

## DART® とアンビエントイオン化法にとって理想的な構造を持った AccuTOF® LC シリーズの大気圧インターフェース

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 グローバル営業推進本部 分析機器営業推進室 TEL: 03-6262-3568

### 【はじめに】

DART イオン源は、JEOL 製飛行時間型質量分析計 JMS-T100LC “AccuTOF” 上で開発されました。AccuTOF では、DART イオン源のガス吐出口を、DART で生成したイオンの取り込み口である、質量分析計の大気圧インターフェースのオリフィス 1 の近傍数ミリメートルまで近づけて使用しても全く問題ありません。AccuTOF の大気圧インターフェースは堅牢で、汚れに対する高い耐久性を持ち、DART のイオン化に使用されるヘリウムガスを、特別な補助機構の追加無しに排気することができます。この特長は、AccuTOF LC シリーズの最新機種である AccuTOF LC-plus 4G にも、そのまま引き継がれています。

### 【AccuTOF LC シリーズの大気圧インターフェース】

Figure 1.に AccuTOF LC シリーズの大気圧インターフェースの概略図を示します。この大気圧インターフェースは、中心軸をずらした 2つのスキマー（それぞれ、オリフィス 1 (Orifice 1)、オリフィス 2 (Orifice 2) と呼びます) と、その間に配置されたリングレンズ (Ring Lens)、そして、それらに続く屈曲型高周波イオンガイド (Ion Guide) から構成されています。

中心軸をずらした 2つのスキマーは汚れの侵入を防ぎます。大気と装置内の圧力差によって、オリフィス1からはイオンだけでなく、電気的に中性な分子や微粒子なども同時に吸い込まれます。イオンは各部電圧の最適化により、スムーズにオリフィス 2 を通過していきます。一方、中性分子や微粒子の大部分は、真空ポンプで排気されたり、あるいはオリフィス2下部に衝突することになり、オリフィス 2 を通過できません。それでもオリフィス 2 を通過してしまった中性分子・微粒子は屈曲したイオンガイドにより排除されます。

この大気圧インターフェースは、常識的には直接分析が難しい「汚い」試料（泥、体液、溶けたチョコレート、樹脂、原油など）であっても DART 分析を可能とする理想的なインターフェースです。また、試料は容易にオリフィス 1 に近づけることができます。これらのことから、AccuTOF の大気圧インターフェースは、DART を含むアンビエントイオン源にとって、便利で扱いやすいプラットフォームであるといえます。

Figure 2.は、DART のガス吐出口であるセラミック製インシュレーターとオリフィス 1 の位置関係を示した写真です。インシュレーターとオリフィス 1 の間隔は約 1 cm で、通常の測定操作に最適の配置です。

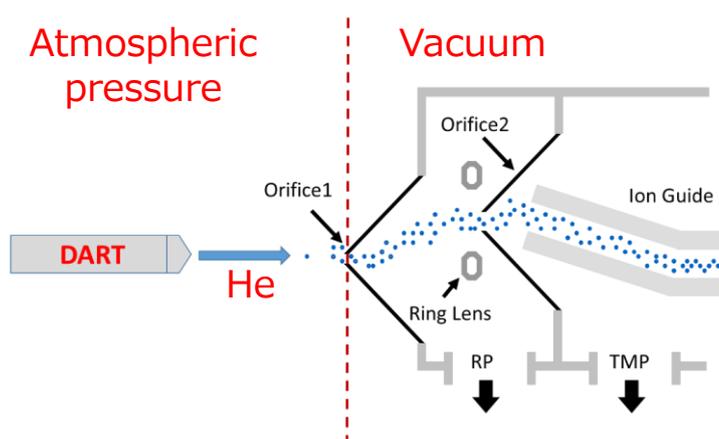


Figure 1. Schematic diagram of the AccuTOF atmospheric pressure interface (API)

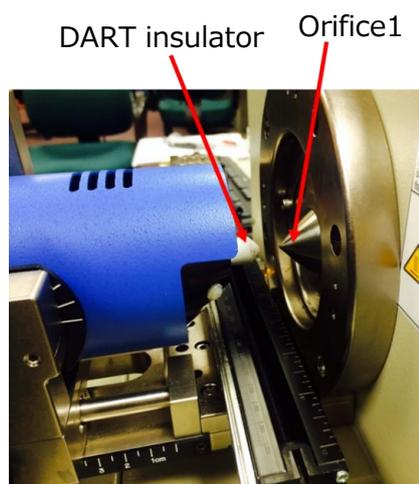


Figure 2. The white DART ceramic insulator cap is positioned approximately 1 cm from the apex of orifice 1 (the silver cone on the right).

