

## 次亜塩素酸ナトリウム水溶液の光分解におよぼすpHの影響

浜野有弘\*, 池田明恵\*\*

次亜塩素酸ナトリウム水溶液の光分解におよぼすpHの効果を種々の強さの紫外線を照射させて検討した。

光照射することにより (1) 式の不均化分解反応も (2) 式の酸素発生反応も促進される。両反応ともpHの影響を受けるが全分解反応速度はpH 6の時最大値を示す。

pH 13~7のアルカリ溶液では主反応は不均化分解反応であって、零次反応で進行する。すなわち反応速度は濃度に無関係で光の強度のみに依存する。またこの反応は温度にも依存しなかった。

pH 7以下の酸性溶液では不均化分解反応および酸素ガス発生速度も増大し、反応速度は零次反応に従わなかった。不均化分解反応速度はpH 7~6で酸素ガス発生速度はpH 6~5でそれぞれ最大となった。

## 1. 緒言

次亜塩素酸ナトリウム (以下NaOClと略記する) 水溶液の分解は (1) 式の不均化反応および (2) 式の酸素発生反応が知られている<sup>1)</sup>。



酸素発生反応は重金属などの触媒や不純物が存在するとき起こるが、通常の反応条件の下では起こらないとされている。不均化反応は二次反応で酸素発生反応は一次反応である<sup>1)</sup>。

次亜塩素酸 (以下HOClと略記) の光照射分解についてはAllmond<sup>2,3)</sup>の報告がありNaOClの光分解についてはAllmond<sup>4)</sup>の研究がある。しかしいずれも希薄溶液の酸性側の実験で、本実験条件とは異なる。最近、吉永らが光分解を行っているがNaOCl濃度は $1.34 \times 10^{-4} \text{mol/dm}^3$  (有効塩素10ppm) と小さい (殺菌燈を用いて10分間で100%分解する)<sup>5)</sup>。

本研究では、市販されているNaOCl水溶液 (NaOCl濃度 $1.6 \text{mol/dm}^3$ , pH約13) の光分解を行ない、不均

化反応と酸素発生反応に及ぼすpHの影響を調べた。

## 2. 実験

## 2.1 試料

## 2.1.1 NaOCl水溶液

市販の有効塩素約10wt% (NaOCl濃度 $1.6 \text{mol/dm}^3$  アルカリ濃度0.1N) ものをそのまま用いた。

## 2.1.2 pHの調整

四ホウ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) をNaOCl溶液に攪拌しながら加え、その後濃塩酸を加え所定のpHにした。

## 2.2 実験

NaOCl水溶液約0.26 dm<sup>3</sup>を石英フラスコに入れ、50℃の定温槽中で料め上より一定傾きでウシオ電機の高圧水銀灯を照射した。酸素ガスの体積を測定し、標準状態に換算して求めた。

## 3. 結果と考察

## 3.1 アルカリ条件下における分解

pH 13, 50℃でNaOClの分解実験を行うと、光照射をしない場合はNaOCl濃度に変化は認められなかった。したがって、光照射はNaOCl水溶液の分解を促進することが判った。その他のpHでの場合も光照射は分解反応を著しく促進した。pH 13で、505Wの水銀灯を照射しNaOCl水溶液の分解を行なった場合のNaOClの水溶液の濃度の時間変化を図1に示す。NaOCl溶液は時間と共にほぼ直線的に減少し、(3) 式に示す零次反応

1994年4月6日受理

\*〒859-32 佐世保市花高1丁目1-14

TEL 0956-38-8885

\*\*宇部興産

山口県宇部市西本町

TEL 0836-31-1793

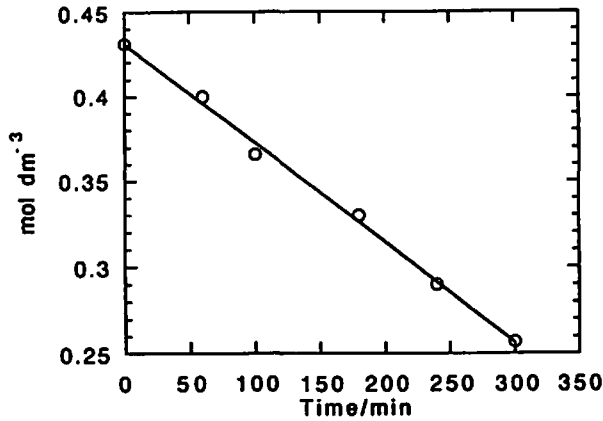


Fig. 1 Decomposition of aqueous NaOCl solution under irradiation. Strength of u. v. irradiation:505 watt.

