

第2章 イオン化法

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

電子イオン化 (EI) 法

分子量が 1000Da 以下で、揮発性の高い試料の分析に用いる。

フラグメンテーションが起こりやすい。

- (1) 試料ホルダーを数百°Cに加熱して、試料を気化。
- (2) フィラメントから熱電子を放出。
- (3) 試料分子 M は熱電子と衝突してイオン化。
- (4) 試料分子 M^+ がフラグメンテーションして A^+ が生成。

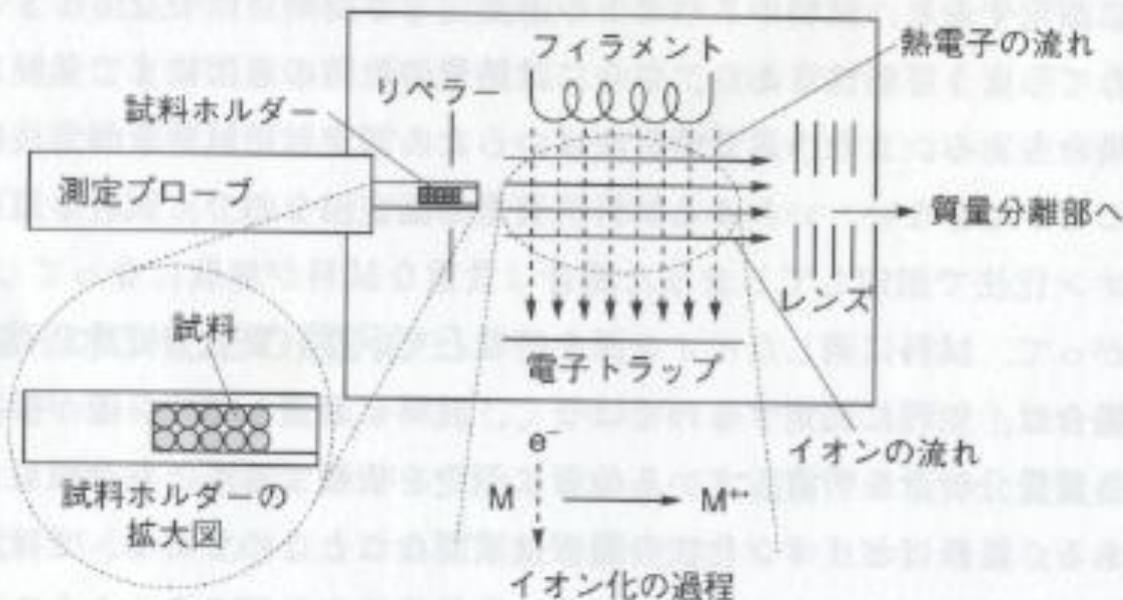


図3-1 EI法に用いるイオン源とイオンの生成過程



化学イオン化 (CI) 法

試薬ガスを注入する点で EI と異なる。

フラグメンテーションが起こりにくい。

- (1) まず試薬ガスがイオン化。
- (2) 次に試薬イオンと試料分子との間でイオン分子反応が起こる。
試料分子が「ソフト」にイオン化される。

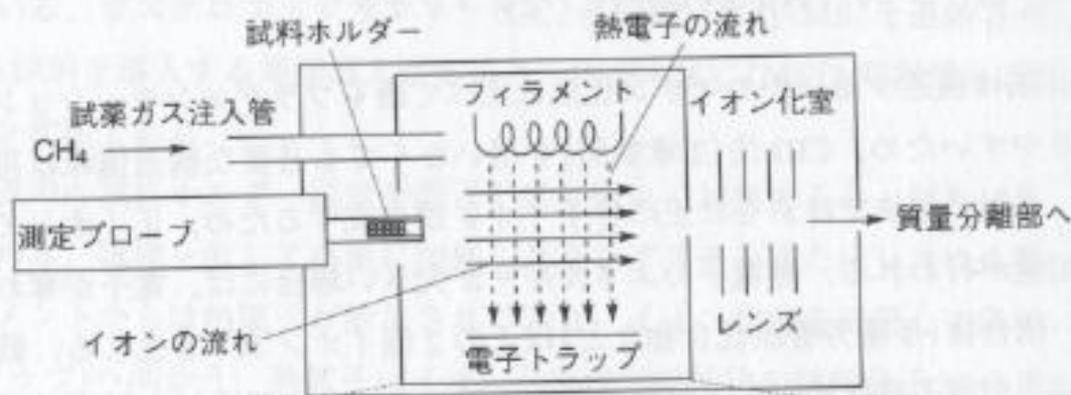
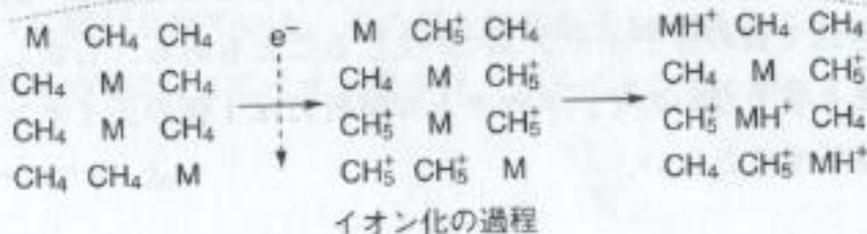
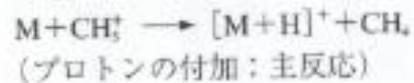


