

## NO<sup>+</sup> を試薬イオンにした化学イオン化質量分析法によるアルカンのオンライン計測 On-line measurements of multiple alkanes by chemical ionization mass spectrometry using NO<sup>+</sup> as the reagent ion

猪俣 敏<sup>1\*</sup>; 谷本 浩志<sup>1</sup>; 山田 裕之<sup>2</sup>  
INOMATA, Satoshi<sup>1\*</sup>; TANIMOTO, Hiroshi<sup>1</sup>; YAMADA, Hiroyuki<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 国立環境研究所, <sup>2</sup> 交通安全環境研究所  
<sup>1</sup>NIES, <sup>2</sup>NTSEL

大気中のエアロゾルは地球大気の大気熱収支に影響を及ぼし、一般的には冷却に作用する。しかし、その放射強制力の見積りの誤差は大きく、全放射強制力の誤差の大部分を占めている。エアロゾルの見積りにおいて、二次生成の寄与を過小評価していることが指摘されている。その原因の1つとしては、半揮発性、中間揮発性（揮発性と半揮発性の中間）の揮発性有機化合物（VOC）を十分に捉えられていない可能性が考えられている。半揮発性、中間揮発性の VOC は、蒸気圧が低いため、壁、ライン等への吸着が考えられ、そのために過小評価している可能性が考えられる。そこで、これら半揮発性、中間揮発性の VOC をリアルタイムで、しかも多種類を同時に測定することが必要と考えている。

H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> を試薬イオンとした陽子移動反応質量分析法（PTR-MS）では、従来の GC 法等では定量が困難であった含酸素 VOC を含め、ほとんどの VOC を検出することができるが、ただアルカンに関してはイオン化が起こらなかったり、あるいはフラグメンテーションが起こったりして、測定ができなかった。アルカンは GC 法を用いて安定して測定することは可能であるが、炭素数 12 以上の中間揮発性のものになると、キャニスター内で消失が起こることが指摘されており、そこで我々は炭素数 12 以上のアルカンを主に検出対象としたリアルタイム計測手法の開発に取り組んだ。

最近、PTR-MS の試薬イオンを切り替えられる手法が開発され、NO<sup>+</sup> を試薬イオンにして、アルカンの検出特性について調べた。ノルマルトリデカン（分子量 184）の一例を示している。従来の H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> でのイオン化では、フラグメンテーションが起こり、多くのアルキルラジカルイオンが検出されることになり、この質量スペクトルを見ても何をイオン化したのかわからない。一方、NO<sup>+</sup> を試薬イオンに用いると、質量数 183 のイオンシグナルが 1 本だけ強く検出された。このことから、分子量 184 の化合物が存在することがわかり、C<sub>13</sub> のアルカンと帰属することができる（ただし異性体は区別できない）。

この手法を用いて、シャシーダイナモメータで過渡走行モードを走行する自動車から排出される多種類のアルカンをリアルタイムで計測した。実際、C<sub>4</sub> から C<sub>16</sub> の多種類のアルカンの秒オーダーでの濃度変化を捉えることに成功した。濃度レベルも ppmv オーダーから ppbv オーダーの変化を検出できた。ガソリン車は、スタート時、エンジン、三元触媒が温まっていない時に、アルカンの多くの排出が見られた。一方のディーゼル車では、急激な加速時の排出が見られた。また、ディーゼル車のほうがガソリン車よりも重いアルカンが検出され、これらのアルカンの排出は燃料（ガソリン・軽油）由来であることを示している。今後、自動車排ガスからの中間揮発性 VOC の排出が二次粒子生成に及ぼす影響に関する研究を行う予定である。

キーワード: PTR-MS, アルカン, NO<sup>+</sup> 化学イオン化, ガソリン車, ディーゼル車, 排ガス  
Keywords: PTR-MS, alkane, NO<sup>+</sup> chemical ionization, Gasoline vehicle, Diesel vehicle, Exhaust gas