

2P172

イオンドリフト-CIMS 法によるキシレン-OH ラジカル反応の研究

(東工大院理工*、テキサス A&M 大大気科学**)

三澤健太郎*、Jun Zhao**、渋谷一彦*、Renyi Zhang**

【序】ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族化合物はガソリンの主要成分であり、自動車排出ガス等として放出され、都市大気中には相当量存在する。これら芳香族化合物はオゾン生成およびエアロゾルの二次生成において重要な大気化学的役割を果たす。放出されたこれらの分子は大気中で主に OH ラジカルと反応して消失する。1) 水素原子引き抜き反応によりベンジルラジカルを生成するか、2) OH 付加反応により OH ラジカルアダクトを生成する。これまでに多くの研究が成されており、ベンジルラジカルからは環状アルデヒド類が生成することがわかっているが、OH ラジカルアダクトからの反応機構および最終生成物を特定するには至っていない。OH ラジカルアダクトは O₂、NO などとの反応を経て最終生成物になると考えられている。

本研究では、キシレン OH 反応の反応経路の解明、最終生成物の特定と収率の決定、反応収率の O₂ および NO 濃度の依存性を研究するため、イオンドリフト-化学イオン化質量分析(CIMS)法による実験を行った。

【実験】フローチューブ内でキシレンと OH ラジカル、O₂ および NO を段階的に反応させ、その生成物をドリフトチューブに導入した。ドリフトチューブ内で生成物は、化学イオン化源とイオン分子反応させ、イオン化した化学種に変換させた後ドリフトチューブ内の電圧勾配によって生成したイオン化学種を加速し、質量分析チャンバー内に導入した。質量分析チャンバー内に導入したイオンは四重極質量分析計によって検出された。OH ラジカルは、H₂ のマイクロ波放電によって発生させた H と NO₂ との反応によって発生した。

キシレンの流量を変化させ、それに伴う生成物の生成量の変化を観測することでそれぞれの生成物の収率を見積もった。生成物の収率 Y は次の式で与えられる。

$$Y = \left(\frac{k_{xyl}}{k_{prod}} \right) \times \left(\frac{\Delta S_{prod}}{\Delta S_{xyl}} \right)$$

k_{xyl} : キシレンとイオン化源との反応速度 k : 生成物とイオン化源との反応速度
 ΔS_{xyl} : キシレンのシグナル変化量 ΔS_{prod} : 生成物のシグナル変化量

O₂ の濃度は全流量の 2% および 15%、NO の流量は全流量の 0.3ppm および 4ppm の条件で実験を行い、この反応の O₂、NO 濃度依存性を見積もった。

【結果および考察】表 1 に m-キシレンについての実験における各 O₂ および NO 濃度での生成物の収率を示す。この反応において、メチルグリオキサール(mass72)、不飽和カルボニル類(mass98、112、138)、m-トルアルデヒド(mass120)、m-ジメチルフェノール類

