

から m/z 値を求めていた。これに続いて、励起発振器からの（エネルギー吸収ではなく）パワー吸収を測定する ICR 質量分析計が登場し、1960年代半ばに Varian 社によって製品化された。気相イオン化学への応用 [183] から始まり、ICR 装置は質量分析における独自の領域を築いた [184]。しかし、1974年に画期的な技術革新である FT-ICR が登場して状況は一変する [185,186]。以来、FT-ICR 分析部の性能は絶えず向上し続け [187,188]、超伝導マグネットの採用によって他に類をみない分解能と質量精度を達成した [189-192]。

ノート

現在の FT-ICR 質量分析計は、超高分解能 ($R = 10^5 \sim 10^6$)、最高の質量精度 ($\Delta m = 10^{-4} \sim 10^{-3}$ u, 3章 3.2 と 3章 4.1)、アットモル (10^{-18} mol) の検出限界 (ナノ ESI または MALDI をイオン源に用いた場合)、広い m/z 範囲、多段タンデム質量分析 (MS^n) の能力を具現している [195]。

4.6.2 ICR 分析部の原理

磁場セクターの説明ですでに述べたように、一様な磁場 B に垂直な方向へ速度 v で進入したイオンは、ローレンツ力の作用により円軌道を飛行する (4章 3.2 参照)。その軌道半径 r_m は式 (4.13) で表される。

$$r_m = \frac{m_i v}{qB} \quad (4.13)$$

$v = r_m \omega$ を代入して角周波数 ω_c を得る。

$$\omega_c = \frac{qB}{m_i} \quad (4.31)$$

したがって、サイクロトロン角周波数 ω_c はイオンの初速度に依存しないが、イオンの質量、電荷、磁束密度の大きさの関数になる。サイクロトロン周波数 f_c ($\omega_c = 2\pi f_c$) の交流電場を磁場に対して垂直に与えると、このイオンは加速される。このような電場は、イオン軌道を挟むように対向して配置した電極に高周波電圧を印加することによって発生できる。イオンが加速されるにつれて、その軌道半径は増大して渦巻き状の軌道を描くことになる (図 4.49) [180,188]。 m/z の小さいイオンは m/z の大きいイオンよりも少ない周回数で同じ軌道半径に達する。すなわち、 m/z が小さいイオンほど、ある一定の速度まで加速されるのに必要なエネルギーは少ないので、渦巻き状の軌道は急角度に (疎らに) なる。第一世代の ICR 装置の動作原理は本質的にエネルギー走査であった。つまり、 $r = r_{cell}$ の位置に配置した、電位計に繋がれた電極にイオ

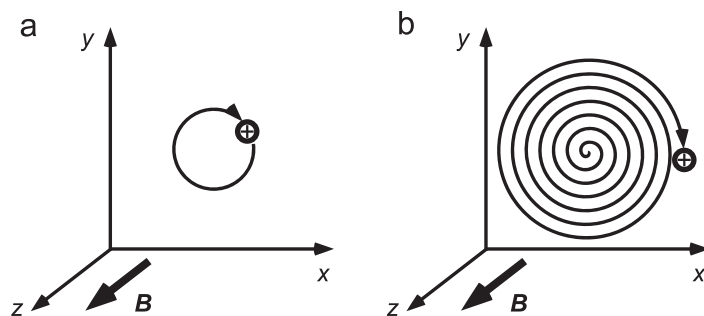


図 4.49: 均一な磁場 B での正イオンの運動. (a) 円運動の半径はイオン速度に依存するが, 回転周波数 f_c はイオン速度に依存しない. (b) イオン固有のサイクロトロン共鳴周波数と一致する高周波電場によるイオンの励起.

ンが衝突するまでの半周期数から m/z 値を得ていた [181,182]^{訳者注 19)}.

この設計理念の欠点は明瞭である. (1) 質量確度と分解能は $1/N_c$ (N_c は半周期数) で制限される. (2) イオンを検出する電気信号はイオンの中性化だけに由来し, 他の質量分析部のように増倍型の検出器を用いて信号増幅することができない. (3) 検出は分析セルからのイオンの除去をとまなうので MS/MS の実現は不可能である.

4.6.3 フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴 (FT-ICR) 分析部

FT-ICR 分析部は上述の走査型 ICR 分析部の欠点を克服する. FT-ICR 実験では, トラップしたイオンの加速 (励起) とそれに続く検出の過程は, 時間的に完全に分離する必要がある. イオンの検出は検出プレート電極上に誘導されるイメージ電流の測定に基づいている. イオン群がそれぞれのサイクロトロン周波数で検出電極の前を繰り返し通過するとき, 各イオン群によってイメージ電流が誘導される. つまり, FT-ICR 分析部におけるイオン検出は「周回運動するイオンの聴診」を意味する^{訳者注 20)}. イメージ電流は励起に対する過渡応答の「自由誘導減衰 (free induction decay: FID)」として記録され, フーリエ変換によって時間領域から周波数領域に変換される. フーリエ変換を用いた周波数解析では, 複数の周波数成分が重ね合わさった複合 FID 信号がデコンボリューションされ, 各成分の周波数とその振幅情報が復元される. 式 (4.31) から, この周波数は m/z に関係づけることができる. さらに各周波数成分の振幅はそれ

訳者注 19) 原著ではこのように記述しているが, 第一世代の ICR 装置の動作原理において, m/z と周回数の関係は正反対であったと考えられる. すなわち, 加速用の高周波電圧の振幅が一定であれば, 同じ軌道半径に達するのに要する時間は m/z によらず一定であり [201], m/z の大きいイオンほど渦巻き状の軌道は疎らになる. 軌道半径 r_{cell} に達するのに必要なエネルギーと m/z との関係についての考察はよい演習問題といえる.

