

薄層クロマトグラフィー・大気圧イオン化/質量分析計(TLC-API/MS)の開発

持田由幸

神奈川大学工学部物質生命化学科

過去の履歴

植物油を構成するグリセライドの主成分であるオレイン酸は炭素数 18 からなる分子中央に二重結合を持つ直鎖のモノ不飽和脂肪酸で、空気酸化によって 4 種の位置異性体の混合物であるヒドロペルオキシドを生成する。この 4 種の異性体混合物を電子衝撃イオン化(EI)の電子エネルギー 70eV と 20eV、化学イオン化(CI)の反応ガスとしてメタンおよびアンモニアガス、高速原子衝撃(FAB)のマトリックスとして 3-ニトロベンジルアルコール(mNBA)およびグリセリンで行ったが、分子イオン M^{+} を観察する事は出来なかった¹⁾。これらはいずれも真空中でのイオン化なので、大気圧下でのイオン化である大気圧化学イオン化(APCI)²⁾も試みた。メタノールおよびエタノールを移動相溶液に用いるとオレイン酸メチルヒドロペルオキシドは脱水したイオン($[M+H-H_2O]^+$)がベースピークとして観察された。これは高温(300 ~ 400°C)の霧化器と脱溶媒室の通過によって脱水されたと推測している。エタノールよりプロトンアフィニティ(PA)が大きいアンモニアを付加試薬として移動相溶液に添加するとアンモニアが付加した $[M+NH_3+H]^+$ が観察された。アンモニアガスを用いた CI のイオン源温度も、温度の増加によって付加イオンの安定性に影響する事例が報告³⁾されている事からアンモニアの付加によって耐熱性が出来たものと推察した。この得られた情報は熱を制御してイオン化すれば $[M+H]^+$ の観察が可能であると予測した。過酸化物にエネルギー(熱)を加え、気化させるイオン化は試料が分解してしまう。直接(誘導体にしない)的な最適のイオン化を考えると、液体あるいは固体の試料は①試料を保護膜(マトリックス)で包んでイオン化する、②試料に熱を加える前に、高速で微細化と同時にイオン化(エレクトロスプレーイオン化(ESI)、マトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI))する、③液体状態(試料が固体ならマトリックスを併用する)で穏和な条件でイオン化する液体イオン化(LPI)等が考えられる。①と③は断熱膨張、②はスパッターリングによる液体あるいは固体表面から脱離させてイオン化する方法である。試料が低分子の場合には揮発性が概ね高いので真空中でイオン化するのは適切でない。大気圧下で行えば、試料の揮発の問題はない。しかもイオン化効率が高い。試料の特性から、試料を気化あるいは液体状態で、しかも穏やかな条件を制御できる土屋等が

提唱した LPI 法に着目した⁴⁾。また、この方法はイオン源も自作でき、試料に対応した諸条件の自由度が大きい点でも最適と思われた。LPI の基本的な原理は高圧のプラス電荷を掛けた試料ホルダーに試料を塗布して徐々に加熱し、液体状態でアルゴン(Ar)ガスのコロナ放電によって発生した励起アルゴン(Ar^*)によるペニギングイオン化による。Figure 1 に LPI イオン源の概略図を示す。本方法

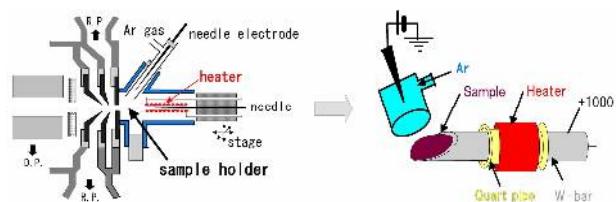


Fig. 1 LPI ion source and pattern diagrams of the ion part.

は試料ホルダーにはプラスの電荷が与えられているので、イオン化したプラスのイオンのみ試料ホルダーとの反発により液体表面に集まり濃縮され、お互いの反発により気相中に飛び出し、イオン分離部に導入される。試料は分子イオン M^{+} あるいはプロトン化分子 $[M+H]^+$ として観測される。中分子量のオレイン酸メチルヒドロペルオキシドを試みたところ、脱水イオンがベースピークである $[M+H]^+$ を観測できた(Fig. 2)。

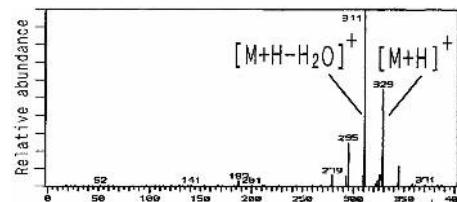
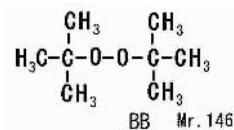


Fig. 2 LPI mass spectrum of methyl oleate hydroperoxide.

LPI 法による M^{+} および $[M+H]^+$ の生成

コロナ放電によるイオン化は次式(1)~(6)に従う⁵⁾。コロナ放電に因って励起された Ar^* のイオン化エネルギー(IE)は 11.8 eV と 11.6 eV であり、大部分の有機化合物の IE は 7 ~ 11 eV であるから M^{+} が式(1)~(2)に従って生成する。 M^{+} の生成は



気相過程で起こるイオン化の証拠でもある。実際には非極性化合物で観測される。Figure 3(a)に過酸化物の一種である di-*t*-butyl peroxide (BB) の測定した一例を示した⁶⁾。いずれの溶媒でも M^+ が

