

123-20075385 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

秋山 賢一¹⁾, 下野彰夫²⁾, Douglas Worsnop³⁾

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

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. 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。最近は、自動車排出粒子や道路沿道の観測にも応用^{2,3,4,5)}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、分単位での成分ごとの粒径分布は求められるが、秒単位の計測や粒径毎のマススペクトルなどは得られなかった。そこで、過渡運転時の超微粒子を連続計測することを目的として、高時間分解能で計測可能なエアロゾル質量分析計の開発を試み、秒単位の粒径分布計測に成功した。本報では、秒単位の連続測定により得られたマススペクトルの解析による分析結果を示す。

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社製の AMS⁶⁾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。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。

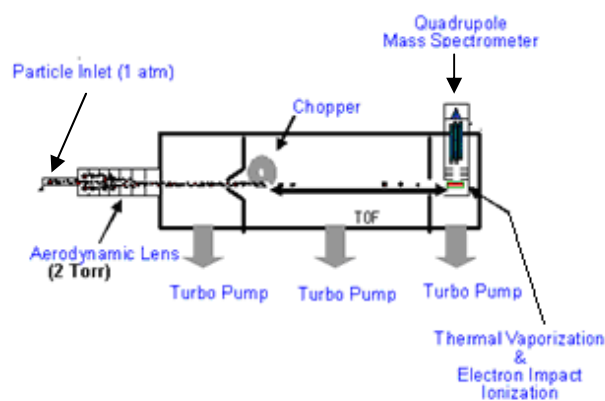


Fig.1 Overview of aerosol mass spectrometer (AMS)

2.2 エアロゾル質量分析計の改善点

AMS に、高速計測可能な TOF/MS を接続することを試みた。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、選択した限

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 つくば市苅間 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)

られたイオンのみしかデータ採取できず、各イオンの計測は同時ではないため、粒径分布計測には数分以上のデータを平均しなければならず、トランジェントの計測はできなかった。そこで、AMS に用いられている四重極質量分析計を、TOFWERK 社製の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。

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、データの保存に要する時間や容量の制限から、秒単位で成分毎の粒径分布を測定するのが限界である。以下、TOFMS を取り付けした AMS を TOFAMS と呼ぶ。

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。

図 2 に平均粒径分布を示す。この図から、粒子の揮発成分は、ほとんどがモード径 174nm 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 モード走行時の有機物粒子の質量濃度分布連続測定結果を示す。また、図 4 に 1638 秒から 1663 秒までの最高速から減速する 25 秒間の有機物粒径分布を示す。この図から、秒単位で粒子の有機成分の粒径分布が測定できたことが分かる。また、減速に

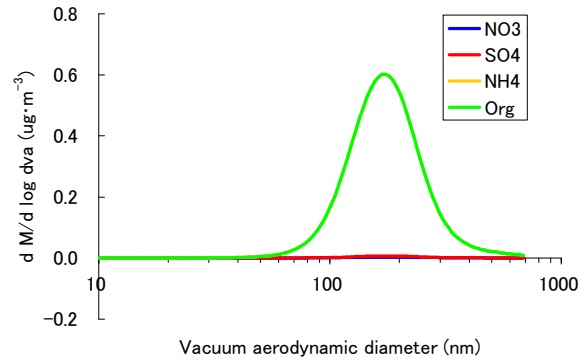


Fig.2 Average particle size distribution of diesel exhaust particles using TOFAMS. (JE-05)

