

質量分析計による有機化合物の測定

Measurement of Organic Compounds by Mass Spectrometer

中島 康雄* 佐藤 弘* 岡本 潤**
 Yasuo Nakajima Hiroshi Satō Jun'ichi Okamoto

内 容 梗 概

300°C まで加熱できる高温試料導入系が 1962 年完成したので、今日まで RMU-6 A 形質量分析計に、この試料導入系を装備して種々の高沸点有機化合物を測定してきた。この質量分析計で分子量 500 程度の有機化合物まで測定可能であることを確認した。

本報告は、この RMU-6 A 形質量分析計および高沸点有機化合物の測定結果について、その概略を述べるものである。

1. 緒 言

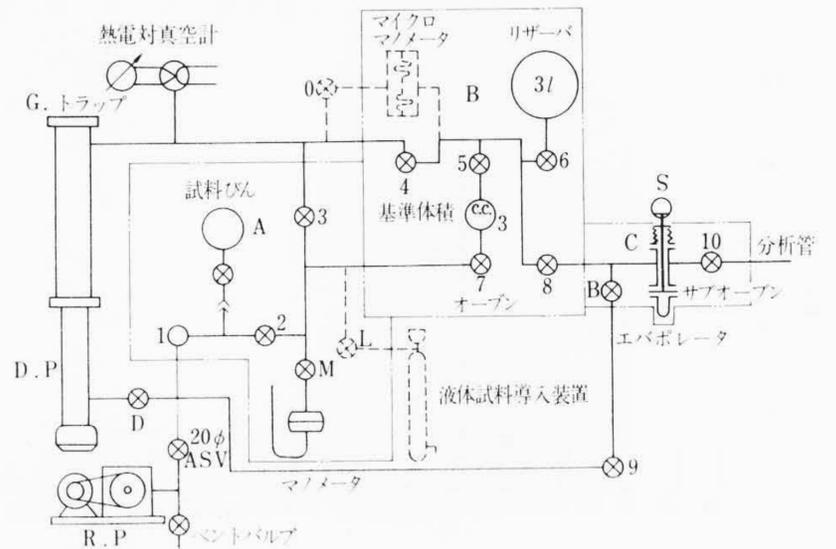
最近の真空技術のめざましい発展によって数多くの高温真空部品が開発されてきたが、質量分析計でもこれらの高温真空部品を利用して 300°C くらいに加熱できる試料導入系が製作された。この試料導入系を用いて従来測定できなかった沸点の高い液体、固体の有機化合物の測定が可能となり、多くの有機化学者たちによってリピッド類、ステロイド類、アルカロイド、アミノ酸またスクレオシドなど有機化学の全分野にわたって測定された^{(1)~(3)}。これらは従来の分析ではなく、分子構造の解析を主としたものであって、質量スペクトルに示される物質特有の fragmentation からその物質の分子構造が解明されたことは特記すべきものであって、今や質量分析計は他の物理測定機器と並んで有機化学の研究に欠かすことのできない重要な測定器の一つとなった。

われわれは 1962 年に液体、固体の有機化合物の測定を目的とした質量分析計 RMU-6 A 形を完成した。この質量分析計は 300°C まで加熱できる試料導入系を装備したものである。

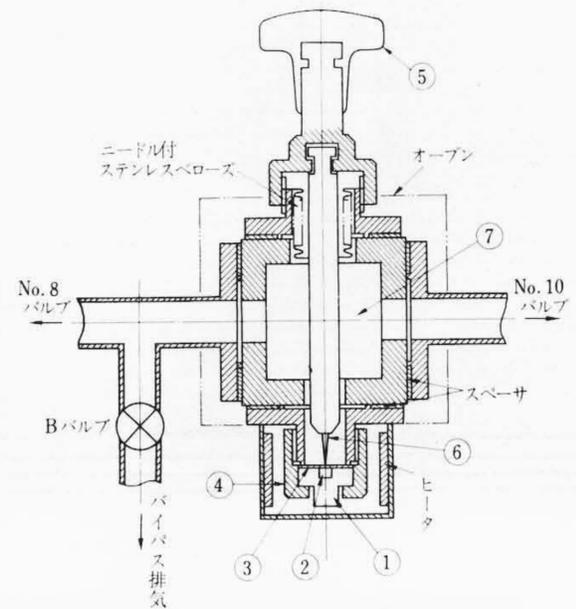
本報告は RMU-6 A 形質量分析計の概要と今日までに得られた結果について述べるものであるが、測定結果については純粋な試料がなかなか入手できず系統的な測定ができなかった。また分子構造を解析することがわれわれの目的ではないために、この質量分析計でどのような試料まで測定可能であるかを明らかにすることに目的を限定したが、測定結果にも見られるように、今日までに測定されてきた一般の有機化合物はほぼ測定可能であり、またそのパタン係数や感度についても、今日までに報告されている文献値^{(1)~(3)}と比較して十分満足できるものであることが明らかになった。

