

修 士 論 文

論文題名

プロトン移動反応イオン源と飛行時間型質量分析計を接続する
小型インターフェイスの開発

2020年 2月 29日

専攻名 物理学専攻

氏 名 河居 伸哉

大阪大学大学院理学研究科

目次

第1章 はじめに

1.1	研究の背景	1
1.2	分析法の現状	2
1.3	プロトン移動反応イオン化法	6
1.4	本研究の目的	8

第2章 質量分析計の概要

2.1	プロトン移動反応イオン源	13
2.2	イオンガイド	14
2.3	アインツェルレンズ	16
2.4	飛行時間型質量分析計	17
2.5	直交加速	18
2.6	二段加速	19
2.7	ポテンシャルリフト	22
2.8	検出器	24
2.9	イオン蓄積	24

第3章 小型インターフェイスとリニア飛行時間型質量分離部の開発

3.1	スキマー・イオン源アダプター	28
3.2	イオンガイド用高周波電源	32
3.3	飛行時間型質量分析計	34

第4章 実験結果考察

4.1	イオンガイド	37
4.2	二段加速	41
4.3	イオン蓄積	46
4.4	混合 VOCs の測定	52

第5章 おわりに

第1章 はじめに

1.1 研究の背景：大気中の有機ガス（揮発性有機化合物）について

人口増加や人間活動の増大に伴ってエネルギー消費量が増大しており、それが原因となり、地球温暖化を筆頭とした様々な地球環境変動を引き起こしている。これらのエネルギー消費量や環境の変化が“大気環境”に与える影響は特に大きい。温暖化ガスである二酸化炭素だけでなく、オキシダント物質や大気エアロゾル粒子（例えば直径が $2.5 \mu\text{m}$ “以下”の大気中に浮遊する微粒子である $\text{PM}_{2.5}$ など）、あるいは大気エアロゾルの前駆体ガス物質などの大気中への放出は増加しており、様々な環境問題を引き起こされている。それらの放出量の増加は、大きな経済発展を遂げている国・地域で顕著であり、それらの濃度は人体の健康や地域環境への影響が大きく懸念される程に高まっている^[1]。

これらのオキシダント物質や大気エアロゾル粒子、大気エアロゾルの前駆体ガス物質の主要な原因物質の1つが、揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds: VOCs) である。VOCs は常温常圧で容易に揮発する有機化合物の総称である。その起源は化石燃料の燃焼・有機溶剤の揮発などの人間活動に伴うものだけでなく、植物や生物の活動に伴い生成される生物起源のものなど多種多様である^[2]。加えて、これらの VOCs は大気中に放出されたのち、大気中で酸化反応により化学変質を繰り返し、特性の異なる化学物質へと変質していく。この大気中での VOCs の化学変質によって、光化学スモッグを引き起こす光化学オキシダント、および $\text{PM}_{2.5}$ 微粒子の発生・成長に寄与する非揮発性の有機化合物などが生成される^[3]。この大気中での二次的な反応により、大気中には多種多様な VOCs とその反応生成物が混在することとなる。大気中には未検出・未同定の VOCs が 30-50%程度あるとも言われており、様々な地球環境問題に対処するために、VOCs の化学変質過程や組成についてより詳細な情報が望まれている^[4,5,6,7]。

VOCs や、VOCs から生成される $\text{PM}_{2.5}$ 微粒子は人体へも悪影響を及ぼすことが知られている。例えば $\text{PM}_{2.5}$ 微粒子は、呼吸に際して呼吸と共に体内に吸い込まれるが、 $\text{PM}_{2.5}$ 微粒子の中でも微小サイズ分は気管支だけでなく、肺の奥深くまで到達する。そのため高い $\text{PM}_{2.5}$ 濃度条件への暴露によって、喘息などの呼吸器疾患を誘発されることが報告されている^[8]。それに加えて、心臓疾患や呼吸器疾患の増加により死亡率が上昇することも明らかとなっている^[9]。一方、光化学オキシダントは光化学スモッグの原因であり、粘膜を刺激するような症状や吐き気・頭痛など、人体に影響を与えたり^[9]、植物にダメージを与えたりすることが広く知られている^[10]。また $\text{PM}_{2.5}$ 微粒子は、それ自体で太陽光を直接反射することや、あるいは雲生成の核となることで間接的に雲の特性を変えることによって、地表に到達する太陽光強度を変動させる。そのため、地球気候システムに影響を与える $\text{PM}_{2.5}$ 微粒子の主要な前駆物

コメントの追加 [かし1]: VOCs 分析の必要性

1. VOCs とは何か
2. VOCs はどんな影響をあたえるのか

コメントの追加 [かし2]: 物を運ぶ風

コメントの追加 [かし3]: 大気モデル

コメントの追加 [かし4]: 二次生成有機エアロゾルの毒性評価を目指した小規模チャンバーによる粒子発生評価法

コメントの追加 [かし5]: Ox 生成に関わる未計測 VOC について
Known and unknown organic constituents in the Earth's atmosphere
Measurements of OH Reactivity and Photochemical Ozone Production in the Urban Atmosphere
Sensitivity analyses of OH missing sinks over Tokyo metropolitan area in the summer of 2007

コメントの追加 [かし6]: 呼吸器系に対する微小粒子状物質の影響

コメントの追加 [かし7]: 都市大気における光化学オキシダント問題の新展開

コメントの追加 [かし8]: Ambient Ozone and Plant Health

質であるという点から、VOCsは地球環境問題にも大きく関係している。

このように VOCs は、PM_{2.5}や光化学オキシダントの生成を通して、地球環境や人間の健康に大きな影響を与える。環境・人体・植物への影響を低減するには、VOCsの排出量削減が必要である。しかし、VOCsは、人為起源のものだけでなく生物起源のものもあり、全てのVOCs排出量を制御出来る訳ではなく、その排出量削減は単純かつ簡単ではない。また人為起源VOCsは、人間活動に直結しているため、単純な削減は経済に大きな影響を与えかねない。また、VOCsは多様であり、それぞれに化学反応性や物理化学特性が大きく異なり、その結果、VOCsごとに環境・人体に及ぼす影響度も異なる。また、発生源によって、発生するVOCsの種類や量も異なる。そのため、どのようにVOCsを削減していくか、そしてどのようにVOCsの環境・健康影響を低減していくかを決めるには、これまでのように一括りに「VOCs」と扱わずに、VOCs中の多様な組成を詳細に明らかにし、また組成それぞれに濃度や発生源を知ることが必要である。さらには、時間や季節によってどのように変化するのか、それらの地域的な違いは何かなどを詳細に明らかにしていく必要がある。

1.2 揮発性有機化合物 (VOCs) の多様さと測定の現状

VOCsは「ガス状の有機化合物」であるため、有機物質の燃焼(例えば化石燃料の燃焼)や分解反応などによって生成されるだけでなく、有機物質の生成・消費を伴う生物活動によって生成される^[11]。また、人間活動に有用なため、人工的に大量生産される有機溶媒、あるいは冷媒・発泡剤として利用されているハロゲン化有機化合物であるフルオロカーボン類なども人為起源VOCsである。これらの「発生源からの直接放出」という一次的なVOCs放出だけでなく、一次VOCsの大気中での酸化・分解反応による二次的なVOCs生成もある。このようにVOCsは様々な人為過程と自然過程の両方から一次的にも二次的にも発生・生成され、それらの種類や特性は多岐にわたる。

表 1-1 は、実際に大気中で測定されている VOCs の一例を示したものである。図 1-1 にその中のいくつかの構造式を示した。表 1-1 では、VOCs を大まかに 6 つの種類 (NMHCs (非メタン炭化水素類: C_nH_m), Alkyl Nitrates (亜硝酸化エステル類: R-ONO), Oxygenated VOCs (含酸素揮発性有機化合物), Biogenic VOCs (生物起源揮発性有機化合物), Halogenated VOCs (ハロゲン化揮発性有機化合物), その他 (含硫黄 VOCs や含窒素 VOCs など) に大別しているが、6 区分で 60 種類の VOCs が示されている。これらの VOCs は、それぞれ発生源や生成プロセスが異なるため、測定する場所によってそれぞれの濃度は大きく異なる。このように一括りにされる大気中の VOCs ではあるが、1 種類だけの有機ガスだけ

コメントの追加 [かし9]: VOCs 分析の問題提起

1. 現状の分析法
2. 現状の問題点

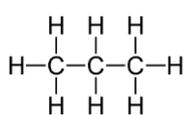
コメントの追加 [かし10]: Biomass burning contribution to ambient volatile organic compounds (VOCs) in the ChengdeChongqing Region (CCR), China

で存在することはほとんどなく、濃度が異なる多様な有機ガス種が混合して存在することがほとんどである。

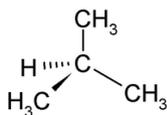
表 1-1 大気中で測定されている VOCs の例

(<https://www2.acom.ucar.edu/VOC-measurements/VOC-measurements> より作成)

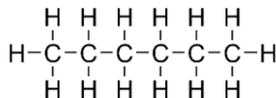
<p>NMHCs: 1-butene/isobutene propane isobutane <i>n</i>-butane isopentane <i>n</i>-pentane 2-methylpentane 3-methylpentane <i>n</i>-hexane <i>n</i>-heptane benzene toluene ethylbenzene/p-/m-xylene o-xylene 1,2,3-trimethylbenzene 1,2,4-trimethylbenzene</p> <p>Alkyl Nitrates: methyl nitrate ethyl nitrate isopropyl nitrate butyl nitrates</p>	<p>OVOCs: formaldehyde (HCHO) acetaldehyde (CH₃CHO) propanal butanal acetone (CH₃COCH₃) MEK (butanone) methanol (CH₃OH) ethanol (C₂H₅OH) 2-propanol acrolein (CH₂CHCHO) MTBE (methyl tert-butyl ether)</p> <p>Biogenic VOCs: isoprene MBO (2-methyl-3-buten-2-ol) MVK methacrolein 3-methylfuran α-pinene β-pinene camphene limonene/3-carene</p>	<p>Halogenated VOCs: CFC-11 (CCl₃F) CFC-113 (CCl₂FCF₂) CH₃Cl (methyl chloride) CH₂Cl₂ (dichloromethane) CHCl₃ (chloroform) CCl₄ (tetrachloromethane) C₂Cl₄ (tetrachloroethene) C₆H₅Cl (chlorobenzene) CH₃Br (methyl bromide) CH₂Br₂ (dibromomethane) CHBr₃ (bromoform) CH₃I (methyl iodide) CH₂I₂ (diiodomethane) C₂H₅I (ethyl iodide) CH₂Cl (chloriodomethane) CHBrCl₂ (bromodichloromethane) CHBr₂Cl (dibromochloromethane)</p> <p>Others: DMS (dimethyl sulfide) HCN (hydrogen cyanide) Acetonitrile (CH₃CN)</p>
--	--	--



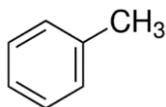
Propane



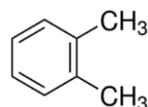
isobutene



hexane



toluene



o-xylene

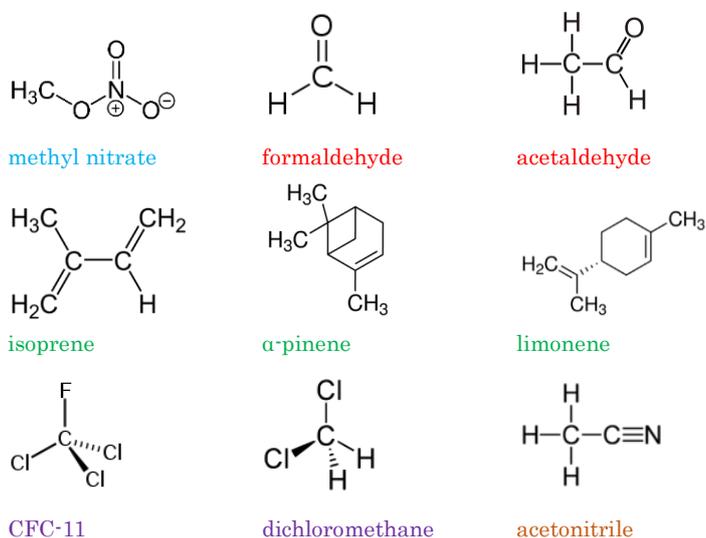


図 1-1 表 1-1 で示した VOCs の中のいくつかの物質の構造式

VOCs を構成する有機ガス種の種類と濃度を明らかにすることは VOCs 分析の基本である。しかし、多様な有機ガス種が異なる濃度で混在しているため、全ての VOCs を直接測定することは容易ではなく、未同定 VOCs も全 VOCs の 30-50% 存在していると言われている。

VOCs の測定法として、一般的にクロマトグラフィー法が広く用いられている。この分析手法では、測定対象物質の物理化学的な特性や分子構造などの違いによって、混合物試料から保持時間の違いとして単有機物質ごとに分離し、検出する手法である^[12]。そのうち、VOCs の組成分析に利用されている手法がガスクロマトグラフィー (GC) 法である。GC によって VOCs 混合ガスを各成分に分離した後は、分離された成分を様々な検出方法によって検出している。例えば、質量分析計、水素炎イオン化型検出器 (FID)、電子捕獲型検出器 (ECD)、などがある。多くの検出装置が GC と組み合わせて用いられるが、これは検出装置ごとに検出が得意なガス種があり、測定対象であるガス種や物質カテゴリーに応じて、最適な検出器を選択する必要があるためである。加えて GC 部分も、GC システムをひとつ設定すれば全ての VOCs を一括して測定できる訳ではなく、測定対象であるガス種や物質カテゴリーに適切な分離カラムや分離条件を選択しなければならない (下記に詳述)。

クロマトグラフィー法は、物質と固定相との相互作用の度合いが、物質によって異なることを利用し、混合試料中から各成分を単離する分析手法である。図 1-2 に物質分離のプロセスを模式的に示す。

コメントの追加 [かし11]: Development and validation of a cryogen-free automatic gas chromatograph system (GC-MS/FID) for online measurements of volatile organic compounds

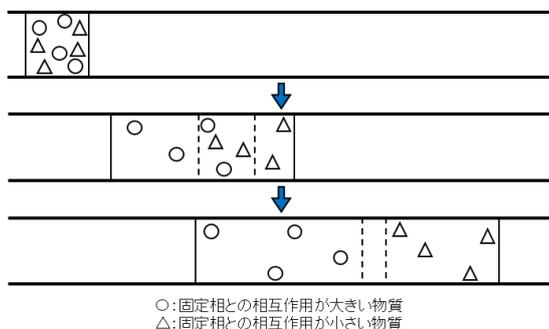


図 1-2 クロマトグラフィーによる分離の模式図. 相互作用の大きさの違いによって混合試料中の物質が単離されている.

