



## 質量分析装置の最近の進歩

松田 久\*

### 1. まえがき

今世紀のはじめ、Thomson や Aston によって同位元素の研究に開発された質量分析装置は、この数十年の間に驚く程いろいろな方面に用いられるようになった。戦時中、広島に投下された原爆材料のウラン 235 を分離するのに質量分析器が利用されたのはよく知られた事実であるが、現在ではこのような大規模な同位元素分離にはむしろ用いられず、思いもよらないところに用いられている。たとえば、話は少し古いが、アポロが持ち帰った月の岩石の年代を決めたり、バイキング計画で火星に生命があるかどうかを調べるのに、質量分析装置が用いられた。またある種の薬物代謝の追跡や、バクテリアの分類にも質量分析計が用いられている。この方法はごく少量の試料で分析ができるので、今後応用範囲が広がっていくことが予想される。

質量分析計の応用範囲が広まるにつれて、当然装置の高性能化と、簡便さということが問題になってくる。ここでは高性能の装置についてのみ解説をしたい、現在、質量分析計として用いられている装置には、古くからの静電磁場型、高周波電気四重極型（マスフィルター）、飛行時間型（T.O.F）の3種がある。後の二つの型は大きなた磁石を用いないので、最近よく使われるようになりつつあるが、高性能という観点からは未だ静電磁場型に及ばないので、ここでは紙面の都合もあってとりあげない。高性能というのは、高分解能、高感度、高質量域が常識的に考えられる。このために考案されたいくつかの装置について以下に述べる。

### 2. 大分散質量分析器

質量分析器に用いられる扇形磁場は、ふつう図 1 (b) のようになっていて、イオン源から出たイオン群は磁場を通過する間に、質量の大小によって分散をうけると同時に収束作用をうけ、検出器のところでそれぞれ同一質量のイオン群が再び一点に集まるようになっている。この事情は、丁度図 1 (a) に示されるプリズム分光器と同様であって、扇形磁場は分光器におけるレンズとプリズム両方の作用を兼ね備えていると考えることができる。

いま質量  $M$  と  $M + \Delta M$  のイオンを同時に分析するとして、 $\Delta M$  を分離され得る最小の質量差とすると、質量分析器の分解能  $R$  は  $R = M / \Delta M$

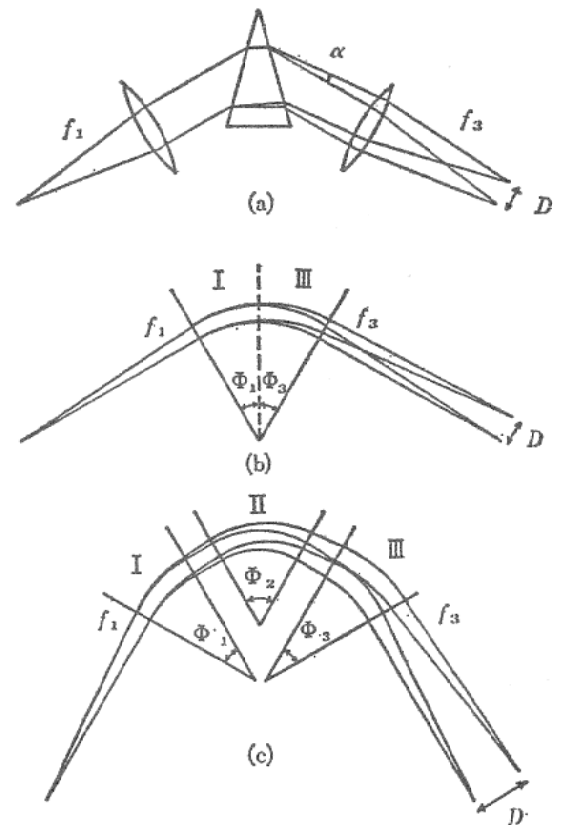


図 1. 大分散質量分析器の原理

\* 松田 久 (Hisashi MATSUDA), 大阪大学, 教養部, 教授, 理学博士, 物理学

により与えられる。したがって $M$ に相当する質量分散を $D$ 、検出器における像幅を $s$ とすると $R=D/s$ となり、質量分散 $D$ が大きいほど分解能も大きくなる。

