

# 理化学研究所 ニュース

Jan.—1971

No. 28

## 質量分析

### —原理と装置—

質量分析とは原子分子を質量別に分離して検出することをいう。この場合、原子あるいは分子の質量の精密測定が目的のこともあれば、単にある質量の成分の存在を確かめればよいこともあり、また成分の質量別存在比の測定が重要な場合もある。いずれにしても、粒子を質量別により分けるには、質量に依存する測定可能な物理量を捉えるようにすればよいが、それには原子分子が中性のままではどうにもならないので、まず被測定物すなわち試料のイオン化から話が始まる。

質量分析装置とは、イオン化された試料を電場、磁場のもとに置いて、イオンの質量別挙動を捉えてその質量別分析を行なう装置をいう。具体的にいうと、たとえば試料イオンのすべてに一定の速度 $v$ を与えて走らせ、これを磁場内で運動量 $mv$ 別に軌道が分れるようにすると、イオンは質量別に空間的に離れて捉えられ測定される。あるいは、試料イオンのすべてに一定の運動エネルギー $\frac{1}{2}mv^2$ を与えるよう加速すると、質量 $m$ の小さい軽いイオンは速く走ることから、適当な距離においてイオンの到着を待ちうけていれば、イオンは質量別に時間的に離れて捉えられ測定される。こう考えてみると、要するに質量分析装置とは一般にイオンについてその速度 $v$ 、運動量 $mv$ および運動のエネルギー $\frac{1}{2}mv^2$ の3量のうち、いずれかの2つ

の量を知るように仕組んだ装置であるということになる。したがって、すでに原理的に装置の種類は多様であって、さらにこれにその具体化の方法、変形などを考えると、一概に質量分析装置と称してもかなり多種多様である。

### —実用の装置—

このように、考えられる装置の種類は多いが、実用ということになると、色々な観点から機種が選択され限定される。まず、質量分析については一般に僅少の質量差をも明確に分別されることが要求されよう。この分別能力を装置の分解能という。また、与えられた試料から得られる装置内のイオン流の強度が大きいほど測定が容易で正確に行なわれることから、装置の感度が問題にされる。さらにまた、質量分析装置に限ったことではないが、装置は再現性がよく信頼度の高いことが大切である。大体以上のようなことと、さらに装置を何に使うかという使用目的の点から、とくに軽量小型を第一義とするような場合を除いて、またとくに反応の過度現象を観測しようとする場合などは別として、一般に質量分析装置といえ、大きな磁石の両側にイオン発生源とイオン検出部を設けたいわゆる磁場偏向型を指すのがふつうである。われわれの研究室にある5台の装置も、他の研究室にある合計6~7台の装置もすべてこの形式であって、とにかく最も精密で正確な質量分

析の期待される装置である。

### —質量分析の研究—

わが国の質量分析学会は昭和28年に誕生した。その頃から質量分析の研究が本格的になったわけで、それ以来たしかに目覚ましい発展を続けてきた。最初は当然装置が問題で、したがって勿論メーカーも含めて主として装置屋が活躍した。そして、よい装置が出来るようになってくると、舞台は自然にユーザーにまわり、いまでは分子構造の決定とか月の石の成分とか、要するに化学畑が賑かである。この推移は海外においても同様であり、また他の分析機器の歴史をみても同じことであろう。

一般に装置を純粹に道具として扱う人は、往々にして、関心事は装置の入口と出口であって、中味はカタログに書いてあると思うようである。質量分析装置もたしかに分析機器の1つとして、間違いなく運転されておればよいという場合が多い。しかし、考えてみると、装置の出口に答を出すのはその中味であるから、これは少々乱暴な話で、またまことに勿体ない。質量分析装置自身実に多種多様な問題をはらんでいる恰好の研究対象であり、貴重な実験装置である。このことは他の多くの単なる分析機器にはみられない特異性であるときえ思われる。したがって、装置の研究が新しい現象の捕捉解明を可能にする可能性は今後にも十分残されている。いままでも、たとえば今日の分子構造決定への利用の途は、装置を手中の実験道具として使いこなし、装置の中で何が起っているかを追跡した人によって開拓されたのである。日本では原子質量の決定と、分析のための分析にもっぱら使われていて、質量分析装置が物理実験装置として見つめられていないと海外から指摘されたことは残念である。

### —われわれの研究—

われわれは戦後間もなく質量分析計の研究を始めた。始めはとにかく装置を作ることが問題で、何台か作り、外部にも出した。色々問題があったが、とくに装置の電気・電子回路に力点を置いて、増幅回路、安定電源、あるいは質量スペクトル検出方式などについて研究した。現在研究室には、組立中のものを入れて大小5台あるが、一番大型のものは静電場と磁場を組合わせた二次二重収斂方式のもので、分解能10万を予定している。中型と小型の2台にはイオン流の立体集束に関する計算の結果を設計にとり入れた。

