

パルス放電照射による液中生成種のレート方程式解析

Rate-equation analysis of reactive species in pulsed-discharge plasma treated water

室蘭工大¹, ストラスクライド大² °高橋 一弘¹, 川口 悟¹, 佐藤 孝紀¹,

伊藤 秀範¹, 川口 秀樹¹, Igor Timoshkin², Martin Given², Scott MacGregor²

Muroran I. T.¹, Univ. of Strathclyde², °Kazuhiro Takahashi¹, Satoru Kawaguchi¹, Kohki Satoh¹,

Hidegori Itoh¹, Hideki Kawaguchi¹, Igor Timoshkin², Martin Given², and Scott MacGregor²

E-mail: ktakahashi@mmm.muroran-it.ac.jp

1. はじめに

水上などの環境下で発生させた放電プラズマで処理された水には、H₂O₂、NO₂⁻などの ROS/RNS (Reactive Oxygen/Nitrogen Species, 活性酸素/窒素種) が溶存しており、それらが農業や医療などの分野において有用であることが実証されている^[1-3]。プラズマ処理水の利用においては、応用分野における効果の利用法に関する研究は重要であるが、ROS/RNS の選択的かつ高効率生成のために、ROS/RNS の生成過程を明らかにする必要がある。本研究では、プラズマ処理水中の ROS/RNS 生成過程の解明を目的とする。これまで著者らは、N₂ ガス中で水上パルス放電を発生させたときに水中に H₂O₂、NO₂⁻および NO₃⁻が生成されること、および処理後の水の pH が注入エネルギーの増加に対して低下することを明らかにした^[4]。本稿では、pH の低下に伴う酸解離平衡を含むレート方程式を用いて処理水中の ROS/RNS の濃度を計算した結果について報告する。

2. 計算方法および条件

放電処理時に生成される H₂O₂、NO₂⁻および NO₃⁻は注入エネルギー ε に対して一定量生成されるものとする。また、(1)式に示す NO₂⁻と HNO₂の酸解離平衡(pK_a = 3.3)および(2)式に示す H₂O₂と HNO₂の反応を考慮する。以上の反応に基づくレート方程式を(3)–(8)式に示す。



$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{d\varepsilon} = G_{\text{H}_2\text{O}_2} - k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HNO}_2][\text{H}^+] \quad (3)$$

$$\frac{d[\text{NO}_2^-]}{d\varepsilon} = G_{\text{NO}_2^-} \quad (4)$$

$$\frac{d[\text{NO}_3^-]}{d\varepsilon} = G_{\text{NO}_3^-} + k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HNO}_2][\text{H}^+] \quad (5)$$

$$\frac{d[\text{HNO}_2]}{d\varepsilon} = -k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HNO}_2][\text{H}^+] \quad (6)$$

$$[\text{NO}_2^-] = f_{\text{NO}_2^-}([\text{NO}_2^-] + [\text{HNO}_2]) \quad (7)$$

$$[\text{HNO}_2] = f_{\text{HNO}_2}([\text{NO}_2^-] + [\text{HNO}_2]) \quad (8)$$

ここで、[M]は生成物 M の濃度[mol・L⁻¹]、G_Mは M の生成量[mol・L⁻¹・J⁻¹]、k は反応速度定数[L・mol⁻¹・J⁻¹]、f_Mは酸解離平衡下における M の存在比を示す。さらに、サンプリング後および分析時における酸解離平衡および(2)式に示す反応による経時変化を考慮した。なお、レート方程式の解析には 4 次の Runge-Kutta 法を用い、存在比の算出には処理水の pH の実測値を用いた。

3. 計算結果

Fig. 1 は、放電後の H₂O₂、NO₂⁻および NO₃⁻の濃度の計算結果を実測値と併せて示す。計算結果は、おおむね実測値と一致していることがわかる。したがって、プラズマ処理水中では、pH の低下とともに(1)式に示す酸解離平衡によって NO₂⁻が HNO₂に転化され、それが H₂O₂と反応し、NO₃⁻が生成されと考えられる。

参 考 文 献

- [1] K. Takaki: J.HTSJ, **51** 216, 64 (2012).
- [2] S. Mohades *et al.*: Phys. Plasmas **22**, 122001 (2015).
- [3] A. Kojtari *et al.*: J. Nanomed. Biother. Discov. **4**, 120 (2013).
- [4] K. Takahashi *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 07LF01 (2016).

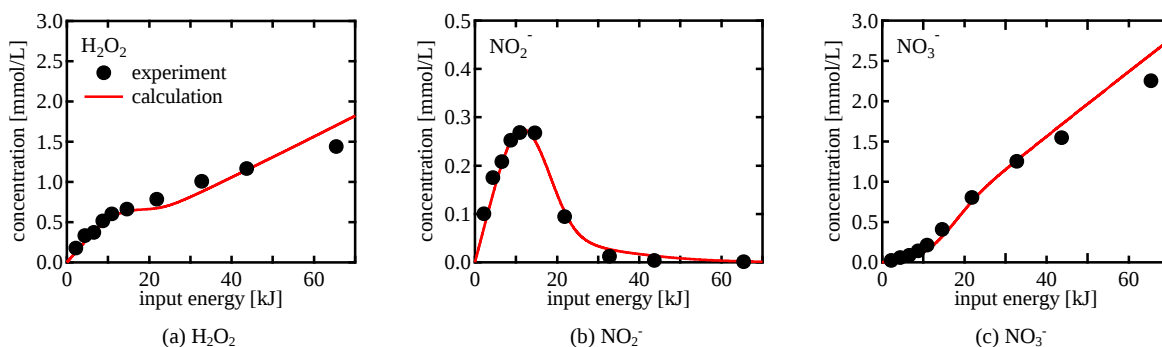


Fig. 1. H₂O₂, NO₂⁻ and NO₃⁻ concentration variations as functions of input energy.