

質量分析法

荒 木 峻 著

第 3 版

現代化学シリーズ 2



東京化学同人

現代化学
シリーズ

質量分析法

(第3版)

荒 木 峻 著

東京化学同人

あら き しゆん
荒 木 峻

1915 年 熊本県に生まれる
1941 年 東京大学工学部 卒
1947 年 東京大学 助教授
1959 年 東京都立大学 教授
専 攻 工業分析化学
工 学 博 士

第1版 第1刷 1960年10月1日 発行
第4刷 1965年3月1日 発行
第2版 第1刷 1967年2月20日 発行
第6刷 1976年7月1日 発行
第3版 第1刷 1978年9月5日 発行

質 量 分 析 法 (第3版)

© 1978

著 者 荒 木 峻

発 行 者 植 木 厚

発 行 株式会社 東京化学同人
東京都文京区千石3丁目36番7号
電話 946-5311(代)・振替東京 3-84301

印 刷 暁 印 刷 株 式 会 社
製 本 有 限 会 社 新 栄 社

は し が き

この小著は1960年に出版以来約18年を経過し、途中(1967年)に小規模の増補を行ったが、現時点では実情に合わない点がいふ出てきたので、ここで大幅な改訂をすることになった。

本書は初版の場合と同じく、質量分析計を化学分析に応用する際の予備知識を得ることを主眼としており、したがって、装置自体の設計、調整、維持などに関することや、分析以外への応用(同位体存在比測定を除く)にはいっさいふれていない。

内容は上記の主旨に従い、まず1章で装置について概説し、ついで2章で質量スペクトルについてややくわしく説明した。ここで得られる知識はそのまま同定や構造解析を含む定性分析の基礎と考えてよからう。3章、4章の測定法・定量法は当初簡略化する心づもりでいたが、基礎的事項をいろいろ含んでおり、旧版(測定法・解析法)をなるべく残すようにとのアドバイスもあり、最小限度の削除、補筆に止めた。5章ガスクロマトグラフとの直結は新たにうけた章であるが、内容は旧版の応用実例中の1節に補筆したものである。6章応用実例は、質量分析法の特徴を具体例で示したものであり、9例中5例は最新の文献から新たに加えた。7章は同位体比の測定、8章の固体分析では、近時発達のめざましい二次イオン質量分析計について書き加えた。最後の9章は新設の章で、コンピューターとのかかわりあいについて概説した。

本書が質量分析法の利用を考えておられる方々に入門書としての役割を果たしうれば幸いである。

改訂にあたり、三井化学工業株式会社総合研究所の増田嘉弘氏から貴重な意見をいただいた。また、9章の執筆については味の素株式会社中央研究所の村井朝夫氏をわずらわした。両氏に深甚の謝意を表する。

1978年8月

著 者

目 次

1. 質量分析装置	1
1.1 質量分析発達小史	1
1.2 質量分析装置の概要	3
1.3 分解能	12
2. 質量スペクトル	15
2.1 熱電子の衝突によるイオン化	15
2.2 質量スペクトル	18
2.3 ピークの種類	23
2.4 炭化水素のスペクトル	39
2.5 質量スペクトルと分子構造	44
2.6 マルチプレットの測定	48
2.7 質量スペクトルと分子式	50
2.8 化学イオン化質量スペクトル	54
2.9 フィールドイオン化による質量スペクトル	60
2.10 質量スペクトル表示法	61
3. 質量スペクトルの測定法	63
3.1 試料の準備	63
3.2 前処理	69
3.3 標準試料の準備, 配合試料の調製	71
3.4 試料の導入	76
3.5 スペクトルの測定条件	81
3.6 バックグラウンド	87

