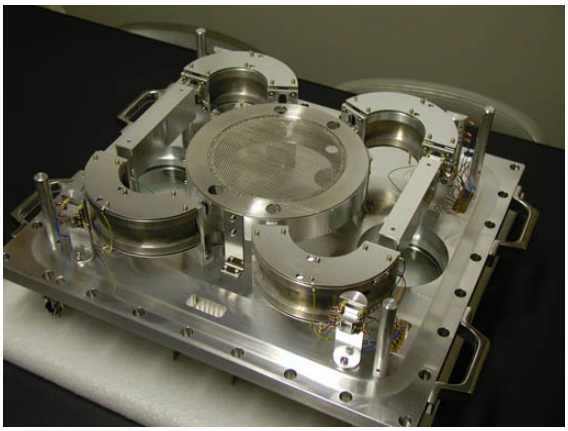
Safety for the future possible today!
MSI TOKYO

マルチターン飛行時間型質量分析計

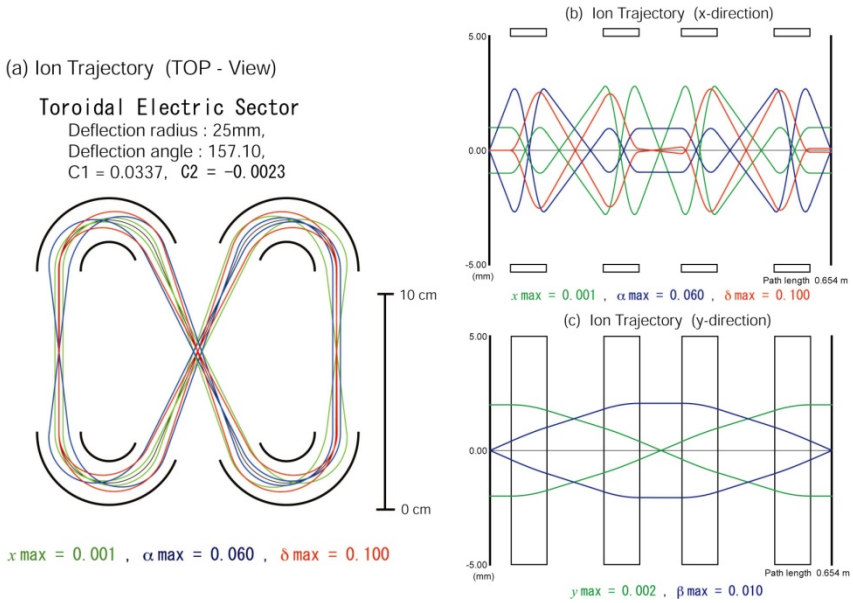
近年、携帯可能な小型質量分析計の開発が、様々な研究機関や企業などで行なわれるようになってきています。小型質量分析計の用途としては、内分泌かく乱物質、農薬や温暖化ガス等の環境物質のその場観測、ロケット搭載による惑星探査、火山ガスや海洋中の種々のガス分析、事件や事故現場の有毒ガス、爆発物や生物兵器などの検知、空港などでの麻薬・爆発物検知といった、応用面での可能性は無限にあるものと思われます。質量分析計の最大の利点は、検知対象を特定する必要がなく、さまざまな化学物質を同時に検知・同定でき、かつその定量も可能なことです。多種多様な物質がターゲットとなるような現場で、小型の質量分析計は威力を発揮すると考えられます。

小型の質量分析計としては、これまでに磁場型、イオントラップ型、四重極型、飛行時間型の装置が開発されてきました。一般的には、装置の大きさと分解能には相関があり、小型の装置で高分解能を得ることは難しく、これまでは質量分解能は10～1000 程度を得るのが限界でした。しかし、実験室で測定する場合と異なり携帯して現場で測定する場合、十分な分離、精製、前処理等を出来ない場合が多く、低分解能の質量分析計では、夾雑物や近い質量の物質を分離できず、物質の同定／検知を正確に行なえていない場合も少なくありません。



