

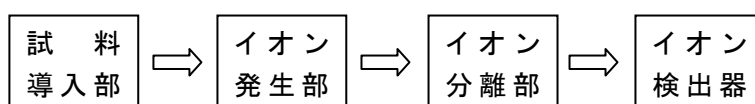
## 液体クロマトグラフ質量分析装置

総合科学分析支援センター 設楽 浩明

平成 12 年度に応用化学科へ導入された液体クロマトグラフ質量分析装置が本年度、分析センターが改組され新たに発足した総合科学分析支援センター(3F:質量分析室)に移管されて来ました。

### 1. 質量分析装置

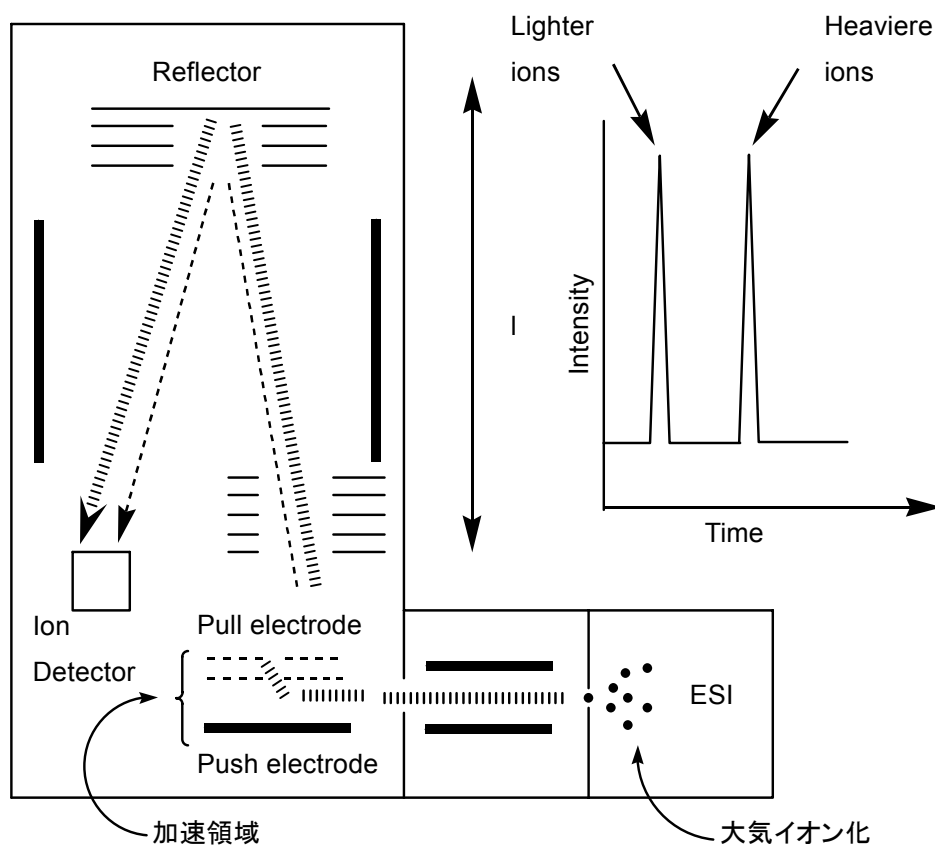
質量分析装置は Mw を計るのではなく分子イオンを、その質量と電荷の比( $m/z$ )に従ってそれらを分離する分析手法で、 $m/z$  を観測して分子 1 個の質量を知る装置である。その装置構成は、概ね試料導入部・イオン発生部(イオン源)・イオン分離部(アナライザー)・イオン検出器の 4 つから成っている。



装置構成概念図

### 2. 装置の概要

本装置は Applied Biosystems 社製の Mariner で、この装置のイオン発生部には標準でエレクトロスプレー(ESI)が取り付けられている。他に大気圧化学イオン化(APCI)も取り付けが可能である。分離部には飛行時間(time-of-flight, TOF)型アナライザーが用いられている。



