

令和 2 年 5 月 28 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H01862

研究課題名(和文) 熱脱離型エアロゾル質量分析計における大気微粒子の気化・イオン化過程の解明

研究課題名(英文) Vaporization and ionization processes of aerosol particles in a thermal desorption aerosol mass spectrometer

研究代表者

竹川 暢之 (Takegawa, Nobuyuki)

首都大学東京・理学研究科・教授

研究者番号：00324369

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：エアロゾルは気候変動や大気汚染に大きな影響を及ぼす。これまで、熱脱離型エアロゾル質量分析計を用いたリアルタイム成分分析が行われてきたが、定量において不確実性がある。本研究の目的は、熱脱離型エアロゾル質量分析計の気化・イオン化効率の支配要因を明らかにすることである。室内実験により、粒子からの脱離ガスの空間広がり分子種に応じて大きく異なることを見出した。さらに、その要因として脱離点近傍での分子間衝突が重要であることを数値シミュレーションに基づき示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱脱離型エアロゾル質量分析計は、世界のエアロゾル研究に幅広く活用されており、信頼性の高いデータ構築はこれらの研究の基盤となるものである。一方で、定量の根幹に関わる熱脱離過程やイオン化過程については理論的には十分に理解されておらず、経験的に依存している。本研究では、これまで考慮されてこなかった脱離点近傍での分子衝突の重要性を、実験および理論の両面から初めて示した点に学術的意義がある。

研究成果の概要(英文)：Thermal desorption aerosol mass spectrometers (TDAMSs) with electron ionization are widely used for quantitative analysis of aerosol chemical composition, and the ionization efficiency of evolved gas molecules from aerosol particles is an important parameter for such analysis. We performed laboratory experiments by using a custom-made TDAMS to investigate the key factors affecting ionization efficiency. Ammonium chloride and ammonium iodide were used as test compounds. The experimental results suggest that the angular distribution of gas molecules could be an important factor affecting the ionization efficiency. To interpret the experimental results, we have developed a numerical model for simulating the dynamics of gas molecules evolved from aerosol particles. The simulation results suggest that the molecular collisions during the early stage of plume expansion could be an important mechanism affecting the observed variability in the ionization efficiency.

研究分野：大気化学

キーワード：環境分析 エアロゾル 質量分析計 熱脱離 イオン化過程

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

大気中のエアロゾル粒子 (特に粒径 0.1-1 μm) は、太陽光を効率的に散乱・吸収することで地球の放射収支に影響を与える (直接効果)。また、雲凝結核 (CCN) として作用することで雲の反射率や寿命を変化させる (間接効果)。エアロゾルは放射強制力の推定における最大の不確定要因である (IPCC 2013)。さらに、都市域などで見られる高濃度のエアロゾルは呼吸器に悪影響を及ぼし、アジアの大都市等において深刻な問題となっている。

エアロゾルの気候影響や大気汚染影響を評価する上で、その化学組成をリアルタイムで分析することが必要であり、1990 年代から様々な方式の装置が開発されてきた。このうち、エアロダイナミックレンズで粒子を加速、ビーム状に集束して真空中に導入し、熱脱離後に質量分析法によって定量する方法 (熱脱離型エアロゾル質量分析法) は、気相の干渉を受けずにリアルタイムで多成分を定量できる方法として極めて有力である。多成分を網羅するために、イオン化にはしばしば電子イオン化が用いられる。

米国 Aerodyne 社のエアロゾル質量分析計 (AMS) は、上記方法に基づき化学組成をリアルタイム計測できる唯一の市販装置として革新的な流れをもたらした (Jayne et al., 2000)。その後世界各地に急速に普及してきた (e.g., Zhang, et al., 2007)。我々も AMS を用いてアジアの大都市を中心に観測を行ってきた (Takegawa et al., 2005)。一方、AMS は粒子の跳ね返りに起因する捕集効率の誤差がある (Takegawa et al., 2005)。また、成分別のイオン化効率にも再検討の余地がある (Takegawa et al., 2007)。これらの効率は定量性の核心となる部分である。

