

可視光を用いた染料増感反応によるフェノールの初期分解速度

NISHIUMI, Hideo / SATOH, Kouichi / 佐藤, 耕一 / 西海, 英雄

(出版者 / Publisher)

法政大学工学部

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

Bulletin of the Faculty of Engineering, Hosei University / 法政大学工学部
研究集報

(巻 / Volume)

22

(開始ページ / Start Page)

7

(終了ページ / End Page)

18

(発行年 / Year)

1986-03

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00004057>

可視光を用いた染料増感反応による フェノールの初期分解速度

西海 英雄*・佐藤 耕一*

Initial Dye-sensitized Photodecomposition Rate of Aqueous Phenol Using Visible Light Energy

Hideo NISHIUMI* and Kouichi SATOH*

Abstract

Experiments on dye-sensitized photodecomposition of aqueous phenol using visible light energy were carried out in an annular bubble-column photochemical reactor illuminated by four 200W tungsten lamps. Initial decomposition rate of phenol was found to be independent of phenol initial concentration, and was directly proportional to the light absorption rate of a dye. The initial photodecomposition was well explained by a reaction mechanism proposed by Shiotsuka and Sudo. The average quantum yield is 0.0277 for rose bengal, 0.0103 for methylene blue and 0.0225 for eosin-Y.

§1. 緒 言

飲料水は現在も不足がちで近い将来にその不足が大きな社会問題となることは確実である。その対策の一つとして現在、下水処理場などから河川へ放出されている2次処理水を再利用することが考えられている。そのためには2次処理水中の微量有機物を除去しなくてはならない。しかし通常行われている過酸化水素や細菌による分解法によっても除去が困難な有機物が存在する。フェノールはその代表的な物質である。

このような性質を持つ有機物を分解する方法として光エネルギーによる光酸化分解が考えられる。紫外線による光酸化反応は有効であるが、ランプを必要とするため電力コストがかかり実用化され難いと言える。それに対し太陽光線を光源として用いることができるならば、省資源・省エネルギーの観点からも大いに有用であると考えられる。

ところで廃水中に含まれる多くの有機物質は可視光線によって直接は分解することができないが、染料を増感剤として用いると可視光線によって光酸化反応が起こり、有機物を分解することが可能となる。

本研究では太陽光線を模した可視光線射装置、染料として主としてローズベンガルを用いてフ

* 機械工学科

8 (昭61. 3) 可視光を用いた染料増感反応によるフェノールの初期分解速度

フェノールの光酸化分解反応を行い、その初期分解速度に影響を与える因子を定量的に探究し、初期反応機構を明らかにすることを目的とした。

§2. 実 験

2.1 実験装置

実験装置を Figs. 1~3 に示す。反応管はパイレックスガラス製で二重管外部に冷却水を流し、

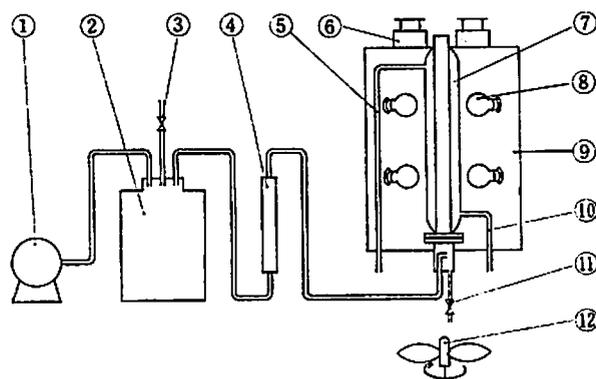


Fig. 1 Schematic apparatus ①Blower ②Buffer tank ③Cock ④Flow meter ⑤Cooling water outlet ⑥Cooling air outlet ⑦Cooling water ⑧Lights (200 W Toshiba clear lamp×8) ⑨Aluminum reflection plate ⑩Cooling water inlet ⑪Cock ⑫Fan.

