真空紫外光イオン化高分解能飛行時間型質量分析による 大気圧下微量有害物のリアルタイム（1秒） 検出装置の開発

Development of an Instrument for the Real-Time (One Second) Detection of Trace-Level Harmful Substances under Ambient Pressure by High-Resolution Time-of-Flight Mass Spectrometry Using Vacuum Ultraviolet Light Photoionization

鶴我薫典^{1*}・団野 実¹・岩村康弘¹・栗林志頭眞²・越 光男³

Shigenori TSURUGA^{1*}, Minoru DANNO¹, Yasuhiro IWAMURA¹,
Shizuma KURIBAYASHI², and Mitsuo KOSHI³

¹ 三菱重工業株式会社先進技術研究センター *Advanced Technology Research Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Yokohama, JAPAN*

² 岐阜大学大学院工学研究科環境エネルギーシステム専攻 *Department of Environmental & Renewable Energy Systems, Graduate School of Engineering, Gifu University, Gifu, Gifu, JAPAN*

³ 東京大学大学院工学系研究科航空宇宙工学専攻 *Department of Aeronautics and Astronautics, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, Bunkyo-ku, TOKYO, JAPAN*

Development of a real-time and high-resolution detection system for inspection of trace-level harmful substances at air-ports or stations is strongly required. A rapid sampling method and vacuum ultraviolet (VUV) light ionization time-of-flight mass spectrometry with high-resolution have been studied to enable 1 s detection. In order to get a high-resolution, the multi-turn type time-of-flight mass spectrometer (TOFMS) was selected. The maximum mass resolution of 6,500 was attained for benzene molecular ion (m/z 78) generated by VUV light photoionization. In order to evaluate sensitivity of the real-time detection, trace-level 2,3-dimethyl-2,3-dinitrobutane (DMNB) and triacetone triperoxide (TATP) on stainless steel sheets were examined. Consequently DMNB was successfully detected within 1 s and the detection limit was 0.04 μg . Also TATP was successfully detected within 1 s and the detection limit was 0.2 μg .

DOI: 10.5702/masspec.11-31

(Received September 21, 2011; Accepted October 25, 2011)

1. 序 論

質量分析法による微量物質のリアルタイム検出は、1990年代から2000年代前半にかけては、ダイオキシンまたはその前駆体の検出を目的に Zimmermann ら^{1)~3)}や Thanner ら⁴⁾により紫外 (UV) レーザーを用いた共鳴多光子イオン化 (REMPI) と飛行時間型質量分析計 (TOFMS) を組み合わせた装置の研究が報告されている。また筆者らは、真空

紫外 (VUV) 光による一光子イオン化とイオントラップおよび TOFMS を組み合わせたダイオキシン前駆体モニタリング装置についてすでに報告している^{5),6)}。本装置により、ごみ焼却炉排ガス中に存在するダイオキシン前駆体の一つであるトリクロロベンゼンのリアルタイム計測を検出し、検出下限 80 ng/m³N (検出時間 18 s) を達成している。これらの研究は主にゴミ焼却炉などの炉内燃焼制御や下流での排ガス浄化装置の運転制御への応用が目的であり、要求される迅速性 (検出に要する時間の制限) は 30 s 程度であった。

しかし近年では、世界各地で爆弾テロの発生が相次ぐなか、検出対象が爆薬へと広がる傾向にある。Takada らは、大気圧化学イオン化を用いた質量分析法により、高性能爆薬の主成分であるトリメチレントリニトラミン (RDX) や

* Correspondence to: Shigenori TSURUGA, *Advanced Technology Research Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., 3-3-1 Minatomirai, Nishi-ku, Yokohama 220-8401, JAPAN*, e-mail: shigenori_tsuruga@mhi.co.jp

鶴我薫典, 三菱重工業株式会社先進技術研究センター,
〒220-8401 横浜西区みなとみらい3-3-1

Published online November 1, 2011

Table 1. Ionization Energies and Vapor Pressures for Explosives and Related Compounds

