

卒業論文

「誘電体バリア放電イオン源の製作と評価
ならびに気体試料分析への応用」

大阪大学理学部物理学科4年

質量分析グループ

中園 真修

目次

第1章	はじめに	3
第2章	誘電体バリア放電イオン化	5
2.1	ペニングイオン化	5
2.2	誘電体バリア放電	6
2.2.1	誘電体バリア放電	6
2.3	作製したイオン源	8
2.3.1	放電プローブ	8
2.3.2	放電の様子	8
2.3.3	放電プローブの固定	9
第3章	装置説明	11
3.1	飛行時間型質量分析計	11
3.2	イオン導入部と検出器	14
3.2.1	差動排気系	15
3.2.2	イオンガイド	15
3.2.3	検出器	15
第4章	イオン源の最適化	17
4.1	予備実験	17
4.2	実験条件	18
4.3	イオン源の最適化	18
4.4	イオン強度	19
4.5	〈実験〉オリフィスと放電プローブとの距離	20
4.5.1	イオン強度	21
4.5.2	フラグメントイオン強度	21
4.6	〈実験〉内部電極の位置	21
4.6.1	イオン強度	21
4.6.2	フラグメントイオン強度	22
4.7	イオン源の最適条件	23

第 5 章 〈実験〉既知試料の測定	24
5.1 単一試料	25
5.2 得られたスペクトル	25
5.3 考察	28
5.3.1 $M^{+\bullet}$	28
5.3.2 $[M + H]^+$	28
5.3.3 $[M - H]^+$	29
5.4 混合試料	29
第 6 章 〈実験〉ガソリンの測定	32
第 7 章 まとめ	34

第1章 はじめに

質量分析とは、イオンの電磁場中での振る舞いの違いからイオンの質量電荷比を知るという分析手法である。したがって試料をイオン化することが必須であり、質量分析計には必ずイオン源が存在する。ただし万能なイオン化法というものには存在せず、試料の特性や分析の目的に応じたイオン化法を選択する必要がある。また、新しい目的で分析を行う場合にはそれに応じたイオン源を開発する必要がある。

現在、気体試料を質量分析する際に用いられるイオン化法は電子イオン化 (electron ionization; EI) 法が代表的である。EI 法とは、気体試料を真空中に導入し熱電子を衝突させてイオン化する手法である。衝突させる電子はイオン化の高効率化のために、一般的な分子のエネルギー準位よりも高いエネルギーの電子 (70 eV 程度) を用いるため、試料分子イオンが解離する傾向がある。試料分子が解離して検出されたイオン (フラグメントイオン) は試料分子の構造情報を与えるという利点がある反面、全ての試料分子イオンが解離してしまうと元の試料分子の特定が困難であるという欠点がある。この欠点は試料が単一試料の場合はあまり問題ではない。なぜなら EI 法で得られた質量スペクトルをデータベースと比較することで試料分子を特定できるからである。しかし、混合試料の場合はスペクトルが煩雑になり、データベースとの比較が困難になるため、問題となる。そのため質量分析計へ混合試料を導入する前に、試料の化学的特性で試料を分離するガスクロマトグラフィー (gas chromatography; GC) などで、あらかじめ試料を分離してから質量分析を行うことが一般的である。この質量分析 (mass spectrometry; MS) の前に GC を行う (gas chromatography/mass spectrometry; GC/MS) という手法は優れた手法であり、例えば 1995 年の東京地下鉄サリン事件の原因物質がサリンであることを指摘したのは、GC/MS の分析結果によるものである。しかしながら、GC/MS にも欠点がある。ひとつは、質量分析計の他に GC が必要となるため装置が大きくなり、さらに複雑になる点である。もうひとつは、一般的な GC では試料を分離するために数十分かかることがあるため、分析に時間がかかる点である。装置を小型化したい場合や、大気中の試料をモニタリングしたい場合にはこれらの欠点は致命的である。そこで、GC を接続しなくても混合気体試料を分析することができる質量分析装置が望まれている。GC を用いずに試料を分析するためには、高分解能の装置で試料分子イオンの精密質量を測定すればよい。たとえば、同じ質量数 44 の二酸化炭素 CO_2 と亜酸化窒素 N_2O も精密質量を測定することが出来れば、43.990 と 44.001 という具合に区別することが出来る。そして高分解能の小型の装置は存在しており [1]、試料分子イオンを生成することが出来るイオン源の開発が待たれている。

そこで筆者は、解離が起きにくい、つまり試料分子イオンが観測されやすいと期待されるペニングイオン化で試料をイオン化するイオン源に着目した。ペニングイオン化とは準安定励起状態の励起種を試料に衝突させて試料分子イオンを得るイオン化機構である。ペニングイオン化は 2004 年に出版

された参考書では”Penning ionization sources never escaped the realm of academic research to find widespread analytical application.” とされていた [2]. しかしながら, 同じ 2004 年に大気圧下でのコロナ放電が励起種の生成に用いられた大気圧ペニングイオン源が提案され [3], 2005 年に発表された大気圧ペニングイオン化を用いたイオン源 DART (Direct Analysis in Real Time) は製品として販売されるに至っている [4]. さらに, 励起種の生成に誘電体バリア放電を用いた誘電体バリア放電イオン源で試料のイオン化を確認したという報告が 2009 年になされた [5] [6]. この誘電体バリア放電は, コロナ放電よりも放電部の電子密度が大きいことさらに効率よく準安定励起状態の希ガスが生成でき, より高感度の気体分析が期待される. このように, 大気圧下ペニングイオン源の歴史はまだ浅く, 発展の余地が大いにあると考えられる.

以上のような理由で, 本研究では, 最も新しい大気圧下ペニングイオン源である誘電体バリア放電イオン源を製作し, その特徴を知ることを目標とした.

本論文では, 第 2 章で誘電体バリア放電イオン源について説明する. 第 3 章では, 本研究で用いた装置について説明する. 第 4 章では, 製作したイオン源のパラメータがイオン強度やスペクトルに与える影響を評価した結果を報告する. 第 5 章では, 取得した 4 種類の炭化水素を単独で測定したスペクトル, ならびに混合した試料のスペクトルを示す. 第 6 章では, 応用として測定したガソリンのスペクトルを示す.

第2章 誘電体バリア放電イオン化

この章では本研究で扱った誘電体バリア放電を用いたイオン化について説明する。このイオン化法は誘電体バリア放電によって生成された準安定励起状態の希ガスをを用いて試料分子をイオン化するもので、ペニングイオン化と呼ばれるイオン化機構の一つである。

2.1 ペニングイオン化

ペニングイオン化とは反応 (2.1) に示すように、電子励起状態にある中性粒子 A^* が他の基底状態の試料分子 M に衝突することにより、イオン $M^{+\bullet}$ を生成するイオン化機構である [7].



ペニングイオン化が起こるためには A^* の内部エネルギー (E_{A^*}) が M のイオン化エネルギー (IE) よりも大きい必要がある。

しかしながら、 $E_{A^*} > IE$ であれば必ずイオン化するかというとそうではない。それは分子にはイオン化エネルギーよりも高いエネルギーを持つ超励起状態が存在するからである。つまり、



といった2つの反応が競合する。比較的簡単な分子の場合にはイオン化エネルギーの付近に密集して超励起状態が存在する。したがって、試料分子 M を効率よくイオン化するにはイオン化エネルギーを十分に上回るエネルギー ($1.5IE$ 程度) を持った励起種を衝突させる必要がある [8]。また、高い内部エネルギーを持った励起種 A^* を試料分子 M に衝突させた際の過剰のエネルギーは、主に放出される電子の運動エネルギーとして消費されると考えられている [9]。

一般に、ペニングイオン化の励起種 A^* には励起エネルギーが比較的大きくかつ長寿命の準安定励起状態が多く存在する希ガスが用いられることが多い。Table 2.1 に希ガスの準安定励起状態のエネルギーを示す。本研究では励起種 A^* として準安定励起状態のエネルギーが、用いる試料のイオン化エネルギー (Table 2.2) よりも十分に大きい He^* を用いることにした [10]。

Table 2.1: 希ガスの準安定状態のエネルギー

試料	励起状態	E_m [eV]
He	2 1S	20.615
	2 3S	19.819
Ne	3s 3P_0	16.716
	3s 3P_2	16.619
Ar	4s 3P_0	11.723
	4s 3P_2	11.548

Table 2.2: 試料のイオン化エネルギー

試料	IE [eV]	試料	IE [eV]
ピリジン (C_5H_5N)	9.26	酢酸 ($C_2H_4O_2$)	10.7
トルエン (C_7H_8)	8.83	ベンゼン (C_6H_6)	9.24
n-ヘキサン (C_6H_{14})	10.1	イソオクタン (C_8H_{18})	9.89

2.2 誘電体バリア放電

気体放電は、手軽に準安定励起状態のガスを作る手段である。極板を向かい合わせて電圧を印加したときに気体中を電気が流れる現象を気体放電という。誘電体バリア放電は気体放電の一つである。

2.2.1 誘電体バリア放電

大気圧程度の気圧中で放電をおこせば、減圧された放電管で放電するよりも多くの準安定励起状態のガスが得られ、ペニングイオン化によってより多くのイオンが得られることが期待される。しかし、大気圧中の放電では電場によって加速された高速の電子とガス粒子（基底状態、準安定励起状態、イオン）との衝突の頻度が高まる。電子とガス粒子の衝突では電子がガス粒子にエネルギーを与える。電子は電場からエネルギーを供給され続けるので、電子とガス粒子は平衡状態に達し、放電箇所ของガス全体の温度が 10000 K 程度の非常に高温なものになる。10000 K の気体は取り扱いが難しい。

放電を断続的に起こせば、電子温度を保ったまま電子とガス粒子との衝突の頻度を減らせる。そのため放電箇所での電子とガス粒子の温度は非平衡状態であり、ガス全体の温度を低く保つことが出来る。そこで Fig.2.1 のように極板の少なくとも一方に誘電体を挿入し、数十 kHz の交流電圧を極板に印加することで放電を断続的に起こす放電の手法を誘電体バリア放電という。誘電体バリア放電では

