

# M-80形二重収束ガスクロマトグラフ質量分析計

## M-80 Double Focussing Gas Chromatograph Mass Spectrometer

日立製作所では、ガスクロマトグラフを直結した高性能質量分析計の要望にこたえ、M-80形二重収束ガスクロマトグラフ質量分析計を製品化した。

特殊トロイダル電場と斜入出射磁場を組み合わせた新しいイオン光学系の採用などにより、常用測定質量範囲 $m/z$ 1,500で分解能20,000、感度 $1 \times 10^{-10}g$ を実現した。

電子衝撃イオン化を共用する複合形イオン源により、化学イオン化、電界脱離イオン化など機能面を充実させるとともに、マイクロコンピュータによる集中制御、自動排気システムなどにより操作性を向上させた。更に、M-003形データ処理装置の完成により、オンラインによるデータの収集、処理、表示がレベルアップされ、高度な質量分析システムとして多くのユーザーに用いられている。

田島英司\* *Eiji Tajima*

加藤義昭\* *Yoshiaki Katô*

矢野正義\* *Masayoshi Yano*

### 1 緒言

質量スペクトルが有機化合物の構造と関連づけられ、赤外線吸収スペクトル、核磁気共鳴スペクトルと並んでその有用性が確立されたのは約20年前のことである<sup>1)~3)</sup>

質量分析計は更にガスクロマトグラフを直結したことにより、混合物の極微量成分を高感度( $10^{-9}g$ 以下)、高速度(秒オーダー)で分析できることから、ここ10年の間に市場が拡大された。<sup>4),5)</sup>

また最近、新しいイオン化法の実用化に伴い応用分野が更に広がり、これとともに装置の高性能化、多機能化が強く要望されるようになった。<sup>6)~9)</sup>

これらの要望に対し、従来のM-60形単収束ガスクロマトグラフ質量分析計、RMU-7M形二重収束質量分析計を統合し、性能、機能及び操作性でこれらを上回るM-80形二重収束ガスクロマトグラフ分析計(以下、M-80と略す。)、及びM-003形データ処理装置(以下、M-003と略す。)を製品化した。

以下にその概略について紹介する。

### 2 装置の構成と仕様

#### 2.1 構成

図1にM-80とM-003を組み合わせた装置の外観を、図2にその主な構成を示す。装置は試料導入部、質量分析部、制御部及びデータ処理部の各ユニットから構成され、その他各種

付属装置(③⑤⑥⑦⑩⑪⑫)が装着可能である。

次に動作原理について簡単に述べる。図2で⑨ガスクロマトグラフの試料導入口から注入された試料はガス化され、キャリアガス(ヘリウム)で運ばれ、ガスクロマトグラフ内の分離カラムを通過する間に各成分ごとに分離され、順次カラムから流出する。この流出ガスはほぼ大気圧にあり、成分中のキャリアガスは接続部でほとんど排気除去され、分析対象となる試料成分が高真空の⑩イオン源に入り、イオン化される。

生成したイオンは高電位で引き出され、分析部の⑪磁場でその質量に応じて偏向を受け、⑫検出部に収束し検出される。

磁場の強度を変化(掃引)することにより、横軸に質量数( $m$ )/電荷( $z$ )、縦軸にイオン強度を示す質量スペクトル(図10参照)が得られ、各成分について同定を行なうことができる。

