

令和元年6月12日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04165

研究課題名(和文)揮発性有機物質その場一斉分析のための超高分解能質量分析システムの開発

研究課題名(英文) Development of a field portable ultra-high resolution proton-transfer reaction mass spectrometer for comprehensive and simultaneous measurement of volatile organic compounds

研究代表者

豊田 岐聡 (TOYODA, Michisato)

大阪大学・理学研究科・教授

研究者番号：80283828

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：揮発性有機化合物(VOCs)を、直接かつ網羅的に測定するため、VOCs分子を壊すことなくソフトイオン化できるプロトン移動反応(PTR)イオン化法と、唯一の小型超高分解能質量分析計であるマルチターン飛行時間型質量分析計(MULTUM)とを組み合わせた新しい質量分析計(PTR-MULTUM)を開発した。まず従来サイズの差動排気システムを用いた実験室設置型を開発し、イオン輸送・蓄積技術などを用いることで検出感度32 ppbv(キシレン, 1000回/20秒積算)と24200の高い質量分解能を達成した。続いて更に小型化したPTR-MULTUMの開発を進め、質量分析を行う前段階まで開発を完了させた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

揮発性有機化合物(VOCs)は、地球的な環境問題となっているPM2.5やオキシダントの原因物質であるが、ごくわずかしき同定されていない。本研究で開発したPTR-MULTUMは、従来の分析法では測定できていない未同定VOCsなども含めて、VOCsを一括して直接測定するために必要な、高い質量分解能を持っていることが示されており、更なる小型化や高感度を進めることで、VOCsの一括直接網羅分析が可能となると期待され、PM2.5・オキシダントといった環境問題解決の重要なVOCs分析ツールとなると期待される。

研究成果の概要(英文)：For the comprehensive and simultaneous observation of volatile organic compounds (VOCs), a new ultra-high resolution mass spectrometer, in which a soft-ionization technique (proton-transfer reaction (PTR) ionization) and an ultra-high resolution mass spectrometer (multi-turn time-of-flight mass spectrometer: MULTUM) are combined as PTR-MULTUM, was developed. As the first step, laboratory-based PTR-MULTUM with an ordinary size of differential pumping system was developed, which has ion guide and ion accumulation system for better detection sensitivity. It had a detection limit of 32 ppbv (xylene, 1000 data accumulation in 20 sec) and mass resolution of 24200. A field-deployable smaller size of PTR-MULTUM was then developed and basic functional check had been completed.

研究分野：質量分析学

キーワード：可搬型超高分解能質量分析計 プロトン移動反応イオン化 揮発性有機化合物 VOCs 網羅分析

1. 研究開始当初の背景

大気中の揮発性有機物質（VOCs）は、人間活動に伴う化石燃料の燃焼、森林火災、植物・微生物などの生物活動によって大気中に放出される有機ガスである。VOCsは、化学反応性に富むため、光化学オキシダントや、大気粒子状物質（PM_{2.5}）の主成分の1つである有機エアロゾルなどの大気汚染の重要な前駆物質であるため、近年世界各国で排ガス中VOCs濃度規制や産業活動におけるVOCs排出制限など、様々な法規制が行われている。日本においてもオゾン濃度を低下させることを目的に、2006年（平成18年）からVOCs排出規制が実施されたが、平均オゾン濃度は減少せずに、逆に増加傾向を示していた⁽¹⁾。その原因を探るために、VOCs観測自体の精緻化・連続測定化、植物起源VOCsの放出量推計の精緻化、未同定VOCs種の寄与の考慮などの必要性が提言されている⁽¹⁾。また近年顕在化してきたPM_{2.5}大気汚染においても⁽²⁾、VOCsの酸化によって生成された有機エアロゾルが、PM_{2.5}の化学組成の大きな割合を占めていることが示されている（Zhang et al., 2013）。