Compounds	<i>m/z</i>	Ionization energy ¹²⁾ [eV]	Vapor pressure (25°C) ¹³⁾ [Pa]
2,4,6-Trinitrotoluene (TNT)	227	10.05	10 ⁻³
2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutane (DMNB)	176	9.38	0.3
Trimethylenetrinitramine (RDX)	222	9.85	10 ⁻⁶
Pentaerythritol tetranitrate (PETN)	316	10.49	3 × 10 ⁻⁶
Nitroglycerine	137	9.96	0.05
Triacetone triperoxide (TATP)	222	8.30	5.5
1,2,4-Trichlorobenzene	180	9.1 ¹⁴⁾	40 ¹⁵⁾

黒色火薬の検出を報告している^{7)~9)}。またMullenらは、レーザーイオン化TOFMSによりトリアセトトリパーオキサイド (TATP) の検出を報告している^{10), 11)}。テロを未然に防止するには、危険な爆発物の有無をその場でリアルタイムに検出できる技術が必要である。例えば空港や鉄道の駅で専用のゲートを設けて乗車前に検査する場合には、短時間で多くの乗降客を検査する必要がある。そのため、高い識別能力とともに渋滞を招かない高速の検出方法が必要となる。したがって、駅の自動改札機を利用者が通り抜ける時間である1s間（これは、時速4kmの速度で1.1m長の自動改札機を通り抜ける時間に相当）以内に検出できることがリアルタイム検査の目標と考えられる。また質量分析法では分解能が高いほど高い識別能力が期待できるので、高分解能を有する装置であることが求められる。

これらのニーズに応えるため、

- (1) 高速サンプリング方式の開発
- (2) マルチターン型TOFMSによる高分解能化

に取り組んできた。

Table 1^{12)~15)}に主な爆薬のイオン化エネルギーと蒸気圧を示す。爆薬のイオン化エネルギーは10 eV前後であり、VUV光での一光子イオン化が可能と考えられる。また、爆薬を取り扱った人の指紋1個には約1 μgの爆薬が付着することがわかっており¹⁶⁾、爆薬を取り扱った人が切符や入場券などに触れると、爆薬が切符や入場券にも数 μg付着すると考えられる。そこで、本計測法による、新幹線などの鉄道切符や各種入場券のようなシート状の物質に付着した爆薬の検出を想定し、高性能爆薬に検知剤としての添加が義務づけられている2,3-ジメチル-2,3-ジニトロブタン (DMNB) およびTATPの迅速 (1s以内) 計測を検討した。また、目標検出下限は1 μg以下とした。

2. 実 験

2.1 サンプリング法

多くの場合、爆発物を所持するテロリストは手足や服などに微量の爆薬が付着しているといわれている^{13), 16)}。そこで筆者らは紙、プラスチックカードまたは金属シートを検査対象者にあらかじめもたせ、そのカードを検査する方法を考えた。カード上には指先に付着していた微量の爆薬粉末が転移していると考えられるので、気化チャンバと呼ぶカードリーダー状の容器にカードを挿入させ、その後カードを加熱し気化させて質量分析計へ導入するシステムを考

えた。

2.1.1 試料

トレース検出における検出感度や検出時間の検討を実施するためには、μgオーダーの爆薬試料を準備する必要がある。そこで本研究では、市販の標準試薬を利用し、以下の手順で試料を調製した。

DMNBおよびTATPの標準試薬 (AccuStandard製、濃度0.1 mg/mL、アセトニトリル溶液) を使用し、マイクロシリンジを用いて本溶液をステンレスシート (材質: SUS304, 寸法: 30 mm × 50 mm × 0.05 mm) 上に量り採り、室温で溶媒を蒸発・乾固させ、実験に用いた。以上により、0.01 ~ 5 μgの爆薬試料を調製した。

