

総合論文

高感度・高選択的多光子イオン化質量分析法の開発

内村 智博^{1,2}

多光子イオン化質量分析法において、高感度・高選択的分析が可能な誘導ラマン散乱光を用いる二色二光子イオン化法及び二色三光子イオン化法を開発した。これらの手法により、分光学的選択性を維持したまま、簡易・高感度分析を行うことが可能である。また、フェムト秒レーザーを用いて、ダイオキシン類の微量分析及び実試料分析を実施した。更に、試料の利用効率を向上させることが可能なオンライン濃縮/レーザー脱離試料導入法を開発した。本法により、2桁の信号強度の増加と、従来では達成できなかった極小ガスバルスの発生を確認した。今後、ガスクロマトグラフと質量分析装置の有効なインターフェイスとしての利用が期待される。

1 緒言

多光子イオン化質量分析法は、高選択的かつリアルタイム分析が可能な手法として広く利用されている^{1)~3)}。多光子イオン化法では、イオン化用レーザーの波長を固定して試料分子に照射し、生成するイオンを測定することで、質量スペクトルを得ることができる。レーザー光によりソフトなイオン化が可能で、容易に分子イオンのみを作り出すことができる。一方、レーザー強度を大きくしてフラグメントイオンを発生させることも可能である。また、電子衝撃による電子イオン化と異なる点として、イオン化光源であるレーザー波長が変えられるという点が挙げられる。つまり、レーザー波長を走引しながら発生するイオンを検出することにより、分子の吸収スペクトルに相当する、多光子イオン化スペクトルが測定できる。更に分光学的な選択性の向上を目的として、超音速分子ジェット法と組み合わせることが可能である^{4)~6)}。低温分光法の一つである超音速分子ジェット法では、試料をノズルから真空中に噴出させることによって、試料を絶対零度付近まで冷却し、常温で測定する吸収スペクトルと比較して、非常に鋭いスペクトルを得ることができる⁷⁾。このような特徴をもつ本手法は、分子構造の研究に対して有力な手法であるとともに、分析化学への応用、例えば環境中の実試料分析法としても用いられている^{8)~13)}。著者らはこれまでに、多光子イオン化質量分析法を用いて、環境汚染物質であるダイオキシン類生成における塩化第二鉄の触媒作用について検討し、塩

化第二鉄存在下において、ダイオキシン類生成に必要な塩素化・二量化反応が起こることを明らかにした¹⁴⁾。また、生成したダイオキシン類のリアルタイム異性体識別を行った。更に同法を用いて、ダイオキシン類の前駆体であるクロロベンゼン類の励起寿命測定や、ポリ塩化ビフェニルの高選択分析法に関して報告した¹⁵⁾¹⁶⁾。

このように本法は、迅速かつ高選択的な分析手法であるが、測定試料によっては高感度分析が困難な場合がある。例えば、著者らが研究している多塩素化ダイオキシン類の場合、塩素置換数が多くなるにつれてイオン化ポテンシャルの値が大きくなる一方、0-0 遷移波長は長波長側にシフトする。したがって、励起に必要なエネルギーより、イオン化に必要なエネルギーが大きくなるため、0-0 遷移波長での一色二光子イオン化が起こらない¹⁷⁾。また、塩素置換数の増加に伴って励起一重項状態寿命が短くなり、通常用いられるナノ秒レーザーではイオン化効率が低下するため、微量分析が非常に難しい。また、本法の固有の問題として、試料の利用効率が悪いという点も挙げられる。それぞれの問題点の詳細については後述するが、本稿ではこれらの問題に対して著者らが取り組んできた幾つかの手法について紹介したい。なお、多光子イオン化質量分析法については既に多くの総説があるので、詳細はそれらを参照されたい^{1)~6)}。

2 実験装置概要

Fig. 1 に装置全体の概要を、また Fig. 2 に著者の所属する研究室にて開発されたリニアタイプの飛行時間型質量分析装置の概要を示す。本法を用いてリアルタイム分析を行う場合、分析する試料はノズル内部に直接、あるいはレーザーバーやテドラーバックなどに入れて、キャリアーガスと

¹ 九州大学大学院工学研究院応用化学部門：819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744

² 九州大学未来化学創造センタートランスレーショナルリサーチ部門：819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744

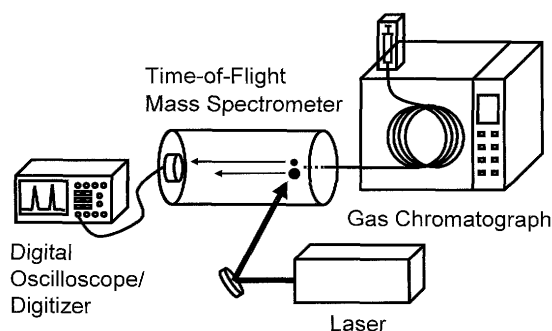


Fig. 1 Experimental apparatus for gas chromatography/multiphoton ionization/time-of-flight mass spectrometry (GC/MPI/TOFMS)

