

機関番号：13401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2008～2010

課題番号：20685007

研究課題名(和文) 超高感度・高選択的質量分析装置の開発

研究課題名(英文) Development of a sensitive and selective mass spectrometer

研究代表者

内村 智博 (UCHIMURA TOMOHIRO)

福井大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40346820

研究成果の概要(和文)：環境汚染物質の高感度分析が可能な新規レーザー脱離試料導入法を開発した。本研究により、試料の利用効率を飛躍的に向上させることが可能であること、また超音速分子ジェットを形成できることが確認され、超微量・高選択的分析が可能であることがわかった。また本ノズルは、世界最小の試料ガスパルスの発生、および世界最高の繰返し速度での駆動が可能であり、これまでに無い特徴を有するパルスノズルとして利用できることがわかった。

研究成果の概要(英文)：A novel sample introduction technique was developed for application to supersonic jet spectrometry. This approach leads to a substantial improvement in the duty cycle. In addition, the nozzle can be heated to high temperature and has a near-zero dead volume. Therefore, this sample introduction technique is suitable for use at the interface of the GC and MS.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	10,200,000	3,060,000	13,260,000
2009年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
2010年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
年度			
年度			
総計	19,200,000	5,760,000	24,960,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：環境分析、環境化学、有害化学物質、レーザー、質量分析、多光子イオン化、超音速分子ジェット、機器分析

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、ガスクロマトグラフ/多光子イオン化/飛行時間型質量分析法(GC/MPI/TOFMS)を用いて、芳香族化合物の高感度分析について研究してきた。この中で、独自に考案した新規試料導入法により、飛躍的に感度が向上する可能性があることがわかった。すなわち、連続試料導入法とパルス試料導入法の相反する2つの手法を融合させることにより、従来に比べ最大で4桁の感度

向上が期待できる。また、申請者が以前より研究を行っている超音速分子ジェット分光分析法を適用することができれば、超高感度・高選択的な分析手法となり得る。

2. 研究の目的

本申請では、レーザー脱離試料導入法を開発し、GCとTOFMSのインターフェイスとして適用し、感度・選択性を大幅に向上させる。これにより、芳香族化合物に対して超高感

度・高選択的な分析技術を開発する。本研究の目標は以下の通りである。

(1)イオン化の際の試料の利用効率を最大限に高めるため、気体試料に対してレーザー脱離試料導入法を開発する。

(2)このレーザー脱離試料導入法と超音速分子ジェット法を同時に達成する条件を決定する。

3. 研究の方法

(1)レーザー脱離試料導入法の開発

連続試料導入法とパルス試料導入法という、相反する2つの試料導入法を組み合わせるため、イオン化レーザーとは別に、脱離用パルスレーザーを用いて試料を局在化させる。試料の利用効率を最大限（理論上： 10^4 倍）に高めるため、イオン化用レーザーとのタイミングをディレイ/パルスジェネレーターを用いて最適化する。これにより、脱離レーザーを用いて、キャリアガスは常時流れている、試料だけを間歇的に導入する。以上の結果より、本手法が芳香族化合物を高感度にかつオンラインで分析することが可能であることを証明する。また、高繰返しパルスノズルとして動作可能であることを実証する。

(2)レーザー脱離試料導入法のGC/MPI/TOFMSへの応用

レーザー脱離試料導入法をGCとMSのインターフェイスに適用する。前述(1)で最適化した条件に加え、本実験で最も重要な検討課題が、ノズル部の温度制御である。すなわち、試料脱離部の昇温条件をGCのそれと同様に制御しなければならないと考えられる。特に沸点の異なる試料に対して、最適な温度が要求されるため、試料の沸点とノズル部の温度についての関係を調べる。

(3)レーザー脱離試料導入法の応用

レーザー脱離試料導入法と超音速分子ジェットが同時に達成可能であるか確認する。この実験ではキャリアガスとして、冷却効果の高い単原子分子を使用する。芳香族化合物の多光子イオン化スペクトルを測定し、本手法が分光学的な選択性を有することを示す。

