

## ノ ー ト

## コロナ放電によって発生する負イオンの質量スペクトル測定

長 門 研 吉<sup>\*1</sup>, 松 井 康 訓<sup>\*\*</sup>, 山 内 俊 幸<sup>\*\*2</sup>

(2003年8月20日受付, 2003年9月5日受理)

## Mass Spectrometric Measurements of Negative Ions Generated by Corona Discharge

Kenkichi NAGATO<sup>\*1</sup>, Yasunori MATSUI<sup>\*\*</sup> and Toshiyuki YAMAUCHI<sup>\*\*2</sup>

(Received August 20, 2003, Accepted September 5, 2003)

Measurements of mass spectra for negative ions generated by corona discharge in the air were made by using a drift tube ion mobility spectrometer/mass spectrometer (DT-IMS/MS). The spectra were characterized by the ion peaks of  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-\text{(HNO}_3)_n$ , and  $\text{NO}_3^-\text{NO}_2$ , indicating that the corona discharge in the air produces  $\text{HNO}_3$  and  $\text{NO}_3$  molecules. It was shown that the relative abundance of produced  $\text{HNO}_3$  and  $\text{NO}_3$  molecules varied depending on the water vapor concentration in the air.

## 1. はじめに

空気が電離されると一連のイオン-分子反応が進行する<sup>1)</sup>。空気中のコロナ放電では発生する様々なラジカルとそれらによる生成物がイオン反応に関与していると考えられているが、その詳細は明らかになっていない。生成したイオンの化学組成を分析するには大気圧質量分析法が有用である。しかしながらこれまでの分析例はほとんどが生成直後のイオンに限られている<sup>2)</sup>。本研究では空気中で一定時間反応したイオンがどのような形態で安定化していくのかを調べるために、ドリフトチューブ型イオン移動度/質量分析装置を用いて、コロナ放電で発生した負イオンをドリフトチューブ内で一定時間反応させた後、質量スペクトルの測定を行った。

## 2. 測定システム

図1に測定に用いたドリフトチューブ型イオン移動度/質量分析装置<sup>3,4)</sup>を示す。ドリフトチューブ内は大気圧で、内部に様々な電界が形成されている。コロナ放電で発生したイオンは電界によってドリフトチューブ内を一定時間

移動した後、オリフィスとスキマーを通して四重極型マスフィルター(Extrel MEXM-1000)に導かれる。イオンはドリフトチューブ内を移動する間、内部に存在する様々な気体と反応することができる。反応時間はドリフトチューブの長さとの電界強度により調節でき、今回の測定ではドリフト長6.9cm, ドリフト空間印加電圧2kVで測定を行った。この条件でのイオンの反応時間は約30msである。針電極とリング状の対向電極間の距離は約3mmで、この間の電圧は-4.5kVとした。イオンゲートはオープンな状態に保ちドリフトチューブ内に連続的にイオンを取り込んだまま、マスフィルターでスキャンを行い質量スペクトルの測定を行った。

## 3. 測定結果と考察

図2(a)は高純度空気中における負イオン質量スペクトルを示す。測定ではドリフトチューブ全体をチャンバーで覆い、一旦排気した後ポンプからマスフローコントローラを通して一定流量(1L/min)の高純度空気を供給した。

スペクトルには質量数が62amu, 125amu, 188amuの3本のピークが検出された。これらのイオンピークは質量数からそれぞれ $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-\text{HNO}_3$ , および $\text{NO}_3^-\text{(HNO}_3)_2$ であると推定される。 $\text{NO}_3^-$ は $\text{HNO}_3$ のイオン-分子反応からも生成するが、放電によって生成した $\text{NO}_2$ と初期イオン( $\text{O}_2^-$ や $\text{CO}_3^-$ など)との反応によってもできるため、 $\text{NO}_3^-$ の検出は必ずしもコロナ放電による $\text{HNO}_3$ の生成を示すものではない。しかし、 $\text{NO}_3^-\text{HNO}_3$ , や $\text{NO}_3^-\text{(HNO}_3)_2$ のように $\text{HNO}_3$ が付加したクラスターイオンが検出されたことは $\text{HNO}_3$ が生成している確実な証拠である。 $\text{HNO}_3$ は、 $\text{O}(\text{D})$ と水蒸気

キーワード: コロナ放電, 負イオン, 質量スペクトル

\*高知工業高等専門学校機械工学科 (783-8508 高知県南国市物部200-1) Department of Mechanical Engineering, Kochi National College of Technology, Nankoku, 783-8508, Japan

\*\*松下電工株式会社 電器R&Dセンター(571-8686 大阪府門真市大字門真1048) Home Appliance R&D Laboratory, Matsushita Electric Works, Ltd., Kadoma, 571-8686, Japan

