硫黄の衝突活性化開裂スペクトル

CAD Spectra of Sulfur

伊佐公男^{*a)}・西岡克彦^{b)}・卯西昭信^{b)}・橋本憲徳^{b)}

Kimio Isa, Katsuhiko NISHIOKA, Akinobu UNISHI, and Yoshinori HASHIMOTO

(平成2年1月24日受理)

The CAD spectra of sulfur by electron ionization (70 eV) were measured by means of MS/MS (EBE type) method. In the CAD spectra of precursor ion, S_8^+ , S_7^+ fragment ion could not be found. The S_7^+ ion is considered not to be the fragment ion of precursor ion, S_8^+ , and S_7^+ was produced before the electron ionization. The fragment ion of S_3^{2+} (m/z 48) was found in the CAD spectra of precursor S_4^{2+} (m/z 64) ion. The precursor ions of m/z 64 contains S_2^+ and S_4^{2+} ion. Doubly charged ions of S_4^{2+} was first found in the present experiment and the structure of S_4^{2+} is considered to be straightly formed. Three-dimensional CAD spectra were shown for the understanding of S_n^+ ions ($n=8\sim 2$) more easily.

1. 緒 言

近年、質量分析(MS)法は分子量決定のみならず、構造解析などに広く用いられている。さらに、1980年代になり、高質量・難揮発性・熱的不安定物質のためのイオン化法が各種案出され、種々の物質の分子量決定が可能になってきた¹⁾。また、多価イオン²⁾やクラスターイオン^{3, 4)}など興味深い現象が、構造解析に直接用いられようとしている。しかも、MSスペクトル中のフラグメンテーションのみによる構造解析だけでなく、質量分離したイオン(以下前駆イオンと呼ぶ)を不活性ガスなどで衝突活性化開裂させてスペクトルを測定することによる気相イオンの構造解析も進んできた^{5~7)}。

今回、硫黄の蒸気を電子衝撃イオン化法でイオン化し、そのフラグメンテーションと分子の結合状態との関連を通常のMSスペクトルおよび衝

突活性化開裂スペクトル(Collisionally Activated Dissociation Spectrum, 以下CADスペクトルと略記)にて検討した。硫黄をMSスペクトルより考察した論文⁸⁾はあるが、CADスペクトルでは、その端緒についたところである。それら報告では、 S_8^+ のCADスペクトルについてのみ記述されており⁹⁾、他の硫黄のCADスペクトルおよび構造との関連については、検討されていない。一方、CADスペクトルは、従来有機化合物や生化学物質において、広く用いられてきたが、今回のような、基本的な無機化合物についてはほとんど例がない。硫黄 S_8^+ のフラグメンテーションにおいては通常質量数差が32で、質量同定のミスをはほとんど引き起こさないことなどで、構造解析のモデル化合物としても適当であると考えた。

以上の点より、硫黄のMSスペクトルおよび $S_8^+ \sim S_1^+$ のCADスペクトルを測定し、種々の測定上の問題点を明らかにした。

^{*a)} 福井大学教育学部化学教室(福井市文京3-9-1)

Department of Chemistry, Faculty of Education, Fukui University (3-9-1, Bunkyo, Fukui 910, Japan)

^{b)} 福井大学工学部工業化学科(福井市文京3-9-1)

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Fukui University (3-9-1, Bunkyo, Fukui 910, Japan)

A: Ion source	G: Magnetic field	M: 2nd electrostatic field
B: Collision chamber	H: Defining slit	N: Defining slit
C: Main slit	I: Collector slit	O: Collector slit
D: 1st field free region	J: Vertical slit	P: Post accelerated detector
E: Electrostatic field	K: Collision chamber	Q: 2nd field free region
F: Octa pole	L: α -slit	R: 3rd field free region

Fig. 1. Present apparatus of MS/MS measurements.