一方、本手法にGCを組み合わせた手法を開発し、超高感度・高選択的な分析手法を確立する。この実験では、実験系の中に3種類の流量が存在する。このため、試料をGCにより分離した後、さらに流量を調整するために、別経路からキャリアガスを導入する。

4. 研究成果

(1)イオン化光源にフェムト秒レーザーを用いる短パルスイオン化法と、試料の利用効率の向上が期待できるレーザー脱離試料導入法を組み合わせる方法を検討した。また、

本ノズルの繰返し周波数依存性について検討した。その結果、脱離レーザーの繰返し周波数を変化させた際の信号増倍率の依存性を測定し、本手法が低繰返しから高繰返しまで変化させることができるパルスノズルとして動作可能であることを確認した。また、本手法が世界最高速のパルスノズルとして動作可能であることがわかった。一方、脱離レーザーの繰返し周波数を変化させ、信号の増倍率が最大となる周波数、及び試料の利用効率が最大となる周波数について確認した。その結果、試料の利用効率としては、繰返し周波数を勘案することによって、ある周波数領域において 10^4 という値を達成することができた。さらに増倍率のキャリアガス流量依存性について実験を行い、本法のための最適な流量値に関する知見を得た。

(2)ガスクロマトグラフと質量分析計のインターフェイスとしてレーザー脱離試料導入法を適用した。本法を組み合わせたGC/MPI/TOFMSにおいて、10 Hzの脱離レーザーを用いた場合、未照射時と比較して信号強度が大幅に増加することを確認した。また、本法の定量性を確認するため、濃度の異なる5種類の試料を用いてマススペクトルおよびガスクロマトグラムを測定し、それぞれのピーク面積から検量線を作成した。結果として良好な直線性を示し、幅広い濃度領域において定量分析できることが確認された。さらに、試料先端部の凝着量および最大凝着量を定量的に求め、試料の凝着過程についてモデル化を実施した。

(3)ガスクロマトグラフと飛行時間型質量分析計のインターフェイスとして用いた場合の、超音速分子ジェットによる波長選択性について検討した。イオン化光源のレーザー波長を芳香族炭化水素の共鳴波長に合わせた場合、選択的にイオン信号を検出することに成功した。これにより本試料導入法が、試料の利用効率を高める手法であるだけでなく、超音速分子ジェットを発生させることも可能であることを確認した。また、本手法を導入することにより、従来法を超える検出限界を達成できることがわかった。以上の結果を踏まえ、本法をOnline COLD法(Online Concentration by Analyte Adsorption/Laser Desorption)法と命名した。さらに、ガスクロマトグラフィーの分離度に悪影響を及ぼさず試料の冷却が可能な二重管型ノズルを開発し、本手法がガスクロマトグラフと質量分析計のインターフェイスとして汎用的に利用可能であることを確認した。

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20件)

