

1. LC/MS基礎

Mass Spectrometer (MS)とは？

- 固体、液体、気体中の分子を同定
- それらの分子量を決定
- 分子の中にどんな原子が含まれているかを決定



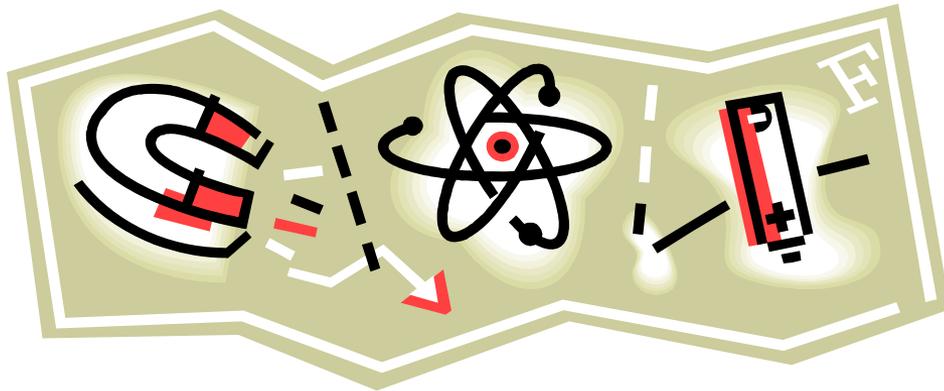
サイエンティストを手助けするひとつの有効なツール



