

九州大学中央分析センター

センター  
ニュース

11

昭和60年12月

目 次

分析機器解説シリーズ(11) . . . . .	2
FT/MS(フーリエ変換質量分析計)	
トピックス . . . . .	9
半導体レーザーを光源とする近赤外スペクトロメトリー	
お知らせ . . . . .	12
・4軸型自動X線回折計の利用について	
・熱分析装置の設置	

分析機器解説シリーズ(11)  
FT/MS(フーリエ変換質量分析計)

工学部 高木 誠 松田 勲

1. 質量分析計(MS)

有機化合物や金属錯化合物の質量(分子量)や構造を知るために質量分析計が広く用いられている。装置の構成はおおむね次のとおりである。

まず、試料を適当な方法で真空中に分子状に分散させ、同時にこれをイオン化させる。イオン化には、試料分子に電子線や高速原子線をあてる、パルスレーザー光で急速に高温に熱するあるいは電子的に励起する、強い局所電場をかける、等の方法が用いられる(イオン化部)。次に、生成したイオンを電場によって加速したのち、磁場あるいは電場を用いてイオンの運動(弾道)方向を曲げ、 $m/z$ (イオンの質量と荷電数の比)値に従って機械的に分別する(イオンセパレータ部)。最後に、個々のイオン種(イオンビーム)を電子増倍管に導き、 $m/z$ 値とイオン量を測定・記録する(イオン検出部)。

試料分子は普通、電子を1個失った1価の陽イオンとして検知される。イオン化の際に与えられる余分のエネルギーのため、有機分子は部分的にこわれ、一般に多数の分子断片(フラグメント)を生ずる。これらも普通は1価の陽イオンをなしているので同時に検知・定量される。

現在広く利用されている質量分析計はすべて上述の原理によっている。ところが最近、イオンセパレータ部と検出部に全く異なる原理を用いた質量分析計が市場に現れてきた。これは従来型の質量分析計の機能をほぼカバーするほか、真空中にあるイオンの物理的性質や化学反応性があるがままの状態の研究する新しい手法を提供する。このことは、有機物理化学、錯体化学方面の研究者にとって特に重要である。何となれば、イオンが関与する反応は通常、溶媒が介在する条件下でのみ取扱い可能であったのに対し、FT/MSの手法を用いれば、イオンと中性分子の反応等を第三物質が全く関与しない条件で調べることができるからである。

## 2 . FT / MS の原理

FT / MS では、通常の方法により生成させた試料イオンを、一辺数 cm 程度の立方体をなす 3 対の電極板の内部に閉じ込める。この部分はイオントラップあるいは試料セルと呼ばれ、ここでイオンの分離と検出が同時に行われる。イオントラップ全体は外部からの強力な静磁場（超電導磁場）内にある。これは FT / MS 装置の中心部をなすものであるが、図 1 に概念を示すとおり、機構的に極めて単純なのが特徴である。

