

# 先端物性測定講義 I 質量分析 その2 真空と質量分析装置

野々瀬真司

## 第1章 真空装置

### 1. 真空とはなんだろう

#### ☆ 真空の領域の分類

- 低真空  $10^5 - 10^2$  Pa. 気体の物理的な性質は大気圧と大差ない。
- 中真空  $10^2 - 10^{-1}$  Pa. 流体としての空気の性質が無視できる程度になる。
- 高真空  $10^{-1} - 10^{-5}$  Pa. 気体は孤立した個々の分子の集合として理解する必要がある。  
平均自由行程が、装置の寸法に比べてかなり長くなる。  
気体分子どうしの衝突が無視できる。
- 超高真空  $10^{-5} - 10^{-8}$  Pa. 気体分子の存在を無視できる。
- 極高真空  $10^{-8}$  Pa 以上. 長い時間にわたり、固体の清浄な表面を維持できる。

#### ☆ 真空の特質

- 圧力が低下して差圧が生じる。
- 物質の沸点が低下する。
- 気体分子密度が減少する。
- 気体分子の平均自由行程が増大する。
- 残留ガスの固体表面への入射頻度が減少する。

#### ☆ 真空は「真にからっぽ」か？

- 圧力単位換算表
- 真空と分子の運動：圧力とは、多数の気体分子が壁と衝突し、跳ね返るときの衝撃を壁が受けるときの力である。
- 空気の組成の百分率
- 空気の平均分子量

圧力  $P$  は  $P = nkT$   $n$  は分子密度、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度である。

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

この式から、圧力 1 Pa、温度 20°C で空気 1 m<sup>3</sup> 中の分子密度は

$$n = \frac{P}{kT} = \frac{1}{1.38 \times 10^{-23} \times (20 + 273)} = 2.5 \times 10^{20} \text{ (個/m}^3\text{)}$$

気体分子がある衝突から次の衝突までに自由に走る距離を自由行程といい、その平均値を平均自由行程という。

特に、温度 20°C の窒素ガスの平均自由行程は  $\lambda = \frac{6.5}{P}$  (mm) である。

圧力が 1 気圧 ( $10^5$  Pa) では  $\lambda = 6.5 \times 10^{-5}$  mm だが、圧力が  $10^{-4}$  Pa では  $\lambda = 65$  m になる。

よって、普通の高真空装置内では、ほとんどの気体分子どうしは衝突しない。  
容器の壁面と衝突するのみである。

## 2. 真空ポンプ

### ☆ 真空ポンプの仕組み

- 機械式真空ポンプ； 高い圧力の外部（大気側）へ、容器内気体を移送して排出するもの。
- 運動量移送式真空ポンプ； 気体分子に運動量を与えて排気口から補助ポンプ（粗引きポンプ）を通して排出するもの。
- 溜め込み式真空ポンプ； 気体分子をポンプの内部に捕らえて逃がさないようにするもの。

### ☆ 機械式真空ポンプ

(1) ロータリーポンプ（油回転ポンプ）

- 直結式とベルト式。
  - 回転翼形、カム形、揺動ピストン形
- (2) メカニカルブースターポンプ（ルーツポンプ）  
ロータリーポンプと組み合わせて威力を発揮する。
- (3) ターボ分子ポンプ  
多くの翼で分子をはじき飛ばす。