固定相を担持させた分離カラムに、混合試料をパルス的に導入すると、キャリアーガス流（移動相）に乗って固定相と相互作用を繰り返しながら、分離カラム中をカラム出口に向かって流動していく。しかし、物質によって固定相との相互作用の大小が異なるため、固定相との相互作用が大きい物質ほど、固定相での滞留時間が長くなり、分離カラムの出口に到達する時間が遅くなる（長い保持時間となる）。この物質によって（正確には、物質の物理化学特性の違いによって）保持時間が異なることを利用して、混合物質を分離している。

しかし、分離が「固定相と物質との相互作用」に基づいて行われていることは、固定相に用いる化学物質の選択によって、固定相に保持される物質（すなわち分離カラムで分離できる物質）が限定されてしまうことでもある。例えば、極性の高いポリエチレングリコールを固定相に用いると、エステルやアルコールのような極性分子は効率的に保持されるが、炭化水素など無極性分子は保持されない。逆に無極性のポリジメチルシロキサンを固定相に用いると、主に無極性の炭化水素類が保持される。すなわち分離カラムを選択すれば、自ずと分離・測定できる化学種が決められてしまう。また物質の同定は、リファレンスサンプルを用いて決定された保持時間を利用しているため、リファレンスサンプルがない未知物質の同定は非常に困難となる。このように、現在の GC による VOCs 測定は、「測れる物質だけを測っている」だけであると言える。

現在、VOCs の組成分析に用いられる分析手法には、上記の①ガスクロマトグラフィー法に加えて、②吸収分光法や③キャリビティールンダウ吸収分光法、④プロトン移動反応イオン化質量分析法などがある。

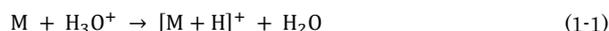
②の吸収分光法による VOCs 測定の場合、殆どの場合 VOCs 分子の分子振動に起因する光吸収（近赤外から中赤外波長領域）が利用される。非破壊・非接触の分光測定であるので、連続かつ迅速に測定することができるメリットがある。しかし、よく似た分子構造や分子振動

をもつ有機分子が多数存在するため、分子振動だけで混在する VOCs の各組成を分離して測定することは困難である。そのため、CO₂ や CH₄、HCHO といった比較的シンプルな有機ガスの測定には用いられているが、多様な成分が混合した VOCs 測定には用いることが難しい^[13]。また検出感度も 1 分程度の積算時間で ppmv オーダーと低い。③キャビティリングダウン分光法は、波長可変の狭帯域パルスレーザーが開発され、また吸光分光法よりも高感度であることもあり、近年、市販化され利用されている。②と同様に光吸収を用いるが、光吸収量を直接測定するのではなく、VOC ガスを充満させた光学キャビティ内をパルスレーザー光が反射を繰り返させ、その繰り返しの間に VOCs 分子による光吸収によって、パルスレーザー光強度が減衰する時間変動を測定している。キャビティ内での繰り返し光反射によって、テーブルトップサイズのキャビティでも非常に長い光路を稼げるため、1 分程度の積算時間で ppbv 程度までの検出感度を有する。しかし、光吸収を用いるため、②と同様にターゲット分子に特有の吸収波長がある VOCs 分子しか測定できず、測定可能な VOCs 種の範囲という点では②と同じである。またレーザー光の波長を目的分子に合わせる必要があるため、一度の測定で 1 つの分子しか測定できない。またレーザー光の発振波長の可変範囲は今のところ非常に狭いため、類似した吸収波長を持つ限られた VOCs だけが測定できているのが現状である。④プロトン移動反応イオン化質量分析法について、次節において詳述する。

コメントの追加 [かし12]: 光を用いた環境計測技術

1.3 プロトン移動反応イオン化法

プロトン移動反応 (Proton Transfer Reaction: PTR) は、プロトン親和力の小さい物質から大きい物質へプロトン (H⁺) が移動するイオン分子反応である。プロトン親和力とは、気相中における中性分子 M とプロトン H⁺ との結合反応で放出される熱量のことであり、生成した [M + H]⁺ (プロトン付加分子) の安定性の目安となる。そのため、プロトン移動反応は、プロトン親和力が低い物質から、高い物質に対して起こる。例えば、H₂O に H⁺ が付加した H₃O⁺ とプロトン親和力が H₂O よりも大きな分子 M とを混合した場合には、式 1-1 のイオン分子反応が起こる。



分子 M のプロトン親和力は、H₂O よりも大きいため、H⁺ は H₃O⁺ から分子 M に移動し、プロトン付加分子 [M + H]⁺ が生成される。この結果、試料分子 M は、プロトン付加分子としてイオン化される。このようなイオン分子反応を、物質のイオン化に用いたものが PTR イオン化法である。イオン分子反応を物質のイオン化に利用しているため、化学イオン化の一種として

コメントの追加 [かし13]: PTR の原理と特徴

1. イオン分子反応
2. イオン化対象
3. フラグメンテーション

類別される。H⁺を供給するイオンは一般に試薬イオンと呼ばれ、H₃O⁺、CH₅⁺、C₂H₅⁺、NH₄⁺などが用いられることが多い。

表 1-2 は、大気の主成分ガスや、主要な VOCs のプロトン親和力を示したものである。メタン (CH₄) を除いたほとんどの有機化合物が、H₂O よりも大きなプロトン親和力を持ち、また大気の主成分ガスである N₂、O₂、CO₂、CH₄、Ar などは、H₂O よりも小さいプロトン親和力を持つことが分かる。PTR イオン化法は、H⁺がプロトン親和力の小さな物質から大きな物質によって起こる反応であるので、H₃O⁺を試薬イオンに用いた場合、大気主成分ガスの影響を受けずに、VOCs だけを選択的にイオン化し、質量分析計によって検出できるという優れた特徴を持つことを示している。プロトン親和力の大小によってイオン化されるガス分子を制限できることは、イオン化において大きなメリットである。また試薬イオンとして、H₃O⁺ (691 kJ/mol) よりも大きいプロトン親和力を持つ NH₄⁺ (854 kJ/mol) を用いることで、イオン化される VOCs の種類を更に限定することができる。これらの特徴が示すように、PTR イオン化法を用いることで、選択的かつ高感度な微量 VOCs 測定を実現できる。

表 1-2 大気の主成分ガスといくつかの有機化合物のプロトン親和力
(<https://webbook.nist.gov/chemistry/>より作成)

		プロトン親和力 [kJ/mol]			プロトン親和力 [kJ/mol]
isobutene	C ₄ H ₈	802	camphor	C ₈ H ₁₆ O	859
propane	C ₃ H ₈	628	phenol	C ₆ H ₆ O	817
isobutane	C ₄ H ₁₀	678	benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	834
methyl nitrate	CH ₃ NO ₃	734	styrene	C ₈ H ₈	840
formaldehyde	HCHO	713	thiophene	C ₄ H ₄ S	815
acetaldehyde	CH ₃ CHO	769			
propanal	C ₂ H ₅ CHO	786	m-xylene	C ₈ H ₁₀	812
butanal	C ₃ H ₇ CHO	793	o-xylene	C ₈ H ₁₀	796
acetone	C ₃ H ₆ O	812	ethyl benzene	C ₈ H ₁₀	788
butanone	C ₄ H ₈ O	827	toluene	C ₇ H ₈	784
methanol	CH ₃ OH	754	acetic acid	CH ₃ COOH	784
ethanol	C ₂ H ₅ OH	776	benzene	C ₆ H ₆	750
2-propanol	CH ₃ OCH(OH)CH ₃	793	water	H₂O	691
acrolein	CH ₂ CHCHO	797	methan	CH ₄	544
MTBE	C ₅ H ₁₂ O	842	carbon dioxide	CO ₂	541
isoprene	C ₅ H ₈	826	nitrogen	N ₂	494
methacrolein	C ₄ H ₆ O	809	oxygen	O ₂	421
3-methylfuran	C ₅ H ₈ O	854	argon	Ar	369
methyl chloride	CH ₃ Cl	647			
chlorobenzene	C ₆ H ₅ Cl	753			
methyl bromide	CH ₃ Br	664			
methyl iodide	CH ₃ I	692			
ethyl iodide	C ₂ H ₅ I	725			
DMS	C ₂ H ₆ S	831			
hydrogen cyanide	CHN	713			
acetonitrile	CH ₃ CN	779			

黄色背景: 水よりも大きいプロトン親和力

プロトン移動反応では、 H^+ がプロトン親和力の小さな分子から、大きな分子に移動する（反応系の全エネルギーが低下する方向に進行）する反応であるため、自発的に進行する。プロトン移動時に、プロトン供給分子と受容分子とのプロトン親和力の差分は、余剰エネルギーとして反応系に放散されるが、その量は 100-200 kJ/mol 程度（1-2 eV 程度、1 eV=96.485 kJ/mol）である。これは有機分子を構成する原子間の結合エネルギー（例えば C-C 結合：350~480 kJ/mol, C-O 結合：約 380 kJ/mol, C-H 結合：約 413 kJ/mol）に比べて小さいため、余剰エネルギーによって化学結合が開裂することが少なく、プロトン付加分子のフラグメンテーションが少ない。これは有機分子を壊さず、“ソフト”にイオン化する手法として、PTR イオン化法が非常に優れていることを示している。比較として、ガスクロマトグラフィー質量分析法などに広く用いられている電子イオン化（EI）法について示すと、一般的には 70 eV の熱電子を試料分子に衝突させて試料をイオン化させるため、多量の余剰エネルギーが生じ、試料有機分子のフラグメンテーションが起こってしまう。フラグメンテーションが少ない“ソフト”な PTR イオン化法は、特に混合物を直接分析する際に、フラグメンテーションが多くマススペクトルが非常に複雑となる EI 法に比べて、大きなアドバンテージを有する。特に、質量分解能が低い質量分析計を用いる場合には、イオンピークの重なりが生じてしまい、正しいマススペクトルの解釈に深刻な影響を及ぼす。また PTR イオン化では、フラグメンテーションが少なく、主にプロトン付加分子イオンが生成されることは、物質の精密質量測定から元素組成を決定する際や、混合物質の直接測定において大きなメリットとなる。

以上のように、PTR イオン化法は、VOCs を壊さずにイオン化できるだけでなく、VOCs を網羅的にあるいは選択的にイオン化するという点で、大きなメリットを有する。

近年、PTR イオン化法を用いた質量分析法による高感度の VOCs 測定が急速に増えている。PTR 質量分析法の質量分析部には、四重極質量分析計や飛行時間型質量分析計^[14]を用いることが多く、10 pptv（1 分積算）程度の高い検出限界を有する。しかし、PTR イオン化法によって、大気中に存在する多種多様な VOCs のほとんどがイオン化されるということは、マススペクトル上で多数のピークが現れるということである。これらのピークをそれぞれ独立に分離して検出するためには、高い質量分解能が必要である。現在では質量分解能が 5,000 程度の PTR イオン化法を用いた飛行時間型質量分析計が販売されているが、分離できないイオンピークは多数存在し、質量分解能は不十分である。

1.4 本研究の目的

我々の研究室では、これまでの測定手法では測定・同定できていなかった未知 VOCs を含めて、全ての VOCs を網羅的にその場で測定できる新しい質量分析計を開発することを目指

コメントの追加 [かし14]: Ionicon

コメントの追加 [かし15]: 研究の目的

1. PTR×高分解能×持ち運び

コメントの追加 [かし16]: GC-EI では分離できずピーク判定できないものもある。

PTR を使うと捨てるものはなくなるけどイオンが増える、なので分解能が高い MS が必要論理的に

時系列、適切な根拠、何を書くべきかわからん。

している。すでに示したように、GCを使えば測定できる VOCs 群が限定されるため、GC を使わずに、直接質量分析によって全ての VOCs を網羅的に、しかもその場で測定することを目指す。

PTR イオン化法は、ほぼ全ての VOCs をイオン化できるため、非常に有望である。多種多様な VOCs が混在している大気のような試料を測定する際には、PTR イオン化法を用いたとしても、マススペクトル上に多様な VOCs の存在を反映した、多数のイオンピークが現れる。これら全てのイオンを十分に分離して検出するために高い質量分解能を有する質量分析計と組み合わせて使用する必要がある。しかし、一般的に高い質量分解能を有する質量分析計は、高い分解能に対応して装置サイズが大きくなり、フィールドに持ち出しその場で測定することは困難である。大気 VOCs の濃度や種類は時間・季節・場所によって大きく変動するため、質量分析計を現場に持ち出し、その場で連続測定を行わない限り、大気 VOCs の時間・空間的な変動を追跡することは難しく、VOCs に関して新しい知見を得ることができない。

そこで以前我々は、PTR イオン源とマルチターン飛行時間型質量分析計^[14] (MULTUM) を組み合わせた PTR-MULTUM を構築した^[卒論]。MULTUM は 20×20×10 cm 程度の大きさながら、30,000~50,000 という高い質量分解能を発揮できる飛行時間型質量分析計である。この PTR-MULTUM の性能は検出限界約 30 ppbv (Linear モード, 1 分積算)、最高質量分解能約 24,000 (多重周回モード) であった。しかし、質量分析計 (MULTUM) 自体のサイズは、持ち運びに十分な小ささであるものの、PTR イオン源と MULTUM とを繋げるインターフェイス部のサイズが大きく、質量分析システム全体としてはまだまだ大きく、持ち運びできるサイズではなかった。

そこで今回我々は、PTR イオン源と MULTUM を接続するインターフェイスを小型化することにした。しかし、インターフェイス部の小型化は簡単ではない。なぜなら、真空ポンプの排気量は、真空ポンプの吸気口の開口径で制限されてしまうからである。例えば、50 l/sec の排気量のターボ分子ポンプの開口径は約 64 mm (DN 63 ISO-K) であり、排気量 250 l/sec のターボ分子ポンプの開口径は約 102 mm (DN 100 ISO-K) である。これよりも小さな開口を通して真空排気すると、真空ポンプの排気性能の一部しか発揮できなくなる。すなわち、インターフェイス部の小型化によって、接続できる真空ポンプの大きさが制限されてしまう。これに伴い、質量分離部に導入できるイオン量が制限され、結果として質量分析計としての検出感度を劣化させてしまうことになりかねない。そこで、本研究ではインターフェイス部の小型による感度の劣化を極力抑えるため、イオンガイドやイオン蓄積といった機能を付与した。

本論文では、この小型インターフェイスの開発ならびに、小型インターフェイス部を使って構築した質量分析計(mini-PTR-TOF)の詳細について述べる。

コメントの追加 [かし17]: 下げすぎ。GC-MS と比較したいものは何かはっきりさせる。問題点を挙げることに注目して対比するものへの意識が低い。

コメントの追加 [かし18]: MULTUMreview

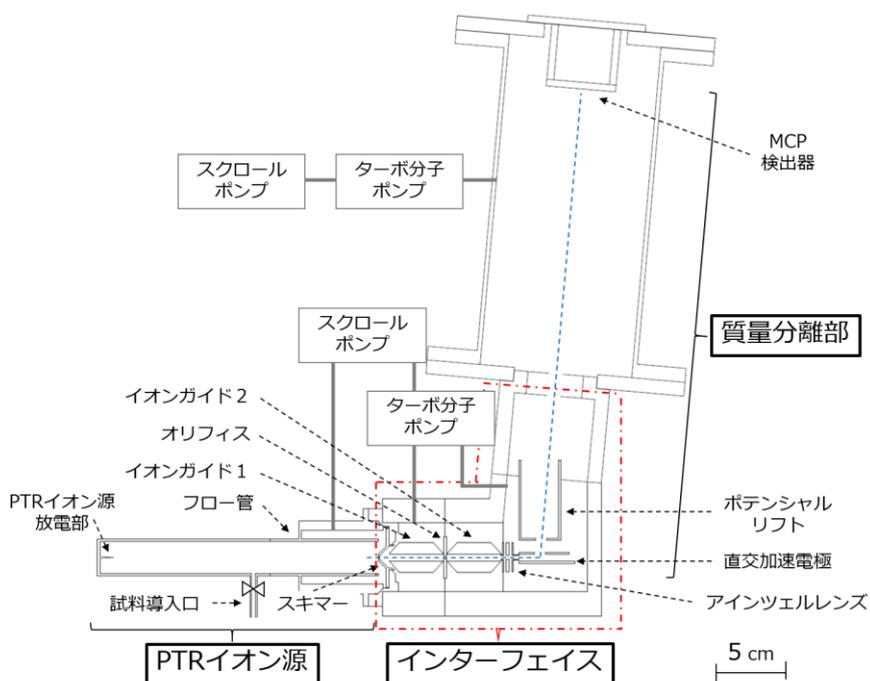


図 2-2 開発した質量分析計の概略図と各部の名称.

図 2-2 に質量分析計の概略図を、図 2-3 に各部の真空度を示す。PTR イオン源は、フロー管と放電部で構成されている。スキマーの先端やオリフィスの中央部にはそれぞれ $\phi 0.3 \text{ mm}$ 、 3 mm の穴が開いており、その開口の前後で圧力差が生じ、差動排気が行われる。また、その開口を通してガスとイオンが輸送される。イオンガイドとアイントゥエルレンズはイオンを拡散させることなく直交加速部まで輸送するためのイオン光学系である。直交加速電極とポテンシャルリフトは飛行時間型質量分析計にとって重要なものである。それぞれの詳細は後で述べる。

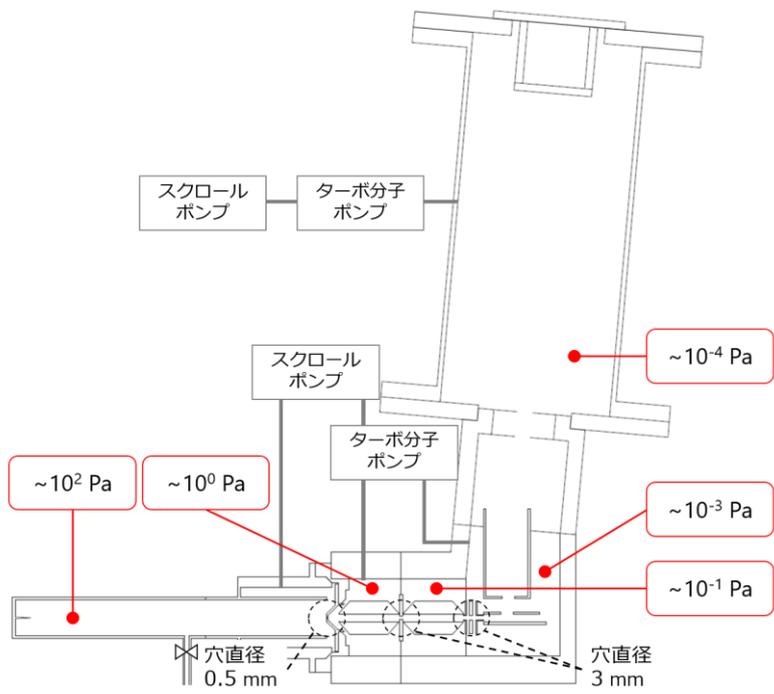


図 2-3 測定中の質量分析計各部の真空度. スキマーの穴径は 0.5 mm, オリフィスとアインツェルレンズの穴径はともに 3 mm.

