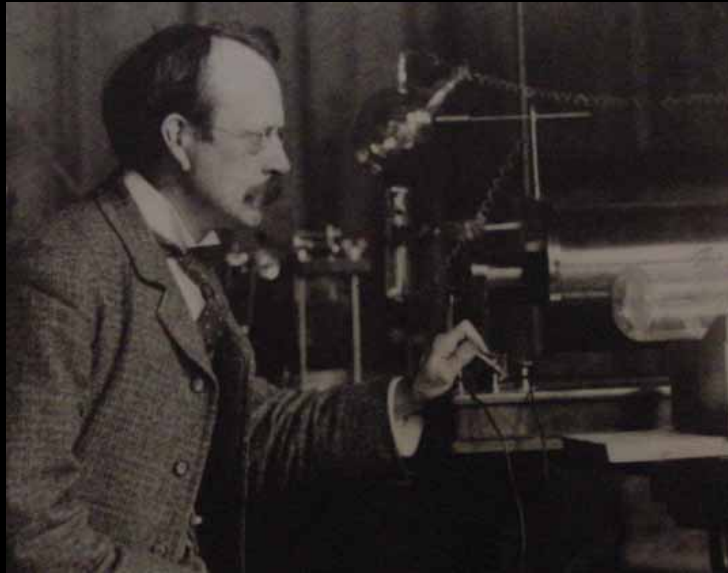


# イオン化

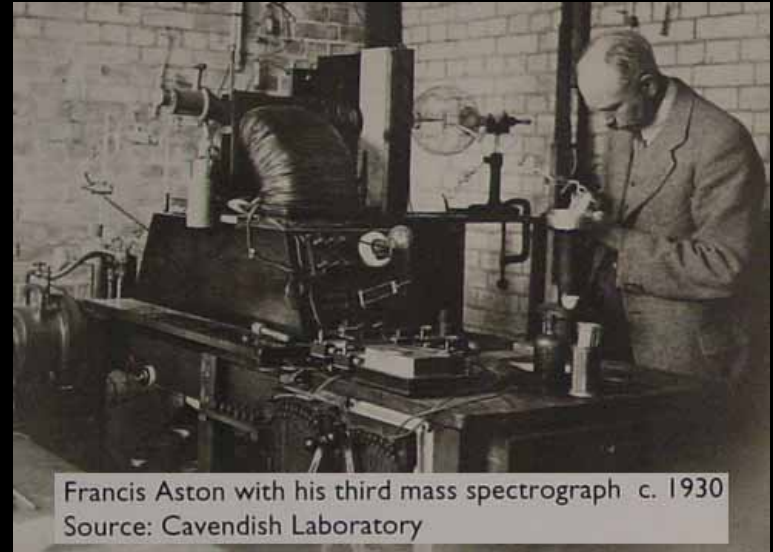
横浜市立大学・高山光男

- ・ イオン化とは分子量関連イオンを得ること
- ・ いろいろなイオン化法
- ・ 試料の性質に合わせて選ぶイオン化法
- ・ イオン化法とその特徴

# 電子の発見からソフトイオン化開発まで

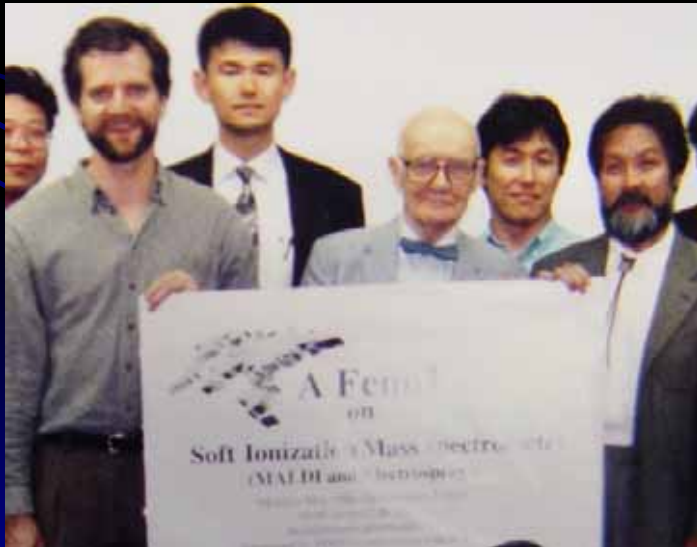


電子の発見 J.J.トムソン  
ノーベル物理学賞(1906)

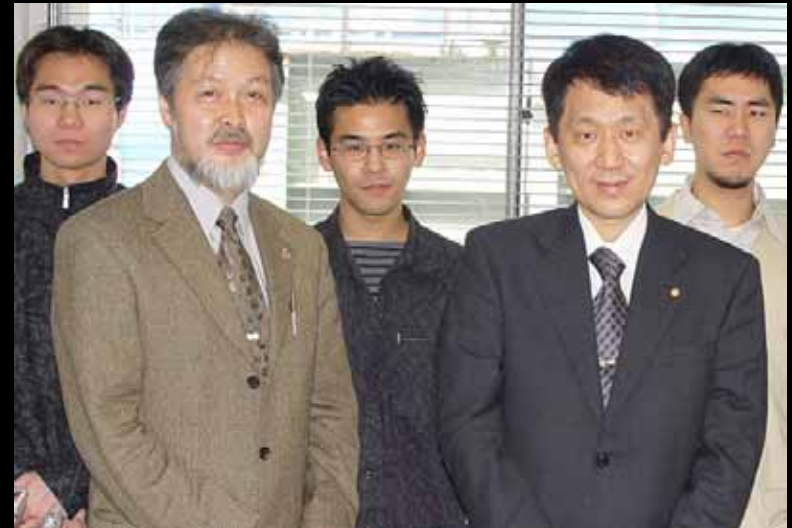


Francis Aston with his third mass spectrograph c. 1930  
Source: Cavendish Laboratory

同位体の発見 F.W.アストン  
ノーベル化学賞(1922)



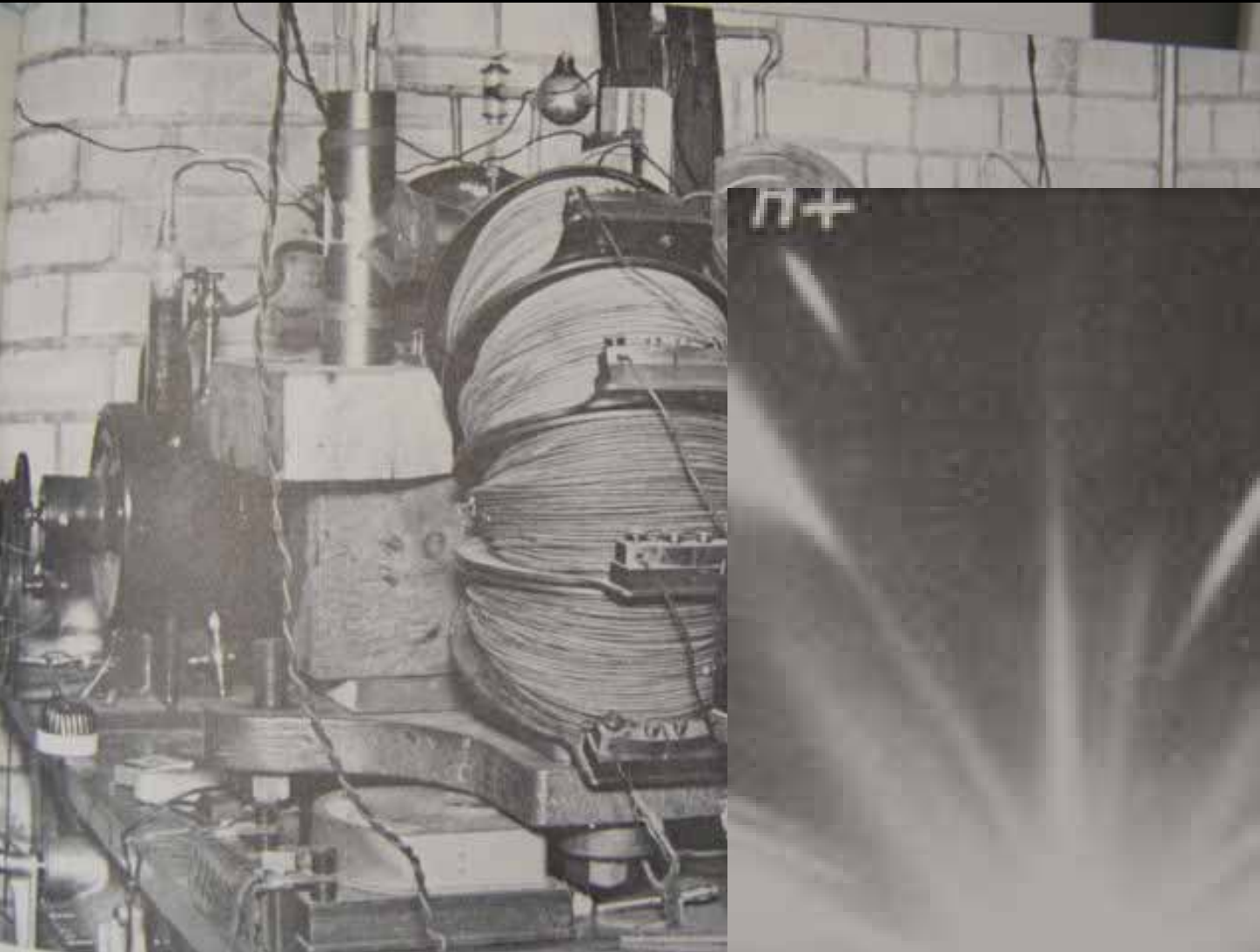
ESIの開発 J.B.フェン ノーベル化学賞(2002)



