

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：56401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23651020

研究課題名(和文) FAIMSを用いた大気エアロゾル成分分析法の開発

研究課題名(英文) Development of analytical technique

研究代表者

長門 研吉 (NAGATO, Kenkichi)

高知工業高等専門学校・機械工学科・教授

研究者番号：80237536

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：大気圧イオン移動度質量分析計とFAIMS(Field Asymmetric wave form Ion mobility Spectrometry)を組み合わせたFAIMS/MSシステムを構築した。FAIMS/MSを用いた分析用のサンプルとして、空気中の放電によって生成する大気クラスターイオンおよびSO₂を含む空気中での放電で生成するクラスターイオンの生成を行った。これらのイオンに対してFAIMSを用いて分離するための分散電圧および補償電圧の探索を行ったが、最適な電圧を見出すには至らず、FAIMSによる大気クラスター、ナノ粒子の組成分析可能性について結論には達しなかった。

研究成果の概要(英文)：FAIMS/MS which combines an atmospheric ionization mass spectrometer with FAIMS (Field Asymmetric wave form Ion mobility Spectrometry) has been developed. As samples for FAIMS/MS system, atmospheric cluster ions were generated by discharges in ambient air as well as in purified air containing SO₂. Diffusion voltage and compensation voltage to separate atmospheric cluster ions were explored, but optimum voltages have not been determined. As a result, the ability of FAIMS to separate atmospheric clusters and nanoparticles has not been demonstrated.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：FAIMS エアロゾル クラスターイオン 大気ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

長年の研究にもかかわらず、大気中で微粒子が生成する詳しいメカニズムは解明されていない。そのため、粒子化する分子クラスターの組成や生成直後のナノサイズ微粒子の組成を解明するための努力が続けられている。組成分析にはエアロゾル質量分析法が開発されているが、真空系が必要なため装置が大型、複雑、高価であるうえに、ナノサイズの小さな粒子に対しては十分対応できていない。一方移動度分析法は大気圧で測定可能なため簡便でナノサイズ粒子の測定も可能であるが、通常用いられている低電場法では移動度は主に粒子径(衝突断面積)に依存するため組成に関する情報は得られない。しかしながら近年様々な分野に利用され始めたFAIMSは移動度分析法でありながら、高電場中における移動度の電場強度依存性によって荷電粒子を分離する方法で、荷電粒子の内部構造や組成の違いを反映する新規な分析手法である。FAIMSの分析部は最新のマイクロマシニング技術により非常に小型化することが可能になっている。FAIMS法が大気微粒子の分析に有用であることを明らかにすることができれば、超小型のエアロゾル分析システムの構築が可能となる。またこのような小型チップは、DMAやCPC、さらに大気圧質量分析計と組み合わせることも容易なため、新規の複合的なエアロゾル計測装置の開発へと結びついていく可能性が考えられる。このようにFAIMS法の利用によって、エアロゾル計測技術開発の新たな展開が期待される。

2. 研究の目的

本研究の目的は、従来用いられてきた移動度分析法とは異なる原理に基づいた新しい移動度分析法であるFAIMS(Field Asymmetric waveform Ion Mobility Spectrometry)を大気エアロゾルの分析に応用し、大気中の臨界分子クラスターやナノサイズ微粒子の組成に関する情報を得ることが可能なエアロゾル成分分析手法の開発を行うことである。本研究では、FAIMSを微粒子の分析に応用することにより、簡便な移動度分析法でありながら微粒子の組成に関する情報を得ることが可能かどうかを実験によって明らかにする。研究代表者はこれまでにドリフトチューブ型イオン移動度/質量分析計を開発し、様々なイオンクラスターの移動度と質量の分析を行ってきた。また、硫酸・水蒸気による均一核生成やイオン核生成によって生成するナノ粒子の分析をDMAを用いて行ってきた。本研究は研究代表者の開発したこれらの装置や実験手法を応用して、FAIMSによるエアロゾル成分分析法の開発することを目的とした。

3. 研究の方法

FAIMSによる大気分子クラスターやナノ

粒子の成分分析の可能性を探るためには、FAIMS単独の実験では不十分で、被測定荷電粒子の組成を別の方法で同時に測定する必要がある。そこで、研究代表者が開発した大気圧イオン化質量分析システムを用いて、FAIMSと質量分析装置を組み合わせたFAIMS/MS測定システムの構築を最初に行った。FAIMS分析部は英国Owlstone社製のマイクロマシニング加工によって製作された小型のultraFAIMSチップを使用した。