イオンを中性分子との衝突なしにイオン検出部まで飛行させるため、イオン化部、分析部を高真空に保つための排気系部を備える。

分析の結果得られる質量スペクトルを中心とする膨大な情報量の迅速な収集、処理及び出力表示を行なう①データ処理装置がオンラインで接続される。

#### 2.2 仕様

主な仕様を表1に示す。M-80では常用測定条件での感度、

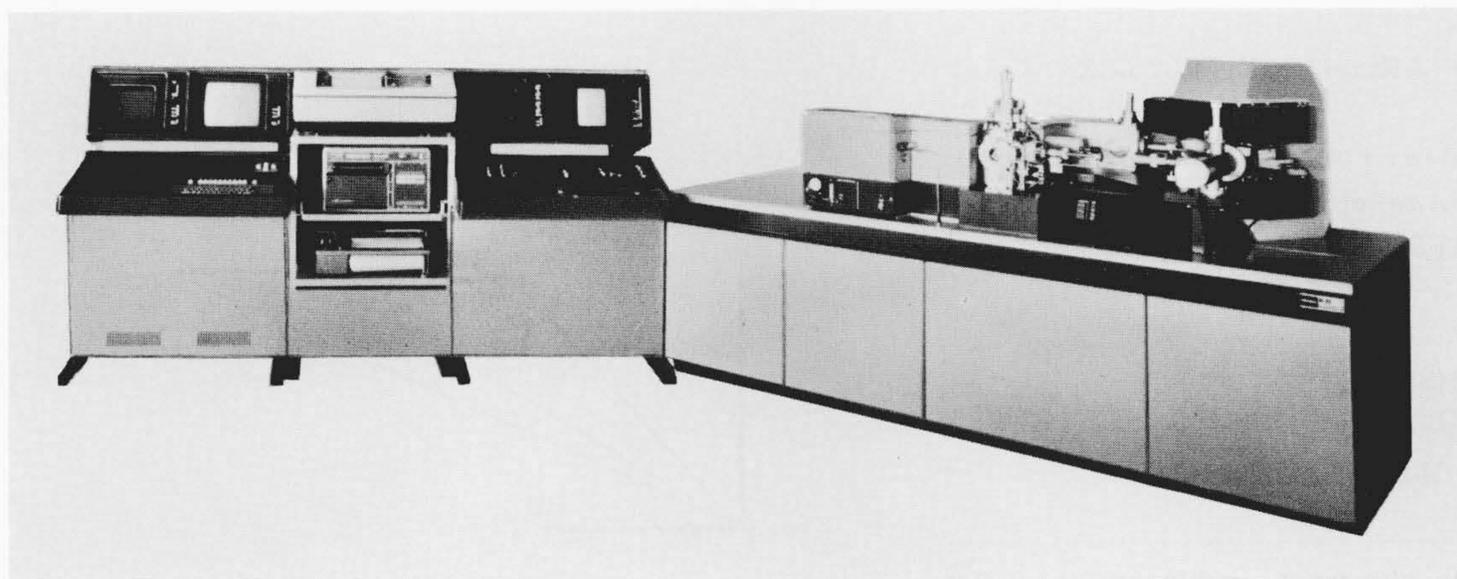


図1 M-80形質量分析計システムの外観 右側にガスクロマトグラフと質量分析計本体部を、左側に制御部とM-003形データ処理装置を設置した外観を示す。

\* 日立製作所那珂工場

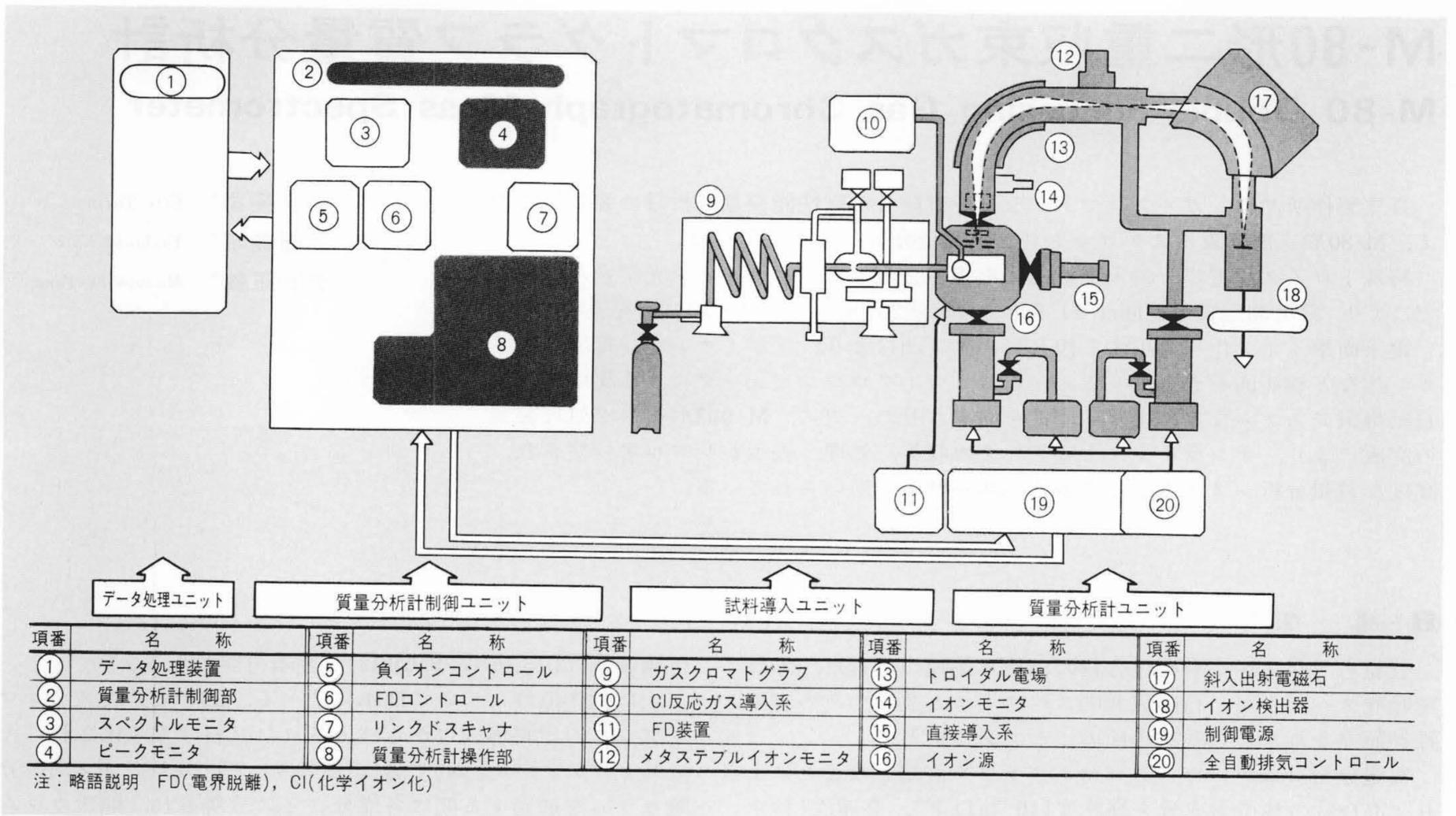


図2 装置の構成図 試料導入部、分析部、制御部、データ処理部の各ユニット及び各種付属装置から構成される。

分解能及び質量範囲の基本三性能に優れ、M-003では高速のデータ収集、多重処理とともに豊富なソフトウェアに特色がある。

### 3 装置の特色

ここで、装置の新しい技術項目の概要とその特色について述べる。

#### 3.1 イオン光学系

M-80のイオン光学系の特長は、イオンビームの方向収束と速度収束を行なわせるのに、横方向(主として分解能に関連する。)には二次の収差まで除去した二重収束<sup>※1)</sup>とともに、縦方向(主として感度に関連する。)にも収束を行なわせる立体収束作用をもつことである。

ここで、イオンビームの中心軸からの広がりを図3のように表わし収束性について述べる。この場合、x方向が電磁場の偏向方向に相当する。慣例上、x方向を横方向、y方向を縦方向と呼ぶ。

収束点での横方向のビーム幅 $x_2$ は二次近似では次のように表わされる。

$$x_2 = Ax \cdot x_1 + A\alpha_1 \cdot \alpha_1 + A\delta \cdot \delta + Axx \cdot x_1^2 + Ax\alpha \cdot x_1\alpha_1 + Ax\delta \cdot x_1\delta + A\alpha\alpha \cdot \alpha_1^2 + A\alpha\delta \cdot \alpha_1\delta + A\delta\delta \cdot \delta^2 + Ayy \cdot y_1^2 + Ay\beta \cdot y_1\beta_1 + A\beta\beta \cdot \beta_1^2$$

ここに  $Ax, A\alpha, A\delta$  : 一次収差係数

$Ax$  : 像縮小率

$A\alpha$  : 方向収差係数

$A\delta$  : 速度収差係数

$Axx, Ax\alpha, \dots, A\beta\beta$  : 二次収差係数

表1 M-80とM-003の主な仕様 M-80は感度、分解能、質量範囲の基本三性能がそろって高い水準であり、M-003は大きな記憶容量と速いサンプリング周期で高速処理を実現している。

装置	項目	仕様
M-80	感 度	$1 \times 10^{-10}g$
	分 解 能	20,000
	質 量 範 囲	$m/z1 \sim 1,500/3kV, 2 \sim 3,000/15kV$
	走 査 速 度	2 ~ 1,024 s
M-003	コ ン ピ ュ ー タ	16ビット, 16k語
	サンプリング周期	25 $\mu$ s
	ダイナミックレンジ	$2.6 \times 10^5$
	補 助 デ ィ ス ク	4.9M語
C R T	12°, 9°	

