

# 内分泌かく乱物質測定用 高感度ガスクロマトー質量分析装置の開発



研究ノート

交久瀬 五 雄\*

Development of a high sensitive GC/MS for measurement of endocrine disruptors

Key Words : GC-MS, mass spectrometer endocrine disruptor

## 1. 始めに

近年、科学技術の発達に伴ない環境汚染が問題になって来た。その中でも、内分泌かく乱物質(環境ホルモン)は微量で特に胎児に大きな影響を与えると云われている。疫学的には内分泌かく乱物質が何処に、どれだけ存在するかを迅速に測定し、汚染マップを作成する事が重要である。従来、内分泌かく乱物質測定にはガスクロマトー質量分析計が使われているが、サンプルを装置にかかるようにするための前処理に大部分の労力が費やされている。私達は質量分析計に新しいイオン光学系を採用し、合わせてマイクロチャンネルプレート(MCP)とCCDを組み合わせた位置検出装置を用いることによって、感度が従来装置より数十倍良い装置の開発を目指している。感度が十倍になれば、使用するサンプル量が1/10になり、前処理の時間と労力、使用する薬品が大幅に少なくなることが期待される。

## 2. イオン光学系

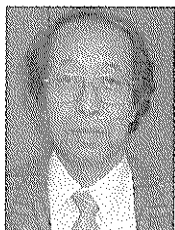
私達は色々な種類の質量分析計の中で、安定した感度と分解能が得られる磁場型質量分析計を選んだ。磁場型質量分析計では主スリットから出たある幅のエネルギーと角度を持ったイオンを検出器の前で収束させ、質量の分散だけを得る。この場合、エネルギーと方向の収束性を持つため、2重収束質量分析

計という。2重収束を得るためには電場と磁場が必要である。広い質量範囲のイオンを通過させるために、横方向に広い場が得られる磁場を最後にもってくる、イオン源ー電場ー磁場ー検出器の場の配置を採用した。従来、質量スペクトルは磁場強度を変化させ(磁場スキャン)、色々な $m/z$ ( $m$ :質量,  $z$ :電荷)をもったイオンをスリット上を次々に通過させて得ている。そのために、イオンがスリットを通過している時だけしか情報が得られず、ほとんどのイオンを捨てていた。色々な $m/z$ を持つイオンを同時に検出できると、従来の装置でも感度は向上するはずである。我々は同時検出器として、MCPとCCDを組み合わせた位置検出器を採用して、いろいろな $m/z$ のイオンを同時に時間積分して検出するようにした。写真乾板のエレクトロニクス方式である。この場合、全体を見たり、ある質量範囲を詳しく見たりするために、同時に検出できるイオンの質量範囲を変えることが必要になってくる(ズームシステム)。また、検出器を真空を破らないでスリット検出器と置きかえるシステムの採用によってスリット系での検出も可能にした。

質量分析計の分解能は質量分散に比例し、像倍率に反比例する。一般に像倍率を小さくすると質量分散も小さくなり、分解能にあまり寄与しない。我々は像倍率だけを小さくし、質量分散に関係しないレンズ系を設計した(ターボレンズ)

### 2-1 全体のイオン光学

場の配置はQQQQHEQM MQOQHである。ここでQはQ(四重極)レンズ, H:ヘキサポール(六重極)レンズ, E:扇形電場, M:一様磁場, O:オクタポール(八重極)レンズである。電場の中心半径は223mm, 偏向角85度, 磁場半径は310mm, 偏向角40度である。図1に計算機シミュレーションしたイオン軌道を示す。縦方向の広がりをおくし、イオンの透過



\* Istuo KATAKUSE  
1941年6月生  
1971年3月大阪大学理学部理学研究科・博士課程卒業  
現在、大阪大学・大学院理学研究科・物理学専攻、教授、理博、質量分析  
TEL 06-6850-5747  
FAX 同上  
E-Mail katakuse@phys.sci.osaka-u.ac.jp

