

## 熱分解法を利用した大気中窒素化合物個別濃度測定

鶴丸 央

\*\*\*\*\*

【要約】東京都心部（江東区）において、NO<sub>2</sub>の酸化反応によって生成する窒素化合物である Peroxy Nitrate や Alkyl Nitrate を熱分解法により測定する装置を作成し、大気測定を実施した。測定装置は市販の NO<sub>x</sub> 計に自作した熱分解部と光分解セルを取り付けることによって作成した。2019年5月7日から2019年6月28日まで外気の連続測定を実施した。NO及びNO<sub>2</sub>は市販のNO<sub>x</sub>計で測定した値と良い一致を示した。観測期間中の Peroxy Nitrate 平均濃度はNO<sub>x</sub>の0.36%程度であった。一方で Alkyl Nitrate の平均濃度は負の値を示し、反応管内での消失が示唆される。

\*\*\*\*\*

### 【目的】

NO<sub>2</sub>は光分解により光化学オキシダントであるO<sub>3</sub>を生成する。また一方でNO<sub>2</sub>は、過酸化ラジカルとの反応により、Peroxy Nitrate (PNs) や Alkyl Nitrate (ANs) といった、より長寿命の窒素化合物を形成することが知られている。これらの化合物は熱分解によりNO<sub>2</sub>を再び生成することで、NO<sub>2</sub>が放出された地点から離れた地域における大気汚染に関与していることが考えられる。しかし現在これらの窒素化合物の詳細な濃度測定等を行われておらず、実態は明らかになっていない。そこで本研究では、これらの窒素化合物測定装置を作成し、外気測定を通じて大気中の動態を明らかにすることを目標とした。

### 【方法】

測定装置は市販のNO<sub>x</sub>計（紀本電子工業NA-721）に自作の熱分解部と光分解セルを取り付けることによって設計した。PNsは160℃、ANsは360℃付近で完全にNO<sub>2</sub>へ分解することが知られている。直径12mm長さ1mの石英管にリボンヒーターを巻き加熱した。石英管は4本設置し、それぞれNOライン、NO<sub>2</sub>ライン、PNsライン、ANsラインとした。各ラインの切り替えは5分ごとに行い、測定値の安定を待ため最後の90秒間のデータを採用した。また、一般的な化学発光法を採用しているNO<sub>x</sub>計は、大気試料を触媒に通すことによってNO<sub>x</sub>をNOへ還元しNO濃度を測定するが、NO<sub>2</sub>以外の窒素化合物も同時にNOへ還元することが知られており、精密にNO<sub>2</sub>濃度を把握することができない。そこで波長395nmのLEDを用いた光分解セルを作成することにより、NO<sub>2</sub>のみを選択的にNOへ分解し、濃度を決定した。

### 【結果の概要】

- (1) 測定装置を作成し、2019年5月7日から2019年6月28日の期間に外気の連続測定を実施した。（図1）
- (2) 本観測期間における各成分の平均濃度を図2に示す。測定された全窒素化合物のうちNOは9.98%、NO<sub>2</sub>は83.85%とNO<sub>x</sub>(=NO+NO<sub>2</sub>)で9割以上を占めていた。PNsは0.36%とその寄与はNO<sub>x</sub>と比べるとわずかであり、ANsは図1からも見られるようにほぼ常に負の値を示していた。また、ANsの値を除いた本測定装置で測定された物質を合計し、NO<sub>x</sub>\*（NA-721のNO<sub>x</sub>チャンネルで測定された、Mo触媒により還元された窒素化合物合計の値）から差し引いた残渣（other）は5.81%あった。今後はANsが負の値をとった原因を明らかにし、各成分の濃度を定量的に測定できるようにする。
- (3) 本測定装置と並行して外気測定を行った市販のNO<sub>x</sub>計（HORIBA APNA-370）とNO及びNO<sub>2</sub>の値の比較を行った。APNA-370におけるNO<sub>2</sub>値はMo触媒を通じて測定されたNO<sub>x</sub>\*からNOの値を差し引いたものである。NO、NO<sub>2</sub>共に直線性の良い相関を示し、今回作成した光分解セルを用いたNO<sub>2</sub>の測定は現行のMo触媒を採用しているNO<sub>x</sub>計と同等の測定精度があることが示された。原理上Mo触媒を通じて測定されたNO<sub>2</sub>は光分解セルを用いて測定されたNO<sub>2</sub>よりも高い値を示すはずであるが、今回NO<sub>x</sub>\*に占めるNO<sub>2</sub>の割合が測定期間を通じて高かったことから両者はよく一致したと考えられる。

