

# セクター型質量分析装置

## (日本電子 DX-303HF, BU-20GC-mate)

機器分析センター 入口利之；内線 4832

### § 1 はじめに

有機化合物の構造を知るために、まず必要なことはその化合物の正確な分子量を求めることである。そのために現在ではマスペクトルを測定している。この場合、マスペクトルからは分子量だけではなく、その化合物の構造についての手掛かりとなる情報も得られる。質量分析計は微量 ( $10^{-5}$ g程度) の試料で分子量を正確に求めることができ、1マスユニットごとに質量数に対応したピークが見られるので、特有の同位体存在比の原子 (Cl、Br や金属原子など) を含む化合物を容易に判別できる。また、分子量を小数点以下3~4桁まで測定すること (高分解能測定) により分子の組成決定にも用いることができる。マスペクトルは分子イオンピークだけでなく、その分子イオンが開裂してできたフラグメントイオンピークも見られるので構造解析の一助にもなる。このようにマスペクトルは使い方によっては、さまざまな情報を与えてくれる測定法である。

### § 2 原理

質量分析装置は イオン化部分と、本体とに大きくわけられ、それらの組み合わせによりいくつもの装置が考えられている。

イオン化法としては、EI、CI、FAB、FD、ESI、MALDIなどがあり、本体としては、TOF型、四重極型、磁場 (セクター) 型、FT-ICR型などがあるが、ここでは当分析センターに設置してあるDX-303HFおよびBU-20GC-mateに関することについて述べていくことにする。

#### 1. イオン化法

##### a) EI (electron ionization) 電子イオン化

真空中 ( $10^{-6}$ Torr 以下) で加熱気化させられた試料分子に熱電子が作用することによって、1個またはそれ以上の電子を放出しイオンとなる。

EI法の特徴としては、試料を加熱気化させる必要があるため、難揮発性の物質や不安定な物質の測定が困難なことがあげられる。しかし測定方法が簡便なことやフラグメンテーションを起こしやすく多くの情報を得ることができるため最も多く使われているイオン化法である。分子イオンピークとしては $M^+$ 、 $(M+H)^+$ 、 $(M-H)^+$ などが見られる。

b) CI (chemical ionization) 化学イオン化

EIにおいては電子が直接試料分子に作用してイオン化させるが、CIにおいては反応ガスに熱電子が作用することによって出来た反応イオンと試料分子とのイオン分子反応によってイオン化させる。この反応過程は他のソフトイオン化法 (FAB, MALDIなど) の基礎となるものである。このイオン化の特徴はEIと同じく加熱気化を必要とするため、やはり難揮発性や不安定な物質の測定には向いていないということである。しかし、イオン化がソフトなためフラグメンテーションが起こりにくく分子イオンピークが確認しやすくなる。なお正イオン(PI)モードにおいては $(M+H)^+$ が分子イオンピークとして観察される。

c) FAB (fast atom bombardment) 高速原子衝撃

マトリックスに溶解させた試料を高速中性原子 (Ar, Xeなど) で衝撃することによる爆発的な気化と同時に起こる分子間衝突による解離性プロトン移動反応やイオン分子反応、衝突イオン化によりイオンを生成する。FAB法の特徴は適当なマトリックスを選択できれば低極性から高極性まで広範な試料を測定できるということがあげられる。また、負イオン(NI)が多く生成するのでPIモードとの比較により、分子量決定ができる。

