

一光子イオン化飛行時間型質量分析計 (LICA-MS) とその応用事例

中川 潤

株式会社 トヤマ

神奈川県足柄上郡山北町岸 3 6 5 1 - 1

nakagawa@toyama-jp.com

1. はじめに

弊社では、1993 年に飛行時間型質量分析計 KN-TOF-1800 の初号機を製作して以降、顧客の要望に合わせた形で、イオン化部まで含めた TOF システムを供給してきた。その後、JST（科学技術振興機構）等、国からの援助を得て、飛行時間型質量分析計を中核とした 3 種類の分析システム、すなわち、一光子イオン化小型質量分析計（LICA-MS; Laser Ionized Chemical Analyzer - Mass Spectrometer）、JET-REMPI 質量分析計（RTM-MS; Real Time Multi Component - Mass Spectrometer）、FIB-EB-TOF-SIMS（FIB Laser Ionized Nano Mass Imager）を開発した。

本講演ではそのうち一光子イオン化質量分析計の概要と共に、応用事例として、いくつかの計測結果を述べる。

2. 装置の概要

LICA-MS は 2006 年～2009 年に名古屋大学松見教授をリーダーにし、東京大学戸野倉准教授（当時、現東京大学教授）を開発担当者とした JST の先端計測分析技術開発プロジェクト「光イオン化質量分析による微粒子微量成分計測」によって得られた成果を発展させたものである。

装置全体を図 1 の写真に示す。装置サイズは 80x80x70 cm³程度で、すべての必要なコンポーネントが組み込まれている。専用の車に乗せて、実際に計測すべきサイトまで運搬し、キャスターによって発生源近傍に設置・計測することが可能である。電源は通常の家
庭用コンセント（100 V、15 A）で賄える電力に抑えられている。



図 1. 装置全体写真

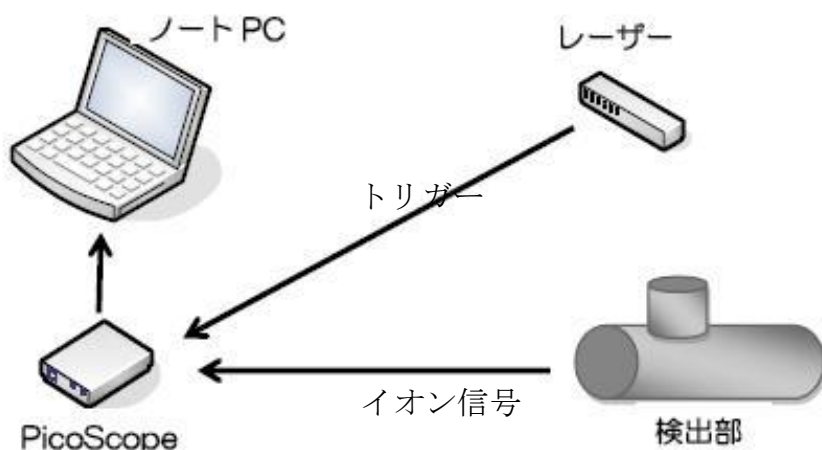


図 2. 装置構成

図 2 に概略構成を示す。MCP で検出されたイオン信号は PicoScope で信号を取得し、PC で積算処理や質量への変換処理、ヒストグラム処理、濃度コンター表示等がなされる。

TOF 本体はリフレクトロンタイプであり、チャンバー内部に高電圧を印加したドリフト空間を持ち、引出電極で加速されたイオンはこの領域で等速運動をし、リフレクター部で反射されイオン検出器 MCP に入射する(図 3)。二重配管から導入されたサンプルガスは、 $50\mu\text{m}$ のピンホールから TOF 軸に沿って入射され、YAG の 9 倍波(118 nm)のレーザーによりイオン化される。

