

質量分析の基礎 ～マスペクトルの読み方を中心に～

エムエス・ソリューションズ(株)代表取締役

(株)フレックス 代表取締役社長

横浜市立大学非常勤講師

浜松医科大学細胞分子解剖学講座特任研究員

質量分析コンサルタント

高橋 豊

2024年4月12日 令和6年度 質量分析初歩講習会

演者プロフィール

- **87-90年 群馬高専、群馬大学&大学院で有機イオンの分解機構を研究**
- **90年 日本電子(株)入社、LC/MS 応用研究、装置開発**
- **2010年6月 日本電子(株)退職**
- **2010年8月 エムエス・ソリューションズ(株)設立 代表取締役**
- **2011年4月～ 横浜市立大学非常勤講師**
- **2019年2月 (株)フレックス設立 代表取締役社長**
- **2019年4月～ 浜松医科大学細胞分子解剖学講座特任研究員**

- **専門:LC-MS関連装置開発、マススペクトル解析、LC/MSメソッド開発、質量分析イメージング**

- **資格:日本分析化学会認証 LC/MS分析士五段、LC分析士二段**

- **趣味: ラマソン、ベアフットマソン、トライアスロン(アイアンマンレース)、スキー(全日本スキー連盟指導員)、フットボール、テニス、サッカーコーチ(JFA-D級)&審判員(JFA-3級)**

質量分析に関するコンサルティング、技術指導、セミナー、LC/MS用脱塩チューブ開発

質量分析の問題解決を強かにサポート

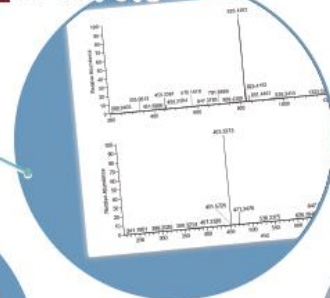
事業開始：2010年8月

コンサルティング・技術指導等実績

- ・医薬基盤研究所
- ・国立医薬品食品衛生研究所
- ・早稲田大学理工学部
- ・ENEOS株式会社
- ・味の素株式会社 他30機関以上

技術者が現場に出向き分析からデータ解析までを代行いたします。貴社の試料に関する作業上のアドバイスなど、将来的な運用への引き継ぎのご要望にも対応いたします。

分析代行



LC/MS の条件設定やデータの解析でお困りではありませんか？ コンサルタントが現場に出向き、一緒に問題を分析、解決策をご提案します。LC/MS 装置や各種ソフトウェアの選定などについても、貴社の視点に立ってお手伝いいたします。

コンサルティング



ソルナックチューブ

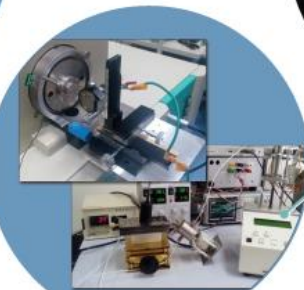
ソルナックカートリッジ

e-SALNAC

ソルナック

特許申請中のソルナックチューブをはじめとするオンライン脱塩製品。

- リン酸塩緩衝液を用いたオンラインLC/MS分析
- TFAによるイオン化阻害の改善
- Na,Kなどの付加イオン削減



カスタム品開発

専用の周辺機器があったらよいのに、といったご不満をお持ちではありませんか？ 大手のメーカーさんでは対応できない、一点もののカスタム品についても、受注開発を請け負います。

ソルナックを使用した受託分析

ソルナックを貴社のLC/MSに接続して行います。

受託分析

LC/MSを中心に、リーズナブルな価格で分析を請け負います。

インハウスセミナーへの講師派遣

初心者向けの質量分析の基礎原理から上級者向けの分析上のノウハウまで、ご要望いただいた内容でセミナーを行います。



事業開始：2019年4月 質量分析イメージング、LC/MSの受託事業 (浜松医科大学発ベンチャー)

「不老不死を目指した知財を世に出す」
それが弊社のミッションです。



発起人、顧問 瀬藤光利

私たちは超高齢化社会に備え(フレック)して、老化や老化関連疾患の予防、診断、治療の研究を進めています。まずはその中で培われた質量分析とイメージングをコアにした生体分子の同定、観察、操作の技術を世の中に還元しつつ、いずれはよりヒトに直結した技術や製品を世に出して行くことが我々のミッションです。

「質の高い質量分析データを提供する」
それが私たちの想いです



代表取締役 高橋 豊

近年、IMSやLC/MSに用いられる質量分析計の発展には目覚ましいものがあります。様々なアプリケーションに対応した専用ソフトも次々と開発され、誰でも簡単に分析結果を取得できるようになりました。しかし、装置やソフトに任せて得られた結果が正しいとは限りません。私達は、生データをしっかり確認し、信頼性の高いデータを提供します。

イメージング質量分析 の受託事業

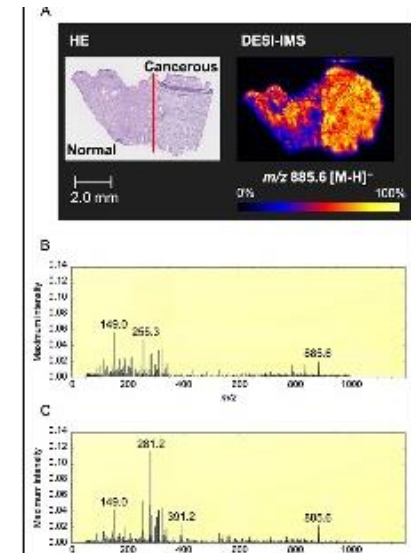
使用装置

MALDI

Bluer Solarix (FT-ICRMS)
Ultraflex (TOFMS)
Shimadzu IMScope (IT-TOFMS)

DESI

Waters Xevo QTOF
Xevo TQ-XS



K. Tamura, M. Horikawa, S. Sato, H. Miyake and M. Setou, *Oncotarget*. 2019; 10:1688-1703

LC/MS受託事業

使用装置

Thermo Q-Exactive
Bluer Solarix (FT-ICRMS)
Waters Synapt (Q-TOFMS)
Xevo TQ-XS

講義内容

1. 質量分析とは

2. マススペクトルの読み方

2.1 マススペクトルから得られる情報

2.2 マススペクトルで観測されるイオンについて

3. GC/MSにおけるマススペクトルの解析

3.1 分子イオンとフラグメントイオンの見極め

3.2 ライブラリーサーチについて

3.3 フラグメンテーションの解析

4. LC/MSにおけるマススペクトルの解析

4.1 イオン種の解釈について

4.2 高分解能マススペクトルの解析

4.3 MS/MSにより得られるフラグメントイオンスペクトルの解析初歩

1.質量分析とは

質量分析(計)とは

原子や分子をイオン化して、その質量を測る事(装置)

原子、分子とは

原子は物質を構成する最小単位

分子は複数の原子が結びついて(結合して)出来たもの

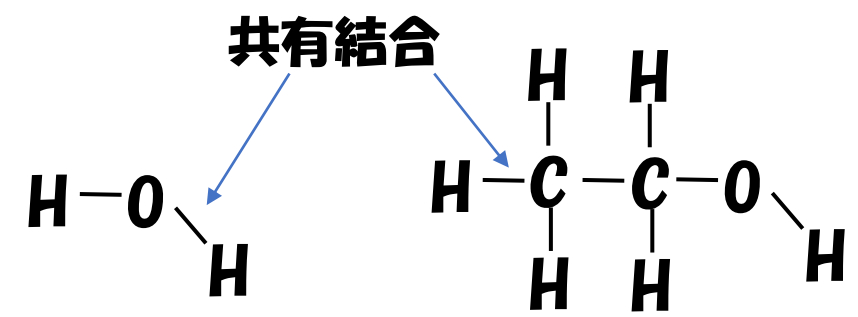
物質の多くは分子から成る

H

C

O

水素原子	炭素原子	酸素原子
質量:約1	質量:約12	質量:約16



水分子
質量:約18

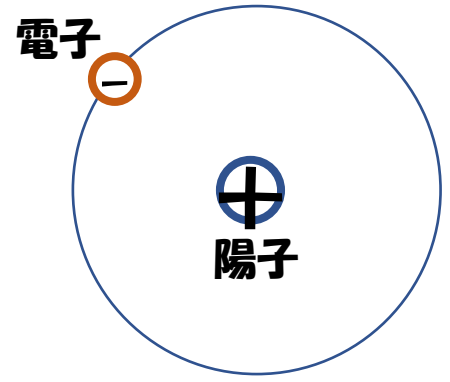
エチルアルコール分子
質量:約46

イオン化とは

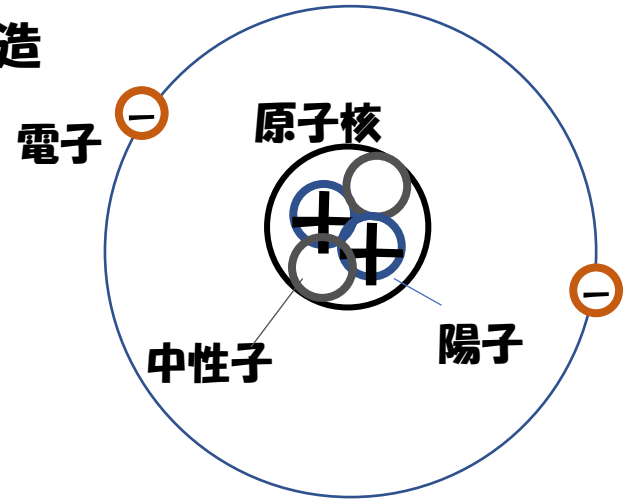
中性の原子や分子が正または負の電荷をもった粒子(イオン)に変換される現象のこと



水素原子の構造



ヘリウム原子の構造



原子
電氣的に中性

溶液中でのイオン化

質量分析

気相イオン

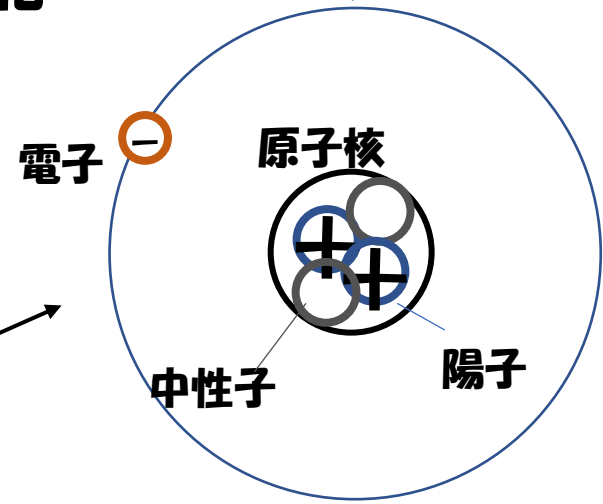
＋の電荷をもつ粒子
正イオン
 陽イオン
 プラスイオン

－の電荷をもつ粒子
負イオン
 陰イオン
 マイナスイオン

電子が1つ
 取れる
 イオン化



＋に荷電
 イオン
 (電荷をもつ粒子)



質量分析 = イオンの質量を測ること

• どうやってイオンの質量を測る？



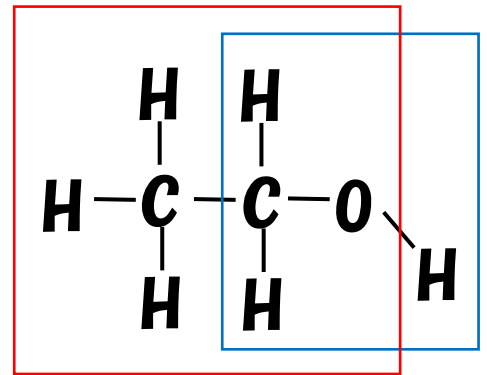
• 質量分析計を使ってマスペクトルを測定

||

原子や分子をイオン化

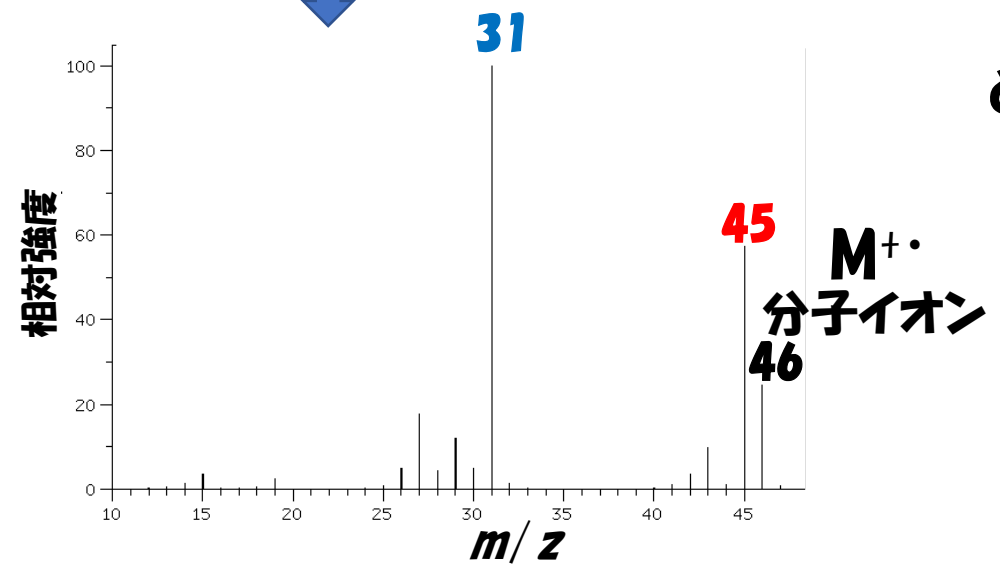


質量を計測



質量: 約46

エチルアルコール分子を質量分析すると？



エチルアルコールのマスペクトル

マスペクトルの横軸
 m/z

イオンの m/z

||

元の分子の質量

とは限らない!

質量分析で何ができるか？

定性分析 & 定量分析

ご質問

定性分析 計測されたMSスペクトルが確かにその物質であるというのはどのように判断するのですか？



同定

同一である事を見定めること

単離した化学物質が何であるかを決定すること

← **コトバンク**

基本的には標品との比較(LC or GCの保持時間 & マススペクトル(フラグメントイオン))が必要！

クロマトで分離できない & マススペクトル(フラグメントイオン)が同一(識別できない)な異性体が存在する場合



質量分析では同定できない

異性体のデータ例を1つ、最後に紹介します

質量分析で何ができるか？

定性分析 & 定量分析

定量分析

質量分析での定量



相対定量

分析種毎に標品との比較(検量線)が必要



物質によってイオン化効率が異なる



絶対定量

1つの基準で全てのものの量を計れる

天秤、メスシリンダー

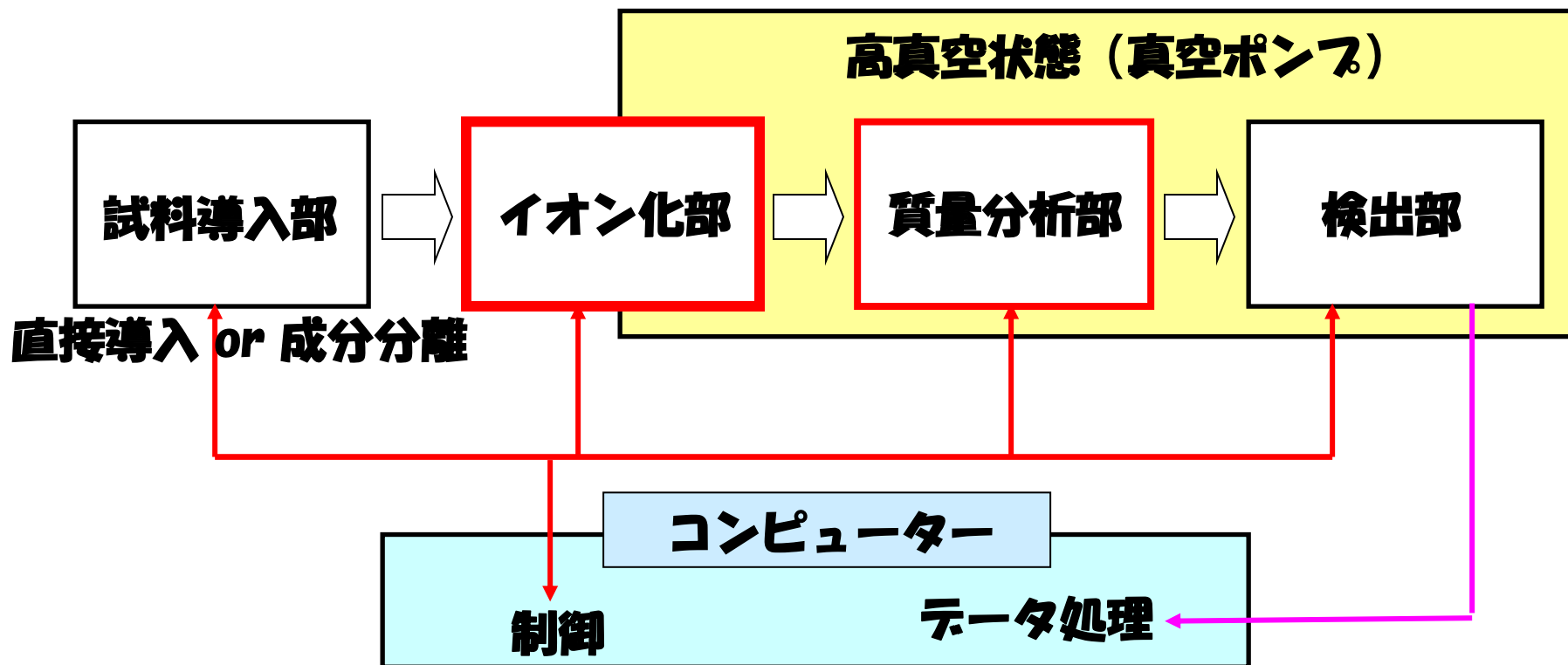
NMR

試料中の分析種の絶対量を計る事を絶対定量と言っているケースがある



分析化学的には間違い

質量分析計の構成-1



どんな化合物を分析するか → イオン源を選択
(ESI, APCI, APPI)

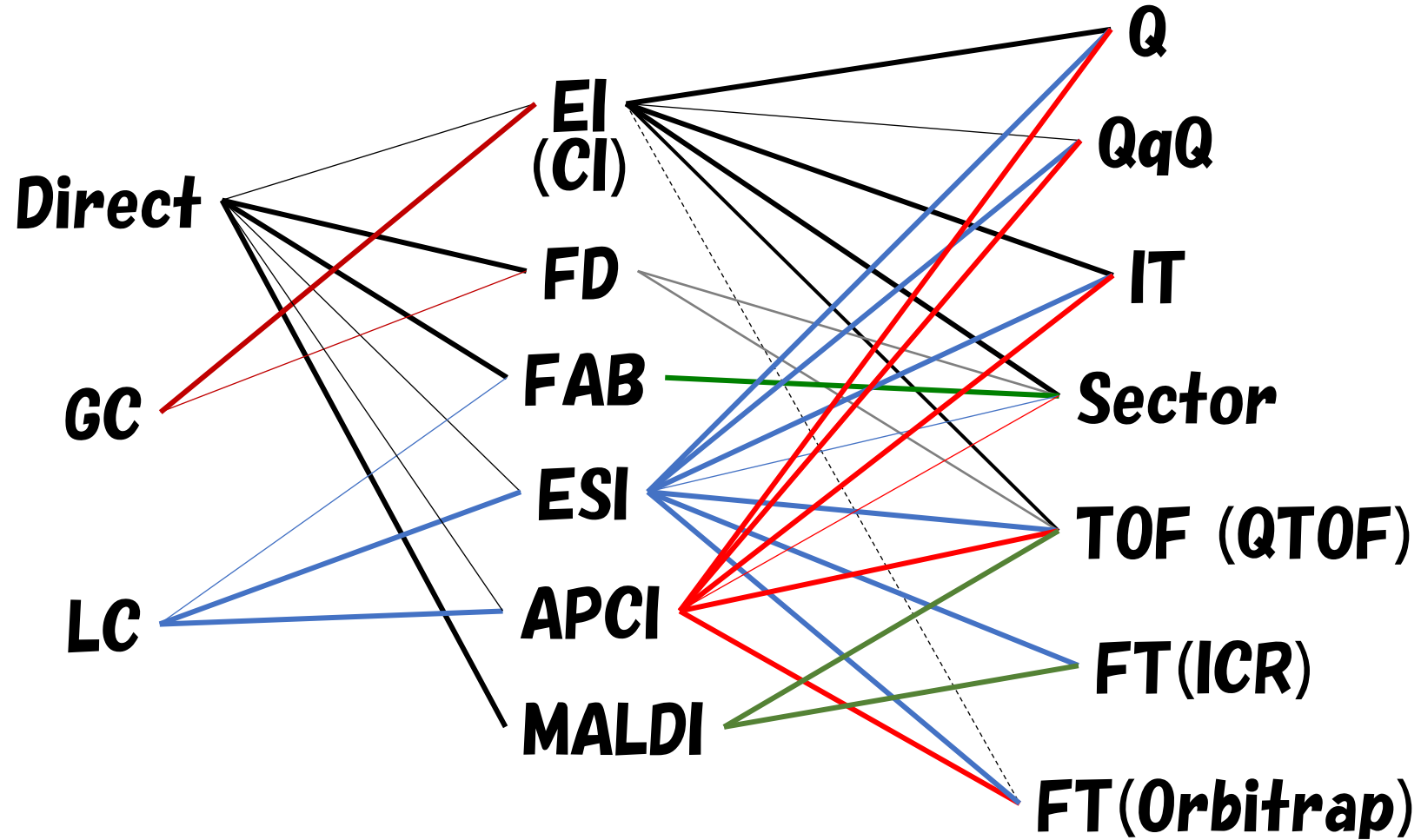
分析の目的は何か → 分析計の選択
(Q, QqQ, IT, (Q-)TOF, FT)

質量分析計の構成-2

試料導入

イオン化

質量分析部



マススペクトルを正しく読む



**元(イオン化前)の分子の質量を知る
未知物質の構造推定**

2. マススペクトルの読み方

2.1 マススペクトルから得られる情報

2.2 マススペクトルで観測されるイオンについて

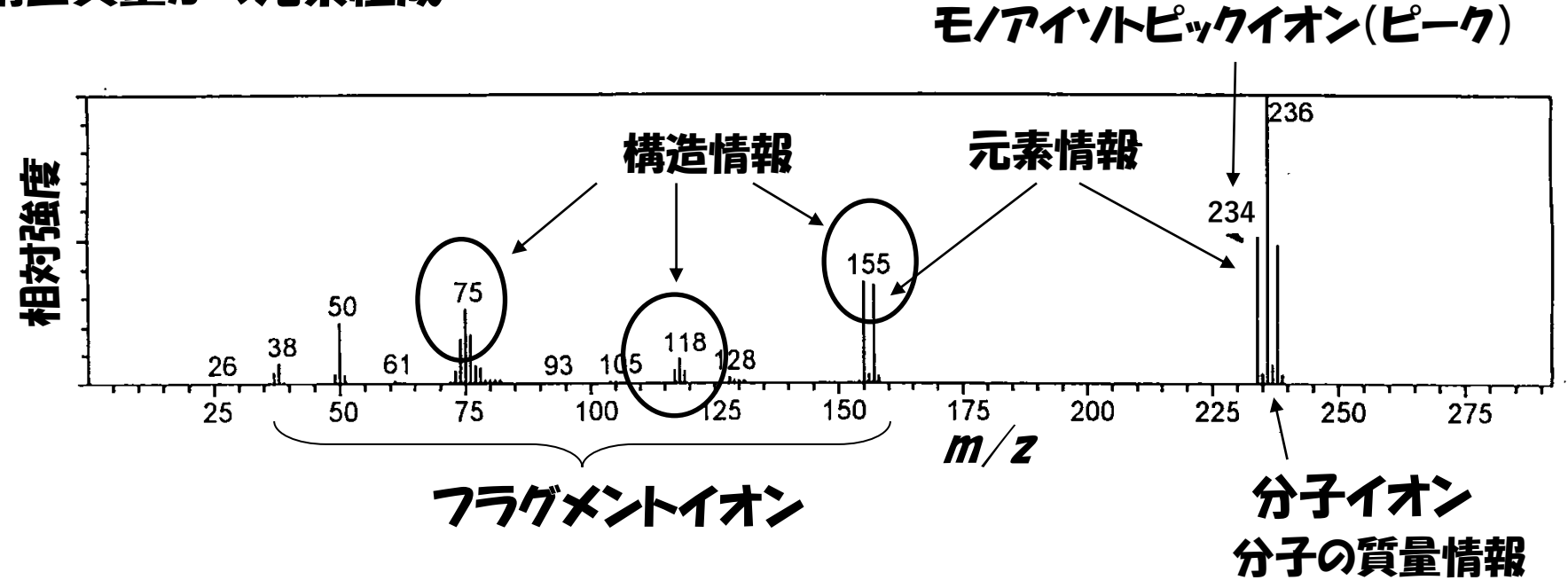
2. マススペクトルの読み方

2.1 マススペクトルから得られる情報

2.2 マススペクトルで観測されるイオンについて

マスペクトルから何が解る(推測できる)?

- 分子イオンや分子質量関連イオンの m/z 値から 分子の質量
(分子の構造を保持したイオン) ↙ 多くの場合分子量ではない!
- フラグメントイオンの m/z 値から分子の部分構造 イオン種 + m/z 値 ⇒ 分子の質量
- 同位体イオンピークの高さから構成元素の種類と数
精密質量から元素組成



マススペクトルの横軸 m/z とは

質量分析で扱う質量は、統一原子質量単位が基本

m : イオンの質量を統一原子質量単位で割った値

z : イオンの電荷数

m/z

イタリックで表記
無次元量

z が1(1価イオン)の時、 m/z はイオンの質量に等しくなる

統一原子質量単位

質量の単位 ⇒ SI単位では kg

統一原子質量単位 ⇒ ^{12}C の質量の $1/12$
単位は Da または u

SI単位では
 1.66×10^{-27} kg



原子・分子の質量 と 原子量・分子量

質量分析で測定される質量は個々(同位体を区別した)の原子あるいは分子などの質量であり、原子の天然同位体存在比を考慮した原子量や分子量とは異なる。

原子量: 相対原子質量(Relative atomic mass)ともいう。

炭素原子 ^{12}C の質量の $1/12$ に対する、ある元素の一原子あたりの平均質量の比で表される無次元量。ある元素の原子量は、その元素の同位体の質量に、各同位体の存在比を重率として掛けて求めた平均値。

(例) $\text{C} = 12.011, \text{H} = 1.008, \text{O} = 15.999, \text{N} = 14.007$ など

分子量: 相対分子質量(Relative molecular mass)ともいう。

分子を構成する原子の種類と数: 原子量の和

	質量(天然存在比最大の同位体で構成される分子)	
ベンゼン C_6H_6	$12.0000 \times 6 + 1.0078 \times 6 = 78.0469 \text{ Da}$	} 整数では78
分子量	$12.011 \times 6 + 1.008 \times 6 = 78.112$	

原子量 & 分子量 = 相対値 → 単位をもたない

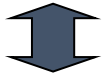
ノミナル質量(整数質量)と精密質量

陽子と中性子の数の和
質量数(mass number)

ノミナル質量(nominal mass) ←

各元素について、天然存在比が最大の同位体(主同位体)の質量に最も近い整数値を用いて計算した質量

(例) $^{12}\text{C}=12$, $^1\text{H}=1$, $^{16}\text{O}=16$, $^{14}\text{N}=14$, $^{35}\text{Cl}=35$ など



モノアイソトピック質量(monoisotopic mass)

分子を構成する各元素の主同位体の質量を用いて計算した精密質量

測定精密質量
(accurate mass)

計算精密質量(exact mass) ←

炭素同位体 ^{12}C の質量を基準値として 12.000000u(or Da) とし、単一同位体で構成された分子やイオンの質量を、ミリダルトン以下まで計算した質量。

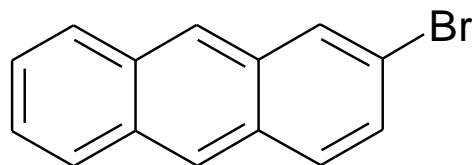
(例) $^1\text{H}=1.007825$, $^{16}\text{O}=15.994917$, $^{14}\text{N}=14.003074$, $^{35}\text{Cl}=34.968853$ など

同位体の天然存在比

原子番号	元素記号	質量数	質量	天然存在比(%)	原子量
1	H	1	1.007825	99.9885	1.00794
		2	2.014102	0.0115	
6	C	12	12	98.93	12.0107
		13	13.00336	1.07	
7	N	14	14.00307	99.632	14.0067
		15	15.00011	0.368	
8	O	16	15.99492	99.757	15.9994
		17	16.99913	0.038	
		18	17.99916	0.205	
16	S	32	31.97207	94.93	32.065
		33	32.97146	0.76	
		34	33.96787	4.29	
		36	35.96708	0.02	
17	Cl	35	34.98665	75.78	35.453
		37	36.9659	24.22	
35	Br	79	78.91834	50.69	79.904
		81	80.91629	49.31	

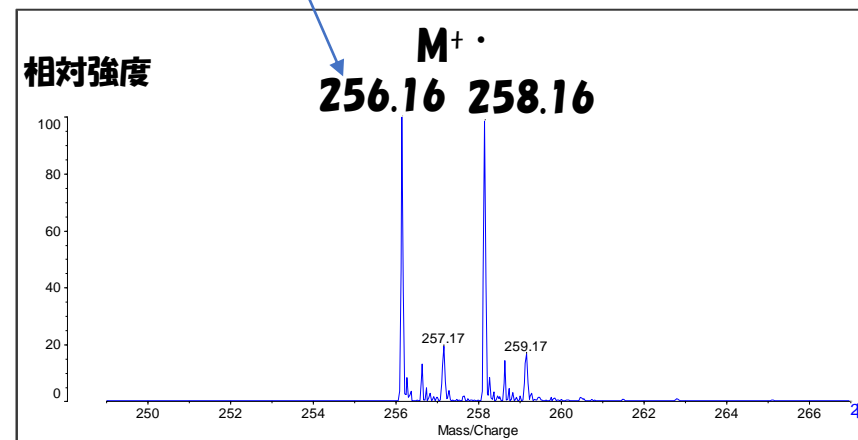
マススペクトルから得られる分子質量情報

2-ブロモアントラセン



C₁₄H₉Br
 /ミナル質量 **256**
 モノアイソトピック質量 **255.9888**
 分子量 (相対分子質量) **257.1298**

モノアイソトピックイオン

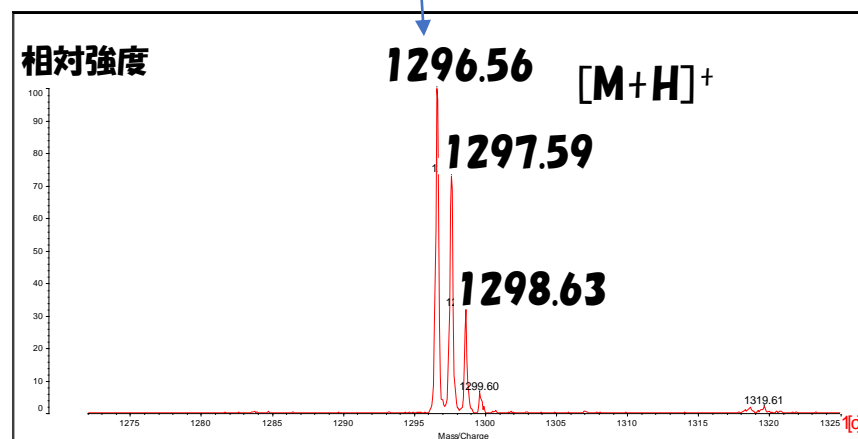


アンジオテンシン-I

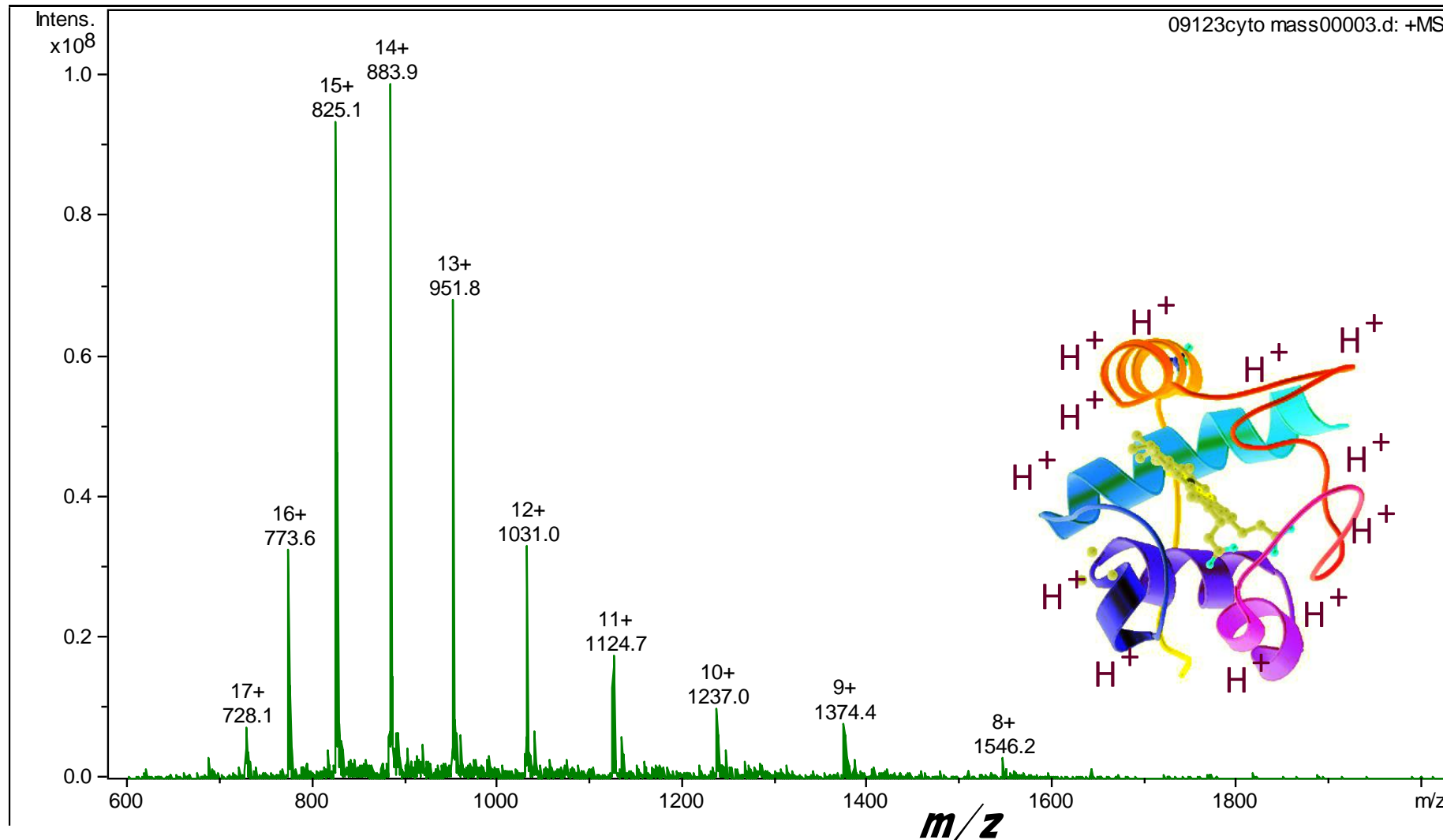
NH₂ - Asp - Arg - Val - Tyr - Ile - His -
 Pro - Phe - His - Leu - COOH

C₆₂H₈₉N₁₇O₁₄
 /ミナル質量 **1295**
 モノアイソトピック質量 **1295.6775**
 分子量 (相対分子質量) **1296.4987**

モノアイソトピックイオン

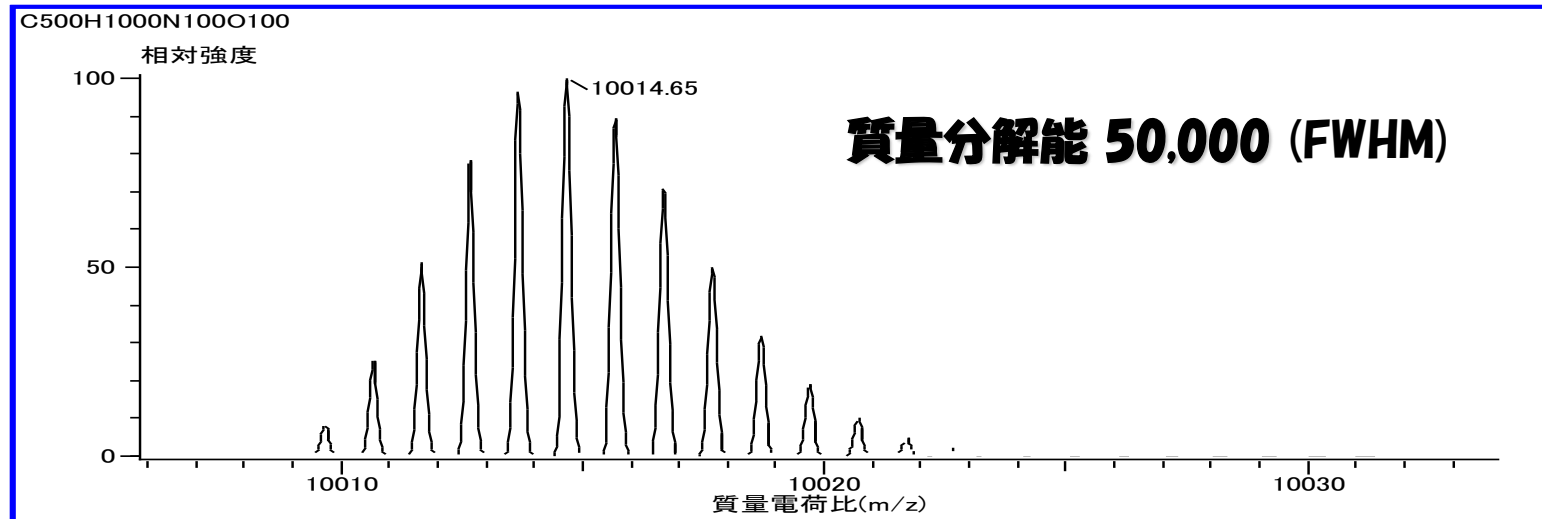
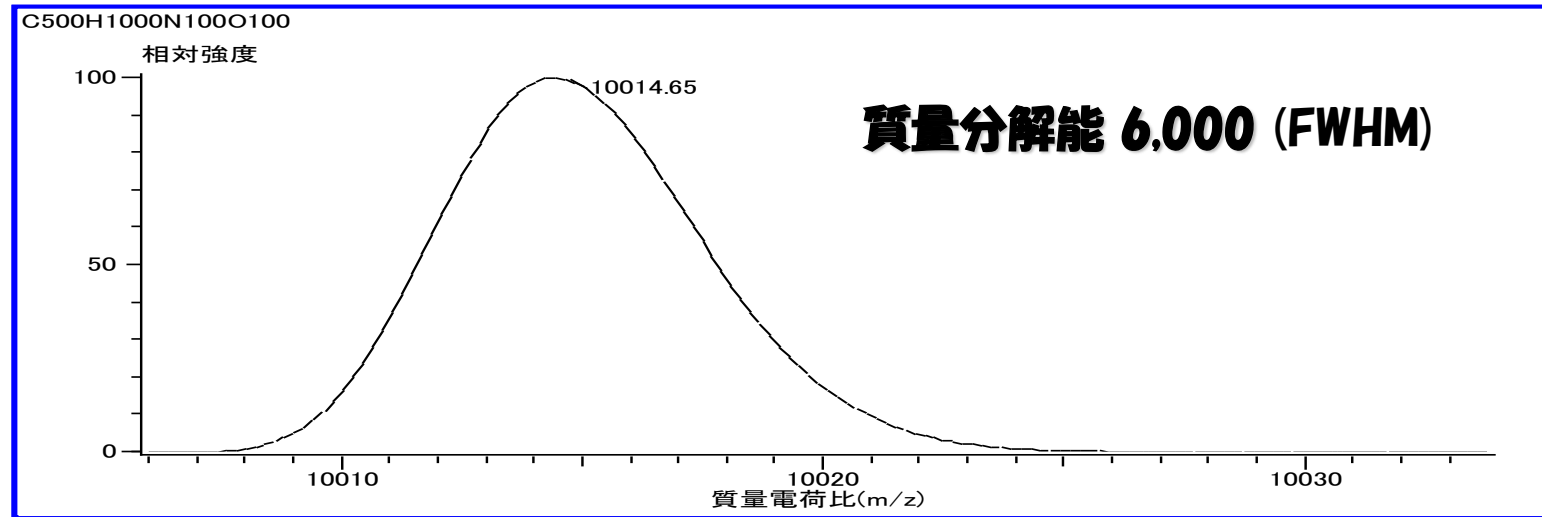


タンパク質のマススペクトル

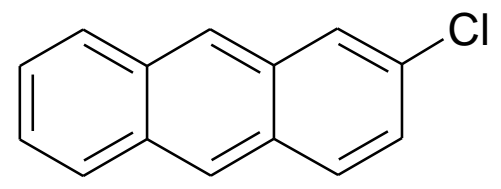
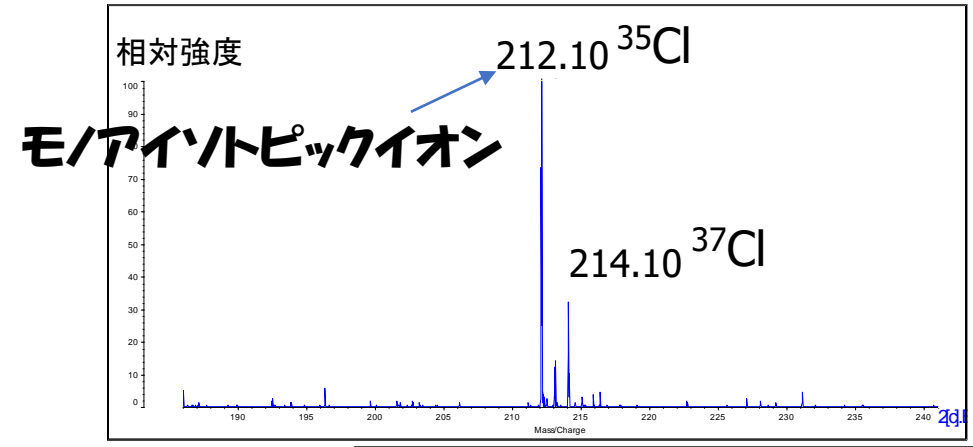


質量分解能と分子質量・分子量の関係

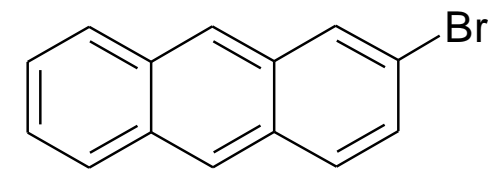
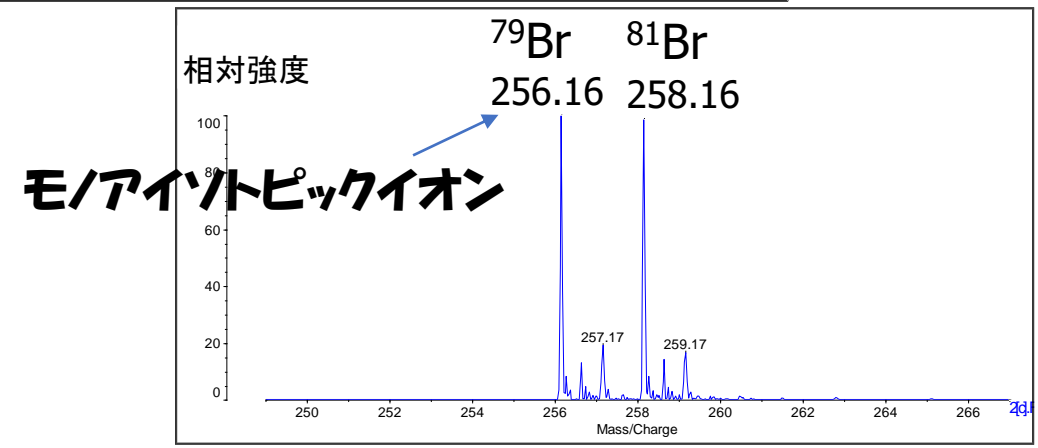
分子量約10,000の物質を質量分解能6,000と50,000のMS装置で分析したら...



