



XI.質量分析法



問1 質量分析法に関する記述のうち、誤っているのはどれか。2つ選べ。

(82 回問 41、83 回問 25、98 回問 99)

- 1 装置はイオン化部、加速部、質量分析部及び検出部よりなる。
- 2 本法は気体試料のみ適用できる。
- 3 イオン化の際、過剰のエネルギーを受け取った分子イオンは、弱い結合が開裂して質量のより小さなフラグメントイオンを生成する。
- 4 ESI 法では、試料分子は大気圧下でイオン化される。
- 5 マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) 法は、主にタンパク質のアミノ酸配列の決定に利用される。

問2 質量分析法に関する記述のうち、誤っているのはどれか。2つ選べ。

(82 回問 41、98 回問 99、102 回問 100)

- 1 電子イオン化法 (EI) は、タンパク質の分子量測定に適している。
- 2 飛行時間型の質量分析計では、質量電荷比 (m/z) の大きいイオンほど遅く移動し、飛行時間が長い。
- 3 液体クロマトグラフィー/質量分析法 (LC/MS) のイオン化には、エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法がよく用いられる。
- 4 高真空下で一方向に加速されたイオンが電場又は磁場中を通過するとき、質量電荷比 (m/z) が小さいほどイオンの軌道は小さく曲げられる。
- 5 MALDI 法は、一般に飛行時間型質量分析計 (TOF-MS) と組合せて用いられる。

問3 質量分析法に関する記述のうち、正しいのはどれか。2つ選べ。(82回問41、98回問99)

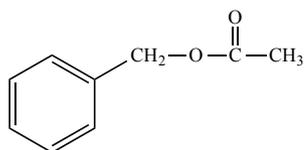
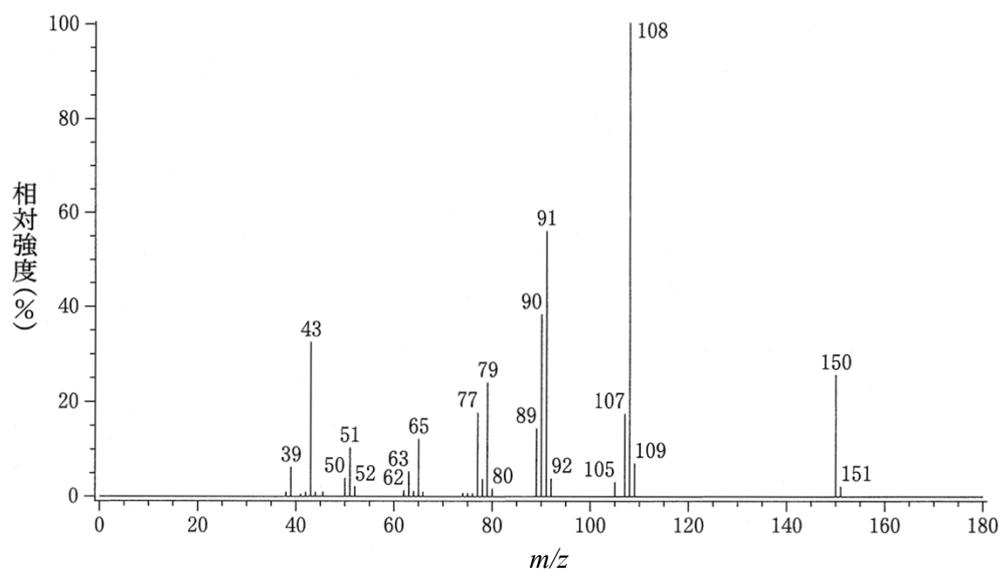
- 1 スペクトルは、通常、横軸に質量電荷比 (m/z)、縦軸に強度の最も大きいイオンを100とした各イオンの相対強度を示す棒グラフで表される。
- 2 質量スペクトルの中で、強度が一番大きいピークは分子イオンピークとよばれる。
- 3 臭素の安定同位体 ^{79}Br と ^{81}Br の天然存在比は100 : 98である。2個の臭素を含む分子イオンは2マスユニット間隔でおおよそその強度比が9 : 6 : 1の3本のピークとして出現する。
- 4 m/z 値が1000.0と1000.1のピークが明瞭に区別できる場合の分離能は、1000である。
- 5 高分解能で測定すると、各イオンの組成式を知ることができる。