2016 年初めに米国の研究者によって新しいモデルが提案され、AMS の定量の核心部分であるイオン化効率を再検討すべきであるという論文が発表された (Murphy, 2016)。これが契機となって大きな論争が起こりつつある。もしこの主張が正しければ、AMS データおよび解析法の再検討が必要となり、世界のエアロゾル研究に大きなインパクトを及ぼす。Murphy のモデルを検証するためには、熱脱離過程についての系統的かつ精密な実験が必要となる。

Aerodyne 社 AMS は熱脱離型エアロゾル質量分析法の代表的な装置として世界に最も広く普及しており、エアロゾル気候影響や大気汚染影響の研究に活用されている。信頼性の高いデータはこれらの研究の基盤となるものである。

2. 研究の目的

本研究の目的は、熱脱離型エアロゾル質量分析法における粒子成分とイオン化効率の関係、およびその支配メカニズムを定量的に明らかにすることである。サブミクロン粒子の主成分である硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩、有機物を対象とする。我々が開発してきた粒子トラップレーザー脱離質量分析計 (PT-LDMS) を改造して評価装置を構築し、実験室において様々な粒子に対するイオン化効率を測定する。さらに、実大気粒子についても同様の測定を行い、実験室における均一組成系と、実大気における多成分混合系の整合性や差異を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 理論

本研究で得られる実験結果を解釈する上で重要となる基本原理について以下で説明する。Aerodyne 社 AMS において、成分 i (硝酸塩や硫酸塩等) の質量濃度 C_i (g m^{-3}) の定量式は以下で与えられる (Jimenez et al., 2003)。

$$C_i = \frac{A}{Q} \frac{1}{CE_i} \sum_p \frac{MW_p}{IE_p} S_p \quad (\text{Eq.1})$$

成分*i*の質量濃度 → C_i ← 成分*i*の捕集効率
熱分解生成物*p*由来のイオン信号 → S_p
熱分解生成物*p*のイオン化効率 → IE_p

ここで、 A は定数、 Q ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) はサンプル流量、 CE_i は捕集効率である。捕集された粒子成分は瞬時 (<1 秒) に熱分解される。成分 i に起因する熱分解生成物 p に対して、 MW_p (g mol^{-1}) は分子量、 IE_p はイオン化効率、 S_p (Hz) は関係するイオン信号の総和である。 IE_p/MW_p は分子が持つ電子数で規格化したイオン化効率に対応する。この式から、捕集効率 CE_i とともに規格化イオン化効率 IE_p/MW_p が定量の核心部分であることが分かる。

エアロゾル主成分の硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)、硝酸アンモニウム (NH_4NO_3)、有機物について定量するには、各成分で IE_p/MW_p を知る必要がある。AMS の校正は NH_4NO_3 粒子を用いて行い、(Eq. 1) から規格化イオン化効率 $IE_{\text{NO}_3}/MW_{\text{NO}_3}$ を導出する。その他の成分の定量では、 NO_3^- を基準とした比例係数 (相対イオン化効率) を成分 i 毎に一定値 RIE_i と仮定して導出している。

$$\frac{IE_p}{MW_p} = RIE_i \frac{IE_{\text{NO}_3}}{MW_{\text{NO}_3}} \quad (\text{Eq.2})$$

熱分解生成物*p*の規格化イオン化効率 (推定値) → $\frac{IE_p}{MW_p}$
硝酸塩の規格化イオン化効率 (実測値) → $\frac{IE_{\text{NO}_3}}{MW_{\text{NO}_3}}$
成分*i*の相対イオン化効率 (仮定値) → RIE_i

(Eq.2)の仮定は極めて重要であり、 NH_4NO_3 の校正のみで全成分の濃度を定量できる根拠となっている。これに対し Murphy モデルでは、 IE_p が分子運動速度 (分子量と脱離温度) に依存するため、(Eq.2)の仮定が一般には成り立たないことを主張している (Murphy, 2016)。これは、上記の仮定の根幹に関わる問題であり、有機物やアンモニウム塩について特に不確実性が大きい。アンモニウム塩については、実験結果を再現するには (Eq.2) において電子イオン化の理論予測値より