2.1.2 気化チャンバおよび差動排気配管

装置の全体構成をFig. 1(a)に示す。また爆薬の気化チャンバおよび差動排気配管の構造を Fig. 1(b)に示す。イオン化チャンバの圧力は、高電圧 (1 kV) が印加されるイオントラップの絶縁破壊を防止するため、10⁻² Pa以下に保持する必要がある。本チャンバに爆薬蒸気を含む大気圧の試料ガスを導入するための方法として、差動排気を用いた。爆薬試料の気化および発生した蒸気のイオン化チャンバへの導入は以下の手順で実施した。爆薬試料は、気化チャンバで加熱・気化した。発生した爆薬蒸気は、ステンレス管 (外径1/8インチ、内径2.17 mm、長さ150 mm) を通じてドライポンプ (三菱重工製DS251L) で排気した。この時、流量調整弁で排気速度を100 mL/sに調整した。次に試料ガスの一部を溶融石英キャピラリチューブ (GLサイエンス製、内径0.32 mm、長さ60 mm、内面無処理) を通じてイオン化チャンバ内に設置したイオントラップの中心部に導入し、VUV光を照射してイオン化した。この時、イオン化チャンバの圧力は10⁻² Paになるように調整した。また、イオントラップには、キャピラリチューブを通じて導入している試料ガス (大気を含む) 以外に、希ガスなどのバッファガスは導入していない。キャピラリチューブは、T字管部でステンレス管の中央部に挿入されており、主流部分を採取する構造となっている (内径2.17 mmのステンレス管と内径0.32 mmのキャピラリチューブの断面積比から、採取量は2%を想定している)。イオントラップはR. M. Jordan製C-1251を用いた。生成したイオンは一定時間イオントラップ内にて蓄積した。トラップ中、リング電極には周波数1 MHzの高周波電圧1,000 Vが印加され、エンドキャップ電極は0 Vに保持され

Fig. 1. Schematic diagram of (a) the vacuum ultraviolet light photoionization ion trap TOFMS, (b) sampling section, (c) VUV lamp.

ている。その後イオンは、トラップのエンドキャップ電極にパルス電圧（電圧：－400 V，パルス幅：80 μ s）を印加し、TOFMS側に引出した。さらにMESH（－1,200 V）で加速されたイオンはFOCUS1（－450 V），FOCUS2（－700 V）で収束後、DEFX，DEFYでX軸，Y軸方向の偏向を調整し、TOFMSに導入した。実験装置の基本構成は既報のダイオキシン前駆体計測装置^{5),6)}と同様であるが、TOFMS装置のコンパクト化と高分解能化のため、大阪大学のToyodaらが開発したマルチターン型TOFMS（MULTUM II^{17)~19)}を用いた。MULTUM II全体はMESHと同電位（－1,200 V）に保持し、トータルのイオンの加速電圧が－1,200 Vとなるようにした。四つの扇型電極は±240 V，図示していないがマツダプレートは240 Vに設定した。ま

Fig. 2. Spectrum of VUV light emitted by a microwave-excited H₂/He gas. The emission spectral analysis was carried out using a slit with a width of 20 mm and a 1,200 G/mm grating.

た、試料を測定中のMULTUM IIの圧力は、 1×10^{-4} Paでほぼ一定であった。

メモリー効果防止のため、配管，イオン化チャンバは200℃に加熱した。

2.2 VUVランプ

イオン化に用いたVUV光は独自に開発したVUVランプで発光した。これはVUV領域では信頼性のあるレーザーや高出力ランプが少ないからで、長時間の連続使用に耐えるよう開発したものである^{5),6)}。VUVランプの構造をFig. 1(c)に示す。VUV光は水素を1% (v/v) 含むヘリウムガスを流量20 mL/minで供給し、図示していないスクロールポンプ（三菱重工製DS251L）で排気しつつ、放電管内の圧力を 6.5×10^2 Paに調整した。そこに2.45 GHzのマイクロ波をマイクロ波電源（日本高周波製MKN-032）より50 W供給し、空胴を使って放電させて発生させた。波長121.6 nm（10.2 eV）の水素のLyman- α 線を用いた⁵⁾。イオン化チャンバに変えて分光器（スリット幅20 mm，回折格子1,200 G/mm）をランプに接続し、発光スペクトルを計測した結果をFig. 2に示す。発生したVUV光は窓（材質MgF₂）を介してイオントラップの中心部に照射し、一光子によるイオン化を行った。

2.3 TOFMS

TOFMSには、大阪大学のToyodaらが開発したマルチターン型 TOFMS（MULTUM II）を用いた。外法はH450 mm × W400 mm × T150 mmである。一般的なTOFMSと比較してコンパクトでありながら、内部に設置された四つの扇型電極（EF1，EF2，EF3，EF4）により、イオンを同一空間内で多重周回させることで飛行距離を長くし、高質量分解能化が可能である^{17)~19)}。イオンは、マイクロチャンネルプレート（浜松ホトニクス製F223-SFX）で検出・増幅後、オシロスコープ（ソニー・テクトロニクス製TDS744）で計測した。また、ORTEC製100 ps time digitizer/MCS Model 9353を使用したイオンカウンティング法による計測も行った。イオンカウンティング法では、カウントする信号の閾値電圧を適切に設定することで電気ノイズを除去でき、イオン信号のみを検出できる利点がある。