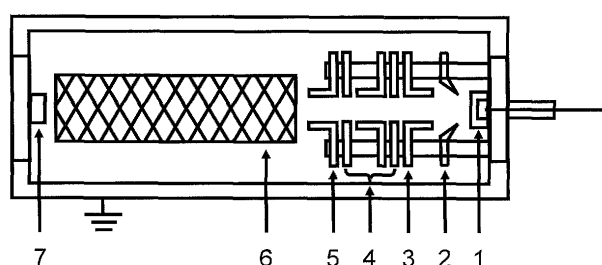


Fig. 2 Experimental configuration of the linear TOFMS

1: repeller (0 V); 2,3: first and second extractor (-0.8 kV, -1.8 kV); 4: einzel lens; 5: deflector; 6: flight tube (-1.8 kV); 7: microchannel plate detector

ともに真空中に噴出される。また、ガスクロマトグラフと質量分析装置を連結し、試料をキャピラリーカラムで分離した後に導入することも可能である。試料導入は通常、連続試料導入、もしくはパルス試料導入のどちらかによって行われる（詳細は後述5を参照）。イオン化用レーザーによってイオン化された試料は、電場により2段階で加速され、マイクロチャネルプレートで検出される。ここで著者らは、試料が真空中に噴出された直後でイオン化が可能な、近接イオン化技術を用いている³⁾¹⁸⁾。また最近では、リペラー電極の電圧をゼロとすることで、同技術で必要であったセラミックプレートを取り除くことができ、ノズル先端部まで十分に加熱が行える¹⁹⁾。イオン信号をオシロスコープやデジタイザーで取得後、自作のプログラムで処理することで、質量スペクトル、マスクロマトグラムを得ることが可能である。

質量分析における重要な因子の一つに、質量分解能が挙げられる。飛行時間型質量分析装置において、任意の質量電荷比 $m/z = M$ の質量分解能 R は、飛行時間を t 、その半値全幅を Δt とした場合、次式で表される²⁰⁾。

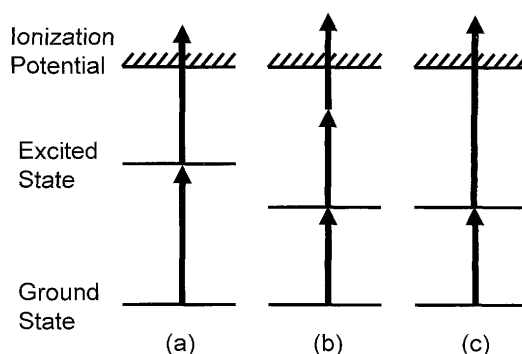


Fig. 3 Schematic diagram of (a) one-color two-photon ionization, (b) one-color three-photon ionization, and (c) two-color two-photon ionization

$$R = \frac{M}{\Delta M} = \frac{t}{2\Delta t} \quad (1)$$

この質量分解能は、初期空間分布や初期時間分布、スペースチャージ効果などに依存するが、電極構造やドリフト長などの検討を行った結果、現在では1600という値を達成している²¹⁾。

3 高感度・高選択的多光子イオン化法の開発

超音速分子ジェット法を用いて多光子イオン化スペクトルを測定する場合、イオン化光源として、通常、ライン幅の狭い波長可変レーザーが用いられる。多くの芳香族化合物の0-0遷移波長が報告されており、異性体識別などに用いられている⁶⁾²²⁾。多光子イオン化の最も単純な過程は、Fig. 3 (a) に示すような一色二光子イオン化である。一方、ダイオキシン類などの塩素系芳香族化合物では、一般に塩素置換数が多くなるにつれて0-0遷移波長が長波長側にシフトする。このため、Fig. 3 (b) のように二光子でのイオン化が起らず三光子が必要となり、イオン化効率が低下する。このような試料に対して、二光子でイオン化を行うためには、Fig. 3 (c) のように異なる二波長のレーザー光が必要である。二色二光子イオン化と呼ばれるこの手法では、通常、励起及びイオン化のために2台のレーザーが必要であるが、その光軸調整は非常に困難である。特に励起光を調整する場合、そのレーザー光のみでは、つまり一色三光子過程では信号が検出されることが多く、実際にレーザー光が試料に適切に照射されているか判断が難しい。一方、イオン化光として使用する短波長のレーザー光は、必然的にそれ自身で二光子イオン化を達成できるはずであり、その波長に対して吸収をもつ試料であれば光軸調整は容易である。しかし短波長であるがゆえに、例えば夾雑物を多く含むような試料の場合、測定対象試料に加えて夾雑物が妨害ピークとして検出される可能性が高い。ま

