

揮発性有機化合物の新規高速分析法
陽子移動反応質量分析計 (Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry)

谷 晃

東海大学開発工学部生物工学科

〒410-0395 静岡県沼津市西野 317

A new method for real time monitoring of volatile organic
compounds

Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry

Akira TANI

要約

低濃度 VOC の測定は、通常、吸着剤やキャニスターを用いた採取、濃縮後の熱脱着あるいは溶媒抽出等の特殊な前処理技術と、GC 等を用いた時間を要する分析手法を必要とする。また、濃縮のために大量の試料ガスを必要とするため、数十分や 1 時間の平均濃度でしか定量できず、環境中でのリアルタイムの変動は測定できない。ところが、1990 年代後半に陽子移動反応質量分析計 (Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry, 以下 PTRMS とする) が開発・商品化され、環境濃度域での VOC のリアルタイム分析が可能となった。これは、プラズマ放電中に H₂O 蒸気を通して H₃O⁺イオンを作り、これを試料気体と反応させることで、気体中の有機炭素 R が RH⁺として陽イオン化される原理を利用する。プロトン親和力が H₃O⁺イオンより高い物質に対しては、陽子移動反応が起こるため、PTR-MS はメタン等の低級アルカンを除く多種の VOC 濃度を測定可能である。測定下限は数十 ppt で、最小測定間隔は 0.1 秒である。本稿では、PTR-MS に関する原理、応用例、問題点や留意点について解説する。

1. はじめに

大気への揮発性有機化合物 (以下、VOC とする) の放出は、産業革命以降化石燃料の燃焼消費に伴って増加している。それら物質の中には直接、動植物に害を及ぼすものがあり、ベンゼン等一部の物質は発ガン作用を持つ。また、都市域で発生する VOC は NO_x との反応でオキシダントを形成するなど、大気中での化学反応を通じて有害物質の生成に寄与する。

一方、植物から放出される VOC (以下、BVOC とする) には、植物ホルモンのエチレン、モノテルペンやイソブレンといったテルペン類、青葉アルコールの主成分のヘキセナル・

ヘキセノール化合物，アセトアルデヒド，エタノール，アセトンといった低級炭化水素がある¹⁾．地球規模でのBVOC年間総放出量は1150TgCと，人間活動由来VOCの排出量より高いと見積もられる²⁾．テルペン類は大気中で極めて高い反応活性³⁾を持つため，化学反応種として重要なVOCとみなされ⁴⁾，最近では群落からのBVOCフラックスの測定が行われている⁵⁾．

これらVOCは低濃度で存在するため，通常，吸着剤やキャニスターを用いた採取，濃縮後の熱脱着あるいは溶媒抽出等の特殊な前処理技術と，GCMS等を用いた時間を要する分析手法を必要とする．また，一部高濃度で存在するVOCを除き，濃縮のために大量の試料ガスを必要とするため，数十分や1時間の平均濃度でしか定量化できず，環境中でのリアルタイムの変動は測定できない．物質によって分析カラムや採取法，濃縮法，検出器などが異なる点も分析を複雑化する．

ところが，1990年代後半に陽子移動反応質量分析計（Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry，以下PTR-MSとする）がオーストリアのPr. Lindinger（故人）によって開発・商品化され^{6,7)}，環境濃度域でのVOCのリアルタイム分析が可能となった．これは，プラズマ放電中にH₂O蒸気を通してH₃O⁺イオンを作り，これを試料気体と反応させることで，気体中の有機炭素RがRH⁺として陽イオン化される原理を利用する．プロトン親和力がH₃O⁺イオンより高い物質に対しては，陽子移動反応が起こるため，PTR-MSはメタン等の低級アルカンを除く多種のVOCを測定可能である．測定下限は数十pptである⁸⁾．

PTR-MSは，Pr. Lindingerが所属していたInnsbruck大学のイオン物理学研究所（Institute for Ion Physics）の研究者が起業したIoniconで現在製造・販売されている．Pr. Lindingerの意思を継ぐ数名の研究者・技術者が装置の普及を最優先に比較的低価格で販売するとともに，使用しやすい装置を目指し改良を重ねている．

著者は，2001年6月から2002年3月まで英国ランカスター大学にて，当時世界に5台しかなかった本装置を使用する幸運に恵まれた．当時，研究室でこのPTR-MSを使用していたスタッフとともに，この未知の装置の欠点を含む基本特性を理解し，応用の場を探るために種々の実験を試みた．現在，PTR-MSは日本にも2台存在し（2003年2月現在），世界でも40台程度使用されている．PTR-MSに関する論文も国際雑誌に50報程度発表されており，今後日本においても普及が予想される．本稿では，著者がPTR-MSの用いて行った実験を通して得た知見とPTR-MSに関するこれまでの報文の総括をもとに，原理，応用例について解説する．

2．PTR-MSの原理

PTR-MSはイオン源，ドリフトチューブ，質量分析器からなる（図1）．ドリフトチューブ内で陽子移動反応を引き起こす主要なイオンであるH₃O⁺イオンは，イオン源内部で純水の蒸気がプラズマ放電によってイオン化されることで生成され，ベンチュリー管経由でドリフトチューブへ供給される．ドリフトチューブ内は真空ポンプ（ターボポンプ）で低圧

(~ 2mbar) に維持されており , H₃O⁺ イオンの注入口の下流からサンプル空気が導入される . サンプル空気は , ドリフトチューブ内の低い気圧に引かれて導入されるため , PTR-MS はサンプル空気導入用に特別なポンプ等を持たないが , 注入圧を一定にするための圧力コントローラを装備している . ドリフトチューブには電場がかけられており , 反応イオンおよびサンプル空気中の分子は加速される . ドリフトチューブに加える電場 (これは電圧を変化させることで調節する) が高く , またチューブ内の圧力が低いほど , 衝突エネルギーは高まる . サンプル空気中のガス成分 R のプロトン親和力が H₃O⁺ イオンのそれより高い場合 , 衝突によって陽子移動反応が起こる .