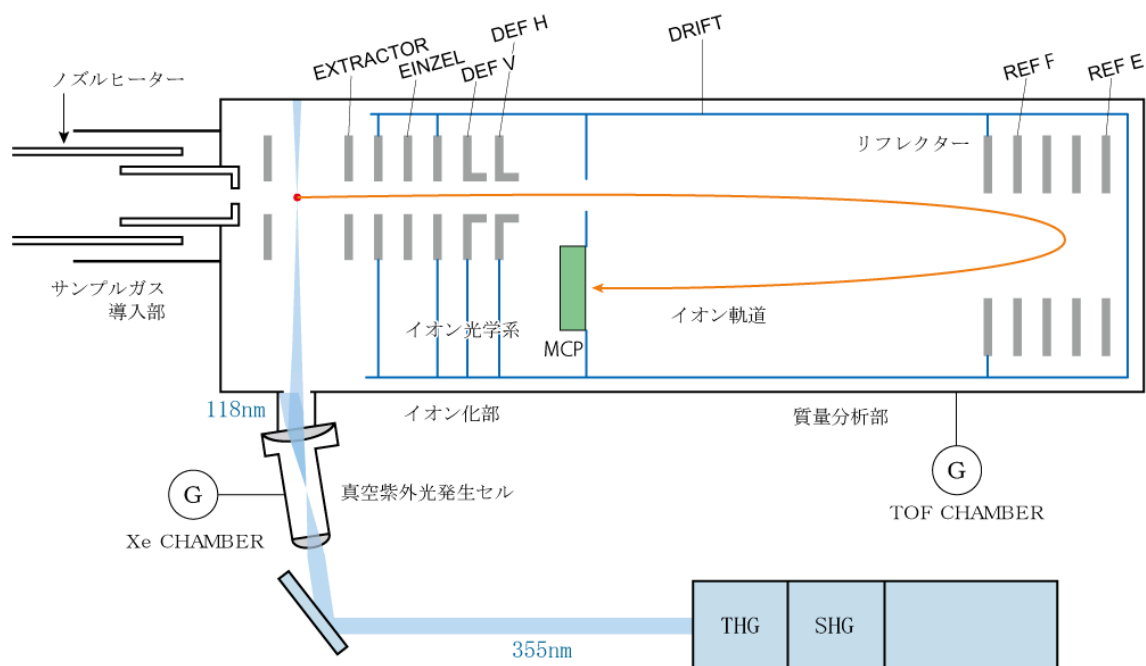


図 3. 検出部本体

チャンバー内は TOF 部、イオン化部に各々ターボ分子ポンプを設置しており、TOF 部で到達真空度 10^{-5} Pa 程度となる。サンプル導入時は TOF 部の圧力が 10^{-3} Pa 程度となるようにサンプル流入量を設定する。また、イオン化部と TOF 部の間には大部分の中性粒子は通過できないように、1 mm 径のスキマーを設け、さらに、イオン光学系を工夫することにより、イオンがスキマーを効率よく通過できるようにしている。両部の間は差動排気機構され、MCP への負荷を軽減している。

計測ガスは 1/4" 配管からサンプリングでき、ガスの大部分は直接ダイアフラムポンプで 1/8" 配管から排気され、実際にイオン化部に流入する量はごく少量である。そのため、サンプルの入れ替わりは早く、発生源からの距離にもよるが、数秒のオーダーでの濃度変化の計測が可能となる。また、サンプル導入管にはヒーターが設置されており、通常は 150 °C、短時間なら 200 °C 程度までの配管加熱を可能としている。

表 1 に LICA-MS の主な仕様を示す。

表 1. LICA-MS 仕様

質量分解能 ($m/\Delta m$)	800 (@ m/z 112)
検出器	MCP 有効径 145 [mm]
検出感度	10 [ppb] (Benzene S/N=3, 50sec 積算)
分析管本体サイズ	ICF152、長さ~450 mm
到達真空度	$\sim 1.0 \times 10^{-5}$ [Pa]

3. 一光子イオン化の特徴

イオン化用にはレーザー装置内部にある結晶により 3 倍高調波化されたものを、さらに、Xe セル中に集光、3 倍化し、計 9 倍波の光 (波長 118 nm、光子エネルギー 10.5 eV) を得ている。9 倍波を得るためのレーザーのアライメントは比較的容易で、Xe ガス中に 355 nm の光を集光すれば得られる。Xe ガス圧力はイオン信号を見ながら最適化できる。

