

論文審査の結果の要旨

氏名 松本 淳

二酸化窒素 NO_2 はオゾン生成を支配する大気中で最も重要な化学種のひとつである。海洋大気境界層のような清浄大気中での NO_2 測定が光化学的オゾン生成の評価において必要不可欠である。しかし、従来の方法では感度・選択性・野外観測における簡便性の面から、大気中 NO_2 を直接測定することは困難である。本研究では、レーザー誘起蛍光法(LIF法)を用いて小型で高感度な NO_2 測定装置の開発を行なった。装置の測定条件と設定について最適化した結果、清浄な海洋性大気での NO_2 測定に十分な感度を得た。装置の実用化のために、海洋大気中で二度の観測を実施し、装置の安定性を確認した。さらに、光解離・化学発光法(PLC-CL法)との相互比較により、測定値の妥当性を確認した。得られた測定値を用いて NO_x の光化学平衡を検討した結果、これまで考慮されなかった反応が $\text{NO}-\text{NO}_2$ 交換において重要となりうることが示唆され、 NO_2 の直接測定の重要性を確認した。

本論文は全7章からなり、第1章では、大気化学的な背景を紹介している。対流圏におけるオゾンの生成消滅は主に NO_x によって決定される。とくに海洋大気境界層などの清浄大気中でのオゾンの収支を議論するにはpptvレベルの低濃度 NO_x の測定が重要である。ところが現在広く用いられている NO_2 測定法である光解離・化学発光法(PLC-CL法)は NO に変換して測定する間接法であり、変換効率の誤差や NO の変動による測定の限界がある。本研究では、レーザー誘起蛍光法(LIF法)を用いて、大気中の NO_2 を直接にpptvレベルまで測定する装置の開発を行なった。

第2章では、LIF法による NO_2 測定の原理を検討した。 NO_2 は可視光領域に吸収を持つ上に蛍光を発する、大気中の化学種では特徴的な物質である。したがってレーザー光を光源として試料中の分子を励起し、励起分子が基底状態に戻る際に発せられる誘起蛍光を検出するレーザー誘起蛍光法によって測定が可能であると考えられた。励起・蛍光・消光の過程から導出した感度・検出下限の式を考慮して、励起セル中の圧力・光子計数法のゲートタイム・セルにおけるレーザー光路の設定・励起レーザーの選択・バックグラウンド信号の抑制が重要な要素であることを確認した。

第3章では、装置の構築と性能の向上を行なった。装置は、レーザー光源と励起セルからなる励起光学系、試料大気を導入する導入排気系、蛍光を効率良く検出するための集光検出系、測定を自動的に制御してデータを得る制御系、の4つの部分から成っている。野外観測での自動連続測定のために、3方バルブを自動的に制御して NO_2 を含まないゼロエアを導入し、定期的にバックグラウンドを測定した。装置の校正には、信頼性の高い気相滴定法を採用した。この装置について測定条件の最適化を行ない、最終的に検出下限4 pptv (60秒積算) となった。さらに、標準試料濃度に対する直線応答性を確認した。以上のように、pptvレベルの NO_2 測定が十分に可能な装置の開発に成功した。

第4章では、実際に海洋大気境界層において NO_2 の測定を行ない、装置の実用性について検討した。測定は、1999年8月に沖縄辺戸岬、2000年6月に北海道利尻島において行なった。さらに従来法であるPLC-CL法との相互比較を行ない、測定値の妥当性について検討した。沖縄で10日間、利尻で18日間、ほぼ連続して測定をすることに成功し、夜間など無人の場合を含めて、装置の動作安定性が確認された。相互比較の結果、LIF法とPLC-CL法との測定値は非常に良く一致し、LIF法の測定値が妥当であることが確認された。さらに、測定値に対する大気中オゾンの影響を検討した結果、PLC-CL法は大きな影響を受けるがLIF法はほとんど影響されないのが有利であることがわかった。以上のように、本装置は清浄大気測定への実用化に成功した。

第5章では、利尻における測定値を用いて大気中の NO_x の光化学平衡について検討した。 $\text{NO}-\text{NO}_2$ 交換反応を解明することは、対流圏オゾンの研究で重要である。オゾンと NO から NO_2 濃度を推定したところ実測の NO_2 より小さくなり、ペルオキシラジカル(HO_2 、 RO_2)が $\text{NO}-\text{NO}_2$ 交換反応において重要であることが確認された。次に、光化学反応モデルによりペルオキシラジカル濃度を推定したところ、実測の NO 、 NO_2 濃度から予想される値より小さくなり、光化学反応モデルで考慮していない $\text{NO}-\text{NO}_2$ 交換反応の存在が示唆された。以上のように、LIF法を用いて NO_2 を実測することが大気化学において有用であることが示された。

なお、第3章で述べられている「LIF法を用いた大気中 NO_2 の高感度測定装置の開発」については、廣川 淳、秋元 肇、梶井克純らとの共著論文として発表されているが、論文提出者が主体となって開発、観測を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断される。その他の章の研究に関しても、同様である。

したがって、博士(理学)の学位を授与できると認める。