

機関番号：10101

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20310001

研究課題名 (和文) 化学イオン化質量分析法による大気中亜硝酸濃度の測定

研究課題名 (英文) Measurements of nitrous acid concentration in the atmosphere using chemical ionization mass spectrometry

研究代表者

廣川 淳 (HIROKAWA JUN)

北海道大学・大学院地球環境科学研究院・准教授

研究者番号：20262115

研究成果の概要 (和文)：大気中の亜硝酸濃度を測定するため、化学イオン化質量分析法を用いた測定装置を開発した。化学イオン化の反応条件を最適化し、一次イオンの信号強度を強くすることにより、亜硝酸の最小検出限界 40 pptv (1 分間積算) を得た。また、他成分による干渉効果を、室内実験および量子化学計算から検討した。その結果、高湿度の大気条件では NO_x による干渉が起こることがわかり、これを補正するために寄与を定量化した。最後に、札幌において試験的な観測を行った。

研究成果の概要 (英文)： Chemical ionization mass spectrometry was applied to the measurement of nitrous acid in the atmosphere. By optimizing reaction conditions for the chemical ionization and increasing the signal intensity of the primary ion, the limit of detection of 40 pptv can be obtained for an integration time of 1 minute. Possibility of the interferences from other atmospheric species was investigated by laboratory experiments and ab initio calculations. The interference from nitrogen dioxide in humid air was experimentally quantified. Preliminary measurements of nitrous acid were carried out in Sapporo city.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,200,000	2,160,000	9,360,000
2009年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2010年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			
年度			
総計	13,800,000	4,140,000	17,940,000

研究分野：大気化学

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：大気質、光化学オキシダント、亜硝酸、大気計測、質量分析法、化学イオン化、イオン-分子反応

1. 研究開始当初の背景

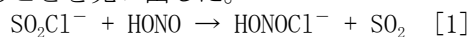
亜硝酸(HONO)は、大気中の主要な酸化剤である OH ラジカルを光解離により生成するため、その濃度は光化学オキシダント、粒子状物質(エアロゾル)、酸性物質の生成に影響を及ぼす。亜硝酸濃度の測定は、1970年代後半より、主に光吸収法などの分光学的手法によ

り行われ、都市大気において夜間に濃度が数 ppbv(parts per billion by volume)に達することが報告されている。亜硝酸の発生源としては、自動車などからの直接排出に加え、大気中における二酸化窒素と粒子相中の水分との不均一反応による化学的生成が提案されているが、未知の生成過程の可能性を含

めて不明な点が多い。最近、イオンクロマトグラフィー法などの湿式法を応用した高感度の亜硝酸測定法が開発され、都市大気だけでなくさまざまな観測地点における亜硝酸濃度の測定が行われるようになって来た。これらによると、人間活動が活発でない地域においても、昼間に 100 pptv(parts per trillion by volume, 1 pptv = 0.001 ppbv) を越える濃度の亜硝酸が観測されている。このレベルの濃度は、これまで認識されてきた亜硝酸の発生源の大きさでは説明することができず、未知の亜硝酸発生源の可能性が強く示唆されるようになってきている。一方、これらの湿式法では、大気試料を導入する過程で、大気中の二酸化窒素と水との不均一反応により人工的に生成した亜硝酸が測定を干渉する可能性が指摘されており、昼間の予想外に高い亜硝酸濃度の妥当性に対して、他の濃度測定法を用いた検証が必要となっている。

2. 研究の目的

我々は亜硝酸濃度を測定するための新しい手法として、化学イオン化質量分析(CIMS)法を応用した装置開発を行い、大気中の亜硝酸濃度を測定することを計画した。CIMS法は、人工的につくった一次イオンと大気中の測定対象成分とのイオン-分子反応を利用してその成分を化学的にイオン化し、質量分析計でイオンの信号強度を測定することによって、その成分の大気中濃度を決定する方法である。イオン化に用いるイオン-分子反応をうまく選ぶことによって、対象成分を特異的にイオン化し、選択的な濃度測定が可能となる。また、質量分析計で測定することで、高感度、高い時間分解能(数秒~1分)での実時間測定も実現できる。亜硝酸の測定のために、我々は、 SO_2Cl^- を一次イオンとした以下の反応により亜硝酸を化学的にイオン化できることを見出した。



