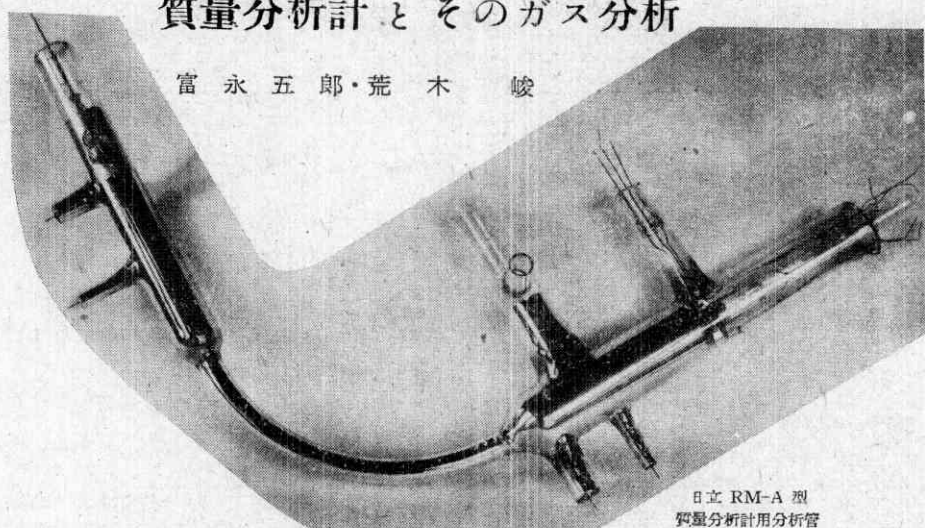


質量分析計とそのガス分析

富永五郎・荒木 峻



日立 RM-A 型
質量分析計用分析管

I. 質量分析計

1 質量分析計の原理

i) 一様な磁場内におけるイオンの軌道 V volt で加速したイオンは、その運動方向と直角な方向の磁界の中に入ると円軌道をえがくが、このとき質量がちがうと軌道の半径がちがう。イオンの質量を質量数 M (すなわち水素イオンの質量を1としたときの比質量) で表わせばこれと軌道の半径 r (cm), 磁界の強さ H (gauss) との関係は

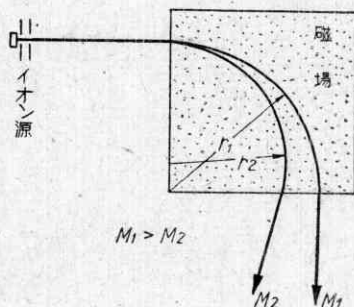
$$M = 4.82 \times 10^{-5} r^2 H^2 / V \quad (1a)$$

あるいは

$$r = (144/H)(VM)^{1/2} \quad (1b)$$

である。ただしこれは1個イオンについての関係であつて、 n 個イオンの場合は(1)式の M の代りに M/n をおきかえればよい。

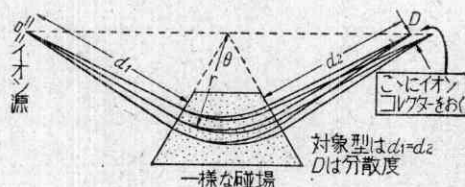
r が M の関数であるから、二関係をつかえば質量のちがうイオンを分離して検出することができる。これが質量分析計の原理である。第1圖は同じ運動エネルギーをもっているが——すなわち同じ電圧 V で加速されたが——異つた質量をもつたイオンが磁場内に入つたあとの軌道を示してある。



第1圖 一様な磁場内に入つた同じエネルギーをもつたイオンは質量の相異によつて異つた半径の弧を畫く

ii) 磁場内の収斂性 第1圖には幾何學的に完全な1本の線にしたイオン流の軌道がかいてあるが、実際にはスリットに幅があるから、イオン源からでてくるイオン流は diverge したものになる。そこでもし磁場でまげられたあとでもなお diverge したままであれば(1)式の関係が例え成りたつたにしても、事實上質量分析量としてはたらない。しかし幸なことに、一様な磁場は光に対するレンズの作用ほどよくはないにしても、とにかく一様なエネルギーをもつイオン流に對して像をつくる性質——収斂性——があつて、diverge したイオン流はこのため一點に収束されるのである。これを「方向収斂」¹⁾という。

