

機関番号：82101  
 研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2008～2010  
 課題番号：20510019  
 研究課題名（和文） プロトン化有機化合物を一次イオンに用いた陽子移動反応質量分析法の大気計測への適用  
 研究課題名（英文） Novel proton transfer reaction-mass spectrometry by using protonated molecules as a primary ion  
 研究代表者  
 猪俣 敏（INOMATA SATOSHI）  
 独立行政法人国立環境研究所・大気圏環境研究領域・主任研究員  
 研究者番号：80270586

## 研究成果の概要（和文）：

大気中に多種類存在する揮発性有機化合物を高速に選別して測定するために、プロトン化有機化合物を一次イオンに用いた陽子移動反応質量分析法を確立した。新規一次イオンの生成が可能な揮発性有機化合物として、ケトンや芳香族炭化水素など、多種類のかつ異なる陽子親和力を持つものを見出し、この手法を用いて異性体を区別して測定できることを、大気酸化反応実験で実証した。

## 研究成果の概要（英文）：

A two-stage ion source for proton transfer reaction (PTR) ionization was investigated in order to achieve more selective mass spectrometric (MS) detection of selected volatile organic compounds (VOCs) than that achieved with commonly used PTR-MS instruments, which are based on single-step PTR ionization with  $\text{H}_3\text{O}^+$ . The two-stage PTR ion source generated reagent ions other than  $\text{H}_3\text{O}^+$  by an initial PTR between  $\text{H}_3\text{O}^+$  and a selected VOC, and then a second PTR ionization occurred only for VOCs with proton affinities larger than the affinity of the reagent VOC. Acetone Using two-stage PTR-MS, we differentiated isomeric VOCs by means of differences in their proton affinities. This technique was applied to chamber experiment of isoprene-oxidation and to analysis of secondary organic aerosol.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：物理化学

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：環境分析、環境技術、大気汚染、揮発性有機化合物、質量分析

## 1. 研究開始当初の背景

大気中に揮発する有機化合物（揮発性有機化合物、VOC）はそれ自体人体に有害なものもあるが、窒素酸化物とともに大気汚染の原因物質でもあり、汚染大気中で光化学オゾンや二次有機エアロゾル（SOA）を生成し、間

接的にも人的な健康被害を与える。また、特に SOA は、気象場の変化によって地域スケールでの水循環等に影響を与えている可能性が示唆されており、さらに将来の気候にも影響を及ぼすことが懸念されている。日本ではこれまでの窒素酸化物を中心とした排出

規制を行ってきたが、これまでは規制対象ではなかった工場などの固定発生源からの VOC の排出を規制するよう大気汚染防止法を改正し、2006年4月から施行された。しかし、日本は近年急速に経済発展を遂げている東アジア地域の風下に位置するため、この地域で排出される有害な大気汚染物質を受容することになる。実際、2007年5月に九州から東日本の広範囲で光化学注意報が発令された。このような状況の下、多成分の VOC を成分ごとに高時間分解能で監視することの重要性が認識されてきている。

近年、VOC のオンライン計測手法として、陽子移動反応-質量分析計 (PTR-MS) が開発された。本手法の特徴は、イオン化部分に VOC を選択的かつソフトにイオン化する陽子移動反応 (PTR) イオン化を用い、1ppbv (1ppbv は体積比 10 億分の 1) 以下の微量成分を高速 (秒オーダー) に検出することができる点である。さらに従来の有機化合物の多成分の検出法であるガスクロマトグラフ-質量分析法 (GC-MS) では定量が困難な酸素を含むような有機化合物 (アルコール、アルデヒド、ケトンなど) に高い感度をもつことも大きな利点でもある。特にアルデヒドやケトンは大気中に一次放出された炭化水素の酸化反応生成物であるが、さらに酸化され、SOA の生成に寄与する。しかし、アルデヒドであるかケトンであるかでその後の反応が異なり、SOA 生成に影響してくることが予想される。アルデヒドとケトンは多くの場合、異性体であるため、質量分析法では原理的に区別できない。また、ケトンの PTR イオン化では親イオンだけを生成するのに対し、アルデヒドでは炭素数が増えると、ソフトなイオン化とはいえ、フラグメンテーションが起き、小さい質量数の VOC の生成イオンに干渉をしてしまうという問題がある。

