

目 次

1 序 論	1
1.1 質量分析：多目的かつ必要不可欠な分析法	1
1.2 歴史的概観	2
1.2.1 初めて測定されたマスペクトル	2
1.2.2 Thomson のパラボラ質量分析器	3
1.2.3 目覚ましい発展	3
1.3 この教科書の目的と取り扱う内容	4
1.3.1 質量分析のいろいろな切り口	5
1.4 質量分析とは？	6
1.4.1 質量分析の基本原則	6
1.4.2 質量分析計	7
1.4.3 質量表示	8
1.4.4 マスペクトル	8
1.4.5 マスペクトルの統計的性質	9
1.4.6 棒グラフ，プロファイル，およびリスト表示	11
1.5 イオンクロマトグラム	11
1.6 質量分析計の性能	13
1.6.1 感 度	13
1.6.2 検出限界	14
1.6.3 信号対雑音比 (S/N)	14
1.7 用 語 — 一般的な観点から	15
1.7.1 マスペクトル表示における基本用語	15
1.8 単位，物理量，および物理定数	16
1.9 参考文献	17
1.10 MS の基本事項	17
参考文献	18
2 イオン化とイオンの解離をつかさどる原理	23
2.1 気相分子の電子イオン化	23
2.1.1 イオンの生成	24
2.1.2 電子イオン化に付随する過程	25
2.1.3 ベニングイオン化で生成するイオン種	26
2.1.4 イオン化エネルギー	27
2.1.5 イオン化エネルギーと電荷の局在	28
2.2 垂直遷移	29
2.3 イオン化効率とイオン化断面積	30
2.4 分子イオンの内部エネルギーとイオンの挙動	31
2.4.1 自由度	32
2.4.2 出現エネルギー	32
2.4.3 結合解離エネルギーと生成熱	34
2.4.4 エネルギーのランダム化	36
2.5 準平衡理論 (QET)	37
2.5.1 QET の基礎をなす前提	38
2.5.2 QET の基本	38
2.5.3 反応速度定数とその意味	39
2.5.4 $k(E)$ 関数の一般型	40
2.5.5 反応するイオンの $k(E)$ 関数にもとづいた描像	40
2.5.6 単純結合開裂と転位を伴うフラグメンテーション	40
2.6 マスペクトロメトリーにおける時間スケール	41
2.6.1 安定イオン，メタステーブルイオン，不安定イオン	42
2.6.2 イオン貯蔵型装置における時間スケール	44
2.7 内部エネルギーがもたらす実際の結果	44
2.8 逆反応：活性化エネルギーと運動エネルギー放出	45
2.8.1 逆反応の活性化エネルギー	45
2.8.2 運動エネルギー放出 (KER)	46
2.8.3 エネルギーの分配	47

2.9 同位体効果	48
2.9.1 一次の速度論的同位体効果	48
2.9.2 同位体効果の測定	50
2.9.3 二次の速度論的同位体効果	50
2.10 イオン化エネルギーの測定	52
2.10.1 簡単な手順によるイオン化エネルギーの測定	52
2.10.2 データの後処理による <i>IE</i> 値正確さの改善	52
2.10.3 実験による <i>IE</i> 値正確さの改善	53
2.10.4 光イオン化過程	53
2.10.5 光電子分光法とそれから派生した測定法	

2.10.6 しきい値イオン化質量分析法	55
2.11 出現エネルギーの測定	56
2.11.1 キネティックシフト	56
2.11.2 ブレークダウン図	57
2.12 気相塩基性とプロトン親和力	58
2.13 イオン/分子反応	60
2.13.1 反応の次数	60
2.13.2 溶液相反応と気相反応の違い	61
2.14 気相イオンの化学の概要	63
参考文献	64

3 同位体組成と精密質量 69

3.1 同位体にもとづく元素の分類	69
3.1.1 単同位体元素	70
3.1.2 二同位体元素	70
3.1.3 多同位体元素	71
3.1.4 同位体存在比の表し方	71
3.1.5 原子質量, 分子質量, イオン質量の計算	73
3.1.6 自然界における相対原子質量の変動	76
3.2 同位体分布の計算	77
3.2.1 炭素: X+1 型元素	77
3.2.2 同位体組成に関連する用語	79
3.2.3 二項式を用いた計算法	80
3.2.4 ハロゲン	80
3.2.5 炭素とハロゲンの組合せ	83
3.2.6 多項式を用いた計算法	84
3.2.7 酸素, ケイ素, 硫黄	85
3.2.8 多同位体元素	86
3.2.9 同位体パターンを読み誤らないために	87
3.2.10 スペクトルに現れる同位体パターンの帰属	88
3.2.11 複雑な同位体パターンから情報を引き出す	89
3.2.12 同位体パターンを読み取るための体系的な取組み	90
3.3 同位体濃縮と同位体標識	90
3.3.1 同位体濃縮	90
3.3.2 同位体標識	91
3.4 質量分解度と質量分解能	91
3.4.1 定義	91
3.4.2 質量分解能の設定と実験的測定	93
3.4.3 質量分解能とピーク相対強度の関係	94
3.5 精密質量	94
3.5.1 計算精密質量と分子式	95

