HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	FD-MSにおけるイオン化法の模式図化とそれから導かれる法則と手法
Author(s)	渡部, 賢二
Description	技術部職員研修の研究・技術発表
Citation	北海道大学農学部技術部研究・技術報告, 1, 16-22
Issue Date	1994-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/35255
Type	departmental bulletin paper
File Information	1_p16-22.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

ＦＤ－ＭＳにおけるイオン化法の模式図化と それから導かれる法則と手法

ＧＣ－ＭＳ・ＮＭＲ測定室　渡部　賢二（作物・分析系　共同利用班）

はじめに

ＦＤ－ＭＳ（Field Desorption Ionization Mass Spectrometry：電界脱離イオン化質量分析法）は質量分析計による有機化合物測定法のひとつで、ソフトイオン化法と呼ばれる一連のイオン化法に含まれる。今では最新の測定法ではないが、長年担当して得られた知見を基にイオン化法を模式図化し、その中から導かれた法則と手法を報告する。

ＦＤ－ＭＳにおけるイオン化法の模式図化

①ＦＤ－ＭＳのイオン化のメカニズムの説明

ＦＤ－ＭＳ測定はエミッター（10μm径のタングステンワイヤーにカーボン等の針状結晶を生成させた陽極）に測定する試料をのせ、高真空のイオン源内に挿入する。このエミッター（陽極）とイオン源ブロック内の対向するカソード（陰極）との間に13kv程度の高電圧を印加すると、針の先端に 10^7v/cm程度の局部高電界が形成される。一方でタングステンワイヤーに電流を流し（エミッターカレント）試料に熱を加えて分子運動を活発にさせる。この高電界中で活発化した試料分子は電子を引き抜かれ、プラスにチャージしたイオンになり、エミッター（陽極）との正電荷反発で離脱する。この離脱した分子イオンは質量分析計の電場と磁場を通過することによって分子量の位置にスペクトルとして現れるが、内部エネルギーが小さいので開裂しにくいのが特徴である。

②ＦＤ－ＭＳのイオン化法の模式図化

図１は極性が比較的低い物質をＦＤ－ＭＳで測定した時の模式図である。図２，図２′は難揮発性－熱分解性物質をＦＤ－ＭＳで測定した時の模式図である。図中、○は物質の分子運動が活発な状態をあらわし、□は物質の分子運動が不活発な状態をあらわし、●は物質が熱分解を起こした状態をあらわす。一般的にＦＤ－ＭＳは難揮発性－熱分解性物質やNa^+，K^+ 等のアルカリ金属類の混入した試料には弱いとされている。　図１の様に極性の比較的低い物質ではエミッターカレントを上げて熱を加えていっても熱分解をおこす事もなく、ほぼ均一に分子運動が活発化しイオン化はスムーズに行われる。これに対して難揮発性－熱分解性物質では分子運動が活発化する温度が高く、

