

【技術分類】 1-2-3-1 質量分析関連機器／イオン源／スプレー／サーモスプレー (TSP)

【技術名称】 1-2-3-1-1 サーモスプレー (TSP)

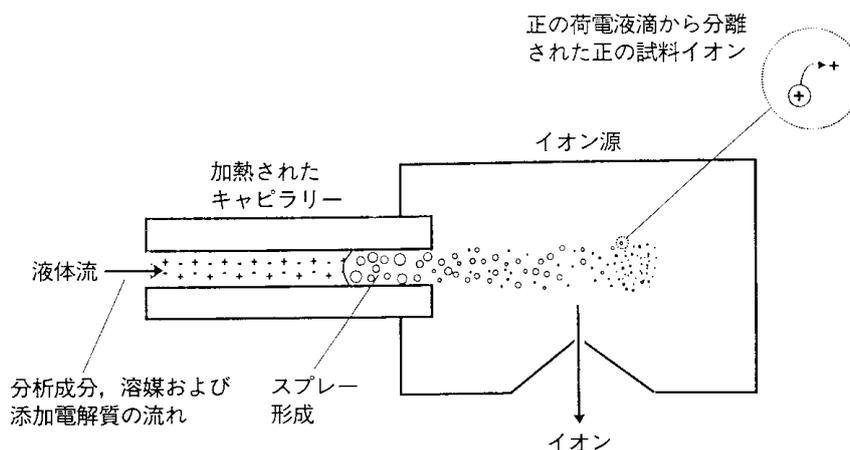
【技術内容】

サーモスプレー (Thermospray; TSP) では、電解質 (酢酸アンモニウム等) を加えた溶液に試料を添加し、これを加熱したキャピラリーに導入することにより液滴が噴霧され、この液滴がイオン源内を移動し、十分に小さくなった液滴の表面から遊離したイオンが放出されるようになる。この過程で生成した試料イオンを質量分離部へ導入する仕組みとなっている。電解質を添加できない場合にはイオン化効率が悪くなるが、それを回避するためにイオン源内に放電用電極が取り付けられていることもある。

【応用分野】

TSP は液体試料を噴霧することによりイオン化を行うため、液体クロマトグラフィー (LC) やキャピラリー電気泳動 (CE) と接続させ LC-MS や CE-MS として計測を行うことが可能である。

【図】 サーモスプレーイオン化過程の概念図



出典：「有機質量分析法」、1995年8月31日、Chapman, J.R. 著、土屋正彦、田島進、平岡賢三、小林憲正共訳、丸善株式会社発行、186頁 図 6.5 サーモスプレーイオン化過程の概念図

【出典／参考資料】

- ・ 「有機質量分析法」、1995年8月31日、Chapman, J.R. 著、土屋正彦、田島進、平岡賢三、小林憲正共訳、丸善株式会社発行、186頁

【技術分類】 1-2-3-2 質量分析関連機器／イオン源／スプレー／エレクトロスプレーイオン化 (ESI)

【技術名称】 1-2-3-2-1 エレクトロスプレーイオン化 (ESI)

