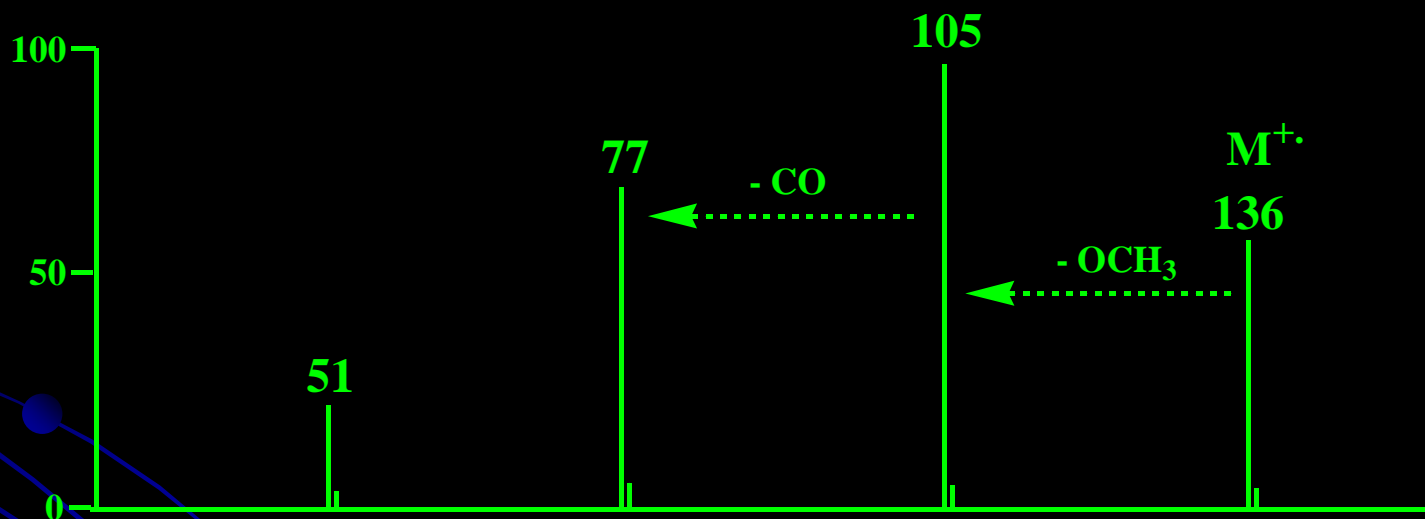


マススペクトルの読み方

横浜市立大学・高山光男



(本内容の無断転載を禁じます)

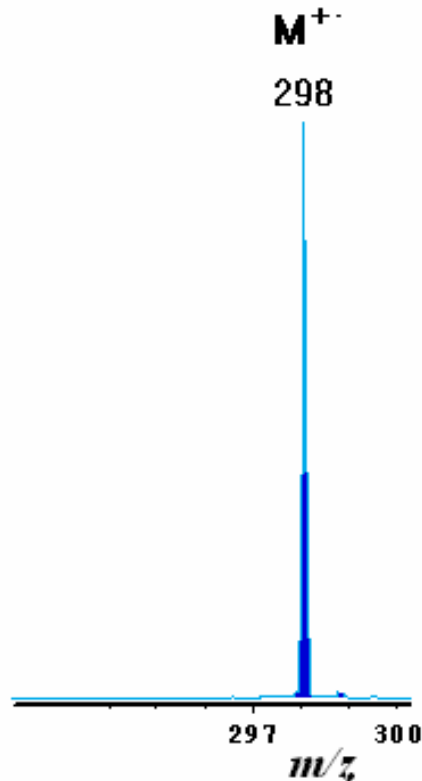
MASSPECS

1. マススペクトルの読み方のまえの基礎知識
2. マススペクトルの横軸と縦軸
3. 各ピークの呼び方
4. 主イオンと同位体イオン
5. イオンのいろいろな質量 (mass) の呼び名
6. 同位体ピークの本数と高さは元素の数 n とともに増す

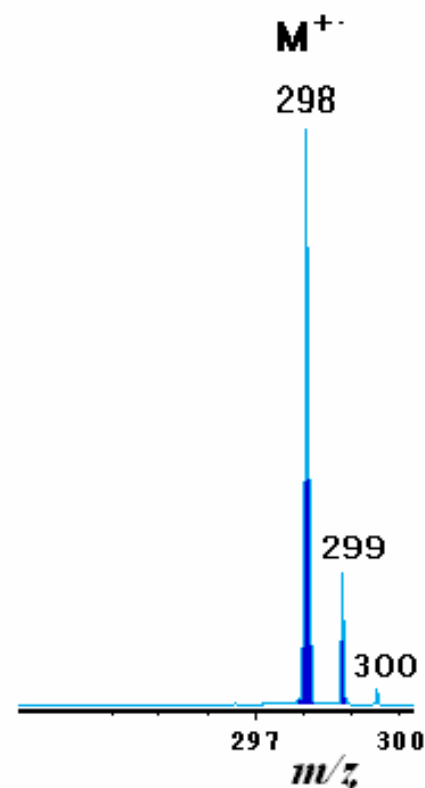
1. 読み方のまえの基礎知識

マススペクトルの読み方を複雑にしている原因 (1)

