

農学部 GC-MS・NMR測定室



「MS NMR」で検索

<http://www.agr.hokudai.ac.jp/ms-nmr/>

質量分析計(飛行時間型)



質量分析計(磁場型)

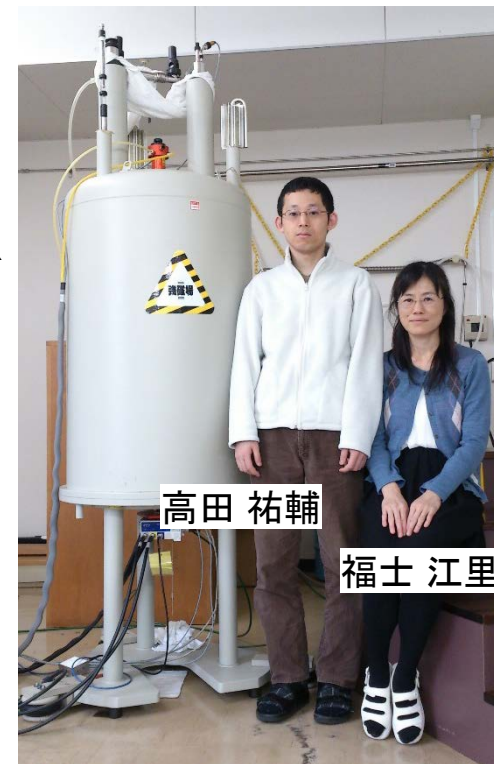


N379室

図書室の上
情報処理室の向かい
窓なし金属ドア

平日8:30-17:00

NMR

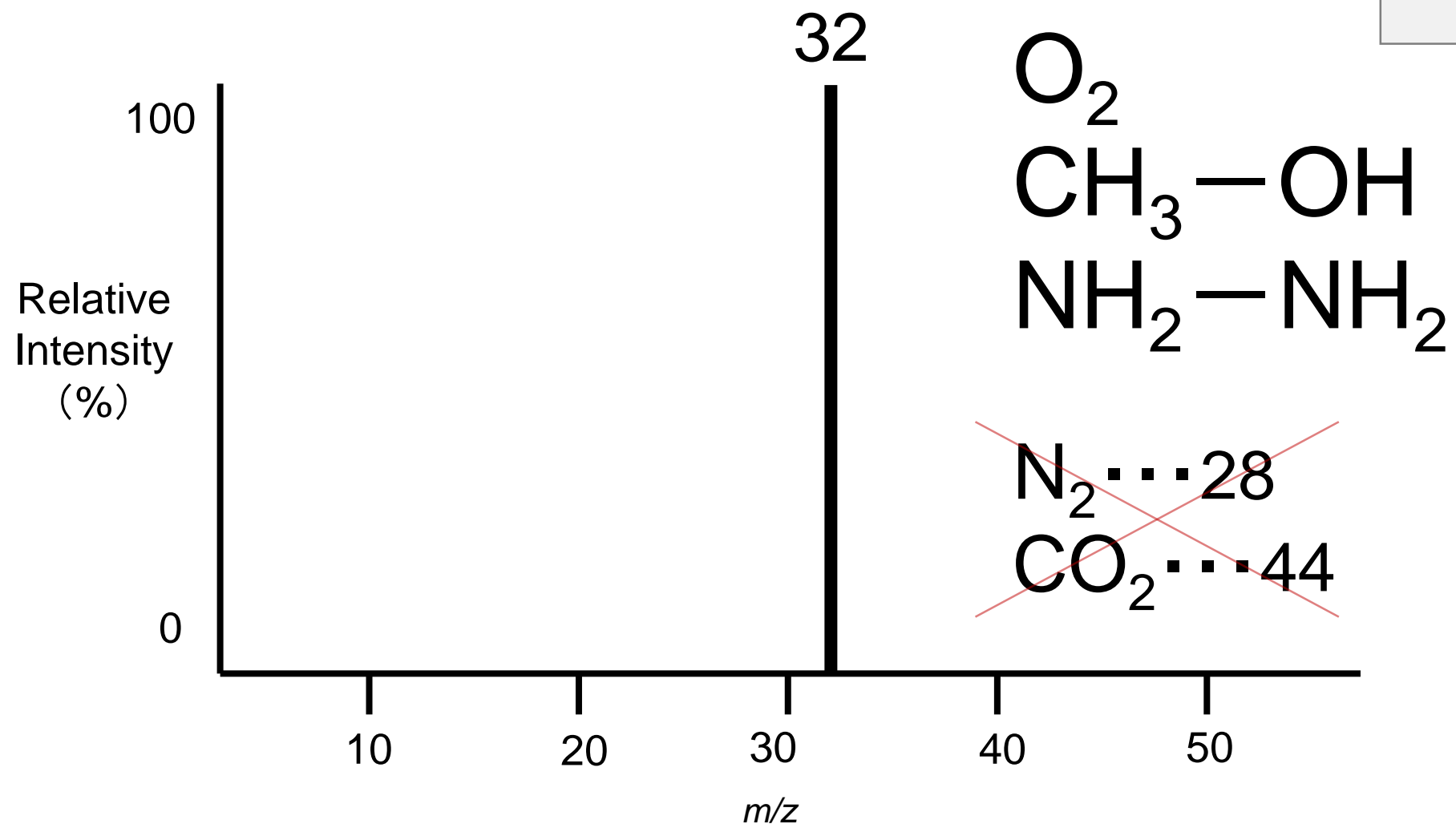


高田 祐輔

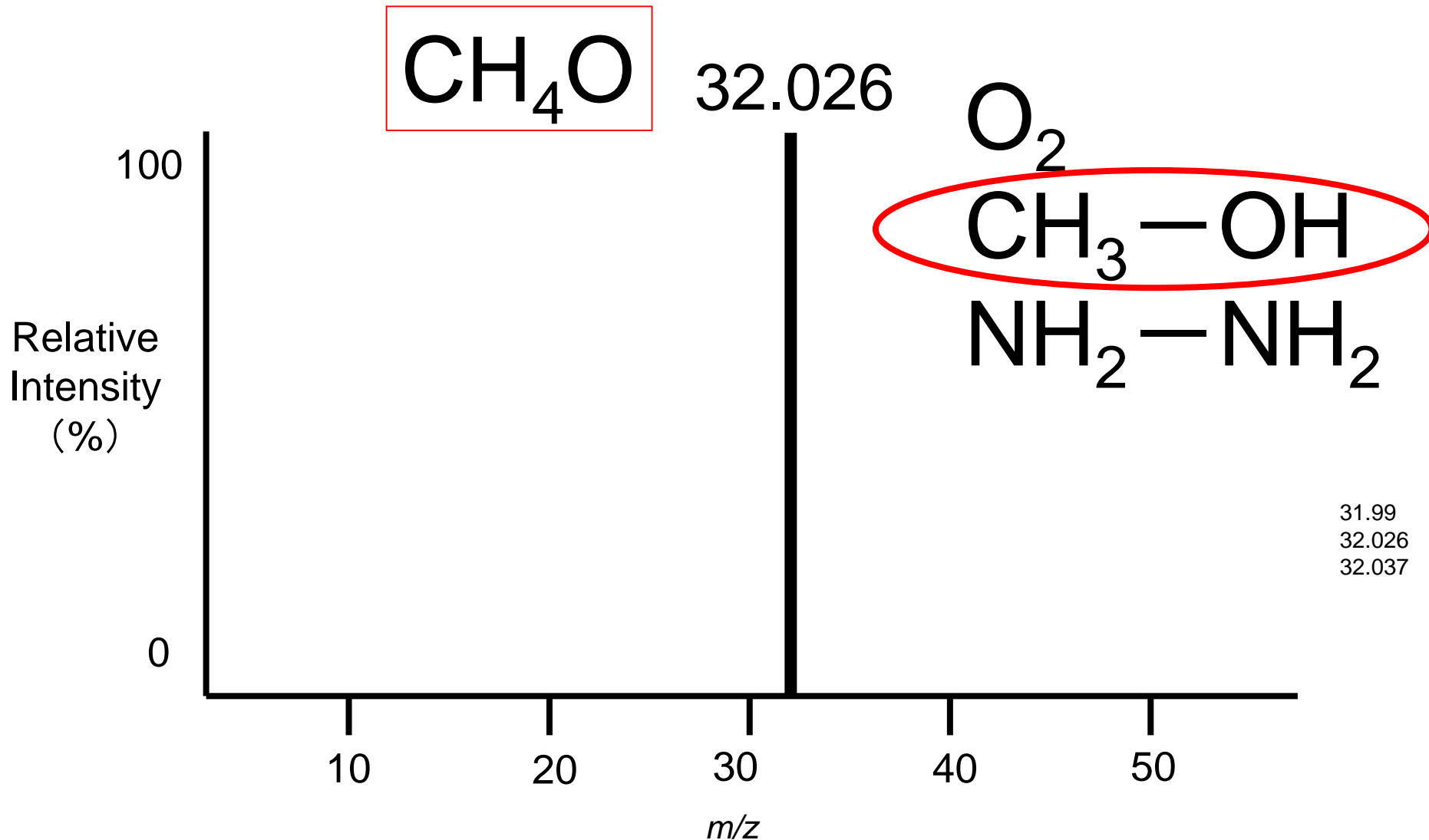
福士 江里

