

BZ 反応の停止・復活と溶存酸素の関係

SATテクノロジー・ショーケース2022

■ はじめに

本校では、酸化と還元を周期的に繰り返すBelousov-Zhabotinsky (BZ)反応について、平成20年度より研究を継続している。平成22年度にはBZ反応が停止し復活する現象を発見し、平成28年度以降の研究では、溶液表面へのサラダ油被覆や、窒素気流下における実験により、振動の停止に溶存酸素(DO)が関わっていることを明らかにした。

フェロイン(赤色)/フェリイン(青色)の振動を、酸化還元電位(E_{ORP})変化として捉えながら、本研究では、溶存酸素濃度(DOL)も同時に計測した。これにより、BZ反応とDOの関係性を直接的に探り、特に振動の停止・復活時におけるDOL変化を明らかにし、振動反応の停止と復活の謎に迫ることを目的とした。

■ 活動内容

1. 実験

25℃設定の水浴中に200mLトルビーカー(反応槽)を設置し、反応物であるマロン酸(Ma) $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 、臭素酸ナトリウム NaBrO_3 、硫酸 H_2SO_4 (0.800 M固定)を入れ、最後にフェロイン $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{SO}_4$ を投入し反応を開始した。各溶液の濃度は任意とし、溶液の全体積は 200 mLとした。 E_{ORP} は防水白金複合形ORP電極(HORIBA社、9300-10D)、DOLは溶存酸素電極(HORIBA社、9520-10D)を用い、48時間継続の測定データは、ADコンバータを経てPCに記録した。各電極先端部は溶液表面から深さ約 20 mmで固定し、攪拌速度は 250 rpmを保った。10月下旬の時点で20回を超える実験を試みた。

2. 結果

結果の一部を図1～3に示す。各枠内の上図は E_{ORP} 時系列、下図はDOL時系列を示す。

反応前のDOLは、およそ 8 mg/Lを示し、反応開始直後からDOLは一気に下降し、数10秒程度でDOLは 0 mg/Lに近い値に達した。そして、数時間から20時間を超える振動反応の終了後、DOLは徐々に上昇し、再び 8 mg/Lに近づいた(図1)。

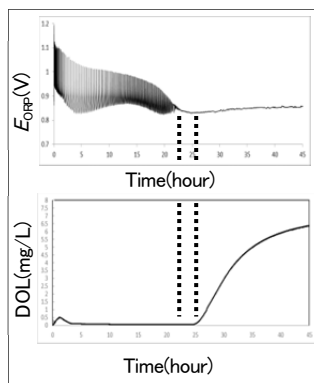


図1. $[\text{Ma}]_0 = 0.100 \text{ M}$
 $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.0600 \text{ M}$
 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}_0 = 4.10 \text{ mM}$

E_{ORP} 変化の様子は、反応物の初濃度、反応槽の容積と形状、攪拌速度等から大きく影響を受ける。本研究では、計測機器を溶液に2本挿入するため、前年度までの研究で用いてきた反応槽容積を約10倍に拡大した。このため、従前の実験データ通りとならない結果が多かった。

図1のように、振動反応が20時間以上継続し、振幅が緩やかに収束しながら反応を終える場合もあれば、図2のように、ある時点で、振動が急に停止してしまう場合も観測された。また、図3に示すとおり、一度停止した振動が、再び復活する様子も確認できた。

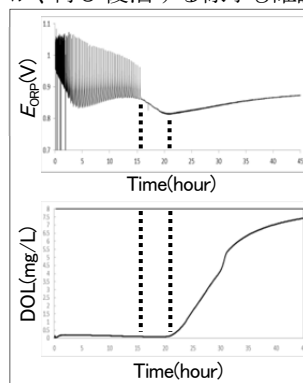


図2. $[\text{Ma}]_0 = 0.110 \text{ M}$
 $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.0800 \text{ M}$
 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}_0 = 2.00 \text{ mM}$

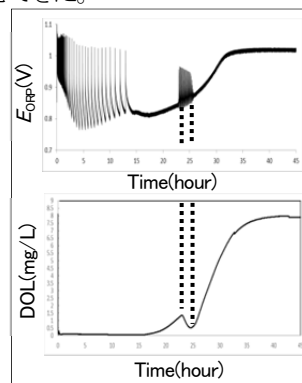


図3. $[\text{Ma}]_0 = 0.100 \text{ M}$
 $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.0600 \text{ M}$
 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}_0 = 4.00 \text{ mM}$

各実験において、振動反応中のDOLは 0 mg/Lもしくはそれに極めて近い値をとっていたが、DOLが上昇し始める時期は、必ずしも振動の収束もしくは停止の時期とは重ならないことが明らかとなった(図1, 2)。加えて、振動停止後に一旦DOLは約 1.5 mg/Lまで上昇した後、振動の復活と共にDOLは減少に転じた事例(図3)も観測された。

3. 考察

蒸留水を攪拌し続けた場合、DOLは 7～8 mg/Lを推移する。本研究では、反応開始直後からDOLが 0 mg/Lに近い値となった。これは、振動反応によってDOが消費されたためと考える。一方、振動反応の収束もしくは停止の直後において、DOLの上昇が見られない場合があった。これはフェロイン/フェリインの酸化還元反応とは別の反応によりDOを消費しているものと考えられる。

さらに、振動復活前のDOL上昇と、復活後のDOL下降については、新たな知見をもたらすものと考えている。

代表発表者 田宮 楓(たみや かえで)
 所 属 茨城県立水戸第二高等学校
 問合せ先 〒310-0062 茨城県水戸市大町2-2-14
 TEL:029-224-2543 FAX:029-225-5049

■キーワード: (1)BZ 反応
 (2)酸化還元電位
 (3)溶存酸素

■共同研究者: 篠崎 美沙(茨城県立水戸第二高等学校)