

4P060

オゾンと臭化物イオンとの気相-液相不均一反応による臭素分子の生成

(北大院・地球環境) ○廣川 淳

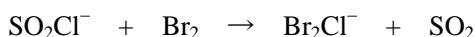
【序】

大気微量成分と液体粒子（エアロゾル）中の成分との間の不均一反応は、大気中の化学過程で重要な役割を果たしていると考えられるが、気相-液相界面を通じた物質移動（適応）過程、それぞれの相での拡散過程、液相内部（バルク）での反応過程など様々な素過程が複雑に関与しているため、その理解は充分でない。さらに、臭化物イオン、ヨウ化物イオンを含む水溶液の関与する不均一反応では、液相表面におけるイオンの微視的な濃度分布に由来して、液相内部とは異なる反応機構で界面反応が起こることが理論的、実験的研究から示唆されている。

本研究では、気体オゾンと臭化ナトリウム水溶液との不均一反応により生成する臭素分子の生成速度を実験的に測定し、その pH、臭化物イオン濃度依存性などから、液相内部および界面での反応それぞれが、臭素分子生成速度に及ぼす寄与を調べることを目的とした。

【実験】

実験は濡れ壁型の流通反応管を用いて行った。反応管は鉛直方向に固定した内径 20 mm のパイレックスガラス製の円筒管からなり、その内壁に反応液体である臭化ナトリウム水溶液を一定流量で上方から下方に向けて流した。反応気体であるオゾンは、合成空気に低圧水銀ランプからの波長 185 nm の紫外線を照射して生成したのち、反応管と同軸に配置した可動式の細管を通して、反応管上方より導入した。この細管を上下方向に移動させることにより、反応気体と反応液体との接触時間すなわち反応時間を変化させた。反応管を出た気体の一部を、可視・紫外分光光度計へ導入し、オゾン濃度を測定した。また、別の一部を化学イオン化質量分析計（CIMS）へ導入し、反応生成物である臭素分子の濃度を測定した。CIMS では、以下の反応



により、臭素分子を Br_2Cl^- に変換し、四重極質量分析計で選別・検出した。

【結果・考察】

反応時間に対するオゾン濃度および臭素分子濃度の変化を調べたところ、オゾン濃度は反応距離に対して変化せず一定であったのに対して、臭素分子濃度は反応距離に対して一次で増加した。オゾン濃度が反応時間に依存しなかったことは、オゾンの臭化ナトリウム水溶液への取り込みが非常に小さいためであると考えられる。また、臭素分子濃度が反応時間に対して一次で増加することは、以下のように臭素分子の生成速度がオゾン濃度に一次で依存すると考えることにより説明される。

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k_{\text{het}}[\text{O}_3]$$

ここで、 k_{het} はオゾンの不均一反応に伴う一次反応速度定数である。今の場合、オゾン濃度は時間に対して依存しないので、 $[\text{O}_3] = [\text{O}_3]_0$ （一定）として上式を積分して、

$$[\text{Br}_2] = k_{\text{het}}[\text{O}_3]_0 t$$

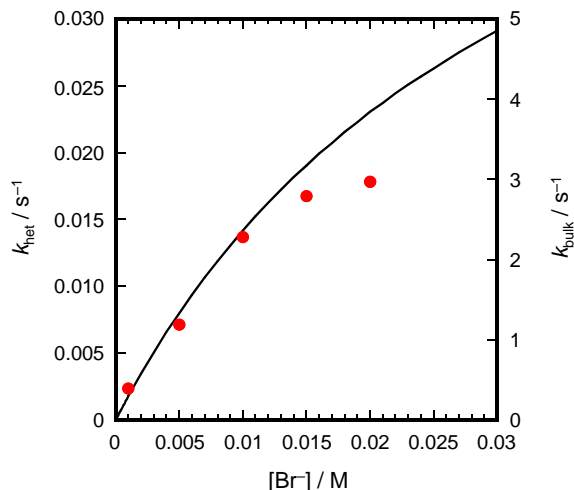


図 1 実験により得られた不均一反応速度定数 k_{het} (赤丸) および理論的に導いた液相反応速度定数 k_{bulk} (黒線) の Br^- 濃度依存性

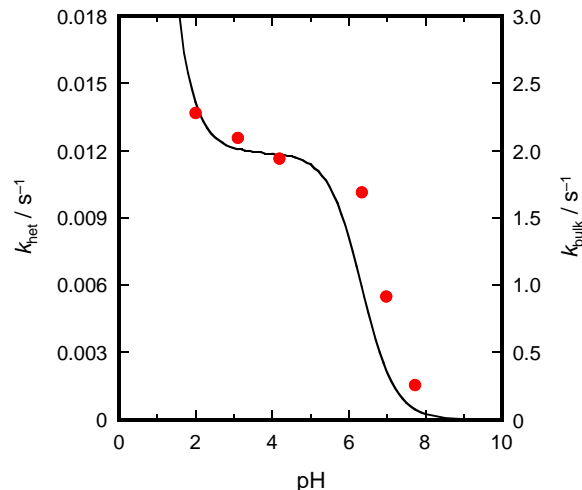
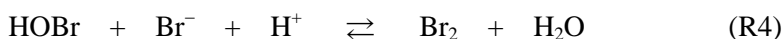
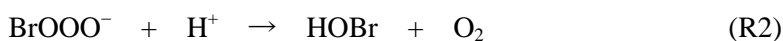
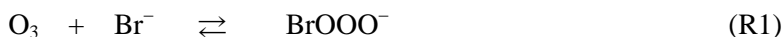


図 2 実験により得られた不均一反応速度定数 k_{het} (赤丸) および理論的に導いた液相反応速度定数 k_{bulk} (黒線) の pH 依存性

が得られ、臭素分子濃度は反応時間に対して一次で依存する。したがって、生成する臭素分子の濃度を反応時間に対してプロットし、得られた傾きをオゾンの初期濃度 $[\text{O}_3]_0$ で割ることにより、 k_{het} を求めることができる。

図 1 はこのようにして求めた k_{het} を、臭化ナトリウム水溶液中の臭化物イオン濃度に対してプロットしたものである。 k_{het} は臭化物イオン濃度とともに増加することがわかる。また、図 2 は、 k_{het} を、臭化ナトリウム水溶液の pH に対してプロットしたものである。液が酸性になるとともに k_{het} は急激に増加し、その後も酸性度が增加するほど大きい値となることがわかる。これらの傾向は、気相から液相に取り込まれたオゾンが液相内部で Br^- と反応を起こすと考えることにより定性的には説明できる。オゾンと Br^- は以下のような反応を起こして臭素分子を生成することがこれまで報告されている。



ただし、これらの化学種はすべて液相内のものである。上記の反応において、 BrOOO^- が定常状態にあり、反応 R4 および R5 が常に平衡状態にあると仮定して、液相における臭素分子の生成速度を理論的に求めた。このようにして求めた液相における臭素分子生成の一次速度定数 k_{bulk} を図 1 および図 2 に黒の実線で示す。図からわかるように、実験で得られた k_{het} の挙動は、液相内部での臭素分子生成速度と大まかに一致した。しかし、高い Br^- 濃度における反応速度の増加傾向および中性から弱酸性における反応速度の立ち上がりに若干の違いが見られた。これらが界面における反応過程に関係したものか、あるいは実験誤差の範囲で説明できるのか、今後さらに詳しく検討していく予定である。