日立における質量分析の歴史

History of Mass Spectrometers Developed by Hitachi

吉岡信二^{1,*}・照井 康¹・平林由紀子²Shinji YOSHIOKA¹, Yasushi TERUI¹, and Yukiko HIRABAYASHI²¹ 株式会社日立ハイテクノロジーズ Hitachi High-Technologies Corporation² 株式会社日立製作所 Hitachi, Ltd.

はじめに

日立における質量分析の歴史は、1940年日立研究所における放電の研究に始まります^{1),2)}。1942年に中央研究所に研究が移管された後、グロー放電で生成するイオンの分析、真空管などの残留ガスの分析を目的に研究開発が進められました^{1),3),4)}。1951年に国産初の製品を発売し¹⁾、以降、幅広い分野に用いられて発展し、今日に至っています。

本報では、第64回質量分析総合討論会（2016年5月）にて展示したポスターをもとに、日立における質量分析の歴史をご紹介します。

1. 揺籃期（1940～1950年代前半）

質量分析装置（以下マス）は、同位体存在比測定、分子の解離・電離の研究、微量ガスの定量分析などに用いられるようになりました。1951年、国産初の製品RM-A形（図1）が完成しました^{5),6)}。以降、試料導入系、排気装置、制御装置などの改良を重ねたRM-B形⁷⁾、RM-C形（図2）を発売し、日立はマスメーカーとしての地位を築きました。

図1. RM-A形.

図2. 改良型のRM-BおよびRM-C形.

2. 有機物分析への展開（1950年代後半～1970年代前半）

1956年、イオン源、排気系、分析部、電源部などを刷新し、飛躍的に高性能化したRMU-5形（図3）を開発しました⁸⁾。これらの性能は、競合製品を凌駕しました。1962年のRMU-6A形⁹⁾開発以降、欧米への輸出を開始し、RMU-6E形（図4）は、宇宙船アポロ号が持ち帰った月の石の有機物分析に使用されました。RMU-6シリーズ¹⁰⁾は、材料や部品の高性能化によるイオン加速電圧の高圧化や強磁場化で、モデルチェンジごとに分解能、感度が向上し、最後の機種であるRMU-6M形は単収束イオン光学系としては驚異的な分解能 $M/\Delta M$ 12000を達成しました（図5）。

図3. RMU-5形。

図4. RMU-6E形。

図5. RMU-6M形.

3. 有機物分析の発展 (1960年代後半～1990年代)

有機化合物の分子構造解析のための精密質量測定ニーズに応える、世界初の二重収束質量分析装置RMU-7形 (図6) と世界最高の保証分解能を実現するRMH-2形¹¹⁾ (図7) が完成しました。また、公害関連微量物質や生体難揮発性物質分析に応える低価格高性能マスM-80形 (図8) を開発。この装置は新規な立体二次二重収束イオン光学系による分解能と感度の向上を図りました。

図6. RMU-7形.

図7. RMH-2形.

図8. M-80形.

4. 複合形システムへの展開 (1970年代～)

RMS, RMUシリーズ用のGC直結システム¹²⁾を開発し、ガスクロマトグラフ-マス (GC-MS) を製品化 (図9) しました。以降、M-003形データ処理装置と、性能や機能および操作性に優れたM-80形二重収束ガスクロマトグラフ質量分析計の開発¹³⁾により、顧客は医学、環境などの分野にも拡大しました。

大気圧イオン源^{14)~18)}を用いた液体クロマトグラフ-マス (LC-MS) であるM-1000形LC-MS (図10) は、完成度の高い初めてのシステムとして特に、製薬、環境などの分野に受け入れられました。

図9. RMS-4を用いた初期のGC-MSシステム.

図10. M-1000形LC-MS.

