



## 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム 令和3年度技術スタッフ表彰 技術支援貢献賞 質量分析装置群を利用した技術支援

受賞者 奈良先端科学技術大学院大学 分子・物質合成プラットフォーム 西川 嘉子氏に聞く

文部科学省の委託事業であるナノテクノロジープラットフォーム事業（NPJ）は、全国25法人、37の大学・研究機関が保有する最先端のナノテクノロジー施設・装置、並びに高度な技術支援を全国の産官学の幅広い研究者・技術者に対して提供してきた。NPJではこのナノテクノロジー・材料分野で重要な3つの技術領域である、「分子・物質合成」、「微細加工」、「微細構造解析」に応じてプラットフォームが設置されており、数々の成果を生み出してきた。

施設・装置の提供は、毎年約3000件に及び、それらを有効活用するには、設備の整備から装置使用上のノウハウ提供などの技術支援が不可欠である。NPJでは、実施機関において実際に支援に携わっている方々の貢献に対して、平成26年度より技術スタッフを対象とした表彰を実施してきた。

2022年1月26日に東京ビッグサイトで開催された第21回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議（nano tech 2022）の併催会議（nano week 2022）において7件の技術スタッフ表彰が行われ [1]、「質量分析装置群を利用した技術支援」に対して技術支援貢献賞が奈良先端科学技術大学院大学 分子・物質合成プラットフォームの西川 嘉子（にしかわ よしこ）氏に贈られた。今回 Web 取材により、どのような支援が実施されたか、またそのご苦労、成果について西川氏に伺った。



西川 嘉子氏



### 1. 奈良先端科学技術大学院大学のナノテクノロジープラットフォーム事業とその利用状況

#### 1.1 奈良先端科学技術大学院大学のナノテクノロジープラットフォーム

奈良先端科学技術大学院大学（NAIST）は学部を置かない国立の大学院大学である。

2016年には先端科学技術研究科の一学科のみに再編された。研究科間の垣根をなくし、関連する研究分野の教員が集結して最先端科学技術教育を行える柔軟な教育体制を構築しており、情報科学、バイオサイエンス、物質創成科学の三領域から構成されている [2]。組織図の抜粋を図1に示す。

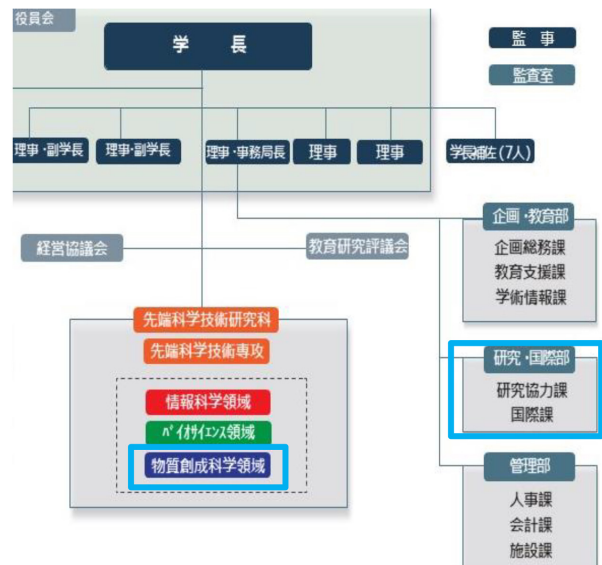


図1 奈良先端科学技術大学院大学（NAIST）の組織図（抜粋）

NAISTはNPJにおいては「分子・物質合成プラットフォーム」に参画している。そのプラットフォームは、物質創成科学領域の中に置かれ、教員の専門性、技術職員の高い技術レベルを背景に、先端大学院大学としての支援を実施してきた。

支援対象となる研究は「ナノテクノロジーを活用あるいは深化させることで将来のイノベーションにつながる」と判断される高度な先端研究開発の中で、特に分子・物質合成に関する研究開発で、その支援形態は①協力研究、②技術代行、③機器利用、④利用相談としている。表1にNAISTの研究支援に提供する設備群一覧を示す[3]。

西川氏は奈良先端科学技術大学院大学、研究・国際部、研究協力課に所属する技術職員である。技術職員は情報科学、バイオサイエンス、物質創成科学の三領域それぞれに配置され、物質創成科学領域担当の技術職員は西川氏を含

めて9名である。その方々が、一部担当装置が重なる場合はあるが、分子・物質合成プラットフォームの共用装置をそれぞれ分担し、管理運営に当たっておられる。

NAISTは2021年度からスタートしたマテリアル先端リサーチインフラ（ARIM Japan）にも参画している。京都大学をハブとする、マルチマテリアル化技術・次世代高分子マテリアル領域に所属しており、現行のナノプラ事業は令和3年度で終了するが、実質的に本事業に引き継ぐとしている。

