

2P016

ジフルオロヨードメタンの光分解及びNO₃との反応による大気除去過程に関する研究
(東京学芸大学¹, 広島市立大学院・情報²) ○柴田 裕介¹, 友松 まり¹, 中野 幸夫¹, 石渡 孝²

Study of atmospheric removal processes of difluoroiodomethane by the photolysis and the reaction with NO₃

(Tokyo Gakugei Univ.¹, Hiroshima City Univ.²)

○Yusuke Shibata¹, Mari Tomomatsu¹, Yukio Nakano¹, Ishiwata Takashi²

【序論】

ジフルオロヨードメタン(CF₂HI)は、新規代替フロン候補として近年注目されているヨードフルオロカーボン類の一種である。しかし、ヨウ素を含む化合物が成層圏まで到達すると、オゾン層破壊を引き起こす可能性がある。CF₂HIがオゾン層に到達するかどうかを知るためには、CF₂HIが大気へ放出された際における大気からの除去過程を知る必要がある。その除去過程に寄与する可能性の高い反応として、夜間大気における酸化剤である硝酸ラジカル(NO₃)との反応と、太陽光によるCF₂HIの光分解がある。

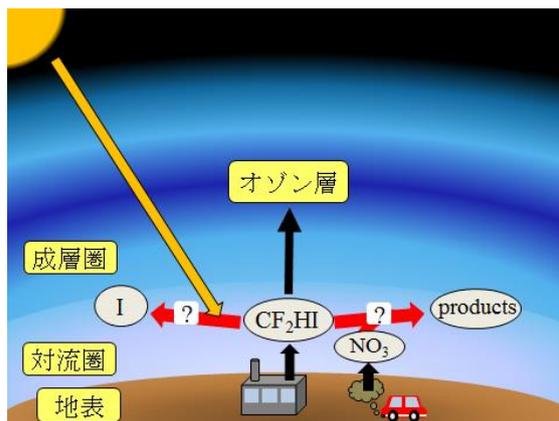


図1 大気中でのCF₂HIの除去過程



反応(1)の速度定数と、光分解による大気寿命を見積もるために必要なCF₂HIの吸収断面積はこれまでに報告されていない。そこで、本研究では反応(1)の速度定数及びCF₂HIの吸収断面積の決定を行った。また、決定した速度定数及び吸収断面積を用いて、NO₃との反応と光分解によるCF₂HIの大気寿命をそれぞれ見積もった。

【実験】

反応(1)の速度定数を決定するために、時間分解型キャビティーリングダウン分光法(TR-CRDS)を用いた実験1を行った。実験1に用いたTR-CRDSの装置図を図2に示した。反応管内にN₂O₅、CF₂HI、N₂、O₂を流入させた。それから、266 nmのナノ秒パルスレーザー光でN₂O₅を光分解し、NO₃を生成させた。光分解用パルスレーザー照射後、遅延時間を置いて662 nmのパルスレーザー光を用いて、その時間でのNO₃による吸収を検出した。

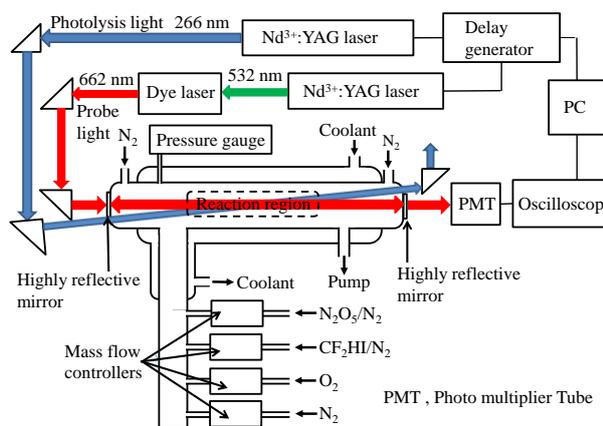


図2 時間分解型キャビティーリングダウン分光法の装置図

この遅延時間を変化させることによりNO₃濃度の経時変化を得た。実験1はN₂とO₂を4:1の割合で希釈ガスとして用い、全圧100 Torr、温度298 Kの条件で行った。

実験 2 として CF₂HI の吸収断面積を決定するために、50 cm セルを用いて CF₂HI 濃度を変えながら 220 - 400 nm における CF₂HI の吸収スペクトルを測定し、吸収断面積を求める実験を行った。

