

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月24日現在

機関番号：12604

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23710004

研究課題名（和文） 窒素酸化物による液面でのラジカル生成過程の解明

研究課題名（英文） Study of the atmospheric radical formation processes by nitrogen oxides on the liquid surface.

研究代表者

中野 幸夫（NAKANO YUKIO）

東京学芸大学・教育学部・准教授

研究者番号：50364112

研究成果の概要（和文）：

本研究では、人間活動が大気ラジカル濃度へ与える影響や界面反応による新たなラジカルの生成過程に対し知見を得ることを目的とし、人間活動により放出される窒素酸化物とヨウ化物イオンなどの海水中に含まれるハロゲン化物イオンの不均一反応による新規のラジカルの生成過程などを調査する研究を行った。気体 NO_2 と水溶液中のヨウ化物イオンとの反応の測定を行い、その反応について可能な反応機構の提案を行った。また、時間分解型キャビティリングダウン分光法を用いヨウ素原子間の反応速度定数を決定し、この反応による実際に大気に及ぼしている影響は、これまで考えられていたより非常に大きい可能性があることがわかった。

研究成果の概要（英文）：

In this study, to investigate an atmospheric radical formation processes by nitrogen oxides on the liquid surface which was recently attracted the attention. The iodine emission from the heterogeneous reactions of gaseous nitrogen dioxide with aqueous iodide was observed and the reaction mechanism of the formation $\text{I}_2(\text{g})$ from the heterogeneous reactions of $\text{NO}_2(\text{g})$ and $\text{I}^-(\text{aq})$ was suggested. And the rate constant of $\text{I} + \text{I}$ reaction was measured. From the determined rate constant, it is likely that $\text{I} + \text{I}$ reaction has a much influence on the atmosphere.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：大気化学、反応速度論

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：大気現象、環境変動、化学反応、界面化学

1. 研究開始当初の背景

大気中に存在する一酸化ハロゲンラジカル (XO , $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) などのラジカル類は、大気中での存在量が微量ながらも触媒的サイクルを引き起こすことにより、対流圏での汚染物質濃度変動、大気エアロゾルの生成、対流圏や成層圏でのオゾンの破壊サイクルなどに大きな影響力を持つため、最終的には地球温暖化などの地球規模環境問題にも影響を及ぼす大きな要因の一つになっている。したがって、ラジカル類の大気中の濃度を

動させるようなラジカルの生成過程を理解することは、大気中におけるそれらのラジカル濃度、如いてはオゾン、エアロゾル、大気汚染物質などの大気濃度を正確に見積もるためには必要不可欠なことである。

大気においては、海洋表面上の気-液界面や雲やエアロゾル上の気-液、気-固界面など、不均一反応が起こることのできる場は非常に多いため、大気化学の分野では不均一反応が注目を集めている。しかしながら、このような不均一反応のシミュレーションを行

い、正確な将来予想を行うためには、不均一反応に対する我々が持つ科学的理解の水準はまだ不足している。

そこで、本研究では、工場の煙や自動車の排気ガスなど人間活動により放出される大気汚染物質である一酸化窒素や二酸化窒素などの NO_x が酸化されることにより大気中に生成される五酸化二窒素 (N_2O_5) や硝酸ラジカル (NO_3) と、海水などに代表されるハロゲンイオンなどが溶け込んだ水溶液との反応が引き起こす不均一反応である気-液界面上における一酸化ハロゲンラジカルの生成過程を調査する。このことにより、人間活動が大気ラジカル濃度へ与える影響やラジカルの界面反応による生成過程に対し新たな知見を得ることを目的とし研究を行う。

これらハロゲンイオンの内、塩化物イオンについての研究はこれまで比較的にされており、研究報告の件数も多い。本研究では、未だ理解の乏しく研究報告の件数も少ない、ヨウ化物イオンや臭化物イオンの溶け込んだ溶液と窒素酸化物のうち NO_3 や N_2O_5 の界面における反応による新たな大気ラジカル生成について主に調査を行っていく予定である。以上の話をまとめた概念図を図1に示した。