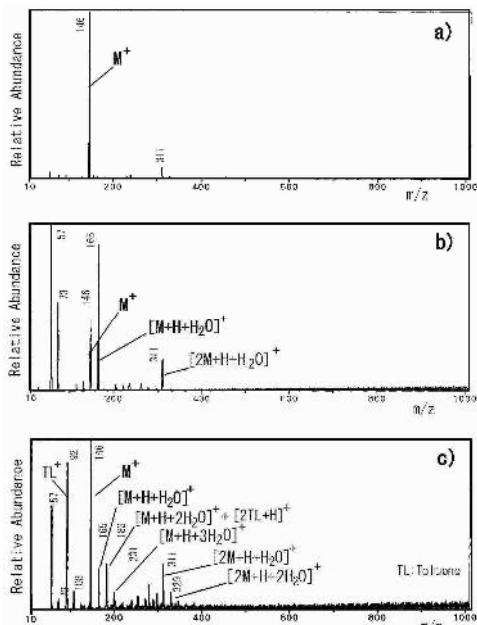
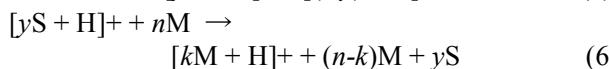
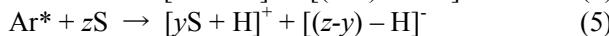
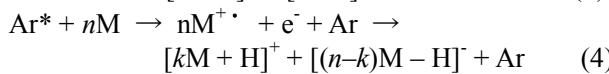
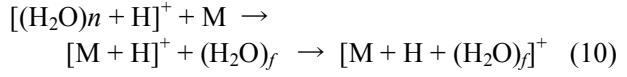
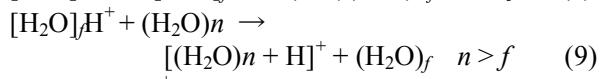
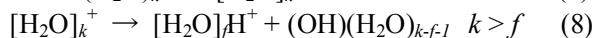
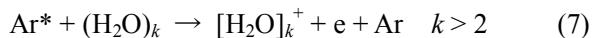


Fig. 3 LPI mass spectra of di-*t*-butyl peroxide 1% (w/w) in different solvent.
a): benzene; b): heptane-hexadecane;
c): toluene



生成した。 M^+ の生成に対して、平岡等はベンゼン、トルエン、キシレンの芳香族環で π 電子による安定化で説明している⁷⁾。BB の場合は、一見極性化合物と思われるが、分子の周りはメチル基で覆われ、しかも分子内中心は-O-O-の不対電子により芳香族環同様に安定化した無極性に近い性質によると思われる。溶媒、マトリックスあるいは試料からの水素イオン H^+ の供給を受けて $[M+H]^+$ も式(3)~(6)に従って生成する。(3)式は電界イオン化(FI)でも観測され、主に極性化合物のスペクトルに見られる。此處で、Fig. 3-(b)および(c)のスペクトルは水素供与性のマトリックスあるいは溶媒を用いた場合であり、 $[M + H]^+$ に水和したイオンが観察される。反応は次式(7)~(10)で進行するが、水はどこから供給されたのであろうか？また、こ

れらに関連して $[M + H]^+$ を形成するオキソニウムイオン $[H_3O]^+$ の供給も関連する。



LPI 法は大気圧下のイオン化で行われるから、大気の影響を受け易い。大気中の水分は質量分析計本体が減圧になっているので、強制的にピンホールに引き込まれる。試料上に流れる気流中の水分はコロナ放電によって発生した Ar^* によりイオン化されて $[H_3O]^+$ を形成し、さらに試料をプロトン移動反応によってイオン化する。分解し易い低分子量の過酸化物の 1 種であるクメンヒドロペルオキシドは $[M+H]^+$ が観測出来なかったが、試料の下部から水を揮発（自然状態）して供給すると水和イオンが伴うものの $[M+H]^+$ が生成した(Fig. 4)⁸⁾。

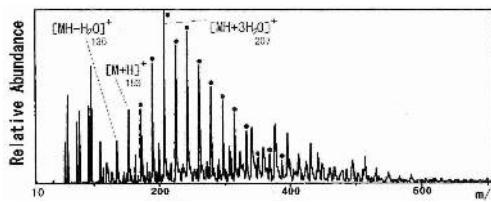
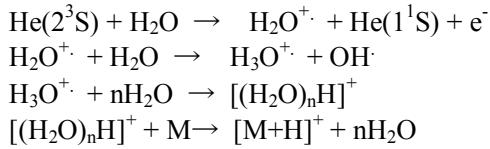


Fig. 4 Mass spectrum of cumene hydroperoxide by LPI method.

LPI 法は試料、溶媒（マトリックス）以外に、空気中の水は試料の $[M+H]^+$ を形成させる効果が大きい事が解った。更に、多数の水和イオンが試料の性質によって生成し易い事も解った。水和イオンの生成は式(10)に従うと思われるが、むしろ試料の分子内に水和し易い官能基の存在によると思われる。この水和イオンの消去は水より PA が大きい試薬を用いる事で当然消滅させることができる。水は $[M+H]^+$ の生成に有効な手段であるが、LPI 法に水を制御しながら外部から供給するのは難しい。また、 Ar ガスに添加する事は出来ない（通電して、放電が起きない）。

$[H_3O]^+$ によるイオン化

リアルタイム直接分析(Dart)⁹⁾による場合は、コロナ放電によってヘリウム(He)ガスを励起させた励起ガス ($He(2^3S)$ 、IE;19.8 eV) により水をイオン化(IE;12.6eV)させて生成した $[H_3O]^+$ (IE;11.73eV) のプロトン移動反応によって大部分の有機化合物 (IE;7~11eV) の $[M+H]^+$ を生成させる反応に基づいている。Ar の場合も He と同様と思われるが、



