大気圧光イオン化質量分析

Atmospheric Pressure Photoionization Mass Spectrometry

持田由幸

Yoshiyuki MOCHIDA

神奈川大学工学部 Kanagawa University

(Received February 27, 2017; Accepted April 15, 2017)

1. 序 論

光イオン化 (photoionization: PI) とは、入射光子によって原子・イオン・分子から1個または複数の電子が放出される物理過程である。PIには分子をイオン化エネルギー (ionization energy: IE) 近傍でイオン化 (閾値イオン化) することにより、イオン化確率が閾値近傍で鋭く立ち上がり、イオン化における余剰エネルギー ($h\nu - IE = E_{ex}$) を小さく抑えてフラグメンテーションを抑止するのが特徴である¹⁾。また、PIランプに用いる希ガスの励起エネルギーより大きいIEを持つ物質はイオン化できない。しかし、PIする希ガスの励起エネルギーより小さいIEの化合物をイオン化してエネルギーを高め、大気圧下で希ガスの励起エネルギーより大きいIEを持つ物質もイオン化可能なドーパント支援APPI (dopant-assisted atmospheric pressure photoionization: DA-APPI) がある²⁾。真空中で行われる電子イオン化 (EI) と化学イオン化 (CI) および大気下で行われるエレクトロスプレーイオン化 (ESI) や大気圧化学イオン化 (APCI) とは異なり、PIの特徴の一つでもある。イオン化に用いるPIランプは、主に励起エネルギー電圧10 eV未満の希ガスを封入したものを利用する。試料は大気中に噴霧・気化させ、気体状態で直接PIランプからの光によってイオン化が進行する。ここでは、PIのなかでも1光子イオン化が他のイオン化と比較して優れている点について解説する。

2. 光イオン化の特徴

1956年にLossing・田中³⁾が開発したPIは、希ガスを封じ込めた石英製の放電ランプから発する共鳴線、例えば、クリプトン (Kr) の1236 Å (10.03 eV) と1165 Å (10.64 eV) の紫外光で行われた。現在の光イオン化質量分析 (photoionization/mass spectrometry: PI/MS) はすべてこのタイプである。アンビエントすなわち大気環境に影響される大気

圧下で有機化合物をPIでイオン化する場合、大気環境中の水、酸素、窒素、炭酸ガス、酸化窒素などの大気気体成分に影響を受ける。しかし、励起クリプトン Kr* を利用するPIでは、励起エネルギーがこれらの大気気体成分のIEより小さいので、イオン化には影響しない (表1)。逆にそれらのガスをイオン化したい場合は、気体のIEよりも励起エネルギーが大きい励起希ガス He* や Ne* のPIランプを用いれば可能となる (表1)。さらに、PIランプの選択により、選択的に試料のイオンの発生を制御することができる。例えば、イオン化確率が閾値近傍で鋭く立ち上がるPIの性質は、IEの差が小さい水 (12.56 eV) と酸素 (12.5 eV) に対しては、PIランプの励起ガス (Ar* と Kr*) によって片方だけのイオンを選択的に生成させることも可能である。しかし、明瞭に片方だけのイオンを出現させることはできない。なぜならば、励起した Ar* と Kr* のエネルギー差は小さく、しかもイオン化確率が閾値近傍で鋭く立ち上がるにもかかわらず、余剰エネルギーの裾野の広がり互いのエネルギーと重なる領域がある⁴⁾。PIは石英ガラスに封入した希ガスの励起エネルギーを利用しており、イオン源として取り扱いが容易である。PIを用いたイオン源は自作も可能で、装置も小型化できるが、極紫外光を用いる場合には大型化がやむをえない。PIに影響する大気気体成分のIEと希ガスの各々の値は表1に示す⁵⁾。

3. APPIイオン源の構造

大気圧イオン化質量分析計に用いるPIイオン源はRobb⁴⁾とSyage⁶⁾が報告しており、3方法がある。①大気圧下で分散、気化した試料にPIを行う方法。②試料溶液をキャピラリーに導き、出口でネブライザーガスを補助にして分散、気化した試料にPIを行う方法⁴⁾。③試料をLCで分離しながらキャピラリーに導き、キャピラリーの管外から放射光照射を行う方法⁴⁾である。いずれもPIランプはクリプトンガスが用いられている。①は試料を分散、気化させるのに、加熱あるいはレーザーなどを必要とする。試料成分の分離を行わない②の方法は、試料溶液の溶媒が分

