

GC/MS のためのイオン化法

代 島 茂 樹

1 はじめに

ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC/MS 法) は 1950 年代に開発されて以来、テクノロジーの飛躍的進歩があり、またこの手法が本来持つ優れた同定能力や微量成分を高感度に検出できる能力が分析技術を必要とされる時代の要求に合致したことも相まって順調に普及が進み、機器分析法における最も重要な手法の一つとしての地位を築いた。現在、わが国では年間 800~1000 台前後のガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) が販売され、環境分析、食品分析等の分野を中心に用いられているが、このほかに各種の理工学、薬学、法医学、農学等の各分野や化成品、製薬、香料等の業界でも広く使用されている。また、通常はガスクロマトグラフ (GC) を用いて行われる分析においても、測定法の開発時には成分を同定するため GC/MS による検討が行われることが多く、その使用範囲を広げている。

GC/MS の普及や質量分析法の発展に伴い、GC/MS で用いられるイオン化法についても多くの進歩があった。GC/MS 開発以前から用いられ、歴史のある電子イオン化 (electron ionization, EI) は別格として、現在は広く用いられるようになった化学イオン化 (chemical ionization, CI) は本来 GC/MS とは直接関与しない質量分析の基礎分野での研究から生まれたが、その特徴を生かし GC/MS に組み込まれることで普及した。また、CI 法以外にも GC/MS で用いられているイオン化法がいくつかある。これらは必ずしも広くは普及していないが、それぞれ特徴を持ち、GC/MS による分析の多様性の一翼を担っている。

2 GC/MS で用いられるイオン化

GC/MS で用いられるイオン化法であり、そのイオン源が製品として販売されているものとしては、1) EI, 2) CI, 3) フィールドイオン化 (field ionization, FI), Elementary Guide to Ionization Methods for Mass Spectrometry—Introduction to Ionization Methods for GC/MS.

4) 誘導結合プラズマ (inductively coupled plasma, ICP) がある。3) についてはわが国ではあまりなじみはなくほとんど普及していないが、イオン化法としての歴史は古く、GC/MS にも組み込まれた形でヨーロッパを中心に用いられている。4) については主に有機金属化合物を中心とした元素分析法の一つとして、最近比較的多く用いられるようになってきており、わが国でも注目されている。本稿では、広く普及している 1), 2) 及び最近注目されている 4) についてスポットをあて、それぞれの原理、特徴について記述する。

なお、GC/MS のイオン化法としては広くは普及していないものの、研究開発の一環や試験的に用いられているイオン化法として、レーザーイオン化 (laser ionization, LI), 表面イオン化 (surface ionization, SI), 大気圧化学イオン化 (atmospheric pressure chemical ionization, APCI), 大気圧光イオン化 (atmospheric pressure photoionization, APPI) などがある。これらはいずれも気相におけるイオン化が可能で、GC との結合に適しているという共通の特性があるが、本稿では紙面の関係で名称を挙げるにとどめ、詳細については質量分析関連の成書を参照されたい¹⁾²⁾。また、GC/MS という装置、システム全般についての詳細も成書等を参照されたい^{3)~7)}。

3 EI 法

EI 法は GC/MS の標準的なイオン化法である。質量分析法が開発された当初より用いられておりイオン化法としての歴史は古い。原理は、真空下でフィラメントより放出された数十 eV 以上のエネルギーを持つ電子をイオン化室内に導かれた気体状の試料分子 (M) に照射し、量子力学的な相互作用により、その運動エネルギーの一部を電子エネルギーの形で M に付与してイオン化する。模式的には以下の式 (1) で示される。

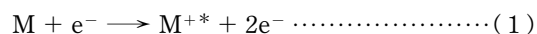


図 1 に EI イオン源の模式図を示した。照射する電子に

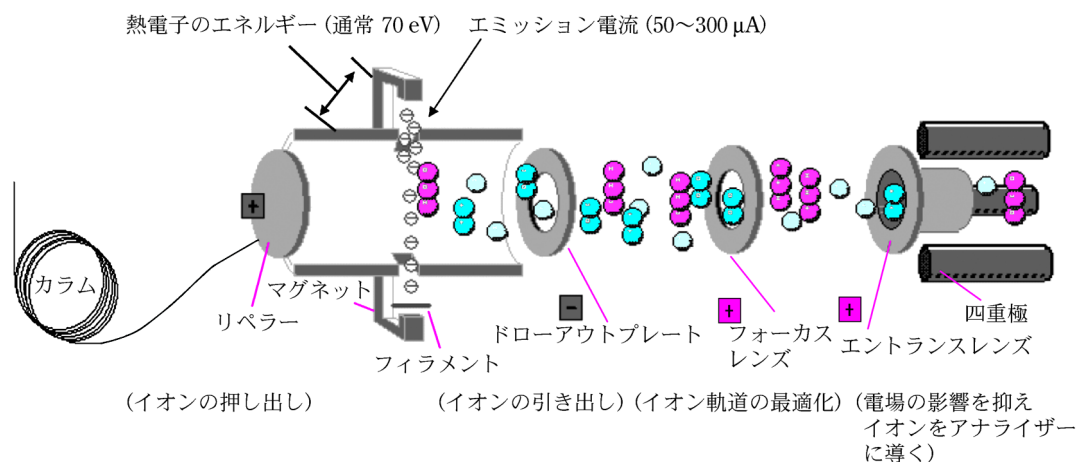
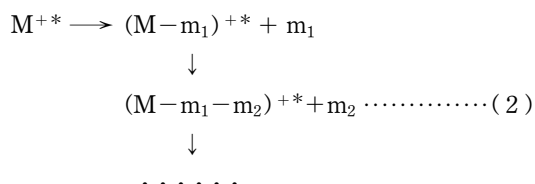