我々のグループでは、VOC の陽子親和力 (PA) の差を利用して、異性体を PTR-MS 法で区別して定量することに成功している。<sup>2</sup>一般に、PTR イオン化は、水の放電で生成した  $H_3O^+$  イオンを一次イオンとして、試料中に存在する VOC と反応させ、 $H_3O^+$  イオンの陽子を VOC に移動させる ( $H_3O^+ + VOC \rightarrow VOC \cdot H^+ + H_2O$ )。VOC の PA は、一般に水の PA よりも大きいので陽子移動反応が起こる。我々は有機化合物  $VOC_1$  に陽子がついた  $VOC_1 \cdot H^+$  の選択的な生成に 2 例成功しており、これを一次イオンとして使用することにより、 $VOC_1$  より PA が大きい VOC のみをイオン化することで、異性体の区別が可能であることを示した。右図がその原理を示している。

本手法を実際の大気計測に適用するにあたって、大気中には多種類の VOC が存在するため、選別するには、異なる PA を持つ  $VOC_1$  からなる一次イオン  $VOC_1 \cdot H^+$  が多種

類必要である。これまで  $H_2O$  よりも PA の大きい化合物からなる一次イオンを用いた PTR イオン化に成功している例はなく、我々のグループがはじめて  $CH_3CN \cdot H^+$  と  $(CH_3)_2CO \cdot H^+$  を PTR-MS の一次イオンとした VOC の検出に成功した。試薬ガスを直接放電したり放射線源を用いたりした方法ではフラグメントイオンの生成も競合してしまうためうまくいかないことが予想され、一次イオン  $VOC_1 \cdot H^+$  の生成に  $H_3O^+$  から  $VOC_1$  への PTR イオン化を用いたことで成功した。これにより  $VOC_1$  を変えることによって、無限に新規の一次イオンを作れることになる。しかし、中には  $VOC_1 \cdot H^+$  以外にフラグメントイオンが強く生成して使い物にならないケースもあり ( $VOC_1$ =エタノールがその例)、きれいな一次イオンとしては限られることが予想される。また、選別したい VOC と一次イオンの試薬ガス  $VOC_1$  の PA に、どのくらいの差があれば検出できるのかについてきちんとした考察はしていない。さらに、大気計測では問題になる水蒸気依存性に関しても調べていない。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、大気中に多種類存在する揮発性有機化合物 (VOC) を選別して測定するために、プロトン化有機化合物 ( $VOC_1 \cdot H^+$ ) を一次イオンに用いた陽子移動反応-質量分析法を確立することである。まず、適切な一次イオン  $VOC_1 \cdot H^+$  を多種類、陽子親和力 (PA) が 691 kJ/mol ( $H_2O$  の PA) から 854 kJ/mol ( $NH_3$  の PA を上限とする) の間で、10 kJ/mol 間隔程度で見つける。現在見つけている  $CH_3CN$  と  $(CH_3)_2CO$  の PA はそれぞれ 779 kJ/mol と 812 kJ/mol である。また、いくつかの一次イオンに関して、サンプル VOC の検出の可・不可の閾値がどの程度かについて、PA の異なるサンプルを用いて調べる。また、水蒸気依存がどういう場合に起こるかについても調べる。本手法の有効性を光化学チャンバーを用いた反応実験や実大気 (自動車の排気ガスなど) で実証する。

## 3. 研究の方法

本研究の目的は、大気中に多種類存在する揮発性有機化合物 (VOC) を高速に選別して測定するために、プロトン化有機化合物

( $VOC_1 \cdot H^+$ ) を一次イオンに用いた陽子移動反応-質量分析法を確立することである。装置は我々のグループで自主開発した陽子移動反応-飛行時間型質量分析計 (PTR-TOFMS) を用いる。一次イオンの  $H_3O^+$  の生成には放電式イオン源を用いているが、新たな  $VOC_1 \cdot H^+$  の生成には放電式イオン源で生成した  $H_3O^+$  と  $VOC_1$  との陽子移動反応を利用して生成する。陽子親和力 (PA) が異なる

