

超音波照射による水の pH 変化に対する溶存気体の影響用†

香田 忍・遠藤賢史・小島義弘・野村浩康

名古屋大学大学院工学研究科 物質制御工学専攻, 464-8603 名古屋市千種区不老町

周波数 540kHz の強力超音波を水に照射した時の、水の pH 変化に対する溶存気体の影響を調べた。空気雰囲気では、照射時間 30 分で pH は 4.3 まで急激に減少し、2 時間で 3.7 まで減少した。一方、アルゴン、酸素、窒素雰囲気下では、pH はわずかしき変化せず、窒素雰囲気の場合、2 時間照射で pH は 6.5 程度であった。アルゴンと窒素の混合気体では、アルゴン 60 % に pH の極小が、アルゴンと（酸素+窒素）混合気体ではアルゴン 30 % で pH の極小が現れた。これらの極小は、混合気体による反応器内の実効超音波強度の増加と酸素、窒素の供給量の減少によることがわかった。また、水の分解により生成する OH ラジカルは、硝酸、亜硝酸、過酸化水素の生成に消費される量と一致した。以上より、硝酸、亜硝酸の生成による pH の減少には、窒素だけでなく酸素の供給が必要であることがわかった。

緒 言

数十 kHz から数 MHz の周波数の超音波を水に照射すると、気泡が発生しその圧壊時には数千度と千数百気圧とも言われる高温・高圧の反応場（ホットスポット）が形成される。この反応場で、水分子は $\cdot\text{H}$ や $\cdot\text{OH}$ ラジカルに分解する。生成したラジカルは、溶存気体の分子と反応し、過酸化水素、硝酸、亜硝酸となる（El'piner, 1964; Suslik, 1988）。空気で飽和した水では過酸化水素、亜硝酸の生成量は照射時間に対し極大を示し、長時間照射により減少傾向を示すが、硝酸の量は照射時間に伴いほぼ直線的に増加する。（Mead *et al.*, 1978; Nomura *et al.*, 1994）したがって、超音波処理を行った水は、弱酸性で酸化作用を示し、殺菌作用や高い洗浄効果を有しその工学的な応用が期待されている。超音波の化学的効果を工業プロセスとして、技術的に確立するためには、反応場の制御条件だけでなく、超音波照射効果の機構の解明が必要となる。これまでの多くの研究は半定量的であり、反応場を制御した条件での定量的な報告は少ない。例えば、同じ強度の超音波を水に照射した場合、気泡の生成の程度は溶存気体の種類に依存するだけでなく、生成物である過酸化水素、亜硝酸、硝酸の生成量にも影響を与える。さらに、照射時間により水の pH も大きく影響を受けると予想されるが、これらに関する定量的かつ基礎的な研究はほとんど報告されていない。

我々は、これまでポルフィリンの分解反応を利用し、反応容器内の実効超音波強度を定量的に決定する方法を提案してきた（Nomura *et al.*, 1996）。本研究ではこの定量法を用い反応容器内の実効超音波強度を定量し、窒素、酸素、アルゴン、空気各雰囲気下の超音波による水の分解反応を調べ、超音波処理水の pH に対する溶存気体の影響を明らかにする。

1. 実 験

1.1 試 料

脱イオン蒸留水を再度イオン交換した水を実験に用いた。さらに、水は 15 分程度沸騰脱気した後、密閉して空気と接触しないようにして冷却し、超音波照射時にバブリングする気体を容器内へ

流した後使用した。

超音波を照射する際に用いた気体は、窒素、酸素、アルゴン及び窒素・アルゴン混合気体及び窒素と酸素を 4:1 に調整した気体とアルゴンの混合気体である。

1.2 超音波発生装置

超音波の発生には振動子としてコーン型ジルコン酸チタン酸鉛振動子（振動数 540 kHz）を用いた。反応容器には直径 4 cm、高さ 10 cm のパイレックス製のガラスセルを用いた。試料体積は 50 ml であった。使用セルと照射部分の概略図を Fig. 1 に示す。超音波照射時の試料の温度は 25°C であった。超音波を照射する前に各気体で 15 分間バブリングを行うとともに、照射中も継続して行った。

