

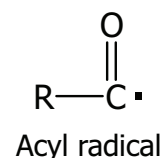
3P013

光イオン化質量分析法による RCO ラジカルの反応速度の研究

(国立環境研¹, 神戸大院人間発達環境²) ○磯崎 輔¹, 内田里沙^{1,2}, 福田さや花^{1,2}, 今村隆史¹

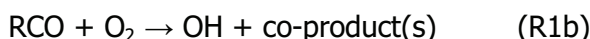
【序】

アシル(RCO)ラジカルは大気連鎖反応系における重要な反応中間体であり、アルデヒド(RCHO)と酸化剤(OH, NO₃, Cl, Br)との反応、もしくは、ケトン(RC(O)R')の光解離により生成する。生成した RCO ラジカルからは、酸素分子と第三体(M)との反応によりアシルペルオキシ(RC(O)O₂)ラジカルが生成する。



大気中では、O₂とMが豊富に存在するため、RCOラジカルの反応は(R1a)が主要な経路である。

近年、Blitzらは、CH₃CO、C₂H₅COラジカルとO₂の反応について、レーザー誘起蛍光法により反応生成物を直接検出し、OHラジカルが生成することを示した^{1,2)}。



低圧条件下において(R1b)の反応は、ほぼ収率 1 で進行することが示唆された。しかしながら、OHラジカルと対になる炭素を含む生成物はこれまでに検出されておらず、未知の生成物を同定するために、光イオン化質量分析法により反応生成物を直接検出することが最適であると考えた。本研究では、(i)RCOラジカルを直接検出し、O₂との反応の速度係数を求める、(ii)含炭素生成物を検出・同定することを目的とした。

【実験】

混合気体(sample/O₂/He)を室温条件下で管型流通反応器に流通した。気体の質量流量を制御して各成分の分圧を求めた。試料をエキシマーレーザーにより閃光光分解してRCOラジカルを生成した。生成物を直径0.3 mmのピンホールからイオン化室に噴出した後、Xe(8.4 eV; sapphire), Kr(10.0, 10.6 eV; MgF₂), Ar(11.6, 11.8 eV; LiF)の共鳴線によりイオン化した。四重極マスフィルターにより質量選別されたイオンは、-25 kVの電圧をかけたステンレス製ターゲット電極に向かって加速され衝突する。ターゲット表面から放出された二次電子をプラスチックシンチレータで受け、光に変換した後、光電子増倍管で検出してパルス計数した。

【結果・考察】

(i) CH₃CO + O₂ 反応

アセトン(CH₃C(O)CH₃)をKrFレーザー(248 nm)により光分解した。イオン化光源としてXeの共鳴線を用いて、CH₃COラジカル(m/z=43)の生成を確認した。系にO₂を加えたところ、(R1)の反応による信号の減衰が確認された(図1(a))。光イオン化質量分析法により低圧領域(1-4 torr; He)におけるCH₃CO+O₂反応の速度係数は、McDadeらにより求められており($k = 2.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)³⁾、今回、反応生成物を検出することを試みた。図1(a)と同じ条件下で、Arの共鳴線によりイオン化したところm/z=30に信号が観測された(図1(b))。ただし、信号強度は弱く、(R1b)の反応により生成しているかどうかを確認するため、異なったラジカル前駆体に対しても実験を行った。

塩化アセチル(CH₃C(O)Cl)を248 nmにより光分解した。Xeの共鳴線でイオン化して、CH₃COラジカルの生成を確認した。(CH₃C(O)Clを前駆体として用いた場合はm/z=43に親分子からのフラグメンテーションがバックグラウンドとして多く含まれ、CH₃COラジカルの減衰を測定するには不適切であった)。反応生成物の信号強度を稼ぐために、CH₃C(O)Clを過剰に加えて(CH₃COラジカルの濃度を過剰にして)検出を試みた。図2にm/z=30を質量選別して測定した信号強度の時間変化を示す。大過剰のO₂を加えることにより、確かにm/z=30のイオンが生成していることがわかった。

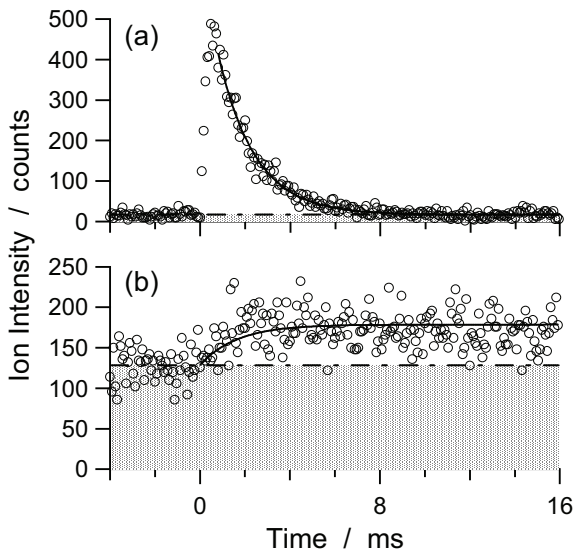


図1 (a) $m/z=43$ (Xe lamp), (b) $m/z=30$ (Ar lamp)の信号強度の時間変化. ($P_{\text{total}}=4$ torr, $[O_2]=5$ mtorr)