伴い粒径が小さくなることも観察された。

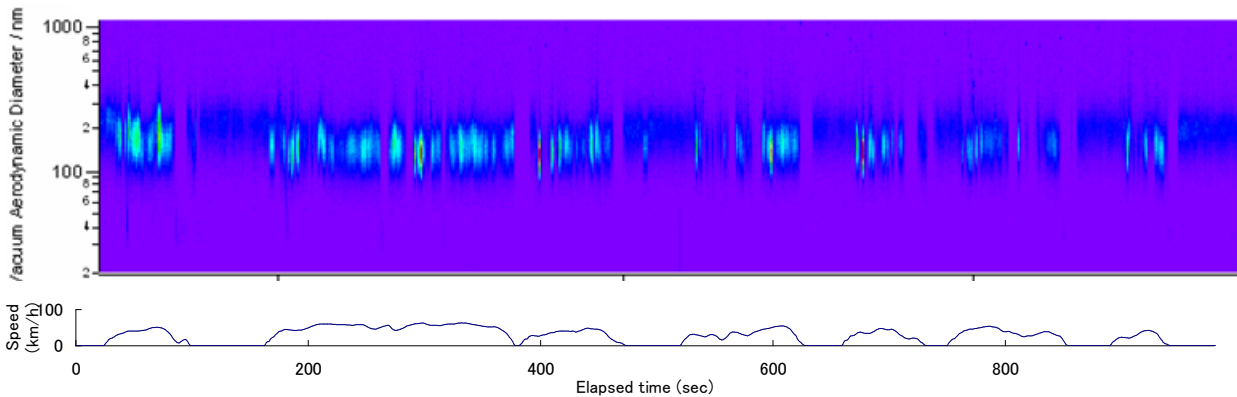


Fig.3(a) Continuous measurement of diesel exhaust organic aerosol particle size distribution.

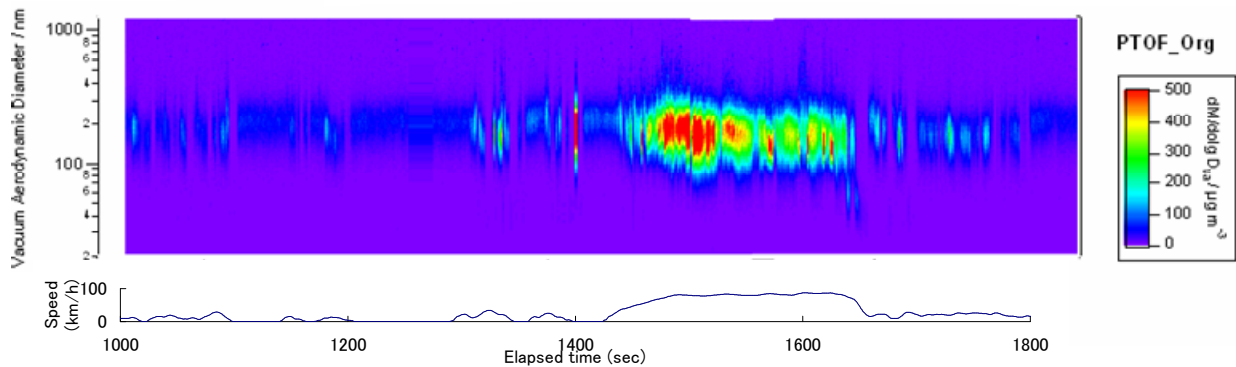


Fig.3(b) Continuous measurement of diesel exhaust organic aerosol particle size distribution.

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

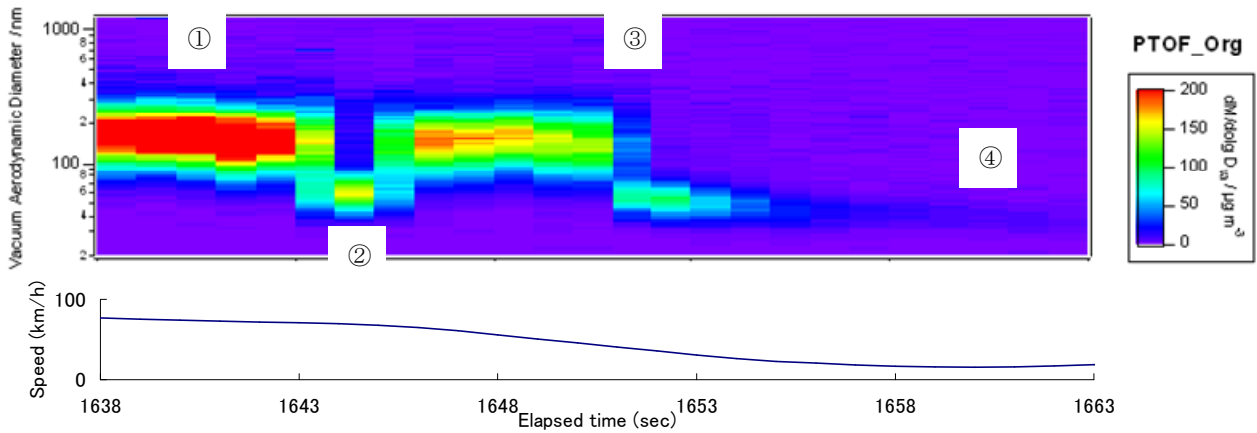


Fig.4 Continuous measurement of diesel exhaust organic aerosol particle size distribution using TOFAMS. (JE-05, 1638sec-1663sec)