5台の装置はそれぞれ構造、性能が異なるが、装置を作ること、作って何かを分析することが目的ではなくて、装置に色々な話をさせたいというのがねらいである。たとえば、イオン源の構造、材料あるいは作動条件と質量スペクトル、分析管内の気体の脱吸着、イオンと分子の衝突、イオン化の過渡現象、イオンの軌道、二次電子の放出、不安定イオンの崩壊等々、手をかえ品をかえて迫れば装置は様々な白状をしそうである。そのために、われわれは敢て時間をかけて装置を手ずから作り、飼い馴らして自家菜籠中のものとしようとしている。電気力線図を頭に描きながらスリットを削る、これこそ実験の醍醐味であるが、もちろん結果は実用面のお役に立てたい。幸か不幸か、質量分析装置をもっぱらこのような角度から取り上げている所は極めて少ない。楽しみでもあり、緊張する次第でもある。

(電子計測研究室・主任研究員・江副博彦)

## 松の話

黒板塀の粋な見越の松と云い、銭湯の泥絵に画かれた三景の松にしる、我国の風物詩と松とは切っても切れない関係にある。松とは一般には最もポピュラーな赤及び黒松を指しているが、広い意味の松科植物 (Pinaceae) は、我国だけでも約20属60種の多きを数え、地球上の森林の約を1/3独占して木材資源としては極めて重要なものである。松の祖先は、地球上に姿を現した最初の種子植物で、今から実に三億年前といわれている。代表的なものに、山間の「あかまつ」、海辺の「くろまつ」、五葉の「ひめこまつ」、クリスマス「もみ」、北海道の「えぞまつ」一見して松とは見えない「つが」例外的に秋、落葉する「からまつ」等が知られている。(我々研究室も、これら代表松を理研中央グラウンド東斜面に植林した。)

常盤木の松のイメージからか、葉木としても『松、柏は百木の長たるもので松は猶ほ公の如く、柏は伯の如し(本草綱目)』と珍重され、最近巷間に喧伝される松葉の効力の真疑はともかく、漢方、民間薬に用いられている。又利尿作用を有する生薬「茯苓」の邦産ものは、赤又黒松の3~5年経た切株の根に寄生する菌核であると云う。

松の特長は、他の植物に比して、松カサ(球果)による繁殖形態と、樹幹にベトリと分泌される松ヤニにある。私共の研究室に於ける10年来のテーマは、この松ヤニに焦点を置いている。松の幹の内部に松ヤニを含んだ樹脂管が走っており、これが機械的な切傷によって流れ出し、空気に触れると粘調になり最後に固化する。松ヤニの松に対する生理的な役割は、極めて興味あるが、目下全く不明である。この松ヤニは、揮発性物質(テルペン油)と残留物(ロジン)に分離され、その採集方法により「ガムロジン」(松の幹より人工的採集した生松ヤニより)、「ウッドロジン」(伐採切株より)及「トル油ロジン」(パルプ製造クラフト法工程中より)の名称として市販されている。残念な事に日本の浅い林業政策を反映してか、現在これら松ヤニは総べて輸入(主に中共、米国)にたよっている。文献によると松ヤニの利用は人間の文明の開始と共に始まったと云われ、宗教に結びついた薫香料、又消毒遮断用として医学にも用いられたらしい。又古代より婦人の身辺を飾った「琥珀」も土中深く姿を潜め、化石化した松ヤニの化身である。現在に於ても、製紙工業(サイズ剤)、石鹼、印刷インキに用いられ又接着剤、ハンダ付など、多方面に利用されているが、松ヤニがそこで如何なる役割を果しているかは不明な点が多い。一方テルペン油も昔より油画、香料に用いられ、現在ではその主成分 $\alpha$ -ピネンが合成カンファールの出発原料に重用され台湾に於ける樟腦の独占を打破っている。

私共が松の成分研究の一環として、先ず松ヤニを選んだ理由は、以上の様に工業的に利用されており、又安価に大量入手出来る松ヤニを新しい形で開発利用できないかと云う事である。松ヤニの所謂 Harz (樹脂) 状の形状からは何とも敬遠したくなる様な代物であるが、実は手におえないどころか、松ヤニは種々美しい化合物を高率で含んでいる。この含有物の中で化学的にみてジテルペンと云うグループに属する樹脂酸の一群が最も代表的なものである。

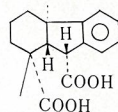
松ヤニは漢方で用いられ又悪所通いの坊主が病氣封じに用いた民間伝承もあるが、一般には強い生理活性は見られない。しかし面白い事には構造的に見て松ヤニの主成分樹脂酸と近縁なものに強い生理活性を示すものが多い。即ち昔、北海道のアイヌが矢毒に用いた「トリカブト」の根に含まれる一連のジテルペンアルカロイド(真島、落合)や植物成長ホルモンとして現に極めて脚光を浴びているジベレリン群(篠田、住木)があり、昔より理研に關係ある研究者によって仕事が進められてきた。