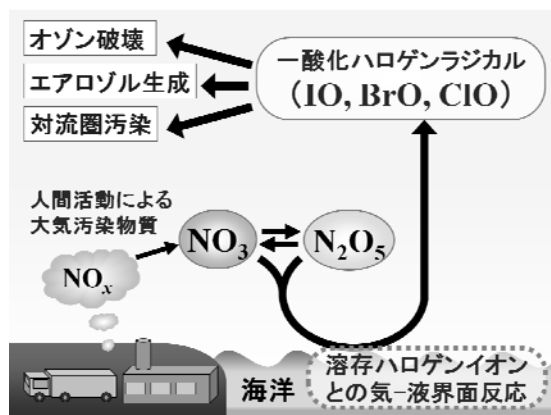


図1 本研究の概念図

2. 研究の目的

大気中に存在するラジカル類は微量ながらも触媒的サイクルにより様々な環境問題の原因に深くかかわっている。そのため、ラジカルの大気中の生成過程を理解することは必要不可欠なことである。しかしながら、界面反応によるラジカルの生成過程はまだあまりよくわかっていない。そこで、本研究においては、人間活動により大気中に生成される窒素酸化物である五酸化二窒素物 (N_2O_5) や硝酸ラジカル (NO_3) と、海水などに代表されるハロゲンイオンなどが溶け込んだ水溶液との反応が引き起こす気-液界面上にお

ける大気ラジカル生成過程を調査することにより、人間活動が大気中のラジカル濃度へ与える影響に対し新たな知見を得ることができる。

3. 研究の方法

研究においては、 N_2O_5 や NO_3 と溶存ハロゲンイオンとの反応によるラジカル生成について新たな知見を得ることを目的に、時間分解型キャビティリングダウン分光 (TR-CRDS) 法と長光路ガスセルを用いたフーリエ変換赤外分光 (LP-FTIR) 法の2種の測定法を用いて、それぞれ装置の特性を生かして総合的に研究を行う。

初めに、TR-CRDS 法についての説明をする。一般に、ラジカルのような反応性の非常に高い化学物質は通常吸収法などの検出感度レベル程度の濃度で測定を行うと、自己反応による消失で正確な反応測定を行うことができない。そのため、ラジカル反応測定においては、ラジカルの濃度を非常に低くして測定を行う必要があり、結果として、非常に高感度にラジカルを検出できる測定法が必要となる。本研究で用いる TR-CRDS 法は、数 km 以上の実効光路長を持つ吸収法であり、非常に高感度な測定法でとれている。そのため、TR-CRDS 法はラジカル反応におけるラジカル濃度の正確な直接測定が可能となっている測定法である。また、TR-CRDS 法は吸収法の一つであるため、ラジカルの絶対濃度の決定を行うことができることや実際の大气に近い条件下で反応を測定できることなど、他の高感度測定法では不可能な測定が容易に可能であることなど非常に大きな利点を持っている。装置は2台のパルス発振 Nd³⁺:YAG レーザーを備えている。そのうちの1台は第4高調波 (266 nm) などで発振させ、光分解用パルスレーザー光として用いる。もう一台の出力は色素レーザーにより波長変換することより目的物質の吸収を利用してその物質の濃度を CRDS 法により検出するための検出用パルスレーザー光として用いる。光分解用レーザーと検出用レーザーの遅延時間を変化させて測定を行うことにより、反応によって変化する目的物質の濃度のサブミリ秒オーダーでの時間変化を直接的な測定で得ることができる。これら実験により得られる結果を解析することにより、の反応速度の解析などを行うことができる。

次に、LP-FTIR 法についての説明をする。この装置はガス測定用の光路長が 20 m である長光路セルを備えており、通常市販されているようなガスセル (光路長 5-10 cm) の数百倍近い感度で化学物質の検出を行うことができるようになっており、また波数分解能も 0.1 cm^{-1} と高いので選択的に化学物質の検

出を行うことができる。この装置を用い、反応により減少する反応物や生成される複数の生成物の赤外吸収スペクトルを測定することで、反応物と生成物の高感度な同時定量検出を行うことができ、それらの得られた結果を解析することで反応機構の推定を行うことができる。また、相対速度決定法という手法を用いることで、この装置でも反応速度定数の決定も行うことができる

