

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：32661

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23310066

研究課題名(和文)長時間トラップ型気相移動度測定法の開発とナノ物質が関与する化学反応の追跡

研究課題名(英文)Development of Long-term Trap Ion Mobility Measurement System and Investigation of Chemical Reactions with Nano Materials

研究代表者

菅井 俊樹 (SUGAI, Toshiki)

東邦大学・理学部・准教授

研究者番号：50262845

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円、(間接経費) 4,380,000円

研究成果の概要(和文)：長時間トラップ型移動度測定装置を開発し反応追跡が可能となった。食塩水微粒子の測定では、食塩濃度に依存した2時間の大気中蒸発塩析出・湿潤過程が観測された。従来の測定では完全な球状のものしか構造がわからず、塩析出などはわからなかった。さらに構造が揃っている市販のポリスチレン粒子を新規開発したイオン化法を用いて測定したところ、2時間以上の電荷保存と μm サイズの粒子を重力に対抗してトラップ出来るだけの荷電が確認でき、環境微粒子の直接測定も可能であることが示せた。また高度制御型高周波・直流ハイブリッド電源を開発し、従来の10倍の20mm程度の移動も実現し、高精度測定も可能になった。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded to develop a long-term trap ion mobility measurement system and to investigate reactions on small particles. Two systems have been investigated. One is salt water solution particles and the other is polystyrene particles. In the former salt solution particles, their wet/vaporization and precipitation processes in two hours were observed. The precipitation processes are usually difficult to investigate with a known laser scattering method which requires perfectly spherical structures. In the latter polystyrene particles, we have succeeded to develop a new laser ionization method and to measure mobility in two hours. The results show that the charges on the particle are conserved for long time and they are enough to hold the μm sized particles against the gravity. The resolution of our system depends on the length of the ion movement. To improve it, we have succeeded to develop a controllable RF/DC power supply and to realize 10 times longer ion movement.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：気相移動度 長時間トラップ 構造変化 荷電状態 イオン化法

1. 研究開始当初の背景

我々はこれまでナノ物質が関与する反応を ms の時間で制御して 2 層ナノチューブを生成・精製し、さらにナノ構造を詳細に分析する気相移動度を開発・研究してきた。移動度測定とは図 1 に示すように、1 Torr から大気圧程度の不活性ガス中にイオンを導入し、静電場下でのドリフト速度を測定するものである。図 1 上のかさ高いクローバー型イオンは衝突断面積が大きいためドリフト速度が小さく、下のフラーレン型イオンはコンパクトな構造のためドリフト速度が大きい。このように、ドリフト速度によって構造を解析する手法である。イオン検出を適用できるように感度と速度に優れている。

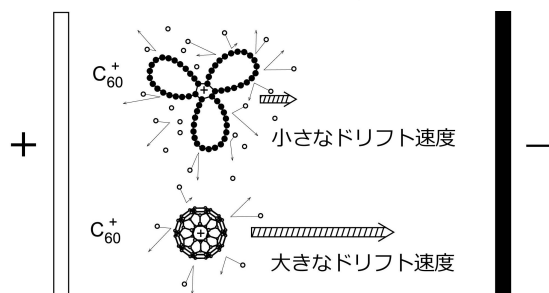


図 1 気相移動度測定のご概念

これまで、不安定なナノ物質に関して、ms 以下の瞬間的な構造は質量分析器 (MS) で測定され、一方数時間以上の安定性を持つナノ物質に関して、精製後透過型電子顕微鏡 (TEM)、X 線回折 (XRD) もしくは核磁気共鳴 (NMR) を用いて構造測定がなされてきた。この ms から数時間の間の変化に対応する、構造測定法が存在せず、不安定なナノ物質の ms 以上の構造変化追跡、安定とされているナノ物質についても、ms 程度の生成過程を経て安定構造に落ち着くまでの過程、さらに化学変化に対応する変化などは、解明されていなかった。

