

## 電界脱離イオン化法を用いた有機化合物の精密質量測定

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2012-04-12 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 竹本, 裕之 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.14945/00006562">https://doi.org/10.14945/00006562</a>

# 電界脱離イオン化法を用いた有機化合物の精密質量測定

竹本裕之

静岡大学機器分析センター

## 1. はじめに

質量分析は有機化合物や金属錯体の分子をイオン化し、分析装置によって分離したイオンの質量を測定するための機器分析手法である。静岡大学機器分析センターでは、2010年にガスクロマトグラフ-飛行時間型質量分析計

(GC-TOFMS) (JMS T100-GCv、日本電子) (図1)を導入し、2011年度から運用を開始している。本装置の特徴は、前段のガスクロマトグラフによって成分を分離でき、さらに飛行時間型質量分析計を備えることで高感度、高分解能の測定が可能である。

分解能とは、質量分析装置の精度を評価する指標である[1]。磁場型質量分析計の場合、近接する質量  $M$  と  $\delta M$  のピークが10%の重なりで分離

できるとき、分解能  $R$  は  $M/\delta M$  で表される (飛行時間型質量分析装置では50%の重なり)。例えば計算質量27.9949のCOと計算質量28.0062のN<sub>2</sub>の分離には、分解能2477が必要となる ( $R = 27.9949 / (28.0062 - 27.9949) = 2477$ )。分解能を1000以上の分析を高分解能質量分析という。高分解能質量分析を用いて、イオンの質量を小数点以下4桁まで測定し、小数点以下3桁までの質量(精密質量)を決定する手法を精密質量測定という。精密質量が明らかとなれば元素組成を決定することができ、分子の構造解析において有用な情報が得られる。

試料分子の精密質量測定を行う際には、試料分子の検出が必要となる。質量分析における試料分子の検出結果はイオン化の方法によって異なる。ガスクロマトグラフ-質量分析計で広く用いられる電子イオン化法(EI法)は、70電子ボルトほどの電子ビームを試料分子に当ててイオン化を行う。電荷を与えられた分子は電子の移動による分子構造の開裂によって、小さな断片(フラグメント)に分かれる。このフラグメントの検出パターンはマススペクトルと呼ばれ、化合物によって特異的なパターンを示す。電子イオン化法では一般的に既知化合物のマススペクトルとの比較や、検出されるフラグメントの質量によって、試料分子の構造推定が可能である。その一方で、分子の断片化によってスペクトル上の分子イオンのピーク検出量は減少する。分子に与える内部エネルギーの大きなイオン化法を用いた場合、フラグメンテーションが大きく、その分子イオンピークの減少が大きくなると考えられる。

電子イオン化法よりも分子に与えるエネルギーの小さいイオン化法に電界脱離イオン化法(FD法)がある。FD法はエミッターと呼ばれる、電極の間にタングステンワイヤーを張った部品に試料をマウントし、電圧をかけて電極間に電界を形成し、さらに電流を流すことによって試料を加熱



図1 静岡大学機器分析センター設置のガスクロマトグラフ-質量分析計 (JMS T100GCv、日本電子)

してイオン化を促進する方法である。本装置（JMS T100GCv、日本電子）での EI 法と FD 法は、プローブと呼ばれる部品（図 2）をそれぞれ装置に挿入することによって、簡単に切り替えが可能である。

本報告では、同じサンプルを用いて EI 法と FD 法の両方の測定結果を比較し、FD 法における分子イオンピーク検出の有用性を検討した。測定試料としては、GC-MS、FD-MS の両方の分析で結果の得られる化合物である必要があり、 $\alpha$ -トコフェロール（組成式  $C_{29}H_{50}O_2$ 、分子量 430、沸点  $235\text{ }^\circ\text{C}$ ）を用いた（図 3）。本化合物はビタミン E として知られる身近な化合物であり、測定講習会等で入門者が練習を行う場合に教材として受け入れられ安い利点があると思われる。またガスクロマトグラフィーでは一般的に分子量 500 前後の化合物までが供試できるとされるため、分子量 430 程度の化合物の挙動は試料を供試できるかどうかを判断する測定者にとって有用な知見となる。

