

MSの中を見てみよう
Curiosity in MS hardware
樋口哲夫
Tetsuo HIGUCHI
日本電子株式会社
〒100-0004 東京都千代田区大手町 2-1-1
大手町野村ビル 13 階
Tel:03-6262-3568, Fax:03-6262-3577
E-mail: tehiguch@jeol.co.jp

In recent years, the performance of GC/MS improves increasingly and is used as indispensable analytical instruments in various fields including environment and material science. At the same time, operation processor is getting very easy, due to the progress of software and hardware. Thus, it is not necessary for the analyst to pay attention for considering the hardware. The analyst just arranges the sample on a tray and pushes start button for measurement. As far as the analyst is responsible for the result, one should acquire knowledge of hardware and function of GC/MS.

On this lecture, structure and function of main part of the system will be explained, by showing real parts as much as possible such as ion source, quadrupole, detector, and etc.

1．はじめに

近年、GC/MS の性能向上は目覚ましいものがあり、環境、材料科学を含め非常に広い分野で不可欠な分析装置として使用されている。同時に、動作環境はソフトおよびハードウェアの発展により非常に容易になっている。分析に携わる人間は、トレーの上に試料を載せ、測定スタートボタンを押すことでデータ取得が可能になっている。GC/MS が複雑な分析機器であり、その装置を通して得られたデータに分析者として責任が生ずることを考えれば、GC/MS の内側構造についての知見も必要と考える。

本講演では、GC/MS の主要部分であるイオン源、分析部、検出部、また真空系について実物を交えてその構造と機能について説明する。

2．装置の構成

図1に質量分析計の構成図を示す。質量分析計は気相中のイオンを扱う装置で、イオンを生成するイオン源、質量と電荷に基づいて分離する分析部、分離されたイオンを検出する検出部、また、イオンの移動が円滑に行われるための真空（イオンの自由行程）を確保する真空系から構成されている。

