

# 質量分析におけるさまざまなイオン化法

## イオン化法の例

**EI** (電子衝撃イオン化法)

Electron Ionization

## ソフトイオン化法

**FAB** (高速原子衝突法)

Fast Atom Bombardment

**MALDI** (マトリックス支援型レーザー脱離イオン化法)

Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization

**ESI** (エレクトロスプレーイオン化法)

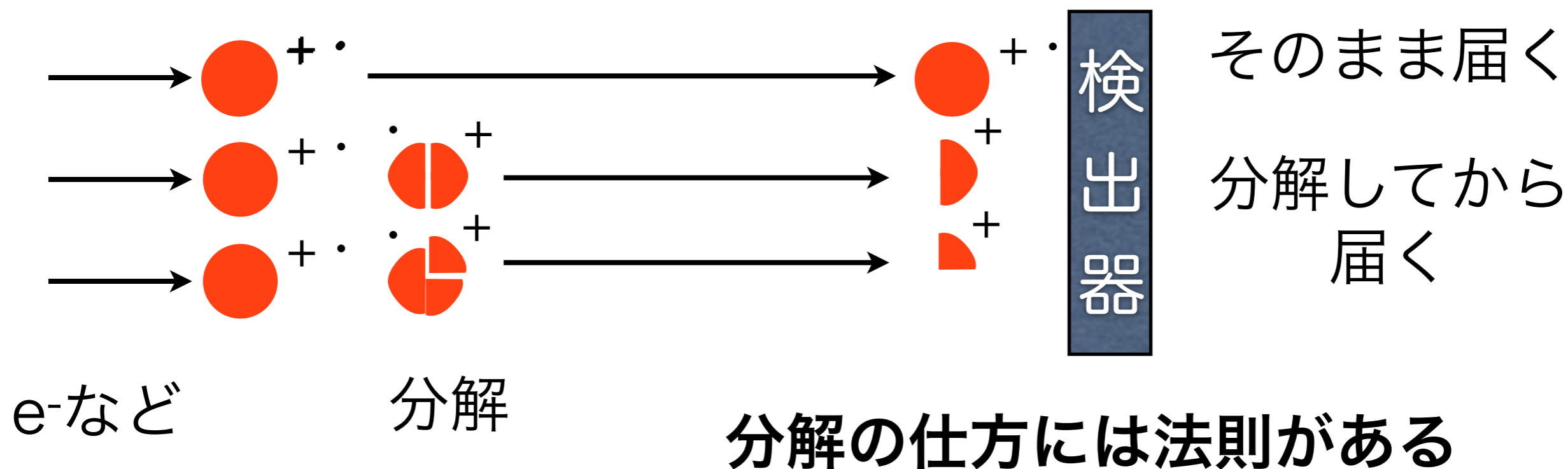
