

パルス放電照射によるテレフタル酸分解(3) -OH生成レートの推定-

Decomposition of terephthalic acid by pulsed discharge plasma exposure (3) - Estimation of OH production rate -

室蘭工大, °高橋 一弘, 佐藤 孝紀

Muroran I. T., °K. Takahashi and K. Satoh

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

1. はじめに

放電プラズマを水に照射した際に水中に生成されるOHラジカル(OH \cdot)の量の推定には、テレフタル酸(TA)を化学プローブとして用いる方法がしばしば用いられている^[1]。この方法では、TAとOH \cdot との反応によって生成されるヒドロキシテレフタル酸(HTA)の生成量とTAがOH \cdot を捕捉する割合からOH \cdot の生成量が推定されるが^[1]、OH \cdot の生成量を正確に推定するためには、TAおよびHTAとOH \cdot との反応レートを計算し、計算結果を実測値にフィッティングさせることで生成レートを推定する方法が有効であると報告されている^[2]。しかし、HTA以外の副生成物もOH \cdot と反応することが推測されているものの、TAへの放電照射における副生成物の調査は行われていない。ここでは、TA水溶液にArガス中でパルス放電を照射したときの副生成物を詳細に調査し、その測定結果に基づく反応過程を用いた0次元モデルで反応速度式を計算してOH \cdot 濃度を推定した結果を報告する。

2. 実験装置および実験方法

実験装置の構成はこれまで^[3]と同様であり、針電極と試料容器を用いた。試料容器の内寸は幅が80 mmで高さが90 mmであり、底面のアルミニウム板は接地されている。この試料容器に1 mM (= 1 mmol/L)テレフタル酸二ナトリウム水溶液を200 mL注ぎ、これにArガスを十分に通気させて溶存空気を取り除く。針電極を試料容器の上に設置し、流量を1.0 L/minとしたArガスを試料容器内にフローさせることでAr雰囲気とする。全長が50 mで静電容量が100 pF/mの高周波同軸ケーブル(フジクラ製, 8D-2V)を2本用いたBlumlein線路により、正極性のパルス電圧を発生させ、これを針電極に印加することで、水面上にパルス放電を発生させる。なお、同軸ケーブルの充電電圧を-14.14 kV、パルス繰り返し周波数を20 pps、針電極先端と水面の距離を4 mmとする。放電照射後の溶液からサンプルを採取して高速液体クロマトグラフ質量分析計に注入し、エレクトロスプレーイオン化プローブを用いて発生させた負イオンを検出し、TAおよび副生成物を定量する。

3. 計算方法および条件

副生成物としてHTA, ジヒドロキシテレフタル酸(DHTA), ヒドロキシ安息香酸(HBA)およびジヒドロキシ安息香酸(DHBA)が定量された。図1は推定されるTAおよび副生成物の反応過程を示す。なお、TAおよび副生成物はOH \cdot とのみ反応するものとしている。図1に示す経路の反応速度式をCOMSOL Multiphysics[®]を用いて0次元モデルで計算し、実測値にフィッティングさせることでOH \cdot の濃度を推定した。なお、TAとOH \cdot との

反応レート係数は $3.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ とし^[2]、その他の反応レート係数は実測値を再現できるように推定した。

4. 結果

図2はTAおよび副生成物の計算値を実測値と併せて示す。2,5-DHTAの傾向を除き、測定値を概ね再現できていることがわかる。このときの水中のOH \cdot 濃度は $2.33 \times 10^{-14} \text{ M}$ と推定された。したがって、TAとOH \cdot との反応レートより、放電開始時に単位時間あたりに生成されるOH \cdot の量、すなわちOH \cdot 生成レートは14.9 nmol/sとなる。一方、HTAの生成量とOH \cdot の捕捉率(35%)を用いる方法^[1]では1.85 nmol/sとなり、文献[2]のレート係数を用いてHTA濃度のみをフィッティングさせる方法^[2]では5.25 nmol/sとなった。

本研究はJSPS科研費JP19K14956の助成を受けて実施されたものである。

参考文献

- [1] S. Kanazawa *et al.*: Int. J. Plasma Environ. Sci. Tech. **6**, 2, 166 (2012).
 [2] D. Shiraki *et al.*: IEEE Trans. Plasma Sci. **44**, 12, 3158 (2016).
 [3] 高橋 他: 第 67 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 06-098 (2020).

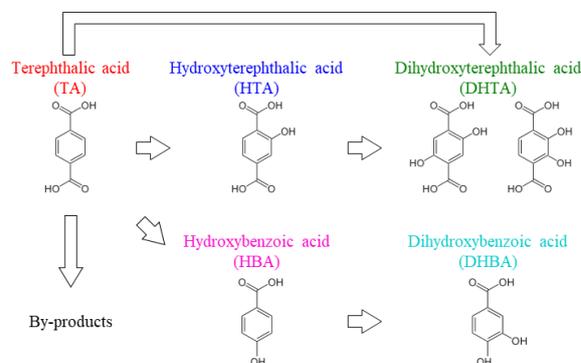


Fig. 1. TA conversion process.

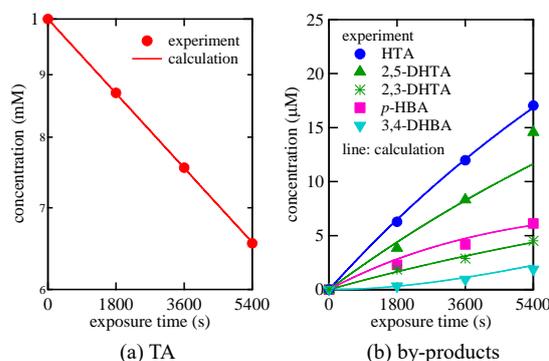


Fig. 2. Concentration variations of TA and by-products as functions of plasma exposure time.