図1 電子イオン化 (EI) 用イオン源の模式図

は通常 70 eV の運動エネルギーを持つものが使用されるが、これは多くの場合、イオン化効率が 50 eV 以上ではほぼ一定で安定しており、70 eV 以上の運動エネルギーを照射してもイオン化の効率は大きく変わらないためである。EI におけるイオン化効率は M のイオン化断面積やイオン化エネルギー、イオン源の構造、フィラメントのエミッション電流等多くの因子によって決まるが、通常、イオン化室内に導入された M 全体の 0.01~0.001% 程度といわれる。残りはすべて真空ポンプによって排出される¹⁾。

電子イオン化の際に分子が電子エネルギーの形で受け取るエネルギーの平均値は 20 数 eV と言われ、最初にフランク-コンドン過程を経て励起される。励起された分子はその後、イオン化エネルギーに相当するエネルギーをイオン化のために使用し、残りは内部エネルギーの形で持つため、励起状態（過剰な内部エネルギーを持つ）の分子イオン (M^{+*}) となる。準平衡理論 (QET) によれば、 M^{+*} はその内部エネルギーの大きさにより分子イオンとして残るもの、開裂するもの、準安定イオンになるものに分類される。結合開裂を起こす分子イオンは開裂後、まだ十分な内部エネルギーを持っている場合、さらに開裂を繰り返す。一連の結合開裂によるフラグメンテーションを模式的に示すと、式(2)のように表される。



フラグメンテーションの最終的な結果が質量スペクトルとして測定されるが、その程度は分子構造に依存し、分子イオンがどの程度スペクトル上に出現するかは化合物の種類により異なる。分子構造によっては分子イオンが残らない場合もあり、結合開裂の詳細については成書

を参考にされたい²⁾⁸⁾⁹⁾。

GC/MS における定性分析の主体は質量スペクトルを用いた分子量推定と構造解析である。

EI においては分子イオンが確認できれば分子量は推定できるが、質量スペクトル上の最大 m/z 値を持つイオン（同位体ピークを除く）が分子イオンであるか否かの見極めは難しいことが多いので注意が必要である。フラグメンテーションが多い化合物の場合は、その強度が極めて小さいか、また分子イオンが残らないことも多く、分子量の推定が困難な場合も多い。分子イオンの見極めは経験と専門的な知識も必要なため、詳細は専門書にゆずる¹⁾²⁾⁸⁾⁹⁾。

また EI スペクトルではフラグメントイオンを用いた構造解析が可能であり、特定の化合物タイプに特徴的なイオンや、ハロゲン等の特定の同位体ピーク等を有効に用いることもよく行われる。しかし分子量が大きくなりスペクトルが複雑化するとマニュアルでの解析は困難になる。

EI に極めて特徴的なことは質量スペクトルのライブラリーの存在である。歴史も古く汎用性が高いということもあるが、最近のコンピュータ技術の発達により極めて短時間の間に試料成分の質量スペクトルをライブラリーにある数十万種の質量スペクトルと照合することが可能である。これをライブラリーサーチ(検索)と呼び、ライブラリーに分析対象となる化合物の質量スペクトルが登録されていれば、確度の高い定性分析が可能である。照合したスペクトルとの一致率が高ければ直ちに同定ができることになり、分子量や分子式も自動的に判明する。これらは特に GC/MS での測定で次々に出現する各ピークの同定に大きな威力を発揮する。もちろん、異性体レベルでの同定等は難しいこともあるが、マニュアルで分子量推定や構造解析を行うよりはるかに迅速である。現在、ライブラリーとしては NIST に約 22 万種、Wiley に約 40 万種のスペクトルが登録されており（両者を合わせたものだと約 56 万種のスペクトル）、通

常オプシオンの形で GC/MS システムに装備し用いられている。他のイオン化法のライブラリーで広く普及しているものはないので、これは EI 法の一大特長と言える¹⁴⁾。

EI 法を用いた定量分析においてはマスクロマトグラフィー及び選択的イオン検出法 (SIM) が併用される。以前は主に測定感度が高く、かつ質量選択性のある SIM が用いられてきたが、装置の進歩とともに検出感度が向上したため、測定感度が高い成分の検出や再測定が難しい試料の測定ときは全イオン検出 (TIM, 俗称 SCAN) 測定でのマスクロマトグラフィー、より高感度、高選択的測定を必要とするときは SIM を使用するといった使い分けがされるようになってきている。これは、TIM と SIM を高速で交互に切り替えて測定できるようになってきたため、一回の試料注入で両モードの測定が可能になったこととも関連している。

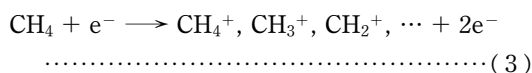
4 CI 法

CI 法は正イオンを対象とした正イオン化学イオン化 (positive ion chemical ionization, PCI) 法と、負イオンを対象とした負イオン化学イオン化 (negative ion chemical ionization, NCI) の両モードがある。それぞれの原理、特徴は以下のとおりである¹⁰⁾。

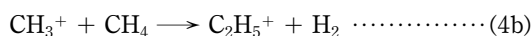
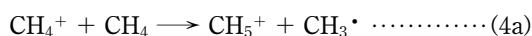
4.1 PCI 法