- 同位体の存在 - メチルステアレートの場合



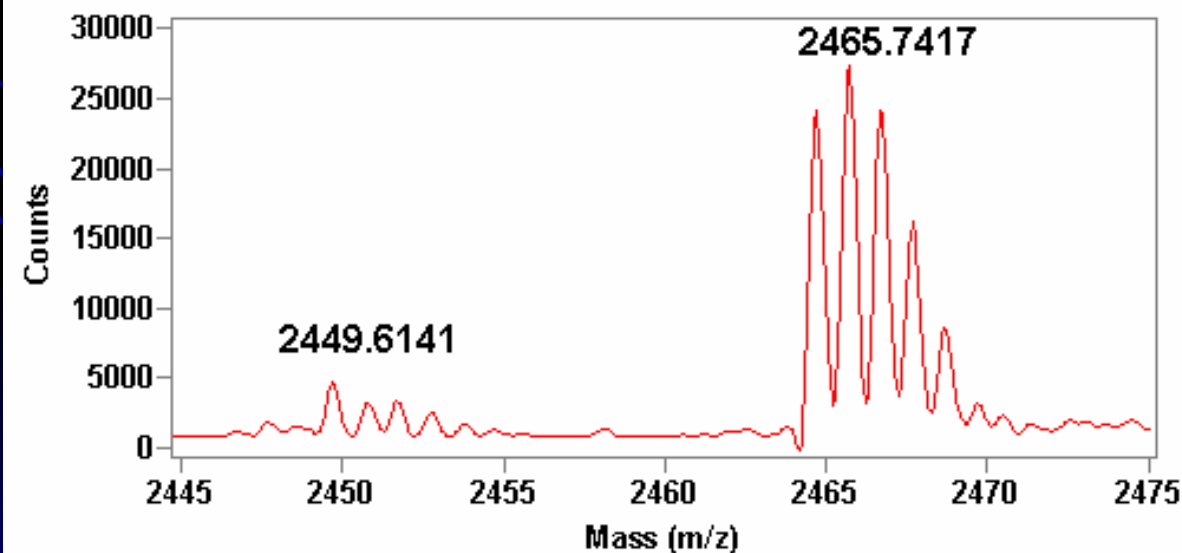
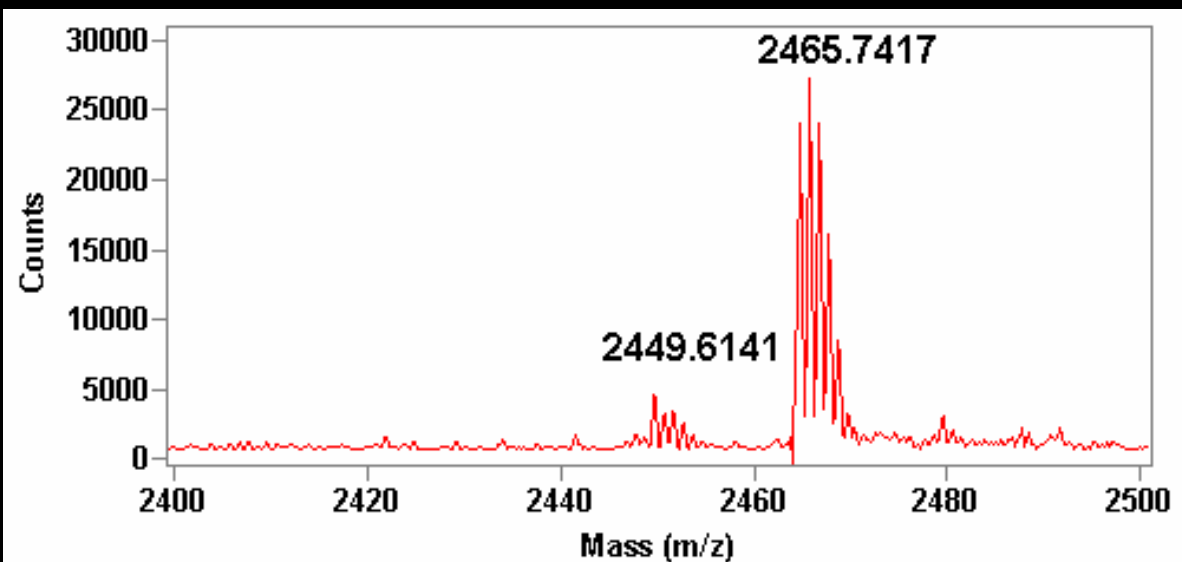
もし同位体が無ければ！



実際には同位体がある

マススペクトルの読み方を複雑にしている原因 (2)

- 同位体の存在 - ACTH18-39の場合



代表的な元素の同位体と天然同位体存在度

各元素 (element) の相対原子質量 (relative atomic mass)、同位体 (isotope) を構成する各核種 (nuclide) とその原子質量 (atomic mass) 各核種の天然同位体存在度 (natural abundance)、および各核種の左肩にある質量数

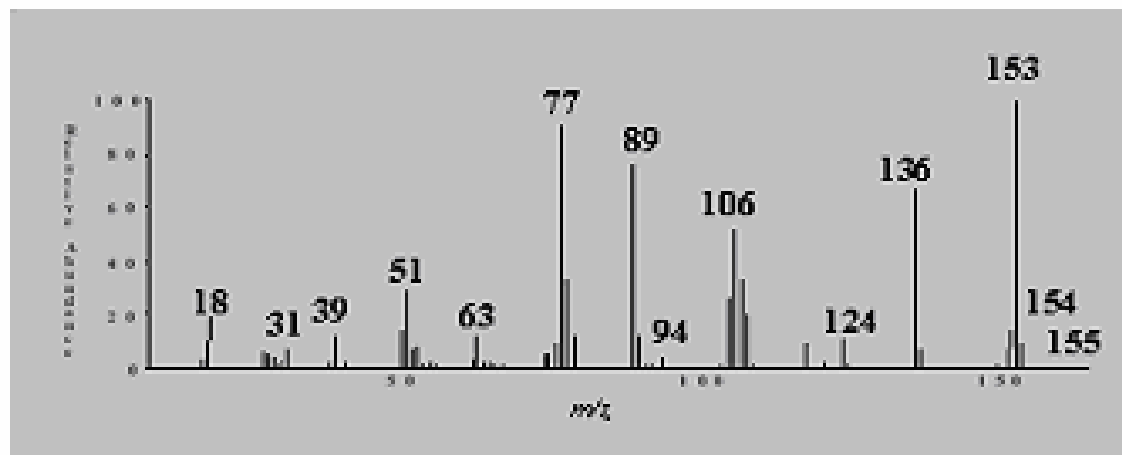
Element	Relative atomic mass	Isotope (Nuclide)	Atomic mass (Natural abundance %)
Hydrogen (H)	1.00794(7)	¹ H	1.0078250319 (99.9885(70))
		² H	2.0141017779 (0.0115(70))
Carbon (C)	12.0107(8)	¹² C	12 (98.93(8))
		¹³ C	13.003354838 (1.07(8))
Nitrogen (N)	14.0067(2)	¹⁴ N	14.0030740074 (99.632(7))
		¹⁵ N	15.000108973 (0.368(7))
Oxygen (O)	15.9994(3)	¹⁶ O	15.9949146223 (99.757(16))
		¹⁷ O	16.99913150 (0.038(1))
		¹⁸ O	17.9991604 (0.205(14))

