

レーザーイオン化個別粒子質量分析装置による大気エアロゾルのリアルタイム分析 Laser ionization single particle mass spectrometer for analysis of atmospheric aerosol

松見豊、竹内厚裕、高橋けんし(名大太陽地球環境研)

杉本伸夫、松井一郎、清水厚(国立環境研究所)

Atsuhiko Takeuchi, Yutaka Matsumi and Kenshi Takahashi

Solar-Terrestrial Environment Laboratory, Nagoya University

Nobuo Sugimoto, Ichiro Matsui, Atsushi Shimizu

National Institute for Environmental Studies

はじめに

大気中の液滴や固体の浮遊性微粒子である大気エアロゾルは、呼吸器系に吸着し人体に悪影響を及ぼす他、直接あるいは雲粒核として間接的に、太陽光を吸収もしくは散乱することにより地球の熱放射に影響を与えている。また、極域成層圏雲の粒子上で起こる不均一反応のように、大気反応に影響を与えることも知られており、近年その放射特性や化学組成の解明に多くの注目が集まっている。従来、エアロゾルの組成を調べる方法として、フィルターにエアロゾル粒子を集めたのちそれを分析する、といった方法が行われてきた。しかしこの方法では、サンプルの採取から測定までにタイムラグが存在し、成分の変質の怖れがあること、また多くの粒子の平均的な組成しか得られない、つまりは Fig. 1 の粒子群AとBが同一の組成を持つサンプルとして分析されるという点が問題となる。我々はレーザーイオン化個別粒子質量分析装置を開発している。このレーザーイオン化質量分析装置は、エアロゾル一つの個別の質量スペクトルをリアルタイムで測定し、その化学成分を解明することができる。さらに、無機塩成分、元素状炭素、有機物、海塩粒子など揮発性の高い物質も含めて、幅広いエアロゾルの成分に対応することが出来る。大量の個別粒子の質量スペクトルを測定し、粒子径ごとにエアロゾルの生成源別に分類し、生成源別の粒子個数の時間的な変動を明らかにできる。我々は、開発したレーザーイオン化個別粒子質量分析装置を用いて、つくばの国立環境研究所において日本に飛来する黄砂粒子をターゲットにエアロゾルの観測を行ったので報告する。

製作したレーザーイオン化質量分析装置の概要

Fig. 2 に今回開発したエアロゾル個別粒子分析装置の全体図を示す。Fig. 3 左に、大気粒子の導入部、粒子検出部、イオン化部の断面図を示した。Fig. 3 右に質量分離部、イオン検出部の断面図を示した。この装置の原理は光散乱式粒径分析法とエキシマレーザーをイオン化光源とした飛行時間型質量分析法に基づいている。エアロゾル粒子は3段階の差動排気により装置内に導入される。真空チャンバー内に導入されたエアロゾルは、アルゴンイオンレーザー(514.5 nm)の連続光と交差し散乱光を生じる。この散乱光を光電子増倍管によって捉え、エキシマレーザー(248 nm)のトリガーとする。同時に、この散乱光は粒径の情報にもなる。エキシマレーザーはレンズにより集光され、粒子を

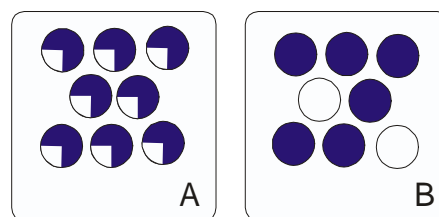


Fig. 1 Two types of particle group with the same chemical composition. A) Internal mixture. B) External mixture

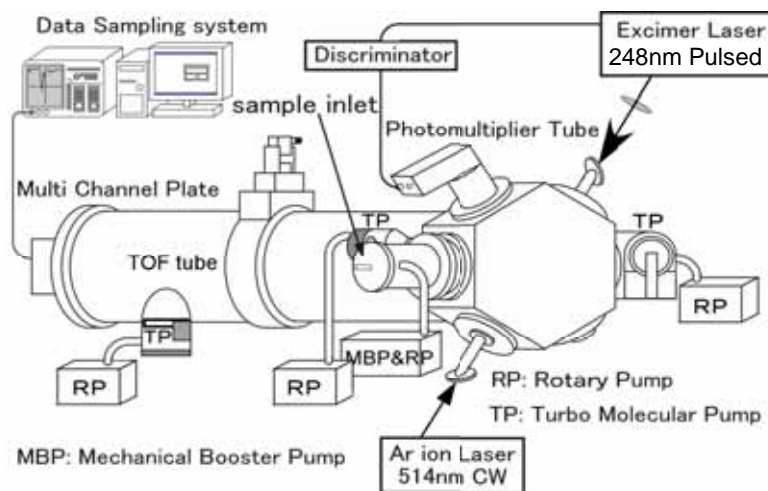


Fig. 2 Particle analyzer using laser TOF mass spectrometry which has been developed in our laboratory