- (1)N. Nakamura, T. Uchimura, Y. Watanabe-Ezoe, T. Imasaka, "Polychlorinated Aromatic Hydrocarbons in a Soil Sample Measured Using Gas Chromatography/Multiphoton Ionization/Time-of-flight Mass Spectrometry" Anal. Sci., 査読有, in press.
- (2)T. Matsui, T. Uchimura, T. Imasaka, "Gas chromatography/multiphoton ionization/time-of-flight mass spectrometry of polychlorinated biphenyls" Anal. Chim. Acta, 査読有, 694, 108-114(2011).
- (3)A. Li, T. Uchimura, Y. Watanabe-Ezoe, T. Imasaka, "Analysis of Dioxins by Gas Chromatography/Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization/Mass Spectrometry Using Nanosecond and Picosecond Lasers" Anal. Chem., 査読有, 83, 60-66(2011).
- (4)H. Tsukatani, H. Okudaira, O. Shitamichi, T. Uchimura, T. Imasaka, "Selective Determination of 2,4-Xylenol by Gas Chromatography/Supersonic Jet/Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry" Anal. Chim. Acta, 査読有, 682, 72-76(2010).
- (5)A. Li, T. Uchimura, H. Tsukatani, T. Imasaka, "Trace Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry Based on Nanosecond Multiphoton Ionization" Anal. Sci., 査読有, 26, 841-846(2010).
- (6)H. Okudaira, T. Uchimura, T. Imasaka, "A Pair of Concentric Capillaries As An Interface for Gas Chromatography and Supersonic Jet/Multiphoton Ionization/Mass Spectrometry" Rev. Sci. Instrum., 査読有, 81, 084102, 1-5(2010).
- (7)Y. Watanabe-Ezoe, X. Li, T. Imasaka, T. Uchimura, T. Imasaka, "Gas Chromatography/Femtosecond Multiphoton Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry of Dioxins" Anal. Chem., 査読有, 82, 6519-6525(2010).
- (8)T. Shimizu, Y. Watanabe-Ezoe, S. Yamaguchi, H. Tsukatani, T. Imasaka, S. Zaitzu, T. Uchimura, T. Imasaka, "Enhancement of Molecular Ions in Mass Spectrometry Using An Ultrashort Optical Pulse in Multiphoton Ionization" Anal. Chem., 査読有, 82, 3441-3444(2010).
- (9)C.-C. Cheng, H. W. Chang, T. Uchimura, T. Imasaka, T. Kaneta, C.-H. Lin, "Application of Hadamard Transform to Gas Chromatography/Nonresonant Multiphoton Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry" J. Sep. Sci., 査読有, 33, 626-630(2010).
- (10)Y. Sakoda, T. Uchimura, T. Imasaka, "Online Concentration by Analyte Adsorption/Laser Desorption for Application to Gas Chromatography/Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry" Anal. Chem., 査読有, 82, 1283-1287(2010).
- (11)S. Yamaguchi, T. Uchimura, T. Imasaka, T. Imasaka, "Gas Chromatography/Time-of-Flight Mass Spectrometry of Triacetone Triperoxide Based on Femtosecond Laser Ionization" Rapid Commun. Mass Spectrom., 査読有, 23, 3101-3106(2009).
- (12)Y. Watanabe-Ezoe, K. Ohi, T. Uchimura, T. Imasaka, "Analysis of Highly Chlorinated Dibenzofurans Using Gas Chromatography/Multiphoton Ionization/Time-of-flight Mass Spectrometry" Organohalogen Compd., 査読有, 71, 271-174(2009).
- (13)T. Uchimura, S. Yamaguchi, T. Imasaka, "Development of An Off-axis Sample Introduction System for Use in Multiphoton Ionization/Time-of-flight Mass Spectrometry" Chem. Lett., 査読有, 38, 744-745(2009).
- (14)H. Tsukatani, H. Okudaira, T. Uchimura, T. Imasaka, T. Imasaka, "Selective Ionization of 2,4-Xylenol in Mass Spectrometry Using A Tunable Laser and Supersonic Jet Technique" Anal. Sci., 査読有, 25, 599-604(2009).
- (15)T. Imasaka, N. Nakamura, Y. Sakoda, S. Yamaguchi, Y. Watanabe-Ezoe, T. Uchimura, T. Imasaka, "Data Processing Technique in Gas Chromatography/Time-of-Flight Mass Spectrometry" Analyst, 査読有, 134, 712-718(2009).
- (16)内村智博, "高感度・高選択的多光子イオン化質量分析法の開発" 分析化学, 査読有, 58, 119-126(2009).
- (17)S. Yamaguchi, F. Kira, Y. Miyoshi, T. Uchimura, Y. Watanabe-Ezoe, S. Zaitzu, T. Imasaka, T. Imasaka, "Near-Ultraviolet Femtosecond Laser Ionization of Dioxins in Gas Chromatography/Time-of-Flight Mass Spectrometry" Anal. Chim. Acta, 査読有, 632, 229-233(2009).
- (18)Y. Watanabe-Ezoe, N. Nakamura, T. Uchimura, S. Yamaguchi, T. Imasaka, T.

