

# イオンモビリティ

菅井 俊樹

## 1 緒言

### 1.1 イオンモビリティとは

イオンモビリティ測定 (IMS) は、荷電粒子を静電場下のガス中で移動させる際、泳動速度 (ドリフト速度) が粒子の構造に依存することを活用し、粒子構造を推定するものである。例えば羽毛と鉄球の空気中での落下速度は明らかに異なっている。歴史の古い手法であり、Millikan の油滴実験にも活用され、電気素量の測定を実現した。

油滴実験では、大気中に生成した個々の荷電油滴に対し、重力のみによる下降ドリフト速度、そして上向き電場を印加した際の上昇ドリフト速度を測定した。下降ドリフト速度と油の密度から粒子サイズを導き、上昇ドリフト速度から電荷量を導いた。データを集積することで、電荷量の量子性と電気素量を導出した。この偉業以外でも IMS の感度が比較的高いことが活用され、最近

では空港などのセキュリティー管理のために爆発物や違法薬物の検出にも活用されている<sup>1)</sup>。

優れた点も多い IMS だが低分解能という弱点がある。油滴実験そしてセキュリティー分野での成功も、電荷数 20 以下の判別、そして既知・特定の分子に限定、であり分解能が問題にならなかったからである。より高度な測定法、質量分析 (MS)、核磁気共鳴 (NMR)、X 線回折 (XRD) や顕微鏡などが、主要な測定法として確立している現在、IMS は残念ながらマイナーな測定法として取り扱われてきた。しかし近年は MS との結合により、大きな発展を遂げつつある<sup>1)2)</sup>。

本稿では荷電粒子とイオンを同様の測定対象として記述しているが、MS 分析にはイオン、その他サイズが大きいイメージがある分析対象を荷電粒子と呼称する。

### 1.2 他の測定手法との比較

一般的な構造測定法を、表 1 に主観的であるが特徴

表 1 種々の構造測定法とその特徴

測定法	強み	弱み
モビリティ測定	高速・高感度, 混合物測定 分子構造測定	分子構造は推定
質量分析	高速・高感度・高分解能 混合物測定, 同定能力	分子構造直接測定不可
X 線・電子線・ 中性子回折	原子座標決定	純物質結晶 低速・低感度
分光	超高速・高感度 電子状態解明 超高精度構造測定	低分子サイズ 混合物困難 極低温が必要な場合もある
核磁気共鳴	原子結合パターン解明	純物質溶液 低速・低感度
電子顕微鏡	一分子実構造測定 混合物測定	統計分布測定困難 高真空, 低速
プローブ 顕微鏡	一分子実構造測定 混合物測定	統計分布測定困難 低速 基板・グリッドの影響
光散乱	統計的サイズ分布測定 気相・液相可, 高速	nm 以下のサイズは測定困難 高濃度分散試料必要

をまとめた。IMS は分子構造を直接解明することはできないが、高速高感度でしかも混合物の構造測定に強みを持つ。

MS は IMS と同様高速高感度、混合物に適用可能なように似ているが、構造を測定できない。分光手法は用いる電磁波の波長を電波から X 線まで変化させ、高輝度・高出力・高速度光源の開発と共に、膨大な成果を上げている。しかし分子サイズが大きくなり状態が複雑になると、分子構造を導くことが困難になる。混合物に適用しにくく、通常分離してから分光測定が行われる。XRD は原子座標を決定できる手法であるが、試料として純物質結晶が必要である。この結晶化において様々な進展は見られるものの、現実的には運任せである。NMR は巨大分子にも適用できる高い構造解析力があるが、試料として純物質溶液を必要とし、混合物や不溶な物質に適用できない。電子・プローブ顕微鏡は混合物中の 1 粒子を測定できるが、試料を付着させる基板の影響が無視できず、しかも統計的情報を得ることが困難である。光散乱は物質を選ばず、しかも統計的情報が得られるが、nm 程度のサイズになると正しいサイズを導くことが困難であり、しかも高濃度の分散試料液を必要とする。これらの手法に対し IMS は感度と汎用性を生かし古くて新しい構造測定法として発展しつつある。

### 1.3 基本的な動作機構

図 1 に IMS の基本を示す。ガス中静電場下の荷電粒子は電場と電荷の積に比例する力を受け、荷電粒子の運動量が増加する。得られた運動量はガスとの衝突により失われ、電場による運動量増加と衝突による運動量減少が釣り合う速度、ドリフト速度 ( $v_d$ ) で一定となる。 $v_d$  は、電荷が同じ場合 (図 1 上中)、粒子のサイズが大きくなると衝突頻度が増大し運動量減少が大きくなるた

