

ガスクロマトグラフ質量分析計

Gas Chromatography Mass Spectrometry

GC-MSの基礎ガイド



目次

第1章 GCの基礎	3
入門	4
原理と応用	4
計測	8
カラム	11
検出器	12
第2章 GC-MSの基礎	17
入門	18
計測	21
インターフェースと真空排気システム	21
イオン源	23
電子イオン化	23
化学イオン化	26
イオン源の比較	32
検出器	34
GC-MSを使用する際に注意すべき重要なパラメータ	36
第3章 GC-MS、GC-MS/MSシステム	37
質量分析計の概要	38
扇形磁場型	38
四重極(Q)型	40
飛行時間(TOF)型	43
イオントラップ(IT)型	44
GC-MSシステムにおける質量分析計の比較	45
MS/MSシステムの入門	46
衝突誘起解離(CID)	47
MS/MSシステムの各種MSモード	47
MS/MSシステムの種類と主な特徴	49
トリプル四重極質量分析計	49
四重極飛行時間型質量分析計	50
第4章 GC-MSの課題、動向、開発	51
概要	52
現在の傾向：GC-MS構成とアプリケーション	53
多次元GC(MDGC)と2次元GC-MS(2D-GC-MS)	54
オンカラム誘導体化	55
サンプル導入システム	55
Twin Line MS システム	57
超高速質量分析(UFMS)	58
GC-MSの今後の動向	64
略語	65

GCの基礎

ここでは「GC-MSの基礎ガイド」の最初の章として、はじめにGCの基礎について説明します。GCとその開発について簡単に説明し、分離原理と機器について詳しく説明します。GCは揮発性化合物の分析に優れているため、食品、環境試験、医薬品、石油、農薬及び香料など多くの分野で使用されています。



入門

クロマトグラフィーは、化合物の同定と定量のために複雑な混合物を個々の成分に分離する技術です。それはロシアの植物学者ミハイル・S・ツヴェットによって1900年代初期に初めて開発されました。彼は着色植物色素の分離を実証し、この技術を「クロマトグラフィー」と名付けました。数十年後の1930年頃になって、この技術はさらなる発展を遂げました。

紙による分配クロマトグラフィーを研究していたアーチャー・マーティンは、同僚のアンソニー・ジェームスとガスクロマトグラフィー (GC) を開発しました。GCに関する彼らの発明は1952年にノーベル化学賞を受賞し、液体クロマトグラフィー(LC)や

ガスクロマトグラフィー質量分析(GC/MS)などの新たな開発への道を切り開きました。

GCは、サンプル混合物を気化させてガス状にし、その化合物の沸点および多孔性の固体または液体支持体上への吸着性の差によって分離する技術です。低分子量および揮発性化合物の分析に一般的に使用され、法医学、食品、環境試験、医薬品、石油化学、農業および香料などの多くの産業に広く利用されています。GCの分離原理と基本的な計測について詳しく説明します。

原理と応用

GCは、カラム内の固液固定相と気相移動相間の化合物分布による、気固または気液分配クロマトグラフィーとして知られています。図1はGCにおける化合物の分離を示しています。サンプル混合物は、注入時に気化され、不活性ガス移動相により、熱制御されたカラムに流入されます。サンプル化合物は、ファンデルワールス力や双極子-双極子相互作用のような種々の分子間力を通して固定相と相互作用します。化合物は、それらの極性によっては、より強く相互作用する傾向があり、式1で固

定相における化合物の濃度が移動相よりも高濃度となり、分配係数が高くなります。その結果、これらの化合物はカラムに強く保持され、固定相との弱い相互作用の化合物に比べて保持時間(RT)が長くなります。不活性ガスが連続的に流れ、さらに熱制御されたカラム内では、式1の化合物の分配係数は変動し、時間が経過するにつれて、混合物中の化合物の分離をもたらします。分離された化合物はカラムから溶出し、検出されます。

式1：

$$\text{化合物の分配係数} = \frac{\text{固定相における化合物の濃度}}{\text{移動相における化合物の濃度}}$$

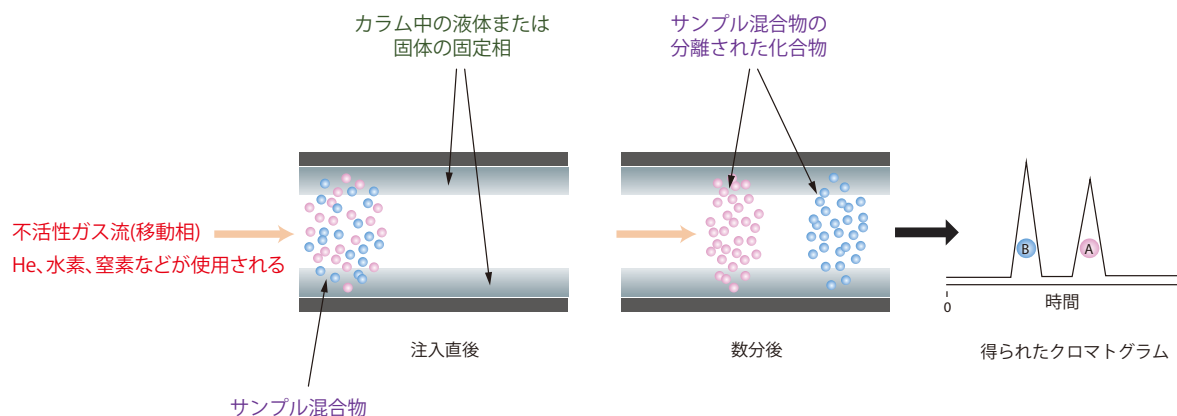


図1 GC分離の原理

赤色の化合物は固定相との相互作用が強く、カラム内に長く保持される。

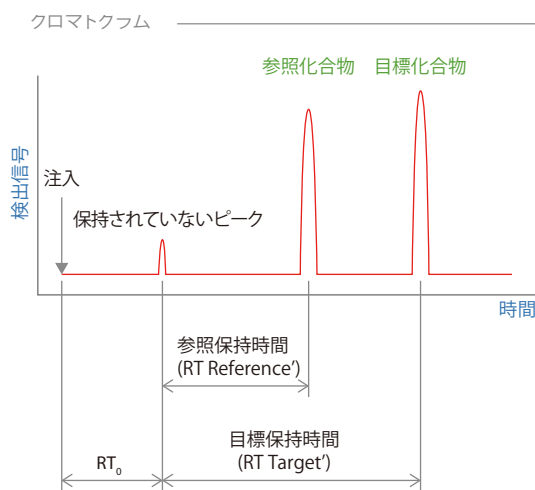
この結果、赤色化合物が青色化合物よりも長い保持時間を有する混合物が分離される。

GCにおける化合物の分離は、主に2つの要因、すなわち1)極性(GCカラムにおける化合物と固定相との相互作用)および2)化合物の沸点(揮発性)に依存します。沸点が低いほど、化合物が気相に存在する傾向が高く、カラム内を気体の状態でより速く移動します。同様の沸点をもつ化合物はその極性の違いによって溶出し、固定相との弱い相互作用をもつ化合物が最初に溶出します。同様の極性をもつ化合物は低沸点の化合物から順に溶出し、沸点の低い化合物ほど保持時間が短くなります。化合物が注入ポートから検出器まで移動するのに要する時間を保持時間(RT)と呼びます。特定の化合物の保持時間は、カラムの種類と寸法、キャリアガスの種類と流量、温度、使用する分析法などの様々な要因に依存します。同じ分析パラメータの分

析では、同一化合物の分析では同じクロマトグラムが得られ同じ保持時間となります。しかし実際には、同じ製造バッチのGCカラムによって分離された同じ化合物の保持時間はわずかに異なることがあります。したがって、GC分析により保持時間を比較するための標準化された形式である相対保持比または保持指標の使用により、GCを定性分析のための優れたツールとして活用できます。この標準化されたシステムは、異なる分析パラメータ間の比較に使用されるほか、異なるGCシステムや研究所で行われる分析にも使用されます。GCにおける定性分析のための保持指標の使用は十分に確立されており、香料、農薬、環境試験のような多くの産業で広く使用されています。

相対保持比の計算方法

絶対的保持時間は多くのパラメータの影響を受けます。化合物の定性にはカラム寸法、キャリアガス流量及び分析条件のようなパラメータに依存しない保持値の使用が理想です。したがって、定性分析には化合物の分配係数の比にのみ依存する相対保持比が、一般的に使用されます。相対保持比は以下により計算できます。



保持されていない化合物については、溶出に要する時間をガスホールドアップ時間 (RT₀) と呼びます。保持されていない化合物のピークと任意の化合物のピークとの間の時間差は、補正保持時間 (RT') です。

相対保持比は以下のように計算することができます。

補正保持時間(RT') = 保持時間(RT)－ガスホールドアップ時間(RT₀)

相対保持比 (α)

$$= \frac{\text{目標保持時間 (RT}_{\text{target}}\text{'})}{\text{参照保持時間 (RT}_{\text{reference}}\text{'})}$$

$$= \frac{\text{目標化合物の分配係数}}{\text{参照化合物の分配係数}}$$

参照および目標化合物の補正保持時間は、それぞれ参照保持時間および目標保持時間です。

ガスクロマトグラフィーの応用



GCは一般に低級炭化水素や揮発性有機化合物のような低分子量の揮発性成分の分析に用いられます。これらの分析は、あらゆる業界で必要とされています。分かりやすい原理とシンプルな装置構成により、多くのアプリケーションに対応しています。

GCアプリケーションノート

ダウンロードサイト

様々な分野のアプリケーションを
ご覧頂けます。

Click here



すべての化合物がGCを使用して分析できるわけではありません。図2はGCとLCがそれぞれに対応する、およその分子量範囲です。GCの分子量応用範囲は、低分子量、揮発性～中揮発性、非極性～中極性、耐熱性化合物に限られています。極性化合物や不揮発性化合物においても、熱分解、誘導体化処理により分析できる場合があります。誘導体化、例えばシリル化およびアシル化は、化合物の極性を減少させ、耐熱性および揮発性を増加させる目的でGC分析に使用されます。

GC以外にも、LC（イオン交換、サイズ排除、カラムクロマトグラフィーを含む）、超臨界流体クロマトグラフィー（SFC）、キャピラリー電気泳動などのクロマトグラフィーや分離技術があります。これらの手法の選択は、一般にサンプルの性質や目的によります。一般に広く使用されている2種のクロマトグラフィー技術であるGCとLCはしばしば比較されます。GCとLCの主な特徴と相違点比較を表1に簡単に示しました。

GCは容易な操作性、分析時間の速さ、分離能、感度および再現性の高さから一般に広く使用されています。溶媒、カラム、移動相などの変数や要素が少ないため、GCシステムは複雑ではなく、メンテナンス性や操作性に優れます。様々な混合物および化合物の分離、同定および定量を行うことができるGCは、多くの検出方法と組み合わせることができます。この後、GC測定と構成システムについて説明します。

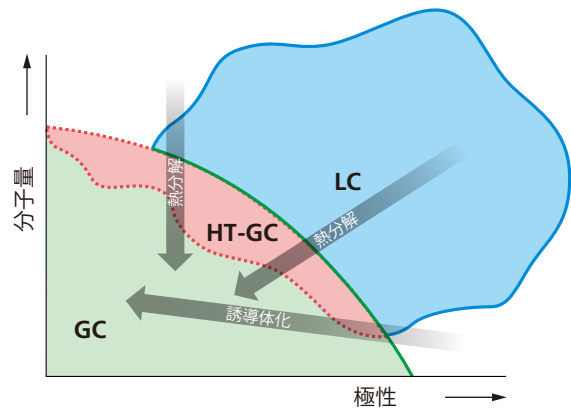


図2 GCの分子応用範囲

表1 GCとLCの比較

	GC	LC
分離原理	・気体移動相と固体/液体固定相間での分配 ・化合物の極性 ・化合物の沸点	・液体固定相と移動相間での分配 ・化合物の極性 ・イオン交換、サイズ排除、逆相などの分離モードが使用可能
移動相	不活性ガス	溶剤/緩衝液 (液体)
圧力要件	動作に必要な圧力が低い (最大1200 kPa)	HPLCおよびUHPLC*の操作に高压が必要(30~140 MPa)
サンプル要件 (複合性)	・揮発性～中揮発性 ・耐熱性 ・低分子量 (例: アルコール、短鎖脂肪酸、農薬及び揮発性有機化合物)	・溶解 ・分子量または極性によって制限されない (例: タンパク質、ペプチド、アミノ酸及びポリマー)
検出器のタイプ	MS検出器またはイオン化検出器および導電率検出器で構成(例: 水素炎イオン化、熱伝導率、電子捕獲およびバリア放電イオン化)	MSや分光法で構成 (例: UV、蛍光、屈折率、導電率および光散乱)

*HPLC: 高速液体クロマトグラフィー

UHPLC: 超高速液体クロマトグラフィー

計測

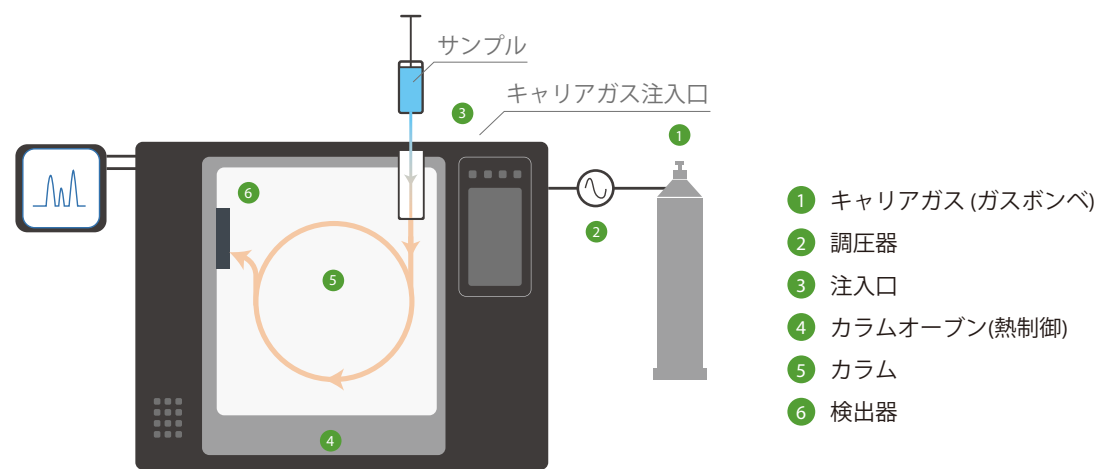


図3 GCの装置構成

GCシステムはいくつかのコンポーネント（図3）で構成されています。各構成要素の役割は良好な分析結果を得るために重要です。キャリアガスは、移動相としてカラムから検出器に化合物を移行させる気流を作り出すために必要です。キャリアガスの純度と流れは、化合物の分離と再現性のあるクロマトグラムを得るために重要です。キャリアガスは調圧器を用いてGCに供給され、ガスフィルタを用いて高純度に保ちます。キャリアガスは電子式またはマニュアルフローコントローラーによりカラム内での圧力や流量を精密にコントロールされます。

キャリアガスには一般的にヘリウム、水素および窒素が使用されます。これらのガスは異なる特性を持つことから、目的に応じて選択します。キャリアガスを選択する際には、必要とされるカラムによる化合物の分離能力及び効率、コスト、検出器との適合性といった要素を考慮して下さい。表2に、それぞれのキャリアガスの長所と短所を示しました。

表2 最も一般的に使用されるキャリアガスの長所と短所

キャリアガス	長所	短所
水素 (H ₂)	- 高い拡散率と線速度 - 優れた分離効率を実現 - 短時間の分析を実施(運用コストが安くなる)	- 燃えやすい - 完全に不活性ではない (例: 高温でいくつかの化合物と反応する)
ヘリウム (He)	- 不活性(安全)で不燃性 - 優れた分離効率を実現	- 高価 - 近年は入手困難な場合がある
窒素 (N ₂)	安価で容易に入手可能	- カラム線速度が変化する昇温条件でのGC分析には適していない - カラムの分離能力低下 - 分析時間が長くなる

お役立ちヒント

使用されるキャリアガスの純度は、要求される感度によって変わります。GC、GC-MSでは高純度ガスが必要とされます。しかし、圧力調整器またはガスラインなどからの不純物(炭化水素、水分、酸素など)は、検出器を汚染し、カラムの劣化を引き起こし、分析結果の精度に影響を与え、機器のダウンタイムにつながる可能性があります。これらの回避に、ガスフィルタが有効です。

Shimadzu Super-Clean ガスフィルタ

[Click here](#)



GCカラムの分離効率とキャリアガスの役割

カラムの分離効率は理論段数(N)で決まります。Nが大きいほど分離効率が高くなります。Nは種々の式で計算できます。

分離効率を同様に表すことができるもう1つのパラメータは、理論段高さ (Height Equivalent of One Theoretical Plate: HETP) です。HETPの値が低いほど、分離効率は高いです。HETPは、 $HETP=L/N$ で求められます。ここで、Nは理論段数、Lはカラム長です。GCではキャリアガスの線速度が分離効率に影響します。種々のキャリアガスに対するHETPと線速度のこの関係はファン・デームテルの式とプロットで説明できます。

$$\text{ファン・デームテルの式: } HETP = A + \frac{B}{v} + Cv$$

ここで、 v はキャリアガスの線速度 (流量)、A、B、Cは定数であり、それぞれ多流路拡散、分子拡散、物質移動による拡散を指しています。

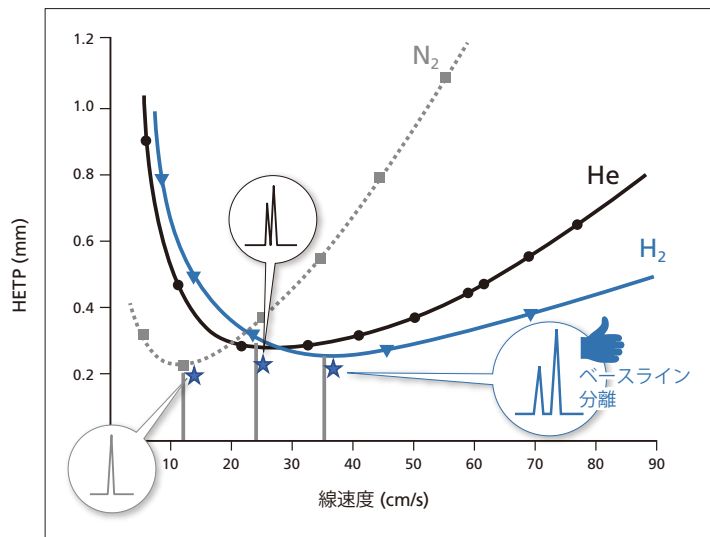
ファン・デームテルのプロットから、 N_2 は最も低いHETP値を有し、3つのキャリアガスの中で最も高い分離効率を実現できることが分かります。しかし、この最大分離効率は、該当する低い線速度 (12 cm/ 秒) でのみ達成されます。低い線速度では長いランタイムが予想されるため、 N_2 は一般的には使用されません。さらに、線速度の僅かな変化はHETPと分離効率に大きく影響します。この N_2 の特性は、温度が上昇すると線速度が低下する温度プログラムを伴うGC分析のキャリアガスとしては不適当です。 H_2 は、高い線速度条件下でHETPが最も低くなり、線速度の変化によるHETPの変動が最も少ないことから、カラムの良好な分離効率を得るためのキャリアガスに適しています。

理論段数の計算式

[Click here](#)



GCキャピラリーカラムのファン・デームテルのプロット



最も分離能力が高い ★

キャピラリーカラムでは渦拡散がありません。線速度に対するHETPのプロットはGolay方程式で簡単に表現できます。

サンプルは、シリンジ、オートサンプラまたは他のサンプリング装置を介してGC(すなわち注入口)に注入されます。通常、注入口とガラスインサートは高温(150~250°C、最大450°C)に保たれ、注入されたサンプルは瞬間的に気化されます。しかし、温度が高すぎると、サンプル中の化合物が分解され、分解成分のピークを検出させる可能性があるため注意が必要です。GC分析では、通常、数マイクロリットル(μL)のサンプルを注入し、サンプルを迅速にカラムに移行してピーク幅の広がりを最小限に抑えます。

注入モードには、スプリット、スプリットレス、直接注入(オンカラム)など、さまざまなモードがあります。これらのモードは、サンプル濃度および夾雑成分濃度により選択します。目的の分析に適した注入量、カラム選択により、良好なクロマトグラフィーを得ることができます。図4は、3つの注入モードとそのサンプル適合性の概要になります。スプリットベントを備えたGC注入口が一般的に利用され、スプリットベントの開閉によって、スプリットモードとスプリットレスモードに対応することができます。

お役立ちヒント

GC注入口は、50~450°Cの温度範囲に対応できるように設計されており、注入口セプタムには異なる温度範囲と分析タイプに適したいくつかのタイプとグレードがあります。注入口セプタムは繰り返しの注入や高温での時間経過とともに劣化するので、注入口汚染やキャリアガスの漏れを防ぐために定期的に交換する必要があります。これらの漏れは、サンプルの損失や汚染を引き起こし、最終的に分析の感度および再現性に影響を及ぼす可能性があります。



スプリット

高濃度成分または不揮発性および残留性の高い夾雑成分を含むサンプルに適用

- ・スプリットベントを開いてサンプルのごく一部のみをカラムに注入する
- ・カラムの過負荷やピーク分離できない場合に適用

スプリットレス

微量分析に適用

- ・気化させたサンプル全部をGCカラムに導入
- ・微量成分の分析に適用

直接注入(オンカラム)

熱分解性、低沸点成分の分析に適用

- ・サンプルの高温気化を避け、直接GCカラムに注入し、カラムオープンの昇温によりサンプルを気化させる

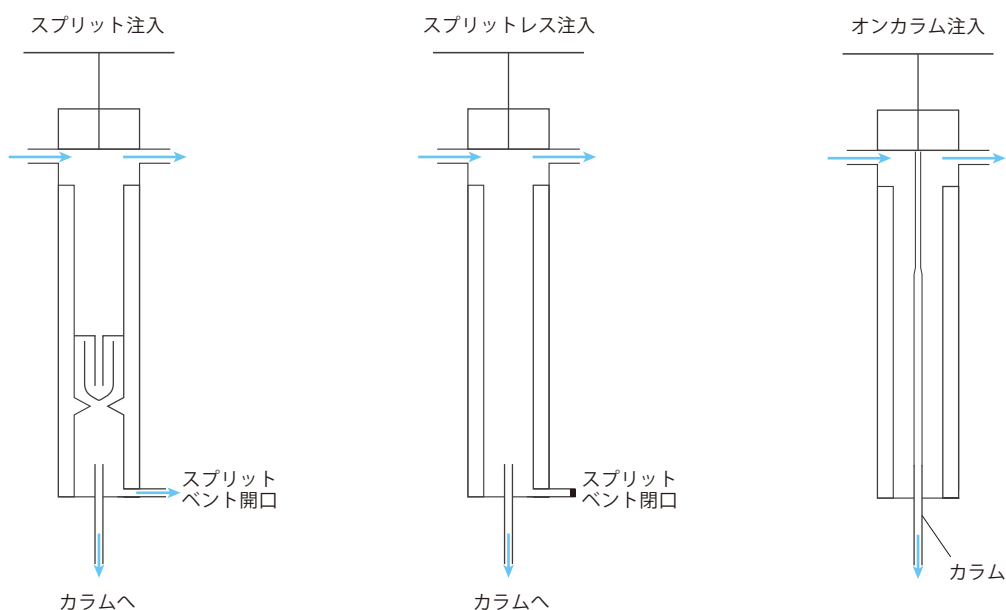


図4 スプリット、スプリットレス及び直接(オンカラム) インジェクタの概念図

カラム

GC分離は主にカラムと温度制御可能なオープンにより行われます。GCカラムには、さまざまなタイプがあります(図5)。充填カラムは、(i) 多孔質固体または(ii) 液体被覆固体のいずれかの固体粒子が充填されます。(i) では、固体粒子は固定相として作用し、化合物は多孔質粒子の表面に吸着されます。一方(ii) では、固体粒子上に吸着された液体層が固定相として作用する気液クロマトグラフィーです。充填カラムは、用途が限定されたり、分離能力が劣るために、最近では一般的には使用されません。

