

## 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 (3)<sup>\*a</sup>佐野 悞,<sup>\*b</sup> 太田 洋,<sup>\*b</sup> 中村 善之<sup>\*c</sup>A Basic Study of Photochemical Smog——  
the Chemical Reactivity of Nitrogen Oxides  
to Aqueous KI (3)

Isamu SANO, Hiroshi OHTA, Yoshiyuki NAKAMURA

窒素酸化物に係る環境汚染の諸問題——例えば光化学スモッグのオキシダント測定値の信頼度、固定・移動発生源に対する窒素酸化物排出量の抑制など——に関し、筆者は一、二の基礎的知見を獲得する目的で、数年来、窒素酸化物、とくに二酸化窒素、とヨウ化カリウム溶液の間の反応につき実験的研究を行なっているので前報<sup>1)</sup>に引続き、ここに第二報を提出する。

## 実験方法

乾燥した硝酸鉛を等量の白砂と混合し、試験管に入れて加熱すると、数分後、試験管内は赤褐色の気体で充滿する。これが二酸化窒素で、他に酸素を含んでいる ( $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{PbO} + \text{O}_2 + 4\text{NO}_2$ )。この混合気体を注射器で1ml採取し、褐色瓶(120ml)に注入して空気で稀釈し、保存する。内容積75mlの試験管若干本にヨウ化カリウム溶液(1%あるいは10%)15mlずつを、また同大の他の試験管若干本に二酸化窒素の出発濃度を知るために吸収液(0.1N水酸化ナトリウム溶液)20mlずつを入れ、これらの各試験管に出発濃度が20~40ppmになるように、保存してある空気稀釈の二酸化窒素を注入、テフロンシリコン栓で密栓した後、ヨウ化カリウム溶液を入れた試験管は1分間に10秒程度の割合で、吸収液を入れた試験管は実験の最初と最後に2分間程度それぞれ

振盪した。各反応時間(15, 30, 45および60分)毎に、順次、試験管1本ずつについて気相中の二酸化窒素濃度とヨウ化カリウム溶液中の遊離ヨウ素量を測定し、これらの結果から反応の進行状況を追跡した。反応温度は15, 20および25℃で、室温を調節することにより、それぞれ、一定(±0.3℃)に保った。

二酸化窒素濃度の測定：日本工業規格, K 0104 (1974), 排ガス中の窒素酸化物分析法, N-ナフチルエチレンジアミン法によった(適用範囲：5~500ppm)。吸収液(0.1N水酸化ナトリウム溶液)10mlを入れた注射器(容量：50ml)を用意し、二酸化窒素をこれに吸収、2分間振盪した後メスフラスコ(25ml)に移し<sup>\*1</sup>、発色液4ml<sup>\*2</sup>を加えて発色させ(橙赤色)、さらに吸収液を標線まで加えて密栓し、室温下に30分間放置した後、光電分光光度計で吸光度を測定し(波長：545nm)、検量線(図1<sup>\*3</sup>)から二酸化窒素濃度を知った。二酸化窒素の出発濃度については、二酸化窒素を吸収させた水酸化ナトリウム溶液20mlの内10mlをメスフラスコ(25ml)に移し、以下、上と同様の操作を行なって濃度を決めた。

遊離ヨウ素量の測定：光電分光光度計で吸光度を測定し(波長：352nm)、検量線(図2, 3<sup>\*4</sup>)から遊離ヨウ素量を求めた<sup>\*5</sup>。なお、ヨウ化カリウム濃度が1および10%の場合には光などによる影響が多少とも認められるの

\* a 第8回中部化学関係学会支部連合秋季大会(昭和52年10月)で発表

\* b 環境工学研究所

\* c 応用化学科

\* 1 さらに注射器内を吸収液で洗い、これもメスフラスコに移した。

\* 2 スルファニルアミド溶液(スルファニルアミド1

g + 塩酸(1:1)100ml) 2ml とナフチルエチレンジアミン溶液(N-(1-ナフチル)エチレンジアミン二塩酸塩0.1g + 水100ml) 2ml

\* 3 横軸：呈色溶液25ml中の $\text{NO}_2$ 量,  $\mu\text{l}(\text{O}^\circ\text{C}, 760\text{mmHg})$

