

大気圧プラズマジェット照射された蒸留水中に生じる 過酸化水素・硝酸イオン・亜硝酸イオンの各濃度の 照射距離依存性：HPLC 解析

内田 雅人^{*1} 三上 一行^{*2} 磯村 雅夫^{*3} 桑畑 周司^{*4}

Irradiation Distance Dependences of Concentrations of Hydrogen Peroxide, Nitrate Ions, and Nitrite Ions Generated in Distilled Water Irradiated with Atmospheric-Pressure Plasma Jet: HPLC Analysis

by

Masato UCHIDA^{*1}, Ikko MIKAMI^{*2}, Masao ISOMURA^{*3}, and Hiroshi KUWAHATA^{*4}
(Received on Sep. 30, 2015 and accepted on Nov. 12, 2015)

Abstract

When distilled water is irradiated with an atmospheric-pressure argon (Ar) plasma jet, hydrogen peroxide (H_2O_2), nitric acid (HNO_3), and nitrous acid (HNO_2) are generated in the distilled water. In this study, high-performance liquid chromatography (HPLC) analysis was performed to determine the dependences of the concentrations of H_2O_2 , nitrate ions (NO_3^-), and nitrite ions (NO_2^-) on the irradiation distance. An Ar plasma jet was generated with an applied voltage of 10 kV and an Ar gas flow rate of 10 L/min, and distilled water was irradiated with this plasma jet for 1 min. As a result, H_2O_2 was generated for irradiation distances in the range of 0–30 mm, at which the plasma jet reached the distilled water. Its concentration became maximum at 10 mm. In contrast, slight amounts of NO_3^- and NO_2^- were generated even for irradiation distances in the range of 30–50 mm, at which the plasma jet did not reach the distilled water. These results indicate that H_2O_2 was generated on the surface of the distilled water whereas HNO_3 and HNO_2 were generated in air.

Keywords: Atmospheric-pressure plasma, Hydrogen peroxide, Nitrate ion, Nitrite ion, HPLC

1. はじめに

水上での放電やプラズマを用いて廃水中の有害有機化合物を分解する研究が行われている。水上でのパルス放電を用いたフェノール^{1,2)}の分解、有機染料のインジゴカルミン³⁾やメチレンブルー⁴⁾の分解、難分解性有機物のモデル物質としての酢酸⁵⁾の分解、水上での大気圧プラズマを用いたメチレンブルー^{6,7)}の分解などが報告されている。これらの有機物の分解には、放電やプラズマ中の電子が水 (H_2O) 分子に衝突し、 H_2O 分子の解離により発生する水酸 (OH) ラジカルが寄与していると考えられている^{8,9)}。OH ラジカルは活性酸素種であり、強い酸化力を持っている^{10,11)}。

我々は以前に、大気圧アルゴン (Ar) プラズマジェットを用いた水溶液中のメチレンブルーの分解を報告した

¹²⁾。その研究の中で、Ar プラズマジェットを蒸留水に照射すると、蒸留水中に過酸化水素 (H_2O_2) が発生すること、その濃度はプラズマ照射時間の増加に伴い比例的に増加することを蛍光検出フローインジェクション分析 (FIA) を用いて明らかにした¹³⁾。吸光度スペクトル測定の結果から蒸留水上での気層沿面放電により蒸留水中に H_2O_2 が生じていることを、見市は報告している³⁾。また Oehmigenらは蒸留水上での誘電体バリア放電により蒸留水中に H_2O_2 が生じること、その濃度は照射時間の増加に伴い増加したことを報告している¹⁴⁾。彼らの報告は、我々の結果を支持するものである。

次に我々は銅カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光度法による FIA を用いて、Ar プラズマジェットを蒸留水に照射すると、蒸留水中に硝酸 (HNO_3)、亜硝酸 (HNO_2) が発生すること、水中では HNO_3 は水素イオン (H^+) と硝酸イオン (NO_3^-) にイオン化しており、 HNO_2 は H^+ と亜硝酸イオン (NO_2^-) にイオン化していること、 NO_3^- 濃度はプラズマ照射時間の増加に伴い比例的に増加するが NO_2^- 濃度はほとんど変化しないことを明らかにした

