採取した油

油の付着していない容器の一部



# 容器のDART MSスペクトル

cup\_edge2 #14 RT: 0.25 AV: 1 NL: 4.42E6  
T: FTMS + p NSI Full ms [150.00-2000.00]



# m/z 647の組成分析の結果とその構造

Elemental composition search on mass 647.46

m/z= 642.46-652.46

Isotope Min Max

N-14 0 2

O-16 0 15

C-12 0 50

H-1 0 100

P-31 0 1

Charge 1

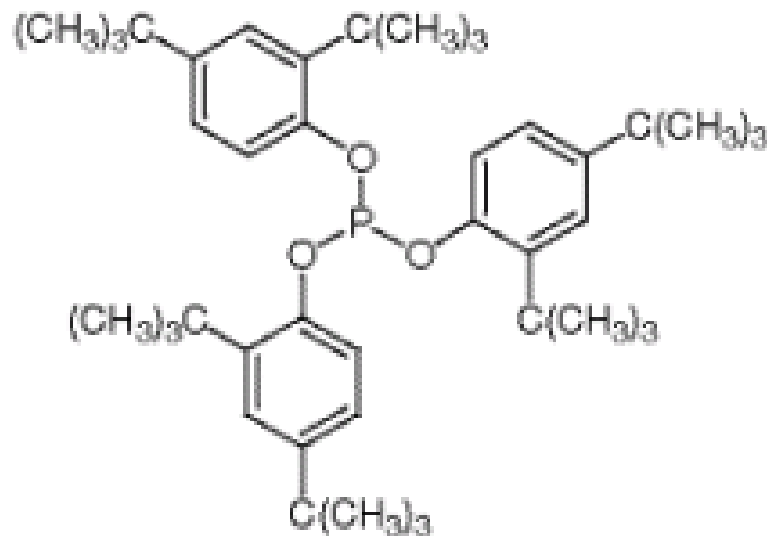
Mass tolerance 216.23 ppm

Nitrogen rule not used

RDB equiv -1.00-100.00

max results 10

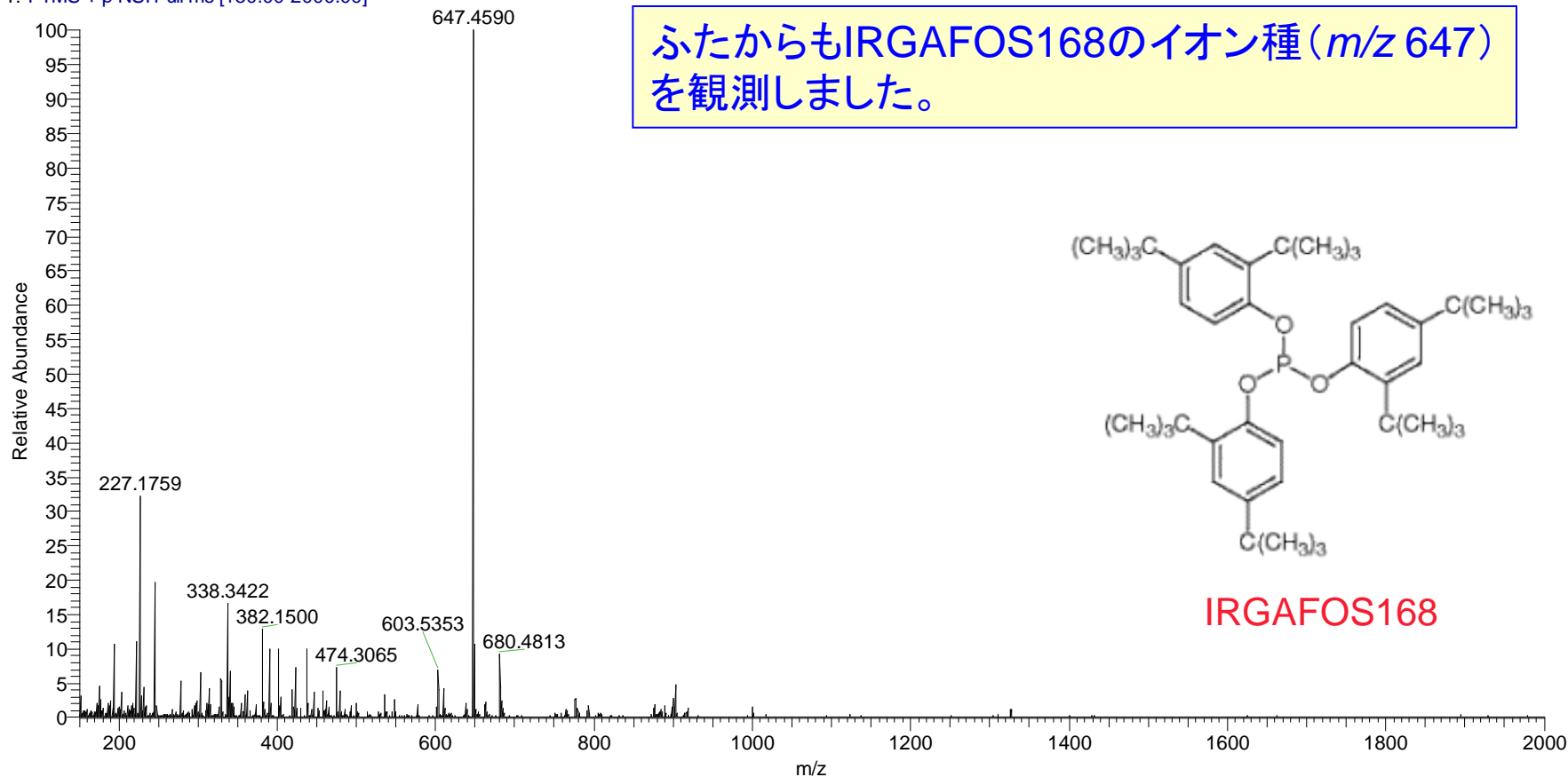
m/z	Theo. Mass	Delta (ppm)	RDB equiv.	Composition
647.4591	647.4588	0.45	11.5	C <sub>42</sub> H <sub>64</sub> O <sub>3</sub> P
	647.4603	-1.93	3.0	C <sub>34</sub> H <sub>65</sub> O <sub>10</sub> N
	647.4571	3.00	16.5	C <sub>44</sub> H <sub>59</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
	647.4611	-3.21	20.5	C <sub>49</sub> H <sub>59</sub>
	647.4614	-3.69	16.0	C <sub>45</sub> H <sub>62</sub> NP
	647.4630	-6.07	7.5	C <sub>37</sub> H <sub>63</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub>
	647.4547	6.66	7.5	C <sub>37</sub> H <sub>64</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub> P
	647.4544	7.14	12.0	C <sub>41</sub> H <sub>61</sub> O <sub>5</sub> N
	647.4646	-8.62	2.5	C <sub>35</sub> H <sub>68</sub> O <sub>8</sub> P
	647.4521	10.80	3.0	C <sub>34</sub> H <sub>66</sub> O <sub>8</sub> NP