VOC<sub>1</sub>を用いて、VOC<sub>1</sub>・H<sup>+</sup>イオンだけが強く生成する VOC<sub>1</sub>を見つける。PA が 691 kJ/mol(H<sub>2</sub>O の PA)から 854 kJ/mol(NH<sub>3</sub> の PA を上限とする)の間で、10 kJ/mol 間隔程度で見つける。その後、この手法の基礎データとなる、VOC の選別可・不可の PA 差の条件や水蒸気依存性を調べ、自動車の排気ガスなどの実大気等での本手法の有効性を実証する。研究体制は、本研究が、手法の開発部分にイオン-分子反応という物理化学の側面があり、本手法の大気計測への適用に大気環境化学の側面があり、物理化学、大気環境化学の両方を備えているため、前者を主に代表の猪俣(物理化学)が後者を主に分担の谷本(大気環境化学)でそれぞれリードしながら、共同して本研究を実施する。

#### 4. 研究成果

新規一次イオンの生成が可能な VOC<sub>1</sub>として、ケトンでは、アセトン (PA : 812 kJ/mol)、2-ブタンオン (PA : 827 kJ/mol)、3-ペンタノン (PA : 837 kJ/mol)、3-ヘキサノン (PA : 843 kJ/mol)、芳香族炭化水素では、ベンゼン (PA : 750 kJ/mol)、トルエン (PA : 784 kJ/mol)、p-キシレン (PA : 794 kJ/mol)、その他、アセトニトリル (PA : 779 kJ/mol)、メタノール (PA : 754 kJ/mol)、アセトアルデヒド (PA : 769 kJ/mol)、イソブテン (PA : 802 kJ/mol)、酢酸メチル (PA : 822 kJ/mol)、硫化ジメチル (PA : 831 kJ/mol)、フラン (PA : 803 kJ/mol)と多種類かつ異なる陽子親和力を持つものを見出した。図1に新規一次イオンの質量スペクトルを示す。これらすべての VOC<sub>1</sub>で、VOC<sub>1</sub>・H<sup>+</sup>イオン(図中では MH<sup>+</sup>)だけが強く検出されていることが確認できたので、新規一次イオンとして用いることができることがわかった。

これらの多種類のプロトン化有機化合物 (VOC<sub>1</sub>・H<sup>+</sup>)を一次イオンとして、いくつかのケトン/アルデヒド(アセトン/プロパナール、メチルビニルケトン/メタクロレイン)やカルボン酸/エステル等(酢酸/ギ酸メチル/グリコールアルデヒド、プロピオン酸/酢酸メチル/ギ酸エチル/ヒドロキシアセトン)の異性体ペアについて、最終生成イオン、VOC<sub>2</sub>・H<sup>+</sup>の生成収率を VOC<sub>1</sub>の陽子親和力の関数として調べた。一例として、アセトン/プロパナールの結果を図2に示す。アセトンやプロパナールのイオンシグナル強度は一次イオンの PA が大きくなるにつれて小さくなり、ある一次イオンからはシグナルが出なくなる。アセトンとプロパナールでは PA に 20kJ/mol 程度の差があるので、一次イオンとして p-xylene・H<sup>+</sup>を用いると、アセトンとプロパナールを区別して検出できつことになる。

