

大気中芳香族化合物の濃度測定のための多重反射ミラーを用いた 新規レーザーイオン化法高感度測定装置の開発

2022 年 3 月修了 環境システム学専攻

47-206656 田中竣也

指導教員：戸野倉賢一 教授

キーワード：揮発性有機化合物、対流圏オゾン、レーザーイオン化質量分析計、多重反射ミラー

1. 研究背景

対流圏オゾンは揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compound :VOC) と NO_x の光化学反応により生成し人体などに害を与えるが、日本の環境基準達成率は極めて低い¹⁾。溶剤などから人為的に排出されるトルエンなどの芳香族は排出量および単位量当たりのオゾン生成量が大きい²⁾。対流圏オゾン生成への寄与は全 VOC の中でもキシレン、トルエン、1,2,4-トリメチルベンゼンが上位 3 位を占めており、芳香族の動態把握や排出削減が求められている。現在、大気中の VOC 濃度は主にガスクロマトグラフィ質量分析計 (GCMS) で測定されている。この手法では捕集したサンプルガスを濃縮するため高感度である一方で、捕集から測定までに時間がかかること、非連続測定であること、サンプルの変性リスクがあるなどのデメリットがある。

サンプルの前処理が簡易で連続測定可能な装置としてレーザーイオン化飛行時間質量分析計 (Laser Ionization Time of Flight Mass Spectrometry : LI-TOFMS) がある。LI-TOFMS は真空中でサンプルガスにレーザーを照射してイオン化し電場をかけて運動エネルギーを与え、イオンを質量電荷比 (m/z) の違いにより分離する装置である。ベンゼンを除くほとんどの芳香族は波長 266 nm のレーザーを用いることで第一励起状態を経由した 2 光子吸収でイオン化される。LI-TOFMS での芳香族大気濃度測定の確立には測定におけるレーザー光エネルギーの有効利用が課題である。Kirihara ら³⁾はマルチミラーセルを用いてレーザーを多重反射させることで効率化を図ったが、マルチミラーセルは構造が複雑で、広く利用するためには不適切である。我々は左右に一つずつのヘリオットミラーで構成される多重反射機構を適

用し、トルエンを対象に LI-TOFMS 測定装置の開発を行っている。小林ら⁴⁾は TOFMS 装置外にヘリオットミラーを設置した装置開発を行った。レーザーの往復回数の増加とともにシグナル強度が高まることが確認された。しかしノイズも増したことで検出限界が低下した。レーザーはイオン化室出入りの度にガラス窓を透過し、屈折の影響でミラーの理論上最大反射回数 22 回に対して 7 回反射しか実現できなかった。この研究におけるトルエンの検出限界は 10 秒積算で 25 ppb、100 秒積算で 6.2 ppb であった。

2. 研究目的

本研究ではヘリオットミラーで構成される多重反射機構を LI-TOFMS のレーザー窓内側に固定しレーザーの利用効率を向上させ、芳香族化合物の高感度濃度測定装置の開発を目的とした。また開発した装置を用いた実大気でのトルエン濃度測定を目的とした。

3. 研究方法

3-1 装置設計

装置概要

装置図を図 1 に示す。イオン化効率の向上には反射回数が重要であるが、大気濃度レベルの芳香族を測定するために必要な反射回数は分かっていない。したがって以下の装置条件で実現可能な反射回数の範囲を調べ、それぞれの反射回数で検出限界を求めた。本研究では直径 30 mm 反射率 99.2 % 以上 曲率半径 100 mm のヘリオットミラーを用いた。式 (1) のようにミラー間距離に応じて反射回数決定する。

$$L = R (1 + \cos \pi / N) \quad (1)$$

ここで、 L はミラー間距離 (mm)、 R はミ

ラーの曲率半径 (mm)、 N は反射回数 (回) である。波長 266 nm の Nd:YAG レーザー (Continuum 社 Minilite II) を用い $f=150$ mm のレンズで集光する。

