逆 Nier-Johson 配置による高分解能質量スペクトルと CA および MI スペクトルの測定

Measurements of High-Resolution Mass Spectra, Collisional Activation and Metastable Ion Spectra on a "Reversed" Nier-Johnson Geometry Mass Spectrometer

酒井 郁男*・加藤 龍雄*・吉井 一男*・小川 忠行*・田島 英司**
Ikuro Sakai, Tatsuo Kato, Kazuo Yoshii, Tadayuki Ogawa and Eiji Tajima

(1978年2月27日受理)

The geometry of a Hitachi RMU-7M double-focusing mass spectrometer was reversed by interchanging the positions of ion source and electron multiplier. The high resolution comparable to the "normal" instrument having Nier-Johnson type geometry can be obtained by using the modified instrument. This result makes it possible to measure metastable ion (MI) and collisional activation (CA) spectra and high resolution mass spectra on the same instrument by simple modification of the commercial instrument.

The CA and MI spectra of the isomeric $C_8H_8O^+$ ions generated from valerophenone and acetophenone were measured and discussed from a point of view of the ion structures.

1. 緒 言

Nier-Johnson型二重収斂質量分析計のイオン源とコレクター（検出器）を逆に配置した、いわゆる“逆配置法”¹⁻²⁾が、ある特定のプレカーサーイオンから生ずるメタステーブルイオンの検出において、従来使われて来た IKES (Ion Kinetic Energy Spectrum法)³⁾や、Defocusing 法⁴⁻⁵⁾に比べて格段に優れた方法であることは論を待たない。すなわち、IKES においては、プレカーサーイオンと娘イオンの質量比が同じ場

合、ピークがすべて重なってしまうという欠点を持っており、また、ある特定のメタステーブル遷移を検出する場合、電場を特定の値に設定し、さらに磁場もそれに相当する遷移の値に設定する Barber-Elliott-Major の Defocusing 法は、大変手間がかかり、イオンの特性化によるイオン構造の同定といった目的には実用的ではない。これに対し、“逆配置法”は、イオンのスペクトルが一枚のチャート上に短時間に記録できるという特徴を持っており、マススペクトルの解析において最も重要なある特定のイオンのキャラクター

*東レ株式会社基礎研究所（鎌倉市手広1111番地）

Basic Research Laboratory, Toray Industries, Inc. (1111 Tebiro, Kamakura 248, Japan)

**日立製作所那珂工場（茨城県勝田市市毛882番地）

Naka Works, Hitachi Ltd. (882 Ichige, Katsuta, Ibaraki-ken 312, Japan)

ゼーションが非常に容易になる。“逆配置法”によって得られるメタステーブルイオンのスペクトルをメタステーブルイオン (Metastable Ion, MI) スペクトル, また, 中性分子を導入し, 特定イオンの衝突により, イオンの持つ運動エネルギーの一部を内部エネルギーに交換し, 高いエネルギー状態のイオンをつくり, 分解を起こさせて得られるスペクトルを衝突活性化 (Collisional Activation, CA) スペクトルと命名し, その基礎的な検討結果と応用例を示して来た⁶⁻⁹⁾。これらの方法は, イオンの特性化によりイオン構造に関する情報が得られるので, 有機化合物の構造解析に役立つ新しい手法となりつつある。一方, 二重収斂の装置による高分解能質量スペクトル法は, イオンの正確な質量数が測定でき, これに基づいて, イオンの組成, すなわち分子イオンが存在する場合は, 分子式が曖昧さなく正確に決定できるので, 古くから有機化合物の構造決定の重要な手段として広く用いられて来た。コンピューターによるデータ処理が容易になった最近はますますその応用面が広がり重要性も増しつつある。この高分解能質量スペクトルの測定には, 高い分解能と正確なピーク位置の決定を行なう必要から, 電場と磁場を組合せて用いた二重収斂の装置を用いるのが普通である。このように, 高分解能質量スペクトルの測定と“逆配置法”による MI および CA スペクトルの測定が共に二重収斂の質量分析計を必要とし, それぞれの目的に応じた装置を別々に使用できれば申し分ないが, 装置が高価であるため2台の装置を利用するという訳にはいかないのが実情である。

