

総合論文

イオン付着質量分析法の開発と応用

塩川 善郎¹, 中村 恵¹, 丸山はる美^{®1}, 平野 芳樹¹,
種田 康之¹, 井上 雅子¹, 藤井 敏博¹

Development of ion attachment mass spectrometry and its applications

Yoshiro SHIOKAWA¹, Megumi NAKAMURA¹, Harumi MARUYAMA¹, Yoshiki HIRANO¹,
Yasuyuki TANEDA¹, Masako INOUE¹ and Toshihiro FUJII¹¹ ANELVA Technix Corporation, 5-8-1, Yotsuya, Fuchu-shi, Tokyo 183-8508

(Received 16 March 2004, Accepted 10 April 2004)

Ion Attachment Mass Spectrometry (IAMS) that can measure labile organic compounds without any fragmentation is reviewed. The ionization without fragmentation can be performed because a neutral molecule becomes an adduct ion by the attachment of Li⁺ with a small amount of energy of less than 2 eV by the Coulomb force. A third-body gas, such as 100 Pa N₂, removes any excess energy of the adduct ion and makes it stable. Almost all organic compounds, except for simple structure ones, have a minimum detection amount of about 1 v/v ppb, 10⁻¹⁶ mol/s and linear response ranges of 6 figures. Because of "direct" (without GC) introduce contributed by fragment-free, IAMS can find heat-sensitive impurities, grasp thermal decomposition/desorption components, monitor exhaust gas from vehicles or process gases in industrial plants, and detect free-radical in plasma. It is difficult for conventional EI (electron ionization) to distinguish homologues due to the same fragment patterns. By contrast, we detected each molecular ion and some impurities in several kinds of phthalates with IAMS. Although acetal has not only similar fragment patterns of the compounds by EI, but also no molecular ion by CI, we could clearly measure it by IAMS. Molecular ion of a organometallic complex Cu(hfac)(tmvs), which has low binding energy of less than 1 eV, appeared in IAMS. A newly developed apparatus of IAMS for low-pressure sampling, small flow rate and high-speed response was suitable for measuring the vacuum process and thermal analysis, and for connecting to GC. Improving the present weak points, such as the detection limit, machine size and decreasing of sensitivities by moisture might lead to a evolution: realizing GC-IAMS for correct identification, "direct & real-time GC/MS" without GC and pretreatment, field measurements by a hand-carrier, and the measurement of unstable compounds in a flame/explosion/atmospheric environment.

Keywords : instrumentation ; ion attachment ; molecular ion ; fragmentation ; direct introduce.

1 緒 言

質量分析にはまず試料分子のイオン化が必要であるが、現状のイオン化法には幾つかの問題点が残されている。ガス状・揮発性試料に対しては電子イオン化 (EI)¹⁾ が一般的であるが、EI では有機成分での開裂 (フラグメンテー

ション) が激しく、分子構造の情報は得られるものの分子質量情報は乏しく、単独では混合物の同定は困難である。このため、ガスクロマトグラフィー (GC) により成分分離を行い単一成分とした後、それぞれの EI フラグメントパターンから各成分の同定を行っている。この GC/(EI) MS²⁾ は多くの応用分野で標準的な手法となっているが、リアルタイム測定が不可能なこと、試料の熱変質・汚染が懸念されること、前処理が煩雑なことなど GC 起因の問題

¹ アネルバテクノクス株式会社: 183-8508 東京都府中市四谷 5-8-1

点がある。また、EIフラグメントパターンからの同定についても、同族体ではパターンが類似していること、新物質はライブラリーがないことなどで、常に不確定要素がつきまとう。そこで分子量情報を得るために“ソフト”な化学イオン化(CI)³⁾・電界イオン化(FI)⁴⁾が開発されているが、フラグメンテーションが皆無でないこと、再現性に乏しいことなどから限定的な使用にとどまっている。なお、難揮発性・固体試料については液体クロマトグラフィーエレクトロスプレー質量分析法(LC/ESI-MS)⁵⁾⁶⁾、マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法(MALDI-MS)⁷⁾などの“ソフト”イオン化法が主流となっているが、基本的には同様な問題点を抱えている。

これらの解決には、比較的“ソフト”ではなく、フラグメンテーションが皆無、すなわち常に分子イオンのみが出現する“フラグメントフリー”のイオン化法が必要となる。最近開発されたイオン付着質量分析法(ion attachment mass spectrometry, IAMS)では、ガス状・揮発性試料に対してほぼ完全な“フラグメントフリー”が確認されており、質量分析法の大きな新展開のひとつとして期待がかけられている。

イオン付着質量分析法のルーツは30年以上前までさかのぼることができる。1971年、試料分子とアルカリ金属イオンとの付着(会合)によって生成するアダクトイオン(adduct ion: 2種の分子が会合しているイオンの意)を利用した質量分析法がBeauchamp⁸⁾、他グループ⁹⁾¹⁰⁾によって提案されている。1976年にはHodgesがLi⁺を利用した専用装置を試作し、第三体ガスの寄与など付着の基本特性を示した。1984年にはBombickが市販GC/MSの直接導入プローブにK⁺源を取り付け、10種近い成分の分子イオン検出に成功している。その後、国立環境研究所の藤井は、化学反応に深く関与しながら解明の進んでいないラジカル研究にこの手法が有効であることに注目し、付着過程の理解及び手法の改善の両面からの研究を積極的に進めた^{11)~27)}。1992年には、プラズマにより発生した炭化水素からの数種のラジカルの検出に成功している。当時、本手法は、CIの一種との認識から、Alkali ion CIなどと呼ばれていた。

しかし、本手法はラジカル研究のみならず、混合試料の直接測定などで一般分析にも高い有用性を持つことが認識されるようになってきた。2000年からは藤井の装置をベースにした製品^{28)~31)}がアネルバ社から販売され、装置技術や定性・定量法を含めた応用技術に関する研究開発が著者らによって進められてきた。その結果、本手法は一般分析用として実用レベルに達したとともに、従来のCIとは明らかに異なる特性及び適応用途を持つことが判明した。そこで、これを新たな分析手法としてイオン付着質量分析法、あるいはIAMS(アイエームス)と呼ぶことにした。

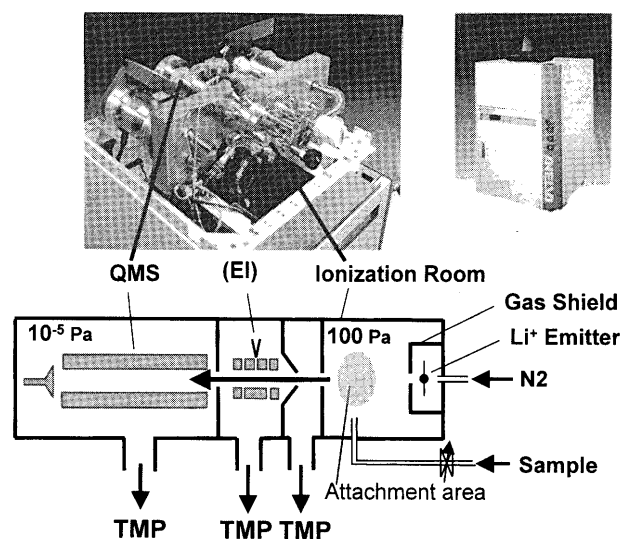


Fig. 1 The exterior and schematic structure of the apparatus of ion attachment mass spectrometry (IAMS)

QMS is quadrupole mass spectrometer. TMP is turbo molecular pump.

以下、IAMSの装置・原理・計測特性、応用、新展開について報告する。

2 装置

市販されているIAMSの装置構成図をFig. 1に示す²⁸⁾。本装置はイオン化室、差動排気室、質量分析室の4室を持ち、これらが3式のターボ分子ポンプ(TMP)によって排気されている。イオン化室は、Li⁺を発生するエミッターとそれを囲むシールド、N₂と試料ガスの導尿管、及び差動排気室へのアパーチャーにより構成されている。

エミッターは金属イオンの酸化物と酸化アルミニウム・酸化シリコンから成る焼結体であって、加熱により表面から直接金属イオンが発生する。現状では検出感度が最も高いという理由から金属イオンとしてLi⁺が採用されており、Li₂O : Al₂O₃ : SiO₂ = 1 : 1 : 2の焼結体が使われている。800~1200℃に加熱され10~20 Vのバイアス電圧が印加されたエミッターから10⁻⁷ A台のLi⁺が引き出される。Li⁺は約10 mm離れたアパーチャー方向に進み、この途中で試料分子に付着しアダクトイオンが生成する。シールドの孔からN₂を吹き出させて試料ガスがエミッターと接触しないようにしているのは、腐食・たい積性試料によるエミッターの劣化や熱不安定性試料の分解を防ぐためである。エミッターの寿命は、試料ガスによる劣化がない場合数百時間程度となっている。

イオン化室はアパーチャーを通じて1段目のTMPにより排気されており、圧力が100 Pa (0.75 torr) となるようにN₂が導入され、そこに最大0.1 Pa程度の試料ガスが導

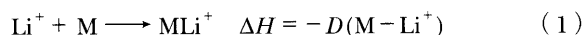
入される。試料ガスが N_2 など不活性ガスをベースに希釈されている場合はそのまま 100 Pa となるように導入される。流量は 8 ml/min となる。これらの圧力は検出感度が高く、信号飽和などを発生させないことから選ばれている。第三体ガスと呼ばれる 100 Pa の N_2 は、 Li^+ の減速と余剰エネルギーの除去という重要な役割を担っており、測定中は数% 内の精度で一定に保たれる。

アダクトイオンはアパーチャーから差動排気室を経て質量分析室に輸送され、質量分析計で質量ごとに分別されて電子増倍管により検出される。現状装置は四重極型質量分析計を搭載し、電子増倍管からの出力をアナログ検出している。質量分析計としてのダイナミックレンジは 8 けた、質量範囲は 1~410 amu、質量分解能は $M/\Delta M > 2M$ となっている。差動排気室にある静電レンズには EI イオン源が組み込まれており、必要に応じて EI による測定も行えるようになっている。

