

超音速分子線法を試料導入系とするガスクロマトグラフ質量分析計の試作研究

A New GC/MS System Equipped With a Supersonic Molecular Beam Sample Introduction System

岸 浩^{a)} ・ 田原 愛^{b)} ・ 藤井 敏博^{c)}

Hiroshi Kishi^{a)}, Ai Tahara^{b)}, and Toshihiro Fujii^{c)}

a) 小山工業高等専門学校物質工学科 (〒323-0806 栃木県小山市中久喜 771)

*Department of Materials Chemistry and Bioengineering, Oyama National College of Technology
(771 Nakakuki, Oyama, Tochigi, 323-0806, Japan), E-Mail: kishi@oyama-ct.ac.jp*

b) 豊橋技術科学大学物質工学大学院修士課程物質工学専攻(〒愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1)

*Department of Material Science, Toyohashi University of Technology
(1-1 Hibarigaoka, Tenpaku, Toyohashi, Aichi, 441-8580, Japan), E-Mail: ai@chrom.tutms.tut.ac.jp*

c) 国立環境研究所化学環境部 (〒305-0053 茨城県つくば市小野川 16-2)

*Department of Chemical Environment, National Institute for Environmental Studies
(16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki, 305-0053, Japan), E-Mail: t-fujii@nies.go.jp*

The effect of vibrational supercooling in supersonic molecular beam (SMB) on the electron impact mass spectrometry (EIMS) was demonstrated for a number of organics, (i) hydrocarbons, (ii) monoterpenes, and (iii) fatty acid esters. With SMB/EIMS, all of these compounds showed enhanced molecular ion, and their conventional fragmentation patterns were retained at smaller intensities whereas the fragment ion intensities were greatly suppressed.

Effect of impact electron impact energy was also examined. With increase in electron energy, fragment ion intensity increased for (i) hydrocarbon and (ii) aliphatic alcohol, whereas fatty acid methyl ester showed opposite behavior. At 20 eV, peak intensities of McLafferty rearrangement (m/z 74) and molecular ion were 100 % and 55 %, respectively, whereas at 70 eV, they were 25 % and 100 %, respectively. Sensitivity for GC/MS mode was also examined.

1. 緒 言

質量分析法が有機化合物や生体関連物質に応用されるようになって以来のイオン源開発の歴史には、如何にソフトに分子イオンを生成するかを目指したという一面がある。分子イオンピークからは分子量または分子式が得られ、近辺の開裂ピークからは構造情報も得られる。さらに最近の質量分析装置の発展により、MS/MS または MSⁿ が容易に操作できるようになると、分子イオンを安定に生成することはますます重要となっている。

質量分析法の有機応用の初期から用いられてきたイオン源は EI (Electron Ionization) 法であり、汎用性、感度、安定性に優れており[1]、スペクトルライブラリーも整備されつつある[2]。ところが、EI 法は、分子イオンを開裂する傾向が高く、不安定化合物への適用が困難であるという欠点がある。70 eV EI 法では

分子イオンが全く、または殆ど生成されない有機化合物の種類が多い。これは、イオン化過程で分子に与えられる過剰な内部エネルギーが原因で分子開裂を起こし易いためである。そこで、ソフトなイオン化法として、CI (Chemical Ionization; 化学イオン化)法、FAB (Fast Atom Bombardment; 高速原子衝撃)法、エレクトロスプレー (ESI; Electrospray Ionization) 法などのイオン源が研究されてきた。

この問題に全く別の方法で答えようとする試みを世界で初めて行ったのは、Aviv Amirav 等である [3]。彼らは質量分析計への試料導入系に SMB (Supersonic Molecular Beam; 超音速分子線) 法を用い、イオン化法は従来通りの EI 法をそのまま用い、SMB 法の振動冷却効果 (vibrational supercooling [4,6]) により質量スペクトルの分子イオン強度を著しく増大させることに成功した。この方法は、有機化合物の検出感度も高く、汎用型の全く新しい機器分析法であるが、市販装置がないため全く普及していず、適用有機化合物の種類と数も少ない。

本研究の目的は、(1)キャピラリー GC/MS の試料導入系に SMB 法を応用した装置(SMB/EI-GC/MS)を試作する事、(2)有機化合物の質量スペクトルを測定し、分子イオン増大効果を確認する事、(3)SMB 法の分子加速の効果を検討する事、(4)試作装置の検出感度を検討する事、(5)イオン化電子エネルギーとスペクトルパターンの関係を検討する事、である。

2. 超音速分子線(SMB)法の原理及び特徴

2-1. 試料分子の振動冷却効果

超音速ジェット中の気体分子の温度 T は、マッハ数 M ($= u/a$, u : 分子速度、 a : 音速) を用いて次式で表わされる [4, 5]。ここで、 T_0 、 T はそれぞれ膨張前及び膨張後の気体の絶対温度であり、 γ は熱容

$$\frac{T}{T_0} = \left(1 + \frac{(\gamma-1)M^2}{2}\right)^{-1} \quad (1)$$

量の比 ($= C_p/C_v$) である。マッハ数 M はノズル孔径 d とノズルからの距離 x との比 x/d の関数であるが、 $x/d = 20$ で $M = 25$ 程度となり、ノズル温度 $T_0 = 1000\text{K}$ で $T = 4.7\text{K}$ となる。

