

プラズマ活性水中の NO_2^- , HNO_2 , O_3 の紫外吸収分光分析に関する考察

Comments on UV-absorption Spectroscopic Analyses of NO_2^- , HNO_2 , and O_3

in Plasma Activated Water

京大工¹, 大阪市大工² 高知工大システム工³, 京大国際高等教育院/人環⁴

○橘 邦英¹, 呉 準席², 滝野 結公³, 八田 章光³, 中村 敏浩⁴

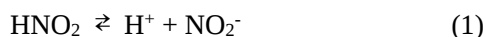
Kyoto Univ.¹, Osaka City Univ.², Kochi Univ. Technology³, Kyoto Univ. ILAS⁴

○Kunihide Tachibana¹, Jun-Seok Oh², Yuki Takino³, Akimitsu Hatta³, and Toshihiro Nakamura⁴

E-mail: k_tachibn@kcn.jp

1. はじめに

プラズマ活性水(PAW)中の活性酸窒化物(RONS)の簡便な分析手法として、紫外域での吸収分光法が広く用いられている^{1,2)}。その中で、亜硝酸は次の解離反応の平衡



が pH に依存しているため、その定量分析には、 NO_2^- と HNO_2 の吸収スペクトルが異なっていることに注意する必要がある。また、 O_3 については、気相と水溶液中での吸光係数を相互に比較して検証した例は見当たらない。

本研究では、近紫外及び深紫外域における NO_2^- と HNO_2 のスペクトルを測定し、それらの pH に依存した強度変化を調べる。また、水溶液中 O_3 の吸収測定における絶対較正法として、 NO_2^- と O_3 の反応を利用した方法を提案する。

2. 実験と結果

2.1. NO_2^- と HNO_2 の吸収スペクトル

NaNO_2 水溶液に H_2SO_4 を加えて pH を調整し、190~400nm 域における吸収スペクトルを測定した。その結果、 HNO_2 の酸解離定数 $\text{pK}_a = 3.38$ を境に、それ以下の pH では HNO_2 が、そ

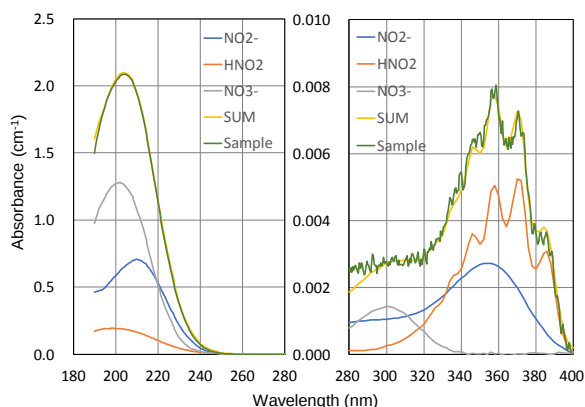


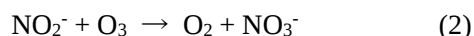
Fig. 1 Example of PAW sample analyzed for compositions.

れ以上では NO_2^- が主になる。Fig. 1 には、Wire-in-Nozzle 方式の DBD²⁾ で作成したサンプル (pH = 3.6) のスペクトルとその解析例を示す。そこでは、 HNO_2 と NO_2^- が混在している。

2.2. O_3 水溶液の吸光係数

O_3 ガスの紫外吸収(Hartley 帯)の吸収断面積のピーク値(@254 nm)は $1.14 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ であり、モル吸光係数では $3.0 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ Lcm}^{-1}$ となる。一方、 O_3 水溶液については、吸収スペクトルが長波長側にずれるとともに短波長域に裾があることが知られている。その吸光係数のピーク値(@260 nm)については、 $(2.0 \sim 3.8) \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の報告例があるが³⁾、近年の値は概ね $3.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり、ガスと一致している。

我々は、次の水溶液中での反応



(速度定数: $3.7 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) を用いてその検証を行った。 NO_2^- は等量の O_3 でほぼ完全に NO_3^- に変換される。そこで、0.02~0.07 mM の O_3 水溶液に 1.0 mM の標準 NaNO_2 溶液を滴下し、 O_3 と NO_2^- の減少量と NO_3^- の増加量が一致するよう O_3 の吸光係数を調整すると、上記の吸光係数の値で矛盾のない結果が得られた。

3. 考 察

PAW 中には NO_3^- が主要イオンとして存在しており、その濃度で pH が支配されるため、亜硝酸成分(NO_2^- , HNO_2)の定量測定には留意を要することがわかった。また、 O_3 は NO_2^- と速やかに反応し、 NO_3^- リッチの組成を促進する。

- 1) J.-S. Oh *et al*, J. Phys. D **49**, 304005 (2018).
- 2) K. Tachibana *et al*, J. Phys. D **52**, 385202 (2019).
- 3) C. von Sonntag and U. von Gunten, *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London, (2012).