

# 卓上サイズのイオン付着・飛行時間質量分析装置

## ガス状試料をソフトイオン化し、リアルタイム・広質量範囲・高精度計測を実現

質量分析はさまざまな分野で利用される重要な分析法である。今回われわれはガス状の試料を、①分子を壊さずにソフトにイオン化し、②迅速・直接計測、③高精度計測、④軽質量から重質量まで広い質量範囲の計測ができる、卓上サイズのイオン付着・飛行時間質量分析装置 (IA-TOF) を開発した。これは、環境中の微量物質の分析、排出・発生ガス分析、材料・食品・医薬品分析など様々な用途に応用できる。

We have developed a new mass spectrometry based on a time-of-flight mass spectrometer combined with an ion attachment ionization technique (IA-TOF). An alkali ion attachment scheme can ionize organic molecules without producing fragment ions. The adduct ions distributing over a wide mass range can be investigated with a high mass resolution by time-of-flight mass spectrometers. A tabletop IA-TOF system was developed and applied to typical specimens in a gas-phase as well as in a solid-phase as a performance test. We have succeeded in a fragment-free ionization and a mass analysis with a high mass resolution over a wide mass range. The IA-TOF realizes an accurate and versatile real-time analysis.

齋藤 直昭 さいとう なおあき  
naoaki.saito@aist.go.jp

計測フロンティア研究部門 活性種計測  
技術研究グループ 主任研究員 (つくば  
センター)

1989年電子技術総合研究所に入所。2001年組織改編により産業技術総合研究所電力エネルギー研究部門主任研究員。2002年企画本部企画主幹。2004年計測フロンティア研究部門主任研究員、現在に至る。固体物理、超微粒子物性、レーザー・プラズマ技術など多様な研究を経て、現在は、電子・イオンビーム技術、質量分析技術等の研究開発を行っている。質量分析技術については、要素技術に関する新概念提案(第1種基礎研究)から、分析システムとしての最適化(第2種基礎研究)を経て製品化研究までの一貫した研究開発を実施している。



### イオン付着・飛行時間質量分析(IA-TOF)

質量分析の原理は、①試料をイオン化し、②それらのイオンを質量ごとに分離することである。ガス状試料の現在の標準的な分析法は、電子イオン化-四重極質量分析法(EI-QMS)である。この手法の欠点を克服するため、この研究ではイオン付着イオン化法(IA)と飛行時間質量分析法(TOF-MS)を組み合わせた。開発した卓上サイズ(約50cm×80cm)の装置本体は、イオン付着イオン化部、イオン輸送部と飛行時間質量分析部からなる(図1)。

### イオン付着イオン化法(IA)によるソフトイオン化

試料分子を壊さない「ソフトイオン化」の探求は、質量分析の最重要課題

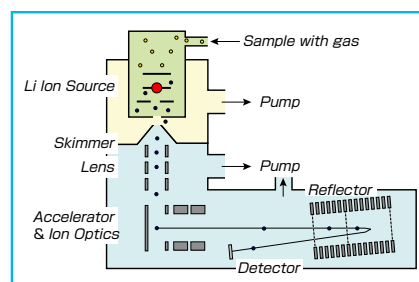


図1 イオン付着・飛行時間質量分析装置(IA-TOF)の概略図

の1つである。マトリックス支援レーザー脱離イオン化法が田中耕一氏、エレクトロスプレーイオン化法がFenn教授により開発され、両氏が2002年ノーベル化学賞を受賞したことは記憶に新しい。しかし、これらの手法はガス状試料に適用できないので、われわれの研究ではFujii教授らにより開発されたIA法を応用した<sup>1)</sup>。

IA法では試料分子Mにアルカリ金属イオンA<sup>+</sup>を付着させてイオンM+A<sup>+</sup>を生成する。付着で生じる余剰エネルギーは分子結合エネルギーよりも小さいので、試料分子が壊れることはない。次いで、第三体のガスで余剰エネルギーを取り去り、M+A<sup>+</sup>を安定化する。この研究ではアルカリ金属としてリチウムLiを用いた。

IA法には第三体のガス(100 Pa程度の窒素ガス:N<sub>2</sub>)が必要であるが、質量分離は超高真空中で行う必要がある。これが、IA法による高性能の質量分析ができなかった理由である。そこで、開発したイオン輸送部において、ガスを差動排気し、イオンを電界レンズで効率よく質量分析部へ輸送する。

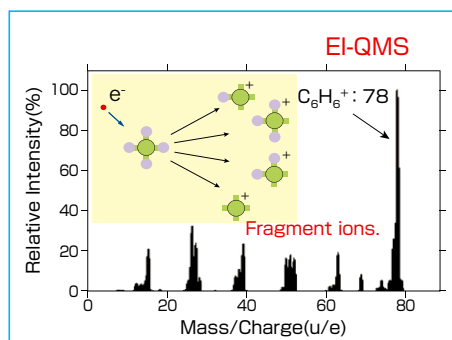
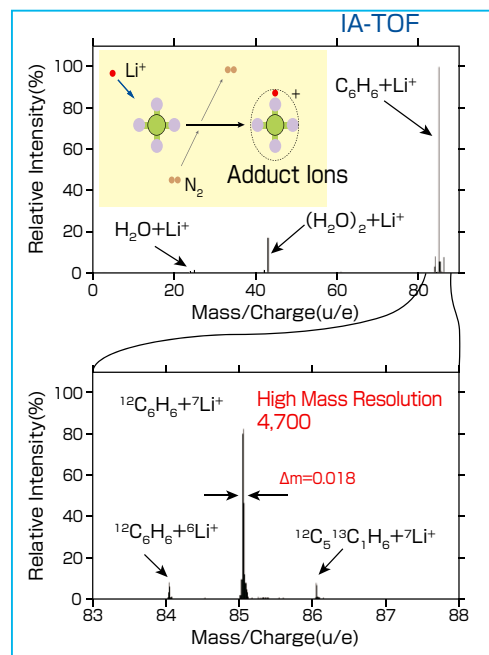


