

液体イオン化-タンデム質量分析計によるクラスターの研究 有機溶媒、水の影響とCollision Induced Association

土屋 正彦 (横浜国立大学、首都大学東京)

1. はじめに

液体イオン化質量分析法は液体表面のクラスターの分子組成分布が測定できる唯一の方法である¹⁻³⁾が、今回タンデムMS (Exrel CMS, TMAX 2000) に改良した液体イオン化 (LPI) イオン源を接続することにより、より明確なData が得られるようになり、また第一MS (Q 1) で観測されるイオンが衝突室を通り抜けてQ 3で観測されるまでの間に、試料蒸気と結合して (Collision induced association, CIA), より大きな クラスターが生成することを見出した。アルコールやアセトニトリルなど溶媒は、極く微量の水の存在によってクラスター組成が変化するので、水の影響と合わせて報告する。

2. 液体イオン化MS/MS

2.1 装置、改良点 液体表面のクラスターを測定するのに、影響する因子が種々あるが、ピンホール (イオンがMSに入る入口) に対する針先端 (試料導入部) の位置が特に重要であることがわかった。従来、ガラス製の円筒を使用していたため、針先端の状態が正確に見えていなかったので、ガラスブロックを用い、かつCCDカメラによって拡大した像を見ることにより、針先端の位置が正確に設定できるようになった。その結果、針にかける電圧 (VE) および試料流量 (Fs) の影響が明確になり、液体表面で急速にクラスターの組成が変化する (蒸発するために) こと、bulk でできるだけ近いところを測定する条件、針先端 (液体表面) で発光や放電が起る条件などが明確になった。イオン源周辺の概略図をFig.1に示す。

この新しいイオン源タンデム質量分析計に直結することにより、生成したイオンのCIDスペクトルを測定することによって、イオンの構造に関する情報が得られた。また水やアルコールなど水素結合性を持つ化合物では、真空中 (10^{-5} Torr) でもイオン分子反応 (Collision induced association) によりQ 1より大きなクラスターがQ 3で観測されることがわかった。

2.2 発光と放電 ピンホールに対する針先端の位置は、観測できるスペクトルパターンおよびイオン量に影響するので、三次元ステージで適正位置に

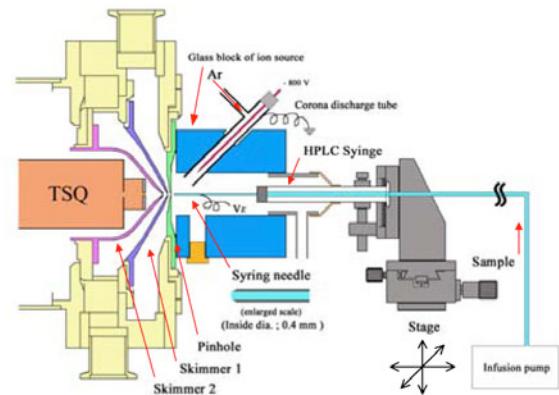


Fig.1 Schematic diagram of new LPI ion source for measuring clusters with a device (a needle of a microsyringe) for introducing a liquid sample.

合わせる必要がある。針電圧 (VE) を上げるとイオン量が増加するが、CCD カメラで針先を観測していると mass spectra 測定が可能なイオン量になると、針先端に淡い発光が見えるようになりVEの増加と共に急速にイオン量が増す。しかし、ある程度以上になると放電 (atmospheric glow discharge?) が起り、クラスターが分解はじめる。さらに激しい放電が起ると、クラスターが消え Ar^+ (Ar_2^+ も見える)だけになる。従って淡い発光に注意することにより、最適なVEを決めることができる。

