

JEOL 質量分析計 イオン化法ガイドブック

バラエティー豊かなイオン化法で広がる質量分析アプリケーション

電子イオン化法 EI (Electron Ionization)

化学イオン化法 CI (Chemical Ionization)

光イオン化法 PI (Photoionization)

電界イオン化法 FI / 電界脱離イオン化法 FD (Field Ionization/ Field Desorption)

エレクトロスプレーイオン化法 ESI (Electrospray ionization)

コールドスプレーイオン化法 CSI (Cold-spray ionization)

DART イオン化法 (Direct Analysis in Real Time)








マトリックス支援レーザー脱離イオン化法 MALDI (Matrix-assisted laser desorption/ionization)

バラエティー豊かなイオン化法で広がる 質量分析アプリケーション

JEOL 質量分析計では、特色ある様々なイオン化法を使用することが可能です。

クロマトグラフィーと組み合わせて使用するイオン化法、直接導入法で使用するイオン化法、ハードイオン化法、ソフトイオン化法などがあり、その種類は豊富です。

本ガイドブックでは、それらバラエティー豊かなイオン化法の原理・特徴や、アプリケーション例などをご紹介します。

JEOL の質量分析計	EI	CI	PI	FI	DEI ^{*1}	DCI ^{*1}	FD	MALDI	DART	APCI	ESI	CSI
GC-QMS JMS-Q1500GC UltraQuad™ GC/MS 	●	●	●		●	●						
GC-TQMS JMS-TQ4000GC 	●	●	●		●	●						
GC-TOFMS JMS-T2000GC AccuTOF™ GC-Alpha 	●	●	●	●	●	●	●					
GC-HRMS JMS-800D UltraFOCUS™ 	●											
Gas Analysis-MS JMS-MT3010HRGA INFITOF 	● ^{*2}											
MALDI-TOFMS JMS-S3000 SpiralTOF™-plus 								●				
DART™, LC-TOFMS JMS-T100LP AccuTOF™ LC-plus 4G 									●	●	●	●

色付けしたイオン化法は GC、LC といったクロマトグラフとの接続が可能なイオン化法です。

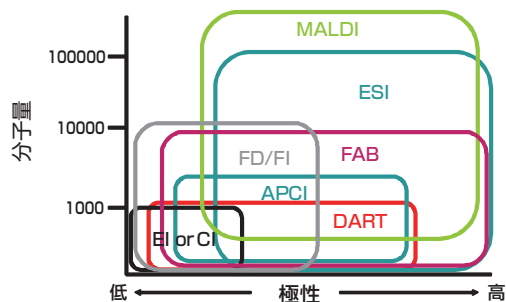
*1: DEI、DCI は白金フィラメント型直接導入プローブを使用した EI 法、CI 法です。

*2: JMS-MT3010HRGA はガス分析専用装置として EI を使用します。

トピックス 1

各種イオン化法の適応範囲

万能なイオン化法は未だに存在しておらず、試料・アプリケーションに応じてイオン化法を選択する必要があります。前頁の表は JEOL 質量分析計で扱えるイオン化法を示しています。JEOL 質量分析計では、特色ある様々なイオン化法を使用することが可能です。また下の図は、各イオン化法が適している分子量範囲と試料の極性範囲を示す概念図です。



トピックス 2

JEOL のソフトイオン化法

ソフトイオン化法では、イオン化時に試料分子に与える内部エネルギーは小さく、試料分子が開裂して生じるフラグメントイオンが生成されにくく、試料分子がそのままイオン化した分子イオンを容易に観測することが可能です。イオン化の機構は、試料分子と直接電子の授受を行いイオン化する方法や、はじめに試薬ガスなどをイオン化しておき、それら試薬ガスイオンと試料分子とのイオン分子反応によりイオン化する手法など様々です。これに対してハードイオン化法は、イオン化時に試料分子に与える内部エネルギーが過剰なため、フラグメントイオンが多く観測されます。フラグメントイオンは試料分子の部分構造情報を有しているため、構造解析に利用可能です。代表的なハードイオン化法は電子イオン化(EI)法です。

JEOL 質量分析計では様々なソフトイオン化法を使用することが可能です。試料やアプリケーションに応じて、最適なイオン化法を選択することで、最良のデータを得ることが可能となります。

トピックス 3

複雑な混合試料を分析する場合に使用するイオン化法

複雑な混合試料をそのままイオン化し測定する場合、得られるマススペクトルには多種多様な試料由来のイオンが一度に検出されるため、正確な分析が困難になります。混合試料を分析するには、クロマトグラフィーによる分離が有効です。

試料溶液を気化し、気化した試料ガス成分とカラム液相との相互作用により分離を行うガスクロマトグラフ (GC) や、試料溶液とカラム固定相との相互作用により分離を行う液体クロマトグラフ (LC) が代表的です。GC、LC で使用可能なイオン化法は以下の通りです。

