

精密質量数計測を用いたエアロゾル質量分析計による連続粒径毎成分測定

秋山 賢一¹⁾

Continuous particle size depend composition measurement using improved aerosol precise mass spectrometer.

Kenichi Akiyama,

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. High speed time of flight type mass spectrum meter was connected to commercially available aerosol mass spectrometer. Then, continuous particle size depend mass spectrum can be get at every second measurement using improved aerosol mass spectrometer. 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。

近年、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。これまでに、自動車排出粒子や道路沿道の観測^{2,6)}を行い、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²⁾ことが分かってきている。さらに、詳細なデータ解析を行うために、ソフトなイオン化法や高速計測対応への改良^{4,6)}などを行なってきた。加えて、既存のエアロゾル質量分析計ではできなかった、精密質量数が可能となる改良を実施したので以下に報告する。

2. 実験と結果

2.1 エアロゾル質量分析計

エアロダイナミクス製の AMS⁷⁾の構造を図 1 に示す。AMS は、左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過した粒子のみが、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。AMS では、873K で気化した物質のみ計測しているため、金属などは検出できない。

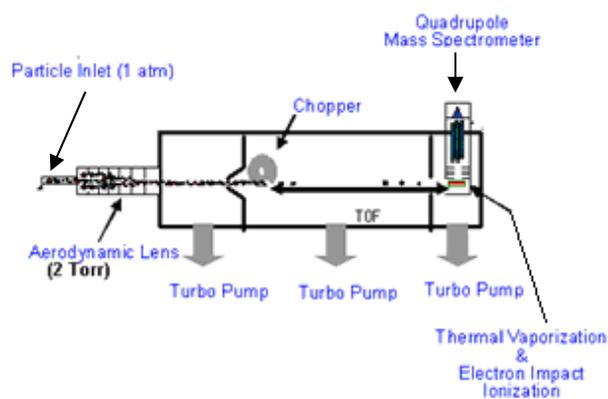


Fig.1 Overview of aerosol mass spectrometer (AMS)

2.2 エアロゾル質量分析計の改善点と精密質量数計測の利点

AMS に、分解能 5000 で精密質量数計測が可能な TOFWERK 社製の TOF/MS を接続することを試みた。精密質量数のキャリブレーションは窒素のフラグメントイオンとタングステン親イオン（1価1量体のイオン）を用いた。

精密質量数計測により元素混合比の推定が可能である。質量数 12 の炭素の原子量は 12 と定義されており、他の元素の精密質量は、整数ではなく小数点以下の端数を持っている。表 1 に代表的な元素の同位体と精密質量数を示す。一例として、表 2 に、質量数約 28 の比較的存在可能性が高い物質を示す。一酸化炭素 (CO) の精密質量数は、27.9949、窒素分子 (N₂) の精密質量数は 28.0062、エチレン (C₂H₄) の精密質量数は 28.0312

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 つくば市荻間 2530)

Table 1 Precise mass number

Atmic number	Isotope	atomic weight	Ratio	Atmic number	Isotope	atomic weight	Ratio	Atmic number	Isotope	atomic weight	Ratio
1	¹ H	1.007825	100	7	¹⁴ N	14.003074	100	15	³¹ P	30.973763	100
	² H (D)	2.014102	0.0150		¹⁵ N	15.000109	0.3673		16	³² S	31.972072
2	³ He	3.016029	0.0001	8	¹⁶ O	15.994915	100	³³ S		32.971459	0.7893
	⁴ He	4.002603	100		¹⁷ O	16.999131	0.0381	³⁴ S		33.967868	4.4306
5	¹⁰ B	10.012938	24.8439		¹⁸ O	17.999159	0.2005	³⁶ S		35.967079	0.0220
	¹¹ B	11.009305	100	9	¹⁹ F	18.998403	100	19	³⁶ Ar	35.967546	0.3380
6	¹² C	12.000000	100		14	²⁸ Si	27.976928		100	³⁸ Ar	37.962732
	¹³ C	13.003355	1.1122	²⁹ Si		28.976496	5.0634		⁴⁰ Ar	39.962383	100
				³⁰ Si		29.973772	3.3612				