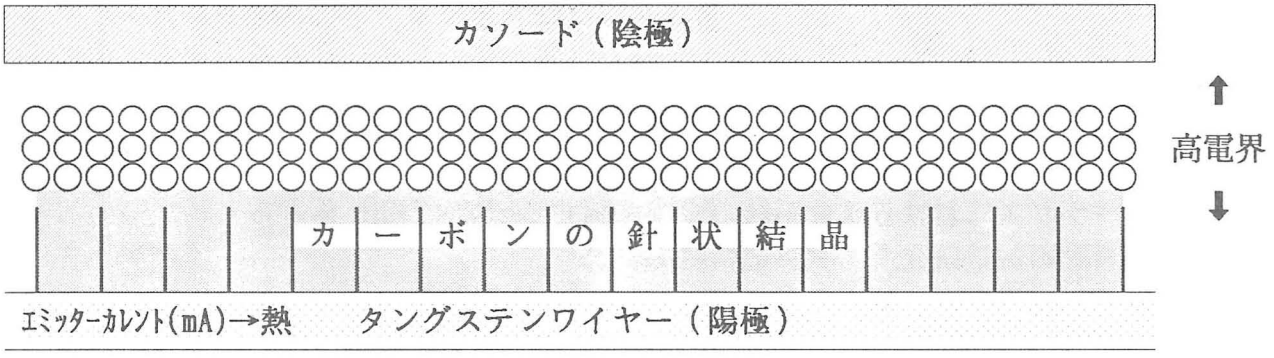


図１　比較的極性の低い物質の測定

図２の様にエミッターカレントを上げて熱を加えていくと内側は分子運動が活発化しているが外側は不活発なままという状態になり、イオン化がスムーズにいかない。さらにエミッターカレントを上げていくと、図－２′の様に外側はようやく分子運動が活発になったが、内側は温度が高くなり過ぎて熱分解を起こしてしまうと考えられる。この状態ではせいぜい熱分解物のイオンしか出てこない。又、試料にNa^+、K^+ 等のアルカリ金属類が混入していると、さらにこの状態を助長する結果になり、ＦＤ－ＭＳがNa^+, K^+ 等に弱いとされる由縁と思われる。

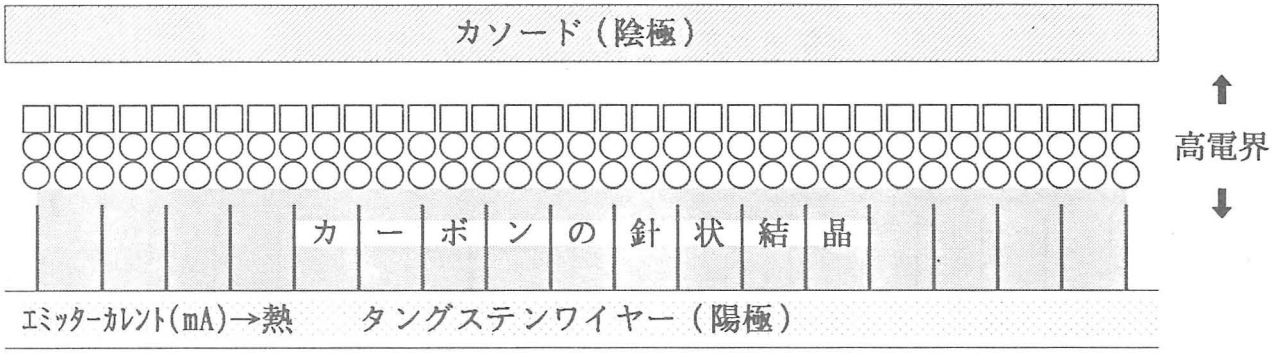


図２　難揮発性－熱分解性物質の測定

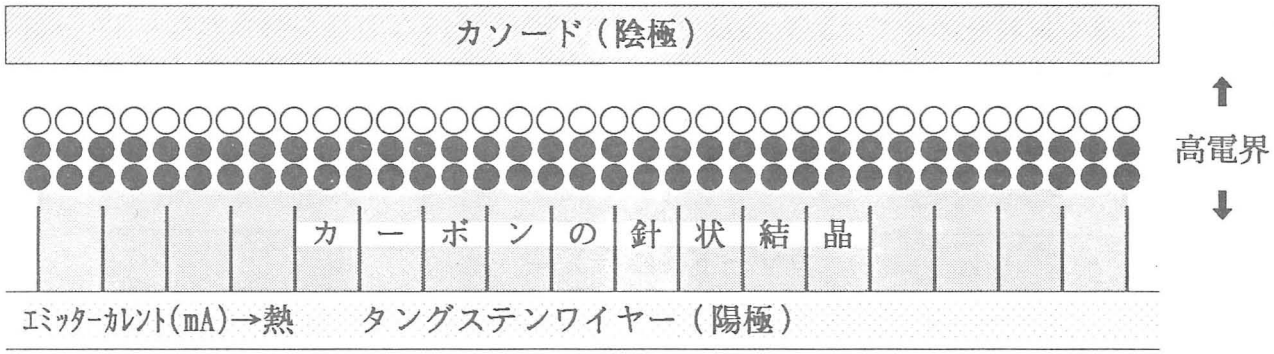


図２′　難揮発性－熱分解性物質の測定

※　○　物質の分子運動が活発な状態
　　□　物質の分子運動が不活発な状態
　　●　物質が熱分解を起こした状態

ＦＤ－ＭＳのイオン化法の模式図から導かれる法則

①模式図から導かれる法則

図－１，２，２′のようにＦＤ－ＭＳのイオン化法を模式図化し説明してきたが、次の（１），（２）の法則が成り立つと推測される。

（１）○の外側に□があってはイオン化が妨害される。

（２）イオン化には○がエミッター側（陽極）の針先に触れている必要がある。

②法則の裏付

難揮発性－熱分解性物質や、Na^+, K^+ 等のアルカリ金属類の混入にＦＤ－ＭＳが弱いという事実は上記法則（１），（２）から説明されるとしたが、すなわち○の外側に□がある状態が図２で、○がエミッター側（陽極）の針先に触れていない状態が図２′である。では、試料を極力薄くエミッターにのせると法則に反しなくなるのではないだろうかと推測される。それが図３である。

