

表 7.1 化学イオン化に関連する用語と略語

極性	方法	略語	解説
正	正イオン化学イオン化 positive ion chemical ionization (あるいは正の化学イオン化) 電荷移動 charge transfer	PICI (あるいは PCI) CT (あるいは CE)	厳密に言えば, CI 法とは偶数電子をもつ正イオンを生成する技術を意味する (プロトン化をさす場合もある). 電子の移動 (交換) で正のラジカルイオンが生成
負	負イオン化学イオン化 negative ion chemical ionization (あるいは負の化学イオン化) 電子捕獲 electron capture	NICI (あるいは NCI) EC (あるいは ECNI)	偶数電子の負イオンを生成するすべての CI 技術 厳密には, CI 法には属さない. しかし, イオン源の操作は NICI と同様

7.1.4 化学イオン化の感度

CI におけるイオン化は, 1 つあるいは複数の競争反応によるので, CI の感度 (1.6 節) は実験条件に大きく左右される. 得られた測定結果を相互に比較するうえで, イオン化用電子エネルギーと電流量に加えて, 試薬ガスの種類, 試薬ガス圧, イオン源温度などを感度のデータに併記することが重要である. 磁場セクター型質量分析計では, メタンを試薬ガスに用いた正イオン CI において, $R=1000$ で, ステアリン酸メチルの m/z 299 のプロトン付加分子に対して, $4 \times 10^{-8} \text{ C } \mu\text{g}^{-1}$ の感度が明記されている. この検出感度は, EI に比べて約 1 桁悪い. CI で生成する試料由来のイオン電流は EI よりも低くなる傾向にあるが, ほとんどの電流が $[\text{M}+\text{H}]^+$ あるいは $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ によるものなので, 分子の分子量情報と関連付けやすい. このため, 不純物が共存していても, EI に比べて分子量の決定が容易となる.

7.2 化学イオン化におけるプロトン化

7.2.1 プロトン源

二分子過程による $[\text{M}+\text{H}]^+$ の生成は, 自動プロトン化 (autoprotonation) あるいは自己 CI (self-CI) とよばれる. 自己 CI とは, 分析種自身がイオン化されて試薬イオンを生成する化学イオン化過程である¹⁷⁾. EI-MS においては, 自動プロトン化現象は好ましくない. 自動プロトン化による $[\text{M}+\text{H}]^+$ イオン生成は, イオン源内のガス圧の増加および温度の低下で促進される. さらに, $[\text{M}+\text{H}]^+$ イオンは試料分子が揮発性で, また酸性の水素原子をもつと現れやすくなる. このため, EI-MS で自己 CI が起こると, ^{13}C の同位体による炭素数の過大な見積もりにつながり (3.2 節参照), また, 1 u だけ大きな分子質量を与える恐れがある (図 7.6 および 6.2.7 項の窒素ルール参照). メタンやアンモニアを試薬ガスとして用いる CI-MS では, 自動プロトン化を積極的に起こさせることで試薬イオンを生成する.

化学電離

化学電離 (chemi-ionization) とは, 中性種同士の相互作用 (会合) で新しく結合が形成されることで内部励起状態の分子が生成し, この会合体から電子が脱離する (すなわちイオン化) 現象である. たとえば, $\text{CH}+\text{O} \rightarrow \text{HCO}^+ + \text{e}^-$, $\text{M}^* + \text{X} \rightarrow \text{MX}^+ + \text{e}^-$. 化学電離はイオン/分子反応には分類されない (ペニングイオン化, 2.1.3 項参照)^{8,18)}.

M^{*+} から $[\text{M}+\text{H}]^+$ への移行 ガス圧の増加によって自動プロトン化が起こり始めると, M^{*+} に対する

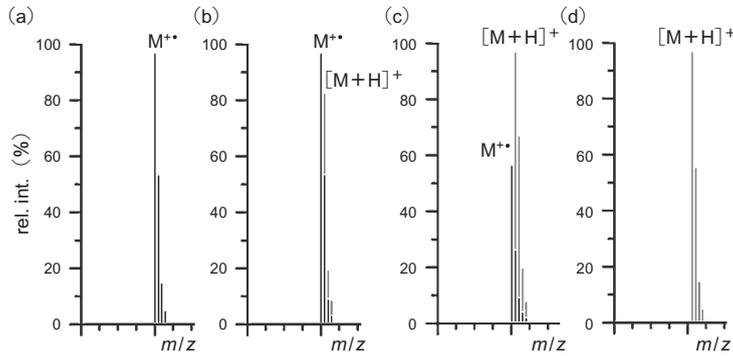


図 7.2 分子イオンのみを与えるマススペクトル（黒のピーク）からプロトン付加分子のみを与えるマススペクトル（灰色のピーク）への段階的变化
 (a) 正しい同位体パターンを示す純正の分子イオンピーク $M^{+\bullet}$. (b) わずかに $[M+H]^+$ が生成し $[M+1]$ の強度が増加, (c) ほとんどが $[M+H]^+$, (d) 純正の $[M+H]^+$ の同位体パターン. 純正の $M^{+\bullet}$ および $[M+H]^+$ のみが正しい同位体パターンを与える.

