

九州大学中央分析センター

28

センター
ニュース

平成 2 年 4 月

目 次

分析機器解説シリーズ (28) 1

質 量 分 析

トピックス 5

福岡市の酸性雨

お 知 ら せ 9

第 8 回中央分析センター講演会報告

分析機器解説シリーズ(28)

質 量 分 析

農学部 下 田 満 哉

1. 質量分析計とは

何らかの方法で、試料の原子や分子のイオンあるいは分子イオンをつくり、それらを一定方向に加速し、電磁気的な方法により質量/電荷数 (m/z) に応じて分離し、これを検出する装置である。

2. 質量分析計の構成

質量分析計は、分析目的によって多種多用の構成が可能であるが、基本的には次の通りである。

1) 試料導入部、2) イオン化部、3) 分析部、4) 検出部、5) 排気部、6) ワークステーション部等から構成される。

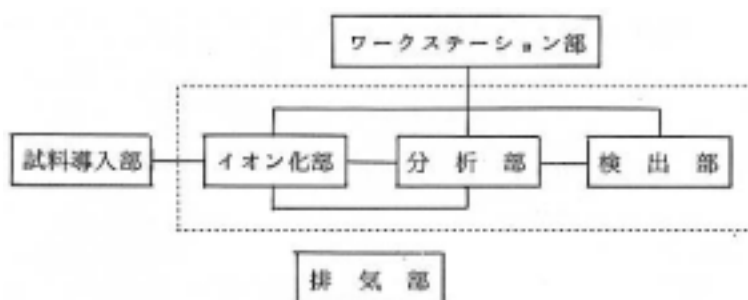


図1. 質量分析計の構成図

2.1 試料導入部

直接導入法他、ガスクロマトグラフ (GC) ならびに液体クロマトグラフ (LC) を介した導入法がある。直接導入法は精製された試料の分析に用いられるのに対し、GC 法、LC 法は混合試料の導入に用いられる。GC 法においては通常の GC 分析が可能なのは全て対象となるが、LC 法ではイオン化法との兼ね合いで制限される。また、LC 法が使えるのは最新の装置に限定される。

2.2 イオン化部

電子衝撃イオン化 (Electron Impact Ionization, EI) 法は、試料分子を加速熱電子で衝撃してイオン化する方法であり、最もよく用いられている。従って、膨大なデータベースが利用できる。欠点として、分子イオンが不安定で分子量が決定できない場合がある。

化学イオン化 (Chemical Ionization, CI) 法は、イオン化室の圧力を反応ガス (例えば、メタン、イソブタン、アンモニア等) で 1Torr 程度に高め、反応ガスイオンと試料分子を衝突させることにより、疑分子イオン ($(M+H)^+$ 、 $(M-H)^+$) を生成させる方法である。本法は、分子量の

確認や微量検出に有効である。

高速原子衝撃形イオン化(Fast Atom Bombardment , FAB)法は、グリセリン等のマトリックスに溶解した試料に Ar や Xe などの高速原子ビームを照射し、イオン化する方法である。本法では、マトリックスの選択が極めて重要であるが、不揮発性物質や高分子物質をイオン化し測定することができる。

サーモスプレー(Thermo - spray) 法は、LC からの移動相を気化プローブで加熱してミスト状にし、これをイオン源に吹き付けてイオン化する方法である。本法は、LC - MS のためのイオン化法として開発されたものであり、難揮発性物質のイオン似に威力を発揮する。

他にも種々のイオン化法があるが、以上が現在利用しやすいイオン化法であろう。

2.3. 分析部

分析部は、イオン化部で生じたイオンビームを m/e に応じて分離する所であり、種々の形式があるが、現在市販されている装置の大部分は磁場型と四重極型である。

磁場型：イオンの飛行と直角方向の磁場によってイオンビームを偏向させ、コレクターに収束させるもので単収束型と二重収束型がある。単収束型では分解能が低く分析ニーズに対応しきれない場合が多いことから、二重収束型が一般的である。すなわら、二重収束型はイオンの運動エネルギーの広がり(エネルギー収差)を収束させるために、磁場の前(正配置型)あるいは後(逆配置型)に電場を設けたものである。高分解能条件下で多重スペクトルを分離したり、精密質量(ミリマス)を求め分子式を決定する場合、さらには FAB 等のようにエネルギー収差の大きなイオンの測定には必須の分析部である。

