

JMS-S3000 “SpiralTOF™”による底質試料の分析 ～Kendrick Mass Defect プロット法の適用～

関連製品: 質量分析計(MS)

お問い合わせ先: 日本電子株式会社 グローバル営業本部 TEL: 03-6262-3568

【はじめに】

JMS-S3000 “SpiralTOF™”は、高分解能・高精度で有機化合物の精密質量分析を行うことができる。そのため、低分子量有機化合物であれば、精密質量を基に元素組成を推定することが可能となる。ここでは、環境試料分析への応用例として、東京湾堆積物より抽出した試料を JMS-S3000 で直接測定し、得られたマススペクトルに対し Kendrick Mass Defect に基づくデータ解析手法を適応した例についてご紹介する。

【実験】

試料には東京湾奥部の海底より採取した底質を用いた。ジクロロメタンを用いて溶媒抽出した試料抽出液をターゲットプレートに塗布し、自然乾燥させた。測定にはJMS-S3000を用いた。

【結果と考察】

多環芳香族類は紫外レーザー光によって容易にイオン化するため、マトリックス剤は用いずに試料に直接レーザー光を照射してイオン化させる、レーザー脱離イオン化法(LDI)によりマススペクトルを得た。Fig. 1のマススペクトルに示したように、 m/z 350付近を極大とするピーク分布が観測された。また、部分拡大図より、1 Da間隔でピークが観測されており、さらに0.5 Da幅の拡大図から、精密質量が異なる

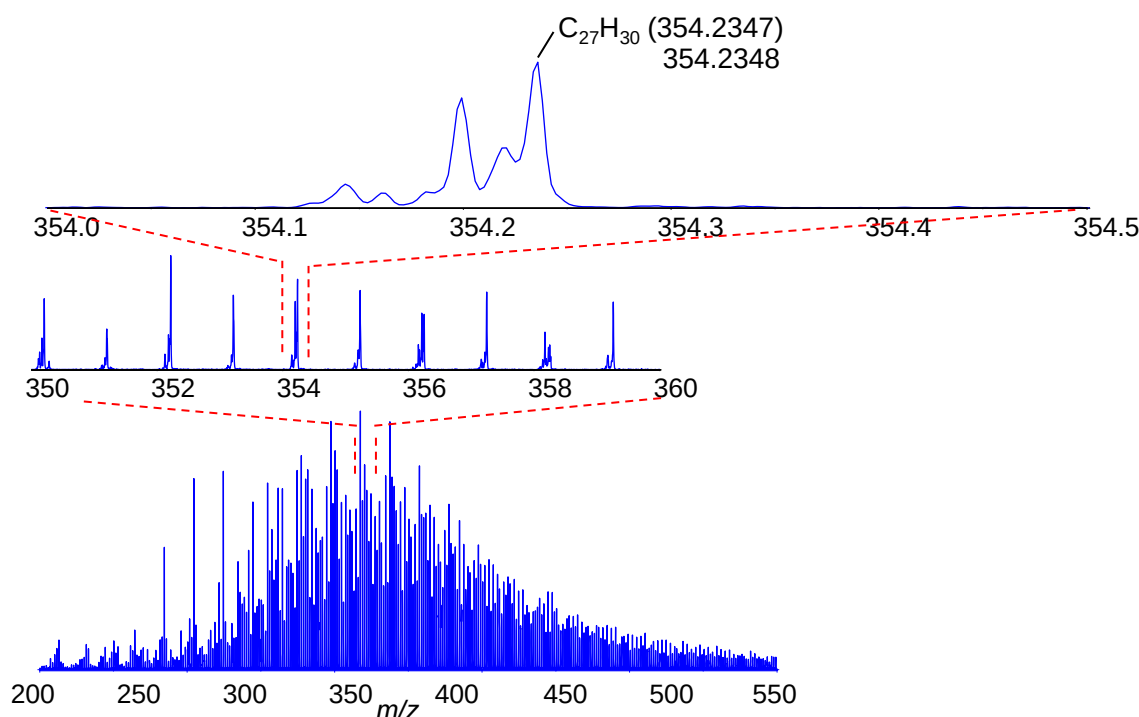


Fig. 1. High resolution LDI mass spectra of sediment extracts from Tokyo bay.