3~5 倍程度大きい RIE_i 値が必要であり、その RIE_i 値自体にも大きな不確かさがある。この点については信頼性の高い検証が行われていない。

(2) 室内実験 (Uchida et al., 2019)

エアロゾル粒子の熱脱離・イオン化過程を調べるための実験装置の製作を行った (図 1 左)。本装置では、エアロダイナミックレンズで粒子ビームを生成し、3次元メッシュ構造体から成る粒子トラップ上に捕集する。粒子トラップを炭酸ガスレーザーで急速に加熱することで脱離ガスを生成する。脱離ガスのイオン化にはオープン構造とクロスビーム構造の電子イオン源を試行したが、データ解析でより不確かさが小さい後者を用いることとした。このクロスビームイオン源に適合する高時間分解能の四重極型質量分析計 (QMS) を新たに導入した。脱離ガスの空間広がりを測定するために、粒子トラップとイオン源の相対位置を変更できるような構造を試作した (図 1 右)。仰角 θ は 49、63、74° とした。距離 r はどの仰角でも 20 mm 程度であった。

実験では、塩化アンモニウム (NH_4Cl) とヨウ化アンモニウム (NH_4I) を標準粒子として用いた。 NH_4X (X: Cl, I) はアンモニア (NH_3) とハロゲン化水素 (HX) に分解するが、これらは分子量が大きく異なるため、イオン化効率の分子量依存性を調べるのに適している。当初計画では他の粒子も試行する予定となっていたが、解釈の不確かさを低減するために上記成分に特化した。各溶液をアトマイザで噴霧して粒子を発生させ、多分散粒子として装置に導入した。様々な濃度に対して NH_3 由来のイオン信号 (m/z 16)、 HCl 由来のイオン信号 (m/z 35, 36 等)、 HI 由来のイオン信号 (m/z 127, 128) を測定し、イオン電流の時間変化を積分して積算電荷 Q を計算した。

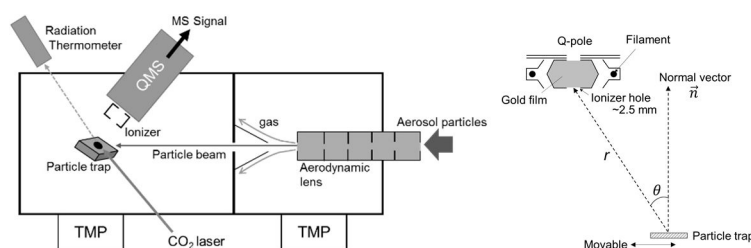


図 1. (左) 評価実験装置の模式図。(右) 粒子トラップとイオンイザの相対位置関係の模式図。粒子トラップを移動させることで距離 r と仰角 θ を変化させる。

(3) 数値シミュレーション (Ide et al., 2019)

脱離点近傍での分子間衝突を取り入れた数値モデルを構築した。発生源としての粒子の熱脱離点の理論的な取り扱いには大きな不確かさがある。図 2 は様々な熱脱離過程を模式的に表したものである。加熱した面に粒子が衝突する場合 (b) と、粒子を捕集した面を加熱する場合 (c, d) では脱離ガスの挙動が異なると考えられる。AMS では前者であるが、本研究の実験条件に合わせて (d) を仮定した。対象分子はより効果が見やすいと期待される NH_4I とした。

モデルは二部構成となっている。第一部は分子衝突を計算する部分であり、直接シミュレーション・モンテカルロ (DSMC) 法をベースに構築した (Nambu, 1980)。図 3 にその概念図を示す。粒子を一定の蒸発速度で NH_3 と HI に熱分解させて、脱離分子の速度を Maxwell-Boltzmann 分布に基づいて与えた。衝突を計算する領域 (衝突領域) は複数のセルから構成され、各セル内で確率的な扱いによって分子衝突の判定を行った。セルの大きさは分子の平均自由行程と同程度に設定し、xyz 方向にそれぞれ 10 セル程度の範囲を衝突領域と定義した。分子同士の衝突は弾性散乱を仮定した。第二部では自由分子運動によりイオン化領域に到達した分子をカウントし、イオン化効率を推定した。