四重極型：断面が円形または双曲線の4本の金属製柱状電極を平行に配置し、相対する電極に正・負の直流電圧と高周波電圧を加え、イオンビームを電極間隙に導いたとき、特定の m/e のイオンのみが電極間隙を通過することにより分離を行う。一般に、四重極型では測定可能な最高質量数が1000程度であり、分解能も磁場型に較べて低いことから、主に GC - MS の分析部としての用途が高い。

2.4 検出部

イオン電流を $10^3 \sim 10^7$ 倍に増幅することができる二次電子増倍管が用いられる。最近では、FAB、FD イオン化法による高質量領域の測定(ペプチド、糖、RNA 等の生体高分子や合成高分子の測定)が可能となったために、高感度検出器の必要性が高まり各社から種々のタイプのものが市販されている。

2.5 排気部

イオン化部および分析部を $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torr に維持するために、拡散ポンプあるいはモルキュレーターボンプが用いられている。

2.6 ワークステーション部

最近の装置では、ワークステーション部の充実が目覚ましく Auto-operation, Auto-tuning によりオペレーションが飛躍的に簡略化されるとともに、多彩な測定方法例えばマスクロマトグラフィ (MC)、マスフラグメントグラフィー (MF)、ミリマス測定、ドータイオンサーチ (B/E スキャン、MIKE スキャン) が可能となった。

3. 質量分析法 (Mass spectrometry)

3.1 EI マスペクトル

下に示したように、マスペクトルは縦軸にイオン強度、横軸に質量数をとった棒グラフとして表わされる。最も、イオン強度が大きいピークは基準ピークと呼ばれ、通常これを 100 として、他のピークはこれに対する相対強度で示す。マスペクトル中にピークとして出現する多くのイオンのうち、イオン化のために与えられるエネルギーが最も小さい状態で生じるのは、電子 1 個を失った M^+ (分子イオン) である。分子イオン以外のイオンは、分子イオンの開裂により生じフラグメントと呼ばれる。 M^+ は同位体イオンのピークを除けば、通常スペクトル中最も高質量部に出現する。

もし、分子イオンを確認できれば分子量が決定できるので、最も重要なイオンである。 M^+ の相対強度は、その安定度に依存し、およそ次のとおりであるが、同族体においては分子量の増大に伴って減少する。

芳香族 > 共役オレフィン > 脂環式化合物 > 硫化物 > 直鎖炭化水素 > メルカプタン >
ケトン > アミン > エステル > エーテル > カルボン酸 > 分枝炭化水素 > アルコール

他のイオン化を用いた場合のマスペクトルは、イオン化部 (2.2) の説明で電子衝撃イオン化法に比較しながら説明した。詳細は他の成書を参考されたい。

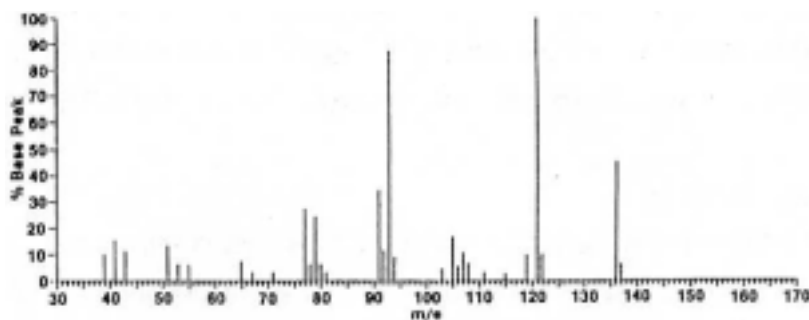


図 2. α -terpinene ($C_{10}H_{16}$, MW 136) のマスペクトル

3.2 ガスクロマトグラフィー質量分析法 (GC - MS 法)