ElectroSpray Ionization

**FD** (電解脱離イオン化法)

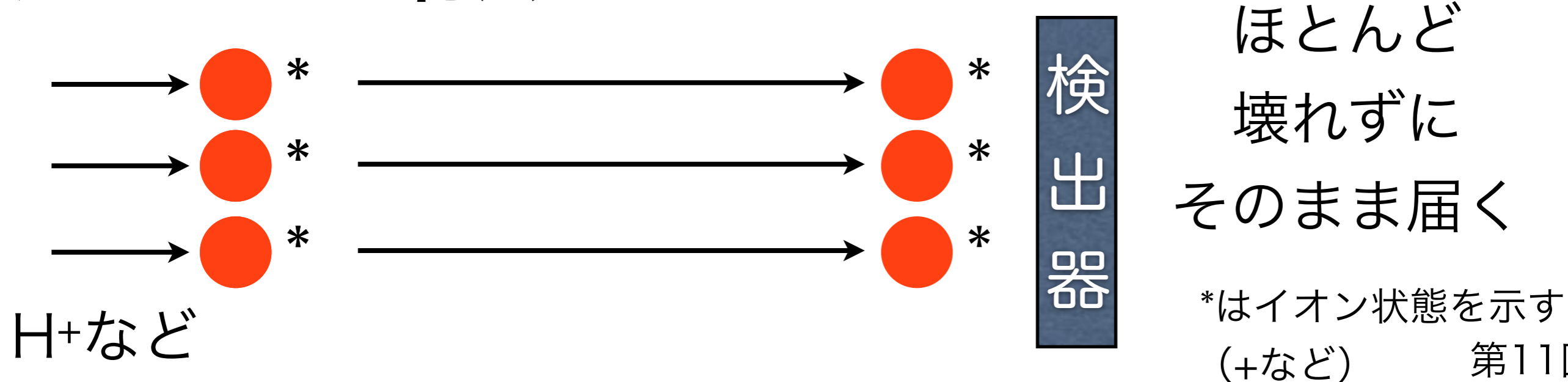
Field Desorption

# イオン化のイメージ

## ハードイオン化法 (カチオンラジカルが発生する例)

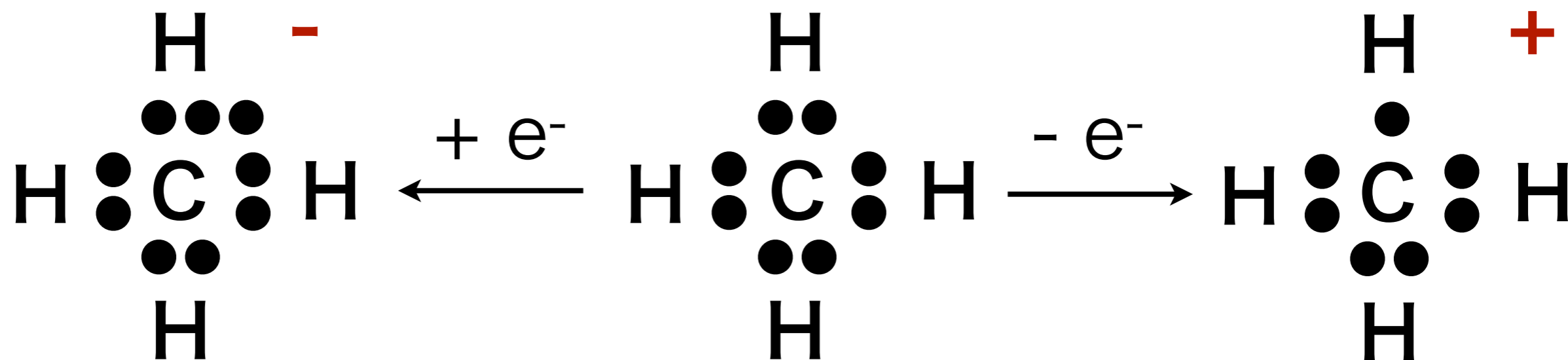


## ソフトイオン化法



# 一カチオンラジカルって？

(非常にラフな有機物限定の説明)



