

268 エアロゾル質量分析計の改良と自動車排出粒子成分計測の試行*

秋山 賢一¹⁾, 下野彰夫²⁾, Douglas Worsnop³⁾

Improvement of Aerosol Mass Spectrometer and Trial for Automotive Exhaust Particle Measurement.

Kenichi Akiyama, Akio Shimono, Douglas Worsnop

Nowadays, air pollution of ultra fine particles is being watched with keen interest. But, it is not known detail of its composition, health effect and environmental impact etc. Recently, aerosol mass spectrometer is developed for air born particulate monitoring. Ability of aerosol mass spectrometer is not enough to know organics composition, although, it is good apparatus to analyze particle composition roughly. To investigate organic composition, high time resolution and soft ionization aerosol mass spectrometer is developed. In this study, we would like to introduce new aerosol mass spectrometer.

Key Words: diesel exhaust, particle, composition, aerosol mass spectrometer, nano particle ⑬

1. はじめに

大気中の超微小粒子が注目¹⁾されているが、いまだ発生源、その環境や人体への影響など不明な部分も多い。特に、ナノ粒子と呼ばれる数十 nm の粒子については、その挙動や成分などがほとんどわかっておらず、各方面から検討が開始されている。

最近、エアロゾル質量分析計が開発され、大気などの粒子構成成分の揮発性成分の観測に利用されている。最近は、自動車排出粒子や道路沿道の観測にも応用²⁾されており、自動車に関連するナノ粒子と呼ばれる 50nm 以下の粒子の主要成分は、硫酸塩や有機物であることが分かってきている。しかし、既存のエアロゾル質量分析計では、硫酸塩などの高割合で存在する成分の粒径分布は求められるが、個別の有機物に関しての情報はほとんど得られなかった。そこで、これらを解析するために、高時間分解能でソフトなイオン化が可能なエアロゾル質量分析計の開発を試みた。

2. 実験と結果

2.1 エアロゾル質量分析計

ここでは、エアロダイナミクス製の AMS⁴⁾を用い改良を行った。

図 1 に基本的な AMS の構造と原理を示す。本装置は、左

*2005年9月30日自動車技術会秋季学術講演会において発表。

- 1) 財団法人 日本自動車研究所 エネルギー・環境研究部
(〒305-0822 つくば市荊間 2530)
- 2) 三友プラントサービス株式会社 (〒229-1132 神奈川県相模原市橋本台 1-8-21)
- 3) Aerodyne research (45 Manning Road Billerica, Ma 01821-3976, USA)

端の大気圧粒子捕集オリフィスを通して粒子を吸引し、エアロダイナミック粒子フォーカシングレンズで粒子のみ濃縮した後、回転するチョッパーの切れ目を通して粒子のみが、真空チューブを飛行する時間により分級され、873K のヒーターと衝突して一部が気化される。気化したガスを電子衝撃によりイオン化し、四重極質量分析計で計測を行う。

本装置では、選択したイオンのみ粒径別にデータ採取可能であり、各イオンの応答は同時ではないので、ある程度のデータを平均しないと誤った粒径分布が得られる可能性もあり、現状は分単位で平均化したデータしか得ることはできない。また、計測段階では、交互にチョッパー位置を切り替えて、分級しないマススペクトルとバックグラウンドとして検出器に回り込むガスデータも採取し補正する機構となっている。

本装置は、主に硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩、有機物粒子などの粒径分布が定量的に計測できるのが特徴である。この装置で測定されたデータは、873K で気化した物質のみ計測していることに注意を要する。

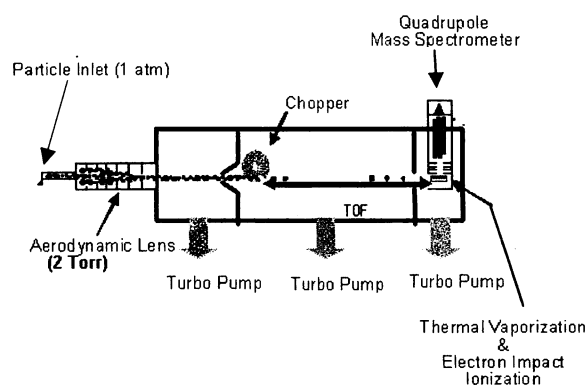


Fig.1 Overview of aerosol mass spectrometer (AMS)

