

GC-MS 専用 RM-50 GC 質量分析計

Model RM-50GC Mass Spectrometer Exclusively Used for
Gas Chromatography-Mass Spectrometry泉 栄 一* 深 畑 真喜栄* 千 徳 一 夫**
Eiichi Izumi Makie Hukahata Kazuo Chitoku

要 旨

GC-MS 法は化学、生化学、薬学などあらゆる分野で、その有用性が認められ、最近では臨床医学および公害計測の分野にまで使用されつつある。

特に操作性に注目して試作した GC-MS 専用 RM-50 GC 質量分析計の性能は

(1) 分解能: $M/\Delta M=5,000$ 10% 谷

(2) 感 度: 1×10^{-7} g の Methyl stearate を注入したとき、Methyl stearate の分子イオンピークの $S/N=10$

(3) 分離能: OV-17 による Cholestane の理論段数は 1,400/m であった。

本報告では試作機の概要について述べる。

1. 緒 言

多成分混合試料を各成分に分離する機能を有し、定量分析に威力を発揮するガスクロマトグラフ(以下 GC と称す)と、単一成分試料の定性分析にすぐれているマススペクトロメータ(以下 MS と称す)とを連結して、両者の長を生かした GC-MS 法が、近年、有機化学、生化学、医学、薬学、農芸化学、食品化学、公害、衛生化学などの分野で用いられている。

GC は、カラムの充てん剤に対する試料の親和性の違いによって生ずるリテンションタイムの差を利用して、試料の分離を行なうもので、通常キャリアガスとして He を使用し、加圧の状態で行なう。また MS は $10^{-6} \sim 10^{-7}$ Torr の真空中にて試料をイオン化し、これに一定の加速電圧を与えて磁場に飛行させたとき、イオンの偏向軌道が、イオンの質量によって異なることを利用して、試料を分析する装置である。両者の大きな違いは、前者が加圧状態に、後者が真空状態にあることである。したがって GC-MS の性能は、GC、MS およびその直結部の総合性能によって決まる。GC-MS 直結部は GC から出てくるキャリアガスを除去して相対的に試料を濃縮して MS へ導入する装置である。ここで重要なのは、キャリアガス除去器(通常ヘリウムセパレータと呼ばれている)の性能、減圧用オリフィスの適性、GC-MS 結合部のデッドボリュームおよび温度の均一性などである。ヘリウムセパレータには、Watson-Biemann 形⁽¹⁾、Becker-Ryhage 形⁽²⁾、Llewellyn 形⁽³⁾ などがある。Watson-Biemann 形セパレータは、ガラスの多孔質半融ガラス管(数ミクロンの穴)を用い GC から流出してくるキャリアと試料の混合気体のうち質量の小さいキャリアガスを選別的に排気除去することにより、試料の濃縮と減圧を行なうもので最も広く使われている。Becker-Ryhage 形セパレータは、別名ジェットタイプと呼ばれ、GC から流出してくるキャリアと試料の混合気体をノズルからジェット状に噴射させるとき、拡散現象により質量の軽いキャリアガスは気流の外周部に、質量の重い試料ガスは気流の中心部に集まるので、噴出ノズルと対向するノズルを用いて中心部と外周部に分けることによりキャリアガスを除き、試料の濃縮と減圧を行なっている。また Llewellyn 形は高分子膜に対する透過度が、ヘリウムのそれより有機化合物のほうが大きい性質を利用し、試料を MS へ送るものである。これらのヘリウムセパレータについては、今日まで種々検討が

