

東京都心における熱分解レーザー誘起蛍光法による窒素酸化物の計測

In situ detection of reactive nitrogen species using thermal dissociation laser-induced fluorescence in Tokyo

鈴木 博之^{1*}, 中山 智喜², 高橋 けんし³, 戸野倉 賢一⁴, 松見 豊²

Hiroyuki Suzuki^{1*}, Tomoki Nakayama², Kenshi Takahashi³, Kenichi Tonokura⁴,
Yutaka Matsumi²

¹名古屋大学大学院理学研究科, ²名古屋大学太陽地球環境研究所, ³京都大学生存圏研究所,
⁴東京大学環境安全研究センター

¹Graduate school of science, Nagoya Univ., ²STEL, Nagoya Univ., ³RISH, Kyoto Univ., ⁴ESC, Univ. of Tokyo

対流圏に存在する一酸化窒素(NO)や二酸化窒素(NO₂)といったNO_xの多くは、化石燃料の燃焼といった人為的な要因で排出される。NO_xは対流圏においてOHラジカルやRO₂ラジカルなどと反応し、ペルオキシアルキル硝酸(RO₂NO₂)・硝酸アルキル(RONO₂)・硝酸(HNO₃)といったNO_xのリザーバー分子としても存在する。HNO₃は大気中の窒素酸化物の寿命を決定し、また、RO₂NO₂の代表として広く知られているPAN(CH₃C(O)OONO₂)は水に不溶性で発生源からの移動距離が非常に長く、グローバルなNO_xの分布に寄与する。対流圏における窒素酸化物の大気化学では、NO_xだけでなくこれらのリザーバー分子についても理解しなくてはならない。リザーバー分子の計測には多くの手法が用いられているが、今日の多くの計測方法ではサンプル捕集にフィルターやガスクロマトグラフィーを用いるためサンプルのロスが多く、また化合物の同定ができないため検出しきれない化学種が存在しているといった指摘があり、対流圏におけるリザーバー分子の理解が十分に進んでいないのが現状である。

本研究で開発している熱分解レーザー誘起蛍光(TD-LIF: thermal dissociation laser-induced fluorescence)装置は、大気中に存在する主要な窒素酸化物であるNO₂、ΣRO₂NO₂、ΣRONO₂、HNO₃を計測できる装置である[1]。これらの窒素化合物は異なる温度で熱分解しNO₂を放出する。4つのセルを用意し、サンプルをセルに導入する前に、ヒーターで非加熱・200℃・430℃・650℃に温度調節した石英管にサンプルを通し、これらの窒素酸化物から熱分解で放出されたNO₂を、LIFを用いて検出する。それぞれのセルで測定したNO₂濃度の差分から各窒素酸化物の濃度を計測できる。TD-LIF法はその場計測なので、サンプリング等で発生するロスなどもなく、かつ検出にLIF法を用いるため高感度である。また、NO₂計測に広く使われているMoコンバータ化学発光(Mo-CL)法は大気中のリザーバー分子の干渉によりNO₂濃度を過大評価してしまう問題が指摘されているが[2]、この問題の原因となる窒素化合物をTD-LIF装置を用いることで特定することが期待できる。

本研究ではTD-LIF装置を開発し、2009年の夏季の東京都心において実大気観測を行った。今回の発表ではTD-LIF装置の概要と実大気観測の結果、また同時に測定したMo-CLのNO₂濃度とTD-LIFのNO₂濃度を比較し、Mo-CLにおけるNO₂過大評価の原因について考察した結果を報告する。

参考文献

- [1] D. A. Day et al., J. Geophys. Res., 107 (2002), 4046, doi:10.1029/2001JD000779.
- [2] E. J. Dunlea et al., Atoms. Chem. Phys., 7 (2007), 2691-2704.

キーワード:熱分解レーザー誘起蛍光法, NO₂,二酸化窒素,窒素酸化物,化学発光法,大気観測

Keywords: thermal dissociation laser-induced fluorescence, NO₂, nitrogen oxides, reactive nitrogen species, chemiluminescence, atmospheric observation