

2012年度日本質量分析学会

## 奨励賞

浅川大樹氏 [横浜市立大学, 博士 (工学)]

〔業績〕 脱離イオン化質量分析におけるイオンおよびラジカル生成機構に関する研究



浅川大樹氏は、2005年山梨大学工学部を卒業、2010年山梨大学大学院博士課程を修了し、博士(工学)の学位を取得した。大学院修了後は、横浜市立大学特任助手を経て、現在は学術振興会特別研究員PDとしてベルギー・リエージュ大学に勤務している。

浅川大樹氏は現在まで一貫して脱離イオン化質量分析におけるイオンおよびラジカル生成機構に関する研究を行っており、この研究は帯電水滴衝撃法 (electrospray droplet impact secondary ion mass spectrometry; EDI MS) および、マトリックス支援レーザー脱離イオン化法 (MALDI MS) の二つに大別される。以下その業績の概要を記し奨励賞顕彰記事とする。

EDI MSはエレクトロスプレーで生成した巨大水クラスターイオンを二次イオン質量分析の一次イオンとして用いる方法である。EDIでは二つの脱離イオン化過程が存在し、浅川氏はそれぞれについて、次のような試料イオン生成過程を仮説検証した。すなわち、低エネルギー過程では、試料分子は帯電水滴中に取り込まれることで脱離イオン化が起こり、一方、高エネルギー過程では、帯電水滴と試料分子の衝突界面で衝撃波が発生し、試料の脱離イオン化が起こると考えられる。高エネルギー過程においては、まず $\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $\text{OH}^-$ が発生し、試料と反応イオンのプロトン移動反応により、試料イオンが生成する。 $\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $\text{OH}^-$ は高い活性をもつため、多種多様な試料のイオン化が可能である。その一方で、イオン化に比べて小さい吸熱反応で進行するラジカル生成反応はほとんど起こらない。これは水のイオンに対する溶媒和エネルギーが極めて大きいという性質に起因し、ラジカル生成反応よりも低いエネルギーでイオン化が起こるためであると考えられ、このことからEDIでは高効率で試料のイオン化が可能であることが示唆された。これらの研究成果は3報の総合論文として*J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*に報告された。

浅川氏は以上の研究過程において、EDIでは試料表面数分子層のみが脱離イオン化されることを明らかにしたが、この特性はEDIに試料の表面分析や深さ分析が可能であるという利点を与える反面、脱離する試料分子の数が少ないため、イオン生成量が少ないという欠点につながる。この欠点を克服するために、通常の飛行時間型質量分析計に搭載されているアナログデジタルコンバーター (ADC) を時間デジタルコンバーター (TDC) へと変更した。TDCはノイズをほぼ完全にカットできるため、EDIによって得られるマススペクトルのS/N比を約1桁改善した。TDCは定量性に乏しいが、EDIと組み合わせた場合、4桁のダイナミックレンジがあることが確認された。この研究成果も同じく*J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*誌に報告されている。この改良によって、生成イオンの高感度検出が可能となり、はじめに述べたEDIにおける脱離イオン化機構の解析が可能となった。

一方、MALDIではイオン化の際に、いわゆるイオンソース分解 (in-source decay; ISD) として、ペプチドのc'とz'フラグメントが生成することが知られている。これはマトリックス分子からペプチド分子のカルボニル酸素に水素ラジカルが移動する反応に起因する。そこで、浅川氏は、水素ラジカル受容体をマトリックスとして用い、水素ラジカル引き抜きによるISDを試みた。その結果、この反応では、ペプチド結合のアミド水素から水素ラジカルが引き抜かれ、a'、xフラグメントが生成することを明らかにした。この水素引き抜きによるISDは従来のISDに対して相補的情報を与えるので、ペプチドやタンパク質同定のため配列解析をより確実なものにできる。

以上に述べたEDIおよびMALDIにおけるイオン化機構およびラジカル生成機構に関する浅川大樹氏の研究成果は、質量分析学の進歩に寄与する優れたものであり、氏が現在も活発に質量分析学研究を行っていることから、その将来の発展も大いに期待できるものである。ここに日本質量分析学会奨励賞に値するものとして贈呈を決定した。

## 授賞対象業績リスト

## 原著論文

- 1) K. Hiraoka, D. Asakawa, S. Fujimaki, A. Takamizawa, and K. Mori, "Electrosprayed droplet impact/secondary ion mass spectrometry," *Eur. Phys. J. D*, **38**, 225–229 (2006).
- 2) K. Hiraoka, K. Mori, and D. Asakawa, "Fundamental aspects of electrospray droplet impact/SIMS," *J. Mass Spectrom.*, **41**, 894–902 (2006).
- 3) K. Mori, D. Asakawa, J. Sunner, and K. Hiraoka, "Electrospray droplet impact/secondary ion mass spectrometry: Cluster