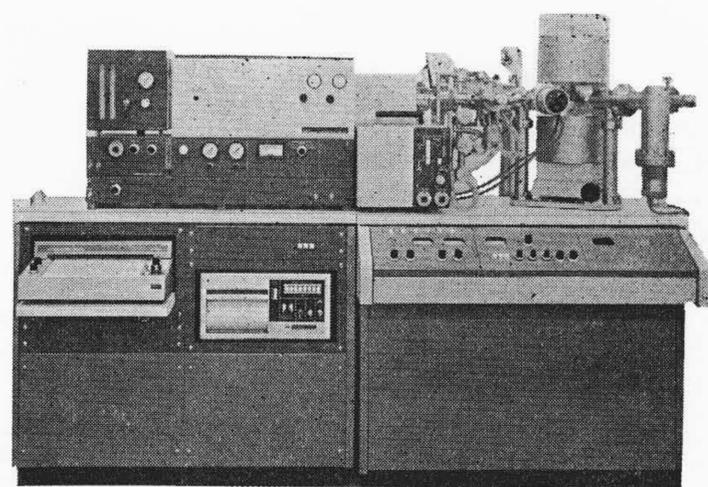


図1 GC-MS 専用機 RM-50 GC 質量分析計

加えられ、Watson-Biemann 形セパレータについては、中嶋、田島、佐藤⁽⁴⁾、Becker-Ryhage 形セパレータについては Ryhage⁽⁵⁾、Llewellyn 形セパレータについては、Llewellyn⁽³⁾、また各種セパレータについては、Simon 教授⁽⁶⁾の報告がある。いずれにせよ GC-MS 直結部は、MS の真空を低下させることなく、試料を効率良く MS へ導入するのが目的であり、日立製作所では上記の Watson-Biemann 形セパレータのほかに、MS の排気速度をあげることにより GC カラムの出口を直接 MS に接続する方式を確立して、Becker-Ryhage 形セパレータよりすぐれた成果を収めている。また GC から流出するガスの一部を分流し、GC と MS 間の圧力の調和を図るスプリッターを製作し、Becker-Ryhage 形セパレータと同程度の性能を示す実験結果をも得ている。ヘリウムセパレータの種類を問わず、デッドボリュームの存在はクロマトグラムの分離度を低下させ、温度の不均一さは、コールドスポットがあれば試料の凝縮、高温部があれば試料の熱分解を誘起するため、GC-MS 直結部の設計にはじゅうぶん考慮しなければならない問題である。試作に当たり、これらの問題を解決し高感度、操作の簡便さ、保守の容易さ、GC-MS の一体化、経済的な価格などを設計目標とした。以下に、GC-MS 専用機 RM-50 GC 質量分析計の性能を中心とした概要について述べる。

2. 装置の概要

本装置の外観は図1に示すとおりである。また GC-MS 直結部の系統図と、MS 本体の構成図はそれぞれ図2、3に示すとおりである。図1において、左側架台の上に乗っているのが GC 本体であり、右

