

平成 21 年 4 月 24 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19550092

研究課題名（和文） イオンガイドを用いた大気圧質量分析技術の開発

研究課題名（英文） Development of atmospheric pressure ionization mass spectrometry using the beam guide technique

研究代表者

奥野 和彦（OKUNO KAZUHIKO）

首都大学東京・大学院理工学研究科・研究員

研究者番号：70087005

研究成果の概要：（1）SUS1/4"管の内部に8本の0.5φSUS線を張ったビームガイドを真空隔壁を貫通させた3段の差動排気システムにより、大気圧あるいは大気圧に近い圧力領域のイオン化室から生成イオンをガス流の電荷輸送特性とビームガイドのイオントラップ効果を活用して効率よく高真空領域に導いて質量分析ができる大気圧質量分析技術を開発した。（2）AP-LDIにおいてレーザーを回転させた試料塗布ディスク上に点収光させて超低速で走査する螺旋軌道照射させることにより低出力のレーザー光で脱離イオンを長時間安定に連続供給することに成功した。（3）AP-LDIにより生成したC₆₀⁻イオンのレーザー照射による電子脱離実験（C₆₀⁻+hν→C₆₀+e⁻）から、大気圧に近いAP-LDIイオン源で生成されビームガイド中をガス流とともに下流に搬送されてトラップされた分子イオンは運動エネルギーのみならず内部エネルギーも基底状態あるいはその近傍にまで十分冷却されていることが確認された。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：理工系数物系科学、理工系化学、原子衝突実験、質量分析

科研費の分科・細目：物理学・原子・分子・量子エレクトロニクス

基礎化学・物理化学、複合化学・分析化学

キーワード：イオンガイド、大気圧質量分析、電子スプレーイオン化、大気圧レーザー脱離イオン化、イオントラップ

1. 研究開始当初の背景

質量分析法において、Electron spray ionization (ESI)や Atmospheric pressure laser desorption ionization (AP-LDI)の新しいイオン化法が簡便にイオンを生成できることで注目されている。これらのイオン化法による

イオン源は何れも大気圧あるいは大気圧に近い圧力領域で確実に容易にイオンを生成できるイオン源であるが、そのイオン化のメカニズムは完全に解明されていない。また、大気圧あるいは大気圧に近い圧力領域で生成されたイオンを質量分析するには、イオン

を高真空領域に導かねばならず、イオン取り込みには新しい工夫や効果的な技術開発が囑望されている状態である。ESI や AP-LDI のイオン化法はイオン生成の容易さから、分子イオンの気相反応や表面反応の研究のイオン源として多用されるようになってきた。しかし、気相反応や表面反応の研究では、反応イオンの初期励起状態によって研究結果が大きく異なることが多く、研究結果の解析には使用したイオンの初期内部状態についての情報が不可欠である。生成されたイオンをプレトラップする手法が分子イオンの内部エネルギー冷却に効果があることが期待されるが、その効果の実験的検証は多くの研究者の関心事となっている。

2. 研究の目的

本研究は、(1) 大気圧あるいは大気圧に近い圧力領域で ESI や AP-LDI のイオン化法で生成したイオンを RF ビームガイド技術活用により質量分析を行う高真空領域に効率よく導ける「イオン輸送法」を確立し、(2) ESI と AP-LDI のイオン化法切り替え可能の小型で効率の良い大気圧質量分析装置を開発する。(3) また、本研究で開発した装置で、ESI および AP-LDI のイオン化法におけるイオン生成の最適化条件の探求を行い、(4) 本装置で生成される分子イオンの内部エネルギーがどのような状態にあるかを見極めることは本研究の主要な目的である。

