

B-4 温室効果気体等の大気化学反応過程の解明に関する研究

(2) 温暖化関連気体の大気中での反応速度定数の測定に関する研究

研究代表者 国立環境研究所 鷺田 伸明

環境庁 国立環境研究所

大気圏環境部 大気反応研究室 今村隆史・三好明・山本和典・關金一
地球環境研究グループ 温暖化現象解明研究チーム 坂東博

平成2-4年度合計予算額 28,910千円

[要旨] 大気中で重要なフリーラジカル反応の速度を決定するためにはフリーラジカルを直接検出する装置が必要である。本研究においては新しく高感度光イオン化質量分析計を製作した。この装置は従来のもより50倍の高い感度を有し、これまで不可能であったフリーラジカルの検出が可能となり、精度の高いフリーラジカル反応速度の測定が行われた。行われた主な研究は以下のとおりである。

1) $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$ の反応速度の決定

CH_3O_2 ラジカルの反応はメタンの酸化反応において最も重要な反応の一つである。このラジカルの直接検出法としては感度の低い紫外吸収法しかなかった。本研究では、高感度光イオン化質量分析法で CH_3O_2 ラジカルが直接検出され、これまでIUPACで推奨されてきた反応速度定数が50%近く小さい値であったことが判明した。求められた反応速度定数は $(11.2 \pm 1.4) \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ であった。

2) HO_2 ラジカルの検出と $\text{HO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{HO} + \text{CO}_2$ の反応速度の決定

HO_2 ラジカルは大気中で重要な反応 $\text{OH} + \text{CO}$ で生成する反応中間体である。このラジカルの存在が世界で初めて直接検出法により証明され、 $\text{OH} + \text{CO}$ 反応で CO が CO_2 に変換される反応機構の詳細が明らかになった。さらに $\text{HO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{HO} + \text{CO}_2$ の反応速度も決定された。

3) $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$ の反応速度

光イオン化質量分析計の高感度化により HO_2 ラジカルの検出も行われ、上記の反応の速度も測定された。

[キーワード] CH_3O_2 、 HO_2 、 HO_2 、光イオン化質量分析計、反応速度

1. 序

地球の温暖化現象を明らかにする上で、大気中の気相化学反応過程を詳細に知ることはきわめて重要である。特に、モデリング等により、今後の温暖化傾向を予測し、対策を立てる上で、気相化学反応素過程の情報—たとえば温室効果気体の大気中での消滅過程に関わる素反応過程の反応速度や、二次温室効果気体を生成する素反応過程の速度に関する情報—は不可欠のものである。大気中の化学反応過程は、非常に多くの素反応過程と呼ばれるプロセスの連鎖によって構成され

ているが、これらの素反応過程の中には、その反応速度定数が未確定のものが数多く存在する。本研究課題は、こういった未確定の反応のうち、特に地球の温暖化に大きく寄与すると考えられる反応、およびその中間体を洗い出し、その反応速度定数を決定することを目的としている。ここで対象となる素反応過程のうち、ほとんどのものは、フリーラジカルと呼ばれる、非常に反応性に富む中間体の関与するものであるために、このような素反応過程を直接的に研究するためには、これらフリーラジカルを直接、高感度に検出するための物理化学的手法を用いる必要がある。フリーラジカルを検出するための、新たな物理化学的手法の導入、開発を行うことは、本研究課題を推進する上で重要なポイントとなる。本研究課題においては、新しい高感度の光イオン化質量分析計を製作することによって、これまで検出されていない、または検出されていても感度が低く正確な反応速度定数が求まっていない重要なフリーラジカルを直接検出しその反応速度を測定する試みを行うものである。

2. 温暖化現象に係わる素反応過程

(1) 温室効果気体の消滅過程に関する素反応過程

大気中に放出された温室効果気体が、実効的にどの程度温暖化に関与するかは、その気体の大気中での寿命に大きく左右される。このような大気中の寿命を決定する温室効果気体の消滅過程に関しては、その初期過程（多くの場合は大気中のOHラジカルとの反応）は比較的良好に理解されており、反応速度のデータも豊富であるが、有機ラジカルに関与する後続反応過程についての情報は極めて少なく、さらに進んだ研究が必要とされている。本研究課題においては大気中のラジカル反応の最も基本であるRO₂ラジカルとNOの反応をとり上げる。大気中で生成した有機ラジカルは大気中の酸素と反応してすぐにRO₂ラジカルになる。



