

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23245017

研究課題名(和文)フェムト秒波長可変レーザーイオン化質量分析計の開発とその科学計測への応用

研究課題名(英文)Development of a Mass Spectrometer based on Wavelength-Tunable Femtosecond Laser Source and Its Application to Scientific Instrumentation

研究代表者

今坂 藤太郎 (Imasaka, Totaro)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・その他

研究者番号：30127980

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 39,600,000円、(間接経費) 11,880,000円

研究成果の概要(和文)：2色のフェムト秒レーザー光を水素ガスと相互作用させ、波長185 nmから600 nmに亘る多色超短パルス光源を得た。質量分析計において新規試料導入法を研究し、従来法より2倍高い検出感度を得た。波長200 nmの深紫外超短パルス光を用いて非共役二重結合を有する化合物の検出感度を2倍から100倍向上した。TATPの分子イオン検出、血液中での生成機構を研究した。PCDF、PCDD、PCB計32種の化合物、近年社会問題となっているPM2.5に含まれるPAH、NPAHの網羅的分析を行った。多色紫外超短パルス光源を爆発物の分析へ応用し、実用性を示した。

研究成果の概要(英文)：By the interaction between two-color femtosecond laser pulses and hydrogen gas, broadband ultrashort laser emissions from 185 nm to 600 nm have been generated in a broad wavelength range from 185 nm to 600 nm. We have investigated novel schemes of sample injection for mass spectrometer, which resulted in a two times higher sensitivity. A deep-ultraviolet laser pulse at 200 nm has enabled us to increase the detection sensitivity by two to 100 times for compounds with an unconjugated double bond. The generation of the molecular ion of TATP with a high yield and the investigation of the reaction path for the production of TATP in blood have been realized. A sample containing 32 species such as PCDF, PCDD, and PCB, and a sample of PM2.5 containing PAH and NPAH have been analyzed. The developed multicolor ultrashort ultraviolet laser source has been applied for the analysis of explosive compounds to demonstrate the usefulness of the mass spectrometer employing the developed laser source.

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：超高感度レーザーイオン化質量分析 紫外イオン化レーザー光源 網羅分析 爆発物 PM2.5 ダイオキシン PCB 農薬

1. 研究開始当初の背景

HRGC/HRMSは、現在、最高性能を有する分析装置である。たとえば、環境、人体中に存在する極微量の有害物質を測定する場合には不可欠である。すなわち、ダイオキシンのように法的規制があり、行政・刑事罰が課せられる場合には、日本工業規格(JIS)において、その使用が明示されている。

(1) HRGC/HRMSの利点と欠点

HRGC/HRMSは、ダイオキシンに対して3~10 fg (10<sup>-15</sup> g)の検出限界が得られ、これは他の如何なる方法でも達成できない。しかし、この方法は技術的に成熟しており、これ以上性能を改善できない。また、事前に定められた成分を検出するので、多成分を網羅的に測定できない。

(2) レーザーイオン化質量分析の最近の進歩  
MPI/TOF-MSは、最近飛躍的に進歩した。すなわち、ガスクロマトグラフと結合したGC/MPI/TOF-MSは、GC/MSの2次元表示データが得られ、多成分を網羅的に測定できる。また、1,3,6,8-四塩素化ジベンゾフランでは、すでにHRGC/HRMSに匹敵する検出限界(20 fg)が得られている [Anal. Chem., 82, 3441 (2010)]。

2. 研究の目的

環境計測において世界標準となっている高分解能ガスクロマトグラフ/二重収束型高分解能質量分析計(HRGC/HRMS)より高感度で、GC/MSの2次元表示により網羅的かつ選択的な分析が行えるレーザー多光子イオン化/飛行時間型質量分析計(GC/MPI/TOF-MS)を開発する。さらに、液体クロマトグラフ(LC)で分離した試料を質量分析計に直接導入できる高感度なLC/MPI/TOF-MSを開発する。

環境中に存在する農薬、有害な多塩素化芳香族化合物(ダイオキシン類)、米国湾岸の原油汚染物質、さらに生体中のたんぱく質等の分析に適用し、開発した装置が超微量成分を高感度、高精度、網羅的、かつ選択的に分析できる優れた方法であることを実証する。

3. 研究の方法

高性能レーザー多光子イオン化質量分析計を開発し、以下に述べる課題を順次実施して、最先端の計測技術を実現する研究を遂行した。

- (1) フェムト秒レーザーの波長を185~480 nmに効率よく変換する技術を開発。
- (2) 新規試料導入部を試作し、気体、液体試料を効率よくイオン化できる装置を開発。
- (3) 波長可変フェムト秒レーザーを用いて、数100種の試料を網羅的に分析する方法を研究。
- (4) 環境中の農薬、多塩素化芳香族化合物