注：略語説明 CRT (Cathode Ray Tube)

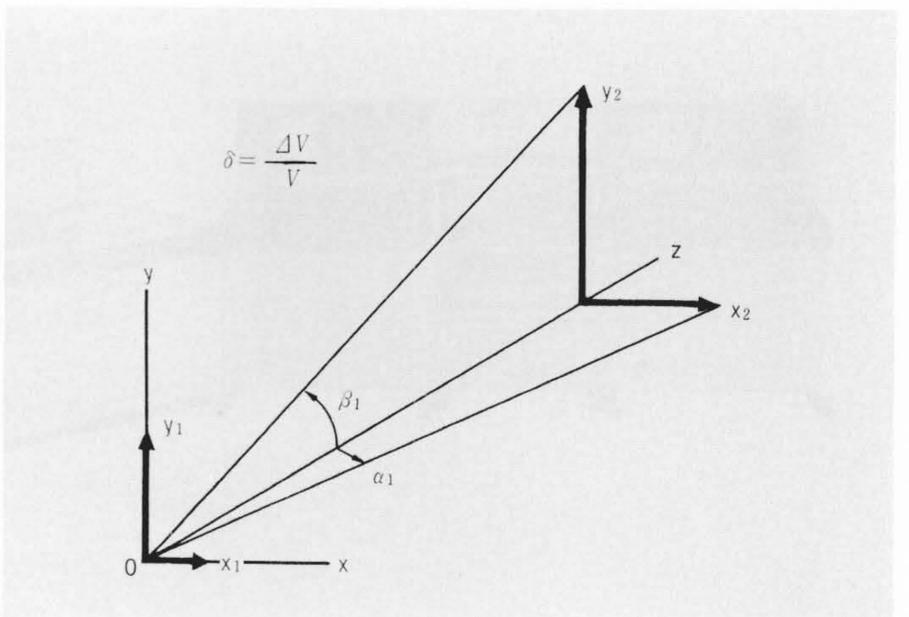


図3 イオンビームの広がりを表わす座標系 イオンビームが中心軸(0-z)に対し、横方向に $\alpha_1$ 、縦方向に $\beta_1$ の開き角で、また速度幅 $V \pm \Delta V$ をもって射出するものとして表わす。

※1) 二重収束の意味は、(1)一定の発散角 $\alpha$ で射出したイオンが再び1点に集まる(方向収束)。(2)速度幅 $V \pm \Delta V$ の範囲のイオンもすべて(1)と同じ点に集まる(速度収束)という、二重の収束特性をもつことである。

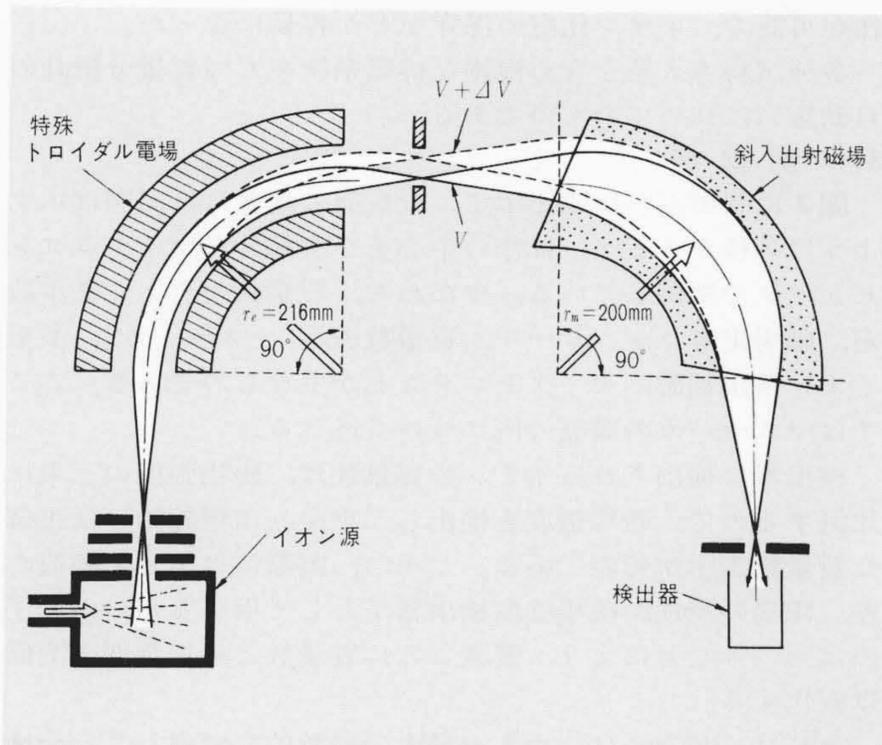


図4 M-80のイオン光学系 特殊トロイダル電場と斜入射磁場の組み合わせによる立体二次二重収束のイオン光学系を示す。

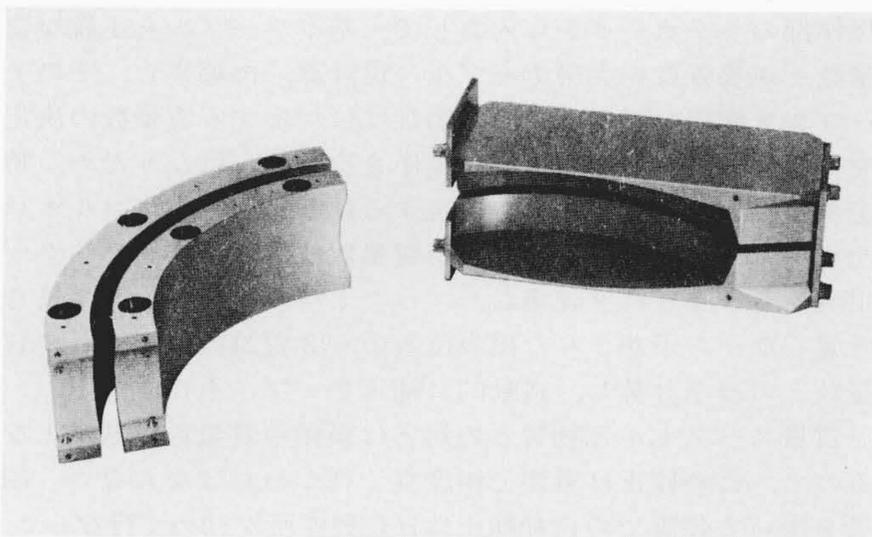


図5 特殊トロイダル電極(左側)と斜入出射磁場(右側)のNC加工による外観 直交する二つの対向極間隙を、イオンビームが飛行する。

であり、磁場だけの単収束形では  $A\alpha$  だけ 0、二重収束形では  $A\alpha = A\delta = 0$  になるように電場と磁場を組み合わせる。

