

## ヨウ化物イオンを含む凍結した水溶液からのヨウ素分子と一酸化ヨウ素の放出 Emission of iodine molecule and iodine monoxide from frozen solutions containing iodide ion

奥村 将徳<sup>1</sup>; 藪下 彰啓<sup>1\*</sup>

OKUMURA, Masanori<sup>1</sup>; YABUSHITA, Akihiro<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 京都大学

<sup>1</sup> Kyoto University

南極においてハロゲンガスが生成・拡散する現象が確認されている。ハロゲンの中でもヨウ素原子, I, は微量ながら触媒サイクルにより対流圏オゾン濃度を減少させたり、一酸化ヨウ素, IO, が反応してできる OIO と IO が再結合反応してエアロゾルを生成したりして気候に影響を与えている。近年、ウエッデル海 (南極大陸の南極半島とクイーンモードランドに挟まれた大湾) の海氷上と氷棚近傍で地上観測が行われ、生物放出のような既往の研究のみでは説明できない高濃度の I<sub>2</sub>(g) と IO(g) が測定されている。この観測結果は、無機化学反応など別の I<sub>2</sub>(g) と IO(g) 生成源があることを示唆している。そこで、I<sub>2</sub>(g) と IO(g) の放出源の候補の一つとして気体オゾン, O<sub>3</sub>(g), とヨウ化物イオン, I<sup>-</sup>, の不均一反応に着目した。O<sub>3</sub>(g) は極域でも観測されており、また微量ながら I<sup>-</sup> も海氷に含まれている。そこで本研究では、I<sup>-</sup> を含む凍結した水溶液表面と O<sub>3</sub>(g) の反応によって氷表面から放出される I<sub>2</sub>(g) と IO(g) の計測を行った。

ガラス製二重管の内側に NaI 水溶液を入れた後、外側に冷媒を循環させて、冷媒の温度を下げることで NaI 水溶液を凍結させた。NaI 氷の状態を同じにするため、凍結させる時の冷媒の温度は毎回同じ温度に固定した。毎回同じ条件で NaI 氷を作成した後、冷媒の温度を変化させて O<sub>3</sub>(g) と反応させる目的の温度 (-1 ~ -25 °C) に設定した。O<sub>3</sub>(g) をセル内に導入し、I<sup>-</sup> との反応により生成した I<sub>2</sub>(g) と IO(g) をキャビティーリングダウン分光法を用いて測定した。用いた NaI 水溶液の濃度は 1 mM、もしくは 5 mM である。導入し続けた O<sub>3</sub>(g) 濃度は (0.5-4.2) × 10<sup>15</sup> molecules cm<sup>-3</sup> であり、生成した IO(g) と I<sub>2</sub>(g) の濃度はそれぞれ、~10<sup>11</sup> molecules cm<sup>-3</sup> と ~10<sup>14</sup> molecules cm<sup>-3</sup> である。NaI 水溶液の濃度、pH、温度などを変化させて実験を行った。温度計はできるだけ氷表面付近の温度を測定するように設置した。

凍結した NaI 水溶液表面と O<sub>3</sub>(g) を反応させるとすぐに I<sub>2</sub>(g) と IO(g) が生成した。O<sub>3</sub>(g) 濃度に依存して、導入後数秒~数十秒以内に [I<sub>2</sub>(g)], [IO(g)] は最大となりその後徐々に減少した。-1 °C において、凍結した NaI 水溶液から放出された [I<sub>2</sub>(g)], [IO(g)] の最大値は、凍結していない過冷却状態の NaI 水溶液と比較して数倍以上になった。これは I<sup>-</sup> を含む水溶液が凍結する際に、I<sup>-</sup> が氷表面に濃縮したためである。このようなことは実際の海氷でも起こりうると考えられる。また、[I<sub>2</sub>(g)] 放出量は pH4 以下で増加し、温度を下げるに従って減少した。本研究により、0 °C 以下の氷表面上でも O<sub>3</sub>(g) による I<sup>-</sup> の酸化が起こり、IO(g) と I<sub>2</sub>(g) が気相中に放出されることが明らかになった。

キーワード: ヨウ素, 一酸化ヨウ素, 氷, オゾン, 不均一反応, キャビティーリングダウン分光法

Keywords: iodine, iodine monoxide, ice, ozone, heterogeneous reaction, cavity ring-down spectroscopy