

共鳴多光子イオン化質量分析法による揮発性有機化合物の分子選択的なリアルタイム分析 - 大気化学への活用 -

Application of REMPI-TOFMS technique to molecular-selective and real-time analysis of atmospheric VOCs

松本 淳 [1]; 石内 俊一 [2]; 藤井 正明 [2]

Jun Matsumoto[1]; Shun-ichi Ishiuchi[2]; Masaaki Fujii[2]

[1] 東工大統合院; [2] 東工大・資源

[1] IRI, Tokyo Inst. Tech.; [2] CRL, Tokyo Inst. Tech.

[序] 人間活動に伴って大気中に放出される有害微量成分は、発がん性や内分泌攪乱性といった健康への直接影響のほか、光化学反応による二次生成物も、大気環境化学において重要である。特に揮発性有機化合物 VOC は、対流圏オゾンや浮遊粒子状物質の前駆体として働く。VOC 成分ごとの大気反応性の相違を考慮しつつ、その排出特性を詳細に把握することが、大気化学現象の解明と実効的な対策に不可欠である。化石燃料燃焼のような人為発生源から大気中に放出される汚染物質は、短時間で大きく濃度が変動するうえ、反応性の異なる微量成分が複雑に混合していることが多い。そのため、排出特性を把握して大気への影響を正しく評価するには、感度・分子選択性・リアルタイム応答性を同時に満たす分析手法が望ましい。しかし従来広く用いられてきた分析法は、これらの条件を同時に満たさない。そこで我々は、分子分光学分野で発展してきた共鳴多光子イオン化質量分析法 REMPI-MS を、実際の排気試料の分析に活用することを試みた。特に、異性体まで選別する分子選択分析によって、個別成分ごとの反応性の違いを正しく考慮した。ここでは、本手法の大気化学への展開の第一歩として、主要な VOC 成分・発生源の分析例を示す。

[実験] VOC の分析には、近年構築した超音速ジェット共鳴多光子イオン化 - 飛行時間型質量分析装置 Jet-REMPI-TOFMS を用いた。照射するレーザー光の波長と検出するイオンの質量数を目的分子固有の値に設定し、異性体選別可能な分子選択性を実現した。発生源から放出される試料を加熱配管経由で分析装置に直接導入し、各成分の濃度変動を 1 秒値として測定した。分析装置の校正には、ガス拡散管法により生成した標準試料を用いた。VOC 発生源として、原動機付自転車（以下、バイク）を使用し、ベンゼン、トルエン、キシレン異性体、ナフタレン、フェノール、クレゾール異性体、などの芳香族化合物を分析した。各成分の濃度について、他成分の濃度、発生源の種類・状況、との相関を調べ、放出過程について考察した。得られた濃度データに反応性（文献値）を考慮し、成分ごとのオゾン生成能について評価した。特に、異性体ごとの影響の相違を調べた。

[結果と考察] 装置校正の結果、典型的な検出下限の値として 1 ppbv（ベンゼン、1 秒値、S/N = 3）を得た。バイク排気成分の濃度は、エンジン操作状況に対応して秒単位で変化した。アイドリング時のバイク排気について、質量数 106 をモニタしつつレーザー波長を掃引したところ、268.0, 270.6, 272.2 nm にて特徴的なピークを観測した。これらのピークをそれぞれ、*o*-, *m*-, *p*-キシレンのオリジンバンドと帰属し、実試料中のキシレン異性体を選択的に分析できることを確認した。次に、従来法では異性体選別しつつ秒単位で測定することが困難であった *o*-, *m*-, *p*-キシレンについて、排ガス濃度と反応性を比較した。その結果、オゾン生成への寄与は *m*-キシレンが最大で、以下 *o*-, *p*-キシレンの順となった。このように、異性体の相違まで正しく考慮した影響評価を実現した。さらに、複数成分間の関連を調べたところ、ベンゼン、トルエン、キシレンの間では互いに高い相関を示した。これらの成分は、燃料揮発分が放出量の重要な割合を占めると考えられる。一方でフェノールはベンゼンとの相関が低かった。これは、燃料中の存在量が小さい、揮発性が低い、燃焼生成が重要、といった点でフェノールがベンゼンと異なるためと考えられる。なおフェノールは、ベンゼンの大気光化学反応による二次生成も重要であることが知られている。そこで、ベンゼンの放出量からフェノールの二次生成量を推定し、フェノールの直接放出量と比較した。その結果、今回のバイク排気では、直接放出の寄与が二次生成よりも重大であることが示された。また、その他の発生源としての塗装金属板からの VOC 放出フラックス測定にも成功したので紹介する。