

糖添加による染料の効率的な光触媒脱色

國藤勝士・前田進悟・本行節暉・三島健司*

Katsushi KUNITO, Shingo MAEDA, Setsuaki HONGYO, and Kenji MISHIMA

キーワード 酸化チタン／グルコース／還元反応／オレンジII／分散力
KEY WORDS Titanium Dioxide / Glucose / Reduction / OrangeII / Dispersion Force

要 旨

酸化チタン光触媒による染料の脱色反応に及ぼす糖類の影響について検討した。染料としてオレンジII、糖としてグルコースを用いて窒素雰囲気下で照射したところ、オレンジIIの分解物としてスルファニル酸が生成することが確認された。脱色速度は一次反応速度にしたがい、さらにグルコースの添加量の増加にともなって上昇することが分かった。ガラクトースやフルクトースなど種々の糖類を用いても同様に脱色反応が促進されることが確認された。還元糖の脱色速度は、分散力に比例することが明らかとなった。

1 はじめに

光触媒は様々な分野でその利用に関する研究が進められており^{1,2)}、繊維加工分野においても着色排水などの処理に適用する試みが行われている^{3,4)}。しかしながら、光触媒を利用した排水処理法は処理速度が非常に遅いため、オゾン⁵⁾など酸化反応を促進させる物質を加えて、処理速度を高めることがしばしば行われる。しかし、酸化剤の多くが有害性を示すために使用する量や濃度に制限が加わることが多い。

我々は、光触媒を用いて染料の脱色を効率的に進めるため、酸化チタンの光触媒反応を促進する環境に優しい物質について検討を進めてきた^{6,7)}。前報告では、グルコースなど各種糖類を用いることによって染料の脱色反応が著しく促進されることを報告した⁷⁾。本研究では、グルコースを用いた脱色反応に関して詳細な検討を行い、糖類による促進機構について考察を行った。

2 実験方法

2.1 試料

オレンジIIは和光純薬工業(株)製の特級試薬を用いた。グルコース、ガラクトース、フルクトース、マルトース、ラクトース、スクロー

ス、トレハロースはナカライテスク(株)製の特級試薬を用いた。酸化チタンは日本アエロジル(株)製P25(BET表面積50 m²/g)を使用した。

2.2 実験条件

窒素で置換した250 mlの反応容器に染料水溶液(0.1 mmol/l)、糖(10 mmol/l)、25 mgの酸化チタンを添加して45℃に保ちながら理工科学(株)製100Wの高圧水銀灯を用いて一定時間照射した。

オレンジIIとスルファニル酸は高速液体クロマトグラフ(Shimadzu SCL-10A VP、ODSカラム(4.6 mm i.d × 150 mm)、検出波長254 nm)を用いて定量した。移動相の流速は1 ml/minで一定とし、最初の2分間を0.1 mol/l、pH 7.0のリン酸緩衝液、次の5分間を一定割合で100%メタノールに置換し、その後は100%メタノールとした。この条件を用いたとき、オレンジIIとスルファニル酸の溶出時間はそれぞれ16.1分と2.3分であった。

反応の進行および脱色速度は紫外可視分光光度計(Shimadzu UV-3100PC)を用いて485 nmの吸光度を測定し、一次反応速度式(1)から導いた速度定数*k*によって評価した。

$$\ln(A_t/A_0) = -k t \quad (1)$$

* 福岡大学工学部

k : 速度定数 (h^{-1})
 t : 照射時間 (h)
 A_0 : 初期吸光度
 A_t : 各時間における吸光度

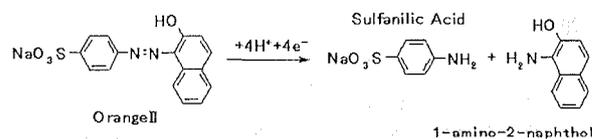


図2 スルファニル酸の生成機構

3 結果と考察

3.1 オレンジIIの分解生成物

オレンジII溶液は照射とともに退色し、約30分で完全に無色となった。高速液体クロマトグラフを用いて分析したところ、スルファニル酸が分解物として生成することが確認された。図1にオレンジIIおよびスルファニル酸の時間ごとの定量結果を示す。

