

# マススペクトロメトリー（質量分析計）

## Mass Spectrometry : MS

**MSとは？** : 試料を気体状のイオンにして真空中で移動させ、質量/電荷(m/z)にしたがって分離し、各イオンの強度を測定する分析方法

**何がわかりますか？** : 分子量、分子構造など

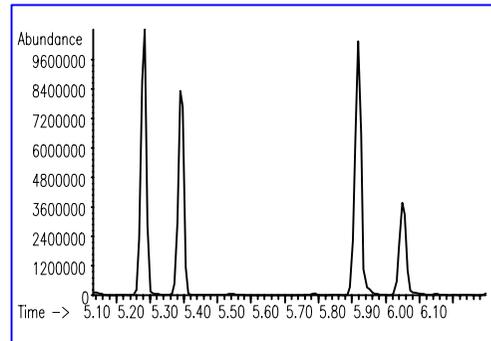
**応用分野は？** : 化学、物理学から生化学、医学、薬学など様々な分野

どんなデータが得られますか？

クロマトグラフィー  
と組合わせて

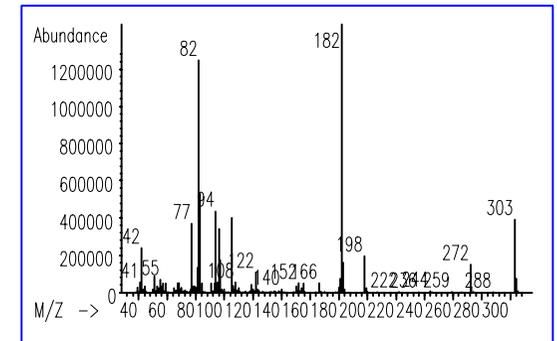
何ができますか？

クロマトグラム



定量

スペクトル

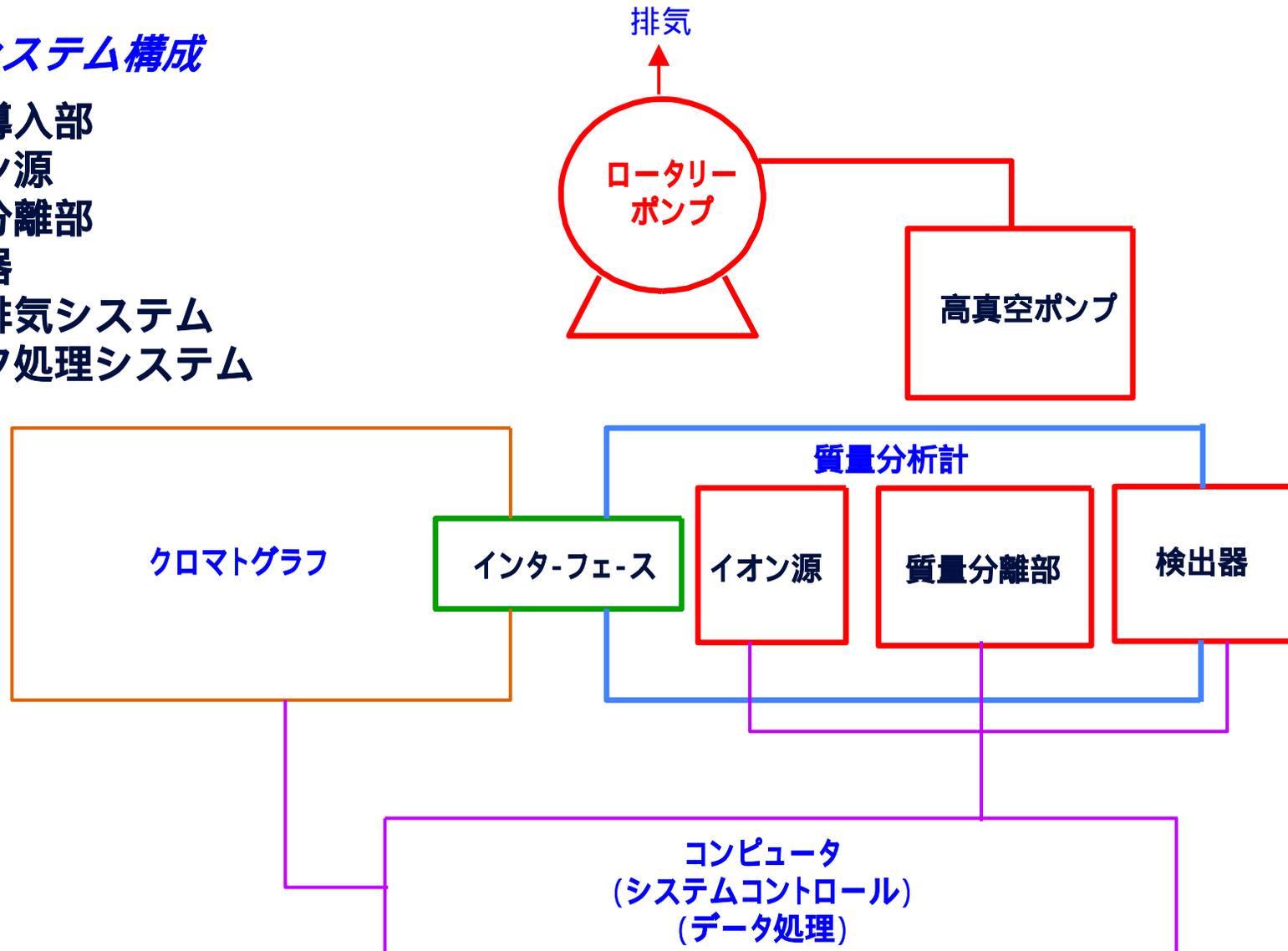


定性

# 質量分析計の構成

## MSのシステム構成

- 試料導入部
- イオン源
- 質量分離部
- 検出器
- 真空排気システム
- データ処理システム



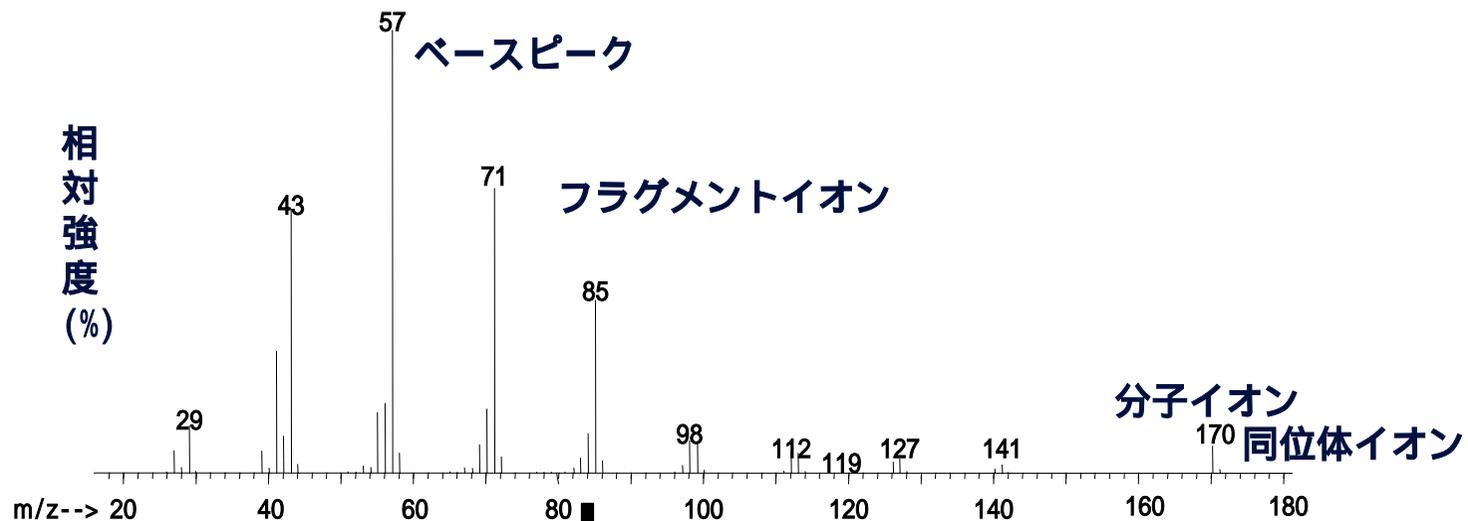
# マススペクトル

マススペクトルから何がわかりますか？

分子量情報（分子量関連イオンから）

分子構造情報（フラグメントイオンとそのパターンから）

元素情報（同位体イオンのパターンから構成元素の数と種類）



↓  
定性が可能となる