著者らは, 市販の装置で Nier-Johnson型 イオン光学系を採用している日立 RMU-7 M 型高分解能質量分析計が 90° 偏向磁場 (像倍率 = 1) で対称的な配置をとっており, スリット等の相対位置が等しいため, “逆配置”に適していることから, 市販の装置のイオン源とコレクター (検出器) の位置を単に交換しただけの装置において高分解能が得られれば, 装置を多目的に利用できるのではないかという考えに基づき検討を行なった。本報告では, このような目的から市販の装置のイオン源とコレクター (検出器) の位置を交換し, 若干の改良を加えることにより, “順配置”の装置と同程度の実用分解能を得ることができ, 同時に, イオンのスペクトルともいふべき MI スペクトルおよ

び CA スペクトルの測定が可能となったので, 検討結果について述べる。尚, 参考までに RMU-7 M 型装置の“逆配置”のイオン光学系の分解能は, 計算によると“順配置”のその約64%程度となる。*

2. 装置および実験方法

2.1. “逆配置法”について

マススペクトロメーターの“自由飛行領域” (Field Free Drift Region, 電場や磁場のない分析管の部分) において分解するイオンは, メタステーブルイオン (または準安定イオン, Metastable Ion) として知られ, 気相における単分子分解反応の過程を知るのに貴重な情報を与え, また, これを用いてイオンの特性を知るための研究がなされてきた。^{8,10)} Fig. 1. (a) は代表的な有機化合物用高分解能質量分析計 (Nier-Johnson 型二重収斂質量分析計) の模式図であるが, 第1の“自由飛行領域” (イオン源と電場の間) で質量数 m_1 のイオン (m_1^+) が m_2 のイオン (m_2^+) に分解すると, イオン源で与えられた運動エネルギー eV は

$$eV = \frac{1}{2} \cdot m_1 \cdot v^2 \quad (2.1)$$

m_2/m_1 , に減少し,

$$\left(\frac{m_2}{m_1} \right) \times eV = \frac{1}{2} \cdot m_2 \cdot v^2 \quad (2.2)$$

$$\left[\begin{array}{l} V : \text{加速電圧} \\ v : \text{イオンの速度} \end{array} \right] \cdot$$

このイオンは正規のイオンが収束する電場条件では電場を通りぬけることができず壁に突き当たってしまう。それ故, 二重収斂質量分析計で通常の分析条件下で測定を行なうと, 第2の“自由飛行領域” (電場と磁場の間) で

$$m_1^+ \longrightarrow m_2^+ + (m_1 - m_2) + T \quad (2.3)$$

のように分解したイオンのみが, 磁場の後では,

$$m^* = \frac{m_2^2}{m_1} \left[1 \pm \sqrt{\frac{\mu T}{eV}} \right]^2 \quad (2.4)$$

**：日立製作所那珂工場・中島康雄氏の計算による。

Fig. 1. Schematic diagrams showing two configurations in a Hitachi RMU-7 M double focusing mass spectrometer.

(a) Normal configuration.

(b) Reversed configuration.

$$\frac{m}{e} = \frac{B^2 r^2}{2V} \quad (2.5)$$

- m^* : スペクトル上のみかけのピーク位置
- T : 分解における平均放出エネルギー
- μ : $(m_1 - m_2)/m_2$
- B : 磁場の強さ
- r : 磁場を通過するイオンの軌道半径

で示される m^* の位置に強度の比較的弱い幅広いピークとなって現れる。もし加速電圧を m_1/m_2 に上げるか、あるいは電場電圧を m_2/m_1 に下げると、第1の“自由飛行領域”で(2.3)により分解するイオンは電場を通過することができ、磁場の強さを(2.5)式により適当に選ぶとこれらのイオンを観測することができるようになる(この場合、イオン源で分解した正規の