縦方向の収束を行なわせ、収差を小さくするため電場は縦横方向に曲率をもち、更に入口、出口端面に凹面をもつ特殊トロイダル電場とし、磁場は斜めの磁界による縦収束性を利用する斜入出射磁場とし、これらを組み合わせた。

電場、磁場の偏向角を90度に設定し、イオン源と検出器の位置が水平に並ぶように考慮しながら、他のパラメータを変え、すべての二次収差係数が最小になるような解を大形コンピュータで求めたものが図4に示すM-80のイオン光学系である。図5はこの特殊トロイダル電場(左側)と斜入出射磁場(右側)のNC(数値制御)加工による電極、及び磁極の外観である。

### 3.2 複合形イオン源

質量分析計は固体を含む無機化合物から有機化合物まで広い範囲の試料を測定対象としており、各種形態の試料を最も有効にイオン化するためイオン源にも各種のものがある。有機化合物の分析には次の3種のイオン化法がよく用いられ、これらイオン化法の切替えが容易なイオン源の要望が強い。

- (1) EI (Electron Impact Ionization: 電子衝撃イオン化)
- (2) CI (Chemical Ionization: 化学イオン化)
- (3) FD (Field Desorption Ionization: 電界脱離イオン化)

EIは熱電子衝撃によるイオン化で、従来から最もよく用いられている。CIはメタンのような試薬ガスをEIでイオン化し、生じた反応イオンと試料とのイオン-分子反応によるソフトなイオン化で、スペクトルが単純となり解釈が比較的容易である。

FDは鋭いカーボンホイスカ(直径 $10\mu\text{m}$ の心線に直径 $500\text{\AA}$ 以下の樹状結晶を生長させたもの)と対向電極間の強電界(約 $10^7\text{V/cm}$ )により電子を引き抜きイオン化する電界イオン化の応用で、ホイスカに直接試料を塗布し、強電界中で試料をガス化せずイオン化するものである。これは難揮発性の試料の測定に有効で、主として分子ピークに相当するピークだけを与えるという特徴あるイオン化法である。

CI, FDイオン源の構造上の差は、イオン化室がCIでは密閉形、FDでは開放形であることである。EIはスペクトルの比較のため、いずれの場合も共用できなければならない。

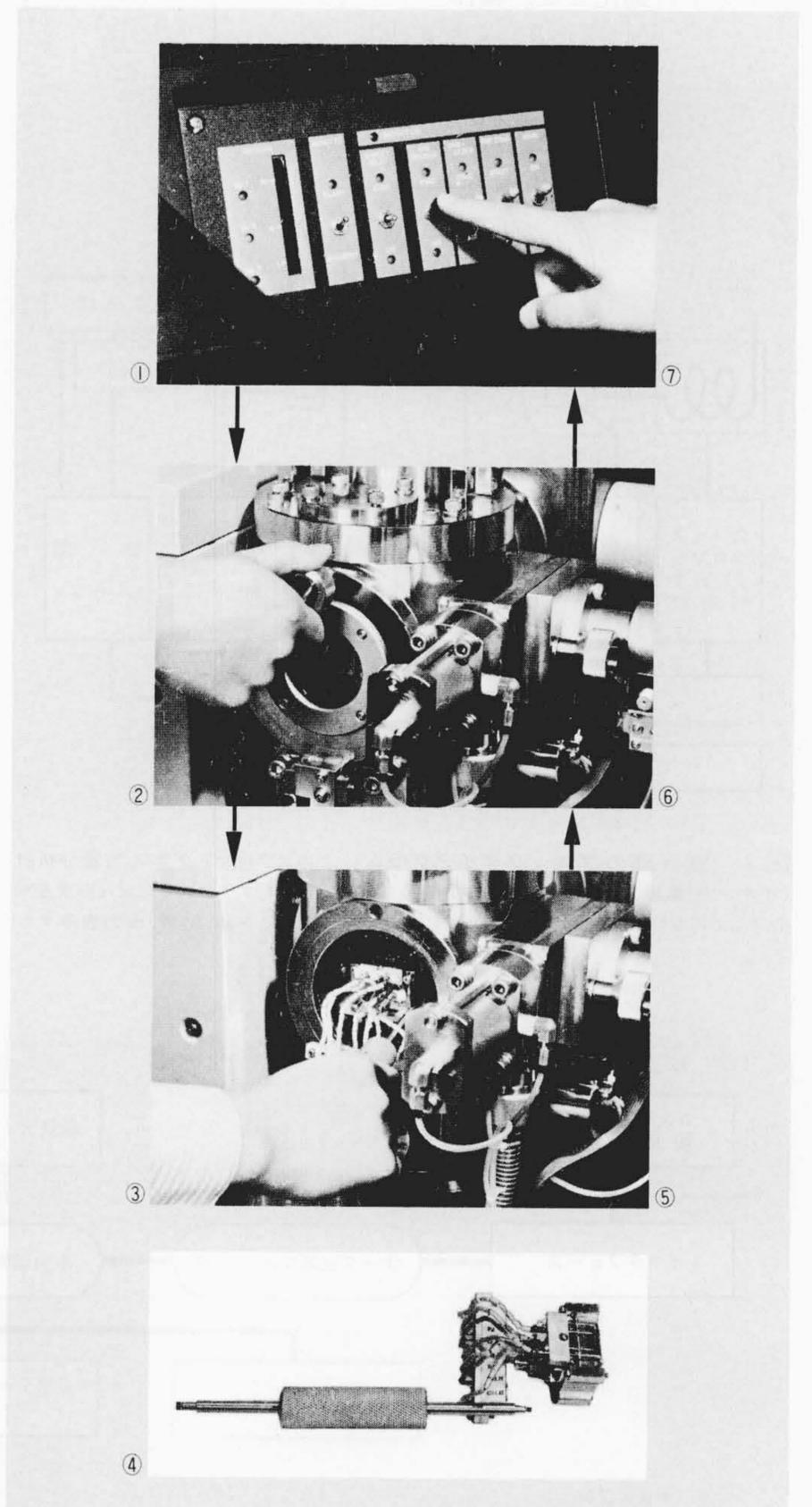


図6 イオン化室の交換手順 ①~⑦の操作順でイオン化室を交換する。①, ⑦は自動排気操作パネルのワンタッチ操作と、④は取り出したイオン化室を示す。

M-80はこの点に着目し、イオン化室の交換でCI, FDイオン源になるようイオン化室を独立させ、取付寸法を同じくし、他の電極系を共用した。また、イオン化室は試料により汚れ、分析計の性能を低下させるので容易にクリーニングできることが重要で、この点についても対処できる構造とした。図6に自動排気系と組み合わせたイオン化室の交換手順と、取り出したイオン化室を示す。

