

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)	標準試料が不要な都市大気中のペルオキシアセチルナイトレート類の測定手法の確立		
研究テーマ (英文)	Establishment of an analytical method for peroxyacetyl nitrates in urban air that does not require standard preparation		
研究期間	2020年 ~ 2023 年		研究機関名 大阪市立環境科学研究センター
研究代表者	氏名	(漢字)	板野 泰之
		(カタカナ)	イタノ ヤスユキ
		(英文)	ITANO Yasuyuki
	所属機関・職名		大阪市立環境科学研究センター・研究主任
共同研究者 (1名をこえる場合は、別紙追加用紙へ)	氏名	(漢字)	藤森 啓一
		(カタカナ)	フジモリ ケイイチ
		(英文)	Fujimori Keiichi
	所属機関・職名		大阪工業大学工学部応用化学科・准教授

概要 (600字~800字程度にまとめてください。)

本研究では、大気中での揮発性有機化合物 (VOC) と窒素酸化物 (NO_x) の光化学反応によりオゾンとともに生成するペルオキシアシルナイトレート類 (PANs) の成分別定量法確立を目的とした。過酸化物質である PANs は、その合成に危険が伴ううえ常温でも容易に熱分解することから、分析用標準物質を得ることが困難である。本研究では、ガスクロマトグラフィの検出器として、窒素原子のモル数に対して直線的な感度を有する化学発光窒素検出器 (NCD) を用いた。また、質量スペクトルから成分の同定が可能であるガスクロマトグラフ-化学イオン化質量分析法で大気試料を分析することで、PANs 各成分の保持時間を決定した。これによって標準物質の調整を要しない PANs の分析方法を確立することが可能と考え、以下の検討を行った：

- ① NCD のセットアップと感度確認： 検出器として、当センターが所有する化学発光イオン検出器 (SCD) の改造を行った。 NO_2 の化学発光の検出が可能となるよう、光電子増倍管および光学フィルタを換装した。一酸化窒素、硝酸イソプロピル (IPN) など含窒素化合物の標準ガスを調整し、実際に検出可能であることを確認できた。高感度化を目指し、光電子増倍管の冷却、コンバーターにおける H_2 vs. O_2 供給圧力、GC インレットのスプリット比などを検討した。IPN を代理標準物質として検出下限を算出したところ、 0.42 ngN が得られた。容積 1 mL のルービンジェクタによる大気試料分析を想定すると、この値は 0.68 ppm (v/v) となる。実大気中の PANs は 1 ppb 以下であることから、実際の分析には大気試料の濃縮が必要であると判断した。
- ② 低温濃縮-GC-NCD による PANs 分析法の確立： 7200 低温濃縮装置 (Entech) に Flusin-T (ジーエルサイエンス) を充填した吸着管を作成して装着した。また、温度などのパラメータを調整し、 1500 mL の大気試料を濃縮・分析する条件を決定した。同条件にて IPN を代理標準物質として検出下限を算出したところ、 0.22 ppb となった。本手法を用いれば、実大気濃度レベルの PANs の検出が可能であると判断された。
- ③ PANs の保持時間の確認と大気観測： 過去に実大気中 PANs の報告例がある負イオン化学イオン化質量分析器を用い、上記と同じ濃縮・分離条件を用いて大気試料の分析を行った。過去の報告により PANs において特徴的に検出されることが知られている m/z 46 および 62 のイオンに着目し、ピークを探索したところ、ペルオキシアセチルナイトレート (PAN) の他 2 種の PANs と同定されるピークが検出された。確認のため、分析系の一部を 150°C に加熱して同様の分析を行ったところ、前述のピークが消滅したことから熱分解性が確認され、目的の PANs のピークであると判断し、保持時間を決定した。検出器を NCD に戻し、約 1 時間ごとに大気試料の連続測定を実施したところ、PAN 以外の PANs は検出できなかった。PAN は 0.1 から 0.45 ppb であり、 O_3 と同様の変動が認められた一方、多くの測定値が定量下限値を下回っており、定量性には課題が残されると判断された。

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	論文課題	Evaluation of the effect of Global Sulfur Cap 2020 on a Japanese inland sea area				
	著者名	Tauchi, M. Itano, Y. et al.	雑誌名	Case Studies on Transport Policy		
	ページ	785~794	発行年	2 0 2 2	巻号	10 巻 2 号
雑誌	論文課題					
	著者名		雑誌名			
	ページ	~	発行年		巻号	
雑誌	論文課題					
	著者名		雑誌名			
	ページ	~	発行年		巻号	
図書	書名					
	著者名					
	出版社		発行年		総ページ	
図書	書名					
	著者名					
	出版社		発行年		総ページ	

英文抄録（100語～200語程度にまとめてください。）

An analytical method for atmospheric peroxyacyl nitrates (PANs) was established. Generally, synthesizing and treating of PANs analytical standards are difficult because of their explosive nature and thermal instability. In this study we utilized the nitrogen chemiluminescence detector (NCD) coupled with a gas chromatograph (GC) for the analysis to enable calibration with a stable N-containing analytical standard. Besides, the retention time of each PANs species was determined by analyzing air samples with GC-negative ion chemical ionization mass spectrometer. With cryo-preconcentration technique, peroxyacetyl nitrate (PAN) was satisfactorily measured with 0.1 - 0.45 ppbv levels in Osaka City, Japan. PAN seemed correlated with O₃, which supported the validity of the analysis. However, most of the data were under quantification limit (0.71 ppbv). More sensitivity is required to apply this method for further robust measurements.

共同研究者	氏名	(漢字)	和田 龍一
		(カタカナ)	ワダ リュウイチ
		(英文)	WADA Ryuichi
	所属機関・職名		帝京科学大学生命環境学部・教授
	氏名	(漢字)	
		(カタカナ)	
		(英文)	
	所属機関・職名		
	氏名	(漢字)	
		(カタカナ)	
		(英文)	
	所属機関・職名		
	氏名	(漢字)	
		(カタカナ)	
		(英文)	
	所属機関・職名		
	氏名	(漢字)	
		(カタカナ)	
		(英文)	
	所属機関・職名		
	氏名	(漢字)	
		(カタカナ)	
		(英文)	
	所属機関・職名		
氏名	(漢字)		
	(カタカナ)		
	(英文)		
所属機関・職名			
氏名	(漢字)		
	(カタカナ)		
	(英文)		
所属機関・職名			
氏名	(漢字)		
	(カタカナ)		
	(英文)		
所属機関・職名			