5. 三次元四重極マス (3DQMS) の登場 (1990年代前半～)

今後の質量分析分野で重要な技術となるという判断の下に、3DQMS (3 Dimensional Quadrupole Mass Spectrometer) を導入しました¹⁹⁾。1993年にM-7000シリーズGC-3DQシステム (図11)、1999年に高感度化を図ったM-9000形GC-3DQシステム²⁰⁾ (図12) を開発しました。1997年には、3DQMS搭載のLC-MSであるM-8000形LC-3DQMSシステム²¹⁾ (図13) を開発しました。M-8000形はソニックスプレーイオン源^{22)~29)}を搭載し、多糖類、タンパク質、ペプチドなど生体試料を含む広範な範囲に対応しました。3DQMSは小形の質量分析計であること、豊富な構造情報をもたらすことが最大の特長であり、広い分野への応用が期待できます。

図11. M-7000形GC-3DQMS システム。

図12. M-9000形GC-3DQMS システム。

図13. ソニックスプレーイオン源搭載M-8000形LC-3DQMS システム。

6. 特殊分野への応用（1950年代後半～）

マスからは原子、分子そのものの情報を豊富に得られます。そこで、原子炉用重水の濃度検定など重水素測定専用機RM-D形^{30), 31)}(図14)、分子量80以下のガス分析を行う小形の質量分析装置を開発。そのほかにも、イオンマイクロアナライザー^{32), 33)}や呼気マス(図15)など、多くの分野に対応する装置を開発してきました。

図14. RM-D形重水素測定装置。

図15. イオンマイクロアナライザーと503形呼気マス。

おわりに

本報では、日立の代表的な質量分析装置をご紹介しました。まだほかにも、書き切れなかった製品や技術があります。例えば、最近の製品では、イオントラップ-TOFMS^{(34),(35)}と電子捕獲乖離 (ECD)^{(36)~(38)}を搭載したNanoFrontierシリーズ^{(39)~(41)}、LC向け小型マス検出器CM5610⁽⁴²⁾が挙げられます。図16には、これまでに発売されたすべての質量分析装置の製品名を掲載しました。

ほかにも、分析装置としてではなく物質探知センサとして質量分析技術を用いた、ごみ処理施設向けダイオキシン前駆体モニタCP-2000^{(43),(44)}、重要インフラ施設のゲート向けウォークスルー型爆発物探知装置^{(45)~(48)}もあります。

