

1. NIST MS Search 2.4.....	2
1-1. 【例】測定した質量スペクトルと類似のスペクトルを有する化合物を検索する.....	2
1-1-1. MS Search を起動する.	2
1-1-2. 測定した質量スペクトルファイルを読み込む.	3
1-1-3. 付属のライブラリから検索する.	4
1-1-4. 検索結果が表示されます.	4
1-1-5. ヒットリストの構造 (同定した構造) を測定したスペクトル情報に反映する.	6
1-1-6. Hybrid Search について.....	8
1-2. 類似の化学構造を有する化合物(レコード)を検索する.	9
1-3. さまざまな検索方法.....	9
1-4. 化合物名による検索が可能.	13
1-5. MS/MS ライブラリの参照が可能.	14
2. MS Interpreter.....	15
2-1. 化合物を選択し, MS Interpreter を起動する.	15
2-2. フラグメントイオンの予測.....	15
3. AMDIS.....	17
3-1. AMDIS を起動する.	17
3-2. GC/MS ファイルを読み込む.	17
3-3. デコンボリューションを実行する.	18
3-4. デコンボリューションした結果の解析.....	19
4. Lib2NIST Converter.....	22

ご質問などのご契約窓口の方から、下記までご連絡ください。

化学情報協会・科学データ情報室
 〒113-0021 東京都文京区本駒込 6-25-4 中居ビル
 TEL : 03-5978-3622
 FAX : 03-5978-3600
 E-mail : crystal@jaici.or.jp

1. NIST MS Search 2.4

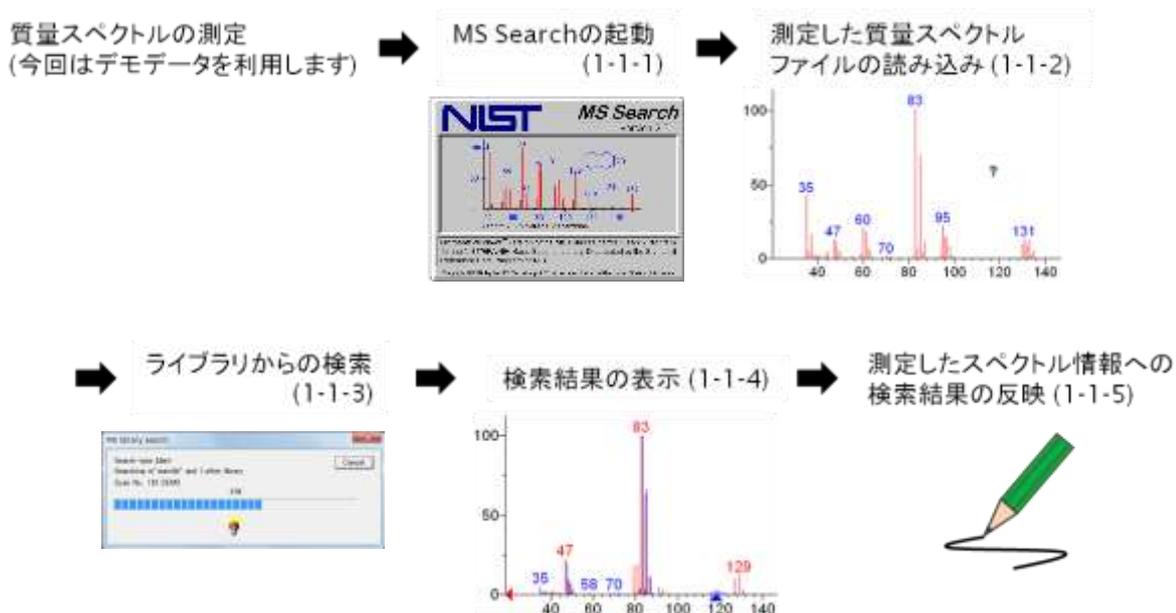
NIST MS Search で、質量スペクトルを検索することができます。詳しい英文マニュアル(pdf)は下記にあります。

- ・英文マニュアル：すべてのプログラム > NIST Mass Spectral Database > MS Search v.2.4 Manual (pdf)

1-1. 【例】測定した質量スペクトルと類似のスペクトルを有する化合物を検索する

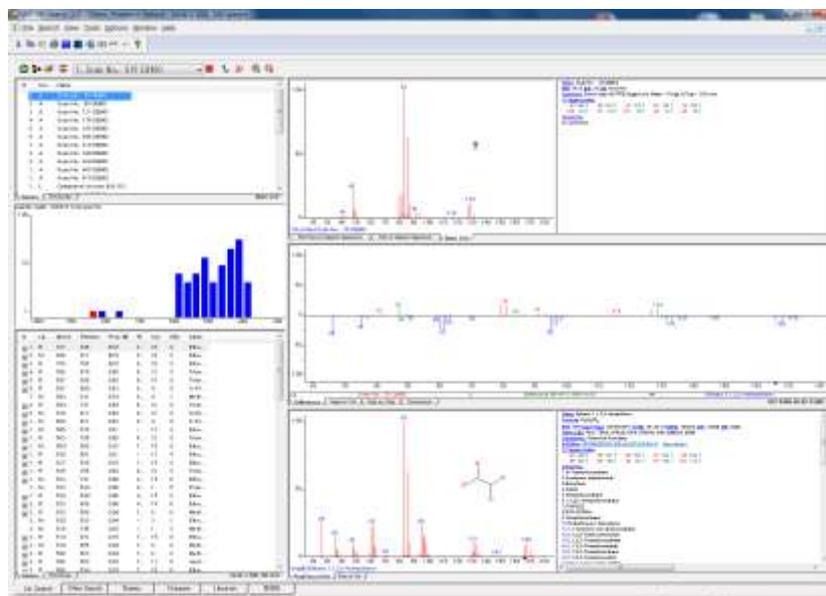
デモデータを利用して、付属の質量スペクトルライブラリから類似のスペクトルを有する化合物を検索してみましょう。

MS Search の起動



1-1-1. MS Search を起動する.

スタート > すべてのプログラム > NIST Mass Spectral Database > MS Search v.2.4 で MS Search 2.4 を起動します。



1-1-2. 測定した質量スペクトルファイルを読み込む。

1) MS Search の画面左下にある Lib. Search タブをクリックします。

2) File > Open から、検索したいファイルを開きます。

3) ここでは、スペクトルファイルの例として USERDEMO.MSP を選択し、開きます。
* .MSP または .JDX ファイルがスペクトルファイルです。

4) Import All をクリックし、全てのスペクトルを MS Search に読み込みます。(検索したいスペクトルを選択し、Import Selected をクリックすると、選択したもののみ読み込まれます。)

* 読み込んだスペクトルファイルが左上に一覧表示されます。クリックして選択したスペクトルファイルの情報が右側に表示されます。

1-1-3. 付属のライブラリから検索する。

5) 一覧から、検索したいスペクトル(ここでは、Scan No.176 DEMO)を選択し、**GO** をクリックすると、類似のスペクトルを付属のライブラリから検索します。

* : 検索対象とするライブラリの選択など検索条件の設定ができます。

1-1-4. 検索結果が表示されます。

ヒットした化合物が、検索結果として表示されます。

* スペクトルの一致率が高い順に、ヒットした化合物が表示されます。

* 一致率(1000 までの値)を横軸、ヒット件数を縦軸としたヒストグラムです。ヒストグラムをクリックすると、その一致率に対応した化合物が下に表示されます。

* 検索対象のスペクトル(赤色：ここでは、Scan No.176 DEMO)と、左側で選択したヒット化合物のスペクトル(青色)を比較できます。

* タブを切り替えることで、比較の表示法を変更できます。次ページ参照。

* 選択した化合物のスペクトル情報が右側に表示されます。

* 文字が小さい場合は、右クリックの properties から変更できます。

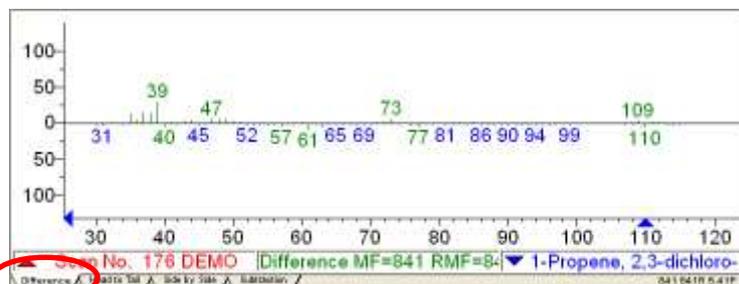
* タブを切り替えることで、ヒットした化合物の表示を変更できます。
Structures タブ: 上図のように化合物の構造一覧
Names タブ: 右図のように化合物名での一覧

#	Lib.	Match	RMatch	Prob.(%)	RI	Name
1	R	889	915	31.9	-	1-Propene, ...
2	M	887	892	29.4	750	1-Propene, ...
3	R	886	892	29.4	750	1-Propene, ...
4	R	882	888	23.7	763	1-Propene, ...
5	M	880	886	23.7	763	1-Propene, ...
6	M	863	871	23.7	763	1-Propene, ...
7	R	859	864	29.4	750	1-Propene, ...
8	R	852	852	31.9	-	1-Propene, ...
9	R	841	841	5.41	706	1-Propene, ...
10	M	838	843	5.41	706	1-Propene, ...
11	M	836	841	4.36	656	1-Propene, ...
..