電荷

-1

0

+1

スピン  
多重度

二重項

一重項

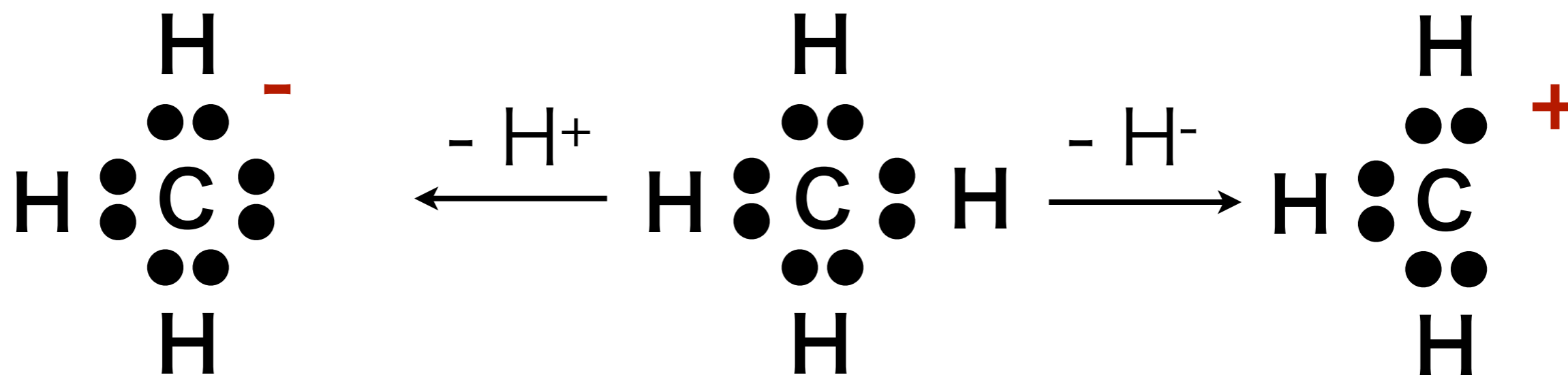
二重項

電子数

奇数

偶数

奇数



電荷

-1

0

+1

スピン  
多重度

一重項

一重項

一重項

電子数

偶数

偶数

偶数

Chem-Stationの以下の記事に詳細が書かれています

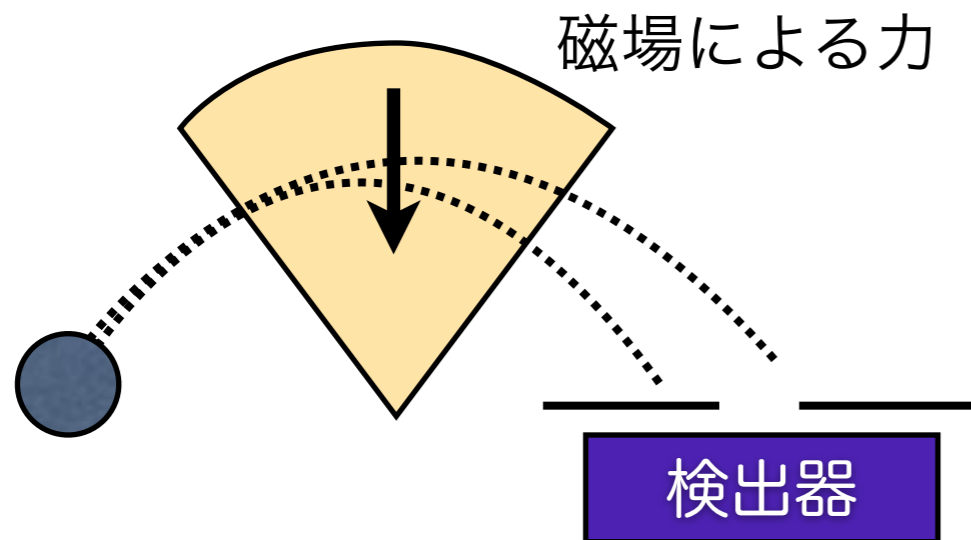
<http://www.chem-station.com/yukitopics/radicalion.htm>