4. 質量スペクトルによる定量法	89
4.1 質量スペクトルの加成性	89
4.2 単一成分ピークが得られる場合の解析法	90
4.3 単一成分ピークが得られぬ場合の解析法	92
4.4 スペクトルの単純化	94
4.5 内標準法	96
4.6 分析の精度	97
5. 質量分析計とガスクロマトグラフの結合	99
5.1 質量分析法とガスクロマトグラフィーの比較	99
5.2 分 取	101
5.3 直 結	102
5.4 セパレーター	104
5.5 GC-MS においての記録	106
6. 応 用 実 例	107
6.1 血中ガスの分析	108
6.2 コークス炉ガス中の微量成分の分析（低温凝縮との併用）	110
6.3 ガス軽油の分析（蒸留との併用）	112
6.4 カナマイシンの質量スペクトル	114
6.5 シリルエーテルの質量スペクトル	117
6.6 負イオン質量スペクトル	119
6.7 化学イオン化質量スペクトルによる脂肪酸の分析	123
6.8 EI, CI, FI, FD スペクトルの比較	124
6.9 連続測定	127
7. 同位体存在比の測定	129
7.1 Nier の同位体存在比用質量分析計	130
7.2 重窒素の測定	132
7.3 重水素の測定	134
7.4 重炭素, 重酸素の測定	135
7.5 同位体希釈法	136

8. 固体を対象とする質量分析法	139
8・1 固体のイオン化	139
8・2 表面電離法	140
8・3 Mattauch-Herzog 型二重収束質量分析器	142
8・4 二次イオン質量分析計	150
9. コンピューターの利用	158
9・1 概 要	158
9・2 データ処理方式	159
9・3 データの収集	161
9・4 ピークの強度と質量数の決定	161
9・5 データの処理と出力	163
9・6 高分解質量スペクトルのデータ処理	168
9・7 感度の向上	170
9・8 同定およびスペクトルの解析	171

付 録
索 引

1

質量分析装置

1・1 質量分析発達小史

質量分析 (mass spectroscopy) に用いられている測定機器は、質量分析器 (mass spectrograph) と質量分析計 (mass spectrometer) に大別することができる。元来、前者は質量の精密測定を、後者は、同位体存在比の測定を目的としてつくられたものであるが、現在では両者とも分析機器としての役割が大きい。

1910年に J. J. Thomson は、平行する電界と磁界を用いて質量の異なるイオンの分離測定に初めて成功した。その後、間もなくこの装置によりネオンの線に質量 22 の線が伴うことを発見し、F. W. Aston の協力によりこれがネオンの同位体であることを確認した。これは放射能をもたぬ元素にも同位体の存在することを見いだした最初である。

1919年、Aston は直行する電界と磁界を用いて高性能の装置を試作した。Thomson の装置では同一の (質量)/(電荷) をもつイオンは、一つの放物線として写真乾板の上に像をむすび、質量の精密な分離は困難であった。しかし Aston の装置ではこれが分光器のスペクトルに類似の細い線として得られ、精密な質量の測定が可能となった。Aston は 1919 年から

1936 年にかけて 2 回にわたり改良を加え、その間、現在われわれの知っている同位体の大部分の測定を初めて行った。

Aston のつくった装置は Aston 自身ばかりでなく、Bainbridge, Dempster, Jordan, Mattauch らによりつぎつぎに改良が加えられ、質量の精密測定のための高性能機器として用いられるようになった。

英国で Aston が最初の質量分析器を製作したのと時を同じくして、米国では A. J. Dempster が同位体存在比を測定するための装置を試作し、カリウム、リチウム、マグネシウムなど多くの同位体存在比の測定に成功した¹⁾。Dempster のつくったいわゆる 180° 型単収束の装置〔§ 1・2 b・i) 参照〕は、その後 Bleakney, Tate, Smith, Nier などにより改良され、電子衝撃による多価イオンの生成、イオン化電圧の測定、同位体存在比の測定などの研究に利用された。また、1937 年には P. T. Smith らにより自動記録計をつけた装置が初めて用いられた²⁾。

1940 年、A. O. Nier は扇形 (sector type) の磁界を用いる装置をつくり³⁾、1947 年にはさらにこれを改良して同位体存在比の測定に便利なコレクター 2 個を有する、いわゆる同位体存在比用質量分析計 (isotope ratio mass spectrometer) を完成した⁴⁾。これは現在トレーサー技術用としてよく用いられている装置である。

1942 年、Hipple は Hoover および Washburn の行った炭化水素混合物の分析を紹介して質量分析計を用いるガス分析の有用性について強調した。また 90° 型の装置について発表している⁵⁾。ついで 1943 年には H. W. Washburn らが炭素数 6 までのさらに複雑な炭化水素混合試料の分析を行い、質量分析は操作する人の技術や判断に左右されない迅速正確な分析法

1) A. J. Dempster, *Phys. Rev.*, **11**, 316 (1918).

