

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：35408

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2022

課題番号：18K14263

研究課題名(和文)パルスグロー放電プラズマを用いた大気有機エアロゾルの直接質量分析

研究課題名(英文)Direct analysis of atmospheric organic aerosols using pulsed glow discharge plasma source in mass spectrometry

研究代表者

布目 陽子(Nunome, Yoko)

安田女子大学・薬学部・助教

研究者番号：80631598

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、二次生成有機エアロゾル(SOA)の簡便・迅速分析を可能とする新たな計測システムとして、パルスグロー放電プラズマを用いた直接質量分析装置を開発することを目的とする。高圧(数kPa)の大気プラズマ雰囲気下で試料のイオン化を行うことにより、低圧(1kPa以下)で測定したときと比較して、安定的なプラズマが得られ、高感度かつソフトなイオン化が達成された。また、二次元分光器を用い、イオン源電極周りにおけるプラズマ化学種の空間分布を測定することにより、主なイオン化反応が大気プラズマから生成したイオンによる付加イオン化であることを提案することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、直流パルス-ソフトプラズマイオン化質量分析装置(DC-pulsed-SPI/MS)を用いて、SOA生成に寄与するVOCをソフトにイオン化する方法を確立した。この手法はリアルタイム直接分析法を用いた質量分析(DART/MS)と異なり、同軸型電極構造を用いたイオン源であり、それ故、キャリアガスとしてヘリウムでなく、空気を用いることができることから、その場分析技術としての利用が期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we established a novel direct measurement method to analyze secondary organic aerosols (SOA) using pulsed glow discharge plasma ionization source for mass spectrometry (MS). The plasma obtained are stable so that soft ionization was achieved high sensitivity by performing pulsed soft plasma ionization (SPI)/MS measurement under pressure of several kPa. The distribution of chemical species in the discharge tube was also examined with a 2D spectrometer. The predominant ionization reactions of sample molecule would undergo adduct ionization by attachment with protons from the water clusters.

研究分野：機器分析化学

キーワード：グロー放電プラズマ 質量分析 イオン化反応 発光分光分析 揮発性有機化合物

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

人為起源や自然起源から放出された揮発性有機化合物 (VOC) は、大気中で光化学反応の酸化過程によって二次生成有機エアロゾル (SOA) が生成する。SOA は、さまざまな有機成分から構成されており、その起源や生成過程は複雑で未解明な点が多い。したがって、SOA の生成前駆体の一つである VOC をリアルタイムに計測することは VOC の排出削減対策に非常に有効である。現状のエアロゾル中有機成分の分析法には、前処理不要の直接分析かつ定性 / 定量分析を可能とし、高感度・迅速に計測する分析法は確立されていないため、新たな分析技術が不可欠である。

2. 研究の目的

上記の背景を元に、本研究では、フラグメンテーションを抑制するために、平均投入電力を抑えた直流 (DC) パルス電源駆動にてグロー放電プラズマを利用したソフトプラズマ (SPI) / 質量分析装置 (MS) (DC-pulsed-SPI/MS) を設計・製作する。分析対象は含酸素含有揮発性有機化合物 (OVOC) や芳香族化合物といった VOC ガスとした。本法を用いて、放電プラズマパラメータを変化させ、フラグメンテーションが抑制されたマススペクトルを得る。また、分光学的見地から、プラズマの発光イメージ測定を行い、化学種の分布状況から試料のイオン化反応も考察する。