メタン等の低分子アルカン(C 5)を除くほとんどの揮発性有機炭素 (VOC) は H₃O⁺ イオンより高いプロトン親和力(表 1) を持ち , 陽子移動反応を起こす . 通常の使用では , H₃O⁺ イオンの密度 [H₃O⁺] (単位は molecules/cm³) がサンプルガス中の VOC 密度 [R] より極めて高いため , この反応は擬一次反応 (Pseudo first-order reaction) とみなされる . 生成される RH⁺ イオンは H₃O⁺ イオンとともに四重極で質量数ごとにふるいわけられ , 二次電子増倍管にてイオン量が計量される . ドリフトチューブ出口での RH⁺ イオンの密度は下式で表される .

$$[RH^+] = [H_3O^+]_0 (1 - e^{-k[R]t}) \approx [H_3O^+]_0 [R]kt \quad (2)$$

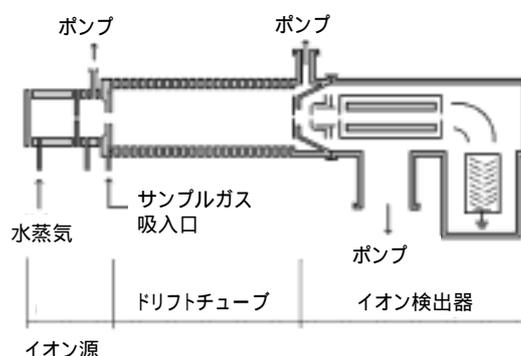


図 1 陽子移動反応質量分析計 (Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry) の模式図

表 1 各物質のプロトン親和力 (kcal mol⁻¹)

物質名	分子式	質量数	プロトン親和力
水素	H ₂	2	100.9
ヘリウム	He	4	42.5
水	H₂O	18	165.2
フッ化水素	HF	20	115.7
窒素	N ₂	28	118.0
アルゴン	Ar	40	88.2
二酸化炭素	CO ₂	44	129.2
ヨウ化メチル	CH ₃ I	142	165.3
ヨウ化エチル	C ₂ H ₅ I	156	173.2
塩化メチル	CH ₃ Cl	50.5	154.7
塩化エチル	C ₂ H ₅ Cl	64.5	165.7
硫化水素	H ₂ S	34	168.5
COS	COS	60	150.2
メタン	CH ₄	16	129.9
エタン	C ₂ H ₆	30	142.5
プロパン	C ₃ H ₈	44	149.5
isoブタン	C ₄ H ₁₀	58	162.0
ホルムアルデヒド	CH ₂ O	30	170.4
アセトアルデヒド	CH ₃ CHO	44	183.7
メタノール	CH ₃ OH	32	180.3
エタノール	C ₂ H ₅ OH	46	185.6
ジメチルエーテル	(CH ₃) ₂ O	46	189.3
ベンゼン	C ₆ H ₆	78	179.3
トルエン	C ₇ H ₈	92	187.4
エチルベンゼン	C ₈ H ₁₀	106	188.3
イソブレン	C ₅ H ₈	68	197.5

物質のプロトン親和力が水のそれより高い場合 , 水素移動反応が起こる

ここで、 $[H_3O^+]_0$ は反応前の H_3O^+ イオンの密度、 $[RH^+]$ は反応生成物 RH^+ のイオン密度、 k は陽子移動反応の速度定数、 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（反応時間）である。反応速度定数は $2.0 \pm 1.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ の範囲にあるが、物質によっては $4.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 以上の値を取るものもある⁹⁾。メーカーの測定ソフトでは、使用者が反応速度を入力する項目がある。デフォルトで $2.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ であるが、計算された濃度の信頼性を高めるためにも測定対象物質の反応速度を知っておく必要がある。 t は通常の使用では $105 \times 10^{-6} \text{ s}$ である。検出器で計量されるイオン量 (cps) を質量分析計の透過係数 (Transmission coefficient) で補正し、 $[H_3O^+]$ と $[RH^+]$ を求める。 $[H_3O^+]_0$ は反応後に検出器で計量される H_3O^+ イオンの密度 $[H_3O^+]$ とほぼ等しいと考えられるため、(2) 式を用いて $[H_3O^+]$ と $[RH^+]$ から $[R]$ が求められる。ドリフトチューブ内の VOC 密度 $[R]$ が測定されると、この値とドリフトチューブ圧力 P_d (mbar)、温度 T_d からサンプル空気中の物質 R の濃度 (ppbv) が算出できる。

$$R = \frac{[RH^+] \cdot P \cdot 22400 \cdot (273.15 + T_d) \cdot 10^9}{P_d \cdot 6.022 \times 10^{23} \cdot 273.15} \quad (3)$$

ここで P は大気圧 (mbar) である。ドリフトチューブ内の反応時間が 100μ 秒オーダーと小さく、質量分析計による測定も通常数 10ms で完了するため、リアルタイムでの高速測定が可能となり、それが PTR-MS の最大の利点である。

PTR-MS では低エネルギー下で反応が起こるため、多くの物質で H_3O^+ イオンとの衝突による陽子移動反応で分子量 + 1 の質量数を持つ分子イオンのみを生成する。例えばメタノール濃度を測定したい場合、質量数 33 のイオンのみを測定すればよい。そのためソフトイオン化法 (Soft ionization technique) の一つに入る。ただし、植物が放出する VOC の主成分のモノテルペンでは、ほとんど全ての種類で分子イオン以外に質量数 67, 81 および 95 のイオンを生成する⁹⁾。これは、衝突エネルギーがこれら物質にとっては強すぎるためである。他の数種の VOC でも H_3O^+ イオンとの衝突反応でフラグメンテーション (fragmentation) が起こることが報告されている^{10,11)}。これらフラグメンテーションを起こす物質の濃度を PTR-MS で測定する場合、分子イオンに加えて主要なフラグメントイオンの密度を測定する必要がある。この点は、PTR-MS の利用において重要で、その反応特性が不明な新たな物質を測定する場合、あらかじめ標準試料を用いたスキャン分析にてフラグメンテーションが起こっているかどうか確認する必要がある。

販売されている装置ではカラム等分離機能を持たないため、同一質量数の複数物質を区別して定量できない。現在では、PTR-MS の前に GC を接続した GC-PTR-MS 等の設備を自作した研究者による分離定量が試みられている¹²⁾。しかし、この場合 PTR-MS の最大の利点である高速応答性が損なわれる。物質の同定には、その他ドリフトチューブ内の反応エネルギーを一次的に変化させて、物質のフラグメンテーションの特徴的な変化パターンから同定する方法^{9,10)}、同位体比から炭素の個数を推測する方法⁸⁾等が利用される。

以下に PTR-MS の応用例を示す。

3. 応用例 1 汚染大気の測定

PTR-MS は都市大気中の VOC 濃度のモニタリングにしばしば用いられる¹³⁾。図 2 に 2001 年 6 月に英国ランカスター市街のモニタリングステーションで PTR-MS を用いて測定したベンゼン濃度を示す。ランカスター市の都市大気局が測定した NO 濃度も示した。ランカスター市は英国の典型的な中規模都市で朝夕のラッシュによる大気汚染は深刻である。ベンゼンは