# インタ-フェ-ス

## GC/MS用インタ-フェ-スとは？

- ・ カラムとMSを結合させる部分

## インタ-フェ-スに要求される条件

- ・ サンプルの吸着をなくす為、不活性であり加熱可能なこと
- ・ サンプルの分解等を防ぐ為、できる限り短いこと

## 種類

- ・ ダイレクトインタ-フェ-ス（直接結合法）
- ・ ジェットセパレ-タ-
- ・ オ-プンスプリットインタ-フェ-ス
  
- ・ （直接導入）

# イオン源

## イオン源とは？

- ・ 試料のイオン化を行う部分で、イオンを生成するイオン化室とイオンの加速やイオンビームの収束などを行う電場群を含めてイオン源という。

## イオン源に要求される条件

- ・ 成分を効率よくイオン化できること
- ・ イオンを効率よくアナライザへ導けること
- ・ メンテナンスしやすいこと

## GC/MSのイオン化法

- ・ EI (Electron Ionization) 法：電子イオン化法
- ・ CI (Chemical Ionization) 法：化学イオン化法

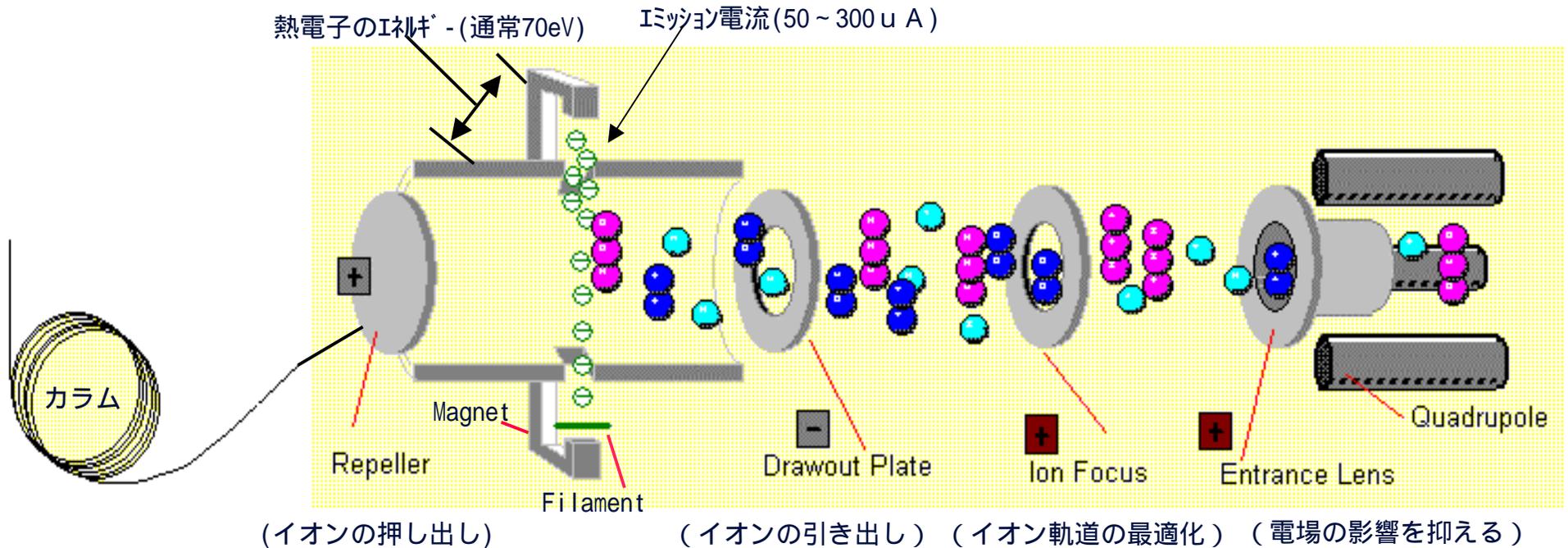
# イオン化 1

## EI法

- ・フィラメントより熱電子を発生させ電子を加速し、熱電子のエネルギーが分子に転移して、分子から電子を放出させてイオンを生成させる方法。  
熱電子加速電圧を変化させることによって様々なスペクトルパターンが得られる。