成分のピークが複数観測された。これらの精密質量値を、装置付属の解析ソフトウェア“msTornado Analysis”を用いて、構成元素をC, H, Oに限定して元素組成の検索を行った。その結果、一例として、 m/z 354.2348のピークは、0.0001 Daの誤差で $C_{27}H_{30}$ の分子イオン M^+ （計算質量 m/z 354.2347）と推定された。

このようにして、精密質量から元素組成を推定することは可能であるが、膨大な数のピークについて一つ一つ組成推定を行うことは多大な労力を要するばかりではなく、それぞれのピークの相互の関係などを網羅的に解析、理解することは事実上不可能である。そこで、Kendrick mass defect (KMD) プロット法¹⁻³⁾を用いて、Fig. 1で観測されたピークの組成分布解析を行った。KMD解析は、有機化合物の精密質量と整数質量とのずれ(mass defect)が元素組成の違いによって僅かに異なることに着目した解析法であり、従来、主に石油化学分野で原油試料の分析などに用いられてきた。ここで、Fig. 1で観測された m/z 354.2347のピークを用いて、具体的なKMD解析の手順を説明する。このピークの質量354.2347 Daは、 ^{12}C の質量を正確に12 Daと定義したIUPAC質量である。この値を、 CH_2 の質量を14.00000と定義したKendrick 質量(KM)に変換すると、 $354.2347 \times (14.00000/14.01565) = 353.8392$ となる。

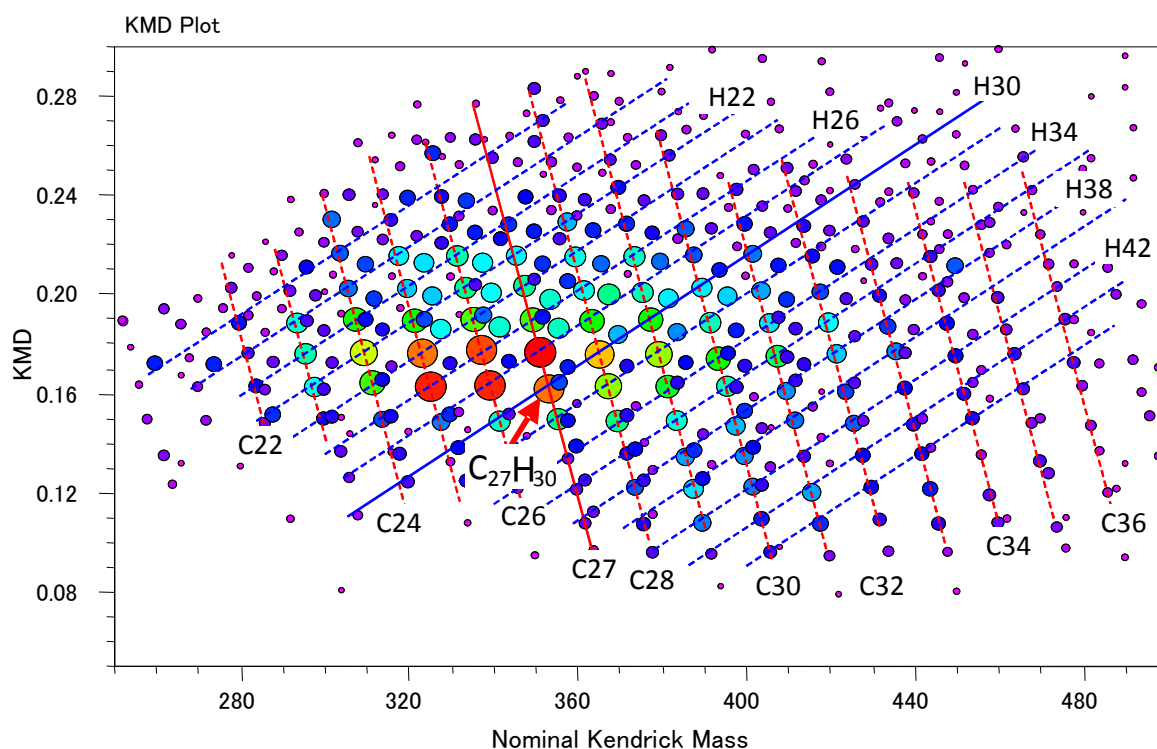


Fig. 2. Kendrick mass defect plot of the mass spectra shown in Fig. 1.

求められたKMを四捨五入した整数値(Nominal KM; NKM)は354であり、その差は0.1608となる。この“ずれ”をKMD値という。すべてのピーク質量に対してこのような計算を一括して行い、NKM値をx軸に、KMD値をy軸にプロットすれば、元素組成が異なる成分の分布を表現することができる。Fig. 2は、“msRepeatFinder”(JEOL)を用いてFig. 1のマスペクトルに基づき作成したKMDプロットである。ドットのサイズと色は、ピーク強度を示している。

KMDプロット上では、各ピーク成分は元素組成の違いを反映して規則正しくプロットされる。ここでは便宜的に一部プロットについて炭素原子数と水素原子数を示す補助線を加えた。例えば、354.2347 Daに観測された成分は、 C_{27} の線と H_{30} の線の交点にプロットされている。なお、この格子からずれたプロットは精密質量値から組成推定を行った結果から、酸素原子を含む成分に対応していると考えられた。このように、KMDプロットを用いれば、元素組成分布を表現することができる。実際の解析では、底質の深さ方向分析を行い、酸化層と還元層で元素組成が大きく変化する様子を明らかにすることができた。