ところで図1(b)に示すように、扇形磁場をイオンビームが丁度平行になる点で二つに分割し、それぞれの焦点距離を $f_1, f_3$ とすると

$$f_1 = \frac{a}{\sin \phi_1}, \quad f_3 = \frac{a}{\sin \phi_3}$$

という関係がある。 $a$ は軌道半径である。また質量分散 $D$ は

$$D = \frac{1}{2} \left( \frac{a}{f_1} + \frac{a}{f_3} \right) f_3$$

のようにあらわされる。

図1(a)のプリズム分光器では、プリズムの分散角を $\alpha$ とすると、分散 $D$ は $D=\alpha f_3$ で与えられるから、扇形磁場というのは焦点距離 $f_1, f_3$ の2枚のレンズと、分散角

$$\alpha = \frac{1}{2} \left( \frac{a}{f_1} + \frac{a}{f_3} \right)$$

をもつプリズムとの組合せからなる系と全く等価であることがわかる。分散を大きくしようとして $f$ を大きくしても、上式からわかるように $\alpha$ が小さくなるため、結局 $D$ は $f$ の大小にかかわらず軌道半径 $a$ できまってしまう。

しかしながら、領域ⅠとⅢとを実際に分割して、その間に図1(c)のように、プリズムの役目をする磁場を挿入すれば、 $f$ が大きくても分散角を大きくすることができるであろう。このようなプリズムのみの働きをする磁場として、外側にいくほど半径に反比例して弱くなっているような磁場( $r^{-1}$ 磁場)が見出された<sup>1)</sup>。この場合の質量分散 $D$ は、プリズム磁場の偏向角を $\phi_2$ とすると

$$D = \frac{1}{2} \left( \frac{a}{f_1} + \frac{a}{f_3} + \phi_2 \right) f_3$$

となる。

一例として、 $\phi_1 = \phi_3 = 30^\circ, \phi_2 = 180^\circ$ の場合を考えると、 $r^{-1}$ 磁場を併用することにより約4倍の分散が得られることになる。しかも $r^{-1}$

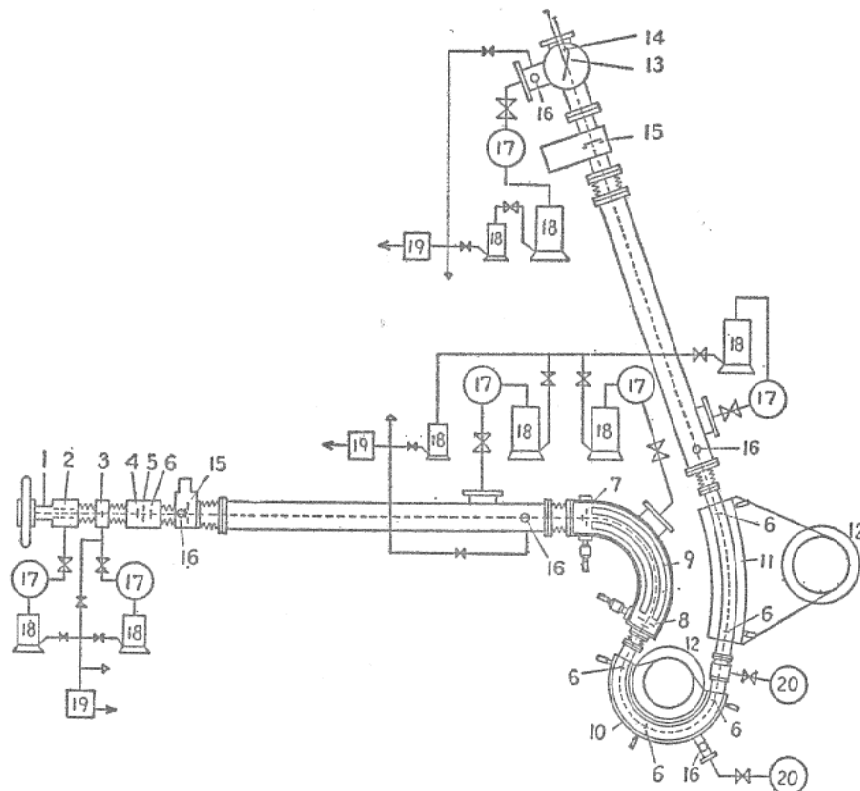


図2. 大分散質量分析器配置図

- |              |                 |                  |                  |
|--------------|-----------------|------------------|------------------|
| 1. イオン源      | 2. 収束レンズ        | 3. シャッター         | 4. 縦スリット         |
| 5. 主スリット     | 6. モニター電極       | 7. $\alpha$ スリット | 8. $\delta$ スリット |
| 9. トロイダル電極   | 10. $r^{-1}$ 磁場 | 11. 一様磁場         | 12. 励磁コイル        |
| 13. 写真乾板     | 14. イオンコレクター    | 15. 真空バルブ        | 16. イオンゲージ       |
| 17. 液体窒素トラップ | 18. 油拡散ポンプ      | 19. ロータリーポンプ     | 20. イオンゲッターポンプ   |