3. 結果と考察

3.1 マルチターン型TOFMSによる高分解能化

VUVイオン化およびイオントラップとMULTUM IIを組み合わせた場合のイオン多重周回数と質量分解能および信号強度の関係を調査した。試料にはベンゼンを1% (v/v) 含む窒素ガスを、イオン化チャンバの圧力が 1×10^{-2} Paになるように導入した。オシロスコープを用いて計測し、信号雑音比 (S/N) 改善のため32個のマススペクトルの平均値で評価した。Fig. 3に周回数1, 20周のマススペクトルを示す。またFig. 4に周回数と質量分解能の関係を示す。質量分解能は、 $t/2\Delta t$ から算出した（ここで、 t はイオンの飛行時間、 Δt は半値幅）。ベンゼンの分子イオン

Fig. 3. TOF mass spectra of $C_6H_6^+$ for two different numbers of cycles (1 and 20) in MULTUM II. Each plotted mass spectrum was obtained by averaging 32 mass spectra to improve signal-to-noise ratio. Pressure in the ionization chamber: 10^{-2} Pa; ionization/ion accumulation time in the ion trap: 0.3 s.

Fig. 4. Relationship between the number of cycles and mass resolution. Resolution was measured by $t/2\Delta t$ at $C_6H_6^+$ peak, where t is the time of flight and Δt is full width at half-maximum (FWHM) of the peak.

($C_6H_6^+$) ピークの Δt は周回数によらずほぼ一定であるが、 t と周回数は線形関係にあるため、周回数の増加に対して線形に分解能も向上した。周回数20周では、質量分解能6,500が得られた。Toyodaらは、 N_2^+ イオンを20周周回させることで分解能5,200が得られることを報告しており¹⁹⁾、本研究の装置構成においても同等の分解能が得られることを検証できた。

Fig. 5にイオンの周回数と信号強度の関係を示す。縦軸の信号強度は、リニア型（イオンの周回数0周）で計測した時の信号強度で規格化した。信号強度は周回数を増加させると低下する傾向にあった。これは、イオン化チャンバからMULTUM IIへの入射時に大きな空間、角度、エネルギーの広がりをもつイオンが電極などに衝突して損失してしまうためと考えられる。また、0周から1周までの信号強度の低下に比べ、2周目以降は信号強度の低下は小さくなった。これは、2周目以降は中性分子との衝突が主な損失原因であるためと考えられる。したがって、検出感度の向上には、イオン光学系の高度化およびMULTUM IIの高真空化によるイオン透過率の向上が必要であると考えられ、今後の課題である。

本研究では、MULTUM IIのイオンの周回数は1周とした。Fig. 5に示したように高分解能を得るために周回数を増加すると信号強度は低下し、分解能と検出感度はトレードオフの関係にある。したがって、高感度化のためには、必要な分解能が得られる最小の周回数に設定し、信号強度を高くする必要がある。本研究では、3.2節以降の検討にて、1周の分解能600にて計測が可能であったため、周回数を1周とした。

3.2 サンプリング法

ごく微量の蒸気圧の低い分子を検出する場合、気化チャンバからイオントラップまでの配管内壁に分子が吸着するため、信号が検出されて定常値になるまでに非常に時間がかかり、迅速な試料導入が阻害される。一方、試料導入後

Fig. 5. Variation in ion transmission with the number of cycles. The ordinate is the intensity, i.e. the area of the benzene peak, and is normalized by the intensity at 0 cycle.

