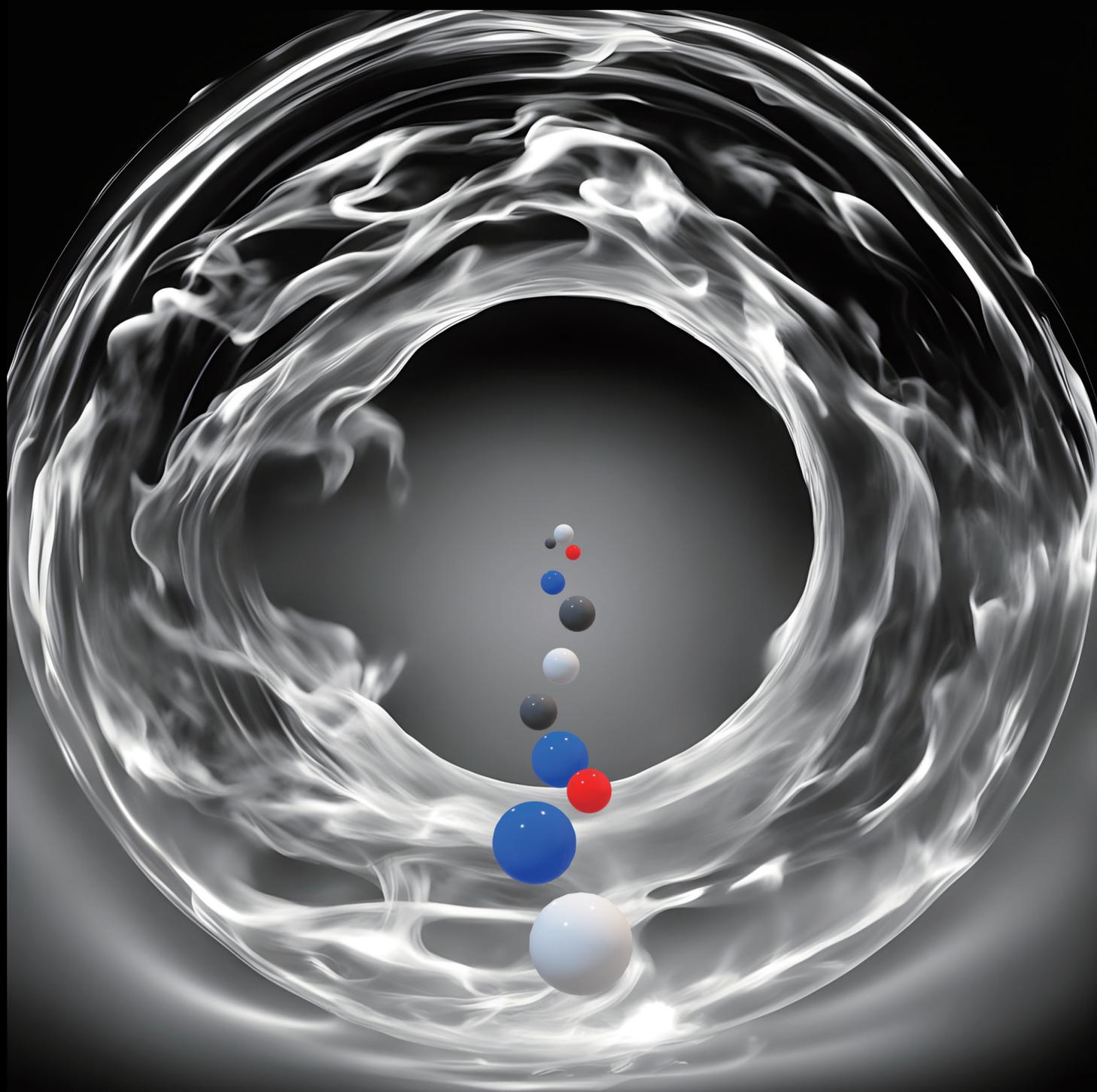


ぶんせき ⑥

Bunseki 2024

The Japan Society for Analytical Chemistry



日本分析化学会

<https://www.jsac.jp>



食物アレルギー分析用 標準物質

食物由来アレルギー抽出物

LC-MS/MSを用いた食物アレルギー分析の標準物質として利用可能

標準粉末(消費者庁通知法^{*}を参考に調製)を材料として採用

食物由来
アレルギー
抽出物として
特定原材料を
網羅

小麦

卵

乳

そば

落花生

甲殻類

大豆

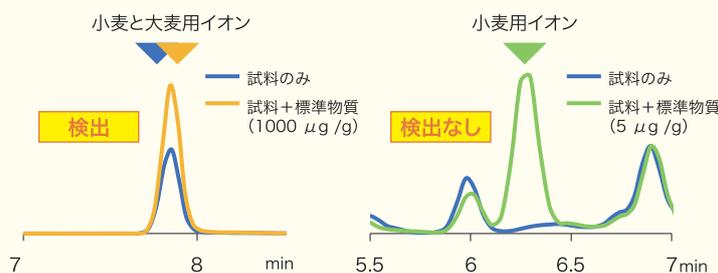
New

くるみ

^{*}消費者庁通知法: 令和5年消費者庁次長通知消費表第102号, "食品表示基準について(別添)アレルギーを含む食品に関する表示"(2023)

LC-MS/MSを用いた標準物質の分析例

例) 大麦入りパックご飯 小麦アレルギー分析



大麦検出(小麦不検出)
試料に大麦のみ含まれる

関連
製品

LC/MS用溶媒

- 金属不純物(14種)を保証^{*}
- LC/MS適合性試験を実施

^{*}金属(14種): Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Zn

【対応製品】

- ・アセトニトリル
- ・メタノール
- ・蒸留水



関東化学株式会社
試薬事業本部

〒103-0022 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 (03)6214-1090
<https://www.kanto.co.jp>

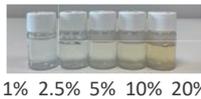
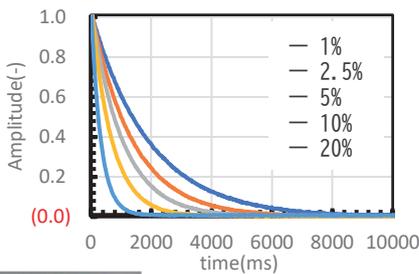
幅広いアプリケーションに対応したTD-NMR TD-NMR Spectrometer Spin Track



- 架橋状態、結晶状態など
分子レベルでの運動性の違いを数値化します。
- わずかな違いを数値化する事が可能なため、
品質管理にも適しています。
- 非破壊かつ短時間で測定でき、アイデア次第で
無限の可能性を秘めている評価法です。



ゼラチン濃度の異なるゲルの運動性評価

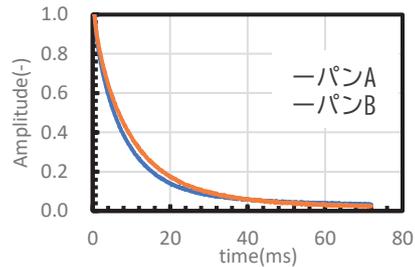


ゼラチンを濃度を変えて水に溶解させ、約4℃で30分冷却しゲル化させた。

1% 2.5% 5% 10% 20%

ゼラチン濃度が高くなるにつれ、緩和時間が短く得られた。ゼラチン濃度が高くなることでネットワーク構造が密になり、運動性が小さくなる事が示唆された。

食パンの柔らかさを比較



パンA パンB

パンA：角食パン(食感が固く分銅をのせてもあまり沈まない)
パンB：山型食パン(ふんわりとした食感で、分銅をのせると深く沈む)

食パンBが乗せた分銅が深く沈み、ふんわりとした食感を有する理由は、緩和時間が長い成分の存在割合が大きいためであることが原因であると示唆された。

TD-NMRの評価

- ゲル状物質の硬化過程
- セメントの凝結過程
- 固体(粉体等)の含水率
- APIの結晶性評価
- 脂肪類、オイル類、マーガリン中の個体脂肪の定量
- 種の中の水や油分の定量 (ISO 10565に準拠)
- チョコレートやカカオ中の脂肪、砂糖、水分の同時定量
- 粉ミルク中の水分、脂肪分の定量
- チーズ中の気孔率の評価
- 乳製品の個体タンパク質量の推定
- 食パンの柔らかさの評価
- 岩石コア (Rock Cores Analysis)
- ゴムタイプ材料の粘・弾性解析及び硬化度合い
- プロトン密度や移動度の分布
- 拡散係数

Mageleka マジェリカ・ジャパン株式会社

〒277-0882 千葉県柏市柏の葉5丁目4-6東葛テクノプラザ 512
TEL: 04-7189-8158 E-mail: info@mageleka-japan.com
Web: <https://www.mageleka-japan.com/>



HPへのリンク
装置原理、測定事例を掲載しております

ガスクロマトグラフ質量分析計
GCMS-QP2050

Excellence Redefined



分析業務を取り巻く事業環境やニーズは時代とともに大きく変わってきています。

GCMS-QP2050は、島津製作所が誇る技術を集約した、これからも時代をリードする新世代のガスクロマトグラフ質量分析計です。圧倒的な信頼性と安定性を誇るハードウェアと、優れた操作性と卓越した自動化技術を搭載したソフトウェアにより、新しい価値を提供します。

Minimum Maintenance, Maximum Progress

最小限のメンテナンスで最大限の成果

Simple Operation, Confident Results

シンプルな操作で確実な分析結果

One Instrument, Infinite Possibilities

1台の装置に無限の可能性

詳しい製品情報はこちら

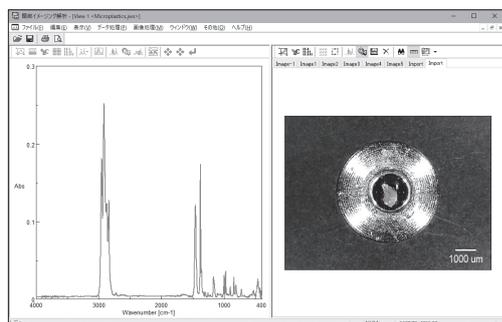


サンプル画像を ATRプリズム上で見る



USB顕微鏡セット

USB顕微鏡セットは、測定前のサンプル画像をATRプリズム上で取得し、スペクトルと画像データを一つのファイルに保存可能です。スペクトルマネージャーでサンプルサイズの計測も行え、小さなサンプルも拡大された観察画像で取扱えます。



スペクトルと画像をセットで保存

「スペクトル」、「ATRプリズムに密着したサンプル画像*」、「USB顕微鏡で取得した密着前のサンプル画像」を、一つのファイルに保存できます。

* ATR PRO 4X VIEW の場合



特長

- ・移動の手間削減：測定前に試料画像をATRプリズム上で取得
- ・作業が簡単：小さな試料も拡大された観察画像で取扱いが簡単
- ・確実な紐付け：スペクトルと画像データを1つのファイルに保存
- ・便利な機能：ソフトウェア上で試料サイズを計測

光と技術で未来を見つめる

日本分光

日本分光株式会社

〒192-8537 東京都八王子市石川町2967-5
TEL 042(646)4111(代)

日本分光の最新情報はこちらから

<https://www.jasco.co.jp>

日本分光HP



JASCO

JASCOは日本分光株式会社の登録商標です。
本広告に記載されている装置の外観および仕様は、
改善のため予告なく変更することがあります。



多彩な機能で品質管理や 研究開発をサポート

自動滴定装置

AUT-801



2系列同時滴定に対応
デュアルシステム



2系列の滴定画面を同時表示に対応

シングルシステム時は、
600データを本体にメモリー可能

各種滴定法に合わせた電極類をご用意

ターンテーブル(オプション)接続による
省力化を実現

広範な分野での分析ニーズにお応えします

食品分野

化学・分析分野

メッキ分野

電気・鉄鋼・金属分野

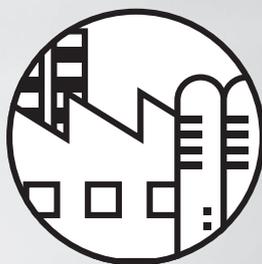
環境分野

石油分野

薬品・化粧品・香料分野



食品



石油



薬品・化粧品・香料

東亜ディーケーケー株式会社

<https://www.toadkk.co.jp/>

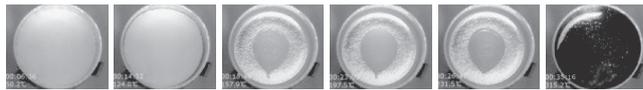
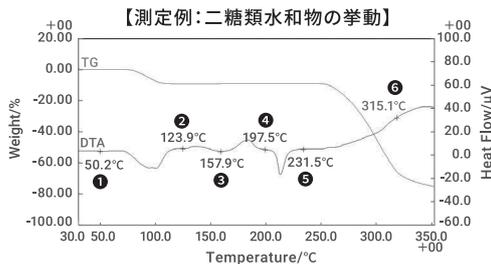
本社 / 〒169-8648 東京都新宿区高田馬場1-29-10 TEL.03(3202)0219