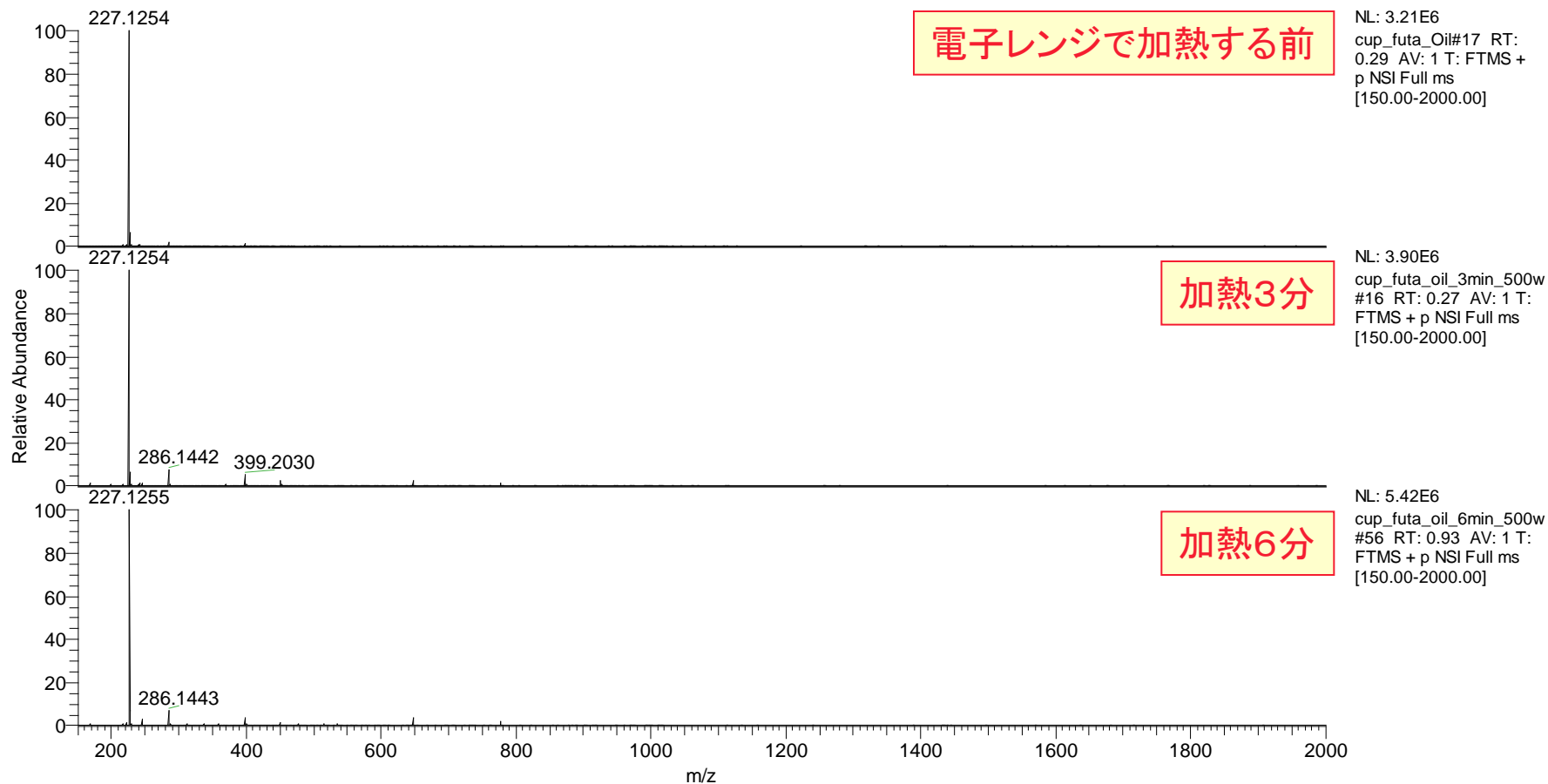
**IRGAFOS168**

# ふたのDART MSスペクトル

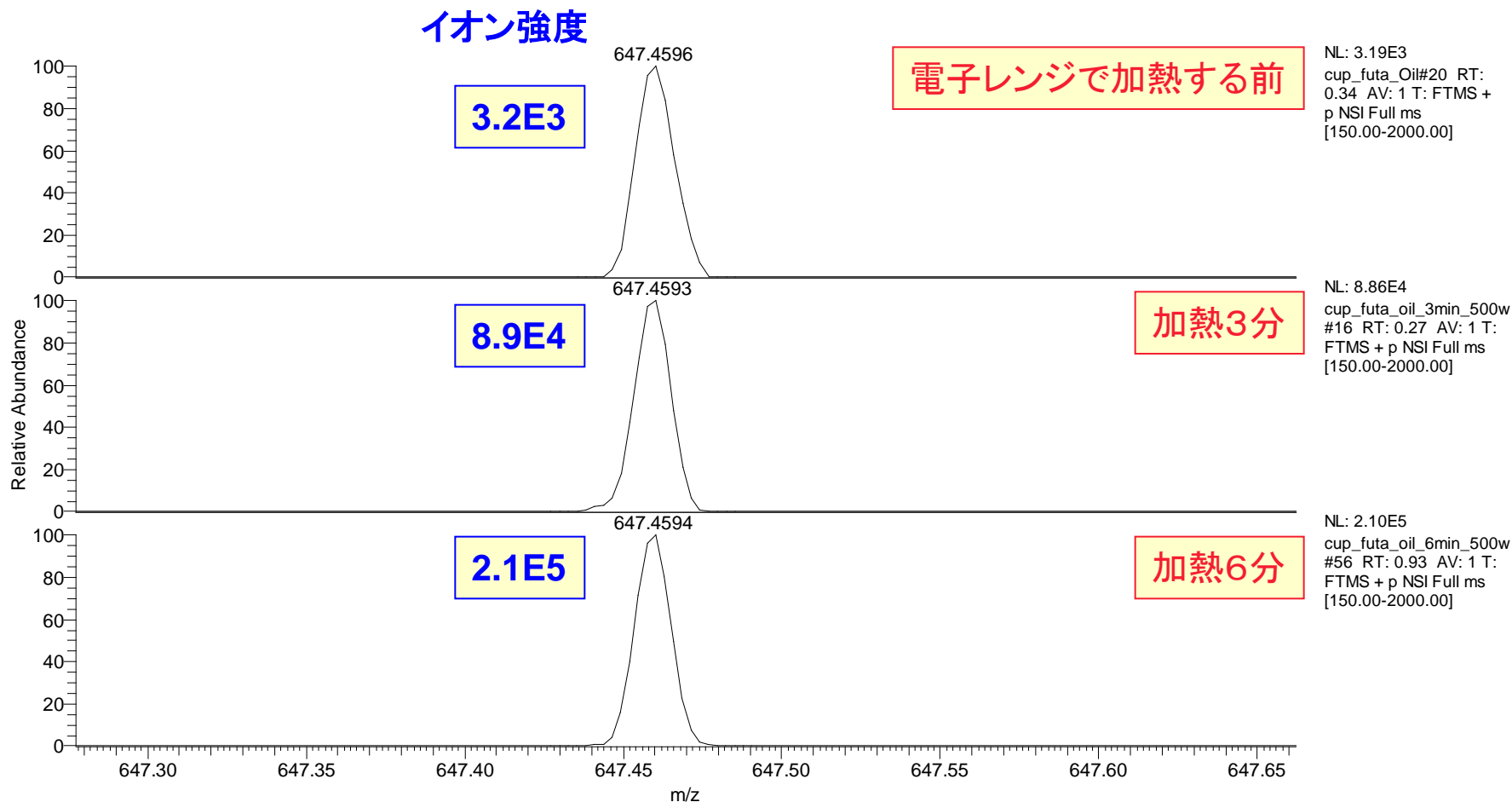
cup\_futa #13 RT: 0.22 AV: 1 NL: 5.32E5  
T: FTMS + p NSI Full ms [150.00-2000.00]