3 原 理

3.1 基本原理

IAMS におけるイオン化の基本原理は、気相中にて Li^+ が試料である中性分子に付着し、全体として正イオンとなることである³²⁾。反応は次のように表される。



ここに、M は検出すべき試料分子、 $M Li^+$ は全体として正イオンとなったアダクトイオンである。また、 ΔH はエンタルピー変化であり、 $D(M-Li^+)$ は M と Li^+ の付着エネルギーで、 Li^+ アフィニティー（エレクトロンアフィニティーと同定義）に相当する。すべての分子で Li^+ アフィニティーは正であり発熱反応となること、またイオン分子反応の特徴である活性化エネルギーが不要なことから、この反応はすべての分子で自発的に進む。なお、付着するイオンは Li^+ 以外のアルカリ金属イオンや Ga^+ , In^+ , Al^+ などでも利用可能である。

Li^+ は試料分子の負電荷に偏っているサイトにクーロン力で付着する。例えば、永久双極子モーメントを持つ H_2O では負の分極電荷を持っている O 原子に Li^+ が付着するが、 N_2 のような無極性分子でも Li^+ 自体の電界による誘起分極で Li^+ が付着する。付着エネルギーは最大でも 200 kJ/mol (2 eV) 程度³³⁾で、通常の分子の原子間結合エネルギーよりも小さく、CI でのプロトン付加とは異なって電子の授受はない。このように水素結合に類似している Li^+ 付着では分子の開裂（フラグメンテーション）が発生しない。

3.2 メカニズム

イオン化には、1) Li^+ と試料分子が出会う「衝突」、2) アダクトイオンがエネルギー的に安定となる「安定化」、3) 安定化後のアダクトイオンから Li^+ が脱離する「逆反応」、4) 真空壁への吸収などによりアダクトイオンが減少する「消失」、の各過程を経る。これらのメカニズムを以下に考察した。

3.2.1 「衝突」 Li^+ 及びアダクトイオンは、第三体ガスとしての 100 Pa の N_2 との衝突・減速と電界による再加速を繰り返しながら進むドリフト運動³⁴⁾³⁵⁾を行う。ドリフト速度は 10^4 cm/s（並進エネルギーとしては 10^{-2} eV）、イオン化室の滞在時間は 10^{-5} s であり、衝突によりアダクトイオンの温度は 600 K 程度に上昇していると計算される^{36)~39)}。高真空下での飛行とは異なり Li^+ の速度が遅いので、双極子モーメントを持つ中性分子と Li^+ が引き合っ衝突断面積が増大するランジュバン効果が出現する^{40)~43)}。その結果、 H_2O やアセトンでは衝突断面積が 2 けた近くも増大し、 10^{-13} cm² となり、無極性分子でも接近した Li^+ の電界による誘起分極の寄与で 1 けた以上増大する^{44)~45)}。

3.2.2 「安定化」 「安定化」には、a) 衝突した試料分子が Li^+ を捕獲する、b) アダクトイオンが Li^+ の離脱なしにそのまま生存する、c) 生存期間中に余剰エネルギーが除去される、の 3 過程が必要である。

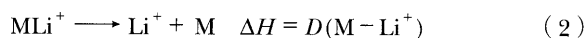
a) において、 Li^+ と試料分子の接近速度（並進エネルギー）が大きい場合には衝突しても Li^+ が反跳し捕獲されない。エミッターから放出された Li^+ は数 eV 以上の並進エネルギーを持っているが、100 Pa の N_2 との衝突によって Li^+ は減速（熱化）し、捕獲のいき（閾）値と考えられる 10^{-1} eV 以下になる。このため十分な第三体ガスが存在する限り、すべての成分で捕獲の効率が高い。

b) において、試料分子が Li^+ を捕獲しアダクトイオンになると付着エネルギー（ Li アフィニティー）に相当する余剰エネルギーがアダクトイオンに蓄えられるが、余剰エネルギーを保持したままでは Li^+ が離脱しやすく、アダクトイオンとしては短時間しか生存できない。ただし、その生存時間は分子の内部自由度に依存する。内部自由度が大きいと余剰エネルギーが各自由度に分散されるので Li^+ 付着部に分与されるエネルギーは小さくなる。そのため、原子数の多い分子では平均生存時間が長くなるが、原子数の少ない分子や単原子分子などの少原子数分子では平均生存時間は短い。これらは、余剰エネルギーを保持しているアダクトイオンは熱くなっており、高温なほど Li^+ の離脱は早い、その温度は比熱（=内部自由度）に反比例するため、比熱の小さい少原子数分子は高温で生存時間が短い、とのアナロジーで理解できる。

c) において、余剰エネルギーが取り去られるとアダク

トイオンは安定となり、その後の質量分離や検出にも耐えるようになる。余剰エネルギー除去にも 100 Pa の N_2 との衝突が有効となっている。これは、熱くなっているアダクトイオンに室温の N_2 が接触して熱を分け合うことによってアダクトイオンの温度が下がる、と理解できる。安定化には複数回の衝突が必要であるが、余剰エネルギー除去が平均生存時間内に行われなければアダクトイオンは消失する。この損失は通常の有機成分ではおおむね無視できるが、少原子数分子では支配的となることがある。

3・2・3 「逆反応」 衝突・安定化までの過程が式(1)で表されているが、逆反応は逆の形の次式で表される。



前節の安定化での Li^+ 脱離は余剰エネルギーを保持したままなのでエンタルピー変化はないが、逆反応での Li^+ 脱離は余剰エネルギーを失って安定化した後なので、逆に Li アフィニティーに相当するエネルギーの段差を登り切る必要がある。この駆動力はアダクトイオンが持つ熱エネルギー（温度）であり、逆反応の反応速度はアダクトイオンの温度が高いほど、 Li^+ アフィニティーが小さいほど早い。また希薄気体の反応なので、一度脱離した Li^+ が再び付着する効率は無視できる。これらは、液体のもつ引力に打ち勝って分子が気化する状況に類似している。そこで、逆反応の挙動は Li^+ アフィニティーを活性化エネルギーと見なしたアレニウスの反応式に従うと考えられる。したがって、逆反応までの過程においては、アダクトイオン濃度 $[MLi^+]$ は次式で表される。ただし、安定化での損失は無視している。

$$[MLi^+] = C[Li^+][M] \exp \{D/(RT)\} \quad (3)$$

ここに、 C は定数、 $[Li^+]$ は Li^+ 濃度、 $[M]$ は試料濃度、また D は Li^+ アフィニティー、 R はガス常数、 T はアダクトイオンの温度である。

3・2・4 「消失」 式(3)は、反応物 (Li^+ ・試料分子) と生成物 (アダクトイオン) が閉じた系内に保存されている、言わば試験管内での反応のような静的平衡状態を示している。しかし、実際の信号強度に寄与するアパーチャー直前の領域では、 Li^+ と試料分子は系外から大量に流入かつ流出しているためほぼ一定濃度が保持されている。一方、生成したアダクトイオンは系外に拡散し真空壁などに吸収されるが、これによるアダクトイオンの消失速度は自身の濃度に比例すると見なされる。そうすると、アダクトイオンの濃度が高くなるにつれて消失速度も早くなり、あるところで生成速度と消失速度が等しくなって濃度はこれ以上高くない。これは、ヒーターへの投入電力を増加

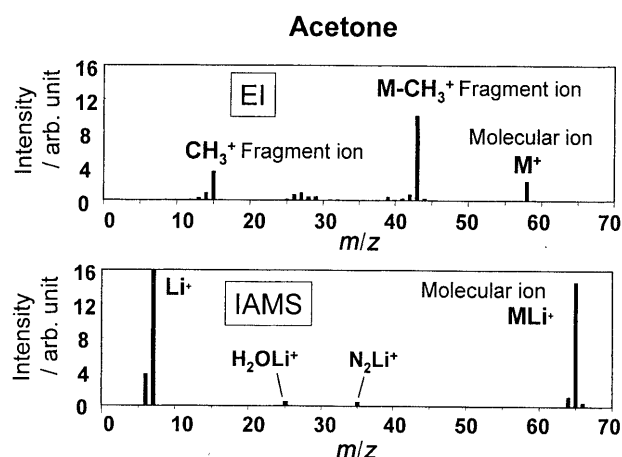


Fig. 2 Mass spectra of acetone by electron ionization (EI) and IAMS

させてもある温度以上には上げられない状況に類似している。消失まで考慮すると、アダクトイオン濃度 $[MLi^+]$ は次式で表される。ただし、安定化での損失は無視している。

$$[MLi^+] = C_1/[C_2 \exp \{-D/(RT)\} + C_3] \quad (4)$$

ここに、 C_1 は Li^+ と試料の濃度により、 C_2 は逆反応により、 C_3 は消失により決められる定数である。また D は Li^+ アフィニティー、 R はガス常数、 T はアダクトイオンの温度である。

4 計測特性

4・1 フラグメントフリー

Fig. 2 にアセトン (CH_3COCH_3 , 58 amu) のマススペクトルを示す。上段の EI によるマススペクトルでは、本来の分子イオンである M^+ ($CH_3COCH_3^+$: 58 amu) のピークは低く、 M から CH_3^+ が抜けた $M-CH_3^+$ (CH_3CO^+ : 43 amu) 及び CH_3^+ (15 amu) の開裂イオン (フラグメントイオン) のほうが高くなっている。これに対して、下段の IAMS のマススペクトルではアセトン分子に Li^+ (7 amu) が付着した MLi^+ ($CH_3COCH_3Li^+$: 58 + 7 = 65 amu) の分子イオン (正確には擬分子イオン) が現れており、フラグメントイオンは検出されていない。なお、左端の大きなピークは 7 amu で試料ガスに付着せずそのまま計測された Li^+ であり、左隣の 6 amu は 7.5% 含まれる Li の同位体である。イオン化室内の残留 H_2O による H_2OLi^+ (25 amu)、内部標準信号として使われる第三体ガスの N_2 による N_2Li^+ (35 amu) も現れている。

