HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	質量分析計と私の仕事との関わり
Author(s)	山崎, 明子
Citation	北海道大学電子科学研究所技術部技術研究報告集, 3, 51-58
Issue Date	1996-03-01
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/1461
Type	bulletin (article)
File Information	KJ00000697043.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

質量分析計と私の仕事との関わり

山崎　明子

触媒化学研究センター　技術部　技術班長

1．はじめに

私たちの職場「触媒化学研究センター」は、『触媒』作用の解明を目的としています。それでは、その『触媒とは何か』となりますと昔は「微量で化学反応を促進し、かつそれ自身は変化しないもの」となっていましたが、現在は「もともと化学反応を起こす素質のある物質間の化学反応を促進する能力をそなえた第三の物質」と言われています。また、『触媒』が私たちに役立っている例は数限りなくありますが、一般的なものとして、$2H_2+O_2=2H_2O$の反応を考えた場合、それぞれの物質を一緒にしておけば水が出来るわけではなく、熱を加えるか又は電気的な衝撃や圧力を加える等大きな力をかけなければなりません。しかし、その反応に白金を『触媒』として使用すると簡単に水が出来ます。一見、白金には何の変化も観られないのですが、その作用の中身が明らかにされるに従い複雑な反応の仕組みがある事が分かってきました。その仕組みを知ることにより一層的確な触媒を作り出すことも可能であり、地球環境に悪い“人間が造りだした”物質を分解する事もできます。有限の資源を使い捨てにするのではなく、自然を再生する物質循環システムに作り直すことで社会に貢献できると「触媒研究者」は考えています。また、その触媒の解明には、実際に反応をさせてその反応の追跡をする事が大事であり、そのための化学分析は大きな役割を持ち、その際に使用される各種の分析機器は欠かせません。これら機器類は電子技術等の進歩により測定可能な範囲が大幅に増加し、感度及び精度も著しく高くなり触媒の研究に大変役だっています。

その中で私の仕事に永くかかわってきた質量分析計、略してMass-マス（以下MSと記す）についても同様に大幅な変化がありました。触媒研究所に入所と同時にかかわった重水素専用MS、その後の一般MS（m/e2～300測定可）、ガスクロと併用したMS、精密有機部門での最新のGC/MS、昨年から所属している表面分子部門での超高真空装置に装備されている高感度の４重極MSについて、順を追ってささやかな経験をお話ししたいと思います。

2．質量分析計の歴史と原理

質量分析計とは電磁気的相互作用を利用して原子・分子などのイオンを質量の違いによって分析する測定機器で、歴史はあまり古くなく1910年に初めてイオンの分離・検出に成功し、1919年には放射性を持たない同位元素の存在がMSによって発見された。その後、２０年位で現在知られている同位元素の殆どがMSによって発見されている。

日本では1943年に神原氏が試作品をつくり48年にそれを用いた分析結果を発表している。1960年当時MSは全国でまだ６０台くらいで、そのうち２５台は自製品であった。[1)]　触媒研究所での私の上司であった宮原孝四郎先生も1958年に試作品を完成させ、それを用いてエチレンやアンモニアの同位元素交換反応等を測定した。

その後、真空技術と電子機器類による制御・検出装置の進歩によって一般分析に活用されるようになり、その進歩は目覚ましいものがある。現在MSは単独で使用するだけでなく、ガスクロマトグ

ラフイー（GC）や液体クロマトグラフイー（LC）との結合により一層その用途をひろげている。

MSの原理を図１に示す。微量な気体や試料を気化したもの（最近は10^{-13}Torrと言われているが以前はもっと多く10^{-6}Torr）を高真空中へ送りだし、電子銃により熱電子を衝突させてイオン化し、そのイオン束を電極を通過させて加速し、磁場または電場で曲げる。質量の違いで曲げられる角度が変わり、その質量別のイオンビームをコレクターで受け質量電荷比（m/e）の値を検出することでスペクトルを得る。また、磁場（電場）を変化させることにより質量の違うイオンビームが次々とコレクターに入るように設計される。（分析計は大きく分けてイオンソース、アナライザ、コレクターの３部分からなりそれぞれの制御回路が付く）（図1）（図2）

