

光化学スモッグの基礎研究—ヨウ化カリウム 水溶液に対する窒素酸化物の反応性

佐野 悞*・鶴泉 彰恵*・太田 洋*・安野 爽子**

A Basic Study of Photochemical Smog—the Chemical Reactivity of Nitrogen Oxides to Aqueous KI.

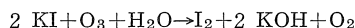
Isamu SANO, Akie TSURUIZUMI, Hiroshi OHTA, Soko YASUNO.

要 旨

光化学スモッグ中のオキシダントを測定する方法として、現在のところ、中性ヨウ化カリウム溶液法が最も広く使われているが、光化学スモッグの原因物質の一つである窒素酸化物も、また、ヨウ化カリウムと反応するらしく、従ってオキシダント値に影響する可能性がある。この間の事情を実験的に検討し、二酸化窒素はオキシダント値を高めるが、一酸化窒素は低くすることを明かにした。なお、アクロレインの影響についても実験した。

はじめに

光化学スモッグ中のオキシダント（オゾン）を測定するには、通常、中性ヨウ化カリウム溶液法が用いられる。その原理は次式



に従い、ヨウ化カリウムからヨウ素が遊離されるのでその量を分光光度計で測定するにある。しかしながら光化学スモッグ発生の原因物質である窒素酸化物(NO , NO_2)も、また、ヨウ化カリウムと反応してヨウ素を遊離させるらしく、これがオキシダントとして測り込まれる可能性があるといわれ、事情が明らかでない。例えば、名古屋市内の自動車交通量の多い道路沿いでオキシダントを測定したところ（昭和46年7月31日、11～16時）、自動車の通過する度毎にオキシダント値の高まることが観察^{*1}されたとか、東京都三鷹市で深夜にもかかわらずオキシダント値がピークに達し、以後数時間（昭和46年7月16日23時～17日3時）つづいたことが観察^{*2}されている。これらには恐らく自動車排ガス中の窒素酸化物が影響しているのではなからうかと思われるが、真相は解明されていない。筆者らはこの点に寄与する目的で窒素酸化物（ NO および NO_2 ）、アクロレインなどとヨウ化カリウ

ム溶液との反応性について若干の実験的研究を行なったので以下にその概要を報告する。

実験方法

容量 500ml の、ガス導入用ガラス管つきゴム栓で密封できるガラスびんにリン酸塩バッファー中性ヨウ化カリウム溶液(1%)を10ml入れ（図1）、 NO をテストする場合には図に示した如く、ヘリウムガスを通じて空気を追い出し、一方ボンベからガラス製注射器に採取した NO 1 ml をゴム栓を通して注射器からびん内に圧入、びんをしばらく振盪してヨウ化カリウム溶液と充分に接触さ

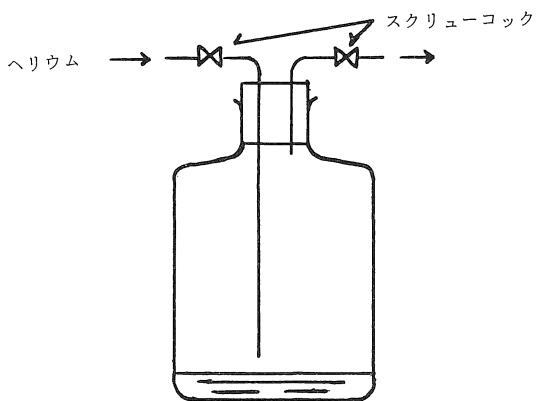


図1 実験装置

*1 愛知県公害調査センター大気部長小池一美氏の私信による。

*2 国立公衆衛生院公害衛生学部長大喜多敏一氏の私信による。

* 環境工学研究所

** 愛知県公害調査センター

せた後、ヨウ化カリウム溶液を取り出し、分光光度計*1により紫外吸収を測定する。NO₂をテストする場合には注射器にNO 1mlを採取し、これにさらに空気を吸引、混合するとNOは簡単にNO₂に変化するのでこれをやはりゴム栓を通してびん内に圧入し*2、以下、上と同様に処理すればよい。なお、対照として中性ヨウ化カリウム溶液の代わりに蒸留水や中性ヨウ素—ヨウ化カリウム溶液の紫外吸収を測定し、また窒素酸化物と接触させたヨウ化カリウム溶液にチオ硫酸ナトリウムを加えた溶液に

