

大気化学研究会ニュースレター - No. 18 -

WINTER 2008

The Japan Society of Atmospheric Chemistry (JSAC)

大気化学研究会からのお知らせ

日本地球惑星科学連合 2008 年大会の案内
第 20 回大気化学研究会運営委員会報告
大気化学研究会会員総会議事録
第 13 回大気化学討論会の開催報告
大気化学研究会奨励賞:2007 年度選考結果
大気化学研究会奨励賞を受賞して

会員からのお知らせ・報告

大気環境観測衛星の実現に向けて
2008 年に開催予定の大気化学関連国際会議のお知らせ

若手研究ショートレビュー

質量分析法を用いた大気中揮発性有機化合物の計測装置



名古屋大学で開催された大気化学討論会では、2 日半にわたって活発な議論が行われました(詳細は第 3 面)

大気化学研究会からのお知らせ

日本地球惑星科学連合 2008 年大会 「大気化学」セッションのお知らせ

大気化学セッションコンビーナー: 町田敏暢(代表)、金谷有剛、谷本浩志、
持田陸宏、齋藤尚子



大気化学研究会では2007年度より、1)地球惑星科学分野全体に開かれた形で集会を実施すること、2)正式な「学会」の場での発表を可能とすること、3)他分野との交流を促進することを目的として、地球惑星科学連合大会において「大気化学」セッションを開催することになりました。2007年大会の「大気化学」セッションには口頭・ポスター発表合わせて71件の申込をいただき、関連する「成層圏過程とその気候影響の新展開(SPARC)」セッションと合わせるとこれまでの研究集会(討論会・シンポジウム)とほぼ同じ規模の参加者を得ることができました。

2008年の地球惑星科学連合大会でも「大気化学」がレギュラーセッションとして、「SPARC」がスペシャルセッションとして採択され、右記の通り開催されることになりました。2008年大会においても今年と同程度またはそれ以上の規模での開催を目指したいと思います。

本ニュースレターが発行される時点では既に投稿受付が開始されているはずですが、「大気化学」・「SPARC」セッションを盛り上げるためにも多くの投稿をお願い致します。特に各セッションへの時間配分は口頭発表へ

の申込件数に応じて決定されますので、積極的に口頭発表としての投稿をお考えください。

記

日本地球惑星科学連合2008年大会

<http://www.jpogu.org/meeting/index.htm>

日程:2008年5月25日~30日(うち、大気化学セッションは2日程度)

会場:幕張メッセ(<http://www.jpogu.org/meeting/access.html>)

投稿・参加登録:連合大会ホームページよりオンライン投稿・登録

2008年1月10日、投稿・事前参加登録受付開始

2008年2月1日、投稿早期締切

2008年2月7日、投稿締切

2008年4月11日、事前参加登録締切

※ 上記のロゴはJPGU事務局の許可を得て掲載しております。

第 20 回大気化学研究会運営委員会報告

日時: 2007年11月27日(火) 18:30 - 21:30

場所: 名古屋大学野依記念館1階会議室(大気化学討論会会場建物内)

出席者: 中澤、金谷、河村、植松、青木、竹川、町田、白井、持田、齋藤、松見

議事内容:

1)事務局より会員・会計報告

19年度会員(平成19年11月15日現在)

一般 162 人(新規 11人 更新 151人)

学生 43 人(新規 12人 更新 31人)

計 205 人(新規 23人 更新 182人)

参考

18年度会員

一般 181 人(新規 15人 更新166人)

学生 56 人(新規 14人 更新 42人)

計 237 人(新規 29人 更新208人)

17年度会員

一般 186 人(新規 28人 更新158人)

学生 56 人(新規 25人 更新 31人)

計 242 人(新規 53人 更新189人)

《会計状況》

平成18年度に奨励賞のメダル作成の初期費用・選考委員会旅費などが例年より余計に支出としてあったが、その後は会員の会費で運営できている。

2)奨励賞について

奨励賞選考委員より今後の検討課題について報告があり討議した。議論の結果、下記の点を確認した。

・推薦者を増やす努力をする。

・選考委員の選任にあたって分野のバランスに配慮する。

・選考の主担当は運営委員にすることで外部から選考委員を選ぶことを今後考える。

・受賞資格の年齢が37歳と少し高く、また学生などが受賞しにくい可能性がある。しかし、頻繁に資格を変えることは問題であり、当面はこのままとする。

3)日本地球惑星科学連合同大会について(2008年5月開催)