3. 研究の方法

3.1 測定装置

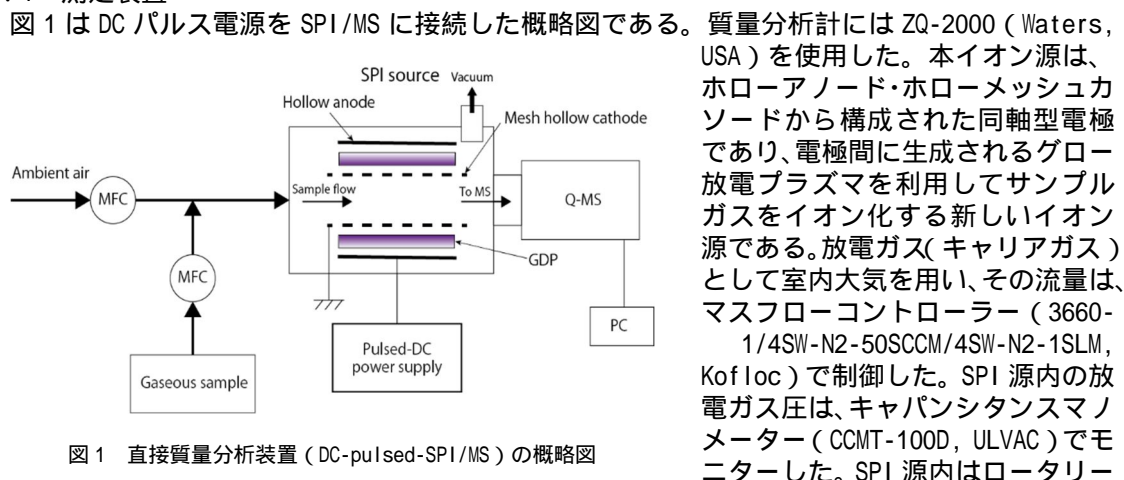


図 1 直接質量分析装置 (DC-pulsed-SPI/MS) の概略図

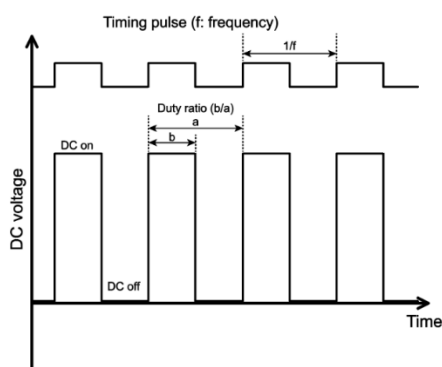


図 2 参照シグナルと DC パルス電圧の模式図

3.2 試料ガスの導入方法
予め設定したガス圧まで、放電ガスである室内大気を SPI 源に導入した。ブランク試料 (室内大気) およびガス試料は設定した圧力になるようにマスフローコントローラーで調整し、SPI 源に導入した。ガス圧を設定後、パルス電圧を SPI 源に印加し、放電プラズマを生成した。ガス試料と室内大気の混合比は、それらの流量比とした。

3.2 試料ガスの導入方法

3.3 発光分光分析
SPI 源からのグロー放電プラズマを観察するため、イオン源の試料導入側を石英ガラスに替え、分光器 (USB2000+XR1-ES, Ocean Optics, Inc.) の測光部を同軸上に設置した。放電条件は、放電電流を 30 mA、放電圧力を 2.5 kPa とした。分光器の積算時間は 40 秒とした。

3.3 発光分光分析

3.4 二次元発光イメージ図
SPI 電極周りに分布する化学種の二次元発光イメージを記録するために、イメージ分光器 (IMS-250TKW, Bunkoukeiki Co., Ltd.) を使用した。発光スペクトル取得における放電条件は、放電電流を 30 mA、放電圧力を 0.8, 1.0, 2.5 kPa とした。SPI 源からの発光スペクトルは、イ

3.4 二次元発光イメージ図

メージ分光器の入口スリット上にある collimator optics から制御し、発光イメージは分散され、ICCD 検出器 (DH734-18F-0, Andor Technology Ltd.) で検出した。入口と出口スリットの幅は、30 μm にセットした。露光時間やマルチチャンネルプレートのゲインは、それぞれ 0.5 秒と 100 とした。

4. 研究成果

4.1 発光分光分析

放電ガスとして大気を用いたときの発光スペクトル (波長範囲: 200 ~ 500 nm) を測定した結果、窒素分子の 2nd-positive system ($C^3_u - B^3_g$; 297.7 ~ 405.9 nm) および窒素分子イオン (N_2^+) の 1st-negative system ($B^2_u^+ - X^2_g^+$; 391.4 ~ 470.9 nm) が確認された。励起状態の窒素分子 (N_2^*) の発光線が確認されたことから、長寿命の準安定状態の窒素分子がプラズマ中に生成されていることが示唆され、準安定状態の窒素分子は、プラズマ中で起こる様々な化学反応のエネルギー供与体として働くと考えられる。 N_2 の 2nd-positive system や N_2^+ の 1st-negative system に加え、NO の γ -system ($A^2_+ - X^2_-$; 215.5 ~ 272.2 nm) も観測された。

4.2 二次元発光イメージ図

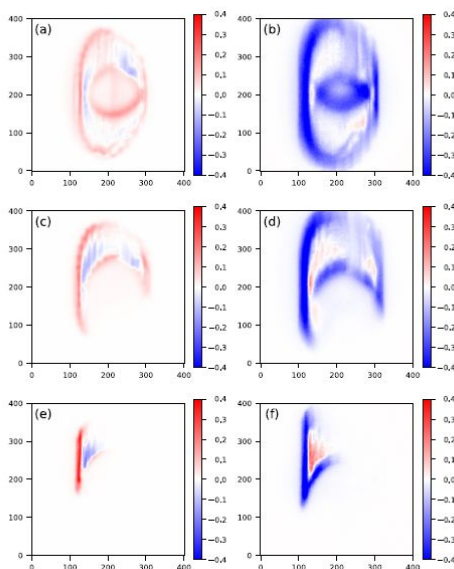


図3 N_2^* - N_2^+ (左カラム) および N_2^* - NO (右カラム) の強度差から得られた二次元イメージ図 (400 × 400 pixels), 0.8 kPa (a, b), 1.0 kPa (c, d), 2.5 kPa (e, f), 放電電流 30 mA。