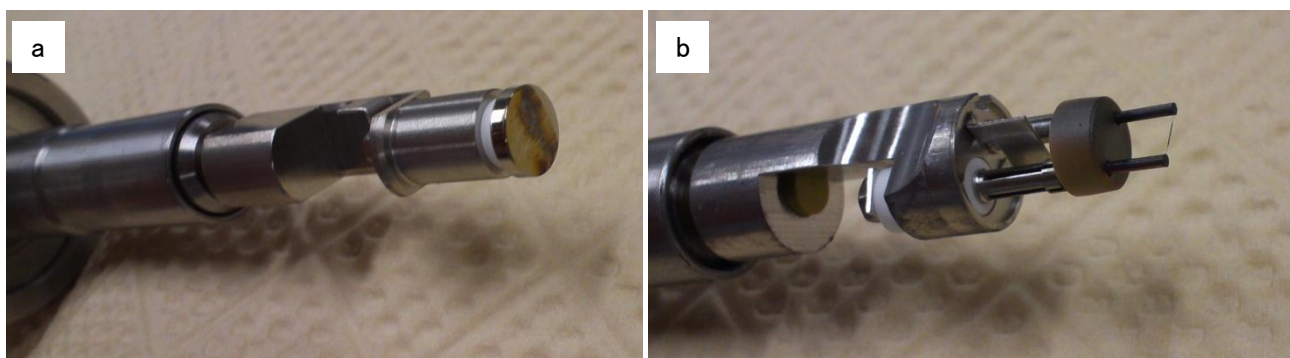


図 2 測定に用いられるプローブ。(a)GC-EI 法用リペラプローブ、(b)FD 法用エミッタプローブ。先端部 2 本の電極間にタングステンワイヤーが張られている。

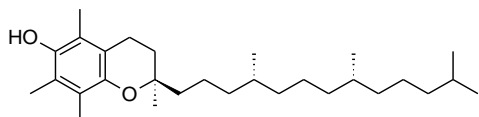


図 3  $\alpha$ -トコフェロール（ビタミン E）の化学構造。

## 2. 方法

測定試料として  $\alpha$ -トコフェロール  $0.1\text{ mg/ml}$  のアセトン溶液を調製し、EI イオン化法によるガスクロマトグラフィー-質量分析、および FD イオン化法による直接導入-質量分析に供した。装置のキャリブレーションはパーフルオロケロセン（PFK）（東京化成工業株式会社）を用いた EI イオン化法にて行った。ガスクロマトグラフィー-質量分析は日本電子製飛行時間型質量分析計 JMS-T100GCv（JEOL, Tokyo, Japan）を用いた。ガスクロマトグラフはヒューレット・パッカード社製 7890N ガスクロマトグラフ（Agilent Technologies, Santa Clara, CA, U.S.A.）が設置され、キャピラリーカラム DB-5ms column (100% dimethyl polysiloxane, 30 m, 内径 0.32 mm, 膜厚 0.52 mm, J&W Scientific, Folsom, CA, U.S.A.) を装填した。温度プログラムは  $40\text{ }^\circ\text{C}$  で 3 分保持、 $25\text{ }^\circ\text{C/min}$  で  $280\text{ }^\circ\text{C}$  まで上昇した後 10 分保持した。キャリアガスとしてヘリウムを用いた。試料は  $1\text{ }\mu\text{l}$  を分析に供した。電界脱離イオン化法については装置のインストラクションに従った。試料のマウントは試料溶液  $1\text{ }\mu\text{l}$  をシリンジに採取し、顕微鏡下、液滴をエミッターのタングステンワイヤーに接触させて行った。イオン源部の温度は室温とした。精密質量演算処理は、EI 法では標準物質にパーフルオロケロセン（PFK）を用いた  $m/z$  292.9824 の 1 点での内部質量ドリフト補正を行い、同じ校正データを

用いてFD法での精密質量演算処理を行った。

### 3. 結果と考察

EI法、FD法の両方で、 $\alpha$ -トコフェロールの分子イオンピーク  $m/z$  430 が検出された (図 4a, 4b)。EI法では、分子イオンピークの  $m/z$  430 より小さい  $m/z$  のピークが多数検出された (図 4a)。FD法では分子イオンピークのみが検出された (図 4b)。分子イオンピークの強度はEI法では約 50000、FD法では約 1000 であった。EI法でのガスクロマトグラフにおいては、試料ピークがリテンションタイム 16 分付近に現れた。EI法、FD法の両方で精密質量演算処理が可能であった。FD法を用いた精密質量演算処理結果は、質量誤差 0.93 ミリマスと十分に高い精度で計算質量と一致した (図 5)。