●東京:03(3202)0226 ●大阪:06(6312)5100 ●札幌:011(726)9859 ●仙台:022(353)6591 ●千葉:0436(23)7531
●名古屋:052(485)8175 ●広島:082(568)5860 ●四国:087(831)3450 ●九州:093(551)2727

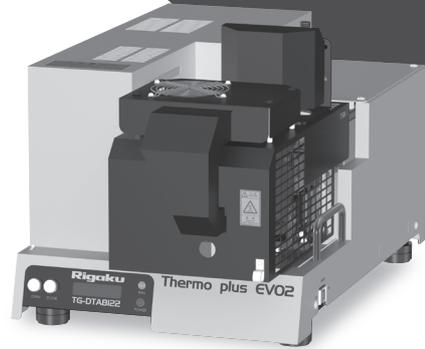


熱分析測定中の試料をリアルタイムに観察

- 1,000°Cまでの測定中の試料を明瞭に撮影
- 失透防止ユニットが視認性を確保
- 加熱中の試料の形状変化をリアルタイムに観察
- ASCでの連続測定に対応



- ① 初期状態 ② 脱水 (体積収縮) ③ 非晶化 (液状化) ④ 結晶化 (白色化) ⑤ 融解 (透明) ⑥ 燃焼 (黒色化・発泡)



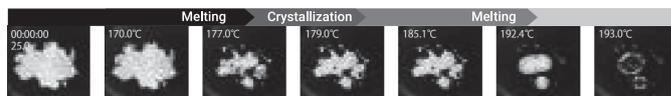
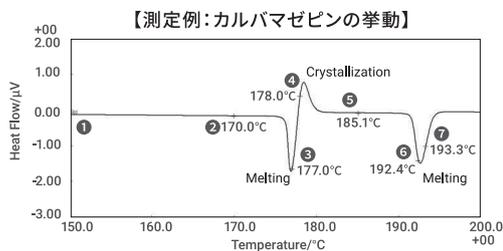
試料観察
TG-DTA 8122
示差熱 - 熱重量同時測定装置

試料観察測定
TG-DTAの動画はこちら ▶



業界最高クラスの測定温度範囲 (-180°C~725°C)

- 725°Cまでの試料観察・冷却・連続測定を同時に実現
- 冷却ユニットとの組合せでは、-70°Cまでの昇降温測定で 試料観察が可能
- 測定中の試料形状変化をリアルタイムに観察
- ASCでの連続測定に対応



- ① 初期状態 ② 170.0°C ③ 一部融解 (177.0°C) ④ 結晶化 (178.0°C) ⑤ 高温相 (185.1°C) ⑥ 融解 (192.4°C) ⑦ 融解 (193.0°C)



試料観察
DSCvesta2
超高感度示差走査熱量計

試料観察測定
DSCの動画はこちら ▶





新製品

迅速凍結粉碎装置 IQ MILL-2070

機器分析の試料前処理に最適 - 各種試料の粉碎・攪拌・分散に特化

IQ MILL-2070 の特長

● 使いやすいシンプル操作

- ✓ 簡単な操作でサンプルの粉碎が可能

設定項目は、粉碎速度、粉碎時間、サイクル数、サイクル間の停止時間です。回転ノブとタッチパネルで簡単に設定できます。

● 短時間で効率的に微粉碎

- ✓ パワフルな衝撃と剪断力で粉碎時間を数秒へ大幅短縮

高弾性ベルトを用いた高速上下ねじれ®運動による粉碎方式を採用しており、試料の迅速粉碎が可能です。 特許第7064786号

- ✓ 粉碎時の静かな作動音

粉碎時に発生する音は55 dB程度で通常会話を妨げません。

- ✓ 同一プログラムで最大3試料の同時粉碎が可能

最大3本の試料容器が収納可能なホルダーを搭載しており、より効率的な粉碎が可能です。

● 省エネの試料冷却キット付属

- ✓ 液体窒素の消費量は300 mL程度 (試料と粉碎子入りの試料容器1個の場合)

標準付属の試料冷却キットには冷媒容器、 tong、試料冷却ホルダーが含まれます。

- ✓ 冷媒を使わない室温粉碎も可能

通常会話を妨げない
静音設計

仕様

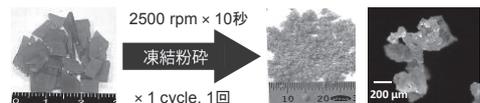
粉碎温度	室温あるいは冷媒（液体窒素等）を用いる試料冷却	
粉碎設定	回転数 (rpm)	50 から 最大 3000 (無段階設定)
	回転時間 (秒)	10 から 60 (10 秒毎)
	回転サイクル間の待ち時間 (秒)	10 から 600 (10 秒毎)
	回転サイクル数	1 から 10 (1サイクル毎)
安全装置	マイクロスイッチと手動ロック方式による誤動作防止	
本体寸法、重量	幅 270 × 奥行 340 × 高さ 300 (mm), 約 12 kg	
電源 (50/60 Hz)	AC 100/120 V あるいは 200/240 V (450 VA)	

高速上下ねじれ®運動



試料容器内における粉碎子の高速上下ねじれ®運動により試料を短時間で効率的に粉碎します。

粉碎例：ポリイソブレン (0.53 g)



40種以上の粉碎応用例をウェブサイトから閲覧可能！

フロンティア・ラボ 株式会社

ご導入検討時にテスト粉碎を承ります。お気軽にお問い合わせください。
www.frontier-lab.com/jp info@frontier-lab.com



高性能の熱分解装置と金属キャピラリーカラムの開発・製品化に専念して、洗練された製品をお届けしています

column

ムロマックミニカラムの使用例(公開論文・文献より)

1. 環境分野：海水、雨水など環境試料の分析用途
2. 鉱業分野：岩石、鉱物、石英などの組成分析
3. 農業分野：植物などの分析
4. 生化学分野：タンパク質、生体などの精製研究
5. 原子力分野：高レベル廃棄物の処理法研究(詳細はお問い合わせください)

ムロマック® ミニカラム

ムロマック®ミニカラムはカラムと液溜槽がポリプロピレンにより一体成型されていて、丈夫で耐薬品性に優れています。小さなカラムながら濾槽が効率良く試料中の物質を吸着できるように設計されており、リークやテリングの少ない精度の高いクロマトグラフィーが可能です。

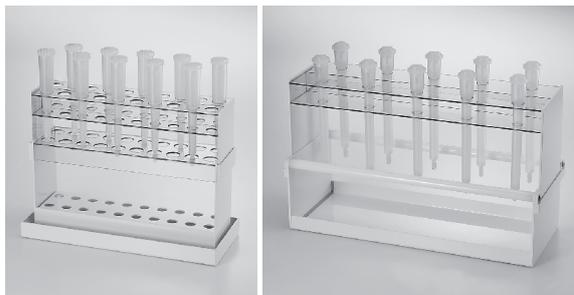


種類	内径(mm)	長さ(mm)	容量(mL)	液溜槽容量(mL)
S	5.0~5.5	50	1.0	8.0
M	6.5~8.5	5.8	2.5	10.0
L	10.0~11.0	118	10.0	5.0 ^{*1}

*1. 連結キャップを使って50ml注射器を接続すると便利です。

ムロマック® ミニカラムスタンド

カラムSまたはM用のスタンドは、直径15~16.5mm、長さ100~165mmの試験管を20本立てることができます。カラムL用スタンドのトレイには100mLのビーカー又は三角フラスコを10個並べることができます。



種類	横(cm)	縦(cm)	高さ(cm)	立数
S・M共用	26.5	7.0	20.5	20本
L用	36.5	14.5	22.5	10本

ムロマック® ガラスカラム

ムロマック®ガラスカラムはガラス製で耐薬品性に優れ、鮮明にイオン交換反応を可視化します。イオン交換樹脂の初期検討後、樹脂量を多くして使用することでより正確なデータを取ることが可能です。枝管付きタイプはムロマック分液ロートを使用することで液枯れしません。また、ライブ試験など樹脂層高を上げて試験を行う場合は細長カラムを使用することで正確なデータを取得できます。



種類	横(cm)	縦(cm)	容量(mL)
S	8	28	30.0
M	8.5	32.5	100.0
ロング	5	43	40.0

ムロマック® 分液ロート

【各ガラスカラム対応】

ムロマック®分液ロートはガラス製で耐薬品性に優れ、ムロマック®ガラスカラム(S・M・ロング各種)に互換性のあるすり合わせ規格を有しています。



種類	容量(mL)
S	500
M	1000

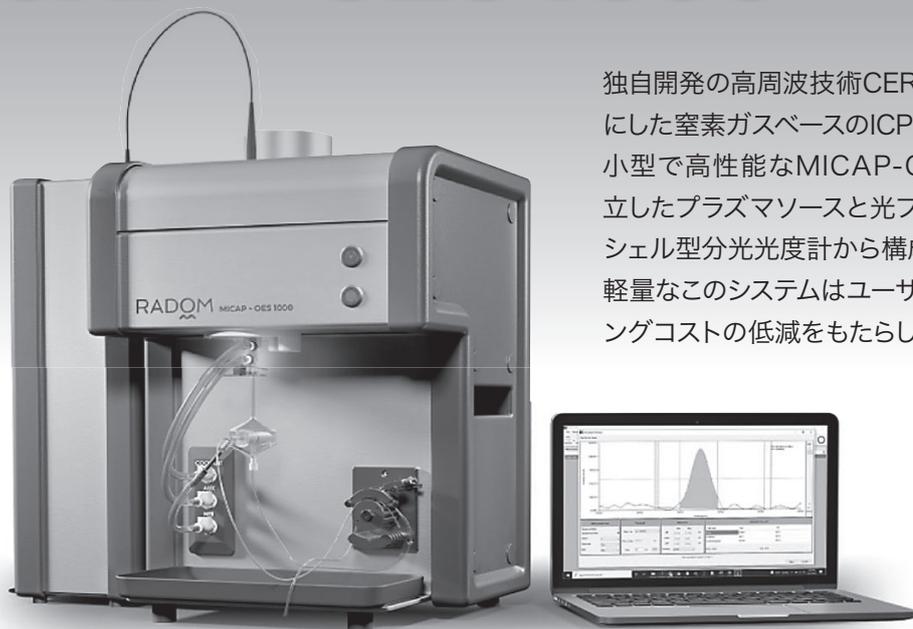
お問合せ先

室町ケミカル株式会社 <https://www.muro-chem.co.jp>

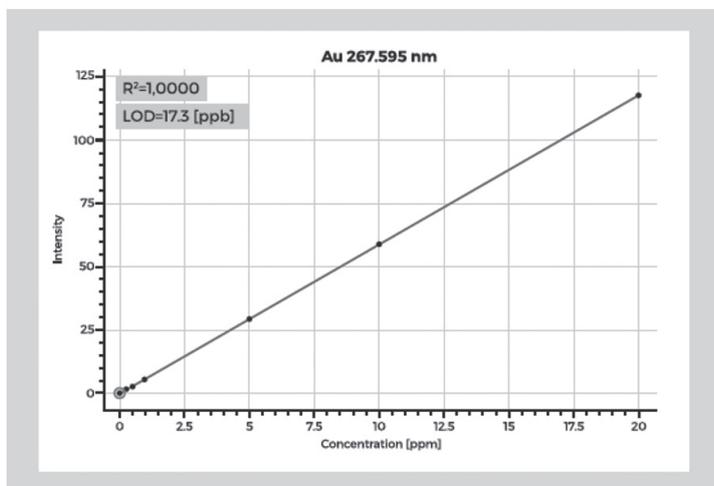
[東京] TEL. 03-3525-4792 [大阪] TEL. 06-6393-0007 [本社] TEL. 0944-41-2131