## 特徴

- ・最も広く用いられている方法
- ・構造情報が得やすい
- ・スペクトルデータベース(ライブラリ-)がある
- ・分子イオンが生成し難い場合がある



# イオン化 2

## CI法

- ・イオン源内で試薬ガスをイオン化し、生成した反応イオンが試料分子とイオン分子反応を起こすことにより試料分子をイオン化する方法。  
EI法と比べ、ソフトなイオン化法。

## どうしてCIを用いるのか？

- ・分子量情報が得られる
- ・EIとの相補的な情報が得られ、より正確な定性できる
- ・選択性が向上する

## 種類

- ・ポジティブCI (PCI)
- ・ネガティブCI (NCI)

## 代表的な試薬ガス (カッコ内はプロトン親和力)

- ・メタン (551 kJmol<sup>-1</sup>)
- ・イソブタン (824 kJmol<sup>-1</sup>)
- ・アンモニア (854 kJmol<sup>-1</sup>)

# アナライザ -

## アナライザ - とは？

- ・イオン源より導入されたイオンを、質量と電荷の比(M/Z)に従って分離するところ。

## 種類

- ・磁場（二重収束）型
- ・四重極型
- ・イオントラップ
- ・飛行時間型（TOF）
- ・イオンサイクロトロン

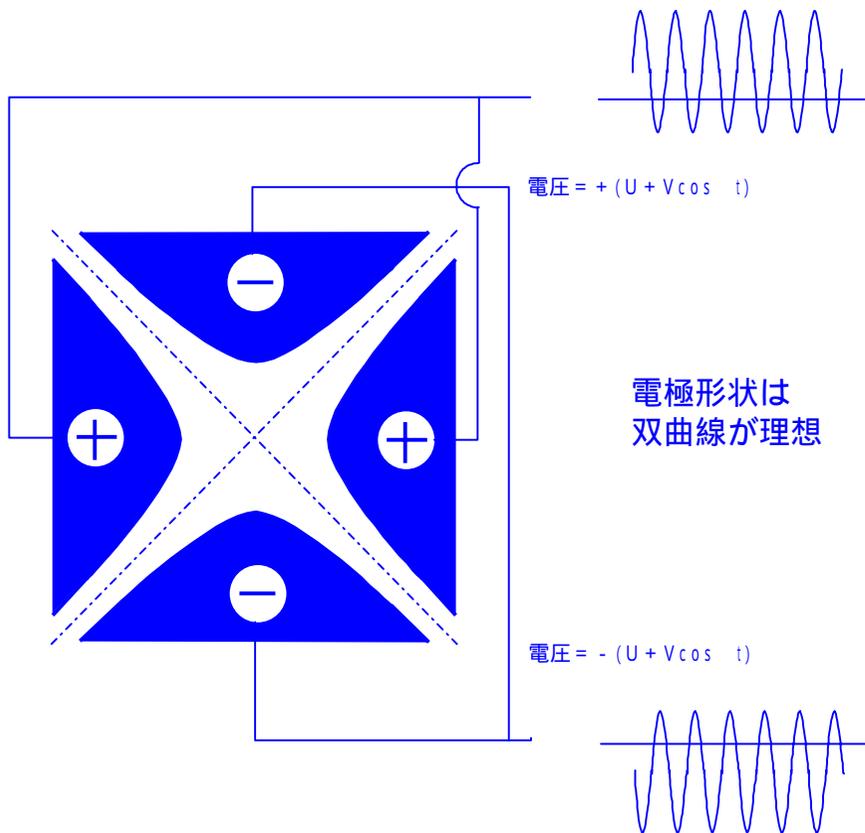
} → (ベンチトップ型GC / MSに用いられる)

## 特徴

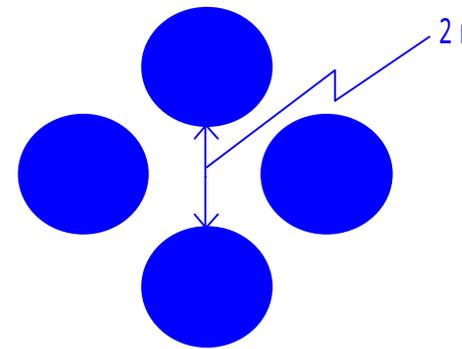
	磁場型	四重極型	イオントラップ
長所	<ul style="list-style-type: none"><li>・高分解能</li><li>・質量測定範囲が広い</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>・低価格</li><li>・小型</li><li>・操作が簡単</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>・低価格</li><li>・小型</li></ul>
短所	<ul style="list-style-type: none"><li>・高価</li><li>・大型</li><li>・操作が難しい</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>・質量測定範囲が狭い (* 磁場型と比較して)</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>・質量測定範囲が狭い (* 磁場型と比較して)</li><li>・マトリックスの多い試料の測定は難しい</li><li>・再現性のある高感度定量分析が難しい</li></ul>

# 質量分析部 1

## 1. 四重極への印加電圧



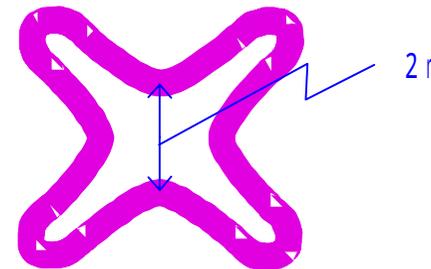
## 2. 四重極の精度



(一般的四重極)

電極の平行精度: 数  $\mu\text{m}$  以下にする必要がある。

金電極仕様石英製一体型双曲線面四重極



(一体型四重極)