$[M+H]^+$ の相対強度が大きくなる結果, 炭素原子の数の過大評価につながる (図 7.2, 3.2 節参照). このため, 中途半端なガス圧での EI-MS 実験ではこの点に注意する必要がある. 具体的にいえば, EI においては CI が起こらないように試料の分圧を低く抑え, 逆に CI においては EI による試料分子の直接イオン化を抑えることが肝要である.

7.2.2 メタン試薬ガスプラズマ

メタンの EI マススペクトルについてはすでに述べた (6.1 節参照). メタンの圧力を EI の標準値である 10^{-4} Pa から 10^2 Pa まで上げていくと, マススペクトルが大きく変化する¹⁾. 分子イオン, CH_4^+ (m/z 16), はほとんど消え, 代わって CH_5^+ が m/z 17 に現れる¹⁹⁾. また, 高質量側に強い $C_2H_5^+$ (m/z 29) と $C_3H_5^+$ (m/z 41) などが現れる (図 7.3)^{20,21)}. 正のメタン CI マススペクトルは, イオン源内で連続的かつ競争的に起こる以下のような二分子反応で説明できる^{4,6,12)}.

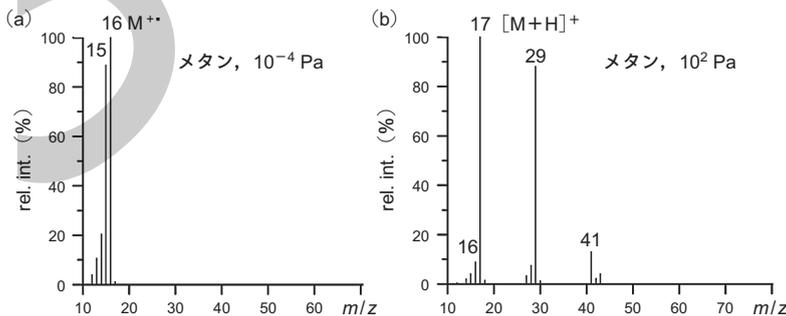
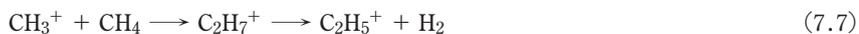


図 7.3 圧力の異なるメタンの電子イオン化 (EI) マススペクトル
 (a) 約 10^{-4} Pa, (b) 約 10^2 Pa. 後者は, メタン試薬ガスの典型的な正イオン CI マススペクトルとなる.



これらのイオン種は、EI 測定条件の低圧力から 25 Pa への増加で劇的に変化する。100 Pa 以上になると、相対イオン強度の圧力依存性はなくなり、これがメタンの CI マススペクトルとなる^{4,22)}。通常の CI 条件でのメタンガス圧 10² Pa では、イオンの相対強度がプラトー領域にあるので、再現性が得られる。CI は EI に比べてはるかにイオン源温度に敏感である。これは、CI 条件下では、イオンと分子間の衝突回数が大きく、熱平衡に向かう条件が温度に強く依存するためである。

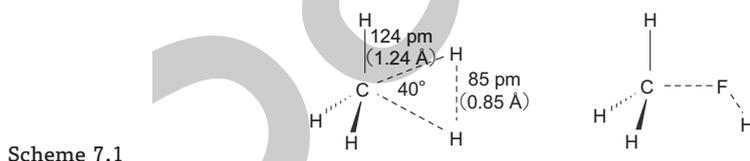
試薬ガスプラズマ

イオン化される試薬ガス中には、自由電子、プロトンに加え、そのほか多くのイオン種やラジカルが混在するので、試薬ガスプラズマといわれる。

7.2.3 CH₅⁺ とその関連イオン

メタン試薬プラズマで生成するプロトン付加分子 CH₅⁺ は、反応性に富む極めて興味深いイオンである。1991 年に、CH₅⁺ が Scheme 7.1 に示すような構造をもつと計算された¹⁹⁾。CH₅⁺ の化学的挙動は、CH₅⁺ が 2 つの水素原子と 1 つの炭素原子から構成される三中心二電子結合からなる安定構造をもつという計算結果と矛盾しない。