このRO₂ラジカルは大気中のNOと反応してNOをNO₂に変換する。



この変換によって生じたNO₂は光解離によって酸素原子を放出し、オゾン生成をもたらす。



従って反応(2)は大気反応において極めて重要な反応である。本研究では高感度光イオン化質量分析計によって、CH₃O₂およびHO₂ラジカルを直接検出し、これらのラジカルとNOの反応速度を測定するものである。

(2) 大気中のOHラジカルの濃度を支配する素反応過程

上で述べたように有機化合物を主体とする温暖化関連気体の大気中寿命は大気中のOHラジカルとの反応によって支配されているが、この大気中寿命を正確に見積るためには大気中のOHラジカルの濃度を正確に見積もらなくてはならない。大気中のOHラジカルの濃度は、その主たる消滅過程である一酸化炭素(CO)との反応によって支配されている。近年の、温室効果気体メタンの増加の一因として、化石燃料の燃焼によって放出される一酸化炭素により、大気中のOHラジカル濃度が低下していることが示唆されている。この重要な反応、OH+COの反応速度は、複雑な温度依存と圧力依存を示し、古くから反応中間体HOCOを経由して進行することが示唆されていたが、この中間体HOCOの検出が困難であったため、実験的根拠はなかった。本研究

課題において、この中間体を検出することに成功し、その熱分解速度、酸素との反応速度など重要な情報を得ることが出来た。

3. 光イオン化質量分析法とその高感度化

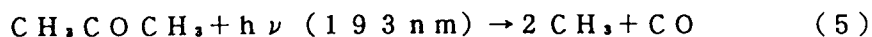
光イオン化質量分析法によるラジカル検出は真空紫外光を用いてラジカル ($R\cdot$) をイオン化し、質量選別を行いラジカルの親イオン (R^+) として検出するものである。質量分析法で広く用いられているイオン化の手段の一つである電子衝撃法を用いてラジカル検出を行う場合、親分子や生成物からのフラグメントイオン化 ($RX \rightarrow R^+ + X$) がしばしば問題となる。これに対し光イオン化では、イオン化しきい値近傍でのイオン化が原理的に可能であるため、ラジカルのみを選択的に光イオン化して検出できることが多い。この利点を生かし、光イオン化質量分析法は様々なアルキルラジカルの高感度検出法として反応実験に用いられてきた。一方アルキルラジカルと酸素分子の反応によって生じるパーオキシラジカル (RO_2) は高感度検出が困難なラジカルであった。基本的なパーオキシラジカルである CH_3O_2 及び HO_2 は光イオン化質量分析法によって検出されているものの、検出感度が低く反応速度の測定への応用は困難であった。

本研究では、光イオン化質量分析法によるラジカル検出感度を向上させるためにイオン化光源を中心とした改良を行った。イオン化光源としては、マイクロ波放電希ガス共鳴ランプを用いている。イオン化光強度はイオン化室とマイクロ波キャビティの位置が近いほど強くなることが予想される。そこで希ガスの放電位置をイオン化室に出来る限り近づける目的でランプの形状の変更及び真空チャンバーの改良を行った。その結果従来約 $1/5$ にまで近づけることが出来た。更にランプの窓剤を熔着したり (MgF_2 及びサファイア)、窓剤の厚みを極力薄くする (例えば LiF では 0.3 mm 厚) 等の工夫により検出感度を従来約 50 倍以上に向上させることに成功した。その結果、例えばこれまで高感度検出が困難であった CH_3O_2 ラジカルでは、ラジカルラジカル反応などの副反応による影響を充分におさえた低濃度条件下で反応速度の測定を行うことが可能となった。

4. 実験結果と考察

(1) パーオキシラジカルと NO の反応

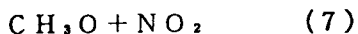
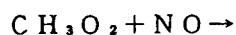
パーオキシラジカルと NO の反応は、大気中での $NO \rightarrow NO_2$ 変換反応として、またその結果大気中のオゾン濃度を支配する反応として大気反応の中でも重要な素反応である。本研究では光イオン化質量分析法を用いて基本的なパーオキシラジカルである CH_3O_2 および HO_2 ラジカルと NO の反応速度定数の測定を行った。 CH_3O_2 ラジカルはアセトンの ArF エキシマーレーザー (193 nm) 光分解によってメチルラジカルを生成し、反応管中の大過剰の酸素分子との結合反応によってパルス的に生成した。