## 1.2 NAISTプラットフォームの質量分析装置群利用状況

NAISTでは今回の西川氏を含めて、4名の方々が技術スタッフ表彰を受賞されており[4][5][6]、NAISTのNPJ事

表1 NAISTの研究支援に提供する設備群一覧

装置群	機器・装置名	メーカー名・型式
顕微鏡装置	※300kV透過電子顕微鏡(300kV-TEM)	JEOL - JEM - 3100FEF
	200kV透過電子顕微鏡 (200kV-TEM)	JEOL - JEM - 2200FS
	走査透過電子顕微鏡 (STEM)	HITACHI - HD - 2700
	超高分解能電界放出型電子顕微鏡 (FE-SEM)	HITACHI - SU9000
	低真空分析走査電子顕微鏡	HITACHI - SU6600
	走査プローブ顕微鏡 (SPM)	HITACHI - SPA400
X線解析装置	※微小結晶X線構造解析装置	Rigaku - VariMax RAPID RA -
	X線構造解析装置	Rigaku - SmartLab9kW/IP/HY/N
	高輝度X線発生装置	Rigaku - NanoViewer
質量分析装置	※MALDI - Spiral - TOF - MS	JEOL - JMS - S3000
	※MALDI - TOF - MS	Bruker - autoflex II
	二重収束型質量分析計 (Sector - MS)	JEOL - JMS - 700 Mstation
	LC/TOF - MS	JEOL - JMS - T100LC AccuTOF
表面分析装置	※多機能走査型X線光電子分光分析装置 (XPS)	ULVAC - PHI PHI5000VersaProbe II
	電子線マイクロアナライザ (EPMA)	SHIMADZU - EPMA1610
	二次イオン質量分析装置 (SIMS)	ULVAC - PHI ADEPT - 1010
	走査プローブ顕微鏡 (SPM)	HITACHI - SPA400
物性測定装置	※熱/電気物性評価装置 (PPMS)	Quantum Design - PPMS EverCool
	※大気中光電子分光装置	RIKEN KEIKI - AC - 3
	※分光感度・内部量子効率測定装置	BUNKOUKEIKI - CEP - 2000RP
	示差走査熱量計・示差熱重量同時測定装置	HITACHI - DSC 7000X/STA 7200
光学測定装置	顕微レーザーラマン分光光度計	JASCO - NRS - 4100
	円二色性分散計 (CD)	JASCO - J - 725
	ダイナミック光散乱光度計	Otsuka Electronics - DLS - 6000
	分光エリプソメーター	HORIBA JOBIN YVON - UVISEL ER
	フェムト秒パルスレーザー	Coherent - Mira 900
	サブナノ秒パルスレーザー (窒素)	USHO - KEC - 160
核磁気共鳴装置 電子スピン共鳴装置	超伝導NMR	JEOL - JNM - ECA600
		JEOL - JNM - ECX500
	400MHz固体超伝導NMR	JEOL - JNM - ECX400P
	電子スピン共鳴装置 (ESR)	JEOL - JES - FA100N
元素分析装置	全自動元素分析装置	PerkinElmer - 2400 II CHNS/O
段差計/膜厚計装置	微細形状測定装置	Kosaka Laboratory - ET200
電気特性評価装置	微小デバイス特性評価装置(nanoEBAC)	Hitachi - NE4000

表2 質量分析装置群利用におけるナノプラ支援比率

	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	計
ナノプラ支援 件数	174	276	331	500	509	581	398	160	204	3,133
年間依頼件数	1,265	1,339	1,676	2,222	2,190	1,319	1,166	869	881	12,927
ナノプラ支援 比率	14%	21%	20%	23%	23%	44%	34%	18%	23%	24%

業への貢献の高さがうかがえる。この要因についてお聞きすると、① NAIST では設立当初から、技術職員は研究室の所属ではなく、専用の居室が用意され、常に NAIST 全体の技術職員という意識を強く持っていること、② 各種装置で取り扱う材料は学内全体の材料と多岐にわたるため、視野も広がり、測定技術に対する造詣が深くなっていること、③ 分析・評価装置活用のプロという認識を強く持ち、各人が担当装置の進歩等を勉強し、その良さを NAIST の先生方にお話して、装置購入の機会があれば、いつでも提案できる状況を作り出していること、等の要因を挙げられている。

今回の受賞題目である質量分析装置群の利用実績を表2に示す。年間依頼件数は学内等 NPJ を通さない利用を含む総利用件数である。ナノプラ支援件数は9年間で、3,000件を超え、質量分析装置群全体の依頼件数に対する割合は24%を占めている。特に、2015年度から2017年度まではナノプラ支援件数は1年あたり500件を超えており、本装置群が多く活用されていることが分かる。2020年4月に新型コロナウイルス感染症による緊急事態宣言が発令されて多くの社会活動が制限されたが、NAIST ナノテクノロジープラットフォームの装置活用状況に関しては、コロナの影響は軽微である。また2017年以降の年間依頼件数の減少は、簡単な化学合成の確認は学生が自ら出来るようにと質量分析装置の利用法を教え、質量分析装置

群のうち、3台を学生にも開放したためとのことである。



## 2. 受賞対象となった質量分析装置の概要と特徴

質量分析法は、分子をイオン化してその質量ごとに検出・分析するもので、感度が非常に高いため、微量分析が可能で、環境、医学・薬学、生命科学、食品、地球科学等々の幅広い分野で利用されており、分析対象材料も有機から無機、軽いガス等の低分子から、タンパク質等の高分子までをカバーしている。例えば JAXA はやぶさ-2 の帰還品の分析に質量分析が用いられたのも記憶に新しいところである。また微量分析に限らず、材料成分の定性分析や定量分析の双方にも利用されている。

### 2.1 質量分析装置の原理と構成

質量分析装置とは分子1個当たりの質量を測定する装置であり、「イオン化」「分離」「検出」という3つの基本要素から構成される。図2に質量分析装置の仕組みを示す[7]。

分子は試料導入部を経て、イオン化部にて、気相イオンにされる。イオンはその質量/電荷数比 ( $m/z$ ) によ

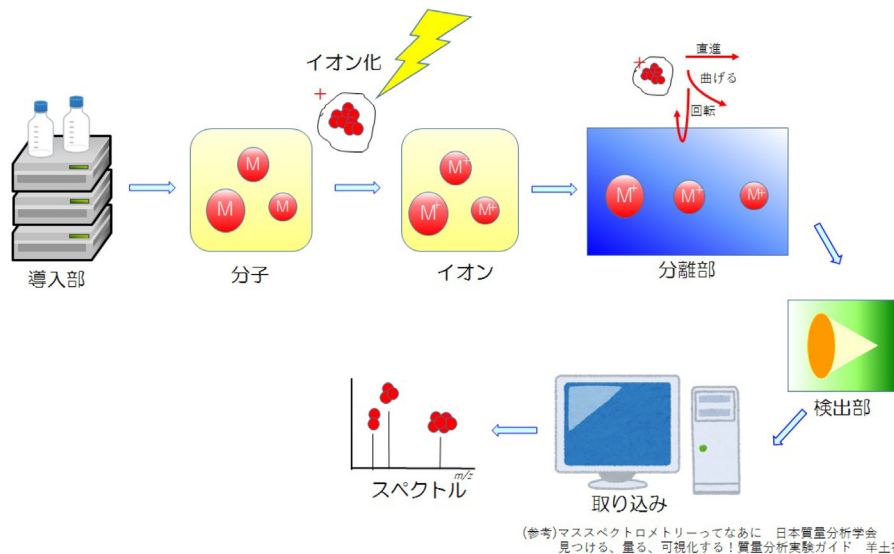


図2 質量分析装置の仕組み



て運動性が異なるため、その違いを利用した分離（分析）部を通してイオンを分離し、検出部にて質量／電荷数比（ $m/z$ ）ごとに、強度を測定し、質量スペクトルを得る。