一光子イオン化の特徴は、10.5 eV 以下のイオン化エネルギーを持つ分子しかイオン化できないことである。一般的に言って、低分子化合物はイオン化エネルギーが高いため、イオン化されにくい。大気中のメインの成分である窒素、酸素、炭酸ガス、水、Ar 等は一光子ではイオン化されない。このことは、通常、計測したい微量成分が窒素や酸素等の空気の主成分にマスクされにくいことを示している (実測スペクトルには窒素や酸素の弱いピークが計測されるが、イオン化確率が低い二光子イオン化によるものであり、大量にある窒素、酸素のうちのわずかな部分がイオン化されている)。シックハウス症候群の原因物質の一つであるホルムアルデヒドもイオン化されにくい。

他の大きな特徴としては、他のイオン化法、例えば、電子衝撃イオン化と比較して、フラグメンテーションが起こりにくいことがあげられ、実際にイオン化される分子のピークが一本だけ観測できることとなる。この性質は、質量スペクトルが非常に簡単になる特徴

を持つ。しかし、逆に言えば、親分子種のイオンしか観測できないため、同じ質量数を持つものの区別はできない。

4. 応用事例

ガス分析には、LICA-MS は有用な分析機器である。表 2 に適用先を示す。本装置は定常的に放出される揮発性物質を計測できるが、各物質濃度の経時変化の観測も可能であり、過渡状態の計測に威力を発揮する。以下にいくつかの計測結果を述べるが、ここで与えているアサインメントは質量数だけから類推したものであり、確定したものではない。

表 2. LICA-MS 適用先例	
におい-----	食品（食中毒安全管理、発酵度制御）
---	化粧品
---	口臭（ブレスケア、体調管理）
---	植物フェロモン
自動車-----	エンジン開発（燃焼メカニズム、燃費向上）
---	触媒開発（有害物質の除去性能）
---	車内発生揮発成分（素材メーカー、部品メーカー）
プラント-----	ゴミ焼却炉（大気環境、周辺環境保全）
---	印刷工場・塗料工場・化学工場
---	浄水場（危険物質混入検知）
医療-----	呼気（呼気診断、体調管理）
---	医療用ガスボンベ（異物・異臭モニタリング）
安全・安心---	爆薬・麻薬・硫化水素

図 4 にバナナの皮つき、皮なしの状態での質量スペクトルを示す。バナナの香り成分であるアセトアルデヒド(m/z 44)、プロパルギルアルコール(56)、プロピオン酸(70)、バレルアルデヒド(86)、ペンタノール(88)、オクタノール(130) 等が観測できている。

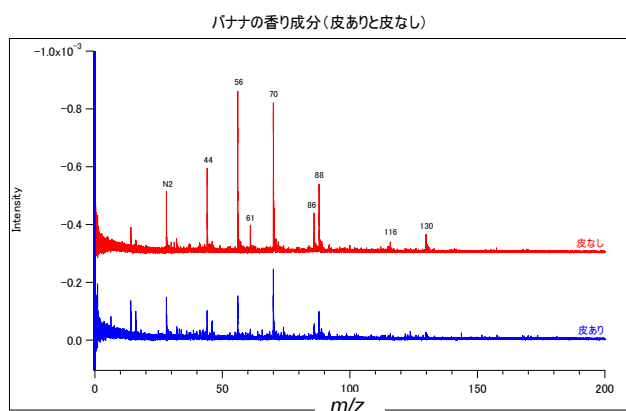


図 4. バナナ

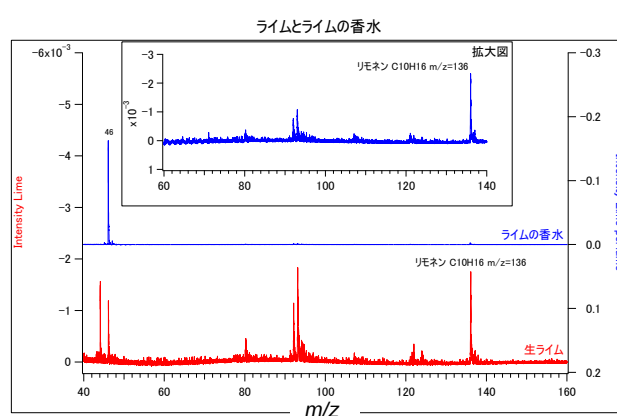


図 5. ライムとライムの香水

図 5 に生のライムとライムの香水のスペクトルを示す。ライムの香水には、エタノール(46) がメインの溶媒として含まれているが、高分子量側では両者はほぼ同じスペクトルを示している(リモネン(136)、アニリン(93) 等)。生ライムで特徴的なことは、エタノールが酸化されアセトアルデヒド(44) が存在していることである。