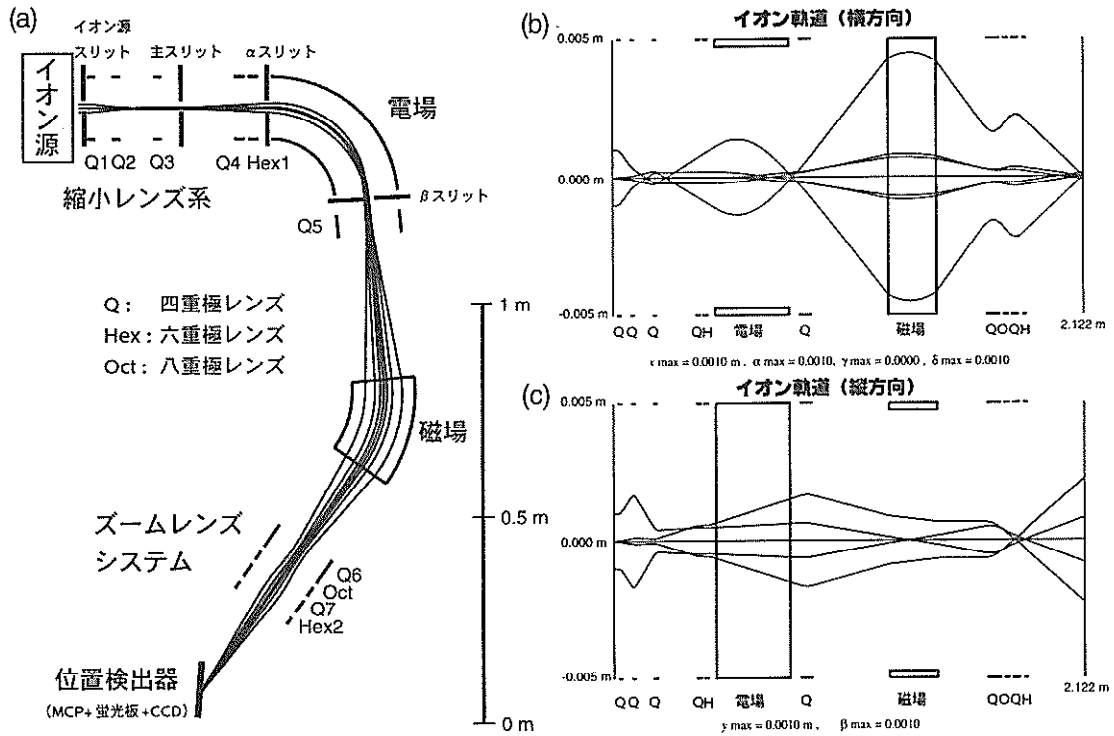


図1 計算機シミュレーションによるイオン軌道。 a: 上から見た図, b: 横方向, c: 縦方向

率を大きくした。

### 2-2 ターボレンズシステム

この質量分析計の特徴はQ1, Q2, Q3に印加する電圧を適当にすることによって、イオン源スリットの1/5の縮小像を主スリットのところに作り、感度を落とすことなく分解能の向上を図ったことである。これまでも横方向の角度収束を満足するような縮小

レンズ系はあったが、今回は縦方向も平行に出たビームは平行に戻ってくるようなレンズ系を見つけることができた。これによって、縮小レンズ通過後イオンビームの広がりを押さえることができた。