現在までに IAMS にて 100 種近くの多様な有機成分及び NO_2 、 SO_2 などの不安定成分が測定されているが、 Li^+ 付着に起因するフラグメントイオンが確認されたことはな

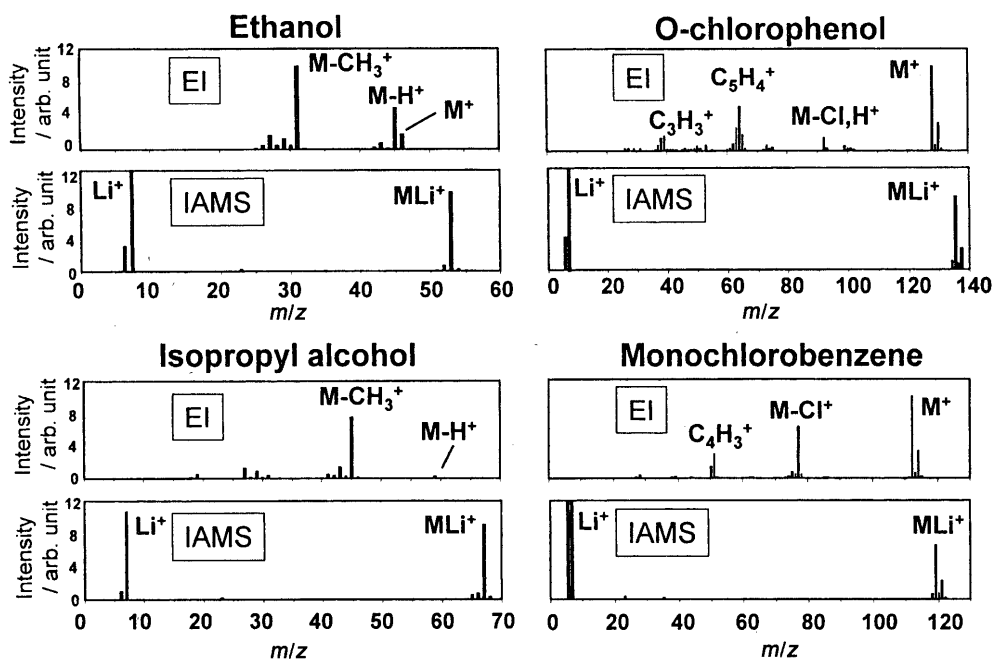


Fig. 3 Mass spectra of some VOCs by EI and IAMS

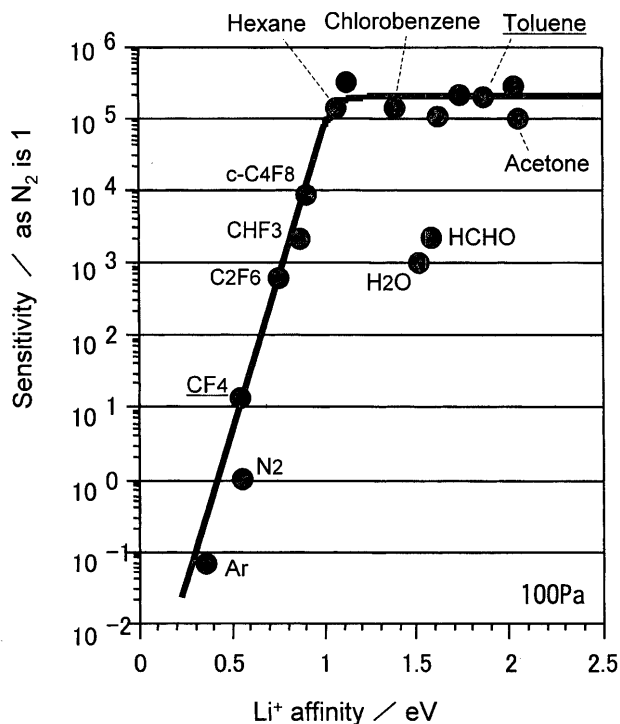
い、フラグメントフリーの例を Fig. 3 に示す。ただし、エミッター表面との接触や Li^+ のイオン衝撃によりフラグメントイオンが発生する可能性もあり、これらはエミッターのシールド構造や Li^+ のバイアス電圧制御により抑えられている。このような配慮をすれば、IAMS はほぼ完全なフラグメントフリーを達成すると判断される。

4.2 Li^+ アフィニティー依存性

感度の Li^+ アフィニティー依存性を Fig. 4 に示す。実測値をプロットにて、理論値を曲線にて示した。感度は N_2 を 1 とした値（正確な定義は 4.4）であり、アダクトイオン濃度に対応する。理論値は式 (4) において CF_4 とトルエンの値から常数を決定し、更にドリフト運動による温度上昇でアダクトイオン温度が 600 K であるとして算出されている。

Li^+ アフィニティー 1 eV 以下では「逆反応」が支配的となっており、感度は Li^+ アフィニティーに強く依存している。一方、1 eV 以上では「消失」が支配的となっており、感度はほぼ一定となっている。また H_2O , HCHO は理論値よりも 2 けたも低い。これは少原子数分子のため「安定化」での損失が大きいからである。この傾向は N_2 , Ar においても見られる。

安定化の影響を除けば、実測値と理論値は良い一致を示しており、上記のメカニズム考察が裏付けられるとともに、実測成分以外についてもこの曲線が適用できると推測される。

Fig. 4 Dependence of sensitivity on Li^+ affinity

The vertical axis is log arithm and the sensitivity of N_2 is set as 1.

4.3 第三体ガス圧依存性

信号強度は第三体ガスの圧力に強く影響される。多くの成分の信号強度は第三体ガスがおおむね 100 Pa のときに最大となり、これより低くなると激減し、10 Pa で 2 けた

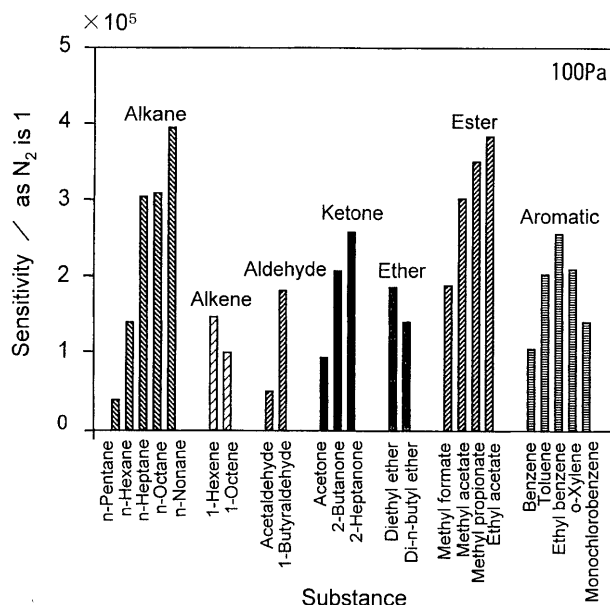


Fig. 5 Sensitivities of VOCs in each group

以下となる。これは第三体ガスが Li^+ の減速と余剰エネルギーの除去の両方に寄与しているためである。一方、100 Pa より高くなると未付着の Li^+ も含めて信号強度は全体的に減少するが、理論値より低かった H_2O 、 HCHO は逆に増加し、300 Pa 程度で理論値に近づく。全体的に減少するのは Li^+ 減速・余剰エネルギー除去の効率は既に飽和し、イオンの輸送効率が低下するためである。また H_2O 、 HCHO が増加するのは、不足していた第三体ガスとの衝突が多くなり、輸送効率の低下にも増して余剰エネルギー除去の効率が高くなるためである。

4・4 各成分の感度

Fig. 5 に実測により求められた代表的な揮発性有機成分の感度を示す。ただし、 Li^+ アフィニティー 1.02 eV (n-pentane)、原子数 7 個 (acetaldehyde) に満たない簡単な構造の成分は含めていない。感度は N_2 を 1 とした相対値で定義されており、試料調合や干渉ピークの問題を含まないよう直線性が保たれている範囲の検量線から 1 ppm の値を示した。信号強度は、質量分析計の透過・増幅率が質量数に反比例するとして補正されている。

Fig. 5 より各成分の感度はおおむね 10^5 台であり、感度差は 1 けた内にとどまっている。Fig. 5 に含まれていない高沸点成分・不揮発性成分は分子構造が複雑なため、その Li^+ アフィニティーは今回の実測成分よりも高く Fig. 4 の飽和領域に位置するはずである。このことから、多くの有機成分において感度差は 1 けた内にとどまると判断することができる。これは EI と同レベルであるが、簡単な構造の成分では大幅な感度低下があるので注意が必要である。

濃度による感度の変化は少ないので、半定量的な測定で

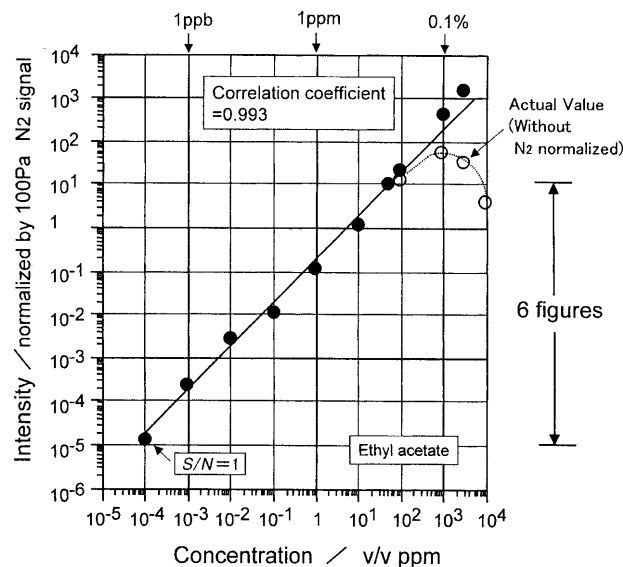


Fig. 6 Calibration curve of ethyl acetate

The vertical axis is log arithm. ● is normalized by 100 Pa N_2 signal and ○ is actual value.