基本原理は大変単純で元素の重さ（質量数および電荷）が決定事項である。いろいろな元素の組み合わせで成り立つ分子は、電子でたたかれることにより原子間の結合が切れてフラグメントのイオンが出来る。その切れ方に対応した様々なスペクトルが得られる。図3に測定された質量スペクトルの例を示す。イオン化する時にたたく熱電子の強さ（イオン化電圧）の違いで個有の壊れ方をする（イオン化電圧が低いと当然分子も壊れにくい）。これらの化合物の質量スペクトルの比は実験条件が同じであれば化合物に個有のものになり、その内一番高いピークを１００とした時の他のピークとの比をパタン係数と云い、このピークをもとに不明な物質を定性出来る。また、これらのピ

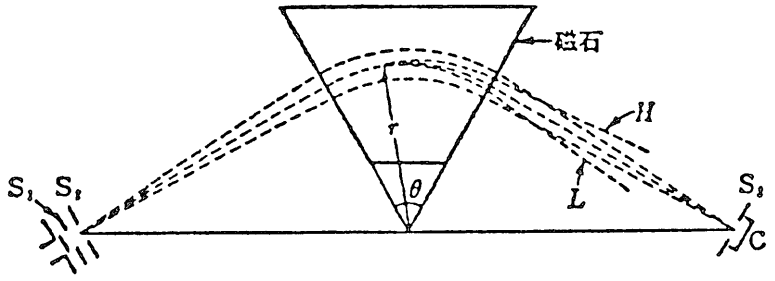


図1 単収束磁場偏向型質量分析計原理図

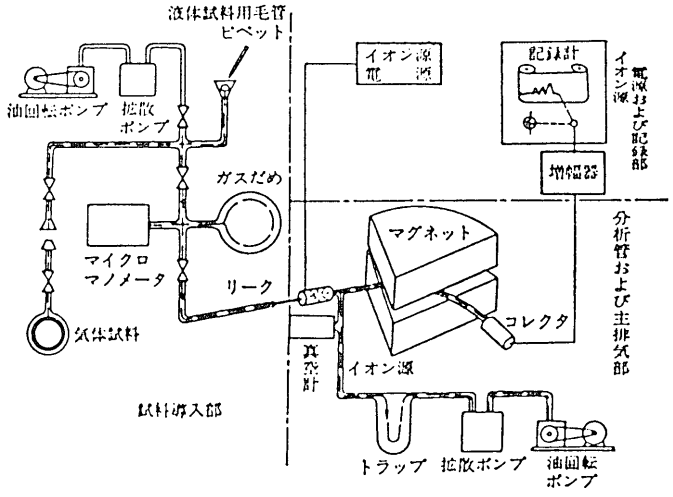
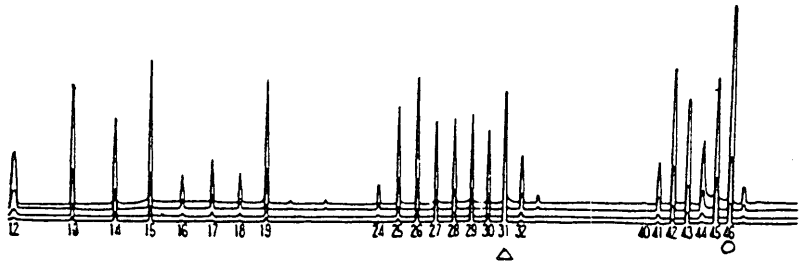