窒素ガスICP分析計 MICAP™-OES 1000

RADOM™



独自開発の高周波技術CERAWAVE™が可能にした窒素ガスベースのICP発光装置です。小型で高性能なMICAP-OES-1000は、独立したプラズマソースと光ファイバー接続のエシエル型分光光度計から構成されます。小型、軽量なこのシステムはユーザーに大幅なランニングコストの低減をもたらします。



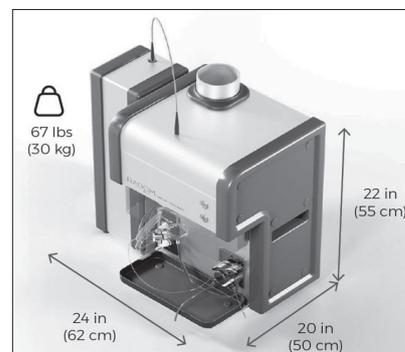
金の検量線 (0.025~20.00ppm)

特徴

- 窒素ガスプラズマ方式 (Arガス不要)
- 新開発プラズマソースCERAWAVE™ (1000W)
- 空冷式トーチ
- エシエル分光器による全波長同時測定
- 省スペース設計

Aperture:	f/10
Wavelength range:	194 nm - 625 nm
Simultaneous:	up to 625 nm
Slit Width:	30 μm slit
Resolution:	5pm - 30 pm

光ファイバー接続のエシエル分光検出器



装置寸法・重量

輸入総販売元

株式会社 エス・ティ・ジャパン

<http://www.stjapan.co.jp>

東京本社 /

〒103-0014 東京都中央区日本橋蛸殻町1-14-10

TEL: 03-3666-2561 FAX: 03-3666-2658

大阪支店 /

〒573-0094 大阪府枚方市南中振1-16-27

TEL: 072-835-1881 FAX: 072-835-1880

ST.JAPAN INC.

※価格はすべて税込です

<p>化学分析・化学実験</p>	<p>ToF-SIMS : Surface Analysis by Mass Spectrometry 2nd edition John C. Vickerman and David Briggs 著 B5 51,700円(税込) 二次イオン質量分析法の装置と試料の取扱い、二次イオン形成のメカニズム、データ解析アプリケーションなど (Surface Spectra, Ltd.).</p>	<p>マデ ネ ジ タ ル メ ル デ ン ト タ</p>
<p>粉末 X 線解析の実際 第3版 中井 泉・泉 富士夫 編著 B5 308頁 定価6,490円(税込) 粉末回折法の全容を実践的に理解できる。[内容] 原理/データ測定・読み方・活用/特殊な測定法と試料/リートベルト法/RIETAN-FPの使い方/MEM・MPF 解析/未知結晶構造解析/先端材料への応用/他</p>	<p>朝 倉 書 店</p> <p>放射化学</p>	
<p>図説 表面分析ハンドブック 日本表面真空学会 編 B5 576頁 定価19,800円(税込) 約120の手法を見開き形式で解説。実際の適用例を複数紹介し、その手法の特徴や主な適用先などをまとめ、一目で概要がわかるよう工夫。試料の種類や性質、目的により適切な手法を選択するためのリファレンス。</p>	<p>朝 倉 書 店</p> <p>放射化学の事典 日本放射化学会 編 A5 376頁 定価10,120円(税込) 生命科学・地球科学・宇宙科学等の基礎科学の基本概念である放射化学を約180項目・各1~4頁で解説した読む事典。[内容] 放射線計測/人工放射性元素/原子核プロローブ・ホットアトム化学/分析法/環境放射能/原子力/宇宙・地球化学/他</p>	<p>朝 倉 書 店</p>
<p>蛍光 X 線分析の実際 第2版 中井泉 編/日本分析化学会 X 線分析研究懇談会 監修 B5 280頁 定価6,490円(税込) 試料調製、標準物質、蛍光 X 線装置スペクトル、定量分析などの基礎項目を平易に解説し、食品中の有害元素分析、放射性大気粉塵の解析、文化財への非破壊分析など豊富な応用事例を掲載した実務家必携のマニュアル。</p>	<p>朝 倉 書 店</p> <p>化学一般・その他</p>	
<p>試料分析講座 ビタミン・ミネラル 公益社団法人 日本分析化学会 編 A5判 256頁 定価5,940円(税込) ビタミン・ミネラルの分析に携わる学生から、第一線で活躍する技術者・研究者まで活用できる実務書。実務に役立つ観点で詳細に解説。</p>	<p>丸 善 出 版</p> <p>触媒総合事典 触媒学会 編 A5判 548頁 定価14,300円(税込) 触媒の基礎から幅広い応用分野まで網羅する中項目事典。約250のトピックを通じて我々の豊かな生活を支える触媒を総覧できるレファレンス。</p>	<p>朝 倉 書 店</p>
<p>機器分析</p>	<p>機械学習による分子最適化 数理と実装 梶野 洸 著 A5 312頁 定価3,520円(税込) 機械学習を用いた新規分子構造の生成や最適化にまつわる技術について、基礎理論から実装まで一貫して解説。</p>	<p>オ ー ム 社</p>
<p>Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers 合成高分子の熱分解 GC/MS ハンドブック Tsuge, Ohtani, Watanabe 著 エルゼビア 2011刊 35,200円(税込) 163種の合成高分子の熱分解 GC/MS、また33種の縮合系高分子には反応熱分解 GC/MSも測定したデータ集。パイログラム、生成物の帰属、相対生成率、保持指標、質量スペクトルと構造式など。昇温過程での生成物のサーモグラムとその平均質量スペクトルも収録。</p>	<p>マデ ネ ジ タ ル メ ル デ ン ト タ</p> <p>不純物の分析法と化学物質の取り扱い 菊野 秩・橋本 光紀 ほか 60名 2024年1月刊 A4判 599頁 本体価格 88,000円(税込) 試読可 アカデミック割引価格 33,000円(税込) 試読可 微量金属元素、変異原性不純物など、様々な不純物の解析をまとめた1冊! 改正安衛法に向けた規制動向、社内教育、ラベル作成などの実務への活用!</p>	<p>技 術 情 報 協 会</p>
<p>Mass Spec: Desk Reference, 2nd edition 4,400円(税込) 質量分析に使われる用語の解説と誤用される用語例。質量分析の書誌情報の集積。(Global View Publisher)</p>	<p>マデ ネ ジ タ ル メ ル デ ン ト タ</p> <p>キャピラリー電気泳動法・イオンクロマトグラフィーの分析テクニック 吉川 賢治・鈴木 望 ほか 77名 2023年12月刊 A4判 492頁 本体価格 88,000円(税込) 試読可 アカデミック割引価格 33,000円(税込) 試読可 ・生体試料、食品、環境汚染物質、工業材料の分析事例 ・サンプルの種類や目的に応じた最適な条件設定</p>	<p>技 術 情 報 協 会</p>
<p>Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy David Briggs and John T. Grant 編 B5 51,700円(税込) 表面分析に欠かせない AES と XPS 法の原理、装置、試料の扱い、電子移動と表面感度、数量化、イメージング、スペクトルの解釈など (Surface Spectra, Ltd.).</p>	<p>マデ ネ ジ タ ル メ ル デ ン ト タ</p>	

◆掲載図書発行所◆

図書購入・問い合わせなどは、下記発行所に直接ご連絡ください。

※価格はすべて税込です

(株)朝倉書店	URL : https://www.asakura.co.jp/ 〒162-8707 東京都新宿区新小川町 6-29	☎03(3260)7631
(株)才一ム社	URL : https://www.ohmsha.co.jp/ 〒101-8460 東京都千代田区神田錦町 3-1	☎03(3233)0641
(株)技術情報協会	URL : https://www.gijutu.co.jp/ 〒141-0031 東京都品川区西五反田 2-29-5 日幸五反田ビル	☎03(5436)7744
(株)デジタルデータマネジメント	URL : http://www.ddmcorp.com 〒103-0025 東京都中央区日本橋茅場町 1-11-8 紅萌ビル	☎03(5641)1771
丸善出版(株)	URL : https://www.maruzen-publishing.co.jp 〒101-0051 東京都千代田区神田神保町 2-17 神田神保町ビル	☎03(3512)3256

次回の図書案内は 2024 年 12 月号に掲載します。

マスペクトル解析

高橋 豊

1 はじめに

質量分析 (mass spectrometry, MS) は、原子や分子の質量を知ることができる機器分析法である。数ある機器分析の中で、高感度と高選択性を両立する特長をもつ。それらの特長のために、MSは、医学・薬学・環境・化学工業・有機合成化学、など様々な分野において定性・定量の両分析に多用されている。

しかし、MSは元々定性分析のための方法であり、データ解析と言う観点からも、定性分析の方が解説すべき事項が多い。よって本稿では、定性分析を中心に解説することとする。

2 MSによる定性

MSは気相イオンを分析する方法であり、測定試料に含まれる分析種は、何らかの方法で気相イオンに変換することで質量分析が可能である。MSのイオン化法は、分析種の様々な物理化学的性質に対応する為に、市販装置に搭載されているだけでも現在10種類以上存在し、イオン化法と生成し易いイオン種との間には密接な関係がある。

著者らはMSのデータ(マスペクトル)から、分析種の質量を知る(推測する)ことが出来る。マスペクトルは横軸 m/z 、縦軸強度で表される二次元チャートである。 m/z の m はイオンの質量を統一原子質量単位で割った値、 z はイオンの電荷数である。エム&スラッシュ&ゼットをイタリック体で表記し、「エム・オーバー・ジー」と発音する。

MSによる定性において、最初のステップは多くの場合分析種の質量を推測することである。マスペクトルから分析種の質量を推測する為には、分析種分子が壊れずに生成したイオンの m/z 値と、そのイオン種の情報が必要であり、どの様なイオン種が生成し易いかは、イオン化法によって異なる。

ところで、MSから得られる最も重要な情報は分子の質量情報であるが、これを分子量と勘違いされている

ケースが散見される。マスペクトルからは、分子の質量情報の他に、分子を構成する原子の同位体に関する情報や、分子の部分構造に関する情報も得られる。

ここでは先ず、マスペクトルから得られる情報として、分子の質量と分子量の違いについて、および同位体に関する情報について解説し、次いでガスクロマトグラフィー質量分析 (gas chromatography mass spectrometry, GC/MS) において用いられる電子イオン化 (electron ionization, EI) や化学イオン化 (chemical ionization, CI)、液体クロマトグラフィー質量分析 (liquid chromatography mass spectrometry, LC/MS) に用いられる代表的なイオン化法であるエレクトロスプレーイオン化 (electrospray ionization, ESI) に関して、マスペクトルから分析種分子の質量を推測する方法について述べる。

2.1 マスペクトルから得られる情報

2.1.1 分子の質量と分子量について

分子の質量と分子量は、それぞれ分子を構成する原子の質量と原子量の和である。元素には同位体が存在し、原子の質量とは同位体毎の質量を指す。水素の同位体を例にとると、天然存在比最大 (99.9885 %) の同位体である ^1H 原子の質量は 1.007825 Da であり、天然存在比 0.0115 % の ^2H 原子の質量は 2.014102 Da である。そして水素の原子量は、 ^1H と ^2H の質量に各同位体の天然存在比を重率として掛けて求めた加重平均値の統一原子質量単位に対する比であり、1.0079 となる。MSで用いる質量の単位は統一原子質量単位であり、記号は Da もしくは u で表す。原子量や分子量には単位はない。有機化合物を構成する主な元素には同位体が存在し、それぞれの原子質量・同位体の天然存在比・原子量などを表1に示す。

低分子においては、分子を構成する各元素が天然存在比最大の同位体である場合の分子の存在確率が最も高く、その分子の質量を整数で計算した場合はノミナル質量、精密質量で計算した場合はモノアイソトピック質量と言う。

それでは、分子の質量と分子量の違いを、実際の例で見よう。

表 1 主な元素の質量と天然存在比

原子番号	元素記号	質量数	質量	天然存在比 (%)	原子量
1	H	1	1.008	99.989	1.008
		2	2.014	0.012	
6	C	12	12	98.93	12.011
		13	13.003	1.07	
7	N	14	14.003	99.632	14.007
		15	15.000	0.368	
8	O	16	15.995	99.757	15.999
		17	16.999	0.038	
		18	17.999	0.205	
16	S	32	31.972	94.93	32.065
		33	32.971	0.76	
		34	33.968	4.29	
		36	35.967	0.02	
17	Cl	35	34.987	75.78	35.453
		37	36.966	24.22	
35	Br	79	78.918	50.69	79.904
		81	80.916	49.31	