# 質量分析におけるさまざまな検出法

- 磁場型（磁場偏向型）
- 四重極型
- 飛行時間型
- イオントラップ型

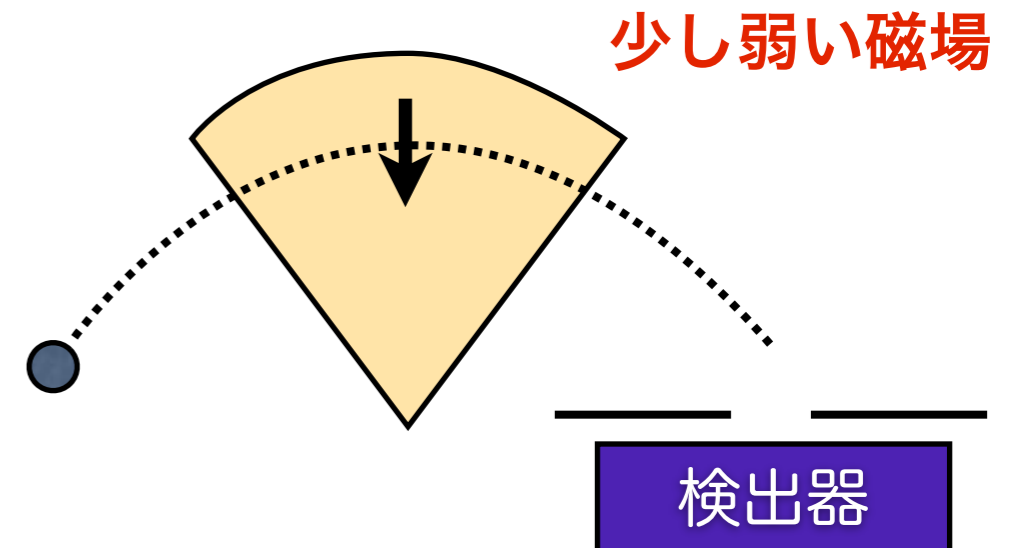
いろいろな手法が存在

磁場による  
質量の分離



軽いイオンほどよく曲がる

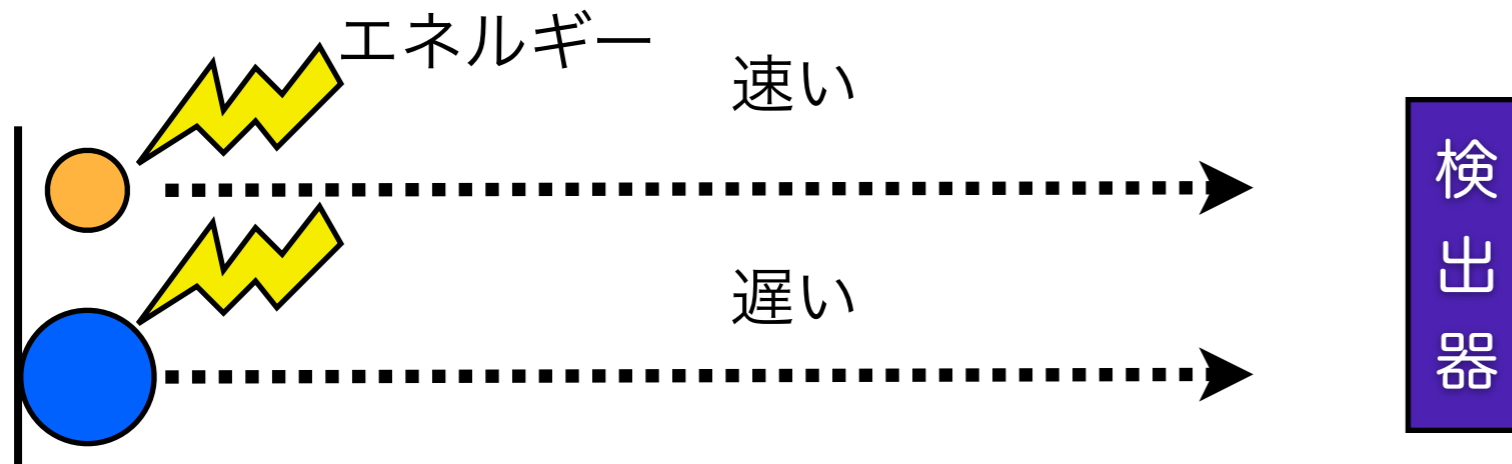
(単) 収束扇形磁場形  
質量分析計



磁場を変えて（走査して）  
検出器に届く強度を見つける

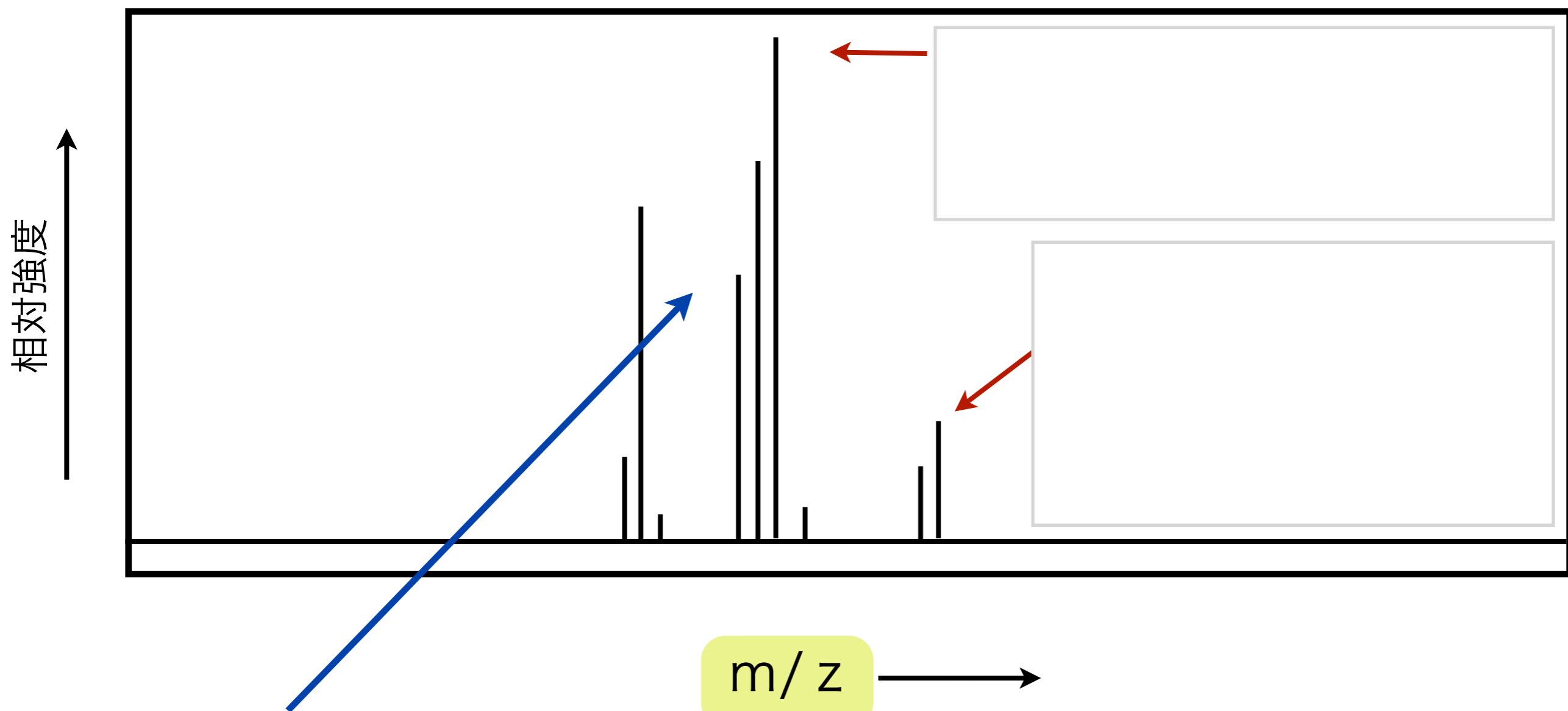
# 質量分析におけるさまざまな検出法

## 飛行時間型のイメージ



原理的には  
測定可能  
分子量に  
限界がない

# マススペクトルの見方



問題（マクマリー有機化学第6版上巻より）

質量スペクトルでつぎの分子イオンを示す化合物に対して、できるだけ多くの可能な分子式を書け。化合物はCとHを含むが、Oは含まれるかもしれないし、また含まれないかもしれない。

(a)  $M^+ = 86$

(b)  $M^+ = 128$

(c)  $M^+ = 156$



## 炭化水素の場合をまず考える

1.  $M^+$ を12で割り、炭素が最大数の $C_xH_y$ を求める