# ふたに付着しているから揚げの油は？

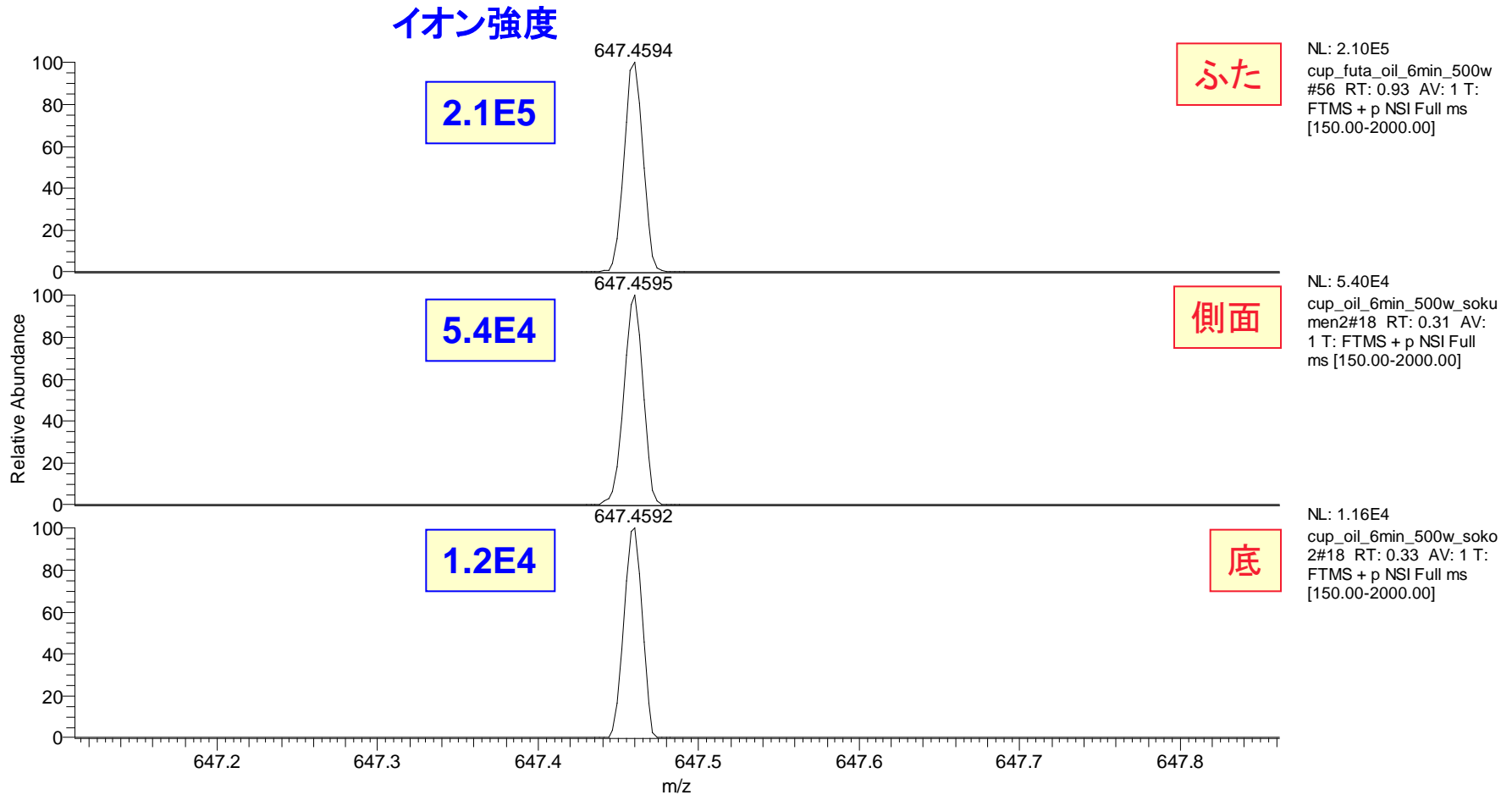


# ふたに付着しているから揚げの油は？ : 拡大



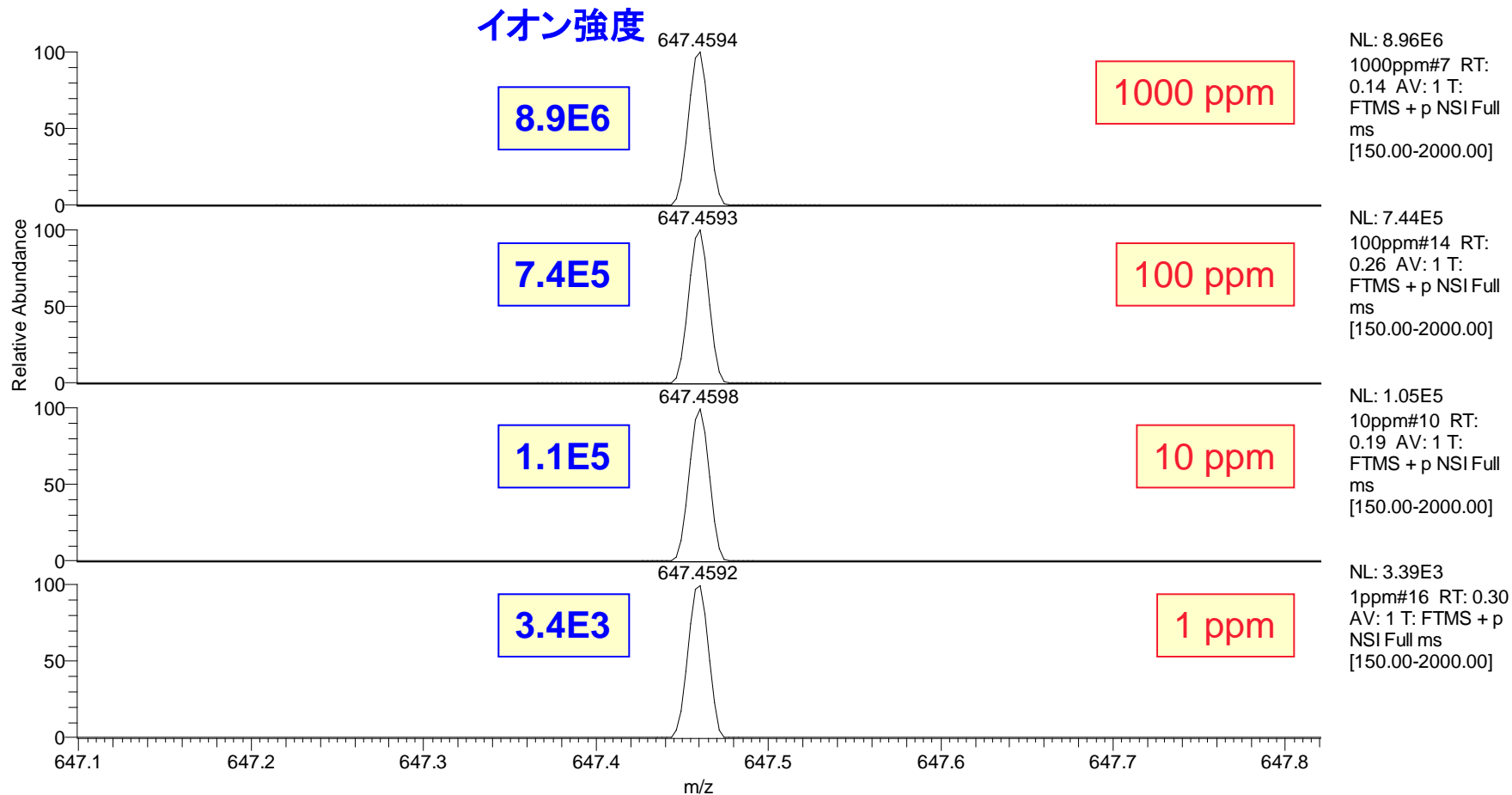
電子レンジで加熱することにより、IRGFOS168が油に溶出していることが、DARTMSからわかりました。

# 容器のどの部分の油にIRGAFOS168が溶出しているのか



ふたに付着している油に、容器の添加剤であるIRGAFOS168が多く溶出していることがわかりました。

# IRGAFOS168 (標準品) の定量性



# まとめ

- DARTイオン源と電場型FTMSであるExactiveを組み合わせたシステムにより、コンビニエンスストアで販売している焼き鳥の容器および油について、測定を行いました。
- その結果、容器からは添加剤であるIRGAFOS168を検出しました。
- 標準品のイオン強度から、容器では数百ppm、ふたには数十ppmのIRGAFOS168が使用されていると考えられます。
- さらにから揚げの油からは、電子レンジで加熱する前は数ppm、過熱後は数十ppmくらいのIRGAFOS168が溶出していることがわかりました。また容器の底の油にはあまり添加剤は溶出しておらず、一方ふたに付着している油に添加剤が多く含まれていることもわかりました。