3.5.2 相対論的な質量欠損	95
3.5.3 マススペクトロメトリーにおける質量欠損	96
3.5.4 質量確度	98
3.5.5 確度と精度	98
3.5.6 質量確度と分子式の決定	99
3.5.7 極めて高い質量確度がもたらす可能性についての考察	100
3.6 高分解能マススペクトロメトリーの応用	101
3.6.1 質量校正	101
3.6.2 外部標準質量校正	101
3.6.3 内部標準質量校正	105
3.6.4 質量確度の示し方	106
3.6.5 高分解能スペクトルデータにもとづいた化学式導出	107
3.7 分解能と同位体パターンの関係	109
3.7.1 極めて高い分解能における複数の同位体組成の分離	109
3.7.2 アイソトポログと精密質量測定	110
3.7.3 大きな分子—十分な分解能での同位体パターン	113
3.7.4 大きな分子の同位体パターンに分解能が及ぼす影響	114
3.8 同位体パターンとイオンの価数の関係	115
3.9 複雑に入り組んだ HR-MS データセットの可視化	116
3.9.1 デルタマス	116
3.9.2 ケンドリック質量スケール	116
3.9.3 ファン・クレベレン図	117
3.10 同位体とその質量がおりなす世界を見渡す	119
参考文献	120

4 装置論

125

4.1	イオンビームの発生方法	127
4.2	飛行時間型装置	128
4.2.1	飛行時間型の基本原理	128
4.2.2	TOF 装置におけるイオンの速度と飛行時間	129
4.2.3	リニア飛行時間型分析部	131
4.2.4	真空度向上による分解能改善	133
4.2.5	レーザー脱離イオンのエネルギー分布	133
4.2.6	リフレクター飛行時間型分析部	134
4.2.7	分解能改善のために行うイオン引き出しの遅延	136
4.2.8	直交加速型 TOF 分析部	137
4.2.9	oaTOF 分析部の動作	138
4.2.10	デューティ比	139
4.2.11	8 の字形飛程をもつ TOF 分析部	140
4.2.12	多重反射型 TOF 分析部	142
4.2.13	飛行時間型装置のまとめ	144
4.3	磁場セクター型装置	145
4.3.1	磁場セクター型装置の変遷	145
4.3.2	磁場セクター型装置の原理	145
4.3.3	磁場の収束作用	147
4.3.4	二重収束型装置	148
4.3.5	各種の二重収束型装置の配置	149
4.3.6	磁場セクター型装置における分解能の調節	151
4.3.7	磁場セクター型装置の高度化	152
4.3.8	磁場セクター型装置のまとめ	153
4.4	リニア四重極型装置	154
4.4.1	リニア四重極型装置の概要	154
4.4.2	リニア四重極分析部の原理	155
4.4.3	リニア四重極分析部の分解能	158
4.4.4	交流電圧だけで動作させた四重極, 六重極, 八重極	160
4.5	リニア四重極イオントラップ	162
4.5.1	リニア RF オンリー多重極イオントラップ	162
4.5.2	軸方向排出を用いたリニア四重極イオントラップ分析部	165
4.5.3	半径方向排出を用いたリニア四重極イオントラップ分析部	167
4.5.4	LIT 周辺の装置開発	168
4.6	三次元四重極電場によるイオントラップ	170
4.6.1	はじめに	170
4.6.2	QIT 分析部の基本原理	170