### 2-3 ズームシステム

磁場の後ろにはQOQHレンズからなるズーム光学系を取りつけた。この光学系ではQ6とQ7に印加す

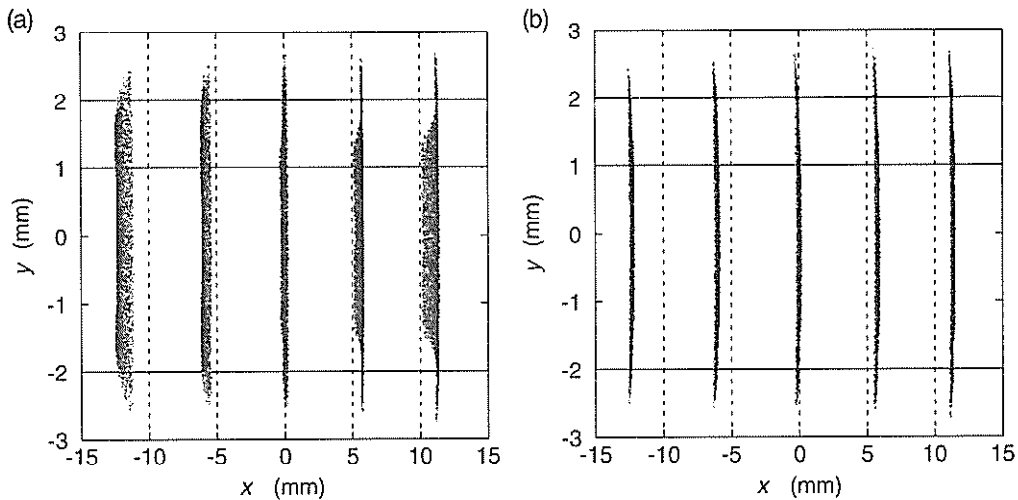


図2 計算機シミュレーションによる結像点のスペクトル。  
初期条件,  $x = \pm 100 \mu\text{m}$ ,  $\alpha = \pm 0.005$ ,  $\gamma = 0.02$ ,  $\delta = 0.0001$ ,  $y = \pm 1 \text{mm}$ ,  $\beta = \pm 0.002$   
(a): オクタポールレンズを用いない場合, (b): オクタポールレンズを用いた場合

る電圧によって同時に観測できる質量域を5~20% 変える事が可能である。オクタポールレンズは3次項の影響でフォーカス面が湾曲する効果を補正して、直線にするために用いた。図2にオクタポールレンズを用いなかった場合(a)と用いた場合の計算機シミュレーション図を示す。同時に検出できる質量域を決めれば、2次項の影響でフォーカス面が軌道に対してある特定の角度(約15度)を持つ。ヘキサポールレンズでこの傾きを自由に変えることができる。検出器の大きさが決まっているため、傾き角が小さいと同時に検出できる質量域が狭くなる。また、検出器への入射角が浅くなると、イオンから2次電子への変換効率が落ち感度が落ちる。そのために入射角は30~45度で用いるのがよい。

### 3. 検 出 部

検出部はCCDを用いた検出器と従来型のスリットと2次電子増倍管を用いたスリット検出器を取りかえることができる。上部にスリット検出器、下部に位置検出器が取り付けられており、検出器の取替えは上下にスライドして行う。

位置検出器は蛍光体を塗布したファイバーオプティクスプレート(FOP)がカップリングしてあるMCPと、FOPがカップリングしてあるCCDの組み合わせからなっている。図3に模式図を示す。CCDは49.152mm×6.144mm、画素は1024×128である。CCDからの出力はパソコン処理し2次元像を得る。2次元像を縦方向に加算することによって従来の1次元スペクトルにすることもできる。