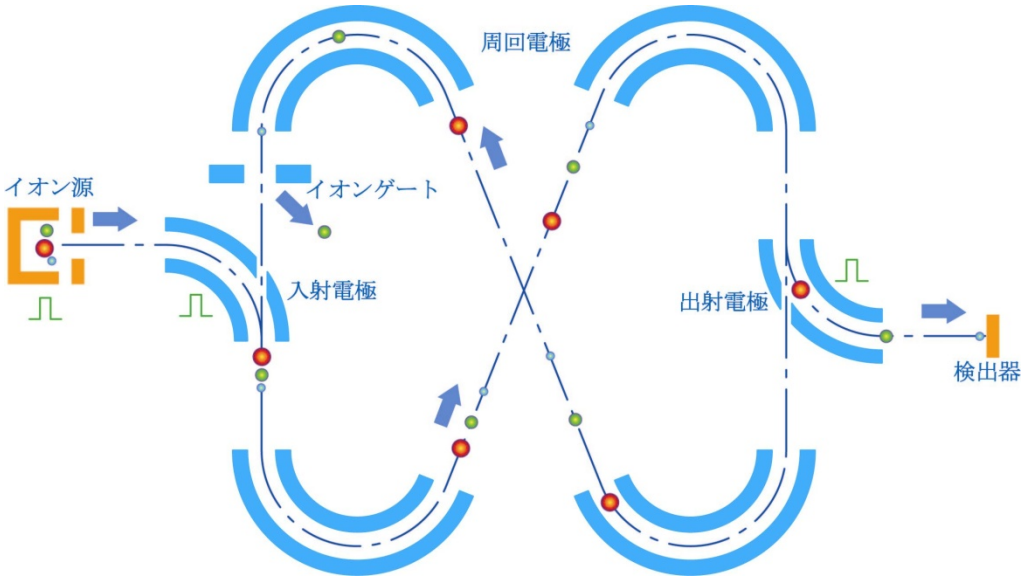
大阪大学で開発されたマルチターン飛行時間型質量分析計は、同一飛行空間を複数回周回させることで、長い飛行距離を得て、小型でありながら高い質量分解能を達成することができる飛行時間型質量分析計です。これまでに、「MULTUM Linear plus」、「MULTUM II」(右写真)が製作され、その性能評価が行われてきました。MULTUM Linear plus では、電子イオン化 (EI) イオン源を用いて$^{12}C^{16}O$－$^{14}N_2$ のダブレットで質量分解能35 万を達成し、MULTUM II でも同じくEI イオン源で25 万以上の分解能を達成しています。また、MULTUM II では、マトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)イオン源を用いて、生体高分子の測定においても高分解能が得られることが示されています。MULTUMLinear plus、MULTUM II は、ともに電場セクター半径5 cm で、イオン源と検出器を除いた分析部の大きさは40 cm × 40 cm程度ですので。これらの装置も十分に小型で、かつ非常に高い質量分解能を得ることが可能ですが、オンサイト機としては、不十分なサイズでした。

そこで、さらなる小型化を目指し、MULTUM II のイオン光学系を半分に縮小した（電場セクター半径25mmm）装置「MULTUM-S」を試作し、その性能評価を行ない、製品化されたのが、当社infoTOF質量分析装置となります。



この光学系（右図）の最大の特徴は、周回軌道上に入射されたイオンの初期条件（入射位置、角度、エネルギーの広がり）が異なっても、1周回後に入射位置と同じ位置に戻ることであり、理論的には、周回を重ねてもイオンの減衰が生じない画期的な光学系（完全収束）を採用しています。

