

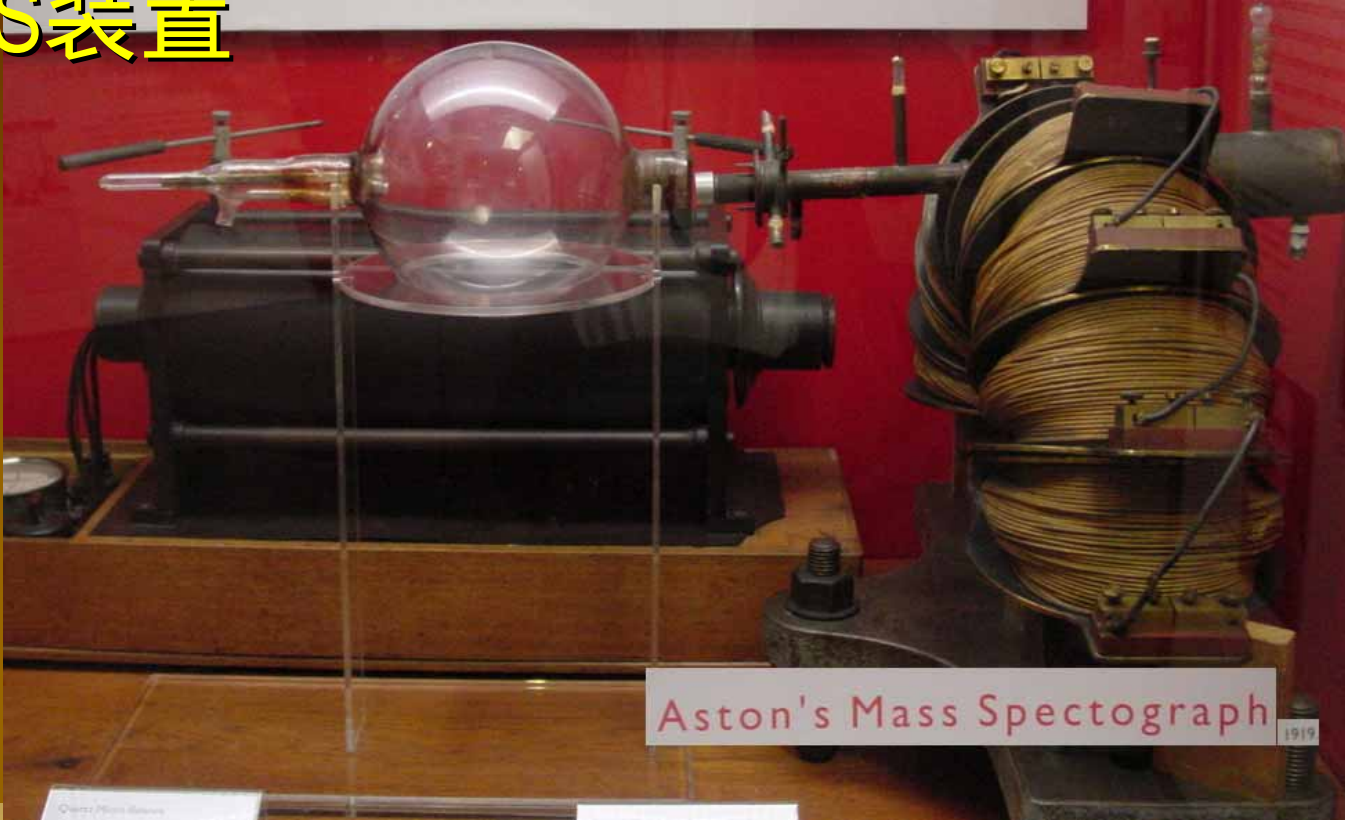
# いろいろな質量分離法

横浜市立大学・高山光男

- ・ 目的に合わせて選ぶ質量分離部
- ・ 試料導入法と試料の形態・量 (GCとLC)

(本内容の無断転載を禁じます)