の分析に要する時間は、イオントラップでの濃縮時間は0.03 s, TOFMSでの分析時間は数十～数百 μ sである。したがって、目標とする検出時間1 s以内を達成するためには、試料導入の迅速化が重要である。そこで、試料の配管内壁への吸着を抑制可能な配管温度、配管長さを、DMNBを試料に用い検討した。

DMNBは高性能爆薬に添加される検出剤の一つである。高性能爆薬の主成分となるRDXやペンタエリスリトールテトラナイトレート（PETN）はTable 1に示すように蒸気圧が低く、トレース検出が困難であるが、DMNBの検出が可能であれば、高性能爆薬を検出することができる。また、DMNBのイオン化エネルギーは9.38 eVであり¹²⁾、VUV光（10.2 eV）で一光子イオン化が可能である。

まず、DMNBのマススペクトルを取得した。DMNBはAccuStandard製試薬（型番M-8330-ADD-21, 0.1 mg/mL, アセトニトリル溶液）を用いた。正確なマススペクトルを取得するために、試料量を多くし、かつ蒸発時間を長くすることとした。そこで、DMNB 0.1 mgを気化チャンバにて100℃で気化した。イオン化チャンバに導入したDMNB蒸気はVUV光でイオン化しつつ、トラップで蓄積後、MULTUM IIで計測した。信号の取得はオシロスコープを用いた。Fig. 6に示すように、DMNBの分子イオンピーク（ m/z 176）は検出されず、ニトロ基が二つ脱離したと考えられるフラグメントイオン $C_6H_{12}^+$ （ m/z 84）、および $C_6H_{13}^+$ （ m/z 85）が検出された。分子イオンピークが得られない理由としては、VUV光による光分解やイオントラップ内でのバッファガスとの衝突誘起解離（CID）などが考えられるが特定に至っていない。Hayashiら¹²⁾は、VUVレーザー光（10.5 eV）による一光子イオン化TOFMSでDMNBのマススペクトルを取得しているが、筆者らと同様に分子イオンピークは検出しておらず、 m/z 84, 85などにフラグメントイオンピークのみを確認している。また、 m/z 84, 85以外のピークについては、気化チャンバへの試料導入前後で信号強度の変化がなく、バックグラウンドと推測される。よって、DMNBの信号強度は、 m/z 84

Fig. 6. Mass spectrum of DMNB for 1 cycle in MULTUM II. Molecular ion at m/z 176 was not detected, but a strong fragment ion peak was detected at m/z 85. Pressure in the ionization chamber: 10^{-2} Pa; ionization/ion accumulation time in the ion trap: 0.3 s; number of cycles in MULTUM II: 1 cycle. The plotted mass spectrum was obtained by averaging 32 mass spectra to improve the signal-to-noise ratio.

と85の信号強度の合計で評価することとした。

Fig. 1(b)に示すキャピラリチューブの温度の検出時間に対する影響を評価した。図示していないが、ヒーターで加熱することで、キャピラリチューブ（1 m）の温度を100, 150, 200℃に設定した場合について、実用で想定できる条件を模擬して、DMNB 1 μ gを気化チャンバに導入してからの信号強度の変化を計測した。信号の取得にはイオンカウンティング法を用い10回積算することで、約0.3 s間隔でマススペクトルを取得した。気化チャンバ温度は200℃に設定した。Fig. 7にキャピラリチューブの温度と試料導入から信号が検知されるまでの検出時間の関係を示す。検出時間は配管温度が高温であるほど短くなり、200℃では

Fig. 7. Relationship between capillary tube temperature and detection time. Capillary tube length: 1 m; Amount of DMNB: 1 μ g; pressure in the ionization chamber: 10^{-2} Pa; ionization/ion accumulation time in the ion trap: 0.03 s; number of cycles in MULTUM II: 1 cycle; cumulated number of signal accumulation: 10 times.

Fig. 8. Relationship between capillary tube length and detection time. Capillary tube temperature: 200℃; Amount of DMNB: 1 μ g; pressure in the ionization chamber: 10^{-2} Pa; ionization/ion accumulation time in the ion trap: 0.03 s; number of cycles in MULTUM II: 1 cycle; cumulated number of signal accumulation: 10 times.

Fig. 9. Relationship between the accumulated counts of DMNB ions (m/z 84, 85) and the elapsed time from the introduction of sample into the vaporization chamber. The time when the sample was introduced into the vaporization chamber is 0 s. Amount of DMNB: 1 μg ; pressure in the ionization chamber: 10^{-2} Pa; ionization/ion accumulation time in the ion trap: 0.03 s; number of cycles in MULTUM II: 1 cycle; cumulated number of signal accumulation: 10 times.

