

Neutral Detection Modeで何がわかるのか？

島津グループで現在販売している装置の中で、AXIMA-Confidcnce, -Performanceは 中性粒子検出モード Neutral Detection Modeを活用できます。通常 このモードでは、構造情報の1つである生成イオン(不)安定度情報入手が可能です。

本解説書では、他の測定モードと比較しながら 中性粒子検出モードの特徴説明を行います。

1. Linear, Reflectron, Neutral Detection and MS/MS Modes

図1は、4つのModeを比較するために簡略化した KOMPACT MALDI IV 模式図です。-- AXIMA-Performanceも同様

いずれのModeでも、Sample Slide上で発生したイオン群(\bullet^+ , \square^+ , \bigcirc^+)は、全て同一の位置エネルギー eV_0 を得ます。これが運動エネルギーに変換された(引き出し電極を通過した)とき、軽いイオン(\bullet^+)は重いイオン(\bigcirc^+)より速度が速くなるため、先に検出器に到達し、時間軸上でイオンの大きさごとに分離ができます。

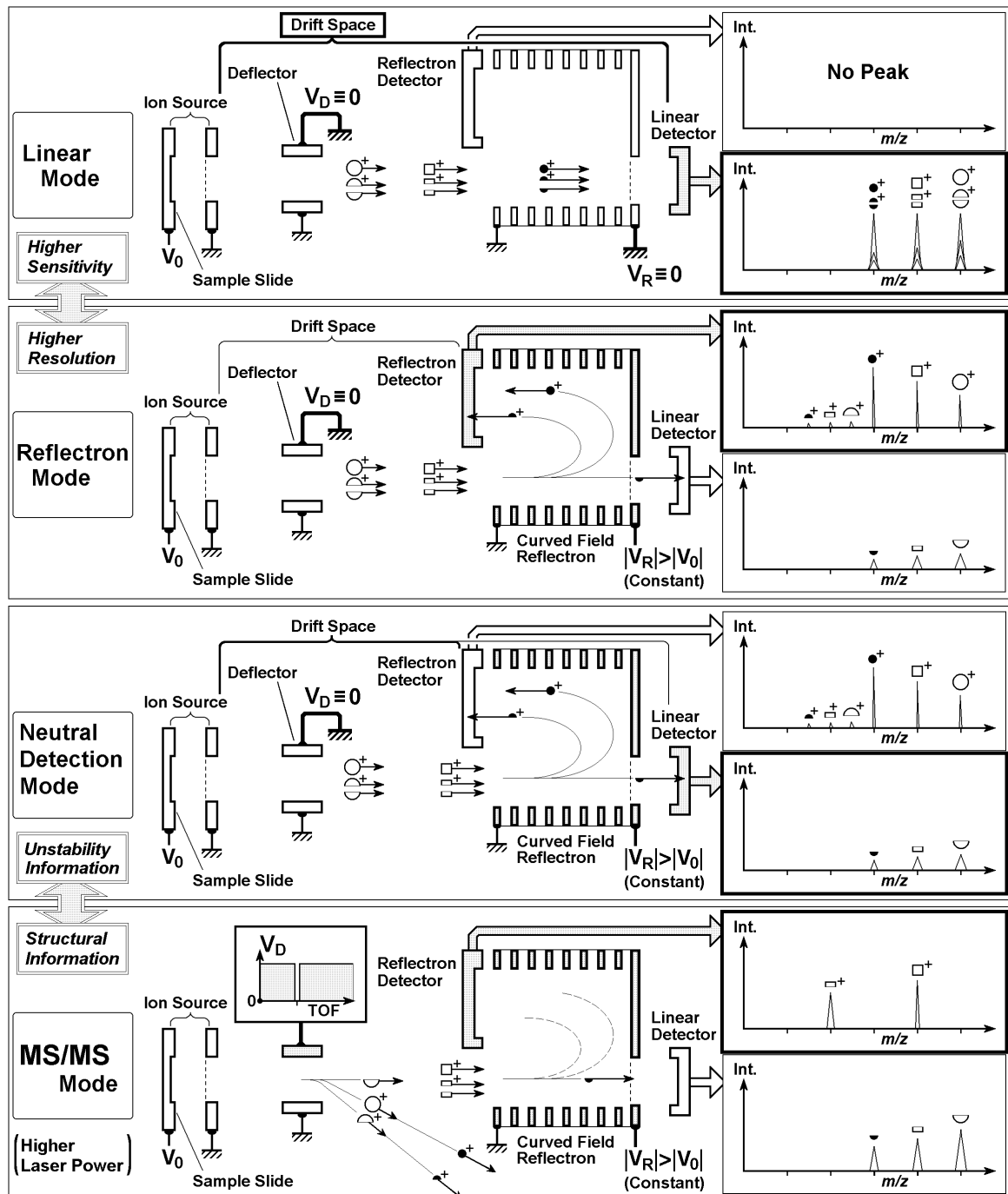


図1 KOMPACT MALDI IV 4つのモードでのイオン検出

Ion Sourceで発生したイオンが Ion Source以降で分解することを、Post Source Decay(PSD)と呼びます。

Linear Mode(図1 最上段)では、 $V_D=0$, $V_R=0$ に設定しているため、Ion Source以降が全てDrift Space*となります。この領域で分解したイオン・中性粒子も 分解しないイオンと速度が(ほとんど)同一のため、同時に検出器に到達します。従って、高感度測定が可能です。しかし、これでは初期エネルギーの分布を相殺できないため、分解能が低くなります。