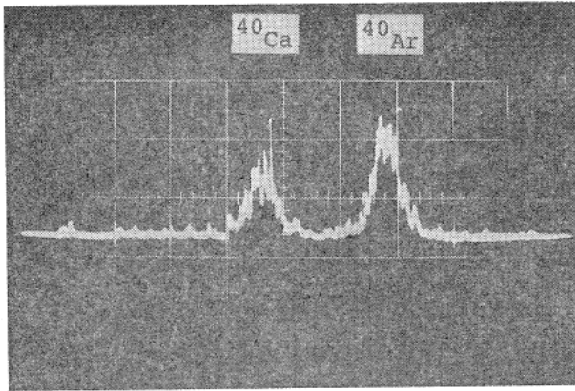


図3.  $^{40}\text{Ca}$ - $^{40}\text{Ar}$  ダブルレット (質量差 $208\mu\text{u}$ )

磁場は分散角だけを与えればよいので、軌道半径は原理上いくら小さくてもよく、装置全体はあまり大きくならない。

この原理を用いた質量分析器は阪大教養部でつくられ、軌道半径  $22\text{cm}$  の  $r^{-1}$  磁場を用いて  $120$  万という世界最高の分解能を得ることに成功した。図2にその配置図を示す。この装置では第一レンズは、イオン・エネルギーの拡がりによる収差をなくすため、後述するトロイダル型電場となっている。高分解能を示す一例として、この装置で得られた  $^{40}\text{Ca}$ - $^{40}\text{Ar}$  ダブルレットの質量スペクトルを図3に示す。この質量差はわずか  $208\mu\text{u}$  である。

### 3. 虚像型質量分析計

磁場は質量の分散と同時にイオン・エネルギーによる分散も生じるから、入射イオンのエネルギーに拡がりがあると、そのため像がぼやけて高分解能が得られなくなる。一方電場はエネルギーの分散のみを生じ、質量の分散はしない。そこでこの両者を組み合わせることにより、エネルギーの分散を打ち消し質量の分散のみを行う装置をつくることができる。これは丁度、屈折率の異なる2枚のレンズを組合わせて色消しレンズをつくるのと同様の発想である。このような装置を二重収束（方向収束とエネルギー収束）という。Mattauch-Herzog型とかNier-Johnson型とかの高分解能装置はみな二重収束型になっている。これらの電場には2枚の同心円筒電極をもつ円筒電場が用いられている。この円筒電場も、一様磁場と同様に、イオンビームを収束させるレンズの性質をもってい

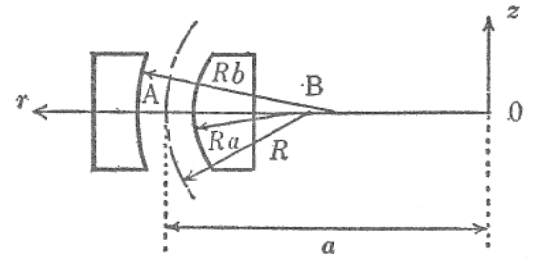


図4. 電場電極断面

る。

円筒電極のビームに垂直な断面は平行二直線となるが、これに対して図4に示されるような円弧の断面をもつ電極よりなる電場をトロイダル電場といい、イオン軌道の曲率半径  $a$  と、断面等電位線の曲率半径  $R$  との比  $c = a/R$  を電場の  $c$ -値と呼んでいる。円筒電場は  $R \rightarrow \infty$  のときであるから  $c = 0$  であり、 $c = 1$  のときは  $a = R$  で球面となる。

トロイダル電場のレンズとしての収束の性質は、 $c$ -値が大きくなるとともに弱くなり、 $c = 2$  になるとレンズとしての作用が全くなくなってしまふ。すなわち  $c = 2$  の電場は前節で述べたようなプリズムとしての作用しかなくなる。さらに  $c > 2$  になるとイオンビームを発散させる性質をもつようになる。つまり  $c < 2$  の電場は凸レンズと同様の focus の性質をもつが、 $c > 2$  の電場は凹レンズと同様の defocus の性質をもつのである<sup>2)</sup>。

