

研究会「ミューオンによる非破壊分析の可能性」 2018年11月13日

質量分析とは

質量分析(mass spectrometry)とは, 質量分析装置(mass spectroscope)を用いてイオンの質量電荷比(mass-to-charge ratio)と強度(intensity)を測定する.



質量分析とは

質量分析(mass spectrometry)とは, 質量分析装置(mass spectroscope)を用いてイオンの質量電荷比(mass-to-charge ratio)と強度(intensity)を測定する.



化合物の同定

- ・元素の組成比
- ・化合物の構造解析
- ・タンパク質・ペプチドのアミノ酸配列
- ・タンパク質などの立体構造

- ・自然界や生体内に存在する化
 合物の定量
- ・医薬品や代謝物の体内での分
 布状況解析



質量分析装置とは 原子分子をイオン化 電子イオン化,化学イオン化, イオン源 高速原子衝撃イオン化、マトリック ス支援レーザー脱離イオン化、エレ クトロスプレーイオン化など 真 雷磁場中を飛行 空 分析部 排 磁場型,四重極型,イオントラップ 気 型,飛行時間型,フーリエ変換イオ ▼ ンサイクロトロン,オービトラップ など 検出器 質量による運動の違いにより イオンの質量を測定する



Bainbridge-Jordan型



国内初の質量分析装置(1939年) 分解能8000



大阪大学大分散質量分析器

H. Matsuda, S. Fukumoto, Y. Kuroda, *Z. Naturforschg.*, **21a** (1966), 25-33.

S. Fukumoto, T. Matsuo and H. Matsuda, *J. Phys. Soc. Japan*, **25** (1968), 946-950.

より転載







イオン化について



1950年以前	放電イオン化,電子イオン化(El), 表面イオン化	原子の精密質量測定が中心
1960年代	光イオン化 , 電界イオン化(Fl), 化学イオン化 (Cl), 電界脱離イオン化 (FD)	フラグメントがでにくい「ソフト」イオン化が開 発.GC-MSが利用されるようになる.
1970年代	二次イオン質量分析(SIMS), 高速原子衝撃(FAB), 大気圧化学イオン化(APCI)	固体表面分析の開拓, 液相からの直接イオン化
1980年代	エレクトロスプレー(ESI)	ペプチドやタンパク質などの生体試料の効率のよ いイオン化
1990年代	マトリックス支援レーザー脱離 イオン化(MALDI)	
2000年代	表面支援レーザー脱離イオン(SALDI), DESI, DART, 大気圧MALDI(AP-MALDI)など	ノーベル化学賞(Fenn, 田中, 2002年)

電子イオン化 (El: Electron Ionization)

加速された電子線で気体分子を衝撃してイオン化する方法

試料ガス 通常の有機物分子のイオン化エ イオン化室 ネルギーは7~14eV程度であり、 イオン化にはこれ以上のエネルギー フィラメント Μ Μ Μ M (M^{+.} (**M**⁺ を必要とする. 通常はイオン化効 e⁻ e⁻ (**M**+.) 率が最も高く安定した解離を与え る70~100eVの電子エネルギーで イオン化が行われる。このエネル (M^{+.} ギーの電子衝撃では、分子イオン 偏向電極 だけでなくフラグメントイオンが M⁺ 生成する. 非常に安定なイオン化法であり 質量分離部へ フラグメントイオンも生成するた め、ライブラリーサーチなどによ (\mathbf{M}) 試料分子 熱電子 り分子構造が決定できる。 分子イオン F フラグメントイオン (\mathbf{M}^{+})

マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI: Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization)

固体マトリックスとサンプルの混合物にパルスレーザを照射するとサンプルを含むマトリックスが爆発的に気化する.その際に、サンプルとマトリックスの間でプロトンの授受がおき、それによりサンプルがイオン化すると考えられている.



マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI: Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization)

固体マトリックスとサンプルの混合物にパルスレーザを照射するとサンプルを含むマトリックスが爆発的に気化する.その際に、サンプルとマトリックスの間でプロトンの授受がおき、それによりサンプルがイオン化すると考えられている.



質量分離部について



磁場型 (magnetic sector)

1911年のJ.J. Thomsonの放物線型質量分析器からの長い歴史を有する。高分解能 ダイナミックレンジが広い。装置が大きく、重い。

イオントラップ型 (ion trap)

1953年にPaulにより発明. 卓上サイズ. 高感度. MSⁿが可能. 分解能が悪い.

質量範囲が数千程度まで.

FT-ICR型

1974年にMarshallらにより発明. 超高分解能 MSⁿが可能. 質量精度が非常に高い. 超伝導マグネットが必要

四重極型 (quadrupole)

1953年にPaulにより発明. 卓上サイズ.ダイナミックレンジが 広い

分解能が悪い。質量範囲が数千程度

飛行時間型 (time-of-flight)

1946年にStephensにより発明 高分解能 質量精度が高い ダイナミックレンジが狭い

オービトラップ (orbitrap) 1999年にMakarovにより発明。 超高分解能.静電場のみ。 質量精度が高い。 超伝導マグネットが不要。







マルチターン飛行時間型 質量分析計 Multi-turn TOF mass spectrometer

小型・高分解能質量分析計の開発

- □彗星・惑星探査に適した質量分析計の開発
 - ☆ 探査機に搭載 📫 小型・軽量
 - ☆ 彗星・惑星表面での分析

➡ 十分な前処理が出来ない ➡ 高感度・高分解能

ロゼッタミッションの場合

★ 本体: 1.1kg, 350mm × 300mm × 80mm

★ 電源:0.75kg, 5W

★ 質量分解能:3000以上

★ GCとの接続(Elイオン源),同位体比の測定が可能





Photo of 'MULTUM Linear plus' in Vacuum Chamber



Operation of MULTUM Linear plus

TOF spectra of N₂+ - CO+ doublet

分解能と強度の周回数依存性

Development History of MULTUM at Osaka University

Photograph of MULTUM-S II (infiTOF)

Electric sector for injection

50 (H) cm × 30 (W) cm × 60 (D) cm, 35kg Resolution : > 30,000

Photograph of MULTUM-S II (infiTOF)

Electric sector for injection

Electric sector for ejection

50 (H) cm × 30 (W) cm × 60 (D) cm, 35kg Resolution : > 30,000

On-site Mass Spectrometry

- □「現場(オンサイト)」で質量分析を行なう.オンサイトで測定を行 なえる装置開発とアプリケーション開拓.さらにはそこから切り拓か れる新しいサイエンス.
- □ 質量分析装置を「現場(オンサイト)」に持ちこむことは様々な分野 で切望されている。

☆ 医療現場(医学,歯学,法医学...)
 ☆ 食品(食品加工現場,残留農薬...)
 ☆ 環境(温暖化ガスモニター,環境モニター...)

☆ 安全・安心(危険物質検知, 違法薬物検知...)

☆ 惑星探査

質量分析装置を「現場(オンサイト)」に持ちこむことにより, これ までにない新しい知見を得ることが可能になる