【まとめ】

KMDプロットでは、化学構造が異なる同族体の分布解析が可能になる。ミリマスレベルの質量精度と質量分解能が必要になるため、従来はフーリエ変換サイクロトン共鳴質量分析計(FT-ICRMS)が必要であった。ここでは、東京湾堆積物から抽出した試料をSpiralTOF™により測定した結果の解析に、KMDプロットを適用した。SpiralTOF™により得られたマスペクトルにKMDプロット法が適用できることから、本手法の適用範囲が飛躍的に広がると期待される。

【文献】

- 1) Kendrick, E. *et al.*, A mass scale based on $CH_2=14.0000$ for high resolution mass spectrometry of organic compounds, *Anal. Chem.* **35**, 2146 (1963).
- 2) Hughey, C. A. *et al.*, A compact visual analysis for ultrahigh-resolution broadband mass spectra, *Anal. Chem.* **73**, 4676-4681 (2001)
- 3) Sato, H. *et al.*, Structural characterization of polymers by MALDI spiral-TOFMS combined with Kendrick mass defect analysis, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **25**, 1346 (2014). (Open access: <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs13361-014-0915-y>)

【謝辞】本資料は国立研究開発法人 産業技術総合研究所 環境管理研究部門 佐藤浩昭研究グループ長のご協力により作成したものです。

<T4111-T>

本誌の記載内容は予告なしに変更することがあります。

Copyright(C)2015 JEOL Ltd. All Rights Reserved.

このカタログに掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせ下さい。



本社・沼島製作所

〒196-8558 東京都沼島市武蔵野3-1-2 TEL: (042) 543-1111 (大代表) FAX: (042) 546-3353
www.jeol.co.jp ISO 9001・ISO 14001 認証取得

東京事務所 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目1番1号 大手町野村ビル13階

営業企画室 TEL: 03-6262-3560 FAX: 03-6262-3577

電子光学機器営業推進室 TEL: 03-6262-3567 分析機器営業推進室 TEL: 03-6262-3568

産業機器営業部 TEL: 03-6262-3570 医用機器ソリューション販売部 TEL: 03-6262-3571

東京支店 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目1番1号 大手町野村ビル18階 TEL: 03-6262-3580 FAX: 03-6262-3588

電子光学機器営業グループ TEL: 03-6262-3581 分析機器営業グループ TEL: 03-6262-3582

医用機器営業グループ TEL: 03-6262-3583

東京第二事務所 〒190-0012 東京都立川市曙町2丁目8番3号 新鈴森ビル9階

半導体機器営業室 TEL: 042-528-3491 ソリューションビジネス部 TEL: 042-526-5098

横浜事務所 〒222-0033 神奈川県横浜市港北区新横浜3丁目6番4号 新横浜千歳ビル6階 TEL: 045-474-2181 FAX: 045-474-2180

海外事業所・営業所 Boston, Paris, London, Amsterdam, Stockholm, Sydney, Milan, Singapore, Munich, Beijing, Moscow, Sao Paulo ほか

札幌支店 〒060-0809 北海道札幌市北区北9条西3丁目19番地 ノルテプラザ5階

仙台支店 〒980-0021 宮城県仙台市青葉区中央2丁目2番1号 仙台三菱ビル6階

筑波支店 〒305-0033 茨城県つくば市東新井18番1号

名古屋支店 〒450-0001 愛知県名古屋市中村区那古野1丁目47番1号 名古屋国際センタービル14階

大阪支店 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番5号 ニッセイ新大阪南口ビル11階

西日本ソリューションセンター

〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番5号 ニッセイ新大阪南口ビル11階

広島支店 〒730-0015 広島県広島市中区横本町10番6号 広島NSビル5階

高松支店 〒760-0023 香川県高松市寿町1-1-12 パシフィックシティ高松5階

福岡支店 〒812-0011 福岡市博多区博多駅前2丁目1番1号 福岡朝日ビル5階

TEL: 011-726-9680 FAX: 011-717-7305

TEL: 022-222-3324 FAX: 022-265-0202

TEL: 029-856-3220 FAX: 029-856-1639

TEL: 052-581-1406 FAX: 052-581-2887

TEL: 06-6304-3941 FAX: 06-6304-7377

TEL: 06-6305-0121 FAX: 06-6305-0105

TEL: 082-221-2500 FAX: 082-221-3611

TEL: 087-821-0053 FAX: 087-822-0709

TEL: 092-411-2381 FAX: 092-473-1649