

# 気相イオン化法のコツ

Special know-how for gas-phase ionization methods

平岡 賢三

Kenzo Hiraoka

山梨大学 クリーンエネルギー研究センター、甲府市 武田 4-3-11

055-220-8572

[hiraoka@yamanashi.ac.jp](mailto:hiraoka@yamanashi.ac.jp)

土屋正彦先生が開発されたペニングイオン化法（図 a）が端緒となって、多くの気相イオン化法が開発された。本講演では、この中でも代表的な気相イオン化法を取り上げて、各方法の使い方のコツを紹介する。

## 1. 希ガスを用いるペニングイオン化法

### なぜ He ペニングイオン化が最高性能を發揮するのか？

準安定励起種  $Rg^*$  :  $He^*(19.82\text{eV})$ ,  $Ne^*(16.7\text{eV})$ ,  $Ar^*(11.7\text{eV})$ ,  $Kr^*(10.6\text{eV})$  が秒オーダーの長い寿命をもつのは、3 重項励起状態の  $Rg^*(\uparrow\uparrow)$  が一重項の基底状態  $Rg(\uparrow\downarrow)$  へ遷移する過程が光学禁制だからである。この  $Rg^*$  の中で、 $He^*$  が最もソフト（フラグメントイオン生成が少ない）で、しかも最も高いイオン化効率をもつ。ソフトなイオン化が起こるのは、 $He^*$  の内部エネルギー（19.82eV）が高いので、ペニングイオン化過程において、フラグメントーションにつながる振動励起の確率が比較的小さいからである。 $He^*$  の励起エネルギー（19.82eV）が反応分子のイオン化エネルギー（~10eV）に比べて~10eV も大きいことが、ソフトかつ最高のイオン化効率を与えることと相関する。これが、He ペニングイオン化の優位性である（例えば DART）。

## 2. 誘電体バリヤー放電を利用するイオン源

### (a) 誘電体バリヤー放電がイオン源として有用なのはなぜか？

気体に印加する電圧を上げていくと、放電破壊電圧に達したところで放電が開始する。放電発生後、電圧は急減する（プラズマが電気伝導性をもつため）。このためプラズマ中の電場が弱まり、プラズマ中の電子のエネルギーも下がってイオン化効率は低下する。また、下がった印加電圧を必要以上に上げるとアーク放電に移行しやすくなる。アーク放電は熱プラズマなので、ほとんどイオン化に寄与せず、試料が熱分解を受ける。これは、直流放電の場合でしばしば起こりやすい。一方、交流放電（数 10 kHz）を用いる誘電体バリヤー放電（dielectric barrier discharge: DBD）（図 b,c）では、放電開始直後に誘電体内壁が電子で帯電し、電極間に印加された電場が瞬時に遮蔽される。この結果、放電が数  $\mu$  秒以内に停止する。イオン化（プラズマ発生）は、高電場が印加された

瞬間の短時間内に限られる（イオン化に寄与する電子が高電場で高いエネルギーを得る）ので、高効率でイオン化が起こる。DBD 放電では瞬時に停止する交流放電サイクルが繰り返される。放電持続時間が短いにも関わらず、高いイオンシグナルが得られる。

#### (b) 誘電体バリヤー放電の上手な使い方

DBD は、1990 年代から材料科学における表面処理に広く使われている。図 b のような電極配置で、誘電体円筒から伸びるプラズマを材料に晒して表面改質を行う。筆者は、ヘリウム DBD を ambient イオン化に応用することを試みた。しかし、図 b に示したプラズマ先端部を試料面に晒すと、中性試料自体が分解を受け、またフラグメントイオンも多く発生し、イオン源としては満足いくものではなかった。これは、伸長したプラズマ内で試料が分解を受けるためである。誘電体円筒から伸びるプラズマを円筒端で遮断できれば、He\*によるソフトなイオン化が可能になるであろうと考えた。DBD のように器壁で囲まれた放電では、プラズマ中の電子密度が正イオン密度よりも高くなるので、プラズマのポテンシャルが接地電位に対して負に保たれる。そこで、接地された円筒内の金属線電極を誘電体円筒の外部に突き出したところ、プラズマ中の電子が接地電極に吸引除去され、プラズマが出口で完全に遮断された（図 c）。このような簡単な工夫で、試料分子の分解が抑えられ、イオンシグナル強度がケタ違いに増大した。筆者らは、図 c に示すイオン源を、Leidenfrost 現象<sup>1-3</sup>、flash heating<sup>4</sup>、solid/solid friction<sup>5</sup>、liquid/solid friction<sup>6</sup> などで脱離した微量ガスの高感度検出に利用している。

### 3. 爆発物の検知から学ぶこと

#### (a) 爆発物検知の難しさ

筆者は、平成 22-26 年度にわたって、安全・安心な社会のための犯罪・テロ対策技術等を実用化するプログラム「自動サンプリング式トレース検出システム」（研究代表者：日立製作所、坂入実氏）に参画する機会を得た。このプロジェクトでは、空港や鉄道のゲートに設置する小型質量分析計の開発を目的としている。長期連続運転が必要なことから、“空気をキャリアーガスに用いること”と “質量分析計への空気導入量を数 10 mL/min に抑えること”が命題であった。そこで、ヘリウムガスを空気に代えて DBD イオン源で実験したところ、イオン強度が数ケタ減少した。すなわち、大気圧の空気 DBD イオン源は、十分な性能を発揮しない。そこで、図(d)（上）に示すような低圧空気 DBD 放電イオン源を製作した（~100 Torr）<sup>7</sup>。このイオン源では、質量分析計の inlet 直前までプラズマを伸ばすことができるので、ng オーダーの爆発物検出が可能となつた。この構造では、広い空間に生成しているプラズマ中のイオンが小さな径の inlet からのみ吸い込まれるので、イオンの捕集効率が低い。この欠点を解消するために、点源プラズマとみなせる大気圧コロナ放電イオン源の開発に取り組んだ<sup>8</sup>。

