

図 8.3: FI/FD イオン源の FI モード (a) と FD モード (b) の概念図。見やすくするためにエミッターとカウンター電極の間隔は誇張されて描かれている。文献 [34] より許可転載。©Springer-Verlag, Heidelberg, 1991.

### 8.3 フィールドエミッター

#### 8.3.1 金属製ワイヤーエミッター

初期の FI 測定では、鋭利なタングステン針の先端で高い電界強度を得ていた [2,4,5]。その後は、刃状電極のエッジ部分 [35] や、直径数ミクロンの金属製ワイヤーが用いられるようになった。通常の動作条件下で同じ電界強度を発生させるのに、滑らかな刃状電極の表面は滑らかなワイヤーの表面より 2 桁程度小さくする必要があるため、ワイヤーを用いたエミッターが有利である (図 8.4)。単純なワイヤーエミッターは非極性分析種 [36] や電解質分析種 [37] の電界脱離に用いることができる。しかし、極細のワイヤーは比較的もろく、イオン源内で放電が起きると破損する。カウンター電極などに相当する部品表面を研磨して、放電の原因となり得る尖った箇所がワイヤーエミッター近傍に存在しないようにする必要がある [38]。

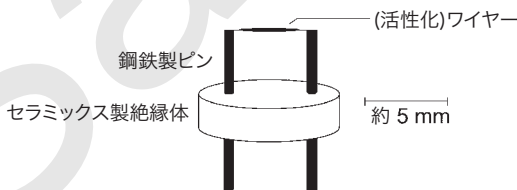


図 8.4: ワイヤーエミッター。エミッター支持ピンを介して高電圧と電熱用の電流が供給される。

#### 8.3.2 活性化エミッター

エミッターの電界強度は、表面に樹枝状の微小細針 (ウィスカー, whiskers) を生成することで飛躍的に増大する。そのための工程はエミッター活性化として知られている。FI-MS と FD-MS は高品質を再現できるエミッターを必要としており、そのた

め活性化工程には多大な関心が払われてきた。純粋なベンゾニトリル蒸気による  $10\ \mu\text{m}$  のタングステン線の高温活性化には 3~7 時間を要する [39] が、活性化処理中に高電圧の極性を反転させると時間の短縮が可能になる [40]。また活性化試薬にインデン、インデン、インドールまたはナフタレンを用いれば、活性化処理時間はさらに短縮できる [41]。ベンゼン蒸気の存在下で高電界中の高温処理 ( $600\sim 900^\circ\text{C}$ ) を数秒間行うことで、炭素繊維、タングステン、および白金エミッターをきわめて単純かつ高速に活性化できる [36,42]。純粋なベンゾニトリルやインデンを用いて、カスタム化した特性を持つ炭素ウィスカーをエミッター上に形成する活性化処理は商業的に利用されている (図 8.5)。微小細針の成長は、放電しているカソード上でのヘキサカルボニルタングステン  $\text{W}(\text{CO})_6$  の分解によっても達成できる [43]。成長中のタングステン針の先端に効率よくイオンを引き込む自律的な機構が示唆されている [43]。活性化したエミッター表面と単一のウィスカーの走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope: SEM) 画像は、それ自体が印象的な美しさを持つ [40,41,43-46]。

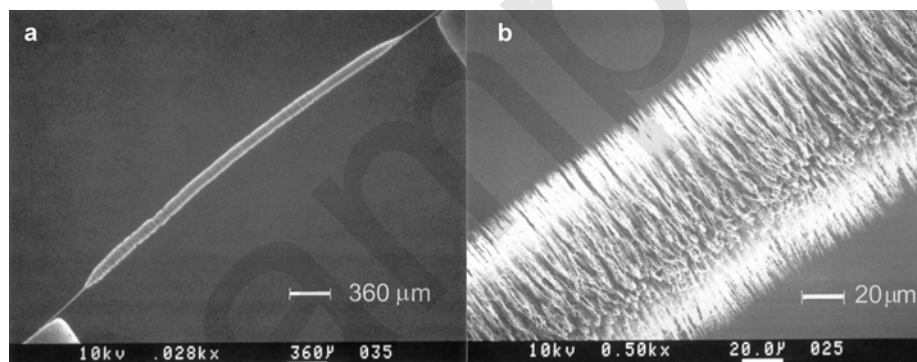


図 8.5：活性化したタングステンワイヤーエミッターの SEM 画像. (a) 支持部付近の細いタングステン線と、ウィスカーに覆われた中央部が見える全体像. (b) ウィスカーを鮮明に映した中央部の拡大像. Carbotec, Bergisch Gladbach, Germany の厚意により掲載。

