

RMU-6D 形質量分析計の開発

Development of Model RMU-6D Mass Spectrometer

中嶋 康雄* 桐原 宗一郎*
Yasuo Nakajima Sôichirô Kirihara
小池 武* 津山 斉**
Takeshi Koike Hitoshi Tsuyama

内 容 梗 概

最近有機化合物の構造解析の分野において、質量分析計が高分解能核磁気共鳴装置とならんでその重要性を認識され、需要が飛躍的に増加してきた。われわれはこの目的に最も適応した RMU-6D 形質量分析計を開発した。これは元来単収斂(れん)分析計であるが、二重収斂付属装置を付加することによって高分解能二重収斂質量分析計となる点で世界最初の装置である。また、試料加熱の際の接触分解を防ぐため、試料導入部の試料びんからイオン源までの全系統を完全に硝子化することに成功した。本報では装置の概要について述べる。

1. 緒 言

従来の質量分析計は、同位体存在比の測定やガス分析、石油化学などに広く利用されてきたが、Rycharge 氏⁽¹⁾、Biemann 氏⁽²⁾、Beynon 氏⁽³⁾らが質量スペクトルから複雑な有機化合物の分子構造を解析して以来、有機高質量物質の分子構造解析に質量分析計が盛んに使われるようになった。

この分子構造の解析においては、質量スペクトルに現われるピークが質量二重像、三重像となる場合がしばしばあり、これらが分離できると構造解析が非常に容易になる。この質量多重像を分離するには 2,000~40,000 の分解能が必要であるが、単収斂形質量分析計の分解能はせいぜい 500~2,000 程度なので、それ以上の分解能を得るには二重収斂質量分析計を使わねばならない。

われわれは、この市場の要望に答えるため、単収斂形質量分析計を二重収斂質量分析計とするための ME-1010A 形二重収斂付属装置を開発した。これは単収斂の RMU-6D 形質量分析計に付属させるだけでそのまま二重収斂質量分析計に転換することができ、分解能を 10,000 以上に高めることができるものである。

2. 原 理

2.1 単収斂質量分析計の原理

第1図に示すように、試料導入部からオリフィスを通してイオン源のイオン化箱にはいった試料気体は、フィラメントからの熱電子との衝突によって種々の質量をもつイオンを生ずるが、これはイオンスリット系によって加速され、 10^{-7} mmHg の高真空中に排気された分析管内に発射された後、均一磁場によって図のように曲げられる。これらのイオンは、次式で定まる半径の円軌道を描いて別々のイオンビームに分散し、 M/e の値が大きいイオンほど外側に分離することになる。

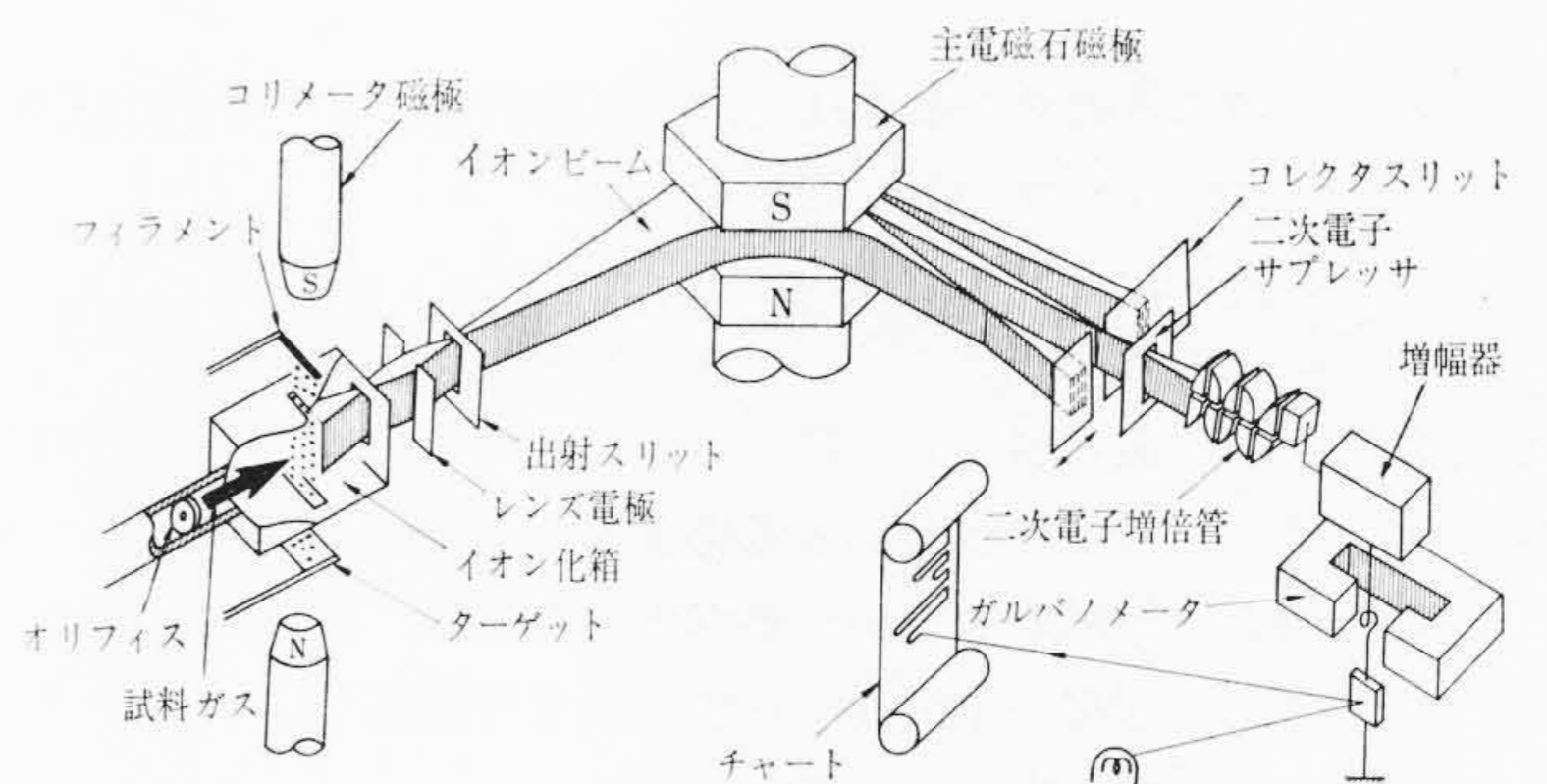
$$\frac{M}{e} = 4.82 \times 10^{-5} \cdot \frac{a^2 \cdot H^2}{V}$$

ここに、 M : 質量数
 e : 荷電数
 a : イオン軌道曲率半径 (cm)
 H : 磁場の強さ (ガウス)
 V : イオン加速電圧 (V)

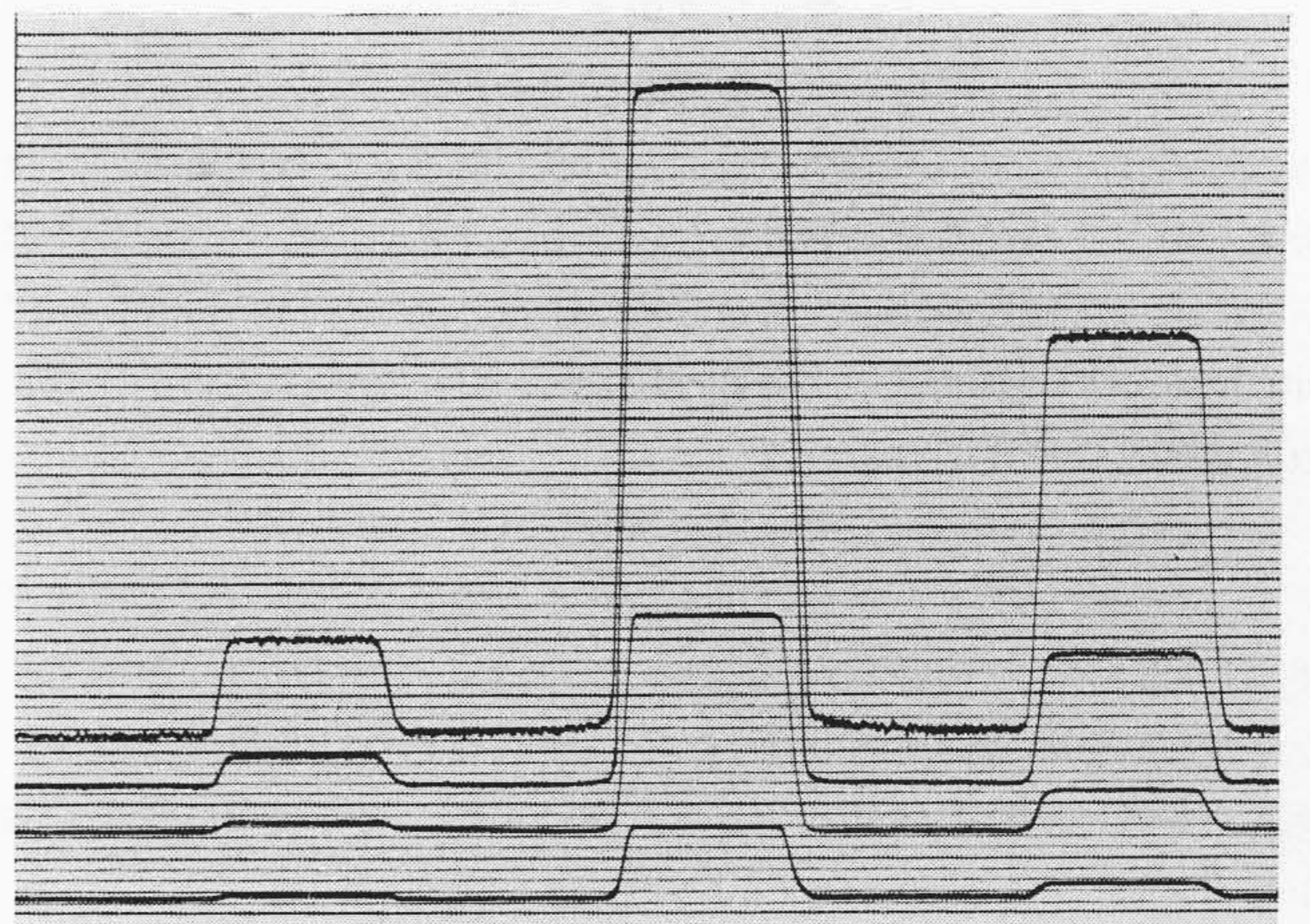
半径は装置の規模によって定まる常数であるから、位置の定まったコレクタにはいるイオンの M/e は、加速電圧を変えない限り磁場