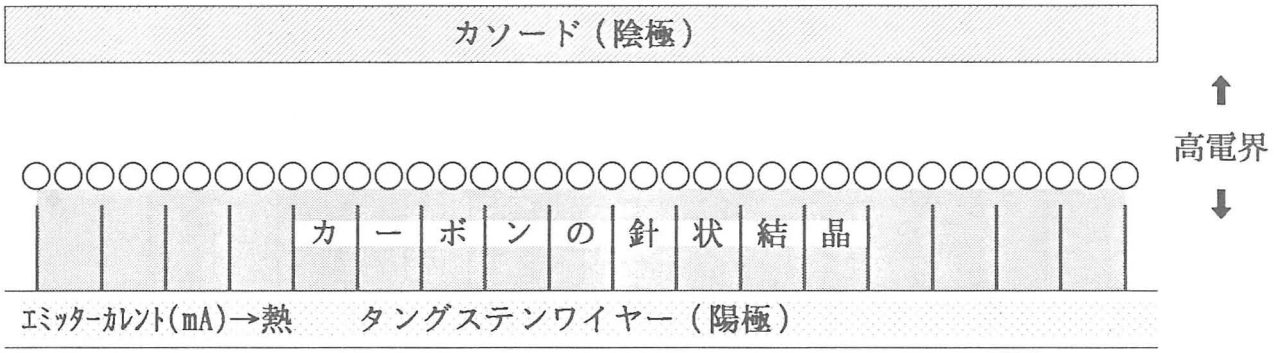


図３　試料を薄く載せる手法

○の外側に□が無い事と、○が針先に触れている状態である。理論的には良く、この方法でうまく測定できた事もあるが、ＦＤ－ＭＳの感度はあまり良い方ではなく、図３のように薄く試料をのせてはS/N の良いマススペクトルはなかなか得られない。実際にはイオン増幅器の出力を高めにして、何回かの測定を繰り返して積算をするのが良いが、それでもS/N が悪く、あまり実用的とは言えない。次に、試料自身を針の様に尖らせると法則に沿う事になる。それが図４である。

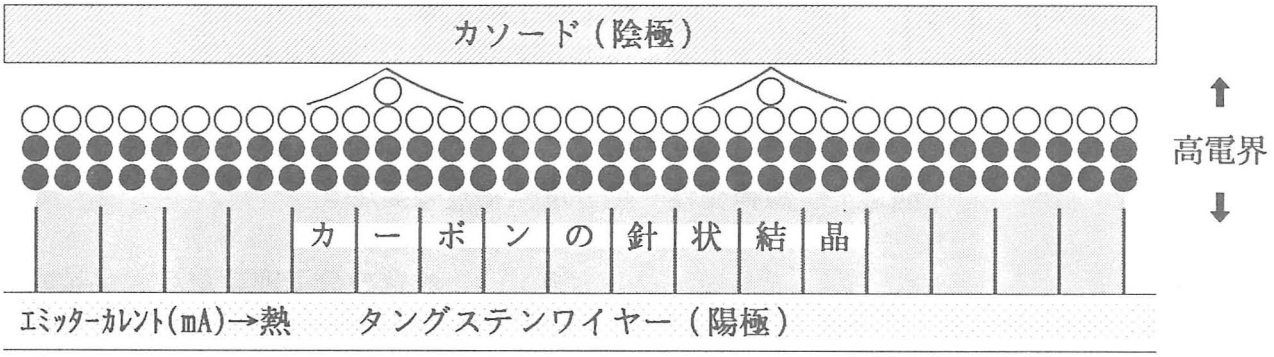


図４　試料自身を針先にするサンプルエミッターＦＤ－ＭＳ；仮称

※ＦＤ－ＭＳのイオン化の法則

（１）○の外側に□があってはイオン化が妨害される。

（２）イオン化には○がエミッター側（陽極）の針先に触れている必要がある。

この手法（サンプルエミッターＦＤ－ＭＳと仮称する）は法則とは違う観点から見いだしたものであるが、法則を裏付けるものである。すなわち、○の外側に□がなく、○がエミッター側（陽極）の針先そのものになっている。図５はこの手法で測定したビタミンB_{12}（分子量１３５４）のマススペクトルである。