図2 質量分析計の配置図

エタノール（CH_3CH_2OH）



$$2\,(CH_3CH_2OH) + O_2 \rightarrow 2\,(CH_3CHO) + 2H_2O$$

○は親ピーク

アルデヒド（CH_3CHO）　　△はモノピーク

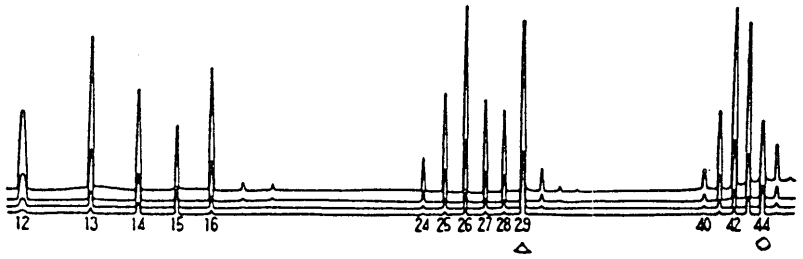
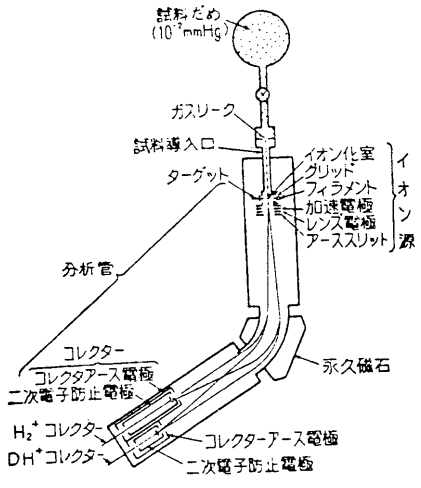
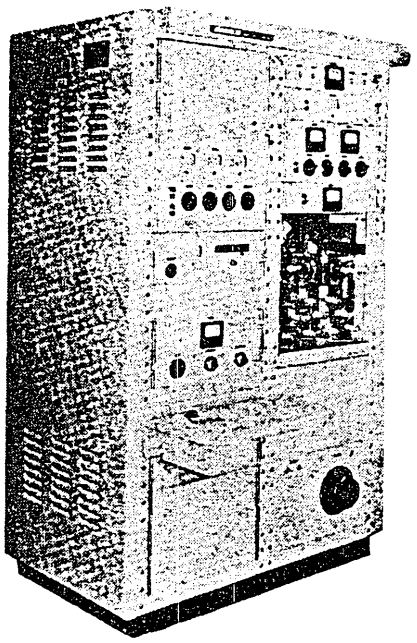


図3 エタノールとアセトアルデヒドのＭＳスペクトル

（酒を飲むと悪酔いのもとアルデヒドが出来る）



日立 RDM-3 型重水素用質量分析計原理図



日立 RDM-3 型重水素用質量分析計

図4 日立 RDM-3 型重水素用質量分析計原理図

ークは元素特有（イオン化は元素や分子により異なる）なのでその感度比から（通常測定のイオン化電圧は５０Ｖ～７０Ｖ）混合されているものの割合を知ることで定量が出来る。特に、自然界に存在する微量の同位元素を測定するには威力を発揮する。また、触媒では反応の経過や仕組を解明するのに同位元素をトレーサーとして使っていた。

３．かかわった主な仕事から

研究所で最初の仕事は水素ガスの同位元素（軽水素－H_2と重水素－D_2）を使用して水素交換反応をおこない重水素専用MSでその分布の変化を測定することであった。

（$H_2+D_2=2HD$の反応でm/e２、３、４を測定する）

水素は軽い原子なのでイオンビームの収束が悪く当時の測定は重水素専用MSでなければ定量が難しかった。この機種はコレクターを２個持ち、それぞれにイオンビームが入るように設計されていて、検出される値の比を検流計を使い測定するもので精度の良いものであった。（図4）

其の後、一般マス（分解能300）で炭化水素（Ｃ－Ｈ）とくに低炭化水素：Ｃの数が１～４個位の分子（メタン、エタン、プロパン、ブタン等）に水素の同位元素（D_2）を用いた交換反応を測定した。反応によりいくつかの同位元素を含む炭化水素が出来る上に、それぞれがMSの中で電子衝撃により割れてしまうので後の処理（計算）がなかなか大変な作業でした。イオン化電圧をイオン化するギリギリまで下げると分子は壊れないが、感度が非常に悪くなり測定スペクトルも不安定になるなど問題が出てきた。（図５）