連合同大会コンピーナーは、大気化学セッションのコンピーナー(町田、持田、斉藤、谷本の各委員)に金谷委員を加えて構成される。代表コンピーナーは町田委員が務める。金谷委員より大気化学セッションおよび会場の申請状況の説明があった。

4)日本学術会議GAC小委員会データベースWGについて

金谷委員より、現在作成を進めている大気化学データベースについて説明があった。

5)次回の大気化学討論会の開催場所と世話役について

討議によりいくつかの候補が出され、検討することになった。

6)ニュースレター2008年冬号

白井委員より作成上状況の説明があった。

7)IGACへの財政的支援(途上国委員の会合出席補助など)

IGACの委員である近藤会員からの提起で、標記課題の議論を行った。引き続き検討することにした。

8)研究会の学会化について

引き続き調査検討を進めることにした。

9)その他

企業からの討論会・シンポジウムの資料請求に関して議論した。当面は担当者に会員になってもらうことを条件に対応し、今後、法人会員について検討することにした。

大気化学研究会会員総会議事録

日時: 2007年11月28日(水)17:30-18:30

場所:名古屋大学野依記念館(大気化学討論会会場)

議事内容:

1)大気化学研究会奨励賞の授与

金谷有剛会員(海洋研究開発機構・地球フロンティア)に第3回奨励賞が授与された。

2)会長挨拶(中澤会長)

3)会員・会計報告(松見委員)

平成19年度の会員数および会計状況について説明があった。

4)地球惑星連合同大会の大気化学セッション(金谷委員)

大気化学セッションの概要と参加申し込みについて説明があった。

5)対流圏衛星の検討委員会(秋元・北会員)

これまでの活動状況および今後の予定について説明があった。

第13回大気化学討論会の開催報告

実行委員会委員長 神沢 博(名古屋大学大学院環境学研究科)

2007年11月27-29日の2日半にわたって、名古屋大学東山キャンパスの野依記念学術交流館で、第13回大気化学討論会が開催されました。本年度より、大気化学研究会が主催する研究集会是、春の地球惑星科学連合同大会の大気化学セッションと秋の大気化学討論会の2回になりました。また、本討論会は、名古屋大学太陽地球環境研究所との共催で開催されました(その意味で、従来、正月前後に行われてきた大気化学研究会の衣替えという側面もあります)。このように、新しい方針に沿って開かれた初めての討論会でした。参加者数は、152名(一般91名、学生61名)でした。発表件数は、口頭が39件、ポスターが67件の計106件でした。第2日の懇親会の参加者数は、96名(一般62名、学生34名)でした。第1日には、懇親を深める機会を増やすため、ポスター会場でビールとつまみのナイトセッションを催しました。

口頭発表のセッション名は、「成層圏・圏界面」、「対流圏・成層圏オゾン」、「長寿命気体」、「研究プロジェクト」、「VOCs」、「窒素酸化物・ラジカル」、「エアロゾルの分布・輸送」、「エアロゾルの特性・生成過程」でした。ポスター発表でも同様のテーマでの発表が行われました。また、第2日の午後には、「地球システム科学における大気化学分野の役割を考える」と題した特別セッション(コンピーナー:須藤健悟、招待講演:河宮未知生、井上元、安成哲三の諸氏)が行われました。引き続き、奨励賞受賞講演(金谷有剛氏)、大気化学研究会会員総会が行われました。

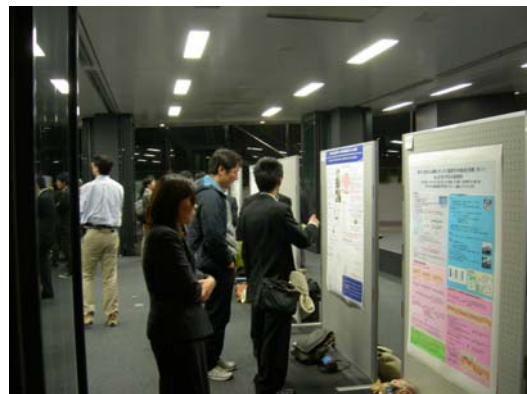
積極的な申し込み・参加、プログラム委員の適切なプログラム作成に、今回の討論会にぴったりの会場が相まって、会場での充実した質疑・討論が行われ、また、懇親会、ナイトセッション等で情報交換が行われ、実りある会となったのではないかと思います。