イオンは観測されない。)。この電場電圧と磁場の強度を適当な値にセットする方法は Defocusing 法と呼ばれメタステーブルイオンの測定に用いられてきた。(2.4) 式で示される m^* の位置にメタステーブルイオンのピークが観測される時には、明らかに(2.3)で示されるフラグメンテーションが一段階で起っていることを示しており、これは単分子分解過程の解析に貴重な知見を与えてくれる。

“逆配置法”によりイオン源とコレクター(検出器)を交換して配置した装置(Fig. 1(b))においては、イオン源で生成したイオンは最初に磁場を通り次に電場を通してコレクターに到達する。それ故、磁場の強度を適当に選ぶことにより特定のイオン m_1 を磁場の後でフォーカスした後、磁場と電場の間の第2の“自由飛行領域”で $m_1^+ \rightarrow m_2^+$ に分解したイオンは、電場電圧を通常のイオンが通りぬける値の m_2/m_1 に設定することによりコレクターに到達させることができる。電場電圧を正規の値からゼロまで連続的に変えると

のように磁場で収束した特定のイオン m_1^+ から分解して生じたイオンが連続的にコレクターに到達する。X-YレコーダーのX軸に電場電圧をY軸にコレクターからの信号を入れ記録すると、 m_1^+ が分解して生じたイオンのスペクトルが得られる。すなわち、1回の電場電圧の走査により1枚のチャート上に m_1^+ の特性を示すスペクトルが得られることになる。 m_1^+ としては適当に磁場の強度をセットすることによりあらゆるイオンを選ぶことができるので、逆配置法は、ある特定のイオンの特性を観測する上で非常に優れた方法であるということができる。

2.2. 装 置

二重収斂質量分析計は Nier-Johnson タイプのイオン光学系を有する日立 RMU-7M 型装置を用いた。高分解能質量スペクトルのデーター処理は、Nova-02 (16 KW コアメモリー) を基本にしたもので、補助メモリーとして 1.2 MW のディスクを用いたシステムにより行なった。電場電圧の走査は日立 MD-705B 型電

場スキャンナーにより行ない、電場電圧とマルチプライヤーからの出力を理研電子製 D-8C 型 X-Y レコーダーを用いて記録した (MI および CA スペクトル)

2.3. 試 薬

測定に用いた試薬類はすべて市販の特級品をそのまま用いた。また、高分解能質量スペクトルにおける精密質量の測定は、内部標準物質として PFK (Perfluorokerosene) を用いて行なった。

2.4. MI および CA スペクトルの測定条件

MI および CA スペクトルの測定条件は、既に報告済みであり⁹⁾、それに準じて行なった。CA スペクトルの衝突ガスとしてはヘリウムを用い、Scattering によりプレカーイオンの強度がガスを導入しない時の $1/10$ になるガス圧で測定した。

3. 結果ならびに考察

3.1. 装置の改良, 組立て

日立 RMU-7M 型二重収斂質量分析計を利用し、基本的にはイオン源と検出器の位置を交換し、市販の装置とは全く逆にイオンを通過させるようにした。Fig. 1(a), (b) にそれぞれ“順配置”(市販の装置)と“逆配置”の場合の装置の模式図を示した。以下に“逆配置”に必要な改良点について順次述べて行く。

(a) 逆配置イオン源ハウジングおよび差動排気系、直接導入排気系取付け

逆配置イオン源ハウジングは、コレクターハウジングを取はずし、順配置イオン源ハウジングと全く同じものを別に取付けた。またこれに伴って、イオン源の排気を行なうための差動排気系(1200l/sec の油拡散ポンプと 158l/min のロータリーポンプの組合せたもので、化学イオン化イオン源用のものである。)、および直接導入排気系(300l/sec の油拡散ポンプと 50l/min のロータリーポンプの組合せたもの)を取付けた。

(b) 直接試料導入部、間接試料導入部、同排気系の取付け。

これらは順配置で用いているものを取りはずしそのまま逆配置イオン源部に取付けた。直接試料導入部を取りはずした後は盲蓋をした。また、間接導入系は操作面が逆になるので油拡散ポンプ取付け台など若干の改良を行なった。