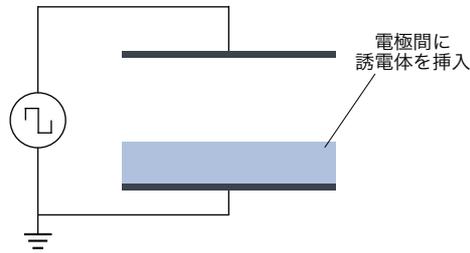


Fig. 2.1: 誘電体バリア放電

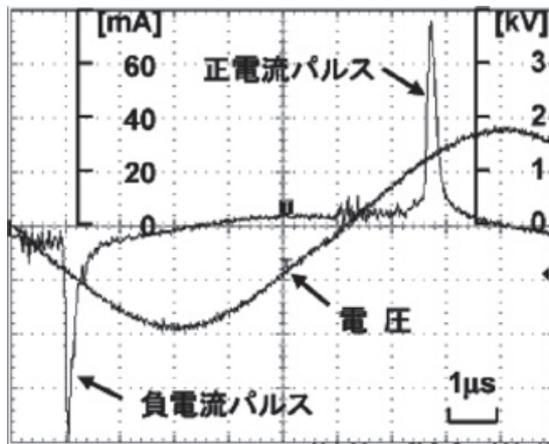


Fig. 2.2: 誘電体バリア放電の様子 (参考文献 [11] から引用)

挿入した誘電体に蓄積された電荷が電極電圧と逆の電場を作り放電を止める。Fig.2.2 は、誘電体バリア放電の印加電圧と放電によって流れる電流の波形である。印加電圧が立ち上がり始めて約 $1 \mu\text{s}$ 後に放電が起こり、数百 ns 程度のごく短い時間で誘電体に電荷がたまり放電が止まっている様子が分かる。この短い時間では電子温度とガス粒子温度が平衡状態に達することが出来ないため、放電箇所では高温の電子と低温のガス粒子が共存する非平衡状態が形成される。一般にバリア放電の放電箇所の電子温度は 10^4 から 10^5 K 程度とされており、ガス粒子の温度は 700 K に満たない程度とされている。

2.3 作製したイオン源

2.3.1 放電プローブ

作製した放電プローブを Fig.2.3 に示す. 放電プローブの本体部分は 3 種類の Swagelok, バリア放電のためのガラス管を固定するレデュサー (SS-8M0-R-4), He ガスを導入するための T 字管 (SS-400-3TFT), 内部電極を固定するコネクター (SS-100-1-2) を組み合わせた. 放電プローブのガラス管にはパストゥールピペット (マルエムパストゥールピペット S) を切断して用いた. パストゥールピペットの先端の内径は 1.5 mm, 外径は 2.6 mm, 切断部の外径は 7.5 mm である. このパストゥールピペットの切断部を 8 mm 管用のレデュサーに取り付ける際に, その隙間を埋めるためにテフロンシールテープを用いた. パストゥールピペットの先端から 1 cm の部分に, 電圧を印加する外部電極として幅 1 cm のアルミホイルを巻き付けている. 外部電極には高圧交流電源 (TE-HFV1520K-0400, 玉置電子工業) を用いて, 周波数 15 kHz, ピーク間電圧 4 kV の電圧を印加した. 外部電極には高電圧が印加されるにも関わらず, 露出している構造になっていてそのままでは非常に危険である. そこで外部電極に 20 kV の電位差を絶縁することができるポリイミドテープを巻いて安全を確保した. GND に接続する内部電極には直径 1 mm のステンレス棒を用いた. 内部電極の位置を任意に動かせるようにするために, 内部電極は GC 用のセプタムで固定している.

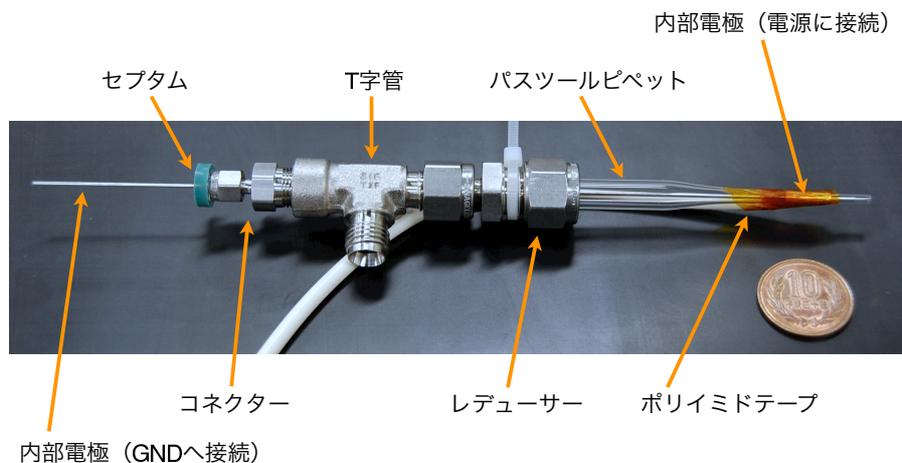


Fig. 2.3: 作製した放電プローブ

2.3.2 放電の様子

製作した放電プローブの外部電極に電圧を印加すると, Fig.2.4 のように放電する. Fig.2.4 より, 内部電極の位置をずらすと, 内部電極の先端 (position) が -10 mm (c) を境に放電の様子の見た目が大きく変わり, -20 mm (a) と -15 mm (b) の時には, 誘電体バリア放電によって生成された低温プラズマがガラス管の外へ噴出している様子がわかる. これは低周波プラズマジェットとよばれ [12],

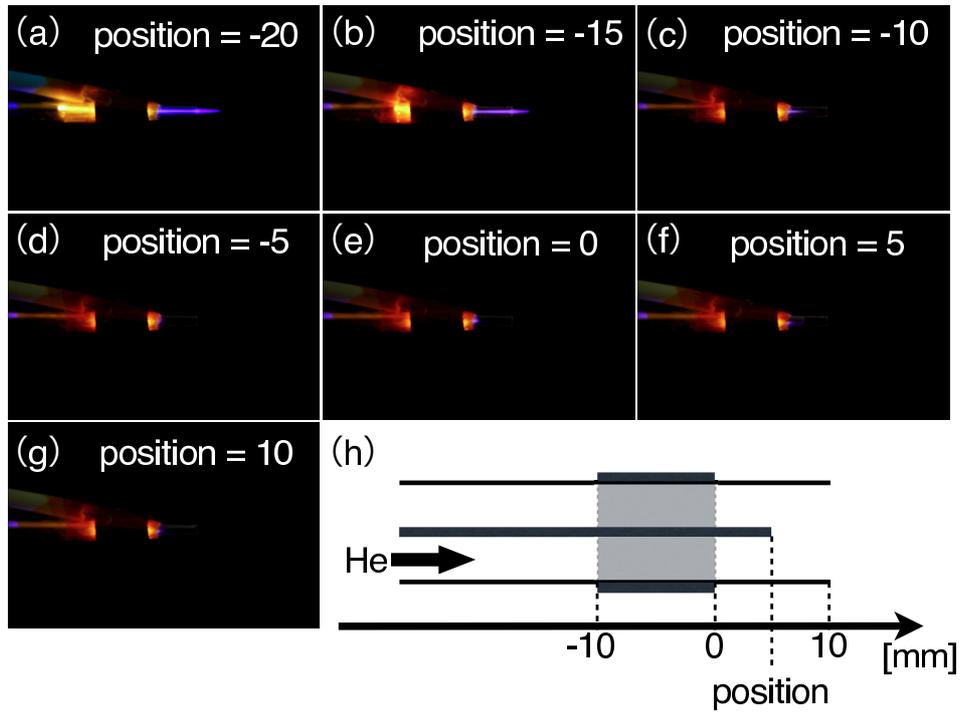


Fig. 2.4: 内部電極位置の変化に伴う放電の様子の変化

このように放電の見た目が変わることから, position がイオン化に何らかの影響を及ぼすことが予想される.

2.3.3 放電プローブの固定

製作した放電プローブを Fig.2.5 のように質量分析装置のイオン源として取り付けて実験を行った. 放電プローブは可動式のステージに固定した. さらにそのステージを質量分析装置本体に固定することで, オリフィスとの水平距離を任意に設定することができる. 試料は Fig.2.6 のようにイオン化部の真下にバイアルを置いて導入した. また, 気化した試料は空気よりも重いので下からファンで気体試料を吹き上げている.

