

薄層クロマトグラフィー質量分析 (TLC/MS) セミナー

エムエス・ソリューションズ(株)代表取締役
質量分析コンサルタント
横浜市立大学客員教授
高橋 豊

E-mail: tyutaka@ms-solutions.jp

URL: <http://www.ms-solutions.jp/>

目次

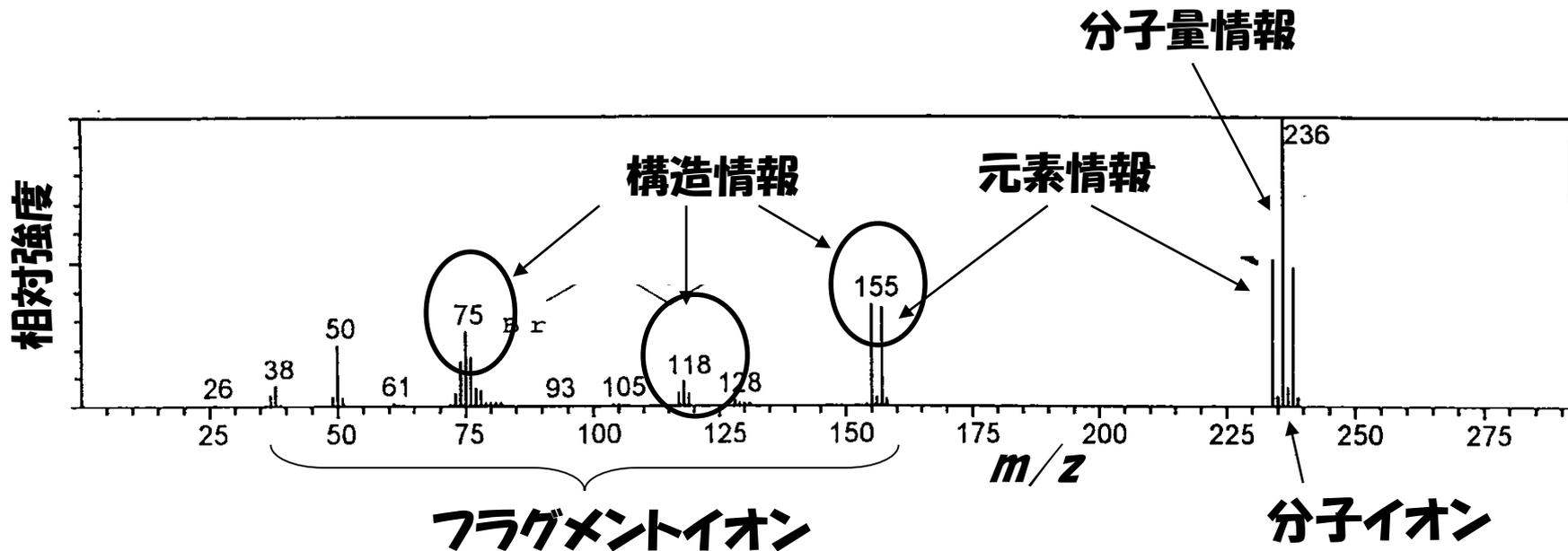
- **MSの基礎**
 - マススペクトルから何が分かる？
 - イオン化法の種類
- **TLC-MS**
 - TLC-MSインターフェースの種類
 - CAMAG社製TLC-MSインターフェースの応用