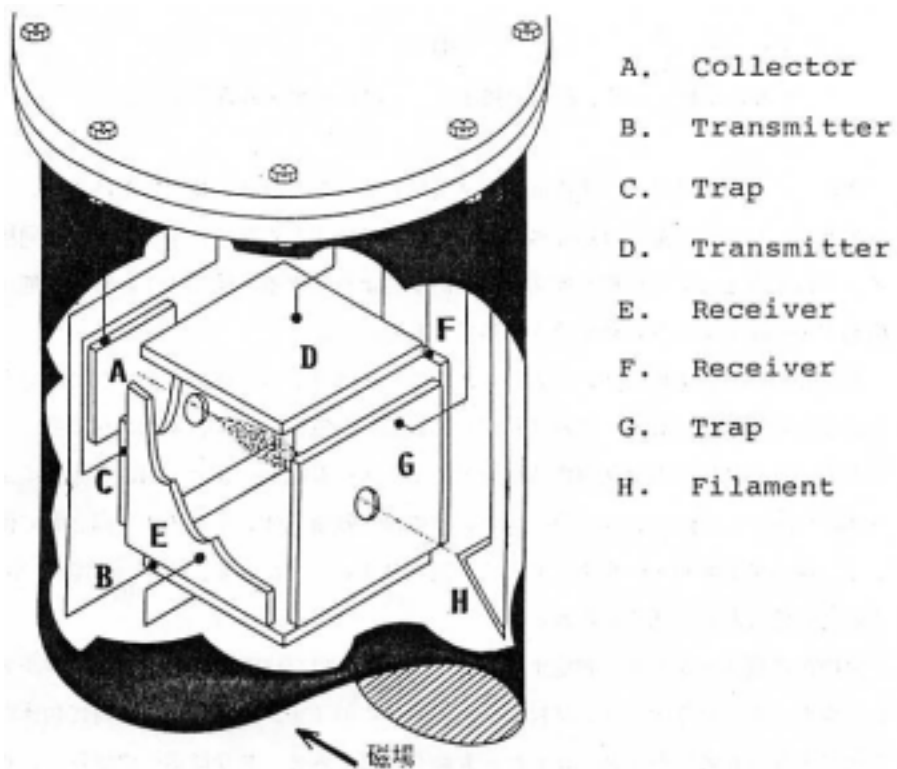


図 1. FT / MS 用立方体トラップセル(試料室)の構造。  
(Science, 226, 261 (1984) )

図1では、まずフィラメントHから発生する熱電子がコレクターAに向って加速される間に、イオントラップ内にある試料分子に衝突し、これをイオン化する（電子衝撃によるイオン化、EIモード）。発生した試料イオンは、C、G間にかけて数ボルトのトラップ電圧によってセル内に捕らえられる。同時に、各イオンが持っているランダムな運動エネルギーは、強力な磁場の作用でサイクロトロン運動に変えられる。すなわち、各イオンはトラップ内で、磁場の向きに垂直な平面内で回転するようになる。回転の周波数  $f$  は次式で示すように、イオンの質量数と逆数の関係にある。

$$f = a \cdot B/M \quad (1)$$

(a、定数； B、磁場の強さ； M、イオンの質量)

次に、この周波数に合う交流電場（共鳴周波数）を電極B、D間にかけて、イオンのサイクロトロン運動は励起され、回転の軌道は大きくなり、また同時に、同種のイオンはまとまって（位相を揃えて）運動するようになる、（図2.A）。この状態は、極めて短時間（マイクロ秒単位）に達成される。

B、D間の交流電場を除いても、イオンのサイクロトロン運動は基本的に励起されたままの状態に保たれる。これに対応して、E、F電極間には、イオンが接近したり遠ざかるたびに周期的な誘導電流が流れる（イメージ電流）。セル内は高真空（ $10^{-6}$  -  $10^{-9}$  torr）に保たれているが、イオンはやはり残留気体分子やイオン同志間で衝突して、次等にエネルギーを失っていく（図2.B）。したがって、イメージ電流は減衰する交流信号として捕らえられる。

実際に質量スペクトルを測定する場合には、励起用交流電場を極めて速いパルスとして掃引する。そうすれば、試料セル内のすべてのイオンを実質上、同時に加速励起することができる。パルスを止めたときからはじまるE、F受信器への信号は、したがって図2.Cに示すように、いろいろな質量に対応するイメージ電流の総和となる。このような時間軸に対する電流の信号を、数ミリ秒ないし数秒間デジタル記録し、これにフーリエ変換演算を行えば、元の周波数軸でのスペクトル、すなわち(1)式に従って質量軸でのスペクトル（つまり通常の質量スペクトル）が得られる。

測定が終了して、試料セル中のイオンが不用になったら、トラップ電圧を大きくするか、極性を反転することによってすべてのイオンを除去する（クエンチ）。これが終わってからまた新しい測定に入る。