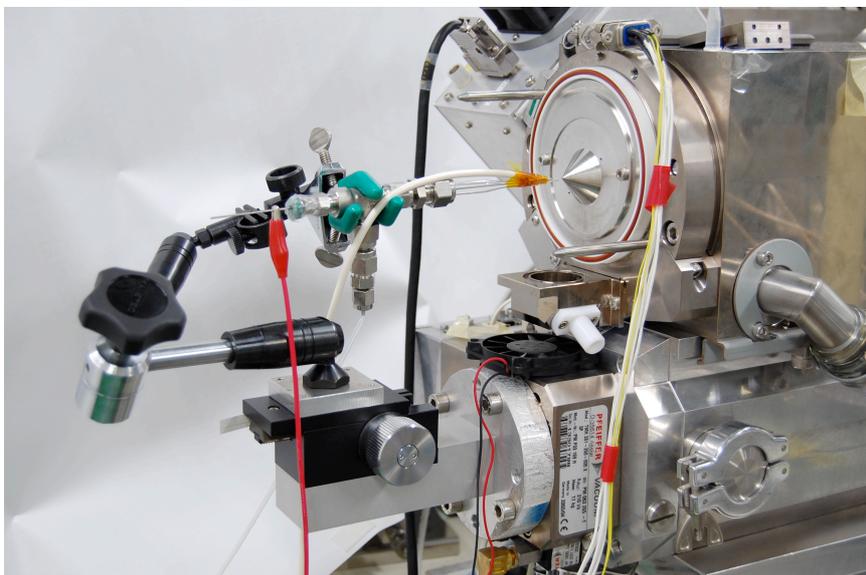


Fig. 2.5: 放電プローブの固定

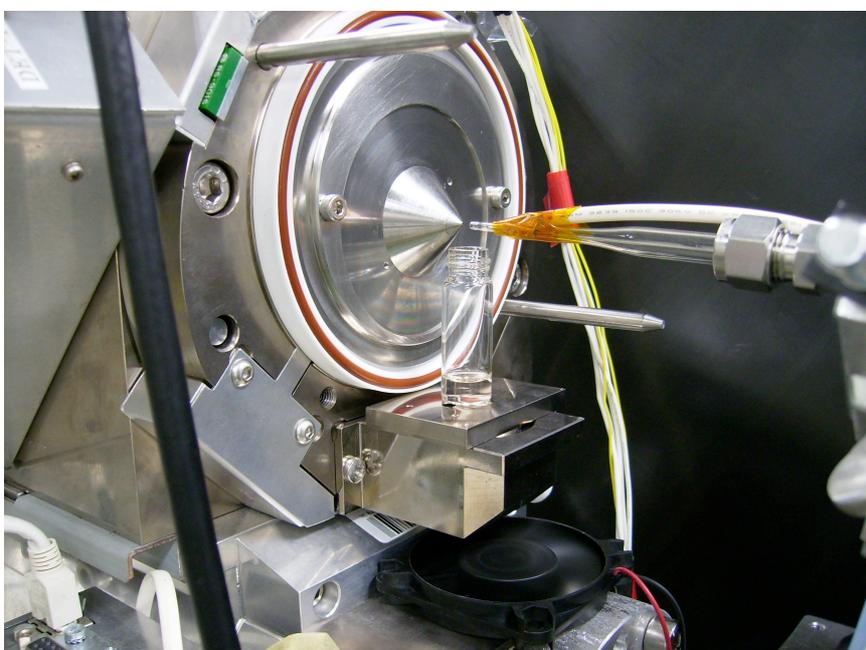


Fig. 2.6: 試料とファンの位置

第3章 装置説明

一般的な質量分析計はイオン源、質量分離部、検出部の3つの部位に分けられる。本研究では研究室で開発したエレクトロスプレーイオン化 (electrospray ionization; ESI) イオン源タンデム飛行時間型 (time-of-flight/time-of-flight; TOF/TOF) 質量分析計, ESI-TOF/TOF のエレクトロスプレーを作製した誘電体バリア放電プローブに取り替えて実験を行った。本研究に用いた装置の概略図を Fig.3.1 に、装置全体の写真を Fig.3.2 に示す。Fig.3.2 の緑の枠で囲まれた部分に製作した誘電体バリア放電プローブを取り付けている。この装置の質量分離部はイオン源から連続的に供給されるイオンを、直交加速して自由飛行させた (MS-1) 後、イオンミラーと呼ばれる反射場中を飛行させる (MS-2) , タンデム飛行時間型である。本来は MS-1 と MS-2 の間にある衝突室でイオンを希ガスと衝突させて解離させ、解離してできたフラグメントイオンの質量から解離する前のイオンの構造情報を得る衝突誘起解離 (collision induced dissociation; CID) の実験を行うことができる装置であるが、本研究では CID の実験は行わないため、衝突室も取り除いている。この章では本研究で用いた TOF 型の分離部の原理を説明した後、差動排気系、分離部および検出器全体の構造について説明する。

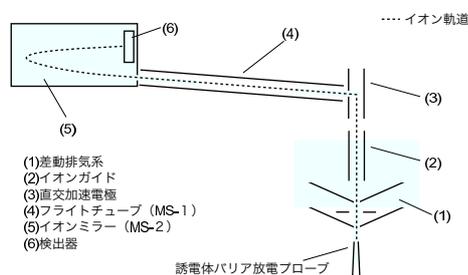


Fig. 3.1: 質量分離部と検出器の概略図

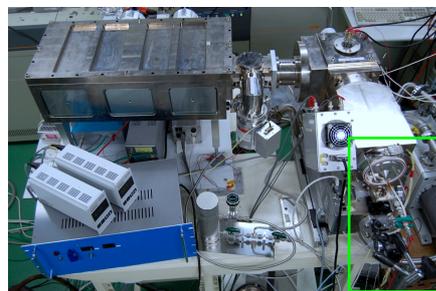


Fig. 3.2: 装置全体の写真

3.1 飛行時間型質量分析計

この節では飛行時間 (Time-of-Flight; TOF) 型の質量分離部の原理について説明する。TOF 型の質量分析計では加速したイオンの飛行時間を計測することでイオンの質量電荷比を知る。

TOF 型では、Fig.3.3 に示すように、加速領域の極板に電圧 V_1 をパルス的に印加することで、質量 m 、電荷 ez (素電荷 e , 価数 z) のイオンを加速する。イオンの速度を v_2 とするとエネルギー保存則

$$ezV_1 = \frac{1}{2}mv_2^2 \quad (3.1)$$

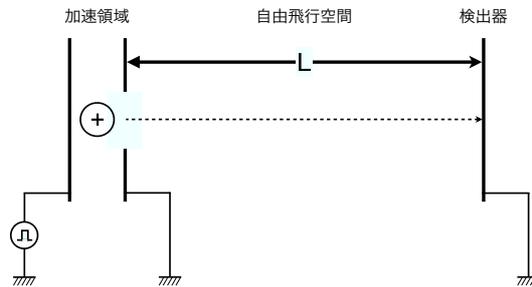


Fig. 3.3: 飛行時間質量分析の原理

が成り立つ。したがって、加速領域の極板に電圧を印加してから、イオンが自由飛行空間 L を飛行して検出器に到達するまでの時間 t_1 は、

$$t_1 = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{1}{2eV_1}} \cdot \sqrt{m/z} \quad (3.2)$$

で与えられる。式 (3.2) より、イオンは質量電荷比 m/z によって分離できることが分かる。

本研究で製作した誘電体バリア放電イオン源は様々な質量を持つイオン群を質量分離部へ連続的に供給する連続イオン源である。イオンの飛行時間を測定するためにはイオンをパルス状に加速する必要がある。連続イオン源と飛行時間型の質量分離部を接続する場合には、直交加速 (Orthogonal Acceleration; OA) と呼ばれる手法を用いる [13]。OA は Fig.3.4 のように、イオン源からのイオンの流れに対して直交方向にパルス電圧を印加することでイオンをパルス状に加速する手法である。本研究で使用した装置も OA を用いて飛行時間を測定する装置である。

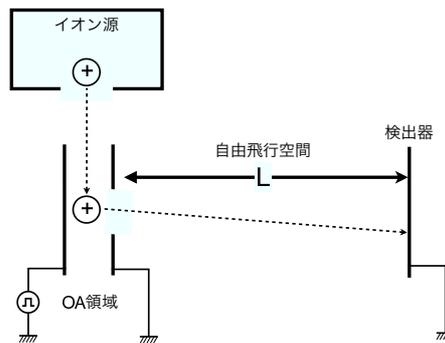


Fig. 3.4: 直交加速

次に、イオンミラーと呼ばれる TOF 型の質量分離部について説明する。本研究では二次曲線場イオンミラーと呼ばれるイオンミラーを用いた。本研究で用いた二次曲線場イオンミラーは Fig.3.5 のように電極間にチップ抵抗を繋いだプリント基板を Fig.3.6 のように組み立てて電圧を印加することで、式 (3.3) のような二次曲線場を作っている。

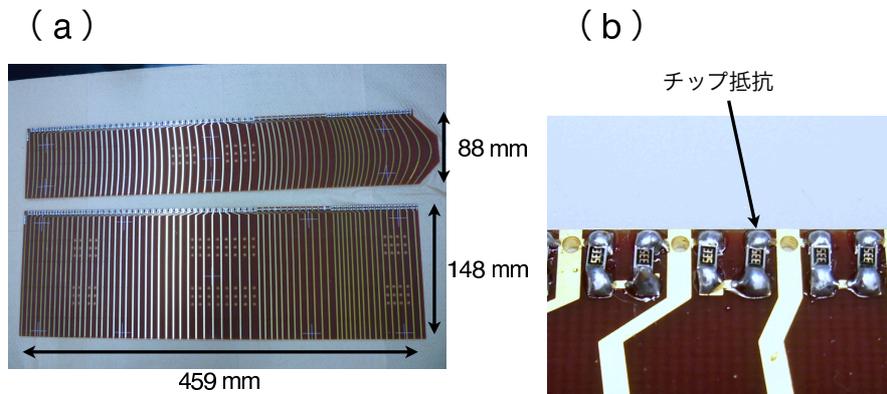


Fig. 3.5: (a) プリント基板と (b) 電極間に埋め込まれたチップ抵抗

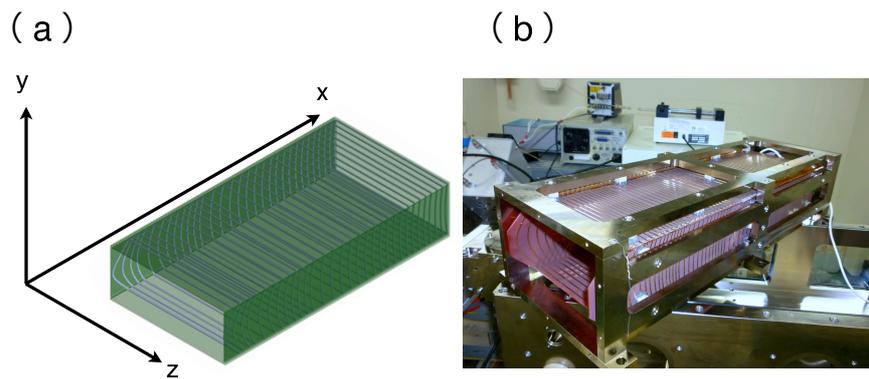


Fig. 3.6: 組み立てたイオンミラーの (a)CAD 図と (b) 写真

$$V_2(x) = \alpha x^2 \quad (\alpha = \text{const.}) \quad (3.3)$$

ここで, x はイオンミラーの深度, $V_2(x)$ は x における電位である. この二次曲線場をイオンは Fig.3.7 のように飛行する. したがって, 二次曲線場イオンミラー内のイオンの運動方程式は,

