

イオン検出法を用いた対流圏ハロゲンラジカル測定装置の開発

Development of an instrument for measurement of tropospheric halogen radicals by use of the ion-assisted detection technique

代表研究者 東京大学先端科学技術研究センター助手 廣川 淳

Research Associate, Research Center for Advanced Science and Technology,
the University of Tokyo
Jun HIROKAWA

A new instrument for measurement of tropospheric halogen species was constructed. This instrument consists of three regions: atmospheric pressure ionization, differential pumping, and mass analysis regions. Atmospheric trace species were ionized by a corona discharge ion source under the atmospheric pressure condition, introduced into a high vacuum region, and mass-analyzed by a quadrupole mass spectrometer. Preliminary results were obtained when ambient air and standard gas for Cl_2 were injected into the instrument. These results showed that it was necessary to improve the instrument to obtain higher selectivity for the atmospheric halogen species. For this purpose, an ion flow tube was inserted between the ionization and the differential pumping regions so that appropriate reagent ions produced in the ion source were allowed to react with atmospheric halogen molecules to produce secondary ions selectively in the flow tube.

研究目的

近年、対流圏化学反応において、塩素、臭素など無機ハロゲン化合物の関与が指摘されている。特に、ハロゲン原子および一酸化ハロゲンラジカルの中には、炭化水素、オゾンなどの大気微量成分と非常に高い反応性を示すものがあり、低濃度でも存在すれば、種々の大気微量成分の対流圏大気における寿命に少なからず影響を与える可能性がある。これらハロゲン種の関与は、いくつかの大気観測結果からも示唆されている。北極域において春期に観測された地表オゾン濃度は、同時に測定した粒子状無機臭素化合物の濃度ときれいな逆相関を示し、この時期見られる急激な地表オゾン濃度の減少に無機臭素化合物が関与していることが指摘されている。一方、中緯度海洋大気において、日中、塩素原子が $10^4 \sim 10^5$ 原子/ cm^3 の濃度で存在することを示唆する観測結果も報告されている。

このように対流圏大気中におけるハロゲン種の重要性が指摘されているが、その直接測定はほとんどなされていない。特に様々な大気成分と高い反応性を示すハロゲン分子および一酸化ハロゲンラジカルに関しては、北極域春期に一酸化臭素ラジカル BrO の濃度測定を行った一例があるのみである。本研究では、これらハロゲンラジカルを対流圏大気中で直接測定することを最終目的として、大気圧イオン化法により大気中微量成分をイオン化し、質量分析計により検出するための装置の製作を行った。大気圧イオン化-質量分析法は、最近OHラジカルおよび硝酸 HNO_3 などの様々な大気微量成分の測定に対し応用され始めている。特に、OHラジカルの対流圏濃度測定において、従来の分光学的手法では得られなかった高感度の測定に成功している。本研究ではハロゲンラジカルをはじめとするハロゲン化合物が大きな電子親和力を持つ

ことに着目し、これらのハロゲン種を負イオンにイオン化して検出することによりその対流圏大気中における濃度を測定することを考え、そのための装置の開発、製作を行った。

研究経過

1. 質量分析装置の製作

まず、イオン検出法により大気測定を行うための装置の製作を行った。製作した装置の概略を図1に示す。装置は、イオン化部、差動排気部、質量分析部の3つの部分からなる。イオン化部は、イオン源としてコロナ放電を起こすための針状電極を備え、これに約2~3kVの直流高電圧を印可することにより大気圧下でイオン化を行う。こうして生成したイオンは次の差動排気部に電氣的に導く。この部分は大気圧状態のイオン化部と、高い真空度を必要とする質量分析部との間を圧力的に分離するために設けられ、ターボ分子ポンプにより約 1×10^{-4} Torrの真空度に保たれる。ここを通過したイオンはさらに次の質量分析部へと導かれる。この部分は差動排気部から導いたイオンを質量選別し検出するための四重極質量分析器を備え、ターボ分子ポンプにより約 1×10^{-6} Torrの真空度に保たれる。質量選別されたイオンは、二次電子増倍管により検出され、信号はコンピューターに取り