**ThermoFisher**  
S C I E N T I F I C

*The world leader in serving science*

Exactiveのご紹介

# Exactive ベンチトップ 電場型フーリエ変換質量分析計



**Exactive のスピード、高い分解能、安定した質量精度が、最も信頼性の高いスクリーニング結果を簡単操作で提供**

# Exactive の機能

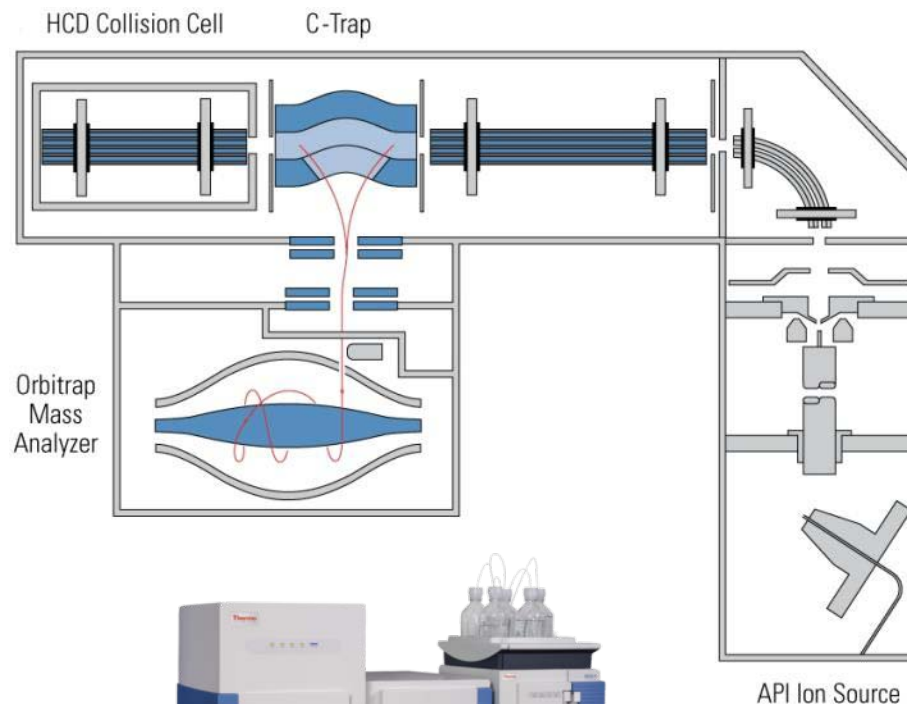
- LC-MS
- 高分解能
- 精密質量
- フルスキャン

- サンプルをセットするだけの簡便さ
- 化合物スクリーニング & ID
  - 有機合成化合物
  - 代謝物
  - 残留農薬
  - 多くの薬毒物をターゲットとするスクリーニング
  - ユーザー作成ライブラリを用いたスクリーニング

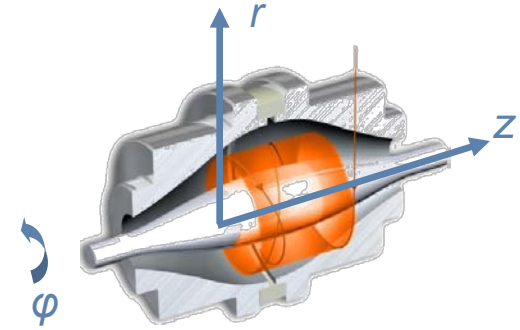
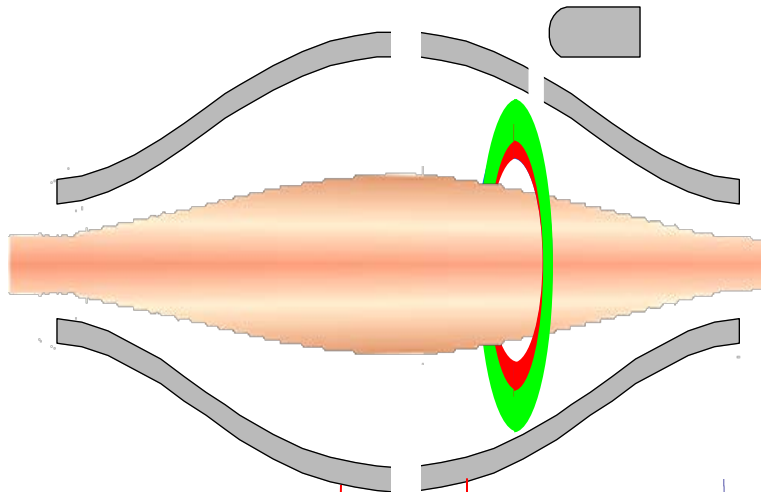


# Exactive ベンチトップ型 LC-MS

- 分解能  
100,000 (1 スキャン/秒)  
10,000 (10 スキャン/秒)
- 質量精度  
5 ppm (外部標準法)
- 感度  
500 fg Buspirone (S/N > 10:1)
- ダイナミックレンジ  
>4,000
- スキャンスピード  
最大 10スキャン/秒
- 質量範囲  
 $m/z$  50 - 4000
- 極性スイッチング  
1ポジティブ & 1ネガティブスキャンが ポジティブ・ネガティブスキャン 1サイクル  
ル < 1.2 秒 (分解能 50,000モードの時)



# Orbitrap – 原理



超対数的な電位分布:

“理想的なKingdon型イオントラップ”

$$U(r, z) = \frac{k}{2} \cdot \{z^2 - r^2/2 + R_m^2 \cdot \ln(r/R_m)\}$$

開発者



$$\omega_z = \sqrt{\frac{k}{m/q}}$$

Makarov A. *Anal. Chem.* 2000, 72, 1156-1162.

■ 固有振動数:

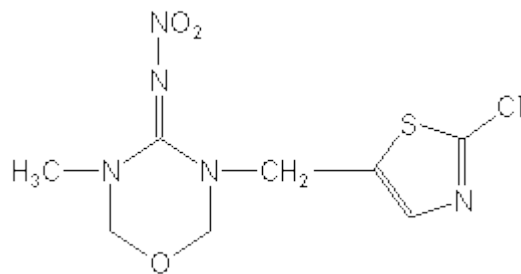
- 回転振動数  $\omega_\phi$
- 半径方向振動の振動数  $\omega_r$
- 軸方向振動の振動数  $\omega_z$

$$\omega_\phi = \frac{\omega_z}{\sqrt{2}} \sqrt{\left(\frac{R_m}{R}\right)^2 - 1} \quad \omega_r = \omega_z \sqrt{\left(\frac{R_m}{R}\right)^2 - 2}$$

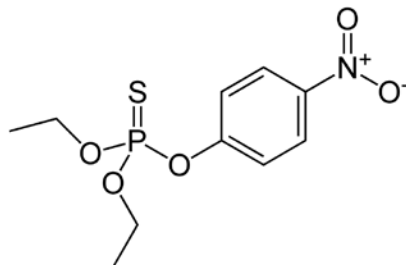
# 高分解能の重要性

# Isobaric Compounds (13 mmu差の化合物)

Thiamethoxam:  $[M+H]^+ = C_8H_{11}CLN_5O_3S$  (292.02656)



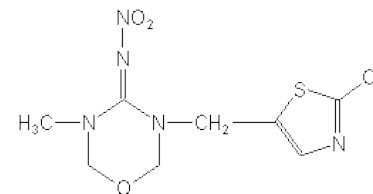
Parathion:  $[M+H]^+ = C_{10}H_{15}NO_5PS$  (292.04031)



