

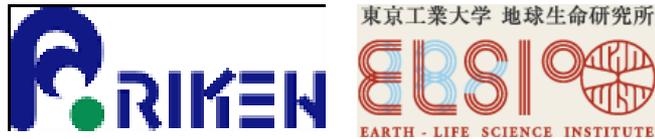
DART-MSを利用した植物の代謝・放出の測定系の開発



(株) エーエムアール (AMR) 坂倉 幹始



横浜市立大学
関本奏子 先生



理化学研究所・東京工業大学
本郷やよい 先生



独立行政法人 科学技術振興機構
研究成果最適展開支援プログラム(A-step)
課題番号： AS2621140K



PTR-MS^[1]

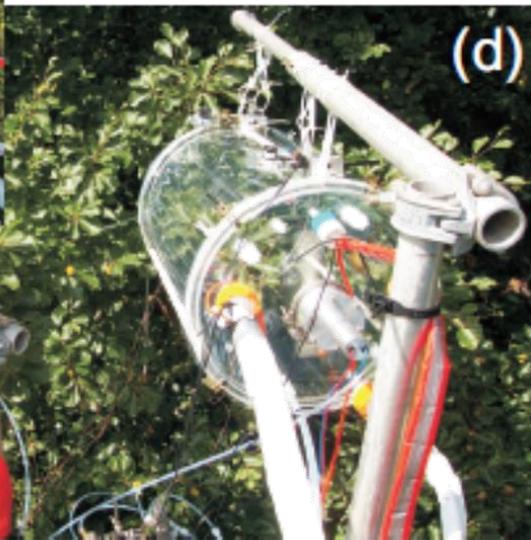
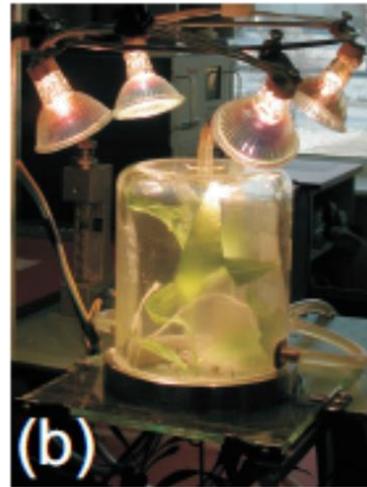


SIFT-MS^[2]

[1] <http://www.ionicon.com/product/ptr-ms/ptr-qms-series/high-sensitivity-ptr-qms-500>

[2] http://www.syft.com/sites/www.syft.co.nz/files/imce/SIFT-MS_Solutions_0.6.pdf

PTR-MSで行われるサンプリング方法^[1, 2]

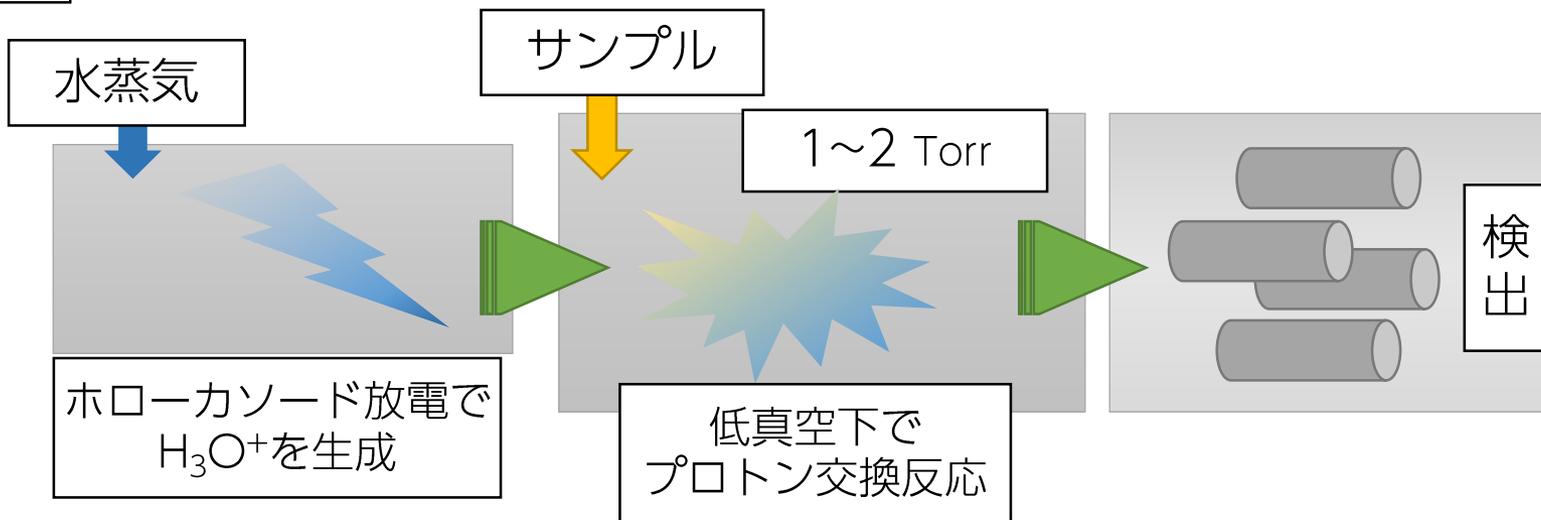


Branch Enclosure 法

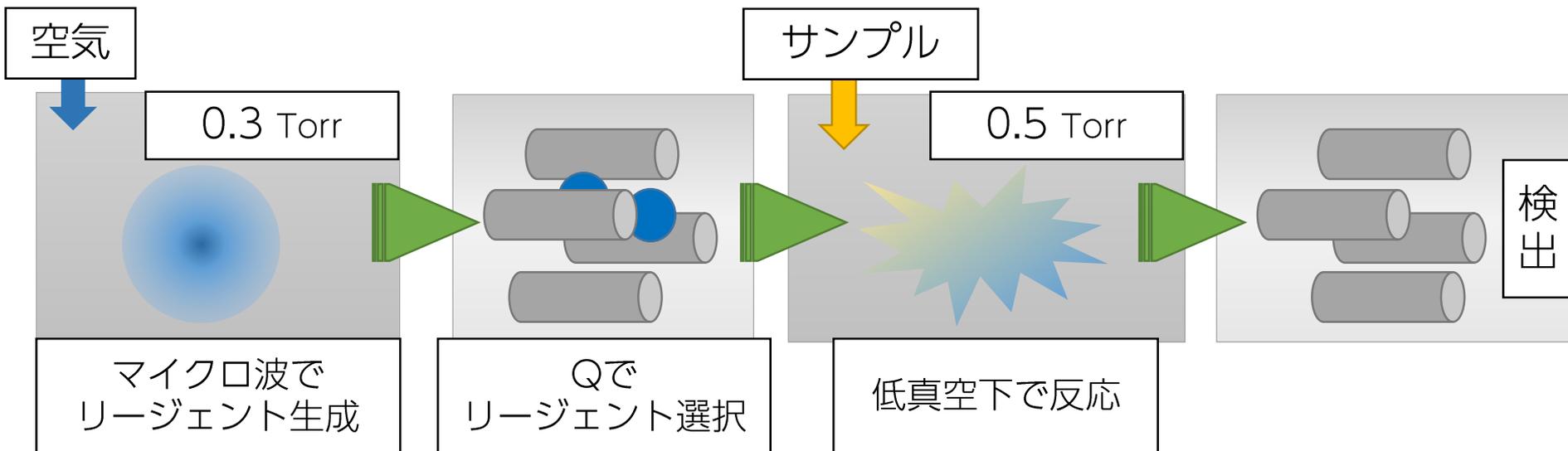
- [1] U. Niinemets *et al.*, *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 389
[2] Nicole C. Bouvier-Brown *et al.*, *Biogeosciences*, 8 (2011) 2209