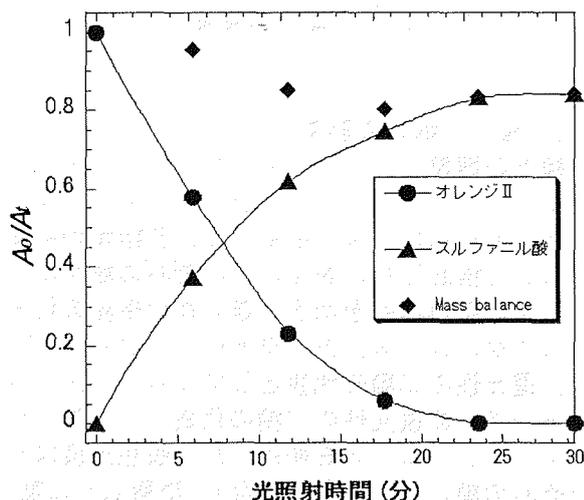


図1 各時間におけるオレンジIIおよびスルファニル酸量

スルファニル酸は図2に示すオレンジIIの還元分解機構によって生成したものと推察される。同時にスルファニル酸と同量の1-アミノ-2-ナフトールも生成するが、1-アミノ-2-ナフトールは非常に安定性が悪く、また水に対する溶解性も低い⁸⁾ため、本分離条件においては検出できなかった。

スルファニル酸はオレンジIIの分解とともに生成したが、未分解のオレンジII量と生成したスルファニル酸量を含めた物質収支は、照射とともに徐々に減少することが確認され、30分後のスルファニル酸生成量はオレンジIIの約80%であった。スルファニル酸も光触媒反応によって徐々に分解しているものと推察される。

3.2 グルコース濃度の影響

図3にグルコース量の影響を示す。オレンジIIの脱色反応は一次速度定数 k を用いて評価した。グルコース量が増加するとともに、脱色反応も著しく増加していくことが確認された。光触媒を用いて還元反応を行う系として、エタノールを添加する方法が報告されている⁹⁾。エタノールの影響についても加えて検討した。脱色反応はグルコースと同様にエタノール添加量の増加とともに促進することが確認されたが、グルコースを用いた方法と同速度で脱色反応を行わせるためには、グルコースの約100倍量以上のエタノールを添加する必要があることがわかった。

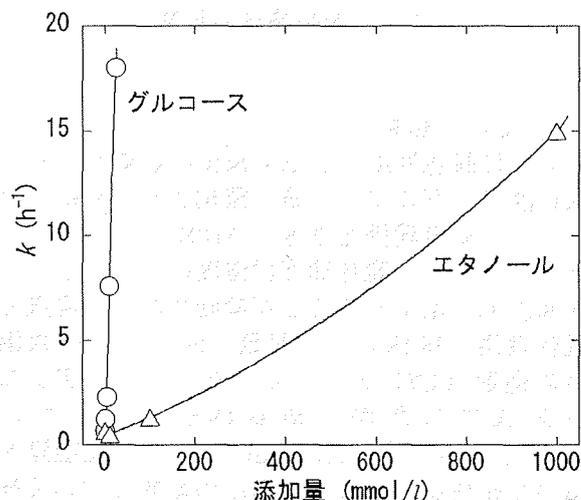


図3 グルコースおよびエタノール添加量の影響

3.3 染料濃度の影響

図4に染料濃度の影響を示す。グルコース、酸化チタン量を一定とし、オレンジII濃度は0.05から0.2 mmol/lとした。脱色速度は染料濃度に大きく依存し、染料濃度0.1 mmol/l以下では脱色反応が急速に進むことが確認された。Reutergärth¹⁰⁾らも酸化分解による染料の脱色という違いはあるものの、染料濃度の影響について検討を行い、同様な結果を報告している。

酸化チタンが光触媒作用を発現するためには紫外線が必要である。オレンジIIは、この紫外線領域に大きな吸収を有するため、オレンジIIの高濃度領域においては、酸化チタン表面に到達する紫外線量が少なくなり、脱色速度の低下がおきたものと推察される。

