

イオン反応研究会 講演要旨

FAB, MALDI, ESI 研究から帰納したイオン化の一般式とイオン化機構の研究

高山光男

質量分析におけるイオン化には、古くは放電や熱表面イオン化に始まり、加熱気化を要する電子イオン化や化学イオン化、各種の脱離イオン化と噴霧イオン化、そして最近では各種の大気圧イオン化まで、様々な原理のものがある。どのイオン化にも固有の原理と機構があり、それぞれにおいてモデルが提出されている。

例えば、演者が長く関わった高速原子衝撃 (FAB) には、以下のような関連するイオン化機構を論じた報告あるいはモデルが提出されている。

- 1 . Benninghoven (SIMS): 1983
- 2 . Vestal (FAB, SIMS): 1983
- 3 . Cooks (FAB, SIMS): 1983
- 4 . Sunner (SIMS): 1988 “Phase explosion model”
- 5 . Takayama (FAB): 1996 “Cavity model”
- 6 . Kosevich (FAB): 2003 “Bubble chamber model”

これらの脱離イオン化に関する 25 年もの長期にわたる研究の結果、決着がついたのかと言えば、現象の説明はある程度できるようになったが、定量的な評価にはほど遠いのが現状である。また、原子衝突の後に起こる短時間で局所的かつ極限的な現象は、観察等の研究手法の制限もあって、全貌を知るには考慮すべき因子が多すぎると言わざるを得ない。FAB のイオン化機構とモデル構築に関する演者の努力も以下の 1 つの報告でストップしたままである。質量分析における

J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.

INTEGRATED PAPER

Vol. 44, No. 5, 1996

Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry: Ionization Mechanism[†]

MITSUO TAKAYAMA*

イオン化機構の研究は遅々として進まないだけでなく、多くの場合、解決を見ないことが多く、新たなイオン化法の出現によって忘れ去られることさえある。

ここで質量分析のイオン化の一般的研究に目を向けた場合、例えば、EI と FAB と ESI を比較しても、原理を異にするために、イオン化機構の比較はまったく意味をなさない。そこで演者は、10 年前より、質量分析のすべてのイオン化法を包括する普遍的な視点というものがあるならば、どこに目を向けたらよいかを考え続けてきた。20 年来、研究に使ってきたイオン化法 (EI, CI, FD, FI, TSI, FAB, MALDI, ESI, APCI, etc) と多種多様な化合物 (フラーレンからタンパク質まで) を取り扱った経験に基づき、普遍的なイオン化の関係式を最初に使ったのが以下の論文である。

Ionization Efficiency from Matrix Surface Bombarded with Xe, Ar, and He Beams

Mitsuo TAKAYAMA*

この論文では、FAB の cavity model に基づいてイオン生成量の定量的な関係を提出しているが、その出発としたのが以下の関係であった。この単純な関係は、method as follows:

$$y_i = w_i \cdot n \quad (1 \geq w_i \geq 0) \quad (1)$$

In the case of positive-ion electron ionization method,

経験から直観的に提出したもので、系統的な研究による裏付けに支えられたものではなかった。そこで、この関係が種々のイオン化法に適合するか否かを考察を続け、5 年程前から、実験事実によってこの関係を論理的に帰納導出することを計画してきた。

この 5 年間、同一試料群 (20 種のアミノ酸と 20 種のペプチド) に対して FAB, MALDI, ESI を使い、イオン生成量と試料物性との間に何らかの相関関係を見つけ出すことを目的に実験を続けた結果、どのイオン化法も (EI, CI まで含め) 上の関係が普遍的に使えることを確認できた。その結果は、以下の 2 論文にまとめられている。

Cooperative effect of factors governing molecular ion yields in desorption/ionization mass spectrometry

Takashi Nishikaze and Mitsuo Takayama*

International Journal of Mass Spectrometry 268 (2007) 47-59

Study of factors governing negative molecular ion yields of amino acid and peptide in FAB, MALDI and ESI mass spectrometry

Takashi Nishikaze, Mitsuo Takayama*

最近出版された上の論文では、先の関係式を洗練して下記のように記述し、その実験上の意味や単位についても明確にすることができた。今後は、本関係から

ization MS, here we use a constitutional form where we have divided the total ionization processes J_i into ionization efficiency of molecules I and the rate of desorption or vaporization of neutral molecules J_v as follows:

$$J_i = IJ_v \quad (1)$$

出発して、特定のイオン化法のモデル構築とそれに基づいた具体的な定式化を進めることを予定している。