表1. 基質のイオン化エネルギー値と励起エネルギー値⁵⁾

Substance	Ionization energy (eV)	Excitation energy (*) (eV)	Substance	Ionization energy (eV)	Substance	Ionization energy (eV)
He	24.46	19.8 and 20.0	Inorganic gases		Eluents or Dopant	
Ne	21.47	16.6			CH ₃ CN	12.2
Ar	15.68	11.5 and 11.7			CH ₃ OH	10.8
Kr	13.93	9.9 and 10.5			(CH ₃) ₂ CO	9.70
Xe	12.1	8.3 and 9.4			Dopant	
H ₂	15.6	7.0	H ₂ O	12.56	Benzene	9.2
N ₂	15.51	6.3			Toluene	8.83

散, 気化によって溶媒を含まない微粒子化した試料をPIするので, 溶媒の選択肢が広い. PIランプに用いる希ガスのイオン化エネルギーより大きい溶媒が利用できる (溶媒の影響は皆無とは言えない). ③のLCのキャピラリー外部からの照射は, 溶離液が励起ガスのエネルギーより小さいものは使用できない. 一般に, メタノール, 水, アセトニトリルが用いられる (表1). PIは, 希ガスの励起エネルギーよりIEの大きい試料をイオン化しないのが利点であり, 大部分の物質のイオン化エネルギーは希ガスの励起エネルギーより小さいのでイオン化される. また, 種々の希ガスなど (Kr, Ar, Xe, D₂O) の励起エネルギー⁵⁾の違いを利用してイオンの出現をある程度制御できる. 出現するイオン種は分子イオンM⁺あるいは大気中の水によるプロトン付加分子 [M+H]⁺である.

4. 他のイオン化法との併用組み合わせ

イオン化確率が閾値近傍で鋭く立ち上がり, イオン化における余剰エネルギーを小さく抑えてフラグメンテーションを抑制できるPIに対して, 使用頻度の高いEIではフラグメンテーションが起こる. この相反する性質を利用すれば分子イオンとフラグメントイオンにより物質の同定を高めることが可能となる. EIとPIを併用したイオン源も市販されている. EIは質量1000 Da以下の中〜低極性の有機化合物の分析に優れているためPI法と相性が良い. 同様に, CIは反応イオン中に気体試料を導入してイオン分子反応を行い, プロトン付加分子 [M+H]⁺や脱プロトン分子 [M-H]⁻を生成させるので, PIとの併用により質量の確定がより高まる. しかし, EIとCIは真空下でのイオン化であるのに対して, PIは弱い減圧下で試料を蒸発させてイオン化させているため組み合わせには制限もある. いずれも外気とは遮断されたシールド内で行われるので, 大気圧下でのイオン化とは言えず, PIはEIおよびCIの補助として使われる. APPIはまたAPCIの補助的手段あるいは代替法²⁾としても使われる. LC-ESI/MSはAPPI同様にフラグメントイオンを生成しにくい, マトリックス効果が起きやすい. ESIでマトリックス効果が疑われる場合にはAPPIを用いて検討される⁷⁾. APPIのイオン源はAPCI, ESIと似通っているので, 双方を取り付け両者を選択したイオン源が使用できる. また, APPIは, 大気圧下で試料に最低限の熱エネルギーを与えて凝縮相表面にコロナ放電で発

生するAr^{*}のペニングイオン化を利用してイオンを生成させる液体イオン化 (liquid ionization: LI) 法⁸⁾と似通っているため, 液相から気相への界面および液相と気相が混在した凝縮相中でのイオン化やクラスターの分析に利用できる.

5. ドーパント支援APPI

希ガスの励起エネルギーより大きいIEの有機化合物をイオン化する場合, ドーパント (Dopant: 試料に添加する物質) を用いるDA-APPI法がある³⁾. 希ガスの励起エネルギーより小さいIEを持つドーパント (例えばトルエン) を光イオン化し, 励起状態の希ガス以上のエネルギーに高めて試料をイオン化する. ドーパントは, LCの溶離液に添加して使用する. ドーパントが気相に高濃度に含まれると, APPIイオン源のイオン化キャビティ (高速流体中の圧力差で生じる気泡) 中に取り込まれて紫外線放射 (グロー放電により真空紫外線 (10~190 nm) を発生させた高エネルギーの紫外線) によって, ドーパント分子から多数のフリーラジカルと分子イオンが発生する. また, 他の分子はドーパントからの電子移動, またはプロトン移動によってイオン化される. ドーパントの働きは以下の反応式で表される (Dはドーパント).