GC: EI、CI、PI、FI

LC: ESI、APCI

トピックス 4

溶媒に溶けないサンプルを分析する方法

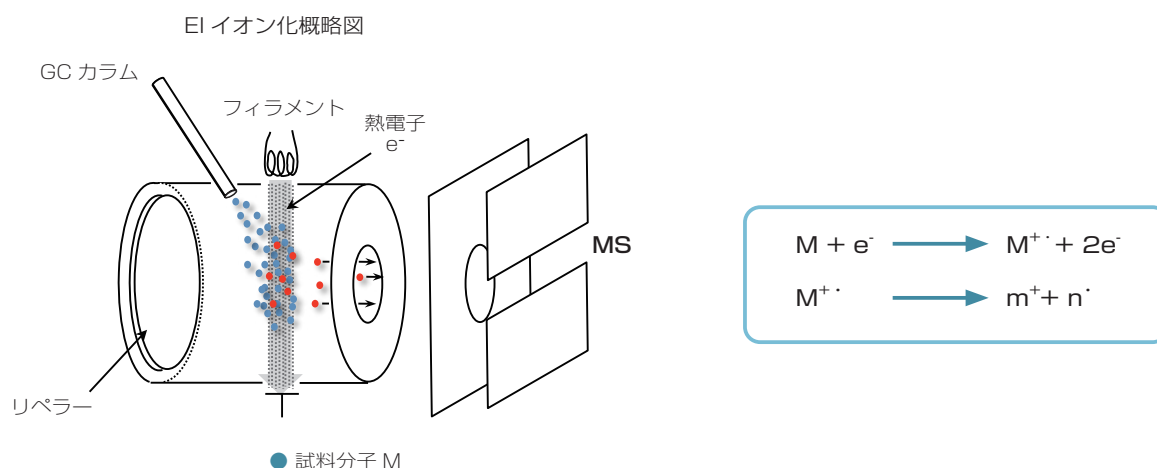
溶媒に溶けない試料、分散してしまうような試料は、GC や LC での測定は困難です。そのような試料に対しては、直接導入法での測定が有効です。

直接導入法では質量分析計に導入した試料すべてがイオン化されるため、混合していない化合物の測定に適しています。混合物測定の場合、ソフトイオン化法を使用することで、分子イオンやカチオン付加分子から成分同定することが可能です。JEOL 質量分析計で使用可能な直接導入法は以下の通りです。

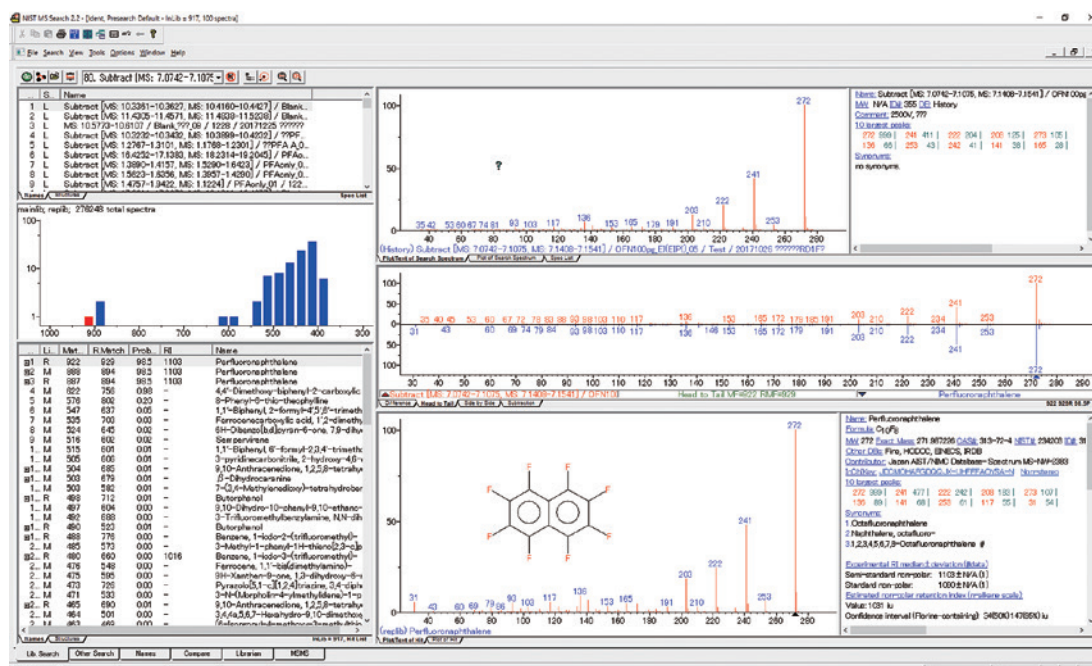
DEI、DCI、FD、MALDI、DART

電子イオン化法 EI (Electron Ionization)

GC-MS で最も広く使用されているイオン化法です。フィラメントから放出される熱電子を気体状の試料分子に照射してイオンを生成する方法です。イオン化するために試料分子をガス状にする必要があるため、GC との接続に相性の良いイオン化法と言えます。EI 法は最もハードなイオン化法であるため、多くのフラグメントイオンが観測されます。観測される各イオンの相対強度（スペクトルパターン）の再現性は高く、データベースに収録された EI マススペクトルとパターン比較することで容易に定性分析することが可能です。EI マススペクトルのデータベースに収録されている化合物数は 20 万を超えており、豊富なデータベースの存在が、GC-MS のアプリケーションの幅を広げています。

