

第 VII 部門

サリチル酸法を用いたフェントン反応由来ラジカルの測定

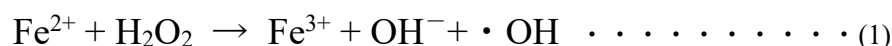
大阪産業大学工学部	学生会員	○坂本 ゆりか
大阪産業大学人間環境学部	正会員	高浪 龍平
大阪産業大学工学部	正会員	谷口 省吾
大阪産業大学工学部	正会員	尾崎 博明

1. はじめに

水質保全のため下・廃水処理場からの高度な放流水質が求められている。高度処理技術の一つである促進酸化法は、酸化力が強いヒドロキシラジカル(以降・OH)を発生させ、難分解性有機物等を分解する。しかし・OHは反応性が高く直接測定することは困難であり、・OHによる有機物分解挙動に関する知見も十分でない。

本研究では・OHを人工的に発生させるフェントン反応に着目し、サリチル酸法を用いた・OHの測定により定量が可能かについて検討を行った。

フェントン反応は・OH生成方法の一つであり、供試液に過酸化水素と2価の鉄イオンを含む化合物を添加することで式(1)に示すように・OHを生成する。



サリチル酸法は、サリチル酸(以降 SA)が・OHにより2-3ジヒドロキシ安息香酸(以降 2-3DHBA)と2-5ジヒドロキシ安息香酸(以降 2-5DHBA)になることを利用し、間接的に・OHの発生量を推測する方法である。サリチル酸法における反応を図1に示す¹⁾。

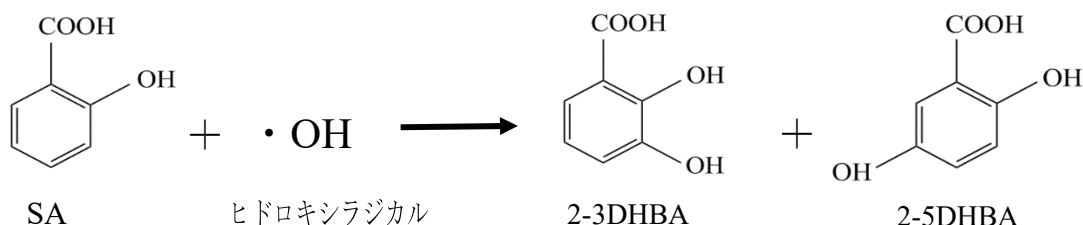


図1 サリチル酸法における反応

2. 実験方法

褐色の2mLバイアルにSAを1mM、適宜終濃度を変化させた過酸化水素(以降 H₂O₂)、硫酸鉄(II)・七水和物(以降 Fe)を添加し反応させる。反応後に生成した2-3DHBA、2-5DHBAをHPLCで測定した。

実験条件として、① H₂O₂の終濃度を50mMに固定しFeの濃度を段階的にした条件、② Feの終濃度を50mMに固定しH₂O₂の濃度を段階的にした条件において検討を行った。

HPLCはAgilent製Agilent 1200シリーズを用い、分析カラムはGLサイエンス製、Inert Sustain®C18(3×150mm, 3μm)を用いた。移動相は5mMリン酸含有メタノール水溶液(メタノール60:水40)のアイソクラティック溶出とした。試料の注入量は2μLとし、流量は0.25ml/min、カラムオープンの温度は30℃とした。検出はダイオードアレイ検出器(DAD)を用い、検出波長は220nmとした。

また使用した試薬はすべて和光純薬製である。

3. 実験結果および考察

①H₂O₂ の終濃度を 50mM に固定し Fe の濃度を段階的にした条件、②Fe の終濃度を 50mM に固定し H₂O₂ の濃度を段階的にした条件における 2-3DHBA の濃度を図 2 に、 2-5DHBA の濃度を図 3 に示し、各条件における近似式を表 1 に示す。

