



## 質量分析装置 AXIMA-CFR plus 及び JMS-T100CS

横澤 勉\*、小野 晶\*

### Mass Spectrometer AXIMA-CFR plus and JMS-T100CS

Tsutomu YOKOZAWA\* Akira ONO\*

#### 1. はじめに<sup>1</sup>

平成 19 年度、工学研究所「質量分析室 (23-B111)」に 2 台の質量分析装置、AXIMA-CFR plus 及び JMS-T100CS、が設置された。ともに最先端装置であり、かつ、一方の短所を一方の長所が補う相補的組み合わせである。両者が並置されたことにより工学部及び研究所の研究基盤が飛躍的に充実した。以下にこれらの装置を概説する。

#### 2. レーザーイオン化飛行時間型質量分析装置

##### AXIMA-CFR plus

これまでの質量分析装置は分子蒸気に高エネルギーの電子流を当て、電子衝撃の結果を質量/電荷 ( $m/z$ ) に基づいて分離された正イオンのスペクトルとして記録していた。しかし、このイオン化法では低分子はばらばらに分解し、測定化合物の分子イオンピーク (化合物の分子量に相当するピーク) は小さいか、またはほとんど測定できないことが多い。まして分子量の大きいタンパク質のような生体高分子や合成高分子の分子量を測定することは不可能であった。そこで種々のイオン化法が開発され、その中でもレーザーイオン化はイオン化が極めてソフトであり、分子量が 10 万を超えるタンパク質のような試料でも分子を分解させずにイオン化できる。この装置の開発によって島津製作所の田中耕一博士が 2002 年ノーベル化学賞を受賞されたことはまだ記憶に新しいことと思われる。

本学では新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEEDO) の 1996 年の独創的産業技術開発促進事業プロジェクト (西久保、中村、横澤) の機器設備として MALDI-TOF 質量分析装置が導入された。まだ日本でも数台しか導入

されてない時期であり、ノーベル賞を受賞する前の田中博士が装置の説明に本学に来ている。この約 10 年間、合成高分子の絶対分子量の測定、高分子末端の同定、および環状ポリマーの同定に威力を発揮してきたばかりでなく、測定が簡便なことから低分子化合物の分子量測定にも広く使われてきた。しかしながら、老朽化が進んで高額な修理の回数が増え、また測定感度も低下して以前測定できた高分子の分子量ピークが現れない場合も増えた。

これに対して平成 18 年度私立大学大型研究装置助成によって島津製作所製 レーザーイオン化飛行時間型質量分析装置 AXIMA-CFR plus 型 (図 1) が導入された。この 10 年間に本装置も改良が進んでいる。具体的には分析管の飛行距離の伸長、グリッドレス化によるイオン損失の減少、ディジタイザーの高速化、排気系の改善が進み、本機種では分解能は以前の機種の約 10 倍である。また、感度も向上し、5 fmol の試料を測定できる。測定分子量範囲はたんぱく質の場合、分子量 50 万まで可能である。このように分解能が向上したことによってこれまで



図 1 AXIMA-CFR plus の概観

\*教授 物質生命化学科  
Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

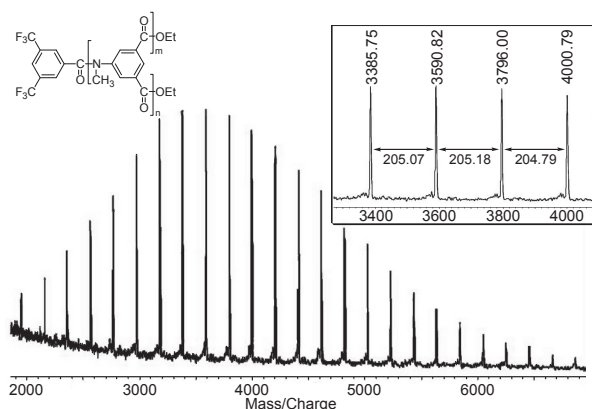


図2 多分岐ポリアミドの質量分析スペクトル

分子量差が2以下の2種の化合物を識別できなかったことが可能になり、さらに多くの種類の化合物の分析ができるようになった。また、本機種種のAXIMA-CFRシリーズは既に100台近くの内納入実績があり、信頼できる機種と言える。実際に本装置を用いた研究例として、多分岐ポリアミドの分子量測定を以下に紹介する。

私たちの研究室では分子量分布の狭い縮合系高分子を、分子量を制御して合成する手法を開発している。これまで反応点が2つあるAB型モノマーが、まず開始剤と反応してさらに成長末端に順次反応して重合が進行し（連鎖重合という）、分子量分布の狭いポリマーを与えることを見出している。この重合反応を多分岐構造ポリマーを与えるAB<sub>2</sub>型モノマーに応用した結果、ゲルろ過クロマトグラフィーでは分子量分布の狭いポリマーが生成していることが確認できた。次に重合機構を検討した。AB型モノマーと同様な重合が進行していれば、すべてのポリマー末端に開始剤部位が結合しているはずである。MALDI-TOF質量分析装置ではポリマー1本ずつの分子量が測定できるので、得られたピークの分子量が（モノマーの繰り返し単位）× 重合度 + （開始剤部位）の分子量と一致するかを見た。図2にそのスペクトルを示す。期待したとおりピーク間隔はモノマーの繰り返し単位の分子量であり、それぞれのピークの分子量は開始剤部位の結合したポリマーの分子量と良い一致を示した。これによってAB<sub>2</sub>型モノマーも開始剤から連鎖重合が進行していることを明らかにできた。