2.  $x$  (炭素数) を減らして、 $y$ に12を足す
3.  $y$ が $2x+2$  (飽和炭化水素の水素数) を越えたらストップ

## 次に酸素を含む場合を考える

1.  $x$ が一番大きな $y > 16$ の $C_xH_y$ に着目する
2.  $y$ から16を引いた $C_xH_{y-16}O$ を基準とする
3.  $y-16 > 16$ であれば、 $C_xH_{y-32}O_2$ が可能 ( $y-16 < 16$ まで)
4.  $x$ を1、 $y$ を4減らして、その分酸素を1増やす  
( $CH_4$ をOに置き換え、と考えても良い)
5.  $x$ か $y$ が0以下になったらストップ

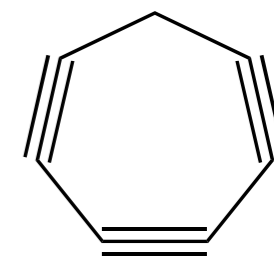
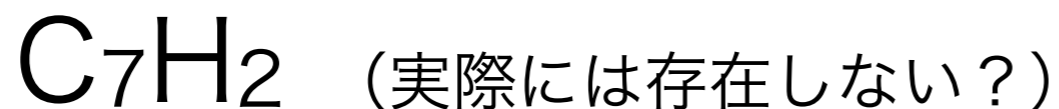
書くと分かりにくいのが等差数列としてみるとシンプル

## (a)の解法

$$M^+ = 86$$

構成原子の原子量： C = 12, H = 1, O = 16

$$86 \div 12 = 7 \text{ 余り } 2 \longrightarrow \text{最大炭素数} = 7$$



炭素数 = 6 の場合 (最大水素数 =  $6 \times 2 + 2 = 14$ )