問4 質量分析法に関する記述のうち、正しいのはどれか。2つ選べ。

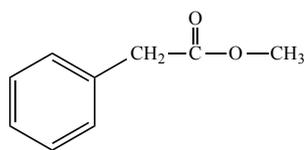
(83回問25、101回問108、102回問100)

- 1 モノアイソトピック質量は、各原子の全ての安定同位体を天然存在比に基づいて考慮することで算出される。
- 2 質量スペクトルの中で強度が一番大きいピークは、基準ピークとよばれる。
- 3 メラトニン ($\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$) の整数質量は奇数である。
- 4 フラグメントイオンの生成過程における結合の開裂様式には、単純なラジカル開裂及びイオン開裂のほかに転移を伴う場合がある。
- 5 $m/z=200.100$ と 200.050 の2つのピークを分離できる分解能は、約2,000である。

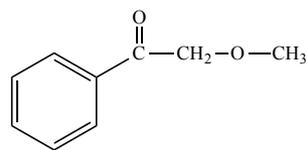
問5 下の図は分子式 $C_9H_{10}O_2$ で表される芳香族化合物 A~C のうちいずれかの質量スペクトルである。次の記述のうち、正しいのはどれか。2つ選べ。(88回問26改)



A



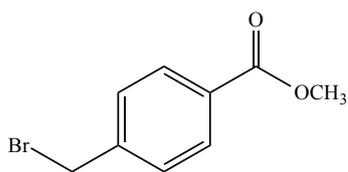
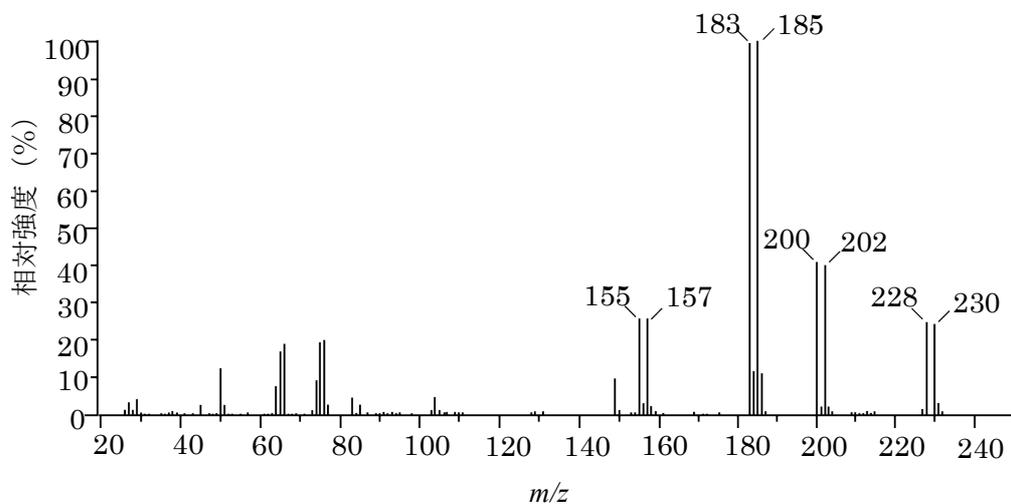
B



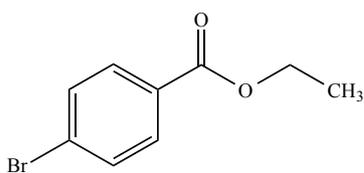
C

- 1 m/z 43 はアセチル基に由来するフラグメントイオンである。
- 2 m/z 108 は分子イオンピークである。
- 3 m/z 91 はフェニル基に由来するフラグメントイオンである。
- 4 この化合物の構造は A と考えられる。

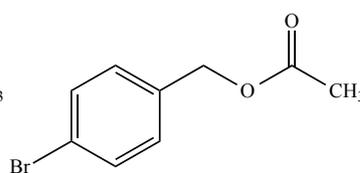
問6 次の図は分子式 $C_9H_9BrO_2$ で表される芳香族化合物 A~C の、いずれかの質量スペクトル(EI-MS)である。次の記述のうち、誤っているのはどれか。1つ選べ。(93回問31改)