マススペクトルにおける同位体パターン

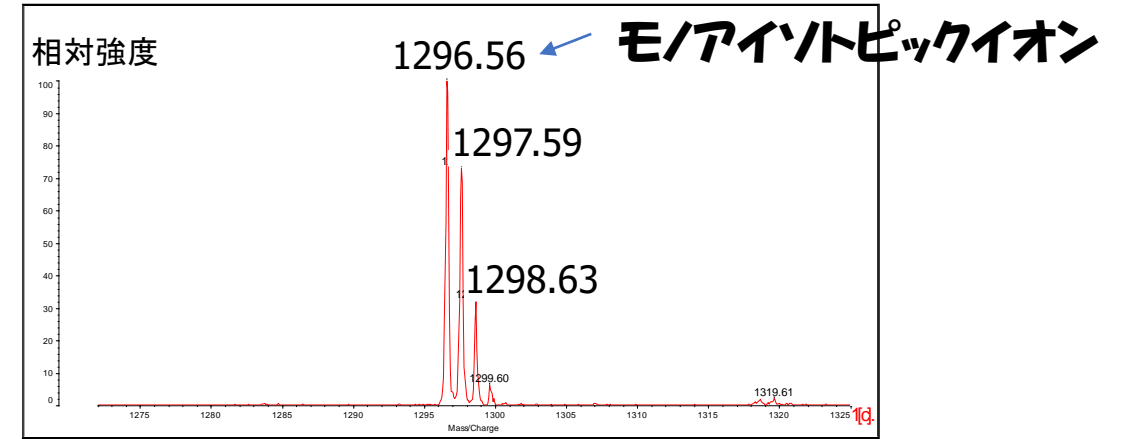


C₁₄H₉Cl
 モノアイソトピック質量 212.0393



C₁₄H₉Br
 モノアイソトピック質量 255.9888

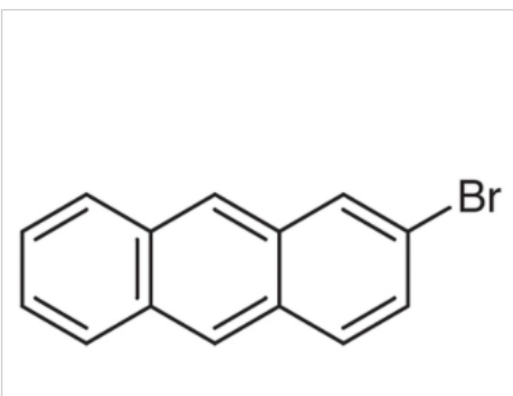
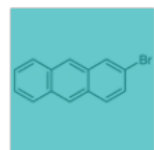
NH₂ - Asp - Arg - Val - Tyr - Ile - His - Pro -
 Phe - His - Leu - COOH
 C₆₂H₈₉N₁₇O₁₄
 モノアイソトピック質量 1295.6775



[製品](#) [受託合成・開発・製造](#) [参考情報](#) [サポート](#)[東京化成化学振興財団の2022年度助成金募集が開始されました。](#) | [分析チャートについて](#) | [弊社ウェブサイトにおける不具合について](#)

CAS RN: 7321-27-9 | 製品コード: B2616

2-Bromoanthracene



純度 (試験方法) : >97.0%(GC)

別名:
2-ブロモアントラセン

ドキュメント:

[SDS](#) | [規格表](#) | [試験成績書・各種証明書検索](#) | [分析チャート](#)

基本情報

規格値・物性値

法規情報

利用例

製品コード

B2616

純度 (試験方法)

>97.0%(GC)

分子式・分子量

C₁₄H₉Br = 257.13

物理的状態 (20℃)

固体

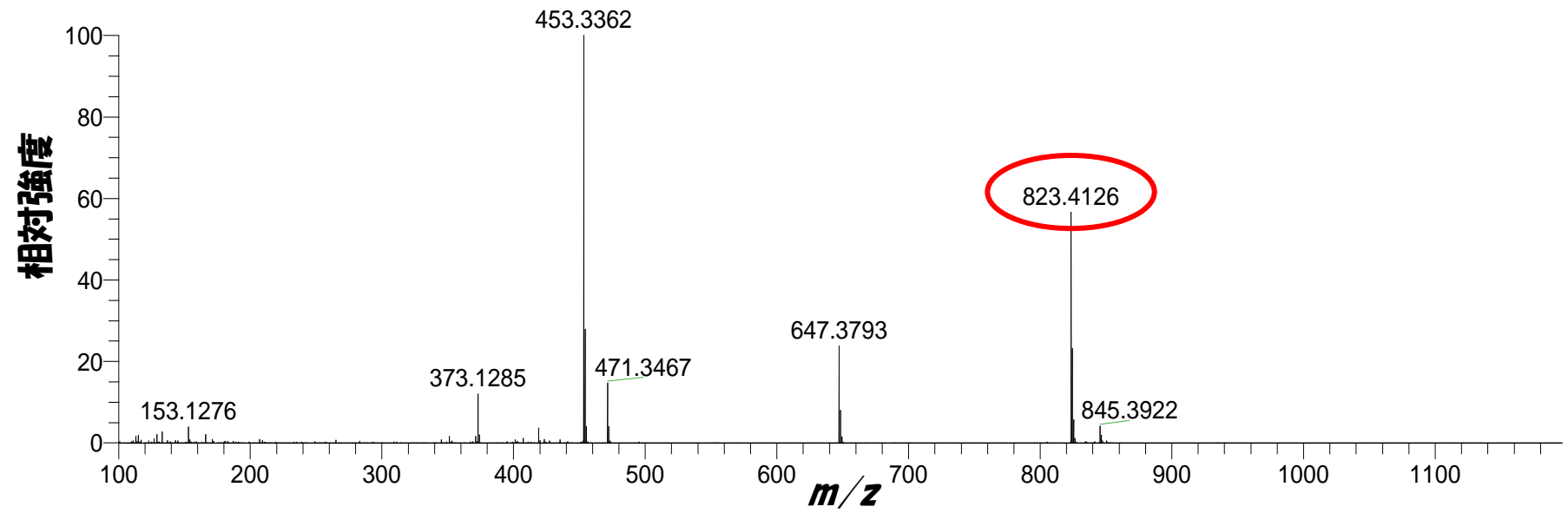
CAS RN

7321-27-9

間違い易い用語-1

・質量、分子量(相対分子質量)、質量数、 m/z

例えば、このマススペクトルで観測されているイオンを説明するのに...



- 質量数 823.4126 のイオン →×
- 分子量 823.4126 のイオン →×
- 質量 823.4126 のイオン →△

m/z 823.4126 のイオン →○

$z=1$ である事を明言すれば

↳ 質量 823.4126 のイオン →○

Sciexのメールマガジンを参照!

2. マススペクトルの読み方

2.1 マススペクトルから得られる情報

2.2 マススペクトルで観測されるイオンについて

イオンの m/z 値 & イオンの種類



元の分子の質量

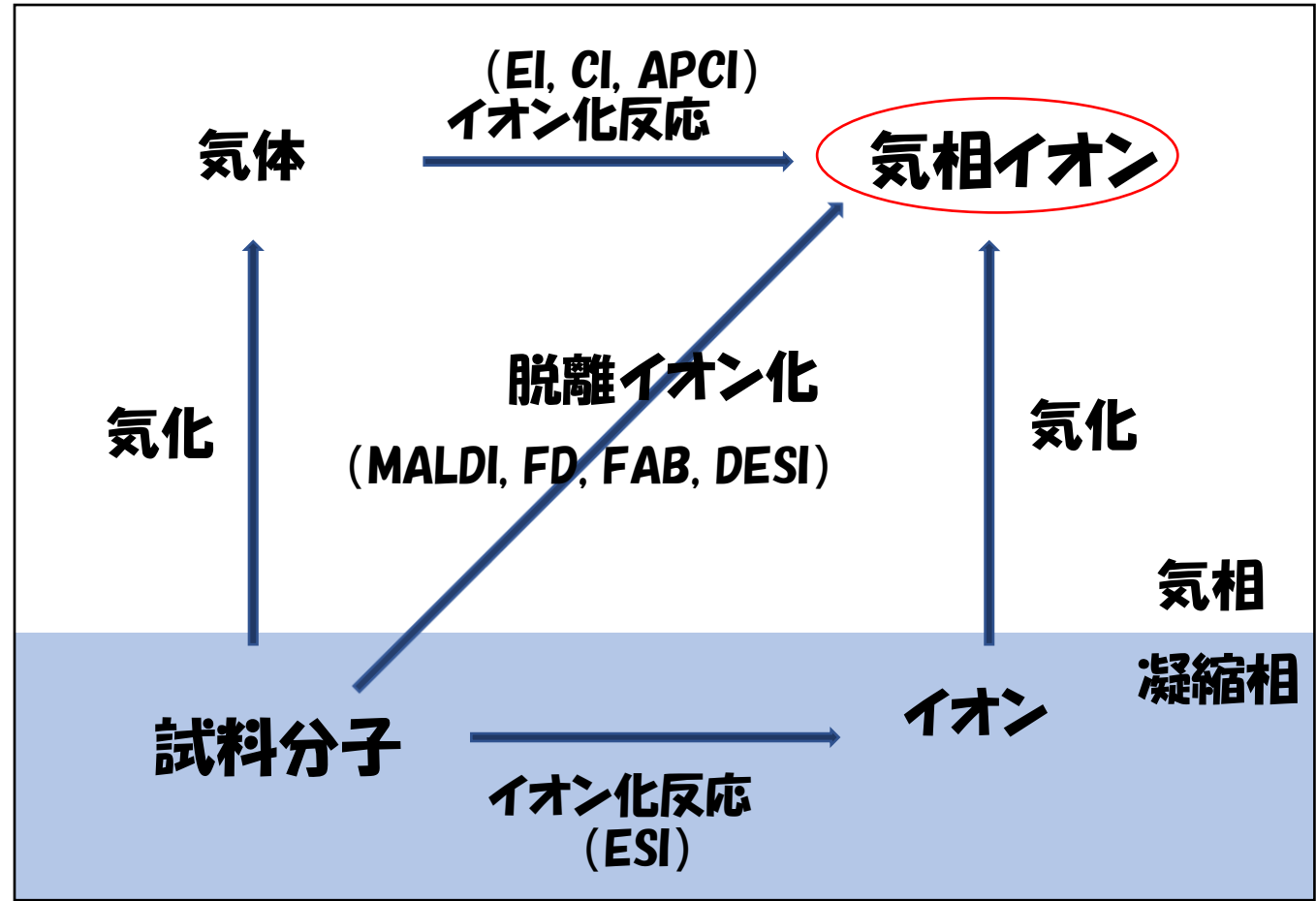
イオン化法 ↔ 生成し易いイオンの種類

質量分析で用いられるイオン化 (EI vs. ESI vs. APCI)

イオン化とは？

電子励起によるイオン化
EI, LD, (FD, APCI)
M⁺を生成

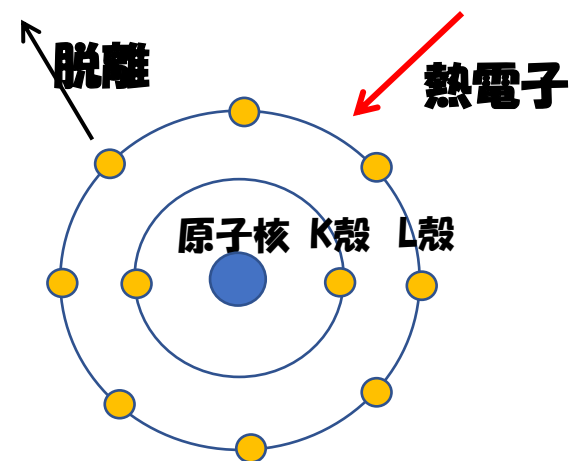
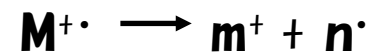
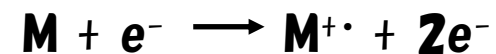
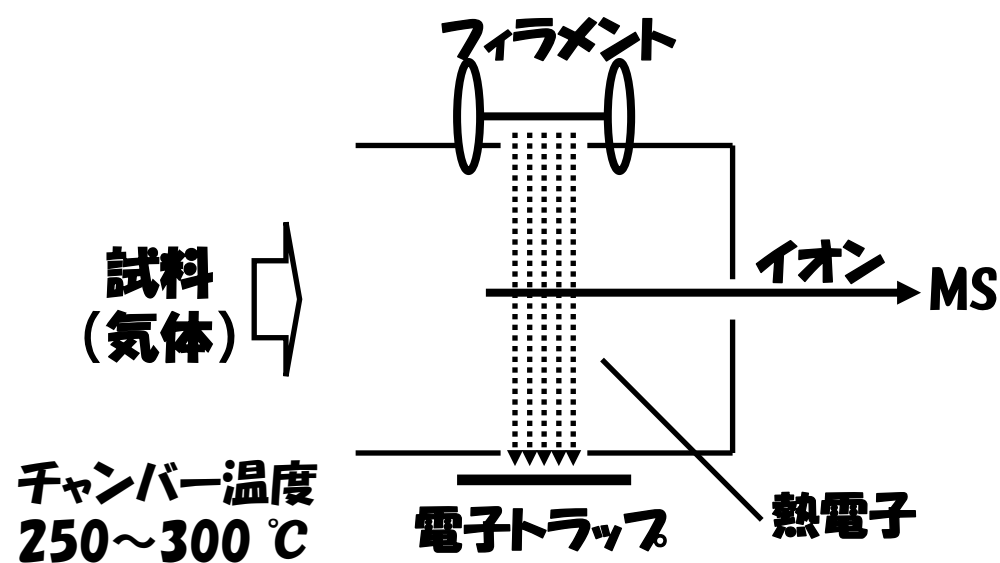
プロトン移動によるイオン化
CI, FD, FAB, ESI,
APCI, MALD
[M+H]⁺, [M-H]⁻などを生成



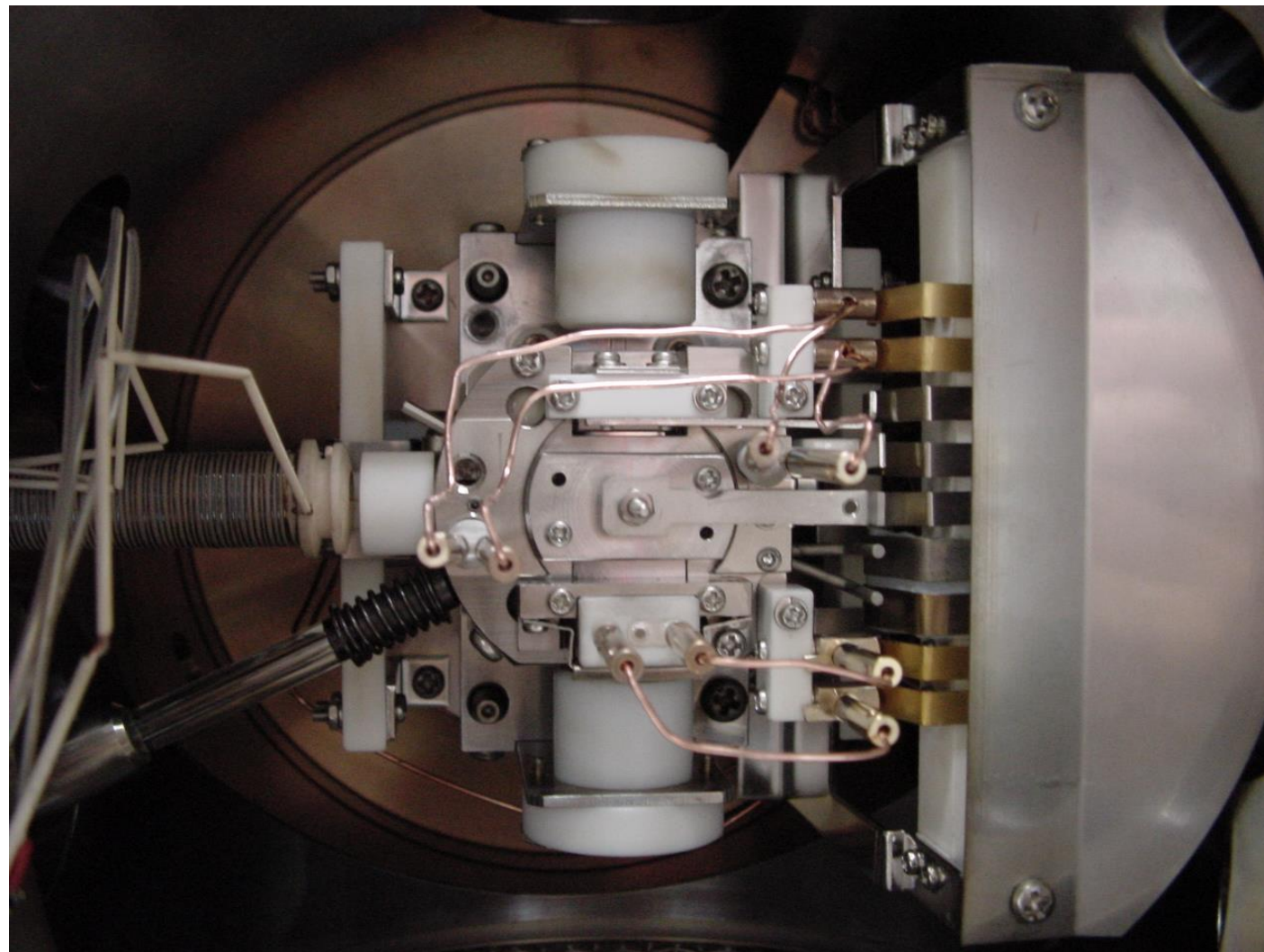
EI (electron ionization, 電子イオン化)

GC / MS

- 揮発性化合物に有効(加熱による気化が必要)
- 分子イオンが得られているか否かの判断
 - ・ 最大 m/z 値のイオンが分子イオン ($M^{+\cdot}$) とは限らない
 - ・ 熱分解 or フラグメンテーション の可能性
- ライブラリーサーチの結果をどこまで信じるか
- 未知試料の場合 CI, FI, PI 等での確認が必要

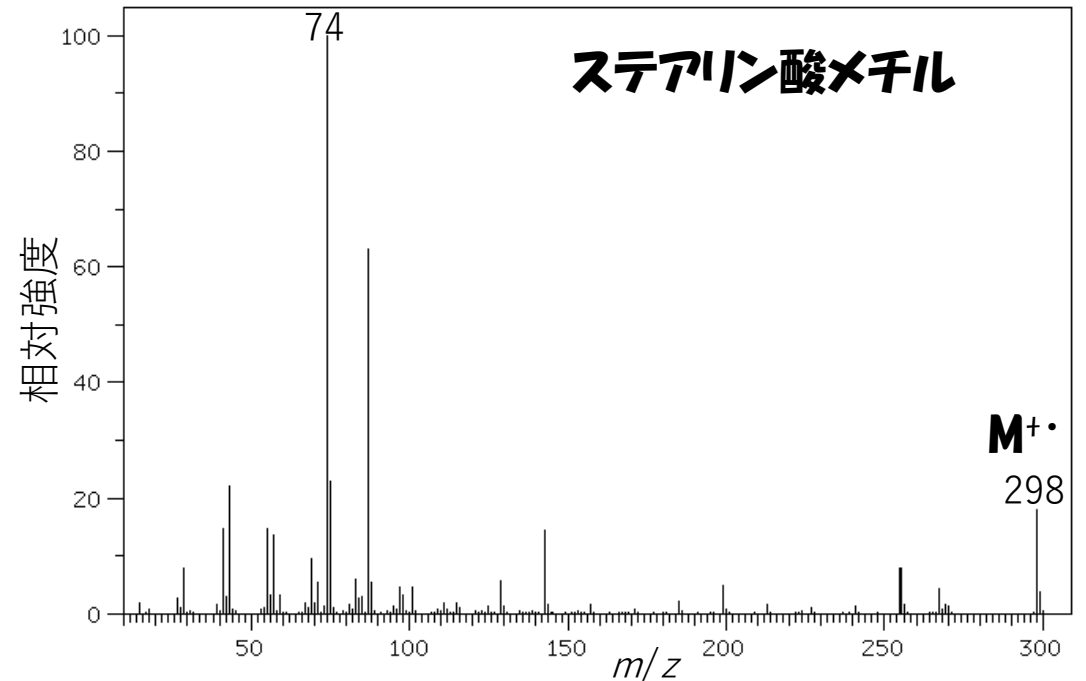
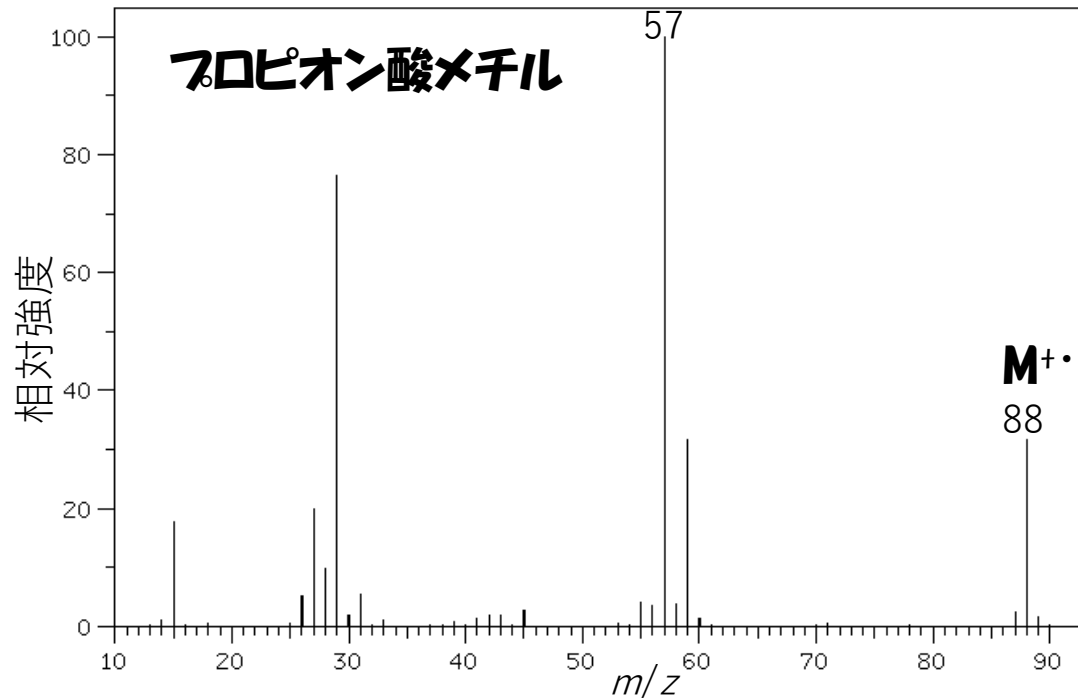


EIのイオン源



日本電子、JMS-700

EI(GC / MS)で得られるマススペクトル例

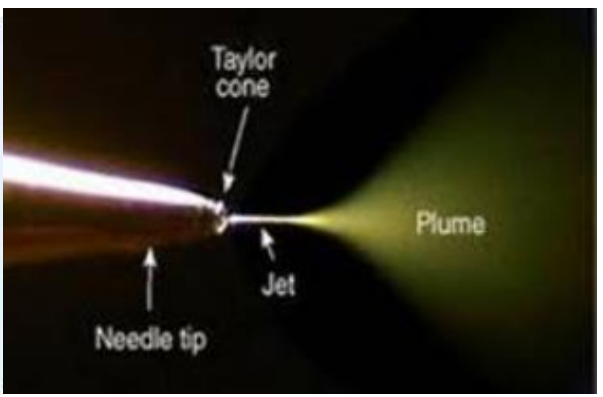
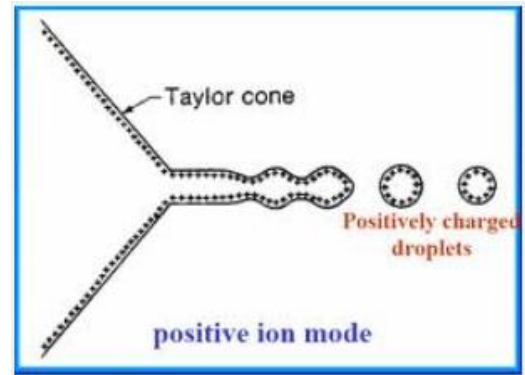
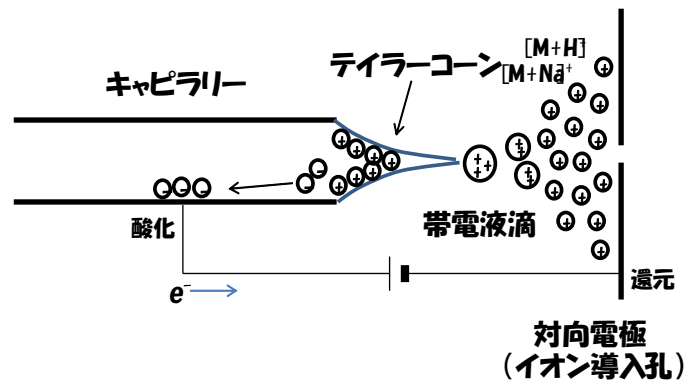


分子イオンが観測されている

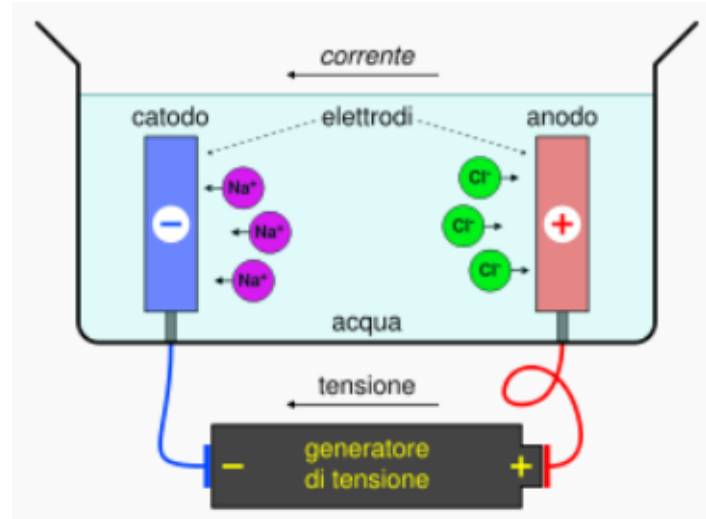
モノアイソトピックイオンの m/z 値 = /ミナル質量(整数質量)

モノアイソトピックイオンの m/z 値 + 電子の質量 = 測定精密質量

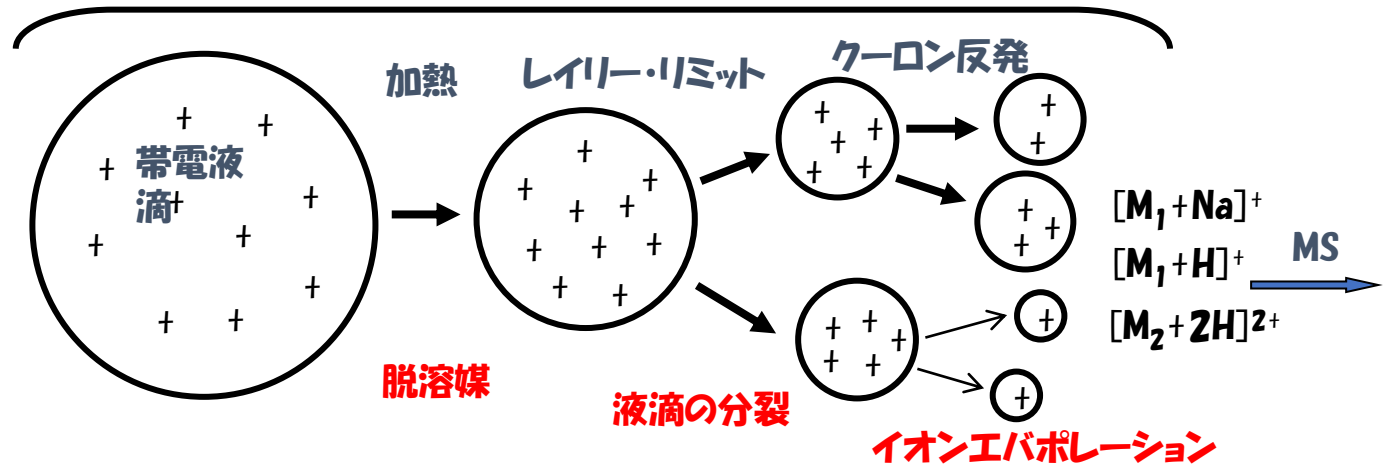
LC/MS ↔ エレクトロスプレーイオン化 (ESI)



電気分解



大気圧中

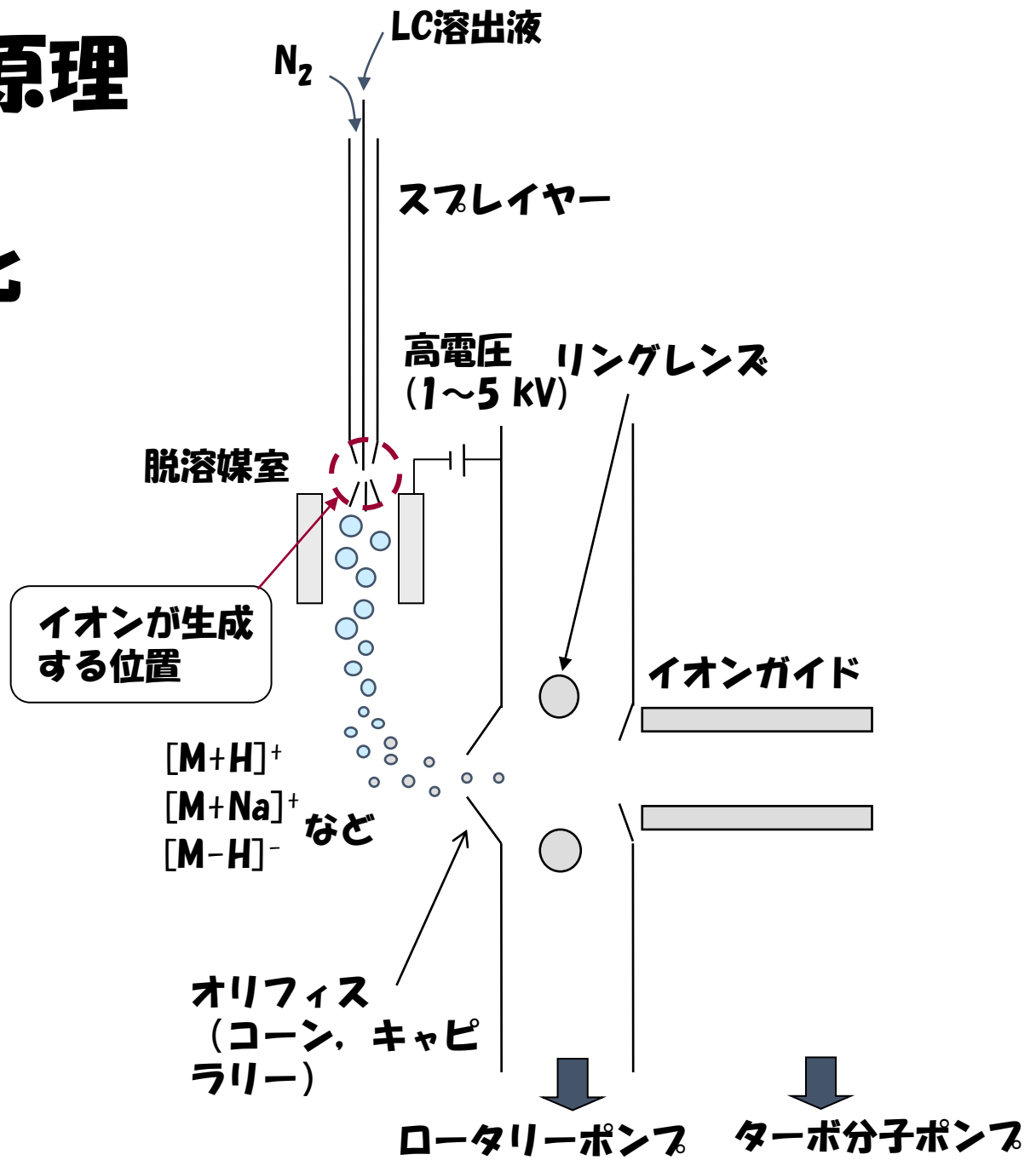


ESIの構造と原理

液相でのイオン化

高電界による静電噴霧 +
ガス圧による噴霧 → 帯電
液滴の生成 → 加熱・脱溶
媒 → イオン蒸発

適する移動相流量：
0.2 mL/min



APCIの構造と原理

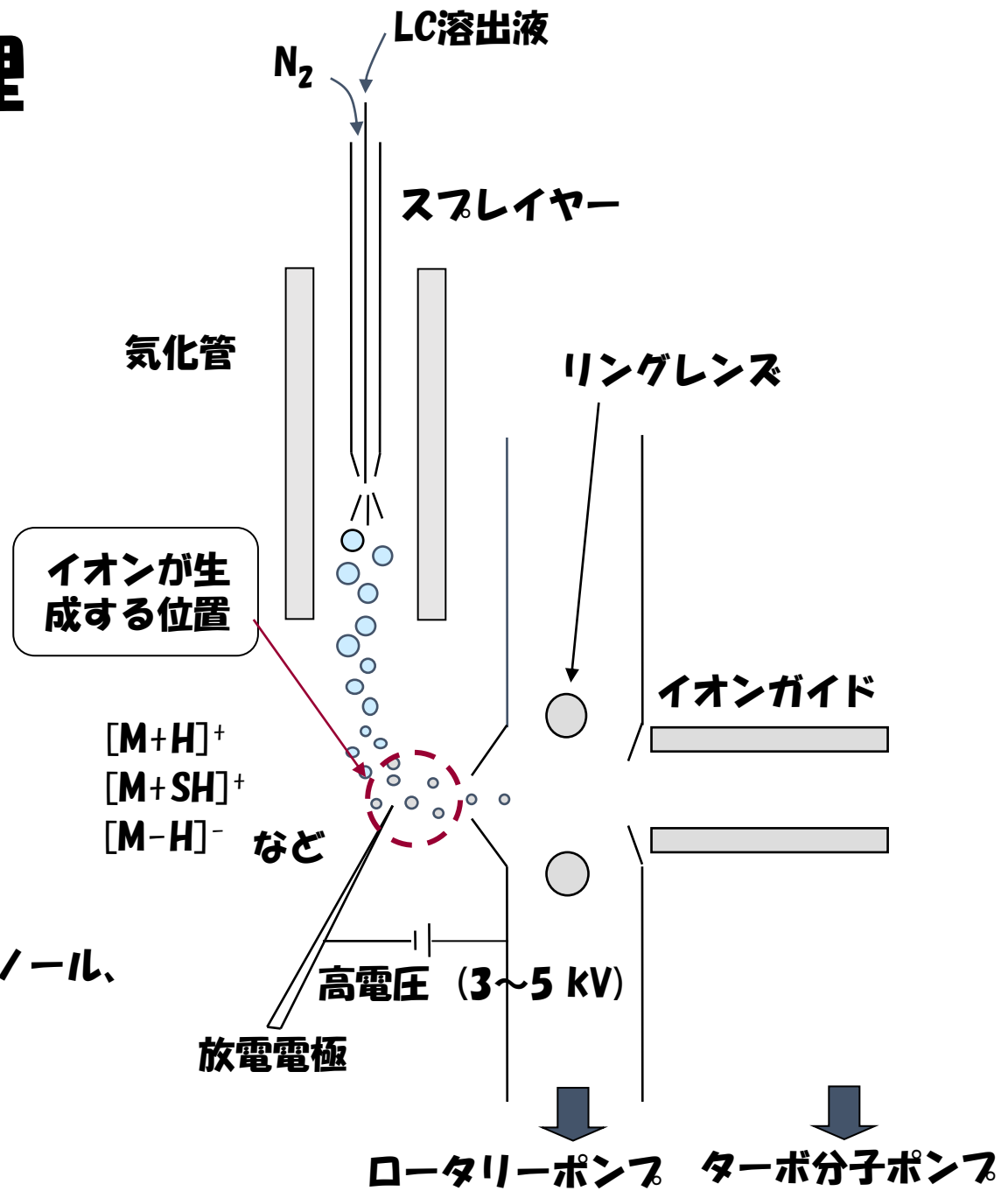
LC/MS 気相でのイオン化

高圧ガスによる噴霧 → 加熱・
気化 → コロナ放電 → 溶媒分
子イオンの生成

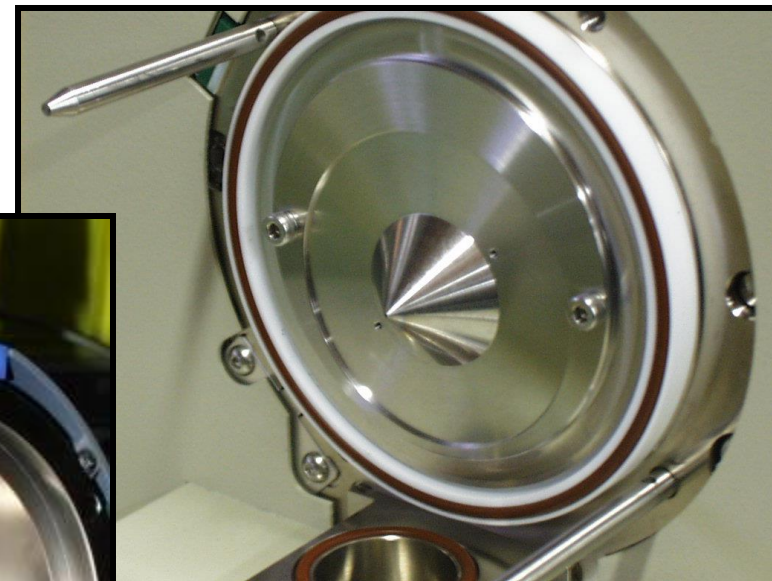
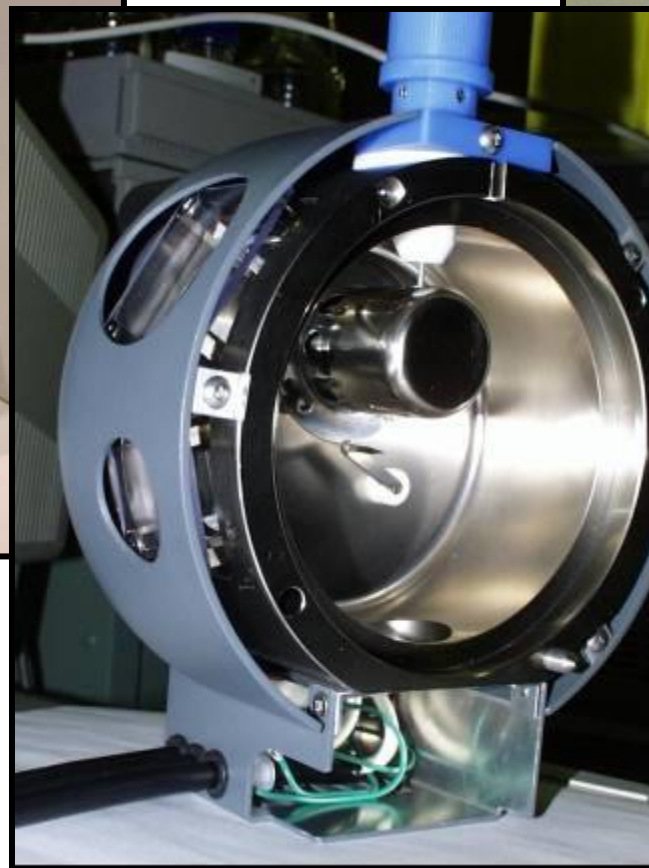
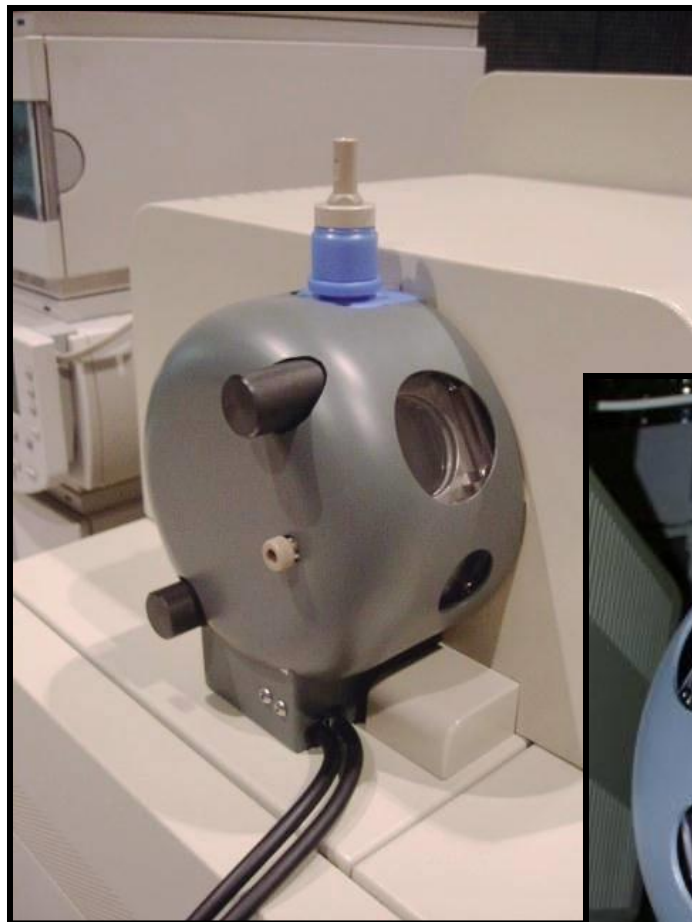
→ 溶媒イオンと試料分子の衝
突 → 試料イオン生成

適する移動相流量：
1 mL/min

SH：プロトン化した溶媒分子（メタノール、
アセトニトリルなど）



APIイオン源の構造



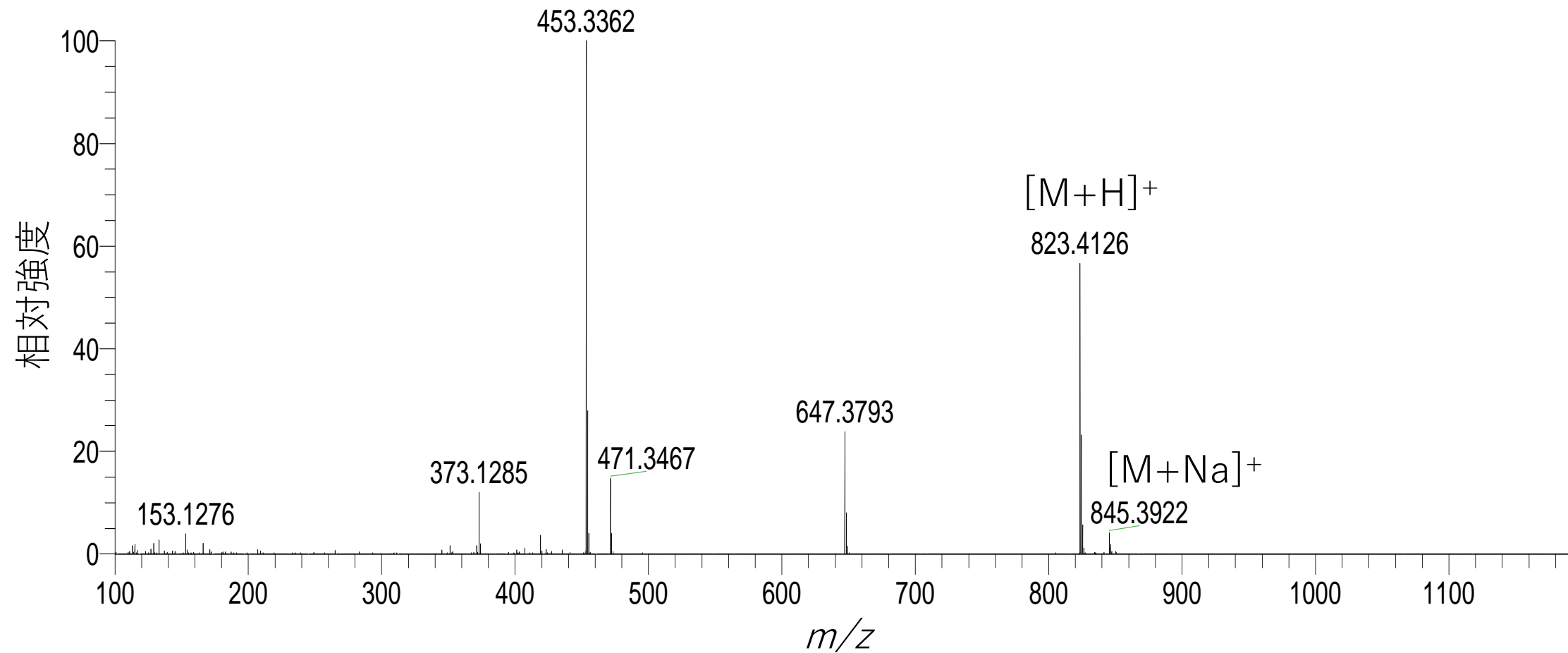
ESI, APCI(LC / MS)で観測され易いイオン種

- ソフトイオン化
- プロトン付加分子 ($[M+H]^+$)、脱プロトン分子 ($[M-H]^-$)
- 溶媒、不純物の付加イオン
 - $[M+Na]^+$, $[M+NH_4]^+$, $[M+H+Solv]^+$, $[M+Cl]^-$,
- ESIでは多価イオン ($[M+2H]^{2+}$, $[M+3H]^{3+}$)
- クラスターイオン ($[2M+H]^+$, $[3M+Na]^+$...)