(c) 差動排気系、直接導入排気系、間接導入排気系

の操作パネル。

間接試料導入部を乗せる台を新設し、台の下に差動排気系、直接導入排気系、間接導入排気系の操作パネルをまとめて取付け、前面より操作できるようにした。また、これらの排気系は分析管の排気系と連動して安全装置が働くようにした。

(d) 逆配置コレクター取付け用スペーサー

逆配置コレクターは、順配置イオン源のハウジングをそのまま用い、コレクターの位置が若干異なるためスペーサーを間に挿入した。ハウジングごとと交換するのは作業上からも大変であり、このようにスペーサーを介して取付けることにより、イオン源とコレクターのハウジングとして同じものを使えば、比較的容易に交換することができる。

(e) スリット

イオン源スリットおよびコレクタースリットは、イオン源とコレクターの交換に伴い交換し、 α 、 β 両スリット（電場の前後のスリット）はイオンの進む方向が逆転するため、これらを取りはずし裏返しに取付けることによりイオンビームに対する刃先の向きが順配置と同じになるようにした。

(f) 磁場の極性とマスマーカーの極性の変換

磁場をイオンが通過する方向が順配置と逆配置で丁度逆になるため、偏向する方向も逆になる。そのため、同じイオン軌道を通過させるには磁場の極性を逆にしなければならない。幸いに日立 RMU-7M 型装置は、陰イオンマススペクトル測定のために磁場の極性を変えられるようになっているので、これによった。同時に、マスマーカーへの信号もこれに応じて交換した。

(g) 中性分子とイオンとの衝突反応室

CA スペクトル測定において、磁場でフォーカスされた特定のイオンと中性分子との反応を効率良く行なわせるため、イオン軌道内に出し入れできるような反応室をもうけた。反応室へは外部からバルブを通して中性反応ガスを導入できるようになっている。(Fig.2 参照)

(h) 中間多段電子増倍管の設置

MI および CA スペクトルを測定する場合、特定イオンを磁場でフォーカスする必要があり、そのイオン軌道の調整および高分解能スペクトルを得る時の調整用として、磁場と電場の中間にイオン軌道に出し入れできるように小型の 16 段二次電子増倍管を取付け

Fig. 2. Second field-free region of the reversed geometry mass spectrometer.

た。調整時にはイオン軌道内に挿入し、不要時には引上げてイオンを通過させるようになっている。また、高圧電源および出力信号の増巾器は電場の後のコレクターのものを共用した。

(i) 電場スキャンユニット

通常の電場電源（水銀電池使用）の他に MD-705 B 型電場スキャンナーにより電場電圧を ± 320 V から 8 段階のスキャンナー速度で下降掃引できるようにした。電場スキャンナー電圧を X-Y レコーダーの X 軸に、マルチプ라이어出力を Y 軸に入れると、MI および CA スペクトルが 1 枚のチャート上に記録できる。

3.2. “逆配置”二重収斂質量分析計による高分解能質量スペクトルの測定

逆配置によりイオンはイオン源 → 磁場 → 電場 → コレクターと通過し、通常の場合と全く逆にフォーカスされる (Fig. 1 (b) 参照)。磁場と電場の間に装着された小型のマルチプ라이어をイオンの通路に入れ、この位置でイオンを検出すると、丁度 90° 磁場偏向の単収斂の装置と同じことになる。市販の日立 RMU-6M 型装置が単収斂装置で最高分解能 $M/\Delta M = 12,800$ が得られるので（逆配置で中間マルチプ라이어までが丁度 RMU-6M 型単収斂装置を対称的に反対にしたものに相当する。）、ある程度、 $M/\Delta M \approx 5,000 \sim 6,000$ 位のところまで分解能を調整しておき、あとは電場電圧の微調整およびコレクタースリットの調整

により比較的容易に分解能 $M/\Delta M \approx 10,000$ 位は得られる。Fig. 3 は分解能を示す一例であるが、主スリッ

Fig. 3. Doublet at m/e 79 of the benzene-pyridine mixture.