第2圖に示すように扇型をした一様な強さの磁場では



第2圖 “イオン源”と磁場内の軌道の曲率中心と収斂點は一直線上にある

それに直角に入つて直角に出るようなエネルギーをもつたイオン流に對して、イオン源の出口のスリットとイオン流の中心線の曲率中心と焦點の三つの點は一つの直線上にあることが證明されている。これが方向収斂の條件であつて、この場合回轉角 θ の値はいくらでもよく、またかならずしも圖に示したところの d_1 と d_2 が等しい必要はない。だが實際に用いられる形は、ほとんどすべて $d_1 = d_2$ の對稱型である。

2 質量分析計の分解能

質量分析計では質量のちがうイオンをどの程度はつきり分離できるかということが問題である。ここで考えている質量分析計では質量数が1ちがつたものを區別できればよいのだが、一般に質量の小さいイオンは分離しやすいので、結局はつきり分離できるイオンの質量の最大を分解能とよんで、質量分析計の性能の目安とすることができる。分解能をきめるものは主に二つの因子である。一つは異なる質量のイオンが、コレクター面でどれだけ離れたところに線をむすぶかということを表わすもので、これを分散度 (dispersion) とよんでいる。分散度 D は対稱型分析計において、質量数が ΔM だけちがうイオンに對して、

$$D = r \frac{\Delta M}{M} \quad (2)$$

で與えられる。 r が大きいほどこれは大きいのである。ところが分散度が大きいだけでは像の分離がよいところのすぐれた分析計とはかぎらない。というのは第3圖に示すように D がいくら大きくても、コレクターのところでイオン流の像がぼやけてひろがついていたのでは何にもならない。だから像の幅 W もまた大切な量である。對象型分析計では W は次の式で與えられる。

$$W = ra^2 + S + r \frac{\Delta V}{V} \quad (3)$$

ここに a はイオン流がイオン源のスリットを出る時の開きの角 (radian) の1/2, S はこの出口のスリットの幅, ΔV はイオン源を出るイオンのもつている運動エネルギーのひろがりである。(3) 式の第1項 ra^2 は磁場の収斂性の不十分さによるもので、結像系の収差であるが、 a はおよそ $2^\circ (=0.035 \text{ radian})$ ぐらいの場合が多いので、 r が $5 \sim 20 \text{ cm}$ の小型な装置では第2, 第3項にくらべて第1項は小さく、磁場の収差はあまり問題でない。第3項はイオン源の責任である。ここで考えているような磁場だけをつかう単収斂の質量分析計では、質量が等しくても速度のちがうイオンは1點に結像しない。すなわち「速度収斂」はないのである。だからイオン源から出てくるイオンのエネルギーはすべて等しくなければならないのであるが、実際にはそうでなくて、それらのエネルギーにはある程度の幅があるので、そのためにこの項ができるのである。

分解能 R が (3) 式の第2項で主にきまるときは、すなわち第3項にくらべて第2項の方が大きいような時は、

$$R \approx r/S \quad (4)$$

であり、第3項で主にきまるときは

$$R \approx (rH/144) \{(\Delta V)_i\}^{-1/2} \quad (5)$$

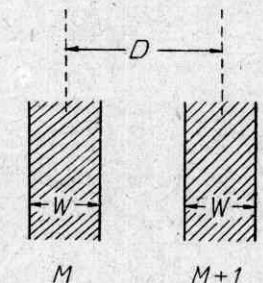
である。ここに $(\Delta V)_i$ はイオン流のエネルギーのひろがり、イオン源の出来、不出来でおよそきまつてしまふものである。いずれにしても (4)(5) 式でわかるように、分解能を大きくしようと思えばイオン源を上手につくると同時に r を大きくすることが必要である。 r を大きくするということは、大型の質量分析計ということで、大型のものをつくる時の実際上のもつとも困難な點は、磁場がひろくなるにしたがつて大型の磁石を使わなければならない點である。

3 質量分析計の型と構造

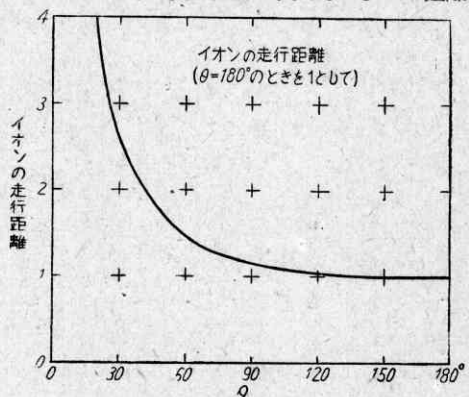
以上でわかるようにイオン流の磁場内における回轉角 θ ——あるいは磁場のひろがりの角——は分解能にも直接に關係しないし、收斂にも無關係である。したがつて θ の値を決定するものは實際上の理由だけである。その主なものは