訳者注 20) 「音」で聴くのではなく「電波」で聴くのであるが.

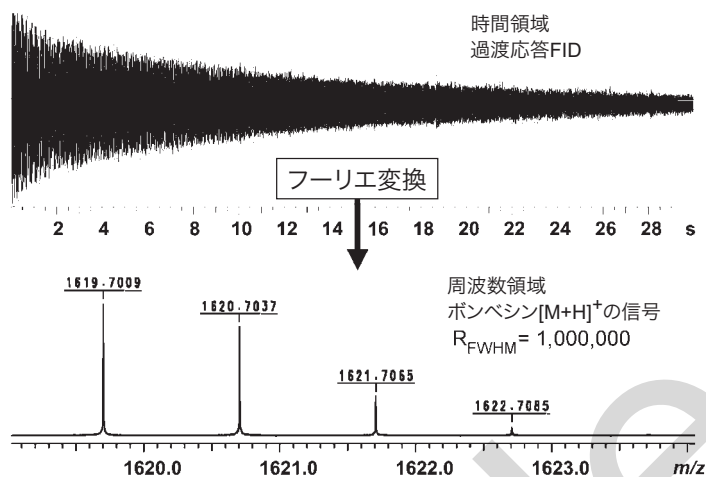


図 4.50：フーリエ変換の効果のイラスト。検出期間が長いほどより高精度の結果が得られる。Bruker Daltonik, Bremen の厚意により掲載。

それぞれのイオンの存在量を表している (図 4.50) [180,185,188,197,198]. FT-ICR 質量分析部の利点は明瞭である。(1) 検出期間中にすべてのイオンは $10^4 \sim 10^8$ 回も回転するので、(初期の ICR 分析部における) $1/N_c$ による分解能と質量精度の制限はなくなる。(2) 検出プレートの前をイオンが通り過ぎるたびに検出可能なイメージ電流が誘導されるので、感度は向上する。(3) 検出は非破壊的である、すなわち、検出によってイオンが失われることがないので、MS/MS の実施が可能になる^{訳者注 21)}。さらに、FID の長時間記録はきわめて精度の高いサイクロトロン周波数測定を可能にし、その結果として最高の分解能と質量精度が得られる [193,194,199]。

ノート

略語 FTMS も FT-ICR MS の意味で頻繁に用いられる。フーリエ変換を用いなければ ICR がこれほどの発展を遂げることもなかったに違いないが、フーリエ変換だけではイオンを m/z に基づいて分離することはできない。その意味では「FTMS」というものは存在し得ない。

4.6.4 FT-ICR MS の実験セットアップ

FT-ICR MS の ICR セル自体は走査型 ICR で用いられているものと異なる必要はない (図 4.51)。ICR セルの 4 つの側面のうち 2 つ (x 軸) は励起期間中、高周波電

訳者注 21 非破壊的イオン検出のユニークな特長として、いったん検出された (スペクトルが記録された) イオンそのものを前駆イオンにした MS/MS も、原理上可能である。

源に接続されている。そして検出電極（y 軸）に誘導されるイメージ電流が一定期間（0.5~30 s）過渡信号として記録される。ICR セル内でのイオンの励起は、最も軽い測定対象イオンがセルの壁に衝突しないように十分低いレベルで停止する必要がある [191,200,201].

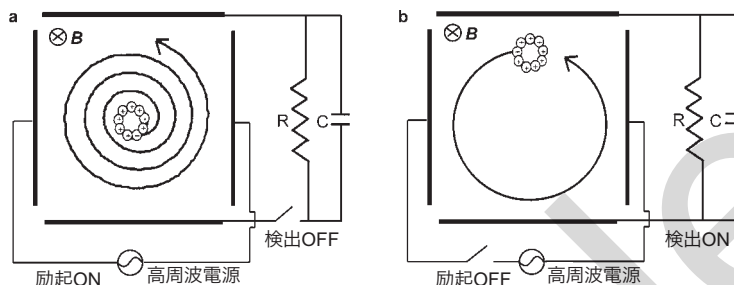


図 4.51: FT-ICR MS における励起 (a) と検出 (b) のシーケンス. 小さな円で示したイオンによってイオン運動が描かれている. セルの磁場に垂直な断面で表示した.

4.6.4.1 FT-ICR MS におけるサイクロトロン運動

イオンがセル内で生成されたとしても、あるいは外部イオン源から導入されたとしても、イオンは熱エネルギーのためにセル内で静止することはない。このため、磁場中に導入されたイオンは xy 平面上で微小円運動する。励起によってこの微小円運動は（励起で発生する大きな）サイクロトロン運動と重ね合わされる。すなわち、高周波励起電場は同じ m/z 値のイオンで構成されるコヒーレントなイオン集団を形成する。イオンの初期運動エネルギーは高周波電場から獲得するエネルギーに比べて小さいので、測定にもたらす影響は比較的小さい [201]。しかし質量精度が重視される場合には、イオン運動の複雑性は周波数と質量を関係づける較正に影響を与える [202].

例 熱エネルギーを持つ質量 100 u の 1 価イオンについて考える。温度を 300 K とすると、ボルツマン分布の平均速度はおよそ 230 m s^{-1} になる。3 T の磁場中では、 $r_m \approx 0.08 \text{ mm}$ でイオンは円運動することになる。回転半径を 1 cm に増大するには、式 (4.13) からイオン速度は 125 倍、すなわち $28,750 \text{ m s}^{-1}$ にしなければならない。式 (4.3) を変形して導かれる $eU = v^2 m_i / 2$ から、励起後のイオンの運動エネルギーは約 430 eV と計算される。このように、ICR セル内のイオンの並進運動エネルギーは CID での活性化衝突を行うのに十分な高さを持つ。