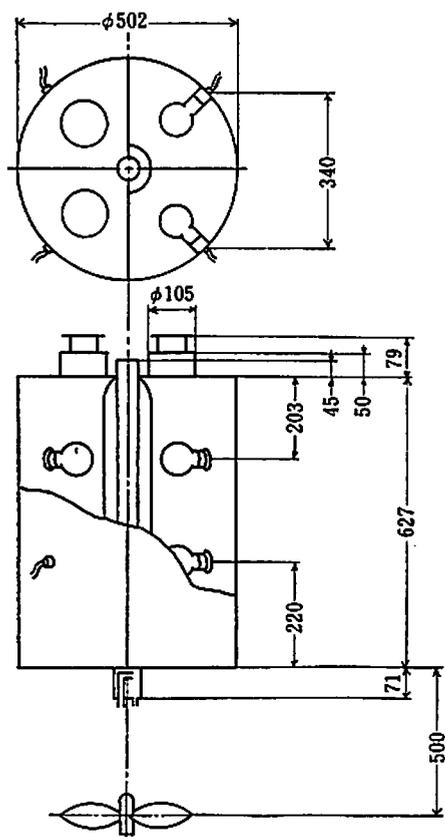


Fig. 2 Annular bubble-column photochemical reactor.

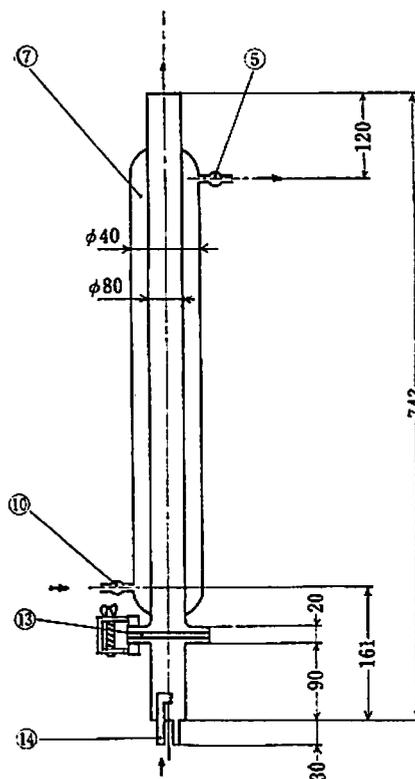


Fig. 3 Detail of bubble-column reactor ⑬Perforated plate ⑭Air inlet.

さらに装置下部より空気を送り込み、光源熱を放出した。光源としては200W白熱灯（東芝クリア・ランプ）を8個備えているが、実際に使用したのは下段の4個であり、電圧は100Vとした。

2.2 実験手順

染料としては、光に対して比較的安定なローズベンガルを選んだ。所定濃度のフェノール原液と染料のローズベンガルを溶かした緩衝液（pH 10）とを混合した液 300 あるいは 400 ml を一回分の試料とした。実験はつぎのような手順で行われた。

あらかじめ反応管内管に空気を送りこんでおき、試料液を上部より入れる。すぐにアルミニウム製の反射板（円柱状）を閉じ、ニードル弁で空気流量を2.0 l/min に調整する。試料中の溶存酸素を飽和させるため約5分間放置する。反応管上部より試料採取ピンを降下させ、約5 mlの試料を採取し、これより、フェノール初濃度を分析により決定する。つぎに白熱灯を点灯、一定時間ごとに試料を採取し、フェノール濃度を分析する。

2.3 フェノールの分析

フェノールを水に溶かしてフェノール標準液を作るが、フェノールは秤量によりその正確な量を知ることはできない。そのためつぎの方法により濃度を求める。

(i) フェノールの臭素化：ビーカーにフェノール原液*50 ml と臭素酸カリウム—臭化カリウム溶液**50 ml 及び塩酸 5 ml をピペットでとり、水を約20 ml 加えて、よく攪拌した後、約10分間放置する。フェノール 1 mol に対し臭素 3 mol が結合し化合物を作る。

(ii) ヨー化カリウム 1 g を加えると、未反応臭素はイオン化し、ヨー素が遊離する。このヨー素を N/10チオ硫酸ナリウムで適定する。なお、溶液の黄色が薄くなったらデンプン溶液を加えて終点を見やすくする。臭素 1 mol に対しチオ硫酸ナトリウム 2 mol が反応したことになる。

(iii) 水と臭素酸カリウム—臭化カリウム溶液25 ml で(ii)と同じ方法で空試験を行い、(ii)と(iii)の差よりフェノール溶液の正確な濃度を知る。

フェノールの分析は、フェノールと4-アミノアンチピリンおよびフェリシアン化カリウムによって生成する赤色生成物を吸光度法によって定量する方法 JIS (K 8048) を用いた。フェノール検量線をつぎに示す要領で得た。