図 6 に喫煙者、一般者、たまたまレモンの飴をなめた後の者、糖尿病患者の呼気の計測例を示す。一般者の呼気は比較的きれいで、少量のアセトアルデヒドと、主成分のアセトン、イソブレンが計測されている。それに対し、喫煙者の呼気はこれらのもの以外に雑多な有機物が観測され、レモンの飴をなめた場合には、リモネン(136) を始めとする飴の成分が出ている。もっとも興味深いのは糖尿病患者の呼気で、 m/z 62 と m/z 88 に他者と明らかな違いのある特徴的なピークが出ていることである。これらは、グリコール、ジオキサンの可能性があるが、正確な分子の帰属にはより詳しい分析が必要となる。また、サンプリングの数が少ないので、糖尿病との因果関係を求めるには、より N 数を増やしていく必要がある。

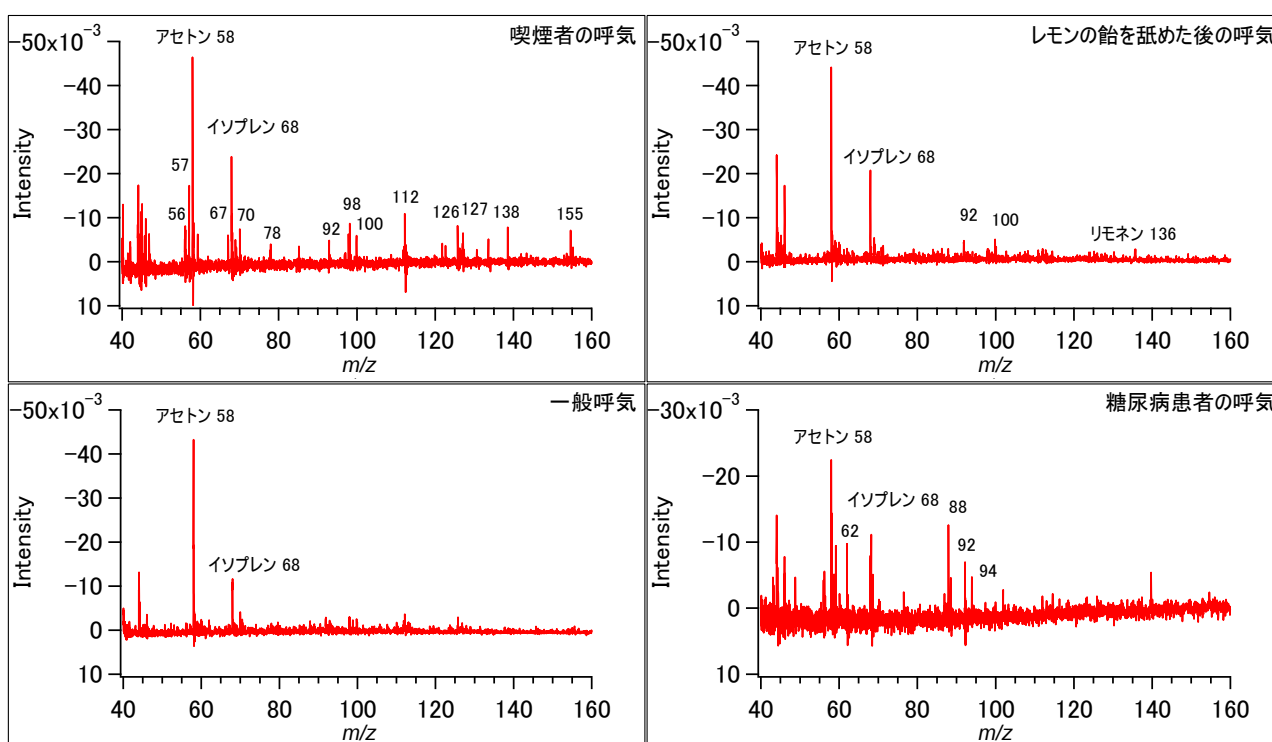


図 6. 呼気計測例

時間変化の計測結果例として、図 7、図 8 に 3 種類のバイオマス(木質 Lignin、おが屑 SawDust、丸太 Cylinder) を熱分解炉に入れ、熱分解により得られた成分ガスの経時変化を示す。Lignin はキャリアガス(Ar と CO₂) の違いも計測している。Lignin からは、比較的早い時間に HF(20) や C₂H₄(エチレン、28) 等の軽いガスやフェノールが分解生成物として排出される。また、H₂S(34) もバイオマス熱分解物として計測されている。SawDust や Cylinder から時間的な遅れはあるが HF、エチレンが計測されている。