会議の運営に際し協力いただいた実行委員会委員の井上元(懇親会
司会)、柴田隆(口頭発表会場)、長田和雄(ポスター会場)、須藤健悟
(ホームページ)、永尾一平(懇親会、ナイトセッション)、持田陸宏(プログ

ラム)、大気化学研究会事務局の松見豊(受付)の諸氏(括弧内は主担
当)、さらには、4名の秘書の方々に感謝いたします。



特別セッションの総合討論の様子



ポスター発表会場の様子

大気化学研究会奨励賞:2007 年度選考結果

受賞者: 金谷有剛(独立行政法人海洋研究開発機構・地球環境フロン
ティア研究センター・主任研究員)

受賞研究課題: 都市及び海洋大気中における OH、HO₂ ラジカル測定に
よる光化学反応過程の解明と理論の検証

受賞理由:

フリーラジカルは、高い反応性を持つことから大気中の様々な化学反
応に関与する。特に、OH、HO₂ラジカルは、対流圏大気中で光化学的に
生成され、オゾンの生成・消滅に深く関わるとともに、メタンなど大気成分
の寿命を決定する重要な酸化剤である。これらのラジカルは、気相だけ
ではなく、エアロゾル相・水相で起こる様々な化学反応にも関わり、対流
圏の物質循環に重要な役割を果たしていると考えられている。しかし、そ
の高い反応性ゆえに濃度は低く、実大気におけるこれらラジカルの直接
測定はこれまで容易でなかった。

金谷有剛会員は、レーザー誘起蛍光法を用いた対流圏OH、HO₂ラジ
カル測定装置の開発をおこない、大気中OHの検出下限数密度として 2×10^5 radicals cm⁻³を達成した。この性能は、同様の原理により実大気
中OH測定を実現している米・独・英のグループと同程度か、それらを上回
るレベルにある。

金谷会員はこの世界最高レベルの測定装置を用いて、東京における
冬季・夏季の大気観測に参加し、OH、HO₂濃度の測定を行うと共に、そ
の結果を非メタン炭化水素の観測データに基づくモデル計算と比較し、対
流圏光化学反応の核であるOH、HO₂ラジカルの連鎖反応理論の検証を
行った。その結果、同氏はNO濃度が高いときにモデル計算によるHO₂濃
度が過小評価されることを見だし、両者の反応速度で決まるオゾン生

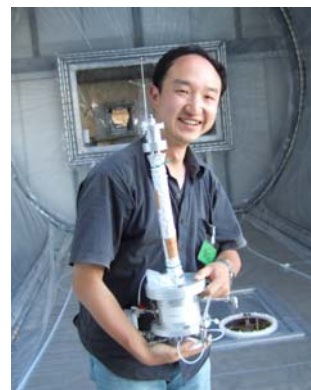
成速度が過小評価されている可能性を指摘した。その原因として、
HO₂+NO₂の反応で生成しHO₂に比べ100倍の濃度で存在すると思われる
リザーバー物質、すなわちHO₂NO₂の反応過程に未知反応が存在することな
どを指摘した。この結果は、都市大気中の光化学オゾン生成に関する
NO_x-Limit、VOC-limitの領域が従来考えられてきたものと異なる可能性
を指摘しており、オキシダント対策戦略の議論に新たな一石を投じたもの
である。すなわち、既存の理論に基づくモデルではVOC-limitであるはず
の大気が、実際にはNO_x-limitである可能性が示された。こうした成果は、
HO₂ラジカルの実測によってはじめて可能となったものであり、都市大気
光化学反応過程の議論にブレークスルーをもたらすものであると高く評価
される。