は標準試料による検量線を得ることなく次式により濃度を算出することができる。

$$D = I_i / I_{\text{N}_2} \cdot 1 / S_i \quad (5)$$

ここに D は体積 (モル) 濃度、 I_i は測定成分の信号強度、 I_{N_2} は第三体ガスである N_2 の信号強度、 S_i は測定成分の感度である。

4・5 検出限界

Fig. 5 に示した成分の最小 ($S/N=1$) の検出濃度は 0.1 ~ 1 v/v ppb であった。最小検出濃度 0.1 v/v ppb のとき、試料導入量が 8 ml/min であることから最小検出量としては 6×10^{-16} mol/s となり、分子量 100 の成分では 60 fg/s (6×10^{-14} g/s) に対応する。

ただし、簡単な構造の成分は Fig. 4 に従って検出限界が悪くなり、例えば感度が 5 けた低い N_2 では 10 ~ 100 v/v ppm 程度となる。また実際の測定では、同質量成分による干渉ピークや前回測定の残留などのバックグラウンド、あるいはイオン化室への試料導入の損失などで検出限界が制限されることも多い。

4・6 直線性

Fig. 5 で感度の高かった酢酸エチルの検量線を Fig. 6 に示す。信号強度は第三体ガスである N_2 信号により規格化されており、縦軸・横軸共に対数表示としている。6 けた以上の大きな直線範囲にて相関係数 0.993 の良好な直線性が得られている。Fig. 5 に示された他成分では感度の低い

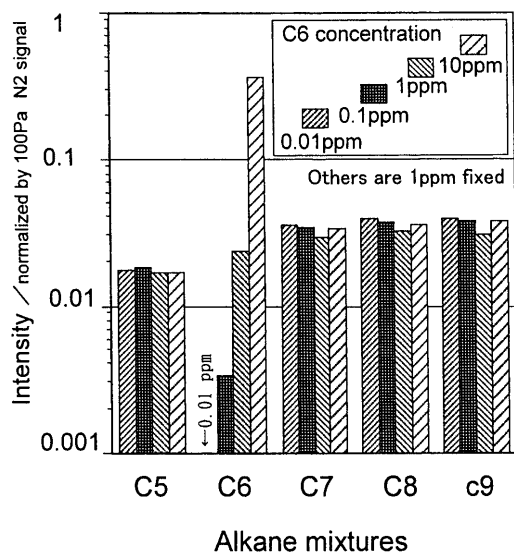


Fig. 7 Changes of signal intensities of compounds in alkane mixtures

Each 4 mixture has 5 compounds of C5(Pentane) to C9(nonane). Although the concentration of C6(hexane) is changed from 0.01 to 10 ppm, that of the others are fixed in 1 ppm.

分だけ直線範囲は多少小さくなるが, 相関係数はすべて 0.99 が得られている。

直線性の高濃度側は後述する Li^+ 量減少や多量体発生で制限される。 N_2 信号により規格化されていない値が図中の破線にて示されているが, 100 ppm 以上では Li^+ 量減少により本来の値よりも減少している。この影響は N_2 に対しても同様なので N_2 信号による規格化で補正可能である。しかし, 1000 ppm (0.1%) 以上では更に多量体発生により単量体ピークが減少しており, これは N_2 信号による規格化でも対処できない。一方, 低濃度側は実際には干渉ピークやイオン化室内の吸着などにより決められることが多いが, これらが無視できれば S/N による検出限界まで直線性が確保されている。

4.7 マトリックス効果

共存成分によって測定成分の感度が変化するマトリックス効果は, 状況が多岐にわたるので確定は難しいが, IAMS では測定誤差の支配要因にはならないと考えられる。それは, 安定化したアダクトイオンから Li^+ を離脱させるには 1~2 eV の新たなエネルギーが必要であること, 一般的な有機成分の感度は衝突と消失の速度で律速していることが根拠である。

実測によってこれを確認した結果を Fig. 7 に示す。C5 (ペンタン)~C9 (ノナン) の 5 種のアルカンが 1 ppm ずつ含まれる混合物を基本とし, C6 (ヘキサン) のみ 0.01~10 ppm の 4 段階に変化させたが, 一定濃度である他成分

の信号強度に一定傾向の変化はなかった。これとは逆に, C6 以外のすべての成分を 0.01~1 ppm に変化させる実験も行ったが, C6 の信号強度も同様に一定傾向の変化はなかった。高濃度の共存成分や Li^+ アフィニティーの小さい測定成分ではマトリックス効果の可能性を否定できないが, 分析条件としては一般的ではない。これらより, IAMS は少なくとも実用レベルではマトリックス効果を見逃できると判断される。

4.8 水・溶媒による信号低下

マトリックス効果に類似した現象であり実際に遭遇する可能性の高いものとして, 水 (H_2O) や溶媒が測定成分の信号強度を低下させることがある。これは, 高濃度の H_2O ・溶媒が Li^+ を大量に消費してしまい, 付着に供すべき Li^+ 量が不足するためである。大気環境に相当する 2% 程度の H_2O が存在すると, 信号強度はおおむね 1 けた低下する。ただし, Li^+ アフィニティーの小さい成分ではより低下し, 大きい成分では数分の一程度にとどまる傾向がある。この信号低下は N_2 信号による規格化でおおむね補正することができる。一般的に, ある成分の信号強度が第三体ガスの N_2 の 10 倍近くになると他成分の強度が低下し始める。この濃度は H_2O では 0.1% 程度, 通常の有機成分では 10~100 ppm に相当する。

4.9 多量体

高濃度の成分では自らの多量体も発生し始める。多量体とは $(\text{H}_2\text{O})_2\text{Li}^+$ のように複数の分子に一つの Li^+ が付着しているものであり, イオン付着過程で Li^+ の代わりにアダクトイオンが新たな分子に付着することで形成される。濃度が高くなるにつれ二量体, 三量体と量体の数及びその量が増え, 単量体の信号強度は減少する。また, 複数の高濃度成分がある場合には $\text{N}_2\text{H}_2\text{OLi}^+$ のような異種の多量体も形成される。いずれも前節と同様, 成分の信号強度が N_2 の 10 倍を越えなければ測定誤差の支配要因にはならないと考えられる。

4.10 安定性

Fig. 8 は 2 日間の連続測定の結果であり, 信号強度の長時間安定性を示す。真空系は 2 日前から, 計測系は 2 時間半前から起動されており, 10~20 時間は信号取り込みが中断されていた。信号は第三体ガスの N_2 と 0.1 ppm レベルの有機成分 (CH_3CHO , C_6H_{14}) である。常に一定圧力が確認されている N_2 では標準偏差 σ は 4.0% であり, 計測系としての安定性は良好と判断される。ただし, 微量有機成分では変動が大きくなっており, 吸着などによりイオン化室内での分圧が変動していると考えられる。

週・月レベルのより長い期間においては, エミッターの

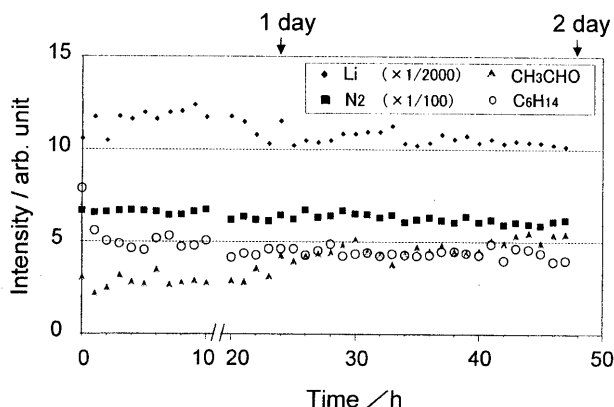


Fig. 8 Changes of signal intensities during 2 days in fixed conditions

Table 1 Comparison of ionization techniques

Method	Mass number	Direct introduction	Quantitative analysis	Trace analysis	Structural analysis
IAMS	◎	◎	○	△	×
EI-GC	△	△	○	○	○
CI-GC	△	×	△	○	△
PTR	△	○	○	△	×
APCI	○	○	○	◎	△
ESI-LC	○	△	○	○	△
MALDI	○	△	△	△	△

消耗や電極の汚れなどにより信号強度の変動が生じる。そこで定量的な検討を行う場合は、 N_2 信号により規格化された値を取り扱うことで変動の影響を最小としている。

4・11 応答性

イオン化室がイオン通過孔のみから排気されている現状装置では、試料導入の遮断から信号が 1/10 となるまで約 50 秒となっている。イオン化室の排気速度を増やせば改善できるが、サンプリング流量は増加する。

5 応 用

5・1 適応用途

Table 1 に IAMS と代表的な質量分析法の比較を示す。IAMS は壊れやすい分子の「分子量測定」に有利となっている。しかし、それ以上に GC なしの「直接導入」に大きな優位性を持っていると考えられる。直接導入ができるのは、フラグメントフリー特性から混合物でも成分分離が不要だからである。直接導入はリアルタイム測定や迅速測定だけでなく、汚染・熱分解の影響を排除して不純物・熱不安定物質の高精度な測定を達成する。また、装置小型化による現場測定を可能とする。