* 日立製作所那珂工場

** 日立製作所中央研究所



第1図 質量分析計



第2図 スペクトルの一例

の強さだけによって定まる。したがって励磁電流を次第に増すと(走査)、コレクタには次々に M/e の大きいイオンが捕捉され、このイオン量を電流に直して増幅記録すると、第2図のようなパタンが得られる。また、このパタンは純粋物質については分子構造と密接な関係を持ち、装置条件を変えない限り一定であるから、パタンから逆に試料物質を同定することができる(定性)。さらにピークの高さ h は、イオン化箱内の分子密度、すなわち導入したガスの分圧 p に比例するから、あらかじめ単体試料 A について特定ピークの h と導入系内の圧力 p との比(分析感度) $S = h/p$ を求めておけば、組成比の不明な混合試料のスペクトルにおけるそのピークの高さを S で割ることにより、導入した成分 A の分圧を直ちに逆算することができる(定量)。

2.2 二重収斂質量分析計の原理

二重収斂質量分析計の原理は古く 1934 年からすでに明らかにさ

第1表 各 a_e, ϕ_e に対する f_e, g_e, l'_e, l''_e の値

ϕ_e	A_e	30 cm	25 cm	20 cm
$90/\sqrt{2}$	f_e	21.22	17.68	14.14
	g_e	0	0	0
	l'_e	63.66	29.47	14.14
	l''_e	7.00	10.61	14.14
60	f_e	21.29	17.74	14.19
	g_e	1.90	1.59	1.27
	l'_e	65.77	31.16	15.46
	l''_e	8.93	12.23	15.46
45	f_e	23.68	19.73	15.79
	g_e	10.51	8.76	7.01
	l'_e	81.55	41.65	22.80
	l''_e	18.32	20.60	22.80
30	f_e	31.44	26.20	20.96
	g_e	23.20	19.33	15.46
	l'_e	117.52	63.01	36.42
	l''_e	33.58	35.05	36.42
理論分解能		22,500	15,600	10,000

れている。この二重収斂の条件は、電場、磁場の組合わせが次式を満足しさえすれば成り立つものである。

$$a_m \left[\frac{l'_m - g_m}{f_m} + 1 \right] - a_e \left[1 + \frac{f_e}{l'_e - g_e} \right] = 0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

- ここに、 a_m : 磁場半径
- l'_m : 速度収斂面から磁場までの距離
- g_m : 磁場の入口から焦点までの距離
- f_m : 磁場の主要面から焦点までの距離
- a_e : 電場半径
- g_e : 電場の主要面から焦点までの距離
- l'_e : イオン源から電場までの距離
- f_e : 電場入口から焦点までの距離

この式は、イオンの速度収斂面と方向収斂面が一致することを意味するが、この式の解は無数に存在する。すなわちこれら常数の選び方によって形式の違った質量分析計になるわけで、今日では Mat-tauch 形, Dempster 形, Bainbridge 形, Nier 形の4形式が二重収斂専用機としてよく知られている。

われわれが製作した二重収斂質量分析計は、前述のように、イオン光学的には以前から常数が決まった単収斂質量分析計をそのまま使用し、電場部をいわゆる付属装置としたものであるから、磁場常数を任意に選ぶことは許されない。そこでわれわれは装置の分解能、感度、規模、調整の容易さなどを考慮に入れ、次のように電場常数を選んだ。

磁場各部の常数は $a_m = l'_m = 20$ cm, また、磁場の偏向角 ϕ_m は90度であるから

$$f_m = \frac{a_m}{\sin \phi_m} = a_m$$

$$g_m = \frac{a_m}{\cot \phi_m} = 0$$

これを(1)式に代入すれば

$$2 \cdot a_m = a_e \left[1 + \frac{f_e}{l'_e - g_e} \right] \quad \dots\dots\dots (2)$$

