

高時間分解能ソフトイオン化エアロゾル質量分析計の開発<sup>\*1</sup>

Development of High Speed and Soft Ionization Aerosol Mass Spectrometer

秋山 賢一<sup>\*2</sup>      下野 彰夫<sup>\*3</sup>      Douglas WORSNOP<sup>\*4</sup>  
 Ken-ichi AKIYAMA      Akio SHIMONO

## Abstract

Currently, ultra fine air pollution particles are being studied with keen interest. However, details of their composition, their effects upon health and their environmental impact are unknown. Particularly unknown are the behavior, composition, and health effects of nanoparticles.

Recently, an aerosol mass spectrometer was developed for airborne particulate monitoring. In this study, the development of a high-speed, soft-ionization aerosol mass spectrometer is introduced.

## 1. 緒言

近年、超微小粒子が注目されているが、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、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がある成分の観測に利用されている。このエアロゾル質量分析計では、成分情報の粒径分布をとるには、積算に時間を要する上に、レーザや電子衝撃などの激しいイオン化が用いられていた。そのために、限られた質量イオンのみについての時間平均情報しか得ることができず、また、フラグメンテーションが大きいために詳細な成分情報を得るのも難しかった。そこで、フルスペクトルでの粒径分布データが取れて、秒単位で成分の粒径分布の測定が可能かつフラグメンテーションをおさえたイオン化ができるエアロゾル質量分析計が開発できたので紹介する。

## 2. エアロゾル質量分析計の概要

エアロゾル質量分析計としては、エアロダイ

ナミチ製のAMS<sup>1)</sup>を用いた。図1にAMSの構造を示す。本装置は、まず、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、粒子のみ濃縮する。その後、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、右端にあるヒータ(600℃)と衝突して一部が気化する。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おこなう。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る。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。本装置では、主に硫酸塩、硝酸塩、アンモ

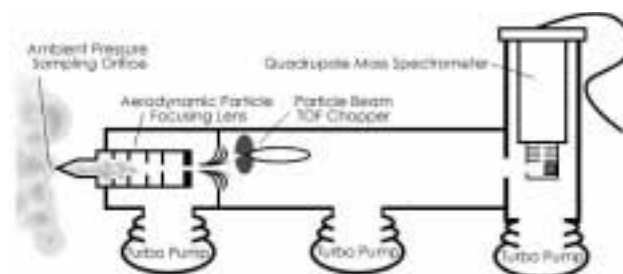


Fig.1 Structure of AMS

\* 1 原稿受理 2005年5月9日

\* 2 (財)日本自動車研究所 エネルギー・環境研究部 工学博士

\* 3 三友プラントサービス(株) 技術部 工学博士

\* 4 Aerodyne research ph.D

ニウム塩，有機物粒子などの粒径分布が計測できる．以下，粒子成分とは600 で揮発した成分を示す．

### 3．装置概要

#### 3.1 高速質量分析計

AMSに用いられている四重極質量分析計を，高速のTOF-MSと交換することで，高時間分解能計測を可能にした．使用した質量分析計には，TOFWERK社製のTOF-MS 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で成分ごと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，秒単位で成分ごとの粒径分布を測定するのが限界である．

Table1 Specifications of TOF-MS

Weight	7 kg
Size	L 24cm×W 16cm×H 7cm
Mass range	Over 10,000 (0 - 300 amu/85,000 Hz)
Scan speed	< 85,000 Hz (spectra/s)
Mass resolution	500 FMHM
Mass accuracy	30 ppm
Ionization efficiency	About 30%
Sensitivity	( 10 pg/m )
Dynamic range	10 <sup>5</sup> <

