

【論文】

アジ化ナトリウムの湿式分解処理

畠中 甫*・來山 斗志彦**・永石 俊幸***

Wet oxidation treatment of sodium azide.

Hajime HATANAKA, Toshihiko KITAYAMA and Toshiyuki NAGAISHI

Abstract: The wet oxidation treatment of sodium azide was studied by the nitrite-acetic acid method. The overall reaction was expressed by the equation, $\text{NaN}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaNO}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. The reaction rate law was obeyed by the second order reaction, and the activation energy was obtained to be 345.7kJmol^{-1} .

Key words: sodium azide, sodium nitrite, wet oxidation treatment.

1. 緒言

現在多くの化学薬品が事件や事故でその名を知られるようになった。事件に名が挙げたことで毒劇物に指定された薬品もある¹⁾。毒劇物は工業的、農薬面や研究面でとても利用価値が高く有効に利用されているものもある。その中でアジ化ナトリウムは自動車のエアバックのガス発生剤としてや研究機関では防腐剤として使われている。その一方でアジ化物としては比較的安全ではあるが酸と反応して人体に有害なアジ化水素酸を発生し、また特定の薬品と反応して爆発性のあるアジ化塩素や酸アジドを生成する。特にガス発生剤として使われたエアバックを安全に処理することが求められている。本報ではアジ化ナトリウムを安全かつ確実に処理することを目的として湿式処理を行った。

* 工学部工業化学科

** 工学研究科社会開発・環境システム工学専攻

*** 工学部物質生命化学科

2. 試料及び実験方法

2.1 過マンガン酸カリウムによるアジ化ナトリウムの定量分析

アジ化ナトリウム(和光純薬)0.4142 gを100mlの超純水に溶かしモデル廃液とした。このモデル廃液を過マンガン酸カリウムにより定量分析²⁾を行った。

2.2 UVによる亜硝酸イオンの測定

紫外線吸光度スペクトル(日本分光株式会社V-560以下UVと略す)での亜硝酸イオンのピーク(355nm)の確認を行った。

2.3 亜硝酸法によるアジ化ナトリウムの分解

実験では酢酸(0.28ml)、10%-酢酸アンモニウム(10ml)と超純水(0.85ml)の混合溶液に亜硝酸ナトリウムを $6.36 \times 10^{-3}\text{mol}$ 加えたものを分解試薬とし、分解試薬にアジ化ナトリウムを加え分解処理実験を行った。

2.3.1 分解試薬の経時劣化

10%-酢酸アンモニウムを加える必要性和亜硝酸イオンの経時劣化を調べた。分解試薬と10%-酢酸アン

モニウムの代わりに超純水を加えたものと 2 種類用意し UV によって亜硝酸イオンを測定し経時変化³⁾を比較した。

2.3.2 ガスピュレットによるガス発生量の測定

分解試薬によるアジ化ナトリウムの分解の化学反応式を立てるため反応時のモル比を求めることにした。そのためアジ化ナトリウムの濃度を $6.36 \times 10^{-3} \text{mol}$ と一定にし、分解試薬の亜硝酸ナトリウム濃度を (A: $19.09 \times 10^{-3} \text{mol}$ 、B: $12.73 \times 10^{-3} \text{mol}$ 、C: $2.12 \times 10^{-3} \text{mol}$ 、D: $3.18 \times 10^{-3} \text{mol}$) とし 23°C でガスピュレットにより気体の体積を測定した。

2.3.3 UV による亜硝酸イオンの定量分析

2.3.2 の分解処理後の溶液を UV 測定によって亜硝酸イオンの減少を調べた。

2.3.4 反応生成物の確認

生成物確認のため反応後の溶液を蒸発乾固させ多機能 X 線構造解析装置 (理学電気株 RINT2400V 以下 RINT と略す)、フーリエ変換赤外分光光度計 (日本分光株式会社 FT/IR430 以下 IR と略す) 及び示差熱重量分析 (セイコーインスツルメンツ株式会社 TG/DTA 6300 以下熱分析と略す) を行った。

2.2.5 反応速度の測定

アジ化ナトリウムは 2.3 と同量とし、分解試薬の亜硝酸ナトリウム濃度を $63.6 \times 10^{-3} \text{mol}$ 、 $0.63 \times 10^{-3} \text{mol}$ とし温度を 25°C 、 30°C 、 35°C において時間とガス発生量の関係から速度式等を求めた。