2.3 Background の水の影響 イオン源の後方 (ピンホールの反対側) を開放で測定すると空気中の水がイオン源内に入ってくるので水のクラスターの測定ができ、相対湿度と相関のあるスペクトルが得られることを、既に報告している⁴⁾が、アルコールやアセトニトリルなど有機溶媒のクラスターを測定しようとすると、微量の水がクラスター中に混合してしまうので、background の水を除く方法を検討した。検討結果を Fig.2 に示す。a) は空気中 (湿度19%) の水、b) シリコンゴムの薄いシート (厚さ0.5mm) を用いて、空気中の水がイオン源に入らないようにし、したがってイオン化用のボンベAr 中の水を測定、c) 同Ar 中の水を P_2O_5 (Sicapent) を充填したカラムを通して減少させた。この Ar を用いて以下の mass spectra の測定を行った。なお、d) は更に dry air を側管からイオン源に流して水を減らした場合で、 O_2^+ や $[\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}]^+$ が生成していることは、イ

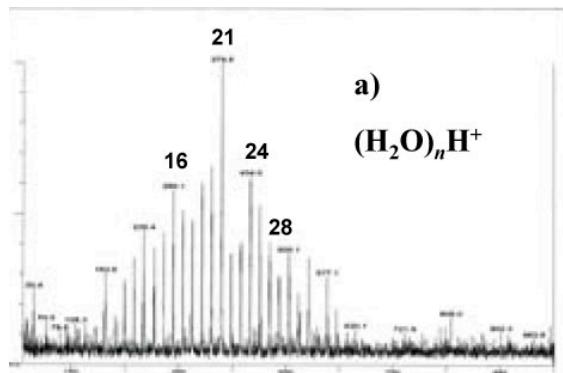


Fig.2 a) Water. In the air ; Relative humidity : 19%

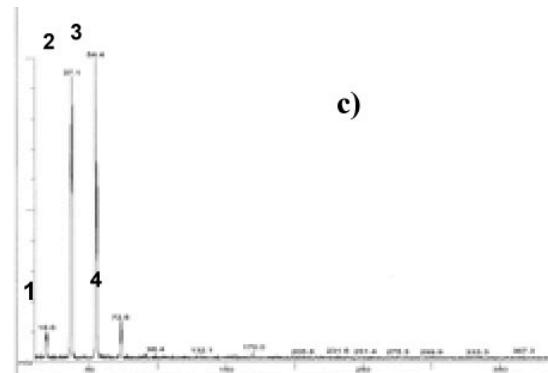


Fig.2 c) After reducing water in a cylinder Ar by flowing through a column packed with P_2O_5 (Sicapent[®])

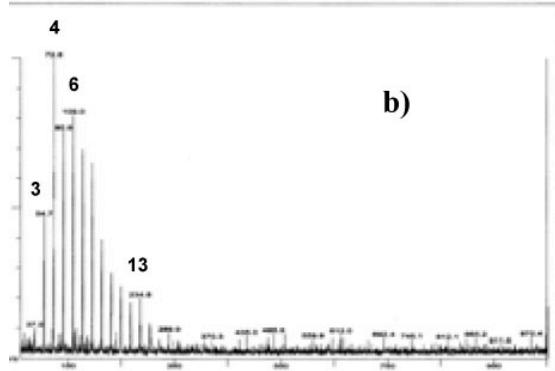


Fig.2 b) Water In a cylinder Ar (low purity)

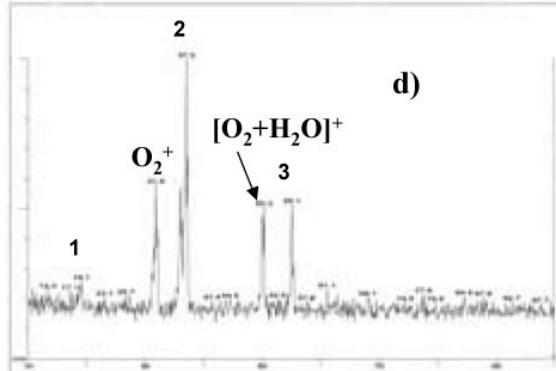


Fig.2 d) After reducing Water by flowing dried Air (200mL/min) into the ion source + dried argon by Sicapent[®]