# 一世紀前のMS装置



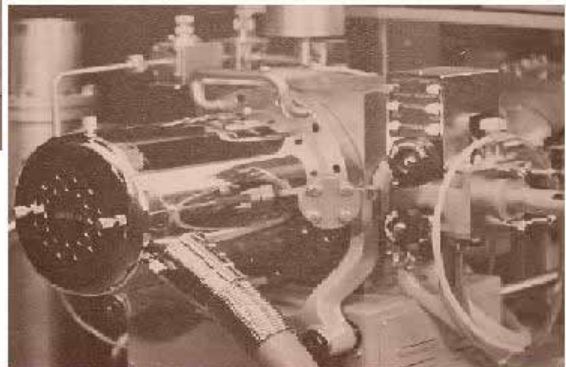
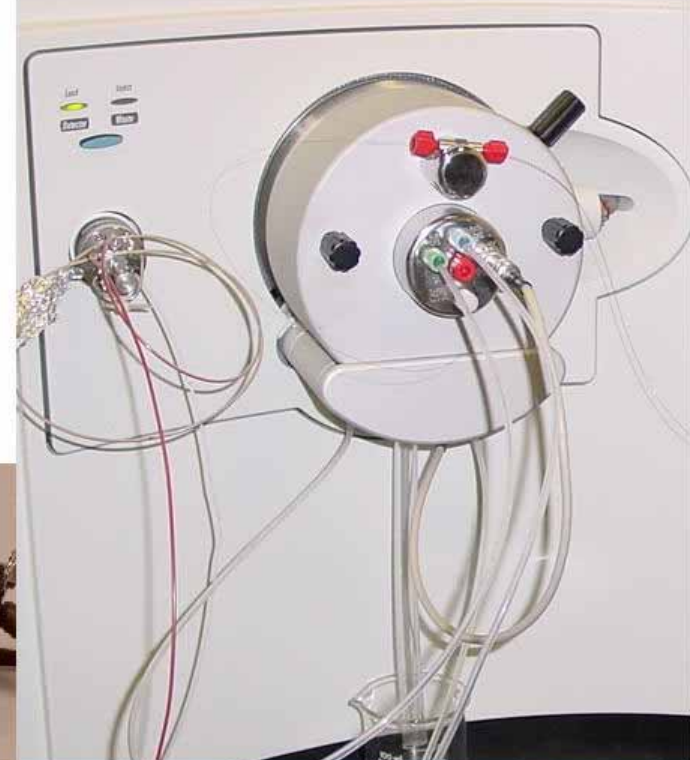
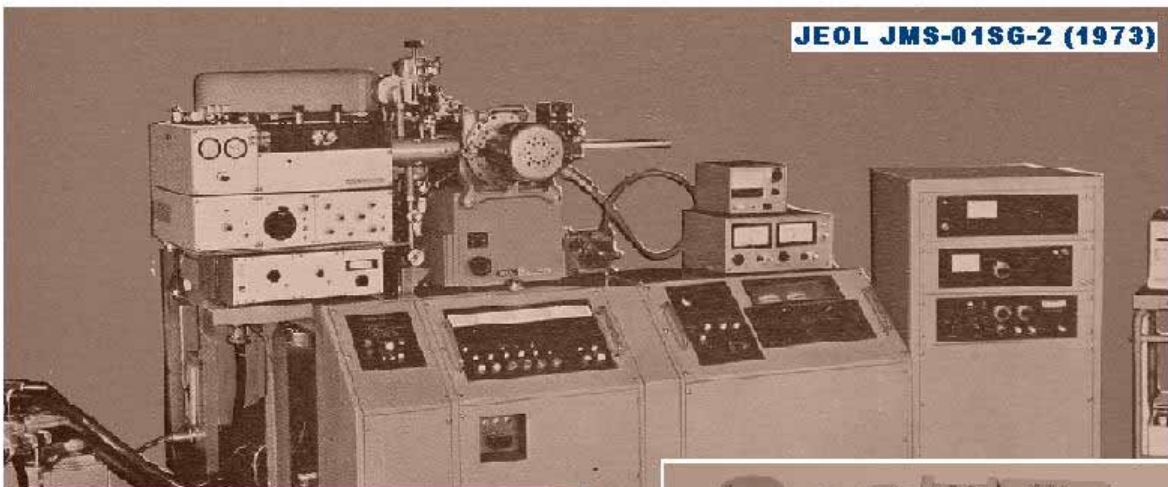
Aston's Mass Spectrograph