図 3-3 CI法に用いるイオン源とイオンの生成過程

試薬ガスとしてメタンを用いた場合の主反応の様子。





高速原子衝撃 (FAB) 法

分子量が3000Da まで測定が可能。

常温で固体や液体の試料に用いる。

フラグメンテーションが起こりにくい。

- (1) 電子衝撃によってイオン化した Ar または Xe を 8keV に加速。
- (2) イオンを中性化する。
- (3) 試料ホルダーに試料とマトリクス(グリセロール等)とを塗っておく。
- (4) 試料ホルダーに高速原子を衝突する。
試料の気化とイオン化が同時に起こる。



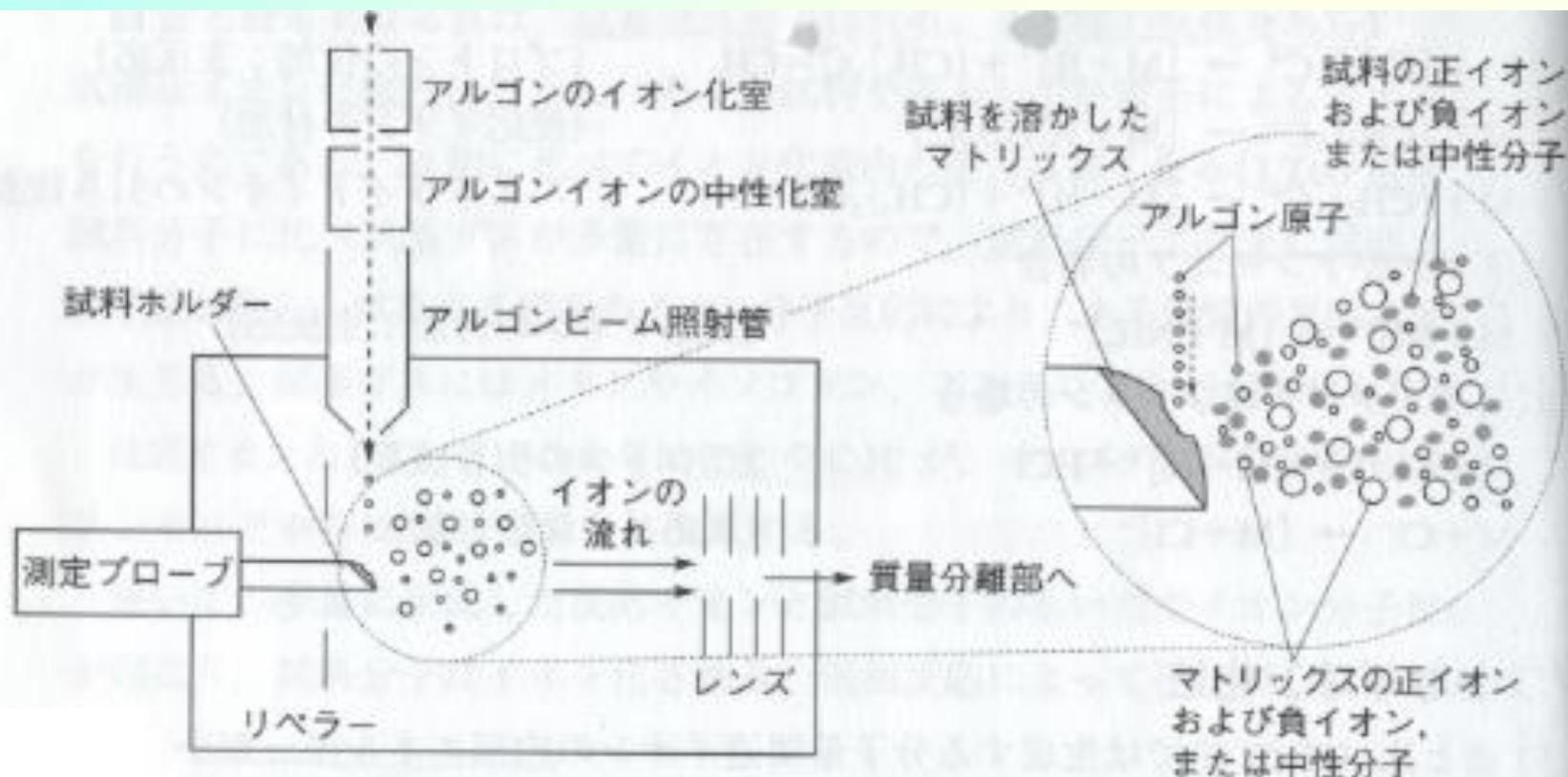


図3-4 FAB法に用いるイオン源とイオンの生成過程
高速原子としてアルゴンを用いた場合。



エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法

分子量が10万Daまで測定が可能。
生体関連分子等の難揮発性の試料に用いる。
大気圧下でイオン化。

基本概念

試料溶液・スプレー・ネブライザーガス・ドライガス
真空導入キャピラリー・スキマー
スキマーCID

イオンの生成

エレクトロスプレーの発生
荷電液滴の分裂

多電荷イオンの生成

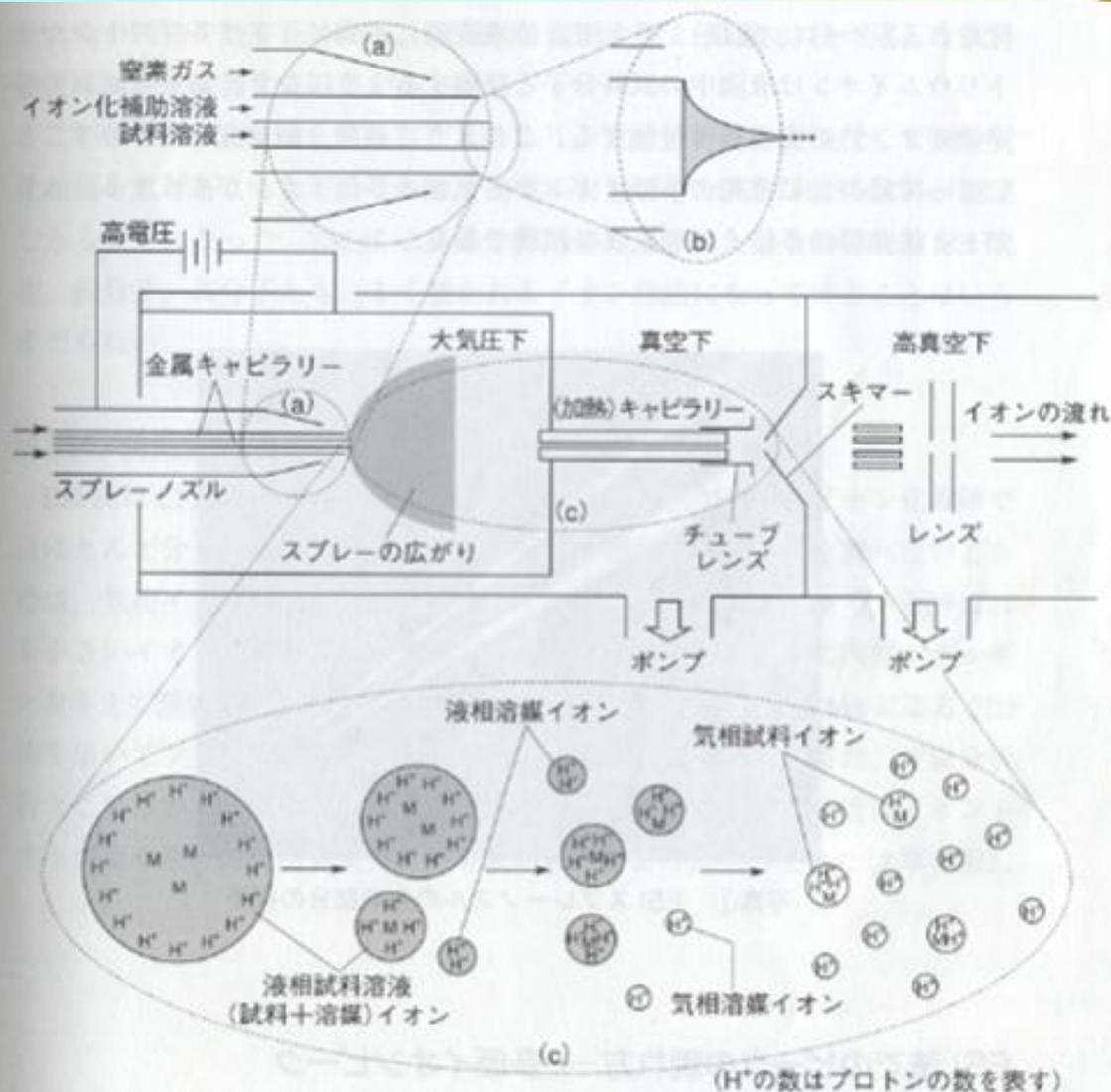


図3-6 ESI法に用いるイオン源のしくみとイオンの生成過程
(正イオンモード測定の場合)

(a) スプレーノズル先端のしくみ, (b) 金属キャピラリー先端でのテラーコーン(アミ部分)からの過剰に帯電した液滴の生成過程, (c) 多価イオンの液相から気相への移行の様子.