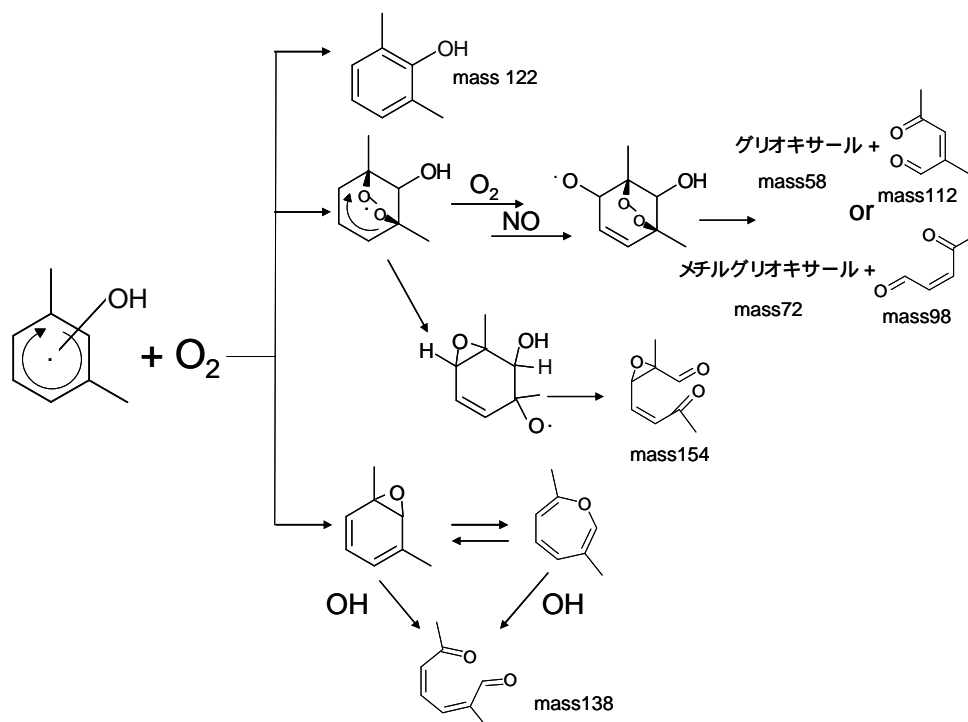
(mass122)、エポキシド類(mass154)の7種類の生成物を検出した。過去の研究で観測されていたグリオキサール(mass58)については、同質量のアセトンがフローチューブ内壁の溶剤中に存在するため正確な収率を測定することができなかった。いくつかの生成物に関して O₂ および NO 濃度の依存性が確認された。O₂ の濃度を 2% から 15% に増加させるとメチルグリオキサール(mass72)と不飽和カルボニル(mass98)の生成量は増加し、m-ジメチルフェノール類(mass122)の生成量は減少した。また、O₂ 濃度が 2% の時は NO 濃度を増加させても生成物の収率に変化はなかったが、O₂ 濃度が 15% の時は NO 濃度を増加させるとメチルグリオキサール(mass72)と不飽和カルボニル(mass98)の生成量が増加した。

スキーム 1 に過去の研究で提案されている OH ラジカルアダクトと O₂ および NO の反応スキームを示す。反応スキームによるとグリオキサールと mass112、メチルグリオキサールと mass98 の生成物はそれぞれ同量ずつ生成すると考えられる。表 1 からメチルグリオキサールと mass98 はほぼ同量生成していることがわかる。また O₂ および NO 濃度の増加に伴ってこれらの生成量が増加している。これらの実験結果はスキーム 1 の反応スキームを支持していると考えられる。

討論会では p-キシレン-OH ラジカル反応の結果も含め、反応機構や最終生成物の収率についてより詳細な議論を行う予定である。

表 1 . m-キシレン-OH 反応の生成物と収率

	O ₂ 2%		O ₂ 10%	
	NO 0.3ppm	NO 4ppm	NO 0.3ppm	NO 4ppm
mass 72	~ 10	~ 10	15.1 ± 4.2	23.1 ± 5.0
mass 98	8.99 ± 1.6	9.41 ± 2.2	14.3 ± 2.1	20.0 ± 7.1
mass 112	3.26 ± 0.36	3.69 ± 0.50	4.89 ± 0.52	6.32 ± 1.5
mass 120	6.99 ± 0.80	8.65 ± 0.95	6.42 ± 0.89	6.82 ± 1.16
mass 122	25.0 ± 5.3	22.3 ± 3.8	17.3 ± 2.5	15.2 ± 3.4
mass 138	10.1 ± 1.6	9.34 ± 1.4	7.82 ± 1.0	7.01 ± 1.6
mass 154	2.47 ± 0.32	2.89 ± 0.22	2.18 ± 0.20	2.21 ± 0.30



スキーム 1 . m-キシレン-OH アダクトと O₂ および NO の反応機構