—Mattauch-Herzog 型質量分析計における—

乾板の“二重撮り”法を用いた
高分子量イオンの質量精密測定Precise Mass Measurement of High Molecular Ions by Photo Plate
“Double Exposure” Method with the Mattauch-Herzog Type Mass
Spectrometer.

内 藤 統 広*・篠 光 正*

MOTOHIRO NAITO AND MITSUMASA SHINO

(1969年4月26日受理)

The “double exposure” method, a new technique which has permitted the precise mass measurement of high molecular ions is described. Some of the results are discussed.

1. 緒 言

近年高分解能質量分析計において、分子量が1,000を越す試料の質量精密測定が要求されるようになり標準試料（質量精密測定の際基準となる質量既知のスタンダードスペクトルを与える物質）の点で問題が生じている。

現在標準試料としては Perfluorokerosene（以下 P. F. K. と略す）と Perfluorotertiarybutylamine が最も広く用いられているが、そのスタンダードスペクトルは m/e 831 までが実用上使用できる限界である。これ以上のスタンダードスペクトルを得ることが重要な課題となり、Triazine 系の標準試料の開発が行なわれているが、そのスペクトル間のイオン強度比が大きく変化し使い難く、また現在そのスタンダードスペクトルは m/e 1185 以下であるなど問題が残る。

そこで写真乾板検出の特徴を生かした“二重撮り”法により、常用の P. F. K. を用いて高分子量イオンの質量精密測定を試み、その方法が従来問題とされてきた高分子量イオンの質量精密測定に非常に有効な方法であることがわかった。

2. “二重撮り”法

Mattauch-Herzog 型質量分析計において乾板は、 m/e 値の小さなイオンから大きなものまで同時に高分解能で検出されるようになっており、また乾板に検出される mass range は調節可能である。この“二重撮り”法で高分子量イオン M^+ の質量精密測定を行なうには次のような手順でスペクトルを撮る。

- a. 乾板の高質量部に M^+ が検出できるよう、加速電圧及び磁場電流を調節してセットし、サンプルと P. F. K. のスペクトルを一緒に撮影する。このときの加速電圧を V_1 KV とする。
- b. 次に乾板の高質量部に P. F. K. のスペクトルが検出されるように（即ち mass range を小さくする）加速電圧を増加して手順“a”で撮ったスペクトルの上に P. F. K. のスペクトルを“二重撮り”する。

このときの加速電圧を V_2 KV とする。

加速電圧 V_1 KV で手順“a”により撮ったスペクトルを点線で、加速電圧 V_2 KV で手順“b”により撮ったスペクトルを実線で Fig. 1. に示す。

P. F. K. のスペクトルはせいぜい m/e 831 迄しか検出できないので、 V_1 KV で撮ったスペクトルにおいて P. F. K. のスペクトルは高質量部には検出されていない。

* 日本電子株式会社（東京都昭島市中神町）
Japan Electron Optics Laboratory Co., Ltd. (Nakagami-cho, Akishima-shi, Tokyo).

Fig. 1. Double exposure method

V_2 KV で撮った P. F. K. のスペクトルは高質量部まで検出されているから、このスペクトルを用いて M^+ イオンの質量精密測定を行なうと見かけの質量 M_{apparent} が求まる。

また V_1 KV で撮った P. F. K. のスペクトルの 1 本 (質量即知でありその実際の質量を m とする) を V_2 KV で撮った P. F. K. で質量精密測定を行なうと見かけの質量 m_{apparent} が求まるので、この見かけの質量と実際の質量との比 k が次のように決まる。

$$k = \frac{m}{m_{\text{apparent}}}$$

この比 k は乾板の全領域で一定であるから、前に求めた M^+ の見かけの質量 M_{apparent} に k を乗ずれば実際の質量 M が求まる。

$$M = M_{\text{apparent}} \times k$$

尚この比例定数 k は加速電圧の比 V_2/V_1 に一致する。

$$k = \frac{V_2}{V_1}$$

ピークマッチング法による質量精密測定においては、この比 k を抵抗値の変化として読み取るので V_1 と V_2 との差が大きい ($k > 1.1$) と k の値を正確に求めることは難しくなる。従ってこの“二重撮り”法では k を求めるとき V_2/V_1 として求めずに乾板上に検出されたスペクトルから m/m_{apparent} として求める。