2) P. T. Smith, W. W. Lozier, L. G. Smith, W. Bleakney, *Rev. Sci. Instr.*, **8**, 51 (1937).

3) A. O. Nier, *Rev. Sci. Instr.*, **11**, 212 (1940).

4) A. O. Nier, *Rev. Sci. Instr.*, **18**, 398 (1947).

5) J. A. Hipple, *J. Appl. Phys.*, **13**, 551 (1942).

であると述べている¹⁾。

Washburn をパイオニアとして、質量分析計の分析化学への応用が急速に広まった。はじめはもっぱら無機ガスおよび炭化水素を対象としたが、しだいに有機化合物一般へと利用されるようになった。1950 年代の終わりになって、ガスクロマトグラフィーが普及しはじめるまでは、複雑な多成分系の一斉分析は質量分析のひとり舞台の観があった。これらのかげには最新の電子工学と真空技術の応用による装置の改良があずかって力あることは論をまたない。

分析用質量分析計について 1940 年代は 米国独占の観があったが、1950 年代にはいつてからは、英、独などにおいても遅ればせながらすぐれたものがつくられるようになった。

わが国においては、1943 年、神原らが 60° 型の装置をはじめて試作し²⁾、それを用いたガス分析を 1948 年に発表している³⁾。1953 年には質量分析研究会* ができ、会誌“質量分析”を発刊した。

現在質量分析は、ガスクロマトグラフィーとの結びつきにより、未知成分の探索や有機化合物の構造解析には不可欠の手法となっている。また、金属・半導体中の超微量成分の分析では発光分光分析を上回る威力を発揮するなど、応用範囲はきわめて広い。

1・2 質量分析装置の概要

現在実用されている質量分析装置にはいろいろな種類があるが、そのどれをとっても、主要部はつぎの三つの部分から成り立ち、これに試料導入系、排気系、各種電源が付属している。

- 1) イオン源 (ion source) 気相イオンをつくる部分
- 2) アナライザー (analyser) イオンを質量対電荷比 (m/e) に従っ

1) H. W. Washburn, H. F. Wiley, S. M. Rock, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 541 (1943).

2) 神原豊三, 好本 寛, 島 史朗, 日立評論, **26**, 691 (1943).

3) 神原豊三, 電化, **16**, 27 (1948).

* 1962 年に質量分析学会, さらに 68 年に日本質量分析学会と改称。

て分離（いわゆる電磁分離）する部分

3) 検出・記録部 分離されたイオンを検出・記録する部分

それぞれにいくつかの種類があるので、ここにいろいろな組み合わせが生まれ、適用される対象もおのずから異なってくる。

以下上記各項のおもなものについて説明しよう。

a. イオン源 質量分析で用いられている気相イオンの生成法のおもなものを表 1・1 に示す。これらのうちどの方法を選ぶかは、試料の種類、形態、あるいは測定目的によるが、最も広く用いられている方法は電子衝撃である。電子衝撃法は常温ないし約 300°C で気化できる試料ならば、すべて適用できる。揮発性液体または気体試料は、内容積 3 l くらいのガスだめに入れられ、細孔(ガスリーク)を通してイオン源に送られる。固体試料はイオン源に近接して置かれた小さな加熱炉中で気化させる。図 1・1 に電子衝撃型イオン源の例を示す。イオン化に用いる電子はフィラメント Fil を電流加熱して生成させる。