重要性が“再”認識されつつあるVOCsであるが、VOCsの内訳（化学成分）に関する情報は、1970～80年代の精力的な光化学的オゾン生成機構の研究以来、あまり進歩がない。VOCs化学組成（種類）は、その多様な発生源や発生・化学変質プロセスを反映して非常に多種多様である。しかし、通常のモニタリングで測定されるのは僅かに20化合物程度、多くて約50種である。加藤らの報告によれば、観測した56種のVOCsだけでは、大気中におけるOHラジカルの消失速度の50-80%程度しか説明できておらず、未同定VOCsの存在が示唆されている（加藤ら、大気環境学会誌2012）。また、モデルシミュレーションもなされているが、その結果は観測結果と大きくかけ離れており、過小評価の問題が示唆されている（Chatani et al., 2010, 鶴野ら大気環境学会誌2013）。このように、大気中におけるVOCsの動態や化学変質機構の解明が不十分であることは明白である。

これらのVOCsや有機エアロゾル研究を推進する上で、未同定物質や短寿命反応中間物質まで含めた網羅的な有機物質観測は必要不可欠であることは言うまでもない。VOCsや有機エアロゾル中には多様な有機化合物が混在しているため、1970年代から今日に至るまで、クロマトグラフィー分離法が主力分析法として用いられている。クロマトグラフィー法による物質分離は、現場での微量化学物質測定や、実時間での化学物質変動追跡には適していない。また、検出できる化学物質群が限定されるという制約もあり、事実上、“クロマトグラフィー法で検出可能”な、“限られた範囲”の有機物質だけが測定されているのが実情である。実際の大気中で起こっているVOCsの化学変質過程や有機エアロゾル生成に関する研究を加速させるには、未同定物質や短寿命の反応中間物質や反応生成物など、これまで測定できなかった有機物質も含めて、大気プロセスに関与する全ての化学物質群を網羅的に測定することが求められている。それには従来の有機物質分析技術の限界を打ち破る、革新的な分析装置の開発が不可欠である。

2. 研究の目的

本研究では、将来的な有機エアロゾル化学組成同定への応用を念頭に置きつつ、揮発性有機物質（VOCs）の化学組成と濃度を網羅的にその場で直接測定することを目的に、小型でありながら実験室設置型の大型質量分析計に匹敵する質量分解能を持つ、超高分解能質量分析計の開発を行う。実時間測定するだけでなく、未知物質に対しては分子組成推定や物質推定まで可能とするために、有機分子であるVOCsを壊さずにイオン化（ソフトイオン化）させるため、プロトン移動反応イオン化法を用い、同一空間を多重周回（マルチターン）させることで、質量分析計の物理サイズを大きくすることなく、イオン飛行距離を飛躍的に増大できるマルチターン飛行時間型質量分析計（MULTUM）とを組み合わせた、超高分解能プロトン移動反応イオン化質量分析計（PTR-MULTUM）を開発することが、本研究の目的である。

3. 研究の方法

PTR-MULTUMでは、大気圧に近い条件下でプロトン移動反応イオン化（PTRイオン化）によってVOCs分子をイオン化させ、生成されたイオンを、差動排気システムによって真空度 10^{-5} Pa程度の質量分析部に輸送し、質量分析を行う。それには大気圧（ 10^5 Pa）から質量分析部

(10^{-5} Pa)まで10桁分の圧力差を作り、イオンを輸送する必要がある。可搬型の PTR-MULTUM の開発には、質量分析計の小型化だけでなく、質量分析計として十分な VOCs 検出感度を保ちながら、差動排気システムの小型化も同時に行う必要がある。

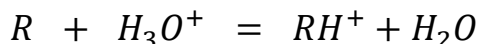
本研究で用いるマルチターン飛行時間型質量分析計 (MULTUM) は、すでに $20 \times 20 \times 10$ cm 程度にまで小型化されている。しかし、MULTUM に接続する“小型の差動排気システム”の開発は今回が初めてとなる。当初から小型の差動排気システムを開発することは容易ではない。そこで、2段階で開発を進めることにした。まず第1段階として“小型”に拘らず、従来と同じサイズの差動排気システムを使った実験室設置型の PTR-MULTUM を開発し、その評価試験を通して小型化への課題を抽出し、続いて“小型の差動排気システム”を開発し、可搬型の PTR-MULTUM を開発することにした。