オン化反応上興味ある結果である。

なお、mass spectraの測定方法は既報²⁾のとおりである。なおここには 10~30 scan の平均mass spectraを示してある。

3. 測定例

3.1 純エタノール (99.5%) 純エタノールについて backgroundの水が最も少ない場合 (Fig.2 c) に相当) を Fig. 3 に、多少の水がある場合 (Fig. 2 b) に相当) を Fig. 4 に示した。どちらも $(C_2H_5OH)_m(H_2O)_nH^+$ で表され、m (エタノール分子数) が9まではエタノールのみ (n=0) のクラスターが観測される。水が入ったイオンはm>6で、8-1, 9-1, 10-1, 10-2 などが観測される。Fig.3 のピーク強度から単純に計算したモル比 (水/ エタノール) は 0.036 で濃度 (エタノール99.5 mass/mass) から計算したモル比 (0.013) より大きいが、これらの水和クラスターが液体中に存在し、それより多い部分は処理中などに外部から入ると考えられる。Fig.4 は、外部の水はエタノールの大きなクラスターと結合していることを示している。

エタノールの流量の影響をFig. 5 と 6 に示す。流量が 20 L/h 以下の場合はQ 1で測定したマススペクトルとQ 3で測定したそれとはほとんど同じ (Fig. 5) であるが、流量を増すとFig. 6 のように Q 3で大きなクラスター (m~24) が観測されるよ

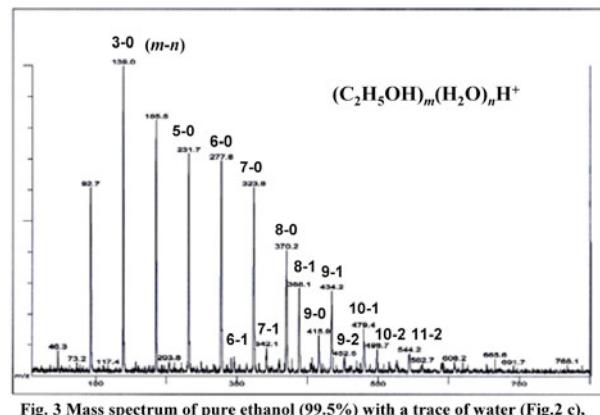


Fig. 3 Mass spectrum of pure ethanol (99.5%) with a trace of water (Fig.2 c), observed by Q1. V_E : 1.10 kV, F_s : 20 μ L/h

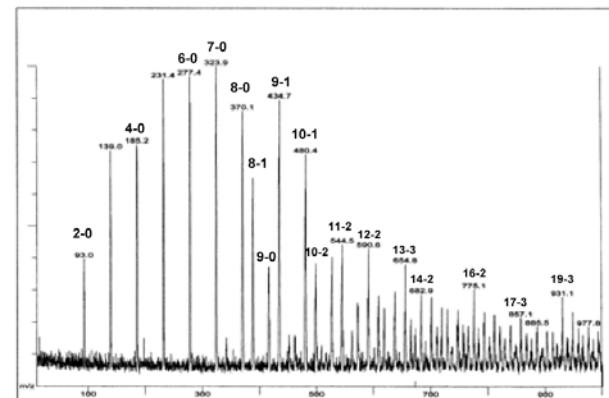
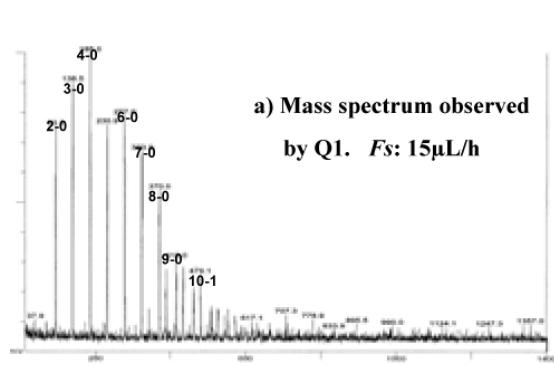
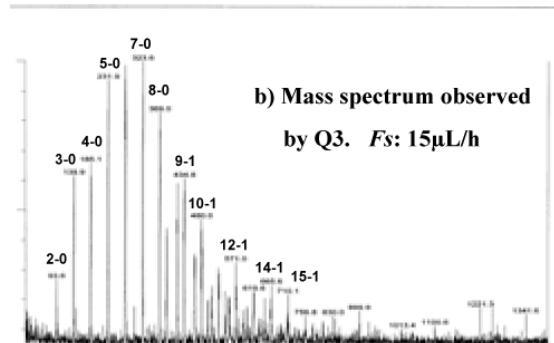