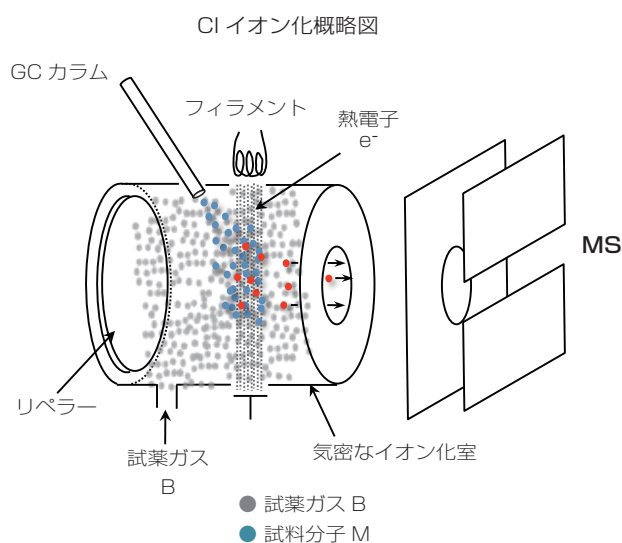


EI アプリケーション: NIST ライブラリーデータベース検索



化学イオン化法 CI (Chemical Ionization)

GC-MS で使用されている代表的なソフトイオン化法です。気密性の高いイオン化室内に試薬ガスを導入し (約 10^{-2} Pa)、熱電子により試薬ガス (B) のイオン化を行います。そこに試料分子 (M) を導入し、試薬ガスイオンとのイオン分子反応により、プロトン付加分子などを生成する方法です。CI 法は EI 法に比べソフトなイオン化法であり、未知試料の分子量を確認するのに有効な手法の一つです。試薬ガスとしてはメタン、イソブタン、アンモニアが主に使用されており、前者二つの試薬ガスでは $[M+H]^+$ が、アンモニアガスでは $[M+NH_4]^+$ のイオンが主に観測されます。



プロトン付加 (主反応)



反応イオンの付加



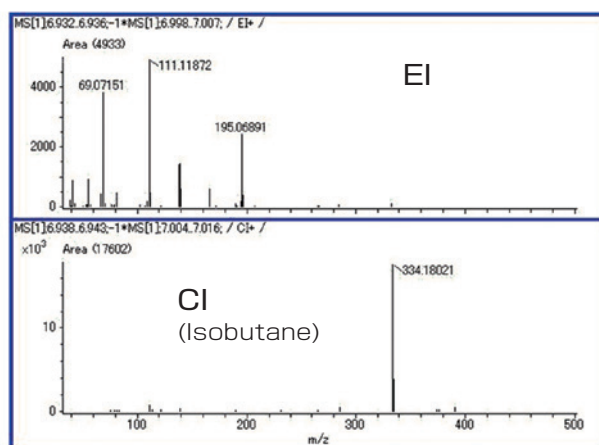
ハイドライドイオンの引き抜き



電荷交換

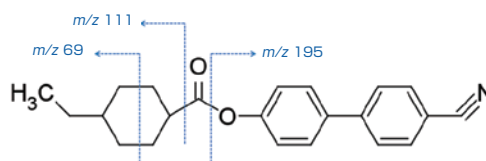


CI アプリケーション：未知化合物の定性分析



液晶混合物中の未知成分 EI 及び CI マススペクトル

Mode	Obs.m/z	Error (mDa)	Formula
EI+	69.0715	1.1	C ₅ H ₉
	111.1187	1.3	C ₈ H ₁₅
	195.0689	1.4	C ₁₃ H ₉ NO
	333.1743	1.4	C ₂₂ H ₂₃ NO ₂
CI+	334.1802	-0.5	C ₂₂ H ₂₄ NO ₂

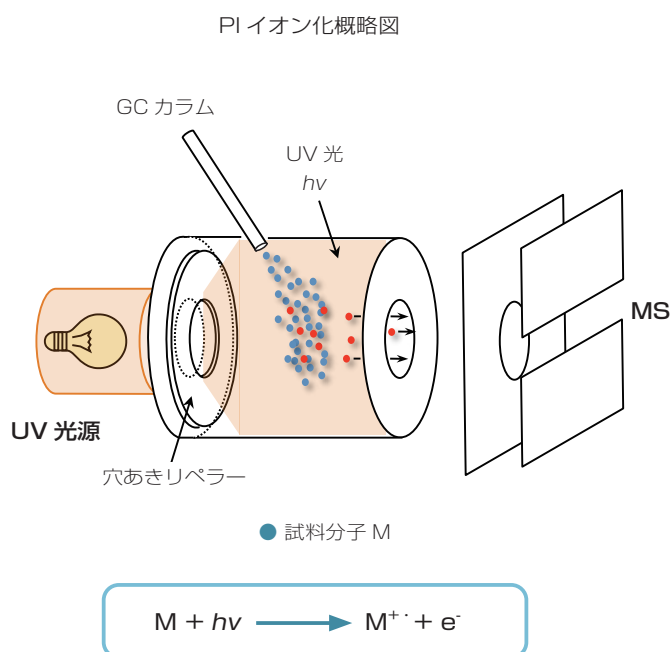


精密質量解析結果と未知成分の推定構造式

光イオン化法 PI (Photoionization)

イオン化室内に真空紫外 (VUV) 光を照射し、8 ~ 10 eV 程度の光エネルギーを試料分子に与えてイオン化する方法です。一般的な有機化合物のイオン化エネルギーは 8 ~ 11 eV であるため、イオン化する際のエネルギーが低くフラグメントイオンの生成を抑制できるソフトなイオン化法です。芳香族化合物のような紫外領域に吸収がある化合物は、その他の化合物に比べて感度が高い傾向があります。

