コレクター

COLLECTOR

飛行時間型質量分析計 その改良と関連技術の進歩

Time-of-Flight Mass Spectrometer; Its Improvement and the Progress of the Related Techniques

富 田 浩*

HIROSHI TOMITA

(1965年7月30日受理)

飛行時間型質量分析計 (nonmagnetic Time-of-Flight Mass Spectrometer—以下 TOF 型と略す)は、その高速分析能力、イオン源が開放的で適応性が大きいことなどの特徴を生かして高速化学反応の追跡、イオン分子反応の研究、ガス・クロマトグラフとの併用による未知多成分試料の分析その他多くの分野に応用され成果をあげてきた。しかし厳密な定量分析の目的にはその安定度が問題となり、また高分子分析の目的にはその分解能が充分でないため境界偏向型に及ばず、結局反応研究など特殊用途のための二番目の質量分析計であると言う批判を受けがちであった。またこの型が原理的にあまり改良の余地がないようにも考えられがちであった。

しかしながら米国においては既に多数の研究者が TOF 型質量分析計を用いて研究を行っており、メーカー共々装置自体の改良にも努力を続けてきた結果、原理的な改善による性能の向上、いろいろな付属機能の開発、また測定記録手段やデータ処理法の研究が急速にすすめられ、上のような批判はあたらないものになりつつあるのが現状である。

ここに TOF 型に関する装置および関連技術の進歩について近況をまとめ興味をお持ちの方々の参考にご供したいと考える。

* 株式会社北辰電機製作所 (東京都大田区下丸子町312)
Hokushin Electric Works Ltd. (312 Shimomaruko-cho, Ota-ku, Tokyo)

1. TOF 型質量分析計概要

TOF 型質量分析計については既に多くの方が御存知と思われるので、ここにはその概要を紹介するにとどめる。詳細は文献(1), 2), 3), 4) を参照されたい。

1.1 原 理

電界によって一方向に等距離の間加速を与えたイオンを一定の長さ飛ばせるとする。イオンの質量を m 、電荷を e とすればその時のイオンの所要飛行時間は $\sqrt{m/e}$ に比例する。そこで極く短い時間にイオン源中のイオンを加速し、全てのイオンがほとんど同時にイオン源を出て飛行するようにし、一定の長さ離れたコレクタにこれを受けとめれば、飛行の途中でイオンはその m/e の大きさに従って分離しそれぞれ群をつくり、 m/e の小さいイオン群から順番に列を作ってコレクタに到達する。加速してからコレクタに到達する迄の時間 (飛行時間) によってイオンの m/e を識別することができ、イオン電流を測定してイオン量を知ることができる。

1.2 構成・動作

実際の電極の構成は Fig. 1 の如くであり、電子流を短時間流してイオンを作り、その後直ちにイオン引出格子に負のパルス電圧を加えてできたイオンをすべてイオン加速格子に向けて引出す。イオン加速格子には負の高電圧がかけてあり、その電界でイオンは更に

大きく加速されてコレクタに向けて飛行する。ドリフト・チューブ・ライナで囲まれた電界零の空間を一定速度で飛びつづけたイオンはコレクタに達し、大きい

エネルギーをもってこれに衝突して二次電子を出す。この電子はWiley型電子増倍器に導かれ、増巾されてスコープ・アノードより外部に取出される。このよう

Fig. 1. Schematic of TOF mass spectrometer.

なイオン発生、加速、飛行の動作を 10 KC 以上の早い周波数で繰返すことにより分析は連続的に行なわれる。スコープ・アノードよりの出力信号は広帯域増巾器で増巾しシンクロスコープの垂直入力に導く。同時に分析サイクルに同期したパルス信号（シンクロ・トリガ・パルス）によって水平軸掃引のトリガをかけることによりシンクロスコープの CRT（陰極線管）面上に質量スペクトルを観測することができる。このような早い繰返し信号を低速の記録計で記録できるようゆっくりした信号に変える目的で出力変換装置 (Analog Output System) が作られている。すなわち、Fig. 2 に示す如く電子増倍器を経た電子流がスコープ・アノードに到達するまでの道筋にゲート電極を置き、一分析サイクルに一回短い巾の負電圧パルス（ゲート・パルス）をこれに与える。頂度この時ゲートの近くを通過している電子群はその進む方向を曲げられ、ゲート電極と組になっているアノードに導かれる。こ

の信号は適当な時定数で積分、増巾され記録計へ送られる。ゲート・パルスの発生時刻を任意の質量ピーク位置に固定しておけばその質量ピークの時間変化を測定することができる (Monitor)。またゲート・パルスの発生時刻を記録計が追従できるほどの遅い速度で自動的に動かすことにより、シンクロスコープで観測するのと同じ質量スペクトルを記録することができる (Scanner)。

1.3 特徴

- i) 分析速度が極めて早く、1 秒間 10,000 回以上の繰返しで連続して分析を行なうことができる。
- ii) 分析質量範囲が広く (1~5,000 amu) しかも切換操作なく一つのレンジで分析できる。
- iii) 原理、構成が簡単であり取扱いが容易である。
- iv) 精密なスリット構造を必要とせずイオン源が開放的であるからそのすぐ近くに他の装置を置いて使うことができる。また三つの直角軸（縦、

Fig. 2. Schematic of the recording output system.