移動相溶媒と生成し易い付加イオン

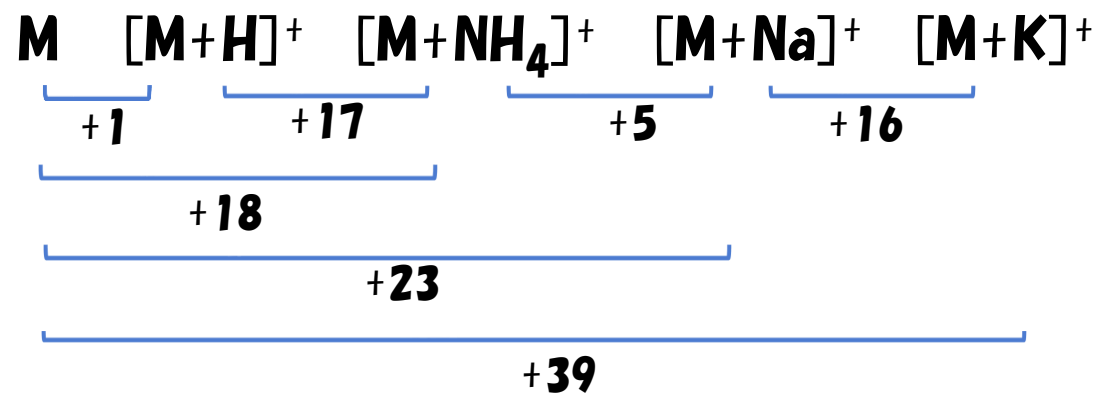
イオン化法	極性	移動相溶媒	生成し易い付加イオン
ESI	+	メタノール	$[M + H]^+$, $[M + Na]^+$, $[M + K]^+$
	+	アセトニトリル	$[M + H]^+$, $[M + NH_4]^+$, $[M + Na]^+$
	+	含酢酸アンモニウム	$[M + H]^+$, $[M + NH_4]^+$
APCI	+	メタノール	$[M + H]^+$, $[M + H + CH_3OH]^+$
	+	アセトニトリル	$[M + H]^+$, $[M + H + CH_3CN]^+$
	+	含酢酸アンモニウム	$[M + H]^+$, $[M + NH_4]^+$
ESI	-	酸を含まない系	$[M - H]^-$, $[M + Cl]^-$
	-	含酢酸, 酢酸アンモニウム	$[M - H]^-$, $[M + Cl]^-$, $[M + CH_3COO]^-$
	-	含ギ酸	$[M - H]^-$, $[M + HCOO]^-$
	-	含酢酸アンモニウム	$[M - H]^-$, $[M + CH_3COO]^-$
APCI	-	酸を含まない系	$[M - H]^-$, $[M + Cl]^-$
	-	含酢酸, 酢酸アンモニウム	$[M - H]^-$, $[M + CH_3COO]^-$
	-	含ギ酸	$[M - H]^-$, $[M + HCOO]^-$
	-	含酢酸アンモニウム	$[M - H]^-$, $[M + CH_3COO]^-$

ESIにより得られたマススペクトル例(正イオン)

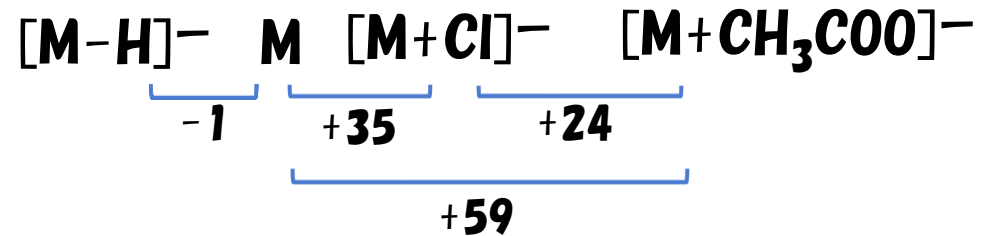


ESIで生成し易いイオン種と質量(m/z)差

正イオン



負イオン



間違い易い用語-2

分子イオン → $M^{+\cdot}, M^{-\cdot}$ のみ

$[M+H]^+$	$[M+NH_4]^+$	$[M+Na]^+$
プロトン付加分子	アンモニウムイオン付加分子	ナトリウムイオン付加分子



分子質量関連イオン

3. EI (GC / MS)におけるマススペクトルの解析

- 3.1 分子イオンとフラグメントイオンの見極め**
- 3.2 ライブラリーサーチについて**
- 3.3 フラグメンテーションの解析**

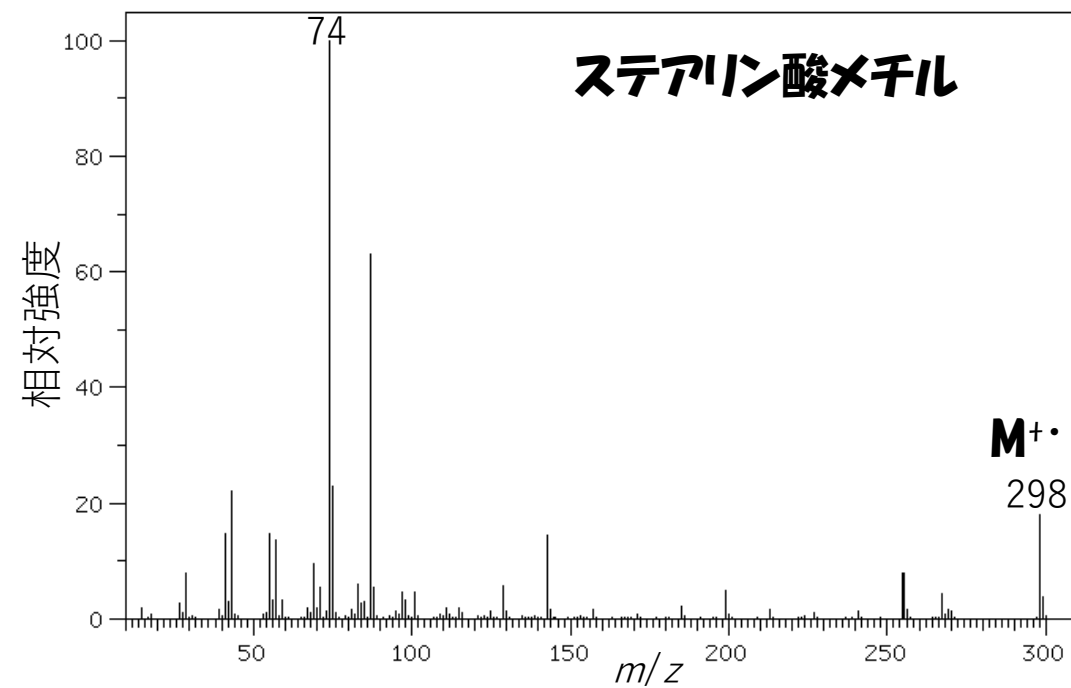
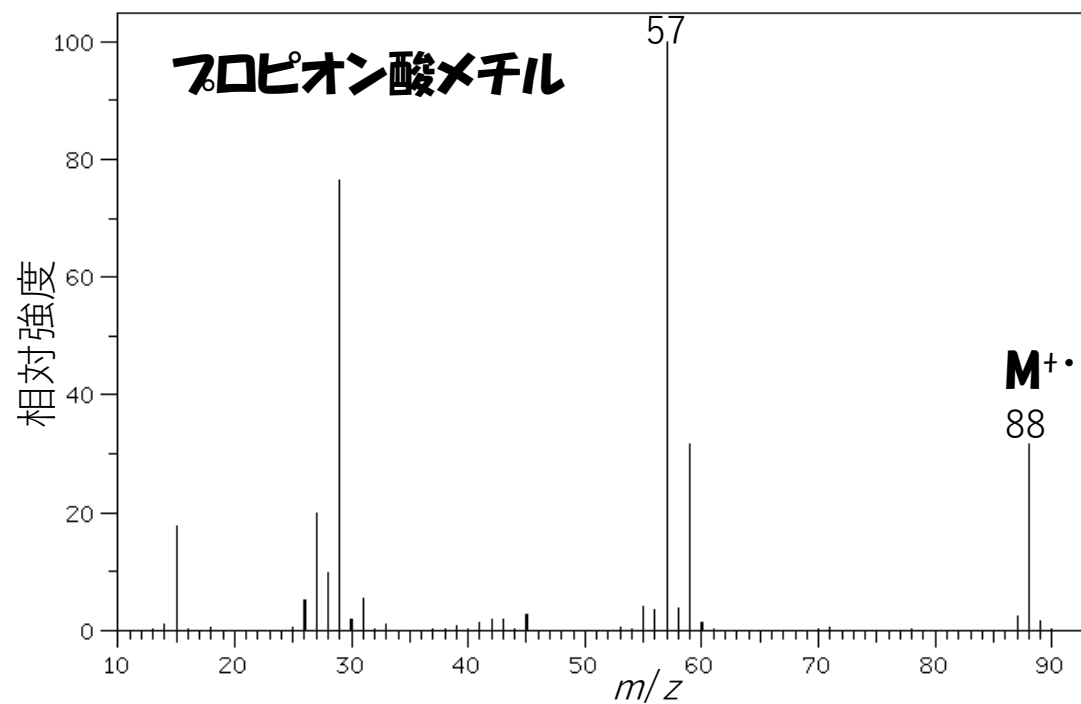
3. EI (GC / MS)におけるマススペクトルの解析

3.1 分子イオンとフラグメントイオンの見極め

3.2 ライブラリーサーチについて

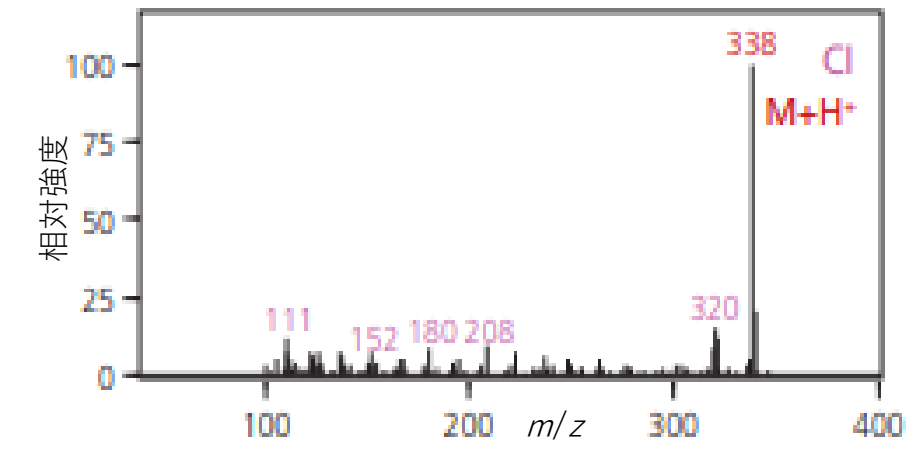
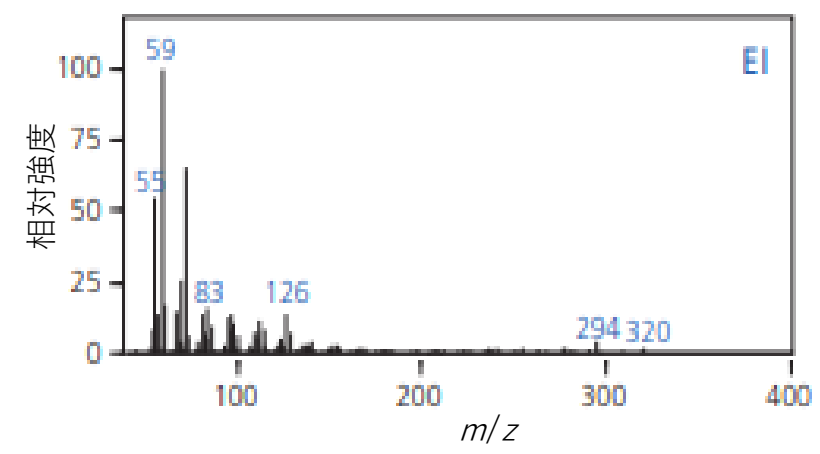
3.3 フラグメンテーションの解析

分子イオンが観測されている例

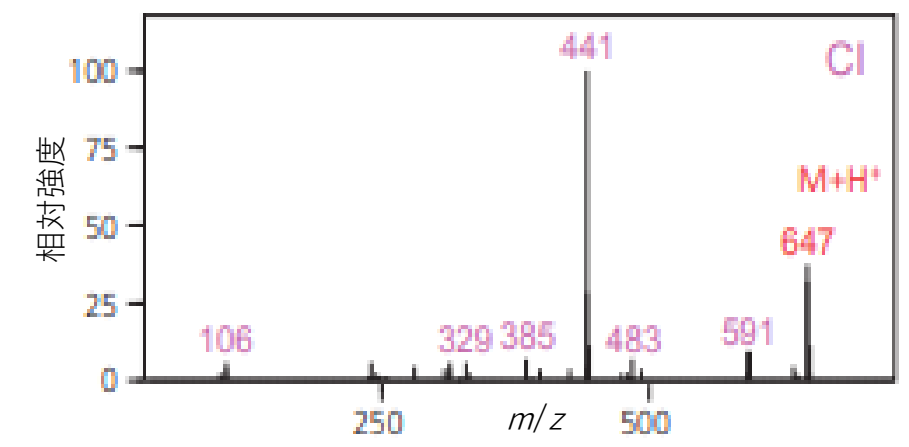
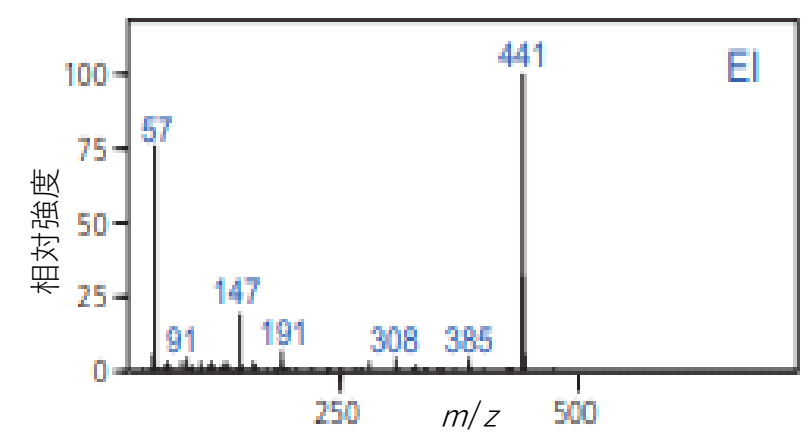


EIで分子イオンが観測されない例

エルカ酸アミド

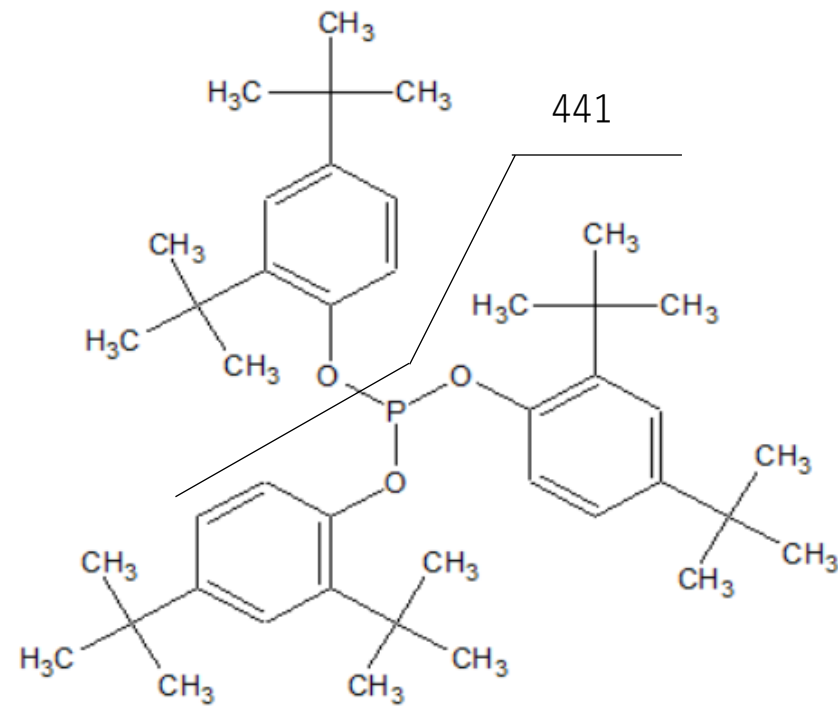


Irgafos 168



株式会社島津製作所技術資料より

Irgafos 168の構造



ある物質のEIマススペクトル



分子イオンが検出？ 分子質量の推測



既知物質、推定可能な物質 → 可能
未知物質 → ほぼ不可能

CI, FI, PIを試す

EIのイオン化エネルギーを下げる

単品ならESI, FAB, FDなどを試す

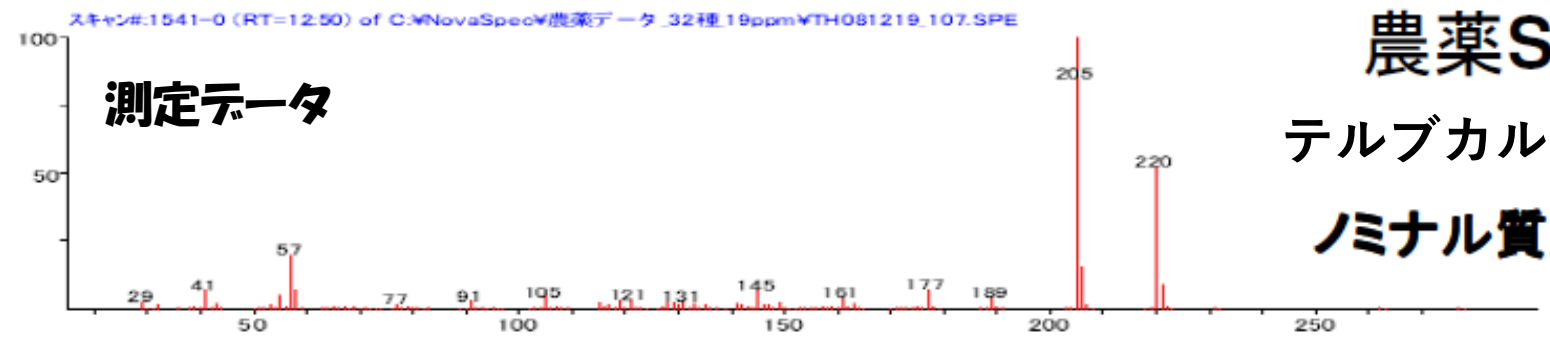


3. EI (GC / MS)におけるマススペクトルの解析

- 3.1 分子イオンとフラグメントイオンの見極め
- 3.2 ライブラリーサーチについて
- 3.3 フラグメンテーションの解析

ライブラリーサーチは信用できるか？

ライブラリーサーチ結果の類似度は、あくまでも参考値

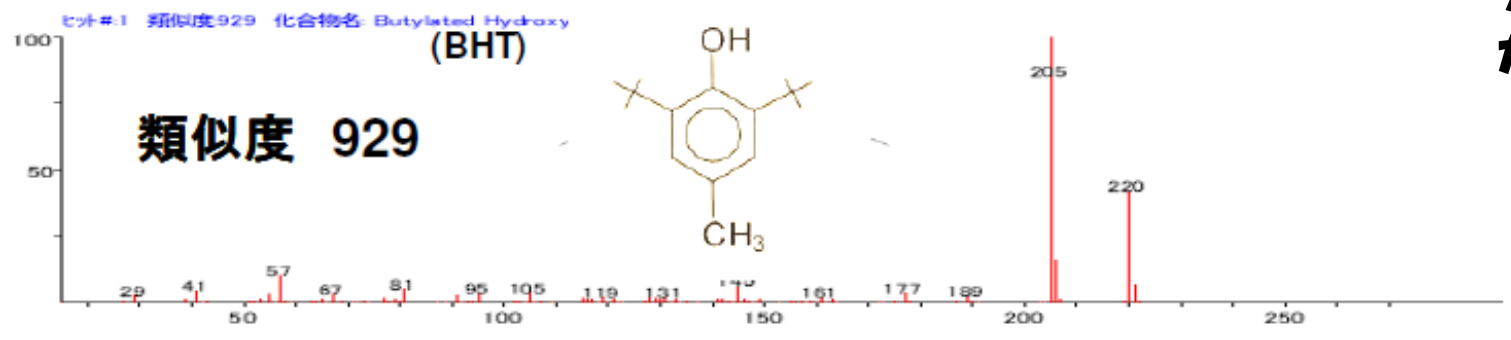


農薬STD

テルブカルブ (MBPMC)

ノミナル質量: 277

ライブラリーサーチ結果(NISTデータベース)



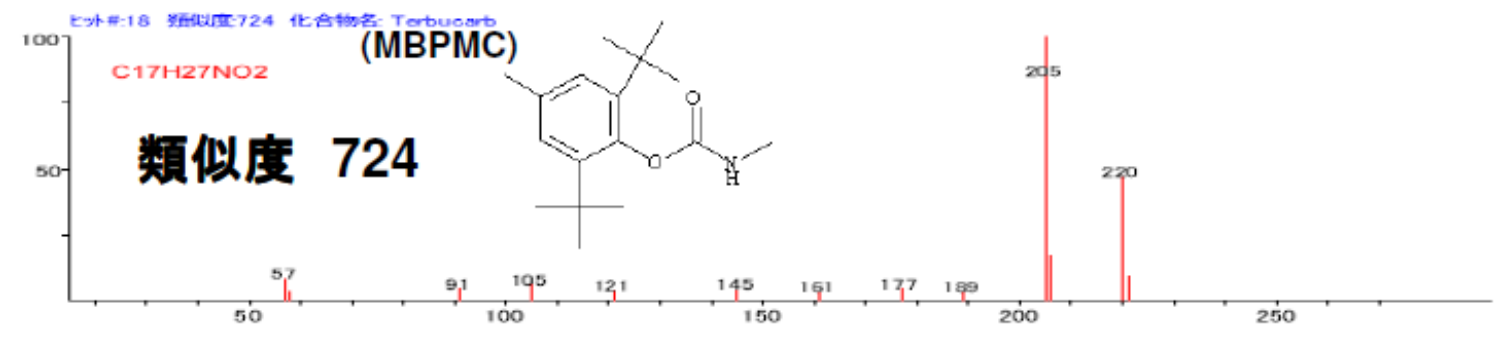
分子イオンが検出されない事が最大の問題！

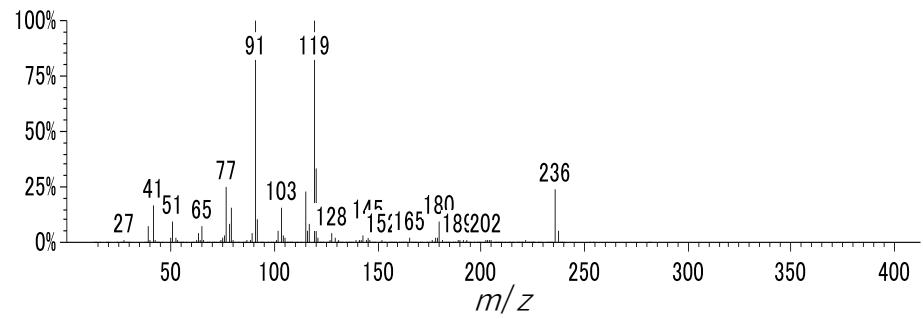


CI, FI(FD), PI等で確認

or

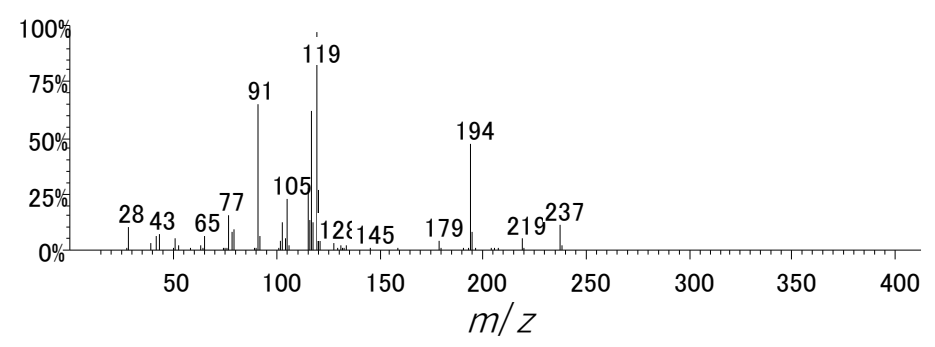
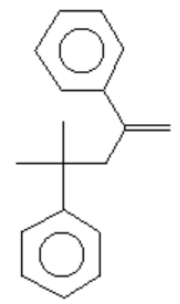
LC/MS





化合物名: 2,4-Diphenyl-4-methyl-1-pentene

ライブラリ:
CAS#: 0
分子式: C₁₈H₂₀
ノミナル質量: 236
NIST#: 111580



ライブラリサーチでヒットしない
低分解能マススペクトル(分子式情報がない)



同定は不可能

化合物を推定するには…

最低限ソフトイオン化の併用が必要

+

高分解能マススペクトルによる組成推定

EIマスペクトルではライブラリーサーチによる化合物同定が可能？

それ程単純な話ではない！

**ライブラリーサーチでヒットしてもマスペクトル(フラグメントイオン)
の解析による確認はした方が良い**

**ライブラリーサーチでヒットしなければマスペクトル(フラグメントイオン)
の解析は必須**



フラグメントイオン(フラグメンテーション)の解析

3. EI (GC / MS)におけるマススペクトルの解析

3.1 分子イオンとフラグメントイオンの見極め

3.2 ライブラリーサーチについて

3.3 フラグメンテーションの解析

フラグメンテーションとは

質量分析ではイオンの断片化(結合の開裂)を意味する

インソースフラグメンテーション:イオン化室内で起こる

EIのイオン化室内で起こるフラグメンテーション

MALDIのインソースティケイ

ESI, APCIのインソースフラグメンテーション

ポストソースフラグメンテーション:イオン化室を出てから検出器に到達する間に起こる

MS/MSのCID(衝突誘起解離)

MALDIのポストソースティケイ(メタステーブル分解)

フラグメンテーションとは

質量分析ではイオンの断片化(結合の開裂)を意味する

インソースフラグメンテーション:イオン化室内で起こる

EIのイオン化室内で起こるフラグメンテーション

MALDIのインソースティケイ

ESI, APCIのインソースフラグメンテーション

ポストソースフラグメンテーション:イオン化室を出てから検出器に到達する間に起こる

MS/MSのCID(衝突誘起解離)

MALDIのポストソースティケイ(メタステーブル分解)

何故、フラグメンテーションの解析について勉強するのか？

定性分析

ライブラリーサーチは意外と当てにならない

↳ フラグメンテーションの解析が出来る

化合物同定(構造推定)の確度が高まる

定量分析

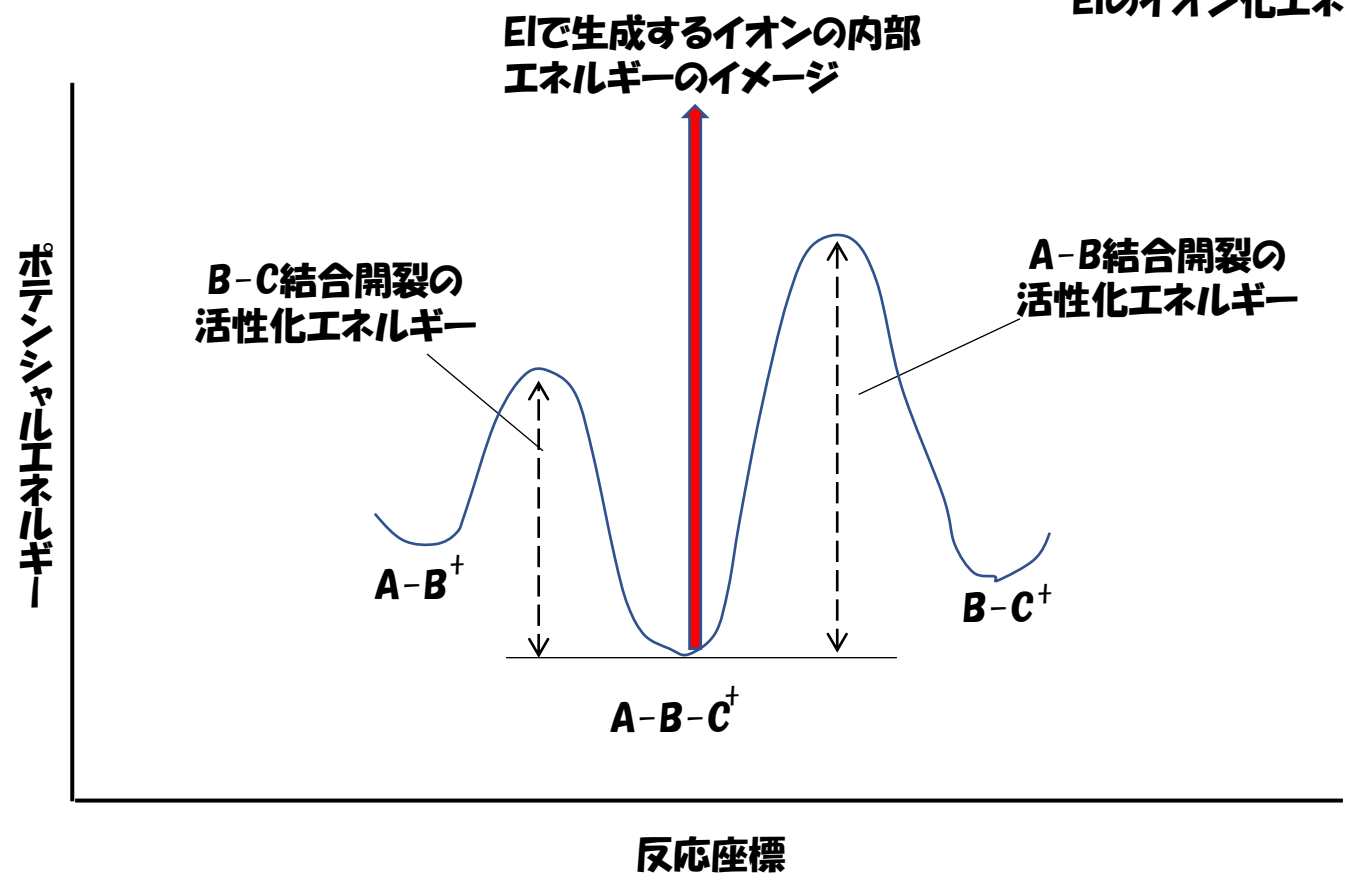
フラグメントイオンをモニターするケースは多い

↳ フラグメンテーションの解析が出来る

分析条件に対して説得力がある

EIにおけるフラグメンテーションの考え方

EIのイオン化エネルギー (70 eV)



EIは、イオン化の際分子に与えるエネルギーが非常に高いため、通常は複数の結合が同時且つ即座(イオン化部内で)に開裂する



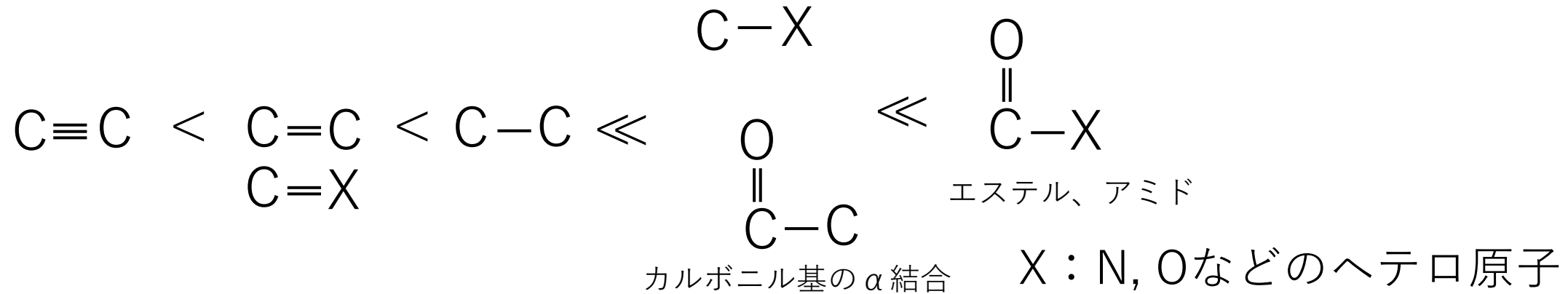
マススペクトルに複数のフラグメントイオンが観測される

代表的な中性フラグメント

イオン	脱離する中性フラグメント	化合物の種類
M - 1	<u>H</u> ·	アルデヒド類
M - 2	<u>H₂</u>	ポリオール類
M - 15	· <u>CH₃</u>	
M - 16	O·, NH ₂ ·	N-オキシド、アミド
M - 17	OH·	
M - 18	<u>H₂O</u>	アルコール、ポリオール
M - 26	C ₂ H ₂	
M - 27	HCN	
M - 28	<u>CO</u> , C ₂ H ₄	キノン、エチルエステル
M - 29	CHO, C ₂ H ₅ ·	
M - 30	<u>CH₂O</u> , NO·	
M - 31	<u>CH₃O</u> ·	含メトキシ基
M - 32	<u>CH₃OH</u>	含メトキシ基
M - 42	<u>CH₂CO</u> , C ₃ H ₅	
M - 43	<u>CH₃CO</u> ·	アセテート
M - 44	<u>CO₂</u>	カルボン酸
M - 45	COOH·	カルボン酸
M - 46	C ₂ H ₅ OH, NO ₂ ·, HCOOH	

Mは分子イオンや分子質量関連イオンのm/z値

結合の開裂し易さ



X: N, Oなどのヘテロ原子

奇数電子イオンのフラグメンテーション

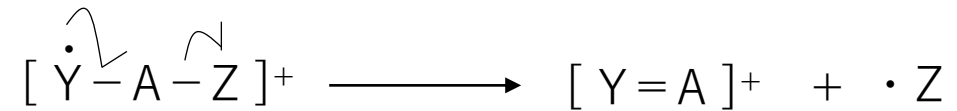
通常、EI のイオン化エネルギーは 70 eV

殆どの有機分子のイオン化ポテンシャルは 10 eV 程度

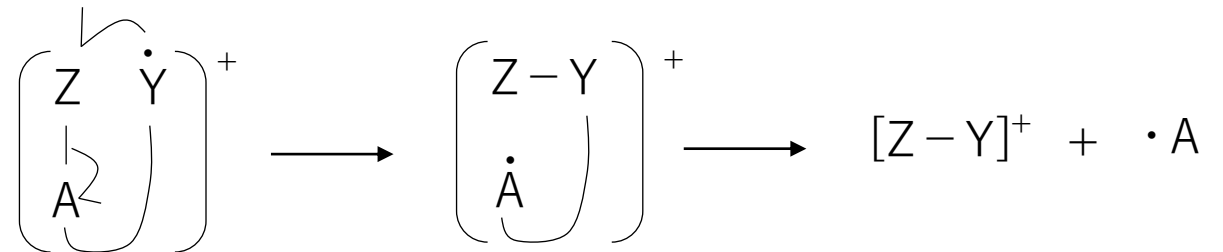
大過剰のイオン化エネルギー & 奇数電子

↳ フラグメンテーションが起こり易い

不対電子によって起こる単純開裂



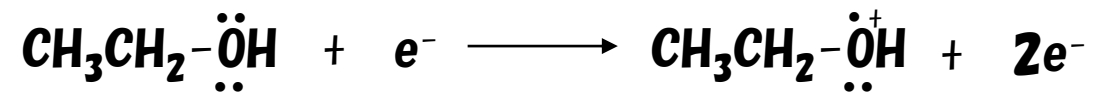
不対電子によって起こる転位反応 & 開裂



参考: 有機マススペクトロメトリー入門

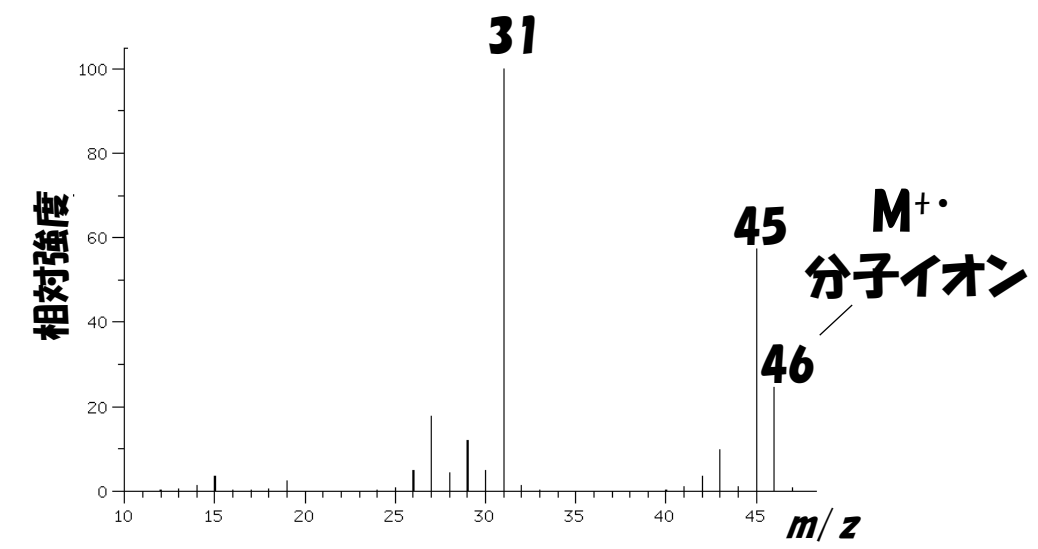
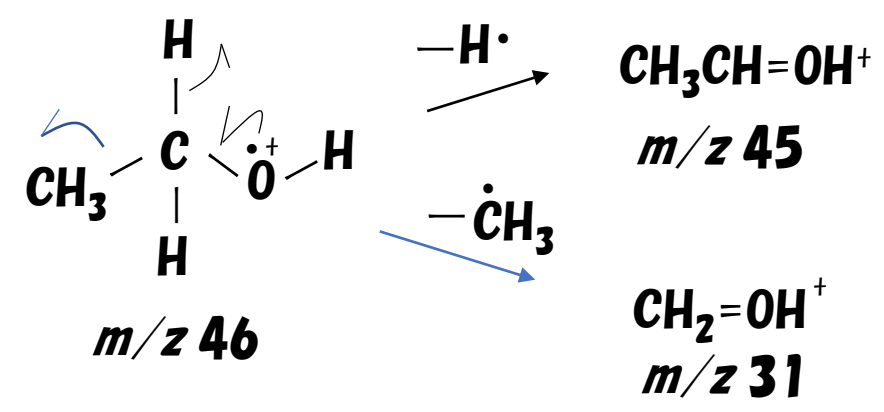
その他、正電荷によって起こる単純開裂、正電荷によって起こる転位反応