電極を通り抜け内側領域に分布している N_2^* によるペニングイオン化が生じたほか、カルボニル基の位での結合が切れやすいため、フラグメンテーションも起こったと考えられる。 N_2^* の励起エネルギーが 11.1 eV、一般的な有機化合物のイオン化エネルギーが 10 eV 以下であるため、 N_2^* による試料のペニングイオン化は十分に起こりうる。また、 N_2^* による試料分子のイオン化 (電荷移動反応) も考えられるが、 N_2 のイオン化エネルギーは約 15 eV、対象分子のイオン化エネルギーが 10 eV 以下と大きく異なるため、電荷移動反応は起こりにくいと考えられる。また、電極間において観察された N_2^+ は (図 3(a), (c)) 1.0 kPa でマスペクトルのバックグラウンドに検出されなかったため、 N_2^+ による試料分子のイオン化は起こらないと考えられる。大気由来のイオンである NO^+ や、 O_2^+ のピークも検出されており (図 4(a)) NO が内側電極に広く分布しているため (図 3(b), (d)) これらについても N_2^* によるペニングイオン化により生成されると考えられる。

一方、2.5 kPa のマスペクトルにおいては、フラグメンテーションをほとんど起こすことなく、試料分子は、分子イオンとしてプロトン化した二量体 ($[2M + H]^+$) がベースピークとして検出された (図 4(b))。バックグラウンドには、大気プラズマ中で生成される水クラスター ($[(H_2O)_n + H]^+$) が検出された。これは電極間に存在する N_2^+ が (図 3(e)) 室内大気中の水と反応し、水クラスターを生成させたと考えられる。この水クラスターは、試料分子に対しプロトン供与体として作用すると推測できる。このプロトン付加イオン化反応は、試料分子が水クラスターよりプロトン親和性が高い場合に起こる。また、様々な OVOC を測定し、同様な結果が得られることを確認した。

VOC の代表的な指標として用いられている芳香族化合物のトルエンについてのマスペクトルを得た。

1.0 kPa 以下のトルエンのマスペクトルでは、 m/z 92 に分子イオンピークである $[M]^+$ がベースピークとして検出された。芳香環の側鎖や、フェニルイオンピーク (m/z 77) は検出されなかつ

4.1 の研究結果から、各分子システムで最大の強度をもつ発光線を N_2^* 337.1 nm (11.1 eV)、 N_2^+ 391.4 nm (15.6 eV)、NO 247.8 nm (9.26 eV) として選択した。

図 3 に放電圧力 0.8, 1.0, 2.5 kPa 下における N_2^* から N_2^+ (左カラム) および NO (右カラム) を差し引いた二次元イメージ図を示す (規格化済み)。放電圧力に関係なく、 N_2^* は N_2^+ より広く分布しており、NO はさらに外側へ広く分布している。放電圧力を 0.8 から 1.0 kPa に上げると、プラズマの形状は円形から半円となった (図 3(c), (d))。2.5 kPa では、これらの化学種の寿命がより短くなるため、これらの化学種の発光イメージは収縮した (図 3(e), (f))。

4.3 マスペクトル

大気中 VOC の模擬試料を調製するにあたっては、大気中 VOC の約 4 割を占める OVOC (ケトン、エステル、エーテル) の測定方法を確立する必要があるため、OVOC を測定対象試料とした。

1.0 kPa 以下では、アセトン分子は $[M - CH_3]^+$ といったフラグメントイオンとともに、ベースピークとして分子イオン ($[M]^+$) が検出された (図 4(a))。これは、試料分子がメッシュ状の

