

# 質量分析計 (Mass Spectrometer, MS)

担当研究員 教養部化学教室 町口孝久

## 1. 概要

有機化合物の構造解析を目的とした質量分析装置で、Mattauch-Herzog型の二重収束型分析系が用いられている高分解能装置である。現在主として感光記録紙を用いる電気検出法スペクトルが通常測定として運転されているが、写真乾板検出法スペクトルであるいわゆるミリマス測定も可能である。

本機種を用いた測定を行いたい場合には測定資格を取得しなければならないが、現在責任者としての担当研究員が保守管理を行っており、そのもとにMS測定指導者(9名)とMS測定者(6名)が認知されている。現在本機種を使用できる有資格者は教官職員に限られ以上の15名である。教官職員のうち新たに自分で測定をしたい場合には、身近にMS指導者がいるので申出により測定方法と保守洗浄法とを修い練習期間は指導者と共に測定練習を行ない認知されればMS測定者として登録される。以後自分自身で規程を守った上で本機種の測定資格が得られることになっている。また測定資格を得なくとも自分の試料の測定データを得たい場合には有資格者(指導者・測定者)に依頼すればよいことになっている。

MS指導者、(理・化)恒次、吉岡、(理・生化)前田、(工・応化)時田、照沼、(工・環境)岩本、君島、(教養・化)町口、(分析センター)佐藤

MS測定者、(工・応化)西、野平、松田、北原、三浦、(教養・化)武政。

## 2. 性能

本機種の主要性能は、分解能が電気検出の場合には常用1,000~5,000(10%谷)乾板検出の場合には25,000であり、感度は0.1 $\mu$ g以下である。質量範囲は最高 $m/e$  4,000である。

仕様としては、導入系(A)、分析系(B)、電磁場分析部(C)、排気系(D)、および検出系(E)の5系統より構成されている。Aの導入系は固体試料直接導入系より成りイオン化箱の出し入れによるキャピラリー方式のみ使用ができる。リザーバー型間接試料導入系は付属していない。したがって結晶試料もしくは高沸点液体試料のみ測定が可能である。なおガスクロマトグラムは付属しているが、目下のところ真空系と導入系のトラブルをさけるために使用は保留されています。Bの分析系には電子衝撃型イオン源が有り、加速電源 $V_a = 2 \sim 10 \text{ kV}$ 、イオン化室温度、室温 $\sim 450^\circ\text{C}$ 、イオンリペラー電圧  $-20 \sim +20 \text{ eV}$ 、エレクトロングリッド電圧  $0 \sim 35 \text{ eV}$ 、イオン化電圧は $3 \sim 53 \text{ eV}$ で連続可変であり $75 \text{ eV}$ のステップ切換測定ができる。貫通電流 $0 \sim 200 \mu\text{A}$ 範囲で連続可変、ステップ切換測定共にできる。

Cの電磁場分析部は電場部と磁道部に分かれており、電場は回転中心軌道半径20cm偏向角 $30^\circ$ 磁場は回転中心軌道半径 最大31.5cm 最小5.2cmで偏向角 $90^\circ$ のものが備っている。電場電圧 $0.3 \text{ kV} - 0.6 \text{ kV}$ および $0.5 \text{ kV} - 1.0 \text{ kV}$ 連続可変であり、磁場強度は最大13,000ガウス、磁場電流 最大6Aのものがついている。Dの排気系は、油回転ポンプ(150 $\ell/\text{min}$ および80 $\ell/\text{min}$ )と2.5"油拡散ポンプ(130 $\ell/\text{sec}$ )がコールドトラップと共に3台備っており、各部の真空度をピランゲージ等で測定されるようになっている。Eの検出系は、乾板検出の場合にはIlford Q2を使用、電気検出の場合にはリナグラフ紙を使用して測定記録を行なう。