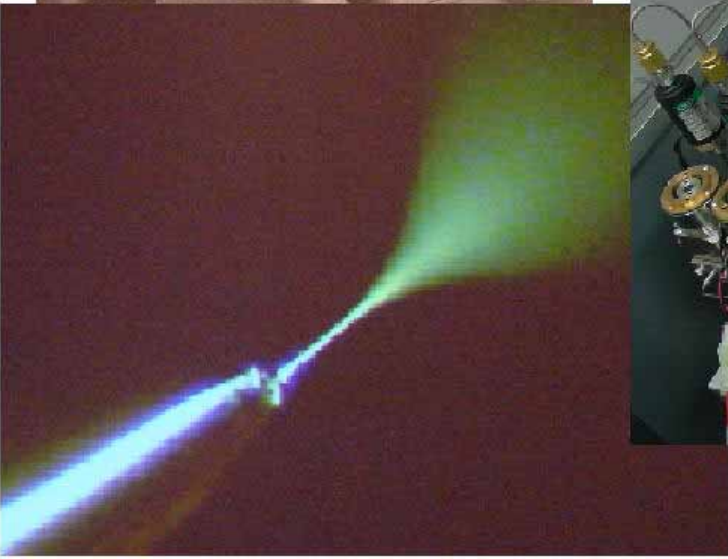
Vacuum tube used by Sir J J Thomson

手巻きの電磁石でイオンを分離

**JEOL JMS-01SG-2 (1973)**



**Leica IIIg (1957)**

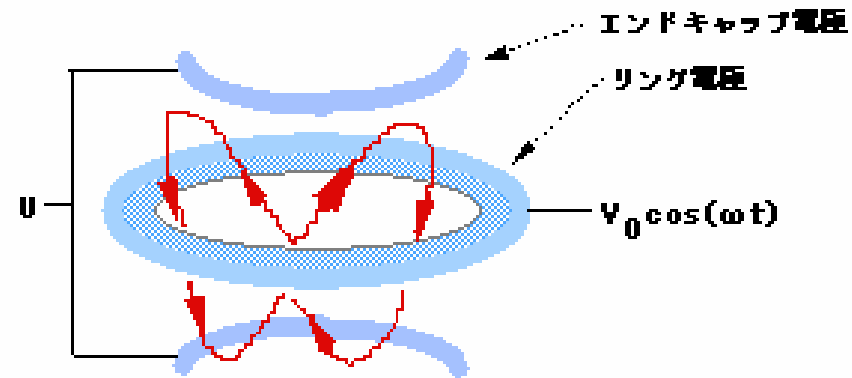
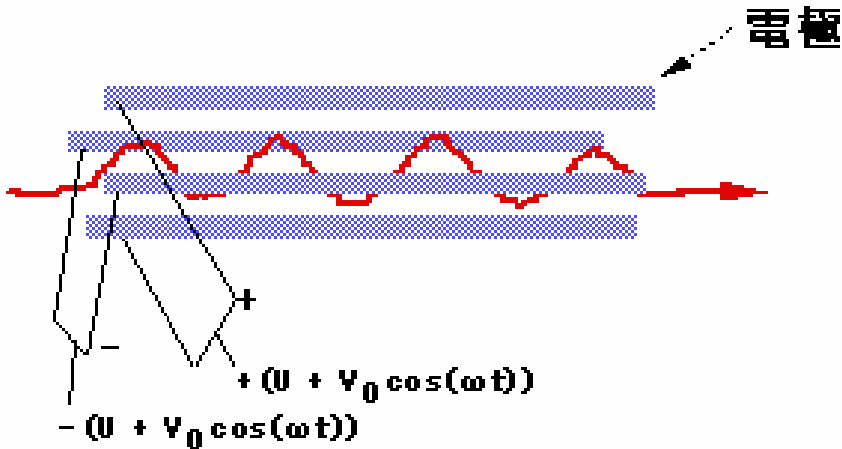


# 目的に合わせて選ぶ質量分離部

- ・四重極 (Q) 型
- ・四重極イオントラップ (QIT) 型
- ・飛行時間 (TOF) 型
- ・二重収束 (sector *BE* or *EB*) 型
- ・フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴  
(FT-ICR) 型