PAGE - 3

SAMPLE : RESERPINE

I(MV)	M/E(OBS.)	ERR.	COMPONENTS				
2290	397.2178	1.0	C28	H29	02		
		-4.7	C21	H33	07		
		-0.7	C16	H33	09	N2	
756	413.2144	0.1	C31	H27		N1	
		2.8	C28	H29	03		
		-3.0	C21	H33	08		
757	577.2445	0.8	C33	H37	09		
587	656.2545	-3.1	C33	H35	09	N2	
5391	687.2626	-2.7	C33	H39	09	N2	
9765	685.2728	-0.5	C33	H40	09	N2	
3840	689.2756	-2.4	C33	H41	09	N2	
		1.9	C32	C*1	H43	09	N2
827	610.2924	-1.9	C32	C*1	H41	09	N2
		2.4	C31	C*2	H40	09	N2

ION ACCEL. VOLT KV
CHAMBER VOLT. V
TOTAL EMISSION MMA
TARGET CURRENT MMA
ION SOURCE(CHAMBER)TEMP. C
EVAPORATION TEMP. C
SENSITIVITY
HIGH VOLT.(MULTIPLIER) KV

DATE:
OPERATOR:
INSTRUMENT: HITACHI RMU-7M

Fig. 4. High resolution mass spectrum of reserpine.

ト幅 25μ , コレクタースリット幅 15μ で、ベンゼン--ピリジンの m/e 79 ($M/\Delta M$ は約 10,000) がかなり良く分離していることがわかる。この程度の分解能は実用分解能として順配置と同程度の分解能であるといつてよい。実際にレゼルピン (分子式は $C_{33}H_{40}N_2O_9$, $M^+ = 608$) を測定した高分解能質量スペクトルの一部を Fig. 4 に示す。

分子イオン m/e 608 の組成式が $C_{33}H_{40}N_2O_9$ と求められ、理論値に対する実測値の誤差が $3.5m$ amu と非常に良い値を示している。通常理論値に対する実測値の誤差は m/e 300~500 程度で $5m$ amu 以内が目安であり、 m/e 値が大きいく程大きくなると考えねばならない。また、分子量が 500 を越すと、内部標準物質として用いている PFK のピークの強度が非常に弱くなり、外挿により標準ピークをさがしていく場合に拾いこぼしが生じたりして誤差が大きくなる原因となり得る。それ故、レゼルピンの場合に得られた値は十分満足できるものであるといつてよい。

逆配置法によって得られる高分解能質量スペクトルが十分なものであるか否かをしらべるため、さらにプロゲステロン (分子式は $C_{21}H_{30}O_2$, $M^+ = 314$) を用いてしらべた結果を Table 1 に示す。

Progesterone, $C_{21}H_{30}O_2$

これは、任意に選んだ 16 本のピークについて、それぞれ 10 回測定した時の計算値と実測値の差を m amu 単位で表わした絶対値の平均値 $\bar{|e|}$ と σ 値である。これらの値は逆配置法による高分解能スペクトルが順配置

Table 1. Mass measurement accuracy and precision for the 16 peaks of progesterone.

m/e	Composition	$ e ^\circ$	δ_u
41	C ₃ H ₅	0.45	0.29
55	C ₄ H ₇	0.24	0.24
67	C ₅ H ₇	1.37	0.85
79	C ₆ H ₇	0.83	0.39
91	C ₇ H ₇	0.71	0.44
107	C ₈ H ₁₁	0.76	0.52
124	C ₈ H ₁₂ O	2.04	0.66
147	C ₁₁ H ₁₅	0.61	0.31
159	C ₁₂ H ₁₅	1.05	0.55
173	C ₁₃ H ₁₇	1.28	0.74
191	C ₁₃ H ₁₉ O	1.01	0.76
228	C ₁₇ H ₂₄	1.78	1.14
244	C ₁₇ H ₂₄ O	1.41	1.04
272	C ₁₉ H ₂₈ O	0.80	0.46
299	C ₂₀ H ₂₇ O ₂	1.15	0.98
314	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	0.95	0.56

a) mamu

によるものと同程度の精度，正確さで求められることを示したものであるというが良い。事実，逆配置に変換後2年以上経過しているが，高分解能質量スペクトルのルーチンの測定に用いていて全然問題は生じていない。

