

プロトン移動反応／選択一次イオン質量分析計を用いた揮発性化合物の測定

－測定原理と近年における応用－

Measurement of Volatile Compounds using Proton Transfer Reaction / Selective Reagent Ionization Mass Spectrometer (PTR/SRI-MS)
－Principles and Recent Applications－

内田 里沙 *1
Risa UCHIDA

萩野 浩之 *2
Hiroyuki HAGINO

1. はじめに

空気中の化学物質（揮発性物質）の直接計測やリアルタイム計測は、大気環境中における汚染物質の常時監視、大気化学反応メカニズムの解明、産業における研究開発、製品管理、工場などの空気質の管理、化学兵器などの迅速な検知など、様々な分野で必要とされる技術である。

極微量に存在する化学物質（揮発性物質）を高感度に検出するために、質量分析技術（MS）が用いられることが多い。質量分析計は、化学物質を分子レベルの質量として検出する装置であるが、分子の質量そのものではなく、正もしくは負の分子イオンとして、それらの質量電荷比（ m/z ）に応じて分離した後、電気的な信号により検出する。分子をイオン化する過程において、イオン化のしやすさや、イオン化後の化学結合の解離（フラグメンテーション）によるフラグメントイオン（本来の分子量関連の m/z 値よりも小さい m/z 値をもつイオン）の生成、同重量化合物（例えば、 CO_2 と CH_3CHO は整数質量 44）の分析など、計測技術に様々な課題がある。

近年、プロトン移動反応質量分析計（Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer, 以下、PTR-MS）の開発が進み、製品化に至っている。PTR-MS の最大の特徴は、フラグメンテーションを起こしにくいソフトなイオン化を行い、ガス状の化合物を高感度（ppt, 一兆分の 1 レベル）か

つ直接計測（リアルタイム計測）できることである。測定可能な化合物の幅の広さと、高感度な計測技術により、様々な研究分野で利用され始めている。本稿では、PTR-MS の原理やその応用例について総説する。

2. 測定原理

2.1 プロトン移動反応質量分析計（PTR-MS）

PTR-MS は大きく分けてイオン源、反応部（ドリフトチューブ）、検出部（質量分析計）の 3 つの部分から構成されている（Fig. 1）。イオン源から発生したヒドロニウムイオン（ H_3O^+ ）と試料気体をドリフトチューブ内でプロトン化（プロトン移動反応）させ、そのプロトン化した分子を質量分析計で検出することで試料気体の計測がされる。このとき、プロトン親和力（Proton affinity）が H_3O^+ イオンより高い物質に対してプロトン移動反応が起こるため、一般的に PTR-MS はメタンなどの低級アルカンを除く揮発性有機化合物（VOC）の検出が可能である。

2.1.1 プロトン移動反応（ H_3O^+ ）

PTR-MS の一次イオンには、 H_3O^+ イオンが利用される。 H_3O^+ イオンは、イオン源に導入された純水蒸気の高圧放電によって生成される。このとき、イオン源では様々なイオンが生成するが、それらはイオン源内のドリフト領域（Fig. 1 の SD 部）において、Table 1 に示したイオン反応により大部分（99.5%以上）が速やかに H_3O^+

*1 一般財団法人日本自動車研究所エネルギー・環境研究部 博士(理学)

*2 一般財団法人日本自動車研究所エネルギー・環境研究部 博士(学術)

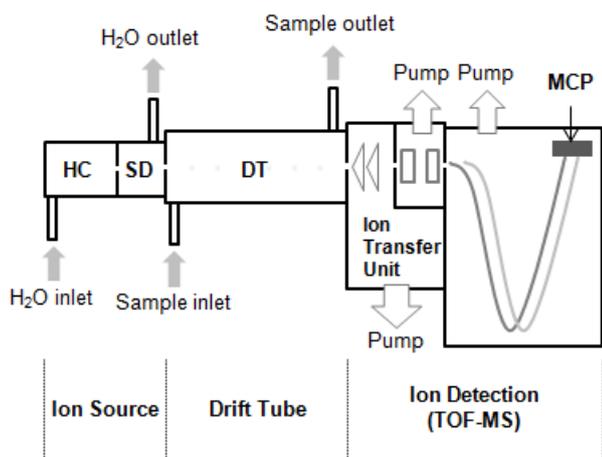


Figure 1 Schematic of proton transfer reaction time of flight mass spectrometer (PTR-TOF-MS)

HC, hollow cathode; SD, source drift region; DT, Drift tube; MCP, micro channel plate.