4. 研究成果

平成 23 年度においては、まず、時間分解型キャビティーリングダウン分光法を用いて、 NO_3 ラジカルとヨウ化アルキル類のヨウ化エチルとの反応の測定を行った。ここで、ヨウ化アルキル類は海洋のヨウ化物イオンが藻類に取り込まれ光合成により生成され、それらヨウ化アルキル類が海洋中に放出される。 NO_3 ラジカルとヨウ化エチルとの反応により新たな大気ラジカルが生成するため、この反応を測定することにより、人間活動が大気ラジカル濃度へ与える影響の一つを評価できるようになる。本研究では、この反応の測定を行うことで速度定数を決定し、それらの結果を学術誌に報告した。測定結果の一例を図 2 に示す。

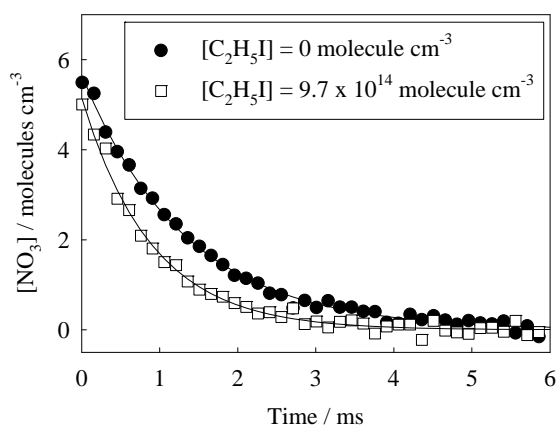


図 2 TR-CRDS 装置を用いて測定した $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ が存在する際と存在しない際の NO_3 ラジカルの濃度の時間変化。

次に、界面反応による新たなラジカルの生成過程に関する研究として、実際の大気中において起こっていると考えられる気体 NO_2 と水溶液中のヨウ化物イオンとの反応の測定を行った。実験は、 NO_2 の気体をヨウ化物イオンを含む NaI 水溶液の上部にフローさせることにより、界面における NO_2 とヨウ化物イオンとの反応を引き起こし、その反応により生成されるヨウ素分子の濃度をキャビティーリングダウン分光法を用い測定した。その結