MSの基礎

マスペクトルから何がわかる？

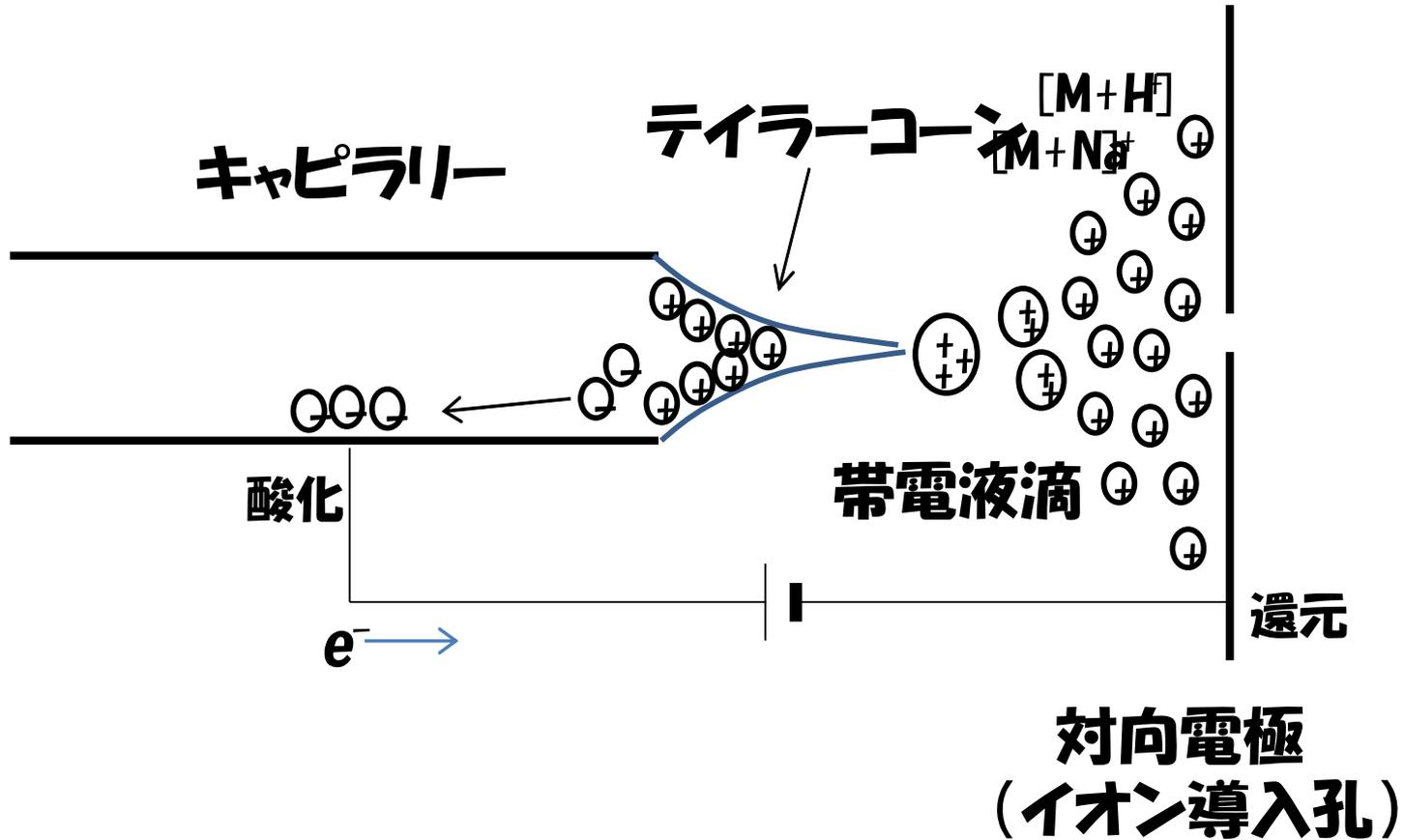
マススペクトルから何がわかる？

- 分子イオンのピークから分子の質量 (分子量情報)
- フラグメントイオンのピークから分子の構造 (構造情報)
- 同位体イオンピークの高さから構成元素の種類と数 (元素情報)
精密質量からイオン組成式



m: イオンの質量、z: イオンの電荷数

エレクトロスプレーイオン化(ESI)



ESI, APCIで観測されやすいイオン種

- プロトン付加分子 ($[M+H]^+$)、脱プロトン分子 ($[M-H]^-$)
- 溶媒、不純物の付加イオン
 - $[M+Na]^+$, $[M+NH_4]^+$, $[M+H+Solv]^+$, $[M+Cl]^-$,
- ESIでは多価イオン ($[M+2H]^{2+}$, $[M+3H]^{3+}$)
- クラスターイオン ($[2M+H]^+$, $[3M+Na]^+$...)

TLC-MS

TLC-MSの種類

TLC-MSの種類

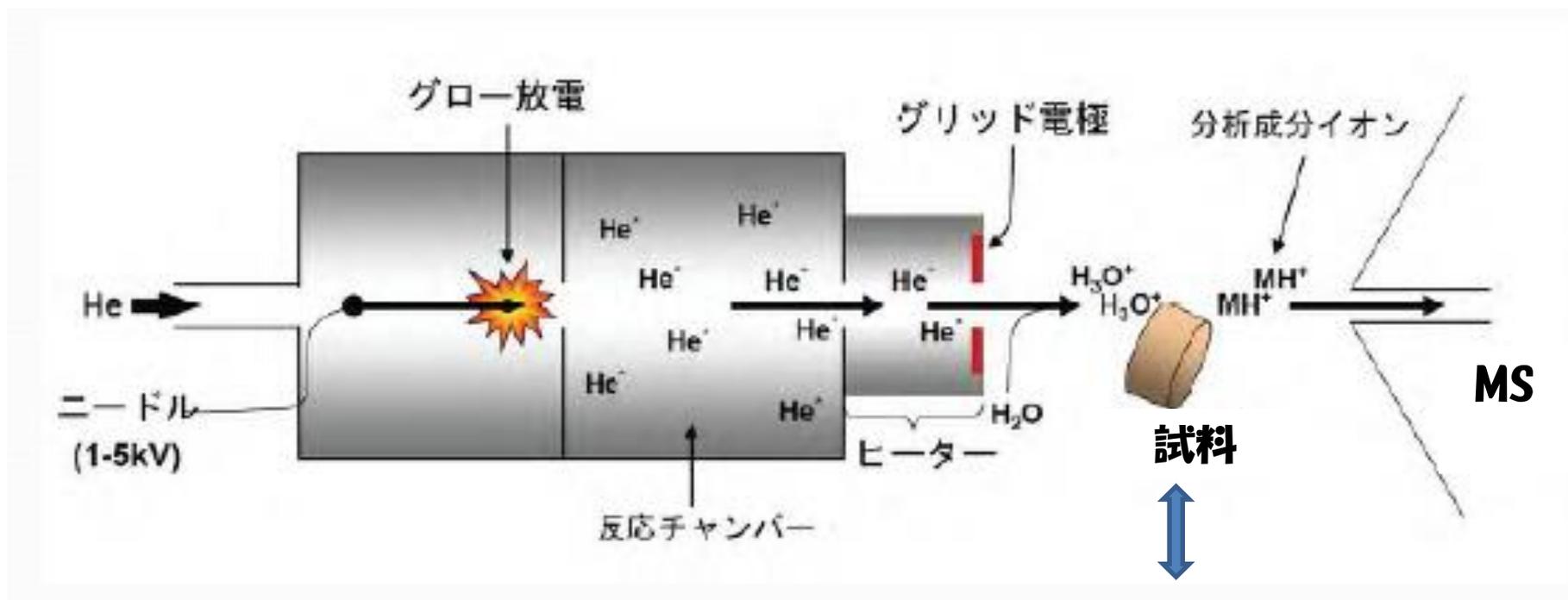
- **Ambient Ionization(大気解放の状態で、試料の前処理を必要としないイオン化法)との組み合わせ。DART, ASAP, DESIなど。**
- **MALDI(Matrix Assisted Laser Desorption Ionization)、AP(Atmospheric Pressure)-MALDIとの組み合わせ**
- **オンライン溶媒抽出によるエレクトロスプレーイオン化(Electrospray Ionization: ESI)や大気圧化学イオン化(Atmospheric Pressure Chemical Ionization: APCI)への試料導入**