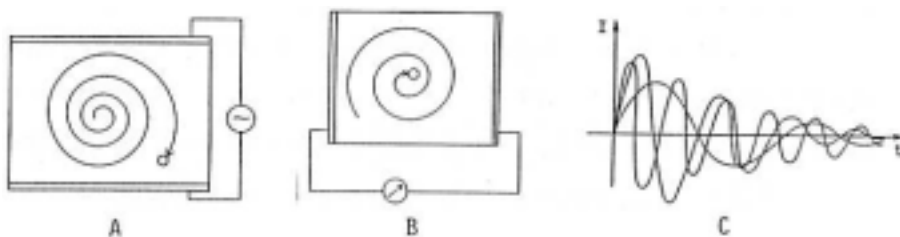


図 2. A、試料セル内におけるイオンのサイクロトロン運動の励起： B、サイクロトロン運動の減衰と受信きへのイメージ電流： C、質量の異なるイオンの混合物から生ずるイメージ電流の時間変化。（ニコレー・ジャパン FT-MS 資料から転載）

### 3 . FT / MS の特徴

利用する立場から見た FT / MS の特徴は次のとおりである。

システムの機構が単純で、機械的な調節部分が少ないため、運転操作の多くが単純キーによって実行可能。

従来型 MS に比して、生成されたイオンの検出能率が大きいいため、高感度の測定が可能。

トラップ電圧の極性を切り換えるだけで、負イオンの測定も容易に行える。

すべてのイオンを同時に検出するので、真の意味でイオンの分布状態そのまゝを知ることができる。

検出感度と分解能の向上は相反関係になく、両者を同時に向上させることができる。繰り返し測定を行って積算し、S / N 比の向上が可能。

イオンを試料セル内に “ 生きたまま ” 数秒間閉じ込めておくことが可能。これは、全質量スペクトルの測定の場合にも行えるし、また、特定のイオンのみを選び出したうえで行うこともできる。不用なイオンは、そのサイクロトロン共鳴周波数の交流電場をかけて強く励起し、セルの壁に衝突させれば消滅する。これは単純なキー操作で可能である。

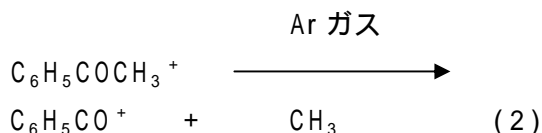
ダイナミックレンジは  $10^2$  程度。これは試料セル内で取り扱えるイオン量に限度があるため、大きな改善は望めない。これに対し、在来型の質量分析計では  $10^5$  以上にも達する。

#### 4. FT/MS の応用

すでに多数の研究がなされているが、ここでは有機化学分野に限り、FT/MS の特徴を良く表わす例を選んで紹介する。

図 3.A はドデカン (  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ 、分子量 170 ) とアセトフェノン (  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ 、分子量 120 ) の 2:1 混合物を EI モードでイオン化して得られる質量スペクトルである。試料セル内に多数のイオンが発生していることがわかる。これは、まず 120 amu より小さな質量のイオンをすべて励起するような強力な交流電場をパルス状で与え、励起されたイオンをセルの側壁に衝突させて消滅させる。次いで、121 amu より大きな質量のイオンも、同様にセルから除去する。この後に得られる質量スペクトルを図 3.B に示す。120 amu (  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3^+$  ) と 121 amu (  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COHCH}_3^+$  ) のイオンのみが残っていることがわかる。

つぎに、120 amu のイオンのみを適度に励起すると、このイオンのみがセル内で高速でサイクロトロン運動している状態になる。この状態のまましばらく置くと、このイオンは装置内の残留アルゴンガスと衝突し、次第に分解反応が進む。その後再びセル内の全イオンの質量スペクトルをとると、図 3.C のようになる。120 amu のイオン量は僅かになり、その代り 105 amu (  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$  ) のイオンが生じていることがわかる。121 amu のイオンはこの間反応に関与しないのでそのまま生き残っている。これら一連の反応は次のように表される。