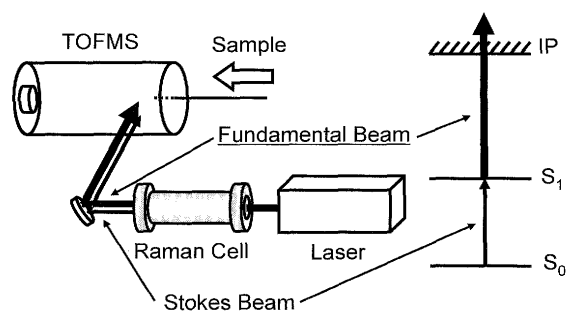


Fig. 4 Schematic diagram of a two-color two-photon ionization process using the fundamental and the Stokes beam generated by stimulated Raman scattering

た、光軸調整という観点では、両レーザー共に集光する場合、集光スポットの大きさ、つまりミクロンオーダーの重なり具合の不一致により全く信号が観測されないことも多い。更に、2台のレーザーを時間的に同期させるためにパルスドライバーも必要となり、励起一重項状態寿命の短い試料に対しては、レーザー発振のタイミングの揺らぎ（ジッター）も無視できなくなるため、検出が非常に困難となる。これらの諸問題に対して、著者らは、調整が容易で、かつ信号強度を増加させることが可能な新規イオン化法について検討した。

3.1 誘導ラマン散乱を用いる二色二光子イオン化法

多光子イオン化法の高い選択性を維持したまま、感度を向上させる手法の一つが、誘導ラマン散乱を用いる二色二光子イオン化法である²³⁾。この手法では、誘導ラマン散乱により発生する一次ストークス光（長波長）を励起光として、また基本光（短波長）をイオン化光として用いる（Fig. 4）。一次ストークス光は、例えば水素を充填したラマンセルに基本光を集光させるだけで発生するため、単純かつ安価に二波長のレーザー光を使用することができる。また、本手法では、二色のレーザー光は同軸上に存在し、また時間的なずれもないため、調整が非常に容易である。この二色のレーザー光を用いて *p*-ジクロロベンゼンを測定した結果、通常の一色のみを使用した場合と比較して約五倍の信号強度の増加を確認した。また、基本光の波長を走引することにより、励起光である一次ストークス光の波長を変化させて多光子イオン化スペクトルを測定し、波長選択性を維持していることを確認した²³⁾。本法に関しては、四光波混合現象により様々な波長のラマン散乱光を発生させることが可能であり²⁴⁾、多くの試料に対して最適な励起及びイオン化のためのレーザー波長を選択することができる。

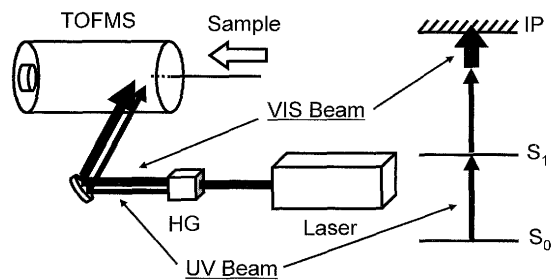


Fig. 5 Schematic diagram of a two-color three-photon ionization process using the fundamental and the second harmonic beam of the dye laser

HG: harmonic generator; VIS: visible (fundamental beam); UV: ultraviolet (second harmonic emission)

3.2 二色三光子イオン化法

前述の誘導ラマン散乱を用いる二色二光子イオン化法により、選択性を維持したまま信号強度が増加することを確認した。しかしながら、この手法では、従来の二色二光子イオン化法と同様、短波長のレーザー光を用いるため、それ自身により妨害成分がイオン化してしまう可能性がある。

これに対し、分光学的選択性を保ったまま信号強度を増加させることができる別の手法として、可視光を用いる二色三光子イオン化法を開発した²⁵⁾。従来、イオン化光源として利用される色素レーザーやオプティカルパラメトリック発振器などでは、まず可視域の基本光が発振し、第二高調波発生器に通すことによって、イオン化に必要な紫外域のレーザー光が発生する。この可視域の基本光は、結晶の変換効率にもよるが、紫外レーザーの10倍程度のエネルギーが残っている。多光子イオン化法では通常、この可視域のレーザー光は使用しないが、著者らはこの高エネルギーを有する基本光に着目し、三光子イオン化を支援するために、可視光を紫外光と同時に測定試料に照射した（Fig. 5）。その結果、紫外光のみの一色三光子イオン化に比べて、可視光を同時に用いた場合、約四倍の信号強度の増加を確認した。また、長波長の可視光のみを照射した場合には、試料のイオン化は起こらなかった。このため、従来の二色二光子イオン化と異なり、夾雑物が多く存在する実試料分析においても、それによる妨害ピークの発生も起こらないと考えられる。更に誘導ラマン散乱現象を用いる二色二光子イオン化と同様、二色三光子イオン化においても、二色のレーザー光は時間的・空間的なずれがないため、レーザーの光軸調整などが容易である。特に、従来の多光子イオン化法で使用されていなかった可視光を使用する本手法では、何か新たな装置等は一切不要であり、非常に簡便に信号強度を増加させることができる実用的な手法であるといえる。

