

1 はじめに

質量分析装置は極めて広範囲の基礎科学のツールとして用いられているが、最近では有機化学やバイオ関連の分野で様々な化合物やタンパク質など分子量の高精度測定を目的とした発展が著しい。著者らの研究領域であるクラスターの分野においても、近年フラーレンやカーボンナノチューブなどに代表されるようなナノスケール物質や、超微粒子などサブマイクロスケールの物質などの工学的応用への期待が高まり、原子・分子からクラスター領域だけでなく超微粒子に至るまで研究の範囲が広がっている。このため質量分析装置には広い質量範囲における測定と質量分解能の精密さが要求されることになる。質量分析の原理は様々であるが、その概要は本誌¹⁾で一度述べられているため本稿では一般論は省略して、広い質量範囲と質量分解能が期待されるフーリエ変換型イオンサイクロトロン共鳴質量分析装置 (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer: FT-ICR) について述べる。一部は最も簡単かつ一般的な飛行時間型質量分析装置 (Time of Flight Mass Spectrometer: TOF-MS) と比較する。

TOF-MS はイオンに一定の電圧をかけて加速しイオン群に一樣な運動エネルギーを与えることで、検出器に到着する時間が質量の低いものほど早いという原理を利用したものである。極めて簡単な原理であり、他の多くの質量分析装置が生成されたイオンのごく一部しか観察できないのに対し、この装置では全てのイオンを測定できるという利点がある。更に質量の測定範囲や分解能に関しても加速電圧を上げ、飛行距離を大きくすれば原理上いくらでも性能を向上させることができるのもこの装置の特徴であり、とりあえず検出器と極板さえあれば装置を組み上げることもでき非常に安価に制作できるのも特徴である。TOF-MS の場合は一定位置から一定時刻にイオンの飛行がスタートする事が分解能を上げるためのキーとなる。一般には様々な方法でパルス的に加速を行うことになり、このため加速方法や、イオンの初期位置の違いなどを補正する手法が極めて重要であり、それによって質量の分解能に大きな差が現れる。また、質量分解能を向上させるためには飛行距離を長くとる必要があり、分解能を求めれば装置が非常に大がかりなものになるのは欠点といえる。

一方、FT-ICR 質量分析は強磁場中でのイオンのサイクロトロン運動に着目した質量分析手法であり、原理的に 10,000 amu 程度までの大きなイオンの高分解能計測が可能である。例として図 1 に我々の研究室に設置した FT-ICR 装置を示す。本装置は、ライス大学での設計²⁾をベースに自作したものである。NMR 用超電導磁石の 6 テスラの一樣な強磁場中にその心臓部である ICR セルがおかれている。図 2 の ICR セルは、内径 42 mm 長さ 150 mm の円管を縦に 4 分割した形で、2 枚の励起電極 (Excite : 120° sectors) と 2 枚の検出電極 (Detect : 60° sectors) がそれぞれ対向して配置され、その前後をドア電極 (開口 22 mm) が挟む。一樣な磁束密度 B の磁場中に置かれた電荷 q 、質量 m のクラスターイオンは、ローレンツ力を求心力としたイオンサイクロトロン運動を行うことが知られており、イオンのサイクロトロン運動の周波数 f は $qB/2\pi m$ となり、クラスターの質量 m に反比例する。励起極板間にこの周波数の高周波電圧を印加すると、共鳴するイオンは、ICR セル内で初期位相が異なっていた場合でもエネルギーを吸収して、位相が揃い回転半径が増してくる。このため検出極板にはひとかたまりでイオン群が近づいたり離れたりするため、極板間に周期的に変動する誘導電流が流れる。この電流を測定することによりイオンの質量を知ることができる。尚、このときに印加する高周波の電圧を工夫することにより広い範囲の質量でイオンを励起することが可能となる。また、そのとき観測される誘導電流は共鳴し

てサイクロトロン運動をしているすべてのクラスターから測定される複雑な周波数の重なり合った信号となるが、フーリエ変換する事により周波数成分に分解し質量スペクトルに変えることができる。

この装置の特徴は TOF-MS と同じく生成した全てのイオンを観察できること、またイオンを外部に取り出す必要がないためイオンの寿命まで測定を続けることが可能となる。ちなみに本研究室では数分のオーダーでイオンをトラップし続けることができ、通常ミリ秒以下程度の寿命しか持たない TOF-MS を含む他の装置と比較して極めて有利な点となっている。また、この装置の一番の長所は一般的な TOF-MS に比べて非常に質量分解能が優れていることである。また装置自体も超電導磁石を設置する最低限の空間は要するが、高分解能の TOF-MS などと比較するとコンパクトに設置することができる。

2 FT-ICR の原理及び質量分解能

一般的な FT-ICR と TOF-MS の分解能を比較するとおよそ 10-100 倍程度の差が存在すると言われている。FT-ICR の進歩を述べる前に現在我々が所有する FT-ICR²⁾と国内外の TOF-MS、FT-ICR の例を挙げ具体的に分解能などの性能を比較する。

