



なぜ正イオンと負イオンの精密質量を 同じ分析で測定する事は難しいのか 島津のLCMS/Q-TOFが示す解決方法をご紹介します

株式会社島津製作所 分析計測事業部



飛行時間型質量分析装置 TOF-MS



シングル四重極



トリプル四重極



飛行時間型 TOF-MS

イオンが飛行するフライトチューブを備える
高分解能 高質量精度 高価格

SHIMADZU

質量測定の精度が高いほど、正しい答えに近づける

「アミノ酸」が含まれる溶液



「四重極型」質量分析計の結果 → **147.1**



グルタミン、リシンのどちらか or 両方が含まれる

「飛行時間型」質量分析計の結果 → **147.0769**

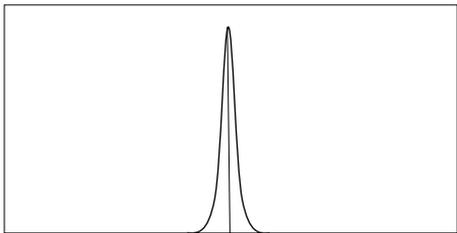


グルタミンは $C_5H_{10}N_2O_3$ で 147.0770
 リシンは $C_6H_{15}N_2O_2$ で 147.1133
 よって含まれるのはグルタミンで確定

3

SHIMADZU

化合物同定に求められる質量精度



1000.0000 m/z

化合物同定(イメージ)

測定m/z	理論m/z	Formula	%
1000.0000	1000.0000	$C_aH_bN_cO_d$	100.0
	1000.0050	$C_eH_fN_gO_h$	30.0

正確な同定のためには
 ppmオーダー(mDaオーダー)の
 質量精度が求められる

4

SHIMADZU

TOF-MS測定の世界ずれと、 質量補正での運用

質量ずれ

質量補正

既知サンプルを測定してm/z値を補正

理論m/z	900.0000		1100.0000
測定値	900.0050	1000.0050	1100.0050
補正值	900.0000	1000.0000	1100.0000

TOF-MSは高精度な測定方法である半面
環境変化に弱く、質量がずれることが多い
既知サンプルによる補正（内標・外標）で運用している

5

SHIMADZU

TOF-MSの原理

加速エネルギー

測定試料 (イオン)

