

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		化学イオン化質量分析法による二次有機エアロゾル生成初期段階の粒子成分の実時間計測			
研究テーマ (欧文) AZ		Real-time measurement of components in forming secondary organic aerosol by chemical ionization mass spectrometry			
研究氏 代表者	カナ CC	姓)イノマタ	名)サトシ	研究期間 B	2012 ~ 2013 年
	漢字 CB	猪俣	敏	報告年度 YR	2014 年
	ローマ字 CZ	Inomata	Satoshi	研究機関名	独立行政法人国立環境研究所
研究代表者 CD 所属機関・職名		独立行政法人国立環境研究所 地球環境研究センター 地球大気化学研究室・主任研究員			
<p>概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)</p> <p>本研究は、揮発性有機化合物(VOC)からの二次有機エアロゾル(SOA)生成の初期段階を化学イオン化質量分析法で、その有機成分を実時間で計測する手法を開発するものである。実験は、1m³ のテフロンバックを用い、炭化水素とオゾンの反応で SOA を生成した。ガス状反応物・生成物の検出には、陽子移動反応質量分析計を用いた。粒子成分に関して、実時間での計測を行うため、コイル状テフロンチューブに試料ガスを流し(試料ガスの滞在時間は約 22 秒)、その部分を加熱し、粒子から気化した VOC を化学イオン化質量分析計で測定した。加熱部のチューブをガラス製のものも試みたが、酸化生成物がガラス表面に吸着される現象が見られたため、ガラス製ではなく、テフロン製のものを用いた。実験は同じ条件で 3 回繰り返し、「気相成分のみ」、「気相+粒子成分」、「粒子相成分のみ」のデータを取得した。「気相成分のみ」の測定は、バッグ内の試料ガスをテフロンフィルターを通して、質量分析装置に導入して分析した。「気相+粒子成分」の測定は、バッグ内の試料ガスを加熱されたコイル状テフロンチューブ内を流した後、質量分析装置に導入して分析した。「粒子相成分のみ」の測定は、バッグ内の試料ガスをカーボンデニューダーに通して、ガス状 VOC を除去したのち、カーボンデニューダーを通過した粒子を加熱されたコイル状テフロンチューブ内を流して気化させ、質量分析装置に導入して分析した。1回の実験の反応時間は、2~4 時間とした。</p> <p>反応系は、植物起源炭化水素のオゾン酸化反応について調べることにした。まずは、α-ピネンといったモノテルペン類のプロトタイプとなるシクロアルケンとオゾンの反応系について調べた。C₅-C₈ シクロアルケンのオゾン反応のガス相での反応生成物と、反応終了後、粒子をフィルター上に捕集して、粒子相に含まれる成分を定量した。それにより、ガス相-粒子相分配比を生成物ごとに求めた。C₅-C₈ シクロアルケンについて調べたが、粒子濃度が少なかった C₅(シクロペンテン)を除き、C₆-C₈ で同様の反応機構で生成する成分に関して、ほぼ同じガス相-粒子相分配比であることがわかった。シクロヘキセンの系で、ガス相、粒子相の実時間測定を行い、ガス相と粒子相でほぼ同じ時間変化を示す成分がある一方、ガス相と粒子相で異なる時間変化を示す成分もあった。前者は、ガス相と粒子相で平衡が成り立っていると考えられ、後者は、粒子相でのさらなる反応等によるものと考えられた。また、おおよそ「気相+粒子成分」=「気相成分のみ」+「粒子相成分のみ」の関係が成り立ったことから、粒子をほぼ気化できていると考えられ、実時間データで反応 2 時間時点でのガス相-粒子相分配比を求めてみたところ、フィルターに捕集した試料を分析した結果と、質量数 120 ぐらいまでは、ほぼ同程度の値が得られた。質量数 120 以上に関しては、フィルター分析のほうが、粒子の分配が大きい値を示し、実時間測定で 22 秒の加熱では十分に気化できていないことが示唆された。分子量の大きいものまでモニターする場合は、加熱時間をもっと長くする予定である。本結果は、論文投稿に向け準備中である。</p> <p>イソプレンとオゾンの反応系についても同様の実験を行った。気相反応生成物および粒子相生成物(フィルター捕集して分析)に関して、陽子移動反応質量分析計に加え、負イオン化化学イオン化質量分析計を用いて、分子種の帰属を行い、クリーギー中間体が含まれるオリゴマーや、粒子相の反応で生成したと思われるヘミアセタールやアルドール縮合反応生成物のオリゴマーの検出に成功した(Inomata et al. Atoms. Environ., 2014)。実時間測定も行い、上記オリゴマーの時間変化の様子を捉えることができた。本結果も、論文投稿に向け準備中である。</p> <p>本研究では、陽子移動反応質量分析計と負イオン化化学イオン化質量分析計で同時に実時間測定を行い、共通に検出できる生成物(酸やペロキサイド)の時間プロファイルの比較も行った。また、正イオン化に関して、H₃O⁺イオン化では酸化生成物はフラグメントを起こしやすいため、別のイオン化の開発を行った。例えば、カルボン酸(M)の場合、H₃O⁺イオン化では、[M+H]⁺の他、[M-OH]⁺が生成してしまうが、NO⁺イオン化では、[M+NO]⁺のみが生成する。今回は、NO⁺イオン化を可能にするところまで行った(Inomata et al., Chem. Lett., 2014)。</p>					
キーワード FA	二次有機エアロゾル	化学イオン化質量分析法	揮発性有機化合物	陽子移動反応質量分析計	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA						
研究機関番号 AC					シート番号						

