ノート*

メチレンブルーの多孔質光触媒による分解と分解生成物の高速液体クロマトグラフィー及び質量分析

堀 切 智¹, 手嶋 紀雄¹, 猿木友理恵², 西川 治光³, 酒井 忠雄^{®1}

Decomposition of methylene blue by new porous photocatalysts and analysis of decomposed products using high-performance liquid chromatography and mass spectrometry

Satoshi HORIKIRI¹, Norio TESHIMA¹, Yurie SARUKI²,
Harumitsu NISHIKAWA³ and Tadao SAKAI¹

¹ Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology, 1247, Yachigusa, Toyota-shi, Aichi 470-0392

² Noritake Company Limited, 300, Higashiyama, Miyoshi-cho, Aichi 470-0293

³ Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Science, 1-1, Naka-Fudogaoka, Kagamihara-shi, Gifu 505-0037

(Received 9 May 2003, Accepted 24 July 2003)

Three photocatalysts were newly synthesized. The materials consisted of Al₂O₃ or SiC and anatase-type TiO₂. The characteristics of the materials were analyzed by X-ray spectroscopy and TEM. Also, the photocatalytic activity upon the decomposition of methylene blue was investigated by measuring the decomposition rate of methylene blue with the UV(λ 369 nm) irradiation time. In addition, the derivatives of methylene blue produced after 2 and 4 hours of irradiation were analyzed by HPLC and MS. As a result, azur A and azur B were observed.

Keywords : photocatalysis ; new porous inorganic material ; methylene blue ; HPLC ; MS.

1 緒 言

近年、環境中に存在する様々な有機有害物質を効率よく分解させ、環境を浄化する方法が種々検討されている。例えば、過マンガン酸カリウムによる内分泌かく乱物質の酸化分解¹⁾、紫外線照射分解によるテトラクロロエチレンの処理²⁾が報告されている。一方、アナターゼ型 TiO₂ が高い光触媒能を持つことから、環境汚染物質の除去、セルフクリーニングなどの実用的応用への発展が期待されている^{3)~8)}。しかし、TiO₂ は微粉末であるため取り扱い難く、

担体への担持方法が種々検討されている。吸着及び光触媒効果を有する TiO₂ 担持シリカビーズ⁹⁾やカーボン被覆 TiO₂¹⁰⁾ の調製とその触媒機能が報告されている。しかし、材料の特性・物性に関する報告が主で機能・性能を評価した例は極めて少なく¹¹⁾、評価手法も確立されていない。そこで著者らは Al₂O₃、SiC など主成分としたと(砥)石くず(屑)の無機多孔質体に酸化チタンを固定化させたものを開発した。これら無機多孔質は吸着作用もあり、またその取り扱いやすさから有効な光触媒になると期待できる。本研究では3種類の無機多孔質にアナターゼ型 TiO₂ を固定させたものを用いてメチレンブルーに対する分解効果の検討を行った。また、光触媒の機能評価は多くの場合分解率のみで行われており、分解生成物や分解過程は明らかにされていない。ここでは高速液体クロマトグラフィー(HPLC)及び質量分析装置を用いて分解生成物の同定も行ったので報告する。

* 若手研究者の初論文特集

¹ 愛知工業大学応用化学科: 470-0392 愛知県豊田市八草町八千草 1247

² 株式会社ノリタケカンパニーリミテド: 470-0293 愛知県三好町大字三好字東山 300

³ 岐阜県保健環境研究所: 504-0838 岐阜県各務原市那加不動丘 1-1

Table 1 Parameters of porous photocatalysts coated with TiO₂

Photocatalysts	Average pore size/ μm	Porosity, %	Surface area/ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	TiO ₂ covering, wt%
GC	29.95	36.67	4.6	5.8
CX	34.81	39.93	3.4	4.2
EC	51.54	39.35	4.2	3.4

2 実 験

2・1 無機多孔質体へのアナターゼの担持とその調製

無機多孔質として、砥石（砥粒層）の破砕物を用いた。特にビトリファイドボンドのように種々の砥粒を長石やその他の無機材料から構成される結合材によって固めて得られた砥石は、比較的孔径の大きな気孔が存在する。本研究ではアルミナ、炭化ケイ素から成る研削砥石の破砕物を選択した。これらの砥石はジョークラッシャー、ロールクラッシャー、ハンマークラッシャー等の粉碎機により、数 mm から数十 mm の大きさの細片状又は粒状にしたものを無機多孔質体として用いた。