\* 4 横軸：ヨウ化カリウム溶液1ml中の $\text{I}_2$ 量,  $\mu\text{g}$

\* 5 対照液：蒸留水

でブランク値 (二酸化窒素と接触させることなく同様に処理したヨウ化カリウム溶液のヨウ素量) を差引いて残りを真の遊離量とした。

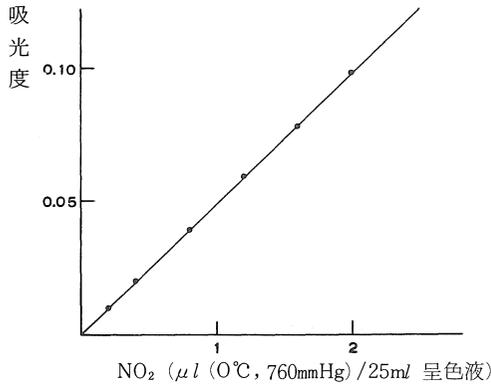


図1 NO<sub>2</sub> 検量線

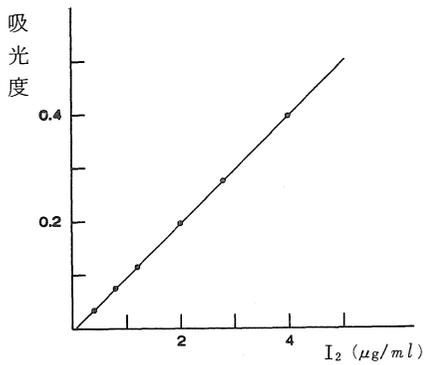


図2 I<sub>2</sub> (1%KI 溶液) 検量線

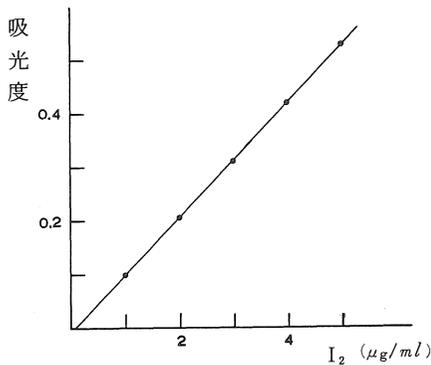


図3 I<sub>2</sub> (10%KI 溶液) 検量線

実験結果とその考察

表1に実験結果を示した。表中の二酸化窒素反応量 p (モル) およびヨウ素遊離量 q (モル) の計算式はそれぞれ下の通りである。

表1 実験結果

(I) 溶液濃度: 1%\*

(1) 反応温度: 15°C

反応時間 t (分)	NO <sub>2</sub>			I <sub>2</sub>	反応比 q/p
	出発濃度 A (ppm)	残存濃度 B (ppm)	反応量 p × 10 <sup>8</sup> (mol)	遊離量 q × 10 <sup>8</sup> (mol)	
15	24.8	4.6	5.12	0.49	0.09 <sub>6</sub>
	25.2	2.3	5.81	0.60	0.10 <sub>3</sub>
	28.8	2.7	6.63	0.81	0.12 <sub>2</sub>
	30.2	2.3	7.08	0.57	0.08 <sub>1</sub>
	30.2	1.4	7.31	0.98	0.13 <sub>4</sub>
	30.5	1.7	7.31	0.73	0.10 <sub>0</sub>
	32.0	3.8	7.16	0.65	0.09 <sub>1</sub>
	33.1	1.8	7.95	1.06	0.13 <sub>3</sub>
	33.2	0.9	8.20	1.16	0.14 <sub>1</sub>
	35.2	2.8	8.23	1.24	0.15 <sub>1</sub>
					0.12
					0.11
30	23.7	2.3	5.43	0.41	0.07 <sub>6</sub>
	24.7	3.2	5.46	0.51	0.09 <sub>3</sub>
	28.7	1.8	6.83	0.75	0.11 <sub>0</sub>
	29.2	1.4	7.06	0.70	0.09 <sub>9</sub>
	29.9	1.4	7.24	0.54	0.07 <sub>5</sub>
	31.8	1.4	7.72	0.67	0.08 <sub>7</sub>
	32.9	0.4	8.25	1.16	0.14 <sub>1</sub>
	34.9	3.3	8.02	1.21	0.15 <sub>1</sub>
	43.1	3.7	10.00	1.15	0.11 <sub>5</sub>
	45.4	6.3	9.93	1.20	0.12 <sub>1</sub>
					0.11
					0.11
45	21.1	2.7	4.67	0.44	0.09 <sub>4</sub>
	22.4	2.3	5.10	0.46	0.09 <sub>0</sub>
	29.6	2.3	6.93	0.65	0.09 <sub>4</sub>
	31.5	2.3	7.41	0.70	0.09 <sub>4</sub>
	32.6	1.0	8.02	1.18	0.14 <sub>7</sub>
	34.6	1.4	8.43	1.32	0.15 <sub>7</sub>
	37.4	3.7	8.56	0.99	0.11 <sub>6</sub>
	38.0	7.0	7.87	0.97	0.12 <sub>3</sub>
					0.11
					0.11
60	24.2	3.3	5.31	0.44	0.08 <sub>3</sub>
	24.6	2.4	5.64	0.47	0.08 <sub>3</sub>
	29.2	4.6	6.25	0.78	0.12 <sub>5</sub>
	29.4	1.8	7.01	0.52	0.07 <sub>4</sub>
	31.2	2.7	7.24	0.75	0.10 <sub>4</sub>
	31.6	8.1	5.97	0.72	0.12 <sub>1</sub>
	32.3	2.4	7.59	1.00	0.13 <sub>2</sub>
	34.3	3.4	7.85	1.21	0.15 <sub>4</sub>
	38.2	2.8	8.99	1.01	0.11 <sub>2</sub>
	38.9	3.7	8.94	1.10	0.12 <sub>3</sub>
					0.11
					0.11

