

1, 10-フェナントロリンを含む希薄なシュウ酸鉄(III) カリウム水溶液の光分解反応速度

船山 斉・荻原宏二郎・菅原拓男*・大橋弘保*

Photolysis Rate of Dilute Potassium Tris-oxalate Ferrate Aqueous Solution containing 1, 10-Phenanthroline.

Hitoshi FUNAYAMA and Kojiro OGIWARA

Department of Industrial Chemistry, Akita Technical College.

Takuo SUGAWARA and Hiroyasu OHASHI

Department of Chemical Engineering for Resources, Akita University.

(昭和58年10月31日受理)

The dilute potassium tris-oxalate ferrate aqueous solution, containing 1, 10-phenanthroline and potassium oxalate, was irradiated by 366 nm monochromatic parallel light. The photolysis of potassium tris-oxalate ferrate was kinetically studied.

The photolysis rate was dependent on the temperature of this aqueous solution, the light intensity, and the irradiation wave length. Two species of activated complex were confirmed by the experiment of the flash photolysis. Finally, the reaction kinetics of this aqueous solution was proposed and the rate equation was obtained.

1. 緒 言

光反応は、化学工業原料の合成プロセスの一つの方法としてこれまで用いられてきたが、近年、環境保全やエネルギー貯蔵あるいは付加価値の高い物質の合成等を目的としたプロセスにも応用されるようになり、光反応を用いたプロセス開発がますます注目されるようになってきた。その際、最も注意を払わなければならない点の一つは、光反応器内の絶対光強度に関する情報である。たとえば、均一系光反応器に関しては、入射光強度¹⁾に関する情報と用いた光源の配光特性²⁾および反応物・生成物による内部フィルター効果³⁾等を考慮することにより、反応器内絶対光強度分布の推定が可能と考えられる。一方、分散相による光吸収・散乱・反射等が複雑に重畳する不均一系光反応器については、近年、有効吸収係数⁴⁾を用いて均一系と同様の取扱いをする方法、あるいは二光束モデル⁵⁾や光路長分布⁶⁾を用いて光強度分布を推定する方法等が提案されてきている。これら従来の方法によって、不均一系光反応器

内の相対光強度分布を求めることはある程度確立されたと考えられる。しかしながら、光反応器内の光強度の絶対値を簡単に求める方法は、未だ確立されていない。

そこで、著者らは先に1, 10-フェナントロリンを含む希薄なシュウ酸鉄(III)カリウム水溶液の光分解を利用した新しい化学光量計を開発⁷⁾し、さらに、この光量計を用いて実際の不均一系光反応器内の絶対光強度を求められることを報告⁸⁾した。

本研究は、366 nm 光照射下で、新しく開発した化学光量計の光分解反応の温度・濃度および光強度依存性等を明らかにし、さらに閃光照射により励起種を検出し、本化学光量計の反応機構の詳細について検討を加えた。

2. 実験装置および方法

用いた実験装置の概略を図1に示す。まず、単色光平行光線を得るために、平行光線照射装置 L₁ (ウシオ電機製 UI-501C, 光源: ウシオ電機製 500 W 超高圧水銀灯, USH-500D) とモノクロメータ M₀ (日本分光製, CT-25N) を用いた。反応器本体 R は内

* 秋田大学鉱山学部資源化学工学科

1, 10-フェナントロリンを含む希薄なシュウ酸鉄(III) カリウム水溶液の光分解反応速度

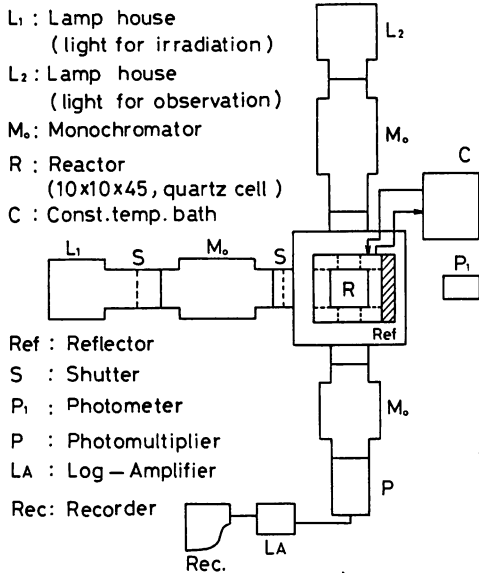


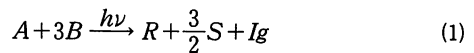
図1 実験装置の概略

のり 10×10×43 mm の石英セルである。また、反応器の後方 5 mm のところには脱着が可能な、銀蒸着した反射板 Ref, その後方 50 mm にはモニター用光量計 P_i (International Light 社製, IL-200) がある。一方、上で述べた光照射用の光軸 (L₁-M_o-R-Ref-P_i) と直角な方向に、光照射により生成する励起種を検出することを目的とした吸光度測定システム (日本分光製高速反応測定装置, KS-100 の分光測定部分) が設置されている。

