

令和元年6月24日現在

機関番号：82659

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K12819

研究課題名(和文) ガス選択型エアロゾル質量分析法の確立による粒径別化学組成解析への新展開

研究課題名(英文) New deployment of gas-selectable aerosol mass spectrometry for particle size and chemical analysis.

研究代表者

萩野 浩之(Hiroyuki, Hagino)

一般財団法人日本自動車研究所・エネルギー・環境研究部・主任研究員

研究者番号：90533737

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、カウンターフローデニューダを用い、ガス交換を行いながらエアロゾル粒子をエアロゾル質量分析計(AMS)により連続分析する方法、ガス交換型AMSを開発した。この技術により、ガス質により粒子の捕集効率を変化させること、質量分析法で課題となる干渉イオンの除去を行うことが、それぞれ可能となった。また、緩和チューブを設けることで、従来のAMSと比べて大きな粒子の捕集効率を大幅に改善させた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、エアロゾル計測の基礎研究から大気計測への応用を通じ、地球環境を評価して人類の持続的発展へ寄与する、環境化学の基盤研究と考えられる。特に、日本独自のガス交換膜を利用した本技術や海外より遅れている粒子計測の研究は、国内研究の国際的な競争力の向上に繋がる。海外でも本研究で使用しているガス交換膜を用いた排出ガスの研究に応用した研究成果が報告され始めており、世界への波及効果が高い。

研究成果の概要(英文)：Gas-selectable aerosol mass spectrometer (AMS) was developed using typical AMS with counter flow denuder technique. The denuder was designed to exchange gases in the sample flow by diffusion to the purge flow across a cylindrical microporous glass tube. This technique is allowed to change the particle collection efficiencies and remove interference of mass spectra (e.g. CO, CO₂+) with gas-selection (e.g. Air, He). Additionally, the equipment of relaxation tube between inlet orifice and aerodynamic lens is also allowed to improve the large particle collection efficiencies.

研究分野：計測化学

キーワード：エアロゾル質量分析 有機エアロゾル 無機エアロゾル オンライン分析 リアルタイム分析

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

大気中の PM_{2.5} は、粒径 2.5 μm 以下の粒子状物質であり、ナノ粒子 (粒径 0.1 μm 以下) と呼ばれる粒子も含まれ、粒径別の化学組成を把握することは、発生や輸送・変質過程を理解する上で大変重要である。発生や生成過程には、化石燃料や植物などの燃焼で直接排出される一次粒子、プレーキ粉じんなどの非燃焼過程で排出される一次粒子、植物やガソリン蒸気から揮発性有機化合物 (VOC) が光化学反応で生成する二次粒子がある。特に二次粒子は、ナノ粒子が生成する過程 (新粒子生成) や既存粒子への不均一反応があり、大気動態に関する知見が乏しい。また、大気エアロゾルは、雲核や霧、降雨など、水蒸気と粒子の大気循環過程で粒径で役割が異なるため、気候変動の解明へ向けた知見を得る上でも重要である。粒径別化学組成の分析法として、エアロゾル質量分析法が世界で広く普及している。代表的な装置であるエアロゾル質量分析計 (AMS) は、エアロゾル粒子を直接装置へ導入し、質量分析法で有機物などの化学組成を定量する。試料導入部分に装着されている空力学レンズは、サブミクロン粒子しか導入できず、捕集できる粒径の範囲が狭いことが現状の課題である。

2. 研究の目的

本研究では、拡散係数が空気と異なるガス気流下において、AMS 用空力学レンズで捕集できる粒径の範囲を変更し、かつ、質量分析法で課題となる水蒸気 (H₂O⁺) や高濃度の燃焼ガス (CO⁺ や CO₂⁺) の干渉イオンを除去することが可能な、AMS を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、カウンターフローデニューダを用い、ガス交換を行いながらエアロゾル粒子を AMS により連続分析する方法、ガス交換型 AMS を開発した。カウンターフローデニューダの原理は、多孔質ガラス膜の内管に試料気体を透過させ、外管に試料気体と逆方向にパージガスを流し、ガスと粒子の拡散係数の違いにより、内管の粒子を通過させながらガスを交換するものである。AMS は標準型の空力学レンズを装着したものをを用いた。

ガス交換型 AMS による各粒径の捕集効率率は、計算による方法と実験による検証を行った。計算による方法は、カウンターフローデニューダの捕集効率は、Particle Loss Calculator (PLC) を用い、粒径範囲 0.01 ~ 10 μm、粒子密度 1 g/cm³ の粒子に対し、配管内部での拡散、慣性衝突、重量沈降による粒子損失を推定した。空力学レンズは、数値シミュレーション (Aerodynamic Lens Calculator v1.4.1) を用い、空気と異なるガス気流下における理論上の捕集効率を評価した。実験による検証は、粒径 20nm ~ 814nm の PolyStyrene Latex (PSL) 粒子を、それぞれアトマイザーで発生させ、走査型モビリティ粒子分級器 (Differential Mobility Analyzer, DMA) により分級した粒子をガス交換型 AMS と粒子数を同時に凝縮粒子カウンター (Condensation Particle Counter, CPC) 計測し、ポリスチレン由来のシグナルと捕集効率を測定した。