金谷会員は、隠岐、沖縄、利尻の清浄な海洋性大気中において実施し
た、OH、HO₂ラジカル濃度の実測値と、現在最善と思われる対流圏光化
学反応機構を組み込んだ理論に基づく計算値との間には、2倍近い有意
な差がしばしば見られることを発見し、海洋大気中においても未知なる反
応過程が存在する可能性を指摘した。未知過程として、同会員はHO₂ラ
ジカルのエアロゾル表面への取り込みなどの可能性を検討し、特に、利尻
島での観測からは、海洋生態系(主に藻類)が大気中に放出するヨウ素
化合物から生成するOラジカルがHO₂と反応し、OHラジカルを過剰に生成
しているとの仮説を初めて提唱した。近年、アイルランドで行われたOH、
HO₂、IOラジカル同時観測によってこの仮説は検証されつつある。

以上のように、金谷有剛会員の研究は、国内外における大気化学の分
野で高い評価を受けている。よって、同会員の研究業績は、大気化学研
究会奨励賞に値するものと認められた。

大気化学研究会奨励賞を受賞して

金谷 有剛
海洋研究開発機構 地球環境フロンティア研究センター



大気化学研究会奨励賞を頂き有難うございます。「都市及び海洋大気中における OH、HO₂ ラジカル測定による光化学反応過程の解明と理論の検証」は、1995 年から東大先端研・秋元研の修士学生として「レーザー誘起蛍光法を用いた HOx ラジカル測定装置の開発」を始め、地球フロンティアへ移った後も、装置改良と観測研究を継続した中で得られた一連の成果です。このような息の長い研究を行う機会を与えて下さった秋元先生に感謝致します。

OH ラジカルは大気中で最も重要な酸化剤で、多くの人為・自然起源の微量成分濃度を調整しています。それに比べ HO₂ ラジカルはマイナーな存在ですが、OH のリザーバーとして重要な成分で、NO や炭化水素濃度の変動しても、OH 濃度を極力一定に保つ役割を果たしています。両ラジカルは、メタンの消失・光化学的オゾン生成等を通じて、気候変動・地域～半球規模汚染に関わっています。そのためこれらの現象をモデルで表現するには、ラジカルの生成・相互変換・消失過程の正しい理解が求められます。

しかしながらこれらのラジカルの大気中濃度は超微量であり寿命も短いため、1969 年には対流圏での重要性が指摘されていたにも関わらず、確かな測定はなかなか実現されませんでした。先端研での開発当初でも、 $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ (第二回大気化学討論会、定山溪、1996 年) 程度の検出下限しか得られず私も途方に暮れました。それでもレーザーの高繰り返し化、光検出器の低ノイズ化などの地道な改良を続け、 $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ (第九回同討論会、伊香保、2003 年) を達成できました。世界では OH 濃度測定を実現しているグループが 8 程度ありますが、その仲間に入ることができ、嬉しく思っています。

開発された装置は、ドイツでの相互比較(写真)を除くと、日本の離島(隠岐・沖縄・利尻)、東京都心にて OH、HO₂ の集中観測を行うのに用いました。その際には、観測主宰者や共同研究者のご協力のもと、O₃、CO、NO_x、NMHCs、OVOC や J 値も同時に測定されました。他成分のデータは光化学ボックスモデルに入力し、対流圏化学反応機構に基づいて OH、HO₂ 濃度を計算します。これを直接測定値と比較することにより、現在の化学反応機構の理解が正しいかどうか、テストすることができます。

実測と計算の相違では、(1)高濃度の NO 存在下で HO₂ 測定値が過大となる(特に東京の冬)、(2)沿岸域で日中に HO₂ 測定値が過小となる、の二点が顕著でした。(1)では、HO₂ 濃度は実測・計算値ともに NO 濃度の増加とともに減少しますが、その割合は実測値の方が弱く、その結果、光化学的オゾン生成の重要な項である HO₂+NO の反応速度をモデルが過小評価することがわかりました。この傾向は、ニューヨークでの観測からも指摘されており、共通の理由があるのかもしれませんが。特に低温・高 NO₂ 濃度条件下で濃度が高いと考えられる HO₂NO₂ に重要な未知反応がある可能性、NO 濃度に比例する未知の HOx 生成経路が存在する可能性が指摘されました。さらに、この HO₂ の NO に対する減少度の微妙な違いが、オゾン生成レジームの議論に重要であることを明らかにしました。モデルでの HO₂ 挙動に頼れば、東京の冬季に観測された NO_x、VOC 濃度領域ではオゾン生成速度が NO 濃度に対し負の依存性を示す VOC-limited の状況であると考えられますが、実測の HO₂ の振る舞いに従えば、NO 濃度に対し逆に正の依存性を示す NO_x-limited と推察されるのです。こうした考