PCI 法は EI 法に比べ密閉度の高いイオン化室を用い、圧力が 0.1~1 Torr (133 Pa) 程度の圧力になるように試薬ガス (reagent gas) を満たし、これをフィラメントから照射された電子などによりイオン化し、生じた反応イオンと試料分子とのイオン-分子反応によりイオン化を行う方法である。試薬ガスとしてはメタン、イソブタン及びアンモニアが主に用いられるが、最も一般的なメタンを例にとると、以下ようになる。

まず、電子イオン化により 1 次イオンとして式 (3) のように、主に CH_4^+ , CH_3^+ , CH_2^+ が生成する。



イオン化室を満たすメタンの圧力が高いと、これらのイオンと多量に存在する中性のメタン分子の間に以下のイオン-分子反応が起こり、式 (4a), (4b) に代表される 2 次イオン及び C_3H_5^+ のような 3 次イオンが生成する。

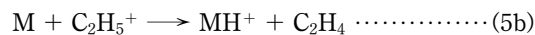


これら生成イオンの量と生成するイオンの組成比はイオン化室の圧力、温度、イオン源の構造によって異なるが、通常 0.5 Torr 以上で安定な組成となる。 CH_5^+ 及び C_2H_5^+ が主生成イオンで、そのほか C_3H_5^+ が比較的多

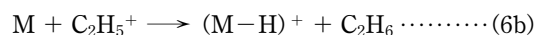
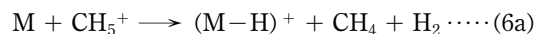
く生成し、一般にこの 3 種で全生成量の 90% 以上を占める。

生成した 2 次、3 次イオンが反応イオンとなり、イオン化室に導入された M とイオン-分子反応を起こし、イオン化が行われる。反応の型式別にまとめると以下のようなになる。

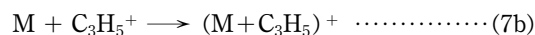
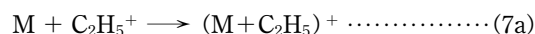
プロトン移動反応



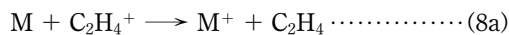
ヒドリド移動反応



反応イオンの付加反応

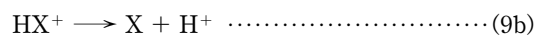
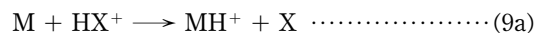


電荷交換反応

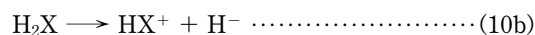
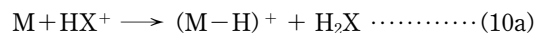


プロトン移動反応によっては PCI で最も特徴的なプロトン化分子、 MH^+ が生じる。ヒドリド移動反応によっては $(\text{M}-\text{H})^+$ が生じる。

これらのイオン化反応は気相における酸塩基反応と見ることができ、一般に Brönsted 酸と Lewis 酸の考え方で説明される。式 (9a) のプロトン移動反応の場合、反応イオンに相当する Brönsted 酸 (HX^+) としての強度は共役塩基 X のプロトン親和力 proton affinity (PA) すなわち $\text{PA}(\text{X})$ として表すことができ、式 (9b) の反応熱に相当する。



同様に式 (10a) のヒドリド移動反応の場合、Lewis 酸としての強度はヒドリド親和力 (hydride affinity, H^- A), H^- A (HX^+) として表すことができ、それは式 (10b) の反応熱に相当する。



式 (9a) と (10a) のそれぞれの反応熱 ΔH_{PT} , ΔH_{HT} は

$$\Delta H_{\text{PT}} = \text{PA}(\text{X}) - \text{PA}(\text{M}) \quad (11)$$

$$\Delta H_{\text{HT}} = \text{H}^- \text{A}\{(\text{M}-\text{H})^+\} - \text{H}^- \text{A}(\text{HX}^+) \quad (12)$$

となり、PA が大きいほど Brönsted 酸としては弱く、 H^- A が大きいほど Lewis 酸としては強い。一般に PCI においては ΔH_{PT} , ΔH_{HT} とも負、すなわち発熱反応で

PA(M) > PA(X), H-A{(M-H)+} < H-A(HX+) の場合に反応が速やかに進み, ΔH_{PT} と ΔH_{HT} の絶対値が大きいほど MH⁺ 及び (M-H)⁺ が効率的に生成する。なお, PA(X) と PA(M) の差が大きく, その反応熱が大きくなれば, 結果としてイオン化に伴う MH⁺ の持つ過剰の内部エネルギーは大きくなり, 相対的にフラグメンテーションが起きやすくなる。同様なことが (M-H)⁺ の場合についても言える。表 1 に試薬ガスとして用いられることのある主な試薬ガス系における反応イオン, その共役塩基, PA, H-A を示した。また, EI と PCI スペクトルの比較例を図 2 に示した。