なお、PIモードにおいては $(M+H)^+$ 、NIモードでは $(M-H)^-$ が分子イオンピークとして観察される。

2. 本体

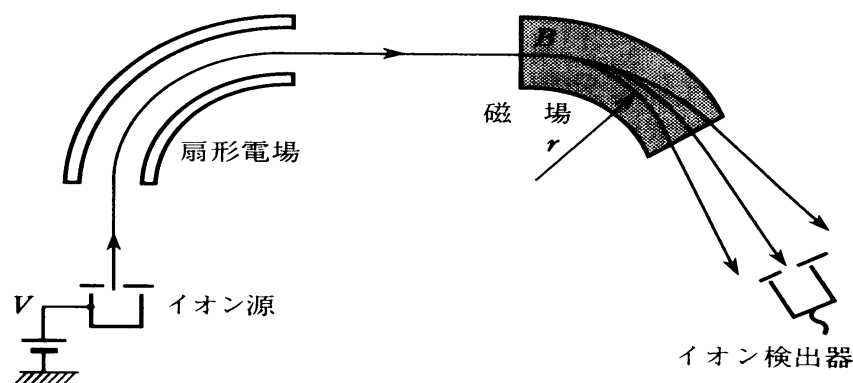
a) 磁場型質量分析計

イオン化された粒子は加速され、ほぼ一定の速度を与えられたのちに、扇形の磁場を通ることによって進行方向が曲げられる。このとき各々の質量によって、曲がり方が違うことを利用して、各マスユニットに分離する。

b) 磁場型二重収束質量分析計

磁場型質量分析計に扇形電場を加えることによりイオンを収束させ、より高感度、高分解能な測定を可能にした装置である。

下にその模式図を示す。



### § 3 仕様・性能

|           |  |
|-----------|--|
| 機種        | 日本電子製 JMS-DX303HF<br>データ処理システム JMS-DA5000<br>イオン光学系 虚像型二重収束系(EB型)  |
| 分解能       | 25,000(10%Valley)  |
| 感度        | 0.05ng S / N 10  |
| 質量範囲      | m/z 1 ~ 6,900 ( 加速電圧1kV )<br>1 ~ 2,300 ( 加速電圧3kV )<br>( 標準物質の関係で通常測定範囲は、<br>EI,CI:50 ~ 800 FAB:50 ~ 2000 ) |
| 使用可能イオン化法 | EI,FAB   |

|           |  |
|-----------|--|
| 機種        | 日本電子製 JMS-BU20(GCmate)<br>データ処理システム DOS / V-PC(Windows3.1)<br>イオン光学系 逆配置型二重収束系(QQQHQCQ型) |
| 分解能       | 5,000(20%高)  |
| 感度        | 0.03ng S / N=10  |
| 質量範囲      | m/z 1 ~ 1000 ( 加速電圧2.5kV )   |
| 使用可能イオン化法 | EI,CI  |

### § 4 操作

基本的に装置の操作は担当者が行いますが、GCmateによるEI低分解能測定については、ルーチンで簡単にできるので以下に例として示します。

#### GCmate低分解能測定(EI)

- 0) 各部の起動及びキャリブレーションは担当者が行います。
- 1) GCmateメニューウインドウの[Data Acquisition]をダブルクリックして、測定プログラムを起動させます。
- 2) 「All samples in the file list have been completed.Clear the list ?」と聞いてくるので、[はい]をクリックします。
- 3) ファイル名を入力後[OK]をクリックします。
- 4) Sample Descriptionにサンプル名などを書き込みます。
- 5) MS Procedureのボックスをクリックし、出てきたファイルのなかから[lr.msm]を選び、[OK]をクリックします。
- 6) Data File Descriptionウインドウの[OK]をクリックし、Active Filesウインドウを確認の後[OK]をクリックします。これで、測定プログラムの準備が終わりました。
- 7) ダイレクトプローブにサンプルチューブを取付け、チューブのなかに柄付き針などでサンプルを入れます。
- 8) ダイレクトプローブを本体にセットし本体内に導入します。

- 9) [Start]をクリックし測定を開始します。
- 10) モニターを見ながら、適当なところで[ ]をクリックして測定を終わらせ、プローブを抜きます。
- 11) 「Do you wish to re-analyze this sample?」と聞いてくるので、[いいえ]をクリックします。
- 12) 「Enter Data Reduction?」と聞いてくるので、[はい]をクリックして、データ処理に移ります。
- 13) 青いグラフでTICが表示されるので、適当なところをクリックするとスペクトルが表示されます。プリンタのアイコンをクリックすると、そのときアクティブになっているウィンドウが印刷されます。