本研究では、この反応を用いた CIMS 法により大気中の亜硝酸濃度を測定することを目指し、以下の研究を行う。

(1) 亜硝酸検出感度の向上

上記 CIMS 法を用いた亜硝酸検出感度を向上させるため、①化学イオン化に用いる反応条件の最適化および②高強度イオン源の開発を行う。以上を通して日中における大気中の亜硝酸濃度測定可能な最小検出限界 50 pptv 以下を達成する。

(2) 他成分による干渉効果の検討

亜硝酸以外の大気成分による干渉の可能性を検討する。そのため、

- ①量子化学計算を用い、亜硝酸以外の成分と一次イオン SO_2Cl^- との反応性を調べる。
- ②二酸化窒素と水の不均一反応による干渉を実験的に調べ、定量的に評価する。

(3) 実大気での試験的観測

上述のように開発した手法を用い、実際の都市大気において試験的な観測を行う。

3. 研究の方法

(1) 化学イオン化質量分析装置の概要

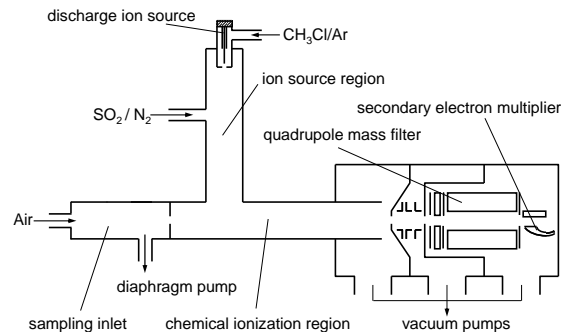
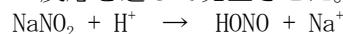


図 1

図 1 に本研究で用いる CIMS 装置の概略を示す。大気試料は図の左側から、毎分 0.6 L の流量で連続的に導入する。一方、一次イオンである SO_2Cl^- は、図の上部のイオン源で、塩化メチル (CH_3Cl) の放電により生成した塩化物イオン Cl^- に二酸化硫黄 (SO_2) を付着させることにより生成した。一次イオンと大気試料中の亜硝酸は、図の化学イオン化領域と書かれた反応管で、式 [1] のイオン-分子反応を起こし、その結果 HONOCl^- が生成する。未反応の一次イオンと生成イオンは、真空ポンプで排気された領域に導かれ、そこで四重極質量選別器で質量電荷比 (m/z) ごとに分離され、二次電子増倍管で検出される。一次イオンである SO_2Cl^- は m/z 99 および 101 に、生成イオンである HONOCl^- は m/z 82 および 84 にそれぞれ検出され、これらのイオンの信号強度をもとに、亜硝酸濃度を求めることができる。本研究では特に、一次イオンに対しては m/z 101、生成イオンに対しては m/z 82 の信号強度を測定し、解析に用いた。

(2) 亜硝酸濃度の校正

CIMS 法での亜硝酸の感度を求めるため、実験室において亜硝酸を発生させ、CIMS 法で測定した。亜硝酸は弱酸であることから、一定温度 (15°C) に保たれた pH 4 の緩衝溶液中で、以下の反応を通して発生させた。

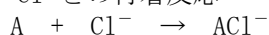


発生させた亜硝酸の濃度は、市販の化学発光型 NO_x 計で決定した。化学発光型 NO_x 計は、 NO_2 を NO に還元し、これとオゾンとを反応させることで生じる発光強度を測定することで NO_2 の濃度を決定するが、亜硝酸も NO_2 と同様にして測定することができる。