質量分析法は有機化合物の分子量と構造に関する情報を与えてくれるが、その弱点は混合物の分析が用難なことである。そこで、この弱点を克服するために、混合物の分離に優れた分析であるガスクロマトグラフィーと直結して用いる方法が、GC - MS 法である。すなわち、GC - MS 法で

は、ガスクロマトグラフの最高級の(極めて特異性の高い)検出器として質量分析計を用いることになる。

全イオンモニター法(TIC法)

ガスクロマトグラフィーを行いながら、連続的に流出してくる成分をイオン源でイオン化し生じた全イオン量をモニターすることにより、Total Ion Chromatogram(TIC)が得られる。これは水素炎イオン化検出器に近い応答特性をもち、通常ガスクロマトグラムとして扱うことができる。

マスクロマトグラフィー(MC)

GC-MS法においては、全イオン量をモニターすると同時に、定期的(通常1秒あるいは数秒間隔)に磁場あるいは電場をスキャンし、スキャン毎に得られたマススペクトルをコンピュータのメモリーに保管しているため、TICのピークトップのスペクトルを測定後自由に引き出せるとともに、任意の質量数(m/e)を選んでスキャン番号(保持時間)を横軸に、イオン強度を縦軸にプロットすることにより、質量特異性のあるクロマトグラムを得ることができる。

マスフラグメントグラフィー(MF)

分析しようとする化合物のマススペクトルを前もって測定しておき、その化合物の任意のフラグメントイオンだけが検出されるように電場または磁場を固定しておくことにより、ガスクロマトグラフの流出物中にこの化合物があれば検出器によって検知される。これは保持時間と質量数2つの因子によって化合物が特定されるので特異性が高い定量法であるばかりでなく、スキャンする必要がないので検出感度が極めて高いことが特徴となる。

トピックス

福岡市の酸性雨

特殊廃液処理施設 宮地 治・磯村 計明

1. 始めに

石油や石炭等のいわゆる化石燃料の利用に伴って排出される硫黄及び窒素酸化物は大気中で酸化されて硝酸・硫黄となり、雨・雪により地上に降下する。ヨーロッパや北米大陸においては酸性雨による森林や湖沼の生態系に大きい影響が出ており、酸性雨の観測網の設置やその対策のため多国間の交渉が行われている。わが国でも酸性雨や酸性霧による樹木等への影響が報告されている。

特殊廃液処理施設では、1987年7月に施設屋上に降水のpH連続モニターを設置し雨のpHの測定を開始した。その後、雨量計と連動した降雨採取装置を作製し、イオンクロマトグラフ及び原子吸光度計を用いて酸性雨の成分の分析を行っている。図1に酸性雨採取・測定装置概略図を示す。本稿では、最近の降雨のpH及び降雨中の陽・陰イオン成分を分析した結果について述べる。

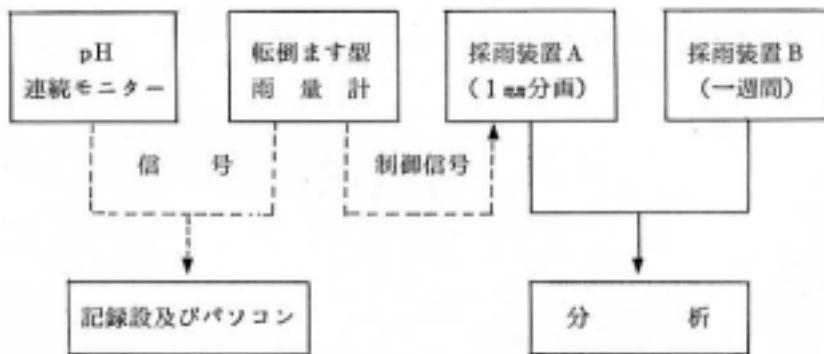


図1. 採雨・測定装置概略図

2. pHの測定

雨水のpH連続モニタリングを開始したところ、雨水のpHは降雨直後から徐々に上昇する傾向が認められた。その一例を図2に示す。この原因を調べるために採取直後の雨水に少量の水酸化ナトリウムを加え、酸性成分の固定をした試料と何も添加せず静置した雨水試料の成分分析を行った。その結果を表に示す。雨水はpHのみならず成分イオン濃度も短時間のうちに変化するため、採取後速やかな分析が必要である事を示している。