Fig. 4 Mass spectrum of the ethanol with a small amount of water (Fig.2 b) observed by Q1, V_E : 1.10 kV, F_s 30 μ L/h.



a) Mass spectrum observed
by Q1. $F_s: 15\mu\text{L/h}$



b) Mass spectrum observed
by Q3. $F_s: 15\mu\text{L/h}$

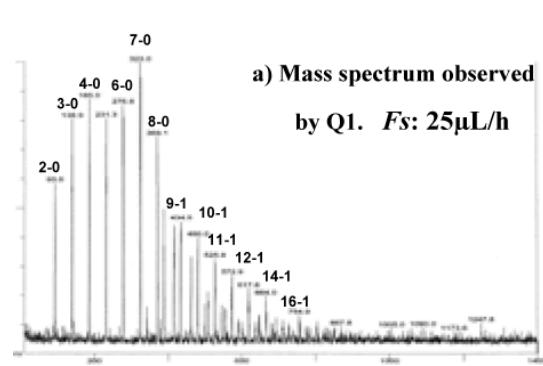
Fig.5 Influence of sample flow rate. ($V_E: 0.98\text{ kV}$)

うになった。どちらの場合もイオンはQ1で観測されているものと同じはずなので、イオンがQ3まで進む間にエタノール蒸気（流量を増すことによりピンホールを通過して真空中に入る量が増す）とassociation（イオン一分子反応）を起こして大きなクラスターを生成する、といえる。

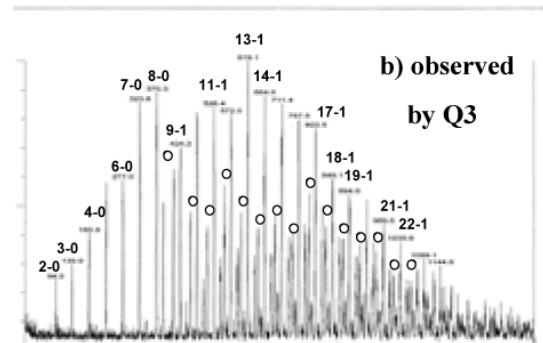
同様な現象は水、メタノール、プロパノールなどでも観測されたが、ヘキサン、ヘプタン、アセトニトリル、アセトンなどでは観測されなかつたので、水素結合が極めて重要な役割をしており、水やアルコールでは、真空中(3×10^{-5} Torr)でも分子間に水素結合が生成することがわかる。このような現象は Collision induced association (CIA) とよぶことができよう。なお、クラスターが大きいほど余分なエネルギーが分散して thermalize するので、このような大きなクラスターが液体中にも存在することが示唆される。

3.2 アセトニトリル

純アセトニトリル(99.5%) のマススペクトルを、backgroundの水が最も少ない (Fig. 2c) 場合を Fig.7 に、少量の水を含む (Fig. 2b) 場合を Fig.8 に示す。Fig.7 はアセトニトリルのみのクラスターは2量体(base peak)まで3量体はほとんど観測されない(ただし脱水素イオンが $m=3, 4$ にある)が、水和イオン、 $(\text{CH}_3\text{CN})_m(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ 、は $m-n = 1-1, 2-1, 3-1$ が明瞭に生成している。Fig. 8 は水が微量



a) Mass spectrum observed
by Q1. $F_s: 25\mu\text{L/h}$



b) observed
by Q3

Fig.6 Influence of sample flow rate ($V_E: 0.98\text{ kV}$)

