溶媒-メタン混合系試薬ガスを用いる 化学イオン化質量分析法の基礎的検討*

Studies on Chemical Ionization Mass Spectrometry Using Solvent-Methane Mixtures as Reagent Gas

代 島 茂 樹・飯 田 芳 男**
Shigeki Daijima and Yoshio Iida

(昭和56年7月11日受理)

To obtain useful CI mass spectra, several kinds of solvents with methane have been introduced into a Finnigan 3300E-GC/QMS CI ion source via its direct introduction portion by means of a micro LC pump for utilization as reagent gas. With solvent alone, the pressure of the ion source and the analyzer could not be kept under control at any condition, but addition of methane from the GC carrier gas line enabled the pressure to stabilize as well as increasing the reactant ion abundance by a several to ten fold magnitude or even more. The optimum ion source condition for this method was as follows, solvent flow rate: $0.8 \mu\text{l}/\text{min}$ (corresponding to 0.05 ~ 0.1 Torr), total pressure of ion source with methane: 1.0 Torr, ion source temperature: 70°C. It was found that methane mainly functioned as a proton donor in the methane mixture system. In complex system containing more than two solvents, ions derived from those possessing the highest proton affinity became dominant reactant ions except the non polar solvents such as *n*-hexane. Because of its high proton affinity, ammonia often acted as a terminal proton acceptor resulting in NH_4^+ as the dominant reactant ion within the ammonia containing system, thus enabling constant ionization. The proposed method facilitated acquisition of plural CI mass spectra in GC/MS mode using several solvents. An on-off cock situated on line with the direct introduction portion enabled measurement of plural CI mass spectra within a GC peak. The usage of deuterium oxide as reagent gas enabled determination of active hydrogen of unknown samples without deuteration pretreatment and identification of isomers such as *N*-methylaniline and *o*-toluidine difficult to be distinguished by EI, CI (CH_4) or CI (*i*- C_4H_{10}) mode.

*この報文を「メタンを含む混合試薬ガスを用いる化学イオン化質量分析」の第1報とする。

**成蹊大学工学部(武蔵野市吉祥寺北町3-3-1)

Faculty of Engineering, Seikei University (3-3-1, Kitamachi, Kichijoji, Musashino-shi 180, Tokyo)

1. 緒 言

化学イオン化 (CI) 法では試薬ガスとしてメタン、イソブタン、アンモニアなど常温常圧で気体の、文字通り「ガス」を通常用いており、水や有機溶媒など「液体」を用いた例は比較的少ない。その理由としては、これらのガスのプロトン親和力 (PA) に差があり広い範囲 (536 ~ 844 kJ/mol) をカバーしているのもこの面で十分であること、および取り扱いが容易であること、逆に水や有機溶媒はイオン源へ一定圧力で導入することが難しいこと、排気ポンプに対する悪影響などが考えられる。しかし、特徴ある反応を行う試薬ガスとして液体を用いた研究もいくつか報告されており、¹⁻⁴⁾ また最近 LC/MS において移動相溶媒を試薬ガスに利用し、⁵⁻⁹⁾ あるいは溶液試料を適当な溶媒とともにイオン源に導入して⁹⁻¹⁰⁾ 分解性の試料を無修飾のまま有用なスペクトルをとることなど水や有機溶媒を積極的に試薬ガスに用いる試みも多くある。

著者らはマイクロ高速液体クロマトグラフのポンプを用いて 1 ~ 数 $\mu\text{L}/\text{min}$ 程度で各種溶媒をイオン源に導入し、これにメタンを混合するとイオン源内圧力が安定し、しかも溶媒単独時よりも効率の良いイオン化が行われることを見出した。これを利用すれば CI の適用範囲の拡張が可能であることが判明したのでその基礎的検討結果を報告する。

2. 実 験

2.1. 装置と溶媒の導入方法

日本分光製マイクロ高速液体クロマトグラフ (Famalic 100 型) のプランジャータイプのポンプ (100, 250 μL のガスタイトシリンジを使用) を用い、溶媒を質量分析計 (Finnigan 3300E-GC/MS, 四重極型) の直接試料導入部よりイオン源へ導入した。導入システムを Fig. 1 にそのインターフェイスを Fig. 2 に示した。インターフェイスはイオン化室の入口近くまで挿入し、ヒーターにより 70 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した。イオン源には Finnigan 3300 E 用の CI 専用イオン源を用い、その温度は 70 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ としたが、通常は 70 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ で用いた。なお、イオン化室は直