JMS-01 SG-2の構成

R.P.: 回転ポンプ  
D.P.: 油拡散ポンプ

排気系  
分析系  
電気系

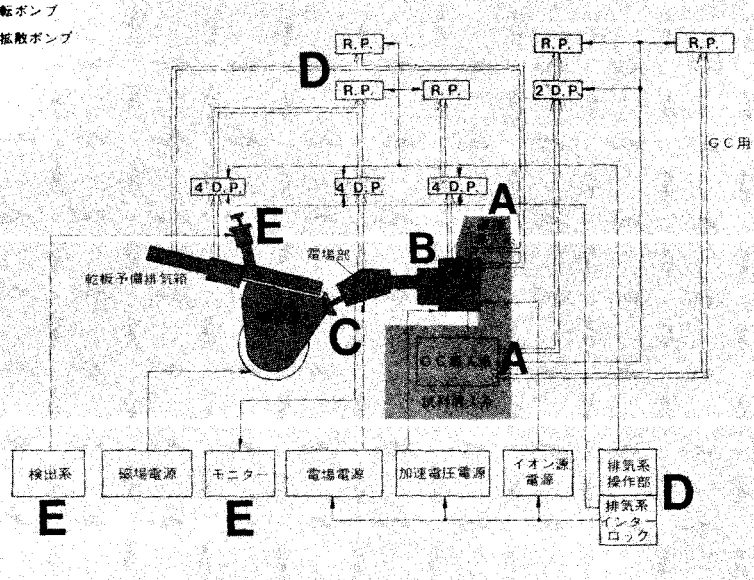


図 1

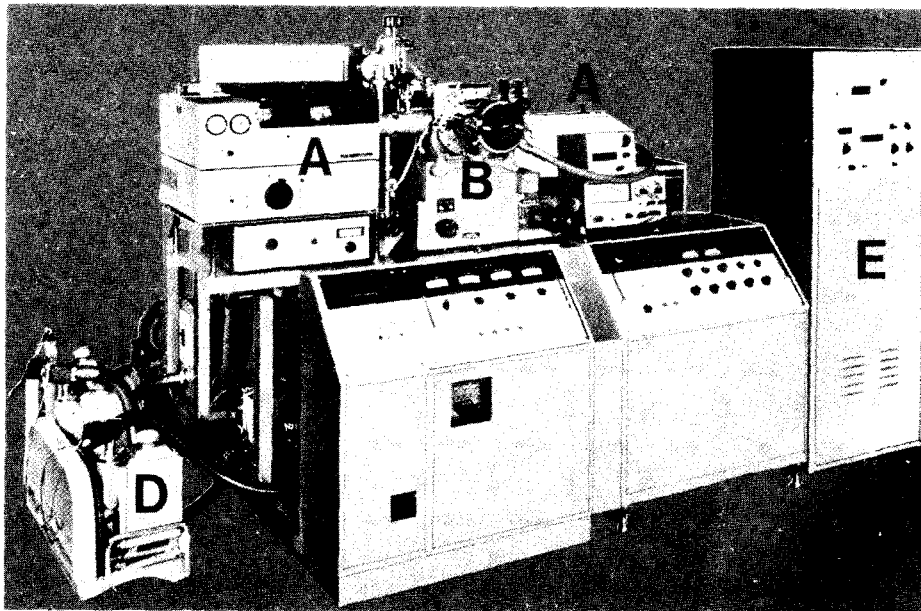


図 2

### 3. 原 理

物質は全て固有の質量をもった原子によって構成されています。質量分析法というのはこの物質に固有の質量を測定し、その値から物質がどのような原子から構成されどのような組織を持っているかを分析し、さらにこの物質の電子衝撃によって分解してゆく過程を分析することによって物質の構造を解析する方法をいいます。本機種は物質を高真空状態（約  $10^{-8}$  torr）で気化し、熱電子を衝撃することによってイオン化し電磁的に分析するものであり、最も普通に使われているものです。導入系Aのイオン源で電子衝撃によって陽イオン化された物質は、一定のエネルギーを与えられて扇形磁場に入ります。磁場に入ったイオンは質量差によって分離され収束します。本機種は高分解能であるため先ず電場でエネルギー収束を行ない、なおかつエネルギーのばらつきによる分解能の低下をなくすために方向収束も行っています。したがって通常の測定でも非常にきれいな測定記録を得ることができます。

#### 動作原理

O1SG-2型二重集束質量分析装置は Mattauch-Herzog の原理に基づいて設計されており、その分析系はイオン源・電場・磁場の各部分で構成され、それぞれ高真空に保たれています。先ずイオン源で生成された試料イオンビームは加速スリット系によって加速され、主スリットを通った後、方向分散規制スリット（ $\alpha$ スリット）で方向分散の角度規制を受けて電場に入ります。電場においてイオンビームはエネルギーの違いによる分散作用を受け、また電場と磁場との間に置かれたエネルギー規制スリット（ $\beta$ スリット）によってエネルギー巾の限定を受けます。イオンビームはその後磁場に入り、イオンの持つ運動量による分散を受け、最後にその磁場の出口で  $m/e$  比に従って集束されます。この二重集束点は  $m/e$  比の順に一つの平面上に配列されますから、この平面上に写真乾板を置くと一回の露光で生成されたイオンの全スペクトルが記録されることになります。