脱離点とイオン化領域の相対的位置関係について、実験では θ は 49、63、74° の位置で測定を行ったが、計算ではこれに加えて 0、40、80° も試行した (図 4)。また、発生源については不確かさが大きい、粒径 100 nm の粒子を 1 μm 四方に敷き詰めたものを 100 ns で均一に脱離させる場合をベースとして感度実験を行った。

4. 研究成果

(1) 室内実験 (Uchida et al., 2019)

図 5 に実験結果を示す。 NH_4Cl と NH_4I のいずれの場合でも、仰角 θ の増加とともに HX に対して NH_3 のイオン信号が増えていることが分かる。この結果は、 NH_3 は HX に比べて大きな広がり角度で拡散することを示している。広がり角度の差は、 NH_3 と HCl の対より NH_3 と HI の対の方が顕著であった。この挙動は単純な自由分子運動では説明できないことから、分子同士の衝

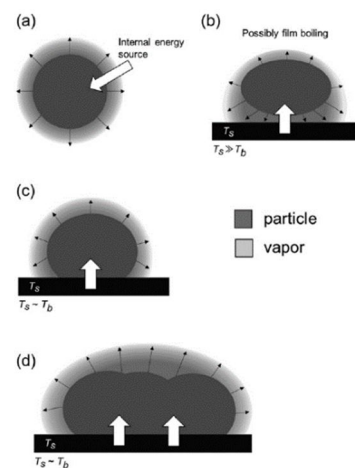


図 2. 粒子熱脱離のパターン。(a) 内部加熱。(b) 加熱面への衝突。(c) 捕集面の加熱 (単一粒子)。(d) 捕集面の加熱 (複数粒子)。

突が重要である可能性が示唆された。熱脱離型エアロゾル質量分析計の脱離ガスについて、このような実験結果が示されたのは本研究が初めてである。なお、この実験結果で得られた HX に対する NH₃ の信号比は、位置(a)であっても(Eq.2)で予測される値より NH₄Cl で 1.5 倍、NH₄I で 1.8 倍程度大きくなっていった。この傾向は、先行研究で指摘された傾向と定性的には一致する。

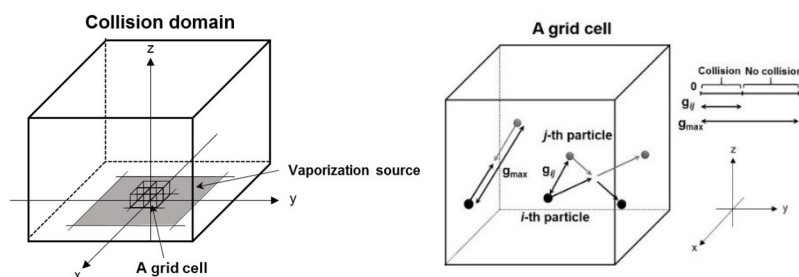


図 3. (左) 分子衝突モデルの概念図。脱離ガス発生源の近傍に衝突判定用のセルを設ける。(右) セル内の分子衝突判定の概念図。相対速度をパラメータとした確率論的な扱いで判定する。

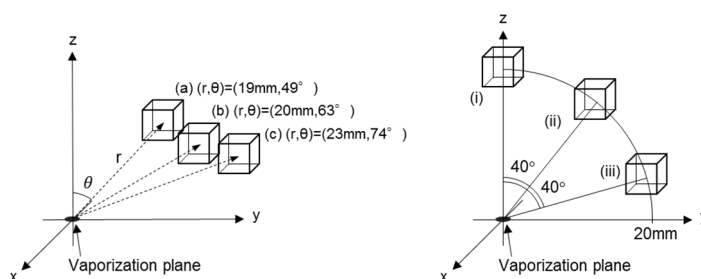


図 4. (左) 室内実験を模擬した脱離点とイオナイザの位置関係 (a, b, c)。四角の箱がイオナイザを表す。(右) 計算で新たに追加した脱離点とイオナイザの位置関係 (i, ii, iii)。