2. 測 定 装 置

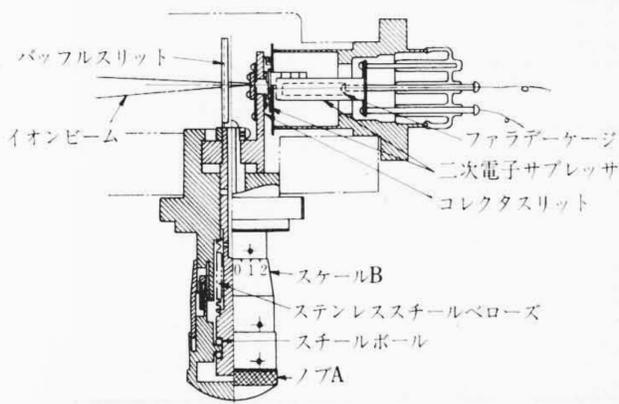
本測定に使用した装置は、前述のように RMU-6 A 形質量分析計



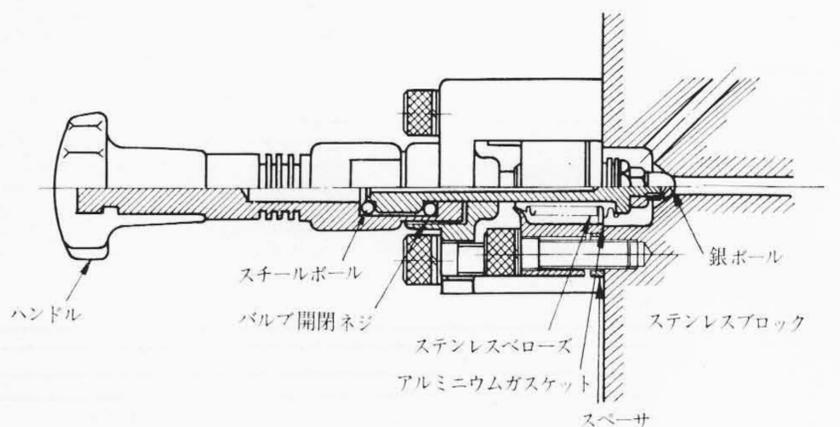
第2図 試料導入系の系統図



第3図 試料気化器



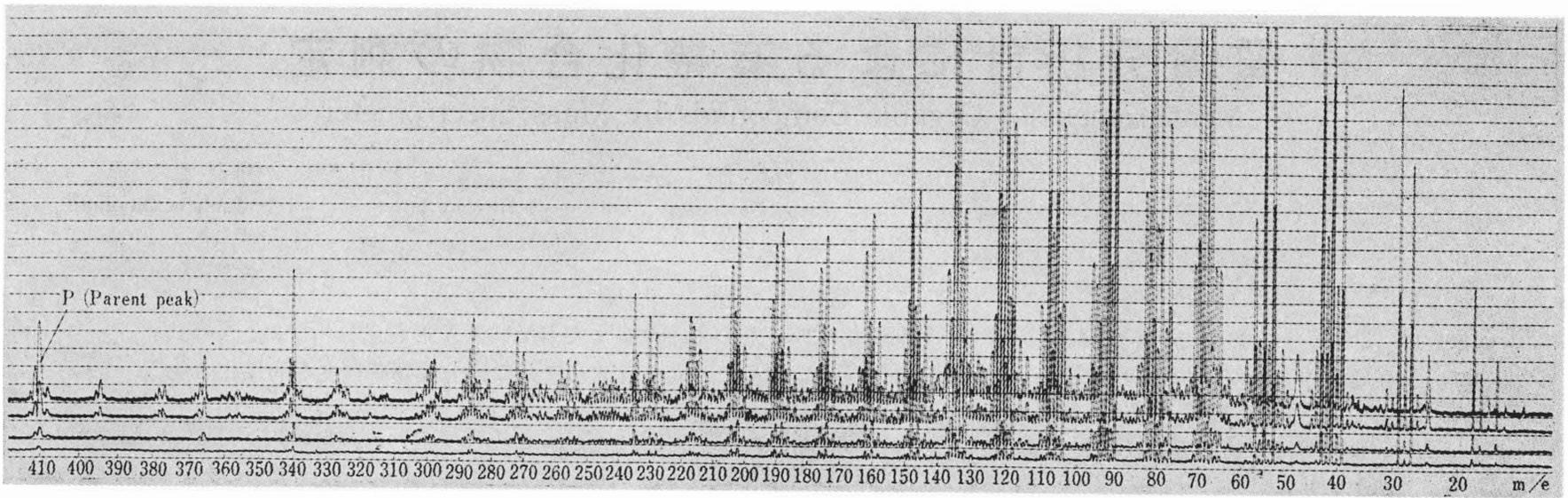
第1図 コレクタスリットの構造



第4図 高温用バルブ

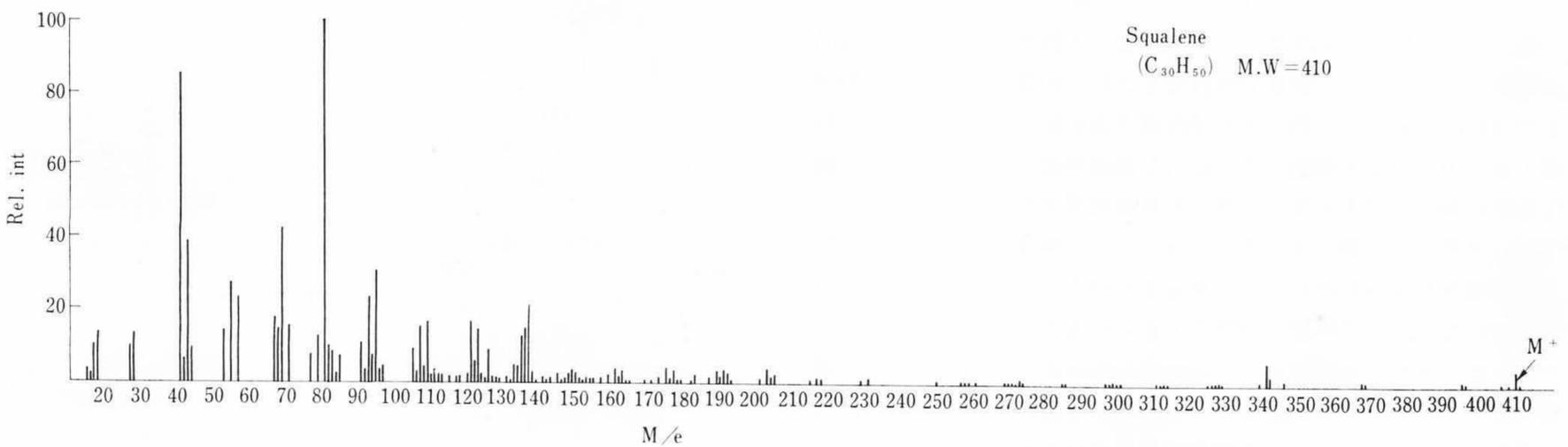
* 日立製作所那珂工場

** 日立製作所中央研究所



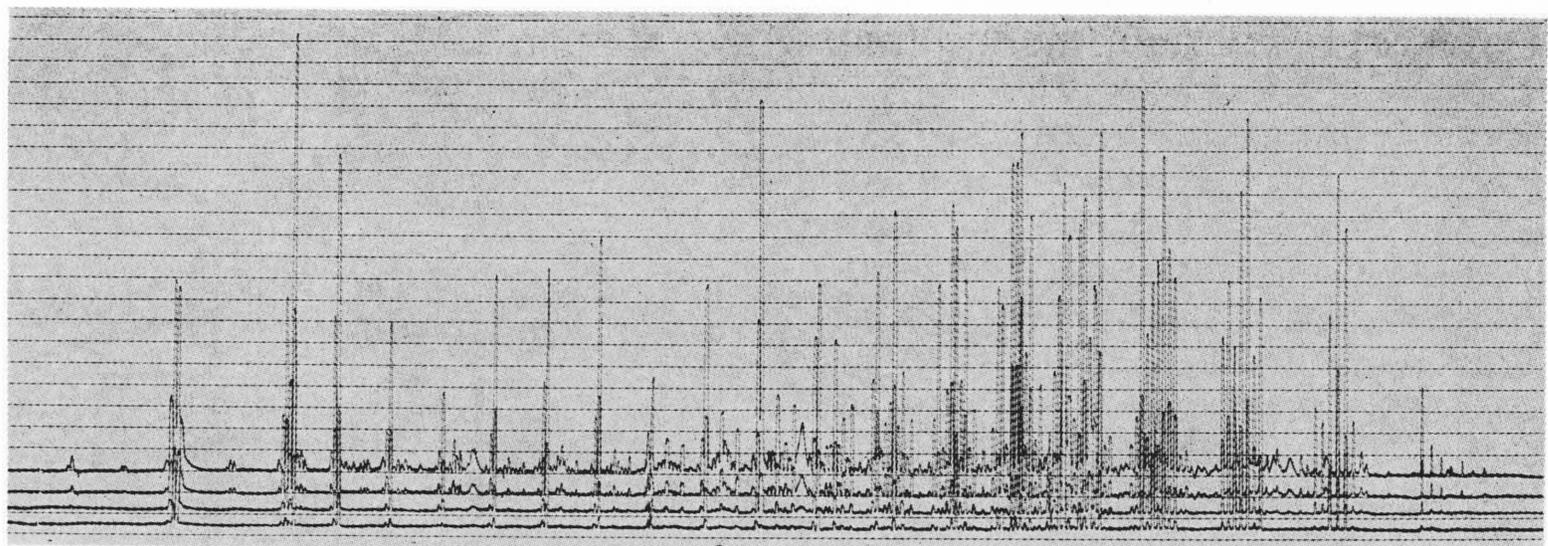
Name: Heneicosane Molecular Weight: m/e 296 Molecular Formula: $C_{21}H_{44}$ Emission Current: $80 \mu A$
 Iron Accel Voltage: 1,750A Temp. of Iron Chamber: $200^\circ C$ Evaporation Temp.: $160^\circ C$