径、高さとも 8 mm の円筒状をしており、イオンのレンズ、アナライザーへの出口の大きさは直径 1 mm である。溶媒の流量はポンプの回転速度およびシリンジの大きさを変えて 0.8 ~ 3.2 $\mu\text{L}/\text{min}$ の範囲で行った。メタン添加の場合、メタンはトランスファーライン (200 $^{\circ}\text{C}$ に加熱) を通してキャリアガス経路からイオン源へ導入し、イオン化室の全圧が 0.2 ~ 1.7 Torr の範囲で実験を行ったが通常は 1.0 Torr とした。全圧 1.0 Torr の場合、溶媒流量 0.8, 1.6, 3.2 $\mu\text{L}/\text{min}$ では溶媒の分圧は溶媒によりそれぞれ 0.05 ~ 0.1, 0.1 ~ 0.2, 0.25 ~ 0.4 Torr で、溶媒を流さずメタンのみで 1.0 Torr とした時のメタン流量は約 16 mL/min であった。また、メタン添加の効果を調べるためにヘリウムを用いた場合にはイオン化室の全圧は 0.5 Torr とした。なお質量分析計の排気系はイオン源下部およびアナライザー中央下部にそれぞれ排気容量 1200 ℓ/sec , 200 ℓ/sec の油拡散ポンプを備え差動排気している。

2.2. 試 薬

Fig. 1. Schematic diagram of solvent introduction system.

Fig. 2. Solvent introduction interface.

溶媒には n-ヘキサン, メタノール, アセトニトリル, アセトン, ベンゼン, 水, 重水, アンモニア水 (28% NH_3), メチルアミン (40% メタノール溶液) および各種の溶媒を混合したものを用いたが, 水 (イオン交換水) を除きいずれも市販 1 級品以上のものを用いた. メタンは 99.95% (高千穂工業製), イソブタンは 99.9% (同) のものを用いた.

2.3. 質量スペクトルの測定

質量スペクトルの測定は全て 1 sec/scan で行った. その測定条件は, イオン化電流 300 μA (レニウムフィラメント使用), 電子加速電圧 120V, イオン加速電圧 3~5V, レンズ電圧 0~30V, リバラー電圧 2V, コレクター電圧 35V とした. これらのイオン光学系は分解能を約 10% 谷とし, またピークの形が対称的になるように主にイオン加速電圧とレンズ電圧を調節した. スペクトルの再現性は同様にして用いた場合とほぼ同じで¹¹⁾ 實際上, 特に問題はなかった. なおこの実験条件ではイオン化室内におけるイオンの滞留時間は 1 msec のオーダーであると思われる.¹²⁾ 質量スペクトル測定の対象とした化合物は炭化水素, アルコール, エステル等で, メタノール, アセトンおよびベンゼン溶液 (約 1 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$) としメタンをキャリアガスとして GC/MS モードで行った. GC カラムは OV-1 (3%,

1.5 m $\times$ 2 mm i.d.), Apiezon GL (5%, 同) および PEG-20M (5%, 同) などを用い, 溶媒流量は 0.8 $\mu\text{l}/\text{min}$, イオン化室における全圧は 1.0 Torr とした. また比較のため溶媒を流さずにメタンとイソブタンをそれぞれ単独に用いた場合, イオン化室圧力はそれぞれ 1.0, 0.5 Torr とした.

3. 結果と考察

3.1. 溶媒の導入とメタン混合系におけるイオン化の特性

3.1.1. 溶媒単独の導入

溶媒を単独で導入した場合にはイオン化室およびアナライザーの圧力はかなり変動し, 反応イオンの組成や量が変化するので再現性のあるスペクトルを得ることは困難であった. その程度は溶媒の種類や測定条件たとえば溶媒の送入流量やイオン化室温度に大きく依存するが, その原因は溶媒の気化が均一に行われていないためと考えられ, 常に安定となる条件を得ることはできなかった.

3.1.2. メタンを添加した場合の質量スペクトル

以上の欠点を改善するために GC 側からイオン源にメタンを導入したところ, イオン化室とアナライザーの圧力は安定し, 通常の GC/MS の測定にも全く支障がなく, メタン添加により反応イオンの組成変化と全

Fig. 3. CI mass spectra of solvents.