分離（分析）部および検出部は、イオンが他の粒子に衝突し、分離・検出が損なわれないよう、十分な平均自由行程が確保できる真空度に保たれている。

## 2.2 イオン化法

イオン化法は質量分析において、最も重要な部分で、新しい方法の開発も続いている。質量分析法が、幅広い材料に適用できる理由はこのイオン化法の多様性に拠っている。

試料は最終的には気相状態のイオンにする必要がある。気相イオンにするためには図3に示す3種の方法がある[8]。即ち、①気化させてからイオン化させる、②イオン

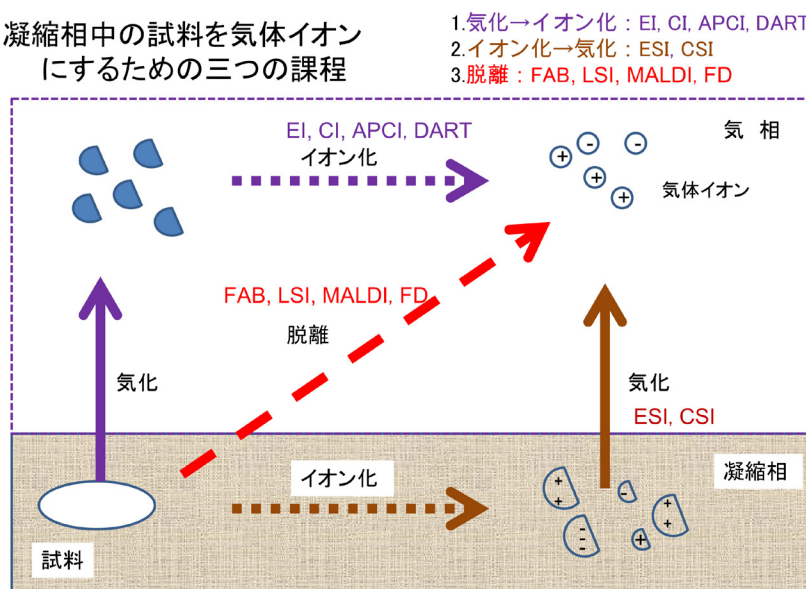
化させてから気化させる、③脱離して直接気相イオンにする、である。

代表的なイオン化法の例を表3に示す。①としては、EI法、CI法、APCI法、DART法等がある。②としてはESI法、CSI法等、③としてはFAB法、LSI法、MALDI法、FD法等がある。

また、イオン化法には、分子をバラバラの断片にするハードなイオン化から、分子の分解が起こらないような条件で温和にイオン化するソフトなイオン化まである。

ハードなイオン化の代表例はEI法で、気化した試料に熱電子をあててイオン化する。ソフトなイオン化の代表例はESI法、MALDI法である。ESI法は大気圧イオン化の一種であり、高電圧印加したキャピラリーから噴霧されて生成した帯電液体が、脱溶媒と静電反発により分裂を繰り返してイオンを形成する。MALDI法はレーザー光によってイオン化されやすい物質をマトリックスとして

凝縮相中の試料を気体イオンにするための三つの課程



高山光男, J. of the Mass Spectrometry Society of Japan, 44, 655 (1996)

図3 試料のイオン化方法

表3 イオン化法の代表例

EI	Electron Ionization	(電子イオン化法)
CI	Chemical Ionization	(化学イオン化法)
APCI	Atmospheric Pressure chemical Ionization	(大気圧化学イオン化法)
DART	Direct analysis in real time	(リアルタイム直接分析)
ESI	Electrospray Ionization	(エレクトロスプレーイオン化法)
CSI	Cold Spray Ionization	(コールドスプレーイオン化法)
FAB	Fast Atom Bombardment	(高速原子衝撃法)
LSI	Laser Spray Ionization	(レーザーสプレーイオン化法)
MALDI	Matrix assisted laser desorption/ionization	(マトリックス支援レーザー脱離イオン化法)
FD	Field Desorption	(電界脱離イオン化法)

サンプルと予め混合しておき、これにレーザーを照射する事でイオン化する手法であり、島津製作所の田中耕一氏がノーベル賞を得た技術でもある。

このようにイオン化技術は多種多様であり、材料、目的に応じた最適な方法の選択が必要である。

## 2.3 分析（分離）法

分析（分離）部は気相化されたイオンをその $m/z$ の違いを利用して分離するもので、装置の感度および分解能はこの分離性能によって決定される。

その分離方式によって、四重極型、セクター型（磁場型、二重収束型）、飛行時間型（TOF）、オービトラップ型等に分類される。その原理図を図4に示す[9]。

四重極型は4本の平行なロッドに印加する高周波電圧を調整して、特定の $m/z$ のイオンだけをロッド空間を通過させるもので、印加電圧を徐々に変化させ、 $m/z$ の異なるイオンを順次通過させることにより分離する。

セクター型は扇形磁場でのローレンツ力を利用して、分離をしている。静電セクター、磁気セクター、またはこれら二つの組合せもあり、最新のセクター型分析計はイオンビームの方向および速度を収束させることのできる二重収束型である。

飛行時間型は一定の加速電圧で加速されたイオンは同一の運動エネルギーを有するが、質量の相違により、その速度が異なることを利用し、一定の飛行距離を通過する時間で分離する。

オービトラップ型はイオントラップ型の一つで、質量分離部は中心電極と2個の紡錘形の電極を備えている。一定の加速電圧で電極へ向けてイオンを注入すると、捕捉されたイオンは、電極の周りを回転する。この際、回

転速度（周波数）がイオンの $m/z$ に依存することを利用して、速さを周波数として捉え、複数のイオンによる正弦波関数をフーリエ変換してイオンの周波数成分（ $=m/z$ ）へと分離する。



