

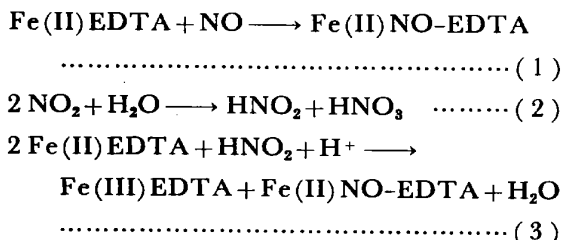
ノ ー ト

微酸性溶液中における二酸化窒素からの
鉄(II)-EDTA-ニトロシル錯体生成過程内山 俊一[®], 武藤 義一*

(1980 年 10 月 30 日受理)

1 緒 言

鉄(II)-EDTA などのアミノポリカルボナト鉄(II) 水溶液は一酸化窒素の良好な吸収液であり鉄(II) キレートニトロシル錯体 {Fe(II)NO-Y} を生成することが知られているが^{1)~3)}, 二酸化窒素の吸収についての報告は非常に少ない。最近著者らは鉄(II)-EDTA 錯体水溶液は二酸化窒素も吸収するが, Fe(II)NO-EDTA の生成率は一酸化窒素の吸収によるよりも低く, かつかなりの pH 依存性があることを見いだした⁴⁾。二酸化窒素からの生成率が一酸化窒素より低い主な原因は, 一酸化窒素は式(1)の反応により直接鉄(II)-EDTA 錯体に配位するのに対し, 二酸化窒素は式(2)の不均化反応で亜硝酸と硝酸を生じ, 亜硝酸のみが式(3)に示すように鉄と反応してニトロシル錯体を生成するからだと考えられる⁵⁾⁶⁾。又, pH 依存性があるのは式(3)の反応がプロトンを伴う反応であるため pH が中性以上になるとほとんど進行しなくなることによるものである。そこで仮に二酸化窒素を吸収させたときニトロシル錯体の生成



反応が必ず式(2), 式(3)を経て進行するものであれば, 二酸化窒素のニトロシル錯体への転化率は 0.5 を越えないはずである。しかしながら pH 4.2 での転化率の実測値は 0.7 であり⁴⁾, 式(2)を経ないでニトロシル錯体を生成する反応も考慮しなければこの実測値につい

て説明することはできない。

本研究では二酸化窒素からのニトロシル錯体の転化率の鉄濃度依存性及び二酸化窒素吸収時に生成する鉄(III)-EDTA 錯体の経時変化を吸光光度法と定電位電解法により測定して, 二酸化窒素からのニトロシル錯体生成反応経路について検討を行うとともに, (一酸化窒素+二酸化窒素) 濃度を求めるための方法・条件を求めた。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

吸収液: 酸性水溶液は 1 mol dm⁻³ の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液に鉄(III)-EDTA 錯体(ドータイト製)を溶解して用いた。塩基性水溶液は 0.1 mol dm⁻³ クエン酸水溶液と 0.2 mol dm⁻³ リン酸水素二ナトリウム水溶液で pH 8 に調整した。又, 0.2 mol dm⁻³ ホウ酸水溶液と 0.2 mol dm⁻³ 塩化カリウム水溶液及び 0.2 N 水酸化ナトリウムで pH 10 に調整した。