イオン量の増加がみられた。Fig. 3に溶媒の送入流量 $0.8 \mu\text{l}/\text{min}$ (分圧約 0.1 Torr) の場合のメタノールおよびメチルアミン (40%メタノール溶液) について溶媒単独時およびメタン添加時のスペクトルを示し

た。溶媒単独時のスペクトルは圧力が比較的安定している時に測定したもので以下の実験結果も全て同様である。メタノールの場合、メタン添加ではメタンによる m/z 17(CH_5^+), 29(C_2H_5^+) などのピークも生じる

Fig. 4. Relative intensities of ions versus methanol flow rate.

が m/z 33, 47, 65 はそれぞれメタノールの $(S+H)^+$, $(2S+H-H_2O)^+$, $(2S+H)^+$ であり (溶媒分子を一般に S で表す), メタノールによるイオンが反応イオン系を支配していることがわかった。メチルアミンの場合も同様にメタンの添加を行うとメチルアミンの $(S+H)^+$ である m/z 32 とメタノールの $(S+H)^+$ である m/z 33 が反応イオン系を支配する。次に流量を変えた場合の反応イオンの生成比 (%) 変化をメタノールについて Fig. 4 に示した。溶媒単独時では $(S+H)^+$ は $1.6\mu\text{l}/\text{min}$ で最大となり, またクラスターイオンに基づくイオンは流量の増加と共に増え, その他の単量体に基づくイオンは減少した。n-ヘキサンなど $(S+H)^+$ を生じない溶媒を除き, 他の溶媒も同様の傾向を示し, その多くは $1.6\mu\text{l}/\text{min}$ の時に $(S+H)^+$ が最大となった。また, メタン添加時には $(S+H)^+$ は流量と共に直線的に減少し, クラスターイオン特に $(2S+H)^+$ が比較的多く, 流量と共に増大した。なお, メタンによる, m/z 17, 29 はメタノールの流量の増加と共に減少した。他の溶媒を用いてもこれらの傾向はほぼ同じであった。

3.1.3. メタンを添加した場合の反応イオン量

全反応イオンの生成量と溶媒の流量との関係を各種溶媒について示すと Fig. 5 のごとくで, 溶媒単独時には流量の増加に伴い生成イオン量もほぼ比例して増加した。これに対しメタン添加時には溶媒流量にかかわらずイオン量はほぼ一定となり, しかも溶媒単独時に比べて著しく増加することがわかった。このことはメタン添加がイオンの生成に大きく寄与し, 特に溶媒の流量が小さい場合にその効果は著しく, イオン化室圧力の安定化と共にメタン添加の有用性を明示している。溶媒単独時に対するメタン添加時のイオン量の比を Table 1 に示したが, 単一溶媒, 複合溶媒いずれの場合も平均して $0.8\mu\text{l}/\text{min}$ 時は 1 桁前後, $1.6\mu\text{l}/\text{min}$ 時は数倍, $3.2\mu\text{l}/\text{min}$ 時には 2~3 倍のイオン量の増加がみられることがわかる。また, 水あるいは水を含む溶媒系では比は非常に大きい, これは水が他の

溶媒と比較して沸点が高く, 気化熱が大きいいためその単独導入時には気化速度が相対的に小さいことによると考えられる。なお, 反応イオンの生成量はイオン化室内におけるメタンの分圧が約 0.5 Torr までは急激に増加し, 0.5 Torr 以上ではほぼ一定となった。これはイオン源の構造とポンプの排気容量によると思われる。

以上の結果から質量スペクトルの測定は溶媒流量 $0.8\mu\text{l}/\text{min}$, イオン化室における全圧 1.0 Torr で行った。

3.2. イオン化の機構と反応イオン

3.2.1. 溶媒だけの場合 (溶媒単独系)

3.1. における結果より主なイオン化の過程は次のように考えられる。溶媒分子を S , フラグメントを R とすれば, 単一溶媒では

1) 電子衝撃

Fig. 5. Relative ion abundance of total reactant ion versus solvent flow rate.

(solvent alone at $0.8\mu\text{l}/\text{min} = 1$,

○: CH₃OH, ●: CH₃CN, ●: CH₃NH₂ (40% CH₃OH soln.))