# Q MS と QIT MS

Q MS と QIT MS は 軽量・小型



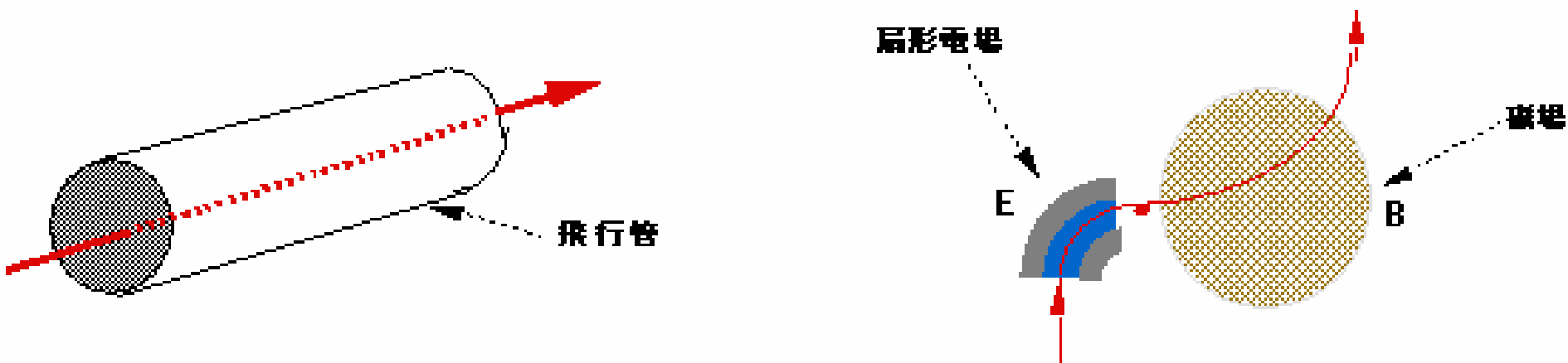
四重極型

四重極イオントラップ型

Q MSとQIT MSでは,  $m/z$  は高周波交流電圧  $V_0$  に比例する.