2.2 エアロゾル質量分析計の改善すべき点

このAMSでは、チョッパーの回転数として100Hzを採用している。四重極質量分析計の計測質量範囲を質量数300とした場合、フルスペクトルを取るのに数百ミリ秒の時間を要する。そのため、四重極質量分析計を用いた場合は、チョッパーで分級しない状態でしかマススペクトルを取ることができなかった。また、成分の粒径情報を得るには、最速でも十秒程度は必要のため、トランジェントの計測もできなかった。さらに、電子衝撃(EI)イオン化を採用しているため、フラグメンテーションが大きく、高割合で存在する成分の粒径分布情報は得られるが、有機物に関する詳細な情報はほとんど得ることができなかった。

これらを解決するには、高速で稼動可能な質量分析計とソフトイオン化イオン源の採用が有効であると考えられる。

2.3 エアロゾル質量分析計の改善点

2.3.1 高時間分解能質量分析計

AMSに用いられている四重極質量分析計を、高速スキャンが可能なTOFMSと交換することで、高時間分解能計測を可能にした。質量分析計としては、TOFWERK社製のTOFMS

Table1 Specifications of TOFMS

Weight	7 kg
Size	L 24 cm×W 16 cm×H 7 cm
Mass range	Over 10,000 (0~300 amu/85,000 Hz)
Scan speed	<85,000 Hz (spectra/s)
Mass resolution	500 FWHM
Mass accuracy	30 ppm
Ionization efficiency	About 30%
Sensitivity	(10 pg/m ³)
Dynamic range	10 ⁴ <

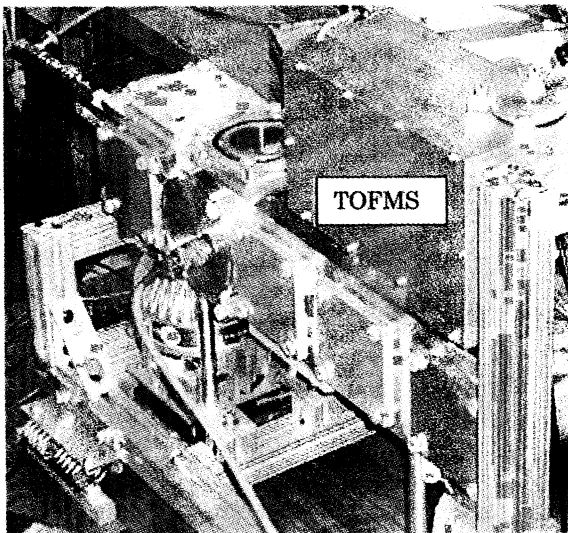


Fig.2 Photo of TOFMS put in the AMS

を選択した。仕様を表1に、取り付け時の外観を図2に示す。

このMSは、最高85kHzでフルスキャンが可能であり、粒径分布計測に用いる100Hzで回転するチョッパーの一回転の間に800スキャン可能であることから、理論的には、最短10msecで成分毎の粒径分布の測定が可能になる。現実には、データを保存する速度や容量の制限から、秒単位で成分毎の粒径分布を測定するのが限界である。

AMSの粒子の分級技術は、前述の通り優れていると考えられるため、この部分には手は加えない。

2.3.2 ソフトイオン化イオン源

従来型AMSでは、70eVの熱電子による電子衝撃(EI: Electron Impact)イオン化を用いている。このEIイオン化法は、フラグメントパターンのデータベースが充実していることから多くの分野で汎用されており、分離分析では成分測定に非常に強力なツールとなっている。このイオン化法では、フラグメンテーションが大きく、多くのフラグメントイオンが生成することで、構造解析の情報量が多いが、分子量相当のイオンが得られづらい傾向がある。本測定法のように事前の分離手段を持たないイオン化法では、高濃度の成分のみは有効な信号が得られるが、粒子の有機成分のように微量で膨大な数の物質の混合物のスペクトルから成分情報を得るのは難しい。そこで、フラグメンテーションを抑えたイオン化法として、コロラド大学で開発された真空紫外ランプ(VUV: Vaccum Ultra Violet, 図3)を用いたイオン化法の適用を試みた。仕様を表2に示す。

