

**Clusters and azeotrope • Collision induced association, studied by  
Liquid-ionization MS/MS.**

土屋正彦  
Masahiko Tsuchiya

横浜国立大、首都大学東京

連絡先：東京都、杉並区久我山 4-37-27

Tel : 03-3333-4378

E-mail : tsuchiya-m@mvb.biglobe.ne.jp

筆者は約30年前から液体イオン化 (LPI) 法の開発<sup>1,2,3)</sup>を続けており、現役時代は主として難揮発性化合物の分析法を研究していたが、定年前(1995)に大河内教授(法政大)に蒸留酒中の cluster の測定を依頼され、定年後間もなく志田先生が水の cluster に興味をもたれたため、東薬大の LC/MS のイオン源を LPI 用に改造し、以来クラスターの研究を行っている。蒸留酒に関連してエタノール水溶液の測定を行い、 $(C_2H_5OH)_m(H_2O)_nH^+$  で示される cluster が観測されるが、蒸発過程で cluster から主として水分子がはずれ ( $n$  が減少)、小 cluster 同士の再結合により cluster 中のエタノール分子数 ( $m$ ) が増えるため、気相の cluster 中のエタノール濃度が高くなることを明らかにした。気相中のエタノール濃度が高いことはエタノール-水系の気-液平衡測定ですでに知られている事実と一致し、また、LPI マススペクトルから計算されるエタノール濃度が試料濃度に一致することは既に報告している<sup>4)</sup>。約2年前にタンデム質量分析計 (Extrel CMS 社、TMAX2000) を入手して首都大学東京に設置し、改良した LPI 用イオン源 (Fig. 1) を接続して cluster の詳細な data が得られるようになり、共沸の原因や Collision induced association とよべる現象が起ることが分かったので今回はこの紹介をしたい。

従来イオン源の外筒としてガラス円筒を使用していたが、これではピンホールに対する針先 (試料がイオン化される場所) の位置が歪んで見えるため、生成したイオンを観測するための最適位置に針先を設定することができなかった。しかし針先の設定が極めて重要なことがわかったため、円筒の代わりにガラス block を用いてその中に孔をあけ、試料導入系や corona 放電管を設置し (Fig.1) CCD カメラによって針先を拡大して見えるようにした。その結果、針位置の設定が精密に (三次元ステージ使用) できるようになり、また、針先端で Fig.2a に示すような淡い発光があり、この発光が針に印加する電圧 ( $V_E$ ) の最適条件を決めるのに役立つことがわかり、液体表面での cluster の組成分布の変化を明瞭に観測できるようになった。Fig.3 に純エタノールを測定する場合の針電圧 ( $V_E$ ) の影響を示したが、 $V_E$  が 0.9 kV 以下ではイオン量が少ない (pattern は類似) が、0.94 kV 位で針先端に淡い発光が見られる (Fig. 2a) ようになり、 $V_E$  を増加するとイオン量が増して再現性のよい mass spectra が得られるようになる。0.96 kV 以上になると大きな cluster ion の分解が起り始め、発光が時々ピンホールを通して真空中に飛び込むようになる。1.00 kV 以上では分解が顕著になり、1.04 kV 以上で激しい放電 (Fig. 2b) が起り、cluster ion は殆ど分解し、強い  $Ar^+$  のピークと若干の  $Ar_2^+$  のみが観測される。この場合 0.96 kV あたりが最適電圧と考えられるが、この電圧は試料の性質 (m. p., b. p., 粘性など) の影響をうける。