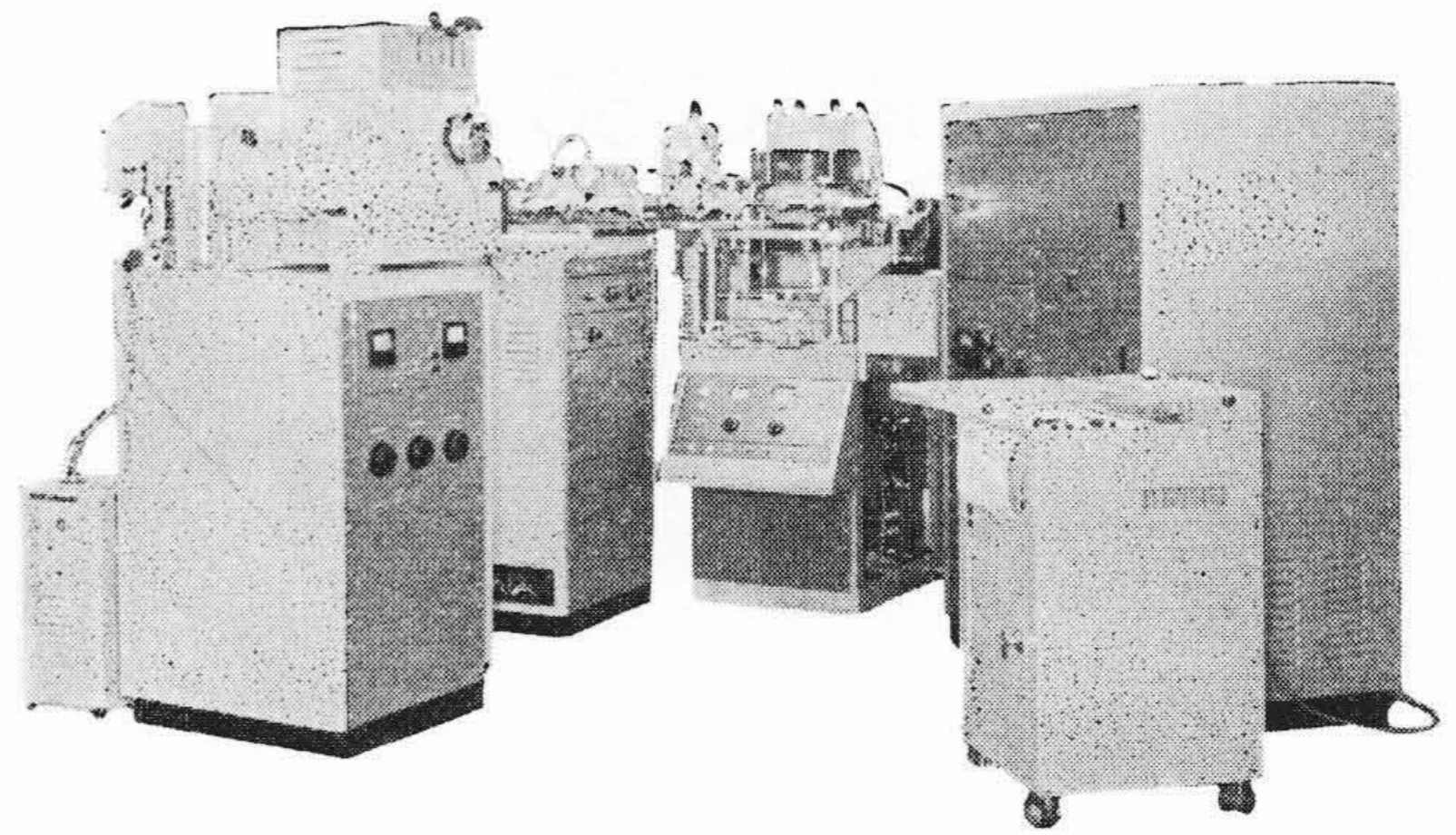
一方円筒電場の場合

$$f_e = \frac{a_e}{\sqrt{2} \sin \sqrt{2} \phi_e} \quad \dots\dots\dots (3)$$

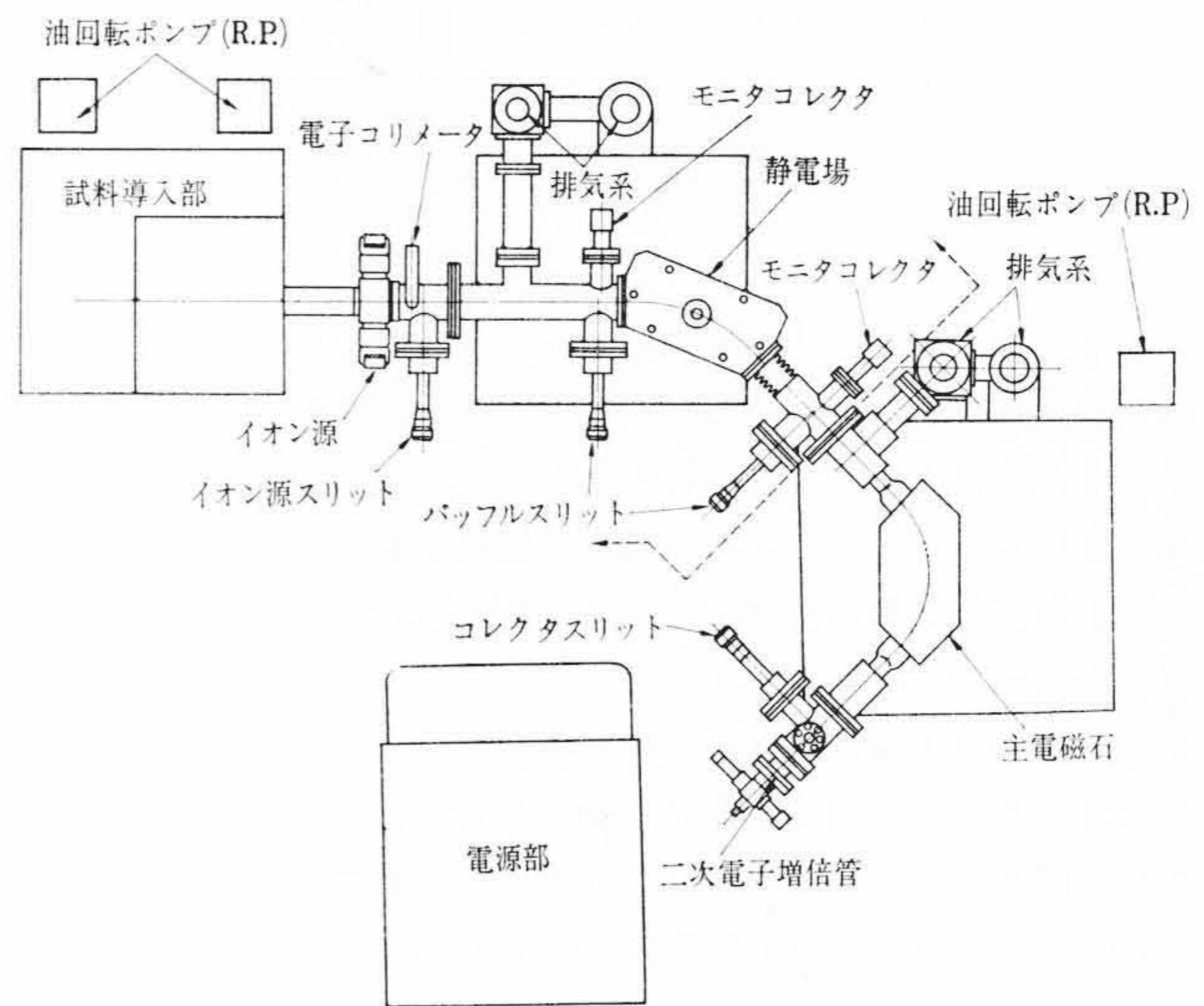
$$g_e = \frac{a_e}{\sqrt{2}} \cot \sqrt{2} \phi_e \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$(l'_e - g_e) \cdot (l''_e - g_e) = f_e \quad \dots\dots\dots (5)$$

- ここに、 ϕ_e : 電場偏向角
- l'_e : 電場から速度収斂面までの距離



第3図 二重収斂付属装置付 RMU-6D 形質量分析計



第4図 二重収斂付属装置付 RMU-6D 形質量分析計配置図

であることが知られている。(2)式において $2 \cdot a_m = a_e$ とすると、

$$\frac{f_e}{l'_e - g_e} = 0$$

となり、 $\phi_e = 0$ でない限り $l'_e \rightarrow \infty$ となってしまうので、 $a_e < 2 \cdot a_m$ でなければならない。

静電場における像の縮小率 M_e は、

$$M_e = \frac{f_e}{l'_e - g_e}$$

磁場における縮小率は、対称形であるため1である。

磁場における分散度 d は

$$d = \frac{a_m}{2} \cdot \left[1 + \frac{f_m}{l'_m - g_e} \right] = a_m$$

であるから、イオン源スリット幅を S_i , コレクタスリット幅を S_c とすれば分解能 R は

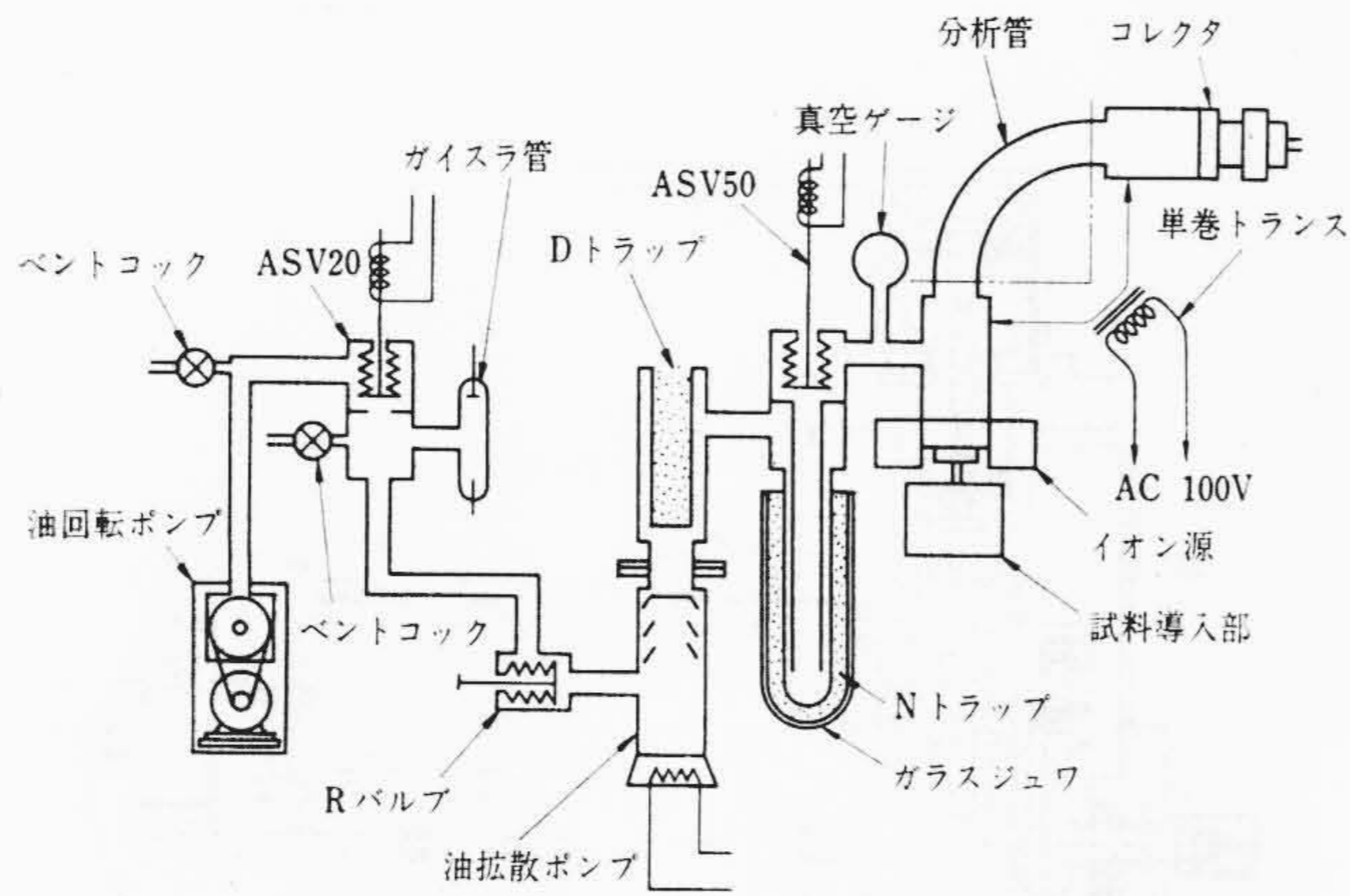
$$R = \frac{a_m}{S_i \cdot \frac{f_e}{l'_e - g_e} + S_c}$$