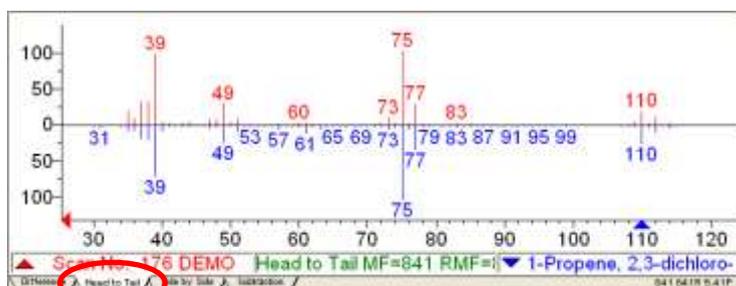
【比較の表示法】

右側中央のスペクトルの比較は、表示の仕方を変えることができます。

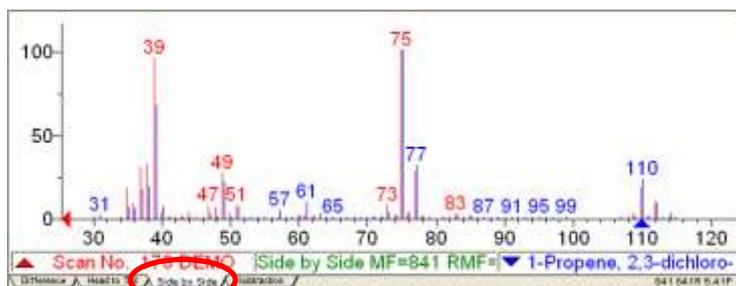
Difference: 検索対象のスペクトルからヒットしたスペクトルの縦軸の値を差し引いた図を示します。検索対象の強度が大きい場合は上側に、ヒット化合物の強度が小さければ下側に表示されます。



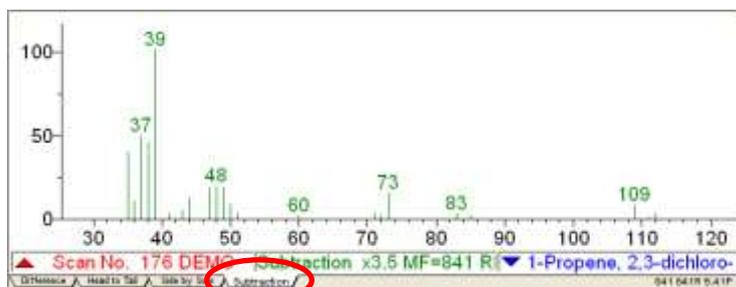
Head to Tail: 検索対象としたスペクトルを上側に赤色で、ヒットリストから選択したスペクトルを下側に青色で表示します。



Side by Side: 検索対象としたスペクトルを赤色で、ヒットリストから選択したスペクトルを青色で並べて表示します。



Subtraction: 両者の縦軸の値の差を絶対値として表示します。



1-1-5. ヒットリストの構造（同定した構造）を測定したスペクトル情報に反映する.

ライブラリでヒットした化合物の構造を、測定した化合物のスペクトル情報に反映することができます。

6) 一致率の高い化合物の化学構造を選択し、右クリック > Copy Structure to Clip Board で化学構造をコピーします。

7) タブを【Librarian】に切り替えます。

8) 検索対象としたレコード（ここでは、Scan No. 176 DEMO）を左側のリストから選択し、
 (Edit Spectrum) をクリックします

Spectrum Information

Name: Scan No. 176 DEMO

Formula: [] From structure

Mol. Weight: 0 CAS Number: 0

Library: Spec. List

ID Number: 4

RI: [] Edit RI

Other Names (Synonyms): []

Comments: Demo Data: 80 PPB Organics In Water - Purge & Trap - 0.53 mm

Peak information:

m/z	Abund.	Annotation
35	180	
36	90	
37	310	
38	324	
39	952	
40	40	
41	15	
43	16	
44	36	

Accept HiRes Spectrum Peaks: 33

Attach Struct

Clipboard Struct

No structure

9) Clipboard Struct をクリックし、6)でコピーした化学構造をペーストします。

Exit Add to Library Replace

Spectrum Information

10) 化合物名(スペクトルデータの名前)も編集できます。

Name: 1-Propene, 1,3-dichloro-

Formula: C3H4Cl2 From structure

Mol. Weight: 110 CAS Number: 0

Library: Text File

ID Number: 11

RI: [] Edit

Other Names (Synonyms): []

Peak information:

