

## 資料

### 1. プロトン親和力および電子親和力のデータ

ESI、APCIなどの化学イオン化法では、測定対象物質やLC移動相成分のプロトン親和力、電子親和力が、イオン化に深く関与する。プロトン親和力、電子親和力などのデータは、これまではデータ集、文献などから収集していたが、今日ではインターネットを介してNISTのWeb Bookを利用できるようになった。NISTのWeb Bookでプロトン親和力、電子親和力のデータを検索するには、以下のアドレスから”Ion Energetics Search”を選択する。

<http://webbook.nist.gov/chemistry/>

## Ion Energetics Searches

Several search options based on ion energetics data are available:

- [Ionization Energy](#)
- [Electron Affinity](#)
- [Proton Affinity](#)
- [Acidity](#)
- [Appearance Energy Product](#)

**NIST**

Standard Reference  
Data Program

Online  
Databases

Chemistry  
WebBook

If you have comments or questions about this site, please [contact us](#).

## 2. 質量分析装置の概要

実用化されている質量分析装置の基本的原理を以下に示す。

### 1) 磁場型 (sector-MS : magnetic Sector MS)

生成したイオンは扇型の磁場セクターや電場セクターに入射し、分離過程を経て検出器に到達する。この手法は、ある質量および電荷を持つイオンがある速度で磁場に入ると円運動をするが、イオンの運動エネルギーと加速電圧下でのポテンシャルエネルギーとの関係、およびイオンの角運動量と遠心力との関係から導かれた式で規定される  $m/z$  のイオンのみが、一定の曲率を有する磁場内分析管を通過しうると言う原理を利用している。磁場を変化させることにより  $m/z$  のスキャンが行われる。

このように、イオンを質量で分離する磁場セクターのみの装置は単収束型 (single-focusing magnetic sector MS) と言われる。しかし、単収束型では、磁場に入るイオン群のエネルギー分布に広がりがあることから、分解能の低下を生じる。そのために、磁場の前に電場を置き、電場を通過するイオンの曲率半径が加速電圧と電場の強さとによって規定されることを利用して、一定の加速電圧 (エネルギー) に対応するイオンのみを磁場に入れ、イオンの質量による分離以前にエネルギー量によって分離する二重収束型 (double-focusing magnetic sector MS) が広く用いられている。電場 - 磁場の配置には逆配置の型もある。

### 2) 四重極型 (QMS : Quadrupole MS)

生成したイオンは、相対する電極を電氣的に連結した 4 本の円柱状電極の中に入射し、分離過程を経て検出器に到達する。円柱状電極に直流と高周波交流とを重ね合わせた電圧をかけて電場を作ると、高周波の周波数、角周波数および四重極電極間距離によって規定される  $m/z$  のイオンのみが、振動が発散せずに四重極を通過できると言う原理を利用している。高周波電圧を変化させることにより  $m/z$  のスキャンが行われる。

### 3) イオントラップ型 (ITMS : Ion Trap MS)

生成したイオンは、中央のドーナツ状のリング電極とそれを挟み込む一対のエンドキャップ電極とからなるトラップ室に入射し、分離過程を経て検出器に到達する。イオントラップの原理は四重極型の場合と類似しており、四重極イオントラップ型 (QITMS : Quadrupole Ion Trap MS) とも呼ばれる。リング電極に交流電圧をかけて電場を作ると、角周波数、リング電極間距離などによって規定される  $m/z$  のイオンのみが、安定した振動状態に入りトラップされる。交流電圧を変化させるとトラップされたイオンが不安定状態になり、エンドキャップ電極の孔から放出されて検出される。衝突によりイオンの運動エネルギーを減少させイオンをトラップしやすくするために、トラップ室に低圧のヘリウムガスが導入されている。ヘリウムガスは、対象分子イオンの分解 (フラグメンテーション) を起す役割も有することから、この装置単独で、後述する MS/MS 以上の質量分析を行う

ことができる。交流電圧を変化させることにより  $m/z$  のスキャンが行われる。

#### 4) 飛行時間型 (TOFMS : Time Of Flight MS)

パルス状に生成されたイオンは、高電圧により加速され、自由飛行領域の分析管を通過して検出器に到達する。一定の加速電圧をかけることでイオンに生じる速度から導かれる飛行時間が、イオンの  $m/z$  によって決まることを利用している。軽い質量数のイオンは重い質量数のイオンよりも先に検出器に到達することから、検出器におけるイオン強度の時間変化が  $m/z$  の差として認識されマススペクトルが得られる。

自由飛行空間が一方向のリニア型 (linear type) では、イオン生成時のエネルギー分布の広がりがあるまま飛行時間に反映され、これを収束させるレンズ系が存在しないために分解能が低い。この点を改良するために、飛行経路にリフレクターを置いてイオンを反射させ、同一イオンの飛行時間のばらつきを打ち消してエネルギー収束させるリフレクター型 (reflector type) が導入されている。