4.6.3	QIT 内のイオン運動の可視化	173
4.6.4	質量選択的安定モード	173
4.6.5	質量選択的不安定モード	173
4.6.6	共鳴排出	174
4.6.7	軸方向振動変調とイオン量の制御	175
4.6.8	非線形共鳴	175
4.6.9	イオントラップの超小型・簡素化	177
4.6.10	デジタル波形四重極イオントラップ	178
4.6.11	QIT 用の外部イオン源	178
4.6.12	イオントラップの整備	179
4.6.13	高周波四重極装置のまとめ	180
4.7	フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴分析部	181
4.7.1	イオンサイクロトロン共鳴から質量分析への経緯	181
4.7.2	イオンサイクロトロン運動の基礎	182
4.7.3	サイクロトロン運動の励起と検出	182
4.7.4	サイクロトロン周波数の帯域幅とエネルギー-時間不確定性	185
4.7.5	フーリエ変換の基本特性	186
4.7.6	ナイキスト基準	188
4.7.7	FT-ICR 質量分析の各種励起モード	189
4.7.8	装置軸方向のイオン閉じ込め	190
4.7.9	マグネトロン運動と換算サイクロトロン周波数	190
4.7.10	FT-ICR 質量分析における検出と質量精度	191
4.7.11	各種の ICR セル	193
4.7.12	FT-ICR 機器	195
4.7.13	FT-ICR 装置のまとめ	196
4.8	オービトラップ分析部	197
4.8.1	オービトラップの動作原理	197
4.8.2	オービトラップのイオン検出と分解能	199
4.8.3	オービトラップへのイオン入射	200
4.8.4	リニア四重極イオントラップとのハイブリッド化	201
4.8.5	オービトラップ装置の概要	202
4.9	ハイブリッド装置	203
4.9.1	ハイブリッド質量分析計の変遷	203
4.10	イオンモビリティースペクトロメトリー質量分析システム	206
4.10.1	イオンモビリティ分離	206
4.10.2	積層リングイオンガイド	208
4.10.3	IMS 用のトラベリングウェーブイオンガイド	209

4.10.4	IMSを備えたハイブリッド装置	210	4.11.6	マイクロチャンネルプレート	215
4.10.5	IM-MSを含めたハイブリッド装置の概要	211	4.11.7	ポストアクセラレーションとコンバージョンダイノード	216
4.11	イオン検出	212	4.11.8	フォーカルプレーン検出器	217
4.11.1	アナログ/デジタル変換	212	4.12	真空技術	218
4.11.2	ADC動作速度	212	4.12.1	質量分析計の基本的な真空系	218
4.11.3	時間/デジタル変換	213	4.12.2	高真空ポンプ	218
4.11.4	ディスクリットダイノード電子増倍管	213	4.13	機器の選定について	219
4.11.5	チャンネル電子増倍管	214	参考文献	221	

5 電子イオン化 (EI) の実際の側面 235

5.1	電子イオン化 (EI) のイオン源	235	5.4	ガスクロマトグラフ	249
5.1.1	EIイオン源の構造	235	5.5	液体クロマトグラフ	250
5.1.2	電子ビームの生成	237	5.6	低エネルギーでの電子イオン化による マススペクトル	250
5.1.3	EIイオン源の効率と実効的な感度	238	5.7	EIに適した分析種	252
5.1.4	イオンビーム形状の最適化	238	5.8	EIと組み合わせて用いられる質量分析部	252
5.1.5	イオン源の装着	239	5.9	EIマススペクトルのデータベース	253
5.2	試料の導入	240	5.9.1	NIST/EPA/NIH マススペクトルデータベース	253
5.2.1	リザーバーもしくは参照用試料導入系	241	5.9.2	Wiley マススペクトルデータベース	254
5.2.2	直接導入プローブ	242	5.9.3	データベースの利用に際し留意すべきこと	255
5.2.3	直接導入プローブ用に用いる試料管	243	5.10	EIに関する簡単なまとめ	255
5.2.4	直接導入プローブを用いた測定の実際	244	参考文献	257	
5.2.5	自動直接導入プローブ	245			
5.2.6	直接導入プローブによる測定での分画	245			
5.2.7	フラッシュ加熱式直接導入プローブ	247			
5.3	熱分解マススペクトロメトリー	249			

6 有機イオンのフラグメンテーションと EI マススペクトルの解釈 261

6.1	σ 結合開裂	262	6.2.5	ヘテロ原子を含む脂肪族鎖状化合物の α 開裂	272
6.1.1	分子イオンの表記法	262	6.2.6	脂肪族アミンの α 開裂	273
6.1.2	官能基をもたない小さな分子における σ 結合開裂	263	6.2.7	窒素ルール	274
6.1.3	偶数電子則	264	6.2.8	脂肪族エーテルとアルコールの α 開裂	276
6.1.4	官能基をもつ小さな分子における σ 結合開裂	265	6.2.9	ヘテロ原子における電荷保持	277
6.2	α 開裂	266	6.2.10	チオエーテルの α 開裂	278
6.2.1	アセトン分子イオンの α 開裂	266	6.2.11	ハロゲン化炭化水素の α 開裂	279
6.2.2	スティブソン則	268	6.2.12	二重 α 開裂	280
6.2.3	脂肪族非対称ケトンの α 開裂	269	6.2.13	二重 α 開裂を利用した位置異性体の判別	280
6.2.4	アシリウムイオンとカルベニウムイオン	271	6.3	ディストニックイオン	281

