

機器分析技術室で管理している質量分析計

山形大学工学部技術部
機器分析技術室 松葉滋

1.はじめに

質量分析計とは、イオン源、質量分離部、検出部から構成されている装置である。化合物をイオン源でイオン化し、その質量スペクトルから化合物を分析することが出来る。様々なインターフェースが開発されており、それらの組合せが装置の特徴となる。

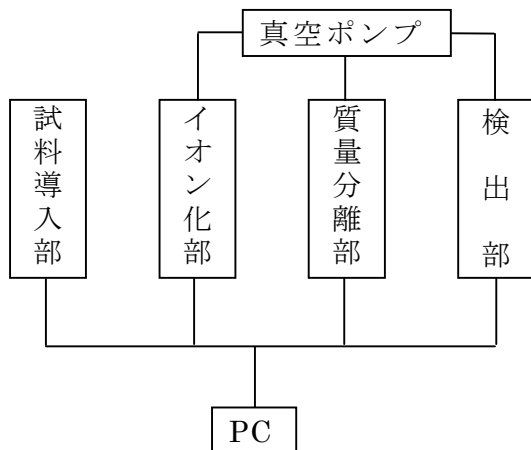


Fig.1 質量分析計の仕組み

- 試料導入部・・・直接・GC・HPLC
- イオン化部・・・EI・FD・CI・FAB・ESI
- 質量分離部・・・電場磁場・四重極・TOF
- 検出部・・・イオンマルチプライヤ・MCP

2.イオン化の種類

2-1.EI(Electron Ionization)

電子イオン化法は、もっとも一般的なイオン化法である。気化した試料分子が加熱フィラメントから放出された熱電子でイオン化される。開裂ピークが多いため、化合物の同定に有利である。

2-2.CI(Chemical Ionization)

化学イオン化法は、EIと同様にフィラメントを用いるが、イオン化室にメタン・イソブタン・アンモニアなどのガスを導入する。これらのガスが優先的にイオン化を起し、ここに気体試料を導入することで電荷交換反応を起す。EI法に比べて開裂ピークが少ない。

2-3.FI(Field Ionization)

フィールドイオン化法は、高電界中に置かれたエミッターとカソードの間に試料をガス化して導入しイオン化する手法である。分子イオンの情報のみでフラグメントイオンはほとんど出現しない。

2-4.FD(Field Desorption)

電界脱離法は、エミッターに試料を塗布して電流を0～30mA程度の範囲で任意のプログラミングレートにて昇温することにより、ある電流域にて化合物のスペクトルを得る。

2-5.FAB(Fast Atom Bombardment)

高速原子衝突法は、試料をマトリックス(グリセリンなど)に混ぜ、ここに高速で中性原子(Ar, Xeなど)を衝突させることでイオン化する方法である。試料を気化する必要が無いので、広範囲の物質に使用できる。

2-6.MALDI(Matrix Assisted Laser Desorption Ionization)

マトリックス支援レーザー脱離イオン化法は、試料をマトリックス(芳香族有機化合物など)中に混ぜて結晶を作り、これにレーザーを照射することでイオン化する方法である。タンパク質などの高分子化合物であっても安定にイオン化することができる。

2-7.APCI(Atomospheric Pressure Chemical Ionization)

大気圧化学イオン化法は、主に LC/MS にて使用されるイオン化方法である。400～500℃の高温加熱によって試料溶液を強制的に気化させた後、コロナ放電を利用してイオンを生成させる方法である。

2-8.ESI(ElectroSpray Ionization)

エレクトロスプレーイオン化法は、主に LC/MS にて使用されるイオン化方法であり、大気圧イオン化(API)法の一種である。試料を溶媒に溶かして高電圧をかけたキャピラリーに導入・噴霧し液滴から直接気化したイオンを生成する方法。もっともソフトなイオン化法の1つである。

3.分析部の種類

3-1.四重極型 (Quadrupole, Q)