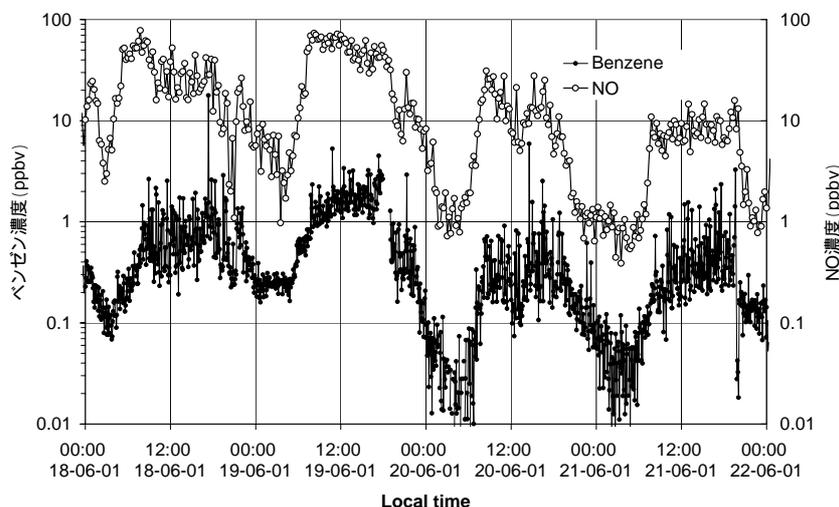


図 2 2001 年 6 月に英国ランカスター市街のモニタリングステーションで PTR-MS を用いて測定したベンゼン濃度 (NO 濃度は既設の機器で測定された)

質量数が 78 であり、PTR-MS ではベンゼンに H⁺イオンが付加した Mass79 を測定する。実験に先立ち GCFID で測定したベンゼン濃度と PTR-MS の Mass79 の計量数との関係から検量線を求めておき、この検量線から濃度を算出した。Mass79 に競合する物質がないことを GCMS で確認したことから、計算された濃度はベンゼン濃度を示していると考えられる。従来の測定では、このような点データを得ることは困難であったが、PTR-MS を用いたこの測定では、測定が 4 分ごとに行われ、1 回の Mass79 の計量時間を 30 秒と長く設定することで、S/N 比を抑え測定精度を高めた。NO 濃度は朝のラッシュ時の午前 8 時から 9 時に最大値をとり、その後低下するが夕方のラッシュ時に再び高まる傾向にある。PTR-MS で測定されたベンゼン濃度も朝のラッシュ時に高まるが、日中の低下は NO ほど顕著でなく、夕方に再び濃度が上昇する。夜間には NO、ベンゼンとも濃度が低下し、午前 2 時から 4 時にかけて最も低くなる。PTR-MS による大気モニタリングは、ここに示した都市大気以外に航空機を用いた対流圏上層大気測定^{14,15)}、船舶に PTR-MS を搭載した海上大気測定¹⁶⁾等でも行われている。

また、PAN、PPN および MPAN の測定にも PTR-MS が使用されつつある¹⁷⁾、測定するイオンは、陽子移動反応で生成された分子イオンでなく、その後に水蒸気との反応で生成される質量数 77, 91 および 103 のイオンである。例えば、PAN では以下の反応が引き起こる。





したがって、PAN では Mass77 の $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOHH}^+$ を測定する。Wisthaler et al.¹⁸⁾ は、米国テキサス州上空の PAN 濃度を PTR-MS と GCECD で測定し、光化学反応が進んだ汚染大気では、PTR-MS で測定した Mass77 のシグナルに過酢酸が重なることを示した。測定大気を定期的に PAN スクラバーを通すことで、過酢酸の濃度のみを測定し、その濃度から PAN 濃度を補正することで、GCECD の測定濃度と極めてよい一致を得た。

4. 応用例 2 - 呼気の測定

PTR-MS の呼気中の VOC 濃度の測定は、開発初期から行われており、生体分野での利用が期待されてきた^{10,19,20)}。図 3 に、呼気測定の一例として被験者 5 人の呼気をテフロン製の袋に採取し、その空気を PTR-MS に導入して測定した VOC 由来のイオン計量数の変化を示す。この図には、Mass 42, 59, 69,

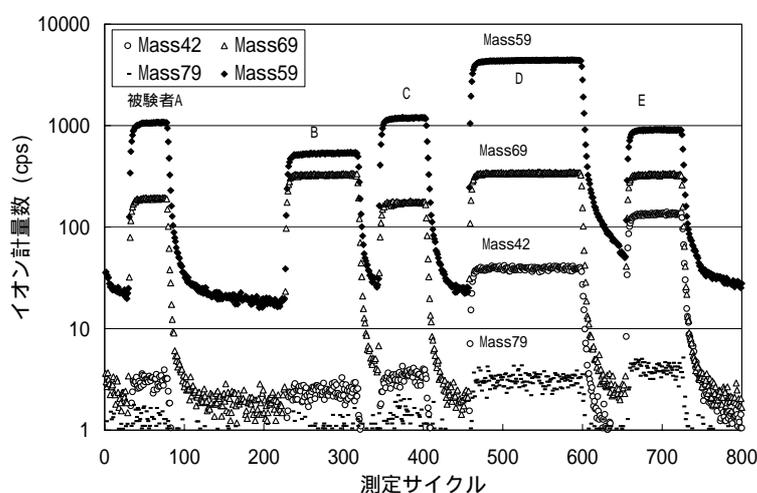


図 3 呼気中 VOC 測定時の PTR-MS 計量数の変化
被験者 5 人の呼気をテフロン製の袋に採取し、その空気を PTR-MS に導入した(未発表データ)

79 の計量数を示した。アセトンやイソブレンは呼気に一般的に含まれることから、Mass 59 はアセトン、Mass69 はイソブレンが主成分であると思われる。被験者 D, E は喫煙者であり、タバコの煙に含まれるアセトニトリルとベンゼンが、それぞれ Mass42 と 79 として測定されている。他にもメタノールを主成分とすると思われる Mass33 やアリルメチルサルファイド由来の Mass89 も呼気中に検出された。喫煙者がタバコを吸っていないときでも、呼気中にアセトニトリルやベンゼンを微量に含むことは、これまでの GC 測定から判明しているが、PTR-MS を用いるとごく簡単にそのような測定データが得られる。類似のデータは、Jordan et al.¹⁹⁾ によって報告されている。この他に、呼気中のイソブレンを PTR-MS で測定することによる血中コレステロール量の推定²¹⁾ や受動喫煙量評価の試み²²⁾ 等が報告されており、医療の分野で今後利用が進むかもしれない。ただし、PTR-MS のみでは正確な物質の同定が今のところ不可能であり、診断に用いる場合は精密な診断を行う前の簡易診断装置として利用すべきである。