察は、都市でのオゾン生成を抑制するには NO_x と VOC のどちらを低減したらよいかという政策の議論にも欠かせませんが、今後は、モデルでのラジカルの挙動を信じてきた従来の議論を見直す必要があります。

一方、(2)は、利尻、隠岐、Cape Grim、Mace Head において共通して報告されているものであり、HO₂ の未知消失過程として、エアロゾル粒子上不均一反応による消失、ハロゲン化学の関与、HO₂ 水錯体の反応を検討しました。現在我々は、不均一反応について詳細に検証実験を行っているところです。

面白いことに、HO₂ と比べ OH は実測と計算値に近い傾向がありました。しかしながら、信頼性の高い温暖化予測のためにはまだ不安要素が残っています。今後は、指摘された仮説の検証を進め、より確かな反応機構を確立していくべきでしょう。また、本研究で得られた技術に立脚した研究の新展開として、たとえば HO₂ 長期モニタリングなどもありえると考えています。さらに一般論として、リスクは大きいのですが、「しばらく論文がでなくても大きなステップに挑戦する研究」にも取り組む必要性を感じます。こうした課題に取り組むには、私一人では力不足な場合も多いので、ぜひ皆様と協力していけたらと思っています。

参考文献

- Kanaya, Y. et al., "Urban photochemistry in central Tokyo: 2. Rates and regimes of oxidant (O₃ + NO₂) production", *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2007JD008671, in press (2007)
- Kanaya, Y., et al., "Urban photochemistry in central Tokyo: 1. Observed and modeled OH and HO₂ radical concentrations during the winter and summer of 2004", *J. Geophys. Res.*, 112, D21312, doi:10.1029/2007JD008670 (2007).
- Kanaya, Y., et al., "Chemistry of OH and HO₂ radicals observed at Rishiri Island, Japan, in September 2003: Missing daytime sink of HO₂ and positive nighttime correlations with monoterpenes", *J. Geophys. Res.*, 112, D11308, doi:10.1029/2006JD007987 (2007).
- Kanaya, Y. and H. Akimoto, "Gating a channel photomultiplier using a fast high voltage switch: Reduction of afterpulse rates in a laser-induced fluorescence instrument for measurement of atmospheric OH radical concentrations", *Appl. Opt.*, 45, 1254–1259 (2006).
- Kanaya, Y., and H. Akimoto, "Direct measurements of HOx radicals in the marine boundary layer: Testing current tropospheric chemistry mechanism", *The Chemical Record*, 2, 199–211 (2002).

※ 写真: ドイツ・ユーリッヒ研究所の屋外チャンバー内にて

大気環境観測衛星の実現に向けて

秋元 肇 (海洋研究開発機構)、北 和之 (茨城大学)、笠井康子 (情報通信研究機構)

わが国ではこれまでに対流圏大気化学成分を対象とした衛星センサーは一度も打ち上げられたことが無いばかりか、JAXAの今後約10年にわたる「地球観測衛星開発計画」の中にもその片鱗すら見えない。この状況はGOME, SCIAMACHY, OMI, GOME-2が次々と打ち上げられている欧米と余りにも大きな格差であり、このままではこれまでがんばってきたわが国の大気化学研究の将来が憂慮される。対流圏大気組成変動は、地球環境変動の最大の要因の一つであるにもかかわらず、わが国の衛星開発に携わる意志決定者のこの面に関する感度は鈍く、黙って待っていれば対流圏化学衛星がいつか実現する状況にはない。

そこでこの事態を何とか打開すべく、昨年度大気化学研究会の下に「大気環境観測衛星検討会」(当初は「対流圏化学衛星検討会」)を立ちあげ、大気化学コミュニティとしてその実現に向けた最大限の努力をしてみようということになった。現在の検討会委員は秋元(委員長)、入江、笠井、金谷、北、小池、近藤、中澤、林田の9名である。これまでの活動として、何度かの検討会会合の開催、パンフレット「大気環境観測衛星の実

現に向けて」の作成、JAXAの状況の把握、他省庁への働きかけなどを行ってきた。こうした活動の中からJAXAにおいて次期新規衛星として静止衛星が検討課題に挙がっており、その中で我々の目指すセンサーの搭載も可能性があり得ることが見えてきた。