現在、高い分離能力を要するキャピラリーカラムが広く利用されています。キャピラリーカラムは、長さ約30~60m、カラム内径が0.25mm、0.32mm、0.53mmが用いられます。さらに、キャピラリーカラムは、分析時間を短縮させ、必要とするサンプル容量をより小さく、より高い分離を提供します。図5に示すように、キャピラリーカラムには、(1) WCOT、(2) PLOT、(3) SCOT の3つのタイプがあります。これらのキャピラリーカラムはカラムの内壁にのみ固定相を有し、WCOT、PLOT及びSCOTは液体固定相の構造と配置が異なります。WCOTカラムでは、図5に示すように、キャピラリー内壁に均一に液相固定相が塗布されるか、または化学的に結合され、この薄い液層は分離時にサンプルと相互作用します。PLOTとSCOTでは、それぞれ充填多孔質固体カラムと充填液体被覆固体カラムの組成に類似した薄い固定層で構成されています。

一般的に、カラムパラメータ、すなわちカラム寸法(長さや内径など)と固定相の組成と厚さは分離に影響を及ぼします。固定相の種類と組成の選択は分析によって異なり、大部分のカラム液相はポリマーでできています。異なる固定相では、カラムの相互作用(例えば、ファンデルワールス、 π - π 、静電双極子相互作用および水素結合) および極性を変更して、混合物中の化合物を分離することができます。専用カラムは、一部の特定アプリケーション(例えば、酸、農薬およびボリ臭化ジフェニルエーテル)でも使用できます。

これらのカラムを用いて、GCは等温または温度プログラムモードのいずれかで使用できます。化合物の分離と高分解能を達成するためには適切な温度プログラムが求められます。分離された化合物はカラムから溶出し、検出器で検出されます。

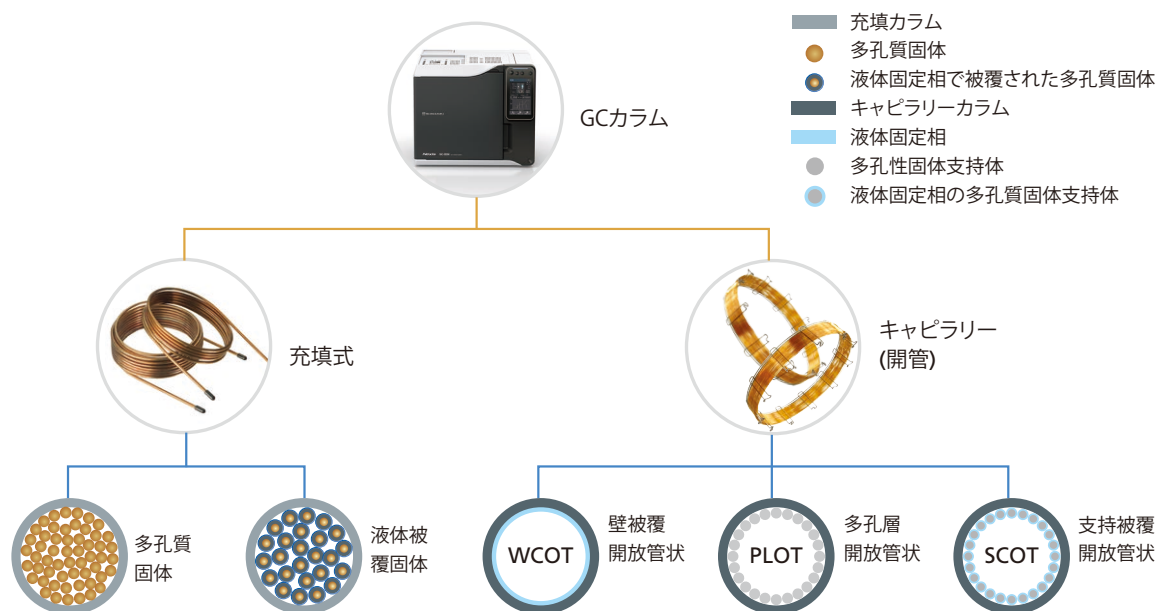


図5 GCカラムの種類

検出器

検出器は、混合物中の分析対象化合物の同定および定量に使用されます。一般的に物理化学的性質を測定し、データをシグナルに変換、保持時間に対してプロットしクロマトグラムを得ます。ピーク面積値またはピーク高さはサンプル中に存在する

化合物の量に比例し、保持時間は化合物の同一性を識別するために用います。図6に炎光光度検出器(FPD)を用いた殺虫剤分析のクロマトグラムの例を示しました。

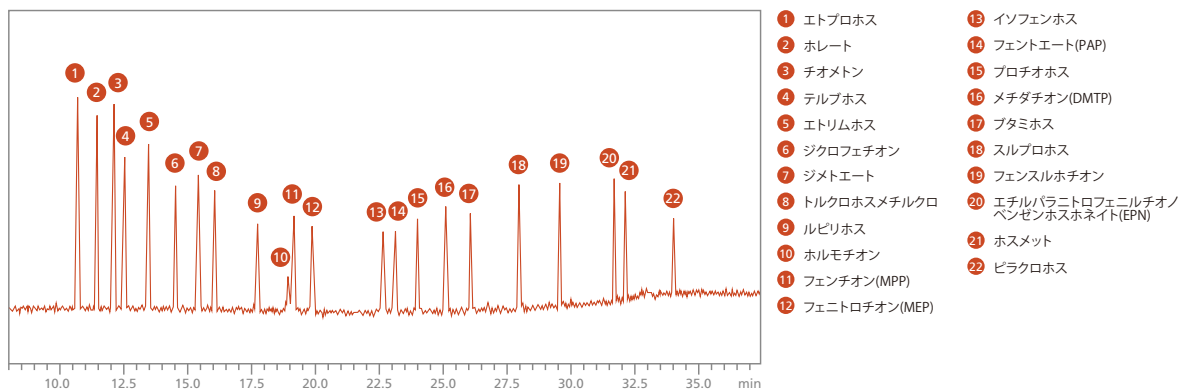


図6 炎光光度検出器 (FPD) を用いた5 $\mu\text{g/L}$ 有機リン系農薬基準のスプリットレス分析のクロマトグラム

GC検出器はいくつかの種類があります。理想的な検出器として以下の特性が挙げられます。

- ・ 高感度
- ・ 他化合物に影響を及ぼさない
- ・ 優れた直線性
- ・ 定性と定量が可能
- ・ 非破壊
- ・ 高速、安定、使いやすい

しかし、これらの理想的な特徴を単一の検出器で実現することは困難です。ここでは、熱伝導度型検出器(TCD)、炎イオン化検出器(FID)、電子捕獲型検出器(ECD)、炎光光度検出器(FPD)、熱イオン化検出器(FTD)、化学発光硫黄検出器(SCD)など、一般的に使用されるGC検出器の特性について説明します。分析に使用する一般的な検出器または特殊な検出器を簡単に選択できるよう、表3と図7に主な特徴をまとめました。

検出器は、その原理に基づいて、濃度検出器または質量検出器のいずれかに分類することができます。濃度検出器は、気流中に存在する分析物の濃度を測定します。この応答は、キャリアガスの純度や流量の影響を受けます。一方、質量検出器は、総質量、すなわち分析物の質量流量を測定し、応答は、キャリアガス流量に依存しません。質量検出器の一種である火炎検出器(例:FIDとFPD)は、一般的に検出の過程でサンプルを破壊します。

検出器は、汎用または選択的/特殊検出器に分類することもできます。例えばTCDは汎用検出器として、キャリアガス以外の化

合物を検出します。一方、ECDのような検出器は、特定の化合物(例えばハロゲン)に対してのみ応答する原理のため、選択的検出器に分類できます。これらの検出器は、汎用的であれ選択的なものであれ、それぞれ長所と短所があります。汎用検出器は、多くの化合物が混合している複雑なサンプルに対して問題が起こる一方で、選択性が高すぎると、一部の化合物情報が失われることがあります。したがって、検出器は用途に合わせて選択する必要があります。

これらの一般的な検出器とは別に、当社は新しいGC検出器として誘電体バリア放電イオン化検出器(BID)を開発しました。石英管、プラズマ発生器及び集電極(図8)から構成されている汎用検出器です。この検出器は低熱で大気圧非平衡ヘリウムプラズマを生成することでノイズが低減され、汎用検出器でありながら、他のGC検出器(図9a)では検出困難な微量成分の検出が可能です。また、BIDの使用は、永久ガスおよび低級炭化水素(図9b)の分析で使用される従来の分析法との置換も可能です。

表3 一般的なGC検出器の特徴と特性

検出器	検出の原理	検出器の種類	選択性	感度
熱伝導度型 検出器 (TCD)	キャリアガスと比較した化合物の熱伝導率の差を検出し増幅して記録される。	- 濃度検出器 - キャリアガス流量に影響される可能性がある - 非破壊的	- 汎用性 (非選択性) - キャリアガス以外の化合物全般に感度を持ち、無機ガスおよび永久ガスの分析にも使用可能	- 許容可能な感度 ($1/10^6$ レベル)、他の検出器と比較して低感度 - 広いダイナミックレンジ (10^7)
炎イオン化 検出器 (FID)	カラムから溶出した化合物を空気-水素炎中で燃焼し、イオンと電子を生成する。これにより電流が発生し、このシグナルを記録して化合物ピークが得られる。	- 質量検出器 - キャリアガス流量に依存しない - 破壊的	- 有機化合物 (炭化水素、窒素酸化物、硫黄など) に広く適用可能であり、最も一般的に使用される - 不燃性ガス (例: 水素、アルゴン、窒素、酸素、二酸化炭素、一酸化炭素、二酸化硫黄) や水に反応しない	- 高感度 ($1/10^9$ レベル) - 広いダイナミックレンジ (10^7)
誘電体バリア 放電イオン化 検出器 (BID)	カラムから溶出した化合物はヘリウムベースの誘電体バリア放電プラズマによってイオン化される。これらの生成されたイオンが電流を生成し、このシグナルを記録して化合物ピークが得られる。	- 質量検出器 - キャリアガス流量に依存しない - 破壊的	- 汎用性 - 水素及びネオン以外の様々な化合物 (無機ガスや有機化合物など) に適用できる	- 高感度 ($1/10^9$ レベル) - 良好なダイナミックレンジ (10^5)
電子捕獲型 検出器 (ECD)	検出器内の放射線源によって電子が生成されており、カラムから溶出した化合物が検出器内を通過すると、電子親和性の高い化合物が、検出器内の電子を捕獲し電流を低下させる。この電流差が化合物ピークとして増幅、記録される。	- 濃度検出器 - キャリアガス流量に影響される可能性がある - 非破壊的	- 高選択性 - 主にハロゲン (フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、窒素、リン (農薬など) 等の求電子性化合物に用いられる - 炭化水素には感度を持たない	- 高感度 ($1/10^{12} - 1/10^9$ レベル) - 良好なダイナミックレンジ (10^5)
炎光光度 検出器 (FPD)	カラムから溶出した化合物は燃焼され、その過程で対象となる元素固有の波長の光を放出する。この固有の波長の光を検出して化合物のピークとして記録される。	- 質量検出器 - キャリアガス流量に依存しない - 破壊的	- 硫黄及び有機リン化合物 (農薬や石油含有成分など) に適する - スズ、ホウ素、ヒ素などの分析に使用可能	硫黄、リンに高感度 ($1/10^{12} - 1/10^9$ レベル)
熱イオン化 検出器 (FTD)	検出器内部でアルカリ金属化合物を加熱することで、周囲にプラズマ雰囲気生成される。カラムから溶出した化合物はプラズマ雰囲気中の金属イオンと燃焼炎内で反応し、イオン化される。このイオンが捕集され電気信号として検出して化合物のピークとして記録される。	- 質量検出器 - キャリアガス流量に依存しない - 破壊的	選択性が高く、窒素、リン含有有機化合物に使用される	- 高感度 ($1/10^9$ レベル) - 広いダイナミックレンジ (10^7)
化学発光硫黄 検出器 (SCD)	硫黄含有分析物は二酸化硫黄 (SO_2) に酸化され、水素の存在下で一酸化硫黄 (SO) に還元される。一酸化硫黄はオゾンと反応し、励起された二酸化硫黄種は紫外領域 (300~400 nm) で放射光を発生し、光電子増倍管で検出される。この信号はサンプル中の硫黄量に直線的に比例する。	- 質量検出器 - キャリアガス流量に依存しない - 破壊的	硫黄化合物に対して高選択性である	- 硫黄化合物に対して高感度 ($1/10^{12} - 1/10^9$ レベル) - 良好なダイナミックレンジ (10^6) - 硫黄に等モル感度を有し、他の化合物の検量線でも濃度を概算できる

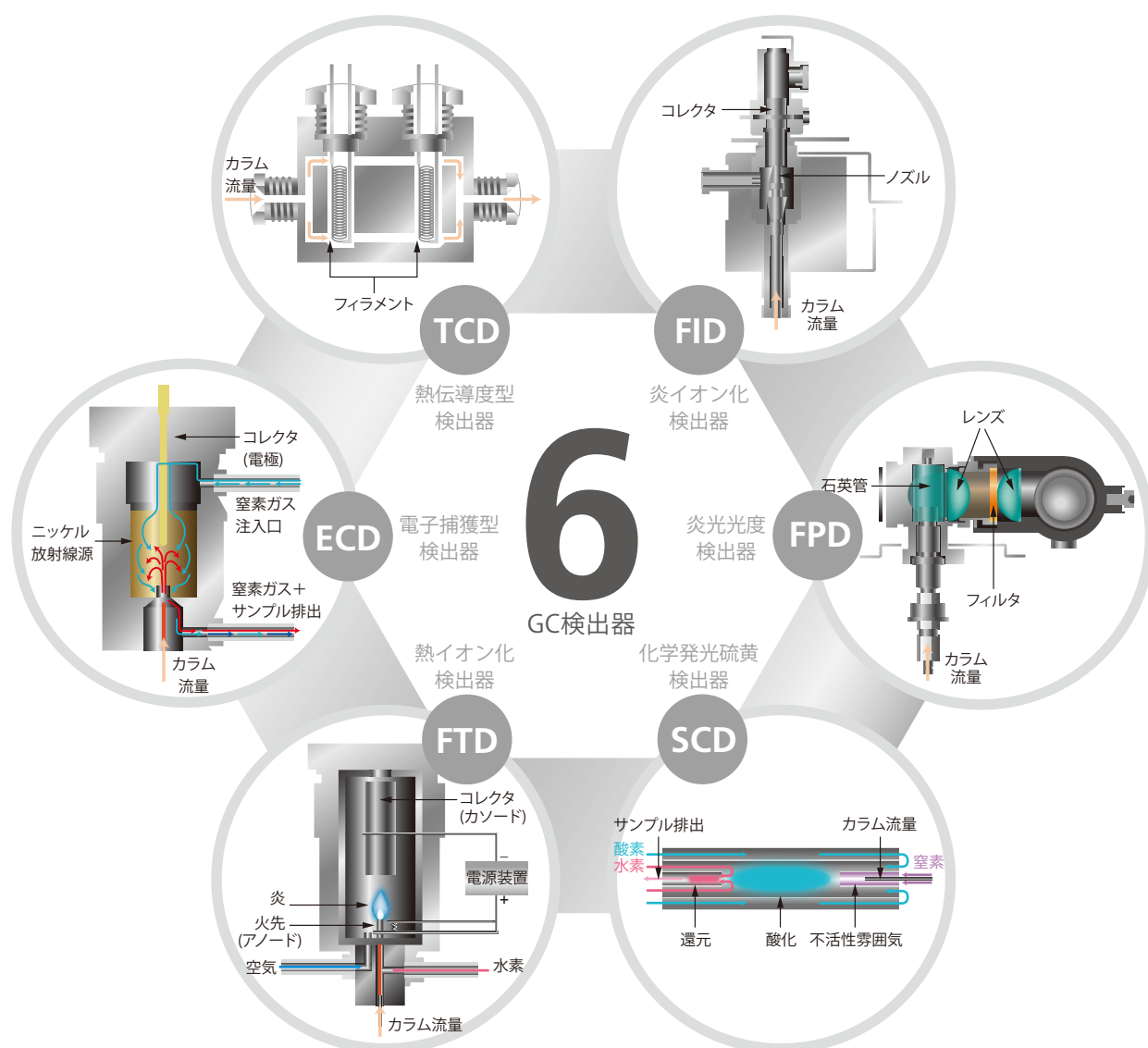
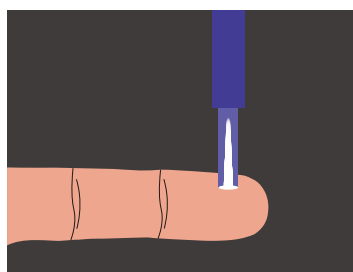
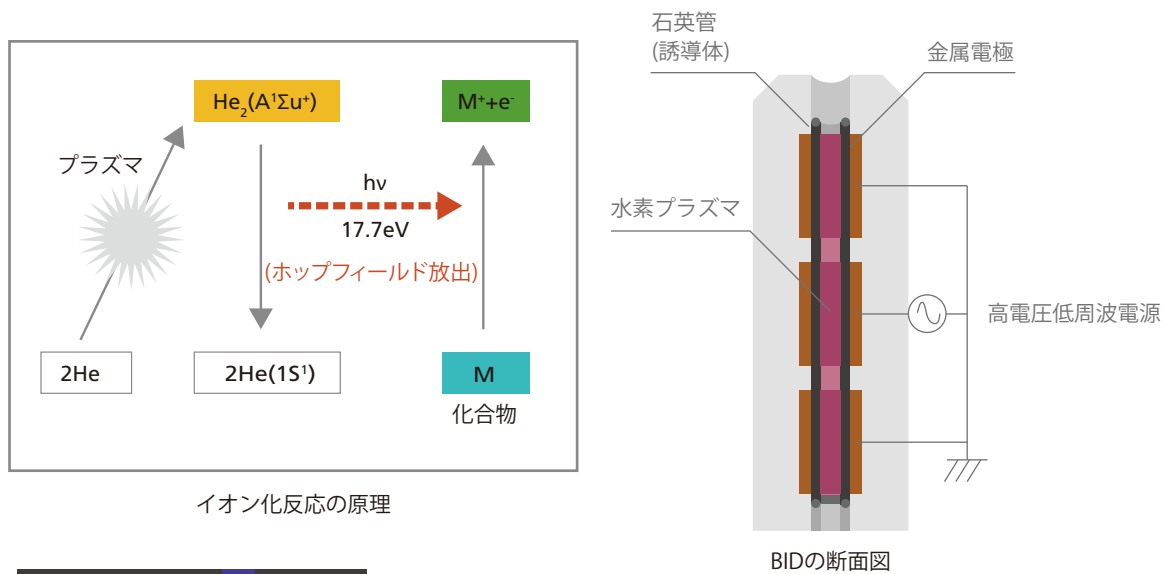


図7 GC検出器の種類



低温プラズマ

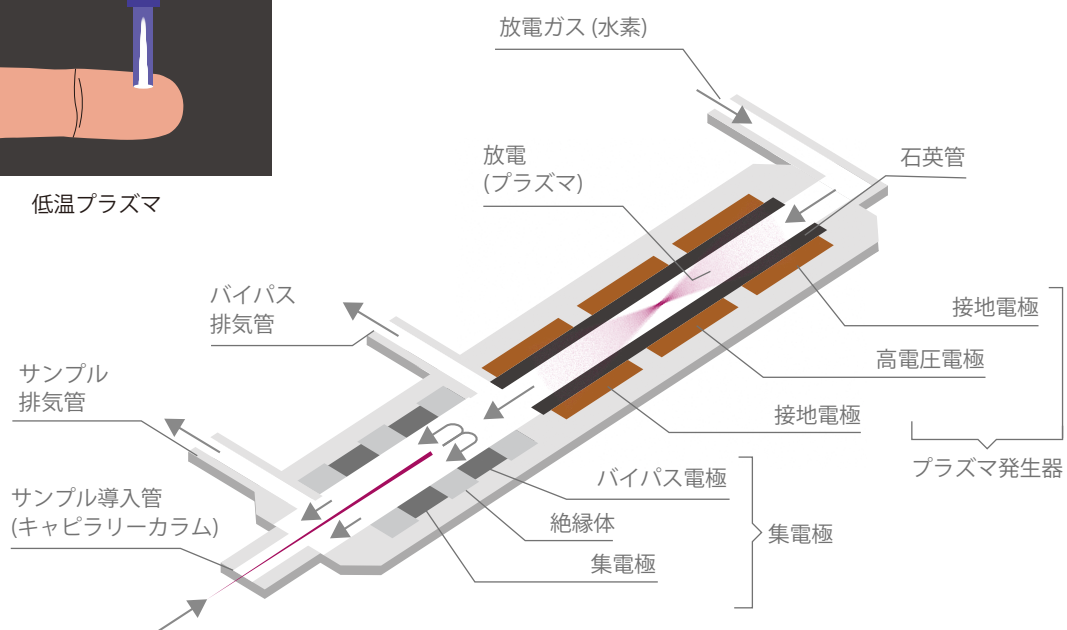


図8 バリア放電イオン化検出器 (BID) の原理と構成要素

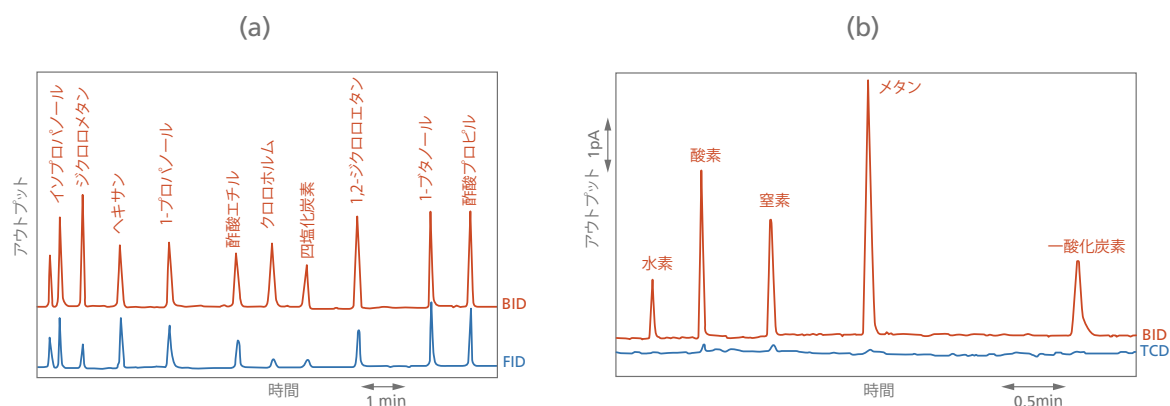


図9 BIDと他のGC検出器との比較

(a) BIDとFID - 塩素含有サンプルとアルコール混合物のクロマトグラム (10 ppm濃度)

(b) BIDとTCD - ガス混合物のクロマトグラム (10 ppm濃度)

原子発光検出器のように広くは使用されていないGC検出器が他にもあります。これらの検出器は用途が限定されており、価格も高価であるため、その利用が広がっていないと考えられます。

複雑なマトリックスおよび多成分混合サンプルの分析には、TCDのような汎用検出器、およびECDのような選択的な検出器は適していません。ピークが重なったり、検出されないといった問題が起こる可能性があり、データの判定や解釈を複雑にします。

これらの検出器からの情報は、保持時間およびピーク強度/面積のみですが、質量分析(MS)を使用することで、GCはより強力な分析装置となり、これらを組み合わせたGC-MSで同時に溶出されるピークを識別し、得られた質量情報からライブラリ検索

機能で化合物を定性することができます。質量分析において、カラムから溶出したガス状の化合物はイオン化され、質量分析器に導入されます。質量対電荷(m/z)比に基づいてすべてのイオンを分離し、それぞれの強度を記録してマススペクトルを取得します。この強度および質量対電荷比は、定量および定性の両方に使用することができます。

本章ではGCの基礎について説明し、カラムや様々なタイプの検出器を紹介しました。GC検出器としての質量分析計は、他のGC検出器と比較して 汎用性が高く、利用価値が高い装置であることがわかります。次の章では、GC-MSの原理、技術、および応用について詳しく説明します。

GC-MSの基礎

GCと質量分析計(MS)を連結したGC-MSは、低分子化合物や揮発性化合物に適した強力な分析技術です。GC-MSは未知化合物定性および多成分一斉定量に能力を発揮することが知られています。第2章では、GC-MSの原理、応用、計測、技術について紹介します。特に、イオンの生成はすべての質量分析計において重要です。GC-MSではイオンの生成法として電子イオン化法と化学イオン化法が一般的です。この章では、これらのイオン化のメカニズムを説明します。