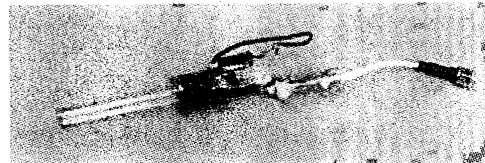


Fig.3 Vaccum ultra violet lamp

Table2 Specifications of VUV

Size	L 7.5 cm×O.D 6 mm I.D 2 mm
Window	F6 mm×t 1 mm
Power source of high frequency	the quality of the material : quartz
	Window Fluoline Magnesium
	Power supply : DC 12 V, 10 W
Filling up gas	High frequency output : 180 MHz, 2~3 W
	Krypton
Output wave length	Pressure : 3 Torr
	Vaccum ultra violet
	116.5 nm (10.64 eV) 30%
	123.6 nm (10.03 eV) 70%
	Photon flux : 5×10 ¹⁴ photon/cm ² /s

従来型 AMS に、高速の TOFMS と VUV イオン源を設置し、基本性能の確認を行った。以下、TOFMS を取り付けた AMS を TOFAMS と呼ぶ。

3.1 TOFAMS の試行

2002 年製の総排気量 2.95L のディーゼル貨物車(触媒なし)を用いて、排出ガスの計測を EI-TOFAMS で試行した。排出ガスは、エジェクタで 13 倍に希釈した。燃料としては、硫黄分 6ppm で 90%留出温度 619.5K, セタン指数 61.3 の市販軽油を用いた。同時に、Combustion 製の高速粒径分布計測装置 (DMS500) により個数粒径分布の計測も行った。

アイドリング時の排出ガスの個数濃度分布を図 4 に、成分別質量濃度分布を図 5 に示す。個数分布では 25nm を最頻値とする分布が得られた。この分布は、一般にナノ粒子と呼ばれる 50nm 以下の粒子数が多いことを示している。成分別質量濃度分布では、有機物が主成分であり、60nm と 145nm にピークのある分布であった。粒径 50nm 以下のナノ粒子と呼ばれる粒子は、数は多くても質量が非常に小さいことが知られているが、ナノ粒子に相当する部分も、質量分布として信号が得られた。

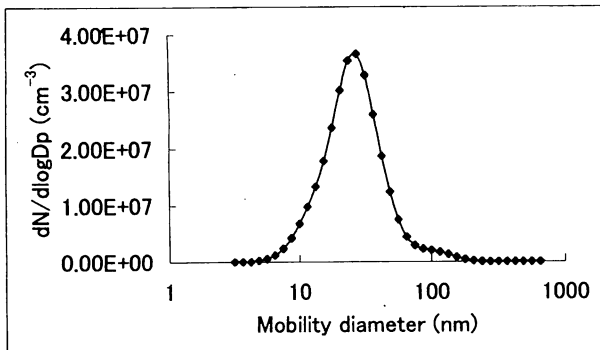


Fig.4 Particle number distribution of idling exhaust gas.

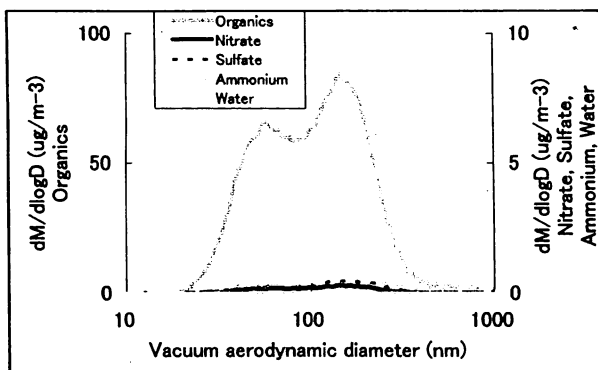


Fig.5 Particle composition distribution of idling exhaust gas.