質量表示に関連する主な記号

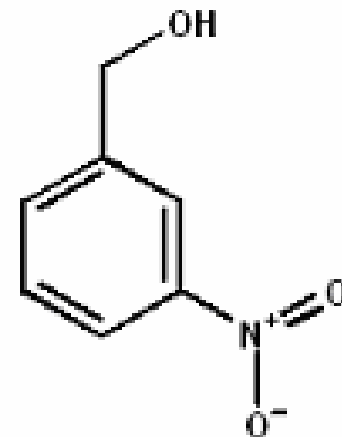
- **u** 原子質量単位 (炭素の同位体 ^{13}C の場合の使用法: 13.00335 u)
- **Ar** 相対原子質量を表す記号 (炭素の場合の使用法: Ar 12.0107)
- **Mr** 相対分子質量 (relative molecular mass) を表す記号: 分子に使う
- **Mav** 平均質量 (average mass) を表す記号: イオンの平均質量表示に使う
- **Mn** 整数質量 (nominal mass) を表す記号
- **Me** 精密質量 (calculated exact mass) を表す記号
- **Ma** 精密質量 (measured accurate mass) を表す記号
- **Mm** モノアイソトピック質量 (monoisotopic mass) を表す記号
- **Mmax** 最大強度質量 (most abundant mass) を表す記号
- **m/z** 質量電荷比。質量 m を電荷数 z で割った値。質量電荷比という。

2. マススペクトルの横軸と縦軸

相対存在量
relative abundance



質量電荷比 (m/z)