Table 2 Compounds of mass 28

Compound	Molecular weight
CO	27.9949
N ₂	28.0061
C ₂ H ₄	28.0313

である。これらの質量数は、従来の AMS に用いられてきた質量分析計では m/z28 としか計測できなかったため、区別はできなかった。しかし、精密な質量数を測定すれば、これらの物質の分子量を識別し、さらに元素組成を求められる可能性がある。この場合、一酸化炭素と窒素分子を識別するには質量分解能（質量数/質量数の差）2477 以上が必要であり、窒素分子とエチレンを識別するには、質量分解能 1120 以上が必要である。さらに、一酸化炭素とエチレンを識別するには、質量分解能 772 以上が必要である。逆に、例えば質量数 28.010 という計測結果が得られた場合は、高い確率でその物質が窒素分子であると断言できることになる。以上のように、精密質量数の測定により、元素比を算出することが可能になり、定性情報を得ることができるようになった。

3. 試作エアロゾル質量分析計の評価

3.1 TOFAMS による連続粒径分布の計測

TOFAMS により、長期規制対応の総排気量 4.3L ディーゼル貨物車(触媒なし)を用いて、排出ガスを計測した。燃料には、市販軽油を用いた。

ここで実験に用いた改良型エアロゾル質量分析計は、カドラポール質量分析計を接続した従来型を AMS と呼び、高速対応のものを TOFAMS と呼ぶのに対して、WTOFAMS と呼ぶことにする。以下の実験は、電子イオン化 (EI) で実施した。

図 2 に、JE05 モードの連続測定結果を行ったときの WTOFAMS によるモード平均の粒径分布を示す。この図から、粒子の揮発成分は、ほとんどがモード径 95nm の有機物で構成されており、硝酸塩や硫酸塩、アンモニウム塩はほとんど含有されていないことが明らかになった。そこで、図 3 に、JE05 モード走

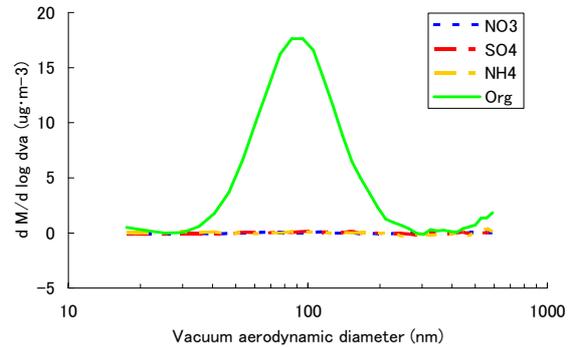


Fig. 2 Fig.2 Average particle size distribution of diesel exhaust particles using WTOFAMS. (JE-05)

行時の有機物粒子の粒径毎質量濃度分布の連続測定結果と車速、総有機物の関係を示す。この図から、粒子の有機成分の粒径分布が連続的に測定できたことが分かる。また、従来の研究結果⁶⁾と同様に、減速に伴い粒径が小さくなることも観察された。さらに、有機物粒子トータルの増減が、車速に対応していることも明らかになった。

3.2 TOFAMS によるマスペクトルの解析

モード平均マスペクトルの、質量数 38 から 50 のフラグメントイオンの精密質量数の計算による元素の組み合わせの計算例を、一例として表 3 に示す。計算には、¹²C, ¹H, ¹⁶O, ¹⁴N, ³²S, ²⁸Si, ³¹P, ¹⁹F, ¹³C, ¹⁸O, ⁴He, ⁷Li, ⁹Be, ¹¹B, ²³Na, ²⁴Mg, ²⁷Al, ³⁹K, ⁴⁰Ar, ⁴⁰Ca, ²H を用いた。ここでは、明瞭に検出されたフラグメントイオンと、その精密質量数に相当するイオンの組み合わせ、およびその差が示してある。このような計算が、測定した全ての質量数範囲でできることになる。また、元素の組み合わせとして不可能な組み合わせも表からは除かれていないので注意を要する。この結果から、粒子の揮発成分としての有機物を構成する元素としては、炭素、窒素、水素、硫黄、酸素が可能性が高いことが示された。これらのフラグメントイオンの推定結果は、数 ppm から数百 ppm であった。この表は、質量数 50 以下のフラグメントイ