5. 応用例3 - 植物が発する炭化水素の測定

図4に、約5cm切り取ったアラスカトウヒの針葉枝を容積200mLのガラス容器に入れた状態で、内部のBVOC由来の各イオンの計量数変化を示す。針葉を傷つけた直後からモノテルペンのフラグメントイオンであるMass 81と95の計量数が、モノテルペンの分子イオンであるMass 137とともに増加し、約10分経過後に低下に転じた。その後も徐々に低下しつづけたが、ガラス容器を入れた水槽の温度を30から50へ高めると、再びこれらのMassの計量数は高まり、90分経過後に最大となった。実験開始直後の濃度上昇は、開始直後に針葉枝を切除したためモノテルペンの蓄積場所である樹脂道があらわになり、切除面から放出が促進されたためと考えられる。この現象とは別に、植物の生産するヘキセナールやヘキセノールは、植物に傷をつけることで生合成が促進され放出量が高まることが知られている²³⁾。温度を高めたことによる濃度増加は、モノテルペンの飽和蒸気圧が高まったため飽差が高まり、切除面あるいは針葉からのモノテルペンの蒸発が促進されたためであろう。図中AからGの区間は、内部のガスをTenaxとCarbopackを充填した採取管に通気採取し、熱脱着後GCFIDにて総モノテルペン濃度を測定した期間を示す。GCMSの分析からアラスカトウヒから放出されるモノテルペンは、高濃度のものから順にリモネン、 α -ピネン、ミルセン、 β -ピネンであり、その他カンフェン、 α -フェランドレン、カンファーが微量で存在することがわかった。PTR-MSとGCFIDで測定した総モノテルペン濃度は、期間Aを除いて $\pm 20\%$ 以内の範囲で一致しており(表2)、PTR-MSの測定精度が満足できるものであることを示している。ただし、モノテルペン濃度が極度に变化した期間Aでは、PTR-MSが濃度を過大評価したようである。これは、PTR-MSへのサンプル空気の導入速度が約 10mL min^{-1} であり、GC分析用吸着管への採取速度 200mL min^{-1} と比べて低く、導入配管(テフロン)内面やPTR-MS内部配管での吸脱着速度が低い

ため、極度な濃度低下に対して脱着の影響(メモリーエフェクト)を強く受けたためと推測される。このように吸着しやすい物質の濃度変化測定では、PTR-MSもメモリーエフェクトの影響を受けることが認められており、最新のPTR-MSでは導入空気の流量制御方法の改良により、

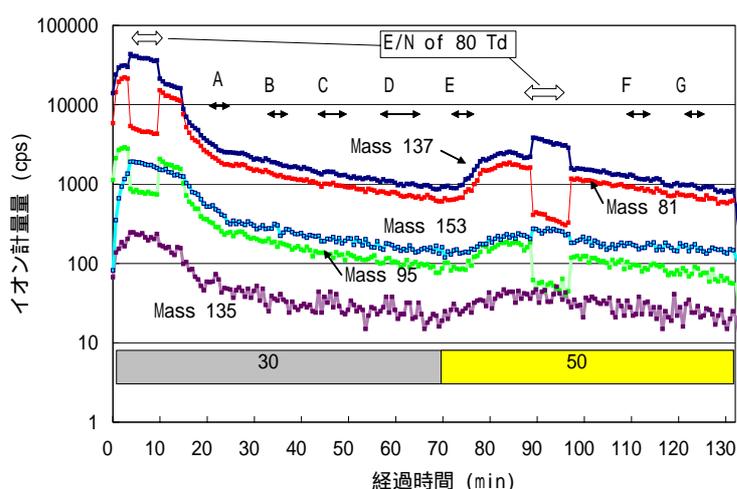


図4 アラスカトウヒの針葉枝からのBVOC放出速度(Tani et al.⁹⁾のデータを改変) Mass81, 95はモノテルペン(C₁₀H₁₆)のフラグメントイオン, Mass137, 135および153はモノテルペン, p-シメンおよび酸化モノテルペン(C₁₀H₁₆O)の分子イオン。縦軸はPTR-MSの二次電子増倍管の計量数。

PTR-MS 自体に由来するメモリーエフェクトを最小限に抑える改良が施された。

図5にブランチエンクロージャー法でアラスカトウヒからのイソプレン放出速度を測定した際の、テフロン袋内ガスのPTR-MSによる測定結果を示す。ブランチエンクロージャー法とは、樹木の枝葉から放出物を採取する際に用いる方法で、テフロンの袋を枝に被せ、内部の温度、湿度、二酸化炭素濃度、光強度を測定

表2 PTR-MS と GC-FID で測定したモノテルペン濃度の比較

ガス採取期間	Monoterpenes		
	PTR-MS (ppbv)	GC-FID (ppbv)	PTR-MS / GC-FID
A	196	140	1.41
B	137	116	1.18
C	100	87	1.14
D	73	67	1.09
E	148	160	0.93
F	76	76	1.01
G	61	61	1.00

アラスカトウヒの針葉を入れたガラス容器に通気した空気を測定

しながら、ガスを採取する方法である。植物のBVOC放出速度を求める際に用いられる一般的な方法で、測定した光強度や温度は、放出速度をこれら環境要因に対して標準化の際に用いられる。切除した枝と違って、光が照射された生体のアラスカトウヒ枝葉からは、イソプレンの放出が優性で、モノテルペンの放出は少ないことがGC分析でも明らかになった。これは、

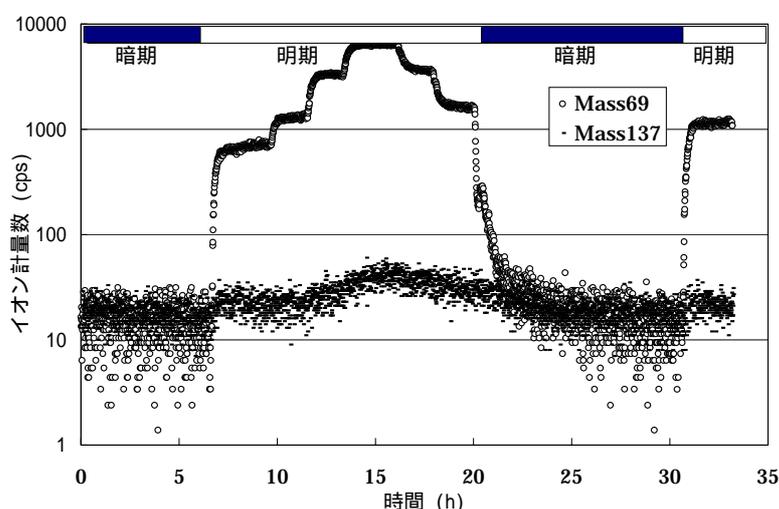


図5 枝チャンバー法でアラスカトウヒからのイソプレン放出速度を測定した際の、チャンバー内ガスのPTR-MSによる測定結果（未発表データ）縦軸はPTR-MSの二次電子増倍管の計量数。明期の光強度の変化（50～220 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ）に伴い、イオン計量数が変化し、数十分で平衡に達した。