入門

MSは、気相中のイオンを生成、分離し、高感度に検出する技術です。GCと結合すると、カラムを通過したガス状の溶出化合物を直ちにイオン化し、その質量電荷比(m/z)に基づいて真空中でイオンを分離し、最終的に各イオンの強度を測定します。これらの強度を記録し、質量電荷比に対する相対イオン強度を示す一連のマスペクトル(図10:青)を生成します。GC-MSの最終的な出力はマスキロマトグラム(図10:緑色とオレンジ色)になります。全イオン電流クロマトグラム(TIC)は、同じ走査範囲でのすべてのマスペクトルピークの強度を合算することによって作成されるクロマトグラムです。

MSはGC検出器の一つですが、他の検出器と異なり、定性および定量分析の両方を行うことができます。GC-MSは、多成分サンプルと複雑なマトリックスを分離し定量するだけでなく、未

知の化合物を同定することも可能です。GC-MSとGC-FID(図11)のような他のGC検出器を比較すると、GC-MSの能力の高さが明確になります。

FIDおよびMSはいずれも、ピーク高さまたはピーク面積を用いて定量し、クロマトグラムからの保持時間を用いて化合物を識別することができます。しかし、両検出器で検出された未知ピークは、GC-MSでは更に正確に、容易に識別することができます。GC-MSから得られた保持時間、分子量、マスペクトルのデータはスペクトルライブラリを用いた検索が可能です。ソフトウェアにより、GC-MSは得られたスペクトルから分子組成を推定することができます。これは、定性分析として化合物の識別に非常に有用です。

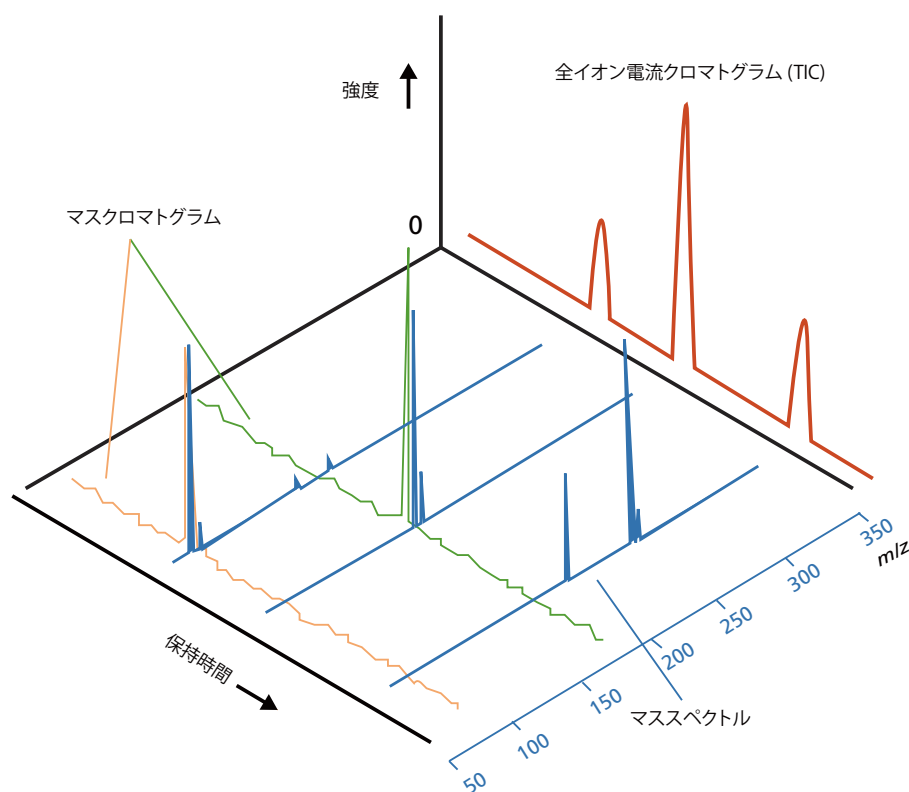


図10 GC-MSでのマスキロマトグラムとマスペクトル

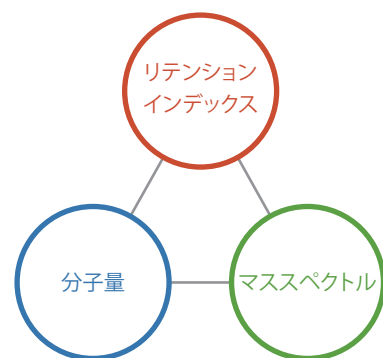
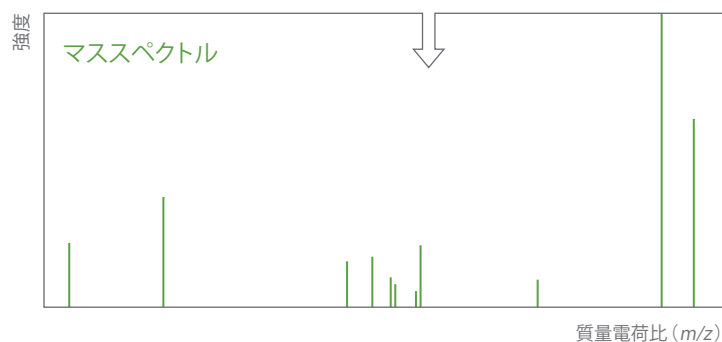
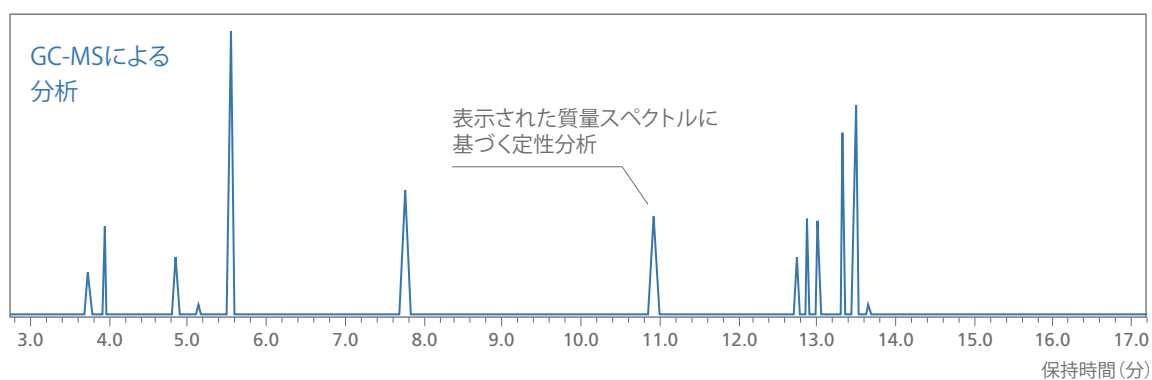
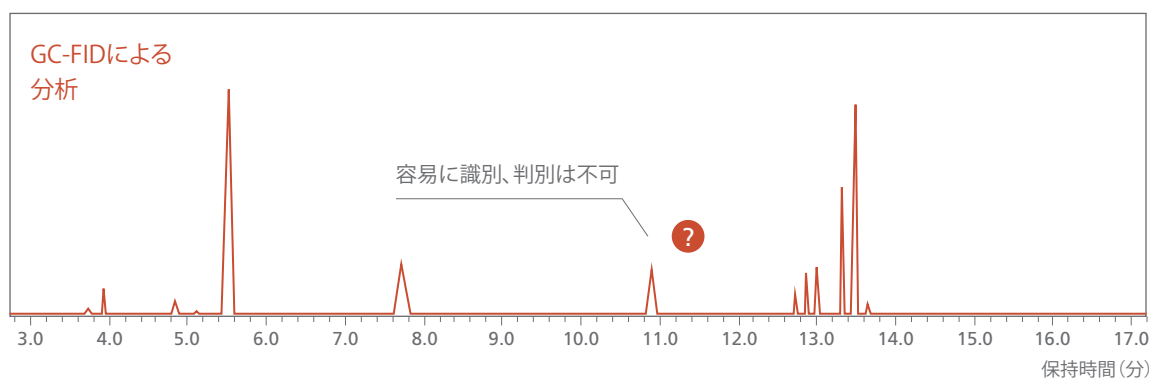


図11 GC-FIDとGC-MSの比較

GC-MSはマススペクトルによる定性と高感度定量、および多成分同時分析 (定性、定量) を行うことができます。これは、環境分析、法医学、食品分析、臨床研究などに活用され、飲料、ライフサイエンスおよび化学などの多くの産業で利用されています。GC-MSは様々な化合物の分析に標準的に使用されていますが、分析内容によっては制限を受けます。

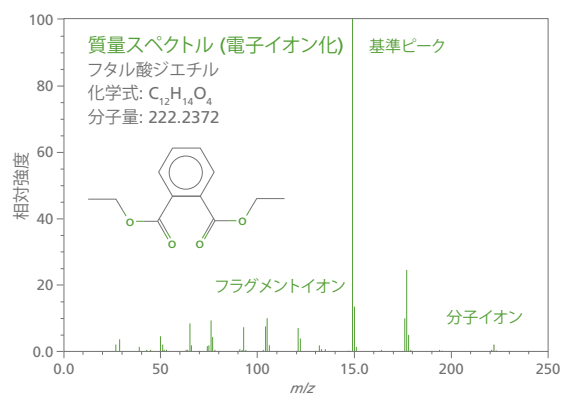
対象化合物の揮発性と熱安定性は、その制約の1つです。また、GCは沸点およびカラムとの相互作用に基づいて分離されるため、光学異性体などのような非常によく似た化合物同士は、GCで容易に分離および識別することはできません。これらの化合物はMSによるマススペクトルにも差異が認められない事が多く、このような化合物については、二次元GCまたは特殊な専用カラムによって分離を実施する必要があります。

マススペクトルについて

マススペクトルはMSから生成されたイオンをグラフ化したもので、イオンの質量分布を表しています。マススペクトルから、分子量、分子構造に関する情報を得ることができ、未知化合物を識別することができます。以下は、GC-MSにおいてフタル酸ジエチルを電子イオン化(EI)法により分析した際の、標準的なマススペクトルです。

ガス状化合物がMSに入るとイオン化されます(電子が分子から外れ、分子イオンを形成することができます)。フタル酸ジエチルの場合、分子イオンは安定せず、フラグメンテーション(開裂)を起こしてより小さな m/z イオン(フラグメントイオン)としても知られる)を生成します。種々の m/z のイオンを検出し、マススペクトルに記録されます。最高強度(フタル酸ジエチルでは m/z 149)のイオンは非常に安定したイオンです。イオンピーク(強度100%)は基準ピークとなります。同一のイオン化条件では、生成するイオンのイオン化過程とフラグメンテーションは同一条件であり、同じ化合物に対して同様のマススペクトルを生成します。フラグメンテーションは化合物の分子構造に依存します。

得られたマススペクトルは、マススペクトルライブラリに登録された参照スペクトルと比較して、化合物の同一性を判別することができます。ライブラリ検索は化合物とクロマトグラフピークを識別するのに簡単で有用な手法です。



GCMS 分析の基礎

[Click here](#)



ライブラリ検索とは:

マススペクトルをライブラリに登録された参照スペクトルと比較することでクロマトグラム上の未知ピークを識別するソフトウェア機能

計測

GCについては第1章で解説しましたが、GCをMSに結合する場合も、GCの考え方は変わりませんが、装置構成は複雑になります。図12に典型的なGC-MSシステムを示します。MSは検出器内で、まずイオンを発生させ、イオンを分離して検出します。GCカラムから溶出した化合物はMSに入るとイオン源に導入されイオン化されます。イオン化されると、質量分離部に導入されイオンが検出、測定されます。

MSはイオン源、質量分離部および検出器により構成されます。また、インターフェースと真空排気システムも備えています。

第2章のここからは、イオン源に関して解説します。第3章では、GC-MSで使用される様々な質量分析器およびタンデム型質量分析システムについて解説します。

GCとMSは共にガス状化合物を対象とする点で類似しています。しかし、1つ大きく異なる点は圧力です。GCは大気圧下で操作し、MSは低圧・高真空状態 (10^{-3} ~ 10^{-4} Pb) を必要とします。この圧力条件の違いを克服しGCをMSに接続するためには、インターフェースと真空排気システムが重要な役割を果たします。

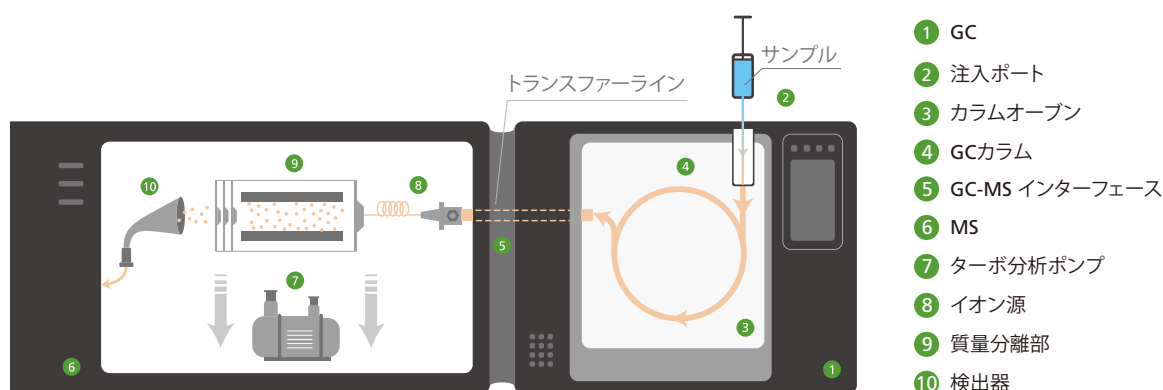


図12 典型的なGC-MSの装置構成

インターフェースと真空排気システム

このインターフェースは、GCとMSを接続する橋渡しとして機能します。真空排気システムと連動して、MSを高真空に保つために減圧されます。インターフェースは気密性が高く、ポンプによって一定の減圧状態で維持されます。この段階でキャリアガスを除去することができます。また、ヒータを用いてインターフェースの温度を50~350°Cの範囲で高温に維持し、GCから溶出した化合物が気相に留まり確実にMSに導入されます。GC-MSではキャピラリカラムが使用されます。キャピラリカラムはキャリアガスの流量が低く、インターフェース（図13）を介してMSと簡単に接続できます。このキャピラリカラムの直接挿入はサンプル化合物の損失を最小限に抑えます。

MS内でのイオンの移動を阻害しないために、MS内部を高真空に維持する必要があります。このための真空システムは、単一の真空ポンプや差動式真空排気システムのような様々なポンプのセットアップおよび配置から構成されます。1つのポンプで高真空を維持するためには、そのポンプへの作業負荷が大きくなります。GCキャリアガスの流量を2倍にする場合、同じ真空を実現するためには、排気能力と速度を2倍にする必要があります。

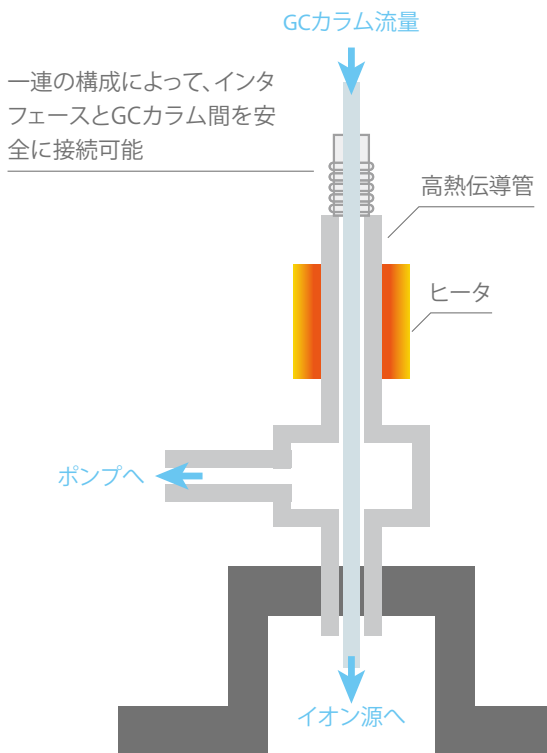


図13 直接のGC-MSインターフェース

差動排気システムでは、段階的に高真空を得ます(図14)。MS内部はいくつかの真空室に分割され、この段階的アプローチにより、MSは必要な高真空に徐々に到達します。これにより、ポンプへの負荷が軽減され、システムへの影響が軽減されます。GC分離において、より多くのキャリアガス流量を使用することができます。

差動ポンプ型GC-MSでは通常2種類のポンプが使用されます(図14)。ターボ分子ポンプ(TMP)はGCからキャリアガスを除去し、MS内部の高真空を維持するための主ポンプです。クリーンな真空を実現でき、炭化水素のバックグラウンドを防止できます。起動とシャットダウンの時間が非常に短く、効率的である

ため、メンテナンスが容易になり、ダウンタイムが短縮されます。デュアルインレット型TMPは、GC-MSにおいてより高い排気容量を有し、より高いGC流量を可能にします。これには2つの真空吸引口が準備され、通常イオン源と質量分析計に設置されています。

第2ポンプのロータリポンプ(油回転ポンプやオイルフリーポンプ)は、メインポンプの排気を補助するバックアップポンプとして機能します。オイルフリーポンプは、油回転ポンプと同等の性能を持ち、メンテナンスが少なく済むため、近年普及が進んでいます。

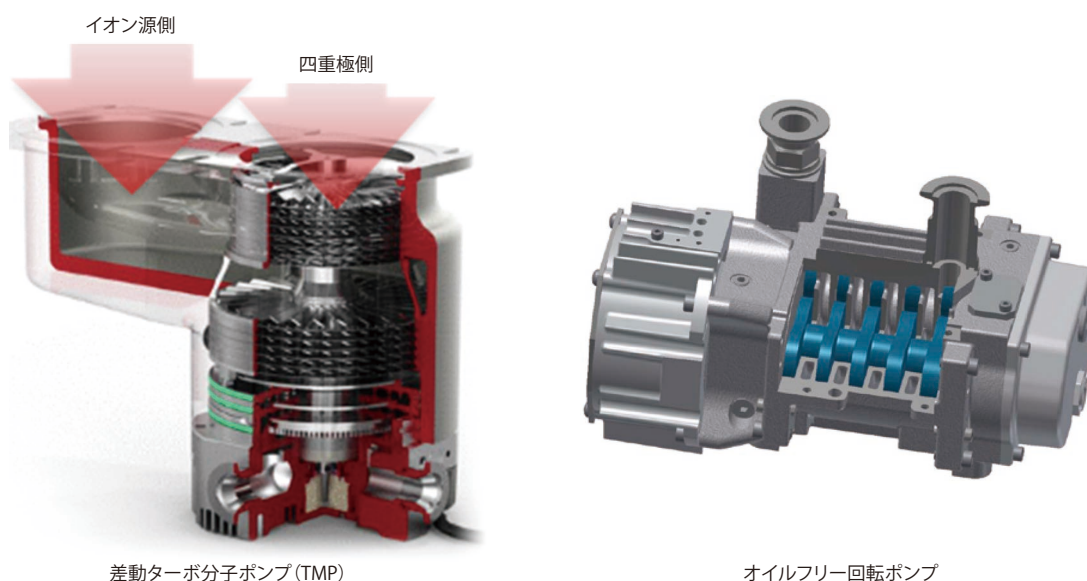


図14 MS中の差動排気システム

MSはなぜ高真空が必要なのか？

MS内部が低真空にある場合、キャリアガスや空気、水などの残留ガスが存在し、イオンの通過に干渉して分析に影響を与える可能性があります。イオン源で生成されたターゲットイオンは、イオン源から検出器への通過途中でこれらのガスと衝突する可能性があります。こうした不要な衝突は標的イオンの損失とフラグメンテーションを引き起こす可能性があり、感度低下とマススペクトルの変動をもたらします。

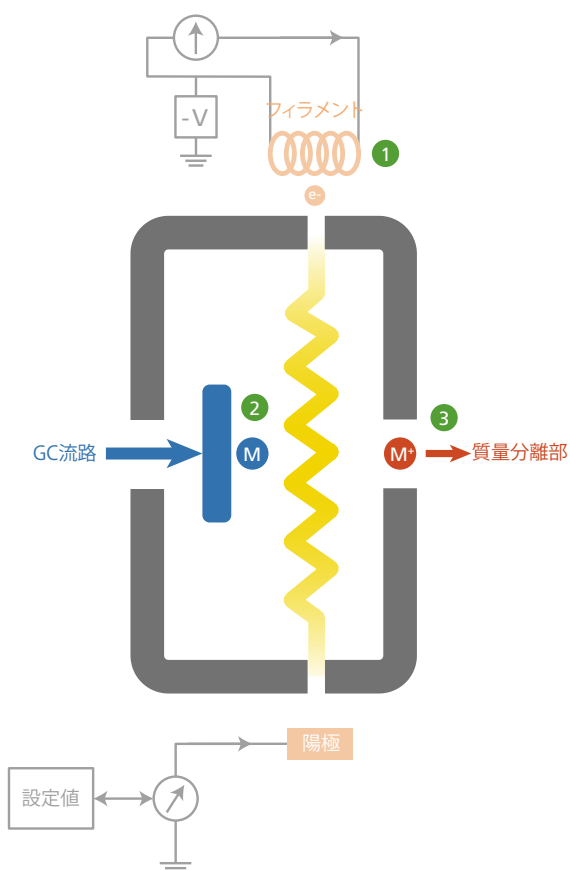
衝突のないイオンの自由飛行の平均距離を平均自由行程と定義します。高感度で信頼性の高いデータ取得を実現するためには、十分な平均自由行程が求められます。四重極MSは通常約 10^{-3} ~ 10^{-4} Paで稼働し、この真空度では十分な平均自由行程が得られ、イオンは最小限の損失で検出器に到達できます。

イオン源

GC-MSにおいて、イオン源は電子衝撃または試薬ガスとの衝突/反応により気体分子を荷電イオンに変換します。電子イオン化 (EI) と化学イオン化(CI) がGC-MSで使用される主なイオン化モードです。ここでは、各イオン化法の特徴とイオン源内で起こるプロセスについて詳しく解説します。必要な分析に最適なイオン源を理解し、選択するためのガイドとしてお役立て下さい。

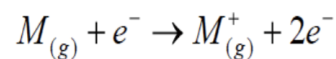
電子イオン化

電子イオン化 (EI) はGC-MSで最も汎用的なイオン化法です。電子は気体分子と衝突してイオンを形成します。図15にEIイオン源内の構成とイオンの生成過程をより詳細に示しました。



① 電子 (70 eV) は、加熱されたフィラメントによって生成され、陽極に加速される。

② GCカラムから溶出した化合物は、これらの高エネルギー電子と衝突する。



③ 化合物は電子によってイオン化され、フラグメンテーションを起こす。通常、分子イオンも生成され、イオンは質量分離部に送られる。

図15 電子イオン化 (EI) イオン源

(陽極: 当社EIイオン源は陽極として2個のフィラメントを有し、自動スイッチングが可能)

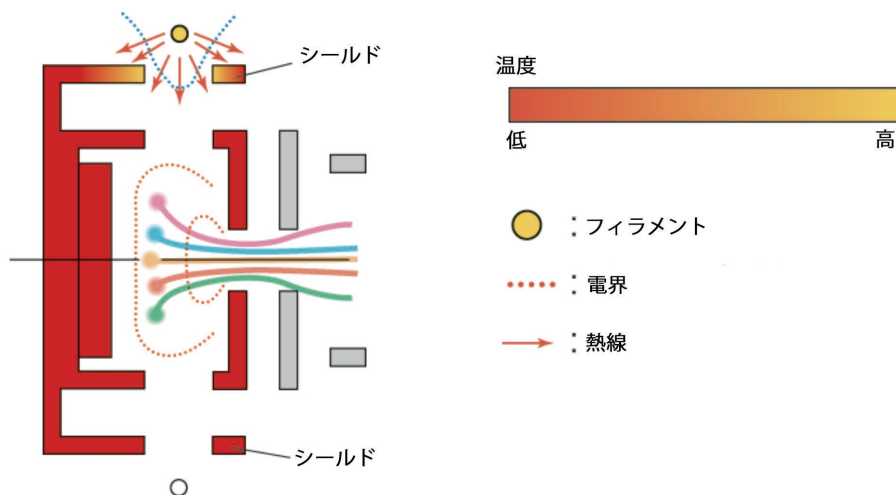
電子は加熱されたフィラメントから発生し、高電圧によってイオン源内部に向かって加速されます。GCから溶出した気体分子はイオン源内部でこれらの電子(70eVで加速された電子ビーム)と衝突します。この衝突によってGCから溶出した気体分子の持つ電子が除去され、分子イオン(M^+)が形成されます。分子の構造によって、分子イオンが安定し、フラグメンテーションが起こらない場合がありますが、電子イオン化では、ほとんどの場合、分子イオン(M^+)では留まらずにフラグメンテーションが起こります。分子イオン(M^+)は内部に過剰エネルギーが存在し、不安定な分子イオン(M^+)が生成されます。この不安定な状態から分子イオン(M^+)が崩壊しフラグメンテーションを引き起こし、より小さな m/z イオン(フラグメントイオンとしても知られる)を発生させます。こうした理由から、電子イオン化は一般にハードなイオン化と表現され、フラグメンテーションが進み易く、分子イオンが観察されにくいイオン化法です。

