

CID における有機分子解離メカニズムに関する研究

The Study of the Fragmentation Mechanism of Organic High Mass Molecules in CID

京大院工, [○] (M1) 西坂 光貴, 瀬木利夫, 松尾二郎

Graduate School of Engineering, Kyoto Univ., [○]Koki Nishisaka, Toshio Seki, Jiro Matsuo

E-mail: nishisaka.koki.35x@st.kyoto-u.ac.jp

タンデム質量分析法 (MS/MS) は、試料分子イオンから特定の質量電荷比 m/z をもつ前駆イオンを質量分離し、これを解離させて生成したプロダクトイオンの m/z スペクトルを得る手法である。前駆イオンの解離法としては、イオンに速度を与えて不活性ガスと衝突させる衝突誘起解離 (Collision-Induced Dissociation; CID) が最も主流である。MS/MS は構造異性体を多くもつ有機分子の構造決定などによく用いられるが、その際に CID におけるイオン解離過程が測定結果に影響する。検出されるプロダクトイオンの種類や収量は前駆イオンの物性や不活性ガスとの衝突エネルギーによって大きく変化するため、CID でのイオン解離メカニズムの解明が、MS/MS を利用した物質同定の精度向上のために必要である。

本研究で使用した MS/MS 分析装置の概要を示す (Fig. 1)。試料に照射する Ar ガスクラスターイオンビームは、スパッタされる分子イオンの解離を抑制する効果をもつ。質量分析計としては、四重極 (Q) による質量分離と飛行時間型質量分析計 (TOF) によるスペクル取得を組み合わせた QTOF-MS を用いた。前駆イオンには Q を通過した直後に加速電圧 E をかけ、衝突室内の Ar ガスと衝突させた。分析試料には有機分子の中でも構造が単純な脂肪酸であり、不飽和度がそれぞれ 0 と 1 であるステアリン酸 $C_{18}H_{36}O_2$ とオレイン酸 $C_{18}H_{34}O_2$ を選んだ。これらとトリフルオロ酢酸セシウム CsTFA を混合した試料を MS 測定すると、それぞれの脂肪酸から H^+ が 1 個脱離し Cs^+ が 2 個付加した $[M - H + 2Cs]^+$ が検出された。これを前駆イオンとし、CID 衝突エネルギー E を変化させながら MS/MS 測定を行った。

$E = 50\text{eV}$ における測定結果を Fig. 2 に示す。ステアリン酸のスペクトルは、 E の値を上げて $[M - H + 2Cs]^+$ と Cs^+ のピークしか示さなかった。これは、前駆イオンから Cs 原子単体が Cs^+ として脱離することで、ほぼ全てのイオンが正電荷を失い検出不可能となったことを示している。一方でオレイン酸のスペクトルからは、 $E = 30, 40, 50\text{eV}$ において $m/z = 50 \sim 150$ の炭化水素イオンによるピークが複数確認された。これは、オレイン酸が Cs 原子を含まないフラグメントイオンを生成することができ、その解離過程は炭素間二重結合によって促進されていることを示唆している。

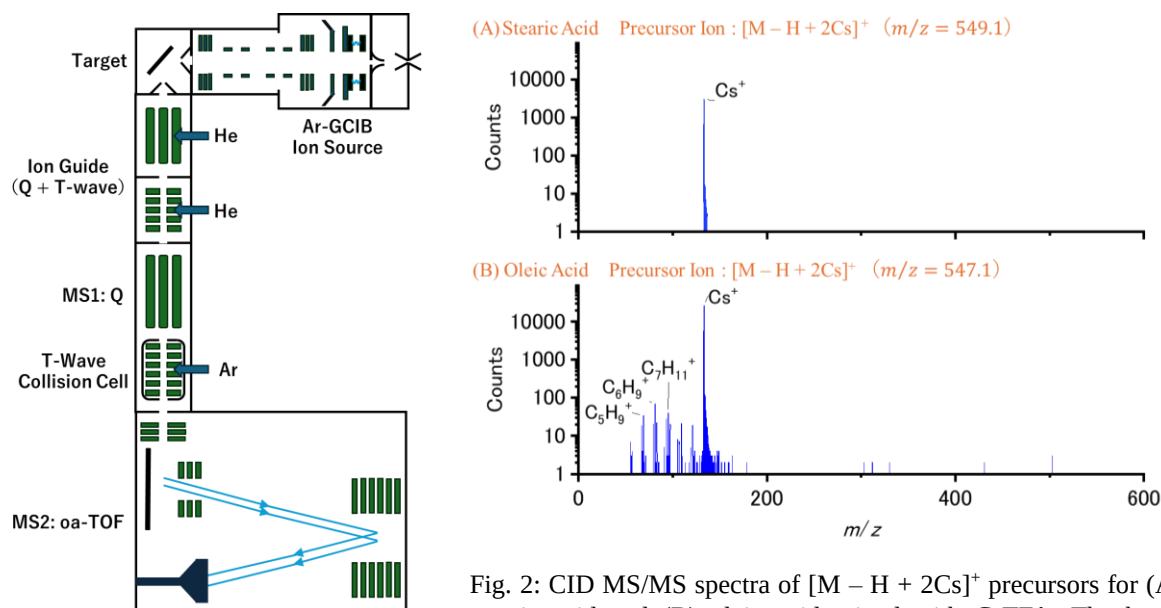


Fig. 1: Gas cluster SIMS system combined with a QTOF-MS

Fig. 2: CID MS/MS spectra of $[M - H + 2Cs]^+$ precursors for (A) stearic acid and (B) oleic acid mixed with CsTFA. The beam current, measurement time and collision energy in CID are 150pA, 50s and 50eV, respectively.