横，上下）を有効に使えるから多くの用途への融通性，適応性が大きい。

1・4 用 途

- i) 一般気液体分析
 - ii) ガス・クロマトグラフとの併用による未知多成分試料分析
 - iii) 高速化学反応の追跡
 - iv) イオン化現象の研究
 - v) イオン分子反応の研究
 - vi) 高温における反応熱力学の研究
 - vii) 固体の分析および高分子の構造決定
 - viii) 高速連続分析
- その他，多方面にわたる応用分野をもっている。その

詳細については特に文献 4) を参照されたい。

2. 感度，分解能の改善

TOF 型の安定度が問題なのはその取扱う信号レベル（イオン量）が極めて小さいことに起因している。このため電子増倍器が不可欠となり不安定要素がますますわけであるがそれ以前にイオン発生時の統計変動に注意しなければならない。イオン量が少ない理由は磁界偏向型ではイオンの発生が連続的であるのに対し，TOF 型では一回の分析時間 $100 \mu \text{sec}$ のうち，イオン発生には $0.25 \mu \text{sec}$ 程度しか使っていないことである。従ってもイオン発生に有効な電子流の瞬時値が等しければイオン量は約 $1/400$ にしかならないこ

となる。

そこでこれに対する改良手段がイオン発生時間を長くする方向にすすめられたのは当然と言える。この際、同時に他の重要な性能である分解能を犠牲にしないと言う問題を課せられている。

2.1 イオン化時間の拡大

イオン化時間は電子銃の電子制御電極に加わるコントロール・グリッド・パルスの巾によって決められている。

単純にこの巾を大きくしてそのトラップ電流の増加と分解能の減少を測定した結果 Fig. 3 を得た。分解能は Xe を試料とし記録した質量スペクトルによって

Fig. 3. Maximum trap current and resolution vs time interval for ionization (measured values)

Measuring conditions

Electron energy 70eV

Trap current for resolution measurement 0.5μA

Electron gun 5 grids gun

Fig. 4. Ion source configuration of the continuous mode operation.

132 amu と 131 amu の間の谷の高さと 132 amu の高さの比をもって表はした。この方法は分解能の低下を伴ってはいるがあまりその変化が大きい範囲で感度を10倍程度増加させることができ有効である。

2.2 Studier 法

イオン化時間を長くして感度を上げる手段をおしすすめればその極限は連続イオン化動作と言うことになる。Fig. 4 に構成を示すようにトラッピング・グリッドを用いて電位の谷を作りイオンを保持する方法は外部から導入したイオンの測定には有用であるが電子流を連続的に流して使用した場合にはあまり感度が上らずしかも分解能が著しく低下するため実用的でない。

M.H. Studier はトラッピング・グリッドを使わずイオン化用電子流自身によって生ずる電位の谷に、発生したイオンを保持する方法を考案し成功した⁵⁾。Studier 法の電極構成を Fig. 5 に示す。連続イオン化によって発生したイオンのうち小さいエネルギーのものは電位の谷である電子流自身の中に保持され蓄えられる。大きいエネルギーをもったイオンは主にバックキング・プレートに衝突して電荷を失う。第1イオン・グリッドをこえてもれるイオンは第2イオン・グリッドとの間の電界で追い返される。イオン引出しパルスが第1, 第2イオン・グリッドに加わると電子流はバックキング・プレートに向けて曲げられ電位の谷が消えると同時に蓄えられていたイオンを第3, 第4イオン・グリッドに向けて引き出す。第3, 第4イオン・グリッドは共にイオン加速に使われており、電界の乱れを防ぎイオンの拡がりを抑えて感度を上げることが考慮されている。イオン引出しパルスの終端、第1イオン・グリッドの電位が前の値に戻り電子流の位置が

Fig. 5. Ion source configuration of the Studier mode operation.

元のところに戻る過渡状態の間に発生するイオンが不規則な雑音となって出力を乱すのを防ぐのに次のような手段が考えられる。

- i) この間電子流を流さない
- ii) イオン引出しパルスの終端をできるだけ鋭くし過渡的時間を短くする。
- iii) バッキング・プレートに適当な波形のパルス電圧を与えイオン化室の電界を逆むきに作ってイオンが洩れるのを抑える。

Studier は三番目の方法を採用している。

その報告によれば感度は従来のパルスイオン化法に比べ約 300 倍となり、同時に分解能も改善されている。分解能の改善はこの方法がイオン保持と共にエネルギーの大きいイオンを除外するフィルタの作用をもつことで説明される。従来の装置ではイオンの初期位置のばらつきに起因する Space Resolution はフォーカスをとってかなり大きい値にすることができるが、イオンの初期エネルギーのばらつきに起因する Energy Resolution は充分大きくならず全分解能を制限する傾向があった。従ってエネルギー・フィルタが分解能向上に有効であることは予想されるところであった。さらに Studier 法ではイオンを電子流中に保持しているから初期位置のばらつきもパルス・イオン化法に比べ小さくなり、この点でも分解能の改善を期待できる。