電子イオン化には開放型のイオン源が用いられています。これは、図15の通り、フィラメント、陽極、およびチャンバーから構成されています。イオン源の真空度は主に 10^{-2} Pa以下に維持されます。高真空を維持してGCキャリアガスからの干渉を減らし、電子と気体分子が衝突する可能性を高くします。また、イオン源室内で磁場を発生させ、フィラメントから放出された電子をGCカラムから溶出した気体分子に導きます。これにより、イオン源に導入される電子の数および電子と化合物との衝突回数が増加します。イオン源内の圧力、電子エネルギー、温度、イオン源内部の設計などの要因が電子イオン化の効率と再現性を実現する上で重要です。

電子イオン化イオン源で均一な温度を実現

イオン源の温度は50~350°Cに調節でき、通常は約200°Cに設定されます。しかし、加熱されたフィラメントおよびその電界により、イオン源内の温度を均一に維持できない可能性があります。イオン源内の温度分布が不均一になると、チャンバー内の電子衝突やフラグメンテーションの再現性などに影響します。当社はこの課題を解決するため、

フィラメントとイオン源室の距離を大きくしました。さらに、フィラメントの放射熱を遮断するシールドを設けて、イオン源の温度が一定に保たれるようにしました。この設計により、電子イオン化の高感度で安定なイオン源を実現しています。



フィラメントでのイオン化電圧または電圧差は、放出される電子のエネルギーを表します。この値は調整可能ですが、通常70 eVに保たれます。これはNISTやWileyなどの多くのマスペクトルライブラリが70eVで測定されており、このライブラリと条件を一致させています。イオン化電圧を低くすると、フラグメンテーションの度合いが下がり、フラグメントイオンの相対強度は減少し、分子イオンの相対強度が増大しますが、同時に信号強度も下がります。10eV以下のエネルギーでは、通常はイオンが生成しません。

電子イオン化において、断片化のプロセス、イオンの分布及び分子イオンの存在は化合物、その結合及び安定性に依存します。イオン化電圧、イオン源温度などを同一の分析条件とした場合、電子イオン化によるイオン化と断片化は同一であり、再現性のあるマスペクトルを得られます。ライブラリマスペクトルと同一条件で測定したマスペクトルが同一化合物で一致することから、電子イオン化法はライブラリを用いた定性分析の能力が高く、良好な再現性も得られることから、定性および定量分析の両方に広く使用されます。

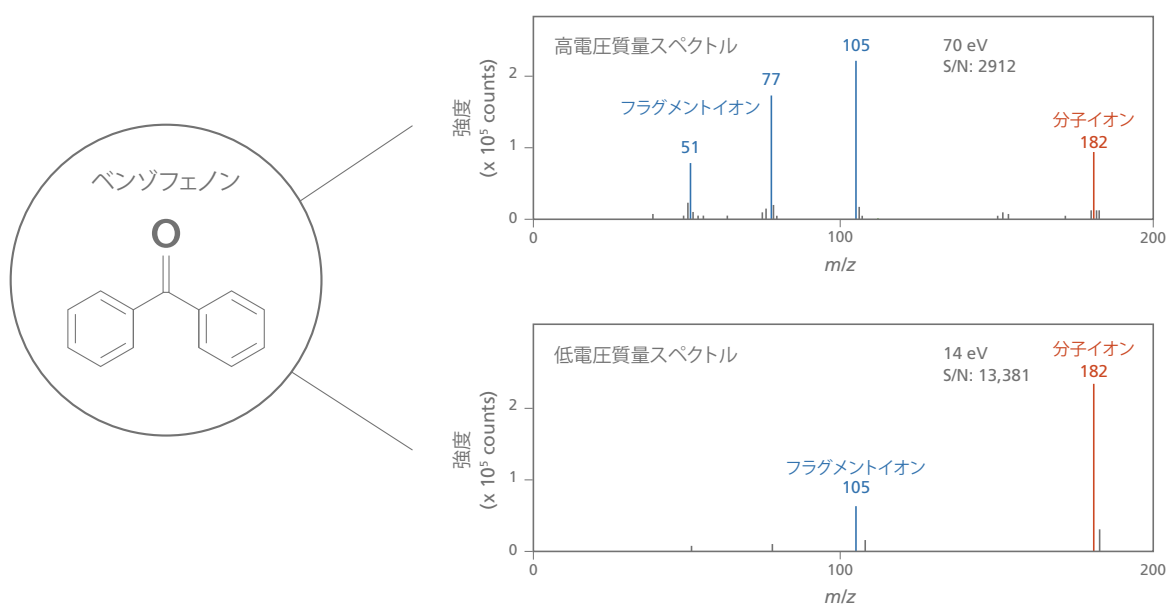


図16 ベンゾフェノンの高電子(70eV)および低電子(14eV)エネルギーの質量スペクトル

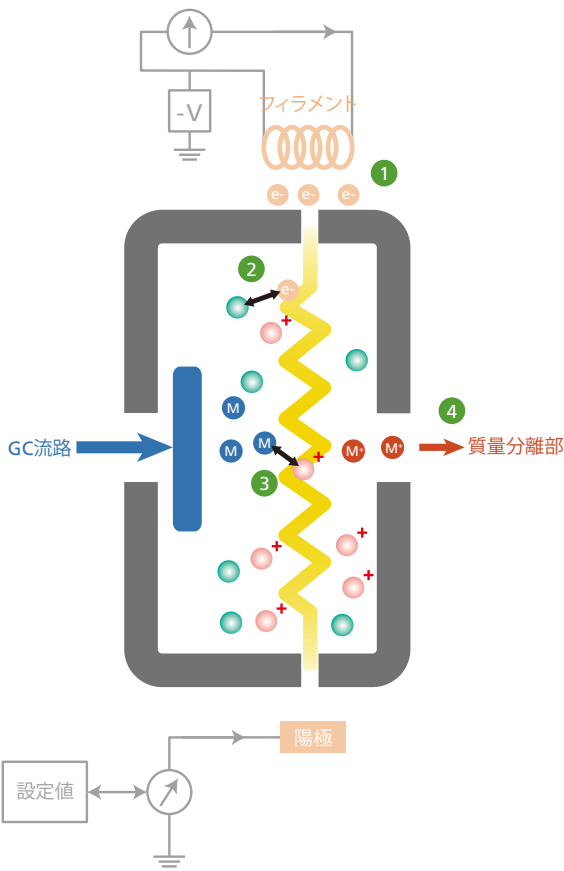
化学イオン化

ソフトなイオン化である化学イオン化（CI）は、分子イオンの検出を目的としてのGC-MSに用いられます。化学イオン化は正（Positive）と負（Negative）のモードが存在し、通常は電子イオン化の補完的イオン化技術として用いられます。正化学イオン化（PCI）では、正イオンが主としてイオン化の過程で生成、検出されます。一方、負化学イオン化（NCI）では、負イオンが検出されます。

正化学イオン化（PCI）

CIではイオン源内に試薬ガスと呼ばれる特定のガス状化合物を充満させます。EIと同様に、CIもイオン化にはフィラメントから放出される電子を必要とします。しかし、放出された高エネルギーの電子は、イオン源内部ではカラムから溶出した化合物に代わって試薬ガスと衝突します。正化学イオン化は、3段階のイオン化過程で説明する事ができます。

- (1)試薬ガス分子と高エネルギー電子が衝突して電子イオン化（EI）が起こる
 - (2)このイオン化によって試薬ガスの反応イオンが生成する
 - (3)カラムからの溶出化合物（サンプル分子）が、この試薬ガス由来の反応イオンと衝突してイオンを生成する
- CIでは、この様な間接的なイオン化が起こります。サンプル分子の間接イオン化を図17に示しました。



① 加熱フィラメントから電子が放出される。

② 試薬ガスは高エネルギーの電子と衝突し、反応イオンを生成する。(電子イオン化)
$$\text{M} + e^- \rightarrow \text{M}^+ + 2e^-$$

③ 反応イオンとサンプル分子間の分子反応が起こる。(間接イオン化)
$$\text{M}^+ + \text{M} \rightarrow \text{M}^+ + \text{M}$$

④ イオン源からサンプルイオンが放出される。

記号表	サンプル分子	試薬ガス
非イオン化	M	M
イオン化	M^+	M^+

図17 正化学イオン化 (PCI) の過程とイオン源

サンプル分子と反応イオンとの間ではいくつかの分子反応が起こり、イオンを形成することができます。表4にまとめたこれらの反応は、広範囲の化合物に適用できます。正化学イオン化ではプロトン移動反応が重要です。プロトン移動を起こすためには、サンプル分子のプロトン親和力(PA)が反応イオンより大きくなければなりません。プロトン親和力は、サンプル分子がプロトンを受容する性質と定義されます。

このように、サンプル分子Mのプロトン親和力が試薬ガス(B)よりも大きいと、Mと反応イオン(BH⁺)との間でプロトン移動が起きます。多くの有機化合物はメタンより大きい180以上のプロトン親和力をもちます。この場合、これらの有機化合物のほとんどはメタンを用いるとプロトンを受け取り、イオンを形成することができます。表5に、一般的な試薬ガスとそのプロトン親和力の特徴を示しました。試薬ガスの選択は、起こる反応の

種類だけでなく、発生するイオンおよびマスペクトルにも影響します。3種の試薬ガスすべてが、プロトン移動によってプロトン化されたイオン[M+H]⁺を生成させることができます。プロトン化されたイオンに加えて、試薬ガスとしてアンモニアを使用することで、付加物イオン[M+NH₄]⁺が生成する可能性があります。イオン化とフラグメンテーションの度合いも試薬ガスの性質によって異なり、イソブタンとアンモニアはメタンよりもイオン化が弱い傾向があります。

図18は、電子イオン化および正化学イオン化によって得られたいくつかの化合物のマスペクトルです。図のように、化学イオン化はサンプル分子をソフトにイオン化し、分子量を確認するのに有効である一方、電子イオン化は広範囲にフラグメンテーションが起こることにより、多くのフラグメントイオンを生成します。

表4 正化学イオン化における反応イオンとサンプル分子間の分子反応の種類

反応の種類	説明
プロトン移動	プロトン (H⁺) が反応イオン [BH]⁺ からサンプル分子 (M) に移動し、プロトン化分子 [M+H]⁺ を形成する。 $M + [BH]^+ \rightarrow [M+H]^+ + B$
反応イオンの付加 (求電子付加)	反応イオン (B⁺) は、サンプル分子に付加され、付加イオン [M+B]⁺ を形成する。 $M + B^+ \rightarrow [M+B]^+$
水素化物の引き抜き	水素化物イオンがサンプル分子から引き抜かれ、脱プロトン化イオンを生成する。 $M + [BH]^- \rightarrow [M-H]^- + BH_2$
電荷交換	反応イオン [BH]⁺ とサンプル分子 (M) 間の電荷交換 $M + [BH]^+ \rightarrow M^{+*} + BH^*$

表5 正化学イオン化：一般的な試薬ガスとその特徴

試薬ガス (B)	反応イオン (BH ⁺)	試薬ガス (B) の プロトン親和力 (PA) (kcal/mol)	発生したイオンの例
メタン CH ₄	CH ₅ ⁺ C ₂ H ₅ ⁺	130.5 163.5	[M+H] ⁺ , [M+C ₂ H ₅] ⁺
イソブタン i-C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₉ ⁺	196.9	[M+H] ⁺ , [M+C ₂ H ₅] ⁺ , [M+C ₃ H ₇] ⁺
アンモニア NH ₃	NH ₄ ⁺	205	[M+H] ⁺ , [M+NH ₄] ⁺

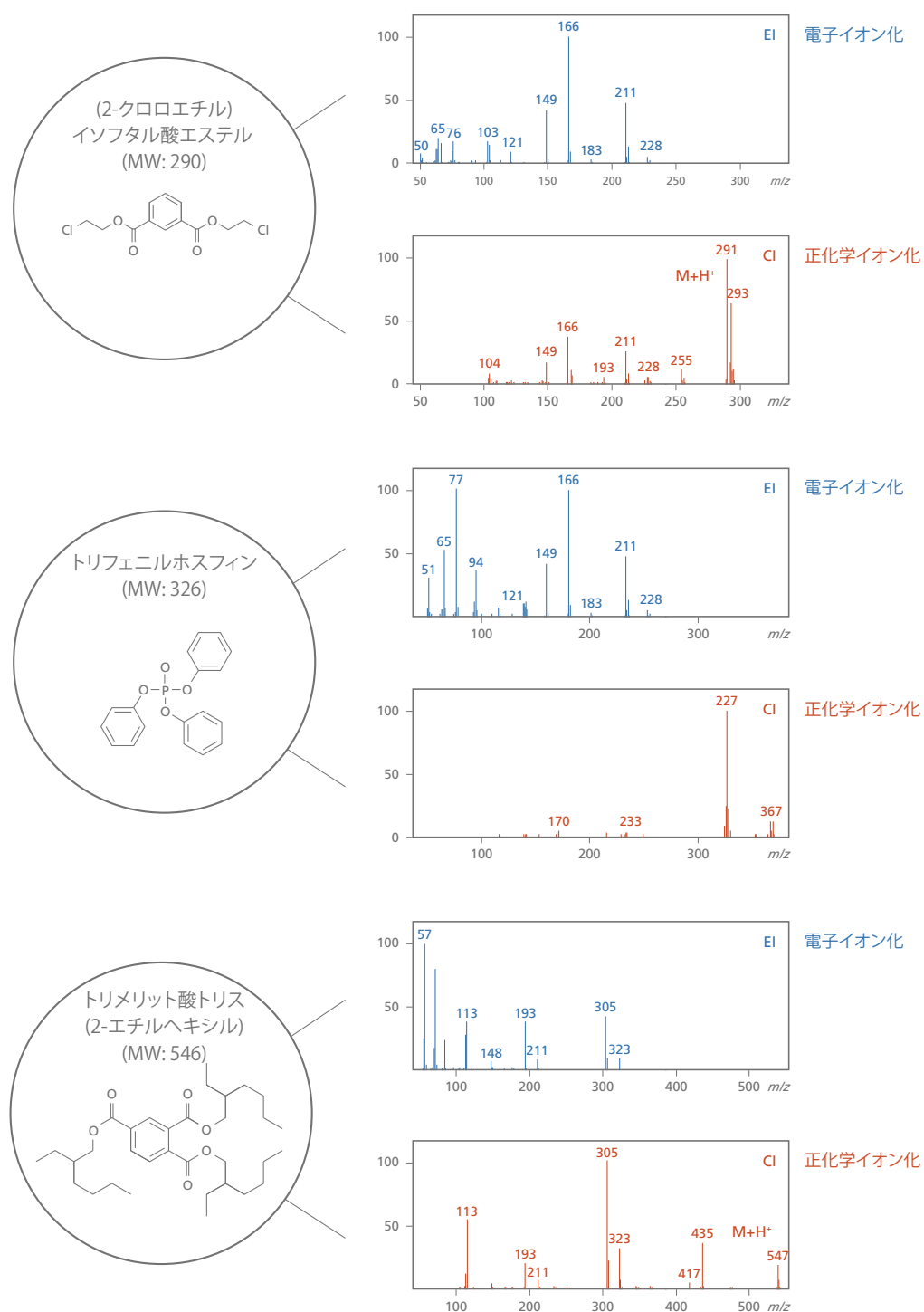


図18 (2-クロロエチル)イソフタル酸エステル、トリフェニルホスフィン、及びトリメリット酸トリス(2-エチルヘキシル)の電子イオン化と正化学イオン化のマススペクトル

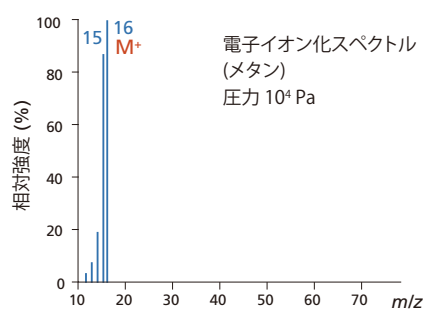
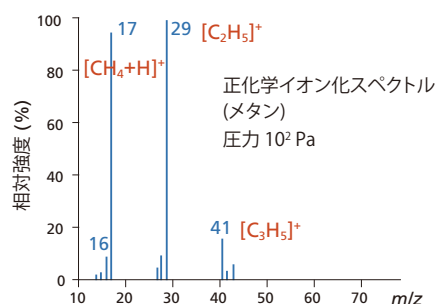
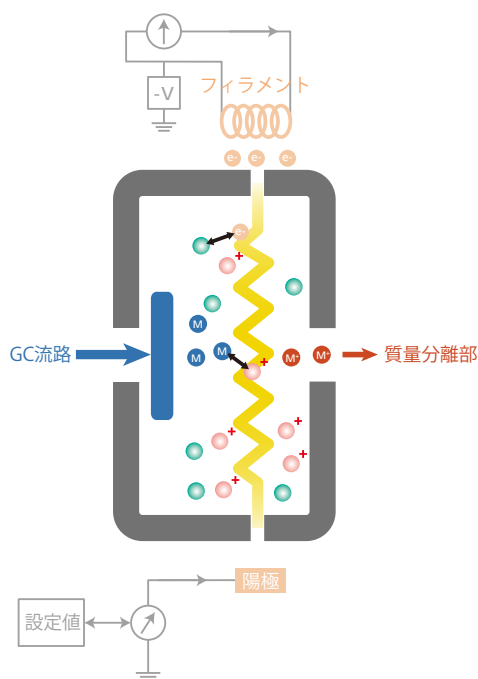
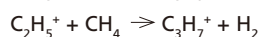
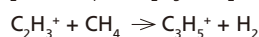
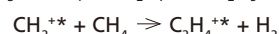
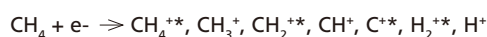
正化学イオン化法において、サンプル分子のイオン化を再現性よく測定を行うためには、試薬ガスをイオン源内に十分に滞留させる必要があります。電子イオン化ではイオン源内は高真空に維持されていますが、正化学イオン化法では試薬ガスをイオン源内に導入して10Pa～100Pa程度の圧力に維持します。この圧力を一定に維持することで、十分な試薬ガスを滞留させ、再現性良く測定を行うことができます。

正化学イオン化法ではイオン源の構造が電子イオン化とは異なり、試薬ガスをイオン源に供給し滞留させ、生成したイオンを検出器に導く工夫が施されています。正化学イオン化法でのイオン化は電子の初期電子エネルギー、試薬ガスの種類と供給量、イオン源温度などの要因が、マススペクトルに影響します。正化学イオン化でフラグメンテーションを抑制し、分子イオン情報を得るためには、これらの条件を最適化する必要があります。

正化学イオン化(PCI)に関する補足情報

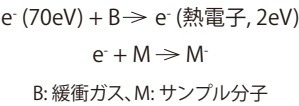
イオン源室内への試薬ガス供給量が不十分であったり、イオン源が正しく取り付けられていない場合、正化学イオン化に代わって、電子イオン化が起こります。正化学イオン化法でのイオン源セットアップとパラメータが適切であることを確認するために、試薬ガスのマススペクトルをチェックします。試薬ガスにメタンを用いた場合のメタンのマススペクトルを下図に示しました。

電子イオン化と正化学イオン化モードでのメタンのマススペクトルは著しく異なり、メタンのEIマススペクトルは m/z 16の最大強度を示します。適切な正化学イオン化の条件下では、 $[\text{CH}_4 + \text{H}]^+$ (m/z 17)、 $[\text{C}_2\text{H}_5]^+$ (m/z 29)といったイオンが生成されます。正化学イオン化におけるメタン分子の起こり得る反応を下記に示しました。



負化学イオン化 (NCI)

負化学イオン化(NCI)では主に負イオンを測定します。加熱されたフィラメントから放出される高エネルギー電子は、試薬ガス（負化学イオン化では緩衝ガスとしても知られている）と衝突し、減速して低エネルギーの“熱電子”を形成します。これらの熱電子はさらにサンプル分子(M)と衝突し、イオン化して負電荷イオン(M-)を形成します。



正化学イオン化と同様に、負化学イオン化はソフトなイオン化法で、生成される熱電子は低エネルギーのため、サンプル分子にフラグメンテーションを起こさせる程のエネルギーを与えることができません。ただし、エネルギーを持った熱電子や低エネルギーでもフラグメンテーションを起こすサンプル分子では、フラグメンテーションが起こり得ます。これらの過程をまとめ、サンプル分子がさまざまなエネルギー電子を捕獲するときの異なる反応を表6に示しました。

すべての化合物が負化学イオン化に適しているわけではありません。このイオン化モードは高感度で選択的であり、主として高い電子親和力(EA)をもつ化合物の検出に適用可能です。負化学イオン化におけるメカニズムとプロセスはECD(電子捕獲検出器)と非常に類似しており、一般的にはハロゲン化合物と有機リン化合物の分析に用いられます。

表6 負化学イオン化における電子とサンプル分子間の反応の種類

反応の種類	説明
共鳴電子捕獲	運動エネルギーの低い電子 (熱電子 0~2eV) は、断片化されることなく分子に直接捕獲される。この過程で分子イオン (M-) が生成される。 $M + e^- \rightarrow M^-$
解離電子捕獲	熱電子 (0~15eV) はサンプル分子によって捕獲され、過剰エネルギーは断片化とフラグメントイオン [M-A] ⁻ を形成する。 $M + e^- \rightarrow [M-A]^- + A$
イオン対形成	エネルギーが 10eV 以上の電子を照射すると、分子のフラグメンテーションが起こり、一対の正イオンと負イオンが生成される。 $M + e^- \rightarrow [M-B]^- + B^+ + e^-$

負化学イオン化法には正化学イオン化法と同様に試薬ガス(例:メタン、イソブタン、アンモニア)が必要です。イオン源内にガスが存在することで、電子を減速させ、サンプル分子の電子捕獲を促進することによってイオン化を促進させます。負化学イオン化でのイオン源室内の要求圧力は正化学イオン化よりも低く約1~10Paで、イオン源の密閉度合いは正化学イオン化用よりも低い設計です。負化学イオン化のイオン化効率と感度は、生成された負電荷イオンの量によって測定されます。圧力が低いほど感度は高く、温度が低いほどサンプル分子が電子を捕捉する確率が高くなります。水分子や不純物分子が電子と競合し得るため、緩衝ガスの純度も影響を及ぼします。これらは負化学イオン化の感度を大きく低下させます。

正化学イオン化と負化学イオン化を比較すると、正化学イオン化では高感度を実現するために反応ガスにより高い圧力をかけます。一方、負化学イオン化は低圧を用いることでより高い感度を実現します。低圧では、負化学イオン化のイオン抽出率が高く、感度が高くなります。負化学イオン化ではイオン源からイオンが放出され、誘導される開口部がより大きくなります。したがって、これらの方法を切り替える場合、高い効率と感度で測定するためには適切なイオン源を使用する必要があります。