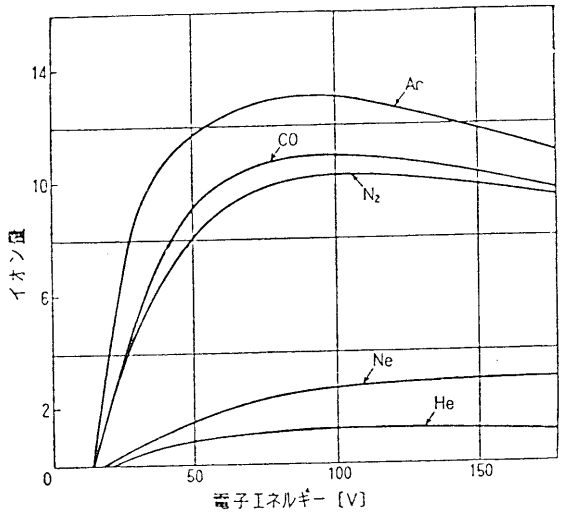


図5 イオン化効率曲線

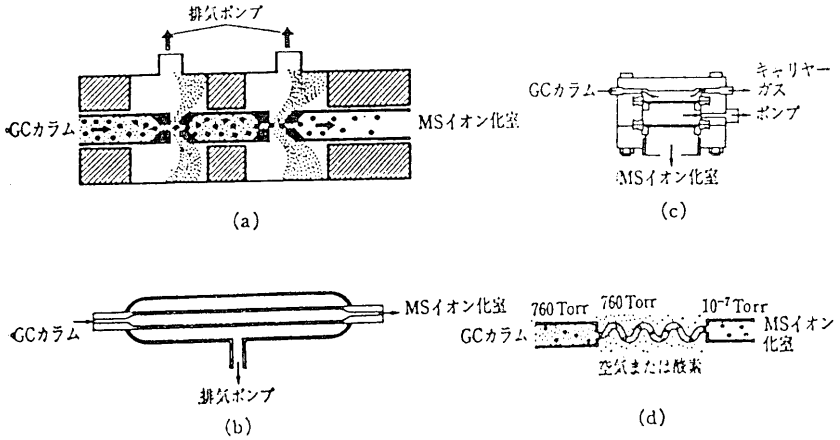


図 7-4 代表的なセパレーター
（a） ジェット形セパレーター（Ryhage）
（b） 多孔膜形セパレーター（Watson-Biemann）
（c） 高分子膜形セパレーター（Llewellyn）
（d） パラジウム合金形セパレーター

図6 セパレーターのいろいろ

４．ガスクロマス（GC／MS）の登場

そこで、そのわずらわしさを解消するため反応ガスをガスクロ（ガスクロマトグラフイー以後GCと言う）で成分ごとに分けてその分子をMSで分析することにした。ところが、GCで分収したものをMSで測定するには、手間もかかり試料の量もそれなりに必要なので実験条件が制約される。そこで、これを一体の装置とする事にした。GCとMSマスを結合させるためには解決しなければならない問題はGCから出た試料（大気圧）を低圧（１０$^{-6}$Torr以下）のMSに入れなくてはならない事とGCのキャリヤーガスの処理である。キャリャーガスとして主に使われているヘリウムガスのセパレータの開発が必要で、初期の頃には、図6の(b)のように、径の小さい分子のみが通り抜けられる穴をもつセラミック（ガラス）を通過させ、そこを排気することにより大部分のキャリヤーガスを取り除く。現在はさらにいろいろ開発されている。

原理は省略するが、GCは化学のあらゆる分野の実験室には欠かせない一般的な分析機器として活躍している。それは、それぞれの成分を分離するカラムが多種にわたって開発され実用化されたために非常に簡便になったことによる。カラムの径