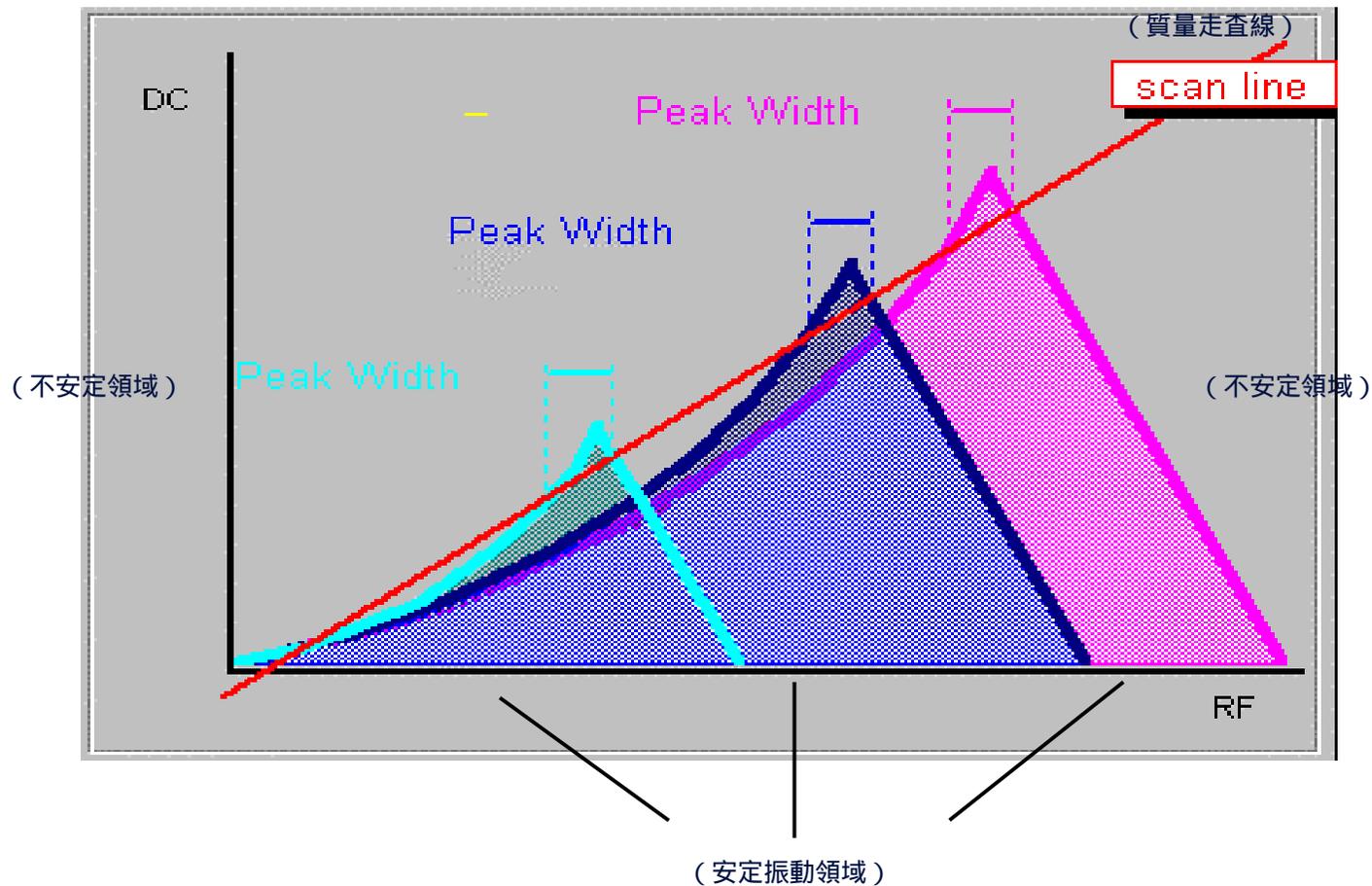
↓

一体型成形のため平行精度が高い。  
分析計を小型、軽量化できる。  
電気伝導度の向上 均一な電場生成

# 質量分析部 2

**四重極型** ・ スキャンスピードが速くキャピラリ - GC/MS分析に 適したアナライザ - である。

( Mathieuのイオン安定曲線 )

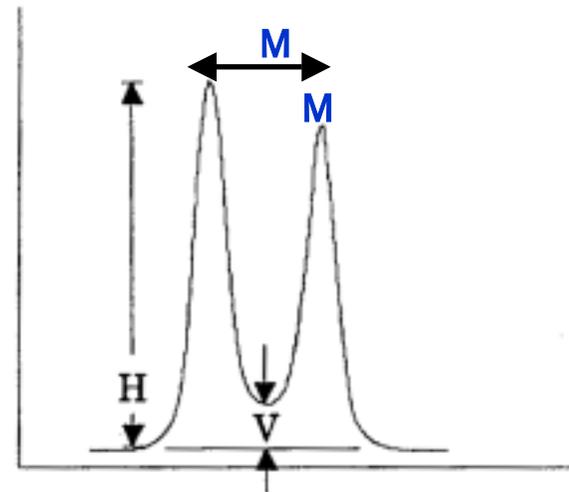
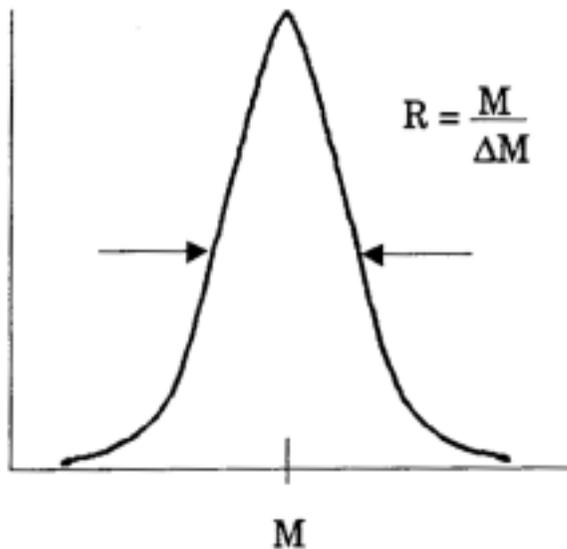