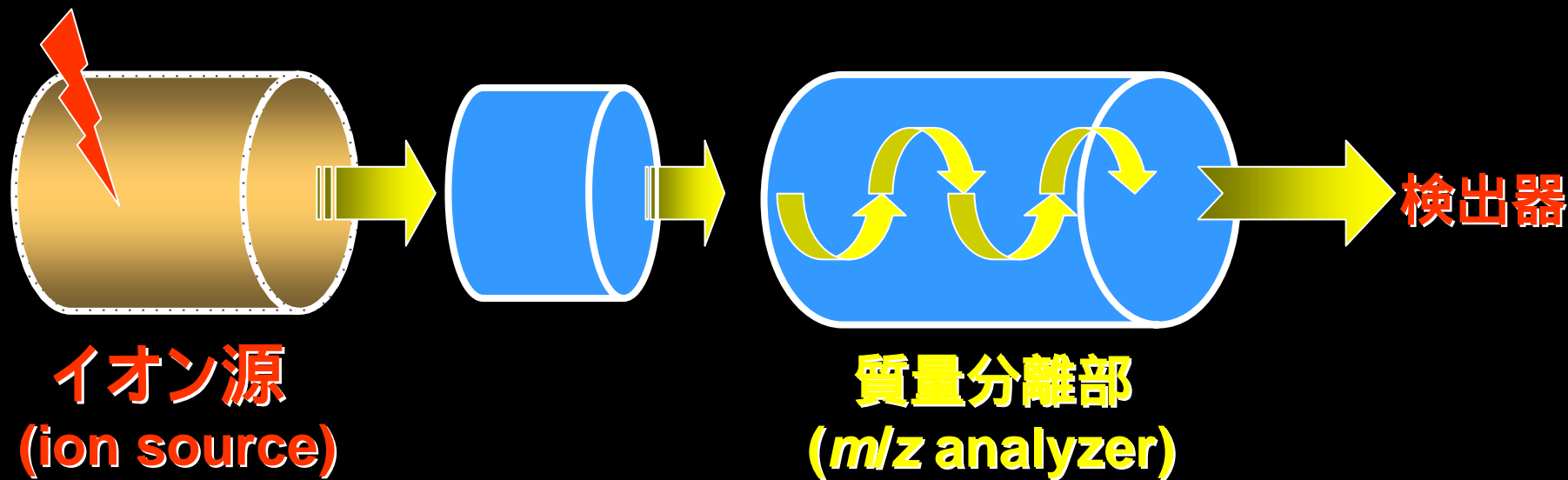
MALDIの開発 田中耕一  
ノーベル化学賞(2002)

# 一世紀前のMS装置

Thomson's apparatus for positive-ray research (1907)