ターボ分子ポンプ (Turbo Molecular Pump : TMP) には PFEIFFER 社製の TMH261-101 (220 L/s) と HiPace80TC (60 L/s) を, スクロールポンプにはアネスト岩田社製の ISP-90 (108 L/min) を使用した. TMP1 (TMH261-101) は一台で低真空部分と高真空部分を真空引きできるスプリットフロー型であり, 2つの真空吸気口を備えている. TMP の補助ポンプには油を使用したロータリーポンプが用いられることが多い. しかし, 油は有機物であるので, PTR イオン化によりマススペクトル上にバックグラウンドとして現れる可能性があるため, 油を使わないスクロールポンプを用いた.

この章では, イオン源・イオン光学系・質量分析計などの原理や特徴について述べる.

2.1 プロトン移動反応イオン源

プロトン移動反応 (PTR) イオン化法に関しては【1.3】で詳細を記したので、ここでは実際に使用した PTR イオン源について記す。図 2-4 に PTR イオン源の模式図を示す。DC 高压電源 (PS350,スタンフォードリサーチシステムズ) を用いて、針電極に-1~2 kV の高電圧を印加し、フロー管と針電極との電流値が 0.3 mA 程度の一定電流となるように印加電圧を制御し、持続的にコロナ放電を誘起させた。コロナ放電が誘起されている電極先端部に、H₂O とヘリウムを流すことで、H₃O⁺ を生成させた^[17]。ヘリウムは減圧条件下で安定にコロナ放電を起こさせるために用いた。O⁺, H⁺, OH⁺などが放電により生成されるが、H₂O との反応により、最終的にはほとんどのイオンがH₃O⁺となる。そして、H₃O⁺はガス流によってフロー管内を輸送される。試料ガスは、フロー管の途中にある試料導入口から導入し、フロー管中において、式 2-1 のプロトン移動反応によりイオン化され、試料のプロトン付加分子が生成される。

コメントの追加 [かし20]: Hansel ppbv

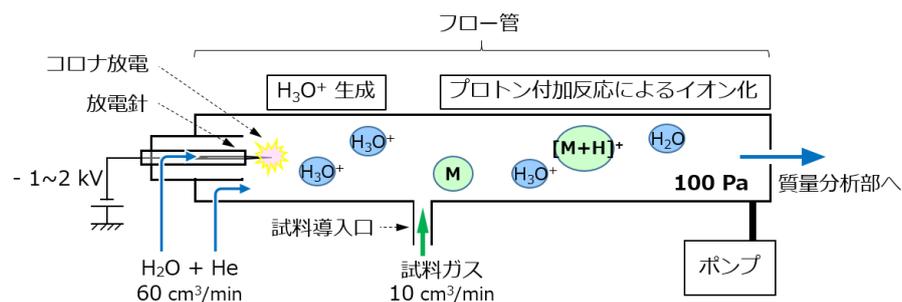
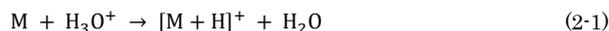


図 2-4 PTR イオン源の模式図.

PTR イオン源は蔵石らが開発した^[18]ものを使用した。フロー管は、NW25 のストレート管を利用して製作されており、内径 23 mm、全長約 300 mm である。フロー管内はスクロールポンプにより 10² Pa 程度の真空度に維持した。インターフェイスにはイオン源アダプター (3.1 で後述) を用いて接続した。

コメントの追加 [かし21]: 18 蔵石さん卒論

2.2 イオンガイド

図 2-5 にイオン源からイオンガイド 1 までの概略図を示す。PTR イオン源で生成されたイオンは、フロー管内をガス流によって輸送され、その一部がスキマーを透過した後、拡散していく。イオンガイドは、イオンの拡散を防ぐことで、イオンの輸送効率を高めるために用いられる。図 2-6 にイオンガイドの模式図を示す。

コメントの追加 [かし22]: イオンを拡散させることなく輸送

1. 原理
2. 安定領域
3. 有効ポテンシャル

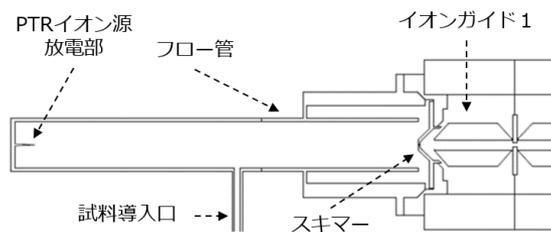


図 2-5 イオン源からスキマーまでの概略図。

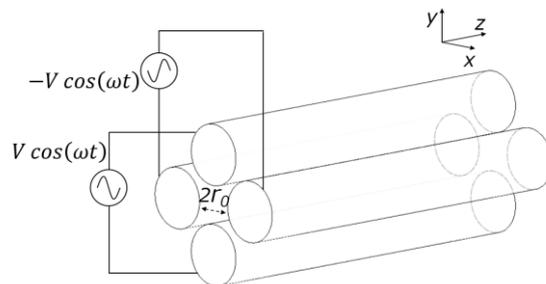


図 2-6 イオンガイドの模式図。

イオンガイドは、中心軸に沿って $2r_0$ (r_0 : 電極の内接円半径) の間隔で平行に配置された 4 本の電極で構成される。それぞれの向かい合う電極には交流電圧 $V \cos \omega t$ (V : 高周波電圧, ω : 角周波数) を、隣り合う電極には位相が 180° 異なる $-V \cos \omega t$ を印加することで、イオンを 4 本の電極内に留めることが可能となる。

イオン (質量 m , 価数 z) が安定にイオンガイドを透過する条件を考えるために運動方程式を考えると、(r_0 : 電極の内接円半径)

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{2ze}{mr_0^2} (V \cos \omega t)x = 0 \quad (2-2)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} - \frac{2ze}{mr_0^2} (V \cos \omega t)y = 0$$

と書ける。 $\xi = \frac{4zeV}{mr_0^2\omega^2}$, $\tau = \frac{\omega t}{2}$ と変数変換すると (2-3)

$$\begin{aligned}\frac{d^2x}{d\tau^2} + (2q \cos 2\xi)x &= 0 \\ \frac{d^2y}{d\tau^2} - (2q \cos 2\xi)y &= 0\end{aligned}\tag{2-4}$$

と書き換えることができる. この運動方程式は $\eta = \frac{8zeU}{mr_0^2\omega^2} = 0$ (U : 直流電圧) の場合の Mathieu の方程式であり, その解は詳しく解析されている^[19]. Mathieu の方程式は Hill の方程式のひとつであり, Hill の方程式を解いて求められるモノドロミー行列が解の安定性に関する^[20]. Hill の方程式を式 2-5 に示す.

$$\ddot{x}(t) + Q(t)x(t) = 0, \quad Q(t + \pi) = Q(t)\tag{2-5}$$

$Q(t)$ は周期 π の周期関数である. これに初期条件として

$$\begin{pmatrix} x(0) \\ \dot{x}(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

を与えると, 解が定まる. これより一般解を求めると

$$\begin{aligned}\begin{pmatrix} x(t) \\ \dot{x}(t) \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} x_1(t) & x_2(t) \\ \dot{x}_1(t) & \dot{x}_2(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x(0) \\ \dot{x}(0) \end{pmatrix} \\ &= \mathbf{M}_0(t) \begin{pmatrix} x(0) \\ \dot{x}(0) \end{pmatrix}\end{aligned}$$

と書ける. $Q(t)$ は周期 π の周期関数なので

$$\begin{pmatrix} x(t + \pi) \\ \dot{x}(t + \pi) \end{pmatrix} = \mathbf{M}_0(t)\mathbf{M}_0(\pi) \begin{pmatrix} x(0) \\ \dot{x}(0) \end{pmatrix}\tag{2-6}$$

も解である. この $\mathbf{M}_0(\pi)$ がモノドロミー行列である. モノドロミー行列の固有値の積は 1 になる. イオンが安定に透過する条件は固有値が絶対値が 1 の共役複素数であることであり, $|x_1(\pi) + x_2(\pi)| < 2$ で表される. 図 2-7 に, ξ に対してモノドロミー行列の対角和 $x_1(\pi) + x_2(\pi)$ をプロットしたものを示す. 対角和 $x_1(\pi) + x_2(\pi)$ は数値計算により求めた. $0 < \xi < 0.908$ でイオンは透過するが, $|x_1(\pi) + x_2(\pi)| < 1$ ($0.451 < \xi < 0.785$) で特に安定に透過する. $0.908 < \xi$ でイオンは透過しなくなり, $m > \frac{4zeV}{0.908r_0^2\omega^2}$ の条件を満たすイオンを透過させるハイパスフィルターの役割を果たす.

コメントの追加 [かし23]: 19 Paul イオンガイド

コメントの追加 [かし24]: 20 三原さん修論

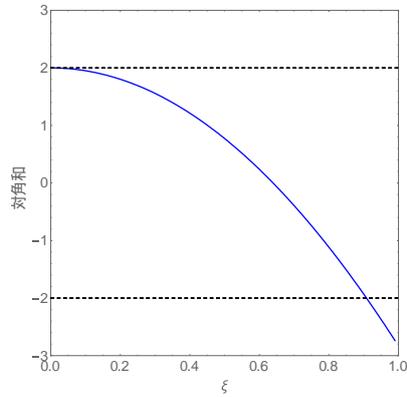


図 2-7 ξ に対するモノドロミー行列の対角和 $x_1(\pi) + x_2(\pi)$.

ここまでイオンの安定性について考えてきたが、ポテンシャルから x, y 方向のイオンの運動と安定性について考えてみる。

$$\phi = \frac{V \cos \omega t}{r_0^2} (x^2 - y^2) \quad (2-7)$$

ポテンシャル ϕ は時間に依存するため、断熱近似を行い定常的な有効ポテンシャル Ψ_{eff} を考えると式 2-8 のように書ける^[21] (e : 素電荷)。

$$\Psi_{eff} = \frac{m\xi^2\omega^2}{8e} (x^2 + y^2) \quad \left(\xi = \frac{4zeV}{mr_0^2\omega^2} \right) \quad (2-8)$$

この有効ポテンシャルから、イオンガイド内のイオンは平均として電極間中心に向かう x, y 方向の引力を受けることがわかる。これにより、イオンガイドに入射したイオンは x, y 方向に振動しながら z 方向に進む。 ξ は分子に高周波電圧の振幅 V を含むので有効ポテンシャルの係数は V^2 に比例する。

2.3 アイントゥエルレンズ

イオンがイオンガイドから抜け出た後は、イオンガイドの高周波電場による閉じ込め効果がなくなるため、イオンは空間的に拡散していく。アイントゥエルレンズは、この空間的な拡がりを抑え、イオンを焦点面に収束させる^[22]。本研究では、イオンガイドから射出されたイオンを、直交加速部に収束させるために用いた。

アイントゥエルレンズは、三つの円環電極を直列に配置されており、一番目と三番目の電極には同じ電圧、中央の二番目の電極には異なる電圧を印加する。これにより、光学凸レンズ

コメントの追加 [かし25]: 1989

コメントの追加 [かし26]: ナノ電子光学

4.6 p.54

と同じ効果を持つ電場が形成され、イオンを焦点面に収束させることができる。焦点距離は、二番目の電極の電圧を変えることで、調整することができる。

2.4 飛行時間型質量分析計

PTR イオン源で生成されたイオンは、スキマーを透過してインターフェイス内に導入され、イオンガイドなどイオン光学系により直交加速部まで輸送される。直交加速により質量分離が開始されるが、直交加速法の説明の前にまず飛行時間型質量分析計について述べる。飛行時間型質量分析計は、イオンの飛行時間がその質量電荷比 $\frac{m}{q}$ (m : 質量, q : 電荷) によって異なることを利用したものであり、飛行時間を計測することで m/z の情報を得ることができる。飛行時間型質量分析計では、イオンは電場のない自由空間を飛行することもあれば、リフレクトロン^[23]のように電場中を飛行することもある。電場の有無にかかわらず、イオンの飛行時間は質量電荷比に依存することを示すために、イオンが電場中を飛行する場合について考える。電場 \vec{E} 中を運動するイオン (質量 m , 電荷 q) の運動方程式

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = q \vec{E} \quad (2-9)$$

を $\vec{r}(0) = \vec{r}_0, \frac{d\vec{r}}{dt}(0) = \vec{0}$ の初期条件のもと解く。時間 t を $t = \alpha \tau$ と変数変換すると (α は定数)

$$\frac{m}{\alpha^2} \frac{d^2 \vec{r}}{d\tau^2} = q \vec{E} \quad (2-10)$$

ここで、 $\alpha = \sqrt{\frac{m}{q}}$ とおくと

$$\frac{d^2 \vec{r}}{d\tau^2} = \vec{E}, \vec{r}(0) = \vec{r}_0, \frac{d\vec{r}}{d\tau}(0) = \vec{0} \quad (2-11)$$

と書ける。これより、運動方程式と初期条件は質量によらないものに変換できることがわかる。これは τ 時間軸では質量の異なるイオンでもすべて同じ速さ・軌道で運動することを表している。実時間になおすと、

$$t = \sqrt{\frac{m}{q}} \tau \quad (2-12)$$

となり、飛行時間は $\sqrt{\frac{m}{q}}$ に比例することがわかる。

図 2-8 に飛行時間型質量分析計の概念図を示す。イオンは加速部において一定電圧で加速されイオンパケットとなる。上式で見たように電場の有無にかかわらず空間を飛行する間に

コメントの追加 [かし27]: リフレクトロン MULTUM

分離され、 m/z の小さいイオンから順に $\sqrt{\frac{m}{q}}$ に比例した飛行時間で検出される。

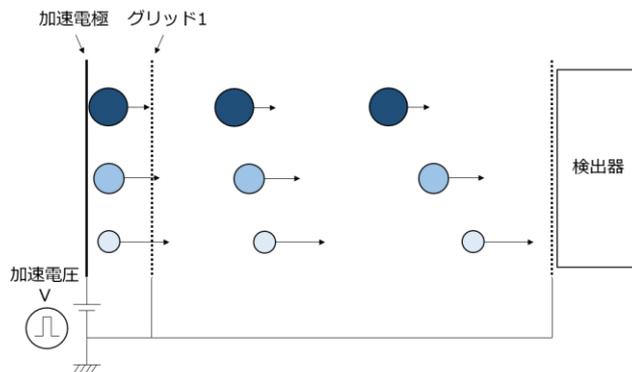


図 2-8 飛行時間型質量分析計の概念図.