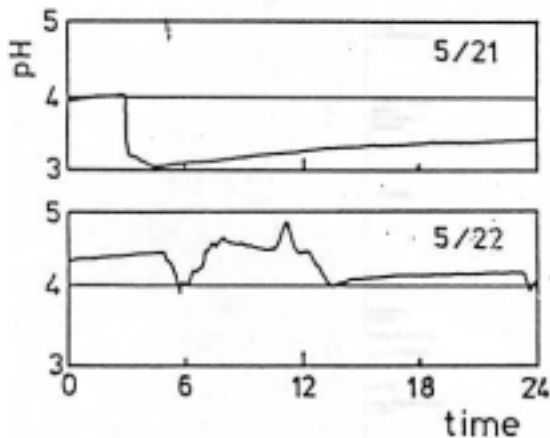


図2. 雨水のpHの上昇

表1. 固定、未処理試料の採取36時間後の陰イオン濃度の比較

イオン	固定	未固定
Cl ⁻ (mg/L)	3.00	2.55
NO ₃ ⁻ (mg/L)	5.32	4.68
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	13.10	12.28

1989年上半期の雨量とpHの変動の様子を図3に示す。1989年5月19日には観測開始後最低のpH 2.62の雨が観測された。図中の と はそれぞれ、降雨開始以後pHの上昇と下降を示す。一般にpHは降水開始時が最も低い値を取るとされているが、降下する場合もあり殆ど変化しない場合もある。これまでの観測により、1~5月の雨は酸性が強く、8~9月の雨は比較的中性に近くなる傾向が認められた。

3. 降雨中の成分分析

図4には、4~5月に観測された雨のうちpHの変動の様相の異なる5回の雨について1mm分画毎の雨水のpH、陰陽各イオンの分析を行った結果を示す。

aは降雨初期に高かったpHが徐々に低下し、陰陽イオン共に増加した。bはpH、イオン量の変化は共に小さい。cとc'はpHの変化は小さいがイオン濃度は大きく変化した例である。dは降雨初期に観測開始後最低のpH2.62が観測された雨であり、pHは降雨量と共に上昇していったが、全降雨量30mmの間に最高値でも4.34であった、成分イオンの分析を行うと、陽イオン濃度は低い値を示したが、降雨初期に陰イオン特に塩素イオンが高濃度で観測された。塩素イオンは海水飛沫によるものとされ通常ナトリウムイオンを伴うが、この雨にはナトリウムイオンは少なくまれな酸性雨の例といえよう。