少し奇妙に感じられるかもしれないが、レモンユーカリも同様な放出傾向を示すことをGC分析で著者は確認しており、興味ある植物の代謝反応である。テフロン袋に浄化空気を通気するブランチエンクロージャー法では、Mass69の由来はほぼイソプレンのみと断定できるが、モノテルペンの1種のミルセンが、フラグメントイオンとして1%程度のMass69を作ることを著者は確認しており、この図でもミルセン由来のMass69も若干は存在すると思われる。特に、暗期に計量されたMass69は、イソプレンが暗期に生産・放出されないことから考えると、夜間でも放出されるミルセン由来であろう。Mass69へのミルセンの寄与度は、同時にモノテルペンの分子イオンであるMass137を測定することで推定できる。図5にはMass137の計量数もプロットしたが、光照射下ではMass69と比べて低く、Mass69はほとんどがイソプレン由来と判断できる。

明期には, Mass69 の計量数は光強度が高まると増加しており, イソプレンの放出が光強度に強く影響を受けることを示している. 光強度が変化した後 Mass69 の計量数が一定になるまで 30 ~ 40 分を要しているが, この平衡時間が簡単にわかること自体も PTR-MS の利点で, これまでの濃縮採取と GC による

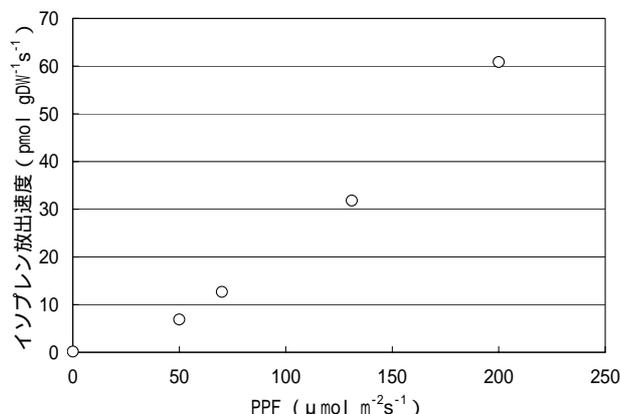


図6 アラスカトウヒのイソペン放出速度と光強度との関係(未発表データ)

分析では容易でなかった. この図からアラスカトウヒのイソペン放出速度と光強度との関係を調べたのが図6である. 光強度(光合成有効光量子束)とイソペン放出速度に明確な関係が認められる. Guenther が提案したイソペン放出モデル²⁴⁾は, イソペンが光強度と温度の2つの環境要因で説明できるとするモデルであり, 温度 30 °C, 光強度 $1000 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ 下での標準化放出速度を, このデータから高い決定係数で算出可能であった.

6. その他の応用例

その他の応用例として, 食品の品質管理や香気分析に用いられている. 収穫後のイチゴ類からの VOC 放出モニタリングによる品質評価²⁵⁾, 肉の腐敗臭を測定することによる品質評価²⁶⁾, チーズの香りを PTR-MS で測定し, 濃度データを主成分分析することで, チーズの種類を判別した報告²⁷⁾, オレンジジュースで同様な試みを適用することで, 低温殺菌と他の処理法を区別した報告²⁸⁾, 等がある. ただし, 食品から発する VOC は多種, 多様であり, PTR-MS 単独による物質濃度の測定は, メタノール, エタノール, アセトアルデヒド等一部の物質を除き困難である. そのため, スキャン分析のデータを主成分分析等の統計的手法やニューラルネットワークを用いて特徴づけすることで, 食品の品質や種類, 処理方法の判別を行う試みが多い. 測定した Mass シグナルがどの物質由来かを明らかにするためには, PTR-MS と GC を組み合わせた同定・分析システム等を用いる必要があり, GC-PTR-MS の試作・利用の試みがこの研究分野で最も活発に行われつつある.

7. ドリフトチューブの物理化学

7. 1. 衝突エネルギー

ドリフトチューブ内の衝突エネルギーを表す指標に E/N がある. E はドリフトチューブ内にかかる電場で通常 $60 \sim 65 \text{V/cm}$ である. N は試料ガスのドリフトチューブ内での数密

度 (number density) で、ドリフトチューブ内の圧力から計算する。例えば、ドリフトチューブへ 600V の電圧をかけると、現在の PTR-MS のドリフトチューブ有効長さが 9.5 cm なので E は 63.2V/cm、チューブ内の気圧を 2 mbar、温度を 20 とすると N は 4.94×10^{16} molecules/cm³ となり、 E/N は 1.28×10^{-15} Vcm²/meolecules となる。 E/N の単位は通常 Td (タウンゼンド) であり、 $1 \text{ Td} = 1.0 \times 10^{-17}$ Vcm²/meolecules であるので、この E/N は 128 Td と計算される。 E/N は、以下の理由から通常 120~140 Td に維持される。

PTR-MS が開発される以前から、陽子移動反応を利用して微量 VOC を分析する試みがなされてきた。当初は、反応チューブ内に試料空気を通気する技術が用いられ、電場はかけられていない²⁹⁾、あるいは小さい電場がかけられていただけであった³⁰⁾。前者を Selected ion flow tube technique (SIFT)、後者を Selected ion flow drift tube technique (SIFDT) と呼ぶ。Selected ion とは、四重極などを用いて目的とする反応イオン (PTR-MS では H₃O⁺) のみを分離し、反応チューブ内へ送ることを意味する。検出器には質量分析計が用いられ、これら分析システムを SIFT-MS および SIFDT-MS と呼ぶ。これらは、本来様々なイオンと VOC との陽子移動や電荷移動の反応を解析するために用いられていたが、VOC の定量にも利用可能と考えられ、実際の VOC 測定への応用も検討された³¹⁾。しかし、これらの装置を用いた測定では、H₃O⁺イオンが反応チューブ内を移動中に水蒸気と結合反応を起こし、他のプロトンドナーである H₃O⁺(H₂O)_n イオンが生成される。



特に SIFT-MS では、 $n=3\sim 5$ のイオンの相対比が多くなり、定量にはこれら全てのイオンと測定対象物質との陽子移動反応における反応速度定数を知る必要がある。また、この結合反応はサンプル空気中の水蒸気量によって大きく影響され、プロトンドナーの組成比も変化する。このような不確実性を抑えプロトンドナーを H₃O⁺イオンのみほぼ限定したのが PTR-MS である。これを達成するためにドリフトチューブに比較的高い電場を加え衝突エネルギーを高めることで結合反応を抑えている。この場合 E/N の値は 120Td 以上となる。120Td 以上での使用では、通常 H₃O⁺イオンが 95% 以上で H₃O⁺H₂O イオンが 5% 以下である。H₃O⁺(H₂O)₂ 以上のイオンはほとんど存在しない。