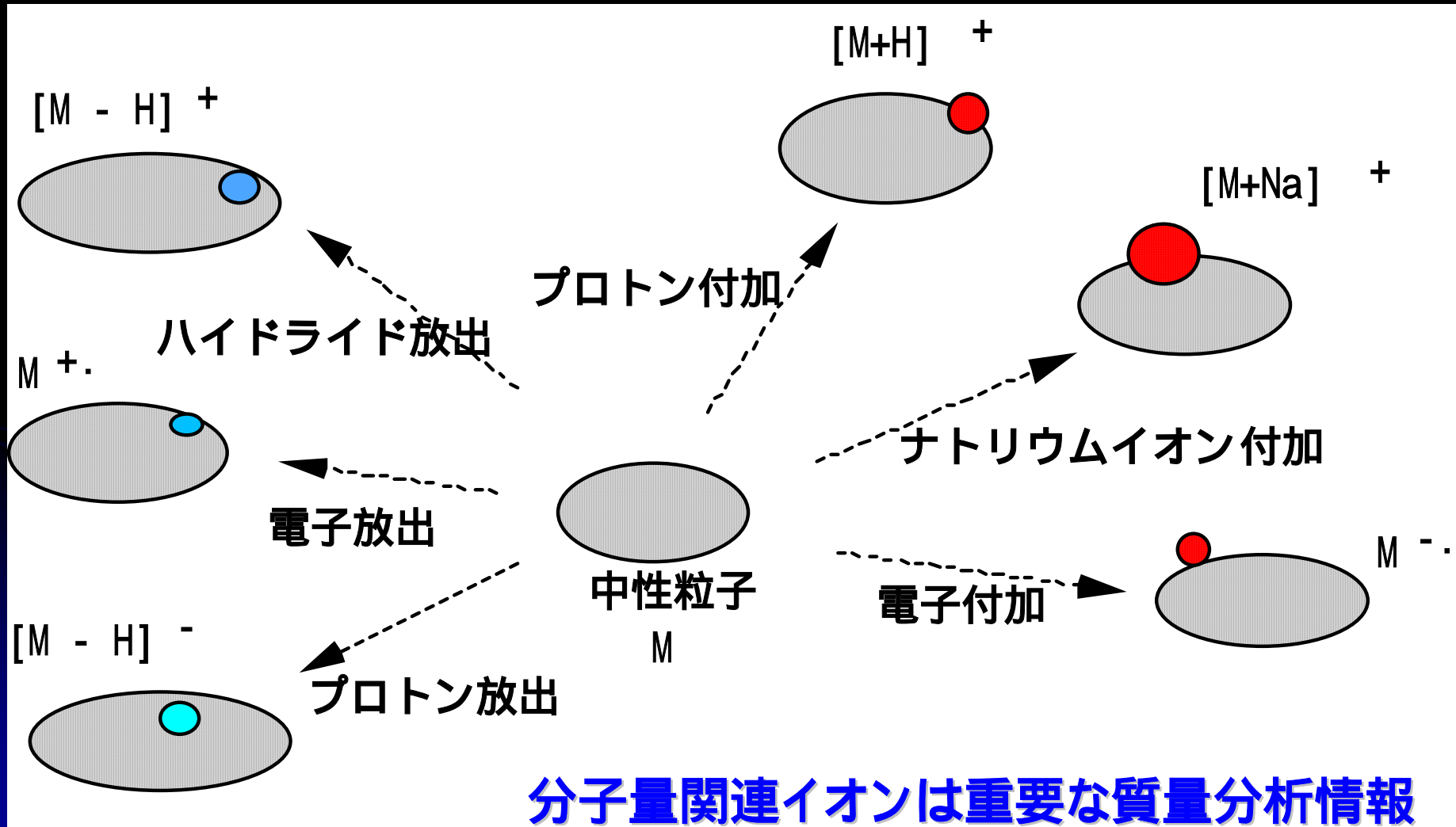
# イオン化とフラグメンテーション



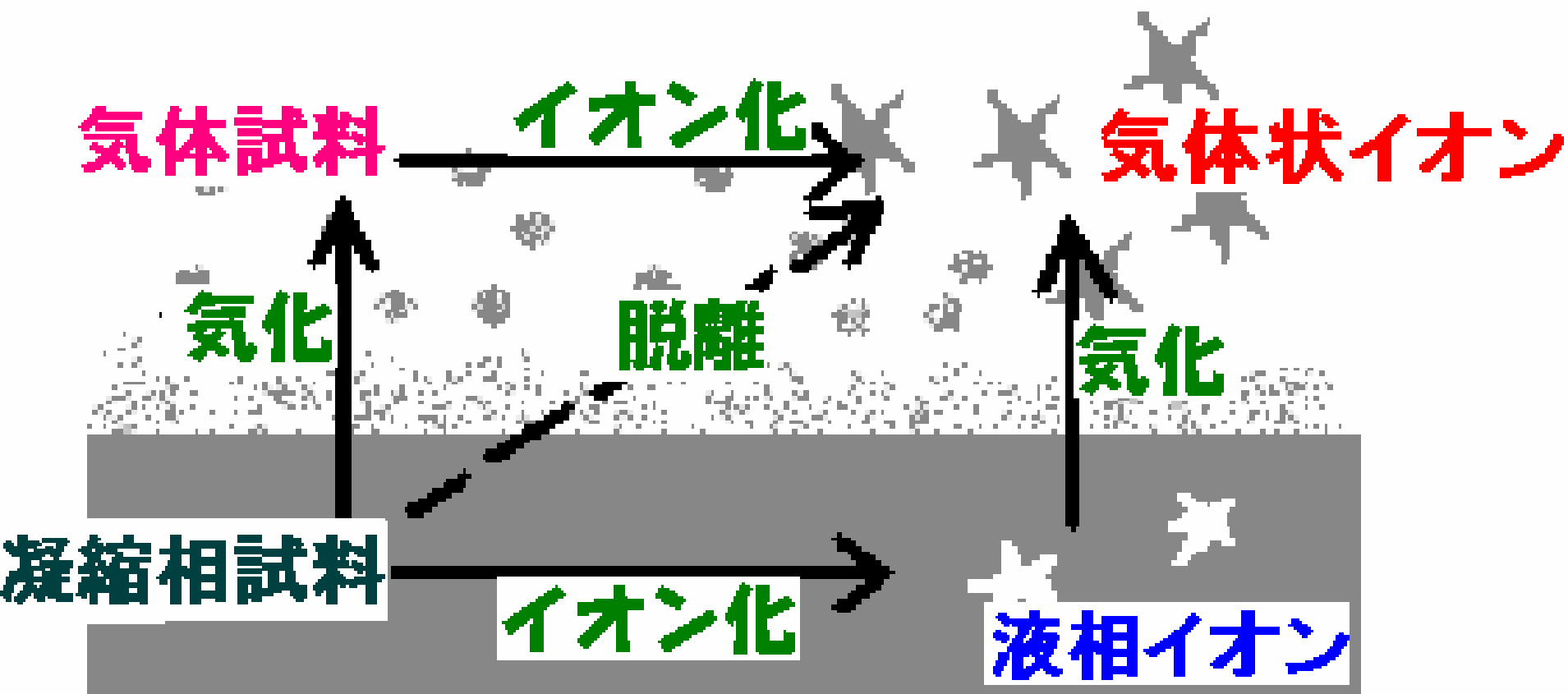
種々の分子量関連イオンの生成



# イオン化とは分子量関連イオンを得ること



凝縮相にある試料を気体状のイオンにするには  
いろいろなデバイスを使う

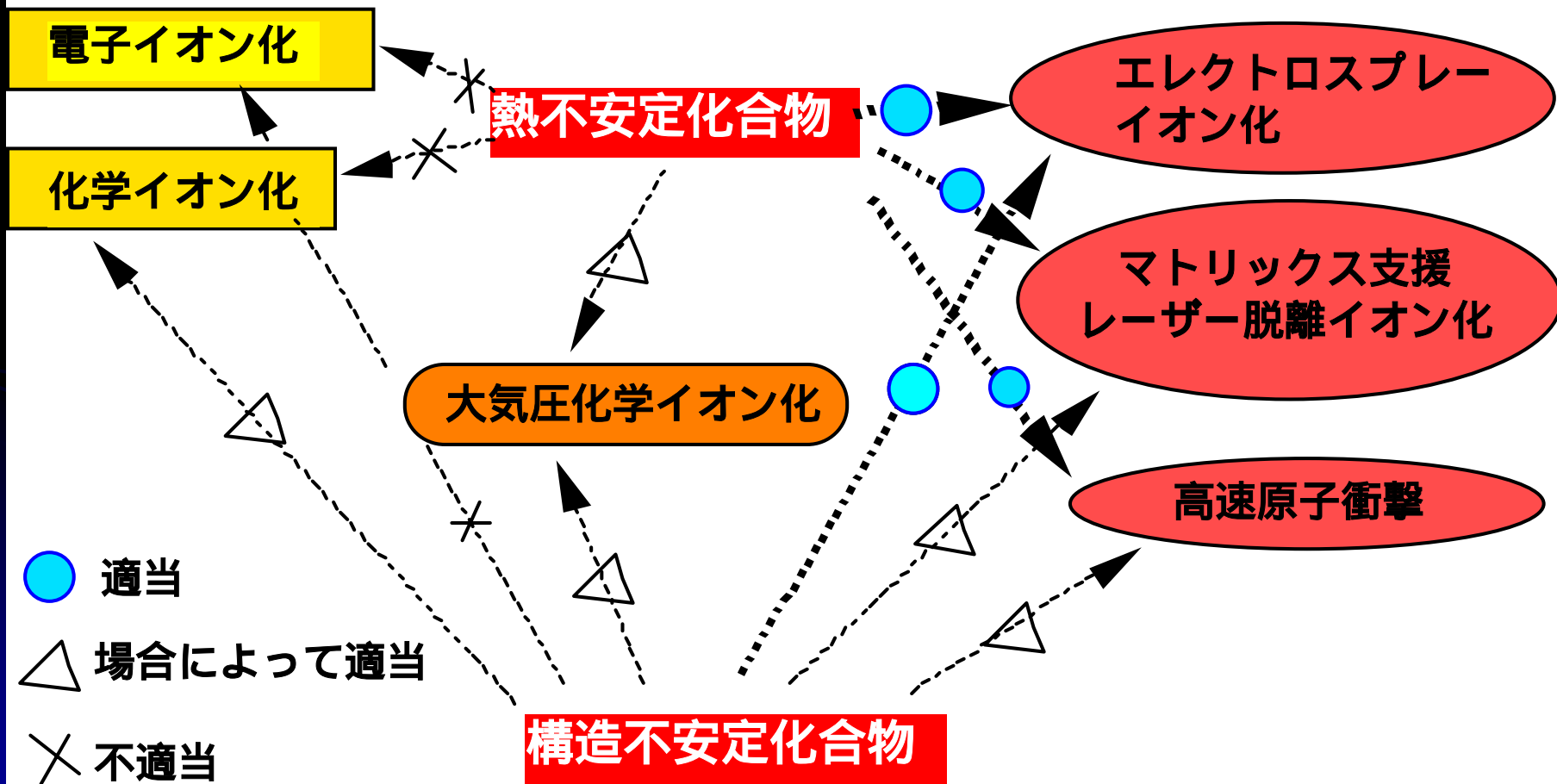


気体状のイオン (gaseous ion) を生成させることが大事

# ハードイオン化とソフトイオン化

ハードイオン化法

ソフトイオン化法



# イオン化デバイス

ソフトデバイス

ハードデバイス

高電界 イオン分子反応 噴霧 マトリックス

加熱 エネルギー照射 粒子衝撃

ESI



MALDI



FAB



APCI



CI



I





# いろいろなイオン化法

- ・電子イオン化 (EI)
- ・化学イオン化 (CI)
- ・高速原子衝撃 (FAB)
- ・マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI)
- ・エレクトロスプレーイオン化 (ESI)
- ・大気圧化学イオン化 (APCI)

# イオン化法の選択を必要とする化合物の性質

## ・加熱に対して不安定

気化する前に熱分解を起こす化合物

## ・構造的に不安定

イオン化操作によって、脱水、脱官能基、異性化反応などを起こす化合物

## ・相対分子質量の大小

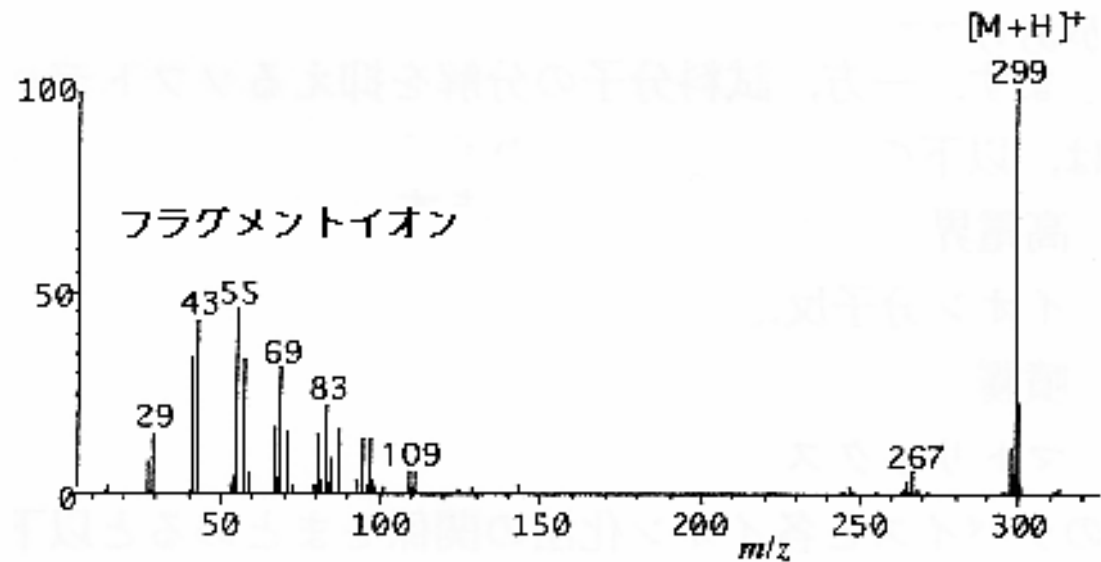
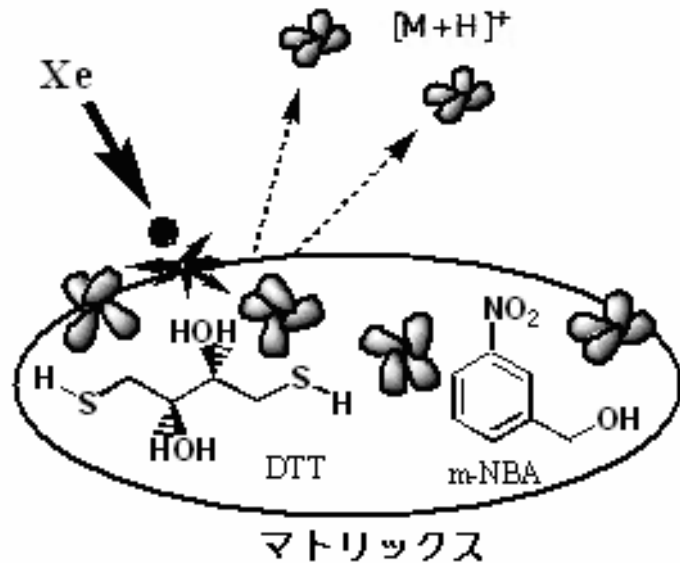
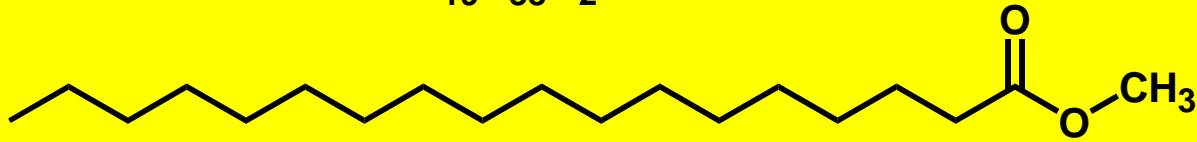
イオン化可能な質量に上限がある場合

# 加熱に対して不安定な化合物のためのイオン化法

- ・高速原子衝撃 (FAB)
- ・エレクトロスプレーイオン化 (ESI)
- ・マトリックス支援レーザー脱離イオン化  
(MALDI)