次節で述べるように、分子は実験室系から見て大きい運動エネルギーを持っていて低温とは言えないが、分子座標系では分子間相対速度が非常に小さく、並進運動温度は数 K に冷却されている。並進～回転緩和、並進～振動緩和を通して回転・振動運動の温度が低下して行く。回転温度は $2\sim 10\text{K}$ 、振動温度は $20\sim 100\text{K}$ 程度になると言われ、Amirav らは LIF 法(Laser Induced Fluorescence)でこれらの効果を確認している。[6]

2-2. 試料分子の分子加速効果

導管を通る気体の流れについて、混合気体の流れを考える。導管中の気体の流れは粘性流、分子流に分類される。クヌッセン数 K は、 $K = \lambda/2R$ で定義され、 λ は気体の平均自由行程、 R は導管の半径である。 $K < 0.1$ の領域を粘性流 (または連続流れ) という [7]。この領域では、軽い気体のキャリヤーガス中に少量の重い分子を混入すると、大量にある軽い気体の粘性によって、重い分子がひきずられ、軽い分子と同一速度を持つようになる。孔径 $100\mu\text{m}$ ($R = 5.0 \times 10^{-5}\text{m}$) の超音速ノズルの場合、ノズル背圧 $P_0 = 760\text{Torr}$ 、温度 $T_0 = 1000\text{K}$ とすると、 $\lambda = 3.07 \times 10^{-6}\text{m}$ 、 $K = 0.03$ で、この条件では、粘性流領域である。一方、軽い気体分子の流れについてのエネルギー保存則

$$H_0 = H + \frac{1}{2}mu^2 \quad (2)$$

より、 $C_p T_0 = C_p T + (1/2)mu^2$ を得、 $T \ll T_0$ より

$$u_\infty = \sqrt{\frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{2kT_0}{m}} \quad (3)$$

を得る。重い分子の運動エネルギーは

$$E_k = \frac{1}{2} M u_\infty^2 = k T_0 \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{M}{m} \quad (4)$$

となる。He では、 $\gamma = 5/3$ であるから、

$$E_k = \frac{5}{2} k T_0 \frac{M}{m} \quad (5)$$

となり、重い分子は質量比 M/m だけ、そのエネルギーを利得する。例えば、He 中に有機分子（分子量を 400 とする）を混入して、ノズル温度を $T_0 = 1000$ K とすると、有機試料分子の運動エネルギーは、 $E_k = 3.45 \times 10^{-18} \text{J} (= 21.7 \text{eV})$ となる。

実際には、ノズル背圧の関数であるファクターを用いて、式(5)で予測されるエネルギーを修正する必要がある。[6]

2-3. その他の特徴

上述の主要な特徴の他に機器分析的に有効な以下のような特徴がある。(1) 重い分子の濃縮、(2) 大気圧での試料導入、(3) 大流量の気体を取り扱うことが出来る、等である。

3. 質量スペクトルと温度

特定の振動子を含む 開裂反応の速度は、活性錯合体のエネルギー状態分布の関数であって、RRKM 理論で記述されるが[8]、質量スペクトルの開裂反応については簡略な(6)式を用いて議論されることが多い。

$$k(E) = \nu \left(\frac{E - E_0}{E} \right)^{s-1} \quad (6)$$

ここで、 ν は特定振動子の振動数、 s は振動の自由度 ($s = 3n - 6$; n : 原子数)、 E は全振動エネルギー、 E_0 は特定振動子の開裂に要するしきい値エネルギーである。 E は分子の振動運動温度 T_{vib} の関数で、 T_{vib} の低下と共に減少し、従って $k(E)$ は小さくなる。即ち、SMB の振動冷却効果により、フラグメンテーションが起こり難くなることが理解される。

4. 実験方法

4-1. 実験装置

Figure 1 に、試作した SMB/EI-GC/MS 装置の概略図を示した。既報[9]の装置を改造した。試料導入系は島津製作所の GC-14 A 型 GC を改造した。2つの真空チャンバー、超音速ノズル、四重極型質量分析計 (QMS)、試料導入系からなる。用いた QMS はアネルバ (株) 製の AQA-200 型で質量数 200 まで測定可能である。キャピラリーカラムからの有機物を含む流出ガスにヘリウムがメイクアップガスとして加えられてノズルから噴出する。また、試料を含む分子線は QMS の軸方向に入射する構造にした。この理由は、分子線の速度成分と QMS のイオン加速方向とを一致させて検出感度を上げるため、また、QMS の軸方向に長いかご型イオン源の電子ビームがイオン化効率を上げるのに都合が良いためである。QMS 室と超音速ノズルの部屋をスキマーで隔離して 2 段の差動排気系の構造にし、ノズルの X-Y 微動機構も備えた。イオン検出、記録系は MCP (Micro Channel Plate; イオン増倍率 $\text{Max.} 10^4$ 倍) 付きのフラデーカップと直流増幅器 (DC-amp) 及びレコーダー である。

