

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料  
〔平成29年度研究進捗評価用〕

平成26年度採択分  
平成29年3月13日現在

真空紫外フェムト秒レーザーイオン化質量分析の研究

Laser Ionization Mass Spectrometry Using an Ultrashort Optical Pulse in the Vacuum Ultraviolet Region

課題番号：26220806

今坂 藤太郎 (IMASAKA TOTARO)

九州大学・未来化学創造センター・特命教授



研究の概要

水素の四波ラマン混合により紫外フェムト秒レーザーの波長を変換し、これをイオン化光源とする質量分析について研究した。過酸化アセトンなどの爆発物を測定すると共に、新規試薬を用いて神経ガス代謝物を分析した結果、フェムト秒レーザーイオン化法は分子イオンの検出に極めて有効で、信頼性の高い分析が行えることがわかった。

研究分野：分析化学

キーワード：レーザー分光

1. 研究開始当初の背景

質量分析法は、有機化合物の有効な分析方法の一つである。とくにガスクロマトグラフ法とレーザーイオン化質量分析法を組み合わせる方法を用いると、数1000種類の成分を一斉に、かつサブフェムトグラムまで分析できる。しかし、爆発物、神経ガス、農薬等の幾つかは、このようなレーザーイオン化法を用いても分子イオンが観測されず、高感度分析が困難な場合が少なくない。このため新規レーザーイオン化質量分析法が望まれている。

2. 研究の目的

本研究では過酸化アセトン等の爆発物、サリン等の神経ガスの合成副産物・代謝物、農薬等について、分子イオンを検出し、かつ高感度に測定できる真空紫外～深紫外フェムト秒レーザーイオン化質量分析法を開発すると共に、このような研究を通して質量分析におけるイオン化過程の本質を明らかにする。また、爆発物を用いるテロ活動や神経ガスを用いる大量殺戮に対抗するための新しい計測技術を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

フェムト秒チタンサファイアレーザーとこれを励起光源とする光パラメトリック発振光を同時に水素に集光し、そこに紫外超短パルス光を導入することにより、分子位相変調に基づき真空紫外～深紫外フェムト秒レーザー光を発生させる。これを光源とする質量分析計により、爆発物、神経ガス代謝物、農薬、発がん物質等を分析する。

4. これまでの成果

(1) 紫外フェムト秒レーザーの開発

提案した方法により真空紫外～深紫外フェムト秒レーザー(187～300 nm)を発生させた。さらに目的とするレーザー光を質量分析計に導入できる真空システムを製作した。残留性有機汚染物質としてストックホルム条約により放出削減が定められたペンタクロロベンゼン(第一種特定化学物質)を、真空紫外レーザー光を用いて測定した。

さらに高エネルギーで深紫外レーザーパルスを発生する方法を報告すると共に、自己位相変調により簡単に光パルスを圧縮する方法を開発した。

(2) 超短パルス光の評価法の開発

紫外超短パルスを利用するには、その光パルスを評価する技術を開発する必要がある。そこで第二高調波発生、第三高調波発生、和周波発生、自己回折、過渡回折法に基づく周波数分解光ゲート法を開発し、その有用性について検討した。

光パルスの測定器の場所において超短パルス発生が検証されても、光パルスが伝播途中で空気や質量分析計の窓材による分散のためパルス幅が広がる。したがって、質量分析計内の分子ビームの位置でパルス幅を評価する必要がある。そこで、光パルス圧縮器内のプリズムの移動量と質量分析計に導入したジオキサンの2光子応答信号の強度からパルス幅を推定できる新しいオートコリレーターを開発した。

### (3) 開発した質量分析計の有用性の実証

#### (a) 爆発物の分析

提案した四波ラマン混合により発生させた 267、241、219 nm の深紫外超短パルス光を用いて、芳香環をもたない屈曲性の高い分子である過酸化アセトン測定した。その結果、267 nm において効率よく非共鳴 2 光子イオン化でき、分子イオンが顕著に増強されることがわかった。一方、芳香族環をもつトリニトロトルエンの場合には、219 nm の共鳴 2 光子イオン化のときに最も信号強度が大きく、かつ分子イオンが増強されることがわかった。また、本法を血液試料にも適用して、その有用性を確認した。