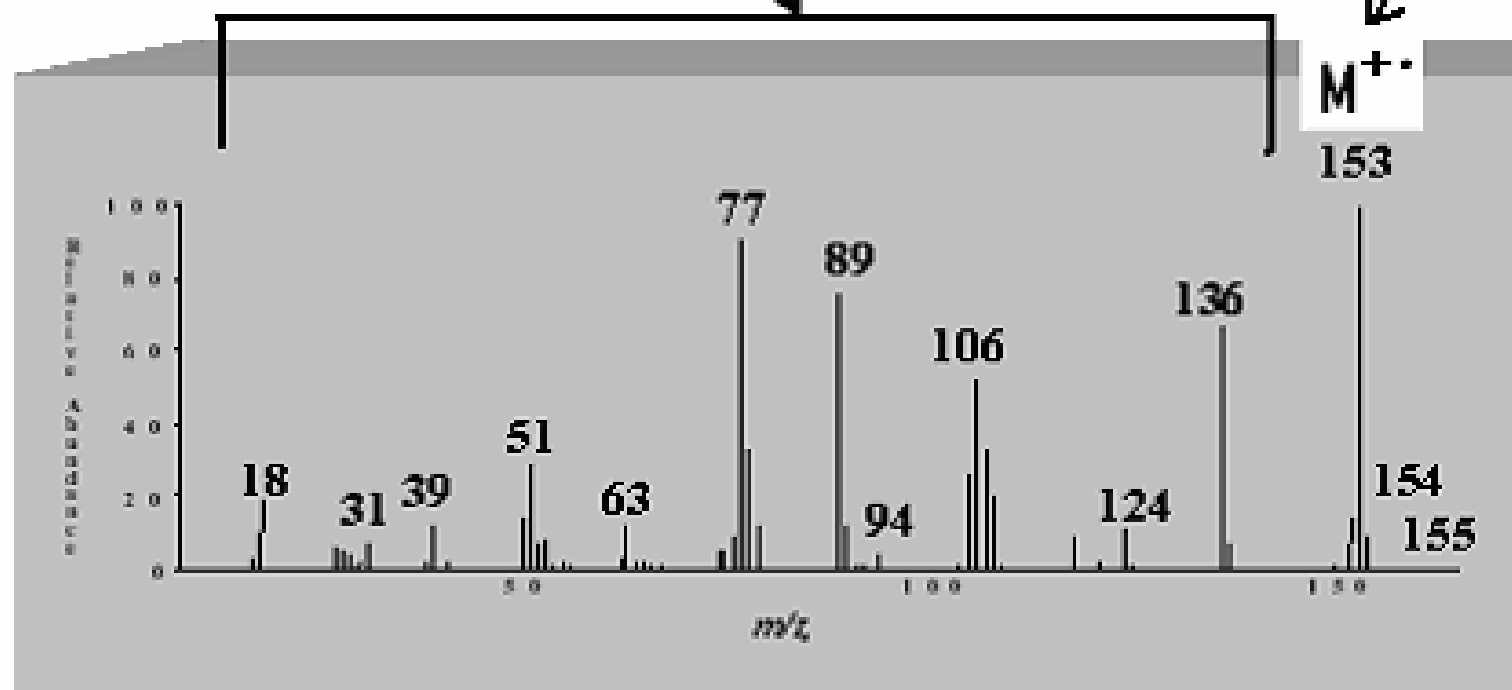
m-Nitrobenzyl alcohol
 $C_7H_7O_3N$

メタニトロベンジルアルコールの正イオン電子イオン化マススペクトルと化学構造

3. 各ピークの呼び方

フラグメントイオンのピーク

分子量関連イオンのピーク



メタニトロベンジルアルコールの正イオン電子イオン化マスペクトル

いろいろな分子量関連イオン

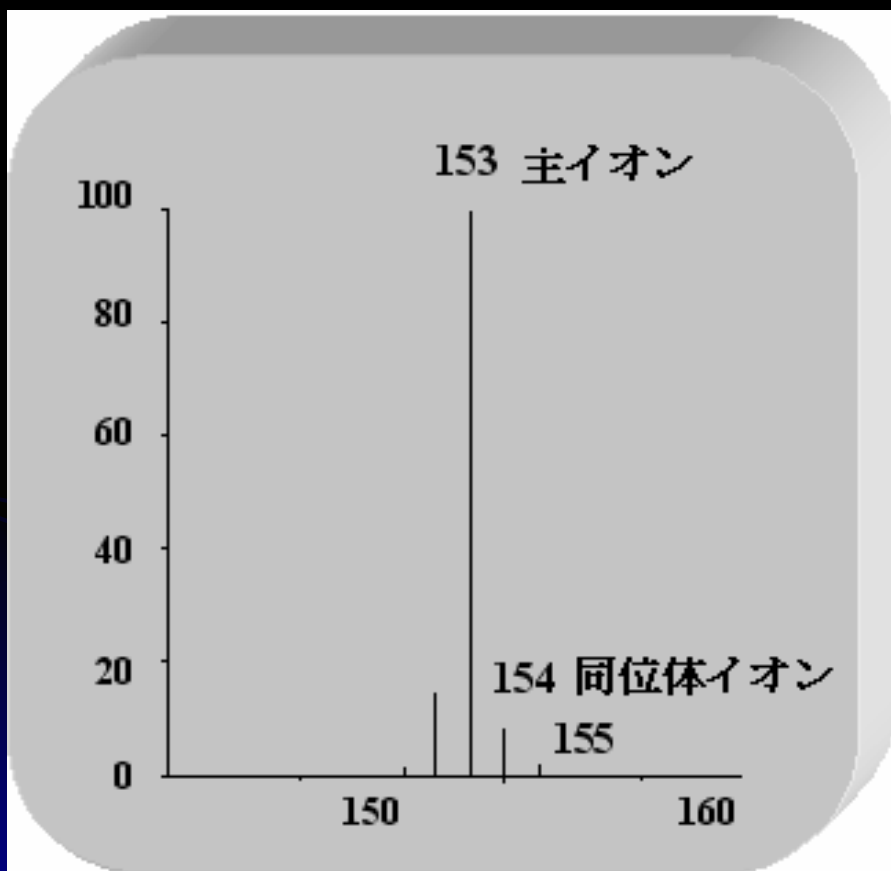
正イオン

分子イオン:	M^+
プロトン化分子:	$[M+H]^+$
ナトリウムイオン付加分子:	$[M+Na]^+$
脱水素化分子:	$[M - H]^+$
多価プロトン化分子:	$[M+nH]^{n+}$

負イオン

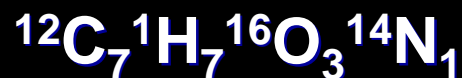
脱プロトン化分子:	$[M - H]^-$
多価脱プロトン化分子:	$[M - nH]^{n-}$

4. 主イオンと同位体イオン

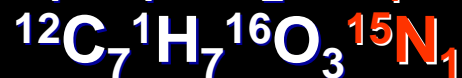
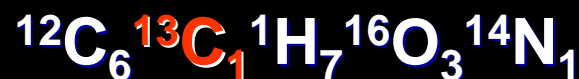


m-NBAのEIマススペクトル。
分子量関連イオン付近のピーク群

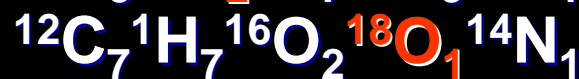
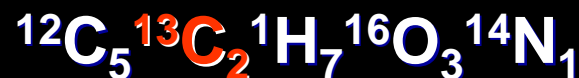
m/z 153