PTRイオン化法、SIFTイオン化法の概要

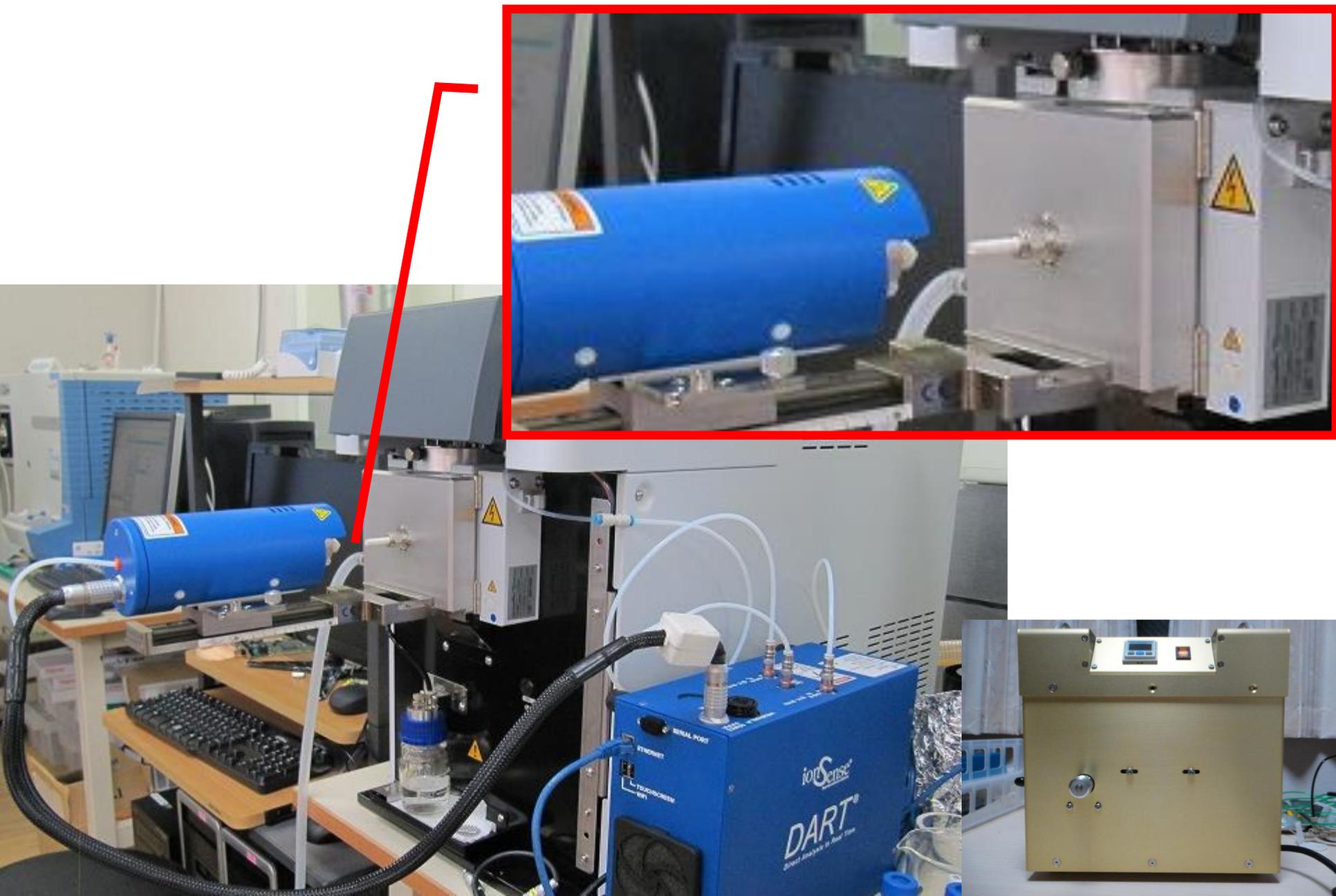
PTR



SIFT



DARTイオン源について



DARTイオン源の概要

DART

760 Torr

サンプル

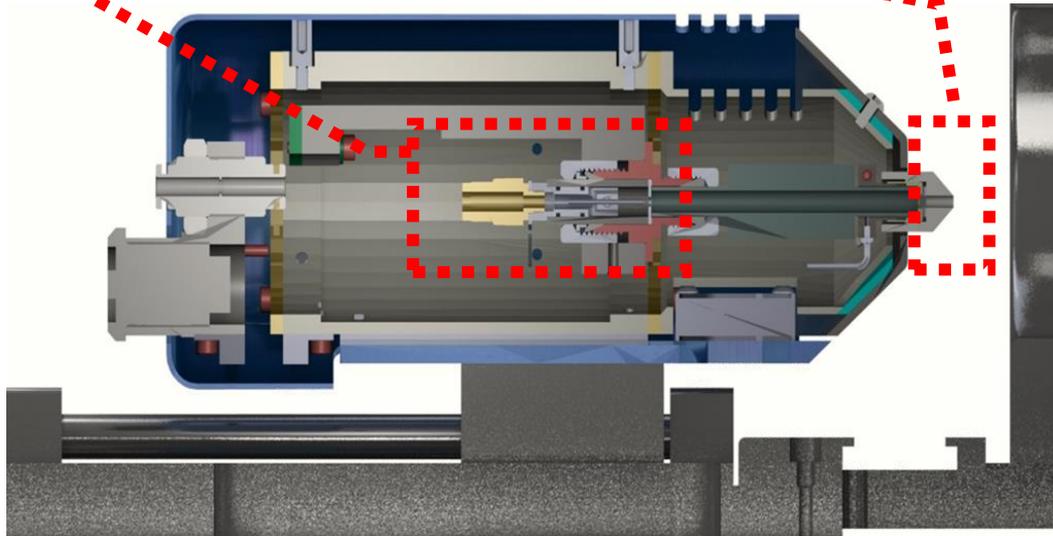
10^{-5} Torr

検出

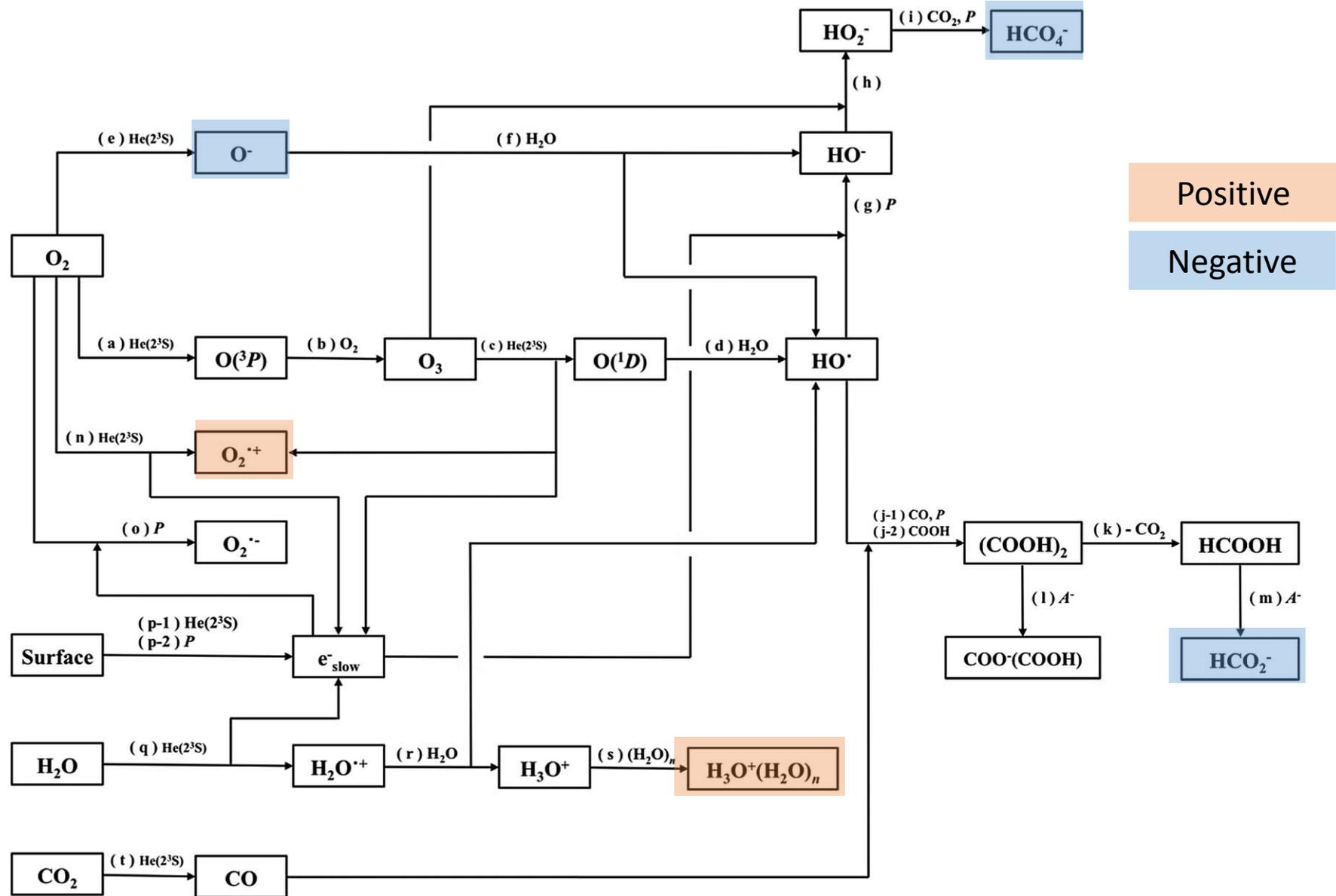
グロー放電で
 $\text{He} \rightarrow \text{He}^*(2^3\text{S})$ に励起

He^* が多段階の反応で
 H_3O^+ を生成

大気中で
プロトン交換反応



DART-MSのイオン発展[1]



イオン化法の比較

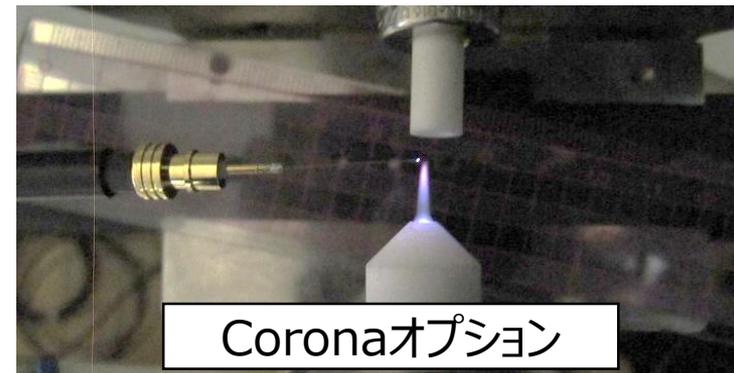
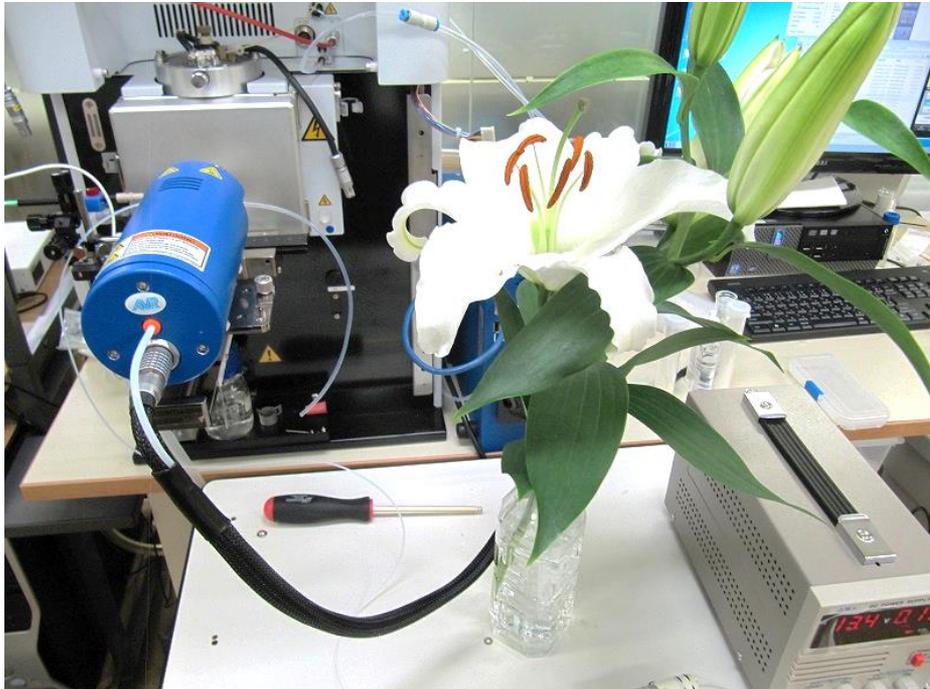
	PTR-MS	SIFT-MS	DART-MS
主なイオン化試薬	H_3O^+ ($>5\%$ $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})]^+$)	H_3O^+ , NO^+ , N_2^+ から選択	H_3O^+ , $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$, NO^+ , O_2^+ etc.
イオン化部の圧力 (Torr, Pa)	2 Torr (266 Pa)	0.5 Torr (66 Pa)	760 Torr (101300 Pa)
平均自由行程 (μm)	47	188	0.1
質量分離部	Q, TOF, (LIT, BE)	Q, (TOF)	Q, QqQ, Q-TOF IT-TOF, Q-FT etc.
感度	pptv	pptv	ppmv ^[1]