m/z	Abund.	Annotation
35	180	
36	90	

Accept HiRes Spectrum Peaks: 33

Attach Struct

Clipboard Struct

Clipboard #1

11) From structure をクリックすると、ペーストした構造式から分子式が自動入力されます。

12) Replace または Add to List を選択します。

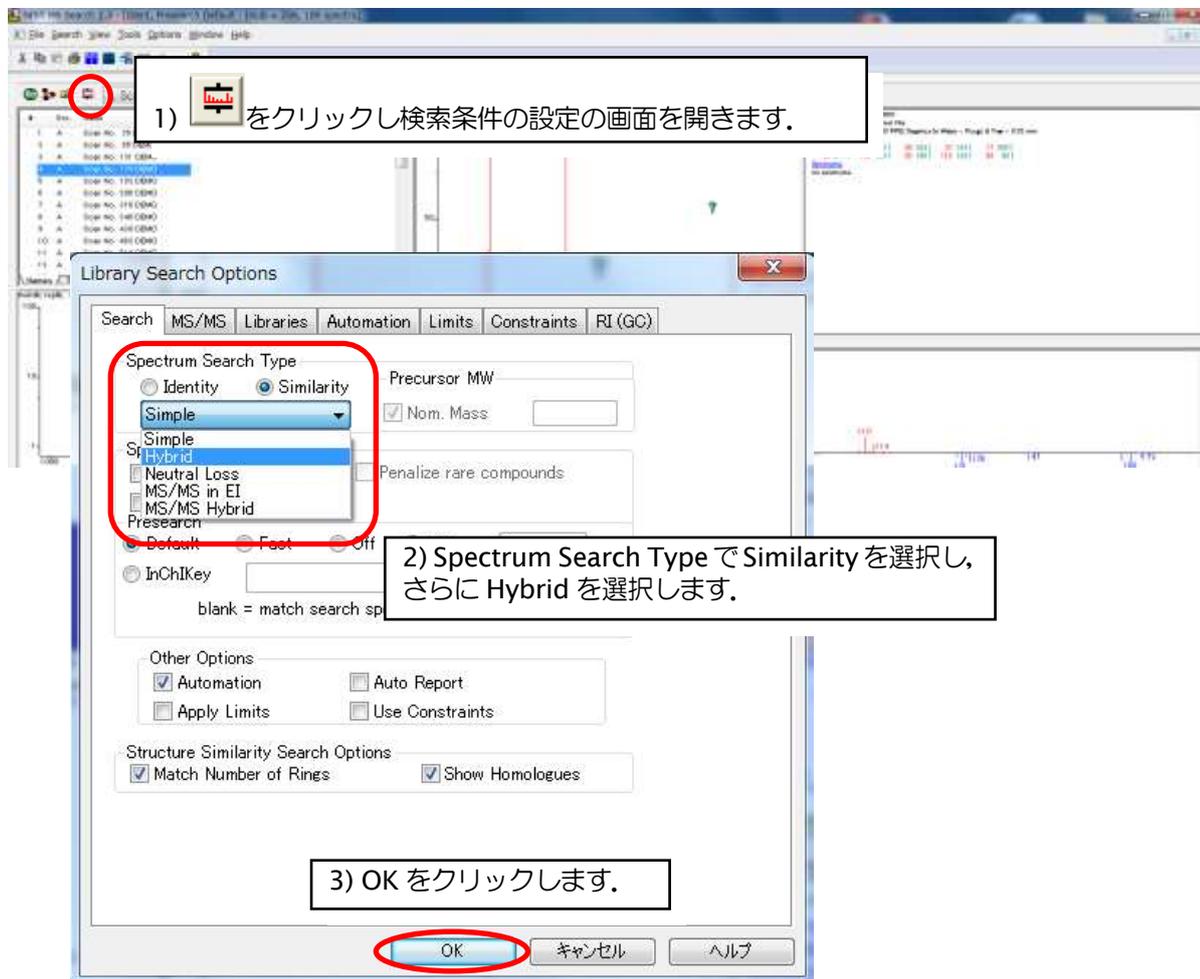
Replace: 既存のレコードが上書きされます。

Add to List: 新しい名前レコードができ、化学構造と分子式が入力されたものができます。

Library Replace Add to List Help

1-1-6. Hybrid Search について

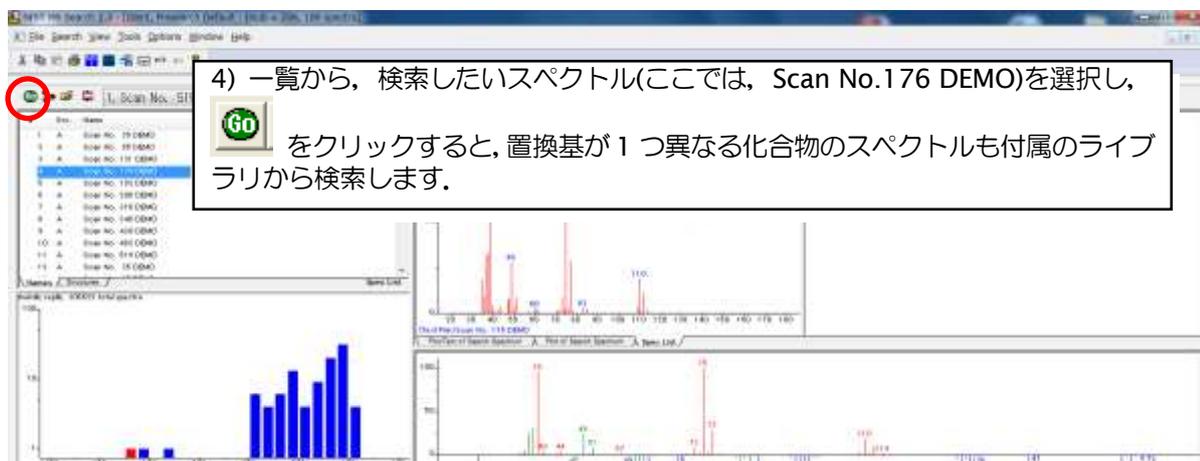
NIST17 で追加された新検索方式 Hybrid Search を用いることにより、付属のライブラリに収録の化合物と置換基が 1 つ異なる場合でもマッチングが可能となります。Hybrid Search の具体的な操作方法は以下の通りです。



1)  をクリックし検索条件の設定の画面を開きます。

2) Spectrum Search Type で Similarity を選択し、さらに Hybrid を選択します。

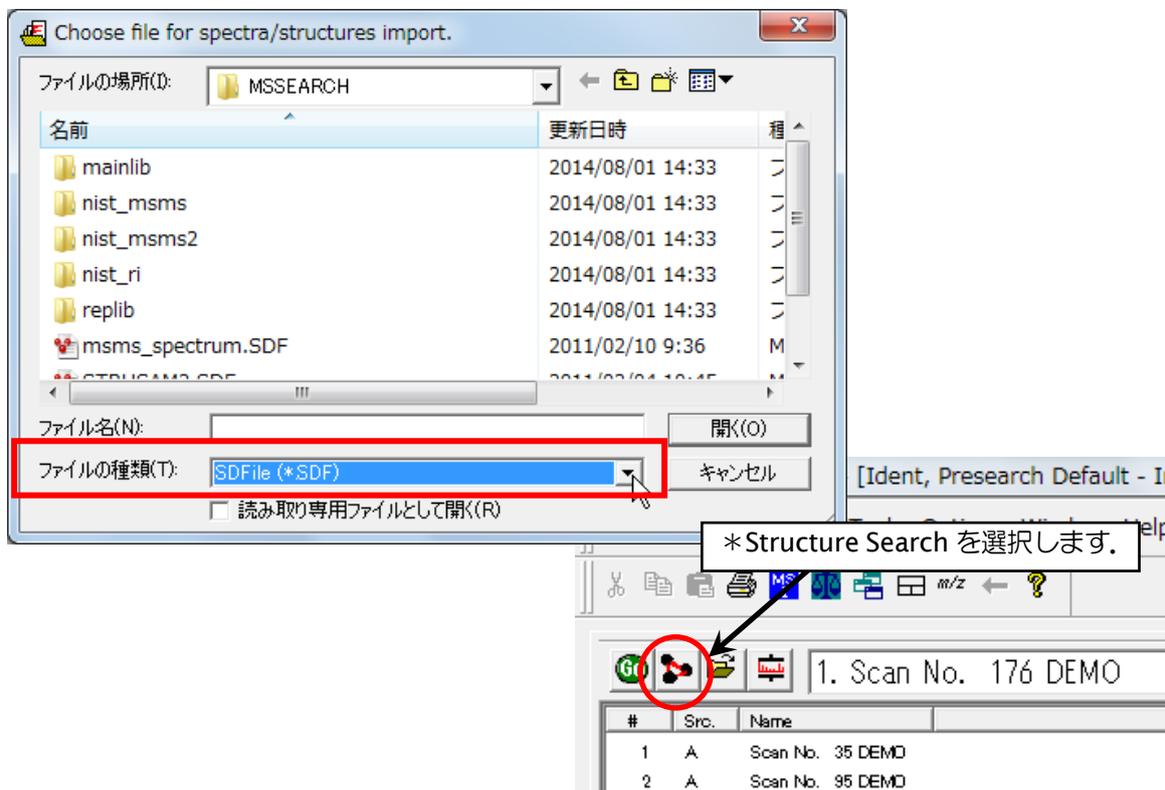
3) OK をクリックします。



4) 一覧から、検索したいスペクトル(ここでは、Scan No.176 DEMO)を選択し、 をクリックすると、置換基が 1 つ異なる化合物のスペクトルも付属のライブラリから検索します。