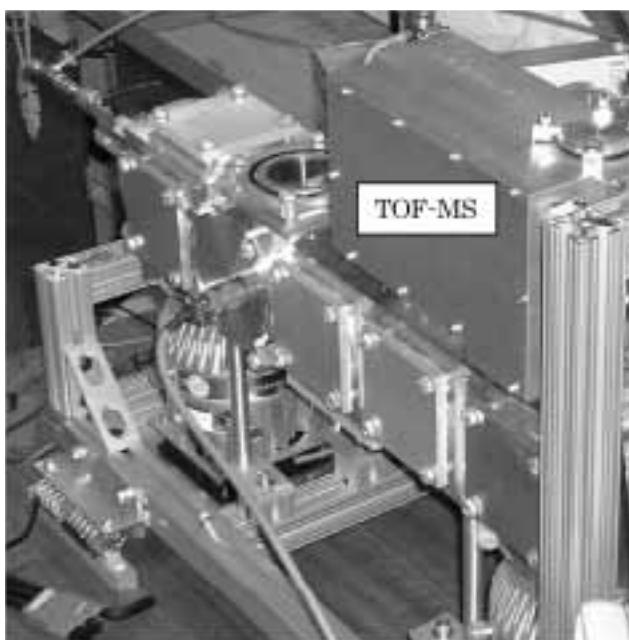


Fig.2 Photo of TOF-MS Put in the AMS

#### 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の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し分子量相当のイオンが得られない傾向がある．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 : Vacuum 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 Vacuum Ultra Violet Lamp

Table2 Specifications of VUV

Size	L 7.5cm×O.D 6mm I.D 2mm
Window	F6 mm×1.1 mm
Power source of high frequency	the quality of the material : quartz
	Window Fluorine 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
	Vacuum ultra violet
Photon flux	116.5 nm ( 10.64 eV ) 30%
	123.6 nm ( 10.03 eV ) 70%
	5×10 <sup>11</sup> photon/cm <sup>2</sup> /s

### 4．実験と結果

従来型AMSに，高速のTOF-MSとVUVイオン源を設置し，基本性能の確認をおこなった．以下，TOF-MSを取り付けたAMSをTOF-AMSと呼ぶ．

#### 4.1 TOF-AMSの試行

1990年製の米国製ディーゼル車のアイドリング時の排出ガスの計測をTOF-AMSで試行した．チョッパーにより切り出された粒子団を，飛行時間でサイズ分けし，80kHzでフルスキャンを取った

結果を図4に示す．この図は，横軸をスキャンデータ番号( Particle TOF binary number)で示してある．このデータ番号を，飛行時間に換算しVacuum aerodynamic粒径へと変換できる．この図のように，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ススペクトルを取ることができた．

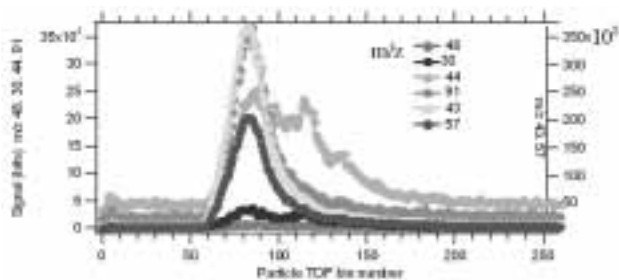


Fig.4 Particle Size Distribution of Automotive Exhaust Gas

この粒径ごとのマススペクトルについて，各フラグメントイオンについて，横軸は粒径40～80nmに相当するスキャンデータ番号70～90の部分のマススペクトルの各イオンの出力を，縦軸は粒径140～200nmに相当するスキャンデータ番号110～130の部分の各イオンの出力をプロットした結果を図5に示す．直線的に並んだ点は，燃料やオイルなどの炭化水素のフラグメントイオンであり，その比は粒径によらず一定であることがわかる．したがって，この自動車排出粒子では，粒径が異なっても，ほぼ同質の炭化水素で構成されているといえる．しかし，酸素を含有する $m/z=16$ ， $17$ ， $44$ などのフラグメントイオンはその直線に乗らず，異なる直線に乗っている．このことから，これらのフラグメントイオンの元となった含酸素