(2)反応温度：20℃

反応時間 t(分)	NO <sub>2</sub>			I <sub>2</sub> 遊離量 q×10 <sup>8</sup> (mol)	反応比 q/p
	出発濃度 A(ppm)	残存濃度 B(ppm)	反応量 p×10 <sup>8</sup> (mol)		
15	27.8	2.8	6.24	0.73	0.11 <sub>7</sub>
	29.6	2.3	6.81	0.84	0.12 <sub>3</sub>
	31.5	2.3	7.29	1.05	0.14 <sub>4</sub>
	33.4	6.5	6.71	0.97	0.14 <sub>5</sub>
	37.7	2.8	8.71	1.18	0.13 <sub>5</sub>
	40.1	3.8	9.06	1.18	0.13 <sub>0</sub>
30	27.6	1.8	6.44	0.78	0.12 <sub>1</sub>
	29.3	1.4	6.96	0.89	0.12 <sub>8</sub>
	31.2	1.4	7.44	0.99	0.13 <sub>3</sub>
	33.1	2.8	7.56	1.07	0.14 <sub>2</sub>
	37.4	2.4	8.74	1.10	0.12 <sub>6</sub>
	39.7	2.4	9.31	1.13	0.12 <sub>1</sub>
45	27.3	2.4	6.21	0.92	0.14 <sub>8</sub>
	29.1	1.4	6.91	0.91	0.13 <sub>2</sub>
	30.9	1.8	7.26	1.05	0.14 <sub>5</sub>
	32.9	2.4	7.61	1.05	0.13 <sub>8</sub>
	37.1	3.3	8.44	1.18	0.14 <sub>0</sub>
	39.4	2.9	9.11	1.07	0.11 <sub>7</sub>
60	27.1	4.3	5.69	0.68	0.12 <sub>0</sub>
	28.8	2.5	6.56	0.91	0.13 <sub>9</sub>
	30.6	1.8	7.19	0.88	0.12 <sub>2</sub>
	32.6	2.5	7.51	0.94	0.12 <sub>5</sub>
	36.7	5.5	7.79	0.97	0.12 <sub>5</sub>
	39.1	2.9	9.03	1.20	0.13 <sub>3</sub>

(3)反応温度：25℃

反応時間 t(分)	NO <sub>2</sub>			I <sub>2</sub> 遊離量 q×10 <sup>8</sup> (mol)	反応比 q/p
	出発濃度 A(ppm)	残存濃度 B(ppm)	反応量 p×10 <sup>8</sup> (mol)		
15	26.3	3.4	5.62	0.65	0.11 <sub>6</sub>
	28.0	2.8	6.18	0.75	0.12 <sub>1</sub>
	29.1	3.3	6.33	1.02	0.16 <sub>1</sub>
	30.9	2.9	6.87	0.89	0.13 <sub>0</sub>
	34.9	5.2	7.29	1.05	0.14 <sub>4</sub>
	37.1	4.8	7.93	1.23	0.15 <sub>5</sub>
30	26.1	2.5	5.79	0.65	0.11 <sub>2</sub>
	27.7	1.9	6.33	0.75	0.11 <sub>8</sub>
	28.9	2.8	6.40	0.78	0.12 <sub>2</sub>
	30.7	2.4	6.94	0.81	0.11 <sub>7</sub>
	34.6	4.2	7.46	0.97	0.13 <sub>0</sub>
	36.8	3.6	8.15	1.15	0.14 <sub>1</sub>

45	25.9	4.4	5.28	0.70	0.13 <sub>3</sub>
	27.5	2.4	6.16	0.80	0.13 <sub>0</sub>
	28.6	3.3	6.21	0.81	0.13 <sub>0</sub>
	30.4	2.3	6.90	0.86	0.12 <sub>5</sub>
	34.3	4.3	7.36	1.02	0.13 <sub>9</sub>
60	36.5	3.7	8.05	1.20	0.14 <sub>9</sub>
	25.6	1.9	5.82	0.54	0.09 <sub>3</sub>
	27.3	2.9	5.99	0.72	0.12 <sub>0</sub>
	28.4	2.8	6.28	0.68	0.10 <sub>8</sub>
	30.2	2.4	6.82	0.84	0.12 <sub>3</sub>
	34.0	4.3	7.29	0.88	0.12 <sub>1</sub>
60	36.2	4.0	7.90	1.20	0.15 <sub>2</sub>
					0.12