余り 14  $\longrightarrow$  16のOは無理なので、Hが14

炭素数 = 5 の場合 (最大水素数 =  $5 \times 2 + 2 = 12$ )

余り 26  $\longrightarrow$  16のOが必ず必要なので、  
Hが10

OはCH<sub>4</sub>で置き換え可能

(a) 解答

---

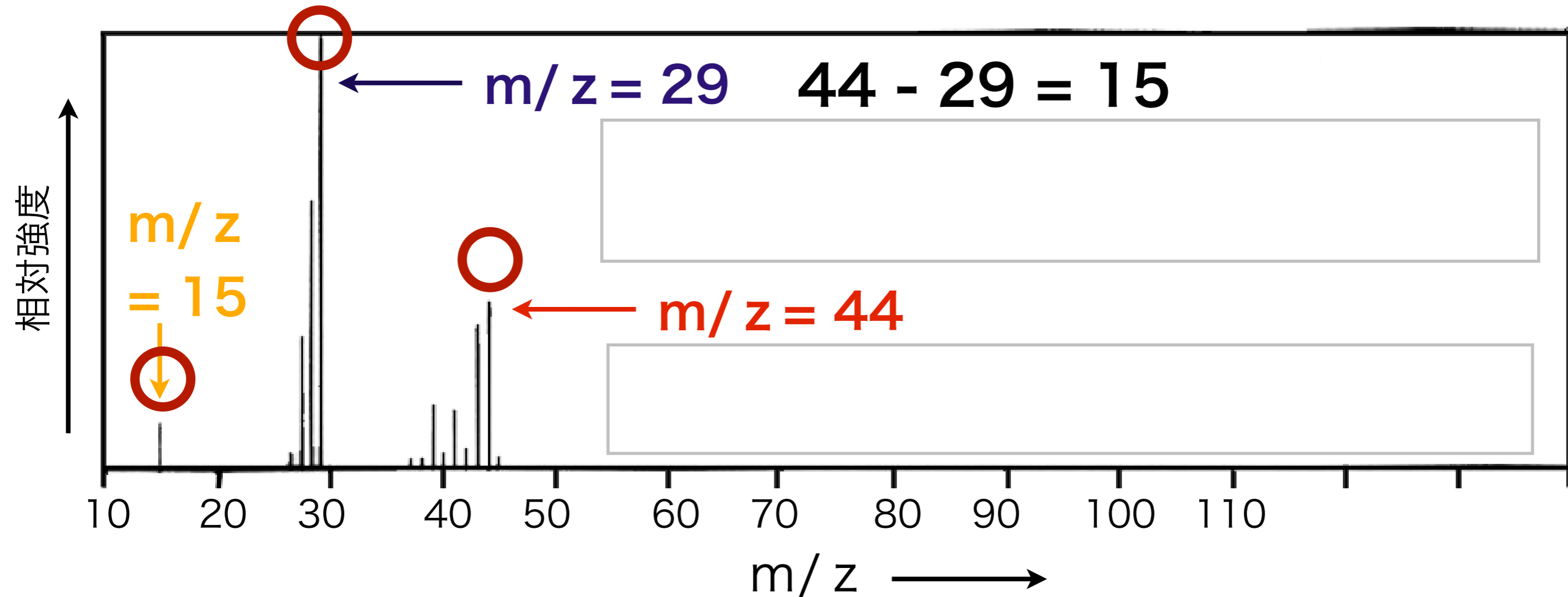
$M^+ = 128$

$M^+ = 156$