試薬ガスが不要な GC-MS 用ソフトイオン化法の一つで、誰でも簡単に使用することが可能です。未知化合物の分子式推定に有効です。



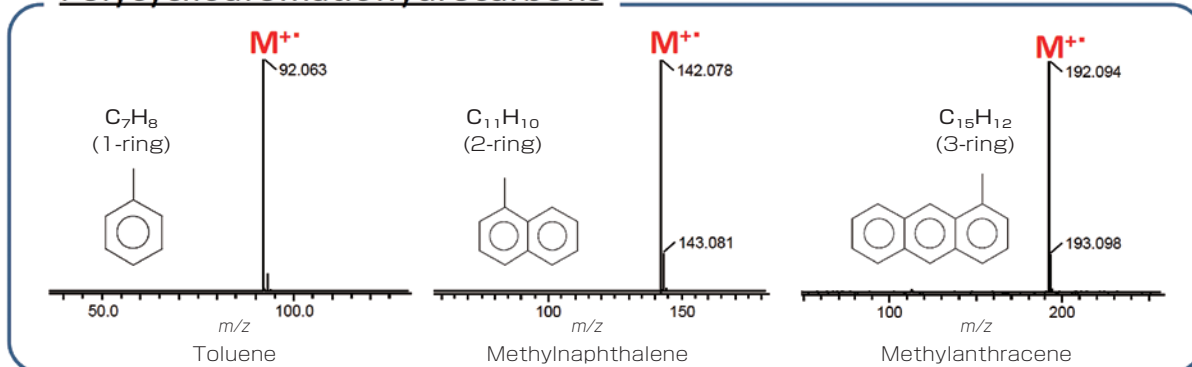
JMS-Q1500GC 用
PI イオン源フランジ



JMS-T2000GC 用
PI イオン源フランジ

PI アプリケーション：芳香族化合物測定

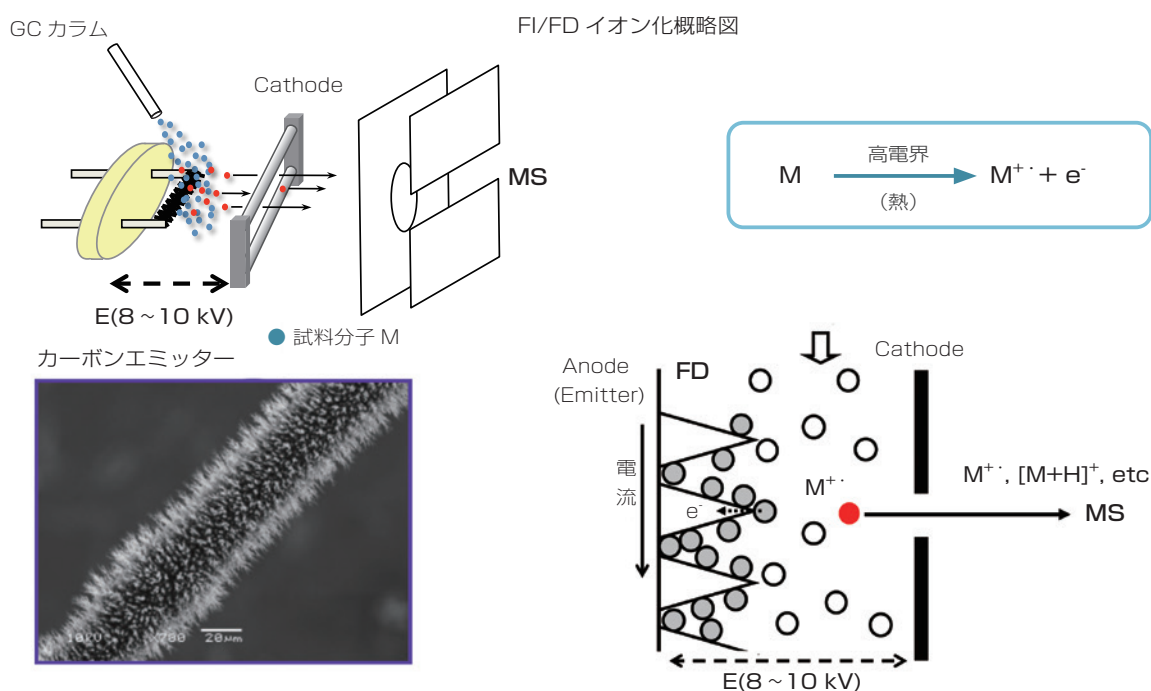
Polycyclic aromatic hydrocarbons



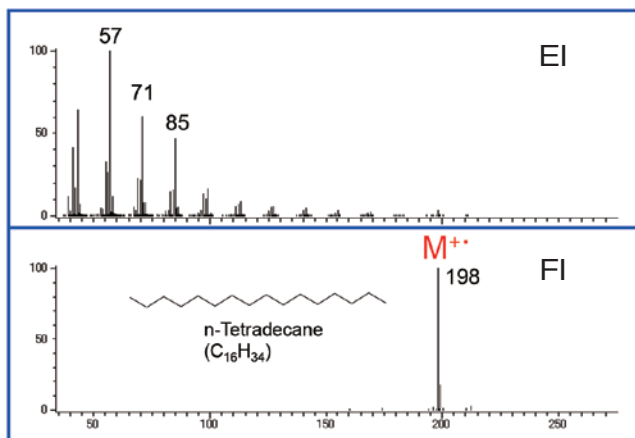
電界イオン化法 / 電界脱離イオン化法

FI (Field Ionization) FD (Field Desorption)

