

2 J 1130

## NO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Air系の珪藻土粒子表面上での不均一反応によるHNO<sub>2</sub>およびNO生成に対するNO<sub>2</sub>濃度依存性

○秋山泰政、芦澤弘樹、三田和義、石原日出一、大塚壯一、岩本一星(埼玉大学工学部)

**【目的】**亜硝酸(HNO<sub>2</sub>)は対流圏中において夜間蓄積し、日の出と共に光分解して OH ラジカルの主要な生成源となる為、対流圏化学において大変重要な物質である。大気中での HNO<sub>2</sub> 生成については、NO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O との不均一反応が生成機構の一つとして考えられている。しかし、大気中での NO<sub>x</sub> 不均一変換過程による HNO<sub>2</sub> 生成過程および生成機構は解明するには至っておらず、各種粒子表面上での検討も不十分であり、さらなる研究が必要である。そこで、本研究では土壤モデル粒子として珪藻土を用い、不均一反応系での実験データをさらに蓄積して、珪藻土上における NO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 不均一過程の反応機構を解明することを目的とした。

**【実験方法】**ホウ珪酸ガラス製同軸円筒状流通型反応器の内管の外側に粒子を塗布し、粒子表面上に NO<sub>2</sub>-Air 試料ガスを通気し、不均一反応を進行させた。粒子には購入先の異なる珪藻土(NO.1, NO.2)を用いた。暗条件下で定常に達した後、ブラックライトブルー蛍光灯( $\lambda=300\text{--}430\text{nm}$ ,  $\lambda_{\max}=352\text{nm}$ )照射条件下でも定常に達するまで反応させた。反応器の入口と出口の気相 NO および NO<sub>x</sub> 濃度は、化学発光法 NO<sub>x</sub> 計により連続測定した。気相 HNO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub> 濃度は、それぞれ NaOH 含浸ろ紙、ガラス繊維製ろ紙により任意の時間捕集し、蒸留水、イオンクロマトグラフ(IC)用溶離液で振とう抽出後、NEDA 法、IC で測定した。

### 【結果と考察】

(1)通気実験の経時変化: 例として、粒子塗布量  $0.25 \pm 0.02\text{[g]}$  における生成物分布の経時変化を Fig.1 に示す。暗条件下では、曝露開始から 3 時間程度で反応が定常に達し、NO<sub>2</sub> は数%しか変換されない。それに対し光照射条件下では、光照射開始とともに NO<sub>2</sub> が減少し、光照射 20 時間後の定常時では、NO<sub>2</sub> の約 40% が HNO<sub>2</sub>、NO に変換された。また、図中には粒子上に吸着した硝酸塩量は示していないが、これを含めると暗条件、光照射条件下ともに窒素(N)における物質収支はほぼ取れている。

(2)流速依存性について: 速度解析を行うには、供給速度の影響を排除した反応律速が望ましい。そこで、その条件を見いだすために粒子塗布量  $0.25 \pm 0.02\text{[g]}$ 、流速  $1.0\text{--}2.0\text{(L/min)}$  の範囲で変化させ実験を行ったところ、NO および HNO<sub>2</sub> の各生成速度( $r_{\text{NO}}$ 、 $r_{\text{HNO}_2}$ )はともに流速によらず一定になり、反応律速に達していると判断された。また、活性の高い No.2 でも同様に行なったところ、粒子塗布量が  $1/4$  である  $0.13 \pm 0.02\text{[g]}$  の場合には反応律速となつた。

(3)反応律速条件下における NO<sub>2</sub> 濃度依存性: 各粒子において、反応律速条件となる粒子塗布量で、 $r_{\text{NO}}$  および  $r_{\text{HNO}_2}$  への NO<sub>2</sub> 初濃度の影響を見たところ、Fig.2 に示す結果が得られた。 $r_{\text{NO}}$  と  $r_{\text{HNO}_2}$  はともに NO<sub>2</sub> 供給濃度に一次依存するものと判断された。また、No.2 の粒子においても同様に一次依存する結果が得られた。暗条件下においては、NO および HNO<sub>2</sub> 生成速度が NO<sub>2</sub> 濃度に一次依存するとの報告例は複数あるが、光照射下でも同様に、NO、HNO<sub>2</sub> 生成速度が NO<sub>2</sub> 濃度に一次依存することが示されたことは、興味深い結果である。

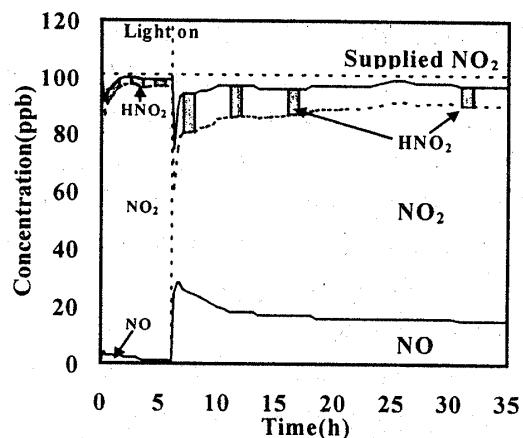


Fig.1 Time profile of products from heterogeneous reaction of NO<sub>2</sub> with water vapor on diatomite (No.1). (Amount of particle=0.25g,, Flow rate=2.0 L/min)

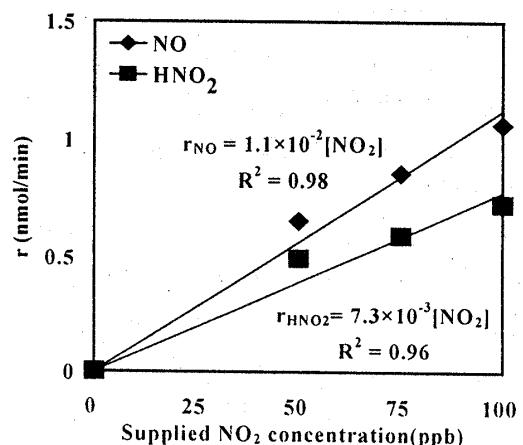


Fig.2  $r_{\text{HNO}_2}$  and  $r_{\text{NO}}$  at various supplied NO<sub>2</sub> on diatomite (No.1) after 10h-irradiation. (Amount of particle=0.25g, Flow rate=2.0 L/min)