これを受けて、本検討会としては、当面静止衛星を対象を絞ったサイエンスプランの作成を目指すこととし、今年度本検討会の下に、フィージビリティ研究ワーキンググループとして、サイエンス要求検討チーム(主査:北)、シミュレーション・感度解析研究チーム(主査:笠井)の二つの検討チームを立ち上げた。現在の予定では、今年度、来年度の2年間をかけて、サイエンスプランを作成することを計画しており、今年度はとりあえずそのversion 0の作成を目指している。

このサイエンスプランの検討については、近い将来、大気化学研究会の会員にもWEB等で見られるようにし、会員からの意見を取り入れていきたいと考えている。

2008年に開催予定の大気化学関連国際会議のお知らせ

本年、大気化学に係る以下の主要な国際会議が開催されます。いずれも4年に一度の開催なので、奮ってご参加下さい

Quadrennial Ozone Symposium 2008

日時:2008年6月29日~7月5日

場所:Tromsø, Norway

要旨提出締切:1月25日 参加登録締切:3月1日

会議P:<http://www.qos2008.no/>

オゾンシンポジウムの歴史は1929年にパリで開かれた"Conference on Atmospheric Ozone"に遡ります。つまり、ドブソンの時代から続く由緒あるシンポジウムです。トピックスは、オゾン層破壊に関する観測、プロセス研究、モデリング、紫外線から対流圏オゾンにわたり広範囲に設定されており、正に4年に1度の「オゾン研究者のオリンピック」の内容になっています。開催時期のトロムソはほとんど夜の無い状況になりますので、寝(食は?)を忘れたディスカッションが楽しめそうです。オゾン関係研究者は是非参加してください。(中根英昭)

4th SPARC general Assembly

日時:2008年8月31日~9月5日

場所:Bologna, Italy

要旨提出・参加登録の締切は以下のURL参照

<http://www.cmcc.it:8080/web/public/sparc-ga2008>

SPARC(Stratospheric Processes And their Role in Climate)は世界気候研究計画(World Climate Research Programme:WCRP)の下のプログラムの一つで、成層圏オゾンをめぐる物理・化学・放射過程の気候影響に関する国際研究プロジェクトです。今回のSPARC全体会議では、一日目

のオープニングセッションでノーベル平和賞を受賞したPCCの第一パネル共同議長であるSusan Solomon博士の記念講演を皮切りに、主だった研究者の招待講演が準備されています。また、翌週フランスで開催されるIGAC会議との連携が考慮されており、両者のcross-cutting programであるAC&CセッションがSPARC最終日の金曜に予定されています。大気化学の気候影響に関心のある人はSPARC-IGACの両方の会議に参加されることを強く推奨します。(林田佐智子)

10th IGAC 2008 Conference

日時:2008年9月7日~9月12日

場所:Annecy-le-Vieux, France

要旨提出締切:3月31日 参加登録締切:8月31日

<http://www.igacfrance2008.fr/IGAC08.html>

IGAC(International Global Atmospheric Chemistry)国際会議は、世界中の大気化学者が集まり、大気組成の自然変動と人為的変動、それらが地球変動に及ぼす影響について包括的な議論を交わす場として重要な役目を果たしてきました。今回の会議のテーマ"Bridging the Scales in Atmospheric Chemistry"は、地球というシステムの中で、様々なスケールを持った大気化学に関連する現象が、相互にどのように影響し合っているかを明らかにすることを目的としています。日本からは、近藤がMega-cities: Asiaの成果を含むセッションの議長を務めることになっています。他のセッションでも、日本の大気化学コミュニティからの積極的な参加が期待されます。皆様、是非ご参加下さい。(近藤豊)

若手研究ショートレビュー

質量分析法を用いた大気中揮発性有機化合物の計測装置

菅野 望 (東京大学環境安全研究センター)