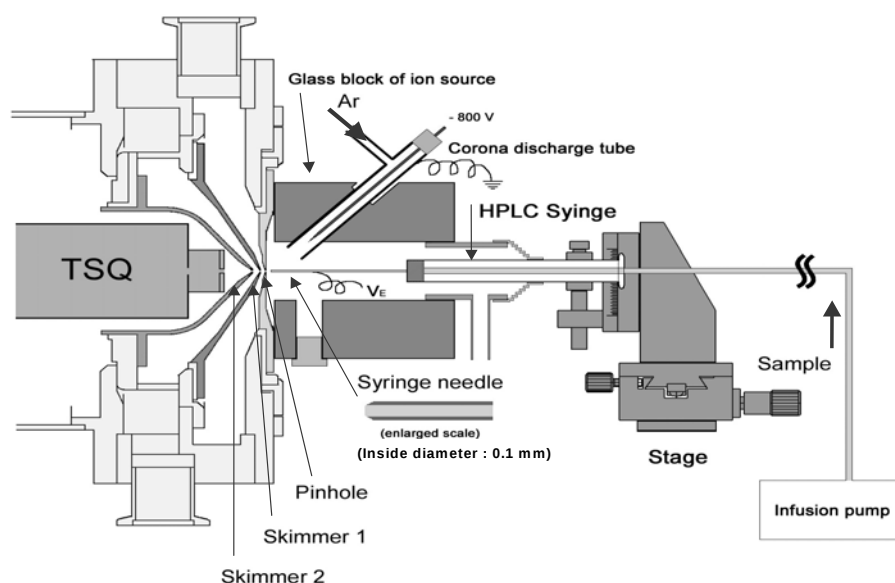


Fig.1 Schematic diagram of Liquid-ionization (LPI) tandem mass spectrometer with a device for introducing a liquid sample.

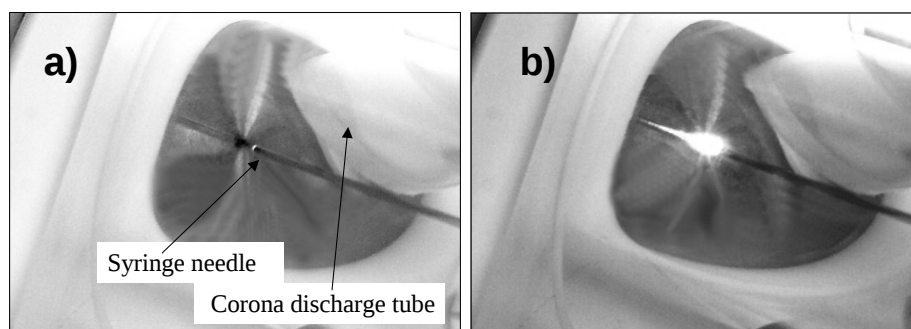


Fig. 2 Photographs around the needle tip, showing a): pale light emission and b): a strong discharge.

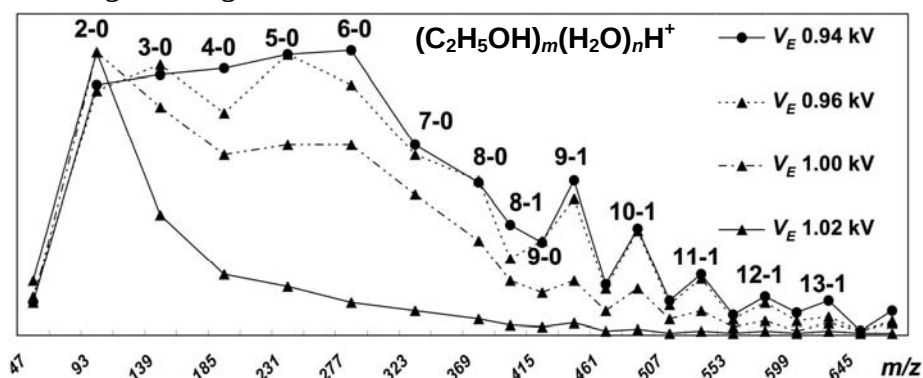


Fig. 3 Influence of  $V_E$  (0.94~1.02 kV) on LPI mass spectra of pure ethanol (99.5 wt%) at a constant sample flow rate ( $F_s$ : 20  $\mu$ L/h).