DART は JEOL USA, Inc. のアメリカ合衆国における登録商標です  
AccuTOF は日本電子株式会社の日本およびアメリカ合衆国における登録商標です

## 【Vapur®インターフェース】

### • Vapurインターフェースとは？

AccuTOF LC シリーズ以外の、通常の大気圧イオン化質量分析計の真空排気系は、空気（主に窒素）を排気することを前提に設計されており、DART で使用するヘリウムガスを排気する能力を持ち合わせていません。このため、JEOL 製以外の質量分析計で DART を使用するためには、Vapur インターフェースが必須です。Vapurインターフェースは、セラミック・チューブを取り付けたフランジと追加の差動排気段で構成され（Figure 3., Figure 4.）、JEOL 製以外のすべての質量分析計に DART イオン源を取り付ける場合と、広いスペースを必要とする DART の特別付属品を取り付ける場合に必須です。Vapur インターフェースは AccuTOF LC シリーズにはオプションとして取り付けることができます。

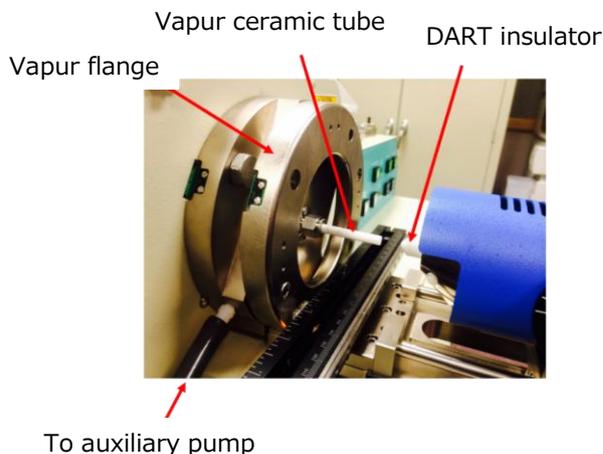
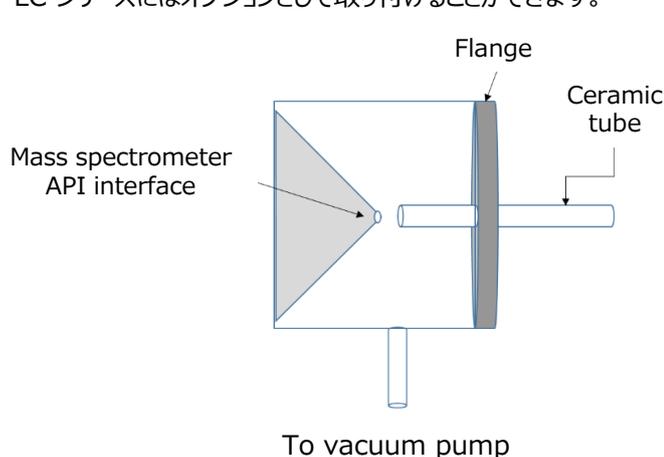


Figure 3. Schematic diagram of Vapur interface. On the AccuTOF, the gap between orifice 1 and the exit of the Vapur ceramic tube should be 2 mm for optimal performance.

Figure 4. The Vapur interface mounted on the AccuTOF DART.

### • イオンの消失

Vapur インターフェースでは、オリフィス 1 よりもずっと大きな内径のセラミック・チューブを用いることで、ガスの乱流が低減され分析の再現性が向上します。また、試料をかざせる空間の自由度が増し、設置に空間を必要とする特別付属品の取り付け時にも有用です。しかし、イオンがガス流で運ばれる距離が長くなることで、その間でイオン分子反応を生じる可能性が増し、プロトン親和力の低い化合物ではイオンが消失してしまいます。

Figure 5.(a) に、Vapur インターフェース非装着時の、DART 正イオンモードでの低  $m/z$  領域のバックグラウンドのマススペクトルを示します。主要な試薬イオンであるプロトン付加水分子  $[H_2O+H]^+$  とプロトン付加水分子2量体  $[2H_2O+H]^+$  が検出されています。Figure 5.(b) に、Vapur インターフェース装着時のバックグラウンドのマススペクトルを示します。プロトン付加水分子2量体  $[2H_2O+H]^+$  は25倍拡大してかろうじて見える程度であり、ガス配管や大気中の、水分子よりもプロトン親和力の高い夾雑成分に由来したイオンが多く検出されています。