アブレーション・イオン化する。パルスレーザーによるアブレーション・イオン化をエアロゾル粒子の質量分析に適用する利点として以下の点がある。1) いかなる前処理も不要で素早く効率的に粒子を気化・イオン化できるので、オンラインの粒子の質量分析に非常に適切である。2) 飛行時間型質量分析のイオンソースとしてパルスのイオン化するので理想的である。3) 粒子中の有機分子だけでなく無機物などの非常に気化し難いものもイオン化できる。

生じたイオンは電極によって加速され、直線型のリフレクトロン飛行時間型質量分離器を通して、穴あきタイプのマルチチャンネルプレート(MCP)で検出される。MCPからの信号をデジタルオシロスコープにより記録する。MCPまでのイオンの飛行時間の差により質量を分離し、スペクトルを得る。加速電圧の極性を変えることにより、プラスおよびマイナスイオンの質量スペクトルを得ることができる。装置の主要部分は 0.75m × 1.1m × 1.0m の大きさで、車輪付で移動も可能なように設計されている。

最初に標準物質であるポリスチレンの球状粒子の検出を行った。その結果、直径 0.5mm までのポリスチレンのレーザー散乱光検出および質量スペクトルの測定が可能であった。次に、ネブライザーにより NaCl 粒子のエアロゾルを生成しその測定を行った。この装置による測定とともにディファレンシャルモビリティアナライザ(TSI, 3934)で粒径分布を測定した。その結果、同様に 0.5 μm 径の NaCl 粒子の質量スペクトル測定が可能であった。

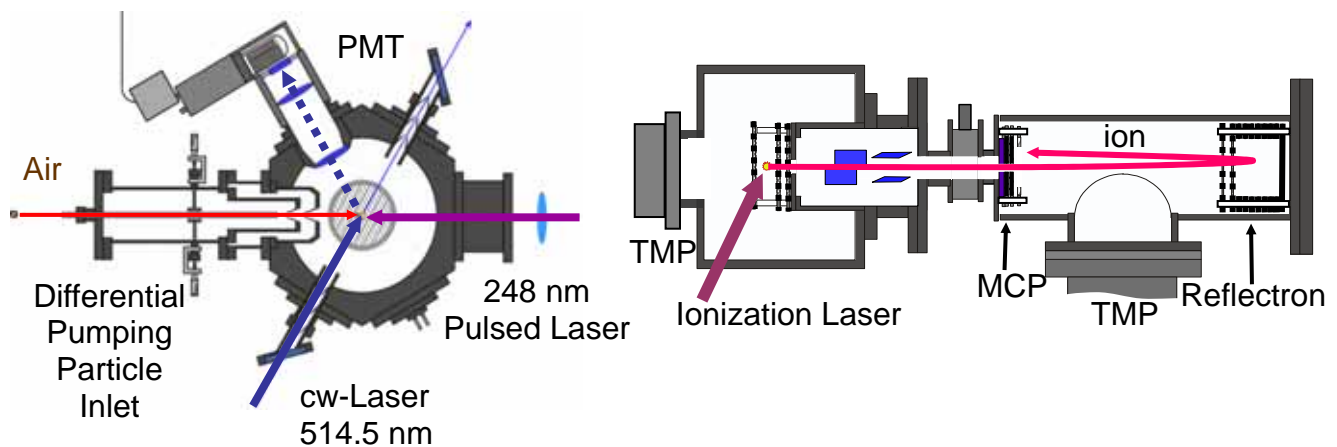


Fig. 3 Laser ionization single particle mass spectrometry instrument which we have developed. Left: Particle inlet and laser ionization section. Right: Time-of-flight mass spectrometer.

