

光化学スモッグに関する基礎研究——

ヨウ化カリウム水溶液と窒素酸化物の間の反応性 (4)

佐野 惲,* 太田 洋,** 中村 善之**

A Basic Study of Photochemical Smog——

the Chemical Reactivity of Nitrogen Oxides to

Aqueous KI (4)

Isamu SANŌ, Hiroshi OHTA, Yoshiyuki NAKAMURA

筆者らは、前報¹⁾の通り、ヨウ化カリウム溶液に対する二酸化窒素の反応性に関して報告したが、一酸化窒素の反応性についても実験を行なったので以下にその知見の一部を報告する。

実験方法は二酸化窒素の場合と同様に試験管振盪法で、試験管のサイズ、振盪の条件などもすべて前報と同様である。ヨウ化カリウム溶液の濃度もやはり1%であるが、二酸化窒素の場合と違い、さらにヨウ素が溶かしてある。その15mlずつを若干本の試験管に入れ、窒素ポンベの窒素^{*1}で各試験管内の空気を置換し、テフロン—シリコン栓で封じた後、窒素で稀釈してある一酸化窒素を注射器から注入し、それぞれ、反応をスタートさせる(25°C)。

一酸化窒素は硫酸中に硫酸第一鉄を溶かした溶液に亜硝酸ナトリウムを加え、熱して得たものである。反応の進行を追跡するために15分、30分などの経過時間毎に次々と試験管内の気相中の一酸化窒素の濃度および溶液中のヨウ素の濃度を分析した。分析の方法は次の如くで、気相部分については、その20mlをアンモニア水(0.1N)10~15mlを入れた注射器内に吸出して一酸化窒素を亜硝酸アンモニウムに変え(2NH₄OH+2NO+½O₂→NH₄NO₂+N₂+3H₂O)、これをスルフェニルアミド溶液とナフチルエチレンジアミン溶液によって発色させ、光電分光光度計で吸光度を読み(波長:545nm)、検量線^{*3}

から一酸化窒素の濃度を求める。一方、試験管中の溶液についても、やはり、光電分光光度計で吸光度を読み(波長:352nm)、検量線^{*3}からヨウ素の濃度を求めた。

実験結果の数例を示すと表1および図1の通りである。図の如く、遊離ヨウ素の濃度は時間の経過とともに減少するが、その割合は最初の15分頃まで緩やかで、次に早まり、やがて45分頃から再び緩かになることが見られる。最初の15分頃までは系内に含まれる微量の酸素によって一酸化窒素が二酸化窒素に酸化され、このためにヨウ素の析出が伴なわれる部分であり、15分頃から以降が一酸化窒素のヨウ素に対する反応性の現われている部分^{*4}で