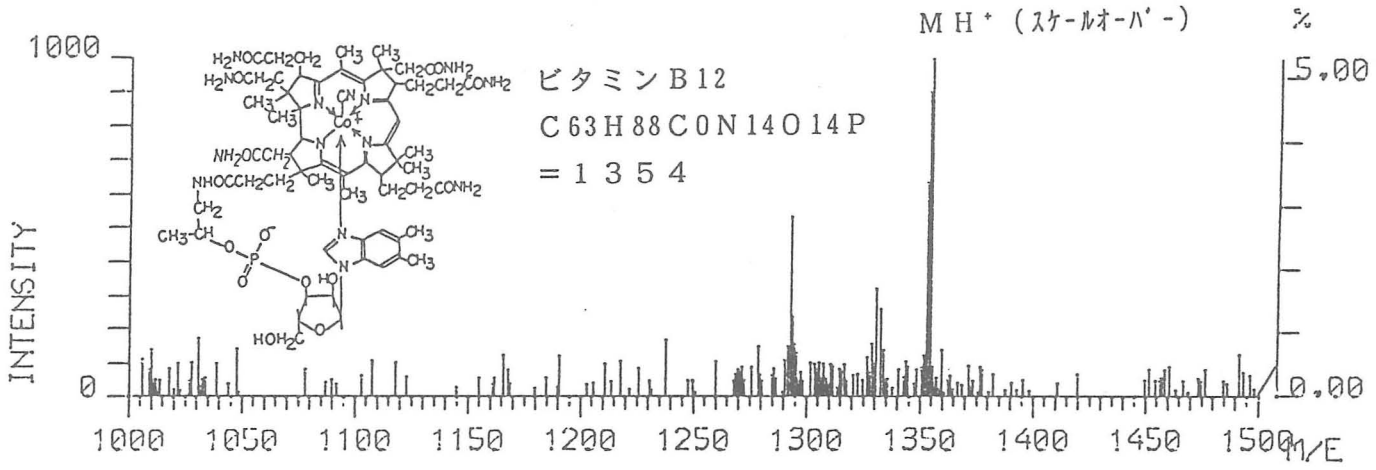


図５　サンプルエミッターＦＤ－ＭＳによる測定

従来、ＦＤ－ＭＳでの測定は不可能とされ、通常の測定では図２，図２′の様になり、うまくいかなかった。図５の様に、サンプルエミッターＦＤ－ＭＳで測定したマススペクトルはS/N が良く、又、分子イオンや分子イオンに由来するピークが強く出る。この手法はＦＤ－ＭＳの弱点である難揮発性－熱分解性物質やNa^+，K^+ 等のアルカリ金属混入試料に有効な測定法であると言えるが、すべてにうまく当てはまらない。それは、メタノールや水で溶かした試料をマイクロシリンジで吸い上げ、顕微鏡で見ながらエミッター上にのせるが、メタノールや水が蒸発して行き、試料が固化する前に水飴を引き延ばすようにマイクロシリンジを引っ張り、試料自身を針先のように鋭く尖らせるのがこの方法のコツである。この飴状になる性質を持っている試料でないと使えない。しかしながら、サンプルエミッターＦＤ－ＭＳはイオン化の法則を裏付けるものと言える。

模式図と法則から導かれる手法

ＦＤ－ＭＳのイオン化の法則がおおむね正しいものとすると、図６の手法が導かれる。これは法則（１）が満たない図２に着目したものである。図２は分子運動の活発な○がエミッター側（陽極）の針先に触れているが、不活発な□が外側にあるためイオン化がうまくいかない例であるが、図６の様に外側からも熱を加えてやると□が○になり、その結果、理論上図１と同じになると言うものである。実際には外側から加える熱はチャンバーヒーターを使う。従来、ＦＤ－ＭＳはソフトイオン化測定法のひとつであり、余分なエネルギーを与えないのが普通である。ＦＤ－ＭＳにおいては、チャンバーヒーターは測定により汚れたイオン源ブロックを焼き出す時に使うのが主で、測定時にもイオン源ブロックへの試料の凝結や汚れを防ぐために室温よりやや高くする事がある、という程度に使われる。この手法（ＣＨＡ－ＦＤ－ＭＳと仮称する）ではチャンバーヒーターをイオン化の助けに積極的に使うが、加える熱が化合物の熱分解点を越えてはならず、