私たちは、70年余に亘る歴史の中で培った質量分析の技術を、さまざまな分野における課題に適用し、社会に貢献していきたいと考えます。

図16. 日立の質量分析装置の歴史。

文 献

- 1) 株式会社日立製作所計測器グループ, 日立分析装置のあゆみ, 90 (2001).
- 2) 神原豊三, 日立評論, **23**, 6, 1 (1940).
- 3) 神原豊三, 日立評論, **25**, 9, 11 (1942).
- 4) 神原豊三, 好本 寛, 島 史朗, 日立評論, **26**, 12, 39 (1943).
- 5) 神原豊三, 日立評論, **33**, 10, 61 (1951).
- 6) 神原豊三, 日立評論, **33**, 12, 65 (1951).
- 7) 肥後八郎, 日立評論, 別冊2号, 41 (1953).
- 8) 野田 保, 日立評論, **39**, 9, 22 (1957).
- 9) 中島康雄, 佐藤 弘, 岡本潤一, 日立評論, **46**, 4, 139 (1964).
- 10) 中島康雄, 桐原宗一郎, 小池 武, 津山 斉, 日立評論, **47**, 5, 71 (1965).
- 11) 株式会社日立製作所, 日立評論, **51**, 1, 78 (1969).
- 12) 中島康雄, 田島英司, 佐藤 弘, 日立評論, **48**, 9, 69 (1966).
- 13) 田島英司, 加藤義昭, 矢野正義, 日立評論, **63**, 3, 59 (1981).
- 14) H. Kambara, *Anal. Chem.*, **54**, 143 (1982).
- 15) M. Sakairi and H. Kambara, *Anal. Chem.*, **60**, 774 (1988).
- 16) M. Sakairi and H. Kambara, *Anal. Chem.*, **61**, 1159 (1989).
- 17) Y. Takada, M. Sakairi, and H. Koizumi, *Anal. Chem.*, **67**, 1474 (1995).
- 18) T. Nabeshima, Y. Takada, and M. Sakairi, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **11**, 715 (1997).
- 19) 加藤義昭, 谷川健一, Steven Stiller, 日立評論, **76**, 4, 9 (1994).
- 20) 谷川健一, 照井 康, 日立評論, **84**, 7, 45 (2002).
- 21) 伊藤伸也, 吉岡信二, 平林 集, 平林由紀子, 日立評論, **80**, 12, 53 (1998).
- 22) A. Hirabayashi, M. Sakairi, and H. Koizumi, *Anal. Chem.*, **66**, 4557 (1994).
- 23) A. Hirabayashi, M. Sakairi, and H. Koizumi, *Anal. Chem.*, **67**, 2878 (1995).
- 24) A. Hirabayashi, Y. Hirabayashi, M. Sakairi, and H. Koizumi, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **10**, 1707 (1995).
- 25) Y. Hirabayashi, Y. Takada, A. Hirabayashi, M. Sakairi, and H. Koizumi, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **10**, 1891 (1996).
- 26) Y. Hirabayashi, Y. Takada, A. Hirabayashi, M. Sakairi, and H. Koizumi, *Anal. Chem.*, **70**, 1882 (1998).
- 27) Y. Hirabayashi, A. Hirabayashi, and H. Koizumi, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **13**, 712 (1999).
- 28) Y. Hirabayashi and A. Hirabayashi, *J. Mass Spectrom. Jpn.*, **50**, 21 (2002).
- 29) Y. Hirabayashi and A. Hirabayashi, *J. Mass Spectrom. Jpn.*, **51**, 67 (2002).
- 30) 鹿又一郎, 津山 斉, *J. Mass Spectrom. Jpn.*, **6**, 19 (1956).
- 31) 武川忠直, 清水正巳, 松本正三, 塚田光三, 日立評論, **40**, 8, 41 (1958).
- 32) 株式会社日立製作所, 日立評論, **53**, 1, 79 (1971).
- 33) 青木伸吾, 平野徳郎, 藤原光夫, 中村一光, 中島康雄, 土井 紘, 近藤敏郎, 田村一二三, 日立評論, **53**, 12, 76 (1971).
- 34) A. Okumura, A. Hirabayashi, T. Baba, Y. Hashimoto, I. Waki, and K. Yoshinari, *Proceedings of the 51st ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, 8 (2003).
- 35) Y. Hashimoto, I. Waki, K. Yoshinari, T. Shishika, and Y. Terui, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **19**, 221 (2005).
- 36) 馬場 崇, 橋本雄一郎, 長谷川英樹, 日立評論, **86**, 10, 63 (2004).
- 37) T. Baba, Y. Hashimoto, H. Hasegawa, A. Hirabayashi, and I. Waki, *Anal. Chem.*, **76**, 4263 (2004).
- 38) H. Satake, H. Hasegawa, A. Hirabayashi, Y. Hashimoto, T. Baba, and K. Masuda, *Anal. Chem.*, **79**, 8755 (2007).
- 39) 出口喜三郎, 吉岡信二, 伊藤伸也, 緒方いずみ, 日立評論, **86**, 10, 59 (2004).
- 40) S. Ito, S. Yoshioka, I. Ogata, E. Yamashita, S. Nagai, T. Okumoto, K. Ishii, M. Ito, H. Kaji, K. Takao, and K. Deguchi, *J. Chromatogr. A*, **1090**, 178 (2005).
- 41) 緒方いずみ, 大和田 章, 師子鹿司, 吉岡信二, 日立評論, **88**, 9, 68 (2006).
- 42) 渡邊正樹, 源 法雅, 吉江正樹, 豊崎耕作, 吉岡信二, 日立評論, **98**, 5, 77 (2016).
- 43) 斉藤 拓, 山田益義, 佐々木俊郎, 橋本宏明, 日立評論, **84**, 7, 29 (2002).
- 44) M. Yamada, M. Sakairi, Y. Hashimoto, M. Suga, Y. Takada, I. Waki, Y. Yoshii, Y. Hori, and M. Sakamoto, *Anal. Sci.*, **17**, Supplement, i559 (2001).
- 45) K. Kojima, M. Sakairi, Y. Takada, and J. Nakamura, *J. Mass Spectrom. Jpn.*, **48**, 360 (2000).
- 46) Y. Takada, H. Nagano, Y. Suzuki, M. Sugiyama, E. Nakajima, Y. Hashimoto, and M. Sakairi, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **25**, 2448 (2011).
- 47) Y. Hashimoto, H. Nagano, Y. Takada, H. Kashima, M. Sugaya, K. Terada, and M. Sakairi, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **28**, 1376 (2014).
- 48) 増田亮太, 藤田眞之, 生井 誠, Justin Bean, 日立評論, **98**, 6, 34 (2002).