TOFAMS では、高時間分解能質量分析計を用いることで、粒径毎のマッススペクトルの取得が可能となった。図 5 のデータから、粒径毎のマッススペクトルを抽出した結果を図 6 から図 8 に示す。図 6 には粒径 20nm から 50nm の粒子の平均マッススペクトルを、図 7 と図 8 には粒径 50nm から 100nm と粒径 100nm から 200nm の粒子の平均マッススペクトルを示す。このように、10msec で回転しているチョッパーでサイズ分けされた粒子団の粒径に相当する横軸の各ポイントでマッススペクトルを取ることが可能となった。

これらの粒径別マッススペクトルは大変によく似ており、スペクトルパターンから成分を推計する手法²⁾を参考にすると、

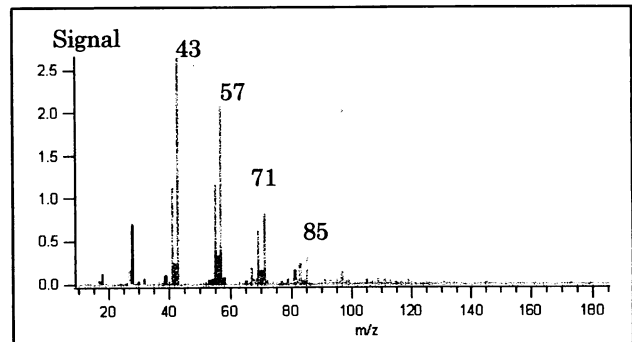


Fig.6 Average mass spectrum from 20nm to 50nm (Vacuum aerodynamic diameter).

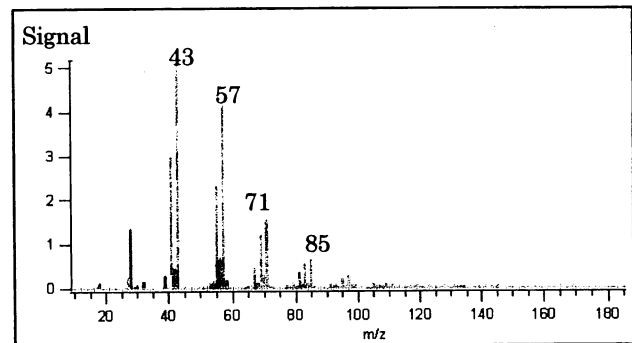


Fig.7 Average mass spectrum from 50nm to 100nm (Vacuum aerodynamic diameter).

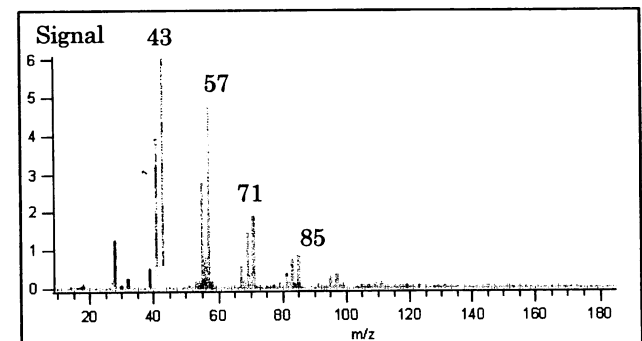


Fig.8 Average mass spectrum from 100nm to 200nm (Vacuum aerodynamic diameter).

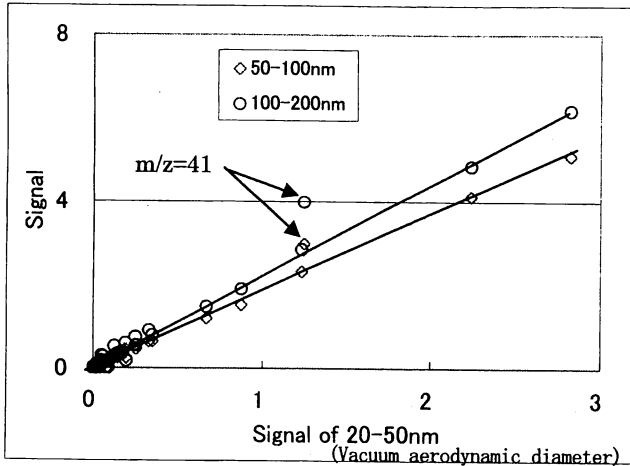


Fig. 9 Plot of fragmentation ion signals.