[1] 本郷やよい, DART-MSを用いた発散香気成分のリアルタイム測定, 2015年第1回TMS研究会講演会

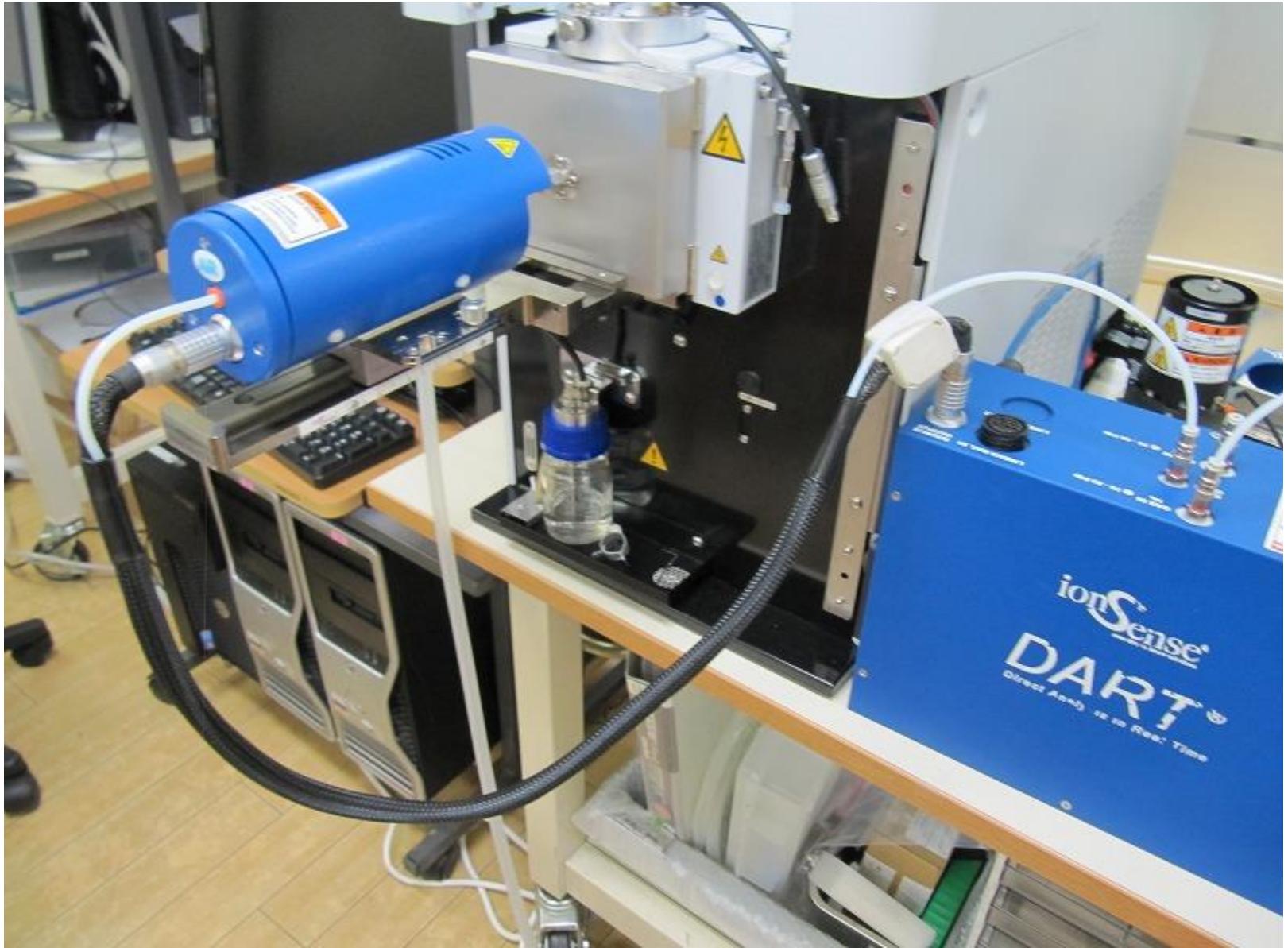
イオン源：DART-OS(IonSense) + SIUオプション(AMR) or Coronaオプション(AMR)
質量分析計：LCMS-2020(Shimadzu), LXQ(Thermo Fisher Scientific)

測定条件：
DART-OS (Heガス:400℃)
LCMS-2020 (m/z 10-450, Positive Negative switching)

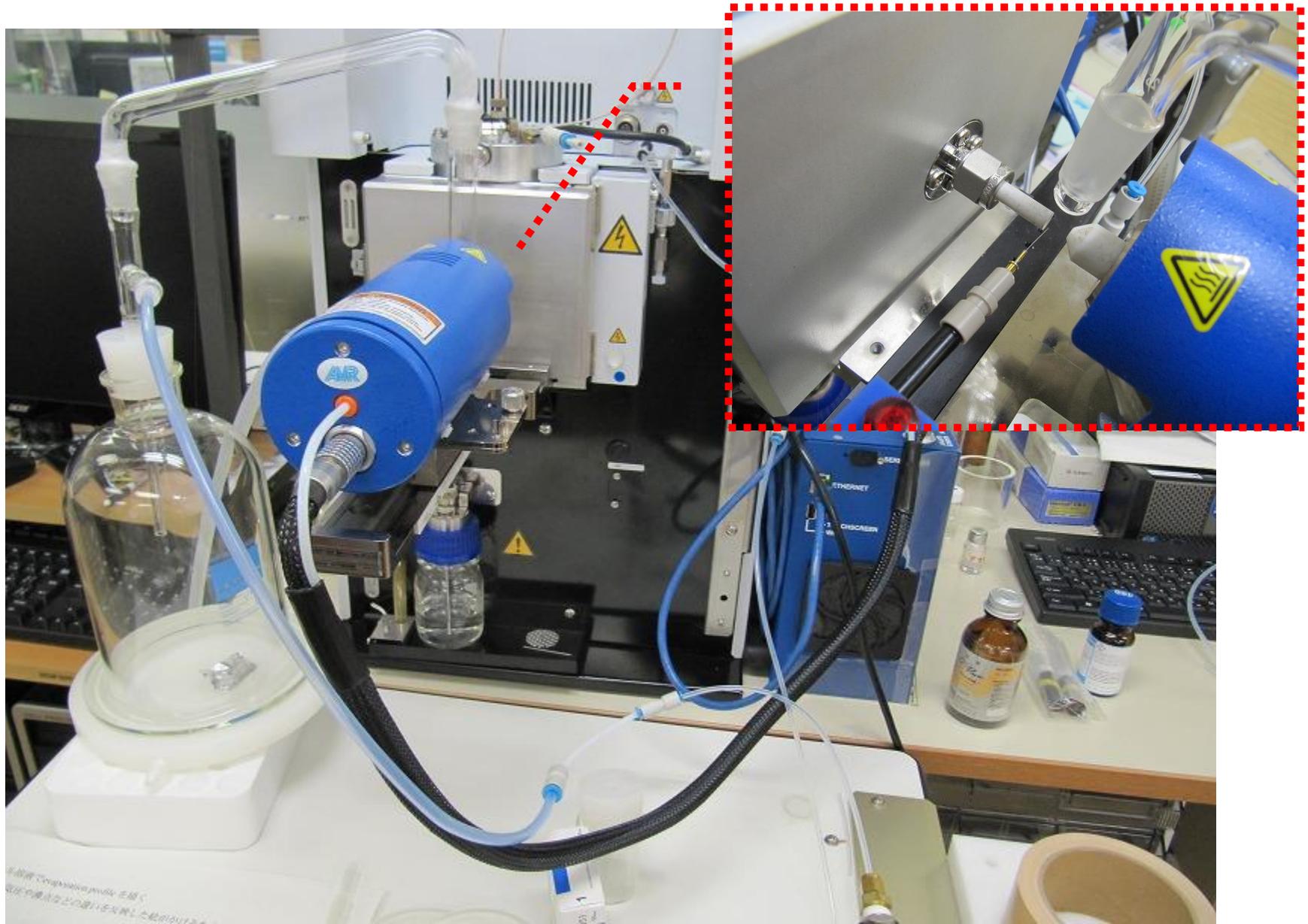
サンプル：ユリ (カサブランカ / オリエンタル・ハイブリッド種)