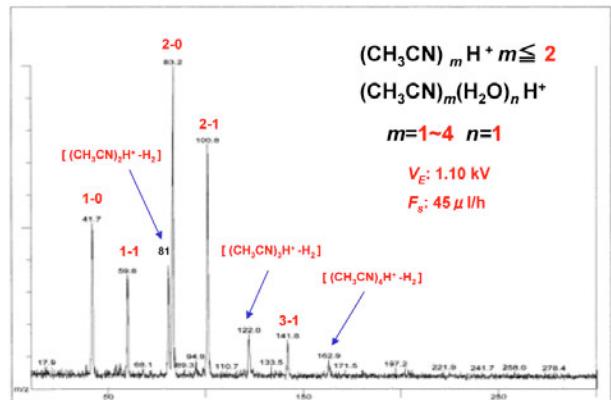


Fig.7 Mass spectrum of acetonitrile with a trace of water (Fig.2 c)
(observed by Q1)

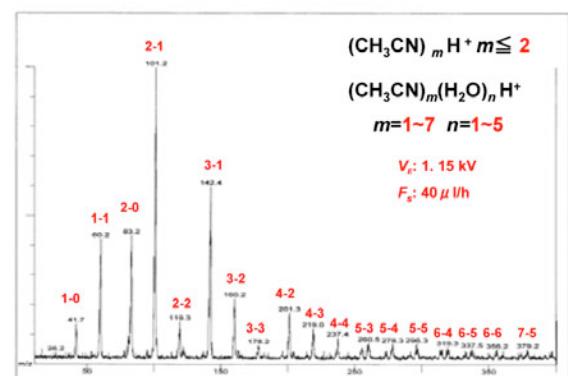


Fig.8 Mass spectrum of acetonitrile with a small amount of water (Fig.2 b)
(observed by Q1)

あると種々の水和イオン (3-1~3-3, 4-2~4-4, 5-3~5-5など) が生成することを示し、水が cluster formation に大きな役割を果たしていることがわかる。これはアセトニトリルには水素結合のsiteが1つしかないが、水には3つあることによるといえる。

クラスターの構造を推定するための測定と、構造計算 (MOPAC Ver. 6.03, AM1 Hamiltonian) を行った。Fig.9 に 3-1 のCID スペクトルを示したが、3-1 → 2-1 → 2-0, 1-1 に分解することがわかる。2-0 が生成することは、通常推定されるような core ion が H_3O^+ の3-1ではないことを示唆している。計算の結果をFig.10 に示したが、 H^+ はアセトニトリル分子に付加しており、3-1から 2-1, 2-0 が生成しやすい構造であることがわかる。2-1 や 2-0の構造の計算結果もこの構造を支持しており、マススペクトルと一致することは、これらの結果が事実を示している可能性が高いといえる。

比較のためにプロパノール、ヘキサン、ヘプタン、アセトンなどの測定も行い、それぞれ興味のある結果を得ているので、これらについても触れる予定である。

文献

- 1) M. Tsuchiya, Mass Spectrometry Rev. 17 (1998) 51-69.
- 2) M. Tsuchiya, et al., Int. J. Mass Spectrom., 235 (2004) 229-241.
- 3) M. Tsuchiya, Encyclopedia of Mass Spectrometry, Vol.8, Elsevier (2006) 378-388.
- 4) M. Tsuchiya, T. Tashiro, A. Shigihara, J. Mass Spectrom. Soc. Jpn. 52 (2004) 1-12.

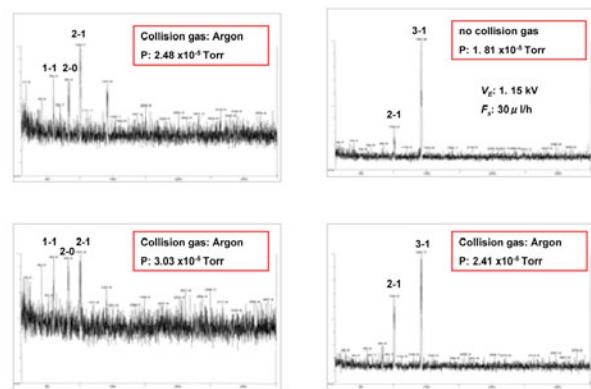


Fig.9 CID mass spectra of m/z 142 (3-1) of acetonitrile (observed by Q3)