イオンを4本の電極内に通し、電極に高周波電圧を印加することで試料に摂動をかけ、目的とするイオンのみを通過させる分析法である。測定可能な質量範囲は m/z 4000 程度まで。イオンビームが通過中に電圧を変化させることで通過できるイオンの質量電荷比が変化し、マススペクトルを得ることができる。小型で比較的安価であり、また高速走査ができるため LC/MS などに適している。

3-2.磁場偏向型 (Magnetic Sector)

イオンを磁場中を通し、その際に受ける飛行経路の変化を利用する分析法である。二重収束型は磁場偏向型の一形態で、磁場と電場の両方にイオンを通すことでイオンの初期角度の拡がりや初期エネルギーの拡がりを収束させる(二重収束)ことができるため、高分解能測定が可能になる。小数点以下4桁の高分解能が得られるため、ミリマス測定が可能。

3-3.飛行時間型 (Time-of-Flight, TOF)

イオン化した試料をパルス的に加速し、検出器に到達するまでの時間差を検出する。すなわち、イオンが受け取るエネルギー

は電荷量が等しければ一定であるため、質量電荷比が大きいものほど飛行速度が遅くなり、検出器に到達するまで時間がかかる。この時間差を検出することで質量を割り出すことができる。原理上測定可能な質量範囲に制限がなく、また高感度である。

4.管理している質量分析計



Fig.2 平成4年度納入(GC-MS)

イオン化 : EI

分析部 : 四重極

検出器 : イオンマルチプライヤ

測定範囲 : ~600



Fig.3 平成5年度納入(磁場型)

イオン化 : EI・CI・FAB

分析部 : 電場磁場

検出器 : イオンマルチプライヤ

測定範囲 : ~2300



Fig.4 平成 18 年度納入 (LC-TOF)

イオン化 : APCI・ESI
 分析部 : TOF
 検出器 : MCP
 測定範囲 : ~10000

5. 化合物ルチンのマススペクトル

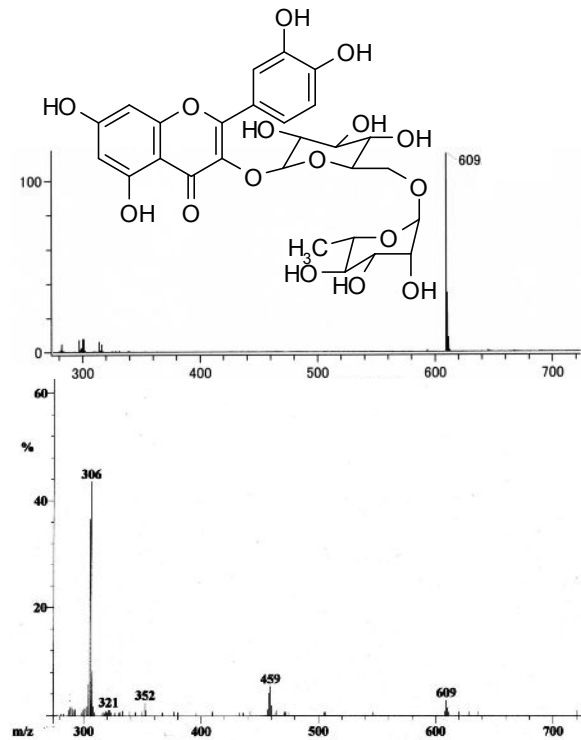


Fig.6 イオン化の違いによるマススペクトル
 段上は、ESI-MS による質量分析
 下段は、FAB-MS による質量分析



Fig.5 平成 21 年度納入 (GC-TOF)

イオン化 : EI・FI・FD
 分析部 : TOF
 検出器 : MCP
 測定範囲 : ~4000

6. まとめ

近年導入された質量分析装置は、非常に高感度でありラインやイオン源の汚れの影響を受けやすい。ラインおよびイオン源の洗浄などの作業が大幅に増加した。化合物に適したイオン化の選択も重要である。さらに、それぞれの質量分析計についての測定技術と知識の向上が求められる。

7. 参考文献

- これならわかるマススペクトルメトリー
 化学同人
- 有機化合物のスペクトル同定法
 東京化学同人
- 天然物有機化合物の構造解析
 シュプリンガー・フェアラーク東京
- LC/MS の実際
 講談社サイエンティフィク