科学研究費助成事業(科学研究費補助金)研究成果報告書

平成24年6月15日現在

機関番号:22701 研究種目:研究活動スタート支援 研究期間:2010~2011 課題番号:22810025 研究課題名(和文) 精密コロナ放電を用いた新規化学イオン化質量分析法の開発と実大気計 測への展開 研究課題名(英文) Development of atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry using accurate corona discharges and its application to field measurements 研究代表者 関本 奏子 関本 奏子(SEKIMOTO KANAKO) 横浜市立大学・生命ナノシステム科学研究科・助教 研究者番号:40583399

研究成果の概要(和文):試料を壊すことなく高感度・リアルタイム測定が可能な「化学イオン 化質量分析法」は、実大気観測手法として広く利用されている.しかし、試薬イオンの生成制 御や酸性の有機・無機化合物の測定に適した化学イオン化法の確立には至っていない.本研究 では、電子の運動エネルギーを変化させることで様々な正負イオン種の制御生成が可能である 「精密コロナ放電」を利用し、酸性化合物のイオン化に適した負の試薬イオン源を開発した. 本研究成果は、ディーゼル車排ガスに含まれる未知のニトロ有機化合物の同定および定量に大 きく貢献できると期待される.

研究成果の概要(英文): Chemical ionization (CI) mass spectrometry allows high-sensitive and real-time analysis of volatile organic compounds without decomposition, which are widely used under field measurements. A subject of current CI techniques is not to find reactant ions for ionization of acidic (in)organic compounds. In this study, I have established an ion source leading to the regular formation of reactant ions suitable for the ionization of acidic organic compounds having nitro and amino groups, using an accurate corona discharge system. The results obtained would contribute toward the identification and quantitative analysis of unknown nitro organic compounds in diesel vehicle exhausts.

交付決定額

			(金額単位:円)
	直接経費	間接経費	合 計
平成22年度	1,210,000	363,000	1,573,000
平成23年度	960,000	288,000	1,248,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,170,000	651,000	2,821,000

研究分野:質量分析学,大気化学,静電気学

科研費の分科・細目:環境学・環境動態解析

キーワード:コロナ放電,質量分析,化学イオン化法,負イオン,試薬イオン,第一水和殻, マジック数

1. 研究開始当初の背景

(1) 実大気観測における化学イオン化質量 分析法の問題点

研究代表者は本研究開始当初,(独)国立 環境研究所にて,地球環境研究総合研究費プ ロジェクト「PTR-TOFMS を用いたディーゼ ル車排ガス中ニトロ有機化合物のリアルタ イム計測」に参画していた.ディーゼルエン ジンは,熱効率が高く温室効果気体である二 酸化炭素 CO₂ の排出量が少ないという特徴 を持つ一方,ニトロ有機化合物 RNO₂ やカル ボン酸 RCOOH 等の有機酸, 硝酸 HNO₃ や二酸化硫黄 SO₂ 等の無機酸を多く排出する.これらは大気汚染や健康被害をもたらすため, 近年,ディーゼル車排ガス低減技術,すなわち,燃焼技術や後処理技術の開発,燃料・潤滑油性状の改善が盛んに行われている.しかし,エンジンの稼働状況や運転状況に依存して,排ガス低減装置から新たに予期せぬRNO₂が放出されるとの懸念が広まっており, それら RNO₂の同定およびリアルタイム測定が必要とされている(V.H. Norbert *et al.*, Environ. Sci. Technol., 42, 3773-3779 (2008)).

揮発性有機化合物(VOC)の高感度・リア ルタイム測定の可能な手法として,化学イオ ン化質量分析法(CIMS)が挙げられる. Lindinger らが開発した CIMS,すなわちプロ トン移動反応イオン化-質量分析法 (PTR-MS)は,現在の最も実用的な大気観 測手法として大気化学研究に関わる野外観 測および室内実験に頻繁に利用され,市販化 もされている.本手法では,ホローカソード 放電(平板-平板電極放電)によって生成す る H_3O^+ を試薬イオンとし, H_2O よりも高い プロトン親和力を持つ揮発性有機化合物 (VOC)を H_3O^+ とのプロトン移動反応(a) により、プロトン化分子 [VOC+H]⁺として 検出する.