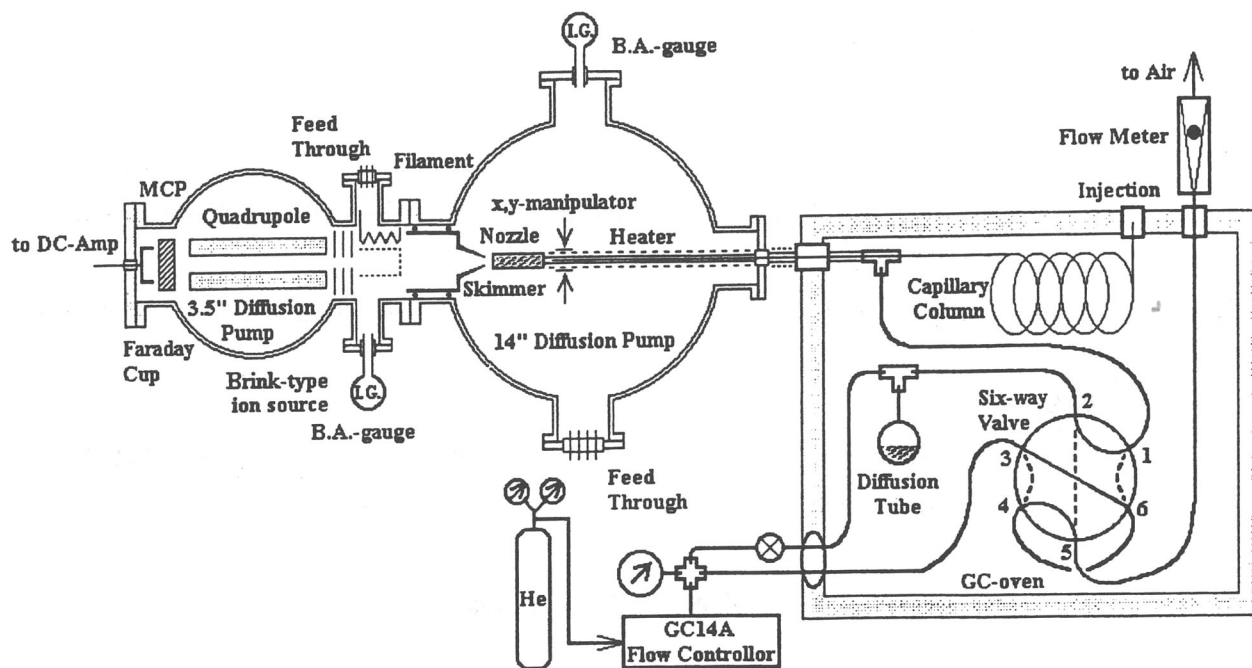


Figure 1. A schematic drawing of a new GC/MS system equipped with a supersonic molecular beam sample introduction system.

4-2. 超音速ノズル

超音速ノズルは、99.9%のアルミナ製(キョーセラ (株) A-479SS; 耐熱 2000℃) を用いた。これを、アルミナ製絶縁管(ニラコ (株) ; o.d. 2.5 mm - ϕ ; i.d. 1.5 mm - ϕ) の中に納め、さらに o.d. 1/8 インチ (= 3.175 mm ϕ) の Stainless Steel- Tubing に納めた。これらは、セラマボンド 503(ニラコ (株)) で接着・焼成 (390℃) した。ノズル先端部 (約 1.5 cm) を 0.20 mm - ϕ タングステン (W) 線で 2 段に巻いて、セラマボンド 503 で固めた。また、クロメル・アルメル (0.10 mm - ϕ) 熱電対で温度測定できるようにした。

4-3. イオン源

イオン源は、かご型の Brink Type[10]で、ANELVA の QMS 装置付属のものをそのまま使用した。分子線に沿って 2 cm の間、電子衝撃を行なえる。これは、本実験法に適した構造である。

4-4. 試料導入法; 拡散チューブ法

キャリアガス (He) 中に一定の濃度で試料の有機化合物を混入させる方法として、拡散チューブ法 (Diffusion Tube) を用いた。拡散チューブ法による試料の拡散速度は(7)、(8) 式で与えられる[11、12]。

$$r = \frac{D \times MW \times P_t \times A}{R \times T_d \times L} \ln \left(\frac{P_t}{P_t - p} \right) \quad (7)$$

$$D = D_0 \left(\frac{T_d}{T_s} \right)^a \times \left(\frac{P_s}{P_t} \right) \quad (8)$$

ここで、 r : 試料の拡散速度 [g/s]、 D_0 : 試料の拡散係数 (cm^2/s , at 273.15 K、1.0 atm)、 D : 同じく (cm^2/s , at T_d K、 P_t atm)、 MW : 試料の分子量 [g/mol]、 P_t : キャリヤガスの全圧[atm]、 $P_s = 1$ atm、 p : 試料の蒸気圧[atm]、 T_d : 拡散チューブの温度[K]、 $T_0 = 273.15$ K、 A : 拡散チューブの断面積 [cm^2]、 L : 拡散チューブの長さ[cm]、 R : 気体定数 (= 82.056 $\text{cm}^3 \cdot \text{atm}/\text{K} \cdot \text{mol}$)、 a : 係数 (= 2.0 or 1.75) である。有機化合物の蒸気圧 (p) の多くは文献で得られる[13、14]。ところが、キャリアガス(He)中の拡散係数 (D_0) の値

が文献で得られる有機化合物は非常に限られている。そこで、試料の入った拡散チューブを $\pm 1.0^\circ\text{C}$ の恒温槽中で、キャリアガスの flow ($\sim 30\text{ mL/min}$ at 1 atm) の中において、約 1 週間その減量を追跡した。その結果から r を得、これを用いて、(7)、(8)式より (D_0) を推定した。拡散係数 (D_0) が得られれば、各種条件下の拡散速度 r を (7)、(8)式より計算可能である。実験では、 $r = 10^{-8}\text{ g/sec}$ となる様に、各種パラメーターを決定した。

