

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 16 日現在

機関番号：13401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655061

研究課題名(和文) 高感度・高分解能質量分析法の開発と反応機構解明手法への展開

研究課題名(英文) Development of Sensitive and Selective Mass Spectrometry and Its application to Investigation of a Molecular Reaction

研究代表者

内村 智博 (UCHIMURA, Tomohiro)

福井大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40346820

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：多光子イオン化飛行時間型質量分析法(MPI/TOFMS)は、分光学的選択性とソフトイオン化という特徴を有する分析手法である。本手法の試料導入法として、近年、オンライン濃縮レーザー脱離試料導入法(online COLD)が開発された。本研究では、online COLD法を用いた溶液試料のための高感度・高選択的質量分析法を開発した。また、同法の新たな展開として、分子反応の機構解明のための手法を開発した。高エネルギーの脱離レーザーを試料導入ノズルに照射することで分子反応が生じることを確認し、短時間の内に起こる生成物等の信号強度の変化を観測した。

研究成果の概要(英文)：Multiphoton ionization/time-of-flight mass spectrometry (MPI/TOFMS) provides a high degree of optical selectivity and soft ionization properties. Recently, I developed a new sample introduction system based on online concentration by analyte adsorption and subsequent laser desorption (online COLD). In the present study, a sensitive and selective analytical method was developed for direct measurements of aromatic compounds in an aqueous solution. Moreover, a novel analytical approach to elucidate the reaction process by using the online COLD technique was reported. The occurrence of molecular reactions by introducing an intense laser for desorption in online COLD was confirmed.

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：機器分析

1. 研究開始当初の背景

多光子イオン化飛行時間型質量分析法 (multiphoton ionization/time-of-flight mass spectrometry; MPI/TOFMS) は、芳香族炭化水素などの高選択的な分析手法の1つである。近年、本法の試料導入法として、オンライン濃縮レーザー脱離試料導入法 (online concentration by analyte adsorption and subsequent laser desorption; online COLD) が開発された。これまでに、本試料導入法を適用することにより、従来法と比べて2桁の信号強度の増加が確認されており、環境実試料中の微量な汚染物質などの高感度分析手法としての応用が期待される。

また online COLD 法において、脱離レーザーはノズル先端に凝着した試料をパルス状に導入させるために使用する。この脱離レーザーが照射された際、ノズル先端において短時間で高温状態が作り出される。従って、高エネルギーのレーザー光を照射することで、ノズル先端の試料分子が反応し、中間体や生成物が得られる可能性がある。

2. 研究の目的

- (1) online COLD 法を用いた MPI/TOFMS において、微小・希薄試料の導入法を検討し、迅速・定量分析を達成する。また、online COLD 法において、試料分子がノズル先端に凝着した後にキャリアガスの流れのない状態を作り出し、脱離、イオン化する手法について検証する(図1)。

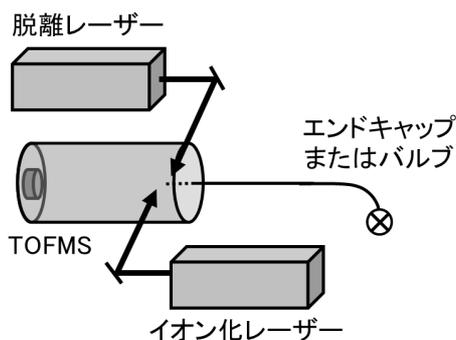


図1 実験装置概要①

- (2) online COLD 法に基づく試料導入部を新たな化学反応場として適用する(図2)。脱離レーザーの照射により、反応物、生成物

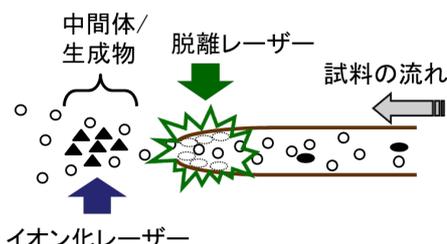


図2 新たな反応場としてのonline COLD法

等を高感度検出できるか確認し、その反応機構について検証する。

3. 研究の方法

脱離用レーザーには Nd:YAG レーザーの第二高調波(532 nm)を、またイオン化用レーザーには、同じく Nd:YAG レーザーの第四高調波(266 nm)を用いた。2台のレーザーは、ディレイパルスジェネレーターを用いて、その発振タイミングを制御した。試料導入後にエンドキャップやバルブでキャリアガスの流れを止め、上記2台のレーザーの発振タイミングに対して、濃縮した試料がどのように質量分析計内に導入されるか測定した。