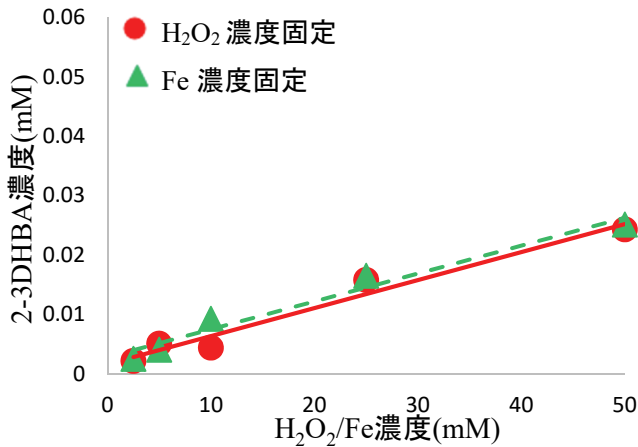


図 2 各条件における 2-3DHBA の濃度

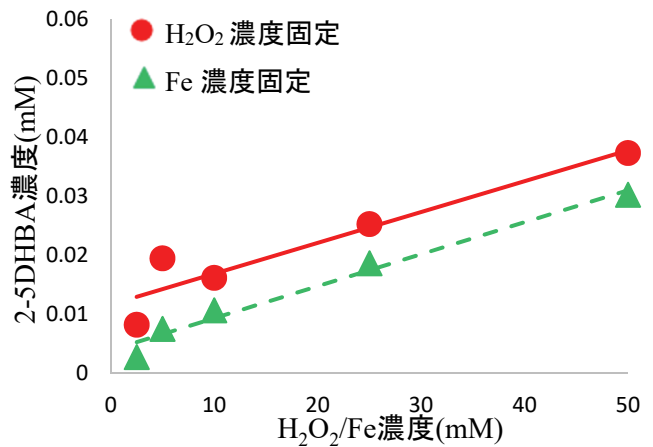


図 3 各条件における 2-5DHBA の濃度

表 1 各条件における近似式

	①H ₂ O ₂ 濃度固定条件	②Fe 濃度固定条件
2-3DHBA	$y=4.7 \times 10^{-4} x + 1.6 \times 10^{-3}$	$y=4.7 \times 10^{-4} x + 2.8 \times 10^{-3}$
2-5DHBA	$y=5.2 \times 10^{-4} x + 1.2 \times 10^{-2}$	$y=5.4 \times 10^{-4} x + 3.9 \times 10^{-3}$

図 2 と図 3 より H₂O₂/Fe の濃度が 2.5 から 50mM までの範囲ではいずれの条件も H₂O₂/Fe の濃度の増加に伴って 2-3DHBA と 2-5DHBA の濃度が増加した。表 1 より 2-3DHBA の各条件における近似式の傾きは 4.7×10^{-4} で等しくなった。また 2-5DHBA の傾きもおおよそ 5.3×10^{-4} で等しくなった。このことから式 (1) に示したフェントン反応が理論通り反応していることを確認できた。

各条件における 2-3DHBA と 2-5DHBA の近似式の傾きがおおよそ 5×10^{-4} であることから 2-3DHBA と 2-5DHBA の発生比率は 1:1 であり、図 1 に示したサリチル酸法が理論通り反応していることを確認できた。

・OH の捕捉率は図 (1) より 2-3DHBA と 2-5DHBA の合計より求められるため、本実験により得られた近似式の傾きの合計から・OH の捕捉率はおおよそ 0.1% であった。

4. まとめ

本研究ではフェントン反応を用いて人工的に・OH を生成し、これをサリチル酸法により測定することで間接的に・OH を定量することを目的として実験的検討を行った。

サリチル酸法における・OH の捕捉率を求めた結果、本研究でのサリチル酸法による・OH の捕捉率は 0.1% となった。値は小さいもののラジカル捕捉率が得られたことから、フェントン反応下におけるサリチル酸法による・OH の定量が可能であった。これにより他の方法を用いて・OH を生成した場合でもサリチル酸法を用いることで・OH の濃度を推測することが可能である。

参考文献

1) 金継業, 中瀬知佑, 北牧祐子; 矩形波ボルタンメトリーによる超音波反応場で生成したヒドロキシラジカルの迅速定量, ソノケミストリー討論会講演要旨集, No.22, p63, 2013.