マススペクトル (Mass Spectrum)

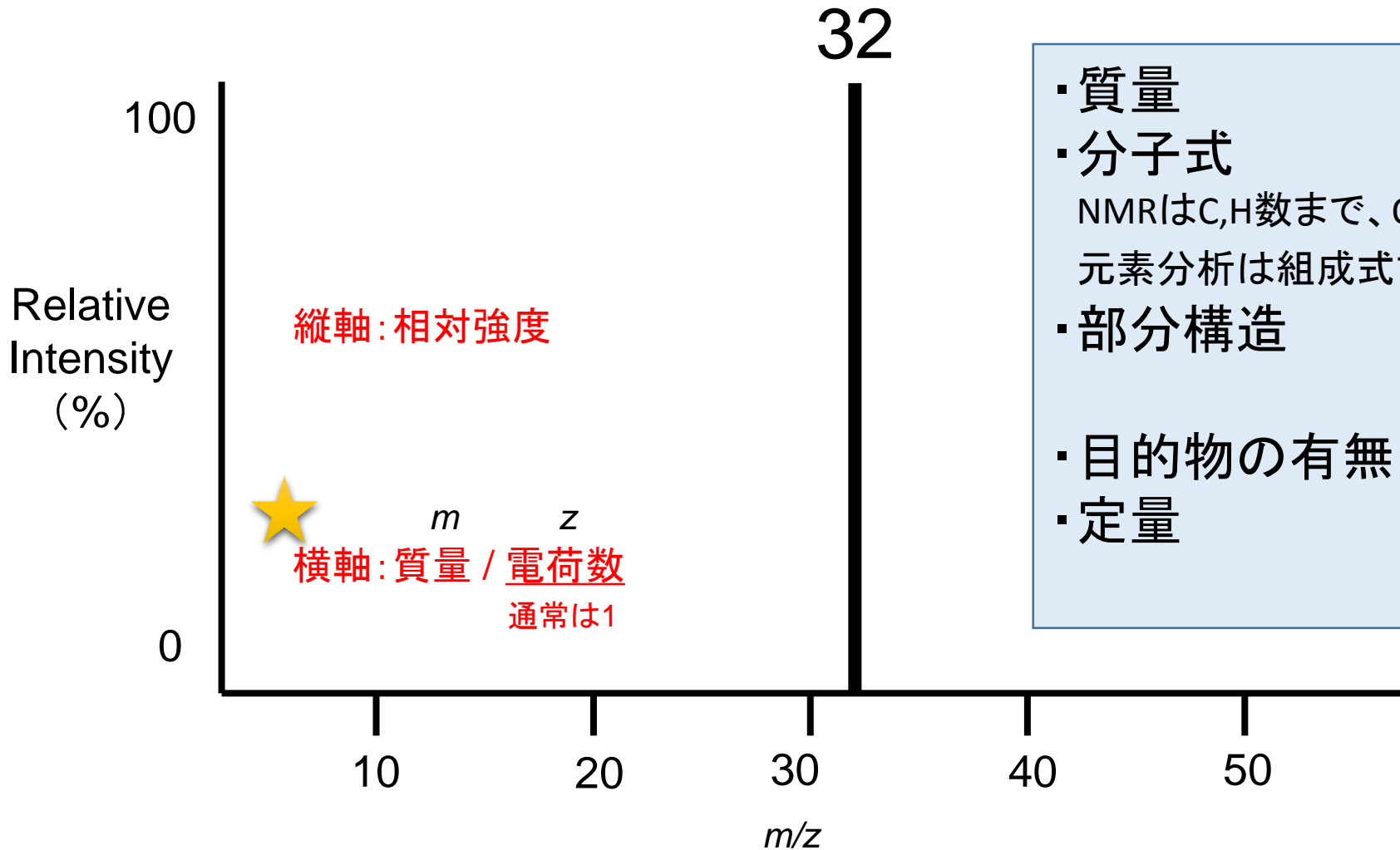
C:12
H:1
N:14
O:16



マススペクトル (Mass Spectrum)



マススペクトル (Mass Spectrum)



- ・質量
- ・分子式
NMRはC,H数まで、Oは困難
元素分析は組成式まで
- ・部分構造
- ・目的物の有無、純度
- ・定量

質量分析 (Mass Spectrometry)

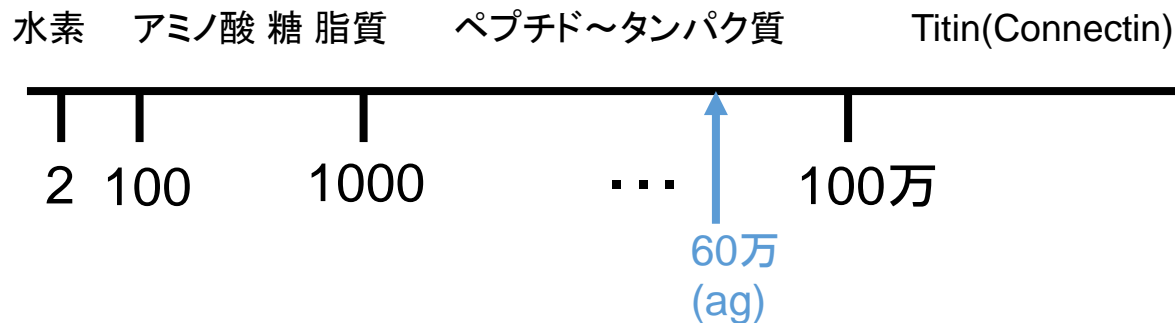
“MS”(エムエス)、“マス”