この ms から数時間の構造測定は以下の観点から困難であることがわかっている。

- A. 混合物測定
- B. ms 程度の迅速測定
- C. 不安定な物質保持

まず A. 混合物測定であるが、ms 程度で変化してしまう物質では、通常数時間以上の安定性が必要な精製過程を適用することが困難な場合が多い。この結果、生成直後に副生成物や溶媒など複数の物質が混入している試料を用いなくてはならないことを示している。本質的に高純度の試料が必要な NMR や XRD は適用しにくい。次に B. 迅速測定であるが、ms 程度で変化する物質には、ms 以下の測定時間で構造を判定しなくてはならない。XRD や NMR は数時間以上の測定時間を必要とするために速度的に適用できない。C. 不安定な物

質保持であるが、ナノ物質を初めとする対象物質は活性が高く、構造変化する可能性が高い。これらの変化が対象物質を保持する媒体、例えば NMR における溶媒や XRD における結晶効果、さらには TEM の保持グリッドなどによるものか、本質的なものかを区別するために、可能な限り保持媒体は不活性であり、不安定な物質を単独個別に安定保持する必要がある。

これらの要請を全て満たすものが気相移動度測定である。我々は 1~100 ms 程度の移動時間を持つ測定装置を用いて、金属内包フラーレンの構造およびその変化を網羅的に観測してきた。この手法は高速・高感度に構造測定が可能で、混合物や不安定な物質にも適用できるが、数日までの長時間測定は出来なかった。また、単一粒子の測定は出来ず、化学変化などの追跡も困難であった。これらの問題を解決するため、われわれは従来手掛けてきた、時間制御によるナノ物質生成と、気相移動度測定の一つのテーマを発展させ、今回新規開発する長時間トラップ型気相移動度測定装置の開発を着想した。

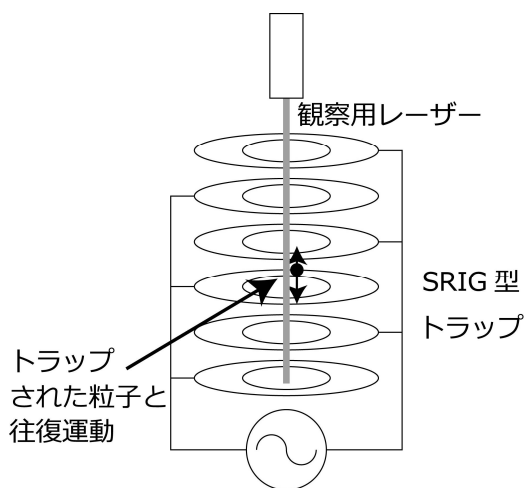
このような試みは、特にこれまで微少水滴やポリスチレン粒子に関して行われ、荷電させた後のイオントラップ、超音波などによるトラップ、光トラップなどによる顕微鏡観察、光散乱観察が良く行われてきた。光散乱測定では、完全な球形を持つ水滴のような微粒に関して nm レベルの測定が出来るが、わずかな変形も散乱パターンが大幅に乱れるため、適用範囲が極めて狭い。また顕微鏡観察では、サブマイクロのサイズを持つ粒子やマイクロメートル以上のサイズを持っていたとしてもそれらの nm レベルの微細な構造分解能を実現することは困難である。気相移動度測定は、粒子の気体中の運動にこれらの情報が全て現れるため、球形でない対象物の nm レベルのわずかな違いを認識することが可能である。

2. 研究の目的

ms 程度の短時間測定しか行われてこなかった移動度測定を数時間の時間追跡が可能ないように改良し、長時間長時間トラップ移動度測定法として開発・確立することが第一の目的である。この手法では図 2 に示す積層リング構造イオンガイド (SRIG = Stacked Ring Ion Guide) を活用し、ここに 10~50 kHz、1~2 kVpp を印加することで、荷電粒子を長時間トラップできる。さらに電極に数 Hz の低周波を高周波に重ねて印加することで、気相中を往復運動させ、その動きをレーザー照射と顕微鏡によって観察することでドリフト速度と構造を観察する。