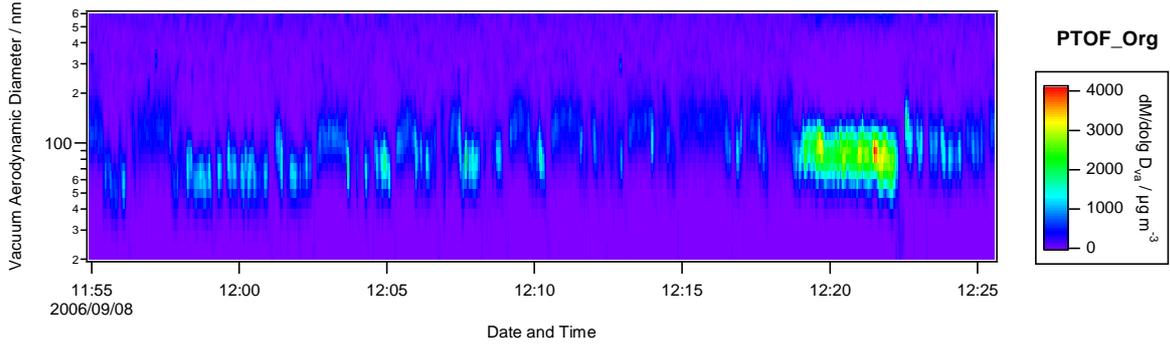


Fig.3(a) Continuous measurement of diesel exhaust organic aerosol particle size distribution.

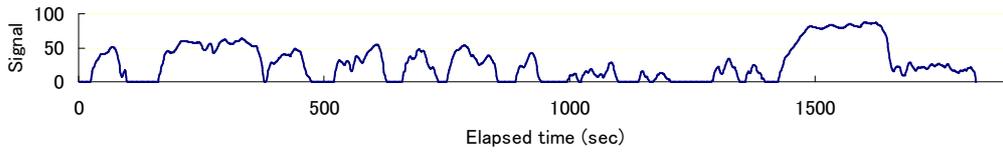


Fig.3(b) Vehicle speed.

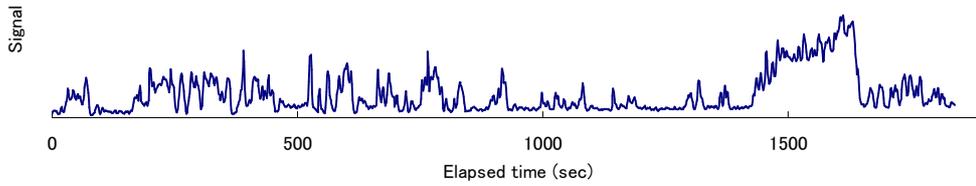


Fig.3(c) Continuous measurement of diesel exhaust total organic aerosol.

Fig.3 Continuous measurement of diesel exhaust organic aerosol particle size distribution using WToFAMS. (JE-05)

Table 3 Estimation of elemental combination of fragment ions (m/z:38-50)