## 3. NAIST プラットフォームにおける質量分析技術支援

### 3.1 NAISTの質量分析装置群

NAISTの物質創成科学領域には表4に示す6台の質量分析装置がある。TOF方式が4台（うち1台はスパイラルTOF方式）、四重極方式が1台、セクター方式が1台の計6台である。ただし、オービトラップ型質量分析装置はNAISTの分子・物質合成プラットフォームにはない。

イオン化法としては、EI, CI, APCI, DART, ESI, CSI, FAB, MALDIの8種類を有している。

### 3.2 支援業務概要

これまで質量分析装置の利用形態は機器利用が1~2件程度で、あとは全て技術代行であった。機器利用は利用者が装置を操作して分析するのに対し、技術代行では利用者が試料を支援スタッフに渡し、スタッフが装置を操作して分析する。利用者は多くのイオン化、分析装置を使いこなすことが難しいため、技術代行の形態を取ることが多くなっている。

高分解能質量分析装置では小数点第3位までの精度で測定できるため、例えば、同じ整数質量の水とアンモニウムの見分けや、計算精密質量から元素組成の予測も可

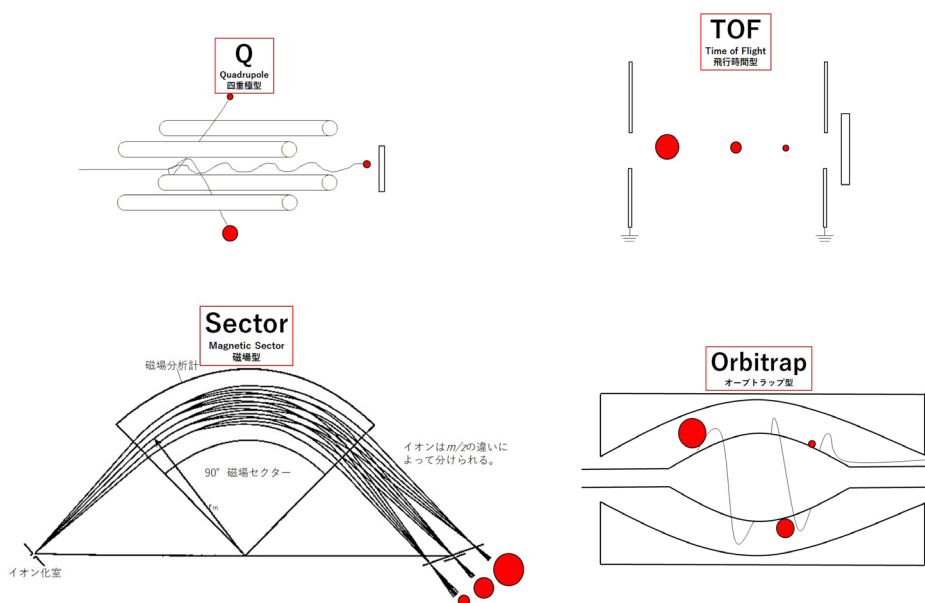


図4 分離の方法  
Q：四重極型，Sector：セクター型，TOF：飛行時間型，Orbitrap：オービトラップ型

表4 NAISTの質量分析装置

装置名	型式		イオン化法	分析部	導入法
二重収束質量分析計	JMS700 (JEOL)		EI/CI/FAB	二重(電場・磁場)収束型	GC /Directプローブ
大気圧イオン化飛行時間型質量分析計	JMS-T100LP (JEOL)		ESI/CSI/AP CI/DART	飛行時間型	LC /Direct infusion /Flow injection
同上	JMS-T100LC (JEOL)		ESI	飛行時間型	LC /Direct infusion /Flow injection
マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析計	JMS-S3000 (JEOL)		MALDI	Spiral(らせん状)飛行時間型	Direct(Plate)
同上	Autoflex II (Bruker)		MALDI	飛行時間型	Direct(Plate)
DART 四重極型質量分析計	Q1000TD (JEOL)		DART	四重極型	Direct

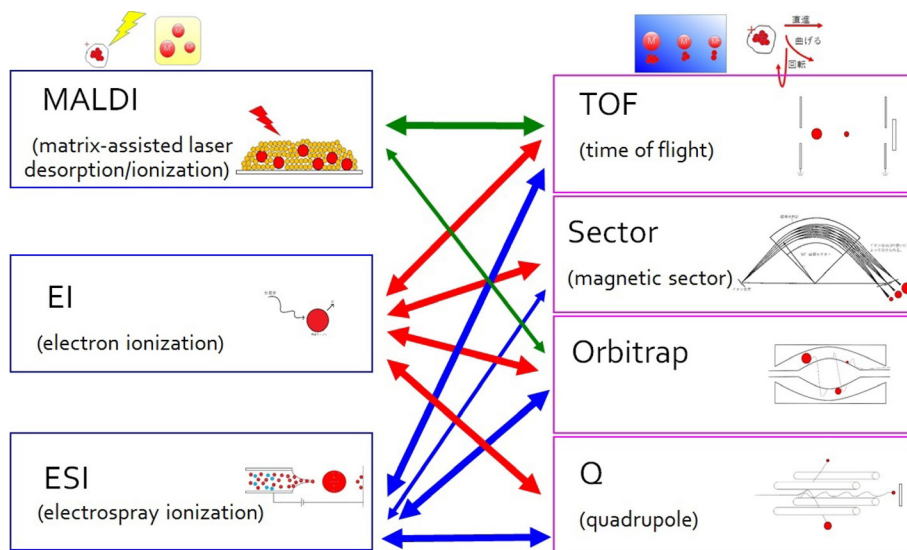


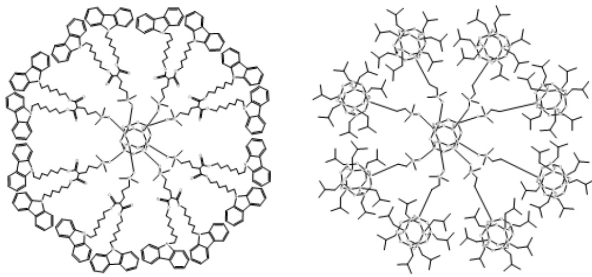
図5 イオン化法と分析法の組合せ

能になり、物質同定の決定打にもなり得る。精度よく測れるのは分析部の性能によるが、1台で全ての材料の質量分析を行なえる機器は無い。その為にイオン化法と分析部との組合せが重要で、6台の質量分析装置と8種類のイオン化方法を1か所で取り扱えるNAIST質量分析装置群は、様々な試料に対応可能であることが大きな特徴である。質量分析は、測定試料のイオン化法を決めれば、それに対応した分析装置が決まって来る。図5にイオン化法と分離法の組み合わせを示す。