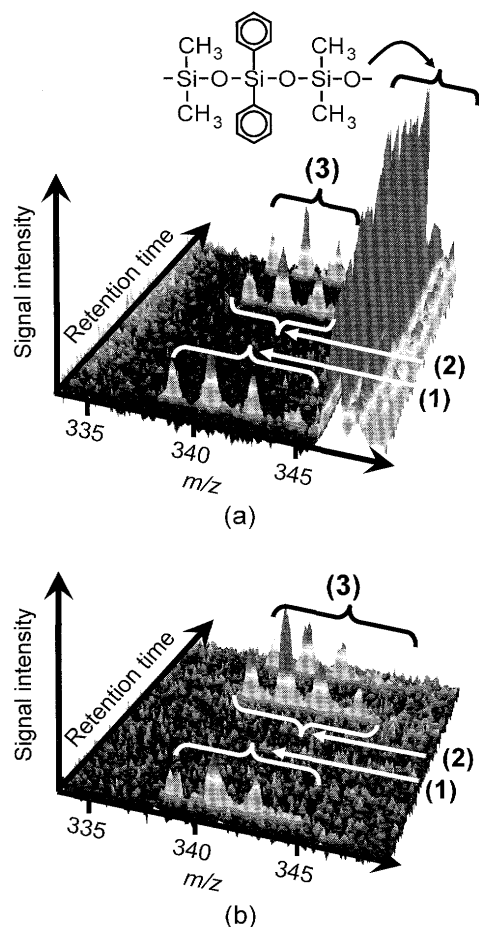


Fig. 6 Two-dimensional displays of GC/MPI/TOFMS for an authentic sample containing three pentachlorodibenzofurans (pentaCDFs)

Ionization source: (a) UV laser (267 nm), (b) near-UV laser (300 nm). Sample: 10 pg for each pentaCDF isomer, (1) 2,3,4,6,7-pentaCDF, (2) 1,2,4,6,8-pentaCDF, (3) 1,2,3,8,9-pentaCDF

4 フェムト秒レーザーによる高感度・高選択的分析

毒性を有するダイオキシン類は、すべて塩素置換数が四つ以上の多塩素化体である。これら多塩素化ダイオキシン類は励起一重項状態寿命が短く、三重項状態への系間交差が瞬時に起こる。このため、通常用いられているナノ秒レーザーではイオン化が困難である。そこで著者らは、フェムト秒レーザーを光源として用いる多光子イオン化質量分析法により、多塩素化ダイオキシン類の検出及び実試料分析を試みた。

短い励起寿命の試料をイオン化する場合、それと同程度のパルス幅を持つレーザー光を用いることでイオン化効率が向上することが、理論的に証明されている²⁶⁾²⁷⁾。重原子効果により多塩素化ダイオキシンの励起寿命は非常に短くと予測される。著者らは、ナノ秒レーザーと比較して、フ

ェムト秒レーザーを用いることにより、五塩素化ジベンゾフランにおいて1桁程度の信号強度の増加を確認した²⁸⁾。本研究に関しては現在、ガスクロマトグラフと接続し、五塩素化ジベンゾフランの検出限界として0.1 pgを達成している²⁹⁾。この0.1 pgという値は、JIS規格で規定されている値である³⁰⁾。また、本法を用いて、排ガスや土壌などの実試料中のダイオキシン分析も行っている²¹⁾³¹⁾。更に飛行時間型質量分析装置を用いることで、ダイオキシン類の同位体ピークを連続的に測定できるため、その同位体比から実試料中のダイオキシン類及び夾雑成分の識別を定量的に行う手法を開発している³²⁾。