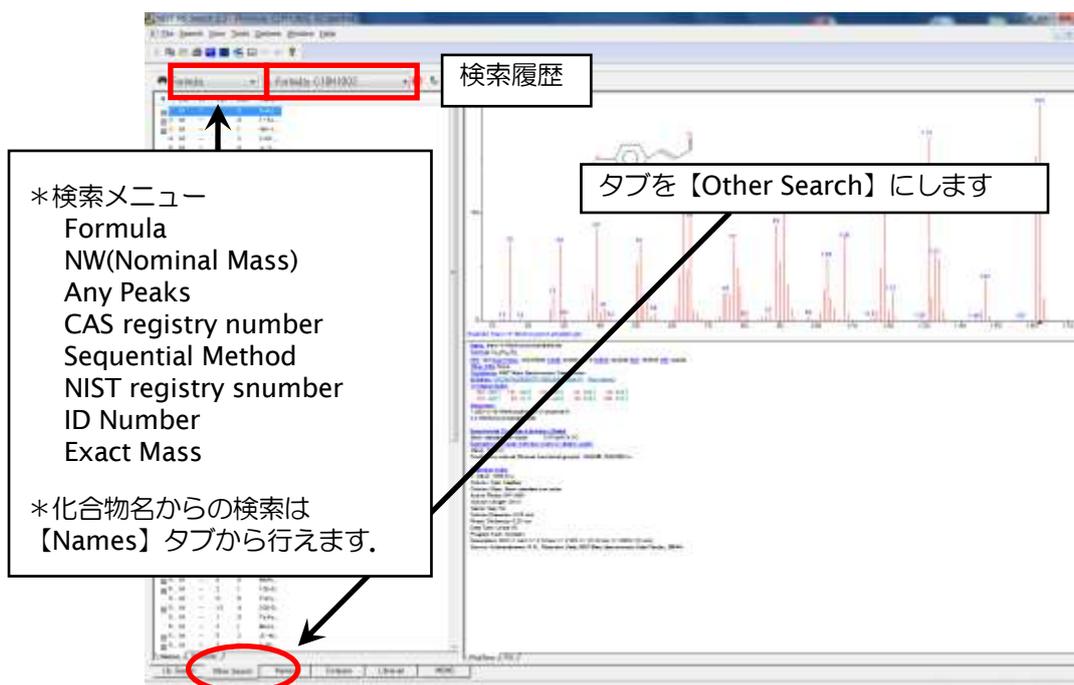
1-2. 類似の化学構造を有する化合物(レコード)を検索する.

1-1-2.の3)で化学構造情報(2次元構造式)を有するスペクトルファイルやMOLファイル,SDファイルなどを読み込み,5)で  (Library Search)ではなく,  (Structure Search) をクリックすると,類似構造を有する化合物(部分一致ではありません)の質量スペクトルについての検索が行えます.



1-3. さまざまな検索方法

下方にあるタブを【Other Search】とすると,以下の検索が可能です.



検索履歴

*検索メニュー
Formula
NW(Nominal Mass)
Any Peaks
CAS registry number
Sequential Method
NIST registry number
ID Number
Exact Mass

*化合物名からの検索は【Names】タブから行えます.

タブを【Other Search】にします

● Formula Search

Options | Constraints |

Enter Chemical Formula:

Use Constraints

Available Libs:
mainlib
nist_msms
nist_msms2
nist_ri

>> Add >>

Included Libs:

mainlib

559618 Spectra in 4 Libraries 242466 Spectra

Search で検索します。

検索したい化学式を入力します。

検索対象とするライブラリを Available Libs: から選択し、Add により追加します、(複数選択可能) Included Libs: のライブラリを選択し X をクリックすると、検索対象から削除できます。

● ID Number Search

(ID Number: 個別のライブラリ内で独自に付与された番号なので、ライブラリ間では重複がある。)

ID Number Search

ID Number or a range (e.g. 1 or 1-5):

Library:

Library Statistics
242466 Spectra
1 - 242460 ID Range

Search で検索します。

検索したい ID Number を指定します。(範囲指定も可能)

検索対象とするライブラリを選択します。

● MW (Nominal Mass) Search

MW (Nominal Mass) Search

Options | Constraints |

Use Constraints

Clear All Selected: 0

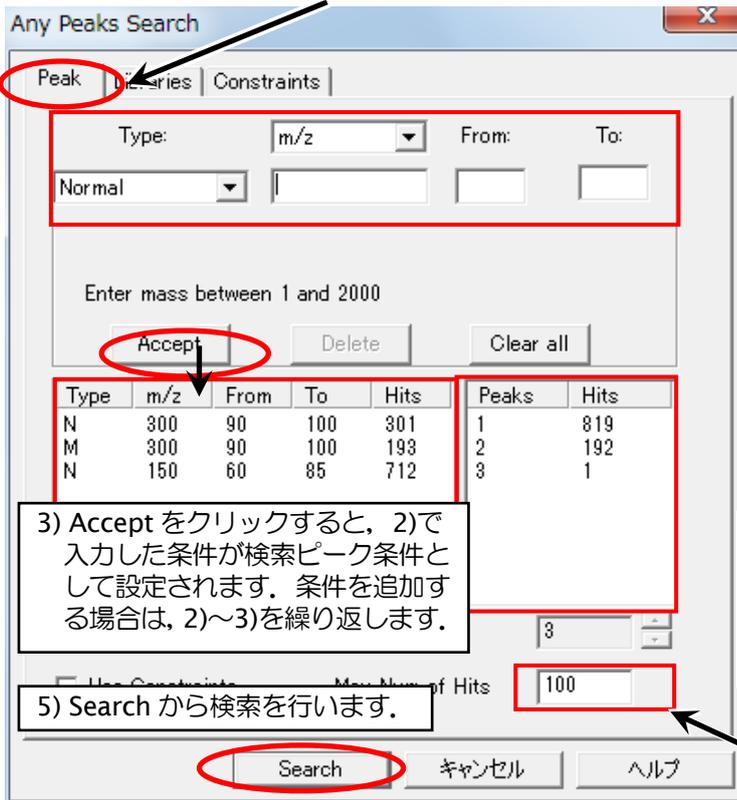
Enter Molecular Weight:

MW(Nominal Mass)
 Exact Mass
 Name Fragment
 Elements Value
 Elements Present
 Peaks

検索したい分子量を指定して検索します。

● Any Peaks Search

1) Peak タブを選択します。



3) Accept をクリックすると、2)で入力した条件が検索ピーク条件として設定されます。条件を追加する場合は、2)~3)を繰り返します。

5) Search から検索を行います。

2) 検索条件(Type:)を選択し、以下のように m/z, From, To に検索条件を入力します。

Normal: 検索したい m/z を入力します。From と To で、目的のピークが最大強度のピークに対し、何%の強度で現れるか指定し、検索します。

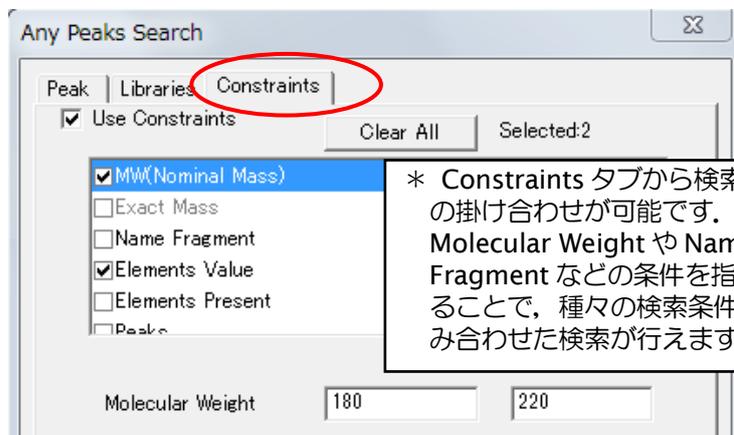
Loss: 脱離したフラグメントイオンを m/z に入力します。最大強度のピークに対し、どの程度の強度比で現れるかを From と To で指定し、検索します。

Rank: Normal 同様、検索したい m/z を設定しますが、強度を大きさの順で指定し、検索します。

MaxMass: 指定した m/z が最大強度のピークである化合物を検索します。

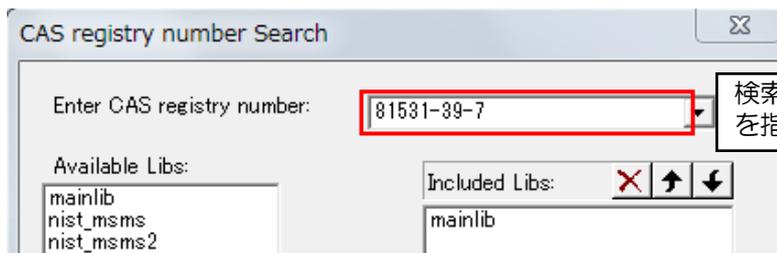
* 設定した検索条件に合致するスペクトルが何件あるかを、検索条件数毎に示します。この場合、2 ピークのみ合致するスペクトル(3 ピークとも合致するものは含まない)が 192 件あることを示します。

4) 検索条件としたスペクトルピークを何本まで有するレコードを表示するか決めめます。



* Constraints タブから検索条件の掛け合わせが可能です。Molecular Weight や Name Fragment などの条件を指定することで、種々の検索条件を組み合わせた検索が行えます。