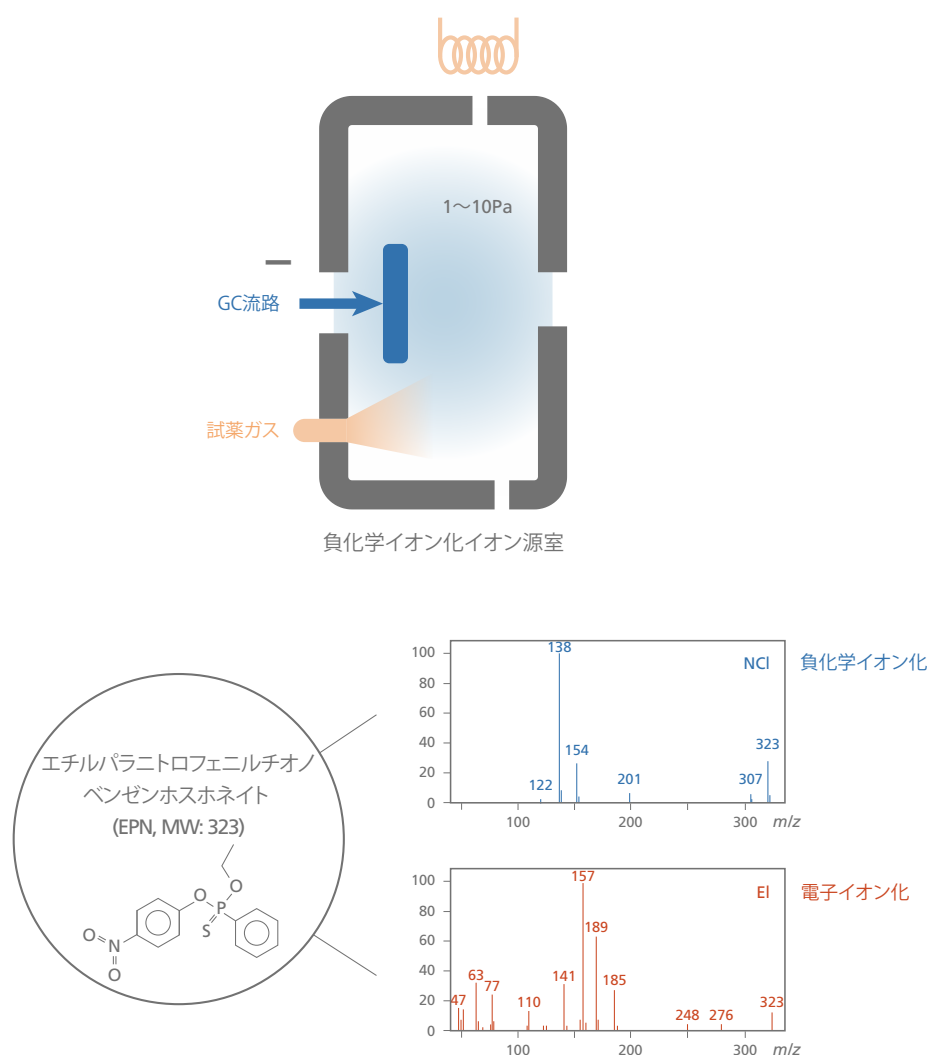


図19 負化学イオン化イオン源室と電子イオン化と負化学イオン化の質量スペクトル

イオン源の比較

ここまでで、GC-MSにおけるイオン化法として電子イオン化、正化学イオン化および負化学イオン化を説明しました。分析目的や化合物によってイオン源を選択する際に比較できるよう、イオン化モードごとの主な特徴を表7にまとめました。

正化学イオン化および負化学イオン化では、試薬/緩衝ガスの選択には試行錯誤が必要です。イソブタンは安全性が高く扱いが容易です。アンモニアは腐食性が高く、メタンは可燃性が高いため取り扱いに注意を要しますが、正化学イオン化法において分子イオン検出に効果が高い場合があります。メタンはサンプル化合物の分子量が小さい場合に有効となる場合があります。

表7 GC-MSにおけるイオン化モード(電子イオン化、正化学イオン化、負化学イオン化)の概要

GC-MS におけるイオン化	電子イオン化 (EI)	化学イオン化 (CI)	
		正化学イオン化 (PCI)	負化学イオン化 (NCI)
イオン化プロセス	直接プロセス 高エネルギー電子を照射する	間接プロセス 試薬ガスとの反応	間接プロセス 緩衝ガスとの相互作用
イオン化の種類	ハード	ソフト	ソフト
形成される イオン化の種類	1 価分子イオン 主に正電荷イオン	1 価分子イオン 主に正電荷イオン	1 価分子イオン 主に負電荷イオン
化合物の適合性	一般的にほとんどの化合物に 適用可能	一般的にほとんどの化合物に 適用可能	電子親和性の高い化合物に対して選 択性が高い
試薬ガス	無し	有り	有り (緩衝ガス)
イオン源室の種類	開放	ほぼ閉鎖	半閉鎖
イオン源室の圧力	$< 10^{-2}$ Pa	10 – 100 Pa	1 – 10 Pa
フィラメント制御	トラップ電流制御	トータル電流制御	トータル電流制御
使用電圧	正電圧	正電圧	負電圧
イオン化プロセスの 効率に影響する パラメータ	電子エネルギー 温度	電子エネルギー 温度 圧力 試薬ガスの種類と純度	電子エネルギー 温度 圧力 試薬ガスの種類と純度
利点 / 強み	マスペクトラライブラリデータ ベースを使用して構造情報を 得ることができる	分子イオンが観察できる	分子イオンが観察できる 電子イオン化および正化学イオン化と 比較して高感度分析が可能である

これらのイオン化モードにはそれぞれ長所と短所があります。最近のGC/MS分析のニーズと要望に対応するため、メーカーはそれぞれの特徴を持ち短所を補う「理想的な」GC-MSイオン源の開発を目指しています。

- 単一分析で分子イオンとフラグメントイオンの両方を生成できる
 - ライブラリデータベースによる検索が可能なマススペクトルが生成できる
 - 高速、良好な再現性、堅牢性、高感度、低ノイズ
- 「理想的な」イオン源は電子イオン化と化学イオン化の両方

の特性を持つイオン化モードに近いと考えます。GC-MSメーカーの技術力によって、いくつかのイオン化モードを単一のイオン源で実現させることが可能です。

当社は、電子イオン化の感度を損なうことなく同一のイオン源で電子イオン化と化学イオン化を容易に切り換えられる単一イオン源である、Smart EI/CIイオン源を開発しました。

Smart EI/CI イオン源の電子イオン化の感度はEIイオン源と同等ですので、これにより電子イオン化と化学イオン化データの両方でフラグメントイオンと分子イオンを容易に収集、確認ができます。

表8 電子イオン化、化学イオン化、スマート電子イオン化/化学イオン化及び負化学イオン化イオン源使用時の各種イオン化モード

当社 GCMS 対応のイオン源	イオン源使用時のイオン化モード
EI イオン源	電子イオン化モード専用
CI イオン源	化学イオン化(正化学イオン化)モード専用、電子イオン化オプションを搭載
Smart EI/CI イオン源	電子イオン化モード、バッチ内で電子イオン化/化学イオン化モードをシームレスに交換可能
NCI イオン源	負化学イオン化モード、電子イオン化と化学イオン化(正化学イオン化)両方のオプションを搭載
SMCI イオン源	SMCI(Solvent mediated chemical ionization) 専用

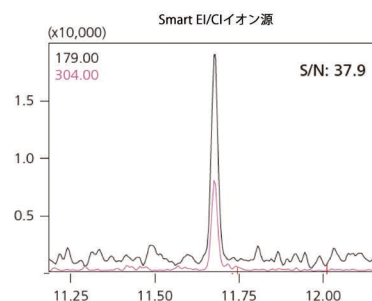
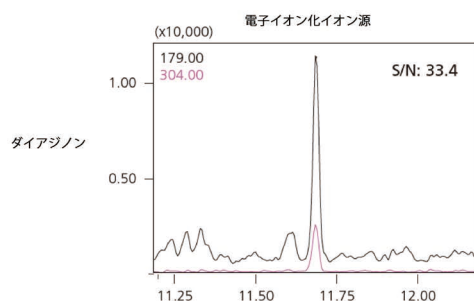
Smart EI/CIイオン源

同一イオン源によって電子イオン化/化学イオン化モードが分析条件での切り換えのみで可能になることは、イオン源を交換するために質量分析計を停止することがないため、これまでよりも迅速にGC-MSを有効活用することができます。GC-MSでは通常、電子イオン化での分析が行われており、電子イオン化で感度が低下してしまつては意味がありません。Smart EI/CIイオン源では電子イオン化で専用

イオン源と比較して、感度低下が無いことも特徴です。

下図はダイアジノンでの感度比較結果です。電子イオン化イオン源でのクロマトグラム(左)とSmart EI/CIイオン源でのクロマトグラム(右)で同等のS/N比が得られている事が確認できます。

当社Technical Reportでは、Smart EI/CI イオン源について詳しく解説していますのでご参照下さい。



Technical Report

EI および CI モードを同一イオン源で測定可能な Smart EI/CI イオン源の有用性

[Click here](#)



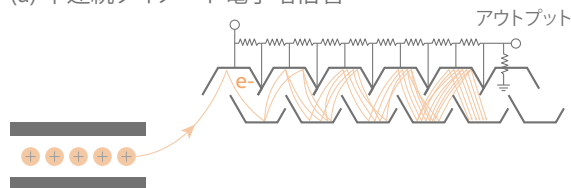
検出器

イオンの検出には電子増倍管が一般的に用いられます。質量分析では主に、(a)不連続ダイノード電子増倍管と (b)連続ダイノード電子増倍管の2種類が使用されています。これらは、真空中で作動し、ダイノードは、真空中中で二次電子を放出する電極、または増幅装置です。

不連続ダイノード電子増倍管 (図20a) は、約10から25個のダイノードが連続して配列されています。負電圧は抵抗を用いて各ダイノードに印加され、印加電圧は各後続ダイノードで正電圧となります。イオンが最初のダイノードに衝突すると、いくつかの電子が表面から放出されます。この二次電子の放出は次のダイノードでも繰り返され、より多くの電子とより高い電流を発生させます。最終的に、この指数関数的に増幅された信号により、各質量電荷比イオンは測定され、質量スペクトルに記録されます。

連続ダイノード電子増倍管 (図20b) は一般的に角のような形をしており、鉛ケイ酸塩ガラスで作られています。その増幅原理は不連続ダイノード型に似ていますが、電子はダイノードの連続内壁から放出され増幅されます。最初にダイノード表面に衝突するイオンがより多い場合、より多くの電子が生成され、対応する信号がより高く記録されます。取得される質量スペクトルは、信号強度およびイオン量に比例します。

(a) 不連続ダイノード電子増倍管



(b) 連続ダイノード電子増倍管

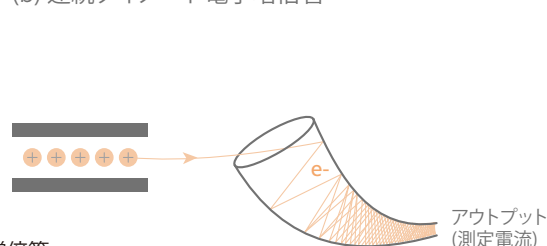


図20 電子増倍管

検出器は、点検出器またはアレイ検出器のいずれかに分類することができます。どちらを選択するかは主に使用する質量分析計とイオンが空間的に分解されるかどうか依存します。一般的に、点検出器は、イオンが時間的に分離され、固定点で逐次的に検出される時間ベースのMSに適しています。一方、アレイ検出器は、イオンが軌跡半径または速度に関する偏差に基づいて空間的に分解され、分離される空間ベースMSに使用されます。さまざまな質量分析計とその分離原理については第3章で詳しく説明します。

図20に示した不連続ダイノードと連続ダイノード電子増倍管では点検出器が使用されます。四重極タイプの質量分析計で分離されたイオンに適しています。マイクロチャンネルプレート (MCP) などのアレイ検出器は、飛行時間型 (TOF) MSに使用されます。図21に示した、MCPはプレート表面上の多くの小さなチャンネルから構成されています。各チャンネルは連続ダイノード電子増倍管と同様に動作します。これらの追加チャンネル/検出器により、空間分解能とイオンの同時検出を行います。

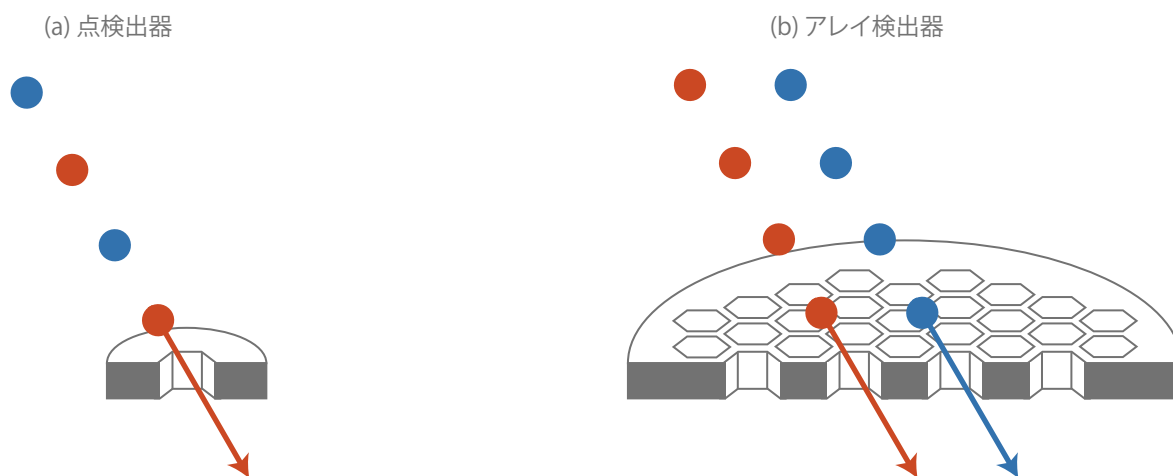
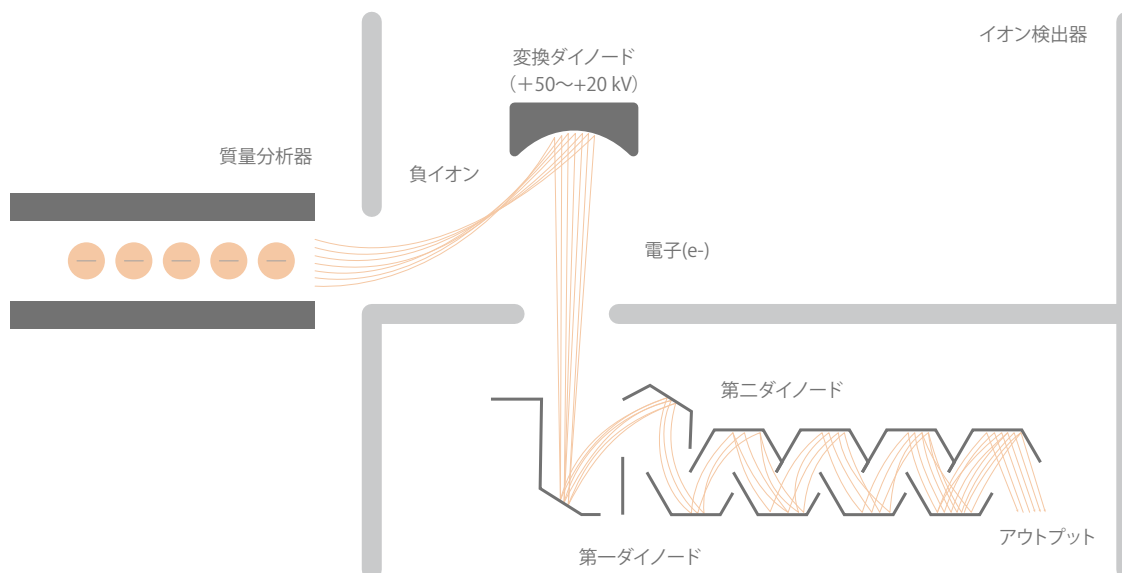


図21 MS点検出器、アレイ検出器及びマイクロチャネルプレート(アレイ検出器の例)

コンバージョンダイノード

電子増倍管は、同じ稼働とMS装置で正イオンと負イオンの両方を検出できます。また、電子増倍管の前にコンバージョンダイノードが設置されることがあります。

このコンバージョンダイノードはターゲットイオンと逆極性で5~20 kVの高電圧を有し、負イオンの検出を可能にします。特に高質量領域でイオンの信号強度を増加させます。



GC-MSを使用する際に注意すべき重要なパラメータ

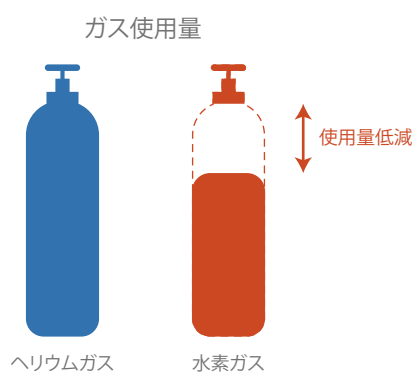
GC-MSを使用する際に理解しておくべき項目があります。第一に、カラムの選択はGC-MSにおいて特に重要です。GCカラムの内径と長さは、MS内の真空圧力に影響します。使用するカラムの内径を大きくすると、キャリアガス流量が増加し、より強力な真空排気システムが必要になります。また、カラムの種類や材質も重要な要素です。GC-MSにおいて使用されるカラムは、通常、キャピラリカラムです。これは、MSを約 10^{-3} ~ 10^{-4} Paの非常に高い真空中で維持しなければならないためです。高流量となるパッキドGCカラムでは高真空を容易に実現できず、特殊な場合を除いてGC-MSとは互換性がありません。PLOTカラムはキャピラリカラムに充填剤が充填されたカラムですが、過去には充填剤がMS内部に吸引され感度低下や故障の原因となり、その使用が敬遠されてきましたが、近年ではカラム品質が向上し、PLOTカラムが活用できます。

キャリアガスは、GC-MSを使用する際に注意すべきもう1つのパラメータであり、サンプル、分析目的成分、イオン源との適合性を確保することが重要です。近年はヘリウムが入手困難となる状況が続いており、キャリアガスとして水素を使用する割合が増えています。水素は高真空維持やピーク分離の観点から分析条件設定や、安全性の観点で注意が必要です。水素キャリアガスは、適した分析条件設定や、安全管理を行うことでGC-MSに使用可能です。

第2章では、アプリケーションと測定を含むGC-MSの基礎を取り上げました。より良くGC-MSを理解して頂くため、真空排気システム、イオン源及び検出器のようなGC-MSの個々の構成要素について、詳細に説明しました。

代替GC-MSキャリアガスとしての水素

大部分のGC-MS分析はキャリアガスとしてヘリウムを利用しますが、近年はヘリウムの入手が困難となりつつあり、容易に入手可能な観点からキャリアガスとして水素の使用が進んでいます。当社の大容量デュアルインレット型ターボ分子ポンプの使用により、GC-MS、特にイオン源内で高真空が実現できます。メソッドトランスレータを用いることにより、ヘリウムを用いたメソッドを水素キャリアガスを用いたメソッドに容易に変換可能です。高度なフロー制御技術とガス発生器により、すべてのキャリアガス条件下で最適なMS状態を実現できます。



GCMS 代替キャリアガスのご提案

[Click here](#)



GC-MS、GC-MS/MSシステム

ここまでは、分子の質量を測定する方法として質量分析（MS）について説明してきましたが、質量はどのように測定するのでしょうか。イオンを分離するための方法に対して、その方法に適したタイプの質量分析計が利用可能です。本章では、MSについて、MSおよびタンデムMSシステムに使用される様々な質量分析計の原理と主要な特徴について説明します。



質量分析計の概要

通常、物質の重さをはかる場合、天秤やはかりを用いますが、これらは地球の重力を利用しています。では分子など質量が非常に小さく、その受ける重力が測定できないくらい小さい場合はどうすればよいのでしょうか。イギリスの物理学者 J.J.Thomson は荷電粒子流が、電場や磁場により曲げられることを利用し、質量の分離を行う装置を開発しました。陽極線管を用いたこの装置では、同一の電荷 e と質量 m の比をもつ正イオンは同一の放物線上に収められます。ネオンの気体分子イオンを測定したところ、 ^{20}Ne と ^{22}Ne (共に1価の正イオン) の放物線がわずかにずれることから、その中に同位体が存在することを証明しました (1912年)。このように電磁氣的相互作用を利用すれば、イオン化した化合物を質量/電荷比(m/z)に応じて分離、測定することができるのです。このコンセプトのもと、さまざまな質量分析計が開発されていますが、それぞれの質量分析計はどのように機能するのでしょうか。質量分析計には、扇形磁場、四重極、イオントラップ、飛行時間 (TOF) 型質量分析計などの方式があります。また、複数の質量分離部を用いた GC-MS/MS システム (タンデムおよびハイブリッド MS としても知られる) もあり、トリプル四重極 MS/MS システムは、近年普及が進んでいる MS/MS システムの1つです。

これらの質量分析計は、質量分離の原理が異なり、イオンが質量分析計にどのように導入されるかによって、連続型またはパルス型に分類できます。連続型質量分析計は、イオンの連続導入を可能にし、パルス型質量分析計は、特定時点のみのイオンを導入します。パルス型質量分析計では、通常、GC 流路などの連続流からのイオンが蓄積され、バッチまたはパルスで導入されます。以下のセクションでは、各種質量分析計の原理と計測について詳述し、それぞれの質量分析計の長所と短所を比較してリスト化しました。

扇形磁場型

これは扇形磁場を用いることで質量(m/z)の分離を行います (図22)。イオン源で生成したイオンを加速させ、扇形磁場に導入します。イオンはフレミングの左手の法則に従い、速度 v と磁場の方向とに直角に加速度を受け、軌道が曲げられます。軌道が曲がる度合いは m/z に応じて異なり、電荷が同じ場合は m/z が小さなイオンほど大きく曲がります。磁場の強度を変化させることで、 m/z が小さなイオンから大きいイオンへ順番に検出器に送りこみ、各々のイオン強度を記録します。

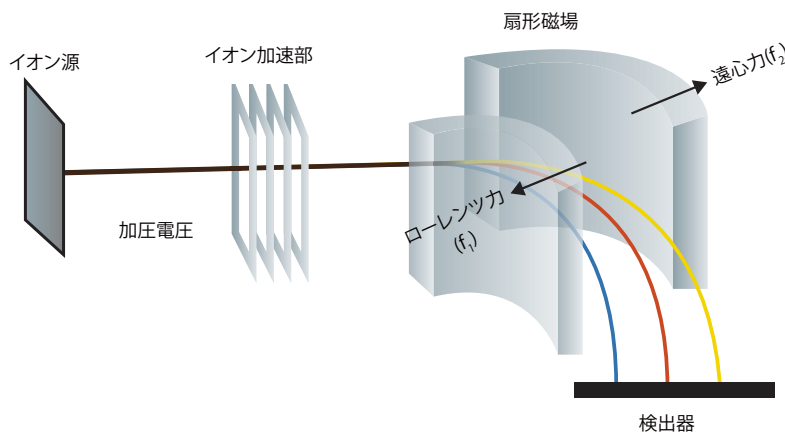


図22 扇形磁場型質量分離部の模式図

式2:

$$f_1 = Bzev$$

式3:

$$f_2 = \frac{mv^2}{r}$$

式4:

$$f_1 = f_2 = Bzev = \frac{mv^2}{r}$$

式5:

$$KE_{\text{ion}} = \frac{1}{2} mv^2 = zeV$$

式6:

$$\frac{m}{Z} = \frac{eB^2 r^2}{2V}$$

B : 磁束密度

m : イオンの質量

z : イオンの電荷

r : 経路の半径

e : 電気素量

v : イオンの速度

V : イオン群に印加される加速電圧

イオンには磁場によるローレンツ力(f_1)が作用し、その大きさは式2で計算されます。イオンの進行方向が変化する際には式3で計算される遠心力(f_2)が作用します。磁場領域を通り抜けた後のイオンは検出器に到達しますが、その経路は特定半径(r)の曲線を延長したもので、この曲線の半径は f_1 と f_2 が均衡する条件で定まります(式4)。また電圧Vで加速されたイオンの運動エネルギーは式5で示されます。式4と式5からイオンの速度(v)を消去して整理した結果が式6です。イオンの加電圧Vを一定にして磁束Bを変化させる、あるいはBを一定にしてVを変化させると半径 r の経路上に配置された特定の検出器によって同一電荷の任意の質量 m が検出されます。実際には、1つの検出器で加電圧(V)と曲線の経路半径(r)は一定にしたまま、磁束密度(B)を走査させます。その結果、質量(m)の異なるイオンは、磁場中ですべて同一の経路をたどって、次々に検出器に到達します。こうした磁場の走査を一回行うごとに、1つのマススペクトルが得られます。扇形磁場型の質量分析計は、イオン伝達と走査モードで機能しています。現在では、磁場だけでなく電場を組み合わせた二重収束型質量分析計をこのタイプに入れることがあります。二重収束型質量分析計は、より高い質量分解能を有するため、精密質量測定を行うことができます。