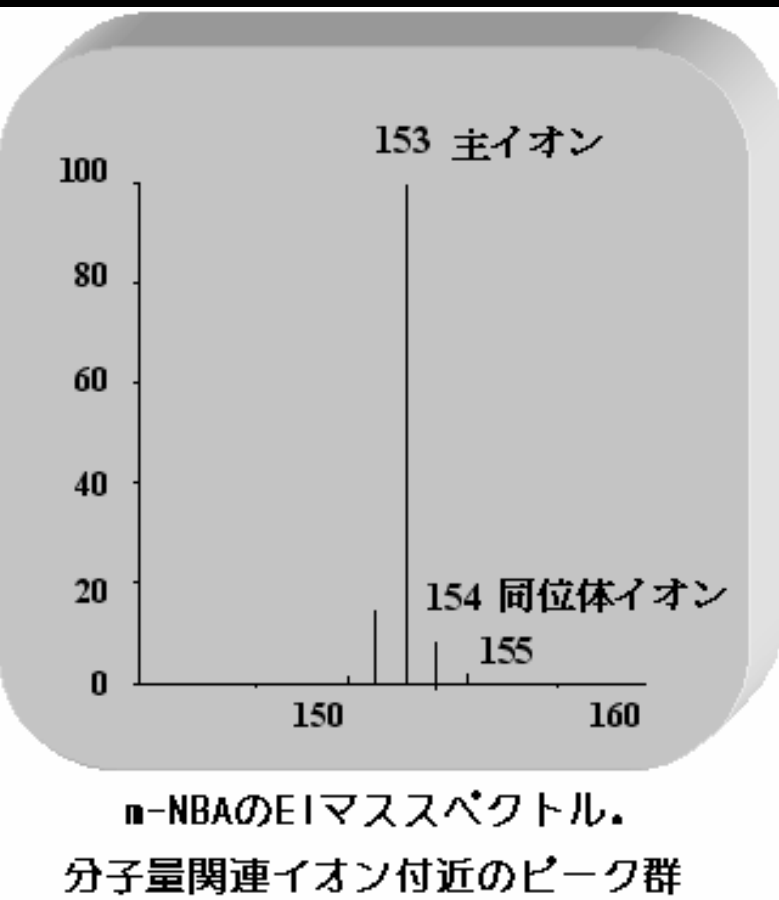
m/z 154



m/z 155

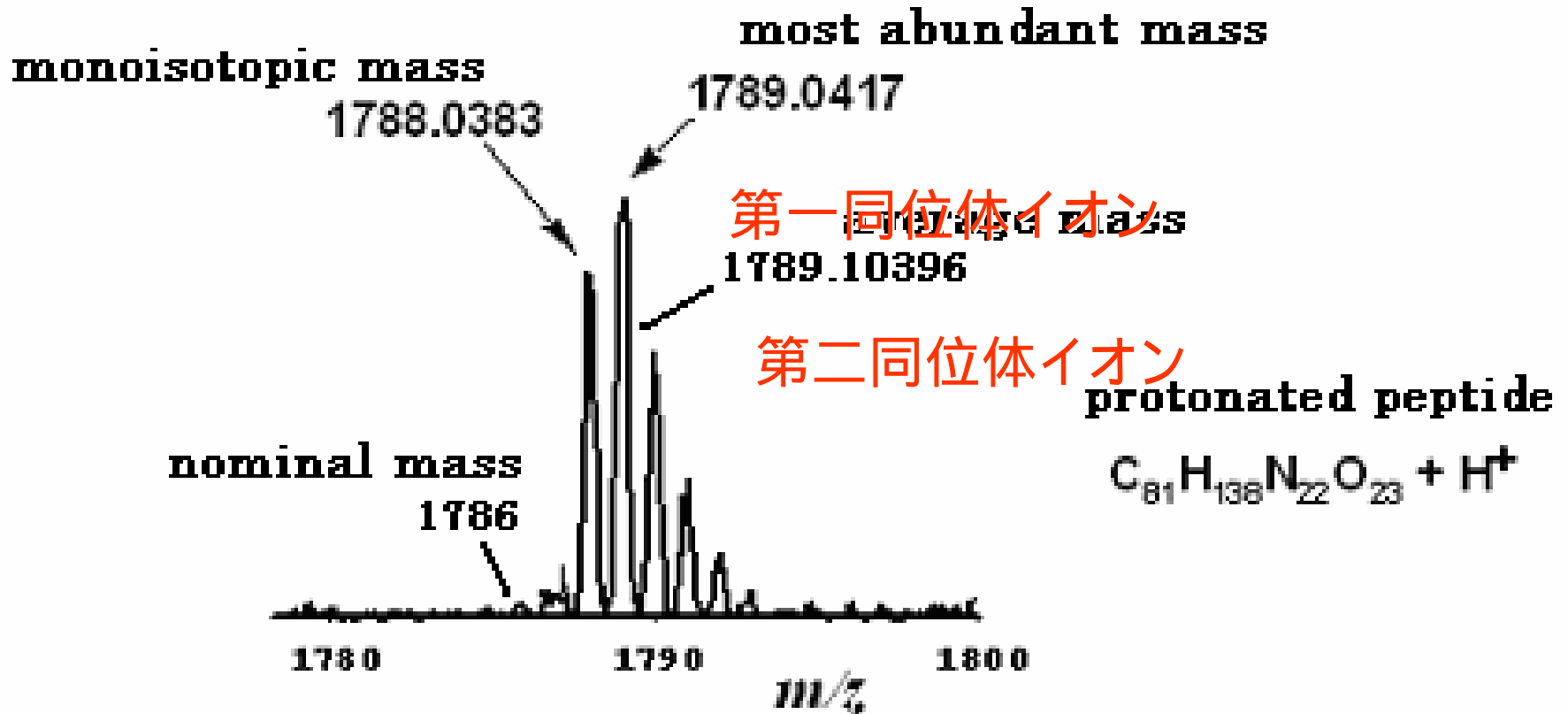


5. いろいろな質量 (mass) の呼び名



- M_n 整数質量: 核種の質量数から計算 (153, 154, 155)
- M_e 精密質量: 核種の精密質量 (原子質量) から計算
- M_a 精密質量: 小数点以下まで正確に測定された質量
- M_m モノアイソトピック質量: 天然同位体存在度が最大の核種の精密質量から計算 (153.0425931)
- M_{max} 最大強度質量: 主イオンと同位体イオンのピーク群の中で最大強度のピークの質量 (153.0425931)
- M_{av} 平均質量: 相対原子質量から計算 (153.13538)