硝酸根と硫酸根の比は一般に低い値を示しており、福岡の雨は硫酸化合物を主要因として酸性化していることがわかる。

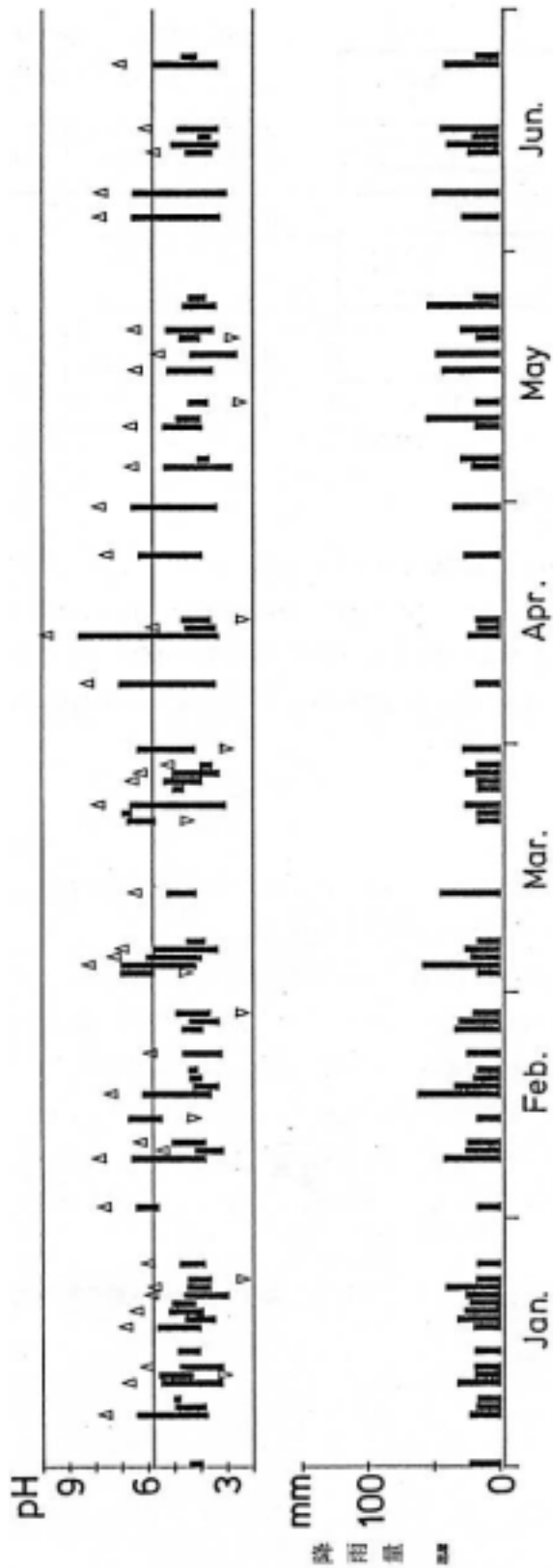


図3. 1989年上半期の降雨量とpH

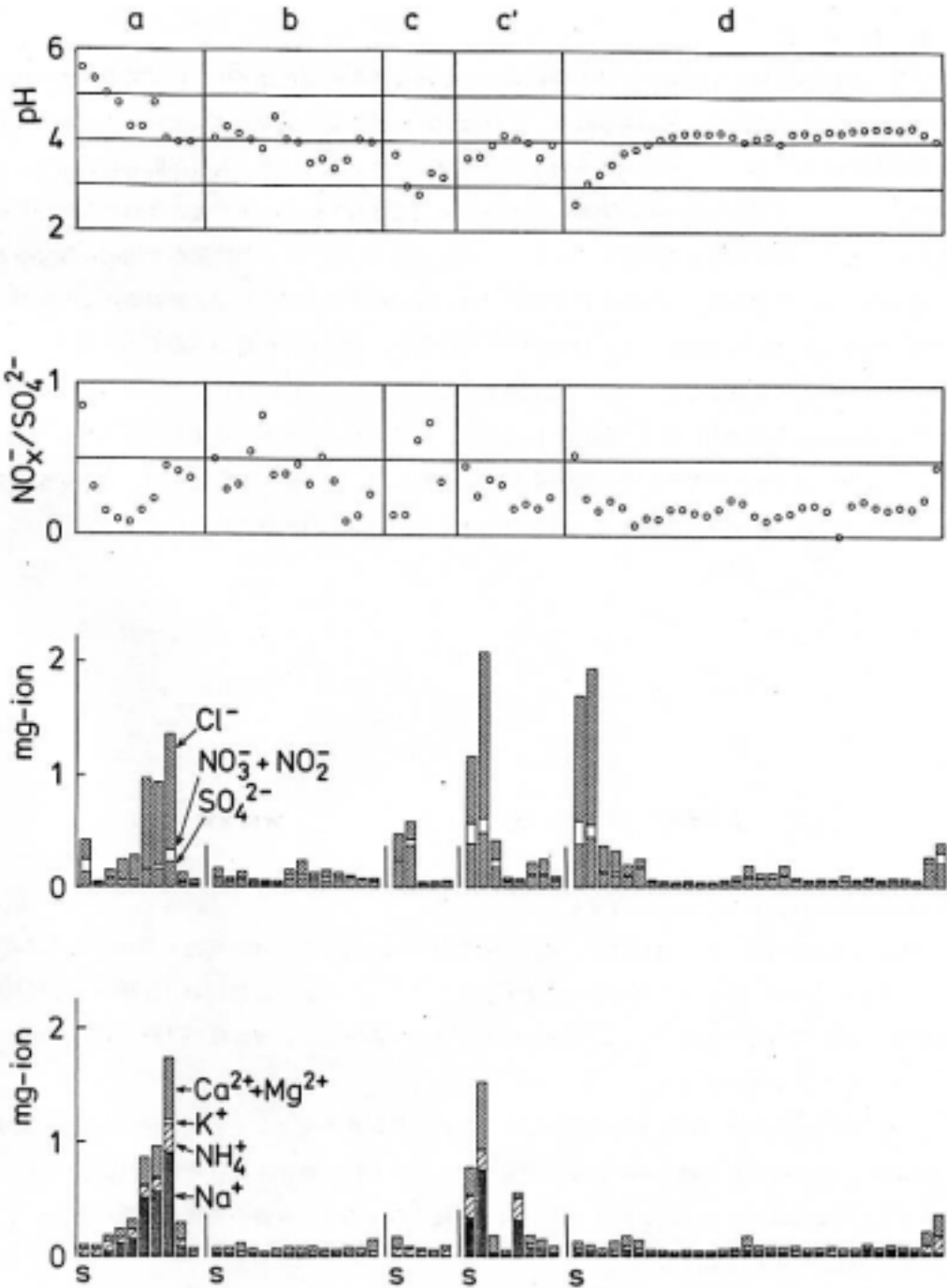


図4. 最近の雨水の分析例：1mm分画毎のpH、 $\text{NO}_x^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比、及び陰陽各種イオンの濃度。

Sは降雨開始時を示す。

- a : 1989.4.24 b : 1989.4.30 c : 1989.5.1 c' : 1989.5.17
d : 1989.5.19

4. お わ り に

かつてわが国が経験した激しい環境汚染の時期に中部及び関東地方などにおいて霧雨による目や皮膚の刺激、朝顔の花の退色等が報告された。これは地理的条件及び気象条件によって酸性汚染物質濃度が局地的に大きくなったためと考えられるが、環境汚染に対する種々の対策が取られた結果、最近ではこのような状況は無くなった。実際、環境白書に記載されている地表で測定された大気中の硫黄酸化物の濃度にはかなりの改善が認められる。しかしながら、最近では酸性雨が全国的に観測され、しかも pH は降雨初期だけでなく降り終わるまで低い値を示すことが多い。