分子は軽すぎて秤に乗せても量れない

- ・マイクロ天秤 (μg)・・・研究室によくある
- ・ナノ天秤 (ag)・・・ナノメートルサイズ
発展途上

<補助単位>

m	10^{-3}	ミリ
μ	10^{-6}	マイクロ
n	10^{-9}	ナノ
p	10^{-12}	ピコ
f	10^{-15}	フェムト
a	10^{-18}	アット
z	10^{-21}	zepto



相対質量: アボガドロ数 (6×10^{23}) 個
 $1 \times 10^{-18} \times 6 \times 10^{23} = 6 \times 10^5$

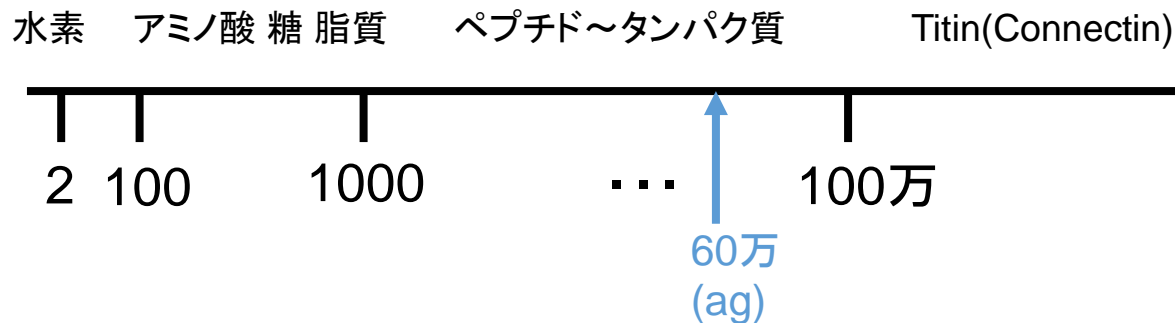
質量分析 (Mass Spectrometry)

イオンならもっと簡単に質量が求まる

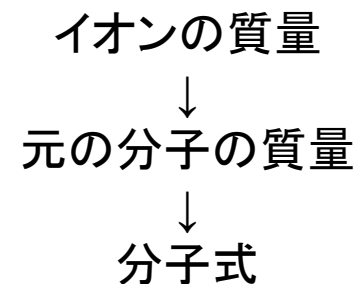
電荷をもった(電気を帯びた)粒子

質量 ≠ 重量

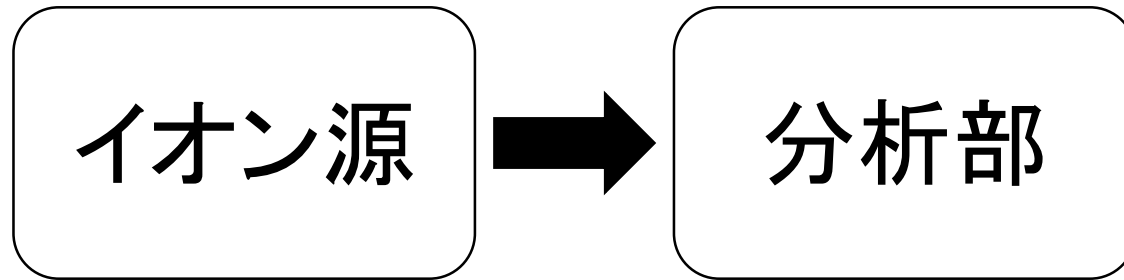
分子に電荷を与えイオンにして
イオンの質量を測定する



測定する質量の範囲...無制限

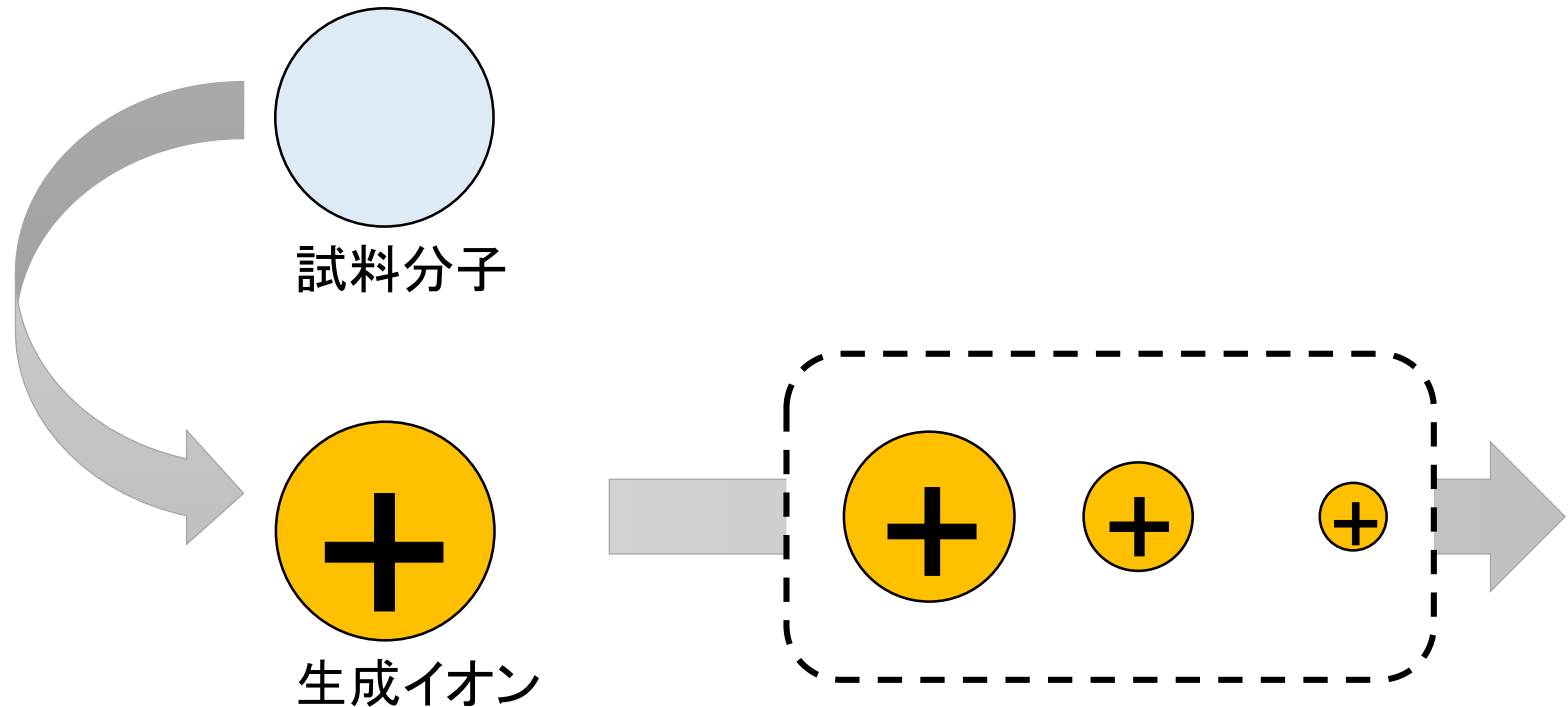


質量分析計 (Mass Spectrometer)