活性化したタングステンワイヤーエミッターに代わるものも知られているが、あまり普及していない。コバルトやニッケル [44,47]、銀 [48] も、電気化学的にワイヤー上に蓄積させて活性化 FD エミッターを作成できる。機械的に強靱で効率のよいエミッターは、金コートした直径  $60\ \mu\text{m}$  のタングステン線またはタンタル線の表面に、シランガス中で微細なシリコンウィスカーを成長させることによって製造できる [45]。グラファイト棒を切断して微細な結晶を表面に露出させると、その鋭利な形状がイオン化に十分な電界強度を与える [49]。

### 8.3.3 エミッター温度

エミッターは支持部を介して電流を通電することにより加熱できる。エミッター加熱電流 (emitter heating current : EHC) に対してエミッター温度を精密に較正することが重要である [50,51]。実際の温度はエミッターの材質だけでなく、エミッターの直径や長さ、それにウイスキーの長さや面密度にも依存する。炭素ウイスキーを生やしたタングステンエミッターについての便利な目安を示す (図 8.6)。クリーニング目的での焼き出しは、直径  $10\ \mu\text{m}$  の活性化タングステンエミッターの場合は通常  $50\sim 60\ \text{mA}$  で、直径  $13\ \mu\text{m}$  の同様のエミッターの場合は通常  $80\sim 100\ \text{mA}$  で行われる。

実用上、一定電流でのエミッターの適度な加熱は FI 測定中の表面への吸着抑制に用いられる。FD-MS ではエミッターからの分析種の脱離を促すため、一定速度 ( $1\sim 8\ \text{mA min}^{-1}$ ) での昇温がよく用いられる。過剰なイオン脱離に起因する放電を避けるため、エミッションによるエミッター加熱制御は有用である [52-54]。さらに、測定に先立って、エミッターの焼き出し ( $2\sim 5\ \text{s}$ ,  $800\sim 1000\ ^\circ\text{C}$ ) でエミッターのクリーニングを行うことが大切である。

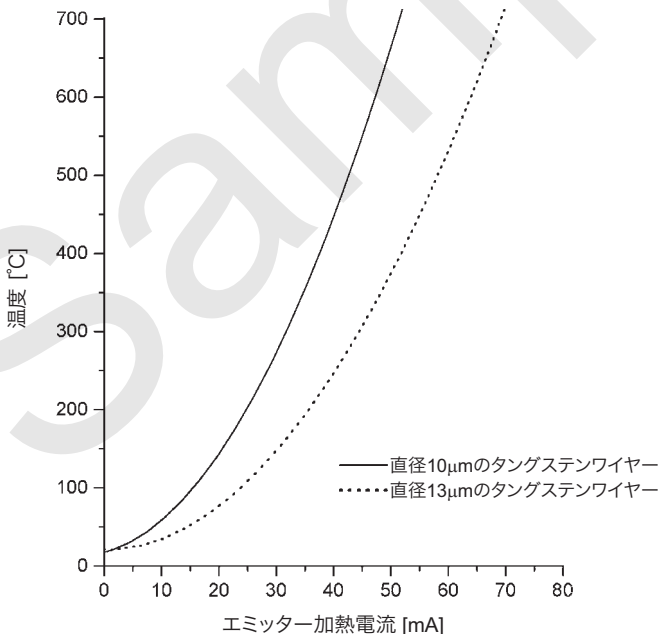


図 8.6: カーボン針で  $10\ \mu\text{m}$  と  $13\ \mu\text{m}$  のタングステン線を活性化したエミッターの EHC-温度較正曲線。Carbotec, Bergisch Gladbach, Germany の厚意により掲載。