* 日立製作所那珂工場

** 日立製作所那珂工場 理学博士

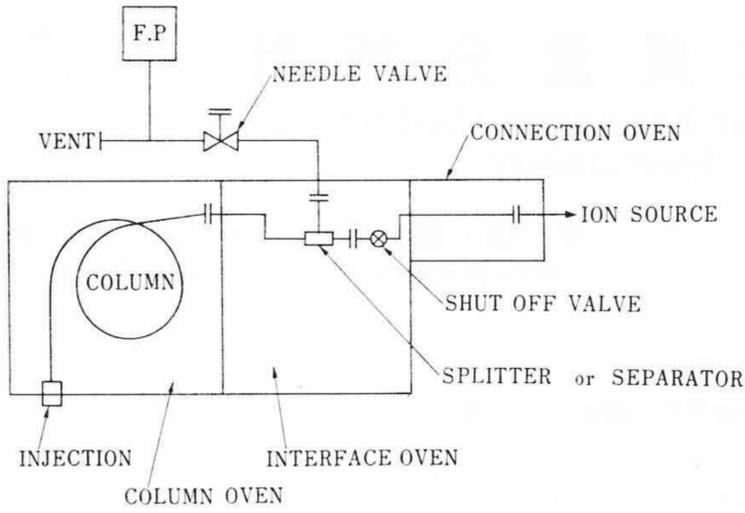


図2 GC-MS直結部の系統図

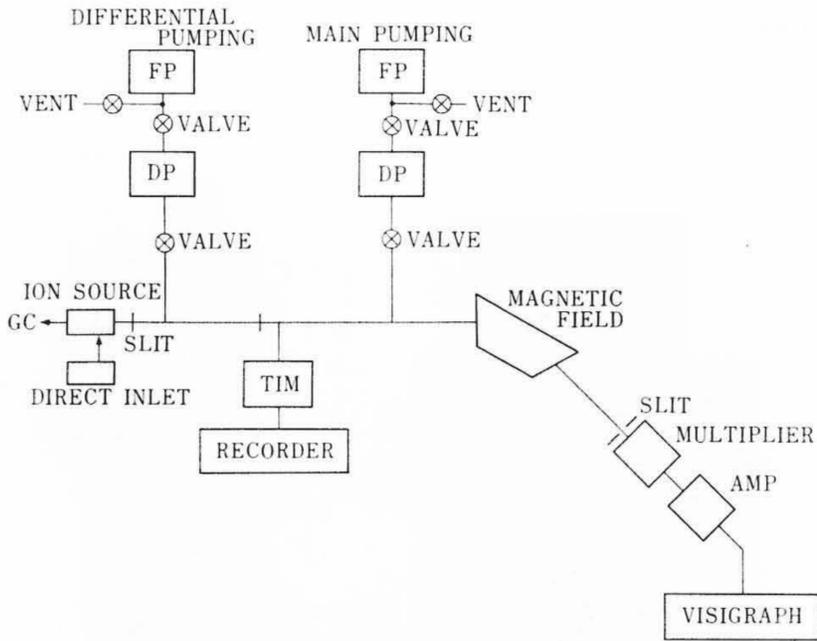


図3 質量分析計の構成図

側部がMS本体である。中央上部に位置し、GC本体とMS部を結合しているのがGC-MS直結部である。

2.1 MS本体

2.1.1 分析部

MS部はイオン軌道半径125mm、偏向角60度の単収れん形質量分析計である。イオン源には、フィラメント交換用開閉部を備えたT-2R形イオン源を用いた。熱電子の加速電圧は5Vから85Vまで、連続的に変えることができるので、イオン化電圧の測定のみならず、フラグメンテーションを少なくした測定も可能である。電子コリメータは、200ガウス程度の磁束密度を持つ小形永久磁石で、イオン源フィラメントより放出される熱電子がイオン化室内壁やスリットに当たることなく、効率良くターゲット電極に到達するように電子線に平行に装着されている。イオン加速電圧は3kV、1.5kV、1kVの3段切換で、質量範囲は400、800、1,200である。主電磁石は10mmの磁場空隙と、60mmの入口幅を持ち、イオンビームの集束が磁場強度のローカリティによって左右されないように広い均一磁場を形成している。ヨークはC形で、励磁コイルは1,500巻のものを2個使用している。このコイルを直列に接続し、4Aの電流を流したときの磁極間の磁束密度は13,000ガウスである。この電磁石は、前後、上下ならびにイオンビームの磁場に対する入射角を変える自由度を持つ微動台に載せられているので、イオン光学系上、最良の位置に調整できる。また、イオン源出射スリットと、コレクタの入射スリットには、スリット幅を5μから1mmまで連続的に変えることのできる精密可変スリットを採用している。

2.1.2 検出器部

イオンコレクタはR-422形16段マルチプライヤの初段に、軌道を直角に偏向させるための電極を増設した、17段縦形のマルチプライヤである。このマルチプライヤの印加電圧は、-750Vから-3,000Vまでを36分割したロータリスイッチによって変えられるため、 10^2 倍から 10^6 倍の利得を任意に選ぶことができる。マルチプライヤの電子コレクタに接続されている微小電流増幅器はM-501形OPアンプで、帰還抵抗は $10^8\Omega$ と $10^9\Omega$ の2段切換になっている。

2.1.3 排気系部

3VPC形油回転ポンプと、OFJ-25形油拡散ポンプ(以下DPと称す)を使用している。このDPは、簡易バップル付きのもので、オイルにはSANTVAC-5を用い寒剤は使用していない。真空測定管には、Bayard-Alpert形のヌードタイプを用い真空計は 1×10^{-5} Torrと 1×10^{-4} Torrの真空度で、それぞれ保護回路を動作させるようになっている。すなわち真空度が 1×10^{-5} Torrでイオン源関係の電気系をシャ断し、さらに 1×10^{-4} Torrまで低下すると全回路をシャ断する。そのほか、DP用断水リレー、真空度が数百Torrまで低下したとき作動する真空スイッチを装備している。また主排気装置および差動排気装置のDPと分析管の間にRVM-2II形バタフライバルブを装着したため、イオン源などの保守に際して、排気装置を停止させる必要がない。したがって装置の保守が容易になるばかりでなく、稼働率を著しく向上することができる。

2.2 GC部

GC部はGC-MS用として特に設計されたもので、従来の検出器恒温槽内にセパレータまたはスプリッタ、シャットオフバルブが組み込まれている。シャットオフバルブはカラム交換時にMSの真空度を低下させることのないようGCとMSの結合部をシャ断するためのものであり、また、微量成分の測定の際には溶媒カットバルブとして動作させることも可能である。GC-MS直結部は室温から300°Cまで加熱できる炉に格納されており、炉の温度はGCカラム恒温槽と同様、白金測温抵抗体で検知し、トランジスタによる制御回路とシリコン制御素子で自動制御される。GC架台には、TIMクロマトグラム用ペンレコーダ、マススペクトル用ビジグラフ、ビジグラフ駆動用増幅器および走査用のリモートコントロールパネルなどが組み込まれている。このため、試料の注入からクロマトグラムの記録、マススペクトルの測定などを一個所にすわったままでできるようになっている。

2.3 試料導入部

試料導入部には直接導入、間接導入部の2種があり、それぞれ次のような構造になっている。

2.3.1 直接試料導入装置

この試料導入装置は試料を-70°Cまで冷却できるプローブを用いることのできる構造となっているため、従来の直接導入装置(加熱導入方式)で測定できなかった試料、たとえば熱的に不安定で従来の導入系ではフラグメンテーションを起こし、親イオンが検出できない試料および室温で気化しやすい試料などの測定が可能となった。