# TOF MS と sector MS

TOF MS と sector MS は高分解測定に利用される



飛行時間型

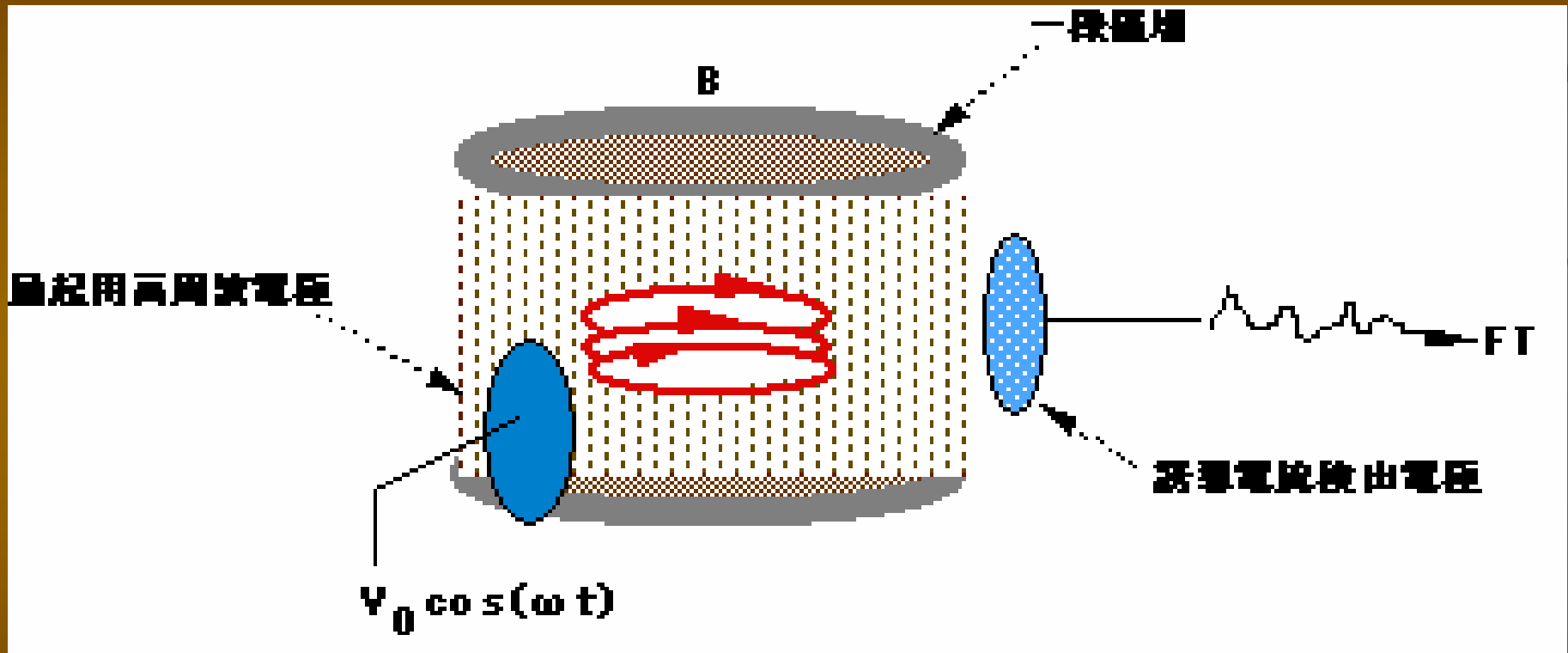
二重収束型

TOF MSでは、 $m/z$  は飛行時間の二乗 ( $t$ )<sup>2</sup> に比例する。

sector MSでは、 $m/z$  は磁束密度の二乗  $B^2$  に比例する。

# FT-ICR MS

FT-ICR MS は超高分解測定に利用される



フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴型

FT-ICR MSでは、 $m/z$  はサイクロトロン運動するイオンの回転周波数に逆比例する。

# イオン化法と質量分離部との組み合わせ

---