O_2 不在の条件で CH_3COCH_3 の光分解を起こさせて、 Kr ランプ (MgF_2 窓; 10.03 ,

10.6eV) による光イオン化を行うと、 $m/e=15$ に信号が観測された(図1 a)。この結果、 CH_3 の生成が確認された。流通管に O_2 を導入すると反応(6)により CH_3 が減衰する。その時間変化は、 CH_3^+ の信号の時間変化として追跡できる(図1 b)。この条件でイオン化の光源をLiF窓のAr共鳴ランプ(11.62、11.83eV)にすると、 $m/e=47$ に信号が観測された。この信号の時間変化は図1 cに示してある。以上の測定結果から、 CH_3O_2 がパルスの(少なくとも反応(6)は1ms以内で完了)に生成されていると結論できる。

NO存在下における $CH_3O_2^+$ の信号の減衰速度はいつでも $25s^{-1}$ 以下であった(図1 c)。NOを流通管に導入すると、反応(7)による減衰が観測された。



典型的な $CH_3O_2^+$ の減衰の時間変化は図1 dに示してある。実験は通常

$[CH_3O_2]_0 < 3 \times 10^{11} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ で行ったのでラジカル同士の反応や他の二次反応の影響は無視できる。反応速度定数は、NO大過剰の条件下で CH_3O_2 ラジカルの減少速度の変化を観測することで決定された。図2に

NO濃度を変えたときの CH_3O_2 ラジカルの減少速度の変化を示す。このプロットの傾きから反応速度定数が決定された。反応速度定数の測定結果は、 $(11.2 \pm 0.5) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ で従来の推奨値($7.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)よりも50%大きい。従来の測定法は検出感度・選択性において本研究に劣ると考えられるため、本研究により、正確な反応速度定数が得られたと考えられる。