しかし、Ar*の良く知られた IE は $11.83(^1\text{P}_1)$ eV、 11.72 eV($^3\text{P}_2$)、 11.55 eV($^3\text{P}_0$)であり、このエネルギーでは水(IE; 12.6 eV)をイオン化できない。従って、 $[\text{M}+\text{H}]^+$ の生成もない筈である。しかし、実際には LPI 法で種々の化合物が測定されている。CI 法で試薬ガスとして Ar-水系を用いると $[\text{M}+\text{H}]^+$ の生成が認められるが¹⁰⁾、この場合は IE: 20 eV 程度と大きいEI法で行うので容易に $[\text{H}_3\text{O}]^+$ を発生させる事が出来る。水より大きい Ar* の IE を調べると、真空中で Ar を放電させると、Line Spectrum として 11.8 eV と 11.6 eV 以外に 13.5 eV と 13.3 eV がある。後者の値は水をイオン化させる事ができる¹²⁾。Ar*が加算 ($\text{Ar}^* + \text{Ar}^*$) すれば IE も 23 eV となり水のイオン化可能となる。しかし、平岡等は Ar* で発生する Ar⁺を観測しなかつたと報告している⁷⁾。我々も、LPI 法では観測出来なかった。多分に Ar の 3P 軌道の電子が放電によって転移した A* の 4S 軌道の電子が A* の 2 量化によって 4S 軌道が満たされ安定したためにイオン化させないのであろう。水のダイマーは構造が非対称であり最も不安定な状態であり、低い IE も 11.2 eV である。Ar*の IE (11.5 eV)より僅かに小さくイオン化が可能¹³⁾。水銀の発光輝線は主に 4.88 (254 nm) と 6.7 (185 nm) eV であるが、NIST の原子スペクトルデーター¹⁴⁾によれば、エネルギー強度は小さいが 185 nm 以下でも高範囲のエネルギーで発光しているので水銀による水のイオン化も考えられる。

なぜ？湿った Ar ガス気流中に設置した低圧水銀灯による大気圧下のイオン化を試みたか？

大気圧下のコロナ放電によるイオン化の LPI 法はイオン源の構造上、大気中の水分の影響を受ける。測定回数を繰り返す内に $[\text{M}+\text{H}]^+$ の量およびイオン化効率が入梅時に最も顕著なスペクトルが観察された。冬期でも、試料下部から気相の水を供給するとそれらのイオン強度は供給量に比例した。つまり、LPI 法は空気中の水のイオン化で生成する $[\text{H}_3\text{O}]^+$ によるプロトン移動反応で、試料の $[\text{M}+\text{H}]^+$ を生成する効果が大きい。定性的に $[\text{H}_3\text{O}]^+$ を生成させるには上記の気相による方法は有効だが、定量的ではない。含水した Ar ガスを用いる方法は水の供給量が定量的に行えるが、ペニギングイオン化は出来ない（放電が起きない）。けれども、大気圧下の光イオン化(APPI、特に断らない限り真空下の光イオン化(PI)は検討しない。）は可能で

ある。APPI は①ステップ状にイオン化させてるのでイオン化効率が良い、②EI 法(~70 eV)、CI 法(10 ~ 20 eV)より低いイオン化電圧でありフラグメントイオンの発生が少ない等の利点も見逃せない。APPI で用いるランプは希ガス（クリプトン、キセノン等）を封じ込めた放電管が用いられる。これらの希ガスの励起状態の IE は有機化合物(7 ~ 11.2 eV)および水(12.6 eV)よりも大きい。従って、励起ガスによる試料の M^+ あるいは励起ガスが水をイオン化し生成した $[\text{H}_3\text{O}]^+$ (11.73 eV)のプロトン移動反応による $[\text{M}+\text{H}]^+$ が生成する。一方、Ar ガスを用いた場合は、励起した Ar の IE (11.5 eV)は僅かに有機化合物より大きいから M^+ を生成させる。けれども、Ar*のイオン化エネルギーは水より小さい事から、Ar による $[\text{H}_3\text{O}]^+$ の生成は期待出来ない。従って、 $[\text{M}+\text{H}]^+$ の生成も可能性が小さい。因みに Cody⁹⁾の開発したリアルタイム (DART) イオン化は IE が水より大きい He ガスを励起 (19.8 eV) させたものを用いている。しかし、IE が He より小さい Ar を用いれば、試料のフラグメントイオンの生成が少ないので分子量関連イオンを検出するには Ar の方が有利である。 $[\text{M}+\text{H}]^+$ を生成させる種々の $[\text{H}_3\text{O}]^+$ の発生機構は、既に述べた。本研究の Ar ガスに含ませた水からの発生機構を考えると、コロナ放電によるイオン化でなく、APPI が良い。従って、高利得で $[\text{H}_3\text{O}]^+$ の生成を促すために、表題の“湿った Ar ガス流中に設置した低圧水銀灯による大気圧光イオン化(WAr-APPI)”の検討を行った。

湿った Ar ガス流中に設置した低圧水銀灯による大気圧光イオン化(WAr-APPI) の開発

装置は四重極質量分析計(Extrel EXM-2000)に WAr-APPI イオン源を装着したものを用いた。その模式図を Fig. 5 に示した。Figure 1 に示した LPI

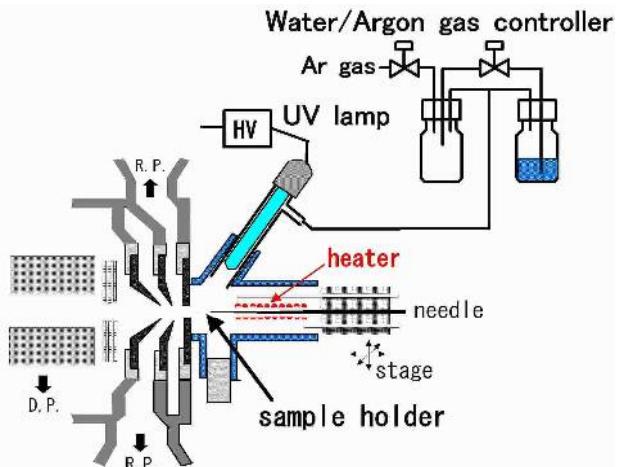


Fig. 5 WAr-APPI source.