イオン化法

---

結合可能な質量分離部の型

---

EI

Q, QIT, EB, BE

CI

Q, QIT, EB, BE

FAB

Q, EB, BE

MALDI

TOF, FT-ICR

ESI

Q, QIT, TOF, FT-ICR

APCI

Q, QIT

---



# 質量分離部を選択する際の測定目的

- ・高分解マススペクトルから元素組成を推定
- ・生成イオンから構造解析（タンデムMS）
- ・相対分子質量が数万の化合物を測定

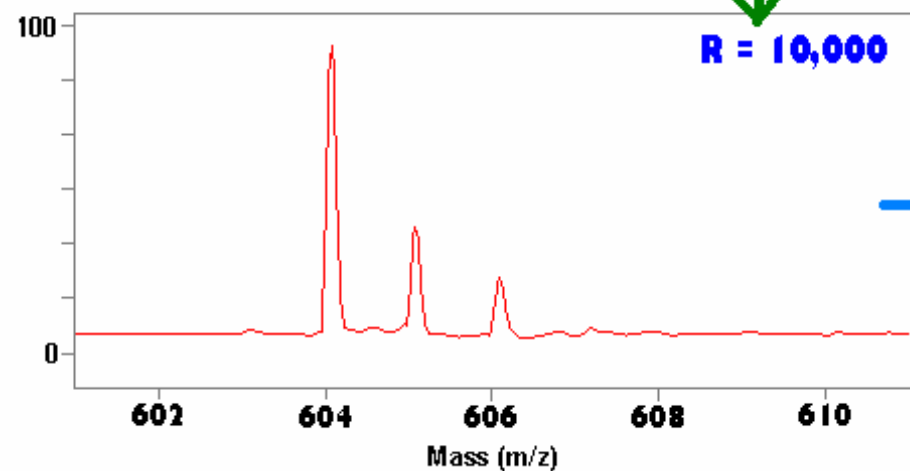
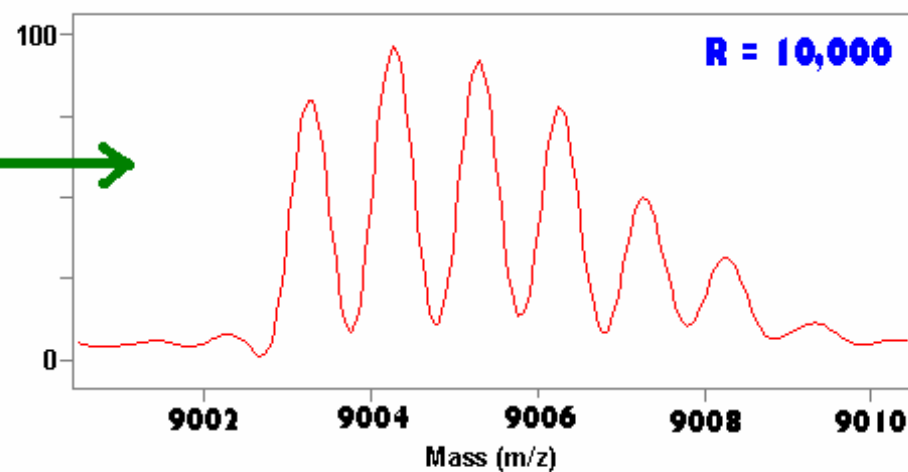
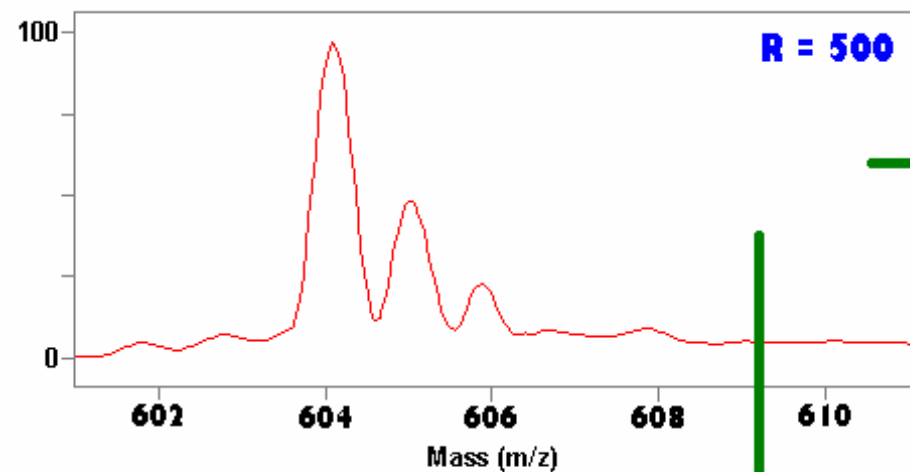
# 目的 その1