(1) 実験室設置型 PTR-MULTUM の開発

従来型の差動排気システムと MULTUM とを接続した実験室設置型の PTR-MULTUM (Fig. 2) を、下記のように開発した。

PTR イオン源の構築

プロトン移動反応は、プロトンが付加した水分子 (H_3O^+) から、プロトン親和力が H_2O よりも高い分子 R にプロトンが移動する反応であり、以下のように表せる。



このプロトン移動反応によって分子 R が RH^+ としてイオン化される。大気中の主要ガス成分である N_2 , O_2 , Ar , CO_2 や、大気中微量ガス成分の中でも VOCs に比べて濃度が高い CH_4 , N_2O , CO , NO , NO_2 は、プロトン親和力が H_2O よりも低いいため、PTR イオン化によってイオン化されない。一方で、殆どの VOCs は H_2O よりも高いプロトン親和力を持っておりイオン化される。このように PTR イオン化法は、従来の電子イオン化法 (EI 法) と比べて、VOC 分子を壊さずソフトにイオン化できるだけでなく、大気主要ガス成分の影響を受けずに、VOCs だけを選択的に検出することが出来るという大きな利点を有している。

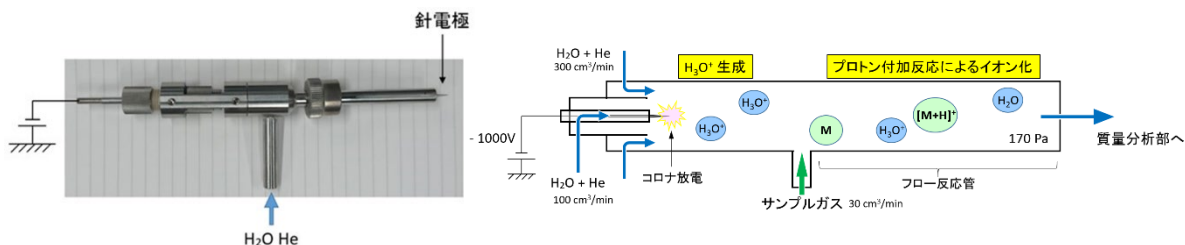


Fig.1. 開発したコロナ放電を利用したプロトン移動反応 (PTR) イオン源。 H_3O^+ を生成するコロナ放電部と、VOCs ガスを導入し、プロトン移動反応によってイオン化させるフロー反応管の2つに分かれる。

H_3O^+ を生成させるイオン源として、フィールド観測を行うことを念頭に、簡便でかつ実験室外でも運用ができるコロナ放電イオン源を用いた。Fig. 2 (左) が自作したコロナ放電イオン源である。加湿した He ガスを導入し、針電極に約 1000 V 印加することでコロナ放電を誘起させ H_3O^+ を生成させた。生成された H_3O^+ は、フロー反応管中で VOCs ガスと混合させ、VOCs 分子をプロトン付加イオンとしてイオン化させた (Fig. 2 (右))。フロー反応管は真空ポンプ (100 L/min) によって 200 Pa 程度の圧力に維持した。

差動排気・イオン輸送・イオン蓄積システム・直交イオン加速部・MULTUM

Fig. 2 が開発した実験室設置型 PTR-MULTUM である。開発した PTR イオン源を差動排気部に連結し、直交イオン加速部まで減圧しながらイオンを輸送した。差動排気部は2つの排気ステージ (260 L/sec のスプリットフロー型ターボ分子ポンプで排気) に分かれており、直交イオン加速部 (70 L/sec ターボ分子ポンプで排気) も含めて3つの差動排気ステージを用いて減圧しながら、直交イオン加速部 (真空度 $\sim 10^{-4}$ Pa) までイオンを導いた。このイオン輸送の効率を高めるためイオンガイドを用いた。またイオンガイドの出口 (直交イオン加速部側) には、輸送してきたイオンを最大限イオン加速部に注入するためイオンレンズ (アインツェルレンズ) を組み込んだ。イオンガイドは、検出感度を高めることを目的にイオン蓄積部としても活用した。飛行時間型 (TOF) 質量分析は 10-500 Hz の繰り返し速度で行ったが、次の TOF 質量分析を開始するまでの間 (2-100 ms)、イオンガイド出口に配