# 高速原子衝撃法

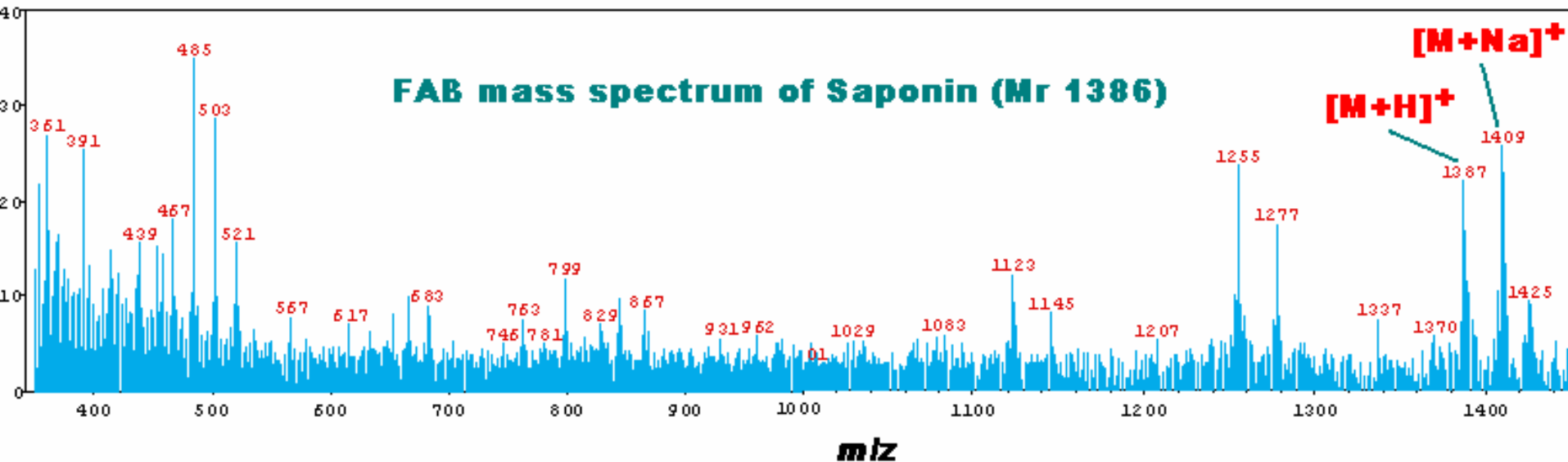
$C_{19}H_{38}O_2$  Mr298



## メチルステアレートのFAB-MS

加熱操作はないが、高速原子(5000V)衝撃の影響により、フラグメントイオンも生成する

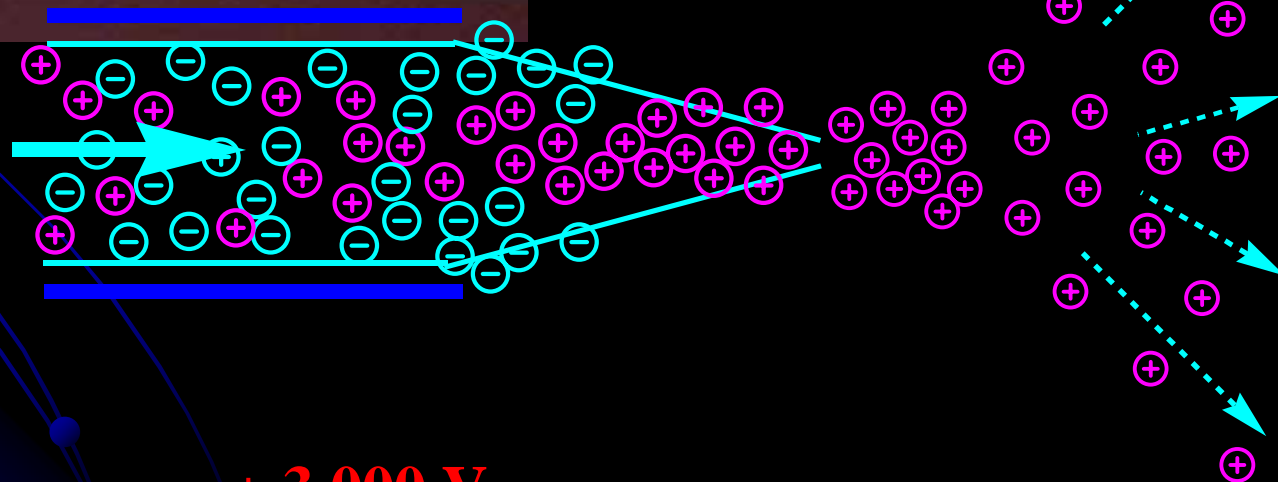
# 配糖体のFAB-MS



## 熱分解性の配糖体 サポニンのFAB-MS

熱分解は起こらないが、高速原子による衝撃によりフラグメントイオンが生成し、糖鎖配列の情報が得られる

# エレクトロスプレーイオン化法



+ 3,000 V

MASSPECS

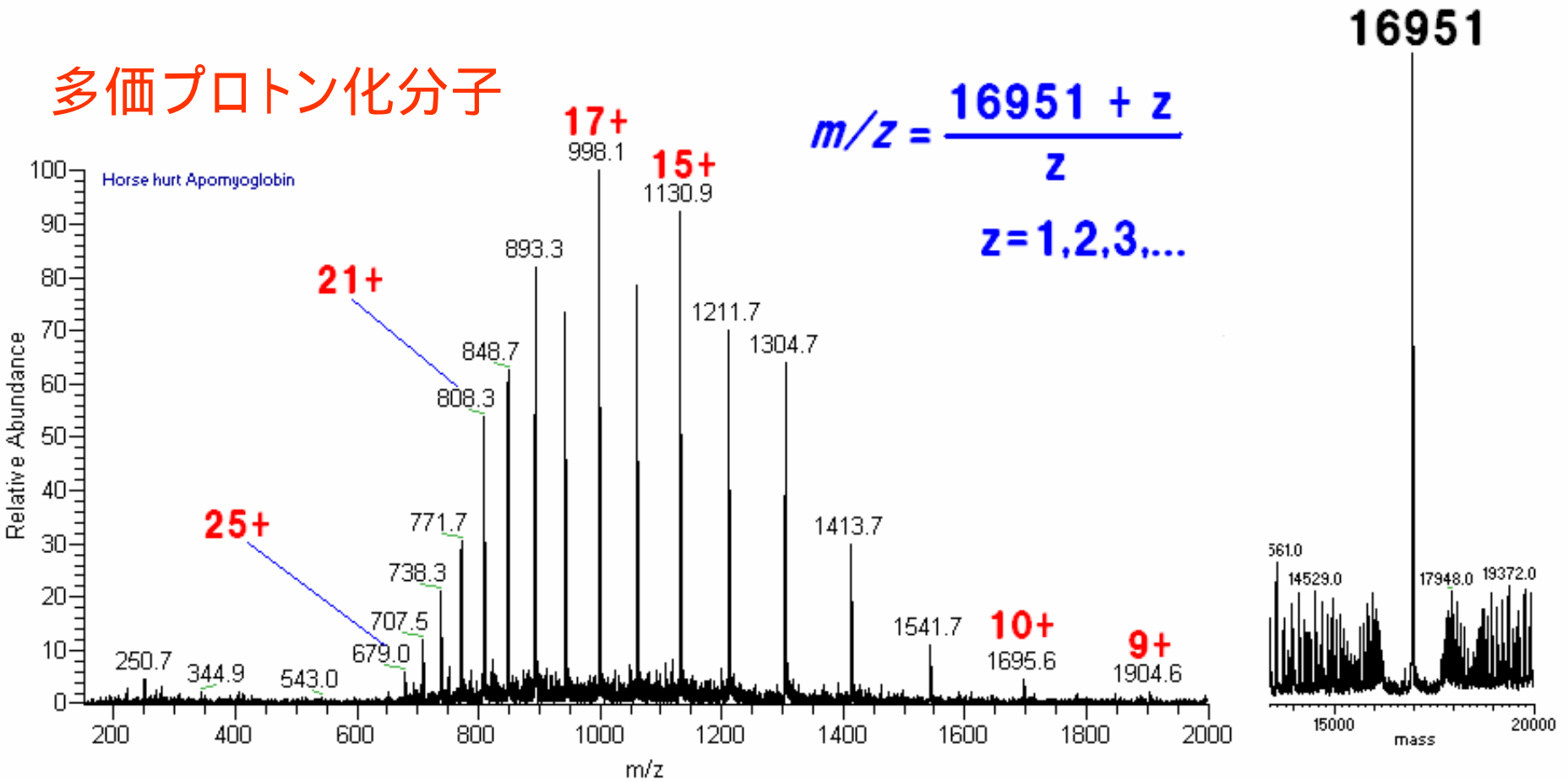
