技術報告

TECHNICAL REPORT

磁場型質量分析計用エレクトロスプレーイオン源の試作

Construction of Electrospray Ion Source for
Magnetic Sector Mass Spectrometer市原敏雄^{a)}・交久瀬五雄^{*a)}・伊藤啓行^{b)}・桜井 達^{b)}・松尾武清^{b)}・荒川隆一^{c)}Toshio ICHIHARA^{a)}, Itsuo KATAKUSE^{*a)}, Hiroyuki Ito^{b)}, Tooru SAKURAI^{b)},
Takekiyo MATSUO^{b)}, and Ryuichi ARAKAWA^{c)}

(平成4年6月19日受理)

An electrospray ion source for deflection type mass spectrometers was constructed. It consists of three parts, ionization region, differential pumping system and lens system. Technical methods were described for insulation of oil-rotary and roots pumps from earth potential, differential pumping system and sample feed system. Some examples of mass spectra were shown.

1. はじめに

Field Desorption (FD)¹⁾, Fast Atom Bombardment (FAB)²⁾, Secondary Ion (SI)³⁾, Plasma Desorption (PD)⁴⁾, Inert Gas Condensation⁵⁾ 等のイオン化の方法の発達によって熱不安定で非常に大きい質量の有機化合物の質量分析や高質量クラスターの質量分析が可能になってきた。これらのソフトなイオン源のうちで、最近急速に普及したものにエレクトロスプレー (ES) イオン源がある^{6)~15)}。ES イオン源はこれまで四重極質量分析計 (Q-マス) に多く使用されてきた。Q-マスの場合、加速電圧は 100 V 以下であるので電氣的な絶縁はほとんど問題にならないという利点がある。一方質量分解能は、磁場型質量分析計に比べ

て一般的に低いという難点がある。そこで我々は磁場型質量分析計に接続可能な ES イオン源を試作した。

ES イオン源を磁場型質量分析計に接続する場合、加速電圧が数 kV であるため電氣的絶縁が大きな問題になる。ES イオン源では、放電が最も起こりやすい数百 Pa の真空領域を取り扱わなければならない。そのため、イオン源と真空ポンプ間の放電を防ぐための何らかの工夫が必要である。この対策として以下に示す二つの方法が考えられる。

- ① 真空ポンプを加速電圧と同じ電位で作動させる。
- ② 放電が起こりやすい真空度を避けてイオン源を設計する。

*a) 大阪大学理学部宇宙・地球科学科 (〒560 豊中市待兼山 1-1)

Department of Earth and Space Science, Osaka University (1-1 Machikaneyama, Toyonaka 560, Japan)

b) 大阪大学教養部物理 (〒560 豊中市待兼山 1-1)

Institute of physics, College of General Education, Osaka University (1-1 Machikaneyama, Toyonaka 560, Japan)

c) 大阪大学医療技術短期大学部 (〒560 豊中市待兼山 1-1)

College of Bio-Medical Technology, Osaka University (1-1 Machikaneyama, Toyonaka 560, Japan)

Fig. 1. Block diagram of electrospray ion source.

我々は①の方式で作動するESイオン源を試作し、5 kV 加速で質量スペクトルを測定した。一般に、ESイオン源では多価イオンが発生し、多くの化合物において、 m/q (m =質量, q =電荷) が3000以下で測定が可能となるので、高分子物質の分析でも、加速電圧を下げる必要がない。以下試作したイオン源について主に技術的な点から報告する。読者がESイオン源を手作りするときの参考になれば幸いである。

2. 装 置

Fig. 1 に我々が製作したESイオン源の模式図を示す。イオン源は試料を送液しイオン化するイオン化部、イオンを大気圧から質量分析計に導入する2段差動排気系、イオンビーム収束用レンズ系から成り立っている。ロータリーポンプ部の真空度は数百 Pa 程度、メカニカルブースター(ルーツポンプ)部は数 Pa 程度であるので、ポンプがアース電位であると放電が起こる。このため、二つのポンプは加速電圧と同電位で作動するように絶縁した。

2.1 ポンプの絶縁法

A) ロータリーポンプはベルト掛け(日本真空

Fig. 2. Insulation method of rotary pump from earth potential.