Table 1. Ion Abundance Ratios of Solvent-Methane to Solvent alone versus Flow Rate

Solvent	Flow rate ($\mu\text{L}/\text{min}$)		
	0.8	1.6	3.2
CH_3OH	14	7.3	1.9
CH_3CN	15	6.9	1.9
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	7.6	4.8	1.5
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	9.3	4.6	2.6
H_2O	110	14	4.6
C_6H_6	8.6	3.2	1.6
$\text{NH}_3\text{aq}^* : \text{CH}_3\text{OH} = 1:1$	16	6.9	5.1
$n\text{-C}_6\text{H}_{14} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1$	8.4	4.9	1.3
$\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O} = 1:1$	29	10	4.3
$\text{CH}_3\text{NH}_2 : \text{CH}_3\text{OH} = 2:3$	12	5.9	1.8
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 : \text{CH}_3\text{OH} = 1:1$	11	4.8	1.3
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} : \text{CH}_3\text{OH} = 1:1$	16	13	3.5

* Conc. ammonia water (28% NH_3)

2) 溶媒のイオン分子反応

式(2)において無極性のn-ヘキサンなどは $(\text{S}+\text{H})^+$ あるいはクラスターイオンをほとんど生じない。さらに複合溶媒(2種以上の溶媒を混合)の場合はその組成あるいは蒸気圧等によって生成イオンの組成は異なる。すなわち、種類の異なる溶媒間でのイオン分子反応も起こり、たとえば S_1 , S_2 という各溶媒から成る系を考えれば $\text{PA}(\text{S}_2) > \text{PA}(\text{S}_1)$ のとき

となり $(\text{S}_2+\text{H})^+$ なる反応イオンが優先して生じる。これはPAの差が大きくなる程、また溶媒の流量が増加し、イオン化室における圧力が高くなるほど顕著になる。例えばメチルアミンのメタノール溶液($\text{CH}_3\text{NH}_2 : \text{CH}_3\text{OH} = 2:3$)の場合、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{OH}_2^+$ は溶媒流量0.8, 1.6, 3.2 $\mu\text{L}/\text{min}$ でそれぞれ1.4, 2.2, 7.3と増加する($\text{PA}(\text{CH}_3\text{NH}_2) = 884\text{kJ}/\text{mol}$, $\text{PA}(\text{CH}_3\text{OH}) = 762\text{kJ}/\text{mol}$)。

3.2.2. メタンを添加した場合(溶媒-メタン系)

単一溶媒とメタンとの混合系におけるイオン化の過程は、

1) 電子衝撃

2) イオン分子反応[($\text{S}\pm\text{H}$) $^+$ の生成]

i) メタンイオン-メタンの反応

ii) 溶媒イオン-溶媒分子の反応

iii) メタン反応イオン-溶媒分子の反応

3) イオン分子反応(クラスターイオンの生成)

溶媒分子のPAは一般に CH_4 や C_2H_4 よりも大きいので式(8)に示すように $(\text{S}+\text{H})^+$ などを生成することが多い(ハイドライド親和力は一般に CH_5^+ や C_2H_5^+ の方が $(\text{S}-\text{H})^+$ より大きいので $(\text{S}-\text{H})^+$ も生成することが多い)。また、溶媒の分圧が低いと式(5)、(7)、(9)などはあまり起らず式(4)、(6)、(8)が支配的となる。実験した溶媒では流量 $0.8\ \mu\text{l}/\text{min}$ 時における $P(\text{solvent})/P(\text{CH}_4)$ は約 $0.05\sim 0.1$ (全圧は約 1.0 Torr)である。流量 $0.8\ \mu\text{l}/\text{min}$ における各種溶媒のスペクトルをFig. 6に示した。3.1.に示した結果および式(4)~(9)からメタンは系の安定化に寄与すると共に多くの場合、プロトン供与体の役割を果たしていることがわかる。なお、本実験条件では式(6)によって生成する CH_5^+ 、 C_2H_5^+ は式(8)によっては全て費やされずその一部が検出された。

Fig. 6. CI mass spectra of solvents (with methane).

次に複合溶媒-メタン系の場合は生成イオン量は溶媒だけの場合以上に各成分の持つPAの大きさに支配される。すなわち、たとえば2種の溶媒 S_1 、 S_2 が $\text{PA}(\text{S}_2) > \text{PA}(\text{S}_1)$ であるとすれば式(8)によって生じた $(\text{S}_1+\text{H})^+$ 、 $(\text{S}_2+\text{H})^+$ において $(\text{S}_2+\text{H})^+$ と S_1 との衝突による $(\text{S}_1+\text{H})^+$ の生成反応は吸熱反応となるため $(\text{S}_1+\text{H})^+$ はほとんど生じないが、 $(\text{S}_1+\text{H})^+$ と S_2 との衝突は式(3)と同じ反応から発熱反応になり $(\text{S}_2+\text{H})^+$ が生じるようになる。この反応は溶媒単独時よりも顕著であり、たとえばメチルアミンのメタノール溶液($\text{CH}_3\text{NH}_2:\text{CH}_3\text{OH} = 2:3$)の場合、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{OH}_2^+$ は溶媒流量 0.8 、 1.6 、 $3.2\ \mu\text{l}/\text{min}$ でそれぞれ 8.1 、 12 、 16 倍に増加する(3.2.1.参照)。