第一同位体イオン, 第二同位体イオンのピークが高いときには, いろいろな質量の呼び名が効果を発揮する



厳密なイオンの質量計算には電子の質量も考慮する

分子 M と分子イオン M^+ , M^- では, 電子一個分だけ
質量が異なる

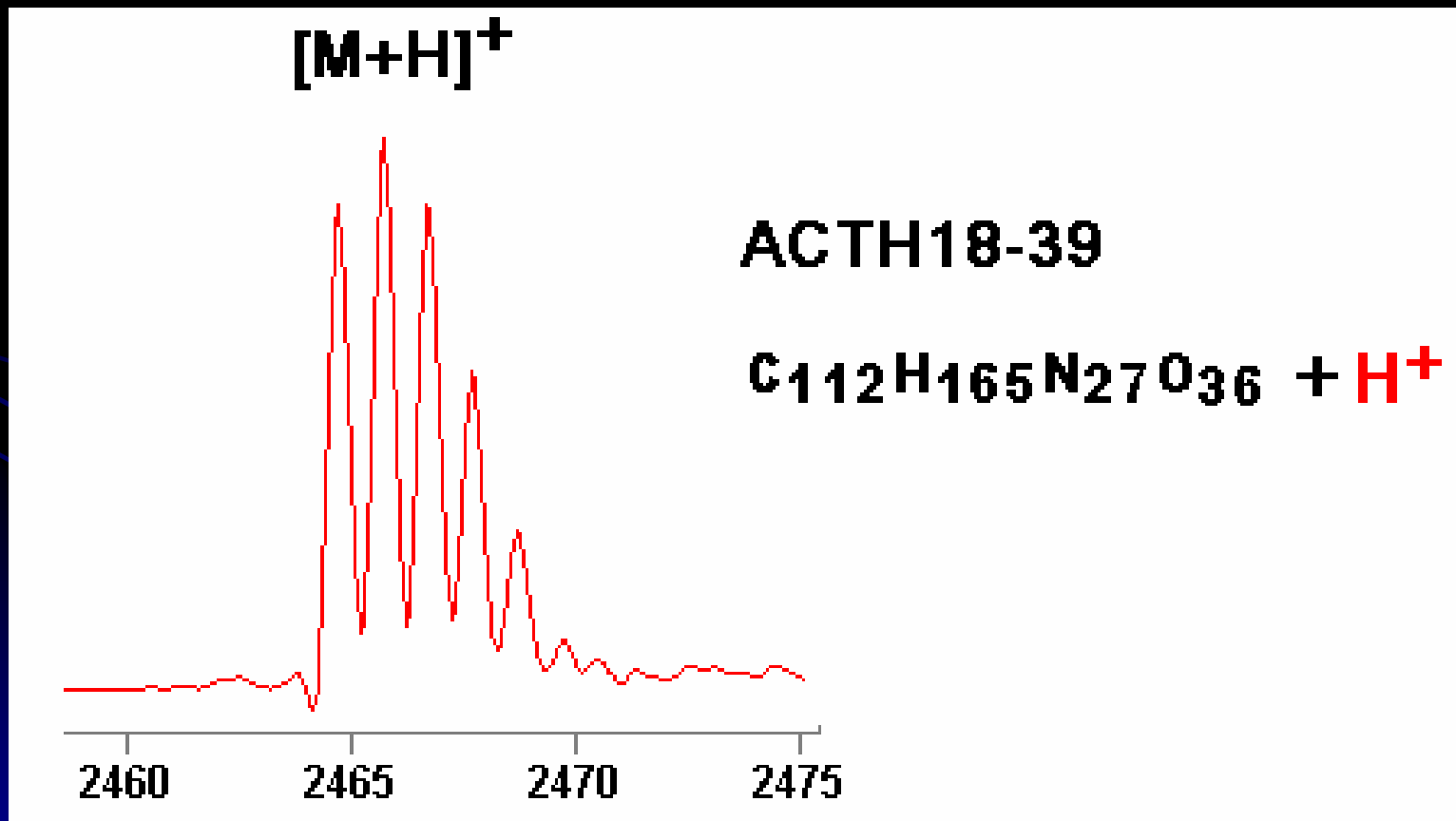


水素同位体 ^1H の質量: 1.0078250319 u

電子の質量 m_e : 0.00054858 u

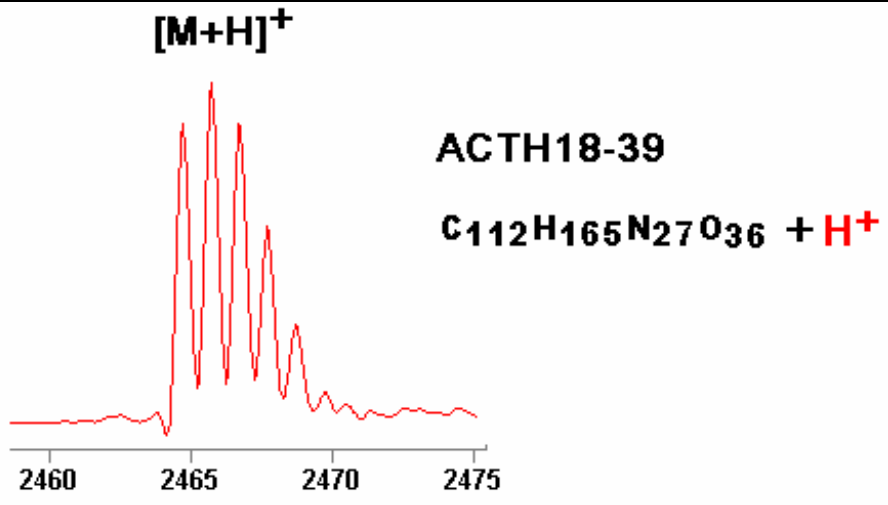
プロトン H^+ の質量: 1.007276452 u

演習 . 下図はペプチド ACTH18-39 のプロトン化分子 $[M+H]^+$ である . このイオンの平均質量とモノアイソトピック質量を求めよ .

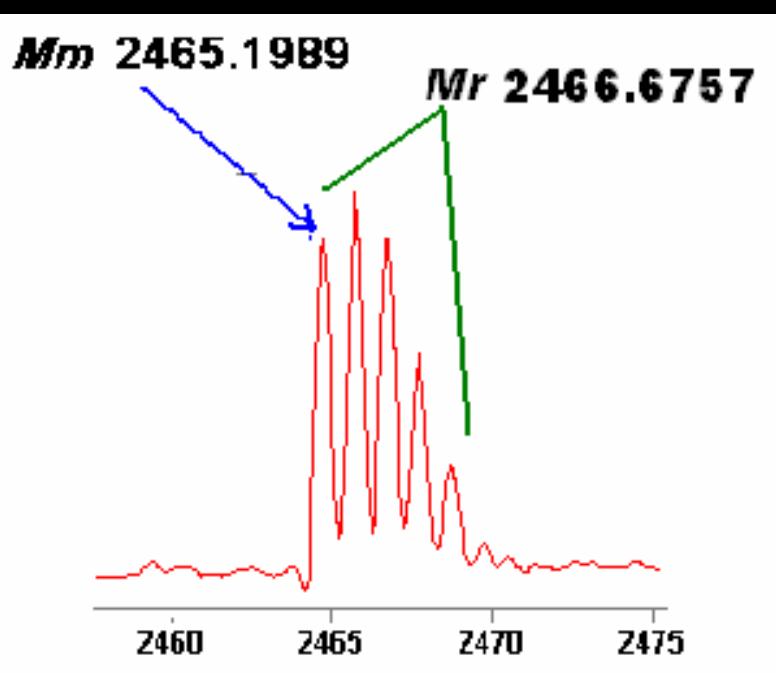


問題の解答.

平均質量 M_{av} は, 相対原子質量から計算.



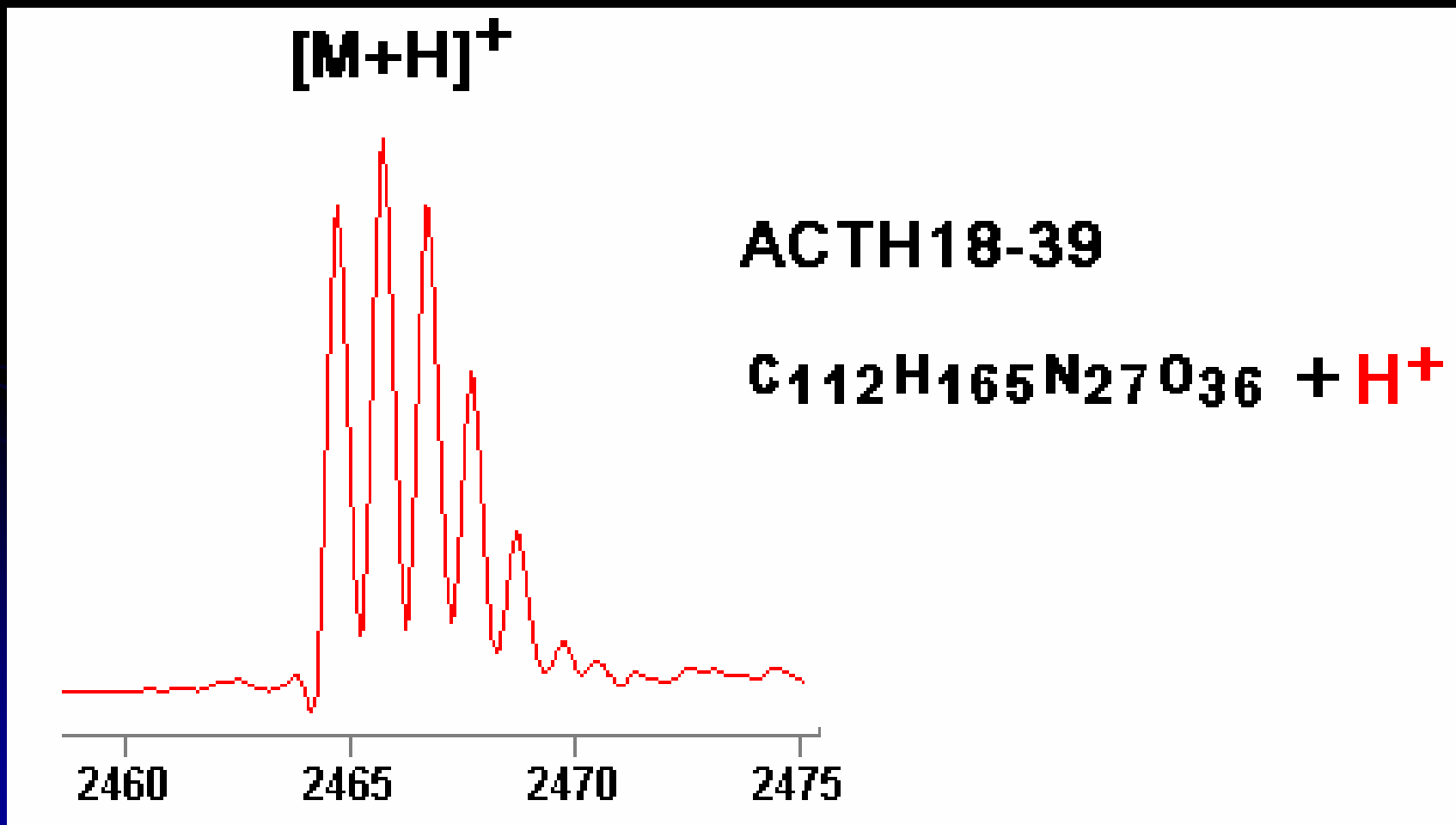
$$\begin{aligned} & 12.0107 \times 112 \\ & + 1.00794 \times 166 \\ & + 14.0067 \times 27 \\ & + 15.9994 \times 36 \\ & = 2466.6757 \end{aligned}$$



