紫外線照射下で、中性 KI 溶液が酸化されるしくみについて

大阪府立高津高等学校化学部　山中逸輝　阿部佑紀　竹内悠人
指導教員：藤村直哉

１．はじめに

本校化学部では対流圏（地表）オゾンの変化を、屋外で中性ヨウ化カリウム KI 水溶液[1)]に大気をバブリングする方法で測定していたとき、昼近くになると、オゾンに触れさせなくても、褐色のガラス瓶に入れていた測定用の中性 KI 溶液がうすい黄色になる（ヨウ素液になる）という現象が見られた。

$$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^- \qquad 式①$$

この現象は強い日差しのある時のみ生じるということが判明したので、光によって引き起こされる酸化反応であると予想された。また通常、空気中の酸素 O_2 によってヨウ化物イオンが酸化される反応は酸素分子の大きな結合エネルギー（約 490kJ/mol）のため起こりにくいので、「紫外線が当たることによって、酸素から何か、酸素より酸化力の大きな活性酸素が生じているのではないか」と考え、実験を行ってみた。特に、光によって酸化力の大きな活性酸素が生じる反応としては光触媒が有名である。酸化チタン TiO_2 のような半導体が可視光に近い紫外線を吸収することで生じた超酸化物イオン（スーパーオキサイドラジカル）・O_2^-を経る過酸化水素 H_2O_2 の生成が報告されているので[2)]、中性ヨウ化カリウム KI 水溶液を入れていた褐色ガラス瓶または測定に用いていた石英（SiO_2）セルの表面でも同じような光触媒反応が起きているのではないかと予想した。

２．実験方法

中性 KI 溶液が酸化されるしくみを探るため、私たちは以下の反応条件による影響を検討することにした。

検証（１）容器（セル）の材質の影響
検証（２）溶液中の酸素の影響
検証（３）紫外線の種類による影響

これらを確かめるために行った実験を下に示す。

２−１　太陽光下における吸光度測定

屋外でのオゾンの測定時と同じ中性 KI 溶液を用い、それを分光光度計の測定用の 10mm の角形のガラスセル、石英セル、紫外線用プラスチックセルに入れて十分に太陽光の当たる場所に置き、夏の晴天の日に午後 1 時から 55 分間、5 分ごとに吸光度の変化を分光光度計で測定し、セルの材質による溶液の吸光度の変化を観察した(写真 1)。そのとき、太陽光による変化であることを確かめるために、同じ装置を太陽光の当たらない場所(化学実験室内)にも設置し、吸光度の変化を測定した。分光光度計の測定波長は、ヨウ素液の極大吸収のある 352nm に設定した。

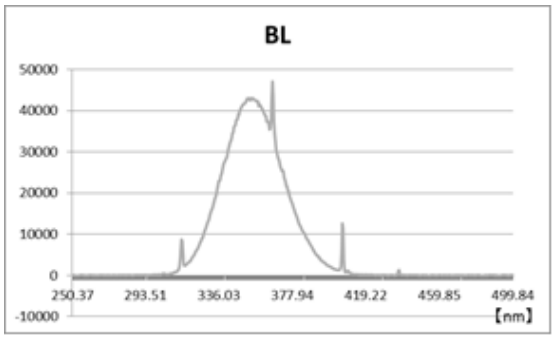
【写真 1】太陽光下での測定

２−２　ブラックライト照射下における吸光度測定

同様の反応がブラックライト（紫外線）下でも起こるかどうかを確かめるため、2−1 と同じ溶液を入れたセルを自作の紫外線照射装置（写真２）下に置き、5 分ごとに吸光度