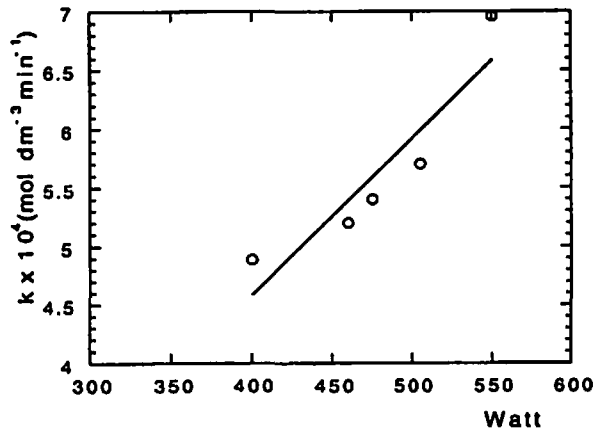


Fig. 2 Relation between the rate constants and the intensity of irradiation k: zeroth order rate constant of aqueous NaOCl decomposition.

速度式にしたがって分解している。

$$-d[\text{NaOCl}]/dt = k \quad (3)$$

pH13で400W～505Wの強さの水銀灯を照射してNaOCl水溶液の分解を行なった場合もNaOCl濃度は時間とともにほぼ直線的に減少した。この零次反応速度と光照射ワットとの関係を図2に示す。よい直線性を示し、速度定数は光照射ワット数に比例する。

pH13, 光照射の強さ505W, 40℃でNaOCl水溶液の分解速度を測定した。50℃の場合とよく一致しこの反応の速度は温度に無関係であることが判った。

### 3.2 反応速度に及ぼすpHの影響

pH13, 10, 9の場合のNaOClの水溶液の分解実験の結果を図3に, pH 8, 7, 6, 5, の結果を図4に示す。

NaOClの濃度はpH13, 10, 9では時間とともに直線

的に減少する。従ってこのpH範囲では反応次数は零次である。pHが下がると濃度-時間関係は曲線になり、初期の分解反応速度は増加する(図4)。即ちこの光分解反応はpH 8～5では零次反応ではなく、反応の機構がpHによりことなることが判る。この場合の反応速度はpH 6で最大となった。

図5に、酸素の発生反応に及ぼすpHの影響を示した。pH低下とともに反応速度は増加し、pH 5～6で最大速度を示すことが判った。

図3および図4でのNaOClの分解は(1)および(2)式を含み、これらの合計を全分解反応として表すことにする。不均化反応と酸素発生反応に及ぼすpHの影響を調べるため、反応開始20分間の酸素の発生量を求め、それまでに起こった全分解反応との比を各pHで求めた結果を表1に示す。第1列はpHであり、第2列は初めの20分間に発生した酸素の発生量 (mol·dm<sup>-3</sup>)

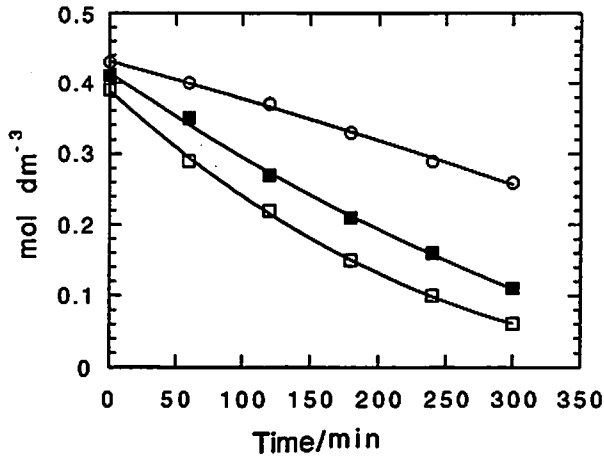


Fig. 3 Decomposition of NaOCl in alkaline solution at 50°C.  
pH:○:13, ■:10, □:9

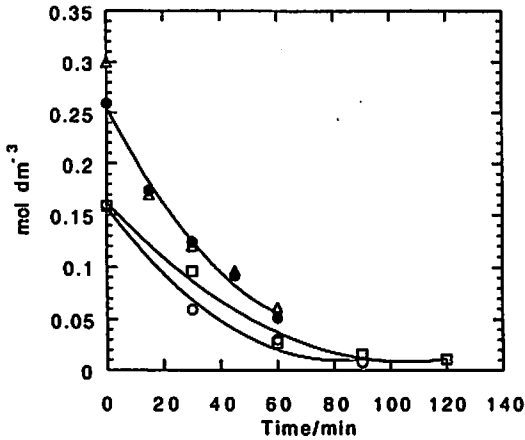


Fig. 4 Photodecomposition of NaOCl in neutral and acidic solution.  
Temperature: 50°C  
pH:○:8, □:7, ●:6, △:5