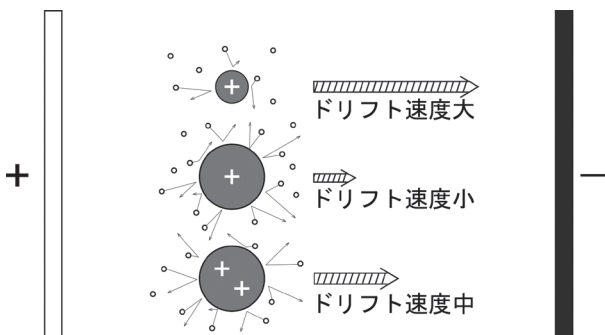


図 1 イオンモビリティ測定の基本的考え方

静電場下でのイオンや荷電粒子の気体中の移動速度 (ドリフト速度) を測定し、イオンの構造を解析する。電荷量が同じ場合 (図上中) 小さな粒子はガスとの衝突頻度と衝突断面積が小さく、静電場中のドリフト速度が大きい。一方同じサイズの粒子では電荷量が多いほど (図中下) ドリフト速度が大きい。○ はガス分子を表す。

め、減少する。粒子サイズが同じ場合、電荷が大きくなると (図 1 中下)、電場による運動量増加が大きくなるため  $v_d$  が増大する。

以下の条件、ガス密度が小さい、粒子サイズ (半径  $r$ ) が気体の平均自由行程  $\lambda$  よりも小さい ( $r \ll \lambda$ )、 $v_d$  は気体分子熱運動速度より小さい (低電場条件)、粒子は剛体球として近似できるような場合、 $v_d$  は電場  $E$  に比例し比例定数  $K$  は移動度 (mobility) と次のように表される<sup>2)3)</sup>。

$$v_d = KE$$

$$K = \frac{3}{16} \frac{q}{N} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{M}} \cdot \sqrt{\frac{2\pi}{2k_B T}} \frac{1}{\Omega} \dots \dots \dots (1)$$

ここで  $k_B$ ,  $T$  はそれぞれボルツマン定数と気体温度、 $q$  は粒子電荷、 $E$  は静電場、 $N$  はガス分子数密度、 $m$  はガス分子質量、 $M$  は粒子質量、 $\Omega$  はガスと粒子の衝突断面積である。この数式は、粒子に与えられる運動量が  $qE$  に比例すること、そしてガス衝突による運動量減少は、一般に粒子とガスの衝突頻度に比例し、これは  $1/(\Omega N)$  に比例することを基盤としている。その他の効果として、ガスと粒子の相対速度、そして衝突ごとの運動量のやり取りが、ガスと荷電粒子の換算質量  $\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right)^{-1}$  に依存することも表している。衝突断面積は剛体球近似の場合は半径の二乗  $r^2$  に比例するため、移動度と粒子サイズには  $K \propto r^{-2}$  という関係が一般に成立する。

式 (1) の前提条件となる、平均自由行程よりも粒子が小さい条件 ( $r \ll \lambda$ ) が成立しない、油滴実験のような高圧ガスかつ大粒子条件下では、ドリフト (速度  $v_d$ ) に伴う抵抗力  $F$  に関し  $F = 6\pi\eta r v_d$  の Stokes の法則が成立する。ここで  $\eta$  はガスの粘性率である。IMS ではこの力は電場によって与えられる力と釣り合うので移動度は次のように表される。

$$K = \frac{q}{6\pi\eta r} \dots \dots \dots (2)$$

式 (2) では、粒子半径  $r$  に関し  $K \propto r^{-1}$  になり、高圧大粒子条件下では、粒子サイズが大きくなっても移動度は小さくなりにくいことを示している。この理由は、高圧大粒子条件では粒子に衝突したガスは周りのガスに遮られ、再び粒子と衝突する確率が高いためである。この結果粒子近傍のガスは粒子と連れ立って動くこととなり、粒子の運動量は失われにくくなるためである。両領域の接続も Cunningham 補正として知られている。

これら二つの関係式 (1) と (2) では粒子サイズ依存性の違いはあれ、 $v_d$  が気体分子運動速度に比べ非常に低い場合 (低電場条件) に成立する。低ガス密度・高電場下で  $v_d$  がガス分子熱運動速度に匹敵するようになってくると、粒子温度上昇や移動度の  $v_d$  依存など異なる現象が現れる。この条件を積極的に活用した測定法

が後述（節 2・3）する Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry (FAIMS) である。

## 2 装置

### 2・1 基本構成

IMS の動作機構は単純だが、測定装置には感度や分解能を向上させる様々な工夫がされている。特に IMS と MS を結合させる IMS/MS では、高圧ガスを用いる IMS から高真空が必要な MS にイオンを効率よく輸送させるため、注意が払われている。