それぞれの構成部には多くの種類があるが本講演では、代表的な構成について述べる。

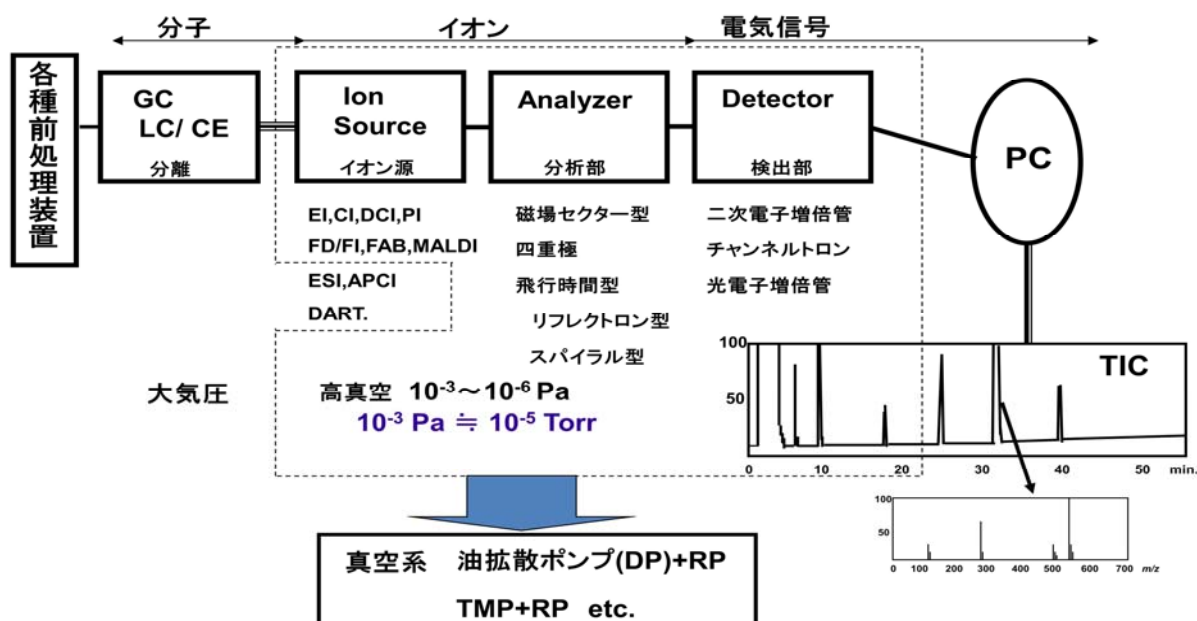


図1 質量分析計の構成図

3. イオン源（電子イオン化法：EI= Electron Ionization）の構造と機能

図2に電子イオン化法の原理を示す。形状は懐中電灯に用いられる豆電球に類似している。フィラメント点燈用の電池によりタングステン（レニウム）フィラメントが点燈し、熱電子が発生する。フィラメントの対極側に設けられた電極（アノード）に印加される正電圧がイオン化電圧（イオン化エネルギー）で、一般的には70Vが用いられる。図中左方向から導入される試料ガスは70Vのエネルギーを有する電子のシャワー（70eV）との衝突によりイオン化が行われる。

フィラメントを熱することにより放出される熱電子を加速し、
気体状態の試料分子に照射してイオンを生成する方法。

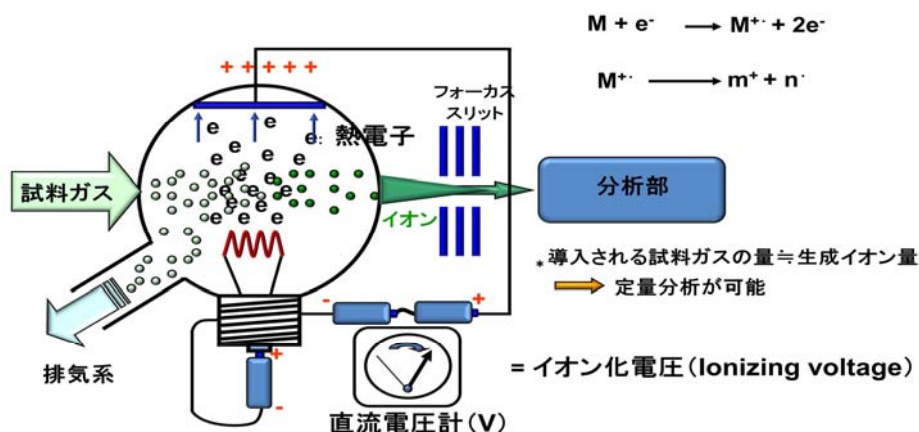


図2 電子イオン化法の原理

その際、熱電子と気体試料との衝突確率を上げ、感度の向上を行う工夫がなされている。図 3 に実際のイオン源に装着されている磁石（ソースマグネット）の働きを示す。フィラメントで熱的に生成された電子は、フィラメントとアノードの外側に設置された磁石（N-S もしくは S-N）の影響を受け、ローレンツ力により螺旋運動を行う。この効果により気体分子との衝突確率は上がるが、イオン化の効率は数パーセントと言われている。