Studier 法は TOF 型の特性を大きく改善したが、次のようないくつかの欠点もあり一般的な動作法として活用されるに至っていない。

- i) 最適状態を実現するための調整要素が多く、しかもその相互間に干渉があるため調整がかなり厄介である。(各イオン・グリッド・バイアス、コリメーティング磁石、バッキング・プレートに加えるパルス波形などが調整要素である。)
- ii) イオン源の汚れに対して極めて敏感である。
- iii) イオン化室に電界があるからイオン化電圧の測定やイオン分子反応への応用には不適當である。
- iv) エネルギー・フィルタの働きがあるのでそれが有害な応用には使用できない。

2・3 Studier 法の改良

Bendix でも Studier 法の画期的成功に刺激されて、それに基づいた性能改善に努め、イオン源を新しい構造にすることによって感度、分解能を向上すると共にその調整法の簡単化をはかっている。

この方法は動作としてはパルス・イオン化動作であるが分析周期 $100 \mu \text{ sec}$ に対し、半分の $50 \mu \text{ sec}$ 程度をイオン化の時間として使うことによって感度を上げている。他方、電子流と第 1 イオン・グリッドの間隔を従来の $1/5$ 程度に近づけ、また第 1 イオン・グリッド自身を二重グリッドにするなどイオン源の構造を

変えて分解能の向上と迷イオンによる不規則な雑音の抑制をはかっている。この改善は今だ完了していないが中間の結果より無機物質イオンについて 600 amu 有機物質イオンについて 300 amu 以上の分解能が期待できるという。(これはイオンの初期エネルギーの差にもとづく相違である。) 一方調整要素は一つであり不規則な雑音もきわめて少ないことを確認している。

Fig. 6 にそのイオン源の構成の概要を示す。

分解能がこの程度に高くなってくると今迄あまり問題にならなかった構造の影響その他が明らかになってきた。例えば次のような事実が指摘されている。

- a) イオン・グリッドの網が平らでなかったり、張り方がゆるくて高電圧を加えた時、力をうけて曲ったりするとイオンの加速方向がばらつき分解能が下る。
- b) イオンが飛んで来て最初に衝突し、二次電子を発生させる電極がイオンの飛行軸に対して正しく直角でないと衝突する位置によって飛行時間が異なり、分解能が低下する。
- c) 電子増倍器を初め電極各部に加わる電圧源の安定度や交流の漏洩リップルによって分解能は低下する。
- d) 分析管の圧力が高いとイオンが飛行の途中で残留ガス分子に衝突し易くなる。この現象も分解能の低下をまねく。これを抑えるため分析管内の真空度は $1 \times 10^{-6} \text{ mm Hg}$ 以下であることが望まれる。(イオン飛行距離が 2 m の場合)
- e) 向上した分解能の効果を記録データにまで保持するためには出力変換装置スキャナのゲート・パルス巾を今迄より短く 20 nsec 程度にする必要がある。

Fig. 6. Ion source configuration of the improved pulsed mode operation.

2・4 オリフィスつきドリフト・チューブ・ライナ

TOF 型のイオン量が少ない別の理由としてイオン源と分析管の間に仕切りがなく、その間に圧力差をほとんどとれないためイオン源における試料圧の上限値が低いことがあげられる。

そこでまず Fig. 7 の如く、イオン源と排気口の間、ドリフト・チューブ・ライナの途中にオリフィスを置くことが考えられ、実用されている。4 吋の真空排気系で標準の 7.5 l/s のコンダクタンスを持つオリフィスを使った時、イオン源の試料圧は従来の約 4 倍に増加する。その後、イオンの飛行路中で圧力の高い部分をできるだけ短くし、分子との衝突の影響を抑えたいと言う要求から Fig. 8 のようにオリフィスの位置をずらすことも考えられている。

オリフィスのもう一つの利点は、排気速度の変動にもとずくイオン源での試料圧の変動を抑制し、より安定な分析を行なえることである。

このようにオリフィスは一般気体分析などの目的に使用すれば極めて有効である。しかし、高速反応の追跡などのようにイオン源で、できるだけ早い排気速度を望む時とか、吸着性の強い試料を取扱う時には、はづして使用することが望ましい。

Fig. 7. Orifice liner.

Fig. 8. New position of orifice.

2・5 長い分析管

長い分析管を使いイオンの飛行距離をのばすことによって分解能を改善できることは理論的にも推定され

ることであるが、実際にもたしかめられている。すなわち、従来の標準飛行距離 1m を 1.7m にすることによって、感度の僅かな低下は伴うが、分解能を約 1.5 倍向上することができる。またこの改造により、イオンの飛行時間自体が長くなるので出力検出側に要求される応答速度、その他の特性が緩和され、従来より測定の忠実性がますます良い測定データを得ることができて有利である。

3. 新しい機能

3・1 五極電子銃

初期にはイオン化用電子銃として二格子のものが標準であったが、最近では Retarding Potential Difference 法によってイオン化電圧を測定する時の便をはかり五格子のものが使われている。五極電子銃の特性は二極電子銃よりすぐれ、分解能を低下せずにより大きいトラップ電流を得ることができる。各電子銃の構成については Fig. 9 を参照されたい。

3・2 100 KC の分析速度

Fig. 9. Electron gun configurations.

