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

> 大阪大学理学部生物科学科生命理学コース 豊田研究室 蔵石護

目 次

第 1章	はじめに	2
第2章	VOCについて	3
2.1	VOC について	3
2.2	従来の VOC 測定について	4
第3章	装置説明	5
3.1	陽子移動型反応イオン源 (PTR イオン源)	5
3.2	必要な分解能	9
3.3	フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計	10
3.4	フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計と PTR イオン源の接続について	13
第 4章	標準混合ガスサンプルの測定結果	14
4.1	標準混合ガスサンプル	14
4.2	混合標準サンプルのスペクトル	15
4.3	精密質量についての考察..................................	17
第5章	まとめ	19

第1章 はじめに

揮発性有機化合物 (volatile organic compounds; VOC) とは, 常温常圧で大気中に容易に揮発する 有機化学物質の総称であり、塗料, ガソリン, シンナーなどに含まれる. 具体的にはトルエン, キシレ ンなどである. また, 大気中で酸化を繰り返し, アルデヒドやペルオキシアセチルナイトレートといっ た光化学スモッグの原因となる物質になる. そのため, 大気汚染の原因物質と考えられている. これ までは, VOC が大気中で酸化を繰り返し, 光化学スモッグになる反応経路が判明していた. しかし, 数百種類ある VOC の中でどの物質がより光化学スモッグに寄与するのかは, 分からないままであっ た. そこで今回, 大気中に含まれるペルオキシナイトレートの炭化水素基の組成式を決定することで, 環境汚染の原因となる元の VOC が何なのか予測することを目標に測定を行った.[1]

従来では, 濃度 ppt の混合ガスを測定でき, 高分解能を発揮したガスクロマトグラフ (GC-MS) を 使って測定を行っていた.しかし, 混合ガスの測定に 30 分ほどかかってしまい, 混合気体は比較的濃 度が早く (15 分かそれ以下の時間で) 変動してしまうので, 従来の方法では環境中でのリアルタイム での変動は測定できないことが問題であった.[2]

ところが, 陽子移動型質量分析計 (proton transfer reaction; PTR-MS) が開発され, 環境中でのリア ルタイム分析が可能となった.しかし, 質量分離部に取り付けられた四重極質量分析計では分解能が 低く, 近接するピークを分けて測定を行うことが出来なかった.そこで高分解能を発揮する質量分離 部が必要であった.

そこで本研究では、大気中の VOC を連続モニタリングすることを目指し、フーリエ変換イオンサ イクロトロン共鳴質量分析計に自作の陽子移動型 (proton transfer reaction; PTR) イオン源をとり つけた装置を開発した.そしてベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、スチレン、キシレンの試料の含 まれた混合標準ガスの計測を行うことで、この装置の性能評価を行った.

 $\mathbf{2}$

第2章 VOCについて

2.1 VOC について

VOC は大気中に容易に揮発する有機化合物の総称である.発生源として,自然起源と人為起源が ある.人為起源では,燃料の燃焼,塗料、ガソリンから発生する.また,産業革命以降化石燃料の燃焼 消費に伴って増加している.それら物質の中には直接,動植物に害を及ぼすものがあり,ベンゼン等 一部の物質は発ガン作用を持つ.

自然起源では,植物や森林燃焼から VOC が発生する.一方,植物から放出される VOC には,植物ホ ルモンのエチレン,モノテルペン,イソプレン,ピネン,リモネン,カンフェンといったテルペン類, 青葉アルコールの主成分のヘキセナル・ヘキセノール化合物,アセトアルデヒド,エタノール,アセ トンといった低級炭化水素がある.植物起源 VOC のうち、イソプレンは光合成の副産物として放出 される VOC である.ピネンは主に松から、カンフェンは杉や檜(ひのき)などから放出される.リ モネンはレモンなど柑橘類の果皮に含まれるほか、香料としても使用される.[3]

VOC は酸化や窒素化合物と反応を繰り返し, 光化学スモッグの原因である光化学オキシダントに なる. このことから大気汚染の原因物質となるを解明するためには, 発生した光化学オキシダントの 原因となる VOC を解明することが重要である.

2.2 従来の VOC 測定について

VOC の測定には従来, 吸着剤を用いたサンプルの採取. 溶媒抽出, 前処理を行って,GC 等を用いて分析を行う. 環境省の調査では, GC-MS や非分散型赤外線吸収(NDIR)法, 水素炎イオン検出(FID)法などを用いて測定が行われている.[4]

しかし、一部高濃度で存在する VOC を除き、濃縮のために大量の試料ガスを必要とすることや、 数十分や1時間の平均濃度でしか定量化できず環境中でのリアルタイムの変動は測定できない.また 物質によって、カラムや検出器などが異なり測定が複雑化する.