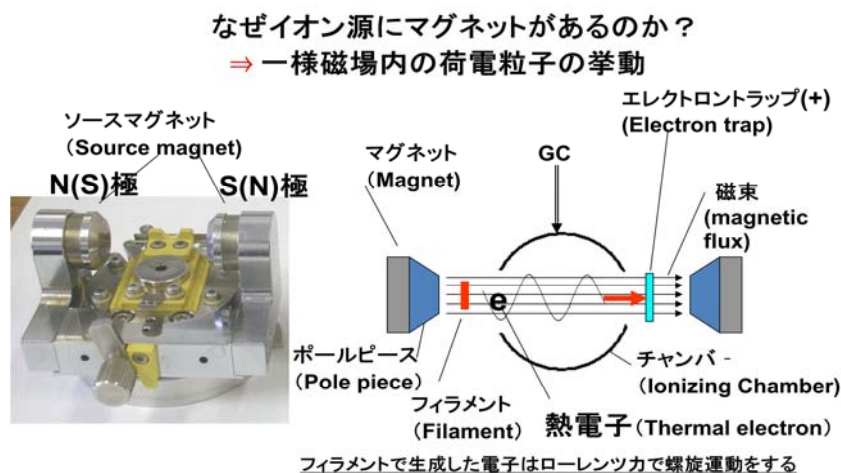


図 3 ソースマグネットの働き

イオン化電圧はなぜ 70 eV なのか？

一般的な GC/MS の分析でイオン化電圧として 70 eV を用いるのは周知の事実である。その理由として、NIST を始めデータベースに登録されている質量スペクトルが、構造情報が多く得られる 70 eV で測定されていることが挙げられる。よって、ライブラリーサーチを利用する場合、同一イオン化電圧で測定することが必要となる。

しかしながら、70 eV は一般的な物質のイオン化電圧 (7 ~ 13 eV) に比べ大過剰であり、分子イオンの相対強度は低イオン化電圧に比べ低下する傾向にある。図 4 に異なるイオン化電圧により測定した炭化水素 (模式図) の質量スペクトルを示す。イオン化電圧を低く設定することにより、分子イオンの相対強度が強くなることが分かる。よって、分子イオンの確認など、分析目的に応じて、イオン化電圧を変化させることも有効である。

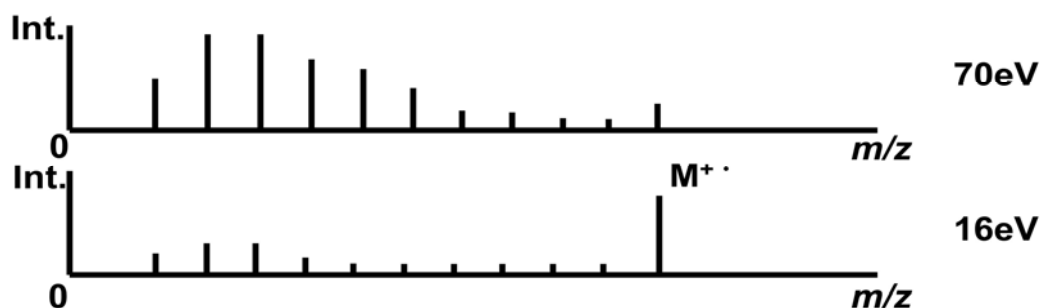


図 4 イオン化電圧と分子イオンの相対強度比較 (炭化水素：模式図)

4．分析部（四重極質量分析計：QMS）

イオン源で生成された正イオンは、引き出し電極を含むレンズ系（マイナス電圧）に収束され、分析部に導入される。分析部には、磁場セクター、飛行時間型、四重極、イオントラップなどなど原理の異なる多くの種類があるが、いずれの場合も、イオンの質量と電荷の比に基づいて分離する機能を有している。その中でも QMS は、分解能が低いものの小型で、PC 制御が容易であることから、卓上型質量分析計の主流になっている。図 5 に四重極分析部の原理を示す。