(1) θ と磁石の問題 θ を大きくすると磁石の面積がふえるので磁石の製作が困難になる。逆にいえば同じ面積の磁石を使うときに θ を小さくするほど r を大きくすることができから分解能を上げることができる。

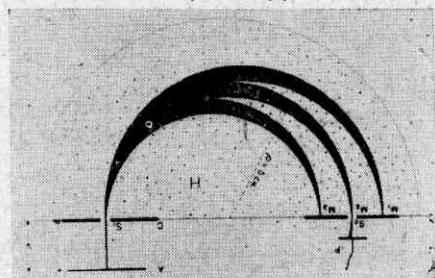
(2) θ とイオンの走る距離の問題 θ を小さくすると同じ r でもイオンの走る距離が長くなる。この距離が長



第3圖 D: 分散度・W 像の巾

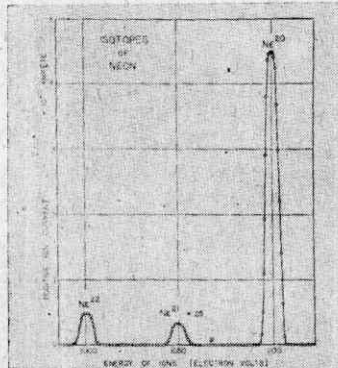


第4圖



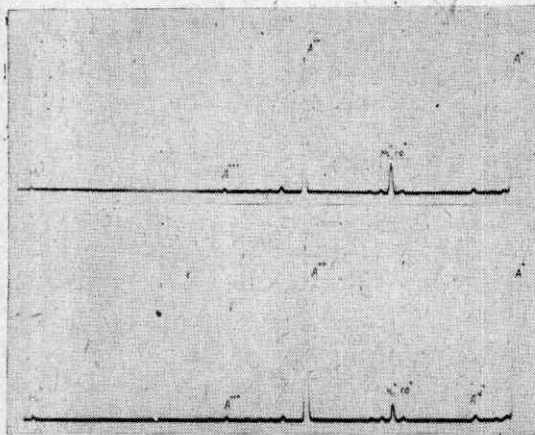
第5圖 Dempster 型質量分析計

つの方法は直視型と稱して、第 8, 9 圖のような存在比曲線を一舉にブラウン管のスクリーンに畫かせる方法であつて、この場合はイオンの加速電圧を數 10~數 100



サイクルで振らせてやるのである。そうすればコレク

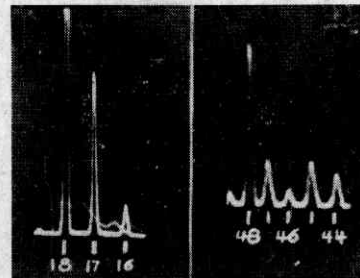
第 9 圖 ネオン同位元素の存在比測定例 (Nier による) これはイオンの加速電圧を少しづつかえて一點づつ測定を行いて全體の曲線を畫く



第 10 圖 日立製質量分析計による測定の一例 (磁場の強さをゆつくりかえて、それに関連させた回転ドラム上の印畫印に記録したもの 螢光燈内のアルゴンガスに対する螢光物質の影響をしらべたもの)

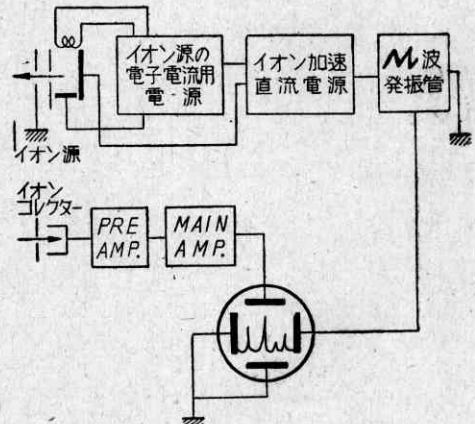
ターに集まるイオン電流は、はじめから存在比曲線に比例したものの加速電圧の周期によるくりかえしになるからこれを交流増幅によつて増幅し、加速電圧に比例した電圧でよこ軸を振つたブラウン管のたて軸に入れてやるのである。第 11 圖にはこの方法による測定の一例、第