実験は、まず、あらかじめ規定濃度の 1, 10-フェナントロリン (以後、phen と略記) とシュウ酸カリウムを含んだ希薄なシュウ酸鉄(III) カリウム水溶液を一定量石英セルにとり、L₁-M_o-R-P_i の光学系を用いて回分操作により光照射時間とシュウ酸鉄(III) カリウムの未反応率との関係を求めた。なお、シュウ酸鉄(III) カリウムの未反応率は分光測定 (測定波長, 510 nm) より求めた。また、別に L₁-M_o-R の光学系を用い、シャッター-S (COPAL 製カメラシャッター-No. O) を開いて 1 秒間閃光を照射し、その間のわずかな吸光度変化を上で述べた吸光度測定システムにより測定し、記録した。なお、この時の光電子増倍管 LA への印加電圧は約 500 V であり、出力信号は約 0.5 V であった。実験は 8 回繰返し行い、再現性を確認した。また、入射光強度 I₀ は Parker らの方法⁹⁾ によって求め、さらに反応液の温度 tw はセルホルダーに恒温水を循環することによって一定に保った。

3. 実験結果

一般に、シュウ酸鉄(III) イオンと phen が共存する系においては、Fe(phen)C₂O₄⁻, Fe(phen)₂C₂O₄⁺, Fe(phen)³⁺ などの光吸収錯体が Fe(C₂O₄)₃³⁻ とともに存在すると考えられるが、先の報告¹⁰⁾ でシュウ酸鉄(III) カリウム濃度 0.03 mol/m³, phen 濃度 0.135 mol/m³ に対してシュウ酸カリウムを 0.6 mol/m³ 以上添加すると、溶液中ではほぼ Fe(C₂O₄)₃³⁻ のみが存在することを示した。このような条件下で光照射すると(1)式に示す量論式に従って光分解反応が起こる。



ここで、A, B, R, S, Ig はそれぞれシュウ酸鉄(III) カリウム, phen, シュウ酸カリウム, シュウ酸鉄(II)-phen 錯体, 二酸化炭素を表わす。いま、A, B, S 各成分の初濃度 C_{A0} = 0.03 mol/m³, C_{B0} = 0.135 mol/m³, C_{S0} = 1.5 mol/m³ の場合について、照射時間 θ と A 成分未反応率の関係性を反応液温度 tw をパラメータとして整理した結果を図 2 に示す。この図から、366 nm 光照射下では(1)式で表わされる光分解反応には温度依存性があり、しかも未反応率と照射時間との関係が、温度上昇とともに片対数紙上で直線に漸近して行くことがわかる。また、図 3 および図 4 には、A 成分初濃度および B 成分初濃度をパラメータとした場合の照射時間と A 成分濃度との関係性を示した。図 3 より、この系の反応速度は C_{A0} = 0.015~0.06 mol/m³, 転化率 0.8 の範囲内で、シュウ酸鉄(III) カリウムの濃度に依らずほぼ同一の傾向を示すことがわかる。また、図 4 より、phen 濃度 0.