次に挙げる例は、プロトンが付加したメタノール分子 (  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$  ) がガス状態で他のメタノール分子と反応して、プロトン化したジメチルエーテル (  $(\text{CH}_3)_2\text{OH}^+$  ) と水分子を生ずる反応である。微量含まれる  $\text{CH}_3^{18}\text{OH}_2^+$  イオンのみを残して、他のすべてのイオン種をセルから除去した。次いでこの  $^{18}\text{O}$  同位体を含むイオンを励起し、

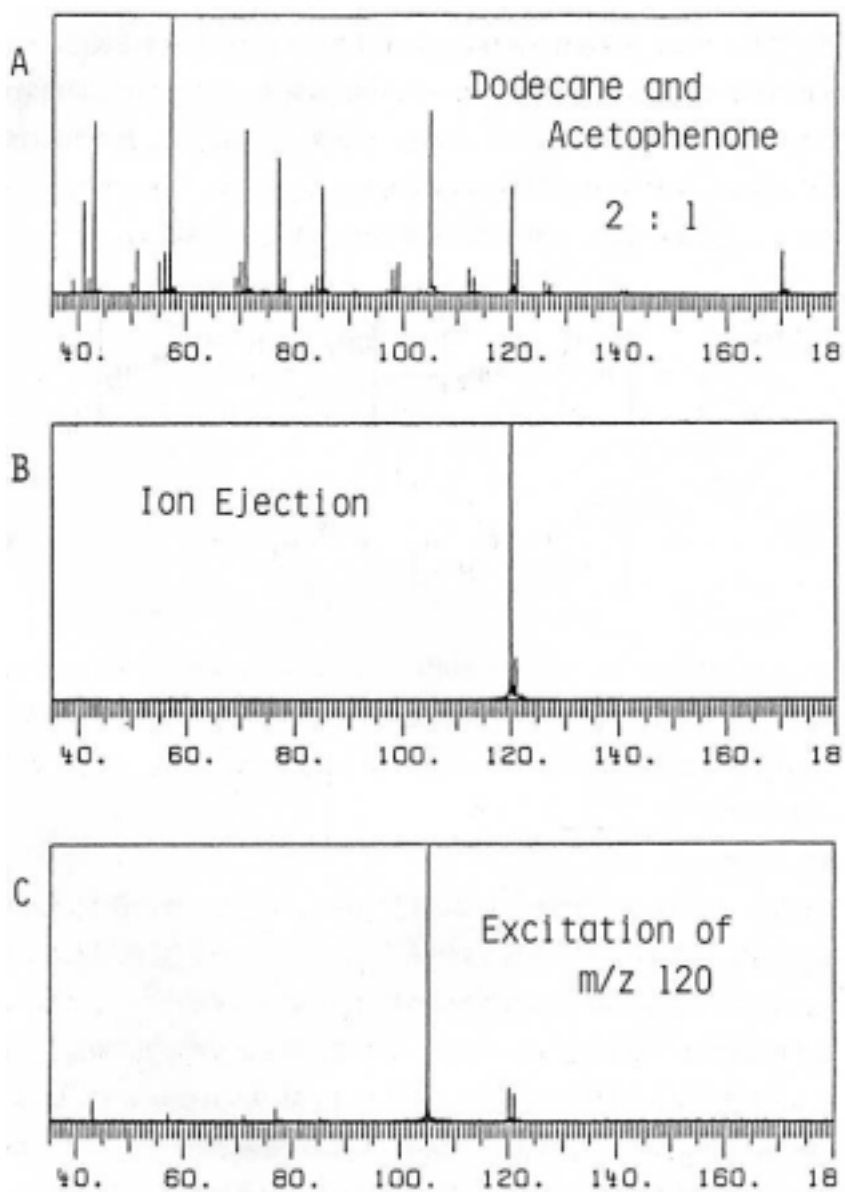
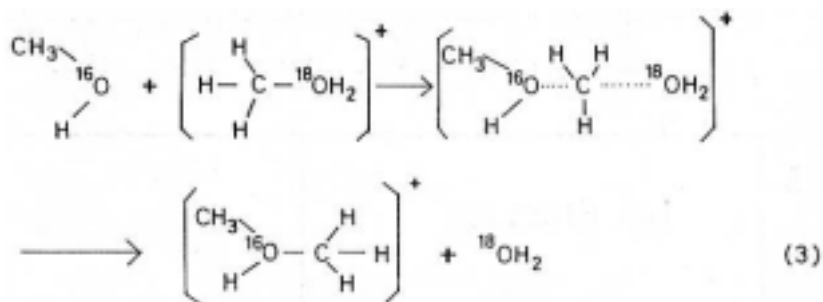