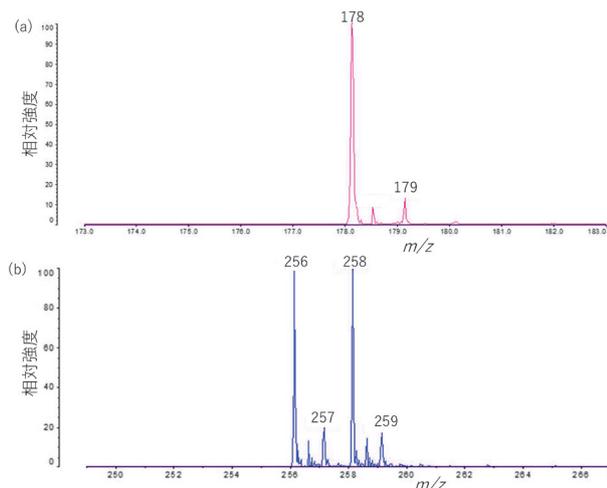


図 1 (a) アントラセンと (b) ブロモアントラセンの正イオン LD マススペクトル

アントラセンとブロモアントラセンの、レーザー脱離イオン化 (laser desorption ionization, LDI) により得られたマススペクトルを図 1 に示す。LDI については解説を省略するが、この例では 2・2・1 で解説する EI 同様、分子イオンが生成している。アントラセン ($C_{14}H_{10}$) のノミナル質量は 178 Da、モノアイソトピック質量は 178.07825 Da、分子量は 178.229 であり、3 者の数値にそれ程大きな違いは無い。アントラセンの水素の一つが臭素に置き換わったブロモアントラセン ($C_{14}H_9Br$) の場合、ノミナル質量は 256 Da、モノアイソトピック質量は 255.9887 Da、分子量は 257.125 であり、ノミナル質量あるいはモノアイソトピック質量と分子量との間に

は、1 以上の違いが生じる。

図 1 (a) においては m/z 178 イオンがメインピークとして観測されている。これは、C と H がすべて天然存在比細動の同位体 (^{12}C , 1H) で構成されるアントラセンの分子イオンである。また、 m/z 179 イオンが相対強度約 15 % で観測されている。これは、アントラセンに含まれる 14 個の炭素の中の 1 個が ^{13}C に置き換わったアントラセンの分子イオンである (2H を 1 個含む分子も混在している)。

図 1 (b) においては m/z 256 イオンと m/z 258 イオンがほぼ同じ強度で観測されている。この両イオンの m/z 差は、臭素の二つの同位体 ^{79}Br と ^{81}Br の質量差に相当する。つまり、 m/z 256 は ^{79}Br を含むプロモアントラセンの、 m/z 258 は ^{81}Br を含むプロモアントラセンの分子イオンである。

図 1 (a) の m/z 178 イオンと m/z 179 イオン、および図 1 (b) の m/z 256 イオンと m/z 258 イオン、これらは夫々分子を構成する原子の一つが異なっており、異なる質量をもつ分子由来のイオンと言うことになる。

m/z 178 イオンに対する m/z 179 イオン、および m/z 256 イオンに対する m/z 258 イオンは同位体イオン (ピーク) と呼ばれ、低分子で同位体イオンが分離されている限りにおいては、マススペクトルから得られるのは、分子の質量情報であることが分かる。

2・2 マススペクトルから得られる元素の情報

ここでは、図 1 を用いてマススペクトルから得られる分子を構成する元素の情報について解説する。それは、同位体ピークの強度比を見ることで判断出来る。

図 1 (a) において、 m/z 178 イオン (モノアイソトピックピーク) 強度を 100 % とした時の +1 (m/z 179 イオン) の相対強度から、分子に含まれる凡その炭素数を知ることが出来る。それは、表 1 より ^{13}C の天然存在比が 1.07 %、 2H のそれが 0.0115 % であることに依る。天然存在比最大の同位体 (^{12}C , 1H) に対して +1 の質量をもつ同位体の天然存在比が約 100 倍違うため、 m/z 179 イオンに寄与するのはほとんどが ^{13}C である。そして、その天然存在比が約 1.07 % であるために、 m/z 179 イオンの相対強度を 1.1 で割った値が、アントラセンに含まれる凡その炭素数となる。これは、他の元素 (酸素や窒素) を含む分子に関しても当てはまる。図 2 にロイシン・エンケファリン ($C_{28}H_{37}N_5O_7$, モノアイソトピック質量 555.2693 Da) の正イオンエレクトロスプレー (ESI) により得られたマススペクトルを示す。ESI については 2・2 で解説するのでここでは省略するが、プロトン付加分子が観測されている。 m/z 556.2760 イオンがモノアイソトピックピーク、 m/z 557.2789 イオンが主として ^{13}C を 1 一つ含む同位体ピークである。

図 2 より、目視で m/z 557.2789 イオンの相対強度を

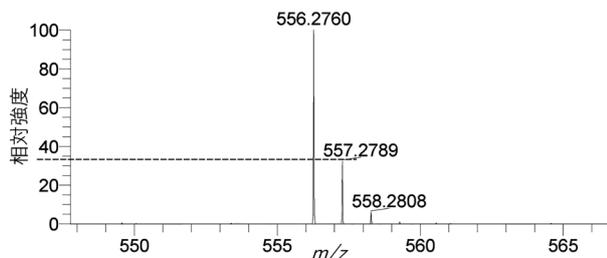


図2 ロイシンエンケファリンの正イオン ESI マスペクトル

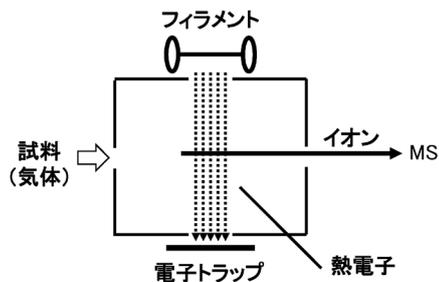


図3 EIのイオン源の概略

読むと 33 %, 1.1 で割ると 30 となり, ロイシン・エンケファリンの炭素数 28 にかなり近い. この差を近いと見るか遠いと見るかは意見が分かれるところではあるが, そもそも m/z 557.2789 イオンには ^{13}C 以外にも ^2H , ^{15}N , ^{17}O も含まれている. また, 測定誤差や目視における誤差も含まれる. 全く未知の分析種を構造推定する場合, 「炭素が大体何個あるか」という情報は, 実際のところ非常に重要である.

図 1 (b) の m/z 256 イオンと m/z 258 イオンの強度比は, 臭素の二つの同位体 ^{79}Br と ^{81}Br の天然存在比を反映している. よって, この様に質量が二つ違いのイオンがほぼ同強度で観測された場合, そのマスペクトルが単一種の分子から得られたものであるなら, その分子には臭素が一つ含まれていることが分かる.

2.2 分子の質量を推測する

2.2.1 EI や CI の場合

EI は, 現在市販の MS 装置に搭載されている数あるイオン化法の中で, 最も伝統的なものの一つである. EI のイオン源の概略を図 3 に示す.

EI は, 加熱によって気化された分子に対して, 通常 70 eV の熱電子線を照射し, 分子から電子を一つ弾き飛ばすことで正イオンを生成させる方法である. イオン化は真空中で行われ, 分子が壊れずに電子を一つ放出して生成したイオンは分子イオンと呼ばれ, M^+ と表記される. ここで M は分子を示す. EI によって得られたアセトンのマスペクトルを図 4 に示す.

アセトンの分子式は $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ であり, ノミナル質量は 58 Da である. ノミナル質量とは, “分子を構成する各元素の天然存在比が最大の同位体の質量に最も近い整数値を用いて計算したイオンまたは分子の質量” と定義されている²⁾. 図 4 で観測されている m/z 58 は, アセトンのノミナル質量に等しく, これはアセトンの分子イオンであることが分かる. 分子イオンの質量は, 厳密には元の分子より電子 1 個分少ないが, 電子 1 個の質量は約 0.0005 Da であり, イオンの m/z 値が整数や小数点以下 2 桁までで表示されているマスペクトルにおいては, 電子の質量は無視出来る. 図 4 においては, m/z 43, 15 のイオンも観測されており, これらはフラグメン

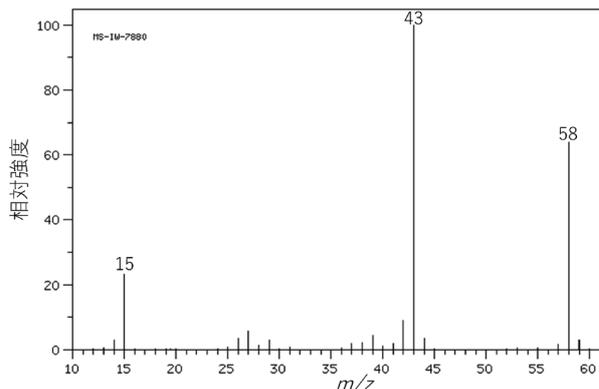


図4 アセトンの EI マスペクトル¹⁾

トイオンと呼ばれる断片化したイオンである. 質量分析計の内部でイオンが開裂して断片化する現象を, フラグメンテーションと呼ぶ.

EI で用いられる熱電子のエネルギーは通常 70 eV であり, これは多くの有機分子のイオン化ポテンシャル (10 eV 程度) より著しく高いため, 多くの物質で分子イオンのみならずフラグメントイオンが生成する. また, 分子イオンが全く観測されない場合もある. 図 5 にその例を示す.

EI により得られたマスペクトルで分子イオンが観測される場合, それは当然最も大きな m/z 値を示す. 図 5 (a) では, m/z 320 に低強度のピークが確認できるが, これが分子イオンか否かははっきりしない. また, 図 5 (b) では, m/z 441 イオンが明瞭に観測されている. これは分子イオンであると判断しがちであるが, 結論から言うとこれは分子イオンではなくフラグメントイオンである.

図 5 に示したのはほんの一例であるが, 分析種が未知の場合, EI マスペクトルから分子の質量を判断することは, 極めて困難である. 分子イオンが観測されているか否か判断が出来ないことが多いためである. その場合, CI などのソフトイオン化を併用することが有用である. CI は GC/MS に用いられる代表的なソフトイオン化であり, 多くの場合分子を壊さずにイオン化することが可能である. 図 5 で示した 2 種類の分子の, CI によるマスペクトルを図 6 に示す. CI は, メタン・

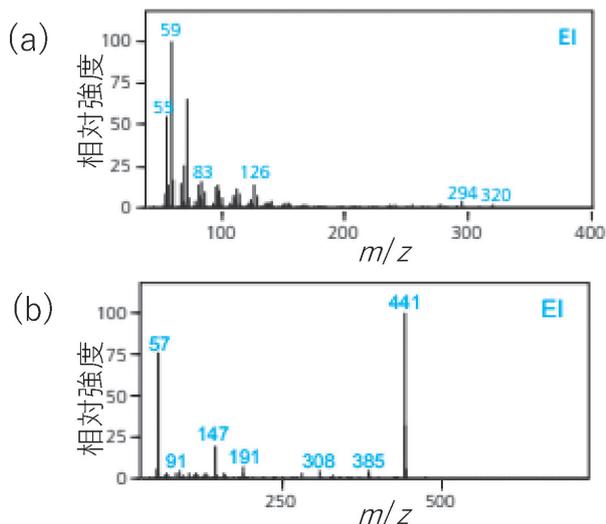


図5 分子イオンが観測されていないEIマススペクトル例
(a) エルカ酸アミドと (b) イルガホス 168 のEIマススペクトル
(資料ご提供：株式会社島津製作所)