$$m \frac{d^2 x}{dt_2^2} = -e z \cdot 2\alpha x \quad (3.4)$$

である. これを時刻 $t_2 = 0$ に $x = 0$ へ, 速さ v_2 で入射してきたイオンについて解くと,

$$x = v_2 \sqrt{\frac{1}{\lambda}} \sin \sqrt{\lambda} t_2 \quad (3.5)$$

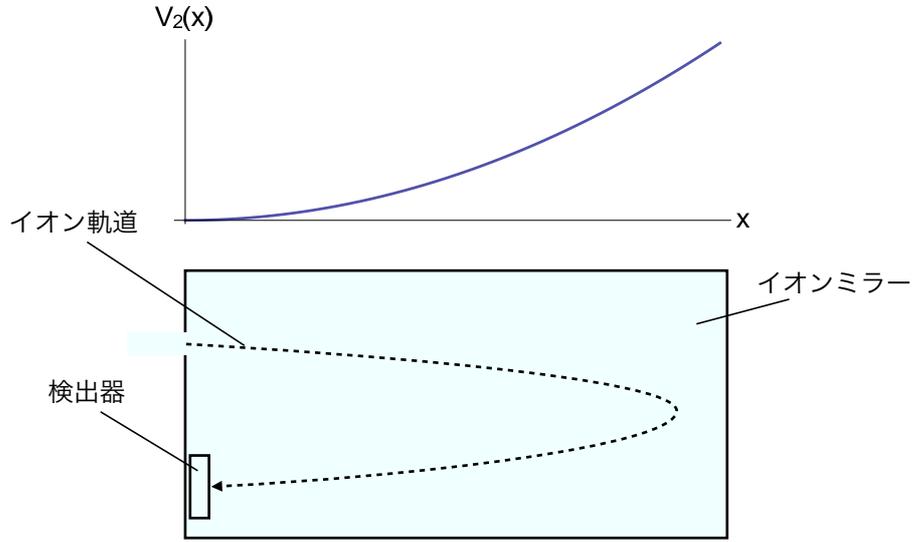


Fig. 3.7: イオンミラー内の電位とイオン軌道

となる。ここで、

$$\lambda = 2e\alpha \frac{z}{m} \quad (3.6)$$

である。したがって、このイオンがイオンミラーで反射して $x = 0$ の検出器に到達するまでの飛行時間 t_2 は、

$$t_2 = \pi \sqrt{\frac{1}{2\alpha e}} \sqrt{m/z} \quad (3.7)$$

で与えられ、自由飛行の飛行時間 t_1 と同じく、イオンは質量電荷比 m/z によって分離できることが分かる。さらに、 t_2 は初期速度 v_2 によらないことが分かる。CID ではイオンを希ガスに衝突させるため、生成するフラグメントイオンは質量が同じものでも速さにばらつきが出てしまう。しかし、二次曲線場のイオンミラーを用いれば、イオンミラーに同時に入ってきた同じ m/z のイオンを同時に検出器に到達させることができる。

本実験では、イオンが加速されてから検出されるまでの時間 T を計測し、質量が既知の試料の飛行時間のデータと式 (3.8) を用いて較正することで測定試料の質量スペクトルを得た。

$$\begin{aligned} T &= t_1 + t_2 + B \\ &= A\sqrt{m/z} + B \quad (A, B = \text{const.}) \end{aligned} \quad (3.8)$$

定数 B は電気回路の応答時間に由来する定数である。

3.2 イオン導入部と検出器

この節では差動排気系とイオンガイドからなるイオン導入部と、イオンを検出する検出部について説明する。

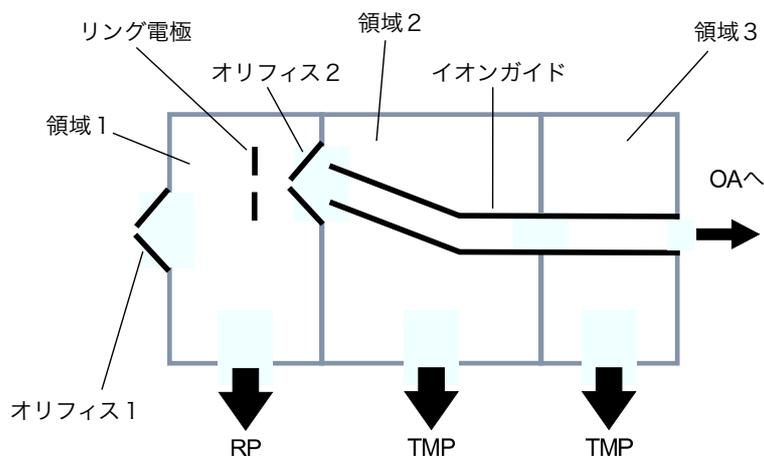


Fig. 3.8: 差動排気系

3.2.1 差動排気系

生成されたイオンが通るための小さな穴（オリフィス）を一緒に通ってきた大気が質量分離部に導入しては質量分離部の高真空を保てない。そこで、小さな穴を格段に設け、その間をロータリーポンプ（rotary pump; RP）やターボ分子ポンプ（turbo molecular pump; TMP）などの真空ポンプで引くことで、段階的に真空度を上げていく。本研究で用いた装置の模式図を Fig.3.8 に示す。領域1は約 260 Pa, 領域2 は約 0.2 Pa, 領域3 は約 5.0×10^{-3} Pa で、OA 領域は約 7.0×10^{-5} Pa の高真空である。

3.2.2 イオンガイド

本研究で用いたイオンガイドは、4本の半径 3.0 mm の柱状電極を、内接円が 2.6 mm になるよう等間隔でかつ中心軸に沿って平行に配置したものである。これら4本の電極に、それぞれ隣り合う電極とは 180 度ずつ位相の異なる振幅 50 V, 周波数 2.2 MHz の正弦波電圧を印加し、中心軸周りに誘起した振動電場で中心軸に沿って入射したイオンの動径方向の運動を封じ込めてイオンが散逸することなく出口まで導く。また、中性の粒子が質量分離部に侵入しないよう、イオンガイドを途中で曲げる工夫が施されている。

3.2.3 検出器

検出器にはマイクロチャンネルプレート（micro channel plate; MCP）を用いている。MCP とはそれぞれが連続ダイノード電子増倍管として作用する多数の微細な管を密集させた薄いプレートである。荷電粒子や高速の中性粒子、または光子がプレートに入射すると二次電子が射出され、その二次

電子がダイノードと印加電圧によって連鎖的に増幅されプレートの反対側から増幅された電子が射出される。

本研究では F1943-02（浜松ホトニクス）を用い、1.7 kV の電圧を印加した。

第4章 イオン源の最適化

この章では、製作したイオン源で、よりイオン強度が強く、フラグメンテーションが少ないスペクトルが得られる条件を探す。本研究では、次の2つをパラメータとして評価した。まず1つ目はイオン強度に効くと考えられるオリフィスと放電プローブとの距離である（4.5節）。2つ目は内部電極の位置である（4.6節）。内部電極の位置を変化させるとイオン化の際の解離の様子が変化するという報告があるため [15] 評価の対象とした。評価したパラメータを Fig.4.1 にまとめる。

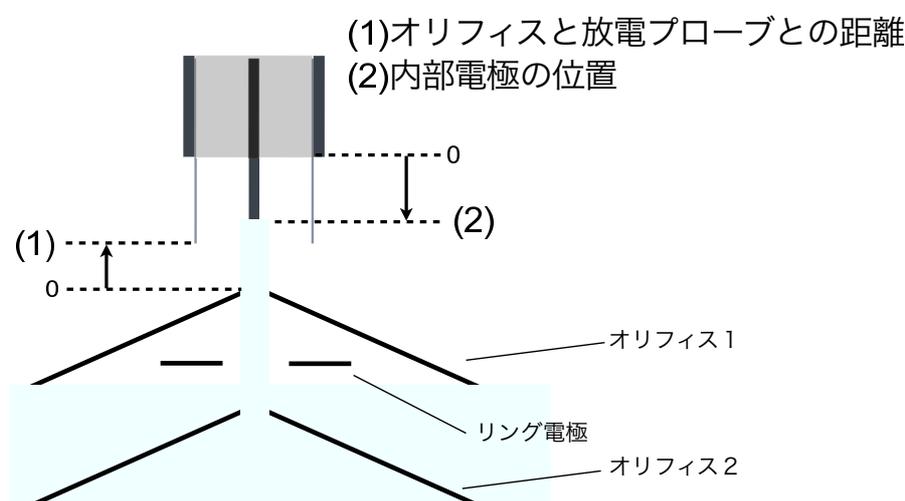


Fig. 4.1: 評価したパラメータ

4.1 予備実験

放電プローブの電源に前述の電源を用いる前に、研究室で独自に製作した電源 [14] を用いて 1 kV_{pp} , 100 kHz を誘電体バリア放電プローブの外部電極に印加して誘電体バリア放電が起こることを確認した。さらに、Fig.4.2 のようにイオン源のオリフィスに放電プローブとアセトンをしみ込ませた綿棒を近づけると Fig.4.3 のように、アセトンのプロトン付加イオンとアセトンのダイマーのプロトン付加イオンを確認することができた。しかし、Fig.4.2 のように放電プローブを手を持った状態では再現性が保証できない。また、ここで用いた高圧電源 1 kV_{pp} , 100 kHz も本来は数百 kHz から 1 MHz で使用するものであったため、 100 kHz では電圧が安定しないという問題があった。