純エタノール(99.5%)を測定すると、backgroundの水(挿入図)が多い場合は Fig. 4a に示すように エタノールの cluster ion が7分子位までには水が殆ど含まれず、8分子から水を含む cluster ion が明瞭に観測される。backgroundは殆どボンベのArガス中に含まれている水で、挿入図に示したように最大ピークは $n = 4$ で13分子くらいま

での cluster ion が観測される。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のカラムを通して脱水すると Fig. 4b の挿入図に示したように 2, 3 分子の水 cluster ion が background となり（新しい P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を用いると Ar 中の水は殆ど除くことができるが、3 分子の水 cluster ion が僅か観測されることが多い）、Fig. 4b に示したように水和 cluster ion はかなり少なくなる。やはり 6 分子までの cluster には水が殆ど含まれないが、8~10 分子のエタノールと 1 分子の水を含む水和 cluster ion が観測される。蒸留によってエタノールと水を完全に分離することができないこと、共沸混合液中の水の濃度は 4wt%（モル比=0.107）であることが良く知られているが、9-1 (=m-n) cluster のモル比（水/エタノール）は 0.111 なので、これらの cluster がかなり安定で分解せずに蒸発するために共沸現象が起ると考えられる。

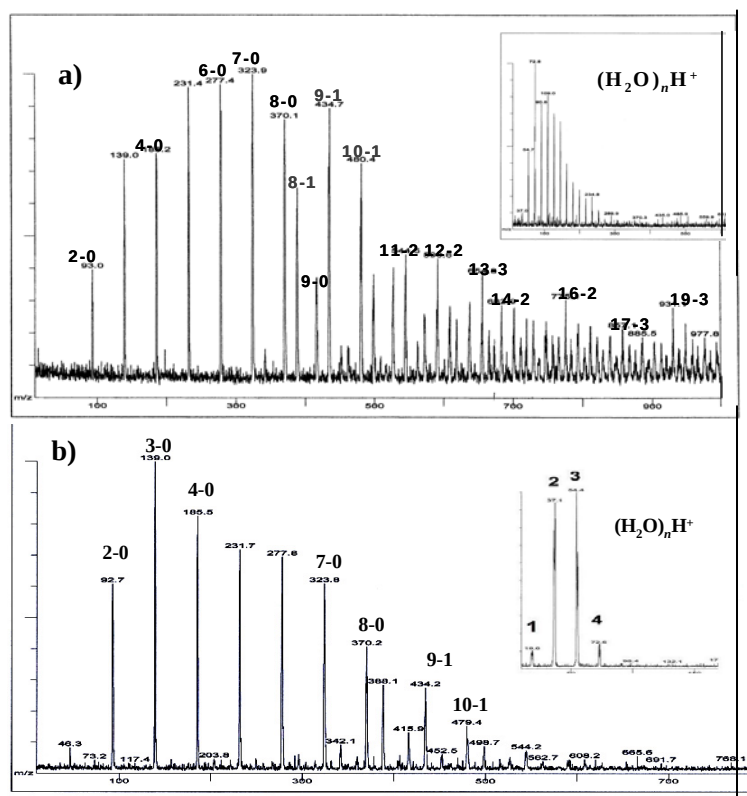


Fig. 4 LPI mass spectra of the pure ethanol, a): measured with water in an argon cylinder. b): Water in the argon gas was reduced by flowing it through a column packed with P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Sicapent, Merck). The insets show LPI mass spectra of background (=water).