よく知られているように、凹レンズは小さい虚像をつくる。この性質を利用して、質量分析計の性能を上げることが考えられた。前節で述べたように、分解能は質量分散を像幅で割ったものによって与えられるから、分散の大きさは同じでも像を小さくすればやはり分解能を上げることができる。しかし像を小さくするためにイオン源スリットを小さくしたのでは、イオン量つまり感度が減ることになるから、結局縮小像をつくることができれば都合がよい。こうして  $c > 2$  の凹レンズの性質をもつトロイダル電場と一様磁場を組合わせた虚像型質量分析計が考案された。

この型の装置は、阪大と日本電子との共同研究により、合計3種類のものが試作された<sup>3)</sup>。

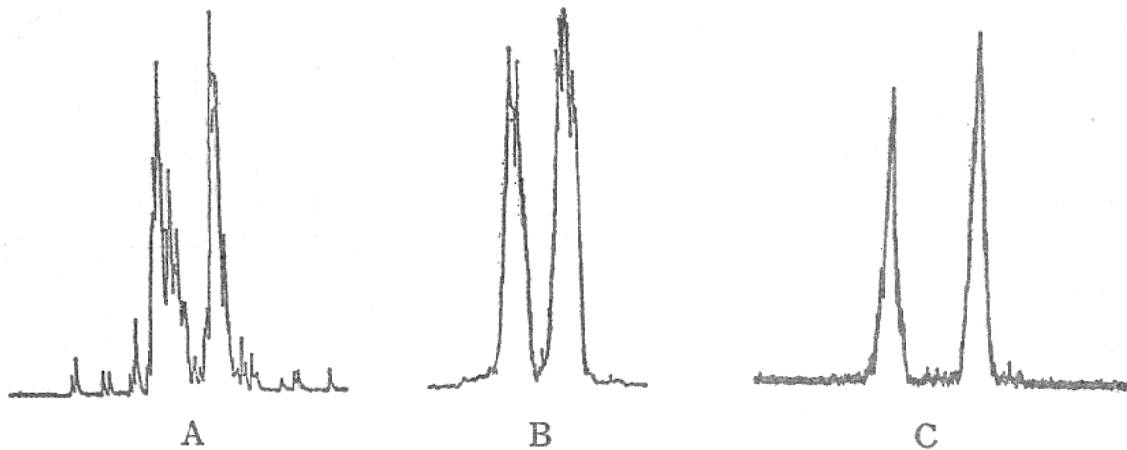


図5. 虚像型質量分析計によるスペクトル  
( $C_5H_5N^+ - {}^{13}CC_5H_6^+$ ,  $M/\Delta M = 9700$ ) 2次収差の大きさ, A:74, B:33, C:4

この装置では、像が約 $1/4$ に縮小されるのと立体収束をするために、同一軌道半径の従来装置に比べて10倍以上の感度向上が期待されるが、反面レンズ系の収差の影響が重大な問題となる。

このため、はじめにつくられたものは期待ほどの性能が得られなかったが、次節で述べる高次近似軌道計算法が完成して、収差の小さいレンズ系が設計できるようになると、予期通りの高性能を発揮するようになった。

図5に試作した3種の装置で同じダブレットのスペクトルをとって比較したものを示す。このダブレットは  $C_5H_5N - {}^{13}CC_5H_6$  で  $M/\Delta M = 9,700$ 、完全に分離するには1万の分解能を要する。装置A, B, Cの収差係数の計算値はそれぞれ74, 33, 4で、収差が小さくなるとともに著しい改善が認められる。装置Cは軌道半径15cmの小型装置であるにもかかわらず、実用感度で分解能3万が得られた。

#### 4. イオン軌道計算プログラム TRIO

高性能の質量分析計を実現するためには、イオン光学系の収差をできるだけ小さくする必要があり、このためにイオン軌道を正確に計算する方法が重要な問題となる。

まず、質量  $m_0$ 、電荷  $e$ 、エネルギー  $eU_0$  をもつイオンが、自由空間、電場、磁場等の組合せからなるイオン光学系の中心軌道を通るものとする。この中心軌道を光軸として、軌道平面内に  $x$  軸、それに垂直な方向に  $y$  軸をとる。

またイオン軌道の光軸に対する傾き角 (aperture angle) を  $x$  方向に  $\alpha$ 、 $y$  方向に  $\beta$  とする。