3.3. メタステーブルイオン (MI) スペクトルと衝突活性化 (CA) スペクトル

逆配置法の大きな特徴は，前述のように特定のブレイカーイオンから生ずるすべてのメタステーブルイオン (MI) が1枚のチャート上に記録できる点である。この方法は，中性分子を導入し特定イオンとの非弾性衝突により運動エネルギーの一部を内部エネルギーに変えイオンを活性化して分解を起こさせるいわゆる衝突活性化 (CA) スペクトルの測定にも適用可能である。これら MI および CA スペクトルはイオンのスペクトルというべきもので，ある特定のイオンの特性を知ることが可能になり

(a) イオン構造の同定

(b) フラグメンテーション過程の解析

といった有機化合物の構造解析に有用な知見が得られる。Fig. 5 はバレロフェノンから McLafferty 転移によって生ずる C₈H₈O⁺ イオン (m/e 120, I) の MI スペクトルである。m/e 120 → m/e 105, m/e 120 → m/e 78 が顕著なピークとして観測されているが，スペクトルからフラグメンテーションの解析を非常に容易に行なうことができる。

Fig. 6(a)は，同じバレロフェノンから McLafferty 転移によって生ずる C₈H₈O⁺ イオン (m/e 120, I) の CA スペクトルであり，Fig. 6 (b) は，同じ組成を持

Fig. 5. MI spectrum of the C₈H₈O⁺ ions generated from valerophenone.

Fig. 6. CA spectra of the $C_8H_8O^+$ ions (a) generated from valerophenone, (b) generated from acetophenone.

Table 2. CA and MI spectra of the $C_8H_8O^+$ ions from valerophenone and acetophenone.

Precursor molecule	Ion structure		Product ion abundance, m/e											
			105	102	91	78	77	65	63	51	43	39	27	15
Valero-phenone	I	CA ^a	(98.5)	3.4	20.7	37.6	22.1	4.3	2.2	4.8	2.0	2.3	0.3	0.2
		MI ^b	722		4.6	59.8	1.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4		
Aceto-phenone	II	CA ^a	208	1.5	17.1	<0.1	52.6	1.9	2.5	10.6	12.0	1.2	0.4	0.3
		MI ^b	636	1.5	1.1		1.9			0.2	0.5			

a, CA product ion abundances relative to the total ion abundance = 100 excluding m/e 105.

b, MI product ion abundances relative to the abundance of the $C_8H_8O^+$ precursor ion $\times 10^4$.

つアセトフェノンの分子イオン $C_8H_8O^+$ (m/e 120, II) の CA スペクトルである。厳密にはこれらのスペクトルにはメタステーブル単分子分解反応の寄与部分も含まれているが、相対的に小さく、スペクトルの定性的な比較の上ではそれ程大きな問題にならない。^{6,11)} Table 2 は、これらの寄与部分を差引きノーマライズしてまとめたものである。両スペクトルを比較すると、 m/e 120 $\rightarrow$ m/e 78 (パレロフェノン), m/e 120 $\rightarrow$ m/e 77 (アセトフェノン) の部分に顕著な違いが現われており、両者は異なったイオンのスペクトルであるといえる。これら 2 種の同じ $C_8H_8O^+$ の組成を持つイオンの CA スペクトルからイオン構造は明らかに異なっていると推定され、パレロフェノンからの $C_8H_8O^+$ イオンは、II のケト型構造をとると考えられるアセトフェノンの分子イオンとは異なったイオン構造、すなわち、I のようなエノール構造をとっていることが容易に推定できる。フラグメンテーションの結果もこの推定を支持しており、パレロフェノンの場合の m/e 120 $\rightarrow$ m/e 78 の特異ピークは、次のような四員環遷移状態を経て容易に転移・開裂が起るものと推定される。