この結果、ユーザーによるイオン化室の保守が容易になり、CI, FDへの切替えも簡単に行なえ、M-80の大きな特長となっている。

3.3 全自動排気システム

従来の質量分析計は真空系の操作が複雑であったため、保守を含めユーザーの大きな負担となっていた。

M-80はRP(油回転ポンプ)とDP(油拡散ポンプ)を組み合わせ、イオン化部と分析部を独立させた差動排気系とし、デジタルIC(集積回路)によるシーケンス回路で装置の起動、停止を全自動化した。操作パネル(図6参照)から系統別の操

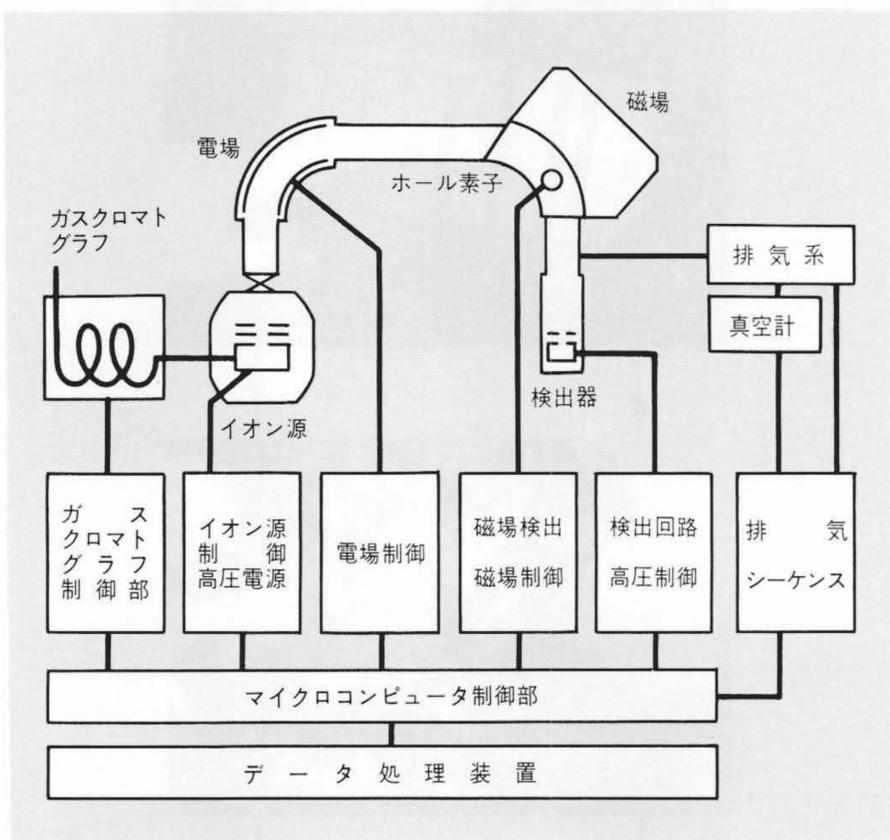


図7 制御部のブロックダイアグラム ガス chromatography グラフ, 質量分析計(イオン源, 電場, 磁場, イオン検出, 排気系など)の制御をマイクロコンピュータを中心にしない, 得られる膨大な情報をデータ処理装置で収集, 処理, 出力表示する。

作が可能で、イオン化室の保守などが容易になった。

各種試料導入系を含め複雑な排気系統をもつ質量分析計の自動排気は初めてのものである。

3.4 制御部

図7に制御部の構成を示す。分析計の制御には同図に示すように各種があるが、操作の中心をなす部分をマイクロコンピュータで制御している。すなわち、質量数のデジタル設定, 磁場走査コントロール, 質量数表示(マスマーカ), 多重イオン検出制御, ピークモニタなどが主なものである。ここではマスマーカの調整の例について述べる。

検出器に検出されるイオンの質量数は、磁場強度の二乗に比例するので、磁場強度を検出し二乗すれば理論的には正確な質量数表示が可能である。しかし、実際にはイオン軌道の差, 磁場の特性, 磁場強度検出素子として用いるホール素子のばらつきなどにより、装置ごとに質量数と磁場強度の関係は変化する。

そこで、装置のばらつきを最大公約数的に考慮して、全域128点の質量数に対応する磁場強度の値を基本テーブルとしてROM(読み出し専用メモリ)に格納しておき、実際の測定時には装置のばらつきによる補正値をマイクロコンピュータ操作部のキーボードから入力して、基本テーブルを正確な質量数と磁場強度の実用テーブルに再計算, 再編集し、そのテーブルを利用してすべての磁場強度に対応する質量数の決定を行なっている。この煩雑な操作を自動的に行なうため、特定の質量数位置にピークが出現する試薬PFK(パーフルオロケロシン)を用い、実際にどの質量数位置に特定のピークが出現するかをデータ収集し、スペクトルのパターンの特長を考慮しながら予想された出現位置の±2質量数位置と真の質量数との差を計算し、自動的に補正テーブルを作成する。

質量スペクトルと物質との対応は横軸の質量数が基準となるので、この校正は重要で精度良く行なわねばならない。磁場を用いる装置での自動補正は日立製作所が初めて行なった。

3.5 M-003形データ処理装置

M-003は質量分析計から出力される膨大な生データをオンライン処理し、より高次のデータに整理, 変換し提供するものである。図8にその構成を示す。

M-003は専用コンピュータを使用した分散処理機能により、(1)あらゆるデータ取集中にも、既に蓄えたデータの処理, 出力が可能であること, (2)小さなプログラムを組み合わせることにより、ユーザーが処理フローを変更できること, (3)CRT