【結果と考察】

実験 1 により得られた NO₃ 濃度の経時変化の一例を図 3 に示した。図 3 より、CF₂HI が反応管内に存在するときは、反応(1)により NO₃ の減衰が速くなっていることがわかる。実験 1 を CF₂HI の濃度を変化させながら行うことによって、反応(1)の速度定数 k_1 の決定を行った。全圧 100 Torr、温度 298 K における k_1 の値を $(2.5 \pm 0.7) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と決定した。

実験 2 により得られた CF₂HI の吸収スペクトルを図 4 に示した。ここで、 I_0 と I はそれぞれセル内に CF₂HI が存在しないときと存在するときの透過光強度である。(2)式に示した CF₂HI 濃度と $\ln(I_0/I)$ の関係から最小二乗法により検量線を作成した。

$$\ln(I_0/I) = \sigma[\text{CF}_2\text{HI}]l \quad (2)$$

ここで、 σ は吸収断面積、 l は光路長である。図 5 に 260 nm における検量線を示した。この検量線より、260 nm における CF₂HI の吸収断面積 σ を $8.3 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ と決定した。決定した反応速度定数 k_1 と大気中の NO₃ 濃度の値より、NO₃ との反応による CF₂HI の大気寿命は 44 時間程度と見積もられた。また、求めた CF₂HI の吸収断面積と、CF₂HI と同様な形の吸収スペクトルをもつ CF₂I の吸収断面積と光分解による大気寿命の報告値[1]から、CF₂HI の光分解による大気寿命は 17 時間程度と見積もられた。一般的に、地表で放出された分子が対流圏と成層圏の境目である対流圏界面まで輸送されるためにかかる時間は 1 カ月程度である。決定した寿命より、CF₂HI は成層圏に到達する前に除去され、オゾン層破壊に影響を与えることはないと考えられる。

【参考文献】

[1] S. Solomon et al., *J. Geophys. Res.*, **99**, 20929-20935 (1994)

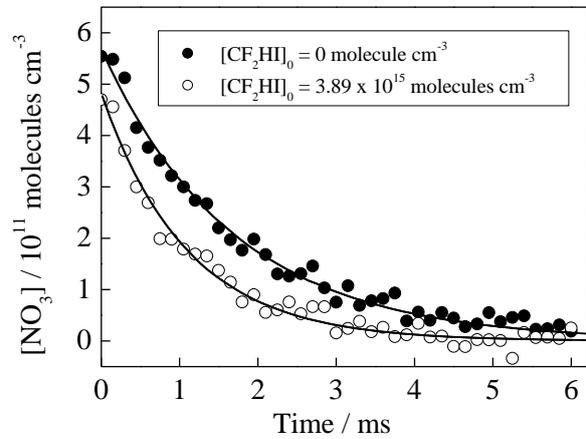


図 3 反応管内の NO₃ 濃度の経時変化

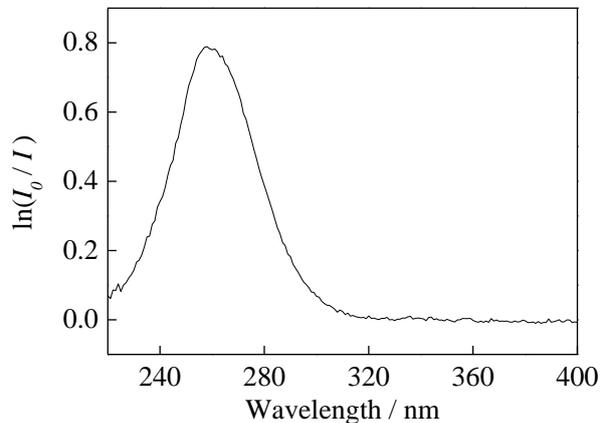


図 4 CF₂HI の吸収スペクトル

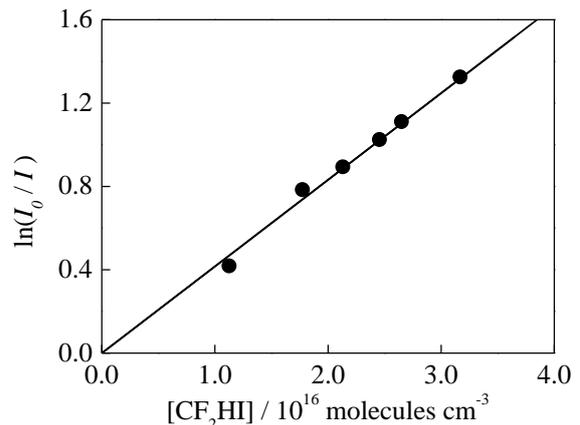


図 5 260 nm における CF₂HI の濃度に対する $\ln(I_0/I)$ のプロットとその検量線