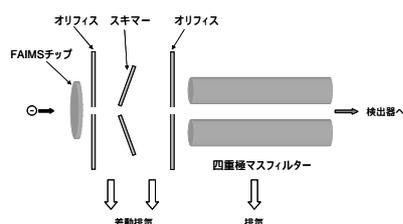


図1. FAIMS/MSの概略図

FAIMS/MSシステムの構築の後、動作確認および性能評価を行うために、空気中の放電によって様々な組成の分子イオンおよびクラスターイオンを生成させ、その生成反応を詳しく調べた。具体的には実験室空気または高純度空気の水蒸気、 SO_2 、 NH_3 などを添加し、放電電離によって $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $\text{O}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $\text{O}_3^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $\text{CO}_3^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $\text{NO}_3^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $\text{SO}_5^+(\text{H}_2\text{O})_n$ などの正・負イオンを生成した。水和クラスターイオンの分布は水蒸気量を変化させて調整した。これらのイオン種は実際の大気中でも生成しているイオン種であり、FAIMS/MS測定から、大気中に存在するイオンの化学組成や構造の違いが、それらのイオンの移動度の電場強度依存性とどのような関係にあるのかを把握するために用いることとした。

4. 研究成果

(1) コロナ放電式イオン源を用いて実験室空气中で生成するクラスターイオンの化学組成と、生成反応について調べた。

正イオンでは、 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ および $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n$ が生成されることを確認した。イ

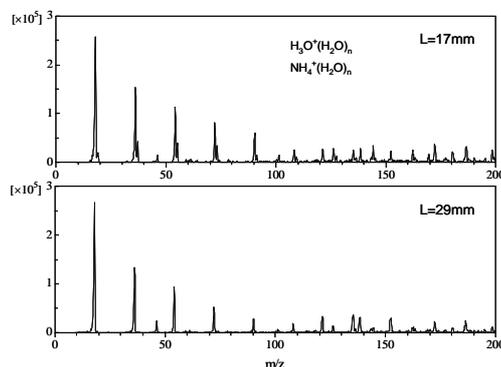


図2. 正イオン質量スペクトル(実験室空気)

オン源と質量分析計のサンプリングオリフイスとの距離を大きくするにつれて、 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ は減少し $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n$ のみになる。これはプロトン移動反応

$\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + 2\text{H}_2\text{O}$ によるイオン種の変化が進行したことを示している。

負イオン質量スペクトルには様々なイオンピークが観測され、時間とともにそれらが変化していくことが観測された。具体的には $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $\text{NO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $\text{CO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ などのイオンが主要なイオンとして存在することが確認できた。これらの負イオンの生成はいずれも自然大気中のイオン反応と同様である。イオン源を遠ざけていくと $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ が最も多いイオン種となり、 $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $\text{NO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $\text{CO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ はいずれも大きく減少するか消滅した。このことから $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $\text{NO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $\text{CO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ からより安定なイオンである $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ への変化が進んだことがわかる。一方、新たに NO_3^- に HNO_3 が結合したクラスターイオン $\text{NO}_3^-\text{HNO}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ が現れた。これは空気中の負極性コロナ放電によって硝酸が生成されていることを示している。 HNO_3 の生成は NO_2 と OH ラジカルの反応によるものである。



NO_2 と OH ラジカルはともに放電による副生成物で、これらが重要な役割を果たしていることが放電による負イオン反応の特徴であることが明らかになった。

(2) コロナ放電式イオン源を用いて高純度空気に水蒸気および SO_2 、 NH_3 を加えたガス中で生成するクラスターイオンの化学組成と、生成反応について調べた。

正イオンでは NH_3 がない場合は $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ のみが生成した。一方を NH_3 を加えるとイオンはすべて $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n$ に変化した。

負イオンでは NO_3^- 、 $\text{NO}_3^-\text{HNO}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ および $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ が主要なイオンであるが、 SO_2 を加えることにより新たに SO_5^- (質量数 112)、 SO_5^-NO_2 (質量数 158)、 HSO_4^- などのイオンが生成することが確認できた。一方、 NH_3 を加えても負イオンスペクトルに現れるイオンピークに変化はみられなかった。