モノアイソトピック質量 M_m は, 天然同位体存在度が最大の核種の原子質量から計算.

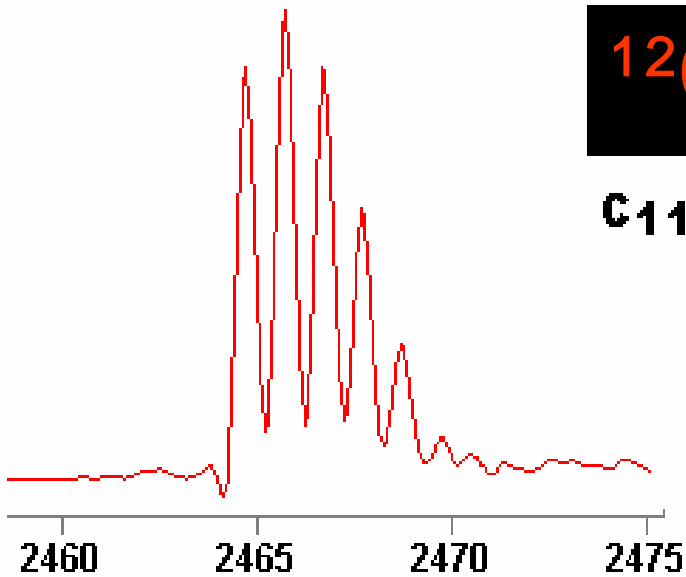
$$\begin{aligned} & 12.00000 \times 112 \\ & + 1.007825 \times 166 \\ & + 14.003074 \times 27 \\ & + 15.994914 \times 36 \\ & = 2465.1989 \end{aligned}$$

問題 . 下図の分子量関連イオンから第一同位体イオンを選び、炭素同位体 ^{13}C を含む場合の同位体組成を記せ . また、その同位体組成のイオンの整数質量と精密質量 M_e を求めよ . 精密質量は少数点以下3桁まで求めよ .