\* ブランク値：(0.5~0.6)×10<sup>-8</sup> mol

(II)溶液濃度：10% \*\*

(1)反応温度：15℃

反応時間 t(分)	NO <sub>2</sub>			I <sub>2</sub> 遊離量 q×10 <sup>8</sup> (mol)	反応比 q/p
	出発濃度 A(ppm)	残存濃度 B(ppm)	反応量 p×10 <sup>8</sup> (mol)		
3	29.1	9.6	4.95	3.35	0.67 <sub>7</sub>
	29.8	7.6	5.64	3.10	0.55 <sub>0</sub>
	32.1	3.5	7.26	3.68	0.50 <sub>7</sub>
	32.6	4.6	7.11	3.46	0.48 <sub>7</sub>
	39.0	14.7	6.17	5.16	0.83 <sub>6</sub>
	39.7	11.5	7.16	5.13	0.71 <sub>6</sub>
	43.4	7.3	9.17	5.85	0.63 <sub>8</sub>
	44.1	9.0	8.91	6.04	0.67 <sub>8</sub>
					0.64
15	23.0	4.2	4.77	2.30	0.48 <sub>9</sub>
	24.1	4.6	4.95	2.75	0.55 <sub>6</sub>
	24.4	8.7	3.99	2.41	0.60 <sub>4</sub>
	25.6	4.5	5.36	2.41	0.45 <sub>0</sub>
	26.3	9.6	4.24	2.58	0.60 <sub>8</sub>
	28.3	9.3	4.82	2.52	0.52 <sub>3</sub>
	31.8	8.4	5.94	3.96	0.66 <sub>7</sub>
	33.8	7.5	6.68	3.90	0.58 <sub>4</sub>
	47.1	5.3	10.61	5.61	0.52 <sub>9</sub>
	50.0	5.8	11.22	6.24	0.55 <sub>6</sub>
					0.56
30	22.8	4.4	4.67	2.03	0.43 <sub>5</sub>
	23.9	4.6	4.90	2.43	0.49 <sub>6</sub>
	24.2	2.5	5.51	2.80	0.50 <sub>8</sub>
	25.4	3.0	5.69	2.75	0.48 <sub>3</sub>
	26.0	12.0	3.55	2.58	0.72 <sub>7</sub>
	28.1	8.4	5.00	2.52	0.52 <sub>3</sub>
	31.6	6.5	6.37	3.66	0.57 <sub>5</sub>
	33.5	9.2	6.17	3.96	0.64 <sub>2</sub>
	46.7	5.1	10.56	4.71	0.44 <sub>6</sub>
49.6	6.5	10.94	5.64	0.51 <sub>6</sub>	
				0.54	

45	22.6	4.4	4.62	2.25	0.48 <sub>7</sub>
	23.7	3.7	5.08	2.55	0.50 <sub>2</sub>
	24.0	4.2	5.03	2.41	0.47 <sub>9</sub>
	25.2	5.3	5.05	2.55	0.50 <sub>5</sub>
	25.8	10.0	4.01	2.73	0.68 <sub>1</sub>
	27.8	8.0	5.03	2.70	0.53 <sub>7</sub>
	33.3	4.8	7.24	3.84	0.53 <sub>0</sub>
	46.2	7.5	9.83	4.62	0.47 <sub>0</sub>
	49.2	6.8	10.77	5.11	0.47 <sub>4</sub>
60	22.4	4.3	4.60	2.22	0.48 <sub>3</sub>
	23.5	5.1	4.67	2.35	0.50 <sub>3</sub>
	23.8	4.2	4.98	2.41	0.48 <sub>4</sub>
	24.9	5.5	4.93	2.49	0.50 <sub>5</sub>
	25.6	9.8	4.01	2.79	0.69 <sub>6</sub>
	27.6	8.9	4.75	2.58	0.54 <sub>3</sub>
	33.0	5.6	6.96	4.14	0.59 <sub>5</sub>
	45.8	13.0	8.33	4.47	0.53 <sub>7</sub>
	48.7	4.9	11.12	5.14	0.46 <sub>2</sub>
				0.53	