ば一定となる傾向を示した。したがって、 200°C に保持することで吸着をほぼ抑制し、信号の立ち上がり時間を短縮できると考えられる。

次に、キャピラリチューブ温度を 200°C に固定し、長さを変化させた場合の検出時間の変化をFig. 8に示す。検出時間はキャピラリチューブ長さに比例し、線形回帰式は、 $Y=5.3X$ であった。したがって、キャピラリチューブ長さを0.19 m以下とすれば1 s以内の検出が可能と考えられる。

そこで装置の構造を考慮し、実現可能な差動排気配管を検討した結果、キャピラリチューブ長さを0.06 mと設定した。そのときの気化チャンバ (200°C) に導入してからの信号強度の累積値の変化をFig. 9に示す。横軸の0 sが気化チャンバに試料を導入した時間であり、 $-0.5 \sim 0$ sは試料計測前の信号強度でバックグラウンドに相当する。本計測では、電気ノイズの除去が可能なイオンカウンティング法を用い、バックグラウンドノイズが0カウントになるように閾値を決定した。気化チャンバに試料を導入してから0.3 s後にDMNBの信号が検出され始め、0.6 sまで急激に信号強度は増加し、その後、1.6 sで信号強度の累積値はほぼ一定となった。よって、1 s以内の信号の立ち上がりを確認できたが、1 s後も緩やかな信号増加があったことから、配管内壁への吸着などのメモリー効果を完全に抑制できていないことがわかった。

本結果から、DMNBを1 s以内に検出するための試料導入条件を決定した。

3.3 DMNBの検出下限評価

DMNBの検出下限を評価するため検量線を作成した (Fig. 10)。検出時間は1 s間とした。気化チャンバ温度は 200°C に設定した。検量線は、DMNB量が0.01 $\sim 5 \mu\text{g}$ で、試料導入から1 sのDMNB信号の積算 (イオントラップでのイオン化とイオン蓄積の時間: 0.03 s, 信号積算回数: 30回) で作成した。各試料量とも4回ずつ計測した。イオン化チャンバの圧力は 1×10^{-2} Paとし、イオンカウン

Fig. 10. Ion counts of DMNB versus the amount of DMNB. The detection limit for a signal-to-noise ratio of 1 is about 0.04 μg . Pressure in the ionization chamber: 10^{-2} Pa; ionization/ion accumulation time in the ion trap: 0.03 s; number of cycles in MULTUM II: 1 cycle; cumulated number of signal accumulation: 30 times.

ティング法を用いて計測した。その結果、DMNB量と信号強度の間には良好な直線関係が得られたが、試料量が0.01 μg と微量になると信号が0カウントとなり検出できない場合が存在した。線形回帰式は、 $Y=23.0X$ ($R^2=0.97$)であった。本試験では、イオンカウンティング法を用いており、Fig. 9に示すようにバックグラウンドノイズを閾値を定めて0カウントとしているため、検出下限は $S/N=1$ で評価すると0.04 μg (検出時間1 s)であった。

3.4 TATP計測

TATPは、原材料の入手および製造が比較的簡単であるため、近年、爆弾テロで頻繁に使用されるようになっており、検出対象としてのニーズが高まっている。Table 1に示すように、TATPのイオン化エネルギーは8.30 eVであり、VUV光 (10.2 eV) で一光子イオン化が可能である。TATPはAccuStandard製 試薬 (型番M-8330-ADD-24, 0.1 mg/mL, アセトニトリル溶液) を用いた。正確なマスペクトルを取得するため、本試薬1 mL (溶質0.1 mg) をマイクロシリンジでステンレスシート上に量り採り、蒸発・乾固させたものを試料とした。これを気化チャンバ (100°C) で気化し、計測した場合のマスペクトルをFig.

Fig. 11. Mass spectrum of TATP for 1 cycle in MULTUM II. TATP molecular ion $[TATP + H]^+$ was observed at m/z 223. Amount of TATP: 1 μg ; pressure in the ionization chamber: 10^{-2} Pa; ionization/ion accumulation time in the ion trap: 0.3 s; number of cycles in MULTUM II: 1 cycle. The plotted mass spectrum was obtained by averaging 32 mass spectra to improve the signal-to-noise ratio.

Fig. 12. Relationship between the accumulated counts of TATP ions (m/z 223, 91) and the elapsed time from the introduction of sample into the vaporization chamber. The time when the sample was introduced into the vaporization chamber is 0 s. Pressure in the ionization chamber: 10^{-2} Pa; ionization/ion accumulation time in the ion trap: 0.03 s; number of cycles in MULTUM II: 1 cycle; cumulated number of signal accumulation: 10 times.