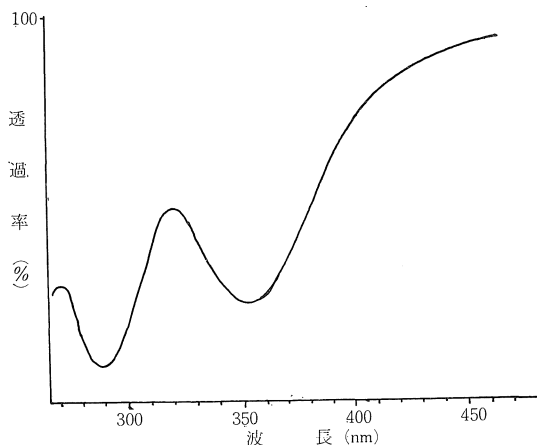


図2 I₂ (中性 KI 溶液中) の吸収曲線
KI (A)

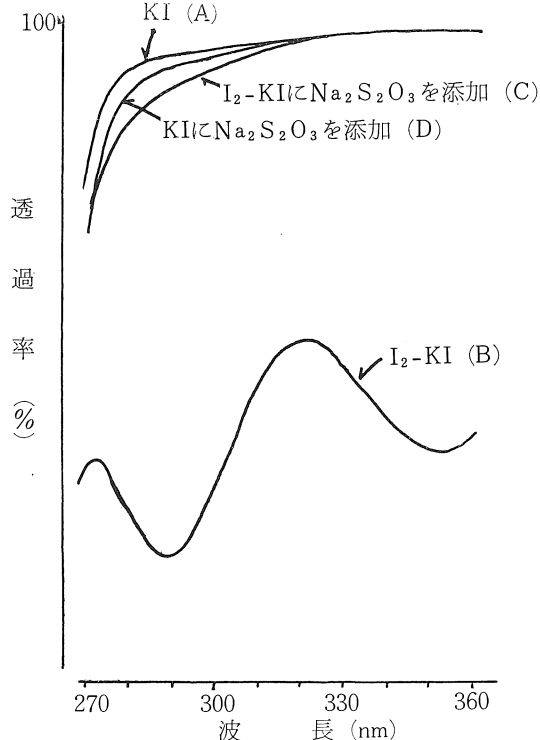


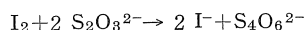
図3 I₂-KI 及び KI 溶液の吸収曲線

ついて紫外吸収を測定したりなどした。

実験結果とその考察

中性ヨウ化カリウム溶液にヨウ素を加えて吸収曲線を測定すると結果は図2の通りで、波長290nm および 350 nm 付近に吸収極大点が現われる。

中性ヨウ素—ヨウ化カリウム溶液にチオ硫酸ナトリウムを加えてヨウ素を還元すると図3の曲線Cの如く320~330nm 前後から以下にかけて連続吸収が見られるようになる。これをヨウ化カリウム溶液の場合(曲線A)およびヨウ化カリウム溶液にチオ硫酸ナトリウムを加えた場合(曲線D)とくらべると後者(曲線AおよびD)がほとんど類似の吸収曲線を与えるのに対し前者(曲線C)が多少ながら異なっていることが認められる。これは恐らく次の反応



によって生じたテトラチオン酸イオンに基づく吸収が関係しているためであろう。

以上を要するに図3によると中性ヨウ化カリウム溶液に窒素酸化物が反応してヨウ素を遊離させるならば紫外吸収曲線がAからBに変わり、これにチオ硫酸ナトリウムを加えるとBからCに変わることになるが、一方、中性ヨウ化カリウム溶液にチオ硫酸ナトリウムを加えると曲線Dが得られる。この関係に基づいて、以下、実験結果の解析が行なっている。

a) 二酸化窒素の影響(図4)