クラスターや有機化合物を測定するとき、しばしば装置内部の残留ガスにより意図しない原子・分子などが化学吸着する可能性がある。また、残留ガスとの衝突、もしくは物質自身の不安定さによる解離が起きることも考えられる。そのため質量を正確に測定することが極めて重要となる。図 3(a)に示した質量スペクトルは図 1 の装置で測定したニッケル 10 量体 Ni_{10}^+ のスペクトルである。図 3 に現れている全てのピークが Ni_{10} に由来するもので、ニッケルには安定に存在する天然同位体が複数あるためこのように同位体を含む複雑なスペクトルが得られる。図 3(b)に示したのは天然同位体の存在比より得られる理論質量スペクトルである。両者を比較すると実験により測定されたスペクトルが理論値にほぼ一致しており、不純物等の吸着はほとんどないことが分かる。

質量分析の分野でよく用いられる質量分解能について、ここではある質量での半値全幅 m でその質量 m を除いたものを分解能と定義する。例えば、図 4 に示すコバルトクラスターのスペクトルでは、この質量においておよそ 0.018 amu の半値全幅となり、先の定義での質量分解能は約 40,000@700 amu となる。この FT-ICR の優れた質量分解能を用いた測定・解析例を一つ紹介する。図 5 に示す質量スペクトルはシリコンクラスターとエチレンとの反応後に測定されたものである。図 5 下部より、大きく 4 つにピークへの分裂が認められ、それぞれのピークがさらに 3 つに分裂していることが分かる。測定しているのはシリコンの 13 量体近傍であり、シリコンにも天然同位体があるために、前者の 1 amu ごとの分裂はこれで説明ができる。実際、TOF-MS でも質量分解能の高い装置ではこの 1 amu ごとの分裂が観測可能な場合がある。一般にクラスターの反応実験をするときは、その対象とするクラスターだけを取り出し反応させるのが簡単であり、特に Si (原子量約 28) とエチレン (分子量約 28) のように質量が同じである場合、対象のクラスターのみを取り出さないと反応物の特定が不可能となるといわれている。実際、FT-ICR においては、SWIFT と呼ぶ手法により、必要なクラスター以外はサイクロトロン運動を過励起することで特定のクラスターだけを選別し、反応実験を行うのが通常である。ところが、図 5 のスペクトルを詳細に検討するとこのイオンの選別が必ずしも必要でないことが分かる。一般的に分子量 28 と言われているシリコンとエチレンも正確には Si が 27.9769 amu に対してエチレンが 28.0313 amu と若干ではあるが質量が異なっている。これをもとに図 5 上部の 3 つのピークへ分裂を解釈する。クラスターを ${}^m\text{A}_x$ (m : 原子の質量, A : 元素記号, x : 原子数) で表すと図 5 上部の最初のピークはシリコン 13 量体 (${}^{28}\text{Si}_{13}$) によるものである。次のピークがシリコン 12 量体にエチレン分子が 1 つ化学吸着したものの (${}^{28}\text{Si}_{12}({}^{12}\text{C}_2{}^1\text{H}_4)$) であり、最後のピークがシリコン 11 量体にエチレン分子が 2 つ化学吸着したもの

($^{28}\text{Si}_{11}({}^{12}\text{C}_2{}^1\text{H}_4)_2$) となる。これら三つのシグナルがほぼ重なっているが、分裂を拡大して観察すると明らかに反応物を特定することができる。FT-ICR においては、0.05amu という TOF-MS では困難な質量の分解が可能となり、条件さえ整えば測定時間を長くして分解能をさらに向上させることも可能である。余談ではあるがこの反応実験はこの報告のために急遽測定したものであり、分解能の向上のために装置のチューニングを行ってはいない。TOF-MS の場合のように格別なチューニング技術によって分解能を稼ぐ必要がない点も FT-ICR の長所である。

最後に、国内外の有名な質量分析装置の分解能を図 6 に比較した。TOF-MS の代表として、世界一の分解能を持つドイツのマックスプランク固体物理研究所³⁻⁶⁾、斎藤ら⁷⁾が開発した日本一の分解能を持つとされている電総研(現産総研)の装置、そして研究室レベルで簡単に用いられる TOF-MS の代表として本研究室のレフレクトロン型の装置⁸⁾を挙げた。また、FT-ICR の例として本研究室と分解能及び測定範囲の世界記録を持つ Marshall ら⁹⁻¹⁰⁾の装置を挙げた。FT-ICR の質量分解能は磁場の強さに依存するためより強い磁場を使用すれば分解能を向上させることができる。また FT-ICR ではイオンが回転する周波数 f を測定するため測定時間を長くとることにより理論上質量の分解能は無限大になる。しかしながら長時間測定すればセル内部での残留ガスなどとの衝突、電荷の放出などによりイオンの絶対量が少なくなり S/N 比に影響を与えるというトレードオフがあり現実には限界がでてくる。図 6 に示す装置の分解能は各研究者により公表されているものを示し、我々のグループについては通常行っている実験での値である。FT-ICR は装置の理論上分解能が質量に反比例する。図中の上が Marshall らの FT-ICR の性能を表す直線で、下側が我々の装置の性能を示す直線である。尚、我々の装置では測定限界質量に対する詳細な検討を行っていないため、通常の測定点でのデータから直線で補間している。TOF-MS に関しては、理論的に分解能は質量に依存しないが、使用する電源の能力などの問題で現在のところ特に低質量領域で理論的分解能には至らず若干分解能が落ちる傾向にある。