等进行分析し、開発した装置の実用性を検証。

4. 研究成果

(1) レーザーの波長変換技術の開発  
超短パルスレーザー再生増幅器(出力: 4W、中心波長: 800 nm、時間幅: 35 fs)を導入し、用いることによって、以下の成果を得た。

- ① 第3高調波(波長: 266 nm)と基本光(波長: 800 nm)のBBO結晶中での和周波混合によって、パルスエネルギー15 μJの深紫外第4高調波発生(波長: 200 nm)に成功した。また、第3高調波(波長: 266 nm)に対しても、従来の装置に対して3倍以上となる最大650 mWまで出力を増大させた。
- ② 光パラメトリック増幅器によって、発生したシグナル光(波長: 1200 nm)、及びアィドラー光(波長: 2400 nm)を、基本光と共に水素分子(圧力: 1-10 atm)と相互作用させた。その結果、水素分子の振動モードに共鳴した、高次ラマンサイドバンド光(波長: 185 nmから600 nm)の発生に成功した(図1)。
- ③ 水素中に水素の振動ラマン周波数の2倍及び3倍の周波数のチャープしたフェムト秒レーザーパルスを入射して四波ラマン混合を引き起こすことでラマン光を発生させる研究を行った。入射光のチャープ量制御により、ラマン光のパルス幅を

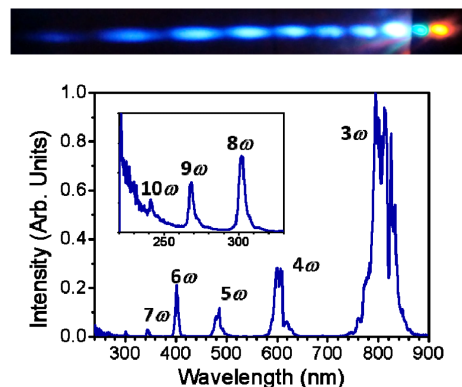


図1. 高次サイドバンドの分光写真とスペクトル

短縮できることを実証した。また、深紫外-真空紫外レーザー光がレーザーイオン化質量分析計における爆発物等のイオン化に有用であるが、そのような応用が期待される紫外光源開発を、3色の入射パルスを用いた四波ラマン混合に基づいて行った。

- (2) レーザーイオン化質量分析計の開発
- ① 飛行時間型質量分析計への試料導入法として、モノリスカラムをトランスファーラインとした新規手法を研究した。クロロベンゼンを試験試料とし、試料の導

入とマススペクトルの観測に成功した。また、トルエン、ナフタレンとの混合試料によるマスクロマトグラムの測定を実施した。

- ② レーザーイオン化質量分析計の高感度化を目的とした新規導入法の研究を行った。この研究では従来導入法より2倍高い検出感度が得られた。また、フェムト秒レーザー光を金属に照射して発生する光電子を用いたイオン化を研究したが、これはレーザーイオン化質量分析計内で電子衝撃イオン化も可能とするものである。クロロベンゼンを試料として研究し、開発した装置で電子イオン化できることを確認し、本質量分析計の高性能化が達成された。
  - ③ ジオキサン、クロロナフタレン、PCB等種々の化合物におけるイオン化挙動のイオン化レーザー波長依存性を研究した。その内多環芳香族化合物(クロロナフタレン)とクロロベンゼンのイオン化挙動の比較においては、イオン化波長を267 nmから290 nmへ変更することでクロロナフタレンのイオン信号強度が10分の1まで低下する一方、クロロナフタレンの信号強度は半分に留まった。レーザー波長によりイオン化化合物を選択できることが示された。さらに、レーザー光のパルス幅によってもイオン化化合物を選択できることが明らかとなった。
- (3) 計測科学への応用
- ① 深紫外超短パルス光(波長: 200 nm)を用いて、農薬の標準試料、及び実試料分析を行った。非共役二重結合を有する化合物に対する検出感度が2倍から100倍向上することを確認した。
  - ② 高出力紫外超短パルス光によって、テロ関連物質であるTATPの分子イオン検出感度の向上に初めて成功した。開発した手法を用いて、化学操作での応用を視野に入れた血液中でのTATP生成反応機構の観測を実施した。従来の電子衝撃イオン化法では実現できない分子イオン直接計測による本手法の優位性を実証した。
  - ③ 開発したレーザーイオン化質量分析計を用い、PCDF、PCDD、PCB計32種の化合物を含む試料の網羅分析を行った(図2)。特に、2種のカラム(HP-5, DB-5ms)を比較・検討し、妨害成分なく全ての化合物を高感度に検出できるカラムの調査を行った。HP-5の場合ではカラムの固定相が同時にイオン化されてしまい、妨害成分が生じ検出感度が低下した。一方、DB-5msを用いた場合固定相のイオン化がなく、32種ほぼすべての化合物においてHP-5よりも高い検出感度が得られた。カラムの内径についても、0.25 mm, 0.18