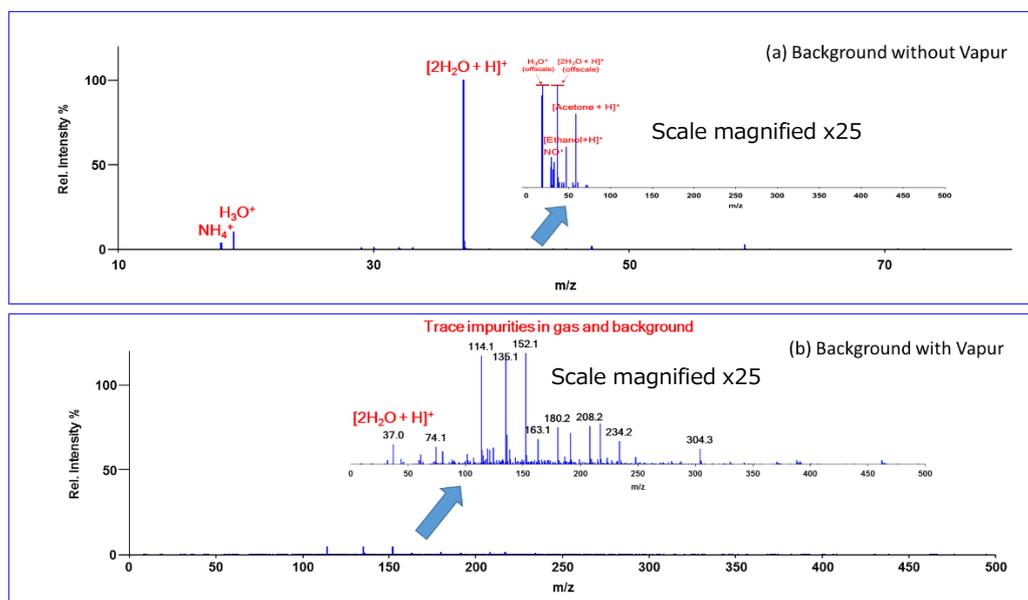


Figure 5. (a) positive-ion low-mass DART background without the Vapur installed, showing the dominant reagent ions with trace laboratory solvent peaks and (b) the low-mass background observed with the Vapur installed.

Vapur は IonSense, Inc. のアメリカ合衆国における登録商標です

低極性化合物は、大気圧下でのイオン分子反応の影響を特に受けやすく、イオンを消失しやすくなります。一例として、エピテストステロン (epitestosterone) とキニーネ (quinine) のほぼ等モルの混合物に微量のステアリン酸メチル (methyl stearate) を加えた試料のマススペクトルを、Vapur インターフェースの非装着・装着時で比較したものを Figure 6. に示します。Vapur インターフェース非装着では、全ての成分が確認されました。これに対して Vapur インターフェース装着時は、ステアリン酸メチルは完全に消失し、エピテストステロンの強度は1/6に減少、比較的極性の高いキニーネでさえ、その強度は1/2に減少しました。