となる。

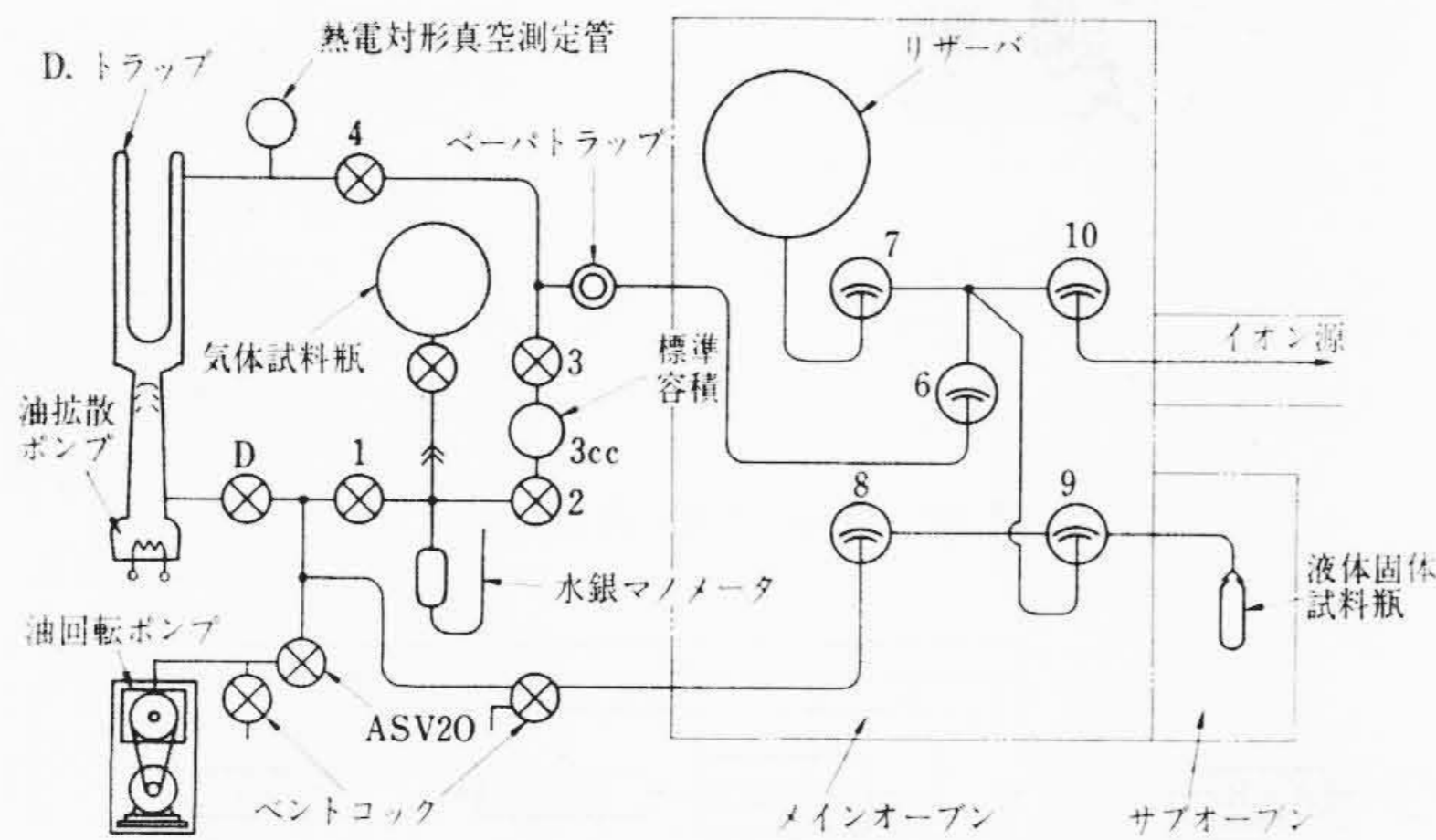
ここで a_e が 30, 25, 20 cm, ϕ_e が $90/\sqrt{2}$, 60度, 45度, 30度における l'_e, l''_e, f_e, g_e , および $S_i = S_c = 0.01$ mm における各理論分解能を計算した結果、第1表のようになった。この表から

- ① 分解能の目標を10,000以上とする。
- ② イオン軌道が長くなると感度の低下を招く。
- ③ 電場部を装着した場合の装置全体の配置

などを考慮して、結局 $a_e = 25$ cm, $\phi_e = 45$ 度を採用した。第3図は、



第5図 排気系統図



第6図 試料部排気系統図

二重収斂付属装置付 RMU-6D 形質量分析計の外観で、第4図は配置を示す。

3. 構造

3.1 RMU-6D 形基本装置の構造

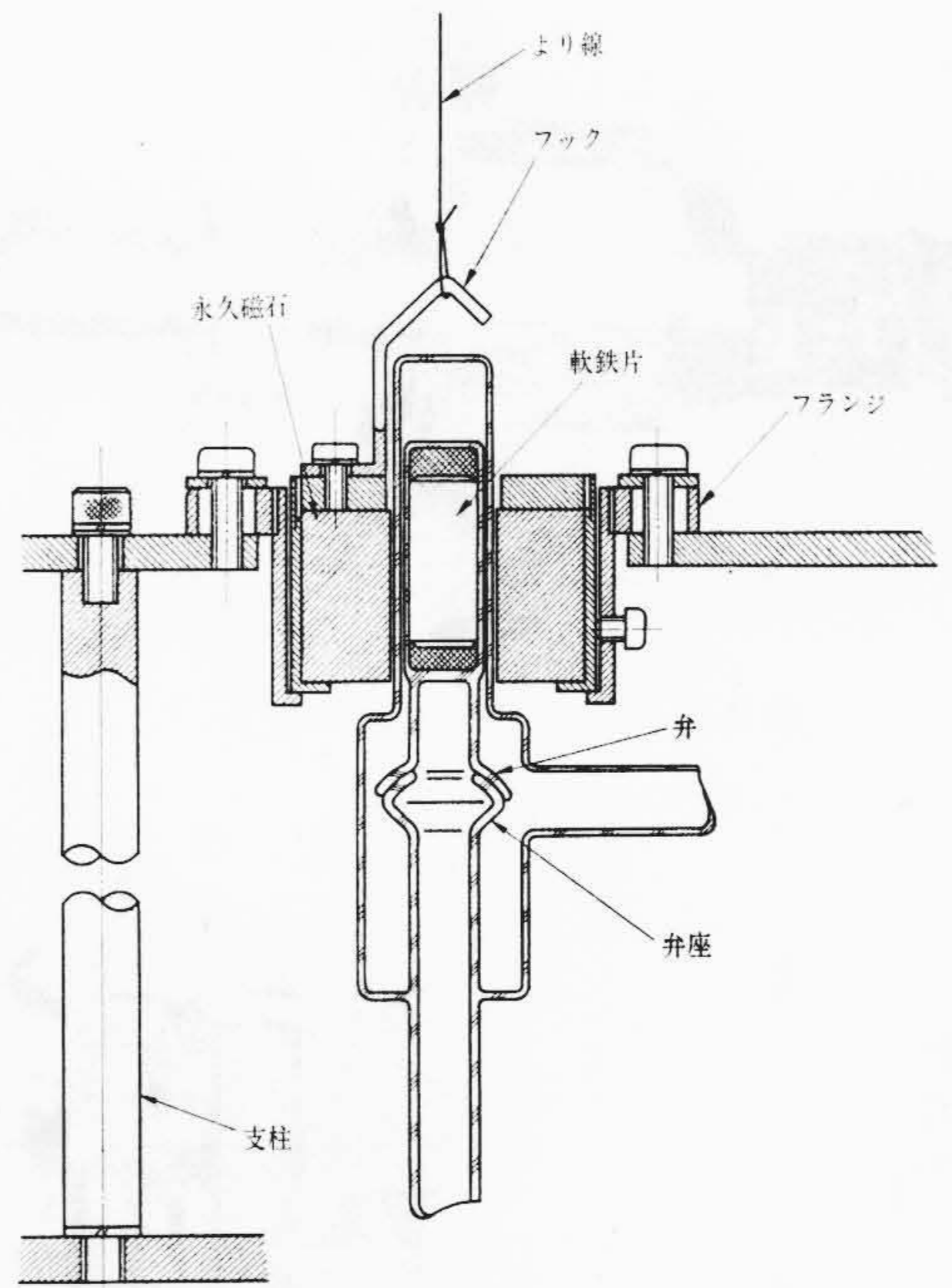
RMU-6D形質量分析計は、RMU-5, 5B, 6, 6A形を基礎とし、各種の付属装置が容易に取り付けられるように改良するとともに、電源の安定度をよくして性能向上を図ったもので、その構成は試料部、分析部、電源部の主部3ユニットのほかに、定電圧装置および2台の回転ポンプから成っている。その排気系統図を第5図に示す。

3.1.1 試料部

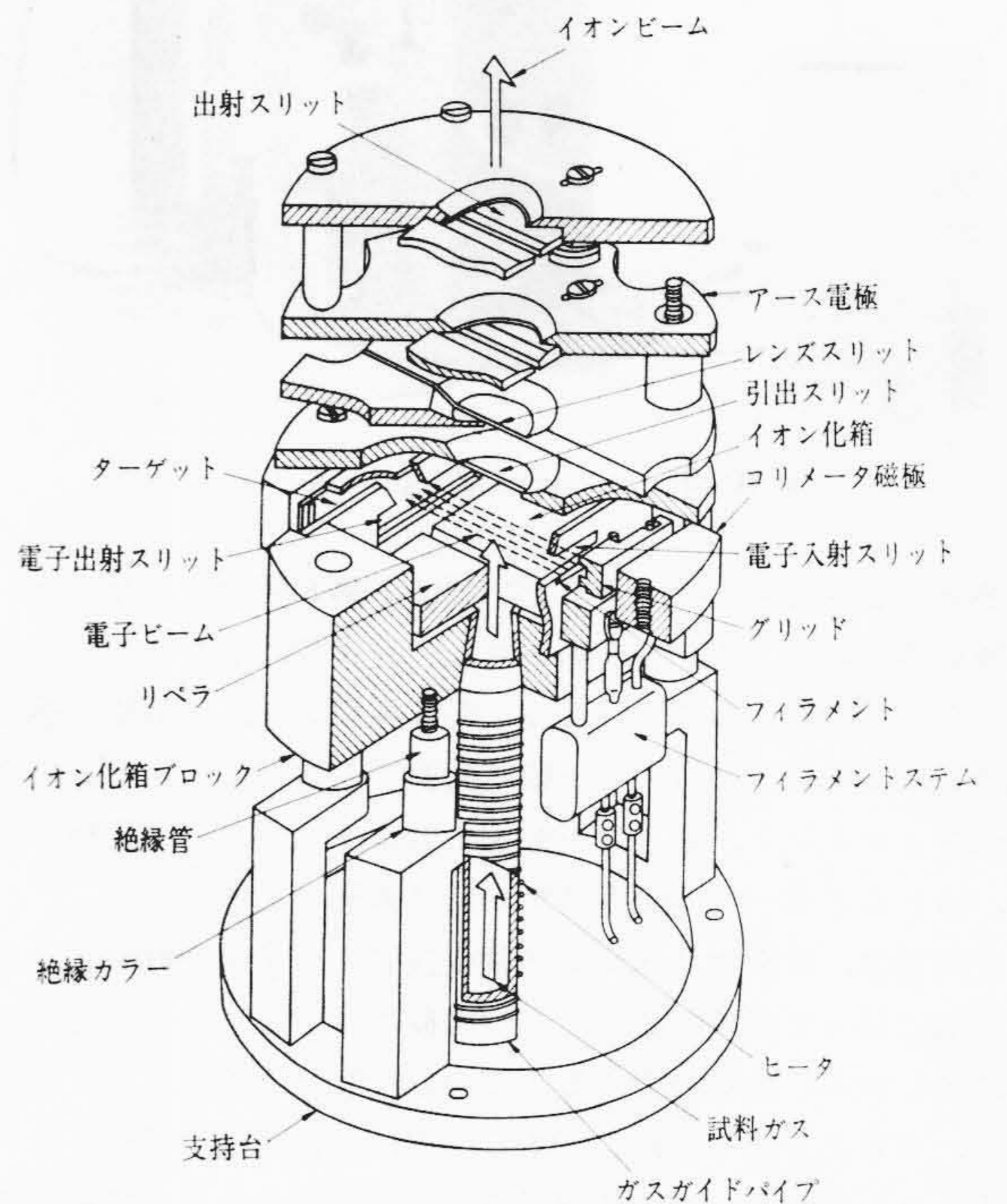
これは試料を気化させて分析に適した試料圧に調整する部分で、装置の最左端部に設置され、そのほかに回転ポンプが1台付属している。その系統は第6図のようになっていて、試料びんからイオン源までの、試料が接する全系統は硝子製である。主部はメインオープンに収納された1リザーバと5個のグリースレス硝子バルブ部、サブオープンに収納された液体固体試料導入部および常温の気体試料導入部とより成り、このほかに排気系、排気操作盤、オープンヒータ電圧調整器がオープン架台に組み込まれている。