イオンへ変換される。そのため、一次イオンを選択するための質量分離部を必要としない。生成された H_3O^+ イオンはベンチュリータイプのピンホールを経由して、ドリフトチューブへ供給される。

ドリフトチューブは、真空ポンプ（ターボ分子ポンプ）によって低圧（約 200 Pa）に維持されている。サンプル空気は、ドリフトチューブ上流に設置された吸気口からドリフトチューブ内の低い気圧に引かれて導入される。このときのサンプル空気の流量は圧力コントローラーと膜ポンプ（Membrane pump）によって制御されている。サンプル空気中のガス成分 R のプロトン親和力が H_3O^+ イオンのそれより高い場合、R と H_3O^+ イオンとの間でプロトン移動反応が起こり、R にプロトン (H^+) が付加した RH^+ イオンが生成される。

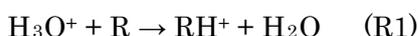


Table 2 に示すように、空気の主成分である N_2 や O_2 、また低級のアルカン ($\text{C} \leq 5$) などは H_3O^+ イオンよりプロトン親和力が低いため H_3O^+ イオンによってプロトン化されないが、 H_3O^+ イオンより高いプロトン親和力を持つ VOC は、プロトン移動反応を起こし RH^+ イオンとなる。 H_3O^+ イオンや RH^+ イオンなどの正イオンは検出部の方向に加速され、検出部に導入される。

H_3O^+ イオンや RH^+ イオンがドリフトチューブ

Table 1 Reactions of ions with H_2O (data are taken from A. Hansel et al.¹⁾)

Reaction	Rate constant ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)
$\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{O}$	2.9×10^{-9}
$\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}$	8.2×10^{-9}
$\text{H}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}$	3.4×10^{-9}
$\rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2$	3.7×10^{-9}
$\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}$	1.3×10^{-9}
$\rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{OH}$	1.8×10^{-9}
$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}$	1.8×10^{-9}

内を通過する際、運動エネルギーのほかに衝突エネルギーが追加される。この衝突エネルギーは H_3O^+ イオンや RH^+ イオンの生成や消失に影響を与えるため、適度な衝突エネルギーに調整する必要がある。ドリフトチューブ内の衝突エネルギーを表わす指標には換算電場強度 E/N が用いられる。 E (V/cm) はドリフトチューブ内の電場、 N (cm^{-3}) はドリフトチューブ内の単位体積当たりの分子数であり、 E/N の単位は Td (タウンゼンド) で与えられる ($1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V cm}^2$)。ドリフトチューブ内では、 H_3O^+ イオンの他に H_3O^+ イオン同士の結合反応によってクラスターイオン ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$) が生成される。ドリフトチューブ内に高い電場をかけて衝突エネルギーを高めることで、この結合反応を抑制することができる。 E/N が 120 Td 以上の条件では $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ 以上のイオンが生成しにくいことが知られている。一方、衝突エネルギーの増加は過度なフラグメンテーションを招くため、この許容範囲を 140 Td とすることが多い。以上の理由から、通常分析では

$E/N = 120 \sim 140 \text{ Td}$ で制御する人が多い。ただし、フラグメンテーションの起きやすさは、化合物によって大きく異なるため、対象物質によって最適化を行う必要がある。

2.1.2 PTR-MS による試料ガス濃度の算出

サンプル空気中のガス成分 R と H_3O^+ イオンとの衝突によるプロトン移動反応は反応(R1)で表せる。ドリフトチューブ内の R の密度 ($[R]$) は H_3O^+

Table 2 Proton affinities of common components in clean air and of various organic compounds ²⁾

Substance	Formula	Proton affinity (kcal mol ⁻¹)
Water	H ₂ O	165.2
Nitrogen	N ₂	118.0
Oxygen	O ₂	100.6
Argon	Ar	88.2
Carbon dioxide	CO ₂	129.2
Ozone	O ₃	149.5
Methane	CH ₄	129.9
Anmonia	NH ₃	204.0
Ethane	C ₂ H ₆	142.5
Propane	C ₃ H ₈	149.5
iso-Butane	C ₄ H ₁₀	162.0
Cyclopropane	C ₃ H ₆	179.3
Ethene	C ₂ H ₄	162.6
Propene	C ₃ H ₆	179.6
Acetylene	C ₂ H ₂	153.3
Formaldehyde	CH ₂ O	170.4
Acetaldehyde	CH ₃ CHO	183.7
Methanol	CH ₃ OH	180.3
Formic acid	CH ₂ O	177.3
Acetic acid	CH ₃ COOH	187.3
Methanol	CH ₃ OH	180.3
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	185.6
Dimethyleter	(CH ₃) ₂ O	189.3
Benzene	C ₆ H ₆	179.3
Toluene	C ₇ H ₈	187.4
Ethyl benzene	C ₈ H ₁₀	188.3
o-Xylene	C ₈ H ₁₀	190.2
p-Xylene	C ₈ H ₁₀	189.8
Naphthalene	C ₁₀ H ₈	191.9
Isoprene	C ₅ H ₈	197.5