本測定装置は現在も外気測定を継続中であり、今後は気象条件や季節変動などを含めた解析を実施し、窒素化合物の大気中の動態について情報の蓄積を進める。

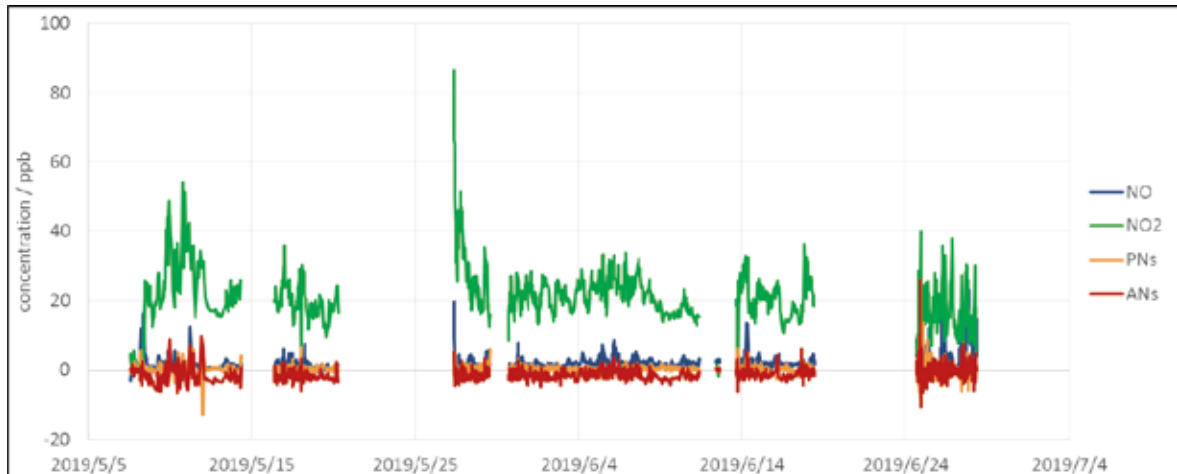
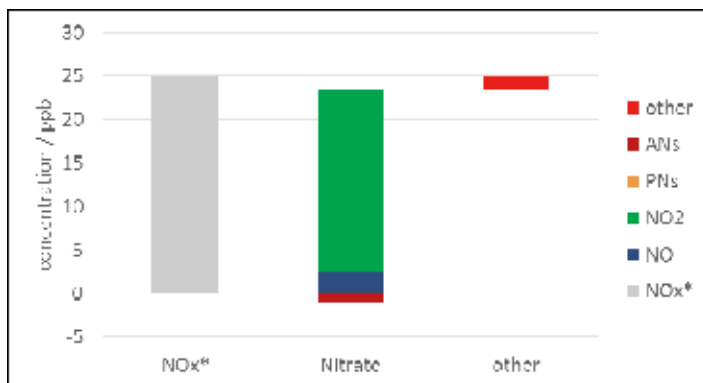


図 1 NO, NO<sub>2</sub>, PNs, ANs 濃度の時間変化 ANs は常時負の値を示していた。



項目	濃度 (ppb)
NO <sub>x</sub> *	24.93
NO	2.49
NO <sub>2</sub>	20.90
PNs	0.09
ANs	-1.11
other	1.45

図 2 本観測期間における NO<sub>x</sub>\*, NO, NO<sub>2</sub>, PNs, ANs の平均濃度と NO<sub>x</sub>\*から本測定装置による測定項目 (ANs を除く) を差し引いた残渣 (other) (右表は測定期間中の平均濃度) ここで示す NO<sub>x</sub>\*とは NA-721 の NO<sub>x</sub> チャンネルで測定された、Mo 触媒により還元された窒素化合物合計の値を指す。

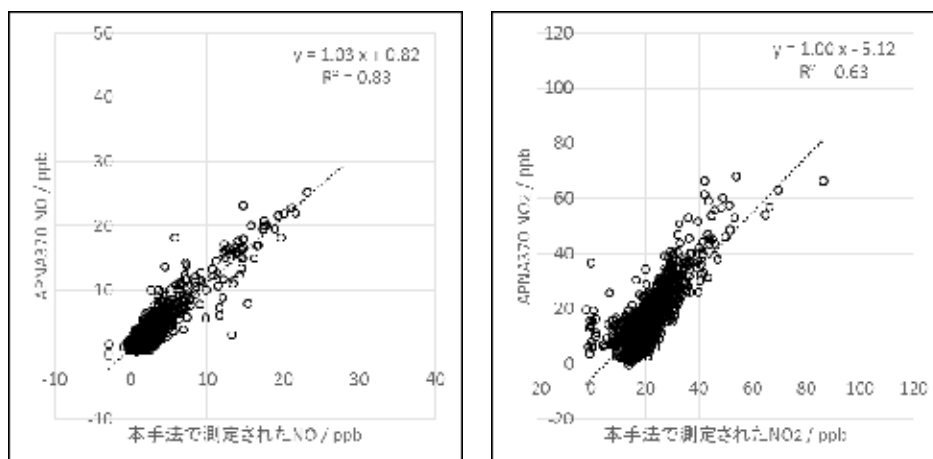


図 3 本観測期間中に APNA370 を用いて並行して測定された NO 濃度 (左図) 及び NO<sub>2</sub> 濃度 (右図) との比較 本研究において作成した装置で測定された NO 及び NO<sub>2</sub> は市販の測定装置で得られた結果と直線性の良い相関を示し、光分解セルを用いた NO<sub>2</sub> の測定は Mo 触媒を用いた測定と同等の測定精度があることが示された。