

化学増幅－レーザー誘起蛍光法を用いた大気中ペルオキシラジカル濃度の測定

入江 学

キーワード：ペルオキシラジカル、 O_3 生成、大気測定、化学増幅法 レーザー誘起蛍光法

1.背景と目的

我々の生活する対流圏において O_3 は、人体、植生、農作物などに有害な影響を及ぼす。また、温室効果ガスでもあるため、その詳細な反応機構の解明が求められている。大気中でペルオキシラジカル ($RO_x = OH + HO_2 + RO_2$) は主に OH ラジカルと CO, 揮発性有機化合物 (VOC) との反応から生成される。生成された RO_x は大気中の NO を NO_2 へと酸化し、 NO_2 が太陽光により光分解される際に、対流圏 O_3 生成を引き起こす。また RO_x ラジカルは大気の放射支出に影響を与える、二次有機エアロゾル生成にも寄与する。そのため対流圏 O_3 の中間体である RO_x 濃度を測定することは、 O_3 の生成効率の見積もり、また大気化学反応機構を理解する上で重要となる。しかし、 RO_x は対流圏大気化学反応において重要にもかかわらず、大気中での反応性が高く低濃度であり測定が非常に困難であるため測定例が少ない。更に多くの観測事例を蓄積することが O_3 生成機構の解明に繋がる。そこで本研究では、化学増幅法 (PERCA) と レーザー誘起蛍光法 (LIF) を併用した PERCA-LIF 法を用いることで大気中の RO_x ラジカルを高精度で測定し、対流圏 O_3 生成の知見を得ることを目標とした。

2.実験

本研究では、大気試料に反応管前方で高濃度の CO 及び NO を添加することで、連鎖反応により RO_x を 100~200 倍程度の NO_2 へと増幅、変換した。この NO_2 を波長 532.1 nm のレーザーを照射させることで励起させ、そこからの蛍光を光電子増倍管により、電気信号として検出した。一方、NO を反応管前方、CO を反応管後方で添加する時には連鎖反応が起こらないため、これをバックグラウンドとした。増幅系とバックグラウンドの測定を一分ごとに電磁弁により切り替え、これらの信号強度の差分と、予め測定した増幅率から RO_x 濃度を算出した。外気測定期間は 2013 年 8 月 21~30 日まで京都大学吉田南総合館 3 階で行い、また、同時測定項目として、 O_3 , NO, NO_2 , 光解離速度定数を測定した

3.結果と考察

RO_x 濃度測定結果を図に示す。日の出とともに RO_x 濃度が増加していき、正午ごろ最大値となった。その後徐々に減少していく様子が観測された。これは太陽光強度が弱まることに加え、夕方ごろ、交通量の増加に伴い増加する NO_x との反応により消失すると考えられる。また、日射がない夜間においても RO_x が観測された。一部の VOC による日射を伴わない暗反応での RO_x 生成過程の寄与が考えられる。

また NO_x の光化学定常状態近似を用いて RO_x 濃度を算出したところ、PERCA-LIF 法で測定した RO_x 濃度と概ね一致する結果が得られた。この手法には高度な技術を

必要とせず、簡便であるといった利点があり、今後様々な観測地点において簡便に RO_x の濃度を測定できることが期待される。得られた RO_x 濃度から O_3 生成速度 $P(O_3)$ を算出した。この得られた $P(O_3)$ は 14 時における O_3 濃度から 6 時における O_3 濃度を減じた値 (ΔO_3) と相関関係にあることが分かった。しかし、 $P(O_3)$ 積算値が ΔO_3 を上回る傾向が観測された。この要因としては、 O_3 の消失過程と境界層の上昇による O_3 の濃度減少が考えられる。 ΔO_3 は気象条件などの影響を受けやすいため、さらに観測事例を増やし気象条件などを含めて検討していくことで、 O_3 生成の詳細把握に繋がると考えられる。

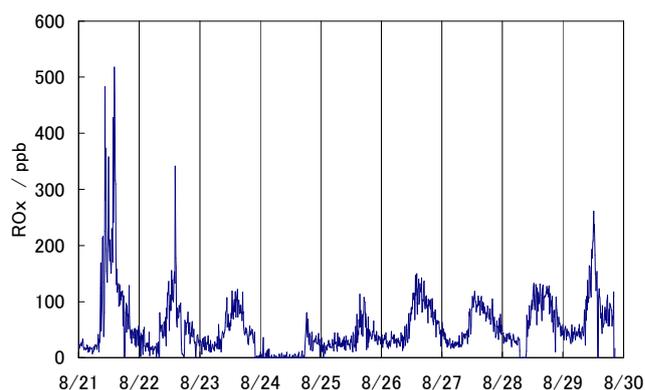


図 測定期間中の RO_x 濃度の時間変動