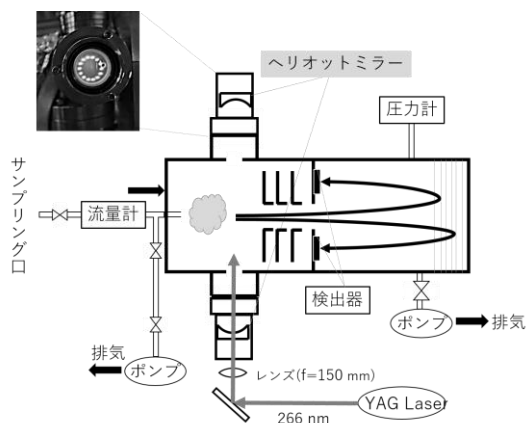


図1 本研究で開発する TOF-MS 装置図

ミラーホルダー設計

ヘリオットミラーを LI-TOFMS に固定するホルダーに求められる性能は以下の 2 つである。

- ①ミラー間距離やミラー角度を調整することができる可動性
 - ②減圧条件下でも光軸がずれない安定性
- これらの性能条件を達成するため、図 2 に示す可動式ミラーホルダーと固定式ミラーホルダーの 2 種類のホルダーを設計した。可動式ミラーホルダーはベローズ (ばね構造) でミラーの位置や距離を変更でき、ねじとナットでミラーを固定する。対して固定式ホルダーは可動部を持たない。

上記のミラーホルダー 1 組を用いてミラーをフランジに固定しポンプで内部を減圧しながら実現可能な反射回数を調べた。

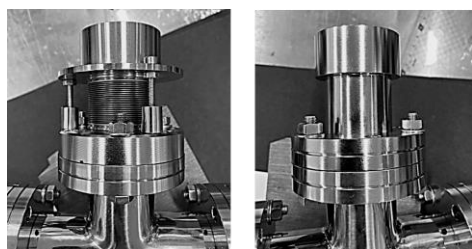


図2 可動式ミラーホルダー (左) と固定式ミラーホルダー (右)

3-2 装置性能評価

反射回数とピーク強度の関係

ヘリオットミラーおよび製作したミラーホルダーからなる多重反射機構を LI-TOFMS 装置に取り付けた。可動式ミラーホルダーを操作し反射回数を片面あたり 8 回反射に設定した。サンプリング口にパーミエーターを接続し、一定濃度のトルエンガスを発生させ装置に導入してピーク強度を測定した。その後ミラー間距離を伸ばして反射回数を 9 回に増やし、トルエンピーク強度の測定を行った。この操作を繰り返し、正しい反射像を描けなくなるまで反射回数を増やすことで反射回数とピーク強度の相関を調べた。

レーザー強度とピーク強度の関係

一般にレーザー強度が強いほど得られるシグナルは強くなるが、余剰エネルギーによるフラグメンテーションにより測定感度が低下する。最適強度を調べる目的で、一定濃度のトルエンを装置に導入し、ミラー片面あたりの反射回数を 14 回反射、入射するレーザー強度を 0.52~11.2 mW とし、シグナル強度との相関を調べた。レーザー強度はパワーメータを用いてレンズ入射前で測定した。

検量線の作成

ミラー片面あたりの反射回数を 14 回、レーザー強度をレンズ入射前で 8.0 mW に設定した。トルエン濃度は 0.77~2.17 ppm の範囲とし、検量線を作成した。

3-3 実測定

実大気測定

作製した装置を用いて実大気でのトルエンの観測を行った。装置のサンプリング口にテフロンチューブを繋ぎ、一方の口を実験室窓から外に出すことで、外気を連続的に装置に導入した。レーザー出力はレンズ手前で 8.0 mW とし、反射回数は片面当たり 14 回で固定した。積算時間 25.6 秒で 30 秒ごとの測定を 15 分間行った。