第 5 図 スクアレンのスペクトル

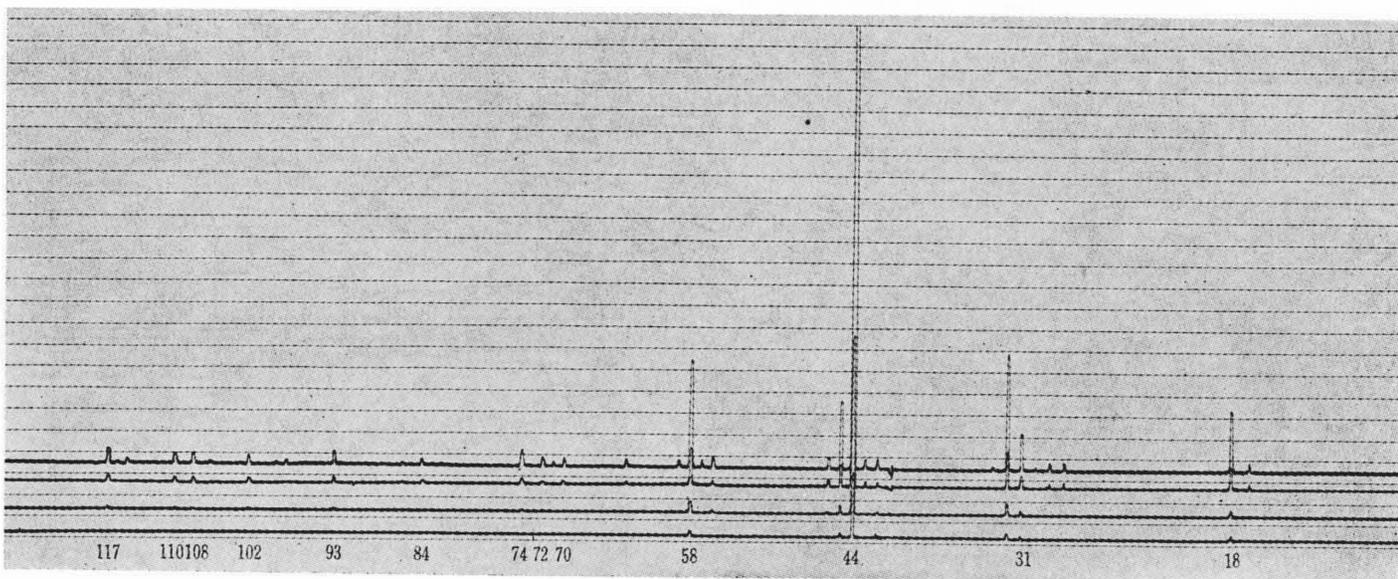


Squalene
 $(C_{30}H_{50})$ M.W=410

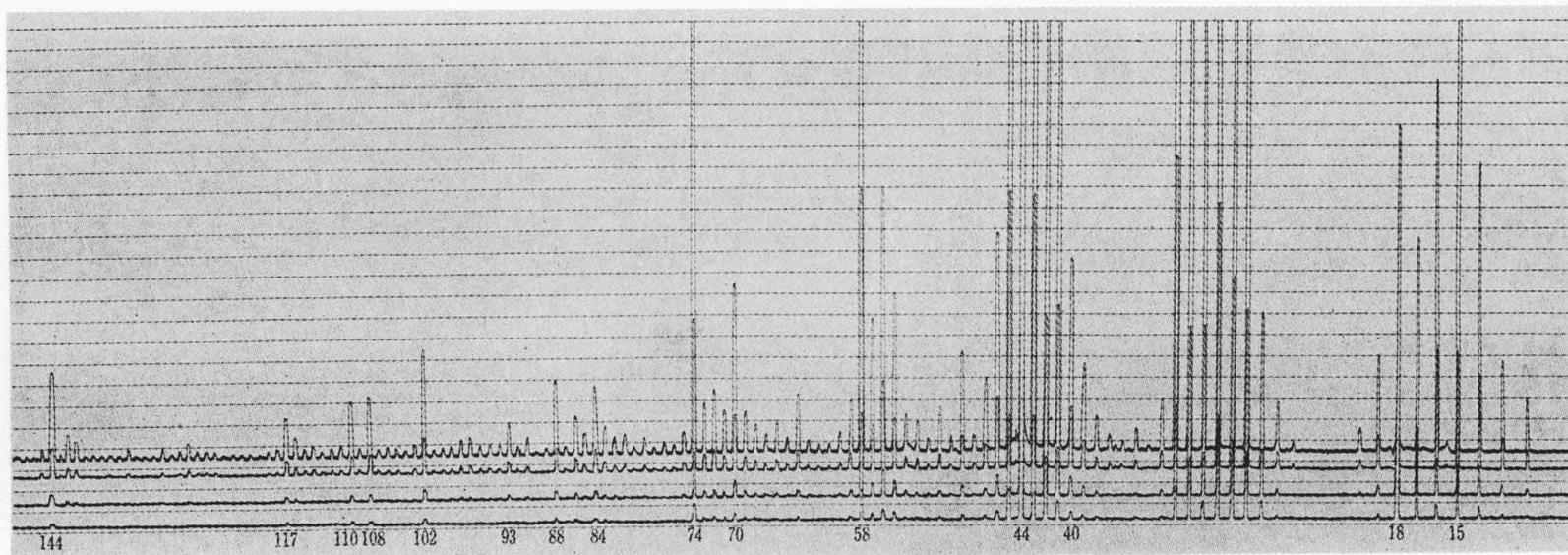
第 6 図 スクアレンのパターン係数



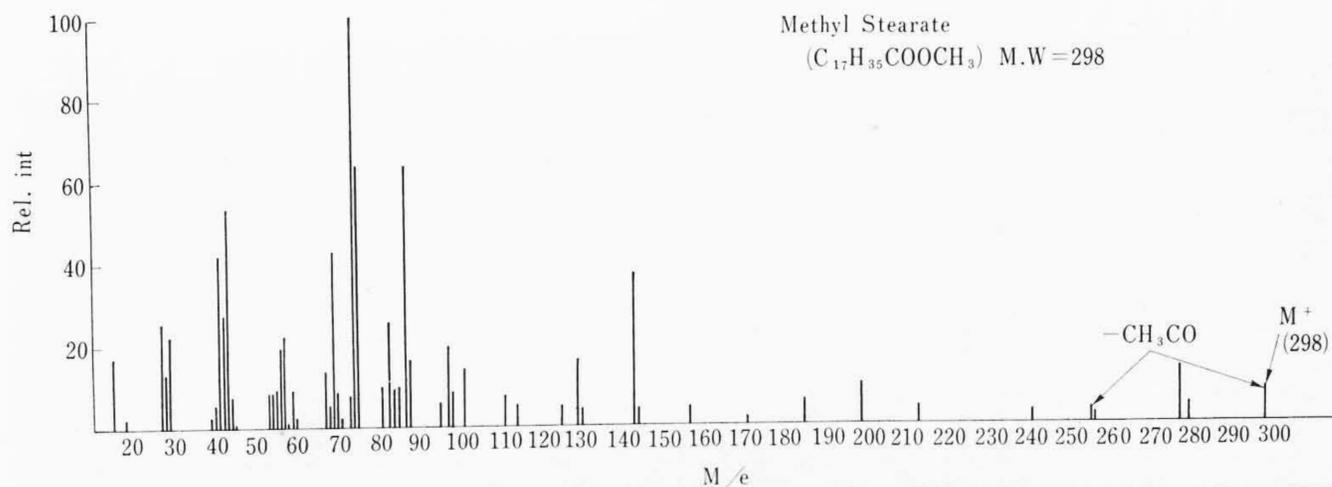
第 7 図 ステアリン酸メチルエステルのスペクトル



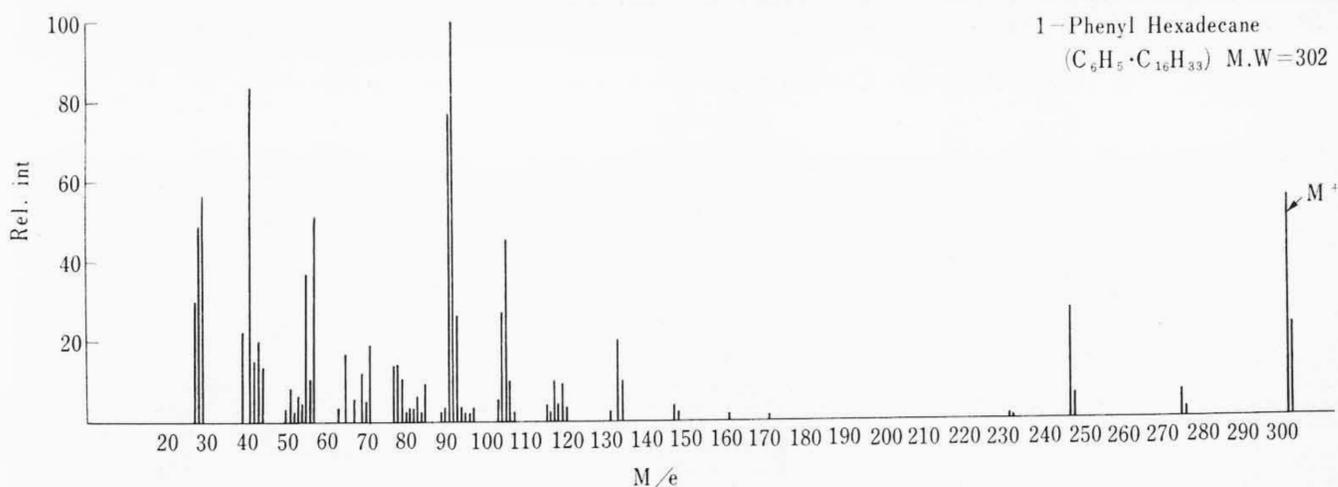
第 7 図(A) アラニンの電子加速電圧 15V の場合のスペクトル



第7図(B) フェニルアラニンの電子加速電圧 80V の場合のスペクトル



第8図 ステアリン酸メチルエステルのパターン係数



第10図 1-フェニルヘキサデカンのパターン係数

加熱できる炉の中に No. 4 から No. 8 までのバルブと 3l の容積を持つリザーバが収納されている。この部分のバルブおよび次に述べる C の部分のバルブ No. 10 は第 3 図のような構造を持つもので、リザーバとともにすべてステンレス鋼で作られている。この部分の温度は温度調整器によって室温から 300°C までの任意の温度に設定でき、その安定度は $\pm 0.5^\circ\text{C}$ である。C の部分は沸点の高い液体、固体の試料を加熱、気化させてリザーバに導入する部分であってその構造は第 4 図に示すようなものである。