3.2 質量スペクトルの解析

(1) マスフラグメントイオンによる解析

TOFAMS では、1秒で800に分割した各粒子サイズ全てでフル質量スペクトル（質量スキャンデータ）の採取が可能になった。この質量スペクトルの解析で、成分情報を得ることもできる。図5は、1638sec-1663secのデータについて、図5(a)に示した粒径毎のマススペクトルを抽出し、その解析を行った例である。図5(a)では、サイズにかかわらず得られた質量スペクトルは非常に良く似ていた。これは、主要な有機成分は、粒径にかかわらず同じであることを示している。図5(b)は、各質量電荷比のフラグメントイオンの出力を、最大出力である質量電荷比43のフラグメントイオンの信号を100としてプロットしたものである。横軸は、20-1000nmの粒子の平均のマススペクトルから得られたフラグメントイオンの割合をプロットし、縦軸は、20-50nmと50-100nm, 100-200nm, 200-600nmのマススペクトルから得られたフラグメントイオンの割合である。ここでは、各質量電荷比毎に粒径分布を描き、粒径分布をとらないフラグメントイオンは、粒子成分とは無関係と判断し除いた。従って、粒子由来の成分から生成したフラグメントイオンのみ描いてある。

20-1000nmの粒子の平均のマススペクトルから得られた大部分のフラグメントイオンの出力割合は、50-100nmと100-200nm, 200-600nmのマススペクトルから得られたフラグメントイオンの出力割合とほぼ直線関係にあった。これは、マスフラグメントの比がほぼ同じであることを示している。このことから、粒子を構成する物質がほとんど同じであると言える。しかし、図にはこの直線から外れたデータも存在する。図の矢印で示した質量電荷比29, 18, 17のイオンなどが直線から外れていた。質量電荷比29のフラグメントイオンは、 $C_2H_5^+$ や COH^+ である可能性が高い。直線に乗った多くのイオンは、比較的シグナル強度が高い軽油やオイルを構成する炭化

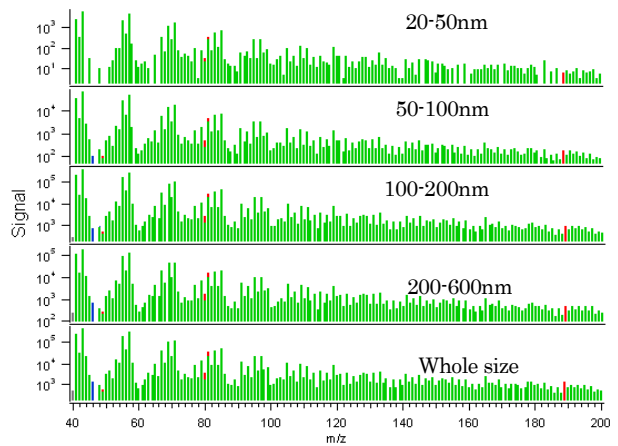


Fig.5(a) Mass spectrum depend on particle size.

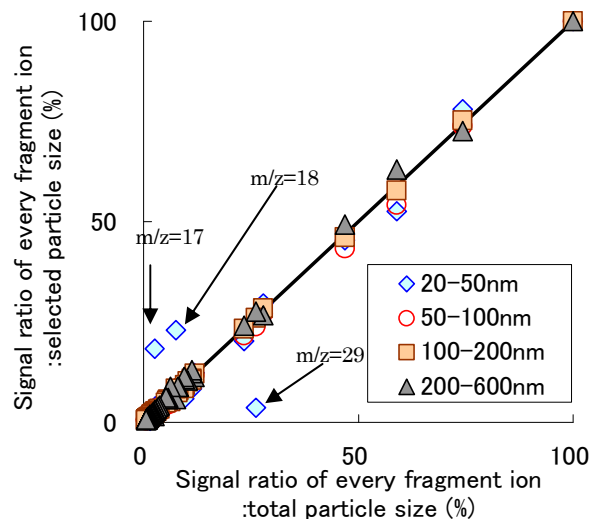


Fig.5(b) Relationship of fragment ion signal.