一方、PTR-MS がソフトイオン化法を特徴とし、分子量 + 1 の質量数のみ測定すれば濃度を求められるという定量の簡便さを利点としている以上、極度に高い衝突エネルギーはフラグメンテーションを招き、この利点を損なう。フラグメントイオンは、それと同一の質量数を持つ分子イオン (RH⁺) の測定を妨害し、カラムを用いない PTR-MS では両者の分離は難しい。このフラグメンテーションをできるだけ抑えるため衝突エネルギーつまり E/N を抑える必要があり、この許容される最大値が 140Td であるとされる。以上のような理由によって、ドリフトチューブ内の E/N は 120~140Td に維持されるべきと考えられている。ただし、先ほど述べたようにモノテルペンでは 80Td でもフラグメンテーションが起こり、物質によってはフラグメンテーションを抑えることが不可能なものがある。

なお、本稿ではドリフトチューブ内の衝突エネルギーの指標として E/N を用いているが、実際の衝突エネルギーの計算方法は例えば Lindinger et al.⁸⁾ の論文で記されており、この値は測定対象物質の質量数に依存して、数十%の幅で変化する。この衝突エネルギーはドリフトチューブ内の $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ イオンの組成比を決定する有効温度 (effective temperature) を求める計算に用いられる³²⁾。

7.2. 反応速度定数と反応時間

PTR-MS に付属の測定用ソフトは、反応速度定数に $2.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ のデフォルト値を用いて濃度計算することを先に述べた。これは、多くの物質で陽子移動反応の反応速度定数がこの付近の値をとることが、実測値や経験式からの計算値によって確認されたためである。しかし、一部の物質で、反応速度が大きく異なる物質があることが知られている。例えば、酸化モノテルペンのカンファーは $4.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ という極めて高い速度定数を持つ⁹⁾。このような物質の濃度を測定する場合、付属の測定用ソフトでデフォルト値 ($2.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) を用いて求めた値は、実際の濃度を 100% 以上過大評価する。反応速度定数のデータが利用できない未知物質を測定する場合、測定誤差を低減するためにも事前に反応速度を推定することを勧める。反応速度定数は、その物質の分極率 (polarizability) と双極子モーメント (dipolar moment) のデータが利用可能なら Langevin capture rate coefficient, k_L ($10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) あるいは collisional rate coefficient, k_C ($10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) の計算値として $\pm 30\%$ の誤差範囲内で推定できる³³⁾。

濃度を計算する際には反応時間 t を知る必要があるが、通常の E/N 条件下では、 $t=105 \times 10^{-6} \text{ s}$ として濃度が計算される。これは、Dalton et al.³⁴⁾ によって SIFDT-MS で測定されたイオン移動度 (Ion mobility) から計算された値と同じである。市販の PTR-MS では、特殊な改良を施すことなしにはイオン移動度を実測することは不可能であるが、Dalton et al.³⁴⁾ のデータから反応時間 t を計算しても大きな誤差はない。 H_3O^+ イオンのイオン移動度は $E/N 120 \sim 140 \text{ Td}$ で $0.05 \text{ cm}^2/\text{V/s}$ 程度しか変化せず、この E/N 範囲では t に大きな差はない。

7.3. フラグメンテーション

これまで述べてきたように、ドリフトチューブ内で起こるフラグメンテーションは最大の問題で、フラグメントが起こっている条件下では、そのイオンが分子イオンなのかフラグメントイオンなのか区別する必要がある³⁵⁾。時には、混在する場合もあり、結果の解釈が複雑になる。通常、フラグメンテーションを抑えるために E/N を 140 Td 以下に抑えるが、モノテルペン等いくつかの物質は 80 Td でもフラグメントイオンを作る。図 7 にモノテルペン ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) の ピネン、ミルセン、酸化モノテルペンのチュジオン ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$)、モノテルペンの類似物質で BVOC の p-シメン ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}$) のフラグメンテーションを示す。 E/N が低下するとともにフラグメンテーションが抑制されているが、通常の E/N 範囲 (120

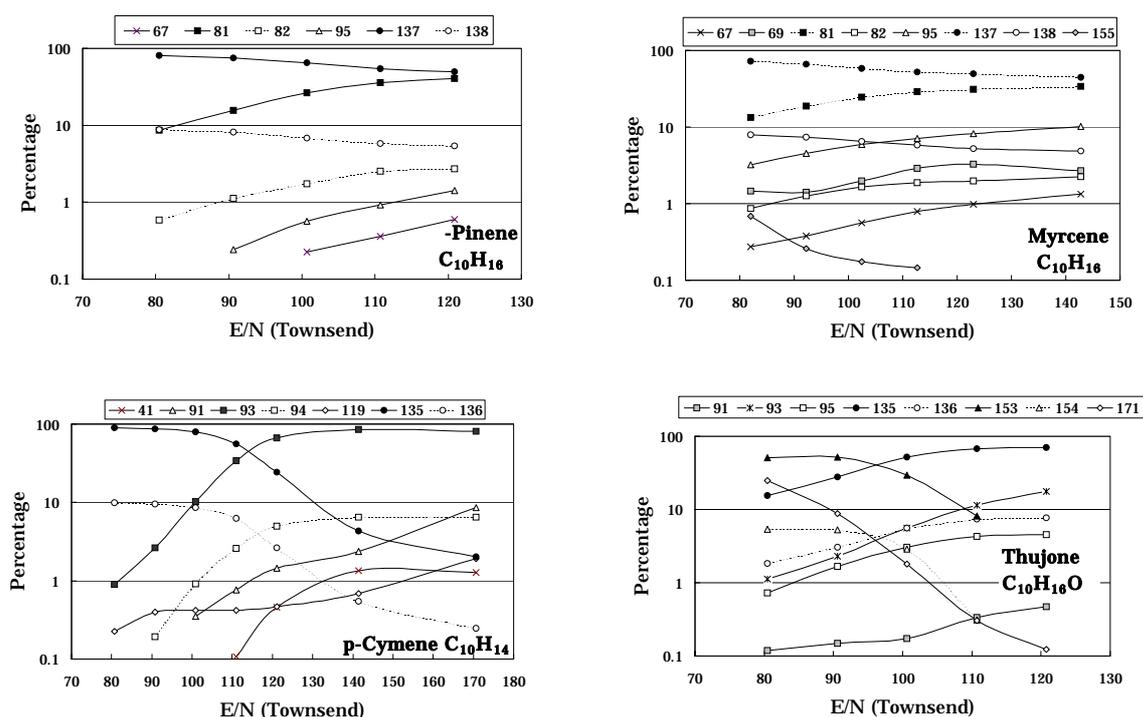


図7 異なる E/N 下で測定したモノテルペン (C₁₀H₁₆) の ピネン, ミルセン, 酸化モノテルペンのチュジヨン (C₁₀H₁₆O), p-シメン (C₁₀H₁₄) のフラグメントイオン (Tani et al.⁹⁾ のデータに未発表のデータを加えて作成)