日本に飛来する黄砂粒子の計測

中国のタクマラカン砂漠、ゴビ砂漠、黄土高原などから砂嵐によって巻き上げられた黄砂は、自由対流圏まで上昇して、西風に乗って長距離輸送され、韓国、日本、太平洋まで運ばれて沈降する。黄砂エアロゾルは、砂塵障害となる、気候変動に関連して放射収支に影響を与える、雲核形成物質となるなどの役割をはたしている。特に、地表や海への沈着により、東アジアにおける化学物質の輸送の担い手として注目されている。そのため沈着する黄砂エアロゾルの化学的な組成を解明することは非常に重要である。黄砂エアロゾルは、発生源から輸送される過程で化学的な変質を起こしながら輸送されていることが、これまでの先駆的な研究により、わかっている。日本に飛来して沈着する黄砂エアロゾルは、中国や韓国の都市域や工業地帯の上空を通過するので、汚染大気中の微量成分やエアロゾルを吸着したり、あるいはそれらと化学反応したりしている可能性がある。そこで、本研究では、我々が新しく開発した単一粒子レーザーイオン化質量分析計により日本に飛来する黄砂エアロゾルの化学的組成の分析を行っている。つくば国立環境研のライダー棟の最上階 8 階に設置して測定を行った。2004 年は 4 月から 5 月中旬にかけて、ほぼ連続運転を行い、粒子のレーザーイオン化質量スペクトルを多数測定した。1 分おきにイオンの加速電極の極性をプラスおよびマイナスに交代で変化させて、粒子のレーザーアブレーションで生成するプラスおよびマイナスイオンの測定を行った。また、レーザーイオン化個別粒子質量分析装置の計測と平行して光学式パーティクルカウンターで粒径別の粒子濃度を測定した。常時モニターしているライダーによる大気エアロゾルの計測結果と比較して解析を行った。比較のために中国で採取された標準黄砂粒子をエアロゾル化してレーザーイオン化個別粒子質量分析装置で質量スペクトルを測定した。Fig. 4(a)に黄砂の標準サンプルのマイナスイオンの質量スペクトルを示す。この装置では、粒子を 248nm のエキシマーレーザーパルスでアブレーション・イオン化するので、いろいろなフラグメンテーションが起こる。標準黄砂の質量スペクトルでは、 SiO_2^- および SiO_3^- のピークが顕著に現れている。

個別粒子質量スペクトルの計測結果と考察

2004 年春の計測で、一万個以上の粒子の質量スペクトルを計測した。質量スペクトルの特徴的なパターンにより粒子を分類することができる。その中で代表的な質量スペクトルを Fig. 4(b)-(d) に示した。すべてマイナスイオンのスペクトルである。Fig. 4(b) は黄砂粒子と考えられる質量スペクトルである。黄砂標準試料で見られた SiO_2^- および SiO_3^- のピークに加えて NO_2^- および HSO_4^- のピークが存在する。これは、黄砂粒子が中国から日本へ飛来してくる途中で硝酸塩や硫酸塩を粒子のなかに取り込んでいることを示す。Fig. 4(c) は、 Cl^- の成分を多く含んだ粒子で海塩粒子と考えられる。Fig. 4(d) は、一連の C_n^- のピークを示しており、有機エアロゾル粒子もしくは元素状炭素粒子であると考えられる。

数万個の質量スペクトルに対しては、特長により分類するのに目視による検査では追いつかない。多数の質量スペクトルからいくつかの典型的なスペクトルのクラスをすばやく抽出して分類するデータ処理計算方法が必要となる。個別粒子レーザーイオン化質量装置の質量スペクトルのデータ処理に、適応共鳴理論 (Adaptive Resonance Theory, ART) が応用されている。ART は自己組織化クラスタリング法の一つであり、極めて多数のデータセットの中から典型的なクラスを抽出し分類するのに優れた方法である。我々は、この方法の一つである ART-2a 法を得られた質量スペクトルのデータセットに適用し、粒子を分類した。Fig. 5 下に 2004 年 4 月 16 日から 19 日の 3 日間に得られた粒子スペクトルの分類を示した。黄砂粒子、海塩粒子、有機物粒子およびその他に分類して、3 時間おきの粒子の組成の変化を表した。Fig. 5 上には、同時に光学式パーティクルカウンターで計測した $2\mu\text{m}$ 以上の粒子

の濃度を示した。2 μm 以上の粒子が多量に検出される時期は、黄砂エアロゾルが地上付近に大量に下りてきていると思われる。その時期に海塩粒子の割合が減り、黄砂粒子の割合が増大することがわかる。

