

オゾン/過酸化水素促進酸化によって生成された HO ラジカルの蓚酸分解

Oxalic Acid Decomposition of Hydroxyl Radicals Generated by O₃/H₂O₂ Advanced Oxidation Process

陳 奕辰*、陳冰子*、濱崎竜英*、水野忠雄**

*：大阪産業大学，**：摂南大学

論文要旨

オゾン/過酸化水素促進酸化による蓚酸の分解と pH の関係について再確認するとともに、HO ラジカルスカベンジャーである *t*-BuOH を用いて、利用可能な HO ラジカル量を抑制することで、HO ラジカルによる蓚酸の分解を確認した。その結果、蓚酸はオゾン/過酸化水素促進酸化によって pH3 や pH7 で分解が進行し、その分解は HO ラジカルが大きな役割を果たしていることがわかった。また、今回の条件下であれば、*t*-BuOH が 0.1 mM 以上で、蓚酸の分解が抑制されるもわかった。

キーワード：促進酸化、過酸化水素

1. はじめに

蓚酸は試水が酸性であると主に蓚酸水素イオンとして存在し、中性やアルカリ性であるとほとんどが蓚酸イオンとして存在しているとされる。これまでの研究¹⁾で、試水を pH3 と pH7 に調製して蓚酸の分解を比較したが、pH3 の場合の蓚酸分解量が大きいことを確認している。また過去の報告²⁾では、蓚酸水素イオンではほぼオゾンによって分解し、蓚酸イオンでは HO ラジカルによって分解していると推定されている。そこで本研究では、HO ラジカルスカベンジャーである *t*-ブチルアルコールを用い、HO ラジカルによる蓚酸の分解を確認するために、はじめに pH の違いによる蓚酸の分解を確認した上で、pH7 での *t*-BuOH 添加量の違いによる実験をおこない、最後に *t*-BuOH を添加した上で、pH の違いによる蓚酸の分解を確認した。

2. 実験方法

2. 1 実験装置

本研究で使用した実験装置は、前報³⁾と同じ半回分式の実験装置を用いた。PSA 式オゾン発生器 (SGA-01A-PSA4、住友精密工業株式会社製) により発生するオゾンガス濃度を 50 mg/L に調製し、流量計 (RK-1350V、コフロック株式会社製) により流量を 0.5 L/min に調製した。オゾンガス濃度は実験開始前による素滴定法⁴⁾によって測定するとともに、反応器排出側にオゾンガスモニター(制御部：EG/EL-600、検出部：G6SHB-T、荏原実業株式会社製)を設置して連続して測定した。オゾン発生器と反応器の間には、逆流防止、窒素酸化物除去と水分トラップのためのガス洗浄瓶 3 本を設置し、これらを経由してガス洗浄瓶を加工した反応器にオゾンガスを送気している。反応器は、1.0 L (内径 8 cm、有効水深 20 cm) のガラス製の容器であり、底部に孔径 100~200 μm の散気板を有し、オゾンガスを 1.0 L の試水に連続的に送入する仕組みとなっている。反応器には、採水用のコックを下部側面に設けている。本研究では、溶存オゾン、過酸化水素及び蓚酸の濃度を行った。また、過酸化水素は連続で添加するため、定量ポンプ (MP-1000、東京理化学器械株式会社製) を用いて過酸化水素濃度を 1.0×10^3 mg/L とした原液を連続で 1.0 mL/min で添加できるようにし、連続添加

速度を 1.0 mg/L/min とした。

2. 2 実験条件

試水は全ての実験で蓚酸ナトリウムを純水に溶かして 4.0 mmol/L とした。なお、過酸化水素は三菱ガス化学株式会社製の過酸化水素（35%）を用いた。

(1) 実験 1 (pH の違いによる蓚酸の分解)

試水にりん酸緩衝液を 40 mmol P/L 添加し、pH3.0、7.0 および 11.0 に調製した後に実験を行った。実験時間を 60 分とした。

(2) 実験 2 (*t*-ブチルアルコールの濃度の違いによる蓚酸の分解)

試水にりん酸緩衝液をあらかじめ 40 mmol P/L 添加した後 pH を 7.0 に調製し、HO ラジカルスカベンジャーとして *t*-ブチルアルコール（富士フィルム和光純薬製、以下「*t*-BuOH」とする。）を 0.1×10^{-3} mmol/L から 8.0 mmol/L までの違う濃度で添加して実験を行った。実験時間を 60 分とした。

(3) 実験 3 (*t*-BuOH を入れた場合の pH の違いによる蓚酸の分解)

試水にりん酸緩衝液をあらかじめ 40 mmol P/L 添加した後、pH3.0、7.0 および 11.0 に調製した後、*t*-BuOH を蓚酸と同じ 4.0 mmol/L 添加して実験をおこなった。実験時間は 60 分とした。

2. 3 測定方法

溶存オゾン濃度は採水後直ちにインジゴ吸光光度法⁴⁾で、また、採水後直ちに窒素ガスパージを行った試料について過酸化水素濃度は DMP 法⁵⁾で測定した。本研究では蓚酸濃度をイオンクロマトグラフィー（DIONEX ICS-5000、Thermo Scientific 製）で測定した。採水した試料全てについて、pH 計（堀場製作所製）で pH と水温を測定した。