また、高エネルギーの脱離レーザーを照射し、実際に化学反応が起こり、中間体や生成物を高感度検出できるか確認した。さらに、検出信号に対する脱離レーザーとイオン化レーザーの遅延時間依存性について測定し、反応物や生成物の信号強度の経時変化を観測した。

4. 研究成果

online COLD 法を用いた微小・希薄試料の導入による迅速・定量分析法の開発においては、ピペットチップで所定量の溶液試料を吸い取り、直接 TOFMS に導入する手法を試行した(図3)。この際、測定対象分子の同位体を内標準物質として使用した。その結果、脱離レーザーの照射により、両者の信号強度がともに増加することを確認し、単一の試料を導入した場合と同様の増倍率が得られることを確認した。また、1分程度で信号が検出されることを確認し、本法が繰り返し測定に有効であることが示唆された。

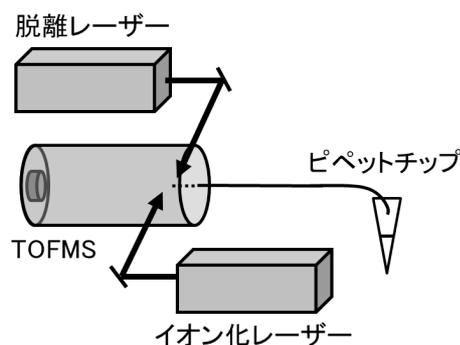


図3 実験装置概要②

また、溶液試料の導入について、ノズル先端に蒸発用レーザーを照射することで、測定対象分子がパルス状に導入されることを確認するとともに、溶液試料導入時の分子の飛行の速さを算出した。また、得られる信号強度の変動係数が低減し、溶液状態の試料を安定的に導入できることを確認し報告した。さらに、新たな試料導入法として二重管を用いる手法を創案し、溶液試料の連続的かつ安定

的な導入手法を開発した。

一方、online COLD 法の更なる展開として試料導入用ノズル部を新たな反応場として利用する研究においては、反応物にパラクロロフェノールを用いた場合、フェノールおよびジフェニルエーテルなどが生成することが確認された。また、その同位体であるオルトクロロフェノールを用いた場合、フェノール、ジフェニルエーテルなどの他に、新たにジベンゾ-*p*-ダイオキシンが生成することが確認された。さらに、前者の実験では、反応物および生成物等に由来する信号強度の経時変化をサブマイクロ秒オーダーで観測し、各同位体導入時について、想定される反応機構について報告した。

また、脱離レーザーを照射した際に導入される試料分子の噴出速度を測定し、得られる分布関数から試料分子の噴出時の温度を評価する手法について報告した。さらに、試料の温度を生成物から評価する新たな手法について検証した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

1. “Laser Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry for the Direct Analysis of Emulsions”
H. Ishigami, Y. Tsuda, T. Uchimura, *Anal. Methods*, in press.
2. “レーザーイオン化飛行時間型質量分析法による水溶液中芳香族化合物の直接分析”
徳元吾郎, 佐分浩亮, 宮川しのぶ, 内村智博, *分析化学*, 62(7), 595-601(2013).
DOI:10.2116/bunsekikagaku.62.595
3. “Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry for Sensitive Analysis of Product Ions Formed by Online Concentration from Analyte Adsorption/Laser Desorption”
T. Kuraishi, T. Uchimura, *Anal. Chem.*, 85(7), 3493-3496(2013).
DOI:10.1021/ac303702d
4. “Rapid Analysis of Gasoline-Contaminated Soil Using Multiphoton Ionization/Time-of-Flight Mass Spectrometry”
T. Uchimura, Y. Hironaka, M. Mori, *Anal. Sci.*, 29(1), 85-88(2013).
DOI:10.2116/analsci.29.85