#### (b) 神経ガス代謝物の分析

神経ガス代謝物質を既報のペンタフルオロベンジルブロミドで標識し、フェムト秒レーザーイオン化法により分析した。この方法は分子イオンが明瞭に観測され、信頼性の高い分析が行えることを明らかにした。

しかし、この既存の標識試薬を用いた場合には、標識効率が低く、ガスクロマトグラフにより分離したときに近傍に現れる妨害物質の影響が無視できないことがわかった。そこで新規な標識試薬を用いることを検討したところ、極めて良好な結果が得られ、ピコグラム以下の検出限界が得られた。

#### (c) 農薬の分析

ヘキサクロロベンゼンは、以前農薬として多用され、現在も開発途上国で使用が継続されている。この物質は光学異性体を含むため、光学活性カラムを用いるガスクロマトグラフで分離し、フェムト秒レーザーイオン化質量分析する方法について検討した。その結果、800 nm 付近の近赤外フェムト秒レーザーを用いた場合にはフラグメント化が顕著であったが、真空紫外(200 nm)フェムト秒レーザーを用いると、共鳴 2 光子イオン化過程により、分子イオンを感度よく測定できることがわかった。

#### (d) その他の化合物の分析

生活環境には多くの香料が使用されており、その中にはアレルギー物質が含まれている。その幾つかは、通常のガスクロマトグラフ質量分析法では分離が不十分で分子イオンが検出されないため、分析が困難であることが少なくない。そこで開発した方法を適用したところ、分子イオンが観測されるので、これらの化合物を明瞭に区別して分析できることがわかった。

一方、福岡市で採取した PM2.5 に含まれるベンゾ(a)ピレンやニトロピレンなどの発がん物質、多塩素化ビフェニルやダイオキシンなどの毒物を測定し、その有用性を明らかにした。

その他、近赤外超短パルス光を用いる方法、光電子スペクトル法についても研究を行い、イオン化過程に関する基礎研究を行った。

### 5. 今後の計画

四波ラマン混合における位相整合条件を満足する新たな方式について検討したところ満足な結果が得られたので、この方法を用いて真空紫外超短パルス光の発生効率の改善を図る。一方、質量分析計の高感度化について予備的な検討を行ったところ、大幅な感度向上が認められたので、この方法についてさらに詳細に検討を進める。この方法はオンライン計測に適しており、室内環境評価に広く利用できると期待される。一方、新規に見出した標識試薬は神経ガス代謝物だけでなく、その他の極性分子に対して広く利用できるので、適用範囲を拡大し、その有用性を明らかにする。

### 6. これまでの発表論文等

- 1) Generation of a Femtosecond Vacuum Ultraviolet Optical Pulse by Four-Wave Raman Mixing, D. Vu, T. N. Nguyen, T. Imasaka, *Opt. Laser Technol.*, 88, 184-187 (2017).
- 2) Determination of Hexachlorocyclohexane by Gas Chromatography Combined with Femtosecond Laser Ionization Mass Spectrometry, X. Yang, T. Imasaka, A. Li, T. Imasaka, *J. Amer. Soc. Mass Spectrom.*, 27(12), 1999-2005 (2016).
- 3) Determination of Fragrance Allergens by Ultraviolet Femtosecond Laser Ionization Mass Spectrometry, S. Shibuta, T. Imasaka, T. Imasaka, *Anal. Chem.*, 88(21), 10693-10700 (2016).
- 4) The Efficiencies of Resonant and Nonresonant Multiphoton Ionization in the Femtosecond Region, H. Kouno, T. Imasaka, *Analyst*, 141, 5274-5280 (2016).
- 5) Resonant and Nonresonant Multiphoton Ionization Processes in the Mass Spectrometry of Explosives, A. Hamachi, T. Okuno, T. Imasaka, Y. Kida, T. Imasaka, *Anal. Chem.*, 87, 3027-3031 (2015).

ホームページ等

<http://imasaka.cstf.kyushu-u.ac.jp/>