サンプリングの検討



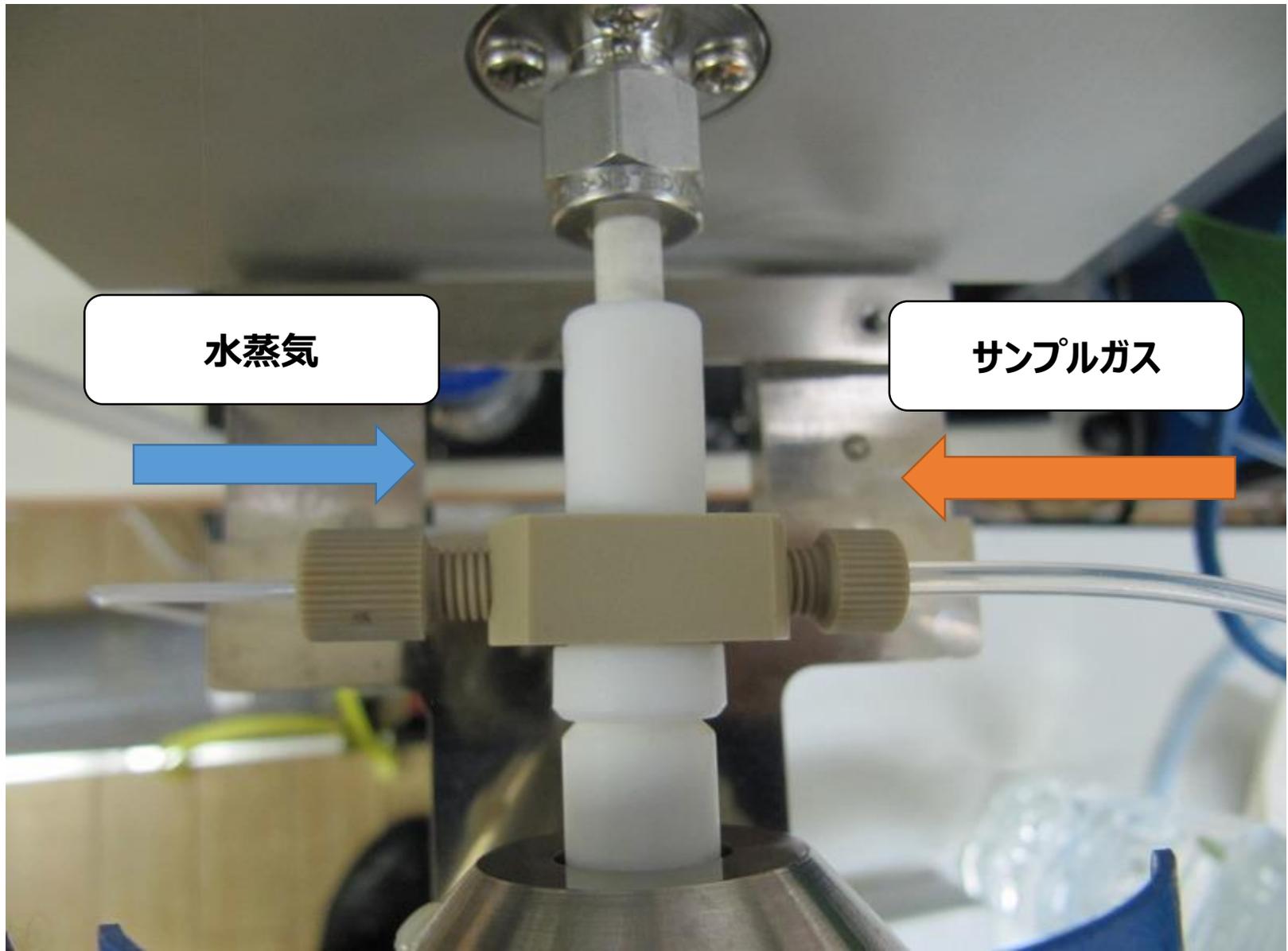
サンプリングの検討



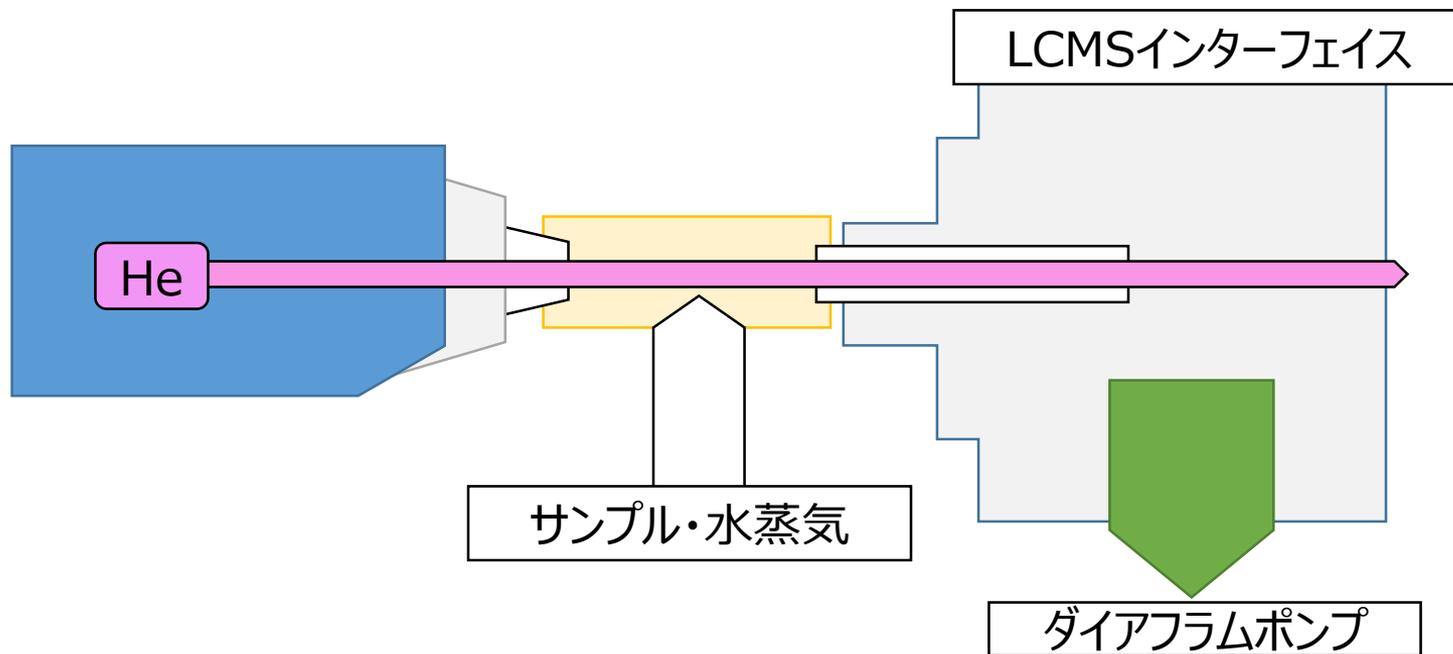
サンプリングの検討

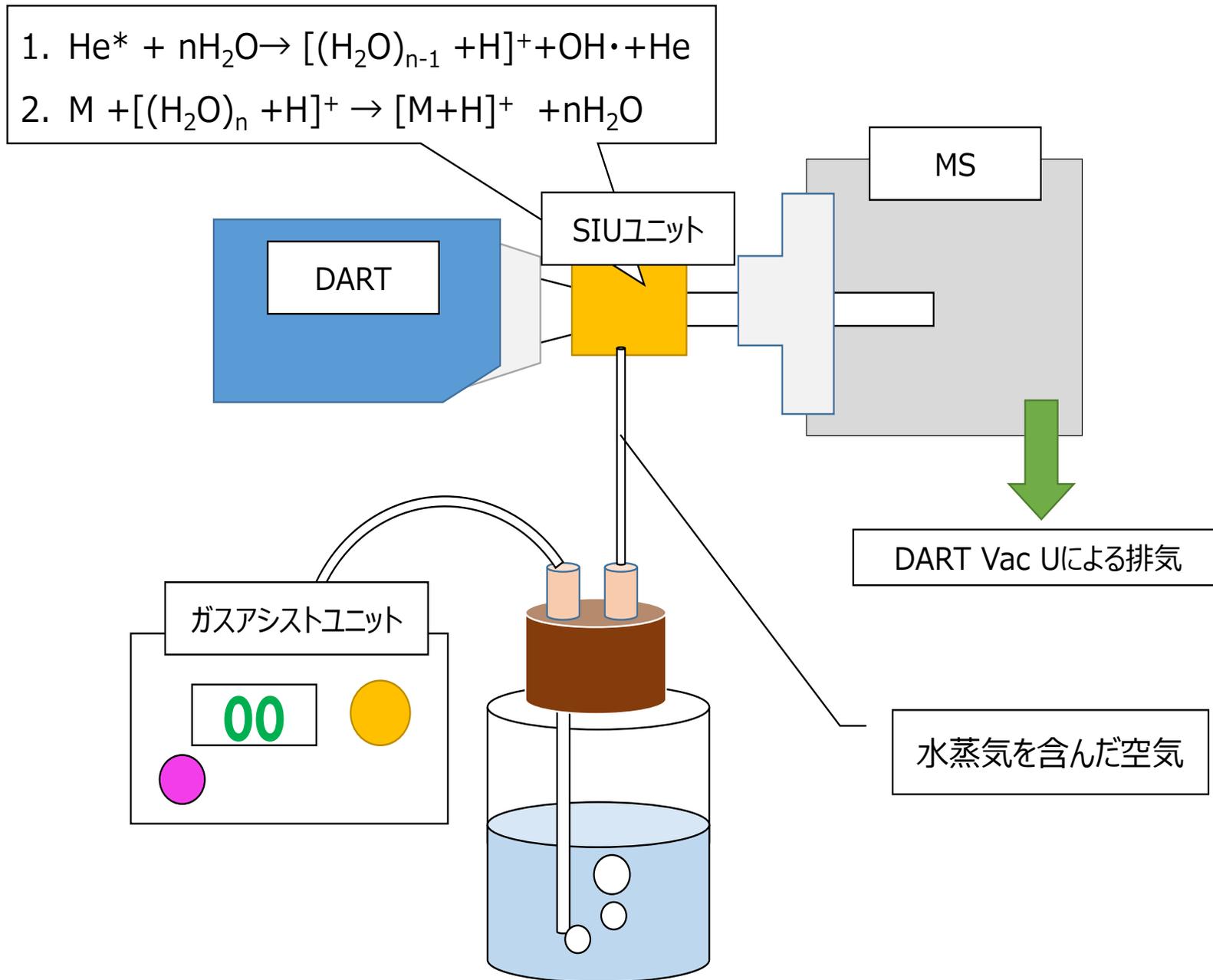


サンプリングの検討(クローズチャンバーの検討)