(2)反応温度：20℃

反応時間 t(分)	NO <sub>2</sub>			I <sub>2</sub> 遊離量 q×10 <sup>8</sup> (mol)	反応比 q/p
	出発濃度 A(ppm)	残存濃度 B(ppm)	反応量 q×10 <sup>8</sup> (mol)		
3	13.7	5.3	2.10	1.38	0.65 <sub>7</sub>
	15.7	5.5	2.55	1.83	0.71 <sub>8</sub>
	15.9	7.6	2.07	1.47	0.71 <sub>0</sub>
	20.6	5.9	3.67	2.29	0.62 <sub>4</sub>
	20.9	5.0	3.97	2.15	0.54 <sub>2</sub>
	25.4	12.8	3.19	2.66	0.83 <sub>4</sub>
	25.8	7.6	4.54	2.69	0.59 <sub>3</sub>
				0.67	
15	24.0	4.3	4.92	2.99	0.60 <sub>8</sub>
	25.5	0.4	6.26	3.59	0.57 <sub>3</sub>
	31.8	8.7	5.77	3.61	0.62 <sub>6</sub>
	34.3	5.6	7.16	3.95	0.55 <sub>2</sub>
	34.3	12.3	5.49	3.37	0.61 <sub>4</sub>
	36.4	6.0	7.59	4.16	0.54 <sub>8</sub>
	38.1	8.7	7.34	4.08	0.55 <sub>6</sub>
	41.1	17.7	5.84	3.78	0.64 <sub>7</sub>
				0.59	
30	23.8	6.0	4.44	3.24	0.73 <sub>0</sub>
	25.3	2.5	5.69	3.47	0.61 <sub>0</sub>
	31.6	9.0	5.64	3.45	0.61 <sub>2</sub>
	34.0	6.7	6.81	3.98	0.58 <sub>4</sub>
	34.0	7.9	6.51	3.80	0.58 <sub>4</sub>
	36.1	4.9	7.79	4.04	0.51 <sub>9</sub>
	37.8	4.9	8.21	3.75	0.45 <sub>7</sub>
	40.8	7.6	8.29	4.02	0.48 <sub>5</sub>
					0.57

45	23.6	4.9	4.66	3.45	0.74 <sub>0</sub>
	25.1	3.4	5.42	3.62	0.66 <sub>8</sub>
	31.3	9.9	5.34	3.29	0.61 <sub>6</sub>
	33.7	4.5	7.29	4.16	0.57 <sub>1</sub>
	33.7	11.7	5.49	3.50	0.63 <sub>8</sub>
	35.8	4.1	7.91	4.25	0.53 <sub>7</sub>
	40.4	7.7	8.16	4.08	0.50 <sub>0</sub>
					0.61
60	23.4	4.7	4.66	3.24	0.69 <sub>5</sub>
	24.9	3.0	5.47	3.73	0.68 <sub>2</sub>
	31.0	13.3	4.42	3.21	0.72 <sub>6</sub>
	33.4	5.2	7.04	4.07	0.57 <sub>8</sub>
	33.5	8.5	6.24	3.53	0.56 <sub>6</sub>
	35.5	4.1	7.84	4.25	0.54 <sub>2</sub>
	37.2	8.7	7.11	3.58	0.50 <sub>4</sub>
	40.1	6.1	8.49	3.86	0.45 <sub>5</sub>
				0.59	

(3)反応温度：25℃

反応時間 t(分)	NO <sub>2</sub>			I <sub>2</sub> 遊離量 q×10 <sup>8</sup> (mol)	反応比 q/p
	出発濃度 A(ppm)	残存濃度 B(ppm)	反応量 p×10 <sup>8</sup> (mol)		
3	23.7	8.3	3.78	2.75	0.72 <sub>8</sub>
	24.0	5.3	4.59	2.57	0.56 <sub>0</sub>
	27.8	5.5	5.47	2.93	0.53 <sub>6</sub>
	28.2	10.1	4.44	2.88	0.64 <sub>9</sub>
	31.4	10.1	5.23	3.37	0.64 <sub>4</sub>
	31.9	6.0	6.36	3.13	0.49 <sub>2</sub>
	33.8	9.2	6.04	3.78	0.62 <sub>6</sub>
	34.3	7.9	6.48	3.58	0.55 <sub>2</sub>
					0.60
15	27.6	9.1	4.54	3.34	0.73 <sub>6</sub>
	29.0	5.6	5.75	3.13	0.54 <sub>4</sub>
	29.4	8.7	5.08	3.28	0.64 <sub>6</sub>
	31.3	6.6	6.06	3.02	0.49 <sub>8</sub>
	38.3	5.8	7.98	5.18	0.64 <sub>9</sub>
	39.5	13.8	6.31	5.07	0.80 <sub>3</sub>
	40.7	5.6	8.61	4.69	0.54 <sub>5</sub>
	42.3	9.1	8.15	4.41	0.54 <sub>1</sub>
	42.6	9.9	8.02	4.69	0.58 <sub>5</sub>
	44.9	5.2	9.74	4.53	0.46 <sub>5</sub>
					0.60
30	27.4	6.3	5.18	3.28	0.63 <sub>3</sub>
	28.8	4.9	5.87	2.99	0.50 <sub>9</sub>
	29.1	7.3	5.35	3.57	0.66 <sub>7</sub>
	31.0	3.6	6.73	3.15	0.46 <sub>8</sub>
	38.0	7.7	7.44	4.39	0.59 <sub>0</sub>
	39.2	8.8	7.46	4.64	0.62 <sub>2</sub>
	40.3	5.0	8.66	5.00	0.57 <sub>7</sub>
	41.9	7.9	8.34	4.51	0.54 <sub>1</sub>
	42.2	7.9	8.42	4.98	0.59 <sub>1</sub>
	44.6	4.4	9.86	4.81	0.48 <sub>8</sub>
					0.57