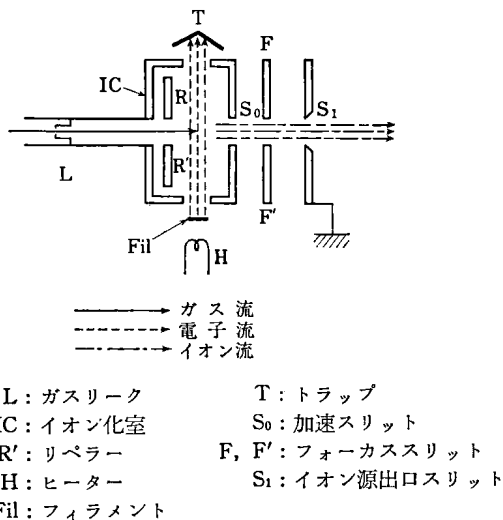


図 1・1 電子衝撃型イオン源の例。上図ではスリットの方向が紙面に直角であるが実際は電子流に平行である

表 1・1 イオン化法のいろいろ*

種 別	電 子 衝 撃	化学イオン化	火 花 放 電	表 面 電 離
原 理	タンクステン、レニウムなどのフィラメントを電子流加熱して得られる電子を加速して気相分子に衝突させる	電子衝撃で生成した試薬ガスの一次イオンがイオン分子反応で二次イオンを生じ、これが気相の試料分子と反応してイオンをつくる	2本の電極間の高周波火花放電(たとえば 30~40 kV, 800 kHz)によりイオンを生成させる(試料そのものを電極とするか、試料を電極の先端につける)	イオン化電圧の比較的小さい物質を仕事関数の大きな金属表面で加熱するとき、その物質の一部がイオンとして蒸発する
生成イオンのエネルギーの広がり	小さい (0.1 eV)	小さい	大きい (数千 eV)	小さい (0.3 eV)
イオンの種類	分子イオン、多数のフラグメントイオン	擬似分子イオン、少数のフラグメントイオン	1~多価イオン、2, 3 量体イオン	+ 1 価イオン
イオン流の安定度	安定	安定	不安定	ゆっくり変動する
試料の種類、形態	気体、分解せずに気化可能な液体、固体	同 左	金属、半導体、不揮発性無機固体など	無機塩類など
用 途	分析、有機化合物の同定、構造解析	同 左	ppb レベルの不純物の分析	同位体存在比測定、同位体希釈法による無機微量成分の精密な定量
備 考	インターフェースによりガスクロマトグラフとの直結可能	ガスクロマトグラフとの直結、電子衝撃との併用可能	高精度は期待できない、アナライザーは二重収束の必要がある	
本 文 参 照	§ 2・1	§ 2・8	§ 8・3	§ 8・2

* ここに掲げた以外にスパッタリング (電気衝撃その他でつくられたイオンを加速し、固体表面にあててイオンを発生させる方法) (§ 8・4)、フィールドイオン化 (§ 2・9)、光イオン化などがある。

Fil はイオン化室 IC に対し $-50 \sim -100 \text{ V}$ の適当な値に固定して使用する。この電圧により電子が加速されイオン化室中を通過してトラップ T にはいる。その間でイオン化が行われる。T は IC より高い電位になっている。ヒーター H はイオン源を一定温度 (たとえば $250 \pm \frac{1}{4}^\circ\text{C}$) に調節するためのものである。加速スリット S_0 とイオン源出口スリット S_1 (アース電位) との間にかかる電圧は数 100 ないし約 4000 V である。R, R', F, F' はそれぞれ別個に調整してピークの高さが最大になる電圧に固定して使用する。リペラーはイオンを押出す役目をする。フォーカススリットはスリット S_1 にイオンビームを収束させる役割をはたす。

なお、化学イオン化など上記以外のイオン化法については § 2・8, § 2・9, 8 章を見られたい。

b. 電磁分離 前節の方法でつくられたイオンは、つぎにその m/e に従って分離される。これにもいろいろな方式があるが、そのおもなものはつぎのとおりである*。

i) 単収束磁界偏向型

古くから、また最も広く用いられている型式で、その原理図を図 1・2 に示す。生成イオンはまずイオン源内に設けられた加速用電極 (スリット) にかかけられた電圧により次式で決まる運動エネルギーを得る。

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV \quad (1 \cdot 1)$$

ただし、 m はイオンの質量、 v はイオンの速度、 e はイオンの電荷、 V は加速電圧である (ここで必要なことはイオンの初速度が v に比べて無視できるくらい小さいことである。表 1・1 の電子衝撃、化学イオン化などはこの場合に該当する)。

つぎにイオンは紙面に直角方向の磁界 H にはいり、イオン軌道は紙面内で円弧 (半径を r とする) を描く。このとき、イオンは遠心力 mv^2/r を受け、これは磁力 Hev とつりあう。