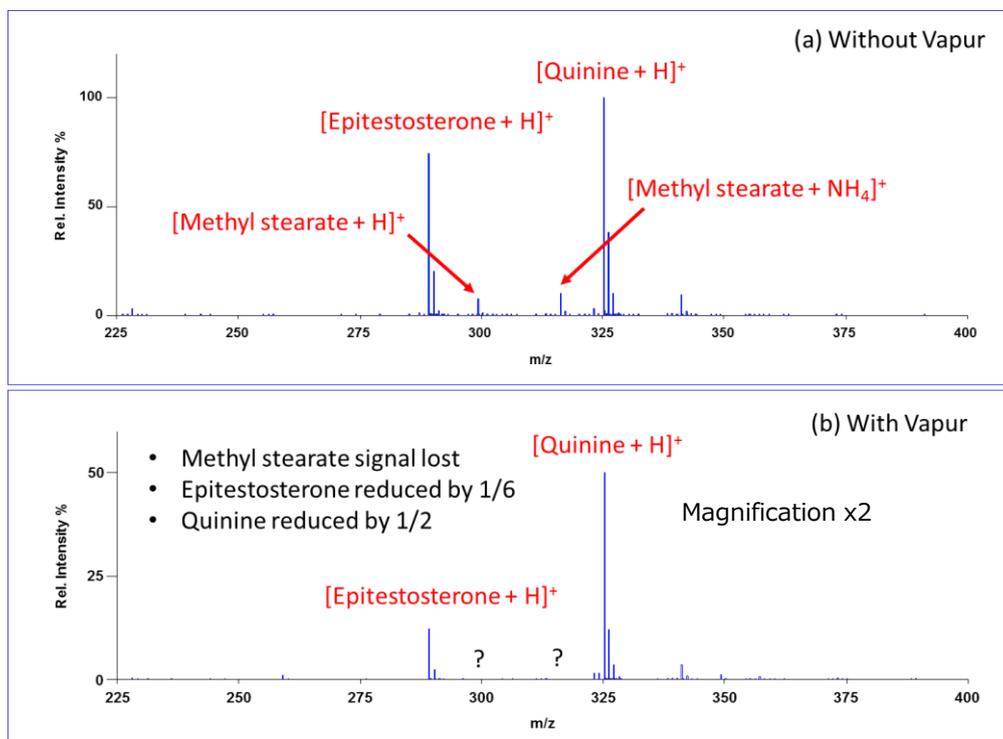


Figure 6. Comparison of signal for quinine, epitestosterone, and methyl stearate (a) without the Vapur interface and (b) with the Vapur interface.

### • イオン化過程の違い

Vapur インターフェースを装着し、エーテル化合物やカルボニル化合物のような試料を測定した時、優先的にアンモニウム付加分子が生成する傾向があります。大気中に微量のアンモニアが存在する場合、アンモニア分子はプロトン親和力が高いため、DART の主要試薬イオンであるプロトン付加水分子  $[H_2O+H]^+$ 、プロトン付加水分子2量体  $[2H_2O+H]^+$  と反応してアンモニウムイオン  $[NH_4]^+$  となります。このアンモニウムイオンと、エーテル化合物やカルボニル化合物のようなアンモニウム親和力の高い試料分子が Vapur インターフェースのセラミック・チューブを通過する間に反応してアンモニア付加分子が生成すると考えられます。一方、一旦生成した試料のプロトン付加分子の一部は、Vapur インターフェースのセラミック・チューブを通過する間に水分子と反応して消失（中性化）してしまいます。

Figure 7. に、ポリエチレングリコール (polyethylene glycol; PEG) のマススペクトルを (a) Vapur インターフェース非装着時と (b) 装着時で比較したものを示します。どちらのスペクトルにおいても、プロトン付加分子  $[M+H]^+$  とアンモニウム付加分子  $[M+NH_4]^+$  の両方が観測されています。しかし、Figure 7(a) ではプロトン付加分子が、Figure 7(b) ではアンモニウム付加分子が優勢となっています。

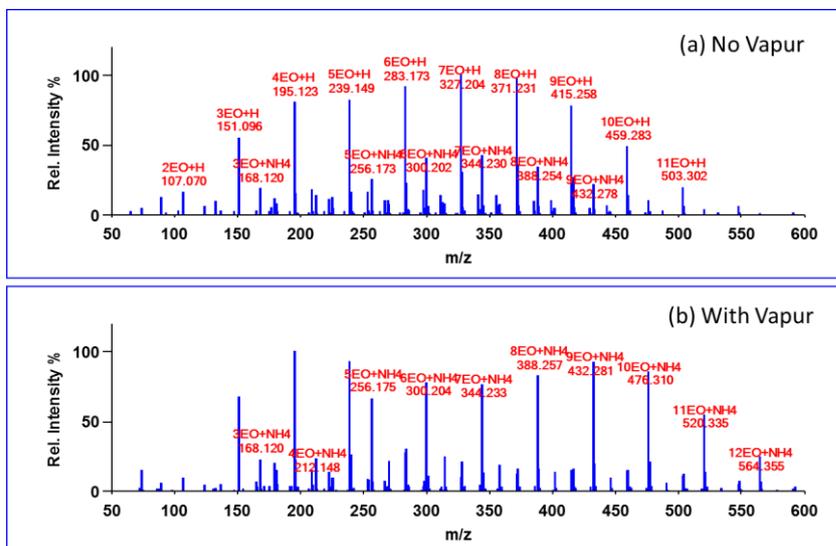


Figure 7. Positive-ion DART mass spectra of a PEG sample measured (a) with no Vapur and (b) with the Vapur installed.