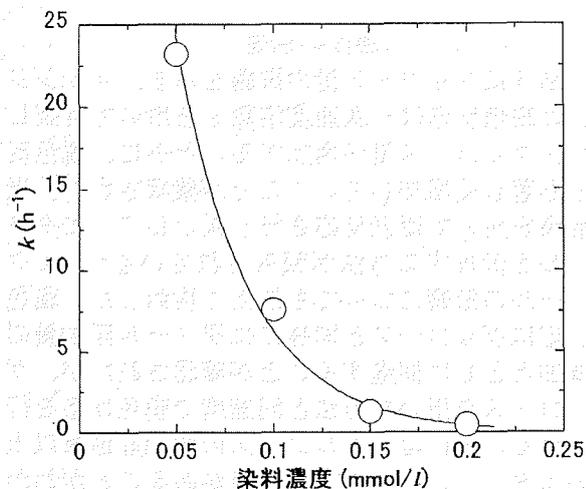


図4 染料濃度の影響

3.4 温度の影響

図5に脱色速度に及ぼす温度の影響を示す。染料濃度、グルコース量、酸化チタン量は一定とした。温度範囲を278～318K(5～45℃)としたところ、脱色速度は温度の上昇とともに加速度的に増加することが確認された。温度と脱色速度の関係を k の対数($\ln k$)と絶対温度の逆数($1/T$)として示したところ、アレニウス式にしたがう直線関係を示した。Reutergärth¹⁰⁾、Al-Ekabi¹¹⁾らも光触媒を用いた脱色反応に及ぼす温度の影響について検討し、同様にアレニウス式にしたがうことを報告している。これらの報告は染料を酸化分解した報告であるが、グルコースを用いた方法も同様な温度依存性を持つことがわかった。

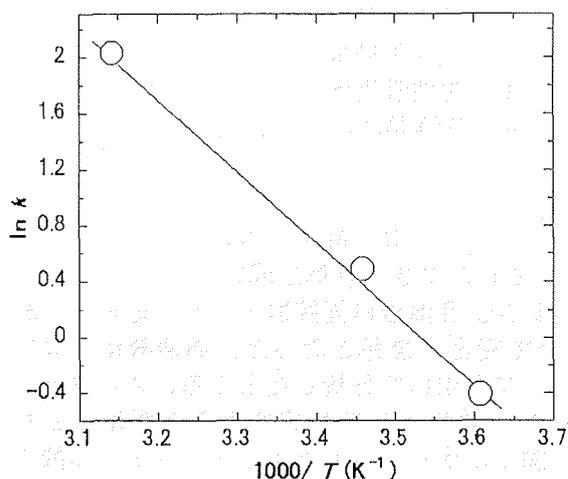


図5 温度の影響

3.5 様々な糖類の影響

種々の糖類(グルコース、ガラクトース、フルクトース、マルトース、ラクトース、スクロース、トレハロース)を用いて、各糖類の影響について検討した。表1にそれぞれの糖を用いたときの脱色速度を示す。還元性の単糖の代表としてグルコース、ガラクトース、フルクトース、還元性の二糖の代表としてマルトース、ラクトース、非還元性の二糖の代表としてスクロース、トレハロースを使用した。脱色速度はそれぞれの糖ごとに大きく異なり、単糖より二糖、非還元性の糖より還元性の糖類を用いたとき、脱色速度が大きくなる傾向が認められた。糖添加による促進効果は、糖類の分子量や還元力に強く影響されることが示された。

糖添加による促進機構を解明するために、糖類の物性値を表す指標の一つとして、分散力との関連性について検討した。分散力は全ての原子間や分子間に働いている力の一種で、分極のない原子・分子にも瞬間的に分極が生じているために働く弱い力である¹²⁾。また、光触媒反応は、光の照射によって価電子帯にあった電子

が伝導帯に移ることによって生じた電子 (e^-) と正孔 (p^+) が酸素や水素など様々な分子と反応することで発生することが示されている。糖分子は電氣的に中性であるため、脱色速度の違いは糖類に生じる分極の度合いに影響されているものと考えられる。