Fig.5 Relationship of mass fragment ions.

水素から得られるフラグメントイオンであることから、質量電荷比29のイオンの $C_2H_5^+$ に相当する信号については、他の粒

径と比較して総イオン量に対する存在割合は変わらないと考えられ、直線上に存在すると考えられる。従って、直線からのずれは、COH⁺の量の差を表しており、粒径が50nm以下のナノ粒子の領域では、50nm以上の粒子に比較してCOH⁺の存在する割合が小さいことから、COH⁺のフラグメントを生成する含酸素化合物の存在割合が少ないことが分かる。また、質量電荷比が18, 17のイオンは、OH₂⁺, OH⁺などが対応すると考えられ、水からのフラグメントイオンである可能性が高い。図6に質量電荷比が18, 17のイオンの粒径分布を示す。有機物の粒径分布のモード径が162nmだったのに対し、水と考えられる質量電荷比17と18のイオンは140nmがモード径であり、異なる粒径分布を示していることが分かった。

図5では信号が小さく見えにくい、20-50nmのマスペクトルが他の粒径とことなるフラグメントイオンとして、質量電荷比29のほか、79と91などがある。質量電荷比79や91は芳香族炭化水素由来のC₆H₇⁺とC₇H₇⁺と考えられる。図7に、芳香族炭化水素由来の質量電荷比79と91のフラグメントイ

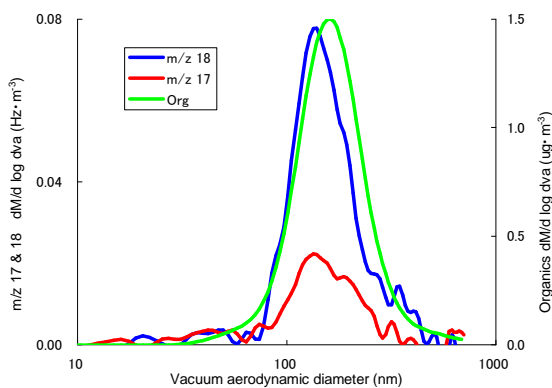


Fig.6 Particle size distribution of water related ions and organics.

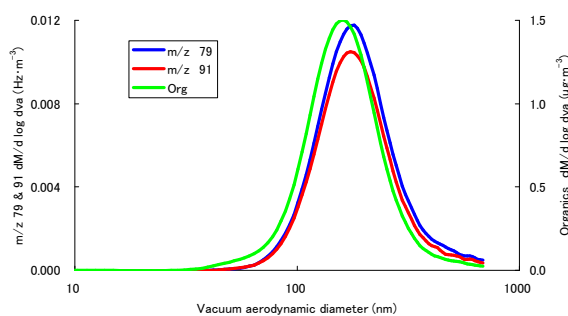


Fig.7 Particle size distribution of aromatics related ions and organics.

オンと、有機物イオンの粒径分布を示す。有機物イオンのモード径が168nmであるのに対して、質量電荷比79と91のイオンでは180nmであった。

以上からこのディーゼル粒子は、オイルや軽油成分で大部分が構成されているが、その他に含酸素化合物や芳香族炭化水素、水などで構成されていることが明らかになった。

ナノ粒子には、他の粒径に比較して含酸素化合物や芳香族炭化水素の存在割合が小さいことや、水も粒子として存在することなども分かった。

(2) オイル分と軽油分の粒径分布

前項で、このディーゼル粒子成分の大部分は、オイルや軽油成分で構成されていることが分かった。ここでは、オイル分と軽油分について調べた。質量電荷比69と71を比較することで、オイルと燃料の割合が推測できる⁴⁾ことが示されている。これは、軽油は主成分がノルマルパラフィンであることから質量電荷比71が69よりも強く、オイルはナフテンの割合が高いため質量電荷比69が71よりも強いことを利用する。軽油由来の有機粒子では、質量電荷比71の割合が大きく、オイル由来の有機粒子では、質量電荷比69の割合が大きいことを利用する。そこで、図8に質量電荷比69と71、およびその比の粒径分布を示す。全体に質量電荷比71の方が高く、その比は100nm以上で徐々に質量電荷比71の割合が低くなり、400nm以上ではその比が1より小さくなる。したがって、この粒子はオイルよりも燃料由来の炭化水素の割合が高く、粒径が大きくなるとオイル比率が上がるということが分かった。

