

令和元年 9月9日

質量分析個別研修会 ～JMS700 を用いた質量分析の基礎と応用～報告書

【主催】：自然科学研究機構 分子科学研究所（大学連携研究設備ネットワーク）

【開催日】：令和元年7月25日(水)9：00～17：15

【開催場所】：奈良先端科学技術大学院大学

先端科学技術研究科物質科学領域 質量分析室（F207）

【講師】：質量分析技術者研究会 三宅里佳氏

【受講者】：西川嘉子(奈良先端科学技術大学院大学 研究・国際部 研究協力課)

【プログラム】

9：00～日々行うメンテナンスについて

10：00～プログラムの確認

10：10～測定の復習・確認（DI-CI・スペクトル測定）

12：15～休憩

13：15～測定の復習・確認（DI-CI・スペクトル測定）

15：25～測定のノウハウ、要領のよいサンプルの取り扱いとは？これまでの操作についてディスカッション

16：15～日々行うメンテナンスについて装置の運用形態（依頼分析で、自主測定で、両方で）

17：15 終了

【報告】

先にスタティックキャリブレーションを作っていた。本学で日々行っているダイナミックキャリブレーションと違い、スタティックキャリブレーションは常々チューニングを行っているイオンモニタのピークを読むキャリブレーションである。そもそもスタティックキャリブレーションはスタートマスを決めるため、ダイナミックキャリブレーションはエンドマスを決めるために行っている。そのため、スタティックが多少ずれていてもダイナミックに影響するわけではないが、通常いきなり高分子量エリアを測定するわけではないので、スタートマスをきちんと測定しておかないと精度よく測定できない。

まず、チューニングに先立ちイオン化エネルギー、イオン化電流のデフォルト値について説明があった。デフォルト値は強く設定されているが、このままだと装置の汚れが激しくなるうえ、寿命も短くなるので設定値を下げることを推奨された（Table1.）

| | デフォルト値 | | 三宅氏推奨値 | |
|-----|-----------|-------------|-----------|-------------|
| | イオン化エネルギー | イオン化電流 | イオン化エネルギー | イオン化電流 |
| EI | 70eV | 300 μ A | 70eV | 100 μ A |
| CI | 200eV | 600 μ A | 70eV | 100 μ A |
| | FAB エネルギー | エミッション電流 | FAB エネルギー | エミッション電流 |
| FAB | 6keV | 5.00mA | 6keV | 1.04mA |

Table1.イオン化エネルギーとイオン化電流の推奨値について

次に FAB-positive 法ではアルカリミックス+CsI を用いてキャリブレーションを行った。(Fig1)