#### 5) フーリエ変換型 (FTMS : Fourier Transform MS)

生成したイオンは、高真空の超伝導マグネットの中であり、磁場に垂直なトラップ・プレート電極、磁場に平行なトランスミッター・プレート電極および磁場に平行でイオン検出を行うレシーバー・プレート電極に囲まれた分析セルに入射する。イオンの回転運動に対する共鳴現象により生じた誘導電流の正弦波が、フーリエ変換を経てマススペクトルとして検出される。強磁場内ではイオンが磁場に垂直な面内で回転運動を行い、この回転周波数がイオンの  $m/z$  と磁場強度とに規定されることから、同一周波数の交流電圧をかけ共鳴させることにより、位相がそろった正弦波の誘導電流が得られることを利用している。この原理から、フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴型 (FT-ICRMS : Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance MS) とも呼ばれる。実際には、一定の  $m/z$  範囲に対応する交流電圧の共鳴周波数を高速掃引し、得られた誘導電流の合成波形をフーリエ変換しマススペクトル信号としている。

MS の検出・同定技術としては、これらの分析法を基礎に、高分解能マススペクトロメトリー (HRMS : High Resolution MS) や、分子イオンのフラグメンテーション技法を進めたタンデム質量分析法である MS/MS 法、 $(MS)_n$  法などが開発されている。

HRMS は、 $^{12}\text{C}$  の原子量 12 を基準とした各原子の精密質量 (exact mass) をもとに、分子イオンの質量を小数点以下 4 桁以上まで高分解能測定することにより、その分子の元素組成 (分子式) についてコンピュータを用いて求める手法である。また、この手法は、精密分析を要求されるダイオキシン類の濃度分析に多用されている。

後者の MS/MS 法は、LC/MS で用いられるようなソフトイオン化で得られる分子イオンやプロトン付加・脱離イオンなどを、前駆イオン (プリカーサーイオン) として第 1 段の MS で補足した後、これにヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス分子を衝突させることに

より、イオンの運動エネルギーの一部でイオンの分解(フラグメンテーション)を起こし、これによって生じた有用な構造情報を持つプロダクトイオンのスペクトルを、第 2 段の MS で得る手法である。不活性ガスの衝突による分解を衝突活性化 (CA: Collisional Activation)、生じたフラグメンテーションを衝突解離 (CID: Collision-Induced Dissociation) と言う。CID には高エネルギーの場合と低エネルギーの場合とがある。

この手法は、磁場型や四重極型の場合には、質量分析計を空間的に 2 台並べた系 (tandem-in-space) で用いられるが、イオントラップ型、リフレクタータイプの飛行時間型やフーリエ変換型の場合には、この過程を同一の分析計の中で時間連続的 (tandem-in-time) に実行させることができる。tandem-in-space 型の場合には、磁場型 (4 セクター型) や四重極型のみ組み合わせ以外に、ハイブリッドな組み合わせも行われている。

また、この手法を 3 段以上の多段で行うのが (MS)<sub>n</sub> 法である。MS/MS 法には、1 台の二重収束質量分析計のイオン源と電場との間 (第 1 無フィールド領域: the 1st field free region) で CA を行い、電場電圧と磁場強度とを連動スキャンさせることで実行するリンクドスキャン (linked scan) 法や、磁場 - 電場と並んだ逆配置型の二重収束質量分析計で実行する特定質量イオン運動エネルギー (MIKE: Mass analyzed Ion Kinetic Energy) スキャン法もある。

## おわりに

この四半世紀の間、環境化学物質の調査にもっとも貢献してきた分析法は、ガスクロマトグラフィー/質量分析法（GC/MS）である。高分離能で高感度な GC/MS が環境化学物質分析に果たす役割は今後も大きい。他方、環境化学物質全体から見れば、GC/MS で分析できる物質はごく一部である。液体クロマトグラフィー/質量分析法（LC/MS）は、GC/MS では分析困難な物質の分析法のひとつで、近年環境分野で活用できる性能の装置が実用化され、環境化学物質の LC/MS 分析法の開発に大きな期待が寄せられている。

本書は、環境化学物質の LC/MS 分析法開発に資するため、過去3年間の環境庁委託の検討調査をもとに、LC/MS による環境分析技術について、環境研究機関の検討結果を共同でまとめた我が国初のマニュアルである。本書には環境化学物質の LC/MS 分析に関する情報が数多く記述されており、LC/MS 環境化学物質の分析法開発を行う際に役立てていただきたい。本書の各章、節には整合性の不十分な記述も見受けられるが、それは検討が部分的であるため十分すり合わせられた知見となっていないためである。環境化学物質に関する LC/MS の検討は世界的にもまだ初歩の段階であり、また、ほとんどの機関が非常に限られた装置借用期間での検討を余儀なくされたため、経験の十分集積されたマニュアルにはなっていない。LC/MS に関する検討は現在も継続しており、新たな知見、応用例をマニュアル第2版に反映させたいと考えている。

本マニュアル作成調査には、執筆者以外に企画、検討調査、など数年間に亘り委託自治体、LC-MS 装置販売企業等の多数の方々に尽力いただいた。調査を支えられた方々に深く感謝します。

執筆者一同

### 協力機関（五十音順）

島津製作所（株）、日本ウォーターズ（株）、日本電子（株）、日立製作所（株）、横河アナリティカルシステムズ（株）