Regular Paper

揮発性有機化合物の直接その場分析に向けたプロトン移動
反応イオン化-マルチターン飛行時間型質量分析装置の開発Development of a Multi-Turn Time-of-Flight Mass Spectrometer with
a Proton Transfer Reaction Ion Source for the On-Site Real-Time
Measurement of Volatile Organic Compounds河井洋輔^{1,2,*}・河居伸哉³・古谷浩志^{2,4}・石原盛男^{2,3}・渡辺励起⁵・
中山邦彦⁵・神納育則⁵・畠山典久⁵・豊田岐聡^{2,3,5}Yosuke KAWAI^{1,2,*}, Shinya KAWAI³, Hiroshi FURUTANI^{2,4}, Morio ISHIHARA^{2,3},
Reiki WATANABE⁵, Kunihiro NAKAYAMA⁵, Ikunori KANNOH⁵,
Norihiro HATAKEYAMA⁵, and Michisato TOYODA^{2,3,5}¹ 大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻 Department of Earth and Space Science, Graduate School of Science, Osaka University² 大阪大学大学院理学研究科附属基礎理学プロジェクト研究センター Project Research Center for Fundamental Sciences, Graduate School of Science, Osaka University³ 大阪大学大学院理学研究科物理学専攻 Department of Physics, Graduate School of Science, Osaka University⁴ 大阪大学科学機器リノベーション・工作支援センター Center for Scientific Instrument Renovation and Manufacturing Support, Osaka University⁵ MSI. TOKYO 株式会社 MSI. TOKYO Inc.

Volatile organic compounds (VOCs) are ubiquitous gas species produced by various natural and anthropogenic processes, including burning fossil fuels, biomass burning, and biological activities. They are byproducts of numerous biological processes and an important causative agent of air pollution, such as photochemical oxidants and atmospheric particle matter (e.g., PM_{2.5}). VOCs are diverse and highly chemically reactive; therefore, on-site real-time monitoring of the wide variety of VOCs, including unidentified ones and short-lived intermediates, is quite essential. We developed a prototype version of a portable, high-resolution, high-precision mass spectrometer for the VOCs' real-time and on-site measurement by coupling a multi-turn time-of-flight mass spectrometer (MULTUM) and a simple proton transfer reaction (PTR) ion source. Performance evaluation confirmed that the mass resolving power was currently more than 7,000, although a temporal ion optics configuration limited it. Using a linear ion trap for ion accumulation significantly improved the signal-to-noise ratio of the mass spectrum. Linear response for two orders of concentrations and the limit of detection around 4 ppbv for one-minute data accumulation was attained for VOCs standard gas samples. Although the prototype has limited instrumental performance, with further fully taking advantage of the MULTUM, the PTR-MULTUM will be a unique addition to PTR mass spectrometry for VOC profiling.

(Received April 2, 2021; Accepted July 5, 2021)

1. はじめに

プロトン移動反応 (PTR: proton transfer reaction) イオン化質量分析計は、1990年代、University of Innsbruckの

Lindingerらによって開発され¹⁾、環境学や大気化学、植物学、食品科学、医療応用などさまざまな分野で、揮発性有機化合物 (VOCs: volatile organic compounds) の分析に用いられている^{2)~4)}。PTRは、プロトン親和力の小さな物質から大きな物質へプロトンが移動するイオン分子反応である。H₃O⁺を試薬イオン (プロトンを供給するイオン) として用いると、大気の主成分であるN₂, O₂, Ar, CO₂などは、H₂Oよりもプロトン親和力が小さいためイオン化することなく、VOCsのみを選択的にイオン化することができる。試料を前処理する必要がなく、応答速度が速い

* Correspondence to: Yosuke KAWAI, Department of Earth and Space Science, Graduate School of Science, Osaka University, 1-1 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-0043, JAPAN, e-mail: ykawai@ess.sci.osaka-u.ac.jp
河井洋輔, 大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻,
〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1

