

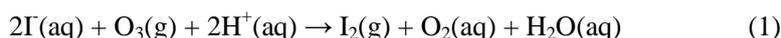
二酸化窒素とヨウ化物イオンの不均一反応によるヨウ素放出機構

(京大院工¹, 東京学芸大教育², 広島市大情報科学³, 地球研⁴)

○藪下彰啓¹, 中野幸夫², 定森健悟³, 石渡孝³, 川崎昌博⁴

【序】塩素分子は、大気中でオゾン (O₃) と反応して一酸化塩素 (ClO) を生成し、大気オゾン を触媒的に減少させることが、成層圏オゾン破壊においてよく知られている。一方、対流圏では一酸化ヨウ素ラジカル(IO)と対流圏オゾンの反応が、地球大気酸化能を減少させている。ここで、対流圏の IO(g)は、海洋沿岸部における海藻やバクテリアからの生物学的放出される揮発性有機ハロゲン化合物 (CH₂I₂ など) の光分解によって生成した I 原子が O₃(g) と反応して生成される。海藻類は沿岸部にしか生息しないため、IO 放出は沿岸部に限定された現象であるとされていたが、近年、大洋での海洋境界層で IO(g) と I₂(g) が観測された。

これまでの研究で、この未知の生成経路については、O₃(g) とヨウ化物イオン(I⁻) が気液界面で反応し、IOO⁻ と HOI の反応中間体を經由して IO(g) と I₂(g) を気相へ放出する反応機構を報告した¹⁾。



本研究では、I₂(g) 生成経路の候補として、二酸化窒素 (NO₂) と海洋中の溶存物質である I⁻(aq) の不均一反応によるヨウ素の生成経路と、その反応機構を明らかにしたので報告する。



【実験】 気液界面不均一反応の研究用キャビティーリングダウン分光 (CRDS) 装置を、図 1 に示す¹⁾。NaI (0.5-100 mM) 水溶液をセル内に注ぎこんだ後、NO₂ (3.2×10¹³ - 3.2×10¹⁴ molecules cm⁻³) を 1000 sccm で流す。このとき、セル内の全圧は 100 torr である。I⁻(aq) と NO₂(g) の反応により気相中に放出された I₂(g) を、CRDS により測定した。

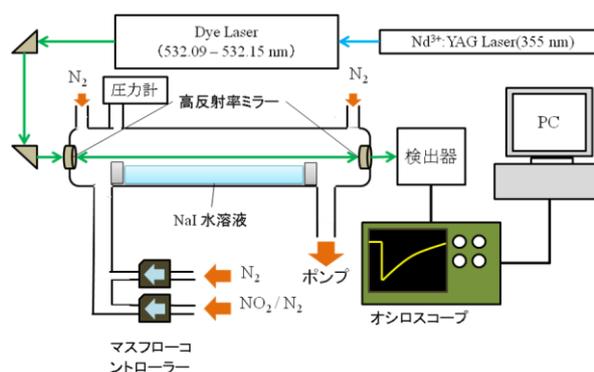


図1 気液界面反応研究用キャビティーリングダウン分光システムの模式図

【結果】 NO₂(g) (1.62×10¹⁴ molecules cm⁻³) を NaI (2.5 mM) 水溶液にフローしたときの吸収スペクトルを図 1 (a) に示す。図 1 (b) はヨウ素の結晶を用いて I₂(g) (4.3×10¹² molecules cm⁻³) のみを導入して測定したスペクトルである。両者を比較することにより、NO₂(g) と NaI 水溶液の反応により I₂(g) が生成したことは明白である。

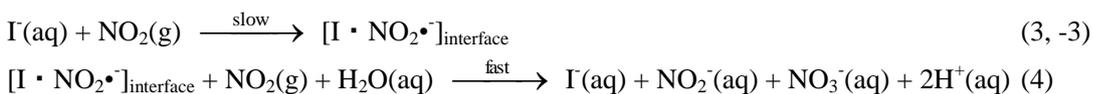
NaI 水溶液の pH を変えて同様の実験を行った。pH=1.4, 5.9, 13.1 の NaI 水溶液を用いて実験を行うと、I₂(g) の濃度はそれぞれ、1.7×10¹² molecules cm⁻³ (pH=1.4), 1.2×10¹² (pH=5.9), ~0 (pH=13.1)