# タンパク質のESI-MS

## タンパク質研究に欠かせないソフトイオン化法

多価プロトン化分子

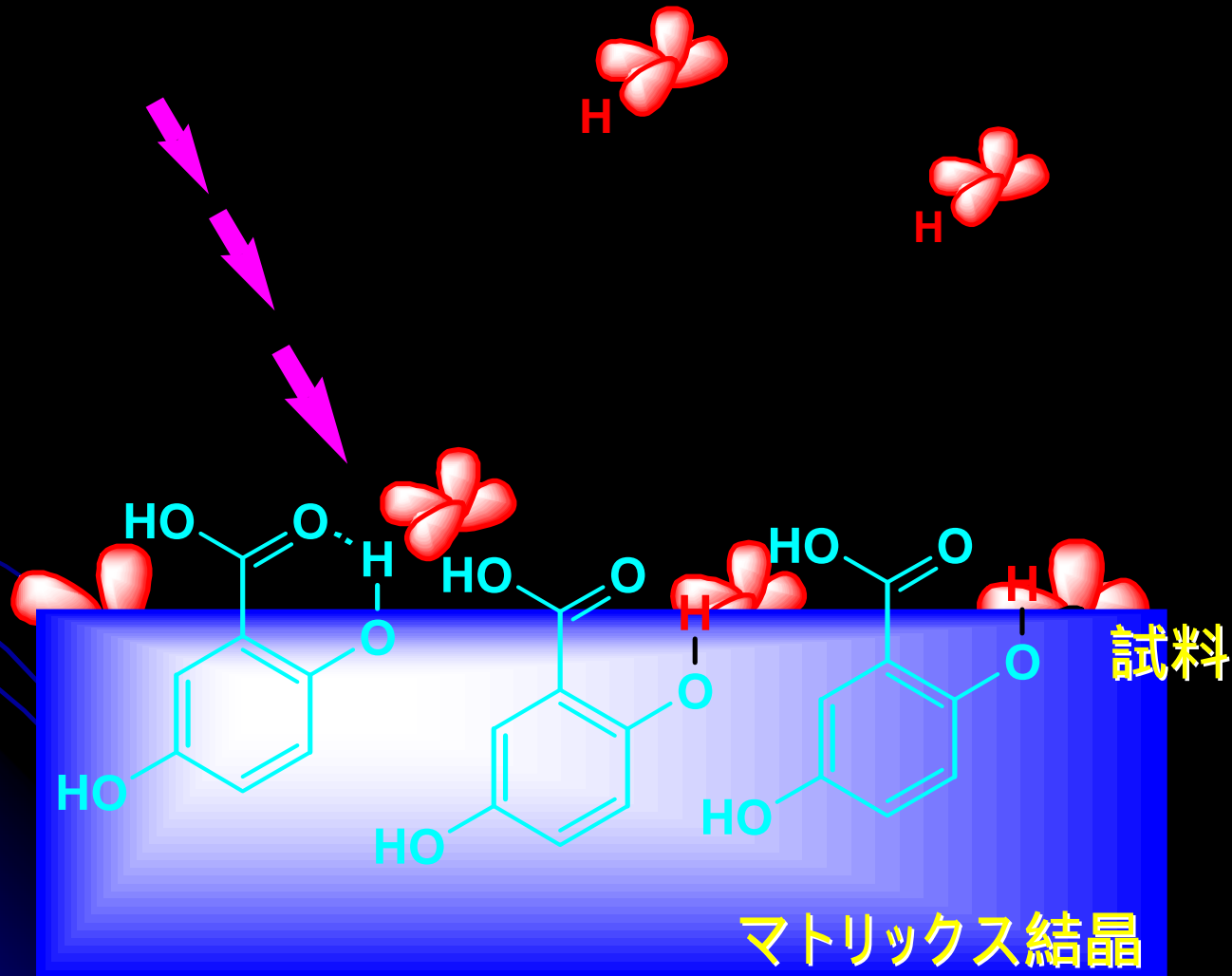
$$m/z = \frac{16951 + z}{z}$$

$z = 1, 2, 3, \dots$



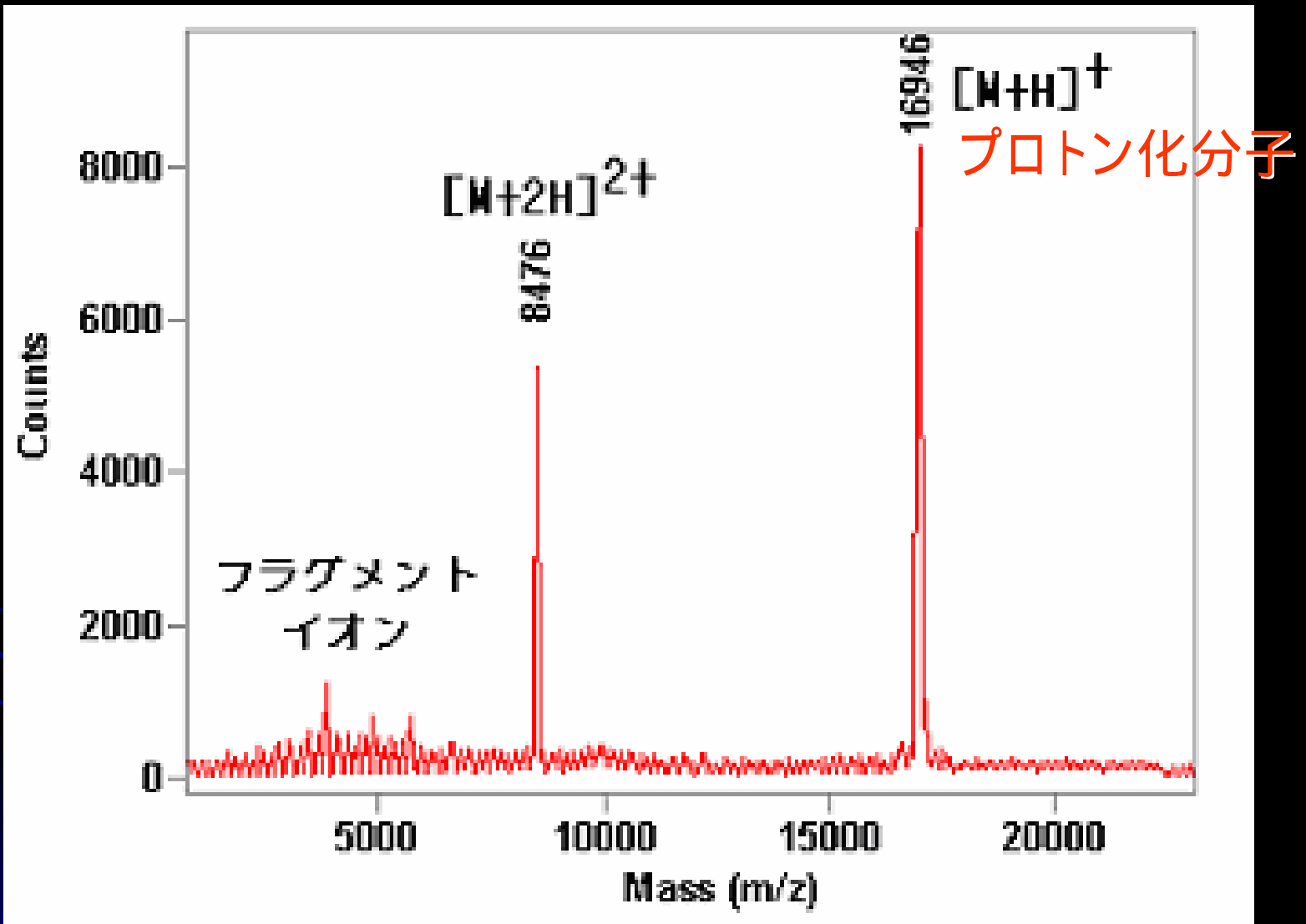
馬心筋アポミオグロビン

# マトリックス支援レーザー脱離イオン化法



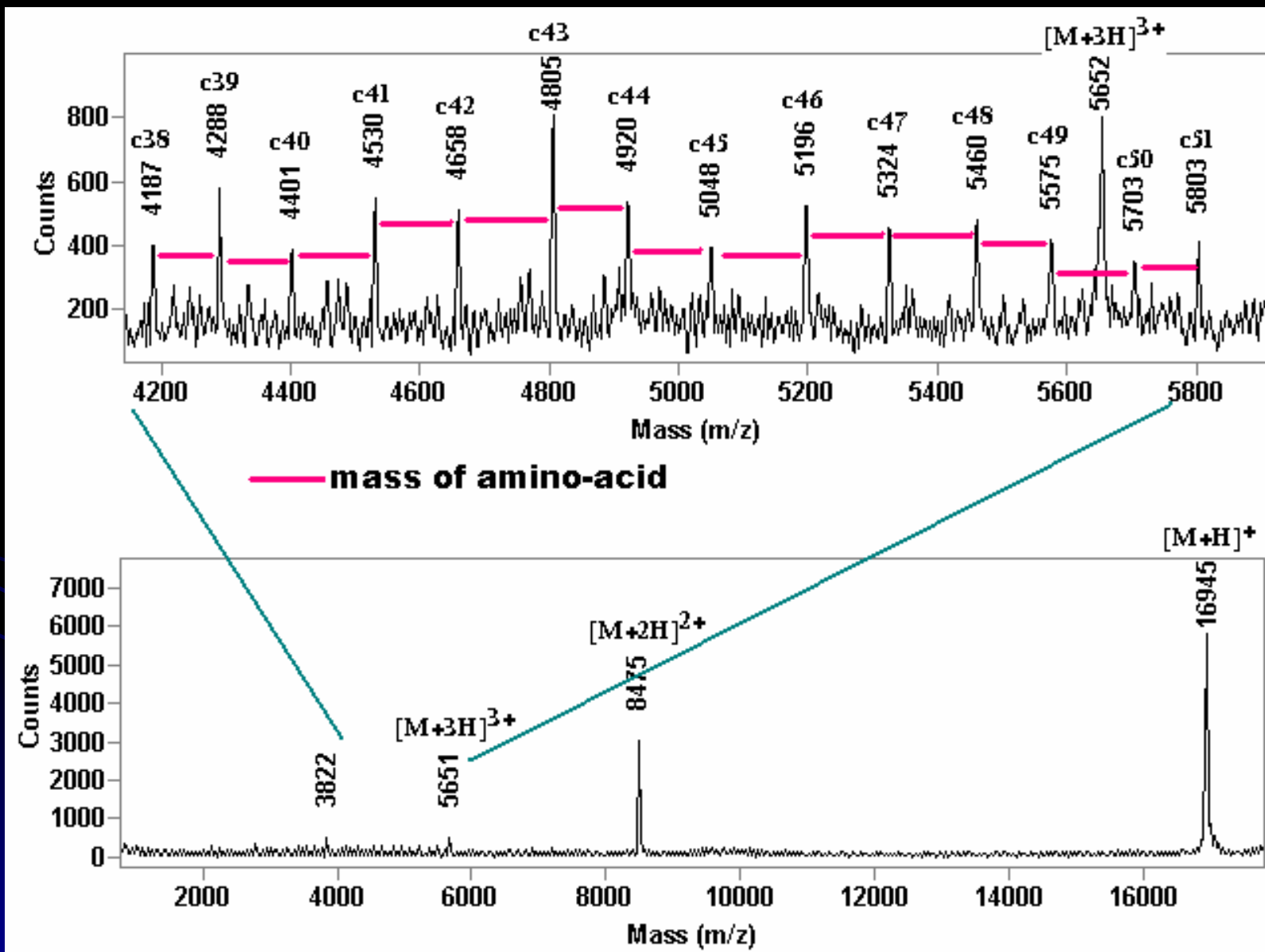


# タンパク質のMALDI-TOF MS



馬心筋アポミオグロビン