mmの2種を比較・検討した。ほぼ全ての化合物において内径が小さい方が高い感度が得られており、最大で3倍感度を向上することができた。

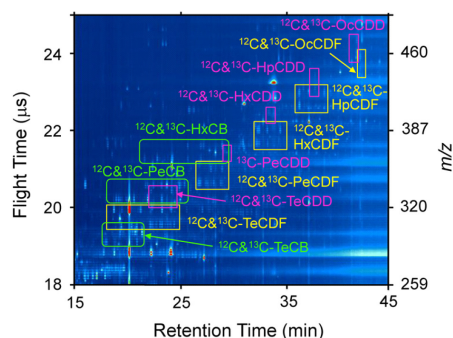


図2. 実試料中PCDD/F, PCB網羅分析

- ④ 毛髪中のダイオキシンを抽出し、計測することで有用性を評価することができた。また、近年社会問題となっているPM2.5に含まれるPAH、NPAHの網羅的分析を行ったが、石英繊維フィルターに吸着したPM2.5中のこれら化合物を抽出・計測することで、これらの分析における本分析計の有用性を示すことができた。
- ⑤ 開発した多色紫外超短パルス光源をレーザーイオン化質量分析計へ応用した。トリニトロトルエン等、短波長のイオン化光源が分子イオン生成に有効である反面、その他の化合物においては長波長のイオン化光源が有用であるなど、化合物により異なる挙動が観測された。開発した光源の有用性を示すとともに、各爆発物のイオン化挙動の波長依存性についての新たな知見を得ることができた。血液中に含まれる過酸化アセトンの分析、光学活性化合物の分離分析にも本分析装置を適用し、その応用範囲の広さと実用性を示すことができた。

## 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 16件)

- ① 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, Vol. 83, pp. 60-66 (2011)  
DOI: 10.1021/ac101849w
- ② T. Matsui, T. Uchimura, T. Imasaka, Gas Chromatography/Multiphoton Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry of Polychlorinated Biphenyls, 査読有, Anal. Chim. Acta,