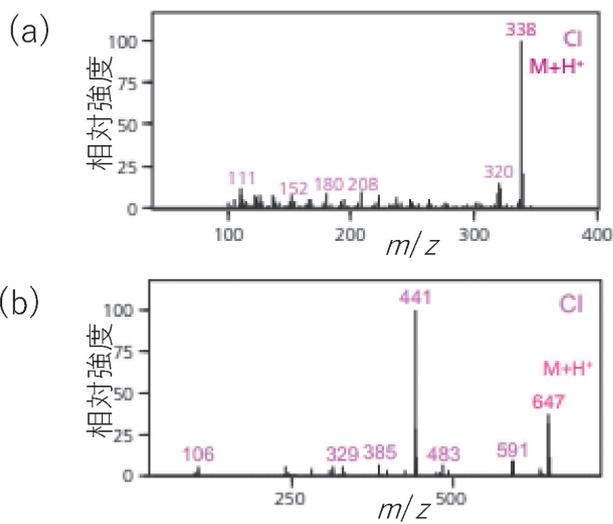


図6 (a) エルカ酸アミドと (b) イルガホス 168 のCIマススペクトル
(資料ご提供：株式会社島津製作所)

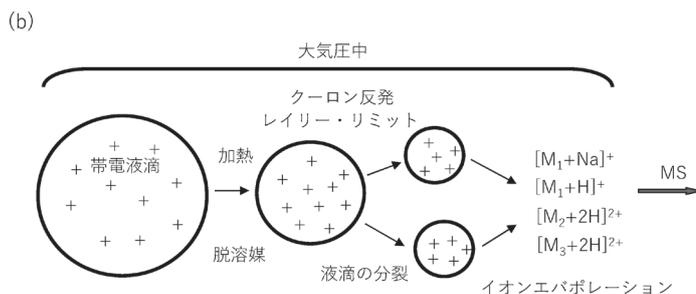
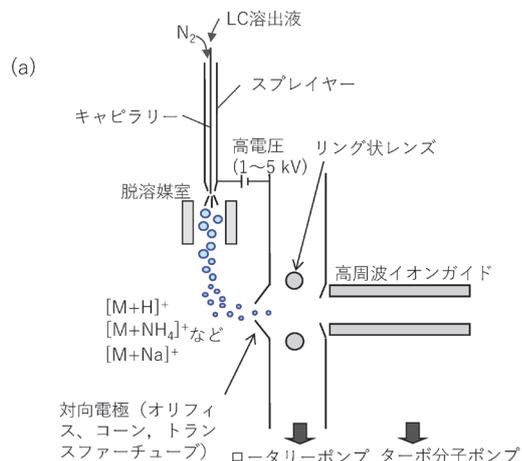


図7 (a) 市販のESIのイオン源概略と (b) ESIにおけるイオン生成イメージ

イソブタン・アンモニアなどの試薬ガスから生成したイオンと分析種分子との気相化学反応によって、分析種分子をイオン化させる方法であり、試薬ガスの種類による多くの場合プロトン付加分子 ($[M+H]^+$) が生成する。図6に示す例では両分子共にプロトン付加分子が観測されており、元の分子の質量を知ることができる。

2.2.2 ESI の場合

ESIは、現在LC/MSで最も汎用されているイオン化法である。LC/MSで分析可能な物質は、GC/MSより圧倒的に多いため、ESI以外に、分析種の物理化学的性質に応じて、大気圧化学イオン化 (atmospheric pressure chemical ionization, APCI) や大気圧光イオン化 (atmospheric pressure photo ionization, APPI) も用いられる。しかし、生成し易いイオン種に大きな差異はないため、ここではESIについてのみ解説する。

対向電極を近傍に置いた金属製のキャピラリーに電気伝導性の液体を流し、両者に高電圧を印加するとキャピラリーの先端から高度に帯電した液滴が生成する。これがエレクトロスプレーの原理であり、帯電液滴を加熱・脱溶媒して単一のイオンを生成させると質量分析が可能になる。市販のESIのイオン源の概略とESIにおけるイオン生成イメージを図7に示す。

ESIの分析対象となる分子の多くは中性であり、正イオン検出ではプロトン (H^+) やナトリウムイオン (Na^+)、アンモニウムイオン (NH_4^+) などが付加することで正イオンとなる。分子がESIによってイオン化するためには、分子内にプロトンなどが付加する場所が必要であり、酸素原子や窒素原子などの非共有電子対がそれにあたる。また、二重結合にも付加することがある。

負イオン検出では、分子からプロトンが脱離、あるいは分子にギ酸イオン ($HCOO^-$ 、移動相にギ酸が添加さ

表2 イオン化モード、移動相溶媒、生成しやすいイオン種の関係

イオン化法	極性	移動相溶媒	生成しやすいイオン種
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, 酢酸アンモニウムなど	$[M-H]^-$, $[M+CH_3COO]^-$
	-	含ギ酸	$[M-H]^-$, $[M+HCOO]^-$
	-	含酢酸アンモニウム	$[M-H]^-$, $[M+CH_3COO]^-$
APCI	-	酸を含まない系	
	-	含酢酸, 酢酸アンモニウム	$[M-H]^-$, $[M+CH_3COO]^-$
	-	含ギ酸	
	-	含酢酸アンモニウム	$[M-H]^-$, $[M+CH_3COO]^-$

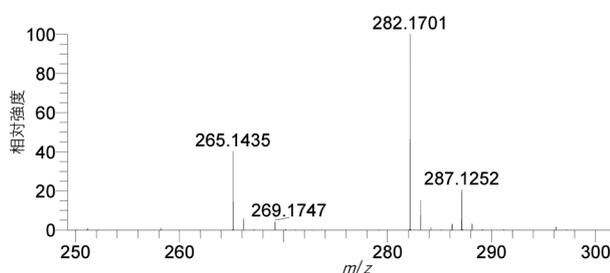


図8 正イオン ESI により得られるマスペクトル例

れている場合) や塩素イオン (Cl^-) が付加したイオンが生成しやすい。

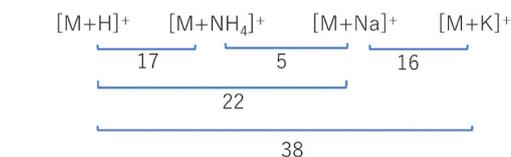
生成しやすいイオン種は、イオン化法・極性・移動相溶媒(添加剤)に密接に関係している。ESI と APCI において生成しやすいイオン種の一覧を表2に示す³⁾。

ESI によって得られるマスペクトルにおいては、一つの分子であっても複数の付加イオンが観測されることが多々あり、分子の質量を推測するためにはイオン種を正しく判断する必要がある。幾つかの例を見てみよう。

図8に示すマスペクトルは、正イオン ESI で得られた単一分子由来のものである。複数の付加イオンが観測されている典型的な例で、一見複雑そうであるが、複数の付加イオンが観測されているからこそイオン種を限定でき、元の分子の質量を推測することが出来る。着目するのは、 m/z 265, 282, 287 各イオンの m/z 差である。これは高分解能質量分析計で測定されたデータであるため、小数点以下4桁まで表示されているが、 m/z 差についてはまずは整数で考える。265 と 282 の差が17、そして282 と 287 の差が5、更に265 と 287 の差が22である。異なるイオン種と質量差(1個イオンの場合は m/z 差)の関係を、図9に示す。

図9を参考に図8のマスペクトルを解析すると、

正イオン



負イオン

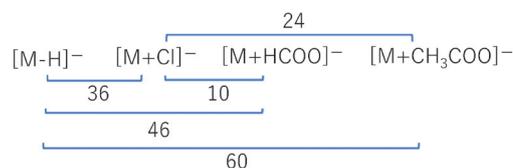


図9 ESI において生成しやすいイオン種と整数質量差

m/z 265, 282, 287 の各イオンは、それぞれ $[M+H]^+$, $[M+NH_4]^+$, $[M+Na]^+$, と推測することが出来る。そして、高分解能マスペクトルの場合には、各イオンの m/z 差を小数点以下まで確認すれば、より確実に付加イオンを帰属出来る。そして、元の分子の質量を計算するには、各イオンの m/z 値より付加しているイオンの質量を差し引けば良い。

図8は、単一の分子に対して複数の付加イオンが観測されているため、イオン種の帰属が容易である。次に、もう少し難しい例を見てみよう。ある天然物試料中成分の、正負両イオン検出 ESI によるマスペクトルを図10に示す。移動相には、0.1% 酢酸を添加した水とアセトニトリルを用いた。図10(a)において、 m/z 344.1715 イオンがメインピークとして観測されており、それ以外には高強度なイオンは観測されていない。このように、主として観測されているイオンが一つの場合、イオン種の帰属は非常に困難である。溶媒等の条件にも依るが、 $[M+H]^+$, $[M+NH_4]^+$, $[M+Na]^+$ のうちの何れのイオンも生成しやすいからである。この場合、正

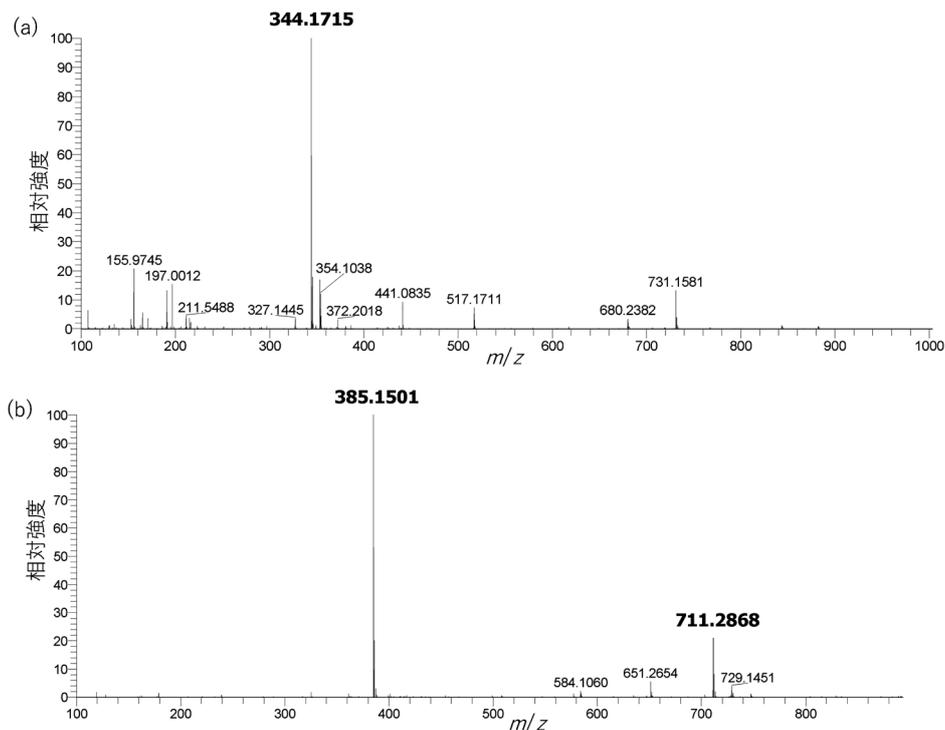


図 10 同一分子の (a) 正イオン検出および (b) 負イオン検出によるマススペクトル

イオン検出のマススペクトルのみから判断することはせず、負イオン検出によるマススペクトルを併せて解析すると良い。図 10 (b) においては、 m/z 385.1501 と 711.2868 に顕著なイオンが検出されている。711 は 385 の 2 倍に近い数値なので、 m/z 711.2868 が 2 量体由来のイオンと仮定して解析を進める。もし m/z 385.1501 イオンが $[M-H]^-$ であるなら、分子質量は 386.1574 Da となり、2 量体イオン ($[2M-H]^-$) の m/z 値は 771.3075 になるはずで、マススペクトルと一致しない。このマススペクトルは、移動相に酢酸を添加して得られているため、 m/z 385.1501 イオンを $[M+CH_3COO]^-$ であると仮定すると、分子質量は 326.1367 Da、そして $[2M+CH_3COO]^-$ の m/z 値は 711.2868 となり実測値と一致する。このことから、図 10 (a) で観測されている m/z 344.1715 イオンは $[M+NH_4]^+$ として帰属することが出来る。

GC/MS における定性：EI マススペクトルのライブラリー検索による解析

EI により得られた数十万にも及ぶマススペクトルは、古くからライブラリーデータベースとして登録されており、GC/MS における定性は、このデータベースを用いた検索が主な手段である。簡便且つ有用ではあるが、類縁化合物は似たようなスペクトルになるため、分子イオンが観測されていないマススペクトルを検索すると、違う物質がヒットすることがあるため、注意が必要である。ライブラリーサーチを過信するのは禁物である。