4. 研究成果

カウンターフローデニューダ (内径 5mm) に対し、長さを 0.1 ~ 0.75 m に変化させたときの粒子透過性を計算した結果を図 1 に示す。また、長さ 0.25 m のカウンターフローデニューダに対し、単分散ポリスチレンラテックス (PSL) 粒子の透過性を測定した結果を比較した。カウンターフローデニューダは配管の長さに依存して、0.1 μm 以下、ならびに 1 μm 以上の粒子の損失により透過効率が減少することが見積もられ、PSL 粒子を用いた実験結果とも概ねよく一致していた。また、PM_{2.5} を効率よく測定するためには、長さ 0.25 m 以下のカウンターフローデニューダを用いることが良いことが分かった。

次に、標準型の空力学レンズに対し、ガスの種類を変化させたときの粒子透過性を計算した結果を図 2 に示す。空気がクレンズの粒子の透過率は、分子量の小さいガス (H₂ と He) では、100nm より大きい粒子の損失が大きく、分子量が多きガス (Ar) は 1000nm より大きい粒子の透過率が良くなることが分かった。

最後に、空気、He、Ar ガス、それぞれに置換したガス選択型 AMS に対し、PSL 粒子の捕集効率を実験により測定した。その結果、標準で用いられる空気に対し、He ガスでは 100nm より大きな PSL 粒子に対して捕集効率が 1/10 程度に低下し、Ar ガスでは空気と同等の捕集効率を示した。また、He や Ar を使用することで、質量分析法で課題となる水蒸気 (H₂O⁺) や高濃度の燃焼ガス (CO⁺ や CO₂⁺) の干渉イオンを除去することが可能であった。標準型の空力学レ

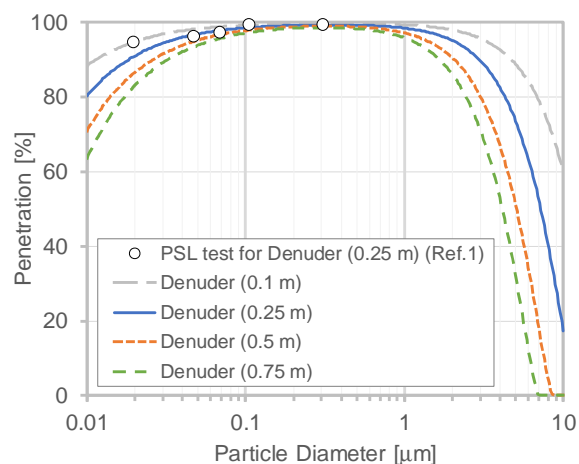


図 1 Particle penetration through different counter flow denuders.

ンズにおいて 500nm より大きな粒子の損失を低減させるために、直径 100 μm のピンホール(オリフィス)を装着した試料導入部から空力学レンズまでの間に、エアロゾル緩和チューブ(外径 1/2", 長さ 135 mm, SUS チューブ)を装着し、空気をういたガス交換型 AMS により粒子の捕集効率を比較した。その結果、814nm の PSL 粒子に対し、捕集効率が 39 % から 100% に改善された。

以上のより、標準型の空力学レンズを搭載させたガス交換型 AMS を開発し、ガス質により粒子の捕集効率を変化させることが可能となり、質量分析法で課題となる干渉イオンの除去を行うことが可能であった。緩和チューブによる機械的な機構を改良することで、500nm より大きな粒子の捕集効率を大幅に改善させることが可能であった。

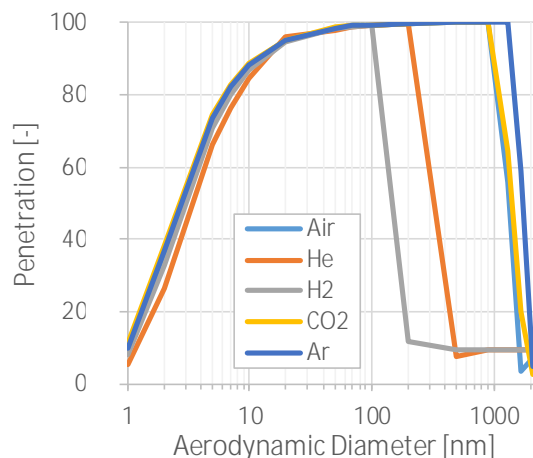


図 2 Particle penetration of aerodynamic lens through different gas flow.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

萩野浩之: エアロゾル質量分析計を用いた粒子計測時における捕集配管中の粒子損失推定, 第 35 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 2018 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:
 発明者:
 権利者:
 種類:
 番号:
 出願年:
 国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
 発明者:
 権利者:
 種類:
 番号:
 取得年:
 国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

萩野浩之: 一般財団法人日本自動車研究所, 一般公開, 展示・研究紹介「大気エアロゾルの大きさと成分をリアルタイムに測定するために」, 2017 年 4 月 22 日(土), 日本自動車研究所大型ディーゼル研究棟, 見学者 500 名以上

萩野浩之: 一般財団法人日本自動車研究所, 一般公開, 展示・研究紹介「PM_{2.5}の発生源をリアルタイムに測定するために」, 2018 年 4 月 21 日(土), 日本自動車研究所 4 号エンジン研究棟, 見学者 500 名以上

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。