イオン源と異なる点は、コロナ放電部を低圧水銀灯(ペンシル型、主な発光輝線は245 nmと185 nm)に、Ar ガスに水を任意の割合で混合したガスを水銀灯発光部の周りに供給した事である。実験条件、スペクトル測定方法はほぼ前報⁸⁾のとおりである。低圧水銀灯の外側に流す Ar ガスに、水を混合しないと、空気中の水分の $[H_3O]^+$ と $[H_3O + H_2O]^+$ が観測された(Fig. 6, Ar-N)。He ガスおよび窒素ガスではそれらのイオンは観測されなかった。電荷移動反応を利用した Horning 等の APCI による窒素ガスから $[H_3O]^+$ の生成は電子イオン化であって与えるエネルギーが大きい¹²⁾。供給する水量を増加($L < M < H$)させると Ar ガスおよび He ガス共、水

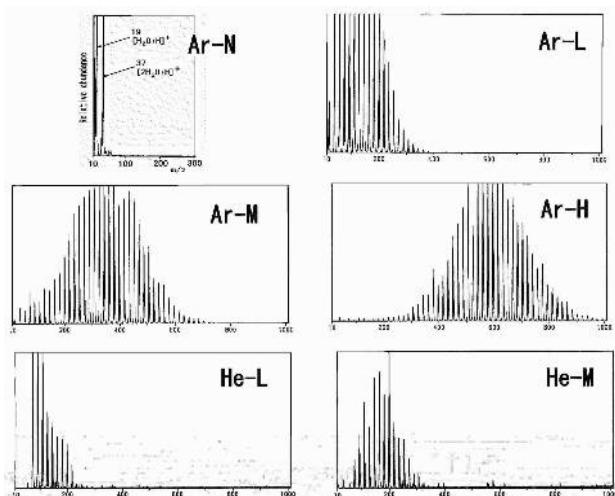


Fig. 6 Spectral change of water cluster ion by change in amount of water mixed with gas.

N: Feed water none (only the water of the atmosphere); L, M, and H: An increase in the quantity supplied of water increases in order of L, M, and H.

クラスターイオンが増加した。窒素ガスでは観測されなかった。He の Ar に比べてクラスターイオン数が少ないので IE が Ar より大きいためにクラスターイオンが破壊されたのであろう。Ar* の IE は水のモノマーの IE (12.6 eV) より小さい値に拘わらず、何故 $[H_3O]^+$ と $[H_3O + H_2O]^+$ が観測されたのであろう?。水分子を構成するクラスターの内、ダイマーの構造は非対称であり、従って非常に不安定な状態にある。この中性のダイマーはパルス的でなくなだらかな IE 曲線を描く¹⁵⁾。中性のダイマーの IE は 11.2 eV であり、Ar* (11.8 eV と 11.6 eV) によりイオン化される可能性が大きい。水のイオン化は低圧水銀灯からの水銀の放射光も考えられるが、窒素ガスを用いたときにはクラスターイオンが観察されなかったのであり得ないと解釈した。Ar ガスを用いた場合の水のクラスターイオンが多いのは試料の $[M+H]^+$ の生成に寄与する効果

が大きい事を意味する。亦、Ar* は試料より僅かに大きい IE で有るため、分子関連イオンを観測したい場合にはフラグメントイオンの発生が少ないので利点である。IE が Ar とほぼ同じの IE である窒素(1S²、2S²、2P³)は 2 原子の結合により 2P 軌道の電子が満たされて安定化したためにイオン化が起きないと解釈した。Ar ガス中の水の効果を示す例として、熱によって容易に分解する *t*-butyl peroxy laurate (PBL) を測定した(Fig. 7)⁶⁾。水を添

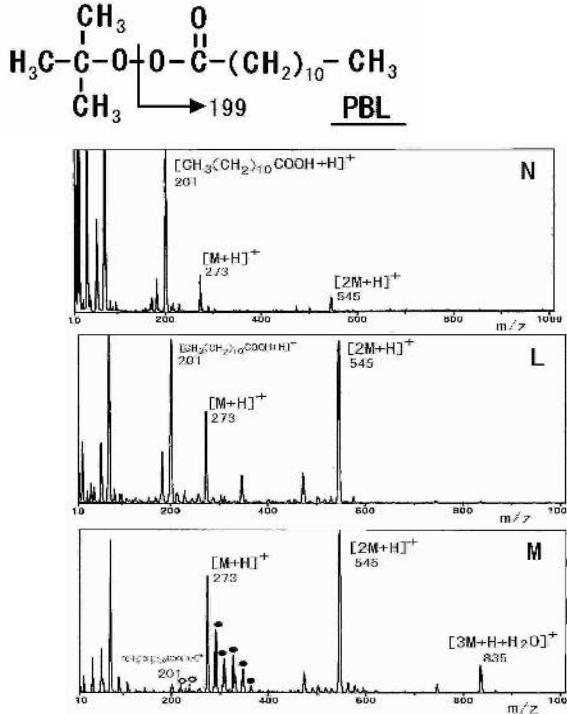
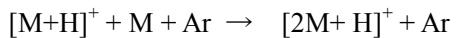


Fig. 7 Mass spectrum of *t*-butyl peroxy laurate by change of water in water/argon mixture gas.