イオンの密度 ($[H_3O^+]$) より極めて高いため、反応(R1)は擬一次反応とみなされる。よって、ドリフトチューブ出口での $[H_3O^+]$ は次式で与えられる。

$$[H_3O^+] = [H_3O^+]_0 \exp(-k[R]_0 t) \quad (1)$$

ここで、 $[H_3O^+]_0$ は反応前の H_3O^+ イオンの密度、 $[R]_0$ は反応前の R の密度、 k はプロトン移動反応の反応速度定数、 t は反応時間である。プロトン移動反応によって生成する RH^+ イオンの密度

($[RH^+]$) と $[H_3O^+]$ との間には、

$$[RH^+] = [H_3O^+]_0 - [H_3O^+] \quad (2)$$

の関係式が成り立つ。式(1)と式(2)より、ドリフトチューブ出口での $[RH^+]$ は以下の式で表せる。

$$[RH^+] = [H_3O^+]_0 [1 - \exp(-k[R]_0 t)] \quad (3)$$

通常の測定条件では、 H_3O^+ イオンの消費量はごく微量であるため、 $[H_3O^+] \approx [H_3O^+]_0$ (または $[RH^+] \ll [H_3O^+]$) とみなせる。また、R の密度が数 ppm レベル以下の条件下では、 $k[R]_0 t \ll 1$ が成り立つため、式(3)はテーラー展開により次式で近似できる。

$$[RH^+] \approx k[H_3O^+]_0 [R] t \quad (4)$$

$[RH^+]$ ならびに $[H_3O^+]$ は、検出器で計測されるそれぞれの質量数に応じた単位時間当たりのイオンカウント数 ($i(RH^+)$, $i(H_3O^+)$, 単位: cps) とイオン透過係数 ($T(RH^+)$, $T(H_3O^+)$, $0 < T < 1$) を用いて補正できる。したがって、式(4)から $[R]$ は次式で得られる。

$$[R] = \frac{1}{kt} \frac{i(RH^+) T(H_3O^+)}{T(RH^+) i(H_3O^+)} \quad (5)$$

実際、 H_3O^+ イオンのカウント数は検出器の性能上飽和してしまうため、代わりに同位体である質量数 21 ($H_3^{18}O^+$) を測定し、同位体比 500:1 を用いて $[H_3O^+]$ に換算する。

反応時間 t は H_3O^+ イオンがドリフトチューブ内を通過するのに要する時間と同等であり、ドリフトチューブの圧力 P_d (mbar)、ドリフトチューブ温度 T_d (K)、ドリフト電圧 V_d (V)、ドリフトチューブ長さ L_d (cm) を用いて次式で与えられる。

$$t = \frac{P_d T_0}{P_0 T_d} \frac{L_d^2}{\mu_0 V_d} \quad (6)$$

ここで、 P_0 は大気圧 (1013 mbar)、 T_0 は 273.15 K、 μ_0 は換算移動度 (2.81 cm²/V s) である。なお、一般的な使用条件下では、反応時間 t は 100 μs

程度である(例えば, $P_d = 2.2$ mbar, $T_d = 390$ K, $V_d = 500$ V, $L_d = 9.3$ cm の場合, $t = 93$ μ s となる).

式(5)に示すように, [R]は反応速度定数 k に依存する. 代表的な VOC と H_3O^+ イオンの k の実験値は, Anicich³⁾によってまとめられている. また, プロトン移動反応は極めて反応性が高いため, その反応速度定数はイオンと分子の衝突理論から推定することができる. 反応速度定数の推定には, Langevin (ランジュヴァン) 理論, average dipole orientation (ADO) 理論, capture rate (または trajectory) 理論が用いられる. なお, k は実験値や理論的な推定値によって 2×10^{-9} $cm^3 s^{-1}$ 付近の値を取ることが確認されている. ただし, 実験値ならびに推定値には $\pm 30\%$ 程度の誤差が含まれているため, 算出した[R]にも同程度の誤差が含まれることに注意が必要である.