共有結合の開裂 = 電子の動き



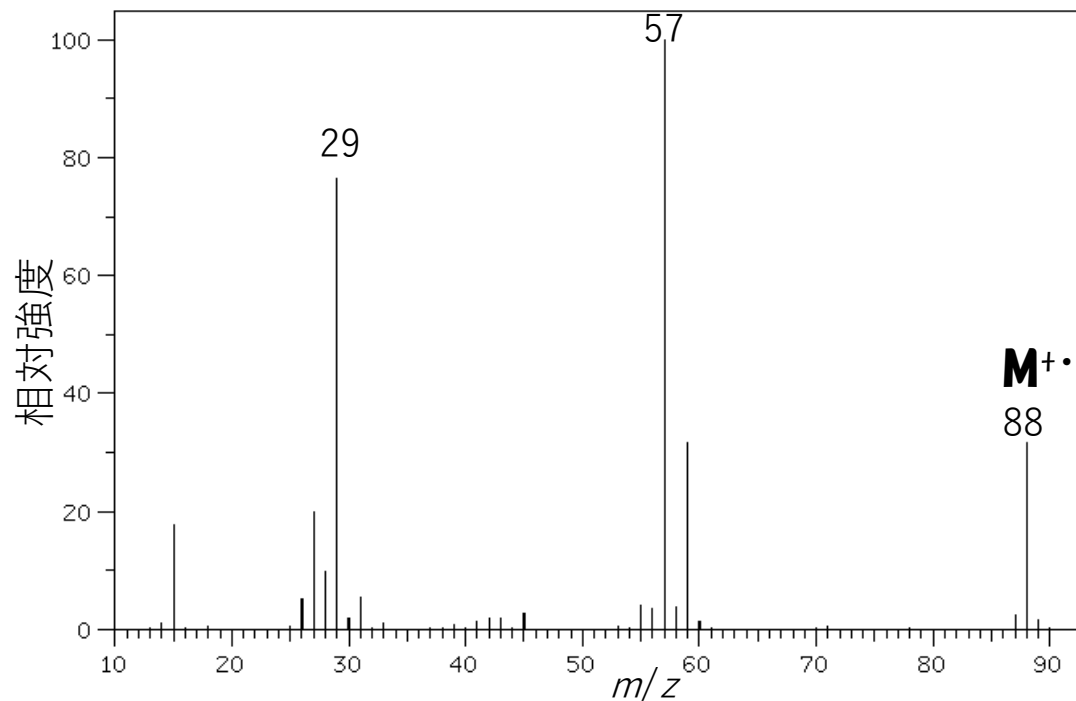
m/z 46イオンとして観測される時、電荷・
 不対電子は共に非局在化した状態 \rightarrow $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^{\cdot+}$
 m/z 46
 $> 10^{-6} \text{ s}$

m/z 46イオンが開裂する時、電荷・不対電子は共に局在化した状態

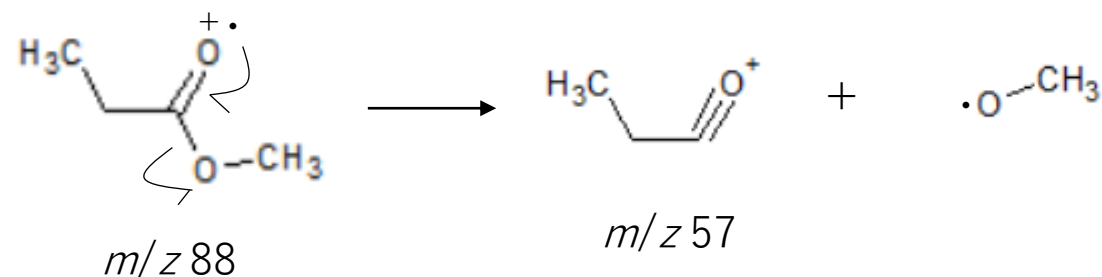


エチルアルコールのマスペクトル

不對電子によって起こる単純開裂の例

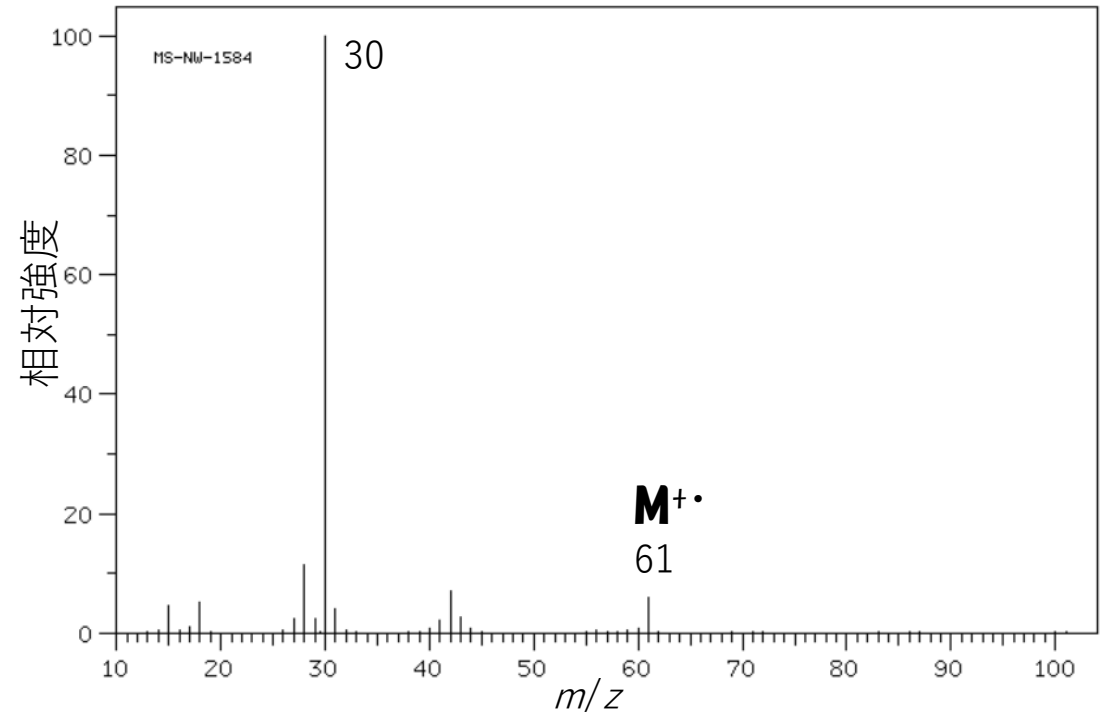


プロピオン酸メチル

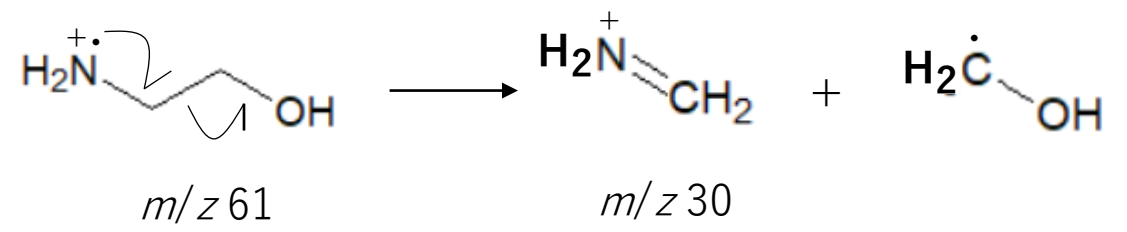


マススペクトル出典

SDBSWeb : <https://sdb.sdb.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2021/1/20)

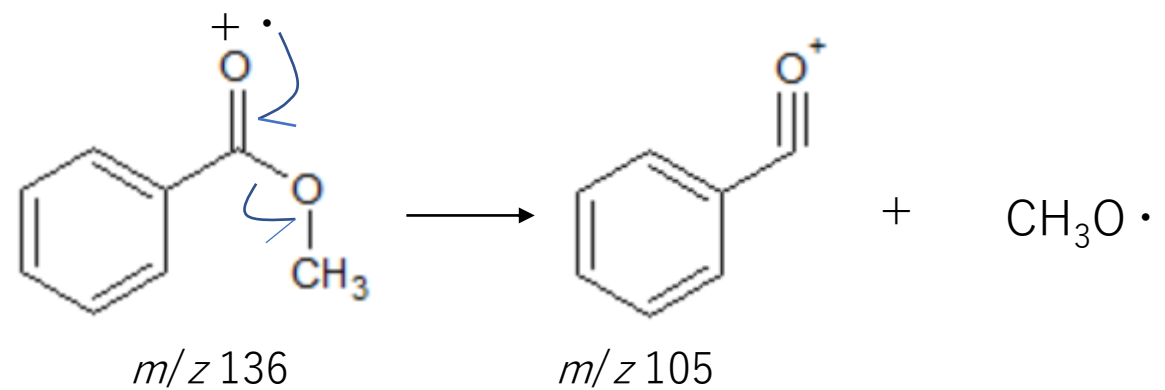
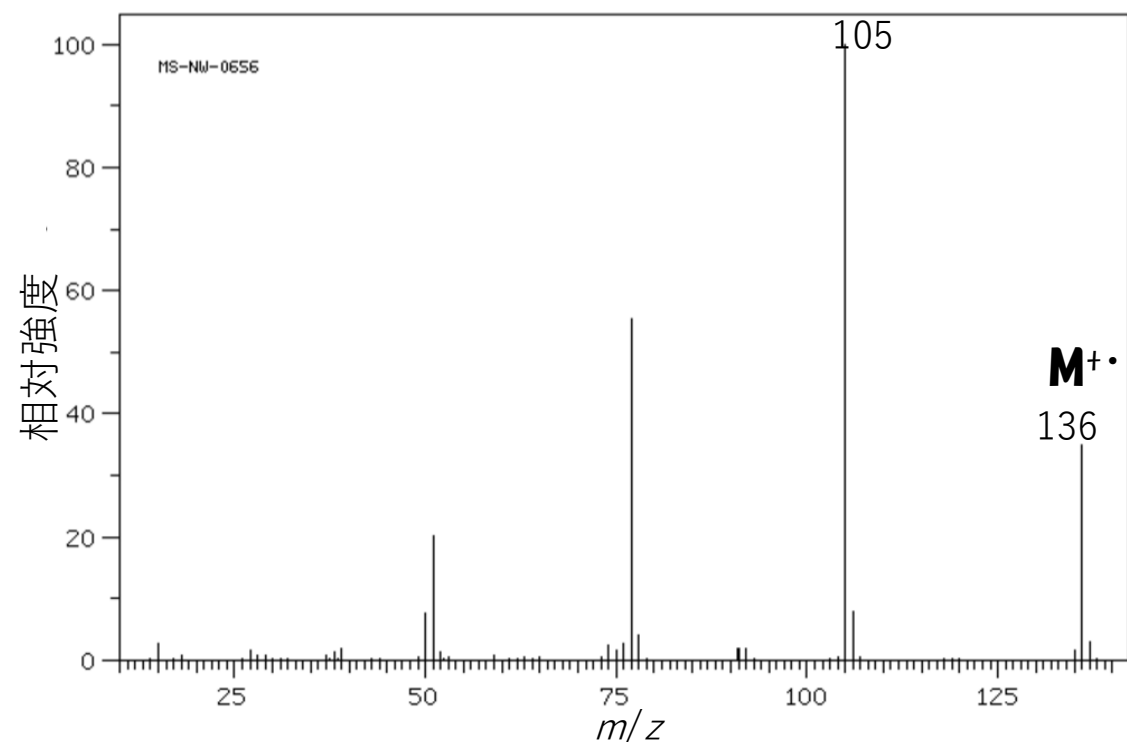


2-アミノエタノール



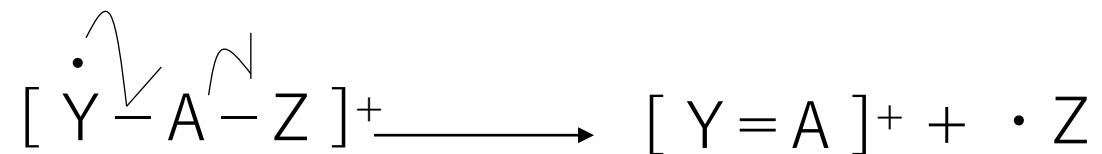
マススペクトル出典

SDBSWeb : <https://sdb.sdb.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2021/1/20)



安息香酸メチル

マススペクトル出典



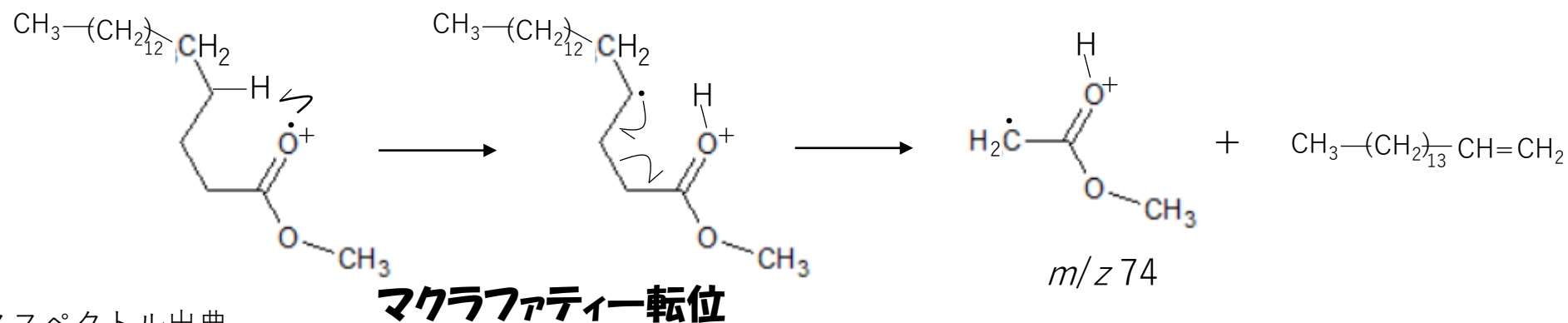
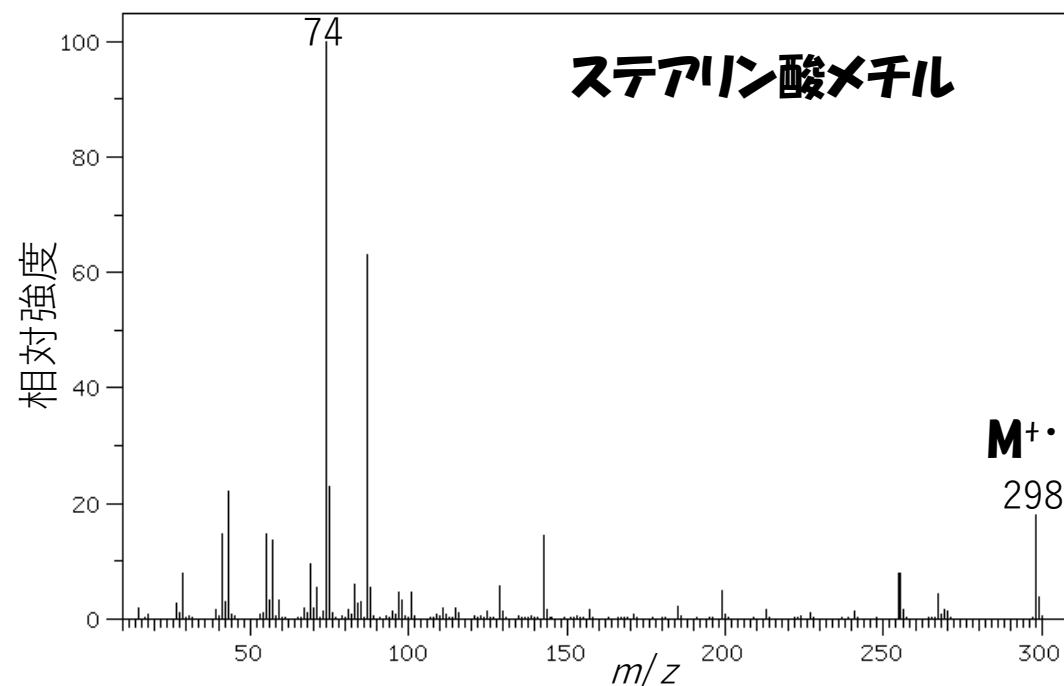
Zの脱離し易さ = ラジカルの安定性



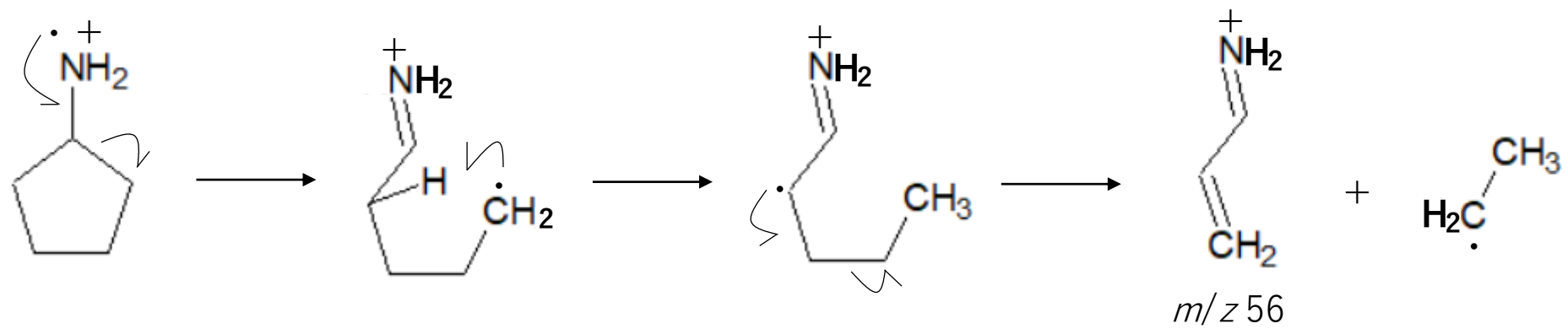
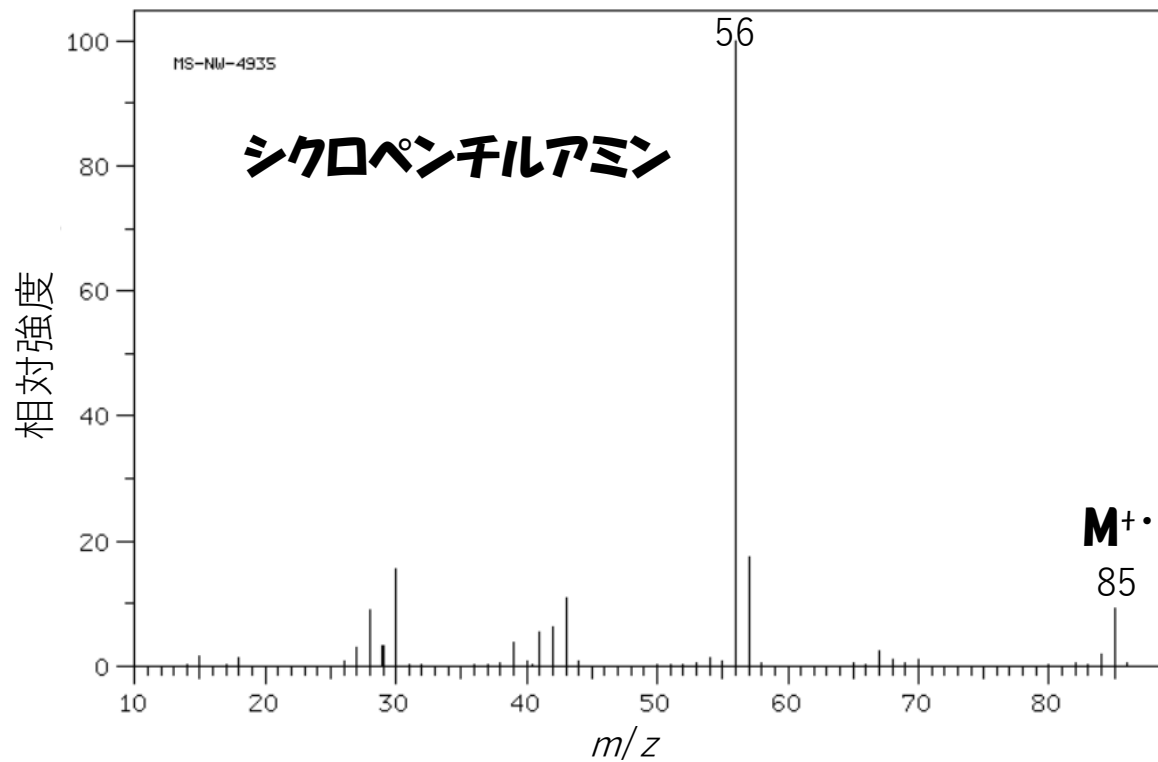
この反応が分子イオンから起こる場合のY



不對電子によって起こる転位反応&開裂

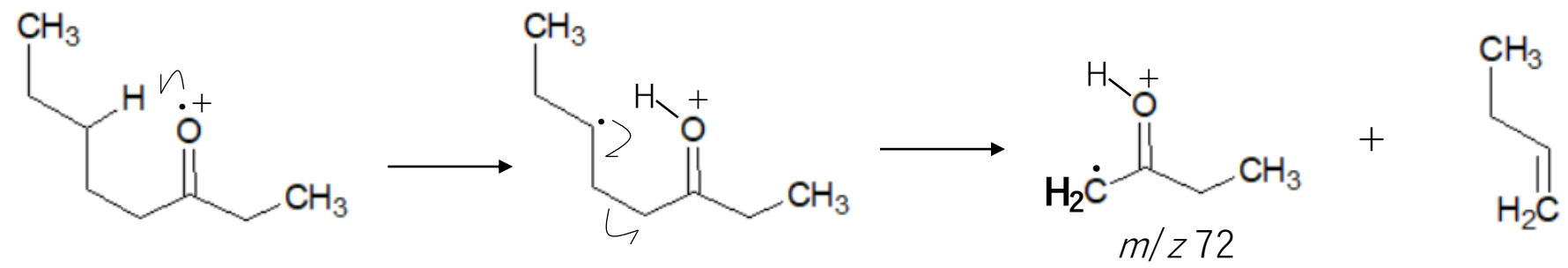
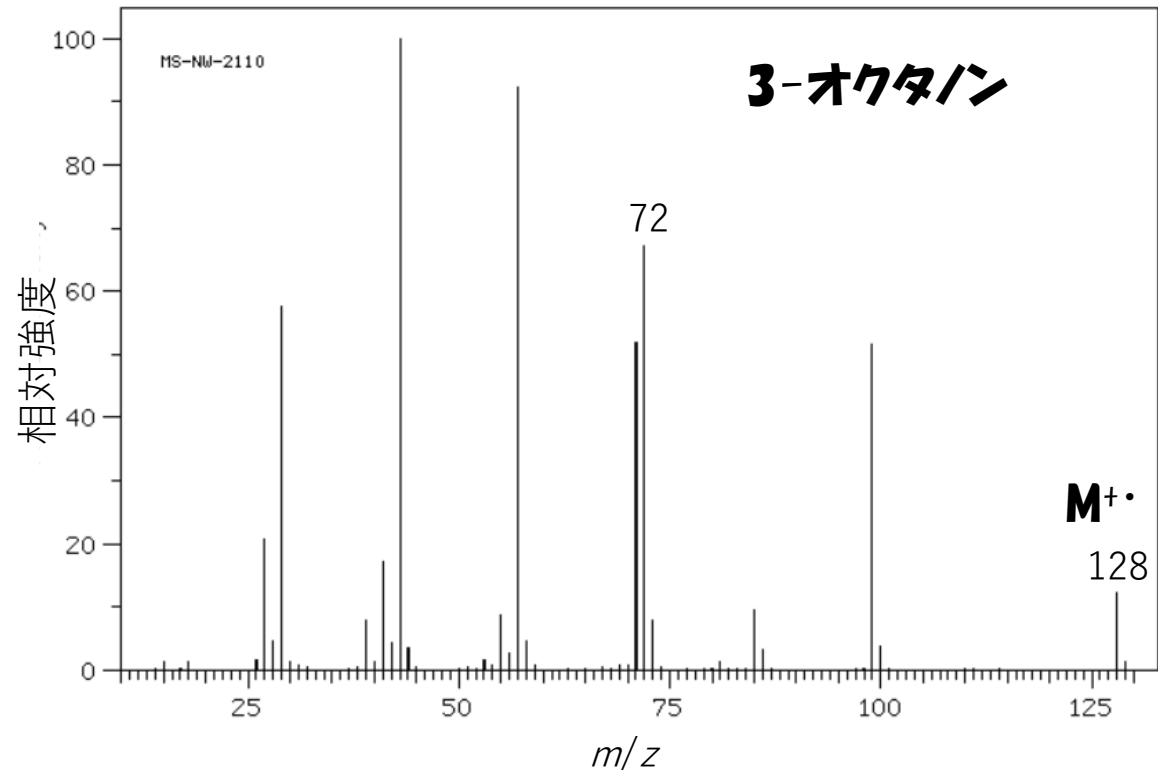


マススペクトル出典



マススペクトル出典

SDBSWeb: <https://sdb.sdb.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2021/1/20)

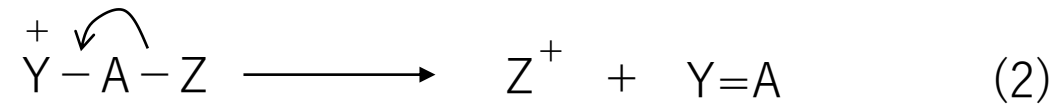
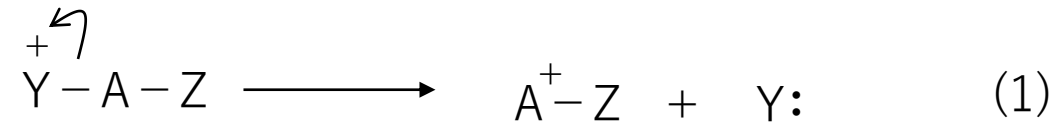


マススペクトル出典

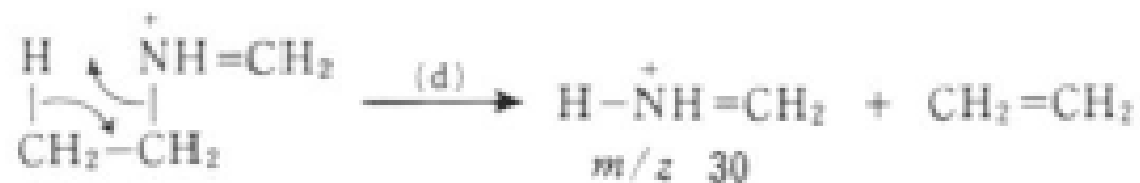
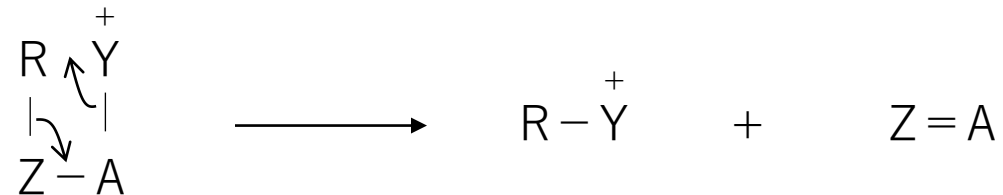
SDBSWeb: <https://sdb.s.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2021/1/20)

偶数電子イオンでも見られる開裂・反応

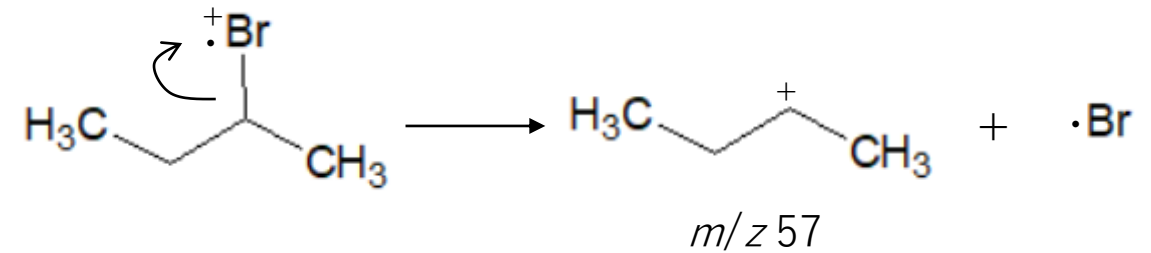
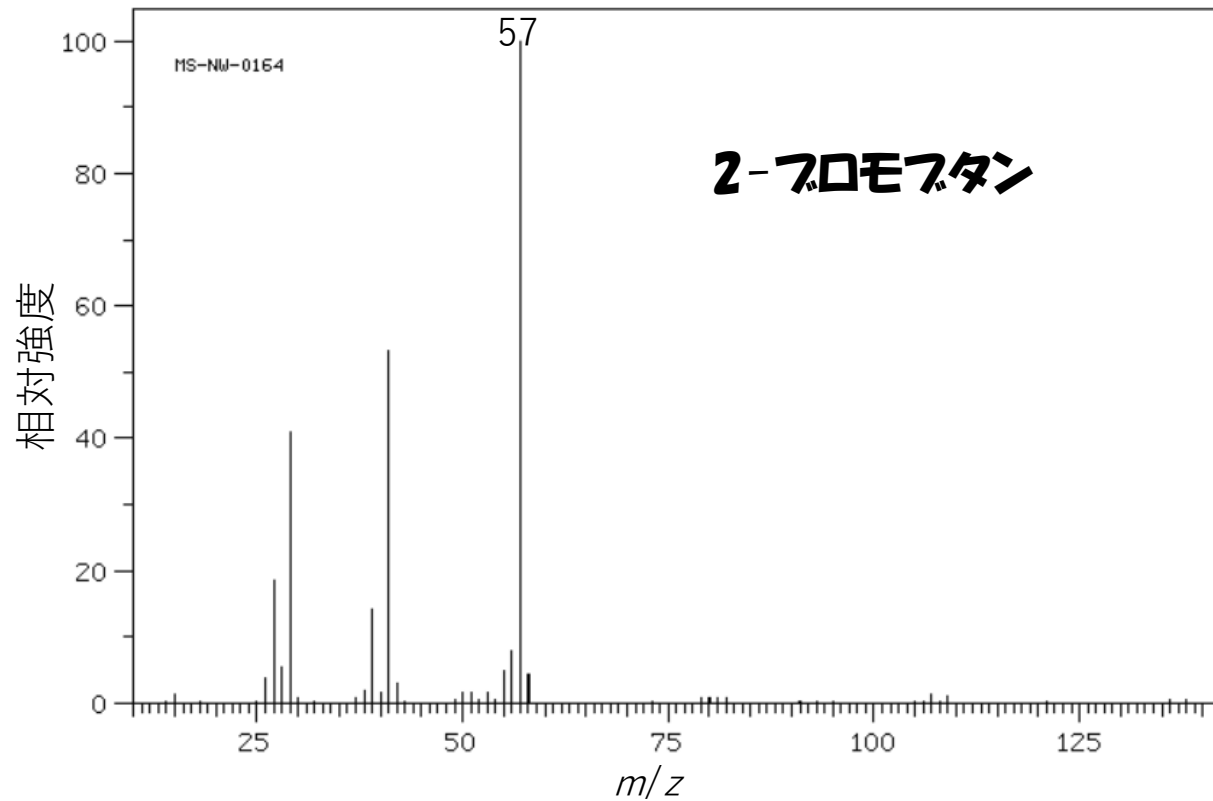
正電荷によって起こる単純開裂



正電荷によって起こる転位反応&開裂

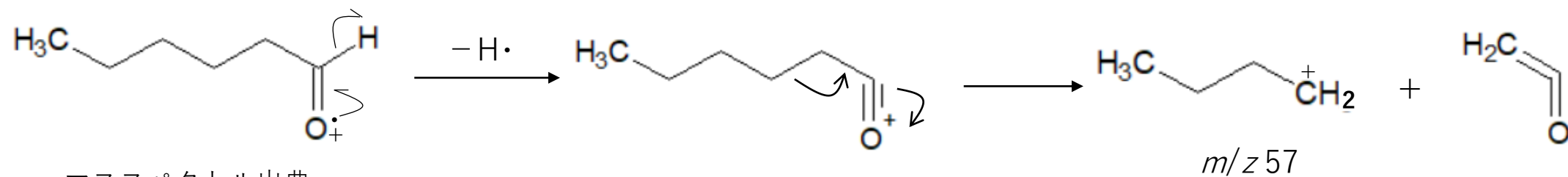
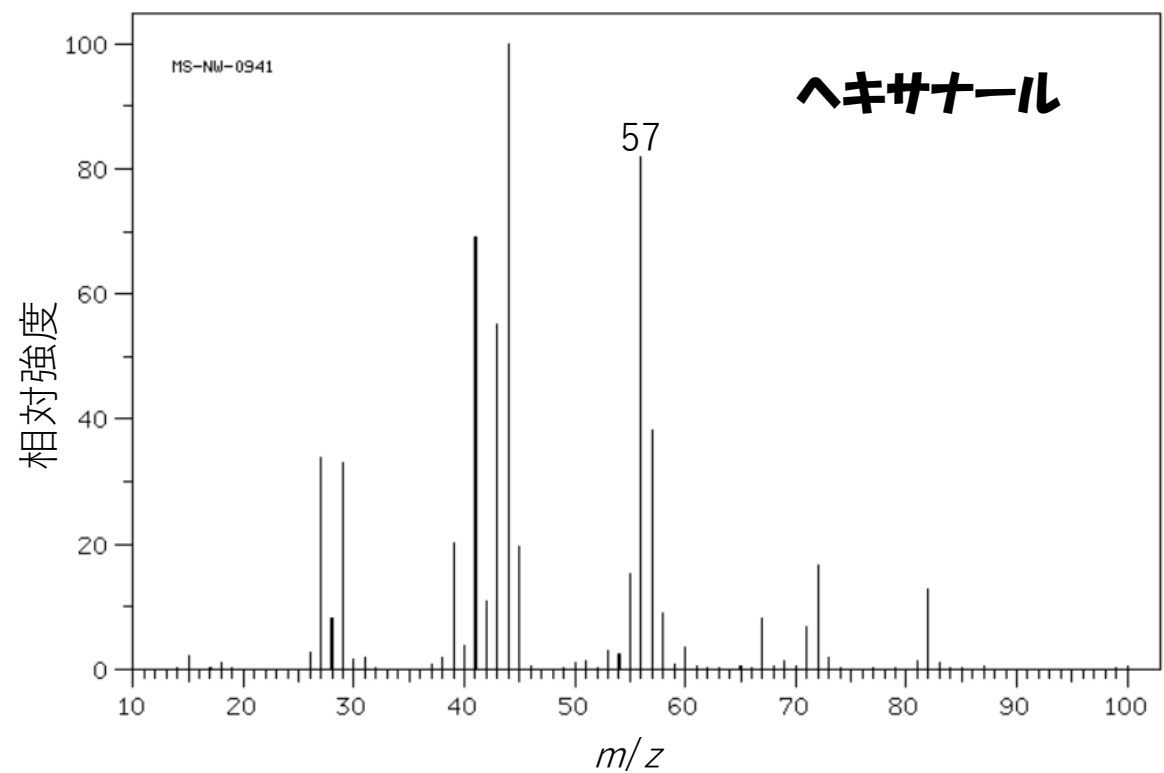


正電荷によって起こる単純開裂(1)の例



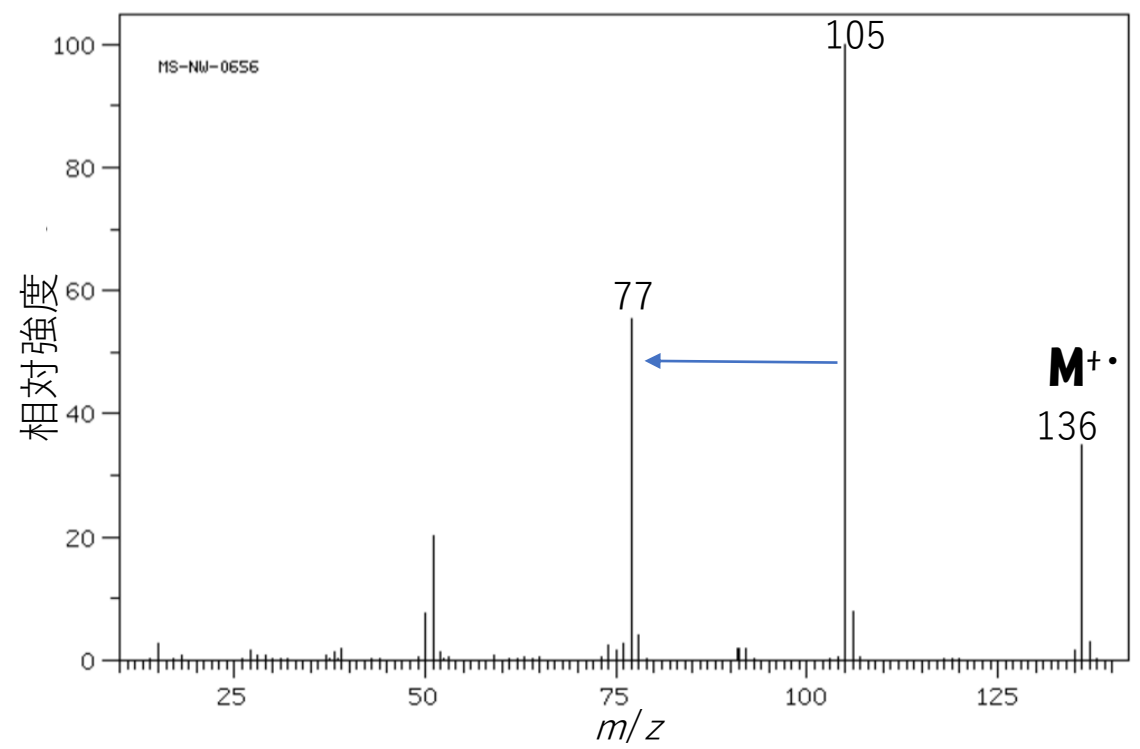
マススペクトル出典

正電荷によって起こる単純開裂(2)の例

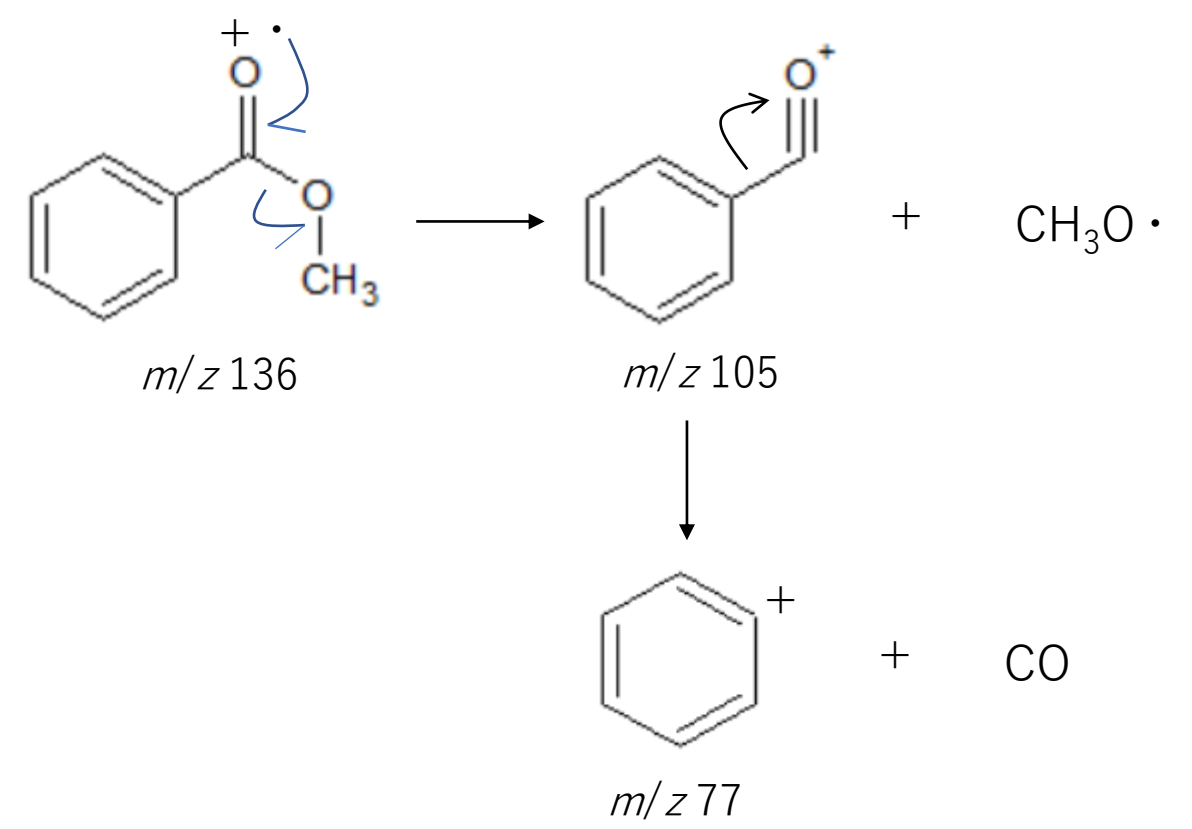


マススペクトル出典

SDBSWeb: <https://sdbs.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2021/1/20)

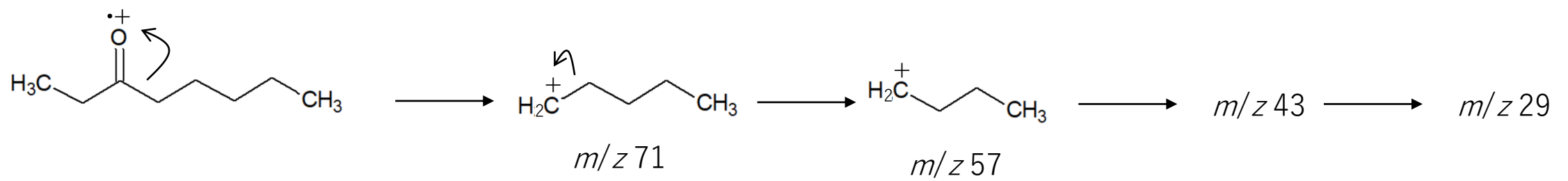
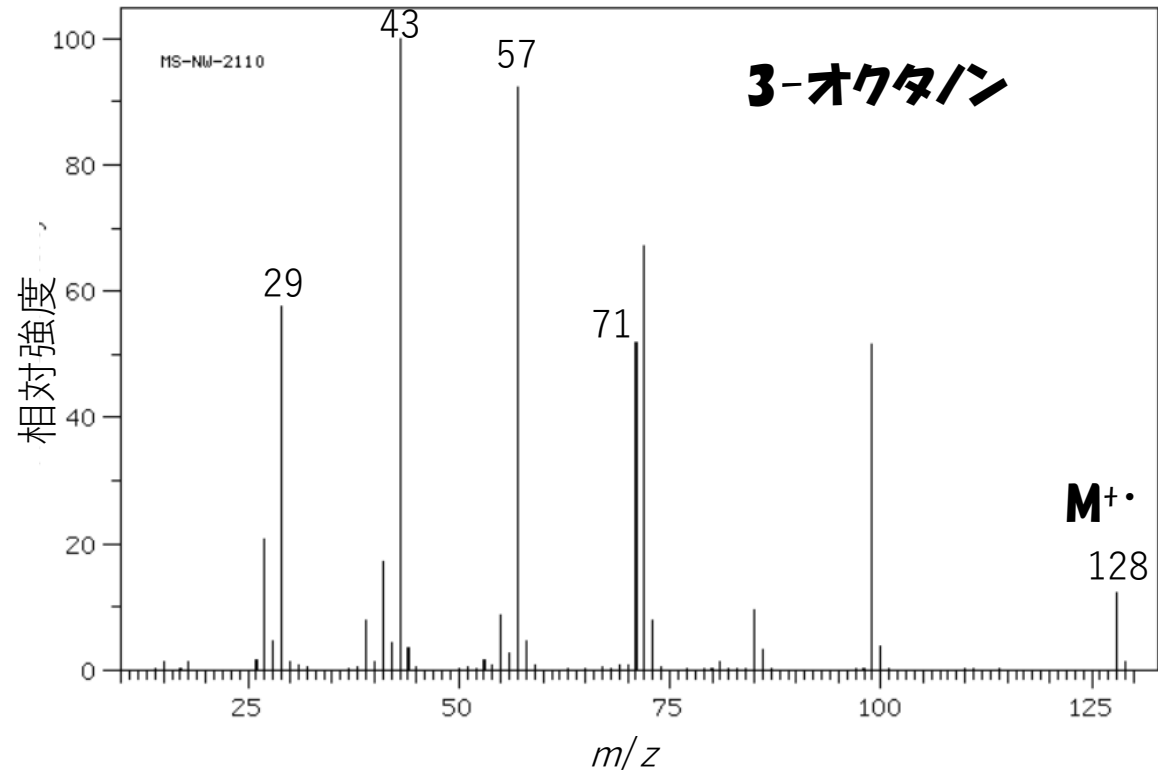