図3. 質量スペクトル。A、ドデカンとアセトフェノンの混合物(2 : 1)。E Iモード： B、120、121 amuのイオンを残し、他のイオンを試料セルから除去した後： C、120 amuのイオンを励起してアルゴン分子と衝突された後(ニコレー：ジャパンFT/MS資料から転載)

上述のアセトフェノンの場合と同様にして残留するメタノール分子と反応させた。反応後に得られたプロトン化ジメチルエーテルは、質量スペクトルの測定の結果すべて<sup>18</sup>Oを含まないものばかりであった。反応したメタノール分子は、酸素の同位体存在比から考えて、殆どがCH<sub>3</sub><sup>16</sup>O Hのはずである。したがって、気相におけるエーテル化反応は、次のようなS<sub>N</sub>2型の反応機構に従って起こると結論された。



さらに別の研究例では、レーザー照射によって固体の金属鉄からFe<sup>+</sup>をガス状でとり出し、これをFT/MSセル中でN<sub>2</sub>Oと反応させて托と舵とした。前者をさらにC(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>と反応させると、[Fe(OH)(H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>なる錯イオンが得られた。

## 5. ま と め

有機化学や錯体化学の分野で、通常の実験条件では取り扱い難い活性な化学種や、不安定な反応中間体の化学的挙動を調べるうえに、FT/MSは特に強化な武器となる。微量にしか得られない特殊な生理活性物質の正確な元素組成を一挙に知り、同時に化学構造についての知識を得るためにも、FT/MSは今後必須の機器になりそうである。FT/MSに関しては、最近広範な総説(M. L. Gross, D. L. Rempel, Science, 226, 261 (1984))がなされているので参照されたい。なお、本紹介記事をまとめるにあたり、ニコレー・ジャパン社FT/MS装置の資料を参考にした。最後に記して謝意を表す。



## 【トピックス】

### 半導体レーザーを光源とする近赤外スペクトロメトリー

九州大学工学部 川 畑 祐 司

レーザーを利用した分析法は、吸光法・蛍光法をはじめレーザーラマン分光法、レーザーマイクロプローブ質量分析法など多岐にわたっている。しかしながら従来の気体・固体レーザーは、高価で大型な装置が多く、実用分析機器の光源としては不向きな場合が少なくない。一方、半導体レーザーは光通信光源として近年飛躍的に性能が向上しており、例えばコンパクト・ディスクの読み取り用光源として身近に利用されていることは周知である。半導体レーザーはトランジスタ大で小型、安価であり、2V・100mAの電源で30mWもの高出力光が得られ、直接変調がかけられるなど操作性にも優れており、今後実用分析における光源としても広く利用されるものと期待される。そこでここでは、780～820nmの近赤外域で発振する半導体レーザーを光源とした高感度吸光・蛍光分析法を紹介したい。