四重極(Q)型

四重極(Quadrupole)型質量分析計は、内側が双曲面に加工された4つの円柱状の金属ロッドが中心軸から等距離となるよう配置された四重極電場を用い、質量分離を行います(図23)。四重極には直流と高周波の交流または無線周波数(RF)の両方を印加することで、ターゲットとする m/z のイオンのみが四重極を通過して検出器に到達できるようにします。検出器に到達したイオンの量は信号に変換され、コンピューターに出力されます。

生成したイオンは z 方向に加速されますが(図23の緑色矢印)、その際に印加されるのは数十ボルト程度の比較的弱い電圧です。これらのイオンは小さい開口部(スキマー)を通り抜けて四重極に進入します。プラス(+)またはマイナス(-)の同じ極性の電圧が対角線位置にあるロッドに印加され、逆の極性の電圧が隣接位置にあるロッドに印加されます。極性を高速に変化させることで四重極内部には高速に相変化する電場が形成されます。

こうして x および y 方向に周期的に変動する電場をイオンが通過します。四重極への印加を一定のパラメータで行うことで、 m/z が特定の範囲内にあるイオンのみが安定振動を維持し、検出器まで到達します(図23の実線)。一方で範囲外の m/z を持つイオンは振動が不安定となり、四重極ロッドと衝突するか電場の範囲外へ飛散して検出部には到達できません(図23の破線)。

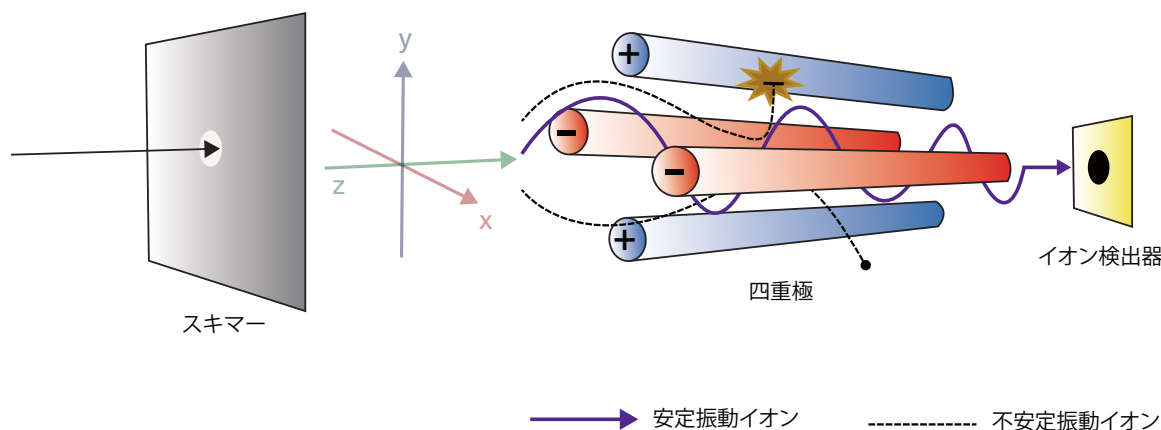


図23 四重極(Q)型質量分離部の模式図

四重極型質量分離部を通過して検出器に到達できるかどうかは図24に示すイオン安定領域図に従います。質量が異なる m_1 、 m_2 、 m_3 が安定振動して検出器に到達するには、それぞれ青色、赤色、黄色で示した領域内の条件である必要があります。図に示した直線走査線(1)のように、直流電圧(y軸)と高周波電圧(x軸)を変化させることで、走査線がそれぞれの領域

を通過するときのみ、 m_1 、 m_2 、 m_3 のイオンだけが検出器に到達します(スキャンモード)。また、走査線上の一点に電場条件を固定すれば、特定のイオンだけに四重極ロッド内を通過させることができます(選択イオンモニタリングモード)。図25にそれぞれの測定モードの模式図を示します。

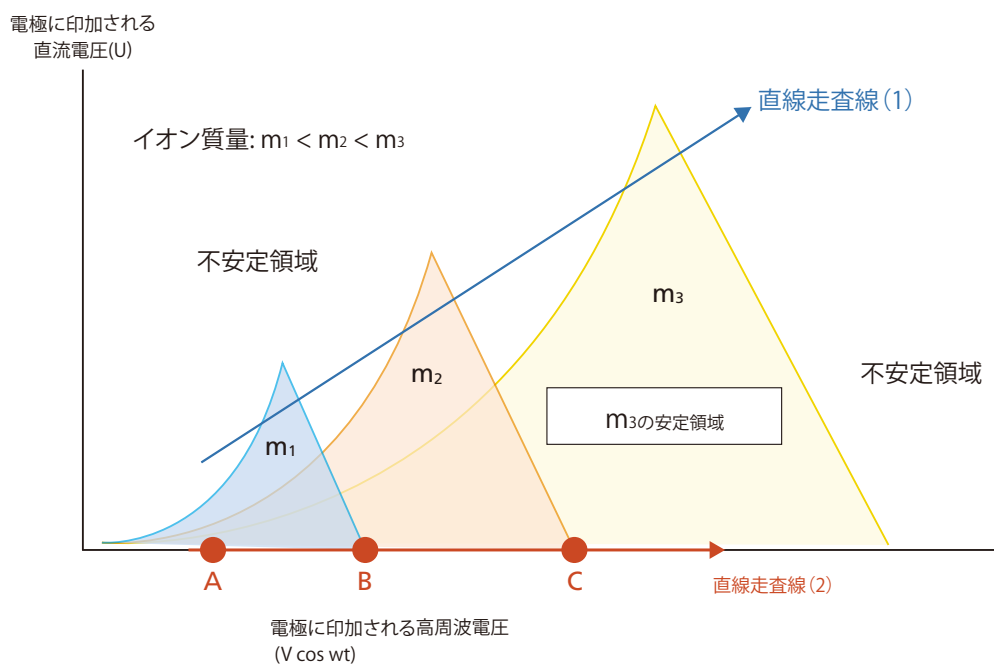


図24 四重極型質量分離部のイオン安定領域図

スキャンモードでは、 m_1 のイオンを測定しているときはそれ以外のイオンは四重極ロッド外へ排除されます。同様に異なるイオンを測定しているときは m_1 が排除されます。マススペクトルを得る必要がなく、 m_1 のイオンだけを測定するのであれば、電場条件を固定したほうが、イオンのロスが少なく高感度分析に有効です。この電場条件を固定して特定の m/z のイオンのみを測定するモードが選択イオンモニタリングです。選択イオンモニタリングでは複数のイオンを設定することも可能です。スキャンモードではマススペクトルを得るため電場走査にある程度の走査時間が必要ですが、選択イオンモニタリングでは、スキャンモードよりも短い走査時間で測定します。すなわち選択イオンモニタリングは、スキャンモードよりも滑らかなクロマトグラムを得ることができ、定量分析に有効な分析モードです。

四重極型は装置の構造がシンプルでコンパクトであることから比較的低真空度($10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa程度)で動作できます。扇形磁場型質量分析計のように高真空を必要とする大型の質量分析計より、クロマトグラフとの連結に適した質量分析計です。また、高速に動作できる(走査速度は最大15,000 Da/s)ので、良好なクロマトグラムを得る分析に適しています。

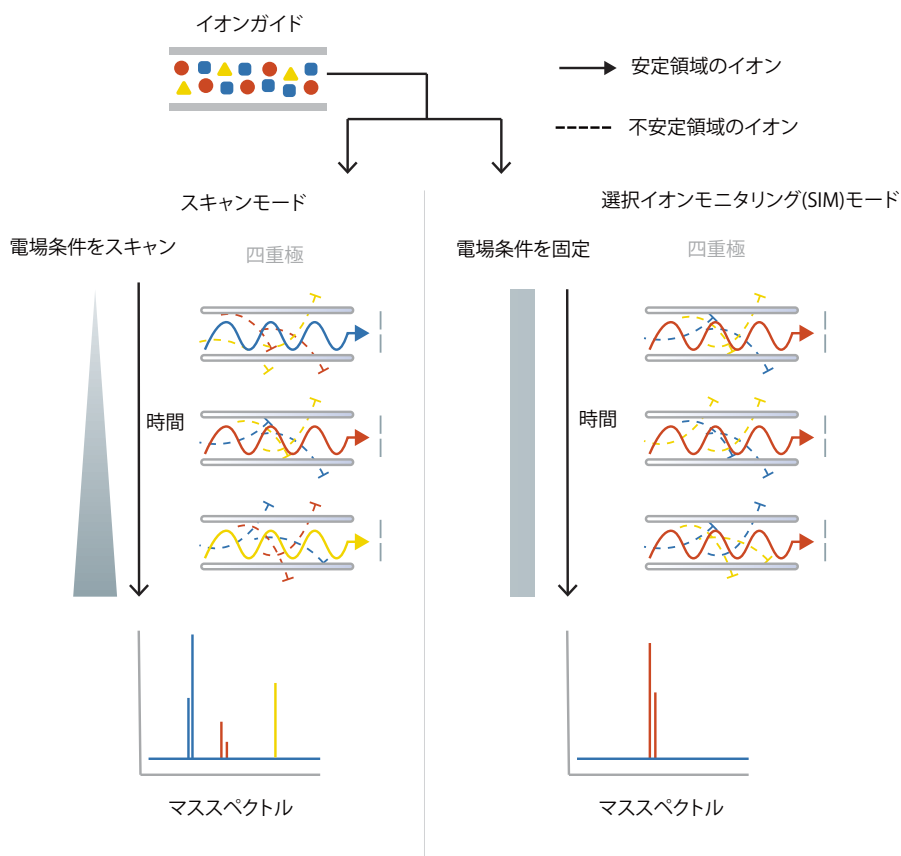
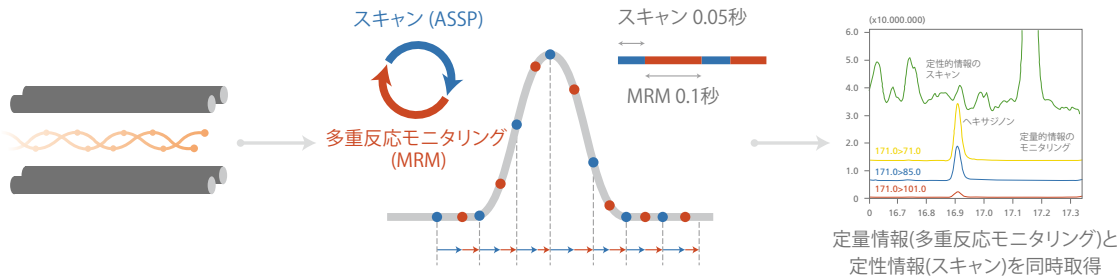


図25 四重極(Q)型質量分離部による測定モードの模式図

高速スキャン制御技術ASSP

当社の高速スキャン制御技術ASSP (Advanced Scanning Speed Proto-col)は、感度低下を最小限に抑えながら高速データ取得を可能とします。この技術を活用し、スキャンモードとSIMモードを高速に交互に切り替えることで、スキャンデータとSIMデータをほぼ同時に取得できます。

当社のFast Automated Scan/SIM Type (FASST法)では従来のスキャンデータでは感度不十分な化合物分析には高感度なSIMデータを活用でき、FASSTのスキャンデータは従来のSIMモードでは測定できない未知の化合物を捉えることができます。FASSTは定性情報と高感度定量データの両方を一度の分析で同時に取得します。この技術はトリプル四重極質量分析計にも採用されています。



飛行時間(TOF)型

生成したイオンを加速して、無電界領域(フライトチューブ)に導入します。イオンの飛行速度は、質量(m/z)が小さいほうが早く、大きいほうが遅くなります。従って、イオンがフライトチューブの末端に設置されたイオン検出部へ到達する時間により、イオンの m/z を区別することができます。フライトチューブを直線的に利用するTOFをリニアモード、リフレクトロンを用いてフライトチューブ内を折り返し的に利用するTOFをリフレクトロンモード(図26)と呼びます。式7に示したように、飛行時間(t)

は m/z の平方根に比例するため、一定の飛行距離(l)を移動するイオンの間で小さい m/z のイオンが大きいイオンより先に検出器に到達します。つまり、その他のパラメータがすべて一定であれば、飛行時間(t)から m/z を求めることができます。飛行時間型質量分析部は測定時間を長くすれば、より大きな m/z のイオンを検出することか理論上可能です。生体や合成高分子などの m/z の大きなイオンの分析に適しています。

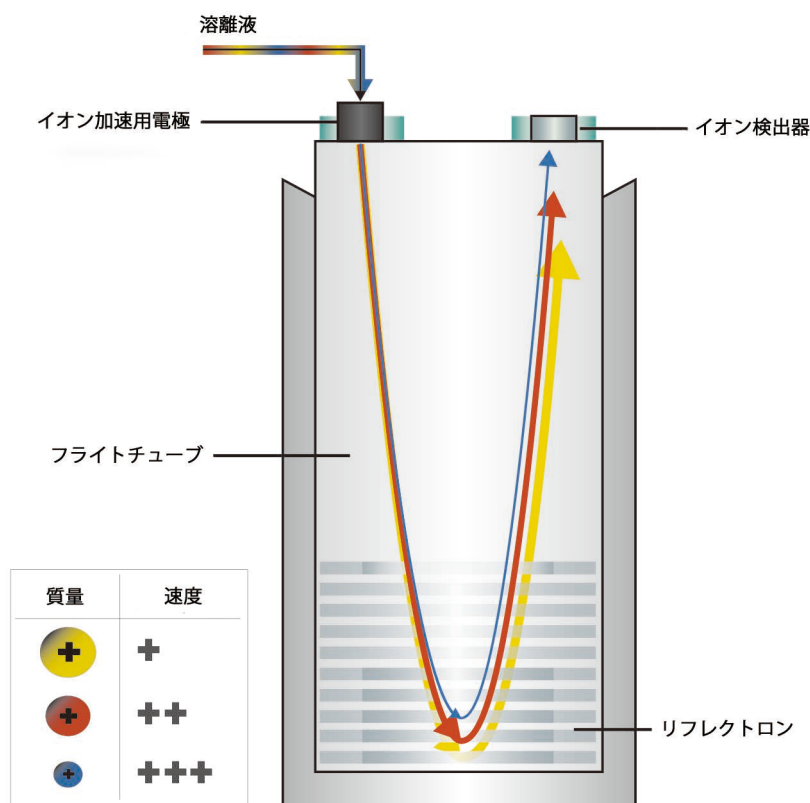


図26 飛行時間(TOF)型質量分離部の模式図

式7:

$$T = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m}{2zeV}}$$

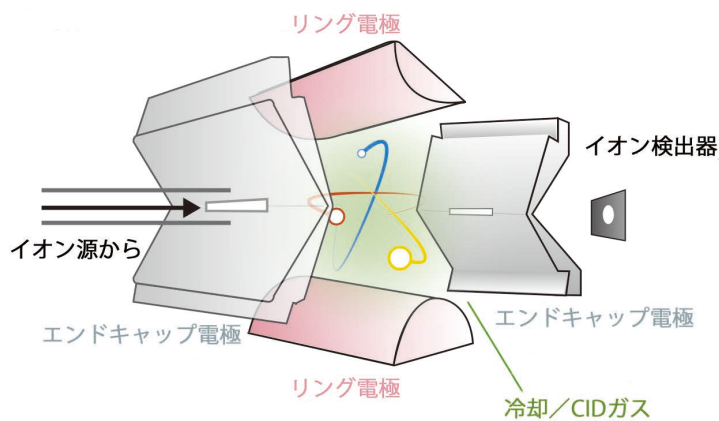
T: 飛行時間 e: 電気質量 m: イオンの質量 V: 加速電圧 v: イオンの速度 L: 飛行距離 z: イオンの電荷

イオントラップ(IT)型

イオントラップ型質量分析計は、四重極型の質量分離部と同じ原理を利用していますが、電極の形状および電場条件の走査方法を変えることで異なる性質を持った質量分離部となっています。一対の対向する四重極ロッドをドーナツ形状に変形させたリング電極(1個)と、残る四重極ロッドでリング電極を挟むようにエンドキャップ電極(2個)を配置して構成されています(図27)。イオントラップ質量分離部の断面図は四重極型ロッドと同じ双曲面状をしています。イオンは、一方のエンドキャップ電極から導入され、質量分離やイオンは他方のエンドキャップ電極からイオン検出部へ移動します。イオントラップ型質量分離部は、図24のx軸上に電場条件を走査します。電場条件A

の場合、 m_1 、 m_2 、 m_3 は安定振動をしているのでIT内にトラップされます。電場条件Bを超えると m_1 は不安定振動するためIT外に放出され、イオン検出部でその量を測定します。同様に電場条件Cを超えると m_2 が放出され、その量を測定します。このようにすべてのイオンを一旦、トラップしたあとで、それぞれのイオン量を測定するのがイオントラップ型質量分離部です。トラップできるイオン量は少ないですが四重極型に比べイオンをロスしないので、スキャン測定(=定性分析)に向いています。しかし、選択イオンモニタリングモードを持たないので定量分析には四重極型が向いているといわれています。

(A) 安定したイオン振動



(B) 振動の不安定化によるイオン群の放電

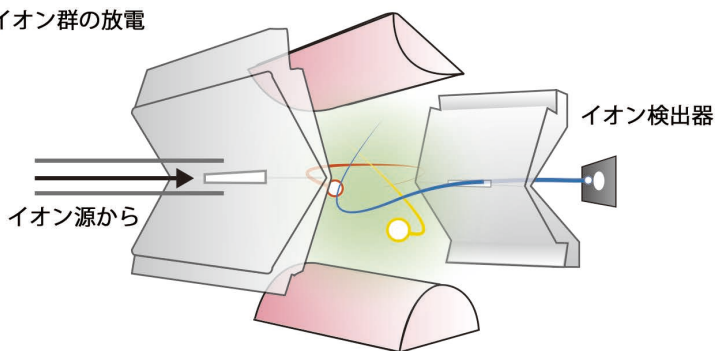


図27 イオントラップ(IT)型質量分離部の模式図

GC-MSシステムにおける質量分析計の比較

質量分析計は現在、極めて多様な用途に用いられています。それぞれの質量分析計にはそれぞれの特徴があり、長所と短所があります。これらの質量分析計の原理、特徴および特性を理解し、分析に最も適した装置を選択することが重要です。

質量分析計の主な長所と短所を表9にまとめました。高い性能、シンプルな構造、価格、操作性の点で、四重極質量分析計はほとんどの用途で優れた評価であり、GC-MS市場で多くの支持を得ました。

表9 様々な質量分析計の長所と短所

質量分析計	説明	長所	短所
扇型磁場	連続スキャン	- 高分解能 - ダイナミックレンジが広い - 高い再現性 - 高感度	- 高価で装置が大きい - スキャン測定に時間を要する - 高真空が必要
四重極	マスフィルタの連続スキャン	- コンパクトで構造がシンプル - 比較的安価 - 良好な選択性(選択イオン検出) - 中程度の真空条件	- 質量範囲が狭い - 分解能が低い - 定性情報が少ない
飛行時間 (TOF) 型	非スキャンパルス	- 高感度 - 高分解能 - 質量範囲が広い - 高速スキャンが可能	- MSへのパルス導入が必要 - 高速データ取得が必要
イオントラップ オービトラップ	トラップパルス	- コンパクトで構造がシンプル - スキャン測定での感度が高い - 高分解能	- ダイナミックレンジが狭い - トラップ量に制限を受ける - 分解能が低い - MSへのパルス導入が必要

MS/MSシステムの入門

質量分析計は定量および定性分析において非常に有用で強力なツールです。さらに、 m/z に基づいて成分を識別し、元素組成、同位体分析および構造情報に関する正確な質量情報を得ることができます。しかし、シングルの質量分析計には限界があります。感度及びクロマトグラフィーの分解能が不十分な場合には、シングルの質量分析計では十分な情報が得られないことがあります。これは、複雑なサンプルマトリックス、微量分析、分離困難な化合物（例：異性体）を扱う場合に問題となります。こうした場合に、より高い選択性と感度を有し、目的化合物の特徴的な質量と構造情報を得る技術が必要とされます。MS/MSは、シングルの質量分析が直面する課題の解決策として有効な役割を果たします。MS/MSでは化合物をより詳細に識別、確認できます。タンデム*またはハイブリッド** MSとしても知られるMS/MSシステム（図28）は、中間にある衝突または断片化させるセルと直列に接続された2つの質量分離部で構成されます。シングルのMSシステムと同様に、MS/MSシステムは、MS分析の前にGCを結合することができます。

図28は、MS/MSシステムの基本構成を示しています。イオンは、最初の質量分離部(MS1)で分離されます。分離されたイオン(前駆イオンとしても知られる)はコリジョンセル(衝突セル)に導入され断片化し、プロダクトイオンとしても知られるフラグメントイオンを生成します。これらのプロダクトイオンは、第2の質量分離部(MS2)でさらに分離されます。追加のコリジョンセルとMS2により、MS/MSシステムでは詳細な質量情報が得られ、干渉とバックグラウンドノイズが低減され、優れた選択性と感度が得られます。次のセクションでは、これらの拡張機能を備えたMS/MSシステムの特性とプロセスについて説明します。

*タンデムMSとは、同一の質量分析器(例:トリプル四重極)を用いたMS/MSシステムを指す。

**ハイブリッドMSは、異なるMSシステム(例: 四重極-飛行時間型質量分析計)を備えたMS/MSシステムを指す。

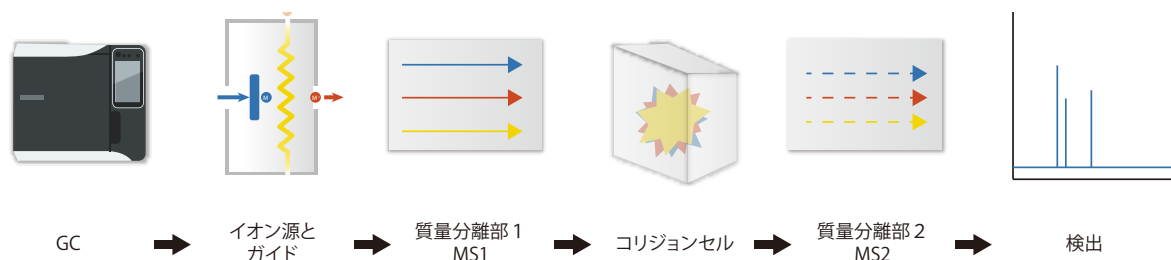


図28 基本的なGC-MS/MSの構成

衝突誘起解離(Collision Induced Dissociation: CID)

コリジョンセル(衝突セル)は、その名称が示すように、衝突と断片化が発生する箇所です。前駆イオンの断片化が起こり、これにより各化合物に対してユニークなMSデータを与えるプロダクトイオンを生成します。衝突誘起解離(CID)は一般的な断片化の方法であり、図29ではコリジョンセルで起こるCIDのプロセスをまとめています。CIDの他に、電子捕獲解離、表面誘起解離および光解離のような断片化の誘起方法がありますが、これらは一般的ではありません。CIDが起きると、MS1によって選ばれた m/z の前駆イオンが不活性ガス(例:ヘリウム、アルゴン、キセノン、窒素)で満たされたコリジョンセルに導入されます。前駆イオンと不活性ガスとの衝突は振動磁場の印加により誘起されます。衝突により運動エネルギーが分子励起(内部エネルギー)に変換され、化学結合が切断されてプロダクトイオンが生成されます。断片化の度合いとプロダクトイオン種の生成は供給されるエネルギーに依存します。これは結合時は切断時に要する他のエネルギーよりも高い活性化エネルギーを必要とするためです。

供給されたエネルギーは衝突エネルギー(CE)と呼ばれます。CID衝突エネルギーが0ボルトの場合、前駆イオンは一般

的には断片化せず、プロダクトイオンは生成されない、もしくは最小で分子イオンが最多量になります。CEが増加すると、断片化が起こり分子イオンが減少し、さまざまなプロダクトイオンが生成されます。さらに高い衝突エネルギー(50 eV超)では、断片化の度合いはより広範囲に及び、マスペクトルは分子イオンを示さず、より低い m/z のプロダクトイオンを大量に生成します。前駆イオンからプロダクトイオンへのそれぞれの遷移に対して、衝突エネルギーを最適化し、より高い目的化合物のシグナル値を取得する必要があります。