ドーパントはプロトン親和力の低い試料に対してはトルエン (反応式 (2)), 高い試料はアセトン (反応式 (3)) が用いられる. ドーパントの働きに対して, ドーパントのマトリックス効果は小さいとされている. また, ドーパントと試料間にイオン化エネルギーやプロトン親和性の差が小さいと, ドーパントの効果はあまり期待できない.

6. 他のPIランプについて

希ガスやD₂Oを封入したランプ以外に水銀 (Hg) を封入した水銀灯がある. 水銀の励起エネルギーは4.9 eVであり, 有機物や無機ガスをイオン化することはできない. 筆者は, 低圧水銀灯は, Hgを励起させるために熱線以外に微量封入したアルゴンガスも用いていることに着目した. 光イオン化するほどの光量がないので, 増殖する手法を考えパイプ内にペンシル型の低圧水銀灯を挿入し, アルゴン

図1. 低圧水銀灯を用いた大気圧光イオン化と光源外部に流す含水アルゴンの含水量の効果⁹⁾. 試料は*t*-butyl peroxy laurate, *m/z* 201 はフラグメントイオン. A: 無水アルゴン, B: 中程度の含水, C: 多量の含水 (○は水付加イオン).

ガスを流した. また, 大気圧下のイオン化なので水分の影響が避けられない. そこで水の利用を考え, 励起アルゴン Ar^* で H_2O から H_3O^+ を発生させるのに含水させ, いわゆる2段階法で試料をプロトン化させた. 対象とした試料は熱過敏性の過酸化物 (*t*-butyl peroxy laurate) で検討を行った. 増量した励起アルゴンは中性の水から H_3O^+ を多量に発生させる効果があるため, プロトン付加分子のイオン量の増加が認められた. また, 水の作用は用いた過酸化物のペルオキシ基に配位して分解を抑制する作用もあると思われた. 試料の分解を抑制する水の性質を利用すれば, CIに用いる付加試薬とは異なった利用が考えられる. 結果として, 今までは低圧水銀灯ではイオン化できないとされていた試料のイオン化が可能であった. これは高価なPIランプを使用しないで済む. また, アルゴンに含まれる水を制御すると, フラグメンテーション, プロトン付加分子, プロトン化ダイマーの出現を制御できた. APCI, ESI,あるいはこれまでの希ガスを用いたPIとは異なったイオン化の利用を見いだすことができた⁹⁾(図1).

7. 最後 に

APPIの論文・解説については, Robb・Covey・Bruins⁴⁾, Pietro・Ester¹⁰⁾, 田中・小谷野¹⁾, 伊藤¹¹⁾などがバイブル

的な存在で, 主にAPPI-LC/MSを中心に書かれている. 現在, PIはEI, CI, APCI, ESIに補助的に使用されている. 主役として用いられるのは, 携帯型の測定器による無機ガスの検出で, この方面の利用が進んでいる. 残念ながら質量分析は行わない. 励起ガスの連鎖的増殖によるイオン化効率の拡大, 異なったガス腫の励起化によるイオン化の研究が皆無であり, 今後の開発, 検討が期待される.

文 献

- 1) K. Tanaka and I. Koyano, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **58**, 13 (2010).
- 2) E. Spangler, J. E. Roehl, G. B. Patel, and A. Dorman, U.S. Patent 5,338,931, 1954.
- 3) F. P. Lossing and I. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1031 (1956).
- 4) D. B. Robb, T. R. Covey, and A. P. Bruins, *Anal. Chem.*, **72**, 653 (2000).
- 5) Jiří Ševčík, "Detectors in Gas Chromatography," Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1976), p. 130.
- 6) J. A. Syage *et al.*, *J. Chromatogr. A*, **1050**, 137 (2004).
- 7) M. Takino, S. Daishima, and T. Nakahara, *J. Chromatogr. A*, **1011**, 67 (2003).
- 8) M. Tsuchiya, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **43**, 373 (2005).
- 9) 持田由幸, 特許第5717183号.
- 10) T. Pietro and M. Ester: "Advances in Mass Spectrometry," 16, Elsevier, Amsterdam (2004), p. 275.
- 11) 伊藤信晴, ふんせき, **6**, 278 (2009).