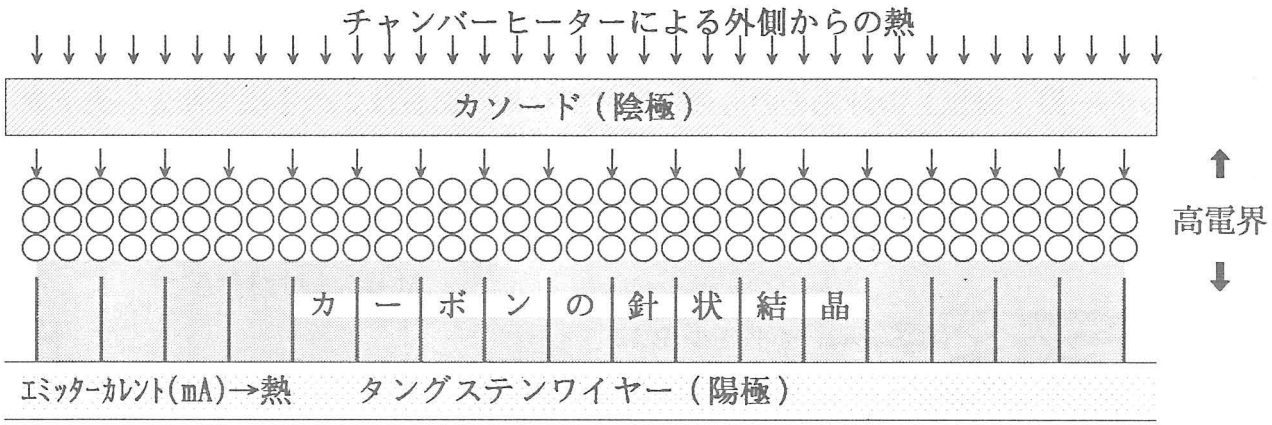


図６　チャンバーヒーターの熱を利用するＣＨＡ－ＦＤ－ＭＳ；仮称

化合物によって異なる。おおむね７０℃～１５０℃が良いと思われる。このＣＨＡ－ＦＤ－ＭＳによる測定例を図７Ａ，８Ａに示す。

図７の試料はイヌロビオース（分子量３４２）であるが、試料中にNa^+ が多く混入しており、チャンバーヒーターを切った室温での通常測定（図７Ｂ）では図2′のようになり、分子イオンに由来するピークはほとんど得られない。チャンバーヒーターを上げて１５０℃にして測定すると、理論上図１と同じになりイオン化がスムーズに行われ、分子にナトリウムが付加したクラスターイオン$(M+Na)^+$ が強く現れる（図７Ａ）。図８のベータシクロデキストリン（分子量１１３４）はＦＤ－ＭＳによる測定が困難とされている物質である。チャンバーヒーターを切った室温での通常測定では、S/N が良くないが$(M+Na)^+$ が辛うじて出る（図８Ｂ）。これをチャンバ