公害対策により多量の酸性物質の排出源については対応できているが、小規模多数の排出源の影響があるものと考えられる。ちなみに、福岡県の環境白書によれば工業地域である北九州、大牟田地区に比べ福岡市の大気中の硫黄及び窒素酸化物の濃度は高いことが報告されており、自動車等の影響があるものと思われる。

酸性雨原因物質は大気の運動によって長距離輸送されるが、その発生源近辺が最も大きい影響を受ける。わが国の硫黄及び窒素酸化物排出量を今後も減少させる努力が望まれる。

お 知 ら せ

(1) 第 8 回中央分析センター講演会報名

第 8 回中央分析センター講演会が、平成 2 年 3 月 19 日(月)筑紫地区共通管理棟大会議室にて午後 3 時より 5 時まで開催されました。中央分析センター・坂下寛文助教授が「線回折と NMR を利用した相転移の研究」について、健康科学センター・緒方道彦名誉教授が「筋収縮時の ^1H NMR」について講演されました。

講演会は加藤センター長による挨拶に始まり、加藤教授を座長として坂下助教授、金沢助教授(薬学部)を座長として緒方名誉教授の講演が行われました。両先生にはそれぞれ御専門のテーマにつき該博なる講演をなされ、引き続き活発な質疑応答もあり、多数の来聴者に深い感銘を与え、午後 5 時盛会裡に終了しました。

(2) センターニュース 27 号でお知らせしました画像処理装置は諸事情のため搬入が大幅に遅れました。利用についての詳細は追ってお知らせします。