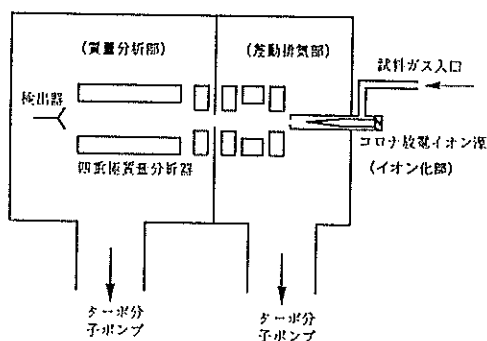


図1 大気圧イオン化質量分析装置の概略図

り込まれる。ハロゲン化合物は大きな電子親和力を持つものが多く、負イオンとして検出することが有利であると考えられるので、負イオンの検出が可能な検出系の製作を行った。

2. 塩素分子の質量スペクトルの測定

装置の性能を調べるため室内空気及び、空気により希釈した塩素分子を装置に導入し、質量スペクトルの測定を行った。試料気体を装置に導入した場合、差動排気部、質量分析部の真空度はそれぞれ 3×10^{-4} Torr、 1.6×10^{-6} Torrとなり、大気圧イオン化後のイオンの質量分析を十分行える条件が本装置で満たされていることがわかった。本装置に室内空気および空気により希釈した塩素分子を導入した場合に得られた質量スペクトルを図2に示す。図2(a)は、室内空気を装置に導入した場合の質量

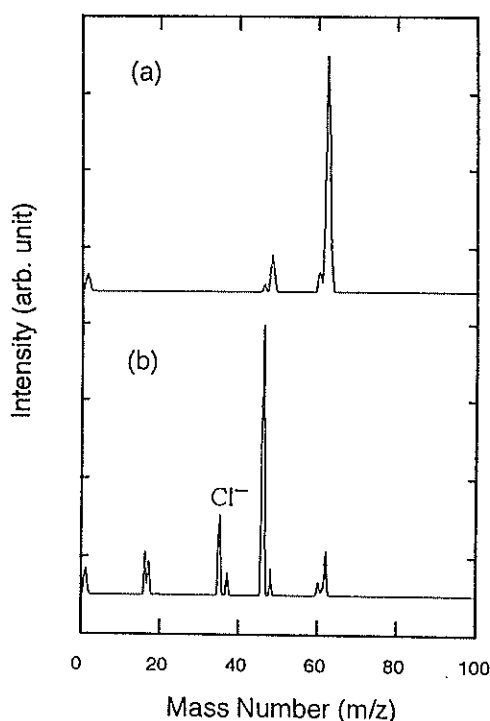


図2 室内空気(a)および合成空気により希釈した塩素標準気体(b)の大気圧イオン化質量スペクトル

スペクトルである。コロナ放電により、酸素負イオン O^- が生成し、これが酸素分子等と反応を起こすことにより生成する O_3^- 、 NO_3^- などのイオンが観測された。一方図2(b)は、約30ppmの濃度の塩素分子を含む空気を装置に導入した場合の質量スペクトルである。図に示したように、質量数35および37の位置に、 $^{35}Cl^-$ および $^{37}Cl^-$ イオンのピークが観測されたが、質量数70、72、74の位置に、塩素分子負イオン Cl_2^- に由来するピークは観測されなかった。放電電圧(-2000~-3000V)、導入する気体の流量(50~150 sccm)、イオン化室の圧力(400~760 Torr)等の条件を変化させて、質量スペクトルを調べたが、いずれの場合も Cl^- イオン以外に塩素に由来するピークは観測されなかった。このことから、塩素分子はコロナ放電により、解離イオンのみを生成し、分子イオンは観測されないことがわかった。この結果は大気中に存在する塩素化合物をコロナ放電によりイオン化する場合、様々な親分子に対して生成イオンとして解離イオン Cl^- を与える可能性があることを示唆している。