*1 工学研究科電気電子システム工学専攻修士課程

*2 理学部化学科准教授

*3 工学部電気電子工学科教授

*4 工学部電気電子工学科専任講師

¹⁵⁾ 渡辺は純水への無声放電により純水中に生成される負イオンの濃度をイオンクロマトグラフィーを用いて測定し、放電後の蒸留水中に NO_3^- は存在するが NO_2^- はほとんど存在しないこと、 NO_3^- 濃度は放電時間に対して直線的に増加したことを報告している¹⁶⁾。また Huang らはイオンクロマトグラフィーの結果から、純水への誘電体バリア放電により純水中に NO_3^- が発生し、放電時間の増加に伴い NO_3^- 濃度が増加することを報告している⁷⁾。Ikawa らは、蒸留水への大気圧ヘリウムプラズマジェット照射を行い、蒸留水中に NO_3^- と NO_2^- が発生し、プラズマ照射時間の増加に伴い $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 濃度が比例的に増加することをイオンクロマトグラフィーの結果から報告している¹⁷⁾。これらの報告も、我々の結果を支持している。

さらに我々は高速液体クロマトグラフィー (high-performance liquid chromatography, HPLC) を用いると、 H_2O_2 、 NO_3^- 、 NO_2^- の各濃度の検出が同時に可能であることを示し、 H_2O_2 濃度と NO_3^- 濃度はプラズマ照射時間の増加に伴い比例的に増加するが NO_2^- 濃度はほとんど変化しないことを確認した¹⁸⁾。

上記の我々の実験は、照射距離一定の条件で行われており、照射距離による H_2O_2 、 NO_3^- 、 NO_2^- の各濃度の変化は調べられてはいなかった。そこで本研究では、照射距離を変化させながら HPLC 測定を行い、照射距離による H_2O_2 、 NO_3^- 、 NO_2^- の各濃度の変化を求めた。プラズマジェット照射に伴い発生する H_2O_2 も活性酸素種であり^{10, 11)}、水中の有機化合物の分解に寄与することが期待される。 H_2O_2 濃度を増加させることは OH ラジカルの濃度を増加させることになり、 H_2O_2 濃度が増加すれば、有機化合物の分解の効率を高めることが期待される。本研究の目的は、 H_2O_2 濃度が最大になる照射距離を見出すことである。

2. 実験

Fig. 1 に実験装置の概略図を示す。プラズマジェット発生装置は、誘電体の石英管 (長さ 50 mm, 内径 6 mm, 外径 8 mm) に放電電極の銅管 (内径 4 mm, 外径 6 mm) を挿入し、石英管の外側に接地電極の銅箔 (厚さ 0.05 mm, 幅 10 mm) を巻いた構造である¹⁹⁾。交流高電圧を印加することで、電極間の石英管内部に誘電体バリア放電を生成し、流入した Ar ガスをプラズマ化し、そのプラズマが大気中にジェット状に噴出する。Ar プラズマジェットを, Logy 製高電圧電源 LHV-10AC を用いて周波数 10 kHz, 印加電圧 10 kV, Ar ガス流量 10 L/分間で発生させた。この条件では、プラズマジェットは石英管先端から空気中に約 30 mm 伸長する²⁰⁾。このプラズマジェットを、直径 60 mm のガラス製シャーレ内の和光純薬製の蒸留水 10 mL に 1 分間照射した。照射距離 (石英管の先端から蒸留水までの距離) を、0~50 mm まで変化させた。電圧と電流の値は、Tektronix 製デジタルオシロスコープ TDS1001B, 高電圧プローブ P6015A, 電流プローブ A621 を用いて測定された。ガス流量の調整には、Kofloc 製ガス流量計 RK-1250 を用いた。

HPLC 測定には、日本分光製ポンプ PU-2080 Plus と UV 検出器 UV-2075 Plus, YMC 製カラム Hydrosphere C18 を