(352nm)を測定した。また、使用したブラックライトのスペクトルを図１に示す。

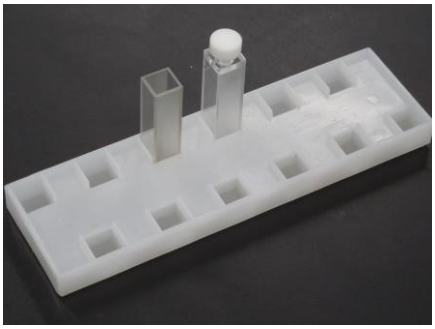
【写真 2】自作ブラックライト照射装置



【図１】ブラックライトのスペクトル

２−３．密閉セルを用いた吸光度測定

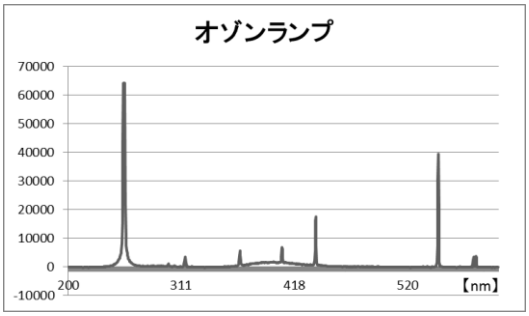
(1)反応に大気中の酸素が関係しているかを調べるために、２と同じ条件で、石英の密閉セルを用いて中性 KI 溶液の吸光度を測定した(写真３)。密閉した効果を調べるため、普通の石英の角セルとも比較した。



【写真 3】密閉セルと石英セル

(2)また、密閉セルを用いても溶存酸素の影響があるのではないかと考え、超音波に 5 分間通して溶存酸素を取り除く、高濃度窒素を 5 分間通して溶存酸素を取り除く、という 2 通りの方法を用い、溶存酸素 O_2 を除いた中性 KI 溶液の吸光度変化を測定した。

(3)更に、確実に活性酸素を生じるオゾンランプ照射下において石英の密閉セルと石英の角セルを用いて吸光度測定を行った。オゾンランプの光には O=O 二重結合を切ることが出来る短波長（240nmm 以下）の紫外線が含まれる。そのスペクトルを図 2 に示す[3)]。



【図 2】オゾンランプのスペクトル

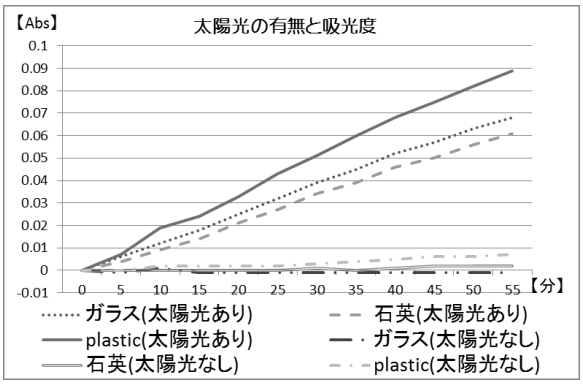
２−４．補助実験、二酸化チタンを用いた時の吸光度測定）

有名な光触媒として TiO_2 が挙げられるが、今回の紫外線照射下でのよる酸化反応が光触媒のものと同様であるのかを確かめるために、二酸化チタンをスライドガラスに塗布し焼き付けた後 5mm 角に切り出したものをプラスチックセル中に沈めて、中性 KI 水溶液の吸光度変化を測定した。