(a) 上で述べた濃度既知のフェノール標準液（原液を正確に1/10に希釈）をメスフラスコにその含有量が0~0.5 mg の範囲でおさまるように10段階ぐらいに分けてピペットで入れ、水で全量を100 ml とし、これを試料とする。

(b) 試料をビーカーにあげ、塩化アンモニウム—アンモニウニア緩衝液***を5 ml ピペットでとり、pH を10に整える。

* フェノール 1 g を水 1 l に溶かす

** 臭素酸カリウム 2.784 g と臭化カリウム 10 g を水に溶かして全量で 1 l とする。

*** 塩化アンモニウム 33.75 g を 500 ml 用メスフラスコに入れ、アンモニア水²285 ml を加えたのち、水で全量を500 ml とする。

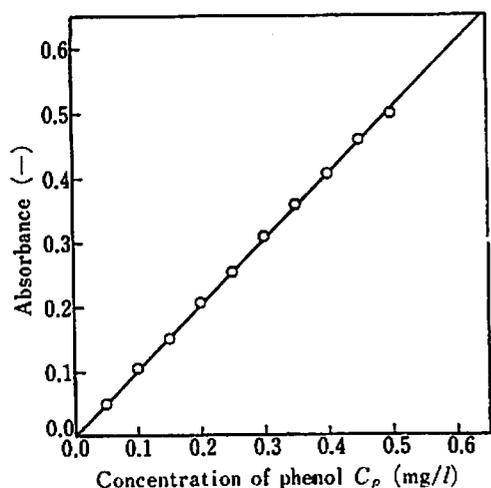


Fig. 4 Calibration curve of phenol.

(c) ビーカーに4-アミノアンチピリン水溶液*をピペットで加え、十分に攪拌した後、3分ほど放置する。

(d) フェリシアン化カリウム水溶液** 2 mlをピペットで加えたのち、十分に攪拌し、5分ほど放置する。フェノールは4-アミノアンチピリンと反応して生成物を作り、これにフェリシア化カリウムを加えると赤色を呈する。

(e) この赤色の最大吸収波長 510 nm で吸光度を測り、得た検量線を Fig. 4 に示す。検量点を通る直線となった。

2.4 染料の検量線

染料としては主としてローズベンガルを用いたが、メチレンブルー、エオシンYも一部実験を行った。染料数 g を 120~140°C で 2 時間ほど乾燥、デシケーターで放冷した後、各々 0.5 g を正確に測り、水に溶かして 500 ml とする。これらの染料のモル吸光係数の概略を Fig. 5 に示す。最大吸収波長であるローズベンガル 550 nm, メチレンブルー 665 nm, エオシン Y 520 nm を用いて分光光度計により吸光度を測定した。Fig. 6 は三種類染料の検量線で、原点を通る直線となった。この検量線を用いて染料の濃度を決定した。

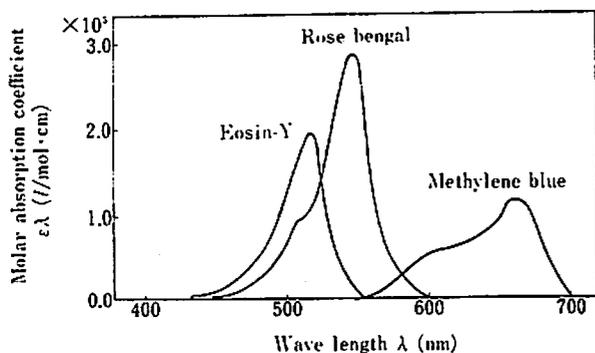


Fig. 5 Molar absorption coefficient of dyes, ϵ_λ .