#### 動作原理

O1SG-2型二重集束質量分析装置は Mattauch-Herzog の原理に基づいて設計されており、その分析系はイオン源・電場・磁場の各部分で構成され、それぞれ高真空に保たれています。

先ずイオン源で生成された試料イオンビームは加速スリット系によって加速され、主スリットを通った後、方向分散規制スリット（ $\alpha$ スリット）で方向分散の角度規制を受けて電場に入ります。電場においてイオンビームはエネルギーの違いによる分散作用を受け、また電場と磁場との間に置かれたエネルギー規制スリット（ $\beta$ スリット）によってエネルギー巾の限定を受けます。イオンビームはその後磁場に入り、イオンの持つ運動量による分散を受け、最後にその磁場の出口で  $m/e$  比に従って集束されます。この二重集束点は  $m/e$  比の順に一つの平面上に配列されますから、この平面上に写真乾板を置くと一回の露光で生成されたイオンの全スペクトルが記録されることになります。

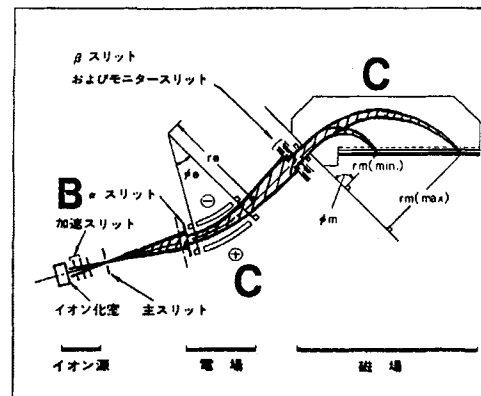


図 3

#### 4. どのように測定するか

MSスペクトルを得るための実験手順と機器装  
作は他の一般的機種に較べるとかなりやっかいに  
なるのは、原理的に高真空度実験になるからです。  
したがって測定する前に通常 $10^{-3} \sim 10^{-4}$  torr  
に保たれている真空度をさらに $10^{-8}$  torrの真空  
度にしなければなりません。このために油拡散ポ  
ンプを使用していますが、液体窒素をデュワーび  
んから出して入れ $10^{-8}$  torrに機器の真空度が保  
てるようになったら、測定する試料(約0.1 mg以  
下で充分)をキャピラリーの中へ入れてイオン化  
箱をロッドを用いてイオン化室へ導入してやりま  
す。高真空下で通常熱を加えて気化させ、これに  
熱電子を衝撃させて検出系(E)で記録紙上に測  
定することになります。固体(結晶)試料のみな  
らず液体試料でも沸点が比較的高い場合にはこの  
キャピラリー法で測定することができます。しか  
し本機種にはリザーバーが付属していませんので  
低沸点液体試料は測定することが困難です。また  
本機種は高感度であるため試料の量は0.1  $\mu$ gも  
あれば測定ができますが、極微量試料の測定はか  
なりの技術が必要です。通常の測定では約0.1 mg  
以下の量を用いれば容易に測定できます。

#### 5. 何がわかるか

本機種を用いた場合に解析できることの概略を  
いくつかあげてみます。

##### i) 分子量の決定

気化された測定試料を熱電子衝撃によってイ  
オン化すると分子イオンが生成し、高真空下のため  
衝突反応が少ないので、測定したチャート(電気  
検出記録紙)上の最高質量の場所にこの分子イ  
オンのピークが出現します。このピーク位置( $m/e$ )  
を読み取ることによって分子量が決定されま  
す。

ただし試料のもつ性質にもよりますが、分子量  
だけのデータを得たい場合には、一般的にいて  
イオン化効率の最も大きくなるような電子衝撃を  
行なわないと出現しないこともありますので通常  
20 - 30 eVの電子衝撃で測定します。またこの