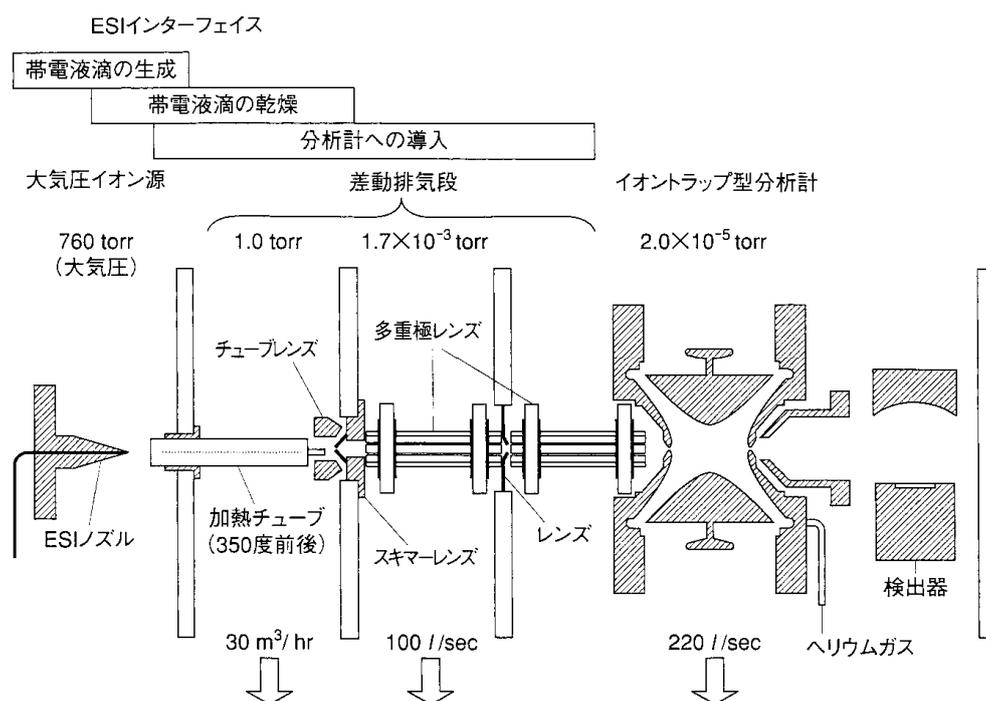
【技術内容】

エレクトロスプレーイオン化 (Electrospray Ionization; ESI) は、サーモスプレー (TSP) (1-2-3-1-1の項参照) と同様にキャピラリーに試料を導入しスプレーを行うが、キャピラリーに高電圧を印加し、数 mm 離して対極を設置することで電場を発生させている点において TSP とは異なっている。高電圧により引き起こされる帯電した強い電場により液体内で正負イオンの分離が起こり、その後帯電した液滴が噴霧される。イオン源内を移動する過程において、液滴から溶媒が蒸発することによりイオンが発生する。

【応用分野】

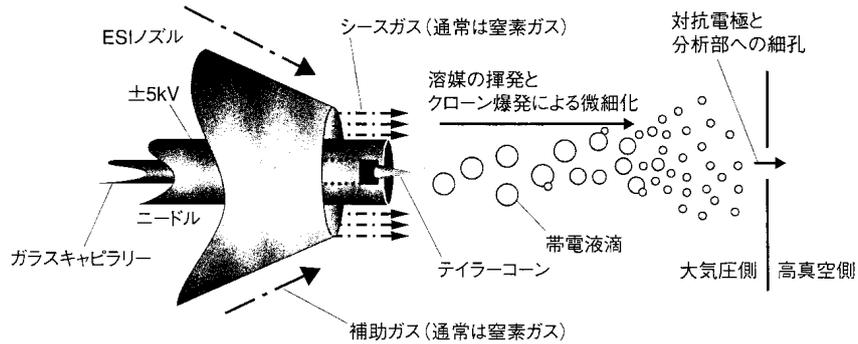
TSP と同様に、ESI も液体試料を噴霧することによりイオン化を行うため、液体クロマトグラフィー (LC) やキャピラリー電気泳動 (CE) と接続させ LC-MS や CE-MS として計測を行うことが可能である。

【図】 エレクトロスプレーイオン化のインターフェース



出典：「Part1 3章 ESI-MS」、ポストゲノム・マススペクトロメトリー、2003年7月15日、サーモエレクトロン株式会社 窪田雅之著、丹羽利充編、株式会社化学同人発行、32頁 図3 ESIインターフェース

【図】 エレクトロスプレーイオン化のスプレー部分



出典：「Part1 3章 ESI-MS」、ポストゲノム・マススペクトロメトリー、2003年7月15日、サーモエレクトロン株式会社 窪田雅之著、丹羽利充編、株式会社化学同人発行、32頁 図4 ESIのスプレー部分

【出典／参考資料】

- ・ 「Part1 3章 ESI-MS」、ポストゲノム・マススペクトロメトリー、2003年7月15日、サーモエレクトロン株式会社 窪田雅之著、丹羽利充編、株式会社化学同人発行、32頁

【技術分類】 1-2-3-2 質量分析関連機器／イオン源／スプレー／エレクトロスプレーイオン化 (ESI)

