

## ナノ粒子中化学成分の高感度・迅速計測法の開発

### 背景

ディーゼルエンジンから排出されるナノ粒子は、呼吸により人体に甚大な影響を及ぼすことが指摘されている。その影響は粒子表面に吸着する化学成分（主として有機化学成分）によって異なる可能性があるため、ナノ粒子中の化学成分を測定することは重要な課題である。当所は、ナノ粒子に含まれる有機化合物（特に細胞に突然変異を誘起させる恐れがある多環芳香族炭化水素：PAH）を高感度・迅速に計測する新しい測定手法の開発を、文部科学省からの補助事業として実施してきた。

### 目的

静電分級技術（DMA）とレーザーイオン化飛行時間型質量分析技術（レーザーイオン化TOFMS）によるナノ粒子中PAHの測定可能性を評価し、化学成分濃縮分離技術を開発するとともに、当所考案のシステムの試作を行い、同システムによるナノ粒子中のPAHの測定可能性を評価する。

### 主な成果

#### 1. DMAとレーザーイオン化TOFMSによるナノ粒子中PAHの測定可能性の評価

DMAとレーザーイオン化TOFMSを組み合わせた装置により、ディーゼルエンジンから排出されるナノ粒子を分級し、PAHを計測した。その結果、粒径10nm～450nmの粒子を分級し、その中のナノ粒子について質量/電荷比（ $m/z$ ）50～300の範囲でマススペクトルを得ることに成功した（図1）。この結果から、DMAとレーザーイオン化TOFMSの組み合わせにより、ナノ粒子中のPAHの測定が可能であると判断した。

#### 2. 化学成分濃縮分離技術の開発

ナノ粒子中の化学成分を濃縮・脱着、分離する装置を開発し、11のPAH（フルオレン、ジベンゾチオフェン、フェナントレン、アントラセン、フルオランテン、ピレン、クリセン、ベンゾ（e）ピレン、ベンゾ（a）ピレン、ペリレン、ベンゾ（ghi）ペリレン）を対象に、濃縮、分離条件を検討した。その結果、カラム充填剤の種類や、濃縮、分離の温度条件などを適切に制御することで、各PAHを従来法の所要時間の1/3-1/4程度の約15分で分離できることがわかった。これにより、開発した装置はPAHの濃縮、分離に適用できるものと評価した。

#### 3. 当所考案のシステムの試作

当初考案のシステムを試作した（図2）。当該物質の標準試料の化学分析値との比較結果から、同装置によりPAHを定量できることを確認した（図3）。これらの結果をPAHの同定、定量のためのデータベースとして蓄積した。以上の結果から、本研究で試作した装置は、ディーゼル排ガス中などに存在するさまざまな粒径の粒子からナノ粒子を分級し、これに含まれる化学成分を分離した上で、高感度で同定、定量が可能であると評価した。

### 今後の展開

開発した装置をディーゼル排ガスや環境中ナノ粒子に含まれる化学成分の計測に適用する。

主担当者 知的財産センター 技術移転グループ 主任研究員 田中 伸幸

関連報告書 “Determination of organic compounds in nano-particles by laser breakdown and resonant ionization time-of-flight mass spectrometry”, Spectrochimica Acta Part B, 60, 2005.  
「エンジン排ガス中ナノ粒子の化学成分計測技術」、燃焼技術、46巻（2004）