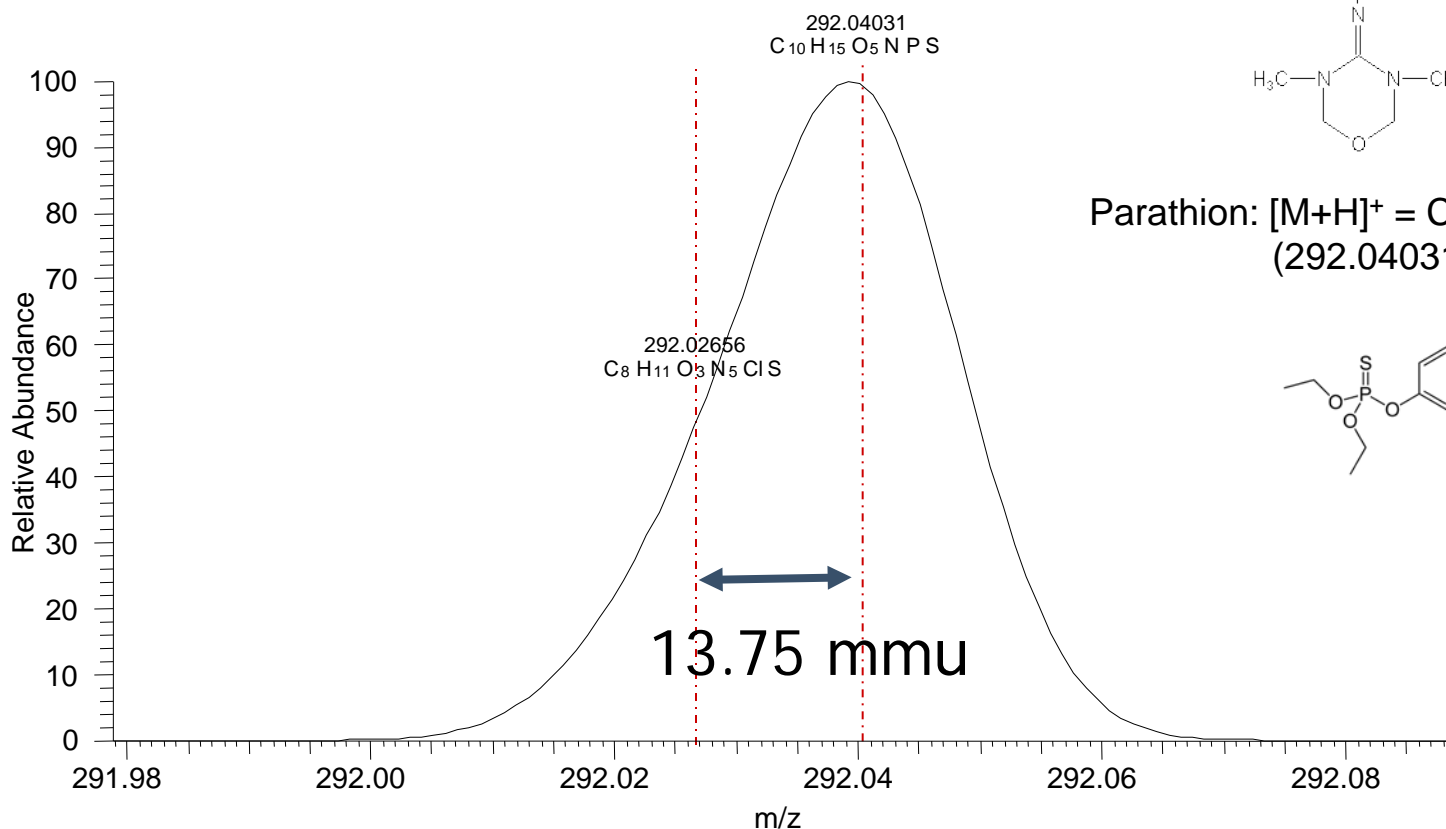
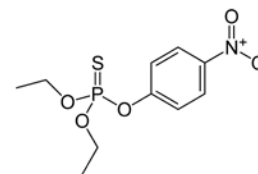
# 分解能シュミレーション R = 15,000 (2化合物を1:3で混合)

分解能 15,000: **TOFMSと同等**

Thiamethoxam:  $[M+H]^+ = C_8H_{11}ClN_5O_3S$   
(292.02656)



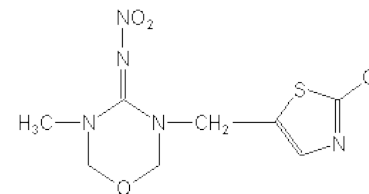
Parathion:  $[M+H]^+ = C_{10}H_{15}NO_5PS$   
(292.04031)



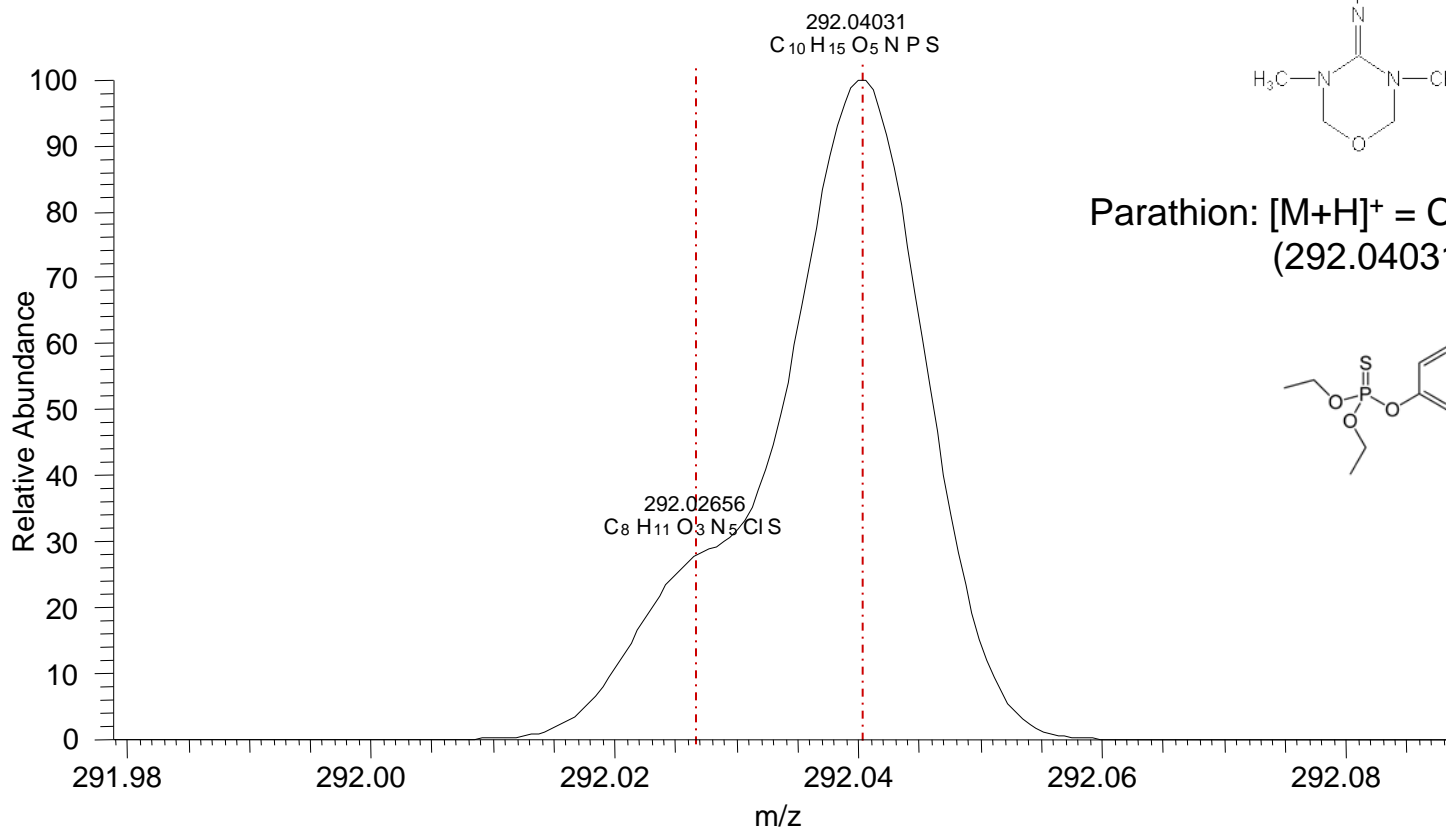
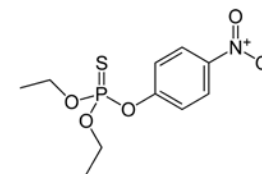
# 分解能シミュレーション R = 25,000 (2化合物を1:3で混合)

分解能 25,000

Thiamethoxam:  $[M+H]^+ = C_8H_{11}ClN_5O_3S$   
(292.02656)