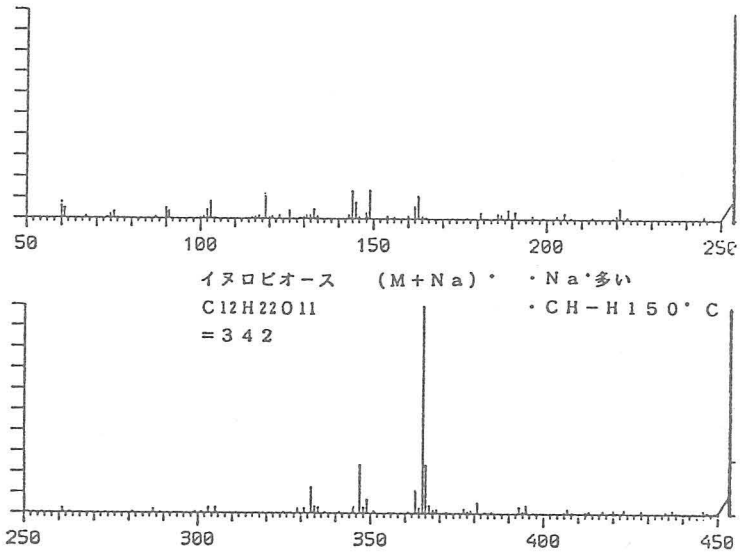


図７Ａ　ＣＨＡ－ＦＤ－ＭＳによる測定

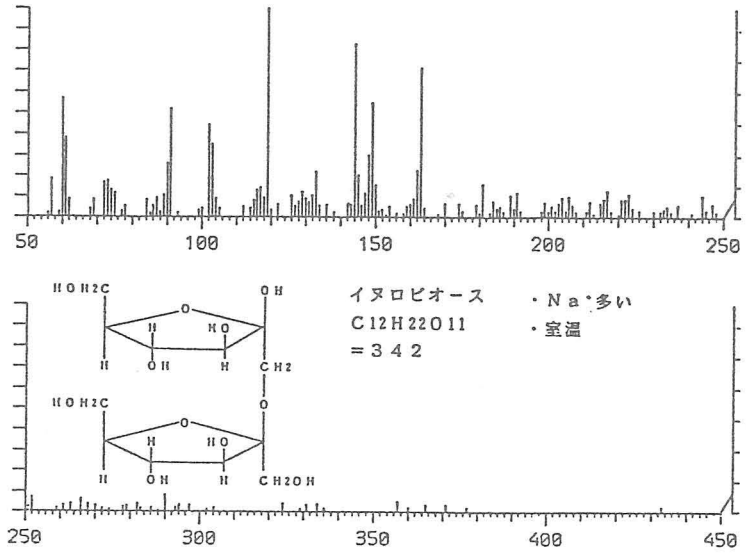


図７Ｂ　通常測定

ーヒーターを上げて７０℃にして測定すると、$(M+Na)^+$ がS/N 良く出てくる（図８Ａ）。このように、ＣＨＡ－ＦＤ－ＭＳによる測定は難揮発性－熱分解性物質やNa^+, K^+ 等のアルカリ金属類の混入した試料に有効である。特にアルカリ金属の混入に弱いとされていた点はかなり克服されたと思う。ただし、エミッターはカーボンエミッターを使用している。シリコンエミッターは感度が悪いのと、熱に弱いため高温で焼きだして再生させるのが難しいのと、一度放電（ＦＤ－ＭＳでは測定中にしばしば起こる。特にイオン源のエアーリークやよごれが原因となる。）させると針先が潰れてしまうので使っていない。

