

2019年度日本質量分析学会

## 奨励賞



関本奏子 氏 [横浜市立大学, 博士(理学)]

〔業績〕 大気圧負極性コロナ放電によるイオン生成の制御と応用

関本奏子氏は2005年3月に横浜市立大学理学部を卒業後、同大学大学院の修士および博士課程に進学、2010年3月に博士(理学)の学位を取得した。その後、国立環境研究所大気圏環境研究領域のポスドクフェローを経て、2011年4月に横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科の助教に着任し、現在、同研究科准教授として教育・研究を行っている。また、2015年8月から2年間、日本学術振興会海外特別研究員として米国立海洋大気庁地球システム調査研究所(米国コロラド州ボルダー)にて研究を行った。この間、関本氏は一貫して大気圧下での負極性コロナ放電内で起こる負イオンの生成過程を追究する以下のような研究を行っている。

## (1) 負極性コロナ放電によるイオンの生成制御

コロナ放電は極めて有用なデバイスでありながら、その基礎過程は十分に解明されていない。これはコロナ放電がプラズマ中での多段階のイオン分子反応を伴う複雑な現象だからである。とりわけ負極性コロナ放電で起こる現象は、生成する負イオン種が多様で制御が不可能と言われてきた。実際にこれまで利用されてきたコロナ放電は、適当なニードル電極と対向電極を設置しコロナ開始電圧を印加するという単純なもので、生成イオン種を制御しその支配因子を特定するという研究は皆無であった。

関本氏は負極性コロナ放電における負イオン生成の支配因子に興味を持ち研究を行い、その支配因子を特定した。すなわち、生成する負イオンの種類と量を制御する因子はニードル電極の先端から放出される電子の運動エネルギーとそれを決定する電界強度であり、電界中での逐次的なイオン分子反応は電気力線に沿って進行することを突き止めた。

支配因子の特定に導いた発端は、独自のアイデアによる二つの新規現象の発見であった。一つは、ニードル電極として曲率半径が約1 μmの回転放物面の先端形状を有する精密なステンレス針を使うと生成する負イオンの種類と量に再現性が出ることであった。従来使われてきたニードルは先端形状が不均一であり、また縫い針などの太いニードルや端部を有するワイヤー、電解研磨で作製する逆曲面形状のニードルではイオン生成に再現性を持たせることは困難であった。

もう一つの現象は、対向電極のオリフィス面に対してニードルを45°傾けて配置すると、ニードルへの印加電圧によって生成するイオン種が劇的に変化するというものだった。すなわち、コロナ開始電圧から電圧を上げるにつれ、主に検出されるイオン種は水酸化物イオンHO<sup>-</sup>やスーパーオキシドアニオンO<sub>2</sub><sup>-</sup>から窒素酸化物系イオンNO<sub>x</sub><sup>-</sup>へと変化した。過去の報告ではすべて、対向電極に対するニードル配置は垂直で、検出されるイオン種はどの電圧でも主にNO<sub>x</sub><sup>-</sup>のみであった。ニードル表面は等電位面であっても、各位置の曲率によって電界強度が大きく異なることに気付いた関本氏は、各種負イオンの生成に必要なエネルギー値と放電内でのエネルギー源の関係に着目し、「負イオン生成(化学的現象)はニードル電極先端表面に生じる不平等電界強度とそれによって決まる電子の運動エネルギー(物理的現象)に依存する」という仮説を立てた。この仮説を証明するために、ニードル配置を垂直から平行まで変えながら、対向電極に到達するイオン種の分布を質量分析計で計測した。さらには、等角写像法を用いて、各ニードル配置と各電圧で発生する不平等電界分布を数学的に求め、ニードル表面の各位置の電界強度とそこから射出される電気力線の終点位置を関連付けた。その結果、電子の運動エネルギーが10 eV以上となる強い電界強度から射出される電気力線上ではNO<sub>x</sub><sup>-</sup>が、10 eV以下の弱い電界強度ではHO<sup>-</sup>やO<sub>2</sub><sup>-</sup>が主に生成することを実証した。これにより、ニードル電圧と配置を使って、オリフィスに向かう電気力線上の電界強度および電子の運動エネルギーを調整することで、さまざまな負イオンの制御生成が可能になることを理論的に説明することに成功した。

## (2) 水クラスター科学への応用

上記の研究を基に、さまざまな負イオンY<sup>-</sup>(O<sub>2</sub><sup>-</sup>, HO<sup>-</sup>, HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(HNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)を大気中の放電場で生成させ、それを質量分析計に取り込む際に起こる断熱膨張を利用し、50個以上の水分子が結合した水クラスターY<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>を観測するシステムを構築した。これにより、第一水和殻やマジックナンバー様の特異的な安定性を有するクラスターサイズを直接観測することが可能となった。とりわけ、1964年にEigenによって予測されたHO<sup>-</sup>の第一水和殻HO<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>の直接証明に初めて成功したことが特筆される。

## (3) APCI法の改良と高感度リアルタイム質量分析法の開発

上述の通り、従来のコロナ放電では決まってNO<sub>x</sub><sup>-</sup>のみが生成していた。NO<sub>x</sub><sup>-</sup>の代表である硝酸イオンNO<sub>3</sub><sup>-</sup>は他の分子と電荷やプロトンの授受を起こしにくく、APCI法において試料のイオン化を阻害するといった問題を引き起こしていた。関本氏は、この問題に対して上記の自身の研究を適用し、NO<sub>x</sub><sup>-</sup>が発生しない電気力線を使った試料のイオン化に成