図 2 に示すフィルター型 IMS 装置は最初期に開発されたものの一つである。微分型移動度分析装置 (DMA) として、特にエアロゾルの分析に多用され独自の発展を遂げてきた<sup>4)</sup>。低電場状態で用いられ、ガス気流によるイオン運動が支配的な状態で使われる。図 2 に示すように気流に対し直交した電場を印加すると、ある特定の移動度を持つイオンだけが装置を通過して検出される。電場や流速を走査することで試料の IMS スペクトルが得られる。この装置は連続的なイオン源を用いて、分析だけでなく粒子を IMS 分離・選別が可能であることも特徴である。IMS 分析後、顕微鏡で粒子の形状や大きさも調べることができる。後述するタンデム型測定でも活用されている。

もう一つの測定システムが図 3 に示す、パルス状のイオン束を静電場に導入し、検出器までのドリフト時間を測定し移動度を調べるものである。移動度が大きいイオンほどドリフト時間が短い。ドリフト時間とイオン強度の相関 (ドリフトプロファイル) から、試料全体の IMS スペクトルが得られる。分解能が高いがイオン検出量および感度が比較的低い。これはパルス状にイオンを導入することと、ドリフト時間が ms~s と長くなるため、測定の繰り返し周波数が低下するためである。イオン束はイオンシャッターなどで連続イオン源を切り出すか、パルス状イオン源を用いて生成される。

IMS のみで高度複合測定を行う試みも古くから特に

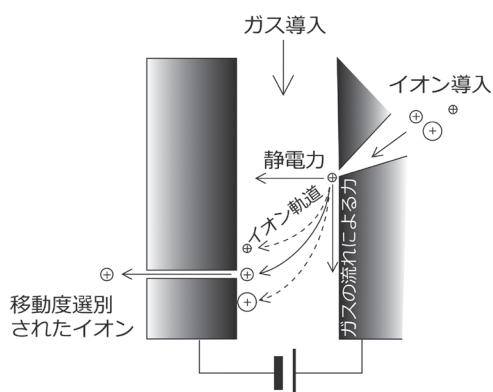


図 2 フィルター型イオンモビリティ測定装置の構造  
気流に対し直交した電場を印加し、移動度によってイオンの軌道が異なることを利用して測定・選別する。

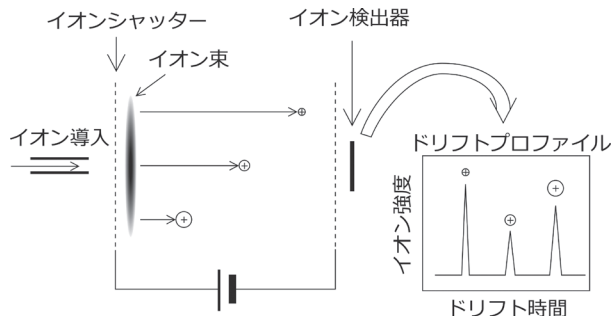


図 3 ドリフト時間型イオンモビリティ測定装置の構造

イオンシャッターなどを用いてパルス状にしたイオン束を静電場下で泳動させる。移動度をイオン導入から検出までに必要な時間 (ドリフト時間) として検出する。検出されたイオン強度のドリフト時間依存性をドリフトプロファイルとよび、ピーク時間からイオンの移動度が得られる。

エアロゾルの粒径測定で行われてきた。粒子が分散しているガス試料をコロナ放電によって帯電させた後、IMS により粒径分布を得る際、電荷は粒子サイズや放電電圧に依存した分布を持つ。この場合、電荷分布とサイズ分布が重なり合い、精度と再現性が高い測定結果を得ることが難しい。このためタンデム法と呼ばれる手法が開発されている。初段 IMS 分離の後、放射性元素でイオン化し正負イオンが高濃度で存在している空間に測定荷電粒子を通過させる電荷中和という操作を行う。このとき、大部分の粒子の電荷は中和され、残存電荷数はほぼ±1 になる。この後、二段目の IMS 分析を行うことで、正確なサイズと当初の電荷が求められる。初段で  $q/\Omega$  に、二段目で  $1/\Omega$  に従った IMS 分離を行うことに対応している。優れた構造解析法だが、中和器での強度減少、中和条件の再現性、そして電荷中和が構造に与える影響を無視できない。

### 2・2 質量分析との結合

IMS で得られる構造情報は有用であるが IMS 分解能は、最高レベルで 100~200<sup>2)5)</sup>、複数段の組み合わせでもいまだに 1000 に到達しないなど他の手法 (節 1・2) よりはるかに低い。また感度も MS などより低い。このため IMS と MS の利点を兼ね備えた IMS/MS が発展してきた。いずれも IMS と MS の接続部でのイオン損失を防ぐために工夫が凝らされている。

#### 2・2・1 打ち込み型

打ち込み型は Jarrold や Bowers らにより 1980 年代末から 1990 年初頭に大きく発展し、炭素や半導体クラスターに適用された。この手法は MS で一般的な衝突解離を用いた解離イオン質量分析法 (MS/CID/MS) とほぼ同じであるため、既存の MS システムに IMS 機能を付加することが容易である。イオンを高真空の初段 MS からドリフトセルに導入する際に、数 Torr のガス圧を