砥石破砕物の無機多孔質体の表面（細孔内壁を含む）への TiO₂ の担持は以下のように行った。水、有機溶媒、希酸（硝酸等）などに平均粒子径が 1～100 nm 程度の TiO₂ 微粒子を分散させたゾル又はスラリーを調製し、その中に無機多孔質体を浸せきした。これにより、無機多孔質体の表面及び細孔内に TiO₂ がコーティングされる。これらの無機多孔質体は、気孔部分の 50 vol% 以上が孔径 20 μm 以上の細孔から成るため、ゾルやスラリーが細孔内に進入しやすい。したがって、細孔内にも比較的多量の TiO₂ 粒子を担持できるメリットがある。

浸せき後の無機多孔質体を 400～700℃ で焼結した。これにより、TiO₂ が表面（外表面及び細孔内壁面）に担持された多孔質光触媒体が得られた。調製された 3 種の光触媒（GC, CX, EC）の物理的特性を Table 1 に示す。GC は SiC 成分が 90 wt% 以上のビトリファイドボンディングタイプの研削砥石（熔融砥粒, #40～#150 の混合粒度）を 3～10 mm 大に粉碎したもの、CX は Al₂O₃ 成分が 90 wt% 以上である研削砥石（ゾルゲル砥粒, #40～#150 の混合粒度）を 3～10 mm 大に粉碎したものである。CX と類似品で気孔率などの条件を変えたもの（熔融冷却で作製）を EC とする。ここで、平均細孔径（ μm ）を水銀圧入法に基づいて測定した。気孔率（%）は水銀圧入法により細孔分布測定して求め、比表面積（ m^2/g ）を圧入法に基づく BET より算出した。

2・2 試 薬

メチレンブルー標準溶液（1000 ppm）はメチレンブルー三水和物（SAJ 製）を蒸留水に溶解して調製した。アズ

Table 2 Operating conditions for the HPLC and MS systems

HPLC	
Column	Crestpak C18S (4.6 × 150 mm)
Mobile phase	CH ₃ CN/50 ml NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O + 200 ml NaClO ₄ (pH 3.0) (30/70, v/v)
Flow rate	1.0 ml/min
Wavelength	280 nm
Temperature	40℃
Injection volume	5 μl
MS	
Source (ES+)	
Capillary	3.00 kV
Cone	30.00 kV
Source temperature	70℃
Desolvation temperature	100℃
Cone gas flow	50 l/h
Desolvation gas flow	510 l/h

ール A 及びアズール B（和光純薬製）も 1000 ppm 溶液を調製した。照射に際してはこれを適宜希釈したものを使用した。

酢酸塩緩衝液（pH 5.0）、リン酸塩緩衝液（pH 7.0）、塩化アンモニウム塩緩衝液（pH 9.0）を用いた。

また、水は全自動蒸留水製造装置アクエリアス（GSH-200, Advantec）で製造した超純水を使用し、試薬はすべて特級品を使用した。

2・3 装 置

焼成した光触媒の X 線構造解析には理学電機製の回転対陰極 X 線解析装置を用いた。また、日本電子製の透過型電子顕微鏡（TEM）JEM-2010 を用いて TiO₂ の付着状態を観察した。

吸光度の測定は日本分光製 V-550 型分光光度計を使用し、セルは石英製の光路長 10 mm のものを用いた。

pH の測定には堀場製 pH メーター F-22 を使用した。

本研究で使用した HPLC 及び質量分析による測定条件を Table 2 に示す。HPLC はポンプ PU-2080Plus, 脱気装置 DG-2080-53, 検出器 UV-2070Plus, カラムオープン CO-965Plus（日本分光製）で構成したものを、またカラムは Crestpak C18S（日本分光製）を用いた。

質量分析には Quattro micro（Micromass 製）を用いた。

Fig. 1 XRD patterns of porous photocatalysts
●: Anatase type-TiO₂, ▼: Al₂O₃, ▽: SiC

2・4 操作

1000 ppm メチレンブルー標準溶液を緩衝液で希釈し、最終濃度を 100 ppm とした。この溶液を Pyrex 製のシャーレに移し、GC, CX, EC (Table 1) をそれぞれ 8.0 g 入れふたをした。これをブラックボックスの中に入れ、ブラックライト ($\lambda = 369$ nm) で 1 時間から 4 時間まで 1 時間ごとの間隔で照射を行った。その後、664 nm における吸光度を測定した。また、分解生成物の分析は HPLC 及び質量分析法により行った。この操作ではメチレンブルーの濃度を 1 ppm まで希釈したものを用いた。