水銀: 電解セル中の作用電極として用いた。水銀は特級品をそのまま使用した。

一酸化窒素: 日本酸素製, 窒素-一酸化窒素混合ガス(メーカー表示濃度 3.03%)を使用した。

二酸化窒素: 日本酸素製, 窒素-二酸化窒素混合ガス(メーカー表示濃度 3.16%)を使用した。

2.2 装 置

ポテンショスタット: 北斗電工製 HA-211 型

2 ペン記録計: 横河電機製タイプ 3056

光電比色計: 平間製 2C 型

定電位電解セル: 既報⁵⁾で用いたものを使用した。

注射器: ガスを採取するために 10 ml ガラス製注射器を用いた。

3 実験方法

定電位電解セル中で鉄-EDTA 水溶液の 10 ml を -0.5 V vs. SCE で定電位電解を行い, 鉄-EDTA を完全に 2 価に還元した液を一酸化窒素, 二酸化窒素の吸収液とした。ニトロシル錯体の転化率を求めるための実験は, まず注射器に吸収液を 3 ml 採取した後(標準)混合ガスを吸収させてニトロシル錯体を生成させ, ガス吸収してから 5 分後に鉄(III)-EDTA 錯体の妨害しない波長 610 nm で比色定量を行った。

次に二酸化窒素吸収時における鉄(III)-EDTA 錯体の生成反応を検討する実験を行ったが, これは電解セル中の吸収液にテフロンチューブで 200 ml/min の二酸化窒素を 5 秒間吸収させて -0.5 V vs. SCE における鉄(III)-EDTA 錯体の還元電流を記録したものである。

* 埼玉工業大学工学部環境工学科: 埼玉県大里郡岡部町普濟寺 1690

4 結果と考察

$2.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の鉄(II)-EDTA 錯体吸収液中における一酸化窒素と二酸化窒素からのニトロシル錯体生成の pH 依存性を求めた結果を Fig. 1 に示す. 一酸化窒素からのニトロシル錯体の生成は pH によらずほぼ一定であるのに対し, 二酸化窒素からのそれは pH が高くなるにつれて大幅に減少する. なお, 亜硝酸ナトリウムを用いた検量線から一酸化窒素を吸収させた液のニトロシル錯体濃度を求め, 一酸化窒素はほぼ完全に吸収されていることを確かめた. 吸光度の測定はガスを注射器に吸収して5分後に行った. その結果 pH 3, 4 ではほぼ完全に式 (3) は進行しているが, pH 5 以上では未反応の亜硝酸が存在し特に pH 8 以上ではほとんど反応せずに残存していると考えられる⁷⁾.

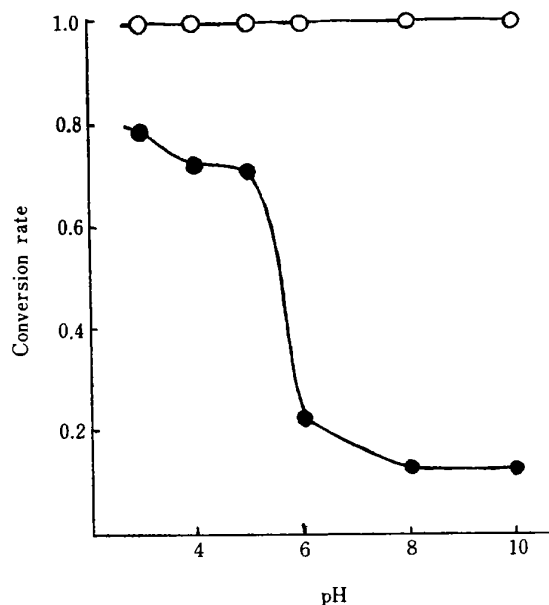


Fig. 1 Effect of pH on the conversion rate of NO_2 to Fe(II)NO-EDTA

○ NO 3 ml + absorbent 3 ml; ● NO_2 3 ml + absorbent 3 ml; Measurement was carried out at 5 min after absorption.

