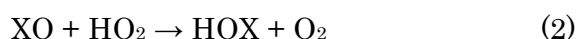


## PR0747

### 気液界面におけるオゾンとヨウ素イオンの不均一反応の研究

(東大院・工1、東大院・新領域<sup>2</sup>) ○坂本 陽介<sup>1</sup>、戸野倉 賢一<sup>2</sup>

【序】塩素によるオゾンホール生成メカニズムに代表されるように、ハロゲン化学種は反応性が高く、地球大気化学に大きな影響を持つことが報告されてきた。特に近年、長光路差分吸収分光法 (DOAS法) などの高感度観測装置の発達により対流圏におけるハロゲンの大気化学への影響が大きいことが示されてきた。一例としてReadらが報告した熱帯海洋境界層上での数pptレベルの酸化ハロゲンラジカル (BrO, IO) の存在が挙げられる<sup>[1]</sup>。上記濃度のハロゲンの存在はオゾン消失速度を触媒サイクル的に速める事が知られている。



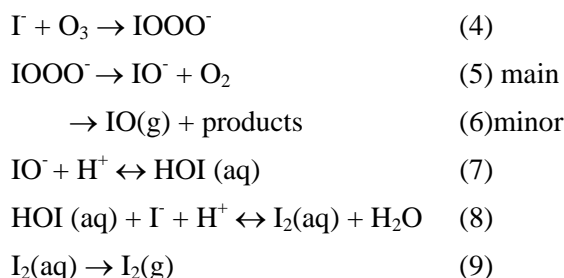
観測された濃度条件において、ハロゲンを考慮に入れない場合、12%のオゾン濃度の過大評価に繋がると報告されている。また、規模が地表の約7割を占める海洋上で起こっている可能性が示唆されている。

このように対流圏でのハロゲン化学の重要性が判明してきたが、海洋境界層でのハロゲンの生成メカニズムにはいまだ未知の部分が多い。Mahajanらは熱帯大西洋上の大気化学モデルシミュレーションを行い、その結果従来考えられているヨウ素の放出源のみでは観測値の30%程度しか再現できないことを報告した<sup>[2]</sup>。したがって、海洋境界層上でのヨウ素の未知の生成メカニズムの解明は大気化学において注目を集めている分野の一つであると言える。海水中でのヨウ素の濃度は非常に小さくその不均一反応はこれまで生成源として考慮に入れられてこなかった。しかし、海塩エアロゾル中では濃縮されているという報告<sup>[3]</sup>や、ヨウ素イオンの界面への偏析効果の報告<sup>[4]</sup>などを考慮に入れた場合、不均一反応を介したヨウ素の放出が未知のヨウ素生成源である可能性が示唆される。筆者らのグループはオゾンと海水中もしくは海塩エアロゾルに含まれるヨウ素イオンとの不均一反応でヨウ素化学種が放出されるメカニズムが存在することを報告した<sup>[5]</sup>。以上より、ヨウ素の不均一反応を介した気相への放出についての研究が望まれていると言える。本研究では、質量分析器を用いた不均一反応を通じて気相へ放出されるヨウ素化合物の測定、及び反応機構の解明を目的とした。

【実験方法】ヨウ化ナトリウム溶液を入れた反応室内に試料ガスを導入し、反応生成物を界面近傍で質量分析器に導入し測定を行った (Fig.1)。オゾンは無声放電により生成した。試料のイオン化には電子衝撃イオン化法を用いた。反応室の条件は室温、90 Torr で行った。

【結果および考察】Fig.2 にオゾンとヨウ素イオン溶液の不均一反応の測定結果を示す。ヨウ素の放

出と同時に HOI の放出が確認された。オゾンとヨウ素イオン溶液の不均一反応の経路として以下が提案されている。



溶液内での反応(8)の平行定数は $K_{\text{hydro.}} = 4.3 \times 10^{-13} \text{ M}^2$ と報告されており、本実験条件を適応すると平衡状態において $[\text{HOI}]/[\text{I}_2] = 0.002$ となる。<sup>[6]</sup>また、HOI及び $\text{I}_2$ のヘンリー定数はそれぞれ450及び3 M/atmと報告されている<sup>[7]</sup>。両者を加味すると、気相へのHOIの放出は $\text{I}_2$ に比べ非常に小さいと予想される。しかしながら、Fig.2 において $\text{I}_2^+$ と $\text{HOI}^+$ の信号強度は同程度であり、予想とは異なる結果となった。オゾンとヨウ素イオン不均一反応の先行研究では溶液反応系では熱エネルギー的に不利な反応(6)を通じたIOラジカルの気相への放出が観測されており、界面不均一反応場特有の挙動が報告されている。本研究で観測されたHOIの放出もまた界面不均一反応場特有の挙動である可能性が示唆される。発表ではHOIの実験条件の変化による挙動に着目して議論を行う。

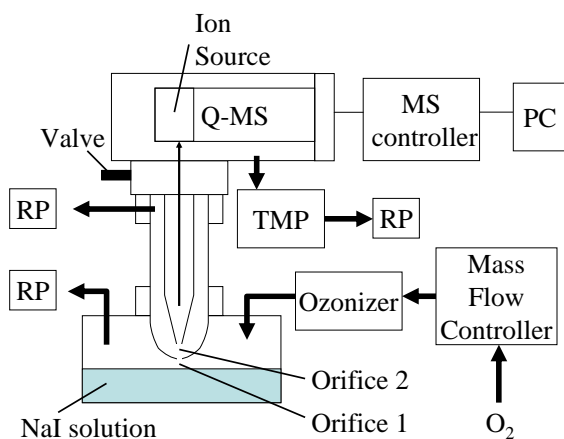


Fig.1 Schematic of experimental setup

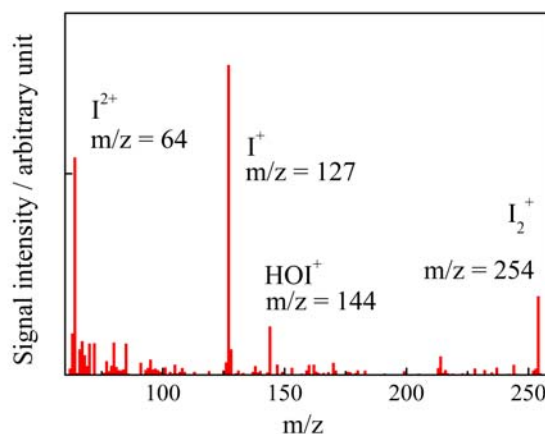


Fig. 2 Mass spectra in the  $\text{I}^- + \text{O}_3$  reaction system

#### 参考文献

- [1] Read et al. *Nature*, **453**, 1232, 2008
- [2] Mahajan et al. *Atmos. Chem. Phys.* **10** 4611, 2010
- [3] Baker, *Geophys. Res. Lett.* **31**, L23S02, 2004
- [4] Jungwirth and Tobis, *J. Phys. Chem. B* **105**, 10468, 2001
- [5] Sakamoto et al. *J. Phys. Chem. A* **113** 7707, 2009
- [6] Eigen et al. *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1355, 1962
- [7] Vogt et al. *J. Atmos. Chem.* **32**, 375, 1999