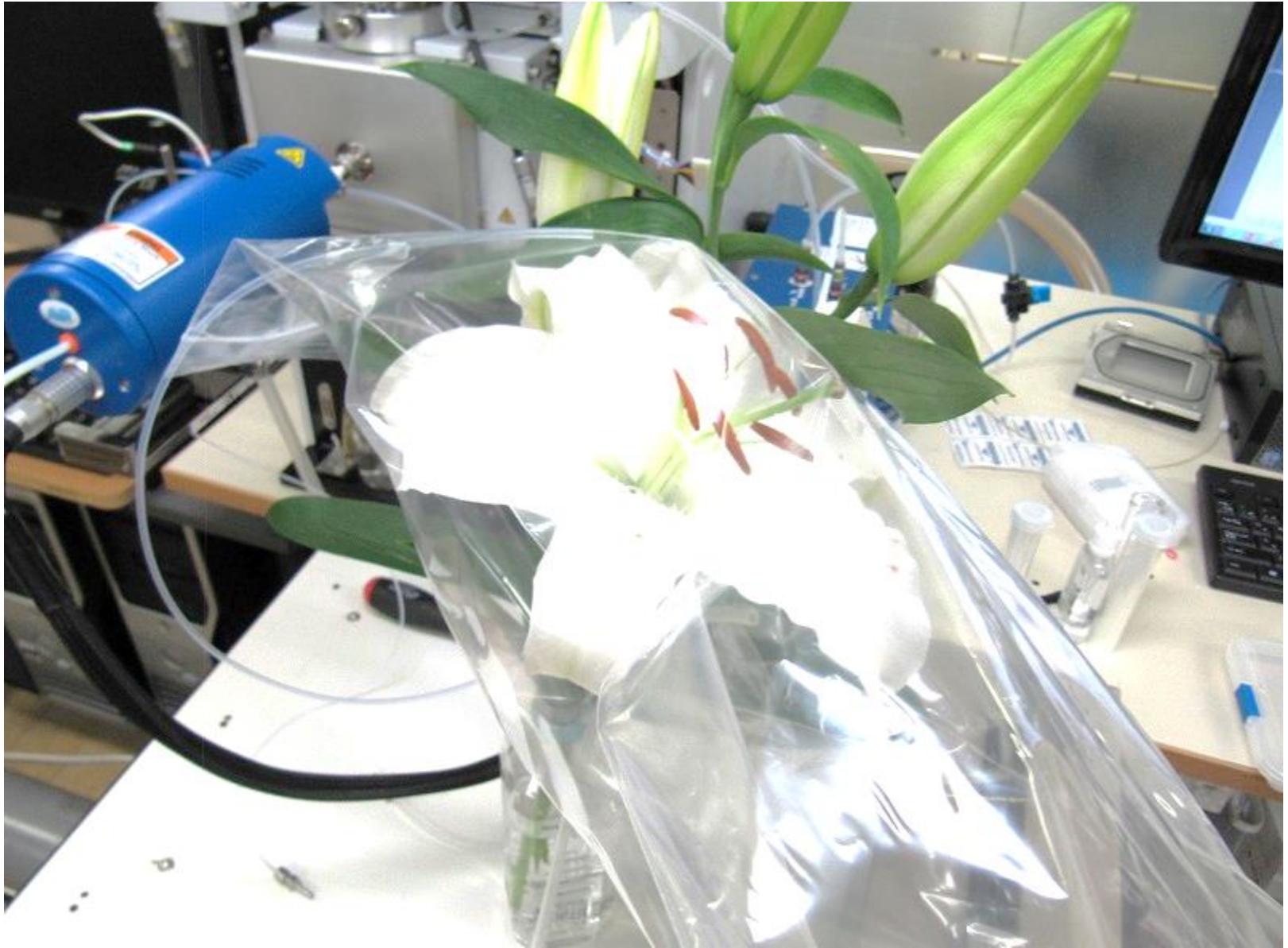


サンプリングの検討(クローズチャンバーについて)