置されているアイツェルレンズの電位を変更し、イオンをイオンガイド内に閉じ込めることでイオン蓄積を行った。

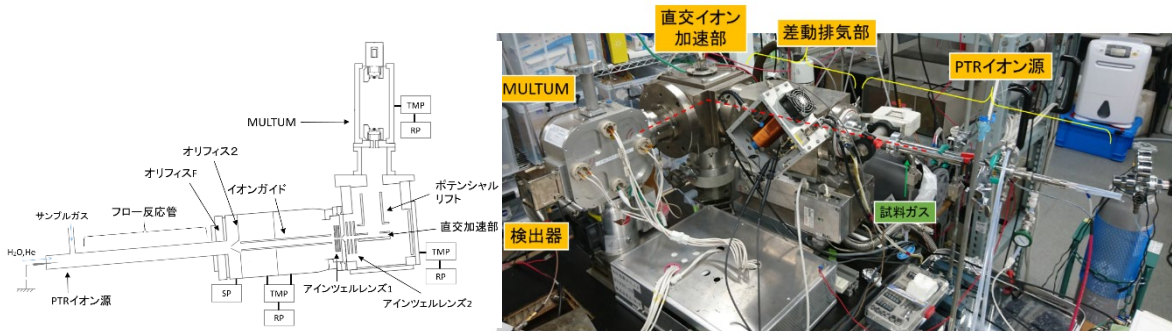


Fig. 2. 可搬型超高分解能質量分析計 PTR-MULTUM 開発の第 1 段階として開発した実験室設置型 PTR-MULTUM の概要図 (左) とその全景 (右). 質量分析部には小型の MULTUM を用いているが, 差動排気部は従来型を利用している.

MULTUM を用いた質量分析部

イオンガイド内で蓄積されたイオンは, Fig. 3 に示すシーケンスで, 直交イオン加速部に導入され, TOF 質量分析を行うためパルス的に加速され, ポテンシャルリフト部を経て MULTUM に導入した. MULTUM では, 必要に応じてイオン周回数を変更することでイオン飛行距離を変え, 質量分解能を変更しながら測定を行った.

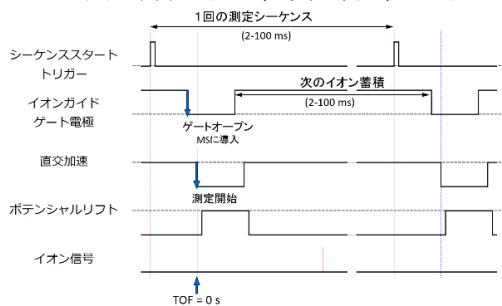


Fig. 3. PTR-MULTUM の質量分析シーケンス. 飛行時間型 (TOF) 質量分析は, パルス的に直交イオン加速を行うことで開始し 2 ~ 500 Hz で繰り返した. TOF スペクトルはストレージオシロスコープで任意時間積算した. 次の TOF 質量分析が始まるまで, イオンガイドにおいてイオン蓄積を行っている.

(2) 可搬型小型 PTR-MULTUM の開発

小型差動排気・直交イオン加速部の開発

PTR-MULTUM 全体を小型化するために, 大幅に小型化した差動排気・直交イオン加速部を開発した. 小型化のため, 実験室設置型 (2 段の差動排気部+直交加速部) から 1 段の差動排気部を省き, 1 段の差動排気部と直交加速部とし, その両方を 80 L/sec のスプリットフロー型ターボ分子ポンプ 1 台で排気する形とした. 差動排気部内には, 実験室設置型と同じようにイオン輸送効率を高めるためイオンガイドを設置し, また同様にイオン蓄積機能も付与した.