分子イオンよりはさらに開裂して生成するフラ  
グメントイオンの方が一般的に安定なためと、官能  
基が存在するほど結合を弱めて分子イオンよりは  
フラグメントイオンを安定化させるため分子イ  
オンの大部分が失われて弱いピークとなるのが一  
般的です。分子イオンは大概次のような順序で不  
安定になり大部分または全てが失われてしまう場  
合があり、測定には注意と工夫を要することにな  
ります。

芳香族化合物>共役オレフィン類>脂環状化合  
物>鎖状化合物>ケトン類>アミン類>エステル  
>エーテル>カルボン酸>分枝炭化水素>アル  
コール

##### ii) 分子式の決定

本機種の乾板検出法を用いた場合には精密な質  
量測定ができるため分子式およびフラグメント組  
成式をぴたりと決めることがしばしば可能です。  
これは原子質量が整数ではないことによるもので、  
たとえば質量( $m/e$ ) 28の場合、電気検出法で  
は区別できないCO、N<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>N、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>  
を区別することができます。COなら $m/e$   
27.9949、N<sub>2</sub>なら $m/e$  28.0062、CH<sub>2</sub>Nなら  
 $m/e$  28.0187、そしてC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>なら $m/e$  28.0312  
の位置に出現するので質量数を小数点以下3桁で  
区別することができるからです。ただしこの乾板  
検出による高分解能質量分析法は乾板現象とコン  
パレーターを用いる手動読取装置を用いているた  
め多大の労力を必要とします。

他方電気検出による通常行っている低分解能質  
量分析法によっても、試料化合物の原子組成が元  
素分析法等によってわかっていれば、分子式の決  
定は可能です。これは炭素C、水素H、窒素N、  
酸素O、イオウS、塩素Cl、臭素Brなど通常有  
機化合物を構成する原子のほとんどが安定同位体  
(アイソトープ)が存在しその天然存在比率が一  
定であることを利用して解析します。すなわち分  
子イオン(M)ピークよりも質量数が1大きいM  
+ 1ピーク、2だけ大きいM+ 2ピークの同位体  
ピークの大きさを測定することにより、M : (M  
+ 1) : (M+ 2)の比率から分子式を決定する

ことができます。自分の手でこのピーク比を算出し予測することもできますが、通常元素のみの組成ならばこのピーク比の算出表が発表されているのでこれを利用すればかなり簡単に分子式が決定できます。

### iii) フラグメント解析による分子構造決定

前述した分子イオンは不安定なため次々と開裂過程をたどってより安定なフラグメントを生成し、いくつかのフラグメントピークを与える。この開裂過程の合理的な機構は次々と明らかにされ現在ではかなり集大成されている。フラグメンテーションの基本的な様式は大別すると三つになる。第一は安定なカチオンが生成することによって起る開裂、第二は安定な遷状態遷移状態を経て起る開裂、第三は中性分子の離脱によって起る開裂である。これらフラグメンテーションがどのように起きているか、すなわち開裂過程を質量数と組成によって解析することで分子構造を決定することができるもので分子構造に依存してフラグメンテーションが決まってくる。現在までのフラグメンテーションの集大成を参考にして解析するもので構造解析の情報が豊富に得られるものである。したがってこのフラグメント解析が質量分析法の最大のメリットにもなっておりシフト法に代表される種々

のテクニックが考案されている。本機種では、開裂過程を明らかにする一つ的手段として古典的方法ではあるがメタステーブルイオンピークの検出が明確にできる。これは準安定イオンピークとも呼ばれるが、分子が電子衝撃をうけて分子イオンになった場合その分子イオンの開裂が非常に早いと単にフラグメントのみを示し分子イオンピークは現われない。しかし分子イオンが安定な場合には分子イオンピークは強く出現するが分子イオンの一部は開裂を生じてフラグメントにもなり一般的には両者が観察されることになる。しかし常にこのような分子イオンピークとフラグメントイオンピークとが判然と観察されるものではなく、時として弱い強度の巾広いピークが記録される。これは開裂によって生じたイオンのうち準安定であるためにイオン加速を受けるまではそのままであっても磁場に入ってから分解してしまうようなイオンが存在しているためである。このメタステーブルピークの観察は開裂過程の機構と知る重要な手掛りとなる代表的な方法である。本機種は或テクニックを用いることによって構造解析に必須であるこのメタステーブルイオンのみを正確に測定することもできる。

### Stearic Acid Methyl Ester