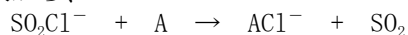
(3) 量子化学計算

亜硝酸以外の大気微量成分が、CIMS 法による亜硝酸濃度の測定を干渉する可能性を検討するため、一次イオン SO_2Cl^- と様々な大気

微量成分との反応性を、量子化学計算を用いて調べた。計算では、大気成分 A と塩化物イオン Cl^- との付着反応



に伴うエンタルピーおよびエントロピー変化を求めた。そして、 $\text{A} = \text{SO}_2$ における値との比較から、



の反応の起こりやすさを検討した。

4. 研究成果

(1) 亜硝酸検出感度の向上

① 反応条件の最適化

CIMS 法での亜硝酸の検出感度 S は次式により定義する。

$$S = I_{82} / I_{101} / [\text{HONO}]$$

ここで、 I_{82} と I_{101} は、それぞれ質量分析計で測定した生成イオンと一次イオンの信号強度、 $[\text{HONO}]$ は亜硝酸濃度 (単位 ppbv) である。したがって S は ppbv^{-1} の単位を持つ。一次イオン生成のために装置に導入する二酸化硫黄 (SO_2) の流量 $F(\text{SO}_2)$ を変えて、感度の変化を調べたところ、図 2 のような結果が得られた。このように $F(\text{SO}_2)$ の逆数が高い (すなわち SO_2

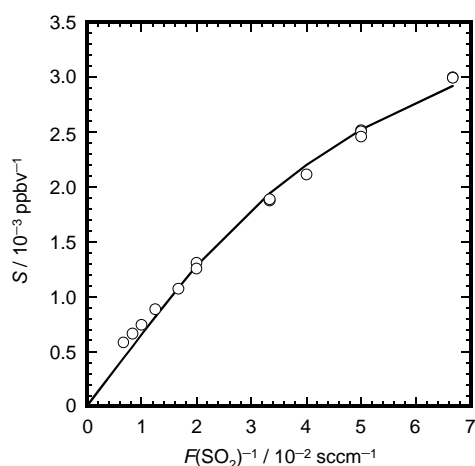


図 2

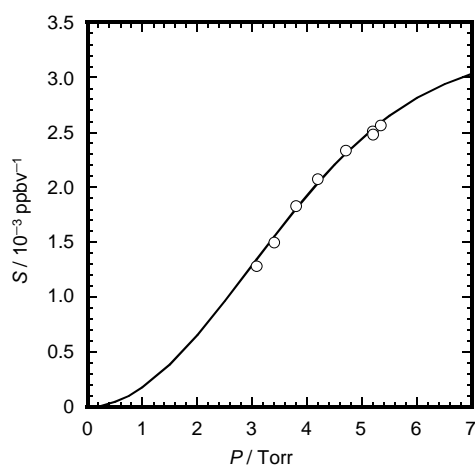


図 3

流量が低い)ほど感度 S は増加した。一方、化学イオン化領域の圧力 P を変化させたところ、図 3 のように感度は変化した。これらの感度の変化は、式 [1] で表される反応と同時に逆反応が起きていると考えることで説明される。これら正逆反応の速度から感度 S を以下のように定式化した。