Fig. 4b に示すマススペクトルの各ピーク高さをそのまま用いて、エタノールと水のモル比を計算する（文献4 参照）と 1.4% になり、純度（99.5%）より少し多いが、水の background を考えると妥当といえる。

凍らせたエタノールの表面を KeV のイオンを用いてイオン化する SIMS 法（LTSIMS）で試料温度をあげるにより、固体、液体、気体に対応するマススペクトルを得た報告<sup>5)</sup>によると、固体でははっきりしたイオンが見えないが、融けた瞬間にエタノールの cluster が観測され Fig. 4b に良く似たマススペクトルを得ている。また、2.0 MeV の He<sup>+</sup> ビームと直径 20 μm のノズルから噴き出したエタノールの液体ビームを交差させてイオン化する方法<sup>6)</sup>でも 1 分子イオンをベースピークとして 14 分子くらいまでの cluster ion を観測しており（生成イオンの分解がかなり起こっていると考えられる）、共にこれらの cluster は液相からきている、と推定している。LPI は常温、大気圧でこれらの方法よりソフトなイオン化法なので、Fig. 4b が液体中の cluster を表していると考えられ、また共沸現象とも対応しているので、9-1 などの cluster が液

体中に存在するといえるであろう。

### Collision induced association

試料流量を約 15  $\mu\text{L/h}$  以上にすると、第二の四重極 (Q3) で観測されるイオンが第一の四重極 (Q1) で観測されるイオンより大きくなることがわかった。Fig. 5 と 6 にその例を示したが、Fig. 5 は水の background が Fig. 4b と同程度の場合で、Fig. 6 は  $A_r$  中の水をほぼ 0 にして測定した場合で、共に a) は Q1 で測定され b) は Q3 で同条件で測定されたマスペクトルである。

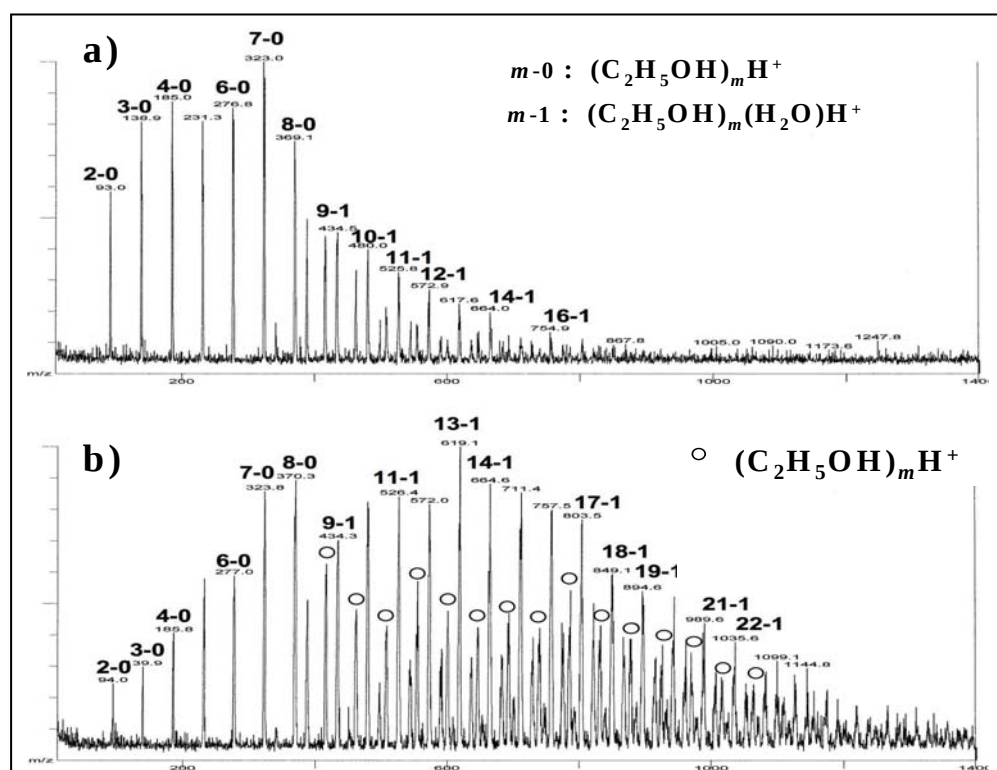


Fig. 5 LPI mass spectra of the ethanol with a small amount of water ( $V_E$ : 0.98 kV,  $F_s$ : 25  $\mu\text{L/h}$ ); a) : observed by Q1, and b) : observed by Q3.