ため、オンサイトにおける大気中VOCsのリアルタイム分析に適したイオン化法である。さらに、反応によって生じる余剰エネルギー（ $=\text{H}_2\text{O}$ とVOCsのプロトン親和力の差）は1~2 eVと小さく、フラグメンテーションの起こりにくいソフトなイオン化である。そのため、質量スペクトルの解釈がしやすく、定量性も高い。検出限界は、質量分離部として飛行時間型質量分析計を用いた市販のPTRイオン化質量分析計において、数pptvレベルにまで達している⁵⁾。しかしながら、質量分解能は2,000~5,000（FWHM: full width at half maximum）程度であり、未同定物質も含めた多種多様なVOCsを分析をする上で、十分な性能を満たしているとはいえない（例えば、 m/z が200を超える単一の炭化水素とそれが酸化された含酸素VOCsの同重体を分離するために必要な質量分解能は10,000を超える⁶⁾）。一般的に、質量分解能の向上には装置サイズを大きくする必要があるが、それにより装置の可搬性は失われてしまう。

VOCsは、人間活動に伴う化石燃料の燃焼や植物・微生物などの生物活動によって大気中に放出される。大気中濃度はppbv~pptvレベルと微量ながら、化学反応性に富み、光化学オキシダントや大気エアロゾル粒子（ $\text{PM}_{2.5}$ ）など、大気汚染の重要な原因物質となっている。その多様な発生源や、複雑な化学変質プロセスを反映し、大気中には多種多様なVOCsとその反応生成物が混在しており⁷⁾、これまでに数千種類以上のVOCsが観測されている⁸⁾。さらに、OHラジカルの反応性や粒状有機物の観測から未同定のVOCsの存在も示唆されている^{9), 10)}。その濃度や種類は、時間・気候条件・場所などによって大きく変動するため、

VOCsが環境に与える影響を明らかにするためには、分析機器をフィールドに持ち込み、連続的に高い時間分解能でその動態を観測する必要がある。

マルチターン飛行時間型質量分析計「MULTUM」は、イオンを同一軌道上多重周回させることで、小型でありながら高い質量分解能を有する¹¹⁾。さらに、周回によって空間的・時間的にイオンが発散しない「完全収束条件」¹²⁾を満たしているため、非常に高いイオン透過率と質量精度をもつ¹³⁾。先行研究では、質量分解能30,000以上、質量精度3 ppm以下の性能を示しており¹⁴⁾、さらにその可搬性を活かして、農場における土壌ガスのリアルタイム分析にも応用されている¹⁵⁾。

そこで本研究は、MULTUMにPTRイオン源を組み合わせた、小型かつ高精度・高分解能の質量分析装置PTR-MULTUMの開発を行った。本論文では、開発したプロトタイプ機の概要とその性能評価の結果を示し、今後の展望を述べる。

2. 実験装置の概要

開発したプロトン移動反応イオン化-マルチターン飛行時間型質量分析装置（PTR-MULTUM）の写真と模式図をFig. 1に示す。装置は、PTRイオン源、イオンガイドインターフェース、マルチターン飛行時間型質量分析装置の3つから構成されている。Fig. 1 (a) に示すとおり、装置サイズは、イオンガイドインターフェースと質量分析装置を合わせて、高さ520 mm、幅230 mm、奥行き600 mmであり、そこに長さ約400 mmのPTRイオン源が接続されている。

Fig. 1. Outlook and schematic diagram of the developed proton transfer reaction multi-turn time-of-flight mass spectrometer (PTR-MULTUM). The PTR-MULTUM consists of a proton reaction transfer ion source, an ion-guide interface, and a multi-turn time-of-flight mass spectrometer. The length of the PTR ion source is 400 mm, and the size of the ion guide interface and MULTUM is $520 \times 230 \times 600$ mm. In the PTR ion source, sample gas molecules (M) are ionized through a proton transfer reaction with a reagent ion H_3O^+ created by a corona discharge. The protonated gas molecules ($[M+H]^+$) are transported into the ion-guide interface by a gas flow. At ion guide 2, ions are accumulated and periodically extracted to the orthogonal acceleration region for further time-of-flight mass analysis. The accelerated ions then fly into the MULTUM through a potential-lift which sets field-free region as ground potential. In the MULTUM, ions continue flying in the closed orbit and are ejected into a secondary electron multiplier detector after a preset number of cycles.