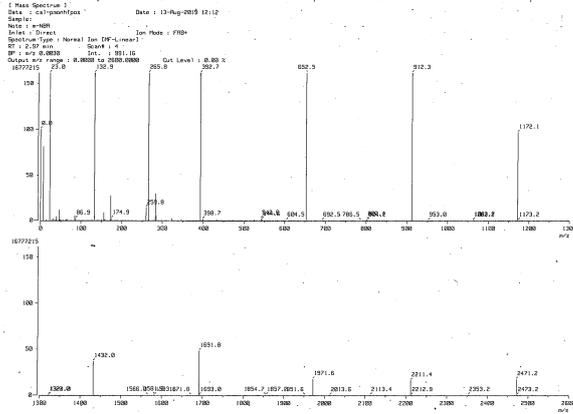


Fig1.FAB-positive 法のスタティックキャリブレーション測定結果と条件

アルカリミックスとは LiI,NaI,KI,RbI,CsI イオンを混ぜて作成したもので、低分子エリアのキャリブレーションを賄うことができる。

引き続き FAB-negative 法で CsI+Glycerol を用いてキャリブレーションを行った。

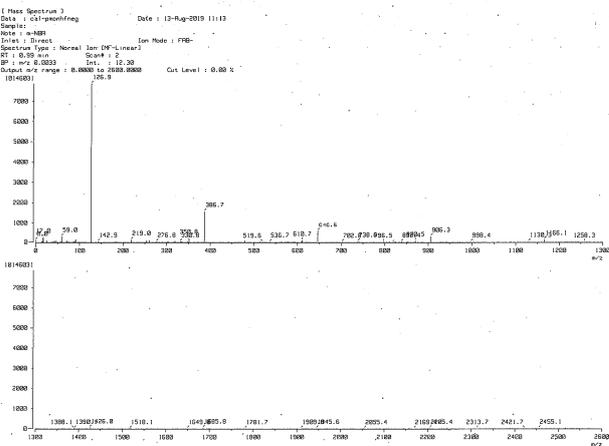


Fig2.FAB-negative 法のスタティックキャリブレーション測定結果と条件

```

cal-pmnhfpos.mf1
試料名 = = NMA
注釈 =
測定メモ =
Operator name : 20190813
Date : 20190813
Instrument : MRStation
Comment :

試料導入法 = Direct
G C 温度パラメータ名 =

イオン化法 = = FAB+
検量器条件 (SCP) ファイル = = NMR
C I ガスバルブ選択 =

加速電圧 [kV] = 10.0
加速電圧の追加開始 [分] = 0
電圧コイル = HF
質量分解能 = 1000

スキャン法 = MF-Linear
スキャン質量範囲 = 0 to 2600
TIC取得質量範囲 = Scan Range
全質量範囲のサンプル時間 [秒] = 60
繰り返し時間 [秒] = Auto (60.00 + 0.20)

質量校正用物質 = Alkali-CsI-Pos
標準正イオン用ファイル = PMNHFP08
標準負イオン用ファイル = PMNHFN08
標準正イオン用ファイル = SPDefaut
標準負イオン用ファイル = SPDefaut

検出制御モード = Local
イオン光学電圧 [kV] = 1.0
フィルタ [Hz] = Auto
プリアンプ = *1/16
プリアンプ = *1

データの型 = Bar Spectra-Time
測定時間 [分] = 5.0

交互イオン化モードでの連続スキャン回数 = 1
スペクトルデータ取得開始時間 [マイクロ秒] = Auto
ピークリストの最大データ数 = 1
ピークリストの最大データ数 = Auto
プロファイルの最大データサイズ [キロバイト] = 500
UV信号の取り扱いモード = TIC-TIC
スキャン速度設定条件の種類 = IA
自動制御開始 = OFF
自動制御開始の開始値 [%] = 50.0
自動制御開始の最大値 [%] = 80.0
データ取得質量範囲 = Scan Range

ピークリストの取り込みしきい値 [%] = 0.01 to 0.01
ピークの分離度 [%] = 25
ピーク位置 (質量) の決定法 = Top

平均分子量の表示 = No
平均分子量表示の質量範囲 = Disp Range
    
```

```

cal-pmnhfneg.mf1
試料名 = = NMA
注釈 =
測定メモ =
Operator name : 20190813
Date : 20190813
Instrument : MRStation
Comment :

試料導入法 = Direct
G C 温度パラメータ名 =

イオン化法 = = FAB-
検量器条件 (SCP) ファイル = = NMR
C I ガスバルブ選択 =

加速電圧 [kV] = 10.0
加速電圧の追加開始 [分] = 0
電圧コイル = HF
質量分解能 = 1000

スキャン法 = MF-Linear
スキャン質量範囲 = 0 to 2600
TIC取得質量範囲 = Scan Range
全質量範囲のサンプル時間 [秒] = 60
繰り返し時間 [秒] = Auto (60.00 + 0.20)

質量校正用物質 = CsI-Gly-Neg
標準正イオン用ファイル = PMNHFP08
標準負イオン用ファイル = PMNHFN08
標準正イオン用ファイル = SPDefaut
標準負イオン用ファイル = SPDefaut

検出制御モード = Local
イオン光学電圧 [kV] = 1.0
フィルタ [Hz] = Auto
プリアンプ = *1/16
プリアンプ = *1

データの型 = Bar Spectra-Time
測定時間 [分] = 5.0

交互イオン化モードでの連続スキャン回数 = 1
スペクトルデータ取得開始時間 [マイクロ秒] = Auto
ピークリストの最大データ数 = 1
ピークリストの最大データ数 = Auto
プロファイルの最大データサイズ [キロバイト] = 500
UV信号の取り扱いモード = TIC-TIC
スキャン速度設定条件の種類 = IA
自動制御開始 = OFF
自動制御開始の開始値 [%] = 50.0
自動制御開始の最大値 [%] = 80.0
データ取得質量範囲 = Scan Range

ピークリストの取り込みしきい値 [%] = 0.01 to 0.01
ピークの分離度 [%] = 25
ピーク位置 (質量) の決定法 = Top

平均分子量の表示 = No
平均分子量表示の質量範囲 = Disp Range
    
```