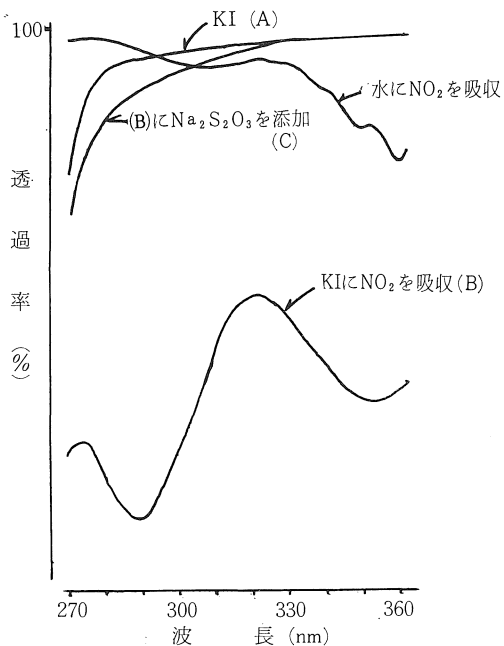


図4 NO₂ の影響

*1 日立製EPS-3型自記分光光度計

*2 この場合にはヘリウムガスによる置換不要。

中性ヨウ化カリウム溶液にNO₂が反応すると溶液は着色して吸収曲線Bが測定され、これにチオ硫酸ナトリ

ウムを加えると曲線BがCに変化するなど図3と同様の結果が得られるが、ヨウ化カリウム溶液の代わりに純水を用いると図3とは違った、複雑な曲線が得られる*。この結果から二酸化窒素は中性ヨウ化カリウム溶液と反応してヨウ素を遊離させる酸化性物質であることが察せられる。

b) 一酸化窒素の影響

空气中で中性ヨウ化カリウム溶液に NO を接触させると二酸化窒素の場合 (a) と類似の曲線 B₁ (図 5) が得られ、これにチオ硫酸ナトリウムを加えると B₁ から B₃ に変わる。一方、ヘリウム中で接触させるとわずかながらヨウ素が遊離するらしく (曲線 B₂)**, これは溶液にさらにチオ硫酸ナトリウムを加えることにより、B₂ から B₄ になることからうかがわれるところである。

中性ヨウ化カリウム溶液の代わりに中性ヨウ素—ヨウ化カリウム溶液を用いると (図 6), 空气中では溶液の色が濃くなるが (曲線 B₁), ヘリウム中では淡くなる

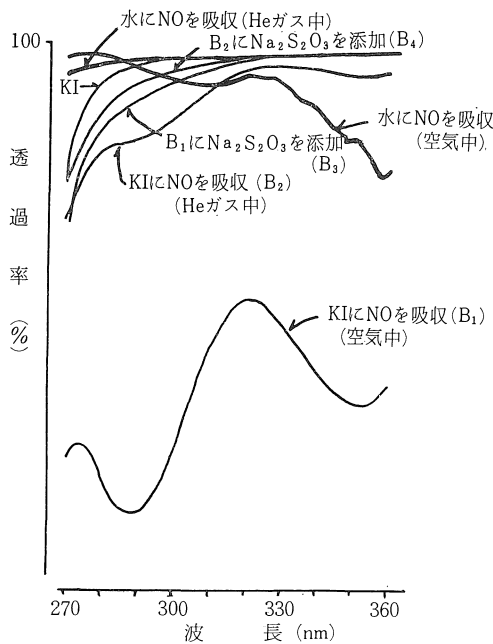
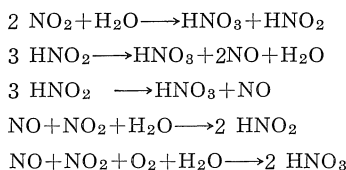


図 5 NO の影響 (1)