各糖分子の分散力は Fedors¹³⁾ らが提唱した方法を用いて計算した (表1)。図6に糖分子の分散力と速度定数との関係について示す。還元糖については分散力が増加するとともに、脱色速度が増加していく傾向が認められた。糖類を添加した光触媒脱色反応において、脱色速度は糖の分散力で整理できることが明らかとなった。分散力が大きい糖ほど分極の度合いが大きく、他分子に作用しやすいことを示している。脱色速度の違いは、酸化チタンの表面に発生した電子 (e^-) や正孔 (p^+) と糖との反応性が分散力の違いによって影響されたためと推察される。

表1 各種糖類の脱色速度と分散力

| 糖 | k (h^{-1}) | 分散力(K)* | 構造 |
|--------|------------------|---------|---------|
| なし | 0.7 | | |
| グルコース | 7.6 | 618 | 単糖、還元性 |
| ガラクトース | 6.7 | 618 | 単糖、還元性 |
| フルクトース | 10.8 | 889 | 単糖、還元性 |
| マルトース | 13.3 | 1305 | 二糖、還元性 |
| ラクトース | 10.3 | 1305 | 二糖、還元性 |
| スクロース | 4.2 | 1077 | 二糖、非還元性 |
| トレハロース | 7.4 | 1035 | 二糖、非還元性 |

* Fedors¹³⁾ の提唱した方法を用いて各糖の分散力(K)を計算し、Boltzmann 定数 (1.381×10^{-23} J/K) で割った個々の分子の分散力(K)として表した。

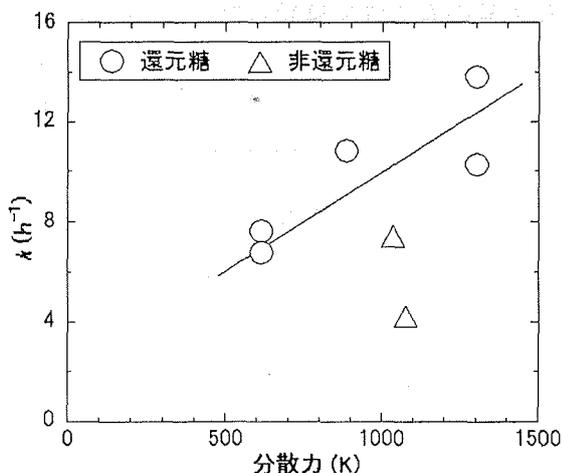


図6 脱色速度と分散力との関係

4 まとめ

酸化チタン光触媒によるオレンジIIの脱色反応に及ぼす糖類の影響について検討した。脱色反応は一次式にしたがうこと、オレンジIIは還元分解されて、スルファニル酸が直ちに生成されることが判明した。脱色速度は染料濃度の減少、温度の上昇とともに増加し、この傾向は酸化分解における光触媒反応と同様であることが認められた。また、様々な糖類も染料の脱色に適用することが可能であることが分かった。還元糖の脱色速度は糖分子の分散力に比例することが判明した。

参考文献

- 1) 藤嶋昭, 橋本和仁, 渡部俊也: "光クリーン革命", シーエムシー(1997) p.69
- 2) 竹内浩士, 村澤貞夫, 指宿堯嗣: "光触媒の世界", 工業調査会(1998) p.38
- 3) 村林眞行: 染料と薬品, 40, 44(1995).
- 4) 松永和義, 板谷勉, 山本淳, 杉田光: 水処理技術, 38, 367(1997).
- 5) 田中啓一: PPM, 27(12), 10(1996).
- 6) 國藤勝士, 前田進悟, 本行節暉: 繊維機械学会誌, 52, P213(1999).
- 7) 國藤勝士, 前田進悟, 本行節暉: 岡山県工業技術センター報告, 26, 19(2000).
- 8) S. Nam and P. G. Trantnyek: Water Res., 34, 1837(2000).
- 9) C. Joyce-Pruden, J. K. Pross, and Y. Li: J. Org. Chem., 57, 5087(1992).
- 10) L. B. Reutergårdh and M. Iangphasuk: Chemosphere, 35, 585(1997).
- 11) H. Al-Ekabi and P. Mayo: J. Phy. Chem., 89, 5815(1985).
- 12) J. H. Hirdebrand and R. L. Scotto: "Regular Solutions" Prentice-Hall, Inc.(1962)
- 13) R. F. Fedors: Poly. Eng. Sci., 14, 147(1974).