現在の標準型では分析速度が 10 KC であるがこれを最大 100 KC まで上げることが考えられている。これによれば $10\mu\text{sec}$ おきに分析することができ、追跡可能な高速反応の分野が一段と拡大される。この際問題となるのは質量スペクトルに重なりが起ることである。軽いイオンが前の分析サイクルの重いイオンと丁度重なってコレクタに到達すると区別がつかなく

なる。これに対しては分析繰返し速度を連続可変にしておいて重なるの起らない点を選ぶことが考えられる。また分析繰返し周波数を変調することにより妨害イオンの焦点をばかして測定したいイオンの質量ピークだけを観測記録する方法も考案されている⁷⁾。

3・3 自動繰返し走査装置

任意に選択できる2つの質量数の間を自動的に繰返し走査する装置が作られている。これを出力変換装置（スキヤナ）および記録計と結合して使えば任意の範囲の質量スペクトルについて長時間にわたる変化を自動的に記録測定することができる。

3・4 任意質量ピーク消去装置

ガス・クロマトグラフよりの流出物を分析する場合キャリア・ガス成分が測定したい試料成分に較べ格段に多量にあるのが普通である。このまま測定するとキャリア・ガス成分より生ずる極端に大きい質量ピークが電子増倍器を飽和して他の微量成分の測定が不正確になってしまう。また大きい質量ピークが飽和しない程度に電子増倍器の利得を下げれば試料成分の出力は小さくて測定できなくなってしまう。これを避けるため極端に大きい質量ピークに相当する電子群が電子増倍器の増倍部（ガラス・ストリップ部分）に入る前にこれを消去してしまう装置が考えられている。すなわち、電子導入部の一つの電極にパルス電圧を加えて電界を乱し、電子を正常の進行方向からそらして他へ散らしてしまう方法がとられている。パルス電圧の発生位置は普通の出力変換装置に組込まれていると同様な Mass Selector によって任意質量ピークに合せることができるようになっている。これはガス・クロマトグラフ併用時に限らず一般に大きさが極端に違う質量ピークを測定する時に有効である。

3・5 出カスペクトル積分装置

全イオン量を測定するための積分装置は従来も付属していたが、この場合は同時に質量スペクトルの測定は行なえないと言う欠点があった。新しい装置では10サイクルおきに1回全イオン量の積分を行なうのでこの欠点は除かれている。また積分を始める位置を適当に遅らせて、或る任意質量数以上の質量ピークだけを積分できるようになっている。これの使用法の一例としてガス・クロマトグラフとの併用の際、記録途中に起る全試料量の変化を監視することがあげられる。たとえば、Fig. 10 の如く一つの記録紙上に積分値と質量スペクトルを同時に記録することによって試料量の変化に対する補正を後から行なうことができる。この時の積分値にキャリア・ガスにもとづく質量ピークも含まれていれば積分出力の変化は極めて小さく補正は不正確となる。そこでこれらの質量ピークは積分値に入らないように積分の開始点をずらして使用する必要

が生ずる。もしも使われているキャリア・ガスが A (40 amu) であれば、これを避けて 41 amu 以上の質量ピークを積分すると言うわけである。

Fig. 10. An example of the total output integrator application.

3・6 質量数指示装置

質量数が小さい場合、その決定は容易であるが大きい質量数になると標準試料によって較正するか、ピーク数を数えるとか、記録紙上のピーク位置を測定して換算するなどの手間がかかりかなり面倒である。これをもっと簡単化する目的で装置が考えられている。この装置によれば 10 amu 毎に最高 400 amu まで指示信号がえられ、これを同じ記録紙上に質量スペクトルと同時に記録することにより質量数の決定は極めて容易となる。

3・7 イオン分子反応用イオン源

10^{-1} mm Hg ていどの高い試料圧のなかでイオンを発生できる新しいイオン源が作られ、イオン分子反応の研究に応用されている。その構造を Fig. 11 に

Fig. 11. Ion-molecule source.

示す。

イオン化室はイオン引出し用と電子導入用の二つの小さいスリットによって分析管につながっている。また分析管内には前述のオリフィスを置き **Differential Pumping** を行なって各部圧力差を大きくとり、Fig. 11 の A, B, C, 部分を夫々 0.1 mm Hg , $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ mm Hg}$, 10^{-6} mm Hg ていどの圧力で平衡させて使用する。イオン化室の背面にはバックিং・プレートに相当する格子を置いて接地することにより内部を静電シールドしている。

このイオン源を使うと共にイオン発生とイオン引出しの間の時間遅れを変化させて反応時間の測定を行なうことなども考えられている。

3・8 イオン・ポンプの使用

真空系の主ポンプは普通水銀拡散ポンプであるが、その代りにイオン・ポンプを使うこともかなり以前から試みられ、一部に実用されている。その利点、欠点を挙げれば次の如くである。

利点

- i) 冷却水、冷凍機、液体窒素を必要とせず、保守が容易である。
- ii) 到達真空度が拡散ポンプ系より一般に良い。
- iii) 短い停電があっても、その間排気作用がなくなるだけであり、再通電すれば、支障なく再び排気を開始する。したがって、無人終夜運転が簡単にでき、バック・グラウンドを小さい状態に保つのに有利である。

欠点

- i) 値段が高い。
- ii) 重い。
- iii) He, A など稀ガスについて排気速度が小さく、また一度排気した気体を放出するなど不安定な点がある。
- iv) $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ mm Hg}$ の範囲で排気速度が低下する。