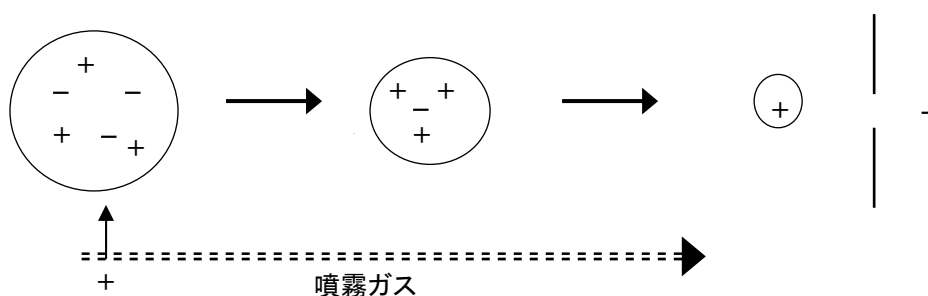
イオン光学系の概略図

また、試料導入にはインフュージョン法(シリンジポンプでシリンジ内のサンプルを連続的に導入)と LC-MS 法が使用できる。LC-MS 法では、分離精製された化合物の測定が可能である。このために高速液体クロマトグラフ(HPLC)として Agilent 社製の HP1100 が付属している。

この HPLC にはダイオード・アレイ検出器(DAD)が内蔵されており、サンプルピークの紫外吸収スペクトルも得られます。

### 3. エレクトロスプレーイオン化

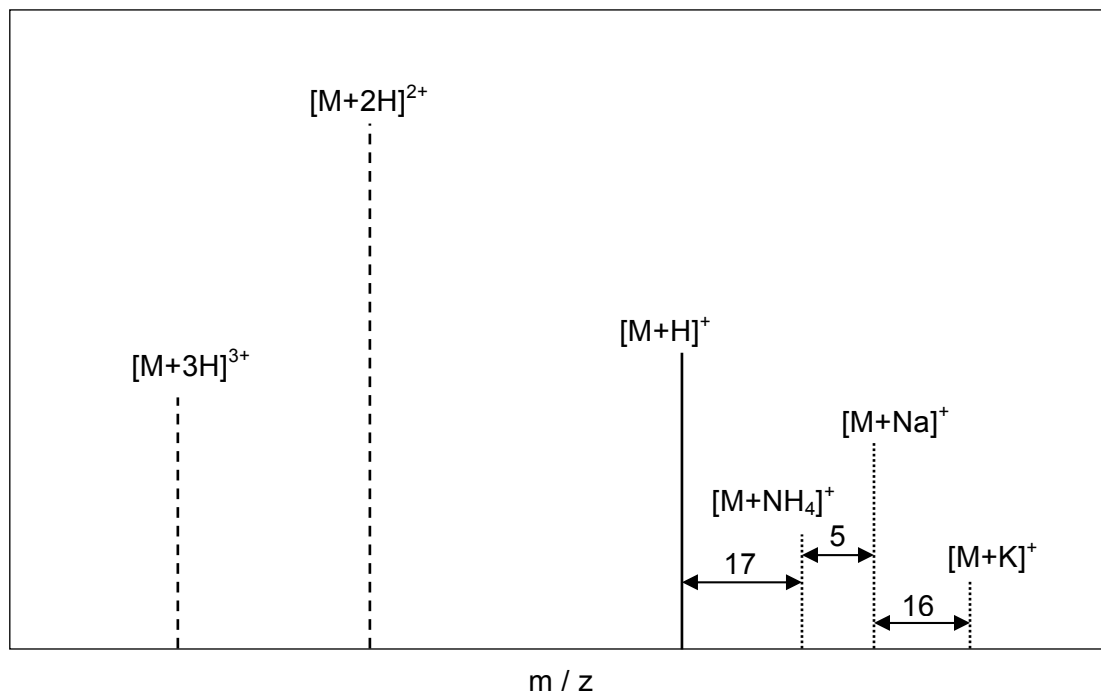
大気圧環境中で液体からイオンを発生(脱離)させる方法で、高電圧をかけたステンレス製キャピラリーより試料溶液を噴霧すると対向電極に対して生じた高電場によって、キャピラリーから出てくる試料を含んだ移動相溶媒は、高度に帯電した霧状の液滴となる。帯電した液滴は蒸発によって徐々に溶媒を失い、その大きさが小さくなり荷電試料イオンが液滴からはなれていく。溶媒から分離された試料イオンの一部はピンホールを通して高真空の分離部へと導かれる。