~ 140 Td) でのモノテルペン測定では, Mass81 が Mass137 の分子イオンに匹敵する量で存在する. チュジヨンでは Mass135 が, p-シメンでは Mass93 が分子イオンより大量に存在し, 分子イオンのみから計算された濃度と真の値では大きな違いが生ずることになる. また, チュジヨンや p-シメンで作られるフラグメントイオンの Mass93 は, BVOC でないが森林大気中でさえ普通に観測されるトルエンの分子イオンと同じ質量であるため注意を要する. Holzinger et al.³⁶⁾ は, 地中海に自生するカシワの一種 (*Quercus ilex* L.) の放出物を PTR-MS で測定したところ高い Mass93 のシグナルを観測したことから, GCMS での同定による確認なしに, *Quercus ilex* がトルエンを放出すると結論付けた. しかし, *Quercus ilex* は p-シメンを多く放出する植物であることが報告されており³⁷⁾, このフラグメントを測定した可能性が高いことが後に指摘された⁹⁾. これは, 彼らが同時に測定した Mass135 のシグナルが Mass93 の 20~40% の範囲にあり, これは図7に示すように p-シメンのこれらイオンの組成比と類似であることから推定される. Holzinger et al.³⁶⁾ は, またこの測定で観測した Mass67 と 95 のイオンをそれぞれ c-pentadiene と vinylfuran + phenol の分子イオンであると GCMS での同定なしに推定したが, これら質量をもつイオンもモノテルペンのフラグメントイオンとして存在することが判明した現在では, モノテルペン由来と考えられる. 特に, 彼らのデータで Mass67 と 95 の時系列変化が Mass81 や 137 とほぼ同じ傾向を示し, それらの Mass137 に占める割合が 1% 程度であることから考えて, モノテルペン由来の可能性が極めて高い. このようにフラグメンテーションは測定

結果を誤って解釈する原因となる可能性があり、PTR-MS での測定の際も、GCMS による成分の確認や GC/FID 等による測定対象物質の濃度の確認をできるだけ頻繁に行う必要がある。

PTR-MS でそのイオンが分子イオンなのかフラグメントなのかを区別するには、 E/N を変化させる方法がある。図 4 に示したアラスカトウヒのモノテルペン放出速度の測定では、測定開始 3 分から 10 分までと、89 分から 97 分まで、 E/N を 80Td まで低下させた。このとき、Mass137 の計量数が増加し、Mass81 のそれが低下した。低い E/N 下ではフラグメンテーションが抑制されることから、この結果は、Mass137 は分子イオン、Mass81 はフラグメントイオンであることを示している。Mass137 と Mass81 の比は 1.3 であり、モノテルペン各種のその比 (1.2 ~ 1.3) の範囲であることから、計測された Mass81 と 137 のほとんどがモノテルペン由来と考えられる。もちろん、これは GCMS による分析結果から裏付けられている。

8. おわりに

PTR-MS に関する原理、応用例、問題点や留意点について解説した。PTR-MS はブラックボックス的に使用できるほど装置として洗練されておらず、実際に使用する場合は 7 章で書いた部分の理解が重要であることに留意いただきたい。その意味で 7 章の記述は十分でなく、水蒸気が PTR-MS の感度やフラグメンテーションに及ぼす影響³⁸⁾も重要な認識事項である。しかし、一般向け解説としての原稿中では詳しく記述するべきでないと考え、最小限に留めた。PTR-MS の使用者向けには、別の機会に情報提供したい。

PTR-MS の最大の利点は応答性が高く、リアルタイムの VOC モニタリングが可能なことである。開発者の Pr. Lindinger が述べているように⁸⁾、この装置は正確な濃度を求めることを第一目的としたものではなく、むしろモニタリング装置としてダイナミックな変化を観察したり、VOC 濃度の突然の変化から生体の異変を検知する等の利用に向くものであることを強調しておく。ただし、時系列の濃度変化測定では、ノイズを抑制した条件下 2% の濃度差でも検出可能である。これは、GC の分析誤差が通常 5 ~ 10% であるのと比べると極めて高精度で、相対変化の測定には強力な武器となりうる。また、対象物質の反応特性 (反応速度定数や湿度の影響) が明らかで、検出器の調整が適切に行われている場合、高い測定精度を期待できる。

謝辞

PTR-MS を用いて共同研究を行った英国ランカスター大学環境科学部の Nick Hewitt 教授と Sean Hayward 研究員に感謝します。また、現在市販されている新型 PTR-MS に関する情報をご提供いただいた、東京都立大学工学部の梶井克純教授および加藤俊吾研究員に感謝します。

文献

- 1) R. Fall: Biogenic emissions of volatile organic compounds from higher plants. In: *Reactive hydrocarbons and the atmosphere*, eds. C. N. Hewitt, Academic press, pp. 41-96 (1999).
- 2) A. Guenther, C. N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W.A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor, P. Zimmerman: A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research*, **100**, 8873-8892 (1995).
- 3) R. Atkinson: Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. *Atmos. Environ.*, **24A**, 1-41 (1990).
- 4) F. Fehsenfeld, J. Calvert, R. Goldan, A. B. Guenther, C. N. Hewitt, B. Lamb, S. Liu, M. Trainer, H. Westberg, P. Zimmerman: Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry, *Global Biochemical Cycles*, **6**, 389-430 (1992).
- 5) A. Tani, S. Nozoe, M. Aoki, C. N. Hewitt: Monoterpene fluxes measured above a Japanese red pine forest at Oshiba plateau, Japan, *Atmos. Environ*, **36**, 3391-3402 (2002).
- 6) W. Lindinger, J. Hirber, H. Paretzke: An ion/molecule-reaction mass-spectrometer used for trace gas analysis, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **129**, 79-88 (1993).
- 7) A. Hansel, A. Jordan, R. Holzinger, P. Prazeller, W. Vogel, W. Lindinger: 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).
- 8) W. Lindinger, A. Hansel, A. Jordan: On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **173**, 191-241 (1998).
- 9) A. Tani, S. Hayward, C. N. Hewitt: Measurement of monoterpenes and related compounds by proton transfer reaction - mass spectrometry (PTR-MS), *Int. J. Mass Spectrom.*, **223-224**, 561-578 (2003).
- 10) C. Warneke, J. Kuczynski, A. Hnasel, A. Jordan, W. Vogel, W. Lindinger: Proton transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS): propanol in human breath, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **154**, 61-70 (1996).
- 11) T. Karl, R. Fall, A. Jordan, W. Lindinger: On-line analysis of reactive VOCs from urban lawn mowing, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2926-2931 (2001a).
- 12) R. Fall, T. Karl, A. Jordan, W. Lindinger: Biogenic C5 VOCs: release from leaves