3. 測定例

3.1 使用装置

日本電子製, JMS-01SG 二重集束質量分析装置。

3.2 Tris-Perfluoroheptyl Triazine (M. W. 1185) を被検物質としての測定

この試料の構造式及び電気検出によるスペクトルを Fig. 2. に示す。

Fig. 2. Tris-perfluoroheptyl triazine

m/e 1185 が乾板上に検出できるように加速電圧 V_1 を 5KV とし、加速電圧 V_2 は 8KV とする。“二重撮り”した段のスペクトル中、 V_1 KV の P. F. K. と V_2 KV の P. F. K. の区別がつくように V_1 KV 及び V_2 KV でそれぞれ P. F. K. のみのスペクトルを 1 段ずつ撮影した。

この模式図と親イオンスペクトル附近の拡大写真を Fig. 3. に示す。尚検出乾板は Ilford-Q₂ 乾板を用いた。

P. F. K. の m/e 693 C₁₅F₂₇ の見かけの質量を測定し、実際の質量との比をとり k を求める。

$$k = \frac{m}{m_{\text{apparent}}} = \frac{692.956800}{432.4521} = 1.602390$$

トリアジンのスペクトルの m/e 1185, 1166, 1016, 966, 916, の見かけの質量を測定し、これに上記 k を乗じた結果及び誤差を Table 1. に示す。

3.3 Perfluoroalkyl phosphonitritates (M. W. 3628) の m/e 3628 の測定

R; $-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_7-\text{CF}_2\text{H}$
M. W. 3628

$V_1 = 1.7\text{KV}$, $V_2 = 8\text{KV}$ で撮った結果の模式図及び m/e 3628 附近の拡大写真を Fig. 4. に示す。尚検出乾板は T/O 乾板を使用した。

この例では k の値をより正確にするため、P. F. K. の m/e 605, 593, 567, 555, につき k を求め、その平均値 $\bar{k}$ を使用して m/e 3628 の実際の質量 M を求めた。

4. 結 び

この方法により m/e 3628 程度までのイオンの質量

Fig. 3. An example of double exposure method measurement. Sample; tris-perfluoroheptyl triazine

Table 1. Actual masses and errors of several spectral lines of tris-perfluoroheptyl triazine.

m/e	Apparent mass m_{apparent}	Actual mass M_{apparent}	Composition	error P. P. M.
1185	739.4901	1184.952	C ₂₄ N ₃ F ₄₅ 1184.937	13
1166	727.6315	1165.949	C ₂₄ N ₃ F ₄₄ 1165.939	9
1016	634.0232	1015.953	C ₂₁ N ₃ F ₃₈ 1015.949	4
966	602.8229	965.957	C ₂₀ N ₃ F ₃₆ 965.952	5
916	571.6207	915.959	C ₁₉ N ₃ F ₃₄ 915.955	44

精密測定が10数p. p. m. の誤差で行なわれている。

従って、従来標準試料の点で困難とされてきた高分

子量イオンの質量精密測定において、常用の P.F.K.

を用いた乾板の“二重撮り”法は有効な手段と考える。

Fig. 4. An example of double exposure method measurement. Sample; perfluoroalkyl phosphonitrilates

Table 2. A measurement of m/e 3628 by “double exposure” method. Sample; perfluoroalkyl phosphonitrilates

P.F.K. m/e	Apparent mass m_{apparent}	Actual mass m	k	$\bar{k}$
605	129.0332	604.963251	4.68843	4.688501
593	126.4720	592.963251	4.68849	
567	120.9253	566.966446	4.68857	
555	118.3673	554.966446	4.68851	

$M_{\text{apparent}} = 773.7656$
 $M = M_{\text{apparent}} \times \bar{k} = 3627.800$
 $\text{C}_{72}\text{H}_{24}\text{N}_4 \text{ O}_8 \text{ F}_{128} \text{ P}_4 = 3627.8499$
 $\Delta, 14 \text{ p.p.m}$