● CAS registry number Search



検索したい CAS 登録番号を指定して検索します。

● **Sequential Search** (任意のピークを基準とし、スペクトル検索を行う)

1) Mode: を選択します。Relative による検索では、最大強度のピークではなく、2)で指定したピーク強度を基準とした検索を行います。

2) Any Peak Search と同じように、ピークを指定します。1 件目に入力したピークが基準値となり、1 件目のピークに対する相対強度比でスペクトル検索を行います。(Any peak Search や Absolute による検索では最大強度のピークが基準となります。)

3) Accept をクリックして、検索条件を設定します。

4) 検索するピークの条件追加は、2) ~3)と同じ方法です。なお、1 件目に入力したピークは、赤字で表示され、基準値として示されます。

5) Search をクリックすると、赤字で示されたピークに対する相対強度比でスペクトル検索を行います。

Type	m/z	From	To
N	109	50	100

Type	m/z	From	To
N	109	50	100
N	158	10	35
N	63	20	50

● **NIST registry number Search**

(NIST 登録番号: NIST ライブラリ全体で付与された番号なので、ライブラリ間での重複はない。)

検索したい NIST 登録番号を指定して検索します。(範囲指定も可能。)

● Exact Mass(同位体質量と分子式を基に計算した分子の精密質量)

1) Mass か m/z, 化学式で検索できます。数値や化学式を記入し、右のプルダウンを選択します。m/z を選択すると、「Gain or loss, formula」「Charge」のボックスと、「No electron mass correction in calibration」のチェックボックスが現れます。

2) Mass か m/z を検索するとき Uncertainty がblankの場合、0.5 とみなされます。

3) 通常は「Monoisotopic precursor mass」を選択します。Among を選ぶ場合、16 までの数字を選択します。

4) OK をクリックすると、検索が実行されます。

1-4. 化合物名による検索が可能。

化合物名を入力すると、下部に化合物が表示されます。

Retention Index:
 1. Value: 326.31 lu
 Column Type: Capillary
 Column Class: Semi-standard non-polar
 Active Phase: HP-5
 Column Length: 30 m
 Carrier Gas: Helium
 Column Diameter: 0.25 mm
 Phase Thickness: 0.25 um
 Inlet Temp: 150 deg C

リテンション・インデックス(RI)値や GC 測定条件が表示されます。

1-5. MS/MS ライブラリの参照が可能.

ツリー表示で選択した MS/MS データが右側に示されます。

1-ANTRACYCLINOLACTONIC ACID

100.0 111.1 129.1 138.0 154.1 167.1 183.1 191.1

Name: 1-Antracyclinolactonic acid
Formula: C₂₇H₂₆O₆
MW: 442.49
Exact Mass: 442.1726
Charge: 1
Comment: NIST Mass Spectrometry Data Center
Source: Consensus spectrum, NCI/NIH Water/Air/Ammonia, added via JG403
Procurer: JG403
Chemical Name: 1-ANTRACYCLINOLACTONIC ACID
Chemical Class: ANTICANCER
Instrument: Thermo Finnigan LTQ
Sample Info: direct flow injection
Ionization: ESI
Collision Energy: 35V
Scan Mode: M
System: QQQ
Location: NIST/NIH
Library: NIST/NIH

100.1	100.00	101.1	64.06	129.1	286.80	155.1	213.70	125.1	121.30
-------	--------	-------	-------	-------	--------	-------	--------	-------	--------

Library

2. MS Interpreter

MS Interpreter を利用することで、フラグメント化を推定できます。

2-1. 化合物を選択し、MS Interpreter を起動する。

MS Search v2.4においてフラグメント化を推定したい化合物を選択し(どの画面・タブでも構いません), 右クリック> Send to > MS Interpreter から MS Interpreter を起動します。

フラグメント化を説明できるピークは黒色で、説明できないピークは白色で表示されます。

右クリック> Send to > MS Interpreter

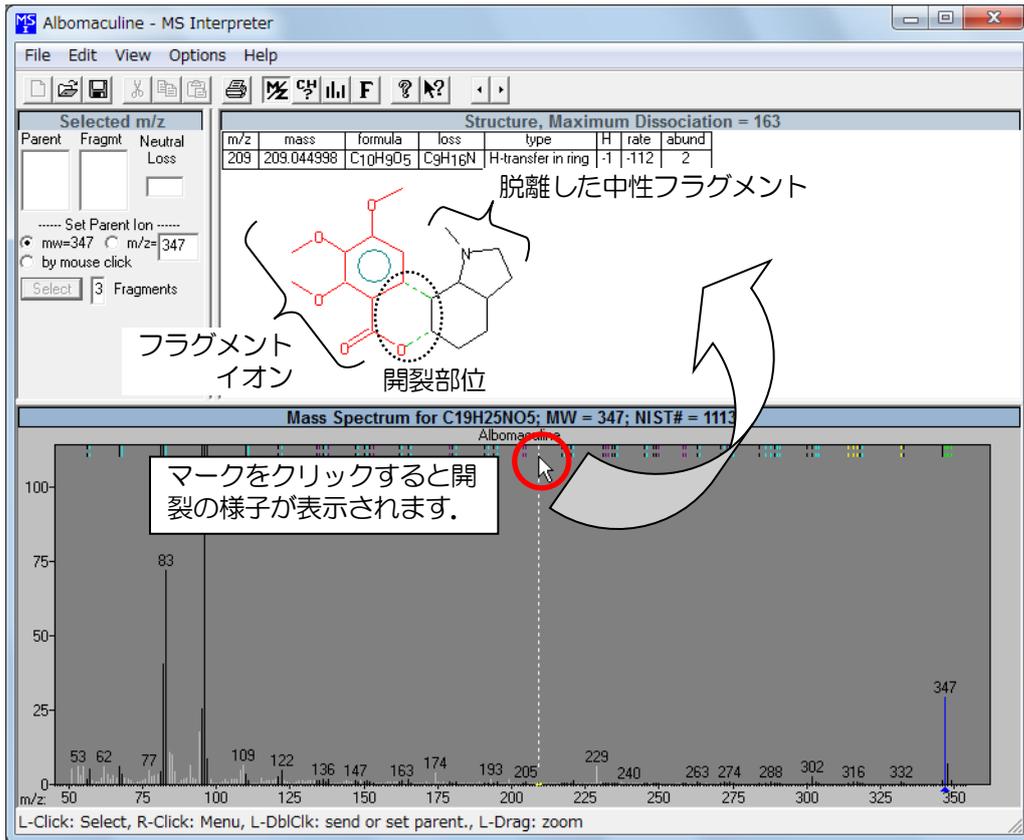
Parent	Fragment	Neutral Loss
347	343	4
347	329	18
347	315	32
347	301	46
347	287	60
347	273	74
347	259	88
347	245	102
347	231	116
347	217	130
347	203	144
347	189	158
347	175	172
347	161	186
347	147	200
347	133	214
347	119	228
347	105	242
347	91	256
347	77	270
347	63	284
347	49	298
347	35	312
347	21	326
347	7	340