〔学会発表〕(計14件)

1. “レーザーイオン化法を用いた環境分析”
内村智博, 平成25年度FUTシンポジウム, 2013年11月8日, 福井工業大学.
2. “オンライン濃縮レーザー脱離試料導入法における脱離レーザー照射時の温度と生成物との関係”
三浦修平, 内村智博, 日本分析化学会第

62年会, 2013年9月10日, 近畿大学東大阪キャンパス.

3. “レーザーイオン化飛行時間型質量分析法における液体試料導入法の検討”
徳元吾郎, 内村智博, 日本分析化学会第62年会, 2013年9月10日, 近畿大学東大阪キャンパス.
4. “レーザーイオン化飛行時間型質量分析法によるエマルションの分散質測定のための基礎検討”
石上飛鷹, 津田幸秀, 内村智博, 日本分析化学会第62年会, 2013年9月10日, 近畿大学東大阪キャンパス.
5. “Laser Ionization/Mass Spectrometry for Sensitive and Rapid Analysis of Product Ions Formed by Online Concentration from Analyte Adsorption/Laser Desorption”
T. Uchimura, S. Miura, T. Kuraishi, *ASIANALYSIS XII*, August 24, 2013, Kyushu University.
6. “レーザーイオン化質量分析法 - オンラインコールド法の開発とその応用 - ”
内村智博, 第77回北陸質量分析談話会, 2013年6月29日, 福井大学松岡キャンパス.
7. “レーザーイオン化質量分析法による迅速・高感度分析”
内村智博, 第18回福井大学出前塾, 2013年3月26日, 日華化学株式会社.
8. “オンライン濃縮レーザー脱離試料導入法における分子の速さと温度についての研究”
三浦修平, 荒井宏典, 内村智博, 日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会, 2012年11月17日, 福井大学文京キャンパス.
9. “ガスクロマトグラフィー/レーザーイオン化飛行時間型質量分析法を用いた土壤中ガソリンの分析”
森美佐子, 廣中悠記, 内村智博, 日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会, 2012年11月17日, 福井大学文京キャンパス.
10. “レーザーイオン化質量分析法～環境分析と反応機構解明手法への展開”
内村智博, イノベーション・ジャパン2012, 2012年9月26日～28日, 東京国際フォーラム.
11. “オンライン濃縮レーザー脱離試料導入法を用いる反応機構解明手法の開発”
倉石哲弥, 内村智博, 日本分析化学会第61年会, 2012年9月19日, 金沢大学角間キャンパス.
12. “反応状態分析方法及び装置、並びに土壤中油分の分析方法及び装置”
内村智博, 福井大学新技術説明会, 2012年9月4日, JST東京別館ホール.
13. “レーザーイオン化質量分析法による環境計測”

内村智博, 日本分析化学会中部支部 北陸地区講演会, 2012年7月13日, 福井大学文京キャンパス.

14. “レーザーイオン化質量分析法による土壤中ガソリン成分の分析”
廣中悠記, 内村智博, 第72回分析化学討論会, 2012年5月19日, 鹿児島大学郡元キャンパス.

〔図書〕(計1件)

1. “オンライン濃縮レーザー脱離試料導入法による質量分析の高感度化”
内村智博(分担執筆), 製造中に含まれる(超)微量成分・不純物の同定・定量ノウハウ, 技術情報協会, 503-510, 2014.

〔産業財産権〕

出願状況(計2件)

名称: 試料溶液の質量分析方法及びその装置
発明者: 内村智博
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特願 2013-101840
出願年月日: 2013年5月14日
国内外の別: 国内

名称: 反応状態分析方法及び装置
発明者: 内村智博
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特願 2012-101913
出願年月日: 2012年4月27日
国内外の別: 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