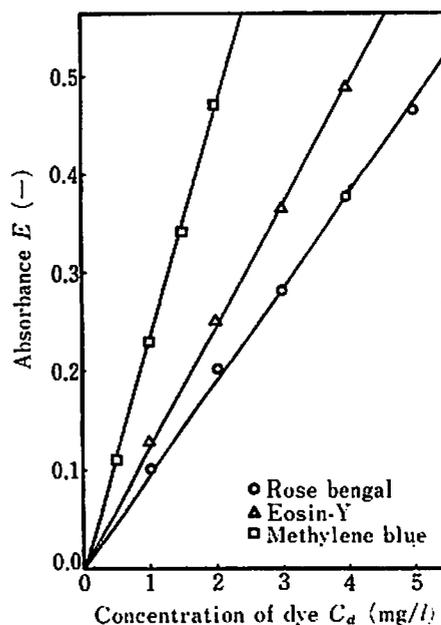


Fig. 6 Calibration curve of dyes.

* 4-アミノアンチピリン 2.0 g を水に溶かして 100 ml とする。約 1 週間で新しい液にとり換える。

** フェリシアン化カリウム 8~9 g を水に溶かして 100 ml とする。

§ 3. 光量測定と入射光強度

3.1 ライネッケ塩光量計¹⁾

化学光量計として利用できる光化学反応の条件は、反応速度が光吸収速度 (光量) に直接比例し、量子収量が確定していることである。量子収量の波長、温度、濃度による変化が小さいことも望ましい。本実験の 500 nm 以上の可視光領域に適用できる化学光量計としてはライネッケ塩の光分解反応が考えられる。

ライネッケ塩 $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2 \cdot (\text{SCN})_4 \cdot \text{H}_2]\text{O}$ を 40~50°C の温水に溶解させ、過剰の硝酸カリウム (加えたライネッケ塩の約 3 倍の重量) を添加し、アンモニア塩をカリウム塩に転換させる。溶解したら、攪拌、冷却させ、十分に結晶させた後、真空ろ過する。この際、最終生成結晶にアンモニアを含まないことを確かめるために炉液にネスラー試薬を加える。白濁を生じた場合は冷水を加え、事実上白濁がなくなるまでこの操作を繰り返す。生じた結晶は真空デシケーター内で乾燥させ無水物にする。

以上の操作は赤灯下で行う。また生成物 $\text{KCr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4$ は暗所に保存する。得られた生成物はもとのライネッケ塩に比べて非常に少ないので、多量の生成物を得るためには温水に対し溶解度いっぱいまでのライネッケ塩を加える必要がある。

3.2 光量測定および分析法

光量測定にはライネッケ塩 2 g を水 1 l に溶かした液を用いる。暗反应用到に 100 ml をビーカーにとる。光量測定用に 300 ml を空気を送りこんだ反応管 (Fig. 3) に充てんし、装置の電灯スイッチを入れると同時に時間を計り、20~90 sec 点灯する。ライネッケ塩が光分解するとチオシアニオンが増加する。終了後、1 ml ずつピペットで取り出し、それぞれビーカーに移し、約 5 倍程度の 0.1 M 硝酸第二鉄と 0.5 M 過塩素酸の混合液を加え、ここで生じた鉄-チオシアニオン錯体の濃度を最大吸収波長 450 nm において吸光度法により決定する。暗反応との差より分解反応量が求められる。Table 1 にランプに対する入力電圧を変化させたときのライネッケ塩の分解速度を示す。

Table 1 Effect of input voltage on actinometry

Voltage [V]	Illumination time [sec]	Decomposition rate of Reinecke's salt, Q_R [10^{-6} mol/l sec]
60	90	1.42
		1.60
80	45	4.21
		4.67
100	30	8.88
		11.8
120	20	18.8
		17.9

3.3 平均入射光強度 \bar{I}_0

ある波長 λ での分解反応速度 $-Q_\lambda$ と総括量子収量 Φ_λ [mol/ein*] との間にはつぎの関係が成り立つ,

$$-Q_\lambda = \Phi_\lambda Q_\lambda \quad (1)$$

ここで Q_λ : 波長 λ における注目成分の光吸収速度 [ein/cm²·sec]。

本装置のような外部集中光型の反応管では Q_λ は次式で表わされる²⁾

$$Q_\lambda = \frac{2 I_{0\lambda}}{R} (1 - e^{-2\varepsilon_\lambda CR}) \quad (2)$$

ここで $I_{0\lambda}$: 波長 λ における入射光強度 [ein/cm²·sec], R : 反応管内管径 [cm], ε_λ, C : 注目成分の波長 λ におけるモル吸収係数 [cm²/mol] 及び濃度 [mol/cm³]。

