

論	文
---	---

酢酸および酢酸と水の混合物に紫外線の照射

小倉 勲, 田中 浩史

Ultraviolet Ray Irradiation on Acetic Acid and its Mixture with Water

Isao OGURA and Hiroshi TANAKA

(Received September 30, 1988)

Acetic acid and its mixture with water were irradiated by ultraviolet ray generated from Toshiba mercury lamp SHL-100. According to the Treadwell and other's method, the irradiated samples were titrated with potassium permanganate. As the whole of substances consumed potassium permanganate agreed with hydrogen peroxide, its amount was calculated. In each case hydrogen peroxide produced and its amount increased according to water's quantities and irradiated time.

KEYWORDS

acetic acid, ultraviolet ray, irradiation, specific dielectric constant.

Garrison 等は酢酸の濃度が0.0625から16モルまでの酢酸水溶液を35 MeVのヘリウムイオンで照射し、その結果として水素、一酸化炭素、メタン、エタン、二酸化炭素、過酸化水素およびコハク酸が生成したことを確認し、それらの生成量は1モルの濃度までは濃度の上昇と共に増加することを報告している¹⁾。この場合、水が重粒子の照射でHおよびOHラジカルに解離し、それらの作用によって反応が進行すると述べている。これらのラジカルは電磁波の照射でも生成するので、水銀ランプを使用して酢酸および酢酸と水の混合物に紫外線の照射を試みた。Garrison等の照射で生成を確認された水素、メタン、エタン、一酸化炭素、二酸化炭素は低沸点のため通常の状態では揮散し、比誘電率の大きい過酸化水素(DK 84.2)は水溶液としてある程度残るので、照射試料の比誘電率を測定してその変化の状況の検討を試みた。

実験の部

3口200 ml フラスコに温度計、冷却器および試料が入り出す内径2 mmのガラス管を装備したゴム栓を取り付け、酢酸 50 ml、酢酸 50 ml に水をそれぞれ2, 5および10 ml 加え、東芝理化学用水銀ランプ SHL-100 の中心から10 cm 離れた位置にフラスコを置き、430乃至619時間照射した。水銀ランプの性能から、短時間内での比誘電率の変化を考えるのは困難であったので、2, 3時間から10数時間の間隔をもって測定装置²⁾へ試料を誘導し、比誘電率を測定した。フラスコ内の温度は34~40°C、一部の実験では一時最高53°Cにまで到達した。

照射試料内の過酸化水素の量は、過マンガン酸滴定法³⁾を利用して測定した。

結果と考察

まず酢酸 50 ml をフラスコに入れ、619時間照射した。測定時にマイクロチューブポンプを動かして試料を DK 測定管に誘導し、その時点における DK 値を測定した。その結果を Fig. 1-1 に示したが、酢酸のみを照射しても DK 値の上昇することが認められた。

フラスコ内の温度計は測定時に 40~45°C (10月末実施) を示し、時間の経過とともに試料は黄色を帯び、619時間後にその量は 31 ml に減少していた。DK 値の上昇については、酢酸の分子式より H および OH ラジカルの生成が考えられ、これらの反応によって微量ながら H₂O あるいは H₂O₂ が生成するため、DK 値が照射時間とともに徐々に上昇したものと推測される。

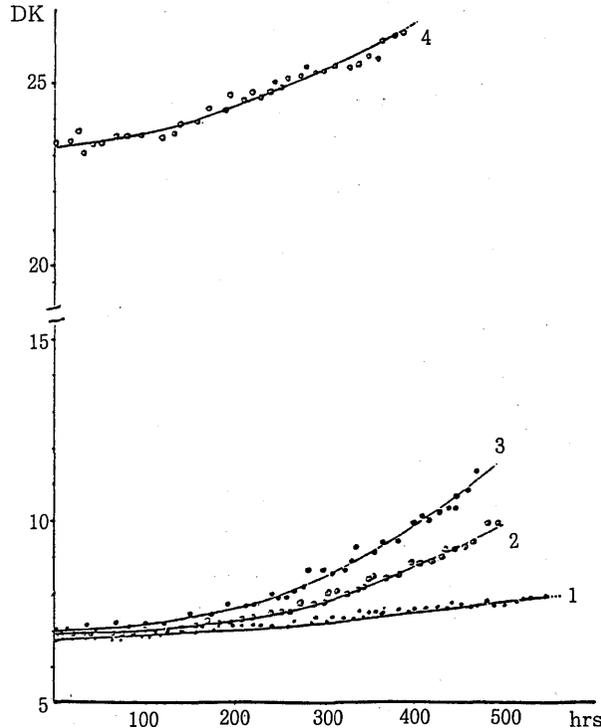


Fig. 1 DK Curve obtained from UV-Ray Irradiation of Acetic Acid and its Mixture with Water

- 1: acetic acid(50ml)
- 2: acetic acid(50ml)+water(2ml)
- 3: acetic acid(50ml)+water(5ml)
- 4: acetic acid(50ml)+water(10ml)

この照射した試料の 10 ml を Treadwell 等の方法に従って、過マンガン酸カリウムで滴定した。過マンガン酸カリウムを消費する物質をすべて過酸化水素として計算すると、採取試料中に過酸化水素が 3.82 mg 存在したことになった。

Garrison 等は酢酸水溶液を照射しているので、次に酢酸 50 ml に水 2 ml を加えて430時間(測定時のフラスコ内温度 35~53°C)照射し、得られた曲線を Fig. 1-2 に示した。この照射試料 10 ml を滴定して計算した過酸化水素相当物質は 3.98 mg であった。

次に酢酸 50 ml に水 5 ml あるいは 10 ml を加え 458あるいは 385時間(温度 34~41°Cあるいは 35~50°C)同様に照射した。後者(Fig. 1-4)は水の量が多いため DK 値は初めから高い値を示し、とくに140時間経過した頃より他の場合は較べて曲線の上昇度合いは大きかった。これらの 10 ml 中にはそれぞれ 4.09 あるいは 4.49 mg の過酸化水素相当物質が算出された。

以上、紫外線ランプからの紫外線を酢酸および酢酸と水の混合物に照射した場合、いずれも微量であるが

過マンガン酸カリウムを消費する過酸化水素と考えられる物質を生じ、その量は照射時間および加えた水の量とともに増加することが認められた。Garrison 等は $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} \cdot + \cdot \text{OH}$ のラジカル化から過酸化水素やコハク酸の生成を考えたが、酢酸のみでも前述のようなラジカルが生成して、本実験のような結果をもたらしたものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) W. M. Garrison, W. Bennett, S. Cole, H. R. Haymond, B. M. Weeks, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2720 (1955).
- 2) 小倉 勲, 伴 祥隆, 松原 弘, 田中浩史, 中村勝一, 山口正雄, 近大原研年報, **22**, 33(1985).
- 3) F. O. Treadwell, W. T. Hall, Anal. Chem., **2**, 623 (1953).