3.2.3. メタン添加による反応イオン量増加の原因

前述したようにメタンの添加によって反応イオン量は増加するが、その原因としてはメタンがプロトン供与体として働くこと、およびメタンが熱媒体となり溶媒の気化を助けると共に溶媒の流出口付近を攪拌させ、イオン化室内に入る溶媒の量を増加させることが考えられる。そこでどちらの働きが支配的であるかを知るためにメタンと同様にヘリウムを用いメタノールについて両者の比較を行った。その結果はTable 2に示すようにいずれの流量においてもメタン添加時の方がヘリウム添加時よりも大きく(数値は溶媒単独の場合を1として表示)、特に流量が小さいほどその差は大きい。流量の増加と共にその差はなくなる傾向にある。ヘリウムの値は主に後者の働きによるものと思われるのでメタンでは前述の2つの働きが反応イオン量増加の原因になっていることを示している。

Table 2. Ion Abundance Ratios of Methanol-Methane and Methanol-Helium to Methanol alone versus Flow Rate

	Flow rate ($\mu\text{l}/\text{min}$)		
	0.8	1.6	3.2
$\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_4$	13	4.8	1.5
$\text{CH}_3\text{OH}-\text{He}$	4.1	1.9	1.1
$\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_4$: 1.0 Torr (total)			
$\text{CH}_3\text{OH}-\text{He}$: 0.5 Torr (total)			

3.2.4. 重水-メタン混合系

重水を試薬ガスに用いる場合、重水単独時には主反

応イオンは D_2O^+ と D_3O^+ であるが、メタンを添加した場合式 (8) と同様な反応を考えれば主に生成するのは D_2OH^+ のはずである。しかし Fig. 7 に示すように実際には D_3O^+ であり、これはイオンのイオン源内滞留時間が約 1 msec と比較的長く、 D_2OH^+ に比べ D_2O が大量に存在するため D_2OH^+ が D_2O との衝突により

のような重水素-軽水素交換反応を起こしていることを示している。このことは重メタンなどを用いなくとも重水-メタン系により容易に重水素シフト法を行い、分子量の推定や活性水素の標定が容易にできることを示唆している。

3.2.5. アンモニアまたはアンモニア水の添加

溶媒-メタン混合系に通常の溶媒の PA よりも大きな PA を持つものをさらに一定量以上導入したならば生成する反応イオンはそれに支配されることは容易に予測されるが、Fig. 6 にはこの例としてアンモニア水 (28% NH_3) + メタノール ($NH_3 \text{ aq} + CH_3OH = 1:1$) - メタン混合系の場合の反応イオンを示した (全圧 1.0 Torr)。この場合、アンモニア自身の分圧は 0.1 Torr 以下であるが、アンモニアが最終的なプロトン受容体として働いていることがわかる。また、アンモニアの分圧が大きいイオン源の温度が低いとクラスターイオン $(NH_3)_nH^+$ が生成しやすいが、本法ではアンモニアの分圧を 0.1 Torr 以下で行うことができるので反応イオンをほとんど NH_4^+ とすることができた。アンモニアを最終的なプロトン受容体として機能させることは用いる溶媒の種類にかかわらず NH_4^+ によるイオン化ができるということであり、

Fig. 7. CI mass spectra of H_2O and D_2O .

Fig. 8. CI mass spectra of 2-methyl-7-ethyl-4-undecanol (MW. 214).