このシステムではトラップ内での往復運動をさせることで数時間にわたる構造解析が可能である。さらに気体中に荷電粒子を保

持つため、物質本来の構造を安定に保つことが出来る。このシステムを開発した後、粒子の構造を中心とした構造と電荷量の変化を追跡することが第二の目的である。このことにより、トラップ型気相移動度測定システムの構造分解能、測定できる対象、そして測定手法としての限界や可能性を具体的に探ることが出来る。



高周波低周波ハイブリッド電源
図2 長時間トラップ型移動度測定装置

この測定手法は背景で述べたようにエアロゾルや微小水滴などの微粒子に広く適用できる。測定対象の構造は完全な球形で無くても良い上、構造分解能と高速度測定を兼ね備えている。顕微鏡観察像を動画として録画し、一コマごとの移動を観察することで、33ms ごと の構造変化を観察できる。また、低速度シャッターによる静止画像を数分おきに撮影することで、速度変化を往復運動軌跡の振幅変化として観察できる。

電荷量の測定も移動度測定において、特に微粒子など比較的大きな測定対象に対して重要である。従来の気相移動度測定は分子を検出対象にしている場合が多く、電荷量は素電荷一つ分、一荷であることが大多数である。二荷以上の荷電は高エネルギーとなるためきわめて起こりにくい。しかし、微粒子などの場合、帯電量が多くても生成エネルギーはそれほど上昇せず、電荷分布を持って生成される。移動度測定で直接検出するドリフト速度は、電荷量に比例するため電荷量を把握しなくては構造情報を引き出すことはできない。さらに長時間移動度測定を行う場合、電荷が保存されているかどうか大きな問題である。時間とともに電荷量が増える場合は、各時点での電荷量を把握する必要があり、解析がきわめて困難になる。

3. 研究の方法

図2で示す、トラップ型気相移動度測定装置を開発し、さらにトラップ用の高周波・低周波ハイブリッド電源を開発する。電源制作の容易さと、今回は質量の大きな微粒子を重

力に対抗してトラップ内に保持するため、高周波(RF)として比較的低い周波数の 20 ~ 50 kHz、電圧として 2 kVpp 程度の正弦波を用いた。移動度測定用の低周波(LF)として ~ 100 Hz、~ 100 V の方形波を用いた。制御にはマイクロコントローラーを活用し、様々な波形生成や制御、および複数台の電源の共同動作を実現した。

気相移動度測定では対象物質がイオン化している必要がある。このイオン化は気相移動度測定ときわめてよく似ている質量分析法でも重要であり、2002年のノーベル化学賞が「質量分析における生体分子のイオン化法開発」に対して与えられたように、波及効果の高い分野である。今回の測定では対象として微粒子をよく取り扱っているため、このイオン化法を微粒子に適用できるように新たに開発した。

さらにエアロゾルのように、対象微粒子の存在密度がきわめて小さい場合、イオン化後に、対象微粒子を効率よく測定するため、高度収束する必要がある。このため、生成したイオンを収束できるイオンファンネルを開発した。

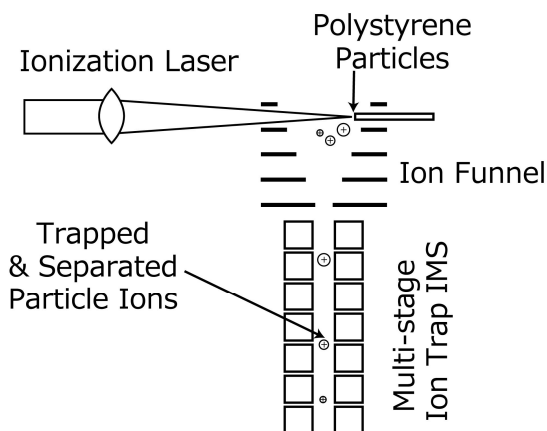


図3 イオン化および高収束システム付き長時間トラップ型移動度測定システム

以上の長時間、微粒子、高収束という条件を満たしたシステムを図3に示す。このシステムを用いて、ポリスチレン粒子および食塩水微粒子を2時間にわたって測定し、その構造変化と電荷量変化を追跡した。