一般的にサンプル気体中に含まれる試料気体 R の濃度は体積混合比 (volume mixing ratio) で評価される. 式(5)で得られる [R] (単位: cm^{-3}) を体積混合比 VMR(R) (単位: ppb) に変換すると, 以下の式で表される.

$$VMR(R) = \frac{[R]}{[Air]} 10^9 \quad (7)$$

[Air]はドリフトチューブ内のサンプル空気の密度 (単位: cm^{-3}) であり, 次式で与えられる.

$$[Air] = \frac{N_A P_d T_0}{22400 P_0 T_d} \quad (8)$$

ここで, N_A はアボガドロ定数である. 例えば, $P_d = 2.2$ mbar, $T_d = 390$ K の場合, $[Air] = 4.09 \times 10^{16}$ cm^{-3} となる.

2.2 選択一次イオン質量分析計

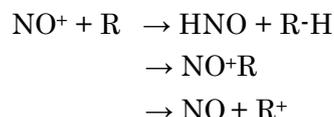
イオン源に導入するガスを切り替えることで, H_3O^+ イオンのほかに NO^+ イオンや O_2^+ イオンを一次イオンとして選択的に生成することができる. この一次イオンの切替機能を搭載した装置は, 選択一次イオン質量分析計 (Selective Reagent Ions-MS, SRI-MS) と呼ばれる. NO^+ イオンは清浄空気 (活性炭を通過させた空気), O_2^+ イオンの

場合は純酸素をイオン源へ供給し, これらをホロカソード放電することでそれぞれの一次イオンを発生させる. NO^+ イオンや O_2^+ イオンを一次イオンに用いることで, 同重量の化合物 (アルデヒドやケトン) や H_3O^+ イオンでイオン化されない化合物 (低級のアルカンなど) の測定が可能となる.

2.2.1 水素イオン引き抜きまたは付加, 電荷移動反応による化学イオン化 (NO^+)

イオン源に活性炭フィルターを通過させた空気を導入し, ホロカソード放電すると, 空気中に含まれる N_2 と O_2 がイオン化された後, NO^+ イオンが生成される (Table 3). このとき, 同時に発生する O_2^+ , NO_2^+ , H_3O^+ イオンの割合が低くなるように, イオン源の電圧や流量を調整することで, 高純度 (> 95%) で NO^+ イオンを生成させることができる.

NO^+ イオンを一次イオンに用いた場合, ドリフトチューブ内では, NO^+ イオンによる水素イオン引き抜き反応, 付加反応または電荷移動反応が生じる.



これらの反応の分岐比は R によって異なる (Table 4). 例えば, アルデヒドの場合, 飽和アルデヒドでは水素イオン引き抜き反応のみが観測されるが, 不飽和アルデヒドでは, 水素イオン引き抜き反応に加えて NO^+ イオンの付加反応 (NO^+R 生成) やフラグメントイオンの生成が確

Table 3 Reaction scheme for production of NO^+

Reaction	
electron impact:	
$e^- + O_2$	$\rightarrow O_2^+ + 2e^-$
$e^- + O_2$	$\rightarrow O^+ + O + 2e^-$
$e^- + N_2$	$\rightarrow N_2^+ + 2e^-$
$e^- + N_2$	$\rightarrow N^+ + N + 2e^-$
reaction of ion with molecule:	
$O^+ + N_2$	$\rightarrow NO^+ + N$
$N^+ + O_2$	$\rightarrow NO^+ + O$
$O_2^+ + NO$	$\rightarrow NO^+ + O_2$

Table 4 Products of the reaction of H₃O⁺, NO⁺, and O₂⁺ with volatile organic compounds^{4, 5)}