45	27.2	6.0	5.20	3.25	0.62 <sub>s</sub>
	28.6	4.4	5.93	3.02	0.50 <sub>9</sub>
	28.9	4.6	5.96	3.37	0.56 <sub>s</sub>
	30.8	3.7	6.65	3.05	0.45 <sub>9</sub>
	37.6	7.7	7.34	4.45	0.60 <sub>6</sub>
	38.9	9.9	7.11	4.47	0.62 <sub>9</sub>
	40.4	3.8	8.88	4.57	0.51 <sub>s</sub>
	41.6	7.5	8.37	4.72	0.56 <sub>4</sub>
60	26.9	5.0	5.37	2.93	0.54 <sub>6</sub>
	28.3	4.6	5.82	3.05	0.52 <sub>4</sub>
	28.6	8.1	5.03	3.54	0.70 <sub>4</sub>
	30.5	4.4	6.41	3.05	0.47 <sub>6</sub>
	37.3	7.7	7.26	4.36	0.60 <sub>1</sub>
	38.6	8.7	7.33	4.41	0.60 <sub>2</sub>
	39.6	4.3	8.66	4.54	0.52 <sub>4</sub>
	41.2	8.7	7.98	4.17	0.52 <sub>3</sub>
	41.6	7.9	8.26	4.72	0.57 <sub>1</sub>
	43.8	4.8	9.57	4.51	0.47 <sub>1</sub>

\*\* ブランク値：(1.6~2.5) × 10<sup>-8</sup> mol

NO<sub>2</sub> 反応量 (p モル)：

$$p = \frac{(A-B) \times (V-15) \times 273}{22.4 \times (273+t)} \times 10^{-9}$$

V：試験管の内容積 (75 ml)

t：反応温度 (°C)

ただし

$$A \text{ (NO}_2\text{ 出発濃度)} = \frac{C' \times 2^{*6} \times (273+t) \times 10^3}{(V-15) \times 273}$$

C'：検量線からのNO<sub>2</sub>の量 (μl)

$$B \text{ (NO}_2\text{ 残存濃度)} = \frac{C'' \times (273+t) \times 10^3}{v \times 273}$$

C''：検量線からのNO<sub>2</sub>の量 (μl)

v：分析用に採取した気相の量 (ml)

I<sub>2</sub> 遊離量 (q モル)：

$$q = \frac{C \times 15}{127 \times 2} \times 10^{-6}$$

C：ヨウ化カリウム溶液1ml 中に含まれる I<sub>2</sub> の量 (μg)

表1を一瞥すると測定値に規則性がないように思われるかも知れないが、例えば20°C、30分の場合を目盛ると(縦軸(y)：A-B；横軸(x)：A)，図4、5の如くで、直線関係が存在する。他の場合も同様で、これらの直線関係 y = ax について傾き a を決定すると表2の通りである。

\*6 二酸化窒素吸収後の水酸化ナトリウム溶液20ml から10ml を分析に使用したことによる係数

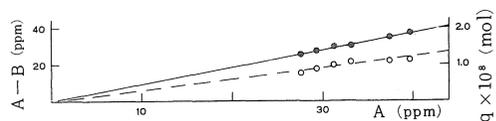


図4 二酸化窒素濃度減少量(A-B, ●)ならびにヨウ素遊離量(q, ○)と二酸化窒素出発濃度(A)の関係(1%, 20°C, 30分)

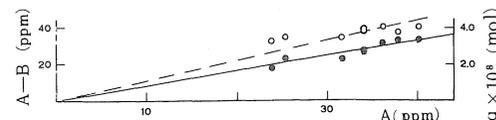


図5 二酸化窒素濃度減少量(A-B, ●)ならびにヨウ素遊離量(q, ○)と二酸化窒素出発濃度(A)の関係(10%, 20°C, 30分)