# フラグメントイオンからアミノ酸配列もわかる



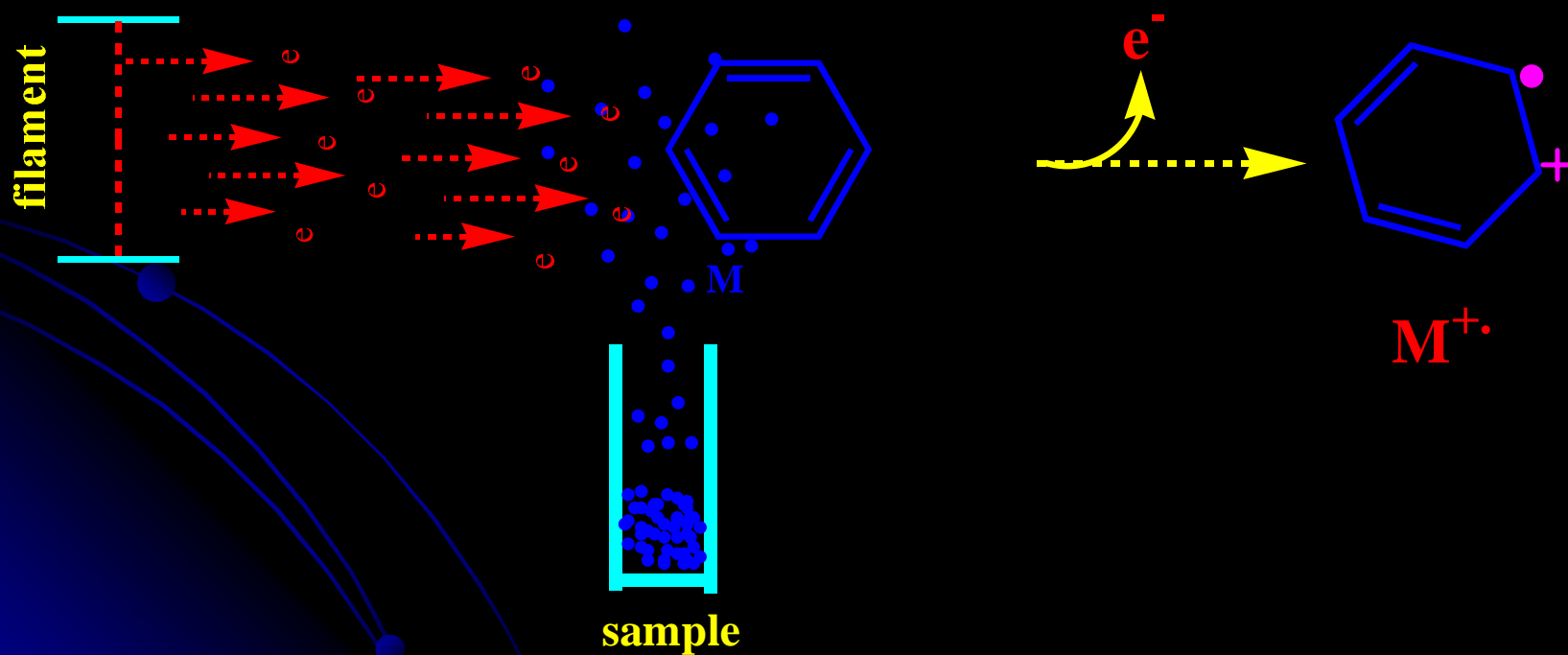
# 加熱に対して安定に気化する化合物のためのイオン化法

・電子イオン化 (EI)

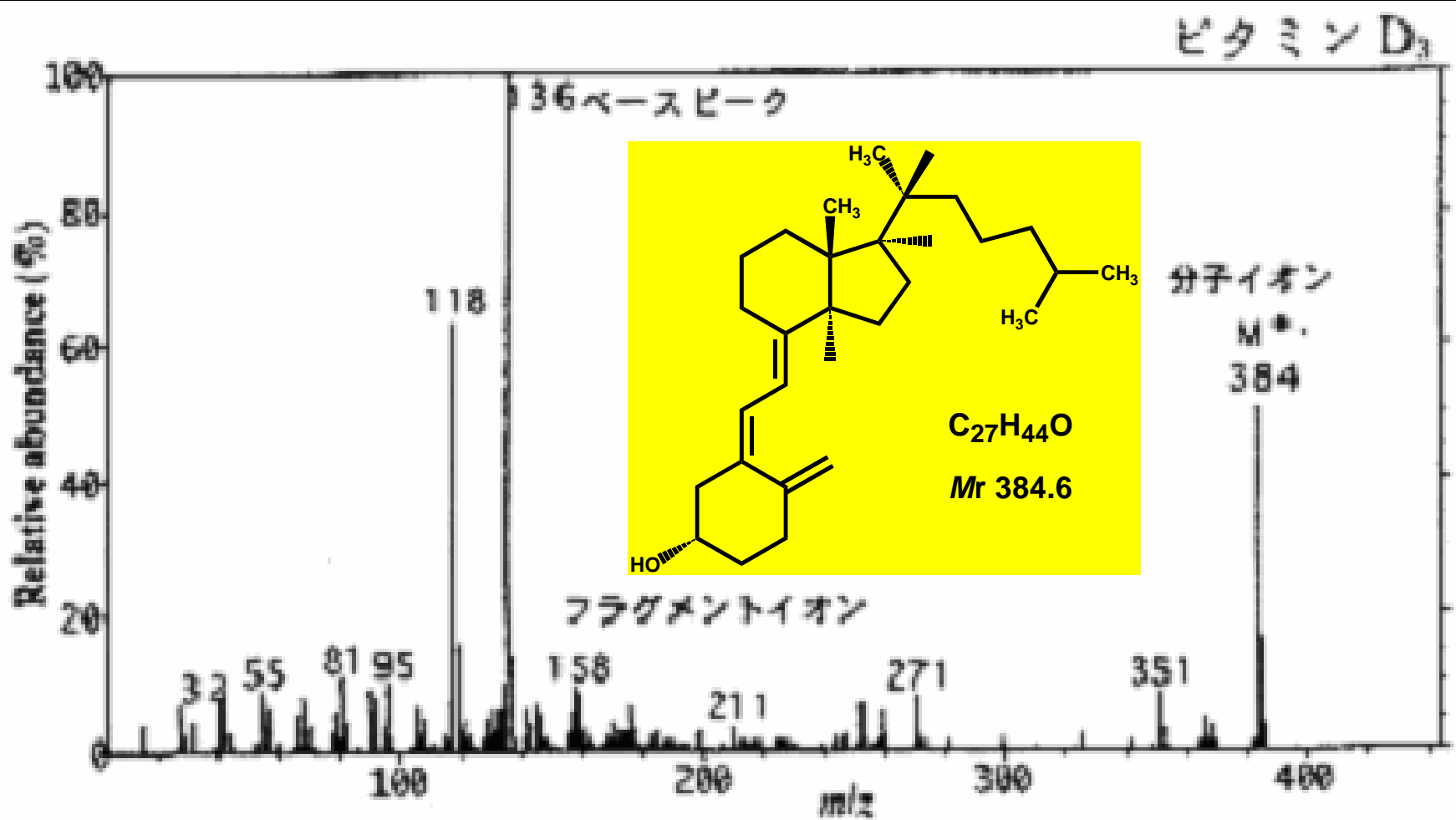
・化学イオン化 (CI)

# 電子イオン化法

スペクトルパターンの再現性に優れデータベースに利用可能



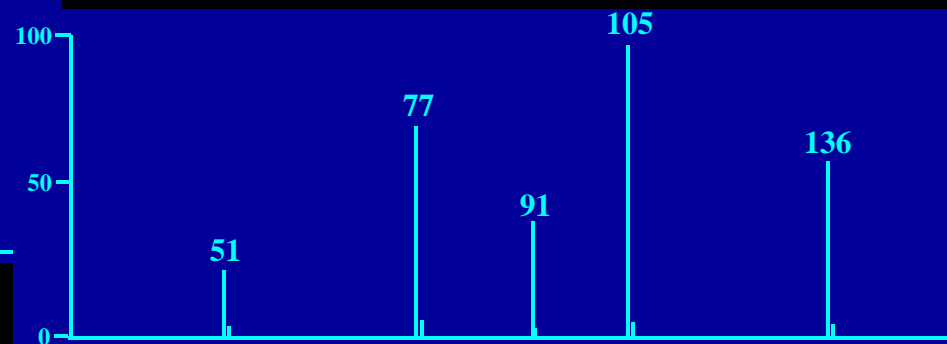
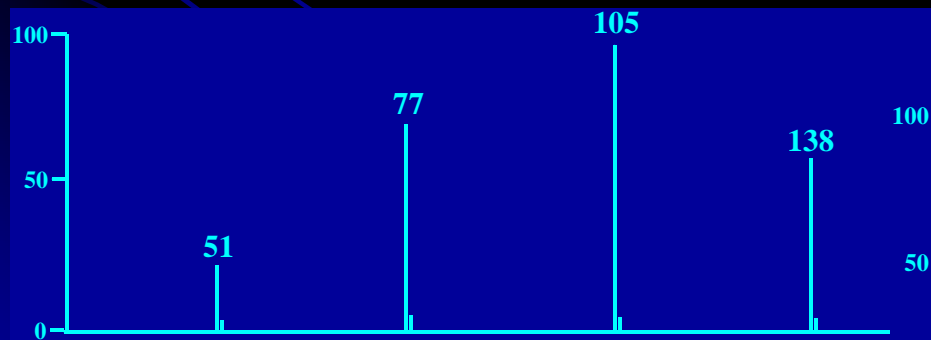
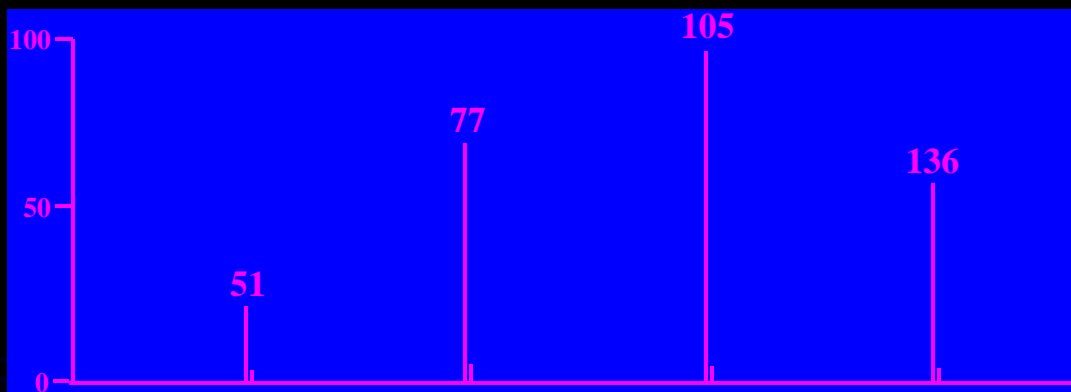
# ビタミンD<sub>3</sub>のEI-MS