3. 実験結果と検討

3.1 過マンガン酸カリウムによるアジ化ナトリウムの定量分析

空試験とモデル廃液の滴定結果から 44% の減少が確認できたが十分な結果ではなかった。理由は過マンガン酸カリウム滴定では亜硝酸イオンも酸化されるためである。

3.2 亜硝酸法による分解実験の結果

3.2.1 分解試薬の経時劣化

分解試薬に 10%-酢酸アンモニウムを使用することで亜硝酸イオンの経時劣化があるか否かを確認するた

めに実験を行った。初めに亜硝酸イオンの UV のピークを確認するため 0 時間と 1 時間後に分解溶液の UV 測定を行い 355nm に亜硝酸イオンのピークがあることを確認した。以後亜硝酸イオンを測定するときはそのピークで測定を行った。

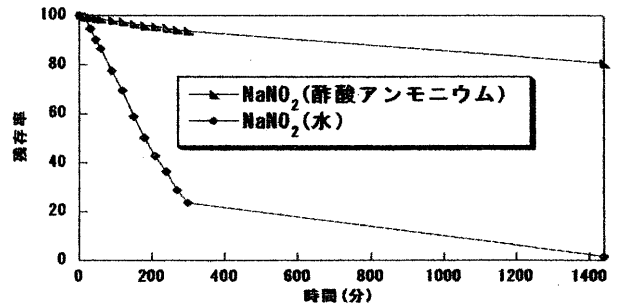


Fig. 1 亜硝酸イオンの経時劣化

Fig 1 に UV 測定の結果によって求めた亜硝酸イオンの減少率と時間との関係を示した。グラフをみてわかるように 10% 酢酸アンモニウムを用いることで亜硝酸イオンの経時劣化を抑えることができるという結果が得られた。

3.3 反応式の確定

Fig 2 に一定量のアジ化ナトリウムに亜硝酸ナトリウムを 4 種類の濃度で測定したガス発生量と Fig 3 に UV の測定結果を示した。

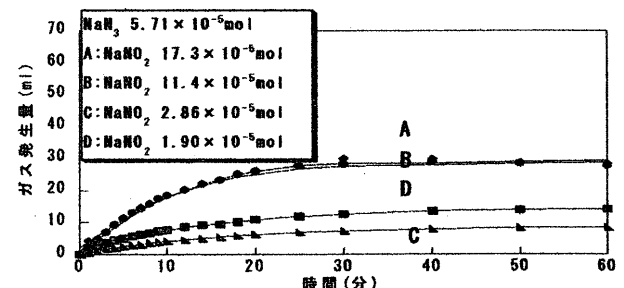


Fig. 2 時間とガス発生量の関係

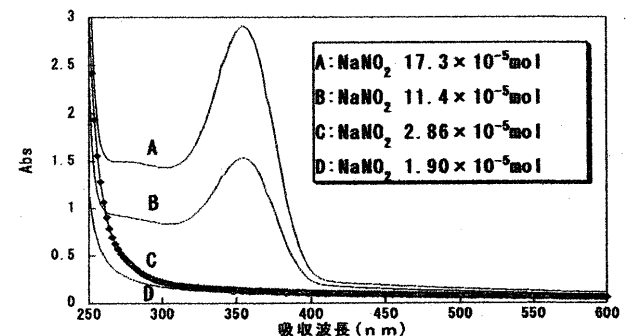


Fig. 3 反応後の溶液の紫外線吸光度スペクトル

ただしガスビュレットによる測定するときアジ化ナトリウムを加えなくてもガスが発生するためblankとして亜硝酸ナトリウムの濃度ごとにアジ化ナトリウムを加えない溶液についての空試験も行った。Fig2のガス発生量は測定量からblankとの差を示したグラフである。Fig2のグラフから亜硝酸ナトリウムが少ない場合については加えたモルに比例してガス発生量が減っていることがわかり Fig. 3 から亜硝酸イオンがなくなっていることがわかる。また、亜硝酸ナトリウムを多く加えた場合のガス発生量が同量であること、亜硝酸イオンがアジ化ナトリウムと同量のモル数だけ減少していたことから亜硝酸ナトリウムとアジ化ナトリウムの反応比は 1:1 と考えられる。さらに発生した気体の体積からモル量を計算すると $12.5 \times 10^{-4} \text{mol}$ という結果が得られた。このとき反応したアジ化ナトリウム及び亜硝酸ナトリウムは $6.36 \times 10^{-4} \text{mol}$ と考えられるのでアジ化ナトリウムと亜硝酸ナトリウムが 1 mol 反応すると 2 mol のガスが発生することがわかった。また発生したガスを窒素酸化物 ($\text{NO}+\text{NO}_2$ 測定用) の気体検知管によって測定したが、確認されなかった。次に分解処理後の溶液を蒸発乾固させたものの X 線回折を Fig. 4 に、IR 測定結果を Fig. 5 に、熱分析の測定結果を Fig. 6 に示した。