- Vol. 694, pp. 108-114 (2011).  
DOI: 10.2116/analsci.22.1483
- ③ 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, 査読有, Anal. Sci., Vol. 27, pp. 617-622 (2011).  
DOI: 10.2116/analsci.27.617
- ④ A. Li, T. Imasaka, T. Uchimura, T. Imasaka, Analysis of Pesticides by Gas Chromatography/Multiphoton Ionization/Mass Spectrometry Using a Femtosecond Laser, 査読有, Anal. Chim. Acta, Vol. 701, pp. 52-59 (2011).  
DOI: 10.1016/j.aca.2011.06.003
- ⑤ O. Shitamichi, T. Imasaka, T. Uchimura, and T. Imasaka, Multiphoton Ionization/Mass Spectrometry of Polybrominated Diphenyl Ethers, 査読有, Anal. Method, Vol. 3, pp. 2322-2327 (2011).  
DOI: 10.1039/C1AY05355H
- ⑥ O. Shitamichi, T. Matsui, Y. Hui, W. Chen, T. Imasaka, Determination of Persistent Organic Pollutants by Gas Chromatography/Laser Multiphoton Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry, Frontiers Environ. Sci. Eng. China, 査読有, Vol. 16, pp. 26-31 (2012).  
DOI: 10.1007/s11783-011-0374-7
- ⑦ T. Uchimura, N. Nakamura, T. Imasaka, An Ultrashort-Duration, High-Repetition-Rate Pulse Source for Laser Ionization/Mass Spectrometry, Rev. Sci. Instrum., 査読有, Vol. 83, pp. 014101/1-4 (2012).  
DOI: 10.1063/1.3675890
- ⑧ T. Matsui, K. Fukuzawa, M. Fujimoto, T. Imasaka, Analysis of Persistent Organic Pollutants at Sub-Femtogram Levels Using a High-Power Picosecond Laser in Gas Chromatography/Multiphoton Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry, Anal. Sci., 査読有, Vol. 28, pp. 445-450 (2012).  
DOI: 10.2116/analsci.28.445
- ⑨ H. Okudaira, T. Uchimura, T. Imasaka, Unexpected Signals in Gas Chromatograph/Multiphoton Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometer Designed for the Detection of Negatively Charged Species, Anal. Sci., 査読有, Vol. 28, pp. 683-687 (2012).  
DOI: 10.2116/analsci.28.683
- ⑩ T. Imasaka, T. Imasaka, Searching for a Molecule with a Wide Frequency Domain for Non-Resonant Two-Photon Ionization to Measure the Ultrashort Optical Pulse Width, Opt. Commun., 査読有, Vol. 285, pp. 3514-3518 (2012).  
DOI: 10.1016/j.optcom.2012.04.015
- ⑪ O. Shitamichi, T. Imasaka, High-Order Raman Sidebands Generated from the Near-Infrared to Ultraviolet Region by Four-Wave Raman Mixing of Hydrogen Using an Ultrashort Two-Color Pump Beam, Opt. Express, 査読有, Vol. 20, pp. 27959-27965 (2012).  
DOI: 10.1364/OE.20.027959
- ⑫ Y.-C. Chang, T. Imasaka, Simple Pretreatment Procedure Combined with Gas Chromatography/Multiphoton Ionization/Mass Spectrometry for the Analysis of Dioxins in Soil Samples Obtained after the Tōhoku Earthquake, Anal. Chem. Vol. 85, pp. 349-354 (2013).  
DOI: 10.1021/ac3028917
- ⑬ Y. Hashiguchi, S. Zaito, T. Imasaka, Ionization of Pesticides Using a Far-Ultraviolet Femtosecond Laser in Gas Chromatography/Time-of-Flight Mass Spectrometry, Anal. Bioanal. Chem., 査読有, Vol. 405, pp. 7053-7059 (2013).  
DOI: 10.1007/s00216-013-6976-0
- ⑭ T. Imasaka, T. Okuno, T. Imasaka, The Search for a Molecule to Measure an Autocorrelation Trace of the Second/Third Harmonic Emission of a Ti:sapphire Laser Based on Two-Photon Resonant Excitation and Subsequent One Photon Ionization, Appl. Phys. B, 査読有, Vol. 113, pp. 543-549 (2013).  
DOI: 10.1007/s00340-013-5505-3
- ⑮ T. Okuno, T. Imasaka, Y. Kida, T. Imasaka, Autocorrelator for Measuring an Ultrashort Optical Pulse Width in the Ultraviolet Region Based on Two-Photon Ionization of an Organic Compound, Opt. Commun., 査読有, Vol. 310, pp. 48-52 (2014).  
DOI: 10.1016/j.optcom.2013.07.055
- ⑯ T. Imasaka, Gas Chromatography/Multiphoton Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry Using a Femtosecond Laser, Anal. Bioanal. Chem., 査読有, Vol. 405, pp. 6907-6912 (2013).  
DOI: 10.1007/s00216-013-6960-8

[学会発表] (計 57 件)

- ① Osamu Shitamichi, Tomoko Imasaka, Yuka Watanabe-Ezoe, Tomohiro Uchimura, Totaro Imasaka, Determination of Polybrominated Diphenyl Ethers by Laser Ionization Mass Spectrometry, IUPAC International Congress