【技術名称】 1-2-3-2-2 脱離エレクトロスプレーイオン化 (DESI)

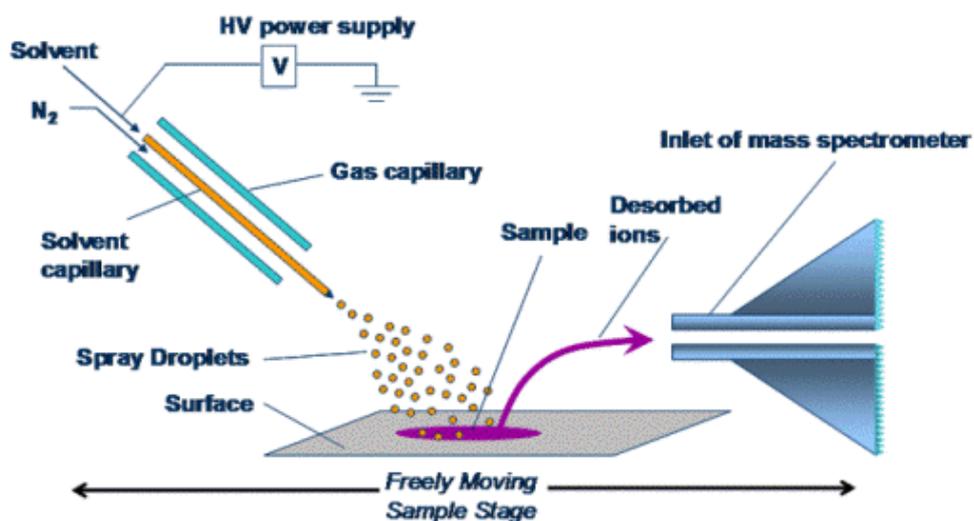
【技術内容】

脱離エレクトロスプレーイオン化 (Desorption Electrospray Ionization; DESI) は、試料表面に対し、電圧を印加したキャピラリーよりイオン化用の溶媒をスプレーすることにより、溶媒の帯電微小液滴が試料表面に付着、その後試料表面から脱離したイオンについて質量分析をおこなう手法である。

【応用分野】

試料は前処理を必要とせず、また大気環境下において *in situ* での直接分析が可能のため、生物試料についても利用が可能である。

【図】 脱離エレクトロスプレーイオン化の原理



出典： <http://www.prosolia.com> , Prosolia, Inc. 、2006年1月4日検索

【出典／参考資料】

・ <http://www.prosolia.com> , Prosolia, Inc.

【技術分類】 1-2-3-3 質量分析関連機器／イオン源／スプレー／ソニックスプレーイオン化 (SSI)

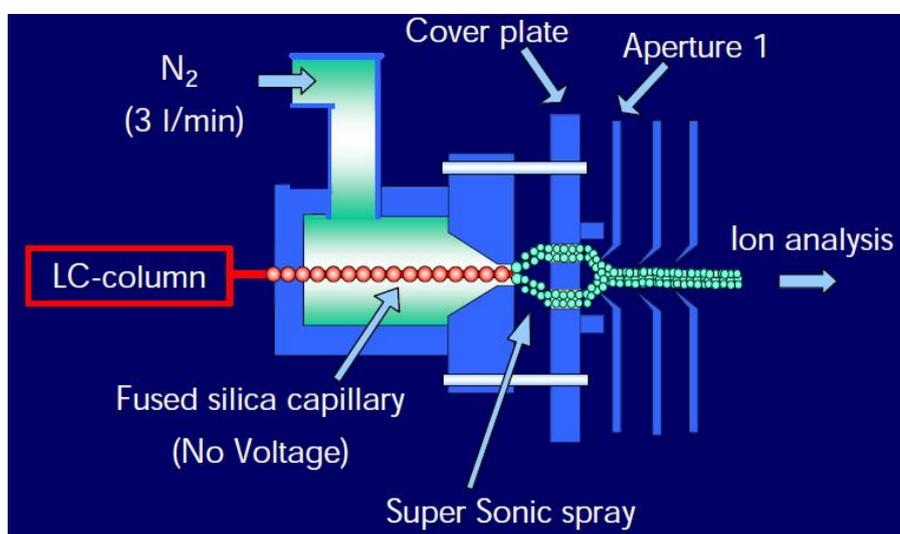
【技術名称】 1-2-3-3-1 ソニックスプレーイオン化 (SSI)