黒: フラグメント化を説明できるピーク
白: 説明できないピーク

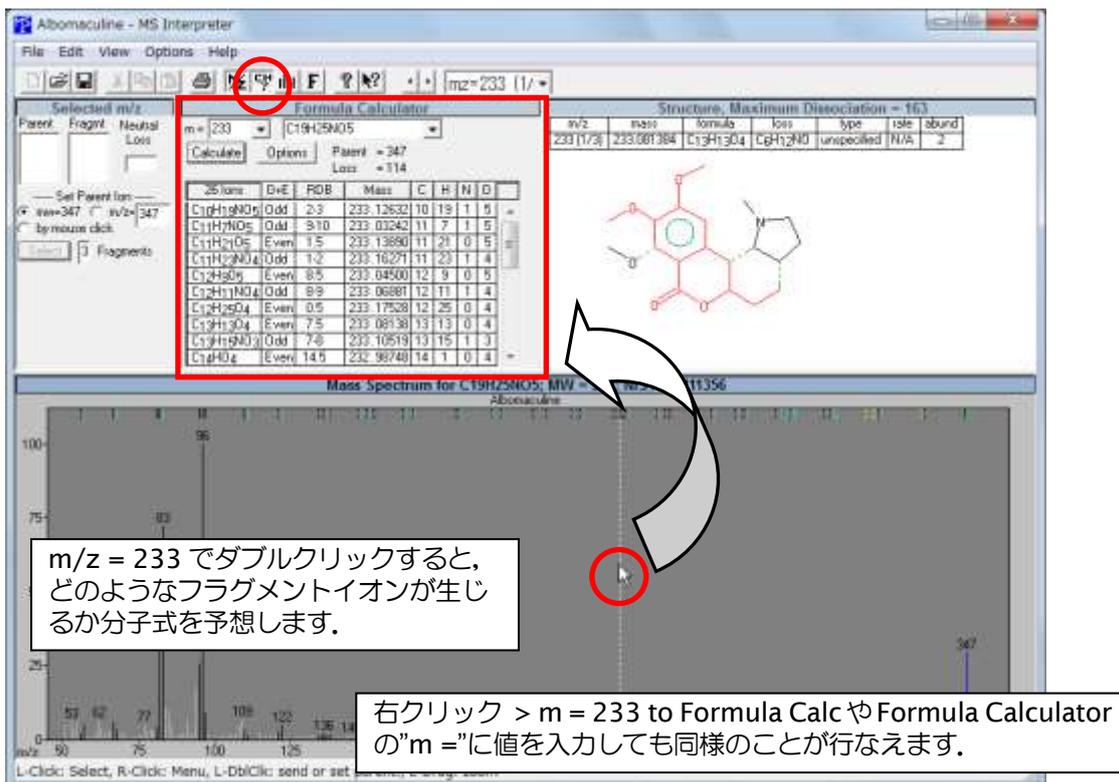
説明可能なスペクトルの上部にはマークがついています。

2-2. フラグメントイオンの予測

各ピーク上部のマークをクリックすると、その開裂の様子が化学構造とともに示されます。(マークが表示されていないときは、右クリック > Set fragment options > Show fragments にチェックを入れます)



CH? をクリックすると、画面中央に Formula Calculator が表示されます。質量スペクトル上でダブルクリックすると、その m/z におけるフラグメントイオンとして考えられる分子式が Formula Calculator に表示されます。

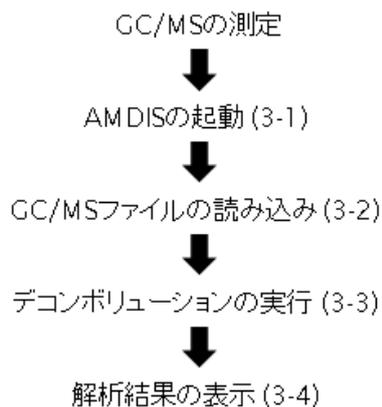


3. AMDIS

AMDIS は、四重極に由来する歪を矯正して GC/MS のデコンボリューションと同定を行うプログラムです。

- 英文簡易マニュアル：すべてのプログラム > NIST > A very quick guide to using AMDIS
- 英文詳細マニュアル：すべてのプログラム > NIST > AMDIS Manual (pdf)

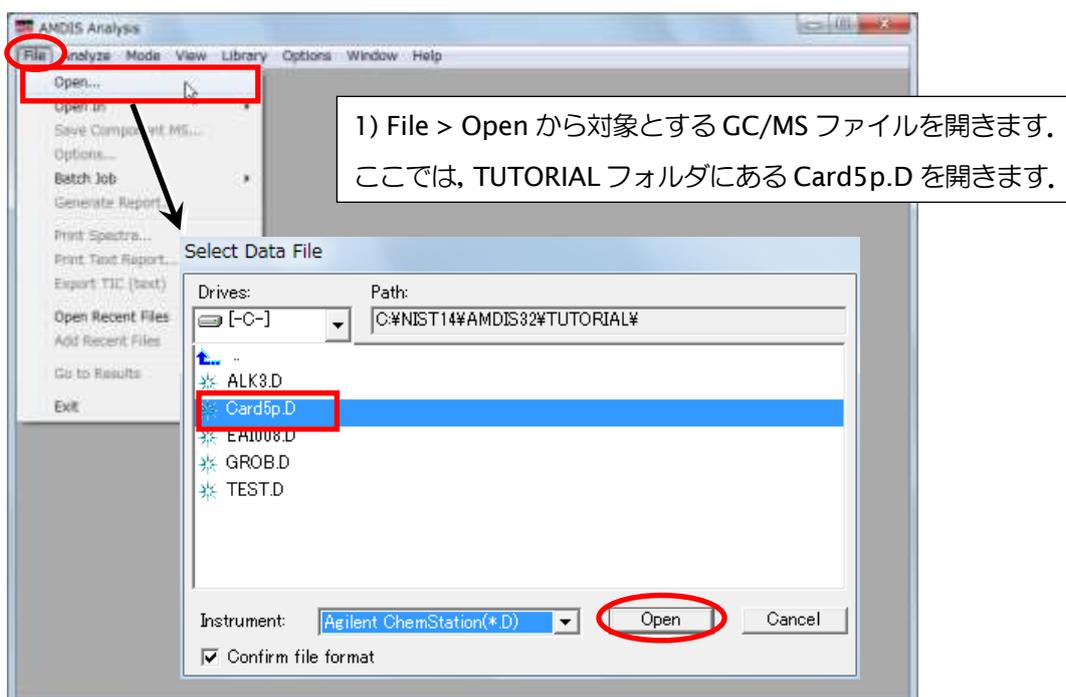
チュートリアルに保存しているデータをもとに、AMDIS を使ってみましょう。



3-1. AMDIS を起動する.

スタート > すべてのプログラム > NIST Mass Spectral Database > AMDIS_32 で AMDIS を起動します。初回起動時には、Set Default Instrument のウィンドウが開くので、普段お使いの質量分析装置から得られる GC/MS データのファイル形式を選択します。この設定は、後で変更可能です。

3-2. GC/MS ファイルを読み込む.



3-3. デコンボリューションを実行する.

1) Analyze > Analyze GC/MS Data... でデコンボリューションの条件設定画面を開きます.

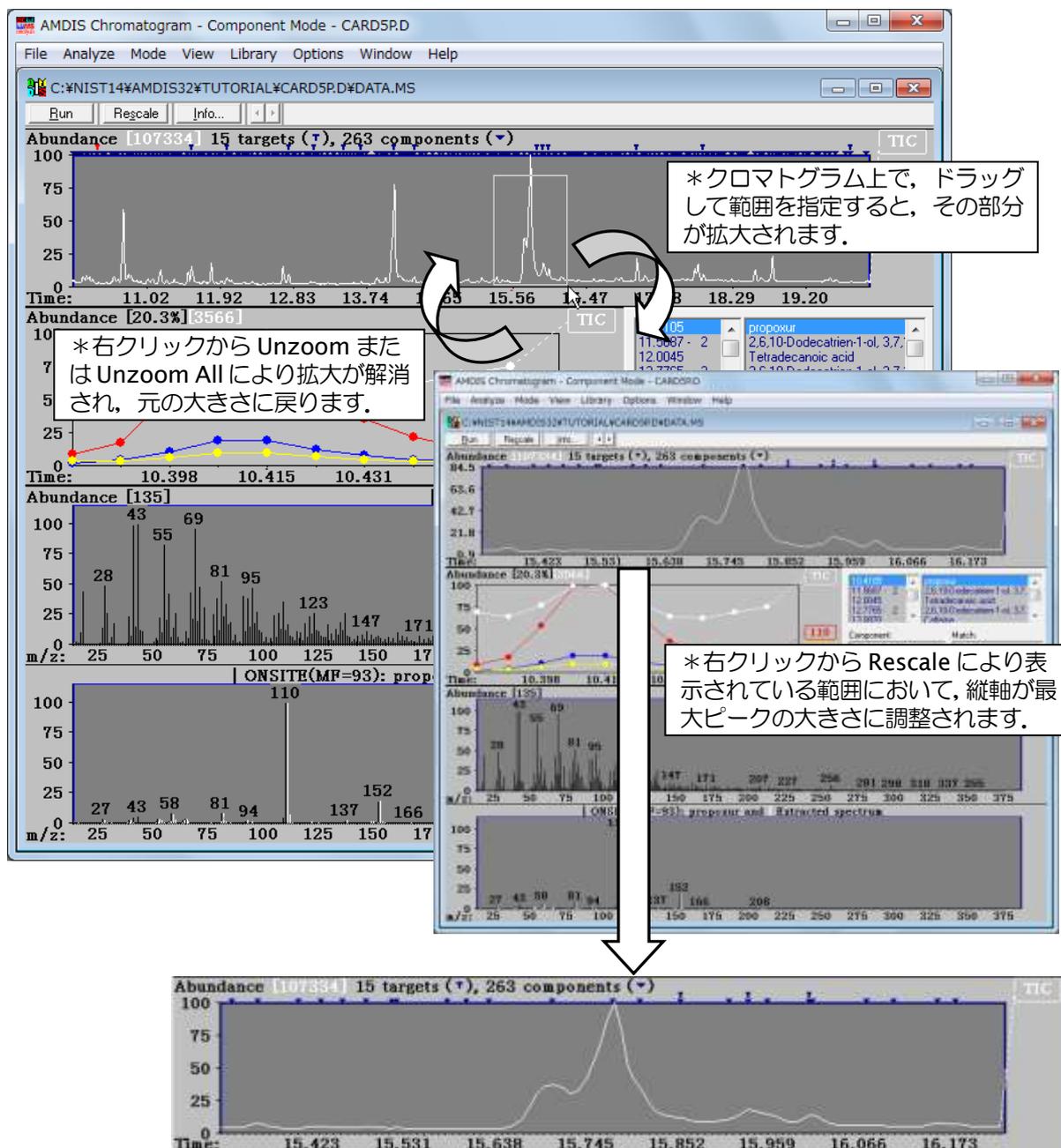
2) Type of analysis: で分析方法を選びます。(下記参照)
Target Library は AMDIS に付属のスペクトルライブラリです.