VOC + H₃O⁺ → [VOC+H]⁺ + H₂O (a) しかしニトロ有機化合物等の酸性化合物の プロトン親和力は低いため、反応 (a) による 正イオン化は起こりにくい. 一方、低いプロ トン親和力および高い電子親和力を考慮す ると、負イオンになりやすいと考えられる. すなわち、プロトン親和力の比較的高い、あ るいは電子親和力の低い負の試薬イオン[Y – H], Y⁻ とのプロトン移動反応 (b) および電 子移動反応 (c) によって、負イオン [M – H]⁻ として効率良くイオン化されると推測され る.

$M + [Y - H]^{-} \rightarrow [M - H]^{-} + Y$	(b)
$M + Y^- \rightarrow M^- + Y$	(c)

しかし現段階では,H₃O⁺ 以外の試薬イオン (特に負イオン)を安定に生成させるイオン 源は確立されていない.

(2) 精密コロナ放電の確立

研究代表者は本研究開始以前まで、大気圧 下での直流コロナ放電(針-平板電極放電) の基礎研究を行ってきた.ここでは、自作の 大気圧コロナ放電デバイスと質量分析計を 組み合わせた実験、および電界分布の理論計 算を行い、以下の事象を明らかにした.

 放電内でのイオン発展(イオン生成に関 与する一連のイオン分子反応)は、ニー ドル先端で加速される電子の運動エネ ルギーによって支配される。 放電内で起こるイオン発展は電気力線 に沿って進行する.

3) 1,2)の結果は任意の電極配置で成り立つ. さらに、電子の運動エネルギーを $0\sim120 \text{ eV}$ の間で自在に制御調整することが可能な実 験系を構築し、 H_3O^+ , O_2^- , HO_x^- , NO_x^- , CO_x^- 等 の様々な大気成分由来の正負イオン種 X^+ , Y に対して、各々の最適放電条件を見出すこと に初めて成功した.電子の運動エネルギーに よって様々な正負イオン種の生成制御が可 能な「精密コロナ放電」を確立したことによ り、本放電システムを H_3O^+ 以外の試薬イオ ンを安定に生成させるイオン源として応用 することで、(1)で挙げた問題点を克服し 得るという着想に至った.

2. 研究の目的

本研究では、研究代表者のこれまでの研究 で確立した精密コロナ放電を用い、ディーゼ ル車排ガス中のニトロ有機化合物の高感 度・リアルタイム測定を可能とする新たな大 気観測用 CIMS の構築を最終目標とし、以下 の基礎的な研究項目を遂行した.

- PTR-MS を用いたディーゼル車排ガ ス中のニトロ有機化合物のリアルタ イム測定
- (2) 精密コロナ放電を用いた新規化学イ オン化質量分析法の開発
- (3) 大気反応イオンと酸性有機化合物の 反応に関する基礎研究

(1) は予備実験として, 既存の PTR-MS を 用いて, ディーゼル車から実際に排出される ニトロ有機化合物を同定し, それらの運転条 件依存性を調査することを目的とした. (2) では, 精密コロナ放電によって生成する各種 大気イオン X^+ , Y⁻を既知の化学的性質を持 つ有機化合物と反応させ, 試料のイオン化の メカニズムを把握し, (3) において, 大気 イオンを用いた酸性有機化合物の正負イオ ン化効率に対する評価を行うことを目的と した.

3.研究の方法

(1) PTR-MS を用いたディーゼル車排ガス 中のニトロ有機化合物のリアルタイム

本研究は、交通安全環境研究所のシャシー ダイナモメータを用いて行った.車両には、 平成15年(新短期)規制に適合している酸 化触媒を搭載したディーゼル車を用いた.本 車両をシャシーダイナモメータに設置し、定 常走行(60 km h⁻¹)およびJE05 走行モードの 試験運転を行った.排ガスは希釈トンネルに 導入され,平均 56 倍に希釈された.希釈後 の排ガスに含まれる VOC を,PTR-MS (Ionicon Analytik GmbH, Innsbruck, Austria)を 用いて測定した.