2・4 LC/MS における定性：MS/MS によるプロダクトイオンスペクトルの解析、構造推定および精密質量からの分子式推定

2・4・1 マススペクトルからの構造推定

LC/MS に用いられる ESI, APCI, APPI 等のイオン化法は、いずれもソフトイオン化であるため、多くの分子でフラグメントイオンは生成されない。そのため、構造情報を得るために、MS/MS が用いられる。MS/MS には、プロダクトイオン分析・プリカーサーイオンスキャン・コンスタントニュートラルロススキャン・コンスタントニュートラルマスゲインスキャン・選択反応モニタリングの 5 種類があり、構造推定に用いられるのはほとんどの場合プロダクトイオン分析である。プロダクトイオン分析とは、タンデム質量分析計を用いて行う分析であり、1 台目の質量分析部で注目するイオンを選択し、コリジョンセルに導入して希ガスなどと衝突させて断片化し（フラグメンテーション）、2 台目の質量分析部でその断片化イオンのマススペクトルを取得する方法である。特定のイオン（プリカーサーイオン）から生成したイオン（プロダクトイオン）を観測するため、プリカーサーイオンとプロダクトイオンの m/z （質量）差から、元の分子の構造推定を行うことが出来る。或る物質の正イオン ESI & 高分解能 MS/MS により得られたマススペクトルと、 $[M+H]^+$ (m/z 166 イオン) のプロダクトイオンスペクトルを図 11 に示す。

図 11 (a) においては、 m/z 166.0856 イオンがメインピークとして観測されており、他には非常に小さなピークが三つ観測されている。正イオン ESI によるマススペ

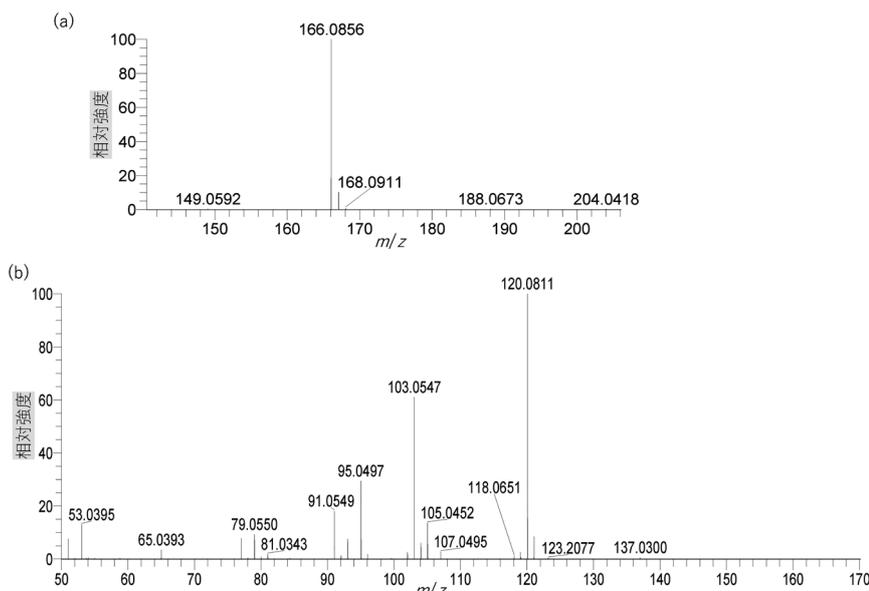


図 11 フェニルアラニンの正イオン ESI による (a) マススペクトルと (b) m/z 166 イオンのプロダクトイオンスペクトル

クトルでピークが 1 本しか検出されていない場合、イオン種の帰属は、図 10 (a) の例で示したように、実は結構難しい。今回のケースでは、わずかに検出されている m/z 188.0673 イオンとの m/z 差が 21.9817 であり、これはナトリウムイオンとプロトンの質量差に相当する。また、両イオンの m/z 値を用いて抽出イオンクロマトグラムを作成したところ、同じ保持時間にピークが確認された。よって、 m/z 166.0856 イオンは $[M+H]^+$ 、 m/z 188.0673 イオンは $[M+Na]^+$ として帰属することが出来た。分析種が未知の場合、この“イオン種の同定”は必須なので、“正イオン検出だから $[M+H]^+$ だろう”などに見切り発車をせず、他のイオン種を探す、負イオン検出のデータを確認する、などの対策を講じることを推奨する。

次に、 m/z 166.0856 イオンおよびプロダクトイオンスペクトルに観測されている主なイオンの分子式推定を行う。精密質量から分子式を推定するには、装置に付属のソフトウェアを使用する人が多いと思うが、Web 上のフリーで使えるツールもある。

イオン種の帰属をせずに、直接分子式推定を行い、その結果でイオン種を帰属することも可能ではあるが、必ずしも装置のスペック通りの質量精度が得られているとは限らないため、余り推奨は出来ない。また、マススペクトルの解析ソフトで、イオン種を判断してくれる機能をもつものもあるが、ソフトに 100 % 頼るのではなく、自分で解析できる方が良い。

$[M+H]^+$ である m/z 166.0856 イオンおよびプロダクトイオンとして主に検出されている m/z 120.0811, 103.0547, 91.0549 の各イオンの分子式はそれぞれ、 $C_9H_{12}NO_2$, $C_8H_{10}N$, C_8H_7 , C_7H_7 として推測される。各イ

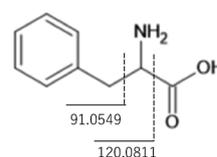


図 12 フェニルアラニンの構造と主なプロダクトイオンの帰属

オンの分子式の差異を見ると、 m/z 166.0856 イオンから m/z 120.0811 イオンが生成する過程では CH_2O_2 が脱離し、 m/z 120.0811 イオンと m/z 103.0547 イオンの差は NH_3 の脱離に相当する。また C_7H_7 はベンジル基の存在を示している。ベンジル基を元にして構造を組み立てると、図 12 に示すフェニルアラニンであると考えられる。

質量分解能が低く MS/MS 可能な装置（三連四重極質量分析計やイオントラップ（ポールトラップ）質量分析計）においては、検出されるイオンの m/z 値は通常整数あるいは小数点以下一桁程度の精度で得られる。この場合、上記のような分子式の推測は出来ないため、構造推測で出来ることはかなり限定される。未知試料中の成分の構造解析には、高分解能 LC/MS/MS の使用が強く推奨される。

2.4.2 電荷の位置や電子の動き、転位反応などを考慮した構造妥当性の確認

図 12 に示したようなプロダクトイオンを推定構造に対して帰属した後、更に詳細に構造妥当性を確認するには、電荷の位置や電子の動き、また転位反応などを考慮する方法がある。この方法で、上記フェニルアラニンの構造に対して主なプロダクトイオンを帰属した例を図

13に示す。この構造で最もプロトンが付加しやすい（プロトン親和力が最も高い）のは、アミノ基の窒素である。共有結合（単結合）は2個の電子から成り、電子は負の電荷をもつため、共有結合の電子が正電荷に向かって移動することで結合の開裂が起こる。同じ単結合であっても、結合の両側の元素の種類や環境によって、結合の開裂し易さ（結合エネルギー）は異なる。

カルボニル基の α 位は開裂し易いことが知られており、その結合の電子一つがアミノ基の正電荷に移動することで結合の開裂が起こる。この際、電子が一つだけ移動すると、電荷をもつ側とたない側の両方にラジカルが残ることになるが、これらはエネルギー的に不安定であるため、ベンゼン環の隣の炭素に結合している水素が転位すれば、図13に示すような安定した構造となり、 m/z 120.0811イオンが生成すると考えられる。更に、プロトンが付加したアミノ基に対して隣の結合の電子が2個移動すれば、中性のアミノ基として脱離して m/z

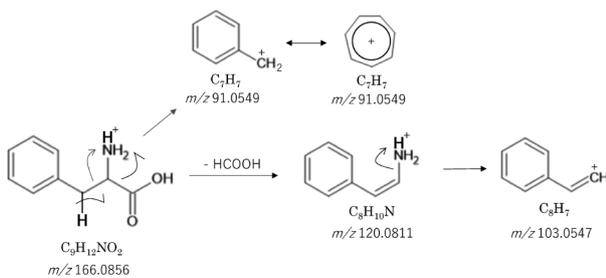


図13 フェニルアラニンの推定フラグメンテーション

103.0547イオンが生成する。一方、カルボニル基の β 位のC-C結合の開裂によってベンジルイオンが生成する。ベンジルイオンは可逆的にトロピリウムイオンに異性化することが知られている。

このように、電荷（プロトン）位置や電子の動きを考慮してプロダクトイオンを帰属することは、推定構造が妥当であるかどうかの判断に役立つと考えられる。

2.4.3 高分解能MS/MSにより得られたプロダクトイオンスペクトルの解析支援ツールの利用

図11に示す2種類のマススペクトルから分子構造を推定することは、ある程度マススペクトル解析の経験があれば、それ程難しくはない。分子が小さいこと、構造が単純であること、プロダクトイオンが構造を推測するために十分に検出されていること、が理由である。一方、もっと分子が大きくなる、構造が複雑になる、構造を推測できるだけの十分なプロダクトイオンが検出されていない、などの条件になると、如何に豊富なマススペクトル解析の経験があろうと、未知物質の構造を推測することは困難である。また、マススペクトルから未知物質の構造を組み立てるソフトウェアも、現在のところ存在しない。

では、そのような場合にはどうすれば良いか？ 筆者は無償で利用可能な解析支援ツールを使用しているので、紹介する。それは、以下のような機能を有する。

- ① プリカーサーイオン ($[M+H]^+$ や $[M+NH_4]^+$ など) の m/z 値とイオン種 (および m/z 値から

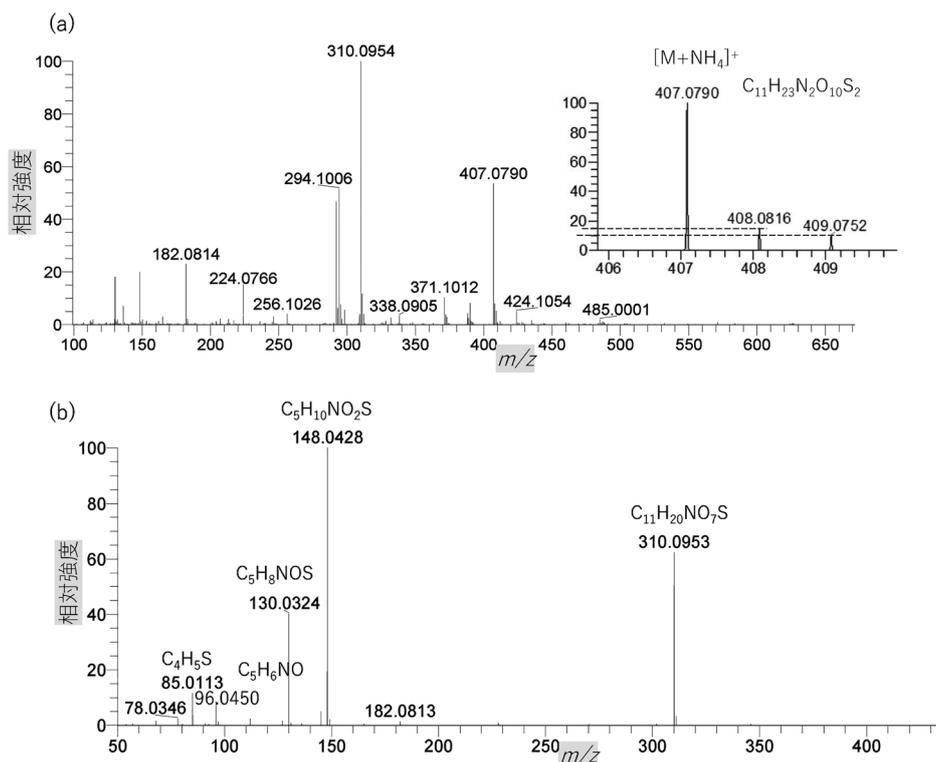


図14 花卉抽出液中の或る成分の正イオンESIによる (a) マススペクトルと (b) m/z 407イオンのプロダクトイオンスペクトル

推測した分子式), プロダクトイオンスペクトルで観測されたイオンの m/z 値と強度, 検索する際の質量幅, の各情報を入力する.