12 圖はこの方法のブロックダイアグラムを示す。これは精度は多少おちるがとり扱いが簡単であり、また電氣



回路の定装装置がほとんど省略できる。なぜならば多少の變動はブラウン管上の存在比曲線が全體として動くだけで相對的には變らないが、質

量分析計の測定による存在比曲線の一例(日立) 得られるものは各イオンの存在比であるから、このような變動はあまり極端なものでないかぎり許すことができる場合が多い。尙さらに時間的に變化する試料の測定には、むしろこの方法でなければならないという特長がある。當研究所試作のものはこの型である。



第 12 圖 直視式質量分析計によるブロックダイアグラム

献 文

- 1) Herzog; Z. Phys. 89, 447 (1934) 等
- 2) Inghram; "Modern Mass Spectroscopy" in Advances in Electronics; Vol I 1943 Acad. Press
- 3) 北垣, 昭和 25 年度物理學會年會質量分析シンポジウム豫稿 p 2

II. 質量分析計によるガス分析

Mass spectrometry による化學分析は、約 10 年前から主として米國で發達した。mass spectrometer は從來、同位元素の存在比を測定する目的でつくられ、化學分析に關しては、物理學者が、例えばガス試料中の不純物を検出するといつた用途に用いた程度であつたが、次第にガス分析を主目的とする裝置が製作されるようになり、應用方面の研究が急速にのびていつた。はじめはもつぱら無機ガス混合物、飽和炭化水素混合物を對象にし

たが¹⁾ 裝置および實驗方法の改善により、オレフィン、アルコール、アルデハイド、ケトン、酸等の含酸素化合物の微量分析を行い得るようになり、現在分析し得る有機化合物の種類は極めて廣範圍にわたつてゐる²⁾。成分々析のみならず、元素分析への應用は注目し得るものであり、C, H, N, O, S 等數百 μ ~數十 mg の試料による微量分析が可能である。又同位元素の存在比を測定し得る本來の機能を生かして、重い同位元素をふくむ各種

化合物の分析の有力な手段であることはいうまでもない。

1 Mass spectrometry によるガス分析

Mass spectrometer によるガス分析によるガス分析は 10^{-4} mmHg 程度のガス圧で行われる。試料を装置内に導くには種々提案があるが、簡単な方法は、内容積数立のガス溜に試料ガスを $10^{-2} \sim 10^{-3}$ mmHg 程度の壓力で保ち、細孔およびバルブにより、減壓してイオン源におくる、一方装置内はたえず真空ポンプで排氣してイオン源を適当なガス壓に保つと同時に、イオン源以外の部分をできるだけ高真空にする。つまり試料ガスはたえず排氣されているからたえず補給されねばならぬ。しかし極めて低い壓力であり、實驗に要する時間は數分～數十分という短時間であるから、必要な試料量は 1 cc と以下の極少量である。ただここで重要なことは、イオン源においてのガス組成はできるだけ試料ガス組成に近いことと、實驗中にイオン源の壓力の變化の少いことである。いづれも定量分析の精度を左右する問題である。又ガスの種類によつては、實驗を繰返すたびにちがった結果になることを屢々經驗する。これは電極の汚れ、装置内壁のガスの吸着等が重要な要素と考えられ、定量をおこなうにはこれらの影響を極力少くする工夫が肝要であることは論をまたぬ。

質量分析による分析の精度は數%自至 10 分の數%以下であり、成分の種類およびその含有量の程度により大いに異なる。最近の文献によれば、他の方法（例えば赤外線吸収スペクトル）との併用により質量分析の缺點を補い、分析精度を上げている例もある。

2 質量スペクトル

次に定量分析の基礎となる質量スペクトルの性質につき略述しよう。

(a) 成分 A の分子量を M とすると、A より生ずるイオンは、質量 M のみならず、 M より小さい質量位置に 1 自至數ヶ所あらわれる。無機ガスの場合であると、例えばアルゴン A, $A^+(40)$ を主とし、 A^{++} が質量 20 の位置に少し出る。窒素 N_2 であると $N_2^+(28)$ のみならず、 N_2^{++} (or N^+) (14) が出る。有機ガスの場合はさらに複雑になり、解離して數種のイオンができるのが普通である。最も簡単な有機化合物のメタン CH_4 でも下表に示すように 8 種のイオンが知られている。この表でわかるように、各イオンの量——イオン電流の大きさ (peak の高さ) ——の比は測定者により若干異なっている。しかし一定の装置を用い實驗條件（電子電流、電子加速電圧、イオン源の溫度等）を一定にするとほぼ成分に固有のものとなる。