6.3.1	ディストニックイオンの定義	281	6.10.1	フェノール類からのCO脱離	308
6.3.2	ディストニックイオンの生成とその性質	282	6.10.2	キノン類からのCOおよびC ₂ H ₂ の脱離	311
6.3.3	反応中間体としてのディストニックイオン	283	6.10.3	アリールアルキルエーテル類のフラグメンテーション	311
6.4	ベンジル位での結合開裂	283	6.10.4	遷移金属カルボニル錯体からのCO脱離	314
6.4.1	フェニルアルカンにおけるベンジル位での結合開裂	283	6.10.5	カルボニル化合物からのCO脱離	314
6.4.2	[C ₆ H ₅] ⁺ および [C ₇ H ₇] ⁺ イオンがたどる運命	285	6.10.6	CO脱離, N ₂ 脱離, C ₂ H ₄ 脱離の判別	315
6.4.3	[C ₇ H ₈] ⁺ および [C ₈ H ₈] ⁺ イオンの異性化	286	6.11	熱分解とイオンのフラグメンテーション	315
6.4.4	環と二重結合数	287	6.11.1	脱カルボニルと脱カルボキシル	316
6.5	アリル位での結合開裂	288	6.11.2	逆ディールス-アルダー反応	316
6.5.1	脂肪族アルケンにおけるアリル位での結合開裂	288	6.11.3	脂肪族アルコールからの脱水	316
6.5.2	二重結合位置の決定法	290	6.11.4	有機塩のEIマスペクトル	318
6.6	不活性な結合の開裂	290	6.12	オニウムイオンからのアルケンの脱離	318
6.6.1	飽和炭化水素	290	6.12.1	オニウムイオンのマクラファティ転位	319
6.6.2	カルベニウムイオン	292	6.12.2	オニウム反応	322
6.6.3	非常に大きな炭化水素	294	6.13	イオン/ニュートラルコンプレックス	324
6.7	分子イオンピークの特定	295	6.13.1	イオン/ニュートラルコンプレックスが存在する証拠	324
6.7.1	分子イオンピークであるか否かを推論するための考え方	295	6.13.2	イオン/ニュートラルコンプレックスを形成する力	325
6.7.2	分子イオンからの脱離がしばしば認められる中性種	295	6.13.3	イオン/ニュートラルコンプレックスの判定基準	326
6.8	マクラファティ転位	296	6.13.4	ラジカルイオンのイオン/ニュートラルコンプレックス	327
6.8.1	アルデヒドとケトンにおけるマクラファティ転位	296	6.14	オルト脱離 (オルト効果)	328
6.8.2	カルボン酸とその誘導体のマスペクトル	299	6.14.1	分子イオンからのオルト脱離	328
6.8.3	フェニルアルカン類におけるマクラファティ転位	302	6.14.2	偶数電子イオンからのオルト脱離	330
6.8.4	二重水素移動を伴うマクラファティ転位	303	6.14.3	ニトロアレーン類におけるオルト脱離	332
6.8.5	ベンジル基とベンゾイル基	304	6.15	ヘテロ環式化合物	333
6.8.6	ありふれた不純物 (可塑剤)	305	6.15.1	飽和ヘテロ環式化合物	333
6.9	逆ディールス-アルダー反応	305	6.15.2	芳香族ヘテロ環式化合物	335
6.9.1	逆ディールス-アルダー反応の機構	305	6.16	マスペクトルの解釈に際してのガイドライン	339
6.9.2	広範な化合物で起こり得る逆ディールス-アルダー反応	307	6.16.1	EIマスペクトル解釈のための基本原則	339
6.9.3	天然有機化合物における逆ディールス-アルダー反応	307	6.16.2	マスペクトル解析への体系的な取組み	340
6.10	一酸化炭素 (CO) の脱離	308	参考文献	340	

7 化学イオン化 (CI) 349

7.1	化学イオン化の基礎	349	7.1.1	正イオン化学イオン化におけるイオンの生成
------------	------------------	------------	-------	----------------------