- after freeze –thaw wounding and occurrence in air at a high mountain observatory, *Atmos. Environ.*, **35**, 3905 –3916 (2001).
- 13) R. Holzinger, B. Kleiss, L. Donoso, E. Sanhueza: Aromatic hydrocarbons at urban, sub-urban, rural (8 degrees 52 ' N; 67 degrees 19 ' W) and remote sites in Venezuela, *Atmos. Environ.*, **35**, 4917-4927 (2001a).
 - 14) R. Holzinger, A. Jordan, A. Hansel, W. Lindinger: Methanol measurements in the lower troposphere near Innsbruck (047 ° degrees 16' N; 011 degrees 24' E), Austria, *Atmos. Environ.*, **35**, 2525-2532 (2001b).
 - 15) C. Warneke, J. A. de Gouw: organic trace gas composition of the marine boundary layer over the northwest Indian Ocean in April 2000, *Atmos. Environ.*, **35**, 5923-5933 (2001).
 - 16) C. Warneke, J. A. de Gouw: Organic trace gas composition of the marine boundary layer over the northwest Indian Ocean in April 2000, *Atmos. Environ.*, **35**, 5923-5933 (2002).
 - 17) A. Hansel, A. Wisthaler: A method for real-time detection of PAN, PPN and MPAN in ambient air, *Geophys. Res. Letters*, **27**, 895-898 (2000).
 - 18) A. Wisthaler, A. Hansel, W. Grabmer, F. Flocke, A. Weinheimer, R. Fall, P. Goldan, G. Hubler, F. Fehsenfeld: An intercomparison of airborne VOC and PAN measurements, In: *1st International conference on Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry and its applications*, eds. A. Hansel, pp152 (2003).
 - 19) A. Jordan, A. Hansel, R. Holzinger, W. Lindinger: Acetonitrile and benzene in the breath of smokers and non-smokers investigated by proton transfer reaction mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **148**, L1 –L3 (1995).
 - 20) J. Taucher, A. Hansel, A. Jordan, W. Lindinger: Analysis of compounds in human breath after ingestion of garlic using proton-transfer-reaction mass spectrometry, *J Agr. Food Chem.*, **44**, 3778-3782 (1996).
 - 21) T. Karl, P. Prazeller, D. Mayr, F. Jordan, J. Rieder, R. Fall, W. Lindinger: Human breath isoprene and its relation to blood cholesterol levels: new measurements and modeling, *Journal of Applied Physionology*, **91**, 762-770 (2001).
 - 22) P. Prazeller, T. Karl, A. Jordan, R. Holzinger, A. Hansel, W. Lindinger: Quantification of passive smoking using proton-transfer-reaction mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom.*, **178**, L1-L4 (1998).
 - 23) A. Hatanaka: The biogenesis of green odour by green leaves. *Phytochemistry* **34**, 1201-1218 (1993).
 - 24) A. B. Guenther, P. R. Zimmerman, P. C. Harley, R. K. Monson, R. Fall: Isoprene and monoterpene emission rate variability: model evaluations and sensitivity analysis,

- J. Geophys. Res.*, **98**, 12609-12617 (1993).
- 25) A. Boschetti, F. Biasioli, M. van Opbergen, C. Warneke, A. Jordan, R. Holzinger, P. Prazeller, T. Karl, A. Hansel, W. Lindinger, S. Iannotta: PTR-MS real time monitoring of the emission of volatile organic compounds during postharvest aging of berryfruit, *Postharvest Biology and Technology*, **17**, 143–151 (1999).
 - 26) D. Mayr, R. Margesin, F. Schinner, T. D. Mark: Detection of the spoiling of meat using PTR-MS, *Int. J Mass Spectrom.*, **223**, 229-235 (2003).
 - 27) F. Gasperi, G. Gallerani, A. Boschetti, F. Biasioli, A. Monetti, E. Boscaini, A. Jordan, W. Lindinger, S. Iannotta: The mozzarella cheese flavour profile: a comparison between judge panel analysis and proton transfer reaction mass spectrometry, *J Sci. Food Agr.*, **81**, 357-363 (2001).
 - 28) F. Biasioli, F. Gasperi, E. Aprea, L. Colato, E. Boscaini, T. D. Mark: Fingerprinting mass spectrometry by PTR-MS: heat treatment vs. pressure treatment of red orange juice - a case study, *Int. J. of Mass Spectrom.*, **223**, 343-353 (2003)
 - 29) N. G. Adams, D. Smith: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **21**, 349 (1976).
 - 30) M. MacFarland, D. L. Albritton, F. C. Fehsenfeld, E. E. Ferguson, A. L. Schmeltekopf: Flow drift technique for ion mobility and ion-molecule reaction rate constant measurements. II. Positive ion reactions of N⁺, O⁺, and N₂⁺ with O₂ and O⁺ with N₂ from thermal to ~ 2eV, *J. Chem. Phys.*, **59**, 6620-6628 (1973).
 - 31) P. Spanel, D. Smith: Influence of water vapour on selected ion flow tube mass spectrometric analysis of trace gases in humid air and breath, *Rapid Communications of Mass Spectrometry*, **14**, 1898-1906 (2000).
 - 32) Y. K. Lau, S. Ikuta, P. Kebarle: Thermodynamics and kinetics of the gas-phase reactions: H₃O⁺(H₂O)_{n-1} + H₂O = H₃O⁺(H₂O)_n. *Journal of American Chemical Society*, **104**, 1462-1469 (1982).
 - 33) T. Su, W. J. Chesnavich: Parametrization of the ion-polar molecule collision rate constant by trajectory calculations. *Journal of Chemical Physics*, **76**, 5183-5185 (1982).
 - 34) I. Dalton, D. L. Albritton, W. Lindinger, M. Pahl: Mobilities of CO₂⁺, N₂H⁺, H₃O⁺, H₃O⁺H₂O, and H₃O⁺(H₂O)₂ ions in N₂, *Journal of Chemical Physics*, **65**, 5028-5030 (1976).
 - 35) C. N. Hewitt, S. Hayward, A. Tani: The application of proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) to the monitoring and analysis of volatile organic compounds in the atmosphere, *J. Environ. Monit.*, **5**, 1-7 (2003).
 - 36) R. Holzinger, L. Sandoval-Soto, S. Rottenberger, P. J Crutzen, J. Kesselmeier: Emissions of volatile organic compounds from *Quercus ilex* L. measured by Proton

Transfer Reaction Mass Spectrometry under different environmental conditions, *J. Geophys. Res.*, **105**, 20573-20579 (2000).

- 37) C. Geron, R. Rasmussen, A R. A. Arnts, A. Guenther: A review and synthesis of monoterpene speciation from forests in the United States, *Atmos. Environ.*, **34**, 1761-1781 (2000).
- 38) A. Tani, S. Hayward, C. N. Hewitt: Effect of humidity on monoterpene measurements using proton transfer reaction - mass spectrometry (PTR-MS), *Analytical Chemistry*, submitted.