そこで VOC の多成分をリアルタイムで測定できる質量分析計が必要になる.これらの問題を解決 するために陽子移動型質量分析計 (proton transfer reaction; PTR), が開発された. [5]

第3章 装置説明

3.1 陽子移動型反応イオン源 (PTR イオン源)

PTR-MS は陽子移動型イオン源に特徴を有する.PTR イオン源はコロナ放電を起こす部分とフ ロー反応管で構成される.また今回の実験では,高圧電源は STNFORD PESEARCH SYSTEMS 社 のものを,真空ポンプは VARIAN SH-100 を使用した.



コロナ放電とは、先の尖った電極の周りに局部的に電界を生じて起こす持続的な放電のことである. コロナ放電部にある He/ H₂O 導入口から水蒸気が導入されコロナ放電によってイオン化されヒドロ ニウムイオンとなる.導入された He によってフロー反応管に運ばれる.フロー反応管では、試料ガ ス導入口からサンプルガスが導入されており、He によって運ばれたヒドロニウムイオンのプロトン が導入された試料ガスに移動する反応が以下の式のように起こる.

 $\mathrm{R} + \mathrm{H}_3\mathrm{O}^+ \rightarrow \mathrm{R}\mathrm{H}^+ + \mathrm{H}_2\mathrm{O}$

そして, 生成されたイオンは質量分離部に導入される.

これらの原理から, 試料ガス導入口から直接サンプルガスを導入してイオン化を行うため, 前処理の 手間がかからない. ドリフトチューブ内での反応速度が 100 µ秒オーダーと小さく, リアルタイムで の高速測定が可能となる. またプロトンの反応はプロトン親和性が水より高いものにのみ行われる.以下の図は化合物のプロトン親和力を表した図である.空気の主成分である酸素や窒素はスペクトルに現れないため,その分データを取り込む速度が上がり効率的に VOC の測定を行うことが出来る [6].

化合物	分子式	プロトン親和力	
酢酸	CH ₃ COOH	190	
エタノール	C_2H_5OH	185	
メタノール	CH₃OH	180	
ベンゼン	C_6H_6	179	
水蒸気	H ₂ O	165	
二酸化炭素	CO ₂	129	
窒素	N ₂	118	
酸素	O ₂	101	
ヘリウム	He	42.5	

以下の図が組み立てた PTR イオン源である.



以下の図は PTR イオン源からコロナ放電部を取り出した部品である.



下の図の尖った部分でコロナ放電が発生する.



以下の図は, コロナ放電が発生している状況を捉えた写真である.



3.2 必要な分解能

しかし, PTR-MS に接続された四重極質量分析計では低分解能であるため, 近接するピークが重な り, 二つに分けられたピークをえられないことがある. そこでここでは, 具体的な例を示してどれく らいの分解能が必要であるか説明する. 具体的な物質としてキシレンの精密質量 (m/ z: 106.078250) の周りにどれくらいの数の分子があるかみてみる.

m/z: 106.078250±0.1 すなわち 105.978250~106.178250 に含まれる物質は 31 個ある.

m/z: 106.078250±0.01 すなわち 106.068250~106.088250 に含まれる物質は5 個ある.

m/z: 106.078250±0.001 すなわち 106.0778250~106.079250 に含まれる物質は1個(キシレン)のみ. このことからピークを分けキシレンを特定するのに,数万の分解能が必要であることがわかる.

3.3 フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計

そこで今回,フーリエ変換イオンサイクロトロン質量分析計 (FT-ICRMS) (APEX III 4.7T AS (Bruker Daltonics)) を質量分離部として使用した.本研究室にある高分解能質量分析計である.



フーリエ変換イオンサイクロトロン質量分析計 (FT-ICRMS) は, 静磁場中を運動するイオンが m/zのみに依存する周波数でサイクロトロン運動し, そのイオンの角周波数を知ることができれば, その イオンの質量電荷比を知ることができる質量分析計である. る高質量分解能で高質量精度の分析を行 うためには, 質量測定に唯一起因する安定した強力な静磁場が必要となるが, 近年は, 超伝導磁石を用 いることで理想的な磁場の生成が可能になっている. そのため, FT-ICRMS は実験室で高質量分解 能で高質量精度の分析を行うための装置とされている.[8] ここでは, フーリエ変換イオンサイクロト ロン共鳴質量分析計の原理について説明する. 電荷 q のイオンが, 速度 v(t) で静磁場 B 内を運動す る時, イオンは次式で得られる力 F(t) を受けながら運動する.