質量分解能は質量分析計の分離の能力を表し、数値が大きいほど分離に優れている。質量分解能 R は次のように定義され、イオンの質量 m とマススペクトル上でのイオンのピーク幅 Δm で表すことができる。

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (2-13)$$

また、飛行時間型質量分析計の質量分解能は飛行時間 t を用いても表すことができる。(Δt : イオンパケットの時間拡がり)

$$R = \frac{t}{2\Delta t} \quad (2-14)$$

質量分解能を向上させるためには、飛行時間を延ばす、もしくは同じ質量電荷比のイオンの飛行時間の差 Δt を小さくする必要がある。飛行距離を延ばし飛行時間を長くするためには、一般的には装置を大型化する必要がある。 Δt を小さくするためにはリフレクトロン^[22]や二段加速法 (2.6 で後述) などが用いられる。

2.5 直交加速法

飛行時間型質量分析計では、イオンをパルス的に加速し飛行時間を測定している。しかし、PTR イオン源では連続的にイオンが生成されるため、そのまま飛行時間型質量分析計の質量分離部にイオンを導入できない。PTR イオン源と飛行時間型質量分析計を組み合わせ

コメントの追加 [かし28]: 連続イオンのパルス化

せて質量分析を行うためには、イオンをパルス化して加速する必要がある。直交加速法^[24]は、連続的に生成されるイオンをパルス化させ加速するための方法のひとつである。

コメントの追加 [かし29]: Orthogonal Acceleration

図 2-9 に連続的にイオンを生成するイオン源と直交加速法を用いた飛行時間型質量分析計の概念図を示す。加速領域には連続的にイオンが入射してくる。イオンが充満したタイミングで加速電極にパルス電圧を印加することで、イオンを垂直方向に加速してイオンパケットをつくる。この時、加速部に入射してくるイオンをできるだけ平行かつ運動エネルギーの小さいビームにしておくことで、加速後のイオンの速度のばらつきを抑えることができる。飛行時間型質量分析計では、直交加速電極にパルス電圧を印加した瞬間を飛行時間の基準として、イオンパケットが検出器に到達するまでの時間を測定する。

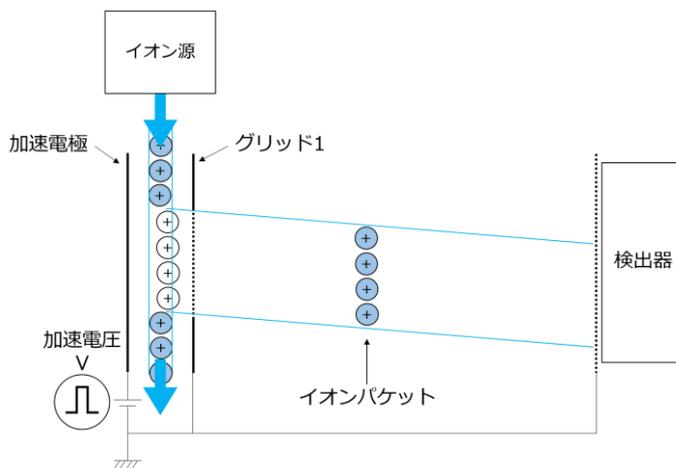


図 2-9 直交加速法を用いた飛行時間型質量分析計の概念図。

2.6 二段加速法

飛行時間型質量分析計のイオン加速部に導入されたイオンは、空間的な拡がりをもっており、パルスのイオン加速を行う際に、加速電極に近い位置にあるイオンほど高いエネルギーで加速される。このため、同じ質量電荷比のイオンでも飛行時間に差が出てしまうことになる。式 2-14 で示したように、質量分解能は $R = \frac{t}{2\Delta t}$ で表されるため、飛行時間差 Δt が大きくなると質量分解能は大きく低下してしまう。二段加速法^[25]は、この初期位置による飛行時間の差を打ち消すための方法である。

コメントの追加 [かし30]: 一段目のイオンの初期位置のばらつきによる影響を打ち消す

1. 加速が一段だけの時
2. 加速が二段の時 (式)

コメントの追加 [かし31]: 1955 TOF

図 2-10 に加速が一段の時の飛行時間型質量分析計の概念図を、図 2-11 に二段加速法の概念図を示す。それぞれ同じ質量電荷比のイオンの初期位置が異なる場合を考える。加速が一段の場合、加速電極から近い位置にあるイオンほど高いエネルギーで加速され、大きな速度を持つことになる。このイオンは加速領域の中心で加速されたイオンと比べると、加速された時点では検出器から遠くにあるが、より大きな速度をもつ。そのため、ある段階で前を飛行していたイオンに追いつき、検出器には異なる時間に到達することになる。つまり、一段加速ではイオンが追いつく収束点は加速電圧により決まり、自由に設定できない。二段加速法を用いると、収束点を自由に設定できるため、同じ質量電荷比のイオンを同時に検出することができ、質量分解能を向上させることができる。

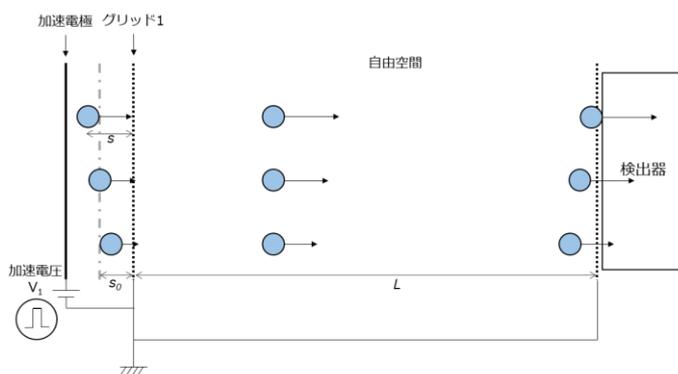


図 2-10 一段加速の飛行時間型質量分析計の概念図。

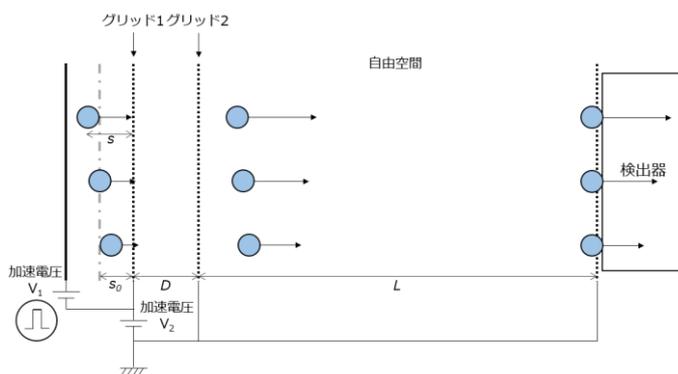


図 2-11 二段加速法の概念図。

加速を二段にした場合に、初期位置の異なるイオンの飛行時間の差が収束する距離を自由に設定できることを以下に示す。イオンの電荷を q 、グリッド1からイオンまでの距離を s 、グリッド1から一段目の加速領域の中心までの距離を s_0 、グリッド1からグリッド2までの距離を D 、グリッド2から検出面までの距離を L 、一段目の電場を E_s 、二段目の電場を E_D 、飛行時間を T として、各領域について運動方程式を考えると、飛行時間は

$$T = \sqrt{\frac{2ms}{qE_s}} + \frac{\sqrt{2qm(sE_s + DE_D)} - \sqrt{2qmsE_s}}{qE_D} + \frac{\sqrt{mL^2}}{\sqrt{2q(sE_s + DE_D)}} \quad (2-15)$$

と書ける。 s について一次近似を取ると飛行時間は

$$T \cong \left\{ \sqrt{\frac{m}{2qs_0E_s}} - \sqrt{\frac{m}{2qs_0E_D}} + \frac{\left(\frac{E_s}{E_D}\right)^2 m}{4q\left(\frac{E_s}{E_D}s_0 + D\right)E_D} - \sqrt{\frac{mL^2E_s^2}{8q(s_0E_s + DE_D)^3}} \right\} s$$

$$+ \sqrt{\frac{ms_0}{2qE_s}} + \sqrt{\frac{2\frac{E_s}{E_D}ms_0 + 2mD}{qE_D}} - \sqrt{\frac{\left(\frac{E_s}{E_D}\right)^2 ms_0^2}{2q\left(\frac{E_s}{E_D}s_0 + D\right)E_D}} - \sqrt{\frac{ms_0}{2qE_D}} + \frac{\sqrt{mL^2}}{\sqrt{2q(s_0E_s + DE_D)}} + \sqrt{\frac{mL^2s_0^2E_s^2}{8q(s_0E_s + DE_D)^3}}$$

となる。これが s の値（初期位置）によらずに一定値になるのは s の係数が0の時である。

つまり、 $\left.\frac{dT}{ds}\right|_{s=s_0} = 0$ を計算すると

$$L = 2s_0k_0^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{D}{(k_0 - \sqrt{k_0})s_0} \right) \quad (2-16)$$

$$\left(k_0 = \frac{s_0E_s + DE_D}{s_0E_s} = 1 + 2\frac{V_2}{V_1} \right)$$

となる。これより、一段目と二段目の加速電圧の比 V_2/V_1 を変更することで収束点を自由に定めることができる。検出面が収束点になるように電圧比を設定すると、同じ質量電荷比のイオンを同時に検出できる。式2-14より、質量分解能 $R = \frac{t}{2\Delta t}$ の分母には Δt があるので、二段加速により初期位置の違いによる飛行時間の差を打ち消すことができると質量分解能の向上につながる。

2.7 ポテンシャルリフト

ポテンシャルリフト^[26]は、飛行時間型質量分析計のイオン源・質量分離部・検出器の全てをアース電位で使用するために用いた。図 2-12 に、一般的な飛行時間型質量分析計における、各部位の電位の関係を概念的に示す（以下、正イオンを質量分析する場合を示す）。

コメントの追加 [かし32]: 2007 奥村さん

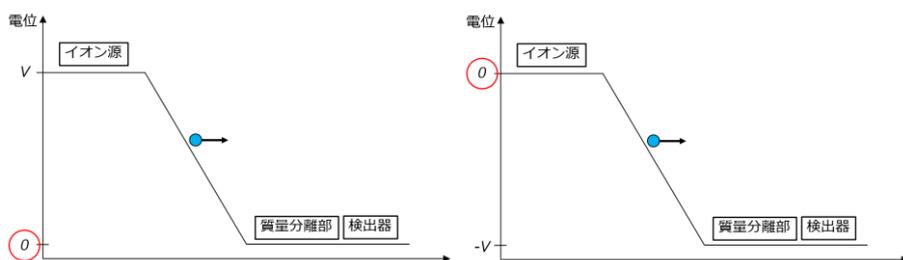


図 2-12 一般的な飛行時間型質量分析計における各部の電位関係の概念図。

飛行時間質量分析計では、イオンを電場で加速するため、イオン源からイオン加速部の入口の電位を質量分離部よりも高くしておく必要がある。そのため、図 2-12 左に示すように、質量分離部をアース電位で用いる場合には、イオン源からイオン加速部の入口の電位をフロートさせる必要がある。一方図 2-12 右のように、イオン源からイオン加速部の入口の電位をアース電位で用いると、質量分離部および検出器を負の高電圧にフロートさせる必要がある。本研究では、小型高分解能質量分析計としてマルチターン飛行時間型質量分析計 (MULTUM) を利用することを想定している。MULTUM は、同一平面内においてイオンを多重周回することで、小さなサイズで飛行距離を稼ぎ出すことを可能としている。このイオン周回を行うため、セクター電極を用いてイオン軌道を制御しており、また周回軌道からのイオン取り出すために、イオン取り出し用セクター電極にイオン周回に同期して高電圧を瞬時に印加している。これらの電極や高電圧印加スイッチを高い電位でフロートさせようとするならば、高電圧印加回路が非常に複雑になってしまうだけでなく、高電圧耐圧回路の制約が質量分析計の性能を大幅に制約してしまいかねない。これらの問題を回避できる方法がポテンシャルリフトである。図 2-13 にポテンシャルリフトを用いた二段加速部分の概念図を示す。

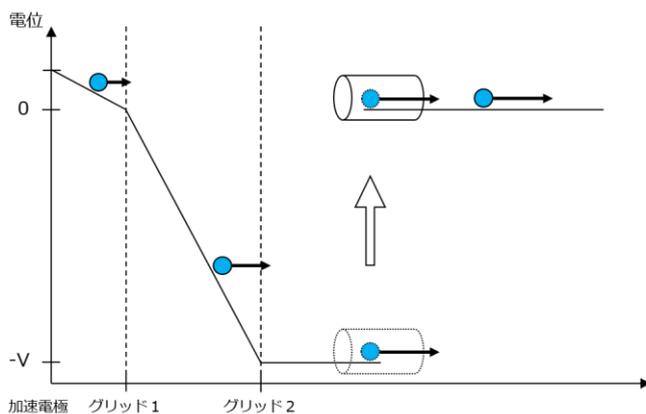


図 2-13 ポテンシャルリフトを用いたイオンの電位の概念図。

加速電極とグリッド1は、はじめはアース電位に設定してある。イオンが加速領域に到達したタイミングで加速電極にパルス電圧を印加して、イオンを直交方向に加速する。ポテンシャルリフトの前面がグリッド2に相当し、ポテンシャルリフトに電圧を印加することでイオンを二段加速させることができる。二段加速されたイオンの電位は $-V$ になりポテンシャルリフト内を飛行する。ポテンシャルリフト内部には電場が存在しないので、ポテンシャルリフト内部を飛行している間イオンは力を受けない。ポテンシャルリフトの電位を変更してもその内部には電場は存在しないので、イオンがポテンシャルリフト内を飛行中にその電位をアース電位に変更してもイオンは等速運動を続ける。ポテンシャルリフトを通過したイオンはアース電位を飛行するようになっている。このポテンシャルリフトの技術を利用することで、質量分離部・検出器をアース電位で使用可能となる。

2.8 マイクロチャンネルプレート検出器

質量分離されたイオンを検出するために、マイクロチャンネルプレート（Microchannel Plate : MCP）検出器^[27,28,29]を用いた。MCP 検出器は長さ 1 mm 程度、直径 10-20 μm 程度の小型の二次電子増倍管（チャンネル）が平行に配置されたものである。チャンネルの内壁は抵抗体になっており、その両端に電圧がかかった状態でイオンが内壁に衝突すると、二次電子が放出される。その電子が加速されてさらに内壁に衝突し、また二次電子が放出される。このように二次電子の放出を繰り返し、MCP 一枚で高くして 10^4 程度の増倍率を得ることができる。また、1 イオンが入射した時に MCP から出力される電子の時間拡がりは 1 ns 程度である。

コメントの追加 [かし33]: 26 大村

27 1979Wiza

28 はまほと

2.9 イオン蓄積

PTR イオン源は持続的に H_3O^+ および試料のプロトン付加分子を生成する。そのため、連続的に生成されたイオンをパルス化するために直交加速法を用いることを【2.5】で先述した。直交加速によりイオンパケットをつくる際、イオンビームの一部を切り取っているにすぎないため、直交加速部に到達するイオンのうちごく一部しか質量分析に利用されていない。例えば、10 eV のエネルギーをもった $m/z100$ のイオンが直交加速部（直交加速の有効長さを 10 mm とする）に連続的に入射してくる状況を考える。イオンは約 4400 m/s の速さで移動するので、直交加速部を約 2.3 μs で通過する。つまり、直交加速できる 10 mm 分のイオンは時間に換算して 2.3 μs 分である。直交加速を 1 ms ごとに行うとすると、1 ms のうち 2.3 μs 分しか直交加速されていないので、直交加速部まで輸送されるイオンのうち約 99.8% が無駄になっていることになる。そこで、イオンの利用効率を向上させるために、直交加速部に到達するまでに連続的に生成されたイオンを蓄積することとした。本研究ではイオンガイドでイオンの蓄積を行っている。図 2-14 にイオンの蓄積の様子を示す。

コメントの追加 [かし34]: 蓄積により感度向上

1. OA 使ったら無駄にするイオンが存在

2. 効率的に使うための手段

繰り返し up, 蓄積

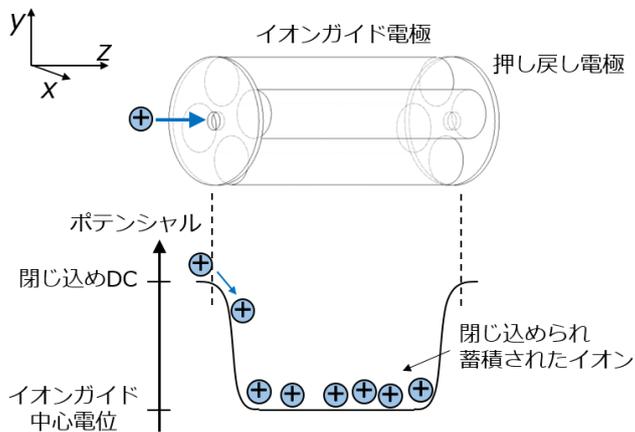


図 2-14 イオンの閉じ込め.

イオンガイドの入口と出口に円環状の電極（押し戻し電極）を設置し、押し戻し電極の電位をイオンガイドの中心電位よりも高めることでポテンシャル障壁をつくる。これによりイオンを z 方向に閉じ込めることができる。イオンガイドは x, y 方向にイオンを閉じ込めるので、併せて三次元的にイオンをイオンガイド内に閉じ込めることができる。また、押し戻し電極からイオンガイドに入射したイオンはイオンガイド内での残留ガスとの衝突によりエネルギーを失うため入り口から出ていくことはない。よって、連続的にイオンガイドに入射するイオンを蓄積することができる。

図 2-15 に再びインターフェイス部分の概略図を、図 2-16 にパルス電圧のタイミングチャートを示す。イオン蓄積のためにオリフィスおよびアインツェルレンズのイオンガイド側の電極を押し戻し電極として利用し、ポテンシャル障壁をつくっている。連続的に生成されるイオンはポテンシャル障壁が存在する間は蓄積され続ける。押し戻し電極①には直流電圧を印加し、押し戻し電極②にはパルス電圧を印加する。パルスの押し戻し電極②のポテンシャル障壁を取り除くことで、蓄積されたイオンは出射され直交加速部に向かって飛行する。イオンガイドから射出されたイオンの速度は、イオンの質量によって異なるため、異なる質量のイオンごとに直交加速部に到達するまでに時間が異なる。また同じ質量のイオンでも、イオンガイド内での空間的な広がりに対応して、直交加速部に到達するまでに時間が異なる。そのため、ポテンシャル障壁を取り除いた後に、適切なタイミングで直交加速電極・ポテンシャルリフトにパルス電圧を印加することで蓄積されたイオンを検出した。押し戻し電極②に印加するパルス電圧のパルス幅を変更することで、イオンの蓄積時間を変更できる。

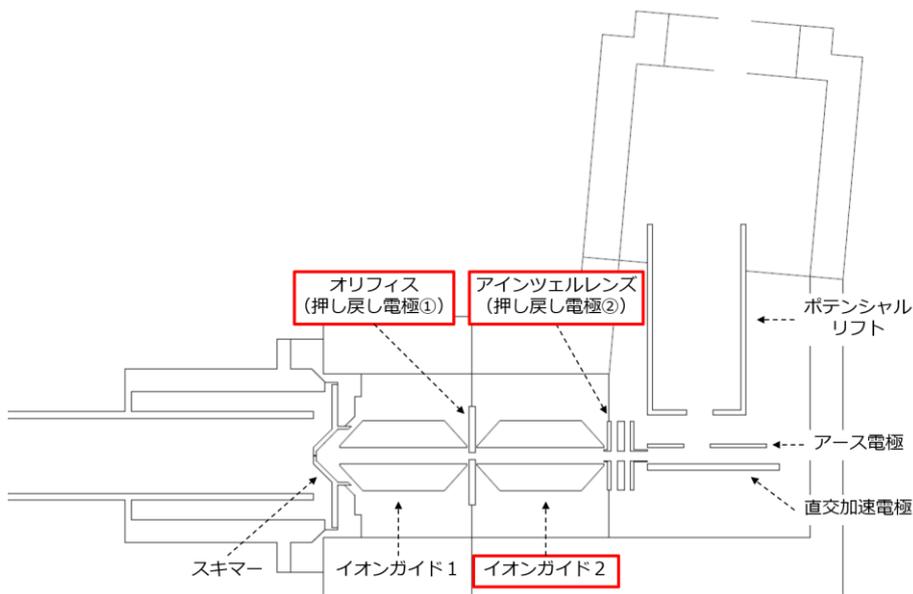


図 2-15 インターフェイス部分の概略図.