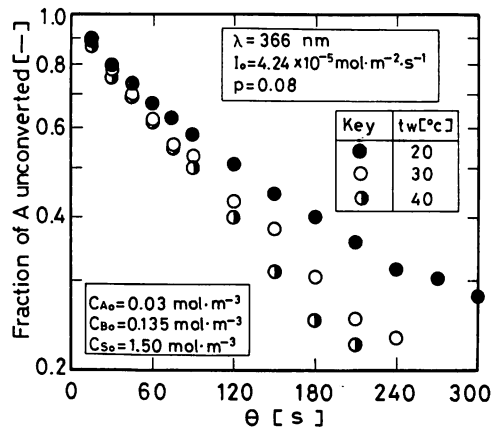


図2 光分解反応速度に及ぼす温度の影響

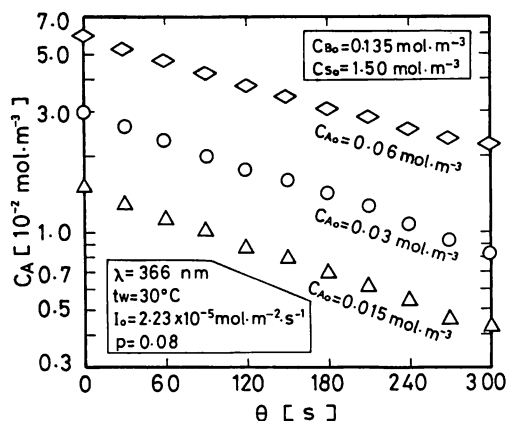


図3 光分解反応速度に及ぼすシュウ酸鉄(III)カリウム濃度の影響

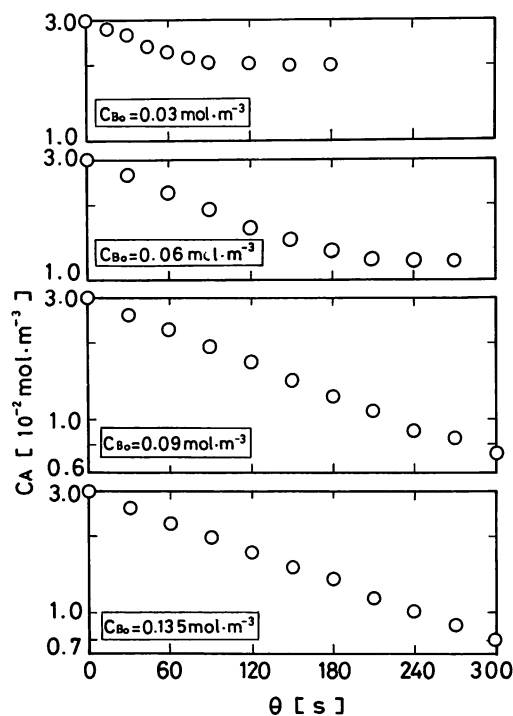


図4 光分解反応速度に及ぼすphen濃度の影響
($\lambda = 366 \text{ nm}$, $C_{A0} = 0.03 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$, $C_{S0} = 1.5 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$, $t_w = 30^\circ\text{C}$, $I_0 = 2.58 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)

0.03~0.135 mol/m³の範囲において、照射時間とA成分濃度との関係がほぼ同一の傾向を示すことからphenの濃度は反応速度に影響を及ぼさないことがわかる。なお、 $C_{B0} = 0.03, 0.06 \text{ mol/m}^3$ の時の実験結果において、照射時間がそれぞれ90秒および210秒以上の領域でA成分の濃度が一定となって

いるが、この原因は、この時までにB成分が最終生成物であるR成分にすべて変化し、その後生成するFe(II)とはR成分を生成することができず、みかけ上A成分の濃度が一定となったためである。また、図5は入射光強度 I_0 が反応速度に及ぼす影響を整理した結果である。この図より、光強度が大きくなるとともに反応速度も増大することがわかる。

次に、(1)式で表わされる光分解反応の光照射時における励起種の検出を試みた。図6は四面石英セル反応器に313 nm光を1秒間照射したとき、波長366 nmにおける吸光度が時間的にどのように変化するかをみた結果の一例である。なお、366 nm光を照射した場合には、図6と同様の傾向がみられたが、その場合、光源の光強度が低く、明瞭な光吸収パターンが得にくかったのでここでは省略した。この図より、光照射により吸光度が瞬間的に減少・増加し、その後ゆっくり減少することから、2種類の寿命の短い活性種の生成反応が逐次的に起こっていることが示唆される。また、図には反応液温度を変えた場合