図29 MS/MSシステムのコリジョンセル内部で生じるCIDの模式図

MS/MSシステムの各種MSモード

前のセクションでは、図25を用いて、シングル四重極MSのスクリーンモードおよび選択イオンモニタリング(SIM)モードについて説明しました。同様に、MS/MSシステムにおいて、各質量分離部(MS1およびMS2)は、スクリーンまたはSIM(固定)モードを選択することができます。組み合わせにより、(a)プロダクトイオンスクリーン、(b)プリカーサーイオンスクリーン、(c)ニュートラルロススクリーン、および(d)多重反応モニタリングなどの様々なスクリーンモードおよびモニタリングモード(図30)で測定することができます。MS/MSシステムで利用可能なこれらのモードは、使用する質量分離部に依存するという点に注意することが重要です。例えばプリカーサーイオンスクリーンとニュートラルロススクリーンは、時間ベースMS*では使用できない場合があります。選択反応モニタリング(SRM)はIUPACにより提唱された用語でしたが、当社を含む機器ベンダーは多重反応モニタリング(MRM)を用いています。現在、SRMという用語は、単一のターゲットに適用される技術及び複数のSRMに対するMRMを示すために使用することをIUPACは推奨しています。現在は、同時にモニターされる前駆体/プロダクト対の数に関係なく、MRMと呼ばれています。MRMを実施する前の、プロダクトイオンスクリーンは、通常最も多いプロダクトイオンを確認するために実

施されます。結論として、MS/MSにおけるこれらのスクリーンとモニタリングモードにより、ノイズや干渉を除去するだけでなく、より高い選択性と感度を得ることができます。

* 時間ベースMSとは、イオンを時間的に分離し、固定点で連続的に検出する質量分析法を指す。時間ベースMSの例は、イオントラップやオービトラップMSが挙げられる。一方、空間ベースMSは、軌跡半径に関する偏差に基づいて空間的にイオンを分離する。空間ベースMSの例として、扇形磁場および四重極MSがある。

GC-MS/MSのMRMモードにおけるすべての単一化合物及び個々の遷移に関して、衝突エネルギーは最適化され感度及び選択性を高めます。MRMモードの使用により複雑なマトリックス内での化合物の高感度分析が可能になります。

GCMS機能紹介ムービー

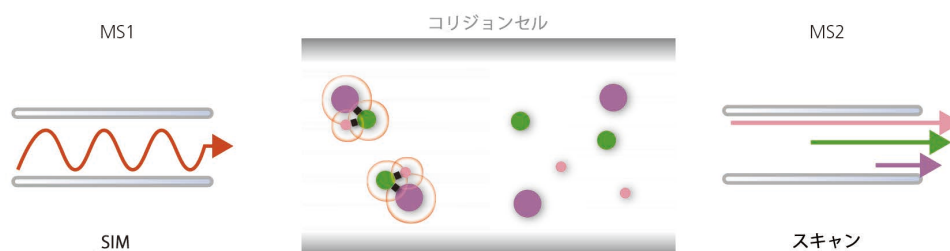
効率的なMRMメソッドのセットアップやMRMトランジションの自動最適化についてご覧になれます

[Click here](#)



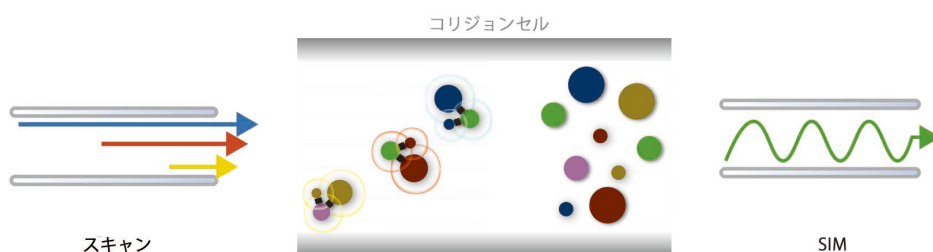
(a) プロダクトイオンスキャンモード

MS1でプリカーサーイオンの m/z を固定し、CIDで生成したプロダクトイオン群をMS2で測定します。対象化合物の構造情報を得る基本的な分析です。



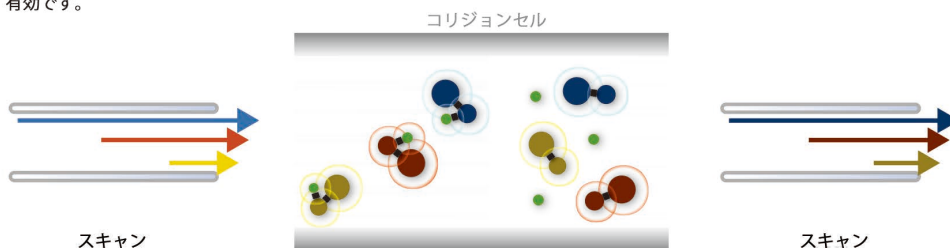
(b) プリカーサーイオンスキャンモード

CIDで生成したプロダクトイオンが、MS2で設定した m/z である場合、MS1の m/z に基づいたマススペクトルを表示させます。重要なプロダクトイオンを与えるプリカーサーイオンの検出およびその m/z 情報を得るために使用します。



(c) ニュートラルロススキャンモード

MS1およびMS2を一定の差を保って連動走査させます。プロダクトイオンから一定の質量ロス(ニュートラルロス)によるフラグメンテーションが起こった場合にイオン量が記録されます。同様のフラグメンテーションを起こす成分を見つけ出すのに有効です。



(d) 多重反応モニタリング(MRM)モード

対象化合物に応じた、プリカーサーイオンの m/z とプロダクトイオンの m/z をMS1とMS2に設定することで、より選択性の高いイオン検出が可能です。LC-MSによる高感度分析に極めて有用な測定モードです。

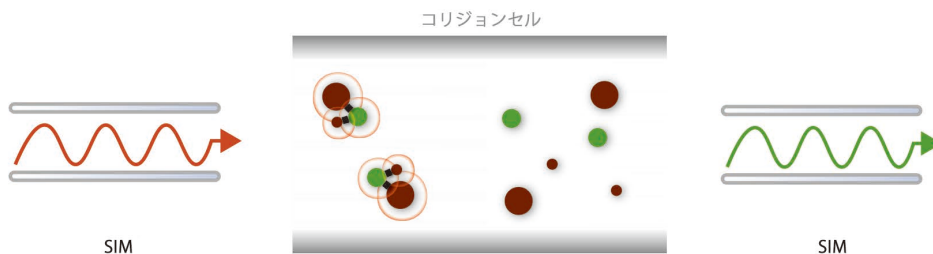


図30 MS/MSシステムの測定モード

MS/MSシステムの種類と主な特徴

四重極、扇形磁場、TOF-MSにおいても、2つの質量分離部を使用することにより、タンデムおよびハイブリッドの装置を構成することができます。主な例としては、トリプル四重極MS、二重収束MS、四重極飛行時間型MSなどがあります。個々の質量分析計の分離原理は、MS/MSシステムに組み込まれていても変わりません。このようなシステムの主な特徴や、それらの用途、長所、および制限について詳しく説明します。

トリプル四重極質量分析計

最もシンプルで一般的なMS/MSシステムは、トリプル四重極質量分析計(TQMS)です。これは第1と第3の四重極と直列に配置された3つの四重極から成り、第1と第3の四重極がそれぞれMS1とMS2として作用し、中間の四重極がコリジョンセルとしての機能を果たします(図31)。プリカーサーイオンキャン、ニュートラルロスキャンおよびMRMを使用することにより、TQMSは最小限のバックグラウンドで優れた選択性と高感度を実現することができます。TQMSは定量分析に優れた装置です。TQMSは、他のタイプのMS/MSと比較して質量精度と分解能の点で劣るため、未知化合物の構造決定目的には一般的には使用されていません。また、TQMSにおける高感度MRMモードを利用するためには、化合物(例: 分子イオン質量)の事前情報を得ておく必要があります。

最近まで、扇形磁場型質量分析計における磁場と電場の両方からなる二重収束GC-MSは、食品中のダイオキシン分析に適した質量分析計でした。しかし、トリプル四重極GC-MSによる定量精度の向上により、高感度トリプル四重極GC-MSによって高分解能二重収束GC-MSと同等の分析結果を得ることができます。トリプル四重極GC-MSは、比較的低コストで使いやすいという特長を持つため、欧州を中心に食品中のダイオキシン分析での利用が進んでいます。

(1) Technical Report

Determination of Polychlorinated
Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans
(PCDD/Fs) in Foodstuffs and Animal
Feed Using a Triple Quadrupole
GCMS-TQ8040 System with Smart
MRM Transforms Laboratory Analysis

[Click here](#)



(2) Technical Report

Analysis of Dioxins in Foods and
Feeds Using GC-MS/MS

[Click here](#)

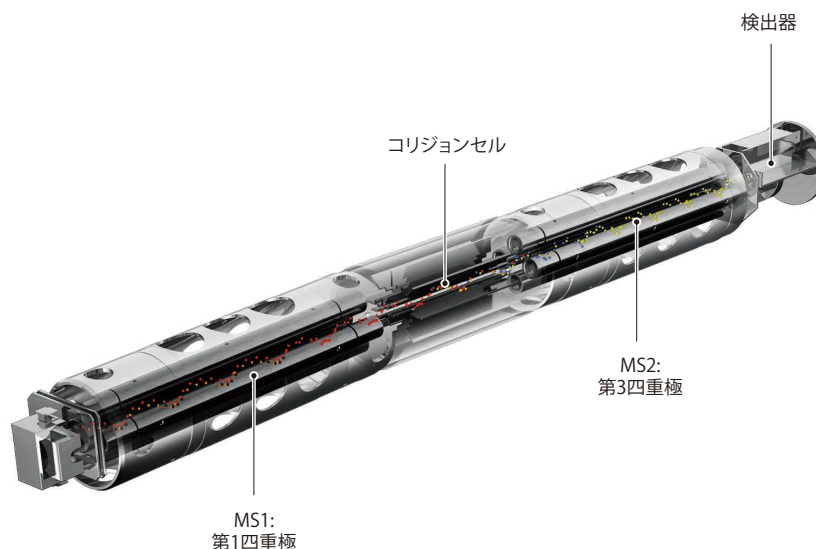


図31 トリプル四重極質量分析計(TQMS)の模式図

四重極飛行時間型質量分析計

TQMSでの最後の四重極質量分離部をTOF型に切り替えることにより、Q-TOFハイブリッドMSを構成できます。TOF-MSによる、このハイブリッドシステムは、優れたダイナミックレンジ、高い質量分解能、および質量精度を提供します。また、精度の良い定量分析が可能です。Q-TOF MSのフルスキャンおよびフルイオン透過機能により、1回の操作ですべてのイオンを捕捉し、再取得することなく新規化合物および未知化合物のデータを再解析できます。これらの特性により、環境試料や食品での複雑なマトリクス中の未知化合物の検出やメタボロミクス研究のような高分解能精密質量分析などに使用されます。

本章では、様々なGC-MSとGC-MS/MSシステムについて説明しました。それぞれに重要な特徴、長所、短所があり、分析の目的に応じた最適なGC-MSシステムを選択する必要があります。これらの情報がお客様のニーズに最も適したGC-MS (またはGC-MS/MS) システムの選択にお役立て頂ければ幸いです。

アプリケーションで使用されているMRMモードについてはこちらをご参照ください。

- (1) Determination of Organochlorine
Pesticides and Polychlorinated
Biphenyls Using GC-MS/MS
Operated in the MRM Mode

[Click here](#)



- (2) Determination of
N-Nitrosamines by
USEPA Method 521 using
Triple Quadrupole Gas
Chromatography Mass
Spectrometry

[Click here](#)



GC-MSの課題、動向、開発

GC-MSは、その進化によって一般的な分析装置になりましたが、使用上の制約や課題は多く残っています。第4章では、GC-MSを使用する上でのこれらの制約と課題、および最近の装置ニーズについて説明します。さらに、この章ではいくつかのソリューションと、サンプル前処理、GC-MSへの試料注入に関する現在の傾向について説明します。



概要

GC-MS技術は長年にわたり様々な分野に適用されて、機器分析の最前線で使用されています。その背景には、感度、使いやすさ、頑強性、迅速性およびマススペクトルライブラリの存在があります。

GC-MSは定量分析と定性分析の両機能を備えており、近年益々多くの産業において必要な分析機器となっています。



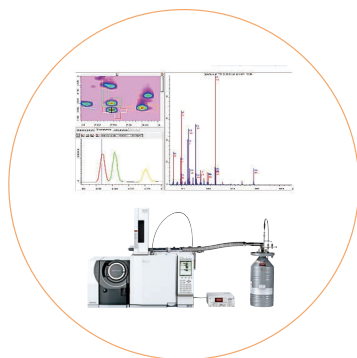
ただし、GC-MSにはいくつかの制限があります。前章で説明したように、GCとGC-MSは主に揮発性および耐熱性化合物の分析に用いられます。このような特性を持たない、不揮発性や熱安定性の低い化合物は、誘導体化などのサンプル前処理が必要です。このようなサンプル前処理には、手間と時間を要し、場合によっては特別なスキルが必要となります。さらに、GCはクロマトグラフィー分離の制限を受けます。GCの分離は化合物の極性と沸点に依存するため、同じような性質をもつ異性体などの分離が困難です。こうした制約があるにもかかわらず、GC-MSは広く利用されているのは、LC-MSではイオン化手法の選択や制限および液体クロマトグラフィー分離の複雑さがあるため、GC-MSを選択される場合が多いです。

GC-MSの利用拡大に伴い、分析者の要求に応えるだけでなく、機器メーカーはGC-MSの適用範囲を広げ、GC-MSワークフローの簡素化を進めています。現在のGC-MS開発動向は、ハイスループット、高効率分析の実現に焦点が当てられています。これらを達成するために、サンプル前処理、装置へのサンプル導入、分離およびデータ取得と解析など、ワークフローを徹底的に調査しました。GC-MSプロセス全体を合理化や自動化するために、さまざまなアクセサリ、ハードウェアおよびソフトウェアの改良や開発が行われました。この最終章では、GC-MSの現在の動向と開発に関する情報提供を目的としています。

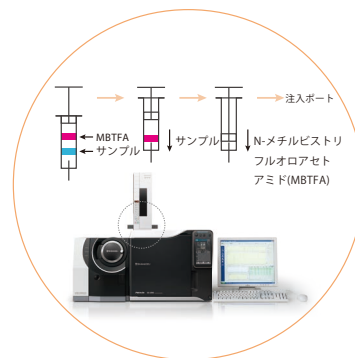
現在の傾向：GC-MSの構成とアプリケーション

GC-MSは様々な装置と組み合わせることで、使いやすさ、高速性、汎用性、および自動化機能をユーザーに提供するように設計されています。

このセクションで説明するシステム構成とアクセサリは、機能に基づいて3つのグループに分類できます。



2次元GC-MS
2D-GC-MS



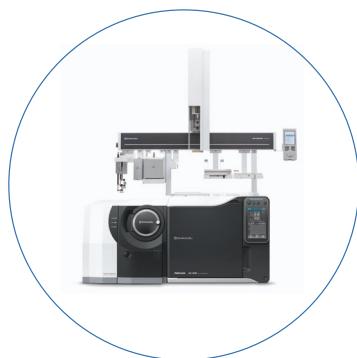
オンカラム誘導体化

サンプル準備とさらなるクロマトグラフィー分離
(オンラインあるいはオンカラム構成)

高速、高効率
&
高スループット

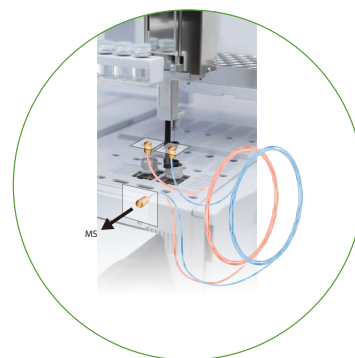
サンプル導入

多機能オートサンブラ、熱脱着、熱分解、
パージトラップ、マルチモード、他の技術との互換性
(ITEX、SPME-Arrow)



GC-MS操作

Twin Line MS システム



多次元GC(MDGC)と2次元GC-MS(2D-GC-MS)

多次元GC(Multi-Dimensional GC: MDGC)は、一般的に2D-GCまたはGCxGCとして知られており、1つのGCカラム(例: 共溶出化合物)では分離できない複雑なサンプルや化合物に適しています。2D-GCは異なる固定相の2つのカラムを利用するので、2つの分離メカニズムが存在します。2D-GCシステムの例を図32に示します。ここでは、第1カラムは非極性相カラムを設置しています。

化合物は第1カラムの非極性相カラムにより、まず沸点によって分離され、第2カラムの極性固定相カラムで化合物の極性によって、さらに分離されます。このような2D-GC構成は、石油製品、芳香剤及び光学異性体だけでなく、通常のカラム1種類のみを使用するGCシステムでは、ピークが主要ピークによって隠されるなど、複雑なサンプルマトリックス内の微量化合物の分析に適用できます。この汎用的なシステムにより、サンプルを簡単に分離することができます。

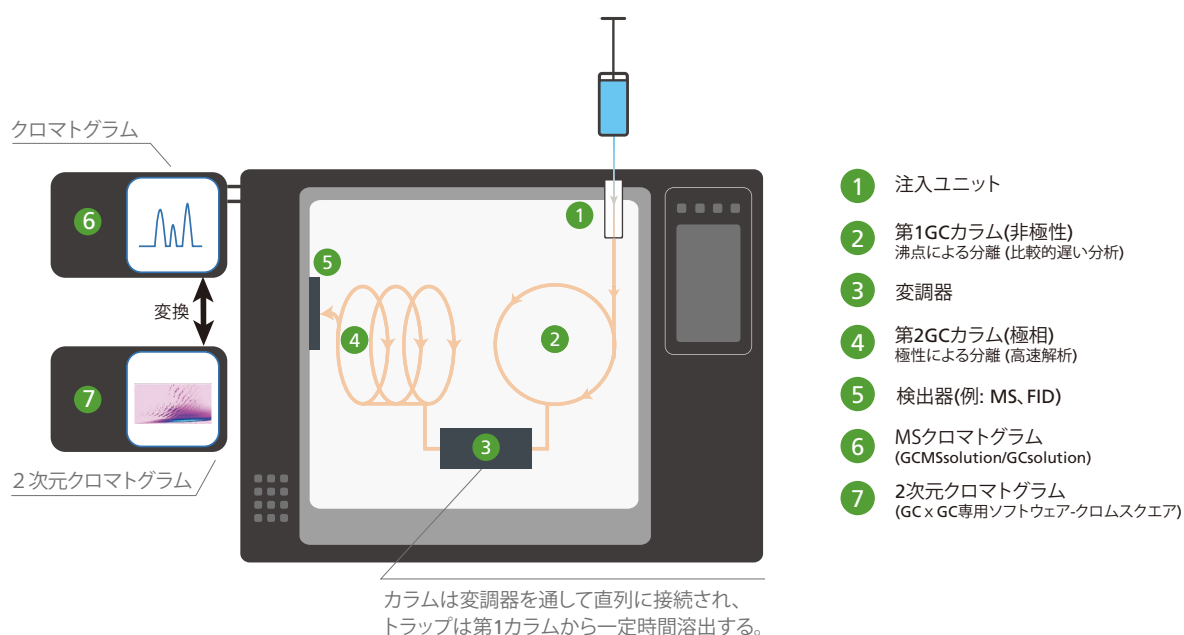


図32 2D-GC (GC x GC)の装置構成

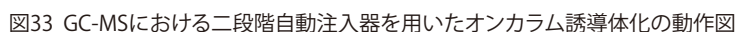
GC×GC Handbook のご紹介

GCxGC分析の基礎や、GCxGCを使ったアプリケーションをまとめました。

- Application Compendium of Comprehensive 2D GC Vol.1-5
- Fundamental Principles of Comprehensive 2D GC



従来、誘導体化は一般的にGC-MS分析の前に実験台で実施されます。自動化と技術進歩により、オンカラム誘導体化が可能となり、現在では、オートサンプラにより、誘導体化を自動化し、GC-MS内で行うことができます。N-メチル-ピストリフルオロアセトアミド (MBTFA) を用いるオンカラム誘導体化の例を図33に示します。この技術は実験室での手動作業と全体的なサンプル準備時間を短縮し、迅速で確かな分析を実現します。



GC-MSのサンプル導入システムは、固体、液体、気体の異なる相を別々にGC-MSに導入することができます。これらの汎用システムは操作手順が異なりますが、最終的に目的化合物をGC-MSのイオン源に送り込みます。図34は、ワークフローを単純化し、サンプル導入に必要な手作業と時間を削減する5つのシステムを表しています。

多機能
オート
サンプラ



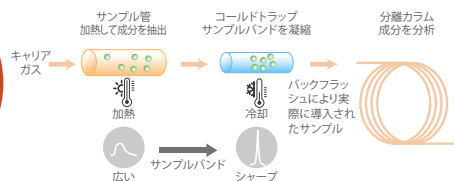
- 液体サンプル注入、ヘッドスペース注入(HS)、固相マイクロ抽出注入(SPME)の3つのサンプル方法に対応
- 単一のオートサンプラを使用して、さまざまな状態のサンプルが分析可能
- 連続稼働時の注入方法の自動切り替えが可能
- サンプルの自動調整 (ISの添加、希釈等) を、同じ自動注入装置を用いて行うことが可能、データ取得の速度と信頼性が向上する

Click here



AOC-6000 Plus

熱脱着



- ガスおよび揮発性物質分析 (有害大気汚染物質など) に最適
- 溶剤を必要としない、ユーザーに優しい設計と操作 (操作・メンテナンスが容易)
- コールドポイントが無く流路の短いサンプルラインを用いた高沸点化合物の高感度分析
- オーバーラップ機能と割り込み機能により、効率的な分析が可能

Click here



TD-30シリーズ

熱分解



- 高温、不活性環境下、溶媒を必要とせずに物質を熱抽出もしくは接熱分解分析できる
- GCに直接導入することができないポリマー及びその他サンプルの特性評価のための汎用ツール

Click here



Py-Screener Ver.2

- ポリマー、玩具および食品包装内のフタル酸エステルを選択的に検出、定量
- 操作が簡単で、標準試料、サンプリングツールキット、専用ソフトウェアが含まれる

パージトラップ

- 採水サンプル中の揮発性化合物の迅速分析に利用
- 不活性ガスを使ってサンプルをパージ、目的の揮発性化合物を吸着剤に捕集・濃縮し、加熱により脱着してGCに導入

Click here



GCMS Application Data Sheet
(アプリケーションデータシート)

パージ・トラップーGC-MSによる水道用資機材浸出液の分析

Click here



パージ・トラップ分析システム

マルチモード
サンプル導入口
(OPTIC-4)

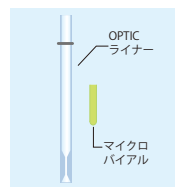
- 幅広い注入モードに対応、一つの注入口ですべてのモードに対応
- 理想的な流路を採用し、コールドポイントを無くし、高沸点化合物に最適
- 「Difficult Matrix Introduction (DMI) モード」による前処理の簡略化

Click here



OPTIC-4

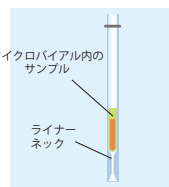
DMIとは、サンプルを含むマイクロバイアルをライナー内に入れ、そのライナーを注入口で加熱してサンプルを分析する方法。注入口の温度を調節することにより、不揮発性不純物をマイクロバイアルに残すことができ、簡単な前処理でGC-MS分析が可能。



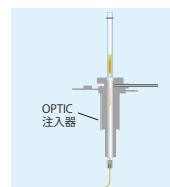
ライナーとマイクロバイアル



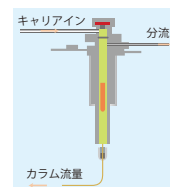
マイクロバイアル内の液体サンプル
マイクロバイアル内の固体サンプル



サンプルを含むマイクロバイアルをライナーに入れる



ライナーが注入口に挿入される(オプションで自動ライナー交換が可能)