4-5. GC/MS モードでの測定

島津製作所 (株) の GC-14A 型 GC を改造したものを用いた。GC/MS モードと拡散チューブモードを六方コックで切替えられる (Figure 1 参照)。キャピラリーカラムは、HR-1 (内径 0.32 mm , 長さ 25 m) で、キャリアガス(He)流速 0.8 mL/min , 1 次圧 0.25 atm 、オープン温度は、 $40^\circ\text{C} : 1\text{ 分}$, $40^\circ\text{C} \rightarrow 200^\circ\text{C} : 20^\circ\text{C / 分}$, $200^\circ\text{C} : 10\text{ 分}$ の昇温モードである。

4-6. 試料化合物

試料として用いた有機化合物は、 n -テトラデカン、デカン酸メチル、 n -ペンタノール、D-リモネン、L-リモネン、メチルラウレートである。市販 (関東化学, 東京) の試料を精製する事なくそのまま用いた。いずれも従来法では分子イオンが観測されないか強度が非常に小さい。これらの試料について、衝撃電子エネルギーを $20\sim 70\text{ eV}$ まで 10 eV 刻みで測定した。

5. 結果及び考察

5-1. SMB/EI 質量スペクトル

Figure 2 に n -テトラデカン ($\text{C}_{14}\text{H}_{30}$; MW198) の質量スペクトルを示した。(A), (B), (C) は、電子衝撃エネルギー 70 eV , 40 eV , 20 eV の SMB/EI-MS、(D) は、電子衝撃エネルギー 70 eV の NIST 標準スペクトル[2]を示す。標準スペクトルでは、分子イオンピーク強度は約 5% であり、フラグメントイオンは C_nH_n^+ シリーズの単純開裂ピークが質量数 14 置きに観測され、その強度は m/z 43 から分子イオンピークまでだらかに減少している。一方、SMB 法では分子イオンピークが基準ピークとなった。また、

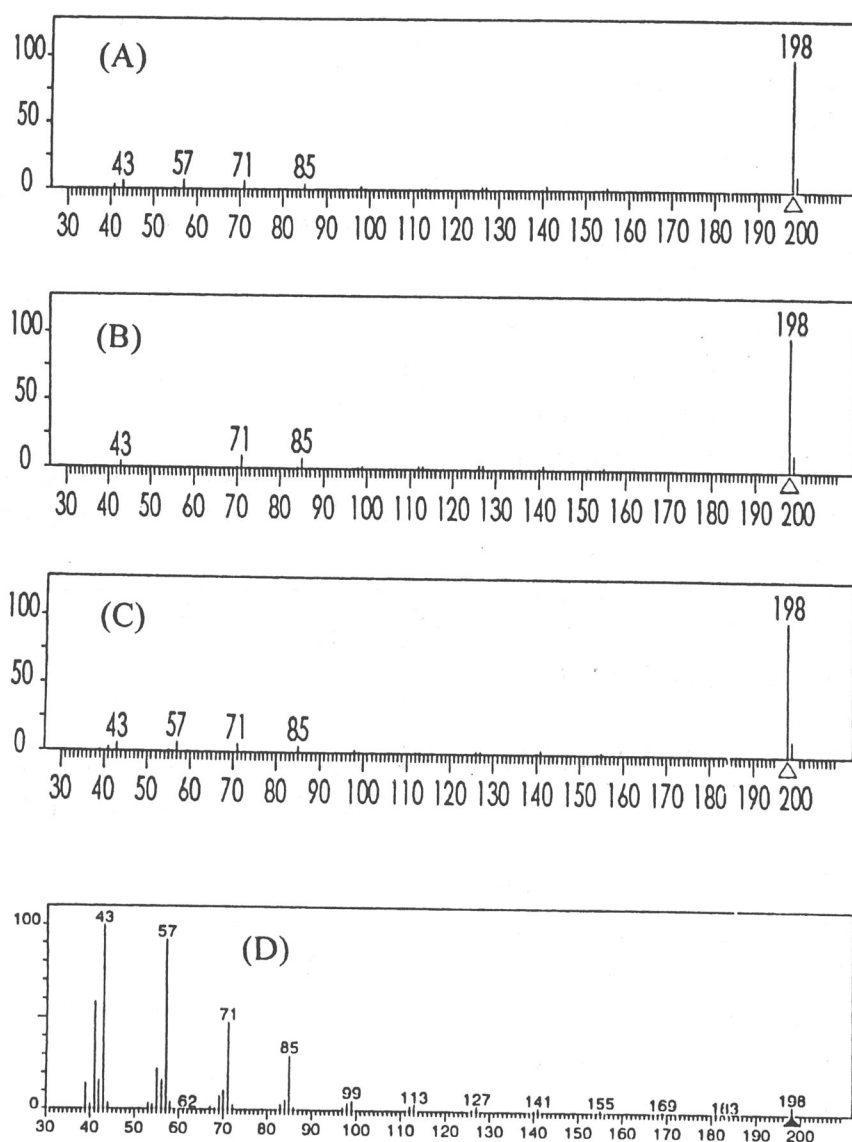


Figure 2. SMB/EI-GC/MS of n -tetradecane ($n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$), compared with the standard 70 eV EIMS. (A) 70 eV , (B) 40 eV , (C) 20 eV ; (D) 70 eV NIST-MS [2]. SMB/EIMS was measured with H_2 -carrier gas at 1.0 atm of backing pressure (P_0). Sample introduction rate is $5 \times 10^{-8}\text{ g/sec}$ using diffusion tube method.