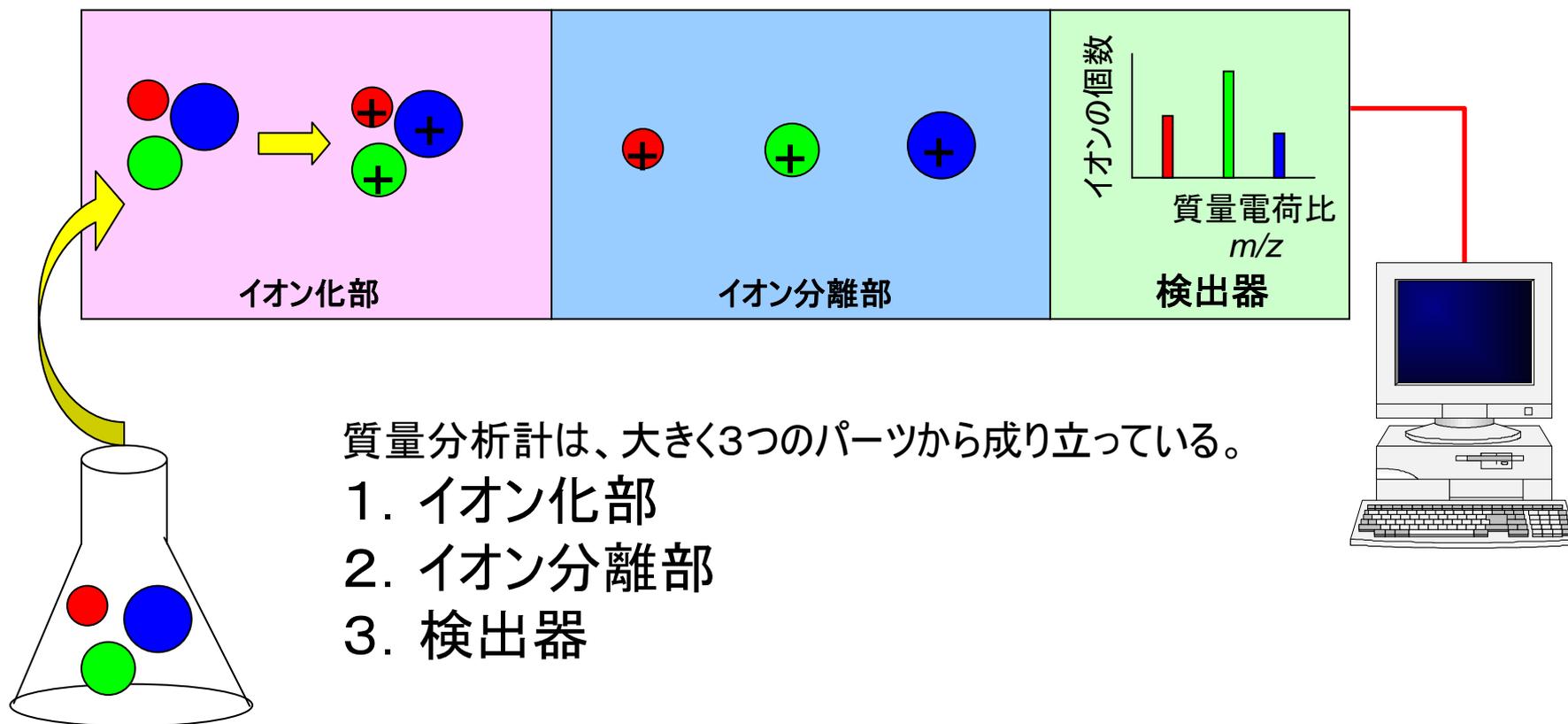
Mass Spectrometer (MS)とは？

定義

- Mass Spectrometer (MS)とは個々の荷電分子(イオン)を質量で分ける計測器



MSの構造(概略)

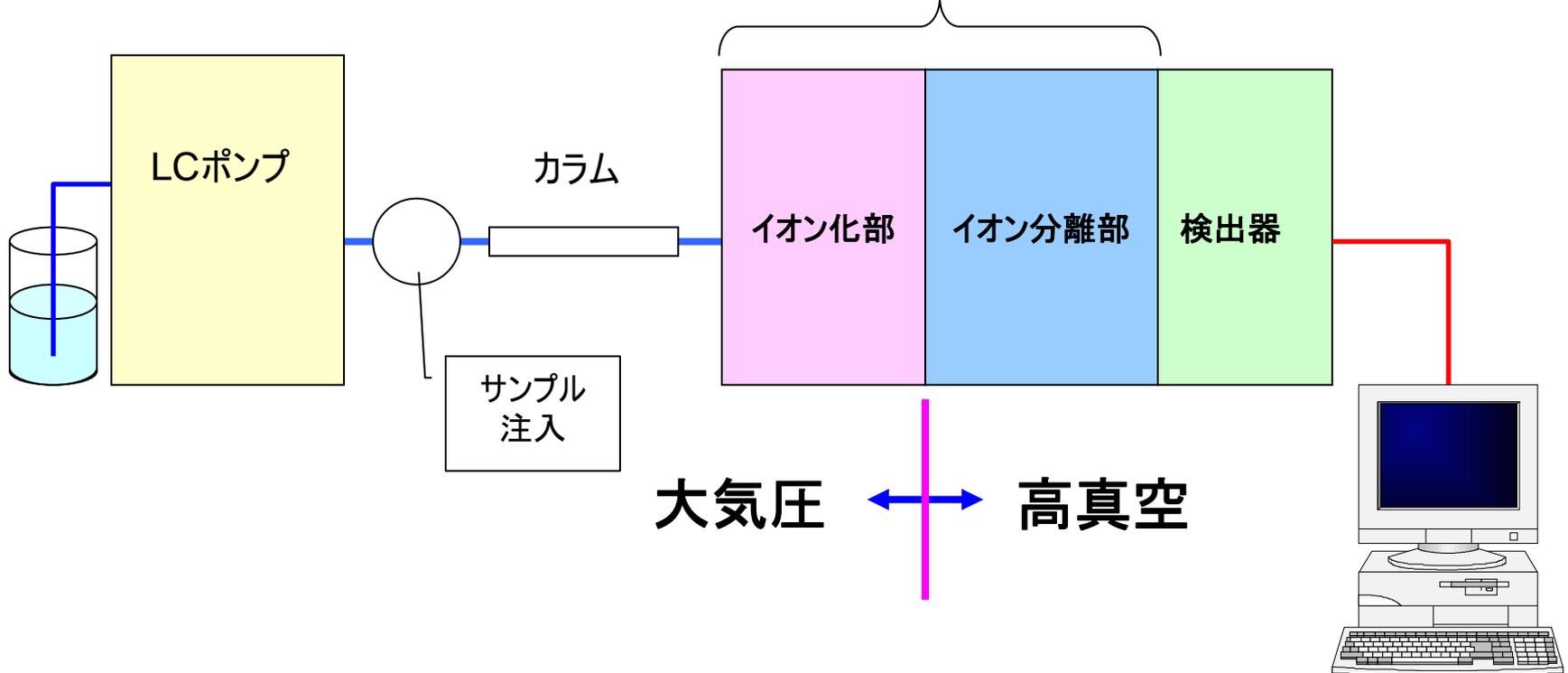


LC/MSシステム構成

分離部(LC)