- ② 入力した情報を元に, インターネット上で閲覧可能な有機化合物データベースに検索をかけ, 該当する物質をピックアップする.
- ③ ピックアップされた物質の構造に対して, 開裂し易い結合を切断した仮想のプロダクトイオンスペクトルを In-Silico で生成する.
- ④ ③で生成した仮想スペクトルと①で入力したプロダクトイオンスペクトル情報を比較し, 近い順に物質がリストされる.

この機能をもつツールとして, 筆者は MS-FINDER⁴⁾ と MetFrag⁵⁾ を利用している. 両者は検索するデータベースが異なるため, 測定試料に応じてどちらが良いか使い分けている. 両方使う場合も多い. MS-FINDER を用いて未知成分の構造推定を行った例を紹介する.

道端で採取した紫色の花弁の抽出液を高分解能 LC/MSMS で測定し, 検出された未知成分の正イオン検出 ESI マススペクトルと, プロダクトイオンスペクトルを図 14 に示す.

マススペクトルで観測されている m/z 407.0790 イオンは, 同じ保持時間の負イオンマススペクトル (図 15) において m/z 388.0342 イオン ($[M-H]^-$) が検出されていることから, $[M+NH_4]^+$ であると帰属できる.

m/z 407.0790 (モノアイソトピックピーク) に対する +2 の同位体ピークの相対強度を見ると, 約 10 % である. このことから, この成分分子には硫黄が二つ含まれていると推測される. それは, 硫黄元素の天然存在比最大の同位体 ^{32}S に対して 2 番目の天然存在比を示す ^{34}S が約 4 % であることに依る. 図 15 (b) に示すプロダクトイオンスペクトルにおいて, m/z 96.9586 イオンが

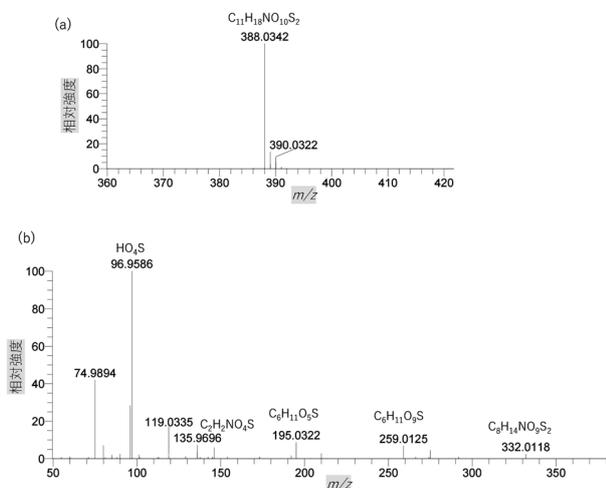


図 15 花弁抽出液中の或る成分の負イオン ESI による (a) マススペクトルと (b) m/z 388 イオンのプロダクトイオンスペクトル

観測されており, これは硫酸基 (HSO_4^-) の存在を示す典型的なイオンである. また, m/z 195.0322 イオンの分子式は $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{S}$ と推測でき, これはヘキソースと S が結合した状態の部分構造を示している. 図 14 (b) および図 15 (b) に示す様に, 正イオン/負イオンともに主なプロダクトイオンの分子式は推測出来たが, これらの情報を基に分子の構造を組み立てることは, 実際には簡単ではない. 有機化学の知識があればやって出来ないことはないが, 費用対効果を考えれば現実的ではない. そこで, 現実的な方法として, 筆者は前述した解析支援ツールを使用している. 図 14 に示した情報から MS-FINDER で解析した結果を図 16 に示す.

その結果, 図 17 に示すプロゴイトリンという物質がヒットした. 推測したように, 硫酸基およびヘキソースに S が結合した状態の部分構造をもっている. このことから, この成分はプロゴイトリンである可能性が高いが, 更に他の正負両プロダクトイオンを構造に対して帰属することで, 構造の妥当性を検証した. その結果を, 図 18 と 19 に示す.

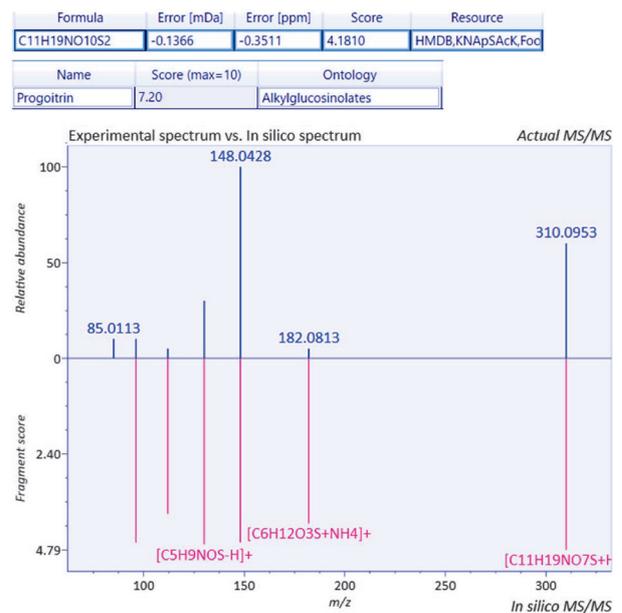


図 16 図 14 のデータを MS-FINDER によって解析した結果

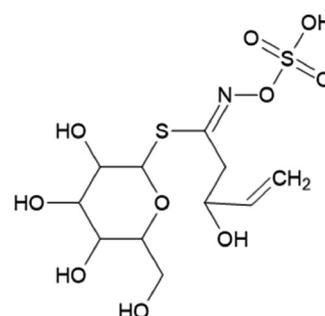


図 17 MS-FINDER の解析によって得られた候補物質の構造

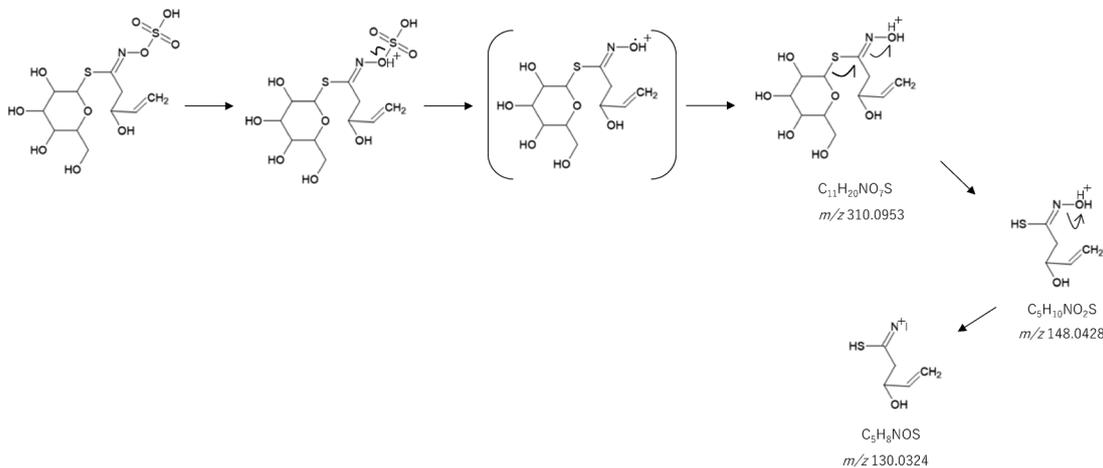


図 18 プロゴイトリンの正イオンにおける推定フラグメンテーション

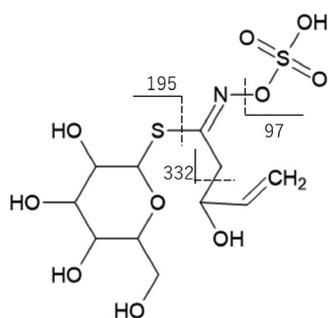


図 19 プロゴイトリンの構造に対する負のプロダクトイオンの帰属

図 18 で構造中に示した矢印は電子の動きを表しており、片矢印は一つの電子、両矢印は二つの電子が動くことを意味している。分子が正イオン ESI においてイオン化する際、付加するアンモニウムイオンやプロトンの位置は、それぞれの親和力に依存する。それぞれ窒素や酸素など非共有電子対をもつ元素や二重結合に付加することが可能で、プロトンは窒素にアンモニウムイオンは酸素に付加し易いという報告がある⁶⁾。プロトンの位置は分子内の何処か 1 か所に局在化している訳では無く、特に LC/MS/MS では低エネルギー衝突誘起解離 (collision induces dissociation, CID) の過程で移動すると考えられる。例えば図 18 の例においては、イオン化の際の電荷の位置は窒素であり、最初の m/z 310.0953 イオンが生成するフラグメンテーションの時に隣の酸素に移動すると考えられる。ここで、酸素と硫黄の間の結合の電子が一つ動いて開裂すると、ラジカルカチオンが生成するが、これは構造的に不安定であるため、脱離する中性フラグメントから水素を引き抜くことで m/z 310.0953 イオンとして安定化すると考えられる。

負イオンに関しては電子の動きまで推測することが困難だったため、主なプロダクトイオンを構造に対して帰属するに留めた。

図 18 において、実際のプロダクトイオンスペクトルが取得された際のプリカーサーイオンは $[M+NH_4]^+$ であったが、経験的にアンモニウムイオンがプロダクトイオンに残ることはほとんどないため、ここではプロトン付加として示している。

原子-原子間の電子が正電荷に向かって動くことによって結合が開裂する訳だが、一つ動くか二つ動くかは、フラグメンテーションの結果生成するイオンと中性フラグメントの両方の安定性に依ると考えて良い。例えば m/z 148.0428 イオンから中性の水分子が脱離することに寄って m/z 130.0324 イオンが生成すると考えられるが、これはプロダクトイオンと中性フラグメントの両方が安定で、典型的な例である。1 級のアミノ基にプロトンが付加してアンモニアとして脱離するフラグメンテーションも同様で、アミノ酸ではこの反応が頻繁に観測される。図 13 の m/z 120.0811 イオンから m/z 103.0547 イオンが生成する反応は、これにあたる。

このように、未知成分を高分解能 LC/MS/MS で測定して得られたマススペクトルから構造推定する場合、解析ツールを用いてデータベースから候補物質をピックアップし、フラグメンテーションに関する基礎知識を用いてプロダクトイオンと候補物質の構造との妥当性を確認する、という流れが現実的且つ有用であると考えられる。

3 ビッグデータ解析

質量分析計の性能や機能向上、および新たな分析法の開発によって、分析法としての MS の進歩は留まるところを知らない。様々な分野において MS の重要性が認識され、分析の検体数は増加の一途をたどっている。それと共に市場からの分析高速化の要求は高まり、データ取込や転送の高速化が進み、MS により得られるデータサイズは年々増加傾向にある。膨大な検体数を高速に分析した結果吐き出される、所謂ビッグデータを如何にして解析するか。それは、最近の MS における重要な課題の

一つである。比較的大きなデータを解析する方法として、主成分分析による差異解析と質量分析イメージングの解析例を紹介する。

3・1 主成分分析による差異解析

類似の複数の試料を GC/MS や LC/MS で測定し、そのデータを、主成分分析を用いることで試料間の差異を解析する方法は、材料・食品・化粧品・生化学など様々な分野で多用されている。ここでは同じウリ科の植物であるキュウリとゴーヤ（外側の皮部分と内側の綿部分）

を同濃度になるように水/メタノール混液で抽出し、高分解能 LC/MS (/MS) で測定、その3データを Signpost MS (ライフイクス) を用いて解析した。

まず、3試料の全イオンクロマトグラム (total ion chromatogram, TIC) を図 20 に示す。

ゴーヤの2試料は良く似ており、キュウリは異なるパターンを示すことが目視で確認できる。しかし、細かい違いまで目視でデータを確認するのは事実上不可能なので、主成分分析を用いて差異解析を行うのが常套手段である。Signpost MS を用いた解析結果を図 21 に示す。