通常の吸光分析法では、検出下限は光源の安定性により決まり、光源出力にはよらない。ところが、試料に吸収された光エネルギーを温度上昇に伴う体積膨張として検出する光音響法、あるいは温度上昇に伴う屈折率変化として検出するサーマルレンズ法では、光源出力に比例した信号強度が得られるので、レーザーのような高出力光源を用いることにより高感度な分析が可能である。図1に光音響法に基づく実験装置を示す。試料セ

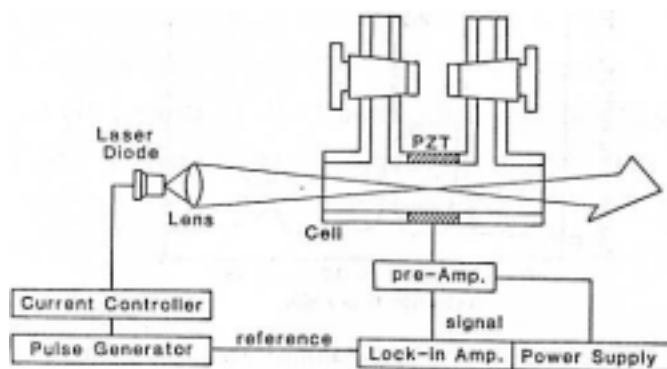


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

ルは完全に密封し、セル内部の圧力変化を圧電素子（P Z T）で検出する。モリブデンブルー法により発色させたリンを分析した結果、検出下限は 2ppb と求められた。サーマルレンズ法ではさらに 1桁低い検出下限が得られ、半導体レーザーを光源とした吸光分析において、実用上十分な感度が得られた。

近赤外域に強い吸収を示す有機色素には、フタロシアニン色素、ポリメチン色素、ナフトキノン色素などがある。これら色素の中には 20 万以上のモル吸光係数を有するものもあり、高密度・大容量光ディスクメモリーシステムにおける記録媒体として応用されている。さらに図 2 のようなポリメチン色素は強い蛍光を示すので、これら有機色素につ

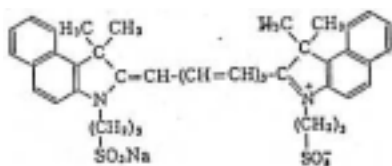


Fig. 2 NK2611

いて蛍光分析法が適用できると考えられる。ポリメチン色素混合物を高速液体クロマトグラフにより分離し、半導体レーザーを励起光源とした蛍光検出器により測定した結果を図 3 に示す。検出下限は色素 NK2611 について  $1.4\text{pg}$  ( $1.4 \times 10^{-12} \text{g}$ ) となり、メモリー媒体の高感度な分析が可能である。

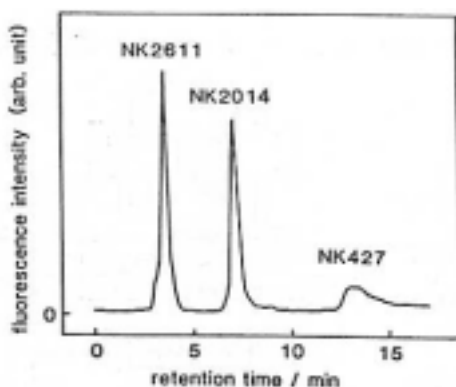


Fig. 3 chromatogram of polymethine dyes measured by semiconductor laser fluorimetry

さらに検出感度を向上するには、蛍光検出部のマイクロ化と光学配置の最適化が必要である。そこで図4に示すような内径 200  $\mu\text{m}$  の石英毛细管をセルとした蛍光検出器を試作した。半導体レーザー光は石英毛细管の直角方向より集光し、試料からの蛍光は石英毛