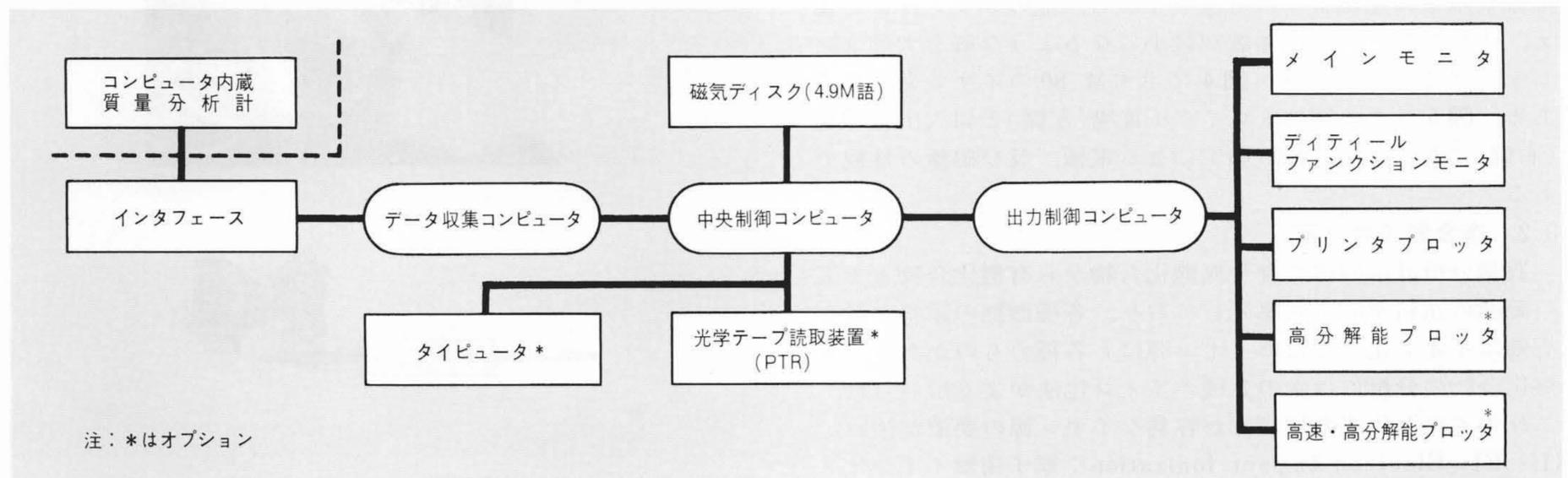


図8 M-003データ処理装置の構成 中央制御コンピュータを中心に、データ収集, 出力制御用コンピュータ, 大容量磁気ディスク及び入出力機器で構成される。



図9 M-003の操作パネル M-003は二つのCRTモニターとフルキーボード、メイン/ディティールファンクションセレクトタなどにより、対話形式で操作する。

(Cathode Ray Tube)とファンクションセレクトキーを組み合わせたジョブ起動方式の採用により、通常測定の実行指定が2個のキー操作で行なえること、(4)カーソルコントローラによる処理指定が容易に行なえるなど、多くの特長をもっている。

図9にCRT、キーボードなど操作パネルの外観を示す。

応用測定ソフトウェアも、精密質量の測定、検量線の自動作成、標準スペクトルとのデータ検索など、豊富にもっている。

#### 4 応用例

##### 4.1 高感度検出

図10に、1mg溶媒中に含まれる0.1ng( $1 \times 10^{-10}$ g)の脂肪酸メチルエステル(植物油成分)をガスクロマトグラフに導入して得られる質量スペクトルを示すが、従来日立機に比べ1桁の感度向上をみた。

また、最近薬物の代謝成分の分析に用いられる特定質量数のイオン検出法では、 $10^{-12}$ gレベルの成分の検出例もある。

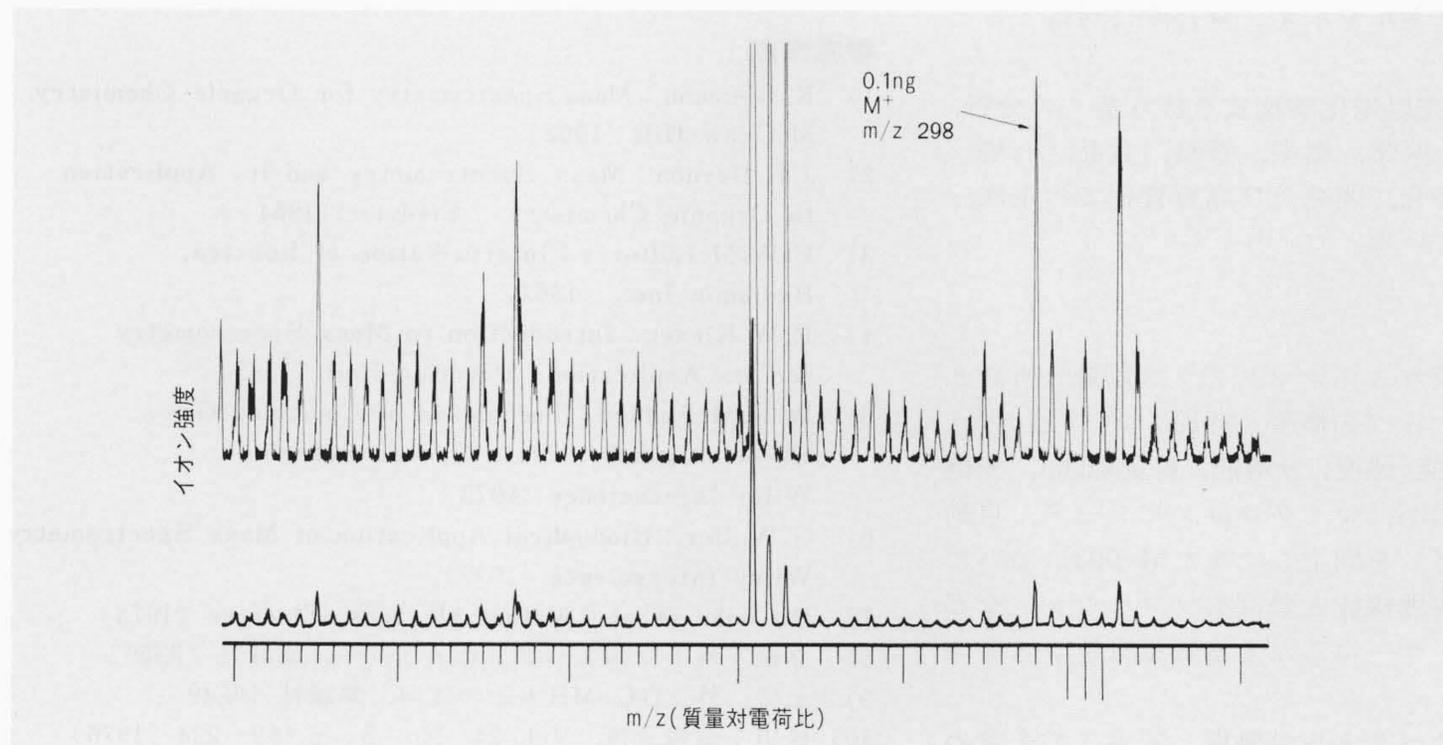
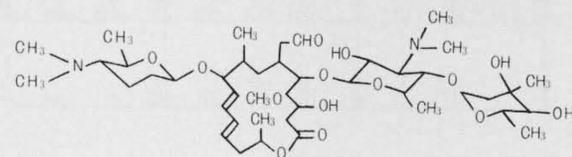