一般の有機化合物の場合, アミン類を除き PA は水とアンモニアの間にあるので, メタンを試薬ガスに用いるとすべての物をイオン化することが可能となる。このイ

表 1 主な試薬ガスにおける主反応イオン, プロトン親和力, ヒドリド親和力

試薬ガス	主反応イオン (HX ⁺)	共役塩基 (X)	PA (X) (kJ/mol)	H-A (HX ⁺) (kJ/mol)
He-H ₂	HeH ⁺	He	176	
H ₂	H ₃ ⁺	H ₂	423	1251
CH ₄	CH ₅ ⁺	CH ₄	536	1138
	C ₂ H ₅ ⁺	C ₂ H ₄	669	1138
H ₂ O	H ₃ O ⁺	H ₂ O	708	
C ₃ H ₈	s-C ₃ H ₇ ⁺	C ₃ H ₆	749	1042
CH ₃ OH	CH ₃ OH ₂ ⁺	CH ₃ OH	762	
i-C ₄ H ₁₀	t-C ₄ H ₉ ⁺	i-C ₄ H ₈	813	971
NH ₃	NH ₄ ⁺	NH ₃	846	
CH ₃ NH ₂	CH ₃ NH ₃ ⁺	CH ₃ NH ₂	884	
(CH ₃) ₃ N	(CH ₃) ₃ NH ⁺	(CH ₃) ₃ N	929	

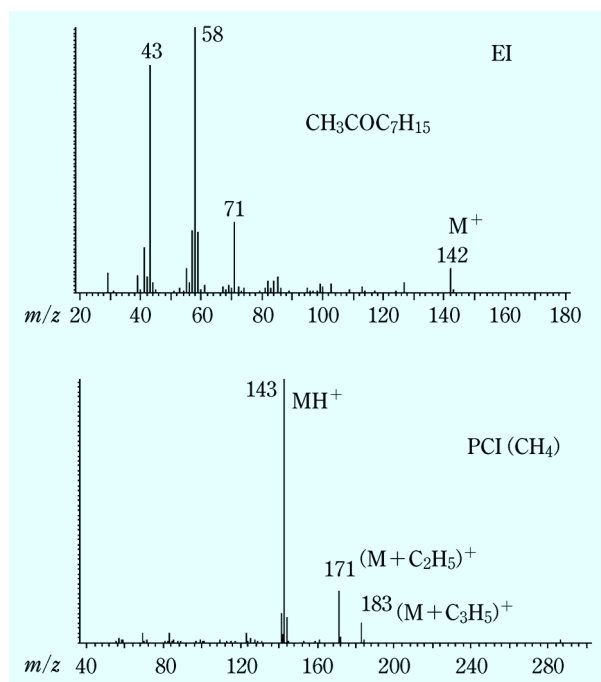


図 2 EI 及び PCI(CH₄) によるメチルヘプチルケトンのスペクトル比較

オン化の際にプロトン化分子は式(11)の反応熱の一部を内部エネルギーとして受け取り, 最大で 2~3 eV である。これは EI において最初に生じる分子イオンの内部エネルギー (平均 10 数 eV) に比べて極めて小さく, ソフトなイオン化と言われるゆえである。

一方, イソブタンやアンモニアを用いた場合は, その反応イオンの共役塩基の PA が相対的に大きく試料分子の PA との差が小さいため, 必ずしもイオン化は効率的には行われぬ。また, 実際には PA(M) < PA(X) の場合でも, その差があまり大きくない場合にはプロトン移動反応は起こり MH⁺ は生成する。これらの場合, イオン化の際に生成するイオンが受け取るエネルギーは少ないかゼロに近いことから, よりソフトなイオン化が可能になり, 結果として質量スペクトル上はフラグメンテーションが少ないプロトン化分子をはじめとする分子量関連イオンが生成しやすい。しかし, GC/MS での測定ではその絶対強度も考慮すべきことが多いので, メタン以外の試薬ガスを用いる場合は注意が必要である。

なお PCI の場合, イオン化室内の圧力が 1 Torr 程度のとき, 試料分子はイオン化室から出るまでに反応イオンと 25 回程度衝突するとされており, イオン化断面積も EI より大きいのでイオン化効率そのものは EI よりも大きいとも言われる。しかし実際の検出感度は EI のほうが高い場合が多い。これはイオン化の際の各種条件設定, イオン光学系や真空排気系の問題等が関係するとされ, 実際に条件や使用するシステムによって検出感度はかなり異なる。

式(7a), (7b)のような付加反応によって生成する付加イオンも PCI に特徴的なイオンであり, これらが生成する場合は後述するようにプロトン化分子と併せ用いると, PCI の最大の特徴である分子量推定を容易に行うことができる。測定条件にもよるが, GC/MS の測定対象となる有機化合物の半数前後は MH⁺ 以外にこれら付加イオンを生じ, 分子量推定が可能となる。この MH⁺ と付加イオンの組み合わせは試薬ガスごとに決まっており, 図 3 に示すように MH⁺ と付加イオンの質量差をみることによって分子量推定が容易に可能となる。メタン

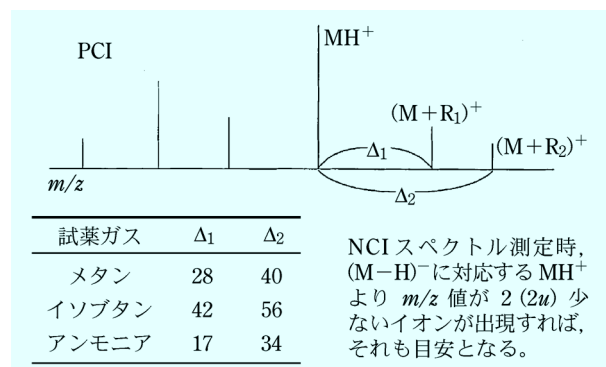


図 3 PCI 測定における分子量推定の模式図

の場合は $(M+C_2H_5)^+$ と $(M+C_3H_5)^+$ なので質量差 Δ は 28 と 40 となる。なお、後述するがメタン試薬ガス時には NCI 時には $(M-H)^-$ が生じやすいので、PCI と NCI の両モードで測定することによっても分子量推定が行える場合がある⁴⁾。