標準スペクトルと同じフラグメントイオンが小さい強度で観測された。20 eV から 70 eV まで電子衝撃エネルギーを 10 eV 刻みに測定したが、スペクトルパターンに大きな変化は認められなかった。これは、振動冷却効果の影響が大きく、電子エネルギー変化が単純開裂ピーク強度に大きな影響を及ぼしていないためと考えられる。

5-2. SMB/EIMS パターンへの電子エネルギー効果

Figure 3 にデカン酸メチル ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_3$; MW=186) の質量スペクトルを示した。(A), (B), (C) は、電子衝撃エネルギー 70 eV, 40 eV, 20 eV の SMB/EI-MS、(D) は、電子衝撃エネルギー 70 eV の NIST 標準スペクトル[2]を示す。70 eV の標準スペクトルでは、分子イオンピーク強度は約 1.5% であり、 m/z 74 に McLafferty 転移ピークが基準ピークを成している。SMB 法では、分子イオンピークは基準ピークまたは大きい強度のピークとして観測され、振動冷却効果を確認することができた。電子エネルギー変化によるパターン変化は、炭化水素 (n -テトラデカン) と異なっている。電子エネルギーが小さいほど McLafferty 転移ピーク強度が大きく、20 eV, 30 eV では基準ピークを成し、電子エネルギーが高くなると分子イオンピークが基準ピークとなる。McLafferty 転位は、分子イオン生成後、六員環遷移状態を経て、 γ -水素が O 原子に転移して開裂する機構である[1]。この六員環遷移状態は、電子エネルギーの低い程、安定に存在し、そのまま開裂を起こすため m/z 74 強度が高くなるのではないかと考えられるが、この詳細な機構は考察中である。

5-3. バックグラウンド除去効果

衝撃電子エネルギー 70 eV でのレコーダートレースを、Figure 4 に示した。これらは SMB 法の分子加速効果を用いたバックグラウンド除去効果の測定例で、試料分子はデカン酸メチルである。(A) の (1) は、 5×10^{-8} g/sec で試料導入し、イオン加速電圧 0.0 eV で測定した、(2) は、試料の導入がないバックグラウンド、(B) の (1) は、 5×10^{-8} g/sec で試料導入し、イオン加速電圧 5.5 eV で測定した、(2) は、試料の導入がないバックグラウンドである。QMS のイオン加速電圧は、