(株)製D-330型, 320 l/min)のものを採用した。電源部分を絶縁し、高電圧下で使用方法もあるが、本実験では、Fig. 2 に示すように5 mm と10 mm のアクリル板を用いてポンプ部分だけを絶縁する方法を採用した。直結型ロータリーポンプの場合は次に述べるルーツポンプと同様の方法で絶縁できる。

B) ルーツポンプはモーターとポンプが直結しているので、Fig. 3 に示すように10 mm のアクリル板のスペーサーを用いてポンプとモーターを絶縁した。モーターとポンプの軸は既存のゴムジョイントと同じ形状で、10 mm 長いテフロン

Fig. 3. Insulation method of roots pump.

のジョイントを製作し、接続した。この方法で 10 kV の耐圧を持たせることができることを確認した。

2.2 差動排気

大気圧下で生成したイオンを 10^{-4} Pa の質量分析計に導入しなければならないので、差動排気系が必要である。ここではロータリーポンプとルーツポンプの 2 段差動排気系を採用することによってイオン源のレンズ系の部分で 3×10^{-4} Pa の真空が得られた。ルーツポンプは大きな排気速度を持つので、吸気口は 2 インチ以上の口径を持つことが望ましい。しかし第 1 スキマーと第 2 スキマーの間隔が狭いので、フランジの側面には小さな径の排気口しか取り付けることができない。そこで、我々は Fig. 1 に示すように 6 インチのフランジに二つの穴を開け、一つはイオン導入口とし、もう一方に排気口を設けた。この工夫によって排気口は 2 インチの大きさのものが確保できた。ロータリーポンプの吸気口は 3/4 インチである。

キャピラリーは内部にガラスをコートした長さ 20 cm、内径 0.5 mm、外径 1.6 mm の金属管である。第 1、第 2 スキマーの径はそれぞれ 0.8 mm、0.3 mm である。イオン強度を大きくする目的で、スキマーの径を大きくしたがコレクターでのイオ

Fig. 4. Block diagram of ionization region.

ン量は増えなかった。これは径が大きくなったため、第 1 スキマーと第 2 スキマーの間の真空度が悪くなり、イオンの収束効果が減少したためと考えられる。ルーツポンプの冷却は不要であった。

2.3 試料導入部

試料導入には 100 μ l の市販のマイクロシリンジをシリンジポンプとして用いた。シリンジのピストンは 1500 : 1 に減速した直流モーターによってネジを回し、低速度で送液できるようになっている。送液速度はモーターの印加電圧の調節によって 10 μ l ~ 1 μ l/min の範囲で可変である。マイクロシリンジの針（内径 0.11 mm、外径 0.46 mm）の先端を尖らせてエレクトロスプレーしたところスプレーの方向が一定しなかった。また、電場が強すぎる場合にはコーンが複数個できスプレーの方向が安定しない。これは針が細い場合、先端の電場の強さが電圧によって敏感に変わるためであろう。針の先に Fig. 4 に示すようなノズルを取り付けたところ、試料の種類等によらずシングルコーンのスプレーが生成し、またその方向も安定した。このノズルの外径は 2 mm、先端の角度は 60° である。

スプレーの方向の安定性とイオンの導入効率をよくするために、キャピラリーとノズルの対面する部分に中間電極を入れた (Fig. 4)。この中間電極には加速電圧とシリンジ針の電圧の間の適当な電圧がかけられるようになっている。キャピラリーの開口部の端面が中間電極の内面のくびれの外面から 0.5 mm 程度出ているとき感度がいちばん良かった。Busman ら¹⁶⁾の理論的解析によると、円筒電場の中心にニードルがある構造で空間電荷密度が高い場合、円筒電極の電位とニードル

Fig. 5. Circuit diagram of electrospray ion source.

の電位差がある場合の方が両者が同電位の場合に比べて電荷密度の大きい空間が軸方向に長く延びている。一見この解析と我々の実験結果は矛盾するようであるが、両者は単純に比較できない。彼らはイオンの進行方向の円筒電場の端面が開いている形状について解析したのに対し、我々のイオン源の場合、ノズルと円筒電場に適切な電圧が印加されており、キャピラリーには円筒電場より低い電圧が印加されている。そのため、正イオンはキャピラリー方向に速やかに移動するため、あまり電荷密度が減少しない。円筒電極はスプレー方向の安定性に寄与しているだけであると考えられる。

エレクトロスプレーされた液滴試料を乾燥するために乾燥窒素を中間電極の端面からテフロンチューブによって導入した。窒素ガスはチューブの途中にいたアース電位のステンレスパイプにワンターントランスを用いて直接大電流を流すことによって加熱した。

キャピラリー、第1、第2スキマーはフランジにはめ込み式になっているので、これらを精度良く一直線上に並べることができる。

2.4 電圧配分

ESイオン源の各部の電圧配分を Fig. 5 に示す。スプレー用電源、キャピラリーおよび第1スキマー用の電源は加速電源をバイアスとする。したがって、加速電圧を変えたときでもこれらの電圧を微調整するだけでスペクトルを再現性よく得ることができた。

Gramicidin S

Fig. 6-A. Mass spectrum of Gramicidin S.