イオンは Q1 で観測されるイオンと同じはずであるが、Q3 の入り口に行くまでの間に、Q2 中(多分 Q1 中も)に存在する中性の化学種(多分 cluster) と反応し、即ちイオン-分子反応によって Fig. 5b に示すような大きな cluster ion が生成すると考えられる。この時の Q2 中の真空度はターボポンプの排気速度と系のコンダクタンスから  $10^{-2}$  Pa のオーダーと推定され、距離が長いこと、cluster ion も cluster も自由度が多く脱活性しやすいと考えられるので、イオン-分子反応が起っても不思議はないといえよう。試料流量が少ない場合は Q1 と Q3 で観測されるマスペクトルにほとんど差はなく、真空中に入った試料(中性)が反応に関与しており、また a) で観測される  $m=2\sim6$  のイオンが b) で相対的に少なくなっており、イオン-分子反応が起っていることは明らかである。いずれも水和がよく起るのは 8 分子以上で、Fig. 5 では水和イオン (9-1 ~21-1) の方が対応する(同じ  $m$  の)エタノールイオンより多いが、background の水が少ない Fig. 6 では反対にエタノールイオンの方が多くなっており、エタノールのみでも大きな cluster が生成することが示唆される。水では細かい水滴(=巨大な cluster)を見ることができ、同様の Collision induced association (CIA) 現象が観測されるが、CIA はイオンと分子の反応なので、液体中に大きな中性の cluster が存在するかどうかを推定するのは簡単ではない。

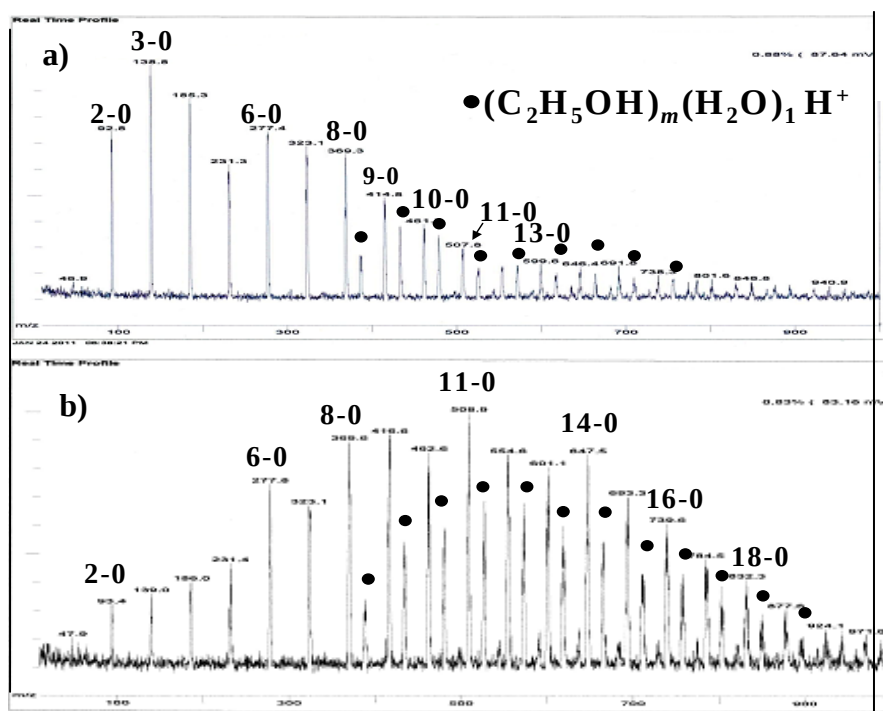


Fig. 6 LPI mass spectra of the ethanol with the least amount of water measured at  $V_E$  of 1.01 kV and  $F_s$  of 8  $\mu\text{L/h}$ , a) : observed by Q1, and b) : observed by Q3.