	349		
7.1.2	化学イオン化用イオン源	351	
7.1.3	化学イオン化という用語	351	
7.1.4	化学イオン化の感度	352	
7.2	化学イオン化におけるプロトン化	352	
7.2.1	プロトン源	352	
7.2.2	メタン試薬ガスプラズマ	353	
7.2.3	CH ₅ ⁺ とその関連イオン	354	
7.2.4	プロトン化のエネルギー論	354	
7.2.5	試薬ガスよりも大きな PA をもつ不純物	355	
7.2.6	メタン試薬ガスの PICI スペクトル	355	
7.2.7	PICI におけるメタン以外の試薬ガス	357	
7.3	プロトン移動反応質量分析法 (PTR-MS)	360	
7.3.1	PTR-MS の試薬イオン生成	360	
7.3.2	PTR-MS による分析種のイオン化	360	
7.4	電荷移動化学イオン化 (CTCI)	362	
7.4.1	CT のエネルギー論	362	
7.4.2	CTCI 用の試薬ガス	363	
7.4.3	CTCI の化合物選択性	364	
7.4.4	CTCI における位置および立体選択性	365	
7.5	負イオン化学イオン化 (NICI)	366	
7.6	電子捕獲による負イオン生成	367	
7.6.1	電子捕獲による負イオンの生成	368	
7.6.2	電子捕獲のエネルギー論	368	
7.6.3	熱電子の生成	370	
7.6.4	ECNI スペクトルの特徴	370	
7.6.5	ECNI の応用	371	
7.7	脱離化学イオン化 (DCI)	371	
7.8	大気圧化学イオン化 (APCI)	372	
7.8.1	大気圧イオン化 (API)	373	
7.8.2	大気圧化学イオン化	374	
7.8.3	APCI における正イオンの生成	374	
7.8.4	APCI における負イオンの生成	377	
7.8.5	APCI スペクトル	377	
7.9	大気圧光イオン化 (APPI)	379	
7.9.1	APPI におけるイオンの生成	380	
7.9.2	APPI スペクトル	382	
7.10	CI, APCI, および APPI の大要	384	
	参考文献	386	

8 電界イオン化 (FI) と電界脱離 (FD) 393

8.1	電界イオン化と電界脱離の変遷	393	
8.2	電界イオン化過程	394	
8.3	FI と FD のイオン源	395	
8.4	フィールドエミッター	396	
8.4.1	金属製ワイヤーエミッター	396	
8.4.2	活性化エミッター	397	
8.4.3	エミッター温度	397	
8.4.4	活性化エミッターの取扱い	398	
8.5	電界イオン化質量分析	399	
8.5.1	FI-MS における [M+H] ⁺ イオンの由来	400	
8.5.2	FI-MS における多価イオン	400	
8.5.3	電界誘起解離	401	
8.5.4	精密質量の FI スペクトル	401	
8.5.5	ガスクロマトグラフィーと FI-MS の結合	401	
8.6	FD スペクトル	402	
8.6.1	FD-MS における電界イオン化によるイオン生成	403	
8.6.2	あらかじめ存在するイオンの FD-MS における脱離	405	
8.6.3	FD-MS におけるクラスターイオン生成	405	
8.6.4	イオン性の分析種の FD-MS	407	
8.6.5	経時的に変化する FD マススペクトルの取得	409	
8.6.6	最適アノード温度と熱分解	410	
8.6.7	ポリマーの FD-MS	411	
8.6.8	負イオン電界脱離—特異な例外	411	
8.6.9	FD-MS で生成するイオン種	412	
8.7	液体注入電界脱離イオン化	412	
8.7.1	キャピラリーの位置合せ	413	
8.8	FI-MS と FD-MS の一般的特性	416	
8.8.1	FI-MS と FD-MS の感度	416	
8.8.2	FI, FD, および LIFDI に適した分析種と実際上の留意点	416	
8.8.3	FI および FD に適した質量分析部	416	
8.9	FI, FD, LIFDI についてのおさらい	418	
	参考文献	420	