以上のようなダイオキシン類の高感度分析及び実試料分析に加え、著者らは、フェムト秒レーザーを用いた場合にダイオキシン類の選択的な検出が可能かどうか検討した。Fig. 6 (a) は、3種類の五塩素化ジベンゾフラン混合試料を測定した結果である。イオン化用レーザーには、Ti:Sapphire レーザーの第三高調波 (267 nm) を用いた。各試料共に同位体ピークが検出されたが、一方で連続的に検出される信号も確認された。本研究では分離カラムとしてHP-5を用いているが、このカラムは固定相として5% フェニルメチルポリシロキサンがコーティングされている。ガスクロマトグラフのオープン部を300℃程度に加熱すると、この固定相成分の溶出が起こり、妨害ピークとしてスペクトル上に現れる。著者らはこの原因について、固定相成分のフェニル基により、260 nm 付近の紫外領域に吸収をもつためではないかと考えた。一方、ダイオキシン類の0-0遷移波長は約300 nm以上に存在する³³⁾。そこで誘導ラマン散乱現象により発生させた水素の振動一次ストークス光 (300 nm) を用いて同様の測定を行った²¹⁾。その結果、妨害となっていた固定相成分のピークのみが著しく減少した {Fig. 6 (b)}。フェムト秒レーザーはナノ秒レーザーと比べてライン幅が広いので、例えばナノ秒レーザーで達成可能なレーザー波長による異性体識別などは困難であるが、上記のような波長の選択によって、実試料中に存在する様々な妨害物のイオン化を抑制し、ダイオキシン類を選択的に検出できる可能性があることが分かった。なお、この3種類のジベンゾフランには、ダイオキシン類の毒性の指標である毒性等価係数 (toxic equivalency factor, TEF) が設定されていない。つまり TEF = 0 のダイオキシン類であるが、これは実験者の安全面を考慮したものである。著者の所属する研究室では、ダイオキシン類の新規分析手法を開発するに当たって、まず TEF = 0 のダイオキシン類にて手法の検証を行い、その後に毒性を有するダイオキシン類を極微量使用して、その手法の有効性を確認している。

以上のように、フェムト秒レーザーを用いて多塩素化ダイオキシン類の微量検出を行うとともに、二次元データを利用した環境試料中のダイオキシン検出を行っている。ま

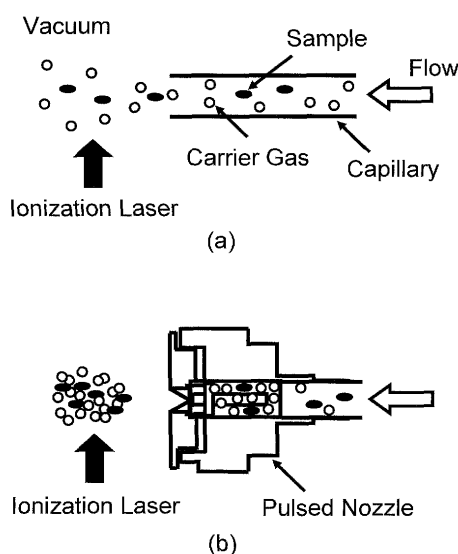


Fig. 7 Schematic diagram of (a) continuous sample introduction and (b) pulsed sample introduction

た、誘導ラマン散乱効果を用いて波長変換を行い、妨害成分のイオン信号の抑制を実現した。これらの結果は、本手法が多数の夾雑物を含む実試料中のダイオキシン類の高感度・高選択的分析を可能にすることを示している。

5 質量分析装置における新規試料導入部の開発

本節では、試料の利用効率に関する本法の本質的な問題、及びその改善策について述べる。従来、多光子イオン化質量分析法の試料導入には、キャピラリーや金属プレートの小孔から試料を導入する連続試料導入 [Fig. 7 (a)]、もしくは機械的なパルスノズルを用いて試料を間欠的に導入するパルス試料導入 [Fig. 7 (b)] の2種類がある。連続試料導入法の場合、ノズルの死容積が小さい、高温まで加熱が可能、などの利点が存在するが、イオン化用レーザーはパルスで発振しているため、ほんの一部の試料にしかレーザー光が照射されない。つまり、試料の利用効率が極端に悪い。汎用的に用いられている 10 Hz の繰り返し周波数のレーザーの場合で計算した場合、レーザー光が照射される試料の幅を 1 mm と仮定すると、1 秒間に 10 mm のレーザー光が試料に照射される。一方、超音速分子流中の分子の速度を 600 m/s とすると³⁾、レーザー光が照射される割合は 10 mm/600 m となり、実際に試料は 10^{-5} 程度しかレーザー照射されていないことになる。また繰り返し周波数が 1 kHz のレーザーを使用した場合でも、それが劇的に改善するものではない。一方、イオン化光源として利用可能な 1 MHz 程度の高繰り返しレーザーは存在せず、仮に存在したとしても、得られるデータは膨大な量となり、データの取得・処理が困難になることが容易に理解されるし、新たな問題として、イオンが検出器に到達する前に次のレ