連続光に対しては測定される分解反応速度 $-\Omega$ は各波長での値を加え合せたものになるので

$$-\Omega = \frac{2}{R} \int_\lambda I_{0\lambda} \Phi_\lambda (1 - e^{-2\varepsilon_\lambda CR}) d\lambda \quad (3)$$

平均入射光強度 \bar{I}_0 を次式で定義する

$$I_{0\lambda} = \bar{I}_0 \delta_\lambda \quad (4)$$

ここで ε_λ : 光源出力分布である。したがって (3) 式は

$$-\Omega = \frac{2 \bar{I}_0}{R} \int_\lambda \delta_\lambda \Phi_\lambda (1 - e^{-2\varepsilon_\lambda CR}) d\lambda \quad (5)$$

本研究で用いた白熱灯の出力分布 δ_λ を Fig. 7 に, ライネッケ塩の $\Phi_\lambda^{1)}$, $\varepsilon_\lambda^{1)}$ を Figs. 8, 9 に示す。上式右辺の積分は反応管半径 R , ライネッケ塩濃度 C を与えると数値積分により求めることができる。

Table 1 に示されたライネッケ塩の分解反応速度を (5) 式の左辺に代入すると \bar{I}_0 が計算される。Fig. 10 はこうして求めた \bar{I}_0 とランプ入力電圧と V_0 の関係を示す。図中に示したよう

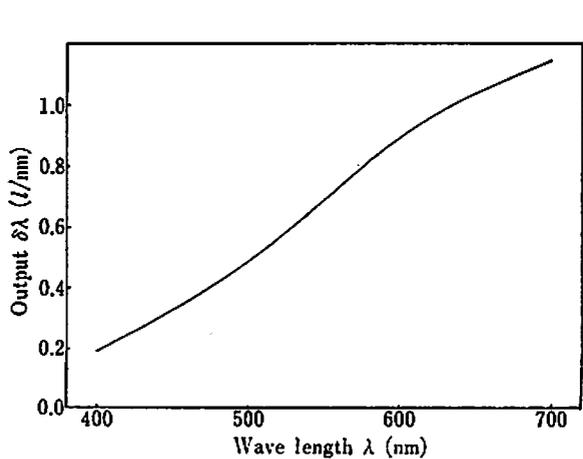


Fig. 7 Tungsten lamp output, ε_λ .

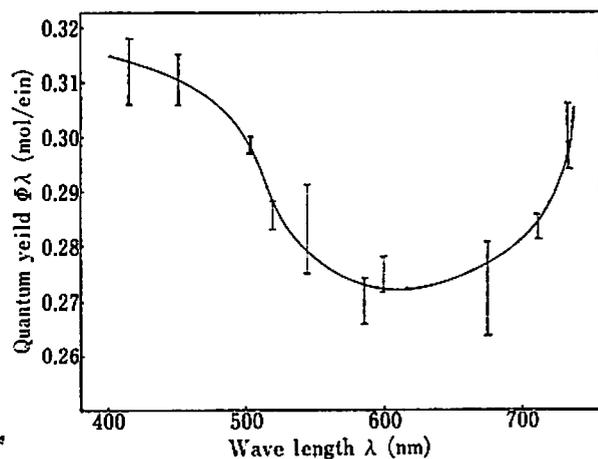


Fig. 8 Quantum yield of Reinecke's salt.

* アボガドロ数個の光子の持つエネルギーである1アインシュタインを本論文では [ein] と表す。

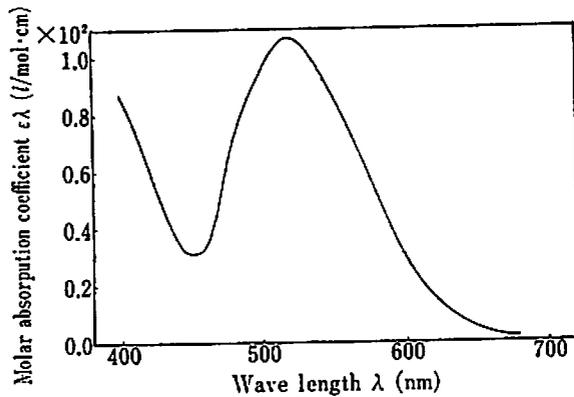


Fig. 9 Molar absorption coefficient of Reinecke's salt.