それぞれ軽油が主成分と判断される。

図9に、各フラグメントイオンの出力をプロットした。横軸は20nmから50nmの粒子の各フラグメントイオンの出力であり、縦軸に50nmから100nmと100nmから200nmの粒子の出力をプロットした。粒径によらず成分が同じ場合は、直線となるが、成分が異なるフラグメントイオンは、その直線からはずれることになる。この図では、 m/z (電荷当たりの質量数) が41のフラグメントイオンが直線から外れている。 $m/z41$ のイオンは、 $C_3H_5^+$ か C_2HO^+ と考えられる。 $C_3H_5^+$ は、燃料の炭化水素から得られたフラグメントイオンと考えられるが、 C_2HO^+ はエンジンの燃焼により生成した極性物質のフラグメントイオンと考えられ、直線上までが $C_3H_5^+$ イオンである可能性が高く、それより上が C_2HO^+ と考えられる。この結果からは、燃料を主成分とする粒子に、わずかに酸化した有機物が付加された粒子の成分構成となっており、酸化された成分は20nmから100nmの粒子に比較して、100nmから200nmの粒子に多く存在することが分かる。

また、文献6では、 $m/z44$ が複数のCOOHが結合した物質の指標とされており、図6から図8では、 $m/z44$ のフラグメントイオンが検出されていないため、複数のCOOHが結合した物質も存在しないことも分かった。

3.2 ソフトイオン化試行実験

次に、軽油バーナーの炎中の粒子成分の計測試行例を図10に示す。上図はEIイオン化の計測結果であり、下図はVUVによるイオン化の結果である。EIによるイオン化では、フラグメンテーションにより低分子量側に多くのイオンが観察されるが、それに比べてVUVによるイオン化では、低分子量側にはほとんどフラグメントイオンは観察されず、高分子量側に2環から7環の多環芳香族炭化水素の分子量と一致する多くのイオンが観察された。現状では、VUVイオン化によるフラグメンテーションの詳細な情報は得られておらず、正確な解析には今後の検討を待つ必要がある。

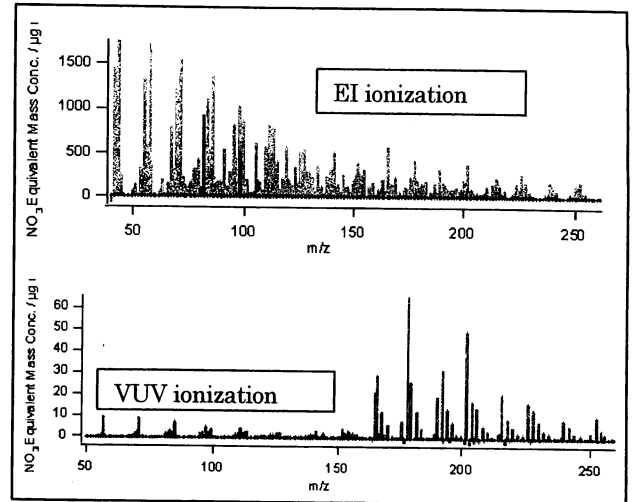


Fig.10 Comparison of mass fragmentation pattern depend on ionization method.

4. まとめ

エアロゾル質量分析計に、高速TOFMSとソフトなイオン化を組み合わせることで、粒径毎のイオン情報の採取が可能になり、同じ粒子団のサイズ毎の成分情報の比較ができるようになった。また、ソフトなイオン化の導入により、フラグメンテーションを抑えて分子イオンの強度比が増したマススペクトルの採取が可能になった。現状は試作段階であるため、ソフトやハードに未完成な部分も多く、VUVイオン化などもイオン化の基本情報が無い状態である。今後は、両技術を組み合わせて、ソフトやハードの改良やVUVのフラグメンテーションのデータベース作りなどを行いながら、自動車排出粒子の成分測定などに適用したい。

参考文献

- (1) Dockery, D. W., et. al., An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *New England Journal of Medicine* 329 24 1753-9 (1993)
- (2) 秋山賢一, エアロゾル質量分析計によるディーゼル車排出粒子の揮発成分の測定, 自動車技術会学術講演会前刷集 No. 109-04, (2004).
- (3) 秋山賢一, 小林伸治, 下野彰夫, エアロゾル質量分析計による道路沿道粒子成分の観察, 環境化学討論会講演要旨集, 134-135, (2005).
- (4) Jayne, J. T., et. al., Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles. *Aerosol Science and Technology*, 33, 49-70 (2000)
- (5) Akinori Takami, et. al., Chemical composition of fine aerosol measured by AMS at Fukue Island, Japan during APEX period, *Atmospheric Environment* (in print).