

質量分析で使われる略号

1 MS (「はじめに」に代えて)

Microsoft, ISO 認定による分析では Management System, など多くが被る略号だが, Mass Spectrometry である。ただし, 本誌も共有・踏襲している分析化学誌の投稿の手引きにて説明無しで使用できる略語として一覧に記載されている。日本語ではマ^ス・ス^ペクトロメ^{トリ}の略で「マス」と呼んで差し支えないと筆者は考える¹⁾。Mass Spectrometer としてデバイスを指す場合もある。

2 DARTTM

Direct Analysis in Real Time であり, イオン化法の名称として使われるが, 「TM」が付いているように日本電子株式会社の商標である。「ダート」と呼ばれる。筆者も参加していた Pittcon 2005 で製品発表され, Pittcon Editors' Gold Award を受賞した。

アンビエントイオン化法の一つである。アンビエントイオン化とは, 測定試料を質量分析装置内の真空下となる試料室等にセットせず, 装置外の試料から直接イオンを得られる手法である。したがって試料形態をほぼ問わず, 粉末や液体でも測定可能である。

イオン化に際しては, イオン源にヘリウム等の不活性ガスを導入し, ニードル電極の放電によりプラズマを発生させる。発生させたプラズマに含まれる荷電粒子を接地電極により除去し, 励起状態の気体分子(ヘリウムなど貴ガスの場合は単原子分子)を大気中に放出させ, 試料に照射する(ほとんどの場合はヘリウムを用いるため, 以下はヘリウムで説明する)。励起状態のヘリウムガスを大気放出前に加熱することにより, アナライト(分析対象)の気化・脱離を促進させる場合もある。

励起状態のヘリウム原子が大気中の水と反応して, プロトン化水クラスターを生成する。これがアナライトと反応してプロトン化分子($M+H^+$)を生成し, 正イオ

ンスペクトルピークとして検出される。他の素反応過程により, 他のイオンが付加した分子や分子イオンが検出されることもある(図1)。

また, 励起状態のヘリウム原子は, 大気中の中性種と相互作用してペニングイオン化により電子を生成する。この電子が大気と衝突して速やかに減速され, 大気中の酸素と反応して酸素負イオンを生成する。これらの酸素負イオンがアナライト分子(M)と反応して分析対象物の負イオン($M+O_2^-$ や $M-H^-$ など)を生成し, 負イونسペクトルピークとして検出される。

3 DESI

Desorption ESI (electrospray ionization) であり, 脱離エレクトロスプレーイオン化である。「デシ」と呼ばれる。DESI もアンビエントイオン化法の一つである。

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し帯電液滴を生成させる。この帯電液滴を高圧窒素ガスにより試料表面に当てる。この際, 試料表面が帯電していたとしても, 高圧ガス流の運動エネルギーによって試料表面に到達できる。試料表面に到達した帯電液滴の電荷により, アナライト(表面吸着物等も含む)のイオン化が達成, 脱離後に質量分析部に導入される(図2)。

試料夾^{きょうざつ}雑物の影響を受けやすいが, プラスチックやゴムのような不活性物質や高分子, 極性化合物など幅広い試料に適用可能であり, 材料や生物, 食品分析などで

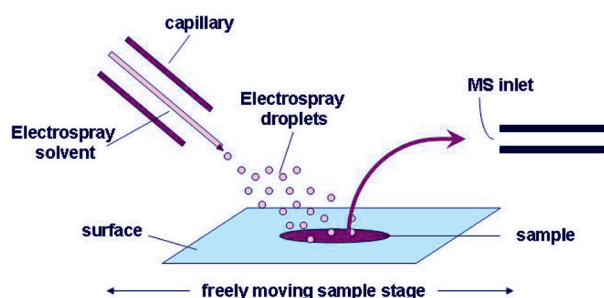


図2 DESI イオン源の概略図³⁾

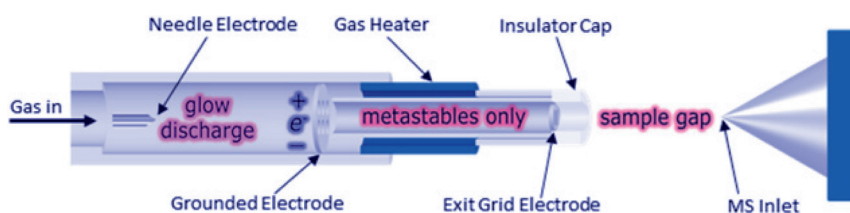


図1 DART イオン源の概略図²⁾

利用される。また空間分解能があまり高くないが試料ステージの移動によりイメージングも可能であり、空間分解能を高めた派生型も開発されている。

4 KMD 解析

Kendrick Mass Defect 解析である。Edward Kendrick により 1963 年に提案された手法⁴⁾で、炭化水素を主成分とする極めて複雑な混合物のマススペクトルピークを、炭化水素の不飽和度等で分類する石油化学分野において使用されてきた。これを高分子材料等の高分解能質量スペクトルに適用し、その全体像を可視化したプロットを得ることができる。