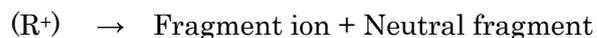
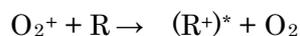
		H ₃ O ⁺	NO ⁺	O ₂ ⁺
Aldehydes				
HCHO	formaldehyde	CH ₃ O ⁺ + H ₂ O (100)	No reaction	CH ₂ O ⁺ (60), HCO ⁺ (40)
CH ₃ CHO	acetaldehyde	C ₂ H ₅ O ⁺ + H ₂ O (100)	C ₂ H ₃ O ⁺ + HNO (100)	C ₂ H ₄ O ⁺ (55), C ₂ H ₃ O ⁺ (45)
CH ₂ =CHCHO	propenal (acrolein)	C ₃ H ₅ O ⁺ + H ₂ O (100)	C ₃ H ₃ O ⁺ + HNO (80) NO ⁺ ·C ₃ H ₄ O (20)	C ₃ H ₃ O ⁺ (45), C ₂ H ₄ ⁺ (40), C ₃ H ₄ O ⁺ (15) C ₃ H ₄ O ⁺ (15)
C ₃ H ₇ CH=CHCHO	<i>trans</i> -2-hexenal	C ₆ H ₁₁ O ⁺ + H ₂ O (100)	C ₆ H ₉ O ⁺ + HNO (85) C ₄ H ₇ O ⁺ + CH ₃ NCO (15)	C ₂ H ₃ O ⁺ or C ₃ H ₇ ⁺ (30), C ₅ H ₉ ⁺ or C ₄ H ₅ O ⁺ (30), C ₄ H ₆ O ⁺ (20), C ₆ H ₁₀ O ⁺ (20)
Ketones				
CH ₃ COCH ₃	acetone	C ₃ H ₇ O ⁺ + H ₂ O (100)	NO ⁺ ·C ₃ H ₆ O (100)	C ₃ H ₆ O ⁺ (60), C ₂ H ₃ O ⁺ (40)
C ₂ H ₅ COC ₃ H ₇	2-hexanone	C ₆ H ₁₃ O ⁺ + H ₂ O (100)	NO ⁺ ·C ₆ H ₁₂ O (85) C ₆ H ₁₂ O ⁺ + NO (15)	C ₄ H ₇ O ⁺ (65), C ₆ H ₁₂ O ⁺ (25), C ₃ H ₅ ⁺ (5), C ₂ H ₃ O ⁺ (5)
Alkanes				
C ₅ H ₁₂	n-pentane	no reaction	no reaction	C ₅ H ₁₂ ⁺ (10), C ₃ H ₇ ⁺ (45), C ₄ H ₉ ⁺ (5), C ₃ H ₆ ⁺ (40)
	2-methyl butane	no reaction	C ₅ H ₁₁ ⁺ + HNO (100)	C ₅ H ₁₂ ⁺ (10), C ₃ H ₇ ⁺ (20), C ₄ H ₉ ⁺ (15),
C ₆ H ₁₄	n-hexane	H ₂ O ⁺ ·C ₆ H ₁₄ (100)	C ₆ H ₁₃ ⁺ + HNO (100)	C ₆ H ₁₄ ⁺ (20), ΣR ⁺ (45), Σ(R-H) ⁺ (35)
Aromatic hydrocarbons				
C ₆ H ₆	benzene	C ₆ H ₇ ⁺ + H ₂ O (100)	C ₆ H ₆ ⁺ (85) + NO NO ⁺ ·C ₆ H ₆ (15)	C ₆ H ₆ ⁺ (100)
C ₇ H ₈	toluene	C ₇ H ₈ ⁺ + H ₂ O (100)	C ₇ H ₈ ⁺ (100) + NO	C ₈ H ₇ ⁺ (100)
C ₈ H ₁₀	o-xylene	C ₈ H ₁₀ ⁺ + H ₂ O (100)	C ₈ H ₁₀ ⁺ (100) + NO	C ₈ H ₁₀ ⁺ (75), C ₇ H ₇ ⁺ (25)

認されている⁴⁾。また、ケトンの場合にはNO⁺イオンの付加反応が主要であるが、分子サイズが大きくなると、電荷移動反応が生じることが確認されている⁴⁾。このようなアルデヒドとケトンでの反応過程の違いを利用することで、同重量のアルデヒドとケトンの分離が可能となる。また、H₃O⁺イオンでは測定できない低級アルカンの検出が可能であることがNO⁺イオンの利点として挙げられる⁵⁾。

2.2.2 電荷移動反応による化学イオン化、フラグメントイオン生成 (O₂⁺)

イオン源に導入した純酸素をホロカソード放電することでO₂⁺イオンが発生する。O₂⁺イオンを一次イオンとして用いた場合、主にO₂⁺イオンから試料気体Rへの荷電移動反応によってR⁺イオンが生成される。O₂⁺イオンは高い再結合エネルギー (RE(O₂⁺) = 12.07 eV) を有するため、R⁺イオンのイオン化エネルギーがRE(O₂⁺)よりも十分小さい場合は、熱的に不安定な状態のR⁺イオン (R⁺)^{*} が生成する。すると(R⁺)^{*}が分解し、フ