これからわかるように、応用目的によってイオン・ポンプが適しているもの、適していないものがあるので、その使用にあたってはあらかじめ充分適否を検討することが必要である。例えば、一般の気体分析、真空残留ガス分析などの目的には有効であるが、ガス・クロマトグラフとの併用、高速反応の追跡などの目的には望ましくない。

京都大学、電気試験所などでは、水銀拡散ポンプとは別にイオン・ポンプを付け、適当に切換えて使用することにより操作を簡単化し、能率の良い運転を行なっている。

4. 測定技術の進歩

TOF 型質量分析計には出力変換装置が付属されており、ほとんどあらゆる記録計と結合できるから低速度の測定で済む場合には支障なく高い精度の記録をとることができる。

一方 TOF 型の特徴を生かし高速度で記録をとる場合には技術を要する。現在までにいくつかの方法が考案され改良されてきているので以下にその主なものをまとめて説明する。

4・1 メモ・スコープを用いる記録法

出力変換装置スキャナの出力信号をメモスコープの垂直入力に入れる。また、メモスコープの動作は単掃引にし、スキャナの走査開始と同時にメモスコープの

Fig. 12. Recording by memoryscope.

トリガ端子にトリガ電圧が加わるように回路を作っておく。(Fig. 12 参照) メモスコープの周波数応答は 10 MC くらいであるから普通の記録計に比べ格段に早い走査速度で質量スペクトルを画くことができる。スキャナの走査速度は現在最高で $1 \sim 200 \text{ amu/8 sec}$ であるがさらに大きくすることも容易である。掃引をどの質量ピークから始めるかは、スキャナの **Mass Selector** で選ぶことができ表示質量範囲はメモスコープの掃引速度 (**TIME/CM**) で決められる。質量スペクトルは普通の静止カメラで写して永久記録できることは勿論である。分析サイクルごとの出力信号の記録を必要とせずしかもかなり高速の記録が望まれる時、例えばガス・クロマトグラフの併用などの場合、この方法は有効である。

4・2 輝度変調法による質量ピークの記録法⁶⁾

装置の構成を Fig. 13 に示す。すなわち普通のスペクトル観測と同様、質量分析計の出力信号を広帯域増巾器で増巾した後シンクロスコープの垂直入力に入れる。一方出力変換装置よりのゲート・パルスを用いし、これをシンクロスコープの輝度変調端子 (CRT のカソード) に導きそのパルス中に相当する微小時間だけ明るく、他の部分は暗くなるようにシンクロスコープ

Fig. 13. Mass peak recording by intensity modulation.

の輝度調整をしぼる。次に出力変換装置のMass Selector によって光っている部分を任意の測定したい質量ピークに合致させた後、シンクロスコープの掃引速度 (TIME/ CM) を遅くして数十サイクルを CRT 面上に表示させる。これで準備を終え、次にシンクロスコープの動作を単掃引に変え、測定したい現象と同期をとって掃引させ適当な静止カメラで撮影する。撮影されたパルス列は選んでおいた質量ピークの各分析サイクルごとの値を示すもので、その現象の進行中その成分がどのように変化したかを知ることができる。経験によればシンクロスコープの CRT の螢光塗料として P. 11 (Blue) を使い、ポラロイド・カメラで Type 410 (ASA 10,000) のフィルムによって測定することが望ましい。2 電子ビーム・シンクロスコープを使いこの方法により二つの質量ピークを同時測定すれば Fig. 14 の如き像が得られる。

Fig. 14. CRT image using dual beam synchroscope (method 4.2).

4・3 輝度変調法による質量スペクトルの記録法

上述の方法 (4・2) によると一つ一つの選択した質量ピークしか測定できず、反応によって短時間生ずるような未知の質量ピークを知りたいと言う目的には使用

できない。また衝撃波によって起る高速反応の場合のように試料圧、イオン量が大きく変化するものでは反応前に静的に測定した質量ピークと形や位置 (飛行時間) が変わることが多く調整が厄介であったり、精度が落ちて量的測定ができなくなるなどの欠点がある。これらに対する根本対策として結局分析サイクルごとの質量スペクトルを記録することが必要となる。方法 (4・2) では一分析サイクル中で質量ピークの並ぶ方向も、分析サイクルごとの質量スペクトルが並ぶ方向も共に水平方向である。そこで一方を垂直方向に掃引することによって分析サイクルごとの質量スペクトルを一つの CRT 面上に画かせる方法が考えられている¹⁾。

装置の構成を Fig. 15 に示す。シンクロスコープの垂直入力には広帯域増巾器を通った質量スペクトルを入れると同時に質量分析計の分析サイクルと同期し

Fig. 15. Mass spectrum recording by intensity modulation.

た鋸歯状波を導入する。一方、質量スペクトルはパルス発生器にも導かれ各質量ピーク位置に負のパルス電圧を発生する。このパルス電圧は CRT のカソードに加えられ輝度変調が行なわれる。すなわち、各質量ピークだけが CRT 面上に表示される。またシンクロスコープの水平軸は単掃引動作とし測定したい高速反応の開始と同期してトリガされる。CRT 面上には Fig. 16 のような像が得られ、多数の質量ピークの時間変化を知ることができる。この像を時間軸に沿って拡大し、一分析サイクル中の質量スペクトルの動きをみれば Fig. 17 の如くなる。

Fig. 16. CRT image (method 4.3).

Fig. 17. CRT image (expanded along time axis).