また PCI では、式 (8a), (8b) のような電子の移動である電荷交換 (CE) 反応によって分子イオンが生成する。この反応はメタンを試薬ガスに用いた場合に特徴的なもので、反応は試料分子とエチレン及びエチルラジカルのイオン化エネルギー (IE) の差に由来する。すなわちエチレン (IE=10.5 eV) やエチルラジカル (IE=8.13 eV) よりも低い IE を持つ化合物では CE 反応が起きる。反応イオンとしての $C_2H_4^+$ の量は少ない (通常 3% 以下) ので大きな影響はないが、 $C_2H_5^+$ の量は 30~40% にも及ぶので、化合物によっては影響が大きい。

なお、CE 反応を主体とする試薬ガスを用いる場合がある。ヘリウム、アルゴン等の希ガスや窒素、二酸化炭素のような無機ガスなど多くのガスが使用された例がある。この場合、これらのガスでイオン化室を満たし、電子イオン化によりイオン化しその分子イオンを生成させる。これらの分子の IE は He (24.6 eV), Ar (15.8 eV), N_2 (15.6 eV), CO_2 (13.8 eV) であり、一般的な有機化合物の IE は 7~10 eV のため、CE 反応でイオン化が可能になる。プロトン移動反応のような酸塩基反応に基づく一般的な PCI ではない、もう一つの PCI と位置づけられる。たとえば GC/MS のキャリアーガスとして用いられることの多い He をそのまま CE 反応を主体とする試薬ガスに用いることが可能である。この場合、He の IE は 24.6 eV と高いので、イオン化に伴う分子イオンが持つ内部エネルギーはプロトン移動反応によるプロトン化分子が持つものよりも大きい。フラグメンテーションが相対的に起こりやすくなり、いわゆる EI like な質量スペクトルが得られる。

GC/MS における PCI 法は、定性分析では上述したようにメタン、イソブタン、アンモニア等を試薬ガスに用いて、その質量スペクトルから分子量や構造推定に利用される場合がほとんどである。一方、定量分析においては、フラグメンテーションの少ないことを利用し、SIM で化合物に特有の高質量側のイオンを利用した高選択測定に用いられることが多い。特に EI ではフラグメンテーションが進み、低質量域のイオンしか生じないような場合には有用で、CI では生成イオン種の数も限られていることから、一つのイオンあたりの生成イオン量が多くなり高感度検出につながる場合もある。

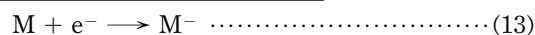
4.2 NCI 法

NCI 法はイオン化室をメタンなどの試薬ガスで満たすことは PCI 法と同じであるが、イオン化のメカニズムは電子捕獲型と反応イオン型の 2 種に大別される。

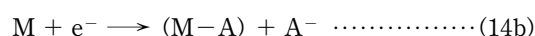
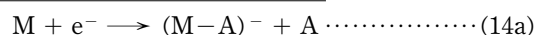
前者はフィラメントから放出された電子がイオン化室内での試薬ガスとの衝突により運動エネルギーを失った熱電子となり、その熱電子がイオン化に参与するものである。またフィラメントから放出された電子は式 (1) のような形で試薬ガスをイオン化し、試薬ガス分子から電子を放出させるが、その電子も衝突を繰り返すことによって運動エネルギーを失った熱電子となる。

これらの電子は電子親和性の高い化合物と共鳴的な捕獲反応を起こし試料分子をイオン化する。共鳴捕獲反応には以下の 2 種類がある。

非解離共鳴捕獲反応 (~0 eV)



解離共鳴捕獲反応 (0~15 eV)



これらのイオン化反応はそれぞれ試料分子の電子親和力、反応の活性化エネルギーが関与し、その反応速度は化合物によっては PCI におけるプロトン移動反応のそれよりも²桁以上大きく、結果としてイオン化効率の大幅な増加が可能となる。なお、EI のようにイオン化室の圧力が低いと、運動エネルギーが 10 eV 以上の電子が関与するイオン対生成反応も起こるが、CI の条件下ではほとんど観測されない。生成した分子イオン等のイオンはやはり 0~数 eV の内部エネルギーしか持たないので、フラグメンテーションは相対的に少ない。図 4 に EI と NCI スペクトルの比較例を示した。