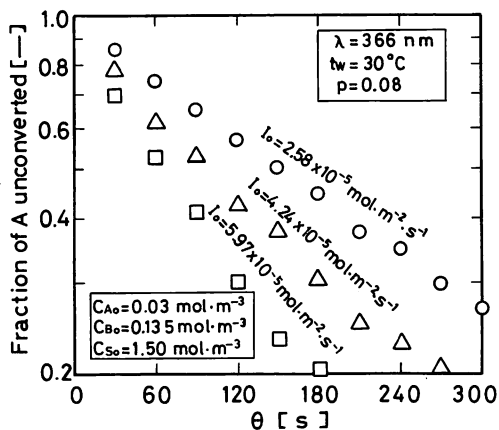


図5 光分解反応速度に及ぼす光強度の影響

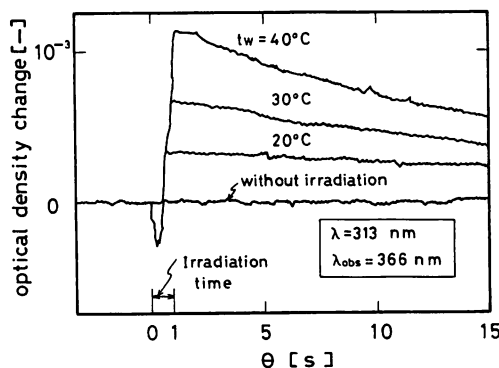


図6 313 nm光を閃光照射した時の吸光度変化

1, 10-フェナントロリンを含む希薄なシュウ酸鉄(III) カリウム水溶液の光分解反応速度

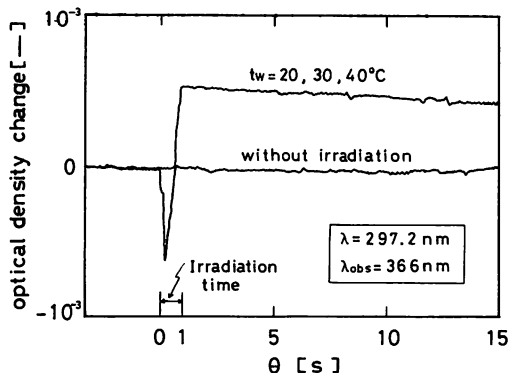
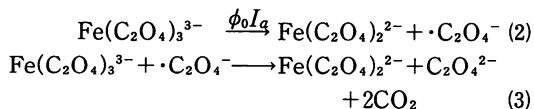


図7 297.2 nm光を閃光照射した時の吸光度変化

の結果も示したが、吸光度の急激な上昇の程度は異なることがわかる。なお、光照射直後に吸光度が減少する原因は、光照射によって吸収係数の小さな活性中間体が生成したためと考えられる。一方、図7は励起光の波長を297.2 nmと変え、同様の実験を行なった時の測定結果である。この図より、297.2 nm光を照射した時には、313 nmおよび366 nm光を照射した時とは異なり反応液温度に依らずほぼ同一の吸収パターンが得られ、しかも、光照射直後の吸光度の減少程度が大きくなることがわかった。図6、図7の結果から(1)式で表わされる光分解反応には波長依存性もあることがわかった。

4. 考 察

Parkerら¹¹⁾は、シュウ酸鉄(III)カリウムの濃度が高い領域において光照射によってシュウ酸イオンラジカルの生成反応を含む次のような反応機構を提案した。



この場合、シュウ酸イオンラジカルに定常状態仮定が適用できると仮定すると、A成分に関する反応速度式として(4)式が得られる。

$$-dC_A/d\theta = 2\phi_0 I_0 \equiv \Phi_0 I_a \quad (4)$$

ここで、 Φ_0 はParkerら⁹⁾の提案した総括量子収率である。

ところで、本研究に用いた反応系に関しては、シュウ酸鉄(III)カリウムの濃度が希薄なこと、また、3の実験結果で述べたように反応速度には温度依存

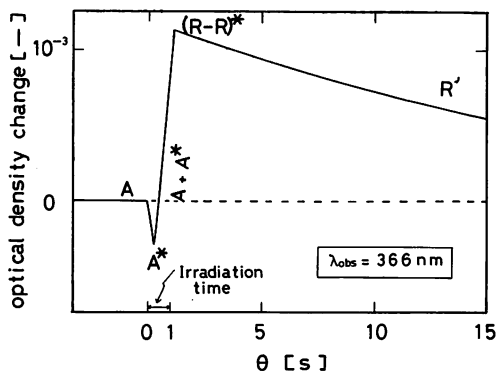
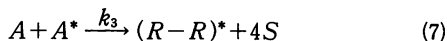


図8 反応機構の模式図

性があり、しかも phen 濃度が反応速度に影響を及ぼさないこと、さらに図6の結果から2種類の活性種を含んでいることなどから、(2)、(3)式を用いては(1)式で表わされる反応系の反応機構を説明することは困難と考えられる。そこで、先に述べた結果を踏まえて、本反応系は366 nm光照射時には次のような反応機構で進むと考えた。



