

化学イオン化質量分析計を用いた亜硝酸濃度測定手法の開発

北海道大学 大学院環境科学院

環境起学専攻 統合コース

齋藤 亮介

亜硝酸 (HONO) は、大気中において紫外線による光解離を通してOHラジカルを生成する。OHラジカルは温室効果気体であるCH₄、成層圏オゾン破壊の原因となるHCFCs、自動車の排出ガスであるCO等を酸化することで、大気中から除去するだけでなく、有害な光化学オキシダント生成にも関与する。従って、OHラジカルの生成源の定量的な把握は、これらの大気環境問題を理解し解決する上で重要である。HONOはOHラジカルの重要な生成源の1つであるが、HONOの大気中の動態については未だ不明な点が多い。

これまで大気中のHONOの測定には分光学的手法と化学的手法が用いられてきた。しかし、前者は昼間、光解離で低濃度になるHONOの測定には検出感度が不十分であり、後者は他成分による干渉が指摘されている。一方、近年、化学イオン化質量分析計 (CIMS) を用いて高感度で干渉を受けないHONO濃度の測定手法が開発されつつある。CIMSでは以下の化学反応を利用してHONOを選択的にイオン化する。



イオン化されたHONOCl⁻を質量分析計で検出することで、高感度な濃度測定を可能にしている。この手法では、他の成分による干渉がほとんど無いことが見出されており、最適な条件において、1分間の積算時間で、130 pptv (parts per trillion by volume) という最小検出限界 (LOD) が得られている。しかし、昼間、数10 pptv と予想されるHONO濃度を測定するには不十分であるため、更にLODを下げる必要がある。

本研究では大気中濃度レベルのHONOを測定可能な装置を開発し、それをを用いて実大気中の濃度を試験的に観測することを目的とした。まず、LODを下げるための装置の改良を行った。LODを下げるためには、SO₂Cl⁻の信号強度 (Iso_{SO₂Cl⁻}) 及び装置の検出感度を増加させれば良い。検出感度の最適化は既に先行研究において行われていることから、本研究ではIso_{SO₂Cl⁻}の増加を通してLODを下げることを目指した。SO₂Cl⁻はSO₂とCl⁻を反応させて生成するので、Cl⁻の発生条件を改良することでIso_{SO₂Cl⁻}の増加が期待される。これまでArとCH₃Clを放電させることでCl⁻を発生させていたが、その発生メカニズムが不明瞭なため、Cl⁻発生条件の改良が行えなかった。そこで、フィラメントから電子を発生させ、これをCCl₄に照射することによりCl⁻を発生させる方法を新たに用いた。この方法で、フィラメントにかかる電圧・電流、電子のエネルギー条件を変化させることにより、Cl⁻さらにはSO₂Cl⁻の強度を増加させることができた。また、装置の小型化・軽量化も行った。これにより、野外測定のための装置の移動が容易になっただけでなく、イオンが途中で損失され、信号強度が減少する可能性を減らすことができた。以上の改良の結果、Iso_{SO₂Cl⁻}は約11倍になり、最適条件において、積算時間1分間のLODを23 pptvにすることができた。

このように装置が大気中のHONO濃度を測定可能な段階に達したので、実験室 (地球環境科学研究所C棟5階) 窓外から大気を導入して試験的な観測を行った。都市大気でのHONOの発生源としては、NO₂の異相反応からの生成、自動車からの直接排出等、いくつかの可能性が考えられている。そこで、早朝から朝の交通ラッシュ後まで、HONO、NO、NO₂の濃度測定を行った。その結果、実大気中でのHONOを検出することができ、交通ラッシュ時のNO_x (= NO + NO₂) 濃度に合わせてHONO濃度の増減が見られた。特にNO_xの中で自動車から直接排出割合の高いNOとの間に強い相関があり、この観測においてHONOの主要な発生源が、自動車からの排出であることが推測された。以上により、CIMSを用いて大気中HONO濃度を測定可能であることが確認されたとともに、都市大気中のHONO発生源に関して知見を得ることができた。