測定依頼試料は大きな分子や新規の化合物など多岐にわたっており、初めて測定する材料も多く、試料を入れる前の準備、前処理が非常に重要である。

場合によっては依頼者側がイオン化法を指定する場合もあるが、質量分析で何を求めているかを明確にし、どの組合せを使うかを相談の上決める様にしている。最適なイオン化法の選択のためにも、依頼者と測定者との情報交換を密にする事が重要で、「試料の状態や特性など、持っている情報は全て出して欲しい、一緒に考えれば、





**A:**  $C_{360}H_{440}N_{16}O_{52}Si_{16}$   
 Exact Mass:6266.86  
 MW:6272.79

**B:**  $C_{256}H_{584}O_{116}Si_{16}$   
 Exact Mass:7754.13  
 MW:7766.15

図6 デンドリマーの構造式

結構何とかなります!!」とのことである。また、一旦方式が決まると、イオン化部や分析部の電圧チューニングを行い、どのピークを一番シャープにみせるか等の技術によって、質量分析の精度が変わるところが、腕の見せ所でもあるとのことのお話もされている。



#### 4. 技術支援事例

##### 4.1 MALDI法によるデンドリマーのカチオン化剤添加による測定検証

京都工芸繊維大学、中建介教授からの依頼により、図6に示す2種のかご型シルセスキオキサン核有機無機ハイブリッドデンドリマーの質量分析を実施した。

いずれも分子量が6,000を超える固体材料であるため、イオン化法としてMALDI法を選択した。

当初はスペクトルが得られず、マトリックス材料として10種以上の材料を検討し、最終的にはレーザーパワー

表5 MALDI法スパイラルTOFMS (JMS-S3000)

	$C_{360}H_{440}N_{16}O_{52}Si_{16}$	$C_{256}H_{584}O_{116}Si_{16}$
	Exact Mass:6266.86	Exact Mass:7754.13
	MW:6272.79	MW:7766.15
DCTB	6272.6206	7790.1831
DCTB+TFA-Na	6297.0143	7789.1714
DCTB+TFA-Ag	6381.8162	7874.0607
DCTB+TFA-Li	6281.2227	7773.1526
DCTB+TFA-K	6313.0343	7805.1490
Na:22.9898 ; Ag:106.9051 ; Li:7.0160 ; K:38.9637		

を下げて飛ぶことが出来るDCTB (trans-2-[3-(4-tert-ブチルフェニル)-2-メチル-2-プロペニリデン]マロノニトリル)を選択した。カチオン化剤にTFANa (Sodium Trifluoroacetate)を用い、MALDI-TOFMSのAutoflex II (ブルカーダルトニクス社製)で、ピークが検出される様になった[10]。しかしながら、分解能が悪いため、同位体ピークが確認できない等の問題もあり、新しく導入したスパイラルTOFMSのJMS-S3000に切り替えて測定を試みた。スパイラルTOFMSは飛行距離を長くすることで、質量分解能を上げ、質量誤差を小さくすることが出来るが、飛行時間が延びるため、壊れ易いサンプルは飛行中に失活し、検出できなくなる欠点もある。カチオン化剤としてはTFANaだけでなく、イオン半径の異なるTFALi, TFAK, TFAAg等も導入した。その結果を表5に示す。2試料とも、狙ったデンドリマーが合成されていることが分かった。またカチオン化剤としてはAgイオンなど、半径の大きいイオンの方が付加し易く、感度が高くなることが確認できた。図7に $C_{256}H_{584}O_{116}Si_{16}$ の質量スペクトルを示す。

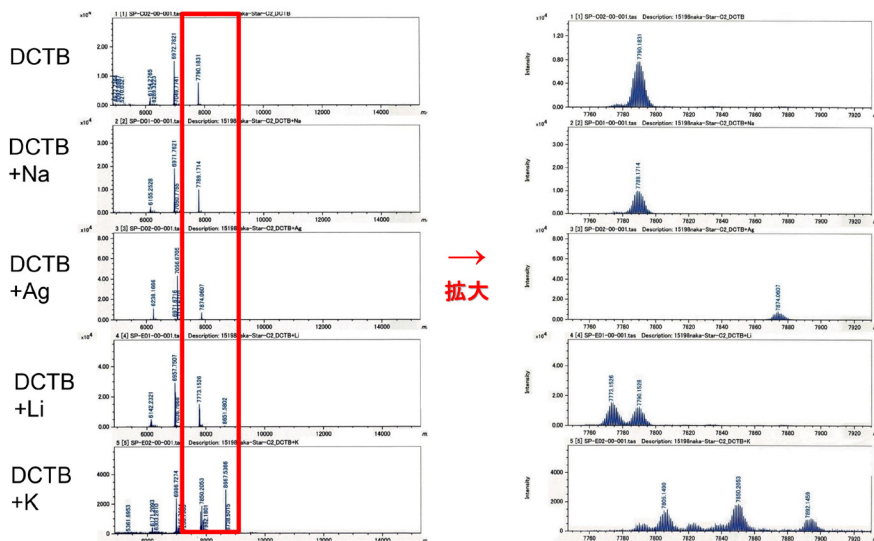


図7  $C_{256}H_{584}O_{116}Si_{16}$ の質量スペクトル

現在では dendrimer 系の質量分析の手法はほぼ確立出来たと考えており、依頼元からも新規 dendrimer の確定等、精度の必要な測定については継続的に依頼がある。