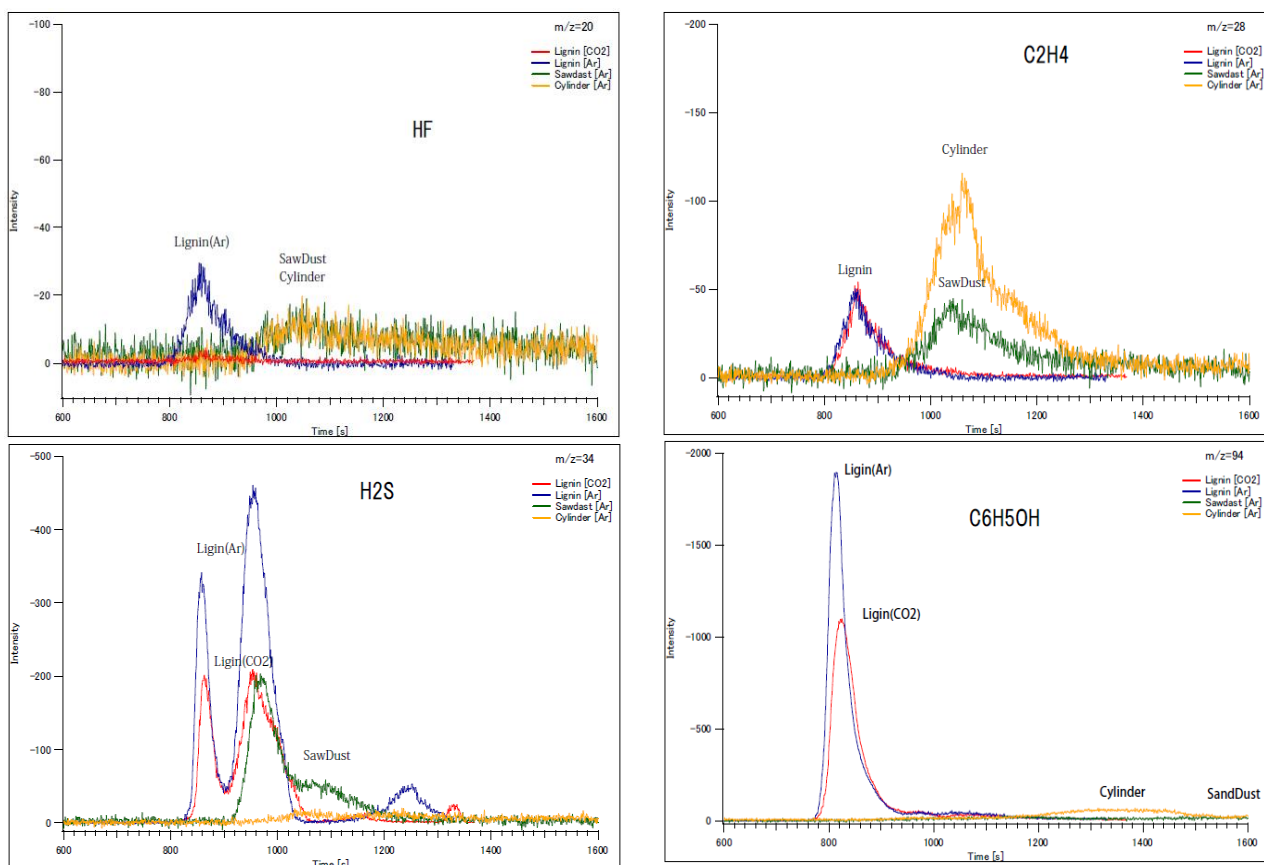


図 7. 熱分解炉バイオマスガス発生成分の時間変化

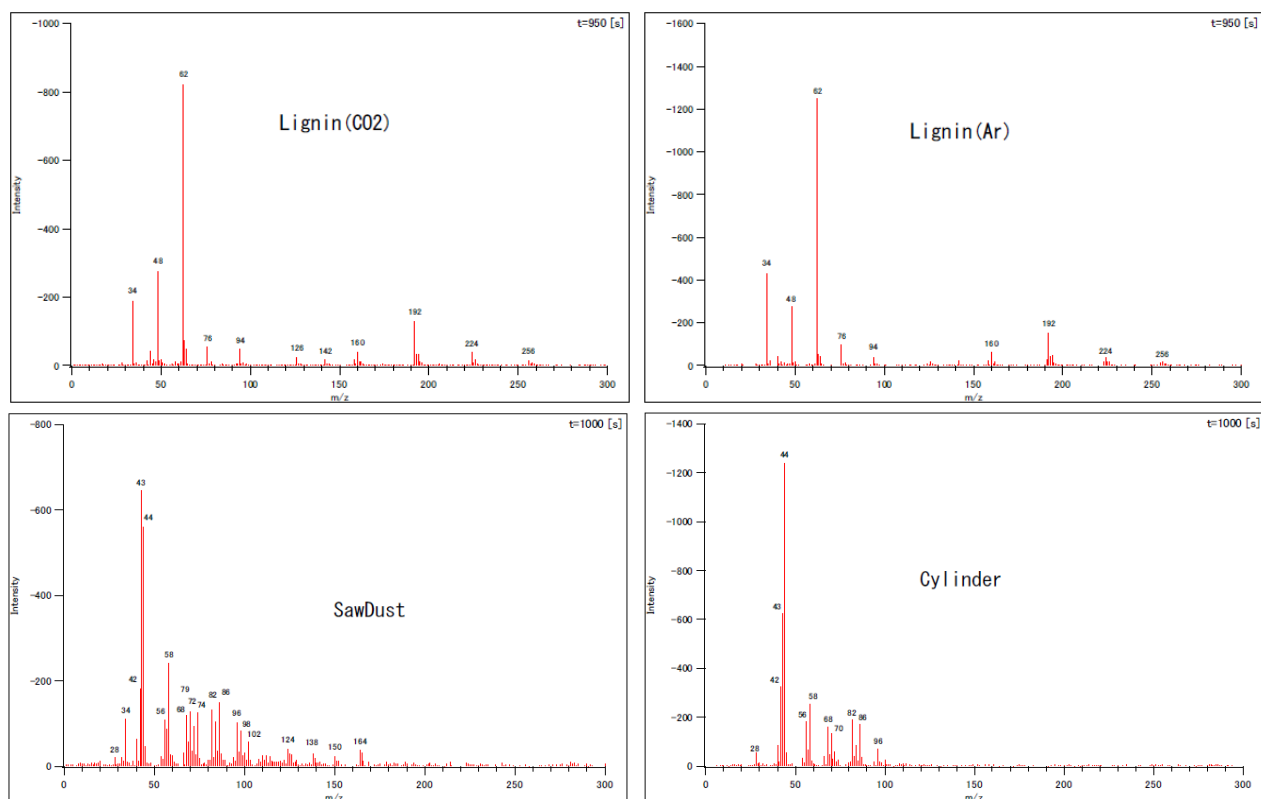


図 8. 加熱後 T=950、1000 秒における熱分解生成物のマスペクトル

図 8 には加熱開始約 1000 秒後のマススペクトルを示す。SawDust、Cylinder からは、 $\text{NH}(\text{CH}_2)_2$ (エチレンイミン、43) と CH_3CHO (アセトアルデヒド) または $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ (エチレンオキシド、44) が強く観測されているのに対し、Lignin からは計測されていない。

図 9 に自動車エンジン排ガスと速度との関係の計測結果を示す。真ん中の左に車速の時間変化を示す。イオン強度は真ん中のコンター図のより明るい部分がより強度の強いことを示す。下図は一酸化窒素 NO (30)、ベンゼン C_6H_6 (78)、ナフタレン C_{10}H_8 (128) の強度の時間変化を示す。また、右横の図は一定時刻(300、75、20 秒後)でのマススペクトルを示す。エンジンがあったまる前の低速運転時には比較的排気ガスが汚く、高速運転時には比較的きれいなガスが排気されることがわかる。