分子イオンもフラグメントイオンも明瞭で構造解析に適する

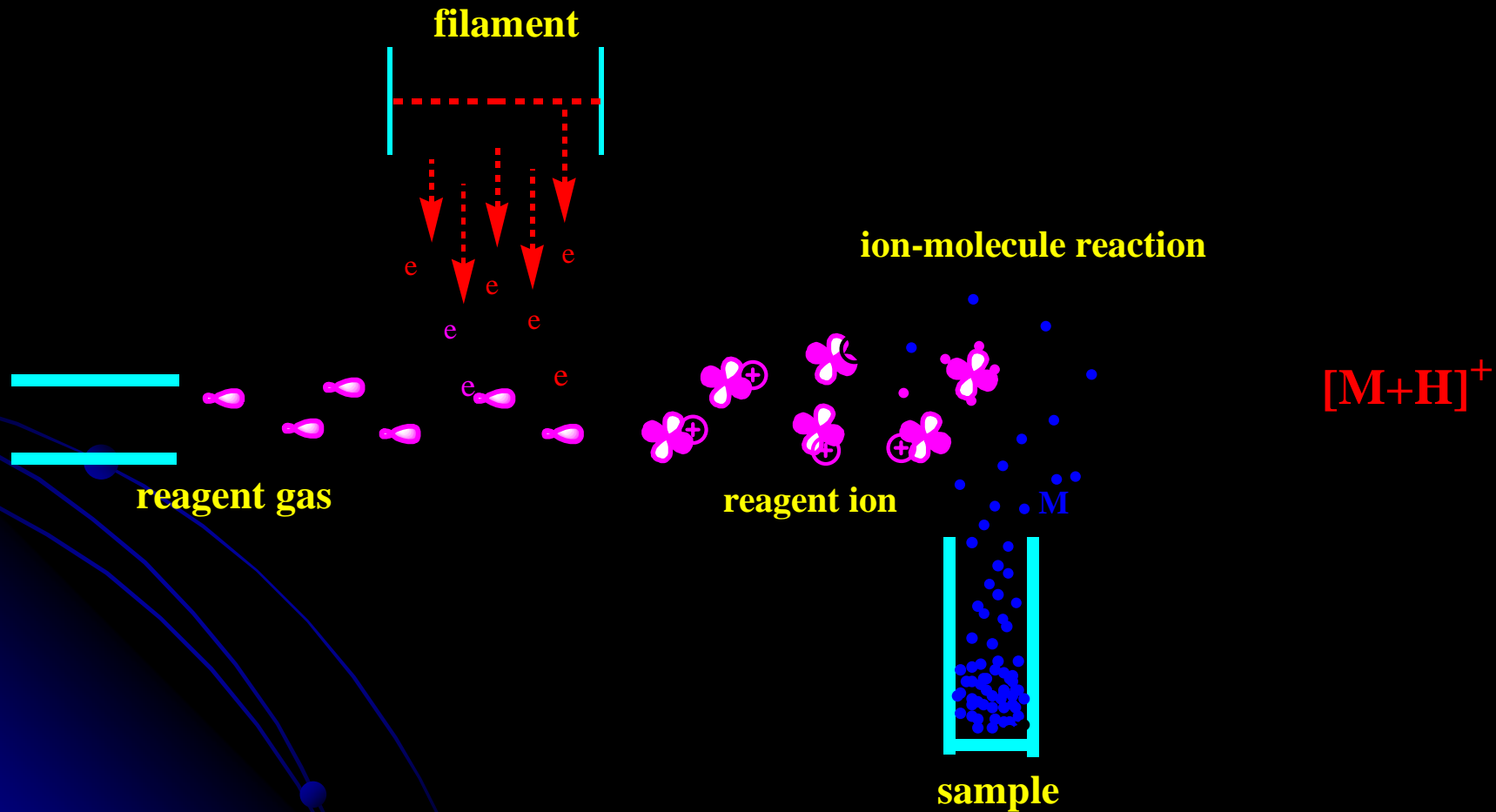
# EI マススペクトルはデータベースに利用される

EI マススペクトルのパターンは再現性に優れるため、化合物の指紋としての利用価値がある。しかし、データベース検索の結果から得られる化合物候補の最終判定は測定者の目に委ねる。

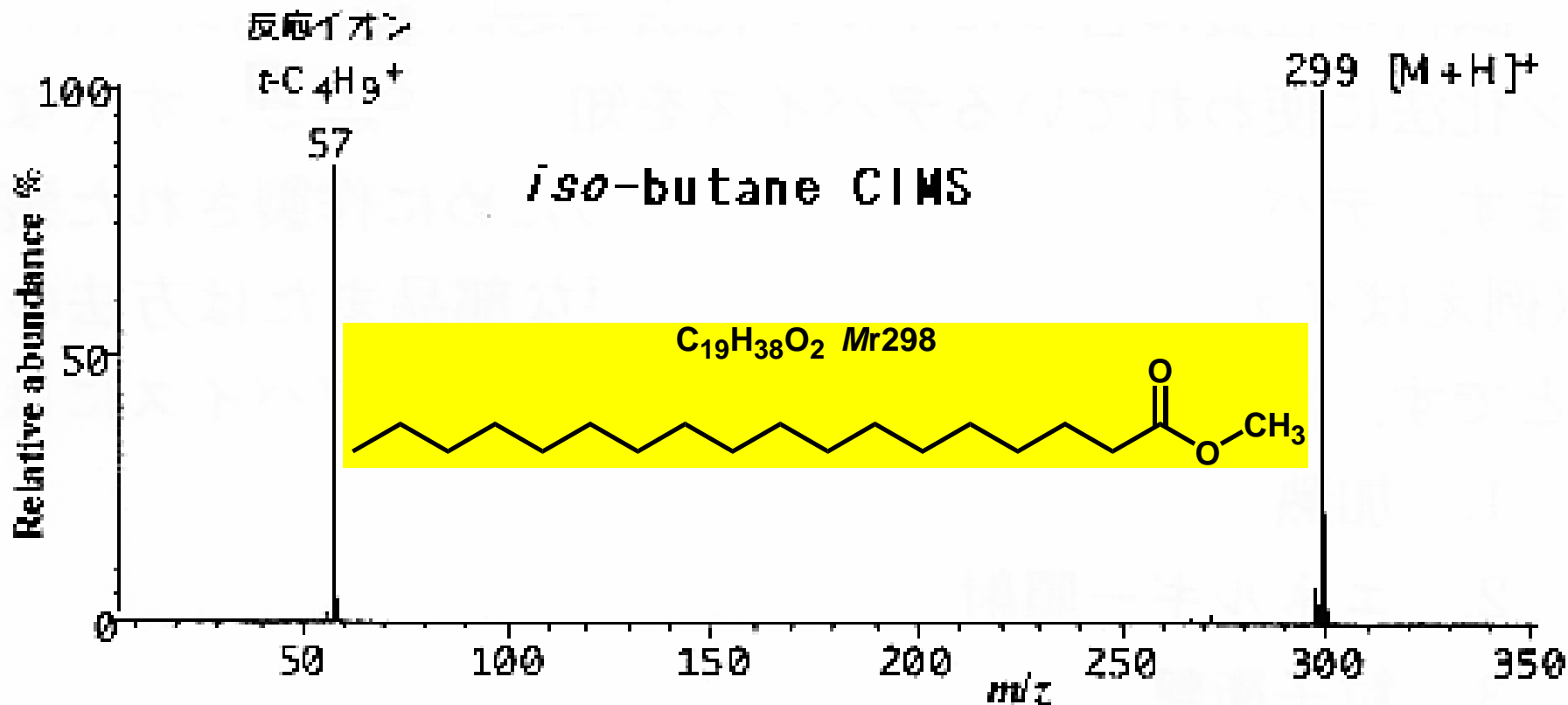


# 化学イオン化法

熱安定だが構造的に不安定な化合物に適する



# メチルステアレート of CI-MS



分子量関連イオンの出現が特徴、フラグメントイオンは少ない。



# その他のイオン化法

## ・大気圧化学イオン化法 (APCI)

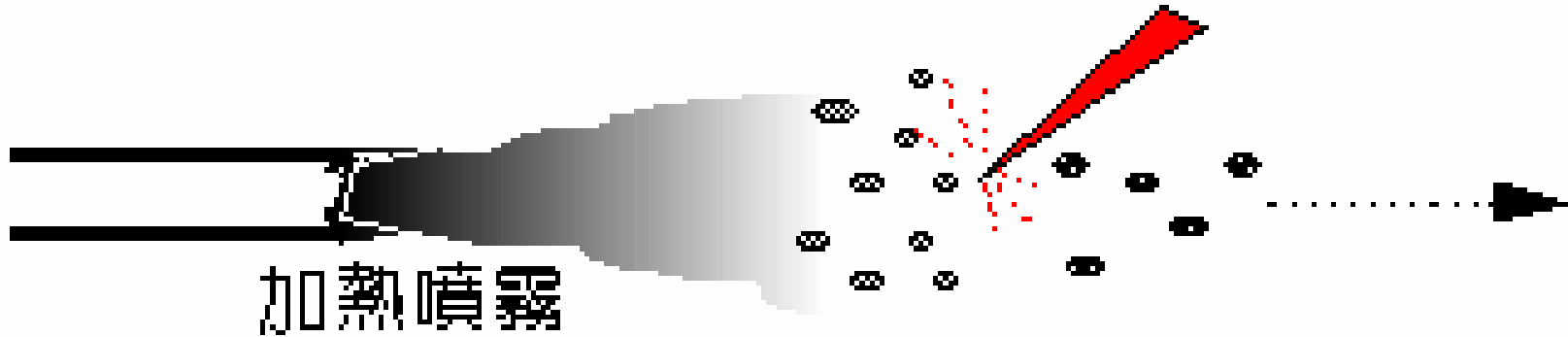
- ・溶液試料の導入が可能
- ・熱不安定な化合物にも適用可能
- ・多価イオンは生成しない
- ・適用可能な質量は 1,000程度まで

