

大気汚染の原因と性質を探る—窒素酸化物と水との反応—

6年B組 加藤 優弥

6年B組 河戸 春紀

6年B組 中盛 楓也

指導教員 松浦 紀之

1. 概要

大気汚染物質である窒素酸化物や硫黄酸化物は、酸性雨の原因になっている。そこで、銅と硝酸との反応により生じる窒素酸化物について、その化学的性質を実験により確かめた。窒素酸化物が水に溶けて硝酸イオンや亜硝酸イオンが生じる反応には温度依存性があること、亜硝酸イオンは不安定であるため実験を素早く行わなければならないことが分かった。

キーワード 窒素酸化物 酸性雨 硝酸イオン 亜硝酸イオン 再現実験

2. はじめに

大気汚染物質である窒素酸化物 NO_x や硫黄酸化物 SO_x 、光化学オキシダントなどは、呼吸器の傷害や目や皮膚の刺激など人体に影響を与える。また、 NO_x や SO_x は酸性雨の原因にもなっているため、これらの大気汚染物質は国により環境基準が設けられている。今日の日本では、対策により大気中の汚染物質の量は減少しているが(図1)¹⁾、海外では汚染に悩まされている地域も多い。私たちは身近な環境である「大気」について関心を持ち、大気汚染物質の化学的性質について、実験を通じて知りたいと思った。

本研究の目的は、銅と硝酸との反応により生じる窒素酸化物について、その化学的性質を実験により確かめることである。窒素酸化物が水に溶ける反応は、大気中の酸性雨の生成にも関連しているため、実験室で酸性雨生成の再現実験を行

い、大気汚染メカニズムについて考えてい。

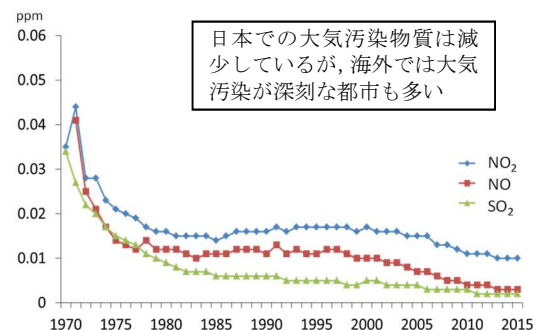


図1. 日本の大気汚染物質の経年変化
環境省「大気環境モニタリング実施結果」より

3. 実験と結果, 考察

(1) 大気汚染物質である窒素酸化物の性質についての実験

銅に希硝酸を加えると、水に溶けにくい無色気体の一酸化窒素 NO が生成する。 NO は酸素 O_2 とすぐに反応し、水に溶けやすい赤褐色気体の二酸化窒素 NO_2 になる。これらの窒素酸化物は、水に溶ける

と硝酸となり、酸性雨の原因となる。

水上置換法でメスシリンダー内に捕集した NO に、体積比が NO : O₂ = 2 : 1 となるように O₂ を加え、さらに水に触れさせると、メスシリンダー内には気体が残った。NO はすべて NO₂ となり、生じた NO₂ はすべて水に溶けると思っていたが、その通りにならなかった。そこで、NO と O₂ の反応(実験 1)、NO₂ と水との反応(実験 2~4)を行い、反応後の混合気体の体積変化や水に溶けて生じたイオンの量から、どのような反応が起こっているのか検討することにした。実験 1~3 は、文献²⁾を参考に実験した。

実験 1 : 注射器内での NO と O₂ の反応

室温 (22.0°C) で、100 mL の NO が入った注射器 A と 100 mL の O₂ が入った注射器 B をつないだ。注射器 A に注射器 B から O₂ を 10 mL ずつ注入し、その都度注射器 A の目盛りを読んだ (図 2)。

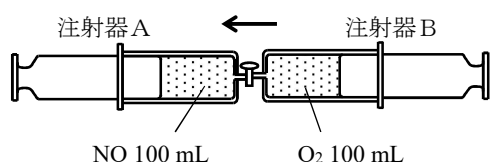
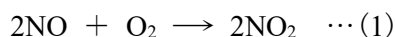