N: Water none; L: Amount of water is a small; M: Amount of water is a medium

加しないと $[M+H]^+$ 強度は小さく、酸素—酸素間で解裂して生成したカルボン酸のプロトン化分子($[CH_3(CH_2)_{10}COOH+H]^+$, m/z 201)がベースイオンとして観測された。水を増やせば、このイオンは減少し $[PBL+H]^+$ 量が増加した。また、更に水量を増加させると、PBL の水和イオンも現れた。過酸化物の分解を抑制するために用いた水以外に、試料濃度を高めた状態で行ったのでプロトンバウンドダイマー ($[2M+H]^+$) も出現した。この $[2M+H]^+$ は $[M+H]^+$ と PBL を含む大気圧下のクラスタリング反応によって生成したものと考えられる。



また、PBL はカルボン酸基があるので、容易にプロトンバウンドダイマーを形成し易いだろう。

WAr-APPI を用いた薄層クロマトグラフィー (TLC)-WAr-APPI の開発

TLCは試料の分離に多彩な展開溶媒が選択出来る、分離（精製）した試料の回収も簡単であり、安価で簡単な装置であり、分離操作も容易であり、分離した試料も簡便に同定できる方法であり、広く用いられている。試料の同定は、目視（硫酸一重クロム酸カリウム溶液で試料を黒化する、ローダミン等で発色させる、UV光を照射して発光させる、等々）による方法が一般的である。機器による方法は光を照射して不透過部分を検出する（基盤はガラス板）（Fig. 8-B）あるいはガスクロ

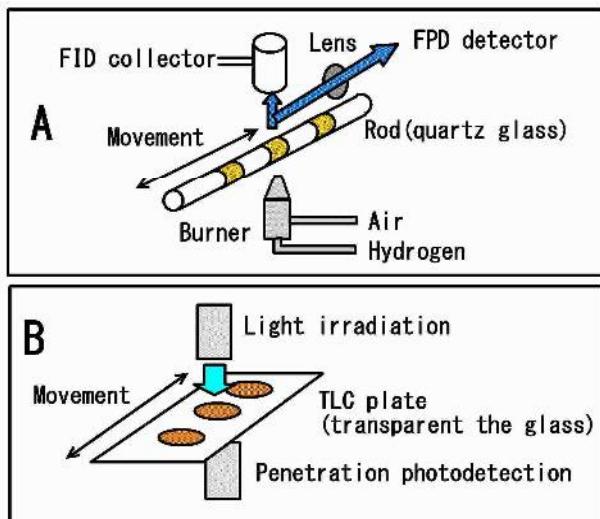


Fig. 8 Typical general detection procedure from thin layer.

A: Detection procedure of gas generated by combustion of sample.

B: Detection procedure by penetration light.

マトグラフに用いられる水素炎イオン検出器(FID)の応用(Fig. 8-A)等がある。特に、このFIDの方法は今回の開発した試料の脱着に応用した。FID方式は試料を燃焼させるために、分子の情報が得られない。試料のイオン化は試料を気相に導いたのちイオン化するのであって、気相化とイオン化は同時に実行しない。Figure 9に示した方法のイオン化はいずれもTLC基板上のシリカゲルに吸着した試料を斜め方向からエネルギーを照射して脱着後、種々のイオン化を行っている。DART、脱離エレクトロスプレーイオン化(DESI)、MALDIは大気圧下のイオン化であり、高速原子衝撃(FAB)(二次イオン質量分析(SIMS))は真空下のイオン化である。最近は試料の脱着にレーザーを用いる方法も採用されるようになった。これら試料の脱着の模式図をFig. 10に示す。Aは概略図で、BはTLC板に被覆したシリカゲルに吸着した試料を上からエネルギーを与えて脱着する方法で一般的にはTLC板に被覆したシリカゲルに吸着した試料を上からエネルギーを与えて脱着する方法で一般的に

行われている図である。この方法はシリカゲル層の厚さにもよるけれども、ガラスあるいはアルミニウム基板側の試料が脱着されにくい欠点がある。それに対してCはマトリックスを用いて試料をマトリックス層に抽出するので、より効率よく脱着できる。しかし、試料とマトリックスとの関係が問題になる。試料のイオン化は試料の気相化と同時に起きない事から、TLC板に吸着した試料を効

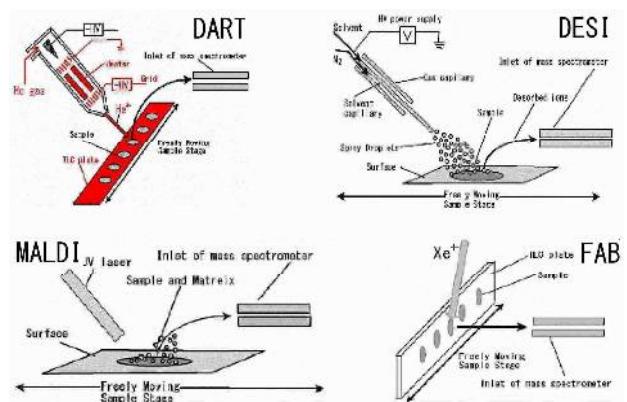


Fig. 9 Detaching and ionization method of sample adsorbed by TLC plate.