いま質量  $m = m_0(1+r)$ 、エネルギー  $eU = eU_0(1+\delta)$  をもつイオンがイオン源の  $x_0, y_0$  の位置から、傾き角  $\alpha_0, \beta_0$  をもって入射するものとする。近軸光線近似において、このイオンのイオン光学系を通過した後の位置  $x_f$  は  $x_0, y_0, \alpha_0, \beta_0, r, \delta$  を1次微少量と考えると、それらの巾級数展開多項式により与えることができる。2次までの近似では

$$\begin{aligned} x_f = & A_x x_0 + A_\alpha \alpha_0 + A_\delta \delta + A_r r + A_{xx} x_0^2 + \\ & A_{x\alpha} x_0 \alpha_0 + A_{x\delta} x_0 \delta + A_{xr} x_0 r + A_{\alpha\alpha} \alpha_0^2 \\ & + A_{\alpha\delta} \alpha_0 \delta + A_{\alpha r} \alpha_0 r + A_{\delta\delta} \delta^2 + A_{\delta r} \delta r \\ & + A_{rr} r^2 + A_{yy} y_0^2 + A_{y\beta} y_0 \beta_0 + A_{\beta\beta} \beta_0^2 \end{aligned}$$

となり、合計17の項があらわれる。3次の近似では49項の多項式となる。

ここで、 $A_\alpha = 0$  ならば1次の方向収束、 $A_\delta = 0$  ならば1次のエネルギー収束が成立する。 $A_\alpha, A_\delta$  が同時に0となれば二重収束となる。このとき  $A_x$  は像倍率を、 $A_r$  は質量分散を与える係数である。一般に高分解能装置では、イオン源スリットは非常に狭くするから、 $x_0$  は非常に小さく、また同一質量のスペクトル線では  $r$  は0と考えてよい。したがって2次の収差に重大な影響を及ぼす項の係数は、 $A_{\alpha\alpha}, A_{\alpha\delta}, A_{\delta\delta}, A_{yy}, A_{y\beta}, A_{\beta\beta}$  の6個である。これらのすべてを同時に小さくすることが望ましい。

さてイオン軌道はイオン光学的フェルマーの

原理にもとづく計算によって求められる。この際、理想的な電場や磁場内の軌道を計算するだけでなく、場の境界、いわゆる端縁場 (fringing field) の影響も正確に考慮しなければならない。端縁場は電極や磁極の間隙の大きさと、端面の形によって変化する。したがって、一つのイオン光学系の  $\alpha_f$  をあらわす各展開係数は、電場や磁場の形、軌道半径、偏向角、電極あるいは磁極の間隙の大きさ、端縁の形、入射角などの複雑な関数となる。

これらを3次近似で解析的に求める仕事は、この十年間に阪大と西独のグループの共同研究により完成した。その結果を電子計算機プログラムにしたものが軌道計算プログラム TRIO (Third Order Ion Optics) である<sup>4)</sup>。TRIO を用いるには 50 kW 程度の容量の電子計算機が必要である。TRIO では計算時間を短くするために特別の工夫がしてあるので、電場と磁場とからなる二重収束質量分析計の3次収差係数を計算するのに、NEAC-700計算機では1秒もかからない。したがって何千、何万という異なったパラメーターの組み合わせの中から、収差の小さいイオン光学系を短時間に選び出すことが可能である。

### 5. 2次二重収束質量分析計

従来の代表的な二重収束質量分析計の収差係数を TRIO を用いて調べた結果、いずれもかなり大きい2次収差係数をもつことが判明した。とくに  $A_{yy}$ ,  $A_{y\beta}$ ,  $A_{\beta\beta}$  の値が大きい。これは主として端縁場の影響によるもので、この効果は従来ほとんど考慮されていなかった。

そこで前述の6個の2次収差係数のすべてを0とし、さらに3次収差係数もあまり大きくない二重収束質量分析計をつくることの可能性について詳しく調べてみた結果、円筒電場と一様磁場の組み合わせではできないが、トロイダル電場と一様磁場を組み合わせるか、あるいは円筒電場、Qレンズ、一様磁場を組み合わせれば可能であることがわかった<sup>5)</sup>。