### ☆ 運動量移送式真空ポンプ

- 油拡散ポンプ 蒸気噴射式のポンプ

## 3. 真空計

### ☆ ピラニ真空計

### ☆ 電離真空計

熱陰極三極管型電離真空計

熱陰極 B-A 型電離真空計

### ☆ スピンニングローターゲージ

## 4. 真空装置に必要なもの

真空容器（チャンバー） 真空ポンプ 排気系 真空計

### ☆ 真空装置で気をつけること

低真空領域・・・粘性流

高真空領域・・・分子流

### ☆ コンダクタンス・・・配管中を気体が流れるときに生じる配管抵抗の逆数

$$Q = C(P_1 - P_2)$$

配管の両端の圧力  $P_1, P_2$  流量  $Q$  コンダクタンス  $C$

☆ 真空を保つのは難しい

完全な真空はできるのか？僅かなリークは必ずある。

☆ 真空装置の実際

低真空排気装置

高真空排気装置

## 第2章 イオン化法

### 5. 電子イオン化 (EI) 法

分子量が 1000 Da 以下で、揮発性の高い試料の分析に用いる。

フラグメンテーションが起こりやすい。

- (1) 試料ホルダーを数百°Cに加熱して、試料を気化。
- (2) フィラメントから熱電子を放出。
- (3) 試料分子 M は熱電子と衝突してイオン化。
- (4) 試料分子  $M^+$  がフラグメンテーションして  $A^+$  が生成。

### 6. 化学イオン化 (CI) 法

試薬ガスを注入する点で EI と異なる。

フラグメンテーションが起こりにくい。

- (1) まず試薬ガスがイオン化。
- (2) 次に試薬イオンと試料分子との間でイオン分子反応が起こる。  
試料分子が「ソフト」にイオン化される。

### 7. 高速原子衝撃 (FAB) 法

分子量が 3000 Da まで測定が可能。

常温で固体や液体の試料に用いる。

フラグメンテーションが起こりにくい。

- (1) 電子衝撃によってイオン化した Ar または Xe を 8keV に加速。
- (2) イオンを中性化する。
- (3) 試料ホルダーに試料とマトリクス (グリセロール等) とを塗っておく。
- (4) 試料ホルダーに高速原子を衝突する。  
試料の気化とイオン化が同時に起こる。

### 8. エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法

分子量が 10 万 Da まで測定が可能。

生体関連分子等の難揮発性の試料に用いる。

大気圧下でイオン化。

試料溶液・スプレー・ネブライザーガス・ドライガス

真空導入キャピラリー・スキマー スキマーCID

9. 大気圧化学イオン化 (APCI) 法

分子量が 1500 Da 以下の極性分子の分析に用いる。

大気圧下でイオン化。

- (1) 送液管を数百℃に加熱し、試料を気化して噴霧する。
- (2) 噴霧口近くの針電極に数 kV を印加。
- (3) コロナ放電によって試料をイオン化。

10. マトリクス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) 法

分子量が 100 万 Da まで測定が可能。

生体関連分子等の難揮発性の試料の微量分析 (フェムトモルオーダー) に用いる。

- (1) 試料とマトリクスの飽和溶液を試料ホルダーに塗って乾固させる。
- (2) 試料ホルダーをイオン源内に導入。
- (3) 紫外線レーザーを照射。
- (4) マトリクスと試料は瞬時に気化・イオン化。

第3章 質量分析装置

11. 電場と磁場の中のイオンの動き

電場の強さ  $E$ 、磁場の強さ  $B$ 、イオンの電荷  $q$ 、イオンの速度  $v$  とする。

電場の中でイオンの受ける力  $F_1 = qE$  (1)

磁場の中でイオンの受ける力  $F_2 = qBv$  (2)

イオンの運動方向が曲がる時の遠心力  $F_3 = \frac{m}{r}v^2$  (3)

ただし、 $m$  はイオンの質量、 $r$  は曲率半径。

12. 磁場型質量分析装置(Sector MS)

イオンが磁場中を運動するとき、ローレンツ力と遠心力とは釣り合う。

よって、(2),(3)より、 $r = \frac{mv}{qB}$  (4)

よって、磁場  $B$  を変えれば、質量  $m$  を分離できる。同じ  $m$  でも違う  $v$  のイオンがあるので、イオンの  $v$  をそろえるために電場セクターが必要。

13. 四重極質量分析装置(QMASS あるいは Q)