図 2. 注射器内での NO と O₂ の反応

NO は O₂ と反応し、赤褐色気体の NO₂ になる。



また、NO₂ は無色気体の N₂O₄ と平衡状態にある。



実験結果より、グラフは 2 つの直線からなっていた (図 3)。グラフの交点から、

O₂ を 46.0 mL 加えたときに NO が過不足なく反応することが分かった。理論値の 50 mL からのずれは、注射器 A 内の不純物 (おそらく空気中の窒素) と考えた。また、過不足なく反応したとき、注射器 A の体積が 60.5 mL と求められた。これは、NO₂ のうち 80% が N₂O₄ になっていることを表し、この割合は文献値³⁾と一致した。

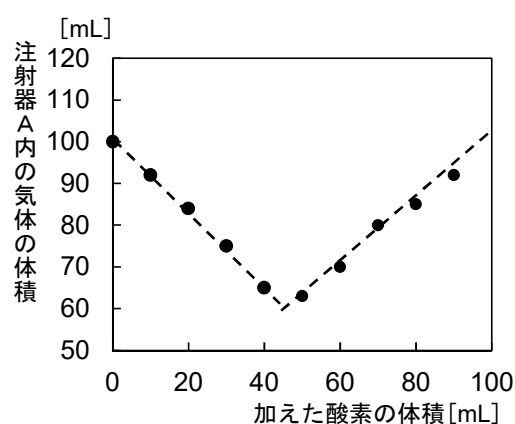


図 3. 注射器内での NO と O₂ の反応

実験 2 : NO に O₂ を加えたあと、水に溶かしたときの体積

50 mL の NO が入った注射器 C に、注射器 D から O₂ を 10 mL を加え、注射器 C の体積が一定になったあと注射器の目盛りを読んだ。次に注射器 D をはずし、別の注射器を用いて注射器 C に 20 mL の純水を入れ、よく振ってから注射器 C の目盛りを読んだ。注射器 D 内の O₂ を、15, 20, 25 mL に変えて、同様の操作を行った。

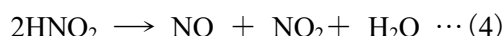
NO が過剰に存在するので、加えた O₂ は必ず消費され NO₂ になる (図 4 ●)。式 (1) より、O₂ の 2 倍の体積の NO が反応し NO₂ が生成する。生成した NO₂ は H₂O と反応し、硝酸 HNO₃ と亜硝酸 HNO₂ を生じ

る（高校化学の教科書に記載されている）。



これより、図4中の(---)のように体積は減少すると考えられるが、実際の減少はさらに大きかった(図4の◇)。

無機化学の専門書^{4,5)}には、式(3)で生じた HNO_2 は温度が高いと不安定で分解するとある。



式(3)、(4)をまとめると



となるが、実験2では式(5)の反応のみが起きているわけではないことが分かった。

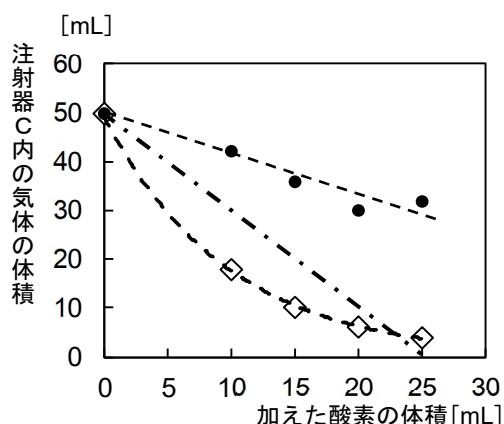


図4. NOに O_2 を加えた(●)あと、水に溶かしたとき(◇)の体積

実験3：水中で O_2 に NO を加えたときの体積

100 mL のメスシリンダーに O_2 を 40 mL 入れ、これに注射器を用いて NO を 10 mL 入れた。メスシリンダーを揺らして水槽の水を気体に触れさせ、メスシリンダー内の気体の体積を測定した。NO を 10 mL ずつ加え、同様の操作を行った(図5)。