3 FT-ICR 質量分析装置

FT-ICR 質量分析装置の詳細について、これまでの開発の歴史について簡単に触れるとともに、実験手順の順番にしたがい 1.イオン化、2.測定部へ導入、3.イオントラップ、4.励起・検出のそれぞれについての詳細を述べる。なお、さらに詳細なレビューが最近 Marshall¹⁰⁾によってなされている。

3.1 FT-ICR までの歩み

周期的な励起によりイオンを加速し、サイクロトロン半径を大きくしていくという原理は 1930 年代初頭の Lawrence と Livingston¹¹⁾の考察によるものであるが、その原理を最初に質量分析の手法に取り入れたのが Hipple ら¹²⁾で、このころはまだオメガトロンと呼ばれており、サイクロトロン共振周波数を連続的に変化させることにより、イオンが加速され一定半径より大きくなるイオン電流を測定していた。

次に大きな技術革新が Wobschall¹³⁾により紹介され、Llewellyn と Baldeschwieler ら¹⁴⁾のグループにより開発された。これは検出器上のイオンを測定するのではなく、共振により吸収するエネルギーを測定するものであった。これは NMR の概念に非常に似ておりまた NMR から多くの手法を取り入れたものとなっている。しかしながら実験は固定の周波数で行っており、それを走査することにより検出していたため 200amu 程度のスペクトルを 1amu の分解能で実験するだけで数 10 分かかっていた。これらは FT-NMR と呼ばれ Ernst により 1966 年に紹介されたがこの後 FT-ICR が登場するまでに更に 7 年かかっている。

3.2 イオン化

FT-ICR の実験は電磁場を利用する性質上、まず測定物をイオン化することから始まる。イオン化はイ

オントラップ内で行われたり、メイン磁場の外部で行われたりする。質量分析の初期のイオン化は主に EI (Electron Impact, 最近では Electro Ionization と呼ぶ)¹⁵⁾であり、高エネルギーの電子を気化させた試料に衝突させイオン化していた。この方法では余剰エネルギーにより試料がフラグメンテーションを起こし、観測されるのは主に解離物であった。またこの方法の最大の欠点は気化しない極性試料やペプチドなどが分析の対象外となってしまうことであった。その後、測定対象物を破壊してしまうハードイオン化に対して、化学反応によりソフトにイオンを付加する方法が開発された。これらは一般にソフトイオン化と呼ばれるものだが、まず CI (Chemical Ionization)¹⁶⁾が挙げられる。イオン化ルーム内に反応試薬を高濃度 (1 Torr 程度) で充填し、試料との間でプロトンのやりとりを行い結果的にイオン化する。反応時のエネルギーにより若干フラグメントが起こる場合もあるが EI 法に比べると非常に少なく試料の分子量を決定するのに大きな威力を発揮する。次に FAB 法 (Fast Atom Bombardment)¹⁷⁾がある。EI 法や CI 法が分子量 1000 程度まで適応できるのに対して、FAB 法では分子量が 3000 程度までの常温で固体、液体の試料に用いられる。これはイオン化したアルゴンやキセノンなどを高速に加速した後、同種の中性原子のセルを通過させイオンの交換を起こし、イオンビームを中性原子ビームに変換する。その後試料とマトリクスと呼ばれる有機溶剤を混合したものにビームを当てることにより、イオン化と試料の気化を同時に行う。この方法の特徴はマトリクスにあり、このマトリクスを試料に最適なものを選ぶことが大切である。また中性原子ビームに変換せずそのまま使用する方法も開発され液体二次イオン質量分析法、L-SIMS (Liquid-Secondary Ion Mass Spectrometry)¹⁸⁾と呼ばれる。このときセシウムが良く使用される。レーザーを利用してイオン化する方法もある。LDI 法 (Laser Desorption Ionization)¹⁹⁾⁻²¹⁾と呼ばれるが、これにマトリクスを加え改良したのが MALDI (Matrix Assisted LDI)²²⁾²³⁾である。この方法では分子量が 100 万程度まで適応可能と質量分析装置に用いられるイオン化方法の中でも広範囲で用いることができる。そのほかに CI 法、FAB 法よりもさらにソフトなイオン化方法である ESI 法 (Electro Spray Ionization)²⁴⁾⁻²⁶⁾がある。この方法の特徴として他のイオン化法ではあまり見られない多価イオンの生成が起こる。この利点として、本来ならば測定器の検出範囲外にあるような大きな質量を持つ物質を測定することが可能となる。以上が質量分析装置で使用されるイオン化法の主なものであり他にもこれらの応用型が多数存在する。