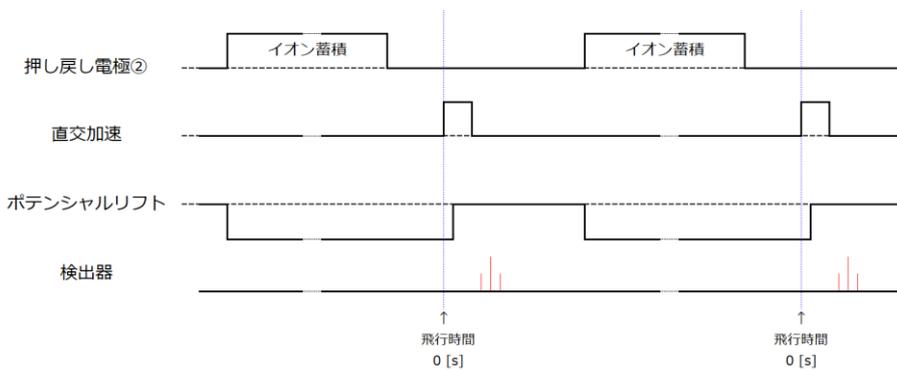


図 2-16 パルス電圧のタイミングチャート.

イオンガイドで蓄積するイオン数を増やしていくと、イオン同士の距離が近づき、イオン同士のクーロン反発が大きくなる（空間電荷効果）。その結果、高周波電場による閉じ込めに打ち勝って、イオンガイド外に脱出するイオンが現れてくる。そのため、イオンの蓄積は、無限にできるわけではない。イオンガイドがつくる電場と蓄積されたイオンがつくる電場の大きさを比較することで、この空間電荷効果について簡単な計算を行う。イオンガイド（内接円半径 r_0 、長さ l ）にイオンが蓄積されて円筒状に一樣に分布している（総電荷量 Q_0 、半径

r_1 , 長さ l) と仮定して, そのイオン群がつくる電場を考える. 半径 r , 長さ l の円筒でガウスの法則を考えると

$$\begin{aligned} \int \vec{E} \cdot d\vec{S} &= \frac{Q}{\epsilon_0} \\ \therefore E &= \frac{Q_0}{2\pi\epsilon_0 r l} \times \frac{r^2}{r_1^2} & (r < r_1) \\ &= \frac{Q_0}{2\pi\epsilon_0 r l} & (r_1 < r) \end{aligned} \quad (2-17)$$

となる. 一方, 式 2-8 の有効ポテンシャルを偏微分すると, 時間に依存しない有効電場を考えることができる. 有効電場は

$$\begin{aligned} \vec{E}_{eff} &= -\nabla\psi_{eff} \\ &= -\frac{m\xi^2\omega^2}{4e}\vec{r} \end{aligned} \quad (2-18)$$

と書け, イオンガイド内部のイオンに対して電極間中心からの距離に比例した大きさの引力を及ぼすことがわかる. 蓄積されたイオンがつくる電場の大きさとイオンガイドがつくる電場の大きさが同等になった時, イオンを束縛する力が弱まり, イオンガイドを脱出するイオンが現れる.

第3章 小型インターフェイスおよび リニア飛行時間型質量分離部の開発

この章では、本研究で開発したスキマー、イオン源アダプター（PTR イオン源とインターフェイスを接続するためのアダプター）、イオンガイド用高周波電源、飛行時間型質量分析計について述べる。

3.1 スキマーとイオン源アダプター

本研究で開発したインターフェイスに PTR イオン源を接続し、差動排気を行うためにイオン源アダプターとスキマーを設計・製作した。図 3-1 にインターフェイスのスキマーおよびイオン源アダプターを取り付ける部分の写真を示す。薄肌色の素材は PEEK（ポリエーテルエーテルケトン樹脂）で、絶縁性・耐薬品性・耐熱性・機械特性に優れている。イオン源アダプターとスキマーはこの PEEK 製の接続口に合わせて設計した。

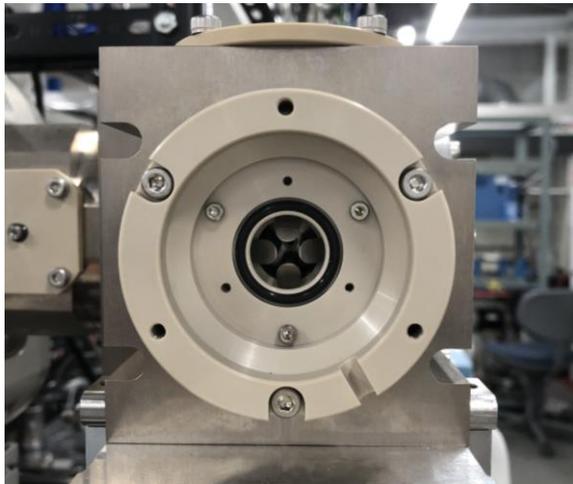


図 3-1 インターフェイスのイオン源接続部分の写真。

スキマーは差動排気およびイオンを効率的にインターフェイス内に導入する役割を担う。図 3-2 にスキマーの設計図と写真を示す。スキマーコーン（尖った部分）の角度は先行研究^[30]を参考に 90 度に決定した。スキマーの開口径は、PTR イオン源の使用条件（100 Pa 程度）と質量分離部の使用条件（ 10^{-4} Pa 程度）を満たすように $\phi 0.5$ mm とした。

コメントの追加 [かし35]:

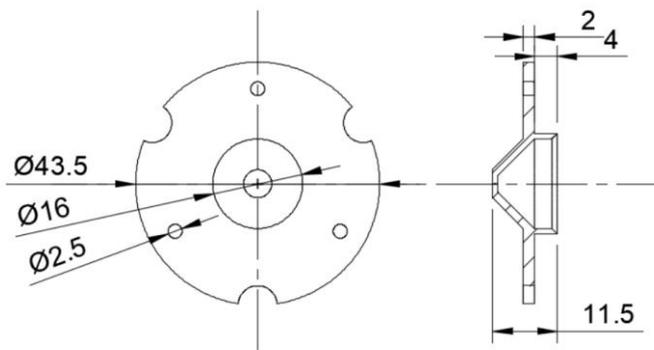


図 3-2 スキマーの設計図と写真.

イオン源アダプターはインターフェイスとイオン源を接続し、スキマーと併せてイオンを効率的にインターフェイス内に導入するために用いた。図 3-3 にイオン源からイオンガイド 1 までの概略図を、図 3-4 にイオン源アダプターの設計図を示す。先端（図 3-4 左方）および側面に 2 つある接続口はすべて NW25 である。先端の接続口には PTR イオン源を接続する。この接続には絶縁 O リングと絶縁クランプを用いている。本研究で開発した mini-PTR-TOF では、【2-6,7】で示したように、電圧印加装置などの複雑化を防ぐために、直交加速部がアース電位となるようにしている。そのため、直交加速部の上流側となる PTR イオン源の電位は、測定する正イオンを PTR イオン源から直交加速部に効率よく導くために、正の電位にしなくてはならない。すなわち正の電位にフロートさせて PTR イオン源を動作させなくてはならない。しかし、PTR イオン源に用いた市販の高圧電源をフロートさせて動作することはできない。そこで、PTR イオン源はアース電位で動作させ、フロー管も同じくアース電位とした。フロー管とイオン源アダプター部は、絶縁 O リングと絶縁クランプを用いて接続することで電氣的に分離させ、イオン源アダプター部に正の電位を与えた。これにより、イオン源アダプターに電圧を印加しつつ、試料導入口および放電部周辺の

電位をアース電位で使用できるようにした。本研究において、「フロー管に電圧を印加する」とは、フロー管全体ではなく、イオン源アダプターおよびフロー管下流の一部にのみ、電圧を印加することを指す。

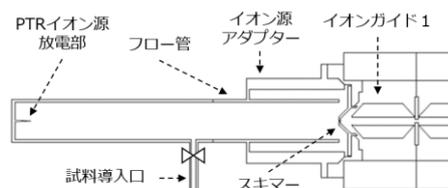


図 3-3 スキマー付近の模式図.

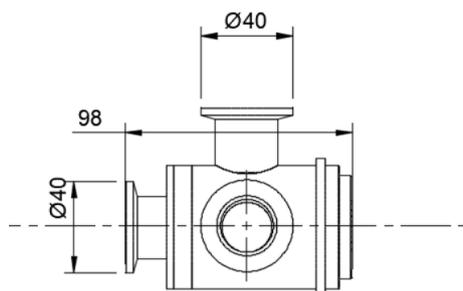


図 3-4 イオン源アダプター設計図.

また、側面の接続口には真空ポンプを接続して真空引きできるようにした。図 3-5 にイオン源アダプター内の気流のイメージを示す。PTR イオン源では、 H_2O を導入するためのキャリアガスとしてヘリウムを流している。生成されたイオンはそのガス流に乗りフロー管内を移動する。そのガスの一部はスキマーを通してインターフェイス内に導入され、その他はポンプで排気される。真空ポンプにはスクロールポンプを用い、フロー管内を 100 Pa 程度に維持した。フロー管に直接真空ポンプを取り付けるとガスと一緒にイオンも排気されてしまう可能性があるため、アダプターを二層構造にし、フロー管をスキマーの先端付近まで到達させられるように設計した。これにより、ガス流に乗ったイオンがスキマーの先端付近まで到達し、イオンがインターフェイス内に導入される。

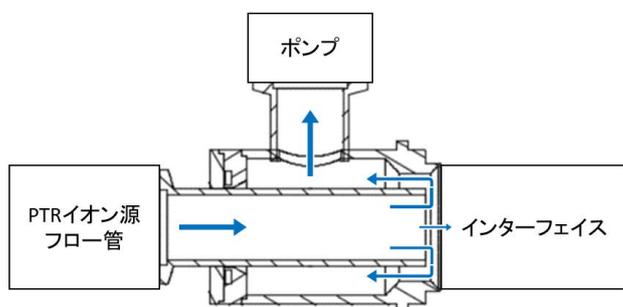


図 3-5 イオン源アダプター内の気流。青矢印はガス流を表す。

さらに、イオン源アダプター内のフロー管とスキマーは、それぞれ電氣的に分離されており、この2つの部位の間に電位差を与えることで生じる電位勾配によって、イオンをより効率的にインターフェイス内に導入することができる。イオン源アダプターの側面の接続口はスキマーに電圧を印加するためのフィードスルー用に用いた。スキマーに電圧を印加するとスキマーコーン周辺の等電位面が、平板がつくる等電位面よりも密になる。つまり、先端付近の電場が強まり、先端付近のイオンに対して及ぼす力が大きくなる。フロー管の電位をスキマーよりも高く設定することで、スキマーの先端付近に陽イオンが集まるような電場をつくることができる。これによりスキマーを透過するイオン量を増やすことができる。

3.2 イオンガイド用高周波電源

イオンガイドを駆動させるための正弦波を出力する高周波電源を設計・製作した。図 3-6 に回路図を示す。高周波電源は信号源（水晶発振器）・増幅回路・昇圧回路から構成される。

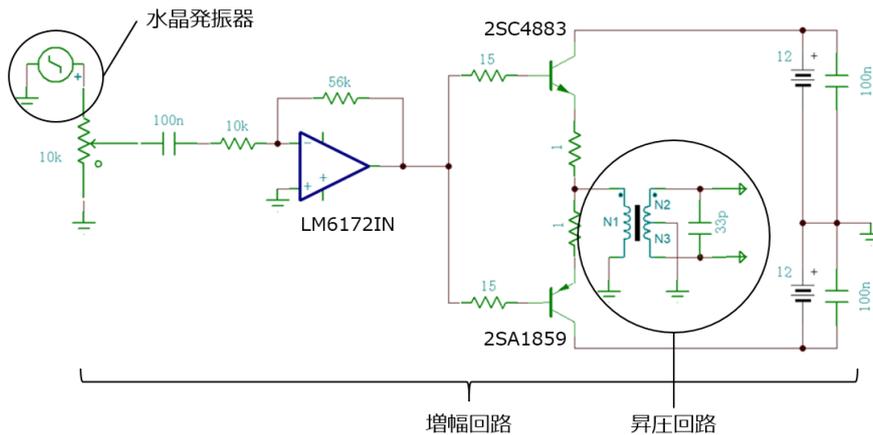


図 3-6 高周波電源の回路図。

式 2-3 で見たように、イオンの質量電荷比とイオンガイドに印加する高周波電圧の振幅 V の間には次のような関係がある。 $0.908 < \xi$ の時、イオンはイオンガイドを透過しなくなる。

$$\frac{m}{ze} = \frac{4V}{\xi r^2 \omega^2}$$

電極間間隔が $r = 5.0$ [mm]、測定したい物質の質量が 400 u 以下であることを考慮し、最大出力電圧を 1000 V_{p-p}、高周波電圧の周波数を $f = 2.0$ [MHz] に決定した。信号源には 2.000 MHz の基本周波数をもつ水晶発振子を利用した。出力される矩形波の振幅は $V = 5.0$ [V] であった。矩形波を可変抵抗器を通して入力信号の振幅を変更できるようにしており、これにより出力電圧を調整できる。オペアンプ (LM6172IN, Texas Instruments) を用いた反転増幅回路により、電圧を 10 V 程度まで増幅している。その後、トランジスタ (2SC4883 / 2SA1859, サンケン電気) を用いたエミッタフォロワーにより、電流を増幅している。このように電圧・電流を増幅させた信号を昇圧回路に入力する。

昇圧回路は増幅回路からの信号を流す一次側のコイルと二次側の LC 共振回路から構成される。二次側のコイルは、カルボニル鉄粉製のトロイダルコア (T-106-2, 外径 26.9mm, 内径 14.5 mm, 高さ 11.1 mm, 比透磁率 10, 最適使用周波数 1~50 MHz) にポリウレタン線を巻きトロイダルコイルを製作した。一次側のコイルの巻き数は 2、二次側のコイルの巻き数は 110 にした。昇圧比を大きくするためにコイルの巻き数比を 55 にしてあるが、一次側の

コメントの追加 [かし36]: 数百 V の正弦波を出力

1. 水晶発振器
2. 増幅
3. 共振 (トロイダルコイル, ショート, 正弦波, インダクタンス)

コイルの巻き数が2回でありインダクタンスが小さいため、ただ電流を流すと一次側の回路がショートしてしまう。二次側のコイルで LC 回路をつくりそれを共振させることで、一次側から二次側へエネルギーをうまく伝達させることができ、一次側の回路がショートすることを防いでいる。二次側の LC 回路の共振周波数を調節するために 33 pF 分のコンデンサーと 5 pF のバリャブルコンデンサを用いた。共振させた結果、矩形波の様々な周波数成分のうち 2 MHz の成分のみ取り出すことができ、正弦波が出力される。図 3-7 に昇圧回路の写真を、図 3-8 に高周波電源の出力電圧を示す。

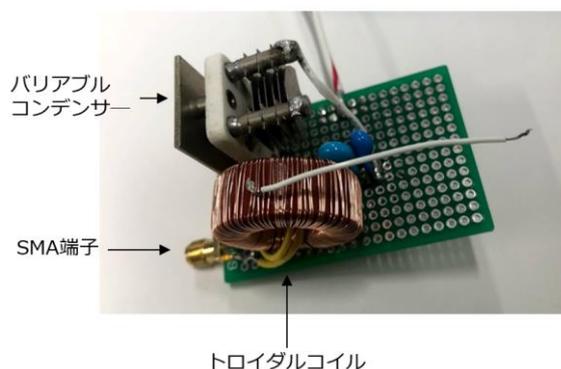


図 3-7 二次側の LC 回路の写真。左下の SMA 端子（金色）から増幅回路の信号を入力し、二次側のコイルの共振により正弦波を出力する。

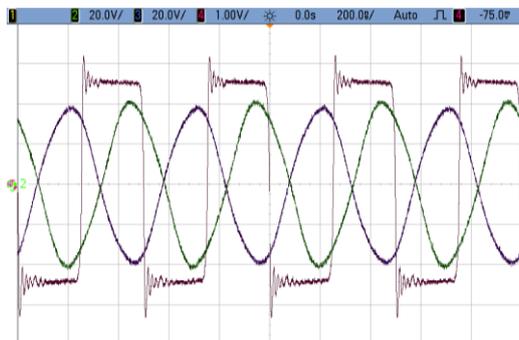


図 3-8 波形。(ch2,3：高周波電源の出力,ch4：水晶発振器の出力)