| m/z | elemental composition | m/z | elemental composition |
|-----------|----------------------------------|-----------|------------------------------------|
| 1.0078 | H | 1072.2490 | Na ₇ I ₆ |
| 6.0151 | ⁶ Li | 1172.1451 | Cs ₉ I ₇ |
| 7.0160 | ⁷ Li | 1222.1430 | Na ₉ I ₇ |
| 14.0320 | ⁷ Li ₂ | 1322.0393 | NaCs ₉ I ₅ |
| 22.9898 | Na | 1372.0370 | Na ₇ I ₈ |
| 38.9637 | ³⁹ K | 1431.9550 | Cs ₉ I ₅ |
| 45.9797 | Na ₂ | 1521.9320 | Na ₁₀ I ₉ |
| 62.9613 | HNaK | 1581.8492 | NaCs ₉ I ₅ |
| 84.9118 | ⁸⁵ Rb | 1671.8261 | Na ₁₁ I ₁₀ |
| 132.9054 | Cs | 1691.7649 | Cs ₇ I ₅ |
| 172.8839 | Na ₂ I | 1821.7202 | Na ₁₂ I ₁₁ |
| 188.8579 | KNaI | 1841.6591 | NaCs ₇ I ₇ |
| 265.8109 | Cs ₂ | 1951.5748 | Cs ₉ I ₇ |
| 282.7996 | NaCsI | 1971.6143 | Na ₁₃ I ₁₂ |
| 322.7781 | Na ₃ I ₂ | 2101.4690 | NaCs ₉ I ₈ |
| 392.7153 | Cs ₂ I | 221.3847 | Cs ₉ I ₆ |
| 432.6938 | CsNa ₂ I ₂ | 2361.2789 | NaCs ₉ I ₉ |
| 472.6723 | Na ₄ I ₃ | 2471.1946 | Cs ₁₀ I ₉ |
| 542.6094 | NaCs ₂ I ₂ | 2621.0888 | NaCs ₁₀ I ₁₀ |
| 582.5880 | CsNa ₃ I ₃ | 2731.0045 | Cs ₁₁ I ₁₀ |
| 622.5665 | Na ₃ I ₄ | 2880.8987 | NaCs ₁₁ I ₁₁ |
| 652.5253 | Cs ₃ I ₂ | 2990.8144 | Cs ₁₂ I ₁₁ |
| 722.4607 | Na ₆ I ₅ | 3140.7086 | NaCs ₁₂ I ₁₂ |
| 802.4194 | NaCs ₃ I ₃ | 3250.6244 | Cs ₁₃ I ₁₂ |
| 912.3352 | Cs ₄ I ₃ | 3400.5185 | NaCs ₁₃ I ₁₃ |
| 922.3549 | Na ₄ I ₅ | 3510.4343 | Cs ₁₄ I ₁₃ |
| 1062.2294 | NaCs ₄ I ₄ | | |