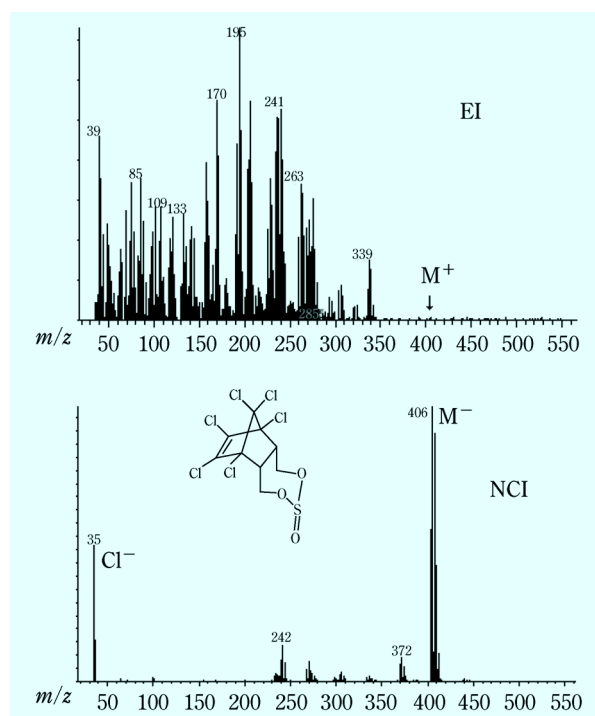


図 4 EI 及び NCI による α -エンドスルファンのスペクトル比較

GC/MS と組み合わせた電子捕獲型 NCI では、化合物によっては極めて高感度 (SIM の場合, fg (10^{-15} g) レベルあるいはそれ以下) の検出が可能のため、極微量成分を対象にした分析には、極めて有効な手法となり得る。化合物によっては EI 法に比べ数倍から数百倍の感度向上が可能となる。fg レベルの検出が可能であるため、試料量を大幅に減らしたり、濃縮時の前処理を簡略化することができる。最近、用いられる機会が増えてきたが、注意すべき点がいくつかある。

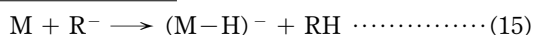
- 1) 化合物間の感度差が極めて大きく、高感度検出が可能なのはポリハロゲン化物、芳香族ニトロ化合物など一部のものに限定される。
- 2) イオン化の反応機構が類似している GC の電子捕獲型検出器 (ECD) で感度良く測定できるものでも、必ずしも NCI には適していない。

すなわち、非解離共鳴捕獲反応によって分子イオンが生じる場合には特に問題ないが、主イオン化過程が解離共鳴捕獲反応の場合、元の分子構造を反映した選択性のあるイオンがあまり生じず、ハロゲン化物イオンなどの質量選択性のないイオンが主生成イオンとなることがしばしばあるからである。

また、そのままでは電子捕獲型 NCI の対象とならない化合物でも、誘導体化によって電子親和性を大きくすることにより適用可能となり、よく用いられるようになっている。環境成分や生体成分の多くは種々の活性基を持つことが多く、GC/MS 分析を行うにはなんらかの誘導体化が必要であるため、NCI に適した誘導体化を行うことにより極めて高感度、高選択的な可能となる。ペンタフルオロベンジルブロマイド ($C_6F_5CH_2Br$) やペンタフルオロベンゾイルクロライド (C_6F_5COCl) などの含フッ素誘導体化剤がよく用いられる。

反応イオン型 NCI は種々の試薬ガスによるものが考えられ、PCI の場合と同様にプロトン移動反応、電荷交換反応、付加反応及び負イオンに特徴的な反応が知られているが、最も一般的な反応は式 (15) に示すような PA の大きい反応イオン R^- が Brønsted 酸として働き、試料分子との間にプロトン移動反応を起こし、脱プロトン化分子、 $(M-H)^-$ を生じるものである。このイオンは PCI における MH^+ などに対し相補的な情報を与えるため重要である。

プロトン移動反応



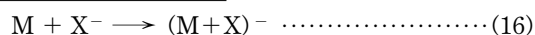
PA の大きい反応イオンとして H^- , O^- , F^- , OH^- , NH_2^- , CH_3O^- などが知られ、その PA は 1550~1690 kJ/mol と大きく、多くの有機化合物からプロトンを引き抜きイオン化する能力を持っているが、実用上重要な点はいかにこれら PA の大きい反応イオンを効率的に生成させるかということである。 OH^- , CH_3O^- はそれぞれ

れ N_2O-CH_4 , $CH_3ONO-CH_4$ 系への電子照射 (イオン化) により比較的効率よく生成し、試薬ガスとしては実用化している。しかし、いずれもガスの主成分が酸化性ガスのためフィラメントを損傷しやすく GC/MS としての実用性には問題点が残る。

一方、質量分析計内には常に大気の流れ由来の水が存在するが、この水が CI の条件下ではメタンなどの試薬ガスと反応し、量は多くないものの OH^- を生成する。 OH^- の PA は 1632 kJ/mol と極めて大きいため、一部の有機化合物を除き多くの有機化合物からプロトンを引き抜いてイオン化させることが可能である。そのため NCI では常に $(M-H)^-$ が出現しやすいが、元々の OH^- の生成量が少なく装置の状態や条件によっても変動するため、GC/MS での定性分析に用いるには良いが定量分析には使いにくい点がある。

ハロゲン化物イオン、 Cl^- , Br^- , I^- は PA が小さく、プロトン移動反応の反応イオンとしては適当ではないが、式 (16) に示す反応イオン X^- の付加反応を起こしやすく、メタンなどの試薬ガスにクロロホルム等のハロゲン化アルキルを少量混合させることによって効率よく生成させることが可能なため実用性も高い。

反応イオンの付加反応



また、ハロゲン化物イオンは特徴的な質量を持つため、 $(M+X)^-$ を用いると分子量推定が容易になる。

反応イオン型 NCI においては、その他の反応イオンや試薬ガス系も知られているが、主に酸化性ガスや特殊なガスの使用という面から、実用性のある GC/MS のためには使用しにくいのが現状である。

5 ICP 法

ICP ではアルゴンガスを高周波 (通常 27.12 MHz) 磁場によって励起、イオン化しプラズマを発生させ、その中に試料を導入し、原子の発光やイオン化したイオンを測定する。前者は励起された原子から放出された発光線の波長位置や強度から、また後者は IE の低い元素を中心に多くの元素を効率良くイオン化させ、そのイオン量から、成分元素の種類や含有量を測定するもので、主に無機の元素分析として使用される。