エレクトロスプレーの概念

このイオン化では、アミノ基( $R-NH_2$ )のような電荷を帯びやすい官能基を有する脂溶性から水溶性までの幅広い化合物が対象となる。試料溶媒としては、アルコール(メタノールなど)、アセトニトリル等が一般的に使用されている。

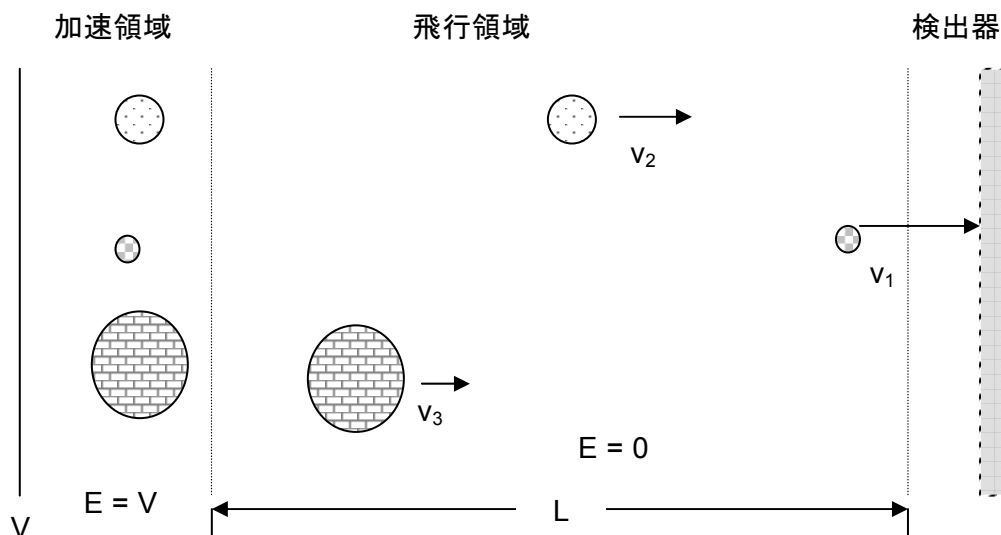
観測されるピークとして、擬分子イオン( $[M+H]^+$ 等)が観測され、また多価イオンが観測されることがある。



観測される分子のイオンピーク

#### 4. 飛行時間(time-of-flight, TOF)型アナライザー

TOF では、“かたまり”状にしたイオンが加速領域から飛び出し、無電場の飛行空間を飛行して検出器まで到達する。すべてのイオンが等しく運動エネルギーを持つとすると、質量の小さいイオンは真空の飛行管内を速く、質量の大きいイオンは遅く飛行するので、決まった距離の飛行空間を通過するのに要する時間の長さによって質量分離される。



イオンを $V$ の電場で加速すると、そのイオンは  $zeV$  ( $z$ :イオンの電荷数,  $e$ :電気素量)で表せる運動エネルギーを持つ。また、その運動エネルギーは質量( $m$ )から見れば、 $1/2mv^2$  ( $v$ :速度)で表せる。一定の飛行距離( $L$ )を通過するイオンの飛行時間( $t$ )は、 $L / v$  で表せる。従ってイオンの飛行時間を測定すれば、そのイオンの  $m/z$  を求めることができる。

本装置に搭載されている TOF の測定質量範囲は $\sim m/z$  25000 であるが、感度等の関係から上限の  $m/z$  を 2000 $\sim$ 3000 程度に抑える設定にしています。

#### 5. 測定操作環境

- OS : Windows NT 4.0(英語版)
- 制御・測定 : Mariner Control Panel
- データ処理 : Data Explorer
- 試料濃度 : 1 $\sim$ 5 pmol/ $\mu$ l(インフュージョン法)

測定試料として錯塩化合物・ペプチドなどが対象となるので、化学的分野から生化学分野までの利用が可能であり、本センターの機器分析分野のみならず生命科学分析分野においても今後利用が広がるものと期待される。