含むスペクトルは観測されなかった。ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> と包接化合物 L の結合が弱く、結合したままでのイオン化が出来なかったと考え、イオン化法の再検討を行なった。依頼者に材料特性等を再確認し、この包接化合物が固体状態で結晶

## 4.2 分子カプセルを利用した蛍光プローブの開発

大阪歯科大学の牧田佳真講師より、蛍光プローブ用に合成した金属錯体の確認のために質量分析の依頼を受けた。

合成した金属錯体は図 8 に示すように分子 L : C<sub>69</sub>H<sub>75</sub>N<sub>3</sub>O<sub>15</sub> に Zn<sup>2+</sup> が内包され、外側に ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> が緩く結合されている化合物である。

依頼者より、イオン化法として ESI 法を用いたいとの希望があり、大気圧イオン化飛行時間型質量分析装置 JMS-T100LP を用いて分析を行った。試料を AcCN (アセトニトリル) に溶解させ、移動相をメタノールとし、ESI 法で得た質量分析スペクトルを図 9 に示す。強度は小さいが、[L+Zn<sup>2+</sup>-H]<sup>+</sup> は検出されている。しかしながら、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> を

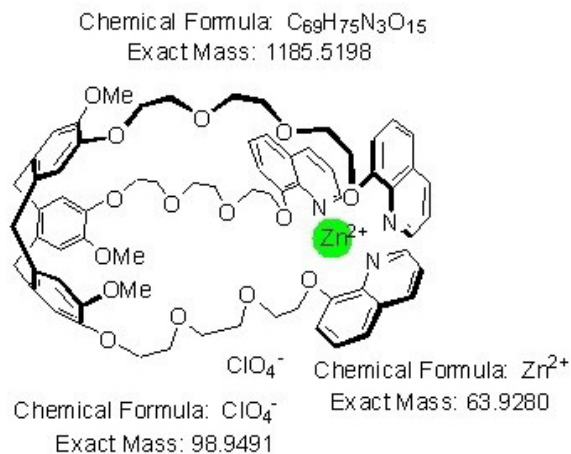


図 8 Zn<sup>2+</sup> 内蔵包接化合物

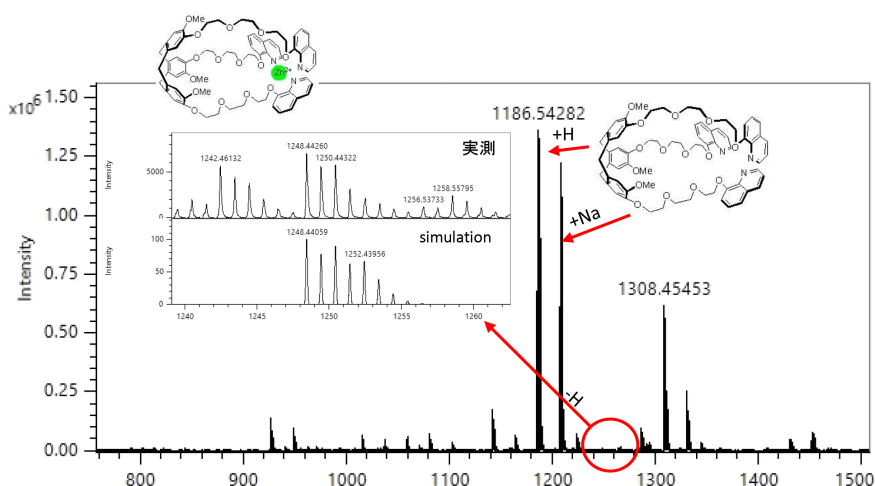


図 9 ESI 法イオン化 + TOF 型分離による質量スペクトル

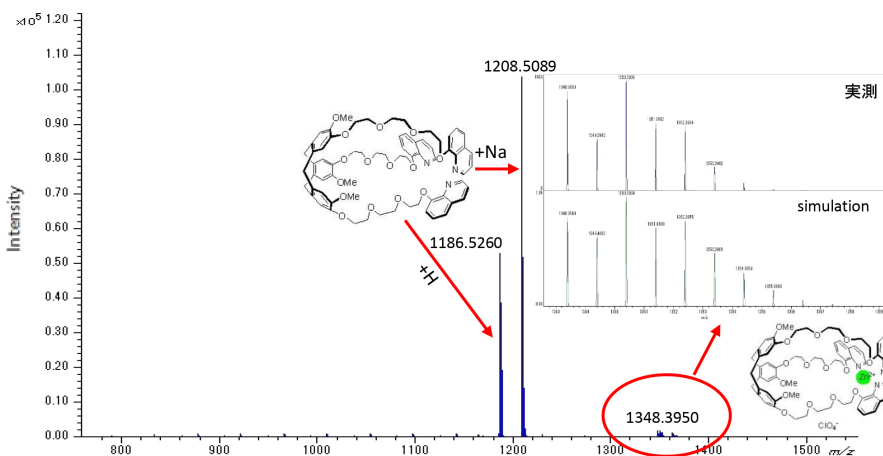


図 10 MALDI 法イオン化 + スパイラル TOF 型分離による質量スペクトル



化しているとの情報を得たため、MALDI法を用いればイオン化の可能性もあると考え、マトリックスとしてDCTBを用い、スパイラル飛行時間型質量分析装置JMS-S3000で分析を行った。

得られた結果を図10に示す。強度は弱いが、 $[L + Zn^{2+} + ClO_4^-]^+$ が検出され、依頼者の意図通りの材料が合成されていることが確認できた。イオン化法を変えたことにより、感度が上がったと考えられる。

### 4.3 カラミチックーディスコチック双液晶性アゾベンゼンートリフェニレン誘導体

龍谷大学の内田欣吾教授より、図11に示す構造式のカラミチックーディスコチック双液晶性アゾベンゼンートリフェニレン誘導体の質量分析依頼があった。末端直鎖のアルキル数の相違による液晶相転移の違いを検証する研究用の試料である。これまで、合成物の確認はNMRと元素分析だけで実施しており、今回も元素分析を済ませ