# 質量分析部 3

## 分解能

隣接した質量数の2つのピークを互いに分離する能力

- ・ピーク幅による定義
- ・10%谷による



四重極では測定する質量範囲で  $M$  が一定となるように操作され、磁場型は  $M/\Delta M$  が一定となるように操作される。

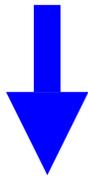
# 検出（測定）モード1

## 検出モードの種類

- ・ SCANモード
- ・ SIMモード

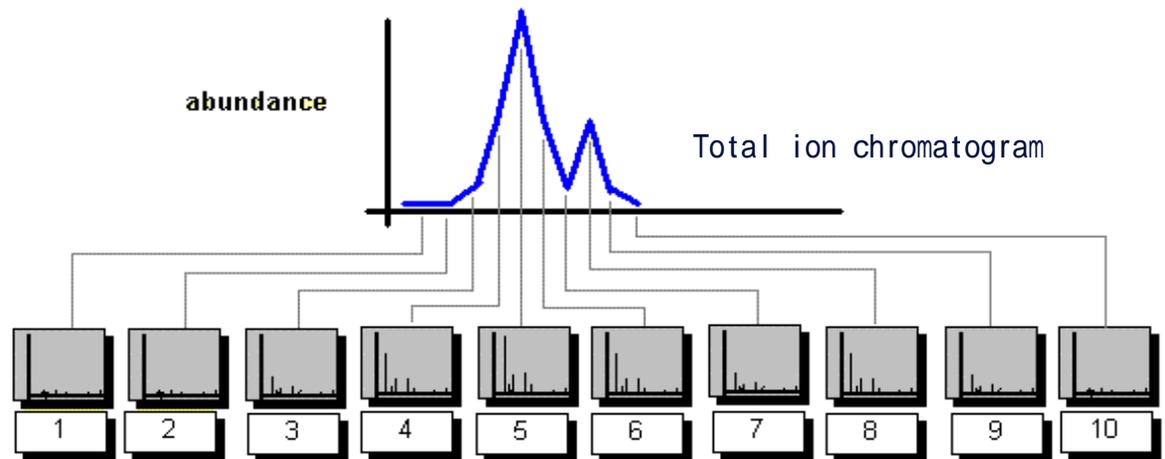
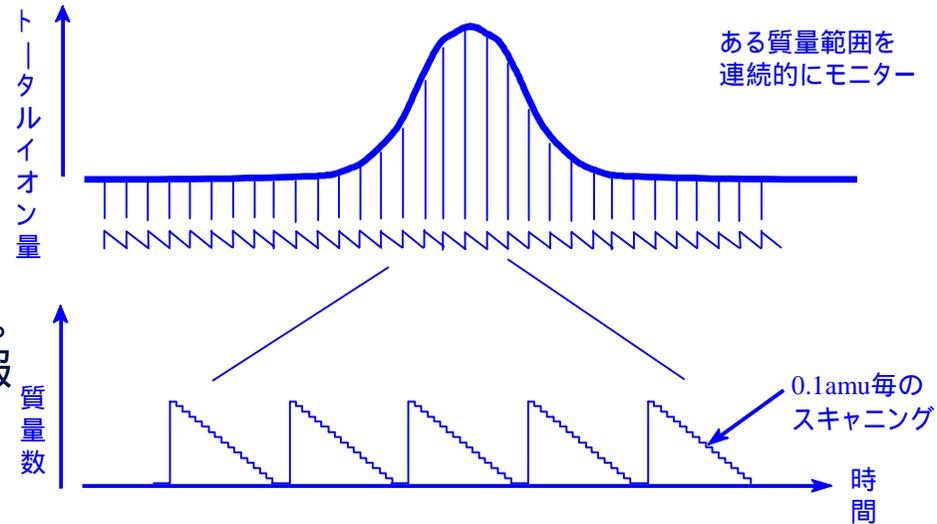
## SCANモードとは？

- ・ ある質量範囲を連続的に取り込むこと。得られたマススペクトルから、構造情報を得て、化合物を推定できる。又、加算グラフより定量できる。



定性、定量

## SCANモード



# 検出（測定）モード2

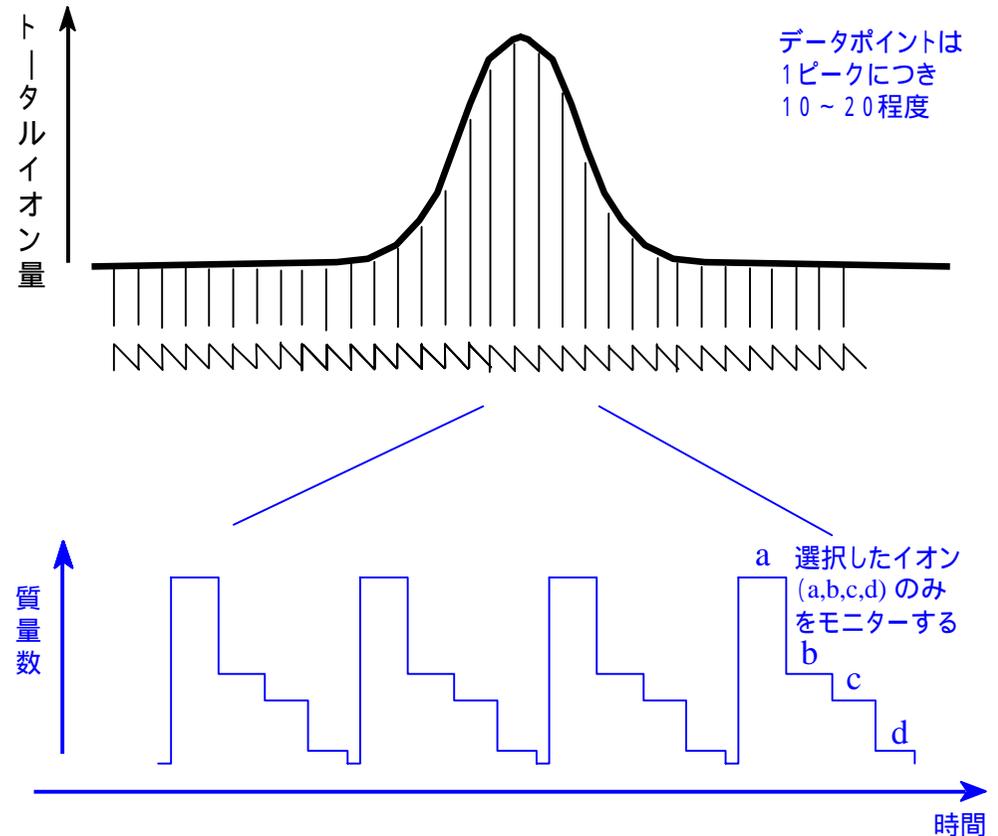
## SIMモードとは？

(Selected Ion Monitoring)

- ・測定したい成分の特徴的なイオンを選択的にモニターすること。  
数本のイオンだけをモニターする為SCANに比べS/N比が数段良くなる。  
又、複雑なマトリックス中で、目的成分を分析する際に最適。