設問がCとHをふくむとなっているので、 $C_8O_2$ は不可

# 質量分析における分解（フラグメンテーション）

## プロパンの質量スペクトル（p403）



プロパン

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$

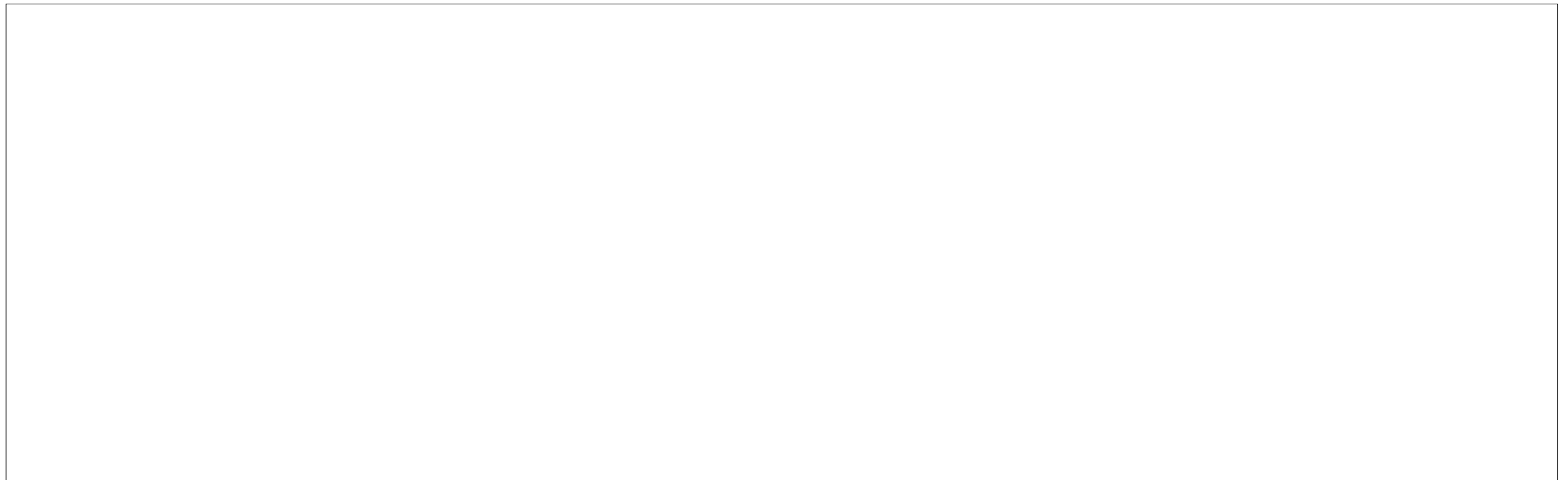
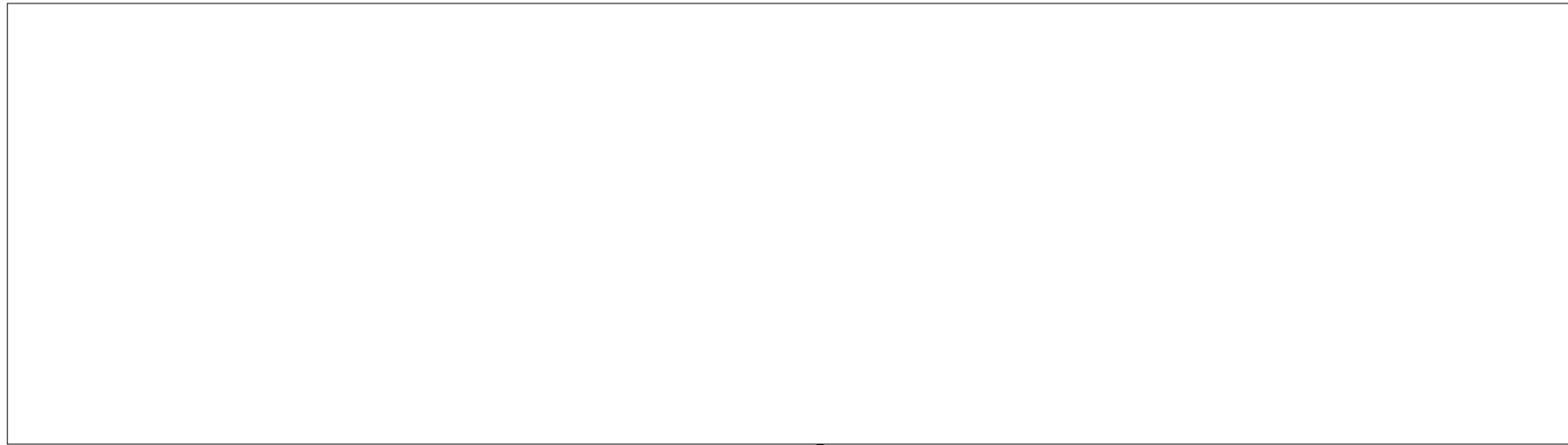
( $\text{C}_3\text{H}_8$ , 分子量: 44.06)