*) 他の質量分析法では、この空間に電場・磁場を用いてスキャンを行います。検出器に到達するまでイオンとして生存したもの (\bullet^+ , \square^+ , \bigcirc^+)しか検出できないため、感度が低下します。

Reflectron Mode(図1 二段目)では、 $V_D=0$, $|V_R| > |V_0|$ に設定します。このとき、分解した物も含めた全てのイオンはエネルギー収束が行われ、折り返してReflectron Detectorに到達します。従って、分解能の高いスペクトルが得られますが、PSDの度合いが高いイオン種ほど感度が低下します。

--- 「なぜReflectron Modeでは分解能が向上できるのか？」<4. TOFMSでエネルギー収束を行う方法>参照

Neutral Detection Mode(図1 三段目)では、Reflectron Modeと同一の電圧設定とします。このとき、イオンが分解した時に生成する中性粒子のみが直線飛行し、Linear Detector**に到達します。なお、PSDの度合いの高い(不安定な)イオン種ほど中性粒子が多く生成します。

**) KOMPACT MALDI IV 及び AXIMA-Confidence, -Performanceでは、Neutral Detection Mode専用の測定回路と、中性粒子でも十分な感度のある(改)SEM検出器を設けているため、Reflectron信号との同時測定が行えます。

MS/MS Mode(図1 最下段)では、レーザ強度を増大させる等の手法を用いて、積極的にPSDイオン量を増加させ、特定のイオン(ここでは \square^+)が偏向板を通過するときのみ $V_D=0$ とします。このとき、特定のイオンから生成したPSDイオン(ここでは代表として半分の質量となった場合のみ表示)も同時に偏向板を通過するため、Reflectron Detectorにて そのイオンに関する内部構造を表すスペクトルが得られます。Reflectron Modeと異なるのは、特定のイオンのみReflectronに導くことであり、Reflectronに入る前までが1段目のMS、Reflectron内が2段目のMSとなっています。

--- 「なぜReflectronでMS/MSが可能なのか？」<3. Curved Field ReflectronでのPSD Ion検出>参照

2. 4つのモード比較測定例

図2は、環状ペプチドの一種Gramicidin Sを、これら4つのModeを用いて測定したスペクトル例です。4つのスペクトルを比較することにより、例えばMatrix由来のイオンよりも試料分子のイオンの方が不安定であることや、試料分子の質量 及び アミノ酸シーケンスの情報が得られます。

特に**Neutral Detection Mode**では、イオン生成後の不安定度を表しています。従って、例えば、共有・非共有・イオン結合の強さを比較することにより、それらの(立体)構造の不安定度(Potential)を推定すること等ができます。

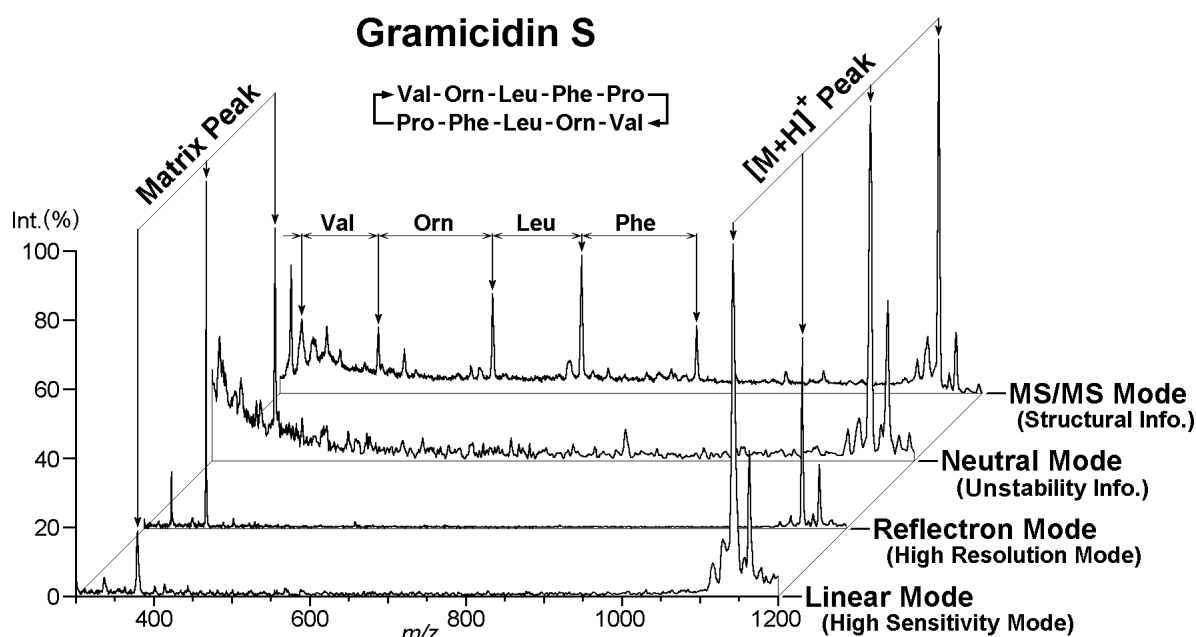


図2 Gramicidin S 4つのMode測定比較