アセトニトリル-水の共沸混合物は水 19 wt% (アセトニトリル/水 のモル比= 2.3/1) を含むが、その LPI マススペクトル (Fig.7c) を混合比 3:1 の L P I マススペクトル (Fig.7a, 7b) と比較して示す。Fig.7a と 7b は測定条件の影響が若干異なり (水の background が 7a の方が少ない) ピーク高さから計算した<sup>4)</sup>モル比が 3:1 (Fig.7a) と 2.3:1 (Fig.7b) となっている。Fig.7c は共沸混合溶液 (モル比=2.3:1) のスペク

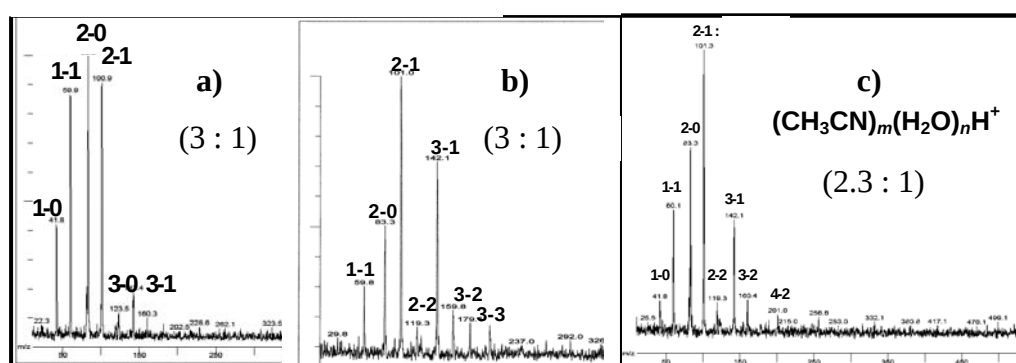


Fig. 7 LPI mass spectra of mixtures of acetonitrile and water. Mixing ratios (molar ratio of acetonitrile to water) are; 3:1 for a) and b), and 2.3:1 for c).  $V_E$ : 1.24 kV for a), 1.28 kV for b) and 1.35 kV for c).  $F_s$ : 8  $\mu\text{L/h}$  for a), 10  $\mu\text{L/h}$  for b) and 10  $\mu\text{L/h}$  for c), respectively.

トルではほぼ測定されたモル比も 2.3:1 になっている。モル比が 2.3:1 の場合 (Fig.7b と 7c) は  $(\text{CH}_3\text{CN})_m(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$  の 2-1 ( $=m-n$ ) がベースピークで 2-0, 1-1, 3-1 が主ピークとなっている。Fig.7a では 2-0, 1-1, 1-0 が大きく、モル比が大きいことに対応してい

る。

比較のためにモル比が 1:1, 3:7 等の混合溶液について測定したところ、Fig.7b, 7c に良く似た cluster 群と混合 cluster ( $m$ - $n$ ) が観測され、混合比 3:7 では  $m$  が 3 と 2 で  $n$  は水の cluster 群 (この cluster 群の  $m$  の数は水の割合が増すにつれ小さい方にシフトして濃度に対応する) となっていた。すなわち Fig.7c に示す cluster 群 (2-1, 2-0, 3-1) は比較的安定で常に混合溶液中に存在し、また共沸の原因になっていると考えられる。