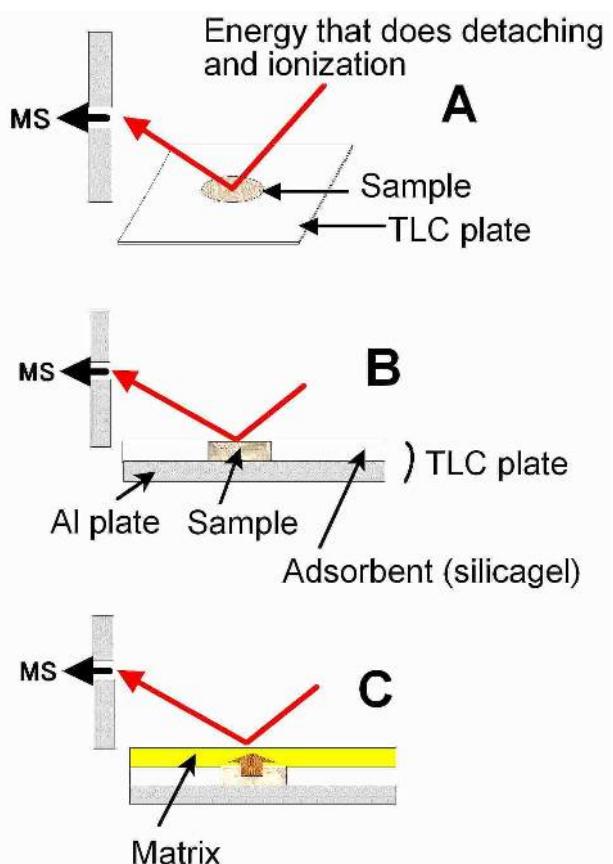


Fig. 10 Method of taking out sample from TLC plate by DART, DESI, and MALDI methods.

A: Schmatic diagram; B and C: Side view of TLC plate; B: No matrix; C: Matrix use

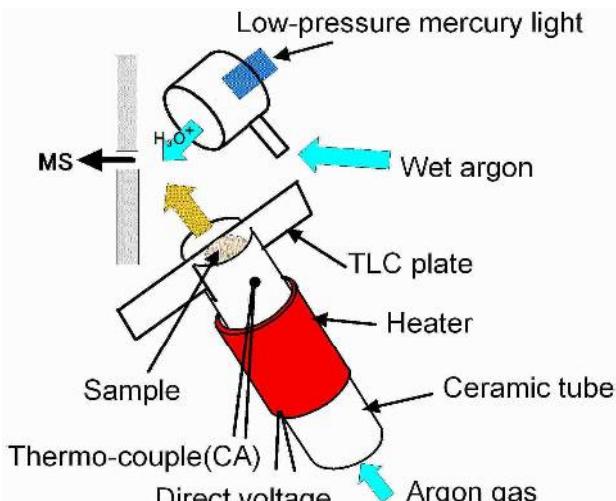


Fig. 11 Method of detaching development sample.

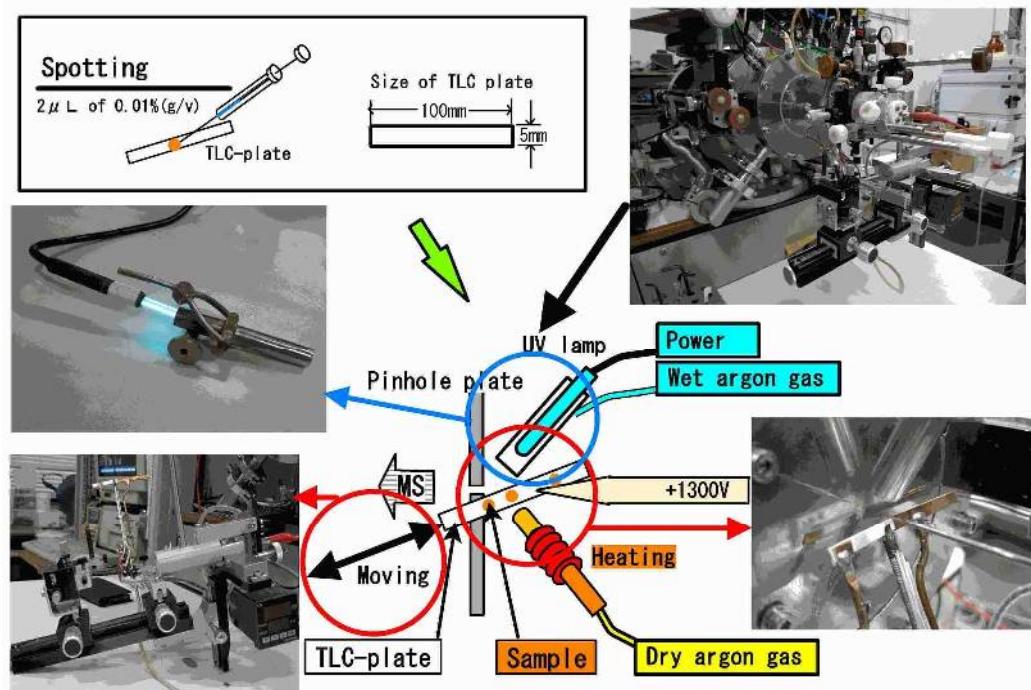


Fig. 12 Photograph in ion source of development TLC-War-APPI

率良く脱着し、イオン化する事を考案した。Figure 11 にはその開発した試料の脱着部分の模式図を示した。試料の脱着方法は、5mm x 100 mm の大きさに切削した TLC 板（アルミニウムあるいはガラス基板）をタンクステンパイプ（直径 3 mm）の上部を凹状に刻んだ部分に挿入し下部からパイプの途中を加熱して、Ar ガスを吹き付けて行った。アルミニウム基板は板厚も薄く、熱伝導率も良く、しかも表裏から加熱するので都合が良かった。加工(切削)も簡易鋏で容易に行えるのも良い。ガラス板はやや板厚の厚さ(約 1 mm)が難点で、タンクステンパイプも太めにする必要があった。温度制御はタンクステンパイプにアルメルークロメル(CA)線を溶着して温度を検出し PID 制御によって行つ

