

# ヒドロキシルラジカルの反応速度定数における温度依存性の測定方法の開発

## Development of a method for measuring temperature dependence of reaction rate constants of hydroxyl radicals

○川口康平\*、日高平\*、西村文武\*

\*京都大学大学院工学研究科

### 1. はじめに

処理水温の変動がある中で、より正確な反応のシミュレーションを実現するには、水温に応じたみかけの反応速度定数を用いる必要がある。そこで本研究では、ヒドロキシルラジカル(HO $\cdot$ )のみかけの反応速度定数の温度依存性を安価な装置構成で測定できる方法を開発した。

### 2. 測定方法

測定対象は HO $\cdot$ プローブ物質として多用されている 4-クロロ安息香酸(*p*-CBA)を選択した。本法で用いる *tert*-ブチルアルコール(*t*-BuOH)は過去の研究[1][2]で HO $\cdot$ との反応の温度依存性が一致しており、各温度  $T$ (K)における HO $\cdot$ と *t*-BuOH の反応速度定数(M $^{-1}$ s $^{-1}$ )は以下の式(1)で求められる。*t*-BuOH は HO $\cdot$ との反応速度が遅いのでアレニウスの式に適合し、反応生成物の反応性が乏しい点でも優れている。

$$k_{\text{HO}\cdot, t\text{-BuOH}}(T) = 3.4 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{1200}{T}\right) \quad (1)$$

*p*-CBA (0.70  $\mu$ M)、*t*-BuOH (88  $\mu$ M) を含み、リン酸緩衝液(1 mM)で pH(7.0)に調整した水溶液 50 mL に過酸化水素(30  $\mu$ M)を 0.1 mL 添加した後、攪拌しながらオゾンガス(0.4 mM/L)を流速 70 mL/min で 10 秒間吹込み、反応前後の *p*-CBA と *t*-BuOH の濃度を温度を変えて測定した。そして、式(2)から各温度における *p*-CBA の反応速度定数を求めた。*p*-CBA は HPLC/UV で、*t*-BuOH は GC/MS で測定した。

$$k_{\text{HO}\cdot, p\text{-CBA}}(T) = \frac{\ln \frac{[p\text{-CBA}]_{\infty}}{[p\text{-CBA}]_0}}{\ln \frac{[t\text{-BuOH}]_{\infty}}{[t\text{-BuOH}]_0}} k_{\text{HO}\cdot, t\text{-BuOH}}(T) \quad (2)$$

ここで反応の量論は共に 1 対 1 としており、添え字の 0 は反応前の、 $\infty$  は反応後の濃度を表す。*p*-CBA の反応生成物と *t*-BuOH の反応を無視できるようにするため、反応前の *t*-BuOH と *p*-CBA と濃度差を設けた。生成した HO $\cdot$ の量は計算結果に影響しないため、吹込み時間やオゾンガス濃度の測定誤差の影響は受けない。

### 3. 結果とまとめ

結果を図 1 に示す。アレニウス式よりも単純な線形回帰式の方がより正確であった。これはみかけの反応速度に拡散律速度が関係しているからだと考えられた。また、25 $^{\circ}$ C の反応速度定数は過去の研究[3][4]と近い値であり、実験システムの正当性が確認された。

水処理に関連する物質と HO $\cdot$ の反応の温度依存性はほとんど未解明だが、本法により研究が進むことが期待できる。

### 参考文献

[1] Elliot and Simons (1984). Radiat. Phys. Chem. 24, 229–231. [2] Ervens et al (2003). Phys. Chem. Chem. Phys. 5, 1811–1824. [3] Zona et al (2010). Radiat. Phys. Chem. 79, 626–636. [4] Neta and Leon (1968). In Radiation Chemistry, 81, 222–230.

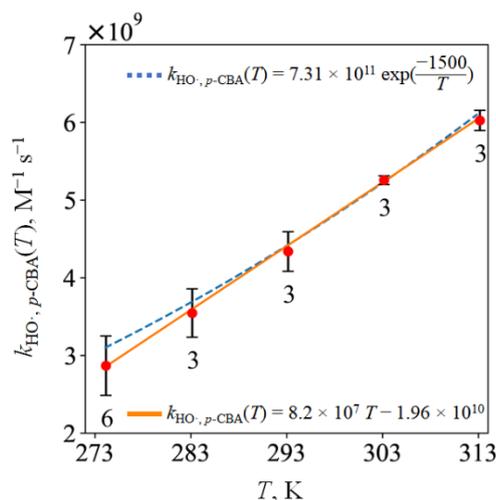


図 1 HO $\cdot$ と *p*-CBA のみかけの反応速度定数の温度依存性