$\text{CH}_3\text{CH}_2$  :  $12 \times 2 + 1 \times 5 = 29$

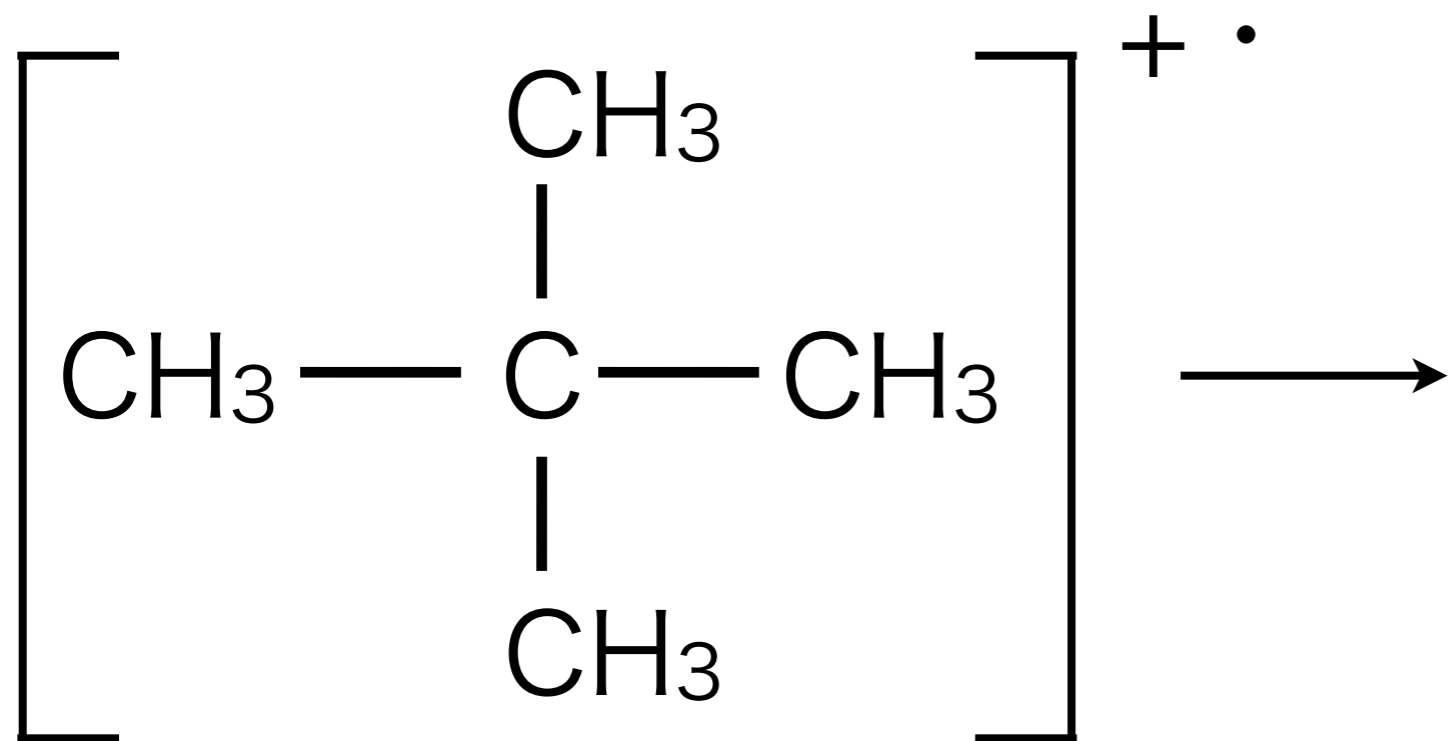
$\text{CH}_3$  :  $12 \times 1 + 1 \times 3 = 15$

# フラグメンテーションの起き方の基本 (405-406)<sup>14</sup>

---



詳細はあとで

 $m/z = 72$ 

(観測できない)

 $m/z = 57$ 

(基準ピーク)

※ ハイオクとレギュラーガソリンの差はこの炭素ラジカルの発生しやすさによる (ハイオクの方が枝分かれが多い)

## アルカンの代表的な切れ方 (p.406)

***n*-アルカンはどこでも切れる可能性がある**

*n*-ヘキサンの場合