硝子バルブは第7図のような構造になっていて、レンズ表面と同じ光学研磨した球面の弁と弁座によって真空を保たせるようになっている。このバルブのハンドルを上下すると、ハンドルに接続している鉄製のよりひもを介して永久磁石が上下し、バルブの弁に封入してある鉄片が上下するようになっている。

液体や固体試料は、メインオープンの右側に蝶番式に取り付けたサブオープンを開くと、試料びんが簡単にはずれるようになっていて、ここから導入する。また気体試料導入部は、ユニットの



第7図 硝子製バルブの構造



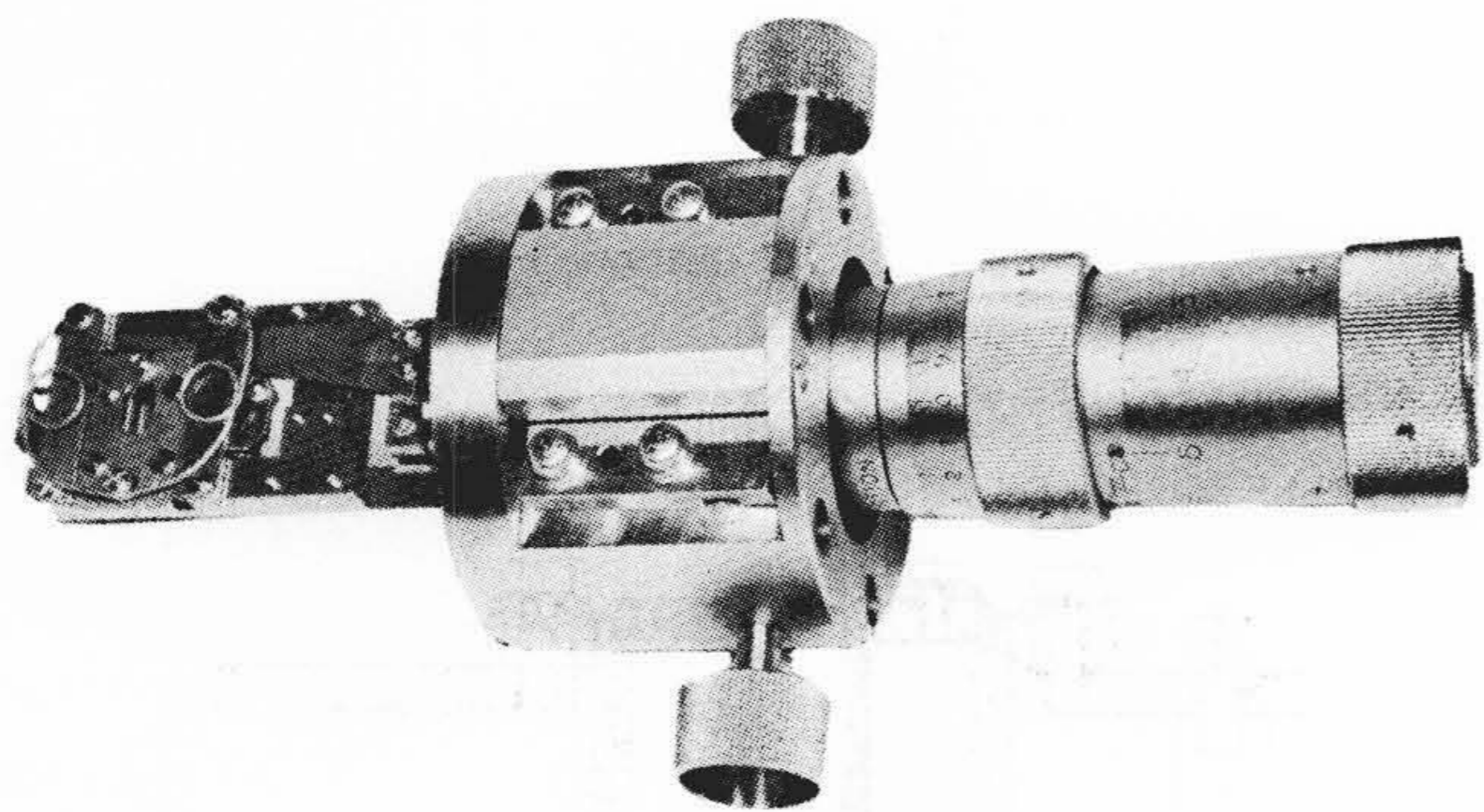
第8図 イオン源ヘッドの構造

左側面に取り付けてあって、硝子製 $\Phi 10/30$ 標準テーパジョイントも、グリスコック群、水銀U字管マンメータからなっている。標準試料びんは50ccの球形である。

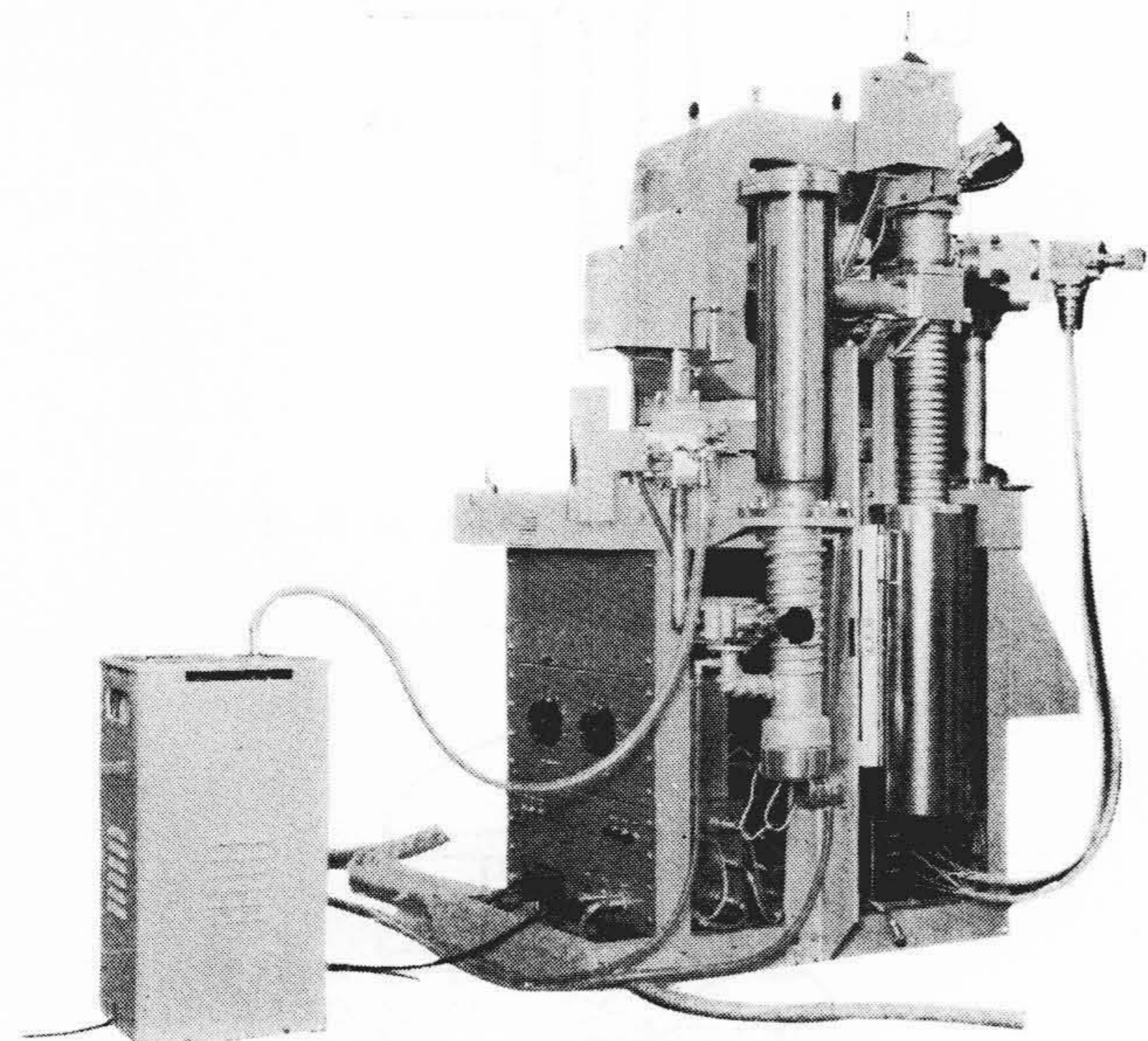
オープン温度制御装置は、メインオープン前面とサブオープン上面にあって、バイメタル式温度指示調節計により、室温 $\sim 350^{\circ}\text{C} \pm 2\%$ に調節されている。