以上が、GCmateのおおまかな操作方法です。詳しくは担当者までお願いします。

## § 5 利用上の注意

1. 1回の測定に使う量は、ごく微量ですがサンプリング等を円滑に進めるために1 mg程度提出してください。
2. NMR測定後のサンプルを測定する場合には、d置換が起こっている場合があるので、乾燥後溶媒(d化溶媒でないもの)に溶かした後再び乾燥させたものを提出してください。
3. 高分解能測定はピークの高さ、形などによって出来ない場合があります。また、低分解能測定済みのサンプルについては、そのチャートを添付してもらえると有り難いです。

## § 6 応用例

FAB測定においては、様々なマトリックスだけでなく、そのマトリックスへの添加剤等も考えられている。

最も有名なのが、PIにおけるアルカリ金属塩(一般にNaIなど)添加による(M+Na)<sup>+</sup>などの劇的な増加である。NaI添加前には全く見えていなかった分子イオンピークが、添加後ははっきりと確認できるといったことがしばしば起きる。

酸を加えることによる(M+H)<sup>+</sup>の増大をはかるといった方法もあるが、溶液をpH1程度にしないと結果が期待できないためあまり使用されない。

NIにおいては、ヘキサメチルホスホリクトリアミド(HMPA)などのプロトン受容体を添加することによって分子イオンピークが増大する。

## 参考文献

- 土屋正彦、大橋守、上野民夫編、「質量分析法の新展開」、現代化学・増刊15、東京化学同人(1998)  
上野民夫、平山和雄、原田健一編、「バイオリジカルマススペクトロメトリー」、現代化学・増刊31、東京化学同人(1997)  
中田尚男著、「有機マススペクトロメトリー入門」、講談社(1981)

## 付録

### 1.主なFAB用マトリックス

| マトリックス名                     | 適用性                                    |
|-----------------------------|--|
| グリセリン                       | 標準マトリックス(PI,NI)                        |
| チオグリセリン                     | ペプチド(PI),有機金属化合物(NI)                   |
| マジックバレット                    | ペプチド(PI,NI)                            |
| 2,2'-ジチオジエタノール              | ペプチド誘導体,中極性化合物(PI)                     |
| ポリエチレングリコール(PEG)            | オリゴ糖,マスマーカー(PI,NI)                     |
| ジエタノールアミン (DEA)             | オリゴ糖(PI)                               |
| トリエタノールアミン<br>(TEA)         | オリゴ糖(PI),糖脂質,脂肪酸,スルホネート,<br>グルクロニド(NI) |
| 2-ヒドロキシエチルホルムアミド<br>(HEF)   | 配糖体,オリゴ糖(PI)                           |
| -ピロリドン(PR)                  | 配糖体,オリゴ糖(PI)                           |
| テトラメチレンスルホン<br>(スルホラン)      | 低極性化合物(PI)                             |
| 2-ニトロフェニルオクチルエーテル<br>(NPOE) | 低極性化合物,有機金属化合物(PI)                     |
| 3-ニトロベンジルアルコール<br>(NBA)     | 低極性化合物,中極性化合物,<br>有機金属化合物(PI)          |

### 2.主な元素の精密質量(天然存在比が最も大きいもの)

|    |          |
|----|----------|
| H  | 1.0078   |
| C  | 12.0000  |
| N  | 14.0031  |
| O  | 15.9949  |
| F  | 18.9984  |
| Na | 22.9898  |
| Si | 27.9769  |
| P  | 30.9738  |
| S  | 31.9721  |
| Cl | 34.9689  |
| K  | 38.9637  |
| Br | 78.9184  |
| I  | 126.9044 |