* ここに挙げた以外にサイクロイド型、高周波型、オメガトロロンなどがある。

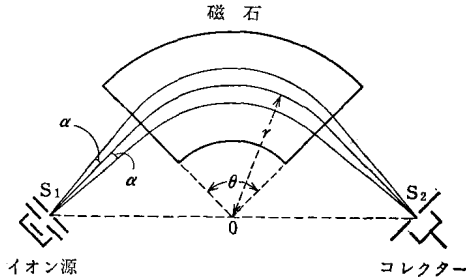


図 1・2 単収束磁界偏向型原理図

$$\frac{mv^2}{r} = Hev$$

したがって、

$$r = \frac{mv}{He} \quad (1 \cdot 2)$$

ゆえに、 H が一定のとき一定の運動量 mv をもつイオンの r は一定である。すなわち、運動量の異なるイオンは異なる軌道半径をもち、ここに運動量による分散が行われる。(1・1) 式と (1・2) 式から v を消去すると、

$$\frac{m}{e} = \frac{r^2 H^2}{2V} \quad (1 \cdot 3)$$

イオン源と磁石（通常電磁石を用いる）を図 1・2 のように配置すると、磁界の方向収束性により S_1 を出た若干の広がり α をもつイオンも、 S_1O の延長線上 S_2 に焦点を結ぶ。したがって、(1・3) 式で、 V 一定のもとで、 H を徐々に変えていく（磁気走査という）と、 m/e^* の異なるイオンをつぎつぎと S_2 に集めることができる。 H を一定にしておいて V を変えても同様である（電気走査という）。図 1・2 の角 θ は任意の角度でよいが、 180° 、 90° 、 60° のいずれかを用いる場合が多い**。

ii) 四重極型

最近普及しはじめたものに四重極型がある。この方式では重い磁石を必要とせず、しかも小型につくることができる。図 1・3 にその概念図を示

* 以後慣習に従い m は $^{12}\text{C}=12.0000$ としたときのイオンの質量、 e は電荷数とする。

** Dempster が 1918 年につくった装置 (§1・1 参照) は 180° 型である。

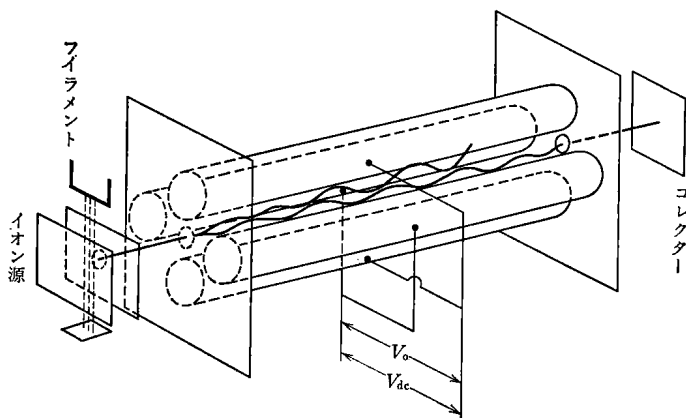


図 1・3 四重極型の原理図

す。アナライザーは四つの平行な棒状電極からなり、相対する電極は同電位で、この2組の電極には直流電圧 V_{dc} とラジオ周波の交流電圧 V_0 が同時にかけられている。イオン源の円形の穴から加速されて出たイオンは、電極の間を振動しながら移動し、条件になかった m/e のイオンだけがここを通り抜けてコレクターにはいる。この場合の走査は周波数と V_{dc}/V_0 一定のもとで V_{dc} と V_0 を変える。

iii) 二重収束型

上述の方法はどちらも火花放電によるイオン化のように、生成イオンが広い初速度分布をもっている場合や、 m/e の精密な値（小数点以下2～3けた）を知りたいときは利用できない。そのような場合には、2段階の分離を行う。すなわち、電界により一定エネルギーのイオンを取出した後、磁界を用いて m/e に従って分離する。これには、Nier-Johnson 型と Mattauch-Herzog 型の2種がある。それらの概念図を図 1・4、図 1・5 に示す。前者は単収束型や四重極型の場合と同様、走査によってスペクトルを得るが、後者では、各 m/e のイオンが同時に同一平面上に焦点を結ぶので、通常この位置に写真乾板を置きスペクトルを得る。火花放電によるイオン化の場合はもっぱら後者の方式が用いられる (§ 8・3 参照)。