TRIO の計算結果に基づいて設計されたトロイダル電場と一様磁場を組合わせた装置は、日立中研で試作された。この装置は図6に示すよう

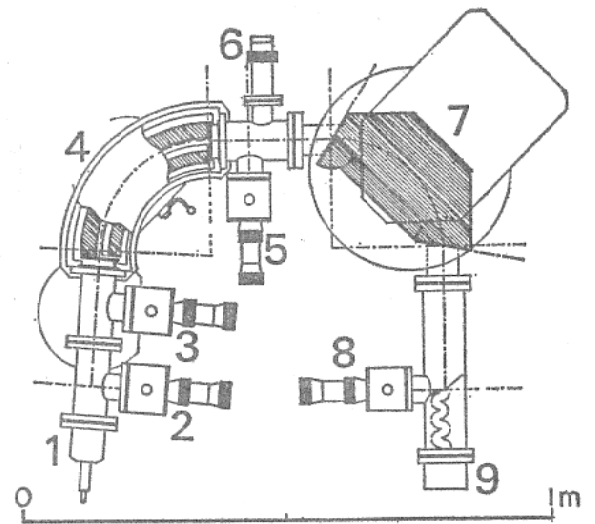


図6. 2次二重収束質量分析計

- 1. イオン源
- 2. 主スリット
- 3.  $\alpha$ スリット
- 4. トロイダル電場
- 5.  $\delta$ スリット
- 6. モニター
- 7. 一様磁場
- 8. コレクタースリット
- 9. マルチプライヤー

な磁場半径20cmの装置であるが、8万という大きい分解能を出すことができた。

一方、円筒電場、Qレンズ、一様磁場を組合わせた装置は、科研費の援助を得て阪大教養部でつくられた。図7はその配置図で、広い aperture angle がとれるようになっている。この装置では、入射イオンの初期条件をいろいろと変えたとき、像がどれだけ動くかを調べることにより (ピークマッチング法とミニコンを組み合わせると1ミクロンの像の移動を十分に観測できる)、2次および3次の収差係数を実際に測定した。表1に計算値と実測値との比較を示す。この結果、2次二重収束が実際に実現し

表1 図7の装置の2次および3次収差係数

収差係数	計算値	実測値
$A_{\alpha\alpha}$	0.03	-0.03
$A_{\alpha\delta}$	-0.02	-0.01
$A_{\delta\delta}$	0.01	0.01
$A_{yy}$	-0.20	-0.1
$A_{y\beta}$	0.13	0.2
$A_{\beta\beta}$	-0.04	0.1
$A_{\alpha\alpha\alpha}$	15	17
$A_{\alpha\alpha\delta}$	-11	-5
$A_{\alpha\delta\delta}$	16	9
$A_{\delta\delta\delta}$	-6	-3

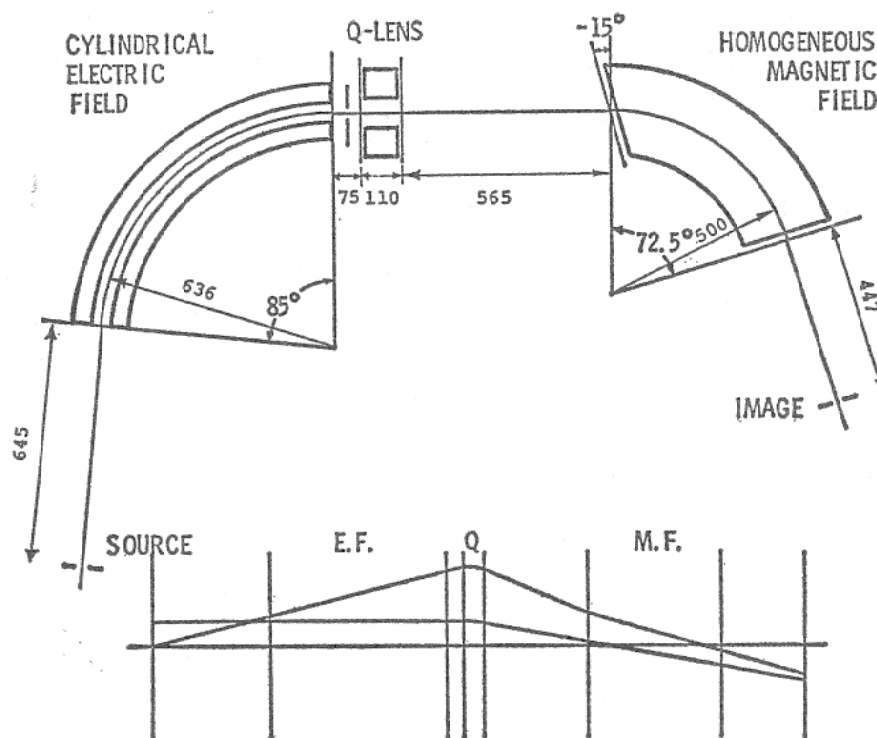


図7. 2次二重収束質量分析計

ていることが確かめられた。従来装置では、高分解能を出すとき分析部に1mm程度の中間スリットを入れて $\alpha$ や $\delta$ をしぼるのであるが、この装置では中間スリット全開(約25mm)で、24万の分解能を得ることができた。

