



その後も何となく気にかかって、いろいろ調べてみましたが、これといった文献も見つからず、半ばあきらめておりましたら、先日、他の事項の調査をしている時に「大気環境のサーベイランス」(東京大学出版会)の中にひょっこり次のような記述を見つけました。それによりますと、反応式として上述の①、②、③式の他に、④式が示されております。

この④式の反応の後に、②、③式の反応が続くと、 $\text{NO}_2^-/\text{NO}_2 = 1$ となるので、これと前述の反応($\text{NO}_2^-/\text{NO}_2 = 0.5$)の両方が一緒におこるとすれば、ザルツマン係数が1と0.5の間(現在では0.84といわれている)の値をとることも頷けます。

さて、このような文献を見つけたとなると、この④式の反応が、単なる假説なのか、それとも証明されたものなのか—証明されたものならば、その証明の方法も—が気にかかります。

早速、伝手を辿ってご担当の先生(現・桜美林大学大喜多教授)にお聞きしましたら、「たしか、1975～1983年頃のAnal.Chem.に出ていた筈……」とのことなので、さかのぼって調べることにしました。

そのルーツは……

Anal.Chem.19, 1949 (1954)のColorimetric Microdetermination of Nitrogen Dioxide in the Atmosphereで、その筆者は、Bernard E. Saltman……なんとザルツマンその人でした。

ただし、残念ながらこの反応は、証明されたものではなく、

These results may be explained by hypothesizing that……(これらの結果は次のような假説を立てることで説明できる)との書き出しで、先程の④式が提示されております。当時の技術水準では、この証明をするのは大変なことと思いますが、最近の分析技術をもってすれば比較的簡単ではないかと思いますがいかがでしょうか。

このようなことを調べている間に、もう一つ気がついたことがあります。それは導入された NO_2 の一部が、吸収液の中で NO に還元されるということです。

JIS B 7953-1981 解説 中の「1.4 NO_2

の還元」の項に次のように記載されております。

「 NO を全く含まない NO_2 を自動計測器に導入したにもかかわらず NO 指示値が認められ、この NO 指示値は導入する NO_2 濃度に対応しているので、吸収液中で NO_2 が一部 NO に還元しているものと考えられた。昭和52年の産業構造審議会の報告によると、この還元率について、導入 NO_2 濃度に対して7～8%が還元されて NO となることが明らかとなった。」また、昭和53年の日本環境衛生センターの NO_2 ガス通気試験でも、導入 NO_2 濃度に対応する NO 指示が認められ、その還元率は、平均7.7%となっております。

さて、ここで、この還元率8%と、ザルツマン係数0.84を用いて、 $\text{NO}_2^-/\text{NO}_2 = 0.5$ の反応と $\text{NO}_2^-/\text{NO}_2 = 1$ の反応がどの位の割合でおこっているかを計算してみましょう。

今、100個の NO_2 が吸収液中に導入されたとする、その中8個は還元されて NO になります。次に $\text{NO}_2^-/\text{NO}_2 = 0.5$ の反応をする NO_2 の数を x 、 $\text{NO}_2^-/\text{NO}_2 = 1$ の反応をする NO_2 の数を y と置くと、

$$\begin{cases} x + y = 92 \\ 0.5x + y = 84 \end{cases}$$

の関係が成り立ちますので、これを解いて、 $x = 16$ 、 $y = 76$ が得られます。つまり反応した NO_2 の中の76/92、即ち83%が $\text{NO}_2^-/\text{NO}_2 = 1$ の反応をしているわけで、こちらの方が主反応ということになります。ということで、本当にそう考えていいかどうか、やっぱり気にかかるテーマです。

参考資料

- 環境大気常時監視マニュアル(改定版)、環境庁大気保全局大気規制課編集、公害対策技術同友会
- JIS B 7953-1981 解説
- 環境汚染物質シリーズ、窒素酸化物、日本化学会編 丸善
- 大気環境のサーベイランス、測定・設計・解折、堀素夫・鈴木伸・榎本義一・樋口伊佐夫編、東京大学出版会