1.3 pH 測 定

水の pH の測定には、ORION 社製 EA 940 pH/ISE メーターを使用した。pH 測定は、超音波照射時と同じ気体雰囲気下で、25°C で行った。

1.4 超音波強度の決定

反応容器内の超音波強度の定量には、ポルフィリンの分解反応を用いた。 $3.3 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ のテトラフェニルポルフィリンテトラスルホン酸（以下 TPPS と略）の水溶液 50 ml を試料として用いた。pH 6 以上の TPPS 水溶液の波長 412 nm の吸光度から TPPS 濃度を決定した。超音波照射前と照射後の濃度比を R_{TPPS} とし、反応容器内の実効超音波強度 $(1 - R_{\text{TPPS}})$ を決定した（Nomura *et al.*, 1996）。

ポルフィリン水溶液の吸光度測定には、日本分光工業株式会社製 Ubest-30 型分光光度計を用いた。

1.5 硝酸、亜硝酸、過酸化水素、OH ラジカルの定量

亜硝酸、硝酸の定量は Wood らの方法（Wood *et al.*, 1967）を過酸化水素の定量は Allen の吸光度法（Allen, 1952）測定に従った。OH ラジカルの定量にはフリッケ溶液を使用した（Fricke and Hart, 1966）。

2. 結 果

2.1 飽和空気の影響

Fig. 2 に窒素、酸素、アルゴン、空気雰囲気において超音波照射時の水の pH の時間依存性を示す。図より、水の pH は空気雰囲気下では初めの 30 分で急激に低下し、その後は単調に減少し、120

† 1998 年 7 月 13 日受理

化学工学会第 29 回秋季大会（京田辺、1996 年 9 月）にて発表

Table 1 Effective ultrasonic intensity in water saturated with oxygen, nitrogen and argon

Gas	$1-R_{TPPS}$	Normalized effective ultrasonic intensity	Sonoluminescence Intensity (Young, 1976)
Nitrogen	0.13	1.0	1.2
Oxygen	0.26	2.0	2.4
Argon	0.35	2.7	30
Air	0.26	2.0	2.4

Effective ultrasonic intensity is normalized by the intensity for water saturated with nitrogen