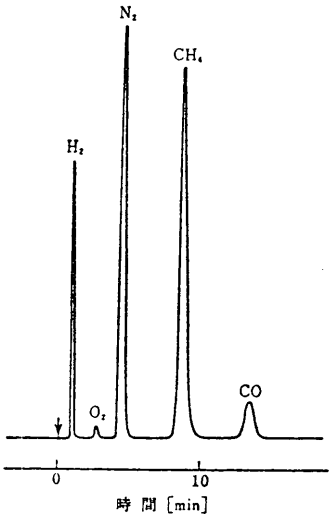


図7 ＧＣのクロマトグラム

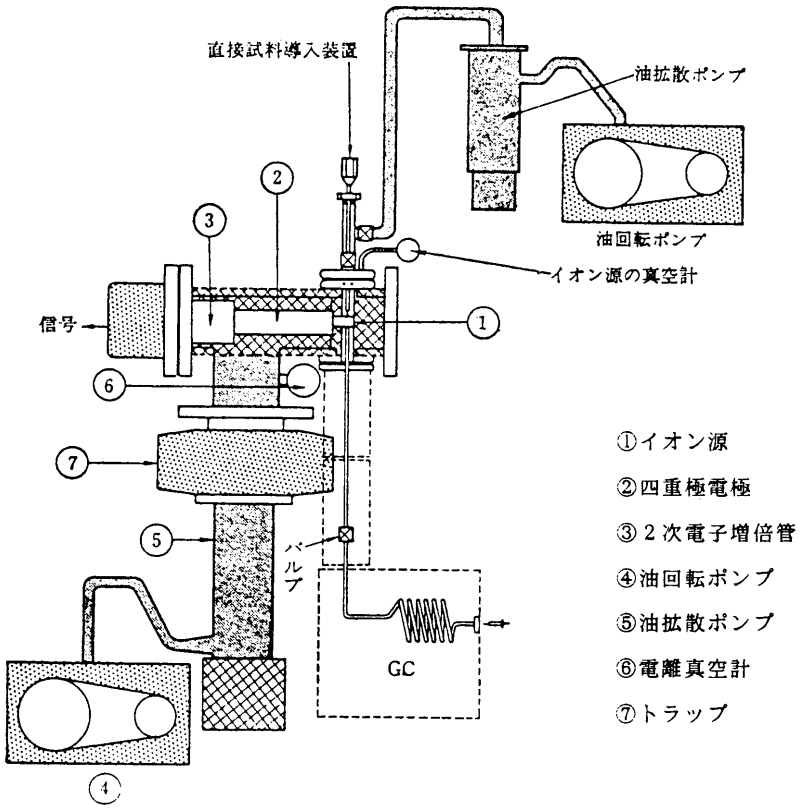


図8 ４重極質量分析計の基本構成と配置

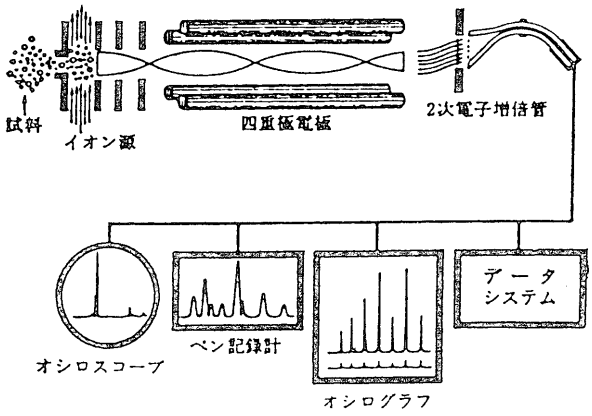


図9 ４重極質量分析計概略図

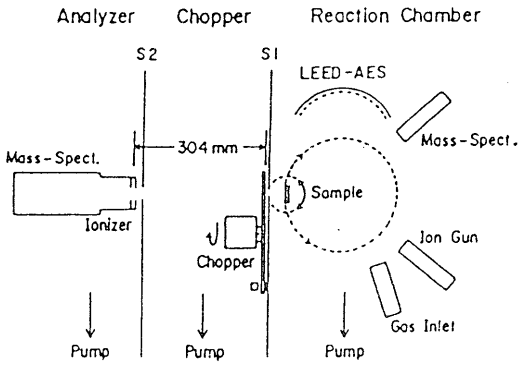


図10 表面分子ダイナミクス部門での
超高真空装置の概略図

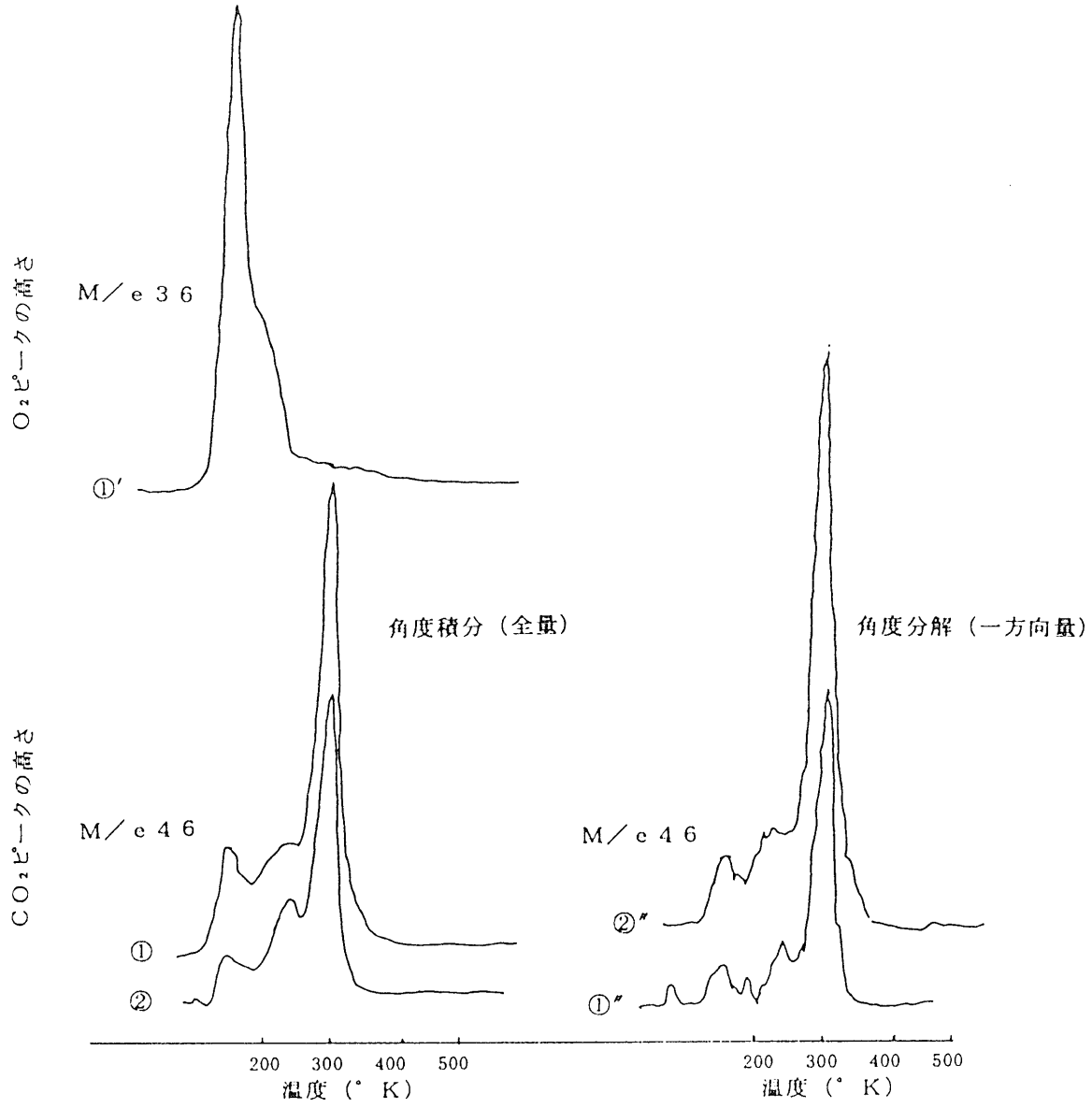


図11 ＭＳによるＣＯ₂脱離ピークの変化

が小さくなり容量が少なくても分離されるので、試料も少なくキャリヤーガスも少なくて済み一層MSとの結合が容易になった。

昨年まで所属していた精密有機触媒部門で使用していたGC／MSは、GCの出口に可変のリークバルブとオリフイスを取り付け、GCで分離した試料の適量をMSに入れ他方を大気に放出する方式（スプリッター）である。この方式であればGCの1／10以下のサンプルをMSに入れるため、極微量の検出には向かないが一般の分析には適している。