

脱離エレクトロスプレーイオン化法を用いたマーチソン隕石の高分解能イメージング質量分析

In-situ analysis of organic compounds in the Murchison meteorite using desorption electrospray ionization coupled with an Orbitrap mass spectrometer.

*橋口 未奈子¹、奈良岡 浩¹

*Minako Hashiguchi¹, Hiroshi Naraoka¹

1. 九州大学

1. Kyushu University

[はじめに] 始原的隕石には多様に富んだ有機化合物が含まれている。近年、高速液体クロマトグラフィ-高分解能質量分析により、マーチソン隕石の溶媒抽出画分からCHO, CHNO, CHNOS [1] およびCHN [2, 3]から成る様々な化合物が同定されている。これらは、隕石母天体上における水質変質時の酸化還元反応によって合成・進化してきたと考えられており [3]、始原的隕石中有機化合物の化学進化を解明するには、それらの空間分布や鉱物との関係性を明らかにすることは非常に重要である。

脱離エレクトロスプレーイオン化法 (DESI)を用いた二次元イメージング質量分析は、大気圧下で実施可能な非破壊その場分析であり、レーザーイオン化法と比較してCHNやCHNOといった極性分子の検出に有効な技術である [4, 5]。本研究では、マーチソン隕石表面における有機化合物分布を調べるため、DESIを用いた高分解能イメージング質量分析を行った。

[実験]数mmのマーチソン隕石フラグメントをチップングにより得、比較的平らな表面をもつ試料を洗浄済インジウムへプレスした。イメージング質量分析には、2D DESI イオン源 (Omni Spray Source 2D, Prosolia)とオービトラップ質量分析計(Q-Exactive Plus, Thermo Scientific)を用いた。LCMS用メタノール (100%)を1-2 μ l/minの流量で試料表面にスプレーし、超高質量分解能($\sim 140,000@m/z 200$)で $m/z 70-700$ の陽イオンを検出した。イメージング質量分析は、九大惑星微量有機化合物研究センターのクリーンルーム内で実施した。イメージング後、試料表面を未研磨・未蒸着の状態、FE-SEM-EDSによる鉱物観察を行った。

[結果と考察]DESIイメージング質量分析により、マーチソン隕石表面から $C_nH_{2n-1}N_2^+$ ($n=9-14$) または $C_nH_{2n}NO^+$ ($n=6-9$)の組成式で表されるアルルキル同族体を同定した。これらの化合物は全て、3 ppm以内の質量精度で同定された。先行研究により、マーチソン隕石のメタノール抽出画分には、アルキルイミダゾール ($C_nH_{2n-1}N_2^+$) 同族体が多く含まれることが報告されており [2, 3]、本研究で同定された同組成式の化合物も、アルキルイミダゾール同族体に相当すると考えられる。しかし、 $C_nH_{2n}NO^+$ を含め化合物の構造推定には、MS/MS分析などによる解析が必要である。 $C_nH_{2n-1}N_2^+$ 同族体と、 $C_6H_{12}NO^+$ を除く $C_nH_{2n}NO^+$ 同族体は、数100 μ mサイズのコンドリュール以外の、主にマトリックスに比較的均質に分布していた。一方で、 $C_6H_{12}NO^+$ は他の $C_nH_{2n}NO^+$ 同族体とは異なる分布を示し、マトリックス中に明らかな濃集領域が確認出来た。鉱物観察の結果、 $C_6H_{12}NO^+$ の濃集領域と変質・変成鉱物 (燐酸塩+粘土鉱物)の分布に相関が見られた。これらの結果は、マーチソン隕石における $C_6H_{12}NO^+$ が、他の同族体とは異なる化学進化を経たことを示唆し、おそらく水質変質による酸化、流体作用時のクロマトグラフィ-的効果を反映しているのではないかと考えられる。より詳細な鉱物相同定のため、さらなる分析を予定している。

[参考文献] [1] Schmitt-Kopplin P. *et al.* 2010. *PNAS*, 107:2763. [2] Yamashita Y. and Naraoka H. 2014. *Geochem. J.*, 48: 519. [3] Naraoka H. *et al.* 2017. *ACS*, 540-550. [4] Takáts. Z. *et al.* 2004. *Science*, 306: 471. [5] Naraoka H. and Hashiguchi M. 2016, 79th *Ann. Meeting, Met. Soc.* #6169.

キーワード：始原的隕石中有機化合物、脱離エレクトロスプレーイオン化法、高分解能イメージング質量分析
Keywords: Organic compounds in primitive meteorites, Desorption electrospray ionization, High mass resolution imaging