3) Type of analysis: で分析方法を選び(ここでは Simple), Run で実行します.

* Type of Analysis: Simple はマススペクトルのみでターゲットとの一致を判定します。
その他、キャリブレーションファイルの作成や、デコンボリューションした結果についてライブラリ中のリテンション・インデックスとの比較を行う分析もあります。詳細は、すべてのプログラム > NIST > AMDIS Manual (pdf)を参照してください。

3-4. デコンボリューションした結果の解析

デコンボリューションが行われ各成分が分離されると、自動で各成分を Target Library (PESTPLUS Target Compounds Library) 中の化合物と照合します。以下は、結果画面です。



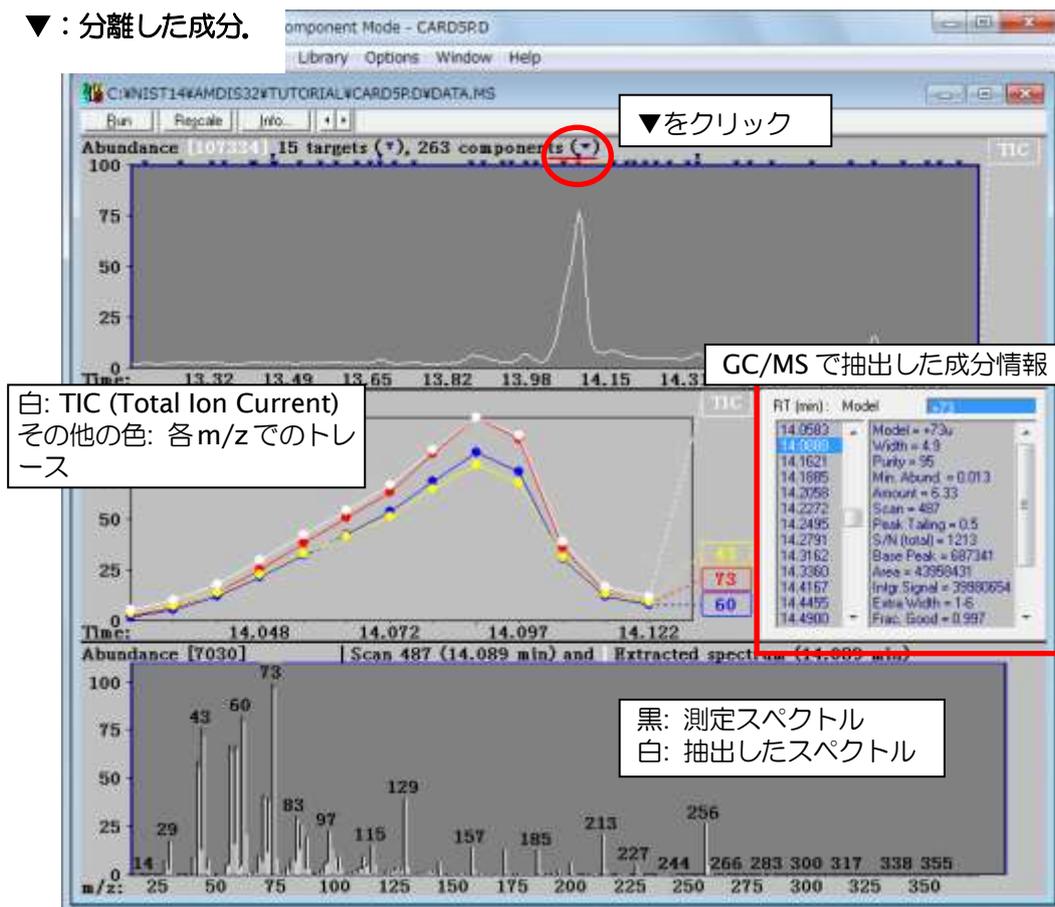
拡大した画像を見ると分かりやすいですが、分離された成分毎に、上段のクロマトグラムには▼マークまたは T マークが付いています。

▼：分離された成分。

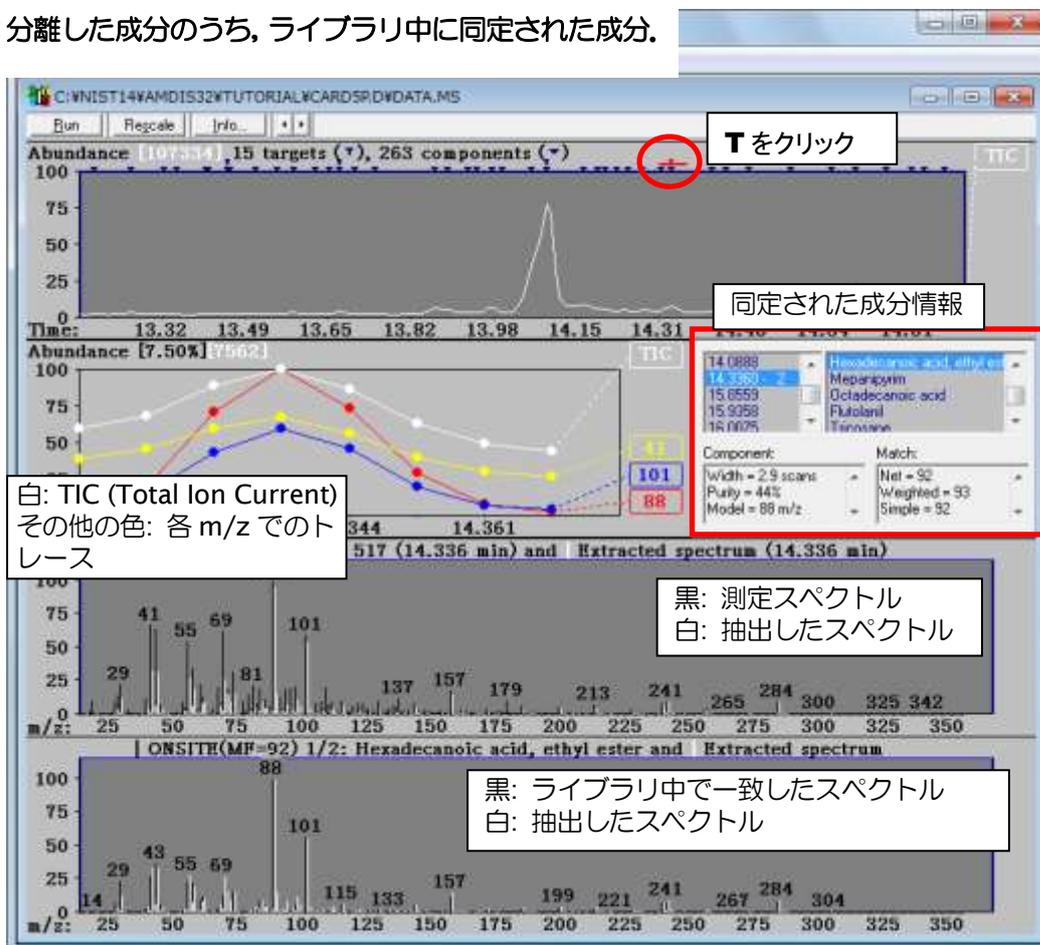
T：分離された成分のうち、ライブラリ中に合致する化合物があった成分。

それぞれのマークをクリックすると、詳細な分析結果を見ることができます。

▼ : 分離した成分.