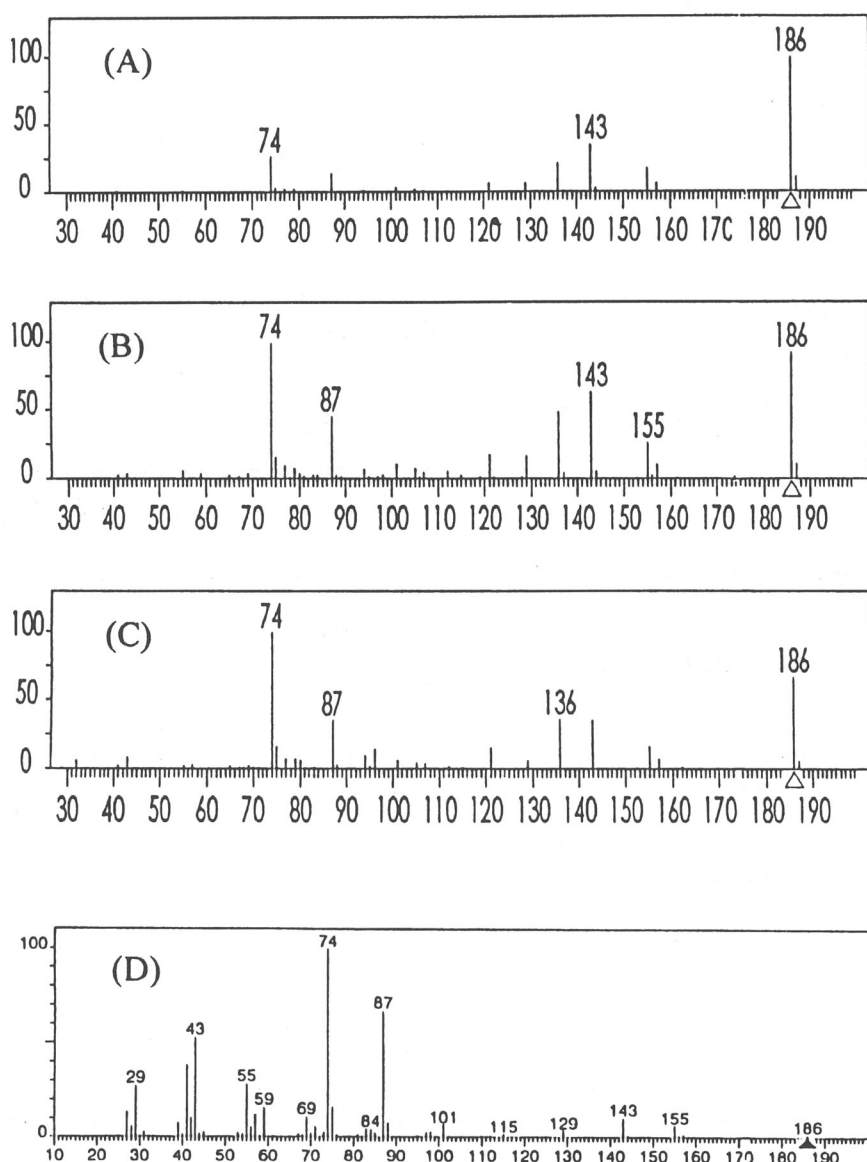


Figure 3. Electron energy effect on SMB/EIMS pattern. Sample material is methyl decanoate ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_3$). (A) 70 eV, (B) 40 eV, (C) 20 eV; (D) 70 eV NIST-MS [2]. SMB/EIMS was measured with H_2 -carrier gas at 1.0 atm of backing pressure (P_0). Sample introduction rate is 5×10^{-8} g/sec using diffusion tube method.

普通、3~7 eV であるが、このシステムの分子加速の効果により、分子線中の試料分子は既に約 5 eV に加速されている。一方、イオン源近傍のバックグラウンド分子は熱運動エネルギー (約 0.03 eV) しか持たず、イオン加速電圧を 0.0 eV とすることで両者を識別して測定することができる。測定の結果、イオン加速電圧 5.5 eV では (B) の (2) に示すように高い強度のバックグラウンドがほぼ、全ての質量数で観測された。試料起源のピーク ((B) の (1) の黒ピーク) は、これらの中に埋もれている。イオン加速電圧 0.0 eV ではバックグラウンドピークは (A) の (2) に示すように少数のごく弱いピークのみ観測される。試料導入時では (A) の (1) に示すように観測される。この結果、この導入法を用いると、バックグラウンドを劇的に減少させることが出来、バックグラウンド差引きを行わずにスペクトルを測定できる事が分かる。

5-4 GC/MS モードでの測定

GC モードと FID (Flame Ionization Detector) 型検出器の感度比較を行なう為に、デカン酸メチルの m/z 74 の SIM (Single Ion Monitoring, m/z 74) を測定した。Figure 5 にキャリアガス：水素、ノズル温度：200℃、試料量 $0.1 \mu\text{g}$ ($1 \times 10^{-7} \text{g}$) の SIM を示す。Figure 3 に示す様に、デカン酸メチル ($\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$) の 70 eV SMB/EI スペクトルでは m/z 74 は基準ピーク m/z 186 の 32% の強度を持つ。QMS の条件は、衝撃電子 70 eV, 電子エミッション 1.0 mA, MCP 電圧 800 V (増倍率約 100) で、分解能は通常の質量スペクトル測定時と同様に単位