試料は①の試料容器の中央にあけられた径 1 mm、深さ 4 mm の穴②に充てんした後、アルミ板③でふたをしてナット④で締め付けて取り付ける。この試料容器を取り付けるときに⑦の部分にはいった空気は、バルブ

である。この質量分析計はイオン軌道半径 200 mm、偏向角は 90 度である。イオン加速電圧は 800 V から 3,000 V まで変えることができる。質量スペクトルは磁場を掃引することによって得られる。イオン加速電圧 2,000 V で M/e 2 から M/e 500 まで 1 回の掃引で測定することができる。また電子加速電圧は 120 V から 12 V まで連続に変えることができるものである。

分析管、イオン源、排気系統など真空になる部分の大部分は非磁性ステンレス鋼で作られている。試料をイオン化するための電子を放射するフィラメントにはレニウム線を使用している。イオン源の温度は約 250°C 一定温度に保たれている。

コレクタスリットは第 1 図のような構造をもつもので、ノブ A を真空外部から回すことによってスリット幅を 0~3 mm まで自由に変えることができ、またその幅も真空外部からスケール B によって直読できるようになっている。

試料導入系は第 2 図の系統図に示されるように A、B、C の三つの部分および排気系から成りたつものであって、A の部分は普通の気体試料を導入する部分である。

B の部分は、沸点の高い試料を操作する部分であって、300°C に

B を通してバイパス排気系によって排気する。バイパス排気が終わってからヒータによって試料容器を加熱して試料を気化させるとともに、ノブ⑤を回してニードル⑥を下げアルミ板に穴をあけ、気化した試料をバルブ No. 8 を通してリザーバに導入するものである。

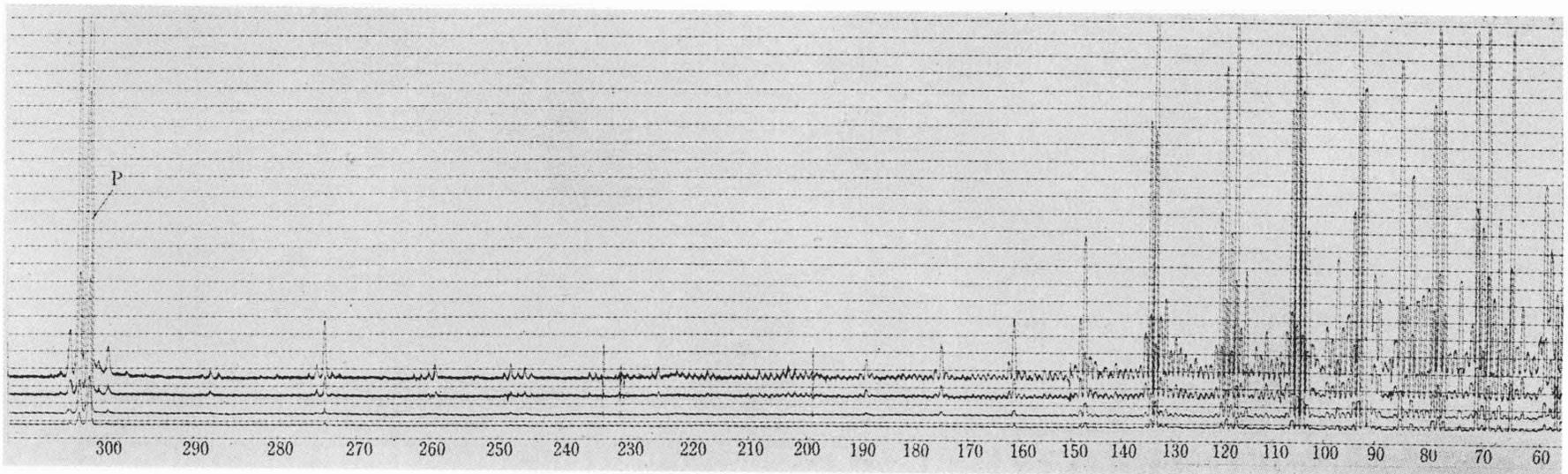
アルミ板③を試料孔②のふたとともにパッキングをも兼ねるものであるが、このようなふたをした理由は、比較的沸点の低い試料を取り扱うときにバイパス排気中に試料の気化するのを防ぐためであって、特に沸点が低いものが含まれる混合試料を分析する際に、分別蒸留による誤差のはいるのを防ぐためである。

バルブ No. 10 は試料をイオン源に導入するためのものである。このほかの部分もすべてステンレス鋼製であって、温度は 300°C まで加熱することができる。

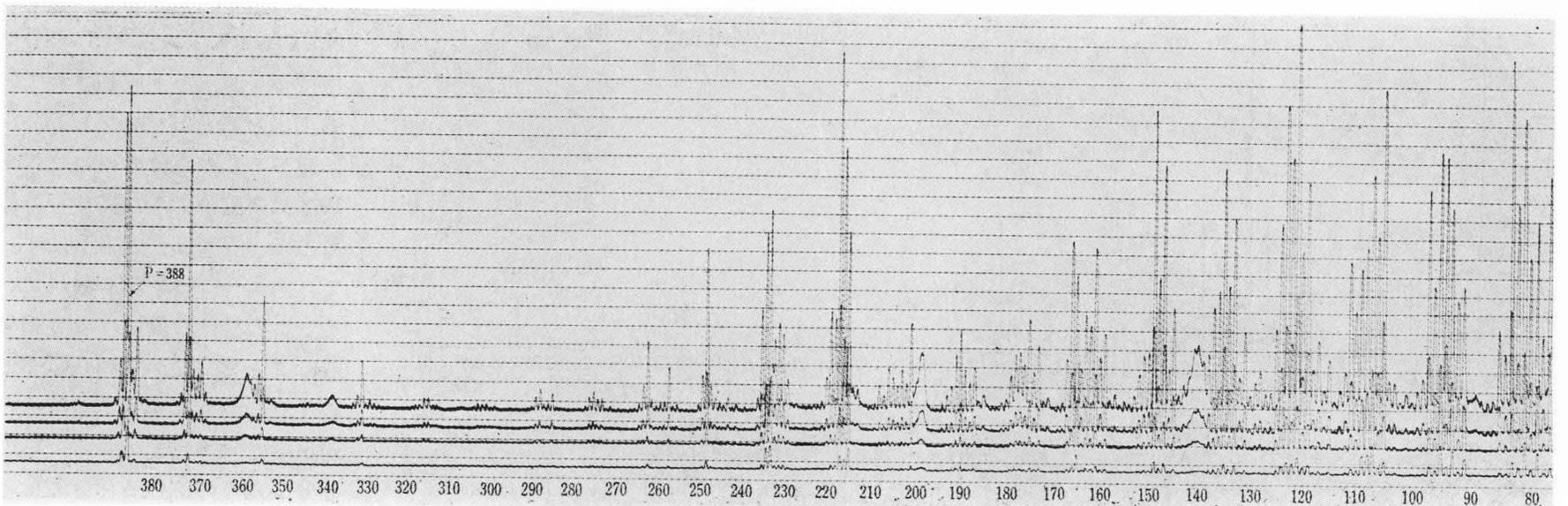
ガスリークは金板に約 1/100 mm 径の小孔をあけたものが使用され、バルブ No. 10 のイオン源測に取り付けられている。