このように本装置は高分子の絶対分子量を測定できるばかりではなく、これまであまり明確にできなかった高分子末端の構造や環状高分子の同定が行なえる。今後、ますます本学工学部の研究に貢献すると期待される。

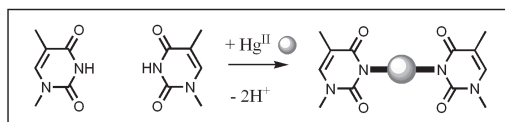


図3 JMS-T100CSの概観

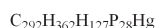
### 3. コールドスプレーイオン源搭載 TOFMS システム JMS-T100CS

JMS-T100CS (図3) は学術フロンティアプロジェクト (代表:内藤周式、平成18～22年度) の大型装置である。本装置のエレクトロスプレーイオン化法 (ESI 法) は、最もソフトなイオン化法の一つであり、イオン性・高極性化合物に対して有効なイオン化法として広く使用されている。さらにコールドスプレーイオン化法を利用することにより、水素結合や配位結合により溶液中で形成される超分子複合体を検出することが可能である。

以下に、DNA duplex の質量分析例を紹介する。DNA duplex (二本鎖DNA) は、二本のDNA鎖が水素結合を介して結合することにより形成される超分子複合体である。また、多数のリン酸基が結合しているイオン性の高極性複合体であり、その解析は従来の質量分析装置では不可能であった。例えば、上記のAXIMA-CFR plus型質量分析装置のMALDIイオン化法はソフトなイオン化法ではあるが、一本鎖DNAの質量分析は可能であるものの、二本鎖DNA複合体を検出することは出来ない。図4にJMS-T100CSで測定したDNA duplex-水銀(II)イオン



Found, 1866.20; calculated for  $[(\text{duplex} + \text{Hg}^{\text{II}} - 2\text{H}_{\text{imino}}) - 5\text{H}]^{5-}$ , 1865.92



Found, 1554.94; calculated for  $[(\text{duplex} + \text{Hg}^{\text{II}} - 2\text{H}_{\text{imino}}) - 6\text{H}]^{6-}$ , 1554.76



Found, 1332.65; calculated for  $[(\text{duplex} + \text{Hg}^{\text{II}} - 2\text{H}_{\text{imino}}) - 7\text{H}]^{7-}$ , 1332.51

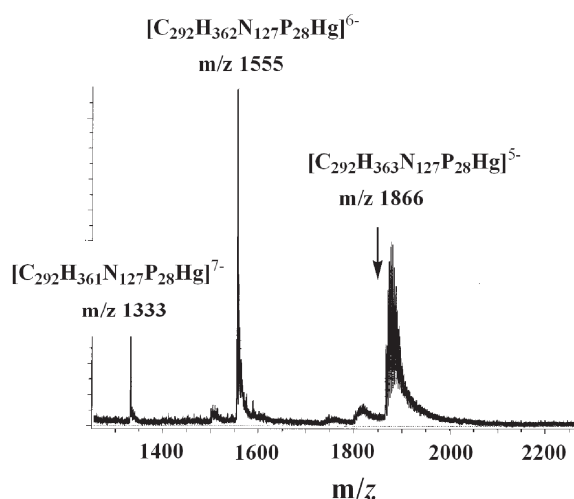


図4 DNA duplex—水銀 (II) イオン複合体の質量分析スペクトル

複合体のスペクトルを示す。超分子複合体である DNA duplex に、更に金属イオンが結合した、極めて複雑な構造を有する複合体である。水銀イオンは DNA duplex 中で向かい合った二つのチミン残基に結合し、その過程で二つのプロトンが放出される。DNA duplex の多数のリン酸基の一部が解離することで様々な電荷を有するピークを与え、さらにリン酸基が緩衝液中のアンモニアと反応してアンモニウム塩に変化したピークも観測されると予想した。図4に示したスペクトルには、これらの条件を満たすピークが観測された。m/z1866 のピークの高分子がわに複数見られるピークはリン酸基が次々とアンモニウム基に置き換わった分子種に対応するものである。超分子複合体の構造解析は容易ではないが、JMS-T100CS 質量分析装置は超分子研究に有用な機器の1つであることが明らかとなった。

本稿では、その特徴的な利用分野である超分子複合体の解析を紹介したが、JMS-T100CS は一般的有機分子の分析にも有用であり、広く本学の研究に貢献すること多大であると期待される。