3.3 導入

イオンを測定部に導入する方法は装置及び試料の性質に依存する。例えば揮発性の炭化水素の場合、導入部は熱されたガラス製でそこで気化した試料がトラップ内にたどり着くまで、金属との反応によって熱分解するのを避けるために金属から隔離することが必要となる²⁷⁾²⁸⁾。パルスバルブはイオンと中性原子との衝突や反応のためにガスを導入するのに良く使われる。不活性ガスとの衝突はイオンの冷却または内部温度を上昇させ、解離させるためにしばしば使われる。パルスバルブの代わりにリークバルブも良く使われるが、いずれも検出部でイオンを励起する前にガスとの衝突により望まないフラグメントを起こさないように速やかに排気する必要がある。CVC 法 (Concentric Vacuum Chambers)²⁹⁾は装置のチャンバーを二室に分け、間にスキマー挟みイオンの導入先の真空度を一段階下げることにより圧力差を利用する方法である。磁場の外部からイオンを導入するとき、セルの中心軸を外れて入ろうとするものは全て磁力により跳ね返されてしまう。これを乗り越えるためには十分大きなエネルギーが必要となるがキャリアガスの超音速流 (Supersonic Jet)²⁾³⁰⁾に載せて導入すればイオンが真に中心部を通らずとも磁力を乗り越えて進入することが可能になる。しかしこの方法では、測定部にイオンをトラップするために何らかの方法でイオンを減速してやる必要がある。

イオンを中心軸付近に導く方法として、multi-pole guide (Q-pole, H-pole, O-pole)³¹⁾の間に電場をかける

方法や charged wire ion guide 法³²⁾, stacked-ring ion guide 法³³⁾そして ion funnel 法³⁴⁾がある。O-pole は最もイオンをフラットにし, Q-pole は最もイオンの選択制がある。また, 電場を歪ませレンズの役割をさせ ion funnel 法のように中心に集める方法として Einzel Lens 法³⁵⁾がある。さらに, イオン化を磁場の近くで行うことで特別なことは全く行わないで直接にイオンを導入する方法も開発されており²⁾, 現在では, 様々なイオン導入の手法が確立したために, イオン化は FT-ICR の外部で行われることが一般的となってきた。

3.4 イオントラップ

イオンのトラップは FT-ICR での測定上で非常に重要なポイントである。検出のためのサイクロトロン共鳴励起にはイオンをトラップすることが必要であるが, イオンのトラップによって, セル内部で化学反応や解離実験を行うことができる点が, FT-ICR の大きな特徴の一つである。いかに効率的にイオンをトラップできるかが質量スペクトルの S/N にも影響してくる。一般には, イオントラップの方法は大別して二つありそれぞれ Penning Trap と rf-Trap と呼ばれている。Penning Trap では四極子などの電極により磁力線に垂直な面 (x-y 面) ではサイクロトロン回転・マグネトロン回転で閉じこめ, 軸方向 (z 方向) には静電場をかけることによりイオンに調和振動をさせることによりトラップする。rf-Trap では回転双曲面からなる電極の間にラジオ周波数の交流電圧 (振幅は数 100 V 程度) と, わずかな静電圧をかけることにより電極内に三次元のポテンシャルを形成しイオンをトラップする。しかしいずれの方法にせよ限られた閉曲面内にイオンをトラップするため, スペースチャージの関係からあまり多くのイオンを閉じこめるとイオン間で反発が起こる。rf-Trap の変形で線形トラップというものがありこれは 4 つの電極を 3 つに分割し, 両側の電極に静電圧をかけることにより z 方向にもポテンシャルを形成し, 分割された電極の中心にイオンをトラップすることができる。FT-ICR には当初 cubic³⁶⁾や closed-end cylindrical³⁷⁾トラップが用いられていたが, 15 年ほど後 Dual Cell 法³⁸⁾が現れた。Dual Cell 法は ICR セルの隣に 100-1000 倍程度圧力の高い部屋を作り, その間に小さな穴のあいたスリットで分割している。現在でも最も使われているトラップが open cylindrical トラップ³⁹⁾である。この特徴はセルの中心軸を外れてくるイオン群を取り込むことができ, また rf 励起を線形化かできることにある。その他にも多くのトラップ設計が提案されたり, 試みられたりした。例えば 2, 3 本の電極からなる接頭双曲面によるトラップはほぼ完全な三次元の四重極のポテンシャルを形成するが, その曲面は rf 励起に適していない。メッシュのキャップをセルの両端と中央部に取り付けする方法は, スペースチャージの改善にはなるがイオンを広がらせてしまう。正負両方のイオンを同時に閉じこめるための方法が Nest Trap⁴⁰⁾と呼ばれるもので, 通常両端のキャップの外側に更にキャップを付け内側と外側のキャップに逆の DC 電圧をかけ, イオンをセルの中と外にトラップする方法で, 正負逆のイオンが少なくとも少しの時間は同じ空間に存在するように DC 電圧が調節される。他にも Combined Trap⁴¹⁾というものがありセル両端のキャップに rf 電圧をかけて両方のイオンを閉じこめるが, この場合は測定可能範囲を制限してしまう欠点がある。