PTRイオン源は、放電部と、内径24 mm、長さ240 mmのフローチューブで構成されている。メディウム瓶に超純水を入れ、室温で気化した水蒸気とヘリウム（99.99%、Iwatani Fine Gas, Japan）の混合ガスを放電部とフローチューブに流した。針電極に−2 kV程度の直流電圧を印加してコロナ放電を誘起し、放電電流が200~250 μ Aで一定となるように電圧を制御した。ヘリウムは、減圧条件下で安定に放電を維持するために用いた。放電部では、 He^+ 、 O^+ 、 H^+ 、 OH^+ 、 H_2O^+ などさまざまなイオンが生成されるが、 H_2O との反応により最終的には H_3O^+ が生成される^{16), 17)}。生成された H_3O^+ は、フローチューブ上流から導入した H_2O と He の混合ガスによってチューブ内を輸送される。試料ガス（M）はフローチューブの経路上にある試料導入口から導入され、 H_3O^+ とのプロトン移動反応（ $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{M} \rightarrow [\text{M} + \text{H}]^+ + \text{H}_2\text{O}$ ）によってプロトン付加分子（ $[\text{M} + \text{H}]^+$ ）となる。放電部およびフローチューブに流す混合ガスの導入量は、マスフローコントローラー（D8100, Kofloc, Japan）でそれぞれ、80と100 cc/minに調整した。同様に試料ガスの流量も、マスフローコントローラー（3910, Kofloc, Japan）を用いて10 cc/minに調整した。

イオンガイドインターフェースは、スキマー、オリフィスと、2つの四重極イオンガイド、アインツェルレンズによって構成されており、イオン源で生成されたイオンを効率的に直交加速部まで輸送する。PTRイオン源とイオンガイドインターフェースは、電気的に絶縁されたイオン源アダプターを介して接続した。詳細な模式図をFig. 2に示す。イオン源アダプターは2層構造になっており、フローチューブがスキマーの先端付近まで到達するように設計されている。スクロールポンプ（nXDS15i, Edwards, UK）を用いてアダプターの側面から排気することで、フローチューブ内に連続的なガスの流れが生じるようにし、その一部がスキマーからインターフェースに導入される構造とした。アダプターを2層構造にしたのは、ガスと一緒にイオンも排気されてしまうのを防ぐためである。また、PTRイオン源およびスクロールポンプと、イオン源アダプターは樹脂製のセンターリングとクイックカップリングクランプを用いて接続し、電気的に絶縁した。上述したガスの導

入量とスクロールポンプによる排気で、フローチューブ内の真空度を約120 Paに維持した。このとき、 H_3O^+ と試料ガスとの反応時間は約30 msとなる。

フローチューブ内圧力 10^2 Paに対し、直交加速部を 10^{-3} Pa、質量分離部の真空度を $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Paとするため、イオンガイドインターフェースは、開口径0.5 mmのスキマーと、開口径3 mmのオリフィスで隔離し、スプリットフロー型のターボ分子ポンプ（TMH 261-010-YP, Pfeiffer Vacuum, Germany, バッキングポンプ：ISP-90, Anest Iwata, Japan）で2段階の差動排気を行った（Fig. 1 (b)）。イオンを輸送するためスキマー、イオンガイド1、オリフィス、イオンガイド2およびアインツェルレンズにはそれぞれ、36, 28.8, 22, 21, 17 Vの直流電圧を印加した（Fig. 2）。さらにフローチューブからインターフェース内へのイオンの導入効率を上げるため、イオン源アダプターに100 Vを印加し、アダプター内のフローチューブとスキマーの間に電位勾配を与えた。四重極イオンガイドはイオンの径方向の発散を抑え、イオンの輸送効率を向上させる。通過するイオンの質量範囲は、印加する交流電圧の振幅と周波数に依存する¹⁸⁾。本装置では周波数を2 MHzに固定し、振幅の値を分析したい質量範囲に応じて変化させた。四重極の電極間距離10 mmから、振幅Vに対し質量範囲は $\infty > m/z > 0.49 V$ となる。

イオンガイドで輸送されたイオンは、直交加速部でイオンを直交方向に加速することで、パルス化と加速を行い、質量分析部へ入射した¹⁹⁾。質量分離部に用いるMULTUMは、イオンを同一軌道上で多重周回させるため、入射したイオンのすべてが検出部に到達するまで、次の入射はできない。そのため、PTRイオン源内で連続的に生成されるイオンの大部分は分析されずロスすることになる。そこでFig. 2に示すように、アインツェルレンズのインターフェース側の電極をゲート電極として100 Vを印加し、イオンガイド2内にイオンを蓄積して、イオンの利用効率を向上させる方法を用いた。任意の時間イオンガイド中にイオンを閉じ込め、電位をパルスの0 Vに落とすことで、蓄積されたイオンをアインツェルレンズを介して直交加速部へと輸送する。

Fig. 2. Schematic drawing of ion source adapter and ion guide interface. An electrically isolated ion source adapter connects the PTR ion source and the ion guide interface. The ion guide interface is composed of a skimmer, two quadrupole ion guides, an orifice, and an einzel lens.