3. 研究の方法

(1) 数次に亘る試作を繰り返す試行錯誤で開発・製作した大気圧質量分析装置の概略図と電位配置を図 1 と図 2 に示す。



図 1. 大気圧質量分析製作装置の概略図。

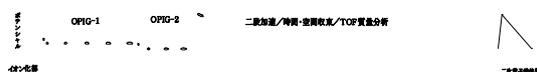


図 2. 大気圧質量分析装置の電位配置図

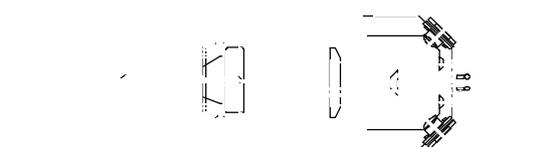


図 3. ESI イオン化室 図 4. AP-LDI イオン化室

図 1 の装置概略図の黄色部分に図 3 と図 4 に示す ESI と AP-LDI の何れかを装着し、イオン化室より細管を通じてガス流とともに輸

送されてくるイオンを 1/4" SUS 管内に 8 本の 0.5φ SUS 線の電極を配置した第 1 RF イオンガイド(OPIG-1)内に導く。この OPIG-1 の外壁の 1/4" SUS 管は二段の差動排気の真空隔壁を貫通し、管内に導入されたガスは管側壁の穴から差動排気されながら下流に流れる。OPIG-1 内のイオンは動径方向の運動が高周波場で閉じ込められガス流と共に下流に運ばれて、OPIG-1 出口に設けたポテンシャル壁でせき止められてトラップされる。トラップイオンは、OPIG-1 の出口ポテンシャル壁の開閉でパルス的に引出して第 2 ビームガイド(OPIG-2)で高真空の TOF 質量分析領域に導かれる。この研究では、AP-LDI で生成された分子イオンの冷却状況を調べるため、TOF 分子負イオンにレーザーを照射して電子電脱の様子からイオンの冷却状況を判定する計画である。TOF 質量分析には、TOF イオンに対するレーザーの照射効率向上のため、飛行イオンをレーザー照射部において時間的・空間的収束を図る二段加速の TOF 測定法を採用した。

(2) ESI と AP-LDI におけるイオン生成効率向上のための最適化条件の探索。

①図 3 に示す ESI では、高電圧を印加する試料噴霧用電極には市販の注射針 (#27) を使用し、対極には内径 0.30φ 長さ 80mm の SUS キャピラリーを配置して生成イオンを大気圧領域から真空領域へ導入する。なお、このキャピラリーはニクロム線による加熱機構で 300°C 程度までの加熱を可能とした。ESI イオン源は、比較的容易に高強度のイオンを安定に供給できる。しかしながら、とりわけ負イオン生成モードでは放電の影響を受け易く導入した試料由来のイオンを生成するのはそれほど容易でない。このため、ESI はもっぱら装置の特性テストなどの R&D に使用したが、残念ながら期待した ESI の最適化条件を見極めるには至っていない。

②製作した図 4 に示す AP-LDI では、 $10^3 \sim 10^4$ Pa の Ar 気流中で試料を塗布した回転ディスク上にレーザーを照射して、ディスクから脱離したイオンをディスク正面に配置した(1/8)"管(内径 1.2φ、長さ 60 mm)で OPIG-1 に導く。試料塗布ディスクから脱離するイオンの構成や強度は試料の塗布状態や照射レーザーのパワー(光密度)や Ar ガス圧やレーザーの照射位置や電界の様子などの条件により微妙に異なる。未精製のフラーレンを二硫化炭素で溶解して塗布したディスクからレーザー照射で生成したフラーレンの負イオンの照射レーザーパワーを変えて観測した質量スペクトル事例を図 5、図 6 に示す。