Imasaka, "Gas Chromatography/Multiphoton Ionization/ Mass Spectrometry of Pentachlorodibenzofurans in Soils" Organohalogen Compd., 査読有, 70, 2396-2399(2008).

(19) T. Itoh, T. Uchimura, T. Uchida, M. Kawano, T. Imasaka, "GC-MPI-MS of Pentachlorodibenzofurans in Flue Gas Using A UV Picosecond Laser" Chromatographia, 査読有, 68, 89-94(2008).

(20) T. Uchimura, Y. Sakoda, T. Imasaka, "On-Line Concentration by Analyte Adsorption and Subsequent Laser Desorption in Supersonic Jet Spectrometry" Anal. Chem., 査読有, 80, 3798-3802(2008).

[学会発表] (計39件)

(1) 今坂智子ら、爆発物“トリアセトトリペルオキシド”のガスクロマトグラフ/質量分析における複数ピークの帰属に関する理論的考察、日本分析化学会第59年会、2010.9.15

(2) 李阿丹ら、Gas chromatography/multiphoton ionization/time-of-flight mass spectrometry of pesticides using a femtosecond laser、日本分析化学会第59年会、2010.9.15

(3) 内村智博、レーザーを用いる環境・細胞計測、第23回九州分析化学若手の会 春の講演会、2010.5.22

(4) 松井大宜ら、ガスクロマトグラフィー/多光子イオン化/飛行時間型質量分析法による鉱油中ポリ塩化ビフェニルの分析、第71回分析化学討論会、2010.5.15

(5) 下道治ら、レーザーイオン化法による多臭素化ジフェニルエーテルのガスクロマトグラフィー質量分析、日本化学会第90春季年会、2010.3.26

(6) 奥平裕貴ら、二重管式ガス導入インターフェースを用いたガスクロマトグラフィー/超音速分子ジェット/多光子イオン化質量分析装置の開発、日本化学会第90春季年会、2010.3.26

(7) Y. Watanabe-Ezoe, et al., Analysis of Dioxins Using Gas Chromatography/Multiphoton Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry, Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy 2010, 2010.3.3

(8) H. Okudaira, et al., A Pair of Concentric Capillaries for Application to an Interface of Gas Chromatography and Supersonic Jet/Multiphoton Ionization Mass Spectrometry, The International Sympo-

sium on Environmental Problems in East Asia 2009, 2009.12.8

(9) C.-H. Lin, et al., Applications of Hadamard Transform to Gas Chromatography, The International Symposium on Environmental Problems in East Asia 2009, 2009.12.8

(10) O. Shitamichi, et al., Ultraviolet Laser Ionization of Polybrominated Diphenyl Ethers in Mass Spectrometry, The International Symposium on Environmental Problems in East Asia 2009, 2009.12.8

(11) 李阿丹ら、Analysis of Dioxins Using Picosecond Laser Emission by Gas Chromatography/Mass Spectrometry、日本分析化学会第58年会、2009.9.24

(12) 清水隆史ら、インパルスイオン化質量分析法、日本分析化学会第58年会、2009.9.24

(13) 下道治ら、レーザーイオン化飛行時間型質量分析法を用いた多臭素化ジフェニルエーテルの新規分析手法の開発、日本分析化学会第58年会、2009.9.24

(14) 中村奈未ら、レーザーイオン化質量分析法における高繰り返しレーザー脱離試料導入法の開発、日本分析化学会第58年会、2009.9.24

(15) 奥平裕貴ら、ガスクロマトグラフィー/超音速分子ジェット/多光子イオン化質量分析法における試料の冷却効果に影響を与える諸因子の検討、日本分析化学会第58年会、2009.9.24

(16) 今坂智子ら、テロに利用される爆発物“トリアセトトリペルオキシド”の物性の理論予測、日本分析化学会第58年会、2009.9.24

(17) Y. Watanabe-Ezoe, et al., Analysis of Highly Chlorinated Dibenzofurans Using Gas Chromatography/Multiphoton Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry, 29th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2009), 2009.8.25