表1 実験結果

実験番号 反応温度 (°C)	反応時間 (分)	NO			I ₂ (1% KI溶液中)			反応比 ^c
		出発濃度 (ppm)	残存濃度 (ppm)	反応量 p(ε×10 ⁻⁸)	出発濃度 (μg/ml)	残存濃度 ^a (μg/ml)	析出量 ^b q(ε×10 ⁻⁸)	
実験1 室温 (26°C)	0	-	-	-	1.84	1.84	10.87	-
	15	44.5	16.6	6.82	-	1.70	10.05	0.12 ₀
	30	44.2	10.7	8.19	-	1.55	9.17	0.20 ₈
	45	43.4	13.1	7.41	-	1.42	8.41	0.33 ₂
	60	43.0	7.3	8.73	-	1.36	8.01	0.32 ₈
実験2 室温 (25°C)	0	-	-	-	1.82	1.82	10.75	-
	15	38.5	14.5	5.89	-	1.73	10.22	0.09 ₀
	30	38.2	10.2	6.87	-	1.60	9.47	0.18 ₆
	45	37.5	10.2	6.70	-	1.52	9.00	0.26 ₄
	60	37.2	6.9	7.44	-	1.42	8.41	0.31 ₂
実験3 室温 (25°C)	0	-	-	-	1.83	1.83	10.81	-
	15	43.6	21.1	5.52	-	1.75	10.34	0.08 ₂
	30	43.3	18.5	6.09	-	1.61	9.52	0.21 ₂
	45	42.5	13.9	7.02	-	1.51	8.84	0.26 ₆
	60	42.2	1.11	7.63	-	1.45	8.59	0.29 ₂
実験4 室温 (24°C)	0	-	-	-	1.83	1.83	10.81	-
	15	44.6	22.0	5.56	-	1.76	10.40	0.07 ₄
	30	44.3	18.5	6.35	-	1.63	9.64	0.18 ₄
	45	43.5	16.9	6.55	-	1.53	9.06	0.26 ₂
	60	43.1	15.8	6.72	-	1.45	8.59	0.33 ₀
実験5 室温 (25°C)	0	-	-	-	1.84	1.84	10.87	-
	15	44.6	18.4	6.43	-	1.74	10.28	0.09 ₂
	30	44.3	17.6	6.55	-	1.60	9.47	0.21 ₄
	45	43.5	9.2	8.42	-	1.49	8.82	0.24 ₂
	60	43.1	5.3	9.28	-	1.47	8.71	0.23 ₂

* a NOの出発濃度が多少違ってても、I₂の残存濃度に影響が現われ
ない。

* b 反応15ml中

* c この場合、見の値で、算出の例は
 $\frac{10.87 - 10.05}{6.82} = 0.12_0$, $\frac{10.87 - 9.17}{8.19} = 0.20_8$

など

* 環境工学研究所

** 応用化学科

*1 微量の酸素を含む

*2 橙赤色。詳細については二酸化窒素の反応性に関する部分(前報¹⁾)を参照のこと

*3 前報¹⁾の図1を参照(横軸をNOに読替えればよい)

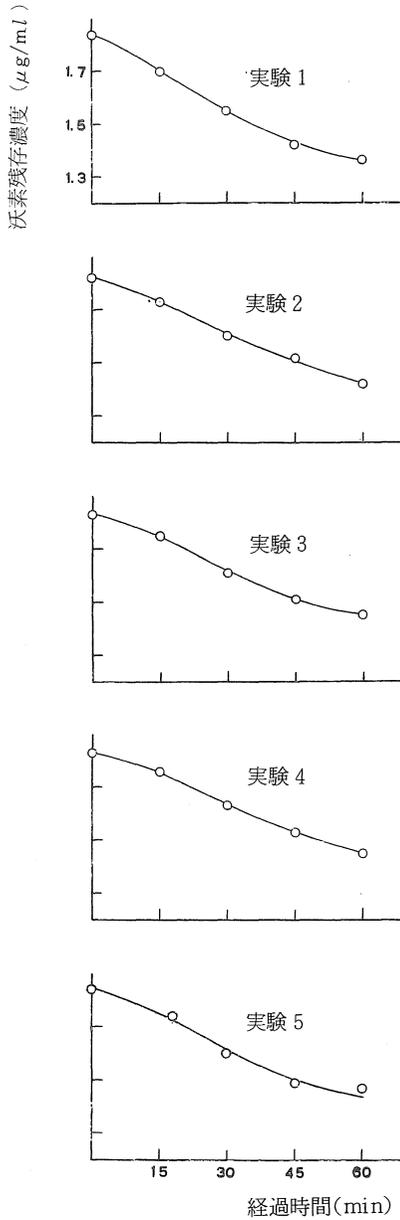


図1 沃素濃度の時間的变化

あろうと考えられる*5。

これらの各部分について表1から反応比を算定すると表2の通りで、第一段階の反応比が他の3段階にくらべ、並外れて小さく得られている。これは一酸化窒素の反応量が大きく、しかもヨウ素の遊離量が小さいために他ならない。