↓  
**定量**

## SIMモード

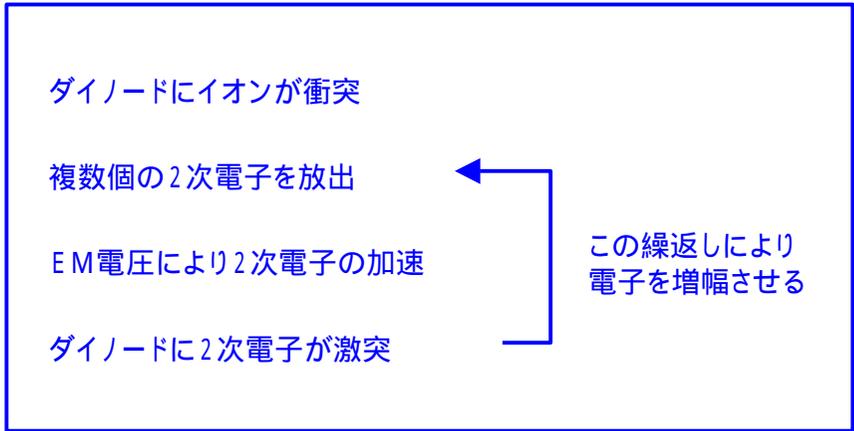
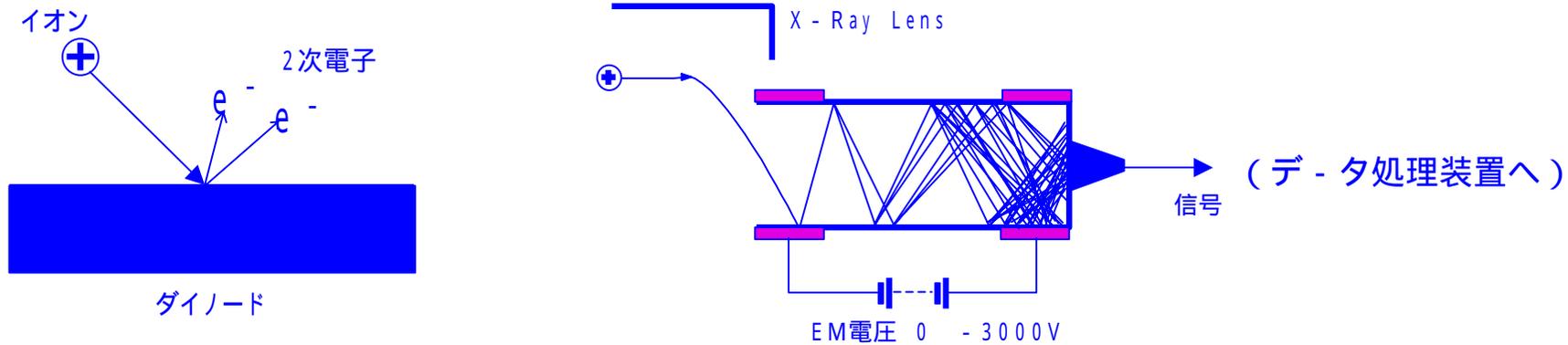


# 検出器 (EM)

## 電子増倍管 (Electron Multiplier)

- ・ベンチトップ型で最も広く使用されている検出器

### 基本原理



# 真空排気システム

**MSDではマニホ - ルド部を高真空に保つ必要がある**

どうして?