TLC-MSの種類

- **Ambient Ionization(大気解放の状態で、試料の前処理を必要としないイオン化法)との組み合わせ。DART, ASAP, DESIなど。**
- **MALDI(Matrix Assisted Laser Desorption Ionization)、AP(Atmospheric Pressure)-MALDIとの組み合わせ**
- **オンライン溶媒抽出によるエレクトロスプレーイオン化(Electrospray Ionization: ESI)や大気圧化学イオン化(Atmospheric Pressure Chemical Ionization: APCI)への試料導入**

DART (Direct Analysis in Real Time)

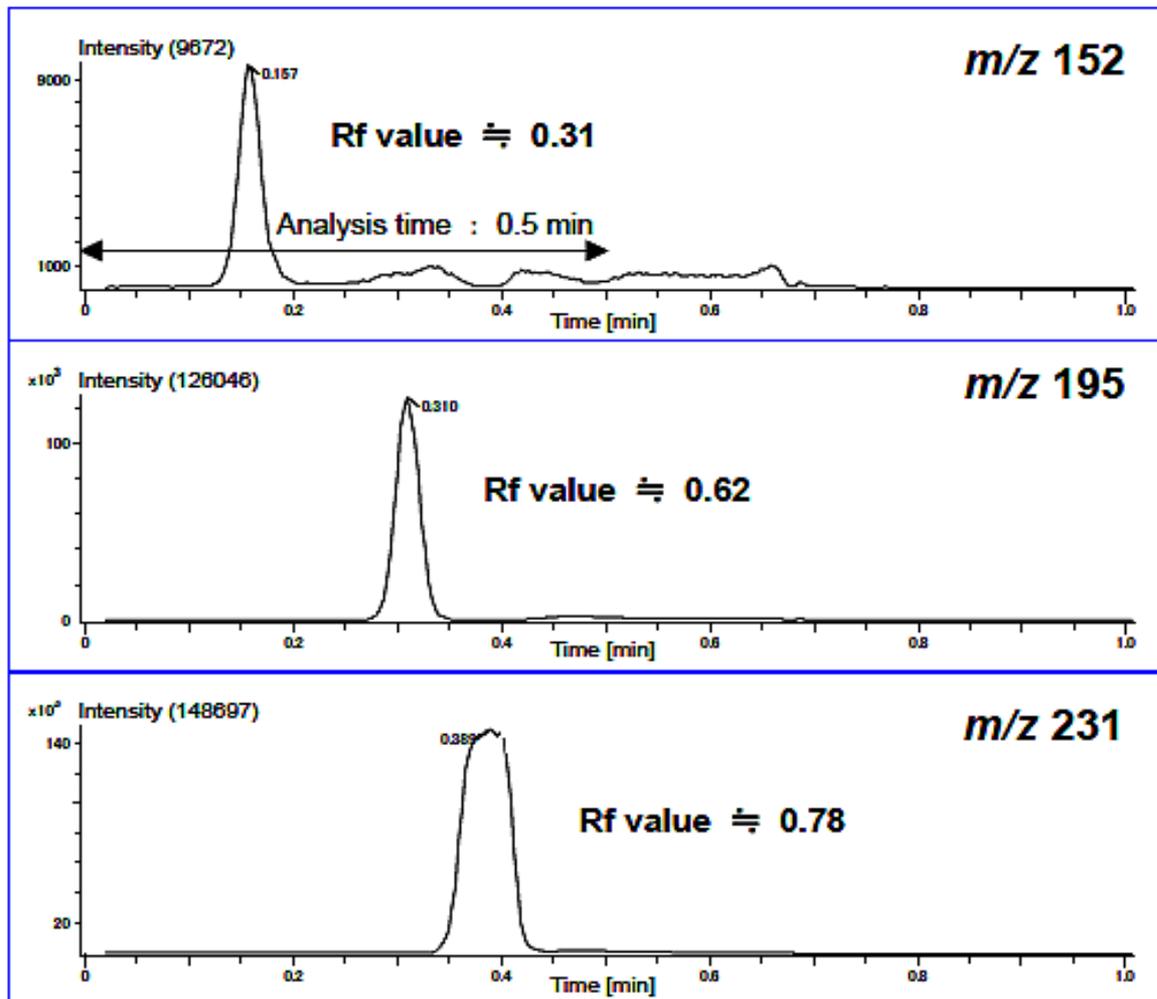
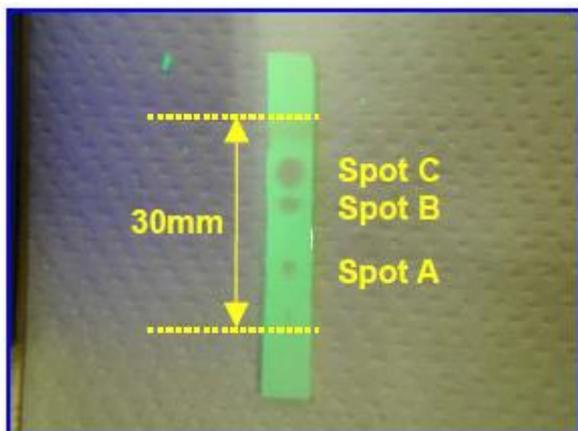
イオン化はAPCI