た。脱着した気相状の試料は WAr-APPI 法でイオン化した。Figure 12 は開発した WAr-APPI の $[H_3O]^+$ を生成させる低圧水銀灯を包んだ筒とその発光の様子、TLC 板を駆動しながら試料を TLC 板から脱着し WAr-APPI でイオン化する部分、TLC 駆動装置および TLC-WAr-APPI のイオン源の全体部分写真を提示した。Figure 13 はガスクロマトグラフの標準物質として用いられる室温で固体のステアリン酸メチルのスペクトルを提示した。 $[M+H]^+$ がベースピークとした単純なスペクトルを示した。同様に、室温で液体のラウリン酸メチルも同様に良い結果であった。両方とも、脱着温度は約 300°C で行った。TLC 板に被覆したシリカゲルに吸着した試料の脱着は熱を利用した断熱膨張を利用するので、瞬間に急速加熱して行うのが良い。試料

にもよるけれども、200~350°C が経験的に最適の温度であった。Figure 13 の最下段に示した 1,4-bis(1-methyl-1H-imidazol-5-yl)benzene の試料は DMSO 溶媒中で合成したものである。この試料溶液は核磁気共鳴(NMR)で測定した後に、試料の精製、脱溶媒(DMSO)なしに MALDI 測定を行う事は出来なかった。一旦、DMSO 溶媒を取り除いてから行う必要があった。DMSO 溶媒を取り除く手間、あるいは試料を溶解する DMSO 溶媒以外に適切な溶媒がない場合にはマトリックスの選択に苦慮する。本方法はこれらの問題を解決する。試料の脱着方法とイオン化法を併用する事で試料の合成後、直ちに脱 DMSO 溶媒する事なく分子量情報が得られる事ができた。

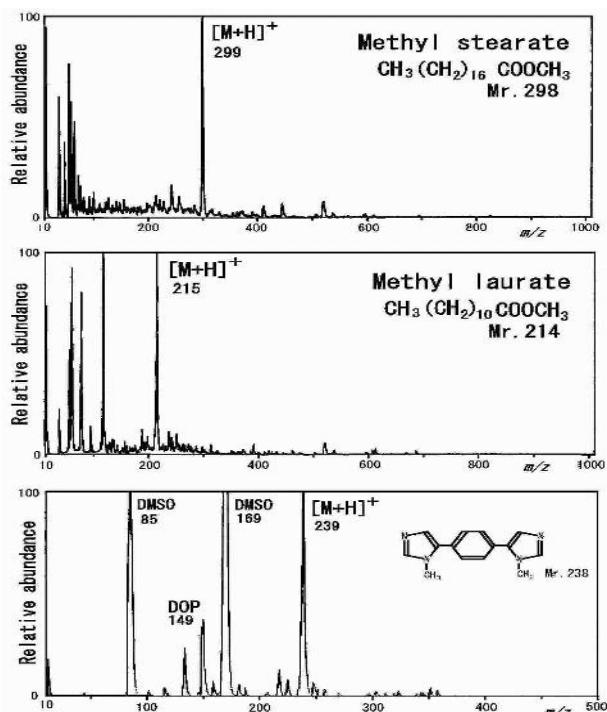


Fig. 13 Mass spectra of methyl stearate, methyl laurate, and 1,4-bis(1-methyl-1H-imidazol-5-yl)benzene including DMSO solvent synthesized.

大気圧ペニングイオン化(APPeI)を用いたTLC-APPeI/MS

TLC-WAr-APPI/MS は TLC に吸着した試料の脱着あるいは溶解した溶媒の影響を受けない気相下でのイオン化であることから、WAr-APPI に類似した LPI のイオンガンを用いて同様に検討した。

土屋は液体界面、あるいは凝縮層の液体のイオン化を提唱しているが、本方法では、明らかに気相でのペニングイオン化なので呼称を APPeI とした。Figure 14 はステアリン酸メチルを用いて検出限界を調べた。濃度 0.001%(w/w)の 6 ng でも観測

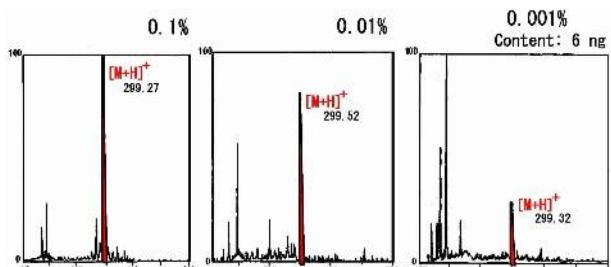


Fig. 14 The limit detection of methyl stearate.

が可能であり、通常の TLC の検出方法より優良である。Figure 15 は有機合成過程で生成する熱に不安定な化合物の試料を反応溶媒に溶けた状態で、NMR 測定後に試料管から取り出して行った。溶媒は DMSO 以外に、CDCL3 および THF の場合も検討した例である。熱分解したイオンも出現して、

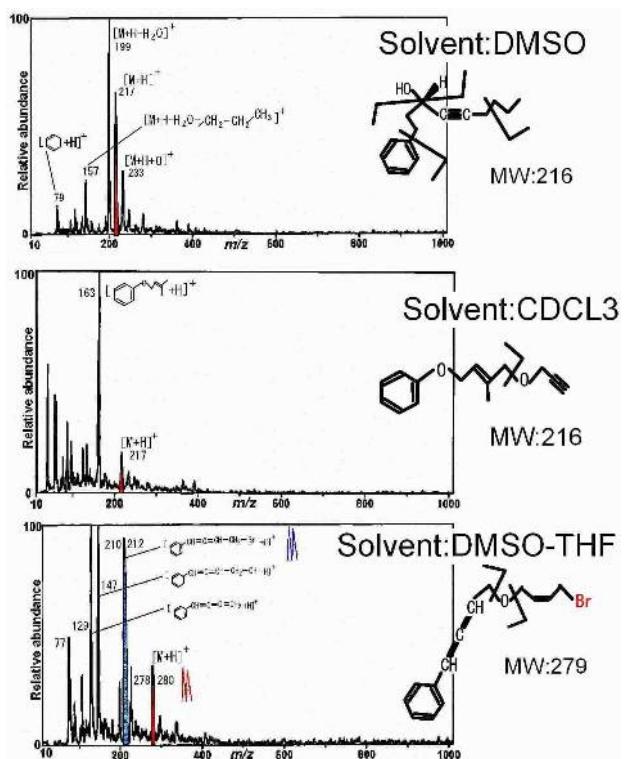


Fig. 15 Mass spectra of sample that contains DMSO, CDCL3, and DMSO-THF solvent

合成過程の良き指針となった。良好な結果が得られた。Figure 16 は分子内に B、N、S あるいは Ni を含む試料で行った。特に Ni 錯体化合物は、良好な結果が得られて研究者を喜ばせた。FAB に代わるイオン化方法として注目された。

