

H₂SO₄ と NaOH の反応過程の液滴衝突ラマン分光による観測

(学習院大学) ○穴原 和真, 河野 淳也

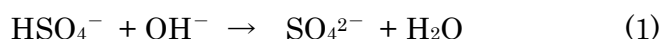
Raman spectroscopic observation of reaction process between H₂SO₄ and NaOH induced by droplet collision

(Gakushuin University) ○Kazuma Anahara, Jun-ya Kohno

[序] 溶液反応の初期過程では、溶液の混合と反応が同時に進行するため、詳細な解析が難しい。そのため、2液滴衝突により溶液の混合から反応に至る素過程を精密に可視化することには大きな意義がある。

溶液の研究にはラマン分光法がよく用いられるが、一般的にラマン散乱光の強度は非常に小さい。一方、微小な液滴にレーザー光を照射すると、液滴表面で光が共振し、定在波が生じることによってその強度が大幅に増強され、離散的なピークが得られる。この現象を利用した方法を共振増強液滴分光法と呼ぶ。

本研究では H₂SO₄ と NaOH の中和反応に注目した。H₂SO₄ 水溶液と NaOH 水溶液の液滴を衝突させ、顕微鏡で衝突過程を観測した。同時にパルスレーザーを液滴に照射して共振増強したラマンスペクトルを測定した。H₂SO₄ と NaOH は溶液中で次のように反応する。



本研究では、1050 cm⁻¹に現れる反応物由来の HSO₄⁻ のラマンバンドと 980 cm⁻¹に現れる生成物由来の SO₄²⁻ のラマンバンドから反応過程を観測した。

[実験] 図1に実験装置図を示す。顕微鏡を用いて直径 50 μm の液滴の衝突過程を観測した。XYZ ステージに取り付けられたピエゾ素子駆動の液滴ノズルから 1 M H₂SO₄ 水溶液の液滴と 2.5 M NaOH 水溶液の液滴を生成し、衝突させた。衝突後の液滴はストロボ写真として観測した。また、衝突後の液滴に Nd:YAG レーザー光の 2 倍波(0.65 mJ/pulse、532 nm)をダイクロイックミラーで反射し、集光して照射した。ラマン散乱光は波長 537 nm 以上の光を透過するロングパスフィルターを通したあと、ハーフミラーを用いて強度比 3:7 の光に分け、それぞれ CCD カメラと分光器に導いて、画像とスペクトルを同時に測定した。本研究では衝突から 10-300 μs 間の経過時間(反応時間)の範囲で測定した。比較のため 1 M H₂SO₄ の液滴同士の衝突過程も観測した。

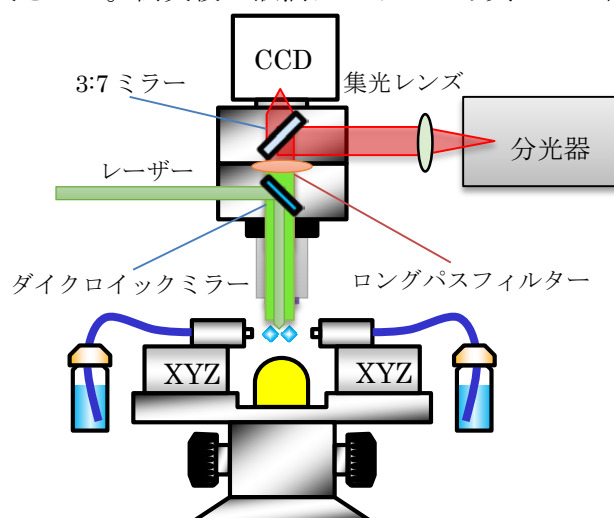


図1 液滴衝突実験装置

[結果] 全てのスペクトルで SO_4^{2-} 、 HSO_4^- のピークが観測された。このピークに加え、より強度の弱いピークが観測される場合があった。図 2 に衝突液滴のラマンスペクトルと観測画像の例を示す。図 2a-d は H_2SO_4 液滴と NaOH 液滴の衝突から 83-240 μs 後に測定したラマンスペクトルと液滴画像である。図 2e は H_2SO_4 液滴同士の衝突から 130 μs と 156 μs 後に測定したラマンスペクトルと液滴画像である。 H_2SO_4 と NaOH の衝突では、衝突から 10-150 μs のとき 1050 cm^{-1} のピーク強度が大きく、180-300 μs のとき 980 cm^{-1} の強度が大きかった。 H_2SO_4 液滴同士の衝突では、 1050 cm^{-1} のピーク強度が大きかった。