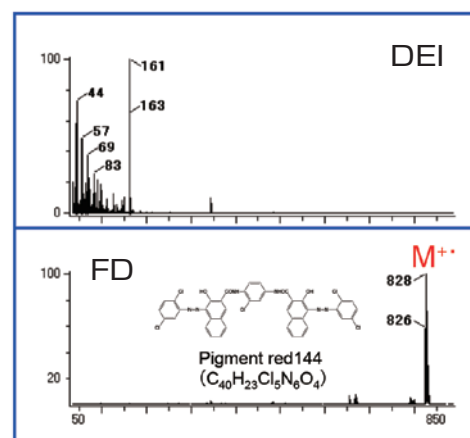
FD 法と FI 法は互いに似通ったソフトイオン化法であり、いずれも熱不安定化合物や難揮発性化合物、高分子量化合物の分析に適したイオン化法として開発されました。エミッターに対して 8 ~ 10 kV 程度の電位差を印加し、トンネル効果現象により試料分子中の電子がエミッターに移動することでイオン化する方法です。気体となった試料分子がエミッターに近づいてイオン化される場合は FI、エミッター上にあらかじめ試料を塗布して加熱しながら測定する場合は FD と呼ばれています。FI 法は GC 用のイオン化法で、FD 法は直接導入用のイオン化法です。FD、FI 法にてイオン化される際に与えられるエネルギーは、1 eV 以下程度であると言われ、イオン化された分子イオンの内部エネルギーは EI 法や CI 法に比べてかなり少なく、FD、FI 法は基本的にフラグメンテーションが起こりにくいソフトなイオン化法と言われています。両手法共にソフトなイオン化法であることから、分子イオンの検出に有効であり、特に電界脱離は熱不安定物質や難揮発性物質などにも有効です。



FI/FD アプリケーション：低極性化合物、難揮発性化合物の分子イオン検出



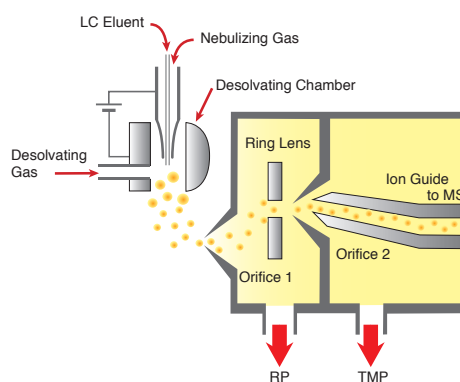
n-テトラデカンのマスペクトル
上段：EI、下段：FI



顔料ピグメントレッド 144 のマスペクトル
上段：DEI、下段：FD

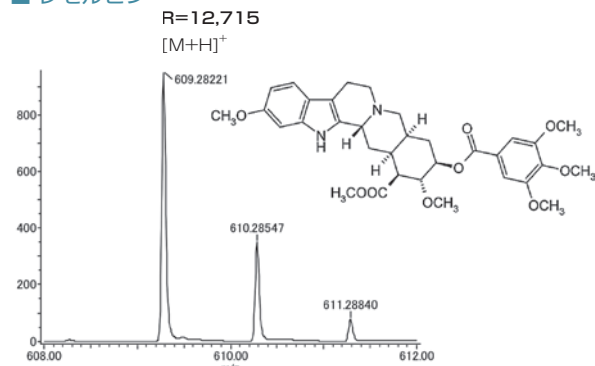
エレクトロスプレーイオン化法 ESI (Electrospray ionization)

エレクトロスプレー (electrospray) の技術を使った最も広く利用されている大気圧イオン化法です。試料溶液をキャピラリーに導入し、このキャピラリーと対向電極（オリフィス電極）の間に高電圧を印加することによりイオン化を行う手法です。本法の特徴はイオン化エネルギーが現存するイオン化法の中で最も小さいことです。これにより生体高分子試料のみならず錯体等配位結合化合物の分子量情報が得られる唯一のイオン化法です。また、本法を蛋白、ペプチド、核酸に適用した場合、多価イオンとして観測できる特徴を有しています。

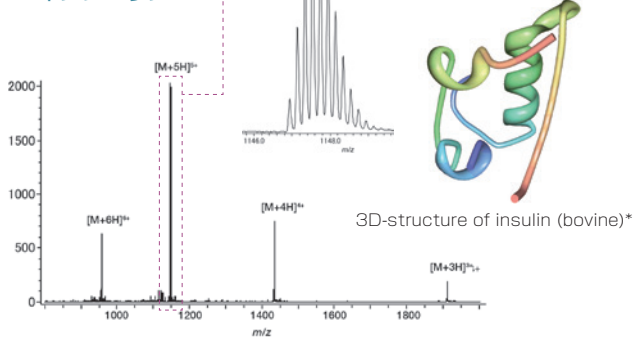


直交型 ESI イオン源の概略図

■ レセルピン



■ インシュリン

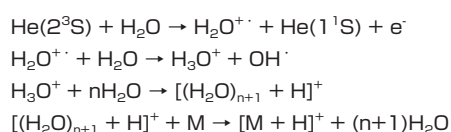


DART イオン化法 (Direct Analysis in Real Time)

代表的なアンビエントイオン化の一つです。試料を前処理なしに大気圧下でイオン化可能です。DART™ のイオン化は励起状態の原子・分子が大気ガスおよび試料と相互作用することに基づきます。DART™ に導入されたヘリウムガスはニードル電極の放電によりプラズマを発生します。プラズマにはイオン、電子、励起状態（準安定）の原子および分子が含まれますが、プラズマ中の荷電粒子の大部分は接地電極により除去され、励起状態の中性気体分子のみが大気中へ放出されます。必要に応じてヒーターによりガスを加熱することで試料の気化および物質表面からの熱脱着を促進します。

