

粉末半導体触媒を用いる光化学反応の分析化学への応用

Application of photochemical reaction using powdered semiconductor catalyst to analytical chemistry

代表研究者 富山工業高等専門学校校長 小島次雄
President, Toyama National College of Technology
Tsugio KOJIMA

協同研究者 京都大学工学部助手 森下富士夫
Instructor, Kyoto University, Faculty of Engineering
Fujio MORISHITA

A method of measurement of total organohalogen content (TOX) is proposed, in which organic halogen-containing compounds are decomposed by irradiation of UV light in the presence of powdered semiconductor catalyst suspended in sample solutions and converted to halide ions which are monitored amperometrically.

Factors affecting the decomposition rate were investigated: the kind and the amount of catalyst, the light source, pH of solution, the reaction time and additives. Titanium dioxide (anatase form, the band gap: 3.2 eV) efficiently promoted decomposition of most organic halides. The catalyst made by depositing platinum on titanium dioxide particles had a greater activity. The light from low-pressure mercury lamp was more effective for the decomposition of bromides and unsaturated chlorides than that from high-pressure mercury lamp.

An amperometric detector of flow-through type was constructed. Both chloride and bromide ions were measured simultaneously by applying different potential to two silver working electrodes. A flow injection system for the TOX measurement was also constructed, in which capillary fused silica tubes for the exposure to UV light and the above detector were incorporated. The stopped flow method using a multi-port valve and plural reaction tubes was used to increase the number of analysis per unit time.

研究目的

近年、上水の塩素殺菌処理によって生ずるクロロホルムなどのトリハロメタン類や、半導体工場などからの廃水中に含まれて排出されると考えられるトリクロロエチレンなどの塩素系有機溶剤による河川水や湖沼水、地下水などの環境水の汚染が指摘されている。これらの物質の中には発癌性や変異原性物質の疑いのあるものもあるので、環境水中の有機ハロゲン化合物の濃度の簡単な計測法の開発は重要な意味を持っている。

本研究では光半導体を触媒として水中の有機ハロゲン化合物を光分解し、生成ハロゲン化物イオン

の定量によって総有機ハロゲン量 (TOX) を測定する新しい分析法を開発することを目的としている。

有機ハロゲン化合物の知見を個別に得るために、ヘッドスペース法、抽出法やページアンドトラップ法を用いて、電子捕獲型検出器を備えた GC で分離する方法がしばしば採られる。また、GC-MS 法も分離同定手段として有用である。しかし、これらの方法は機器が大型で高価であったり、測定に熟練を要するなどの難点があり、誰もが化合物の種類や濃度に関する情報を容易に得られる訳ではない。むしろ、個々の化合物につい

ての情報を得る前に、まず、TOX を測定し、TOX 値が異常であったときにのみ個々の化合物に当たる方がより実際的である。従来の TOX 測定法として、熱分解—マイクロクロメトリー法があり、装置も市販されているが、高価であって、必ずしも一般に用いられているとは言えない。

本研究で目標とする TOX 分析法では、まず試料水中のハロゲン化物イオンや残留塩素を除去した後、半導体触媒粉末を資料水中に懸濁し、紫外光の照射によって有機ハロゲン化合物を光分解し、生成したハロゲン化物イオンをアンペロメトリーによって、検出、測定するものである。そうして、光分解と検出を一つのフローインジェクション分析 (FIA) 系に組み込む。FIA 法は流れ分析法の一つであるが、目的に応じて安価で簡単な流路構成をとることができること、流量調節によって反応条件を厳密に制御できること、標準溶液の注入によって容易に、迅速に検量線を作成できることなどの利点を有する。

研究経過

(1) まず、効率の高い分解条件を実現するべく、分解に影響を与えると予想される幾つかの因子の効果を調べた。それらの因子は次のものである。

- (i) 半導体触媒の種類。
- (ii) 触媒量。
- (iii) 光源。
- (iv) 反応溶液の pH。
- (v) 反応時間。
- (vi) 添加物。

(2) 次に、ハロゲン化物イオンの計測のためのアンペロメトリー検出器の構造と特性について調べた。環境水中で問題となっている有機ハロゲン化合物は塩化物と臭化物であるので、両ハロゲン化物イオンの同時定量についても検討した。

3) さらに、光分解部と検出器を一つの流れ系に組み込んだ FIA 系を試作した。

4) 最後に、有機ハロゲン化合物の環境水中で問題となるレベルに比べて、試作のアンペロメトリー検出器の感度が十分な余裕を有しているとはいえないので、有機ハロゲン化合物の濃縮法につい