[考察] 1 M H_2SO_4 には SO_4^{2-} は少量しか存在しないと考えられるため、図 2e の強度の弱いピークは HSO_4^- のラマンバンドが共振により離散的になったものであると考えている。一方、 H_2SO_4 液滴と NaOH 液滴の衝突の場合、衝突から 10-50 μs 間では反応物である HSO_4^- のバンドが高強度であり、180-300 μs 間の反応時間では SO_4^{2-} のバンドが高強度であった。図 2b の 980 cm^{-1} のピークは H_2SO_4 液滴同士の衝突の 130 μs 後に観測されたスペクトルと同じ形状であるため、 SO_4^{2-} の生成量は HSO_4^- よりも少ないと考えられる。また図 2c、d の弱いピークは HSO_4^- のピーク位置がずれていることから HSO_4^- のラマンバンドではなく、液滴表面で光が共振したことにより SO_4^{2-} のラマンバンドが離散的になったものであると考えている。これらのことから、(1)の反応は反応時間が 150 μs 付近で起こり始め、180 μs 後には反応が終わったと考えている。発表では反応時間が 150-180 μs 間についても議論する予定である。

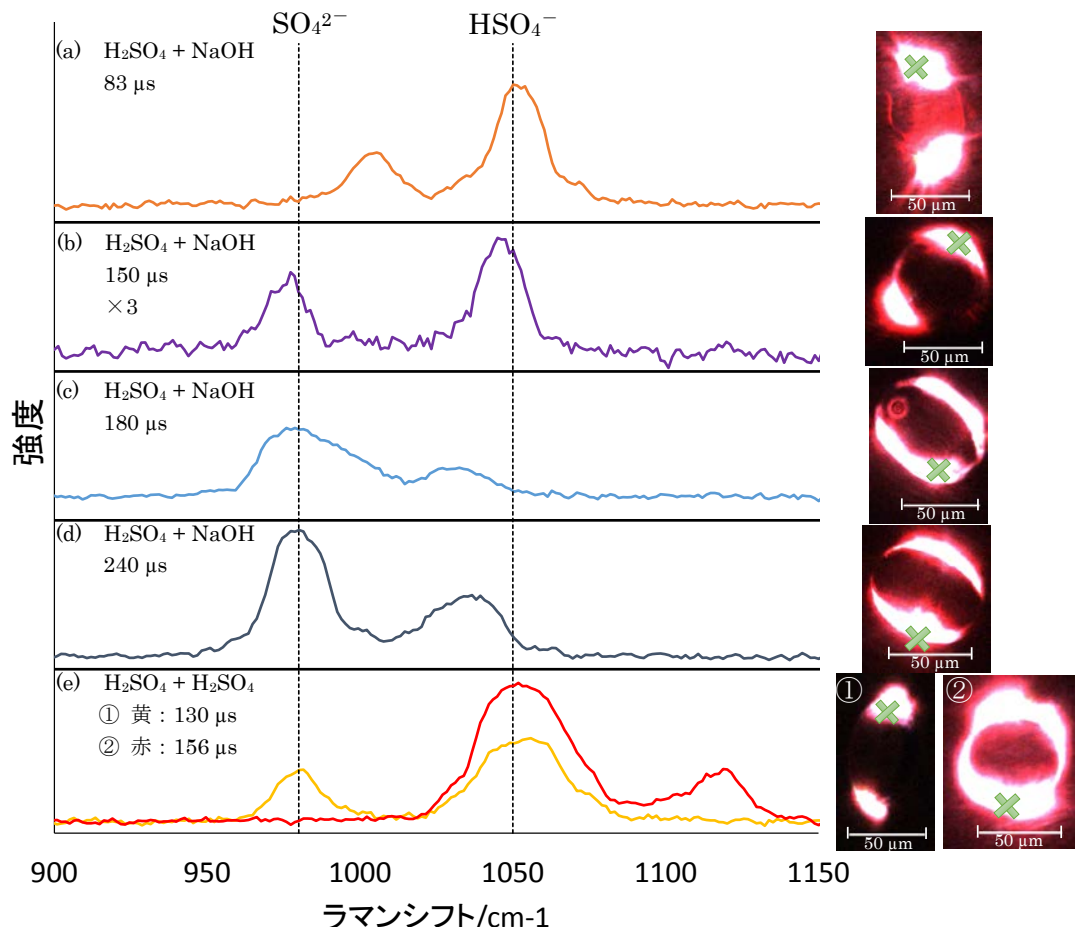


図 2 同時測定したラマンスペクトルと液滴画像 (a)、(b)、(c)、(d)は 1 M H_2SO_4 の液滴と 2.5 M NaOH の液滴の衝突からそれぞれ 83 μs 、150 μs 、180 μs 、240 μs 後 (e)1 M H_2SO_4 の液滴同士の衝突から 130 μs 後と 156 μs 後 バツ印はレーザー位置