また、この二段式 PTR イオン化法を用いて

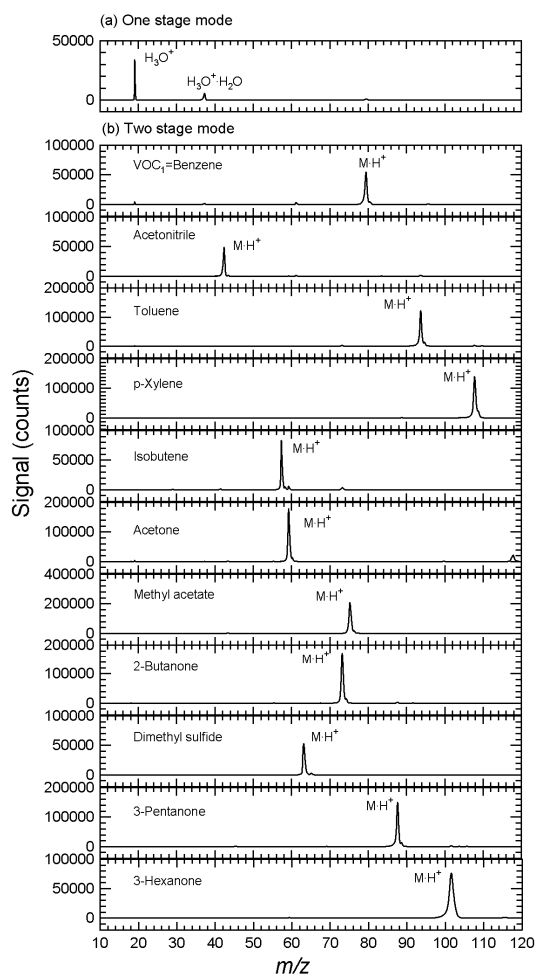


図1 新規一次イオンの質量スペクトル

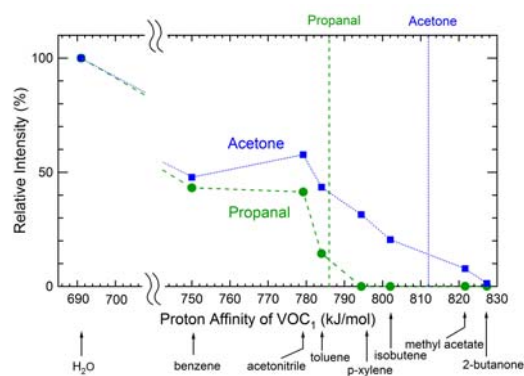


図2 アセトンとプロパナールのイオンシグナルの VOC<sub>1</sub> の PA 依存性

PA が未知である VOC の PA の決定を試みた。対象はイソブレンの二次、三次生成物であるグリコールアルデヒド(GA)とヒドロキシアセトン(HA)の PA の決定である。また、PA は量子化学計算で求めることが可能であるので、その計算値の信頼性について考察した。実験は、一次イオンを変えていき、GA と HA の検出相対強度の変化の様子を測定した。GA では一次イオンに陽子化 p-キシレンを、HA では陽子化 DMS を用いた時に検出されなく

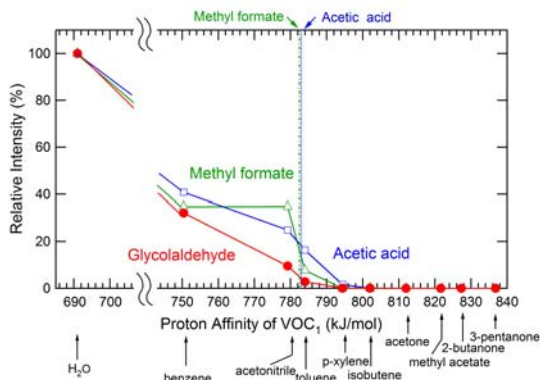


図3 グリコールアルデヒドとその異性体のイオンシグナルの VOC<sub>1</sub> の PA 依存

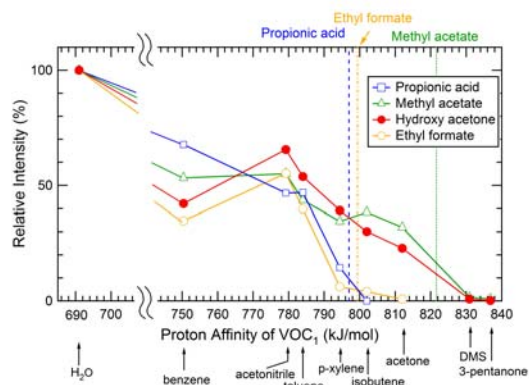


図4 ヒドロキシアセトンとその異性体のイオンシグナルの VOC<sub>1</sub> の PA 依存

なる（それぞれ、図3、図4）。この曲線から、GA 及び HA の PA はそれぞれ、おおよそ 780 kJ/mol、820 kJ/mol と決定された。いくつかの含酸素 VOC の PA の実測値と量子化学計算で求めた計算値を比較した。アルデヒドとケトンについては実測値と計算値がよく一致しているのに対し、今回のように2つの酸素を含む有機化合物では、計算値は実測値を再現していないことがわかった。