なお、プロトン移動反応 (PTR) 及びコロナ放電・電荷

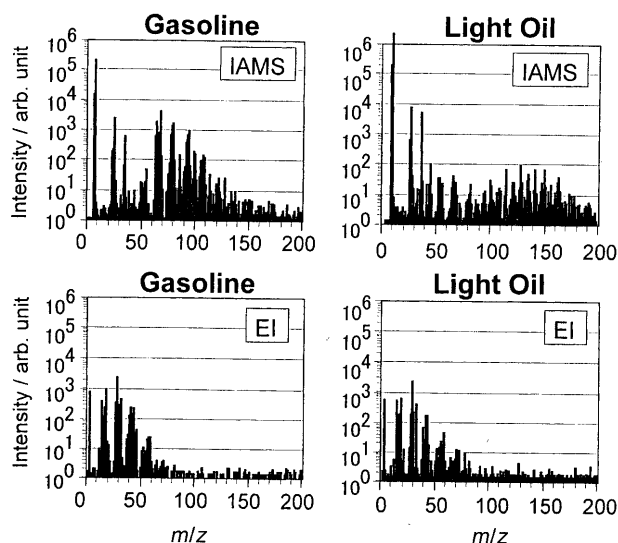


Fig. 9 Mass spectra of gasoline and light oil by IAMS and EI

交換方式による大気圧イオン化 (APCI) も直接導入を使用しているが、いずれもフラグメントフリー特性で IAMS より劣る。その他「定量測定」「微量測定」については他の手法と大きな差があるわけではない。しかし、シングル MS である現状の IAMS ではフラグメントパターンからの情報が得られないため、異性体や同質量数成分の区別は困難で「構造解析」も不可能となっている。

これらのことから、IAMS が適応する用途は以下のよう考えられる。有機分析分野では、有機合成研究や食品・薬品製造などにおける熱不安定物質を含む不純物の測定に適応がある。また、高分子材料の熱分解・熱脱着ガスを干渉ピークなしに全成分の正確な温度依存性を測定することができる。環境測定分野では、自動車排気ガスの時間変化測定から全運転状態での情報を 1 回の測定で得ることができる。また、大気環境・地球環境・災害時などの大気あるいは土壌・水に含有する揮発性有害成分に対して迅速な測定が行える。車載レベルでの現場測定も可能となっている。モニター分野では、焼成・化学プラントなど産業プロセスのモニタリングに適応がある。特に、半導体製造などで使われる真空・プラズマプロセスで重要な役目を担っているラジカル種の測定が可能である。

5・2 応用例

5・2・1 ガソリン 市販のガソリンと軽油の IAMS 及び EI によるマススペクトルを Fig. 9 に示す。上段は IAMS、下段は EI、また左側はガソリン、右側は軽油である。縦軸は対数表示である。IAMS によるとガソリンは低質量側に、軽油は高質量側により多くの成分が検出されており、分留の結果が明りょうに示されている。一方、EI ではフラグメンテーションによって両者の判別も困難とな

っている。

5・2・2 香水 香水3種類の IAMS マススペクトルを Fig. 10 に示す。テルペン類の成分差を反映したパターンの違いが明確に現れている。これらはガスクロマトグラフに類似しているが、瞬時に結果が得られる、横軸が絶対物理量の質量数、ダイナミックレンジが大きいなどの点で本質的に優れている。ガソリンの例も同様であるが、IAMS はこのような言わば“パターン分析”による混合物の識別を容易かつ確実に行うことができる。

5・2・3 フタル酸エステル類 プラスチック可塑剤として広く使われるフタル酸エステル類4種類の IAMS マススペクトルを Fig. 11 に示す。マススペクトルは試料導入前のバックグラウンドが差し引かれている。EI では本試

料のように側鎖の長さが異なるだけの同族体はフラグメントピークがほぼ完全に重なってしまうが、代表成分のフタル酸ジエチル (DEP), フタル酸ジプロピル (DprP), フタル酸ジヘキシル (DHP) 及びフタル酸ジエチルヘキシル (DEHP) の各単体試料において、フラグメントイオンなしに分子ピークのみが検出されている。フタル酸・無水フタル酸などの不純物も容易に判別されている。このように IAMS では同族混合物であっても GC なしの直接導入による測定を行うことができる。なお、本試料は、産業技術総合研究所にて認証標準物質として開発中の高純度化された標準品を使用した。

5・2・4 アルデヒド アルデヒド類は新建材や自動車排ガスに含まれており化学物質過敏症の原因物質として規制されているが、公定法による測定には数日を要する。IAMS によるホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの検量線を Fig. 12 に示す。共に相関係数 0.999 の良好な直線性となり、検出限界はそれぞれ 8.5 v/v ppb, 8.4 v/v ppb と

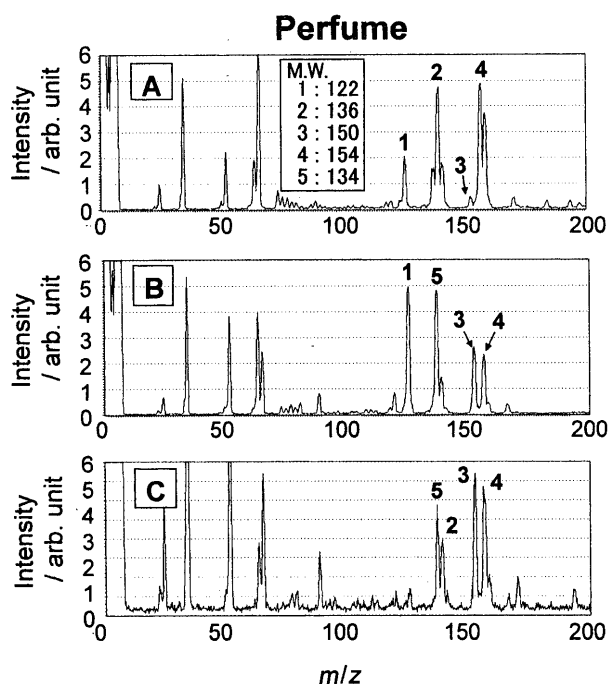


Fig. 10 Mass spectra of some perfumes
The numbers indicate several kinds of terpene

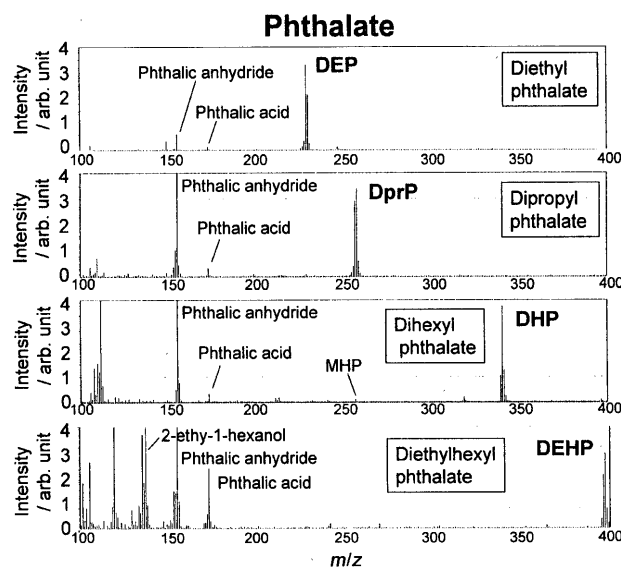


Fig. 11 Mass spectra of standard sample of phthalate

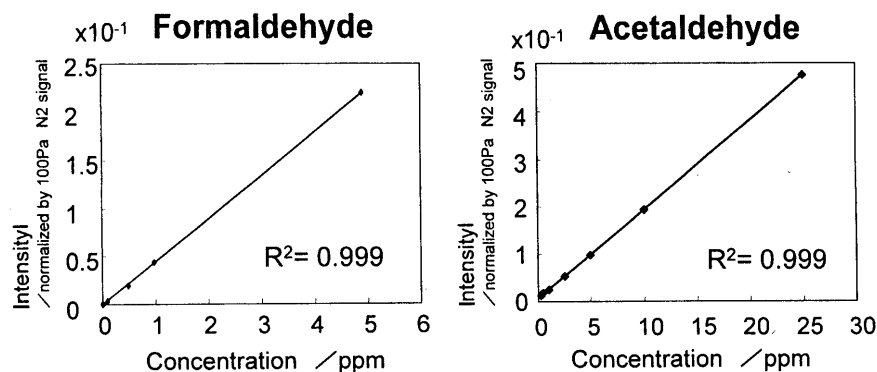


Fig. 12 Calibration curve of formaldehyde and acetaldehyde

なった。本測定は標準ガスの調整を含め約 30 分で完了しており、IAMS による現場・迅速測定の可能性が示されている。

5・2・5 熱分解挙動 IAMS により発泡ポリスチレンの熱分解分析を行った結果を Fig. 13 に示す。温度依存グラフの縦軸は対数表示である。温度上昇に伴ってスチレンモノマー・ダイマー・トリマーの比率が大幅に変わって

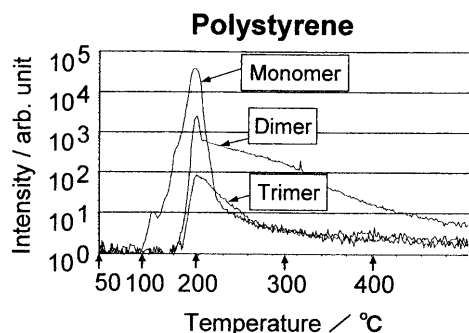


Fig. 13 Dependence of signal intensity of styrene on temperature of heating cell

The vertical axis is log arithm.