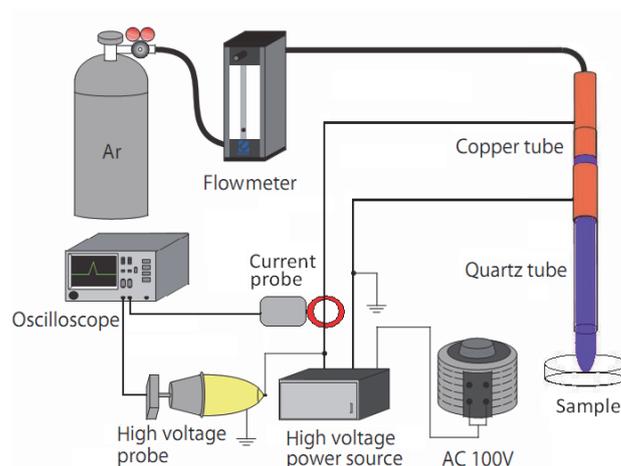


Fig. 1 Schematic of experimental setup.



Fig. 2 Plasma jet irradiated onto distilled water.

用いた。移動相に 0.05 %リン酸水溶液を用い、流量 1.0 mL/分間で行った。検出部の紫外光の波長は 210 nm で行った。測定に用いた試料の量は、20 μL であった。

発光スペクトル測定には、Ocean Optics 製ファイバマルチチャンネル分光器 QE65000 を用いた。ファイバ先端の受光部を、プラズマジェットが蒸留水にあたっている部分に向けた。

3. 結果および考察

Fig. 2 に蒸留水への Ar プラズマジェット照射の様子を示す。プラズマジェット中にストリーマ放電が発生し、それが蒸留水表面まで達しているように見える。従ってプラズマジェット中の電子は蒸留水の表面まで達していると考えられる。

Fig. 3 に各照射距離でのプラズマジェット照射の写真を示す。Fig. 3-(1) に示すように照射距離 0 mm では石英管から噴出するプラズマの風圧により水面が窪んでおり、そこにプラズマがあたっていた。従ってこの場合でもプラズマは空気と相互作用していると考えられる。Fig. 3-(2)~(7) に示すように照射距離が 5~30 mm でもプラズ

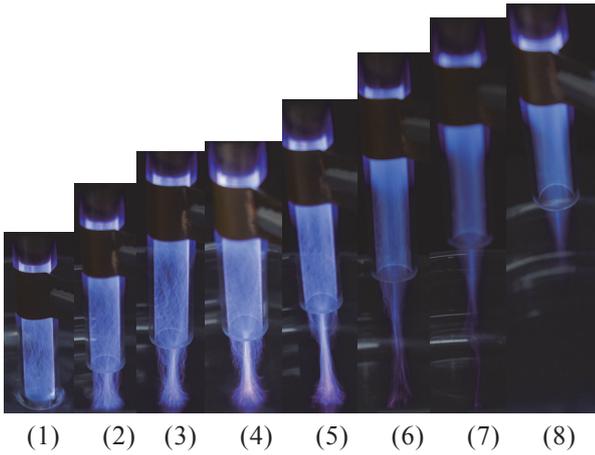


Fig. 3 Plasma jet irradiated onto distilled water:
 (1) irradiation distance 0 mm, (2) 5 mm, (3) 10 mm, (4) 15 mm, (5) 20 mm, (6) 25 mm, (7) 30 mm, and (8) 40 mm.

マは蒸留水にあっていた。但し照射距離によりプラズマの様子が異なっていることがわかった。Fig. 3-(8)に示すように照射距離 40 mm ではプラズマは蒸留水にあっていなかった。これらの結果から、プラズマの蒸留水へのあたり方には、照射距離依存性があることがわかった。

Fig. 4 にプラズマジェット照射された蒸留水の HPLC クロマトグラムを示す。Fig. 4-(1)に示すように照射距離 10 mm では、3.3 分、5.6 分、8.1 分にピークが観測された。これらのピークはそれぞれ H_2O_2 、 NO_2^- 、 NO_3^- によるものと我々の以前の実験により同定されている¹⁸⁾。この結果から、プラズマジェット照射された蒸留水中には、 H_2O_2 、 HNO_2 、 HNO_3 が発生していることが確認された。Fig. 4-(2)に示すように照射距離 30 mm でも同様に三つのピークが見られたが、 H_2O_2 ピーク強度が NO_3^- ピーク強度に比べ極めて低かった。この結果は、照射距離 30 mm では H_2O_2 の発生が極めて少ないことを示している。Fig. 4-(3)に示すように照射距離 50 mm では、 H_2O_2 ピークは極めて小さく、 NO_2^- ピークと NO_3^- ピークのみが見られた。この結果は、照射距離 50 mm では H_2O_2 はほとんど検出されないレベルに下がり、 NO_2^- と NO_3^- が発生していることを示している。