ラグメントイオンが生成される。



Rの原子数が多くなると、フラグメント過程が進行しやすくなることが報告されている⁴⁾。O₂⁺イオンは、多くのVOCの検出が可能となる一方で、フラグメント化が問題とされる。また、NH₃の検出が可能である点が長所として挙げられる⁶⁾。

2.2.3 検出方式：四重極型質量分析計 (Quadrupole Mass Spectrometry, QMS)

QMSは4本の平行なロッド状電極から構成されており、相対する電極は電氣的に結合され、それぞれに正負の直流と高周波交流電圧が引加されている。四重極内に生じた電場の中をイオンが通過する際、四重極の中心付近で安定に振動し続けられる質量電荷比 (*m/z*) を持つイオンのみが検出器まで到達できるが、それ以外のイオンは振動が大きくなり電極に衝突するため電極間を通過することができない。QMSは、ダイナミックレン

ジが広く、定量性に優れている。一方で、質量分解能が低い点と、 m/z が大きくなるとイオン透過率が低下する点が短所に挙げられる。

2.2.4 検出方式: 飛行時間型質量分析計 (Time of Flight Mass Spectrometry, TOF-MS)

TOF-MS は、一定の電圧で加速させたイオン (または電子) が一定距離を飛行する時間を測定することで、そのイオンの m/z を測定することができる分析計である。イオンの質量を m 、価数を z 、電気素量を e とし、加速電圧 V で加速させると、エネルギー保存則より次式が成り立つ。

$$\frac{1}{2}mv^2 = zeV \quad (9)$$

ここで、 v はイオンの速度を表す。このとき、速度 v を持ったイオンは、電場などの影響がない自由空間を飛行するため、飛行距離を l とすると、飛行時間 t は、 $t=l/v$ となる。これより、 t と m/z との間に次のような関係式が得られる。

$$m/z = 2eV(t/l)^2 \quad (10)$$

l および V を一定にして飛行時間 t を測定することで m/z を求めることができる。

TOF-MS の検出感度 (公証値で 10 ppt ~ 5 ppm) は、QMS (公証値で 1ppt ~ 10 ppm) に比べて検出濃度の範囲は狭いが、全質量範囲のイオンを一度に検出することができ、測定時間が非常に短く (ミリ秒以下) 高速な測定が可能であることが利点である。さらにリフレクトロンを用いることで高い質量分解能 ($Re < 7,000$) が得られ、精密質量計測による分離分析が可能となる。

3. 近年における応用

3.1 発生源の計測

都市部における大気質へ影響を与えうる発生源のうち、工場などの固定発生源や自動車排出ガスなどの移動発生源があり、PTR-MS を用いた計測が試みられている。

自動車排出ガスでは、近年における排出ガス規制の厳格化により、様々な後処理技術が開発され、

その一方で新たな副生成物として排出されることも懸念されている。例えば、ディーゼル排出ガスに対し、PTR-QMS で計測した例では、後処理装置に酸化触媒を装着した場合、ニトロメタン^{8,9)} やニトロフェノール¹⁰⁾ などが新たに生成することが指摘されている。テールパイプ以外の自動車からの排出物として、ガソリン乗用車の燃料タンクからの燃料蒸発ガスについて、 H_3O^+ イオンと NO^+ イオンによるイオン化を交互に繰返し計測することで、VOC 中の芳香族やアルカン類の定量を試みており、時系列でみて物質の排出挙動が異なることを示している¹¹⁾。

3.2 大気質モニタリング

国内外の研究者により、沿道環境や都市大気、清浄地域である山岳地域など、広い地域で大気質モニタリングが行われている。国内における研究では、沿道環境におけるニトロベンゼンなどの計測によるディーゼル車両の影響¹²⁾ やアルデヒド類と二次有機エアロゾルの関連¹³⁾ について論じられている。有機酸やカルボニル化合物などの含酸素有機物 (OVOC) の定量には、試料の濃縮や前処理を要するなど、作業が煩雑なため迅速な計測が困難な場合が多い。PTR-MS を用いた定量的な計測では、校正方法を含め、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどに対して試みられている¹⁴⁾。また、大気中の植物起源 VOC であるモノテルペン類の計測については、ドリフトチューブ内でのフラグメンテーションが起こりやすいため、 E/N を 80~120Td と低く設定して計測している¹⁵⁾。