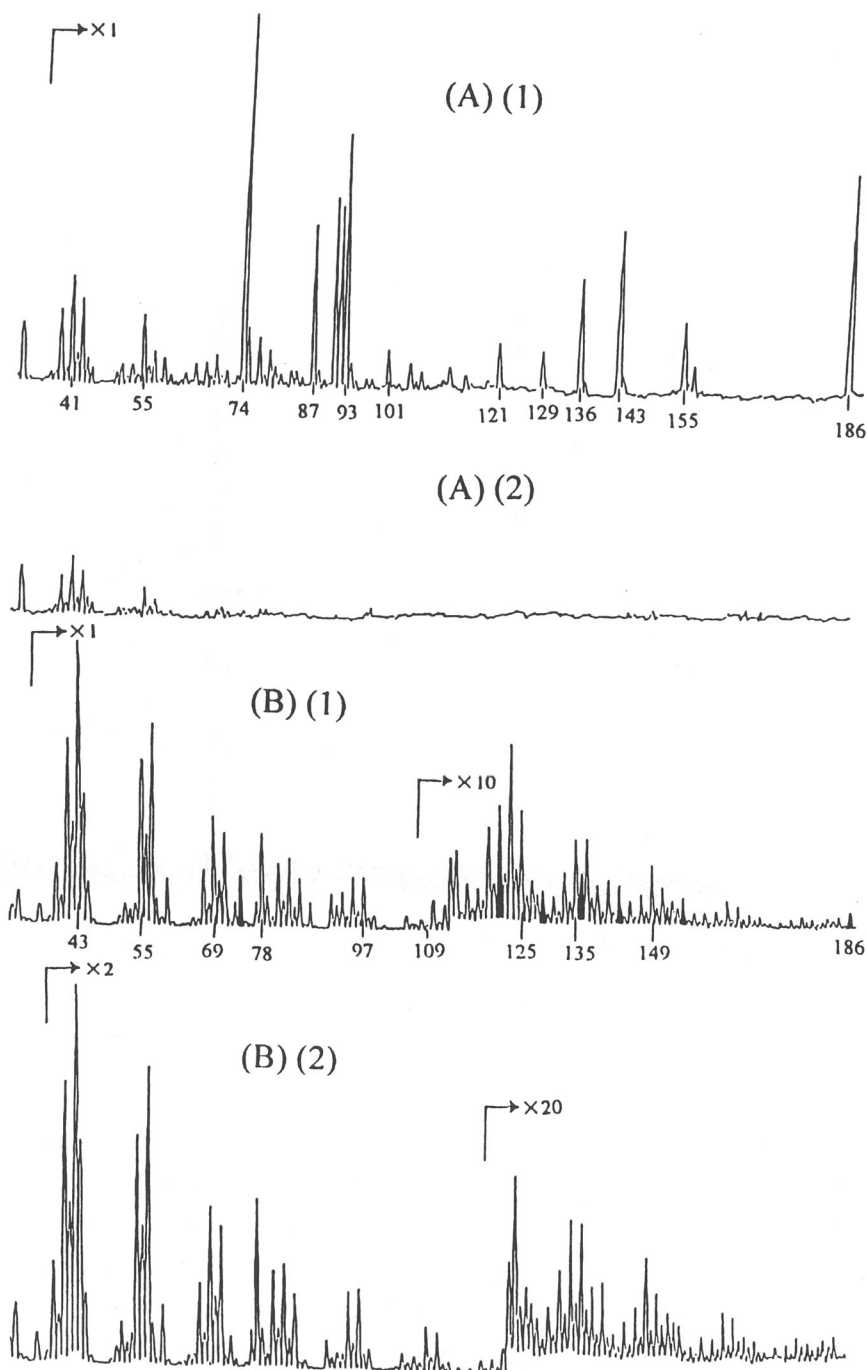


Figure 4. Recorder tracing of the 70 eV SMB/EI mass spectra, showing the effect of molecular acceleration in supersonic molecular beam on the background subtraction procedure. Sample molecule is methyl decanoate ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_3$); sample introduction rate is $5 \times 10^{-8} \text{g/sec}$. (A) (1) Ion acceleration voltage is 0.0 V, with sample introduction. (2) Ion acceleration voltage is 0.0 V, without sample introduction. (B) (1) Ion acceleration voltage is 5.5 V, with sample introduction. Peaks with black marking is originated from the sample molecule. (2) Ion acceleration voltage is 5.5 V, without sample introduction.

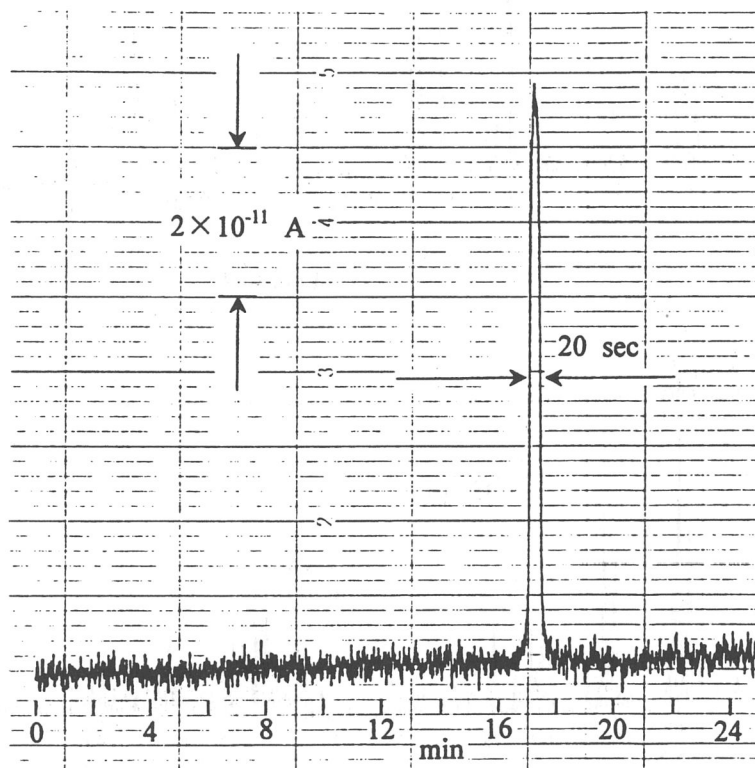


Figure 5. Single ion monitoring of m/z 74 in the capillary GC mode, with 70 eV electron energy. Sample molecule is methyl decanoate ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_3$). Sample size is 1.0×10^{-7} g, and the recorder full scale is 1.0×10^{-7} A.

分解能($M/\Delta M \approx 200$, 50%valley)である。クロマトグラムから信号強度 1.2×10^9 C を得、試料単位質量当たりの感度は 1.2×10^2 C/g である。GC/FID 検出器の感度は n -プロパンについて 0.015 C/g である[15]。QMS のイオン透過率が 1/100 程度以下であることを考慮すると、本イオン化法は、FID 検出器と同程度の感度を持っていると言える。SIM トレースのピークの半値幅が約 20 秒とやや広いのは、自製したインターフェース部におけるキャピラリーカラムの温度管理の不備によるものと考えられる。ノイズレベルもやや高い。この原因は不明である。QMS の四重極の軸方向にキャリアガスが流入するため、He または He^+ イオンが MCP に影響するためではないかと考えられる。

5-5. その他の化合物

上述の化合物の他に、各種有機化合物の SMB/EIMS (70 eV) のスペクトルを m/z とその%強度の形で Table 1 に示す。これらについて以下のような結果が得られた。

(1) 分子イオンピークの増大は殆ど全てのテストした有機化合物で認められた。 n -ペンタノールでは、電子衝撃エネルギー 20~70 eV では分子イオンが観測出来なかった。(2) n -ヘプチルベンゼンの McLafferty 転移ピーク m/z 92 の強度と分子イオンピーク m/z 176 の強度の相対的關係はデカン酸メチルで認められたと同じような電子エネルギー依存性を示した。(3) D-Limonene と L-Limonene について、光学的異性体を SMB 法で識別可能か検討した。その結果、両者のパターン差はわずかに認められたが、標準スペクトルにおけるパターン差[2]に比べて著しく増大するという事はなかった。これは、電子エネルギーを 20 eV から 70 eV と変化しても同様であった。

Table 1. SMB/EI mass spectra compared with standard spectra.