図 5 に見られる未精練のフラーレン試料より生成された負イオンの AP-LDI 質量スペクトルでは、照射するレーザー強度が高くなるに

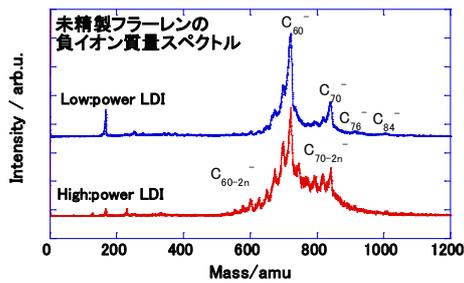


図 5. フラレンの負イオン質量スペクトル

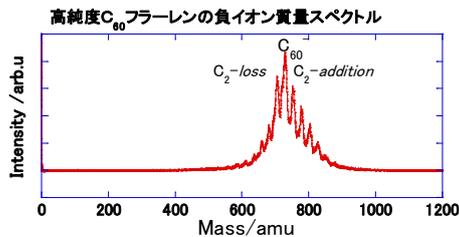


図 6. 高純度 C₆₀ の負イオン質量スペクトル

従い C₂-loss ピークが出現し、さらにレーザー強度が高くなると図 6 に示す高純度 C₆₀ 試料に見られるように C₂-loss ピークのみならず

C₂-addition ピークも現れてくる。一般に、通常の真空中で行う LDI では図 5 や図 6 に見られるほど C₂-loss や C₂-addition の質量ピークが安定かつ多量観測されることはない。Ar 気流中の AP-LDI ではレーザー照射面からの脱離イオンと Ar ガスとの衝突過程が絡み試料面との複雑な脱着過程が寄与している可能性がある。照射のレーザー強度を上げるとイオン強度は増すが不安定性が増し安定供給が難しくなる。

(3) 本研究では、AP-LDI で生成した分子イオンの内部状態を調べるために分子負イオンのレーザー照射による電子脱離効率測定を計画しているが、そのためには、イオンの長時間安定供給が必要である。試行錯誤の結果次の①-④の手順を確立した。①試料塗布ディスクは 1 RPM 程度の速度で回転させる。②レーザー光はレンズを使用して試料塗布の回転ディスク上に点集光させる。③レーザー入射位置調整用のプリズムの反射角を調整する微細ネジを超低速(0.2RPH)で回転させる機構を製作し、レーザー入射位置の超低速自動走査(5mm/4時間)を実現。④AP-LDI 用入射レーザー出力を調整して、3×10³Pa の Ar ガス中、試料ディスクとアノード細管間の電位差ゼロ等の最適条件化下で、0.3mmJ/pulse 程度のレーザー出力にてフラレン負イオンの 4 時間連続の安定供給が可能になった。

(4) C₆₀⁻ 負イオンのレーザー照射による電子脱離実験、C₆₀⁻ + hν → C₆₀ + e⁻ の実施。

基底電子状態の C₆₀⁻ イオンの電子親和力は

2.65eV であると知られている。YAG レーザーの 3 倍波 355nm (3.49eV) 光照射であるならば、C₆₀⁻ イオンはイオンの内部電子状態にかかわらずエネルギー的に 1 光子吸収で電離可能である。しかし、2 倍波 533nm (2.33eV) 光の照射では、イオンの内部励起状態が 0.32eV 以上であれば 1 光子吸収で電離可能だが、イオンの内部状態が基底状態あるいは励起準位が 0.32eV 以下の低エネルギーにまで冷えているとそのイオンの電離にはエネルギー的に 2 光子吸収を必要とするはずである。このことに着眼して、大気圧に近い気体中の AP-LDI で生成された負イオンの内部エネルギーがどの程度にまで冷却されているかを判定するためにレーザー照射による電子脱離効率測定実験を実施した。

4. 研究成果

(1) SUS1/4" 管の内部に 8 本の 0.5 φ SUS 線を張ったビームガイドを真空隔壁を貫通させた 3 段の差動排気システムにより、大気圧あるいは大気圧に近い圧力領域のイオン化室から生成イオンをガス流の電荷輸送特性とビームガイドのイオントラップ効果を活用して効率よく高真空領域に導いて質量分析ができる大気圧質量分析技術を開発した。

(2) AP-LDI においてレーザーをゆっくり回転する試料塗布ディスク上にレンズで点集光し、その集光位置を超低速で走査する方法で螺旋軌道照射を可能にし、低出力のレーザー光で AP-LDI 脱離イオンを長時間安定に連続供給することに成功した。