そこで以下では、放電プローブを装置本体に固定し、電源もより安定した高圧交流電源 (TE-HFV1520K-0400, 玉置電子工業) を用いて実験を行った。

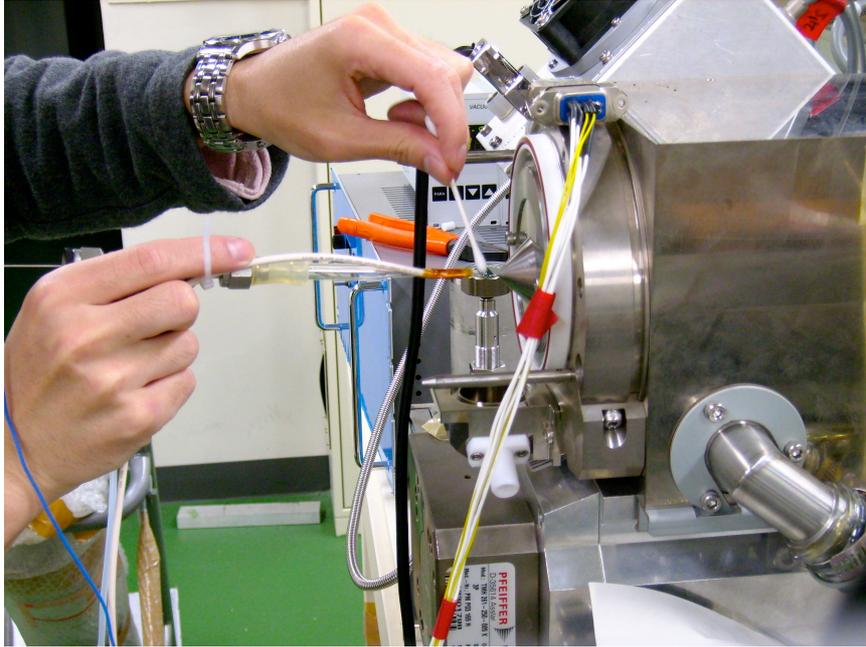


Fig. 4.2: イオン化確認の際の実験状況

4.2 実験条件

この章の実験では特に断りのない限り、差動排気系のオリフィス1, リング電極, オリフィス2の電圧は, それぞれ 65.5 V, 95 V, 37 V とした. OA では 5 kV でイオンを加速し, イオンミラーの入り口を GND, イオンミラーの一番奥の電位を 6 kV とした. MCP の印加電圧は 1.7 kV である.

得られた値は, 式 (4.1) で表される不偏分散 u^2 の平方根 u を誤差としてエラーバーをつけた.

$$u^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \quad (4.1)$$

ここで n は試行数で, 今実験では同じ条件で3回ずつ行ったので $n = 3$ である. X_i は各測定で得られた値, \bar{X} は X_i の平均である.

4.3 イオン源の最適化

イオン強度の評価には安定してプロトン付加イオンが観測できるピリジンを, フラグメントイオン強度の評価には安定してプロトン付加イオンとフラグメントイオンが観測できる酢酸を用いた. ピリジンと酢酸の構造式と分子量 (molecular weight; MW) を Fig.4.4 に示す. ピリジンと酢酸のスペクトルを Fig.4.5 と Fig.4.6 に示す. ピリジンのスペクトルには $[M + H]^+$ (m/z 80) が確認できる. 酢酸のスペクトルには $[M + H]^+$ (m/z 61) と, CH_3CO^+ (m/z 43) のピークが確認できる. 他にも, m/z 42 や m/z 59 などの再現しないピークも確認できる.

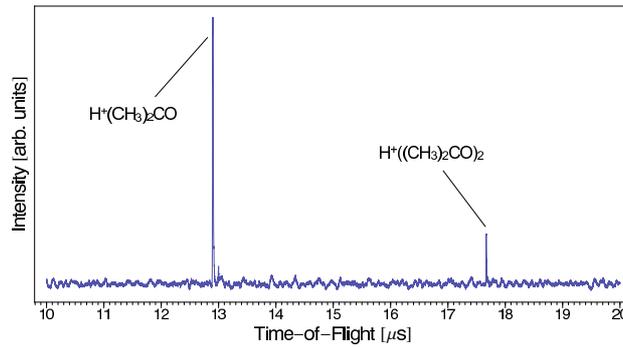


Fig. 4.3: アセトンのイオン化を確認

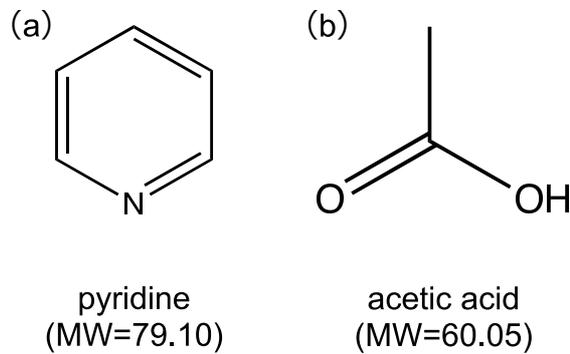


Fig. 4.4: 評価に用いた試料 (a) ピリジン (b) 酢酸

4.4 イオン強度

本研究で得られた TOF スペクトル (Fig.4.7) は横軸が飛行時間, 縦軸は MCP で増幅された二次電子電流をオシロスコープ内の 50Ω のカップリング抵抗で電圧に変換したもの (V) である. したがって,

$$V(t) \propto n(t) \quad (4.2)$$

ここで, $n(t)$ は飛行時間 t から $t + \delta t$ の間に検出器に到達したイオンの数である. 理想的には質量電荷比が同じイオンの飛行時間のピークに幅はないはずである. しかし, Fig.4.7 の点線で囲まれたピークには拡大すると数 ns 程度のピーク幅が生じていることが確認できる. このピーク幅はイオンの初期エネルギー分布や加速部分でのイオンの広がりなどによるものである. TOF スペクトルやキャリブレーションした後の質量スペクトルの縦軸は慣例として Intensity と表記するが, より正確にイオン強度を議論する場合には,

$$N(t_i) = \int_{t_i - \Delta t/2}^{t_i + \Delta t/2} n_i(t) dt \quad (4.3)$$

$$\propto \int_{t_i - \Delta t/2}^{t_i + \Delta t/2} V_i(t) dt \quad (4.4)$$

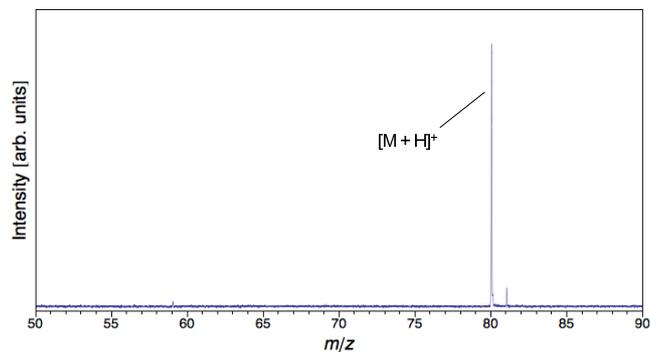


Fig. 4.5: ピリジンの質量スペクトル

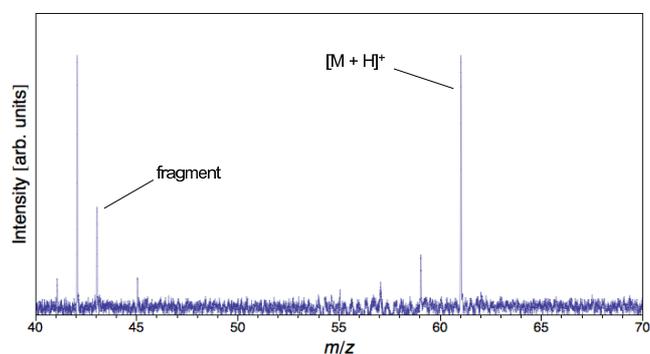


Fig. 4.6: 酢酸の質量スペクトル

より, Fig.4.7 の塗りつぶされた面積の比で議論する必要がある. 本章のこれ以降でイオン強度と呼ぶ場合は式 (4.4) のように面積を計算した値を示すものとする.

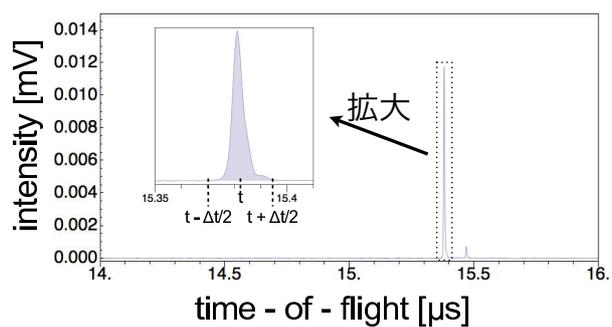


Fig. 4.7: イオン強度の説明

4.5 〈実験〉オリフィスと放電プローブとの距離

イオン源は感度が高いことが望ましい。放電プローブをオリフィスから遠ざけると、イオン強度が弱くなることが直感的に考えられる。

内部電極の位置を+5 mm に固定し、オリフィスと放電プローブとの距離を変化させてスペクトルを取得した。

4.5.1 イオン強度

直感的に、放電プローブをオリフィスから遠ざければ遠ざける程、イオン強度が弱くなることが期待される。実際に、分子イオン強度のオリフィス-放電プローブ間距離依存のグラフ (Fig.4.8) を見るとそのようになっているのが分かる。ただし、1 mm と 3 mm では強度があまり変化しておらず、3 mm までは十分量の He^* が供給されていると考えられる。

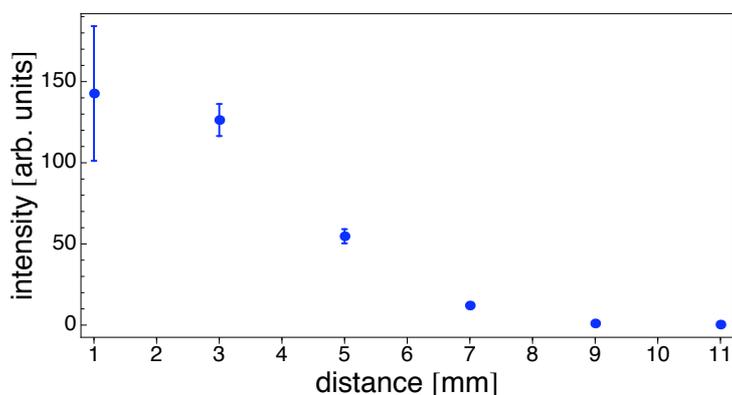


Fig. 4.8: イオン強度のオリフィス-放電プローブ間距離依存

4.5.2 フラグメントイオン強度

酢酸のプロトン付加イオン $[\text{M} + \text{H}]^+$ の強度 (I_M) と、フラグメントイオン CH_3CO^+ の強度 (I_F) の強度比 (I_F/I_M) のオリフィス-放電プローブ間距離依存のグラフを Fig.4.9 に示す。オリフィスと放電プローブの距離が 7, 9, 11 mm ではイオン強度が弱く、フラグメントイオンのピークが確認できなかった。得られた結果では、フラグメント強度のオリフィス-放電プローブ間距離依存は認められない。