A



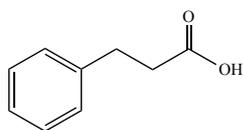
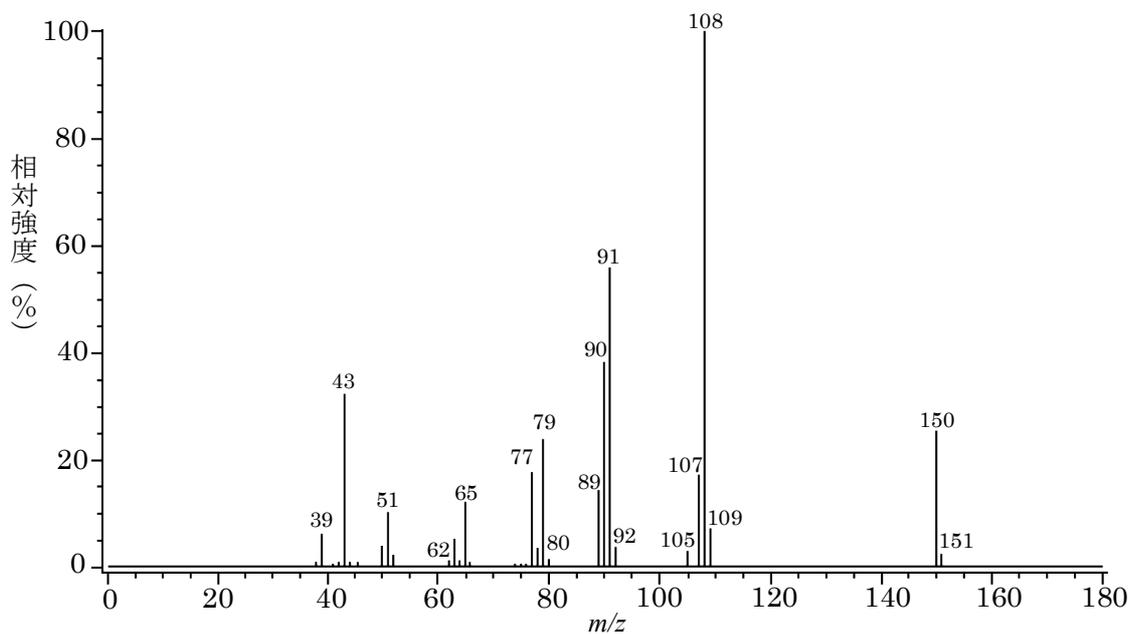
B



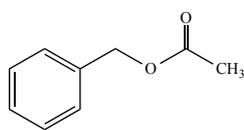
C

- 1 分子イオンピークにおいて、同位体ピークとの強度比が約 1 : 1 であるのは、臭素原子を1つ含むためである。
- 2 m/z 200 (その同位体ピーク m/z 202) は、分子イオンからエチレンが McLafferty 転位により脱離したフラグメントイオンピークであると推定される。
- 3 m/z 183 (その同位体ピーク m/z 185) は $[C_7H_4BrO]^+$ に帰属される。
- 4 この化合物の構造は A である。

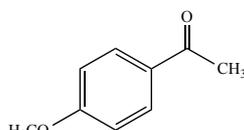
問7 下の図は分子式 $C_9H_{10}O_2$ で表される化合物 A~D のいずれかの質量スペクトル (EI-MS) である。記述1~4のうち、正しいのはどれか。2つ選べ。(96回問 31 改)



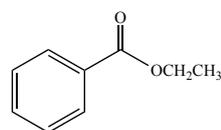
A



B



C



D

- 1 分子式が同一の化合物では、理論的に分子イオンピーク M^+ と $[M+1]^+$ 及び $[M+2]^+$ のピークの相対強度の比は、ほぼ等しくなる。
- 2 化合物 A、B 及び D では、 m/z 91 が強く観察される。
- 3 m/z 65 は、 m/z 91 から生じたフラグメントイオンピークである。
- 4 この化合物の構造は A と推定される。

問8 新生児マススクリーニングで使われているタンデムマス法は、2 段の質量分離部を用いる方法である。以下の記述のうち、正しいのはどれか。2つ選べ。(104 回問 139)

- 1 タンデムマス法では、質量分離部が並列に配置されている。
- 2 試料は冷蒸気法によってイオン化される。
- 3 1 段目の質量分離部で選択される特定のイオンのことを、プリカーサーイオンという。
- 4 プリカーサーイオンは、電子を衝突させることによりさらに解離される。
- 5 タンデムマス法は、アミノ酸や有機酸などの代謝物の一斉分析にも有用である。