9 タンデム質量分析 427

- 9.1 タンデム質量分析の基本概念 427
- 9.1.1 空間的タンデムと時間的タンデム 428
- 9.1.2 タンデム質量分析実験の絵文字記号による表記 429
- 9.1.3 タンデム質量分析に関する用語 431
- 9.2 メタステーブルイオン分解 431
- 9.3 衝突誘起解離 (CID) 432
- 9.3.1 ビーム型質量分析計中での衝突 432
- 9.3.2 衝突に際してのエネルギー移動 433
- 9.3.3 1回衝突と多重衝突 436
- 9.3.4 イオン活性化に関する時間スケール 437
- 9.4 表面誘起解離 (SID) 438
- 9.5 TOF 型装置によるタンデム質量分析 441
- 9.5.1 ReTOF 分析部によるタンデム質量分析 441
- 9.5.2 カーブドフィールドリフレクトロン 443
- 9.5.3 タンデム TOF 型装置によるタンデム質量分析 443
- 9.6 磁場セクター型装置を用いたタンデム質量分析 445
- 9.6.1 磁場セクターの手前のフィールドフリー領域での解離 445
- 9.6.2 MIKE スペクトル 446
- 9.6.3 KER の測定 446
- 9.6.4 B/E 一定リンクドスキャン 448
- 9.6.5 その他のリンクドスキャン法 448
- 9.6.6 マルチセクター装置 449
- 9.7 リニア四重極分析部を用いたタンデム質量分析 450
- 9.7.1 三連四重極質量分析計 450
- 9.7.2 三連四重極質量分析計を用いたタンデム質量分析の走査モード 452
- 9.7.3 五連四重極型装置 452
- 9.8 QIT を用いたタンデム質量分析 453
- 9.9 リニア四重極イオントラップを用いたタンデム質量分析 455
- 9.9.1 QqLIT 型装置によるタンデム質量分析 455
- 9.9.2 半径方向排出口リニア四重極イオントラップによるタンデム質量分析 458
- 9.10 オービトラップ分析部を用いたタンデム質量分析 458
- 9.10.1 Cトラップ内外で衝突エネルギーを与える方法 458
- 9.10.2 LIT-オービトラップハイブリッド型装置の拡張 460
- 9.11 FT-ICR 型装置によるタンデム質量分析 (その1) 461
- 9.11.1 SORI による ICR セル内での CID 461
- 9.12 赤外多光子解離 (IRMPD) 463
- 9.12.1 QIT および LIT 中での IRMPD 464
- 9.13 電子捕獲解離 (ECD) 465
- 9.13.1 電子捕獲解離の原理 465
- 9.13.2 ペプチドイオンの ECD による開裂 466
- 9.14 FT-ICR 型装置によるタンデム質量分析 (その2) 467
- 9.14.1 FT-ICR-MS における IRMPD 467
- 9.14.2 赤外光解離分光法 468
- 9.14.3 黒体赤外放射解離 (BIRD) 469
- 9.14.4 タンデム FT-ICR-MS における ECD 469
- 9.15 電子移動解離 (ETD) 470
- 9.16 電子脱離解離 (EDD) 472
- 9.17 タンデム質量分析のさまざまな応用 473
- 9.17.1 イオン/分子反応の触媒研究への応用 473
- 9.17.2 気相における重水素交換実験 474
- 9.17.3 気相塩基性とプロトン親和力の測定 474
- 9.17.4 中性化再イオン化質量分析 476
- 9.18 タンデム質量分析のエッセンス 477
- 参考文献 479

10 高速原子衝撃 (FAB) 489

- 10.1 歴史的経緯の概要 489
- 10.2 分子ビーム固体分析 490

10.3	FAB および LSIMS のイオン源	492
10.3.1	FAB イオン源	492
10.3.2	LSIMS イオン源	494
10.3.3	FAB プローブ	494
10.3.4	FAB および LSIMS における試料調製	495
10.4	FAB および LSIMS におけるイオンの生成	495
10.4.1	無機試料からのイオンの生成	495
10.4.2	有機試料からのイオンの生成	496
10.5	FAB と LSIMS における液体マトリックス	498
10.5.1	液体マトリックスの役割	498
10.5.2	FAB マトリックスのスペクトル：一般的特徴	499
10.5.3	FAB-MS における好ましくない反応	500
10.6	FAB-MS の応用	500
10.6.1	低極性ないし中極性分析種の FAB-MS	

10.6.2	イオン性分析種の FAB-MS	501
10.6.3	高質量分析種の FAB-MS	503
10.6.4	FAB モードでの精密質量測定	504
10.6.5	低温 FAB	505
10.6.6	FAB-MS とペプチド配列解析	506
10.7	FAB および LSIMS の一般的な特徴	507
10.7.1	FAB-MS の感度	507
10.7.2	FAB-MS で生成するイオン種	507
10.7.3	FAB-MS に適した分析種	507
10.7.4	FAB-MS に適した質量分析部	508
10.7.5	FAB と LSIMS の将来展望	508
10.8	マッシュクラスター衝撃 (MCI)	509
10.9	カリホルニウム 252 (^{252}Cf) プラズマ脱離	509
10.10	粒子衝撃にもとづくイオン化のまとめ	511
参考文献		512