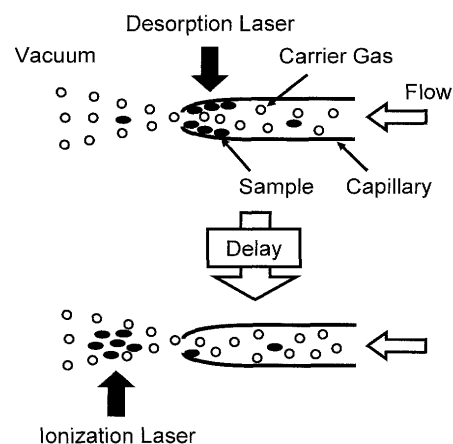


Fig. 8 Operation principle of on-line concentration by analyte adsorption and subsequent laser desorption

ザーパルスが照射されてしまうため、現実的な選択肢ではない。このように、連続試料導入法の場合、試料の利用効率が著しく悪いため、高感度分析が難しい。これに対し、機械的なパルスノズルを用いる試料導入法では、レーザーパルスと試料導入を同期させることが可能なため、試料の利用効率がよい。しかし、機械的なパルスノズルには必ず死容積が存在する。また使用温度に制限があり、ガスクロマトグラフと組み合わせて用いることは極めて困難である。これまでに幾つかの研究グループにおいて、ガスクロマトグラフと接続可能なパルスノズルの開発が行われてきたが^{34)~38)}、分離された試料の拡散が起らず、かつ高温でも使用可能なパルスノズルは存在しなかった。このように、連続試料導入法とパルス試料導入法にはそれぞれ対照的な利点と欠点が存在し、実施する測定に即したどちらかの試料導入が用いられてきた。

これに対し著者らは、2つの試料導入法の利点を同時に享受できる、全く新しい試料導入法、オンライン濃縮/レーザー脱離試料導入法を開発した (Fig. 8)³⁹⁾。この手法では、先端を細く加工したキャピラリーを使用する。従来、このようなキャピラリーは、超音速分子ジェット形成のため、つまり試料の冷却のために使われていたが⁴⁰⁾、このキャピラリーを用いた場合、試料の冷却効果のほかに、キャピラリー先端部自体も冷却されることを実験的に確認した。このため、キャリアーガスは連続的に流れる一方、試料は先端部分に凝縮する。この状態で、脱離用レーザーを用いて試料を脱離させる。更にある時間において、イオン化用レーザーを照射して試料をイオン化する。つまり、試料は濃縮してパルス状に導入し、キャリアーガスは連続導入できるため、イオン化点における過度の圧力上昇を抑えることができるノズルを開発した。

これまでに本ノズルを用いて、脱離用レーザーの出力を調整することで2桁の信号強度の増加を達成した。逆に、

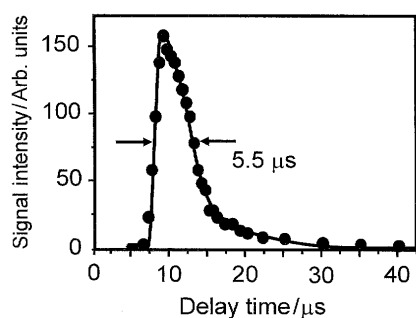


Fig. 9 Dependence of the signal intensity on the delay time of the ionization from the desorption laser

Sample: *p*-chlorophenol

脱離用レーザーの出力を大きくしすぎると、そのレーザー光自体によってフラグメントイオンが発生することを確認している。また著者らは、脱離用レーザーの波長の影響についても検討している。通常、脱離用レーザーにはNd:YAGレーザーの第二高調波(532 nm)を用いているが、同レーザーの第三高調波(355 nm)を用いた場合でも、信号強度の増加に関して現在のところ有意な差は見られない。一方、脱離用レーザーに同第四高調波(266 nm)を用いた場合には、そのレーザー光自体によってフラグメントイオンが多く発生してしまうことが分かっている。

本試料導入法は、単に信号強度を増加させる手法としてだけではなく、パルスノズル自体の性能としても注目すべき点が存在する。Fig. 9には、脱離用レーザーに対してイオン化用レーザーを遅延させたときに得られる信号強度をプロットしているが、現在までに、ガスパルスの最短継続時間として5.5 μsという値を得ている。超音速分子流中の速度を600 m/sとすると、約3 mmという極めて小さいガスパルスが発生していることが分かった。これが本法の特徴の一つであり、従来のパルスノズルの最短ガスパルス継続時間は約10 μsであったが^{41)~43)}、本法では、その半分程度の極小ガスパルスを発生させることに成功した。また、従来の機械的なパルスノズルにおいて、使用可能な最高繰り返し周波数は750 Hzであったが⁴⁴⁾、本法では、脱離用レーザーの繰り返し周波数がそのままこのノズルの繰り返し周波数となり、例えば1 kHzで使用することも可能である。高繰り返しレーザーと本試料導入法を組み合わせることにより、SN比の向上、つまり更なる極微量検出が見込める。このように、ノズル自体の性能として、機械的なパルスノズルでは実現困難であった上記のような性能を有し、かつこれらを同時に達成することが可能である。