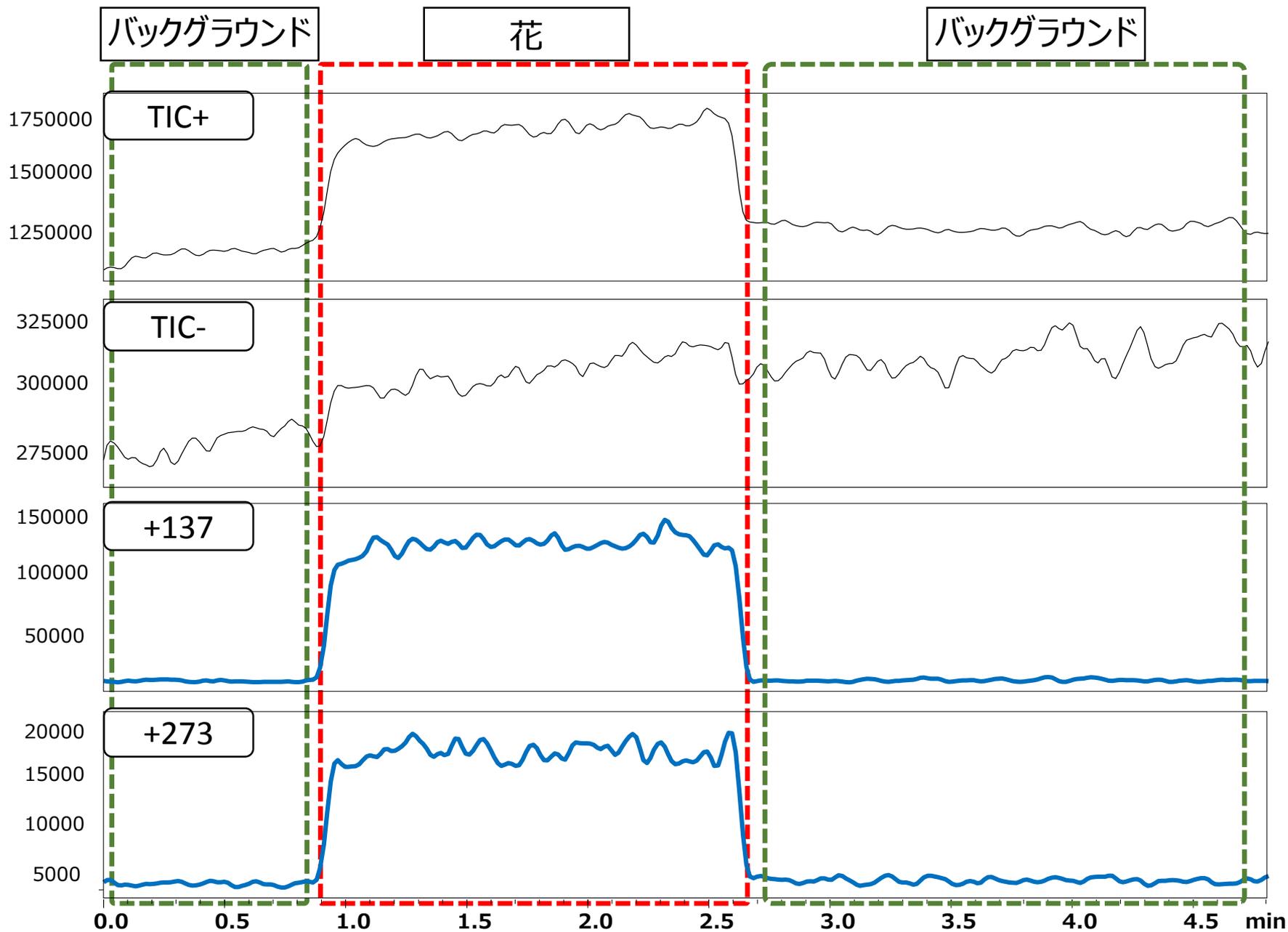




DARTを利用した香り成分の分析(Branch Enclosure 法?) ¹⁷



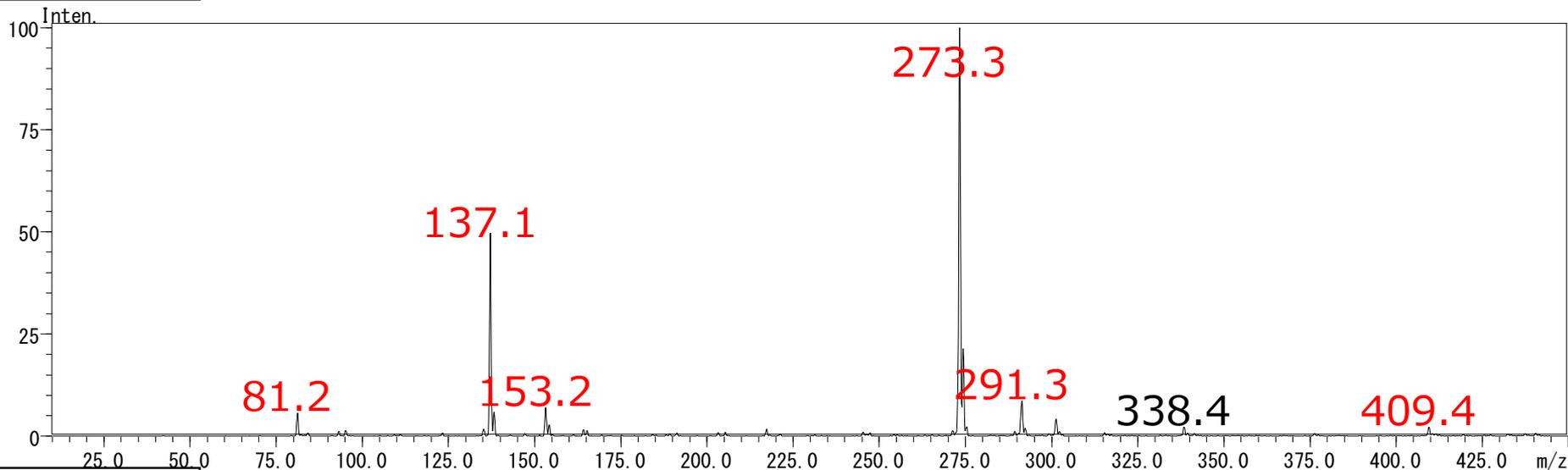
DART-MSで観測した百合のデータ



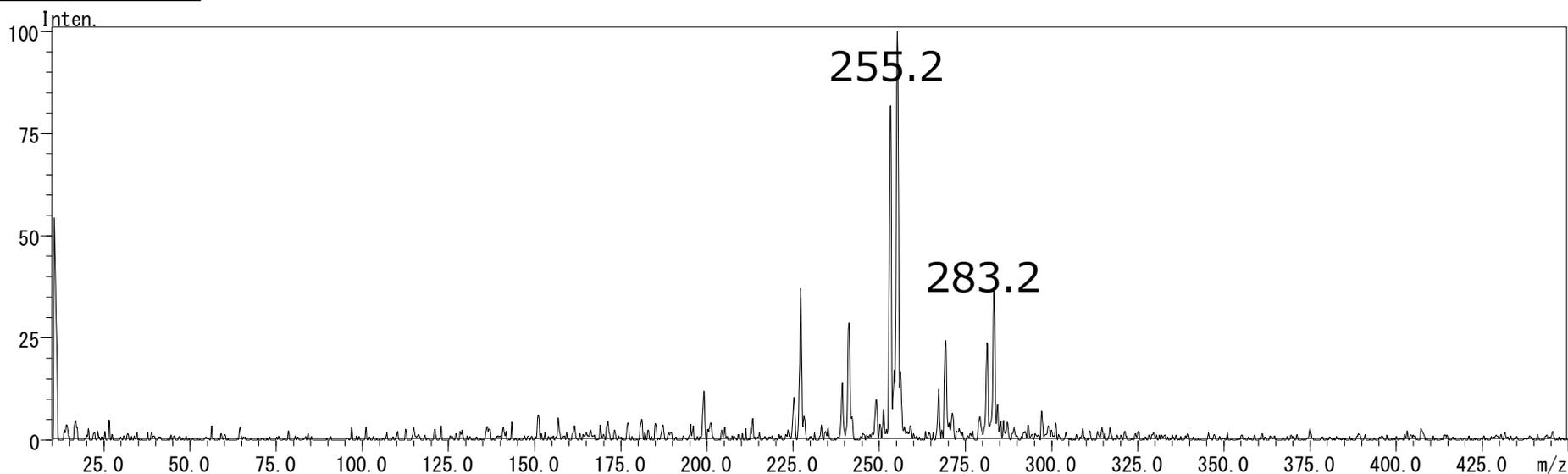
DART-MSで観測した百合のデータ (バックグラウンド減算済み)

Positive

赤字：サンプル由来



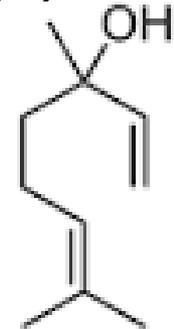
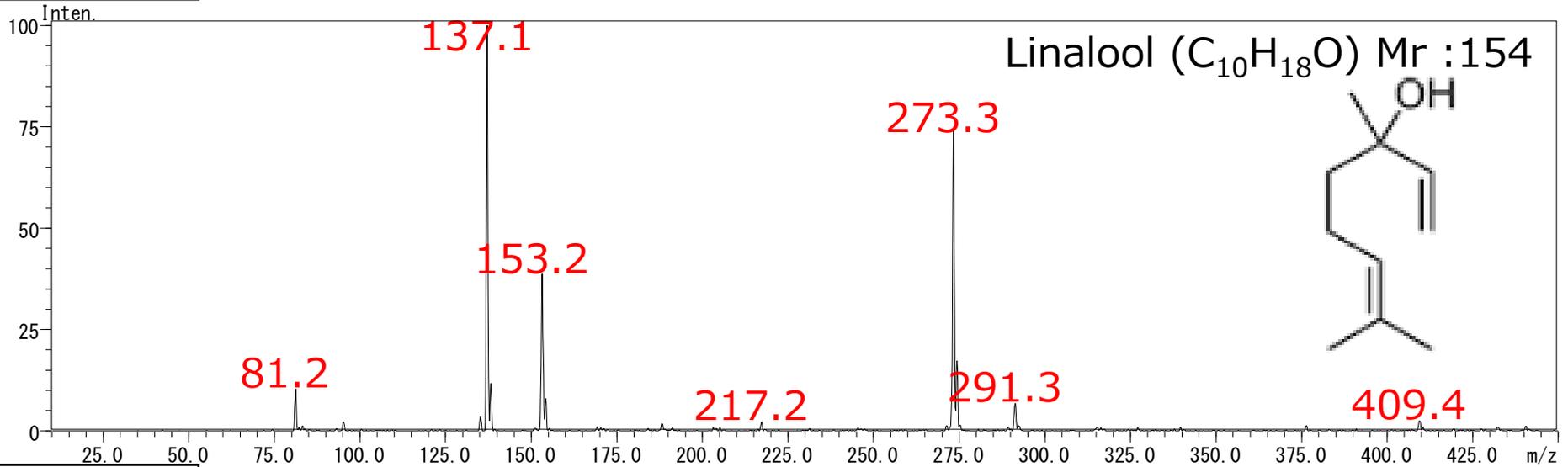
Negative



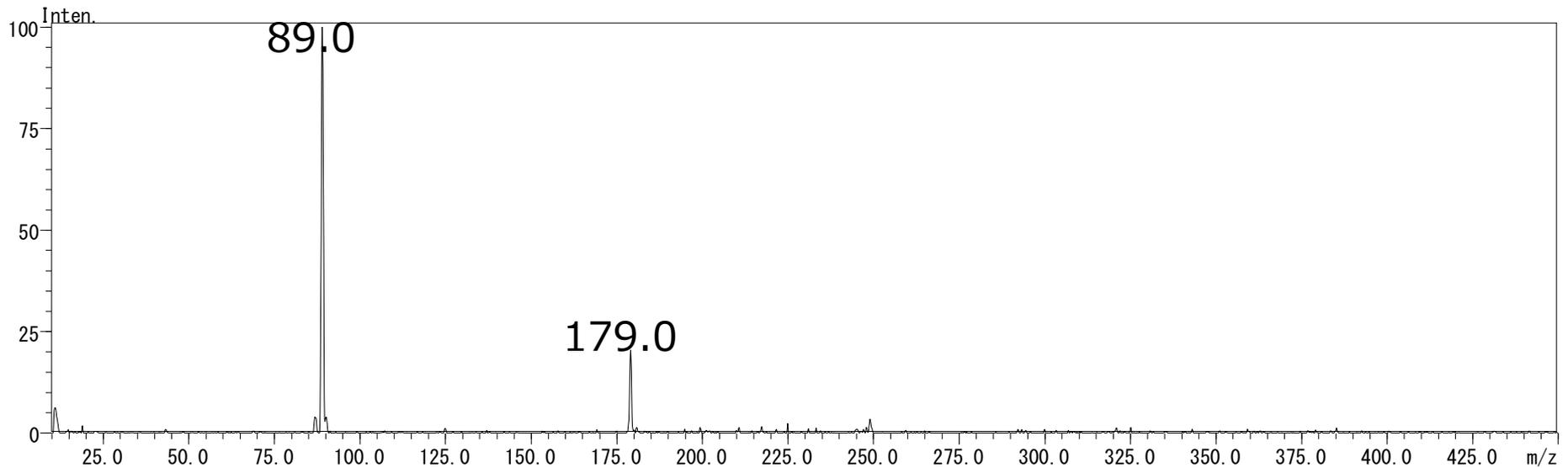
リナロール

Positive

赤字：サンプル由来



Negative



Linalool (C₁₀H₁₈O) Mr :154

PTR-MS	Observed m/z	Structure	Description
	81, 82, 137, 138, 155, 156	C ₁₀ H ₁₈ OH ⁺ , C ₁₀ H ₁₆ H ⁺	oxygenated terpene, fragments, and isotopes
	60, 69, 71, 72, 73, 74, 75, 77, 79, 83, 85, 87, 89, 93, 97, 99, 101, 107, 115, 124, 125, 127, 129, 143, 145, 153, 167, 185, 187,		unidentified oxidation products
DART-MS	Observed m/z	Structure	Description
	81, 137, 153, 273, 291, 409		

DARTを利用した香り成分の分析(直接導入)