11 マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) 519

11.1	LDI と MALDI のイオン源	520
11.2	イオン生成	521
11.2.1	イオン生成量とレーザーフルエンス	521
11.2.2	表面へのレーザー照射の作用	522
11.2.3	レーザー脱離ブルームの時間変化	525
11.2.4	MALDI におけるイオン生成	526
11.2.5	イオン形成における“幸運な生き残り”モデル	526
11.3	MALDI マトリックス剤	528
11.3.1	固体マトリックス剤の役割	528
11.3.2	UV-MALDI におけるマトリックス剤	529
11.3.3	MALDI マトリックス剤のマススペクトルの特徴	531
11.4	試料調製	531
11.4.1	MALDI ターゲット	531
11.4.2	標準的な試料調製	533
11.4.3	カチオン化	534
11.4.4	カチオン化およびカチオン除去の必要性	535
11.4.5	アニオン付加体	536
11.4.6	溶媒を用いない試料調製法	537
11.4.7	その他の試料搭載法	538
11.5	LDI の応用	538

11.6	MALDI の応用	539
11.6.1	MALDI-MS による一般的なタンパク質分析	540
11.6.2	タンパク質の指紋と MALDI バイオタイピング	540
11.6.3	ペプチドの配列解析とプロテオミクス	543
11.6.4	MALDI-MS による糖質分析	547
11.6.5	MALDI-MS によるオリゴヌクレオチドの分析	549
11.6.6	合成ポリマーの MALDI-MS	550
11.7	マトリックス効果と同じはたらきをする特殊な表面	553
11.7.1	シリコン上での脱離イオン化	553
11.7.2	ナノ支援レーザー脱離/イオン化	554
11.7.3	さまざまな MALDI のバリエーション	555
11.8	MALDI マススペクトルイメージング	556
11.8.1	MALDI イメージングの方法論	556
11.8.2	MALDI-MSI の装置	557
11.8.3	MALDI-MSI の応用	558
11.9	大気圧 MALDI	560
11.10	MALDI の本質	562
参考文献		564