フライトチューブ

検出器

飛行時間

m/z

マススペクトル

m/z

6

SHIMADZU

質量ずれを発生させる2大要因

イオン飛行長の変化

加速電圧の変化

7

SHIMADZU

ジェットコースターでモデル化

スタート

加速電圧
(フライトチューブ電圧)
約10 kV

イオン飛行長
(フライトチューブ長)
約1.5m

ゴール

イオン飛行長の変化

▶

飛行時間の変化

▶

質量(m/z)のずれ

加速電圧の変化

▶

8

SHIMADZU

質量ずれを発生させる2大要因

イオン飛行長の変化

加速電圧の変化

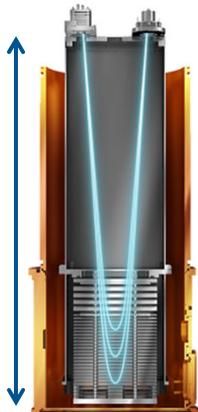
9

SHIMADZU

イオン飛行長は温度により変化する

イオン飛行長を変化させる主要因

フライトチューブの温度変化



金属は熱膨張/熱収縮する

10

SHIMADZU

フライトチューブの温度変化

一般的なステンレス材料 SUS304 の場合
線膨張係数 $17.3 \times 10^{-6} [^{\circ}\text{C}]$

フライトチューブの温度が 1°C 変化すると
17.3 ppm 分の長さが増える。
例：1m50cm → 1m50cm **26um**

ppmオーダーの飛行時間を求められるTOF-MSでは
質量ずれを引き起こす主要因

※髪の毛の太さ：約50~100um



11

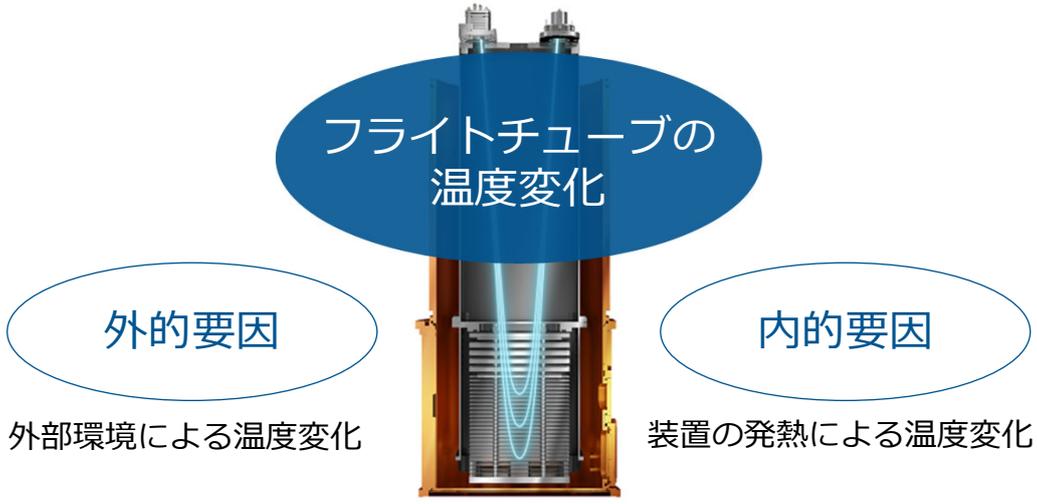
SHIMADZU

フライトチューブ温度が変化する要因

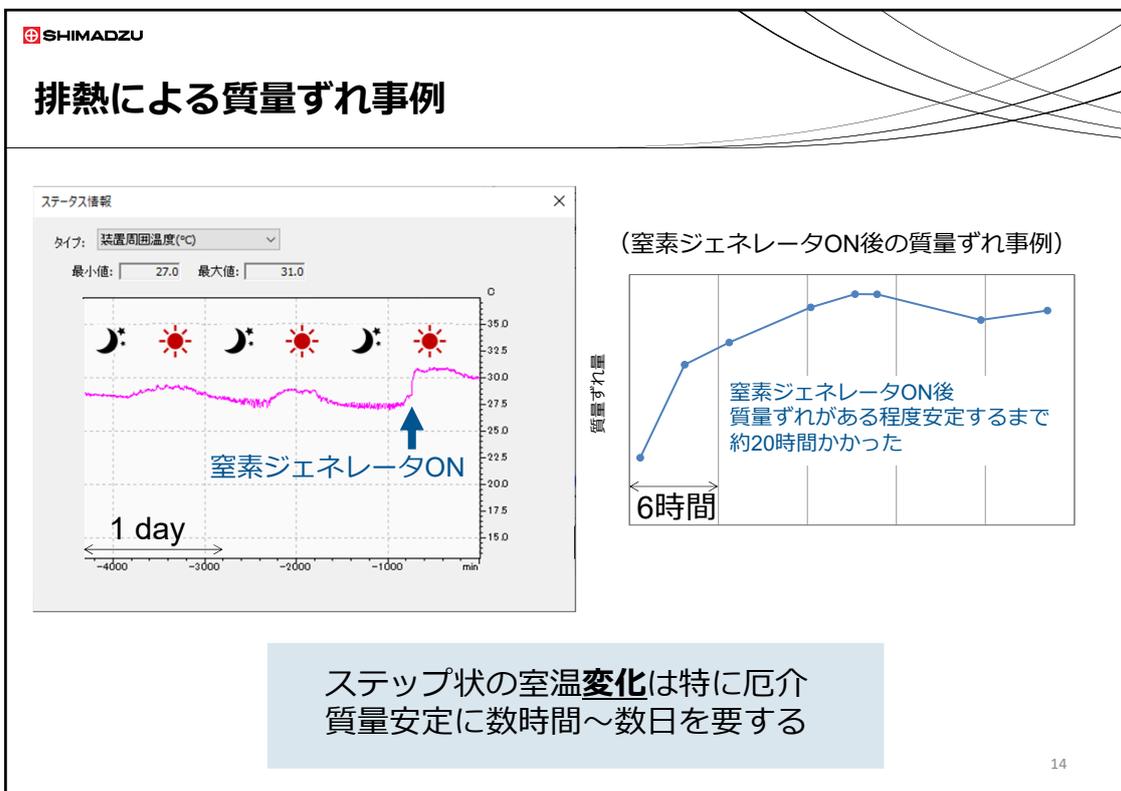
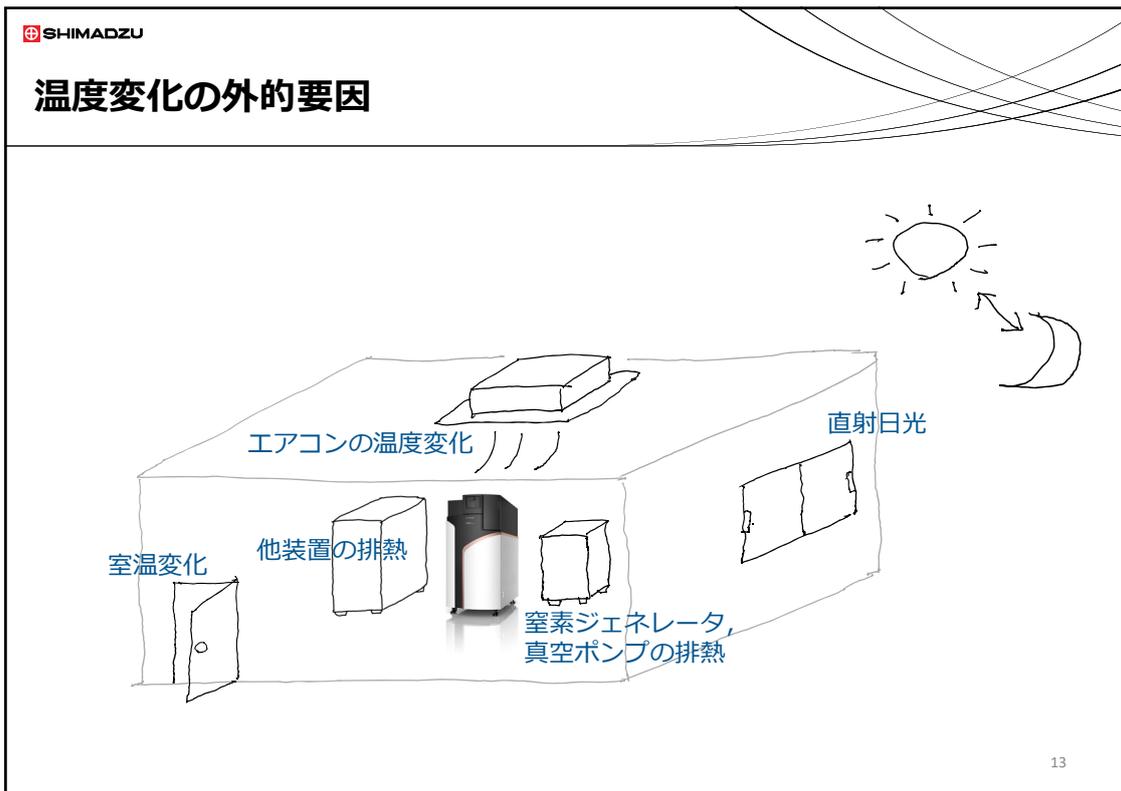
フライトチューブの
温度変化