HO_2 ラジカルは NH_3 のArFレーザー光分解(8)によってH原子を生成し、バッファーガスである O_2 との結合反応(9)によって生成した。

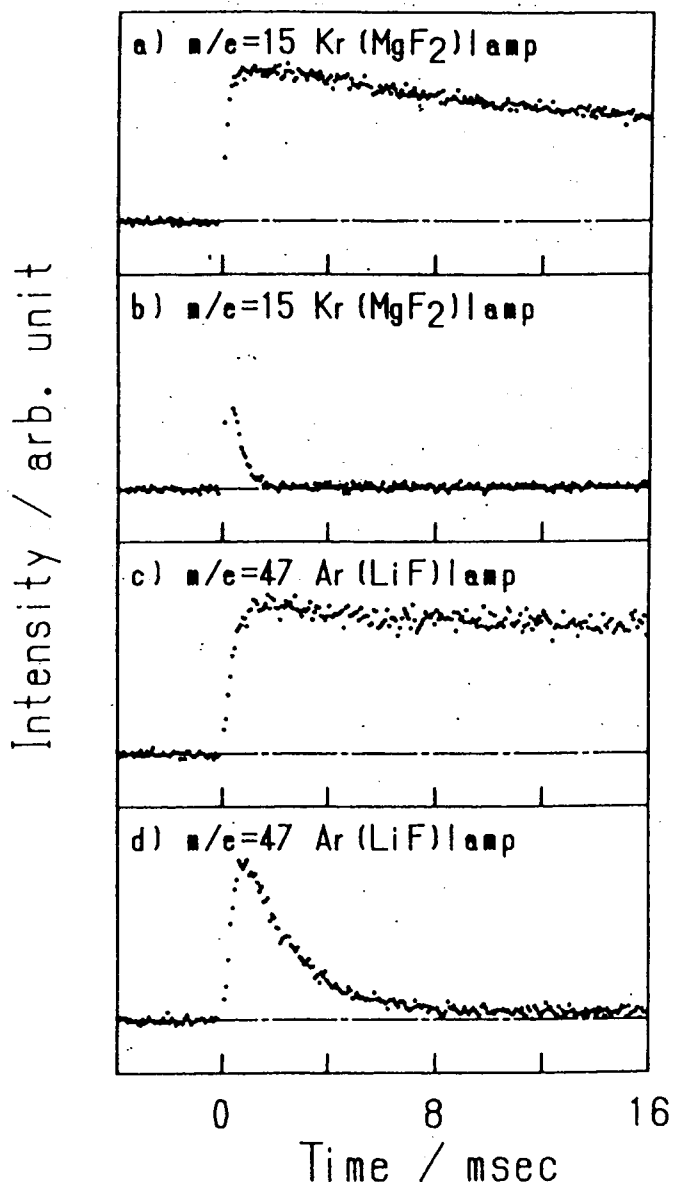


図1. CH_3^+ ($m/e=15$)及び $CH_3O_2^+$ ($m/e=47$)の時間変化

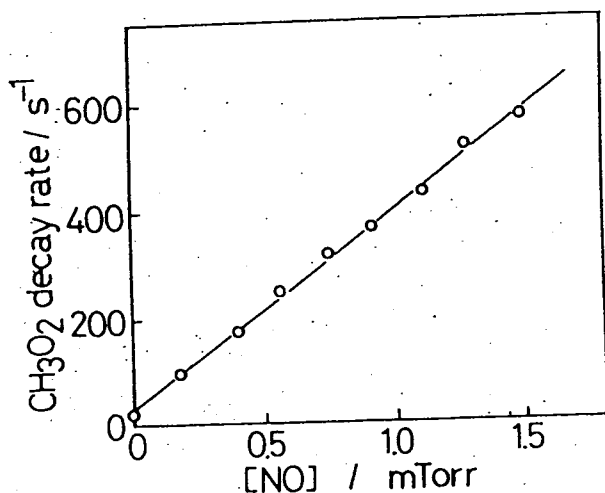


図2. CH₃O₂ラジカルとNOとの
反応速度定数の決定

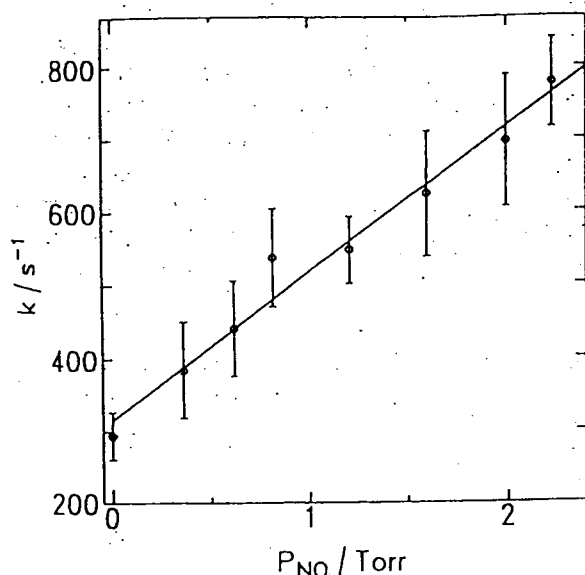


図3. HO₂ラジカルとNOとの
反応速度の決定

生成したHO₂ラジカルはAr共鳴ランプを用いてHO₂⁺(m/e=33)として検出した。全圧6 Torrの条件下ではHO₂⁺シグナルはレーザー照射後1ms以内でピークに達した。反応速度の測定はHO₂ラジカルの初期濃度(1~10)×10¹¹ molecule/cm³の条件で行った。NOを流通管に導入すると反応(10)による減衰が観測された。

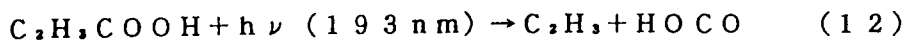
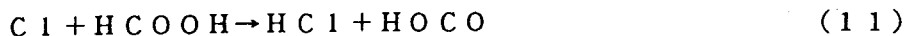


解析によって得られた減衰速度kのNO圧依存性(Stern-Volmerプロット)を図3に示す。図3の傾きから室温・全圧6 Torrにおける反応(10)の速度定数として(6.3±2.1)×10⁻¹² cm³ molecule⁻¹ s⁻¹の値を得た。反応(10)のこれまでの速度定数の推奨値は8.3×10⁻¹² cm³ molecule⁻¹ s⁻¹である。これは主として放電フロー・レーザー磁気共鳴法を用いた測定結果が基になっている。反応(10)は大気中での多くの微量成分気体の大気寿命を支配するOHラジカルの再生反応として重要である。それ故、レーザー磁気共鳴法以外の高感度検出法を用いた測定による反応速度定数のクロスチェックが必要である。本研究で用いた光イオン化質量分析法による測定は(1) HO₂ラジカルのパルスの生成、(2) HO₂ラジカルの直接・選択的検出、(3) 高感度検出(HO₂ラジカルの初期濃度:(1~10)×10¹¹ molecule/cm³)、等の条件を満足したものである。得られた速度定数は、これまでの推奨値と誤差範囲内で一致した。