2.3.2 間接試料導入装置

この装置は日立独特の全ガラス製で、グリースレスバルブを用いた導入装置をきわめて小形に纏めたもので、従来のものと同一性能を有するものである。

2.4 その他

本装置は下記の付属装置を接続し、より高度な測定と省力化ができる設計になっている。

2.4.1 高速マスマーカ

質量数 1, 10, 100 ごとにチャート上に目盛がはいり、スペクトルの質量数の決定が容易である。またパネル上に質量数がデジタル表示される。

仕 様

質量指示範囲	M/e 10~999 U
指示精度	±0.4 U
最大応答速度	2.5 s/decade
マーキング	1 マスごとに short spike 10 マスごとに medium spike 100 マスごとに longer spike
室 温	20±2.5°C

2.4.2 データ処理装置

HITAC 10 を用いたオンライン処理システムであり、質量数、ピークの強度、パターン係数をタイプアウトする。

仕 様

測定範囲	M/e 4~300, ただしピークの間隔は最大 60 マスユニット
マススペクトル測定回数	最大約 500 (磁気テープ付, 平均 200 ピーク/scan)
マススペクトルピーク数	最大 300 ピーク (コアメモリ容量により可変)
掃引時間	5 s 以上 (M/e 4~300 のとき)
繰返し周期	掃引時間+5 s
ピーク高さ精度	5% (フルスケールに対し)
プログラムにより測定感度自動切換	
感度切換範囲	1~100
マススペクトルサンプリング	手動またはプログラムによる自動
打出し項目	PEAK No., M/e, INT., P.C

3. 仕 様

RM-50GC の性能と一般仕様は次のとおりである。

3.1 性能仕様

- (1) 分解能 $M/\Delta M$ 5,000, 10% 谷 (最高)
 $M/\Delta M$ 2,500, 10% 谷 (全レンジ)
- (2) MS 感度 6×10^{-10} g/s
(直接試料導入装置にて, Cholesterol の親イオンピークが S/N=10 で検出できる)
- (3) 検出感度 1 ppm
- (4) マルチプライヤ利得 10^6
- (5) GC-MS 感度 1×10^{-7} g
(走査速度 3 s/decade, 分解能 600 の状態で Methyl stearate の親イオン・ピークが S/N=10 で検出できる)
- (6) 分離度
 - (1) Methyl stearate, Methyl oleate 混合試料を 85% 以上分離する。
 - (2) o-Xylene, p-Xylene 混合試料を 85% 以上分離する。
 - (3) OV-17 による Cholestane の理論段数は 1 m あたり 1,200 段以上。

3.2 一般仕様

イオン軌道半径	125 mm
偏向角	60 度
イオン加速電圧	1,000 V, 1,500 V, 3,000 V (3 段切換)

電子加速電圧	5~85 V (連続可変)
磁場強度	最高 13,000 ガウス
マルチプライヤ	17 段縦形
直接試料導入装置	試料の冷却可能
走査速度	5 s~180 min まで 7 段切換
所要電力	7.5 kVA, (単相 100 V ±10%, 50 Hz/60 Hz)
冷却水所要量	1~2 l/min (1.5~3 kl/day)
大 き さ	2,100 mm (W) × 1,000 mm (D) × 1,450 mm (H)
重 量	約 950 kg

4. 実験結果と検討

4.1 MS について

扇形一様磁場を対象に用いた単収れん質量分析計の分解能 R は次式で表わされる⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

$$R = \frac{r}{S_i + S_c + r\alpha^2 + r \frac{\Delta V}{V}} \dots \dots \dots (1)$$

ここで, r : イオン軌道半径

S_i : イオン源出射スリット幅

S_c : コレクタースリット幅

α : イオン源より出射されたイオンビームの開き角の 1/2

V : イオン加速電圧

ΔV : 電圧で表わしたイオンのエネルギー幅

である。いま α の値として、同種のイオン源の実測値である 1.6×10^{-3} ラジアンを用い、 $S_i = S_c = 0.01$ mm, $\Delta V/V = 2 \times 10^{-5}$ を式(1)に代入して分解能を求めると 5,500 となる。この値を 10% 谷の規定で表わすには隣接する二つのピークの高さが等しく、ピークの形状が三角形であると仮定して、(2)式により換算する。