すなわち、2種類の活性種としてParker and Hatchardも想定している¹²⁾シュウ酸鉄(III)カリウムAの反応活性種 A^* 、およびシュウ酸鉄(II)の活性二量体 $(R-R)^*$ を考えた。図8は、図6の結果と(5)~(8)式で表わされる反応機構との対応を模式的に示した図で、まずシュウ酸鉄(III)カリウムAは光照射により寿命が短かくしかも吸収係数の小さい反応活性種 A^* となる。その後 A^* はAと反応して活性二量体 $(R-R)^*$ となり、それもやがて減衰してシュウ酸鉄(II)イオン R' となり最終生成物Rを生成することを示している。なお、 R' とphenからRを生成するキレート生成反応に関しては、反応速度にphen濃度が関与しないこと、およびあらかじめシュウ酸カリウムを加えてあることによりアコ錯体やフェナントロリウムイオンの生成が無視できる¹³⁾ことなどから、総括反応速度に影響を及ぼさないと考えた。いま、 A^* 、 $(R-R)^*$ について定常状態仮定が適用できると仮定してA成分に関する反応速度式を求めると結局(9)式が得られる。

$$-\frac{dC_A}{d\theta} = \frac{2\phi_1 C_A I_a}{C_A + (k_2/k_3)} \quad (9)$$

なお、(9)式の妥当性および本反応系の化学量計としての適用性については別に報告した⁷⁾。

5. 結 言

不均一系光反応器内の絶対光強度を簡単に測定できるように著者らが開発した化学量計の反応機構について検討することを目的として、366 nm 光照射下で、1, 10-フェナントロリンを含む希薄なシュウ酸鉄(III)カリウム水溶液の光分解反応の温度・濃度・光強度依存性等を明らかにするとともに、励起種の検出も試みた。

その結果、本研究に用いた水溶液の光分解反応には温度依存性・光強度依存性ととも波長依存性も有することがわかった。また、閃光照射の実験から2種類の間接中間体の存在を認めた。さらに、光分解の反応機構として(5)~(8)式、その反応速度式として(9)式を得た。

[付記] 本研究に協力された当時学生の宇佐美智君((現)大日本インキ化学工業)、梶原陽一君((現)小西六写真工業)、真坂忠志君((現)旭化成工業)、武藤康晴君((現)日立電線)に深く感謝の意を表します。

使 用 記 号

C_j :	j 成分の濃度	[mol · m ⁻³]
C_{j0} :	j 成分の初濃度	[mol · m ⁻³]
I_a :	吸収光量	[mol · m ⁻³ · s ⁻¹]
I_o :	入射光量	[mol · m ⁻³ · s ⁻¹]
ρ :	反射率	[—]
t_w :	反応液温度	[°C]
θ :	時間	[s]
ϕ_o, ϕ_1 :	初期過程の量子収率	[—]
Φ_o :	総括量子収率	[—]
λ :	波長	[nm]
λ_{obs} :	測定用波長	[nm]

引 用 文 献

- 1) Jacob, S. M. and J. S. Drauoff : AICHE J., 15, 141 (1969)
- 2) 船山, 荻原, 菅原, 大橋 : 化学工学論文集, 3, 354 (1977)
- 3) 菅原, 大森, 大橋 : 化学工学論文集, 2, 304 (1976)
- 4) 大竹, 東稔, 樋口, 中尾 : 化学工学論文集, 7, 57 (1981)
- 5) 岩野, 明昌 : 化学工学論文集, 6, 178 (1980)
- 6) 横田, 岩野, 只木 : 化学工学論文集, 3, 248 (1977)
- 7) 船山, 荻原, 菅原, 大橋 : 化学工学論文集, 投稿中
- 8) 船山, 荻原, 菅原, 大橋, 化学工学協会第17回秋季大会講演要旨集, B101 (1983, 仙台)
- 9) Parker, C. A., Proc. Roy. Soc., 220A, 104 (1953)
- 10) 船山, 荻原, 菅原, 大橋 : 秋田高専研究紀要, 18, 56 (1983)
- 11) Hatchard, C. G. and C. A. Parker : Proc. Roy. Soc. A235, 518 (1956)
- 12) Parker, C. A. and C. G. Hatchard : J. Phys. Chem., 63, 22 (1959)
- 13) 徳村 : 東北大学学位論文 (1976)