本装置では、PTR イオン源および質量分析計を共に接地電位で動作させる必要がある。そのため、質量分析部へのイオンの加速にはポテンシャルリフトを用いた²⁰⁾。ポテンシャルリフトは、直径 27 mm, 長さ 55 mm の円筒電極によって構成されており、直交加速部において +1 kV のパルス電位で押し出されたイオンは、円筒電極に印加した -4 kV の電位によって 2 段加速される²¹⁾。ポテンシャルリフト内部では、イオンは外部電場の影響を受けず等速運動をし、ポテンシャルリフトの電位を変化させても、電極内のイオンの運動は変化しない。測定するイオンがポテンシャルリフト内を通過するタイミングで -4 kV から接地電位へパルスの電位を切り替えることで、同じく接地電位で動作する MULTUM へ、約 4.5 keV の運動エネルギーを得たイオンを入射することができる。

Fig. 3. Mass spectrum of the reagent ion (H_3O^+) obtained in the PTR-MULTUM. The numbers in the parentheses represent m/z of each peak.

Fig. 4. Mass spectrum of the acetone (M) obtained in the PTR-MULTUM. The numbers in the parentheses represent m/z of each peak.

質量分析部は、マルチターン飛行時間型質量分析装置 (infTOF-UHV, MSI.TOKYO Inc., Japan) の質量分離部と検出システムを用いた。ポテンシャルリフトを通過して MULTUM へ入射されたイオンは、任意の周回数で質量分離された後、2 次電子増倍管で検出される。イオン波形信号は、高速デジタイザで取得した。

Fig. 3 に、 H_2O と He の混合ガスをフローチューブと放電部に 30 cc/min ずつ導入し、放電電流を 130 μA としたときの質量スペクトルを示す。 H_2O の導入量と放電電流は共に上述した実験条件よりも小さいが、 H_3O^+ イオンが優位に生成されていることがわかる。

3. 実験結果

開発した実験装置の性能評価を行った。まず、イオンの周回数と質量分解能の関係について調べた。15 mL のバイアル瓶にアセトン (>99.5%, Wako Chemicals, Japan) を 5 mL 滴下し、キャップのセプタムに 1 mm 径の穴を開けた。それを 200 mL のバイアル瓶に入れ、大気を導入し、室温 (22°C) で気化したアセトンの蒸気と混合して、大気圧でマスフローコントローラーまで導入した。イオンガイドでの蓄積時間を 2 ms として測定を繰り返し、3,000 回分の波形信号を積算して質量スペクトルを取得した。蓄積したイオンの排出から直交加速までの時間差は、検出されるイオンの信号強度が最大となるように決定し、本実験では 35 μs とした。0 周回時のスペクトルを Fig. 4 に示す。 H_3O^+ (m/z 19) をイオンガイド内に蓄積すると、その中で副次的な反応が起こり質量スペクトルが複雑になるため、交流電圧の振幅を 75 V に設定し、 m/z 37 以下のイオンを排除した。ベースピークであるアセトンのプロトン付加分子 ($[\text{M}+\text{H}]^+$ (m/z 59)) に加え、 H_3O^+ 付加分子 ($[\text{M}+\text{H}_3\text{O}]^+$ (m/z 77)), ダイマーのプロトン付加分子 ($[2\text{M}+\text{H}]^+$ (m/z 117)), さらにアセトンのフラグメントイオン ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ (m/z 43)) が観測された。このとき、質量分解能は約 120 (FWHM @ m/z 59) であった。イオン源アダプターの印加電圧を大きくすると、フラグメントイオンが増加することから、イオンのフラグメンテーションは、フローチューブからスキマー間において加速されたイオンが、ガスと衝突することで生じていると考えられる²⁾。

観測されたアセトンのプロトン付加分子を MULTUM 内

Fig. 5. Relationships between the number of cycles and (a) the mass resolution (FWHM @ m/z 59), and (b) the peak area of $[\text{M}+\text{H}]^+$. Data points and error bars are the mean value and standard deviation of the five measurements, respectively.