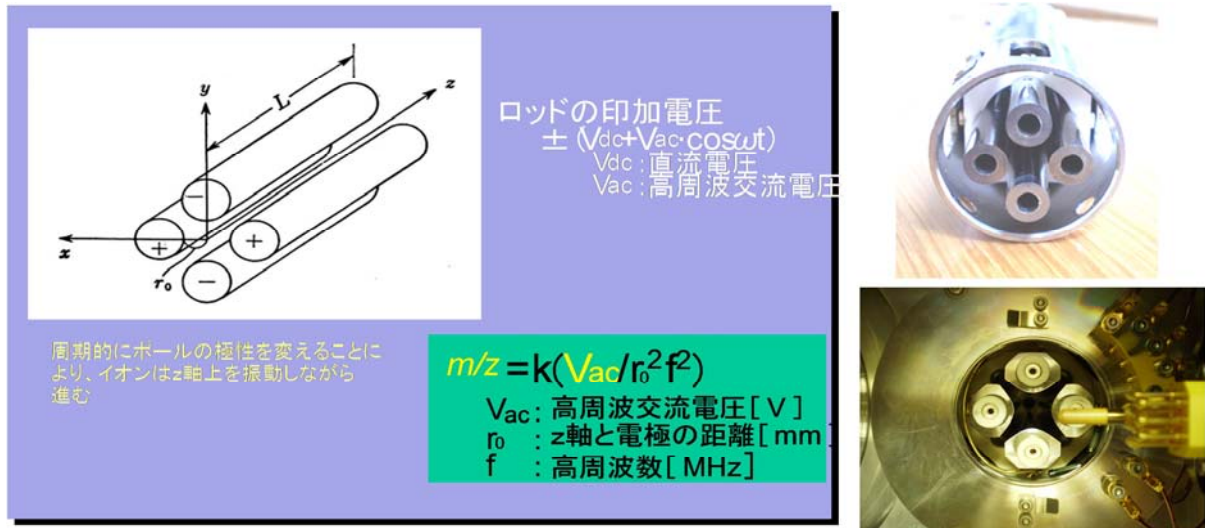


図 5 四重極分析部の原理

その名の通り、4本の棒状の極がミクロン単位の平行精度で組み立てられている。対向する極に直流電圧と高周波電圧を印加、電圧を変化することにより四重極を通過できるイオンが選択される。電極のサイズと形状により、イオン源で生成されたイオンの受け入れ量や分解能は大きく異なる。

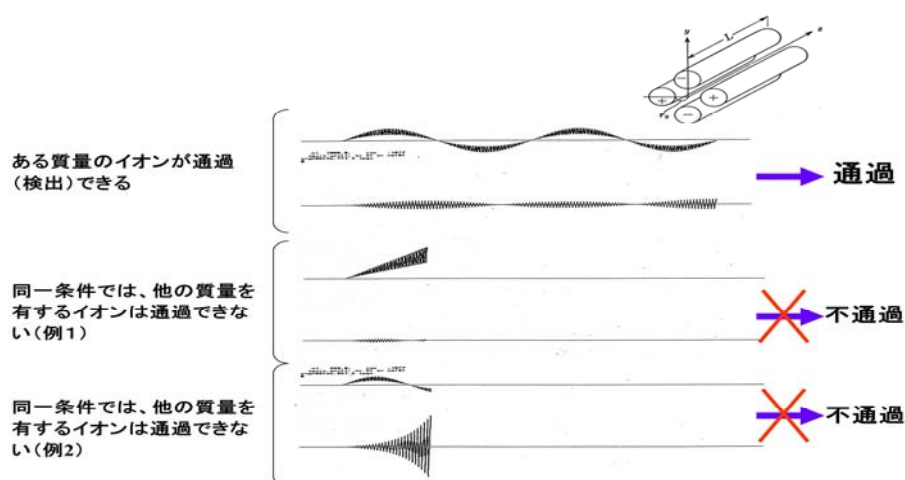


図 6 四重極に導入されたイオンの挙動

QMS は別名マスフィルターと呼ばれ、印加された分析部を通過出来ないイオンは四重極に衝突、もしくは系外に放出され検出器には到達しない。図 6 にある一定電圧を印加した場合のイオンの挙動を示す。QMS を通過出来ないイオンが消失することが理解できる。

5. 検出部

イオン源で生成されたイオンは m/z に従い、分析部の条件を変えることにより順次検出器へ移動する。その値は $10^{-15} \sim 10^{-12}$ A と極微小であり、電気信号として取り扱うために増幅することが必要である。特殊なイオン光学系 (Mattaug-Herzog) では、写真乾板に分離されたイオンを衝突、感光させていた (図 7 参照)。