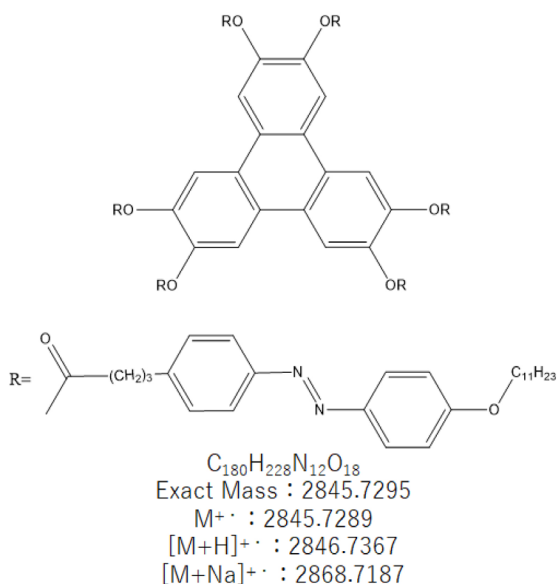


図11 カラミチックーディスコチック双液晶性アゾベンゼンートリフェニレン誘導体

ていたが、NAISTのプラットフォームの存在を知り、質量分析法による合成材料の最終確認を試したいとのことであった。

イオン化はMALDI法、装置はJMS-S3000とし、マトリックスにDCTB、カチオン化剤としてTFANa (Sodium Trifluoroacetate)を用いて分析した。その結果を図12に示す。この初期試料(A)は分子 $C_{180}H_{228}N_{12}O_{18}$ のピーク以外にも高分子量側にピークが観測された。そこで元素分析担当の技術職員に元素分析の精度を確認し、エラー値は±0.3%以内で、質量分析の精度と比較すると低いことから、試料に $-CH_2$ 数の異なる試料が混在している可能性が高いと考え、依頼者に報告。依頼者側は再度合成・精製を実施した。その再合成試料(B)は初期試料(A)と明らかに異なる物性を示し、質量分析でも不純物のないカラミチックーディスコチック双液晶性アゾベンゼンートリフェニレン誘導体であることを確認した。その結果、論文提出前の訂正に間に合ったと感謝された。

### 4.4 質量分析による金属クラスターの測定

NAIST物質創成科学領域の光反応分子科学研究室では、表面の配位子設計を通じて、 $Ag_{29}(BDT)_{12}(TPP)_4$ などの金属ナノクラスタ(NCs: Nano Clusters)の機能開拓に取り組んでいる。ナノクラスタとは、数個から数百個の原子・分子が集合した数ナノメートルサイズの超微粒子である。

本案件の $Ag_{29}$ ベースナノクラスタは、ピリジン中での光照射により、近赤外領域に量子効率の高い発光を示す状態が存在することを示しており、その論文はChem. Comm.に掲載されている[11]。西川氏も共著者の一人として、光励起する錯体試料である、 $Ag_{29}(BDT)_{12}(TPP)_4$ 、Naカチオン導入のナノクラスタ、AuによるAgの部分置換ナノクラスタ等、論文中に使用される全てのAgナノクラスタ材料のESI-TOFMSによる確認を担当している。ESI-TOFMS測定にはJEOL JMS-T100LPを用いた。

$Ag_{29}(BDT)_{12}(TPP)_4$ は図13に示すBDT(1,3-benzenedithiol: 1,3ベンゼンジチオール)配位子とTPP(triphenylphosphine: トリフェニルホスフィン)配位子

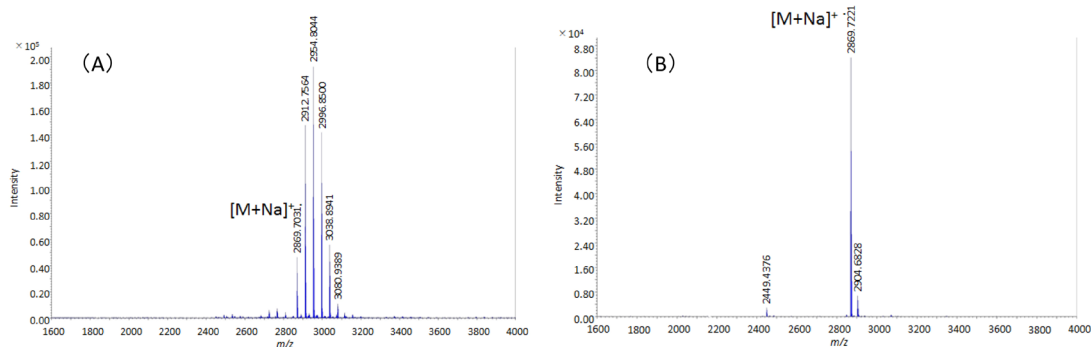
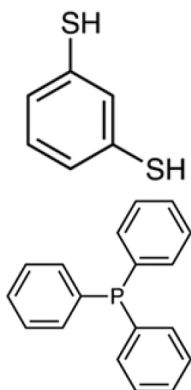


図12  $C_{180}H_{228}N_{12}O_{18}$ の質量分析 (A) 初期試料, (B) 再合成試料



BDT :  $C_6H_6S_2$   
分子量 : 142.23

TPP :  $C_{18}H_{15}P$   
分子量 : 262.29

図 13 BDT, TPP の構造式

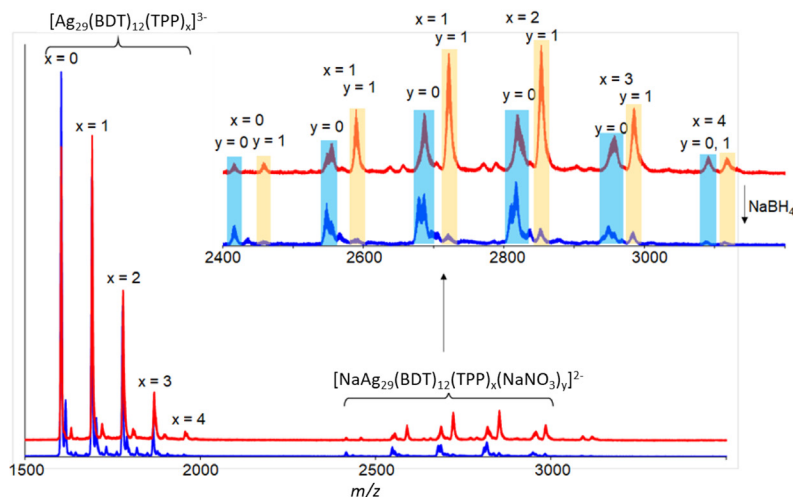


図 14  $[Ag_{29}(BDT)_{12}(TPP)_x]^{3-}$ ,  $[NaAg_{29}(BDT)_{12}(TPP)_x(NaNO_3)_y]^{2-}$  の質量分析スペクトル