外的要因
外部環境による温度変化

内的要因
装置の発熱による温度変化



12



SHIMADZU

温度変化の内的要因

イオン源の温度条件変更
基板の発熱
分析条件変更による発熱変化
検出器電圧変更による発熱変化
★真空引き

真空引きによりフライトチューブの温度が下がる
安定したppmオーダーの測定には
一般的に3日~7日程度かかる

15

SHIMADZU

島津Q-TOFの取り組み 高精度温度コントロール

UF-FlightTube 高精度温度コントロールシステム

LCMS-9030
LCMS-9050

質量誤差 [ppm]
室温 [°C]
● Anisomycin
● Griseofulvin
● Valinomycin
— 室温

装置内温度を適切にモニタすることで
室温変化や分析条件の変化にも対応し
高い質量精度を実現

約2~3°Cの周期的な室温変化がある
ラボ環境で72時間連続分析し
質量誤差2ppm以内を実現

16

SHIMADZU

質量ずれを発生させる2大要因

イオン飛行長の変化

加速電圧の変化

17

SHIMADZU

加速電圧に求められる精度

スタート

ゴール

加速電圧
(フライトチューブ電圧)
約10 kV

ppmオーダーの質量精度を得るためには
加速電圧もppmオーダー(mVオーダー)の精度が必要

TOF-MS専用電源の採用 (高安定/高精度)
電源の温度管理 (温度変化させない)

18

SHIMADZU

加速電圧と正負イオンの挙動

正の電圧

正イオン

負イオン

負の電圧

+

-

正負イオンでは加速方向が逆になる

19

SHIMADZU

加速電圧と正負イオンの挙動

正イオン

負イオン

負の電圧

正の電圧

+

-

+

-

正負イオンをフライトチューブ内へ加速させるには
加速電圧の正負を切り替える必要がある

20

SHIMADZU

正負切り替えは時間がかかる

加速電圧 (フライトチューブ電圧)

正イオンモード

加速電圧の安定待ち時間

負イオンモード

時間

高質量精度分析を実現するには
電圧がmVオーダー以内に安定するまで待機する必要がある
一般的な正負切り替え時間 数秒～数分

21

SHIMADZU

島津Q-TOFの取り組み 正負イオン同時測定

UFstabilization™ 島津独自の極性切替アルゴリズム

高圧電源の**高速化設計**

飛行時間 - m/z 式に
補正項 fを追加

$$t = (a + f) \sqrt{m/z} + b$$

f: 極性切り替え後の経過時間を含む関数

測定サンプル: [Na]₆Na⁺ (理論m/z 922.3547)

質量誤差 [ppm]

極性切り替え後の経過時間 [msec]

— 高圧電源の高速化設計のみ

— 高圧電源の高速化設計 + 補正項 f を追加

LCMS-9050

**極性切り替え直後でも高い質量精度を維持し
正負イオン同時測定を実現**

22

SHIMADZU

島津Q-TOFの取り組み 正負イオン同時測定

UFstabilization™ 島津独自の極性切替アルゴリズム

● Anisomycin(+)
● Griseofulvin(+)
● Valinomycin(+)
● Doxorubicin(-)
● Salinomycin(-)
● Cyclosporine(-)
— 室温

LCMS-9050

約2°Cの室温変化があるラボ環境で
正負イオンを切り替えしながら同時測定し、
40時間連続分析で質量誤差3ppm以内を実現

23

SHIMADZU

本日のまとめ

飛行時間型質量分析装置
TOF-MSの原理

質量ずれの
2大要因

イオン飛行長の変化

加速電圧の変化

島津Q-TOFの取り組み

UF-FlightTube
高精度温度コントロールシステム

UFstabilization™
島津独自の極性切替アルゴリズム

LCMS-9050

24

 SHIMADZU



For Research Use Only. Not for use in diagnostic procedures.

This presentation may contain references to products that are not available in your country. All rights reserved. Information subject to change without notice.
LCMS, UFMSCTM, ECOCTM, UF-Qarray, UF-Lens, UFWsweeper, UFAccumulation, UFgrating, UF-FlightTube, iReFTOF, UFStabilization, Nexera Mikros, DRMS, iMScope, Nexera, LabSolutions Insight ExplorerTM and Analytical IntelligenceTM logo are trademarks of Shimadzu Corporation or its affiliated companies in Japan and/or other countries.