次に、図4に示した①から④の部分の質量電荷比69と71および有機物の粒径分布を図9に示す。ここで、①は1640秒の高濃度の粒子が排出されているときの粒子、②は1643秒の急に粒径が小さくなった部分の粒子、③は1650秒の減速開始時のパイモータル粒子、④は1659秒のほぼ50nm以下のナノ粒子が主成分の粒子である。図9(a)の1640秒の粒子の粒径分布は、有機物も質量電荷比69と71も、全てモード径が180nmであり、ほとんど同じ粒径分布であった。また、粒径にかかわ

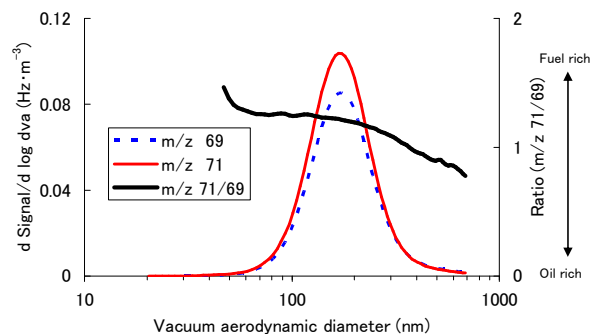


Fig.8 Average particle size distribution of m/z=69, 71 and ratio.

らず質量電荷比 71 が 69 よりも高く、燃料分主体の有機物粒子であることが分かる。図 9(b) の 1643 秒の粒子の粒径分布は、急に粒径が小さくなっていた。有機物も質量電荷比 69 と 71 のイオンも全て 61nm がモード径であった。全体に燃料分主体

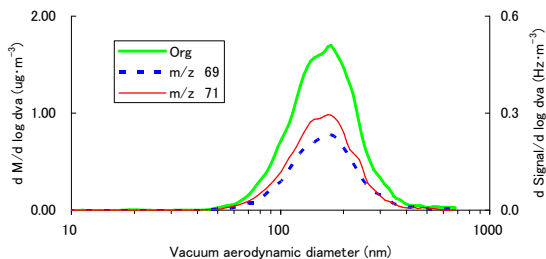


Fig.9(a) Particle size distribution. (① : 1640second)

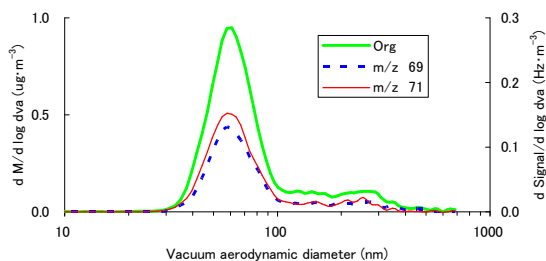


Fig.9(b) Particle size distribution. (② : 1643second)

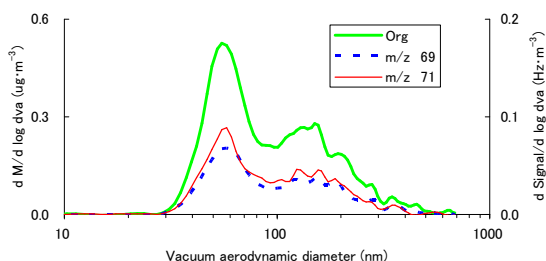


Fig.9(c) Particle size distribution. (③ : 1650second)

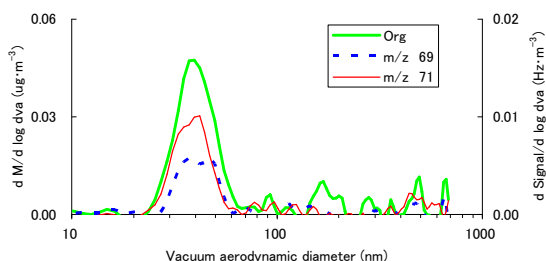


Fig.9(d) Particle size distribution. (④ : 1659second)

Fig.9 Particle size distribution of organics and m/z69, 71.

