

エチレンのオゾン酸化反応における気相及び粒子相の負イオン化学イオン化質量分析計を用いた成分分析

Analysis of gas and particle phase products in the ethylene ozonolysis using negative ion chemical ionization mass spect

坂本 陽介^{1*}, 廣川 淳¹, 猪俣 敏²

Yosuke Sakamoto^{1*}, HIROKAWA, Jun¹, Satoshi Inomata²

¹ 北海道大学大学院地球環境科学研究科, ² 国立環境研究所地球環境研究センター

¹ Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, ² Center for Global Environmental Research, National Institute for Environmental Science

オゾン - アルケン反応は都市域の大気汚染プロセスで重要であり、オゾンとアルケン両方の重要な消失過程である。また、オゾン - アルケン反応はクリーギー中間体と呼ばれる反応性の比較的高い中間体を生成し、その一部が分解することにより OH、HO₂、RO₂ などのラジカル種を生成することが報告されている。特にオゾン - アルケン反応による OH 生成は夜間の大気 OH の重要な生成源となることが報告されている。更に、オゾン - アルケン反応が二次有機エアロゾル (SOA) を生成する事も報告されている。しかし、その重要性にもかかわらず、クリーギー中間体の反応の詳細を始めとして、オゾン - アルケン反応には未だ不明な点が多い。エチレンは最も単純な構造を持つアルケンであり、石油化学工業において広く基礎原料として用いられ、大きな大気への放出量をもつ揮発性炭化水素化合物の一つである。しかし、エチレンでさえ、他のアルケンと同様、そのオゾン酸化過程は十分に理解されていない。

負イオン化学イオン化質量分析法 (negative ion chemical ionization mass spectrometry, NI-CIMS) はカルボン酸、ヒドロペルオキシドなどの有機化合物を少ないフラグメントで選択的かつ高感度に測定することのできる手法である。そこで、本研究ではエチレン - オゾン反応の理解を進める目的で、テフロンバッグを用いた室内実験において NI-CIMS を反応生成物分析に応用した。

エチレン - オゾン反応の気相生成物分析を行ったところ、ギ酸やヒドロペルオキシメチルホルム酸 (hydroperoxymethyl formate) などの過去に報告例のある化学種が観測された。加えて、クリーギー中間体をユニットとしてオリゴマー化したヒドロペルオキシドが観測された。エチレンのオゾン酸化において SOA の生成が確認されたため、NI-CIMS を用いた粒子相成分分析も行った。粒子相成分としても、クリーギー中間体をユニットとしてオリゴマー化したヒドロペルオキシドが観測された。これは、気相で生成したオリゴマーが粒子相に取り込まれたものであると考えられる。また、気相では観測されなかったピークも多数観測され、粒子相での反応が示唆された。

一方、クリーギー補足剤としてメタノールを添加し、エチレンのオゾン酸化反応を調べたところ、SOA の生成と、気相のオリゴマー生成が大きく抑制されることが観測され、クリーギー中間体がオリゴマーと SOA 生成に大きく寄与することが明確に示された。本研究の結果から、オリゴマーの生成機構として、ヒドロペルオキシドとクリーギー中間体の反応により長鎖のヒドロペルオキシドを生成し、そこに更に逐次的にクリーギー中間体が付加する反応機構を提案した。

キーワード: オゾン分解, エチレン, SOA, ヒドロペルオキシド, オリゴマー化反応

Keywords: ozonolysis, ethylene, SOA, hydroperoxide, oligomerization