LC/MS などには大いに利用価値があるものと思われる。なおアンモニアに限らず他のアミン類も PA が高いので同様に用いることが可能である。

4. 応 用 例

4.1. 複数の試薬ガスによる質量スペクトルの測定

2-メチル-7-エチル-4-ウンデカノールについてメタン、イソブタン、メタノール-メタン、アンモニア水-メタン、メチルアミン(メタノール溶液)-メタンの各種試薬ガスを用いた場合の質量スペクトルを Fig. 8 に示した。適当な溶媒を用いることにより分子量付近の情報を容易に得ることが可能となり、この場合メタノールは PA がイソブタンより小さいが付加イオンができるのでイソブタンより分子量推定上有用な試薬ガスとなる。GC/MS で測定中にその全イオン電流検出によるクロマトグラムを見ながら溶媒導入口といイオン源の間のコックの切換えにより適当な溶媒を適時イオン源に導入することが可能で、これにより 1 つの GC ピークで 2 種以上の CI スペクトルが測定できる。Fig. 9 はこのようにして測定した 2-エチル-ヘキサノールの全イオンクロマトグラムのプロフィールとその CI スペクトルで Fig. 9 の①における測定はメタンを試薬ガスに用い、②における測定はアンモニア水-メタンを試薬ガスに用いたものである。①の測定後アンモニア水を導入したためメタンと比較して反応のエンタルピー変化は減少するので感度は落ちるが、②でスペクトル測定後、直ちにアンモニア水の導入を止めたので再び感度が上昇して②が谷となったプロフィールを示している。複数のポンプを用いれば 1 つの GC ピークでさらに多くのスペクトルを測定することも可能である。この方法は測定時間の短縮と試料量が限られている場合などに適しており、容易に有用なスペクトル情報を得ることができる。

4.2. 重水を試薬ガスに用いる異性体の分析

N-メチルアニリンと o-トルイジンは異性体であり、EI はもちろんに Fig. 10 示すようにメタンおよびイソブタンではその CI スペクトルはほとんど同じで両者を判別することはできないが、重水-メタンの試薬ガスを用いることにより、N-メチルアニリンでは活性水素は 1 個なので $(d_1M+D)^+$, (m/z 110) が生じ、o-トルイジンは活性水素は 2 個なので $(d_2M+D)^+$, (m/z 111) が生じ、これにより両者を容易に判別することができた。この方法を 4.1. の手法すなわち 1 つ

Fig. 9. CI mass spectra and gas chromatogram of 2-ethylhexanol (MW. 130).

Fig. 10. CI mass spectra of N-methylaniline and o-toluidine.

の GC ピークでメタンおよび重水-メタンを試薬ガスとする CI スペクトルを測定する方法を用いることにより、重水素シフトから容易に未知化合物の活性水素の数を標定することが可能となる。

5. 結 語

溶媒を試薬ガスとして用いる場合について基礎的検討を行い、メタンを添加することによりイオン源圧力の安定化と反応イオン量の増加を図ることができた。さらに複合溶媒-メタン混合系についても検討し、最も大きい PA を持つ試薬ガスに支配される反応イオンを生じることを確認した。この手法を用いると GC/MS モードで容易に複数の CI スペクトルが得られ、1つの GC ピークから分子量推定等に有用な 2 種類の CI スペクトルを得ることもできた。また、重水を利用して異性体判別、活性水素の標定などを容易に行うことができた。(本研究の一部は文部省科学研究費補助金による。)

文 献

- 1) F. H. Field, *Accounts Chem. Res.*, **1**, 42(1968).
- 2) M. A. Baldwin and F. W. McLafferty, *Org.*

Mass Spectrom., **7**, 111 (1973).

- 3) T. Y. Yu and G. H. Field, *Org. Mass Spectrom.*, **8**, 267 (1974).
- 4) P. Price, D. P. Martinsen, R. A. Upham, H. S. Swofford and S. E. Buttrill, *Anal. Chem.*, **47**, 190 (1975).
- 5) M. A. Baldwin and F. W. McLafferty, *Biomed. Mass Spectrom.*, **1**, 80 (1974).
- 6) D. I. Carroll, I. Dzidic, R. N. Stillwell, K. D. Haegele, and E. C. Horning, *Anal. Chem.*, **47**, 14 (1975).
- 7) S. Tsuge, Y. Hirata, and T. Takeuchi, *Anal. Chem.*, **51**, 166 (1979).
- 8) 山内悦雄・水野恵夫・東 光二, 質量分析, **28**, 227 (1980).
- 9) 土屋正彦・清田和茂・平良哲二, 質量分析, **28**, 235 (1980).
- 10) 岡田静子・飯田芳男, 質量分析, **29**, 287 (1981).
- 11) 平岡賢三, 質量分析, **28**, 185 (1980).
- 12) 代島茂樹・飯田芳男, 質量分析, **28**, 269 (1980).

Keywords

Chemical ionization
Reagent gas
Solvent