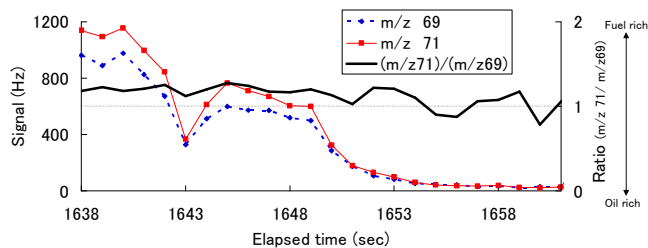


Fig.10 Continuous measurement of m/z69, 71 and ratio.

の有機物粒子で構成され、80nm より大きい部分はオイル比率が増加するのが観察された。図 9(c) の 1650 秒の減速開始時のバイモーダル粒子では、有機物も質量電荷比 69 と 71 のイオンも 55nm と 160nm がモード径であった。ここでも、燃料分主体の有機物粒子であったが、ところどころオイル比率が増す部分があることも分かった。図 9(d) は、1659 秒の、減速により粒径が小さくなった部分の粒子の粒径分布である。モード径は、有機物が 40nm で、軽油分は 42nm、オイル分は 37nm と 42nm にモード系を持つバイモーダルな分布となっていた。質量電荷比 69 と 71 で粒径分布が異なるため、粒径が 50nm より小さい部分は軽油分主成分であり、それ以上の粒径で、オイル分の割合が増加する傾向であった。

(3) 粒径分布の連続測定

図 10 は、JE05 モードの図 4 に示した範囲の質量電荷比 69 と 71、およびその比の積算値の連続測定結果である。この結果も、全体的には軽油由来の粒子の比率が高く、1649 秒以降、間欠的にオイル分の割合が高い部分が発生した。

以上のように、TOFAMS により、ほぼ連続的に粒子の粒径毎の質量スペクトルの採取が可能になり、質量スペクトルの解析から成分情報を得ることが可能になった。

4. まとめ

市販のエアロゾル質量分析計に、高速スキャンが可能な TOFMS を接続することで、高時間分解能で計測が可能なエアロゾル質量分析計が開発された。このエアロゾル質量分析計により、秒単位の粒径分布計測ができるようになった。ディーゼル貨物車の排出ガス計測結果では、減速に伴い粒径が小さくなることなども観察された。

主な結果を以下にまとめる。

- (1) モード運転時の平均粒系分布は、モード径 174nm の有機物が主成分であった。
- (2) これらの有機物は、大部分がオイルや軽油由来の物質で構成されており、その他に含酸素化合物や芳香族炭化水素、水なども成分として見出せた。
- (3) ナノ粒子には、他の粒径に比較して含酸素化合物や芳香族炭化水素の存在割合が小さい。
- (4) 全体的には、粒子の有機成分はオイル由来よりも燃料由

来の炭化水素が多い。

以上のように、TOFAMSにより、ほぼ連続的に粒子の粒径毎の質量スペクトルの採取ができるようになった。その結果、秒毎に、オイルや燃料由来の炭化水素について粒径依存性が解析可能になり、粒子成分のオイル/燃料割合の秒単位の時間変化を追うことも可能になった。今後は、さらに種々のディーゼル粒子成分の解析を実施してゆきたい。

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巻 第12号 (2006)
- (6) 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)

注: マススペクトル, フラグメントイオン, 質量電荷比について.

出典: フリー百科事典『ウィキペディア (Wikipedia) 』(一部修正)

質量分析法とは、試料の質量電荷比(質量を電荷の数で割った値)を求めるときに使用される分析法である。高電圧をかけた真空中で試料をイオン化すると、静電力によってイオンは装置内を飛行する。飛行しているイオンを電氣的・磁氣的な作用等により質量電荷比に応じて分離し、その後それぞれを検出することで、質量電荷比を横軸、検出強度を縦軸とするマススペクトル(質量スペクトル)を得ることができる。

飛行中に解離したイオンをフラグメントイオンと呼び、それぞれのフラグメントイオンは由来する分子固有の分布をもって現れる。

マススペクトルは、横軸に質量電荷比(m/z)、縦軸に検出強度をとったスペクトルであり、前記の情報が全て含まれている。従って、場合によってはかなり複雑なスペクトルとなるため、未知物質のマススペクトルを帰属することは容易ではないが、この豊富な情報量は、未知物質の構造決定にはきわめて強力な手段となる。