単純な例としてアルカンを取り上げる。繰り返し構造は $(-\text{CH}_2-)$ であり、得られるピークの精密 m/z 値は

$$m/z = (14.01565) \times n + c$$

n : 繰り返し数

c : 繰り返し構造以外 (末端基等) の質量の総和

となる。ここで、精密 m/z 値に、繰り返し構造から決まる係数 (繰り返し構造 m/z 値の整数/精密 m/z 値) を掛けた値を KM と定義する。

$$\text{KM} = \text{精密 } m/z \text{ 値} \times 14.00000 / 14.01565$$

KMD は、KM の整数 NKM (Nominal KM) から KM を差し引いた値として得られる。

$$\text{KMD} = \text{NKM} - \text{KM}$$

繰り返し数 n に関係なく、同じ繰り返し構造の KMD は一定となるため、NKM を横軸、KMD を縦軸とした KMD プロットでは水平一直線にプロットが並ぶこととなる。すなわち、KM は

$$\text{KM} = 14 \times n + 14.00000 / 14.01565 \times c$$

と分解でき、重合度 $(14 \times n)$ は KMD に反映されず、 $14.00000 / 14.01565 \times c$ の部分のみが KMD に反映され、KMD プロットでは重合度に寄らない化合物の特徴が可視化されることとなる (図 3)。

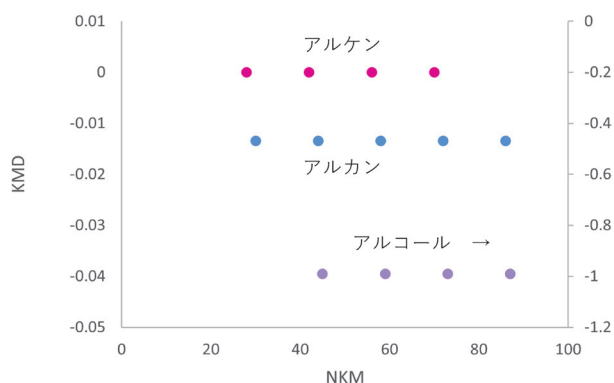


図 3 KMD プロット例

5 SALDI

MALDI は本稿の読者にはお馴染みと推察する。マトリックスを表面に置き換えた Surface Assisted Laser Desorption Ionization であり、表面支援レーザー脱離イオン化である。「サルディ」と呼ばれる。

MALDI におけるマトリックスの代わりに、ナノ構造表面を有するプレートや無機ナノ粒子の表面が照射レーザー光 (主に紫外域) のエネルギーを吸収し、アナライトの脱離・イオン化に転化する。有機マトリックス由来のピークがほとんど検出されないため、その近傍の m/z 値 (主に 500 以下の低分子領域) のバックグラウンドノイズが低く、解析しやすい特長がある。

また、試料の種類に応じた最適なマトリックスの選択、測定者の熟練度起因する試料とマトリックスの混合や塗布など、MALDI に要する前処理を大きく削減することができ、測定に要する時間も短くなる。

測定装置としては、MALDI-MS をそのまま使用する。レーザーの照射位置をスキャンすることで、イメージングも可能である。

余談であるが、上記のレーザー (laser) も元々は略語である。Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation で、日本語では「放射の誘導放出による光増幅」とされる。しかしながら、一単語として扱われるようになって久しいと感じる。「レーザー (光線) を放出する」「(～に) レーザー光をあてる」との意で、laser からの逆成として「lase」という動詞もすでにいくつかの辞書にも掲載されている。

文 献

- 1) 津越敬寿：ぶんせき (*Bunseki*), **2017**, 574.
- 2) https://en.wikipedia.org/wiki/Direct_analysis_in_real_time, (accessed 2026. 3. 26). 著者注：Robert B. Cody 氏 (JEOL USA 社) より寄稿.
- 3) https://en.wikipedia.org/wiki/Desorption_electrospray_ionization, (accessed 2026. 3. 26).
- 4) E. Kendrick : *Anal. Chem.*, **35**, 2146 (1963).

[産業技術総合研究所 津越 敬寿]