試料の代わりにTLCプレートを設置

DARTを用いたTLC-MSの分析例

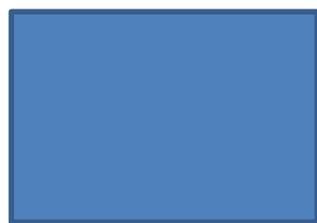
スライダーを利用することで、クロマトグラムが得られRf値を算出できる。



TLC-MS

CAMAG社製TLC-MSインターフェースの応用

オンライン溶媒抽出



LCポンプ

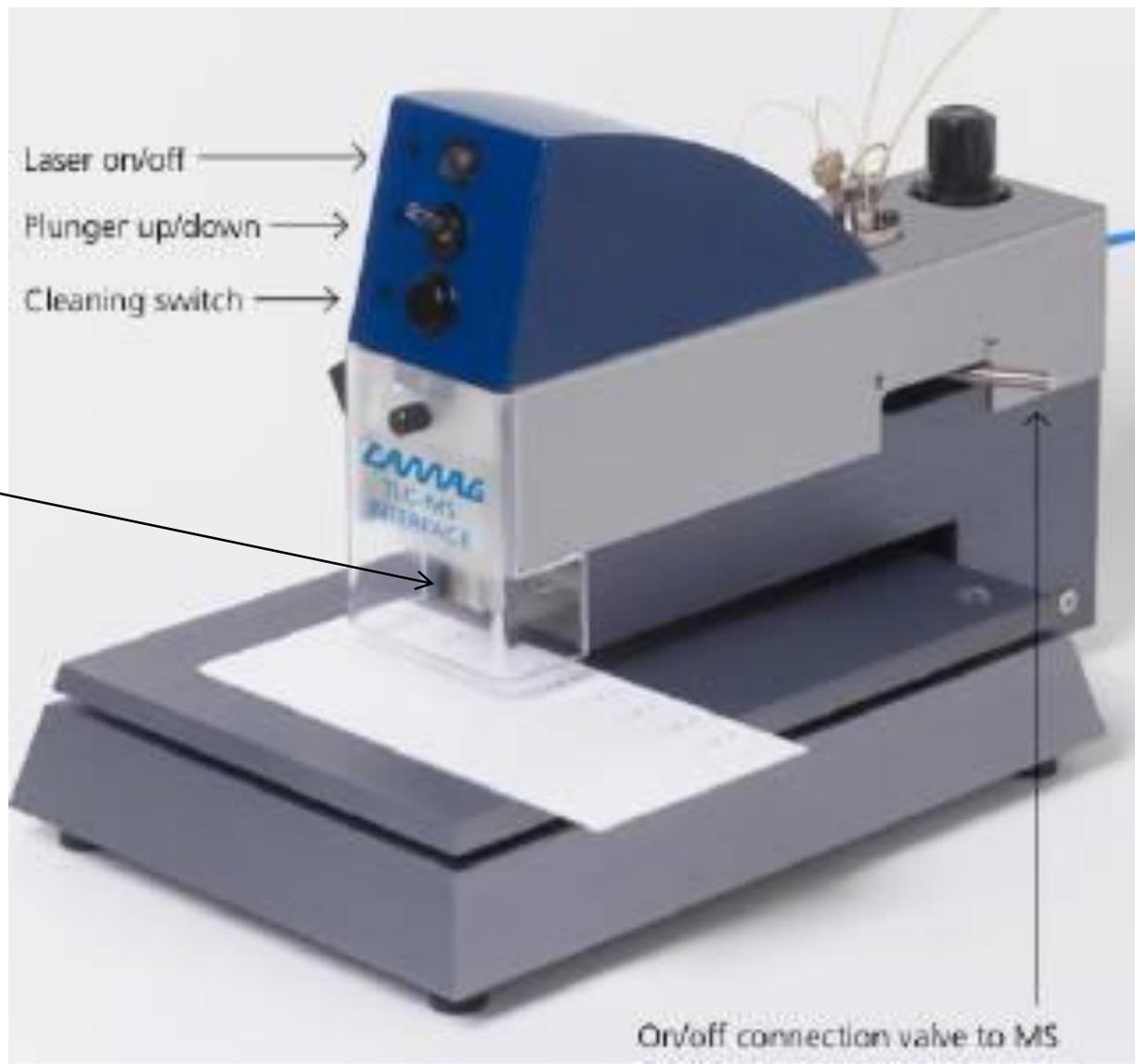
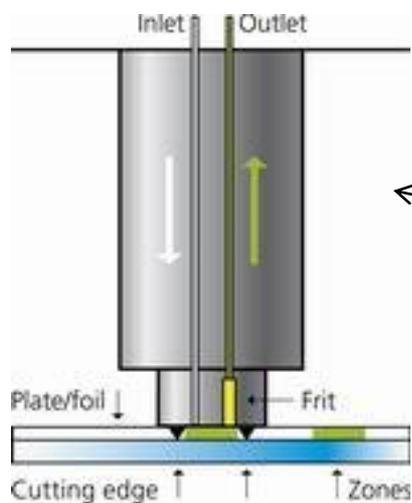
PEEKチューブで接続



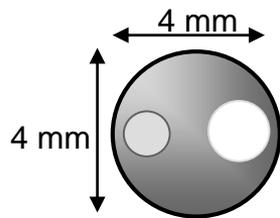
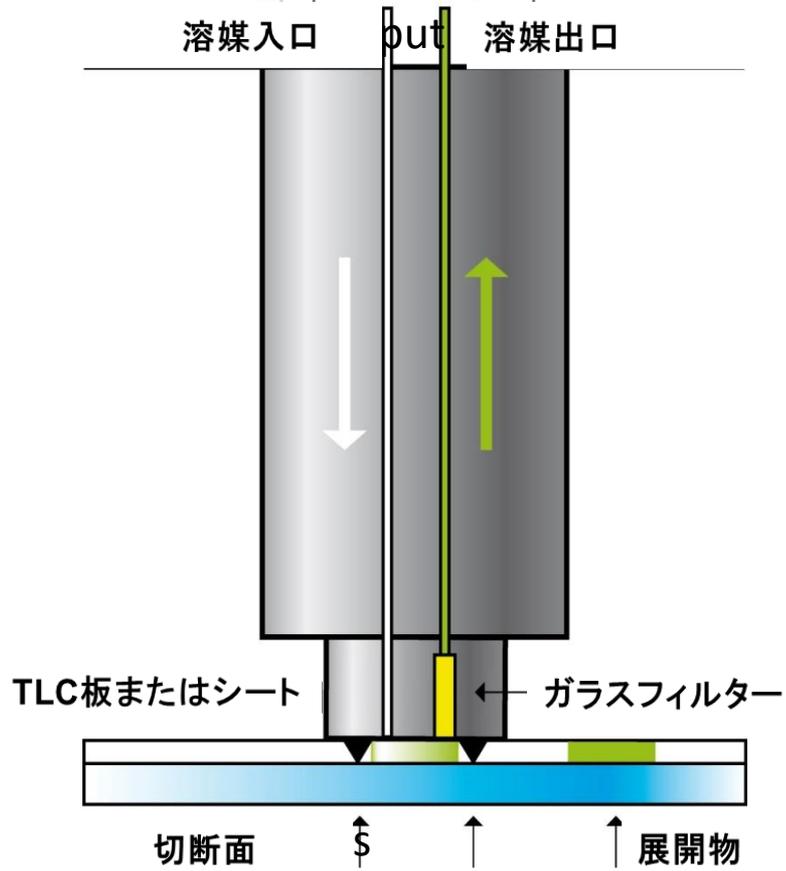
LC-MS