自動車排気ガス中のトルエン濃度測定

実験室前に表 1 の 2 種類の乗用車を駐車し約 6 時間放置してエンジン等を冷却した。サンプリング口に接続したテフロンチューブを排気口に固定し、連続的にサンプリングしてトルエン濃度を測定した。積算時間 6.4 秒で 5 秒おきにスペクトルを採取した。レーザー出力はレンズ手前で 8.0 mW、反射回数は片面当たり 14 回とした。測定開始後 120 秒経過時にエンジン始動させ、車両 A はニュートラルギアでエンジンの回転数が一定になるよう 120 秒間アクセルを踏み、その後エンジンを停止させた。車両 B については 60 秒間アイドリング状態を保ちその後エンジンを停止させた。

表 1 測定した車両

	エンジン排気量 / CC	走行距離 / km
車両 A	2,362	70,000
車両 B	1,394	21,000

3. 結果及び考察

反射回数及びレーザー強度との相関

反射回数とピーク強度の関係を図 3 に、レーザー強度とピーク強度の関係を図 4 に示す。図 3 から反射回数の増加に伴ってピーク強度が増加することが確認された。反射回数 15 回以上ではレーザー光がミラーの縁に当たって損失してしまった。レーザー装置と他の機器の物理的干渉などにより 15 回以上の反射回数では正しい反射像を描くことが出来なかったため、今回作成した装置での最大可能反射回数はミラー片面当たり 14 回反射となった。

図 4 より、レーザー強度とトルエンのピーク強度に正の相関がみられた。レーザー出力 2 mW 以上でフラグメント化が起り質量電荷比 65 などにピークが検出された。8 mW 以上になるとトルエンのフラグメンテーションが顕著となった。これは 2 光子吸収によって生成したトルエンイオンにさらに光子が吸収され、3 光子過程が起きているためと考えられる。したがって、8 mW を最適レーザー強度とした。

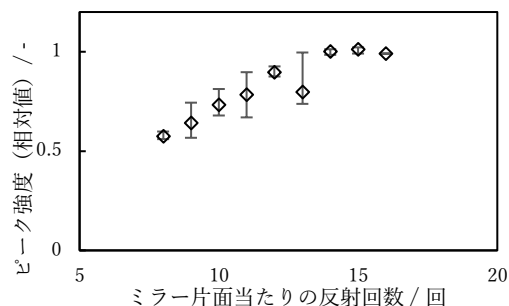


図 3 トルエンピーク強度とレーザー反射回数の関係

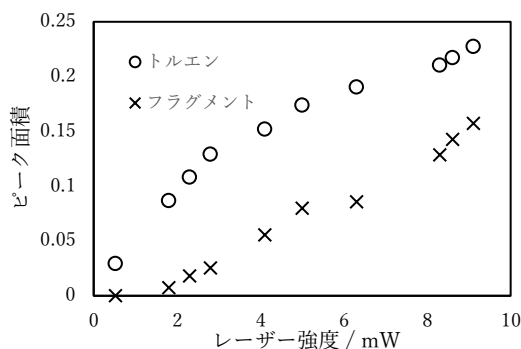


図 4 レーザー反射回数とピーク面積の関係

検量線の作成

検量線は図 5 のようになった。この検量線から求めたシグナルノイズ (S/N) 比 3 でのトルエンの検出限界は 6.97 ppb となった。先行研究⁴⁾の検出感度 6.2 ppb と比較して感度改善には至らなかった。本研究は積算時間を 25.6 秒としたが先行研究は 100 秒積算としている。3 分の 1 以下積算時間で同程度検出限界を有しており、装置性能としては改善したといえる。

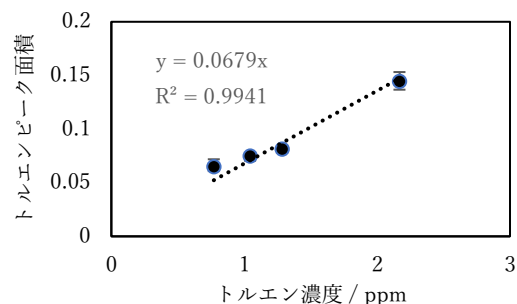


図 5 トルエンの検量線

実大気測定

本装置の検出限界はトルエンの平均大気濃度に満たなかったが、ノイズレベルの低いデータでは図 6 のようにトルエン（質量電荷比 91）のピークを確認することができた。