グラフより2つの直線が見られた(図6)。グラフの交点から、NO と O_2 の反応

は、 $62 : 40 \approx 3 : 2$ (体積比) であった。これより、式(1)～(5)以外の反応が関与していることが考えられる。

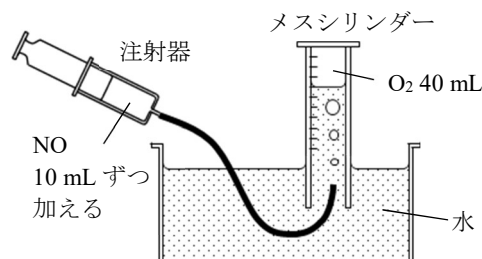


図5. 水上で O_2 に NO を加えたときの体積

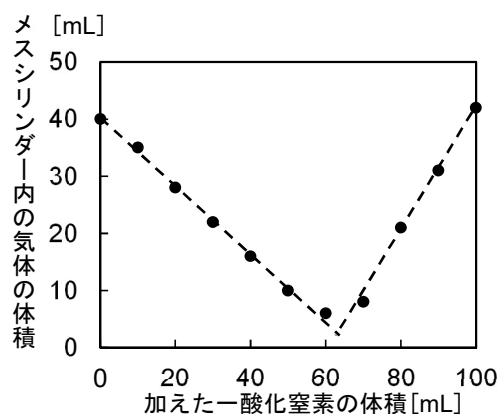


図6. 水中で O_2 に NO を加えたときの体積

実験4： NO_2 を水に溶かしたときの水中の硝酸イオン NO_3^- と亜硝酸イオン NO_2^- の定量

実験2、3の結果より、 NO_2 と H_2O の反応は、式(5)だけではなく



(水中では NO_2^- となっている)



(水中では NO_3^- となっている)

のように、NO や未反応の O_2 も関与していると考えられる。文献⁶⁾によると、この反応は大気中の酸性雨の生成に関係した式である。そこで、実験4では生成した NO_2 を水に溶かしたときの水溶液内に

存在する NO_3^- と NO_2^- の量 (存在比) を調べることにした。これより, 上の式 (6), (7) の反応がどの程度起こっているのか見積もることができる。

100 mL の NO が入った注射器 E に, 注射器 F から 25 mL の O_2 を加え, 生じた NO_2 (理論上は 50 mL 生成) と 50 mL の未反応 NO の混合気体に, 別の注射器から 50 mL の純水を入れ, よく振ってから液体の体積と気体の体積を注射器の目盛りから読み取った。次に NO_2^- のみと $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ の合計量の濃度が分かる半定量試験紙 (メルク MQuant) をそれぞれ用意し, 注射器 E 内の液体を 125 倍に希釈して濃度測定した。半定量試験紙から求めた NO_3^- と NO_2^- の生成量を式 (6), (7) 代入した。これより求めた未反応の NO の体積は, 1.71×10^{-2} mol となり, 反応式から計算した値 (理論値: 1.90×10^{-2} mol) と比べて近い値となった。

なお, 半定量試験紙の代わりに, スルファニルアミドと *N*-ナフチルエチレンジアミンからなるザルツマン試薬を用いて発色させ, 別に求めた検量線により溶液中の NO_3^- と NO_2^- の量を精度よく求めようと実験を試したが, 溶液中の NO_2^- が不安定なためか, 再現性のない実験結果になった。

4. まとめ

二酸化窒素と水の反応について, 化学の教科書で紹介されている反応式はとてもシンプルだが, 大気関係の文献を調べるとその反応はとても複雑で, 実際には様々な反応が起こっていることを知った。実際に実験してみると, やはり複数の反

応が起こっていることが分かったが, 量的関係についてすべてを詳しく調べることはできなかった。特に, 窒素酸化物が水に溶けて NO_3^- や NO_2^- が生じる反応には温度依存性があること, 亜硝酸イオンは不安定であるため実験を素早く行わなければならないことが分かった。

今回の酸性雨生成のモデル実験では, 大気中で起こっている反応のすべてを表すことができない。しかし, 化学物質に関する理解を深めることができ, 大気環境問題に対する意識を高めることができた。今後は, 窒素酸化物だけでなく, 硫酸化物やオゾンについて, 大気中でどのような反応が起こっているのかを確かめる実験も行ってみたい。

謝辞

本研究は, 特定非営利活動法人研究実験施設・環境安全教育研究会「2019 年度高校生による環境安全とリスクに関する自主研究活動支援事業」の助成により実施した。ありがとうございました。

参考文献

- 1) 環境省大気汚染状況, <https://www.env.go.jp/air/osen/> (2019.12.20 参照)
- 2) 西川友成, 化学と教育 1990, 38, 574.
- 3) 鈴木仁美, 窒素酸化物の事典, 丸善, 2008, p.109.
- 4) J. D. Lee, 浜口博訳, 基礎無機化学, 改訂版, 東京化学同人, 1979, pp.123-127.
- 5) 守永健一, 酸化と還元, 裳華房, 1972, pp.135-140.
- 6) 堀善夫, 鈴木伸, 大気環境学会誌 1984, 19, 93.