

JMS-S3000 Application Data

日本電子株式会社 MS事業ユニット MS アプリケーション部 お問い合わせ先:グローバル営業本部 Tel:(03)6262-3568 www.jeol.co.jp

No.206 (Tys, 10/" 14)

JMS-S3000 *"SpiralTOF"* らせん軌道イオン光学系による マトリックス結晶状態の影響低減

【はじめに】

JMS-S3000 SpiralTOF™は、弊社独自のらせん軌道イオン光学系を採用し、マトリックス支援レーザー脱離イ オン化-飛行時間質量分析計(MALDI-TOFMS)としては、類をみない17 mという飛行距離を実現した(一般的な リフレクトロン TOFMS は数 m)。この長い飛行距離によって、市販されている MALDI-TOFMS の中で世界最高 の質量分解能および質量精度を実現している。さらに飛行距離の延長により、従来リフレクトロン TOFMS では 問題となっていた、マトリックス結晶の凹凸の質量軸への影響を軽減し、外部標準法による質量校正においても、 再現性の高い質量分解能と高い質量精度を達成できる。

本報告では、合成高分子ポリマーの標準試薬を、代表的な 4 種類のマトリックス化合物を利用して測定した 結果を示す。また、JEOL JSM-7600F サーマル電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用い、それぞれの結晶 状態も観測した。



Fig. 1 Reduced topographic effect of matrix crystal.

【実験】

試料作製方法を Table 1 に示す。ポリエチレングリコール(PEG)1500 は 10 mg/mL の濃度の水溶液,マトリック スはそれぞれ 10 mg/mL の濃度のテトラヒドロフラン (THF)溶液,カチオン化剤としてヨウ化ナトリウム(Nal)を 1 mg/mL の濃度の水溶液とした。次に PEG1500,カチオン化剤,マトリックスの各溶液を,容量比 1:1:2 で混合し た(ジスラノール(DIT)のみ 1:1:4)。その後,それぞれの混合溶液 0.75 μ Lを,ヘアライン仕上げのステンレス製タ ーゲットプレートの 10 スポット(2 グループ分)に滴下した。ここでターゲットプレートは,MTP 形式の 384 サンプル スポットと,4 つのサンプルスポット毎にキャリブレーションスポットが配置されている。4 つのサンプルスポットと 1 つのキャリブレーションスポットを 1 グループと呼ぶ。滴下した溶液を乾燥させ結晶化させた後,SpiralTOF で測 定した。また,各結晶状態の SEM 画像を,JSM-7600F で取得した。

Table 1. Sample information and preparation conditions.

JMS-S3000の測定条件

		濃度	溶媒
サンプル	ポリエチレングリコール(PEG) 1500	10mg/mL	水
カチオン化剤	ヨウ化ナトリウム(Nal)	1mg/mL	水
マトリックス	α-シアノ-4-ヒドロキシ桂皮酸(CHCA)	10mg/mL	テトラヒドロフラン
	2, 5-ジヒドロキシ安息香酸(DHB)	10mg/mL	(THF)
	ジスラノール(DIT)	10mg/mL	
	トランス-3 -インドールアクリル酸(IAA)	10mg/mL	
混合比	サンプル:カチオン化剤:マトリックス = 1:1:2 (v/v) ただし DIT のみ PEG1500:Nal:DIT = 1:1:4 (v/v)		
滴下方法	各種マトリックスを含む混合溶液 0.75 µLを, ステンレス製プレート2グループ分 10		
	スポットずつ滴下した。		

JSM-7600F 測定条件

サンプル前処理	コーティングなし
加速電圧	1kV
倍率	×500, ×2000



Fig. 2 JMS-3000 SpiralTOF.



Fig. 3 JSM-7600F Thermal FE-SEM.

【結果及び考察】

各種マトリックスを用いた、PEG1500のマススペクトルをFig.4に示す。[HO(C₂H₄O)₃₄H+Na]⁺(m/z1537.9)の質量分解能が最大となるように遅延時間を設定した。それぞれ約70,000と、同位体ピークの分離に必要な分解能を大幅に上回り、ほぼ同じ分子量分布を観測した。m/z1097.6、m/z1537.9、およびm/z1978.2での質量分解能の平均値(10スポット分)をFig.5に示す。マトリックス化合物によらず高い質量分解能を実現できていることが分かる。さらに外部標準法による質量精度についても調べた。ここでは、キャリブレーションスポットのマススペクトルで質量校正を行ったのち、同グループの4つのサンプルスポットを測定した。各種マトリックスで2グループ分8スポットのm/z1097.6、m/z1537.9、およびm/z1978.2の質量誤差をFig.6に示す。やはりマトリックス化合物によらず、±10 ppmという外部標準法においても優れた質量精度で測定できることを確認した。



Fig. 4 MALDI mass spectra of PEG1500



Fig. 5 Averaged mass resolving power (10 spots) for m/z 1097.6, m/z 1537.9 and m/z 1978.2.



Fig. 6 Mass error with external calibration method at m/z 1097.6, m/z 1537.9 and m/z 1978.2 in eight spots mass spectra using four typical matrix compounds.

次に JEOL JSM-7600F FE-SEM により結晶状態を調査した。その SEM 画像を Fig. 7 から Fig. 10 に示す。 全て左図が×500,右図が×2000 である。結晶の形状,大きさ、分散状態は、各種マトリックスによって大きく異なるが、SpiralTOF の性能はその影響を受けなかった。

【まとめ】

代表的な4つのマトリックス化合物を用いても SpiralTOF は高い質量分解能と同時に、外部標準法の質量校 正においても高い質量精度を達成した。SEM 画像からは、それぞれの結晶状態は異なるものの、その凹凸に よる影響は飛行距離に比例するため、飛行距離17mの SpiralTOFでは、飛行距離数mのリフレクトロン TOFMS と比較して小さくなる。これは、らせん軌道イオン光学系を採用している SpiralTOF の特長であり、より簡便に高 精度の測定結果を得られることが期待できる。



Fig. 7 SEM images of CHCA crystal with PEG1500: left: x500, right: x2,000.



Fig. 8 SEM images of DHB crystal with PEG1500: left: x500, right: x2,000



Fig. 9 SEM images of DIT crystal with PEG1500: left: x500, right: x2,000.



Fig. 10 SEM images of IAA crystal with PEG1500: left: x500, right: x2,000.