となった。つまり、酸性度が高いほど $I_2(g)$ を生成するが、アルカリ性条件下になると、 $I_2(g)$ を生成しない事が明らかとなった。

$I_2(g)$ 生成量の $NO_2(g)$ 濃度依存性を測定した。pH=7 の NaI (2.5 mM) 水溶液に、 $NO_2(g)$ の濃度を $(0.3 - 3.2) \times 10^{14}$ molecules cm^{-3} まで変化させて暴露し、 $I_2(g)$ 濃度を測定した。その結果、 $I_2(g)$ 濃度は $NO_2(g)$ 濃度に対して一次的に増加する事がわかった。また、 $I_2(g)$ は $NO_2(g)$ を溶液に暴露した直後すぐに生成した。

【考察】本実験において、 $I^-(aq)$ を酸化して $I_2(g)$ を生成させることのできる分子として、溶存酸素 ($O_2(aq)$) と亜硝酸 ($HONO(aq)$) が考えられる。しかしながら、 $O_2(aq)$ と I^- の反応は遅いため、 $NO_2(g)$ を暴露した直後に $I_2(g)$ は生成しない²⁾。一方、 $HONO(aq)$ とは素早く反応して、 I_2 を生成することが知られている³⁾。

$HONO(aq)$ は、酸性条件下で H_2O と $NO_2(g)$ の反応により生成することが知られているが、この反応は非常に遅い。しかし、純水微粒子と $NO_2(g)$ の反応は非常に遅いが、少量のハロゲン化物イオン (X^-) を含む水微粒子では非常に早くなり、 $NO_2(g)$ の取り込み係数が 100 倍も増加することが報告されている⁴⁾。また、ハロゲン化物イオンを含む場合の $NO_3^-(aq)$ の生成は、 $NO_2(g)$ 濃度に対して一次的に増加する。これらの原因は、ハロゲンイオンの求核性により、気液界面に中間体 $[X \cdot NO_2 \cdot]$ が生成するからである。



まとめると、図3に示した反応機構により $I_2(g)$ や $I_2(aq)$ が生成したと考えられる。

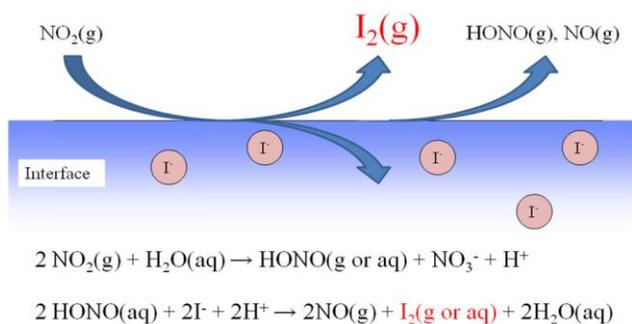


図3 $NO_2(g)$ と $I^-(aq)$ の反応により $I_2(g)$ や $I_2(aq)$ が放出される

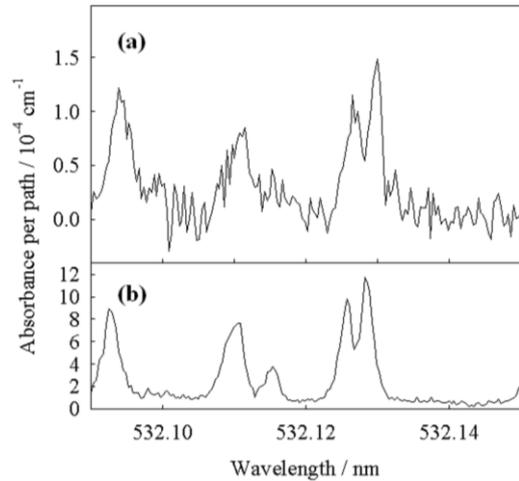


図2 (a) $NO_2(g)$ と NaI 水溶液の反応により生成した $I_2(g)$ の吸収スペクトル。(b) ヨウ素の結晶を用いて測定した $I_2(g)$ の吸収スペクトル

【参考文献】

- 1) Y. Sakamoto, A. Yabushita, M. Kawasaki, S. Enami, *J. Phys. Chem. A* **113**, 7707 (2009)
- 2) A. B. Couto, D. C. de Souza, E. R. Sartori, P. Jacob, D. Klockow, E. A. Neves, *Anal. Lett.*, **39**, 2763 (2006)
- 3) M. Kimura, M. Sato, T. Murase, K. Tukahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 2900 (1993)
- 4) A. Yabushita, S. Enami, Y. Sakamoto, M. Kawasaki, M. R. Hoffmann, A. J. Colussi, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 4844 (2009)