4. 研究成果

(1) 実験室設置型 PTR-MULTUM の開発

PTR イオン化質量スペクトル

Fig.4 は開発した実験室設置型 PTR-MULTUM で得られた, 代表的な VOCs の PTR イオン化質量スペクトルである. フラグメントが非常に少なく, 殆ど場合にプロトン付加分子イオンが生成されており, 開発した PTR-MULTUM が正常に動作していることが確認された.

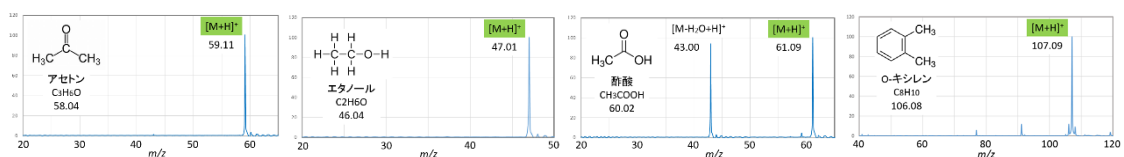


Fig. 4. 開発した実験室設置型 PTR-MULTUM で測定された揮発性有機ガス (VOCs) の PTR イオン化質量スペクトル. フラグメントが殆どなく, プロトン付加分子イオン $[M+H]^+$ が生成されている. 左からアセトン, エタノール, 酢酸, o-キシレン.

PTR-MULTUM の各種パラメーターの最適化

PTR イオン化質量スペクトルの強度を最大化し、検出感度を高めるため、Fig. 5 に示すように PTR イオン源に印加するガス流量や VOCs ガス流量、イオンガイドの電位や振幅電圧、各種イオン光学系の電圧などの最適化を行った。特にイオンガイドに印加する振動電場の振幅電圧は、VOCs 関連イオンの検出感度を最大化するため、プロトン供給源である H_3O^+ (m/z 19.018) は輸送されないが、プロトン付加 VOCs イオンは直交イオン加速部に輸送され、質量分析されるように +60 V とした。

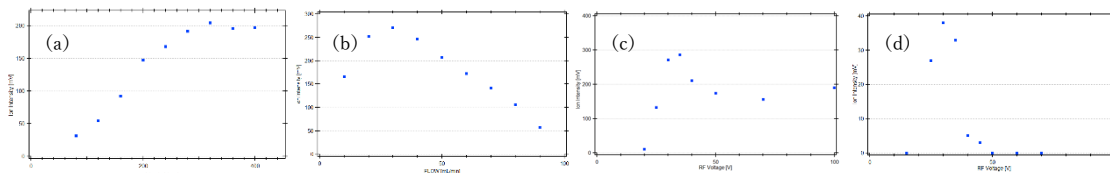


Fig. 5. PTR イオン化質量スペクトルの強度を最大化するために行った各種パラメーターの最適化。アセトンのプロトン付加分子イオン ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$) のイオン強度に対して最適化実験を実施。(a) コロナ放電イオン源に導入する加湿ヘリウムの流量に対するイオン強度依存性、(b) フロー反応管に導入する VOC ガス流量に対するイオン強度依存性、(c) イオンガイドの印加する振動電場の振幅 (V) に対するイオン強度依存性 (*o*-キシレンのイオンピークを用いて最適化)、(d) 同じく振動電場の振幅電圧 (V) に対する H_3O^+ イオンピーク強度依存性。

Fig. 6 はイオン蓄積時間に対するイオン強度依存性である。イオン飛行時間計測中にイオン加速部に導入されるイオンは、質量分析に利用されない。VOCs 検出感度を高めるためには、この質量分析に用いられていないイオンも含めて、イオンの総利用 (分析) 効率を高める必要がある。そこでイオン飛行時間計測中に、イオンガイドでプロトン付加 VOC イオンを蓄積することでイオンの分析効率を高め、VOCs 検出感度を高めるようにした。イオン蓄積によって、イオン強度が約 100 倍以上増強されることが示され、特に低濃度 VOCs の測定にイオン蓄積技術は非常に有効であることが示された。