二酸化窒素吸収時において鉄(III)-EDTA 錯体が生成することは式 (3) より分かるが, あらかじめ -0.5 V vs. SCE に電位を固定しておいた吸収液に二酸化窒素を5秒間吸収させ, そのとき生成した鉄(III)-EDTA 錯体の還元電流の時間変化を記録したのが Fig. 2 である. 得られた電流-時間 ($i-t$) 曲線は最初飛躍的に上昇しその後しだいに上昇を続けピーク値を経て減少する曲線である. 亜硝酸を pH 4 の吸収液に添加したとき得られる曲線は電流零より上昇しはじめピーク値を経て減少

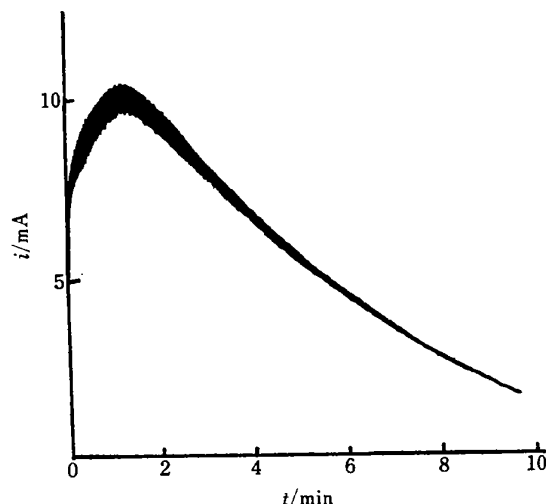
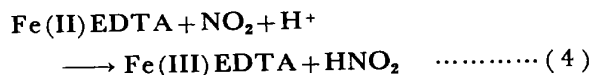
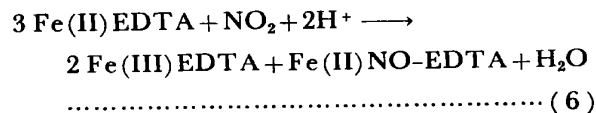
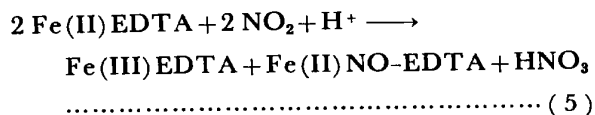


Fig. 2 Current vs. time curve obtained in the absorption of NO_2 to $2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ Fe(II)EDTA aqueous solution at pH 4
 NO_2 (200 ml min^{-1}) was flowed into the solution for 5 s.

する曲線である⁷⁾ことを考慮すると, 亜硝酸を経由しないで二酸化窒素が直接鉄(II)-EDTA 錯体を酸化して鉄(III)-EDTA 錯体を生成する反応 {式 (4)} が存在し, この反応が飛躍的な電流増加の原因であると考えられる. なお, この電流-時間曲線については続報で詳述する.



以上の議論より, 酸性吸収液中に導入された二酸化窒素からニトロシル錯体が生成される主な反応経路は, 二酸化窒素が式 (2) の不均化反応と式 (3) を経てニトロシル錯体を生成する反応及び式 (4) と式 (5) の直接反応と式 (3) を経てニトロシル錯体を生成する反応 {式 (6)} の2種類存在すると考えられる. ここで注目



すべき点は, 式 (5) では2分子の二酸化窒素から1分子のニトロシル錯体を生成するのに対し式 (6) では1分子の二酸化窒素から1分子のニトロシル錯体を生成することである. そこで, 吸収液中の鉄(II)-EDTA 錯体濃度を増加させれば式 (5) に比べて式 (6) の反応速度が増大し, 転化率を 0.5 から 1.0 へと近づけること

が可能であると予想される。Fig. 3 にニトロシル錯体生成の鉄(II)-EDTA 錯体濃度依存性を示す。転化率は鉄濃度が増加するに従って増加し、 0.2 mol dm^{-3} では一酸化窒素と同様にはほぼ 100 % 二酸化窒素がニトロシル錯体に転化することが分かった。