例えば有機物が複数混合されている場合には、C－Hのフラグメントが混合してしまい、その解析は不可能に近く、私たちのように、同位元素を使って反応させると、Cの数が少なくても大変複雑であったが、これが簡単に出来るようになった。また、普通のMSでは窒素（N_2）と一酸化炭素（CO）、エチレン（C_2H_4）は分子量が同じなので分離は非常にむずかしいがGC／MSでは簡単で、GCでこれらを分けそれぞれのMSスペクトルを描き出せる。（図7）

まだ1960年代の初期には他学部にMSは無かったために、有機合成した不明な個体サンプルを依頼され数多く測定した。これはイオンソースのそばに小型の電気炉を付けサンプルを気化して測定した。ところが測定した試料がイオンソースを汚してしまい、装置の焼だしのバックアップ体制が充分整っていないためバックグラウンドとして残り、後の他のサンプル測定の邪魔をすることになった。最新のGC／MSではこのような分析には最適で、測定時間も１０分位で済むのが非常に驚きである。

５．４重極質量分析計（マスフイルター）について

1960年の後半から1970年にかけてGC／MSの普及が世界的に進む。これは、磁場を使わない４重極質量分析計（QMS）の実用化が進んだためで、非常な小型化と真空度が多少悪くても精度よく測定出来る利点があることによる。