

## 揮発性有機化合物のオンライン測定装置のソフトイオン化・選択的イオン化への工夫

### Development of new proton-transfer-reaction ionization sources for soft and selective ionization

# 猪俣 敏 [1]; 谷本 浩志 [2]; 青木 伸行 [3]

# Satoshi Inomata[1]; Hiroshi Tanimoto[2]; Nobuyuki Aoki[3]

[1] 国環研; [2] 環境研・大気; [3] 産総研計測標準

[1] NIES; [2] NIES/AED; [3] AIST, NMIJ

昨今の日本における大気汚染の状況は、浮遊粒子状物質に係る環境基準の達成率の低下が見られ、また、都市近郊におけるオキシダント濃度が再び増加していることが報告されている。実際、2002年には南関東地域で18年ぶりにオキシダント警報が出された。このような状況から、これまで大気汚染の原因物質である窒素酸化物と炭化水素に対して、固定発生源からの窒素酸化物と移動発生源からの窒素酸化物及び炭化水素の排出規制を行ってきたが、大気汚染防止法を改正して固定発生源からの揮発性有機化合物(VOCs)の排出規制を行うことになった。しかし、都市域において放出されるVOCsは不飽和炭化水素(アルケン・ジエンなど)や含酸素化合物(アルデヒド・アルコールなど)など多種多様な反応性の高い化合物を含むため、従来のVOCs一括りではなく各VOCsの反応性を考慮したオゾン生成能や二次粒子(いわゆる有機エアロゾル)生成を考慮したVOC規制が大気汚染防止戦略にとって重要である。

最近、VOCのオンライン計測手法として、陽子移動反応質量分析計が開発された。本手法の特徴は質量分析計のイオン化部分に、VOCを選択的かつソフトにイオン化する陽子移動反応イオン化を用いていることである。また、検出部に質量分析計を用いているため検出感度も高く、1ppbv以下の微量成分を検出することができる。さらに酸素を含むような有機化合物であるアルコールやアルデヒドなどに高い感度をもつことも大きな利点でもある。しかしながら、ソフトなイオン化とはいえ、大きな分子の場合はイオン化の際に余剰エネルギーが大きすぎて解離が起ってしまう(フラグメンテーション)、親分子の情報を失ってしまう場合があることが分かっている。また、質量分析計であるため、同じ分子量の物質は原理的に区別することができない。

本研究では当研究室で開発してきた陽子移動反応・飛行時間型質量分析装置(PTR-TOFMS)において、イオン源の部分の改良を行い、(1)大きな分子のフラグメンテーションを抑えること、(2)選択的なイオン化により同じ分子量の物質(異性体)の区別を行うこと、を試みた。

陽子移動反応イオン化は、水の放電で生成した $H_3O^+$ イオンを試薬イオンとして、サンプル中に存在するVOCと反応させる。この際、 $H_3O^+$ イオンの陽子をVOCに移動させ、 $VOC \cdot H^+$ を質量分析計で測定する。VOCの陽子親和力は、一般に水の陽子親和力よりも大きいため陽子移動反応が起こる。しかし、この反応の余剰エネルギーが大きすぎるとフラグメンテーションが起きてしまう。そこで、フラグメンテーションを抑えるため、次の2つの工夫を行った。1つ目は、陽子移動反応時での衝突エネルギーを抑えるため、試薬イオンの $H_3O^+$ イオンは“水だけの放電”ではなく、“希ガスと水を混合したものの放電”で生成した。このようにすることにより、陽子移動反応時での衝突エネルギーを抑えた条件で作動することに成功し、例えば、メチルナイトレートの場合、イオン化時のフラグメンテーションを抑制することに成功し、親イオンを強く検出することに成功した。また、この測定条件下ではあるVOCには感度がよくなる傾向も見出した。

2つ目は、陽子移動反応イオン化を二段にし、検出したいVOCの陽子親和力に近い化合物(A)にいったん陽子を移動させ、その後検出したいVOCをイオン化するという方法を試みた。化合物Aとしては、 $H_3O^+$ イオンからの陽子移動反応が起こるもので、かつフラグメンテーションが起こらないもので、アセトン、アセトニトリルが適していることがわかった。また、同じ分子量の物質でもイオン化するものとイオン化しないものとして区別できることを、酢酸エチル(分子量88)、1,4-ジオキサン(分子量88)を用いて実証した。