詳細については成書を参考にされたいが¹¹⁾¹²⁾、イオンを測定する誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) は近年急速に発展、普及した。こうした中で、特定の微量無機元素の形態別分析 (スペシエーション) を目的としたクロマトグラフィー/ICP-MS が注目され、GC や LC (液体クロマトグラフ) で検出できる有機金属化合物の微量測定を目的とした GC/ICP-MS や LC/ICP-MS がしだいに広く使用されるようになってきた¹¹⁾。

GC/ICP-MS の場合、対象となる主な元素は Sn, Pb,

表 2 GC/MS における主なイオン化法の特徴

イオン化法	特 徴
電子イオン化 (EI) 法	汎用的なイオン化法。相対的にフラグメンテーションが多いが構造情報が豊富。GC/MS のアプリケーションデータが豊富。質量スペクトルのライブラリーが充実し、ライブラリーサーチが可能。特徴的なイオンを用いて GC/MS での高選択的検出が可能。
正イオン化学イオン化 (PCI) 法	特徴的なプロトン化分子等の分子量関連イオンから分子量情報が得られやすく、スペクトルの解釈及び分子量推定が容易。相対的にフラグメンテーションが少ない。試薬ガスを変えてバリエーションの多い測定が可能。特徴的なイオンを用いて GC/MS での高選択的検出が可能。
負イオン化学イオン化 (NCI) 法	スペクトルが PCI と相補的で相対的にフラグメンテーションが少ない。化合物によって測定感度が大きく異なる。高い電子親和性を持つ化合物に対しては fg レベルの超高感度検出が可能。活性官能基を有する化合物を NCI に適した誘導体とすることで飛躍的な高感度化が可能。
誘導結合プラズマ (ICP) 法	対象元素は Sn, Pb, Hg, As, Se など。一般に誘導体化した有機金属化合物を測定。超高感度の検出が可能。微量金属化合物のスペシエーションに有効。

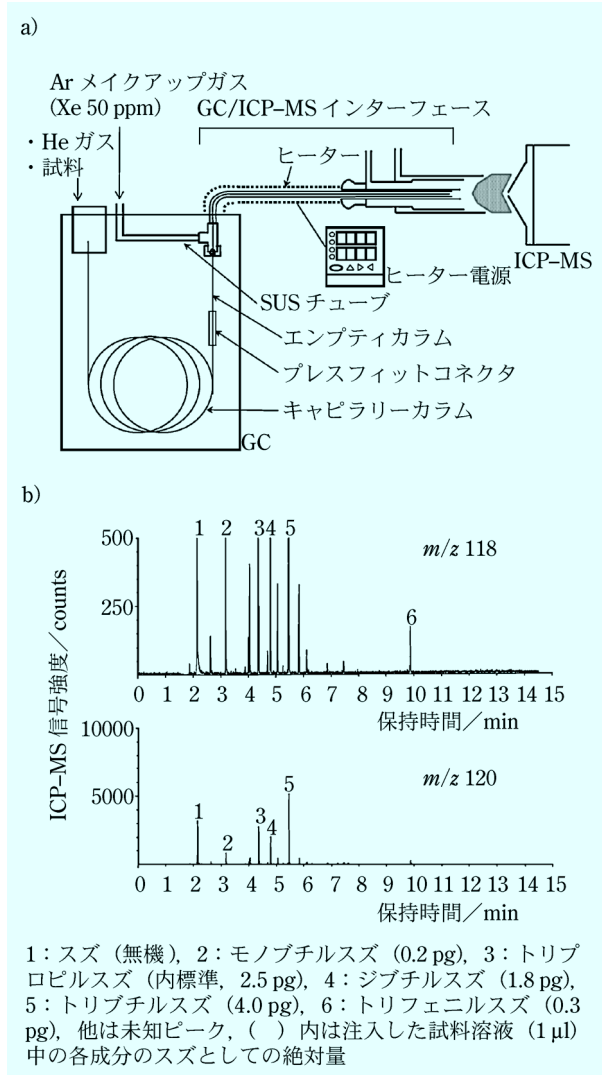


図 5 GC/ICP-MS の模式図 (a) およびカキ抽出液中の有機スズ (エチル化物) の SIM クロマトグラム (b)

Hg, As, Se などである。GC と ICP-MS の結合で重要な点は、温度を均一に制御したトランスファーラインの製作であり、ヒーターをカラムの入ったステンレス管を包み込む形で装着し、その先端を直接 ICP トーチの内側に差し込む構造になっている。図 5a に GC/ICP-MS のシステムの一例を示す。また、有機金属化合物はそのままでは極性や沸点が高く GC で測定できないものが多いため、GC/ICP-MS では有機金属化合物の誘導体化がよく行われる。例えば内分泌攪乱物質 (環境ホルモン) として注目されている有機スズ化合物の場合、当初 Grignard 試薬によるアルキル化が用いられていたが、水共存下では反応が進まない等の短所があり実用性に乏しいため、簡便なテトラエチルホウ酸ナトリウムによるエチル化などが用いられている。このようにして測定したカキ中の有機スズの測定例を図 5b に示した。容易にサブ ppb レベルの極めて高感度の測定が可能ながわかる。