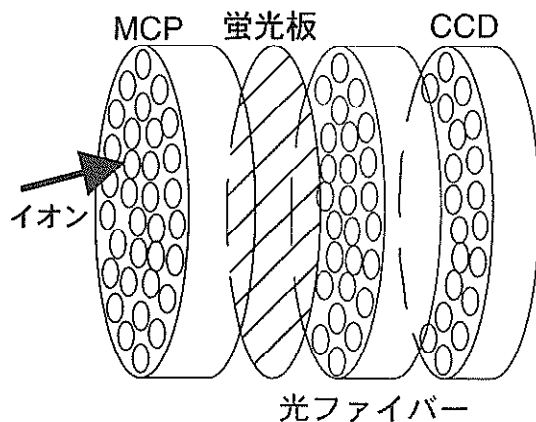


図3 位置検出器の模式図。MCPでイオンが2次電子に変換され、増幅される。さらに、蛍光板で光に変換され、FOPでCCDに移送される。

## 4. 性能評価

### 4-1 スリット検出の場合

スリット検出器を用いてイオン光学系の性能評価を行った。ピリジノーベンゼンを電子衝撃(EI)でイオン化した $^{12}\text{C}_5^1\text{H}_5^{14}\text{N}$  ( $m/z=79.0422$ )と $^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}^1\text{H}_6$  ( $m/z=79.0503$ )のダブルレットの質量スペクトルを図4に示す。イオン源スリット幅 $s$ ;  $35\mu\text{m}$ , 主スリット幅; 開放,  $\alpha$ スリット幅;  $240\mu\text{m}$ , コレクタースリット幅 $7\mu\text{m}$ , ズームレンズは質量分散0.3mに設定してある。この時像倍率は0.2で高次収差を無視すると理論分解能は21500である。実際に得られたスペクトルの分解能は約20000でほぼ理論どおりの値を得ることができた。主スリット幅とイオン強度の関係性を求めると、 $7\mu\text{m}$ 程度までイオン強度の低下は見られなかった。すなわちイオン源の像幅が主スリットのところでは1/5程度までになっていることが確認できた。一方、コレクター幅を $7\mu\text{m}$ 以上に広げた場合、フラットトップピークが得られたので、コレクタースリット位置での像倍率も1/5になっている事が確認できた。

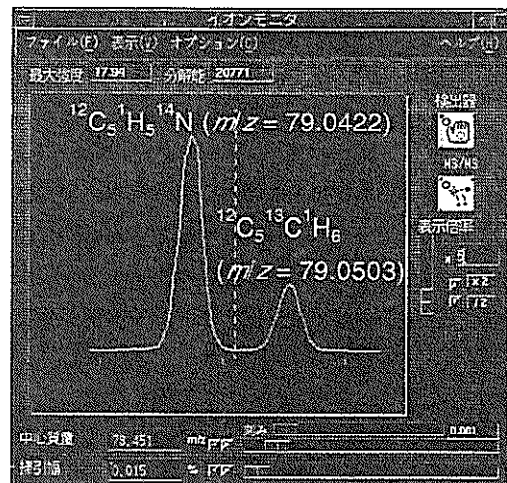


図4 スリット検出器による $^{12}\text{C}_5^1\text{H}_5^{14}\text{N}$  ( $m/z=79.0422$ )と $^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}^1\text{H}_6$  ( $m/z=79.0503$ )ダブルレット、分解能は約2万。

### 4-2 位置検出器を用いた場合

位置検出器を用いてピリジノーベンゼンのスペクトルを撮った。図5にCCDで撮像した $m/z=76$ 付近の2次元像を示す。強度が分かりやすいように上下の中心のピクセルのイオン強度を示したものが(b)である。比較のために、同じ質量域をスリット検出

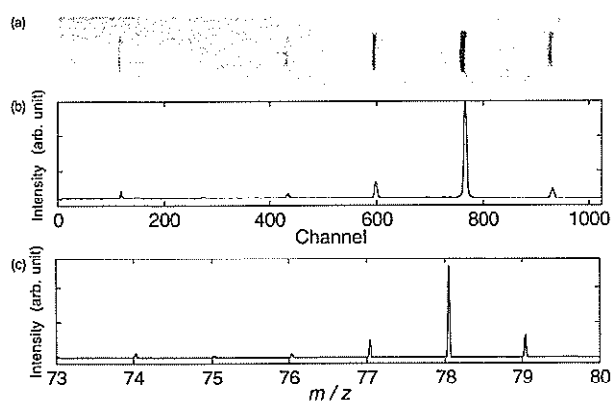


図5 ペリジンベンゼンの質量スペクトル。  
 (a) : CCDによる2次元像, (b) : CCD  
 の縦方向64番目の画素のイオン量,  
 (c) : スリット検出器で測定した同質量  
 域スペクトル

器を用いて測定したスペクトルが(c)である。CCDの露出時間は1秒で、測定範囲は $m/z=73\sim 80$ である。約10%の質量範囲が測定されており、理論値の8.5%とほぼ一致している。イオン強度はb, cを比べると、ほぼ一致していることが分かる。(b)のスペクトルを得るために縦方向を加算すれば、良いS/N比のスペクトルが得られるはずである。なお分解能は、2000程度でズーム光学系の動作についてもう少し調整する必要がある。

本研究は科学技術振興事業団、「戦略的創造研究推進事業」, 「内分泌かく乱物質」として行われ、石原盛男, 豊田岐聡, 市原敏雄, 榮政樹氏と共同で行った。