$$\mathbf{F}(\mathbf{t}) = q\mathbf{v}(\mathbf{t}) \times \mathbf{B} \tag{3.1}$$

今, 静磁場 B の向きを z 軸にとった座標系を考える. すなわち, $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ とすると, イオンの z 軸方向は xy 平面の運動と独立した等速度運動になる. 一方, xy 平面におけるイオンの運動方程式は,

$$m\ddot{x}(t) = qB\dot{y}(t) \tag{3.2}$$

$$m\ddot{y}(t) = qB\dot{x}(t) \tag{3.3}$$

となる. ここで, m はイオンの質量であり,

 $\dot{x}(t)$ $\ddot{x}(t)$

は、それぞれ位置 x の1回時間微分と2回時間微分を表している.

$$\omega_c = \frac{qB}{m} \tag{3.4}$$

とし, eq.(3.4)の両辺を時間微分し, eq.(3.3)を代入すると,

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\omega_c^2 \dot{x}(t) \tag{3.5}$$

この微分方程式の一般解は,初期条件で決まる積分定数 c1 c3 を用いて,

$$x(t) = c_1 \sin\omega_c t + c_2 \cos\omega_c t + c_3 \tag{3.6}$$

これを, eq.(3.2) に代入して1回積分すると,

$$y(t) = c_1 \cos\omega_c t - c_2 \sin\omega_c t + c_4 \tag{3.7}$$

ただし, c_4 も初期条件で決まる積分定数である. eq.(3.6)(3.7)より, イオンの xy 平面の運動は, 角周波数 ω_c で表される周期運動であることが分かる. また, これら 2 式を整理すると,

$$(x(t) - c_3)^2 + (y(t) + c_4)^2 = c_1^2 + c_2^2$$
(3.8)

となり、その運動が円運動であることが分かる. このような静磁場におけるイオンの運動をサイクロ トロン運動と呼び、eq.(3.4) で定義される ω_c をサイクロトロン角周波数と呼ぶ. eq.(3.4) より、同じ 静磁場内にいるイオンのサイクロトロン角周波数は、質量電荷比のみによることが分かる. すなわち、 静磁場内でサイクロトロン運動をしているイオンの角周波数を知ることができれば、そのイオンの質 量電荷比を知ることができる. これが FT-ICRMS の原理である. 下図に, FT-ICRMS における分析の流れを示した. 静磁場内に導入されたイオンは, 励起用の電源に よって磁場に垂直な xy 平面内の運動エネルギーを与えられる. イオンの励起方法には, その用途に 応じていくつかの方法があるが, [8] 基本的には, 電極に励起したいイオンと共鳴する周波数を含んだ 波形の電圧を印加することで, 同じ質量電荷比のイオンの xy 平面における運動の位相をそろえた状 態で, 円運動の半径を大きくする. 励起後のイオンは先述したサイクロトロン運動を行なう. イオン がサイクロトロン運動している様子は, セルに誘導される電流として観測される. この電流はイメー ジ電流と呼ばれる. セル内でサイクロトロン運動を行なっている各イオン種の位相は同一であるので, イメージ電流は, 各イオン種のサイクロトロン角周波数の波形の重ね合わせになっている. したがっ て, 極板間に流れるイメージ電流を増幅した後にフーリエ変換し, [8] 式 (3.4) を用いて質量較正を行 なえば, セル内のイオンの m/z とその量を知ることができる.[7]



3.4 フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計と PTR イ オン源の接続について

本研究では、FT-ICRMS(APEX III 4.7T AS (Bruker Daltonics)) を用いた. 通常 FT-ICRMS に はエレクトロスプレーイオン化源 (ESI: Electrospray ionization) が取り付けられている.

PTR イオン源を接続する際に、キャピラリーガラスを交換しより内径の大きなもの(内径約0.6mm から約4mm 程度)を使用することで、ガスを流すことに成功した.PTR イオン源内では圧力として 2.0~8.0×10¹Pa 程度の圧力を示している.そこで通常よりFT-ICRMS のイオン導入部とイオン源の差圧が低い分、内径の大きなガラス管を交換し、導入部の断面積を大きくすることで、ガスの流れを増やした.内径の太いガラス管に交換した結果、接続に成功しスペクトルを得ることが出来た.