- ・イオンを検出するため  
(イオンの平均自由行程を伸ばすため)
- ・フィラメントの寿命延長
- ・ノイズを低減させ感度を高める

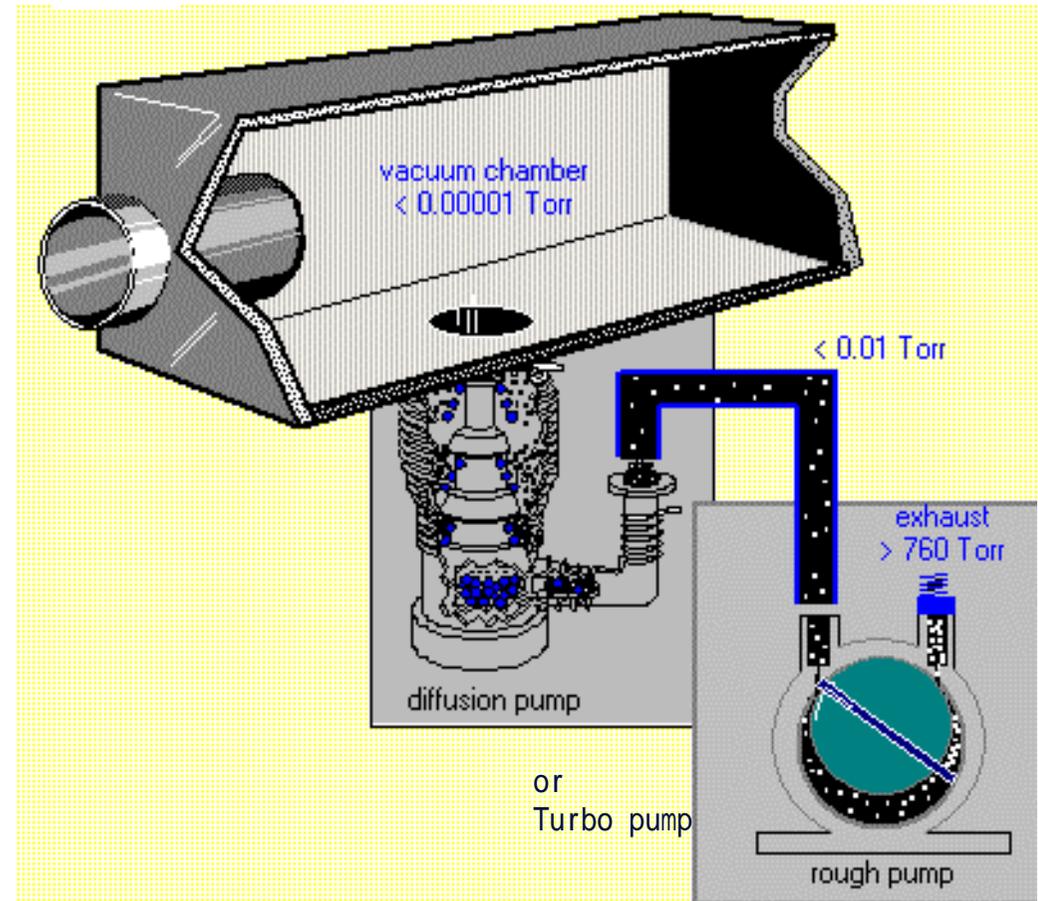
**真空排気システムに要求される条件**

- ・高真空状態を安定的に保持できること
- ・メンテナンス頻度が少ないこと
- ・立ち上がりが迅速なこと

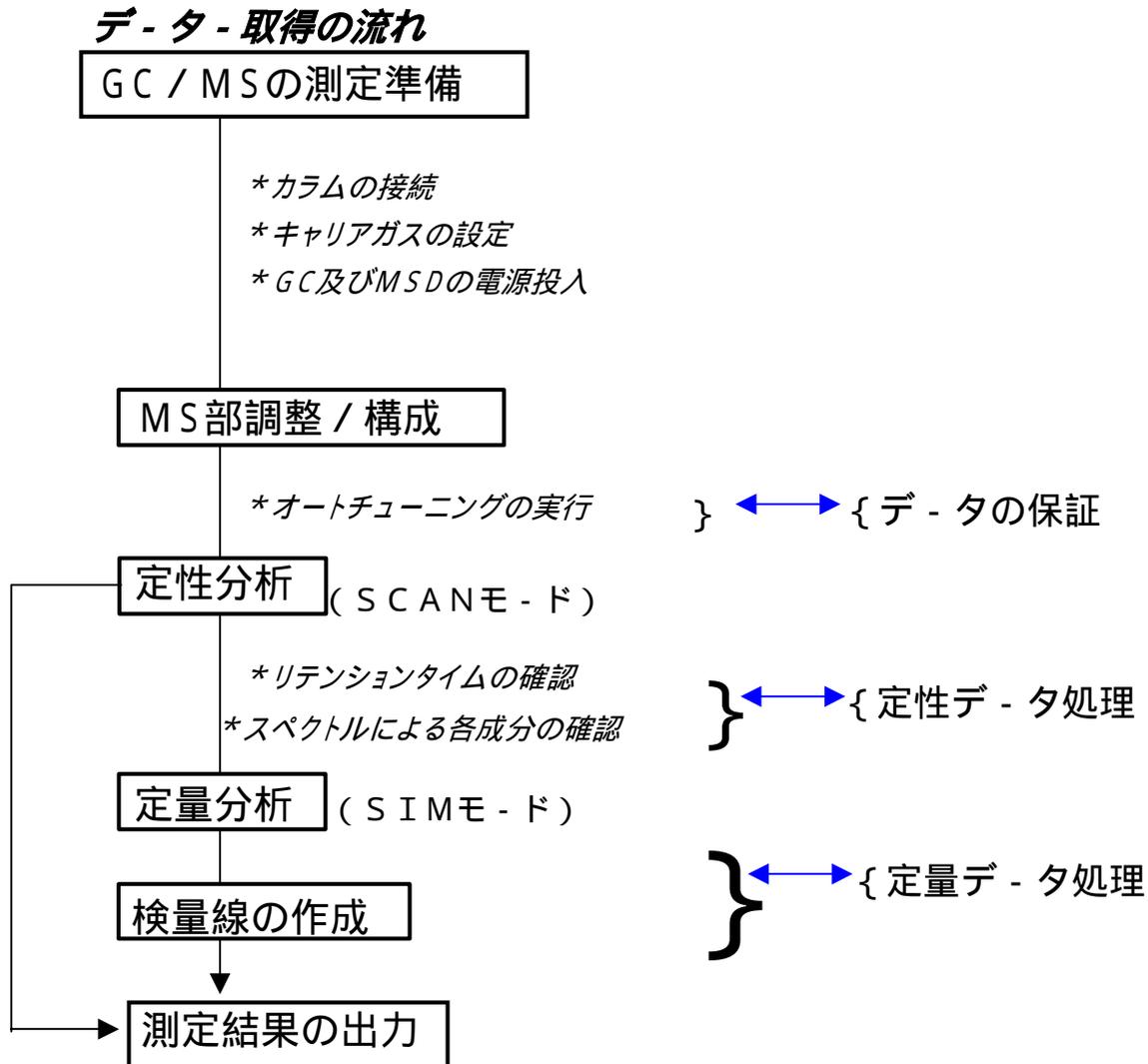
**種類**

- 1 高真空ポンプ
  - ・オイル拡散ポンプ(Diffusion pump)
  - ・タ - ボ分子ポンプ(Turbo molecular pump)
- 2 低真空ポンプ
  - ・ロ - タリ - ポンプ(Rotary pump)

(一般的なシステム例)



# GC / MSのデ - タ処理



# チューニング 1

## オートチューニングとは？

- ・標準試料を用いて質量分析計の条件(設定パラメーター)を自動的に最良の状態に調整すること。

## 何を調整するのですか？

- ・イオン源各部の電圧調整
- ・イオンピークの半値幅(分解能)の調整
- ・感度の調整
- ・マス軸の更正

## 設定パラメーター

- ・リペラー電圧
- ・イオンフォーカス電圧
- ・エントランス電圧
- ・EM電圧
- ・四重極マスフィルタ電圧  
(A.M.Uゲイン及びオフセット値  
マス軸調整値)

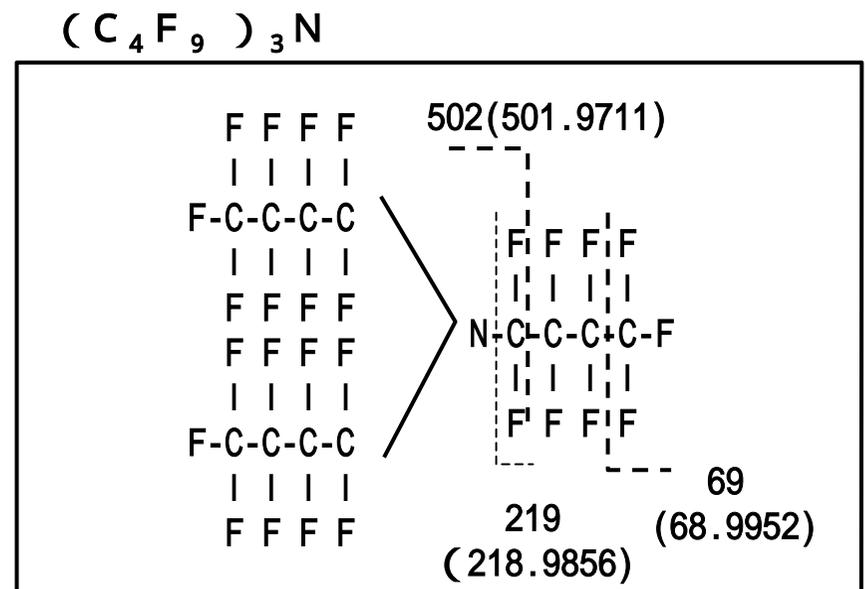
# チュ - ニング 2

チュ - ニングに用いられる標準試料は？

- ・ 安定性が高いこと
- ・ 揮発性に富んでいること
- ・ フラグメントが広い質量範囲に存在すること
- ・ 同位体を持つ元素が多すぎないこと

<チュ - ニングの一般例>

- ・ 標準試料：P F T B A (perfluorotributylamine)