に保護された錯体である。

図 14 に、その一例として、 $[Ag_{29}(BDT)_{12}(TPP)_x]^{3-}$  及び、 $NaNO_3$  が付加した  $[NaAg_{29}(BDT)_{12}(TPP)_x(NaNO_3)_y]^{2-}$  の質量分析スペクトルを示す。

ESI 法で錯体を測定する際は、使用する移動相と濃度、さらに装置側の電圧調整がポイントになる。この錯体は多価イオンとして存在しており、そこにカウンターとして配位子が入って行く試料であったが、電圧を下げていくことにより最適に配位子が入った状態で測定することが出来た。

錯体試料を測定する時は試料を反応後の出来るだけフレッシュな状態で測定することが重要である。このケースでは、適宜、依頼者と会話して、詳細な試料情報とフレッシュな試料を得たことが、成功のポイントであったとのことである。



## 5. おわりに

西川氏が NAIST の質量分析を始めた当初は、装置は二重収束質量分析計 JMS700 だけであったが、その後の 20 年の間に、NAIST の先生方に質量分析装置の有用性をアピールし続ける等の努力もあり、現在の 6 台までに増えてきた。多数の装置を熟知し、それらの活用、メンテナンスから、学生達への指導、及び進化する装置技術への目配り等も含めて、質量分析一筋の道を進んでおられることが分かった。

現在の課題は、後継者の育成、装置の老朽化対応等で、特に後継者の育成は、常勤職員の雇用が難しく、非常勤の補佐員の習熟度が上がっても、継続雇用ができないのが現状で、最大の課題とされている。

今後については、質量分析技術の現在のトレンドは①イメージングマス（組織切片上でダイレクトに質量分析を行い、生体分子や投与薬剤を直接検出し生体組織上に

おける目的化合物の分布を画像として表示する技術)、②コンパクト化等であるが、この質量分析分野はこれからも更に発展が続く技術領域であると大きな期待を持たれている。また、西川氏は多段階質量分析計など、次に使いたい機種なども明確で、こうした装置も使用して、更に、活躍エリアを広げたいと仰っている。NPJ 業務では、仕事は大変忙しくなったが、幅広い材料を取り扱い、面白く、また対応力がさらに高まったとのことであった。これから引き継がれる ARIM でも、こうした専門の分析技術者の存在が大きな成果を出すための下支えだと強く感じ、これからの益々のご活躍に期待したい。



## 参考文献

- [1] ナノテクノロジープラットフォーム令和 3 年度秀でた利用成果と技術スタッフ表彰者が決定, [https://www.nanonet.go.jp/ntj/topics\\_gov/?mode=article&article\\_no=5858](https://www.nanonet.go.jp/ntj/topics_gov/?mode=article&article_no=5858)
- [2] 組織図 | 奈良先端科学技術大学院大学 (naist.jp), <https://www.naist.jp/about/organization/chart.html>
- [3] ナノテクノロジープラットフォーム 研究支援に提供する設備一覧, <https://www.nanonet.go.jp/ntj/english/setsubi/Setsubi-Nara-MolSynth.pdf>
- [4] 平成 27 年度若手技術奨励賞 クライオ電子顕微鏡法を用いた技術支援, [https://www.nanonet.go.jp/magazine/content/files/mag\\_pdf/Staff\\_Aw\\_pdf/Award\\_for\\_technical\\_staff\\_2016-4.pdf](https://www.nanonet.go.jp/magazine/content/files/mag_pdf/Staff_Aw_pdf/Award_for_technical_staff_2016-4.pdf)
- [5] 令和元年度技術スタッフ表彰 技術支援貢献賞 単結晶 X 線構造解析による技術支援, [https://www.nanonet.go.jp/magazine/content/files/mag\\_pdf/Staff\\_Aw\\_pdf/Award\\_for\\_technical\\_staff\\_2020-5.pdf](https://www.nanonet.go.jp/magazine/content/files/mag_pdf/Staff_Aw_pdf/Award_for_technical_staff_2020-5.pdf)
- [6] 令和 2 年度技術スタッフ表彰 技術支援貢献賞 X 線光電子分光を中心としたナノ材料評価支援,

[https://www.nanonet.go.jp/magazine/content/files/mag\\_pdf/Staff\\_Aw\\_pdf/Award\\_for\\_technical\\_staff\\_2021-4.pdf](https://www.nanonet.go.jp/magazine/content/files/mag_pdf/Staff_Aw_pdf/Award_for_technical_staff_2021-4.pdf)

- [7] マススペクトロメトリーってなァに, 日本質量分析学会出版委員会編 ミュージアム図書 (2007. 07)
- [8] 質量学会誌 『Coffee Break』, M.Takayama, J. of the Mass Spectrometry Society of Japan, Vol.44, 655(1996).
- [9] マススペクトロメトリー 原著第3版, Jurgen H. Gross 著 日本質量分析学会出版委員会訳 丸善出版 (2020. 04)
- [10] Unsymmetric Dumbbell-Shaped Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Compound as

a Single-Component POSS Hybrid, M. Nagao, T. Hayashi, H. Imoto, K. Naka Langmuir, 2021, 37, 1477-1478

- [11] The emergence of intense near-infrared photoluminescence of silver nanoclusters, W. Ishii, S. Kato, Y. Nishikawa, Y. Okajima, A. Hatori, M. Ehara, T. Kawai, T. Nakashima, Chem. Comm., 2021,57, 6483-6486

(図表は全て西川氏より提供された)

(金久 修)