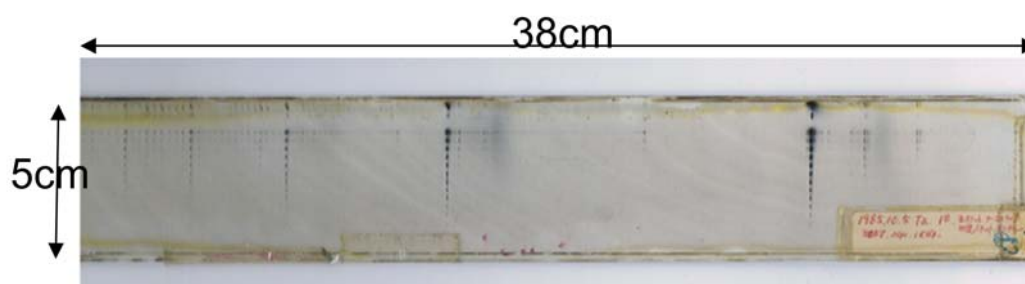


図 7 乾板検出

現在の装置では、電気検出 (二次電子増倍管=SEM: Secondary Electron Multiplier、光電子増倍管、MCP: Micro Channel Plate など) が使われている。図 8 に二次電子増倍管の動作原理を示す。チャンネルトロン、光電子増倍管、MCP など同様な動作原理である。

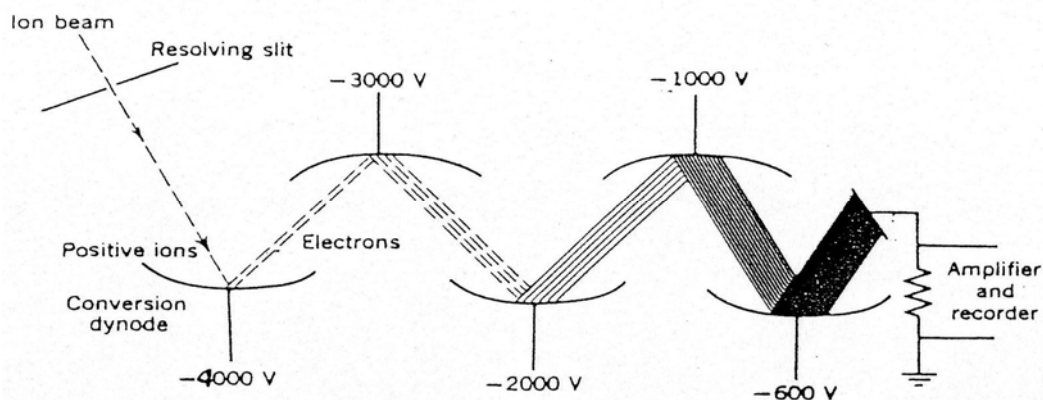


図 8 二次電子増倍管の動作原理

分析部を通過し、検出部に到達したイオン (正) は、二次電子増倍管の最初の電極 (Conversion dynode もしくは First dynode) に衝突し、二次電子を生成する。それ以降の電極には 1 段目より低い電圧が印加されているため、次々に移動し増幅される (シャワー効果)。一般的には 16 段程度の電極数があり、 $10^6 \sim 10^8$ 程度の増幅率がある。二次電子

増倍管には寿命があり、高電圧で用いるほど寿命が短くなる。装置の管理者は、定期的に既知濃度の標準試料を測定し、実試料の測定に支障が無いことを確認する必要がある。

6．真空系（ターボ分子ポンプ=TMP: Turbo Molecular Pump, メカニカルポンプ）

質量分析計で扱うイオン量は極めて微量であり、これらイオンをロスなく検出器まで到達させるためには、良好な真空を保つ必要がある。テーブル1に窒素分子の平均自由行程を示す¹⁾。

テーブル1 窒素分子の平均自由行程

平均自由行程 = 分子が他の分子に衝突せず進める距離

真空度 (Pa)	距離	備考
10^5	68 nm	大気
10^{-3}	6.8 m	四重極
10^{-4}	68 m	TOF
10^{-8}	680 Km	FT-ICR

四重極質量分析計のように、イオンパスが短い装置では、 10^{-3} Pa 程度でも動作するが、FT-ICRのようにイオンを貯留する装置の場合は、超高真空が必要となる。経験的には、四重極質量分析計の場合でも、真空系を強化し、真空度を $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Pa にすることにより、感度の上昇が得られた。