<sup>1</sup> nagato@me.kochi-ct.ac.jp

<sup>2</sup> yamauchi@hal.mew.co.jp

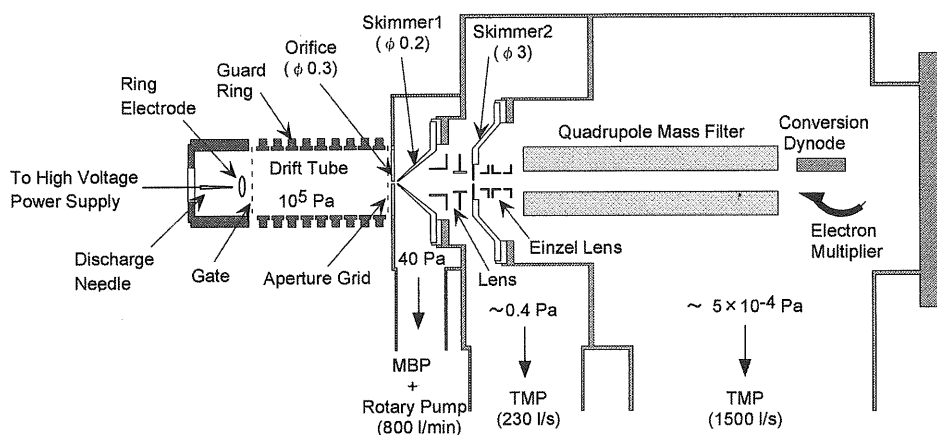


図1 ドリフトチューブ型イオン移動度/質量分析装置の概略

Fig.1 Schematic view of the drift tube ion mobility spectrometer/mass spectrometer (DT-IMS/MS).

の反応によって生成した OH と、放電によって生成した NO<sub>2</sub> との反応によってできたと考えられる。すなわち水蒸気の少ないドライな空気中においても、コロナ放電によって多量の OH さらには HNO<sub>3</sub> が生成することが確認された。

図2 (b)は実験室の空気中で測定した負イオンスペクトルである。質量数 62amu, 125amu のイオンピークは高純度空気中のスペクトルと共通であるが、高純度空気中ではほとんど検出されなかった質量数 124amu のイオンピークが現れた。質量数より組成は NO<sub>3</sub><sup>-</sup>NO<sub>3</sub> と考えられ、実験室空気中では HNO<sub>3</sub> よりも NO<sub>3</sub> の方が多く生成していることを示している。高純度空気と実験室空気では含まれている NO<sub>x</sub> 濃度と水蒸気濃度が大きく違い、それが質量スペクトルの違いに影響していると考えられる。しかしながら、高純度空気中に NO<sub>2</sub> を加えて測定しても質量スペクトルはほとんど変化しなかったことから、水蒸気量の差がスペクトルの違いの主要な原因であると判断できる。実験室空気の方が水蒸気量が多いことから OH の生成量も多くなり、そのために HNO<sub>3</sub> も増加するように思われるが、測定結果は逆に水蒸気量が増えると HNO<sub>3</sub> の生成量は減少することを示している。この理由としては水蒸気量が増えて OH 濃度が増加すると、HNO<sub>3</sub> が OH とさらに反応して NO<sub>3</sub> に変化している可能性が考えられる。あるいは逆に、多量の OH の生成によって OH 同士の再結合が促進されてその濃度が下がり、NO<sub>2</sub> と OH の反応よりも NO<sub>2</sub> と O<sub>3</sub> の反応が優勢になって HNO<sub>3</sub> よりも NO<sub>3</sub> の生成が増えた可能性もある。実験室空気中のスペクトルでは何も付加していない NO<sub>3</sub><sup>-</sup>に対して HNO<sub>3</sub> や NO<sub>3</sub> が付加した NO<sub>3</sub>HNO<sub>3</sub> や NO<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> が相対的に減少していることから、後者の可能性が高いと考えられる。

#### 4. まとめ

質量スペクトル測定により空気中のコロナ放電では

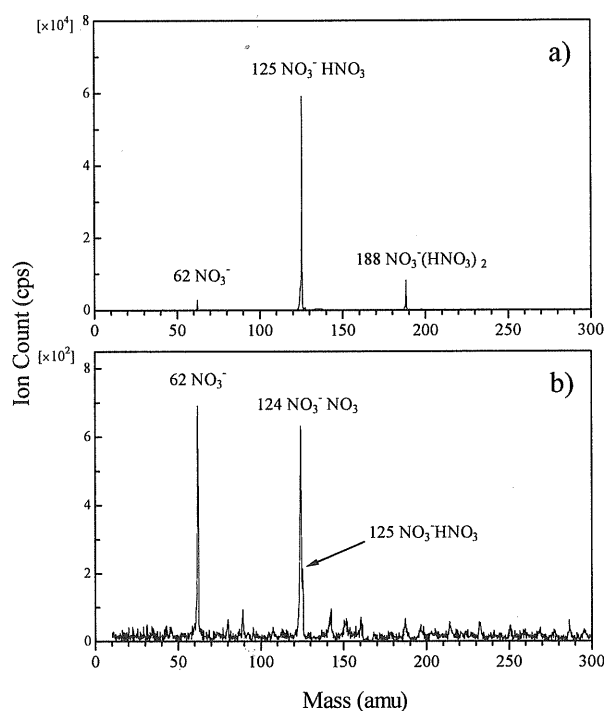


図2 負イオン質量スペクトル a)高純度空気, H<sub>2</sub>O : 1.3ppm, b) 実験室空気, H<sub>2</sub>O : 5710ppm

Fig2. Mass spectra of negative ions. a) Purified air, H<sub>2</sub>O : 1.3ppm, b) Laboratory air, H<sub>2</sub>O : 5710ppm

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HNO<sub>3</sub> および NO<sub>3</sub> が生成することがわかった。HNO<sub>3</sub> と NO<sub>3</sub> の生成は水蒸気量に依存し、水蒸気量が増えるにつれて HNO<sub>3</sub> の生成が減少することが示された。

有益な助言をいただいた産業技術総合研究所 金賢夏氏に感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 長門研吉: 静電気学会誌, **23** (1999) 37
- 2) S. Sakata and T. Okada: J. Aerosol Sci., **25** (1994) 879
- 3) 長門研吉: エアロゾル研究, **15** (2000) 110
- 4) K. Nagato: J. Atmos. Electr., **21** (2001) 31