表2より、まず、温度一定の下で、a は時間が短い間は小さいが、長くなると時間に関せず一定となることが見られる。これは15分も経過すると二酸化窒素と溶液の間に平衡が、少なくとも近似的に、成立することを意味するものであろう。次に、温度が高くなるにつれてa が減少し、また溶液が濃くなる場合にも、やはり、減少することが見られるが、これは溶液に対する二酸化窒素の溶解度が関係していることを暗示するものであると思われる、この点を追究するために表2から表3を作成した。

表2 y = ax (y: A-B, x: A) のaの値

1%溶液

温度 (°C)	時間 (分)					平均
	3	15	30	45	60	
15	—	0.93	0.93	0.93	0.91	0.93
20	—	0.88	0.94	0.93	0.89	0.91
25	—	0.88	0.89	0.89	0.89	0.89
						0.91

10%溶液

温度 (°C)	時間 (分)					平均
	3	15	30	45	60	
15	(0.77)	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82
20	(0.71)	0.79	0.82	0.82	0.82	0.81
25	(0.73)	0.78	0.82	0.83	0.82	0.81
						0.81

もし二酸化窒素とヨウ化カリウムの間に反応が起こらなければ表3の(A-B)/B は気体溶解に関するヘンリーの定数に該当する量であるが、実際にはaの値(表2)の反応温度や溶液濃度による変わり方から見て、まず、溶解が迅速に完了し、次いで反応が進んでいるよ

表3 (A-B)/Bの値(平均)

温度 (°C)	溶 液	
	1 %	10 %
15	13.3	4.9
20	10.1	4.3
25	8.1	4.3

うに考えられるので(A-B)の一部が溶液中の二酸化窒素溶存量<sup>\*7</sup>を表わしてこれとBとの間にヘンリーの法則が成立し、残りが溶液中の二酸化窒素反応量であろうと思われるが、二酸化窒素の反応については事情が複雑で明らかでない。大体のところは前報<sup>1)</sup>でも触れた通りであろうが、その他にも例えば次の可逆反応<sup>2)</sup>  $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$  が知られているし<sup>\*8</sup>、また一酸化窒素は還元性をもち、実際にもヨウ化カリウム溶液中のヨウ素を還元する可能性のあることが認められている。恐らく、二酸化窒素とヨウ化カリウムとの間に生成系側に偏った平衡が成立するのではなからうかと思われ、従って、表3の如く、(A-B)/Bの値が時間に関係のない定数として得られるのであろうと考えられる。表3によると、温度15°C、溶液1%の場合に反応が最も進み易く、

表4 反応比  
1%溶液

温度 (°C)	時 間 (分)					平 均
	3	15	30	45	60	
15	—	0.12	0.11	0.11	0.11	0.11
20	—	0.13	0.13	0.14	0.13	0.13
25	—	0.14	0.12	0.13	0.12	0.13
						0.12±0.01

10%溶液

温度 (°C)	時 間 (分)					平 均
	3	15	30	45	60	
15	(0.64)	0.56	0.54	0.52	0.53	0.54
20	(0.67)	0.59	0.57	0.61	0.59	0.59
25	(0.60)	0.60	0.57	0.56	0.55	0.57
						0.57±0.03

\*7 多分、少量。

\*8 これらの反応によって、さらに、亜硝酸をも生じ、従って溶液は次第に酸性になることが認められ(溶液中に二酸化窒素を通じていると溶液は黄色から次第に赤色に変化し、pHが5前後に達するが、二酸化窒素を絶ち2時間程度放置するとpHは6前後に戻る)、一方、反応溶液中に $\text{NO}_3^-$ および $\text{NO}_2^-$ を検出することができる。なお、溶液は、最初、pH8(10%)お

25°C、10%の場合に最も進み難いことが窺われる。

表1中の反応比(q/p)を通覧するとその値にバラつきが見られるが、これはヨウ素遊離量(q)の測定値にバラつきがあるからで、これについて一例をあげると図4、5の通りである。このために反応温度別に各経過時間毎の平均を求めた後、さらにこれらの平均を求めると表4の如くで、温度15~25°C、時間60分以内の反応比として溶液濃度1%の場合0.12(±0.01)および10%の場合0.57(±0.03)が、それぞれ、得られる。従って環境空气中の二酸化窒素濃度を10%溶液で測定し、0.3ppm程度<sup>\*9</sup>の結果が得られた場合にはオキシダント(オゾン)が見掛け上  $0.3 \times 0.57 = 0.17\text{ppm}$ と測定され、これは愛知県のオキシダント情報発令レベル(予報0.10、注意報0.15、警報0.30ppmなど)に入るので注意報が発令されることになる。