6 まとめ

最後に本入門講座で主に述べ、一般に普及している GC/MS で用いられる主なイオン化 (ICP 法含む) の特徴を表 2 にまとめた。

文 献

- 1) J. T. Watson, O. D. Sparkman: "Introduction to Mass Spectrometry, 4th Edition", (2008), (John Wiley & Sons).
- 2) J. H. Gross: "Mass Spectrometry", (2004), (Springer); 和訳版 "マススペクトロメトリー", 日本質量分析学会出版委員会訳, (2007), (シュプリンガー・ジャパン).
- 3) JIS K0123, ガスクロマトグラフィー/質量分析法通則, (2006).
- 4) 日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会編: "ガスクロ自由自在 Q & A 準備・試料導入編及び分離・検出編" (2007), (丸善).
- 5) M. C. McMaster: "GC/MS A Practical User's Guide 2nd ed.", (2008), (John Wiley & Sons).
- 6) W. M. A. Niessen (Ed.): "Current Practice of Gas Chromatography—Mass Spectrometry" (2001), (Merckel Dekker).
- 7) R. L. Grob, E. F. Barry (Ed.): "Modern Practice of Gas Chromatography 4th ed.", (2004), (John Wiley & Sons).

- 8) F. W. McLafferty, F. Turecek: "Interpretation of Mass Spectra 4th ed.", (1993), (University Science Books).
- 9) 中田尚男: "有機マススペクトロメトリー入門", (1981), (講談社).
- 10) A. G. Harrison: "Chemical Ionization Mass Spectrometry, 2nd ed.", (1992), (CRC Press).
- 11) 河口広司, 中原武利編: "プラズマイオン源質量分析" (1994), (学会出版センター).
- 12) 原口紘丞, 他訳: "微量元素分析の実際", (1995), (丸善).



代島茂樹 (Shigeki DAISHIMA)

アジレント・テクノロジー(株)LSCA 営業支援センター (〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1)。東京大学大学院工学系研究科修了。工学博士。《現在の研究テーマ》質量分析, 環境分析。《主な著書》“環境測定”(分担執筆)(オーム社)。《趣味》野菜作り, 古書店めぐり。

E-mail: shigeki_daishima@agilent.com

新刊紹介

役にたつ有機微量元素分析

(社)日本分析化学会有機微量分析研究懇談会 編集
内山一美・前橋良夫 監修

本書は、有機微量分析の実務に役立つノウハウ及びバックグラウンドがまとめられた実務書であり、本学会有機微量分析研究懇談会及び関連部会等で長年蓄積された優れた技術・ノウハウがわかりやすくまとめられている。特に、各操作における具体的な操作手順及びコツの詳細な記述、各解説後のQ & A等により、読者がより理解しやすい構成に工夫されており、有機微量分析実務において、まさに“役に立つ”実用書となっている。また、本書は、有機微量元素分析に焦点を絞ってはいるものの、それ以外の分野における知識としても有用な情報を実に多く含んでいる。例えば、第一章のてんびんの原理及び質量測定の実際は、一般の物質の秤量にも非常に役立つ知識であり、巻末付録の無機化合物の融点、沸点及び反応性情報が網羅的にまとめられた妨害元素の化合物表は、無機元素分析等においても非常に有用である。従って、本書は、有機微量元素分析に携わる方に限らず、本学会会員全般に一読をお勧めする。

(ISBN 978-4-87211-905-3・B5判・195ページ・3,200円+税・
2008年刊・みみずく舎)

基礎から学ぶ有機化合物のスペクトル解析

小川桂一郎・榊原和久・村田 滋 著

本書は、有機化合物の構造を機器分析によって決定する手法を、「初めて」学ぼうとする大学教養課程、あるいは理科系専門課程の学生を対象にしている。スペクトルデータ集とか演習問題集を一冊という方々にはお勧めしない。それらが無いわけ

ではないが、本書は、紫外・可視分光法、赤外分光法、核磁気共鳴分光法、質量分析法について、「基礎から学ぶ」ことを主眼とし、分析法の原理やそれからどのような情報が得られるかということについて書かれた、まさに教科書である。有機化合物の構造解析は「化学」の領域と考えがちだが、その原理や手法は、分子構造論、分子分光学、力学、電磁気学といった様々な分野の基礎知識が必要である。読み進むにつれて、そのことを改めて認識させられるし、また、比較的平易にそれらが説明されているのが、本書の特徴である。

(ISBN 978-4-8079-0685-7・B5判・182ページ・2,700円+税・
2008年刊・東京化学同人)

量子分光化学

——分光分析の基礎を学ぶ——

河合 潤 著

本書は平易な表現で書かれており、様々な分光化学の原理や現象(例えばブラッグ回折や光の屈折、赤外分光など)を取り上げ、著者独自の視点からそれらについて量子論的な解説を加えている。筆者は、大学の学部生のころに量子化学の授業を受け、その後も多少量子化学や量子分光化学の勉強を続けてきたつもりである。しかし、本書を読むにあたっては、これまでの知識がほとんど役に立たなかった。つまり、書いてある概念の多くはこれまで見たり聞いたりしたことのないことばかりであった。その理由の一つは、本書は、ポアンカレ、ゾンマーフェルト、スメカル(他7名)というように、通常の教科書ではほとんど取り上げられないノーベル賞非受賞者の考え方に基づいて議論が展開されているためである。また、別な理由は、量子分光化学の本質に迫ろうとして書かれた本であるため、生半かな知識よりは、読みこなす時間とそれを理解する柔軟な知力が必要なためであろう。本書は、真に量子分光化学を理解したいと思っている読者にぜひお勧めしたい成書である。今後、筆者は本書を手元に置き、将来の宿題としたい。

(ISBN 978-4-901496-46-9・A5判・126ページ・2,400円+税・
2008年刊・アグネ技術センター)