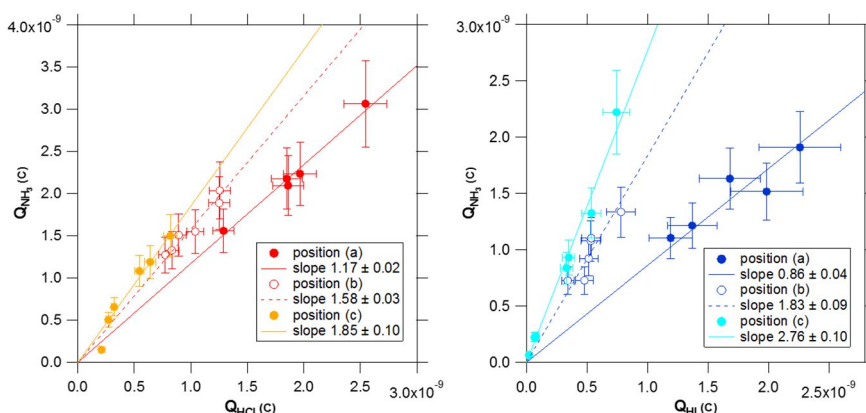


図 5. (左) 室内実験で得られた NH₄Cl 粒子に対する NH₃ 由来信号と HCl 由来信号の相関図。色の違いは位置の違い (図 4 左) に対応する。(右) NH₄I 粒子に対する同様の結果。

(2) 数値シミュレーション (Ide et al., 2019)

各位置・各時刻においてイオナイザ内に滞在する NH₃ と HI の分子数を図 6 に示す。分子間衝突を考慮しない場合、イオン化領域の位置に関わらずイオン化効率比は一定の値を示しており、脱離ガスは等方的に広がっていた。また、イオン化領域での分子数の時間変化は分子運動速度の効果を反映していた。一方、分子間衝突を考慮したシミュレーションでは、分子数の時間変化がイオン源の位置によって異なり、NH₃ の方がより広がりが大きいことが分かった。この結果は、室内実験で得られた脱離ガスの広がりの違いを定性的に再現するものであり、分子衝突がイオン化効率を決める上で重要な要素の一つであることを示唆している。しかしながら、分子衝突を考慮したモデルでも、実験結果を定量的には説明できなかった (図 7 左)。不一致が生じる要因として、発生源における熱脱離速度の不確実性や、非弾性衝突の効果 (振動・回転エネルギーへの分配) などが考えられる。図 8 に示す通り、弾性衝突であっても衝突過程の前後で HI 分子の速度分布が大きい側に有意にシフトする様子が見られている。もし非弾性の効果を考慮した場合はさらにシフトする可能性があり、これによりモデル値が実験値に近づく傾向になる。

本研究では、室内実験および数値シミュレーションにより、熱脱離型エアロゾル質量分析計の脱離過程における分子衝突の重要性が初めて示された。ただし、現実の熱脱離過程には様々な要因が複合しているため、その定量的な理解にはさらなる研究が必要である。