Compound Molecular Formula	SMB ^{a)} NIST ^{b)}	Energy/ eV	Upper column : m/z Lower column : % intensity							
<i>n</i> -Pentanol $C_5H_{11}OH$ M : m/z 88	SMB	70	28	29	31	41	42	43	55	70
	NIST	70	24	41	48	61	92	23	73	100
<i>n</i> -Heptylbenzene $C_6H_5-C_7H_{15}$ M : m/z 176	SMB	70	29	31	41	42	43	55	57	70
	NIST	70	67	70	60	100	29	60	20	38
D-Limonene $C_{10}H_{16}$ M : m/z 136	SMB	70	43	91	92	93	105	133	134	176
	NIST	70	11	78	100	6	13	17	5	95
L-Limonene $C_{10}H_{16}$ M : m/z 136	SMB	70	27	29	39	41	65	91	92	176
	NIST	70	14	13	15	20	12	100	87	23
Methylaurate $CH_3(CH_2)_{10}COOCH_3$ M : m/z 214	SMB	70	68	79	92	93	94	107	121	136
	NIST	70	85	29	32	90	40	33	36	100
	SMB	70	41	53	67	68	79	93	94	136
	NIST	70	20	19	49	100	20	49	19	20
	SMB	70	68	79	92	93	94	107	121	136
	NIST	70	71	28	28	87	37	27	34	100
	SMB	70	27	39	41	53	67	68	79	93
	NIST	70	22	30	29	21	40	100	20	45
	SMB	70	74	87	143	171	177	183	185	214
	NIST	20	68	42	20	29	15	20	12	100
	SMB	70	42	59	69	74	83	87	88	143
	NIST	20	60	76	82	100	44	48	47	63

- a) SMB/EI mass spectra were obtained with 70 eV electron ionization and sample introduction rate of $\sim 10^{-8}$ g/sec. Eight most intense peaks are tabulated.
b) The eight most intense standard 70 eV EI spectra were abstracted from the NIST database [2].

6. 結 論

超音速分子線法を試料導入系とするガスクロマトグラフ質量分析計 (SMB/EI-GC/MS) を試作し、質量スペクトルパターン、検出特性、操作特性等について実験的検討を行った。その結果、テストした殆ど全ての有機化合物で分子イオンが基準ピークとして観測され、SMB法の振動冷却効果を確認した。また、従来法の標準スペクトルで報告されているフラグメントイオンが殆ど全て観測出来た。これらの結果は、従来法では困難であった有機化合物の同定に本方法が有効であることを示す。

感度はGC/MSモードでは、FID検出器と同程度であった。また、バックグラウンドピーク強度を大幅に下げる事が出来、操作上の利便性を持つ事が判った。

一方、本導入法は大流量のキャリアーガスを排気するために、大排気速度の真空ポンプを少なくとも2段必要とする。これが本方法の普及が少ない理由と考えられる。小孔径のノズルを用いて排気系の簡素化を図る事が将来の課題である。また、高い質量数まで測定可能な質量分析計を用いて、より多くの種類の有機化合物に適用する事も将来の課題である。

謝 辞

本研究の一部は、文部省科学研究費補助金(基盤研究(B)(1)展開 : 課題番号 09554052 ; 平成 9~11 年度)の経費により行なわれました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- [1] F. W. McLafferty and F. Turecek; *"Interpretation of Mass Spectra"*, University Science Books, Mill Valley, California, (1993).
- [2] NIST Database 1A: NIST/EPA/NIH MassSpecWin; U.S Department of Commerce, (1996).
- [3] Aviv Amirav, *Org. Mass Spectrom.*, **26**, 1-17, (1991)
- [4] *"Atomic and Molecular Beam Methods"*; Giacinto Scoles ed., Oxford University Press, New York (1988).
- [5] R. Campargue; *J. Phys. Chem.*, **88**, 4466-4474, (1984).
- [6] E. Kolodney and A. Amirav; *Chemical Physics*; **82**, 269-283, (1983).
- [7] M. Knudsen, *The kinetic Theory of Gases*, Methuen, London (1950)
- [8] P. J. Robinson and A. K. Holbrook, *"Unimolecular Reactions"*, Wiley-Interscience, London (1972).
- [9] H. Kishi and T. Fujii, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3788-3792, (1997).
- [10] G.O. Brink, *Review of Scientific Instruments*, **37**, 857-860, (1966)
- [11] A. P. Altshuller and I.R. Cohen, *Analytical Chemistry*, **32**, 802-810, (1960)
- [12] J.M Mckelvey and H.E. Hoelscher, *Analytical Chemistry*, **29**, 123-127, (1957)
- [13] 日本化学会編, 化学便覧, 基礎編 改訂 2 版, P.708, (1992)
- [14] *"Handbook of Chemistry and Physics"*; CRC-Press, Boca Raton, Florida (1990).
- [15] "Detectors for Capillary Chromatography," ed. by H. H. Hill and D. G. McMinn, John Wiley & Sons, Inc., New York, N. Y. (1992), p.184.

「受理年月日 2001 年 9 月 28 日」