本装置による測定条件は、化合物によって若干の相違はあるが、おおむね次のとおりである。

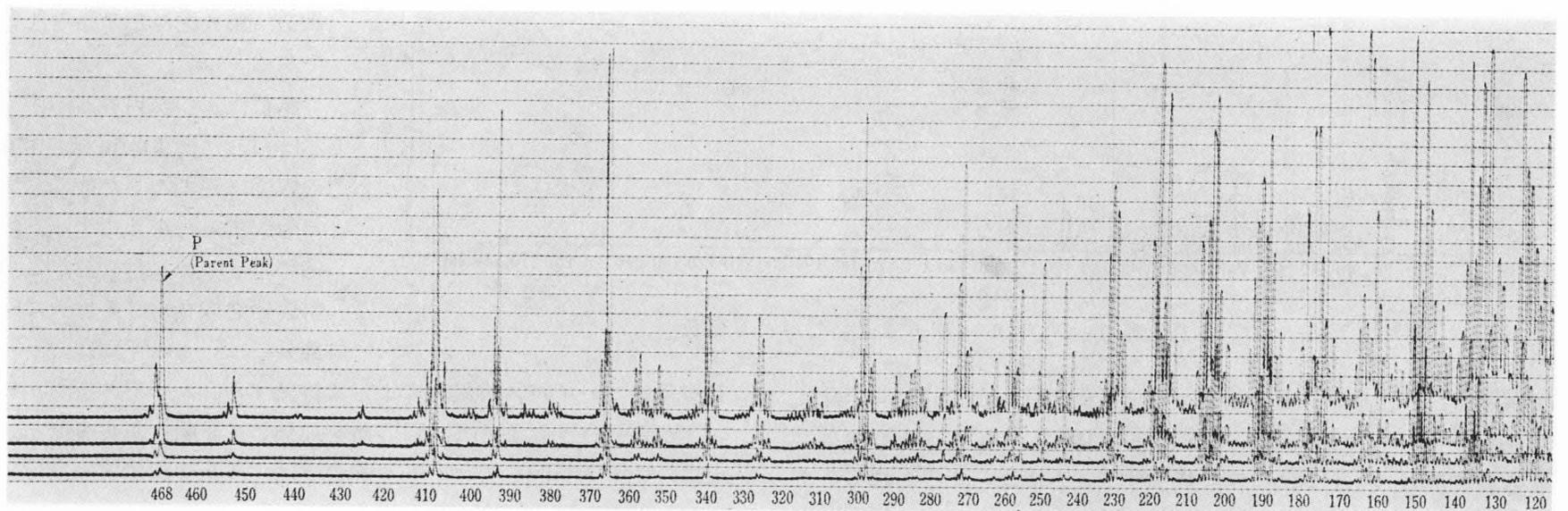
イオン加速電圧 2,000 V



第9図 1-フェニルヘキサデカンのスペクトル



第11図 (Dihydro Cholesterol) ジハイドロコレステロールのスペクトル



第13図 ルペオールアセテートのスペクトル (Lupeol Acetate)

電子加速電圧	75V
全電子電流	80 μ A
イオン源温度	250°C
試料導入系温度	150~200°C
試料気化温度	150~200°C
真空度	1~3 \times 10 ⁻⁶ mmHg

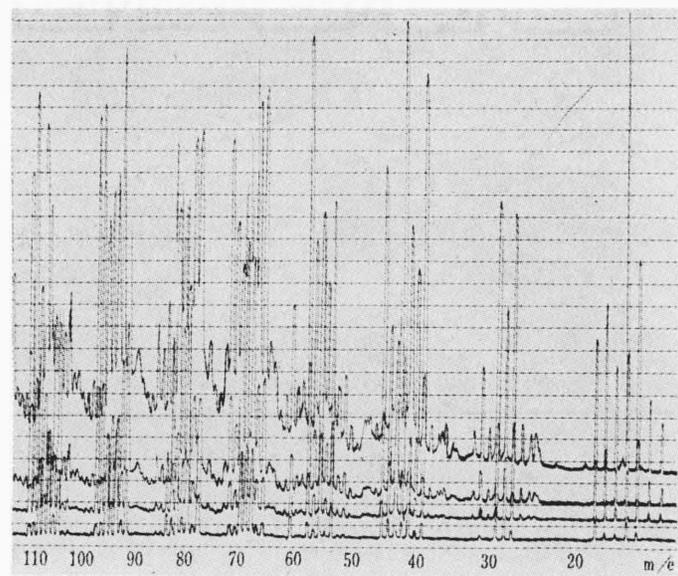
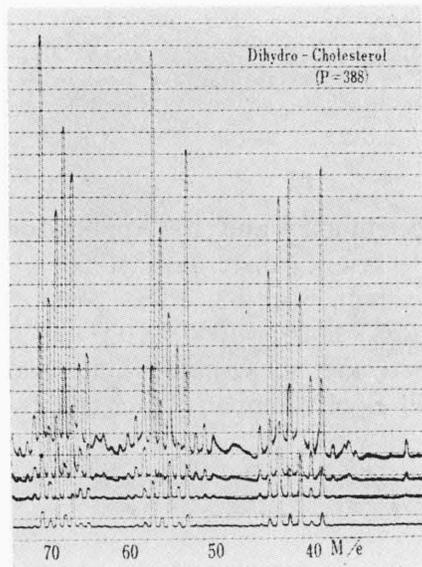
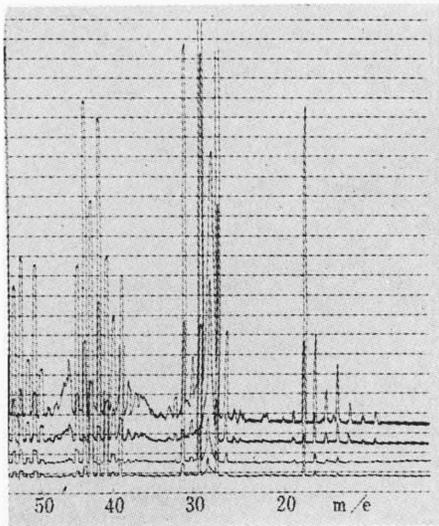
3. 測定結果