4. 研究成果

多数の円孔電極を積層した SRIG を活用した長時間イオントラップ移動度測定装置での構造変化測定を行った。この測定で、どれだけ化学的な情報を得ることが出来るかを示すために、食塩水濃度を変化させ、帯電食塩水微粒子を作成しその変化を調べた。図4に示すように、食塩水濃度が、低い場合は、移動度測定の振幅が時間と共に単調に減少、すなわち粒子サイズが増大した。このことは、食塩水微粒子に大気中の水分が吸着したことを示している。しかし高い食塩濃度から生成した微粒子は、一度振幅が増大した後、15

分後から振幅が減少した。これは、生成直後の微粒子では蒸発が起こり、塩結晶が表面に析出し荒い表面を形成したため、生成直後は空気抵抗が大きく、移動度と振幅が小さいことを示している。しかしその後、この微粒子が空気中の水蒸気を吸収して、食塩濃度が減少することで、表面析出した塩が溶解し、なめらかな表面を持ち、移動度と振幅が増大すると考えられる。このようにして塩濃度が減少した後は、低濃度食塩水から生成した粒子と同様に湿潤過程により、微粒子サイズが増大し、振幅と移動度が減少していく。このように、サイズを通じて、化学的な長時間変化も捉えることが出来た。

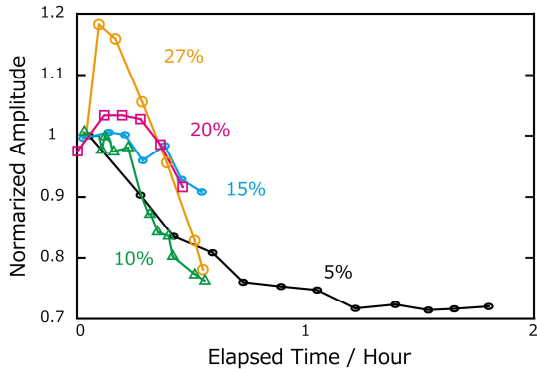


図4 食塩水微粒子の移動度・振幅変化の塩濃度依存性

このような水微粒子の長時間サイズ測定は、従来レーザー散乱光を活用して行われ、 μm の微粒子に対し nm 程度の直径測定精度を実現してきた。しかし、この散乱実験では測定対象が完全な球形でなくては、全く情報を引き出すことが出来ない。この移動度測定のサイズ精度は $10\ \mu\text{m}$ のサイズの粒子に対し 100nm 程度と、2桁以上光散乱測定よりも悪いが、完全な球形で無いこのような塩析状態の粒子サイズに関するもある程度の情報を導き出すことが出来ることがわかった。これは、非定型な粒子が想定される、ナノ物質や、さらに今後活用が期待できる環境微粒子の測定にとっても重要な性質である。このように従来手法では適用できない、測定対象にも適用できることがわかった。

このような微粒子測定では、電荷量を事前に規定することが大変困難なため、単一粒子の長時間変化を測定することは出来ない。このために、新たな手法を開発し電荷量を決定することに成功した。食塩水微粒子の場合、移動度実験による振幅を測定した後、トラップ用RFおよび移動度用LF印加を停止し、大気中の自由落下運動を引き起こした。この場合、粒子に働く力は、重力加速度によるもののみになるため、食塩水微粒子がほぼ完全な球形であることを仮定することで、粒子サイズを直接検出することが出来る。このサイズとすでに求めてある移動度の振幅結果から、電荷量が算出できる。このようにして求められた、食塩水微粒子のサイズと電荷量は図5