m/z	AMS Result	Difference (ppm)	Calculated molecular weight	¹² C	¹ H	¹⁶ O	¹⁴ N	³² S	²⁸ Si	¹⁹ F	¹² C	¹⁶ O	²⁷ Al	⁴⁰ Ar	⁴⁰ Ca
38	38.006	77	38.003	2			1								
	38.017	36	38.016	3	2										
	53	38.019		6			1								
	38.031	152	38.037	6	2										
	38.056	22	38.055		10			1							
39	39.013	54	39.011	2	1		1								
	39.024	128	39.019	2	2						1				
	13	39.023		3	3										
	39.030	81	39.027		7			1							
	39.082	486	39.063		11				1						
40	39.965	60	39.963												1
	39.978	385	39.963												1
	391	39.962												1	1
	27	39.977		1					1						
	39.982	73	39.985	2		1				1					
40.015	93	40.019		2	2		1								
	40.033	154	40.027		2	3					1				
	42	40.031		3	4										
	14	40.032		5	1				1						
	40.037	58	40.035		8			1							
40.052	11	40.052		8	2										
	40.092	393	40.076		10	1	1								
	201	40.100		12		2									
	40.999	351	40.985					1					1		
	91	41.003		2	1	1									
41.010	97	41.014		1	1	2									
	41.025	38	41.027		2	3		1							
	76	41.039		3	5					1					
	41.036	104	41.040		6	1				1					
	158	41.042		9			1								
41.070	237	41.060		9	2								1		
	41.984	201	41.992		1	1		1						1	
	41.999	153	41.993		1	2			1						
	42.014	82	42.011		2	2	1								
	42.022	5	42.022		1	2		2							
42.045	60	42.042		2	5					1					
	46	42.047		3	6										
	42.052	40	42.050			10				1					
42	42.996	102	43.000		1	3									
	43.007	157	43.000		2		1							1	
	43.019	14	43.018		2	3	1								
	43.038	98	43.042		2	5		1							
	43.057	52	43.055		3	7									
43	43.057	27	43.058			11				1					
	43.993	72	43.990		1	2									
	44.028	142	44.022		1	3	1							1	
	41	44.026		2	4	1									
	44.047	69	44.050		2	6	1								
44	44.997	85	44.993			2							1		
	45.025	202	45.016		4	1		1						1	
	45.032	45	45.034		2	5	1								
	45.997	89	45.993			2	1								
	46.005	237	45.994		1		2	1							1
45	46.017	6	46.017		2	1	2								
	46.040	41	46.042		2	6	1								
	11	46.041		4		3									
	46.060	123	46.066		2	8	1								
	46.080	135	46.074		2	9									1
46	38	46.078		3	10										
	47.004	70	47.001		1	2	1								
	47.056	134	47.050		2	7	1								
	47.076	53	47.073		2	9		1							
	47.084	51	47.082		2	10									1
47	44	47.086		3	11										
	47.984	62	47.967			1			1						
	47.972	104	47.967			1			1						
	48.001	157	48.009		2	2	1								
	48.021	237	48.032		4	1	2								
48	48.984	188	48.975		1	1	1								
	49.009	151	49.016		3	2	1								
	49.990	147	49.983		2	1	1								
	50.010	24	50.011		3	1									1
	50.019	113	50.016		4	2									
49	50.019	104	50.024		4	2	1								

オンのみ示してあるが、全体的には、分子量の大きいフラグメントイオンはあまり明瞭に検出されなかった。質量電荷比が 35 から 50 の間で検出されたと推定されたイオンは、 SH_3^+ 、 O_2H_3^+ 、 N_2H_7^+ 、 C_3^+ 、 C_3H^+ 、 CH_9O^+ 、 $\text{C}_2\text{H}_{13}^+$ 、 C_2N^+ 、 C_3H_2^+ 、 SH_6^+ 、 O_2H_6^+ 、 SiH_{10}^+ 、 C_2NH^+ 、 C_3H_3^+ 、 SH_7^+ 、 SiH_{11}^+ 、 Ca^+ 、 Ar^+ 、 CSi^+ 、 C_2O^+ 、 C_2NH_2^+ 、 C_3H_4^+ 、 OFH_5^+ 、 SH_8^+ 、 O_2H_8^+ 、 NOH_{10}^+ 、 $\text{N}_2\text{H}_{12}^+$ 、 NaI^+ 、 C_2OH^+ 、 CN_2H^+ 、 C_2NH_3^+ 、 C_3H_5^+ 、 OFH_6^+ 、 SH_9^+ 、 O_2H_9^+ 、 NHAl^+ 、 CSiH_2^+ 、 C_2OH_2^+ 、 CN_2H_2^+ 、 $\text{C}_2\text{13CH}_5^+$ 、 C_3H_6^+ 、 SiH_{10}^+ 、 CSiH_3^+ 、 NaIH_2^+ 、 C_2OH_3^+ 、 C_2NH_5^+ 、 C_3H_7^+ 、 SH_{11}^+ 、 CO_2^+ 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$ 、 $^{13}\text{CO}_2^+$ 、 NH_4Al^+ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}^+$ 、 NO_2^+ 、 CO^{18}O^+ 、 H_2ON_2^+ 、 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}^+$ 、 N_3H_4^+ 、 $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}^+$ 、 O_2NH^+ 、 $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}^+$ 、 $\text{C}_2\text{H}_9\text{N}^+$ 、 $\text{C}_3\text{H}_{11}^+$ 、 OS^+ 、 $\text{C}_2\text{O}_2\text{N}^+$ 、 ON_2H_4^+ 、 SOH^+ 、 C_4H_2^+ 、 O_2NH_4^+ 、などであった。