多種類のプロトン化有機化合物を一次イオンとして用いることができるようになったことで、ケトン/アルデヒド、例えば、イソプレンの光酸化で生成するメチルビニルケトン/メタクロレインを区別して検出できることが分かったので、実際、国立環境研究所で所有する光化学スモッグチャンバー内で、イソプレンのオゾン酸化反応を起こし、生成するメチルビニルケトン/メタクロレインの時間変化を、アセトンを VOC<sub>1</sub> として、区別して検出した。メチルビニルケトンとメタクロレインがほぼ 3 : 2 の割合で生成する様子が捉えられ、過去の結果とよく一致することを確認した。

また、二段式 PTR-MS の応用として、テフロンバックで生成した二次有機エアロゾルをテフロンフィルターに捕集し、熱をかけて気化させて装置に導入して成分を検出するのに用いた。H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>を一次イオンとして用いた

場合に見えていたイオンシグナルが、アセトンを VOC<sub>1</sub> として用いた場合、フィルターの加熱の温度が低温の場合見られず、高温にすると見られたことから、同じ質量数のシグナルに、低沸点のもの高沸点のものが含まれていることを捉えることに成功した

## 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4件）

- ① S. Inomata and H. Tanimoto, “A quantitative examination of the detection sensitivities of Proton-Transfer Reaction Mass Spectrometry for gaseous 2-propanol and acetic acid”, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **83**, 900-904 (2010).
- ② S. Inomata and H. Tanimoto, “A deuterium-labeling study on the reproduction of hydronium ions in the PTR-MS detection of ethanol”, *International Journal of Mass Spectrometry*, **285**, 95-99 (2009)
- ③ 猪俣敏・谷本浩志・A. M. Ellis・R. S. Blake: 「揮発性有機化合物検出のための二段式陽子移動反応イオン源の開発」, 食生活科学・文化及び環境に関する研究助成 研究紀要, 121-128 (2009).
- ④ R. S. Blake, M. Patel, P. S. Monks, A. M. Ellis, S. Inomata, H. Tanimoto, “Aldehyde and ketone discrimination and quantification using two-stage proton transfer reaction mass spectrometry”, *International Journal of Mass Spectrometry*, **278**, 15-19 (2008).

〔学会発表〕（計5件）

- ① S. Inomata and H. Tanimoto, “A deuterium-labeling study on the reproduction of hydronium ions in the PTR-MS detection”, 5th International Conference on Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry and its Applications, インスブルグ大学センター, オーバーグルグル, オーストリア, 2011年1月27日.
- ② 猪俣敏・谷本浩志・青木伸行: 「陽子移動反応イオン化のための新規試薬イオンの開発」, 第57回質量分析総合討論会、大阪国際交流センター、大阪府、2009年5月14日.
- ③ H. Tanimoto, S. Inomata, S. Kameyama, U. Tsunogai, “Recent PTR-MS activities at NIES: Instrumentation and field measurements”, 4th International Conference on Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry and its Applications, インスブルグ大学センター, オーバーグルグル, オーストリア, 2009年2月18日.
- ④ 青木伸行・猪俣敏・谷本浩志・R.S. Blake・

P. S. Monks ・ A. M. Ellis : 「二段式 PTR-TOFMS を用いた陽子親和力の決定と量子化学計算との比較」、第 14 回大気化学討論会、横浜、2008 年 10 月 31 日。

- ⑤ 猪俣 敏・谷本浩志・R.S. Blake ・ M. Patel ・ P. S. Monks ・ A. M. Ellis : 「異性体区別のための二段式 PTR-TOFMS の開発: アルデヒドとケトンのケース」、第 14 回大気化学討論会、横浜、2008 年 10 月 31 日。

〔産業財産権〕

○取得状況 (計 1 件)

名称：多成分有機化合物の一括測定方法

発明者：猪俣 敏、谷本浩志

権利者：独立行政法人国立環境研究所、猪俣敏、谷本浩志

種類：特許

番号：特許第 4512727 号

取得年月日：平成 22 年 5 月 21 日

国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

猪俣 敏 (INOMATA SATOSHI)

独立行政法人国立環境研究所・

大気圏環境研究領域・主任研究員

研究者番号：80270586

### (2)研究分担者

谷本浩志 (TANIMOTO HIROSHI)

独立行政法人国立環境研究所・

大気圏環境研究領域・室長

研究者番号：30342736

### (3)連携研究者

該当なし