安息香酸メチル



マススペクトル出典

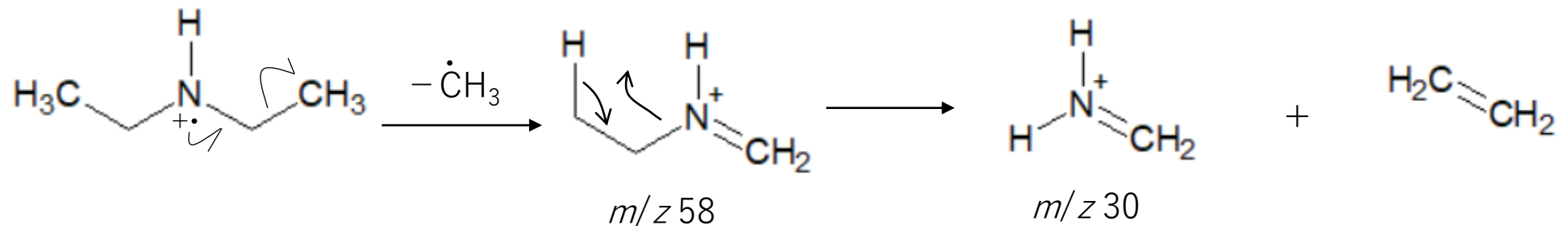
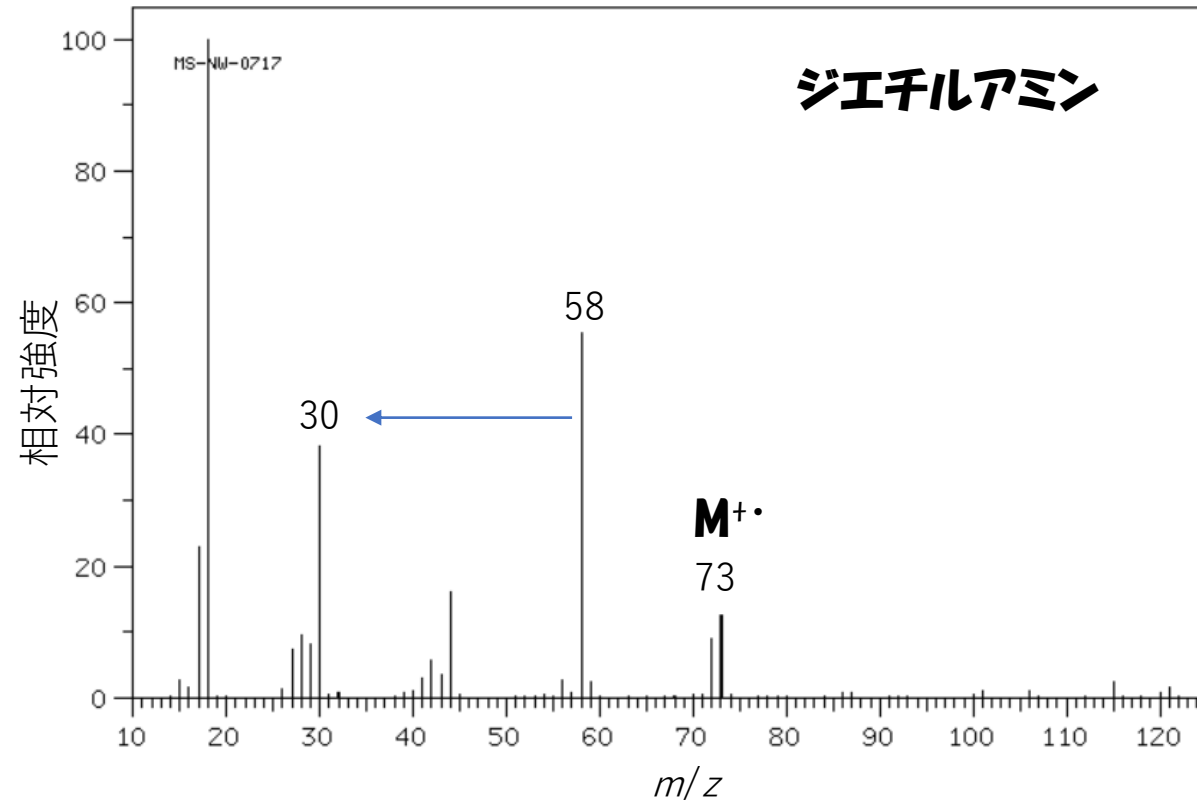
SDBSWeb : <https://sdb.sdb.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2021/1/20)



マススペクトル出典

SDBSWeb : <https://sdb.s.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2021/1/20)

正電荷によって起こる転位反応&開裂の例



マススペクトル出典

SDBSWeb: <https://sdbs.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2021/1/20)

EIはある種最も汎用的なイオン化

- ・ 一般的な有機分子のイオン化ポテンシャルは10 eV前後
- ・ 気相分子からはほぼ100 % 何らかのイオンが生成する

↓

分子イオンが生成しない場合もある

↓

ライブラリーサーチだけでは同定できない場合が多い

ESI, APCIはプロトン移動を伴うイオン化

- ・ プロトン親和力(PA)の関係が支配的
- ・ PA 分析種(A) < 夾雑成分(M)



↓

全くイオンが観測されない場合もある

4. LC / MSにおけるマススペクトルの解析

4.1 イオン種の解釈について

4.2 高分解能マススペクトルの解析

4.3 MS / MSにより得られるフラグメントイオンスペクトルの解析初歩

4. LC / MSにおけるマススペクトルの解析

4.1 イオン種の解釈について

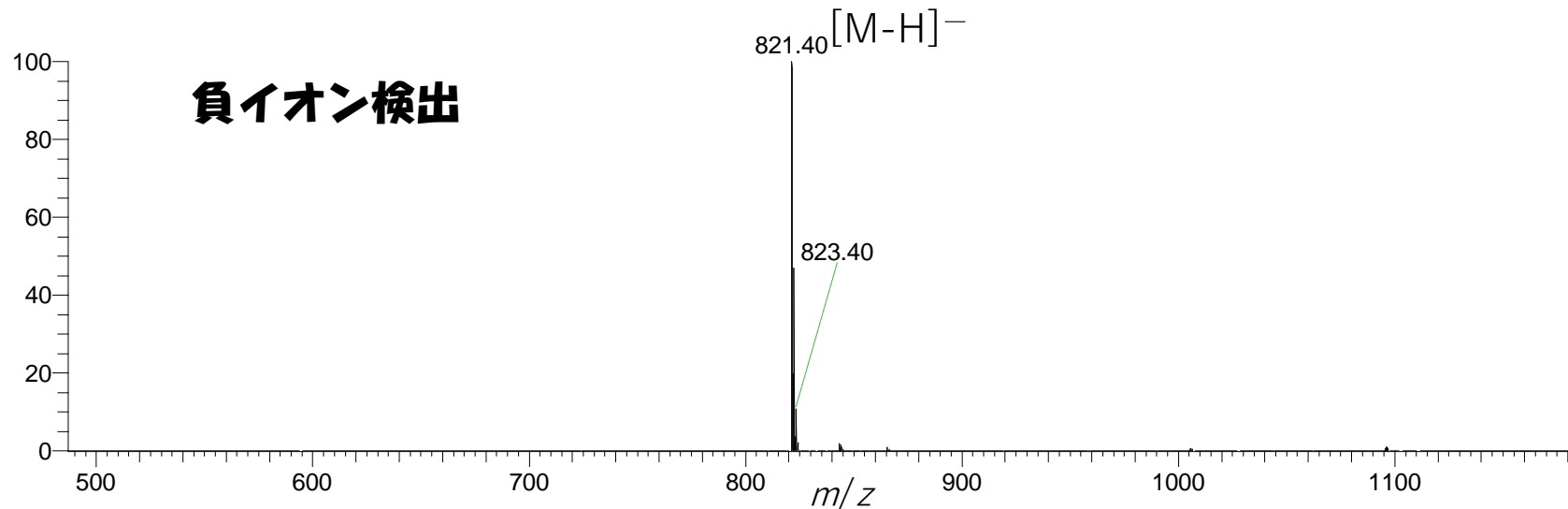
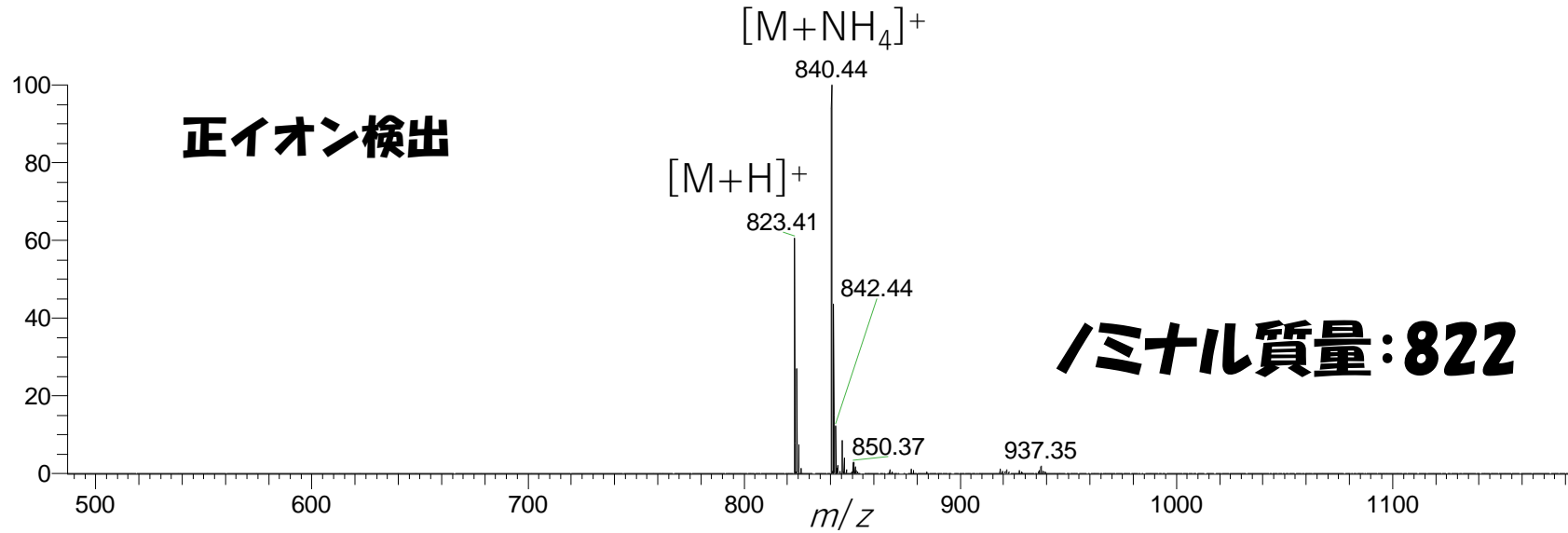
4.2 高分解能マススペクトルの解析

4.3 MS / MSにより得られるフラグメントイオンスペクトルの解析初歩

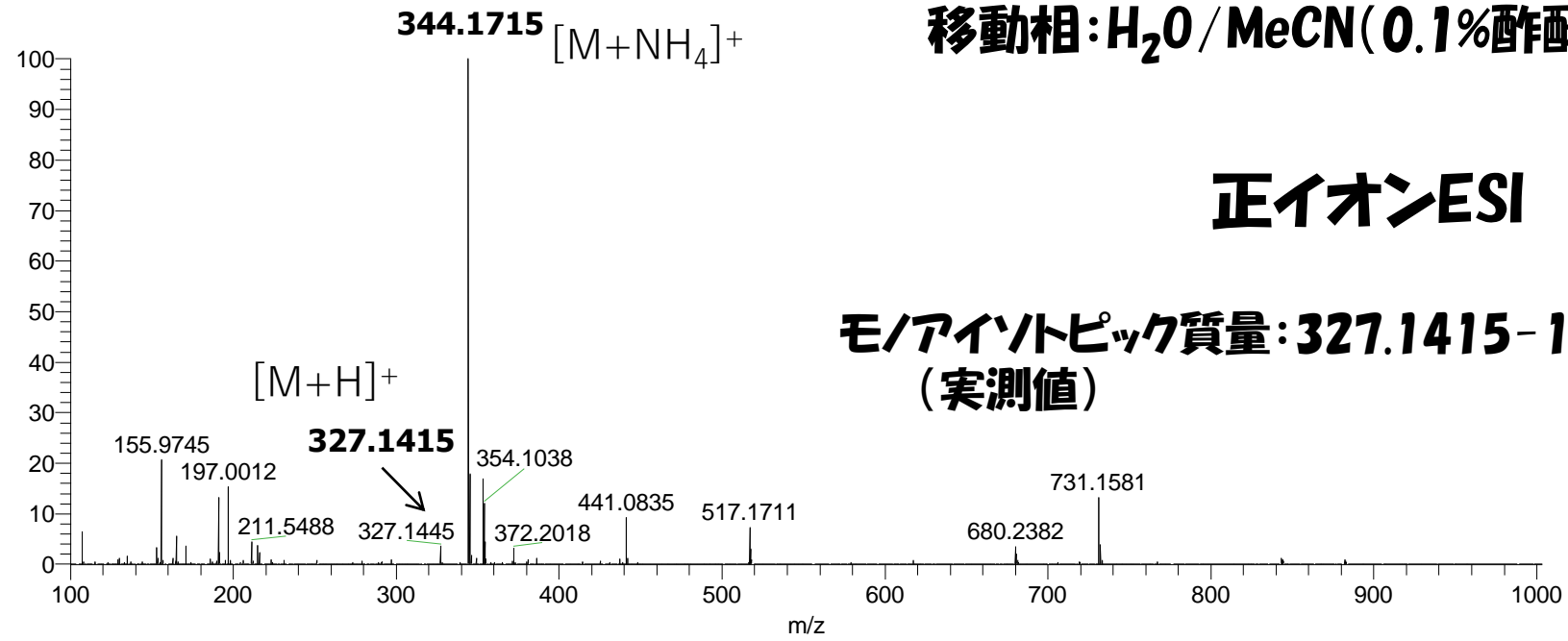
移動相溶媒と生成し易い付加イオン

イオン化法	極性	移動相溶媒	生成し易い付加イオン
ESI	+	メタノール	$[M + H]^+$, $[M + Na]^+$, $[M + K]^+$
	+	アセトニトリル	$[M + H]^+$, $[M + NH_4]^+$, $[M + Na]^+$
	+	含酢酸アンモニウム	$[M + H]^+$, $[M + NH_4]^+$
APCI	+	メタノール	$[M + H]^+$, $[M + H + CH_3OH]^+$
	+	アセトニトリル	$[M + H]^+$, $[M + H + CH_3CN]^+$
	+	含酢酸アンモニウム	$[M + H]^+$, $[M + NH_4]^+$
ESI	-	酸を含まない系	$[M - H]^-$, $[M + Cl]^-$
	-	含酢酸, 酢酸アンモニウム	$[M - H]^-$, $[M + Cl]^-$, $[M + CH_3COO]^-$
	-	含ギ酸	$[M - H]^-$, $[M + HCOO]^-$
	-	含酢酸アンモニウム	$[M - H]^-$, $[M + CH_3COO]^-$
APCI	-	酸を含まない系	$[M - H]^-$, $[M + Cl]^-$
	-	含酢酸, 酢酸アンモニウム	$[M - H]^-$, $[M + CH_3COO]^-$
	-	含ギ酸	$[M - H]^-$, $[M + HCOO]^-$
	-	含酢酸アンモニウム	$[M - H]^-$, $[M + CH_3COO]^-$

マススペクトルから得られる分子質量情報

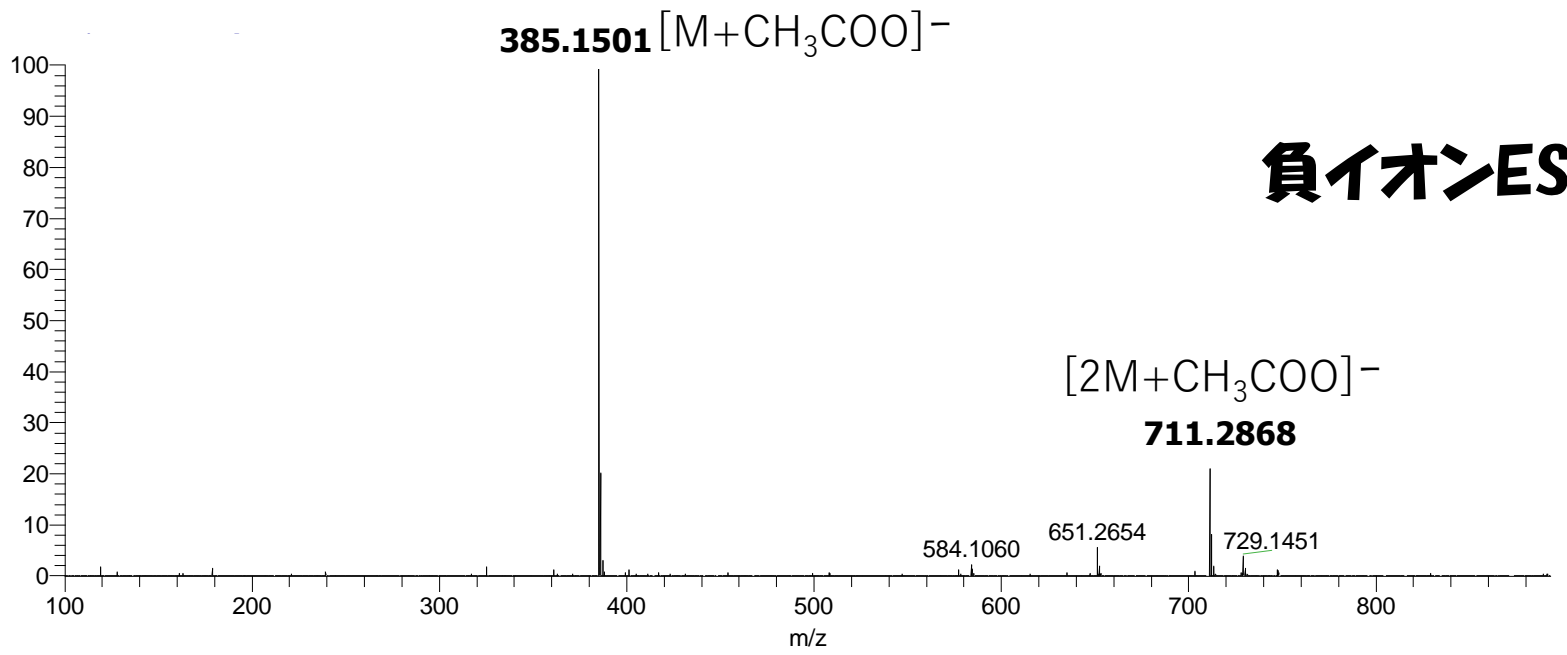


移動相: H₂O / MeCN (0.1% 酢酸)



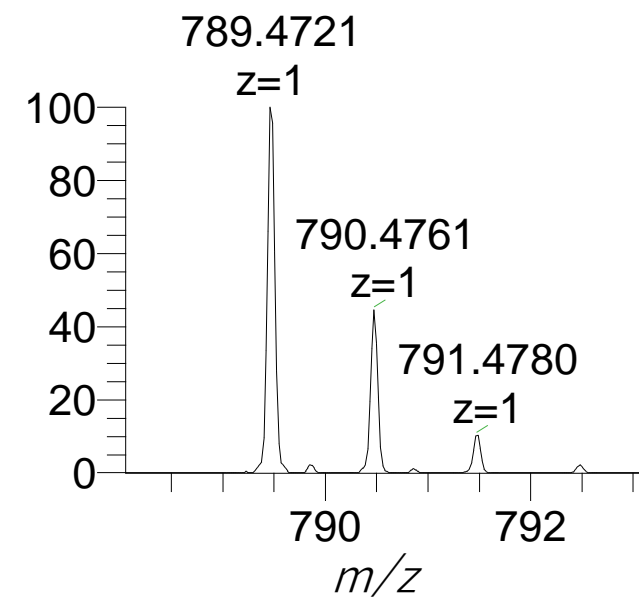
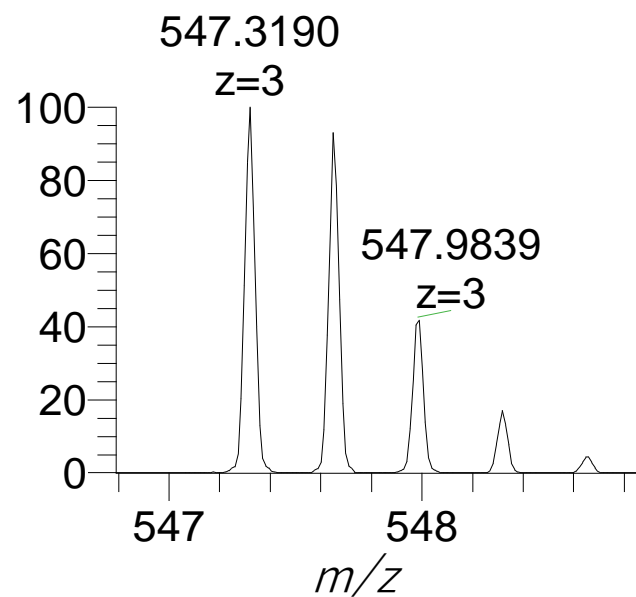
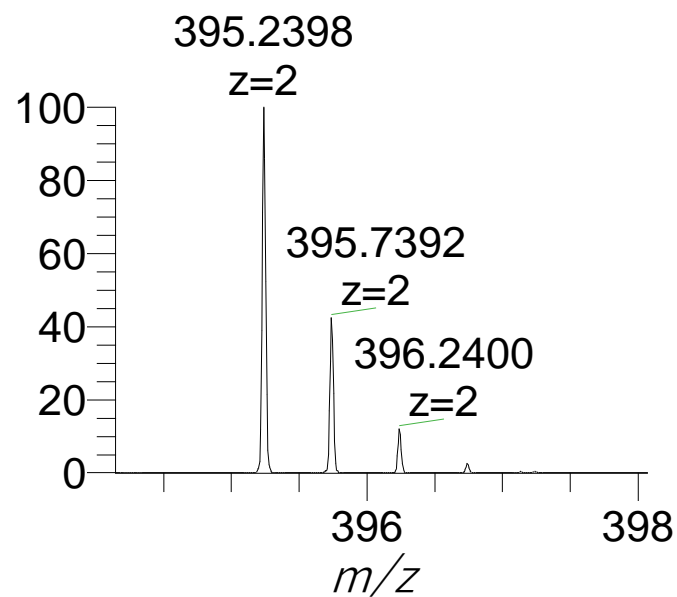
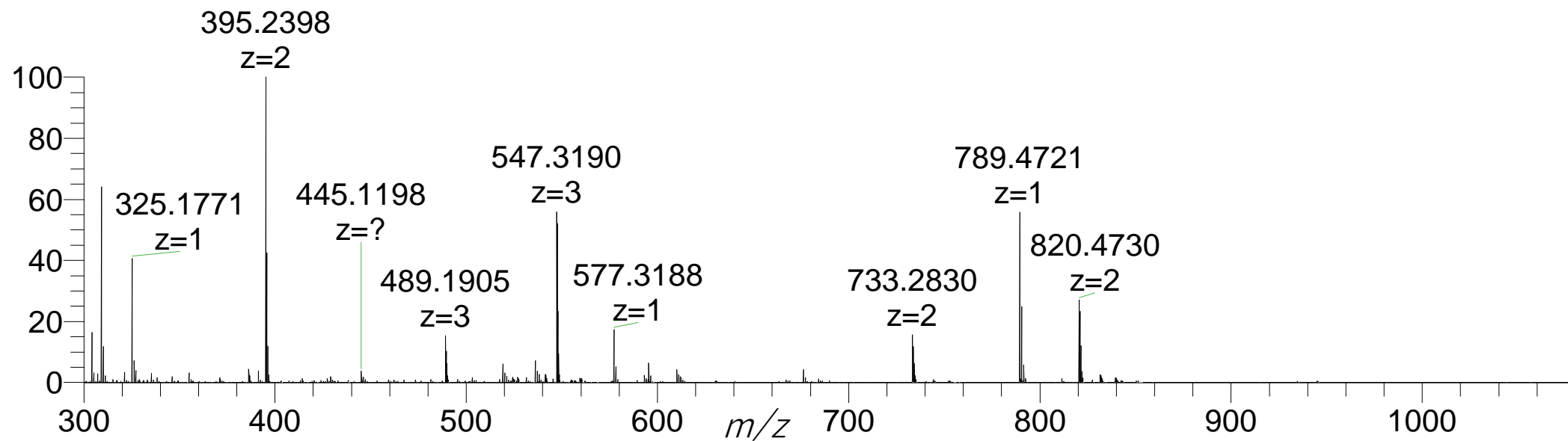
正イオンESI

モノアイソトピック質量: **327.1415 - 1.0073 = 326.1343**
(実測値)



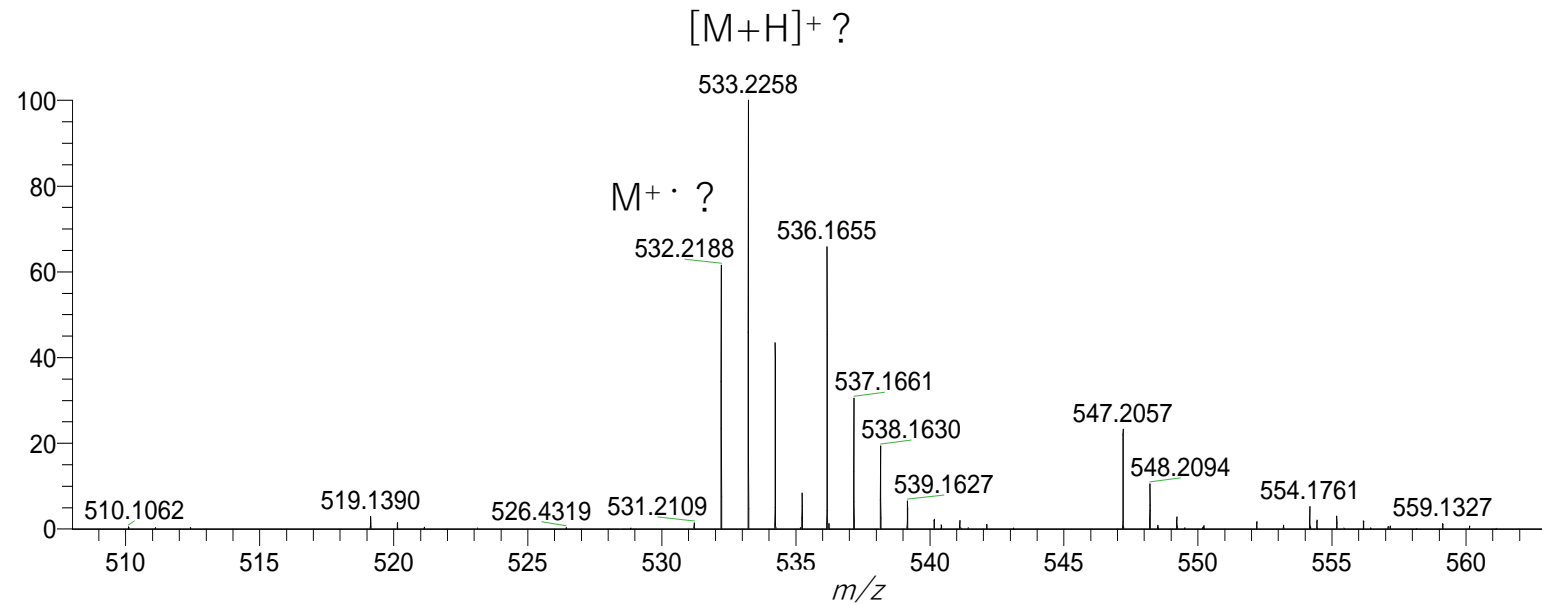
負イオンESI

CE/MS (ESI+), ペプチド



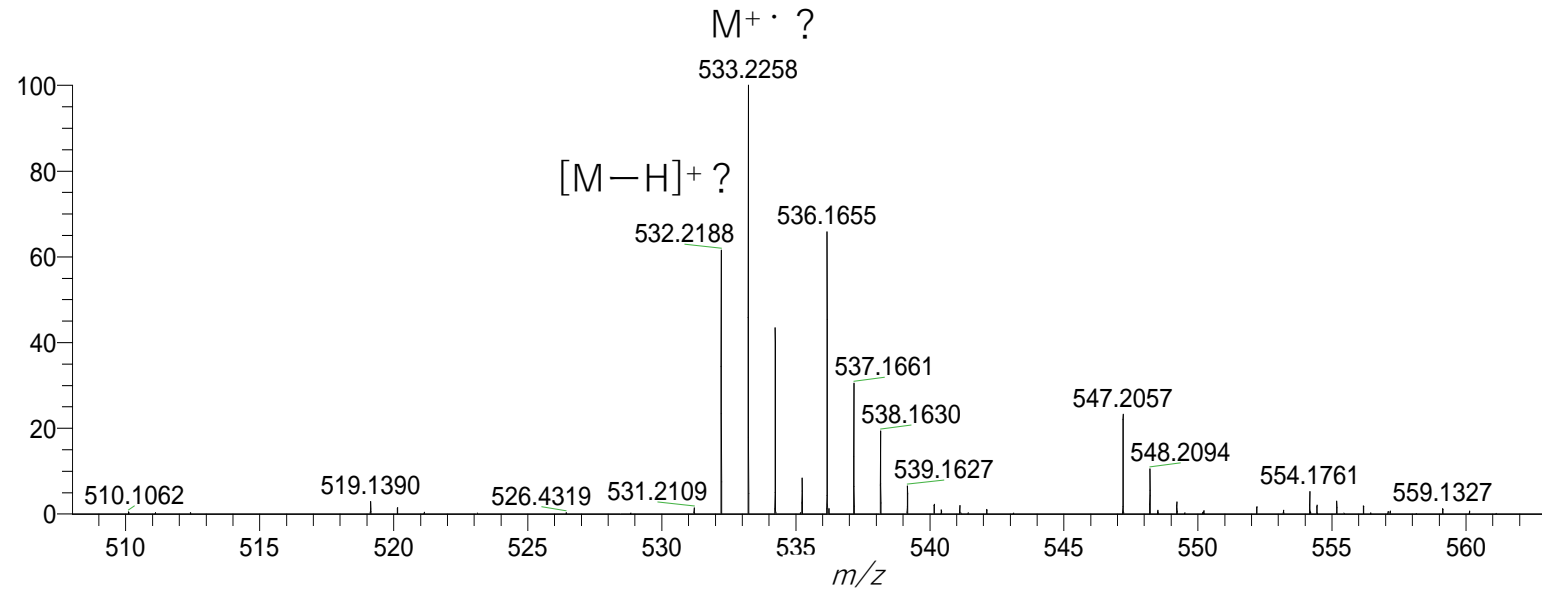
同位体ピークとイオン種の判断

或る化合物のマススペクトル(正イオンESI)



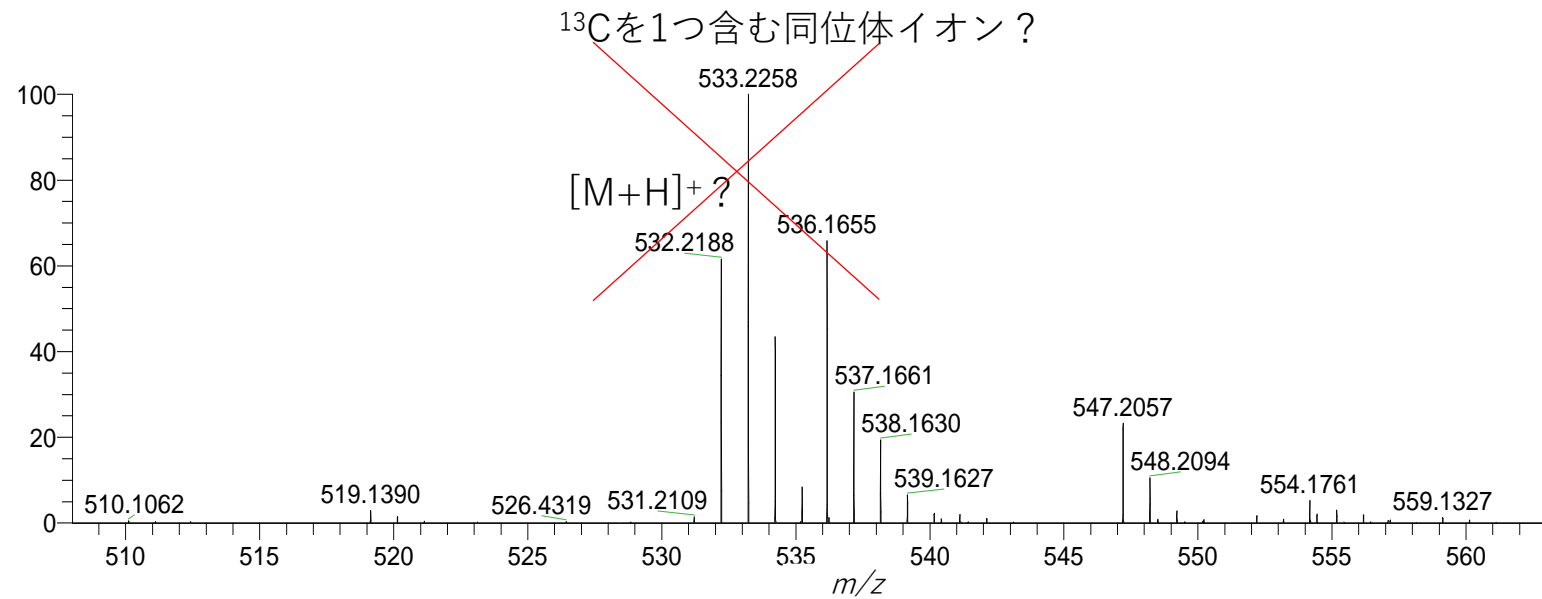
同位体ピークとイオン種の判断

或る化合物のマススペクトル(正イオンESI)



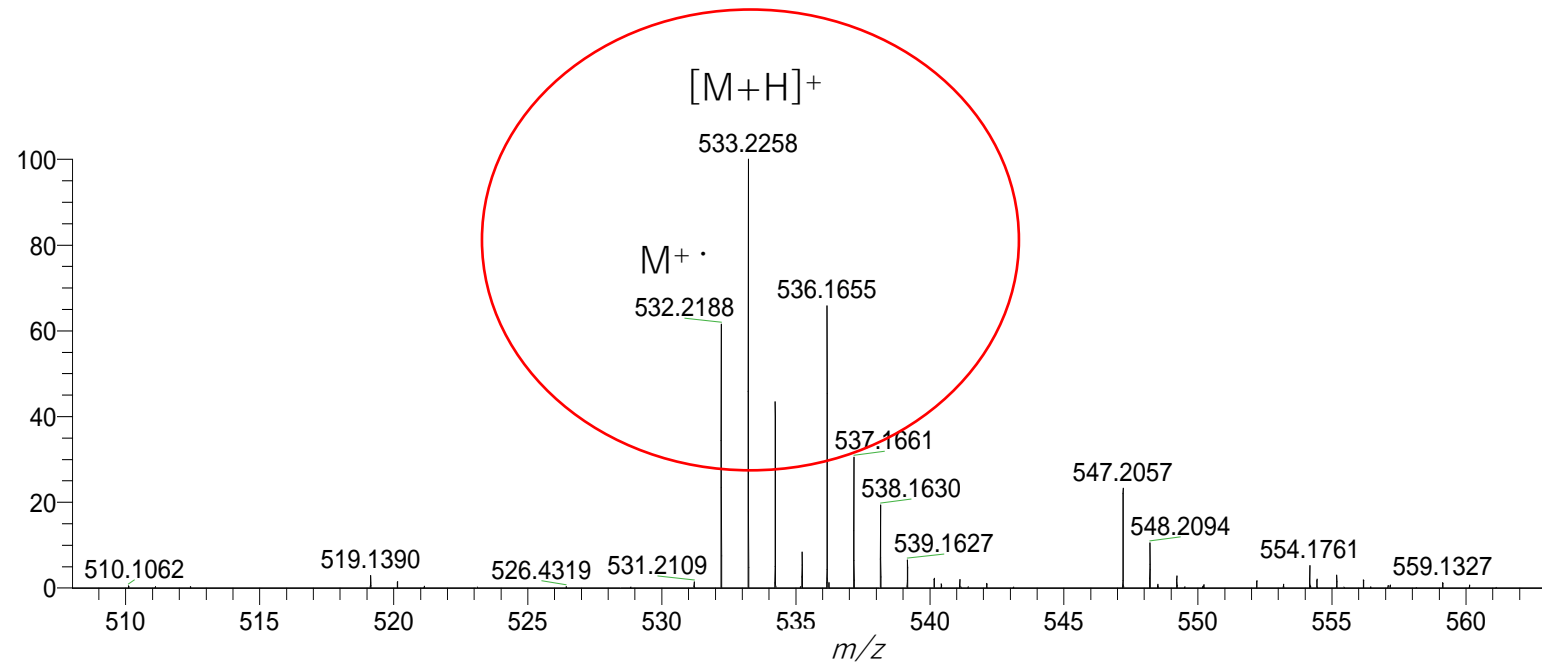
同位体ピークとイオン種の判断

或る化合物のマススペクトル(正イオンESI)



同位体ピークとイオン種の判断

或る化合物のマススペクトル(正イオンESI)



LC/MSによる定性分析(GC/MSとの比較)

	LC/MS	GC/MS
イオン化法	ESI, APCI	EI
イオン化のエネルギー	低	高
生成しやすいイオン種	$[M+H]^+$, $[M+NH_4]^+$, など (フラグメントイオンは生成し難い)	M^+ 、フラグメントイオン
マススペクトルから 得られる構造情報	少ない	多い
マススペクトルライブラリー データベース	少ない < 10,000	多い > 1,000,000

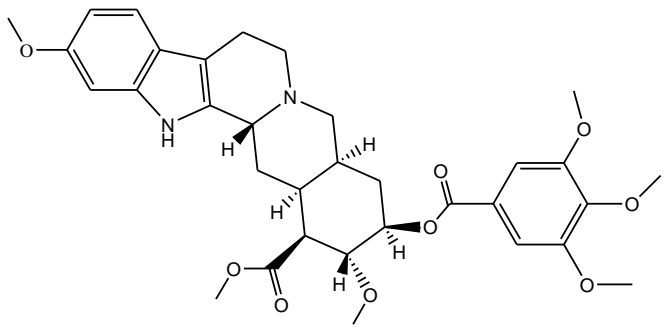
LC/MSでは通常のマススペクトルによる定性分析(構造推定)は困難

↳ 精密質量からの組成推定 & MS/MS

↓
高分解能マススペクトルの解析

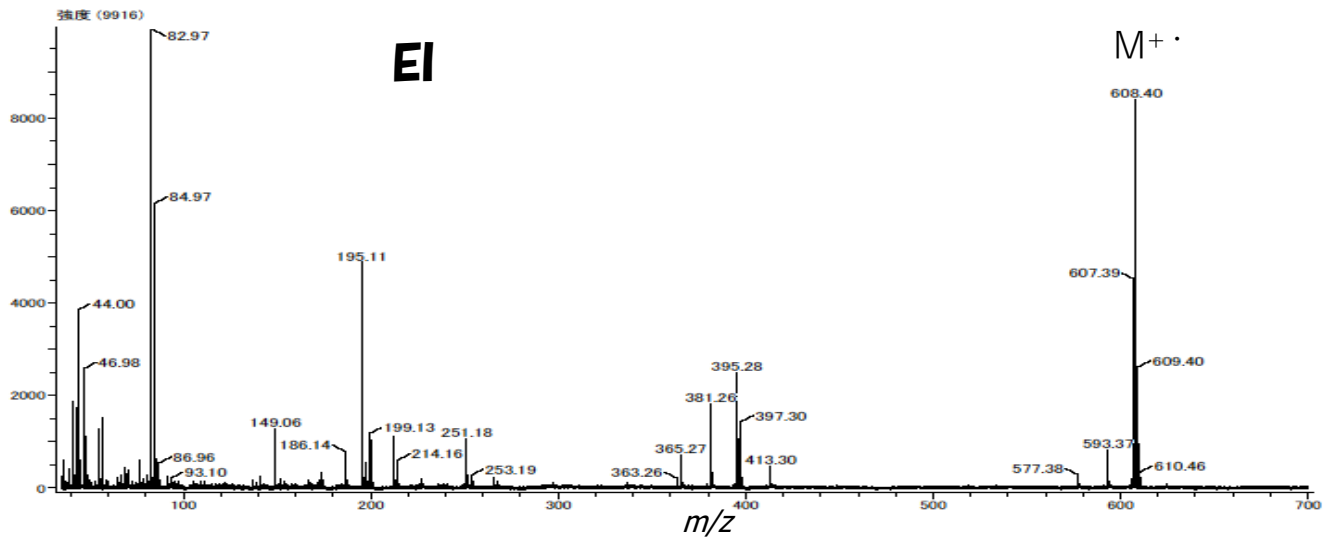
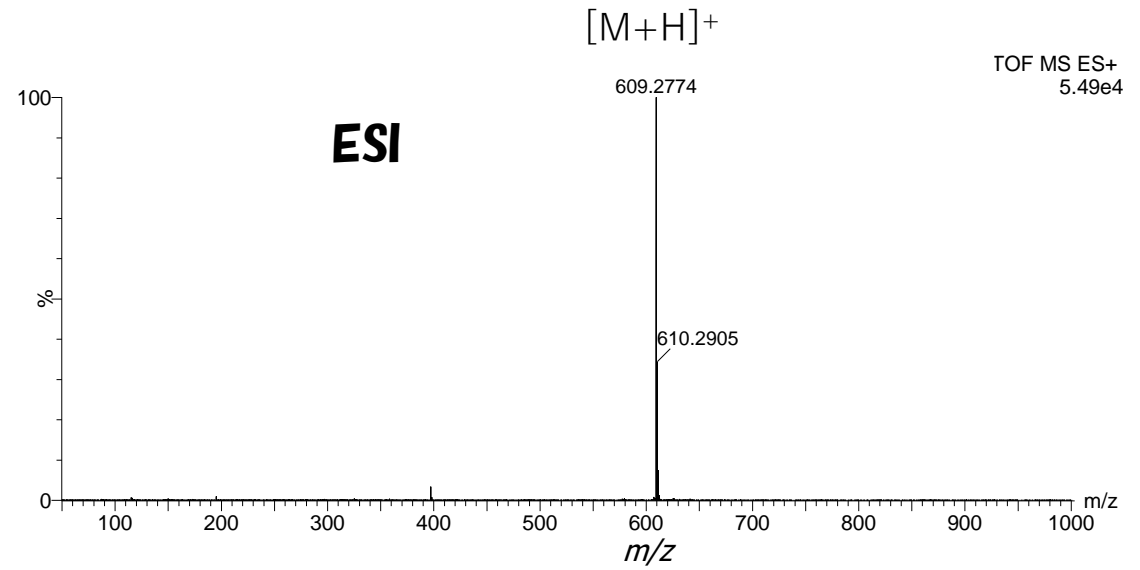
EIとESIのマスペクトル比較