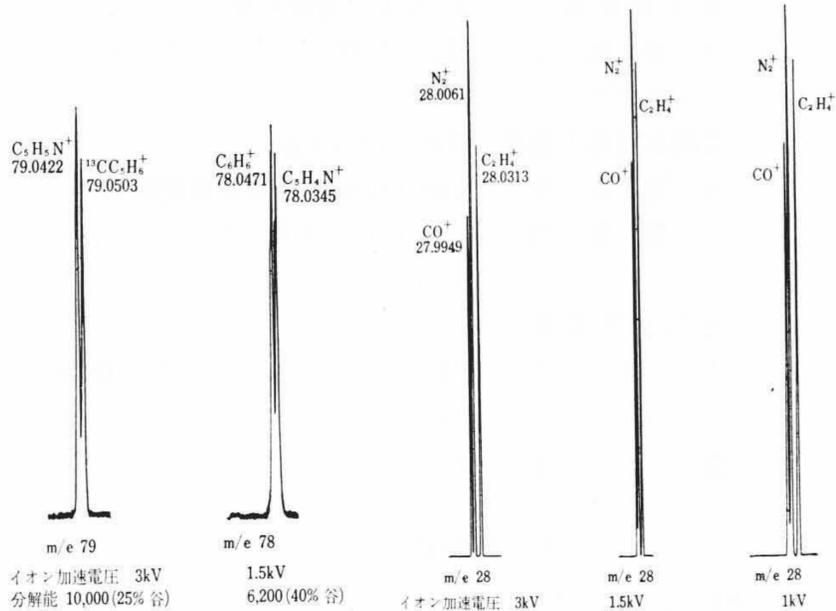
$$R = \frac{2-v_0}{2-v} R_0 \dots \dots \dots (2)$$

ここで v_0 は分解能 R_0 のときのピークの重なりによって生ずる谷の高さをピークの高さで割った値で、 v は分解能 R のときの谷の高さをピークの高さで割った値である。(2)式により分解能 5,500 (完全分離) は 5,800, 10% 谷と換算され、目標仕様値 5,000, 10% 谷は理論的に満足される。

図 4 および図 5 には分解能の実測例を示した。図 4 には Benzene (C_6H_6) と Pyridine (C_5H_5N) の混合試料を用い、Benzene の $^{13}CC_5H_6$ (M/e 79.053) と Pyridine の C_5H_5N (M/e 79.0422) のピークの分離を示した。両ピークの質量差は 0.081 マスユニットであることから、この二つのピークを分離するときの分解能は $M/\Delta M = 79/0.081 \div 10,000$ となる。図 4 から分解能は 10,000, 25% 谷と求まるが、(2)式により 10% 谷の規定値に換算すると 9,000, 10% 谷となる。この実測値は(1)式で求めた推定理論分解能 5,000 を上回っているが、その原因はイオンビームのエネルギー幅⁽⁷⁾が小さいこと、スリット幅の設定条件の違いによるものと考えられる。

図 5 は CO (M.W.=27.9949), N_2 (M.W.=28.0061), C_2H_4 (M.W.=28.0313) の三種混合試料を用い、イオン加速電圧を 3,000 V, 1,500 V, 1,000 V と変えて測定した分解能である。CO と N_2 の質量差は 0.0112 マスユニットであり、両ピークを分離するときの分解能は 2,500 となる。この測定例から、本装置は全質量範囲で分解能 2,500 10% 谷以上の性能を有することがわかる。

MS 本体の感度規定には、従来 n-Butane の基準ピーク (M/e 43) の試料溜圧に対するピークの高さの比で表わしていたが、最近、有



(試料はベンゼン、ピリジンの混合物)

(試料は C_2H_4 , N_2 , CO の混合物)

図4 イオン加速電圧 3kV, 1.5kV における質量分析計の分解能

図5 イオン加速電圧 3kV, 1.5kV, 1kV における質量分析計の分解能

機化学への応用が盛んになるに伴い、有機試料を用いて規定するようになってきた。図6は直接試料導入装置を用いて Cholesterol ($C_{27}H_{45}OH$, M.W. 386) を導入したときの時間軸に対する親イオンピーク (M/e 386) の強度分布を示したものである。いま, Cholesterol の気化速度を求めため、この分布をマススペクトルの測定点であるAのイオン強度を一辺とする長方形で置き換えると、図6中の点線のようになり、試料量 $9.5 \times 10^{-6} g$ が16分間イオン化室に導入されたことと等価になる。図6のA点で測定したマススペクトルを示すと図7のようになる。このときの測定条件は分解能600, 走査速度 3s/decade であった。親イオンピーク (M/e 386) の振れは 36 div で、ピークトップにおけるノイズは 2 div である。この測定値から親イオンの S/N=10 の状態における試料量 W は次式により算出される。

$$W = 9.9 \times 10^{-9} [g/s] \times \frac{10 \times 2 [div]}{36 [div]} \times \frac{1}{10} = 5.5 \times 10^{-10} [g/s] \dots\dots\dots (3)$$