更に本ノズルには死容積が存在せず、かつ高温まで加熱が可能である。これらは通常の連続試料導入における利点であるが、試料がキャピラリーカラムを使用しながらパルス導入されるという本手法の特徴により達成されるもので

ある。また、この先端の細いキャピラリーは、本来、超音速分子ジェットを形成させるためのものである。したがって、本ノズルを用いた場合、試料の利用効率の向上とともに高選択的な分析も可能である。多塩素化ダイオキシン類の分析には感度と選択性の両面において極めて優れた分析方法が必要であり、今後、ガスクロマトグラフと質量分析装置を接続して測定する際の有効なインターフェイスとしての利用が期待される。

6 ま と め

多光子イオン化質量分析法は、その高い分光学的選択性から、芳香族化合物の異性体並びに同位体を識別できる優れた手法である。しかし、一般のナノ秒レーザーを用いる手法では、励起一重項状態寿命の短いダイオキシン類の検出が困難であるなどの問題を有していた。そこで幾つかの新規多光子イオン化法を考案するとともに、短パルスレーザーによるイオン化を行い、信号強度の増加を達成した。また、オンライン濃縮/レーザー脱離試料導入法を考案し、従来にない性能を有する新規ノズルを開発した。今後は、本稿で紹介した手法の更なる改善と、環境分析に資する新たな手法及び装置開発に取り組んでいきたい。

本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金、グローバルCOEプログラム「未来分子システム科学」、及び財団法人鉄鋼業環境保全技術開発基金による支援を受けて開発された成果である。また、本研究は、九州大学今坂藤太郎教授らとともに得られた成果であることを付記し、ここに謝意を表します。

文 献

- 1) D. M. Lubman: *Anal. Chem.*, **59**, 31A (1987).
- 2) U. Boesl, R. Weinkauff, C. Weickhardt, E. W. Schlag: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **131**, 87 (1994).
- 3) 今坂藤太郎: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **50**, 3 (2000).
- 4) J. M. Hayes: *Chem. Rev.*, **87**, 745 (1987).
- 5) J. A. Syage: *Anal. Chem.*, **62**, 505A (1990).
- 6) T. Imasaka, D. S. Moore, T. Vo-Dinh: *Pure Appl. Chem.*, **75**, 975 (2003).
- 7) T. Uchimura, K. Hafner, R. Zimmermann, T. Imasaka: *Appl. Spectrosc.*, **57**, 461 (2003).
- 8) T. A. Cool, B. A. Williams: *Combust. Sci. Technol.*, **82**, 67 (1992).
- 9) J. Franzen, R. Frey, H. Nagel: *J. Mol. Struct.*, **347**, 143 (1995).
- 10) F. Mühlberger, K. Hafner, S. Kaesdorf, T. Ferger, R. Zimmermann: *Anal. Chem.*, **76**, 6753 (2004).
- 11) T. E. Hauler, U. Boesl, S. Kaesdorf, R. Zimmermann: *J. Chromatogr. A*, **1058**, 39 (2004).
- 12) L. Oudejans, A. Touati, B. K. Gullett: *Anal. Chem.*, **76**, 2517 (2004).
- 13) 林 俊一, 鈴木哲也, 石内俊一, 藤井正明: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **57**, 227 (2008).
- 14) T. Uchimura, T. Imasaka: *Anal. Chem.*, **72**, 2648 (2000).
- 15) T. Uchimura, T. Deguchi, T. Imasaka: *Anal. Sci.*, **21**, 693 (2005).