* これは下記の通り



などの反応が並発するためであろう。

** ヨウ化カリウム溶液中に溶存酸素が含まれ、一酸化窒素が酸化されたためかも知れない。詳細不明。

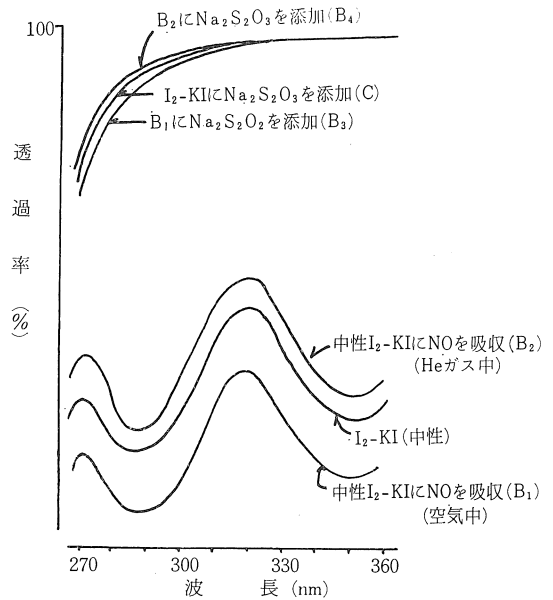


図 6 NO の影響 (2)

とが認められ (曲線 B₂), これらの溶液にさらにチオ硫酸ナトリウムを加えるとそれぞれ曲線 B₃ および B₄ が得られる。

これらの結果から(1)一酸化窒素は空気が存在しない場合にはヨウ化カリウム溶液と反応しないが、空気が存在する場合には二酸化窒素になり、次いでヨウ化カリウム溶液と反応してヨウ素を遊離させる性質があるが、(2)一酸化窒素は、酸化されて二酸化窒素にならない場合には、ヨウ化カリウム溶液中のヨウ素を還元 (脱色) する働きがあると考えられるであろう。

c) アクロレインの影響

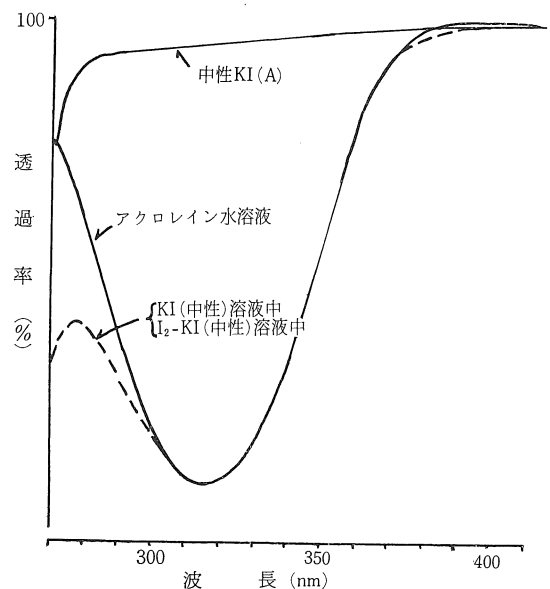


図 7 アクロレインの影響

中性ヨウ化カリウム溶液および中性ヨウ素—ヨウ化カリウム溶液について影響を実験したが、外観上、前者については変化が認められず、後者についてはヨウ素の黄褐色が脱色された。吸収曲線は図7の通りで、315 nm付近に吸収極大点をもち、また290nm付近以下にヨウ化カリウム溶液に基づく吸収を示している。

おわりに

窒素酸化物やアクロレインなどと中性ヨウ化カリウム溶液の間の反応性を実験的に検討した結果、(1)二酸化窒素はヨウ化カリウム溶液からヨウ素を遊離させる、(2)一酸化窒素およびアクロレインは反応性をもたないが、中性ヨウ化カリウム溶液中の遊離ヨウ素を還元（脱色）す

る可能性があることを示した。

これらの結果は定性的のものに過ぎないので定量化するために目下実験を行ないつつあり、二酸化窒素については既に知見が得られている。一酸化窒素およびアクロレインについても実験するので次回に定量的の結果を報告することになるであろう。なお、本研究は光化学スモッグの発生機構を探究し、防止対策を樹立することを目的とする調査研究——サマースカイプロジェクト——の一環として愛知県より委託されたものである旨を記し、プロジェクトチームの一員として種々ご配慮頂いた愛知県公害調査センター 大気部長 小池一美氏に謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 環境大気測定法（第2編汚染物質の測定法），愛知県環境部（昭和47年3月）