炭化水素とそこに一個酸素が入ったフラグメントイオンは明瞭に存在することが確認できる。このことから、燃料やオイル成分の他に、酸化された有機物の存在が示された。また、 $m/z=149$ 以上のフラグメントイオンには、酸素を複数個含有するものも多く検出された。これは、 COOH 基を複数持つ化合物粒子の存在を示唆するためと考えられる。

このような詳細な元素の組み合わせによる成分の解析は、連続的に採取した各粒径分布データについて可能であるが、ここでは、質量数 44 のフラグメントイオンについて解析の例を示す。

図 4 に、質量電荷比 44 近辺の精密質量スペクトルを示す。従来の質量分析計による測定では、ここにある 3 本のピークは、合算されて一本のピークとなって出現していた。現在の WTOFAMS になって始めてこのような分離が可能になった。ここで、質量電荷比が 43.9898 のスペクトルは、 CO_2^+ と考えられる。同様に、質量電荷比が 44.0262 のスペクトルは、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$ と考えられる。また、質量電荷比が 44.0626 のスペクトルは、精密質量数からは C_3H_8^+ と $^{13}\text{C}^{12}\text{C}_2\text{H}_7^+$ との合算と考えられるが、 ^{13}C の存在量が少ないことから、ほとんど C_3H_8^+

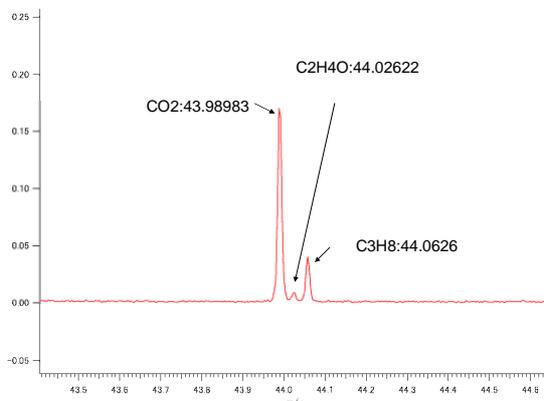


Fig.4 Average mass spectrum around $m/z=44$.
(D car, JE05 mode)

であると考えられる。このことから、 $m/z=44$ といえばこれらのフラグメントイオンの合算であることが分かる。また、これらのフラグメントの粒径分布を図 5 に示す。

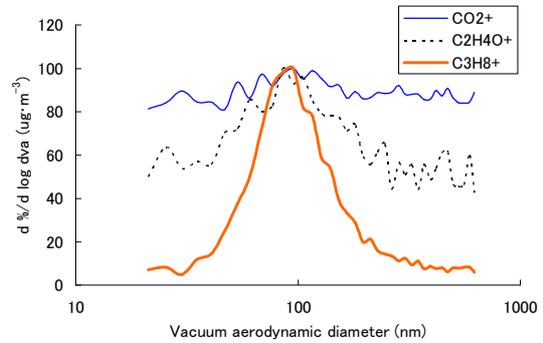


Fig.5 Average mass fragment size distribution.
(D car, JE05 mode)

図 5 では、 CO_2^+ については、粒径に対応した分布はほとんど観察されなかった。これは、エアロダイナミックレンズで除ききれなかった、ガスとして存在する CO_2^+ が観察されたためであり、大気中には粒子状で存在する水溶性の有機物粒子の指標とされる CO_2^+ ではないと考えられる。 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$ は、有機物の燃焼性生物である含酸素有機物のフラグメントと考えられる。ここでは、モード径が約 80nm であり、有機物全体の粒径分布に比較してほぼ同じ粒径に分布していることがわかった。また、 C_3H_8^+ は、ほぼ有機物全体と同様の分布であることが分かった。 C_3H_8^+ は、パラフィン系有機物のフラグメントと考えられ、燃料やオイルから生成されることから、その元となる物質は燃料やオイルと考えられる。