3.5 励起・検出手法

励起方法と検出方法には様々な組み合わせが試されている。まず初期の励起方法はイオンが質量電荷比に応じた周波数に共振することから Pulse Dipolard⁴²⁾が用いられた。その後すぐに周波数領域でパルスを連続的に走査する Frequency Sweep Dipolard⁴³⁾が考え出された。これによってスペクトルの線形性がある程度保証されるようになった。しかし, 最も ICR の励起方法に適していると考えられるのが SWIFT (Stored Waveform Inverse Fourier Transform)⁴⁴⁾⁴⁵⁾である。これは必要とされる励起信号の形状を周波数領域で設計し, それを逆フーリエ変換して実際に励起電極間に加える励起波形を作り出す方法である。この方法の利点は任意の質量範囲のイオンを任意の回転半径で励起させることが可能で非常に線形性に

富んでいるということが挙げられる．その他には noise による励起や Azimuthal Quadrupolar と呼ばれる方法がありこれらの改良型も用いられている．FT-ICR の検出は極板間に流れるイメージ電流をアンプで増幅してフーリエ変換を行うことで実現できる．優れた周波数特性をもつアンプや検出器が容易に入手できるようになり，検出は極めて容易にできるようになっている．

4 おわりに

FT-ICR 質量分析装置はその優れた質量分解能と比較的大きな質量領域での測定が可能であることから注目されてはいるが，市販の装置はかなり高価であり，国内では自作の装置も少なく一般の研究者には敷居が高かった感がある．しかしながら，最近では超電導磁石や励起・検出の電子部品の入手も容易となっており，原理的に高分解能のためにチューニングを要しない点は簡単な設計に向いており，より広範囲での活用が期待される．

文献

- 1) 松田久: ぶんせき, 1987, 36.
- 2) S. Maruyama, L.R. Anderson, R.E. Smalley: Rev. Sci. Instrum. 61, 3686 (1990).
- 3) T. Bergman, T. P. Martin, H. Scharber: Rev. Sci. Instrum., 60, 347 (1989).
- 4) T. Bergman, T. P. Martin, H. Scharber: Rev. Sci. Instrum., 60, 792 (1989).
- 5) T. Bergman, H. Goehlich, T. P. Martin, H. Scharber: Rev. Sci. Instrum., 61, 2585 (1990).
- 6) T. Bergman, T. P. Martin, H. Scharber: Rev. Sci. Instrum., 61, 2592 (1990).
- 7) N. Saito, K. Koyama, M. Tanimoto: J. Mass Spectrum. Soc., 48, 241 (2000).
- 8) S. Maruyama, H. Kinbara, H. Hayashi and D. Kimura: Microscale Thermophysical Engineering, 1-1, 39 (1997).
- 9) A. G. Marshall, C. L. Hendrickson, G. S. Jackson: Mass Spectrom. Rev., 17, 1 (1998).
- 10) A. G. Marshall: Int. J. Mass Spectro., 200, 331 (2000).
- 11) E.O. Lawrence, M.S. Livingston: Phys. Rev. 40, 19 (1932).
- 12) H. Sommer, H.A. Thomas, J.A. Hipple: Phys. Rev. 82, 697 (1951).
- 13) D. Wobschall: Rev. Sci. Instrum. 36, 466 (1965).
- 14) P.M. Llewellyn: U.S.A. Patent No. 3,390,265, issued 25, June, (1969).
- 15) M.B. Comisarow, A.G. Marshall: Chem. Phys. Lett., 25, 282 (1974).
- 16) S. Ghaderi, P.S. Kulkarni, E.B. Ledford, Jr., C.L. Wilkins, M.L. Gross: Anal. Chem. 53, 428 (1981).
- 17) C.B. Lebrilla, D.T.-S. Wang, R.L. Hunter, R.T. McIver, Jr.: Anal. Chem. 62, 878 (1990).
- 18) C.F. Ijames, C.L. Wilkins: J. Amer. Soc. Mass Spectrom. 1, 208 (1990).
- 19) W.D. Bowers, S.-S. Delbert, R.L. Hunter, R.T. McIver, Jr.: J. Am. Chem. Soc., 106, 7288 (1984).
- 20) B.S. Freiser: Talanta 32, 697 (1985).
- 21) D.A. McCrery, M.L. Gross: Anal. Chim. Acta 178, 91 (1985).
- 22) R.L. Hettich, M.V. Buchanan: Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 111, 365 (1991).
- 23) J.A. Castoro, C. Koester, C. Wilkins, Rapid Commun. Mass Spectrom. 6, 239 (1992).
- 24) K.D. Henry, E.R. Williams, B.-H. Wang, F.W. McLafferty, J. Shabanowitz, D.F. Hunt: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 86, 9075 (1989).
- 25) B.E. Winger, S.A. Hofstadler, J.E. Bruce, H.R. Udseth, R.D. Smith: J. Amer. Soc. Mass Spectrom., 4, 566

(1993).