(2) 大気中OHラジカルの濃度を支配する素反応過程

大気中のOHラジカルの主たる消滅過程として一酸化炭素(CO)との反応がある。この、OH+CO反応速度は、複雑な温度依存と圧力依存を示し、古くから反応中間体HO₂COを経由して進行することが示唆されていたが、この中間体HO₂COの検出が困難であったため、実験的根拠はなかった。本研究では光イオン化質量分析法によって、中間体HO₂COラジカルの直接検出に成功し、更にHO₂COラジカルの熱分解速度や酸素分子との反応速度の測定を行った。

本研究では、塩素原子とぎ酸の反応 (11) 及びアクリル酸の光分解 (12) によって HOCO ラジカルを生成した。



Cl 原子とぎ酸の反応 (11) によって生成した HOCO ラジカルの質量スペクトルを図 4 a に示す。

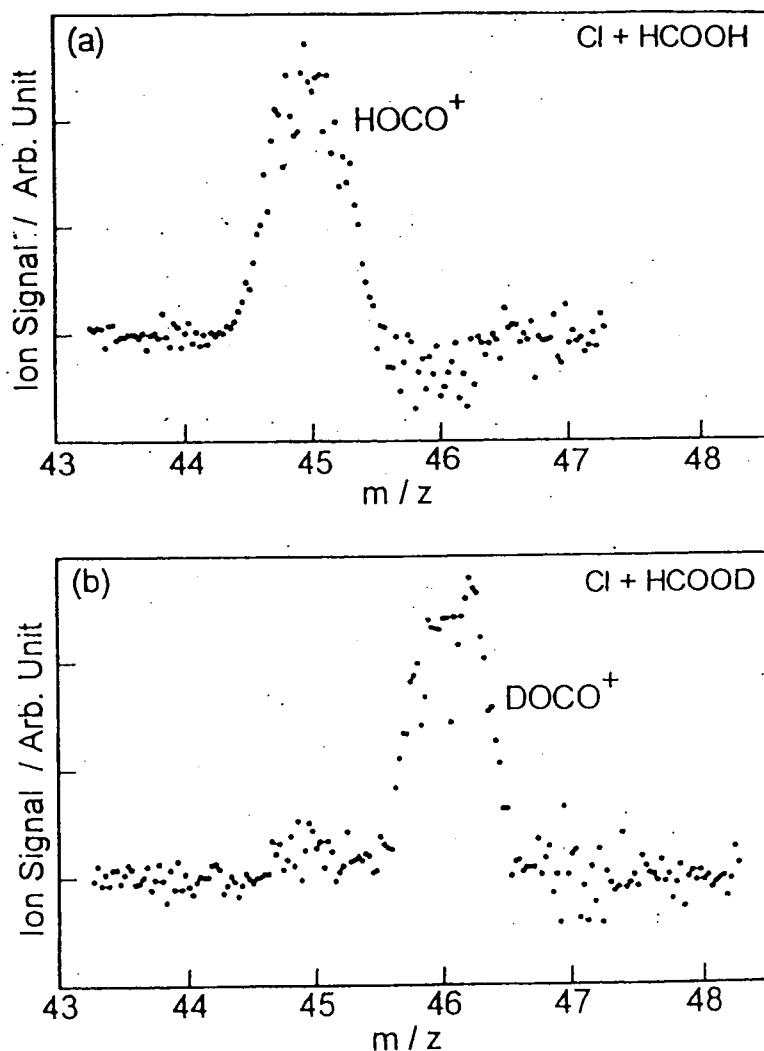


図 4. HOCO 及び DOCO ラジカルの質量スペクトル

(a) Cl + HCOOH 反応の場合

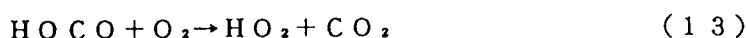
(b) Cl + HCOOD 反応の場合

イオン化光源としては Kr 共鳴ランプ (CaF₂ 窓; 10.03 eV) を用いた。m/e=45 に HOCO ラジカルが検出されている。この実験では、異性体である HCOO を検出している可能性もあるため重水素化されたぎ酸 (HCOOD) を用いた実験を行った (図 4 b)。この場合 m/e=46 に DOCO⁺ に対応するピークが検出された。このことから検出されたラジカルは HOCO ラジカルであることが確認された。