Fig. 18. Mass spectrum recording by three-dimensional presentation method.

Fig. 19. CRT image (method 4.4).

Fig. 20. Mass spectrum recording by multi-scanning a series of synchrosopes.

もしも質量ピークが多数生じ Fig. 16 の像が重なって測定できない場合には輝度変調時間の巾を狭くし、しかも二点に置き、ピークの最大値とそのピークが生ずる基線上の位置だけを表示する。すなわち Fig. 16 では線で表示していた一つの質量ピークを二つの点で表示することによって識別測定が可能になる。

4・4 シンクロスコープの三軸表示による質量スペクトルの記録法

質量スペクトルの分析サイクルごとの変化を記録する他の方法を K.A. Lincoln が報告している⁸⁾。この方法によればシンクロスコープの水平軸に一分分析サイクル中の質量ピークを点の列として並べ、垂直軸に各質量ピークの時間変化を並べる。この時各質量ピークの高さは夫々の点の明るさによって表示する。装置の構成は Fig. 18 に示す如くであり、シンクロスコープの垂直入力には測定しようとする現象と同期して発生し直線的に増加する傾斜電圧が加えられ、水平軸のトリガ入力には質量分析計よりのシンクロ・トリガ・パルスが加えられる。一方質量スペクトルはパルス増巾器を経てシンクロスコープの CRT カソードに導入されていて輝度変調を行なう。CRT 面上には Fig. 19 の如き像が画かれ静止カメラによって撮影記録される。この像から各質量ピークの発生、消滅、増加、減少などを直観的に知ることができるから定性的に現象をつかむのに非常に便利な方法である。しかし定量的測定はむずかしく、他の方法、例えば方法 (4・2) などを併用する必要がある。

4・5 高速カメラを用いた質量スペクトルの記録法

シンクロスコープ上に観測される質量スペクトルを高速回転ドラムカメラで撮影して各分析サイクルごとの質量スペクトルを記録する方法が初期に G.B. Kistisakowsky らによって採用されている⁹⁾。これは後に R.T. Meyer によって検討、改良を加えられかなり実用性を増した¹⁰⁾。しかしこの方法で満足な結果を得るには次のようないろいろな高度の条件が必要であり、しかも高速カメラ自身かなり高価であるから安直な方法とは言いがたい。

- i) シンクロスコープの CRT の螢光塗料として高輝度小残光時間、写真撮影に適した発光波長のものを必要とする。(Meyer は p.16 を使用している)
- ii) CRT 自体としても高輝度(電子加速電圧が高い)でビーム焦点が良いものを必要とする。
- iii) カメラとしてレンズの明るいもの、フィルムとして感度の高いものを使うのは勿論、フィルムの現像に当って適当な増感処置が必要である。(Meyer は Beckman and Whitley のカメラ model 364-2 と Wollensok f. 19 のオッシロ

用レンズを組合せ、フィルムは Agfa Isopan Record または Royal-Xpan を使用している)

4・6 シンクロスコープ・カスケード法による質量スペクトルの記録法^{11), 12)}

この方法は方法 (4・4) 高速カメラ法に代るものとして D. McL. Moulton らによって考案され、衝撃波によって起る高速反応測定にさいして実用されている¹⁶⁾。

装置の構成は Fig. 20 の如くである。シンクロスコープの垂直入力 1 には質量スペクトルを、垂直入力 2 には直線的に減少する傾斜電圧を導入し、両方が加算されて垂直偏向を行なうようにする。一方、質量分析計よりのシンクロ・トリガ・パルスはゲート回路を介してシンクロスコープのトリガ入力につながっていてゲート回路が開かない限り水平掃引は行なわれない。測定しようとする高速現象に同期して始動の信号が送られ、先ず第一単安定マルチ・バイブレイタが働いて第一ゲート回路を短時間あけ、その間シンクロ・トリガ・パルスが第一のシンクロスコープのトリガ入力に到達して何回かの水平掃引が行なわれる。一方単安定マルチ・バイブレイタの始動と同時に傾斜電圧も発生し垂直掃引を行なうから CRT 面上には Fig. 2.1 の如く質量スペクトルが示される。第一単安定マルチ・バイブレイタが動作を終えると信号を第二単安定マルチ・バイブレイタへ送ってこれを始動し、第二ゲート回路をあけて同様の動作が第二のシンクロスコープについて行なわれる。第一単安定マルチ・バイブレイタ

Fig. 21. CRT image (method 4.6)

が動作を終えると同時に第一ゲート回路はとじるからそれ以後第一のシンクロスコープの水平掃引は行なわれない。

以上の動作を次々と何台ものシンクロスコープについて行ない分析サイクル毎の質量スペクトルを連続して多数測定することができる。一台のシンクロスコープで表示できる質量スペクトル数は普通 5～8 個であり、それにシンクロスコープの台数をかけただけの回数質量スペクトルが測定できることになる。各シンクロスコープには夫々ポラロイド・カメラを取付けてお

いて瞬間的な像を撮影記録する。フィルムには Type 410 (ASA 10,000) を使っている。この方法はかなり大げさな装置のように考えられるが高速カメラ法に比べて費用がそれほど多くなるわけではなく、しかも鮮明な記録がとれ有効である。