ここで、右辺の一項目は試料の流入量、二項目は S/N=10 に換算する項、三項目は記録計の減衰率である。この結果から先に示した感度の仕様値 “Cholesterol の気化速度 $6 \times 10^{-10} g/s$ のとき親イオンピークの S/N=10” を満足することがわかる。

図8は冷却プローブを用いた直接試料導入装置による Menthol ($C_{10}H_{20}O$, M.W. 156, m. p. 43.5~45.5°C) のマススペクトルである。冷却プローブは従来の加熱方式導入装置では蒸気圧の高い試料の場合、予備排気とともに試料も排気してしまう欠点をカバーするため、液体窒素で冷却したヘリウムガスを試料ホルダーに吹き付け、試料を冷却凍結することができる構造になっている。図8のマススペクトルは試料を $-70^\circ C$ に冷却して予備排気したのち、冷却を中止して測定したもので、冷却中の測定では Menthol のスペクトルを検出することができなかった。

4.2 GC-MS について

図9は Benzene, Toluene, o-Xylene, p-Xylene の四種混合試料を GC に注入し、MS の全イオンモニタ (以下 TIM と称する) にて検出したクロマトグラムである。Xylene の異性体である o-Xylene, p-Xylene が 90% 以上分離されている。測定条件は SE-30, 10% の 1m カラムを用い、インジェクション温度: $100^\circ C$, カラムオープン