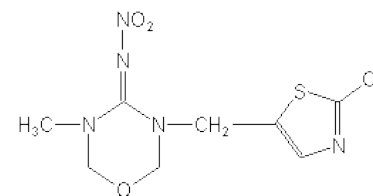
Parathion:  $[M+H]^+ = C_{10}H_{15}NO_5PS$   
(292.04031)



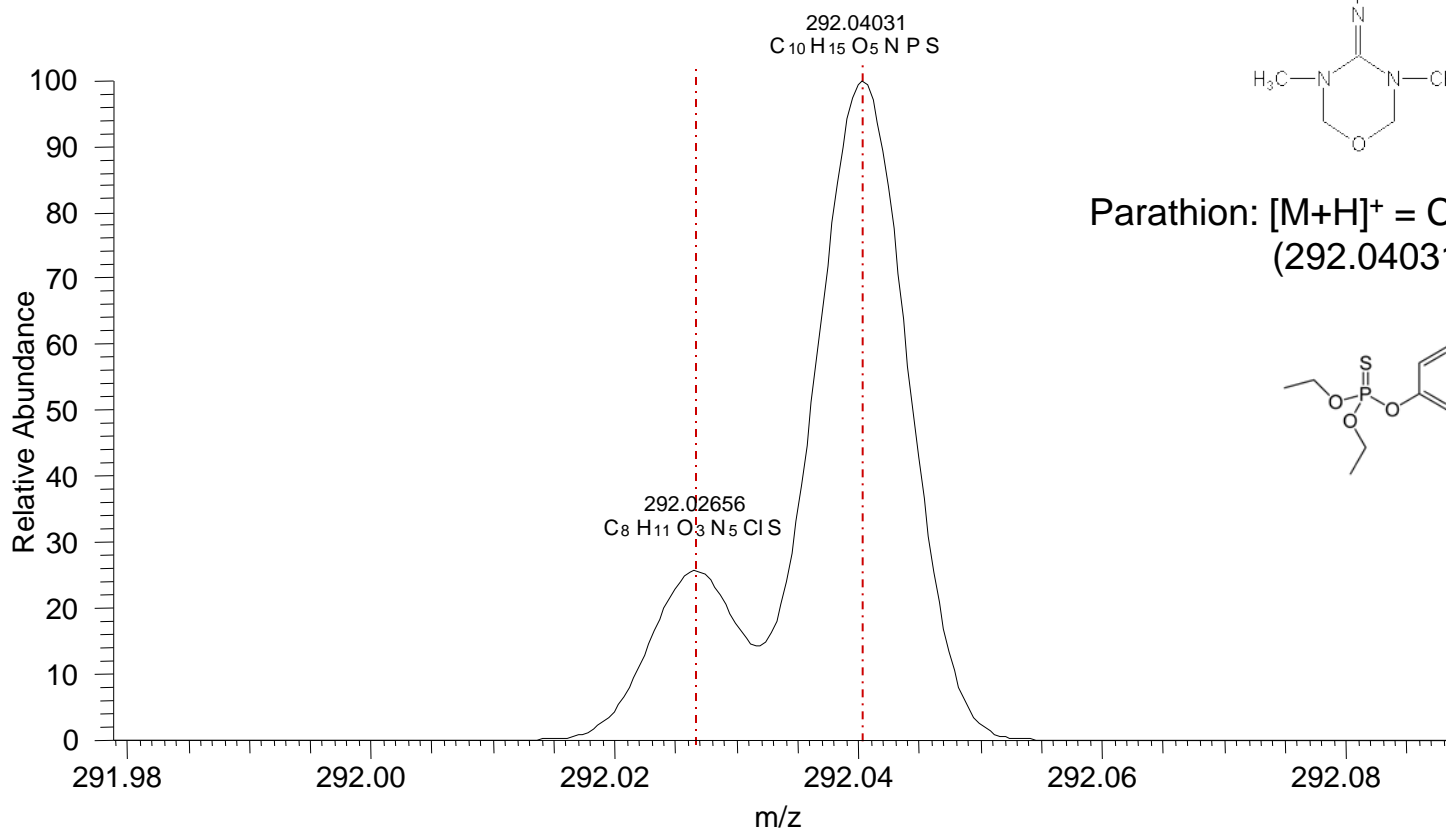
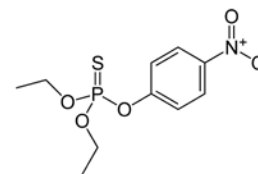
# 分解能シミュレーション R = 35,000 (2化合物を1:3で混合)

分解能 35,000

Thiamethoxam:  $[M+H]^+ = C_8H_{11}ClN_5O_3S$   
(292.02656)



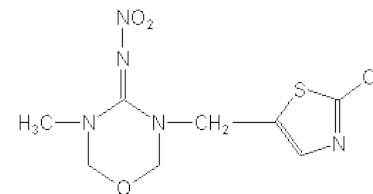
Parathion:  $[M+H]^+ = C_{10}H_{15}NO_5PS$   
(292.04031)



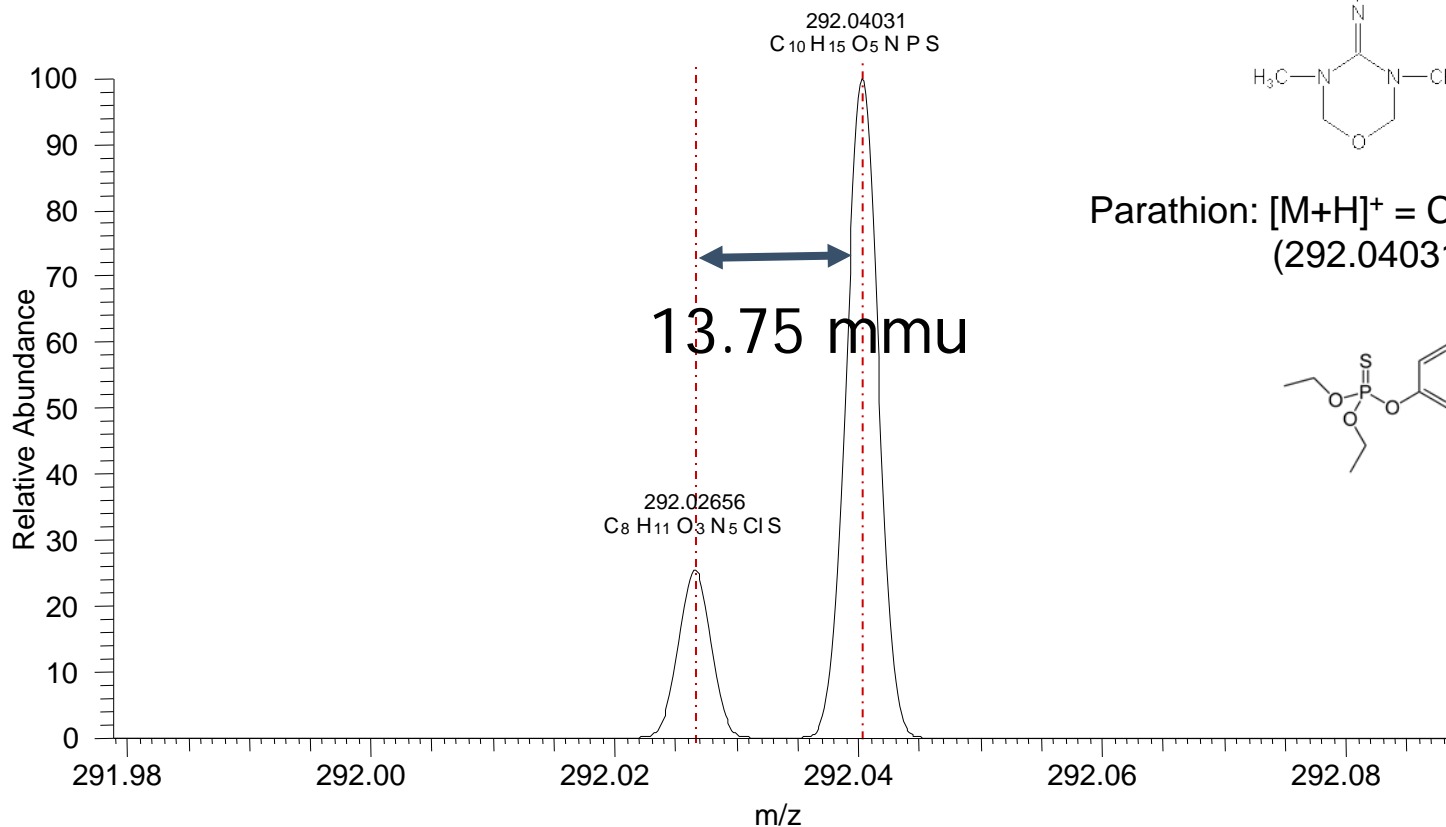
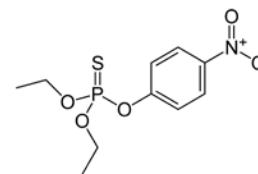
# 分解能シミュレーション R = 100,000 (2化合物を1:3で混合)