３．結果

３−１．太陽光下における吸光度測定

実験 2-1 の結果をグラフにまとめたものを下に示す。

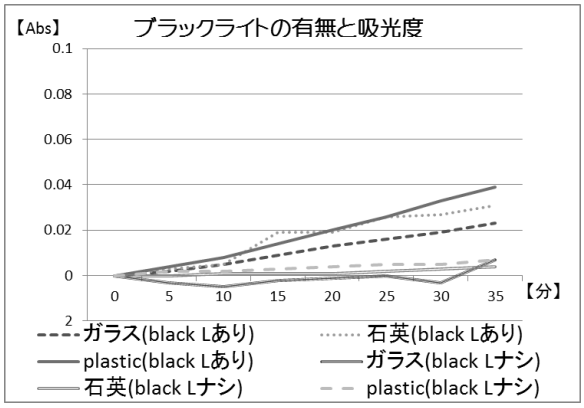


【グラフ 1】太陽光の有無と吸光度

このデータから、太陽光を当てたセルは時間に比例して吸光度が増加した。その増加量は55 分間で 0.06～0.09Abs 程であった。そしてガラス、石英、プラスチックのどのセルにおいても吸光度の上昇が確認できた。また、太陽光を当てなかったセルについては、ほとんど吸光度が変化しないことが分かった。この実験から、中性 KI 溶液の酸化に、太陽光が関係していることが分かったが、プラスチックセルでも反応があったため、半導体が関係した光触媒作用ではないことが判明した。

３−２．ブラックライト照射下における吸光度測定

2-2 の結果を下に示す。

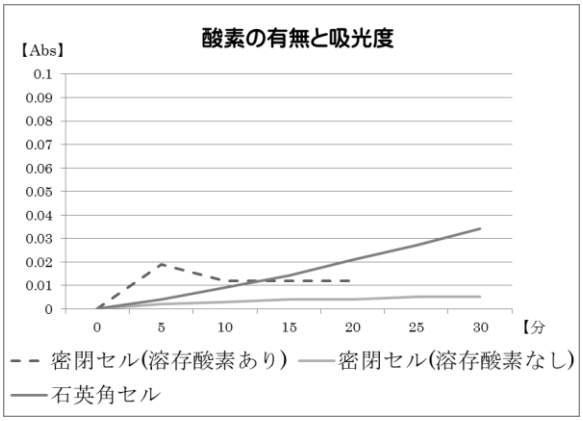


【グラフ２】ブラックライトの有無と吸光度

このデータから、室内でブラックライトを照射したセルについても、太陽光より増加量は小さいものの、吸光度が上昇することが分かった。よってオゾン測定時に中性 KI 溶液を酸化させていたのは紫外光であると思われる。

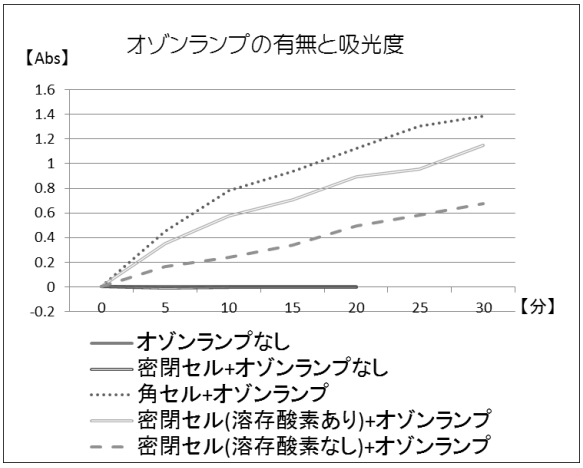
３−３．密閉セルを用いた吸光度測定

2-3 の(1)、(2)の結果をグラフにまとめたものをグラフ 3 に示す。このデータから、同じブラックライトを使っているにもかかわらず、酸素を除いたセルでは吸光度の上昇量が半分程度になっていることがわかる。このことから、反応に酸素が関係していると考えられる。微量ではあるが密閉セルでも上昇しているのは、密閉セル内に除去されずに残っていた微量の溶存酸素の影響と考えられる。