$$S = \frac{fAK}{[\text{SO}_2]} [1 - \exp(-k_{-1}[\text{SO}_2]t)] \quad [2]$$

ここで、 f は大気試料中の亜硝酸の混合比を化学イオン化領域中の亜硝酸の濃度 (数密度) に変換するための係数、 A は m/z 82 のイオンと m/z 101 のイオンの質量分析計における検出感度の違いを補正するための係数、 K は式 [1] の反応の平衡定数、 k_{-1} は式 [1] の逆反応の反応速度定数、 $[\text{SO}_2]$ は化学イオン化領域における二酸化硫黄の濃度 (数密度)、 t は化学イオン化領域での反応時間を表す。 f 、 A 、 $[\text{SO}_2]$ 、 t は測定の諸条件から理論的に導くことができる。そこで、平衡定数 K および逆反応の速度定数 k_{-1} を未知パラメーターとして、式 [2] を図 2 および 3 にフィッティングしたところ、それぞれの図の実線のようにになった。フィッティングにより得られたこれらのパラメーターの値は、図 2 に対しては $K = (4.5 \pm 0.1) \times 10^2$ 、 $k_{-1} = (1.8 \pm 0.1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、図 3 に対しては $K = (4.4 \pm 0.2) \times 10^2$ 、 $k_{-1} = (1.9 \pm 0.1) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ とそれぞれ得られた。また、式 [1] の正反応の速度定数 k_1 は $K \times k_{-1}$ により求めることができ、図 2 および 図 3 でそれぞれ $(8.1 \pm 0.6) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ および $(8.4 \pm 0.6) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と得られた。このように、図 2 および 図 3 で、誤差の範囲で一致した値を得ることができた。

これらの結果から、 SO_2 流量が低く、化学イオン化領域の圧力 P が高いほど感度 S を向上することができると考えられる。しかし、質量分析器の真空状態を保つために、 P は 5.2 Torr より高くはできない。また、 SO_2 流量が低すぎると、一次イオンである SO_2Cl^- の生成が不十分となる。以上を考慮に入れて、 $F(\text{SO}_2) = 20 \text{ sccm}$ (standard cm^3/min)、 $P = 5.2 \text{ Torr}$ において、 $S = 2.5 \times 10^{-3} \text{ ppbv}^{-1}$ を最適な感度と結論付けた。

また、この最適条件において、検出感度の湿度依存性を調べた。図 4 に示すように、相対湿度 3~92% の範囲で、検出感度 S に変化は見られなかった。

② 高強度イオン源の開発

CIMS 法により検出可能な最小の亜硝酸濃度 (最小検出限界 LOD) は次式で表される。

$$\text{LOD} = \frac{3}{SI_{101z}} \sqrt{\frac{2I_{82z}}{\tau}}$$

ただし、 I_{101z} および I_{82z} はそれぞれ亜硝酸を

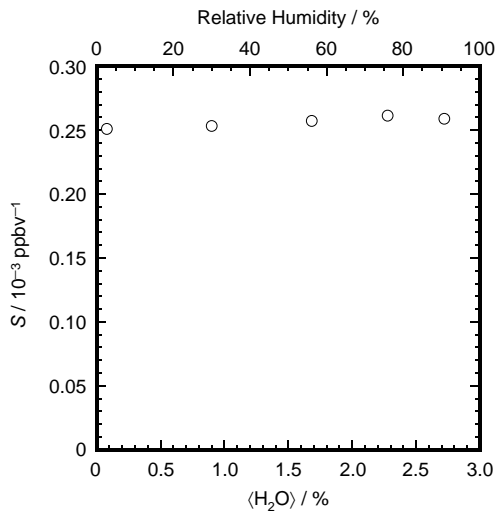


図 4

含まないゼロガスを測定したときの一次イオンおよび生成イオンの信号強度、 τ は積算時間(単位秒)を表す。この関係から、LODは、感度 S が高く、一次イオンの信号強度 I_{101} が高いほど低くできることがわかる。一次イオンはこれまで、放電イオン源で塩化メチルから Cl^- を生成し、これに SO_2 を付加させることで生成してきた。放電条件を変えて最適化を行った結果、その信号強度 (I_{101}) は最大で 1×10^4 cps (counts/s) であった。これに対して、フィラメントで熱電子を発生させる電子イオン源を新たに製作し、塩素を含んだ有機気体に電子を付着させて Cl^- の生成を試みた。さらに原料気体として塩化メチルの代わりに四塩化炭素を用いたところ、一次イオンの信号強度は大幅に増加し、最大で 8×10^4 cps となった。この結果、積算時間 1 分において、亜硝酸の最小検出限界は 0.04 ppbv (40 pptv) と見積もられた。これは、近年、日中の亜硝酸濃度として報告されている濃度 (50 pptv 以上) より低く、実大気中の亜硝酸濃度を測定可能な感度を有しているといえる。