ても検討した。

研究成果

1) 光分解の条件についての検討

有機ハロゲン化合物の光分解法には直接分解法と触媒を用いる方法が考えられるが、直接法では遠紫外光を必要とするので、ここでは触媒として光半導体を用いることにした。半導体微粒子上での光レドックス反応は次のようにして進むと考えられる。価電子帯と伝導帯のバンドギャップのエネルギー (E_g) 以上のエネルギーをもつ光 (例えば、酸化チタンでは E_g は約 3 eV であり、約 400 nm 以下の波長の光) を照射すると、電子は励起される。このようにして生じた電子は水溶液中の溶存酸素を攻撃し、酸素アニオンを生成する。一方、正孔は水と反応して、OH ラジカルを生ずる。これらの活性種によって、有機ハロゲン化合物は分解される。

まず、触媒の種類の違いの及ぼす効果を調べた。クロロホルムを被検物質として、光源には高圧水銀灯を用いて、幾つかの光半導体の触媒効果を調べた結果を表 1 に示す。TOX 測定系で用いるときには、半導体のエネルギーギャップ、酸化還元能力とともに、水溶液中での触媒の分散状態の安定性も重要な要素となる。分散性の悪い触媒は溶液のイオン強度を低く保って触媒粒子の凝集を防いでも、反応開始後、数分から数十分で沈降し、分解効率の低下をきたす。また、流れ系で用いるときには系が詰まる原因となる。

酸化亜鉛と酸化スズの E_g はそれぞれ、3.2、3.8 eV である。特に後者の価電子帯のエネルギー準位は低く、強い酸化力をもつと期待されるが、水への分散性が悪く、その結果分解率も低くなっている。分散性の悪さのために、短波長の光を用いても高分解率は期待できない。両者に比べて、酸化チタンではより高い分解率が実現できる。酸化チタンにはアナターゼ ($E_g=3.2$ eV)、ルチル ($E_g=3.0$ eV) 及び不安定なブルッカイトの三つの結晶形が存在するが、前の二つを調べたところ、効果があるのはアナターゼのみであった。アナターゼ型酸化チタンに白金を担持させると、白金表面での還元反応が迅速に進み、正孔と電子の再結合

表 1. クロロホルムの光分解に対する触媒の効果

触 媒	結 晶 形	製 造 者	分 散 性	変 換 率 (%)
TiO ₂	アナターゼ	A	良	72
TiO ₂	アナターゼ	B	不良	75
TiO ₂	アナターゼ	C	良	68
TiO ₂	ルチル	B	良	2
TiO ₂	ルチル	C	不良	4
TiO ₂	アナターゼ+ルチル	D	良	70
TiO ₂	無定形	E	良	6
Pt/TiO ₂		—	不良	86
ZnO		B	不良	64
SnO ₂		B	不良	13

表 2. 異なる光源からの光による分解におけるハロゲン化物イヘの変換率 (%) の比較

	高圧水銀灯	TiO ₂ (a)*	40 W 低圧水銀灯	
	100 W	1 kW	TiO ₂ (a)*	Pt/TiO ₂
Chloroform	72	81	84	84
1,2-Dichloroethane	67	78	70	95
1,1,1-Trichloroethane	23	40	29	80
Trichloroethylene	48	40	66	75
Tetrachloroethylene	16	15	31	73
Bromoform	21	—	70	—

が妨げられて、光分解の速度が大きくなることが期待される。表 1 の結果は期待したとおりであるが、触媒を調製する時間が長くなるのに加えて、白金担持量の再現性がよくならなかった。そのために、この研究では、アナターゼ型酸化チタン及び白金担持酸化チタンの両者を用いた。後者は担持操作を繰り返して、触媒を集め、十分混合したものを保存しておき、必要量を取り出して用いることとした。

次に、触媒量について検討した。触媒が存在しないと分解はほとんどおこらない。アナターゼ型酸化チタンの場合には試料水の 0.5~1.0% 量のき、また、白金担持酸化チタンの場合には 0.05% 量のとき分解率は最大となり、それ以上に触媒量を増すと光の透過性が低下して分解率も低下する。