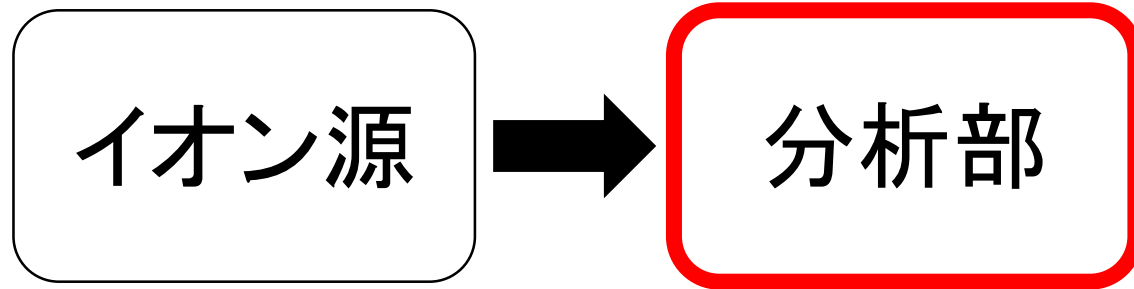


分子をイオンにする

イオンの質量を求める

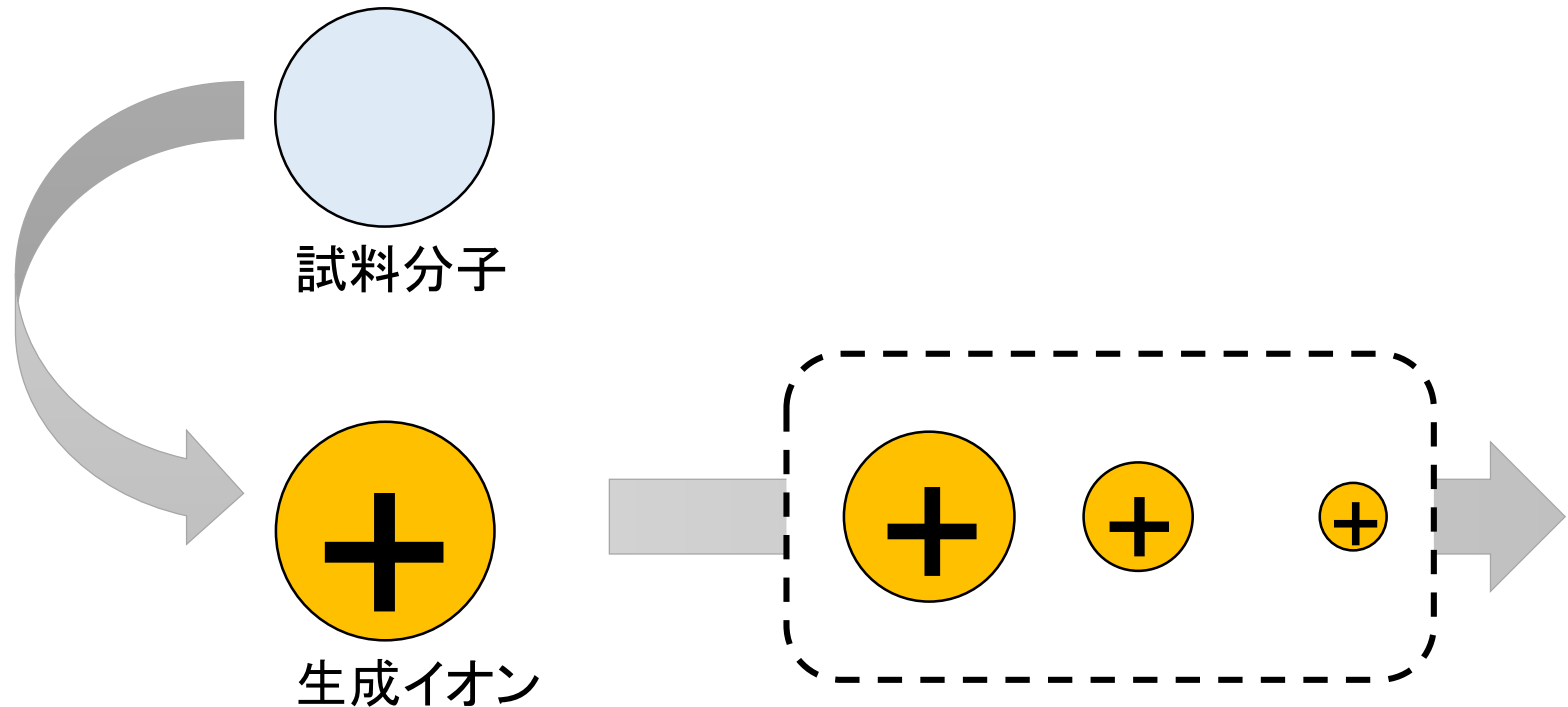


質量分析計 (Mass Spectrometer)



分子をイオンにする

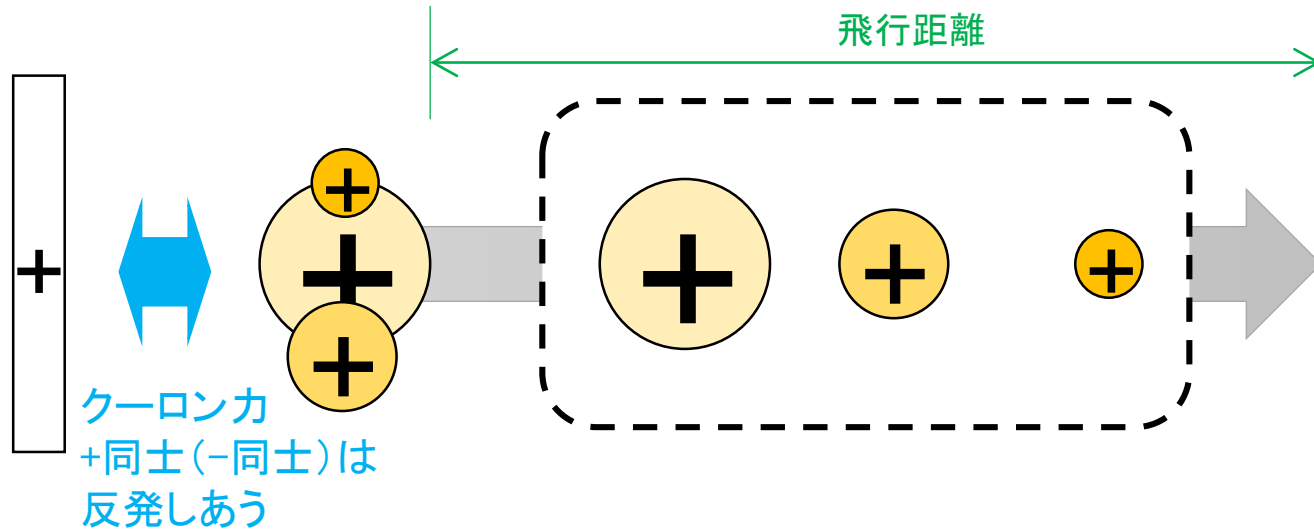
イオンの質量を求める



分析部

飛行時間型 (TOF)