【技術内容】

ソニックスプレーイオン化 (Sonic Spray Ionization; SSI) は、キャピラリーへ試料溶液を導入し (図では液体クロマトグラフィーからの導入)、音速のガス流により試料をスプレーさせる。このとき液滴表面において電荷の分布に偏りが生じると液滴が分裂し電荷をもつ液滴が生成される。この液滴から溶媒が蒸発することによりイオンを生成させる。

キャピラリーから試料をスプレーするサーモスプレーイオン化 (TSP) (1-2-3-1-1の項参照) やエレクトロスプレーイオン化 (ESI) (1-2-3-2-1の項参照) とは異なり、キャピラリーへの加熱や高電圧の印加は不要である。しかし電圧を印加するとイオン強度が増加する。

【図】 ソニックスプレーイオン化の概略図



出典 : "Sonic Spray Ionisation : Mechanism and application to the LC/MS determination of PMA, XTC and amphetamine in biological samples", K.A. Mortier, R. Dams, W.E. Lambert and A.P. De Leenheer., Laboratory of toxicology , Ghent University, page 7,

[http://www.toxicologie.ugent.be/\\_private/presentation%20DA2002%20-%20PMA.pdf](http://www.toxicologie.ugent.be/_private/presentation%20DA2002%20-%20PMA.pdf), 2006年1月11日検索

【出典／参考資料】

- "Sonic Spray Ionisation : Mechanism and application to the LC/MS determination of PMA, XTC and amphetamine in biological samples", K.A. Mortier, R. Dams, W.E. Lambert and A.P. De Leenheer., Laboratory of toxicology , Ghent University, [http://www.toxicologie.ugent.be/\\_private/presentation%20DA2002%20-%20PMA.pdf](http://www.toxicologie.ugent.be/_private/presentation%20DA2002%20-%20PMA.pdf)

【技術分類】 1-2-3-4 質量分析関連機器／スプレー／コールドスプレーイオン化（CSI）

【技術名称】 1-2-3-4-1 コールドスプレーイオン化（CSI）

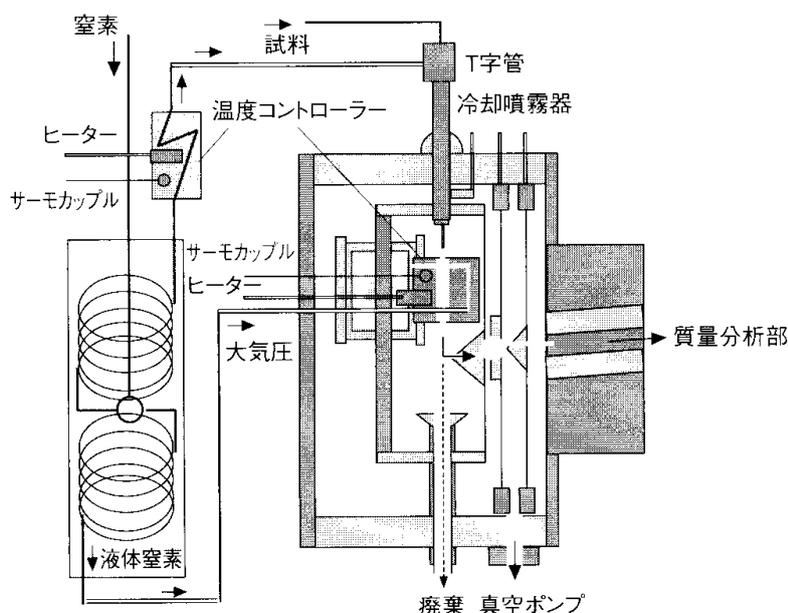
【技術内容】

コールドスプレーイオン化（Cold Spray Ionization; CSI）は、試料を冷却した冷却ガス（通常窒素）で噴霧しイオンを観測する手法である。低温で試料溶液の誘電率が上昇する性質を利用して、溶媒和を促進させた状態でのイオン化を行う。低温かつ段階的な減圧後に質量分離させるため、溶液試料にほとんどストレスをかけずに弱い結合を持続したままの複合体イオンが測定される。