4本のロッドを平行に束ねる。ロッドに高周波と直流とを重ね合わせた電位を与える。対向するロッドに同じ電位を与え、隣り合うロッドに正負逆電位を与える。

☆ 基本的な動作原理

Mathieu の微分方程式、 Mathieu の図

電位の直流成分  $U$ 、交流（高周波）成分  $V$ 、周波数  $\omega$  とする。

電位  $\Phi_0$  は

$$\Phi_0 = U + V \cos \omega t \quad (5)$$

これより運動方程式は

$$\begin{aligned} \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{e}{mr_0^2} (U + V \cos \omega t) x &= 0 \\ \frac{d^2 y}{dt^2} + \frac{e}{mr_0^2} (U + V \cos \omega t) y &= 0 \end{aligned} \quad (6)$$

この方程式を無次元化すると

$$\begin{aligned} \frac{d^2 x}{dt^2} + (a_x + 2q_x \cos \tau) x &= 0 \\ \frac{d^2 y}{dt^2} + (a_y + 2q_y \cos \tau) y &= 0 \end{aligned} \quad (7)$$

パラメータ  $a, q$  の中身は

$$\begin{aligned} a_x = -a_y &= \frac{4eU}{mr_0^2 \omega^2} \\ q_x = -q_y &= \frac{2eV}{mr_0^2 \omega^2} \\ \tau &= \frac{\omega t}{2} \end{aligned} \quad (8)$$

パラメータ  $a$  を縦軸、パラメータ  $q$  を横軸にプロットする。安定領域は三角形。

#### 14. 三次元四重極質量イオントラップ (QIT あるいは ITMS)

ドーナツ型のリング電極をふたつの皿形の電極（エンドキャップ）が挟んでいる。

皿形電極とリング電極に、高周波と直流とを重ね合わせた電位を印加。

皿形電極とリング電極に正負逆電位を与える。

（リング電極のみに高周波だけを印加する場合もある。）

トラップしたイオンを全て検出するので高感度。イオンの蓄積量に制限がある。

#### 15. 飛行時間型質量分析計 (TOF)

一定の電圧  $V$  をかけて電荷  $q$  のイオンを加速すると、

電圧に応じた運動エネルギー  $k$  が全てのイオンに対して与えられる。

$$k = qV \quad (9)$$

また、質量  $m$ 、速度  $v$ 、飛行距離  $l$ 、飛行時間  $t$  とすると

$$\begin{aligned} k &= \frac{1}{2} m v^2 \\ t &= \frac{l}{v} \end{aligned} \quad (10)$$

質量/電荷 ( $m/q$ )の小さいイオンは速く、大きいイオンは遅く飛行。  
一定距離の自由空間を検出器に向かってイオンは飛行。  
加速してから到着するまでの時間を測定。

$$t = l \sqrt{\frac{m}{2qV}} \quad (11)$$

- リニア飛行時間型質量分析部
- リフレクター飛行時間型質量分析部

16. タンデムマススペクトロメトリー  
QIT, QQ, QQQ, Q-TOF, QIT-TOF 等

17. 検出器

- ディスクリートダイノード電子増倍管
- チャンネル電子増倍管
- マイクロチャンネルプレート

#### 参考書

1. よくわかる真空の基本と仕組み 飯島徹穂 著 秀和システム
2. 真空技術 堀越源一 著 東京大学出版会 図書館配架場所 422.08||2N3||4
3. これならわかるマススペクトロメトリー 志田保夫 [ほか] 著 化学同人 図書館配架場所 433.2||17
4. マススペクトロメトリーってななに 日本質量分析学会出版委員会 編 図書館配架場所 433.2||18
5. マススペクトロメトリー関係用語集 日本質量分析学会出版委員会 図書館配架場所 433.03||8N2
6. 現代質量分析学 高山光男 早川滋雄 瀧浪欣彦 和田芳直 編 化学同人 図書館配架場所 433.2||21
7. マススペクトロメトリー J. H. グロス著 ; 日本質量分析学会出版委員会訳 シュプリンガー・ジャパン 図書館配架場所 433.2||20
8. “Electrospray ionization mass spectrometry : fundamentals, instrumentation, and applications” edited by Richard B. Cole, Wiley 図書館配架場所 433.2||10