であり、第3列は初めの20分間に分解した全NaOClの量 ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) である。また、第4列は全分解反応に対する酸素発生反応の割合を示す。第4列で2倍しているのは(2)式に基づく化学量論係数を掛けたものである。又、不均化分解反応の割合は全分解反応量から酸素発生量をさし引くと求められる。pH 6および5においては酸素の発生反応と不均化分解反応はほぼ等しい割合で起こる。他のpHでは、酸素の発生反応は20%以下で主反応は不均化反応である。

塩素水溶液系で存在する化学種はpHによって変わる。図6は全有効塩素に対する次亜塩素酸塩  $[\text{OCl}^-]$ 、次亜塩素酸  $[\text{HOCl}]$  および塩素  $[\text{Cl}_2]$  の存在割合とpHとの関係を描いたものである。図6に示すように、pHを下げるとNaOClは  $[\text{OCl}^-]$

→  $[\text{HOCl}]$  →  $[\text{Cl}_2]$  と変化する。HOClはpH 5～6で最高値をとっており、このpHで存在する化学種はHOClである。従ってHOClの存在が酸素発生反応および全分解反応ともに促進していると結論できる。pH 6では、酸素の発生割合が増大し、不均化反応とはほぼ同じ速度で起こる。不均化反応の割合はpH 13から8にかけて大きな値をとり、pH 8をすぎると小さくなる。酸素発生反応の割合はその逆でpH 13～8にかけて小さな値をとり、pH 8をすぎると増大する。NaOClの最大分解速度はpH 6で認められる。これらの結果から、塩素酸の生成には不均化反応の割合が最も大きく酸素の発生割合が他より低いpH 8～9が最も有利である。

NaOCl水溶液はHOClとして存在する低いpH範囲では光照射をしない場合でも分解反応(暗反応)を起こすことが知られている。このことからHOClが主として存在するpH 5～7では光分解と暗反応が同時に起こり、零次反応からずれて分解速度もおおきくとなると推定される。

#### 4. 結論

1. NaOCl水溶液の分解では光照射により不均化反応も酸素ガス発生反応も加速される。この両反応はいずれもpHの影響を受け、この和である全分解反応はpH 6で最大速度を示す。
2. pH 13～7のアルカリ溶液では主反応は不均化分解反応であり、光分解反応は零次式に従って進行する。この時の反応速度は濃度や温度には依存しないが、照射された光の強度に影響される。
3. pH 7以下の酸性溶液では両反応の速度ともに増加して零次式には従わなくなる。ここで不均化分解反応はpH 7～6で酸素ガス発生反応はpH 6

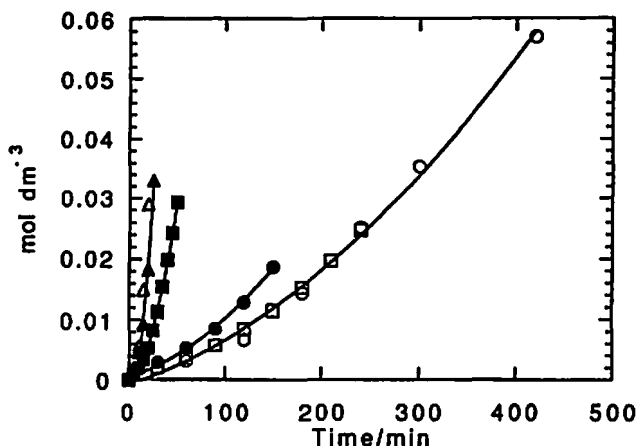


Fig. 5 The effect of pH on the O<sub>2</sub> evolution reaction.  
pH:▲: 5, △: 6, ■: 7, ●: 8, □: 9, ○: 13

Table 1 Effect of pH on the photodecomposition of aqueous sodium hypochlorite at 50°C for 20 minutes from the initiation.

pH	$mo_2 \times 10^2$ (mol·dm <sup>-3</sup> )	$mn_{NaOCl} \times 10^2$ (mol·dm <sup>-3</sup> )	$mo_2 \times 2 / mn_{NaOCl}$ (mol/mol)
13	0.11	1.02	0.216
9	0.07	3.41	0.041
8	0.19	6.53	0.058
7	0.52	8.00	0.130
6	2.89	12.28	0.471
5	1.82	8.94	0.407

$mo_2$ : the number of mols of O<sub>2</sub> evolved for 20 minutes from the initiation.