Cl 原子とぎ酸の反応によって生成した HOCO ラジカルの寿命は > 10 ms と長い。一方アク

リル酸の光分解によって生成したHOCOラジカルの寿命は、反応(11)によって生成したHOCOラジカルに比べて短く、またその寿命が圧力に依存することがわかった。光分解(12)では反応(11)に比べ発熱量が大きい。このことは光分解によって生成したHOCOラジカルの内部エネルギーが大きいことを示唆している。HOCOラジカルの分解速度が内部エネルギーに依存することはOH+CO反応に関して理論的に予想されていたトンネル効果機構を実験的に支持するものである。これは、OH+COの反応速度の異常な温度依存性測定結果の正確さを保証するものである。

更に、大気中でのHOCOラジカルの反応のうちでも最も重要であると考えられる酸素分子との反応速度定数を測定した。図5はHOCOの減少速度を反応相手である酸素分子の濃度を変化させて測定した結果を示すものである。このプロットの傾きから、HOCO+O₂の反応速度定数が $(1.4 \pm 0.3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と求められた。得られた反応速度定数は全圧が2.6~4.7 Torrで顕著な圧力依存が認められなかったことから2体反応(13)



の速度定数であると考えられる。

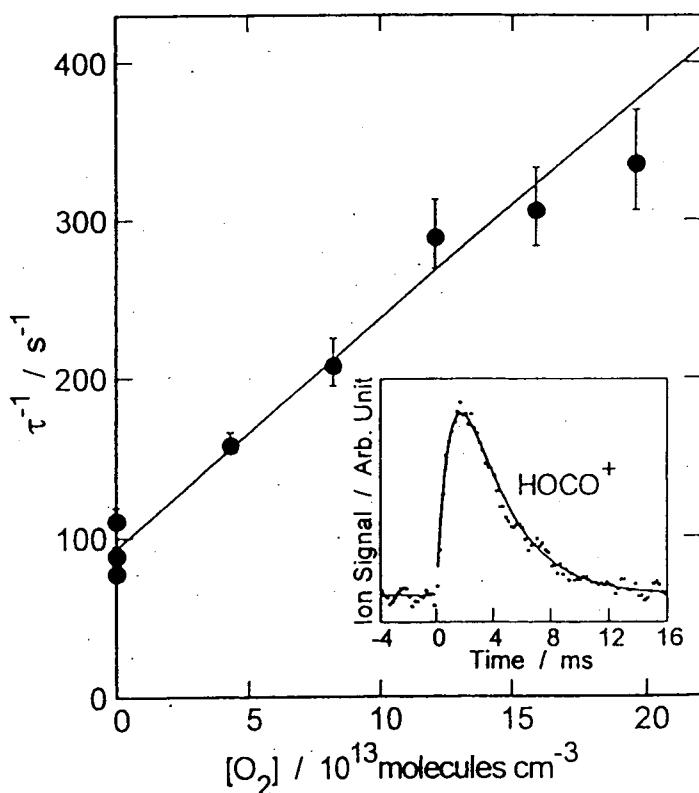


図5. HOCOラジカルの減少速度のO₂濃度依存性

研究発表の状況

1. A. Miyoshi, H. Matsui, and N. Washida
"Detection and reaction of HOCO radical in gas phase"
J. Chem. Phys., in press
2. A. Masaki, S. Tsunashima, and N. Washida
"Rate constant for the reaction of CH_2O_2 with NO"
Chem. Phys. Lett., in press
3. N. Washida
"Rate constants of several free radical reactions measured by a photoionization mass spectrometer"
In "Turbulence and Mol. Processes in Combustion"
(T. Takeno, ed.) p.165 Elsevier
4. 今村隆史、正木明、鷲田伸明
 $\text{HO}_2 + \text{NO}$ 及び $\text{NH}_2 + \text{NO}$ の反応速度定数
第9回化学反応討論会 (1993年)
5. 鷲田伸明
光イオン化質量分析法の高感度化とそれによるラジカル反応研究の新展開
第8回化学反応討論会 (1992年)
6. 三好明、鷲田伸明、おん
OHラジカルの反応速度定数測定法の高再現性化と微妙な反応速度の違いの検討
第8回化学反応討論会 (1992年)