Time of Flight



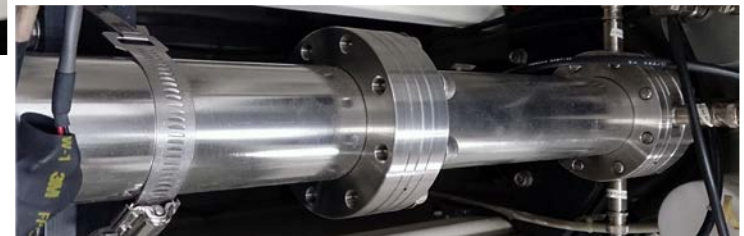
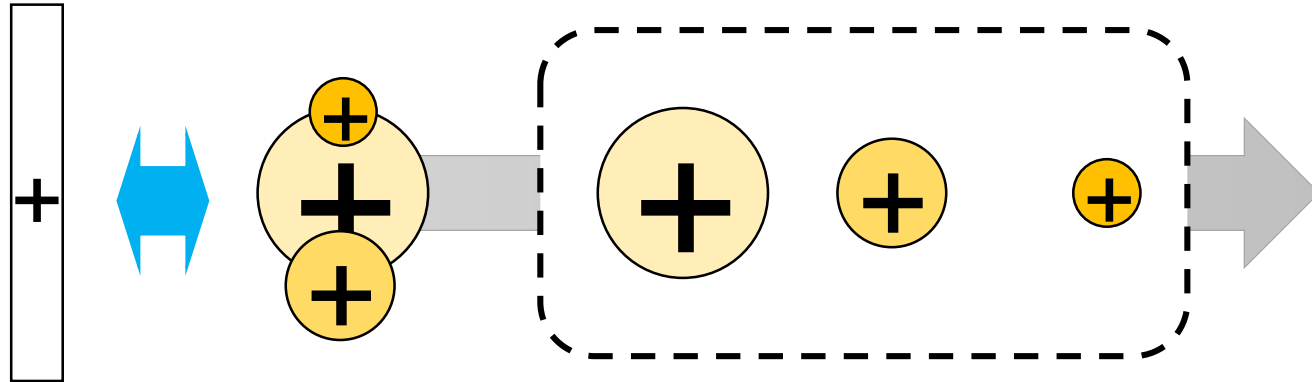
$$E = \frac{1}{2} mv^2$$

E: エネルギー
m: 質量
v: 速度

分析部

飛行時間型 (TOF)

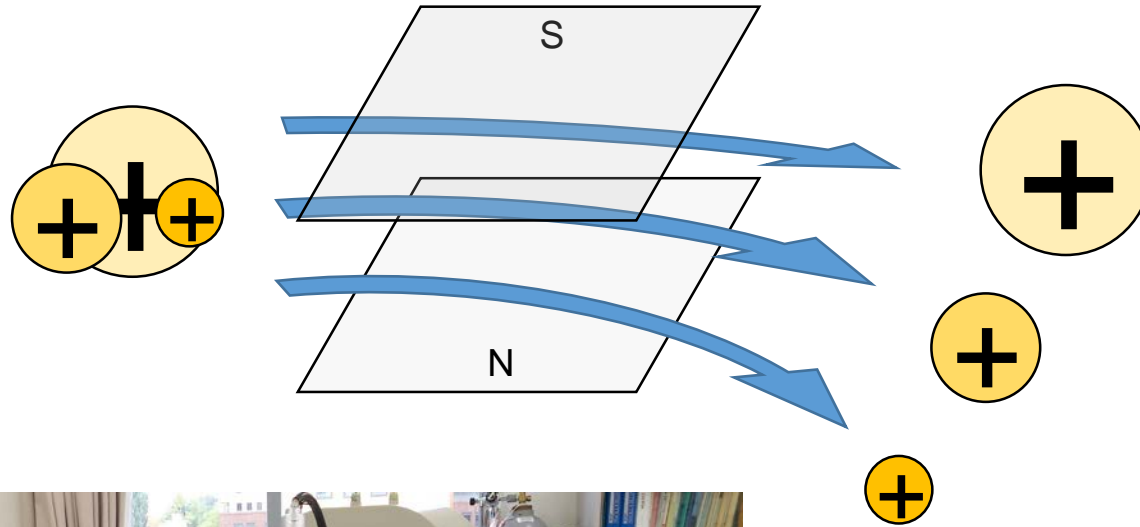
Time of Flight



性能、サイズ、価格
中くらい

分析部

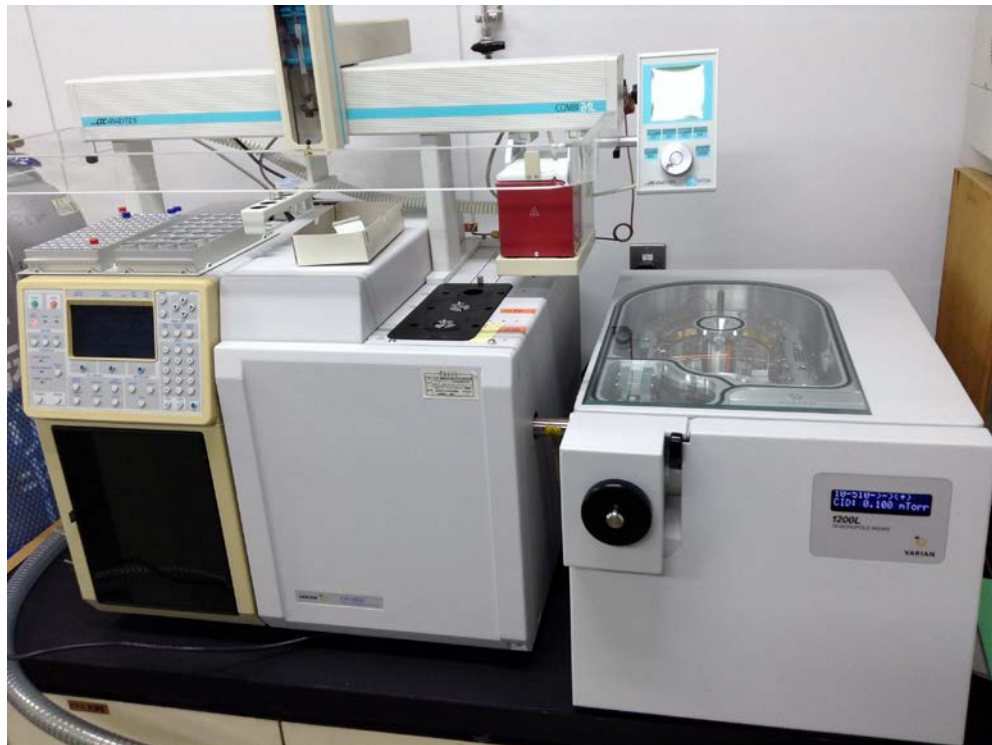
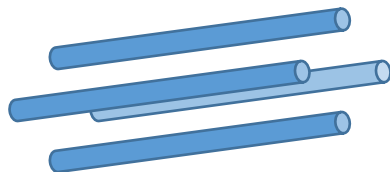
磁場型



一昔前の主流
大型
高性能

分析部

四重極型

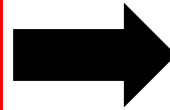


コンパクト
定量性

質量分析計 (Mass Spectrometer)