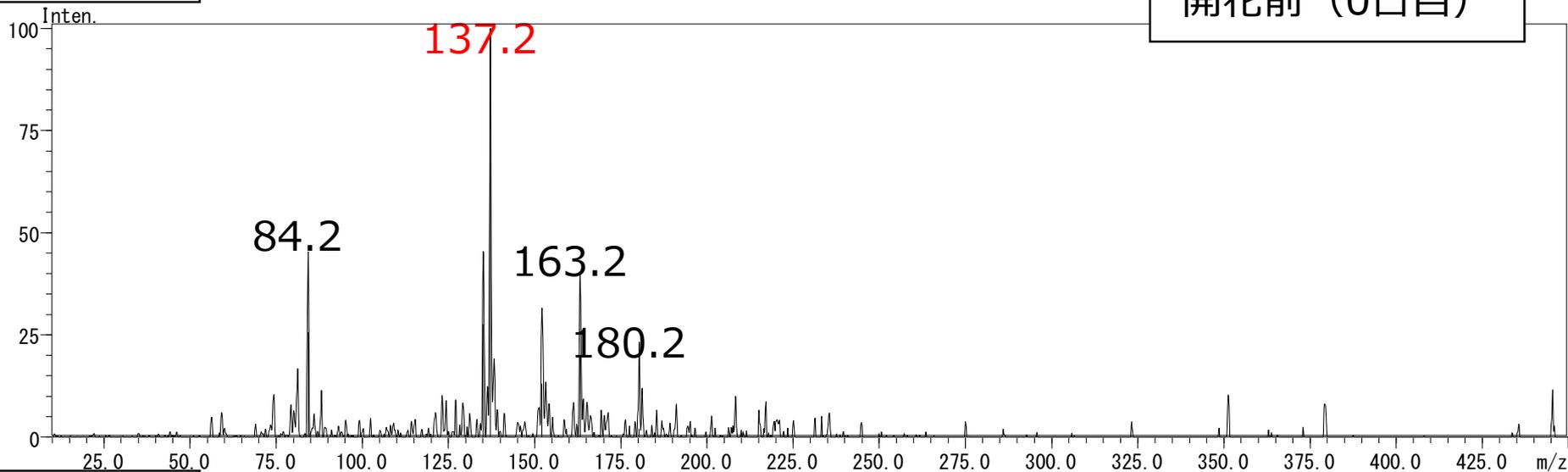


イオン源へ

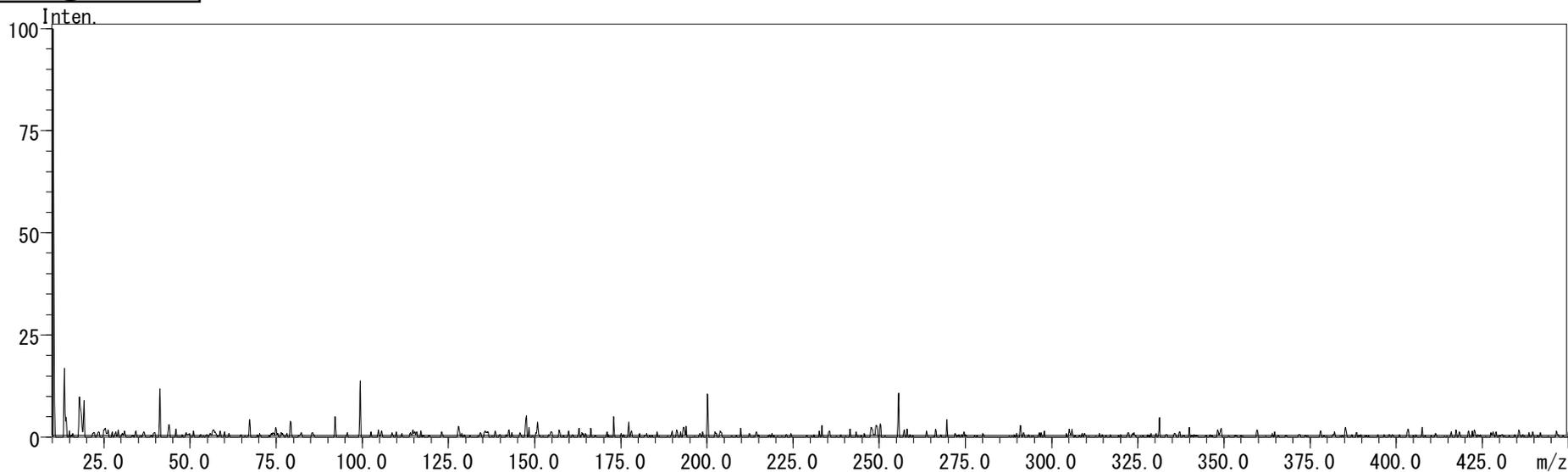
DART-MSで観測した百合のデータ (バックグラウンド減算済み)

Positive

開花前 (0日目)



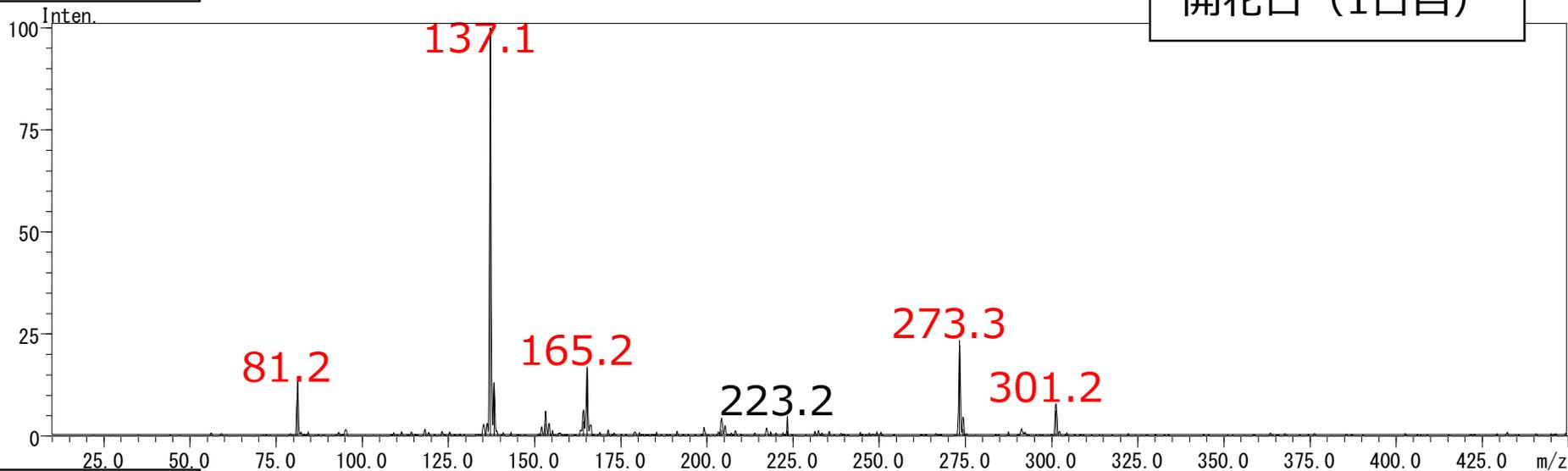
Negative



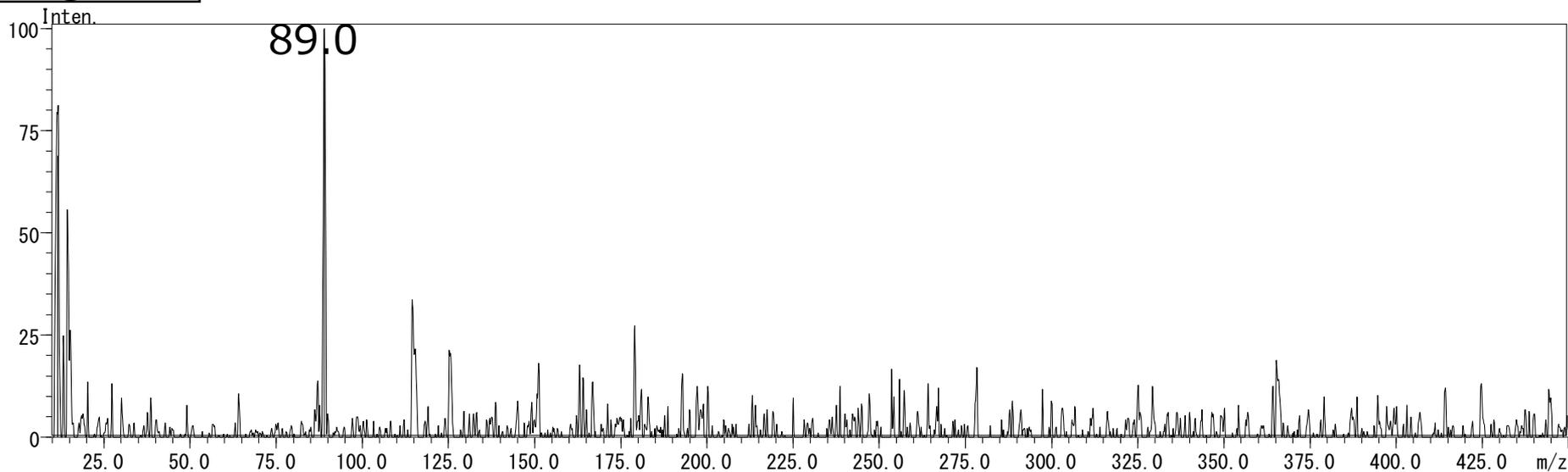
DART-MSで観測した百合のデータ (バックグラウンド減算済み)

Positive

開花日 (1日目)