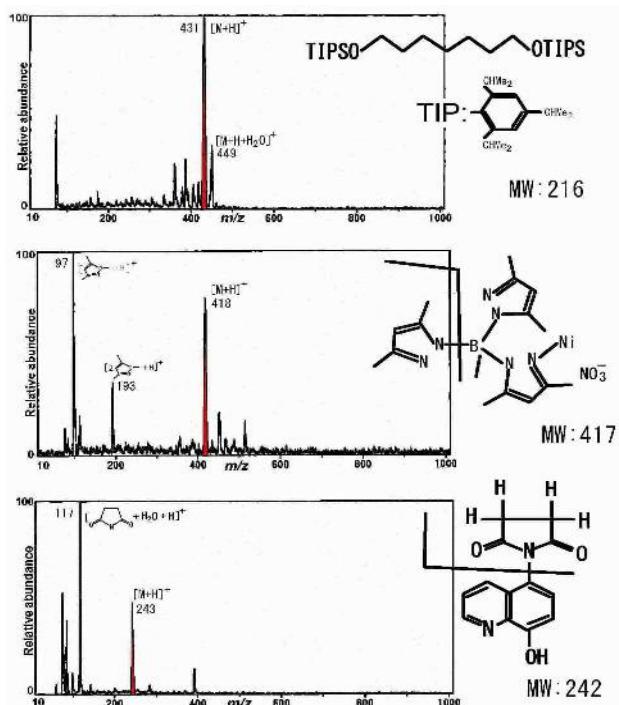


Fig. 16 Mass spectra of sample including B, N, Ni, or S in intramolecular.

まとめ

長年、過酸化物の測定に、土屋等が開発した LPI 法に注目して研究を行った。一応、測定の成果が得られ、報告して来た。その結果として、過酸化物の測定は過酸化物の分解を抑制しながら行うのが良いことが解った。水は過酸化物の分解抑制剤であり、大気圧イオン化で空気中（あるいは供給）の水を利用出来る方法を模索していた。DART-TLC の出現により、昔良く利用した TLC への応用を考えた。DART は He ガスを使用するので、ランニングコストが高い。そこで、長年親しんだ Ar ガスの使用を考えた。LPI の発展系では DART と同じであり、新鮮味がない。パルス状にイオン化する APPI に注目した。APPI は有機化合物の IE より大きい Kr 等を放電管内で放電させる方法が主流であった。また、ドーパントの使用も問題であり、ランプも高価である。高分子化学で樹脂の硬化に用いられる低圧水銀灯に着目した。水銀の発光輝線を利用すればとの想いであった。トライ・アンド・エラーで Ar ガスに水を混合させる方法を試みたところ、水のクラスターイオンが出現した。Ar、Ar*、水、 $[H_3O]^+$ 、有機化合物等の IE を考えると、疑問点が多い。しかし、開発した WAr-APPI 法は不明な点が多いが予期しなかった良い結果が得られた。およびそれを利用した TLC-WAr-APPI 法は十分 DART に対抗出来る方法であり、ランニングコストが安い、装置も小型であるし、ちょっと器用な方なら自作できるものである。因みに、著者も自作したもので検討した。このイオン源は装着する質量分析計を選ばないという優れた点も良い。尚、本方法は特許として 2 件神奈川大学から出願した。

References

1. Y. Mochida, Y. Yokoyama, T. Kawai, S. Nakamura, and M. Tsuchiya, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **42**, 207-215 (1994).
2. Y. Mochida, Y. Yokoyama, and S. Nakamura, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **46**, 246-249 (1998).
3. Hui Li, F.R. van de Voort, A.A. Ismail, and R. Cox, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **77**, 137 (2000).
4. M. Tsuchiya, H. Kuwabara, *Anal. Chem.*, **56**, 14-19 (1984).
5. Rogers D.E.C. and Derrick, P. J., *Biomed. Environ. Mass Spectrom.*, **19**, 490 (1984).
6. Y. Mochida, G. Arai, S. Nakamura, and M. Tsuchiya, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **49**, 161-170 (2001).
7. S. Fujimaki, H. Furuya, S. Kanbara, and K. Hiraoka, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **52**, 149-153 (2004).
8. Y. Mochida, G. Arai, S. Nakamura, and M. Tsuchiya, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **48**, 47-55 (2001).
9. R. B. Cody, *Anal Chem.*, **81**, 1101-1107 (2009).
10. Budzikiewicz, H., and Busker, E., *Tetrahedron*, **36**, 255 (1980).
11. (jiŘí Ševčík: *Detectors in Gas Chromatography*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1976, p.130.)
12. H. Tachikawa and T. Takada, *Low Temperature science Jpn.*, **64**, 31-40 (2006).
13. Ralchenko, Yu., Kramida, A.E., Reader, J., and NIST ASD Team (2010). Nist Atomic Spectra Database (Ver. 4.0.1),
14. Horning, M. G. Horning, D. I. Carroll, I. Dzidic, and R. N. Stillwell, *Anal. Chem.*, **45**, 936 (1973).