- (2) 精密コロナ放電を用いた新規化学イオ ン化質量分析法の開発
- (3)大気反応イオンと酸性有機化合物の反応に関する基礎研究

本研究では、質量分析計のオリフィスに対 するニードル電極の角度 θ およびコロナ直流 電圧 Vを可変 ($0 \le \theta \le 90^{\circ}$, $-1.5 \le V \le -5.0$ kV) とする「精密コロナ放電イオン源」を構築し、 TSQ7000 三連四重極型質量分析計(Thermo Fisher Scientific, San Jose, CA) に接続した. コ ロナニードルには、昆虫採集用の針(微針、 志賀昆蟲普及社,東京)を使用した.本ニー ドル先端輪郭は放物面として近似され、その 先端曲率半径は約1 μm であった. 放電実験 は全て,実験室大気雰囲気中(室温25℃, 相対湿度 50-70%) で行った.本研究で使用 した有機化合物は、和光純薬工業株式会社 (大阪),東京化成工業株式会社(東京),お よびシグマアルドリッチジャパン(東京)か ら購入した.

4. 研究成果

(1) PTR-MS を用いたディーゼル車排ガス 中のニトロ有機化合物のリアルタイム

定常走行時に得られた排ガスのマススペ クトルを図 laに示す.排ガスを構成する VOC は主に,アルデヒまたはケトン(図 la の口), アルケン(\oplus),カルボン酸類(\blacktriangle)、ジエン



(b) イオン強度比 . I (M at m/z 2m) / I (M at m/z 2m-1)

(▽), 芳香族(×) であった. 隣り合う偶 奇 m/z 値のイオンシグナルの強度比 I (M_{at m/z} _{2m})/I (M_{at m/z 2m-1}) をプロットすることで, 窒 素原子を含む有機化合物に由来する偶数 m/z 値 (m/z 42, 54, 62, 78, 92, 140, 140+14n (0≤n≤4), 156) のイオンシグナルを見出した (図 1b). これらはそれぞれ, アセトニトリ ル, アクリロニトリル, ニトロフェノール, ニ トロフェノールのアルキル基置換体, ニトロ カテコールおよびその異性体のプロトン化 分子として帰属された.

次いで, JE05 走行モードを用いて, 排ガス 中の代表的なニトロ有機化合物、すなわちニ トロメタン (CH₃NO₂) とニトロフェノール (C₆H₄(OH)(NO₂))の排出濃度と運転条件の関 係を調査した、ニトロメタンの濃度変化はエ ンジン回転数および駆動力の変化と同期し ており、この結果は、燃料の燃焼に伴うニト ロメタンの生成を示唆していた. 一方, ニト ロフェノールの濃度変化はどの運転条件に も依存していなかった. これにより, ニトロ フェノールは車両に搭載されている固有の 後処理装置内で生成すると推定された.本研 究を通じて, ディーゼル車排ガスに含まれる ニトロ有機化合物の生成過程に関する更な る追究、およびそれらを生成させない、また は除去する後処理技術の開発の必要性が再 認識された.本研究成果は、「5.主な発表 論文等」の学会発表 4, 11, 12 に相当する.

(2) 精密コロナ放電を用いた新規化学イオ ン化質量分析法の開発

精密コロナ放電イオン源を用いると、大気 成分 (N₂, O₂, H₂O など) をそのまま利用して、 オリフィスに対するニードル角度 θ とコロナ 電圧 Vによる電子の運動エネルギーの精密調 整 (0~120 eV) のみで、様々な正負の大気イ オン X⁺ (: H₃O⁺, NH₄⁺), Y⁻ (: O₂⁻, HO_x⁻, NO_x⁻, CO_x⁻等) の生成制御が可能となった. コロナ 放電内のイオン生成 (化学的性質) と電子の 運動エネルギー(物理的性質)の関係を包括 的にまとめた発表論文 (「5. 主な発表論文 等」の雑誌論文 2,6 および学会発表 1,2,3,7) は、プラズマ科学の新たな応用を生み出す基 礎研究として認められ、国際雑誌の特集号へ の掲載および受賞の対象となった.