Insulin B-chain

Fig. 6-B. Mass spectrum of insulin B-chain.

3. 結 果

製作したイオン源を磁場半径 110 cm 偏向角 100° の単収束質量分析計に装着して質量分析した結果を以下に示す。溶媒として水 47.5%、メタノール 47.5%、酢酸 5% を用いた。これに以下に示す試料を 0.05 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ の割合で溶かしたものをエレクトロスプレーした。

A) グラミシジン S (質量=1140) (Fig. 6-A). グラミシジン S は 2 価イオンを主生成イオンとして与え、1 価イオンも観測された。

B) インシュリン B 鎖 (質量=3496) (Fig. 6-B) システイン部分をスルホン化したウシインシュリン B 鎖のスペクトルでは 2~5 価イオンが生成し、3 価イオンが最強となる。

Fig. 6-C. Mass spectrum of insulin.

C) インシュリン (質量=5740) (Fig. 6-C) 4価と5価イオンが主生成イオンで、6価、3価のイオンも観測された。

質量分析計のイオン透過効率はそれぞれの質量分析計によって異なるため、イオン源の効率を他の装置を用いて得られた結果と単純に比較することはできないが、上記の試料のマススペクトルについては従来報告されている結果と良い一致を示している。

4. おわりに

磁場型質量分析計用エレクトロスプレーイオン源を試作した。油回転ポンプ及びルーツポンプを電気絶縁することにより、これを真空系内での放電破壊を起こすことなく加速電圧9 kVで稼働させることに成功した。加速電圧5 kVで得られたインシュリン、グラミシジンSなどのペプチドの多価イオンのマススペクトルは従来の報告例と良い一致を示した。試作したイオン源を2重収束質量分析計に装着すれば、エレクトロスプレーイオ

ン化による高分解能質量スペクトルを得ることも可能となるであろう。

文 献

- 1) H. D. Beckey, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **2**, 500 (1969).
- 2) M. Barber, R. S. Bordoli, R. D. Sedgwick, and A. N. Tyler, *Ann. Conf. on Mass Spectrom. and Allied Topics*, Minneapolis, 1981, p. 351.
- 3) I. Katakuse, H. Nakabushi, T. Ichihara, T. Sakurai, T. Matsuo, and H. Matsuda, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **57**, 239 (1984).
- 4) P. Hakansson, I. Kamensky, B. Sundqvist, J. Fohlman, P. Peterson, C. J. McNeal, and R. D. Macfarlane, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2948 (1982).
- 5) O. Echt, K. Sattler, and E. Rehnagel, *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 1121 (1981).
- 6) M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson, and M. A. Alice, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2240 (1968).
- 7) D. S. Simons, B. N. Colby, and C. A. Evans, Jr., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **15**, 291 (1974).
- 8) M. Yamashita and J. B. Fenn, *J. Phys. Chem.*, **88**, 4451 (1984).
- 9) M. Yamashita and J. B. Fenn, *J. Phys. Chem.*, **88**, 4671 (1984).
- 10) M. Mann, C. K. Meng, and J. B. Fenn, *Z. Phys. D: At. Mol. Clusters*, **10**, 361 (1988).
- 11) M. Mann, C. K. Meng, and J. B. Fenn, *Anal. Chem.*, **61**, 1702 (1989).
- 12) J. A. Loo, C. G. Edmonds, H. R. Udseth, and R. D. Smith, *Anal. Chem.*, **62**, 693 (1990).
- 13) K. Hiraoka and I. Kudaka, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **4**, 519 (1990).
- 14) 平岡賢三, 質量分析, **39**, 97 (1991).
- 15) M. Hamdan and O. Cuecuruto, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **108**, 93 (1991).
- 16) M. Busman and J. Sunner, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2**, 1 (1991).

Keywords

Electrospray ion source
Insulation
Differential pumping
Insulin