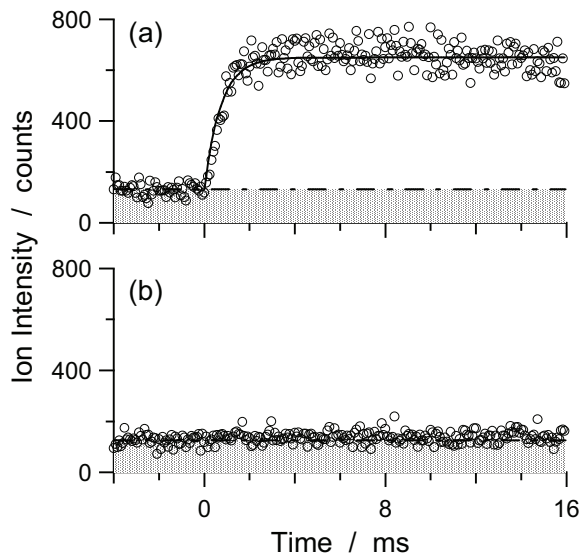
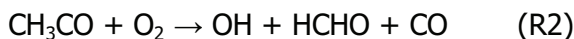
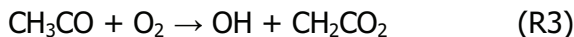


図2 $m/z=30$ (Ar lamp)の信号強度の時間変化. ($P_{\text{total}}=4$ torr, $[O_2]=$ (a) 10, (b) 0 mtorr)

$m/z=30$ のイオンは CH_2O^+ であり, CH_3CO+O_2 反応によりホルムアルデヒド(HCHO)が生成していると考えられる.



ab initio 計算からは, CH_3CO+O_2 反応では中間体として α -ラクトン(CH_2CO_2)を経て最終的にHCHOが生成することが示唆されており⁴⁾, 実験結果は計算とも合致する.



(ii) $C_2H_5CO + O_2$ 反応

ジエチルケトン($C_2H_5C(O)C_2H_5$)を248 nmにより光分解した. Xeの共鳴線でイオン化して, C_2H_5CO ラジカル($m/z=57$), C_2H_5 ラジカル($m/z=29$)の信号を検出した. 系に O_2 を加えて, C_2H_5CO ラジカルの信号強度の減衰を確認した. 図3に $m/z=57$ を質量選別して測定した信号強度の時間変化を示す. CH_3CO+O_2 反応との類推から生成物として考えられるのはアセトアルデヒド(CH_3CHO)とエチレン(C_2H_4)であり, 他のラジカル前駆体の探索も含め, 反応生成物の検出を試みている.

References

- [1] Blitz *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 365, 374.
- [2] Romero *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 408, 232.
- [3] McDade *et al.*, *J. Photochem.*, **1982**, 20, 1.
- [4] Hou *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **2005**, 122, 224304.

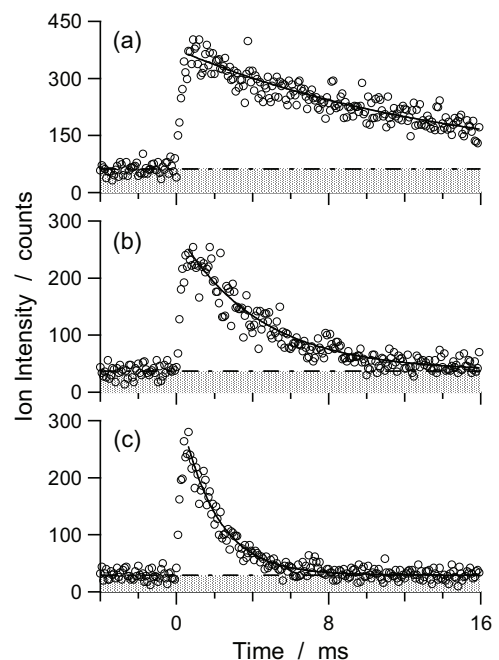


図3 $C_2H_5CO+O_2$ 反応について, $m/z=57$ (Xe lamp)の信号強度の時間変化. ($P_{\text{total}}=4$ torr, $[O_2]=$ (a) 0, (b) 1, (c) 3 mtorr)