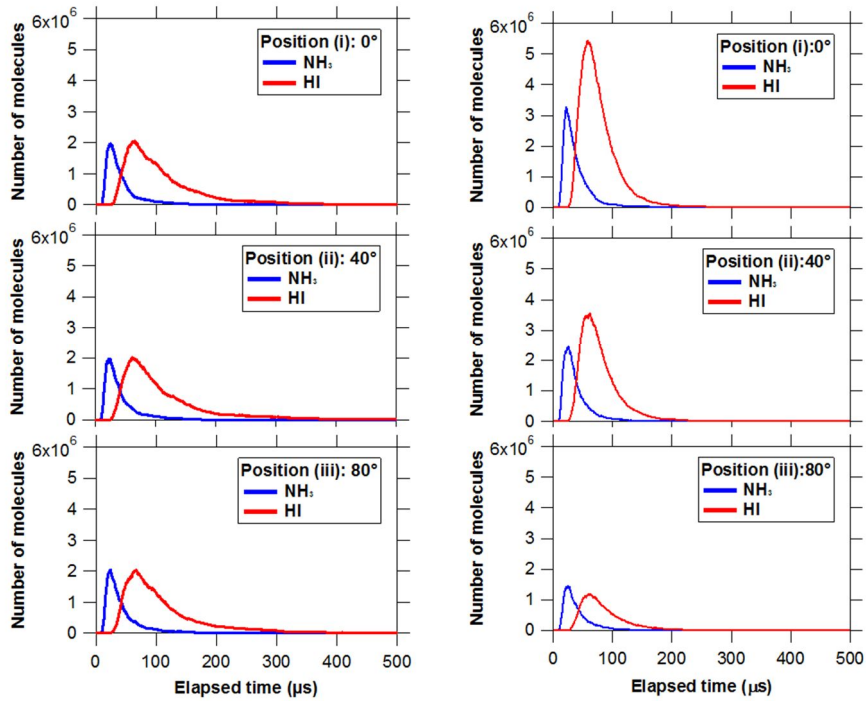


図 6. (左) 分子衝突を考慮しない場合と、(右) 分子衝突を考慮した場合の、イオナイザ内に滞する NH₃ と HI の分子数の時間変化。上から順に位置(i)、(ii)、(iii)の結果を表す。

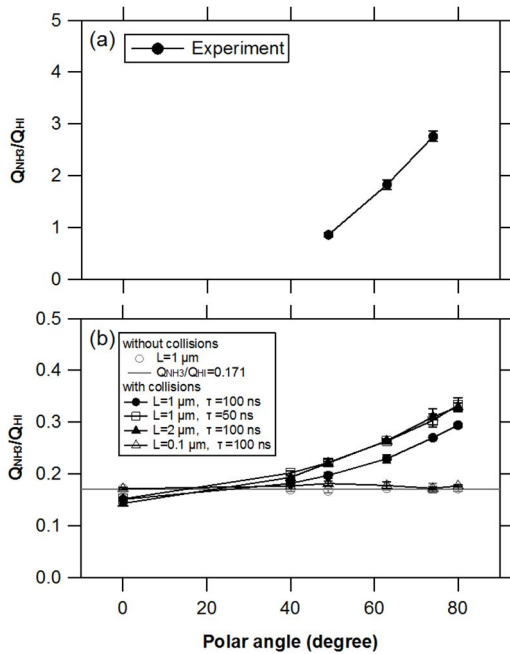


図 7. (a) 室内実験で得られた NH₃ と HI の信号比の仰角依存性。(b) 数値シミュレーションで得られた NH₃/HI 信号比の仰角依存性。発生源の大きさ L と脱離時間 τ を変えた感度実験を行っている。