分解能 100,000

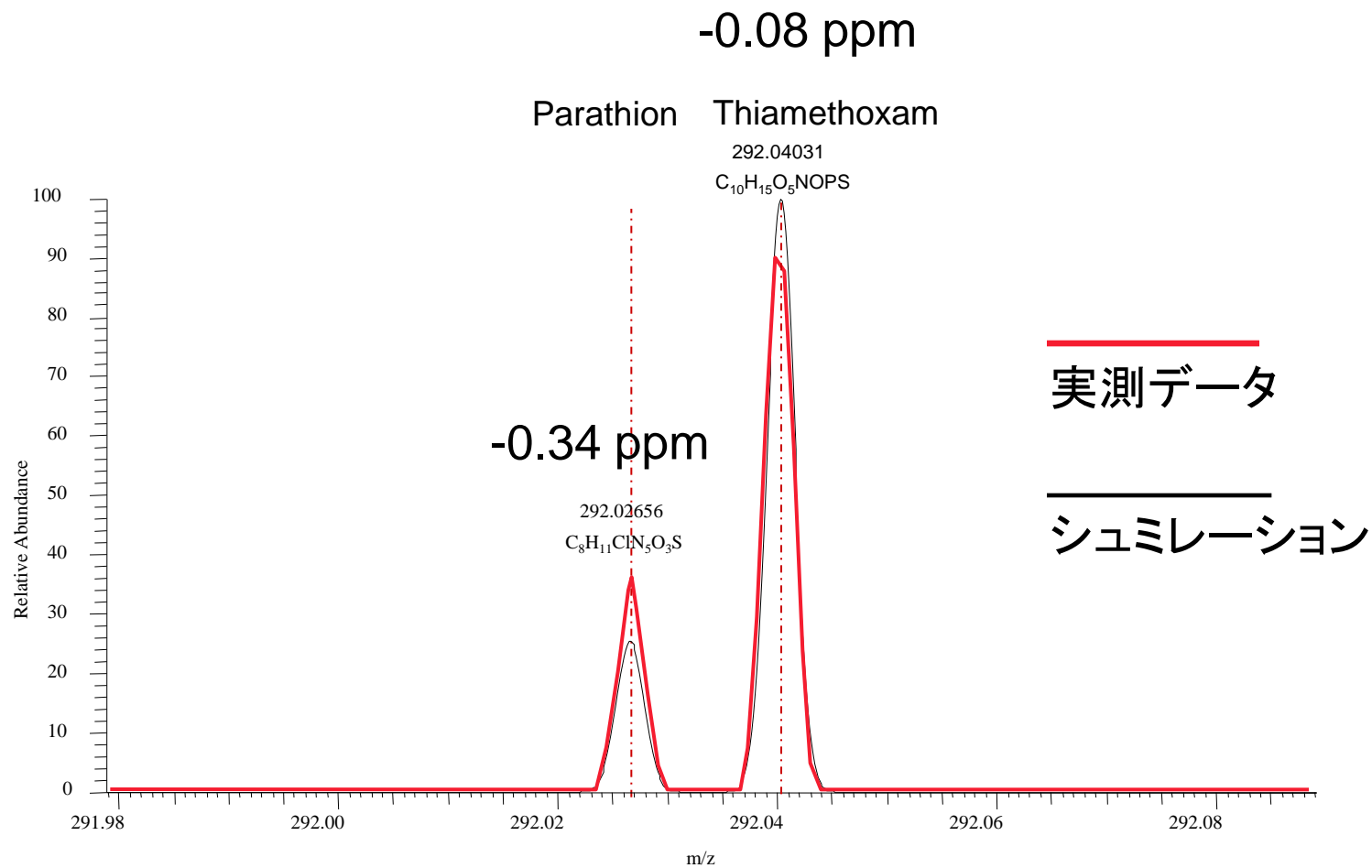
Thiamethoxam:  $[M+H]^+ = C_8H_{11}ClN_5O_3S$   
(292.02656)



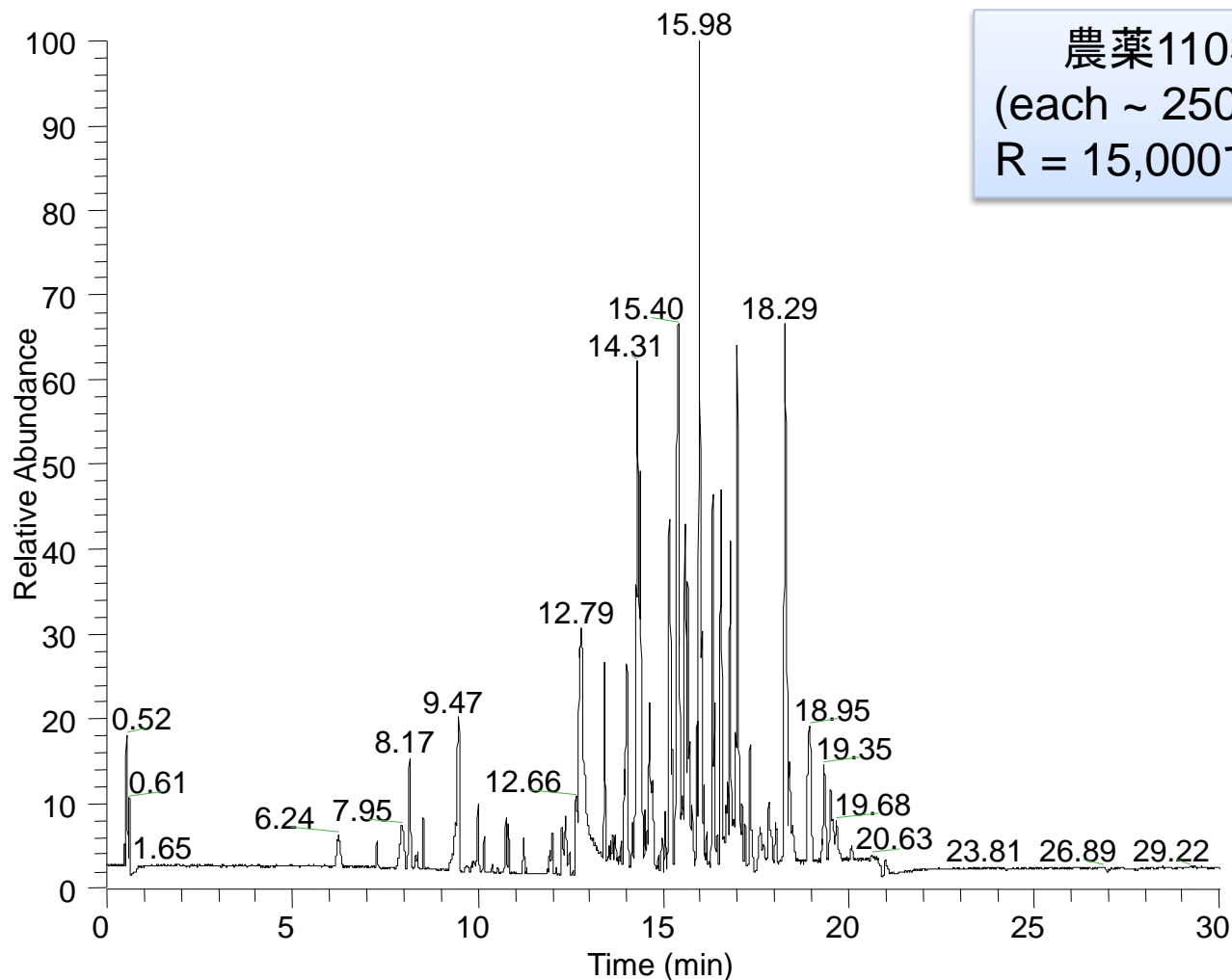
Parathion:  $[M+H]^+ = C_{10}H_{15}NO_5PS$   
(292.04031)