持つセルから初段 MS に流出するガスに逆らって、イオンを打ち込まなくてはならない。

このため打ち込み型はセル圧を高くできず IMS 分解能は低いが、イオンを MS で同定した後、IMS 測定を行うので、セル内反応が完全に把握できる。特にセルへの打ち込み時に高い運動エネルギーでイオンとガスと衝突させることで加熱させることができる。そしてイオンがセル内に停止後はガスによるイオンの冷却を引き起こすことができる。この加熱・冷却過程に伴うイオンの構造変化、特に最安定構造への変化を IMS 測定できることは特筆されるべき優れた特徴である。

### 2・2・2 差動排気型

前節 2・2・1 で述べたように、IMS/MS では、IMS と MS の接続時にイオン強度が減少する。MS→IMS が特に難しいので、IMS→MS のみに絞り、差動排気を用いて高分解能・高ガス圧 IMS と MS を結合した装置が差動排気型で、Jarrold らが開発した<sup>6)</sup>。イオンをセルに導入し IMS 分析した後、四重極質量分析計で MS 分析を行う。IMS では大気圧 He を活用し高電圧 (10 kV) 長距離セル (0.6 m) を用いながら低電場条件を成立させた結果、当時の世界最高レベルの分解能 150 を達成した。さらに大容量ポンプと差動排気、および  $\phi$  0.1 mm の小さなイオン導出孔を用いて、IMS から MS へのガス流入を防ぎつつイオンを検出することを可能にした。これらは大気圧イオン源を MS で活用する際、一般的であるが、IMS ではイオンをガスに希釈して IMS 分離した後、再び差動排気と MS 測定を行わなくてはならないため格段に高い輸送効率が必要である。最近では高周波 (RF) を活用した高効率イオン収束システムも活用されている。

この派生版として、ガス気流を活用する高分解能システムも 2010 年代以降発展してきた。IMS 分解能は、セル内で分離時間が長く、印加電圧が高く、移動距離が長いほど向上する。装置の長大化を防ぐ手法として、川 (ガス流) を遡上する魚 (荷電粒子) のようにガスを泳動方向と逆向きに流し、RF イオントラップと併用することで、2 秒以上の保持時間と実質的に数十 m を超える泳動距離を達成し、世界最高レベルの分解能 200 を実現した<sup>7)</sup>。このシステムは Fernandez-Lima により開発され、Waters 社の製品に TIMS として搭載されている。高分解能を誇るが、次節 2・2・3 に示す TWIMS と同様 RF によるイオン加熱の問題も報告されている。

### 2・2・3 Travelling Wave IMS

IMS では検出感度の向上が大きな問題であり、さまざまな新しい仕組みが考案されている。その一つに Waters 社が開発した Travelling Wave IMS システム (TWIMS) がある<sup>7)</sup>。このシステムでは、図 4 に示すよ

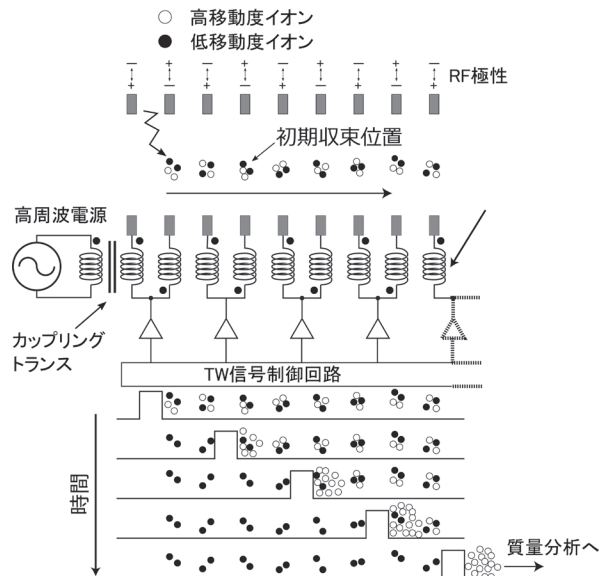


図 4 Travelling wave (TW) 移動度測定システムの構成と動作機構

セルでは高周波電圧が隣り合う同心穴あき円盤状電極を対として与えられている。イオンは電極中心に軸方向にも半径方向にも収束される。収束後粒子を質量分析部へと排出するような TW 信号が与えられる。黒丸低移動度イオンは TW に乗り損ねて取り残され、白丸高移動度イオンは TW に従って短時間で排出され質量分析される。