【グラフ３】酸素の有無と吸光度

次に、オゾンランプを照射した 2-3 の(3)の結果をグラフ 4 に示す。



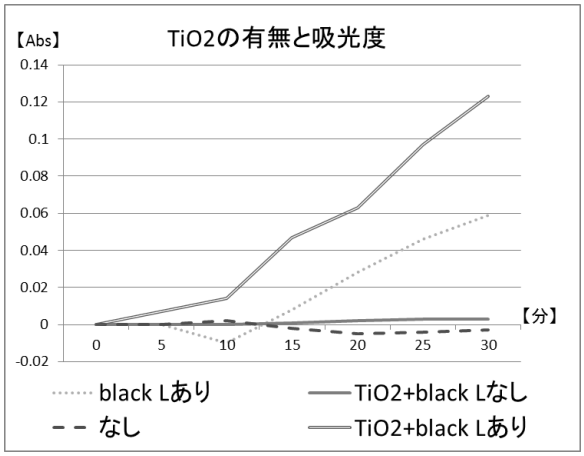
【グラフ 4】オゾンランプの有無と吸光度

このデータから、オゾンランプで照射したセルについては、吸光度上昇のレンジが太陽光下の場合よりも、10 倍ほど大きく、明らかに反応の種類が異なることが予想される。

３−４．二酸化チタンを用いた時の吸光度測定

2-4 の結果をグラフにまとめたものをグラフ 5 に示す。このデータから、二酸化チタン存在によってのセルだけのときとは明らか

に異なる吸光度の上昇が確認できる。



【グラフ 5】二酸化チタンの有無と吸光度

４．考察・まとめ

以上の結果より、次のことが考えられる。

屋外での大気中オゾン測定時に見られた中性 KI 溶液の吸光度が上昇する現象は、当初ガラスや石英の表面で生じる光触媒反応ではないかと予想したが、容器（セル）の材質をプラスチックにしても反応し、吸光度が上昇したことから、半導体表面で起こる光触媒反応ではないということがわかった。また、酸素がないと紫外線があっても吸光度がほとんど増加しないことから、この反応は酸素の関与する反応であるということがわかった。

さらに、この反応は地表に降り注ぐ 300nm より大きい紫外線下で起こる反応である。この 300nm の紫外線が切断することのできる結合は約 400kJ/mol 以下の結合で、O=O 二重結合の結合エネルギー（約 490kJ/mol）よりも、小さいため、中性 KI 溶液中に溶けていた酸素分子に太陽の紫外線が当たっただけでは酸素の結合が切れるとは考えにくい。

これらのことから、私たちは屋外で起きた中性 KI 溶液の酸化は、次のようなしくみで進んだと考えることが適切であると考えた。

溶存酸素がガラス瓶やセルの壁面に吸着され、容器の壁面が触媒となって酸素の結合に関与する電子が器壁に流れ込み、酸素分子の結合が弱くなる。そのため酸素＝酸素間二重結合の結合エネルギー（約 490kJ/mol）よりも、エネルギーの小さい紫外線によって酸素＝酸素間の二重結合が切断され、原子状酸素（O）が生じる。

$$O_2 \rightarrow 2(O) \qquad \text{式②}$$

この酸素原子が水と反応して、過酸化水素を生じ、これがヨウ物イオンを酸化したと考えられる。（式③、式④）

$$H_2O + (O) \rightarrow H_2O_2 \qquad \text{式③}$$

$$2I^- + H_2O_2 \rightarrow I_2 + 2OH^- \qquad \text{式④}$$

今回、二酸化チタン TiO_2 などの半導体による光触媒の存在下やオゾンランプのような高エネルギーの紫外線の存在下では、激しい酸化反応が見られ興味を持った。これらでは活性酸素であるオゾン O_3 の生成や水を分解から生じたヒドロキシルラジカル OH・が存在することが知られているが[2)、4)]、これらの活性酸素の持つ性質について調べていきたい。

また、今回の実験でプラスチックセルがガラスセルより溶存酸素を吸着しやすいという結果を見いだし、この現象に大変興味を持った。プラスチックがどのようにして酸素分子を吸着しているのか、この点も調べていきたい。

５．謝辞

この研究を進めるに当たり，大阪教育大学の横井邦彦先生に大変お世話になりました。ありがとうございました。

６．参考文献

1) リン酸緩衝液を加え pH を 7.0 付近に保った KI 水溶液
2) 野坂芳雄、野坂篤子「入門光触媒」東京図書
3) 測定したチャート（図２）には現れていないが、低圧水銀ランプには、185nm の紫外線が含まれる。
4) 杉光英俊「オゾンの基礎と応用」光琳
5) 秋元肇「大気反応化学」朝倉書店