Fig. 5 に各濃度のプラズマ照射距離依存性を示す。 H_2O_2 濃度は、照射距離 0 mm では 6.2 mg/L、照射距離 10 mm で 7.4 mg/L と最大になり、照射距離 40 mm 以上では 0 mg/L であった。 NO_2^- 濃度は、照射距離 0 mm では 0.47 mg/L、照射距離 15 mm で 1.0 mg/L と最大になり、照射距離 40 mm でも 0.07 mg/L であった。 NO_3^- 濃度は、照射距離 0 mm では 0.86 mg/L、照射距離 15 mm で 2.1 mg/L と最大になり、照射距離 50 mm でも 0.27 mg/L であった。 H_2O_2 はプラズマが蒸留水にあたり始める照射距離 30 mm 以下でしか発生しないが、 NO_3^- と NO_2^- はプラズマが蒸留水にあたらぬ照射距離 30~50 mm でもわずかに発生していることが

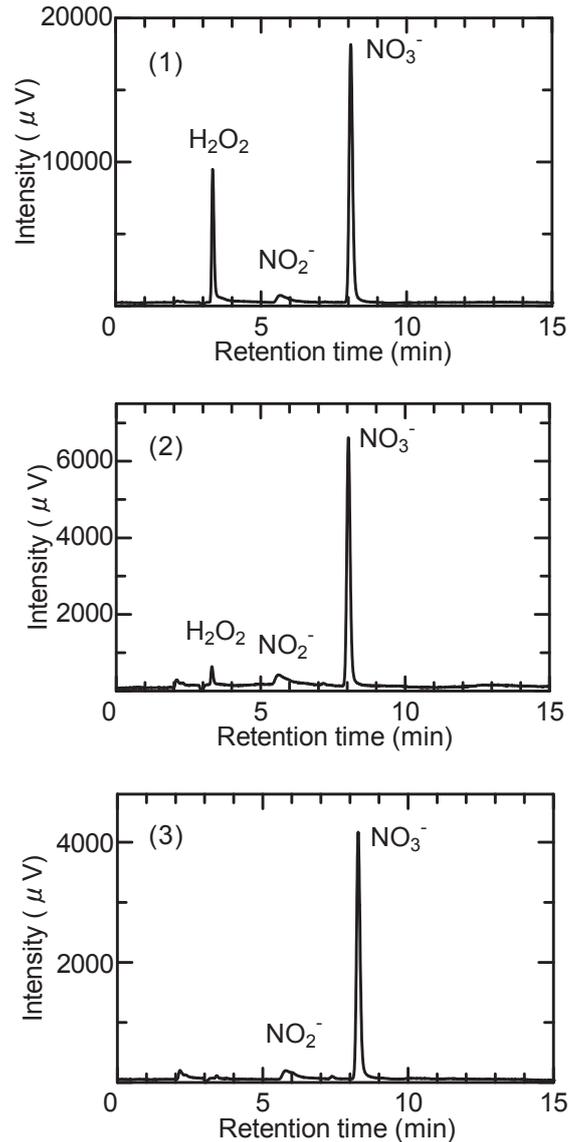


Fig. 4 Chromatograms of distilled water irradiated with plasma jet: (1) irradiation distance 10 mm, (2) 30 mm, and (3) 50 mm.

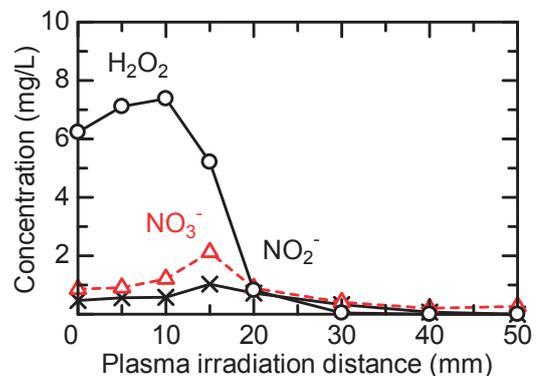


Fig. 5 Dependences of H_2O_2 、 NO_3^- 、 NO_2^- concentrations in distilled water on plasma irradiation distance.