$mn_{NaOCl}$ : the number of mols NaOCl decomposed for 20 minutes from the initiation.

～5でそれぞれ最大速度をしめす。

#### 謝 辞

最後に有益な助言をいただいた元九州大学工学部中森一誠教授と長崎大学工学部鹿川修一教授と図面の作成に協力いただきました佐世保工業高等専門学校平山俊一助教授に感謝いたします。

(第28回化学関連支部合同大会で発表)

#### 文 献

- 1) J. M. Mellor. "Supplement to the comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry", vol. 2, suppl. Halogen, Longmans (1965) p547
- 2) Kirk-Othmer. "Encyclopedia of Chemical Technology Third Edition", vol. 5, Wiley

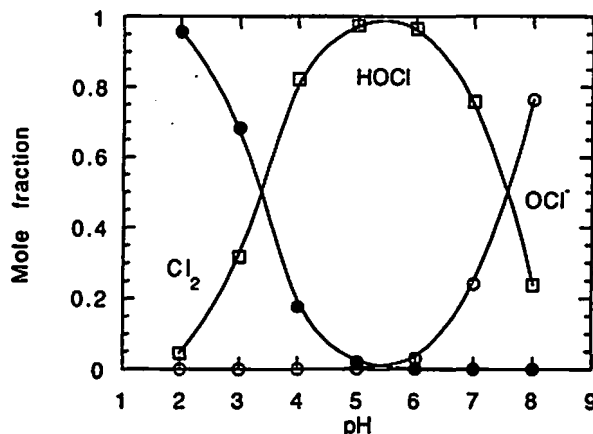


Fig. 6 Equilibrium distribution of Cl<sub>2</sub>, HOCl and OCl<sup>-</sup> in aqueous solution. Chlorine concentration: 1.0 mol·dm<sup>-3</sup> at 20°C

- Interscience John Wiley Son (1979) p587
- 3) Allmond, A. J., Cunliff, P. W., and Maddison, R. E. W., J. Chem. Soc. 127, 822 (1925)
- 4) Allmond, A. J., Cunliff, P. W., and Maddison, R. E. W., J. Chem. Soc., 655 (1927)
- 5) Allmond A. J. and Webb, W. W., Z. Physik. Chem, 131, 189 (1928)
- 6) Allmond A. J. and Young K. W., Trans. Faraday. Soc. 27, 515 (1931)
- 7) 吉永, 河野, 柳瀬, 志賀, 電気化学, 53, 606 (1985)
- 8) Gaustaf H., Chemical Review, 54, 186 (1954)
- 

## The pH effect on the photodecomposition of sodium hypochlorite solution

by Arihiro HAMANO\* and Akie IKEDA\*\*

The pH effect on the photodecomposition of sodium hypochlorite solution was studied under various strength of UV light irradiation. The results obtained were as follows.

In the decomposition of aqueous sodium hypochlorite, there is a pair of parallel reactions, in which one is a disproportionation reaction and the other is a oxygen gas evolution reaction. Under UV light irradiation both reactions were accelerated and affected by a pH of the solution. The overall reaction showed a maximum rate at pH6. Which reaction was the predominant path was due to the pH of the solution.

In alkaline solution of the pH 13~7 main reaction was the disproportionation reaction and the photodecomposition proceeded following zeroth-order kinetics. Its reaction rate was independent of the concentration and the temperature depending on the irradiation strength.

In acidic solution below pH=7, a zeroth-order rate equation was not applicable, and the reaction rate of the disproportionation and the oxygen gas evolution increased, respectively. That is, the disproportionation reaction showed a maximum rate at pH=7~6 and the oxygen gas evolution reaction showed a maximum rate at pH=6~5 because of a participation of hypochlorous acid.

(\*Department of Industrial Chemistry, Sasebo College of Technology, Okisin, Sasebo 857-11, JAPAN

Present address: Hanataka 1-1-14, Sasebo 859-32, JAPAN

\*\*Department of Industrial Chemistry, Sasebo College of Technology, Okisin, Sasebo 857-11, JAPAN

Present address: UBE Industrial Co., LTD, Nishihonmachi, Ube 755, JAPAN)

---