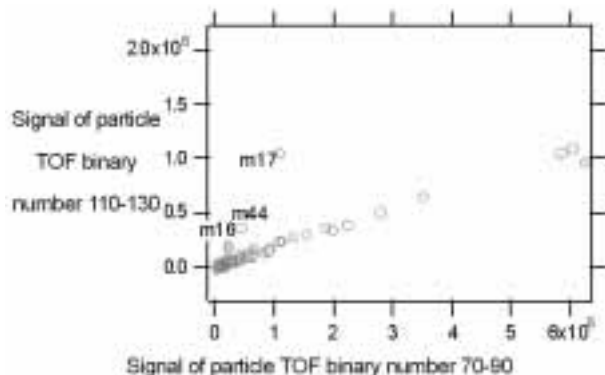


Fig.5 Comparison of Particle Composition Difference Depend on Particle Size

化合物は，粒径によらず同質であるが，その量は異なることがわかった．このように，今回の改良によって，特定の粒径範囲を選択し，そのマススペクトルを評価することが可能になった．さらに， $m/z300$ までしか計測できなかった従来のAMSに対して，スキャン周期の設定の調整でさらに高分子量の計測も可能になった．

#### 4.3 ソフトイオン化試行実験の結果

次に，図6に示す軽油バーナ<sup>2), 3)</sup>の炎中の粒子成分の計測試行例を図7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



Fig.6 Diesel Fuel Burner

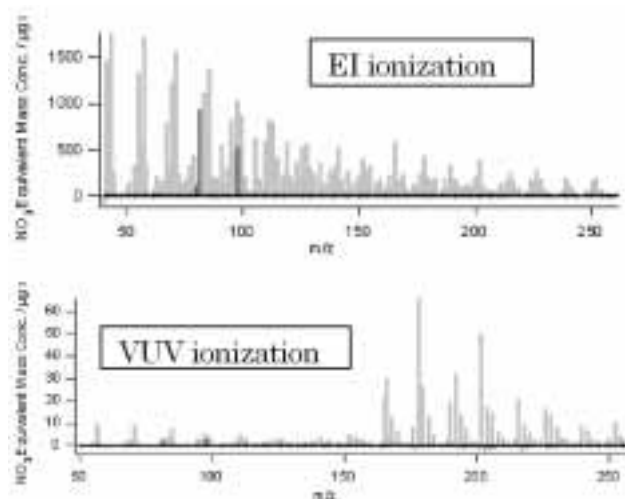


Fig.7 Comparison of Mass Fragmentation Pattern Depend on Ionization Method.

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。EIイオン化では、多くの物質のフラグメントイオンが複雑に出現し、分子量相当のイオンが小さいため成分の特定は難しかったが、このようにフラグメンテーションの抑制と分子イオンの強度が増えることで成分情報は格段に増すことが明らかになった。これらのイオンの多くは、多環芳香族炭化水素の分子量と一致する結果であった。

## 5. まとめ

エアロゾル質量分析計に、高速TOF-MSとソフトなイオン化を組み合わせることで、粒径ごとのイオン情報の採取が可能になり、同じ粒子団のサイズごとの成分情報の比較ができるようになった。さらに、 $m/z$ 300までしか計測できなかった従来のAMSに対して、さらに高分子量の計測が可能になった。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ない状態である。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おこないながら、自動車排出粒子の成分測定などに適用したい。

## 文献

- 1) 秋山, 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, 自技会学術講演会前刷集NO.109-04 (2004)
- 2) Kenji Amagai, Masahiro Saito, and Masataka Arai, PM CHARACTERISTICS OF LIQUID FUEL POLL COMBUSTION, 6th World Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics, and Thermodynamics April 17-21, (2005)
- 3) Kazuhiro Hayashida, Kenji Amagai and Masataka Arai, SPECTROSCOPIC ESTIMATION FOR MOLECULAR SIZE OF PAH IN VARIOUS DIFFUSION FLAMES, 6th World Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics, and Thermodynamics April 17-21, (2005)



秋山 賢一  
Ken-ichi AKIYAMA



下野 彰夫  
Akio SHIMONO



Douglas WORSNOP