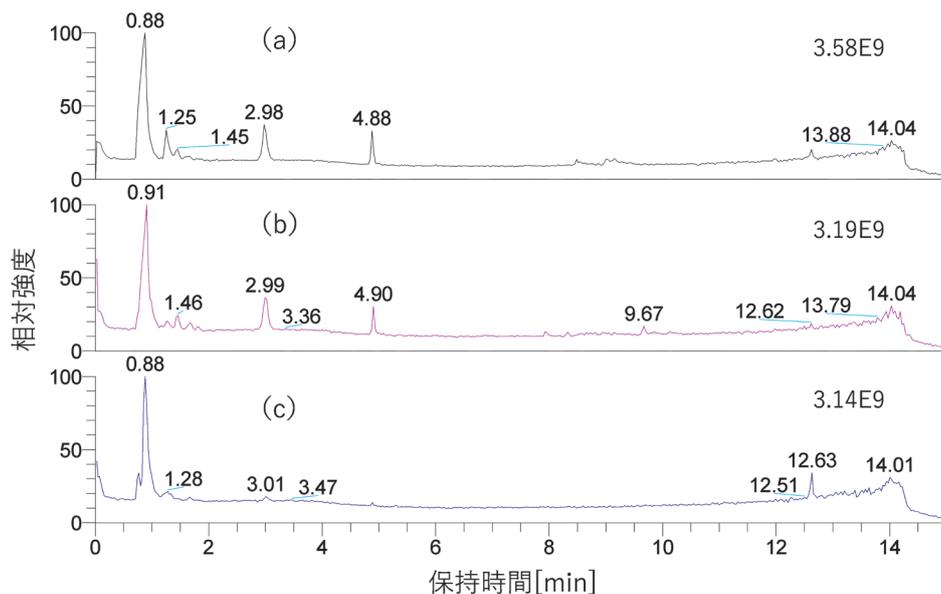


図 20 全イオンクロマトグラム：(a) ゴーヤ（内側）、(b) ゴーヤ（外側）、(c) キュウリ

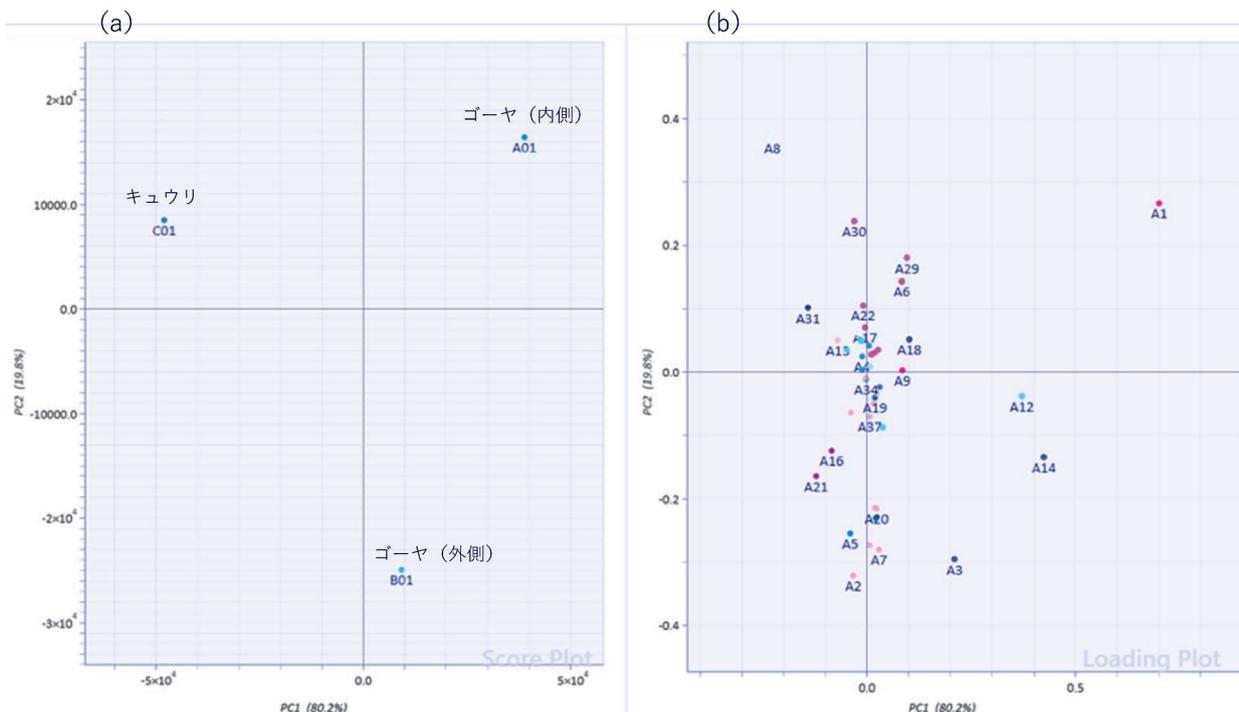


図 21 主成分分析結果、(a) スコアプロット、(b) ローディングプロット

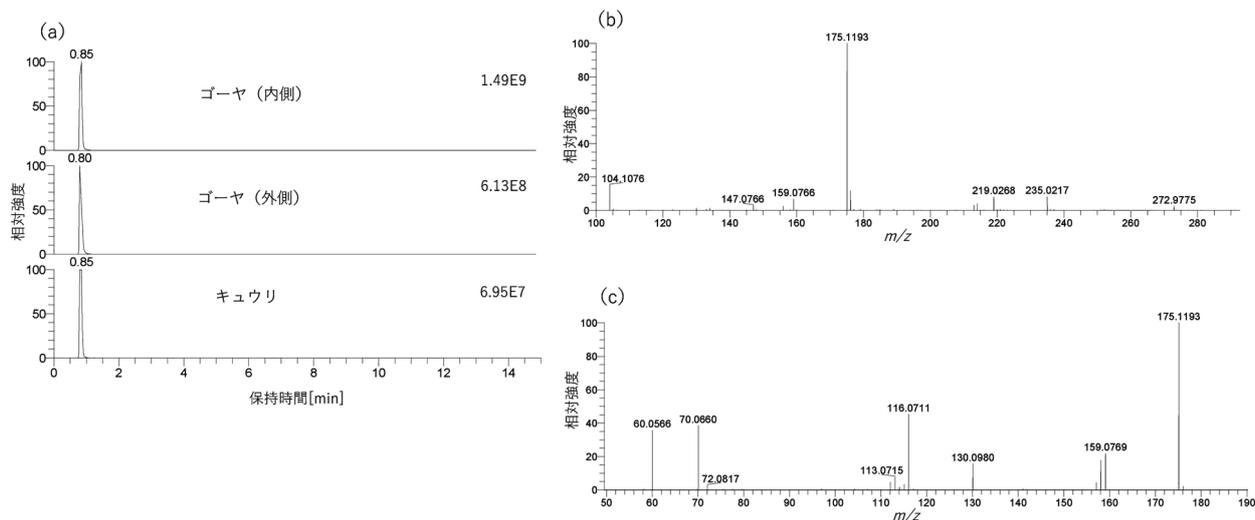


図 22 (a) m/z 175 イオンの EIC, (b) 保持時間 0.85 分のマススペクトル, (c) m/z 175 のプロダクトイオンスペクトル

TIC ではゴーヤの内側と外側のパターンは似ていたが, 図 21 (a) のスコアプロットでは, 3 試料は寄与率の高い PC1 の軸上ではっきり分離されている. アライメントの結果を確認すると, 3 試料で顕著な強度の差異があるイオンの一つとして m/z 175.1191 が挙げられた. その抽出イオンクロマトグラム (extracted ion chromatogram, EIC), マススペクトル, m/z 175 イオンをプリカーサーとしたプロダクトイオンスペクトルを図 22 に示す.

図 22 (a) の各 EIC 強度は, ゴーヤ (内側) とキュウリで 10 倍以上, ゴーヤの内側と外側でも 2 倍程度の有意な差異を示している. 主成分分析の結果差異があるとソフトが認識する場合, どの程度の強度差を差異とするかはソフトによって異なるが, 経験上測定誤差の範囲でも差異があると認識されることが多い. またその強度情報が, 正確なピーク検出によって得られていないこともしばしば起こる. そのため, 筆者はソフトの解析結果に頼らず, 必ず図 22 の様に EIC でピーク強度を確認するようにしている. m/z 175.1193 イオンの分子式推定の結果およびプロダクトイオンスペクトルの MS-FINDER

による解析結果から, この成分はアミノ酸の一つであるアルギニンであることが分かった.

3.2 質量分析イメージング

質量分析イメージング (mass spectrometry imaging, MSI) は, 平面上の試料に対して直径数 μm ~100 μm の微小領域から試料表面に存在する分子のイオンを発生させてマススペクトルを測定し, イオンの発生位置を少しずつ変えながら二次元的に万遍なく繰り返すことで, イオンの m/z 情報から試料中の分子の分布情報を可視化する技術である. 試料の大きさと空間分解能にも依るが, 測定は通常数十分から長い時には 24 時間以上にも及ぶことがあり, データサイズは膨大になる. MSI は MS の典型的なビッグデータ解析の一つである.

3.1 で示したゴーヤとキュウリについて, MSI 用の新しい転写プレート (浜松ホトニクス) を使ってそれぞれの輪切り断面を転写し, DESI-QTOFMS (Waters) により分析したデータを図 23 に示す. ターゲットのイオンは m/z 175.1192 (アルギニンの $[\text{M}+\text{H}]^+$) で, キュウリよりゴーヤで強く, またゴーヤの中では内側で強くシ



図 23 m/z 175.1192 イオンの MSI 画像

ゲナルが観測されている。これは、2・1 で示した LC/MS の結果と一致している。

4 おわりに

マススペクトルから得られる分子の質量情報や分子を構成する元素に関する情報について解説した。また、GC/MS や LC/MS により得られるマススペクトル、および低エネルギー CID MS/MS により得られるプロダクトイオンスペクトルを解析し、未知成分の定性分析などを行う方法について解説した。本稿が、質量分析を扱う研究者や技術者の皆様のお役に立てれば幸いである。

文 献

- 1) SDBSWeb : <https://sdb.sdb.aist.go.jp>, (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2023 年 10 月 27 日).
- 2) 日本質量分析学会用語委員会編, “マススペクトロメトリー関係用語集第 4 版 (WWW 版)”, 65 (2020).
- 3) 高橋 豊, 川畑慎一郎: ぶんせき (*Bunseki*), **2007**, 332.
- 4) H. Tsugawa, T. Kind, R. Nakabayashi, D. Yukihiro, W.

Tanaka, T. Cajka, K. Saito, O. Fiehn, M. Arita : *Anal. Chem.*, **88** (16), 7946 (2016).

〈<https://msbi.ipb-halle.de/MetFragBeta/>〉, (accessed 2023.10.27).

- 6) N. Sugimura, A. Furuya, T. Yatsu, Y. Igarashi, R. Aoyama, C. Izutani, Y. Yamamoto, T. Shibue : *Eur. J. Mass Spectrom.*, **23**, 4 (2017).



高橋 豊 (TAKAHASHI Yutaka)

エムエス・ソリューションズ株式会社/株式会社プレッパーズ/浜松医科大学。(〒187-0035 東京都小平市小川西町 2-18-13 (エムエス・ソリューションズ株式会社)). 群馬大学大学院工学系研究科博士課程前期. 博士 (工学), LC/MS 分析士五段, 液体クロマトグラフィー分析士二段. 《現在の研究テーマ》DESI をベースとする質量分析イメージング用新規イオン化法の開発. 《主な著書》“LC/MS 定量分析入門”, (情報機構). 《趣味》ランニング, スキー, テニス, ソフトボール, ソフトバレーボール, サッカー審判.

E-mail : tyutaka@sitsuryobunsekiya.com

会 員 の 拡 充 に 御 協 力 を !!

本会では、個人 (正会員 : 会費年額 9,000 円 + 入会金 1,000 円, 学生会員 : 年額 4,500 円) 及び団体会員 (維持会員 : 年額 1 口 79,800 円, 特別会員 : 年額 30,000 円, 公益会員 : 年額 28,800 円) の拡充を行っております。分析化学を業務としている会社や分析化学関係の仕事に従事している人などがお知り合いにおられましたら、ぜひ本会への入会を御勧誘くださるようお願い致します。

入会の手続きなどの詳細につきまして、本会ホームページ (<https://www.jsac.jp>) の入会案内をご覧ください。

◇〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 304 号 (公社)日本分析化学会会員係

[電話 : 03-3490-3351, FAX : 03-3490-3572, E-mail : memb@jsac.or.jp]