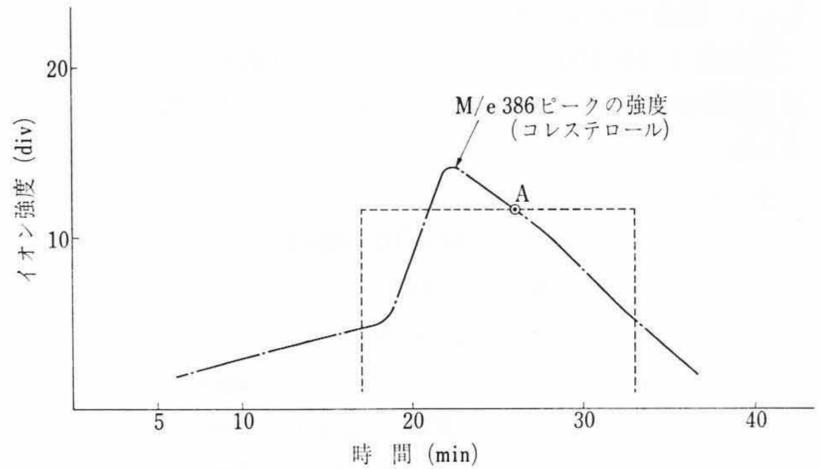


図6 直接導入装置によって導入されたコレステロール ($C_{27}H_{45}OH$) の分子イオンのイオン量と時間の関係

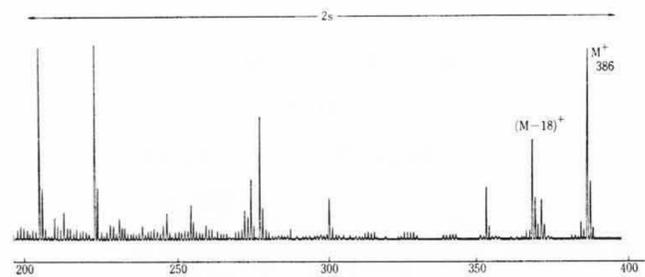


図7 図6におけるA点で測定したコレステロールの質量スペクトルの部

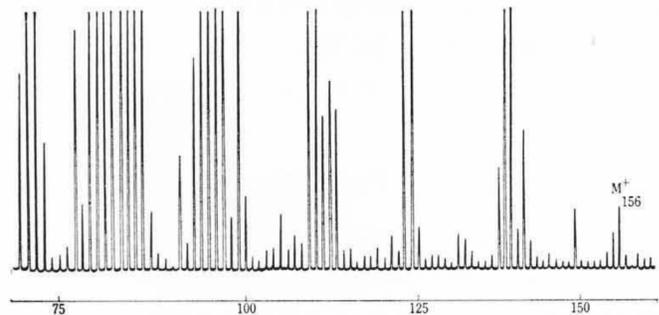


図8 冷却プローブを用いた直接試料導入装置によって導入されたメントール ($C_{10}H_{20}O$) の質量スペクトルの一部

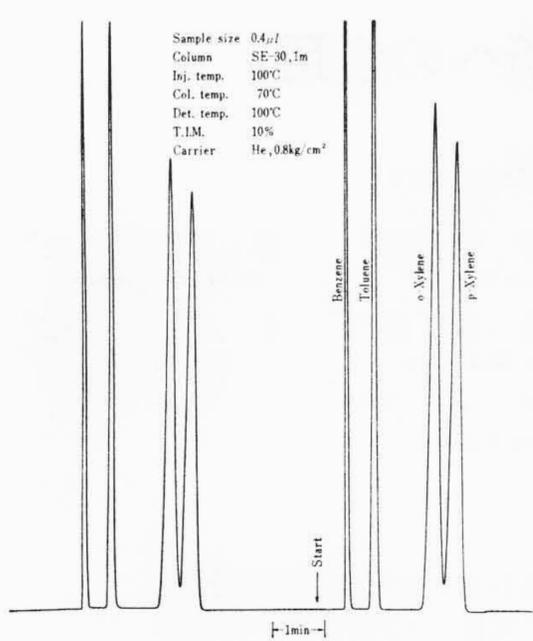
温度: $70^\circ C$, GC-MS 直結部温度: $100^\circ C$, キャリアーガス圧: $0.8 kg/cm^2$ である。

図10は TIM による Fatty acid methyl esters のクロマトグラムである。Methyl stearate ($C_{19}H_{38}O_2$) と Methyl oleate ($C_{19}H_{36}O$) がほぼ 100% 分離している。測定条件は PDGS (Poly-diethylene glycol succinate) 2m カラムを用い、インジェクション温度: $280^\circ C$, カラムオープン温度: $180^\circ C$, GC-MS 直結部温度: $250^\circ C$, キャリアーガス圧: $0.9 kg/cm^2$ である。

図11は GC-MS 直結部の性能を確認するために測定した Cholestane ($C_{27}H_{48}$) のクロマトグラムである。溶媒に Acetone を用い、100 ppm の Cholestane 溶液を作り、OV-17, 2%, 1m カラムを用いて測定したもので、次式により理論段数を求め⁽⁹⁾, 約 1,400 段を得た⁽¹⁰⁾。

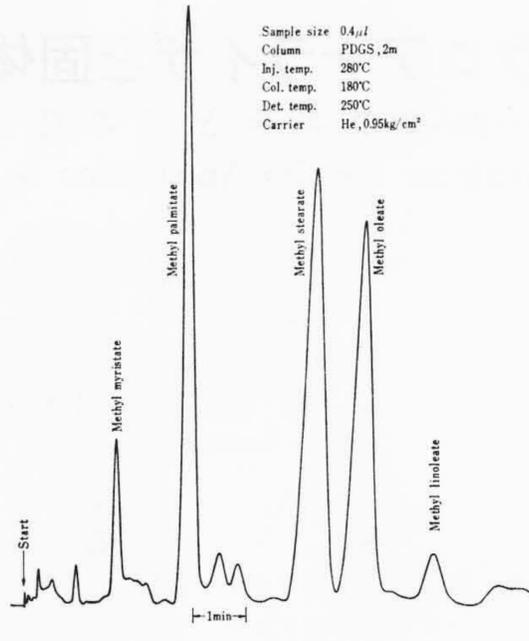
$$n = 5.545 \times \left(\frac{Tr}{w} \right)^2 \dots\dots\dots (4)$$

ここで、Tr はリテンションタイム、w は Cholestane のピークの半値幅である。以上三つの測定結果から分離能については FID を用いた GC 単独での測定結果と同程度の性能を有し、GC-MS 直結部の性能のすぐれていることが立証される。



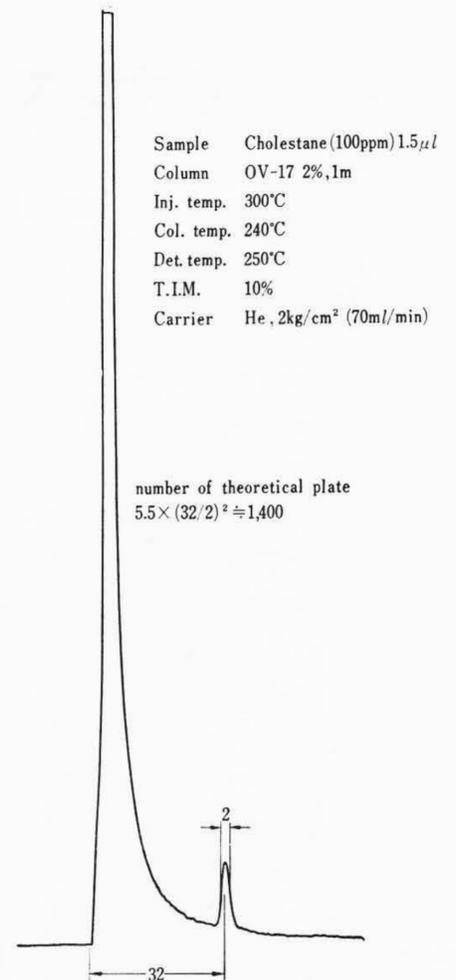
(試料はベンゼン、トルエン、キシレンの混合物)