“MS”(エムエス)、“マス”

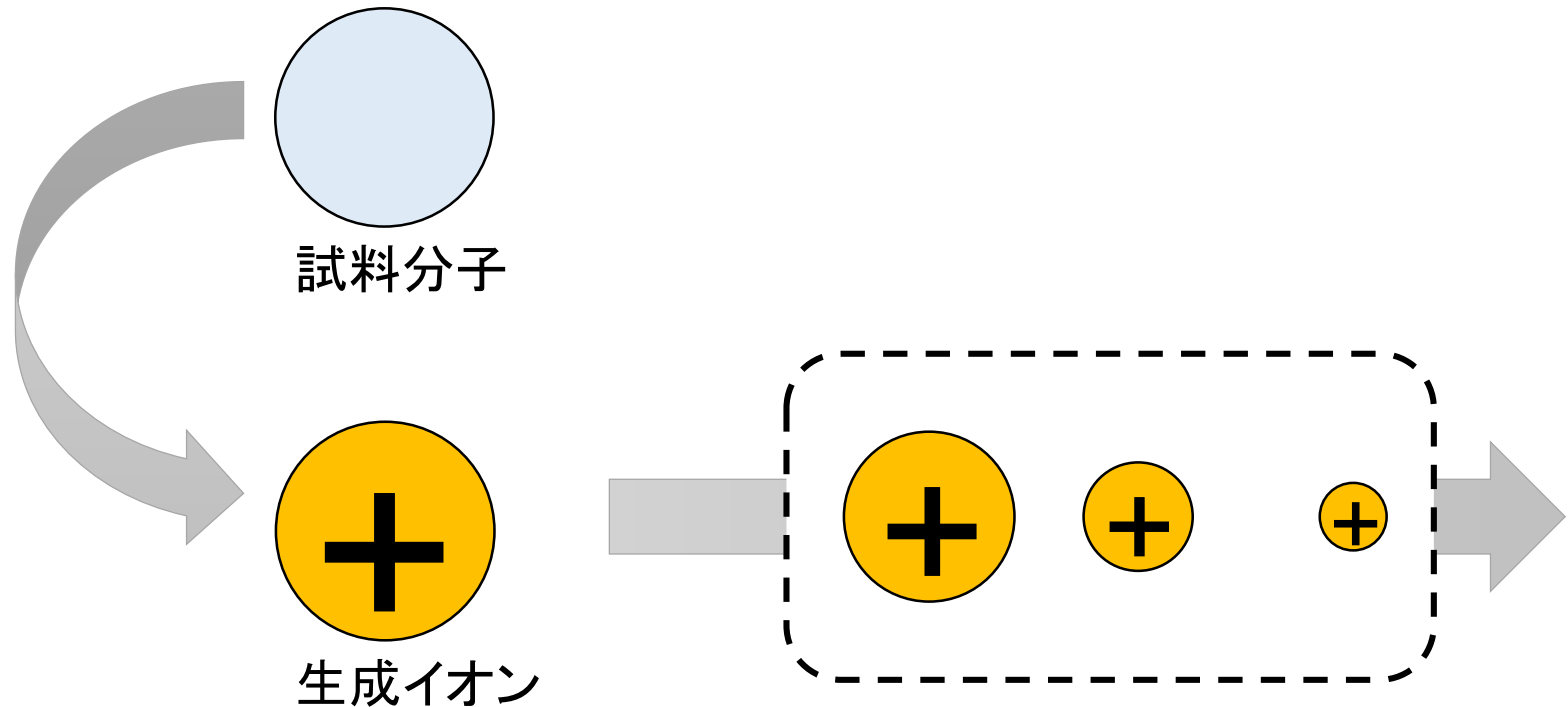
イオン源



分析部

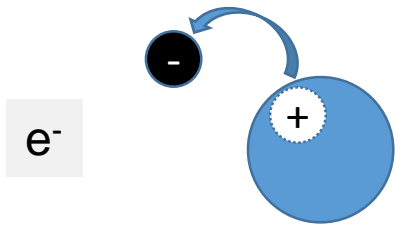
分子をイオンにする

イオンの質量を求める



イオン化 (Ionization)

電子を取り去る



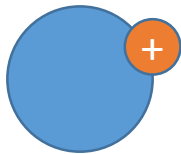
・EI (電子イオン化)

電子を浴びせる

・FI (電界イオン化)

高電圧をかける

プロトンなどを付ける



H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+

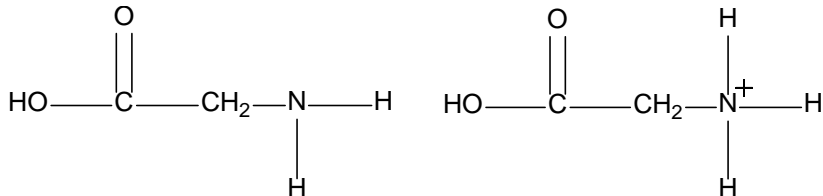
・ESI (エレクトロスプレーイオン化)

電圧をかけて噴射する

・MALDI (マトリックス支援レーザー脱離イオン化)

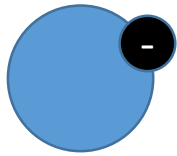
緩衝剤を混ぜてレーザー照射する 田中耕一

・CI, APCI, FAB



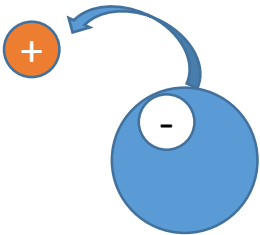
イオン化 (Ionization)

電子などを付ける

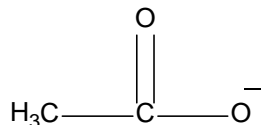
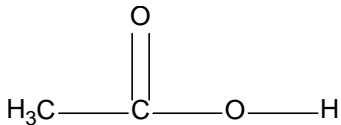


e^- , Cl^-

プロトンを取り去る



H^+



- ESI (エレクトロスプレーイオン化)
電圧をかけて噴射する
- MALDI (マトリックス支援レーザー脱離イオン化)
緩衝剤を混ぜてレーザー照射する 田中耕一
- CI, APCI, FAB

イオン化 (Ionization)

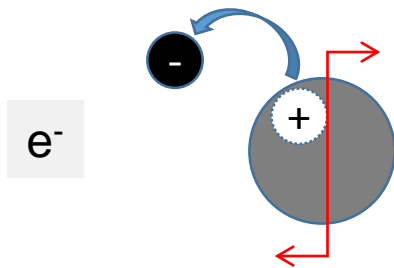
ソフトなイオン化 Soft Ionization



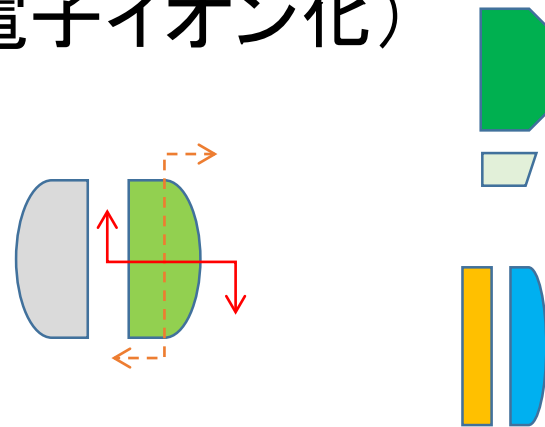
- ・ESI (エレクトロスプレーイオン化)
- ・MALDI (マトリックス支援レーザー脱離イオン化)
- ・FI (電界イオン化)
- ・CI, APCI, FAB