2. 実験

2.1. 装置および試料

今回使用したイオン化法は EI (Electron Ionization) 法である。ガラスキャピラリーに試料を入れ加熱し気化させた。MS 測定装置は JEOL 01-SG 二重収束型質量分析計¹⁰⁾および JEOL DX-303 MS/MS 型質量分析計 (電場 (E)-磁場)-電場型 (E), 以下 EBE と略記) を使用した。後者は DA-5000 データ処理システムを使用した。装置の詳細は、すでに述べた¹¹⁾。01-SG のイオン化電流は $150\mu\text{A}$, DX-303 のそれは $300\mu\text{A}$ であった。イオン化電圧は 01-SG では 75 V, DX-303 では 70 V でそれぞれ測定した。イオン加速電圧は 01-SG では 5 kV, DX-303 では 3 kV をそれぞれ使用した。測定装置 DX-303 の概略を Fig. 1 に示す。サンプルとして用いた硫黄は、コロイド状硫黄 (colloidal sulfur), 硫黄結晶 (crystal sulfur), 硫黄華 (sublimed sulfur), 粗製硫黄 (crude sulfur), 粉末硫黄 (powder sulfur) など市販されているものをそのまま使用した。

2.2. 測定方法

装置 DX-303 を用いて、EI 法にてイオン化し CAD スペクトルの測定を行った。衝突ガスとしてはアルゴンをを用いた。ガス量の正確な決定はできなかったが、油拡散ポンプの真上にあるペニング真空計で真空度をモニターした。CAD スペクトルは、前駆イオンの強度が 1/3 になるまで衝突ガスを導入する方法で測定した。MS/MS 装置は EBE 型ものを使用した。 S_8^+ イオンを前駆イオンとするフラグメンテーションのみならず、 $\text{S}_2^+ \sim \text{S}_7^+$ イオンの前駆イオンの CAD スペクトルも併せて測定した。ただし、フラグメンテーションの信号が微弱なため後段加速検出器を用い、さらに、通常約 50 回の積算処理を行った。

3. 結果および考察

3.1. MS スペクトルによる考察

コロイド硫黄, 硫黄華, 粉末硫黄, 結晶硫黄の各種の硫黄の MS スペクトルを Fig. 2 に示す。各種硫黄の MS スペクトル相互間に相違点が見つからなかったため、今回スペクトルの議論には粉

硫黄の衝突活性化開裂スペクトル

Fig. 2. MS spectra of several types of sulfurs. 1) colloidal, 2) sublimed, 3) powder, and 4) crystal.

末硫黄の MS を使用した。 m/z 256 のピークは S_8^+ イオンで硫黄の分子イオンピークを示している。また、 m/z 256 付近のイオンピーク群の分布は、硫黄の同位体比計算とほぼ一致した（ただしわずかな相違があり、それに関しては後述する）。スペクトルには、 S_2^+ , S_4^+ , S_5^+ のイオンが多く現れていて、 S_7^+ イオンはわずかしこ出現しなかった。MS スペクトルのみでも構造解析は可能なのだが、後述するような硫黄の性質から、このスペクトルのみで構造決定をすることは、避けねばならない。なぜなら、気体硫黄は常圧、444.6°C で S_8 , S_6 , S_4 , S_2 の 4 種の平衡状態の分子が存在するといわれているが、それ以外の S_7 , S_5 , S_3 も存在するという報告もある。MS スペクトルを測定するに際して、フラグメンテーションを考察するために必要な分子イオンは S_8^+ イオンである。しかしイオン化の時点で他の分子（例 S_2 など）もイオン化している可能性がある。実際、 S_8 分子のみの試料であるとはじめは考えていたが、CAD スペクトルの測定で、この試料が、少なくとも S_8 分子と S_7 分子の混合物であることが確認できた⁹⁾。そこで MS スペクトルだけでの硫黄分子の構造についての議論を避けて、MS/MS 法にて CAD スペクトルを測定し、CAD スペクトルより構造決定の可能性を検討した。なお、 S_8 は王冠型をした環状分子であると報告されており、その結合は $\angle SSS = 105^\circ$, S-S 間隔 $2.07 \text{ \AA}$ ¹²⁾ ということが報告されている。

3.2. CAD スペクトル

イオン源内で分子イオンやフラグメントイオンを生成させ、ある特定の質量のイオン（これを前駆イオンという）を質量分離し、それを衝突ガスと相互作用させて衝突活性化開裂を行い、得られるスペクトルを CAD スペクトルという。また衝突ガスなしで同様にスペクトル測定したものをメタステーブルイオン (Metastable Ion, MI) スペクトルという。