3.1 鎖状化合物の測定

最初に気化しやすい鎖状炭化水素の測定を行なった。試料としては *n*-ヘキサデカン (*n*-C₁₆H₃₄), *n*-オクタデカン (*n*-C₁₈H₃₈), ヘンエイコサン (C₂₁H₄₄), スクアレン (C₃₀H₅₀) を用い、これらについて

測定した。第5図はスクアレンのスペクトルであり第6図はスクアレンのパタン係数である。

続いて脂肪酸エステルとしてステアリン酸メチルエステル (C₁₇H₃₅COOCH₃), 硫黄を含む脂肪酸エステル (C₉H₁₇(S:CH₃)·COOCH₃) などの測定を行なった。またアミノ酸エステルとして Biemann⁽¹⁾ などの報告に基づいて測定を行なった。試料の処理は Biemann などの方法に従い、エチルエステルとした後にジクロロメタンに溶して、この溶液 2cc を試料導入系に入れて低温乾燥した後、加熱気化して測定した。測定した試料はアラニン (CH₃·CH·NH₂·COOC₂H₅), フェニルアラニン (C₆H₅·CH₂·NH₂·COOC₂H₅) のエチルエステルである。第7図はステアリン酸メチルエステルのスペクトルであり、第8図はこのパタン係数である。

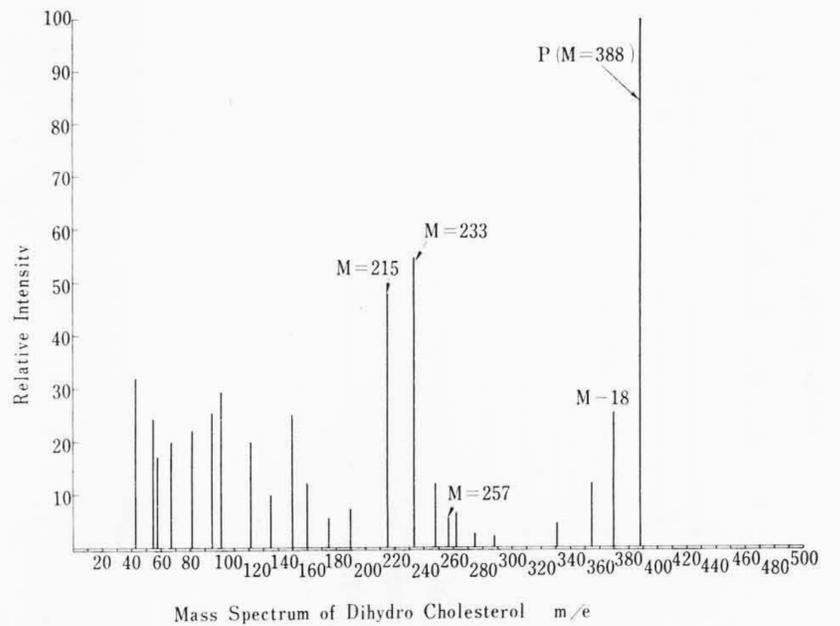


第7図(A)にはアラニンの電子加速電圧 15V の場合のスペクトル、第7図(B)にフェニルアラニンの電子加速電圧 80V の場合のスペクトルを示す。

また分析精度を確認する意味も兼ねてアルコールの3成分の混合試料を作り、各成分の標準スペクトルを測定し分析した。試料圧はコンソリ社 (Consolidated Electrodynamics) 製のマイクロモノメータを使用した。第1表はこの分析結果を示すものである。

3.2 環状化合物

環状化合物としてまずベンゼン誘導体を測定した。試料としてはP-ニトロトルエン (P-CH₃·C₆H₄·NO₂), 4-n-Pr・レゾルシン (4n-C₃H₇·C₆H₃·(OH)₂), ジメチルアントラセン (C₁₄, H₁₀(CH₃)₂), ピレン (C₁₆H₁₀), 1-フェニルテトラデカン (C₆H₅C₁₄H₂₉), 1-フェニル



第12図 ジハイドロコレステロールのパタン係数 (Dihydro Cholesterol)

第1表 アルコール分析結果

	n-C ₁₀ H ₂₁ OH (%)	n-C ₁₂ H ₂₅ OH (%)	n-C ₁₄ H ₂₉ OH (%)
混合値	38.4	31.2	29.6
分析値	38.9	30.8	30.3

ヘキサデカン (C₆H₅C₁₆H₃₁) などについて測定した。第9図は1-フェニルヘキサデカンのスペクトルであり第10図はそのパタン係数を示すものである。

脂環体化合物としてステロイドの中でジハイドロコレステロール (C₂₇H₄OH), コレステロール (C₂₇·H₄₅·OH) を測定した。第11図はジハイドロコレステロールのスペクトルであり、第12図はパタン係数である。また植物から抽出した新物質ドラブレン (C₂₀H₃₂) の分子量測定のための測定を行なった。このほかβ-カロチン (C₄₀H₅₀), ルペオールアセテート (C₃₂H₅₂O₂) の測定を行なった。第13図はルペオールアセテートのスペクトルであり、第14図はそのパタン係数である。