図10 高感度検出の質量スペクトル例 ガスクロマトグラフで分離された0.1ng( $1 \times 10^{-10}$ g)の脂肪酸メチルエステルの測定例を示す。

SAMPLE : SPIRAMYCIN  
SAMPLE #44 SCAN #18

NO.	INT.	m/z(OBS.)	ER(MU)	ELEMENTS
379	1316	637.37956	-0.0	C31 H57 O13
			-2.7	C34 H55 N1 O10
528	795	842.51660	3.0	C43 H74 N2 O14



スピラマイシンの化学構造式

図11 精密質量の測定例 大きな分子量の抗生物質スピラマイシンの化学構造式の確認例を示す。

##### 4.2 精密質量の測定

高分解能、広い測定質量範囲の例として、抗生物質の一つであるスピラマイシン(Spiramycin)の元素組成の確認例を図11に示す。標準化合物のピークとの重心点位置の精密測定をデータ処理装置とともに行なったもので、真値との差が分子量842マスキュニットのところで、わずか0.003マスキュニット( $3.5 \times 10^{-6}$ )で得られ、推定構造式の確認に役立った。

##### 4.3 CIスペクトル

CI法は重要な手法の一つとして定着、普及している。図12にガンマT.H. サントニンのEI/CI切替えによるスペクトルの連続測定例を示す。EIスペクトル(第1, 4, 5段目)に比較してCIスペクトル(第2, 3段目)ではスペクトルが単純であり、擬分子イオン( $m/z 268$ )が観測され同定、解釈が容易である。図13にグルタミン酸ソーダのIB(インビーム)法によるEI, CIスペクトルを示す。IB法は試料用細棒表面に試料を塗布あるいは付着させ、イオン化室内に挿入し電子ビーム中で気化とイオン化をほぼ同時に行なう方法である。EIでは高質量域に( $M-ONa$ ) $^+ m/z 130$ がわずかに確認されるだけであるが、CIでは $m/z 130$ が最大ピークとなり擬分子ピーク $QM^+ m/z 170$ が観測され、分子量が確認しやすい。

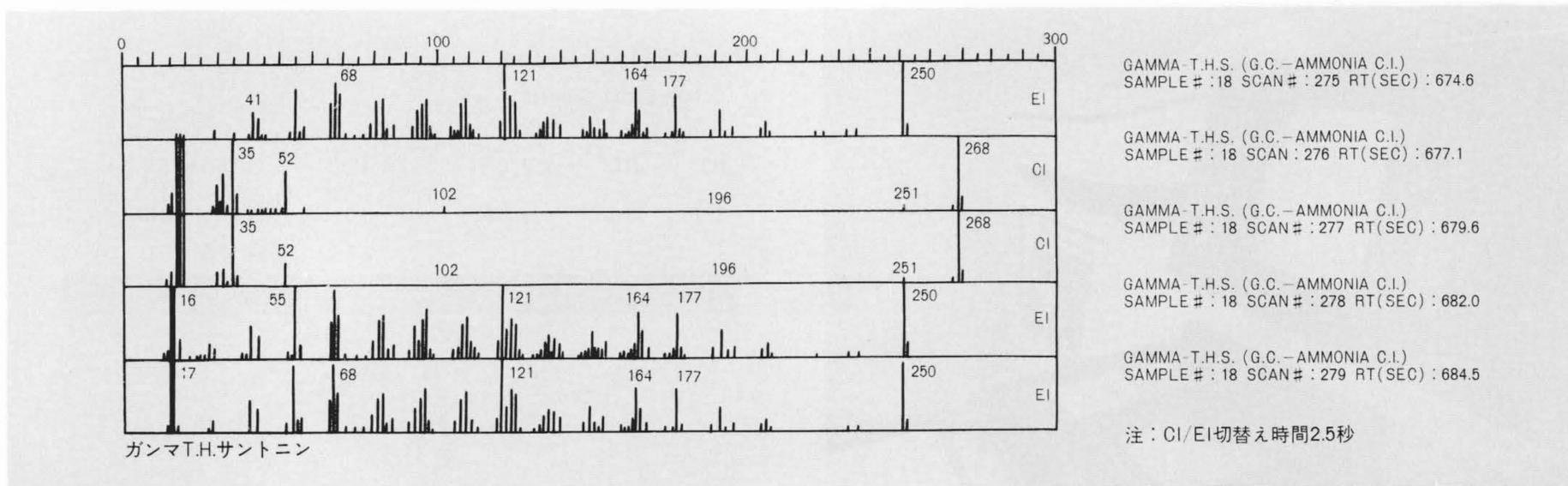


図12 EI/CI切替えスペクトル連続測定例 ガンマT.H. サントニンのEI, CIスペクトル(第2, 3段目)連続測定例を示す。CIでは擬分子イオン(m/z268)が観測される。