質量分析部(MS)

MSはイオン化部と質量分離部の組み合わせで、性格が全く異なってくる。



なぜイオン化する必要があるのか

天秤(重力)で測定することは可能か？

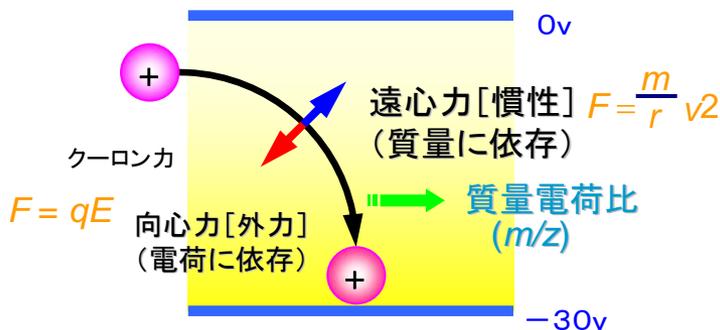
1. 分子ひとつの重さを測定する天秤は、まだない。
2. 分子ひとつを天秤の上に静止させることは不可能(絶対 0K :ケルビン、にする必要がある)

電磁気力を使用して分子ひとつの質量を測定することは可能か？

1. 電磁気力を利用することにより個々の分子の相互作用が確認可能。



2. 電磁気力を利用するにはイオン化する必要がある。



電場や磁場中のイオンの運動

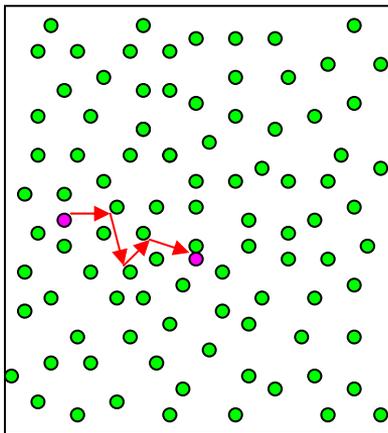
F : 力	m : 質量
q : 電荷量	v : 速さ
E : 電界強度	r : 半径

運動が邪魔されないように真空中で行う

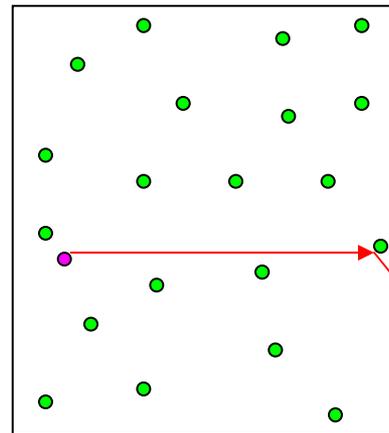
MS装置内が高真空である理由

質量分析計では系内を高真空に保つ必要がある。

1. イオンをそのままの状態を検出するため、高真空にする事により他の粒子と衝突させずにイオンを検出部まで移動できる。(イオンの平均自由行程を伸ばす)
2. 検出器の寿命を延長
3. ノイズを低減させ感度を高める



真空度が悪い(低真空)
(平均自由行程が短い)

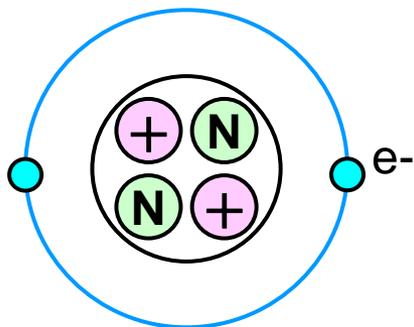


真空度が良い(高真空)
(平均自由行程が長い)

空気中の分子の数は
 2.7×10^{19} 個/ml
(1atm 0°Cにて)