で多重周回させた結果をFig. 5に示す。Fig. 5 (a)に、周回数と質量分解能の関係を示す。55周回時（飛行距離～37 m）で質量分解能7,000（FWHM @ m/z 59）を達成した。しかしながら、分解能の上昇率は10周回を超えた時点から徐々に下がっていき、7,000～8,000程度で頭打ちする傾向を示した。実験条件にもよるが、通常の infiTOF-UHV では、10～20周回で質量分解能5,000程度を得ることができる（例えば文献22, 23など）。本研究では、イオンの検出を開発の主目的としたため、イオン軌道上のスリットを取り除いて実験を行った。MULTUMのイオン光学系は、完全収束条件を満たしているが、高次の収差は残る¹¹⁾。スリットを用いなかったことで、イオンの初期エネルギー分布と空間分布の広がりが大きくなり、高次収差の影響が無視できなくなったことで、質量分解能が頭打ちになったと考えられる²⁴⁾。

1次の完全収束条件が満たされているとき、MULTUMの質量分解能は、

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{L_f/2 \times n}{l_{2nd} \times n + t_0 v_0}$$

と表される²⁴⁾。ここで、 L_f は1周回分の飛行距離（0.663 m）、 n は周回数、 t_0 はイオンのピーク幅、 v_0 は初速度を表す。 l_{2nd} は2次収差を表し、トランスフォーマトリックスの2次の項 $R(l^{**})$ を用いて以下のように表される（トランスフォーマトリックスについては文献11, 12, 24などを参照）。

$$l_{2nd} = R(l|xx)x_0^2 + R(l|x\alpha)x_0\alpha + R(l|x\delta)x_0\delta \\ + R(l|\delta\delta)\delta^2 + R(l|yy)y_0^2 + \dots$$

ここで、 x_0 , y_0 はイオンパケットの初期位置の広がり、 α は x 方向の初期角度の広がり、 δ は初期エネルギーの広がりを表す。

イオン軌道シミュレーションプログラム「TRIO-DRAW」²⁵⁾で計算した、主要な $R(l^{**})$ の値は以下になった¹⁴⁾。

$$R(l|xx) = -9.25, R(l|x\alpha) = -0.583, R(l|x\delta) = -0.262, \\ R(l|yy) = -1.32, R(l|x\delta\delta) = -0.190$$

これらの値と、実験条件から見積もられるエネルギー分散および初期位置・入射角度の値を上式に代入し、質量分解能の上限値を評価すると約8,000となり、実験結果の分解能の頭打ちは、高次収差の影響で説明がつくことがわかった。

Fig. 5 (b)は、周回数に対するイオンピーク面積の変化である。縦軸は0周回時のピーク面積で規格化した。0周から1周の間でイオン量は約9割減少しており、5周回時にはイオンの透過率は2%程度まで下がる。これは空間的・エネルギー的に大きな広がりを持つイオンが、イオン光学系の電極と衝突して失われたと考えられる。5周回以降イオン量は、1周につき約5%ずつ減少しており、先行研究¹¹⁾から、これは質量分離部内の残留ガスとイオンと

の衝突によるものと考えられる。一方で、質量分析部の真空度（ 3×10^{-4} Pa）を考えると、1周当たりの減少率は先行研究よりも4%程度大きい¹¹⁾。この原因も、高次収差によるイオンの空間分布の広がりによるものと考えられる。

次に、実際のVOCs分析を想定し、ベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、エチルベンゼンを1 ppmvずつ含む、有害大気汚染物質測定用の標準ガス（BTXガス／バランスガス：N₂, Sumitomo Seika, Japan）の分析を行った。周回数を0周とし、イオン蓄積時間を20 ms、波形積算数2,500回で取得した質量スペクトルをFig. 6に示す。直前までの実験で用いたアセトンが、試料導入経路からイオン源内に残留していたため、イオンガイドの交流電圧を140 Vとし、 m/z 69以下のイオンを排除した。ベンゼン（C₆H₆）、トルエン（C₇H₈）、*o*-, *m*-キシレンおよびエチルベンゼン（いずれもC₈H₁₀）のプロトン付加分子が観測された。加えて、トルエンおよび*o*-, *m*-キシレン、エチルベンゼンのフラグメントイオンである m/z 91のイオンが、最も体積濃度の大きい[C₈H₁₀+H]⁺に次ぐ強度で観測された。このとき、質量分解能は約190（FWHM @ m/z 79）であった。フラグメンテーションの影響により、イオンのピーク強度は各成分の濃度を反映せず、特にトルエンのピーク強度は同じ濃度であるベンゼンの半分程度となった。

イオンガイドでのイオン蓄積時間と[C₈H₁₀+H]⁺の

Fig. 6. Mass spectrum of the mixed standard gas sample containing benzene, toluene, *o*-, *m*-xylene and ethylbenzene (each 1 ppmv).