果の一例を図 3 と 4 に示した。

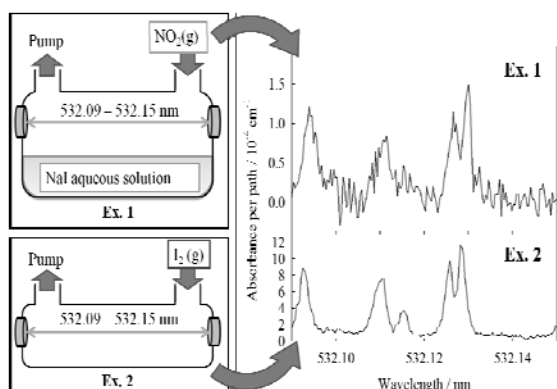


図 3 NaI 水溶液に NO_2 ガスを吹き付けた際に観測される気相生成物のスペクトルと気体のヨウ素分子のスペクトルの比較。

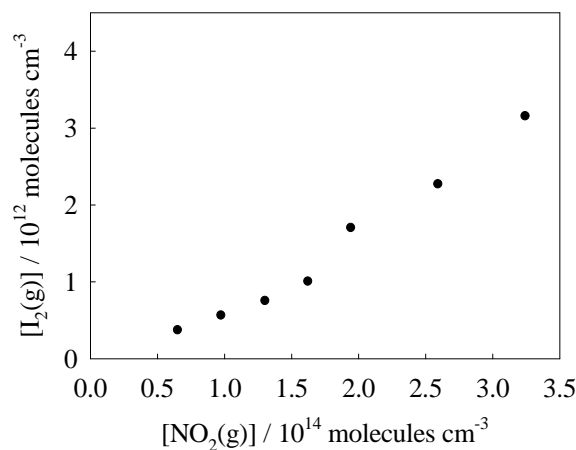


図 4 NaI 水溶液に NO_2 ガスを吹き付けた際に観測される気体の I_2 の生成量と NO_2 の濃度の関係。

このような測定を水溶液の pH や NaI 水溶液の濃度、 NO_2 濃度などの実験条件を変えて測定することで、反応機構に関する知見を得て、可能な反応機構の提案を行った。これらの結果により、人間活動により大気中に放出される窒素酸化物とハロゲンイオンなどが溶け込んだ水溶液との反応が引き起こす界面での大気ラジカル生成過程に対する科学的知見を得ることができた。

平成 24 年度においては、海洋から一酸化ヨウ素ラジカルの生成過程の正確な理解のために必要な基礎データの内、これまでの報告が間違っている可能性の高いヨウ素原子間の結合反応の測定を行った。ヨウ素原子は、海洋から大気中に放出されたヨウ化アルキル類が太陽光で光分解され大気中に生成される。ヨウ素原子は大気中で酸化され一酸化ヨウ素ラジカルを生成するが、一方、ヨウ素

原子同士が反応して不活性なヨウ素分子を生成する。一酸化ヨウ素ラジカルと比べ、ヨウ素分子は不活性であるためヨウ素原子を大気に貯蔵する働きをもつため重要である。しかし、この反応の速度定数の報告値は疑わしいとの指摘がある。ヨウ素原子間の反応が一酸化ヨウ素ラジカルの生成過程に対してどのような影響を与えるかを正確に評価するためには、ヨウ素原子間の反応速度定数の定量的理解が必要である。そこで、本研究では時間分解型キャビティリングダウン分光法を用い、ヨウ素原子間の反応速度定数を決定した。その結果の一例を図5に示した。

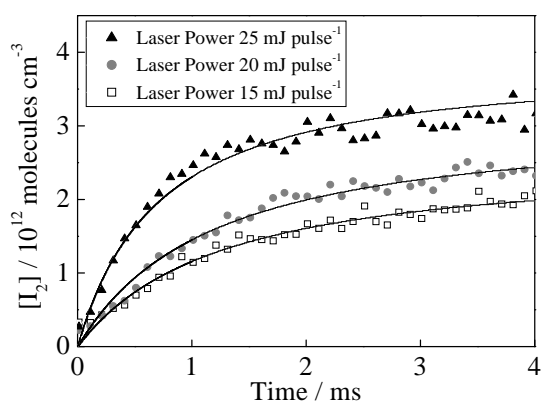


図5 TR-CRDS で測定した I_2 濃度の時間変化

ヨウ素原子間の反応の速度定数の値は、これまでに報告されている値の約 2×10^3 倍大きい値であることがわかった。このことより、ヨウ素原子同士の反応によるヨウ素分子生成が実際に大気に及ぼしている影響は、これまで考えられていたより非常に大きい可能性があり、この反応の大気中での影響の見積を再評価し直す必要があることがわかった。

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1件)

- ① Yukio Nakano, Yuichi Hoshio, Kengo Sadamori, Takashi Ishiwata
 “Determination of the rate constant of the reaction of NO_3 with C_2H_5I using time-resolved cavity ring-down spectroscopy” *Chemical Physics Letters*, 535, 26-29 (2012)

[学会発表] (計2件)

- ① 藪下彰啓, 中野幸夫, 定森健悟, 石渡孝, 川崎昌博, 二酸化窒素とヨウ化物イオンの

不均一反応によるヨウ素放出機構、第5回分子科学討論会、2011年9月26日、札幌コンベンションセンター (北海道)

- ② Akihiro Yabushita, Yukio Nakano, Kengo Sadamori, Takashi Ishiwata, Masahiro Kawasaki, Iodine emission from the heterogeneous reactions of gaseous nitrogen dioxide with aqueous iodide、第27回化学反応討論会、2011年6月8日、東京工業大学 (東京都)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中野 幸夫 (YUKIO NAKANO)
 東京学芸大学・教育学部・准教授
 研究者番号：50364112