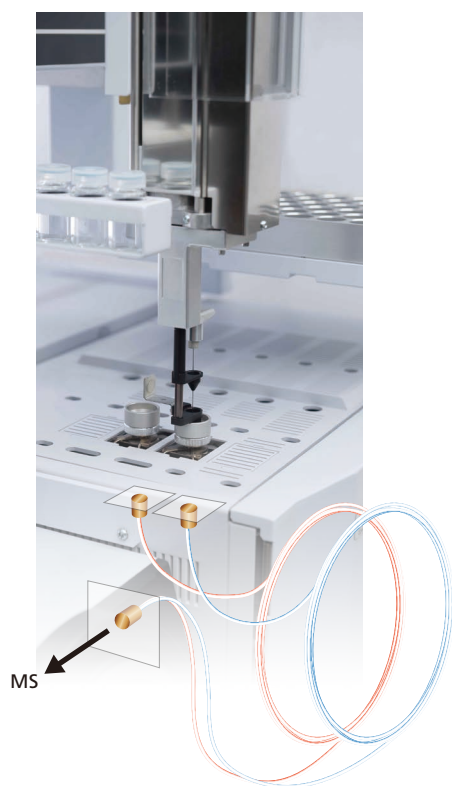
ライナーを加熱し、揮発性および半揮発性化合物を分離カラムに導入。不揮発性化合物はマイクロバイアル内に残存する。

図34 5つのGC-MSサンプル導入システム

Twin Line MS システム

サンプル前処理工程の簡素化、サンプル導入手順の自動化とは別に当社は日常のGC/MS分析をより簡単かつ効率的に行う方法を検討し、Twin Line MS システムを開発しました。このシステムでは、MSの真空を解除することなく2種のカラムを使用できます。これにより効率が向上し、1台のGC-MSで異なるキャピラリーカラムでの分析を実施する必要があるユーザーのダウンタイムが短縮されます。

このTwin Line MSシステムは、当社GC-MSの大容量真空システムと、カラム内のキャリアガス流量を極めて正確に制御することによって可能となります。Twin Line MS システムでは、連続分析中のサンプル導入法と使用するカラムを自動で切り替える事ができます。



*Twin Lineは、2つのラインの同時分析に対応していません。

Twin Line MSシステム(オプション)

[Click here](#)



図35 Twin Line MS システム

ヘッドスペースGC-FID/MS検出器分割システムを使用した医薬品残留溶媒のFIDとMSの同時検出についての紹介

Application News

HS-GC-FID/MSを用いた

医薬品残留溶媒測定における定性分析

—USP467 非水溶性試料—

[Click here](#)



超高速質量分析(UFMS)

当社はお客様の要求に応えるだけでなく、最先端の技術を提供するGC-MS装置を設計・製造するために、幅広い製品の研究開発を行っています。これらの先端技術、特に超高速質量分析 (UFMS) は、質量分析の技術性能向上のために開発されました。ハードウェアやソフトウェアなど、UFMSにはいくつかの構成要素がありますが、いずれもさまざまな機能を備えています。

これらの構成要素は、高感度かつ堅牢な機器を生み出し、装置のダウンタイム、メンテナンス時間の短縮およびメンテナンス頻度の低減を実現しました。UFMSの大きな特徴の一つは、(a) プリロッド、(b) Off-Axisイオン光学、(c) UFsweeperコリジョンセル、(d)オーバードライブレンズ、(e) 高効率検出器の5つの重要なパーツから構成されます。これらはガスクロマトグラフトリプル四重極質量分析計GCMS-TQ 8050 NXに搭載されています(図36)。



図36 超高速質量分析 (UFMS) の主要ハードウェア

図36では、UFMSの各構成が詳しく描かれています。最初に、プリロッドは四重極質量分析計の前に配置されており、四重極の主ロッドの汚染を防いでいます。夾雑成分の多い試料や多くの注入回数での主ロッドの汚染防御の最前線となります。プリロッドによって四重極のメンテナンスが不要となり、長期間で安定した高感度の分析と正確なマススペクトルを得ることが可能となります。イオン源から移動したイオンは集束され、イオン光学システムを用いて質量分離部に導かれます。イオン光学は、光学レンズによる光集束と同様に、目的の方向にイオンを静電的に導くために使用されます。イオン光学システムでは真空ポンプにより残留粒子や準安定イオンや中性イオンのような非イオン性ガス粒子を除去します。当社のイオン光学系の特徴は、差動排気真空ポンプの容量と設計です。Off-Axisイオン光学系（図36）の設計では、残留粒子はイオン光学系によって偏向されず、直線的に移動します。ターゲットイオンは、第2の四重極および検出器に向けられます。これにより、ターゲットイオンが検出器に移動する際にノイズを透過して集束させ、高感度分析と低い検出限界を実現します。

当社のUFsweeperコリジョンセルは新しい疑似ポテンシャル（図37）により、コリジョンセルに入るイオンが加速され、その勢いが衝突時に維持され超高速イオンsweepingが可能になります。残留イオンもコリジョンセルから効率的に排出されます。これらの効果で、ターゲットイオン透過と衝突誘起解離の効率が改善されます。高感度かつ高効率のコリジョンセルにより、より短い滞留時間および休止時間* によって、必要なイオン強度を得ることができます。これはクロストークを最小化し、他の化合物測定により多くの時間を充当できる事により、多成分分析と高感度MRMを同時に実現します。

* MSおよびMRM測定条件は、複数の構成箇所を制御して切替る。これに必要な時間を、休止時間と呼ぶ。休止時間中はデータを取得できないため、できるだけ短いことが望ましい。

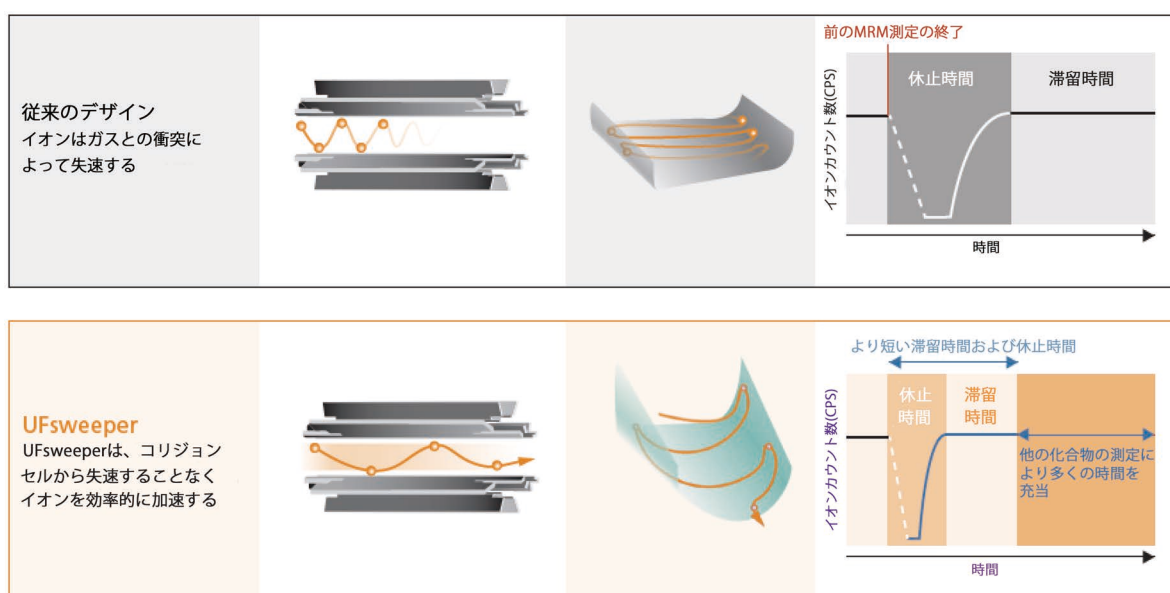
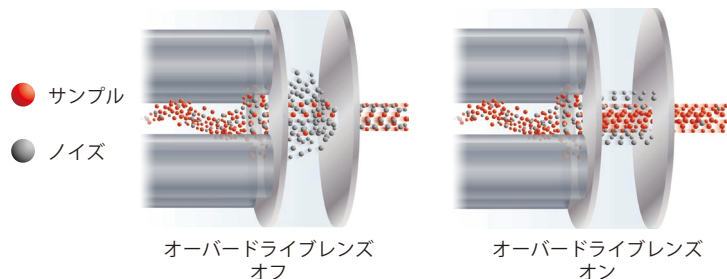


図37 従来のコリジョンセルとUFsweeperコリジョンセルの比較

当社MSが高感度であるもう一つの要因は、オーバードライブレンズ（米国特許第6737644号）と高効率検出器です。検出器の前段に2枚のオーバードライブレンズを設置することにより、ヘリウムやアルゴンなどから生じるランダムノイズを低減し、S/Nの向上を実現しました。レンズへの電圧により、レンズ付近のノイズ成分の低減と、マスフィルターを通過したイオンを収束する効果によりS/Nレベルの向上を実現しました。また、二次電子増倍管部にシールドを搭載することによって、外部からの検出器に対するノイズを低減します。高効率検出器（図38（c））を用いて、より少ないイオンで高い信号強度を得られる検出器を実現しました。これらの技術を総合することで、超微量分析（フェムトグラムレベル）を行うことができます。

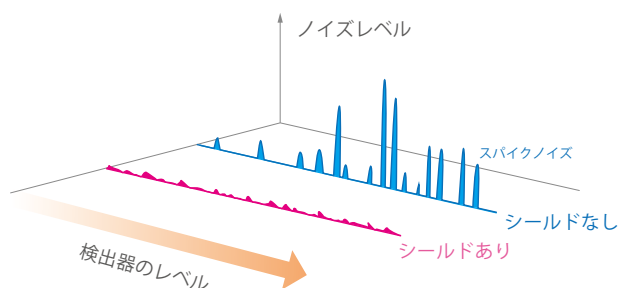
ユーザーの操作性への関心や装置の自動化能力が高まる中、当社はMSソフトウェアプログラムを調査し、メソッド開発とデータ解析プロセスを最適化しました。これらのプログラムは、GC-MSハードウェアと連携して、便利で高い操作性のソフトウェアシステムを実現します。加えて、高速スキャン、保持時間の自動修正を可能にし、定量および定性分析で最適な分析条件を提供します。次項では、MRM Optimization Tool、Smart MRM、Smart データベースなどのメソッド開発機能について説明します。

(a) オーバードライブレンズ



(b) シールド

シールドによりスパイクノイズを低減



(c) 高効率検出器

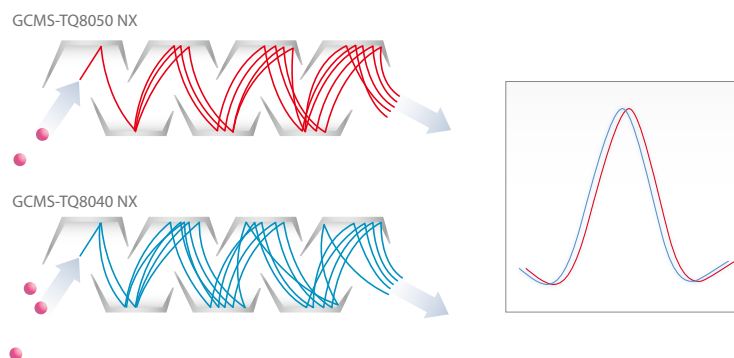


図38 島津製作所UFMSシステム

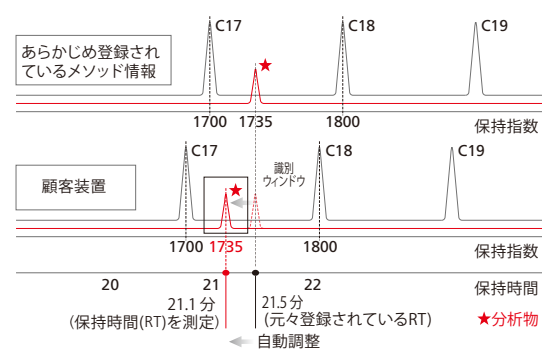
MRM Optimization Toolを使用すると、プロダクトイオンスキャン用メソッドの作成から、プロダクトイオンおよびコリジョンエネルギーの設定まで、メソッド開発のプロセス全体を完全に自動化できます。各コリジョンエネルギー(CE)によって採取したプロダクトイオンスキャンデータから、最適な値を自動探索するほか、設定された情報はデータベースファイル「Smart Database」に登録し、「Smart MRM」でメソッド作成ができます。トランジションの設定には多くの分析と解析時間を要しますが、「MRM Optimization Tool」機能では、一連の作業を自動化しMRMメソッド作成をサポートします。

Smart MRM/SIM機能は、1回の分析で400以上の化合物を分析できるMRM/SIMメソッドを作成します。あらかじめ保持指標、トランジションが登録された各種データベースにおいて、この機能は自動で保持時間を修正でき、MRM、SIMモードの多成分一斉分析に最適な測定プログラムを自動で作成できます。保持時間の修正はAART機能を使用して目的化合物の標準試料を使用することなく簡単に行うことができ、高い精度で保持時間を推定し修正します。Smart MRM/SIMを使用することで、メソッド開発およびメソッドの修正に費やす時間が大幅に低減します。

Smart MRM



化合物の保持時間の自動修正 (AART)



- 保持指標とアルカンの保持時間に基づいて修正
- データ取得、解析方法のパラメータを同時に簡単調整

MRM最適化ツール

MRMメソッド開発の効率と精度の向上

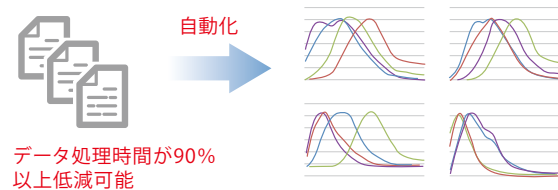
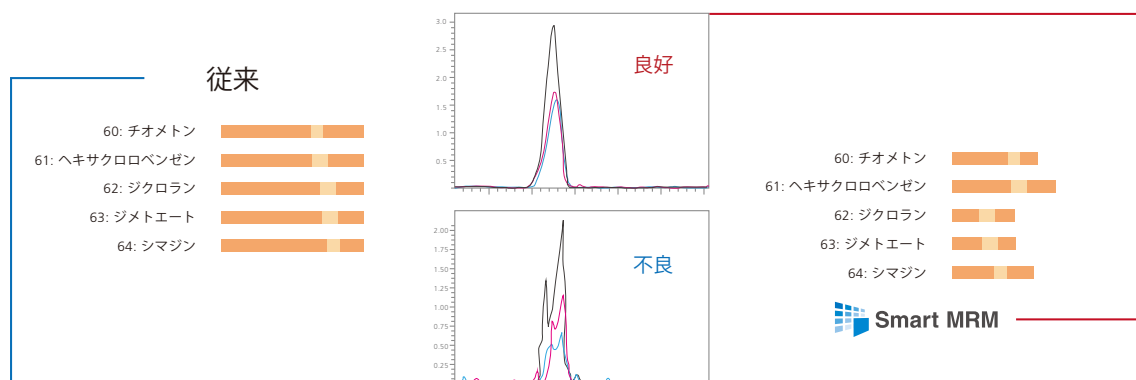


図39 MRM最適化ツール
MRMメソッド開発の効率及び精度を向上

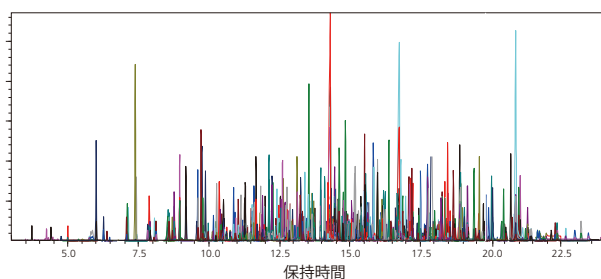
従来のMRMメソッドと島津製作所Smart MRMの比較



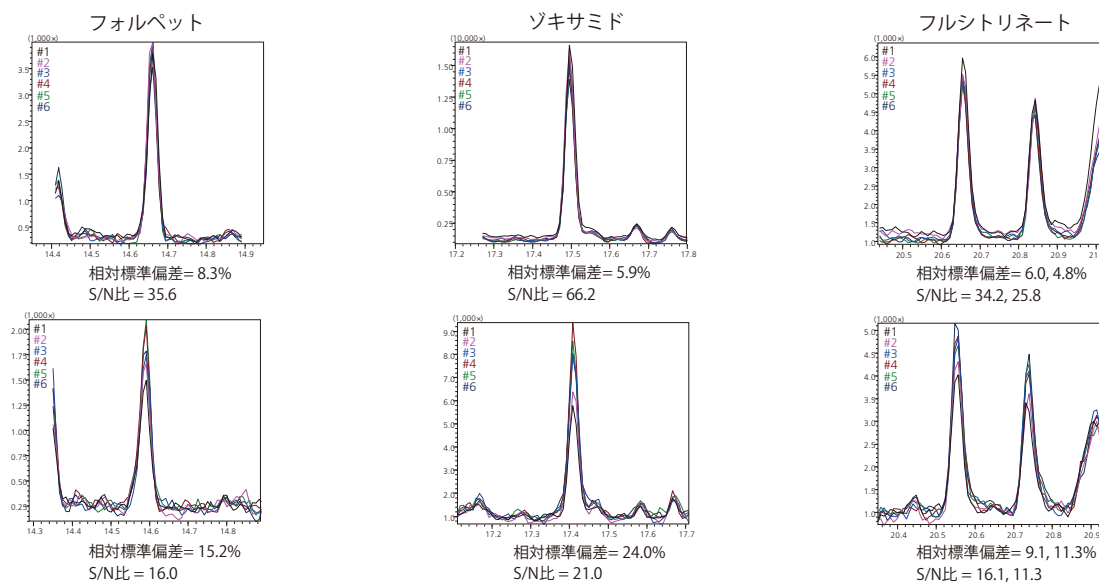
Application Data Sheet

Smart SIMを用いた農薬418成分一斉分析

[Click here](#)



農薬混合標準液の100 ng/mLのSIMクロマトグラム



2ng/mLサンプルのSIMクロマトグラム、相対標準偏差(RSD)および平均S/N比

図40 従来のMRMメソッドと島津製作所Smart MRM/SIMの比較

最適化されたMRMトランジションとそれに関連するコリジョンエネルギー、および保持指標が、Smart Databaseには登録されており、ユーザーによる追加登録も可能です。Smart Databaseでは目的に応じた最適なGCカラムも推奨しています。

当社では、Smart Environmental Database、Smart Forensic Database、Smart Pesticides Databaseなど、スクリーニングや定量分析に適したさまざまなデータベースを保有しています。

包括的な使い易さとして、分析操作に関する機能だけでなく、メンテナンス頻度の低減と容易さ、メンテナンスをサポートする機能などがあります。当社の質量分析計は、装置の汚染を避け、メンテナンス頻度を低減し、高精度で高感度な結果が得られるように設計されています。GC-MSではプリロードとイオン

源の機構が代表的です。その他、簡単かつ迅速に消耗品交換するための Easy sTop機能やClickTekを搭載しており、スムーズで簡単なメンテナンスを実施するためのトラブルシューティングガイドMSNAVIGATORも準備されています。

MSNAVIGATOR

GCMSソフトウェアに含まれるMSNAVIGATORには、一般的なユーザーメンテナンスの手順がステップごとに簡潔に説明されています。これらの日常的なメンテナンスを、ユーザー自身が簡単かつ安全に行えるようになります。

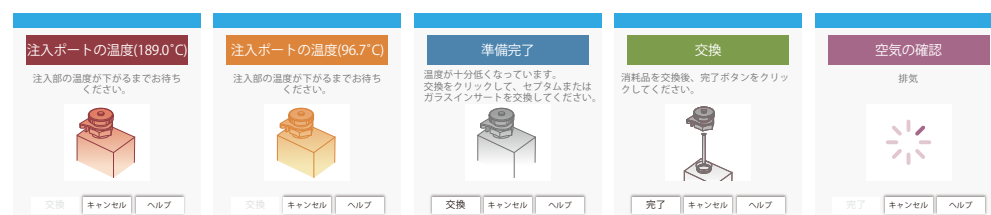
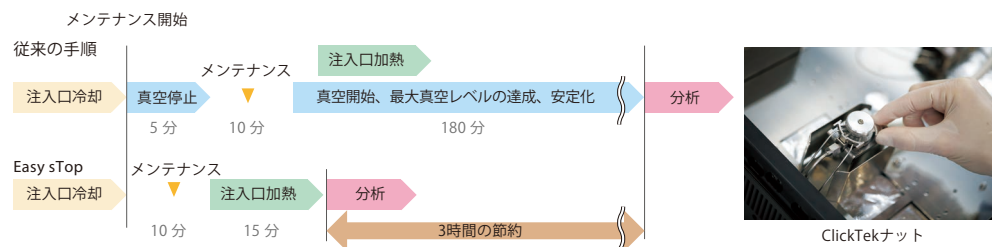


Easy sTOP

Easy sTOPは、インジェクションポートの定期メンテナンスに要する時間を短縮するために特別に設計されています。セプタムおよびガラスインサートの交換は、MS真空システムを停止させることなく行うことができます。ステップごとの説明もあります。

ClickTek

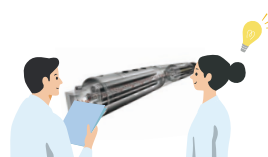
ClickTekは、日常的な分析とメンテナンスをより便利にします。ClickTekのレバーをスライドさせるだけで、注入口ポートを工具なしで開閉できます。



Easy sTopナビゲーターによって、適切な手順でメンテナンスを実行できます。

GCMS機能紹介ムービー

当社GC-MSの様々な機能をムービーで分かりやすくご紹介します。



Click here



GC-MSの今後の動向

GC-MSでのサンプル準備、サンプル分析およびデータ処理などのワークフローでは手間と時間を要する作業が発生します。ワークフローの自動化と最適化は、コアソリューションとしてますます認識されており、こうした技術開発は、GC-MSの重要なトレンドであり続けています。少ない操作で多くの事が処理できる、高効率と高スループットの実現が求められています。

分析者が最小限のサンプル準備で装置に設置することで、開始から終了までプロセスが自動化されること、さらにより迅速なスクリーニングと分析結果の識別のためインテリジェントなデータ処理システムを確立するために研究開発を行っています。より自動化されたシステムと多機能のための開発により、高スループットとより信頼性のあるデータ取得を実現できます。

GC-MSの基礎ガイドでは、GCの基本、GC-MSの主要な概念と原則、およびGC-MSのさまざまな構成と技術について説明しています。本書の内容で、GC-MS分析への理解が深まることを願っています。

1. 連続オーバーラップ機能により分析効率が向上

ITEX、SPME arrow、その他 GC-MS サンプル導入法 (液体、ヘッドスペース、SPME 等) に対応

連続分析フロー

■ オーバーラップ機能あり



■ オーバーラップ機能なし



2. 前処理の自動化により信頼性の高い定量が可能

ソリューションの自動追加により、利便性、データの信頼性が向上



図41 当社のサンプル前処理及び分析用の自動化機能とソフトウェア機能

略語

MS/MS	タンデム質量分析法
MW	分子量
RT	保持時間
SRM	選択反応モニタリング
TIC	全イオン電流
TQ	トリプル四重
UV-VIS	紫外可視近赤外分光法

本文書に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。
なお、本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。
本製品は、医薬品医療機器法に基づく医療機器として承認・認証等を受けておりません。
治療診断目的およびその手続き上での使用はできません。
トラブル解消のため補修用部品・消耗品は純正部品をご採用ください。
外観および仕様は、改良のため予告なく変更することがありますのでご了承ください。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部

604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1

製品情報



価格お問合せ



東京支社 (官公庁担当) (03) 3219-5631 (大学担当) (03) 3219-5616 (会社担当) (03) 3219-5622	つくば支店 (官公庁・大学担当) (029) 851-8511 (会社担当) (029) 851-8515	名古屋支店 (官公庁・大学担当) (052) 565-7521 (会社担当) (052) 565-7531	広島支店 (082) 236-9652
関西支社 (06) 4797-7230	北関東支店 (官公庁・大学担当) (048) 646-0095 (会社担当) (048) 646-0081	京都支店 (官公庁・大学担当) (075) 823-1604 (会社担当) (075) 823-1603	九州支店 (官公庁・大学担当) (092) 283-3332 (会社担当) (092) 283-3334
札幌支店 (011) 700-6605	横浜支店 (官公庁・大学担当) (045) 311-4106 (会社担当) (045) 311-4615	神戸支店 (078) 331-9665	
東北支店 (022) 221-6231	静岡支店 (054) 285-0124	岡山営業所 (086) 221-2511	
郡山営業所 (024) 939-3790		四国支店 (087) 823-6623	
			島津コールセンター ☎ 0120-131691 (操作・分析に関する相談窓口) IP電話等: (075) 813-1691