アセトニトリル-エタノールの共沸混合物 (wt 比= 44/56) の LPI マススペクトルは、針電圧 ( $V_E$ ) が低い (<1.15 kV) 場合は Fig.8a に示したようにエタノールのクラスターが多く観測されるが、 $V_E$  を高くするにしたがって cluster が小さい方にシフトし、最終的に Fig.8b に示すように 1-1 がベースピークとなり、ほぼ混合比に対応するマススペクトルとなった。共沸溶液をイオン源の側管から導入して針先 (Mo 製の針<sup>4)</sup>) の約 2 mm 下で蒸発させて測定した場合も、 $V_E$  の影響が若干低いだけでほぼ同様のマススペクトルが得られた。 $V_E$  が低い場合にエタノールの cluster が多く観測されたことは

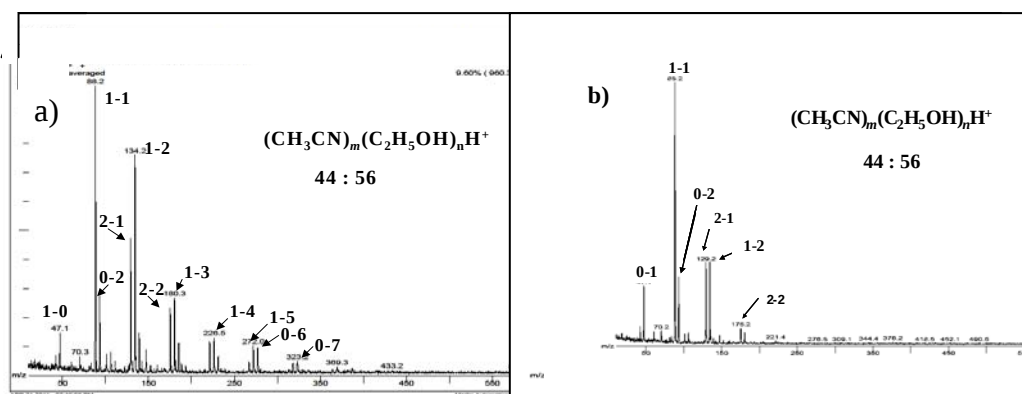


Fig.8 LPI mass spectra of azeotropic mixture of acetonitrile-ethanol. Influences of experimental conditions. a):  $V_E$  = 1.16 kV,  $F_s$  = 10  $\mu$ L/h. b):  $V_E$  = 1.20 kV,  $F_s$  = 8  $\mu$ L/h.

(Fig.8a)、 $C_2H_5OH$  の IE (ionization energy) が 10.5 eV に対し、 $CH_3CN$  の IE が 12.2 eV と高いため、エタノールの方が Penning イオン化しやすいことによる、と考えられ (プロトン親和力はどちらも  $788 \text{ kJ mol}^{-1}$  なのでプロトン付加反応においては差がないといえる)、エタノールのみでも分子間プロトン移行反応により、プロトン化エタノール (cluster) が生成するといえよう。 $V_E$  を増すと Fig.8b のようにエタノールなどの cluster が殆どなくなるのは、イオンが電場によりエネルギーを与えられて分解するためで、一方 1-1 (共沸の混合比に近い) が安定なことも示しており、これらの結果は、安定な混合クラスターが分解せずに蒸発するために共沸現象が起る、ことを示しているといえよう。

#### 参考文献

- 1) M.Tsuchiya, H. Kuwabara, *Anal. Chem.*, **1984**, 56, 14-19.
- 2) M.Tsuchiya, *Mass Spectrom. Rev.* **1998**, 17, 51-69.
- 3) M.Tsuchiya, *The Encyclopedia of Mass Spectrometry*, Vol.8, ed. by M.L.Gross et al., Elsevier **2006**, 378-388
- 4) M.Tsuchiya, Y. Shida, K. Kobayashi, O. Taniguchi, S. Okouchi, *Int. J. Mass Spectrom.*, **2004**, 235, 229-241.
- 5) M.V. Kosevich et al., *J. Mass Spectrom.*, **1998**, 33, 843-849.
- 6) M. Kaneda et al., *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 144502 1-6