そこで私共は手始めに松ヤニからこれら強い生理活性を示す天然物への化学的変換を試みた。勿論それ自体を、出来るだけスマートに合成する事も重要な目的であるが、これら複雑な立体構造を有する天然物を一素材として仕事を進めると唯、頭の中だけで考えていたのでは、及びもつかない新しい反応やめずらしい生理活性を有する化合物を発見する事がある。この様に発見した現象を基礎的な一般問題にまで引き下げる事も極めて重要であろう。

最近私共の研究室で出会った面白い一例を話すと、よくある事でコルペンをひっくり返して内容物を手に付けたまま食堂に行った。そこで偶然手をなめてその強烈な甘さを発見した。その化合物は実際に合成してから半年の間誰もその強い生理活性に気付かなかったわけである。その構造式は左に示したものであり立体構造のみが異なる異性体3種も同時に合成していたが全く甘くなく、構造と生理活性の微妙さに打たれたものである。

この甘みは従来の人工甘味料に比して強く構造的に独自であり、その点現在検討中の毒性試験の結果が待たれるわけである。この様な発見は現在の知識を頭だけでひねってみても何も出てこないものではなからうか。

理研に於ても、実に50年前に松ヤニの乾溜成分の研究が行われていた(飯盛ら・理研集報2, 561 (1923)。その論文の緒に『(樹脂油)は実質並びに用途に於て殆んど取るに足らぬものであって……進んで其用途を新方面に啓かんことを期して此研究に着手した』とあり、内容



的にはその時代の科学的背景を反映して、全く異なっているがその意図するところは偶然似ており感慨深い。

松の木のみを通じて以上の如く過去、現在と更に将来を展望する時、実に大きな問題がそこにある事を知る。日本は木材需要が将来共に増大していく傾向にあるにもかかわらず回転率が悪いと敬遠され世界一の外材輸入国であり森は荒廃しつつあると聞く。更に追打をかける様に戦後急激に起ってきた松クイ虫の被害は目を覆う現況で、理研敷地内の松もこの虫の攻撃を受けて枯死寸前のものが多い。又田子の浦「ヘドロ」と騒がれている製紙

工業の廃棄物も樹脂がその一部を担っているのではなかろうか。私共は将来共に松ヤニに始まった研究を松科全体の系統的成分研究に進めたいと思っている。或いはこの様な基礎研究が上記の如き社会問題を解決し、文字通り白砂青松にもどす鍵を与えてくれるかも知れない。又食欲をそそる「まつたけ」も赤松林にのみ発見され、松の成分との関係も充分考えられる。この様なロマンチックな夢も私共研究者の意欲を沸き立てている。

(有機合成化学研究室・主任研究員 田原 昭)

## ◇理研シンポジウムのお知らせ

次のシンポジウムが開催されます。ふるってご出席ください。(図書・発表課編集係担当)

- ◎テーマ 半導体へのイオン注入
- と き 2月22日(月) 10:00~17:30  
23日(火) 10:00~18:00
- ところ 当所会議室
- 講演者 西松 茂, 藤迫光紀, 吉田 功,

池田隆英, 岸野正剛, 野田, 光石知国(以上日立中研). 阿部敏雄, 大村八通, 藤沼功一, 谷田和雄,(以上東芝). 伊藤科次, 大泊 巖, 久代俊行(以上早大). 鶴島稔夫,(電総研). 古川静二郎,(東工大). 弓場愛彦, 蒲生健次, 青木和徳, 升田公三, 岩木正哉,(以上阪大) 伊藤憲昭,(名大). 藤本文範,(東大). 難波進,(当所)の各氏



### 「適正規模」

2年ぶりに帰って来てあらためて驚いたのは緑の少ないことです。たしかに街路樹もたくさん植えてあるし、団地にも木が植えてありますが何となく生気がありません。車のラッシュはあるいは東京以上かと思えるパリで青々とした緑が街路樹をかざっているのを見ると、問題は車の排気ガスだけでなく、植物の密度が少ないということにもあるのではないかという気がします。また、ある種鳥が生きのびる為には、ある程度の個体数とその集団にないといけないと思いますが、ある街路樹の近くにある植物の数が圧倒的に違うことが、東京とパリの差かもしれません。こうし

た現象は研究活動の上にもみられるような気がします。活発な研究活動をしている研究所では、きまっていくつかのグループが競争的共存をしています。最近のようにコミュニケーションの手段が発達しても自分の近くにいつも討論と競争の相手がいるというのは一番いい刺戟のようです。その点からみると、わが理研では、一分野一研究室という分野もあり、適正規模という点で問題もあるように思われ、従って、いわゆる研究室の壁といったことについては、よほど注意しなければ、東京の街路樹と同じようなことになってしまうのではないかと、まだボケている頭でそんなことを考えたりします。

(サイクロトロン研究室・研究員土坪宏道)