4.6 〈実験〉内部電極の位置

オリフィスと放電プローブとの距離を 3 mm に固定し、内部電極の位置を変化させてスペクトルを取得した。

4.6.1 イオン強度

分子イオン強度の内部電極依存のグラフを Fig.4.10 に示す。position=5 mm のときにイオン強度が最大で、安定していることが分かる。また、-10 mm でイオン強度が極小になっている。Fig.2.4 で

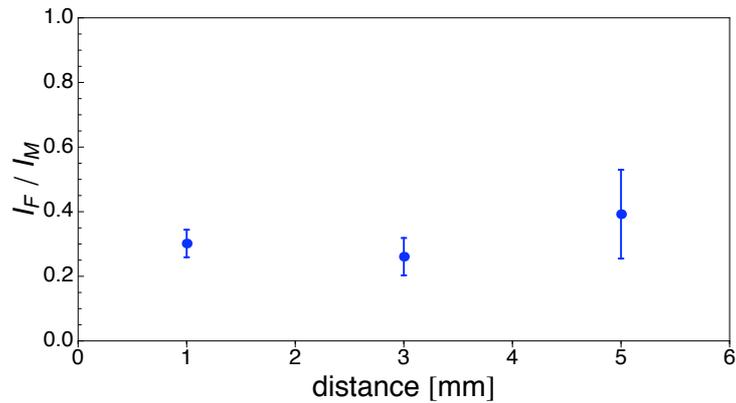


Fig. 4.9: フラグメント強度のオリフィス-放電プローブ間距離依存

示したように -10 mm を境に放電の状態が大きく変わりを考えると, -10 mm の前後ではイオン化の機構も異なる可能性が示唆される.

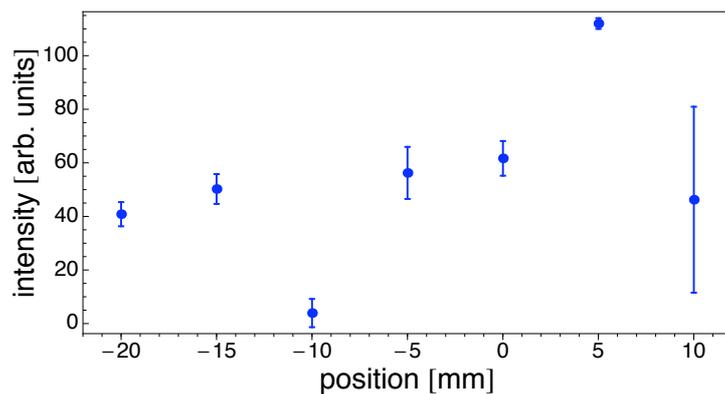


Fig. 4.10: イオン強度の内部電極位置依存

4.6.2 フラグメントイオン強度

分子イオンとフラグメントイオンの強度比の内部電極依存のグラフを Fig.4.11 に示す. フラグメント強度の内部電極位置依存は認められない. これは position = -15 mm や -20 mm のように, 外部電極と内部電極が離れるにつれてフラグメントイオン強度が強くなるという参考文献 [15] の主張と異なる. その考察として, 外部電極と内部電極が離れると position 軸方向の電場の傾きが大きくなるため放電部のイオン種がガラス管の外まで出てくるためだと主張している. 参考文献ではトリニトロトルエンを用いた負イオンの測定がなされており, 試料も固体であるので, この結果と直接比較することは出来ない. しかし, これらのことから, フラグメント強度の内部電極位置依存が, 試料によって異なる特徴をもつ可能性が考えられる.

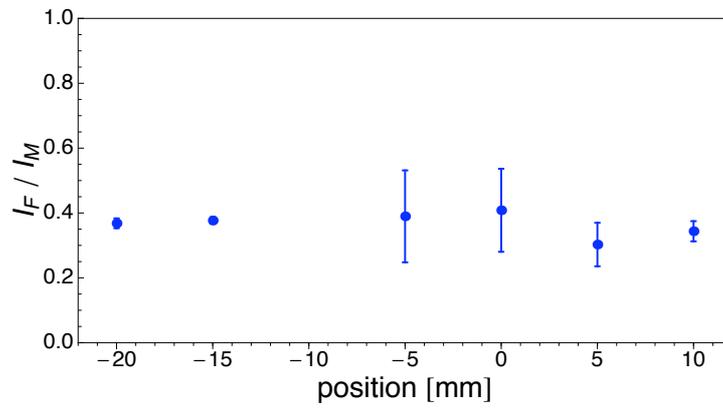


Fig. 4.11: フラグメント強度の内部電極位置依存

4.7 イオン源の最適条件

これらの結果より、オリフィスと放電プローブの距離を 3 mm, 内部電極の位置を position=5 mm のときに、イオン強度が最大で最適であると判断した。

第5章 〈実験〉既知試料の測定

4章の結果よりオリフィスと放電プローブの距離を 3 mm, 内部電極の位置を position=5 mm で以下の実験を行った。

ただし, オリフィスとリング電極の電圧を変化させると感度がよくなり, なおかつ酢酸のフラグメントイオンを大幅に減らすことができたので, 以降の実験のオリフィス1, レンズ電極, オリフィス2の電圧はそれぞれ, 38 V, 70 V, 37 V とした. Fig.5.1 にオリフィスとリング電極の電圧を変化させた時の (a) I_M と (b) I_F/I_M の変化を示す. 横軸は (オリフィス1の電圧, リング電極の電圧) を示しており, オリフィス2の電圧は 37 V で一定である. オリフィス1とリング電極の印加電圧の差が 30V の時に I_M が大きくなる傾向にある. また, オリフィス1の電圧が小さい方が I_F/I_M は小さくなる傾向にある. 一般的に, オリフィス1とオリフィス2の電位差が大きくなると, Fig.3.8 の領域1での試料分子イオンと中性粒子との衝突が活発になり, フラグメンテーションが促進することが知られている. 実際に Fig.5.1 ではそのような傾向が確認できる. I_M が大きく, I_F/I_M が小さい条件として, オリフィス1, レンズ電極, オリフィス2の電圧はそれぞれ, 38 V, 70 V, 37 V とした.

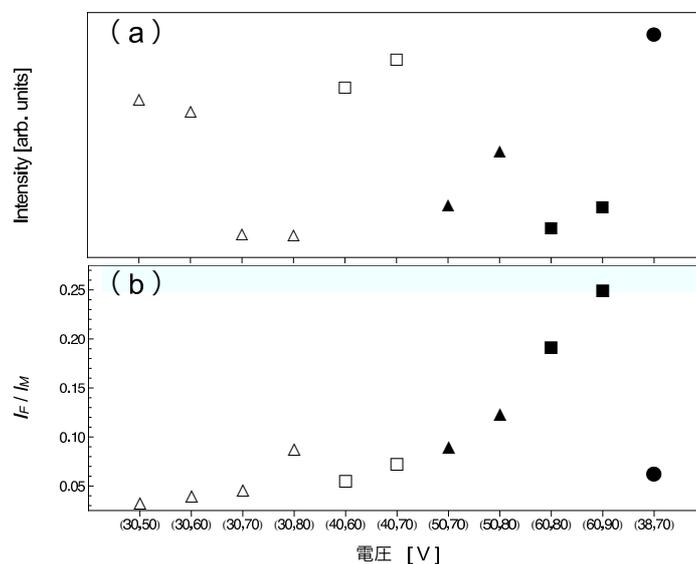


Fig. 5.1: オリフィス1とリング電極電圧を変化させた時の (a) I_m と (b) I_F/I_M の推移

この条件における酢酸のスペクトルを Fig.5.2 に示す.

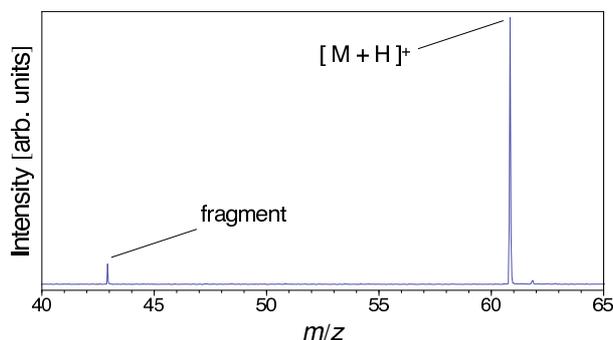


Fig. 5.2: オリフィスとレンズ電極の電圧を調整した後の酢酸の質量スペクトル

5.1 単一試料

測定した試料を Fig.5.3 に示す.

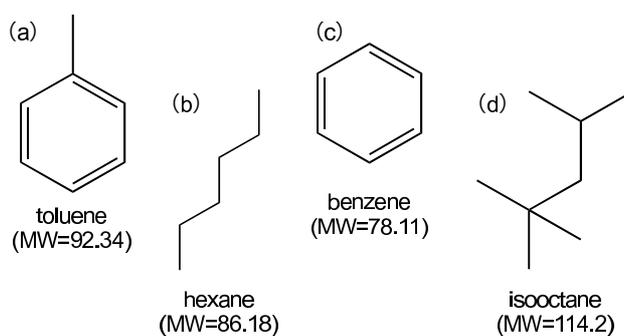


Fig. 5.3: 測定した試料 (a) トルエン (b) ヘキサン (c) ベンゼン (d) イソオクタン

5.2 得られたスペクトル

まず、イオン化部に特に試料を近づけない状態で取得した、バックグラウンドのスペクトルを Fig.5.4 に示す. Fig.5.4 は晴天日に取得したスペクトルである. これに対して Fig.5.5 に示す雨天日に取得したバックグラウンドのスペクトルには m/z 55, 73, 91 など、質量数が 18 間隔の非常に強いピークが確認できることが分かった. Fig.5.4 にもこれらのピークは認められるが、Fig.5.5 の方が圧倒的にピーク強度が大きい. これらは、質量数が 18 間隔であることや参考文献 [4], 雨天日に得られたスペクトルのほうがピーク強度が強いことより、水のクラスター $[(H_2O)_nH]^+$ であると考えられる.