対流圏大気中の揮発性有機化合物(VOCs)は光化学オキシダントや二次有機粒子の生成に大きく関わっており、その組成や濃度の傾向を把

握することは対流圏大気化学を理解する上で重要である。VOCs計測の難しさの一つに対象物質の多様性が挙げられる。そのためVOCsの計測

ではキャニスターサンプリング法が用いられることが多い。この手法ではキャニスターに大気を捕集し、GC-FID や GC-MS による分析を行うため、細かい時間間隔で計測することは困難である。大気中 VOCs のリアルタイム計測手法として、近年ソフトイオン化質量分析法が注目されている。質量分析計を特徴付ける要素として「イオン化法」、「質量選別法」、「検出器」が挙げられるが、今回は特に大気中 VOCs のリアルタイム計測に適したイオン化法、質量選別法を紹介する。

質量分析法の一般的なイオン化法として、電子衝撃イオン化(EI)がある。70 eV 程度のエネルギーではイオン化効率が高く安定することから、質量スペクトルなどのデータベースが充実している(NIST Mass Spec Data Center 2005)。しかし VOCs のイオン化エネルギーは一般に $8 \cdot 11$ eV 程度であるため、イオン化した VOCs は余剰エネルギーにより解離する。本稿で対象とするようなリアルタイム計測では多成分の VOCs を直接分析することが求められるため、イオン化の余剰エネルギーを低く抑えるイオン化(ソフトイオン化)が望まれる。気体試料のソフトイオン化法の例としては化学イオン化(CI)法や光イオン化(PI)法が挙げられる。

CI 法は、放電などにより比較的濃度の高い「試薬ガス」をイオン化し、生成した「反応イオン」と測定対象物質のイオン分子反応により測定対象物質を「生成イオン」へイオン化する方法である。利用するイオン分子反応によっては分子量関連イオン(測定物質の分子量情報を表すイオン)の質量が元の中性分子の質量と一致するとは限らないが、イオン化の余剰エネルギーを反応熱程度に抑えることが可能となる。大気計測に用いられる CI 法として大気圧化学イオン化(APCI)法(Jost et al. 2003)と陽子移動反応(PTR)法(Lindinger et al. 1998)がある。APCI 法では、イオン化効率を大きくするためにイオン化領域を大気圧程度とする。大気を導入したイオン化室の針電極に高電圧を印加すると、コロナ放電により N_2 や O_2 がイオン化され、様々なイオン分子反応を経て正イオンとして主に $H_3O^+(H_2O)_n$ が、負イオンとして O_2^- , CO_3^- , HCO_3^- 及びそれらの水和クラスターなどが生成する。これらのイオンと VOCs とのイオン分子反応により VOCs をイオン化する。生成したイオンには多数の H_2O が付加しているが、質量分析部の手前に設置されたデクラスターチャンパーにおける衝突誘起解離反応によりクラスターを分解する。APCI 法の長所として特別な試薬ガスを必要としないこと、短所として反応イオンに様々な水和数のクラスターが含まれるため、検出感度が湿度依存を持つことが挙げられる。PTR 法はイオン分子反応として陽子移動反応($RH^+ + M \rightarrow R + MH^+$)を利用する CI 法であり、分子量関連イオンは MH^+ となる。一般的な PTR 法では H_2O を放電して得られる H_3O^+ を反応イオンとする。APCI 法と異なり、PTR 法ではイオン源にて試薬ガス(H_2O)をイオン化した後、反応部にて測定対象物質との陽子移動反応を行う。それぞれの領域での圧力と電場を制御することにより、水和クラスターの生成を抑制する。

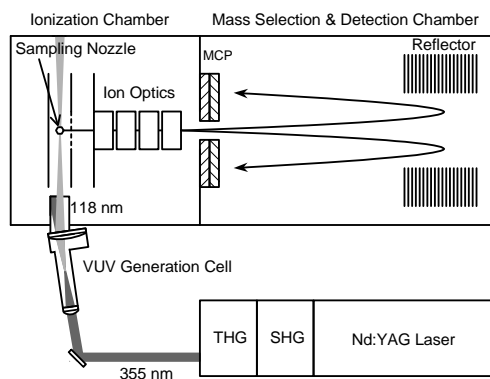
PI 法は光イオン化反応により測定対象物質を直接イオン化する手法であり、分子量関連イオンが M^+ となる。PI 法は一光子イオン化(SPI)法(Kanno and Tonokura 2007, and Mülhberger et al. 2004)と多光子イオン化(MPI)法(Mülhberger et al. 2004)に分けられる。SPI 法は一光子により測定対象物質をイオン状態へ励起する方法であり、検出感度はイオン化断面積により整理される(Kanno and Tonokura 2007)。イオン化に必要なエネルギーを一光子で供給するためには真空紫外光を用いる必要があり、光源として希ガスランプや紫外レーザーからの非線形波長変換が用いられる。MPI 法はレーザーによる高強度の光照射により、測定対象物質に同時に多数の光子を吸収させることによりイオン状態へ励起する手法である。特にイオン化の中間状態を測定対象物質の電子励起状態と共鳴させる共鳴多光子イオン化(REMPI)法が用いられることが多い(Mülhberger et al. 2004)。REMPI 法に比べ非共鳴 MPI 法のイオン化効率は無視できるほど小さいため異性体を区別した選択的なイオン化が可能となるが、波長可変のレーザーが必要となる。