(b) 成分 A の質量 N におけるイオン電流の大き

I_N は實驗條件が一定ならば、A の分壓 p_A に比例する。

メタンの質量スペクトル

$I_N = k p_A$ 以上にもつづいて	Bleakney ⁴⁾	Roberts & Johnsen ³⁾
てガスの定量分析が行われる。つまり既知の p_A について k を求めておけば、未知ガスの I_N 測定により逆に p_A を求め得る。しかし p_A を直接測定することは綿到であるから次のような方法を用いる。		
CH ₄ ⁺	100	100
CH ₃ ⁺	77.9	80.1
CH ₂ ⁺	8.3	8.28
CH ⁺	3.4	2.90
C ⁺	1.2	0.47
H ₃ ⁺	0.01	
H ₂ ⁺	0.6	
H ⁺	5.9	

parent ion CH₄⁺ のピークの高さを 100 としてイオンをあらわす。

3 ピークの比から求める方法³⁾

A, B 2 成分から成る最も簡単なガス混合物の場合であると、それぞれの分壓を p_A, p_B とし、混合ガスのスペクトルの A にもとづくピークのうちに、B に無関係なもの一つを I_a , B にもとづくピークのうち同様なものの一つを I_b とすると

$$I_a = k_a p_a \quad I_b = k_b p_b$$

であるから、

$$\frac{I_a}{I_b} = \left(\frac{k_a}{k_b} \right) \frac{p_a}{p_b}$$

そこで既知混合割合のガスについて I_a/I_b を測定すれば k_a/k_b を知ることができるから、同じ實驗條件で未知試料について I_a/I_b を測定することにより、 p_a/p_b を求め得る。この方法は適当な標準ガス S を定めて A と S, B と S……それぞれにつき $k_a/k_s, k_b/k_s, \dots$ を豫め求めておけば、多成分の場合に擴張し得る。しかしその場合ピークの重なるものが出てくるから事情は複雑になる。

4 内部標準を用いる方法⁵⁾

A, B, C……より成る混合ガスを分析するのに、標準ガスとしてその parent ion (分子が解離することなくできたイオン) によるピークが、A, B, C……のいずれのピークとも重ならないものを選び、次のような順序で實驗をすすめる。

(a) 標準ガス S の質量 k, l, m, \dots におけるピークの高さをそれぞれ S_k, S_l, S_m, \dots とする。これは標準ガスについて豫め求めておく。(ここに S_k を parent ion によるピークとする)

(b) 成分 A の純粋なものに一定量の S をまぜたときの質量 k, l, m, \dots に於てのピークの高さをそれぞれ A_k, A_l, A_m, \dots とすると、 A_k は S に由来するイオンのみによるピークであるが、 A_l 以下は一般に S に由来

するものとAに由来するものの兩方をふくみ、 Al' のうちSに由来するものの大きさは $\frac{SI}{Sk} Ak$ であるから、Aに由来するものは $Al' - \frac{Ak}{Sk} SI$ となる。

$Al' - \frac{Ak}{Sk} SI = Al'$ とおき、 $\frac{Al'}{Ak}$ を算出する。以下同様にして

$$\begin{array}{l} \frac{A}{Ak}, \frac{Am'}{Ak}, \frac{An'}{Ak} \dots\dots\dots \\ \frac{Bl'}{Bk}, \frac{Bm'}{Bk}, \frac{Bn'}{Bk} \dots\dots\dots \\ \frac{Cl'}{Ck}, \frac{Cm'}{Ck}, \frac{Cn'}{Ck} \dots\dots\dots \end{array}$$

を求める。

(c) 被檢試料に上と同じ割合で一定量のSを入れたときの質量 $k, l, m, \dots\dots$ においてのピークの高さを $Xk, Xl, Xm, \dots\dots$ とし、被檢試料中成分A, B, C, ... のそれぞれの容量%を $V_A, V_B, V_C, \dots\dots$ とすると、

$$\frac{A'}{Bk} V_A + \frac{Bl'}{Bk} V_B + \dots\dots = 100 \times \frac{Xl}{Xk}$$

なる関係がある、同様に

$$\frac{Am'}{Ak} V_A + \frac{Bm'}{Bk} V_B + \dots\dots = 100 \times \frac{Xm}{Xk}$$