CAD の反応過程を簡単に説明する¹³⁾。衝突ガス（中性不活性気体）と二原子分子イオンという非常に簡単な系での衝突の場合

のような反応過程が考えられる。実際に問題としている分子イオンなどは 2 原子分子のような単純なものだけではないため、振動状態も多数考えられ、反応過程の詳細な議論が今後必要であろう。 $(AB)^{+*}$ は衝突前のイオンで $(AB)^{+*}$ は衝突後の励起状態のイオンを表し、C は衝突ガスとしての中性原子を表す。また、これらすべてのイオンは、今回の実験システムでは、数 keV の高速で、衝突などの反応が起こっていると考えている⁷⁾。

3.3. CAD スペクトルによる考察

S_8^+ イオンの CAD スペクトルならびに $S_2^+ \sim S_7^+$ イオンの CAD スペクトルを、それぞれ Fig. 3-1 ~ Fig. 3-7 に示す。スペクトル全体の傾向として、前駆イオンより S の数が 2 少ないフラグメントイオン（以後 $-S_2$ のようにかく）が強く出現している。各 CAD スペクトルについて以下で詳細に考察する。なお、MS スペクトルとそのスペクトル中のフラグメントイオンの CAD スペクトルを Fig. 4 のように、三次元表現し、今後、三次元 CAD スペクトルと呼ぶ。

① Fig. 3-1 の S_8^+ イオンの CAD スペクトルにおいて出現するフラグメントイオンは S_6^+ , S_5^+ , S_4^+ , S_3^+ , S_2^+ の 5 種類で S_1^+ イオンはほとんど現れなかった。 S_7^+ イオンの出現は皆無であった。C と H でできている $C_{12}H_{26}$ の分子イオンの CAD スペクトルにおいて CH_2 が 1 個脱離したイオンが出現していないのとはほぼ類似の傾向があることが判明した¹⁴⁾。測定方法のところで述べたように、CAD スペクトルを得るための衝突ガスの量は、前駆イオンのイオン強度が 1/3 に減少するまで導入した。このガス量を増やすと、小さい質量のフラグメントイオンの強度が増加する傾向が確認できた。

② Fig. 3-2 の S_7^+ イオンの CAD スペクトルにおいて、 S_6^+ イオンが強く 2% 以上出現し、 $S_4^+ \sim S_2^+$ イオンは比較的少ししか出現しなかった。 S_6^+ イオンの出現は皆無であった。

③ Fig. 3-3 の S_6^+ イオンの CAD スペクトルにおいて、 S_4^+ イオンが 1.2% 現れ、 S_3^+ イオンも少

硫黄の衝突活性化開裂スペクトル

Fig. 3-1.

Fig. 3-2.

Fig. 3-3.

Fig. 3-4.

Fig. 3-5.

Fig. 3-6.

Fig. 3-7.

Fig. 3. Typical CAD spectra of S_n^+ ions ($n=8\sim 2$).

し出現した。 S_5^+ イオンはごく微量しか出現しなかった。ここで、 S_8^+ や S_7^+ のそれぞれのイオンからは $-S_1$ の脱離イオンが認められなかったのに対して S_6^+ イオンからだ、 S_5^+ イオンがわずかながら出現することが認められた。このことを以下のように、S の個数の観点から考察した。 S_8^+ や S_7^+ から 1 個の S の脱離したイオン ($-S_1$) が出現しなかったのは、それらの脱離したイオンは安定でないためである。そのことは、

- イ) ラジカルとしては安定か、
 - ロ) 中性としては安定か、
 - ハ) イオンは生成するが検出器まで寿命がもたないか、
 - ニ) 前駆イオンからの S_1 脱離 ($-S_1$) の反応経路がないか、
 - ホ) 反応が極めて遅く検出できないか、
- などが考えられる。

前駆イオンの S の個数が少なくなるにつれて

Fig. 4. Three dimensional CAD spectra of sulfur.

AB: Mass spectra.

AC (and straight lines parallel to AC): CAD spectra by means of MS/MS.

DE (straight lines parallel to AB): $(-S_n)^+$, loss of S_n from the precursor ions ($n=7\sim 1$). CAD spectra are multiplied by 40. The range of triangle DEC contains the CAD spectra.