## 高分解マススペクトルから元素組成を推定する

質量分解能 10,000 以上で, SDに優れた装置が必要. この目的には以下の質量分析計が使われる

- ・二重収束質量分析計
- ・直交引き出し型の飛行時間質量分析計
- ・フーリエ変換イオンサイクロトロン質量分析計

# 質量分解能を設定して 精密質量 (measured accurate mass, $M_a$ ) を得る



measured accurate mass を得る

# 精密質量 (measured accurate mass, $Ma$ ) から 元素組成を推定する手順

精密質量 (measured accurate mass,  $Ma$ )



Input information into the system computer

- ・可能な構成元素(C, H, O, N, P, ...)を入力
- ・必要ならば同位体も入力
- ・各元素の最大数を入力
- ・装置の RSD に応じた許容誤差を入力



入力した条件に合った元素組成候補の出力



元素組成候補の判定

## 目的 その2

### 生成イオンから構造解析する

生成イオンを得るには、衝突誘起分解 (CID) が可能な MS / MSの機能を持たせた装置が必要

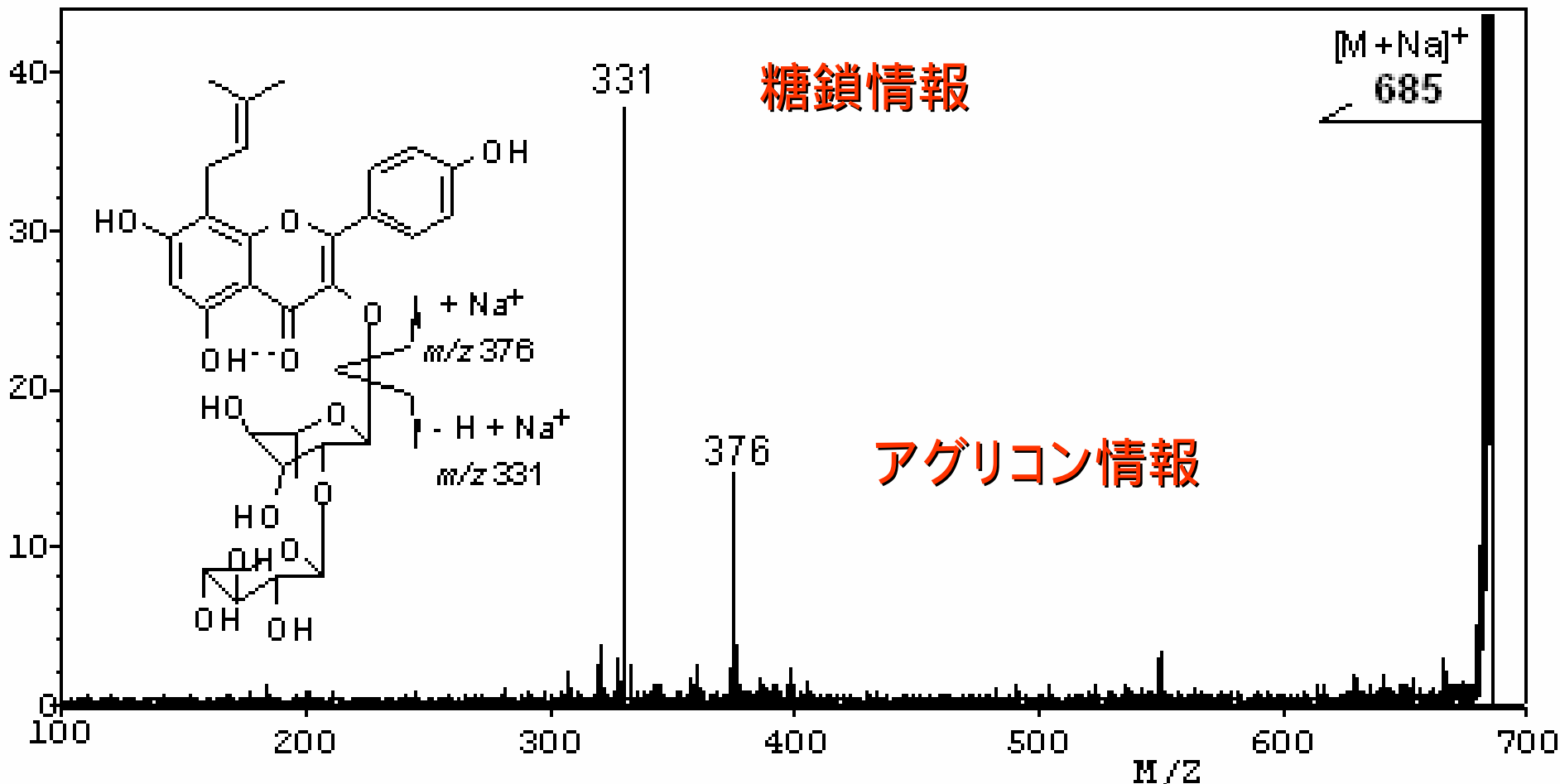
- ・Single MS

**Sector** (linked scan), **TOF** (PSD), **QIT** ( $MS^n$ )

- ・Tandem MS

**EB/EB**, **Q/q/Q**, **Q/q/TOF**

# 二重収束質量分析計のリンク走査機能を使ったフラボノイド配糖体のCIDスペクトル



## 目的 その3

数万Da の質量の化合物を計測する

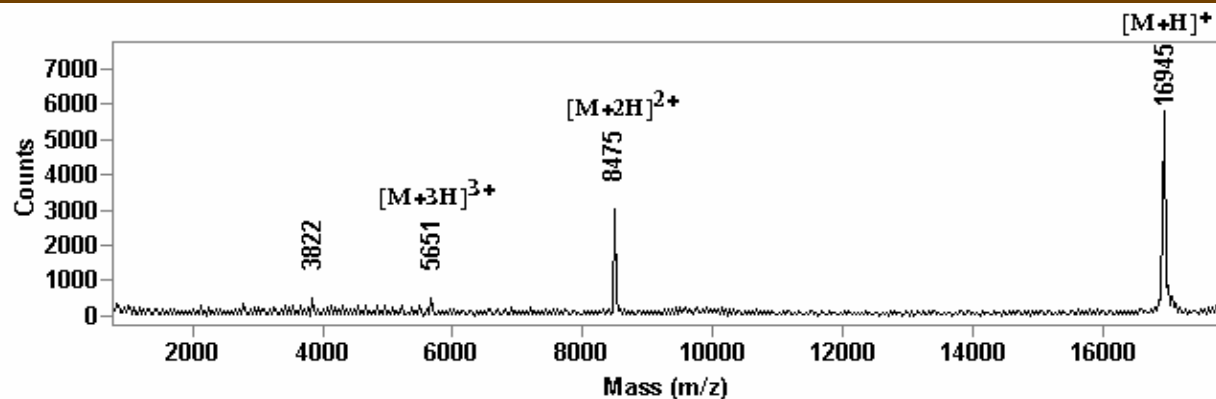