化学イオン化過程で CH₅⁺ イオンがガス分子と相互作用する際に、三中心二電子結合に関与する水素原子が、残りの 3 つの C-H 結合の水素原子とゼロ点振動で迅速な再配列を起こすと予想された²³⁾。また、C₂H₅⁺ を生成する C₂H₇⁺ 中間体 (式 (7.7)) の複数の構造異性体が議論されている^{20,21)}。プロトン化したフルオロメタンでは状況が異なり、弱い C-F と強い F-H 結合が形成される (Scheme 7.1 の右図)²⁴⁾。



Scheme 7.1

7.2.4 プロトン化のエネルギー論

分子 B のプロトン化されやすさ (塩基性度) は、分子のプロトン親和力 (proton affinity: PA) で定量的に議論できる (2.12 節参照)。プロトン化では、塩基分子 B_g とプロトンとの気相 (gas-phase: g) 反応を考える³⁾。



ここで、Bのプロトン親和力は、 $[\text{BH}]_g^+$ 生成の際のエンタルピー変化に負号を付したもの（すなわち反応熱）と定義される。

$$PA_{(B)} = -\Delta H_r^\circ \quad (7.13)$$

$PA_{(B)}$ 値が大きいほど、プロトン移動反応はより発熱性となる。

CIで試料分子Mをプロトン化するには、中性試料分子Mと、プロトンを供与する試薬イオン BH^+ （ブレinsted酸）の前駆体である（ブレinsted）塩基分子Bのプロトン親和力の大小を比較すればよい。反応が発熱性、すなわち $PA_{(B)} < PA_{(M)}$ であればプロトン化が起こりやすい。基本的に、反応熱 $(-\Delta H_r^\circ)$ は反応で生成した $[\text{M}+\text{H}]^+$ の内部（internal）エネルギーとして分配される^{14,25}。すなわち、 $[\text{M}+\text{H}]^+$ のもつ最小の内部エネルギーは以下のように近似できる。

$$E_{\text{int}[\text{M}+\text{H}]^+} \approx \Delta PA = PA_{(M)} - PA_{(B)} \quad (7.14)$$

$[\text{M}+\text{H}]^+$ イオンは $E_{\text{int}[\text{M}+\text{H}]^+}$ に加え、熱エネルギーを保有している。座右に各種分子のPA値を用意しておけば（表2.6）、試薬イオンが試料分子Mをプロトン化できるかどうか、またどの程度のエネルギーが $[\text{M}+\text{H}]^+$ に与えられるかなどを容易に見積もることができる。

反応例 C_2H_6 は試薬イオン CH_5^+ でプロトン化される。なぜなら、式(7.14)から、 $\Delta PA = PA_{(\text{C}_2\text{H}_6)} - PA_{(\text{CH}_4)} = 601 - 552 = 49 \text{ kJ mol}^{-1}$ となるからである。反応で生成するプロトン化エタン、 C_2H_7^+ は直ちに H_2 脱離を起こして C_2H_5^+ を生じる^{20,21}。テトラヒドロフランの場合、プロトン化反応はさらに大きな発熱を伴う： $\Delta PA = PA_{(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})} - PA_{(\text{CH}_4)} = 831 - 552 = 279 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。このため、 $[\text{M}+\text{H}]^+$ のフラグメンテーションがより顕著となる。

7.2.5 試薬ガスよりも大きなPAをもつ不純物

上述したエネルギー論から、試薬ガス中に試薬分子よりも大きなPAをもつ不純物が含まれると、試薬イオンによってプロトン化される³。不純物の代表例が残留する水蒸気である。試薬ガス中の水蒸気分圧が高くなると、試薬ガスの特性が大きく変化する。たとえば、 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 混合系では、CI条件下で生成するおもなイオンは H_3O^+ である（図7.4）²⁶。

不純物と試薬ガス

試薬分子に比べて大きなPA値をもつ分析種は、試薬ガス中の不純物とも見なせ、大きな収率でプロトン化できる。ヘテロ原子や π 電子系サイトがプロトン化されやすい部位となる。しかし、付加したプロトンはイオン中を動き回り、場合によっては、分子内で結合を形成している水素原子と置き換わることさえある^{27,28}。

7.2.6 メタン試薬ガスのPICIスペクトル

メタン試薬ガスを使用したPICIスペクトル（通称メタンCIスペクトル）では、試料分子Mから生じたプロトン付加分子 $[\text{M}+\text{H}]^+$ は強く観測されやすく、しばしば基準ピークとなる²⁹⁻³¹。CIにおけるプロトン化反応は1~4 eV程度の発熱となるが、 $[\text{M}+\text{H}]^+$ のフラグメンテーションの度合いは、70 eVの電子イオン化に比べてずっと小さい。これは、 $[\text{M}+\text{H}]^+$ が、(1)狭い内部エネルギー分布をもつこと、および