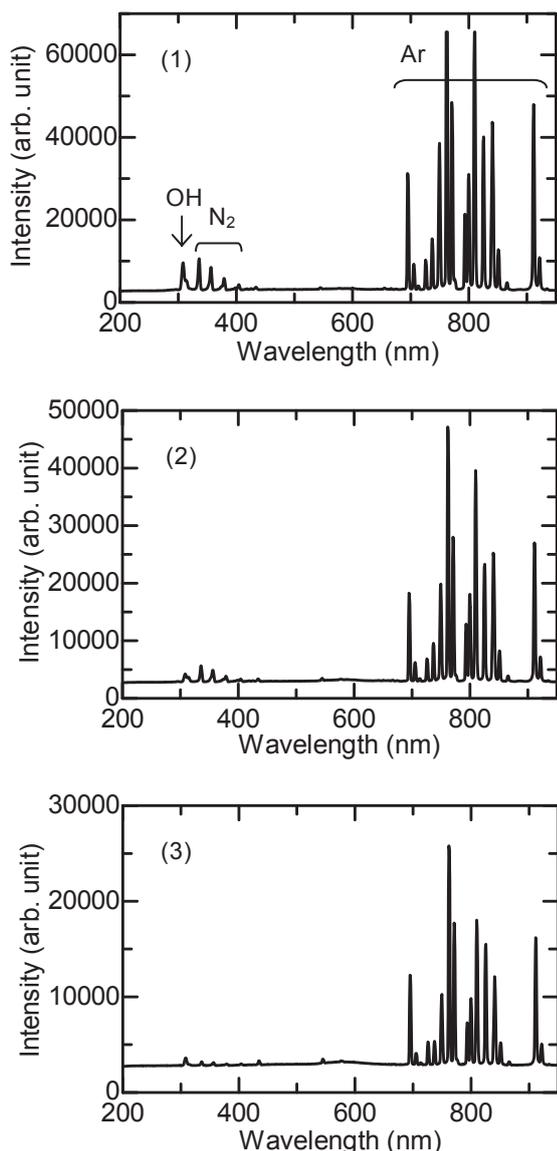


Fig. 6 Emission spectra of plasma jet: (1) Irradiation distance 10 mm, (2) 20 mm, and (3) 30 mm.

わかった。従って、 H_2O_2 は蒸留水表面でのみ発生し、 HNO_3 と HNO_2 の元になる窒素(N)ラジカルや酸素(O)ラジカルなど¹⁵⁾は、空气中で発生していることが示された。また、各濃度の最大値は、 H_2O_2 は照射距離 10 mm で、 NO_3^- と NO_2^- は照射距離 15 mm で得られており、異なることがわかった。照射距離が 10 mm 以下ではこれら全ての濃度が減少したが、この原因は現在のところ不明である。

Fig. 6 に蒸留水表面付近でのプラズマジェットの発光スペクトルを示す。Fig. 6-(1) に示すように照射距離 10 mm では、波長 300~400 nm と 700 ~950 nm に輝線スペクトル帯が観測された。300~400 nm の輝線スペクトル帯中の 309 nm 以外のピークは、 N_2 分子の励起準位 2nd positive system の発光である²¹⁾。この発光は、空气中の N_2 分子にプラズマ中の電子が衝突し N_2 分子の電子にエネルギーを与え、励起された電子が基底状態へ遷移す