となり、粒子サイズとして $5\sim 10\ \mu\text{m}$ そして、電荷量として $10^{-14}\ \text{coul}$ 程度であることがわかった。サイズが増大するに従って、電荷量が増大した。食塩水微粒子は導電体球と考えられるため、表面電位に相当する電荷量/半径を調べたところ、粒子サイズが小さい方に、若干の上昇は見られるが、 $50\ \text{V}$ 程度とほぼ一定であった。これは粒子生成・荷電過程で、表面電位を一定にするような過程が働いたことを意味している。この表面電位は生成時に食塩水に印加した帯電用電圧 $10\ \text{kV}$ よりも遙かに小さく、微粒子形成時に、電位を下げる電荷分割過程、そして電荷中和過程が起きていることを示唆している。

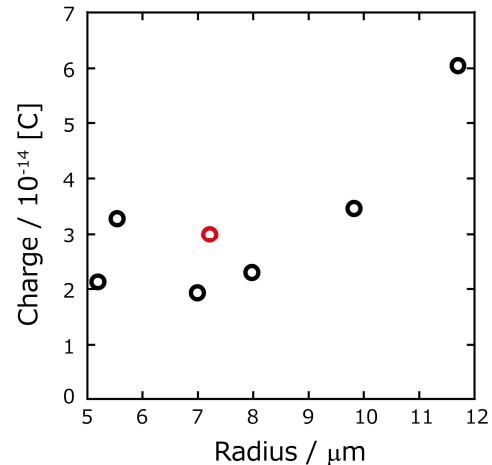


図5 食塩水微粒子サイズと電荷量

このように、長時間測定と絶対粒子サイズ測定が可能であることは証明されたが、電荷がこの長期測定期間中に一定値に保存されていなくては移動度変化が粒子の構造変化で行われたか、電荷変化で行われたかの区別が出来ない。長時間測定であるほどこの電荷の保存が測定上重要である。このために、構造が揃い、しかも測定期間中構造が変化する可能性が少ない、市販の直径 $10\ \mu\text{m}$ のポリスチレン粒子を開発したレーザー脱離イオン化法を用いてイオン化・移動度測定した。

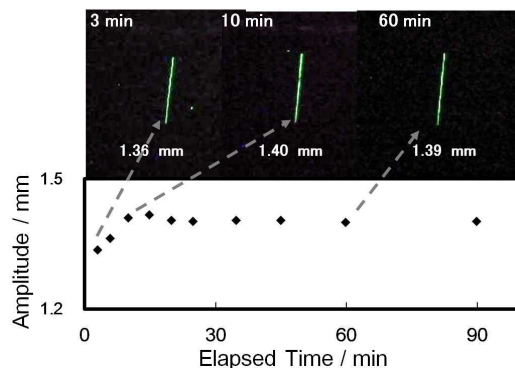


図6 ポリスチレン微粒子の長時間測定

図6に示すように、イオン化直後から10分程度は移動度の変化が起こったが、その後は2時間以上移動度が変化せず、これは構造と電荷がこの測定期間中は一定であること

がわかった。生成直後の変化は、イオン化に際しての加熱と変形によるものと現在は推測している。さらに、2時間にわたり振幅が一定であることは、この測定システムの安定性が極めて高いことも示しており、今後数日以上にわたる超長時間測定の可能性を示せた。

さらにイオン化した微粒子の高収束デバイスであるイオンファンネルの動作確認も行い、10倍程度の収束が行われたことも確認した。今後のチューニングでさらなる高収束と質量分析器への接続の可能性を示せた。

以上のように、本研究プロジェクトで当初の予定通り、長時間測定による構造変化を測定、化学的な状態変化を観測することに成功した。構造分解能は化学変化を捉えるのに十分な性能を持っており、今後環境微粒子などを測定する可能性を示せた。さらに、長時間測定に極めて重要な電荷保存と装置の安定性も空気中で確認でき、今後さらに長時間測定できる可能性も示せた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

T. Miyazaki, R. Sumii, H. Umemoto, H. Okimoto, T. Sugai, H. Shinohara, S. Hino, Ultraviolet photoelectron spectra of Lu atoms encapsulated $C_{2n}C_{82}$ fullerene, Chem. Phys. Lett., 査読有、555、2013、222-225