真空系の構成としては、近年、ターボ分子ポンプ (TMP) とメカニカルポンプの組み合わせが一般的である。図9にターボ分子ポンプの構造を示す。

多重のファンが高速回転することにより、これに衝突する気体分子に常に一定方向の運動量を加えて排気する真空ポンプ。通常、補助ポンプとしてRPを使用する。

排気速度例 **50～500 L/sec**
 作動真空領域 **$10^{-1} \sim 10^{-8}$ Pa**
 ($10^{-3} \sim 10^{-10}$ Torr)

注 意 振動、ベアリングの劣化 補助ポンプへ

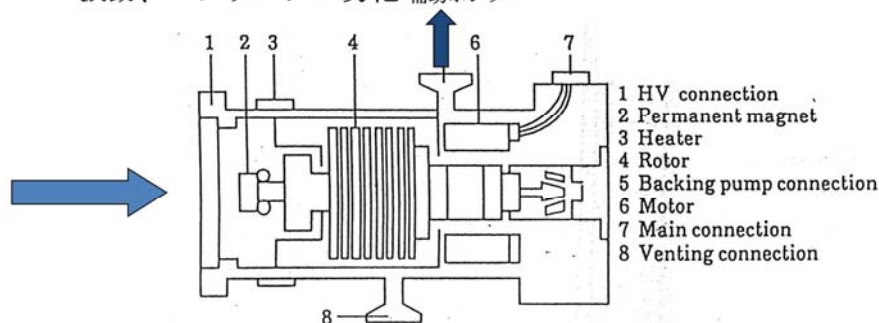


図9 ターボ分子ポンプ (TMP) の構造

筒の中に何層にも扇風機のフィンが組み込まれている構造で、一分間に4～6万回転の高速で回転し、図中左から、真空チャンバ内の気体を圧縮、排気ポートに送り出し、メカニカルポンプ（補助ポンプ）により系外に排気される。フィンが高速に回転して、地球ゴマのような状態であることから、装置稼働中に大きな振動を与えると、軸受けベアリングの破損に繋がるため注意が必要である。

補助ポンプの一種であるロータリーポンプの構造を図10に示す。

ローターを回転させることによって、円筒内の分けられた空間が縮小され、この縮小された部分が排気されることによって真空を作り出すポンプ。

補助ポンプとして使用する。

排気速度例	50～100 L/min程度
作動真空領域	大気 ～ 10^{-2} Pa (大気 ～ 10^{-4} Torr)
注 意	油量減少、油劣化 ベルト切れ

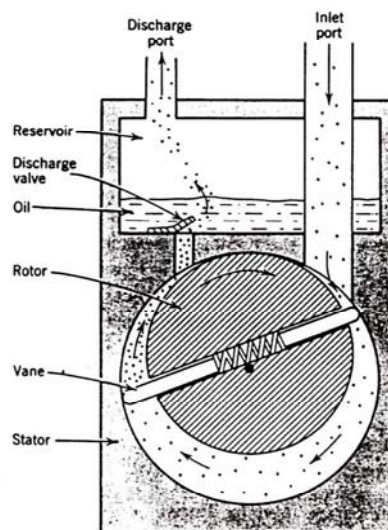


図10 ロータリーポンプの構造

偏心円筒とシール材の組み合わせにより、吸気した気体を圧縮し排気する構造で、オイルを用いる。半導体分野などオイルミストを嫌う場合は高額であるがスクロールポンプやダイヤフラムポンプなどのドライポンプを用いる。

7. まとめ

以上、質量分析計の内部の一部を紹介した。最近の装置は、ソフトの充実、ハードウェアの進歩により、その複雑性を感じさせない領域に達している。ただし、その一部が不調になっても正常なデータ取得が困難になるため、構成要素のそれぞれがどのような働きをしているかを知ることが重要と考える。

参考資料

- 1) 質量分析学会講習会テキスト、質量分析概論、宮下正弘、2012.6.4

-MEMO-