大気測定で用いられる質量選別法には四重極型(QMS)、飛行時間型(TOFMS)が挙げられる。QMS は四本の電極柱からなり、対向する電極にそれぞれ $\pm(U + V \cos \omega t)$ の直流電圧 U と交流電圧 V を印加させる。測定イオンが高周波電場により振動する際に、特定の m/z を持ったイオンのみの振幅が安定したまま検出器へ到達する。小型・軽量であり、磁場を用いる質量選別法に比べ m/z の高速スキャンが可能であるという利点があるが、 m/z が大きくなると感度が落ちるという欠点もある。TOFMS は測定イオンを一定電場で加速した際に、検出器へ到達する飛行時間が m/z の平方根に比例することを利用した質量選別法である。長所としてイオンの透過率が高いこと、一度の測定で質量スペクトル全体が得られることが挙げられる。短所として初期運動エネルギー分布により質量分解能が低下することなどが挙げられるが、静電ミラー(リフレクトロン)などの利用により改善される。

イオン化法と質量選別法の組合せは多数考えられるが、相性の良い組合せを選択することが重要である。QMS は特定の m/z のイオンを連続的に取り出すことができるため、CI 法やランプを用いた PI 法などの連続的なイオン化源と併用されることが多い。一方 TOFMS は飛行開始時間を規定する必要があるため、パルスレーザーによる PI 法といったパルスのイオン化源と併用されることが多い。

最後に実際の計測装置の例として、私の所属する研究室で開発中の真空紫外-光子イオン化飛行時間型質量分析計(VUV-SPI-TOFMS)を紹介する(図)。イオン化法としては 10.5 eV (118 nm) SPI 法を、質量選別法はリフレクトロン型 TOFMS を採用している。10.5 eV の光は波長 118 nm であり、Nd:YAG レーザーの第三高調波(355 nm)からの、Xe を非線形光学媒体とした第三高調波発生法により得られる。質量分解能は $m/z = 112$ において 800 であり、芳香族化合物の検出下限は 1 分積算で数 ppbv である。10 分積算で大気中のトルエン等の検出に成功している。

本レビューで紹介した VUV-SPI-TOFMS の開発は、独立行政法人科学技術振興機構(JST)先端計測分析技術・機器開発事業「光イオン化質量分析法による微粒子・微量成分計測」の一環として行われました。



参考文献

- NIST Mass Spec Data Center, S.E. Stein, director, "Mass Spectra" in NIST Chemistry Webbook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, June 2005, NIST, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).
- Jost, C., D. Sprung, T. Kenntner and T. Reiner, Int. J. Mass Spectrom. 223-224, 771-782, 2003.
- Kanno, N., and K. Tonokura, Appl. Spectrosc. 61, 896-902, 2007.
- Lindinger, W., A. Hansel and A. Jordan, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 173, 191-241, 1998.
- Mülhberger, F., K. Hafner, S. Kaesdorf, T. Ferge and Zimmermann, Anal. Chem. 76, 6753-6764, 2004.

発行：大気化学研究会ニューズレター編集委員会(白井知子、高橋けんし、竹川暢之)
 連絡先：〒464-8601 名古屋市千種区不老町 名古屋大学太陽地球環境研究所 松見研究室気付 大気化学研究会事務局
 電話：052-747-6414、ファックス：052-789-5787、電子メール：taikiken@stelab.nagoya-u.ac.jp
 ホームページ：<http://www.stelab.nagoya-u.ac.jp/ste-www1/div1/taikiken/>