S_1 脱離 ($-S_1$) イオンが出現し始めることより、
 ニ) ないしホ) の前駆イオンからの S_1 脱離 ($-S_1$) の反応経路がないか、あるいは、ほとんどまれで検出できなかったためと考えた。今後、さらに電子流のイオントラップ法¹⁵⁾などで、詳細なイオンの寿命の測定を計画中である。

④Fig. 3-4 の S_5^+ イオンの CAD スペクトルより S_3^+ イオンが強く 1.5% 現れ、 S_2^+ イオンも出現した。 S_4^+ イオンはごく微量だけ検出できた。

⑤Fig. 3-5 の S_4^+ イオンの CAD スペクトルより S_2^+ イオンが非常に強く (2.4%) 現れている。 S_3^+ イオンと S_1^+ イオンが少し現れた。

⑥Fig. 3-6 の S_3^+ イオンの CAD スペクトルより、 S_2^+ イオンが強く (1.5%) 出現しており、 S_1^+ イオンは少しだけ現れた。

⑦Fig. 3-7 の m/z 64 の CAD スペクトルより、少量の m/z 16 イオンが検出された。さらにこの CAD スペクトルより m/z 48 が認められたが、これは、 m/z 64 において、前駆イオンが S_2^+ のみである場合、こうした m/z 48 のスペクトルは現

れない。 m/z 48 が出現する可能性としては、 S_4^{2+} のイオンを含んでいる場合であり、再度 MS スペクトルから S_2^+ と S_4^{2+} の存在の割合を検討した。 S_4^{2+} の同位体比の計算から、 m/z 64.5 の強度比は 3.157% (m/z 64 の強度 100% として)、 m/z 65.5 の強度比 0.420% であるが、それらは、小さいことから、無視できるものと仮定し、実験値の m/z 64 と m/z 65 の各測定値の強度から、 S_2^+ と S_4^{2+} の存在比を求めた。すなわち、 S_2^+ が α 、 S_4^{2+} が β 存在すると

$$\alpha + \beta = 1$$

$$1.58\alpha + 17.8\beta = 2.23$$

という関係が成り立つ。これより S_2^+ 、 S_4^{2+} がそれぞれ約 96% および 4% 存在していると考えられる。

m/z 64 の CAD スペクトルに m/z 48 および m/z 16 が出現していることより、

のような CAD 反応が起こっていると考えられる。それらのイオンの強度比は、(m/z 48):(m/z 32):(m/z 16)=20:40:1 であった。さらに、 m/z 32 は、もちろん、 S_1^+ と S_2^{2+} の両イオンを含んでいるが、もしすべてが S_1^+ からの寄与と仮定 (S_2^{2+} の寄与がどの程度かを推測できないため、実際には m/z 32 には、 S_2^{2+} からの寄与もあるため、2 価イオンの寄与はもっと増えると予想される) すると、 m/z 64 の CAD スペクトルに寄与する S_2^+ と S_4^{2+} のイオン強度の割合はそれぞれ、約 67% および約 33% と考えられる。このことにより、MS スペクトルでは、 S_4^{2+} のイオン強度が S_2^+ のその約 1/24 であったものが、CAD スペクトルでは、それらが、約 1/2 以上も寄与してくることが判明した。このことより、CAD スペクトルは、MS スペクトルで微弱なため区別が非常に困難であった 2 価イオンが 1 価イオンと識別しやすくなることが判明した。CAD スペクトルは本来混合物の分析に威力を発揮するといわれてきたが、今回の 2 価イオンおよび 1 価イオンのような極めて類似の MS スペクトルにおいても、

Fig. 5. The dependence of the intensity of S elimination ion from S_n^+ ions versus n of S_n^+ ions ($n=8\sim 2$).

区別の困難な混合物が約 12 倍以上も区別できることが強調された。さらに以上のことより S_4^{2+} は S_2^+ イオンに比較してかなり不安定なイオンであることが判明した。今回の議論 (MS スペクトル, CAD スペクトルの結果の統一的理解より) では、硫黄以外の不純物の寄与の可能性はなかった。一方、それより大きい 2 価イオンの存在の可能性を検討した。S の偶数の場合の 2 価イオンは、一部、1 価イオンと重なるため、今回は奇数イオンすなわち、 S_6^{2+} (m/z 80), S_7^{2+} (m/z 112) が出現しているかを検討したところ、それらは認められなかった。

2 価イオン S_4^{2+} イオンの出現を以下のように考えた。すなわち、このイオンは、環状でなく、直線状構造をとっており、電荷はイオンの両端に局在していると考えられるため、比較的安定に出現したのではないだろうか。後述のように、S の個数の多い場合のほとんどにおいて 2 価イオンは確認できなかったが、それらが環状構造をとっているためと考えた。環状の場合には 2 価イオンが出現しにくいのにに対して、 S_4^{2+} は直鎖状をとっているために 2 価イオンが比較的安定に得られたと考えている。

さらに、横軸に前駆イオン S の個数、縦軸にそれぞれの S_1 脱離 ($-S_1$) イオンの強度をとり、Fig. 5 に示す。また、横軸は同様に S の個数、縦軸はそれぞれの S^+ イオンの強度をとり、Fig. 6 に示した。どちらの場合とも、S の個数の多い場

Fig. 6. The dependence of the S^+ ion intensity versus n of the S_n^+ ions ($n=8\sim 2$).