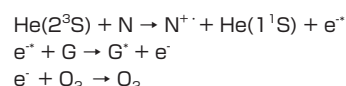
正イオン

励起状態のヘリウム原子が、大気中の水と反応して、プロトン化水クラスターを生成します。これが分析対象物質 (M) と反応してプロトン化分子を生成します。

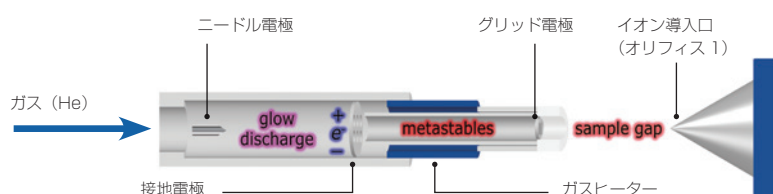
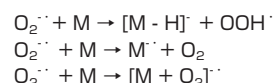


負イオン

励起状態のヘリウム原子は、出口グリッド電極、大気中の中性種 (N) と相互作用して、ペニングイオン化により電子を生成します。この電子は、大気中のガス (G) と衝突して速やかに減速され、更に大気中の酸素と反応して酸素負イオンを生成します。

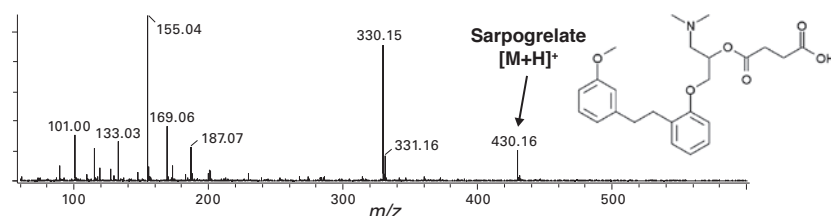


これらの酸素負イオンは更に試料分子 (M) と反応して、分析対象物の負イオンを生成します。



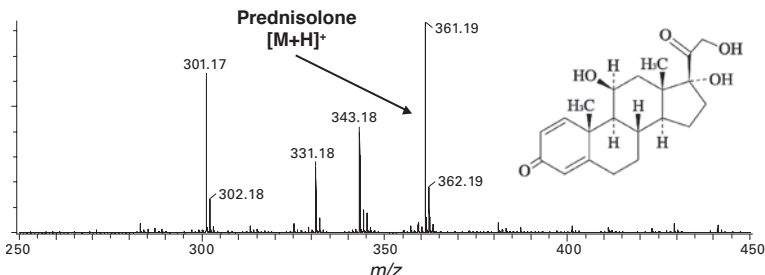
液体 → ガラス棒

■ 抗血栓薬



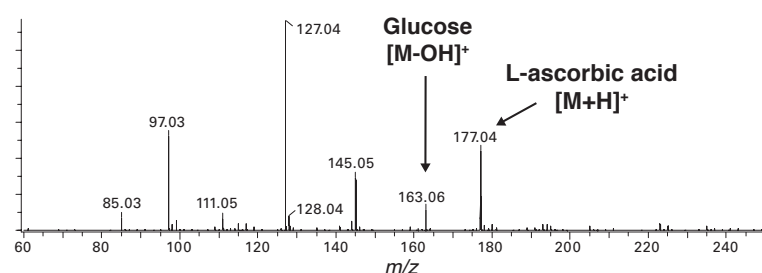
固体（錠剤）→ ピンセット

■ ステロイド薬錠剤



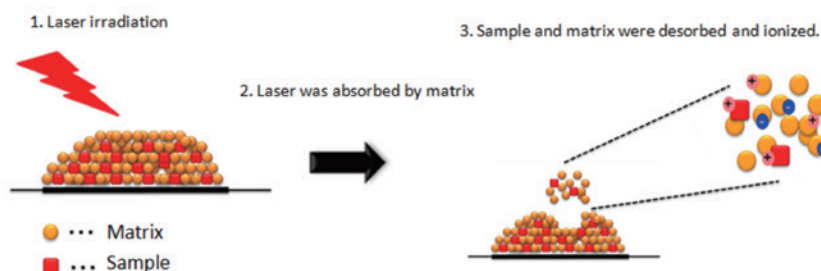
粉末・不溶性試料
→ セラミックペーパーに包んで

■ ビタミンC 顆粒

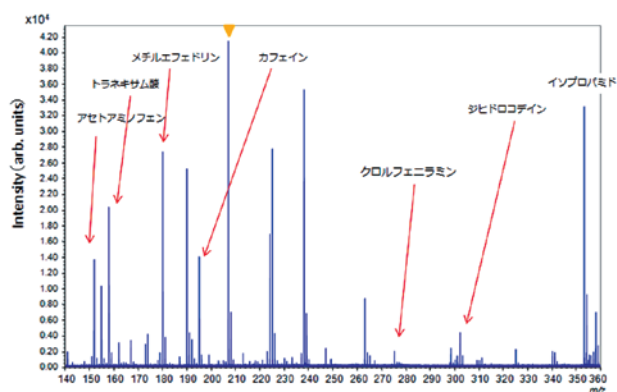


マトリックス支援レーザー脱離イオン化法 MALDI (Matrix-assisted laser desorption/ionization)