大気圧化学イオン化 (APCI) 法

分子量が1500Da 以下の極性分子の分析に用いる。
大気圧下でイオン化。

- (1) 送液管を数百°Cに加熱し、試料を気化して噴霧する。
- (2) 噴霧口近くの針電極に数kV を印加。
- (3) コロナ放電によって試料をイオン化。

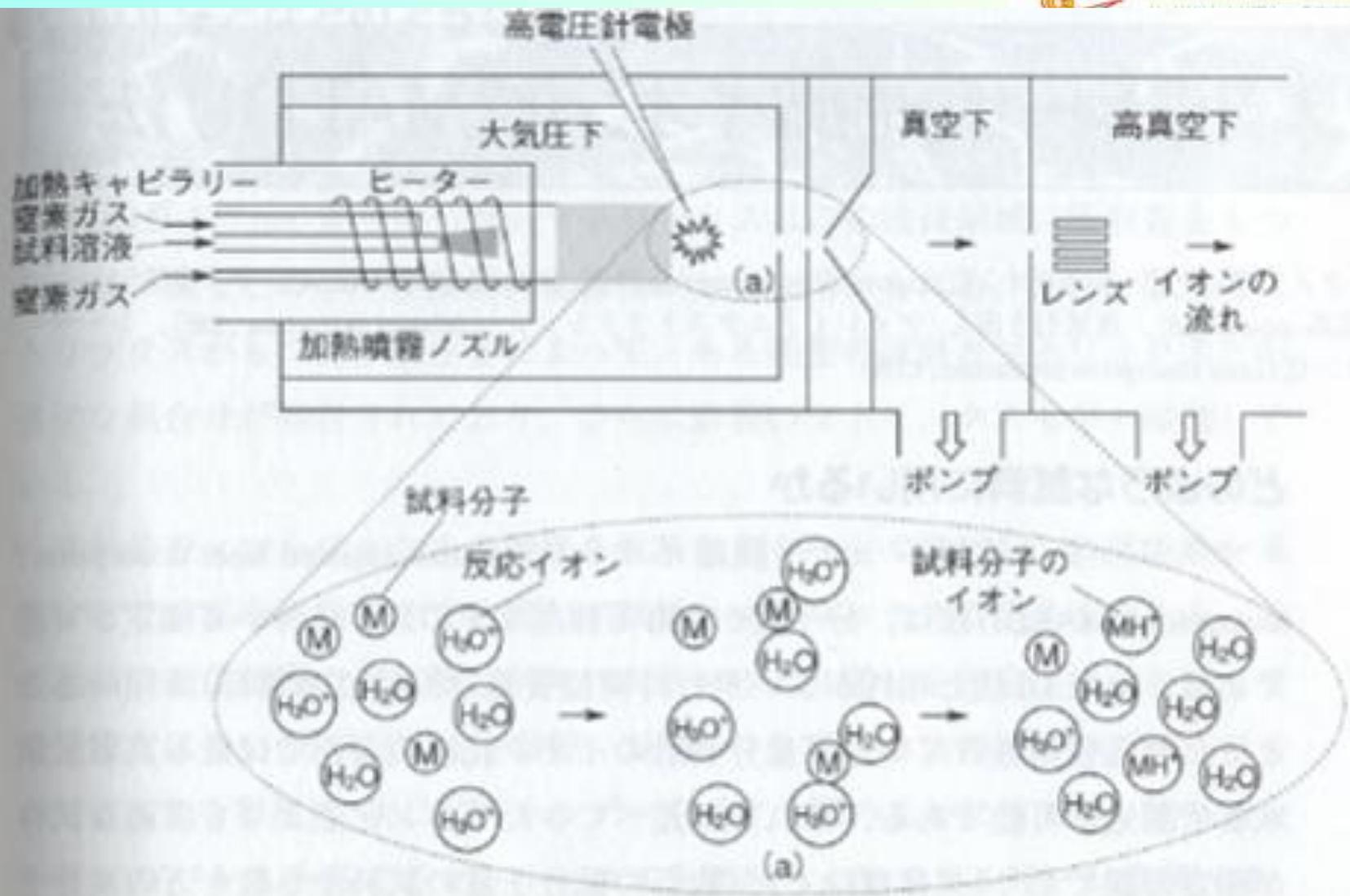


図3-7 APCI法に用いるイオン源のしくみとイオンの生成過程

正イオンモードの測定の場合で、(a)は計電極付近での反応イオンの生成、反応イオンと試料分子の反応、試料分子のイオン生成の様子である。