3.1.2 分析部

この部分は、試料部から導入された気化試料をイオン化し、加速、分散、捕捉を行なう部分である。おもな構成は、イオン源、分析管、イオンコレクタ、メインマグネットなどが架台に取り付けられ、排気系、真空ゲージ、排気操作盤、監視パネルなどが組み込んである。



第9図 コレクタスリット



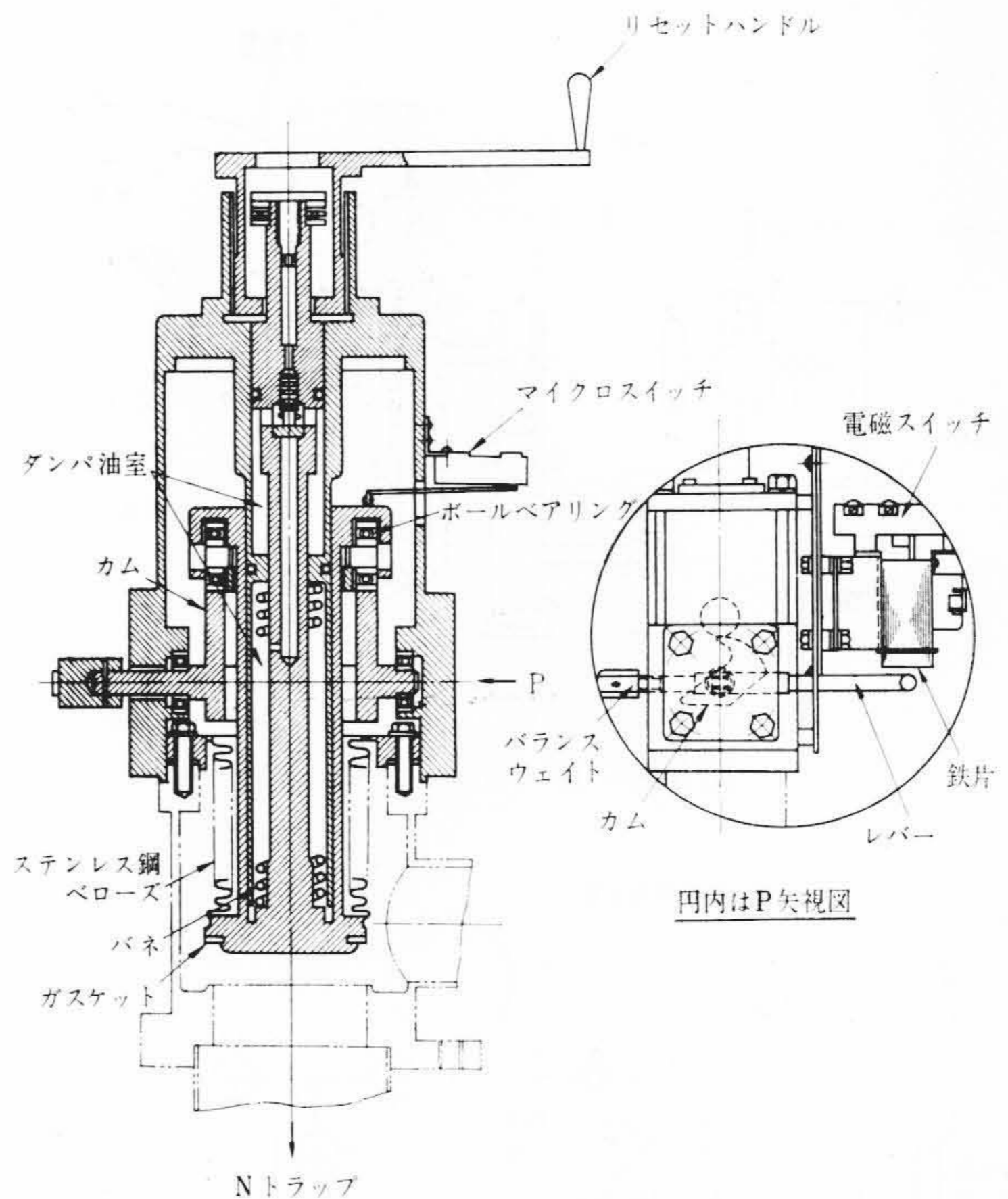
第10図 分析部排気系

装置の心臓ともいべきイオン源は、第8図のようなスペーサ積層構造をもつ3スリット系ブロック方式で、出射スリットは、スリット幅の異なる固定スリットが3種類あり、分解能と感度の兼合いにより好みのスリット幅に交換できる。これらの部品は、単線フィラメント、電子ターゲットおよびコリメータ磁極片を除き、ほとんどすべて非磁性ステンレス鋼製である。

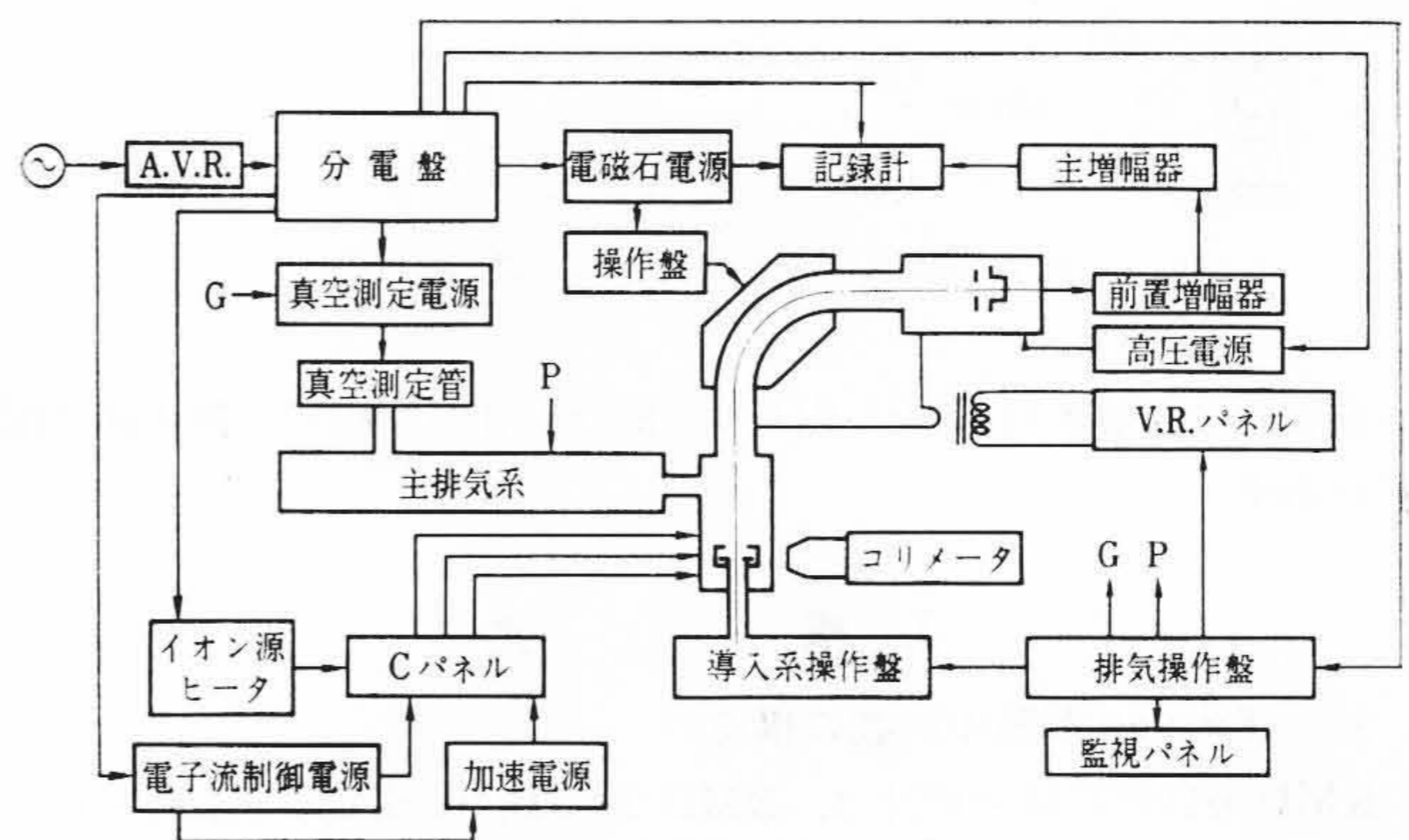
分析管は、非磁性ステンレス鋼引抜管を、半径200mmのイオン軌道に沿って直角に曲げ、かつ磁極にはさまれる部分だけを扁平に押しつぶしたものである。この分析管は強固なステイに固定され、コレクタ側を絶縁してあるので、直接通電してペーキングすることができる。水平に設置された分析管の向かって左側にイオン源、右端に直結式コレクタのついた二次電子増倍管と前置増幅器がついている。

直結式コレクタ付二次電子増倍装置は、外部ツマミによって簡単に出し入れのできるファラデーコレクタの後に、銀マグネシウム合金を酸化処理した二次電子面をもつ四分円形のダイノードが10枚直列に配置され、その後段には最終電極としての電子コレクタがある。10枚の電極には電子コレクタ側から順次負の直流電圧が印加され、第1ダイノードは最高3,000Vの高電位になる。気密フランジの外側にあるケースには、初段真空管、入力高抵抗切換スイッチ、F.C. (直結式)-E.M. (二次電子増倍管) 切換スイッチが内蔵され、二次電子増倍器の感度校正をすることができる。

直結コレクタの分析管側には、真空外部からツマミを回すことにより、スリットの幅、位置、傾斜を自由に調節直読できる第9図のようなコレクタスリットを備えていて、 M/e に応じて分解能