元の分子の質量、分子式 (精密質量) がわかる

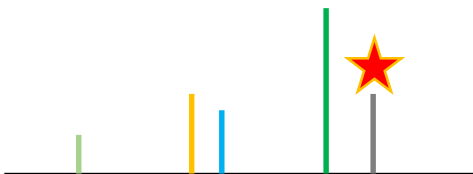
ハードなイオン化 Hard Ionization



- ・EI (電子イオン化)



壊れ方から部分的な構造がわかる
事前に誘導体化することもある



イオン化法の選択

ソフトイオン化

特徴
分子をできるだけ壊さずにイオンにする

得られる情報
元の分子の質量、分子式(精密質量)

選び方
低極性ならFD/FI、高極性ならESI

可溶溶媒	ヘキサン	CHCl ₃	アセトン	CH ₃ CN	MeOH	H ₂ O
酸素原子数	0	1	2	3	4	5
適するイオン化	FD / FI ● 農			ESI ● セ		

例外的に以下をおすすめする場合もある

MALDI ● 北	全極性	高分子(2000以上)	ソフト ↓ ハード
CI ● 農	低～中極性	FDでダメだったとき	
APCI ● セ	中～高極性	ESIでダメだったとき	
FAB ● セ	中～高極性	どれでもダメだったとき	

ハードイオン化

特徴
分子をイオンにしつつ断片化する

得られる情報
官能基、骨格、標品との類似度

選び方
EIのみ
分子イオンが出る場合と出ない場合があり出ているかどうかの判断は不可能
事前にソフトイオン化で質量の確認が必要

沸点	1000°C未満	1000°C以上
適するイオン化	EI ● 農 ● セ	なし ただし、ソフトイオン化でMS/MSにより断片化可能

北大内で受託分析を行っている場所

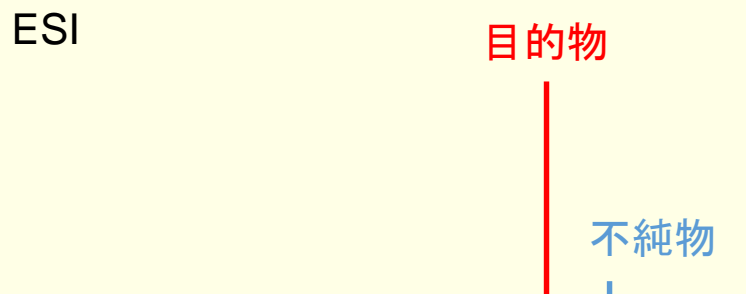
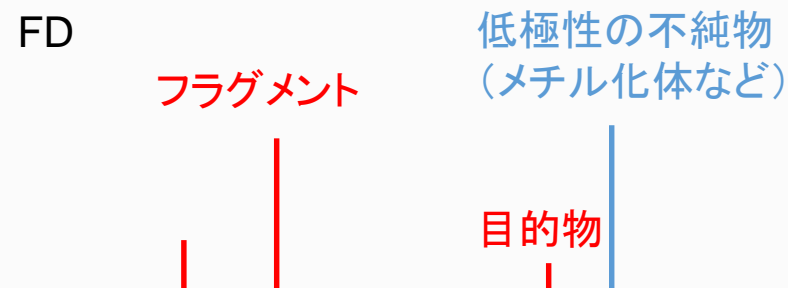
- 農... 農学部GC-MS・NMR測定室
<http://www.agr.hokudai.ac.jp/ms-nmr/>
- セ... グローバルファシリティセンター分析受託
<http://www.gfc.hokudai.ac.jp/iad/index.html>
- 北... 北キャンパスポストゲノム棟(西村研)
http://openfacility.cris.hokudai.ac.jp/apparatus?m_id=118



よくあるミスチョイス

高極性なのにFD

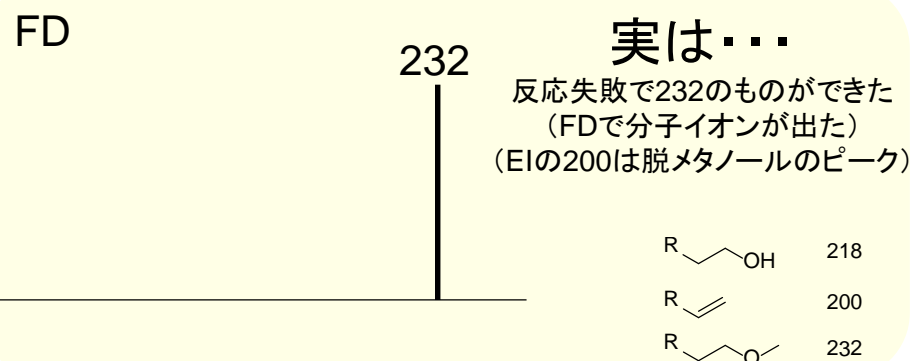
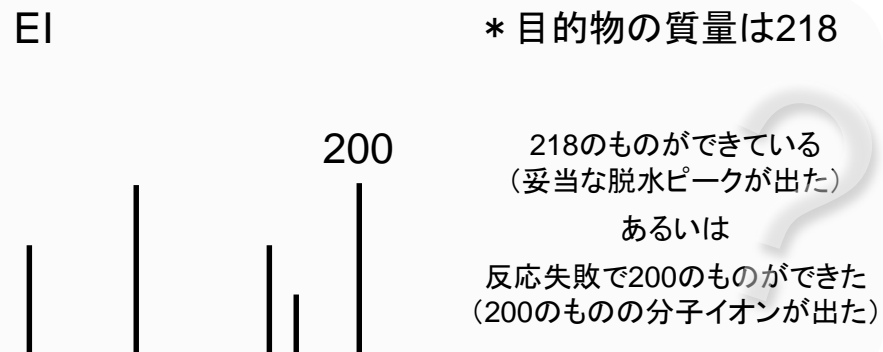
フラグメントが増える
低極性の不純物が誇張される
無機塩によりイオン化が阻害される