本研究では、コロナ放電内で生成する各種 大気イオン X⁺, Y⁻ は、様々な物理化学的性質 を有する有機化合物をイオン化する「反応イ オン」として作用することを見出した.例と して、図 2 に電子の運動エネルギーが低い場 合に得られるフェニルアラニン ($C_6H_5(CH_2)C(NH_2)(COOH)$:塩基性のアミノ 基および酸性のカルボキシル基を有する芳 香族化合物)の正負イオンマススペクトルを 示す.図 2 に見られるように、フェニルアラ ニンMは様々な大気イオンH₃O⁺, Y⁻(HO⁻, O₂⁻, HCOO⁻, CH₃COO⁻, HCO₃⁻, COO⁻(COOH)) と反 応し,付加体イオン $[M + H_3O]^+, [M + Y]^-$ や (脱)プロトン化分子 $[M \pm H]^{\pm}$ としてイオ ン化された.これらのイオンはそれぞれ,三 体衝突による付加反応 (d) および付加反応 に続くプロトン移動反応 (e) によって生成 すると考えられる.

$M + R^{\pm} \rightarrow [M + R]^{\pm} + P$	(d)
$M + R^{\pm} \rightarrow [M + R]^{\pm *}$	
\rightarrow [M ± H] [±] + [R ∓ H]	(e)

ここで, R[±] は正負の大気イオン, P は第三体 (N₂, O₂)を指す.



図2. 精密コロナ放電イオン化質量分析法による フェニルアラニンの正負イオンマススペクトル

さらに, 大気イオンと有機化合物の反応は, 試料固有の物性(例えば官能基)によって特 異的に進行することが明らかになった. 例え ば、安息香酸(C₆H₅COOH: カルボキシル基 のみを有する芳香族化合物)は負の大気イオ ンである O₂ と HCO₃ のみと反応し負イオ ン化され(正イオン化されない),アニリン (C₆H₅NH₂: アミノ基のみを有する芳香族化 合物)は H₃O⁺ のみと反応し,正イオン化さ れる (負イオン化されない). このように, 試料の官能基に対してイオン化反応の選択 性が存在することは、未知試料の官能基の構 造を推定し得ることを意味する. 有機化合物 の特異的なイオン化を大気そのものの中で 行うことが可能な本放電システムは, 試料の 分子量に加え構造情報をも取得できる大気 観測システムの開発への応用が期待される. 本研究成果は、「5. 主な発表論文等」の雑 誌論文1に相当する.また、本放電システム および大気イオンを用いたイオン化法によ り、現在特許申請中である.

(3)大気反応イオンと酸性有機化合物の反応に関する基礎研究

本研究では、(1)の研究で観測されたニ トロ有機化合物を含む酸性有機化合物と各 種大気イオンを反応させ,酸性化合物の正負 イオン化効率に対する評価を行った.図3に, 2-ニトロフェノール (C₆H₄(OH)(NO₂)) の正 負イオンマススペクトルを示す. 負イオン化 においては、主に大気イオン 0,を介して脱 プロトン化分子 [M - H] が生成したが,正 イオン化はされなかった. 0, による負イオ ン化が優位に進行する結果は、他の酸性有機 化合物, すなわちカルボキシル基を有する芳 香族・脂肪族化合物(安息香酸, 3-フェニル プロピオン酸, 酢酸など) においても得られ た.この結果より、酸性化合物は、正の大気 イオン H₃O⁺ との親和性よりも負の大気イオ $> O_2^-$ との親和性が高く、負イオンとして効 率良く検出されることが示唆された. すなわ ち,酸性有機化合物のイオン化に適した負の 大気試薬イオン O2 の生成制御を可能とする 精密コロナ放電は、ディーゼル車排ガス中の ニトロ有機化合物の高感度・リアルタイム測 定に適した新たな大気観測用化学イオン化 法の試薬イオン源に利用できると期待され る.