うに同心穴あき円盤状の電極を円筒状に配置させている。すべての隣り合う電極間に 1 MHz、数 100 V 程度の RF 電場を与えている。この RF 電場に加え IMS 用のタイミングと電圧が制御された信号駆動回路が組み込まれている。RF 周波数は十分高く設定され、イオンが RF 電場により電極間を大きく往復運動して電極に衝突・消失することを防いでいる。イオンは強い RF 電場が印加されている電極近傍から電極から遠く弱い RF 電場が印加されている中心軸に微細振動運動をしながら収束される。TWIMS では前述した半径方向のトラップポテンシャルに加え、軸方向に対しても電極間隔で sin 波状のポテンシャルが存在する。このポテンシャルは 1 eV 程度にも達し、熱運動エネルギーよりも遙かに大きくできる。このため、TWIMS ではイオンは、半径方向に対しても軸方向に対しても同心円盤状電極の中心位置にトラップされる (図 4)。

装置内でイオンは失われなないので検出効率が向上する。さらにドリフト時間型 IMS で問題となっていた、イオンをパルス束にすることで損失 (節 2・1) を回避し、全イオンを活用する仕組みを用いている<sup>8)</sup>。

IMS 測定は図 4 のように対電極に、Travelling Wave (TW) と呼ばれる IMS 測定のための軸方向駆動電圧信号を加えることで実現される。これは時間によって繰り返す波とよく似ている。TW の電圧や速度を調整することで、高移動度イオンは TW に従って MS へと効率よく短時間で排出される。一方、低移動度イオンは TW

では動かず、セル内に捕らえられ長時間にわたり排出されない。このように IMS 分析を排出効率・排出時間の差によって測定する。トラップ内のイオンをすべて活用することで飛躍的な検出効率の向上が実現された。TW の電圧と周波数は数 10～数 100 kHz 程度であり、IMS 電場に相当する TW 電場も数 10 V/cm 程度とそれほど高くない。ガス圧力は 1 Torr 程度であることと、初期システムでは数十 cm 程度の TW セルを用いていたため、分解能は数十とそれほど高くなかった。現時点での最新版では分解能向上のためにさまざまな改良が施され、TW システムを環状に接続し周回運動させるものもある。10 m 以上 1 秒もの IMS 測定を行うことで分解能 1000 に肉薄しつつある。

このように TWIMS は高周波高電場を活用しているの、IMS 構造解析に最適な低電場条件が成立しているとは言い難い。また排出効率を IMS に換算しており、直接  $v_d$  を測定しているわけではない。このため RF による柔らかいタンパク質イオンの変形が起こったり、基準物質による校正が必要になったりするなど、測定結果の吟味が必要である。

### 2.3 Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry (FAIMS)

構造に直結する衝突断面積を調べるためには低電場極限で行う必要がある。そうでない場合、温度上昇やイオンとガス間の相互作用による衝突断面積の電場依存性から、移動度と衝突断面積の対応が困難になる。これを積極的に活用したのが FAIMS である<sup>1)9)</sup>。この手法は現在、構造検出ではなく、質量分析の前段階に配置され目的物イオンだけを選別するためのフィルターとして主に活用されている。分解能 500 程度と IMS では最も高い分解能を持つ手法でもあり、より高度な活用が試みられている。

Thermo Fisher Scientific 社から市販されており、図 5 のように平行平板電極間に分散電圧として高電場、低電場を高周波として与える。電場の時間平均は 0 になるように、高電場が印加される時間幅は低電場の時間幅に比べ短くする。電場に加えガスを層流として電極間に流し、イオンを図 5 のように移動させる。高電場で移動度が高くなるイオンは図 5 (a) のように高電場 (上) 方向に移動し、逆に高電場で移動度が低くなるイオンは (c) のように低電場 (下) 方向に移動する。(b) のように電場に移動度が依存しないイオンは上下移動しない。FAIMS ではこの分散電圧 (DV) による移動度の変化を補償電圧 (CV) として与え、装置を通過するように補償する。図の電極配置では (a) のイオンは  $CV < 0$  の場合に装置を通過し、(b)、(c) のイオンはそれぞれ  $CV = 0$ ,  $CV > 0$  の場合に通過する。このように FAIMS のスペクトルは横軸が補償電圧、縦軸がイオン強度という

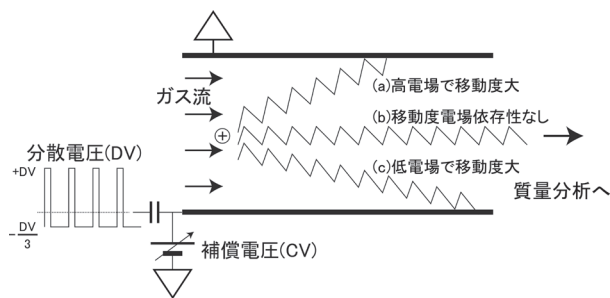


図 5 Field Asymmetric Waveform Ion Mobility Spectrometry (FAIMS) システムの動作機構

時間平均は 0 となる非対称の分散電圧 (DV) を下側電極印加し、移動度の電場依存性に従ってイオンが分離される。補償電圧 (CV) も下側電極に与え、上側電極は接地 (0 V) してある。CV=0 の場合、移動度に電場依存性が無いイオン (b) のみがシステムを通過し検出される。高電場で移動度が大きくなるイオン (a) は、 $CV < 0$  の場合に検出することができる。イオン (c) は  $CV > 0$  で検出される。