るときに生じる。700~950 nm の輝線スペクトル帯は、励起 Ar 原子の発光である²²⁻²⁴⁾。この発光は、Ar ガス中の Ar 原子にプラズマ中の電子が衝突し、Ar 原子にエネルギーを与え、励起された電子が基底状態へ遷移するときに生じる。309 nm のピークは、OH ラジカルの発光であることが知られている^{25, 26)}。この発光は、蒸留水表面の H_2O 分子にプラズマ中の電子が衝突し、 H_2O 分子が解離して空気中に出てきた OH ラジカルによるものと考えられる。この結果から、照射距離 10 mm では、プラズマがあたっている蒸留水表面には、OH ラジカル、励起 N_2 分子、励起 Ar 原子などが存在していると考えられる。これは、プラズマが蒸留水表面で H_2O 分子や空气中の N_2 分子と相互作用していることの証拠であり、蒸留水中に H_2O_2 、 HNO_3 、 HNO_2 を発生させていることを裏付けるものである。Fig. 6-(2) と (3) に示すように照射距離が増加してもこれらのピークが見られたが、全体の発光強度は減少し、特に 300 ~400 nm の輝線スペクトル帯の強度が大きく減少した。この 300~400 nm の輝線スペクトル帯の発光強度の減少は、Fig. 5 中で見られた照射距離 10 mm, 20 mm, 30 mm での H_2O_2 濃度、 NO_3^- 濃度、 NO_2^- 濃度の減少と良く一致している。従って、蒸留水中での H_2O_2 、 HNO_3 、 HNO_2 の発生は、プラズマ中の電子と蒸留水表面での H_2O 分子や空气中の N_2 分子や O_2 分子との相互作用の強さに依存し、それは照射距離により変化すると考えられる。

4. 結論

空气中で大気圧 Ar プラズマジェットが蒸留水へ照射され、蒸留水中に発生する H_2O_2 、 NO_3^- 、 NO_2^- の各濃度の照射距離依存性が HPLC を用いて調べられた。

- 印加電圧 10 kV, Ar ガス流量 10 L/分間で発生させた Ar プラズマジェットを蒸留水へ照射すると、照射距離が 30 mm 以下でプラズマが蒸留水へあたり、それ以上の距離ではあたらないことがわかった。
- H_2O_2 はプラズマが蒸留水にあたり始める照射距離 30 mm 以下でしか発生せず、 NO_3^- と NO_2^- はプラズマが蒸留水にあたらない照射距離 30~50 mm でもわずかに発生していることがわかった。
- 蒸留水への 1 分間の Ar プラズマジェット照射により、 H_2O_2 は照射距離 10 mm で最大濃度 7.4 mg/L であり、 NO_3^- と NO_2^- は照射距離 15 mm でそれぞれ最大濃度 2.1 mg/L と 1.0 mg/L であることがわかった。
- Ar プラズマジェットを用いた水中の有機化合物の分解に最適な照射距離は、 H_2O_2 濃度が最大となる 10 mm であることが示唆された。

今後は、Ar プラズマジェットを用いた水溶液中のメチレンブルーの分解において照射距離依存性実験を行い、照射距離 10 mm でメチレンブルーの分解が最大となるかを検証していきたい。