- on Analytical Sciences 2011, 2011.05.24, 国立京都国際会館
- ② Taiki Matsui, Tomohiro Uchimura, Yuka Watanabe-Ezoe, Totaro Imasaka, Determination of Polychlorinated Biphenyl Using Gas Chromatography/ Multiphoton Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry, IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011, 2011.05.24, 国立京都国際会館
- ③ Yuching Chang, Tomohiro Uchimura, Totaro Imasaka, Quantitative Analysis of Dioxins in soil by Gas Chromatography/Femtosecond Multiphoton Ionization/Time-of-flight Mass Spectrometry, IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011, 2011.05.26, 国立京都国際会館
- ④ Y. Watanabe-Ezoe, Y. Kiten, T. Imasaka, Gas Chromatography/Multiphoton Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry for Application to Crude Oil, 31th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2011), 2011.08.23, Crown Plaza Brussels
- ⑤ Totaro Imasaka, Analysis of Persistent Organic Pollutants by Gas Chromatography/Laser Multiphoton Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry, Asianalysis XI, 2011.08.25, Nanjing China
- ⑥ Takashi Shimizu, Tomoko Imasaka, Shin-ichi Zaitzu, Tomohiro Uchimura, Totaro Imasaka, Development of a Laser with an Ultimately-Short Optical Pulse Width for "Impulsive" Ionization to Obtain a Molecular Ion in Mass Spectrometry, IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011, 2011.05.24, 国立京都国際会館
- ⑦ Totaro Imasaka, Multiphoton Ionization Mass Spectroscopy Using an Ultrashort Optical Pulse, Seminar in Institute of Water Chemistry (invited), 2012.04.16, Germany, Munich
- ⑧ Taiki Matsui, Kodai Fukazawa, Masatoshi Fujimoto, Totaro Imasaka, Analysis of Persistent Organic Pollutants at Sub-Femtogram Levels by Gas Chromatography/Multiphoton Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry Using a High-Power Picosecond Laser, Asianalysis XI, 2013.08.24, Nanjing China
- ⑨ Totaro Imasaka, Gas Chromatography/Multiphoton Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry for Analysis of Persistent Organic Pollutants at Femtogram Levels, Analytical Conference (invited), 2012.04.17, Germany, Munich
- ⑩ Totaro Imasaka, Analysis of Environmental Pollutants by Gas Chromatography/Laser Ionization/Mass Spectrometry, Workshop in Analytical Conference (invited), 2012.04.18, Germany, Munich
- ⑪ Totaro Imasaka, Yu-Ching Chang, Determination of Dioxins at Ultratrace Levels by Femtosecond Multiphoton Ionization/Mass Spectrometry, CLEO 2012, 2012.05.10, USA, San Jose
- ⑫ Tomoko Imasaka, Totaro Imasaka, Molecules with a One Octave Frequency Domain for the Measurement of the 1-fs Optical Pulse Width, CLEO 2012, 2012.05.10, USA, San Jose
- ⑬ Jumpei Takabayashi, Shin-ichi Zaitzu, Totaro Imasaka, A Three-Primary-Color Continuous-Wave Laser Generated through Intracavity Raman-Resonant Four-Wave Mixing, CLEO 2012, 2012.05.08, USA, San Jose
- ⑭ Osamu Shitamichi, Shin-ichi Zaitzu, Totaro Imasaka, Raman Amplification by Molecular Phase Modulation Induced for Vibrational Mode of Hydrogen, CLEO 2012, 2012.05.09, USA, San Jose
- ⑮ Osamu Shitamichi, Totaro Imasaka, Chirped Pulse Four-Wave Raman Mixing, CLEO/Europe-IQEC 2013, 2013.05.15, Germany, Munich
- ⑯ Totaro Imasaka, Multiphoton ionization mass spectrometry using a femtosecond laser, 4<sup>th</sup> Asia Oceania Mass Spectrometry Conference & 10<sup>th</sup> TSMS Annual Conference (AOMSC) (Invited), 2013.06.11, Taiwan, Taipei
- ⑰ Taiki Matsui, Kodai Fukazawa, Masatoshi Fujimoto, Totaro Imasaka, Analysis of Persistent Organic Pollutants at Sub-Femtogram Levels by Gas Chromatography/Multiphoton Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry Using a High-Power Picosecond Laser, Asianalysis XII, 2013.08.24, Maidashi campus of Kyushu University
- ⑱ Yuanyuan Tang, Totaro Imasaka, Improvement of Sensitivity in Gas Chromatography/Multiphoton Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry by Optimizing the Separation Column, ASIANALYSIS XII, 2013.08.24, Maidashi campus of Kyushu University
- ⑲ Tomoya Okuno, Tomoko Imasaka, Yuichiro Kida, Totaro Imasaka, Mass Spectrometer for Measuring an Autocorrelation Trace of an Ultrashort Optical Pulse in the Ultraviolet Region Based on Two-Photon Ionization of an Organic

Compound, Asianalysis XII, 2013.08.24,  
Maidashi campus of Kyushu  
University

- ⑳ Ryota Ezo, Totaro Imasaka, Determination  
of triacetone triperoxide by gas  
chromatography/multiphoton/ionization/time  
-of-flight/mass spectrometry, Asianalysis XII,  
2013.08.24, Maidashi campus of Kyushu  
University

〔図書〕（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

該当なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

今坂藤太郎 (IMASAKA, Totaro)

九州大学・大学院工学研究院・主幹教授

研究者番号：30127980