CAMAG社TLC-MSインターフェース

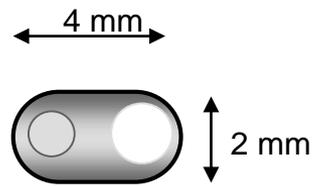
CAMAG社製 TLC-MSインターフェース



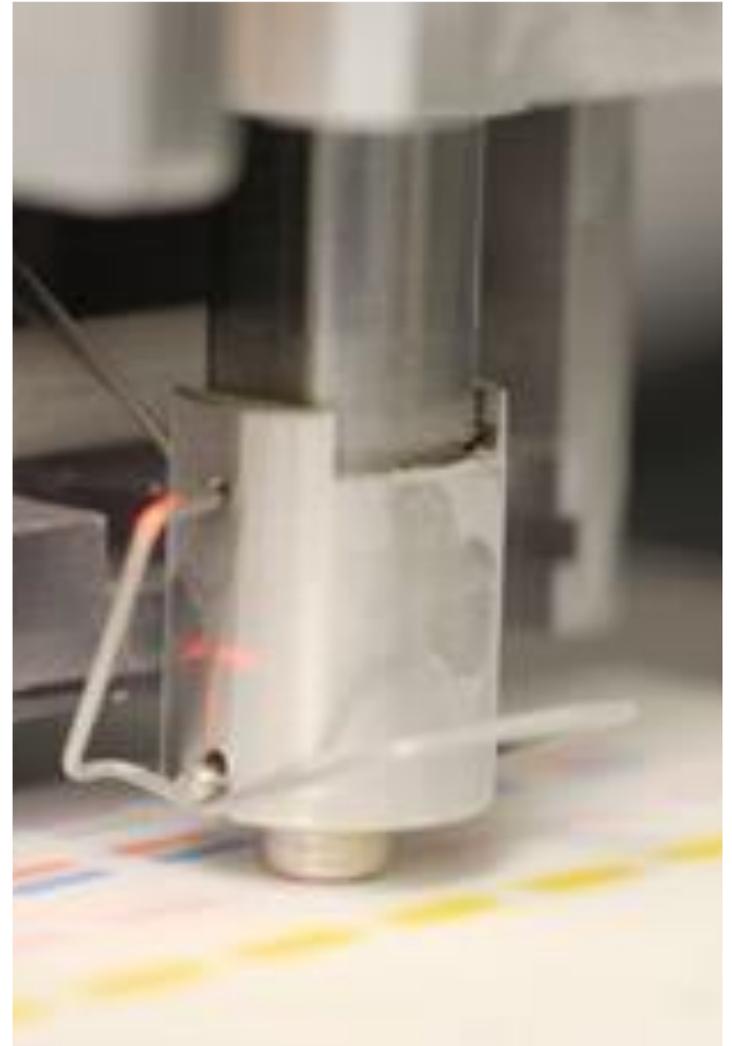
抽出ヘッド



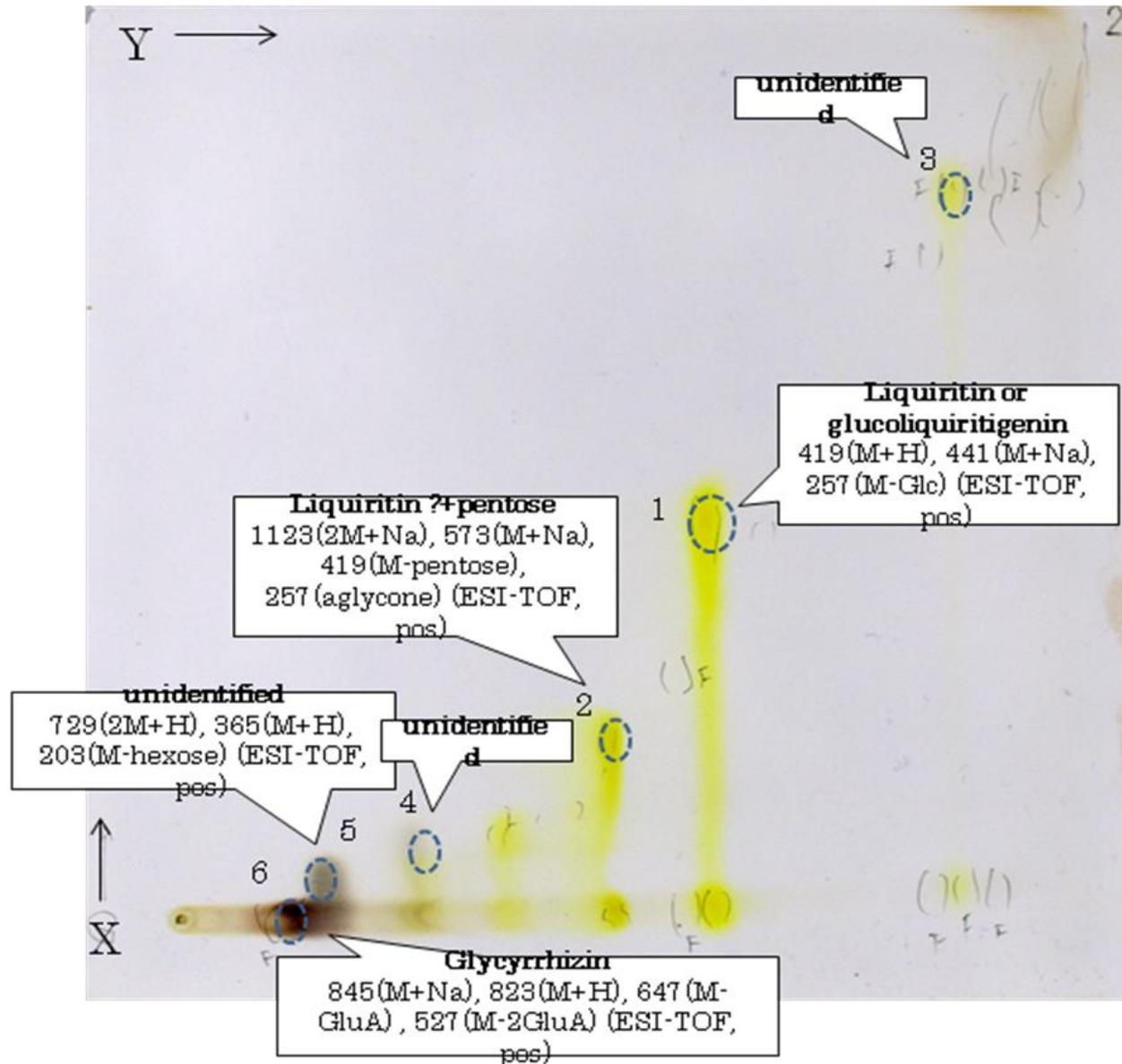
円形ヘッド



楕円ヘッド



生薬エキス(カンゾウ)の二次元TLC-MS、正イオンESI



TLCMS用プレートと標準プレートの比較

使用したTLCプレート

STD: 標準品、シリカゲル60(メルク)

TLCMS: 新規TLCMS用(メルク)