3. 実験結果と考察

3. 1 実験 1 (pH の違いによる蓚酸の分解)

実験 1 における蓚酸濃度の変化を図-1 に示す。pH3 および pH7 では、徐々に蓚酸が分解し、pH3 は 60 分後で 9 割余り、pH7 で 8 割余り分解した。一方 pH11 では、60 分後で 4 割強の分解に止まった。pH3 や pH7 ではオゾンや HO ラジカルで分解が進行するが、pH11 ではオゾンや過酸化水素が蓚酸の分解に関わらず消費したと考えられる。

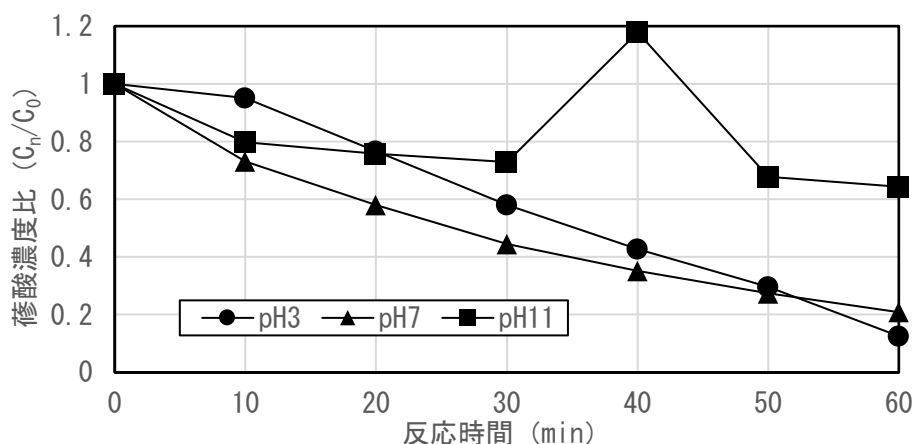


図-1 pH の違いによる蓚酸濃度変化

3. 2 実験2 (*t*-BuOH 濃度の違いによる蓚酸の分解)

実験2ではH₂O₂ラジカルの役割を阻害する *t*-BuOH について、0 mM から 8.0 mM までの 11 段階に濃度を変えて実験をおこなった。pH は 7 に統一している。*t*-BuOH が 0 から 0.01 mM までは蓚酸の分解は進行するが、0.1 mM 以上では幾分は分解するものの、蓚酸の分解が抑制されているのがわかる。pH7 ではオゾンと過酸化水素の存在により H₂O₂ ラジカルが生成され、蓚酸の分解に寄与するが、*t*-BuOH により H₂O₂ ラジカルの役割を阻害していることから、pH7 における H₂O₂ ラジカルの存在を確認することができた。

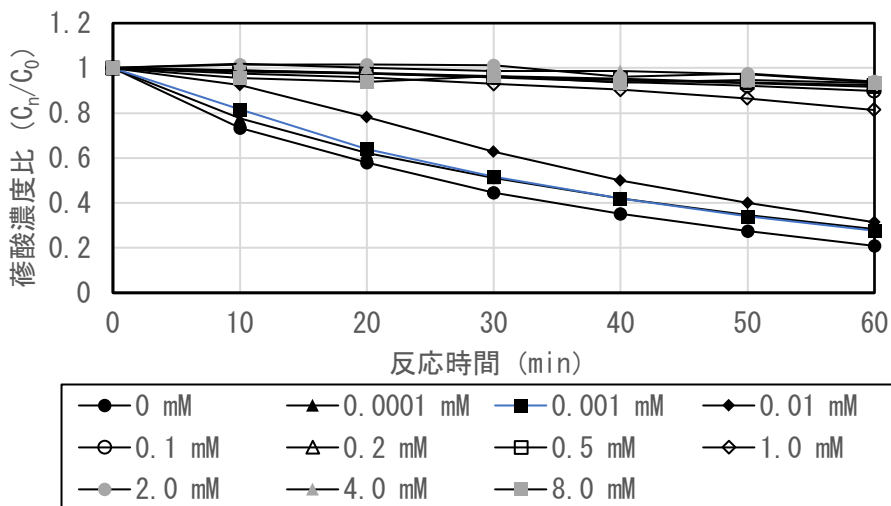


図-2 *t*-BuOH 添加量の違いによる蓚酸濃度変化

3. 3 実験3 (*t*-BuOH を入れた場合の pH の違いによる蓚酸の分解)

実験3における蓚酸濃度の変化を図-3 に示す。ここでは *t*-BuOH 4.0 mM を実験前に入れている。*t*-BuOH の存在下では、蓚酸の分解がほとんど進行しない結果となった。pH7 では実験2で用いたデータを採用している。実験1では pH3 や pH7 で蓚酸の分解を確認したが、*t*-BuOH を添加すると分解が進行しないことがわかった。