合と少ない場合とで、それぞれに極端な相違が認められた。

また、三次元 CAD スペクトル表示より、前駆イオンとフラグメントイオンとの対応が鮮明にわかるようになった。すなわち、これは S_2 の脱離 ($-S_2$) の傾向の強いもの、また、 S_1 の脱離 ($-S_1$) が何個の S の場合から出現するかを容易に説明できる表示法だと考えている。

①～⑤を通じて考察したところ、前駆イオンより S_2 分子が脱離 ($-S_2$) しフラグメントイオンを形成する反応過程があると考えられる。このことから、硫黄のフラグメンテーションは S_2 分子単位で行われていく反応過程であると思われる。前駆イオンを M^+ と表すと、①～⑤で $(M-S_1)^+$ イオンの出現することは非常に困難なことかあるいは、極めてまれであると考えられる。その反面 $(M-S_2)^+$ イオンは、いずれの場合でも強く出現している。この事実は、硫黄イオンを構成する最小単位は S 原子であるが、気相でのイオンの構造では結合の基本となる単位は S_2 分子であると考えられる。⑥, ⑦に関して考察すると、ここでも、単原子 S_1^+ イオンを放出せず、 S_2^+ イオンを優先的に放出することを如実に示している。つまり、あくまでも分解するときの基本単位は S_2 分子であることを裏付けている。

さらに、CAD スペクトルから各イオンの結合状態を考察する。

α : S_8^+ イオンは王冠型の 8 員環のイオンとして存在しており、安定である。ただし、CAD スペ

クトルから考察すると S 原子 1 個単位による分解より、2 個単位にて分解することが優先的に起こっているため、 S_2 分子 4 個単位からなる環であると考えられる。

β : S_7^+ イオンは、 S_8^+ イオンのフラグメントイオンとしては生成されていないことから、粉末硫黄の中に、もともと含まれていたものか、あるいは、 S_8 などの熱分解反応で S_7 が生成したものと考えられる。ただし、構造の基本は S_2 分子 2 個と S_3 分子 1 個にて構成されていると考えた、すなわち $S_2S_2S_3$ のブロック構造になっている。(Fig. 3-2 を参照)

γ : S_6^+ イオンの構造は、 S_8^+ イオンが環であり S_2 分子 4 個の組み合わせを持った構造を持っていると考えたので、 S_8^+ イオンから S_2 分子が脱離した環であろう。環を組むことによって安定性が現れ、安定なイオンとして存在しているのであろう。ただし、あくまでも基本となる結合は S_2 分子である。

δ : S_5^+ イオンは S_8^+ イオンと S_7^+ イオンとから生成している (Fig. 3-1, 3-2 参照)。 S_5^+ イオンは環を組んでいると思われる。 S_8^+ イオンから生成したもので考察すると、 S_6^+ イオンよりピーク強度が強いので、非常に安定なものであろうから環を組んでいると推測した。 また、 S_7^+ イオンから生成されることから、比較的不安定な 7 員環から S_2 分子を脱離させて作った 5 員環であろう。 また S_5^+ イオンは S_2 分子 1 個と S_3 分子 1 個が組み合った形の分子であると考えている (Fig. 3-4 参照)。

ϵ : S_4^+ イオンは S_2 分子が 2 個組み合わせあった環状とも考えられるが、2 価イオンの存在より直線状構造をとっていると思われる。

ζ : S_3^+ イオンは安定な直線型の構造を持つと考えられる。

η : S_2^+ イオンは二重結合を持つ S_2 分子のイオン化したものだろう。直線構造で安定である。

4. ま と め

①硫黄の EIMS スペクトルおよび CAD スペクトルを測定した。

②MS スペクトルではすでに報告されたもの⁹⁾と同様であったが、CAD スペクトルでは m/z 96, m/z 64 の今回の実験の方が強くでている。これは CAD スペクトルを測定するときの条件のうち、イオンの運動エネルギーが大きく、低質量領域側まで十分 CAD されたためで、今後分子構造を考えるためには、今回のような実験条件の方がよいであろう。