試料: レセルピン



$C_{33}H_{40}N_2O_9$

モノイットピック質量 608.2734
/ミナル質量 608



4. LC / MSにおけるマススペクトルの解析

4.1 イオン種の解釈について

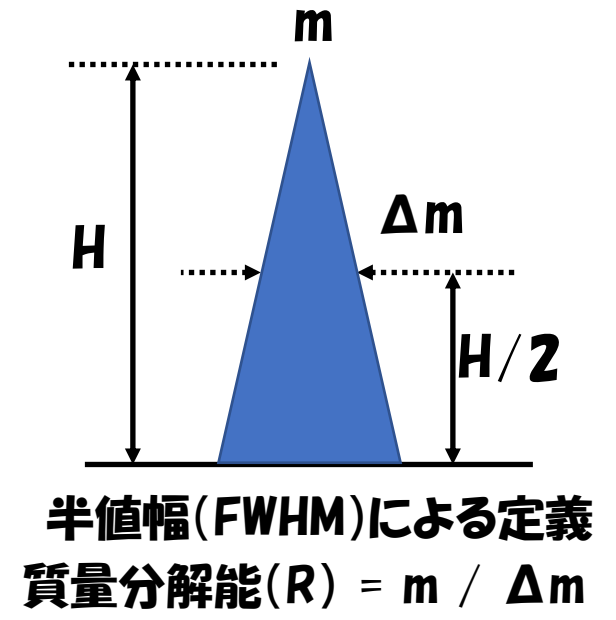
4.2 高分解能マススペクトルの解析

4.3 MS / MSにより得られるフラグメントイオンスペクトルの解析初歩

質量分解能と質量確度

互いに異なる質量のイオンのピークを分離するための質量分析計の性能のこと。

質量分解能が高いと → $\left\{ \begin{array}{l} \text{近接した } m/z \text{ のイオンを分離できる} \\ \text{イオンの } m/z \text{ 値を正確に測る事ができる} \end{array} \right.$



元素組成からモ/アイソトピック質量は一義的に決まる

高質量分解能マススペクトル

正確な m/z 値



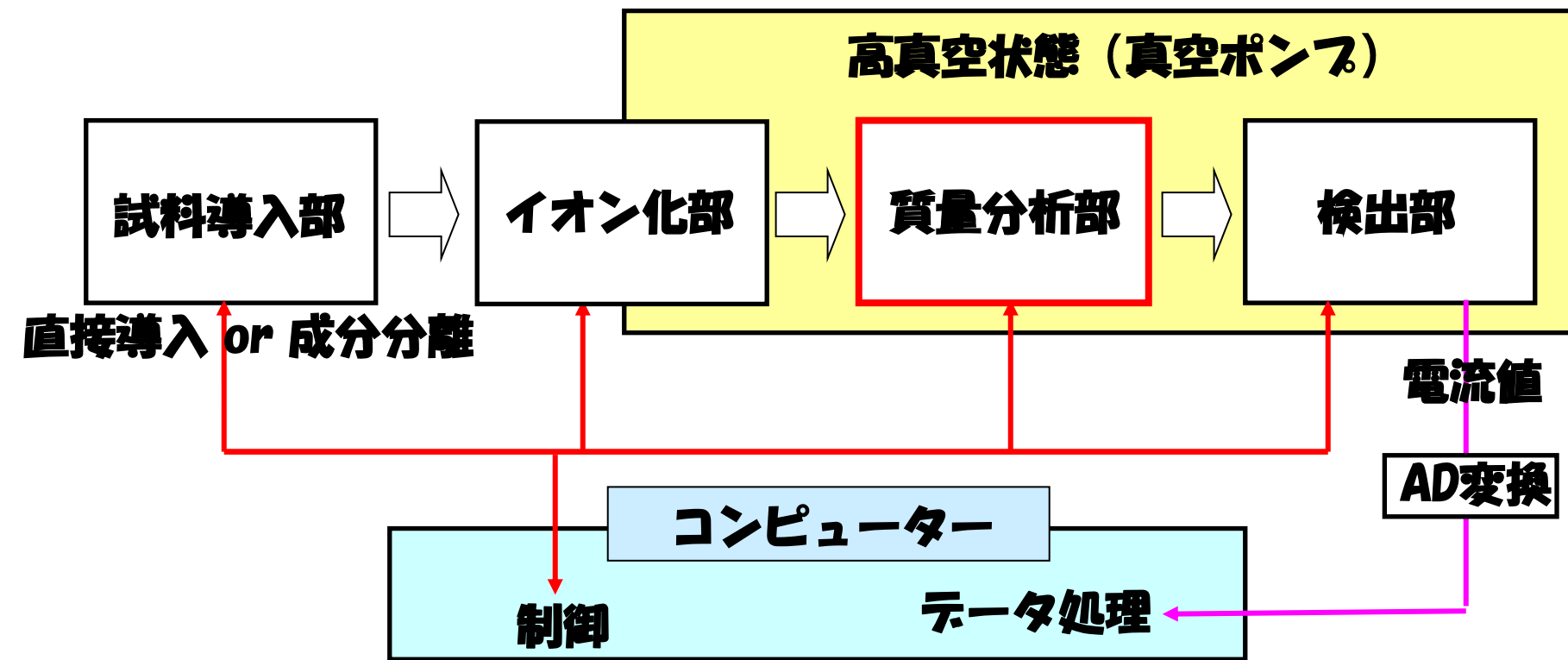
組成推定

質量分析計の種類

- 四重極(Q, Quadrupole)
 - イオントラップ(IT or QIT, Ion Trap)
- } 低分解能
- 飛行時間(TOF, Time of Flight)
 - フーリエ変換(磁場: Ion Cyclotron Resonance, 電場: Orbitrap)
 - 磁場(Sector)
- } 高分解能
- 質量分析部の性能
- タンデム(MS/MS)、ハイブリッドMS/MS
 - Triple-Q, IT, Linear IT, Q-TOF, IT-TOF, LIT-FT, Sector-Q, Sector-TOF

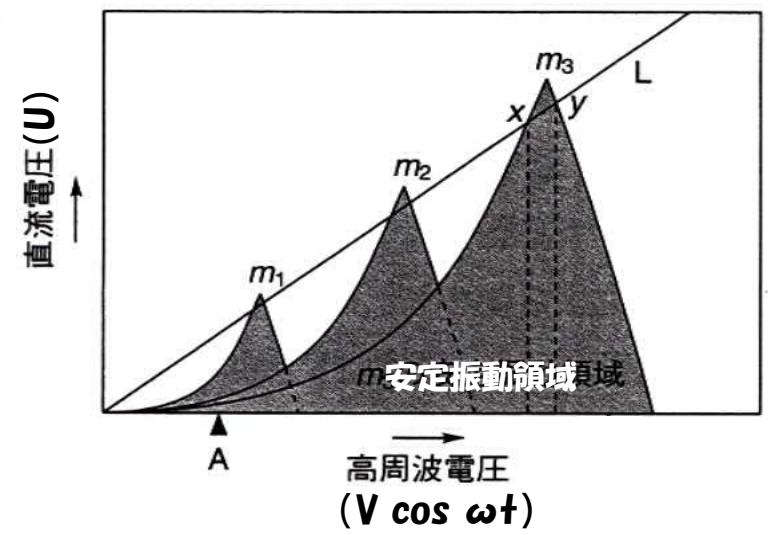
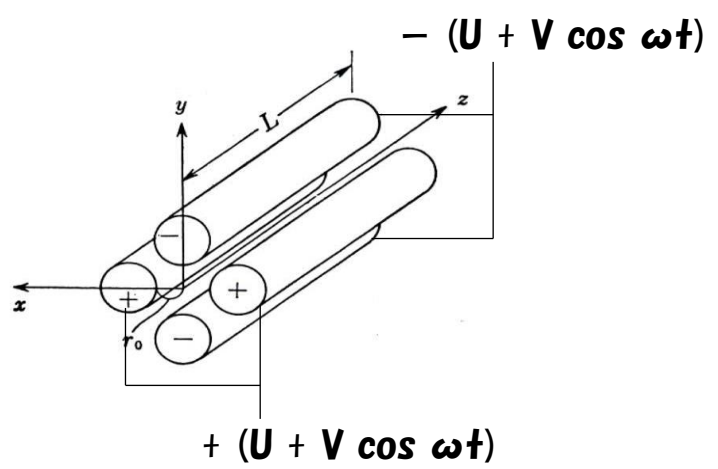


質量分析計の構成

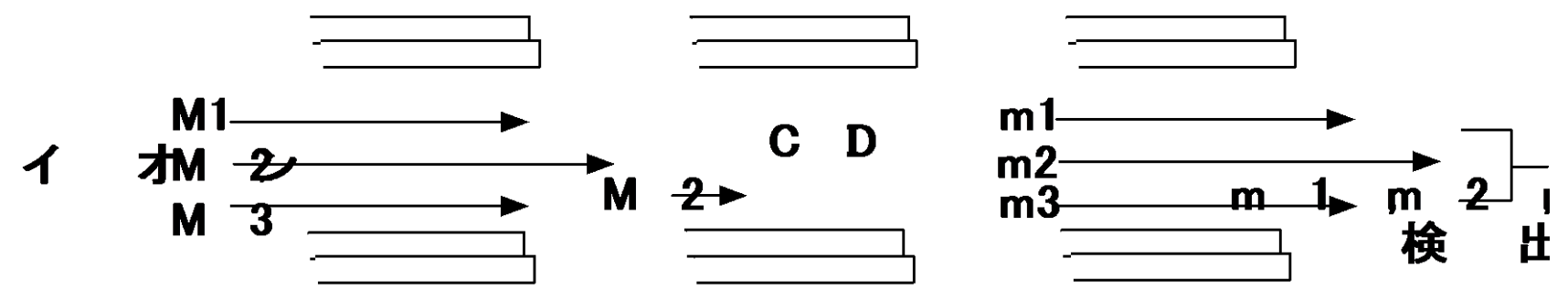


質量分析部：イオンを m/z に応じて分離する場（イオンの飛行や回転運動などを伴う）

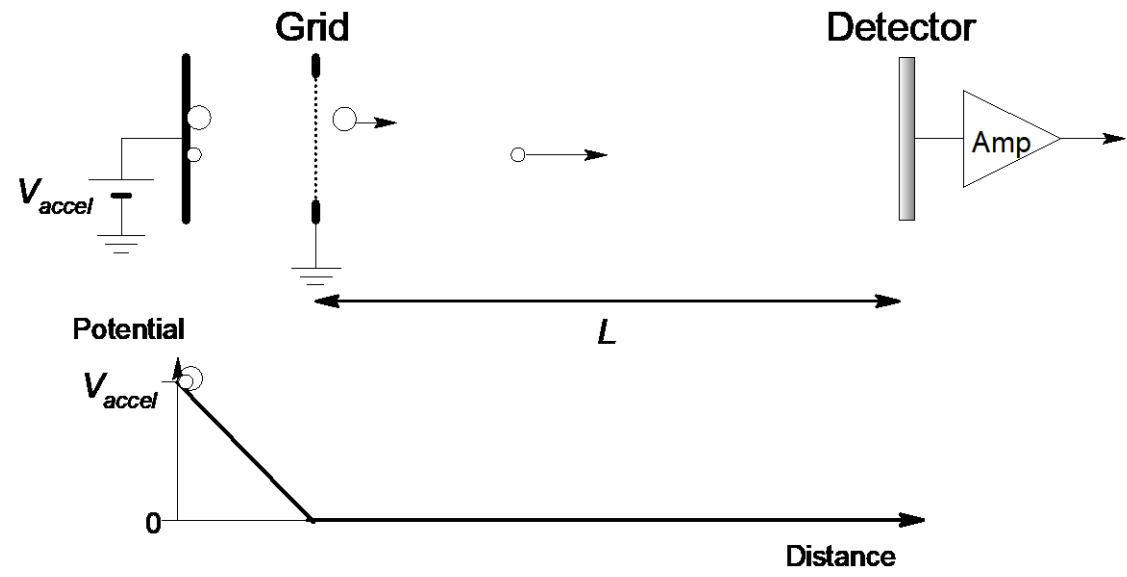
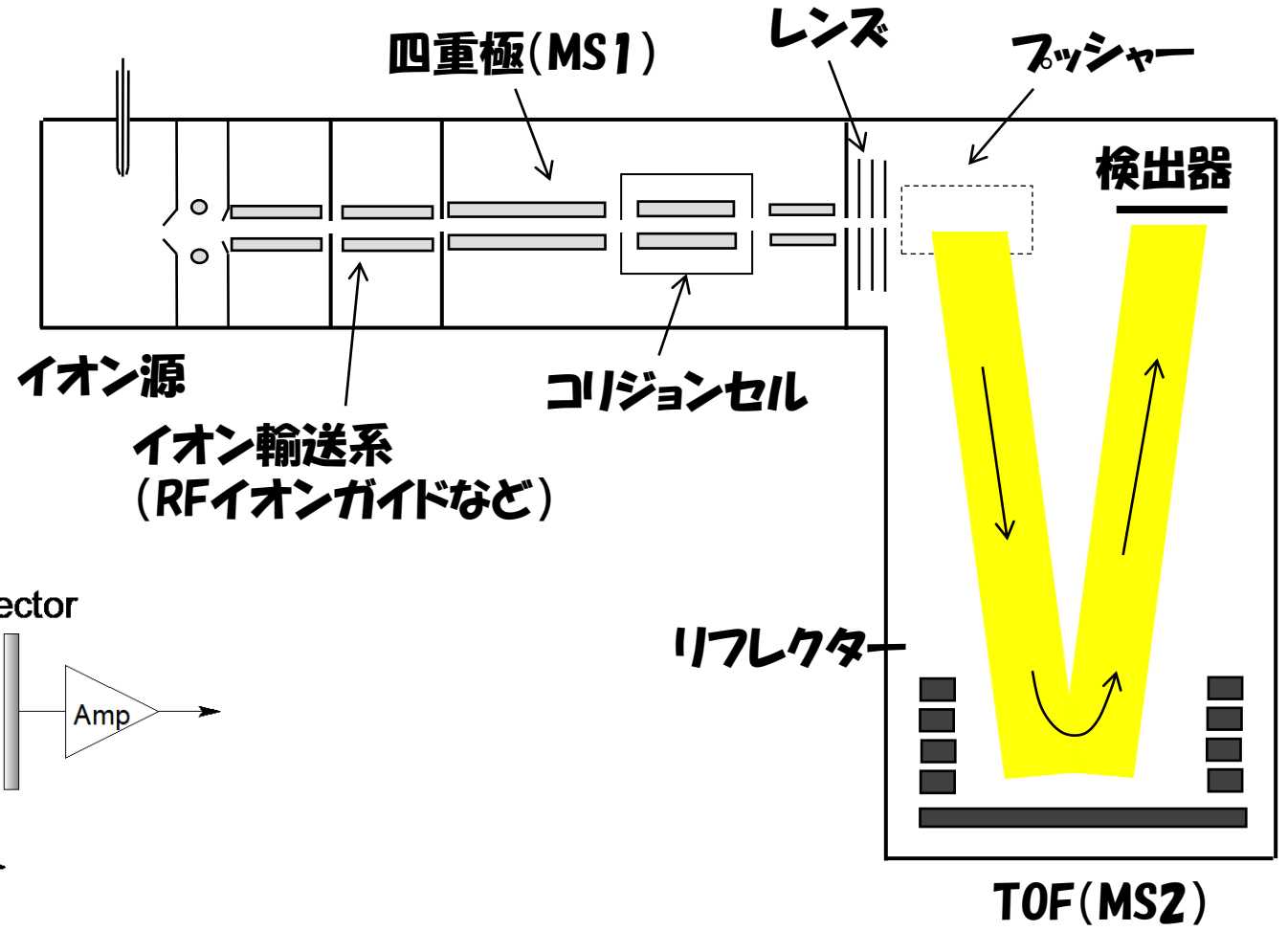
Q-MS : 四重極質量分析計



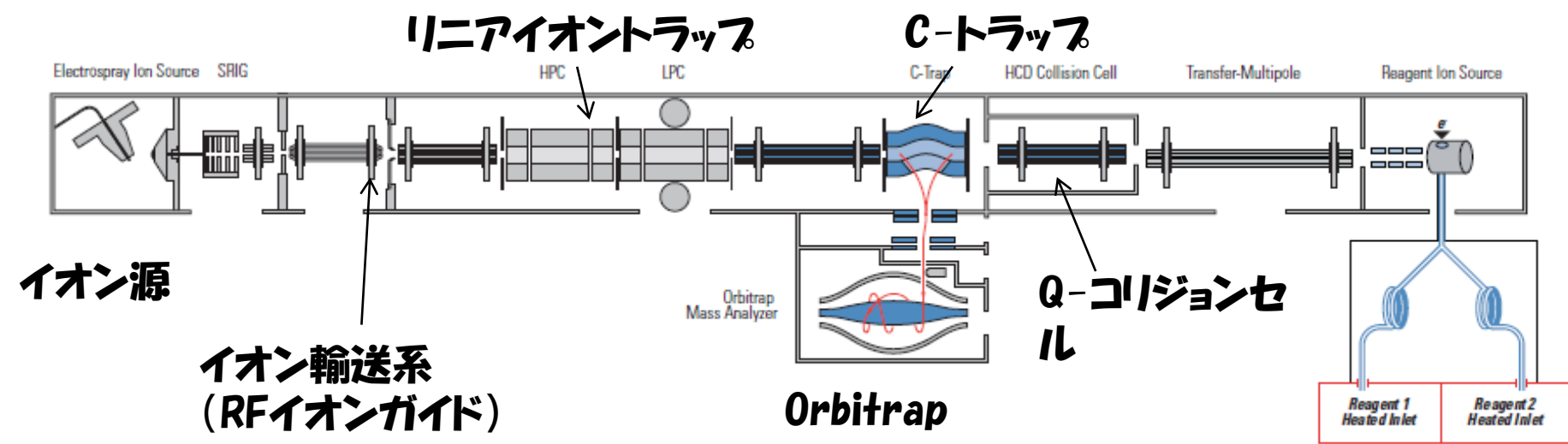
QqQ-MS : 三連四重極質量分析計



四重極-飛行時間質量分析計



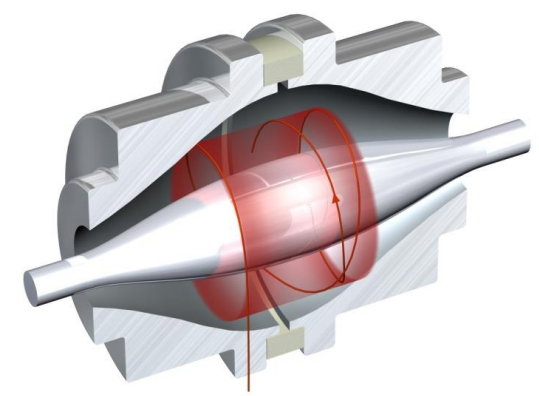
Orbitrap



もし質量分析計内部が大気圧なら...
(大気圧での平均自由行程 $< 0.1 \mu\text{m}$)



イオンは $0.1 \mu\text{m}$ も動けず、他の分子と衝突してしまう



間違いやすい用語-3

スキャン、スキャンスピード

スキャン: マススペクトルを取得するための電圧掃引のこと

スキャンスピード: 1枚のマススペクトルを取得するのに要する時間

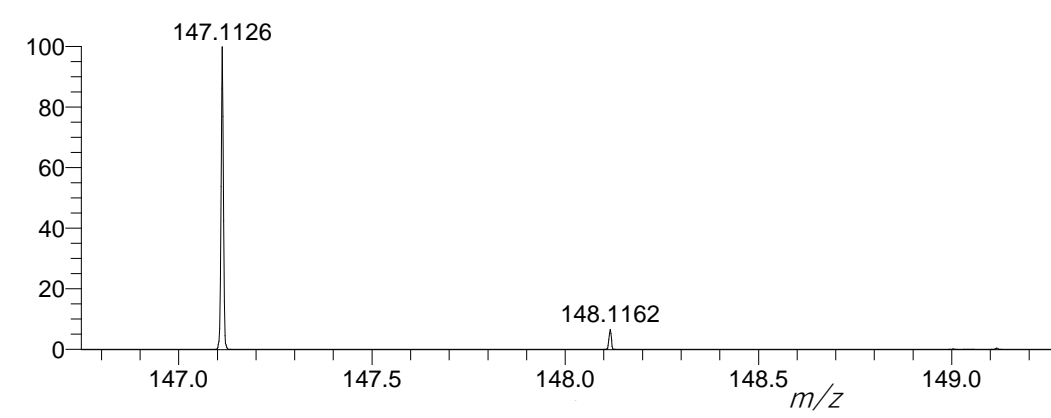
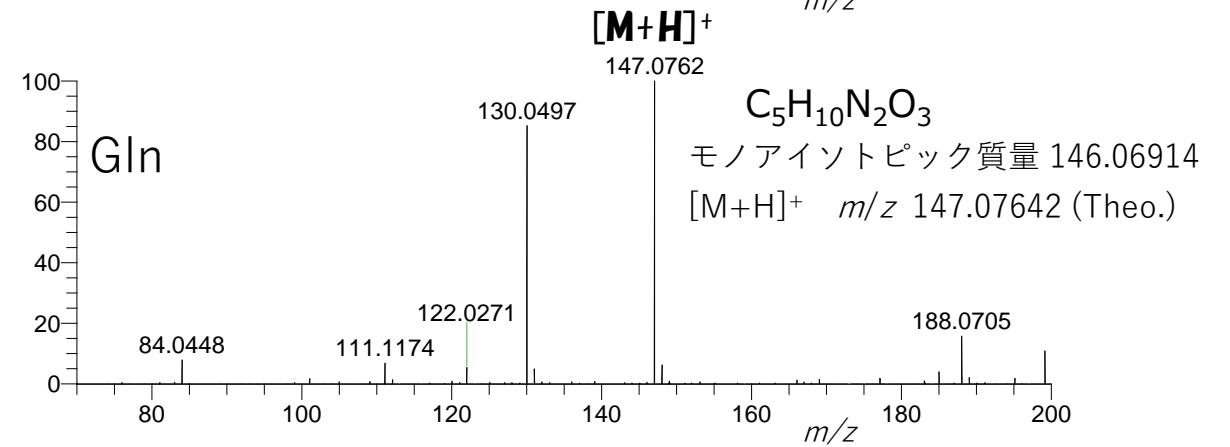
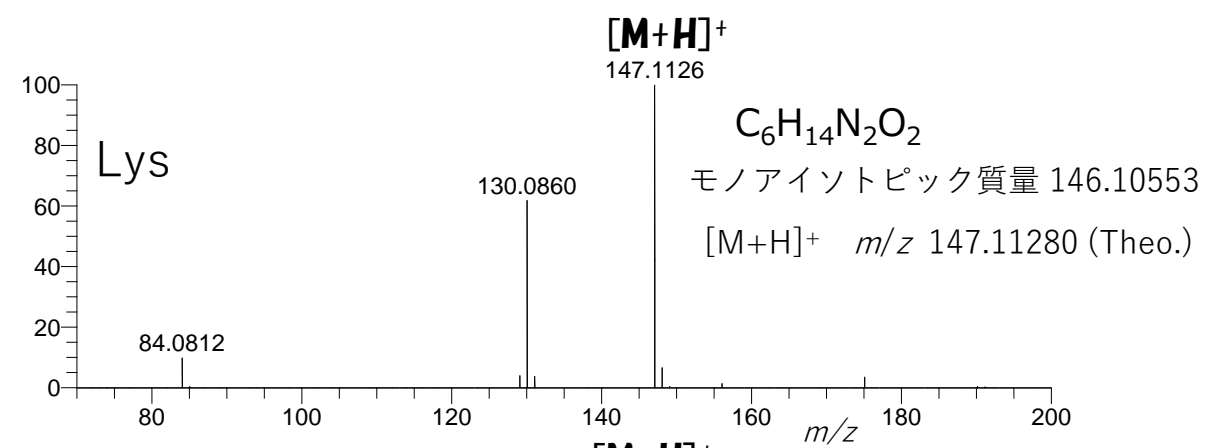
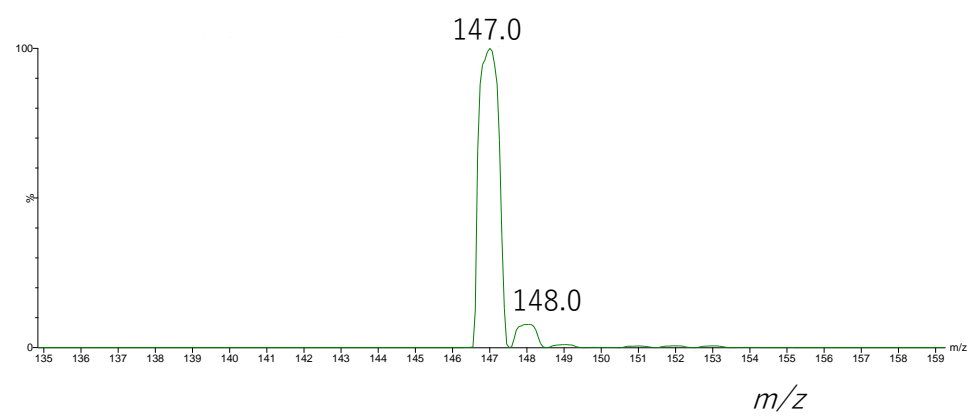
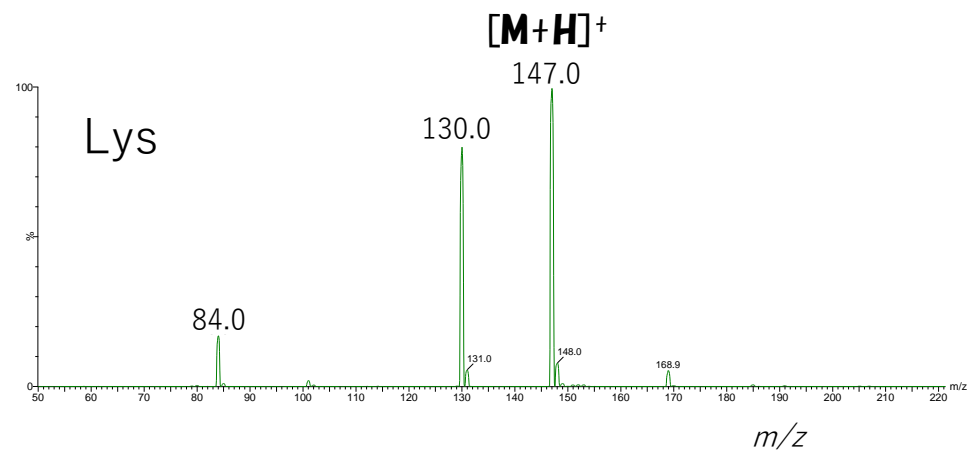
これらの用語が使えるのは... ⇒ **電圧掃引型の質量分析部のみ**

四重極、イオンラップ、セクター ⇒ ○

Orbitrap, ICR, TOF ⇒ ×

原理的に正しくない用語は使わない方が良い!

低質量分解能(四重極MS)

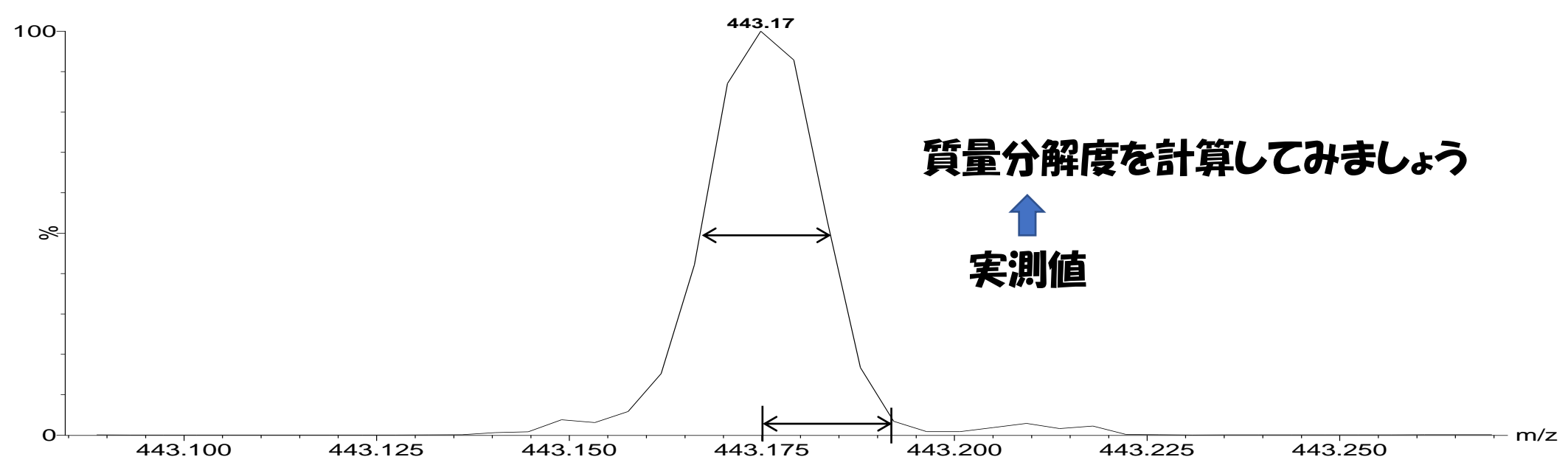
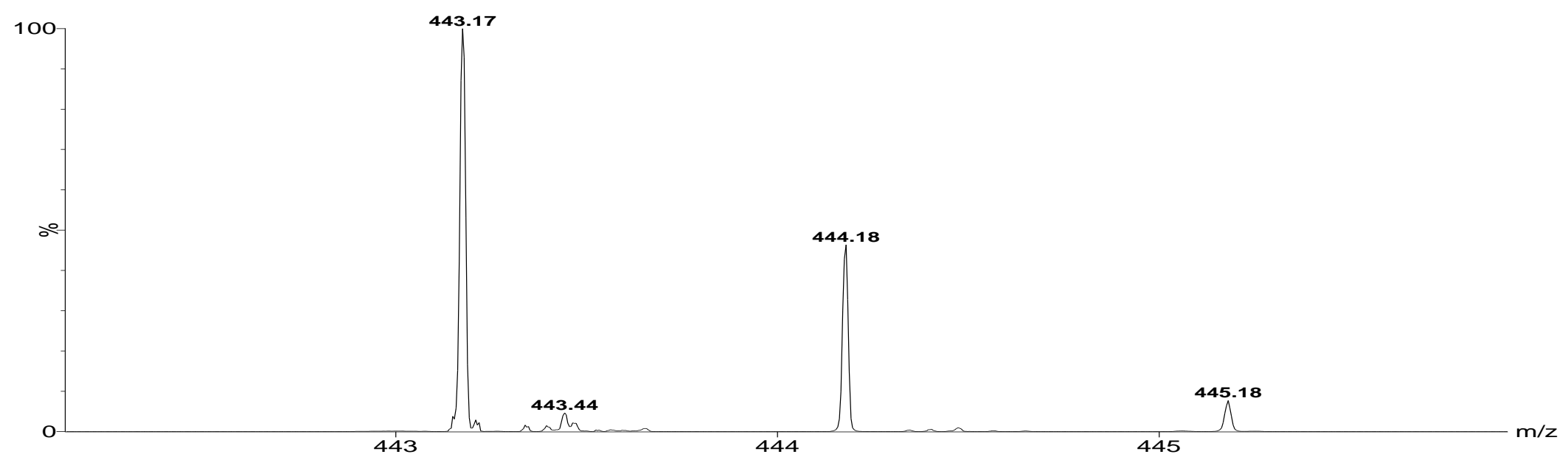


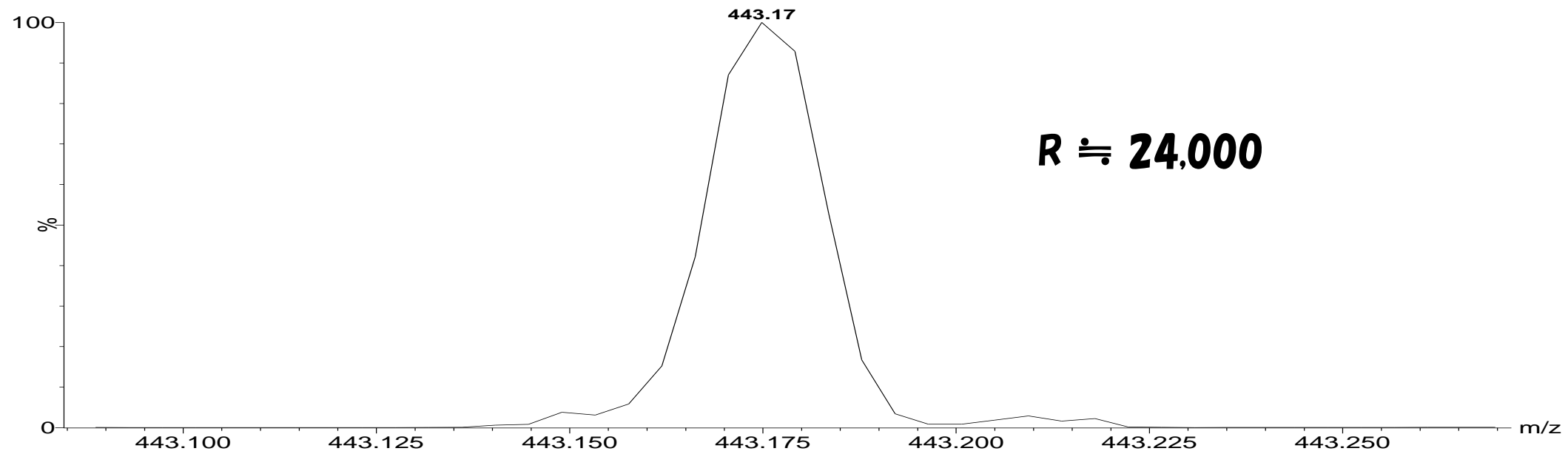
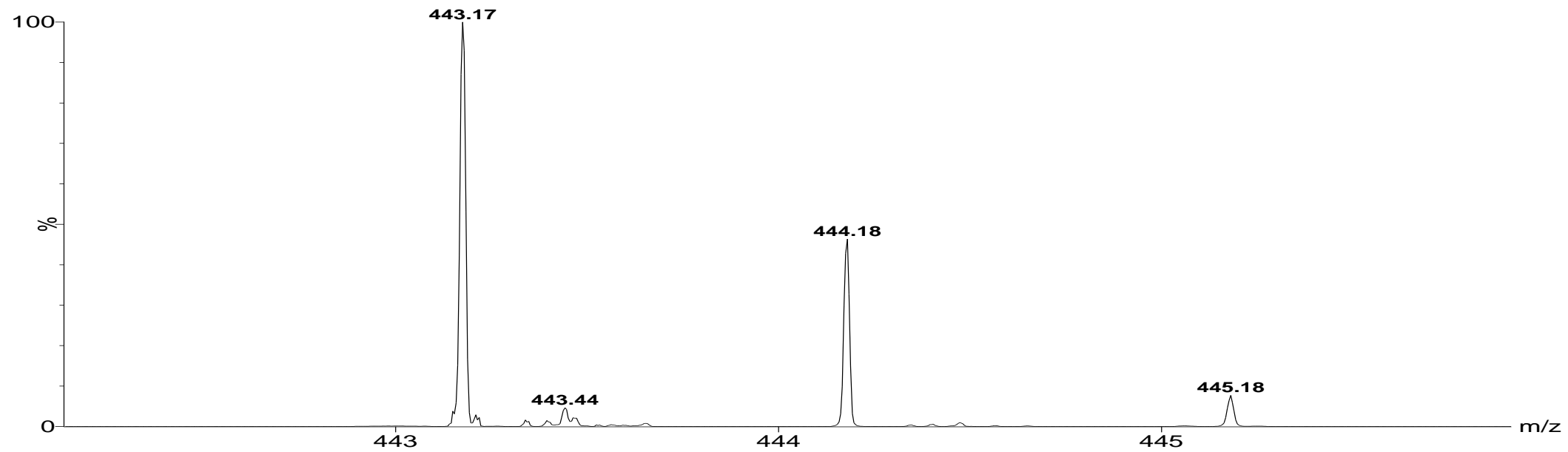
質量分析計の種類と質量確度

得られた m/z 値は、小数点以下何桁まで信頼できるか

質量分析計の種類	信頼できる小数点以下の桁数
四重極・イオンラップ	0~1
飛行時間	2~4
フーリエ変換	3~4

例)	化学種	質量
	$\text{CO}, \text{N}_2, \text{C}_2\text{H}_4$	28
	CO	27.9949
	N_2	28.0062
	C_2H_4	28.0313





質量分解能が高い



ピークがシャープ



ピーク的位置を正確に決められる



イオンの m/z 値を正確に測れる



イオンの構成元素の種類と数(分子式)を推測できる

マスキング
ロックマス補正

高分解能質量分析計と質量確度

– 従来（20年前）の高分解能装置

分解能：数1,000～10,000、質量確度：< 5 ppm

– 最近（10年前位以降）の高分解能装置

分解能：**20,000～300,000**、質量確度：< 1～2 ppm

Q-TOFMS, FT-MSの進歩

高分解能質量分析計を使えば、必ず高い質量確度のデータが得られる訳ではない！

正確な m/z 値 (精密質量) からイオンの 元素組成を推定

- イオンの構成元素組成 \Rightarrow 精密質量は一義的に決まる
例: Reserpine ($C_{33}H_{40}N_2O_9$) $[M+H]^+ \Rightarrow m/z$ 609.28066
- 測定によって得られた質量 \Rightarrow 構成元素組成を推定
609.28066 \Rightarrow C?H?N?O?