MS装置: JEOL JMS-T100LP(ESI source)

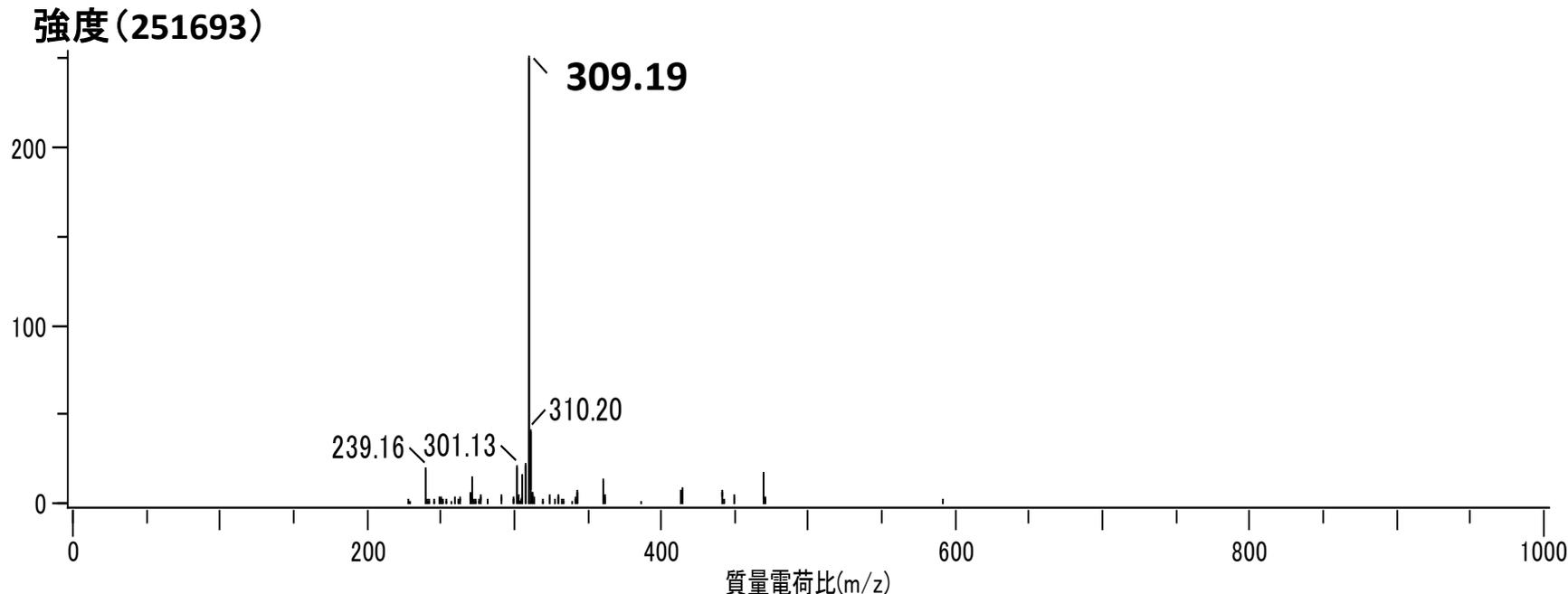
Blank, STD-Plate

シリカゲル基剤から溶出するバックグラウンドイオンの確認

20130528_TLCMS_01
イオン化モード: 1:ESI+
作成条件: 平均(MS[1] 経過時間:0.20.0.26)

Blank_STD-Plate_MeOH/H2O
オリフィス1電圧: 60V
イオンガイドRF電圧: 2500V

実験日時: 2013/05/28 10:39:30
リングレンズ電圧: 10[V]
検出器電圧: 2300[V]