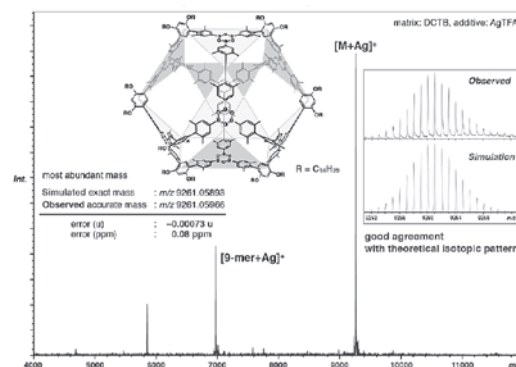
エレクトロスプレーイオン化（ESI）とならぶ代表的なソフトイオン化法の一つです。マトリックスと呼ばれるイオン化促進剤の溶液と試料溶液を混合し、ステンレス製のプレートの上に滴下します。乾燥してできるマトリックスと試料の共結晶の上から紫外レーザーを照射することで、試料分子をイオン化します。試料に応じて適切にマトリックスを選択することで、分子量数百の低分子から数 10 万の高分子までイオン化することが可能です。1 価イオンが主に生成することから、横軸は分子の質量と同等で、マスペクトルの解釈が容易です。



■ 総合感冒薬薬効成分

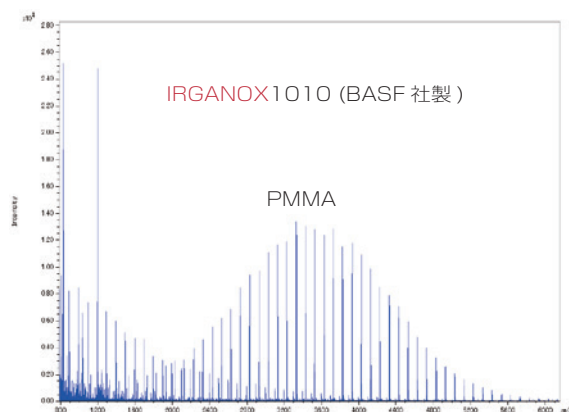


■ ボロキシネーゼ



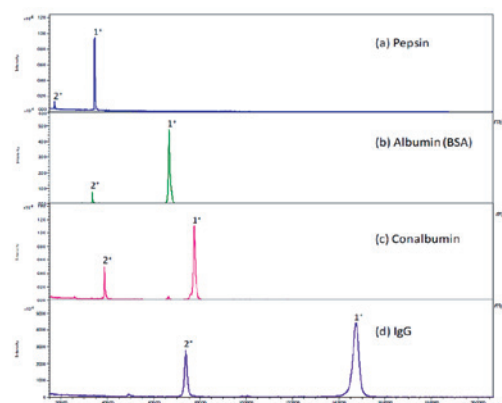
(試料ご提供：東京工業大学 岩澤伸治教授)