Elemental composition search on mass 609.28

$m/z = 604.28 - 614.28$

m/z	Theo. Mass	Delta (mmu)	RDB equiv.	Composition
609.28066	609.28066	0.00	14.5	C ₃₃ H ₄₁ O ₉ N ₂
	609.27982	0.84	2.5	C ₁₇ H ₄₁ O ₁₄ N ₁₀
	609.28199	-1.33	19.5	C ₃₄ H ₃₇ O ₅ N ₆
	609.28251	-1.85	1.5	C ₂₁ H ₄₅ O ₁₆ N ₄
	609.27881	1.85	27.5	C ₄₅ H ₃₇ O ₂
	609.28333	-2.67	24.5	C ₃₅ H ₃₃ O ₁₀ N ₁₀
	609.27797	2.69	15.5	C ₂₉ H ₃₇ O ₇ N ₈

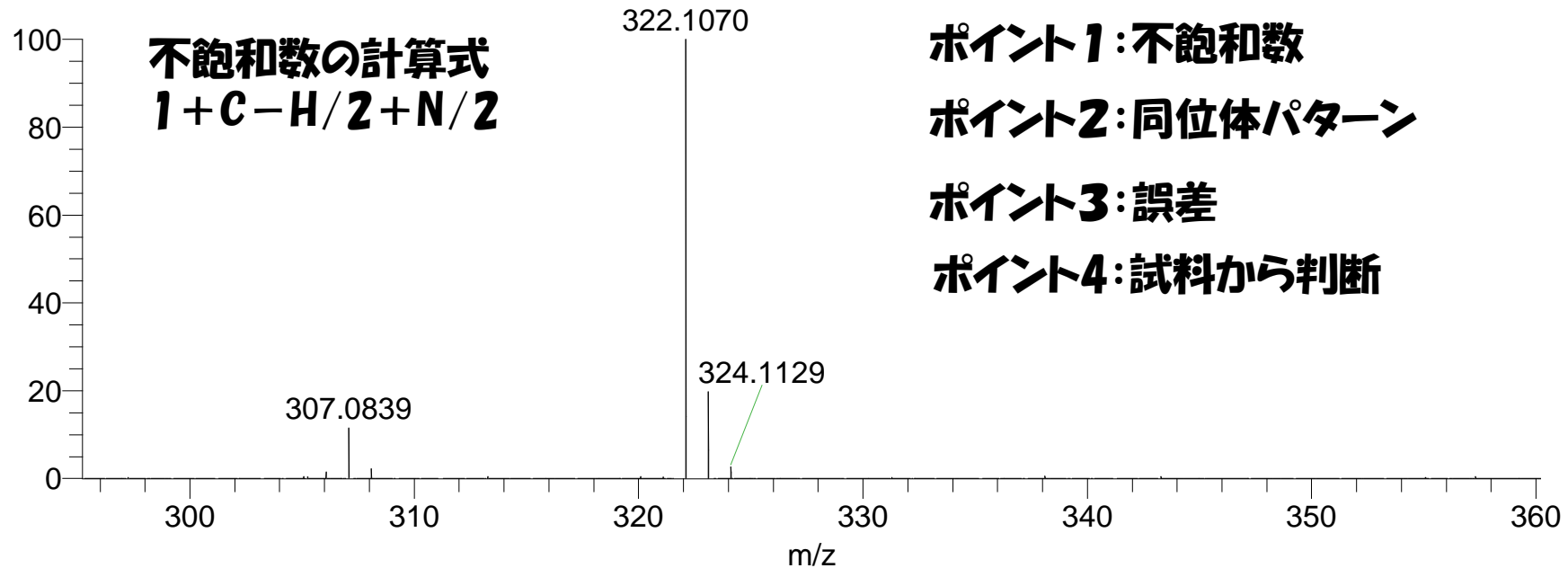
質量許容誤差: 1 ppm

質量許容誤差: 2 ppm

質量許容誤差: 5 ppm

* C: 0-50, H: 10-00, N: 0-10, O: 0-20の範囲で推定

複数の候補から如何に正解を選ぶか！？



m/z	Theo. Mass	Delta (mmu)	RDB equiv.	Composition
322.1072	322.1074	-0.18	12.5	C19 H16 O4 N
	322.1065	0.65	0.5	C3 H16 O9 N9
	322.1079	-0.69	0.0	C5 H18 O10 N6
	322.1060	1.16	13.0	C17 H14 O3 N4
	322.1087	-1.52	17.5	C20 H12 N5

間違い易い用語-4

質量精度と質量確度

質量精度 2 ppm以内などとカタログに書いてある

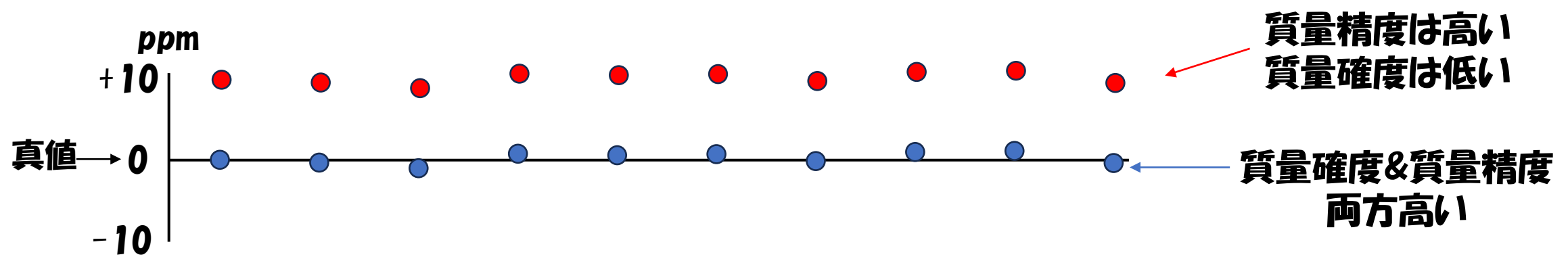
質量精度が高い → イオンの実測 m/z 値の繰り返し再現性が高い

質量確度が高い → イオンの実測 m/z 値が真値に近い

例 : Reserpine ($C_{33}H_{40}N_2O_9$) $[M+H]^+ \Rightarrow m/z$ 609.2807

実測値 m/z 609.2802 真値との誤差 $-0.82 \text{ ppm} \left(\frac{609.2807 - 609.2802}{609} \times 1,000,000 \right)$

↑ 質量確度が高い



4. LC / MSにおけるマススペクトルの解析

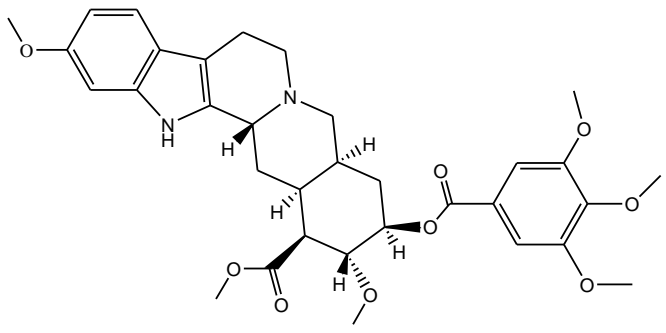
4.1 イオン種の解釈について

4.2 高分解能マススペクトルの解析

4.3 MS / MSにより得られるフラグメントイオンスペクトルの解析初歩

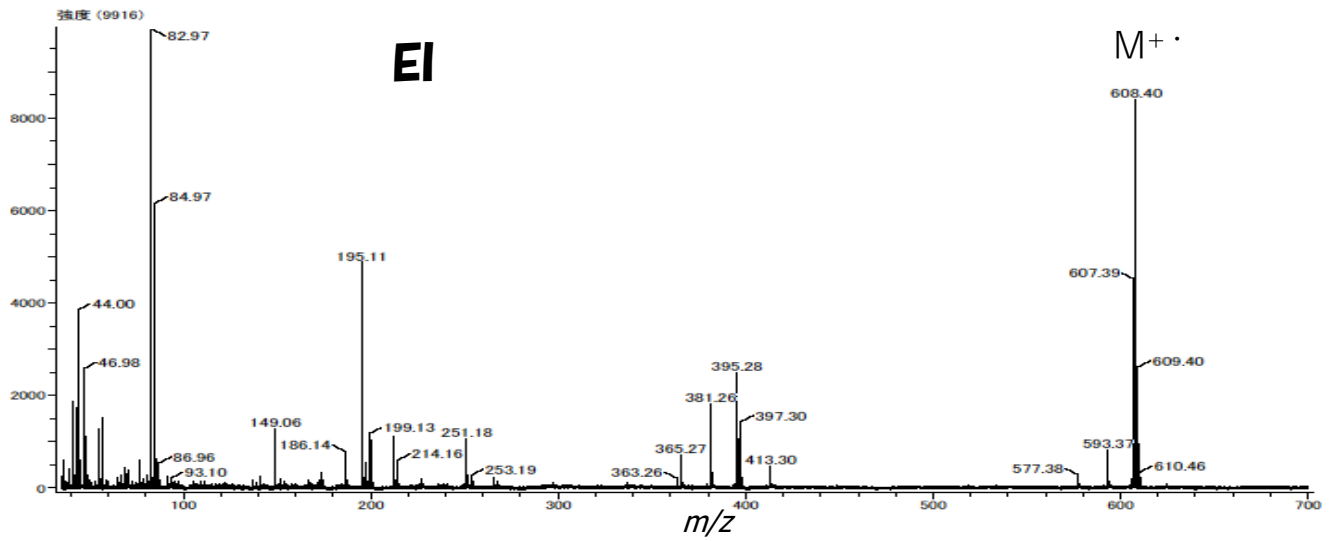
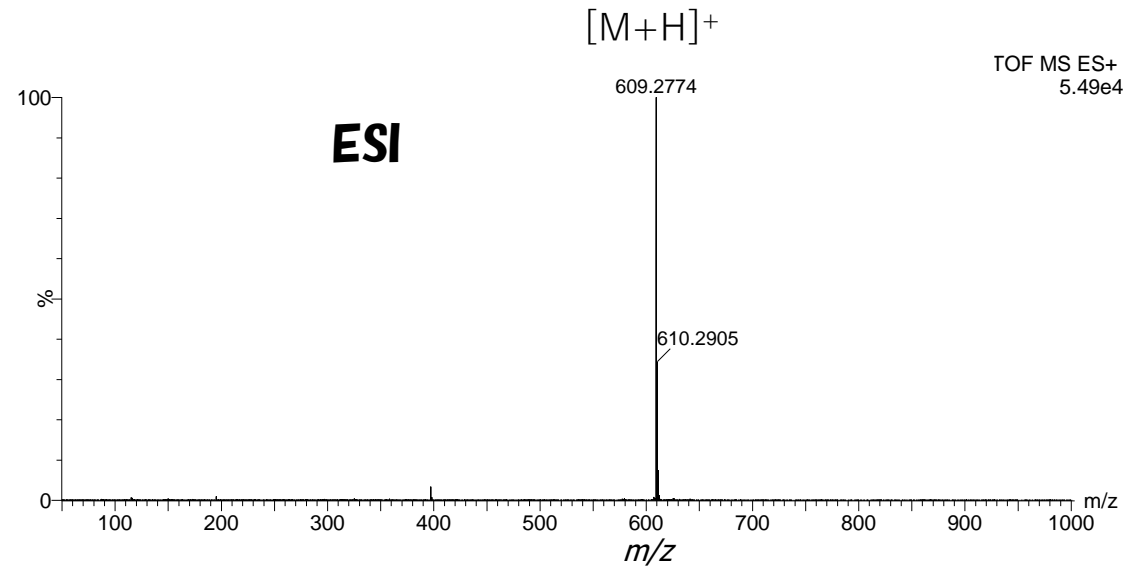
EIとESIのマスペクトル比較

試料: レセルピン



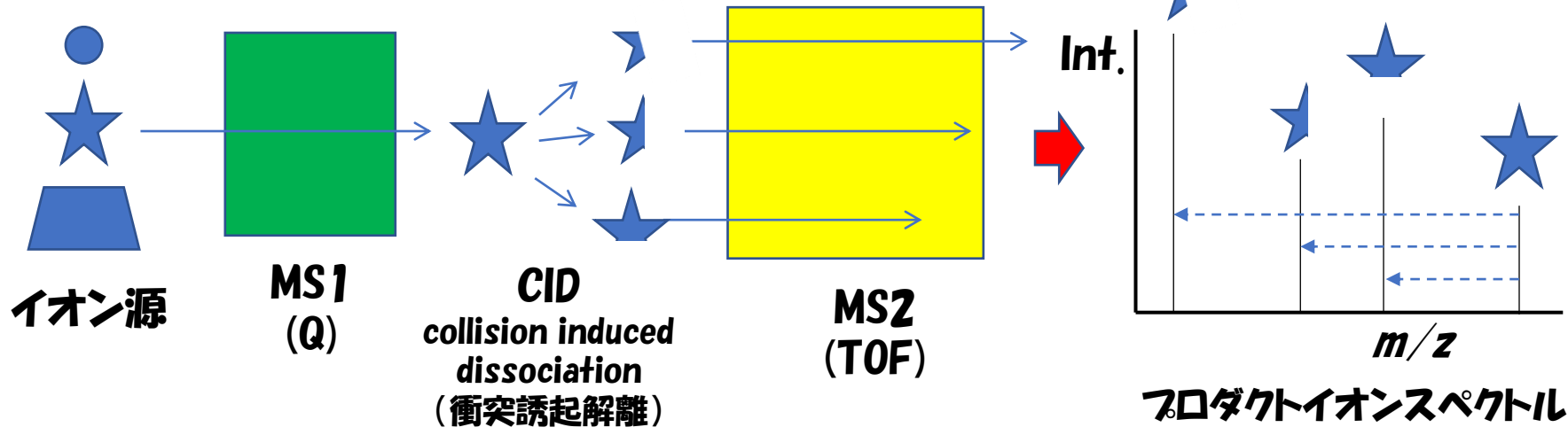
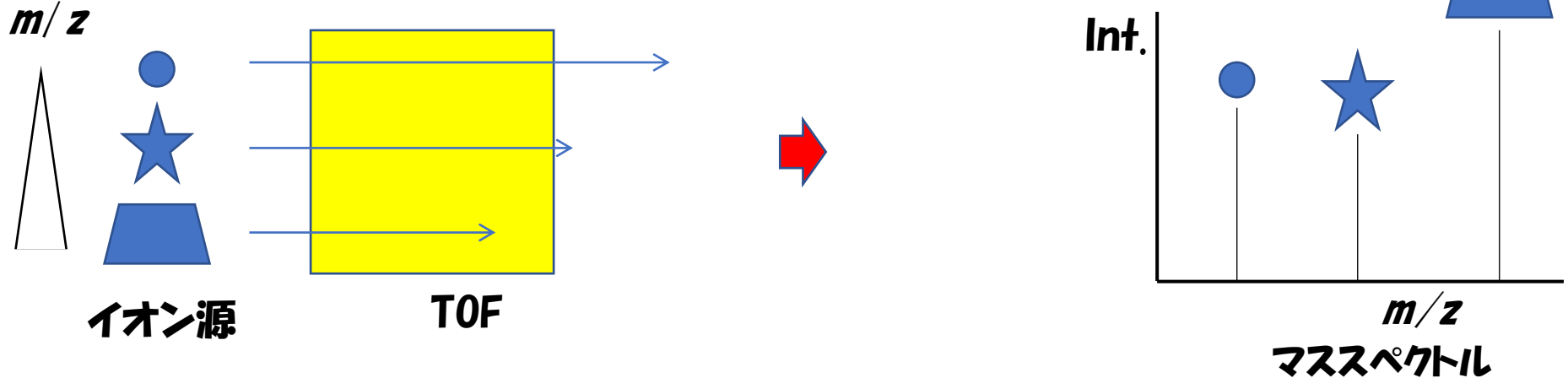
$C_{33}H_{40}N_2O_9$

モノイットピック質量 608.2734
ノミナル質量 608



通常のマススペクトルとMS/MSにより得られるマススペクトル(フラグメントイオンマススペクトル)

(TOF-MSとQ-TOF-MSの違い)



LC/MS/MSで用いられているCID → 低エネルギー



プリカーサーイオンからプロダクトイオンへの変換効率が高い



高感度

LC/MSで生成するイオン → 偶数電子イオン

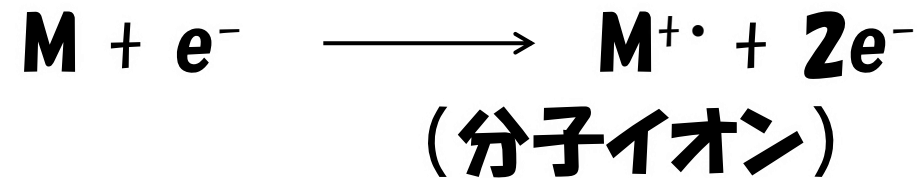
MS / MS可能な質量分析計

- **三連四重極 (QqQ)** ← **定量分析**
- **イオントラップ (IT)**
- **4-Sector**
- **TOF / TOF** } **高エネルギーCID**
- **ハイブリッドタンデム (MS / MS)** ← **定性分析**
 - **Q-TOF**
 - **Q-Orbitrap**

奇数電子イオンと偶数電子イオン

電子イオン化 (EI: Electron Ionization)

⇒ 奇数電子イオン



エレクトロスプレーイオン化 (ESI: Electrospray Ionization)、大気圧化学イオン化 (APCI: Atmospheric Pressure Chemical Ionization)、など

⇒ 偶数電子イオン



偶数電子イオンのフラグメンテーション

ESI や APCI によるイオン化

⇒ 低エネルギーによるソフトイオン化

生成するイオン種 { 正イオン: H^+ , Na^+ , NH_4^+ 等の付加
負イオン: 主として H^+ の脱離


偶数電子イオン = 安定

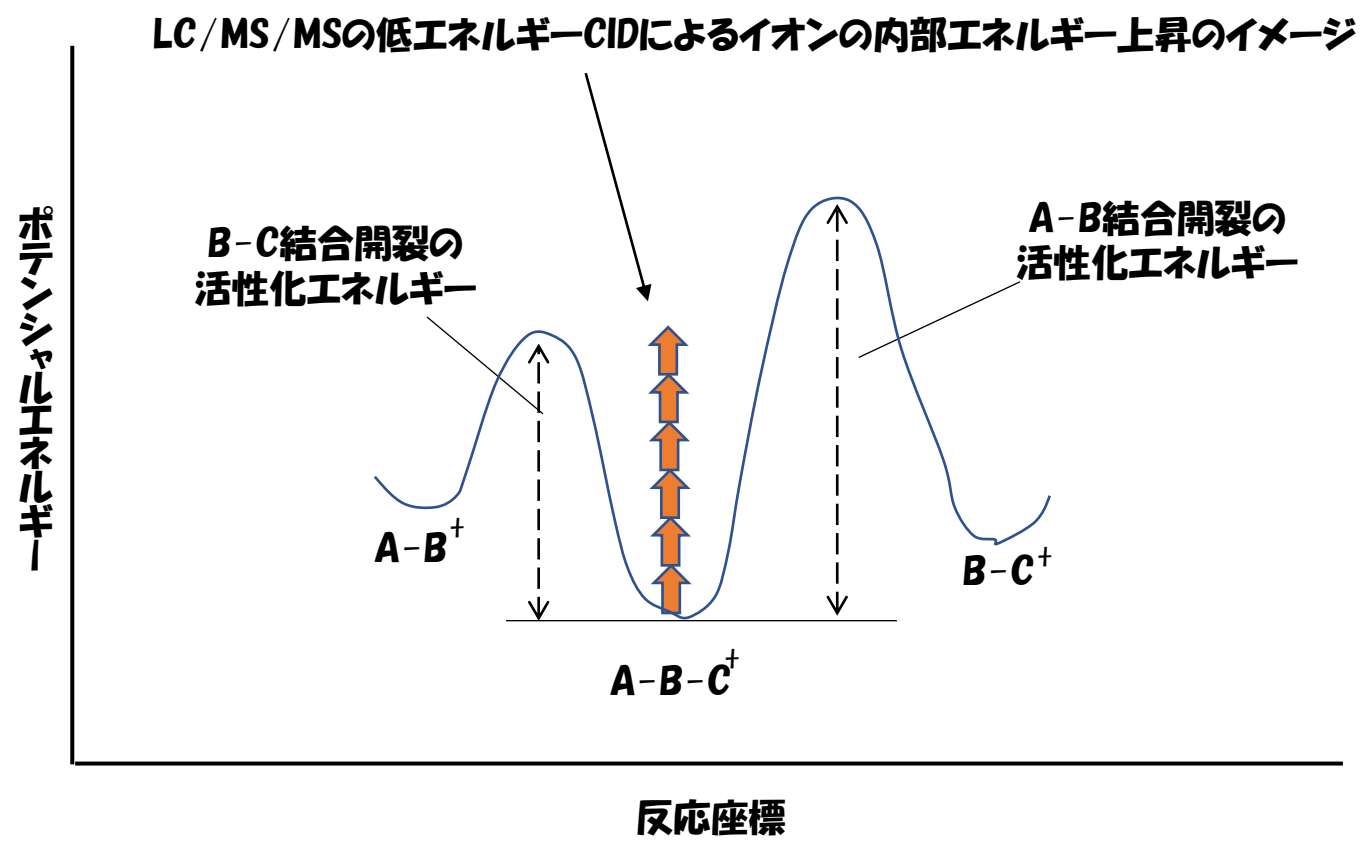
 フラグメンテーションが起こりにくい

CID (Collision Induced Dissociation) 等による強制開裂

構造解析: タンデム質量分析計を用いる方法が主流

QqQ, Ion-Trap, Q-TOF, IT-TOF, FT-ICR, Orbi-trap

低エネルギーCIDにおけるフラグメンテーションの考え方



低エネルギーによる不活性ガスとの多段階の衝突によって、イオンの内部エネルギーは徐々に増加する



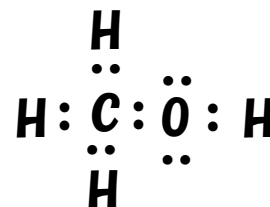
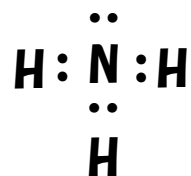
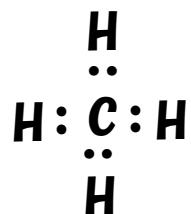
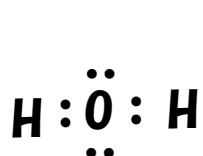
基本的に最も開裂しやすい結合が優先的に開裂する

フラグメンテーション = 共有結合の開裂

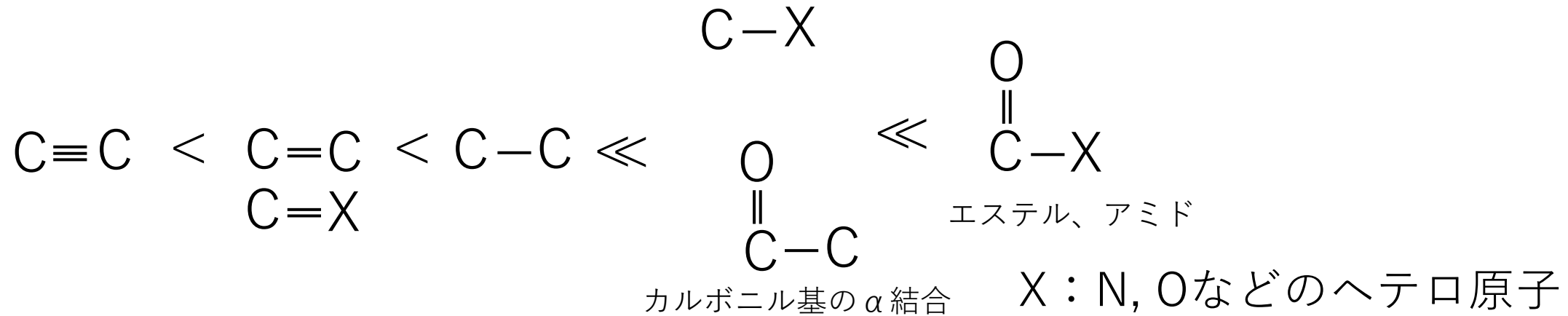


分子内の電子の動き
オクテット則の理解

安定分子の最外殻の共有電子対と非共有電子対の合計は8個
(主に第二周期の元素に適用される)



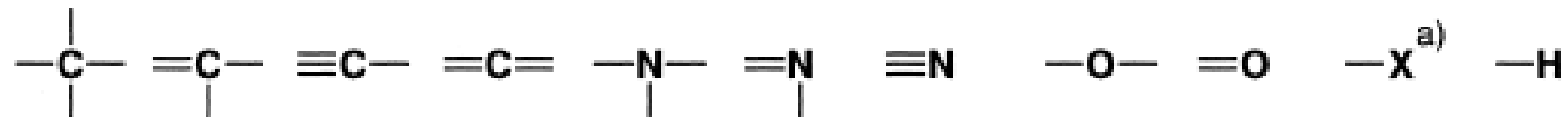
結合の開裂し易さ



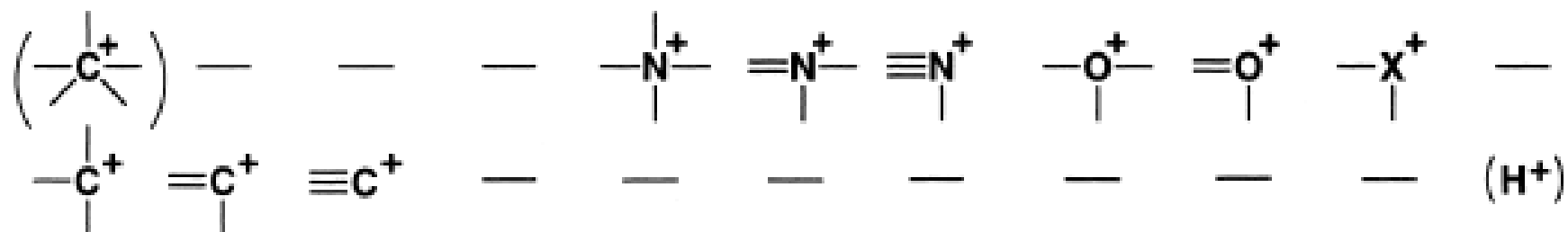
X: N, Oなどのヘテロ原子

安定な有機イオンの構造

Neutral (uncharged) atoms



Positively charged atoms



Negatively charged atoms



^{a)} X stands for halogen atoms.

代表的な中性フラグメント

イオン	脱離する中性フラグメント	化合物の種類
M - 1	<u>H</u> ·	アルデヒド類
M - 2	<u>H₂</u>	ポリオール類
M - 15	· <u>CH₃</u>	
M - 16	O·, NH ₂ ·	N-オキシド、アミド
M - 17	OH·	
M - 18	<u>H₂O</u>	アルコール、ポリオール
M - 26	C ₂ H ₂	
M - 27	HCN	
M - 28	<u>CO</u> , C ₂ H ₄	キノン、エチルエステル
M - 29	CHO, C ₂ H ₅ ·	
M - 30	<u>CH₂O</u> , NO·	
M - 31	<u>CH₃O</u> ·	含メトキシ基
M - 32	<u>CH₃OH</u>	含メトキシ基
M - 42	<u>CH₂CO</u> , C ₃ H ₅	
M - 43	<u>CH₃CO</u> ·	アセテート
M - 44	<u>CO₂</u>	カルボン酸
M - 45	COOH·	カルボン酸
M - 46	C ₂ H ₅ OH, NO ₂ ·, HCOOH	

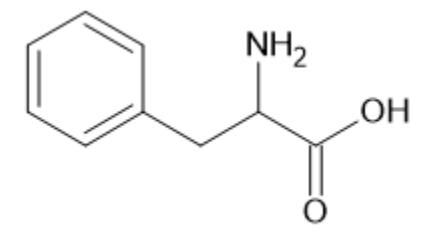
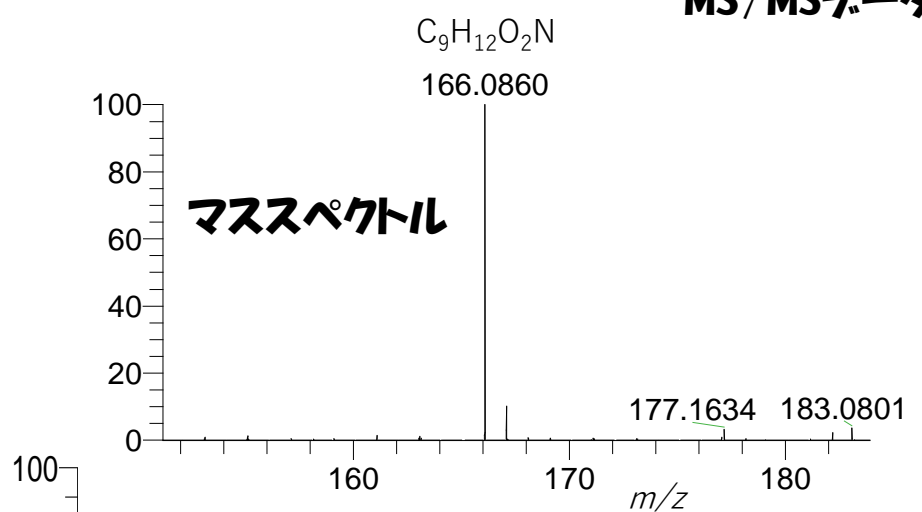
Mは分子イオンや分子質量関連イオンのm/z値

フラグメンテーション解析の初級編 例) 推定構造の確認

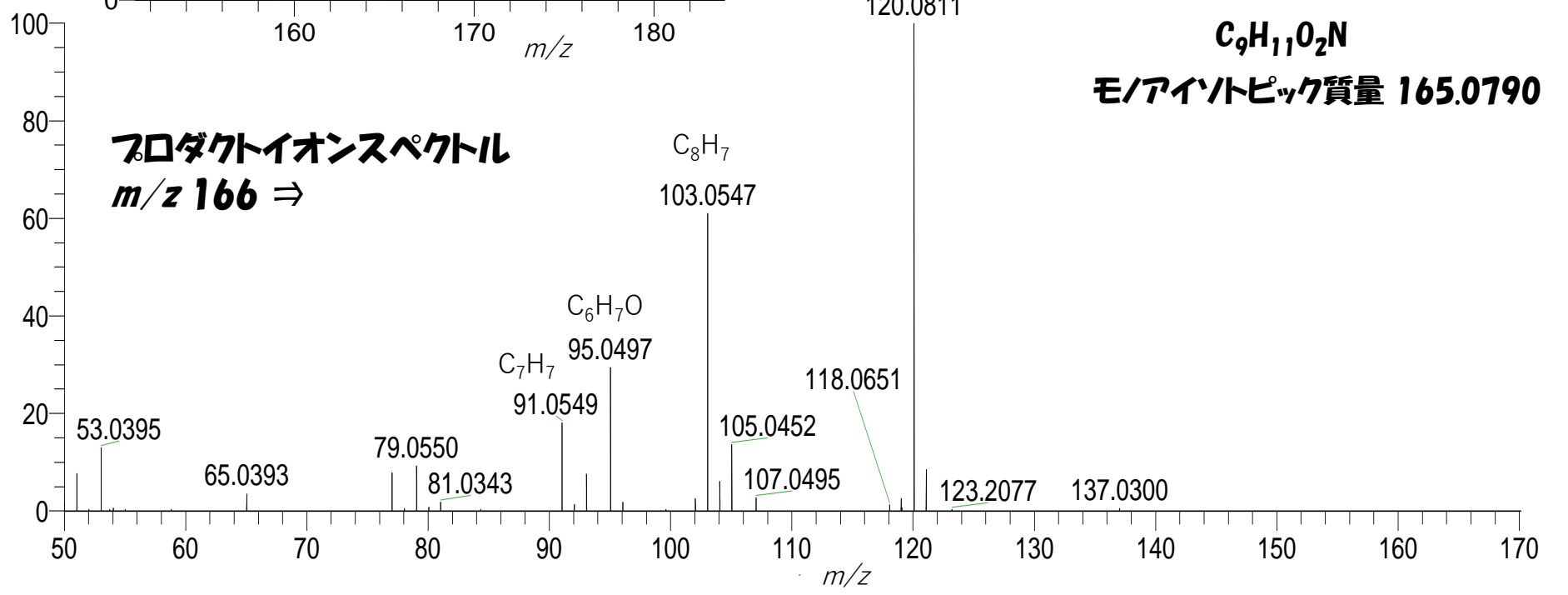
MS/MSデータ(フラグメントイオン)に構造を割り当てる

- ① 組成推定
- ② フラグメントイオンの構造帰属

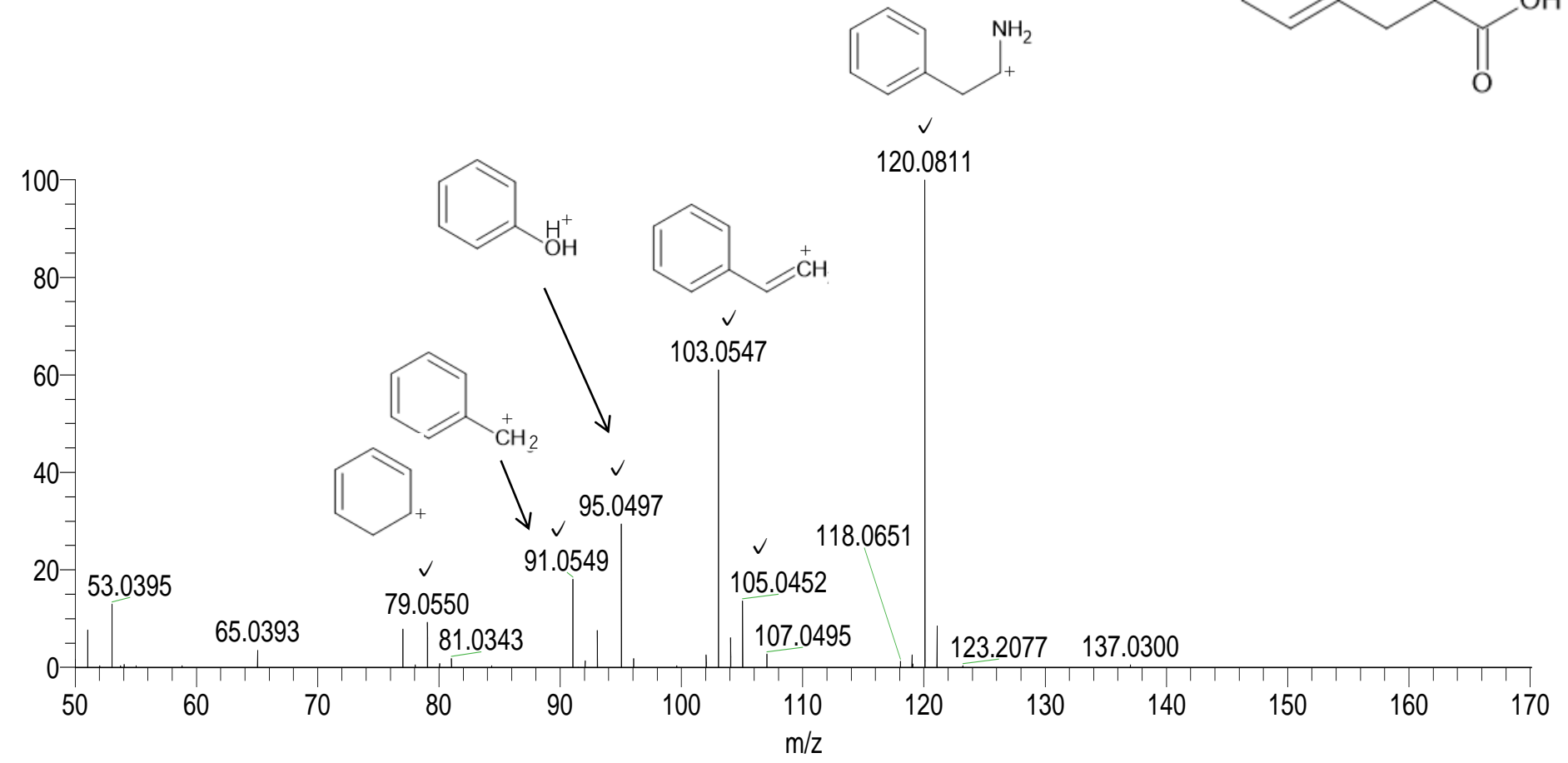
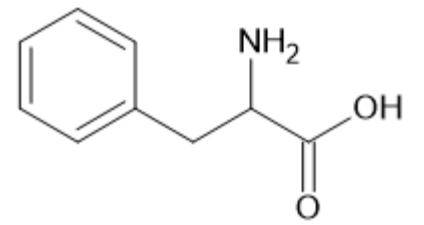
一緒に解析してみましょう!



C₉H₁₁O₂N
モノアイソトピック質量 165.0790



フラグメンテーション解析の初級編



異性体とMS / MSによるフラグメントイオンスペクトル

その他のご質問

あまり使わないカラムの保存方法を教えてください。定期的なメンテナンスが必要でしょうか。

(経験 LC/MS 1~5年、GC/MS なし)

➡ **有機溶媒(メタノール、アセトニトリルなど)を封入
使用しない期間が長期(1年とか)になる場合、たまに通液して封入**

ユーザー (メーカーに依頼しない) が行うべきメンテナンス作業 (クリーニング、調整など)

(経験 XPS, XRD, TEM 5~10年、LC/MS, GC/MS なし)

➡ **XPS, XRD, TEMの経験はないので、回答不可**

GC-MS: フィラメントの交換

共通: イオン源洗浄、ロータリーポンプのオイル交換

LC-MS: スプレーキャピラリーの交換

分析機器の初歩的な解説本 (日本語) のおすすめがあれば是非教えてください。

参考資料

- マススペクトロメトリーってなあに（質量分析学会編、国際文献印刷社）
- これならわかるマススペクトロメトリー（化学同人）
- マススペクトロメトリー関連用語集
(web版：<http://www.mssj/index-jp.html>)
- 現代質量分析学（化学同人）
- 液クロ龍、彪、犬、武、文の巻（液クロ研究懇談会編、丸善）
- 液クロを上手につかうコツ（液クロ研究懇談会編、丸善）
- 液クロ実験 How to マニュアル（液クロ研究懇談会編、みみずく舎）
- LC/MS, LC/MS/MSの基礎と応用（液クロ研究懇談会編、オーム社）
- LC/MS, LC/MS/MSのメンテナンスとトラブル解決（液クロ研究懇談会編、オーム社）

LC/MS 定量分析入門 (2021)

著者

博士 (工学) 高橋 豊 著

エムエス・ソリューションズ (株) 代表取締役、(株) プレッパーズ 代表取締役社長

横浜市立大学非常勤講師、浜松医科大学非常勤研究員

■ 主経歴

- ・ 1990 年日本電子 (株) 入社

応用研究センター研究員；LC/MS を用いた応用研究、LC-MS 装置制御ソフトウェアの開発、ナノESI イオン源の開発、マイクロチップと分析機器を組み合わせたデバイス開発

- ・ 2010 年日本電子 (株) 退社、エムエス・ソリューションズ (株) 設立、代表取締役

- ・ 2019年 浜松医科大学発ベンチャー 株式会社プレッパーズ設立、代表取締役社長

■ 専門・得意分野

質量分析全般、LC/MS およびLC/MS/MS による定性・定量分析、マススペクトル解析

■ 本テーマ関連の学会・協会・団体等

日本質量分析学会、液体クロマトグラフィー研究懇談会

【早期割引にて申込受付中】

29,700円 (税込 (消費税10%)) 2021年6月22日のお申込まで！

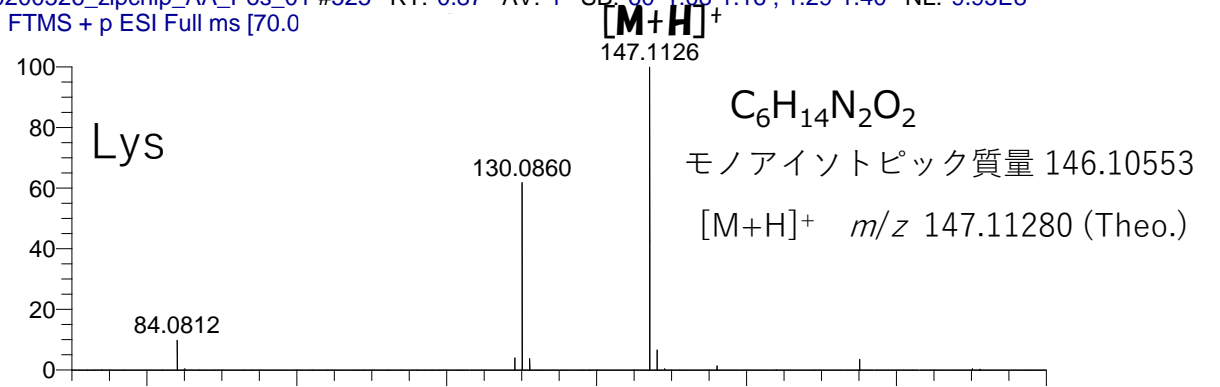
発刊・体裁・価格

発刊 2021年6月予定 定価 35,200円 (税込 (消費税10%))

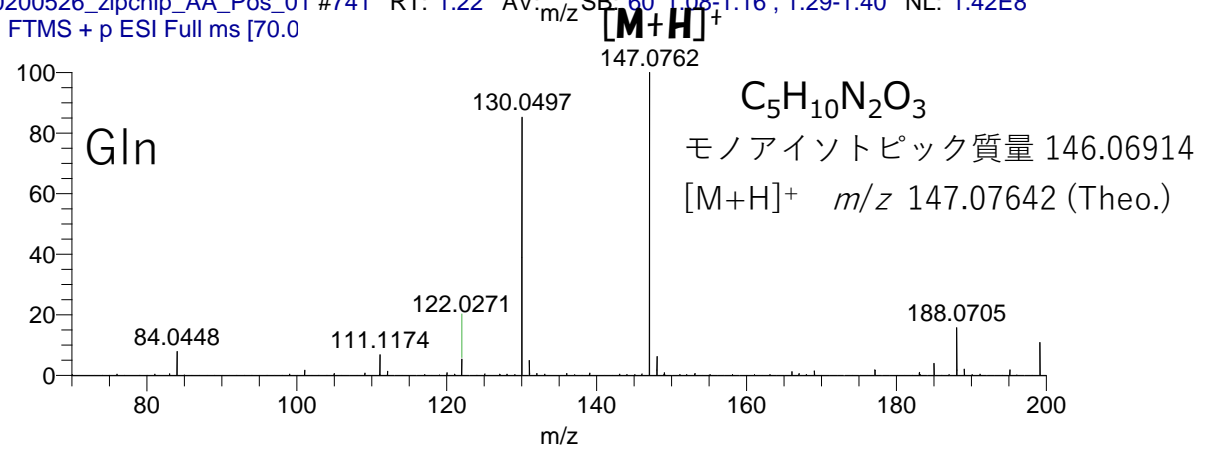
体裁 B5判 約160ページ ISBN 978-4-86502-215-5 [詳細、申込方法はこちらを参照](#)

高質量分解能(Orbitrap MS)

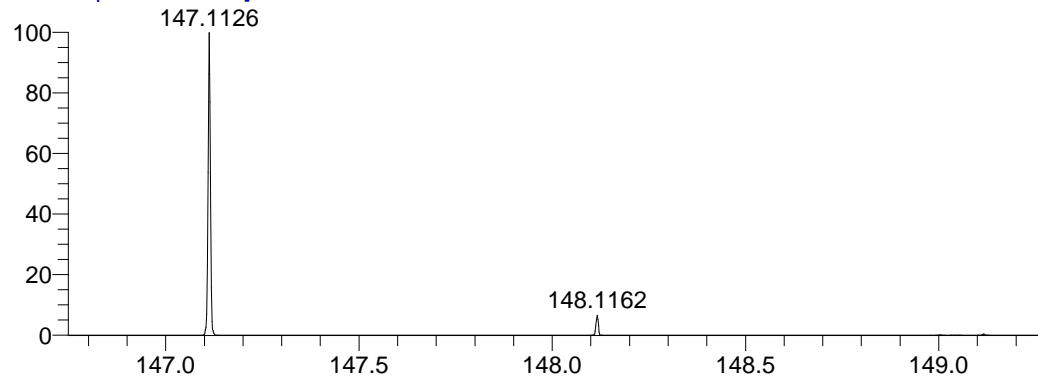
20200526_zipchip_AA_Pos_01 #525 RT: 0.87 AV: 1 SB: 60 1.08-1.16, 1.29-1.40 NL: 9.95E8
T: FTMS + p ESI Full ms [70.0]



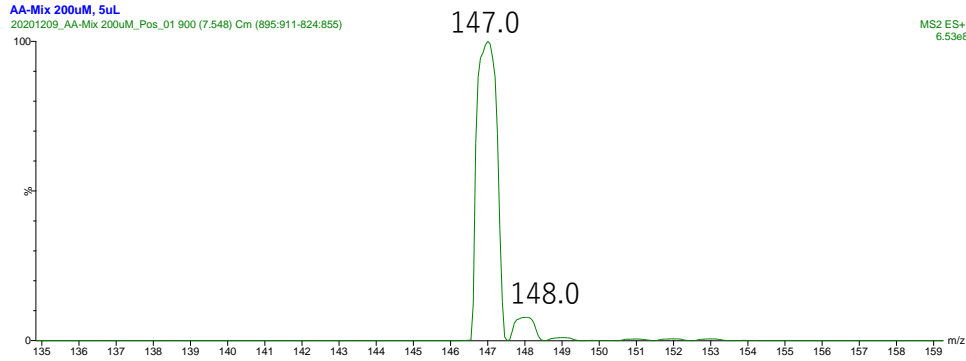
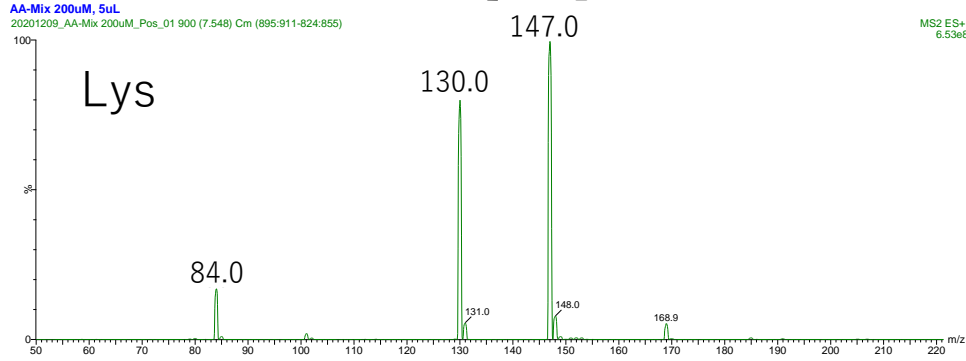
20200526_zipchip_AA_Pos_01 #741 RT: 1.22 AV: 1 SB: 60 1.08-1.16, 1.29-1.40 NL: 1.42E8
T: FTMS + p ESI Full ms [70.0]



20200526_zipchip_AA_Pos_01 #525 RT: 0.87 AV: 1 SB: 60 1.08-1.16, 1.29-1.40 NL: 9.95E8
T: FTMS + p ESI Full ms [70.0]



低質量分解能(四重極MS)