これに対し、アセトフェノンの場合の m/e 120 $\rightarrow$ m/e 77 のピークはケト型構造 II から単純開裂によって生ずるものと考えられ、合理的に説明できる。

各種の脂肪族ケトンから得られる $C_8H_8O^+$ イオンの CA スペクトルについての結果は既に報告したが⁶⁾、上記推論を支持するものであり十分納得のいくものといつてよい。

4. 結 語

Nier-Johnson 型の二重収斂高分解能質量分析計のイオン源とコレクターを逆に配置した、いわゆる“逆配置法”により、順配置とは同程度の高分解能、すなわち常用 (主スリット幅 25μ , コレクタースリット幅 15μ) で分解能, $M/\Delta M \approx 10,000$ が得られた。この装置で現在、高分解能質量スペクトルがルーチンで測定されている。また“逆配置法”によりメタステーブルイオン (MI) スペクトル、衝突活性化 (CA) スペクトルの測定が可能になり、イオン構造の同定、フラグメンテーション過程の解析のための有用な知見が得られることにより、有機化合物の構造決定、反応機構の解明等に役立てることがわかった。一例としてパレロフェノンから McLafferty 転移で生ずる $C_8H_8O^+$ イオンおよび同じ組成を持つアセトフェノンの分子イオンの例について示したが、今後多方面への応用が期待できると思われる。

付 記

逆配置法二重収斂質量分析計のイオン光学系についての検討に当っては、日立製作所那珂工場の中島康雄氏に御討論願った。また、実際の装置の組立てに当っては同工場の小松忠彦、平石寛一の諸氏の援助を得た。Cornell 大学 F. McLafferty 教授には終始激励を賜った、厚く感謝したい。

文 献

- 1) T. Wachs, P. F. Bente, III and F. W. McLafferty, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **9**, 333(1972).
- 2) T. Wachs, P. F. Bente, III, I. Sakai and F. W. McLafferty, *The 20th Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, Dallas, U. S. A., 1972.
- 3) R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli and G. R. Lester, “*Metastable Ions*”, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1973.
- 4) M. Barber and R. M. Elliott, *The 12th Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, Montreal, Canada, 1964.
- 5) F. W. McLafferty, J. Okamoto, H. Tsuyama, N. Nakajima, T. Noda and H. W. Major, *Org. Mass Spectrom.*, **2**, 751 (1969).
- 6) F. W. McLafferty, R. Kornfeld, W. F. Haddon, K. Levsen, I. Sakai, P. F. Bente, III, S.-C. Tsai and H. D. R. Schuddemage, *J. Am. Chem. Soc.*,

- 95, 3886 (1973).
- 7) F. W. McLafferty and I. Sakai, *Org. Mass Spectrom.*, **7**, 971 (1973).
 - 8) 酒井郁男, 第9回有機化合物のマススペクトロメトリー討論会, 講演予稿集, p. 147, 仙台, 1974.
 - 9) 吉井一男, 横田水江, 酒井郁男, 第12回有機化合物のマススペクトロメトリー討論会, 講演予稿集, p. 82, 東京, 1977.
 - 10) 例えば (a) F. W. McLafferty, "*Advances in Mass Spectrometry*", Vol. 4, Ed. E. Kendrick, London, Institute of Petroleum, 1968.
(b) F. W. McLafferty, "*Topics in Organic Mass Spectrometry*", Ed. A. L. Burlingame, Wiley-Interscience, New York, 1970. などを参照.
 - 11) F. W. McLafferty, P. F. Bente, III, R. Kornfeld, S.-C. Tsai and I. Howe, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2120 (1973).

Keywords

Collisional activation spectrum
Metastable ion spectrum
Reversed geometry mass spectrometer
 $C_8H_8O^+$ ion
Valerophenon
Acetophenon
McLafferty rearrangement