(3) AP-LDI により生成した C₆₀⁻ イオンのレーザー照射による電子脱離実験 (C₆₀⁻ + hν → C₆₀ + e⁻) の結果は、図 7 に示す様に C₆₀⁻ イオンは、三倍波照射では 1 光子吸収で電子脱離し、二倍波照射では電子脱離に二光子吸収を必要とすることが判明した。この結

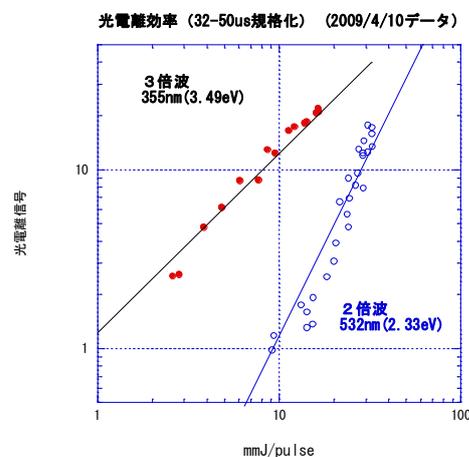


図 7. C₆₀⁻ 電子脱離効率のレーザーパワー依存

果は、大気圧に近い AP-LDI イオン源で生成されてビームガイド内にトラップされパルス的に引き出された分子イオンは運動エネルギーのみならず内部エネルギーも基底状態あるいはその近傍にまで十分冷却されていると結論される。

以上本研究により、ビームガイドを活用した大気圧質量分析技術開発研究において、ビームガイドは差動排気系の簡便化・小型化、イオンの効率的輸送に威力を発揮し、ビームガイド中のガス流を利用したイオンの輸送とトラップはイオンの内部エネルギー冷却に大いに効果があることが実証できました。

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 5 件)

- ① H. Tanuma, S. Jinno, T. Takao, K. Hanada, K. Oshikiri, M. Goto, M. Togawa, J. Mastumoto, K. Okuno, T. Azuma and H. Shiromaru, "Storage and cooling of ions in an electrostatic ring", NIFS-PROC. Series, **73** (2008) 93, 査読有.
- ② T. Takao, S. Jinno, K. Hanada, M. Goto, K. Oshikiri, K. Okuno, H. Tanuma, T. Azuma and H. Shiromaru, "Storage of negative carbon ions in an electrostatic ring", J. Phys. Conf., **88** (2007), 012044, 査読有.
- ③ S. Jinno, T. Takao, K. Hanada, M. Goto, K. Okuno, H. Tanuma, T. Azuma, H. Shiromaru, "Storage and mass-selective control of ions in an electrostatic ion storage ring", Nucl. Instr. Meth., **A572**, 568~579 (2007), 査読有.
- ④ Kazuhiko Okuno; Low energy cross section data for ion-molecule reactions in hydrogen systems and for charge transfer of multiply charged ions with atoms and molecules, NIFS-DATA-100, 1~ 26, (2007), 査読有.
- ⑤ 奥野和彦、多重極ビームガイドの特性とその活用法、「しょうとつ」原子衝突研究協会誌、4 巻 1 号、p.11~p.17, (2007), 査読有.

[学会発表] (計 11 件)