形で表される。

FAIMS では得られる情報は衝突断面積ではなく移動度の電場依存性であるため、構造情報は得られない。このことは逆に FAIMS は質量分析のフィルターとして、より高い目的イオン選択性能を持つことを意味する。通常の低電場 IMS 分離では衝突断面積の逆数に比例して  $v_d$  が変化し分離される。一般に大質量イオンは大きなサイズと大きな衝突断面積を持つため、質量と移動度は強く相関している。この点 FAIMS では衝突断面積とは基本的に相関がないので質量分析のための前処理的フィルターとしては低電場 IMS よりも有効である。

FAIMS の分離機構や解析は発展途上であるが、高電場ほど移動度が増大する図 5 (a) のイオンが多いことが知られている。これは以下のように理解されている。ガス中に混入した水などとイオンがクラスターを形成し、サイズが増大し移動度が低下する。このクラスターは低電場ではガス・粒子間衝突がマイルドで温度上昇が少なく安定に存在し、移動度は小さいままである。対照的に高電場では激しいガス・粒子間衝突によりクラスター温度が上昇し、クラスターが破壊され、サイズが減少・移動度の増加が起こるとい機構である。クラスターの直接観測や水やアルコールのガス中濃度の増加により CV や DV 依存性が增大することからモデルの妥当性が確かめられている。

## 3 応用例

### 3.1 エレクトロスプレーイオン化 (ESI) により生成する高荷電ナノ液滴

ESI は代表的ソフトイオン化法であり、イオン化過程には、高電荷の溶媒液滴中の中性溶媒分子が蒸発、電荷が濃縮されるに伴う液滴分裂、溶媒蒸発後、溶質のタンパク質などへの電荷付加というモデルが提唱されてい

る。MSでは最終生成物の分子イオンしか検出されず、イオン化過程に重要な中間体・高荷電ナノ液滴を直接測定した例は殆どない。IMSは高速・高感度、比較的高圧のガス中測定であることから真空中の激しい溶媒蒸発を防ぐことができること、そして顕微鏡測定のような固定基板が必要ないことから、ナノ液滴の非破壊測定に適している。

ESIの中間体である高荷電液滴の電荷量 $q$ の粒子半径 $r$ 依存性は、電荷が溶媒に一体化した荷電液滴の表面張力が電荷反発と拮抗するモデルでは $q \propto r^{1.5}$ 、液滴に分子イオンが付着しているというモデルでは $q \propto r^2$ となることが知られていたが、実測データは非常に少ない。メタノール:水 50:50 体積水溶液に酢酸アンモニウム 1 mM を溶解させた、ESIで一般的な溶媒を用いて既知サイズの粒子をイオン化した。タンデム測定(節 2・1)の結果から直径 40 nm 以下では、 $q \propto r^2$ の分子イオン付着モデル、40 nm 以上では $q \propto r^{1.5}$ の荷電液滴モデルに従った電荷-サイズ依存性が得られた。従来のESIモデルを支持し、さらにサイズによるモデルの切り替えが起こることを明らかにした。しかしこの測定では、溶媒のみの荷電液滴を測定するのではなく、溶媒蒸発によるサイズ変化を防ぐためにサイズ既知のポリスチレン粒子などの表面が溶媒に濡れているものを液滴と同様に扱っているなどまだまだ問題が多い。今後の進展でさらなる機構解明とナノ液滴自体の解明が期待される。

### 3・2 フラーレン

フルーレンの中空構造を生かし、炭素殻内部に金属原子を封入した金属内包フルーレンは特異な磁性・光学特

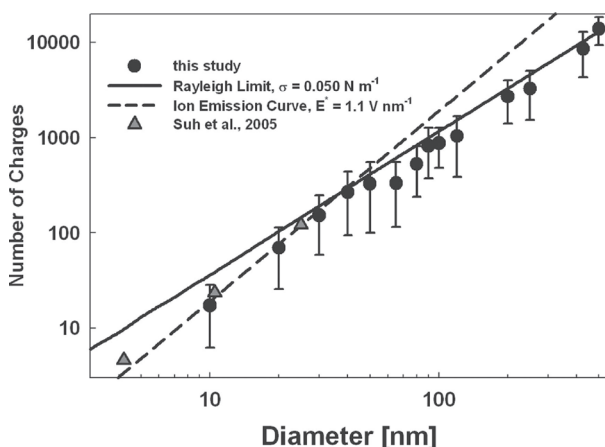


図6 直径 10 nm から 500 nm までのサイズ規定粒子をエレクトロスプレーイオン化法でイオン化した荷電粒子のサイズと電荷の相関

粒子の分散溶媒は本文参照。タンデム型モビリティ測定システムで測定された。直径 40 nm 以下では電荷が直径の 2 乗に比例するイオン付着モデル、40 nm 以上では電荷は直径の 1.5 乗に比例する荷電液滴モデルに従う<sup>10)</sup>。アメリカ化学会から許可を経て掲載。