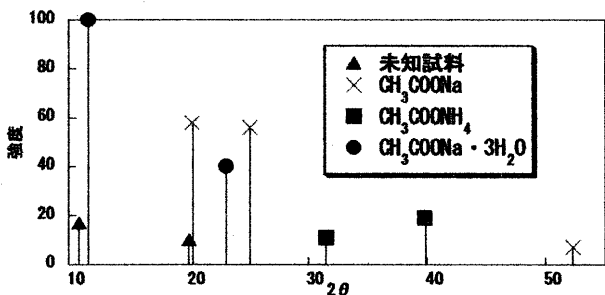


Fig. 4 分解処理後の蒸発乾固物のX線回折

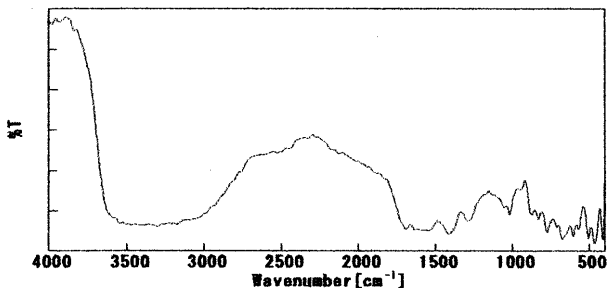


Fig. 5 分解処理後の蒸発乾固物のIR測定結果

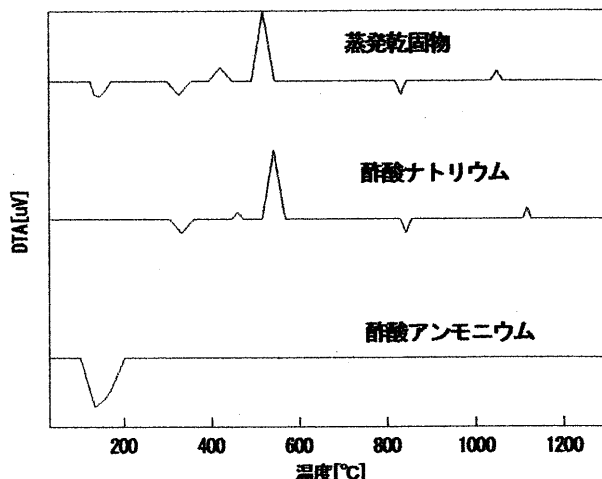
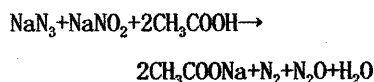


Fig. 6 DTAの比較

Fig. 4 の結果から酢酸ナトリウムと酢酸アンモニウムが蒸発乾固物に含まれていることがわかった。Fig. 5 の IR 測定によっても確認しようとしたが蒸発乾固物に水分が存在したため測定結果としては十分とは言えないがカルボン酸とアンモニウム塩が存在し、酢酸ナトリウムの特徴³⁾が確認できた。そして熱分析については RINT 及び I R の結果から得られた 2 つの物質の熱分析を行い蒸発乾固物と比較することにした。Fig. 6 はその 3 つの DTA のグラフを比較させたものである。この DTA の結果からみてわかるように蒸発乾固物における吸熱及び発熱の温度が他の 2 つの物質と一致している。また TG の結果から酢酸アンモニウムは 36% で残り 64% が酢酸ナトリウムという結果が得られた。分解試薬の混合比から考えると酢酸アンモニウムの方が多く含まれているはずが実験結果では酢酸ナトリウムの方が多量という結果である。それは、酢酸アンモニウムの性質として常温でもアンモニウムイオン放出するため蒸発乾固した際に水分と一緒にとんだと考えられる。以上のことから蒸発乾固物は、酢酸アンモニウムと酢酸ナトリウムであると言える。