# 実測データとシミュレーションの比較 R= 100,000 (Mix 1:3)



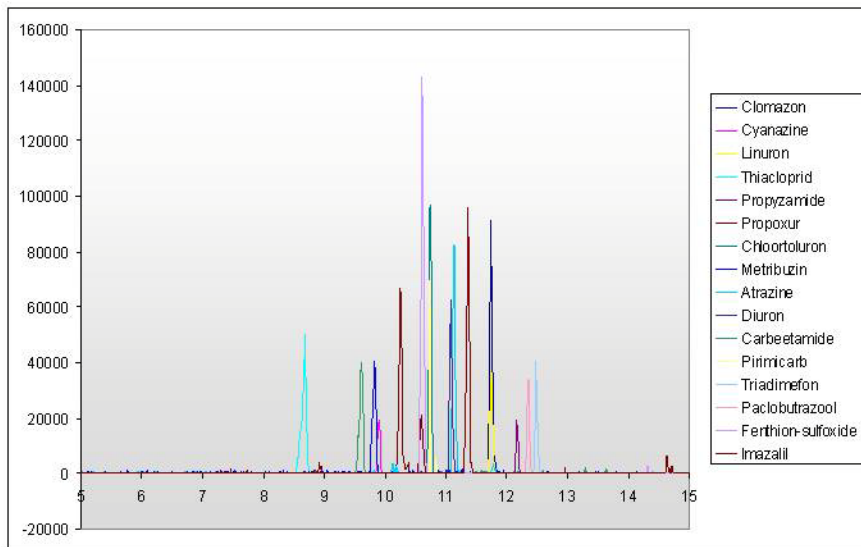
# 馬の餌に添加した農薬標品混合物の分析



農薬110種  
(each ~ 250 ug/L)  
R = 15,000で測定

# 馬の餌に添加した農薬標品混合物の分析

5 ppm のトレランスで抽出した農薬17種のマスクロマトグラムと質量精度一覧



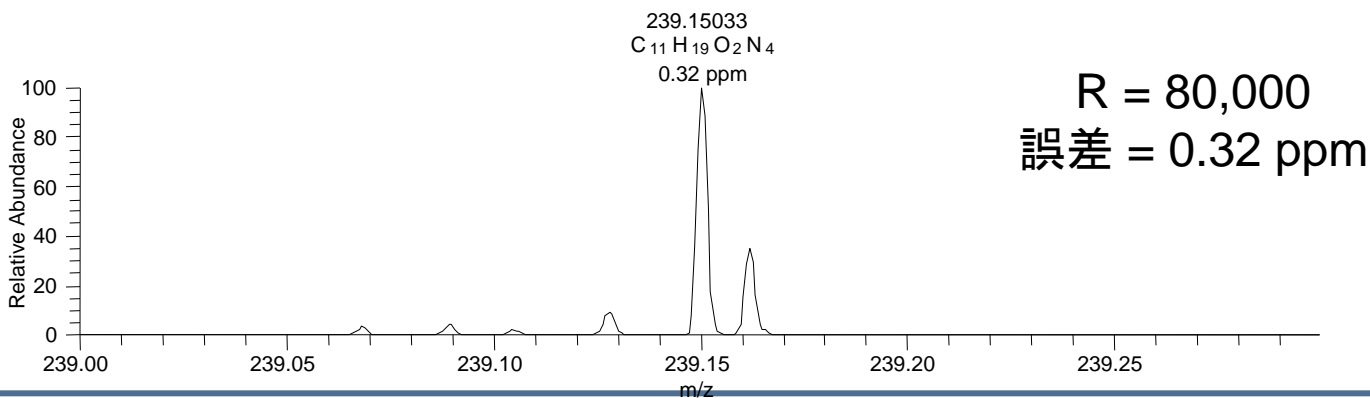
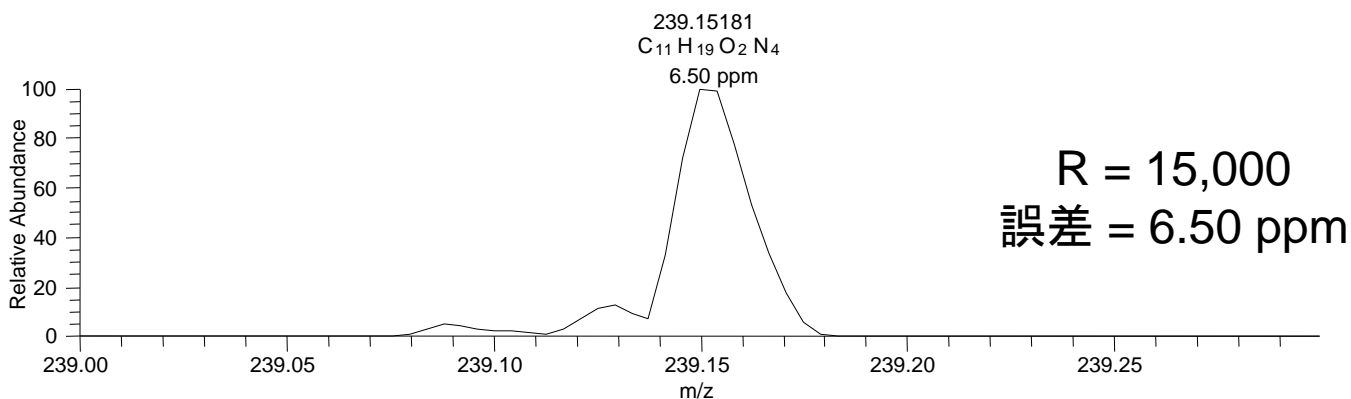
Component	Elemental Composition	[M+H]	Error [ppm]
Propoxur	C11H15NO3	210.1125	1.10
Chlortoluron	C10H13ClN2O	213.0789	1.20
Metribuzin	C8H14N4OS	215.0961	2.00
Atrazine	C8H14ClN5	216.1011	2.50
Diuron	C9H10Cl2N2O	233.0243	2.00
Carbetamide	C12H16N2O3	237.1234	1.20
Pirimicarb	C11H18N4O2	239.1503	6.50
Clomazone	C12H14ClNO2	240.0786	0.10
Cyanazine	C9H13ClN6	241.0963	0.90
Linuron	C9H10Cl2N2O2	249.0192	1.20
Thiacloprid	C10H9ClN4S	253.0309	0.70
Triadimefon	C14H16ClN3O2	294.1004	0.30
Paclobutrazol	C15H20ClN3O	294.1368	1.40
Fenthion-sulfoxide	C10H15O4PS2	295.0222	2.00
Triadimenol	C14H18ClN3O2	296.1161	0.20
Imazalil	C14H14Cl2N2O	297.0556	1.70
Spiroxamine	C18H35NO2	298.2741	1.20

6.5 ppmの質量誤差はありえない！  
→より高い分解能で再分析

# Exactiveの高分解能 vs TOFの分解能(1)

Exactiveなら、マトリックスの影響を受けずに、目的成分を検出可能

6.5 ppm という高い質量誤差は、より高い分解能の必要性を示唆  
分解能 80,000 で再分析



# ベンチトップ型FTMS Exactive

## Exactiveは...

電場型FT-MSなので、コンパクト

高分解能(最大10万@ $m/z$  200)

高質量精度(外部標準で5 ppm以内)

Positive/Negative交互測定が可能

キャリブレーションが非常に簡単

操作も簡単

TOFMSよりも遥かに優れた性能