3.3 化学物質の検知

PTR-MS によるリアルタイムモニタリングの利点として、迅速な検知が挙げられる。近年、テロリズムなどの国際犯罪を未然に防止するために、化学物質の迅速かつ確からしい検知が必要となっている。PTR-TOF-MS を用いた技術では固体爆薬 (トリニトロトルエン, TNT) の検出の可能性についても議論されている¹⁶⁾。TNT は、常温で固体であり、蒸気圧が 1.65×10^{-4} Pa と低い。しかし、大気圧 ($1 \text{ atm} = 1.01 \times 10^5$ Pa) と比較し、密

閉空間での分圧から ppb レベル ($1.65 \times 10^{-4} / 1.01 \times 10^5 = 1.63 \times 10^{-9}$) のガス状で存在することになる。そこで、試料固体を PTR-TOF-MS の試料採取口にかざすことで、PTR による分子量の計測、TOF-MS の精密質量計測による同質量の分離分析かつ高感度分析により、TNT として検出・同定することに成功している。このように、セキュリティ利用や人が直接触れられない環境（半導体製造過程など）や医療用の金属有機化合物などの利用も期待されている。

3.4 エアロゾルの計測

エアロゾル（空気中の液体や固体の粒子状物質）について、活性炭デニューダと空気力学レンズを PTR-TOF-MS のインターフェースに設けることで空気とエアロゾルの分離を行い、有機エアロゾルの計測が試みられている（Chemical analysis of aerosol online (CHARON)-PTR-TOFMS と称している）¹⁷⁾。このとき、空気力学レンズによる濃縮率は 50 倍、0.1 μm より大きいエアロゾルを不活性処理されたステンレスチューブを 350°C で加熱して揮発する成分に限られる。また、通常 PTR-MS は大気圧の試料と対象とするため、空気力学レンズにより 10 mbar に減圧した試料を計測する場合、一次イオンの生成やその他の影響については不明な点が多い。また、数十 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ レベルの実験室で発生したエアロゾルで試行されている段階であり、大気質レベルの高感度計測や計測可能な化合物については、研究を重ねる必要がある。

試料の濃縮・抽出を半連続的にオンラインで計測する方法として、フィルターに採取した試料を熱抽出により計測する方法が試みられている（TD-PTR-MS と称している）。ディーゼル排出粒子に対し、C12-C18 の長鎖状アルカン類に対し、NO⁺イオンによるイオン化により、ドリフトチューブ内は 80 Td と衝突エネルギーを低く設定し、フラグメンテーションを抑えた計測が行われている¹⁸⁾。これらの熱抽出技術では、最大 250°C で気化する成分にしか対応しておらず、より高温の成分を測定するためには、高温対応のドリフトチューブの開発が必要であり、現在 400°C まで試され

ている¹⁹⁾。

3.5 液体試料の計測

液体試料については、液体導入調整ガス装置（Liquid Calibration Unit (LCU)）が開発されており、液体試料を PFA 製マイクロフローネブライザーにより噴霧し、120°C 以上加熱することで気化して計測する。このとき、溶液試料からのガスにより一次イオンが消費される可能性があるため、例えば、プロトン移動反応を用いる場合、溶媒に水を用いることが推奨される。検出範囲は公証値で ppt から % のレベルである²⁰⁾。

3.6 その他

PTR-MS による大気計測技術は、香料や医薬品の開発研究、食品や飲料の研究に応用されている。例えば、コーヒー香り成分（コーヒーアロマ含有組成物）に、5 つの成分（acetaldehyde (m/z 45), methanethiol (m/z 49), acetic acid (m/z 61), pyridine (m/z 80), methylfurfural (m/z 111) を計測し、ストリップング技術を化学量論（反応速度）で解釈する試みがなされている²¹⁾。これら香り成分を利用し、試飲者の感想と合わせ、統計的な調査への応用も期待されている。

この他に、PTR-MS の計測では、同質量異性体の物質を計測する場合に分離の課題が残されており、マルチキャピラリーカラム²²⁾やイオン移動度などによる化合物を迅速に分離する研究も行われており、今後の科学技術の発展と共に装置の拡張が行われている。

4. まとめ

本稿では、PTR-MS の原理やその応用例について総説した。空気中の化合物を計測する際、不安定な物質は瞬時に濃度変化を計測する必要な場面が多く、PTR-MS はモニタリングとして最適な技術である。しかし、本稿で取り上げた論文に記載されている通り、PTR-MS とその拡張技術は、計測したい化合物に応じて適切に選択する必要がある。また、計測値に対して定量的な解釈を行うためには、校正のための標準ガスの発生方法や干渉物質の影響など、計測値の確からしさに留意する必要がある。このため、確からしい計測値を得る