溶媒: MeOH/H₂O=80/20、0.2 mL/min
m/z 309.19イオンの強度 約 250,000

Blank, TLCMS-Plate

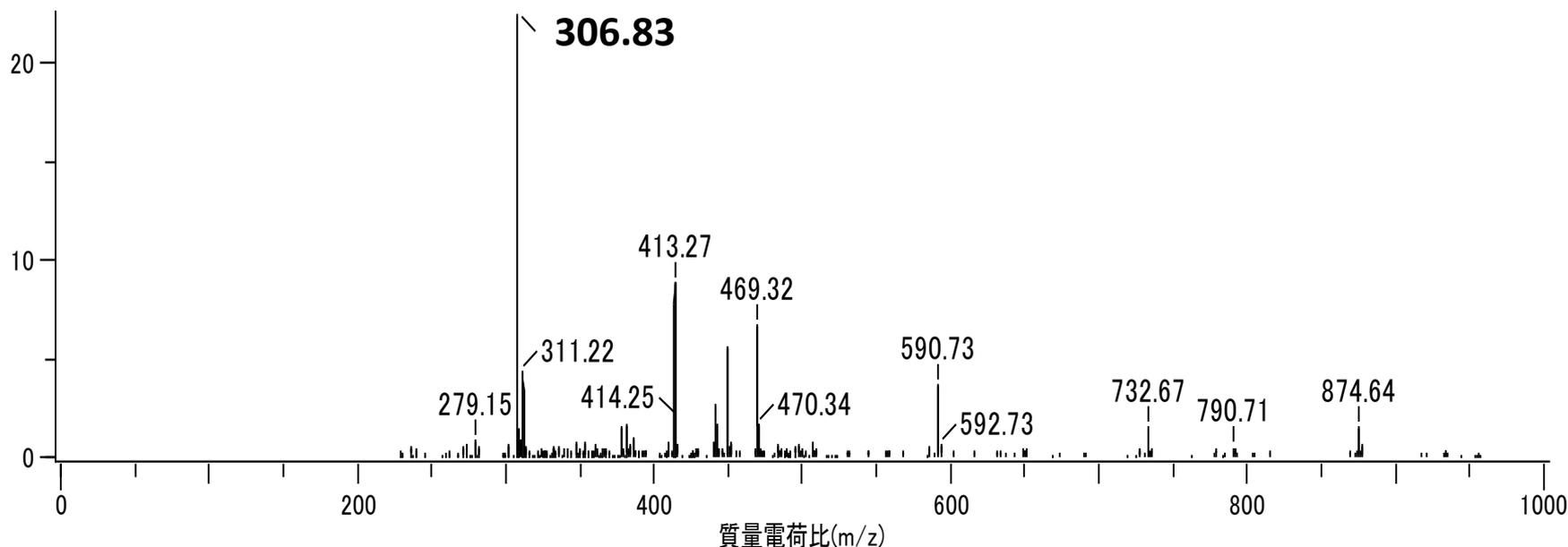
シリカゲル基剤から溶出するバックグラウンドイオンの確認

20130528_TLCMS_02
イオン化モード: 1:ESI+
作成条件: 平均(MS[1] 経過時間: 0.22..0.26)

Blank_TLCMS-Plate_MeOH/H2O
オリフィス1電圧: 60V
イオンガイドRF電圧: 2500V

実験日時: 2013/05/28 10:44:18
リングレンズ電圧: 10[V]
検出器電圧: 2300[V]

強度 (251693)



溶媒: MeOH/H₂O=80/20、0.2 mL/min
m/z 306.83イオンの強度 約 22,000

Fmoc-Phe-OH, STD-Plate

試料(Fmoc-Phe-OH)、100 ng/ μ L \times 5 μ L(メタノール)

20130528.TLCMS.03

イオン化モード: 1:ESI+

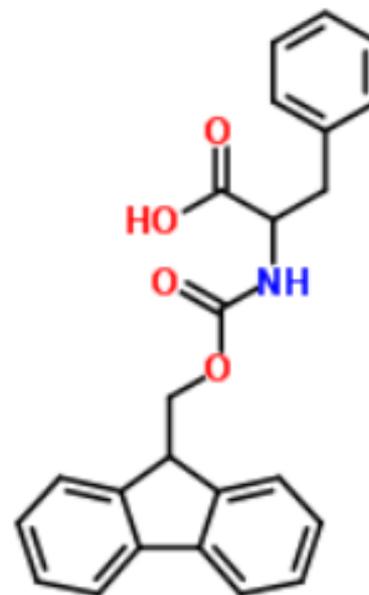
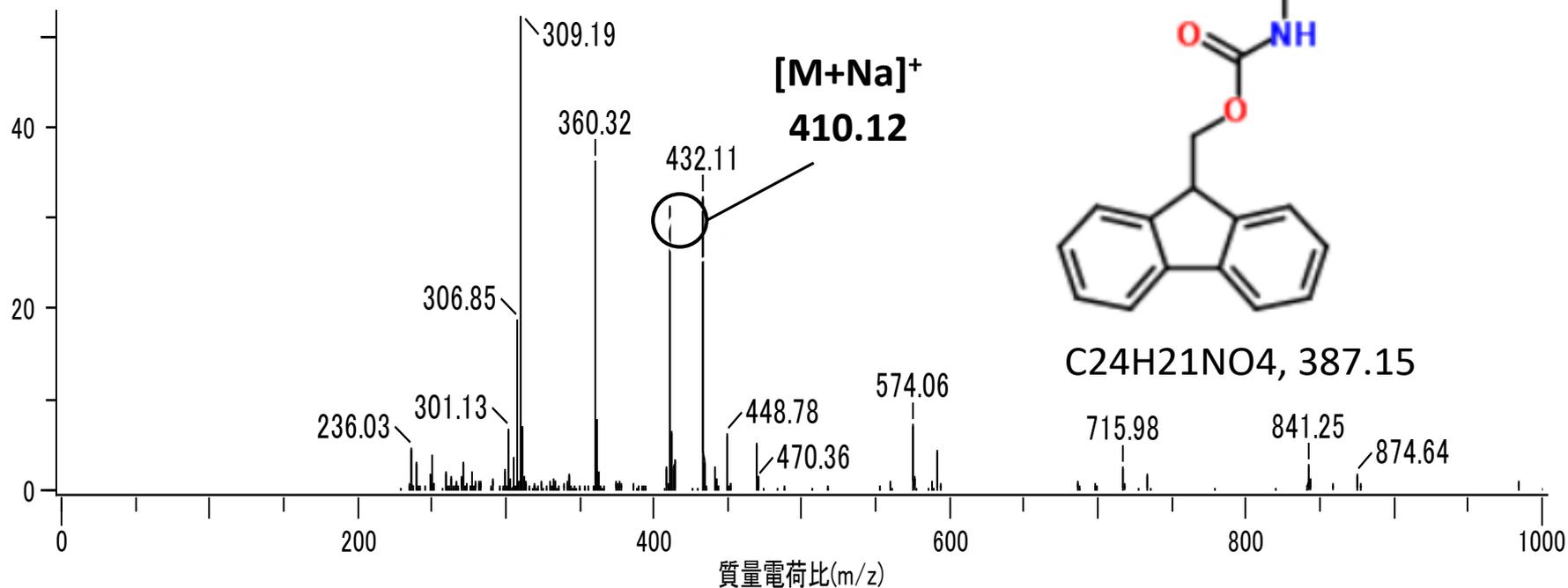
作成条件: 平均(MS[1] 経過時間:0.18.0.22)