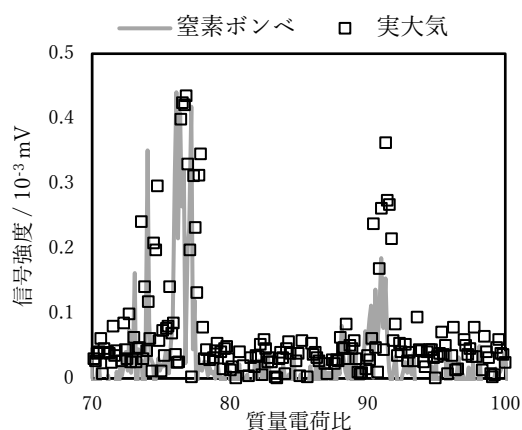


図 6 実大気測定結果

自動車排気ガスの測定

自動車排気ガスの質量スペクトルを図 7 に、トルエンのスペクトル強度変化を図 8 に示す。車両 A の排気ガス中トルエン濃度は最大で 35.1 ppm となった。自動車排気ガス中にはトルエン(分子量 92)以外にエチルベンゼン・キシレン(分子量 116)、トリメチルベンゼン(分子量 120)が検出された。図 8 より、エンジン始動と同時にトルエンが排出され始め、1 分程度で触媒が温まることでピークアウトしていく傾向が読み取れる。

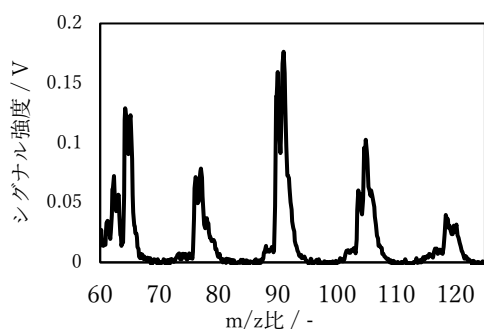


図 7 自動車排気ガスの質量スペクトル

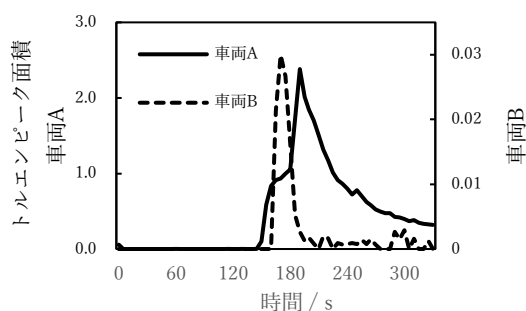


図 8 自動車排気ガス中のトルエン濃度

4. まとめと今後の展望

LI-TOFMS 装置に 2 枚のヘリオットミラーを取り付け、イオン化室内でレーザーを往復させることにより装置の性能向上を行った。開発した装置の検出限界は 6.97 ppb(25.6 秒積算; S/N 比 3)となり、大気中トルエンの定量分析を行うには不十分だが定性的にトルエンの検出を行うことができる性能となった。この装置を用いて測定された自動車排気ガス中トルエン濃度は最大で 35.1 ppm となった。

今回作成した装置の展望としてトルエンイオンの過小評価の要因であるフラグメンテーションの改善が挙げられる。フラグメンテーションはサンプルガスを十分に冷却することで改善すること³⁾が分かっており、サンプルガスが冷却されるよう、ノズル形状や圧力条件を改良することが考えられる。片面当たり 14 回反射、レーザー強度 8.0 mW 条件でフラグメンテーションが全く起こらない場合、トルエンのピーク強度は 3.7 倍になることが期待できる。

参考文献

- 1) 令和元年度大気汚染状況について（環境省）
- 2) California air resources board, “Amendments to the tables of maximum incremental reactivity values” (2010).
- 3) Kiriha et al., Rev. Sci. Instrum., 77, 94101–94109 (2006).
- 4) 小林修、東京大学工学部化学システム工学科 2015 年度卒業論文