質量分解能

混合物を直接質量分析すると、混合物の内容を反映して、多数のイオンピークが質量スペクトルに現れる。これらの多数

のイオンピークを、重畳せずにそれぞれ独立に検出するためには、高い質量分解能が必要である。MULTUM は、イオンを同一空間内で多重周回させることで、長い飛行時間を稼ぎ出し、高い質量分解能を産み出している。

Fig. 7 はアセトンを PTR イオン化させて生成したプロトン付加分子イオン ($[\text{M}+\text{H}]^+$) を、MULTUM で 80 周回させて得られた質量スペクトルである。質量分解能 (R) は $R = T/2\Delta T$ (注目するイオンに対して、 T : 平均イオン飛行時間、 ΔT : イオン飛行時間の半値幅) は 24200 となった。この結果は、開発した PTR-MULTUM が、従来にない非常に高い質量分解能を持つことを示すものである (従来の高分解能 PTR-MS の質量分解能は 8000 程度)。

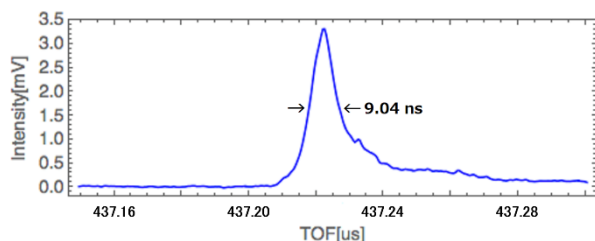


Fig. 7. アセトンを PTR イオン化させて生成したプロトン付加分子イオン ($[\text{M}+\text{H}]^+$) を、MULTUM で 80 周回させて得られた質量スペクトル。積算時間は 40 秒。質量分解能 24200 を達成。質量分解能 (R) は、 $R = T/2\Delta T$ と定義 (T は注目するイオンの平均飛行時間、 ΔT はイオン飛行時間の広がり (ピークの半値幅))。

検出限界

既知濃度のキシレンガスを導入し、PTR イオン化によって生成されたプロトン付加分子イオン ($\text{C}_8\text{H}_{11}^+$, m/z 107.086) のイオンピークエリアから、検出限界を求めた (Fig. 8)。検出限界はキシレン無添加の純空気を 5 回測定し、 m/z 107.086 のバックグラウンド強度の標準偏差 (σ) の 2 倍 (2σ) に相当するキシレン濃度と定義した。純空気を添加した場合でも、約 150 ppbv に相当する高いバックグラウンドが存在したため、検出限界は約 32 ppbv となった (イオン蓄積時間は 20 ms で、1000 回 / 20 秒間 積算)。この高いバックグラウンドが無ければ pptv オーダーの検出感度も、十分に達成可能であるが、その原因については現時点では不明である。しかし、pptv レベルの高い VOCs 検出感度を実現するために、このバックラン

ドの低減が大きな課題であることが分かった。

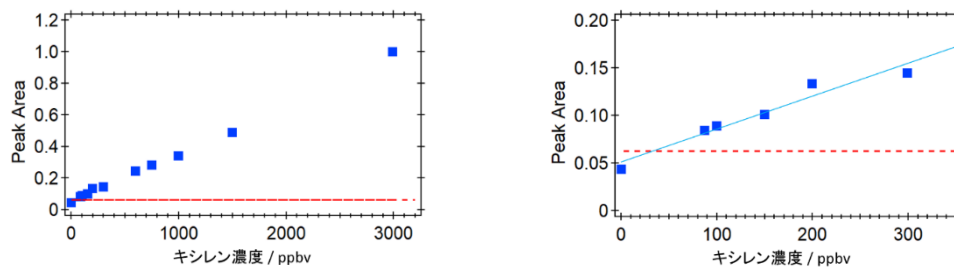


Fig. 8. 検出感度を決定するため、異なる濃度のキシレンを測定して得られた、プロトン付加分子イオンピークのエリア。イオン蓄積時間は 20 ms で 1000 回の測定データを積算 (20 秒間積算) した。検出感度は、キシレン無添加の純空気を 5 回測定して得られたバックグラウンドの標準偏差 (σ) の、2 倍 (2σ) に対応するキシレン濃度と定義。約 150 ppbv に相当する高いバックグラウンドのため検出限界は約 32 ppbv となった。