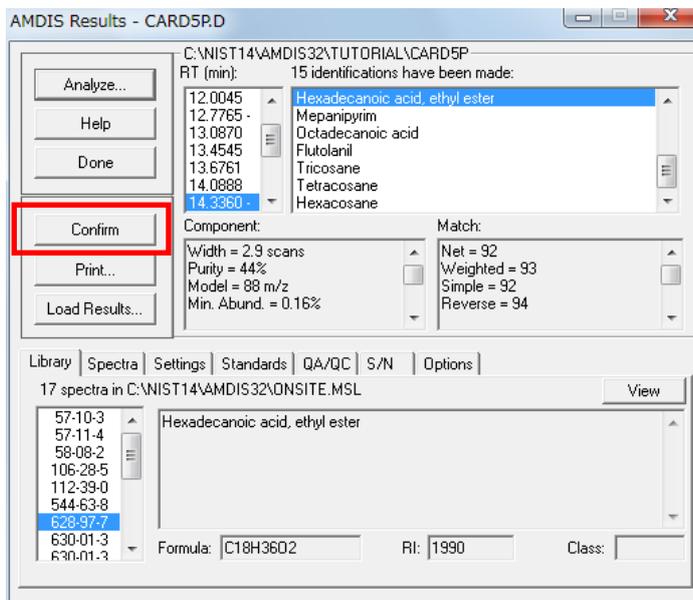


T : 分離した成分のうち、ライブラリ中に同定された成分.

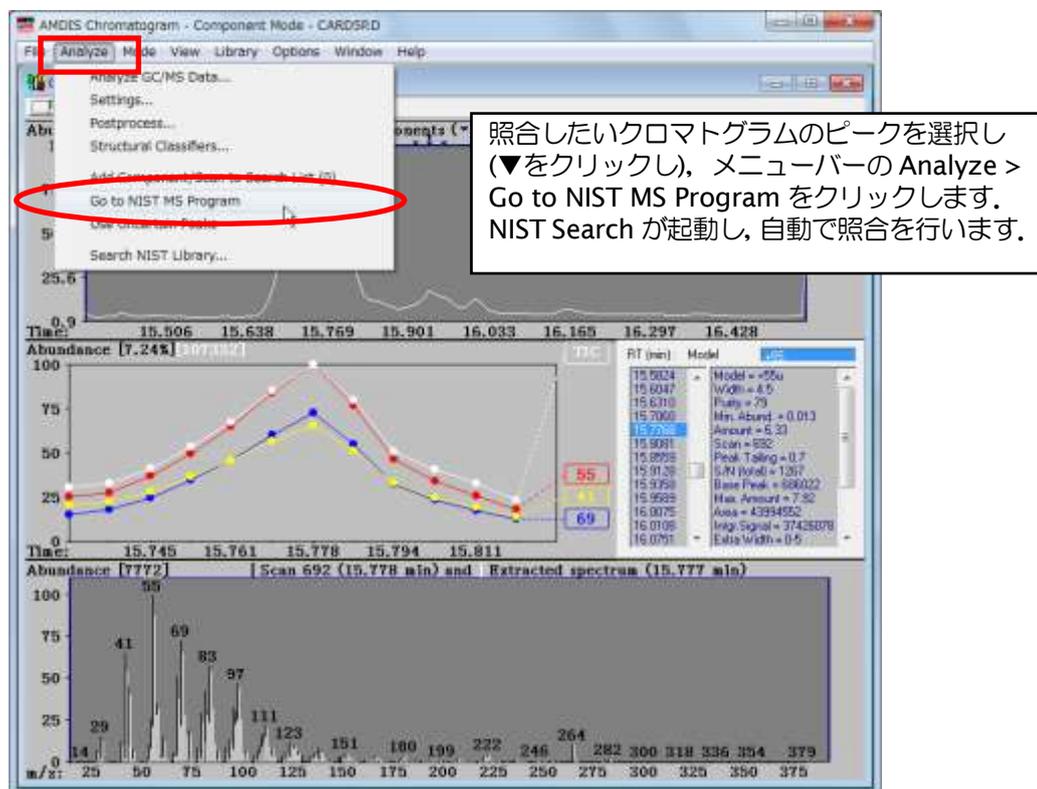


同定された成分情報 (T の成分) については、File > Go to Results から下記 Window に移動し、詳細を見ることが出来ます。

元の画面に戻る場合は、**Confirm** をクリックしてください。



AMDIS のライブラリ (PESTPLUS Target Compounds Library) から同定できなかった成分であっても、NIST Search Program 中にある他のデータベースから検索・照合することができます。



以上のように、AMDIS を用いると、GC/MS のデコンボリューションや分離した成分の同定ができます。

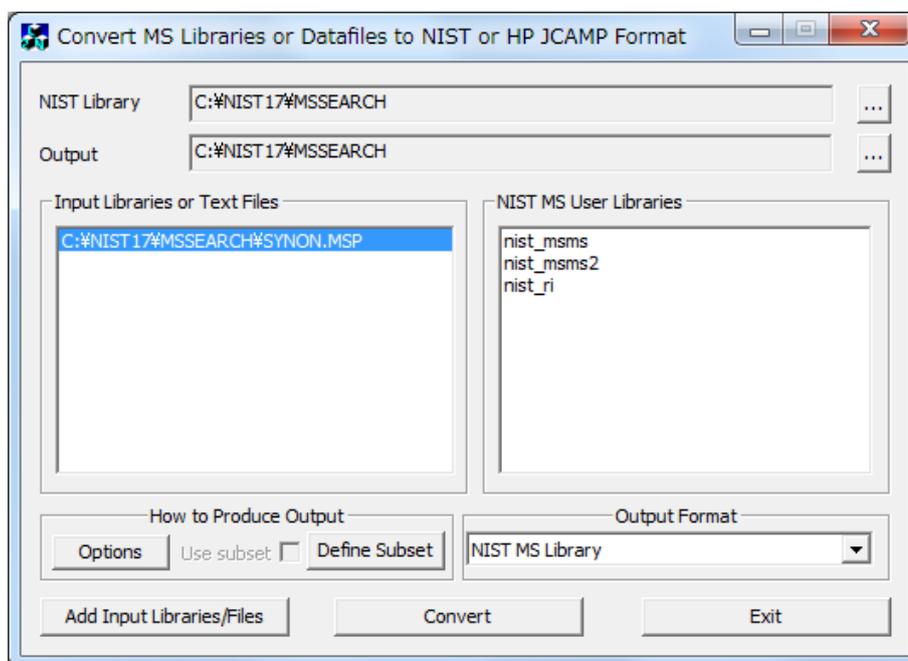
4. Lib2NIST Converter

既にお持ちの質量スペクトルライブラリ(下記ファイル形式)を MS Search で利用できるフォーマットに変換するためのプログラムです。

<変換可能なファイル形式>

- ・ Agilent/HP Chem Station で用いられるライブラリ
- ・ .MSP 形式
- ・ .SDF 形式
- ・ JCAMP-DX 形式

スタート > すべてのプログラム > NIST Mass Spectral Database > Lib2NIST Converter で Lib2NIST Converter を起動します。



詳細は、MS Search v.2.4 Manual (pdf)の APPENDIX 3 (p.68-70)を参照してください。

以上