【応用分野】

低温下でイオン化を行うため、熱に対して不安定な物質について分解することなくイオン化を行うことが可能である。また急激に溶液が冷却されるため、本来液相中で存在している形（会合体構造など）に分子が凝集するため、溶媒中での本来の分子集合体構造がどのようになっているか検討することも可能である。

【図】 コールドスプレーイオン源の原理



出典：「Part1 5章 CSI-MS」、ポストゲノム・マススペクトロメトリー、2003年7月15日、千葉大学分析センター 山口健太郎著、丹羽利充編、株式会社化学同人発行、50頁 図1 CSIイオン源の原理

【出典／参考資料】

- ・ 「Part1 5章 CSI-MS」、ポストゲノム・マススペクトロメトリー、2003年7月15日、千葉大学分析センター 山口健太郎著、丹羽利充編、株式会社化学同人発行、50頁

【技術分類】 1-2-3-5 質量分析関連機器／イオン源／スプレー／大気圧化学イオン化 (APCI)

【技術名称】 1-2-3-5-1 大気圧化学イオン化 (APCI)

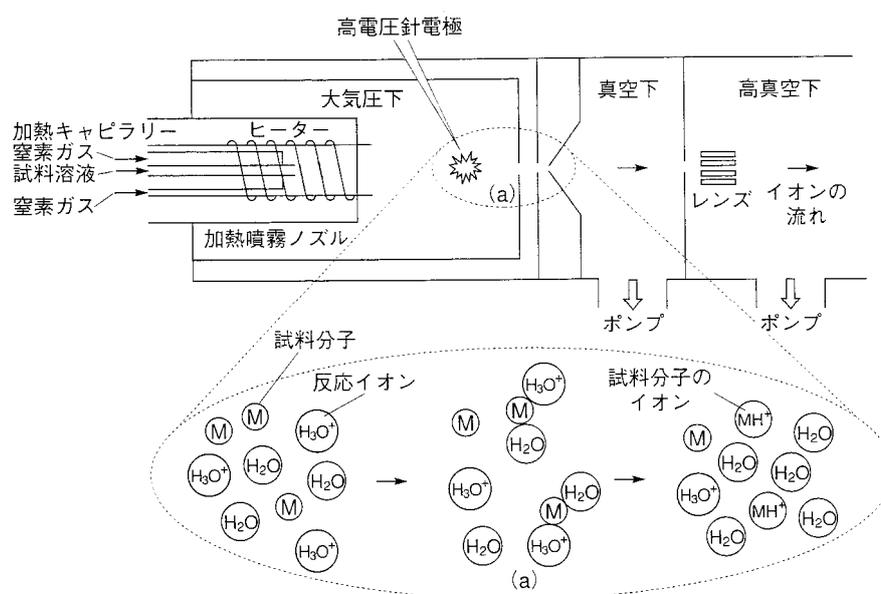
【技術内容】

大気圧化学イオン化 (Atmospheric Pressure Chemical Ionization; APCI) は、数百度程度に加熱したキャピラリーに試料溶液を大気圧下において導入し、同方向に窒素ガスを流すことにより、噴霧と気化を同時に行う。加熱噴霧により試料を気化させる。高電圧針電極において発生するコロナ放電によって大気中に存在する窒素や水、溶媒分子がイオン化され、これらの反応イオンと試料を反応させることにより試料をイオン化する手法である。高電圧針電極に印加する電圧の正負により生成する反応イオンが異なるため、質量分離部に導入される試料のイオンも異なる。

【応用分野】

溶液試料を導入可能とした液体クロマトグラフィー (LC) と連結させ、LC-MS として測定を行うことが可能である。

【図】 大気圧化学イオン化に用いるイオン源のしくみとイオンの生成過程



出典：「これならわかるマスペクトロメトリー」、2001年3月15日、志田保夫、笠間健嗣、黒野定、高山光男、高橋利枝著、株式会社化学同人発行、85頁 図3-7 APCI法に用いるイオン源とイオンの生成過程