### (b) APCI と小型質量分析計の結合

安全・安心社会の実現、医療現場における point-of-care 分析など、オンサイト質量分析のニーズが高まっている。小型質量分析計の排気速度は数 10 mL/min に抑えなければならないので、低排気量で機能するイオン源の開発が必須である。筆者らは、図 d(下)に示すような大気圧交流コロナ放電と内径 0.115mm、長さ 12mm のキャピラリーを組み合わせたイオン源を開発した。この構造では、試料ガスを含む空気キャリアーガスのすべてが質量分析計の inlet に吸い込まれる (流量: 42 mL/min)。この inlet の直前で、コロナ放電を発生させれば、生成したイオンの大部分を空気の粘性流に乗せて、効率よく質量分析計の真空系へとサンプリングできる。このイオン源では、イオンの周囲への拡散・消失が抑えられるため、数 10pg の爆発物まで検出された<sup>8</sup>。このイオン源構造は、局所プラズマ形成が可能なコロナ放電の長所を活かしたものである。

さらにガス流量を下げることを目的として、パルスバルブを備えたイオン源を開発した<sup>9</sup>。このイオン源は、180°Cまで温度が上げられるので、蒸気圧の低い爆発物検知に十分適用可能である。20 ms のパルスバルブ open、開閉周波数 1 Hz の操作によって、空気キャリアーガスの流量を 22 mL/min まで下げることができた。小型イオントラップへの適用が期待できる。

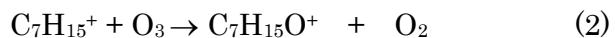
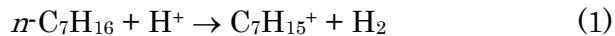
### (c) 爆発物検知には空気放電が最適

正イオンモードでの空気放電では、プラズマ内で起こるイオン／分子反応で最終的に  $\text{H}_3\text{O}^+$  とその水クラスターが生成する。これらによって、水分子よりもプロトン親和力の大きな分子がプロトン化される。ところが、負イオンモードでは、空気放電で最終生成イオンとして、圧倒的な強度で  $\text{NO}_3^-$  が主生成イオンとして生成するので、負イオン検出は困難となる。なぜなら、 $\text{NO}_3^-$  の電子親和力が 3.92eV と極めて大きいので、 $\text{NO}_3^-$  は負イオン生成用の試薬イオンとしては有効に働かないからである。ところが、爆発物分子 (RDX、HMX、PETN、ニトログリセリンなど) の多くは、 $\text{NO}_3^-$  と強い結合を形成し、高温においても安定な付加体  $\text{NO}_3^- \bullet \bullet \bullet \text{M}$  として観測されやすい。このことから、空気放電は、爆発物検知には打ってつけであることが分かった<sup>8</sup>。

## 4. 空気放電による炭化水素の化学イオン化：酸化と窒化反応

図 e は、*n*-ヘプタンを空気プラズマでイオン化した際に得られたマススペクトルである<sup>10</sup>。図に示したように、炭化水素 (M) のイオン化に際して、空気が関与すると、 $[\text{M} + 14]^+$  (図 e の *m/z* 114) および、 $[\text{M} + 15]^+$  (図 e の *m/z* 115) が主生成イオンとして観測されやすい。 $[\text{M} + 15]^+$  の生成メカニズムについての詳細な研究はこれまでなされておらず、定説が確立されてこなかった。筆者らは、実験／計算の両面から、 $[\text{M} + 15]^+$  は、カルベニウムイオン  $[\text{M} - \text{H}]^+$  がオゾンによって酸化された  $[\text{M} - \text{H} + \text{O}]^+$  (プロトン化したカルボニル) であることを確認した<sup>10</sup>。オゾンは、空気放電での最終生成物の一

つである。



$[\text{M} + \text{N}]^+$  (プロトン化したイミン) は、空気放電で生成した  $\text{N}_3^+$  と  $\text{M}$  との反応で生成する<sup>11</sup>。



これらの生成イオンは、炭化水素の同定に役立つ。

- (1). *Mass Spectrometry*. 2013, 2, S0008. (2). *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 24, 341-347(2013). (3). *Anal. Chim. Acta*, 839, 1-7 (2014). (4). *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 24, 1727-1735 (2013). (5). *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 25, 1177-1180 (2014). (6). *Analyst*, 141, 1398-1404 (2016). (7). *J. Mass Spectrom.* 51, 132-140 (2016). (8). *J. Mass Spectrom.* 2015, 50, 651-661. (9) *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2016, 30, 1870-1874. (10). *J Mass Spectrom.* 2016, 51, 1187-1195. (11). *J. Mass Spectrom.* 2016, 51, 446-452.