3 結果と考察

3・1 物性の評価

Table 1 に示す GC, CX, EC の無機多孔質光触媒は通常使用される酸化チタンに比べるとその比表面積は小さく、光触媒反応の速度は遅くなることが予測される。しかし、安価で手軽に調製できることから環境水中の汚染物質の除去には有効と思われる。X 線により構成物質及び強度の解析を行った (Fig. 1)。GC はほとんどが SiC で構成されており、その他は Al₂O₃ とアナターゼ型 TiO₂ が微量含まれていることが分かった。また、CX 及び EC は Al₂O₃ が主成分であり、SiC の相対強度に比べるとその強度は小さい。更に GC, CX, EC を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、無機多孔質体に TiO₂ (粒子状に見えるもの) が付着しているのが分かった (Fig. 2)。また、細孔内に TiO₂ が担持されていることが推測され、これらの結果から TiO₂ の担持は少量であることが分かった。

Fig. 2 TEM images of porous photocatalysts
(1) GC, (2) CX, (3) EC

3・2 分解率と吸着率及び pH の影響

GC, CX, EC を用いた紫外線照射時間とメチレンブルーの分解率の関係を Fig. 3 に示す。pH 5 において 4 時間照射を行ったところ、いずれの触媒も約 30% しか分解しなかったが、pH 7 ではいずれの化合物も 3 時間以上で約 75~80% の分解率が得られた。また pH 9 では 3 時間照射で GC は 45% であったが、CX, EC は 60~70% であった。しかし、多孔質体への吸着効果を検討したところ、GC では約 20% 吸着するのに対して、CX や EC では 13% しか吸着されなかった。したがって、CX 及び EC が優れた光触媒機能を有すると考える。

3・3 分解生成物の同定

紫外線照射時間ごとの試料溶液を HPLC により分析した (Fig. 4)。未照射時ではメチレンブルーのピーク及びごくわずかにアズール A のピークが観察された。照射時間 2 時間ではメチレンブルーのピークは減少し、アズール A のピークの増大が見られ、4 時間の照射では新たにアズール B のピークが出現した。これらのピークはそれぞれの標準物質により同定したところ良い一致が見られた。更に 1 ppm メチレンブルーを用いて紫外線照射時間の異なる溶液について質量分析を行った (Fig. 5)。その結果、メチレンブルーの分子イオンの最も高いピークが m/z 284 に現れ、 m/z 270 にはアズール A の極めて小さい分子イオ

Fig. 3 (1) Decomposition rate of methylene blue at pH 5, (2) Decomposition rate of methylene blue at pH 7, (3) Decomposition rate of methylene blue at pH 9
○: GC, ●: CX, □: EC

Fig. 4 Total ion chromatograms of methylene blue derivatives with HPLC after UV irradiation

Irradiation time: (1) 0, (2) 2 h, (3) 4 h; Measuring wavelength, 280 nm

ンピークが観察された。また照射時間の増加に伴い m/z 256 のピーク (アズール B) が出現し、ピークの増大が観察された。HPLC 及び質量分析の結果よりメチレンブルーは光触媒分解によりメチル基が順次脱離するものと思われる。

本研究費の一部は、文部科学省学術フロンティア推進事業「21世紀を支えるための材料の開発—環境，エネルギー，情報に資する材料開発のための基礎研究」によった。また、X線，TEM，SEMの測定は愛知工業大学応用化学科セラミックス研究室の協力を得た。ここに記して感謝する。

文 献

- 1) 白山 肇，藤平蔵芳光，田口 茂：水環境学会誌，**24**, 513 (2001).
- 2) 阿部康弘，梅村知也，角田欣一：日本化学会誌，**4**, 239 (2001).
- 3) 竹内浩士，村沢貞夫，指宿亮嗣：“光触媒の世界”，(1998)，(工業調査会).
- 4) 秋山司郎，埴田博史：“光触媒と関連技術”，(2000)，(日刊工業新聞社).
- 5) 埴田博史：“トコトンやさしい光触媒の本”，(2002)，(日刊工業新聞社).
- 6) 藤島 昭：工業材料，**45**, 26 (1997).
- 7) 村林眞行，岡村和雄：“用水と廃水”，**36**, 877 (1994).
- 8) 山崎鈴子：化学と工業，**47**, 152 (1994).
- 9) 西川治光，高原康光：*Inorganic Materials*, **6**, 291 (1999).
- 10) 豊田昌宏，津村朋樹，南部有美，大村真由佳，稲垣道夫：水環境学会誌，**26**, 209 (2003).
- 11) 西川治光，山田善一，前川正明，竹内 聡，埴田博史，酒井忠雄：分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 279 (2003).

Fig. 5 Mass spectra for methylene blue and decomposed products
Irradiation time: (1) 0, (2) 2 h, (3) 4 h