図2 (左) 電子イオン化-四重極質量分析法 (EI-QMS) により得られたベンゼン ( $C_6H_6$ ) の質量スペクトル。ベンゼンイオンだけでなく、ベンゼンが壊れたフラグメントイオンが多数発生するので、混入物があっても判別できない。また、低い質量分解能の計測しかできない。

図3 (右) イオン付着イオン化-飛行時間質量分析法 (IA-TOF) により得られたベンゼン ( $C_6H_6$ ) の質量スペクトル

試料分子を壊すことなくイオン化できるので、混入した不純物 (水) も同定できる。高い質量分解能により精密な分析ができる。



### 飛行時間質量分析 (TOF-MS) による高質量分解能・広質量範囲計測

TOF-MSでは、イオンを電場で加速し、一定距離を飛行させた後に検出器で検出する。飛行時間がイオンの質量の平方根に比例するので、飛行時間から質量を求めることができる。以前は大型装置でないと高性能は得られなかったが、装置全体の最適設計と時間分解能向上でこれを克服した<sup>[2]</sup>。開発したTOF-MSは、高速高電圧パルス電場による垂直加速部、イオン軌道制御系、リフレクタ、高速応答粒子検出系から構成されており、高質量分解能・広質量範囲を実現できる<sup>[3]</sup>。

### 大気中微量ガス物質の直接・高精度分析

大気中の微量物質の分析例として、窒素ガスで希釈したベンゼン ( $C_6H_6$ ) を計測した。比較のため、市販の電子イオン化-四重極質量分析装置 (EI-QMS) による計測も行った。

図2はEI-QMSによる質量スペクトルである。質量電荷比  $m/z = 78$  のベンゼンイオン  $C_6H_6^+$  の他に、イオン化の際に分子が壊れたフラグメントイオンが多数出現しているので、不純物が混入しても判断できない。したがって、混合試料の分析では、時間と手間のかかる前処理が必要となる。また、質量分解能は低く、整数質量が判別できる程度である。

これに対し、IA-TOFによる結果 (図3) は全く異なる。まず、フラグメン

トイオンがないので、混合試料でも直接計測できる。 $m/z=85$  近くの信号はベンゼン、 $m/z=25$  や  $43$  近くの信号は不純物として混入した水 ( $H_2O$ ) であると同定できる。次いで、高い質量分解能 (約5,000) により精密分析が可能である。リチウム ( $^6Li$ ,  $^7Li$ ) と炭素 ( $^{12}C$ ,  $^{13}C$ ) の原子同位体起因する分布も明瞭にわかる。すなわち、 $m/z=84.05$ ,  $85.05$ ,  $86.05$  の信号は、それぞれ、 $^{12}C_6H_6+^6Li^+$ 、 $^{12}C_6H_6+^7Li^+$ 、 $^{12}C_5^{13}C_1H_6+^7Li^+$  である。

### 発生ガスのリアルタイム・広質量範囲分析

IA-TOFは、固体状の試料の分析にも応用できる。発生ガス分析の例として、ポリスチレンの昇温時の計測を行った (図4)。スチレンモノマーなどの軽質量だけでなく、 $m/z=4,000$  程度の重質量まで広い質量範囲のガス・粒子を計測できた。われわれの知る限り、これら重質量粒子の観測例は初めてである。また、時間 (温度) ごとに刻々と変化する発生ガスをリアルタイム計測できるので、分解と気化のプロセス等の解明もできる。

### 今後の展開

この装置は、環境分野に限っても、大気・土壌などに含まれる有害物質の分析、工場や廃棄物処理時の材料・ガス分析などに適用できる。また、液状や固体状の試料を分解することなく気相中に取り出す技術と組み合わせれば、材料分析、食品・医薬品などの不純物分析、有機合成過程での反応管理などさらに多くの応用が可能である。

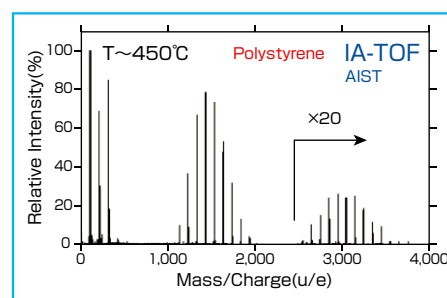


図4 ポリスチレンの昇温時に於ける発生ガスの質量スペクトル

高い質量分解能・軽い質量から重い質量まで広い質量範囲の計測を実現。時々刻々と変化する現象をリアルタイムで計測できる。

### 関連情報：

● 参考文献 [1] T. Fujii, Mass Spectrom. Rev. 19., 111-131 (2000). [2] N. Saito, et al, Jpn. J. Appl. Phys., 42, 5306-5312 (2003) [3] N. Saito, et al, 論文投稿中

● 共同研究者 南條純一 (計測フロンティア研究部門/東京理科大学)、大村英樹 (計測フロンティア研究部門)、小山和義、三浦永祐 (エネルギー技術研究部門)、鈴木祐一郎 (地圏資源環境研究部門)、塩川善郎、種田康之 (キヤノンアネルパテックニクス (株))、谷本充司 (明星大学理工)