低極性なのにESIの場合も同様

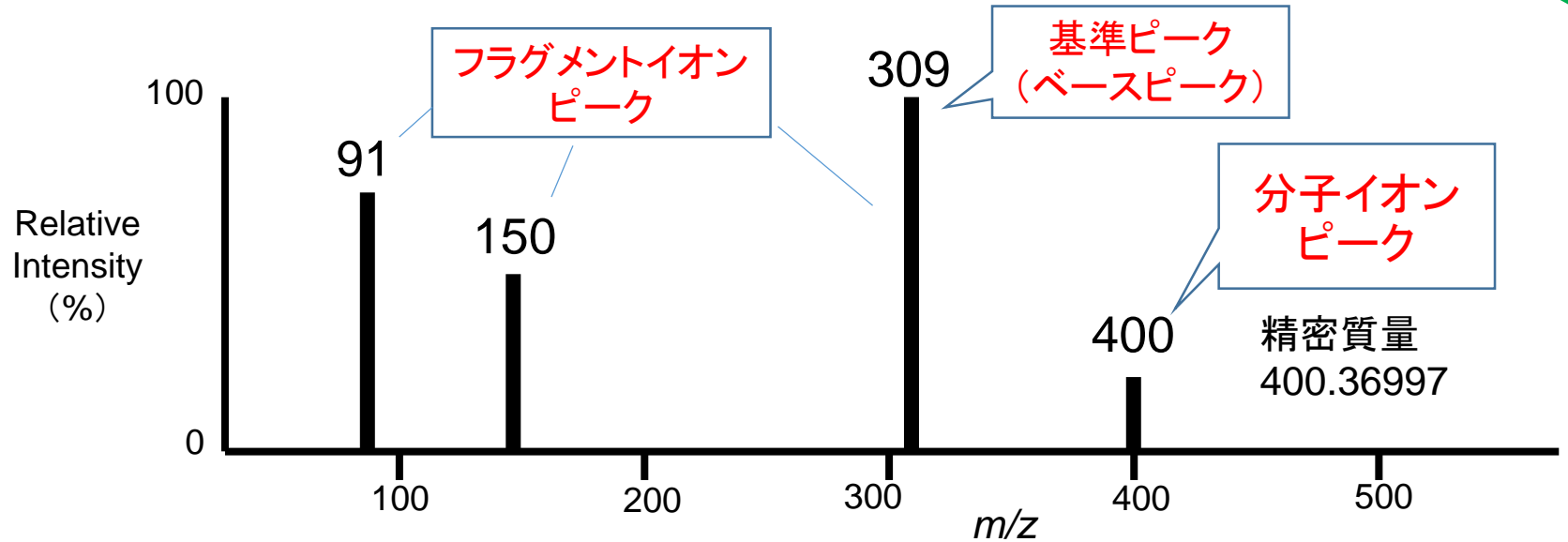
合成の確認にEI

分子イオンとフラグメントが判別できず
目的物ができているか確認できない
(何とでも解釈できてしまう)

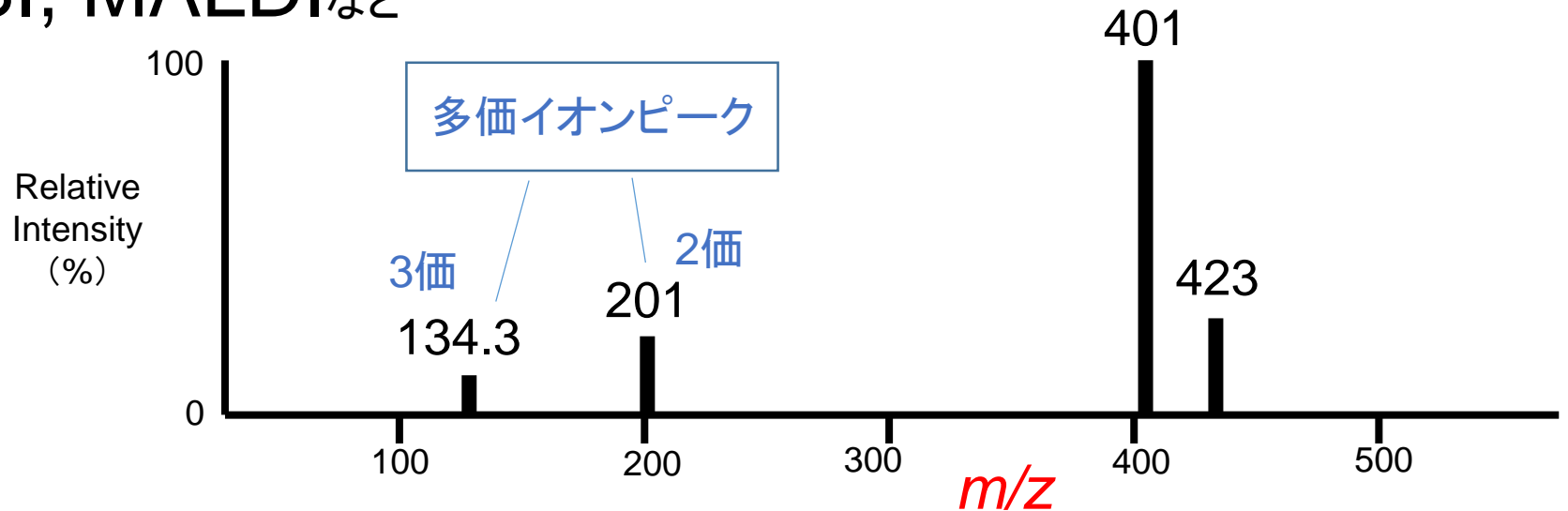


マススペクトル (Mass Spectrum)

EI



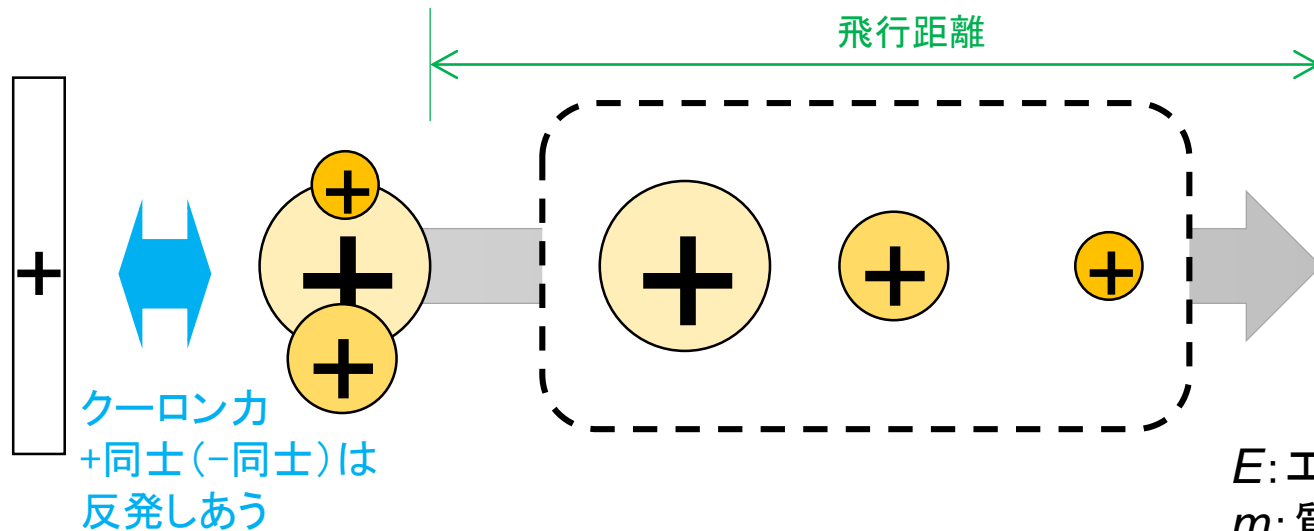
ESI, MALDIなど



分析部

飛行時間型 (TOF)

Time of Flight



E : エネルギー
 m : 質量
 v : 速度
 z : 電荷数 (たいてい1)
 e : 電気素量 (定数)
 V : 電圧
 l : 飛行距離

$$E = \frac{1}{2} m v^2$$

$$zeV = \frac{1}{2} m \left(\frac{l}{t} \right)^2 \quad \rightarrow \quad \frac{m}{z} = \frac{2eVt^2}{l^2}$$