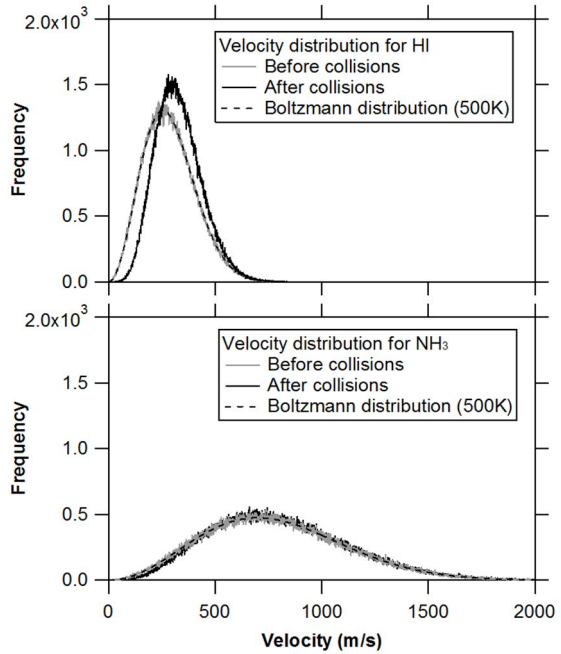


図 8. (上) 数値シミュレーションで得られた衝突過程の前後の(上) HI 分子および(下) NH₃ 分子の速度分布。

参考文献

Ide, Y., K. Uchida, and N. Takegawa, *Aerosol Sci. Technol.*, 53, 843-852, 2019.
 IPCC: *Climate Change 2013*, Cambridge University Press, Cambridge.
 Jayne, J. T., et al., *Aerosol Sci. Technol.*, 33, 49-70, 2000.
 Jimenez, J. L., et al., *J. Geophys. Res.*, 108, doi:10.1029/2001JD001213, 2003.
 Murphy, D. M., *Aerosol Sci. Technol.*, 50, doi: 10.1080/02786826.2015.1136403, 2016.
 Nanbu K., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 49, 2042-2049, 1980.
 Uchida, K., Y. Ide, and N. Takegawa, *Aerosol Sci. Technol.*, 53, 86-93, 2019.
 Takegawa, N., et al., *Aerosol Sci. Technol.*, 39, 760-770, 2005.
 Takegawa, N., et al., *Aerosol Sci. Technol.*, 41, 418-437, 2007.
 Zhang, Q., et al., *Geophys. Res. Lett.*, 34, doi:10.1029/2007GL029979, 2007.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kento Uchida, Yu Ide, and Nobuyuki Takegawa	4. 巻 53
2. 論文標題 Ionization efficiency of evolved gas molecules from aerosol particles in a thermal desorption aerosol mass spectrometer: Laboratory experiments	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Aerosol Science and Technology	6. 最初と最後の頁 86-93
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/02786826.2018.1544704	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yu Ide, Kento Uchida, and Nobuyuki Takegawa	4. 巻 53
2. 論文標題 Ionization efficiency of evolved gas molecules from aerosol particles in a thermal desorption aerosol mass spectrometer: Numerical simulations	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Aerosol Science and Technology	6. 最初と最後の頁 843-852
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/02786826.2019.1612512	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 内田 健斗, 竹川 暢之
2. 発表標題 熱脱離型エアロゾル質量分析計における粒子成分の熱分解とイオン化に関する研究
3. 学会等名 第34回エアロゾル科学・技術研究討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 内田 健斗, 井手 佑, 竹川 暢之
2. 発表標題 熱脱離型エアロゾル質量分析計におけるイオン化効率の分子量依存性
3. 学会等名 第23回大気化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kento Uchida, Yu Ide and Nobuyuki Takegawa
2. 発表標題 Ionization efficiency of evolved gas molecules from aerosol particles in a thermal desorption aerosol mass spectrometer: laboratory experiments
3. 学会等名 2018 joint 14th iCACGP Quadrennial Symposium/15th IGAC Science Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yu Ide, Kento Uchida, and Nobuyuki Takegawa
2. 発表標題 Ionization efficiency of evolved gas molecules from aerosol particles in a thermal desorption aerosol mass spectrometer (TDAMS): numerical simulations
3. 学会等名 2018 joint 14th iCACGP Quadrennial Symposium/15th IGAC Science Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井手 佑, 内田 健斗, 竹川 暢之
2. 発表標題 熱脱離型エアロゾル質量分析計における粒子気化成分のイオン化効率
3. 学会等名 第36回エアロゾル科学・技術研究討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yu Ide, Kento Uchida, and Nobuyuki Takegawa
2. 発表標題 Ionization efficiency of evolved gas molecules from aerosol particles in a thermal desorption aerosol mass spectrometer
3. 学会等名 AAAR 37th Annual Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	三澤 健太郎 (Misawa Kentaro) (10431991)	首都大学東京・理学研究科・助教 (22604)	