続いて、光源の違いによる効果を調べた。光源を変えたときのいくつかのハロゲン化物の分解率

を表 2 に示す。アナターゼ型酸化チタンは $E_g = 3.2$ eV であるから約 380 nm 以下の光で活性化される。そこで 360 nm に発光極大のある高圧水銀灯を用いたところ、クロロホルムなどの飽和塩化物の分解率は高くなったが、不飽和のものや臭化物については極めて低い分解率が得られた。高圧水銀灯の発光出力を 100 W から 1 kW にまで増大させても、後者の分解率を改善することはできなかった。254 nm 発光線のある低圧水銀灯にかえると、後者、特に臭化物の分解率が著しく改善された。これらの物質は 254 nm においていくらか吸収を示すために、有機物自身の直接的な光励起が分解を助けていると考えられる。

反応溶液の pH に関しては、クロロホルムを対象として、その分解率の pH 依存性を調べたところ pH8~9 で最も低く、特に pH が低いときに高くなることがわかった。その理由はまだ明確ではない。また、pH 依存性は化合物によって大きく

異なる。

反応時間に関しては、酸化チタンを触媒として低圧水銀灯を用いたとき、分解しやすいクロロホルムや1,2-ジクロロエタンでも、定量的に分解して100%の変換率を得るのは約2時間を要し、分解しにくい1,1,1-トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンでは5時間を要した。TOXの測定では変換率が化合物によって異なることは重大な問題であり、より短い反応時間で定量的に変換されることが必要である。

そこで、反応溶液に別の添加物を加えて、分解を促進することを試みた。まず、オゾン、酸素、過酸化水素などの酸化剤やギ酸ナトリウムなどの犠牲酸化剤を添加した。いずれの場合にも期待した効果を認めることができなかった。また、触媒の水中での分散安定性の改善のためには、ヘキサメタリン酸ナトリウムの添加が有効であることがわかったが、それによって分解率の向上を認めるには至らなかった。

物理的に物質移動を促進して分解率を改善すべく、反応中に連続的に反応管に振動を与えたり、反応管の内径とコイル径を選択して管内の二次流れ効果を大きくするようにしたが、いずれも有効ではなかった。

白金担持酸化チタンを触媒とし、光源として低圧水銀灯を用いて、反応時間60分で得た表2の結果がこれまでで最も高い変換率である。短時間で定量的に分解するという目標にはまだ遠いが、変換率の化合物依存性が比較的小さいので、おおよそのTOX値の推定、異常、正常のスクリーニングには使えるであろう。

(2) アンペロメトリー検出器

光分解によって生成したハロゲン化物イオンのモニターのために、フロー型のアンペロメトリー検出器を作製した。図1はテフロン製のフローセルを示す。作用極として直径1~2mmの高純度(99.9%)の銀線を用いた。また、対極として排出管を兼ねたステンレス鋼製の管を用いた。セル内に流入してきたハロゲン化物イオンは次のような反応を受け、作用極と対極の間に電流が流れる。

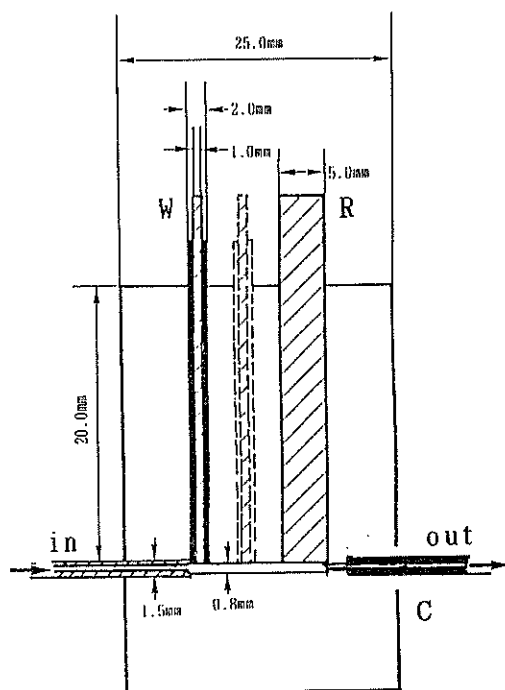
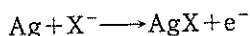


図1. 検出器フローセルの概略 W: 銀作用電極, R: 銀/塩化銀, 参照電極, C: 対極

図2は印加電圧を変えたときのハロゲン化物イオン(濃度100 μM)の応答をプロットしたものである。濃度によって電流の立ち上がり電位は変化する。塩化物及び臭化物両イオンの測定電位として+150~+300 mV (vs. Ag/AgCl)を用いることとした。例えば、印加電圧+200 mVでは両イオンの検出下限はともに約20 ppb(塩化物イオンについて0.6 μM , 臭化物イオンについて0.3 μM)であった。また、両イオンに対して0.5~50 μM の濃度範囲で直線的な応答が観測された。連続10回の注入に対する応答の変動係数は約2%であったが、長時間測定を行うときにはドリフトが避けられなく、時々検量をやり直す必要がある。しかしながら、FIA法では検量は容易に、かつ、迅速に行えるので、この検出器をFIA系に組み込むと、ドリフトは実際上問題とならない。