3. 化学イオン化質量分析装置への改造

以上の結果は、大気中ハロゲンラジカルをイオン検出法を用いて測定するためには、より選択性の高いイオン化方法を用いる必要があることを示している。そこで、

コロナ放電により適当な一次イオンを生成し、それと標的となるハロゲン種とのイオン-分子反応により選択的にハロゲン種をイオン化する、化学イオン化イオン源の製作を行った。その概略図を図3に示す。この図に示すように、コロナ放電部と差動排気部との間に外径30 mm、長さ70cmのガラス管を挿入した。コロナ放電イオン源に適当な気体を導入して一次イオンを生成し、一方ハロゲンラジカルを含む大気試料気体は枝管からガラス管に導入して、一次イオンとの間にイオン-分子反応を起こさせる。ガラス管内はロータリーポンプで排気し、流量を約100cm³/sに保つことにより、一次イオンおよびイオン-分子反応により生成する二次イオンが管壁で消失するのを最小限に抑える。一次イオンを適切に選ぶことにより、ハロゲンラジカルを選択的に効率よくイオン化し、観測することができるものと期待される。

研究成果

研究経過の項でも記したように、まずコロナ放電イオン源を備えた質量分析装置を製作した。そして装置の性能を調べる目的から、室内空気および空気により希釈した塩素標準気体を装置に導入し、これらの質量スペクトルを得た。塩素標準気体を導入した場合、様々な条件に対して、分子イオ

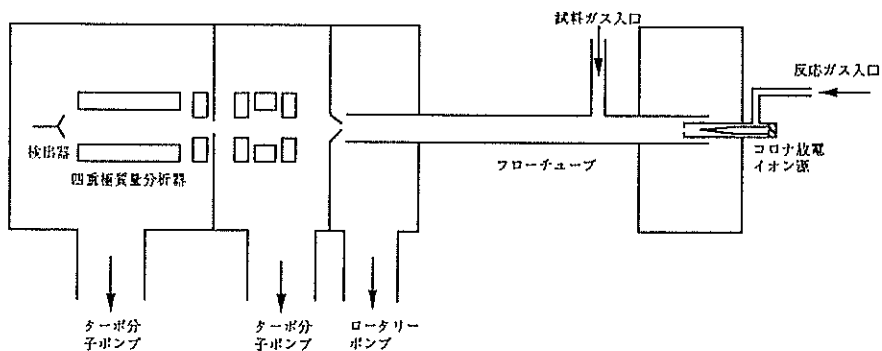


図3 化学イオン化質量分析装置の概略図

ンCl₂⁻はみられず、解離イオンCl⁻のみが観測された。大気中には本研究で対象としているハロゲンラジカル以外に、塩化水素HCl、塩化メチルなどの塩素化合物や、同様の臭素化合物が存在することを考えると、コロナ放電による大気成分の直接イオン化により、ハロゲンラジカルを選択的に検出することは困難であることがわかる。そこで、イオン-分子反応領域をイオン化部と差動排気部の間に挿入することにより、化学イオン化により分子を選択的にイオン化するための装置の改造を行った。

今後の課題と発展

上述の通り、当初製作した装置は大気中のハロゲン化合物を測定する場合に選択性の点で問題があることがわかり、選択的に標的としている分子をイオン化するためのイオン-分子反応領域を備えた化学イオン化質量分析装置の製作を行っている。この手法はすでにOHラジカルの測定に用いられており、ごく最近、米国海洋・大気局(NOAA)のグループが、大気中の硝酸測定への応用も始めている。化学イオン化質量分析法を用いる場合、最も重要なことは、標的としている分子を選択的かつ効率よくイオン化するイオン-分子反応を見つけることである。今後、本研究で製作した装置を用い、一酸化ハロゲンラジカルをはじめとして大気中に微量に存在すると考えられているハロゲン化合物を選択的にイオン化するイオン-分子反応を見出すことを第一段階の目標として進めていく。適切なイオン-分子反応を見出すことにより、選択性の高い化学イオン化法をハロゲン化合物に応用することが可能となり、大気中での高感度測定を行うことができるものと期待される。

発表論文リスト

なし