Fig. 7. Relationship between the ion-trap duration and the peak area of [C₈H₁₀+H]⁺. The vertical axis is normalized by the peak area when the duration time is 1 ms. Data points and error bars are the mean value and standard deviation of five measurements, respectively.

Fig. 8. Relationship between the peak intensity of $[\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}]^+$ and the injected concentration of the standard gas sample. A linear relationship was preserved from 0.01 to 1 ppmv ($R^2 = 0.995$). The dashed horizontal line is the limit of detection defined as the signal-to-RMS noise ratio of 3. Data points and error bars are the mean value and standard deviation of the 5 measurements, respectively.

ピーク面積の関係をFig. 7に示す。図の縦軸は、蓄積時間1 ms時のピーク面積で規格化した。図から、イオン量は蓄積時間50 msまで線形に増加しており、イオンガイドによる蓄積機構が理想的に機能していることがわかる。また、Fig. 6で観測された各イオンのピーク強度の比は、蓄積時間に対してほぼ変化しなかったことから、イオンのフラグメンテーションがイオンガイド以外で起きていることが確認された。蓄積時間が50 msを超えるとイオンの空間電荷効果によってイオンガイド内が飽和し始めるため、検出されるイオン量は頭打ちとなる。

この標準ガスを、ガス精製フィルタ (RMSH-2, Agilent Technologies, USA) を通した窒素ガス (99.99%, Iwatani Fine Gas, Japan) で1倍から100倍まで希釈し、検出されるイオン強度の変化を調べた。イオンの周回数を0周回 (質量分解能 ~ 190 (FWHM @ m/z 79)) とし、イオンの蓄積時間を20 ms, 積算回数を3,000回とした。横軸を導入した試料濃度, 縦軸を $[\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}]^+$ のピーク強度としたプロットをFig. 8に示す。0.01 $\sim$ 1 ppmvまで $R^2=0.995$ の直線応答性が確認された。質量スペクトルにおけるノイズ成分の二乗平均平方根 (RMS: root mean square) の3倍 (すなわち S/N (signal-to-noise) 比=3) を検出限界と定義すると、回帰直線の交点から、本装置の検出限界は、1分積算で約4 ppbvとなることが確認された。市販されているPTRイオン化質量分析計のようなドリフトチューブタイプのPTRイオン源に替える、イオンガイドインターフェースでのフラグメンテーションの影響を抑えるなどによって、検出限界はさらに下げることができると考えられる。

4. まとめと今後の展望

オンサイトにおける揮発性有機化合物のリアルタイム分析に向けて、プロトン移動反応イオン源と、小型でありながら高い質量分解能と質量精度を有するマルチターン飛行時間型質量分析計を組み合わせた、小型かつ高精度・高分

解能の質量分析装置PTR-MULTUMの開発を行い、その性能評価を行った。質量分解能の評価では、イオンを多重周回させることで7,000以上の分解能が得られることが確かめられた。イオンガイドによるイオン蓄積によって、スペクトルのS/N比が大きく改善することが確認できた。実際のVOCs分析を想定した実験では、体積濃度が既知の標準ガスを用いて較正曲線を作成し、2桁のオーダーで高い線形応答性を示すことがわかった。さらに、1分積算の検出限界が0周回時において約4 ppbvとなることが確認された。

得られた質量分解能は、現行存在する高質量分解能PTR-飛行時間型質量分析計²⁶⁾と比較して、同程度かそれ以上を達成した。一方、目的とする分析を行うためには、検出感度を2桁以上 (<10 pptv) 向上させる必要がある。

それを達成するため、今後の展望として、PTRイオン源にドリフトチューブを導入することを検討している。現行のフローチューブは、生成したイオンを H_2O とHeの混合ガスによって輸送するが、ドリフトチューブではこれを軸方向に印加した電位勾配によって行う。これにより、輸送用のガスによる試料ガスの希釈を回避することができ、さらに感度低下の原因となる水クラスターイオン $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ の生成を抑制することができる。これらの効果により、先行研究¹⁾では2桁の感度向上に成功している。また、フローチューブとスキマー間に電位差を与える必要がなくなるため、イオンのフラグメンテーションを抑制することができる。さらに、ガスの流量を減らすことは、装置全体の真空度を上げることにもつながるため、イオンの透過率を向上させる効果も期待できる。以上、さらなる開発を進め、これまで同定できず測定されていなかったVOCsや、測定自体が困難であった短寿命の反応中間物質も含めた、多種多様なVOCsのオンサイト分析を目指したいと考えている。