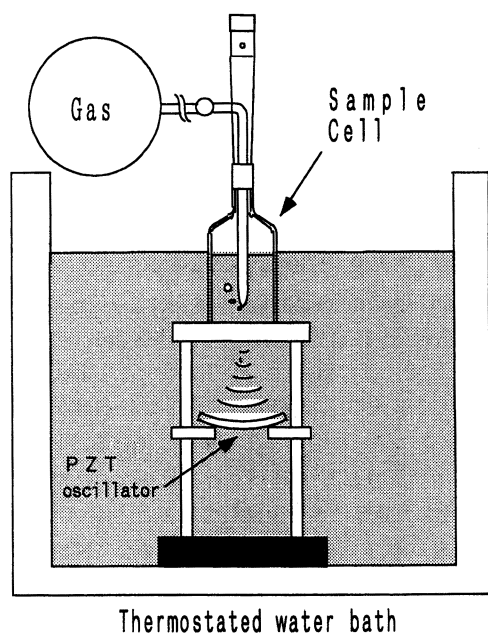


Fig. 1 Block diagram of ultrasonic irradiation system and the sample cell

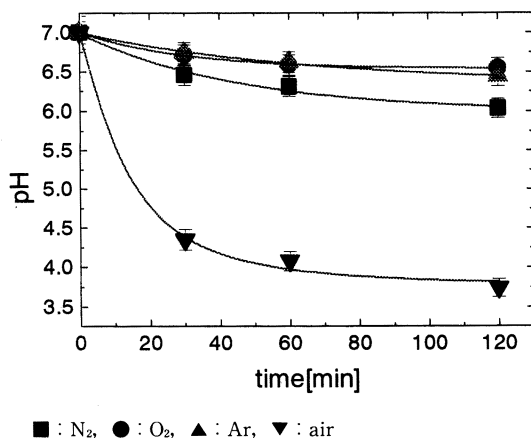


Fig. 2 pH in water under atmosphere of air, oxygen, nitrogen and argon

分で pH は 3.7 程度まで低下する。一方、窒素雰囲気下で pH は 6 程度、アルゴン、酸素雰囲気下では 6.5 程度まで減少した。同一の超音波照射条件において、溶存気体の種類が異なればキャビテーションの起こり易さや発生頻度は変化し、超音波の化学作用の効率は変化する。入力電圧一定で発生した超音波を一定体積に照射した場合の、反応容器内の実効超音波強度に対する気体雰囲気の効果をも Table 1 に示す。また、比較のため Table 1 には、ソノルミネッセンス強度も併せて示した。実効超音波強度が高いということは、キャビテーションが起きやすいということを示している。

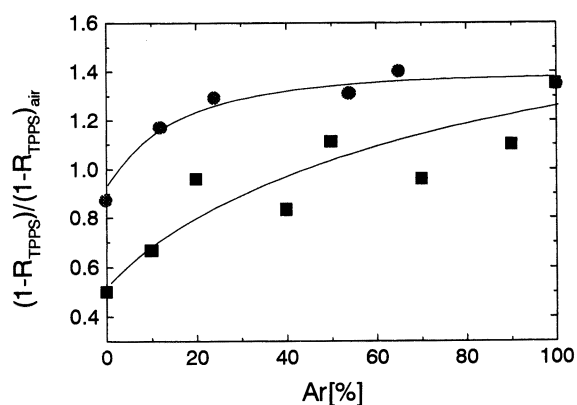


Fig. 3 Effective ultrasonic intensity in a reaction vessel as a function of composition in gas mixtures

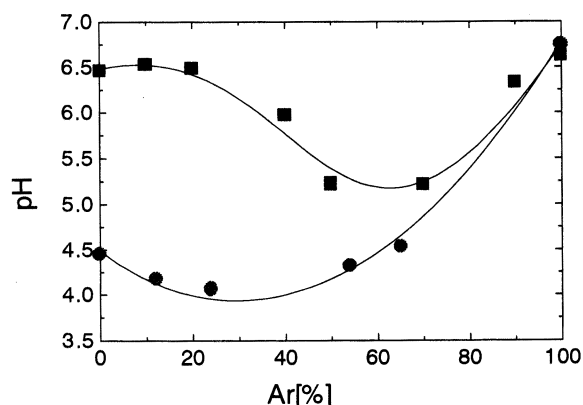


Fig. 4 pH in water as a function of composition in gas mixtures

反応容器内での実効超音波強度はアルゴン雰囲気では最も高く、窒素雰囲気では最も低い。ソノルミネッセンスは、強い超音波を水に照射したときに観測される発光現象であり、発光強度が高いことはキャビテーション効率が高く、反応場の超音波エネルギーが高いことに対応している。Table 1 より、実効超音波強度とソノルミネッセンス強度の大きさ (Young, 1976) の順番は一致しており、アルゴン雰囲気下でもっとも超音波のキャビテーションによる化学作用が効果的であることを示している。しかし、先に述べたように pH の変化はアルゴン雰囲気ではほとんど観測されなかった。この結果は、pH の減少は溶存気体に依存することを示している。

2.2 混合気体の影響

Fig. 3 は、窒素・アルゴン混合気体を用いたときの反応容器内での実効超音波強度をアルゴンの組成に対してプロットした図である。縦軸は、それぞれの実効超音波強度を、空気雰囲気における実効超音波強度の値で除した量で表した。Table 1 に示したように、実効超音波強度は純気体で飽和した場合、アルゴン > 酸素 > 窒素の順に弱くなるため、混合気体系ではアルゴンや酸素の割合が増加するにつれ実効超音波強度は強くなり、アルゴン雰囲気下で最大の強度を与える。

Fig. 4 は、超音波 30 分照射後の水の pH を混合気体の組成依存性に対して示す。Fig. 3 に示したように実効超音波強度はアルゴンの割合の増加とともに単調に増加したが、混合組成に対して pH はある組成で最小値をとる。窒素とアルゴン混合気体に対して、水の pH はアルゴンの混合比が約 60% で極小値を示す。窒素・酸素・アルゴン混合気体を用いた場合の、水の pH は、アルゴン

ンの割合が30%ほどのところで最も低下した。

3. 考 察

空気雰囲気下における超音波照射による水の分解反応は次式で与えられる(El'piner, 1964; Mead *et al.*, 1978).