性を持つ<sup>11)</sup>。この金属内包フルーレンの構造解析には NMR や XRD などが適用されてきた。しかし測定には mg 程度の高純度試料が必要であり、一種類の測定に数か月を要する場合もある。このためサイズや構造に関し網羅的に構造解析を行うことはできなかった。

筆者らは、混合物に適用可能で、高感度・迅速測定ができる差動排気型システム(節 2・2・2) IMS/MS を金属内包フルーレンの構造解析に適用した。

図7にそれぞれのフルーレンイオン強度のドリフトプロファイルを示す。 $C_{80}$ と $C_{82}$ は構造異性体を持つが、このシステムではそれらを選別できず一本のピークとして観測された。 $Sc$ 原子を一つ含む $ScC_{82}$ フルーレンは、 $C_{82}$ とほぼ同じドリフト時間に一本のピークが現れ、衝突断面積は $C_{82}$ とほぼ同じであった。これは $C_{82}$ に $Sc$ 原子が内包された通常の $Sc@C_{82}$ 内包構造を持つことを意味している。

一方 $Sc$ 原子が2個含まれた $Sc_2C_{82}$ フルーレンに関しては、それぞれ $C_{80}$ と $C_{82}$ に近いドリフト時間に2本のピークが現れた。このことは衝突断面積が $C_{80}$ に近い、 $Sc_2C_2@C_{80}$ カーバイド内包フルーレン構造と、衝突断面積が $C_{82}$ に近い通常の $Sc_2@C_{82}$ 金属内包フルーレン構造の2種類存在することを意味している。すなわち $Sc_2C_{82}$ という同じ原子組成を持つ金属内包フルーレンには $Sc_2C_2$ が $C_{80}$ に取り込まれている新規カーバイド型構造と、 $C_{82}$ 殻に $Sc$ 金属が二個取り込まれた通常型構造の二種類があることが分かった。さらに、 $Sc$ 原子が3個含まれた $Sc_3C_{82}$ フルーレンは、衝突断面積が $C_{80}$ に近い $Sc_3C_2@C_{80}$ カーバイド内包フルーレン構造しか見いだすことができなかった。実際これらのカーバイド構造は安定構造としてXRDにより同定された。

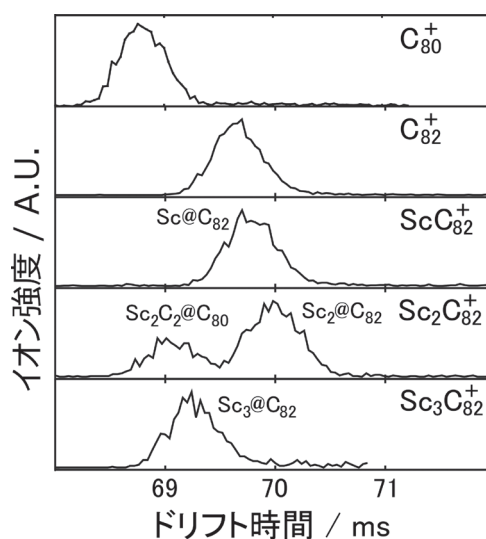


図7 フルーレン類のドリフトプロファイル  
 $Sc_2C_{82}^+$ イオンではそれぞれ $C_{80}^+$ と $C_{82}^+$ とほぼ同じドリフト時間を持つ二つのピークが現れる。



これ以外のフラーレンについても顕著な金属および炭素原子個数依存性が観測され、従来のXRDやNMRなどでは不可能である100種類近くの網羅的観測をIMS/MSによって実現できた。

### 3.3 Field Asymmetric Ion Mobility Spectrometry による同位体置換分子の分離

図8のように通常全く同じ構造を持っていると考えられるH,D置換や $^{12}\text{C}$ , $^{13}\text{C}$ 置換など同位体置換されたアミノ酸グリシンイオンが、それぞれ異なるFAIMSスペクトルを示すことが明らかになった<sup>12)</sup>。通常同位体効果と同様、H,D置換が最も大きなスペクトルの変化を示すが、分子全体の質量が同じでも置換体( $\text{NH}_2\text{CH}_2^{13}\text{CO}_2\text{H}$ と $\text{NH}_2^{13}\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ )は異なるFAIMSスペクトルを示す。質量が変化することが問題なのではなく、分子とガスの相互作用そして分子内部での振動や分子内質量分布の変化に伴う回転準位の変化など、様々な変化がFAIMSで捕らえられたと推測されている。