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}	Analysis of secondary organic aerosols from ozonolysis of isoprene by proton transfer reaction mass spectrometry							
	著者名 ^{GA}	S. Inomata, et al.	雑誌名 ^{GC}	Atmospheric Environment					
	ページ ^{GF}	397~405	発行年 ^{GE}	2	0	1	4	巻号 ^{GD}	97
雑誌	論文標題 ^{GB}	Mass spectrometric detection of alkanes using NO ⁺ chemical ionization in proton-transfer-reaction <i>plus</i> switchable reagent ion mass spectrometry							
	著者名 ^{GA}	S. Inomata et al.	雑誌名 ^{GC}	Chemistry Letters					
	ページ ^{GF}	538~540	発行年 ^{GE}	2	0	1	4	巻号 ^{GD}	43(4)
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要^{EZ}

To understand the mechanism of formation of the secondary organic aerosols (SOAs), chemical ionization mass spectrometry (CIMS) was used to measure temporal variations of semi-volatile organic compounds (SVOCs) produced in both the gaseous and the aerosol phases and to estimate the gas-aerosol partitioning of each SVOC. The measurements were carried out using a pillow-shaped Teflon bag (bag volume 1 m³). Ozonolysis of cycloalkenes and isoprene was investigated in the present study. Ozone was produced by irradiation of air or O₂ with vacuum ultraviolet light from a low-pressure mercury lamp during the introduction of air into a bag. Then, the hydrocarbon was introduced into the bag to start the reaction. Gaseous products were monitored directly by CIMS. An in-line particulate filter was used to prevent particles from entering the instrument. To measure SVOCs in the aerosol phase, gaseous VOCs were removed using a carbon denuder. Then, the sample with aerosols only was flowed in a heated PFA coil tube with 90 °C and a residence time of about 22 sec, where the SVOCs in the aerosol phase are evaporated. In addition, the sample was directly flowed in the heated PFA coil tube. A sum of SVOCs in the gaseous and the aerosol phases were obtained. We carried out three experiments with the same initial conditions to obtain the data of “gas only”, “aerosol only”, and “gas + aerosol”. For the comparison, SOAs were collected on a filter and were then analyzed by CIMS. A proton-transfer-reaction mass spectrometer using H₃O⁺ as the reagent ion and a negative ion-chemical ionization mass spectrometer using SO₂Cl⁻ as the reagent ion were used. For some products, the temporal variation in the aerosol phase was similar to that in the gaseous phase, suggesting that an equilibrium between the gas and aerosol phases were completed for those products. For some products, the temporal variation in the aerosol phase was quite different from that in the gaseous phase, suggesting the reaction in the aerosol phase. We succeeded in measuring the temporal variations of hemiacetals, which are thought to be formed in the aerosol phase.