12 エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 575

12.1 エレクトロスプレーイオン化につながった歴

史的経緯 576

12.1.1 大気圧イオン化法および関連技術 576

12.1.2 サーマスプレー (TSP) 577

12.1.3 エレクトロハイドロダイナミックイオン化 (EHI) 578

12.1.4 エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 578

12.2 エレクトロスプレーイオン化のインターフェイス 579

12.2.1 設計上の基本概念 579

12.2.2 液体流量に対応した ESI スプレーヤーの改良 580

12.2.3 エレクトロスプレーのインターフェイス 581

12.2.4 高度にデザインされた大気圧インターフェイス 582

12.2.5 ノズル-スキマー間におけるイオンの解離 (NSD) 585

12.3 ナノエレクトロスプレー (nanoESI) 587

12.3.1 nanoESI の実践 587

12.3.2 nanoESI のスプレーモード 588

12.3.3 シリコンチップを用いたナノエレクトロスプレー 589

12.4 ESI における気相イオンの生成 590

12.4.1 エレクトロスプレーブルームの生成 590

12.4.2 帯電液滴の分裂 592

12.4.3 帯電液滴からの気相イオンの生成 593

12.5 多価イオンとチャージデコンボリューション 596

12.5.1 多価イオン測定の見どころ 596

12.5.2 数学的なチャージデコンボリューション 598

12.5.3 コンピューター処理によるチャージデコンボリューション 598

12.5.4 ハードウェアによるチャージデコンボリューション 601

12.5.5 ESI におけるチャージリダクション制御 602

12.6 ESI-MS の応用 603

12.6.1 小さな分子の ESI 603

12.6.2 金属錯体の ESI 603

12.6.3 界面活性剤の ESI 604

12.6.4 オリゴヌクレオチド, DNA, RNA 605

12.6.5 オリゴ糖の ESI-MS 606

12.6.6 超分子化学への展開 607

12.6.7 高質量タンパク質分子とその複合体 609

12.7 エレクトロスプレーの総括 610

参考文献 612

13 アンビエント脱離イオン化 621

13.1 アンビエント脱離イオン化の概念 621

13.2 脱離エレクトロスプレーイオン化 (DESI) 623

13.2.1 DESI の実験設定 623

13.2.2 DESI の実験パラメーター 625

13.2.3 DESI のイオン生成機構 626

13.2.4 分析応用の面から見た DESI の特徴 627

13.3 脱離大気圧化学イオン化 630

13.4 脱離大気圧光イオン化 631

13.5 DESI に関連したその他の手法 633

13.5.1 脱離ソニックスプレーイオン化 633

13.5.2 抽出エレクトロスプレーイオン化 634

13.5.3 エレクトロスプレー支援レーザー脱離イオン化 635

13.5.4 レーザーアブレーションイオン化エレクトロスプレーイオン化 636

13.6 急速蒸発イオン化質量分析 (REIMS) 637

13.6.1 REIMS の装置設定 637

13.6.2 REIMS スペクトル 638

13.6.3 手術現場での REIMS 638

13.7 大気圧固体分析プローブ (ASAP) 640

13.7.1 大気圧固体分析プローブでの測定装置設定 641

13.7.2 ASAP 分析の実際 642

13.8 リアルタイム直接分析 (DART) ————642

- 13.8.1 DART イオン源 643
- 13.8.2 DART における正イオンの生成 644
- 13.8.3 DART における負イオンの生成 645
- 13.8.4 DART に関連したアンビエント脱離イオン

化法 646

- 13.8.5 DART イオン源の配置 646
- 13.8.6 DART の分析応用例 649

13.9 アンビエント質量分析の世界 ————652

参考文献 653

14 ハイフネーテッド技術

661

14.1 クロマトグラフィー ————662

- 14.1.1 分離カラム 662
- 14.1.2 吸着および脱着の平衡 662
- 14.1.3 デッドタイムとデッドボリューム 663
- 14.1.4 保持時間 663
- 14.1.5 溶出および溶出物 663
- 14.1.6 分離とクロマトグラフィー分離能 664
- 14.1.7 検出器 664
- 14.1.8 クロマトグラム 665
- 14.1.9 ガスクロマトグラフィー—実用的な考察 666
- 14.1.10 包括的ガスクロマトグラフィー 667
- 14.1.11 高速液体クロマトグラフィー 669

14.2 クロマトグラフィー質量分析法の概念 ————671

- 14.2.1 イオンクロマトグラム 672
- 14.2.2 溶出中のマススペクトルの繰返し取得 673
- 14.2.3 選択イオンモニタリングとターゲット分析 675
- 14.2.4 週及的分析およびノンターゲット分析 676
- 14.2.5 選択反応モニタリング 678

14.3 定 量 ————680

- 14.3.1 外部標準法による定量 680
- 14.3.2 内部標準法による定量 681
- 14.3.3 同位体希釈法による定量 681
- 14.3.4 同位体化合物の保持時間 682

14.4 ガスクロマトグラフィー質量分析 ————683

- 14.4.1 GC-MS インターフェイス 683
- 14.4.2 揮発性と誘導体化 684
- 14.4.3 カラムプリード 684
- 14.4.4 高速 GC-MS 685
- 14.4.5 スループットを増加させるための多重化 686
- 14.4.6 包括的ガスクロマトグラフィー質量分析 687

14.5 液体クロマトグラフィー質量分析 ————688**14.6 イオンモビリティマススペクトロメトリー質量分析 ————690****14.7 LC-MS を補完するタンデム MS ————694****14.8 超高分解能質量分析 ————696****14.9 ハイフネーテッド技術の要約 ————698**

参考文献 698

15 無機質量分析

705

15.1 無機質量分析の基本概念と関連技術 ————705**15.2 熱イオン化質量分析 ————709****15.3 スパークイオン源質量分析 ————711****15.4 グロー放電質量分析 ————713****15.5 誘導結合プラズマ質量分析 ————715**

- 15.5.1 レーザーアブレーション ICP-MS 718

15.6 二次イオン質量分析 ————719

- 15.6.1 原子解析 SIMS 719
- 15.6.2 原子解析 SIMS の装置構成 720

- 15.6.3 分子解析 SIMS 721

- 15.6.4 多原子一次イオン 723

15.7 加速器質量分析 ————724

- 15.7.1 加速器質量分析 (AMS) の装置構成 724
- 15.7.2 AMS 施設 725
- 15.7.3 AMS の応用例 726

15.8 まとめ ————727

参考文献 728

付 録 735

A.1	単位, 物理量, 物理定数	735	A.10	EI マススペクトルにおける分子イオンピークの見極め	746
A.2	元素の同位体組成	736	A.11	EI マススペクトル解釈のための基本原則	747
A.3	炭素同位体パターン	742	A.12	マススペクトル解析への体系的な取組み	748
A.4	塩素と臭素の同位体パターン	743	A.13	イオン化法選択ガイド	749
A.5	ケイ素と硫黄の同位体パターン	743	A.14	カチオン付加の識別法	750
A.6	同位体パターンの解読	744	A.15	アミノ酸	751
A.7	同位体イオンと精密質量	744	A.16	質量分析分野のノーベル賞	751
A.8	特徴的なイオン (同族列イオンを含む) と特徴的な脱離中性種	745			
A.9	よくある不純物	746			

索引 753