マトリクス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) 法

分子量が 100 万 Da まで測定が可能。

生体関連分子等の難揮発性の試料の微量分析(フェムトモルオーダー)に用いる。

- (1) 試料とマトリクスの飽和溶液を試料ホルダーに塗って乾固させる。
- (2) 試料ホルダーをイオン源内に導入。
- (3) 紫外線レーザーを照射。
- (4) マトリクスと試料は瞬時に気化・イオン化。

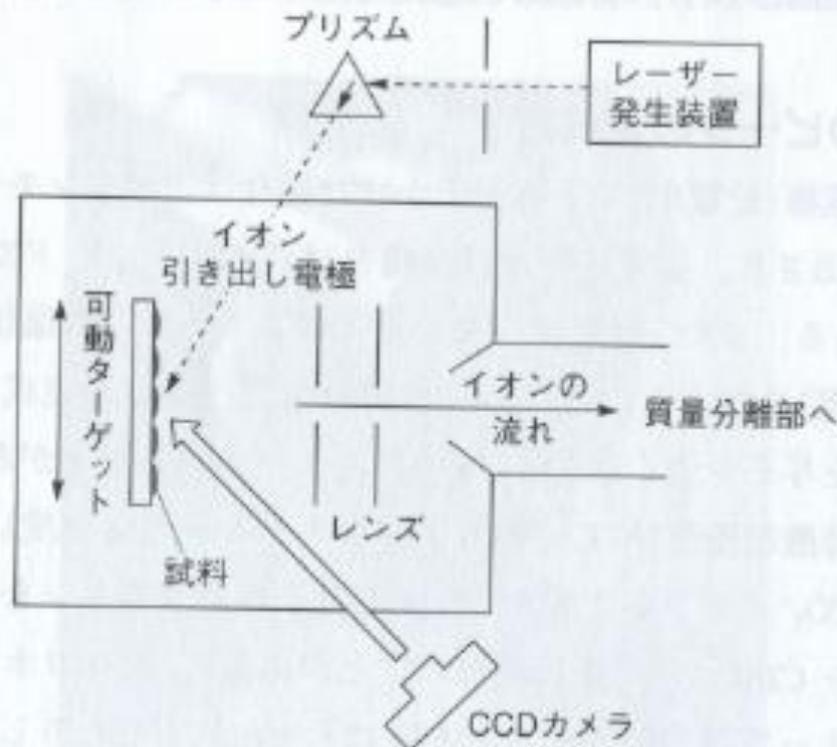


図 3-8 MALDI 法に用いるイオン源