Fmoc-Phe-OH, STD-Plate_MeOH/H2O

オリフィス1電圧: 60V

イオンガイドRF電圧: 2500V

強度(52265)



C₂₄H₂₁NO₄, 387.15

溶媒 MeOH/H₂O=80/20

Fmoc-Phe-OH, TLCMS-Plate

試料(Fmoc-Phe-OH)、100 ng/ μ L \times 5 μ L(メタノール)

20130528_TLCMS_04

イオン化モード: 1:ESI+

作成条件: 平均(MS[1] 経過時間: 0.18.0.22)

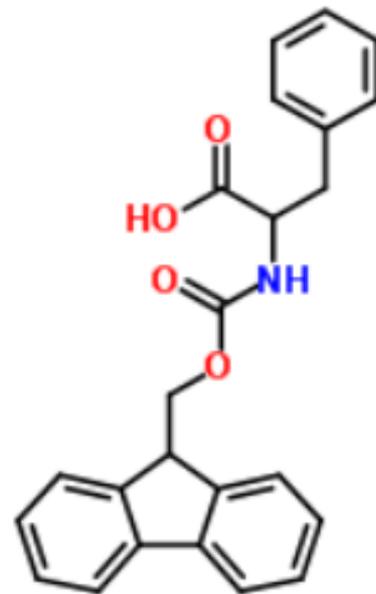
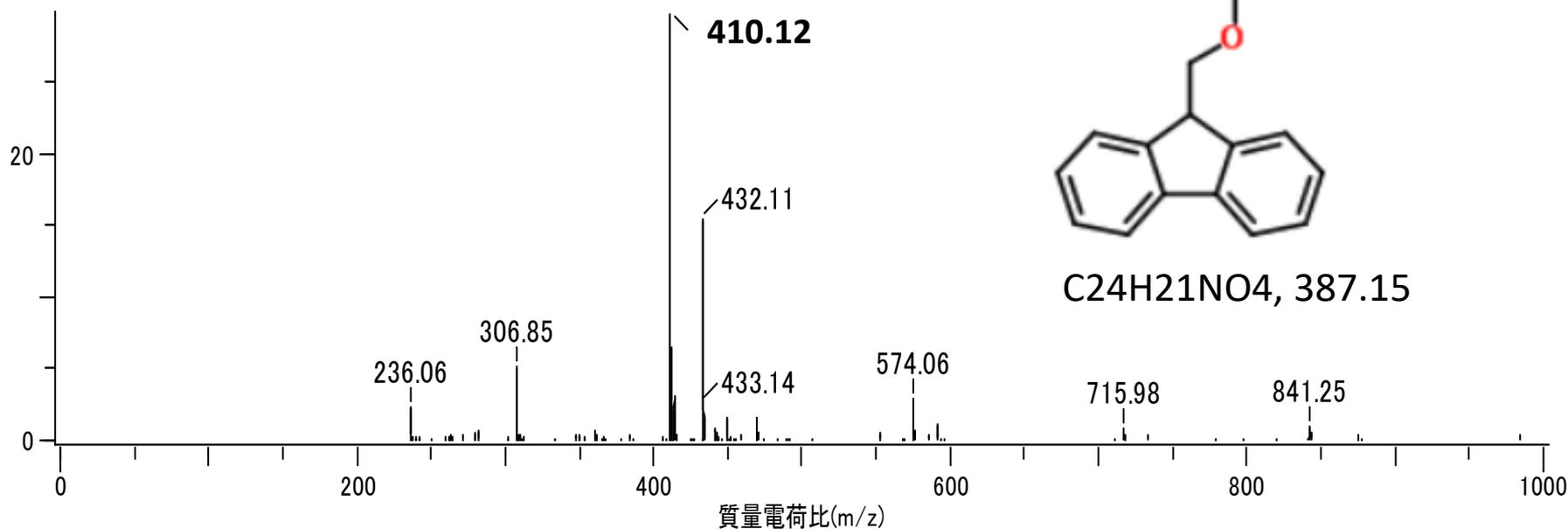
Fmoc-Phe-OH, TLCMS-Plate_MeOH/H2O

オリフィス1電圧: 60V

イオンガイドRF電圧: 2500V

強度(29769)

[M+Na]⁺



C₂₄H₂₁NO₄, 387.15

溶媒 MeOH/H₂O=80/20