表2 15分間反応比

反応時間 (分)	実験番号	I ₁₀ 反応量 (モル)		I ₂ 遊離量 (モル)		反応比 (q/p)
		通算 x 10 ⁻⁸	15分間 x 10 ⁻⁸	通算 x 10 ⁻⁸	15分間 x 10 ⁻⁸	
15	1	6.02	6.04	10.05	0.82	0.09 ₃
	2	5.89		10.22	0.53	
	3	5.52		10.34	0.47	
	4	5.56		10.40	0.41	
	5	6.43		10.28	0.59	
		6.04		10.26	0.56	
30	1	8.19	0.77	9.17	0.81	1.0 ₅
	2	6.87		9.47		
	3	6.09		9.52		
	4	6.35		9.64		
	5	6.55		9.47		
		6.81		9.45		
45	1	7.41	0.41	8.41	0.60	1.4 ₆
	2	6.70		9.00		
	3	7.02		8.94		
	4	6.55		9.06		
	5	8.42		8.82		
		7.22		8.85		
60	1	8.73	0.74	8.01	0.39	0.52 ₇
	2	7.44		8.59		
	3	7.63				
	4	6.72				
	5	8.28				
		7.96		8.46		

以上の結果を踏まえて、さらに、下の如く考察を進めた

或る時間 (Δt) 内の一酸化窒素反応量を Δp (モル) とし、ヨウ素反応量および遊離量 (存在量) を、それぞれ、 Δq (モル) および \bar{q} (モル) とすれば $(\Delta q/\bar{q})/\Delta p$ はこの間の、一酸化窒素の反応量に対応するヨウ素反応率を意味するが、表1に従って p と $\log q$ の間の関係をプロットすると、図2の通り、直線関係が成立するのでその勾配から計算するとヨウ素反応率として $(\Delta q/\bar{q})/\Delta p = 0.094_8$ が得られる。

従ってヨウ化カリウム溶液 (1%) 中に、或る時間 (Δt) の間、窒素酸化物 (二酸化窒素および一酸化窒素) を含む空気を通じたときの反応量を、それぞれ、 a_{NO_2} および b_{NO} とすると、対応するヨウ素析出量は 0.13^{*6}

* 4 ただし、この部分には、この他に、一酸化窒素とヨウ化カリウムとの反応によるヨウ素析出の可能性が含まれている。なお、一酸化窒素とヨウ素の反応についてはヨウ化水素酸および硝酸が生成されるとの報告²⁾がある。後節(附記)を参照のこと

* 5 一酸化窒素が水中に単純に溶解するものとして残存濃度(B ppm) を次式 $(A-B) \times 10^{-6} \times v_g = 1 \times$

$(B \times 10^{-16}) \times \alpha \times v_l$ (A : 一酸化窒素の出発濃度 (ppm), v_g : 反応系内の気相体積 (60ml), v_l : 反応系内の液相体積 (15ml), α : 一酸化窒素のヘンリー定数) に従って概算すると ($A=40$, $\alpha=0.04$, $B=39.6$ ppm) となるのでこれからも一酸化窒素の濃度減少は単純な溶解によるものではないことが察せられる

* 6 前報¹⁾参照

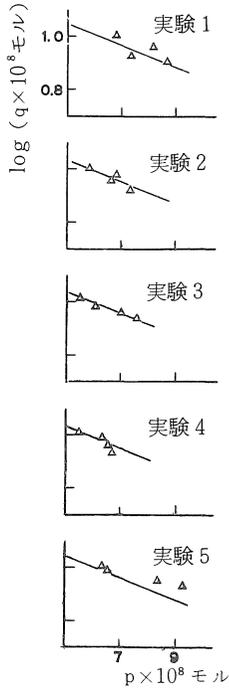


図2 一酸化窒素反応量 (p) と沃素遊離量 (q) の間の関係

× a_{NO₂} - 0.095 × b_{NO} によって与えられ (25℃), 従って次式が成立する。

$$\Delta Q_0 = \Delta Q' - 0.13 \times \frac{C_{NO_2} V_a}{24 \times 10^3} + 0.095 \times \bar{q} \times \frac{C_{NO_2} V_a}{24 \times 10^3}$$