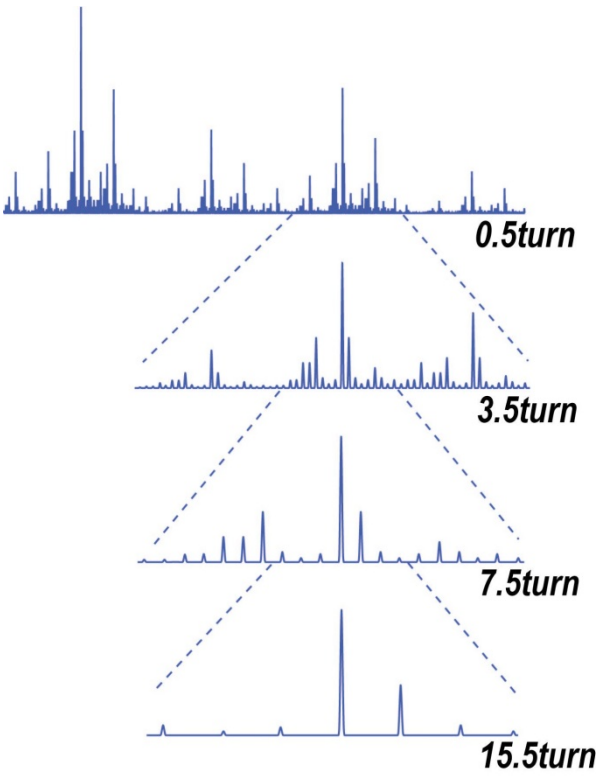
追い越し、周回遅れの対策

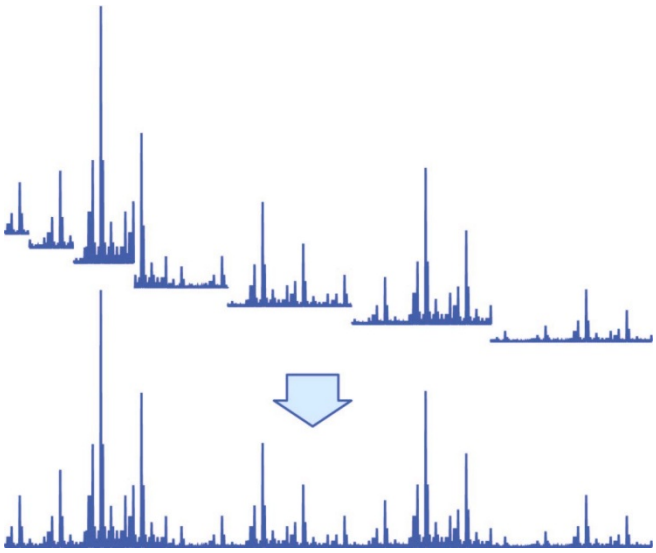


この光学系の最大の特徴は、小型でありながら、高分解能が得られる事です。しかしながら、同一周回上を質量（速度）の異なるイオンが周回を重ねると、軽いイオンが重いイオンを追い越してしまい、異なる周回数のイオンが混在してしまい、データの信憑性を損ねる可能性が生じます。よって当社製品では、周回軌道上にイオンゲートを置き、まずは追い越しが生じない0.5周のモード（低分解能）で全域を測定し、特定の領域をズームアップし

て精密質量から物質を正確に同定するのか一般的な使い方となります。(右図)

また高分解能モード(多周回モード)で追い越しの生じない範囲にセグメント分割し、それらを繋ぎ合わせることで、高分解能モードでの全域測定は可能です。(下図)

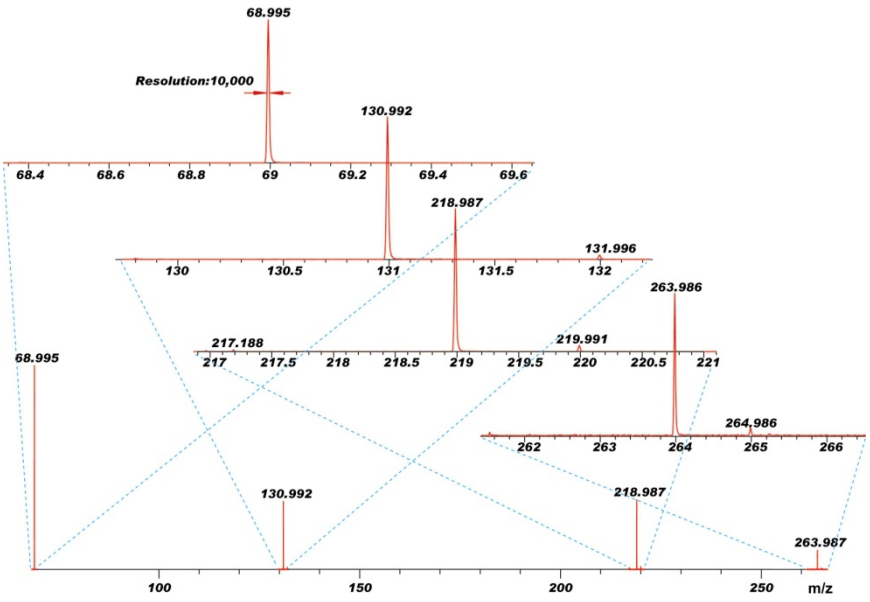




加えて、特定の領域を複数設定し、そのピークの変化をモニタリングする高分解能SIMモードも有効な手段となります。これは既知物質のスクリーニング、定量測定等に有効です。(下図)