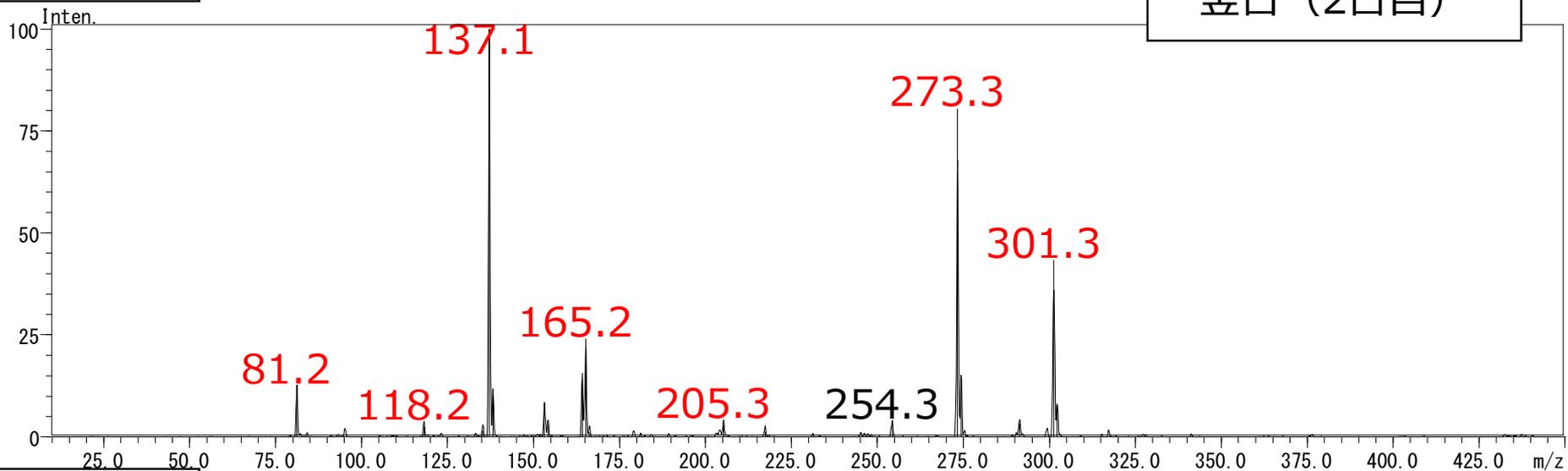
Negative



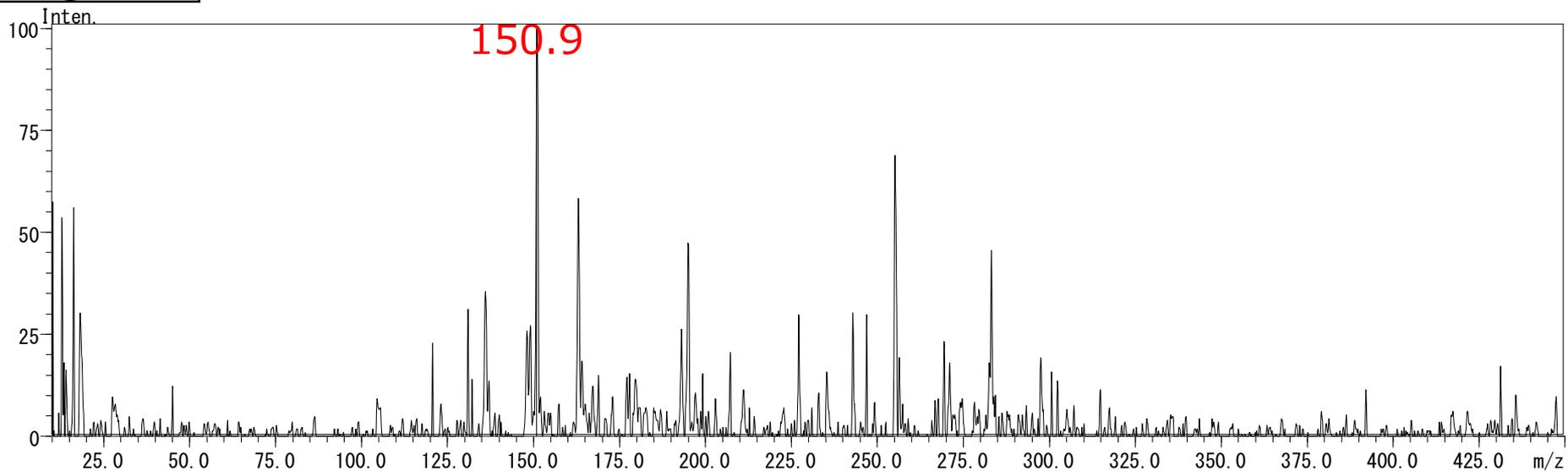
DART-MSで観測した百合のデータ(バックグラウンド減算済み)

Positive

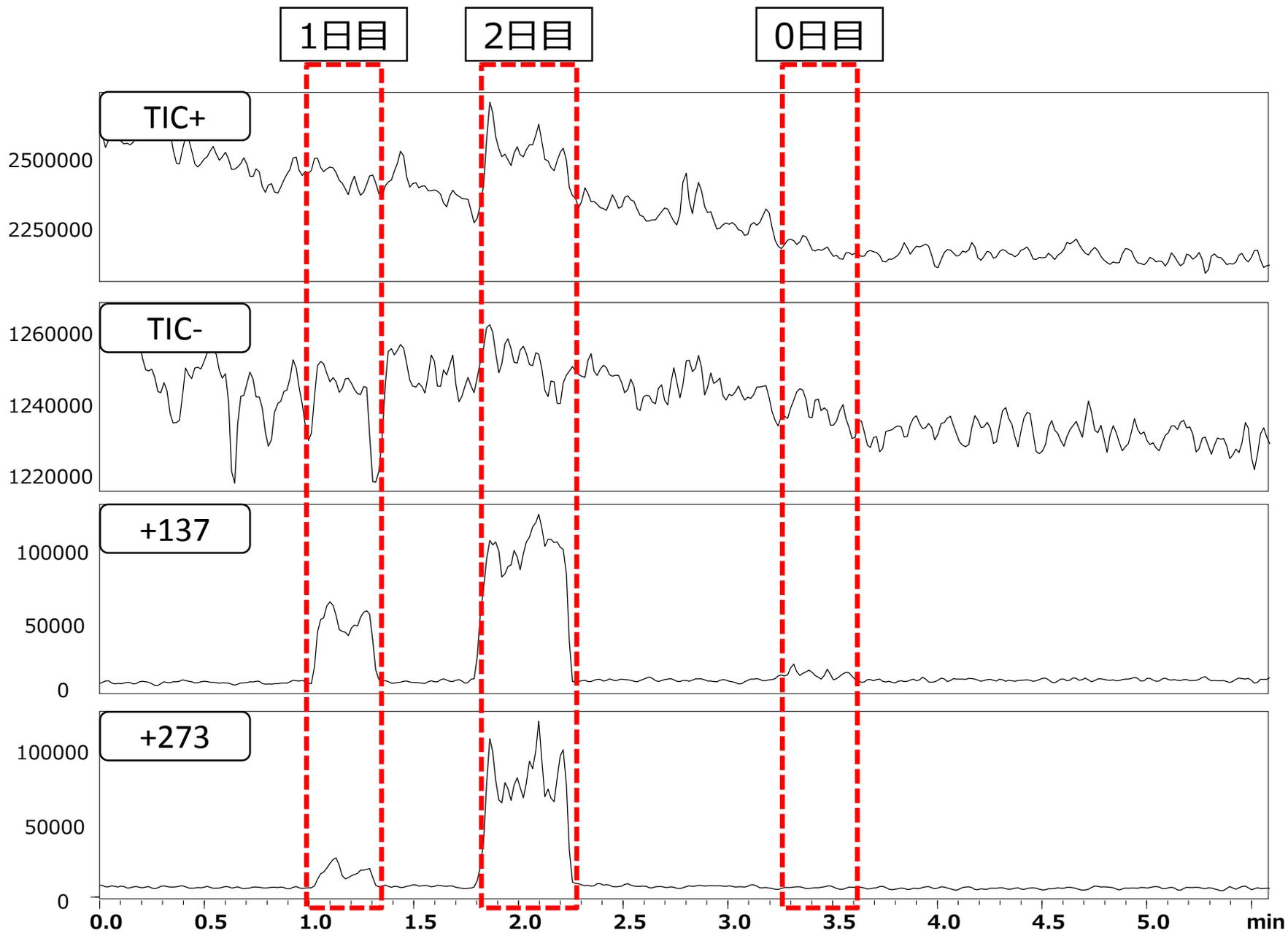
翌日 (2日目)



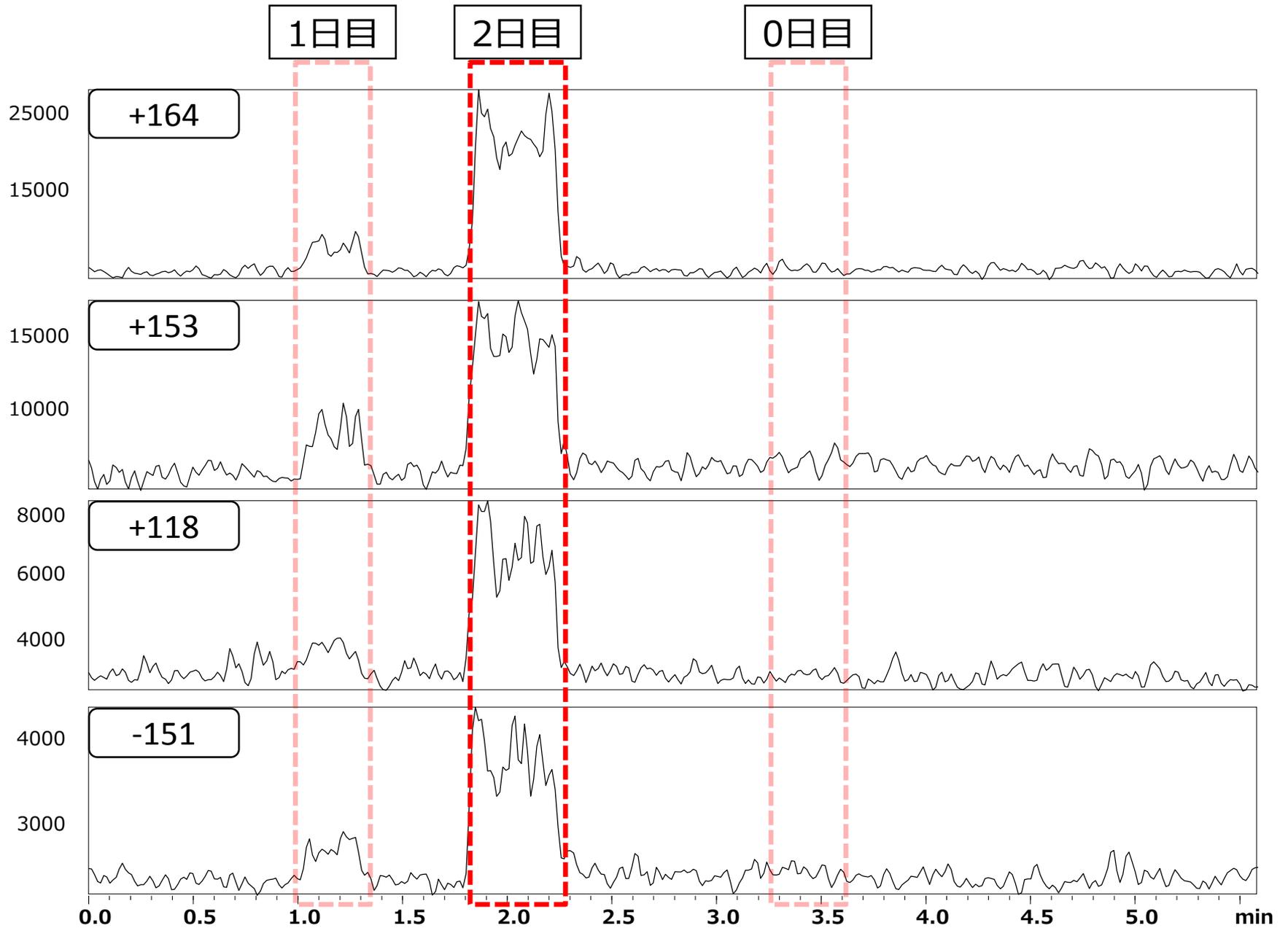
Negative



DART-MSで観測した百合のデータ



DART-MSで観測した百合のデータ



- DARTイオン源を利用して香気分析ができた.
- 今回はシングル四重極を利用した分析ではあるが、装置を換えることでさまざまな分析が可能.
- DARTイオン源のイオン化機構はプロトン授受であるため、観測されるピークはPTRと類似点が多い.
- ユリは開花からにおいが変動することが知られているため、感度向上を含めた改善を行い変動を追跡したい.