ために些細なことでも研究として進達することも大変重要である。

最後に、本稿が読者の方々の調査や研究の一助となれば幸いである。

参考文献

- 1) A. Hansel *et al.*: Proton-Transfer Reaction Mass-spectrometry –on line trace gas analysis at the ppb level, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 149/150, 609-619 (1995)
- 2) E. P. L. Hunter and S. G. Lias: Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update, *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 27, 413-656 (1998)
- 3) V. G. Anicich; An index of the literature for bimolecular gas phase cation-molecule reaction kinetics, JPL Publication 03-19, NASA, Pasadena (2003)
<http://trs-new.jpl.nasa.gov/dspace/bitstream/2014/7981/1/03-2964.pdf> (2015.8)
- 4) P. Spanel *et al.*: SIFT studies of the reactions of H_3O^+ , NO^+ and O_2^+ with a series of aldehydes and ketones, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 165/166, 25-37 (1997)
- 5) P. Spanel and D. Smith: Selected ion flow tube studies of the reactions of H_3O^+ , NO^+ , and O_2^+ with several aromatic and aliphatic hydrocarbons, *Int. J. Mass. Spectrom.*, 181, 1-10 (1998)
- 6) M.G. Norman *et al.*: O_2^+ as reagent ion in the PTR-MS instrument: detection of gas-phase ammonia, *Int. J. Mass. Spectrom.*, 265, 382-387 (2007)
- 7) A. Jordan *et al.*: A high resolution and high sensitivity proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometer (PTR-TOF-MS), *Int. J. Mass. Spectrom.*, 286, 122-128 (2009)
- 8) S. Inomata *et al.*: On-line measurements of gaseous nitro-organic compounds in diesel vehicle exhaust by proton-transfer-reaction mass spectrometry, *Atmos. Environ.*, 73, 195–203 (2013)
- 9) K. Sekimoto *et al.*: Characterization of nitromethane emission from automotive exhaust *Atmos. Environ.*, 81, 523–531 (2013)
- 10) S. Inomata *et al.*: 4-Nitrophenol, 1-nitropyrene, and 9-nitroanthracene emissions in exhaust particles from diesel vehicles with different exhaust gas treatments, *Atmos. Environ.*, 110, 93–102 (2015)
- 11) H. Yamada *et al.*: Evaporative emissions in three-day diurnal breathing loss tests on passenger cars for the Japanese market, *Atmos. Environ.*, 107, 166–173 (2015)
- 12) S. Inomata *et al.*: Field measurement of nitromethane from automotive emissions at a busy intersection using proton-transfer-reaction mass spectrometry, *Atmos. Environ.*, 96, 301–309 (2014)
- 13) 萩野ら: 飛行時間型エアロゾル質量分析計を用いた道路沿道における有機エアロゾル構成成分の推定, *エアロゾル研究*, 27, 62–70 (2012)
- 14) 宮川ら: 陽子移動反応質量分析装置を用いた含酸素揮発性有機化合物 (OVOCs) の校正と大気測定, *大気環境学会誌*, 40, 209–219 (2005)
- 15) A.Tani *et al.*: Measurement of monoterpenes and related compounds by proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS), *Int. J. Mass Spectrom.*, 223-224, 561-578 (2003)
- 16) P. Sulzer *et al.*: Proton transfer reaction mass spectrometry and the unambiguous real-time detection of 2, 4, 6 trinitrotoluene, *Anal. Chem.* 84, 4161–4166 (2012)
- 17) P. Eichler *et al.*: A novel inlet system for online chemical analysis of semi-volatile submicron particulate matter, *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 1353–1360 (2015)
- 18) M.H. Erickson *et al.*: Measuring long chain alkanes in diesel engine exhaust by thermal desorption PTR-MS, *Atmos. Meas. Tech.*, 7, 225–239 (2014)
- 19) T. Mikoviny *et al.*: Development and characterization of a high-temperature proton-transfer-reaction mass spectrometer (HT-PTR-MS), *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 537–544 (2010)
- 20) LCU product factsheet,
http://www.ionicon.com/sites/default/files/uploads/doc/flyer_2015_IONICON_lcu_hpzag.pdf
- 21) M.L. Mateus *et al.*: Release kinetics of volatile organic compounds from roasted and ground coffee: online measurements by PTR-MS and mathematical modeling, *J. Agric. Food Chem.*, 55, 10117–10128 (2007)
- 22) A. Romano *et al.*: Wine analysis by FastGC proton transfer reaction time of flight mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom.*, 369, 81–86 (2014)