セルに2本の作用極を挿入し、異なる電圧を印加することによって、塩化物、臭化物両イオンの

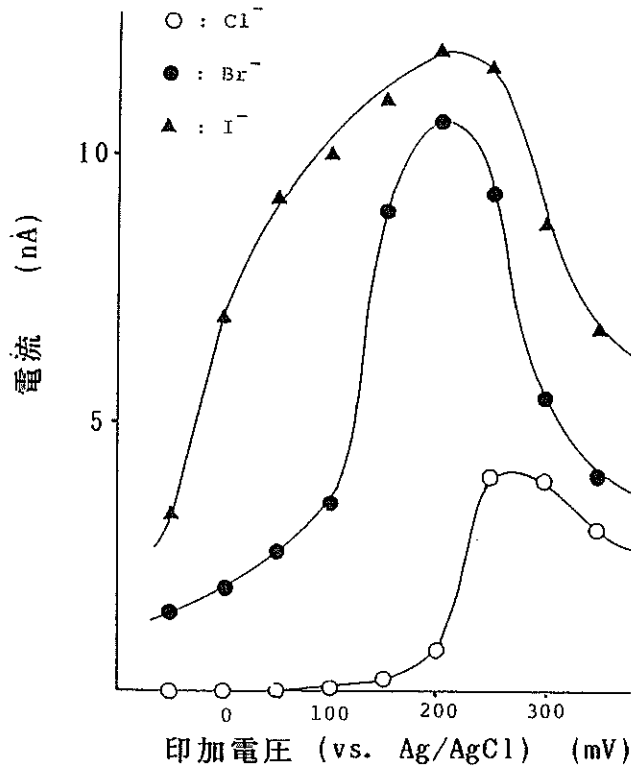


図2. 印加電圧によるハロゲン化物イオンに対する応答の変化. ハロゲン化物イオン濃度: 100 μ M

表3. 塩化物, 臭化物両イオンの同時定量

試料	塩化物イオン		臭化物イオン	
	添加濃度	観測値	添加濃度	観測値
1	0.050	0.052	0.050	0.050
2	0.100	0.098	0.050	0.050
3	0.150	0.137	0.050	0.049
4	0.050	0.046	0.100	0.102
5	0.100	0.088	0.100	0.100
6	0.050	0.043	0.150	0.151

(単位: mm)

分別定量が可能となる。表3はその一例を示す。2本の作用極の印加電圧は+200及び+300 mVである。両イオンの同時測定は水中のトリハロメタンの定量を行う上で重要である。また、塩素と臭素を含むトリハロメタンの光分解に応用すると興味深い結果が得られた。すなわち、元の化合物から塩化物イオンへの変換率と臭化物イオンへの

変換率を比較すると、いずれの場合にも前者の方が先に上昇することがわかる。結合解離エネルギーの順序とは逆であるが、塩素の方が先にはずれていくように見える。両イオンの同時測定と有機物のGCモニターを組み合わせると、分解過程の機構についての知見が得られるのではないかと考えている。

3) FIAによるTOXの測定

(1), (2)の結果に基づいて、図3(a)に示すようなTOX測定のためのFIA系を組み立てた。あらかじめ超音波分散によって試料水に触媒粒子を均一に懸濁させておいたものを容量100 μ lのルーブインジェクターを介してキャリアー溶液の流れの中に導入する。反応には長時間(60分)を要するのでストップフロー法を採用した。すなわち、マルチポートバルブに取り付けた石英管の中に試料バンドを一定時間留めることとした。単位時間当たりの分析処理数を増すために、バルブに