## 6. FDイオン源とシリコン・エミッター

ガスクロマトグラフと質量分析計を連結したガスクロマス(GC/MS)は、複雑な有機化合物の分析に非常に有効であって、この方法は薬学、医学の研究にも広く応用されるようになってきている。ところが分析する有機化合物の分子量が大きくなると、気体としてイオン源に送りこむことがむずかしくなる。

そこでFD(field desorption)イオン化法と呼ばれる新しいイオン化の方法が最近注目を集めるようになってきた。この方法は西独ボン大学のBeckey教授らが開発したもので、細いタングステン線に無数のカーボンの細いひげを生やし、高電圧(約10kV)をかけたときその先端部に生じる強い電場により、分子をイオン化しようとするものである<sup>9)</sup>。この無数のひげを生やした部分をエミッターという。

この方法では、試料を溶液または懸濁液とし

てエミッターに吸着させ、乾燥させて質量分析計のイオン源に装着される。このため試料を気化してイオン源に導入する必要がなく、また必要な試料量も $10^{-6}$ ~ $10^{-10}$ gと極めてわずかである。

ところがBeckeyらのカーボン・エミッターはつくるのに十数時間を要し、注意深い操作が必要である。また高圧をかけたとき放電が起ると断線して使用できなくなる。われわれの研究室ではこれにねをあげて、新しいシリコン・エミッターを開発した。この製法は平田、巽両氏の提言をもとに、松尾、交久瀬両氏が苦心して完成したもので、金メッキしたタングステン線を約200 Torrのシランガス( $\text{SiH}_4$  5%+Ar 95%)中で加熱することにより、良質のシリコン・エミッターがわずか1分間でつくられる<sup>7)</sup>。このエミッターは放電にも強く、イオン化能率も今まで調べたところでは、カーボン・エミッターよりも勝れている場合が多い。

図8にシリコンのひげの電子顕微鏡写真を、図9にこのエミッターで得られたBradykinin(分子量1059)の質量スペクトルを示す。シリコン・エミッターを用いて分子量1万程度の高分子量有機物のスペクトルが得られている。