■ ポリマー中の添加剤



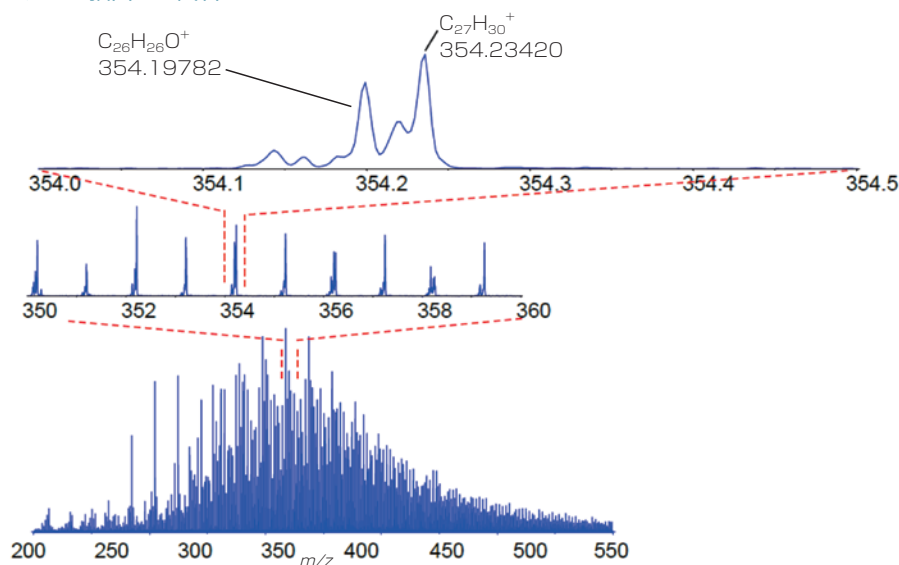
* Irganox は BASF 社の登録商標です。

■ タンパク質



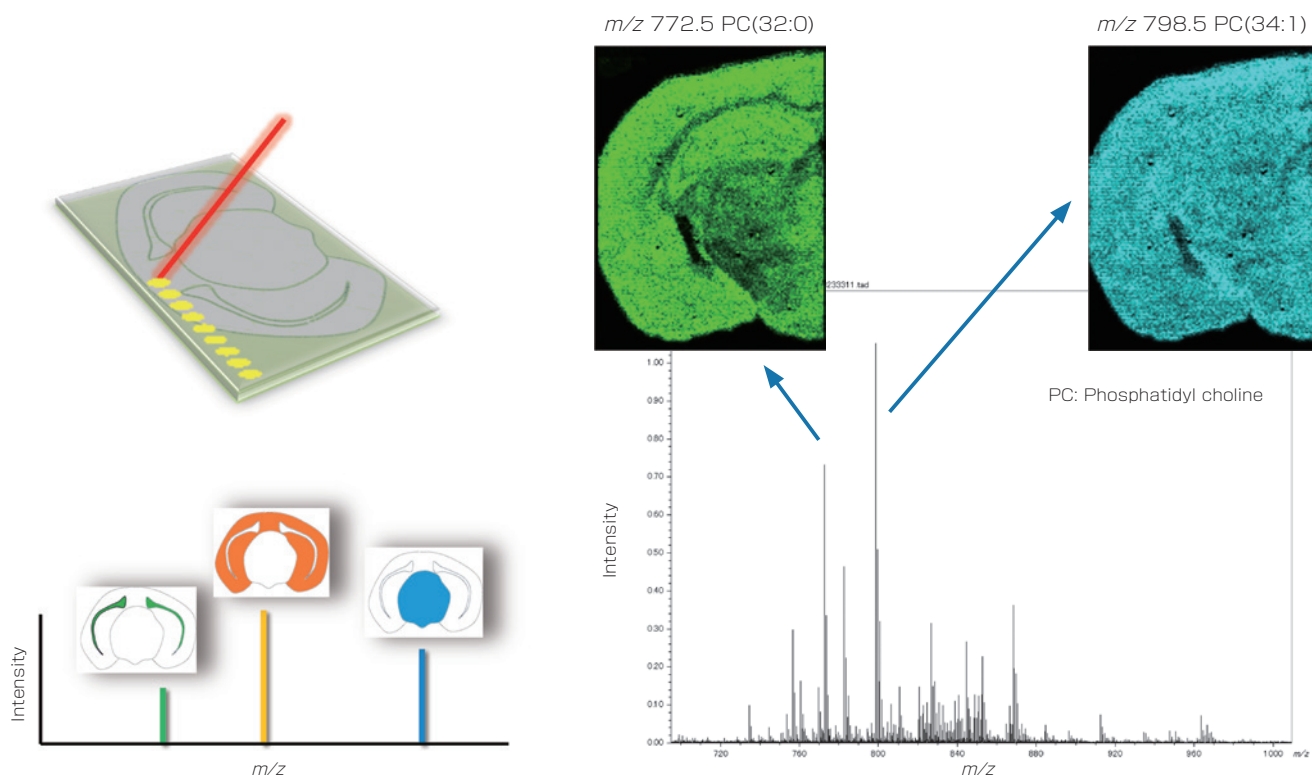
低分子化合物の一部は、マトリックスを必要とせずにイオン化できるものもあります。マトリックスを用いない場合、とくにレーザー脱離イオン化 (LDI) と呼ばれます。代表的なものとして、多環芳香族、顔料・染料、有機電子部材（有機 EL 部材など）の分析が可能です。

■ 東京湾堆積物よりジクロロメタンで抽出した試料。



試料表面の有機物をマッピングするマスマイミゼーションも可能です。導電性のプレート (ITO スライドガラス) 上に試料切片をのせ、マトリックスを塗布します。レーザー照射を 10-100 μm 間隔で行いマスマスペクトルを取得します。

■ マウス脳切片の脂質の分布



このカタログに掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出入管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。



本社・昭島製作所

〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2 TEL：(042) 543-1111(大代表) FAX：(042) 546-3353
www.jeol.co.jp ISO 9001・ISO 14001 認証取得

東京事務所 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目1番1号 大手町野村ビル

業務統括センター TEL：03-6262-3564 FAX：03-6262-3589

デマンド推進本部 TEL：03-6262-3560 FAX：03-6262-3577

SI営業本部 SI販促室 TEL：03-6262-3567 FAX：03-6262-3577

セミコンダクタ・ソリューションセールス部 TEL：03-6262-3567 ソリューション推進室 TEL：03-6262-3566

産業機器営業部 TEL：03-6262-3570 MEソリューション販促室 TEL：03-6262-3571

SE事業戦略部 SE営業グループ TEL：042-542-2383 (本社・昭島製作所)

東京支店 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目1番1号 大手町野村ビル TEL：03-6262-3580(代表) FAX：03-6262-3588

東京 SI1グループ TEL：03-6262-3581 東京 SI2グループ TEL：03-6262-5586

ME営業グループ TEL：03-6262-3583

東京第二事務所 〒190-0012 東京都立川市堀町2丁目8番3号

ソリューションビジネス部 TEL：042-526-5098 FAX：042-526-5099

横浜事務所 〒222-0033

札幌支店 〒060-0809 神奈川県横浜市港北区新横浜3丁目6番4号 新横浜千歳観光ビル6階

仙台支店 〒980-0021 北海道札幌市北区北9条西3丁目19番地 ノルテプラザ5階

筑波支店 〒305-0033 宮城県仙台市青葉区中央2丁目2番1号 仙台三菱ビル6階

名古屋支店 〒450-0001 茨城県つくば市東新井18番1

大阪支店 〒532-0011 愛知県名古屋市中村区郡古野1丁目47番1号 名古屋国際センタービル14階

西日本ソリューションセンター 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番5号 ニッセイ新大阪南口ビル1階

広島支店 〒730-0015 広島県広島市中区橋本町10番6号 広島 NSビル5階

高松支店 〒760-0023 香川県高松市寿町1-1-12 パシフィックシティ高松5階

福岡支店 〒812-0011 福岡県福岡市博多区博多駅前2丁目1番1号 福岡朝日ビル5階

海外事業所・営業所 Boston, Paris, London, Amsterdam, Stockholm, Sydney, Milan, Singapore, Munich, Beijing, Moscow, Sao Paulo ほか

No.2203C158C(Bn)