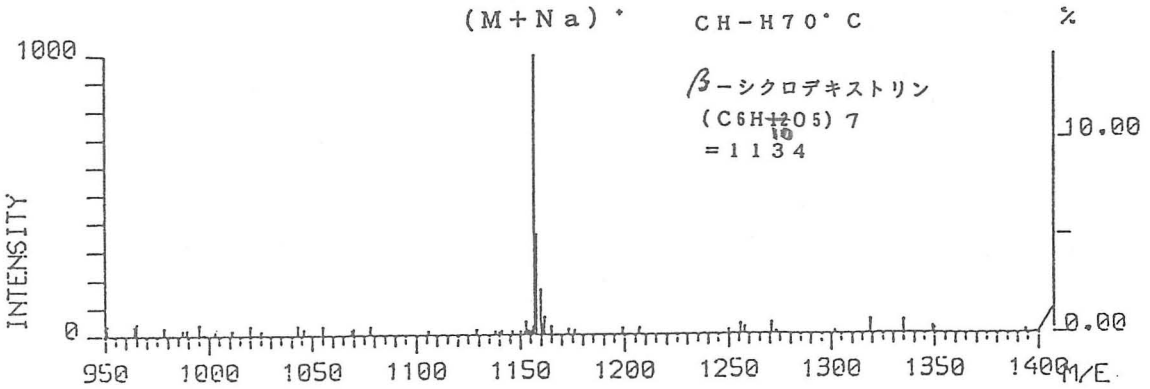


図８Ａ　ＣＨＡ－ＦＤ－ＭＳによる測定

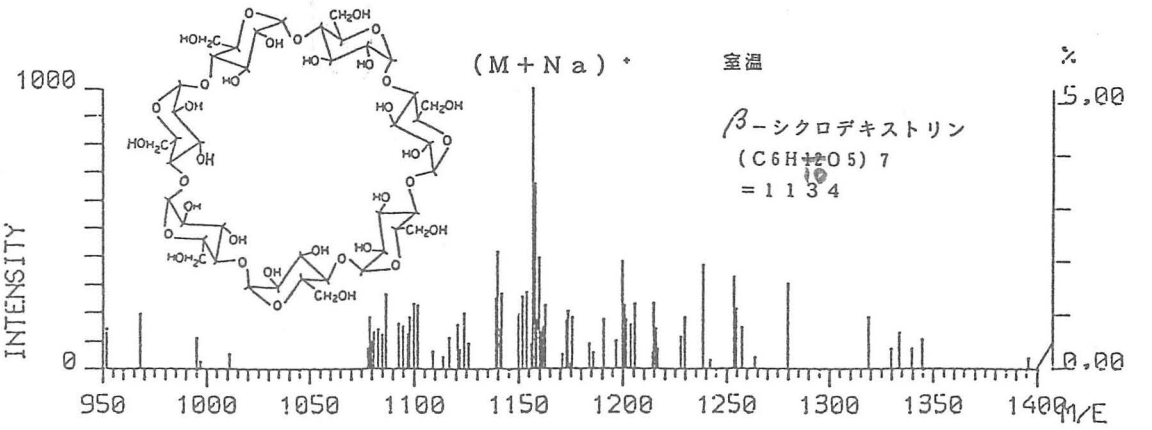


図８Ｂ　通常測定

要約

ＦＤ－ＭＳ測定法の弱点である難揮発性－熱分解性物質やNa^+, K^+ 等のアルカリ金属類の混入試料について、そのイオン化がうまくいかない理由を模式図で説明し、イオン化の法則（１），（２）を得た。この法則は、試料自身を針先にするサンプルエミッターＦＤ－ＭＳ等によって裏付けられた。模式図と法則からチャンバーヒーターの助けを借りたＣＨＡ－ＦＤ－ＭＳ法が導かれた。この手法により、ＦＤ－ＭＳの弱点である難

揮発性－熱分解性物質やNa^+，K^+等のアルカリ金属類の混入試料もかなり測定可能になった。

ＦＤ－ＭＳが新手法として登場した時には、難揮発性－熱分解性物質が測定できるソフトイオン化法と言う事であったが、程度問題であり限界があった。ＦＡＢ，ＳＩＭＳ，ＬＤ，ＡＰＩ，ＥＳＩ等の手法が実用化されてからは、ＦＤ－ＭＳは難揮発性－熱分解性物質には弱い部類に押し下げられ、メンテナンスの困難な点もあって下火になっている。しかしながら、これらの測定法のどれかひとつで有機化合物全般をカバーすることはできない。ＥＩ－ＭＳ（Electron Ionization Mass Spectrometory）で測定不可能な分野でそれぞれの特性に合わせて使い分ける必要がある。ＦＤ－ＭＳについて言えば、気体・液体・粘性物を測定するＦＩ－ＭＳ（原理はＦＤ－ＭＳと同じ）は分子イオンを検出することに限ればこの分野では非常に優れていると言える。又、固体サンプルでは今回発表した手法により、難揮発性－熱分解性物質やアルカリ金属の混入した試料でも限界があるにせよかなり克服できた。これにより、気体から固体の幅広い分野をカバーでき、多種多様なサンプルを測定しなければならない部署では力を発揮する測定法であると考える。

おわりに、この報告を発表する機会と御協力をいただきました皆様と、マススペクトル測定例として掲載を許可いただきました応用菌学の櫻井政昭氏に御礼申し上げます。

参考文献

１）飯田静夫，櫛泰典，“スフィンゴ糖脂質のＦＤ－ＭＳ”
THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS,VOL.25,NO.1,1982

２）J.SUGATANI,M.KINO,K.SAITO,T.MATSUO,H.MATSUDA AND I.KATAKUSE
“Analysis of Molecular Species of Phospholipids by Field Desorption Mass Spectrometory”, BIOMEDICAL MASS SPECTROMETRY,VOL.9,NO.7,1982

３）樋口哲夫，“よりよいＦＤスペクトルを得るために”
第４回日本電子ＧＣ／ＭＳ　ユーザーズミーティング資料，１９８２