

ラジカルモニタ (ESR) によるラジカルの測定

キーワード : OH (ヒドロキシル) ラジカル、ラジカルモニタ (ESR) 促進酸化処理、超音波、光触媒

概要

ラジカルモニタとは ESR(Electron Spin Resonance : 電子スピン共鳴)装置のことで、水中に存在する OH ラジカル等の活性種を直接、同定および定量することができます。ここでは装置について解説するとともに、測定例として超音波照射場および光触媒から発生する水中の OH ラジカル量を評価しましたので紹介します。

OH ラジカル等の活性種について

排水処理では生物処理や凝集沈殿など従来から用いられてきた処理方法とともに、難分解性汚染物質に対してはオゾン・紫外線・過酸化水素・超音波・光触媒等を併用する促進酸化処理(AOP)が注目されています。促進酸化処理とは非常に強い酸化力を有する OH ラジカル等の活性種によって酸化処理する方法です。また、超音波照射場では微小な泡(キャビティ)の生成・成長・崩壊からなるキャビテーション現象によって、水は熱分解されて OH ラジカルが発生するため環境保全技術への超音波利用に関する研究が進められています。さらに光触媒は抗菌・防汚・浄化など様々な分野で用いられており光触媒反応には OH ラジカルが重要な働きをしていると考えられています。これらのことから OH ラジカルの評価は反応メカニズムの解明や処理条件の最適化等において非常に重要であるとともに、排水処理や材料の表面改質および劣化評価など多方面への応用が可能です。

ラジカルモニタ(ESR)

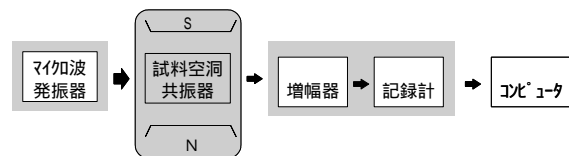
図 1 にラジカルモニタ(日本電子(株)製 JES - FR30)の概観図を、図 2 に概略を示します。OH ラジカルのような不対電子を含む溶液試料(約 0.13ml)を磁場中において、不対電

子のスピン遷移に伴うマイクロ波(9.4GHz)の吸収による共鳴現象を観察することによって、直接的にラジカルの同定や定量を行うことができる装置であり、生化学や医学の分野で多く用いられています。

OH ラジカルの寿命は非常に短いため、図 3 に示すようにスピントラップ剤として DMPO(5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide)を添加して比較的安定なラジカルである DMPO 付加物にして測定します。

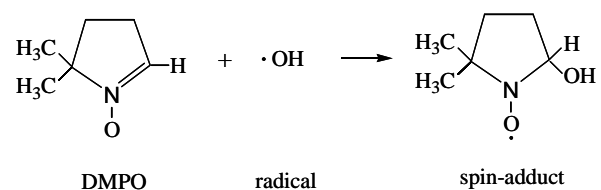


図1.ラジカルモニタ



マイクロ波エット 電磁石 分光計

図2.ラジカルモニタ(ESR)概略図



DMPO : 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide

図3.スピントラップ法

測定例：超音波照射場

超音波照射場における OH ラジカルの測定例を示します。超音波照射は定在波を発生する Kaijo 製のチタン酸バリウム製振動子(周波数 200kHz、出力 200W)を用いて 20 の水浴中で行いました。DMPO(濃度 25mM)を添加した超純水 30ml を底が平面で直径 55mm の円筒形ガラス製容器に入れ、空気雰囲気下で超音波を照射した後、ラジカルモニターで OH ラジカルを測定しました。その結果を図 4 に示します。チャートの両端にあるピークは基準となる Mn マーカ(MnO)のピークであり、その内側に超音波を照射することにより発生した OH ラジカルの DMPO 付加物を示すピーク(ピーク高さ 1:2:2:1)が確認できました。また照射時間が長くなるに従い OH ラジカルの発生量は増加しました。標準物質として TEMPOL (4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl piperidine-1-oxyl)を用いて OH ラジカルを定量した結果、最大値は超音波を 10 分間照射した時の 4.63 μ M でした。

20 分間超音波を照射した場合には OH ラジカル量は減少しましたが、その要因として OH ラジカルの DMPO 付加物の自己分解および超音波による分解等が考えられます。

また、通常の超音波洗浄器(Kaijo 製、周波数 38kHz、出力 400W)においても、超音波照射容器を検討することにより OH ラジカルの測定が可能となりました。

測定例：光触媒

光触媒としてフィチン酸銀錯体を用いて、OH ラジカルを測定した結果を図 5 に示します。DMPO を添加したフィチン酸銀錯体分散液にブラックライト(出力 10W、最大波長 352nm)を 5 分間照射した後、OH ラジカルを測定しました。OH ラジカルの DMPO 付加物のピークが認められており OH ラジカルの存在が確認できました。

おわりに

スピントラップ剤として DMPO を用いた水溶液中における OH ラジカルの測定例を示しましたが、スピントラップ剤を変えるなど測定条件を検討することによって、スーパーオキシドアニオンやアルキルラジカル、一酸化窒素等

も測定可能です。

今後は ESR 等を用いたラジカルの評価を更に検討するとともに、ESR および OH ラジカルのような活性種を排水処理や材料の表面改質および劣化評価など多方面へ応用することを検討していきたいと考えています。

超音波照射時間

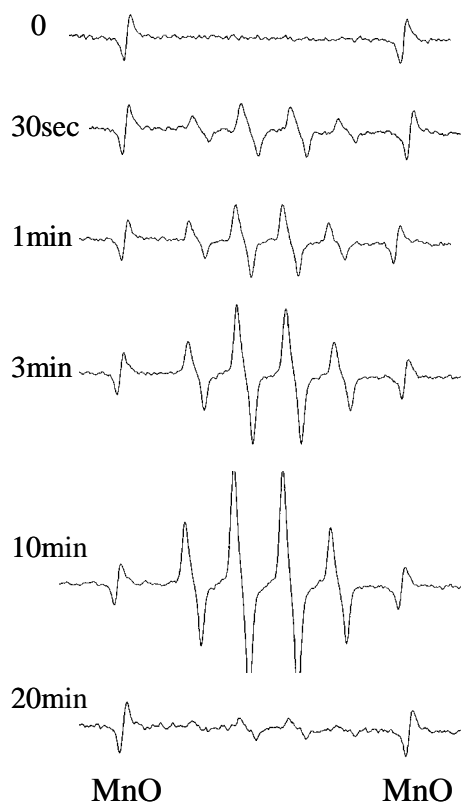


図4. OHラジカルの測定結果
(超音波照射場)

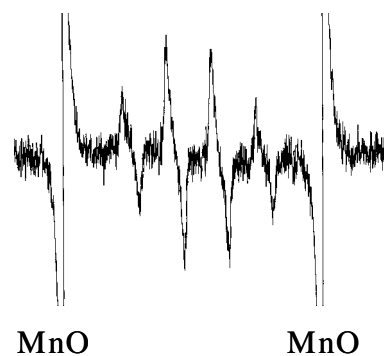


図5. OHラジカルの測定結果
フィチン酸銀錯体