5. 結 語

以上 TOF 型質量分析計の改良、関連技術の開発、進歩の近況について説明したわけであるが、これらの諸改良によってその特性は大巾に改善され、精度を要する定量分析の目的にも充分使用できる装置となって来た。またその特徴を最も大きく発揮できる高速反応の追跡、イオン分子反応の研究、ガス・クロマトグラフとの併用などの応用分野においても性能、使い易さなどが一段と改善され、より有効な測定器になりつつある。さらに今後多くの改善が装置自体について、また応用技術について続けられ将来は必ずしも装置の専門家にならずとも一般に使用できる便利な分析器になるものと考えられる。

なお TOF 型質量分析計を使った種々の応用研究の報告については先に文献 4) にまとめたが、その後発表されたもの、あらたに目に触れたものを末尾応用文献 13) 以下に列挙したので合せて参考にしていただきたい。

文 献

- 1) W.C.Wiley, I.H.McLaren, *Rev. Sci. Inst.*, **26**, 1150 (1955).
- 2) D.B.Harrington, "Encyclopedia of Spectroscopy", Reinhold, 628 (1960)
- 3) 富田, 制御工学, **7**, 222 (1963)
- 4) 富田, 工業化学雑誌, **67**, 1769 (1964)
- 5) M.H.Studier, *Rev. Sci. Inst.*, **34**, 1367 (1963).
- 6) D.C.Damoth, Paper presented at 8th Annual Meeting on Mass Spectrometry of ASTM Committee E-14, June 1960.
- 7) B.R.F.Kendall, *J. Sci.Inst.*, **39**, 267 (1962).
- 8) K.A.Lincoln, *Rev. Sci. Inst.*, **35**, 1688 (1964).
- 9) G.B.Kistiakowsky, P.H.Kydd, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4825 (1957).
- 10) R.T.Meyer, *Rev. Sci. Inst.*, **35**, 1064 (1964).
- 11) J.E.Dove, D.McL. Moulton, *Proc. Roy. Soc. A*, **283**, 216 (1964)
- 12) D.McL. Moulton, J.V.Michael, *Rev. Sci. Inst.*, **36**, 226 (1965)
- 13) *Photochemical Oxidations, I Ethyl Iodide* J. Hecklen, H.S.Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 43 94 (1962).
- 14) *Photochemical Oxidations, II Methyl Iodide*, J.Heicklen, H.S.Johnston, *ibid.* 4030 (1962).
- 15) *Photochemical Oxidations, III Acetone*, H.S. Johnston, J.Heicklen, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4249 (1964).
- 16) *Mechanism of the Acetylene-Oxygen Reaction in Shock Waves* G.P.Glass, G.B.Kistiakowsky, J.V.Michael, H. Niki, *J. Chem. Phys.*, **42**, 608 (1965).
- 17) *Mass Spectrometric Detection of Polymers in Supersonic Molecular Beams* F.T.Greene, T.A.Milne, *J. Chem. Phys.*, **39**, 3150 (1963).
- 18) *Mass Spectrometric Specification of the High Temperature Reaction between Ni and Cl*, J.D. McKinley, Jr., *J. Chem. Phys.*, **40**, 120 (1964).
- 19) *Mass Spectrometric Specification of the Ni-Br Surface Reaction*, J.D.McKinley, Jr., *ibid.* 576 (1964).
- 20) *Mass Spectrometric Study of the Production of Methylamine from Azomethane*, M.Wacks, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2725 (1964).
- 21) *Shock Wave Decomposition of Nitroparaffins, Part I, Mass Spectrometric Studies of Nitromethane Decomposition*, J. N. Bradley, *Trans. Far. Soc.*, **57**, 1750 (1962).
- 22) *Mechanism of Chemi-Ionization in Hydrocarbon Oxidation*, G.B. Kistiakowsky, J. V. Michael *J. Chem. Phys.*, **40**, 1447 (1964).
- 23) *Reaction Rates of Hydrogen Ammonia, and Methane with Mixtures of Atomic and Molecular Oxygen*, E.L. Wong, A.E. Pitter, Jr., *J. Chem. Phys.*, **39**, 2211 (1963).
- 24) *Photochemical Oxidations IV. Acetaldehyde*, H.S. Johnston, J. Hecklen, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4254 (1964).

イオン化およびイオン反応研究

- 25) *Comparative Ionization by Million Electron-Volt Heavy Ions and Kilo Electron-volt Electrons*, R.H.Schuler, F.A.Stuber, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2035 (1964).
- 26) *Appearance Potentials by R.P.D. Method for 2ry Ions Produced by Excited-Neutral, Excited Ion-Neutral and Ion-Neutral Reactions*, C.E. Melton, W.H.Hamill, *J. Chem. Phys.*, **41**, 1469 (1964).
- 27) *Ions Dissociation in the Drift Tube of a T.O.F. Mass Spectrometer; Serious Fragment Arising from Charge-Transfer and Dissociation Reactions of Retarded Ions*, W.W.Hunt, Jr., K.E.McGee, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2706 (1964).
- 28) *Ionization Potentials of Alkyl Free Radicals and of Benzene, Toluene, and Triethylamine by R.P. D. Thechnique* C.E.Melton, W.H.Hamill, *J. Chem. Phys.*, **41**, 3464 (1964).
- 29) *Ino-Molecule Reactions Studied by T.O.F. Mass Spectrometry*, C.W.Hand, H.von Weyssenhoff. *Can. J.Chem.*, **42**, 195 (1964).
- 30) *Ion-Molecule Reactions Studied by T.O.F Mass*