4. まとめ

エアロダイナミクス製の AMS の改良により、粒径ごとの連続的な質量スペクトル計測が可能となり、さらに精密質量数の計測もできるようになった。

ディーゼル車の、JE05 モードの連続測定を試行した結果、質量電荷比が 35 から 50 の間のみでも、 SH_3^+ 、 O_2H_3^+ 、 N_2H_7^+ 、 C_3^+ 、 C_3H^+ 、 CH_9O^+ 、 $\text{C}_2\text{H}_{13}^+$ 、 C_2N^+ 、 C_3H_2^+ 、 SH_6^+ 、 O_2H_6^+ 、 SiH_{10}^+ 、 C_2NH^+ 、 C_3H_3^+ 、 SH_7^+ 、 SiH_{11}^+ 、 Ca^+ 、 Ar^+ 、 CSi^+ 、 C_2O^+ 、 C_2NH_2^+ 、 C_3H_4^+ 、 OFH_5^+ 、 SH_8^+ 、 O_2H_8^+ 、 NOH_{10}^+ 、 $\text{N}_2\text{H}_{12}^+$ 、 NaI^+ 、 C_2OH^+ 、 CN_2H^+ 、 C_2NH_3^+ 、 C_3H_5^+ 、 OFH_6^+ 、 SH_9^+ 、 O_2H_9^+ 、 NHAl^+ 、 CSiH_2^+ 、 C_2OH_2^+ 、 CN_2H_2^+ 、 $\text{C}_2\text{13CH}_5^+$ 、 C_3H_6^+ 、 SiH_{10}^+ 、 CSiH_3^+ 、 NaIH_2^+ 、 C_2OH_3^+ 、 C_2NH_5^+ 、 C_3H_7^+ 、 SH_{11}^+ 、 CO_2^+ 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$ 、 $^{13}\text{CO}_2^+$ 、 NH_4Al^+ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}^+$ 、 NO_2^+ 、 CO^{18}O^+ 、 H_2ON_2^+ 、 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}^+$ 、 N_3H_4^+ 、 $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}^+$ 、 O_2NH^+ 、 $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}^+$ 、 $\text{C}_2\text{H}_9\text{N}^+$ 、 $\text{C}_3\text{H}_{11}^+$ 、 OS^+ 、 $\text{C}_2\text{O}_2\text{N}^+$ 、 ON_2H_4^+ 、 SOH^+ 、 C_4H_2^+ 、 O_2NH_4^+ 、など多くのフラグメントイオンの精密質量数をえることができ

た。一例として解析した、質量数 44 のフラグメントイオンについては、従来はひとつのイオンとして検出された同じ質量電荷比 44 のフラグメントイオンを、質量電荷比が 43.9898 の CO_2^+ と、質量電荷比が 44.0262 の $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$ と、質量電荷比が 44.0626 の C_3H_8^+ に分離することができ、それぞれの粒径分布を描き分けることが可能になった。その結果、 CO_2^+ については、エアロダイナミックレンズで除ききれなかった、ガスとして存在する CO_2^+ が観察されたと考えられ、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$ は、有機物の可燃性生物である含酸素有機物のフラグメントとであり、有機物全体の粒径分布に比較して若干小さい粒径に分布していること、さらに C_3H_8^+ は、ほぼ有機物全体と同様の分布であることなどが分かった。

今後は、このような解析を質量数全体に広げ、粒径ごとの粒子成分の解析を進めてゆきたい。

謝辞

本研究は経済産業省の支援を受け、(財)石油産業活性化センターの技術開発事業の一環として行われたものであり、ここに感謝の意を表す。

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排出粒子揮発成分の測定, 自技会論文集, Vol. 36, No. 5 (2005) .
- (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) K. Akiyama, D. Worsnop, REAL-TIME, SIZE-RESOLVED, QUANTITATIVE MEASUREMENTS OF DIESEL EXHAUST PARTICLES SEMI-VOLATILE CHEMICAL COMPOSITION BY MEANS OF AEROSOL MASS SPECTROMETER, FISITA F2006T030 (2006)
- (5) 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測: 第 2 報, 自動車研究 第 28 卷 第 12 号 (2006)
- (6) 秋山 賢一, 下野彰夫, Douglas Worsnop, エアロゾル質量分析計の改良による連続粒径毎成分の測定, 自技会春季学術講演会前刷集 20075385, (2007) .
- (7) 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)