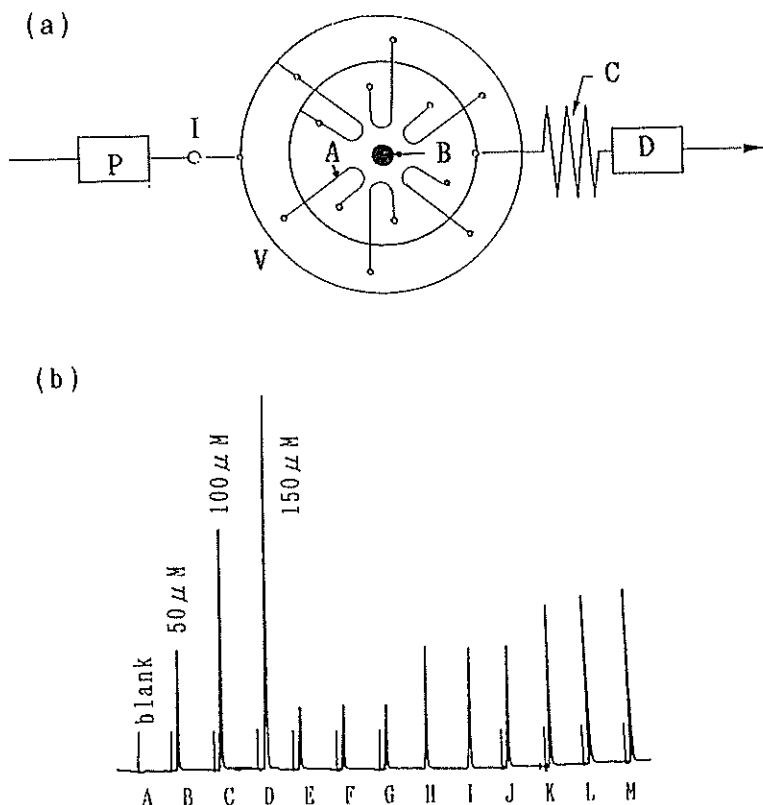


図 3. (a) TOX 測定用の FIA 系の概略。
 A: 溶融シリカキャピラリー, B: 40 W 低圧水銀灯, C: 冷却管, D: 検出器, I: ループインジェクター,
 P: ポンプ, V: マルチポートバルブ。
 (b) トリハロメタンを含む試料の FIA グラム。
 A-D: 臭化物イオン標準溶液, E-G: bromodichloromethane, H-J: chlorodebromomethane,
 K-M: bromoform.

は複数(最大 10 本)の反応管を取り付けた。試料注入間隔はバルブ切り換え時刻が一定に保たれることによって、試料バンドは順次、異なる反応管に送り込まれ、一定時間の反応の後、冷却管を通して検出器セルに送られる。反応管として内径 0.53 mm, 長さ 1 m の溶液シリカキャピラリーを用いた。反応管は 40 w 低圧水銀灯を囲むように配置された。検出器セルを通過するときのバンドの分散度は小さく、見掛けの検出器感度の低下は最小にされた。図 3 (b) に等濃度のトリハロメタンを含む試料水を注入したときの結果を示す。銀作用電極への印加電圧 +200 mV でモニターしたものであるので、臭素数にほぼ比例したピーク

が観測されている。このようにして分析処理速度 10 件/時の FIA 法は十分な有用性を示すことがわかった。

(4) 水中の有機ハロゲン化物の濃縮法

(2) で述べたように、本研究で用いたアンペロメトリー検出器の検出下限は塩化物、臭化物両イオンに対して約 20 ppb である。これは総トリハロメタンの規制濃度の約 1/5 で、かろうじて、TOX 測定に本検出器を供することができる。簡便な濃縮法は測定をさらに容易にしてくれると期待されるので、簡便な濃縮法について検討した。壁厚の薄いシリコンキャピラリーや疎水化処理を施したセロファン管に有機溶媒を封入したもの

を試料水中に浮かべることによって、水中の有機ハロゲン化物を容易に捕集し、100~1,000倍に濃縮できることがわかった。この方法は多数の採取点で同時に試料をサンプリングするときに役立つと考えている。

今後の課題と発展

TOX測定のためのFIA系については、検出器を含めて、目標どおりのものが組み立てられたが、本法の特徴である光半導体を触媒とする分解において、効率の高い分解条件を実現することができなかった。このことは今後の大きな課題である。白金担持したアナターゼ型酸化チタンは調製時の再現性にまだ問題を残しているが、有望な触

媒であるように思われる。これを含めて、活性のより高い触媒の開発が必要である。

ここで示したFIA系ではバンドの広がり小さいので、大きな修正を加えずに、逆相液体クロマトグラフィーのポストカラム反応に使えるであろう。この場合には分解率の化合物依存性は全く問題とならない。また、分解率を犠牲にして、反応時間を短くすることができる。

発表論文

T. Kojima, Y. Asada, W. P. Li and F. Morishita: Photodecomposition of chlorinated hydrocarbons by titanium dioxide for the determination of total organochlorine content in water. *Anal. Sci.*, 5, 229 (1989).