- 16) T. Uchimura, K. Sakai, T. Imasaka : *Anal. Chem.*, **76**, 5534 (2004).
- 17) R. Zimmermann, D. Lenoir, A. Kettrup, H. Nagel, U. Boesl : In 26th Symposium (International) on Combustion ; The Combustion Institute : Pittsburgh : 2859 (1996).
- 18) T. Onoda, G. Saito, T. Imasaka : *Anal. Chim. Acta*, **412**, 213 (2000).
- 19) T. Uchimura : *Anal. Sci.*, **21**, 1395 (2005).
- 20) JIS K 0123, General rules for gas chromatography/mass spectrometry (2006).
- 21) S. Yamaguchi, F. Kira, Y. Miyoshi, T. Uchimura, Y. Watanabe-Ezoe, S. Zaito, T. Imasaka : *Anal. Chim. Acta*, **632**, 229 (2009).
- 22) R. Tembreull, C. H. Sin, P. Lin, H. M. Pang, D. M. Lubman : *Anal. Chem.*, **57**, 1186 (1985).
- 23) T. Uchimura, H. Kanda, T. Imasaka : *Anal. Sci.*, **19**, 387 (2003).
- 24) T. Uchimura, T. Onoda, C.-H. Lin, T. Imasaka : *Rev. Sci. Instrum.*, **70**, 3254 (1999).
- 25) T. Uchimura, K. Kai, T. Imasaka : *Anal. Chem.*, **76**, 2419 (2004).
- 26) J. Matsumoto, C.-H. Lin, T. Imasaka : *Anal. Chem.*, **69**, 4524 (1997).
- 27) J. Matsumoto, T. Imasaka : *Anal. Chem.*, **71**, 3763 (1999).
- 28) S. Yamaguchi, T. Uchimura, T. Imasaka : *Anal. Sci.*, **22**, 1483 (2006).
- 29) Y. Watanabe-Ezoe, N. Nakamura, T. Uchimura, S. Yamaguchi, T. Imasaka, T. Imasaka : *Organohalogen Comp.*, **70**, 2396 (2008).
- 30) JIS K 0311, Method for determination of tetra-through octachlorodibenzo-*p*-dioxins, tetra-through octachlorodibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in stationary source emissions (2005).
- 31) T. Itoh, T. Uchimura, T. Uchida, M. Kawano, T. Imasaka : *Chromatographia*, **68**, 89 (2008).
- 32) T. Imasaka, N. Nakamura, Y. Sakoda, S. Yamaguchi, Y. Watanabe-Ezoe, T. Uchimura, T. Imasaka : *Analyst*, in press.
- 33) N. Kirihaara, H. Yoshida, M. Tanaka, K. Takahashi, N. Kitada, T. Shiomitsu, Y. Suzuki : *Organohalogen Comp.*, **66**, 731 (2004).
- 34) T. Imasaka, T. Okamura, N. Ishibashi : *Anal. Chem.*, **58**, 2152 (1986).
- 35) T. Imasaka, K. Tashiro, N. Ishibashi : *Anal. Chem.*, **58**, 3242 (1986).
- 36) B. V. Pepich, J. B. Callis, D. H. Burns, M. Gouterman, D. A. Kalman : *Anal. Chem.*, **58**, 2825 (1986).
- 37) B. V. Pepich, J. B. Callis, J. D. S. Danielson, M. Gouterman : *Rev. Sci. Instrum.*, **57**, 878 (1986).
- 38) H. J. Heger, R. Dorfner, R. Zimmermann, E. R. Rohwer, U. Boesl, A. Kettrup : *J. High Resol. Chromatogr.*, **22**, 391 (1999).
- 39) T. Uchimura, Y. Sakoda, T. Imasaka : *Anal. Chem.*, **80**, 3798 (2008).
- 40) K. Hafner, R. Zimmermann, E. R. Rohwer, R. Dorfner, A. Kettrup : *Anal. Chem.*, **73**, 4171 (2001).
- 41) W. R. Gentry, C. F. Giese : *Rev. Sci. Instrum.*, **49**, 595 (1978).
- 42) Y. Huang, M. Sulkes : *Rev. Sci. Instrum.*, **65**, 3868 (1994).
- 43) U. Even, J. Jortner, D. Noy, N. Lavie, C. Cossart-Magos : *J. Chem. Phys.*, **112**, 8068 (2000).
- 44) J. B. Cross, J. J. Valentini : *Rev. Sci. Instrum.*, **53**, 38 (1982).

Development of Sensitive and Selective Multiphoton Ionization/ Mass Spectrometry

Tomohiro UCHIMURA^{1,2}

¹ Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyushu University, 744 Motooka, Fukuoka-shi, Fukuoka 819-0395

² Division of Translational Research, Center for Future Chemistry, Kyushu University, 744 Motooka, Fukuoka-shi, Fukuoka 819-0395

(Received 31 October 2008, Accepted 19 January 2009)

In multiphoton ionization/time-of-flight mass spectrometry (MPI/TOFMS), a two-color two-photon ionization process using stimulated Raman scattering, and a two-color three-photon ionization process were described for the efficient and selective ionization of aromatic hydrocarbons with ionization potentials higher than the two-photon energy of the laser used for excitation. Moreover, MPI/TOFMS combined with gas chromatography (GC/MPI/TOFMS) using a femto-second laser source was applied to the trace analysis of environmental samples. Furthermore, an on-line concentration technique based on analyte adsorption/laser desorption was developed for application to supersonic jet spectrometry. The present technique significantly increases the duty cycle, and provides a near-zero dead volume. Thus, this sample introduction technique is useful as an interface between GC and MPI/TOFMS.

Keywords : gas chromatography/multiphoton ionization/mass spectrometry ; supersonic jet spectrometry ; two-color two-photon ionization ; two-color three-photon ionization ; on-line concentration by analyte adsorption/laser desorption.