いることが明りょうに示されている。このように IAMS では各発生ガスごとの温度依存性を正確に測定することができる。これに対して従来は、EI のみではフラグメントイオンによる干渉、GC/MS では温度追従の問題が深刻となっている。

5・2・6 フッ素化合物 (PFC)^{28)~31)} *cyclo-C₄F₈* (*c*-C₄F₈) を使用するエッチング装置から排出される PFC のマススペクトルを Fig. 14 に示す。縦軸は対数表示である。上段は IAMS, 下段は EI, また左側は放電前 (生ガス), 右側は放電中である。放電前であっても EI (左下) ではイオン化によって *c*-C₄F₈ は消失しフラグメントイオンのみが出現している。放電中は IAMS (右上) ではプラズマによって分解・重合した多くの副生成物がとらえられているが、EI (右下) では 2 重に分解したフラグメントイオンのみとなっている。なお、放電前の IAMS (左上) で検出されている C₄F₁₀ は原料に含まれる不純物であり、*c*-C₄F₈ と沸点や吸着熱が近い分留プロセスや GC 検査をすり抜けたものである。

5・2・7 化学気相堆積法 (CVD) クリーニング SiH₄ (シラン) などの原料ガスを分解・反応させて成膜する装

PFC

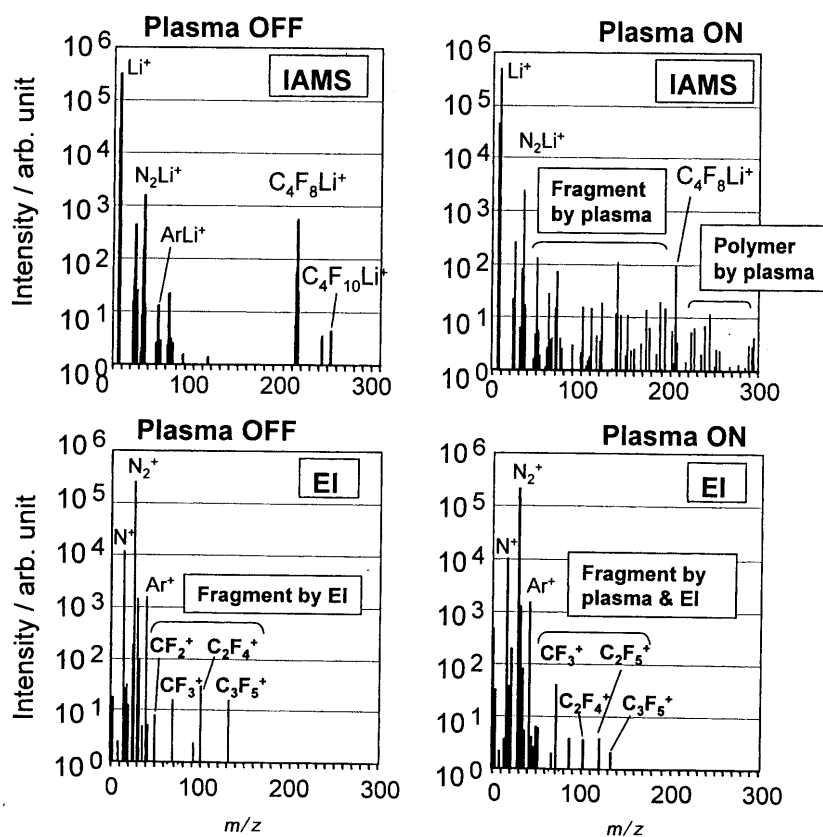


Fig. 14 Mass spectra of perfluoro compounds exhaust gases from semiconductor manufacturing system using *cyclo*-C₄F₈ at plasma OFF/ON by IAMS and EI

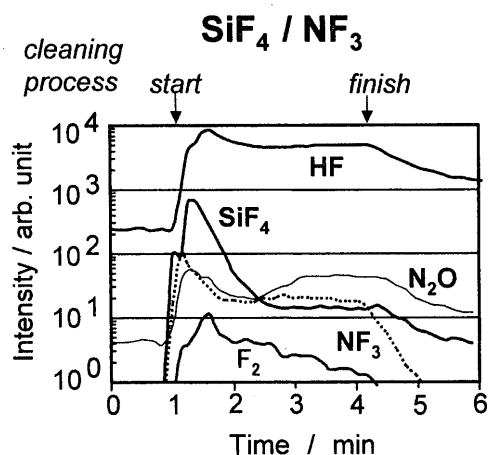


Fig. 15 Mass spectra and changes of signal intensities of exhaust gas during cleaning process from semiconductor manufacturing system using SiH_4 and NF_3

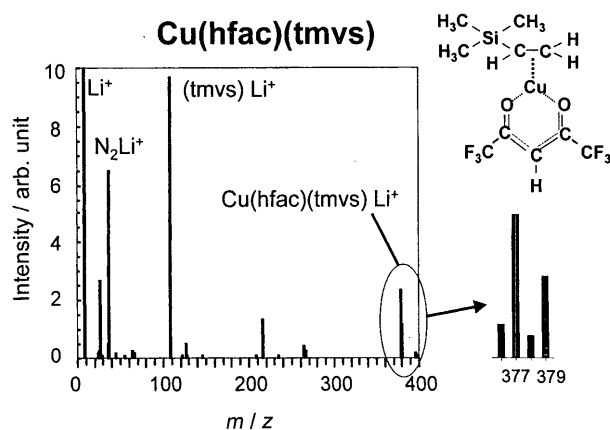


Fig. 16 Mass spectrum of metallic-organic complex: (trimethylvinylsilane) (1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonato)Cu(I)

置では、成膜終了後に反応室壁面のたい積物を除去するためクリーニングガスによる放電を行う。クリーニング状況を排出ガスの IAMS 測定によってモニタリングした結果を Fig. 15 に示す。縦軸は対数表示である。クリーニング中はたい積物がはぎ取られ SiF_4 や F_2 として発生しているが、2 分後には発生ガスが激減しクリーニングが完了したことが示されている。

5・2・8 金属錯体 半導体銅配線プロセスに使われる金属錯体の (trimethylvinylsilane) (1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonato)Cu(I): $\text{Cu}(\text{hfac})(\text{tmvs})$ の IAMS マススペクトルを Fig. 16 に示す。 $\text{Cu}(\text{hfac})(\text{tmvs})$ は分子内結合エネルギーが約 100 kJ/mol (1 eV) 以下と非常に小さいが、Cu と Li の同位体比率を反映した強度比率で分子イオンが正しく検出されている。この結果は、IAMS がほとんどの物質の分子イオンを検出可能であることを示唆している。

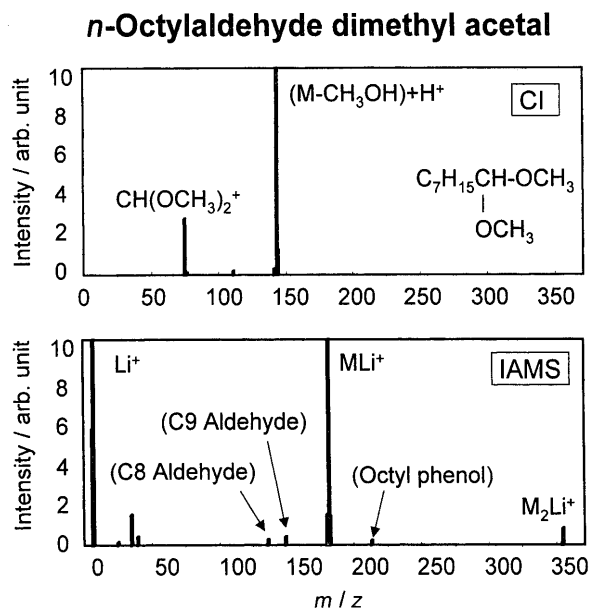


Fig. 17 Mass spectra of *n*-octylaldehyde dimethyl acetal by CI and IAMS

5・2・9 アセタール *n*-オクチルアルデヒドジメチルアセタールの CI (上段) 及び IAMS (下段) マススペクトルを Fig. 17 に示す。CI は比較的分子イオンが出やすいが、反応活性なアルコール・エーテル・アセタールなどはイオン化の際に水やアルコールなどが脱離し分子イオンが出現しない。特に、アルコール製造での副生成物である *n*-オクチルアルデヒドジメチルアセタールは、類似した EI フラグメントパターンを示す物質が多く、両イオン化を併用した GC/MS でも同定が困難である。しかし、IAMS ではフラグメンテーションなしに分子イオンのみを検出しており、混入している不純物も容易に確認することができた。

5・2・10 テルペン IAMS によるテルペン類の測定結果を Fig. 18 に示す。マススペクトルは試料導入前のバックグラウンドが差し引かれている。環境測定などに使われているプロトン移動反応は CI の一種なのでフラグメンテーション発生の可能性があり、例えばテルペン類の同定は困難となっている。IAMS ではテルペン類でもフラグメンテーションは発生せず、モノテルペン類である α -pinene と cineol を独立して計測することができた。

6 新展開

6・1 1 Pa 用新機種

以上述べてきた IAMS は、イオン化室の圧力を 100 Pa としているが、低サンプリング圧あるいは高速応答・微小サンプリング流量の要求を満足するために 1 Pa でも動作できる新機種が既に開発されている。Fig. 19 に 1 Pa 用新機種の構造図と概観を示す。100 Pa のガスは Li^+ 減速の機

