

図 5.5 イオン源ハウジングに装着された EI イオン源 (JEOL AccuTOF GCx 型質量分析計)

各部位の電圧は、左側の真空フィードスルー端子から供給される。イオン源の右斜め上 (2 時の方向) からはガスクロマトグラフ、右斜め下 (4 時の方向) からはリザーバー導入系が接続している。ハウジング正面に装着されるフランジ (写真には写っていない) の真空ロックを介し、紙面の手前から奥の方向へと直接導入プローブを挿入、イオン源中央の開口部から試料を導入できる。イオン源排気用のターボ分子ポンプは下方の保護網直下にある。

5.2 試料の導入

試料の導入には、各々の分析対象化合物に適した**試料導入系** (sample introduction system, sample inlet system もしくは inlet) を選ぶ。直接導入プローブ (direct probe)、リザーバー導入系 (reservoir inlet system)、ガスクロマトグラフ (gas chromatograph) のみならず、液体クロマトグラフ (liquid chromatograph) が EI イオン源に接続されることもある。どの導入系が適しているかは、分析対象試料に依存する。大気圧の状態にある試料を EI イオン源の高真空へと移送できることは、すべての導入系に共通して必要な基本的機能である。表 5.1 に概略を示す。

EI のみではない

下記の試料導入系は化学イオン化 (CI, 第 7 章) などでも使用される。

表 5.1 EI マススペクトロメトリーのための試料導入系

導入系	機能または動作原理	試料
リザーバー・参照用試料導入系 直接導入プローブ (DIP)	加熱リザーバー中で試料蒸気を発生 分析対象試料を微粒子または薄膜の状態で加熱や冷却が可能なガラスもしくは金属の試料管中に入れて測定	低から中程度の沸点の液体 固体、ワックス状の試料、もしくは高沸点の液体
フラッシュ加熱式直接導入プローブ (DEP)	抵抗加熱可能なフィラメント上に分析対象試料を微粒子もしくは薄膜として載せて測定	極めて揮発性が低い固体、とくに熱に不安定なもの
ガスクロマトグラフ	カラムから溶出される試料をイオン源内に直接導入	揮発性化合物の混合物
液体クロマトグラフ	粒子ビームインターフェースを介して接続	EI には適しているものの極性が高いために GC では分離できない分析種

5.2.1 リザーバーもしくは参照用試料導入系

極めて揮発性の高い試料は、参照用試料導入系（reference inlet system）もしくはリザーバー導入系が適している¹⁹⁾。精密質量測定に際し内部質量校正に用いる質量校正（参照）用物質を分析対象試料と別途に導入すること（3.6節）がこの導入系の目的とするところであり、その名称の由来となっている。これを用い、パーフルオロトリブチルアミン（perfluorotributylamine：PFTBA）やパーフルオロケロセン（perfluorokerosene：PFK）のようなフッ化炭素類をイオン源に導入することができる。

参照用試料（リザーバー）導入系は、気体、溶媒、あるいは溶媒と同程度に揮発性の高い試料（後述の直接導入プローブではイオン源に導入することはできない）に対しても用いることができる。とくに便利なのは、装置のチューニングや、長時間のMS/MS測定を用いたイオン化学に関する実験に際して連続的な信号がほしい場合である。また、混合物中の成分は分画されることなくイオン源に導入されるので、各成分の分圧がそのままスペクトルに反映される。この性質は石油産業においてよく利用される。

参照用試料導入系には、通常、マイクロシリンジを用いて数 μL の液体試料を注入する（図5.6）。分析種が器壁に吸着することを防ぐと同時に、測定後の試料の排気を促進するため、内部はあらかじめ加熱されている。試料は長時間加熱状態に保たれるので、参照用試料導入系の使用は熱に安定な分析種に限定するべきである。

参照用試料導入系の基本的な構造と機能は、

- 80～200℃に加熱した状態に保てる容量30～100 mLの容器
- 試料を導入するためのセプタム注入口もしくは類似の機構
- イオン源への流路接続、切り離しが可能な切替弁と、イオン源ハウジングに流入する試料分圧を調整できるニードル弁
- 測定終了後の試料を除去するための粗引き弁（ロータリーポンプやダイアフラムポンプのラインを介して排気）