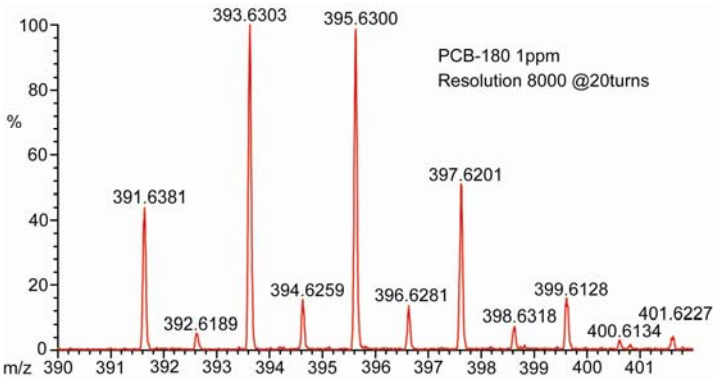
高性能の飛行時間型質量分析計は、ディスクに蓄積されるデータ量が、他の装置に比べ膨大であり、１測定で100MBも珍しくありません。

よって質量範囲を制限する事は、膨大な不要データを取り込まない方法として、大変有効です。



アプリケーション例）

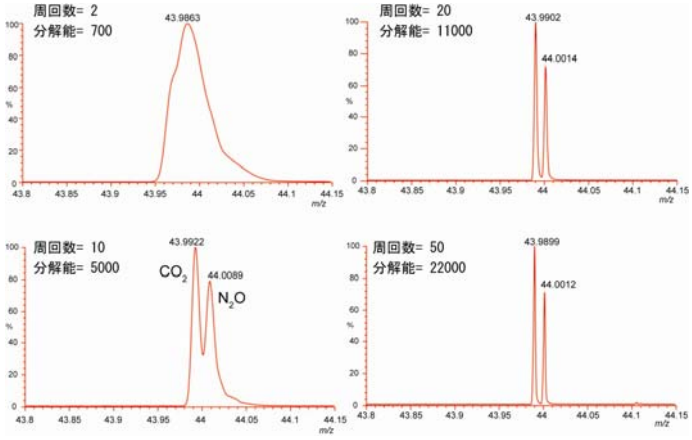
１、環境分析（PCB）



ポリ塩化ビフェニル（PCB）は、絶縁性、不燃性等、電気的特性が優れている理由から、電気機器（トランス、コンデンサ）に多く利用されていましたが、昭和43年のカネミ油症事件により、毒性が問題となり、昭和47 年製造中止となりました。しかし、その後PCBを用いた製品による環境汚染の可能性が指摘されたため、PCB 廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法により、事業者はPCB 廃棄物の保管状況等の届出義務、期限（平成28 年7月）内の処分義務、譲渡し・譲受けの制限義務が課されています。

日本国内では、公定法により分析方法が確立されていますが、最近ヨーロッパを中心にスクリーニング分析に必要性が高まっており、現在磁場型質量分析計で行われている高分解能測定を、飛行時間型に置き換える動きが出てきています。

２、環境分析（N_2O）

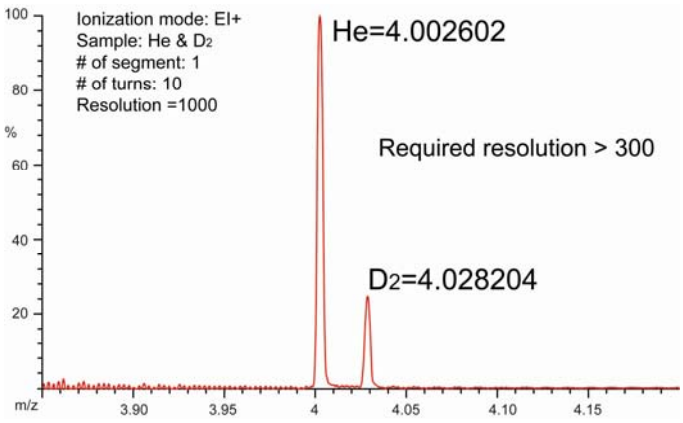


亜酸化窒素（N_2O）をリアルタイムモニタリングすることにより、その発生メカニズムと拡散状況の傾向を調査することが期待されています。N_2Oは、地球温暖化ガスとして知られ、その温暖化効果は二酸化炭素（CO_2）の310倍といわれています。その上、オゾン層を激減させている物質の一つとされています。