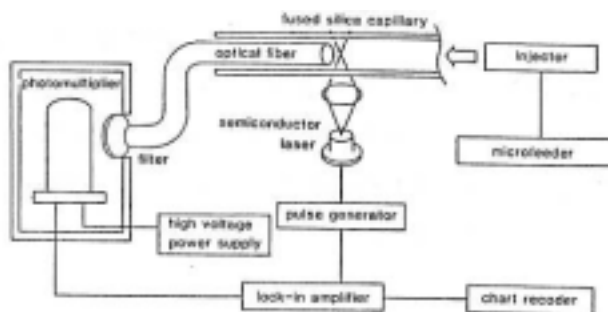


Fig. 4 Fluorimetric detector using semiconductor laser and optical fiber

細管に差し込んだ外径 125  $\mu\text{m}$  の石英光ファイバーで取り出している。光ファイバーで内部で全反射が起こる条件つまり最大受光角度が決まっており、この光学配置により毛细管壁における励起光散乱の影響を受けることなく、試料蛍光のみを検出することが可能である、検出下限はポリメチン色素 NK427 について 90 fg (  $90 \times 10^{-15} \text{ g}$  )、また流路における希釈を考慮するとセル容積 ( 3nl ) に存在する色素量は 140 ag (  $140 \times 10^{-18} \text{ g}$  ) となり、高感度に蛍光検出を行なえる。一般に近赤外域では実試料のバックグラウンドが小さい、あるいは生体組織における光透過率が可視光に比べて高いなどの特長があり、例えばこれら有機色素をラベル化剤とした極微量生体成分の蛍光分析、あるいはラベル化したガン細胞の診断・治療など半導体レーザーを光源とする新しい近赤外スペクトロメトリーが展開できるものと考えられる。

現在、最大出力 2.6W<sup>1)</sup>、最短発振波長 579nm<sup>2)</sup> の半導体レーザーも報告されており、さらに日進月歩の発展をとげている。今後半導体レーザーは科学の広い分野で手軽なレーザー光源として利用できるものと期待される。

1) W. Streifer et al., Laser Focus, 20, 100 (1984).

2) M. Ikeda et al., Appl. Phys. Lett., 45, 964 (1984).

## お 知 ら せ

### 4 軸型自動 線回折計の利用について

理学部 岡 崎 篤

オペレータ（町田光男）ならびに中央分析センター、世話講座（岡崎研）のメンバーに対するメーカー指導員による講習が、“測定”については3、4月に、“構造決定”については10月に行われました。その間のオペレータの努力と相俟って、一応、測定・構造決定が遂行できる状態となりましたので、当分の間、次の要領で共同利用を開始したいと思います。

#### 1．ユーザーの準備

試料が単結晶であることを、出来れば Laue 法など 線回折により確認し、適当なサイズ、形状に整形した上で中央分析センターに申し込んで頂きます。試料を球形に整形する道具はセンターに用意してあります。

#### 2．回折強度測定

使用 線などの測定条件と期日とを、オペレータ、装置責任者およびユーザーが相談の上決定し、測定はオペレータが行います。料金は1日当たり1万円ですが、低・高温アタッチメントを使用した場合は若干追加料金が必要です。これまでの経験では、測定は約3日で終わります。測定結果は磁気テープに記録してユーザーにお渡ししますので、各ユーザーは磁気テープ（600 フィート）を持参して下さい。

#### 3．結晶構造決定

原則として各ユーザーが九大大型計算機センターを利用して解析して下さい。磁気テープへの記録は大型計算機が受付ける format になっています。また大型計算機センターには、UNICS - 、 などの解析用プログラムが用意してあります。この件については、教養部物理学教室河野重昭教授の協力を得て下さい。なおオペレーターによる構造決定は、種々の条件が整った場合にのみ行うこととします。

#### 熱分析装置の設置（筑紫地区）

11月下旬中央分析センター熱分析室にセイコー電子工業(株)製熱分析装置 DSC20 及び DTA30 が設置されました。詳しい仕様や利用方法等につきましては次回センターニュースでお知らせします。