分解した水により生成した・OH ラジカルは、溶存気体と反応し硝酸、亜硝酸、過酸化水素となる。反応式から明らかに硝酸、亜硝酸の生成には窒素が必要である。アルゴン雰囲気下でキャビテーションは最も効率的に発生するが、窒素の供給がないため pH はほとんど変化しない。同様の理由により酸素雰囲気でもほとんど pH の低下は観測されない。わずかな pH の低下の原因は、現時点では実験操作の過程で、極微量の空気が溶存したためと推察される。窒素雰囲気下では、窒素の溶解度が 6.29×10^{-4} mol/l (25°C) であり、反応に必要な十分な量の窒素が水に溶解している。また、アルゴン・窒素混合気体で窒素 20% でも 10^{-4} mol/l 程度の窒素が溶存している。過酸化水素と亜硝酸の解離定数はそれぞれ $\text{pK}_a = 11.75$ と 3.3 である(Charlot, 1969)。亜硝酸は 10^{-5} mol/l 程度の濃度領域では約 90% が解離している。これらの事実より、pH の減少は硝酸と亜硝酸によると考えられる。硝酸、亜硝酸の生成に必要な酸素ラジカルは、酸素分子の分解と水の分解から生成する。酸素を供給しない場合、窒素・アルゴン混合気体では水の pH は 5 までしか低下しないが、酸素を供給した場合、pH は 4 まで低下する。外部から酸素の供給が無い場合、酸素は式(7)で水の分解より生成する酸素のみが硝酸等の反応に消費されている。十分な窒素存在下で、pH の低下が少ない理由としては溶存窒素の一部分のみが反応に関与していることと水の分解による酸素生成量が少ないためと考えられる。窒素と酸素が 4 対 1 からなる混合気体のような溶存酸素が十分にある場合でも、30 分超音波照射で pH が 4.5 までしか減少しないことは、水 50 ml の飽和溶存窒素 (25°C) の 5% 程度が反応で消費されているだけとなる。

超音波による水の分解反応は、キャビテーションを介して進行するため、反応はキャビテーションの発生頻度に関係する。窒素・アルゴン混合気体雰囲気下で、窒素高濃度域では、アルゴンの割合が増加するに伴い実効超音波強度が増加するため、硝酸等の生成量も増加し pH は低下する。窒素低濃度域では、アルゴンが豊富のため実効超音波強度は高くなるが、混合気体中のアルゴンの割合が増加するに伴い窒素濃度が低くなり、硝酸、亜硝酸の生成に必要な窒素ラジカルの生成量が減少するため、pH は上昇する。極小を示すアルゴン 60%、窒素 40% の組成では、反応容器

Table 2 The amount of H_2O_2 , HNO_2 and HNO_3 produced by decomposition of water on sonication and OH radical estimated from production (sonication time; 30 min.)

Concentration of product ($\times 10^{-4}$ mol/l)		Concentration of OH radical ($\times 10^{-4}$ mol/l)
H_2O_2	0.11	0.22
HNO_2	0.32	0.32
HNO_3	0.41	0.41