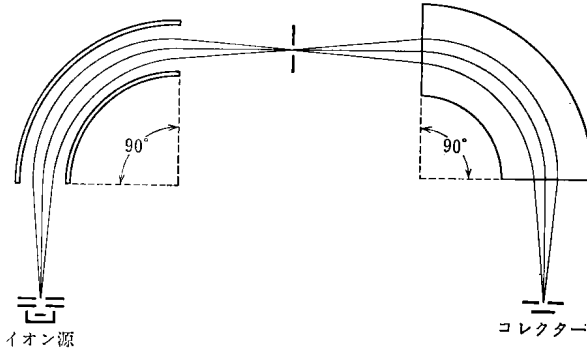


図 1・4 Nier-Johnson 型の原理図

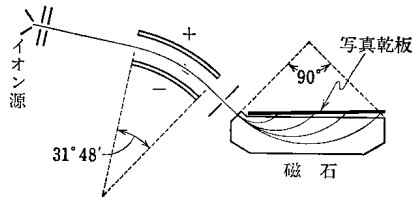


図 1・5 Mattauch-Herzog 型の原理図

iv) 飛行時間型¹⁾

この場合はイオンをパルス電圧で加速し電界のない領域に入れる (図 1・6). ここを進行する間にイオンは m/e に応じて、その小さいものが速く進みコレクターに順次到着する*. これをパルスごとに繰返す. この方法では、広い質量範囲のスペクトルを数 μsec という短時間に観測しうるから、急速に変化するものの追跡を行うことができる. 分析計の性能の良否が主として電子管回路により左右されるのは興味あることである.

c. 検出記録 分離されコレクターにはいるイオンは電流で 10^{-10} A 以下であり、最低 10^{-15} ないし 10^{-18} A** なので、これを直接記録することはできない. たいていの場合、つぎの三つの方法のうちいずれかが用いられる.

1) W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instr.*, **26**, 1150 (1955).

* イオンの速度 v は (1・1) 式から $v = \sqrt{2Ve/m}$.

** 10^{-18} A の電流は毎秒約 6 個のイオンに相当する.

1. 質量分析装置

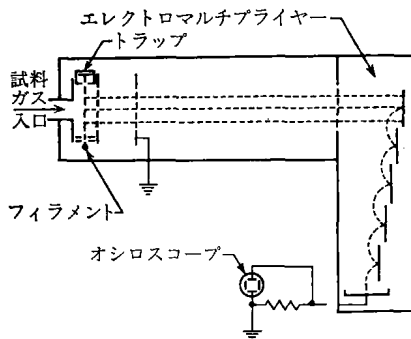


図 1・6 飛行時間型の原理

1) ファラデー管 特に高感度，高速走査を必要としない場合によく用いられる．コップ状の電極（ファラデー管）は高い入力抵抗（たとえば $10^{11} \Omega$ ）を通してエレクトロメーター増幅器に接続される．出力は通常多素子の電磁オシログラフにより印画紙*に記録する．走査により記録された図形はピークの集まりから成り，これを質量スペクトルと呼ぶ．横軸は m/e ，縦軸はイオン強度に比例する量である．

2) 二次電子増倍管 コレクターにはいったイオンは多数の電極対（ダイノード，銅-ベリリウム合金がよく用いられる）からなる二次電子増倍管の第一ダイノードに焦点を結び，ここでイオン量に比例した二次電子を放出する．二次電子は加速されて第二ダイノードに衝突し新たに二次電子を放出する．衝突する電子の数よりも放出される電子の方がずっと多いので，以下これを繰返すことにより大きな電流が得られる．ダイノードの電位はマイナス数千ボルトから順次高くしてあり，最終の電極（電子コレクター）は通常の増幅器を経て記録計に接続される**．記録される図形は上記同様である．二次電子増倍管は高速走査に適しており，また，高感度

* 紫外線で感光する印画紙がよく用いられる．

** 通称“チャンネルトロン”もよく用いられる．この二次電子増倍管は二次電子放射性の高抵抗膜で内面がおおわれた細いガラス管でできており，イオンの入射する先端はラッパ型に開き他端に対して負の高電圧がかけられている．二次電子は内壁面に衝突を繰返しながら増加して電子コレクターにはいる．なお，半導体性のセラミックス製のものもある．