謝 辞

本研究はJSPS科研費JP16H04165の助成を受けたものです。大阪大学理学研究科招聘研究員の松岡久典氏には、高圧パルス電源および高周波電源の製作にあたり、多大なご尽力をいただきました。

文 献

- 1) A. Hansel, A. Jordan, R. Holzinger, P. Prazeller, W. Vogel, and W. Lindinger, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **149/150**, 609 (1995).
- 2) W. Lindinger, A. Hansel, and A. Jordan, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **173**, 191 (1998).
- 3) R. S. Blake, P. S. Monks, and A. M. Ellis, *Chem. Rev.*, **109**, 861 (2009).
- 4) B. Yuan, A. R. Koss, C. Warneke, M. Coggon, K. Sekimoto, and J. A. de Gouw, *Chem. Rev.*, **117**, 13187 (2017).
- 5) E. Hartungen, S. Jürschik, A. Jordan, A. Edtbauer, S. Feil, G. Hanel, H. Seehauser, S. Haidacher, R. Schottkowsky, and L. Mark, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **61**, 24303 (2013).
- 6) M. Graus, M. Müller, and A. Hansel, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **21**, 1037 (2010).
- 7) R. Koppmann, *Volatile Organic Compounds in the Atmo-*

- sphere, Blackwell Publishing Ltd., Oxford (2007).
- 8) A. H. Goldstein and I. E. Galbally, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 1514 (2007).
 - 9) 加藤俊吾, 中嶋吉弘, 梶井克純, *J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.*, **47**, A2 (2012).
 - 10) J. A. de Gouw, *et al.*, *J. Geophys. Res.*, **110**, D16305 (2005).
 - 11) M. Toyoda, D. Okumura, M. Ishihara, and I. Katakuse, *J. Mass Spectrom.*, **38**, 1125 (2003).
 - 12) M. Ishihara, M. Toyoda, and T. Matsuo, *Int. J. Mass Spectrom.*, **197**, 179 (2000).
 - 13) T. Hondo, K. R. Jensen, J. Aoki, and M. Toyoda, *Eur. J. Mass Spectrom.*, **23**, 385 (2017).
 - 14) S. Shimma, H. Nagao, J. Aoki, K. Takahashi, S. Miki, and M. Toyoda, *Anal. Chem.*, **82**, 8456 (2010).
 - 15) N. Nakayama, Y. Toma, Y. Iwai, H. Furutani, T. Hondo, R. Hatano, and M. Toyoda, *Atmos. Meas. Tech.*, **13**, 6657 (2020).
 - 16) 関本奏子, 高山光男, *Eerozoru Kenkyu*, **26**, 203 (2011).
 - 17) P. D. Singh and A. A. de Almeida, *Astron. Astrophys.*, **84**, 177 (1980).
 - 18) W. Paul, *Rev. Mod. Phys.*, **62**, 531 (1990).
 - 19) J. H. J. Dawson and M. Guilhaus, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **3**, 155 (1989).
 - 20) 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, *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **48**, 357 (2000).
 - 21) W. C. Wiley and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.*, **26**, 1150 (1955).
 - 22) K. R. Jensen, T. Hondo, H. Sumino, and M. Toyoda, *Anal. Chem.*, **89**, 7535 (2017).
 - 23) Y. Kawai, T. Hondo, K. R. Jensen, and M. Toyoda, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **29**, 1403 (2018).
 - 24) M. Toyoda, "The Investigation of a Multi-Turn Time-of-Flight Mass Spectrometer," Doctoral Thesis (Osaka University) (2000).
 - 25) M. Toyoda and T. Matsuo, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **427**, 375 (1999).
 - 26) A. Jordan, S. Haidacher, G. Hanel, E. Hartungen, L. Mark, H. Seehauser, R. Schottkowsky, P. Sulzer, and T. D. Mark, *Int. J. Mass Spectrom.*, **286**, 122 (2009).

Keywords: Proton transfer reaction, MULTUM, Volatile organic compounds