

3P065

溶存酸素濃度に対する超微細酸素気泡の影響
(筑波大学数理物質系) ○西村 賢宣、新井 達郎

The affect of nanobubbles on the concentration of dissolved oxygen molecules
(University of Tsukuba) ○Yoshinobu Nishimura, Tatsuo Arai

【序】 超微細気泡発生装置によって水中で作られた気泡は、時間とともに大気中へ放出されて消滅するが、特定の無機塩を含む水溶液では気泡の融合が妨げられることによって消滅するまでの時間がより長くなることが報告されており[1]、主に気泡融合を直接観察することによって研究がなされてきた。一方、この現象は気体の溶存濃度の変化とも考えることができるため、溶存濃度の経時変化を測定することによっても観測することが可能である。しかし、従来の方法では電極を使った酸素濃度型や試薬を使った方法等を使ってきたので、固液界面の影響や水溶液を攪拌する等、気泡の存在状態に影響を与えずに測定することは困難であった。そこで、対象とする気体を酸素に限定して、それが励起状態を消光する反応に基づく非接触法によって、溶存酸素濃度の時間変化を調べてきた[2]。無機塩を含む水溶液では、溶存酸素濃度の経時変化は大きく3つの時間領域に分類することができる。超微細気泡発生装置を停止させた直後では、 $1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ を越えるほどの溶存酸素濃度があり、数分後には $1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ にまで急激に減少する(P1)。それにつづく期間では、 $0.9 \times 10^{-3} \text{ M}$ から $1.3 \times 10^{-3} \text{ M}$ の範囲を不規則に変化する状態となり、10時間ほど継続する(P2)。この期間は無機塩の種類によらず観測され、無機塩が無い場合には観測されない。それにつづいて、溶存酸素濃度が指数関数で減少する期間となり(P3)、その寿命は無機塩の種類に依存する。P3 については分子状酸素が一分子的に大気中へ放出される現象を想定し、それに無機塩の効果があるとすれば説明することは可能である。しかし、P2 における溶存酸素濃度の増減については単なる大気中への放出過程だけでは説明することができず、酸素分子の無機塩水溶液中における存在状態を考慮する必要があり、酸素気泡と酸素分子の反応性の違いに着目している。

今回、P2 で生じている現象を説明するために、気泡融合過程における無機塩の効果とともに、酸素分子の反応性について議論する。

【実験】 超微細気泡発生装置(MA5S, アस्प製)を用いて超微細酸素気泡を発生させ、エオシンY(EY^{2-})を含む水溶液中に導入した。この試料の入った石英セルは大気中に開放しており、過渡吸収測定装置を使って EY^{2-} の励起三重項状態(${}^3\text{EY}^{2-*}$)の寿命を観測し、酸素の水中における拡散律速速度定数から溶存酸素濃度を決定した。無機塩水溶液としては、 0.4 M KCl , 0.5 M NaCl , $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ を調製して使用した。

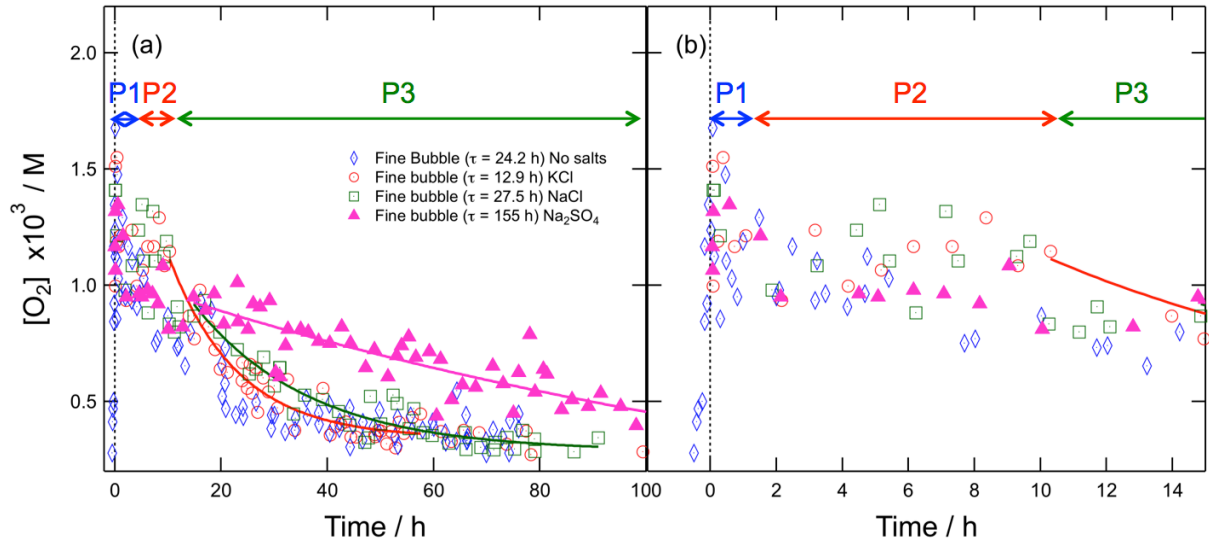


Fig. 1. Changes in $[O_2]$ in the presence of KCl, NaCl or Na_2SO_4 .

【結果と考察】 Fig. 1 に示すように、P1 と P2 では無機塩の種類によらずほぼ同様な溶存酸素濃度の時間変化が観測されたが、P3 における指数関数的な濃度変化においては明確な違いが観測され、KCl, NaCl, Na_2SO_4 の順に溶存酸素濃度の減少速度は遅くなった。しかし、無機塩がない場合には P2 を明確には確認することができず、溶存酸素の存在形態（単分子酸素および酸素クラスター）に無機塩が大きな影響を与えていると推測される。大気中への放出が生じているにも関わらず、見かけの酸素濃度が増加している現象を説明するために、反応性に違いのある酸素分子を仮定する。例えば、単分子で溶解している酸素分子の消光反応効率は高いが、酸素クラスター表面の酸素分子では低いとすると、酸素クラスターから酸素分子が放出されることによって、見かけの酸素濃度の増加を説明することができる(Fig. 2a)。また、酸素クラスターが融合する時には、その境界に液膜が形成されるため、無機塩による影響を想定することが可能となる(Fig. 2b)。

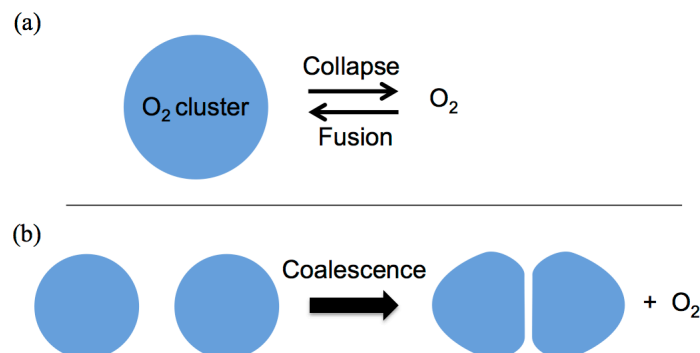


Fig. 2. Mechanism of molecular oxygen formation by (a) collapse and (b) coalescence.

[1] V. S. J. Craig, B. W. Ninham and R. M. Pashley, *Nature*, **364** (1993) 317-319.

[2] <http://dx.doi.org/10.5857/RCP.2013.2.3.72>