Terpene

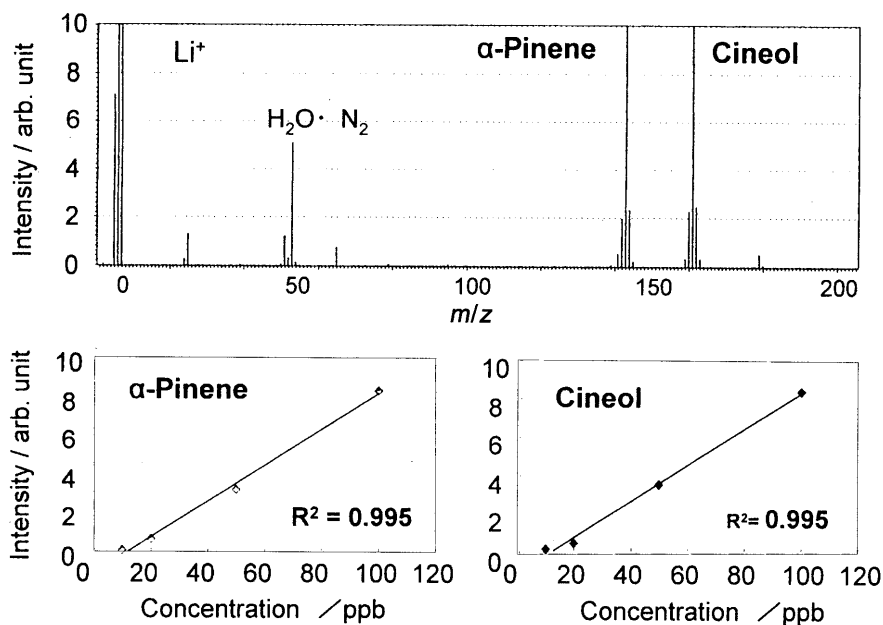


Fig. 18 Mass spectrum of terpene group and calibration curves of its components

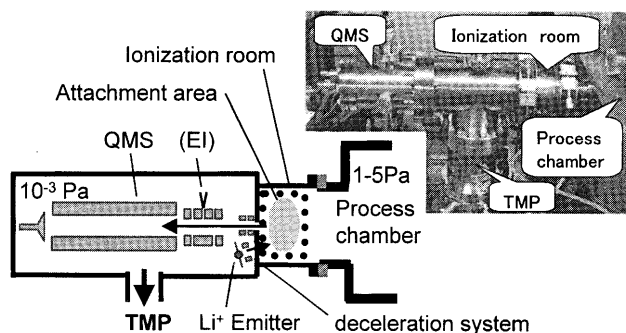
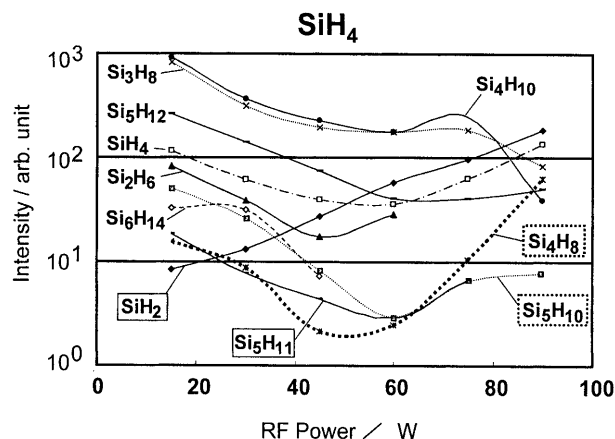


Fig. 19 The exterior and schematic structure of the apparatus of new IAMS for low-pressure sampling

能も担っているため、1 Pa 用新機種では電界によって Li^+ を減速させている。 Li^+ ・アダクトイオンが U 字軌跡を描く反射型イオン源は Li^+ 減速だけでなく、イオン化室の小型化やエミッターの汚染防止などに有効となっている。 TMP は 1 台となり、装置サイズは 100 Pa 用の半分以下となった。

1 Pa 用新機種の詳細な計測特性は評価中であるが、フラグメントフリー特性は維持しており、流量は 100 Pa 用装置に比べ 2 けた減の 0.1 ml/min、最小検出濃度は 3 けた増の 0.1~1 ppm、最小検出量は 1 けた増の 10^{-15} mol/s 台、応答は 1 けた減の数秒程度となっている。また、 H_2O など高濃度成分の悪影響は軽減されている。1 Pa 用装置は希釈試料には検出感度の不足があるものの、GC との結合や熱分析あるいは試料量の少ない測定、不安定成分の *in-situ* 測定などに適応する。

Fig. 20 Dependence of signal intensities of by-products from SiH_4 plasma on RF power
The vertical axis is log arithm.

半導体製造で多用される低圧プラズマの計測例を二つ示す。いずれもプラズマが発生しているチャンバーに 1 Pa 用新機種を直接接続し、放電電力の依存性が測定された。縦軸は対数表示である。原料を SiH_4 とした中性種の挙動を Fig. 20 に示す。ラジカル (SiH_2 , Si_5H_{11}) や不飽和結合の重合物 (Si_4H_8 , Si_5H_{10}) などの変化が明りように示されている。原料を $c\text{-C}_4\text{F}_8$ とした中性種とイオンの挙動を Fig. 21 に示す。 $c\text{-C}_4\text{F}_8$ がプラズマによって半分に分解された C_2F_4 ガスは、放電電力が上がるにつれて激減するが、イオンはあまり変化していない。 C_2F_4 が更に分解された CF_2 ラジカルも同傾向となっているが、ラジカルの減少は

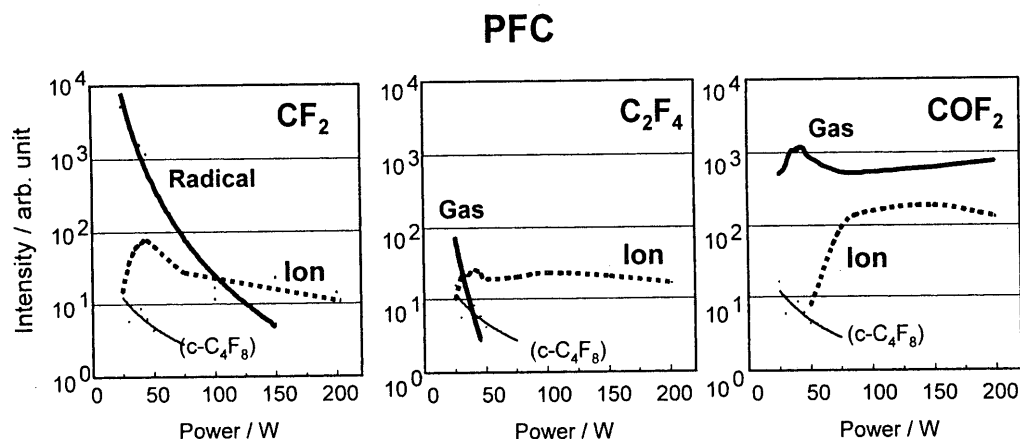


Fig. 21 Dependences of signal intensities of by-products from *c*-C₄F₈ plasma on RF power
The vertical axis is log arithm.

緩やかとなっている。また、生成に酸素供給を必要とする COF₂ ガスはこれらとは全く異なる変化をしている。

6・2 課題と対策

今後の新たな展開のために必要な課題とその対策案・見通しについて述べる。

6・2・1 検出限界の向上 現状の検出限界では、環境測定などにおける低濃度成分には濃縮が必要となる。しかし、現状装置での Li⁺エミッターの輝度、付着効率、アダクトイオンの輸送効率、イオン検出法などには改善の余地があるため、将来この課題は解決されるものと期待される。

6・2・2 水・溶媒の影響 試料が多量の H₂O を含む場合、導入配管の一部を -25℃ に冷却して 0.1% 以下に除水する方法が有効となっている。溶媒は測定成分との気化温度の差を利用して除去することができる。また、高濃度成分の悪影響が少ない 1 Pa 用新機種を使用する方法もある。

6・2・3 同質量成分の区別 異性体や同質量数の成分に対しては、第一質量分析計で選別した分子のフラグメントイオンを第二質量分析計で計測する MS/MS が有効になると思われる。また、EI によるフラグメントイオン計測を同時に行い、その両データをコンピュータ処理することによって区別することも可能であろう。

6・2・4 質量分離能力の向上 質量分析計として飛行時間 (TOF)・磁場セクター・イオンサイクロトロン共鳴 (ICR) などを使用すれば、フラグメントフリーかつ高質量数・高分解能を実現することができる。ミリ原子質量単位まで分解可能な質量分析計であれば前項の同質量対策にもなる。なお、ESI などのように多価イオンが発生すれば高質量分子の測定が簡便となるが、現在までに IAMS で多価イオンが観測されたことはない。

6・2・5 成分による感度差 構造の簡単な成分では感度が大幅に低下しており、特に不安定物質など標準試料が入手できない成分では定量測定が不可能となる。このような成分に対しては Gaussian などの量子理論に基づいたコンピュータシミュレーションによって Li⁺アフィニティを計算し⁴⁶⁾、Fig. 4 による相関関係から感度を算出して半定量的な検討を行うことができる。

6・2・6 装置のダウンサイジング 100 Pa 用装置は小型冷蔵庫程度となっているが、反射型イオン化室を採用した 1 Pa 用新機種では検出限界は悪くなっているものの半分以下のサイズとなっている。反射型イオン化室を 100 Pa にも適用可能のように改良できれば、検出感度を落とさずに小型化できると期待される。

6・2・7 液体・固体試料への適用 現状では気相試料のみに有効となっているが、液体・固体試料であっても孤立分子に気化することができれば適用可能となる。例えば、難揮発性の液体試料ではスプレーや超音波、固体試料ではレーザー脱離や集束イオンビーム (FIB) などの利用が考えられる。

6・3 将来像

以下に IAMS の将来像とそのため解決すべき課題を示した。

6・3・1 直接測定 (ガス・揮発性) 現状でも GC なしの直接導入による混合物測定は行えるが、検出限界が改善できれば更に濃縮なども省いた前処理なし・GC なしの「直接測定」を実現することができる。直接測定では、現 GC/MS で多くの手間・時間を費やし、精度・信頼性も損なっている前処理を省き、しかも結果を瞬時に得ることができる。これは、あえて言えば「ダイレクト & リアルタイム GC/MS」となる。

6・3・2 現場測定 肩掛けのハンドキャリアでラボ用

とそんな色のない測定器が実現できれば、大気・土壌の現場測定用としてたいへん有用となる。これによると現状の把握だけでなく、汚染源の追跡・確定、対策の検討、更に対策結果の確認など能動的な対応を行うことができる。

6・3・3 中性活性種 燃焼・爆発や大気化学反応などにおいて中性活性種・ラジカルは重要な役割を果たしているが、その挙動はほとんど知られていない。サンプリングも含めた課題が達成できれば、IAMSはこの解明の有効な手段となり得る。