## ・キャリアオーバー

Vapurインターフェース装着時には、インターフェース内でのキャリアオーバーが問題となることがあります。したがって、Vapur インターフェース 装着時は、導入する試料量が多すぎないように気を付けたり、試料と試料の測定間でキャリアオーバーが無いことを確認することが重要です。

例として、1% フタル酸ジイソブチル (diisobutyl phthalate; DIBP) のイソプロパノール (isopropanol) 溶液の測定結果を Figure 8.に示します。試料溶液はガラス棒先端に塗布し、これをDARTからのガス流の中に数秒間保持しました。再現性確認のために試料溶液を3回導入し、最後に質量校正用標準試料 (Jeffamine M-600, Huntsman Co.) を導入しました。Figure 8.(a) が Vapur インターフェース非装着時、Figure 8.(b) が Vapur インターフェース装着時の結果です。全イオン電流クロマトグラム (Total Ion Current Chromatogram; TIC) 上の赤い矢印は試料を導入したタイミングを示しています。また、それぞれの下段は DIBP の抽出イオンクロマトグラム (Extracted Ion Chromatogram; EIC) です。Figure 8.(b) では試料導入を繰り返すにつれて TIC, EIC とともに増大し、DIBP が Vapur インターフェースのセラミック・チューブに吸着・蓄積されていることがわかります。これに対して、Vapur インターフェース非装着では全くキャリアオーバーはなく、それぞれ試料を導入したタイミングも容易に確認することができます。

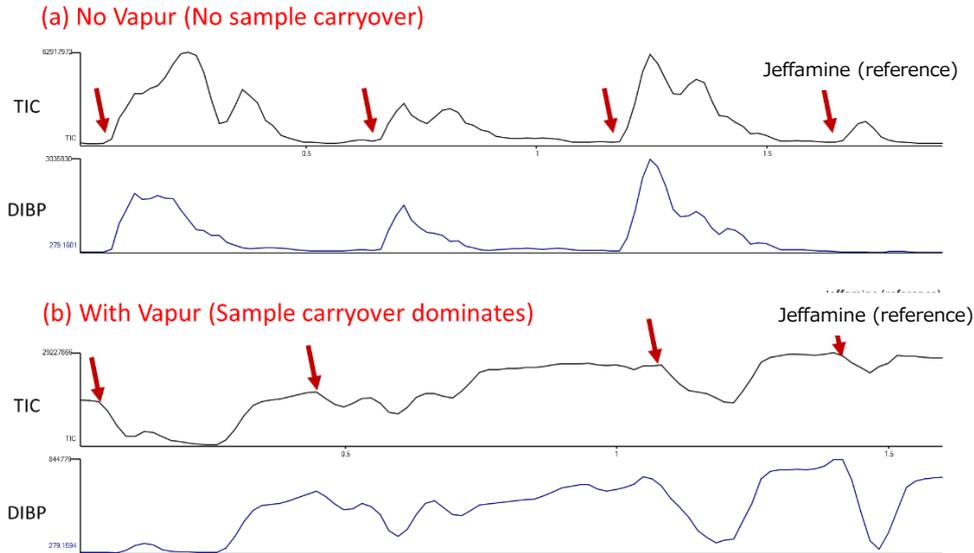


Figure 8. Chromatograms for three replicate measurements of a sample containing diisobutyl phthalate (DIBP) (a) with no Vapur and (b) with the Vapur installed.

## ・Vapurインターフェースの特徴と問題点

### 特徴

- ・真空排気能力の低い装置において、ヘリウムガスの排気を補助して DART を使用可能とする
- ・乱気流を抑えることで、再現性が向上する
- ・接続する質量分析計の設計に依存しないインターフェースを提供する

### 問題点

- ・JEOL 製 AccuTOF LC シリーズ以外の全ての装置で DART を使用する際に必須
- ・試料イオンがインターフェース内を通過する間にイオン分子反応が起こる
- ・低極性や反応性の化合物由来のイオン、大気由来のイオンが消失する
- ・アンモニウム付加分子がプロトン付加分子よりも優勢となる
- ・酸化反応が起こり易い
- ・セラミック・チューブに吸着され易い化合物はキャリアオーバーを生じる
- ・補助排気用真空ポンプの追加が必要

### 【まとめ】

AccuTOF LC シリーズの大気圧インターフェースは、キャリアオーバー、イオン消失、イオン化過程の予期せぬ変化などの問題を引き起こす追加インターフェース (Vapur インターフェース) が不要であり、DARTやその他のアンビエントイオン化法にとって理想的なプラットフォームです。

Jeffamine は Huntsman, Co. の日本およびアメリカ合衆国における登録商標です

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・昭島製作所

〒196-8558 東京都昭島市武蔵野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16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19番1号

名古屋支店 〒450-0001 愛知県名古屋市中区那古野1丁目47番1号 名古屋国際センタービル14階 TEL: 052-581-1406 FAX: 052-581-2887

大阪支店 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区豊中5丁目14番5号 ニッセイ新大阪南口ビル11階 TEL: 06-6304-3941 FAX: 06-6304-7377

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1階 TEL: 06-6305-0121 FAX: 06-6305-0105

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

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