第4章 標準混合ガスサンプルの測定結果

4.1 標準混合ガスサンプル

100

今回作成した PTR イオン源を有する FT-ICRMS の性能評価を行った. 混合標準ガスを測定し, 精 密質量・高分解能で測定が行えたかの確認をした. 混合標準ガスに含まれる物質としては、ベンゼン, キシレン, スチレン, (o-, m-, p-) キシレン, エチルベンゼンの 7 種類が 1.0ppm ずつが含まれている. また, コロナ放電部に流す電流を 100 μ A, He/ H₂O の流量を 500sccm, He の流量を 500sccm, 試料 ガスの流量を 500sccm の実験条件で実験を行った.

混合標準ガス 内容物質(1.0ppm)	ベンゼン	٢	ルエン	スチレン	/	(o-, m-, p-) キシレン エチルベンゼン
組成式	C_6H_6	C	C7H8	C_8H_8		C_8H_{10}
構造式	\bigcirc	CH ₃				CH ₃ CH ₃
						CH3
コロナ放電に流す 電流量(µA)	He/ H₂Oの流量	He/ H ₂ Oの流量(<u>sccm</u>)		He流量 (試料を運ぶガス)		【料ガスの流量

500

500

500

4.2 混合標準サンプルのスペクトル

実験条件を基に測定した結果,以下のスペクトルが得られた. 横軸が *m/z*, 縦軸が強度を表す. これ らの結果から, 今回開発した装置でスペクトルを得られることができた.



m/z 79~110の付近を拡大したスペクトルが以下の図になる.



それぞれの物質の精密質量の付近にピークが得られていることがわかる.また他のピークにくらべ, *m/z* 107 の付近だけ高いことが分かる.これは, o-, m-, p-キシレン, エチルベンゼンが同じ質量であ り, そのため他の分子より高い強度を示していることがわかる.また, *m/z* 105 も高いピークを示し ているが, その理由は分からなかった.

4.3 精密質量についての考察

次にプロトンの付加されたキシレン, エチルベンゼンのピークについて考察をする.以下の図は, *m/z* 107 の付近を拡大したスペクトルである.



m/z107.08562 でピークを得ることが出来た.またプロトンの付加されたキシレン,エチルベンゼンの精密質量はm/z107.08552 なので,差が0.0001 で10⁻⁴uで測定が行えた.「3.2 必要な分解能」で,精密質量の差が±0.001の範囲ではキシレン,エチルベンゼンのみに特定されることから,今回の測定でプロトンの付加されたキシレン,エチルベンゼンを特定できたことが分かる.

17

次にプロトン付加されたスチレン, ベンゼンの得られたピークを拡大したスペクトルを以下に示す. ここでは, 10⁻⁴uの差で測定が行えたことがわかる.



79.0555

79.0560

差

0.00043

au 1.5 1.0

0.0 t

Contraction of the second seco

79.0530

×19.0

79.0535

79.0540

79.0545

79.0550

第5章 まとめ

FT-ICRMS に自作の PTR イオン源を取り付けた装置を開発した.内径の大きなガラス管を交換し、イオンが流れることを確認した.

混合標準ガスを計測し、この装置の性能評価を行った結果、濃度 1.00ppm の試料ガスの測定を行う ことが出来、理論値と 10⁻⁴ u 程度の差で分子を特定することが出来た.

謝辞

本研究をすすめるにあたってご協力いただいた皆様に心よりお礼申し上げます.豊田岐聡先生に は、この研究のテーマを提案していただき、研究全般に対する多くのご指導をいただきました.石原 盛男先生には、実験結果の考察などの貴重なご意見をいただきました.青木順先生には、物理に関する 知識をはじめ多くのご指導をいただきました.長尾博文博士にはFT-ICRMSの操作法など丁寧に指 導頂きました.東京大学大気海洋研究所の古谷浩志博士には、環境問題の背景やPTR イオン源の知 識など多くの指導を頂きました.質量分析グループのスタッフ、学生皆様には研究活動全般において 多くのご指導をいただきました.

参考文献

- [1] SPMとオキシダントの生成メカニズム
- [2] W. Lindinger, A. Hanse, A. Jordan On-line monitering of volatile organic compounds at pptv levels by means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry(PTR-MS) Medical applications, food control and environ mental research
- [3] 環境中の植物起源 VOC 濃度測定
- [4] 環境省告示第十六号
- [5] W. Lindinger, A. Hansen, A. Jordan On-line monitering of volatile organic compounds at pptv levels by means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry Medical applications food control and environmental research
- [6] Alfons Jordan, Achim Edtbauer, Eugen Hartungen, Simone Jurschik, Philipp Sulzer, Lukas Mark, Tilmann D. Mark, From conventional Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry(PTR-MS) to a universal trace gas analyzer
- [7] m.Nakazono, Development of a multi-turn time-of-flight mass spectrometer with an atmospheric ionization source
- [8] フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析