- ion formation," *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **20**, 2596–2602 (2006).
- 4) D. Asakawa, S. Fujimaki, Y. Hashimoto, K. Mori, and K. Hiraoka, "Study on ion formation in electrospray droplet impact secondary ion mass spectrometry," *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **21**, 1579–1586 (2007).
  - 5) L. C. Chen, D. Asakawa, H. Hori, and K. Hiraoka, "Matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry using a visible laser," *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **21**, 4129–4134 (2007).
  - 6) I. Kudaka, D. Asakawa, K. Mori, and K. Hiraoka, "A comparison of EDI with solvent-free MALDI and LDI for the analysis of organic pigments," *J. Mass Spectrom.*, **43**, 436–446 (2008).
  - 7) D. Asakawa, L. C. Chen, and K. Hiraoka, "Negative-mode MALDI mass spectrometry for the analysis of pigments using tetrathiafulvalene as a matrix," *J. Mass Spectrom.*, **43**, 1494–1501 (2008).
  - 8) D. Asakawa, K. Mori, and K. Hiraoka, "Energy dependence of projectiles on ion formation in electrospray droplet impact SIMS," *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 1217–1222 (2008).
  - 9) D. Asakawa and K. Hiraoka, "Study on the redox reactions for organic dyes and S-nitrosylated peptide in electrospray droplet impact," *J. Mass Spectrom.*, **44**, 461–465 (2009).
  - 10) D. Asakawa, L. C. Chen, and K. Hiraoka, "The analysis of industrial synthetic polymers by electrospray droplet impact/secondary ion mass spectrometry," *J. Mass Spectrom.*, **44**, 945–951 (2009).
  - 11) K. Hiraoka, Y. Sakai, Y. Iijima, D. Asakawa, and K. Mori, "Shallow surface etching of organic and inorganic compounds by electrospray droplet impact," *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 8947–8952 (2009).
  - 12) D. Asakawa, Y. Hashimoto, and K. Hiraoka, "Determination of dynamic ranges for quantitative analysis using electrospray droplet impact ionization and matrix-assisted laser desorption ionization," *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **57**, 81–87 (2009).
  - 13) D. Asakawa, K. Yoshimura, S. Takeda, and K. Hiraoka, "Direct analysis of lipids in mouse brain using electrospray droplet impact/SIMS," *J. Mass Spectrom.*, **45**, 437–443 (2010).
  - 14) D. Asakawa and K. Hiraoka, "Direct profiling of saccharides, organic acids and anthocyanins in fruits using electrospray droplet impact/SIMS," *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **24**, 2431–2438 (2010).
  - 15) D. Asakawa and K. Hiraoka, "Study of the desorption/ionization mechanism in electrospray droplet impact/SIMS," *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **25**, 655–660 (2011).
  - 16) D. Asakawa and M. Takayama, " $C_{\alpha}$ -C bond cleavage of the peptide backbone in MALDI in-source decay using salicylic acid derivative matrices," *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **22**, 1224–1233 (2011).
  - 17) D. Asakawa and M. Takayama, "Specific cleavage at peptide backbone  $C_{\alpha}$ -C and CO-N bonds during MALDI-ISD mass spectrometry with 5-nitrosalicylic acid as the matrix," *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **25**, 2379–2383 (2011).
  - 18) D. Asakawa and K. Hiraoka, "Detection of peptides in high concentration of salts by electrospray droplet impact/secondary ion mass spectrometry," *Surf. Interface Anal.*, **43**, 1341–1345 (2011).
  - 19) D. Asakawa and K. Hiraoka, "Surface characterization and depth profiling of biological molecules by electrospray droplet impact/SIMS," *Surf. Interface Anal.*, **44**, 227–231 (2012).

#### 総合論文

- 1) 浅川大樹, 森 邦彦, 平岡賢三, エレクトロスプレー帯電液滴衝撃二次イオン質量分析法, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **55**, 127–135 (2007).
- 2) 浅川大樹, 久高一郎, 平岡賢三, 脱離イオン化質量分析法による難溶性顔料の分析, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **57**, 15–22 (2009).
- 3) 浅川大樹, 平岡賢三, エレクトロスプレー帯電水滴衝撃による脱離イオン化メカニズム, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **59**, 95–105 (2011).