晴天日に取得した、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、イソオクタンのスペクトルを Fig.5.6 から Fig.5.9 に示す.

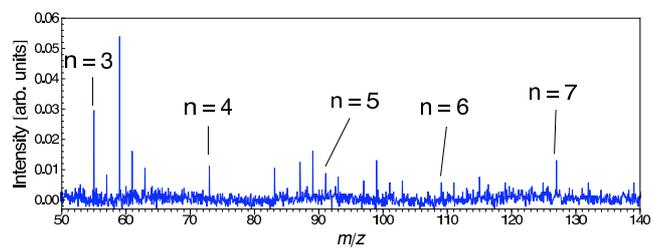


Fig. 5.4: バックグラウンド (晴天日)

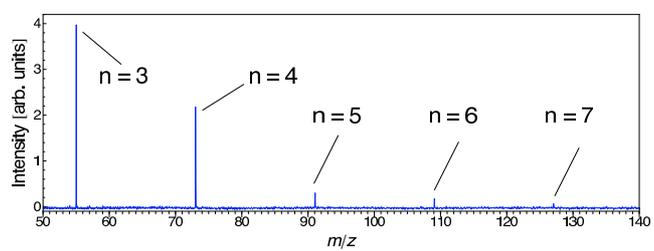


Fig. 5.5: バックグラウンド (雨天日)

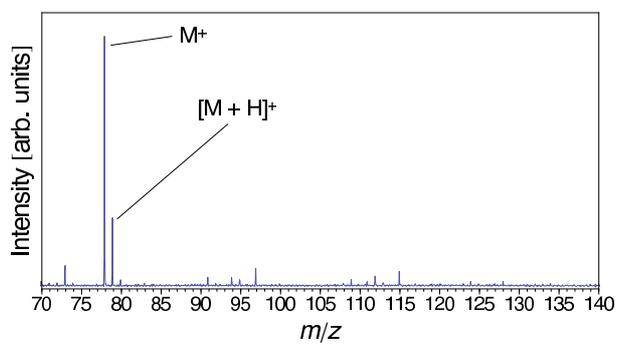


Fig. 5.6: ベンゼンの質量スペクトル

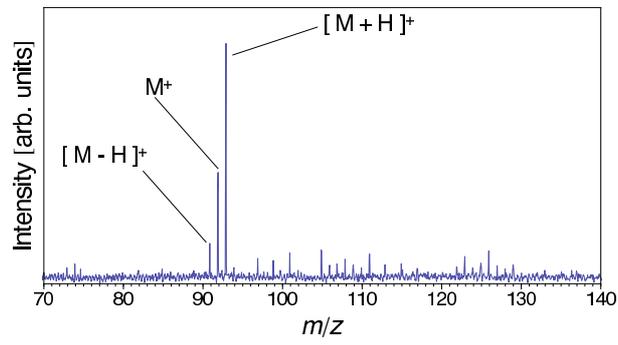


Fig. 5.7: トルエンの質量スペクトル

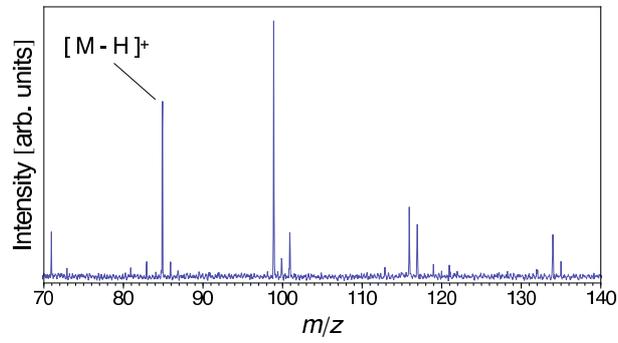


Fig. 5.8: ヘキサンの質量スペクトル

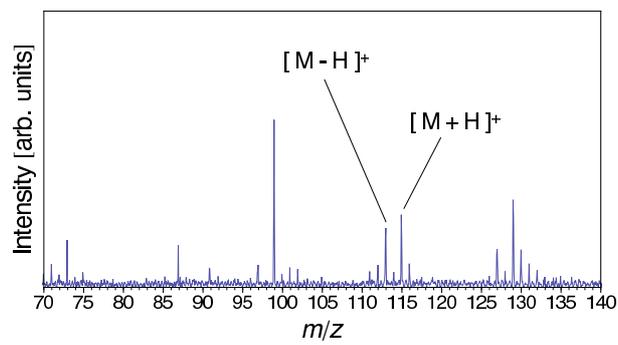


Fig. 5.9: イソオクタンの質量スペクトル

5.3 考察

5.3.1 $M^{+\bullet}$

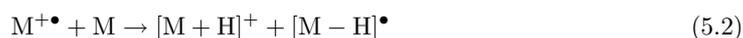
ベンゼンとトルエンでみられる, M^+ は反応 (5.1) で表される, ペニングイオン化によって生成したものと考えられる.



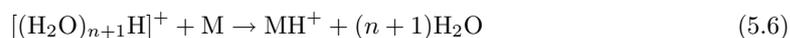
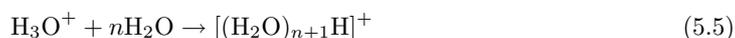
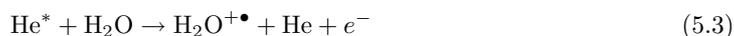
5.3.2 $[M + H]^+$

ベンゼン, トルエン, イソオクタンさらにはピリジンと酢酸の分析でみられる $[M + H]^+$ は, 以下の2つのイオン化メカニズムが考えられている.

まず1つ目は, ペニングイオン化によって生じた $M^{+\bullet}$ から他の試料分子 M が水素原子を奪う反応で, 反応 (5.2) で表される [3].



もう1つは, 大気中の水がクラスターを生成し, そのクラスターから試料分子がプロトンを奪うという反応で, 反応 (5.3) から反応 (5.6) で表される [4].



ここで, 反応 (5.6) で試料にプロトンを与えるとされる水クラスターが Fig.5.4 や Fig.5.5 で確認される. このことより, $[M + H]^+$ が大気中の水分の影響で生成される可能性は十分にあると考えられる.

もし, $[M + H]^+$ の生成が大気中の水の影響のみであれば, 雨天日の $[M + H]^+$ の強度は, 晴天日の $[M + H]^+$ よりも強い可能性が考えられる. Fig.5.10 にトルエンとベンゼンの晴天日と雨天日のスペクトルを示す.

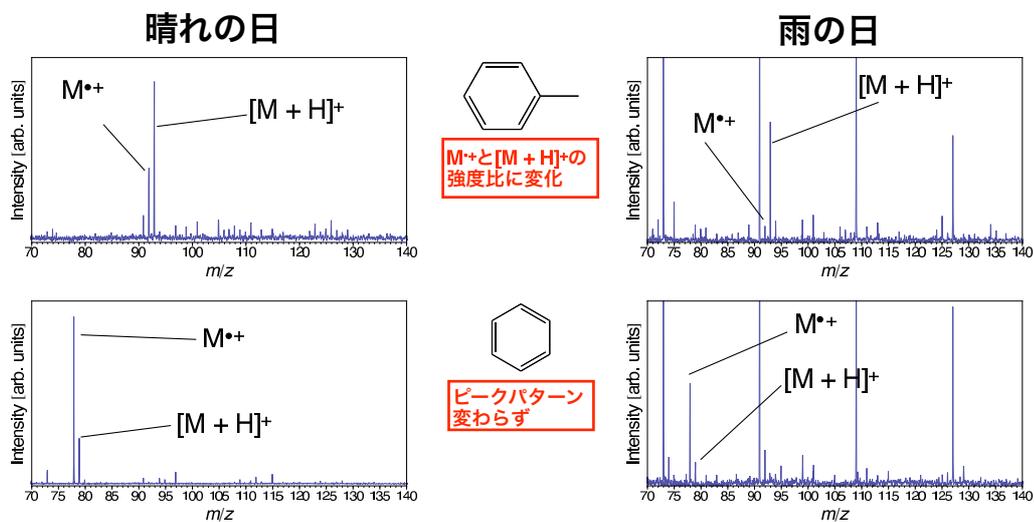


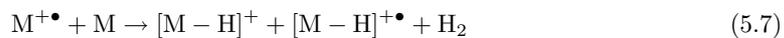
Fig. 5.10: トルエンとベンゼン

トルエンは予想通り、 $M^{\bullet+}$ に対する $[M + H]^+$ のイオン強度は晴天日より雨天日の方が大きいことが分かる。これはトルエンの $[M + H]^+$ が大気中の水分の影響で生成している可能性を示唆する。しかしながら、ベンゼンは晴天日と雨天日で $M^{\bullet+}$ と $[M + H]^+$ の強度比に大きな違いはない。

以上のことをふまえると、同じプロトン付加イオンでも異なるイオン化メカニズムで生成されている可能性があることが分かる。

5.3.3 $[M - H]^+$

$[M - H]^+$ に対しては、ペニングイオン化によって生じた $M^{\bullet+}$ と他の試料分子 M から水素原子が1つずつ取れて水素分子を生成する反応で、反応 (5.7) で表される反応が考えられている [9].