③ S_8^+ の CAD スペクトルには、EIMS スペクトルに出現している S_7^+ は認められなかった。これは、 S_7 分子が最初から試料に含まれていたことを示している。MS スペクトルだけでは、混合物の判定は十分にできないが、CAD スペクトルにより混合物の分析が可能である。

④CAD スペクトルにおいてはすべて、 S_2 分子の脱離 ($-S_2$) が優先的に認められた。

⑤ m/z 64 の CAD スペクトルより m/z 48 が予想に反して出現した。 S_4^{2+} からの CAD スペクトルで S_3^{2+} が認められたのではないかと考えている。MS スペクトルでは、 S_4^{2+} のイオン強度が S_2^+ のその約 1/24 であったものが、CAD スペクトルでは、それらが、約 1/2 以上にも寄与してくることが判明した。このことより、CAD スペクトルは、MS スペクトルで微弱なため区別が非常に困難であった 2 価イオンが 1 価イオンと識別しやすくなることが判明した。CAD スペクトルは本来混合物分析に威力を発揮するといわれてきたが、今回の 2 価イオンおよび 1 価イオンのような極めて類似の MS スペクトルの中では、区別の困難な混合物を約 12 倍以上も強調できることが判明した。

⑥ S_6^+ やその他 S_2^+ までのイオンの気相での構造についてモデルを考えた。

⑦三次元 CAD スペクトル表現をし、これにより、プロファイル認識ができる可能性があることが判明した。

⑧MS スペクトルのみでは、構造解析は不十分である。しかし、CAD スペクトルを加味すると構造解析が可能であることが判明した。

⑨今後、 S_8^+ より大きい S_9^+ , S_{10}^+ , S_{12}^+ の MS スペクトルおよび CAD スペクトルの測定が必要

である。さらに、現在検討中であるが、電子流でのイオントラップ MS スペクトルの測定で、直接イオンの寿命測定を行う必要がある。また、熱分解の問題を解決するために、直結タイプの熱重量・示差熱・質量分析法 (TG/DTA/MS) 同時測定法を開発したので、今後これを用いて硫黄の測定を行っていくつもりである。

文 献

- 1) 伊佐公男, G. J. Q. van der Peijl, P. G. Kistemaker, J. Haverkamp, 質量分析, 30, 205 (1983).
- 2) C. G. Edmonds, C. J. Barinaga, J. A. Loo, H. R. Udseth, and R. D. Smith, 37th ASMS Conf. MS and Allied Topics, Miami, 1989.
- 3) 伊佐公男, 有機エレクトロニクス材料研究会 第32回研究会, “マスマススペクトルでどこまでわかるか”, 講演要旨集 (1989), p. 18.
- 4) I. Katakuse, T. Ichihara, H. Ito, T. Matuo, T. Sakurai and H. Matsuda, *Int. J. Mass Spectrom. and Ion Proc.*, 91, 93 (1989).
- 5) R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli, and G. R. Rester, “Metastable Ions”, Elsevier, Amsterdam, 1973.
- 6) F. W. McLafferty (ed.), “Tandem Mass Spectrometry”, Wiley, New York, 1983.
- 7) K. L. Busch, G. L. Glish, and S. A. McLuckey, “Mass Spectrometry/Mass Spectrometry”, VCH Publishers, Inc., New York, 1988.
- 8) J. Marquart and J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.*, 39, 283 (1963).
- 9) G. Dudek and E. P. Dudek, *J. Chem. Educ.*, 66, 304 (1989).
- 10) K. Isa and Y. Yamada, *Mass Spectrosc.*, Japan, 31, 55 (1983).
- 11) K. Isa and Y. Takeuchi, *Org. Mass Spectrom.*, 24, 153 (1989).
- 12) 改訂3版化学便覧基礎編 II, 日本化学会編, 丸善, 1984, p. 652
- 13) K. Levens and H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.*, 77 (1983).
- 14) to be published.
- 15) M. Ishikane and K. Isa, *Proc. 2nd Int. Symp. Mass Spectrom.*, Sep. 15-18, 1987, Osaka, Japan, Bando Press, 1988, pp. 69-72.

Keywords

Sulfur
CAD spectra
Double charged ions
Three-dimensional CAD spectra