問題の解答 . 第一同位体イオン, ^{13}C を含む場合の同位体組成, 第一同位体イオンの整数質量と精密質量

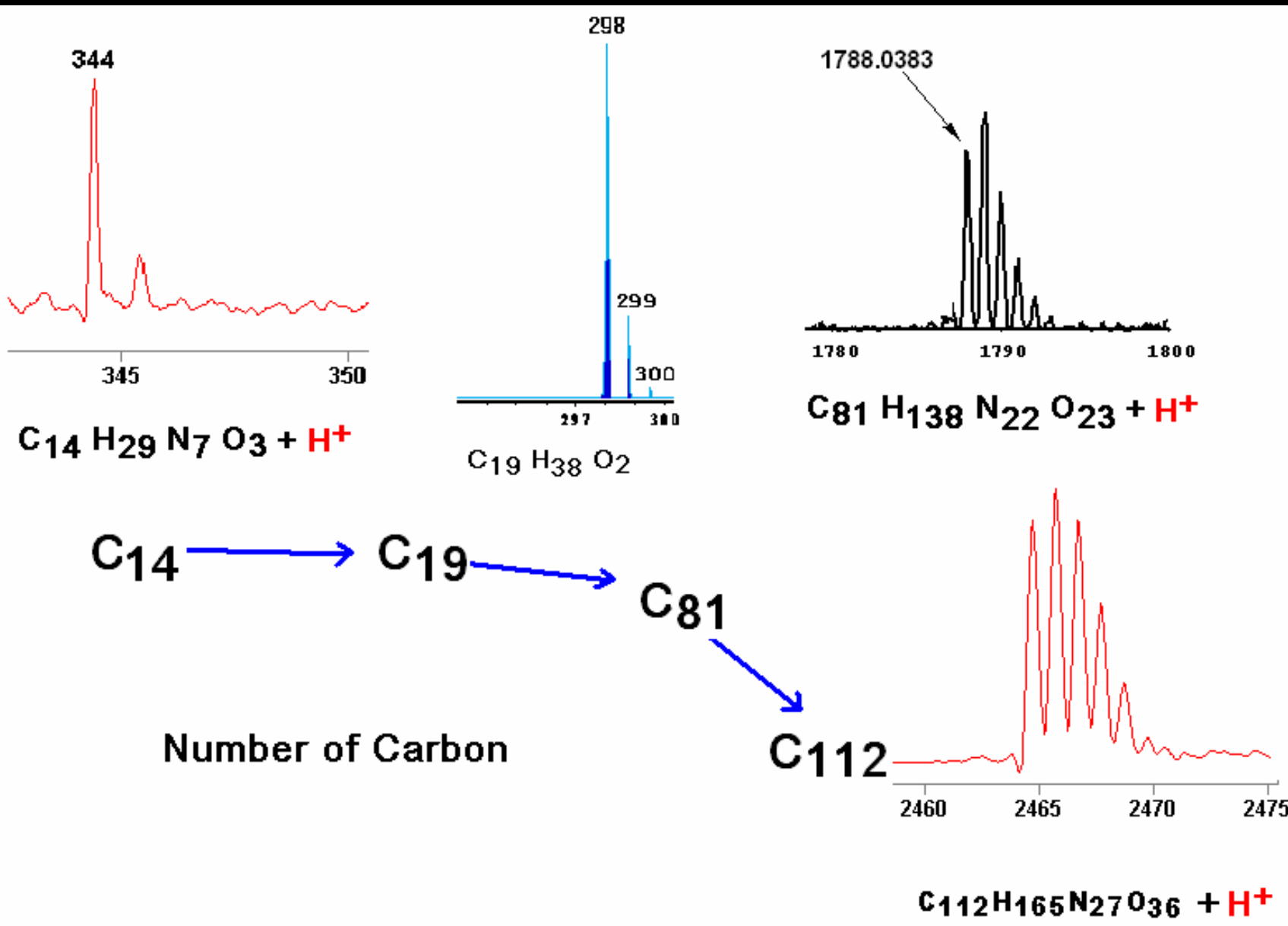
$[\text{M}+\text{H}]^+$ 第一同位体イオン



整数質量は, 核種の質量数から計算
2465

精密質量は, 核種の精密質量(原子質量)から計算
2466.2022

6. 同位体ピークの本数と高さは元素の数 n とともに増す



同位体ピーク強度と元素の数 n との関係は 二項定理から得られる

Element	Isotope (Nuclide)	Atomic mass (Natural abundance %)	
A	A_0 $A_i (i=1,2,3\dots)$	X_{A_i}	
Hydrogen (H)	^1H	1.0078250319	(99.9885(70))
	^2H	2.0141017779	(0.0115(70))
Carbon (C)	^{12}C	12	(98.93(8))
	^{13}C	13.003354838	(1.07(8))
Nitrogen (N)	^{14}N	14.0030740074	(99.632(7))
	^{15}N	15.000108973	(0.368(7))
Oxygen (O)	^{16}O	15.9949146223	(99.757(16))
	^{17}O	16.99913150	(0.038(1))
	^{18}O	17.9991604	(0.205(14))

$$\begin{aligned}
 &(X_{A_0} + X_{A_i})^n = (X_{A_0})^n \\
 &+ n(X_{A_0})^{n-1}(X_{A_i}) \\
 &+ n(n-1)(X_{A_0})^{n-2}(X_{A_i})^2 / 2! \\
 &+ \dots
 \end{aligned}$$

A_0 : Principal isotope of element A
 A_i : i-th isotope of element A
 X_{A_i} : Natural abundance of i-th isotope of element A

第1同位体ピークの強度は元素の数 n に比例

第2同位体ピークの強度は n^2 n に比例

$$(X_{A_0} + X_{A_i})^n =$$

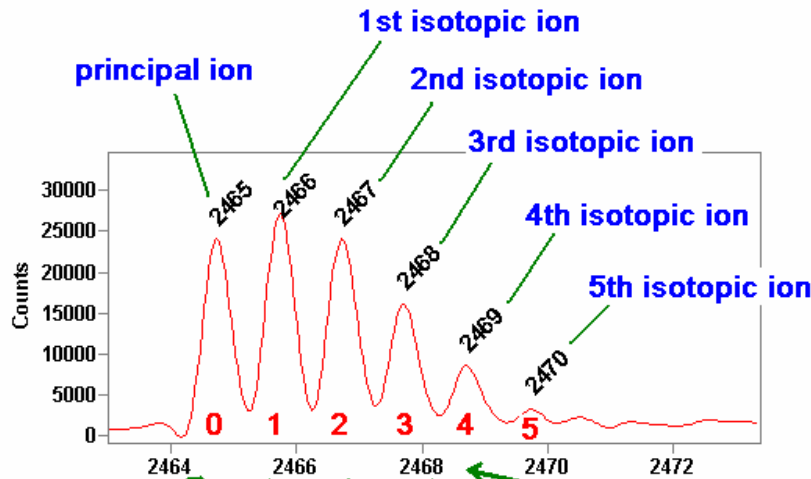
$$(X_{A_0})^n + n(X_{A_0})^{n-1}(X_{A_i}) + n(n-1)(X_{A_0})^{n-2} (X_{A_i})^2/2! + \dots$$

$$= X_{A_0} + n(X_{A_i}) + \frac{n(n-1)}{2} \frac{(X_{A_i})^2}{X_{A_0}} + \dots$$

$X_{A_0} = {}^{12}\text{C}$, $X_{A_i} = {}^{13}\text{C}$ の場合

= 主イオンの強度 + 第1同位体ピークの強度 + 第2同位体ピークの強度 + . . .

複数種類の元素から成る分子では対応する各項を足し合わせる



$$\begin{array}{ccccccc}
 X^{12}\text{C} + n(X^{13}\text{C}) + \frac{n(n-1)(X^{13}\text{C})^2}{2} + \dots & & & & & & \\
 + & + & + & + & + & + & \\
 X^{1}\text{H} + n(X^{2}\text{H}) + \frac{n(n-1)(X^{2}\text{H})^2}{2} + \dots & & & & & & \\
 + & + & + & + & + & + & \\
 X^{14}\text{N} + n(X^{15}\text{N}) + \frac{n(n-1)(X^{15}\text{N})^2}{2} + \dots & & & & & & \\
 + & + & + & + & + & + & \\
 X^{16}\text{O} & + n(X^{18}\text{O}) & & & + \frac{n(n-1)(X^{18}\text{O})^2}{2} + \dots & & \\
 \mathbf{0} & \mathbf{1} & \mathbf{2} & \mathbf{3} & \mathbf{4} & &
 \end{array}$$

$$X_{A_0} + n(X_{A_i}) + \frac{n(n-1)(X_{A_i})^2}{2} + \dots$$

ゆっくり進みましょう！



スイスイ