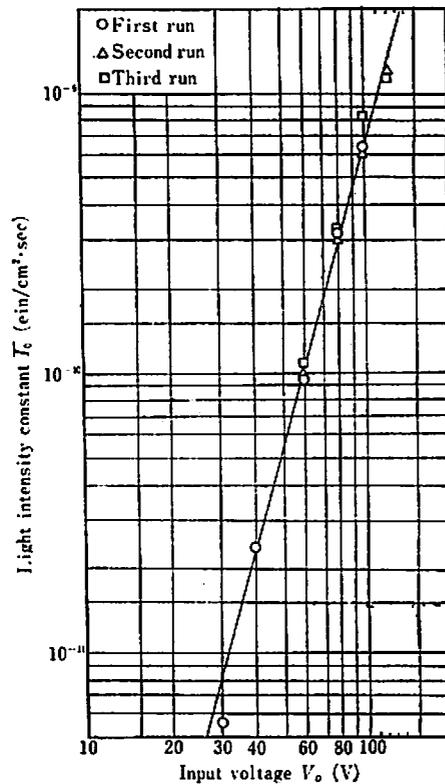


Fig. 10 Relation between average light intensity \bar{I}_0 and input voltage V_0 .

に実験は3回行われた。これより V_0 [volt] と \bar{I}_0 [ein/cm²·sec] との関係は次式で表される。

$$\bar{I}_0 = 2.70 \times 10^{-17} V_0^{3.30} \quad (6)$$

§ 4. フェノールの初期分解速度に影響を与える因子

4.1 pH の影響

pH=10 の場合は塩化アンモニウム-アンモニウム緩衝液を、pH=7 の場合はリン酸二水素カリウム-四ホウ酸ナトリウム緩衝液*を、そして pH=4 の場合はコハク酸-四ホウ酸ナトリウム緩衝液**を加えて pH 調整されたフェノール水溶液により分解実験を行ったところ、pH=4, および 7 ではほとんど分解しなかったが、pH=10 では pH=4, および 7 の場合と比べて著しく分解されることがわかった。そこで以後 pH=10 に保ちながら実験を行った。

4.2 空気流量の影響

空気流量を変化させたところ、2.0 l/min において $-\Omega_{P_0}$ が最大となった (Fig. 11)。空気流量を増加させると溶解平衡に達し溶存酸素が飽和に達するが考えられる。しかし、図に示された通り、実際には減少する。これは反射などによる吸収光量の減少を示していると考えられ

* 0.1 M リン酸二水素カリウム溶液と 0.05 M 四ホウ酸ナトリウム溶液を 311.5 : 188.5 の割合で混合する。

** 0.05 M コハク酸溶液と 0.05 M 四ホウ酸ナトリウム溶液を 411 : 89 の割合で混合する。

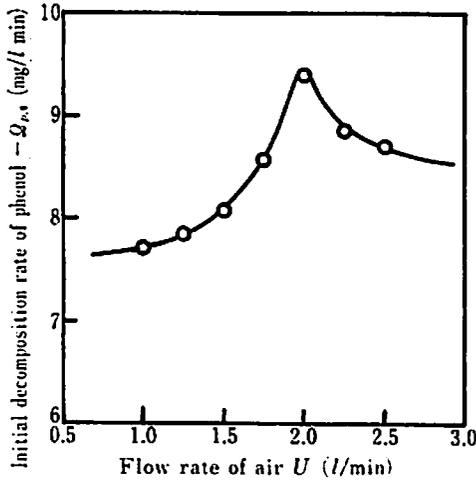


Fig. 11 Effect of flow rate of air on initial decomposition rate of phenol.

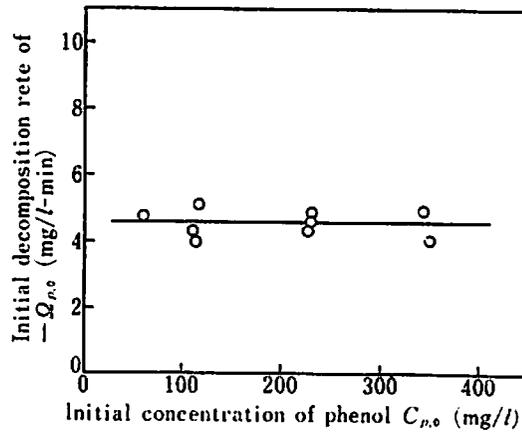


Fig. 12 Effect of initial concentration of phenol on initial decomposition rate of phenol (rose bengal: 2.5 mg/l).