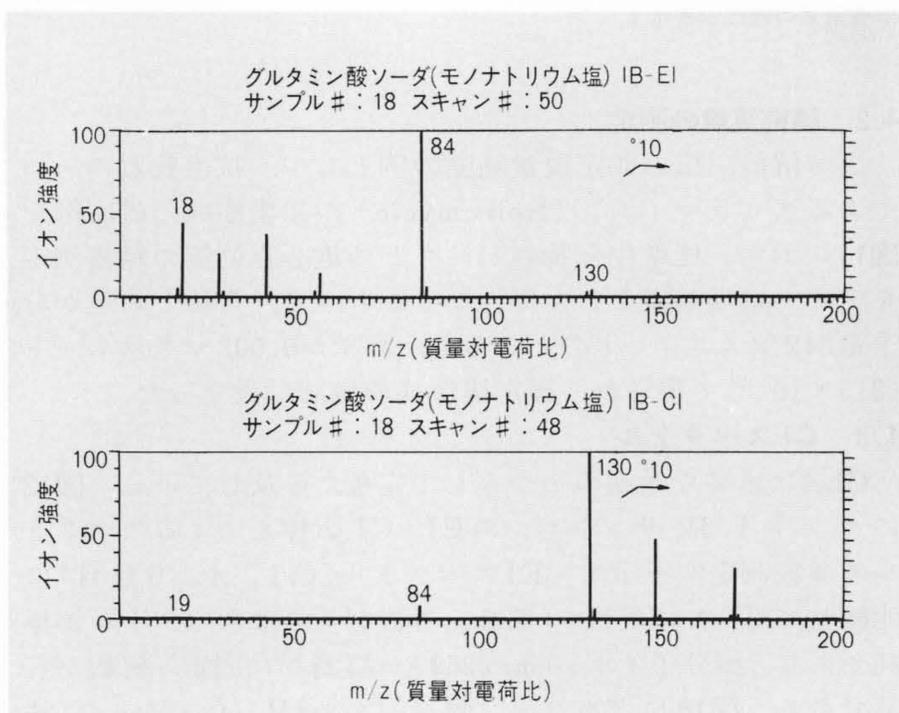


図13 IB/EI及びIB/CI切替えスペクトル例 グルタミン酸ソーダではEIと比べてCIのほうがスペクトルが単純で分子ピークを含む大きな質量数のピークが観測される。

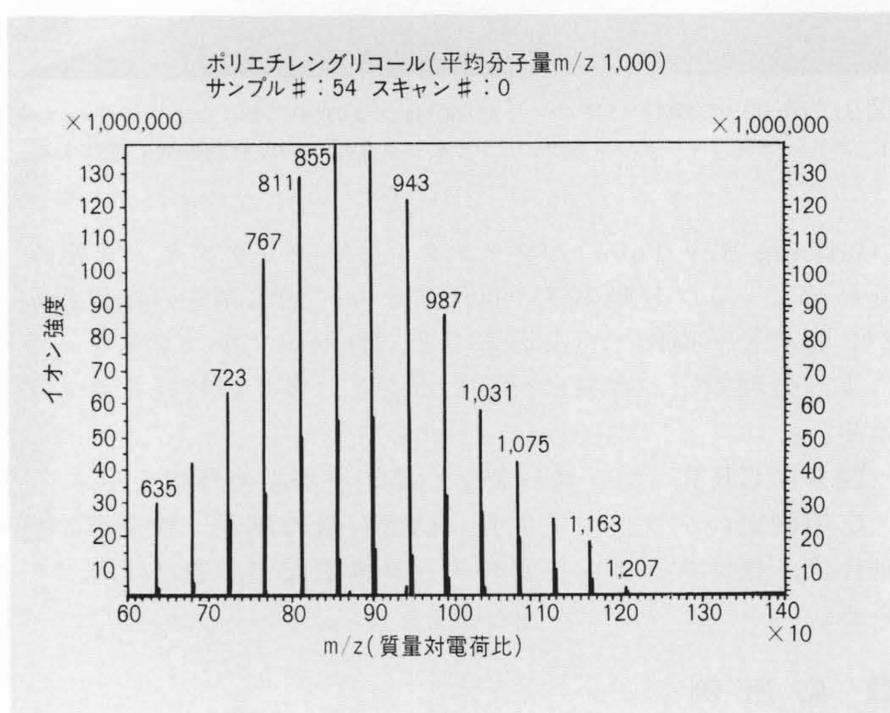


図14 FD スペクトル例 ポリエチレングリコールの重合度に対応するピークが確認できる。

#### 4.4 FDスペクトル

従来のイオン化法では、試料を気化する段階で熱分解したり、安定なイオンとならない化合物(アミノ酸、糖類、ポリマーなど)がFDで測定できるようになった。図14にポリエチレングリコールのFDスペクトルを示す。重合度に対応するピークが確認できる。

このように、M-80は発売以来化学物質を扱う多くの分野、すなわち有機化学、薬学、医学、農学、香料、食品、石油、高分子、環境科学などの研究、開発及び品質管理での定性、定量分析に広く用いられている。

#### 5 結 言

以上、M-80形二重収束ガスクロマトグラフ質量分析計とM-003形データ処理装置についての概要と特長について述べた。

M-80については基本性能(感度、分解能、質量範囲)、多機能性(CI, FDなど)、操作性(マイクロコンピュータ、自動排気、イオン化室保守など)を向上し、またM-003については高速データ収集、多重処理機能と豊富なソフトウェアなどを特長として、多くのユーザーにこたえる質量分析システムを提供することができた。

今後は試料の導入からスペクトルの処理、同定までを含め

たトータルシステムとして、ユーザーの要望にこたえたい。

終わりに、M-80のイオン光学系について御指導をいただいた大阪大学教養部教授・松田 久理学博士、及び本装置の開発に御協力をいただいた社内の関係各位に対し、それぞれ深く感謝する次第である。

#### 参考文献

- 1) K. Biemann: Mass Spectrometry for Organic Chemistry. McGraw-Hill (1962)
- 2) J.H. Beynon: Mass Spectrometry and its Application to Organic Chemistry. Elsevier (1964)
- 3) F.W. McLafferty: Interpretation of Spectra. Benjamin Inc. (1967)
- 4) R.W. Kieser: Introduction to Mass Spectrometry and its Application. Prentice-Hall (1965)
- 5) W.H. McFadden: Techniques of Combined Gas Chromatograph / Mass Spectrometry. Wiley Interscience (1973)
- 6) G. Waller: Biomedical Application of Mass Spectrometry. Wiley Interscience (1972)
- 7) R. Cooks et al.: Metastable Ions, Elsevier (1973)
- 8) 立松, 外: マススペクトロメトリー, 講談社 (昭50)
- 9) 土屋, 外: GC-MSとその応用, 講談社 (昭49)
- 10) 松田: 質量分析, Vol. 24, No. 3, p.199~224 (1976)