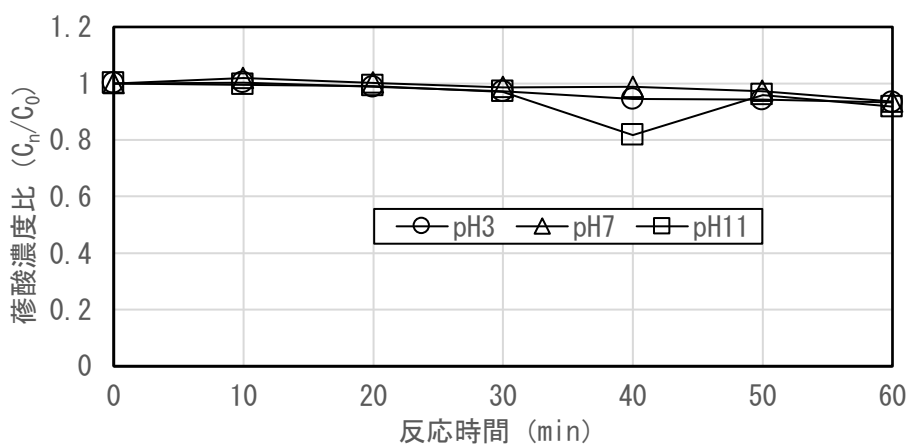


図-3 pH の違いによる蓚酸濃度変化 (*t*-BuOH 4 mM 添加)

3. 4 実験1および実験3の過酸化水素消費について

実験1と実験3における過酸化水素の消費を図-4に示す。*t*-BuOHを4 mM入れたpH7では、実験開始から過酸化水素濃度が25 mg/Lまで上昇した。また、pH3においても開始50分まで高い上昇はみられなかったが、60分ではpH7と同等まで上昇した。過酸化水素消費量は60分間で、*t*-BuOHを入れていないpH3で54 mg、pH7でも54 mg、pH11で62 mg、*t*-BuOHを入れたpH3で32 mg、pH7で28 mg、pH11で52 mgであり、H₂O₂ラジカルが生成されるか、pHが11であれば多く消費されるが、H₂O₂ラジカルの生成が抑制されれば消費も抑制される結果となった。

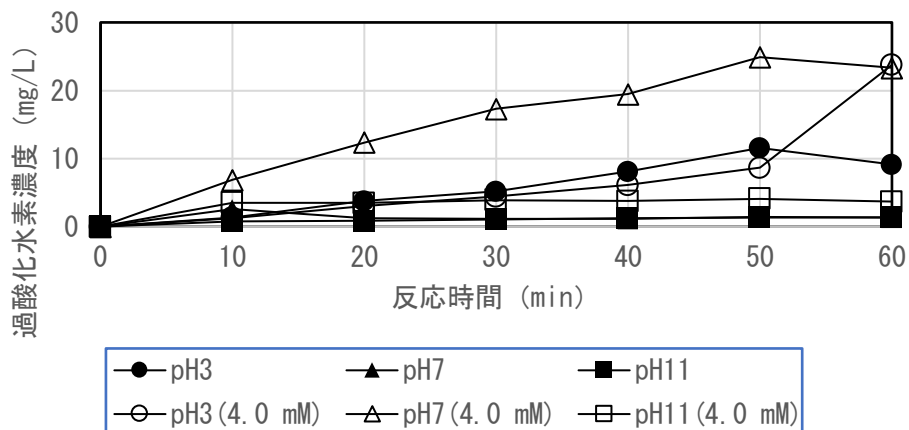


図-4 実験1および実験3における過酸化水素濃度の変化

4. まとめ

これまでの研究も含めて整理すると次のとおりである。

- ・ 蓚酸はオゾン/過酸化水素促進酸化によって pH3 や pH7 で分解が進行する。
- ・ その分解は H₂O₂ラジカルが大きな役割を果たしている。
- ・ 本実験の条件下であれば、*t*-BuOH が 0.1 mM 以上で、蓚酸の分解が抑制される。

参考文献

- 1) 濱崎竜英、徐傑、陳允麒、水野忠雄、津野洋：オゾン/過酸化水素促進酸化法によるシュウ酸の分解、環境技術、46巻8号、430-440 (2017)
- 2) 水野忠雄、ジョケツ、ソウセイ、津野洋：オゾン/過酸化水素処理における酢酸およびシュウ酸の分解に関する考察、特定非営利活動法人日本オゾン協会第24回年次研究講演会講演集、107-110 (2015)
- 3) 濱崎竜英、陳冰子、Nanthapong Chantaraprachoom、水野忠雄：オゾン/過酸化水素促進酸化による蓚酸分解の pH の影響、特定非営利活動法人日本オゾン協会第31回年次研究講演会講演集、61-64 (2022)
- 4) 特定非営利活動法人日本オゾン協会：オゾン濃度測定方法-改訂版 (2016)
- 5) Baga, A. N., Johnson, G. R. A., Nazhat, N. B. and Saadalla-Nazhat, R. A.: A simple spectrophotometric determination of hydrogen peroxide at low concentrations in aqueous solution. Anal. Chim. Acta, 204, 349-353 (1998)