図3. 精密コロナ放電イオン化質量分析法による 2-ニトロフェノールの正負イオンマススペクトル

(4)負の大気イオン水クラスターの生成機 構に関する研究

(2)および(3)の研究の途上,これま でほとんど報告例のなかった様々な負の大 気イオン水クラスター Y⁻(H₂O)_n (Y = O₂, HO, CO₃, HCO₄, NO₂, NO₃, NO₃(HNO₃))のマスス ペクトルを取得し,各種負イオンの第一水和 殻およびマジック数に関する新たな知見を 得ることができた.特に,1960年代に予測されていた水酸化物イオン HO⁻の第一水和殻 HO⁻(H₂O)₃の直接証明に世界で初めて成功した(図4).さらに,各種大気イオン水クラスター分布の温度依存性を調査することで,マススペクトルから推定された第一水和殻 およびマジック数の正当性を証明した.本研究は,大気エアロゾルの生成機構の解明に貢献すると期待される.本研究成果は,「5.主な発表論文等」の雑誌論文3,5 および学会発表 6,8 に相当する.



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に は下線)

〔雑誌論文〕(計6件)以下全て査読有り.

- <u>K. Sekimoto</u>, M. Sakai and M. Takayama, Specific interaction between negative atmospheric ions and organic compounds in atmospheric pressure corona discharge ionization mass spectrometry, *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, Vol.23, pp.1109-1119 (2012). DOI: 10.1007/s13361-012-0363-5.
- <u>関本 奏子</u>,高山 光男,大気中コロナ放 電によるイオンの生成と発展の研究,エ アロゾル研究, Vol.26, pp.203-213 (2011). https://www.jstage.jst.go.jp/article/jar/26/3/2 6_3_203/_pdf
- <u>K. Sekimoto</u>, K. Kikuchi and M. Takayama, Temperature dependence of magic number and first hydrated shell of various core water cluster ions Y⁻(H₂O)_n (Y = O₂, HO_x, NO_x, CO_x) in atmospheric pressure corona discharge mass spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry*, Vol.306, pp.44-50 (2011). DOI: 10.1016/j.ijms.2011.06.007
- A.S.D. Eller, <u>K. Sekimoto</u>, J.B. Gilman, W.C. Kuster, J.A. de Gouw, R.K. Monson, M. Graus, E. Crespo, C. Warneke and R. Fall, Volatile organic compound emissions from switchgrass cultivars used as biofuel crops, *Atmospheric Environment*, Vol.45, pp.3333-3337 (2011). DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.03.042
- 5. K. Sekimoto and M. Takayama, Observation

of different core water cluster ions $Y^{-}(H_2O)_n$ (Y = O₂, HO_x, NO_x, CO_x) and magic number in atmospheric pressure negative corona discharge mass spectrometry, *Journal of Mass Spectrometry*, Vol.46, pp.589-599 (**2011**). DOI: 10.1002/jms.1870

K. Sekimoto and M. Takayama, Negative ion formation and evolution in atmospheric pressure corona discharges between point-to-plane electrodes with arbitrary needle angle, European Physical Journal D (Topical issue; Microplasmas: Scientific Challenges and Technological Opportunities に掲載), Vol.60, pp.589-599 (2010). DOI: 10.1140/epjd/e2010-10449-7

〔学会発表〕(計12件)