$\alpha$ -トコフェロールの場合では、EIイオン化法でのフラグメンテーションによるピーク減少は検出ができなくなるほどではなかった。MSデータベースに保存されているスペクトルを参照すると、 $\alpha$ -トコフェロールの主なフラグメントは  $m/z$  165, 205 である。今回得られたスペクトルでもこれらのフラグメントピークが検出された。これ以外のピークは熱分解生成物や夾雑物であると思われる。FD法では分子イオンピークのみが検出され、フラグメントピークや夾雑物のピークは検出されなかった。異なる化合物で、失いやすい官能基を持ちフラグメンテーションが活発に起きる場合や、夾雑物が多く検出される場合には、分子イオンピークが確認できなくなる可能性があると考えられる。このような場合に、FD法が有効な解決法となりえることが確認できた。

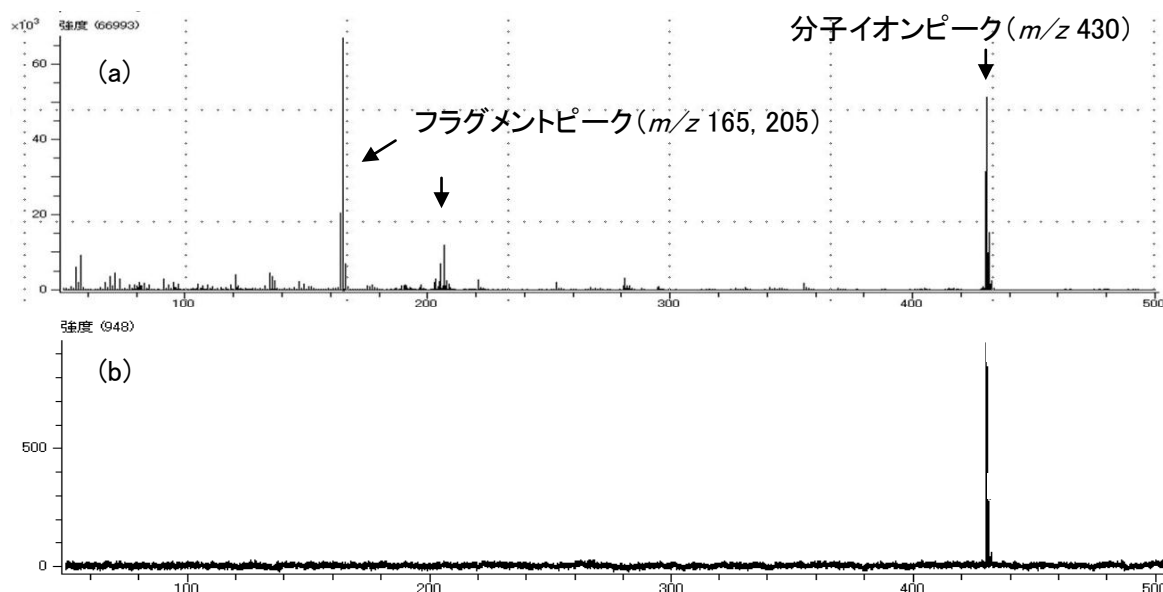


図 4 分析により得られた  $\alpha$ -トコフェロールのマススペクトル。(a)電子イオン化法 (EI法) によるマススペクトル (b)電界脱離イオン化法 (FD法) によるマススペクトル。

質量	強度	計算質量	質量差 mmu	質量差 ppm	推定組成式	不飽和数
430.38201	88664.64	430.38108	0.93	2.17	$^{12}\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}_2$	5.0

図 5  $\alpha$ -トコフェロールの精密質量演算処理結果。

更に今回、 $\alpha$ -トコフェロールはガスクロマトグラフを用いた EI 法での分析、FD 法での分析も可能であることが確認できた。 $\alpha$ -トコフェロールはビタミン E として広く知られる身近な化合物である。価格は 25 g で 3000 円程度である。これらのことから  $\alpha$ -トコフェロールは測定講習会等での練習用サンプルとして適していると思われる。他のイオン化法を用いる他の機器（例えばエレクトロスプレーイオン化法（ESI 法）を用いる液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析計（LC-MS/MS）でも分析結果を得ることができれば更に利便性が高いため、今後検討を行いたい。

#### 4. 参考文献

[1] 山口健太郎：「分析化学実技シリーズ 機器分析編 16 有機質量分析」（社）日本分析化学学会編，共立出版株式会社（2009）.