11に示す。計測にはオシロスコープを用いた。 m/z 91にフラグメントイオンピークが基準ピークとして検出された。またTATPに水素が一つ付加したと考えられる $[TATP + H]^+$ が m/z 223に検出された。 $[TATP + H]^+$ の観測は、Sigman²⁰⁾やCotte-Rodriguez²¹⁾によっても報告されている。また、水素以外にも、アンモニア、ナトリウムなどが付加した $[TATP + NH_4]^+$ や $[TATP + Na]^+$ の観測が報告されている^{21), 22)}。 m/z 91のフラグメントイオンについても、Sigmanらが観測を報告している²⁰⁾。また、 m/z 91, 223以外のピークについては、気化チャンバへの試料導入前後で信号強度の変化がなく、バックグラウンドと推測される。よって、TATPの信号強度は、 m/z 91と223の信号強度の合計で評価することとした。

次に、実用を想定した条件でのTATPの検出時間を評価するために、TATP 1 μg を気化チャンバ（200℃）に導入してからの信号強度の変化を計測した。イオンカウンティング法を用い10回積算することでマススペクトルを取得し

Fig. 13. Ion counts of TATP versus the amount of TATP. The detection limit for a signal-to-noise ratio of 1 is about 0.2 μg . Pressure in the ionization chamber: 10^{-2} Pa; ionization/ion accumulation time in the ion trap: 0.03 s; number of cycles in MULTUM II: 1 cycle; cumulated number of signal accumulation: 30 times.

た。TATPを気化チャンバに導入してからの信号強度の累積値をFig. 12に示す。気化チャンバに試料を導入してから0.3s後にTATPの信号が検出され始め、0.9sまで信号強度は大きく増加した。その後、2sまで徐々に信号強度は増加した。よって、1s以内の信号の立ち上がりを確認できたが、1s後も信号増加があったことから、TATPでもDMNB同様に配管内壁への吸着などのメモリー効果を完全には抑制できていないことがわかった。また、DMNBに比較し、TATPでは、0.3sでの立ち上がりの信号強度が小さく、また信号が一定になるまでの時間が長いので、メモリー効果の影響がより強いと考えられる。

本結果から、TATPの場合においても1s以内の試料導入が可能であることがわかった。

TATPの検量線をFig. 13に示す。検出時間は1sとした。ステンレスシート上にTATPを0.01～5 μg 付着させたものを試料とした。検量線は、試料導入から1s間のTATP信号の積算（イオントラップでのイオン化とイオン蓄積の時間：0.03s、信号積算回数：30回）で作成した。イオン化チャンバの圧力は 1×10^{-2} Paとし、イオンカウンティン

グ法を用いて計測した。その結果、TATP量と信号強度の間には良好な直線関係が得られたが、試料量が $0.1\mu\text{g}$ と微量になると信号が0カウントとなり検出できない場合があった。線形回帰式は、 $Y=5.2X$, ($R^2=0.95$) であった。また、本試験では、イオンカウンティング法を用いており、Fig. 12に示すようにバックグラウンド（ノイズ）が0カウントであるため、検出下限は $S/N=1$ とすると、 $0.2\mu\text{g}$ （検出時間1s）であった。

4. 結 言

VUVイオン化TOFMS法による微量有害物のリアルタイム検出を検討した。

まず、MULTUM IIによるTOFMSの高分解能化を図り、本計測システムにおいて、開発元である大阪大学Toyodaraの装置と同等の分解能が得られることを検証した。

次に、目標検出下限を $1\mu\text{g}$ 以下（検出時間1s）とし、ステンレスシート上の微量有害物を加熱蒸発して質量分析計のイオン化部に直接導入するまでのサンプリングプロセスの高速化を図った。その結果1s以内に検出するための試料導入条件を決定できた。これらの技術を用いてDMNBおよびTATPを計測対象にし、実用を想定した条件でリアルタイム計測を試みた。その結果1s以内に検出できることが実証された。しかし、1s後にも信号が検出され、配管内壁への吸着等によるメモリー効果の影響があることが確認され、今後の課題である。また検出時間1sでの検出下限を評価するため、検量線を作成した。その結果、DMNBおよびTATPの検出下限はそれぞれ $0.04\mu\text{g}$, $0.2\mu\text{g}$ ($S/N=1$, 検出時間1s) であった。