現在実験室で活躍しているMSはこの形が多いと思う。図９の原理図に示すように、これは磁場をかけてイオン束をまげるのとは違い、周波数のある条件のもとに、ある特定の質量電荷比（m/e）をもつイオンのみが限定された振幅をもって振動し、４重極電極内を通過する。（図8）（図9）（特定のイオンのみを検出するので別名マスフイルターとも言う）周波数を変えることで質量電荷比の違うイオンを通過させられるため電子技術の進歩に乗り易く、分析時間が非常に早く（現在１ピーク0.1m秒）反応をリアルタイムで追跡できるため質量分析の利用の幅を大きくひろげた。生体の呼吸気機能検査には威力を発揮しているが、応答速度が早い事と複数成分の同時測定が可能になったからである。[2)]

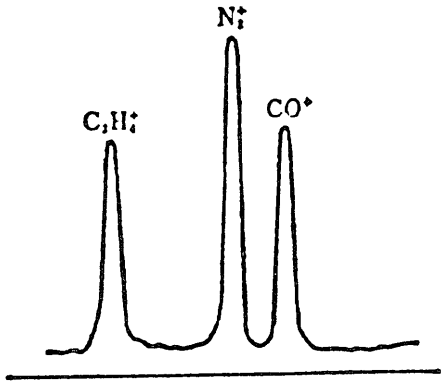
また、極微量（１０-15Torr）の分析に適している為に、私が昨年１０月から所属する表面分子ダイナミクス部門では、Ptなどの金属単結晶表面での一酸化炭素の酸素化反応（O2＋２CO＝２CO_2）が、金属のどの部分で起こるのかを知るために10^{-10}Torrの超高真空装置のなかにマスを２台組み込んで実験している。（図10）