### 8.3.4 活性化エミッターの取り扱い

活性化処理後の材料は金属製ワイヤーというよりもむしろセラミックスのようになるので、活性化ワイヤーエミッターはさわめてもいい。操作中にシリンジの針先でわずかに触れただけでも、また放電によっても、エミッターワイヤーはすぐに破損する。したがってエミッターの正しい取り扱いが必須である [21]。その要件は、(1) 持つときはピンセットを用いて丈夫なセラミックスのソケットまたは両方の支持ピンをつかむ。(2) 初めて使用する前にエミッターを脱ガスして清浄にするための焼き出しを行う。(3) 分析種を塗布するときはエミッターワイヤーに液面だけが接触するようにして液滴を移送する (図 8.7)。(4) 通常は試料導入口に挿入する前に溶液を蒸発させる (図 8.8)。(5) 高電圧は高真空が完全に回復してから印加し、測定完了後に遮断する。(6) 試料残渣を除去するための焼き出しは高電圧遮断時のみ行う。正しい取り扱いを遵守すれば、エミッターは約 20 回再利用できる<sup>訳者注 1)</sup>。

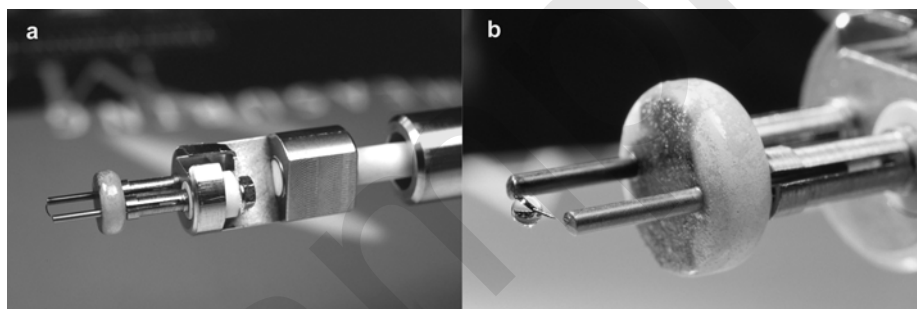


図 8.7 : FD プロブ。(a) 日本電子製プロブチップのエミッター支持部。(b) マイクロリットルシリンジを用いて載せた 1~2  $\mu\text{l}$  の試料溶液が形成する液滴。

#### ノート

分析種の溶液を塗布する際は、エミッターを溶液に浸してもよいし、マイクロリットルシリンジを用いてエミッター上に 1~2  $\mu\text{l}$  の液滴を移送してもよい [46]。後者はより再現性に優れ、エミッター支持部の汚染を防ぐ方法である。シリンジを操作する特殊な微動装置 [15] を利用できるが、器用な人は少し経験を積めば手作業で行える。

訳者注 1 エミッター保護と分析部汚染防止の点から、高電圧遮断時の焼き出し操作を推奨する。ただし、これではエミッターに残留しているアルカリ金属類は完全に除去できないので、高電圧印加のまま焼き出しすることもある。その際は  $\text{Na}^+$  または  $\text{K}^+$  のピークを確認しながら、消えるまでゆっくり手動で昇温して焼き出しする。

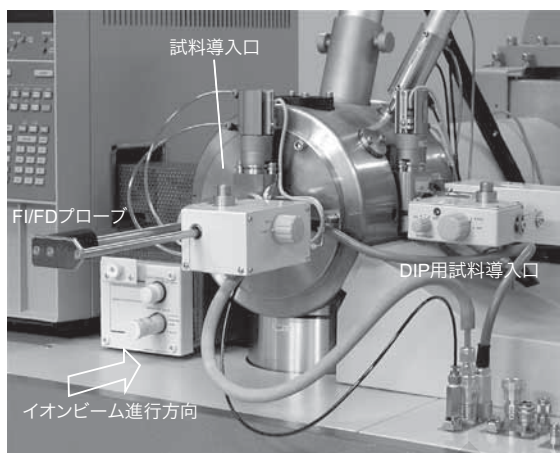


図 8.8：試料導入口に挿入した FD プローブ。一般的に FD プローブは軸方向に挿入し，FI 測定用に直接導入プローブ (DIP) も挿入できるようにしている。エミッターワイヤーは磁場セクター型質量分析部のビーム軸に対して垂直に向けられている。

### 8.3.5 液体注入電界脱離イオン化

FD-MS に適していると考えられても，エミッターに塗布する際に空気あるいは水と反応して直ちに分解する分析種は多い。不活性な環境にしたグローブボックス内でエミッターに試料を塗布するなどしても，試料導入口に挿入する前にエミッターをプローブに装填しなければならないので，問題の解決にはならない。さらに通常，FD イオン源のパラメータは使用するエミッターを用いて最適化する必要があるので，初めから試料を塗布したエミッターは実用的ではない。