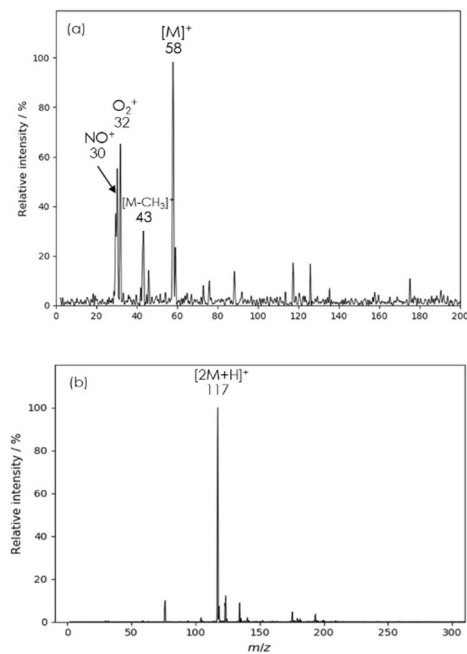


図4 アセトンのマススペクトル。(a)1.0 kPa、(b)2.5 kPa。放電電流 30 mA。

た。上記と同様に、 N_2^+ によるペニングイオン化によって $[M]^+$ が生成していると考えられる。また、他に NO^+ や、 O_2^+ のピークについても検出された。図3より、 NO が内側電極に広く分布しているが、(b)、(d)この圧力下では NO^+ は、試料分子との衝突頻度が低いため、 NO^+ 付加イオンは生成されないと考えられる。

2.5 kPaでは、 m/z 112にピークが検出され、これは、 NO^+ がトルエンに付加することで生成された付加分子イオン $[M + NO]^+$ と同一した。図3(f)より、 NO は内側電極周りに分布しており、芳香族化合物は NO^+ の親和性が高いことから、 NO^+ による付加イオン化が起きていると考えられる。ベンゼン、クロロベンゼン、*o*-キシレンといった他の芳香族化合物においてもトルエンと同様の結果が得られた。

以上より、1.0 kPa以下では、 N_2^+ によるペニングイオン化により分子イオン $[M]^+$ が生成し(化合物によってはフラグメンテーションが発生)、数kPaの放電圧力下では、分子関連イオン $[nM + X]^+$ ($n = 1, 2, 3, X = H, NO$)が生成することがわかった。さらに、質量分析だけでなく、発光分光分析を行うことにより、本イオン源を構成する電極付近における化学種の空間分布を把握することができ、各化学種によるイオン化反応を空間的に解明することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Y. Nunome, K. Kodama, Y. Ueki, R. Yoshiie, I. Naruse, K. Wagatsuma	4. 巻 204
2. 論文標題 Direct analysis of saturated hydrocarbons using glow discharge plasma ionization source for mass spectrometry	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Talanta	6. 最初と最後の頁 310-319
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.talanta.2019.05.115	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nunome Yoko, Kodama Kenji, Ueki Yasuaki, Yoshiie Ryo, Naruse Ichiro, Wagatsuma Kazuaki	4. 巻 139
2. 論文標題 Development of soft ionization using direct current pulse glow discharge plasma source in mass spectrometry for volatile organic compounds analysis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy	6. 最初と最後の頁 44 ~ 49
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.sab.2017.11.002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nunome Yoko, Kodama Kenji, Wagatsuma Kazuaki	4. 巻 36
2. 論文標題 Glow Discharge Plasma Ionization Mass Spectrometry for Direct Detection of Oxygenated Organic Compounds in the Gas-phase	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 269 ~ 273
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2116/analsci.19P252	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 2件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Yoko Nunome, Kenji Kodama, and Kazuaki Wagatsuma
2. 発表標題 Direct analysis of saturated hydrocarbons using soft ionization in air glow discharge plasma for mass spectrometry
3. 学会等名 The 7th Annual Conference of AnalytiX-2019（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 布目陽子、児玉憲治、植木保昭、義家亮、成瀬一郎、我妻和明
2. 発表標題 パルスグロー放電プラズマを用いたアルカンの直接質量分析
3. 学会等名 第79回分析化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoko Nunome, Kenji Kodama, Yasuaki Ueki, Ryo Yoshiie, Kazuaki Wagatsuma, and Ichiro Naruse
2. 発表標題 discharge plasma mass spectrometry for direct analysis of saturated hydrocarbons
3. 学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2019 (ICMaSS 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 布目陽子、児玉憲治、植木保昭、義家亮、成瀬一郎、我妻和明
2. 発表標題 パルスグロー放電プラズマを用いた揮発性有機化合物の直接イオン化法の開発
3. 学会等名 第78回分析化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 布目陽子
2. 発表標題 グロー放電プラズマを利用したソフトイオン化法の開発
3. 学会等名 広島地区講演会・日本分析化学会中国四国支部分析化学講演会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 布目陽子、児玉憲治、我妻和明
2. 発表標題 その場環境分析に向けたソフトプラズマイオン化法による気相中含酸素有機化合物計測
3. 学会等名 日本分析化学会第71年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 イオン化方法、イオン化装置、及び質量分析装置	発明者 布目陽子、児玉憲治	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、7171016	取得年 2022年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関