3.3 リニア飛行時間型質量分離部

開発した小型インターフェイスには直交加速部とポテンシャルリフト部が内蔵されており、この小型インターフェイス部に、リニア飛行時間型質量分析計の質量分離部を接続し、質量分析を行った。インターフェイスに接続する質量分離部は長さ 24 cm 程度の T 字管（フランジサイズ VG100, ミロプラ）を用いて製作した。図 3-9 に本研究で開発したリニア飛行時間型質量分離部の写真を、図 3-10 にインターフェイス側からみた質量分離部を示す。T 字管の下側の口にはターボ分子ポンプ（HiPace80TC,PFEIFFER Vacuum）をとりつけ、T 字管の端には MCP 検出器（MCP アッセンブリ, F13446-11, 浜松ホトニクス）を設置した。

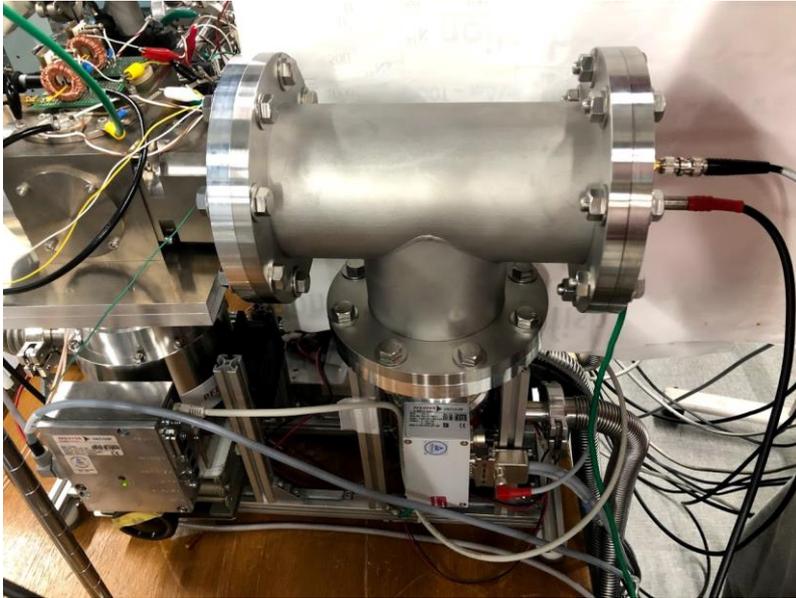


図 3-9 リニア飛行時間型質量分離部。



図 3-10 インターフェイス側から見た質量分離部。
T 字管の端に設置された円形の部分が MCP 検出器。

図 3-11 に、T 字管とインターフェイスの接続フランジの図面を示す。市販の VG100 のブランクフランジを加工して製作した。

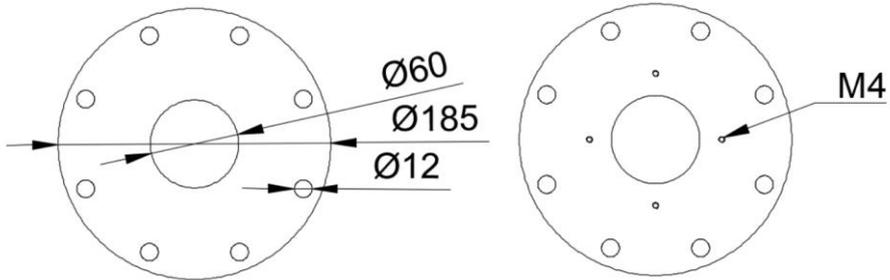


図 3-11 インターフェイスと T 字管を接続するフランジの図面。

図 3-12 に検出器周辺の写真を示す。イオンは写真の左方から入射して検出される。

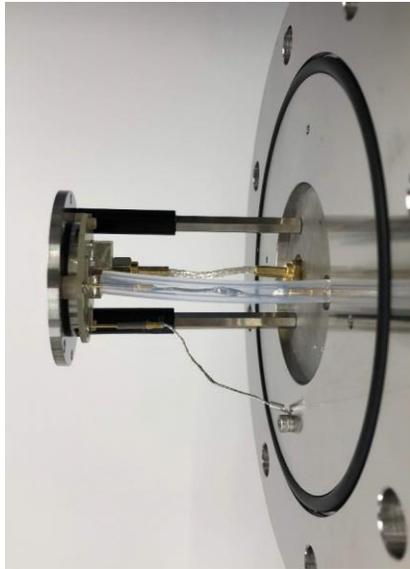


図 3-12 VG100 フランジ上に配置した MCP 検出器.

2つのフィードスルーを介して、真空チャンバー内にある MCP アッセンブリに大気側から電圧印加や信号取り出しを行っている。奥側にある銀色金属メッシュで覆われた線は、MCP からのイオン信号取り出しであり、手前側にあるテフロンチューブで被覆された線は、MCP への高電圧印加である。放電を防止するために高圧線を絶縁性のテフロンチューブで覆っている。左側のフランジに接続された線は、真空チャンバー（アース電位）に接続されており、MCP 内でイオン電流を検出するアノードの信号線を 50Ω でカップリングするために接続されている。

MCP 用の高圧電源には松定プレジジョン社製の ES-5R を用いた。イオン信号は LeCroy 社製のオシロスコープ（Wave Surfer 452）によって記録し、イオン飛行時間データとして出力し、マススペクトルに変換した。

第4章 結果と考察

4.1 イオンガイドの評価

この節ではイオンガイドの動作確認実験について述べる。はじめに、イオンガイドに印加する高周波電圧の振幅 V と H_3O^+ が安定に透過する条件との関係について考える。【2.3】で述べたように、イオンがイオンガイドを透過する条件は $0 < \xi < 0.908$ で表される。イオンが H_3O^+ (m/z 19) の場合、 $\xi = \frac{4zeV}{mr_0^2\omega^2}$ より高周波電圧の振幅 V を用いてこの条件は $0 < V < 44$ と書き換えることができる。これより、振幅 V を変更してイオン電流を測定した時、 $0 < V < 44$ に最大値をもち、 $44 < V$ でイオン電流が0になるような結果が得られると予想できる。

図4-1にイオン電流測定時のイオン光学系各部の電圧を、表4-1にその他のパラメーターを示す。イオンガイドが正常に機能すれば、アインツェルレンズ出口までイオンが輸送されるはずである。よって、アインツェルレンズ出口にイオン電流測定用電極(★)を設置してイオン電流を測定した。イオン電流測定器には最小分解能10 fAのデジタルエレクトロメータ(8240,エーディーシー)を使用し、 H_3O^+ のイオン電流を測定した。

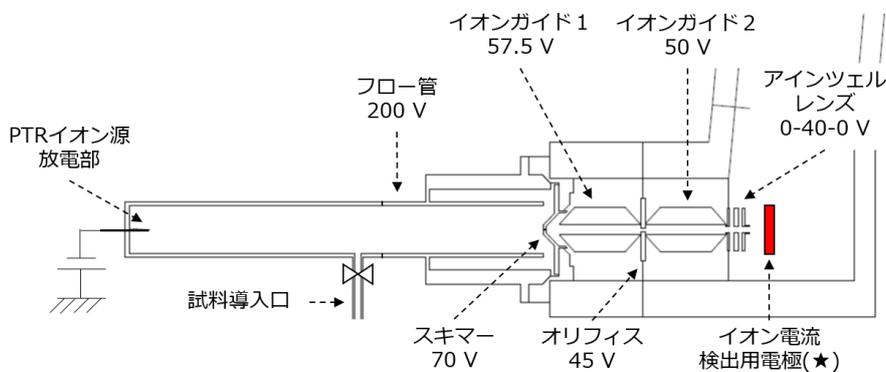


図4-1 イオン電流測定時の各部の電圧.

表 4-1 実験条件.

放電電流	0.3 mA
放電電圧	1.5 kV
(He+H ₂ O)流量	80 mL/min
試料導入流量	0 mL/min
イオン源真空度	100 Pa
直交加速部真空度	4.5×10 ⁻³ Pa
検出器電圧	1.7 kV

図 4-1 に示したイオン光学系の各電極に印加する電圧は、オリフィスおよび電極 (★) でイオン電流を測定した結果より決定した. 図 4-2 にオリフィスで測定したイオン電流を示す. スキマー電位は 50 V に, イオンガイド 1 の中心電位は 10 V に固定し, フロー管電位を変更した. これにより, フロー管とスキマー間の電位差は大きいほど, もしくはフロー管の電位は高いほどインターフェイスに導入されるイオン量が増えることが分かった. また, 電極 (★) でイオン電流を測定し, イオンガイド 1・2 中心電位, オリフィス電位, アインツェルレンズ電位, 高周波電圧振幅を変更して, イオン電流が最大になるように各部の電圧を決定していった.

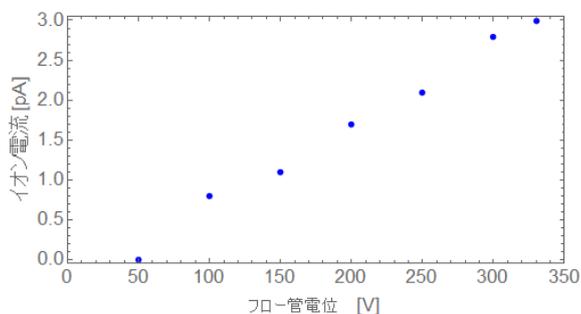


図 4-2 オリフィスで測定したイオン電流.

図 4-3 にイオンガイドの機能確認実験結果を示す.

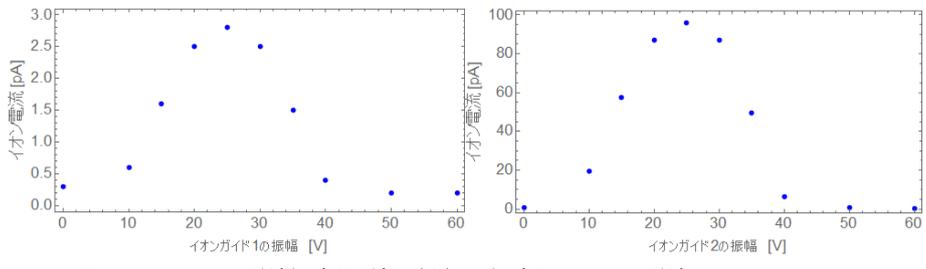


図 4-3 イオン電流測定用電極 (★) で測定したイオン電流。
 (左：イオンガイド 1 のみ振幅を変更,
 右：イオンガイド 2 のみ振幅を変更)

まず、図 4-1 のようにイオン光学系各部の電位を設定し、イオンガイド 2 に印加する高周波電圧の振幅を 0 V で固定しイオンガイド 1 に印加する高周波電圧の振幅を変更した (図 4-3 左)。25 V で最大値をもち 45 V 程度でイオン電流がほぼ 0 になっているので、先述の予想と一致している。続いて、イオンガイド 1 に印加する高周波電圧の振幅を 25 V で固定し、イオンガイド 2 に印加する高周波電圧の振幅を変更した (図 4-3 右)。こちらも 25 V で最大となり 45 V 程度でイオン電流がほぼ 0 になっているので、イオンガイド 2 も正常に機能していることが分かった。

図 4-3 左より、イオンガイド 1,2 を動作させない場合、電極 (★) で測定できるイオン電流は 0.3 pA であった。イオンガイド 1 のみに適切な高周波電圧を印加した時はイオン電流値は 2.8 pA になり、イオンガイド 2 の振幅も適切に設定することで 95 pA になった。それぞれ約 10 倍、30 倍のイオン電流値が得られ、イオンの輸送効率が向上していることを確認できた。この輸送率の向上が妥当なのか検討してみる。図 4-4 に装置の概略図を示す。

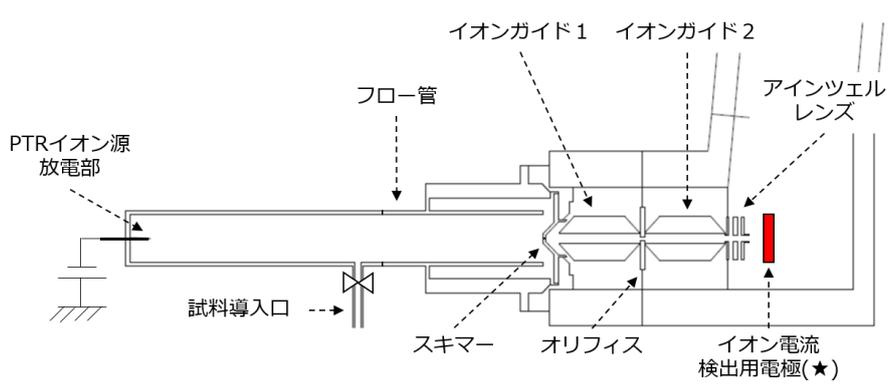


図 4-4 イオン電流測定時の概略図。

イオンガイド1周辺の圧力は 10^0 Pa オーダーであり、平均自由行程は 7 mm 程度と考えられる。イオンガイド1の長さが 39 mm なので、イオンは減衰すると考えられるが、ここでは減衰は考慮せずに拡散について考えることとする。また、簡単のためにスキマーおよびイオンガイドを透過したイオンはある角度範囲内に等方的に拡散していくと仮定する。スキマーの穴から電極（★）を見た時、視直径は 1.7 度である。スキマーを透過したイオンのうち、1/300 程度が電極（★）に到達するのは、拡散角が 30 度であるときである。イオンガイド1のみを動作させた場合、その高周波電場によりスキマーを透過したイオンのすべてがイオンガイド1を透過し、その後 30 度の拡がりをもって拡散すると仮定すると、スキマーを透過したイオンの 1/90 程度が電極（★）に到達する。これらより、オーダーとして大きくずれておらず、輸送率の向上は妥当だと言える。

4.2 二段加速

この節では直交加速およびポテンシャルリフトを用いた二段加速の実験について述べる。二段加速法の原理は【2.6】で述べた。ここではまず、一段目の加速領域において異なる初期位置にあり、同じ質量電荷比のイオンの飛行時間を計算する。アインツェルレンズの穴径が3 mm なので初期位置の違いは電極間中心から±1.5 mm とし、この初期位置の異なる5つのイオンについて考える。一段目の電極間間隔は5 mm、二段目の電極間間隔は9 mm、ポテンシャルリフトの入り口から検出面までの距離は350 mm である。一段目の加速電圧 V_1 は固定せず、二段目の加速電圧 V_2 を-2 kV、 m/z を19、初速度を0 m/s²とした。図4-5にその結果を示す。また、ある V_1 の時の5つのイオンの飛行時間差のうち最大のものはイオンビークの半値幅に相当するので、図4-6に加速電圧の比に対する飛行時間差を示す。

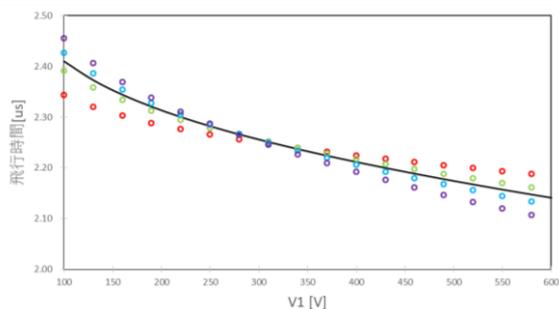


図 4-5 一段目の加速電圧に対する飛行時間。

(加速電極からイオンまでの距離、紫：1.0 mm、青：2.0 mm、黒：2.5 mm (電極間中心)、緑：3.0 mm、赤：4.0 mm)

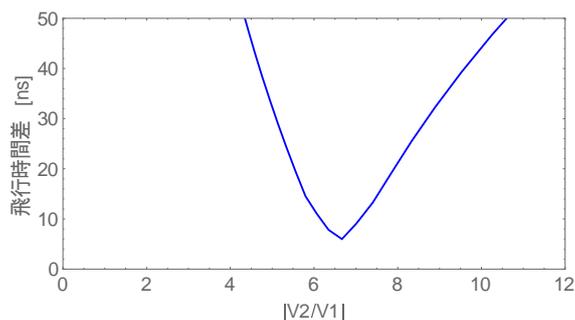


図 4-6 加速電圧の比に対する飛行時間差。 $V_2 = -2$ [kV] で固定。

図 4-6 より、5つのイオンの飛行時間差が最小となる加速電圧の比 $|V_2/V_1|$ が存在することがわかる。【2.6】で述べたように、加速電圧の比を調整することで、収束点を検出面に設定で