【出典／参考資料】

- ・ 「これならわかるマスペクトロメトリー」、2001年3月15日、志田保夫、笠間健嗣、黒野定、高山光男、高橋利枝著、株式会社化学同人発行、85頁

【技術分類】 1-2-3-6 質量分析関連機器／イオン源／スプレー／大気圧光イオン化 (APPI)

【技術名称】 1-2-3-6-1 大気圧光イオン化 (APPI)

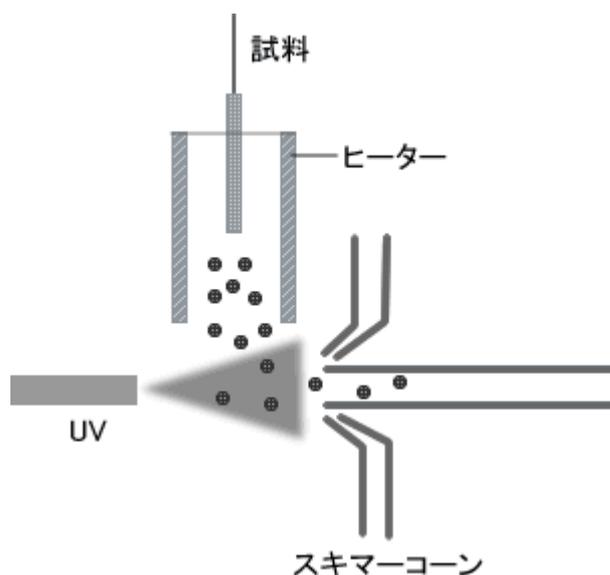
【技術内容】

大気圧光イオン化 (Atmospheric Pressure Photoionization; APPI) は、液体試料を噴霧用ガスとともに導入し、その後ヒーターにより加熱気化した試料に紫外光 (UV) が照射され、試料が光イオン化される。この方法の特徴は、低極性化合物に関して高感度分析が可能となる点である。分析対象のイオン化エネルギーが光子のエネルギーより低い場合はそのままイオン化されるが、逆に光子のエネルギーが低い場合には、添加剤分子から生成したプロトン化分子によってイオン化される ( $MH^++S \rightarrow M+SH^+$  S: 分析対象分子、 $MH^+$ : プロトン化分子、M: 添加剤分子)。添加剤としてトルエンなどが用いられる。

【応用分野】

高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いて LC-MS として機能させることが可能である。また、測定対象として低極性化合物について高感度分析が可能である。

【図】 大気圧光イオン化の原理



出典： 本標準技術集のために作成

【出典／参考資料】

- ・ 「APPI (大気圧光イオン化法) インターフェース」、株式会社島津製作所
- ・ "Atmospheric Pressure Photoionization: An Ionization Method for Liquid Chromatography-Mass Spectrometry", Analytical Chemistry, 2000, Vol.72, Damon B. Robb, et al., pages 3653-3659

【技術分類】 1-2-3-7 質量分析関連機器／イオン源／スプレー／レーザーสプレーイオン化 (LSI)

【技術名称】 1-2-3-7-1 レーザーสプレーイオン化 (LSI)