- 26) S.C. Beu, M.W. Senko, J.P. Quinn, F.W. McLafferty: *J. Amer. Soc. Mass Spectrom.*, 4, 190 (1993).
- 27) C.S. Hsu, Z. Liang, J.E. Campana: *Anal. Chem.* 66, 850 (1994)
- 28) S. Guan, A.G. Marshall, S.E. Scheppele: *Anal. Chem.* 68, 46 (1996).
- 29) S.A. Hofstadler, D.A. Laude, Jr.: *J. Amer. Soc. Mass Spectrom.*, 3, 615 (1992).
- 30) J.M. Alford, P.E. Williams, D.J. Trevor, R.E. Smalley: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 72, 33 (1986).
- 31) R.T. McIver, Jr., USA Patent No. 4,523,235, issued 13, (1985).
- 32) P.A. Limbach, A.G. Marshall, M. Wang: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 125, 135 (1993).
- 33) S. Guan, A.G. Marshall, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 7, 101 (1996).
- 34) M.E. Belov, M.V. Gorshkov, H.R. Udseth, G.A. Anderson, A.V. Tolmachev, D.C. Prior, R. Harkewicz, R.D. Smith: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 11, 19 (2000).
- 35) P. Kofel, M. Allemann, H. Kellerhals, K.-P. Wanczek: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 72, 53 (1986).
- 36) M.B. Comisarow: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 37, 251 (1981).
- 37) S.H. Lee, K.-P. Wanczek, H. Hartmann: *Adv. Mass Spectrom.* 8B, 1645 (1980).
- 38) D.P. Littlejohn, S. Ghaderi, USA Patent No. 4,581,533 (1986).
- 39) G. Gabrielse, L. Haarsma, S.L. Rolston: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 88, 319 (1989).
- 40) Y. Wang, K.-P. Wanczek: *Rev. Sci. Instrum.* 64, 883 (1993).
- 41) M.V. Gorshkov, S. Guan, A.G. Marshall: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 6, 166 (1992).
- 42) M.B. Comisarow, A.G. Marshall: *Chem. Phys. Lett.* 25, 282 (1974).
- 43) M.B. Comisarow, A.G. Marshall, *Chem. Phys. Lett.* 26, 489 (1974).
- 44) S. Guan, A.G. Marshall: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 157/158, 5 (1996).
- 44) A.G. Marshall, T.-C.L. Wang, T.L. Ricca, *J. Am. Chem. Soc.*: 107, 7893 (1985).

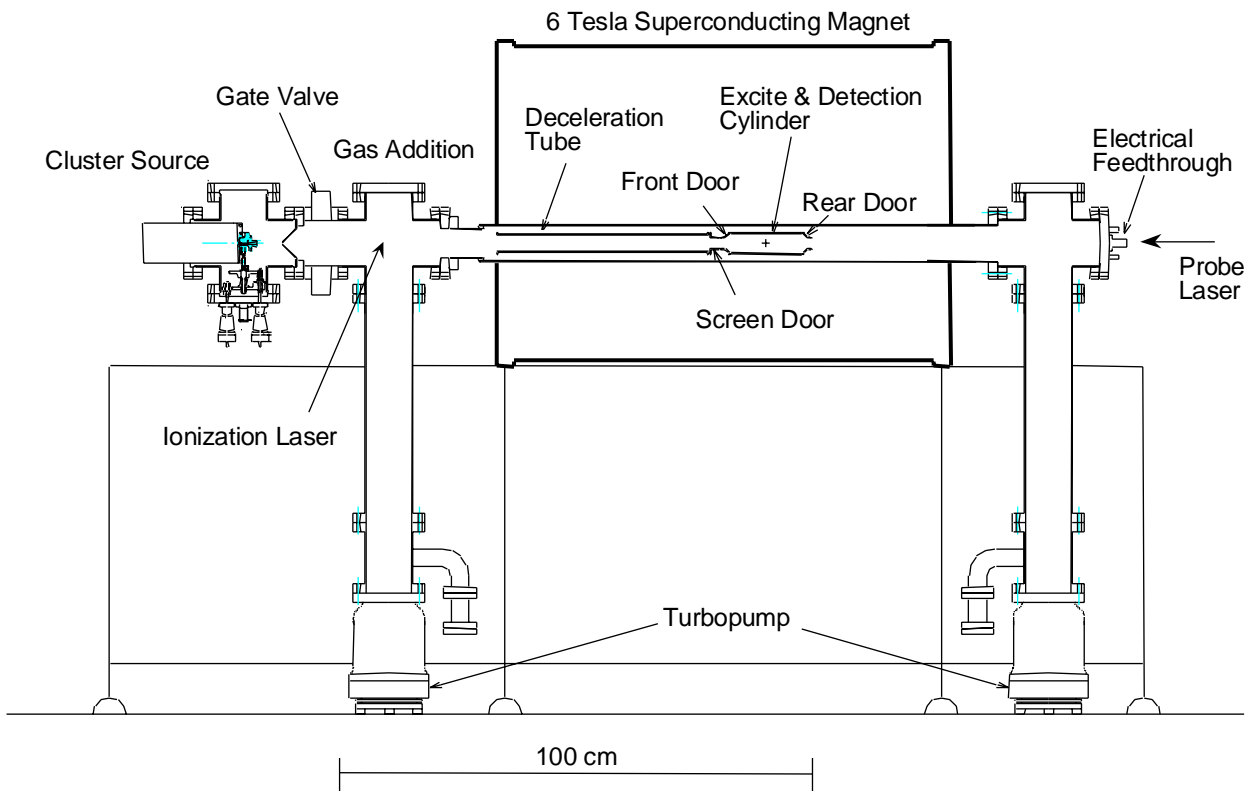


図 1 FT-ICR 装置の例 (レーザー蒸発クラスター源を外部イオン源として有する)