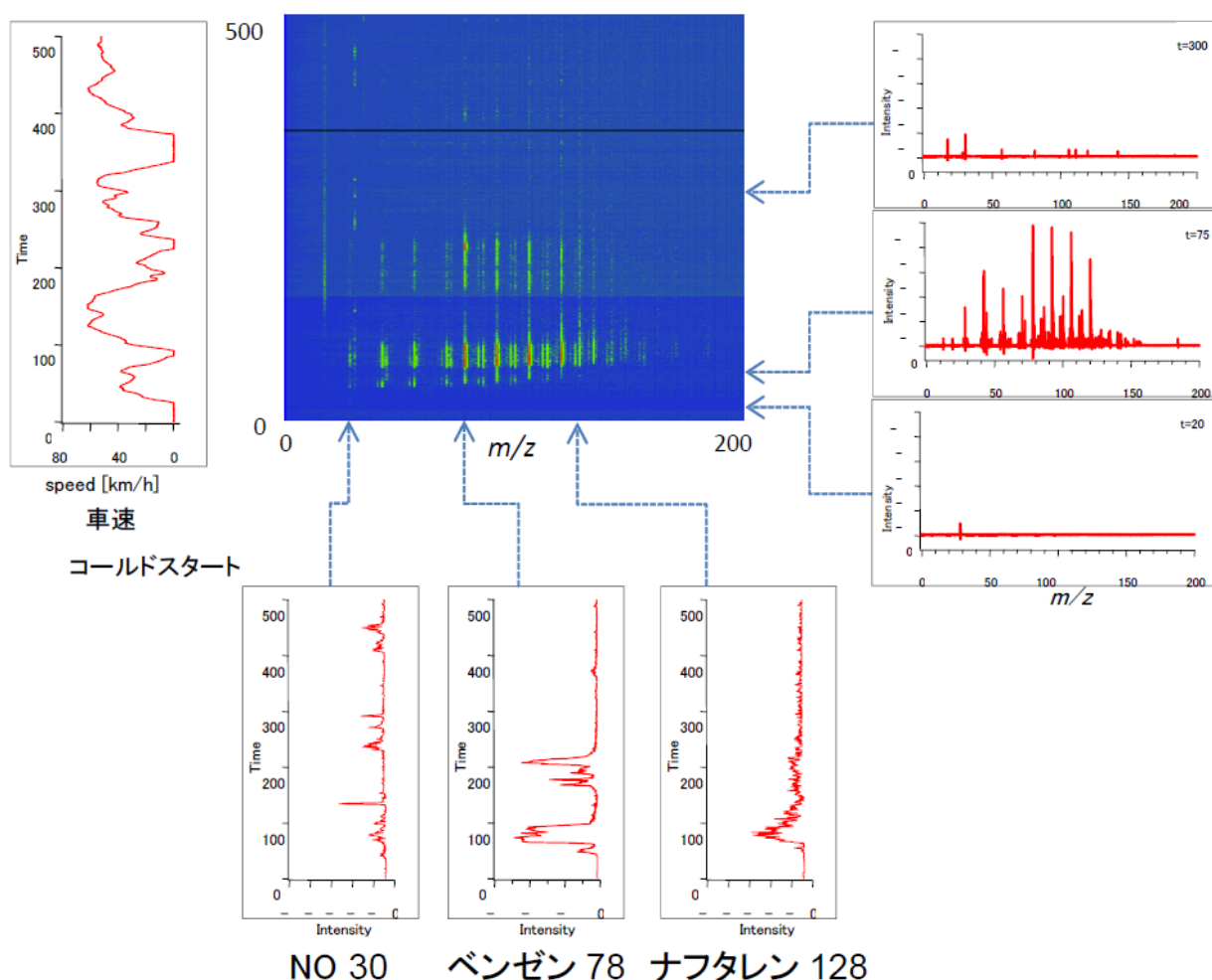


図 9. 自動車エンジン排ガスと車速との関係

5. まとめ

弊社で製造販売している LICA-MS について、その特徴といくつかの計測事例を紹介した。本品は定常的に発生するガスだけでなく、事象の経時変化をモニターするのにも有用である。

参考文献

N. Kanno and K. Tonokura, *Appl. Spectrosc.* **61**, 896-902 (2007)