ΔQ₀ : 真オキシダント量に相当する, ヨウ素析出量 (モル)

ΔQ' : 見かけオキシダント量に相当する, ヨウ素析出量 (モル)

V_a : 空気吸引量 (m³)

C_{NO₂} : 二酸化窒素濃度 (ppm)

C_{NO} : 一酸化窒素濃度 (ppm)

空気吸引時間 (Δt) の間の溶液の平均ヨウ素濃度を

$\bar{q} = \Delta Q' - 0.13 \times \frac{C_{NO_2} V_a}{24 \times 10^3} + \Delta K$ (ΔK: 補正値) とすれば下式

$$\Delta Q_0 = (\Delta Q' - 0.13 \times \frac{C_{NO_2} V_a}{24 \times 10^3} + \Delta K) \times (1 + 0.095 \times \frac{C_{NO} V_a}{24 \times 10^3}) - \Delta K$$

が得られるが, ΔK が小さい場合には, さらに, 次の如く書下すことができる。

$$\Delta Q_0 \approx (\Delta Q' - 0.13 \times \frac{C_{NO_2} V_a}{24 \times 10^3}) \cdot (1 + 0.095 \times \frac{C_{NO} V_a}{24 \times 10^3})$$

従ってこの場合には次式が成立する。

*7 ボンベの窒素からピロガロール溶液によって酸素を除いた窒素

$$C_0 \approx (C' - 0.13 \times C_{NO_2}) \cdot (1 + 0.095 \times \frac{C_{NO} V_a}{24 \times 10^3})$$

C₀ : 真オキシダント濃度 (ppm)

C' : 見かけオキシダント濃度 (ppm)

ここで, 一例として, C_{NO} ≈ 数10ppm, V_a ≈ 10²m³ を想定すると, $0.095 \times \frac{C_{NO} V_a}{24 \times 10^3} \approx 0.01$ であるから一酸化窒素に原因する濃度補正は無視してよいことが知られる。

なお, 以上の考察に際し, 二酸化窒素や一酸化窒素はヨウ化カリウム溶液に迅速に吸収され反応するとの仮定が置いてある。

附記

上記のΔKは補正值であるが, これには一酸化窒素とヨウ化カリウム溶液の間の反応性が関係している可能性があるため, この点を解明するために, この反応についても実験を行なった。文献²⁾には一酸化窒素はヨウ化カリウム溶液と反応しないと記されているが, これは数10年前の結果であり, ミクロ化学的には検討の必要があらうと考えられる。

実験方法は殆ど上と同じである。煮沸, 冷却後の蒸留水を使って調製したヨウ化カリウム溶液 (1%) を若干本の試験管に20mlずつ入れ, これらを窒素^{*1}雰囲気中に置き, 試験管内の気相および液相中に「純窒素」^{*7}を通じて酸素を除いた後, テフロン—シリコン栓で密栓し, 「純窒素」稀釈の一酸化窒素を注射器で各試験管に注入する (反応開始)。試験管の振盪条件, 気相中の一酸化窒素や溶液中のヨウ素の濃度の測定などすべて上に倣って実施した。