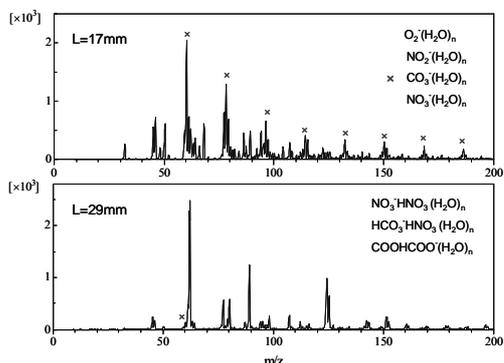


図 3. 負イオン質量スペクトル(実験室空気)

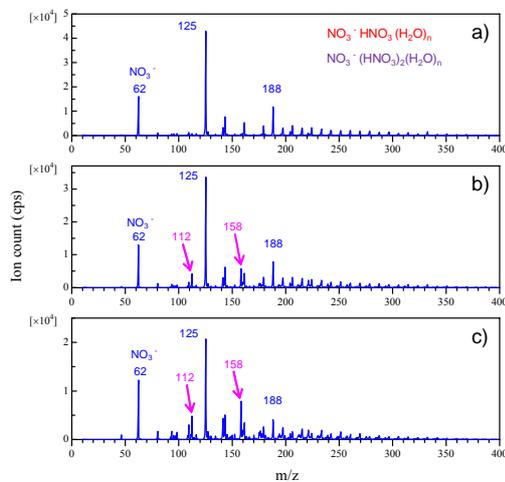


図 4. 負イオン質量スペクトル(高純度空気)

a) H_2O : 1.5×10^3 ppm, SO_2 : 0 ppm, NH_3 : 0 ppm. b) H_2O : 1.5×10^3 ppm, SO_2 : 0.02 ppm, NH_3 : 0 ppm. c) H_2O : 1.5×10^3 ppm, SO_2 : 0.02 ppm, NH_3 : 0.1 ppm.

(3) FAIMS/MS によるクラスターイオンの分離実験を行った。今回使用した FAIMS はイオン通過領域が非常に狭いため、FAIMS 通過後のイオン量は非常に減少することが確認された。そのため FAIMS チップに印加する分散電圧や補償電圧を様々に変化させてみたが、通過するイオン量の変化を明確に観測できなかった。また、イオン量の減少に伴い質量スペクトルの測定が困難になり、FAIMS による大気クラスターイオンの分離が可能かどうかについて十分なデータを得ることができなかった。FAIMS によるイオン量の減少は FAIMS チップに適切な電位を与えることにより改善可能であると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

長門研吉、榎田達海、岡本誉士夫、室内環境における放電式イオン発生器からの生成イオンの解析、査読有、空気清浄、第 50 巻、第 6 号、2013 年、28-31

長門研吉、空気中の放電で発生するイオン種と化学反応過程、静電気学会誌、査読無、第 35 巻、第 3 号、2011 年、102-107

〔学会発表〕(計 7 件)

長門研吉、 SO_2 、 NH_3 を含む空気の電離で生成するクラスターイオンの研究、名古屋大学太陽地球環境研究所研究会「宇宙線による雲核生成機構の解明」、2013 年 7 月、名古屋大学

K. Nagato, Y. Okamoto, T. Enokida, Mass spectrometric measurements of the ions generated by corona discharge ionizer, 第 1 回日中エアロゾルシンポジウム、2012 年 9 月、金沢

K. Nagato, Y. Okamoto, T. Enokida, Mass analysis of the ions generated by corona discharge ionizers in ambient air, 第19回国際質量分析学会、2012年9月、京都

長門研吉、アミンが関与するクラスター/粒子生成、第29回エアロゾル科学・技術研究討論会、2012年8月、北九州

長門研吉、榎田達海、岡本誉士夫、第29回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会、2012年6月、早稲田大学

K. Nagato, Measurements of the properties of ions generated in ambient air, 日本地球惑星科学連合2012年大会、2012年5月、幕張メッセ

長門研吉、コロナ放電式イオナイザから発生するイオン種の質量分析と生成反応の解析、第28回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会、2011年7月、東京

6. 研究組織

(1)研究代表者

長門 研吉 (NAGATO KENKICHI)

高知工業高等専門学校機械工学科・教授

研究者番号：80237536