謝辞: 黄砂の標準試料をいただいた国立環境研究所の西川雅高博士、および、装置その他に関してお世話になった国立環境研究所の今村隆史博士に感謝いたします。

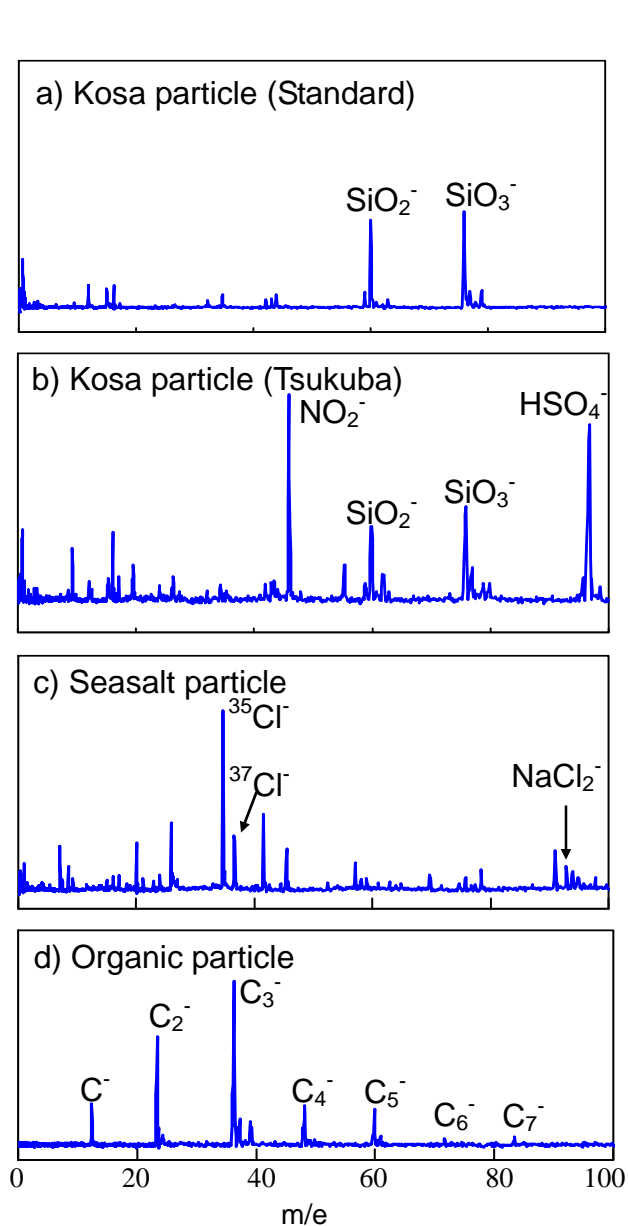


Fig. 4 Typical negative ion mass spectra of single aerosol particles, which were obtained using the instrument shown in Fig. 3.

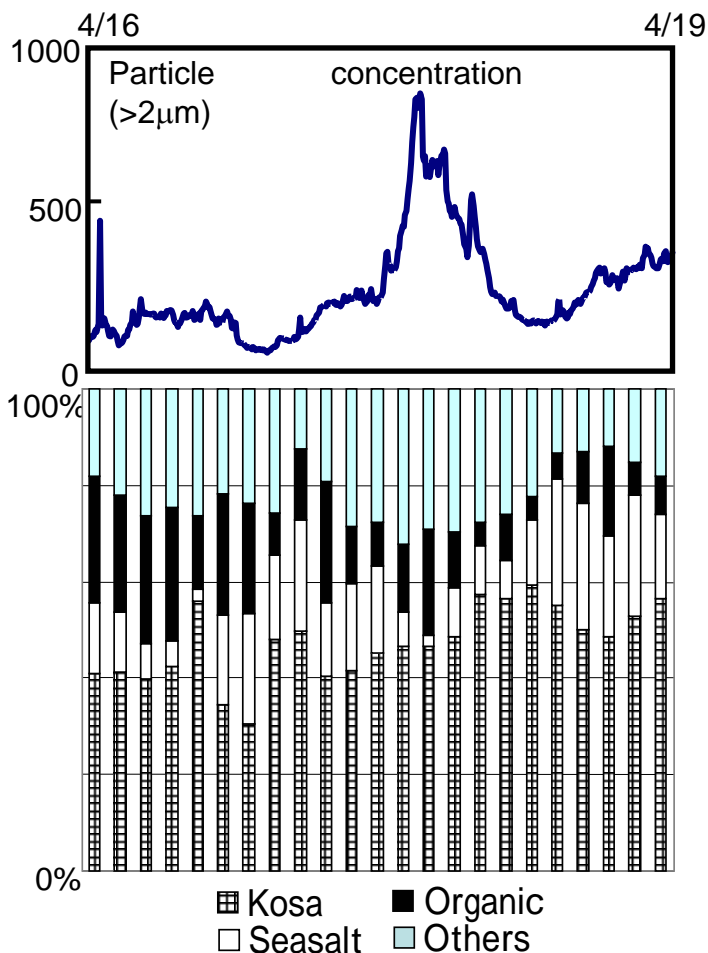


Fig. 5 Upper: Particle concentration ($> 2 \mu\text{m}$) as a function of time in three days (April 16-19, 2004), which was measured using a optical particle counter. Lower: Temporal behavior of ratios of the four particle categories which were sorted by the ART-2a neural network algorithm. Each bar corresponds to 3-hour average.