(2) 他成分による干渉効果の検討

① 化学イオン化における干渉の可能性

化学イオン化過程において、一次イオンである SO_2Cl^- が他の大気成分と高い反応性を有すると、亜硝酸との反応(式[1])が阻害され、濃度測定が干渉される。そこで、量子化学計算を用いて、 SO_2Cl^- と主な大気微量成分との反応によるエンタルピー、エントロピー変化を計算した。その結果、水蒸気、二酸化炭素、オゾン、一酸化窒素、二酸化窒素などの成分と SO_2Cl^- との反応は、熱力学的に不利であり、干渉しないことがわかった。一方、硝酸、塩化水素は SO_2Cl^- と反応を起こしうるが、その熱力学的安定性(平衡定数)および反応速度を見積もったところ、大気中のレベル (10 ppbv 以下) では干渉しないと結論できた。むしろこれらの微量成分濃度も SO_2Cl^- を用

いた CIMS 法で測定できることが示唆された。

② 二酸化窒素と水による干渉の可能性

これまでの他の亜硝酸濃度測定では、大気中の二酸化窒素 (NO_2) が、亜硝酸を捕集するための水溶液と不均一反応を起こし、人工的に亜硝酸を生成することにより、測定に干渉することが指摘されている。本手法では、捕集用の水溶液は用いないが、測定装置の内壁に付着した水と NO_2 との不均一反応が起こる可能性がある。この可能性を調べるため、実験室において既知濃度の NO_2 を含んだ空気を調製し、湿度を変えて CIMS 法で測定した。相対湿度 90% の空気の場合、亜硝酸を含んでいないにもかかわらず、亜硝酸由来の信号が観測され、 NO_2 の不均一反応により亜硝酸が人工的に生成していることが見いだされた。 NO_2 濃度を変えて、人工的に生成する亜硝酸濃度 $\Delta \langle \text{HONO} \rangle_{\text{art}}$ を測定した結果を図 5 に示す。こ

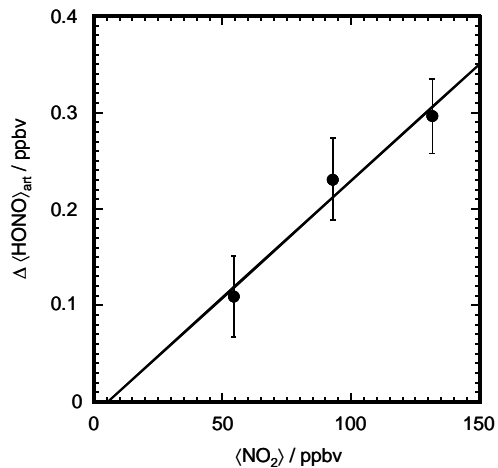


図 5

のように、人工的に生成する亜硝酸の濃度は、 NO_2 濃度と比例関係にあり、この傾きから、元の NO_2 濃度の 0.24% であると見積もることができた。実際の大気中の亜硝酸は NO_2 の約 1% 程度存在するため、湿度の高い大気中では、この人工的に生成した亜硝酸の分だけ過大評価し、濃度測定に干渉を及ぼす可能性がある。高湿度条件での濃度測定では、この分を補正して実際の亜硝酸濃度を算出する必要がある。