5.4 混合試料

上の4種類を同量ずつ混合した試料のスペクトルを Fig.5.11 に示す。

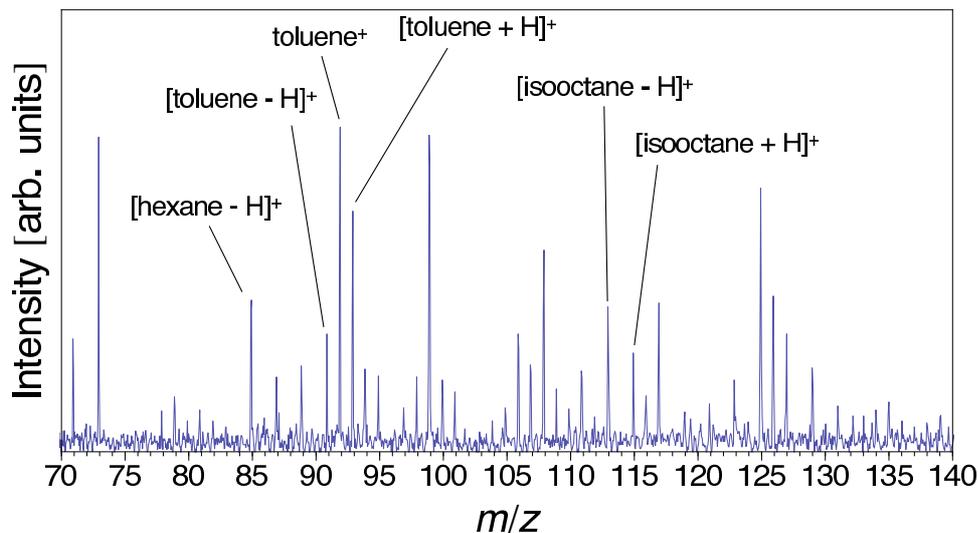


Fig. 5.11: 混合試料の質量スペクトル

試料を混合することにより、スペクトルが非常に煩雑なものになっている。

まず, Fig.5.6 でははっきりと確認できたベンゼンのイオンが確認できない. これについて, 蒸気圧の関係でイオン化部に供給されるベンゼンの量が少ないのではないかと予想したが, Table5.1 に示すようにベンゼンの蒸気圧が他の試料と比べて特に小さいということはない.

Table 5.1: 試料の蒸気圧 [16]

試料	蒸気圧 (気温)
トルエン	30 mmHg (26.03 °C)
ヘキサン	151.3 mmHg (25 °C)
ベンゼン	100 mmHg (26.08 °C)
イソオクタン	50 mmHg (25.28 °C)

単一試料の時には観測できたベンゼンが観測できなかったのに対して, m/z 108 や m/z 125 など単一試料の時には観測できなかったピークが存在する. このことより, 他の試料分子と反応し別の生成物が生じる反応が起こっている可能性が考えられる.

次に, 単一試料を測定した質量スペクトルに対して全体的に S/N が悪くなっている. このことと先述した別の生成物が生じる反応の可能性を考え合わせると, 別の生成が生じる反応には, 例えば He^* や水など, 試料のイオン化に携わると考えられる物質を消費し, 試料が十分にイオン化されない可能性が考えられる.

いずれの考察にせよ, 単一試料のイオン化メカニズムも十分に解明出来ていない状態では仮定の域

を出ない. 誘電体バリア放電で混合試料を分析するには, まずは単一試料におけるイオン化メカニズムをより深く追求することが必要であろう.

第6章 〈実験〉ガソリンの測定

応用として有機化合物の混合物であり、危険物であるガソリン（レギュラーガソリン、エネオス）のスペクトル測定を行ったので、実際に得られたスペクトルを Fig.6.1 (a) に示す。さらに、ガソリンの標準品（90#, Fanyuan Inc., Liaoning, China）の成分のデータを Fig.6.1 (b) に示す [17]。ガソリ

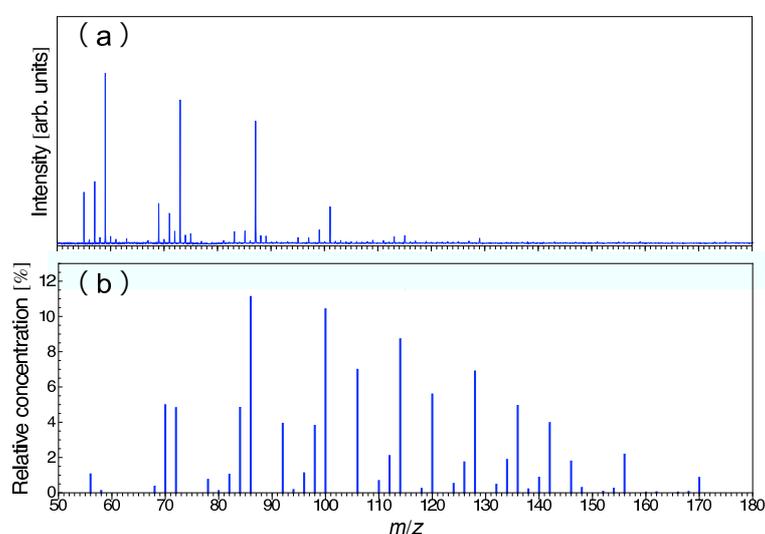


Fig. 6.1: (a) ガソリンのスペクトルと (b) 標準品 90# の成分の質量スペクトル（参考文献 [17] をもとに作製）

ンはメーカーや土地や季節で組成が異なるため、直接の比較は出来ないが、明らかに異なる。

測定で得られたスペクトル Fig.6.1 (a) には、多く存在するはずの m/z 100 以上のピークがほとんど見られない。このことは誘電体バリア放電が高質量側の試料をイオン化できていないこと、もしくは高質量側の試料が解離してしまっていることを示す。

前者の場合は、蒸気圧の影響が考えられる。つまり、ガソリンの主成分であるアルカン ($C_nH_{2(n+1)}$) は n が大きくなるほど蒸気圧が小さくなる。したがって、イオン化部の試料の密度は、低質量のものが大きく、高質量のものが小さいため低質量側のイオン強度が大きいことが考えられる。また、Fig.6.1 に見える主要なピークは、 m/z 59, 73, 87 など、アルカンにプロトンが付加した m/z にみられる。しかし、第5章で測定したアルカンのヘキサンではプロトン付加イオンが確認できない (Fig.5.8)。このことを考えると、Fig.6.1 に見える m/z 87 のピークは Fig.6.1 (b) のヘキサン (m/z 86) がプロトン付加でイオン化したものとは考えにくい。

したがって、今回得られた Fig.6.1 のピークは主に高質量側のピークが解離して出来たイオンだと考えられるが、4種類の炭化水素を混合させただけでも、Fig.5.11のように煩雑になっている状態なので、ガソリンのピークを同定するのは現時点では難しい。これについても再現性を含め、更なる検討が必要である。

第7章 まとめ

製作した誘電体バリア放電プローブを用いて有機溶媒である、アセトン、ピリジン、酢酸、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、イソオクタンをイオン化を確認した。試料分子由来のイオンは $M^{\bullet+}$, $[M + H]^+$, $[M - H]^+$ の3種類が確認できた。 $M^{\bullet+}$ 以外のイオンの生成は単純なペニングイオン化のみでは説明がつかない。ペニングイオン化で生成した試料分子イオンと別の試料分子との相互作用でのイオン化や大気中の水分の影響を受けたイオン化等様々な可能性が考えられ、かつ、それらが競合して働いていることも示唆された。

既知試料の混合物やガソリンの質量スペクトルを見る限り現段階では筆者が製作した誘電体バリア放電イオン源は実用からほど遠い段階にある。今後の課題は、まずどのような条件またはメカニズムでイオンが生じているのかを追求する必要がある。それはさらには今回製作した誘電体バリア放電イオン源よりも優れた、大気圧で励起種を用いて試料をイオン化する手法の開発へとつながるかもしれない。

参考文献

- [1] T. Ichihara, S. Uchida, M. Ishihara, I. Katakuse, M. Toyoda, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **2008** Vol. 55, No. 6, 363
- [2] J. H. Gross, 「Mass Spectrometry」
- [3] K. Hiraoka, S. Fujimaki, S. Kambara, H. Furuya, S. Okazaki, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2004** , 18 ,2323
- [4] R. B. Cody, J. A. Laramée, J. M. Nilles, H. D. Durst, *JEOL News* **2005** , 40(1) , 8
- [5] L. C. Chen, A. Suzuki, K. Mori, O. Ariyada, K. Hiraoka, *Chemistry Letters*, **2009**, Vol. 38, No. 6
- [6] L. C. Chen, Y. Hashimoto, H. Furuya, K. Takekawa, T. Kubota, K. Hiraoka *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2009**, 23, 333
- [7] M. Ukai, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **2009**, Vol. 57, No. 6, 393
- [8] N. Kouchi, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **2009**, Vol. 57, No. 6, 387
- [9] K. Hiraoka, H. Furuya, S. Kambara, S. Suzuki, Y. Hashimoto, A. Takamizawa, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2006** , 20 ,3213
- [10] *NIST Chemistry WebBook* (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>)
- [11] T. Nozaki, *J. Plasma Fusion Res.* **2009** Vol. 85, No. 1, 46
- [12] K. Kitano *et al.*, *J. Plasma Fusion Res.* **2008** Vol. 84, No. 1, 19
- [13] J. H. J. Dawson, M. Guilhaus, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1989** 3, 155
- [14] 三原淳史 , 「イオントラップを駆動するための高電圧矩形波発生器の開発および性能評価」 , **2007**
- [15] J. D. Harper, N. A. Charipar, C. C. Mulligan, X. Zhang, R. G. Cooks, Z. Ouyang, *Anal. Chem.* **2008** 80, 9097
- [16] 浅原照三ほか編, 「溶剤ハンドブック (講談社)」
- [17] J. Wang, B. Yang, Y. Li, Z. Tian, T. Zhang, F. Qi, K. Nakajima, *Int. J. Mass. Spectrom.*, **2007** 263, 30

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、この研究テーマを提案していただき、また研究全般に関して多くのご指導をいただきました。石原盛男先生には、実験結果の考察をするにあたって貴重なご意見をいただきました。研究員の新聞秀一さんには、質量分析や研究活動について全く無知であった私を強力にサポートしていただきました。工学研究科の長尾博文さんには、実験装置について多くのご指導をいただきました。質量分析グループのスタッフの皆様、学生の皆様には研究活動全般において多くのご協力をいただきました。また、開発されて間もない誘電体バリア放電イオン源を見学させていただきました山梨大学クリーンエネルギー研究センターの平岡賢三先生と同研究室の学生の皆様には大変感謝しております。

4回生である私でも自由に研究活動を行える質量分析グループの環境のおかげで、試行錯誤をしながらも充実した研究室生活をおくることができました。深く感謝いたします。