(2) フィールド観測用の小型 PTR-MULTUM の開発

フィールドにおいて大気 VOCs 観測を行うために、大幅に小型化した差動排気・直交イオン加速部を開発し、PTR-MULTUM 全体を小型化した。小型化のため、実験室設置型 (2 段の差動排気部+直交加速部) から 1 段の差動排気部を省き、1 段の差動排気部と直交加速部とし、その両方を 80 L/sec のスプリットフロー型ターボ分子ポンプ 1 台で排気する形とした (Fig. 9)。差動排気部内には、実験室設置型と同じようにイオン輸送効率を高めるためイオンガイドを設置し、また同様にイオン蓄積機能も付与した。

PTR イオン源を接続し、真空システム全体が動作することを確認した (Fig. 9 中央)。またイオンガイド用の RF 電源を自作し (Fig. 9 左)、その動作を確認し、PTR イオン源で生成したイオンが、イオンガイドによって直交イオン加速部まで輸送されていることを確認した。今後は、MULTUM と組み合わせて高分解能質量分析を行えるよう、質量分析計の電源システムなどの製作を完了させていく。

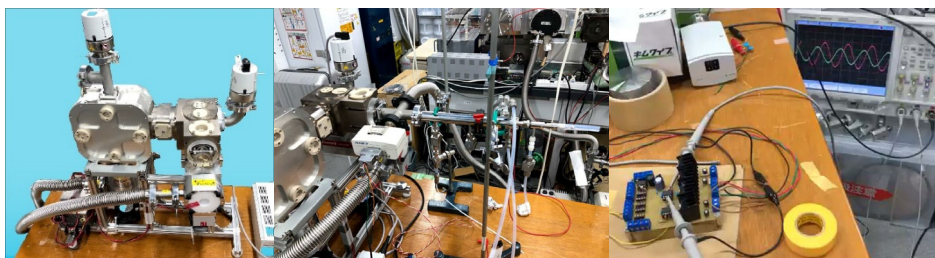


Fig. 9. (左) MULTUM と同程度に小型化した差動排気システムとマルチターン型飛行時間型質量分析計 MULTUM, (中央) PTR イオン源を取り付けた状態, (右) 自作したイオンガイド用 RF 電源とその評価の様子。

⁽¹⁾ 光化学オキシダント調査検討会報告書—今後の対策を見すえた調査研究のあり方について、環境省、平成 24 年。

⁽²⁾ 例えば 2013 年 1 月 12-13 日にかけて、中華人民共和国北京市では PM_{2.5} 濃度が約 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に達した。東京や大阪では通常 10~40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

5. 主な発表論文

[学会発表] (計 1 件)

- ① 河居伸哉・長尾博文・古谷浩志・豊田岐聡：揮発性有機化合物の一括直接測定のためのプロトン付加反応イオン源を用いたマルチターン飛行時間型質量分析の開発, 第 66 回質量分析総合討論会, 大阪 (ホテル阪急エキスポパーク) 2018 年 5 月 16 日

6. 研究組織

(1) 研究分担者

古谷 浩志 (FURUTANI, Hiroshi)

大阪大学・科学機器リノベーション・工作支援センター・准教授 研究者番号: 40536512

本堂 敏信 (HONDO, Toshinobu)

大阪大学・理学研究科・研究員 研究者番号: 90723924

(2) 研究協力者

石原 盛男 (ISHIHARA, Morio), 青木 順 (AOKI, Jun)

河居 伸哉 (KAWAI, Shinya), 松岡 久典 (MATSUOKA, Hisanori)