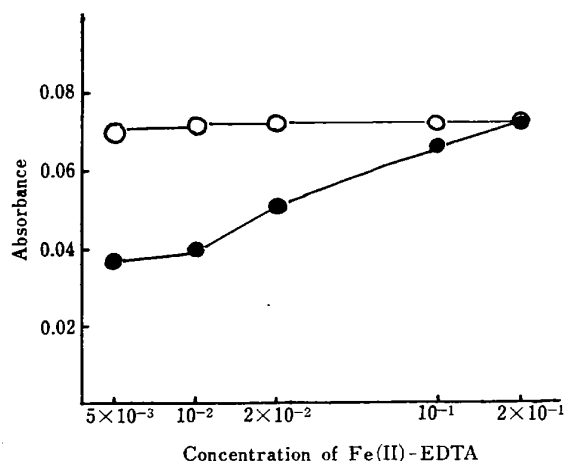


Fig. 3 Effect of the concentration of Fe(II)-EDTA complex on formation of Fe(II)NO-EDTA from NO (○) and NO₂ (●)

Wavelength : 610 nm; pH : 3; Measurement was carried out at 5 min after absorption.

以上のことから、酸性溶液中二酸化窒素を効率よくニトロシル錯体に転化させるためには低 pH で、かつ吸収液の鉄濃度を高く保つ必要があることが分かった。pH を低く保つことは転化率を高めるとともに式 (3) の反応速度を高めるので定量時間を短縮することができ、この点からも有効である。

本研究を行うに当たり貴重な御助言を頂いた三井造船(株)浜本 修氏に深く感謝します。又、実験に協力頂いた山中 譲、大隅昭敦、岡村照明の三君に感謝します。

文 献

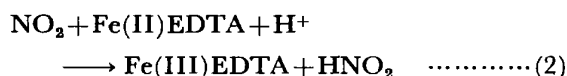
- 1) 高島正温, 垂井晴夫: 日特公, 昭52-10659.
- 2) 浜本 修, 中原成章, 橋本道生, 三木久也, 蓮井寛: 日化, **1978**, 626.

- 3) 垂井晴夫, 福寿芳治, 大道秀邁, 押尾 浩, 蓮井寛: 日化, **1979**, 118.
- 4) 浜本 修, 内山俊一, 野崎 健, 武藤義一: 分化, **28**, 118 (1979).
- 5) 内山俊一, 野崎 健, 武藤義一: 分化, **26**, 219 (1977).
- 6) 内山俊一, 野崎 健, 武藤義一: 分化, **26**, 224 (1977).
- 7) S. Uchiyama, K. Nozaki, G. Muto: *J. Electroanal. Chem.*, **91**, 301 (1978).

☆

Formation process of nitrosyl-ethylenediaminetetraacetato-iron(II) complex from nitrogen dioxide in a weakly acidic solution. Shunichi UCHIYAMA and Giichi MUTO (Faculty of Environmental Technology, 1690, Fusaiji, Okabe-machi, Osato-gun, Saitama)

Formation of nitrosyl-ethylenediaminetetraacetato-iron(II) complex, Fe(II)NO-EDTA, by absorption of nitrogen dioxide to the iron(II)-EDTA aqueous solution was studied by controlled potential electrolysis and spectrophotometry. The NO₂ introduced into the iron(II)-EDTA aqueous solution was converted to HNO₂ and HNO₃ as eqns. (1), (2), and Fe(II)NO-EDTA was formed from the reaction of HNO₂ and iron(II)EDTA but HNO₃ did not react with iron(II)EDTA.



In the reaction (1) one mole of HNO₂ was formed from two moles of NO₂, in the reaction (2) on the other hand, from one mole of NO₂. The experimental result of the conversion rate of NO₂ to Fe(II)NO-EDTA was increased with increasing iron(II)EDTA concentration and at high iron(II)EDTA concentration, 0.2 mol dm^{-3} , the conversion rate was increased up to about 1.0. The total determinations of NO and NO₂ should be carried out in the absorbent with high iron(II)EDTA concentration.

(Received Oct. 30, 1980)

Keyword phrases

formation process of nitrosyl-ethylenediaminetetraacetato-Fe(II) complex; spectrophotometric determination of NO and NO₂; Fe(II)-edta complex, absorbent.