質量分析装置でN_2Oのリアルタイムモニタリングを行う場合、N20の整数質量がCO_2と同一であるため、装置には高分解能が必要となります。CO_2とN_2Oを完全に分離するためには、分解能10,000が要求され、従来の携帯型屋外用測定装置では分解能が低いため、このような測定は不可能です。

またマルチターン方式の特徴として、周回数を変更することにより、分解能を自由に変更可能であり、アプリケーションに応じた最適化が可能です。

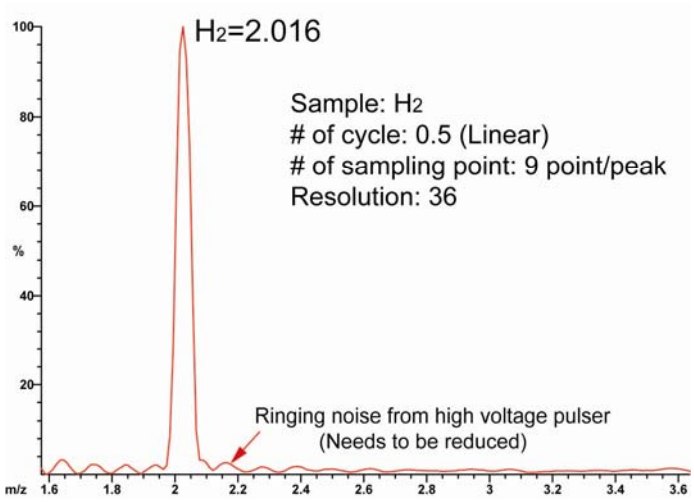
３、ガス分析（$He\&D_2$）



質量電荷比=4の中には、ヘリウムと重水素が含まれますが、それらにはわずかの質量差があり、高分解能の装置であれば分離可能です。

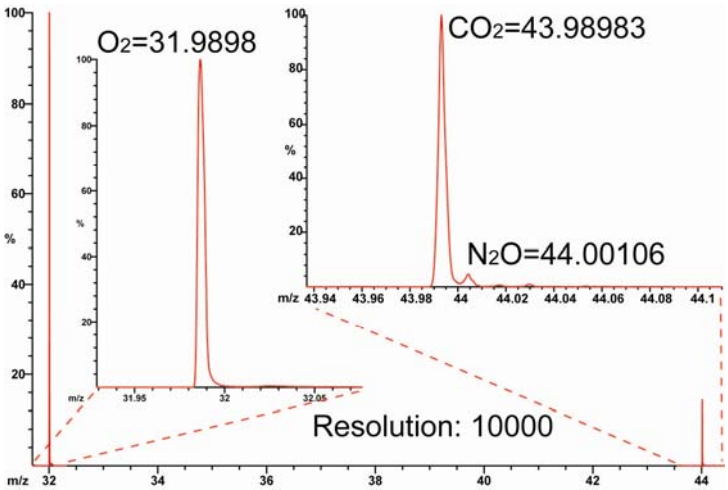
このデータは、ヘリウムと重水素の混合ガスを連続導入により測定したものですが、一般の飛行時間型質量分析計では測定困難な領域であり、またデータポイント数も不十分となります。マルチターン方式を用いれば、このような低い質量領域を感度良く、高分解能で測定が可能であり、またピーク位置の計算に重要となるデータポイント数も十分に確保する事が可能です。

４、ガス分析（H_2）



水素（実際は安定な水素分子:H_2として存在）は、実在する元素の中で最も軽い物質であるが、これを高感度、且つ高分解能で測定可能な質量分析装置は、これまで磁場型のみとされていました。当社製品は、H_2も高感度で検出する事が可能であり、ピーク位置計算に重要なデータポイントも9ポイントと必要十分です。

５、ガス分析（多成分モニタリング）



マルチターン方式では、モニタリングを行いたい成分をセグメント分けすることで、余分なデータを取り込む必要が無いため、データ量の軽減が可能で、且つ余分なイオンによる検出器の劣化を防ぐ事が可能です。