DOI:10.1016/j.cplett.2012.11.069

T. Miyazaki, R. Sumii, H. Umemoto, H. Okimoto, Y. Ito, T. Sugai, H. Shinohara, T. Zaima, H. Yagi, S. Hino, Ultraviolet photoelectron spectra of $Er_2@C_{82}$ (I), $Er_2@C_{82}$ (III), $Er_2C_2@C_{82}$ (I) and $Er_2C_2@C_{82}$ (III), Chem. Phys., 査読有、397、2012、87-91

DOI:

10.1016/j.chemphys.2012.01.007

菅井俊樹、イオンモビリティと質量分析、TMS 研究、査読無、2011、2011、1-17

[学会発表](計 37 件)

1. 菅井俊樹、廣芝泰祐、見上仁奈子、陣内涼太、複数段トラップ気相移動度測定装置の開発、第 94 回 日本化学会春季年会、2014 年 03 月 28 日、愛知県名古屋市千種区 名古屋大学工学部
2. 戸張雄太、小笠原一樹、千足昇平、丸山茂夫、菅井俊樹、FT-ICR 質量分析器による Co クラスタと水分子の化学反応追跡、第 94 回 日本化学会春季年会、2014 年 03 月 28 日、愛知県名古屋市千種区 名古屋大学工学部
3. 菅井俊樹、廣芝泰祐、見上仁奈子、気相移動度分析システムの開発、第 46 回フ

ラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2014 年 3 月 3 日、東京都文京区東京大学伊藤国際学術研究センター伊藤謝恩ホール

4. 菅井俊樹、透過電子顕微鏡と気相移動度によるナノ炭素測定、第 7 回東邦大学複合物性研究センターシンポジウム(招待講演)、2013 年 12 月 7 日、千葉県船橋市 東邦大学理学部 5 号館
5. 菅井俊樹、イオンモビリティ質量分析の原理、イオンモビリティ質量分析の勉強会「イオンモビリティ質量分析の原理と最新動向」(招待講演)、2013 年 12 月 4 日、東京都品川区 微生物化学研究所 別館会議室
6. 菅井俊樹、気相移動度分析システムと解析ソフトウェアの開発、第 61 回 質量分析総合討論会、2013 年 9 月 11 日、茨城県つくば市 エポカルつくば
7. 菅井俊樹、廣芝泰祐、見上仁奈子、気相移動度分析システムの開発、第 45 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2013 年 08 月 05 日、大阪府豊中市、大阪大学大阪大学会館
8. 菅井俊樹、初学者用 IMS の紹介:ナノ物質構造解析法としての質量分析と気相移動度分析、第 2 回イオン移動度研究会(招待講演)、2013 年 5 月 19 日、大阪府堺市 大阪府立大学理学部
9. 菅井俊樹、大型イオントラップ気相移動度測定システムの開発、日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 25 日、滋賀県草津市、立命館大学
10. 菅井俊樹、多段トラップ気相移動度測定システムの開発、第 44 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会、2013 年 3 月 12 日、東京都文京区 東京大学
11. 菊池隼人、寺田勝英、菅井俊樹、高温パルスアーク放電の圧力依存性、第 44 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会、2013 年 3 月 11 日、東京都文京区 東京大学
12. 菅井俊樹、気相移動度測定システムの開発とデータ解析ツールの現状、第 60 回イオン反応研究会(招待講演)、2013 年 2 月 9 日、京都府京都市右京区 京都年金基金センター
13. Shoko Ichii, Tomoko Kimura, Haruna Tanaka, Sachiyo Kaneko, Yoko Kiuchi, Takahito Suzuki, Toshiki Sugai, Takae Takeuchi, Analysis of Metabolites emitted by Soil-Derived Fungi using Ion Mobility Spectrometry based on GC/MS Data, 19th International Mass Spectrometry Conference, 2012/9/20, Kyoto, Japan
14. Toshiki Sugai, Yoshihiko Sawanishi, Masashi Shinozaki, Sho Osaka, Development of Ion Trap Mobility Measurement System, 19th International