平均自由行程: イオン(粒子)が他の粒子と衝突しないで進める平均距離

原子と質量



Heの原子モデル

⊕ 陽子

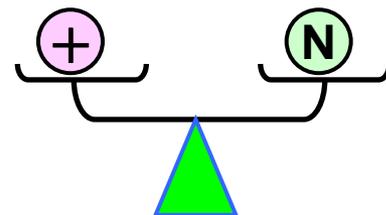
陽子の静止質量: $1.6726 \times 10^{-24} \text{g}$

⊖ N 中性子

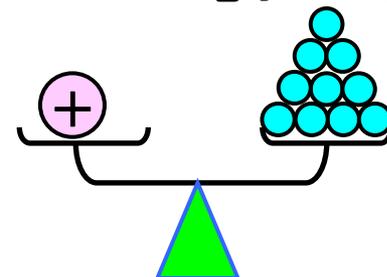
中性子の静止質量: $1.6749 \times 10^{-24} \text{g}$

● e- 電子

電子の静止質量: $9.109 \times 10^{-28} \text{g}$



電子 約1840個



質量数 (陽子と中性子の数の和)

^4He

^{12}C の原子の質量を12uと表記した

u: unified atomic mass unite

^{16}O の原子の質量を16amuと表記した (amu: atomic mass unite) 古い単位記号

Da: dalton (生化学での単位、タンパクなどの質量を表す単位として使用されている)

整数質量と精密質量

整数質量

$$^{12}\text{C} = 12$$

$$^1\text{H} = 1$$

$$^{14}\text{N} = 14$$

$$^{16}\text{O} = 16$$

がしかし

炭素同位体 ^{12}C の質量を12.000uとすると

精密質量は

$$^1\text{H} = 1.00782504$$

$$^{14}\text{N} = 14.0030740$$

$$^{16}\text{O} = 15.9949146$$

$$^{35}\text{Cl} = 34.9688527$$

$$^{32}\text{S} = 31.972071$$



水素原子の数が増すほどにプラス方向に

酸素、硫黄、ハロゲンが増す毎にマイナス方向に外れます

例) N_2 , CO , C_2H_4 はともに整数質量では28ですが、実際は

$$\text{CO} = 27.994914$$

$$\text{N}_2 = 28.006148$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 = 28.031300$$

> 0.011233

> 0.025152

0.036386



同位体と平均質量

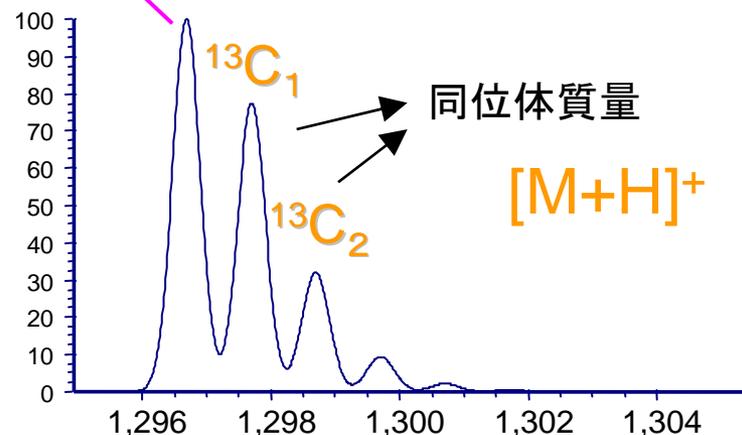
炭素Cは陽子が6個、電子が6個存在する。がしかし炭素には中性子が6個のものと7個のものが存在する。これを炭素の同位体と呼び ^{12}C 、 ^{13}C と表記する。地球上では ^{12}C :98.9%、 ^{13}C :1.1%存在する。

Angiotensin I
($\text{C}_{62}\text{H}_{89}\text{N}_{17}\text{O}_{14} = 1295$)
MW 1295.5

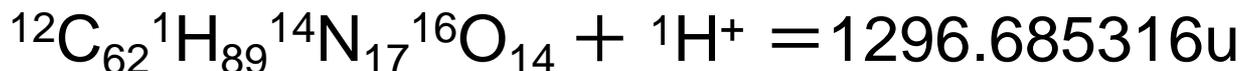
モノアイソトピック質量

平均質量(分子量)