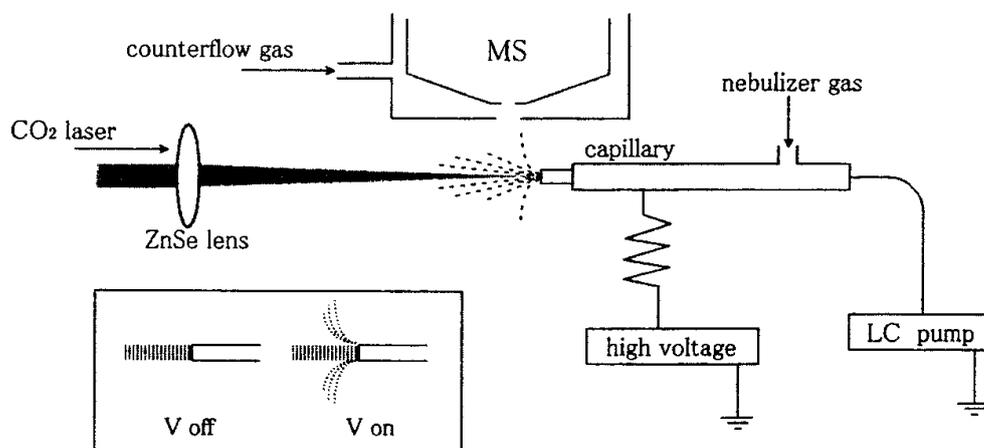
【技術内容】

レーザーสプレーイオン化 (Laser Spray Ionization; LSI) は、溶液試料を噴霧用ガスと共にキャピラリー (電圧を印加) から噴霧しながらキャピラリーの反対方向から集光したレーザー光をキャピラリー先端に照射、そのエネルギーでイオン化を促す手法である。

【応用分野】

溶液試料の導入において、図のように液体クロマトグラフィー (LC) からの試料導入が可能である。したがって、LC-MS におけるイオン化部として利用することが可能である。

【図】 レーザーสプレーイオン化の原理



出典 : "Laser spray: electric field-assisted matrix-assisted laser desorption/ionization", Journal of Mass Spectrometry, 2004, vol.39, Kenzo Hiraoka, page 343, Figure 1. Laser spray interface Copyright John Wiley & Sons Limited Reproduced with permission.

【出典／参考資料】

- "Laser spray: electric field-assisted matrix-assisted laser desorption/ionization", Journal of Mass Spectrometry, 2004, vol.39, Kenzo Hiraoka, page 343

【技術分類】 1 - 2 - 3 - 8 質量分析関連機器／スプレー／Direct Analysis in Real Time (DART)

【技術名称】 1 - 2 - 3 - 8 - 1 Direct Analysis in Real Time (DART)

【技術内容】

Direct Analysis in Real Time (DART) のイオン化の原理は、大気圧下における励起分子・原子と試料分子・大気に存在する分子の相互作用によるものである。窒素やヘリウムといったガスが円筒状放電部に導入され、針状電極に印加された電圧によりイオンあるいは励起状態の活性な化学種が生成する。この活性なイオン種や励起種を大気中に吹き出し、測定対象物に作用させてイオン化させる。

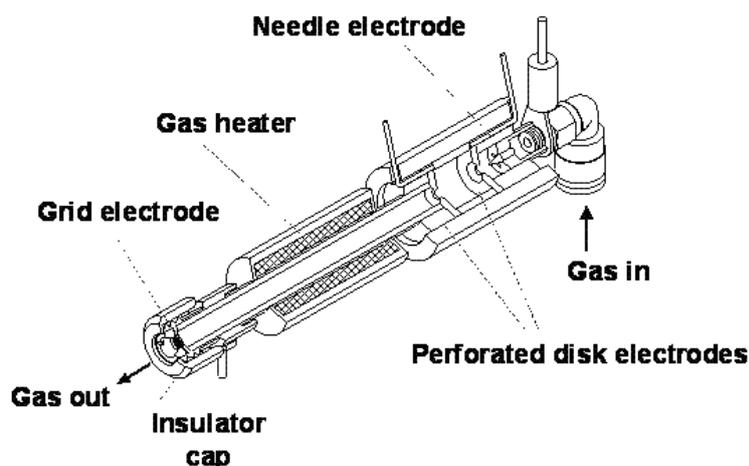
イオン化過程としては下記のような反応などが起こりイオン化された試料分子が質量分析部へ導入される。



【応用分野】

DART では、対象物質の状態が固体・液体・気体を問わずイオン化しリアルタイムな計測を行うことが可能なため、環境計測、医学・薬学におけるタンパクやペプチドの分析、あるいはコンクリート・人間の皮膚・野菜や果実等の表面分析に関しても応用可能となっている。

【図】 Direct Analysis in Real Time の概略図



出典：日本電子より提供

【出典／参考資料】

- ・ “Direct Analysis in Real Time (DART<sup>tm</sup>) Mass Spectrometry”, JEOL News, Vol.40 No.1 12 (2005), Robert B. Cody et al., JEOL USA, Inc. ウェブサイト, [http://www.jeol.com/news/News40\\_1/8%20h.pdf](http://www.jeol.com/news/News40_1/8%20h.pdf), 2006年2月24日検索