表3に実験結果 (20℃) が示してあるが, 反応時間 0

表3 実験結果

実験番号	反応時間 (分)	NO			I ₂ (1% KI 溶液中) 遊離量 q (μg/20ml) × 10 ⁻⁸
		出現濃度 (ppm)	残留濃度 (ppm)	反応量 p (μg) × 10 ⁻⁸	
1	0	-	-	-	0.605
	15	28.0	16.8	2.56	0.815
	30	27.5	20.2	1.67	0.815
	45	27.0	14.8	2.79	0.815
	60	26.6	11.2	3.52	0.846
2	0	-	-	-	0.574
	15	25.9	11.2	3.36	0.745
	30	25.4	11.6	3.11	0.675
	45	25.0	12.2	2.93	0.846
	60	-	-	-	-
3	0	-	-	-	0.574
	15	30.0	19.7	2.36	0.776
	30	29.5	18.7	2.47	0.776
	45	29.0	14.2	3.39	0.846
	60	28.5	13.2	3.50	0.776
4	0	-	-	-	0.605
	15	23.9	9.0	3.41	0.776
	30	23.5	11.1	2.84	0.776
	45	23.1	8.8	3.27	0.807
	60	22.7	9.2	3.09	0.807
5	0	-	-	-	0.605
	15	27.3	14.8	2.86	0.745
	30	26.8	16.2	2.43	0.776
	45	26.4	13.9	2.86	0.776
	60	25.9	11.9	3.20	0.652

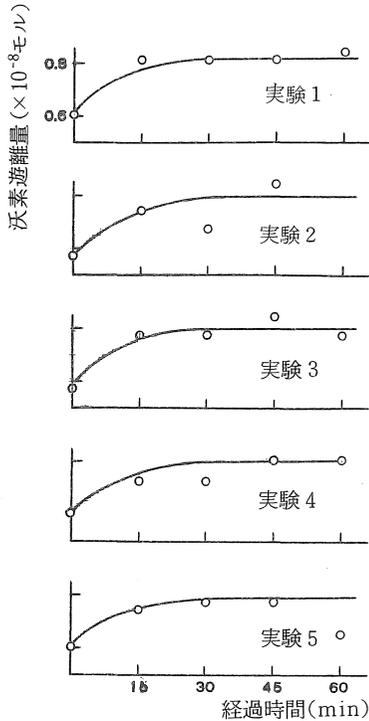


図3 ヨウ素遊離量の時間的变化

分のヨウ素遊離量はバックグラウンド値^{*8}である。実験技術上、色々の障害^{*9}があるためヨウ素遊離量にバラツキが見られるが、これらの結果をグラフにすると図3の通りで、これから大体の様子を知ることができるであろう。

文献²⁾によると、一酸化窒素はヨウ化カリウム溶液と直接には反応しないが水に溶けて次亜硝酸と亜硝酸を生じ ($4\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{HNO}_2$)、次亜硝酸はヨウ化カリウム溶液から、即座に、ヨウ素を遊離することはないけれどもヨウ化カリウム溶液と混合して放置すると、やがて、ヨウ素を遊離する。一方、次亜硝酸にはヨウ素を脱色する性質があると云われているが、一酸化窒素についても水中懸濁状のヨウ素と反応してヨウ化水素酸と硝酸を与える性質のあることが観察されている。こ

れらの両過程が拮抗する結果であろうと思われるが、あるいは酸素が微量ながら残存していたためかも知れないが、ヨウ素遊離量は反応開始後15分前後を経過すると殆ど一定値に落ち着く傾向にある(図3)。

知見は、現在のところ、以上の通りで、これによると、一酸化窒素とヨウ化カリウム溶液の間には多少ながら反応性があるかの如くにも思われるが、残存酸素の影響かも知れず、確言することは困難である。この点については、目下、研究継続中であり、その結果をまっして結論することにしたい。

文 献

- 1) 佐野 悞, 太田 洋, 中村善之: 愛工大研報, No.13 (1978), 349.
- 2) J. W. Mellor: A Compreh. Treatise on Inorg. Theoret. Chem., VoL. III (1958), 407~ 433.

* 8 吸光度を測定すると対照より高い値が得られるのでこの差に相当する分を検量線から読み、ヨウ素量として求めたが、これが果たしてヨウ素の存在によるものか否かについては明らかでない

* 9 一酸化窒素や窒素の純度、反応前後における溶液透過率の差が小さいことに原因する測定値の精度など