

海塩粒子とNO₂の反応機構の解明とその定量化Reaction Mechanism of Sea Salt Particle with NO₂

原野 安土 [1]

Azuchi Harano[1]

[1] 群大・工・生化

[1] Dept. of Biolog. Chem. Eng., Gunma Univ.

1. はじめに

海塩エアロゾルとNO₂の反応は対流圏への塩素や臭素を放出する反応機構の1つであり、その反応機構の解明と反応率の評価は対流圏の特にオゾン濃度を見積もる上で非常に重要となる。一般に海塩エアロゾルは潮解性を有し、潮解した後の液滴とNO₂の反応は溶液内で進行するため、ほぼ100%反応が進行する。しかし海塩粒子は潮解しない固体粒子の状態でもNO₂と反応が進行することが既往の研究で示されており、この際の反応率は粒子の形状、湿度、粒子の組成などに大きく依存している。しかし、従来のSEM + EDS法やエアロゾルフロー + FTIR法では反応率を求めるような定量的実験は難しく、新しい実験法の確立が求められている。そこで本研究では非接触で単一微粒子の重量を測定することが可能であるEDB (Electrodynamic Balance) 装置を用いて海塩微粒子とNO₂の反応量を評価し、転化率に及ぼす各種影響因子を明らかにすることを目的として実験を行う。

2. 実験装置および方法

本研究で用いたEDB装置は直流電圧よりエアロゾルの重量変化、顕微鏡付きビデオカメラにより形態変化、さらにレーザーラマン分光により組成変化をin situに得ることができる。EDBは二重円筒型電極の外側に高圧交流電圧(9kV, 100Hz)、内側に直流電圧(0~100V)を印加し、単一海塩微粒子をトラップした。EDB装置はステンレスチャンバー内に設置し、水蒸気存在下でNO₂と反応を行った。またArイオンレーザー(514.2nm)をラマン分光の励起源とし、ラマン散乱はノッチフィルターを通してレンズにより光ファイバー上に集光し、分光器に取り付けた高感度CCDカメラにより検出した。

3. 実験結果と考察

海塩粒子を始める前にNaBr単体の微粒子とNO₂との反応に関する実験を行った。潮解後の重量と乾燥速度を変化させることにより単結晶粒子と多結晶粒子の2種類を生成することができる。そこで形状の違いにより反応量がどの程度異なるか検討を行った。単結晶に近い粒子の反応実験では湿度40%でNO₂を流してもNaBr微粒子の重量変化は見られなかったのに対し、多結晶微粒子では重量変化が観測された。湿度50%での最終的な転化率は単結晶では35%程度であったが、多結晶の微粒子では56%に到達していることがわかった。これは単結晶の場合は隙間のない構造をしているので、水蒸気を導入しても表面以外の部分は影響をう受け難い。これに対していびつな粒子(多結晶)の場合、微小な単結晶の集まりでできているため隙間ができる。この隙間に毛細管凝縮により水が入り込んで反応が進みやすくなったと考えられる。また、海塩粒子の主成分であるNaCl単体に関してはNaBrよりも反応性が低く、最高で10%程度の転化率しか得られなかった。

次に市販の海塩粒子について同様の実験を行った。使用した塩は「天日塩」、「青い海」と「地中海」である。「青い海」は「天日塩」よりもNaCl分が少なくミネラル成分が多い。「地中海」は「天日塩」とほぼ同量のNaClが含まれているが、マグネシウム分が「天日塩」の半分程度しか含まれていない。「青い海」を潮解・固化すると、NaClや「天日塩」とは異なり、透明な粒子は生成されにくい傾向がある。これはミネラル分が多く含まれているため結晶は形成されにくいためと考えられる。また、「青い海」は「天日塩」より高転化率が得られやすく、ミネラルを含む「青い海」のほうが反応性は高いと考えられる。「地中海」を用いた実験は傾向として転化率は10%前後と反応性が他の海塩粒子よりも低いことが分かった。

「天日塩」は転化率が約10%~40%と、かなり幅があり、しかも15%を超える転化率のものが多く最大で45%も転化している。一方「地中海」は10%未満の転化率が多かったことから、「天日塩」よりもNaClに近いということが分かる。「天日塩」にはマグネシウムが特に含入量が大きく、カルシウムとカリウムは「地中海」の方に多く含まれている。NaCl量は同等であることから、反応を促進させているのはマグネシウムの可能性が高いと考えている。