き、初期位置の異なる同じ質量電荷比のイオンを同時に検出することができる。計算では、飛行時間差が最も小さくなるのは $|V_2/V_1| = 6.6$ の時である。

ここからは実験について述べる。図 4-7 に質量分析計の概略図とイオン光学系各部の電圧を、表 4-2 にその他の条件を、図 4-8 にパルス電圧のタイミングチャートを示す。【4.1】でイオンガイドにより直交加速部までイオンが輸送されることを確認したので、飛行距離 35 cm 程度の飛行時間型質量分析計を用いて二段加速の検討を行った。検出器には MCP 検出器 (F13446-11, 浜松ホトニクス) を用いた。直交加速電極にパルス電圧 (高さ 270 V, 幅 10 μ s) を印加した 0.6 μ s 後に、ポテンシャルリフトの電位を -2 kV からアース電位にするようにパルス電圧のタイミングを設定した。

コメントの追加 [かし37]: 中間の論理がない。

計算理論 ▶ 実験結果

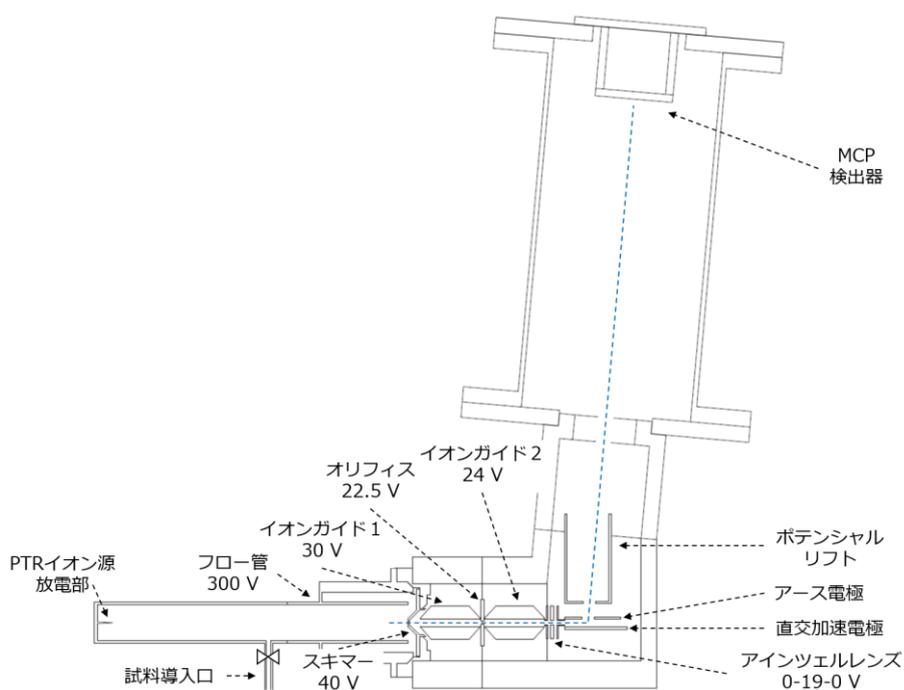


図 4-7 質量分析計の概略図と各部の電圧。

表 4-2 実験条件.

放電電流	0.3 mA
放電電圧	1.5 kV
(He+H ₂ O)流量	80 mL/min
試料導入流量	0 mL/min
イオン源真空度	100 Pa
直交加速部真空度	4.5×10^{-3} Pa
検出器電圧	1.7 kV

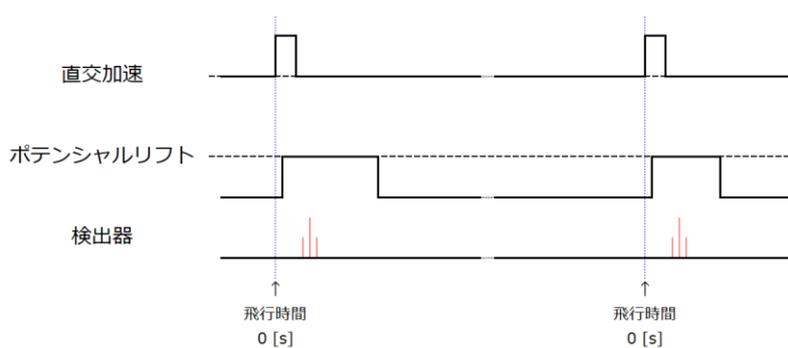


図 4-8 パルス電圧のタイミングチャート.

図 4-9 に実際のH₃O⁺のイオンピークを示す.

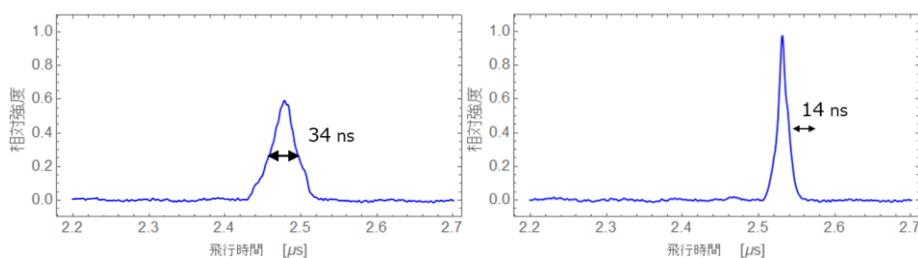


図 4-9 H₃O⁺のイオンピーク.
(左 : $|V_2/V_1| = 5.3$, 右 : $|V_2/V_1| = 7.1$)

図 4-9 で実際のピークを見るとピークの細さが大きく変化していることがわかる. 二段加速により初期位置の違いによる飛行時間の差を打ち消すことができている.

図 4-10 に直交加速電極に印加するパルス電圧 V_1 を変更した際の H_3O^+ のイオンピークの半値幅を示す。

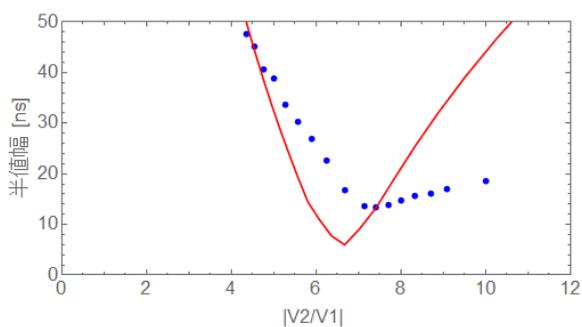


図 4-10 加速電圧の比に対する H_3O^+ のイオンピークの半値幅。

$V_2 = -2$ [kV] で固定。(青：実測，赤：計算)

図 4-10 より，半値幅の最小値は，実測では 13.5 ns で，計算では 6.0 ns である。計算よりも半値幅が大きくなっているのは，計算ではイオンの初速度を 0 m/s としたが，実際にはイオンは熱運動により初速度を持っているためだと考えられる。初速度による飛行時間の差を考慮して半値幅を計算し直したものを図 4-11 に示す。半値幅の実測値と計算値の最小値の差はこの補正により数 ns になり，実験で得られた半値幅 13.5 ns は妥当だと言える。

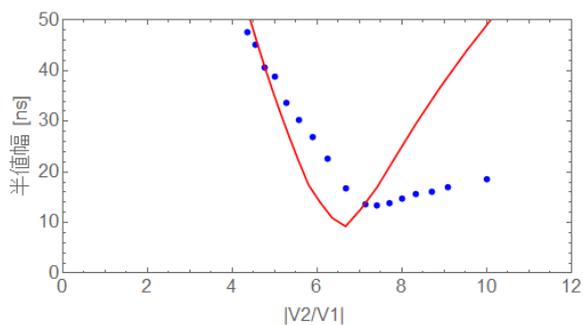


図 4-11 加速電圧の比に対する H_3O^+ のイオンピークの半値幅。

$V_2 = -2$ [kV] で固定。(青：実測，赤：計算)

また，グラフの形は実測値と計算値で異なっている。実測では半値幅が最も小さくなっているのは $|V_2/V_1| = 7.4$ ($V_1 = 270$ [V]) の時である。計算では飛行時間差が最も小さくなるのは $|V_2/V_1| = 6.6$ ($V_1 = 300$ [V]) の時であった。さらに，最小値より右側の立ち上がり方が大き

く異なっている。これらは、ポテンシャルリフトに印加しているマイナスの高電圧が一段目の加速領域に存在する陽イオンに影響を与えるためだと考えられる。直交加速電極とポテンシャルリフトの間にあるアース電極には $8 \times 2 \text{ mm}$ の穴が開いている。図 4-8 に示したように、直交加速する前にはポテンシャルリフトには -2 kV の電圧が印加されているため、この穴から一段目の加速領域に電場がしみ出している。このしみ出した電場により、陽イオンはアース電極側に引き付けられ、初速度を持つようになると考えられる。そのため一段目の加速では計算よりも小さな加速電圧で二段収束が達成されることが考えられる。よって最小値をとる $|V_2/V_1|$ は計算よりも大きくなったと考えられる。

4.3 イオン蓄積

イオン蓄積の原理については【2.9】で述べた。この節ではイオンガイドを用いたイオン蓄積に関する実験について述べる。図 4-12 にパルス電圧のタイミングチャートを、図 4-13 に各部の電圧を、表 4-3 にその他の条件を示す。オリフィスを押し戻し電極①、イオンガイド 2 の出口にあるアインツェルレンズの一枚目を押し戻し電極②として用いた。押し戻し電極に電圧を印加している間はポテンシャル障壁とイオンガイドの高周波電場によりイオンが閉じ込められる。押し戻し電極②をアース電位にすると、イオンガイド内のイオンがアインツェルレンズの方へ出てくる。適切なタイミングで直交加速することでイオン密度の高いイオンパケットをつくることできる。また、押し戻し電極②に印加するパルス電圧の幅を変更することで蓄積時間を変更できる。

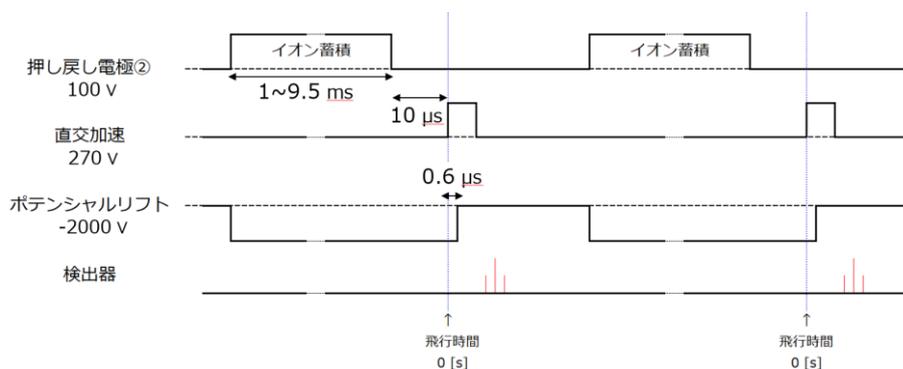


図 4-12 パルス電圧のタイミングチャート。

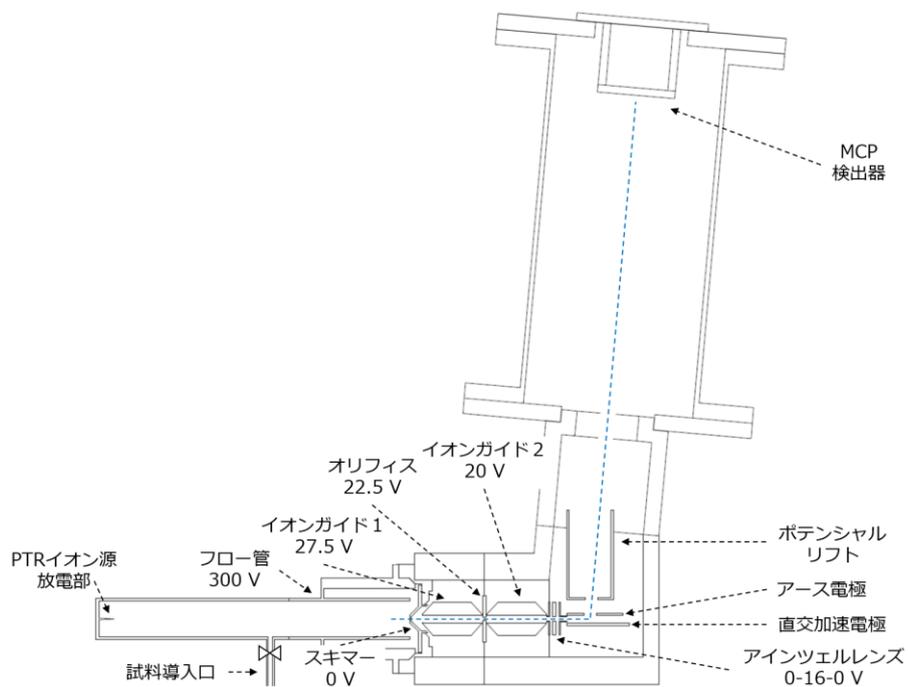


図 4-13 各部の電圧.

表 4-3 実験条件.

放電電流	0.3 mA
放電電圧	1.5 kV
(He+H ₂ O)流量	80 mL/min
試料導入流量	0 mL/min
イオン源真空度	100 Pa
直交加速部真空度	4.5×10 ⁻³ Pa
検出器電圧	1.6 kV

イオンガイドに印加する高周波電圧の振幅を調節してH₃O⁺が最も安定に透過する条件 (振幅 25 V) で実験を行った. 図 4-14 に, 蓄積時間に対するH₃O⁺のイオンピークの面積値をプロットしたものを示す. 今回使用したパルス電源の限界である 10 ms まで測定を行った.

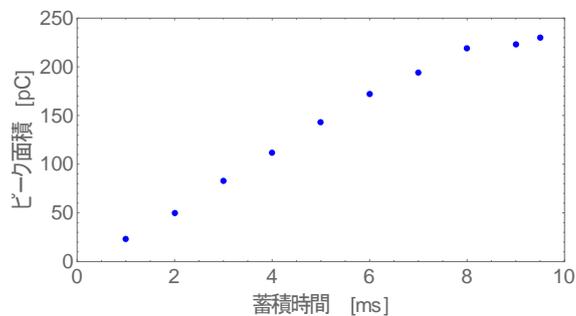


図 4-14 蓄積時間に対する H_3O^+ のイオンピークの面積値.