・分子量関連イオン  $[M+H]^+$  の直接計測

TOF

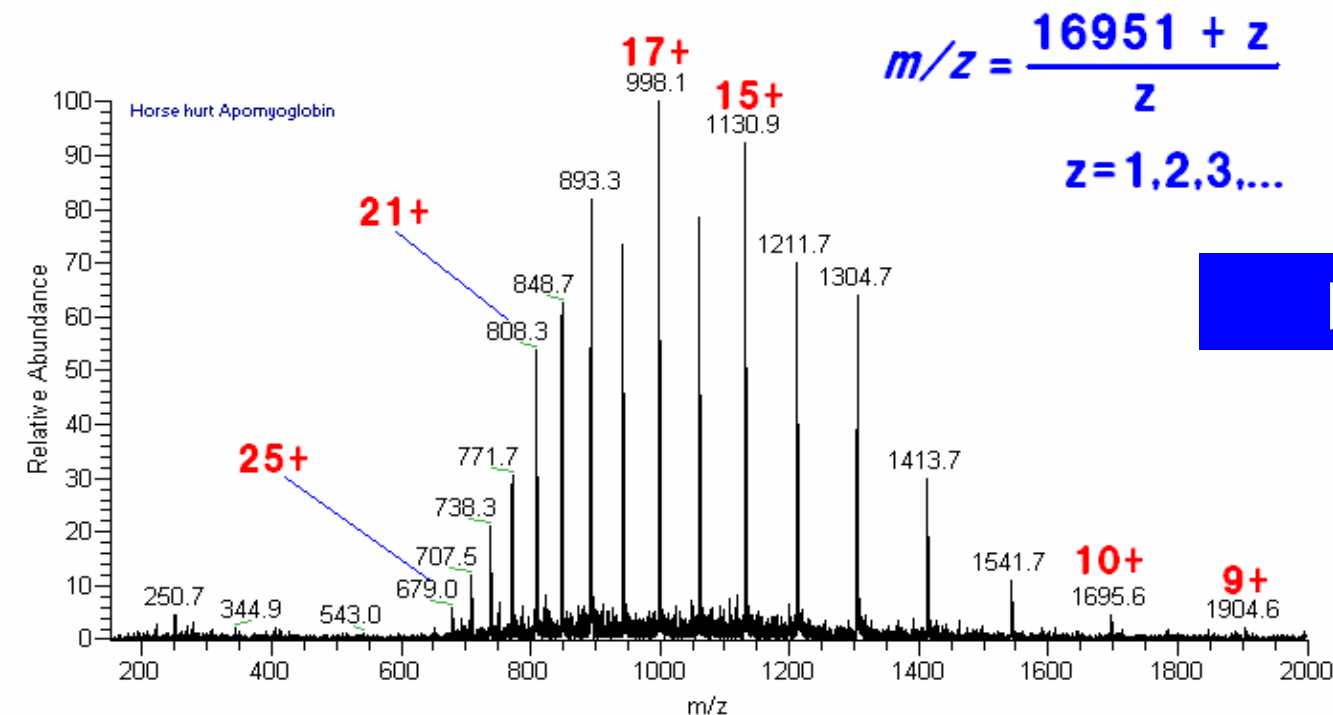
・多価イオン  $[M+nH]^{n+}$  の計測

Sector, Q, QIT, TOF

# 馬心筋アポミオグロビンの TOF と QIT を使った測定



MALDI-TOFMS



$$m/z = \frac{16951 + z}{z}$$
$$z = 1, 2, 3, \dots$$

ESI-QITMS



## 5. 試料導入法と試料の形態・量 (GC と LC)

### 試料導入とイオン化法の関係

#### 1. 直接導入 (direct inlet, direct infusion)

- ・ 固体 / 結晶試料 (EI, CI, FD, MALDI)
- ・ 液体試料 (FAB, ESI, APCI)

#### 2. クロマトグラフ導入

- ・ ガスクロマトグラフ (EI, CI)
- ・ 液体クロマトグラフ (ESI, APCI, FAB)
- ・ キャピラリー電気泳動 (ESI, APCI)

# 直接導入における試料量と濃度

## ・固体 / 結晶試料

EI: 1  $\mu$ g 以下

CI: 1  $\mu$ g 以下

MALDI: 1 pmol 程度 in 1  $\mu$ L of matrix solution

## ・液体試料

FAB: 1 ~ 10  $\mu$ g 程度 in 5  $\mu$ L of matrix

ESI: 1 pmol /  $\mu$ L 程度 (100  $\mu$ L)

APCI: 1 ~ 10 pmol /  $\mu$ L 程度 (100  $\mu$ L)

# クロマトグラフ導入

- ・ガスクロマトグラフ (EI, CI)
- ・液体クロマトグラフ (ESI, APCI)
- ・キャピラリー電気泳動 (ESI, APCI)