

空気中の極微量成分をリアルタイムに測定する

SATテクノロジー・ショーケース2017

■ はじめに

我々が呼吸している空気中には、窒素、酸素のような大気主成分のほかに、さまざまな種類の空気微量成分が含まれている。中には、それ自体に毒性があるものや、大気中で反応(光化学反応)して有害なものを生成したりして、人の健康や環境に悪影響を及ぼすものがある。代表的なものは、大気汚染問題で、人間活動によって放出された揮発性有機化合物(VOC)と窒素酸化物(NO_x)が光化学反応により、光化学オキシダントやPM2.5と呼ばれる微小粒子を生成する。特に、粒子の場合、健康影響だけでなく、気象場の変化による地域スケールでの水循環や将来の気候にも影響を及ぼすと考えられている。その影響を定量的に評価していくには、粒子生成機構の解明が必要である。それには、大気に直接放出、もしくは、光化学反応によって生成される揮発性が低い化合物(そういうものが粒子生成をもたらす)を高感度に計測できる技術が必要である。我々は、化学イオン化オンライン質量分析法を用いて、揮発性の低い化合物をリアルタイムに測定して、大気中で起こっている未検出の現象を捉えようとしている。

■ 活動内容

1. 化学イオン化オンライン質量分析法(CIMS)について

化学イオン化は、あらかじめ生成しておいた試薬イオンと空気中の化合物を反応させてイオンを生成させる方法で、その生成イオンを質量分析計で検出する。試薬イオンをうまく選ぶことにより、限られた化合物とのみ限られた反応を起こすことが可能となり、多種多様な成分が混在する大気試料でも、測定したい化合物を測定することができる。

表1に、フィールド観測や反応実験に用いられるCIMSの試薬イオンの種類と生成法をまとめた。正イオン化のCIMSとしては、 H_3O^+ を試薬イオンとした陽子移動反応ー質量分析計(PTR-MS装置)など、放射線源(RI)を用いていないもの(非RI)が市販化されており、多く使われているのに対し、負イオン化のCIMSは、市販品があるが、イオン源にはRIが用いられている。

2. NO^+ -CIMSによるアルカンのリアルタイム計測

前述の H_3O^+ を試薬イオンとしたPTR-MSはVOCを高感度に測定する装置として、世界中で広く使われている。イオン化は陽子親和力の差を利用したもので、 H_2O の陽子親和力よりも大きい化合物には陽子の移動反応が起こり、陽子が付加したイオンが検出される。しかし、アルカンの

場合、陽子が付加したイオンは不安定で分解してしまうため、アルカンの検出には向かない。我々は、アルカンと NO^+ との反応でヒドリドイオン(H^-)移動反応が起こることから、 NO^+ -CIMSが大気中のアルカンのリアルタイム計測に利用できることを示し¹⁾、実際、ガソリン自動車の駐車時や給油時に放出されるガソリン成分(アルカン、アルケン、芳香族炭化水素)の計測を市販の装置を用いて行った。²⁾

3. $\text{AcOH}\cdot\text{AcO}^-$ -CIMSの独自開発

負イオン化のCIMSの市販品は海外ではよく使われるようになったが、日本ではRIの使用は管理区域内に制限されるため、普及していない。 $\text{SO}_2\text{Cl}^-/\text{Cl}^-$ を試薬イオンとしたCIMSが日本で開発されているが、生成イオンは Cl^- が付加したイオンとして検出され、 Cl^- には分子量35と37の同位体が存在するため、質量スペクトルが複雑であるという問題があった。我々は、酢酸ーアセートクラスター($\text{AcOH}\cdot\text{AcO}^-$)を試薬イオンとしたRIを用いないCIMSの開発に独自に成功し、大気中で酸化されて生成する低揮発性のカルボン酸やヒドロペルオキシドの検出ができることを示した。³⁾

■ 発表論文

- 1) Inomata, S. *et al.*, Chem. Lett. 43, 538 (2014).
- 2) Yamada, H. *et al.*, Atmos. Environ. 107, 166 (2015); Yamada, H. *et al.*, Atmos. Environ. 120, 455 (2015).
- 3) Inomata, S. and Hirokawa, J., Chem. Lett. 46, 38 (2017)

表1 CIMSの試薬イオンの種類と生成法

試薬 イオン	試薬ガス	生成法		市販品
		非 RI	RI	
正イオン化				
H ₃ O ⁺	H ₂ O	✓	✓	○(非 RI)
NO ⁺	air	✓	✓	○(非 RI)
O ₂ ⁺	O ₂	✓	✓	○(非 RI)
Xe ⁺ , Kr ⁺	Xe, Kr	✓		○(非 RI)
Hg ⁺	Hg	✓		○(非 RI)
Li ⁺	Li ⁺ emitter	✓		○(非 RI)
負イオン化				
AcO ⁻	(CH ₃ CO) ₂ O		✓	○(RI)
CF ₃ O ⁻	(CF ₃ O) ₂		✓	○(RI)
I(H ₂ O) _n	CH ₃ I		✓	○(RI)
NO ₃ ⁻	HNO ₃	✓	✓	
SO ₂ Cl ⁻ /Cl ⁻	CH ₃ Cl	✓		
AcOH·AcO ⁻	(CH ₃ CO) ₂ O	✓		

代表発表者 猪俣 敏 (いのまた さとし)
 所 属 国立研究開発法人国立環境研究所
 環境計測研究センター反応化学計測研究室
 問合せ先 〒305-8506 茨城県つくば市小野川 16-2
 TEL: 029-850-2403 FAX: 029-850-2579
 ino@nies.go.jp

■キーワード: (1) 化学イオン化質量分析法
 (2) 大気微量成分
 (3) オンライン計測

■共同研究者: 谷本浩志(国立環境研究所)
 廣川淳(北海道大学)
 山田裕之(交通安全環境研究所)