6・3・4 GC-IAMS 幅広い分野での標準測定法となっているGC/MSの高性能化も期待できる。有機合成技術の急速な進展によりEIフラグメントパターンのライブラリーが追いつかない新物質やCIでもフラグメンテーションする成分は多くなっているが、これらに対してGCと結合したGC-IAMSは非常に有用となる。

6・3・5 直接測定(液体・固体・エアロゾル) 前処理なし・LCなしの“ダイレクト&リアルタイムLC/MS”が実現できれば、これはGC/MS以上に劇的な展開を生み出すであろう。固体試料に対する前処理なし測定は“マトリックスフリーMALDI”と言うべきものとなり、同様な展開が期待できる。またパーティクルのサンプリング・狙い撃ち課題を達成できれば、有機系のエアロゾル測定にも適用が可能となる。

7 結 語

IAMSは、試料分子に Li^+ を付着させてイオン化し質量分析を行う方法であり、開裂なし(フラグメントフリー)で分子イオンピークを検出することができる。 Li^+ の減速と余剰エネルギーの吸収のためにイオン化室は100 Paの N_2 雰囲気となっており、生成されたイオン(アダクトイオン)は差動排気系を経て高真空領域にある質量分析計に輸送され計測される。イオン化は、 Li^+ と試料分子の「衝突」、アダクトイオンのエネルギー的な「安定化」、安定化したアダクトイオンから Li^+ が脱離する「逆反応」、真空壁などへのアダクトイオンの「消失」の各過程を経る。感度は、通常の有機成分では「衝突」「消失」により、付着力が弱い簡単な構造の成分では「逆反応」により決められる。また、原子数の少ない分子では「安定化」の影響を受ける場合がある。 N_2 の感度を1とすると通常の有機成分の感度は 10^5 倍となり、成分間の感度差は1けた以内となっている。検出限界は1 v/v ppb程度であり、直線性は6けたに及ぶ。マトリックス効果は基本的に無視できるが、水や溶媒など高濃度成分により全体の検出感度が低下することがある。長時間安定性もよく、検量線により精度の良い定量分析が行える。

IAMSではフラグメントフリーによりGCなしの直接導入が可能となっている。このため、有機合成における熱不

安定物質を含む不純物、高分子材料の熱分解/脱着ガスの温度依存性、自動車排ガスの時間変化などを高精度に測定することができる。また焼成・化学プラントなど産業プロセスでのモニタリングや真空プロセスでのラジカル測定を行うことができる。シックハウス・災害などの迅速・現場測定にも可能性がある。実際の測定例としては、従来方法では困難であったガソリンと軽油、フタル酸エステルの同族体などの差異判別が容易に行えた。また、1 eV以下の結合エネルギーしか持たない金属錯体やCIを併用しても同定が困難なアセタールの測定も行うことができた。

イオン化室圧力が1 Paの新機種が開発されており、真空プロセスだけでなく小型・小流量・高速応答によりGC結合や熱分析あるいは不安定成分の*in-situ*測定などに好適となっている。今後、検出限界や装置サイズについては改善の見込みがある。同質量分子の区別についてはMS/MS、また質量数範囲・分解能についてはTOFなどの採用により解決できる。液体・固体試料への適用についてはレーザー脱離などに可能性もある。これらの課題が達成できれば、“ダイレクト&リアルタイムGC/MS”とも言えるべき前処理なし・GCなしの直接測定、ハンドキャリアによる現場測定、燃焼・爆発・大気化学反応などにおける中性活性種の測定、より確実な定性分析が行えるGC-IAMSなど新しい展開が可能となる。更には、液体試料に対する“ダイレクト&リアルタイムLC/MS”や固体試料に対する“マトリックスフリーMALDI”の可能性も期待される。

なお、本論で紹介した研究の一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の基盤技術研究促進事業として行われた。また、フタル酸エステル類の試料提供には(独)産業技術総合研究所、CVDクリーニングのデータ取得には地球環境産業技術研究機構(RITE)、アセタールのデータ取得には三菱化学(株)のご協力を得ました。ここに深く感謝します。

文 献

- 1) F. H. Field, J. L. Franklin: “*Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions*”, (1957), (Academic Press, New York).
- 2) J. R. Chapman: “*Practical Organic Mass Spectrometry*”, 2nd edition, (1993), (Wiley and Sons, London).
- 3) F. Field, M. Munson: *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3289 (1965).
- 4) H. D. Beckey: “*Principles of Field Ionization and Field Desorption Mass Spectrometry*”, (1977), (Pergamon, London).
- 5) J. B. Fenn: *Science*, **246**, 64 (1989).
- 6) R. B. Cole: “*Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Fundamentals, Instrumentation and Applications*”, (1997), (Wiley-Interscience, New York).
- 7) M. Karas, F. Hillenkamp: *Anal. Chem.*, **60**, 2299 (1988).
- 8) J. L. Beauchamp: *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **22**, 527 (1971).
- 9) P. Kebarle: *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **28**, 445 (1977).

- 10) T. D. Mark, A. W. Castleman, Jr.: *Advan. At. Mol. Phys.*, **20**, 65 (1984).
- 11) 岩瀬啓一郎, 中村 恵, 藤井敏博: *真空*, **44**, 655 (2001).
- 12) M. Sablier, T. Fujii: *Chem. Rev.*, **102**, 2855 (2002).
- 13) T. Fujii, M. Ogura, H. Jimba: *Anal. Chem.*, **61**, 1026 (1989).
- 14) T. Fujii: *Anal. Chem.*, **64**, 775 (1992).
- 15) T. Fujii, K. Syouji: *Phys. Rev. A*, **46**, 3555 (1992).
- 16) T. Fujii, K. Syouji: *J. App. Phys.*, **74**, 3009 (1993).
- 17) T. Fujii: *Chem. Phys. Lett.*, **191**, 162 (1992).
- 18) T. Fujii: *Phys. Rev. E*, **58**, 6495 (1998).
- 19) T. Fujii, K. Syouji: *J. Phys. Chem.*, **97**, 11380 (1993).
- 20) T. Fujii, M. Kareev: *J. Appl. Phys.*, **89**, 2543 (2001).
- 21) T. Fujii, K. Syouji: *Phys. Rev. E*, **49**, 657 (1994).
- 22) T. Fujii: *J. Appl. Phys.*, **82**, 2056 (1997).
- 23) T. Fujii, H. S. Kim: *Chem. Phys. Lett.*, **268**, 229 (1997).
- 24) T. Fujii: *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 733 (1999).
- 25) T. Fujii, J. Muraki, S. Arulmozhiraja, M. Kareev: *J. Appl. Phys.*, **88**, 5592 (2000).
- 26) M. Kareev, M. Sablier, T. Fujii: *J. Phys. Chem.*, **104**, 7218 (2000).
- 27) T. Fujii, N. Arai: *Astrophys. J.*, **519**, 858 (1999).
- 28) M. Nakamura, K. Hino, T. Sasaki, Y. Shiokawa, T. Fujii: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A19**, 1105 (2001).
- 29) P. C. Selvin, T. Fujii: *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 2248 (2001).
- 30) T. Fujii, S. Arulmozhiraja, M. Nakamura, Y. Shiokawa: *Anal. Chem.*, **73**, 2937 (2001).
- 31) T. Fujii, M. Nakamura: *J. App. Phys.*, **90**, 2180 (2001).
- 32) T. Fujii: *Mass Spectrom. Rev.*, **19**, 111 (2000).
- 33) R. H. Staley, J. L. Beauchamp: *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5920 (1975).
- 34) T. Koizumi, N. Kobayashi, Y. Kaneko: *J. Phys. Soc. Japan*, **43**, 1465 (1977).
- 35) N. Takata: *Physical Review A*, **10**, 2337 (1974).
- 36) G. H. Wannier: *Bull. Syst. Tech. J.*, **32**, 170 (1953).
- 37) M. McFarland: *J. Chem. Phys.*, **59**, 6620 (1973).
- 38) W. Lindinger: *J. Chem. Phys.*, **62**, 3517 (1975).
- 39) R. P. Creaser: *J. Phys.*, **B7**, 529 (1974).
- 40) P. Langevin: *Ann. Chem. Phys.*, **5**, 276 (1905).
- 41) G. G. Gioumoussis, D. P. Stevenson: *J. Chem. Phys.*, **29**, 294 (1958).
- 42) T. Su, M. T. Bowers: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **12**, 347 (1973).
- 43) L. Bass, T. Su, W. J. Chensnavich, M. T. Bowers: *Chem. Phys. Lett.*, **34**, 119 (1975).
- 44) 平岡賢三: *質量分析*, **28**, 185 (1980).
- 45) E. W. Rothe, R. B. Bernstein: *J. Chem. Phys.*, **31**, 1619 (1959).
- 46) B. J. Smith, L. Radon: *Chem. Phys. Lett.*, **245**, 123 (1995).

要 旨

有機成分をフラグメントフリーで計測できるイオン付着質量分析法について総合的に報告した。まず、装置の説明と Li^+ 付着によるイオン化メカニズムを考察した後、計測特性について詳述し、検出限界 $1 \text{ v/v ppb} \cdot 10^{-16} \text{ mol/s}$ 以下、リニアリティ 6 けた以上などが示されている。次に、特長となっている直接導入による熱不安定物質・熱分解ガス・排ガス・中性活性種あるいは同族体・金属錯体などへの応用例を紹介した。また、低圧・小流量・高速応答により真空プロセスやガスクロマトグラフ (GC) 結合に好適な新機種の装置と応用例が示されている。最後に、今後の新展開として、検出限界や装置サイズなどの技術課題とその対策案、及びこれらの達成時に期待される“ダイレクト & リアルタイム GC/MS”とも言うべき前処理なし・GC なしの直接測定・現場測定などの新展開について述べた。