功した。すなわち、低曲率のニードル表面から発生する電気力線上では $\text{HO}^-$ や $\text{O}_2^-$ 等の気相酸性度が低いイオンが生成するため、試料からプロトンを引き抜き、脱プロトン分子としてイオン化させることが可能であった。

さらに、アンビエントイオン化法の一つであるリアルタイム直接分析 (DART) イオン化法に $\text{HO}^-$ や $\text{O}_2^-$ を生成させるコロナ放電を組み合わせると、イオン化効率が10倍以上 (試料によっては1,000倍以上) 向上することを見いだした。この高感度化は、DARTでイオン化されなかった中性の気体状試料分子を $\text{HO}^-$ や $\text{O}_2^-$ によってポストイオン化していること由来する。アンビエントイオン化法の高感度化技術の開発は近年多く行われているが、どれも装置を大型化する必要があり高価である。これに対し、ニードルの設置のみで高感度化を達成するという関本氏のアイディアは“その場”のリアルタイム分析に非常に有用とされ、製品化にまで至っている。

このように、関本奏子氏は負極性コロナ放電イオン化の基礎と応用研究に顕著な研究成果を修めており、第一著者や責任著者として国際的に評価の高い学術雑誌に発表している。関本氏は今後、世界的にも質量分析学を牽引する研究者であることは間違いなく、日本質量分析学会・奨励賞に値するものとして贈呈を決定した。

### 授賞対象業績リスト

#### 原著論文

1. **K. Sekimoto** and M. Takayama, “Influence of needle voltage on the formation of negative core ions using atmospheric pressure corona discharge in air,” *International Journal of Mass Spectrometry*, **261**, 38–44 (2007).
2. **K. Sekimoto** and M. Takayama, “Dependence of negative ion formation on inhomogeneous electric field strength in atmospheric pressure negative corona discharge,” *The European Physical Journal D*, **50**, 297–305 (2008).
3. **K. Sekimoto** and M. Takayama, “Fundamental processes of corona discharge—Surface analysis of traces stained with discharge on brass plate in negative corona—,” *Journal of the Institute of Electrostatics Japan*, **33**, 38–42 (2009).
4. **K. Sekimoto** and M. Takayama, “Negative ion formation and evolution in atmospheric pressure corona discharges between point-to-plane electrodes with arbitrary needle angle,” *The European Physical Journal D*, **60**, 589–599 (2010).
5. **K. Sekimoto** and M. Takayama, “Observations of different core water cluster ions  $\text{Y}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{Y}=\text{O}_2, \text{HO}_x, \text{NO}_x, \text{CO}_x$ ) and magic number in atmospheric pressure negative corona discharge mass spectrometry,” *Journal of Mass Spectrometry*, **46**, 50–60 (2011).
6. **K. Sekimoto**, K. Kikuchi, and M. Takayama, “Temperature dependence of magic number and first hydrated shell of various core water cluster ions  $\text{Y}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{Y}=\text{O}_2, \text{HO}_x, \text{NO}_x, \text{CO}_x$ ) in atmospheric pressure negative corona discharge mass spectrometry,” *International Journal of Mass Spectrometry*, **306**, 44–50 (2011).
7. **K. Sekimoto**, M. Sakai, and M. Takayama, “Specific interaction between negative atmospheric ions and organic compounds in atmospheric pressure corona discharge ionization mass spectrometry,” *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, **23**, 1109–1119 (2012).
8. **K. Sekimoto** and M. Takayama, “Surface analysis of traces stained with discharge on plane electrode in atmospheric pressure negative corona,” *Journal of Electrostatics*, **70**, 363–373 (2012).
9. **K. Sekimoto** and M. Takayama, “Collision-induced dissociation analysis of negative atmospheric ion adducts in atmospheric pressure corona discharge ionization mass spectrometry,” *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, **24**, 780–788 (2013).
10. **K. Sekimoto**, N. Matsuda, and M. Takayama, “Collision-induced dissociation study of the adduct ions produced in  $\text{NO}_3^-$ -free area of atmospheric pressure negative corona discharges under ambient air conditions,” *Mass Spectrometry*, **2**, A0020 (2013).
11. **K. Sekimoto**, N. Matsuda, and M. Takayama, “Formation of benzyl carbanion in collision-induced dissociation of deprotonated phenylalanine homologues,” *Mass Spectrometry*, **3**, A0027 (2014).
12. **K. Sekimoto**, R. Gonda, and M. Takayama, “Effects of  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{NO}_x^-$ , and  $\text{NO}_x$  for *Escherichia coli* inactivation in atmospheric pressure DC corona discharges,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, **48**, 305401 (2015).
13. **K. Sekimoto**, M. Sakakura, T. Kawamukai, H. Hike, T. Shiota, F. Usui, Y. Bando, and M. Takayama, “Improvement in ionization efficiency of direct analysis in real time-mass spectrometry (DART-MS) by corona discharge,” *Analyst*, **141**, 4879–4892 (2016).

#### 特許

1. 高山光男, **関本奏子**, 「大気圧コロナ放電イオン化システム及びイオン化方法」公立大学法人横浜市立大学, 特許第5822292号 (2015年10月16日登録, 国内).
2. **関本奏子**, 高山光男, 奥村大輔, 「イオン化装置及び質量分析装置」, 株式会社島津製作所・公立大学法人横浜市立大学, 特許第6091620号 (2017年2月17日登録, 国内); US9691598 B2 (2017年6月27日登録, 米国); ZL201380078641.2 (2017年8月25日登録, 中国).