| m/z | elemental composition | m/z | elemental composition |
|----------|--|-----------|---|
| 1.0078 | H | 442.8967 | C ₆ H ₁₅ O ₆ CsI |
| 12.0000 | C | 478.7617 | C ₃ H ₅ O ₃ CsI ₂ |
| 13.0078 | CH | 513.6189 | CsI ₃ |
| 15.9949 | O | 578.6696 | C ₃ H ₇ O ₃ Cs ₂ I ₂ |
| 17.0027 | OH | 610.6593 | C ₃ H ₇ O ₃ Cs ₂ I ₂ |
| 25.0078 | C ₂ H | 646.5243 | Cs ₂ I ₃ |
| 41.0391 | C ₂ H ₅ | 738.5473 | C ₃ H ₅ O ₃ Cs ₂ I ₃ |
| 59.0497 | C ₂ H ₇ O | 870.4692 | C ₃ H ₇ O ₃ Cs ₃ I ₃ |
| 71.0133 | C ₂ H ₅ O ₂ | 906.3342 | Cs ₃ I ₄ |
| 91.0395 | C ₃ H ₇ O ₃ | 1186.1441 | Cs ₃ I ₅ |
| 126.9045 | I | 1425.9540 | Cs ₃ I ₆ |
| 151.0606 | C ₂ H ₁₁ O ₅ | 1685.7639 | Cs ₆ I ₇ |
| 183.0869 | C ₂ H ₁₃ O ₅ | 1945.5739 | Cs ₈ I ₈ |
| 218.9518 | C ₂ H ₉ O ₃ I | 2205.3838 | Cs ₉ I ₉ |
| 253.8090 | I ₂ | 2465.1937 | Cs ₉ I ₁₀ |
| 259.8064 | CsI | 2725.0036 | Cs ₁₀ I ₁₁ |
| 318.8596 | C ₂ H ₇ O ₃ CsI | 2984.8135 | Cs ₁₁ I ₁₂ |
| 350.8494 | C ₂ H ₇ O ₃ CsI | 3244.6234 | Cs ₁₂ I ₁₃ |
| 386.7144 | CsI ₂ | 3504.4333 | Cs ₁₃ I ₁₄ |

Table2.アルカリミックス FAB 法検出ピークリスト (Anal. Chem. 1987, 59, 抜粋)

測定準備ができたので手近にあった金属錯体を FAB-positive 法で測定してみた。分子量 1000 程度のものでマトリックス mNBA を使用した。LR-MS は問題なく測定できたので、HR-MS に切り替え、精密質量測定をトライした。この際、キャリブレーションに Ultramark を使用した。通常、本学で FAB 法で精密質量を測定するときは PEG か PFK を使用しており Ultramark での精密質量の測定法がわからなかったのだが、質量校正用物質のところに UltraExact.Pos または UltraExact.Neg を入れて測定するとならった。普段利用していた Ultramark.Pos には整数マスしか入っていないが、こちらの UltraExact…は精密質量まで入っているの測定が可能となる。

【最後に】

今回の講習会で磁場型 MS の基本的な設定値やキャリブレーション法など普段何気なく行っている操作の意味などを丁寧に教えていただき大変勉強になった。当初目標としていた CI,FAB-negative 法の測定まで行けなかったの、次回の 8/28 の講習会でさらに知識を深めたいと思う。

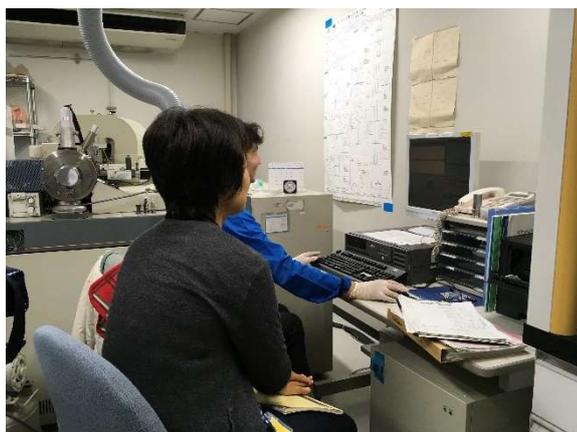


Fig3 講習風景