(18) T. Imasaka, et al., Trace Analysis of Triacetone Triperoxide (TATP) by Means of Gas Chromatography Combined with Femtosecond Laser Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry, Asianalysis X, 2009.8.11

(19) H. Tsukatani, et al., Determination of 2,4-Xylenol by Gas Chromatography/Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry Combined with Supersonic Jet Spectrometry, Asianalysis X, 2009.8.11

(20) T. Uchimura, et al., A Novel Sample Introduction Technique for Signal Enhancement by On-Line Concentration and Subsequent Laser Desorption in Supersonic Jet Spectrometry, 60th Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 2009. 3. 8

(21) A. Li, et al., Gas Chromatography/nanosecond Multiphoton Ionization/Mass Spectrometry of Persistent Organic Pollutants, 60th Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 2009. 3. 8

(22) A. Li, et al., Analysis of Dioxins Using Picosecond Laser Emission by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry, International Symposium on Environmental Analysis 2008, 2008. 11. 26

(23) Y. Sakoda, et al., Novel sample introduction technique based on on-line concentration/laser desorption in supersonic jet spectrometry, International Symposium on Environmental Analysis 2008, 2008. 11. 26

(24) Y. Watanabe-Ezoe, et al., Gas Chromatography/Multiphoton Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry of Dioxins Using Femtosecond Laser, International Symposium on Environmental Analysis 2008, 2008. 11. 26

(25) H. Tsukatani, et al., Selective Ionization of 2,4-Xylenol in Mass Spectrometry Based on Tunable Laser/Supersonic Jet Technique, International Symposium on Environmental Analysis 2008, 2008. 11. 26

(26) N. Nakamura, et al., Gas chromatography/multiphoton ionization/time-of-flight mass spectroscopy of tetra and pentaCDD/Fs in soil, International Symposium on Environmental Analysis 2008, 2008. 11. 26

(27) T. Imasaka, et al., Data Processing Technique in Gas Chromatography/Multiphoton Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry, International Symposium on Environmental Analysis 2008, 2008. 11. 26

(28) 山口智志ら、フェムト秒レーザーを用いたポンププローブ法による多塩素化ジベンゾフランの励起一重項状態寿命測定、日本分析化学会第57年会、2008. 9. 10

(29) 中村奈未ら、ダイオキシン分析におけるレーザーイオン化質量分析法の信頼性評価及び土壌試料の測定、日本分析化学会第57年会、2008. 9. 10

(30) 迫田裕司ら、多光子イオン化/質量分析

における高感度化のためのレーザー脱離試料導入法の開発、日本分析化学会第57年会、2008. 9. 10

(31) 内村智博、多光子イオン化質量分析法の高性能化とその応用、日本分析化学会第57年会、2008. 9. 10

(32) A. Li, et al., Analysis of Polychlorinated Dibenzofurans Using Nanosecond Laser Emission by Gas Chromatography/Time-of-Flight Mass Spectrometry, 東京コンファレンス2008、2008. 9. 5

(33) 中村奈未ら、ダイオキシン類分析におけるレーザーイオン化質量分析法の信頼性評価並びに土壌試料の測定、第26回九州分析化学若手の会夏季セミナー、2008. 7. 28

(34) 塚谷裕子ら、超音速分子ジェット分光法によるキシレノール類の多光子イオン化スペクトルの測定、第69回分析化学討論会、2008. 5. 16

〔図書〕(計1件)

(1) T. Uchimura, et al., A Pulsed Nozzle for Application to Gas Chromatography/Supersonic Jet/Multiphoton Ionization-Mass Spectrometry, Persistent Organic Pollutants (POPs) Research in Asia, 57-62(2008).

〔産業財産権〕

○取得状況(計1件)

名称：レーザー蒸発法に基づくパルス試料導入方法

発明者：迫田裕司、内村智博、今坂藤太郎

権利者：今坂藤太郎

種類：特許

番号：特許公開2009-69088

取得年月日：2009年4月2日

国内・国外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://matse.u-fukui.ac.jp/~uchimura/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内村 智博 (UCHIMURA TOMOHIRO)

福井大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40346820