4. 結 言

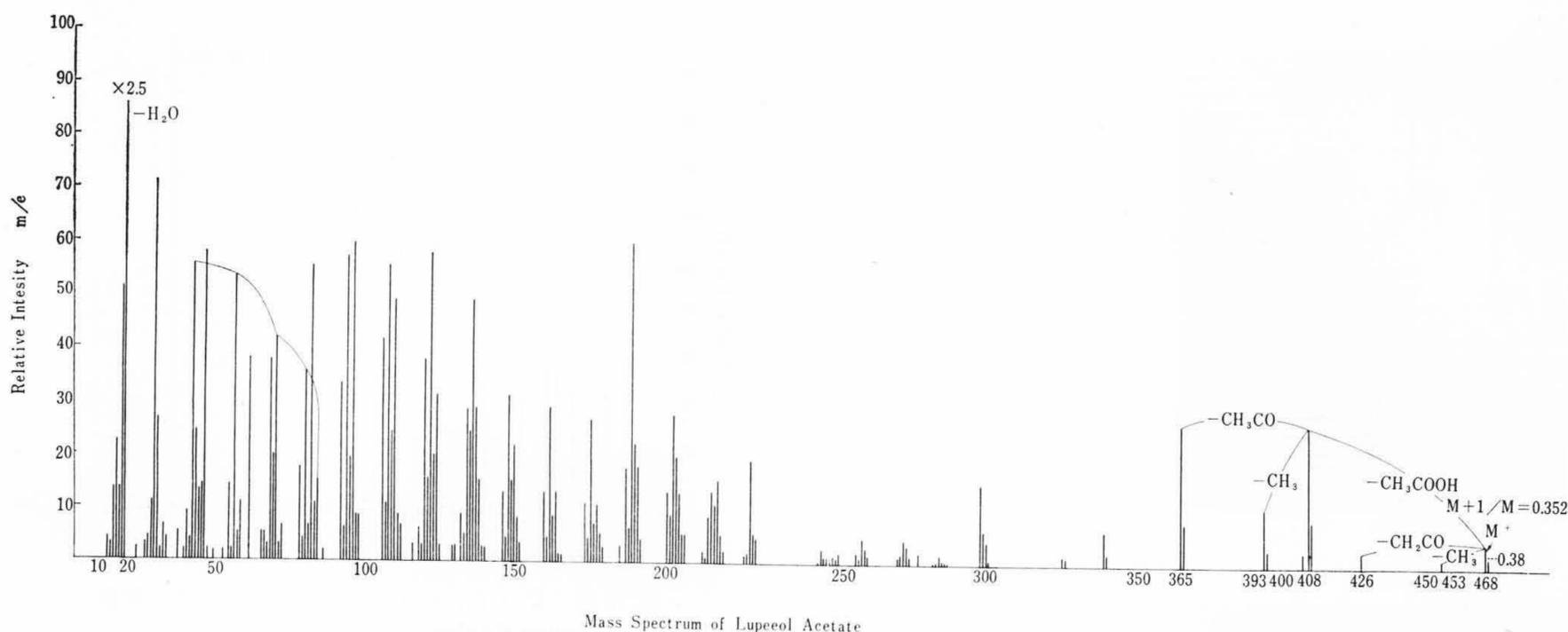
以上測定結果の概略を述べるにとどめたが、図に示したパタン係数からもわかるように、たとえばジハイドロコレステロールのパタン係数は Ryhage 氏⁽²⁾などの報告とよく一致している。またアルコールの分析結果にも見られるように混合値と分析値がよく一致しており感度、パタン係数とも安定していると考えられる。

高温試料導入系は前述のように大部分が非磁性ステンレスで作られており、測定中の温度は 150~200°C の範囲であったが、金属表面での接触反応による異常なイオンは顕著には認められなかった。これは試料にもよるであろうが、金属製の導入系が決して最適なものではないとの報告もあり、現在硝子製の高温導入系を製作中である。

本装置のイオン化の電子電圧は 9V まで下げられるが、これでは不足であり 5V くらいまで下げたほうがよいと思われるが、しかし 10V 以下になると、フィラメントの電子放射の効率が極端に低下してフィラメントの寿命を短くするおそれがあるように思われる。

沸点の高い試料を使用してイオン源の汚染が心配されたが、過去1年間の測定において絶縁低下、バックグランドイオンの増加などの問題は起こらなかった。

以上今日までに測定した試料で、分子量がもっとも大きいものはβ-カロチン (C₄₀H₅₆) で M/e 536 である。もちろん分子構造によって沸点は大きく違ってくるので分子量だけでは考えられないが、ほ



第 14 図 ルペオールアセテートのバタン係数 (Lupeol Acetate)

ば分子量 500 くらいまでの試料は十分測定できることがわかった。

終わりに当たって本測定中種々ご指導いただいた東北大学野副教授、北原教授、志村教授、名古屋大学平田教授、東北大学中西教授の諸先生に厚くお礼申し上げます。また試料を提供された武田薬品株式会社西川氏、塩野義製薬株式会社栗山氏、丸善石油株式会社大島氏、山之内製薬株式会社山崎氏に深く感謝申し上げます。

参 考 文 献

- (1) J. H. Baynon: "Mass Spectrometry and its Application to Organic Chemistry" Elsevier, Amsterdam (1960)
- (2) K. Biemann et al: J. Am. Chem. Soc., 83, 3795 (1961)
- (3) R. Ryhage et al: J. Lipid Res., 1, 361 (1960)
- (4) K. Biemann: "Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications" McGraw-Hill Book Company, Inc. (1962)



特 許 の 紹 介



特許 第 301973 号

能 一 彦

限 流 式 電 力 ヒ ュ ー ズ

この発明は電力用限流ヒューズの充てん剤に関するものである。限流ヒューズにおける充てん剤の役割は、ヒューズ線が溶融気化して生じた高温の金属蒸気を冷却し、その溶断部の絶縁抵抗を高めしゃ断を完了しようとするもので、その耐熱性、熱伝導性、絶縁抵抗によりその特性の良否が決められる。

これまで充てん剤としては一般に硅(ケイ)砂が使われてきたが、この発明はケイ砂に比べて耐熱性、熱伝導性において著しくすぐれ、また特に高温における絶縁抵抗が 10 倍以上にも達するマグネシアを含むフォルステライト系の粒子を充てん剤としたもので、従来のものに比べて著しくしゃ断性能を増したものである。

第 1 表はその組成の一例、第 2 表はケイ砂との物理的特性の比較、

第 3 表はケイ砂を充てん剤に使用した限流ヒューズとこの発明による限流ヒューズのしゃ断性能を示す。(小島)

第 2 表 物 理 的 比 較

	耐火度 SK	熱伝導率 cal/cm s°C	熱容量 cal/cm ⁻³	比重
フォルステライト	37	9.42×10 ⁻³	50	3.3
ケイ石	33	3.14×10 ⁻³	30	2.0

第 3 表 しゃ断性能の比較

充てん剤	定格電流 A	試験電圧 kV	試験電流 A	結果
フォルステライト	100	6.9	5,000	ヒューズ筒爆発
ケイ石	100	9.6	15,000	異常なし

第 1 表 組 成

MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO
50 %	40.5 %	0.53 %	7.2 %