第11図 50φ自動閉止バルブ



第12図 電源系統図

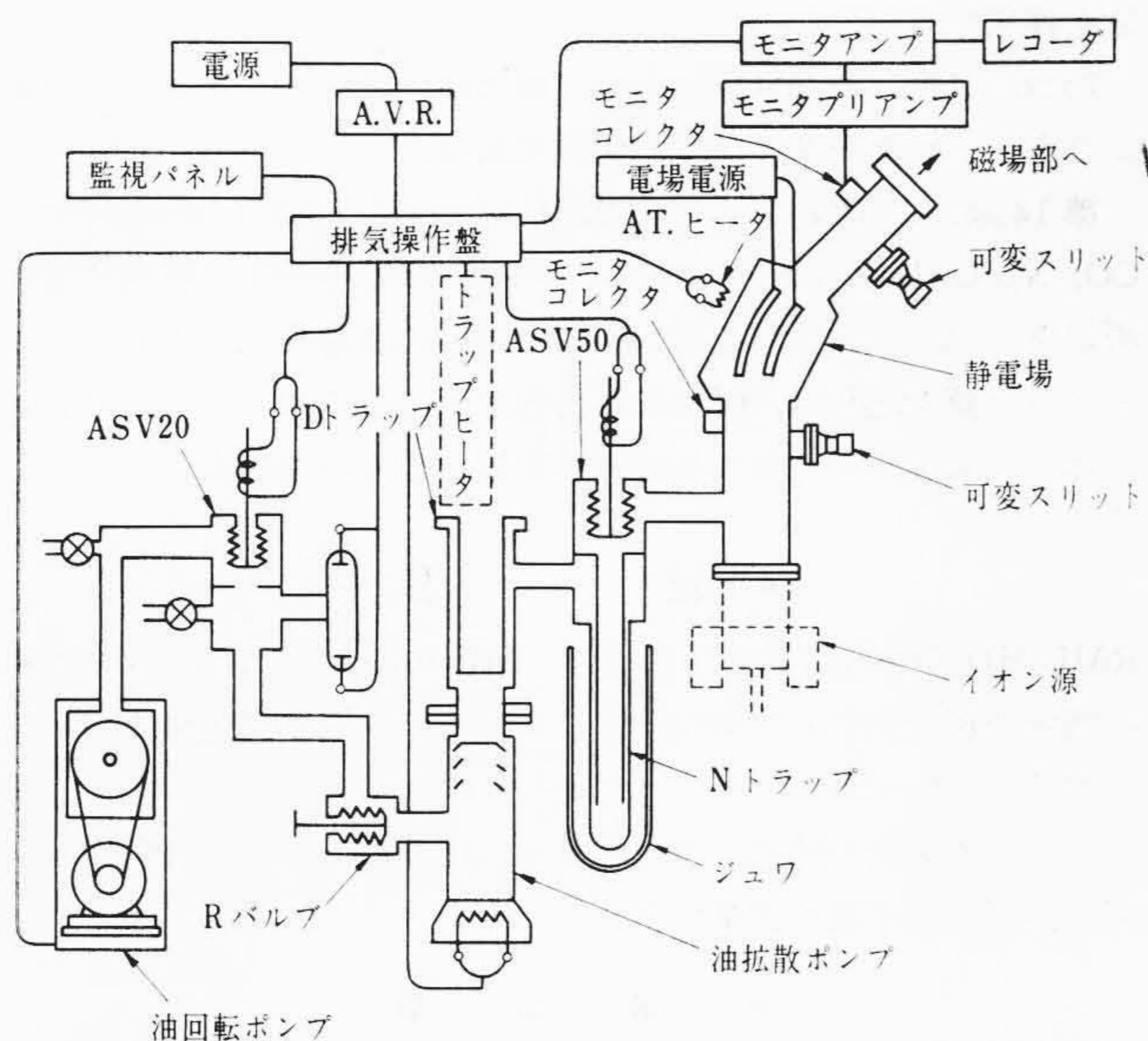
を適当に下げる(ピークの幅を広げる)ことができ、また、スリット位置におけるビーム幅を実測したり、場合によっては第14, 15図のような多重像の分離測定などに利用することもできる。

主磁石は、鑄造C形ヨークと六角形磁極をもつ高インピーダンス形で、13mmの空げきに最高約7,500Gの均一磁場を作ることができる。この磁石は、前後、左右、回転、傾斜方向の微動調節ができる台にのっていて、分析管と磁場との相対位置を精密に調節固定できるようになっている。

主排気系は第5図の系統に基づき、分析部架台に第10図のように組立てられている。高真空部の器壁は、電離真空計測定管部を除きすべてステンレス鋼製である。排気速度の高い油拡散ポンプを、コンダクタンスの大きい排管と組み合わせて使用しており、油蒸気の逆拡散を防ぎ、かつバックグラウンドを少なくするために、コールドトラップを2段備えている。

分析管とNトラップの間には、鉄片の消磁落下によって起動し、手動でリセットできる第11図のような自動閉止バルブ(ASV 50)があり、低真空側にある類似機構のASV 20とともに、自動保護の一環を形成している。

分析部架台の正面に組み込まれた電離真空計は、ASV 50の分析管側に取り付けた測定管H-5930と組み合わされて動作し、 $10^{-4} \sim 10^{-7}$ mmHgの4レンジに切り換えて真空度が直読できる。



第 13 図 二重収斂付属装置電源および排気系統図

各レンジで設定した指針位置と、レンジに無関係に $0.5 \sim 1 \times 10^{-4}$ mmHg 付近で動作する 2 組のリレーを自蔵し、真空が悪化した場合、前者はイオン源電源、後者は自からを含めた全電源および主排気系の運転を停止保護する。

排気操作パネルは架台背面にあり、排気動作状態は正面の監視パネルに点灯表示される。

3.1.3 電 源 部

これは、イオン源や二次電子増倍管などの装置の各部に安定な電流電圧を供給し、コレクタにはいったイオン電流を増幅記録する部分である。第 12 図はその構成系統を示している。

イオン源電源は、並列制御管として 2C53 を用いた 3,600, 1,800, 1,200, 900, 600 V 5 段切換のイオン加速回路; イオン化箱, 電子ターゲットなどの各電極に安定な直流電圧を供給し、電子電流が一定となるようにフィラメント電流を自動制御する電子流制御回路; イオン化箱を約 250°C の一定温度に保持してコンタミネーションを防ぎ、またイオン化箱への気化試料導入管を $100 \sim 350^{\circ}\text{C}$ に保持して、試料のコンデンスを防ぐためのイオン源加熱回路の 3 パネルから構成されているが、イオン源へのケーブル中継の役目を兼ねたコンデンサパネルが別に分析部本体の正面に取り付けてある。なお電子加速電圧は、出現電圧の低いイオンだけを記録するために、著しく下げて使用することができる。

励磁電源は、直列制御管として 4P55 を用いた最大直流出力 220 W, 安定度 10^{-5} の主励磁電源と、同制御装置(走査盤)からなっている。CR 回路の充電遅延特性を利用して 12 段の変速走査ができ、励磁電流は走査中でも随時手動調節ができる。走査は押ボタンによって発進停止し、走査終了と同時にチャイムが報知され、さらに励磁電流は走査開始値に自動復帰する機構を備えている。

イオン電流増幅器は、初段管に CK5886 を用いた高速高直線性の直結形直流増幅器で、ノイズ電流は 2×10^{-14} A 以下、応答時間は 98% レスポンスで 0.02 秒である。この増幅器は F.C. と E.M. の両方式に使われるので、極性切換スイッチがついている。

二次電子増倍管用高圧電源は、増倍管の電極電圧を供給する安定直流高圧電源で、連続的に $-1,000 \sim -3,000$ V を可変できるもので、安定度は $< 2 \times 10^{-4}$ である。

記録計は、チャート幅 250 mm の直列 4 素子高速オシログラフで、2 mm 間隔、120 div. の目盛線を自動記録し、光像は記録中

も窓から直視できる。チャートの送り速度は、スイッチ操作で 60, 120 mm/min (60 サイクルでは 20% 増) の 2 段切換ができ、二重指針形インジケータにより、チャートのドラム収量と全使用量の双方を同時に直読できる。

なお、交流電源電圧を安定化するため、装置の入力側に自動電圧安定装置を採用し、おもな電子管回路および拡散ポンプヒータに、安定な電圧を供給している。

3.2 ME1010 A 形二重収斂付属装置

この付属装置は、電源部、排気系、電場部に大別され、ほかに自動電圧安定装置と回転ポンプが 1 台ずつ付属していて、それらが第 13 図のように組み合わされている。

3.2.1 電 場 部

電源ケース上面にステンレス製電場ケースを固定したベンチをのせ、このケースの中に、前節で述べた原理に基づく電場半径 25 cm, 偏向角 45° の 1 対の円筒静電場電極が組み込まれている。電極の間げきは、電場半径とイオン加速電圧によって決まるものであるが、われわれの場合はイオン加速電圧の $1/10$ になるようにしてある。すなわち電場電圧 V_d は

$$V_d = V_a \cdot \log r_1 / r_2$$

ここに、 V_a : イオン加速電圧

r_1 : 外側電極(大半径)の半径

r_2 : 内側電極(小半径)の半径

したがって

$$r_1 - r_2 = d$$

ここに、 d : 電場電極の空げき

これから $d = 12$ mm になった。

電場ベンチは、分析管ベンチにボルトとガイドピンで固定され、たがいの位置がくずれないようにしてある。電場ケースには、イオン源および排気系へ接続するパイプと、磁場部へ接続するパイプが溶接してあって、ケース外面にはベーキング用板ヒータがついている。