整数質量

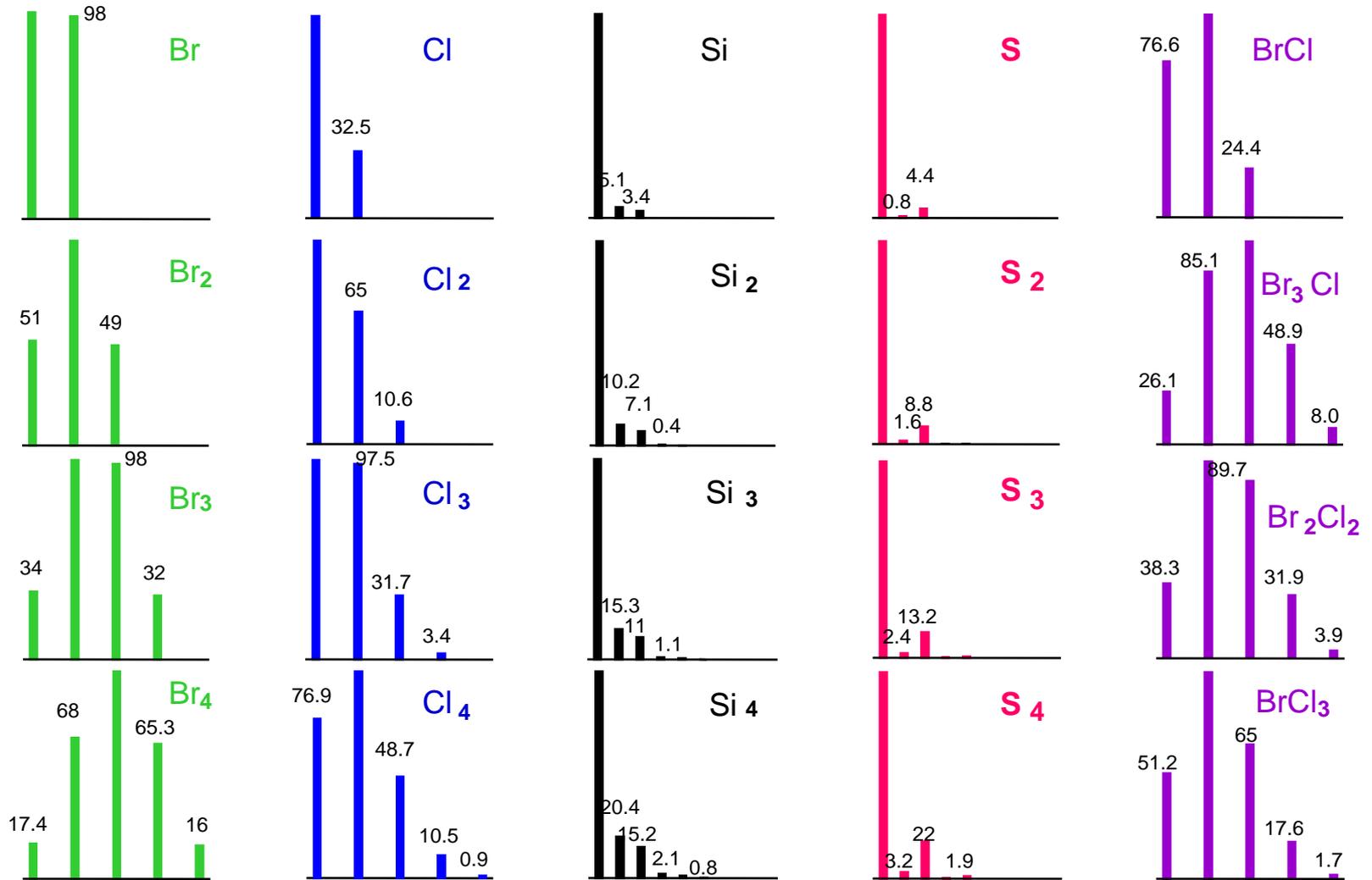


主同位体のみからなる精密質量数を
モノアイソトピック質量と呼ぶ



その他の同位体

A+2 ISOTOPES



Accuracy and Precision

- MSはAccuracy(正確度)とPrecision(精度)がとてもよい測定器



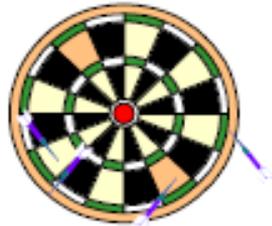
Accurate & Precise



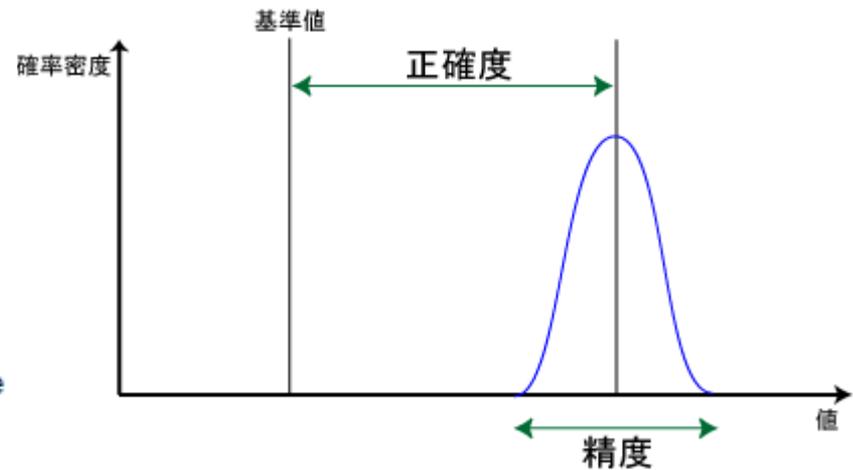
Precise, Not Accurate



Accurate, Not Precise



Not Accurate, Not Precise

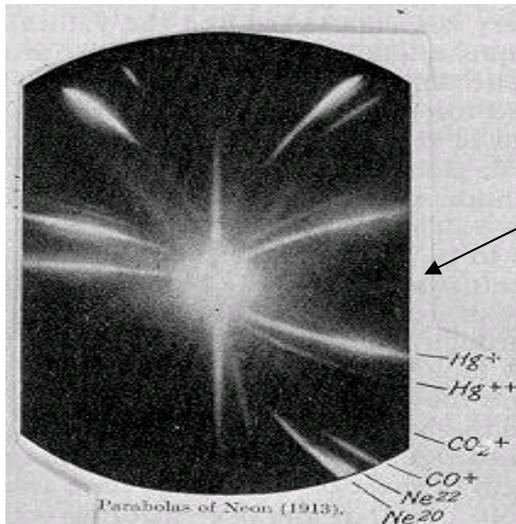
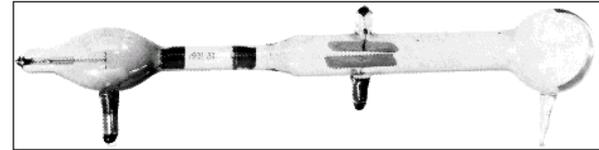


精度 \doteq 分解能

Mass spectrometryの起源



J. J. Thomson (1856-1940)
陰極線の研究を行い、1906年にノーベル物理学賞を受賞した。質量分析計の発明者。



当時観測された
スペクトル

"At first there were very few who believed in the existence of these bodies smaller than atoms. I was even told long afterwards by a distinguished physicist who had been present at my lecture at the Royal Institution that he thought I had been 'pulling their legs.'"

J.J. Thomson (1936). *Recollections and Reflections*. G. Bell and Sons: London. p.341.

LC/MS測定対象例



食品



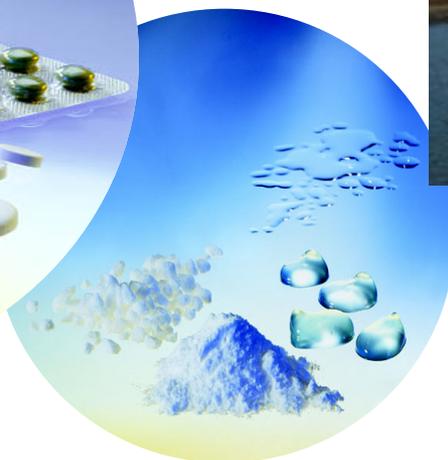
農薬



環境



製薬



法医学