# 定性分析 1

## 一般的な定性分析の流れ

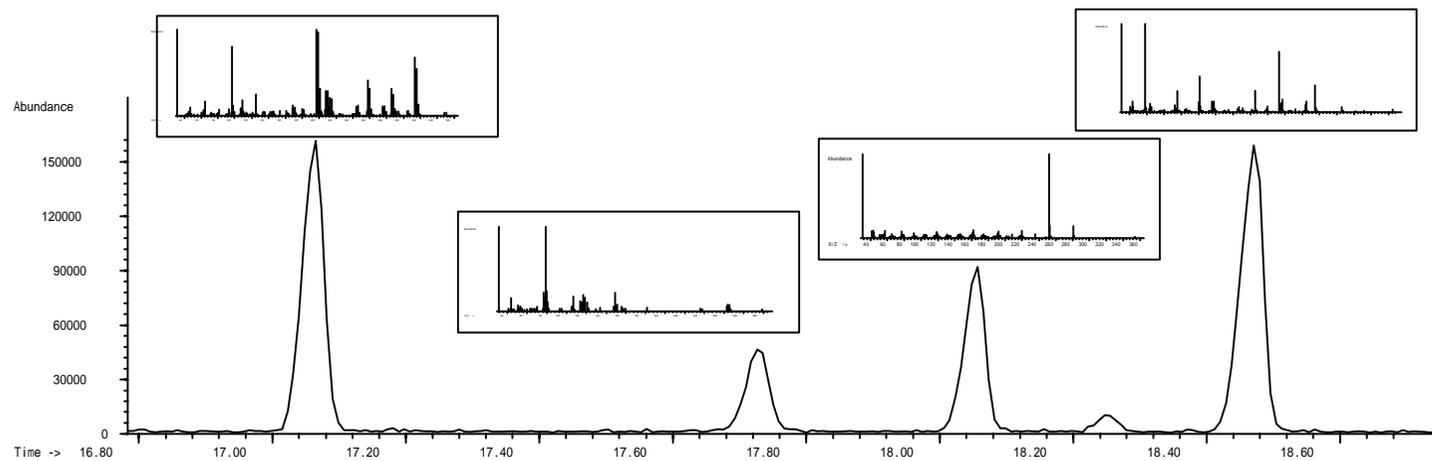
SCANモードでのデータの取得

ピーク分離を確認

スペクトルとライブラリーの照合

ピーク純リティ

ライブラリー検索、パラメトリックリトリバル



# 定性分析 2

## ライブラリー検索

・採取したスペクトルを、ライブラリーを用いて検索し、一致度を確認すること。

### < 良いスペクトルを得る為に >

- ・頂点のスペクトルからバックグラウンドを差し引く
- ・複数SCANの平均のスペクトルを用いる

### < ライブラリ - の種類 >

- ・Wiley 275、000のスペクトル情報
- ・NIST 128、000のスペクトル情報
- ・構造式 108、000の化合物
- ・ドラッグ 4、370スペクトル情報
- ・VOC、農薬 238の化合物
- ・RTL農薬 567化合物 RTLデータベース
- ・ユーザー作成

### < 検索法 >

#### \* PBM法

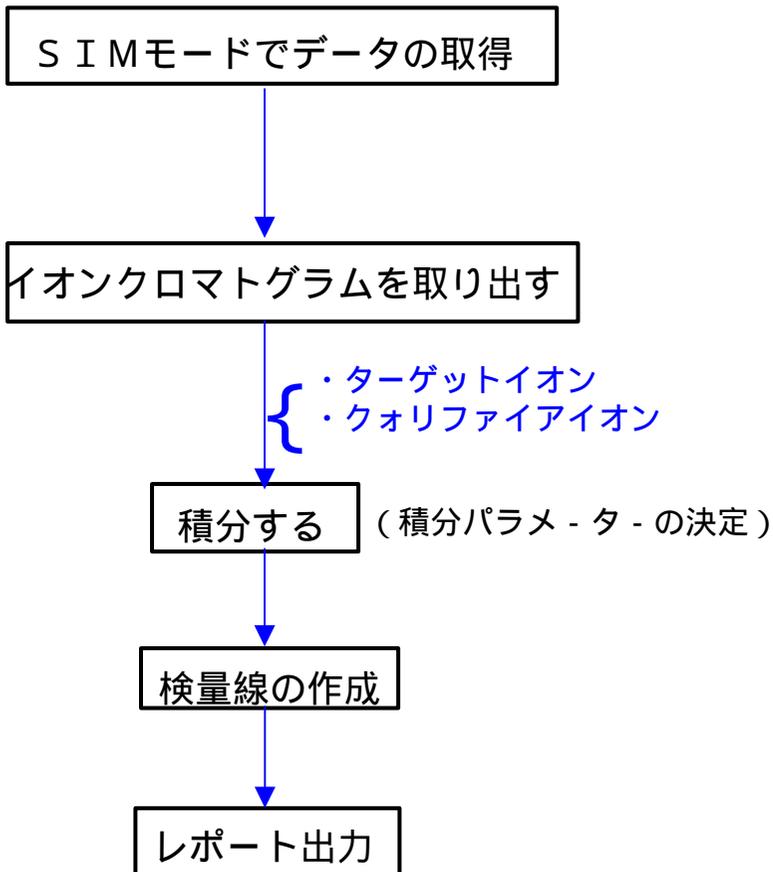
- ・リファレンススペクトル中の特徴的なピークの重要性和強度の両方を考慮し、未知スペクトルを逆検索する方法。  
コーネル大学、マクラファティ教授によって開発されたメソッドで混合成分に威力を発揮。

#### \* Biemann法

- ・スペクトルを14質量単位(CHに相当)ごとに区切り、各区分中の強度の大きい2本のピークを選んだ後、未知スペクトルのリファレンススペクトルに対する類似度をみる方法。

# 定量分析

## 一般的な定量分析のながれ



## ターゲットイオンとクオリファイアイオン

### ターゲットイオン

定量分析を行なうときに検量線を作成し、定量するイオン

### クオリファイアイオン

定量分析を行なうときに本当にその物質であるかどうかを確認するためターゲットイオンとの比率を計算するためのイオン

● ターゲットイオン

○ クオリファイアイオン