3.2.2 排 気 系

この排気系は、構成、自動保護装置など、RMU-6D 本体のものと同じであるから、ここでは説明を省略する。

3.2.3 可変スリットおよびモニタコレクタ

電場入口と速度収斂面には、 α スリットおよび β スリットと呼ばれる RMU-6D のコレクタスリットと同一機構のスリットがついている。これらのスリットの磁場側には、それぞれモニタコレクタがついていて、電場部のイオン軌道を調整するとき、軌道の位置を確認するのに用いる。このコレクタで捕集されたイオンは、直流増幅器で増幅されてメータに指示される。

3.2.4 電 源 部

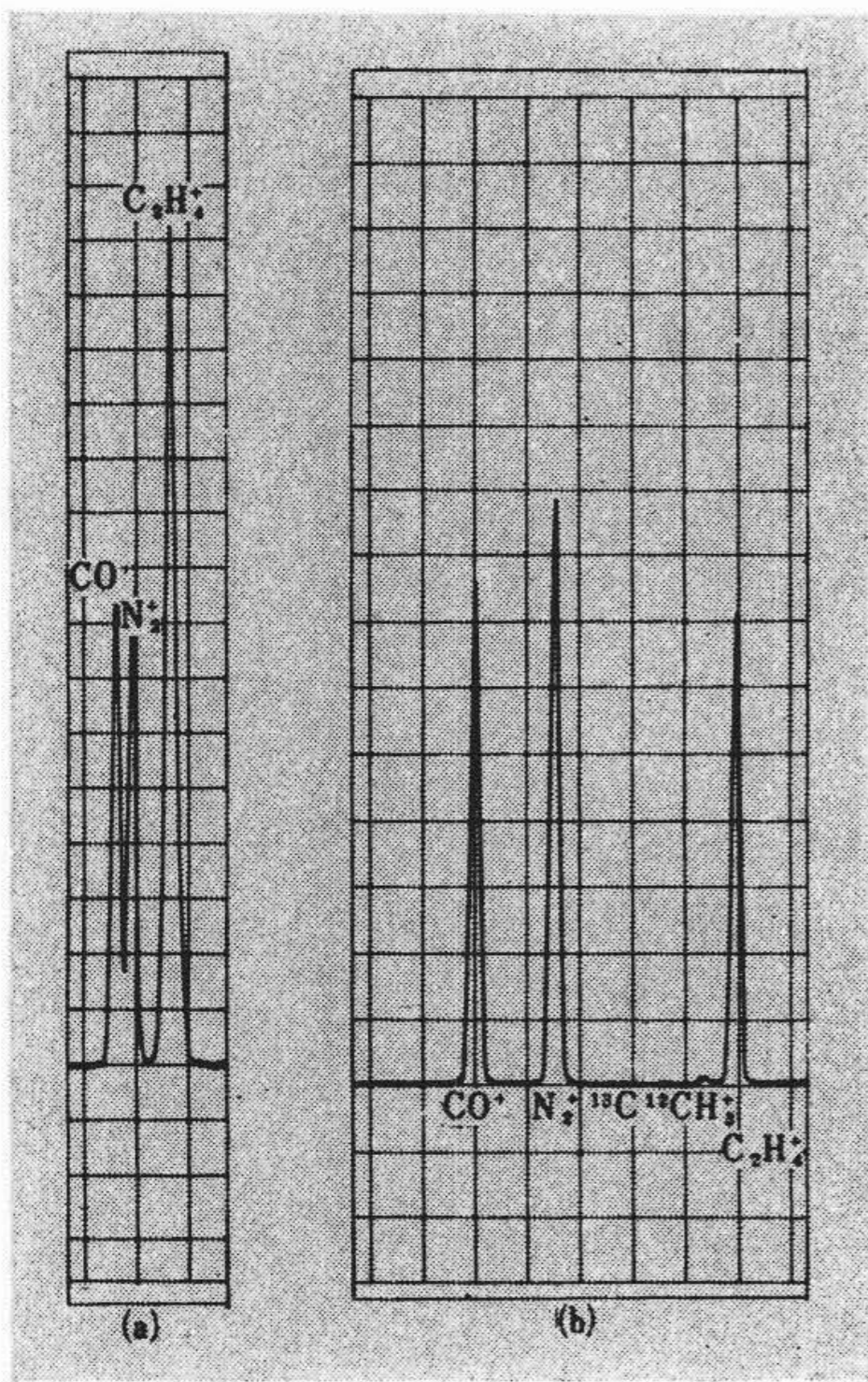
電源部は、電場電極に電圧を供給する電場電源、排気系を操作する排気操作盤、イオン光学系の調整を容易にするモニタの直流増幅器および監視盤、VR パネル、中継パネルなどが 1 個のケースに組み込んであって、別に自動電圧調整器がついている。

電場電源は、 10^{-5} の安定度を必要とするので水銀電池を用い、最大 360 V を供給し、測定試料によって 180, 120, 90, 60 V に切り換えることができる。

排気操作盤は電場部の排気操作を行なうもので、磁場部と同様に、排気動作状態は監視パネルに点灯表示される。

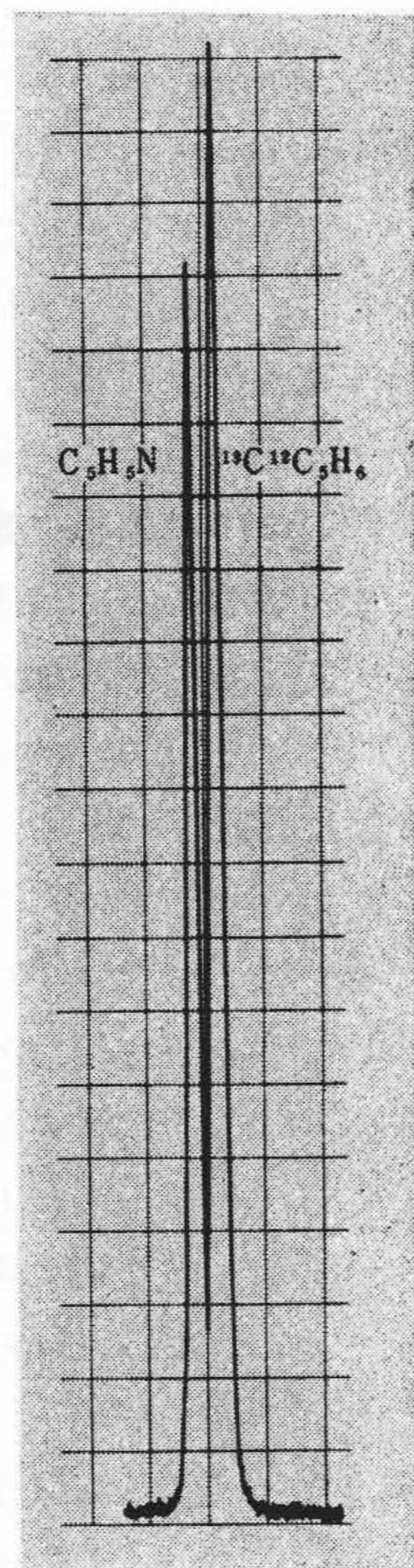
モニタ用直流増幅器は、RMU-6D 形の MA-11B 直流増幅器とよく似た高直線性高速直結形増幅器で、初段管の CK5886 以外は全部トランジスタ化されている。

また、直流増幅器と拡散ポンプのヒータ電源には、安定な交流電源を供給するため、装置の入力側に 500 V A の自動電圧安定装



(a) 単収斂マスにより測定
(b) 二重収斂付属装置付マスにより測定

第14図 M/e 28 におけるトリプレットの分離



第15図 ベンゼンとピリジンの混合試料における M/e 79 のダブルレット

置を採用している。

なお、二重収斂高分解能分析の場合は、オシログラフレコーダよりもペンレコーダのほうが便利である。

第14図は、 M/e の値が1/2,500および1/1,100しか変わらないCO、N₂、C₂H₄混合ガスのスペクトルで、RMU-6D単収斂質量分析計と、二重収斂付属装置をつけた場合の相違を示したものである。また第15図は1/9,700の質量差をもつピリジンとベンゼン同位体の二重像を、二重収斂装置で記録したものである。

4. 結 言

RMU-6D形単収斂質量分析計と、ME 1010A形二重収斂付属装置の概要を紹介した。次稿には、この装置の特性や測定例について紹介するつもりである。

最後に、本装置の開発に当たり種々ご指導をいただいた関係各位に対し感謝の意を表す次第である。

参 考 文 献

- (1) Ryharge: Arkiv Kemi. 15, 291 (1960)
- (2) K. Biemann: Mass Spectrometry (1962)
- (3) J. H. Beynon: Mass Spectrometry (1960)
- (4) J. D. Waldron: Advances in Mass Spectrometry (1915)
- (5) 岡野: 質量分析 3, 33 (昭29-3)

第27巻 日 立 第5号 目 次

- シャヘイ研究用原子炉 JRR-4
- 切符のことならお待たせしません!
—全日空座席予約システム—
- 聖天さまと五剣山の景勝
—ルポ/復活した八栗ケーブル—
- 真夏を快適に走る '65日立カークーラ
- 涼しさを身近なものに —日立家庭用冷房装置—
- テレビと畳は新しくしたいもの
- マンモス工場で活躍する日立屋上換気扇
- ヒタノールは合成ゴムのベターハーフです

- 電線百話 第52話 電線の環境衛生
- 新しい照明 ムードの演出が決め手
—白熱灯と蛍光灯の混合照明—
- 読者の声 マイクロホンミキサーとACアダプター
- 明日への道標 アメリカに初のクレーン製品
カリフォルニアへ輸出した80/15tガントリークレーン
- ハイライト 冷凍食品時代をひらく '65日立パネコン冷蔵庫ハイフリーズ
- 日 立 だ よ り

発行所 日立評論社
取次店 株式会社 オーム社書店

東京都千代田区丸の内1丁目4番地
振替口座東京71824番
東京都千代田区神田錦町3丁目1番地
振替口座東京20018番