質量分析計の種類と質量確度

得られた m/z 値は、小数点以下何桁まで信頼できるか

質量分析計の種類	信頼できる小数点以下の桁数
四重極・イオントラップ	0~1
飛行時間	2~4
フーリエ変換	3~4

例)	化学種	質量
	$\text{CO}, \text{N}_2, \text{C}_2\text{H}_4$	28
	CO	27.9949
	N_2	28.0062
	C_2H_4	28.0313

m/z

質量校正



飛行時間

電圧

周波数

質量校正が正しく行われたか？

装置が正しく質量校正された状態にあるか？



**データシステムに100%頼るのではなく
自分で検証できることが重要**

バックグラウンドイオンで確認

m/z 391, 413 (Pos, di-2-ethylhexyl phthalate)

m/z 255, 283 (Neg, パルミチン酸、ステアリン酸)

標品で確認

2. マススペクトルの読み方

2.1 マススペクトルから得られる情報

2.2 マススペクトルで観測されるイオンについて

2.3 質量分析計の分解能とマススペクトルの関係について

2.4 マスディフェクト値の利用

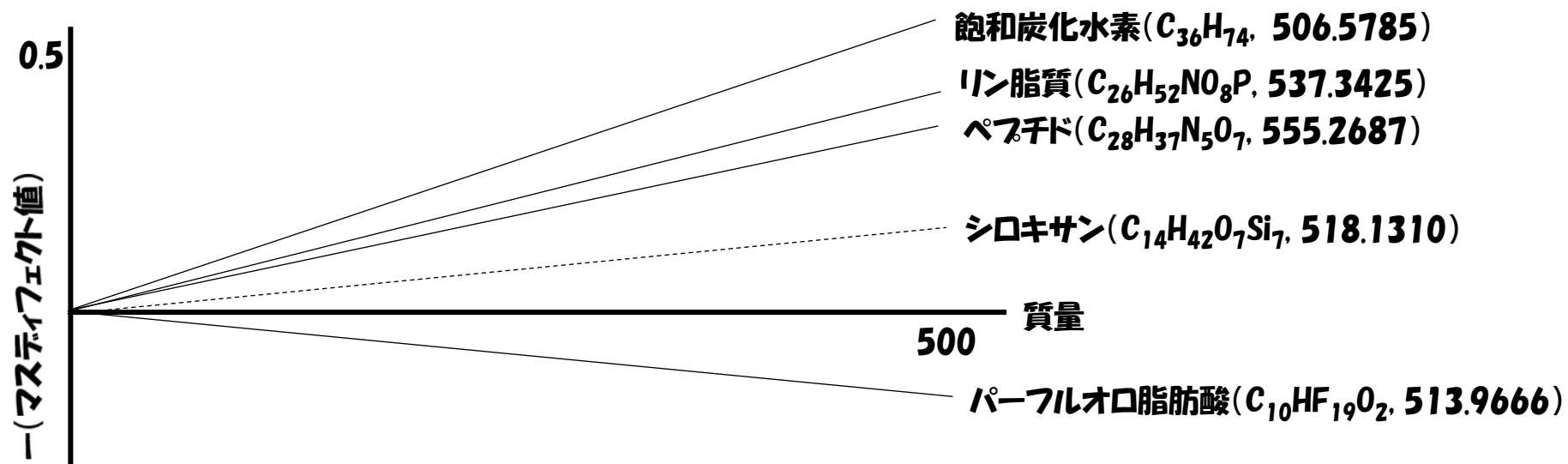
2.5 マススペクトル取得モードについて

マステイフェクト値

分子のノミナル質量からモノアイソトピック質量を差し引いた値

例) ベンゼン C_6H_6 , ノミナル質量 78, モノアイソトピック質量 78.046950

マステイフェクト値 -0.046950



主な元素と精密質量

原子番号	元素記号	質量数	質量	天然存在比(%)	原子量
1	H	1	<u>1.007825</u>	99.9885	1.00794
		2	2.014102	0.0115	
6	C	12	<u>12</u>	98.93	12.0107
		13	13.00336	1.07	
7	N	14	<u>14.00307</u>	99.632	14.0067
		15	15.00011	0.368	
8	O	16	<u>15.99492</u>	99.757	15.9994
		17	16.99913	0.038	
		18	17.99916	0.205	
16	S	32	<u>31.97207</u>	94.93	32.065
		33	32.97146	0.76	
		34	33.96787	4.29	
		36	35.96708	0.02	
17	Cl	35	34.98665	75.78	35.453
		37	36.9659	24.22	
35	Br	79	78.91834	50.69	79.904
		81	80.91629	49.31	

何の役に立つの？

**夾雑イオンや
アーティファクト
の見極め**

ペプチドのマスマスペクトル

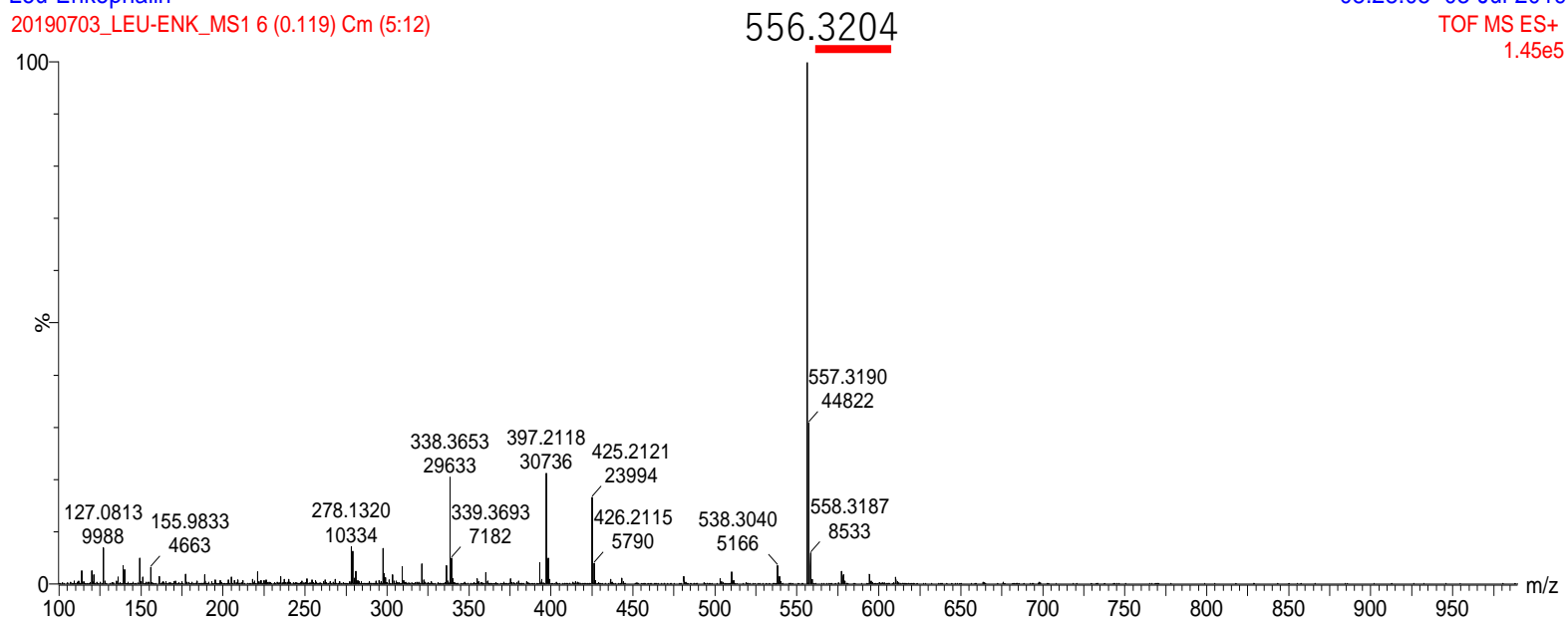
Leu-Enkephalin

20190703_LEU-ENK_MS1 6 (0.119) Cm (5:12)

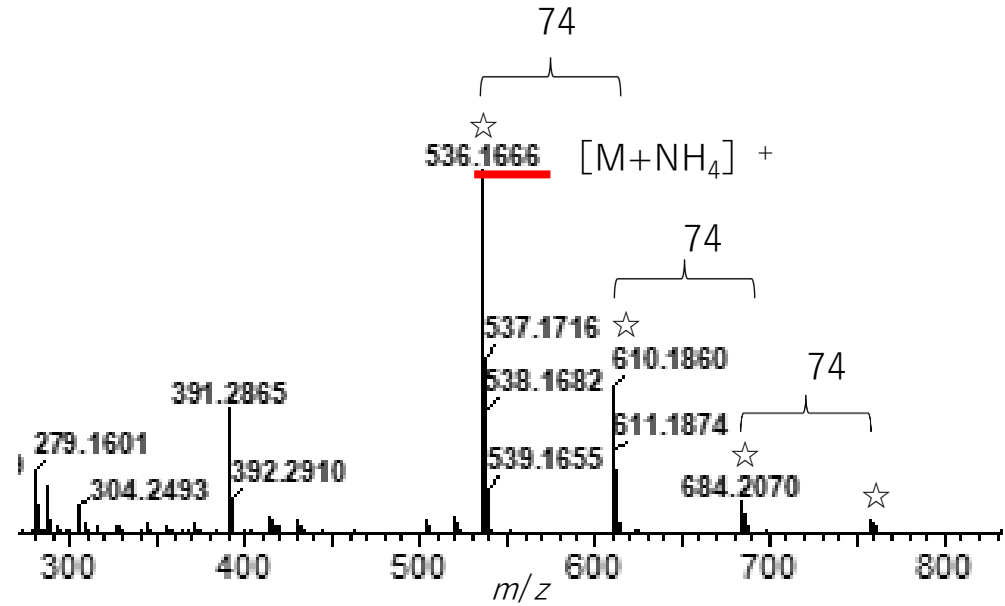
08:28:05 03-Jul-2019

TOF MS ES+

1.45e5



シロキサン由来のマスペクトル



元素記号	質量数	質量	天然存在比(%)	原子量
Si	28	27.97693	92.223	28.085
	29	28.97649	4.685	
	30	29.97377	3.092	

2. マススペクトルの読み方

2.1 マススペクトルから得られる情報

2.2 マススペクトルで観測されるイオンについて

2.3 質量分析計の分解能とマススペクトルの関係について

2.4 マスティフェクト値の利用

2.5 マススペクトル取得モードについて

MS Method (Waters, QTOF) スペクトル取込み条件設定画面

Acquisition TOF MS Trap CE Control Transfer CE Control

Da range

Acquire TOF MS over the range

Low Mass 100 Da

High Mass 1000 Da

Scanning Conditions

Scan Time 1 sec

Data Format Continuum

Instrument conditions

Override Cone Voltage value specified in tune file

Cone Voltage 40 V

Ramp the Cone Voltage during the scan

Initial Voltage 40 V

Final Voltage 40 V

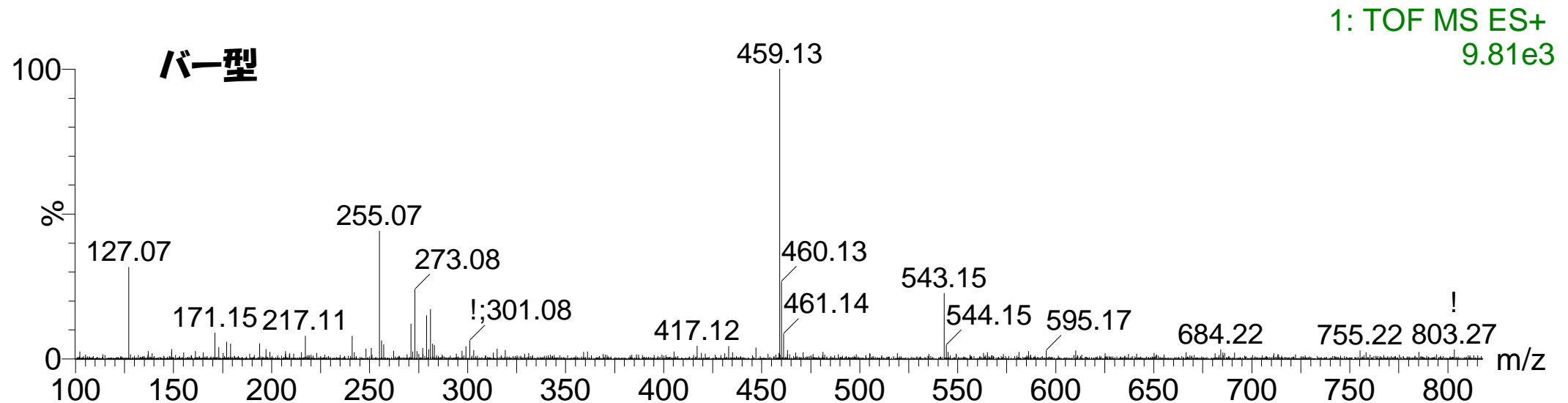
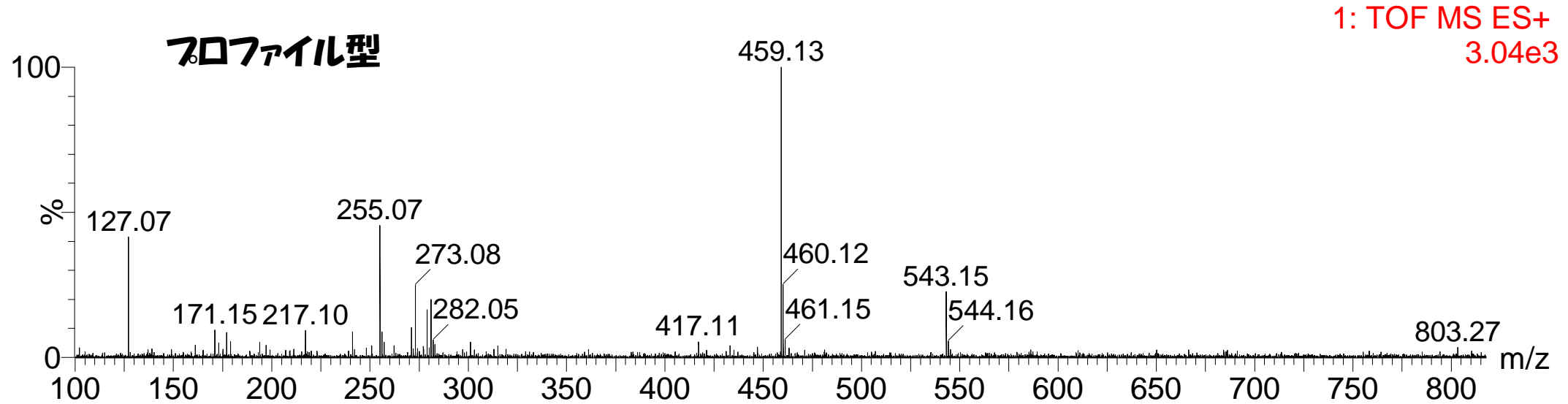
Continuum = Profile

**イオンプロファイルの波形を保持
した形式のマススペクトルを取り込む方法
いわゆる生データ**

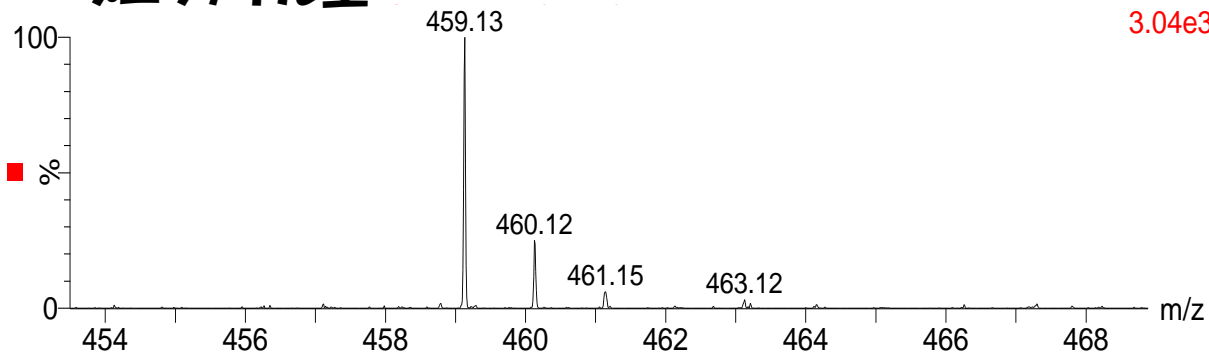
Centroid = Bar

**マススペクトルをデータ処理システムに
取り込む際に、プロファイルのスペクトルを
ピーク検出して、バー型にしてから取り込む方法
加工されたスペクトル**

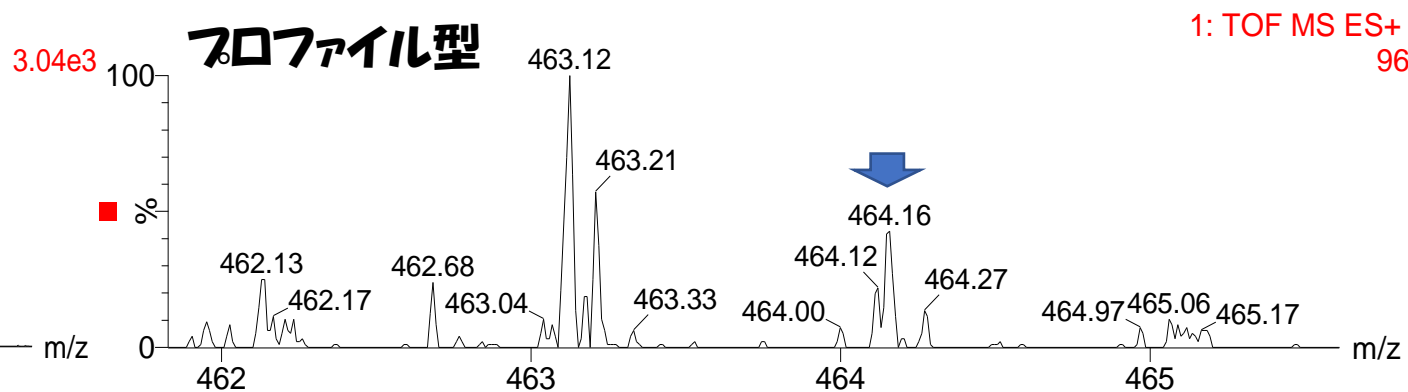
フロファイル型スペクトルとバー型スペクトル



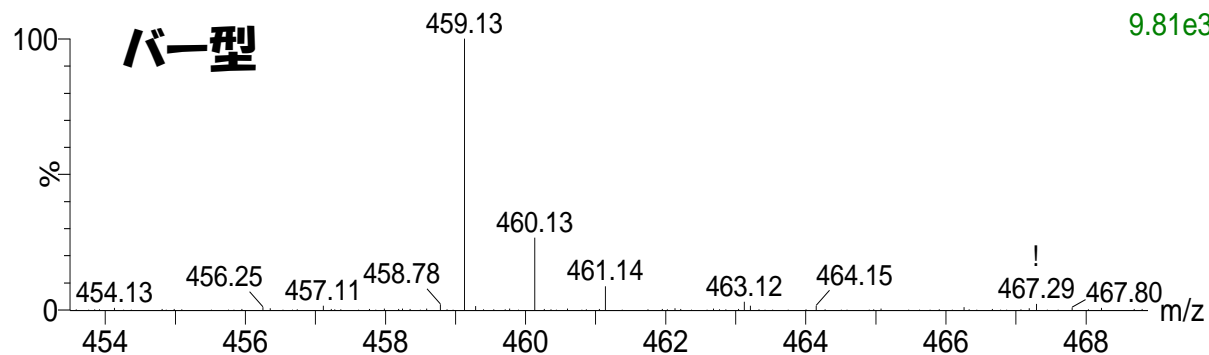
フロファイル型



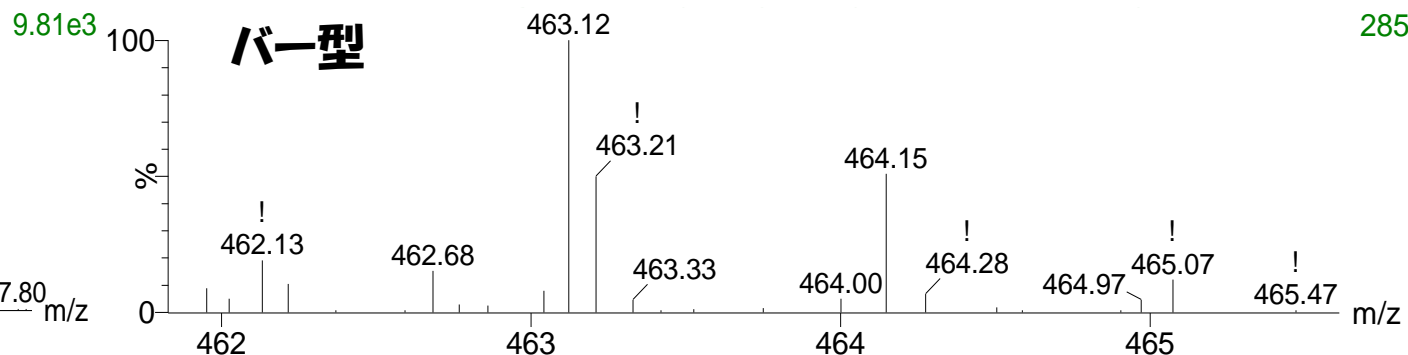
フロファイル型



バー型



バー型



プロファイル型スペクトルとバー型スペクトルの利点と欠点

プロファイル型スペクトル

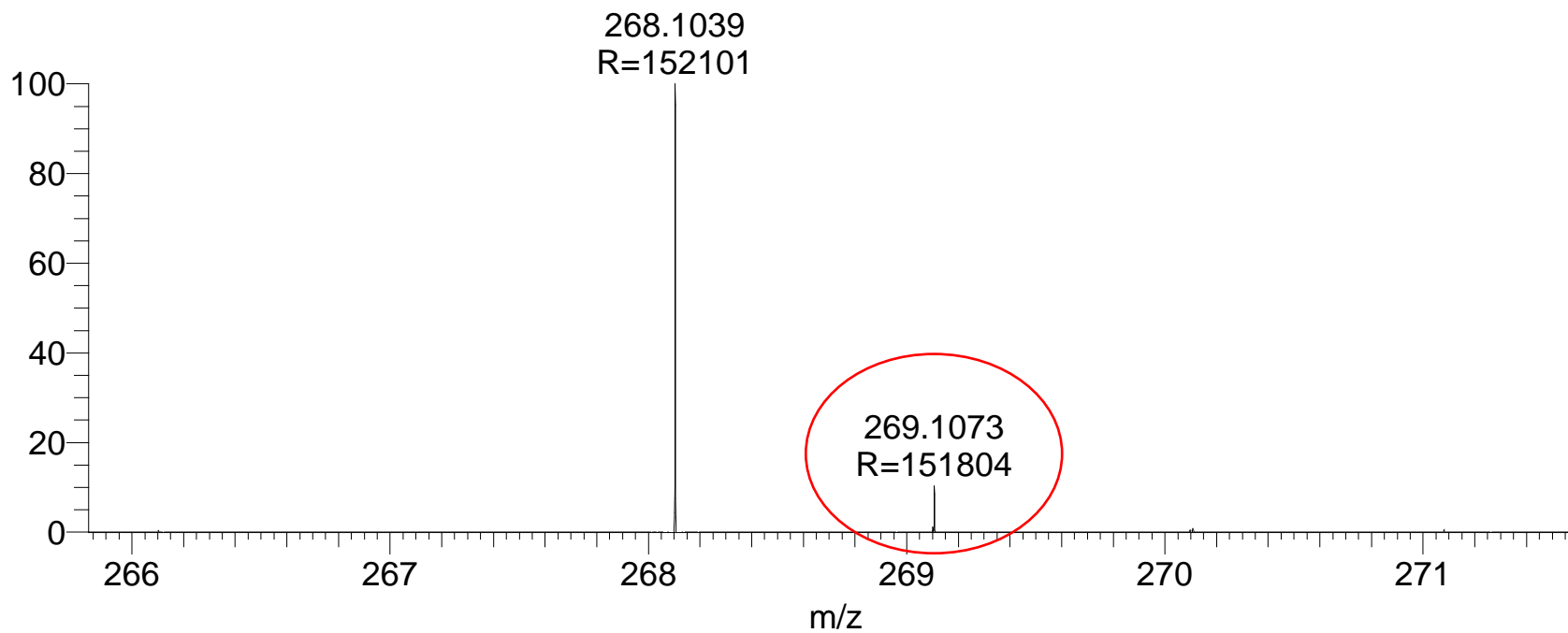
- 利点
 - ピーク形状を確認できる
 - ピークとノイズの判別ができる
 - 質量分解度を確認できる
- 欠点
 - データ容量が大きくなる(質量分解能が高い程大きくなる)

バー型スペクトル

- 利点
 - データ容量が小さい
- 欠点
 - ピーク形状が確認できない(ピーク検出の良し悪しが判断できない)
 - 分離不十分なピークが消えてしまう、 m/z 値がズれる
 - ピークとノイズの判別ができない(ノイズをピーク検出してしまふ可能性がある)
 - 質量分解度を確認できない(データの良し悪しが判断できない)

**最近ではPCの性能が良いので、バー型スペクトルで取り込むメリットはない！
(HDD容量が大きい)**

^{15}N を利用する組成推定

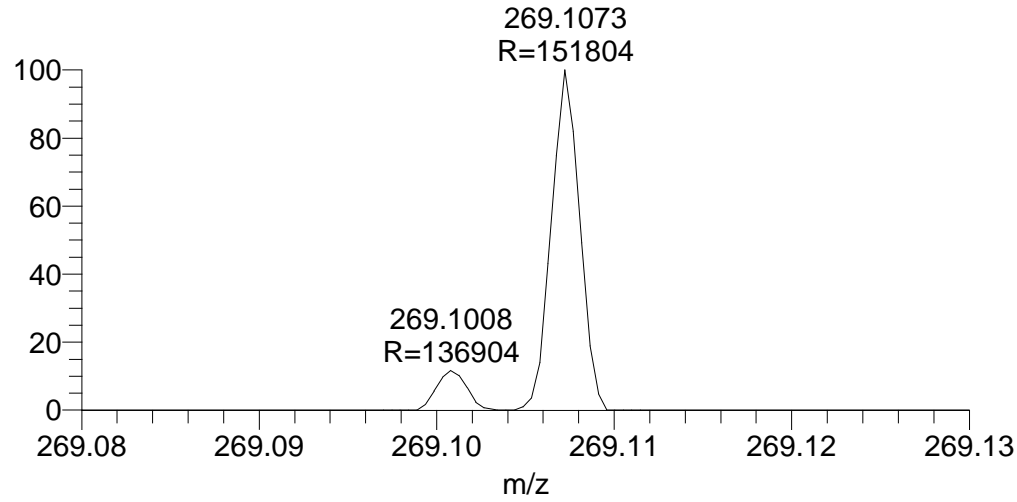


m/z	Theo. Mass	Delta (mmu)	RDB equiv.	Composition
268.1039	268.1040	-0.13	6.5	C10 H14 O4 N5
	268.1027	1.21	1.5	C9 H18 O8 N
	268.1027	1.21	7.0	C8 H12 O3 N8

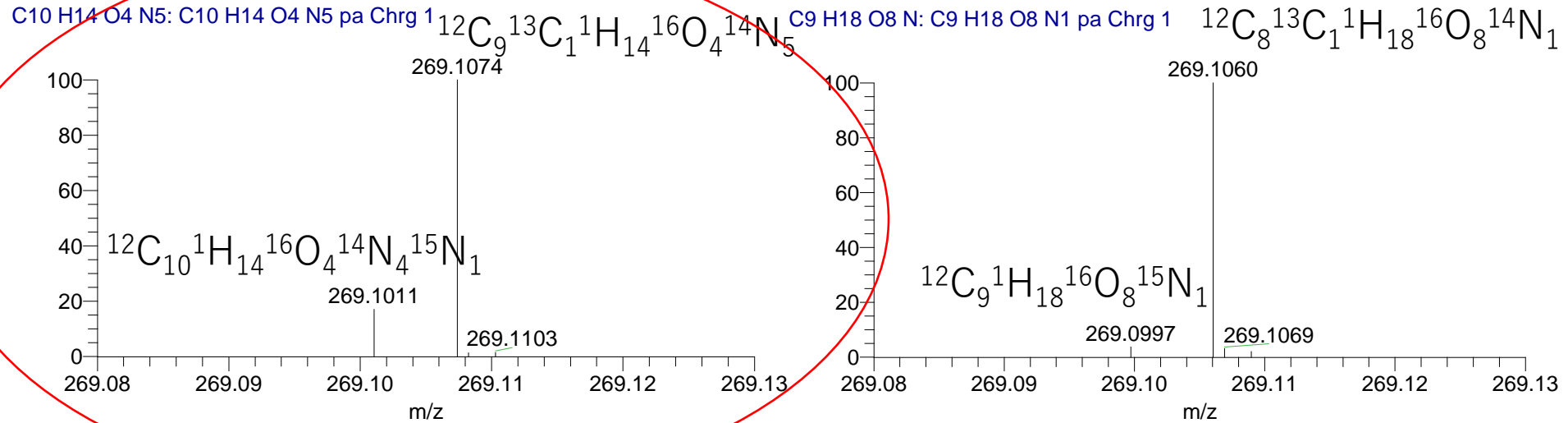
* C: 0-50, H: 0-100, N: 0-10, O: 0-20, 許容誤差 5 ppm の範囲で推定

同位体ピークの拡大

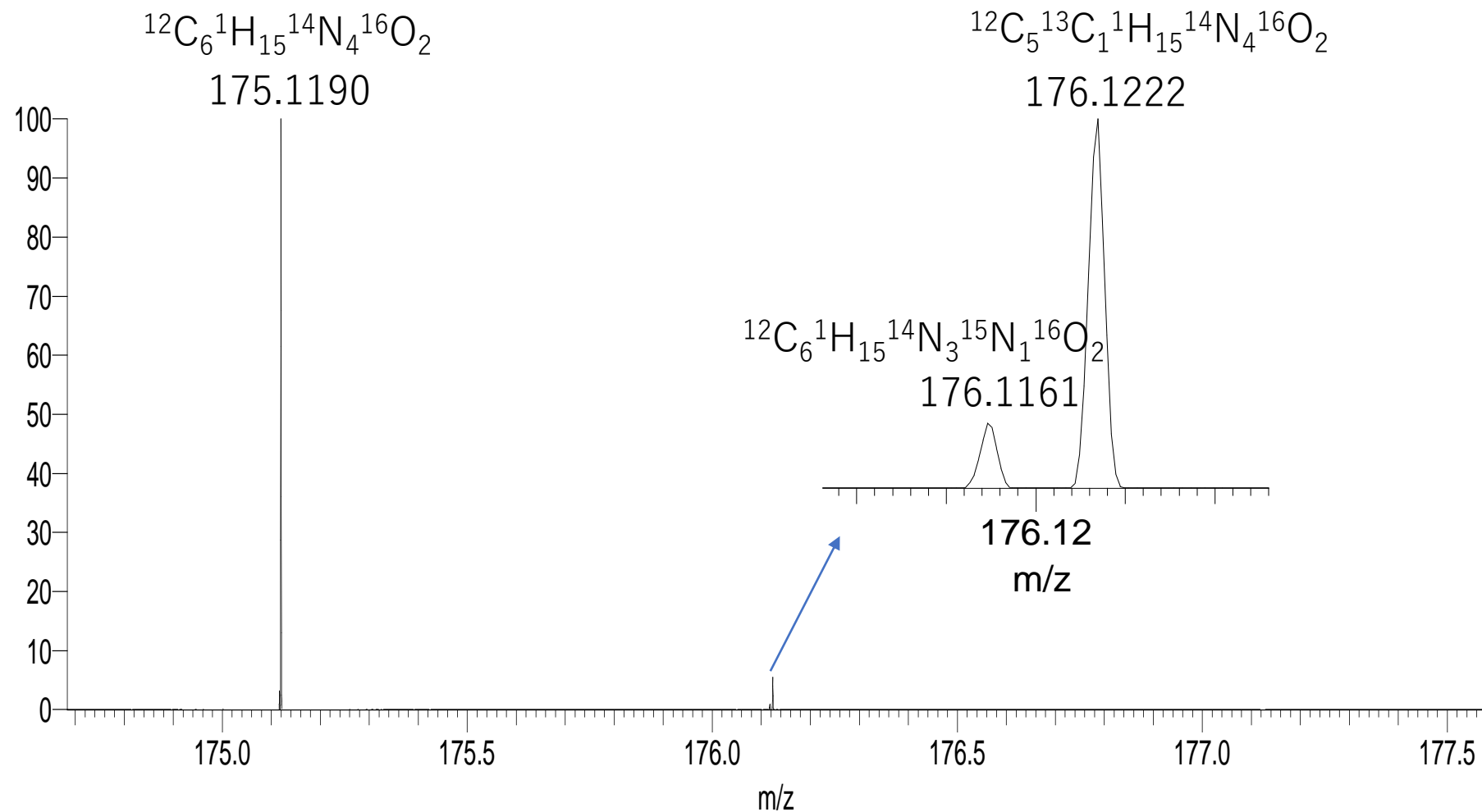
実測スペクトル



シミュレーションスペクトル



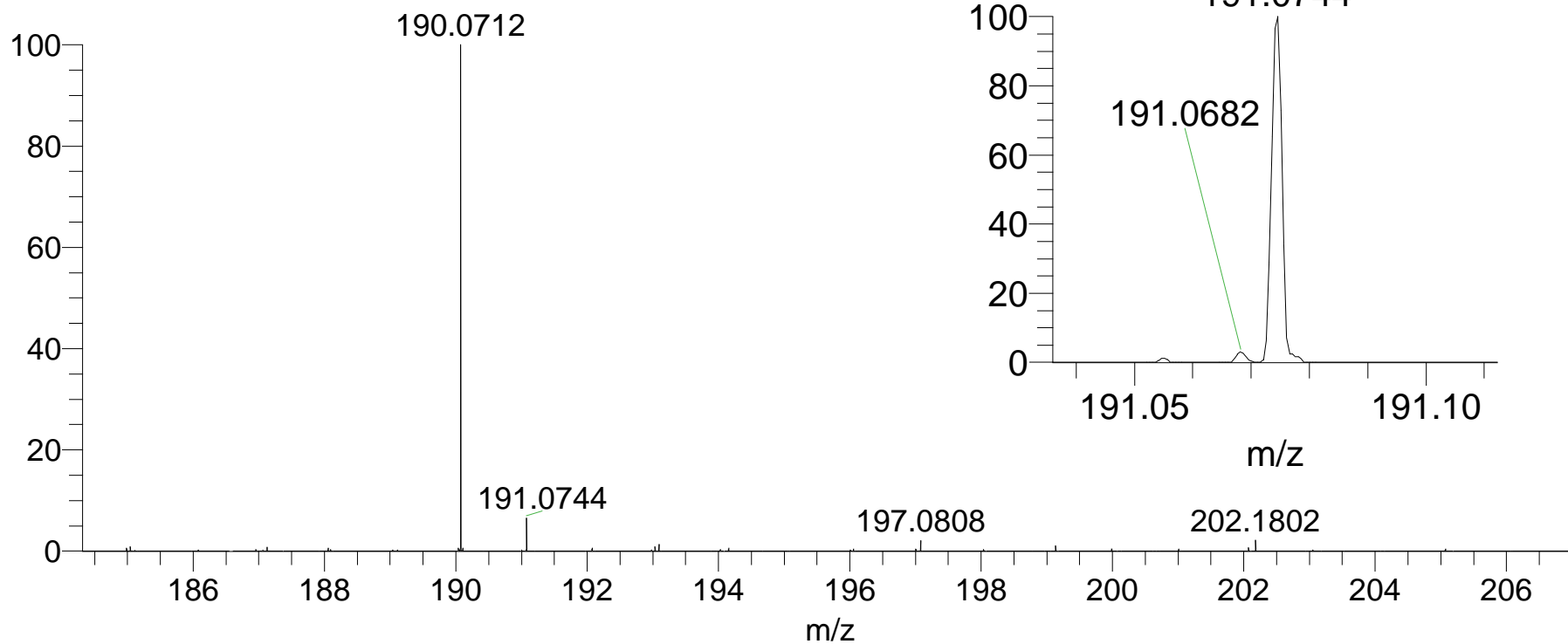
^{15}N の観測による含窒素の確認



Elemental composition search on mass 190.07

m/z= 185.07-195.07

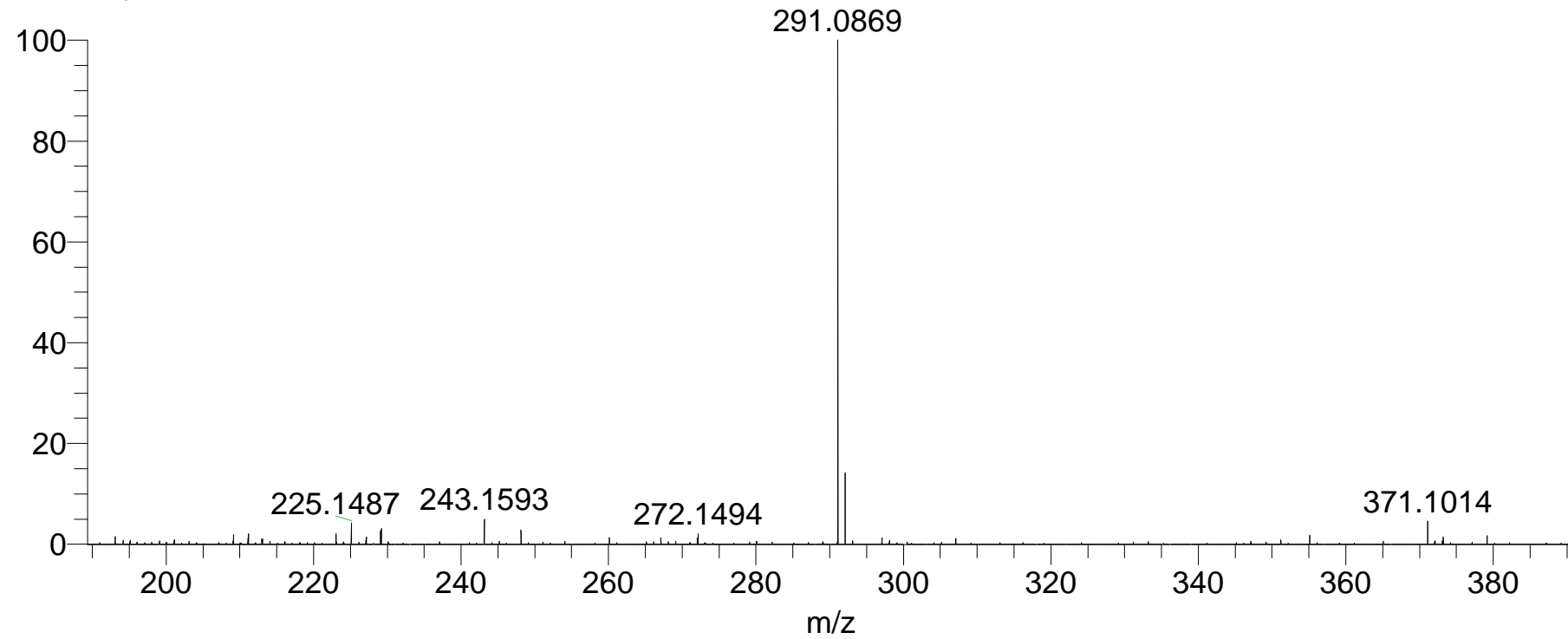
m/z	Theo. Mass	Delta (mmu)	RDB equiv.	Composition
190.0712	190.0710	0.20	2.5	<chem>C7H12O5N</chem>
	190.0723	-1.14	7.5	<chem>C8H8ON5</chem>
	190.0683	2.89	3.5	<chem>C3H8O3N7</chem>

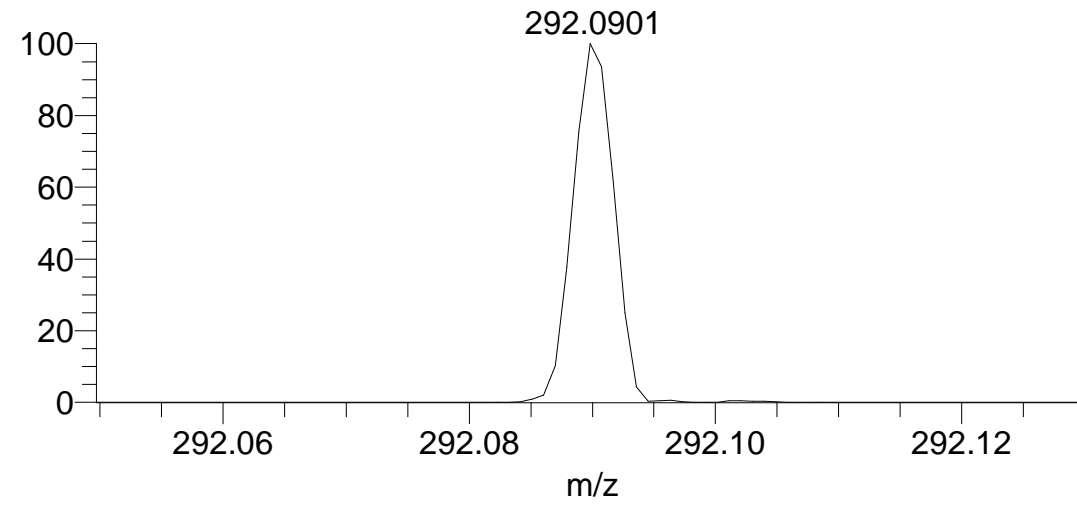


Elemental composition search on mass 291.09

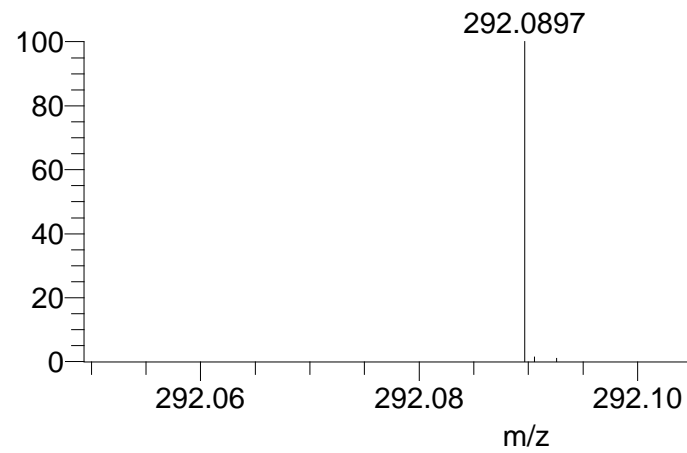
m/z= 286.09-296.09

m/z	Theo. Mass	Delta (mmu)	RDB equiv.	Composition
291.0869	291.0863	0.59	8.5	<u>C₁₅H₁₅O₆</u>
	291.0863	0.59	14.0	C ₁₄ H ₉ ON ₇
	291.0877	-0.75	13.5	<u>C₁₆H₁₁O₂N₄</u>
	291.0882	-1.26	1.0	C ₂ H ₁₃ O ₈ N ₉





C15 H15 O6: C15 H15 O6 pa Chrg 1



C16 H11 O2 N4: C16 H11 O2 N4 pa Chrg 1

