

図 1.1：質量分析計の概念図。種々の試料導入系がイオン源に取り付けられる。試料を大気圧から高真空のイオン源や質量分析部に輸送するのに、真空ロックが使われる（5 章 3 参照）。

### 1.2.3 マススペクトル

縦軸を信号強度、横軸を  $m/z$  で表した二次元表示がマススペクトルである。マススペクトル上の信号は通常ピークと呼ばれる。ピーク強度は、分析対象物のイオン化により生成した各  $m/z$  を持つイオンの量に対応する。

質量電荷比  $m/z$ （「エム・オーバー・ジー」と読む）[29] は、イオンの質量を、統一原子質量単位で割り、さらにイオンの電荷数で割って得られる無次元量を表す、3 文字からなる記号である。多くの例外はあるが、電荷数  $z$  は、1 をとる場合が多い。1 価イオン ( $z=1$ ) だけが観測される場合では、 $m/z$  軸は  $m$  値にそのまま対応する。しかし、イオン化法によっては、2 価、3 価、あるいは多くの価数を持つ試料イオンが生成する。横軸のピーク位置を“at  $m/z x$ ”と表記する<sup>訳者注 4)</sup>。

#### ノート

無次元量、 $m/z$  の代わりに、J.J.Thomson に敬意を表して、**thomson [Th]** という単位が使われることもある。この単位の使用を認めている学術雑誌もあるが、これは SI 単位ではない。

高  $m/z$  のイオンから中性種が脱離して低  $m/z$  のフラグメントイオンが生成した場合、マススペクトルの  $m/z$  軸上に 2 つのピークが現れる。それらの  $m/z$  値の差 ( $x$ ) は、脱離した中性種の質量“ $x u$ ”に相当する。ここで、記号  $u$  は、統一原子質量単位を表す。脱離した中性種の質量は、対応する 2 つのイオンの  $m/z$  値の差からしか求められない。これは、質量分析計が荷電粒子、つまりイオンの解離で、電荷をもった方のフラグメントしか検出できないからである。1961 年以降、1 個の核種  $^{12}\text{C}$  の質量のちょうど  $1/12$  が統一原子質量単位 [ $u$ ] として定義された。この約束事に従えば、 $^{12}\text{C}$  の質量は正確に  $12 u$  となる。

訳者注 4  $\text{CH}_4^{+•}$  イオンであれば、at  $m/z 16$ 、と表記。

医学生物学（もしくはバイオメディカル）分野では、J.Dalton に因んで、統一原子質量単位  $u$  の代わりに **dalton [Da]** が使われることがある。dalton も SI 単位ではない。

必ずしもすべての場合にはそうであるとは言えないが、マススペクトル中の最も大きな  $m/z$  値のピークは、試料分子がそのままイオン化された分子イオン、 $M^{+\bullet}$ 、に由来する。通常、この分子イオンピークに加えて、分子イオンのフラグメンテーションによって生じたいくつかのフラグメントイオンに由来するピーク群が低  $m/z$  側に観測される。これらは、フラグメントイオンピークと呼ばれる。

マススペクトルで最大強度ピークを基準ピークと呼ぶ。ほとんどのマススペクトルでは、基準ピーク強度が相対強度100%に規格化されて表示される。これにより、種々の化合物のマススペクトルの相対比較が容易になる。規格化が可能なのは、イオン信号の相対強度が、検出器によって計測された絶対イオン量には依存しないためである<sup>訳者注5</sup>。しかし、イオン源内の試料分子密度が上がるにつれて、化学イオン化が起り始めるので、条件によっては、マススペクトルが大きく変化する（7章：化学イオン化）。古い文献では、観測された全イオン量に対する相対強度、 $\% \Sigma_{ions}$ 、や、ある特定の  $m/z$  以上のすべてのイオン量に対する相対強度、たとえば  $m/z$  40 以上なら  $\% \Sigma_{40}$  でマススペクトルを表すことがしばしば行われた。

**例** ある炭化水素分子の電子イオン化マススペクトルにおいては、分子イオンピークと基準ピークが同じ  $m/z$  16 に現れる（図 1.2）。 $m/z$  12~15 のフラグメントイオンピークは  $1u$  間隔である。明らかに、分子イオン  $M^{+\bullet}$  のフラグメンテーションにより  $H^{\bullet}$  が脱離して  $1u$  だけ小さな  $m/z$  15 イオンが生成した、としか考えられない。同様に、より低  $m/z$  のピークは、 $H_2$  ( $2u$ ) などの脱離から生じる。炭素と水素の原子質量数は各々12と1なので、 $12u + 4 \times 1u = 16u$  である。それゆえ、質量分析の専門家でなくても、このスペクトルが  $m/z$  16 の分子イオンピークを与えるメタンに由来することはすぐ分かる。 $16u$  の分子から電子を1つ取り去ると1価のラジカルカチオンが生成し、これが質量分析によって  $m/z$  16 に検出される。もちろん、ほとんどのマススペクトルはこんなに簡単に解析できるわけではないが、基本は同じである。

図 1.2 は、棒グラフ、あるいはヒストグラムとして表されている。このようなデータ表示は、ピーク同士が十分に分離されている限りにおいては、一般的で便利な表示法である。ピーク強度は、ピークの高さ、より正確にはピーク面積から求められる。シグナルの位置、すなわち質量電荷比  $m/z$  は、ピークの重心から決定される。ノイズ