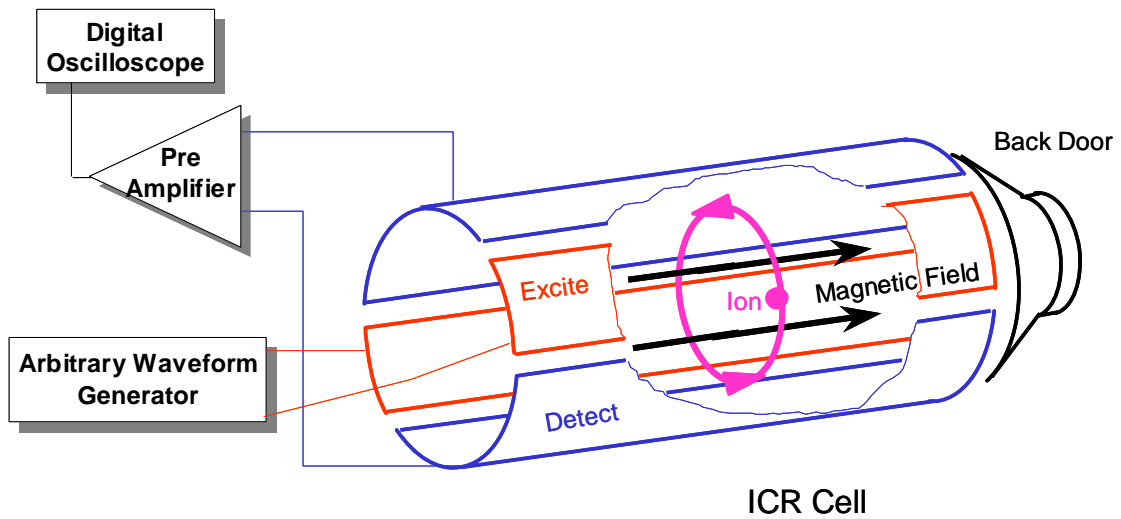


図 2 ICR セルの構成例

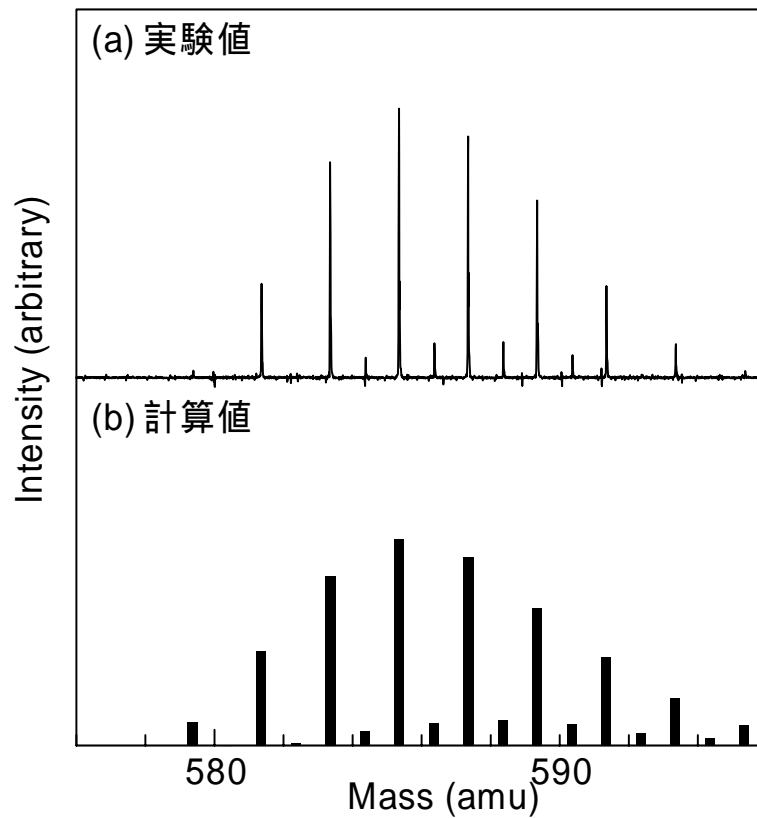


図 3 FT-ICR によって測定された Ni の 10 量体クラスター Ni_{10}^+ の質量スペクトル
 (a) 実測のスペクトル (b) Ni の天然同位体の量から計算された Ni_{10} 理論スペクトル