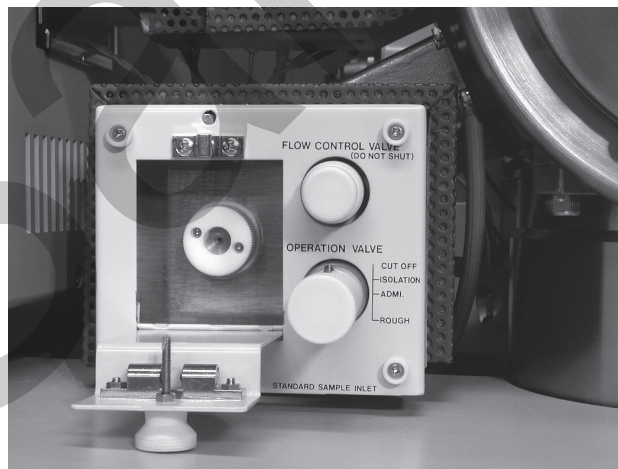


図5.6 JEOL JMS-700のリザーバー導入系

セプタム注入口のカバーを開いた状態。操作バルブにより、排気、イオン源との切り離し、イオン源への接続状態へと切り替えられる。ニードル弁により、試料流量の調節が可能である。この装置では、リザーバー導入系は、イオン源ハウジング（右上）とGC（左）の間、GCからイオン源への試料移送ラインの下方に設置されている。

特殊なりザーバー導入系

ステンレス製のものを以外に、触媒的な分解や混合物試料成分の選択的吸着を減らす目的で、**全ガラス製加熱導入系** (all-glass heated inlet system : AGHIS)^{20,21)} やテフロン被覆りザーバー導入系が市販されている。同じ目的で開発されたものに、**動的バッチ導入系** (dynamic batch inlet system : DBIS) がある。この導入系では、試料はりザーバーからキャピラリーを通してイオン源内に移送される。キャリアガス (H_2 , He) を用いると、極めて広い沸点範囲の混合物を分画せずに移送できる²¹⁾。液体導入系 (liquid introduction system) もりザーバー導入の1つの変形で、数 μL の液体は一種の“マイクロ DIP”を用いてイオン源内に導入される²²⁾。

5.2.2 直接導入プローブ

質量分析計のイオン源内に固体試料を導入するため、当初はイオン源の中に試料を置いた後に装置に組み込み加熱するといった方法がとられた²³⁾。測定ごとにイオン源を開け閉めすることは、労力、時間の両面で日常的測定には不適であった。それに対し、現在の**直接導入プローブ** (direct insertion probe もしくは direct inlet probe : DIP, 図 5.7) を用いて、0.1~2 μg の分析対象試料が入った微小な試料管をイオン源近傍に導入する方法は、はるかに便利である。DIP は 1950 年代後半に考案され、1960 年代中盤には広く使われるようになった^{24~26)}。

DIP は試料管を保持できる先端部をもったステンレス製の棒である。棒の表面は導入口の O リングとの間で真空漏れを起こさないように研磨されている。プローブは、イオン源の真空を保てるように工夫されたプローブ導入口 (真空ロック, vacuum lock)²⁶⁾ を通してイオン源へと導入され、試料管を保持した先端部がイオン源ブロックに接するまで押し込まれる (図 5.8, 図 5.9)。そして、導入された分析対象試料が試料管から直接イオンボリューム内へ気化していく間にスペクトルが測定される。一般に、試料管保持部は、試料を強制的に気化させる目的で 500 $^{\circ}C$ くらいまでの加熱が可能となっているが、試料が気化せず加熱により分解してしまうこともある。1000 $^{\circ}C$ までの加熱が可能で高温用の特別なプローブも入手可能である。近年の直接導入プローブは、毎分 5~150 $^{\circ}C$ の一定速度で昇温が可能なヒーター²⁷⁾ や、イオン電流によって制御されるヒーター²⁸⁾ を備えている。



図 5.7 EI, 化学イオン化 (CI), 電界イオン化 (FI) に用いられる DIP

(a) ガラス製の試料管は温度制御が可能な銅製のプローブ先端部に保持される。内部には、ヒーター、熱電対、冷却水循環機構が入っている。イオン源の高電圧に触れるプローブ先端は、白色のセラミック絶縁体により、オペレーターが触れる操作部から絶縁されている。(b) 水冷用配管が付いた JEOL JMS-700 型質量分析用の DIP の全体像。