１台では反応した全CO_2を、高感度のもう１台で間にスリットを入れ一定方向に飛び出したCO_2をリアルタイムでそれぞれ測定し、さらに、試料の角度をわずかずつ変化させてその違いを検討している。図11は今年私が測定したピークです。試料（金属単結晶）にO_2を吸着させた後COを反応させ、その表面から脱離する分子を見る。ここでは、バックグラウンドの影響を少なくするために酸素は同位元素の^{18}Oを使用して$C^{16}O^{18}O$はm/e４４ではなくm/e４６（$C^{16}O^{18}O$）を測定している。MSのm/e４６ピークの最大位置に周波数を固定させ、試料を－１９０℃（液体N_2で冷やす）から昇温して吸着-反応したガスを脱離させCO_2の変化をリアルタイムで測定する。この脱離温度の違いでCO_2のピークが４本できるが、このCO_2が分子状酸素によるか原子状酸素によるものかを、脱離する温度と角度を変える事によるピークの変化を計算して、金属面のどの部分からの脱離かを知る基礎になるデータです。（①②はO_2の吸着条件の違い）

6．おわりに

化学同人発行の雑誌「化学」１９９５年７月号では最新の分析機器を特集しており、高速液体クロマトグラフ（HPLC）、ガスクロマトグラフ（GC）、質量分析計（MS）、自記分光光度計、フーリエ変換赤外分光装置（FT-IR）、高周波プラズマ発光分光分析装置、走査型プローブ顕微鏡（SPM）、X線回析装置光音響分光装置（PAS）、電子スピン共鳴装置（ESR）、X線光電子分光装置（XPS）、キャピラリー電気泳動装置、二次イオン質量分析装置（SIMS）、X線分析顕微鏡、核磁気共鳴装置（NMR）の１４種が紹介されていた。

現在は、数ある分析機器類の中から、どのような情報が必要かによって分析機器が選ばれる時代になり、質量分析計一つをとってもさらに各種の選択が可能になった。以前全く考えられなかった液体クロマトグラフイー（HPLC)との結合にも（LC／MS）成功している。これには、液体（溶媒）に溶かした試料をイオン化して高真空のMSに導入しなければならない等の困難な問題があったが、「大気圧化学イオン化」（ＡＰＣＩ）「エレクトロスプレイイオン化」（ＥＳＩ）の方法で液体を噴霧してイオン化する事に成功し実用化された。溶媒に溶ける個体の測定やカルボニルなど溶媒に溶かせる形にした金属などの測定も可能になり、



ＣＯ，N_2，C_2H_4 の分離

図12 ２重収束ＭＳで測定したピーク

最近話題のフラーレン　C_{60}とC_{70}の分離も可能と報告されており、また、気化が難しいペプチドや蛋白質なども測定できると紹介されている[3]。一方、高分解能の二重収束型MSでは、それぞれ分子量２８付近でわずかな質量の違いしかないN_2、ＣＯ、C_2H_4についても（GCを併用しないで）質量分析出来るようになっている。（図12）

あらためて考えてみると、私が北大に職を得て３０余年の間に化学における分析手段は見違えるほどの変化を遂げていて、この雑誌「化学」に紹介されている機器類でも、その一般的なものは普段私達が使っている装置であり、これ以外にも各種の機器類を使いこなすことなしには実験が出来ないことになります。

電子技術の進歩で、真空管からICに変わり大きなトランスは姿を消し、装置は小型化し利用出来る分野がひろがりました。その殆どはコンピューター制御になり、測定や解析の時間が大幅に減少しました。以前は装置の維持管理がとても手間のかかる仕事であったものが、現在は簡便になったが、一方、装置の開発の進歩が非常に早く、それを次々と使いこなすことが仕事になっています。大学や研究機関では常に先端の研究・教育が期待されているとすれば、私たち技官もそれに応えられる仕事をしたいものと考えています。

参考文献

下記の著書から図等を引用させていただきました。

1) 荒木峻　著：質量分析法，東京化学同人発行.
2) 不破敬一郎，藤井敏博 編：４重極質量分析計，講談社発行.
3) 加藤義昭：雑誌「化学」，7（1995）p.402，化学同人発行.