蓄積時間 8 ms までピーク面積値は線形に増加しており、イオン蓄積の効果によりイオンの利用効率が向上していることがわかる。イオンを蓄積させない場合の実験結果より、ピーク面積は 0.44 pC 程度と計算できる。蓄積時間 9 ms でピーク面積は約 220 pC なので、イオン蓄積により最大約 500 倍のイオンを検出できることを確認した。これにより直交加速部に到達する H_3O^+ の利用効率は 5%まで向上した。ただ、イオン蓄積を行うためのパルス電圧を最適化することでより利用効率を向上させることはできると考えられる。図 4-15 に直交加速のタイミングを変更した時の H_3O^+ のピーク面積を示す。蓄積時間 2 ms で取得したデータを規格化した。これより、蓄積されたイオンは密度が等しい塊として直交加速部まで飛行するのではなく、初めに出てくるイオンほど高密度で尾を引きながらイオンガイドから出てくると考えられる。イオンの閉じ込めを止めてから 250 μs もすれば蓄積されていたイオンはほとんど放出されてしまう。本研究で使用したパルス電源は、パルス電圧と次のパルス電圧までに 300 μs 程度のインターバルが必要であるため、イオンを蓄積しても結局直交加速されないイオンが存在してしまう。このインターバルを数 μs 程度に短くすれば、直交加速される分だけのイオンを放出し、さらに利用効率を向上させることができると考えられる。またこれに伴い、短い蓄積時間でもイオンの利用効率を向上させることができるため、一回の測定にかかる時間の短縮にもつながる。

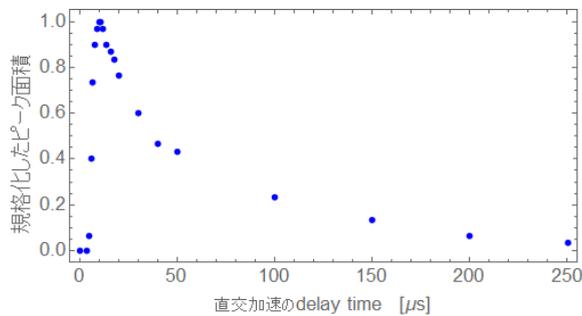


図 4-15 押し戻し電極②の電位を 0 V にしてからの時間に対する H_3O^+ のピーク面積 (蓄積時間 2 ms のデータを規格化)

図 4-14 において、9 ms 以降ピーク面積が頭打ちしているように見えるので、空間電荷効果について定量的に考える。【2.9】で述べたように、蓄積されたイオン (総電荷量 Q_0) がイオンガイド (内接円半径 r_0 , 長さ l) 内で円筒状 (半径 r_1 , 長さ l) に分布していると仮定して、蓄積されたイオンがつくる電場とイオンガイドがつくる電場の大きさを比べる。式 2-17,18 より電極間中心から距離 r の場所の電場の大きさだけ考えると、

$$|\vec{E}| = \frac{Q_0}{2\pi\epsilon_0 r l}$$

$$|E_{eff}| = \frac{m\xi^2\omega^2}{4e} r$$

である。蓄積されたイオンがイオンガイドから受ける力の大きさを考えるために、 $r = r_1$ としてイオンの存在領域を変更しつつ、それぞれの電場がイオンの境界面につくる電場の大きさを考える。【4.1】より、イオンガイドを透過している H_3O^+ は 100 pA 分であり、すべてのイオンが蓄積されるとして Q_0 を計算する。図 4-16 にイオンの境界面を変更した時の電場の大きさを示す。黒の実線はイオンガイドがつくる有効電場の大きさを表しており、中抜き点はイオンがつくる電場の大きさを表している。

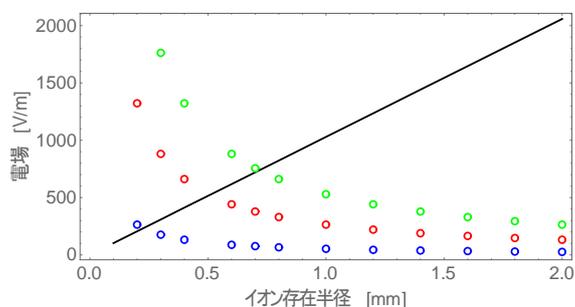


図 4-16 イオンの存在領域の半径を変更した時のその境界面の電場の大きさ。
 (蓄積時間, 青: 1 ms, 赤: 5 ms, 緑: 10 ms
 黒: イオンガイドがつくる有効電場)

イオンが存在している領域の半径が 0.7 mm だと考えると, 10 ms で蓄積されるイオンがつくる電場の大きさがイオンガイドがつくる電場の大きさと釣り合う。よって, 蓄積時間が 10 ms 程度で蓄積されるイオン量は頭打ちになることが考えられる。つまり, 10 ms 間に蓄積されるイオンによって空間電荷効果が起こってもおかしくないと考えられる。この時, イオンガイド内に蓄積されているイオンの個数は

$$N = \frac{Q_0}{e} \cong 6.2 \times 10^7 \text{ [個]}$$

と求めることができる。また, この時のイオンの密度は約 58,000 個/mm³である。

イオンガイドで蓄積されたイオンが直交加速部まで飛行する間に, クーロン反発により空間的に広がることも考えられるので, その可能性について検討する。反発による空間的広がりが顕著であれば, 初期位置のばらつきが大きくなり飛行時間差が大きくなることで, 質量分解能が低下することも考えられる。図 4-17 に蓄積 9 ms, 蓄積なしの場合のそれぞれの H₃O⁺ のピークを示す。図 4-17 左は【4.3】に示した条件で測定した。図 4-17 の右に示したものは図 4-9 の右に示したものと同じで【4.2】に示した条件で測定を行った。直交加速部までのイオン光学系の電圧条件は異なるが, 直交加速以降の条件は同じである。図 4-17 でどちらも半値幅は 14 ns 程度であり, 蓄積による質量分解能の低下は起こっていない。イオンビームが空間的に広がっていたとしても, アインツェルレンズによる収束で対処できるためだと考えられる。以上より, イオンを蓄積することで質量分解能が低下することはないことが確認できた。

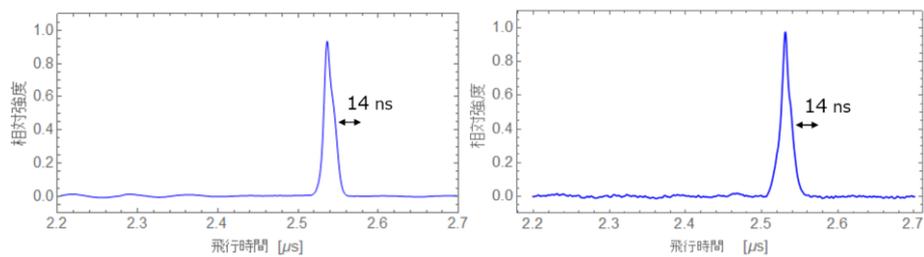


図 4-17 H_3O^+ のイオンピーク. (左: 蓄積 9 ms, 右: 蓄積なし)

4.4 混合 VOCs の測定

小型インターフェイスの評価として最後に混合 VOCs の測定を行った。図 4-17 に各部の電圧を、表 4-4 にその他のパラメーターを、図 4-18 にパルス電圧の条件を示す。

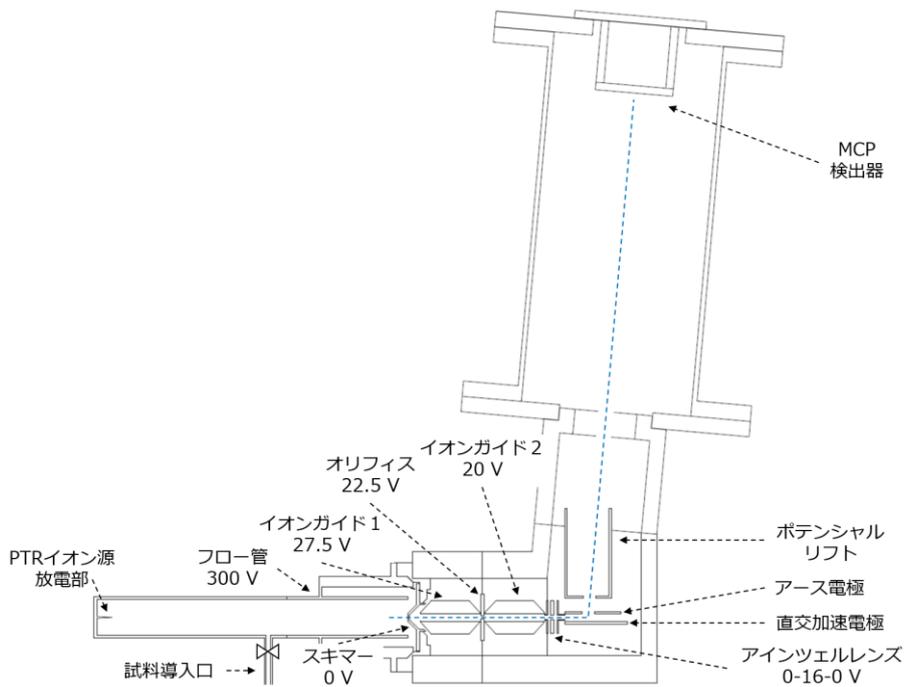


図 4-17 イオン光学系各部の電圧.

表 4-4 実験条件.

放電電流	0.3 mA
放電電圧	1.8 kV
(He+H ₂ O)流量	60 mL/min
試料導入流量	12 mL/min
イオン源真空度	100 Pa
直交加速部真空度	5.9×10^{-3} Pa
検出器電圧	1.7 kV

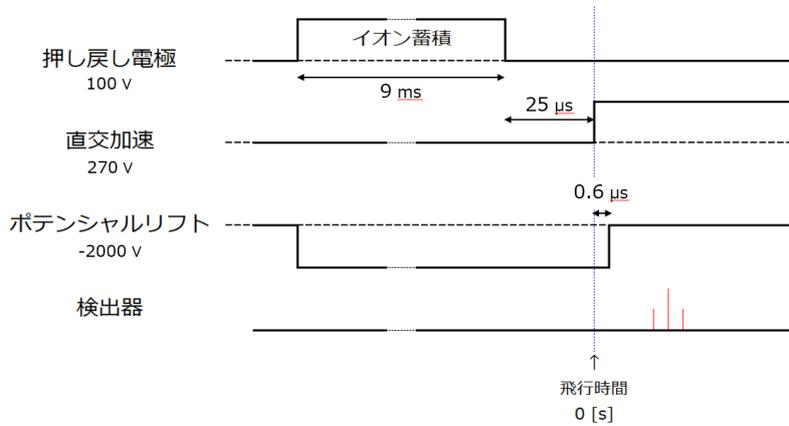


図 4-18 パルス電圧条件.

試料には、ベンゼン (C_6H_6 , 分子量 78.0), トルエン (C_7H_8 , 92.1), キシレン (C_8H_{10} , 106.1), エチルベンゼン (C_8H_{10} , 106.1) がそれぞれ 1 ppm 含まれた標準ガスを用いた。バランスガスは窒素である。図 4-19 に得られたマスペクトルを示す。蓄積時間は 9 ms である。

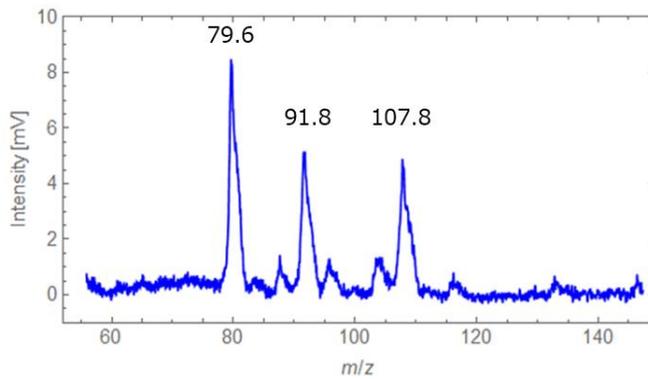


図 4-19 標準ガスのマスペクトル.

標準ガスを導入しない場合、3本のピークは現れないため、これらのピークは標準ガス由来のものである。プロトン付加分子の m/z は、おおよそ試料分子の分子量に 1 足したものになる。キャリブレーションは式 2-12 で示した「イオンの飛行時間はその質量電荷比のルートに比例する」ことを利用して行った。エタノール (C_2H_5OH , 分子量 46.0) のプロトン付加分

子のピークとこの3本のピークを利用し、この3本のピークが全てプロトン付加分子だと仮定してキャリブレーション式をつくった。図 4-19 の両端のピークは予想よりも大きい方にシフトし、真ん中のピークが小さい方にシフトしている。これは質量分解能の低さに起因し、別のピークと合わさってピークの位置がずれていると考えられる。この実験では直線型の飛行時間型質量分析計を用いており、質量分解能は 200 程度しかないので、質量分解能を高めることでキャリブレーションの精度が向上すると考えられる。3本の大きなピークが VOCs のプロトン付加分子であるかについてさらなる検討が必要ではあるが、イオン蓄積の効果により 1 ppm の VOCs 試料の測定ができることを確認した。

5章 まとめ

本研究では、プロトン移動反応イオン源と飛行時間型質量分析計を接続するための小型インターフェイスを開発した。

イオンガイドによってイオンの輸送効率が向上することを確認した。また、イオン蓄積によってイオンの利用効率が最大 500 倍程度になることを確認した。さらに、VOCs の混合試料を導入して、イオン蓄積の効果により 1 ppm のベンゼン、トルエン、キシレンを測定できることを確認した。しかし、大気中に存在する VOCs の濃度は ppm よりさらに 10^6 倍の ppt オーダーのもの、さらに濃度の低いものも存在しており、大気中の VOCs を測定するには不十分な性能である。そのため、検出限界をより低下させる必要がある。

以上より、開発した小型インターフェイスは差動排気とイオンの輸送・蓄積という役割を果たすことが実証できた。これにより、持ち運び可能なサイズの質量分析計を開発することができた。

参考文献

- [1] 竹村俊彦. 物を運ぶ風—大気中での微粒子の輸送過程—, 日本風工学会誌, 37, 192(2012)
- [2] 森川多津子. 大気モデル—第 1 講排出インベントリ—, 大気環境学会誌, 45, A75(2010)
- [3] 藤谷雄二, 佐藤圭, 古山昭子, 伏見暁洋, 伊藤智彦, 田邊潔, 平野靖史郎, 今村隆史, 高見明憲. 二次生成有機エアロゾルの毒性評価を目指した小規模チャンバーによる粒子発生評価法, エアロゾル研究, 27, 350(2012)
- [4] 加藤俊吾, 中嶋吉弘, 梶井克純. Ox 生成に関わる未計測 OVC について, 大気環境学会誌, 47, A4(2012)
- [5] Allen,H.G, Ian,E.G. Known and unknown organic constituents in the Earth' s atmosphere, Environ. Sci. Technol, 1518(2007)
- [6] Y.Sadanaga et al. Measurements of OH Reactivity and Photochemical Ozone Production in the Urban Atmosphere, Environ. Sci. Technol, 39, 8848-8852(2005)
- [7] S.Chatani et al. Sensitivity analyses of OH missing sinks over Tokyo metropolitan area in the summer of 2007, Atmos. Chem. Phys, 9, 8984(2009)
- [8] 島正之. 呼吸器系に対する微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の影響, 医学の歩み, 247, 667-669(2013)
- [9] 板野泰之. 都市大気における光化学オキシダント問題の新展開, 生活衛生, 50, 115(2006)
- [10] Sugar,K et al. Ambient Ozone and Plant Health, Plant Disease, 85, 5-7(2000)
- [11] Lingyu,L et al. Biomass burning contribution to ambient volatile organic compounds (VOCs) in the ChengdeChongqing Region (CCR),China, Atmos. Environ, 99, 403-404(2014)
- [12] Ming,W et al. Development and validation of a cryogen-free automatic gas chromatograph system (GC-MSFID) for online measurements of volatile organic compounds, Anal. Methods, 6, 9425(2014)
- [13] 戸野倉賢一. 光を用いた環境計測技術, 光学, 41, 3-4(2012)
- [14] <https://www.ionicon.com/products/ptr-ms> (参照 2020-02-01)
- [15] 豊田岐聡, 新聞秀一, 青木順, 石原盛男. マルチターン飛行時間型質量分析計 review, Mass. Spectrom, 60, 96-98(2012)
- [16] 関本奏子. 化学イオン化法一定性的・定量的イオン化に適したイオン分子反応系—, Mass. Spectrom, 65, 5(2017)
- [17] A.Hansel et al. Proton transfer reaction mass spectrometry on-line trace gas analysis at the ppb level, Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes, 149, 613(1995)
- [18] 蔵石護. 陽子移動型反応イオン源を有する フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計 による揮発性有機化合物の測定, 7-8(2014)
- [19] W.Paul et al. Electromagnetic traps for charged and neutral particles, Rev. Mod.

- Phys, 62, 531-533(1990)
- [20] 三原淳史. イオントラップを駆動させるための高電圧矩形波発生器の開発および性能評価, 11-12(2007)
- [21] J.D.Prestage et al. New ion trap for frequency standard applications, Appl. Phys, 66, 1015(1989)
- [22] 裏克己. ナノ電子光学, 共立出版, 54(2005)
- [23] 田中耕一, 吉野健一, 内藤康秀, 豊田岐聡. なぜリフレクトロンモードやマルチターンによって質量分解能が向上されるのか, Mass. Spectrom, 56, 50-53(2008)
- [24] J.H.J.Dawson et al. Orthogonal Acceleration, Rapid Commun. Mass. Spectrom, 3, 156-157(1989)
- [25] W.C.Wiley et al. Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution, Rev. Sci. Instr, 26, 1150(1955)
- [26] 奥村大輔, 公文代泰祐, 山口真一, 豊田岐聡, 石原盛男, 交久瀬五雄. ポテンシャルリフト型イオン源の開発, Mass. Spectrom, 48, 357-358(2000)
- [27] 大村孝幸, 山口晴久. 質量分析計の検出器—二次電子増倍管, Vac. Soc, 50, 259(2007)
- [28] J.L.Wiza. MICROCHANNEL PLATE DETECTORS, Nucl. Instr. Meth, 162, 4(1979)
- [29] https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/etd/MCP_TMCP0002J.pdf (参照 2020-02-01)
- [30] K.E.Jarvis et al. Critical assessment of the effects of skimmer cone geometry on spectroscopic and nonspectroscopic interference in inductively coupled plasma mass spectrometry, Anal. At. Spectrom, 13, 691(1998)

謝辞

本研究を行うにあたって多くの方からご指導、ご協力いただきました。豊田岐聡教授には、質量分析に関する考え方や研究に取り組む姿勢など、非常に多くのご指導と助言をいただきました。石原盛男准教授には、研究の進め方や物理学の知識などに関して親切にご指導いただきました。古谷浩志准教授には、大気化学に関する経験・知識や実験の進め方など、多くのご指導と助言をいただきました。青木順助教には、研究全般に関して多くの助言をいただきました。招へい研究員であった松岡久典さんには、電気回路全般についての豊富な知識と経験から多くの助言とご協力をいただきました。質量分析グループの方々には、研究に関するだけでなく他愛のない話をして心休まる時間をつくっていただきました。心から皆さまに感謝いたします。

最後に、研究生生活を支えてくれた家族に、心から感謝致します。

2020年2月29日 河居伸哉