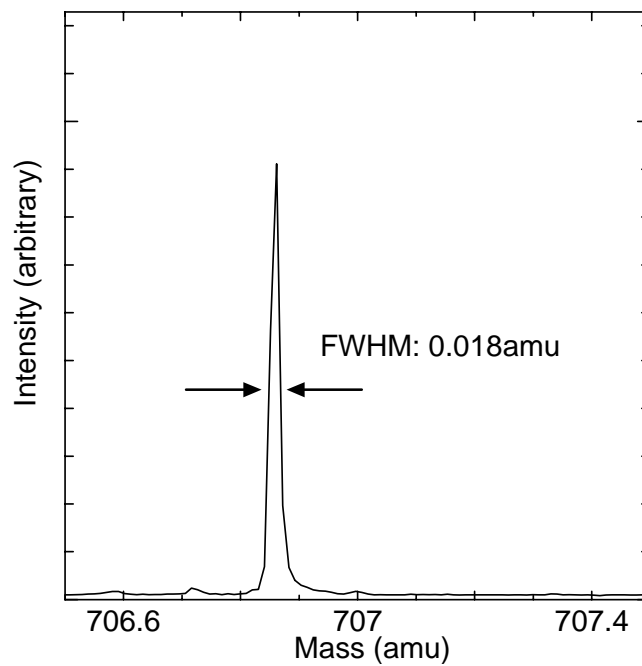


図 4 コバルトクラスターの FT-ICR スペクトルの例と半値全幅(FWHM)の定義

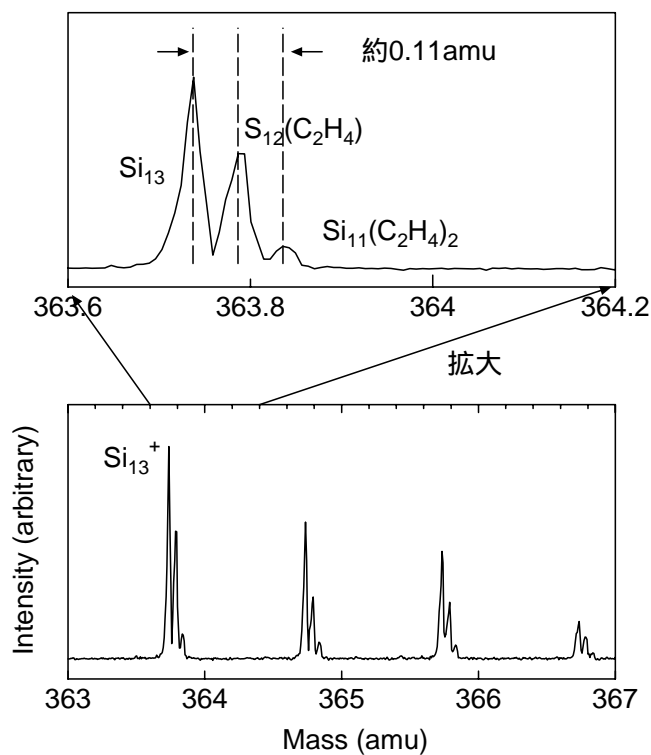


図 5 シリコンクラスターとエチレンとの反応後の質量スペクトルの例

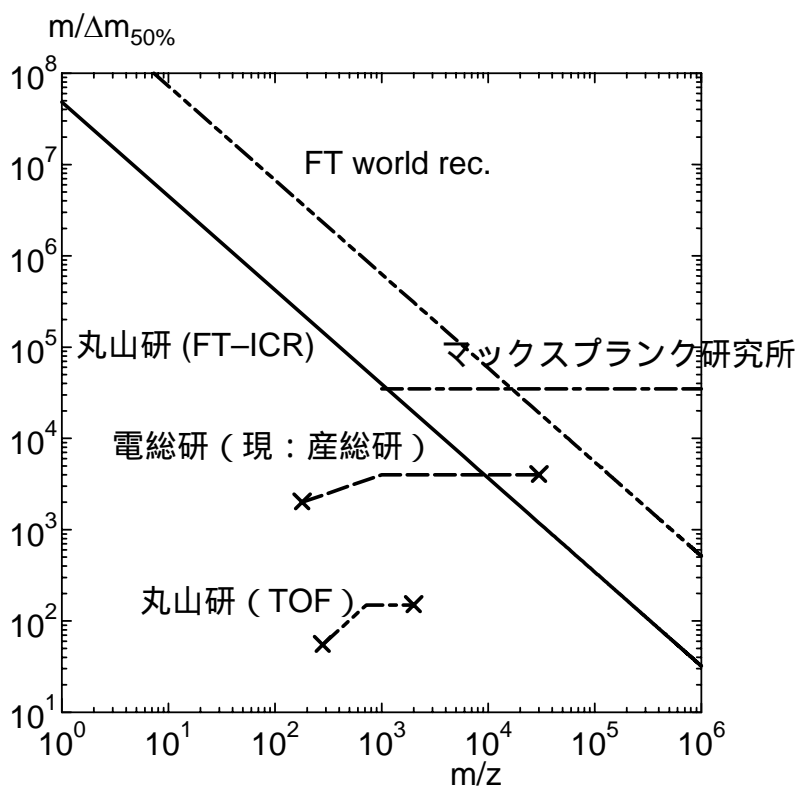


図 6 質量範囲と質量分解能 (FT-ICR と TOF-MS の比較)