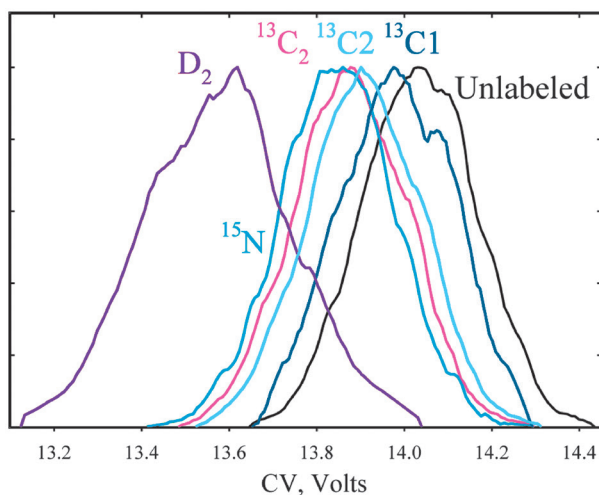


図8 同位体置換されたアミノ酸グリシンイオン( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}^+$ )の高分解能FAIMS質量分析スペクトル

それぞれ濃青 $^{13}\text{C}1$ : $\text{NH}_2\text{CH}_2^{13}\text{CO}_2\text{H}$ , 水色 $^{13}\text{C}2$ : $\text{NH}_2^{13}\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , ピンク $^{13}\text{C}_2$ : $\text{NH}_2^{13}\text{CH}_2^{13}\text{CO}_2\text{H}$ , 青 $^{15}\text{N}$ : $^{15}\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , 紫 $\text{D}_2$ : $\text{NH}_2\text{CD}_2\text{CO}_2\text{H}$ , 黒 Unlabeled: $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ が示されている。質量がほとんど同じ、濃青、水色、青が、そしてピンクと紫が明白に区別されている<sup>12)</sup>。アメリカ化学会から許可を経て掲載。

## 4 まとめ

以上のようにIMS測定は単独でも優れた測定法であるが、近年のMSとの結合で構造解析法として大きく飛躍しつつある。測定対象が分子から微粒子までと幅広く、しかも測定機器として簡便なものから高度複合化された装置も市販化もされているなどMSと同レベルの手法として確立される可能性は高い。また構造解析だけではなく、FAIMSのようなガスとイオンとの相互作用など高度な情報を得るツールとしても期待できる。本稿が読者の興味を少しでもかき立て、この手法が普及することが筆者の願いである。

## 文献

- 1) G. A. Eiceman, Z. Karpas: "Ion Mobility Spectroscopy", p. 1 (2005), (CRC Press, Boca Raton).
- 2) T. Sugai: *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **58**, 47 (2010).
- 3) H. E. Revercomb, E. A. Mason: *Anal. Chem.*, **47**, 970 (1975).
- 4) K. S. Seol, Y. Tsutatani, R. P. Camata, J. Yabumoto, S. Isomura, Y. Okada, K. Okuyama, K. Takeuchi: *J. Aerosol Sci.*, **31**, 1389 (2000).
- 5) T. Sugai, M. Inakuma, R. Hudgins, P. Dugourd, J. L. Fye, M. F. Jarrold, H. Shinohara: *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6427 (2001).
- 6) P. Dugourd, R. R. Hudgins, D. E. Clemmer, M. F. Jarrold: *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 1122 (1997).
- 7) F. Fernandez-Lima, D. A. Kaplan, J. Suetering, M. A. Park: *J. Ion Mobil. Spec.*, **14**, 93 (2011).
- 8) K. Giles, S. D. Pringle, K. R. Worthington, D. Little, J. L. Wildgoose, R. H. Bateman: *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **18**, 2401 (2004).
- 9) B. M. Kolakowski, Z. Mester: *Analyst*, **132**, 842 (2007).
- 10) C. J. Hogan, Jr., P. Biswas, D. Chen: *J. Phys. Chem. B.*, **113**, 970 (2009).
- 11) H. Shinohara: *Rep. Prog. Phys.*, **63**, 843 (2000).
- 12) A. A. Shvartsburg, D. E. Clemmer, R. D. Smith: *Anal. Chem.*, **82**, 8047 (2010).



菅井 俊樹 (Toshiki SUGAI)

東邦大学理学部 (〒274-8510 千葉県船橋市三山2-2-1)。東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了。博士(理学)。《現在の研究テーマ》新規ナノ物質測定法の開発と新規ナノ物質創製。