訳者注 5 検出器がリニアなダイナミックレンジを持っている場合に限る。

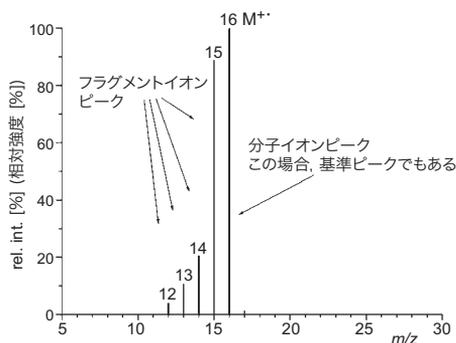


図 1.2：炭化水素の電子イオン化マススペクトル 訳者注 6)

は、測定者の判断で、あるレベルから下が棒グラフからカットされる。分子量の大きな分析対象物や高分解能測定のような場合では、ピーク形状とピーク幅が重要となる。このような場合、スペクトルを質量分析計で測定されたままのプロファイルデータとして表すべきである。また、質量と強度をより正確に示すために、マススペクトルを表として示すこともある（図 1.3）。

### 1.3 ブラックボックスの中身

質量分析は多様性に富み、習熟する上での近道はない。すでに述べたように、試料の導入、イオンの生成、質量分離と検出、さらにはマススペクトルの記録と表示などについて学ばなければならない。質量分析を応用する上で、質量分析計というハード面と並んで、極めて重要なことがある。それは、マススペクトルの解釈である。これらのすべての要素は、互いに深く関連し合い、質量分析という学問体系を構成している（図 1.4）。

訳者注 6 通常、スペクトルの縦軸は、相対強度（relative intensity あるいは rel. int. 等と表記）で表示されるが、検出器からの応答を規格化せずにそのまま示した絶対強度（absolute intensity または abs. int.）で表示される場合もある。本書では、原則として、図版中のマススペクトルの縦軸については日本語訳を行わず、多くの文献等に記載されているスペクトルと同様、英語表記のままとした。初学者は、下記を参考にして、マススペクトルの表記に慣れ親しんで欲しい。

- relative intensity (rel. int.): 相対強度（最も一般的な表記）
- absolute intensity (abs. int.): 絶対強度（検出器の応答に対応する単位を伴う）
- relative abundance: 相対存在量（一部の文献や標準スペクトル等で用いられる場合がある。それぞれのイオンに対するピーク高さと存在量との間に十分な比例関係が成り立つ場合にのみ使用可。広い  $m/z$  範囲を含むスペクトルにおいては、スペクトル全域での比例関係成立が確認できない場合が多いので、relative intensity の方が一般的）

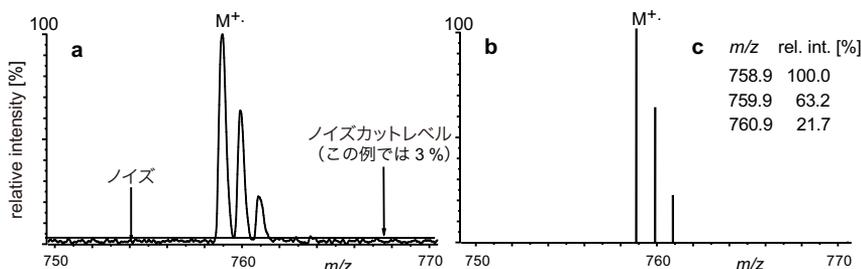


図 1.3: テトラペンタコンタン ( $C_{54}H_{110}$ ) の電界脱離イオン化マスペクトル (8 章) の分子イオン領域を 3 つの表示法で示した. (a) プロファイルスペクトル, (b) 棒グラフ表示, (c) リスト表示.

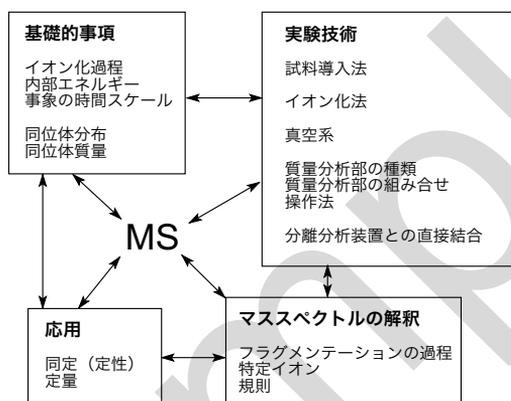


図 1.4: 質量分析の主な構成要素. 各々の要素は複雑に関連し合っている.

## 1.4 用語

序論で述べたように, 質量分析の用語は, 微妙な問題を抱えている (mass spectroscopy という言葉が適切でないように). 円滑な意思疎通を図るためには, 質量分析で慣用的に使われている用語, 略語 (頭字語), シンボルなどについて合意を得ておく必要がある.

現在使われている用語は, 以下の 3 つの権威ある刊行物に準拠している: i) アメリカ質量分析学会 (ASMS) が監修した Price 編集の文献 [25], ii) 国際純正・応用化学連合 (International Union of Pure and Applied Chemistry: IUPAC) から公的に推薦された Todd 編集の文献 [26], iii) これまで使われてきた用語, とくに矛盾する用語間の統一を図った Sparkman 編集の文献 [27]. これらは全て完全に一致しているわけではない. たとえば, IUPAC は, 大部分の質量分析関係者, 学術雑誌, 著書達とは態度をやや異にし, mass spectroscopy という用語に関して擁護的であり, また, 娘イオンと親イオンを, 各々プロダクトイオンとプリカーサーイオンの同義語として定義している. Sparkman は, 娘イオンと親イオンという言葉は古臭く, またジェンダーに関する問