- ① 山田充子、松本淳、城丸春夫、阿知波洋次、奥野和彦; 8 極イオンガイドを用いた大気圧レーザー脱着イオン源、日本化

学会第 89 回春季年会、2009/3/27-30、日本大学理工学部・船橋キャンパス(千葉、船橋市)。

- ② 山田充子、奥野和彦、松本淳、城丸春夫、阿知波洋次; スプレー型イオン源で生成した負イオンの光電子脱離、原子衝突研究協会第 33 回研究会、2008/8/5-7、北海道大学低温科学研究所(北海道、札幌市)。
- ③ 後藤基、外川菜実、神野智史、高雄智治、奥野和彦、田沼肇、東俊行、松本淳、城丸春夫; 静電蓄積型リングにおけるフタロシアニン亜鉛負イオンのレーザー分光、日本化学会第 88 回春季年会、2008/3/26-30、立教大学(東京、池袋)。
- ④ 後藤基、外川菜実、山田充子、高雄智治、河東礼子、古橋健一郎、間宮佑介、奥野和彦、田沼肇、東俊行、城丸春夫; TMU E-ring における色素分子イオンの蓄積と放射冷却、日本物理学会第 63 回年次大会、2008/3/22-26、近畿大学(東大阪市)。
- ⑤ 山田充子、奥野和彦、城丸春夫、阿知波洋次; 6 極イオンガイドとガス流によるイオンの輸送とトラップ、日本化学会・第 1 回関東支部大会、2007/9/27-28、首都大学東京(東京・八王子市)。
- ⑥ 高雄智治、神野智史、後藤基、河東礼子、古橋健一郎、外川菜実、山田充子、奥野和彦、田沼肇、東俊行、城丸春夫; TMU E-ring を用いた負イオン蓄積実験、日本物理学会第 62 回年次大会、2007/9/21-24、北海道大学(札幌市)。
- ⑦ 後藤基、外川菜実、神野智史、高雄智治、奥野和彦、田沼肇、東俊行、児玉健、城丸春夫、阿知波洋次; 静電型イオン蓄積リングにおけるフラーレン負イオンの分光学的研究、第 1 回分子化学会、2007/9/17-20、東北大学(仙台市)。
- ⑧ 山田充子、奥野和彦、城丸春夫、阿知波洋次; 6 極イオンガイドを用いたレーザー脱離型イオン源(LDI)の開発、原子衝突研究協会第 32 回研究会、2007/8/22-24、東京工業大学(東京・大岡山)。
- ⑨ 後藤基、外川菜実、神野智史、高雄智治、奥野和彦、田沼肇、東俊行、児玉健、城丸春夫、阿知波洋次; 静電型イオン蓄積リングにおけるフラーレン負イオンビームとレーザー合流実験、原子衝突研究協会第 32 回研究会、2007/8/22-24、東京工業大学(東京・大岡山)。

- ⑩ 東俊行、神野智史、高雄智治、花田勝彦、押切航希、河東礼子、古橋健一郎、後藤基、外川菜実、山田充子、奥野和彦、田沼肇、城丸春夫；TMU E-ring による原子分子イオンの準安定励起状態の観測、原子衝突研究協会第 32 回研究会、2007/8/22-24、東京工業大学（東京・大岡山）。
- ⑪ 後藤基、神野智史、高雄智治、田沼肇、東俊行、奥野和彦、城丸春夫、阿知波洋次；レーザー脱離で生成したポルフィリンの輻射冷却、第 23 回化学反応討論会、2007/6/13-15、神戸大学（神戸市）。

〔国際会議発表〕（計 2 件）

- ① T. Takao, S. Jinno, K. Hanada, M. Goto, K. Oshikiri, K. Okuno, H. Tanuma, T. Azuma, and H. Shiromaru: ”Strage of negative carbon ions in an electrostatic ion ring”, The 25th International Conference on Photonic Electronic and Atomic Collisions (XXV ICPEAC), Freiburg, Germany, July 25-31, 2007.
- ② M. Goto, S. Jinno, T. Takao, H. Tanuma, T. Azuma, K. Okuno, H. Shiromaru and Y. Achiba, “Radiative cooling of porhyrin anions stored in an electrostatic ion storage ring”, The 25th International Conference on Photonic Electronic and Atomic Collisions (XXV ICPEAC), Freiburg, Germany, July 25-31, 2007.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

奥野 和彦 (OKUNO KAZUHIKO)
首都大学東京大学院理工学研究科・研究員
研究者番号：7 0 0 8 7 0 0 5

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

松本 淳 (MATSUMOTO JUN)
首都大学東京大学院理工学研究科・助教
研究者番号：1 0 4 4 3 0 2 9

城丸 春夫 (SHIROMARU HARUO)
首都大学東京大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：7 0 1 9 6 6 3 2

阿知波 洋次 (ATIBA YOUJI)
首都大学東京大学院理工学研究科・教授
研究者番号：2 0 0 0 2 1 7 3