【国際会議】

- <u>K. Sekimoto</u> and M. Takayama, Negative ion evolution and formation in atmospheric pressure corona discharges between point-to-plane electrodes, The 30th International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Poster presentation (Belfast, Northern Ireland, August, 2011).
- <u>K. Sekimoto</u> and M. Takayama, Ion formation and evolution in atmospheric pressure corona discharges with arbitrary point-to-plane electrode conditions, The 59th ASMS Conference on Mass Spectrometry, Poster presentation (Denver, CO, USA, June, 2011).
- K. Sekimoto and M. Takayama, Negative 3. ion formation and evolution in atmospheric pressure corona discharges between point-to-plane electrodes with arbitrary 6th The configurations, International Workshop on Microplasmas, Poster presentation (Paris, France, April, 2011).
- <u>K. Sekimoto</u>, S. Inomata, H. Tanimoto, Y. Fujitani, H. Yamada, S. Hori, A. Shimono and T. Hikida, On-line measurements of gaseous nitro organic compounds in diesel vehicle exhaust by proton transfer reaction mass spectrometry, 5th International PTR-MS Conference 2011, <u>Invited oral presentation</u> (Obergurgl, Austria, January, 2011).
- M. Graus, A.S.D. Eller, J.. Gilman, W.C. Kuster, J.A. de Gouw, R. Fall, Y. Qian, <u>K.</u> <u>Sekimoto</u>, R.K. Monson and C. Warneke, VOC emissions from the potential biofuel: Switchgrass, *American Geophysical Union Fall meeting 2010*, Poster presentation (San Francisco, CA, USA, December, **2010**).
- 6. <u>**K. Sekimoto**</u> and M. Takayama, Observation of different core water cluster ions $Y^{-}(H_2O)_n$ $(Y = O_2, HO_x, NO_x, CO_x)$ and magic number

in atmospheric pressure negative corona discharge mass spectrometry, *American Geophysical Union Fall meeting 2010*, Poster presentation (San Francisco, CA, USA, December, **2010**).

- K. Sekimoto and M. Takayama, Negative ion formation and evolution in atmospheric pressure corona discharge, 第一回アジア・オセアニア質量分析会議/第 58 回質量分析総合討論会, Oral presentation (茨城, May, 2010).
- K. Sekimoto and M. Takayama, Water clusters with various different negative core ions using atmospheric pressure corona discharge mass spectrometry, *The 58th ASMS Conference on Mass Spectrometry*, Poster presentation (Salt Lake City, UT, May, USA, 2010).

【国内学会】

- <u>関本 奏子</u>,高山 光男,大気圧コロナ放 電内の負イオン生成に対するニードル角 度依存性,第59回質量分析総合討論会, 口頭発表(ベストプレゼンテーション賞 を受賞),(大阪,2011,9月).
- 10. <u>関本 奏子</u>,高山 光男,大気圧コロナ放 電による負イオンの生成と発展,2011 年 度静電気学会春季講演会,口頭発表(<u>エ</u> クセレントプレゼンテーション賞を受 賞),(東京,2011,3月).
- II. <u>関本 奏子</u>, 猪俣 敏, 谷本 浩志, 藤谷 雄二, 山田 裕之, 堀 重雄, 下野 彰夫, 疋田 利秀, Dependence of driving condition on emission factor of nitrated organic compounds in diesel vehicle exhaust, *第16 回大気化学討論会*, ポスター発表(東京, 2010, 11月).
- 12. <u>関本 奏子</u>, 猪俣 敏, 谷本 浩志, 藤谷 雄 二, 山田 裕之, 堀 重雄, 下野 彰夫, 疋 田 利秀, PTR-MS を用いたディーゼル車 排ガス中のガス状ニトロ有機化合物のリ アルタイム測定, 第16 回大気化学討論会, 口頭発表(東京, 2010, 11 月).

〔産業財産権〕 o出願状況(計1件)

名称:大気圧コロナ放電イオン化システム及 びイオン化方法 発明者:高山 光男, <u>関本 奏子</u> 権利者:公立大学法人横浜市立大学 種類:特許 番号:特願 2011-174462 出願年月日:2011年8月10日 国内外の別:国内 〔その他〕

ホームページ等

http://www.yokohama-cu.ac.jp/campuslife/11042 7.html

- 6. 研究組織
- (1)研究代表者
 関本 奏子 (SEKIMOTO KANAKO)
 横浜市立大学・生命ナノシステム科学研究
 科・助教
 研究者番号: 40583399