となるから、これらより V_A, V_B, V_C を求め得る。

多成分より成る試料中の成分のみを目的とする場合はAのスペクトルにはあらわれない任意のピーク I_n を選び、試料に一定量の純Aガスをまぜたときの I_n の減少から試料中Aの含有量を求め得る便法がある。⁶⁾

5 重い同位元素を用いる方法⁷⁾

元素分析法として提案された方法^{*} であるから1成分を目的とする分析法であるが、試料の一定量(目的の成分 $x\%$ をふくむ)に目的の元素の同位元素(酸素、水素、窒素、炭素、硫黄のためにそれぞれ $O^{18}, D_2, N^{15}H_3, C^{18}O_2, SO_2^{33,34,36}$ 等)を一定の割合でふくむ化合物をbだけまぜ赤熱以上の温度で平衡に達せしめた後の重い同位元素の存在比の減少をはかる。bには重い同位元素が正平常の存在比より $m\%$ だけ過剰にあり、これをaにまぜて平衡に達せしめたとき、それが $n\%$ になつたとすると

$$x = \frac{b(m-n)}{a^n} \times 100$$

なる関係がある。これより成分%を求め得る。

献 文

- 1) Hipple, J. A. J. App. Phys. 13, 551 (1942)
- 2) Hipple, J. A. and Shepherd, M. Anal. Chem. 21, 32(1944); 22, (1950)
- 3) Johnsen, S. E. J. ibid. 19, 305 (1947)
- 4) Roberts, R. H. and Johnsen, S. E. J. ibid. 20, 690 (1948)
- 5) Bleakney, W., Condon, E. U. and Smith, L. G. J. Phys. Chem. 41, 197 (1937)
- 6) Thomas, B. W. and Seyfried, W. D. Anal. Chem. 21, 1022 (1949)
- 7) 著者: 日本化学会第4年會講演(豫定)
- 8) Grosse, A. V., Hindin, S. G. and Kirschenbaum, A. D. Anal. Chem. 21, 386 (1949)
- 9) Kirschenbaum, A. D. and Grosse, A. V. ibid. 22, 613 (1950)
- 10) Hindin, S. G. and Grosse, A. V. ibid. 20, 1019 (1948); Taylor, R. C., Brown, R. A., Young, W. S. and Headington, C. E. ibid. 20, (1948)

* 元素分析にはこの外常通の酸素、水素其他のガス中で加熱したときの反応生成物の質量分析を行う方法もある。⁸⁾

速 報 15

金属鹽による不飽和脂肪酸の分離法

高橋武雄・木本浩二・衣巻豊輔・西川久

不飽和脂肪酸の種々の分離法中、その金属鹽の溶解度の差異を利用する分離法は、收率もよく、二重結合に影響をおよぼすこともなく、操作も簡単である。筆者等は不飽和脂肪酸中オレイン酸、リノール酸のAl, Ba, Ca, Mg, Ni, Sn, Znの各鹽をつくり、エーテル、石油エーテル、アセトン、メタノール、エタノール、ベンゾール、四鹽化炭素等の溶剤への溶解度を測定しその結果から溶解性の差異を用いて兩者を分離できる方法として次の組合せによる9種類の新しい方法を案出した。

Al-鹽-エーテル法, Ba-鹽-エタノール法, Ba-鹽-メタノール法, Mg-鹽-石油エーテル法, Sn-鹽-エーテル法, Sn-鹽-エタノール法, Sn-鹽-四鹽化炭素法, Zn-鹽-アセトン法, Zn-鹽-メタノール法。

これ等の方法を用いて、大豆油脂肪酸から作った混合不飽和脂肪酸を各溶剤にとかしアモニヤ水で中和した後、各金属無機鹽を加え複分解法により各金属鹽をつくり、一晝夜放置後、溶解部、不溶解部を分離しそのおのにおに鹼液を加えて脂肪酸を遊離させ、これを石油エーテルで抽出、精製を行つた。こうして分離

したオレイン酸およびリノール酸の沃素價を収量を測定し、それ等の純度および分離率を求め圖示した。

この結果から Ba-鹽-エタノール法, Zn-鹽-アセトン法により 91%, 84% の純オレイン酸, 84%, 81% の純リノール酸を分離できさらに溶剤量温度を適當に選べば、よりよい純度のものが分離できると考えられる。また Al-鹽-エーテル法, Zn-鹽-メタノール法もオレイン酸だけを分離する目的には供し得るのである。