以上のことから亜硝酸法におけるアジ化ナトリウムの分解の反応式は



となった。

3.4 反応次数と活性化エネルギーの測定

3.3 で求めた反応式から理論ガス発生量を求め、測定量との比から分解率を求めた。Fig. 7 に温度及び濃度別での分解率と時間の関係を示した。

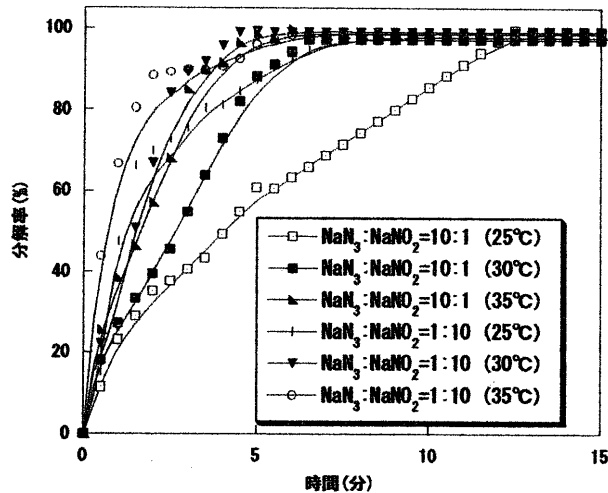


Fig. 7 温度及び濃度別の分解率

このグラフから分解は25°Cで亜硝酸イオンを少なくしたとしたときは反応が遅く、同じ温度ならアジ化ナトリウムを過剰に加えたときよりも亜硝酸イオンを過剰に加えた方が反応が早いという結果が得られた。次に反応次数を調べるため25°Cに注目しFig. 8に結果を示した。

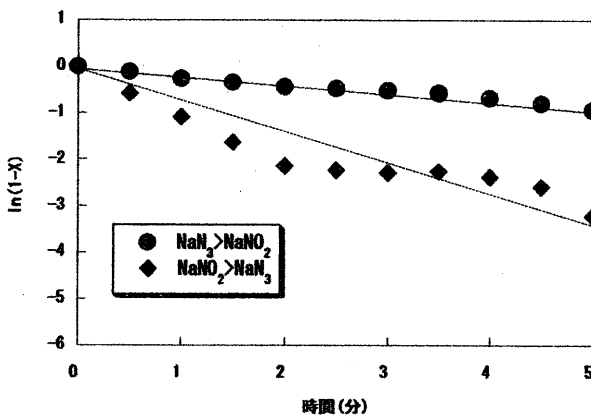


Fig. 8 反応次数の決定

このグラフをみると亜硝酸ナトリウム及びアジ化ナトリウムについては1次反応であることがわかる。そして全体では二次反応であることを確認するために分解試薬とアジ化ナトリウム濃度を反応式の割合で測定を行いFig. 9に結果を示した。

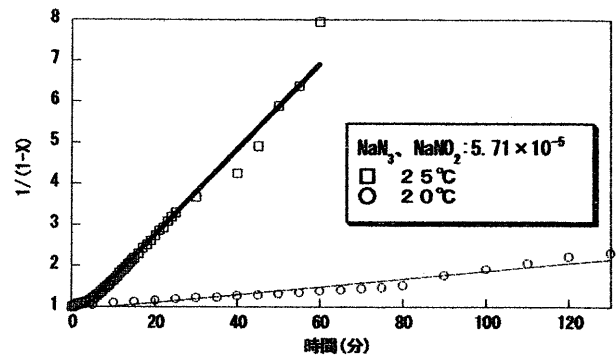


Fig. 9 時間と1/(1-X)の関係

このグラフから反応全体では二次反応式に従っていることがわかる。さらに活性化エネルギー(E)を求めると

$$E=345.66\text{kJmol}^{-1}$$

となった。

4. 結言

- 1) 酢酸アンモニウムを加えることで亜硝酸イオンの経時劣化を抑えることができる。
- 2) 亜硝酸法での反応式は

$$\text{NaN}_3 + \text{NaNO}_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$$
- 3) 亜硝酸ナトリウムとアジ化ナトリウムの反応は二次反応で活性化エネルギーは 345.66kJmol^{-1} となった。

参考文献

- 1) 松本 猛裕,「火薬学会 講演要旨集」P91(1999)
- 2) 池田 義之,「工業火薬学会研究発表講演要旨集」P9(1991)
- 3) 堀口 博,「赤外吸光図説総覧」P215(1973)
- 4) 杉原剛介,井上亨,秋貞英雄,「改訂増補化学熱力学中心の基礎物理化学」P231(1999)