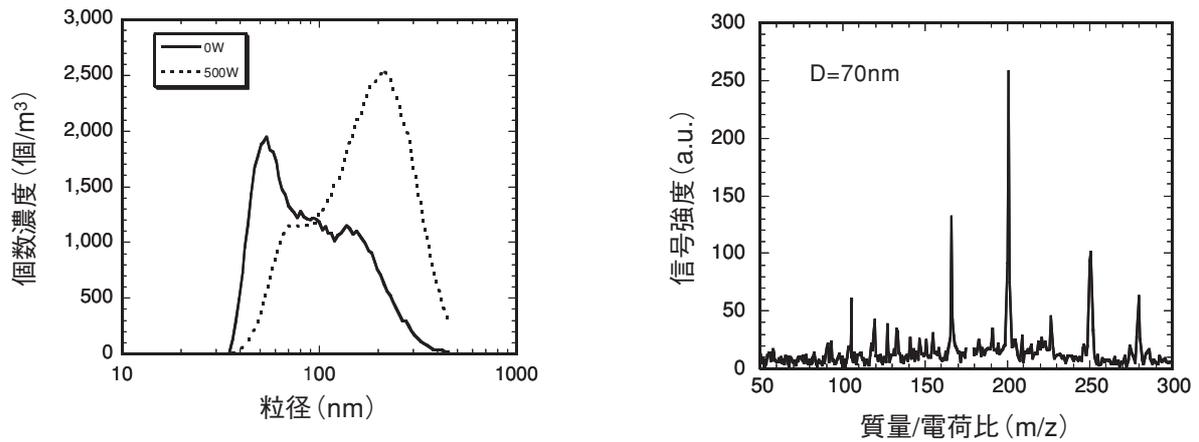


図1 DMAにより分級したディーゼル排ガスの粒径分布（左図）と、レーザーイオン化TOFMSにより測定した粒子中の化学成分のマススペクトル（右図：エンジン負荷500W、粒径70nm）

左図より、ディーゼル排ガスの粒径分布は、エンジン負荷が0W（アイドリング状態）のとき50nm付近に大きなピークを持つものに対して、エンジン負荷500Wでは50nm付近のピークが減少し、200nm付近に大きなピークを持つようになる。また、エンジン負荷500W、70nmの粒子中化学成分をレーザーイオン化TOFMSで測定した右図より、m/z202、252などの大きなピークを含む複数のピークが検出された。以上の結果は、エンジン負荷が大きくなるほど粒径ピークが大きくなるとする既往の研究結果と矛盾しない。

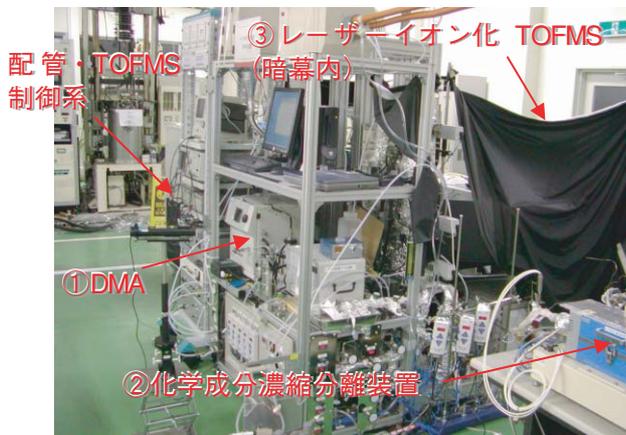


図2 試作した装置の全景

試料ガスは①DMA→②化学成分濃縮分離装置→③レーザーイオン化TOFMSの順に配管内を移動する。①、②は独自に制御し、それぞれを結ぶ配管と③は一括に制御する。これにより装置内の温度、圧力、真空度など、測定に影響を与えるパラメータは高度に管理される。なお③は高エネルギーのレーザーを発振させるため、事故防止の目的で暗幕内に設置している。

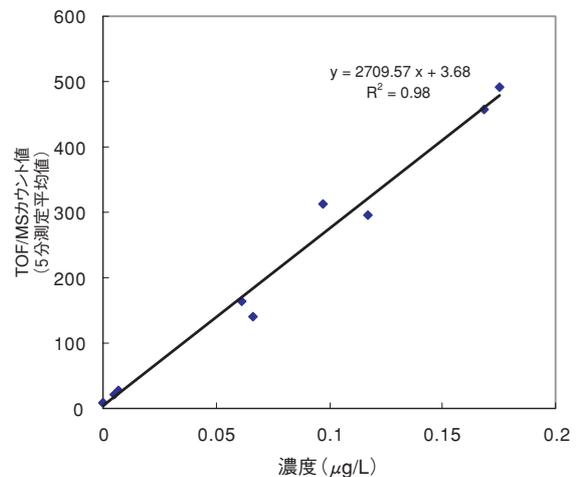


図3 ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）による測定値とレーザーイオン化TOFMSのカウント値との関係（アントラセンの場合）

GC/MSによるアントラセン測定値とレーザーイオン化TOFMSのカウント値は高い正の相関を示している。この結果から、試作した装置は、ナノ粒子を分級し、粒子中の化学成分を同定・定量できることがわかる。