図9 全イオンモニターで検出したクロマトグラム



(試料は脂肪酸のメチルエステル)

図10 全イオンモニターで検出したクロマトグラム



(試料はコレスタン C₂₇H₄₈)

図11 全イオンモニターで検出したクロマトグラム

図12は Methyl stearate のTIMによるクロマトグラムを示し、図13はマススペクトルを示している。測定条件は分解能600、走査速度3s/decadeである。Methyl stearateの親イオンピーク(M/e 298)のS/N=10としてGCに注入する量を求めると 1×10^{-7} gとなる。

以上の実験結果から目標仕様をじゅうぶんに満足する性能を有することがわかった。

5. 結 言

本報告には小形GC-MS専用RM-50GC質量分析計の基本性能を中心とした概要を述べた。

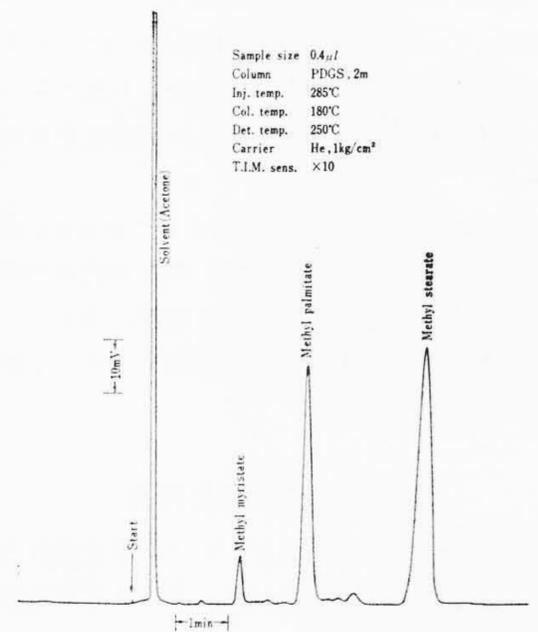
本装置の性能は次に示すように、所期の目標を満足するものであった。

- (1) 分解能: $M/\Delta M$ 5,000 10% 谷
- (2) 感 度: 1×10^{-7} g の Methyl stearate を注入したとき、親イオンピークのS/N=10
- (3) 分離能: OV/17によるCholestaneの理論段数は1,400/m
なお、化学、生化学、薬学、医学および公害計測の各分野への応用に関しては次の機会に報告したい。

最後に、今回の試作にあたり種々ご援助を賜った日立製作所中央研究所の鹿又主管研究員、津山主任研究員に対し拝謝する。またガスクロマトグラフに関して討議ならびにご協力を賜った日立研究所の有川主任研究員、宮城研究員、工場内ガスクロ設計担当者に対し、厚く感謝の意を表す。

参 考 文 献

- (1) J. T. Watson and K. Biemann: Anal. Chem., 36, 1135 (1964), 37, 884 (1965)
- (2) R. Ryhage: Anal. Chem., 36, 759 (1964)
- (3) P. Llewellyn and D. Littlejohn: GC-MS Tech. Symp. (Pittsburgh Conf. Anal. Chem. Appl. Spectr., 2, 1966)
- (4) 中嶋康雄, 田島英司, 佐藤弘: 日立評論 48, 1101 (昭41-9)
- (5) R. Ryhage: Arkiv kemi, 26, 306 (1967)
- (6) W. Simon: 私信による
- (7) 藤本 績: 電子科学, 21, No. 4, 103 (1971)
- (8) 日本化学会編: 実験化学講座〔続〕 14巻, 質量スペクトル
- (9) 日本化学会編: 実験化学講座〔続〕 9巻, ガスクロマトグラフィ



(試料はメチルステアレート)

図12 全イオンモニターで検出されたクロマトグラム

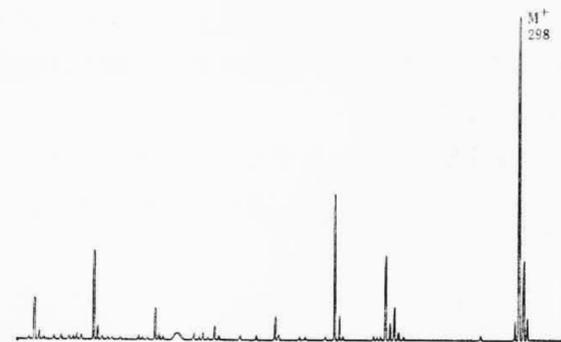


図13 図12で測定したメチルステアレートの質量スペクトルの1部

- (10) 高橋誠二, 村田武, 斎藤武嗣: 日本化学会第23年会, 予稿集II, 763 (1970)