謝 辞

本研究において、ご協力頂きました東海大学工学部電気電子工学科の大山龍一郎教授に感謝致します。

参考文献

- 1) W. F. L. M. Hoeben, E. M. van Veldhuizen, W. R. Rutgers, and G. M. W. Kroesen: Gas Phase Corona Discharges for Oxidation of Phenol in an Aqueous Solution, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 32, L133-L137 (1999).
- 2) T. Kuroki, K. Yoshida, H. Watanabe, M. Okubo, and T. Yamamoto: Decomposition of Trace Phenol in Solution Using Gas-Liquid Interface Discharge, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, pp. 4296-4300 (2006).
- 3) 見市知昭: 気層沿面放電を用いたインジゴカルミン水溶液の脱色処理, *電学論 A*, Vol. 126, No. 8, pp. 851-856 (2006).
- 4) 生駒晋, 佐藤孝紀, 伊藤秀範: 大気圧パルス放電によるメチレンブルー分解, *電学論 A*, Vol. 129, No. 4, pp. 237-244 (2009).
- 5) 見市知昭, 藤本崇史, 武田卓紀: 水上パルス放電プラズマによる水中難分解性物質の分解, *電学論 A*, Vol. 131, No. 10, pp. 853-859 (2011).
- 6) K. Kitano, H. Aoki, and S. Hamaguchi: Radio-Frequency-Driven Atmospheric-Pressure Plasmas in Contact with Liquid Water, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, pp. 8294-8297 (2006).
- 7) F. Huang, L. Chen, H. Wang, and Z. Yan: Analysis of the Degradation Mechanism of Methylene Blue by Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge Plasma, *Chem. Eng. J.*, 162, pp. 250-256 (2010).
- 8) B. Sun, M. Sato and J. S. Clements: Use of a Pulsed High-Voltage Discharge for Removal of Organic Compounds in Aqueous Solution, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 32, pp. 1908- (1999).
- 9) M. A. Malik, A. Ghaffar, and S. A. Malik: Water Purification by Electrical Discharges, *Plasma Source Sci. Technol.*, 10, pp. 82-91 (2001).
- 10) W. M. Latimer: The Oxidation States of The Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions, 2nd. Ed., Prentice-Hall, pp. 48 (1952).
- 11) T. Ishijima, H. Hotta, H. Sugai, and M. Sato: Multibubble Plasma Production and Solvent Decomposition in Water by Slot-Excited Microwave Discharge, *Appl. Phys. Lett.*, 91, pp. 121501-1-121501-3 (2007).
- 12) H. Kuwahata, K. Kimura, and R. Ohyama: Decolorization of Methylene Blue Aqueous Solution by Atmospheric-Pressure Plasma Jet, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 8, pp. 381-383 (2010).
- 13) H. Kuwahata and I. Mikami: Generation of H₂O₂ in Distilled Water Irradiated with Atmospheric-Pressure Plasma Jet, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 11, pp. 113-115 (2013).
- 14) K. Oehmigen, M. Hahnel, R. Brandenburg, Ch. Wilke, K.-D. Weltmann, and Th. von Woedtke: The Role of Acidification for Antimicrobial Activity of Atmospheric Pressure Plasma in Liquids, *Plasma Process. Polym.*, 7, pp. 250-257 (2010).
- 15) H. Kuwahata and I. Mikami: Generation of Nitric Acid and Nitrous Acid in Distilled Water Irradiated with Atmospheric-Pressure Plasma Jet, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 12, pp. 410-413 (2014).
- 16) 渡辺隆行: 放電・プラズマを応用した殺菌・滅菌, *プラズマ・核融合学会誌*, Vol. 75, No. 6, pp. 651-658 (1999).
- 17) S. Ikawa, K. Kitano, and S. Hamaguchi: Effects of pH on Bacterial Inactivation in Aqueous Solutions due to Low-Temperature Atmospheric Pressure Plasma Application, *Plasma Process. Polym.*, 7, pp. 33-42 (2010).
- 18) H. Kuwahata and I. Mikami: High Performance Liquid Chromatography Analysis of Distilled Water Irradiated with Atmospheric-Pressure Plasma Jet, *Proc. Sch. Eng. Tokai Univ., Ser. E*, Vol. 40, pp. 1-6 (2015).
- 19) 大山龍一郎, 永井篤志: 特許公開 2006-244938.
- 20) 桑畑周司, 大山龍一郎: 大気圧プラズマジェットによる石英ガラス表面の超親水化, *表面科学*, Vol. 30, No. 3, pp. 174-179 (2009).
- 21) A. Lofthus and P. H. Krupenie: The Spectrum of Molecular Nitrogen, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 6, No. 1, pp. 113-307 (1977).
- 22) G. R. Harrison: *MIT Wavelength Tables*, MIT Press, p. xxii (1969).
- 23) 桑畑周司, 大山龍一郎: 大気圧アルゴン・プラズマジェットの基礎特性とガラスの表面改質への応用, *東海大学紀要工学部*, Vol. 48, No. 2, pp. 17-23 (2008).
- 24) 柴原大輝, 安田八郎, 藤井直斗, 栗田弘史, 高島和則, 水野彰: 小型アルゴンプラズマジェットによる殺菌効果の検証, *静電気学会誌*, Vol.34, No.1, pp. 2-7 (2010).
- 25) H. Okabe: Photodissociation of Nitric Acid and Water in The Vacuum Ultraviolet; vibrational and Rotational distributions of OH²Σ⁺, *J. Chem. Phys.* 72, pp. 6642-6650 (1980).
- 26) M. Sato, T. Ohgiyama, and J. S. Clements: Formation of Chemical Species and their Effects on Microorganisms Using a Pulsed High-Voltage Discharge in Water, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 32, pp. 106-112 (1996).