本結果から、VUV光イオン化TOFMS法が爆薬の高速（検出時間1s）検出に有用であることがわかった。今後は、イオン光学系の高度化を行い、検出感度の向上を図るとともに、計測対象とする爆薬種の拡充および爆薬以外の微量物質検出への適用拡大を図っていく。

謝 辞 本研究の一部は平成17年度科学技術振興調整費「テロ対策のための爆薬検出・処理統合システムの開発」の支援を受け実施した。また、MULTUM IIの製作および運用に際して大阪大学准教授 豊田岐聡先生には懇切丁寧なご指導をいただいた。ここに感謝の意を表す。

文 献

- 1) R. Zimmermann, H. J. Heger, R. Dorfner, U. Boesl, M. Blumenstock, D. Lenoir, and A. Kettrup, *Combust. Sci. Tech.*, **134**, 87 (1998).
- 2) M. Blumenstock, R. Zimmermann, K. W. Schramm, A. Kaune, U. Nikolai, D. Lenoir, and A. Kettrup, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **49**, 179 (1999).
- 3) R. Zimmermann, U. Boesl, C. Weickhardt, D. Lenoir, K. W. Schramm, A. Kettrup, and E. W. Schlag, *Chemosphere*, **29**, 1877 (1994).
- 4) R. Thanner, H. Oser, and H. H. Grotheer, *Eur. Mass Spectrom.*, **4**, 215 (1998).
- 5) S. Tsuruga, H. Futami, H. Yamakoshi, M. Danno, I. Yamashita, and S. Kuribayashi, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **52**, 295 (2004).
- 6) S. Kuribayashi, H. Yamakoshi, M. Danno, S. Sakai, S. Tsuruga, H. Futami, and S. Morii, *Anal. Chem.*, **77**, 1007 (2005).
- 7) Y. Takada, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **55**, 91 (2007).
- 8) Y. Takada, H. Nagano, M. Suga, Y. Hashimoto, M. Yamada, M. Sakairi, K. Kusumoto, T. Ota, and J. Nakamura, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **27**, 224 (2002).
- 9) K. Kojima, M. Sakairi, and Y. Takada, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **48**, 360 (2000).
- 10) C. Mullen, D. Huestis, M. Coggiola, and H. Oser, *Int. J. Mass Spectrom.*, **252**, 69 (2006).
- 11) C. Mullen, A. Irwin, B. V. Pond, D. L. Huestis, M. J. Coggiola, and H. Oser, *Anal. Chem.*, **78**, 3807 (2006).
- 12) R. Hayashi, W. Kowhakul, A. Susa, and M. Koshi, *Sci. Tech. Energetic Materials*, **70**, 62 (2009).
- 13) 中村 順, *Explosion*, **16**, 2 (2006).
- 14) B. Ruscic, L. Klasinc, A. Wolf, and J. V. Knop, *J. Phys. Chem.*, **85**, 1490 (1981).
- 15) P. H. Howard and W. M. Meylan, "Handbook of Physical Properties of Organic Chemicals," 235, CRC Lewis Publishers (1997).
- 16) 中村 順, *Explosion*, **15**, 134 (2005).
- 17) M. Toyoda, D. Okumura, S. Yamaguchi, M. Ishihara, I. Katakuse, and T. Matsuo, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **48**, 312 (2000).
- 18) D. Okumura, M. Toyoda, M. Ishihara, and I. Katakuse, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **51**, 349 (2003).
- 19) M. Toyoda, D. Okumura, M. Ishihara, I. Katakuse, and T. Matsuo, *J. Mass Spectrom.*, **38**, 1125 (2003).
- 20) M. E. Sigman, D. D. Clark, R. Fielder, and C. L. Geiger, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **20**, 2851 (2006).
- 21) I. Cotte-Rodriguez, Z. Takats, N. Talaty, H. Chen, and R. G. Cooks, *Anal. Chem.*, **77**, 6755 (2005).
- 22) L. Widmer, S. Watson, K. Schlatter, and A. Crowson, *Analyst*, **126**, 1689 (2001).

Keywords: Rapid sampling system, DMNB, TATP, Time of flight mass spectrometry, Vacuum ultraviolet light