(3) 亜硝酸濃度の試験的観測

開発した CIMS 装置を用いて、札幌市の北海道大学キャンパスにおいて、冬季の都市大気中の亜硝酸濃度測定を行った。亜硝酸濃度は夜間、数 100 pptv から 1 ppbv の範囲にあったが、夜が明けるあたりから増加し、交通ラッシュ時の 7 時から 9 時頃に 2~3 ppbv に達した。測定された亜硝酸濃度は、化学発光法の NO_x 計で同時に測定した NO 濃度と良い相関を示したが、 NO_2 の濃度との相関はほとんど見られなかった。この結果は、都市大気中の亜硝酸の主要な発生源が自動車からの直

接排出であり、NO₂の不均一反応による化学的生成の寄与は相対的に小さいことを示している。また、昼間の濃度の測定値は100～400 pptv の範囲にあった。亜硝酸は可視光で速やかに光解離するため、昼間の濃度は大変低いことが予想されたが、観測の結果はこの予想よりもかなり高く、昼間にこれまで認識されていない亜硝酸の発生源があることが強く示唆された。今後本手法を用いた亜硝酸濃度測定を、他の様々な微量成分濃度や気象要素の測定と同時に行うことにより、亜硝酸の未知の発生源の解明に向けた研究を行うことができるかと期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① M. Shoji, K. Kaniwa, Y. Hiranuma, O. Maselli, and F. Mafuné, "Solvation structure of I⁻ and Na⁺ on the surface of NaI aqueous solution studied by photo-detachment spectroscopy in combination with mass spectrometry", J. Phys. Chem. A (査読有) 115 巻, 2011 年, 2148–2154.
- ② J. Hirokawa, T. Kato, and F. Mafuné, "In situ measurements of atmospheric nitrous acid by chemical ionization mass spectrometry using chloride ion transfer reactions", Anal. Chem. (査読有) 81 巻, 2009 年, 8380–8386.
- ③ J. Hirokawa, T. Kato, and F. Mafuné, "Uptake of gas-phase nitrous acid by pH-controlled aqueous solution studied by a wetted wall flow tube", J. Phys. Chem. A (査読有) 112 巻, 2008 年, 12143–12150.

[学会発表] (計6件)

- ① 平沼洋次郎, 鹿庭圭将, 東海林真, 宮島謙, 真船文隆, "液体ビーム法を用いた電解質水溶液表面におけるイオンの存在状態と異種イオンの効果の解明", 第4回分子科学討論会, 2010年9月14日, 大阪.
- ② Y. Hiranuma, K. Kaniwa, K. Miyajima, F. Mafuné, "Solvation Structure of Ions on the Surface of Sodium Halide Solution studied by using Liquid Beam Technique", 第26回化学反応討論会, 2010年6月2日, 広島.
- ③ 齋藤亮介, 廣川淳, 真船文隆, "化学イオン化質量分析計を用いた大気中亜硝酸濃度測定手法の高度化", 第15回大気化学討論会, 2009年10月21日, つくば.
- ④ 廣川淳, 齋藤亮介, 真船文隆, "化学イオン化質量分析計を用いた大気中亜硝酸濃

度測定手法の開発", 第14回大気化学討論会, 2008年10月29日, 横浜.

- ⑤ 廣川淳, 上野晶鋭, 加藤雄大, 真船文隆, "濡れ壁反応管を用いた大気成分と液体との不均一反応の研究", 第14回大気化学討論会, 2008年10月29日, 横浜.
- ⑥ 廣川淳, 加藤雄大, 真船文隆, "塩化物イオン移動反応を用いた大気微量成分の化学イオン化", 第24回化学反応討論会, 2008年6月2日, 札幌.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

廣川 淳 (HIROKAWA JUN)

北海道大学・大学院地球環境科学研究所・准教授
研究者番号：20262115

(2) 研究分担者

真船 文隆 (MAFUNÉ FUMITAKA)

東京大学・大学院総合文化研究科・准教授
研究者番号：50262142

(3) 連携研究者

なし