- Spectrometry, II, Reactions in CO-D₂ and CH₄-D₂ Mixtures*, C.W.Hand, H.von Weyssenhoff, *ibid.* 2385 (1964).
- 31) *Autodetachment of Electrons in Sulfur Hexafluoride*, *J. Chem. Phys.*, **37**, 917 (1962).
 - 32) *A Mass Spectrometric Investigation of Nickel Tetracarbonyl and Iron Pentacarbonyl*, R.E. Winters, R.W. Kiser *Inorganic Chem.*, **3**, 699 (1964).
 - 33) *Appearance Potentials of Positive and Negative Mass Spectrometry.*, C.E. Melton, W.H. Hamill, *J. Chem. Phys.*, **41**, 546 (1964).
 - 34) *Structure in Ionization-Efficiency Curves near Threshold from Alkanes and Alkyl Halides*, S. Tsuda, W.H. Hamill *J. Chem. Phys.*, **41**, 2713 (1974).
 - 35) *Ions Produced by Electron Impact with Dimetallic Carbonyls of Cobalt and Manganese*, R.E. Winter, R.W. Kiser, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1618 (1965).
 - 36) *New Capability for the Time-of-Flight Mass Spectrometer*, L.T. Hallet, *Anal. Chem.*, **36**, 95A. (1965).
 - 37) *Observation of the Products of Ionic Collision Processes and Ion Decomposition in a Linear Pulsed Time-of-Flight Mass Spectrometer*, R.E. Ferguson, K.E. McCulloh, H.M. Rosenstock, *J. Chem. Phys.*, **42**, 100 (1965).
- クヌード・セン・セル関係
- 38) *Installation and Calibration of the T.O.F. Mass Spectrometer for Use in Remelt Reaction Studies*, A.D. Cavett, R.W. Bonham, *USAEC Rept NLCO-810*, 95 (1960)
 - 39) *An Electron Bombardment Furnace for Bendix T.O.F. Mass Spectrometer*, P.R. Morris, R.W. Bonham, *USAEC Report NLCO-860* 45 (1962).
 - 40) *High-Temperature Decomposition of Uranium Mononitride*, A.D. Cavett, R.W. Bonham, *USAEC Rept NLCO-885*, 18 (1963).
 - 41) *Vapor Pressure of Scandium, Yttrium, and Lanthanum*, R.J. Achermann, E.G. Rauch, *J. Chem. Phys.*, **36**, 448 (1962).
 - 42) *High Temperature Knudsen Effusion Sampling System*, M.B. Panish, L. Reif, *Rev. Sci. Instr.*, **32**, 831 (1961).
- 分析, 構造決定その他
- 43) *Application of Mass Spectrometry to Structure Problem*, K. Biemann, J.A. McCloskey, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2005 (1962).
 - 44) *Fluorine Compounds of Xenon and Radon*, C.L. Chernik, M.H. Studier et al, *Science* **138**, 136 (1962).
 - 45) *Xenon Tetraoxide Mass Spectrum*, J.L. Huston, M.H. Studier, E.N. Sloth, *Science* **143**, 1162 (1964).
 - 46) *Application of T.O. F. Mass Spectrometry and Gas Chromatography to Reaction Studies*, E.J. Levy, E.D. Miller, W.S. Beggs, *Anal. Chem.*, **35**, 946 (1963).
 - 47) *Use of Capillary Gas Chromatograph with a T.O. F. Mass Spectrometer*, W.H. McFadden, R. Teranishi, D.R. Black, J.C. Dag, *J. Food Sci.*, **28**, 316 (1963).
 - 48) *Mass Spectrometric Identification of Decomposition Products of Polytetrafluoroethylene and Polyfluoroethylenepropylene*, R.E. Kupel et al, *Anal. Chem.*, **36**, 386 (1964).
 - 49) *Correlations and Anomalies in Mass Spectra: Lactones*, W.H. McFadden, E.A. Day, M.J. Diamond, *Anal. Chem.*, **37**, 89 (1965).
 - 50) *Correlations and Anomalies in Mass Spectra: Thioesters*, W.H. McFadden, R.E. Seifert, J. Wasserman, *Anal. Chem.*, **37**, 560 (1965).
 - 51) *Mass Spectra of Organic Molecules II. Amino Acids*, K. Biemann, J.A. McCloskey, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3192 (1962).
 - 52) *Mass Spectrometric Thermal Analysis*, H.G. Langer, R.S. Gohlke, *Anal. Chem.*, **35**, 1301 (1963).
 - 53) *A High-Temperature Inlet Manifold for Coupling a Gas Chromatography to the Time-of-Flight Mass Spectrometer*, D.O. Miller, *Anal. Chem.*, **35**, 2033 (1963).
 - 54) *The Determination of Hydrogen in Uranium by Mass Spectrometry*, L.A. Ferguson, D.E. Seizinger, C.H. McBride, *Nuclear Sci. and Eng.*, **10**, 53 (1961).
 - 55) *Flash-Vaporization of Solid Materials for Mass Spectrometry by Intense Thermal Radiation*, K.A. Lincoln, *Anal. Chem.*, **37**, 541 (1965).