表5  $y' = a'x'$  ( $y' : q \times 10^8$ ,  $x' : A$ )の $a'$ の値  
1%溶液

温度 (°C)	時 間 (分)					平 均
	3	15	30	45	60	
15	—	0.026	0.026	0.027	0.027	0.027
20	—	0.030	0.031	0.032	0.029	0.031
25	—	0.030	0.029	0.030	0.027	0.029
						0.029

10%溶液

温度 (°C)	時 間 (分)					平 均
	3	15	30	45	60	
15	(0.13)	0.11	0.11	0.11	0.10	0.11
20	(0.11)	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
25	(0.11)	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
						0.11

なお、図4、5に見られる通りヨウ素遊離量( $q \times 10^8$ モル)と二酸化窒素出発濃度(A ppm)の間に直線関係  $y = a'x'$  ( $y' : q \times 10^8$ モル,  $x' : A$ ppm)が存在するのでその傾き $a'$ を読取ると表5の如くで、これとa(表2)

および6(1%)で、共に無色。

\*9 例えば名古屋市50年度最高値(10%溶液)として守山保健所(守山区)0.33ppm(1時間値)、51年度千竈観測所(南区)0.23ppm(1時間値)が記録されている。因みに、国内50年度最高値は0.50ppm程度(1時間値)である(大気汚染研究全国協議会、大気汚染ニュース、No.98(昭52.1月)を参照のこと)。

とから次式

$$\frac{q}{p} = \frac{a' \times 10^{-8}}{a \times (V-15) \times 273} \div \frac{a'}{a \times \frac{1}{4}} = \frac{a' \times 10^{-8}}{22.4 \times (273+t) \times 10^{-9}} \times \frac{1}{4}$$

に従って反応比を算定すると、表6の通り、表4と良く一致した値が得られる。

表6 aとa'から求めた反応比  
1%溶液

温度 (°C)	時間(分)					平均
	3	15	30	45	60	
15	—	0.11	0.11	0.12	0.12	0.12
20	—	0.14	0.13	0.14	0.13	0.14
25	—	0.14	0.13	0.13	0.12	0.13
						0.13±0.01

10%溶液

温度 (°C)	時間(分)					平均
	3	15	30	45	60	
15	(0.68)	0.54	0.54	0.54	0.49	0.53
20	(0.62)	0.56	0.54	0.54	0.54	0.55
25	(0.60)	0.56	0.54	0.53	0.54	0.54
						0.54±0.01

附記 前回<sup>1)</sup>の実験結果では溶液1%、温度18.5~38.0°Cの下で反応比が0.37であったが、今回は溶液1%、温度15~25°Cの下で0.12と得られている(表4,7)。この違いの原因は明らかでないが、今回の実験法は謂わば

表7 反応比の二、三の測定値

溶液	反 応 比		
	(1)*	(2)	(3)
10%	0.18	—	0.57
1%	0.035	0.37	0.12
比	5.1 <sub>4</sub>	—	4.7 <sub>5</sub>

\* 愛知県環境部：環境大気測定法(第2編 汚染物質の測定法)、昭47.3, P. 50, 図6・5より筆者の読取り値。なお、図の詳細については 東京都公害研究所：東京光化学スモッグに関する調査研究(第一報)、昭46.7, 東京都 を参照のこと。

\*10 なお、前回の実験法では壁面やスターラーによる二酸化窒素の吸着の可能性があり、このために(A-B)の値に対しその影響分を考慮しなければならぬ場合も生じ得るが、今回の実験法ではこれを考慮する必要は全くない。

密閉法で反応系の体積も小さいので(75ml)、實際上、平衡が成立し易いのに対し、前回の実験法も、やはり、密閉法であるが反応系の体積が大きいため(18l)系内、とくに溶液内の均一化に万全でない平衡の成立し難い虞れがあり、従って実験の精度が十分でない場合もあるかと思われるが、これらの条件の違いが反応比の差となって現われたのであろう<sup>\*10</sup>。

表7の(1)の欄は流通法による結果で、この測定法は環境行政上からは最も実践的であろうが、平衡成立前の値である可能性が強く真相を語っていないように思われる。ただし、相対的に妥当であることは(1)および(3)欄の溶液間の反応比の比が共に5前後であることから察知できるところであろう。

引用文献

- 1) 佐野 樫・太田 洋・上野 純一：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反応性<sup>2)</sup>、愛工大研究報告, No.11(1976), 167.
- 2) J. W. Mellor: A Comprehensive Treatise on Inorg. Theoret. Chem., Vol. VIII (1958), 536.
- 3) 佐野 樫・鶴泉 彰恵・太田 洋・安野 爽子：光化学スモッグの基礎研究—沃化カリウム水溶液に対する窒素酸化物の反応性、愛工大研究報告, No.8(1973), 209.