内での実効超音波強度も高く、硝酸、亜硝酸の生成に必要な窒素も十分含まれおり、pH は最も低下したものと考えられる。

窒素・アルゴン混合気体雰囲気と窒素・酸素・アルゴン混合気体雰囲気では硝酸の生成量は、10 倍の差が生じる。酸素を供給しない場合、酸素ラジカルは水の分解のみから生成する。反応式より・OH ラジカルは式(5)、式(10)、式(12)をとおして過酸化水素、亜硝酸、硝酸になる。溶存酸素が十分にある空気飽和の水の結果から得られた過酸化水素、亜硝酸、硝酸の生成量を用いて見積もった・OH ラジカルの量およびフリック溶液を用いて求められた・OH ラジカルの生成量を Table 2 に示す。この時の・OH ラジカルの総量は 0.95×10^{-4} mol/l となった。この値は、フリック溶液を用いて求められた・OH ラジカルの生成量 0.92×10^{-4} mol/l とほぼ一致する。この結果は、水の分解により生成した・OH ラジカルはほとんど式(5)、式(10)、式(12)での過酸化水素、亜硝酸、硝酸の生成に使われていることを示している。したがって、式(7)の反応で消費される・OH ラジカルは少なく、酸素ラジカルはほとんど酸素の分解により生成していることが明らかとなった。以上より、pH の低下には窒素の供給だけでなく酸素を供給することが必要であることがわかる。

[謝 辞] 本研究は中小企業創造技術研究事業の補助を受けている。

Literature cited

- Allen, A. O., C. J. Hochanadel, J. A. Chormley, T. W. Davis; "Decomposition of Water and Aqueous Solutions under Mixed Fast Neutron and Gamma Radiation," *J. Chem. Phys.*, **56**, 575-586 (1952)
- Charlot, G.; *Les Reactions Chimiques en Solution*, Masson et CIE, Editeur, Paris, France (1969)
- El'piner I. E.; *Ultrasound: Physical, Chemical, and Biological Effects*, p. 53-78, Consultants Bureau, New York, USA (1964)
- Fricke, H. and E. J. Hart; "Chemical Dosimetry in Radiation Dosimetry," F. H. Attix and W. C. Roesch, eds., p. 167-359, Academic Press, New York, USA (1966)
- Mead, E. L., R. G. Sutherland and R. E. Verrall; "The Effect of Ultrasound on Water in the Presence of Dissolved Gas," *Can. J. Chem.*, **54**, 1114-1120 (1978)
- Nomura, H., F. Kawaizumi and S. Koda; *Physical Acoustics of Liquids and Solutions*, Chap. 10, Nagoya University Press, Nagoya, Japan (1994)
- Nomura, H., S. Koda, K. Yasuda and Y. Kojima; "Quantification of Ultrasonic Intensity Based on the Decomposition Reaction of Porphyrin," *Ultrasonics Sonochemistry*, **3**, S153-S156 (1996)
- Suslik, K. S.; "Ultrasound: Its Chemical, Physical, and Biological Effects," K. S. Suslik ed., p. 123-163, VCH Publishers Inc., New York, USA (1988)
- Wood E. D., F. A. J. Armstrong and F. A. Richards; "Determination of Nitrate in Sea Water by Cadmium-Copper Reduction to Nitrite," *J. Mar. Biol. Ass. U. K.*, **47**, 23-31 (1967)
- Young F. R.; "Sonoluminescence from Water Containing Dissolved Gas," *J. Acoust. Soc. Am.*, **60**, 100-103 (1976)

Effect of Power Ultrasound on pH Change in Water Saturated with Air, Oxygen, Nitrogen, Argon and Mixtures

SHINOBU KODA, KENJI ENDO, YOSHIHIRO KOJIMA and HIROYASU NOMURA

*Department of Molecular Design and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University,
Nagoya 464-8603*

Key words: sonication, water, pH, oxygen, nitrogen, argon.

Sonication was carried out under atmosphere of air, oxygen, nitrogen, argon, or their gas mixtures. The value of pH in water for different dissolved gases was obtained under a constant ultrasonic intensity. The ultrasonic intensity in the reaction vessel was measured by use of the decomposition reaction of porphyrin in water. Under an air atmosphere, the pH value changed from 7 to 4.3 for an irradiation time of 30 min and after that the pH value approached to 3.7. On the other hand, the pH values for water saturated with Ar, N₂ or O₂ slightly decreased. In the mixture of Ar, N₂ and O₂, the minimum pH in water saturated with the Ar+O₂ mixture was observed around 60 % of Ar, and that saturated with the Ar+ (N₂ and O₂) mixture at around 30 % of Ar. The amount of OH radical produced on sonication was consistent with that estimated from products obtained by decomposition of water. From these results, it is concluded that the decrease of pH is influenced not only by N₂, but also by O₂.

~~~~~