ソース内液体注入 (in-source liquid injection : ISLI) FD という名称で登場した液体注入電界脱離イオン化 (liquid injection field desorption ionization : LIFDI) は，反応性分析種の FD-MS における技術革新であった [55]。これは分析種の溶液を不活性な条件下で取り扱うことができるので，測定を始める前に分解するおそれがない。試料溶液はイオン源の真空の吸引力だけによって溶融シリカキャピラリーを通り輸送され，毛細管現象と吸着によってエミッター全体に行き渡る。このわずかな体積 (約 40 nl) の溶媒は数秒以内に蒸発する。試料はエミッターの「裏面」から供給されるので，測定時にキャピラリーを取り去る必要はなく，またイオン源内部でエミッターを調整し直す必要もない (図 8.9)。このため，試料を入れ替える際に真空を破ることなく，またイオン源の収束を毎回調整することなく，エミッターを繰り返し利用できる。LIFDI は測定の迅速化にも役立ち，通常の FD-MS よりも約 10 倍早い。つまり，取り扱いが難しい試料への利用に限定されず [29]，LIFDI はエミッターに試料を塗布する繊細な作業を省力化する。

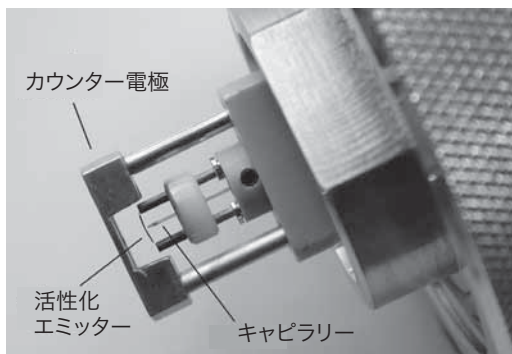


図 8.9 : LIFDI のプローブ。溶融シリカキャピラリーが活性化エミッターの「裏面」へ試料を供給する。この装置では、カウンター電極は FD プローブの一部になっている。Linden CMS, Leeste, Germany の厚意により掲載。

## 8.4 FI スペクトル

FI マススペクトルは通常、分子イオンの強いピークだけで、フラグメントイオンが存在しないか、わずかにしか現れないパターンで特徴づけられる [7,11,12]。特に非極性の低質量分析種の場合、FI-MS は分子イオンが得られる質量分析法として用いることができる (図 8.10) [56]。この特徴から FI-MS が石油産業における炭化水素の標準的な分析法になっている [6,9,10,13,26,56-58]。

一見すると便利に見えるが、FI スペクトルにおけるフラグメントイオンピークの不在は構造情報の欠如も意味する。もし、同位体パターンに基づく元素組成の推定以上の情報を望むならば、衝突誘起解離 (collision-induced dissociation: CID, 2 章 12.1 参照)

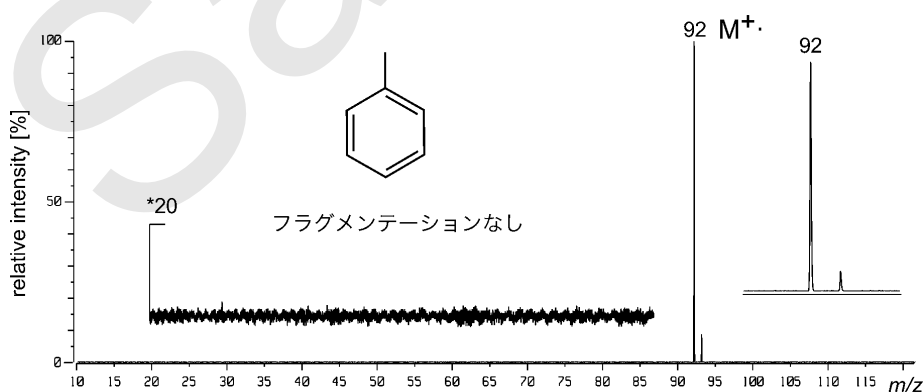


図 8.10 : トルエンの FI スペクトル。分子イオンとその同位体だけが観測されている。(電界イオン化で生成したトルエン分子イオンの CID プロダクトスペクトルは 2 章 12.1 に、トルエンの EI スペクトルは 6 章 4.3 に示されている。)