- Mass Spectrometry Conference、
2012/9/19、Kyoto, Japan
15. Toshiki Sugai, Yoshihiko Sawanishi, masashi Shinozaki, Sho Osaka、Development of Ion Trap Mobility Measurement System, 19th International Mass Spectrometry Conference、2012/9/17、Kyoto, Japan
 16. 菅井俊樹、新規 2 層カーボンナノチューブの生成・精製と分析手法の開発、東邦大学複合物性センターシンポジウム、千葉エリア産学官連携オープンフォーラム 2012(招待講演)、2012 年 7 月 27 日、千葉県津田沼市 日大生産工学部
 17. 菅井俊樹、ナノ物質の生成および構造評価法の開発、東邦大学複合物性センターシンポジウム(招待講演)、2012 年 7 月 7 日、千葉県船橋市 東邦大学理学部 5 号館
 18. 菅井俊樹、イオントラップ気相移動度システムの開発、第 59 回イオン反応研究会(招待講演)、2012 年 5 月 19 日、東京都豊島区 立教大学
 19. 菅井俊樹、ナノ物質構造解析法としての質量分析と気相移動度分析、第 19 回原子衝突セミナー(招待講演)、2012 年 3 月 29 日、東京都目黒区 東京工業大学
 20. 菅井俊樹、澤西慶彦、篠崎祐志、小坂祥、大型イオントラップ気相移動度測定装置の開発、第 92 回日本化学会春季年会、2012 年 3 月 25 日、神奈川県横浜市 慶応大学
 21. 小林弘和、千足昇平、丸山茂夫、菅井俊樹、フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析(FT-ICR)によるクラスターの研究、第 92 回日本化学会春季年会、2012 年 3 月 25 日、神奈川県横浜市 慶応大学
 22. 菅井俊樹、ナノ炭素 - 生成・応用・構造制御へのアプローチ、第 5 回複合物性センターシンポジウム(招待講演)、2011 年 12 月 3 日、千葉県船橋市 東邦大学
 23. 澤西慶彦、小坂祥、篠崎祐志、菅井俊樹、大型イオントラップ気相移動度測定装置の開発、第 5 回分子科学討論会、2011 年 9 月 22 日、北海道札幌市 札幌コンベンションセンター
 24. 澤西慶彦、篠崎祐志、菅井俊樹、粒子の電荷および半径のイオントラップ移動度法と空気中の自由落下を用いた評価、第 40 回記念フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2011 年 9 月 6 日、東京都八王子市 首都大学
 25. 菅井俊樹、澤西慶彦、篠崎祐志、イオントラップ気相移動度測定装置の開発と荷電粒子の長時間構造測定、ナノ学会第 9 回大会、2011 年 6 月 4 日、北海道札幌市 北海道大学
 26. 菅井俊樹、イオンモビリティと質量分析、TMS 研究会(招待講演)、2011 年 5 月 21

日、東京都豊島区 立教大学

〔図書〕(計 5 件)

Kenzo Hiraoka Eds:Toshiki Sugai 他、Fundamentals of Mass Spectrometry、Springer、2014、325
高山光男、早川滋雄、瀧浪 欣彦、瀧浪 欣彦編、菅井俊樹他、化学同人、現代質量分析学、2013、514
平岡賢三編、菅井俊樹他、国際文献印刷社、質量分析の源流 基礎から学ぶマススペクトロメトリー、2011、243
László Nemes & Stephan Irle, Eds: T. Sugai, 他、World Scientific、SPECTROSCOPY, DYNAMICS AND MOLECULAR THEORY OF CARBON PLASMAS AND VAPORS、2011、524
フラレン・ナノチューブ・グラフェン学会 編、菅井俊樹他、コロナ社、カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック、2011、368

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織
(1)研究代表者
菅井 俊樹 (SUGAI, Toshiki)
東邦大学・理学部・准教授
研究者番号：50262845

(2)研究分担者
()
研究者番号：

(3)連携研究者
()
研究者番号：