## ・電界脱離法 (FD)

- ・低極性合成ポリマーから極性化合物まで適用可能
- ・タンパク質のイオン化は困難
- ・操作には熟練が必要

# 大気圧化学イオン化法

針電極によるコロナ放電



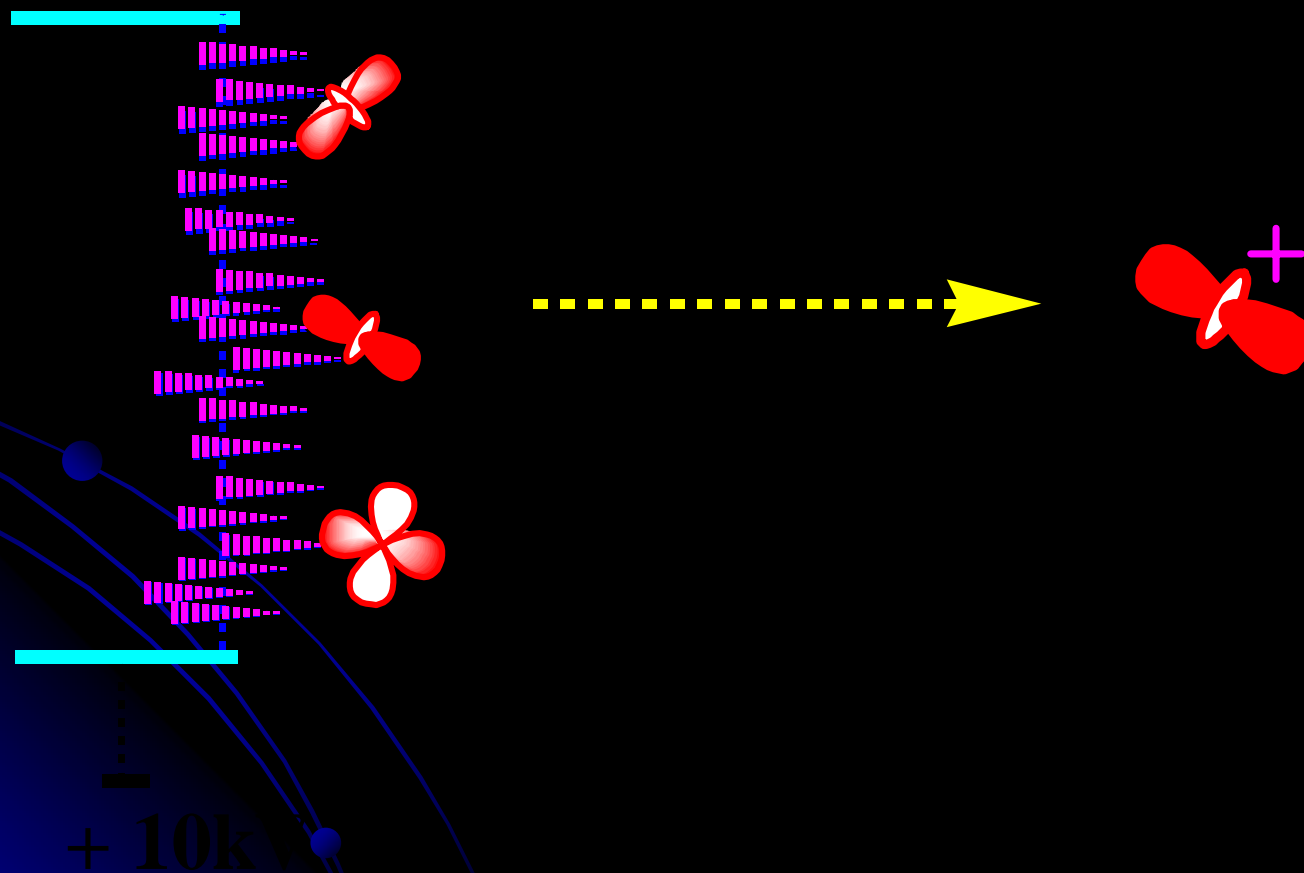
加熱噴霧

放電により生成した反応イオンと  
試料分子とのイオン分子反応

ESIと似た噴霧イオン化法であるが、溶液試料を強制的に加熱噴霧するため、熱に不安定な化合物は分解することがある。イオン化は化学イオン化と似ている。

# 電界脱離 (FD) 法

加熱と高電界を利用したイオン化



# 試料導入法と試料の形態・量 (GC と LC)

## 試料導入とイオン化法の関係

### 1 . 直接導入 (direct inlet, direct infusion)

- ・ 固体 / 結晶試料 (EI, CI, FD, MALDI)
- ・ 液体試料 (FAB, ESI, APCI)

### 2 . クロマトグラフ導入

- ・ ガスクロマトグラフ (EI, CI)
- ・ 液体クロマトグラフ (ESI, APCI, FAB)
- ・ キャピラリー電気泳動 (ESI, APCI)

# 直接導入における試料量と濃度

## ・固体 / 結晶試料

EI: 1  $\mu$ g 程度

CI: 1  $\mu$ g 程度

MALDI: 1 pmol 程度 in 1  $\mu$ L of matrix solution

## ・液体試料

FAB: 1 ~ 10  $\mu$ g 程度 in 5  $\mu$ L of matrix

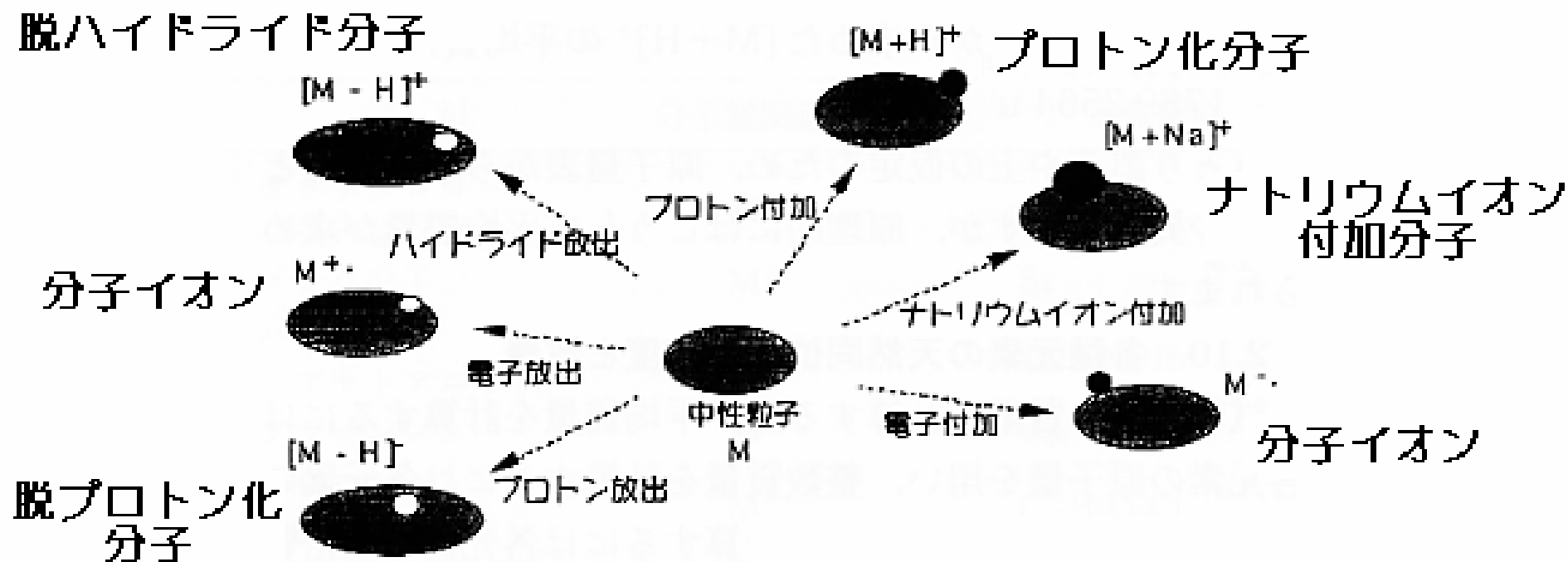
ESI: 1 pmol /  $\mu$ L 程度 (100  $\mu$ L)

APCI: 1 ~ 10 pmol /  $\mu$ L 程度 (100  $\mu$ L)

# クロマトグラフ導入

- ・ガスクロマトグラフ (EI, CI)
- ・液体クロマトグラフ (ESI, APCI, FAB)
- ・キャピラリー電気泳動 (ESI, APCI)

# イオン化の目的は、質量分析情報としての分子量 関連イオンを得ること



イオン化素過程と種々の分子量関連イオン

いろいろな分子量関連イオンとその名称