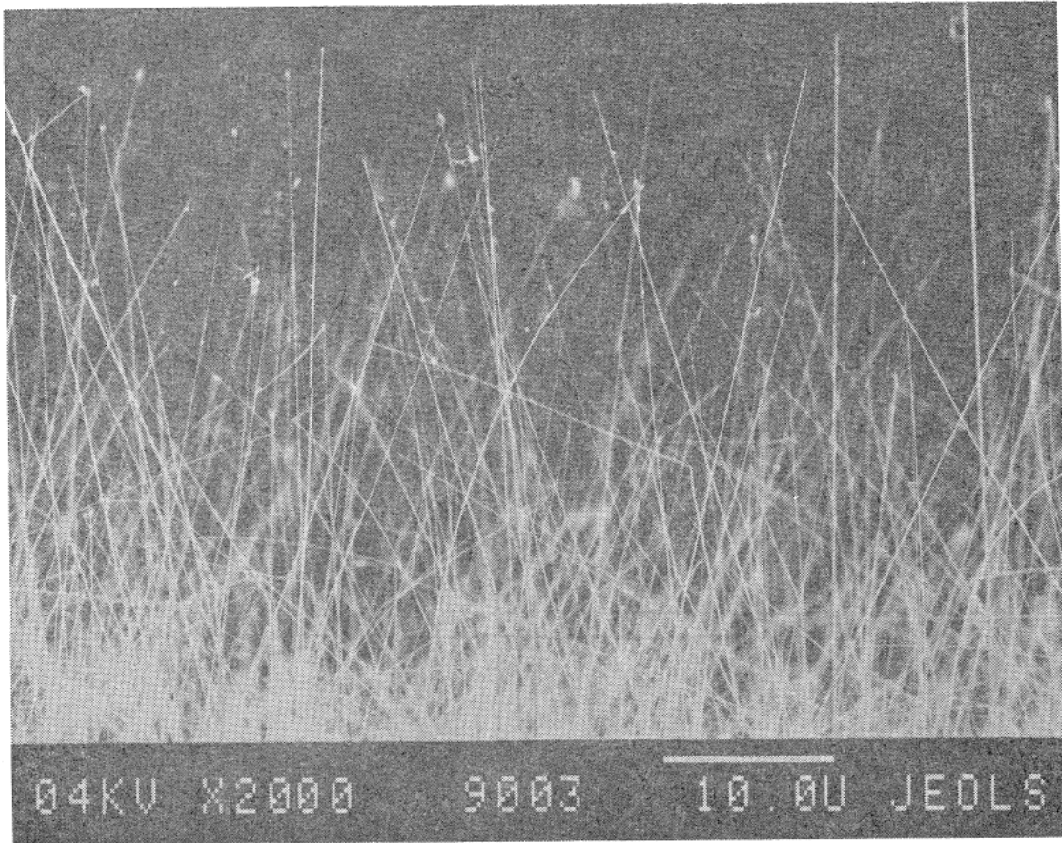


図8. シリコン・エミッターの電子顕微鏡写真

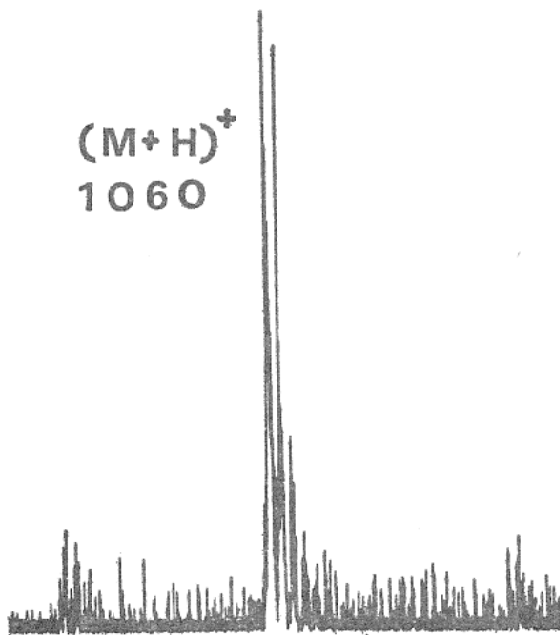


図9. Bradykinin の質量スペクトル

### 7. あとがき

おわりに高質量域質量分析について一言しておきたい。よく知られているように、磁場を通るイオンの軌道半径 ( $r_m$ cm) と、加速電圧 ( $V$

ボルト) の間には

$$Br_m = 144\sqrt{MV}$$

という関係がある。ここで  $B$  は磁場の強さ (ガウス),  $M$  は分子量である。ふつうの質量分析計では  $V \approx 3000$  ボルト,  $B_{max} \approx 15000$  ガウス,  $r_m \approx 15 \sim 20$  cm であるので,  $M_{max}$  は 1000 ~ 1500 である。したがって 1500 以上の分子量をもつ有機化合物を分析するには何らかの工夫を必要とする。

一方、もし FD イオン化法などによって、数千から数万の分子量をもつ有機化合物のイオン化ができ、その質量分析が可能となれば、分子量や 1 次構造の決定に有力な手段を提供することになる。

高分子量イオンを分析する一つの方法として  $E \times B$  重畳場を利用することが考えられる。電場と磁場を重ね合わせた重畳場を通過するイオンの軌道半径  $a$  は

$$\frac{a}{r_m} + \frac{a}{r_e} = 1$$

という関係により与えられる。ここで  $r_e = 2V/E$  で  $E$  は電場の強さである。したがって、こ

のような装置では、 $E$ を変えることによって $r_m$ をいくらでも大きくすることができるから、原理上、無限大の分子量をもつイオンでも分析することができる。この原理を用いた質量分析計は、阪大と日本電子の共同研究により試作され、予想通り働くことが確かめられている<sup>8)</sup>。

将来、重い分子の質量分析は必ず重要な問題となることが予想される。

## 参考文献

- 1) H. Matsuda, S. Fukumoto, Y. Kuroda and M. Nojiri, *Z. Naturforsch.*, **21a** (1966) 25, 1304.
- 2) 松田 久：質量分析, 25巻, 127頁 (1964).
- 3) H. Matsuda, M. Naito and M. Takeuchi, *Advances in Mass Spectrometry*, Vol. 5, 286 (1971).
- 4) T. Matsuo, H. Matsuda, Y. Fujita and H. Wollnik, *Mass Spectrometry*, **24** (1975) 19.
- 5) H. Matsuda, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **14** (1974) 219.
- 6) H. D. Beckey, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **3** (1969) 161.
- 7) T. Matsuo, I. Katakuse, Y. Tatsumi, M. Hirata and H. Matsuda, *Mass Spectrometry*, **26** (1978) 205.
- 8) M. Naito, Y. Naito, M. Takeuchi and H. Matsuda, *Advances in Mass Spectrometry*, Vol. 7, 846 (1978).