る。以後の実験は 2.0 l/min の空気流量で行った。

4.3 フェノール初濃度の影響

ローズベンガル濃度 $C_d = 2.5$ mg/l, および空気流量を 2.0 l/min に保ち, フェノール初濃度 C_{P_0} を 50~350 mg/l で変化させたときのフェノールの初期分解速度 $-\Omega_{P_0}$ に与える影響を Fig. 12 に示す。同様にメチレンブルー濃度 1.55 mg/l, エオシン Y 3.25 mg/l についての影響を Fig. 13 に示した。いずれもこのフェノール濃度域においてはフェノール濃度 C_{P_0} は初期分解速度 $-\Omega_{P_0}$ に影響を与えないことがわかる。

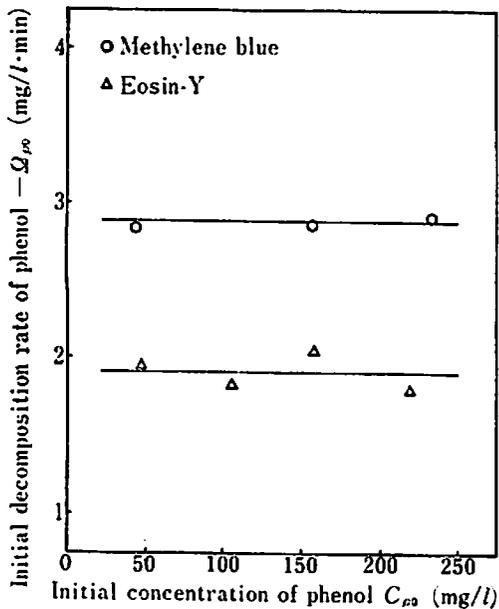


Fig. 13 Relation between initial concentration of phenol C_{P_0} and initial decomposition rate of phenol $-\Omega_{P_0}$.

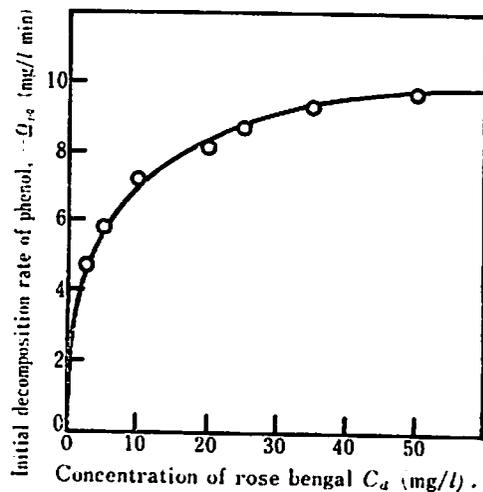


Fig. 14 Effect of rose bengal on initial decomposition rate of phenol (C_{P_0} : 200 mg/l).

4.4 染料濃度の影響

フェノール濃度 $C_{P_0} = 200$ mg/l, および空気流量を 2.0 l/min に保ち, ローズベンガル濃度

を 2.5~50 mg/l で変化させたときの フェノール 初期分解速度 $-\Omega_{P_0}$ に与える影響を Fig. 14 に示す。これは染料濃度を増加すると光吸収速度が増加し、やがて完全吸収となり飽和することを示していると考えられる。

4.5 平均光強度 \bar{I}_0 の影響

染料としてローズベンガル (4.10 mg/l), メチレンブルー (1.55 mg/l), エオシンY (3.35 mg/l) を用い、染料濃度, フェノール濃度を一定に保ちながら電圧を変化させることにより光強度を変え、その時のフェノール初期分解速度 $-\Omega_{P_0}$ を求めた結果を Fig. 15 に図示した。

図より傾きが1なので、 $-\Omega_{P_0}$ は平均入射光強度 \bar{I}_0 に比例するがわかる。このことは、フェノールの分解速度 $-\Omega_P$ は、染料光吸収速度 Q_D に比例することを示している。

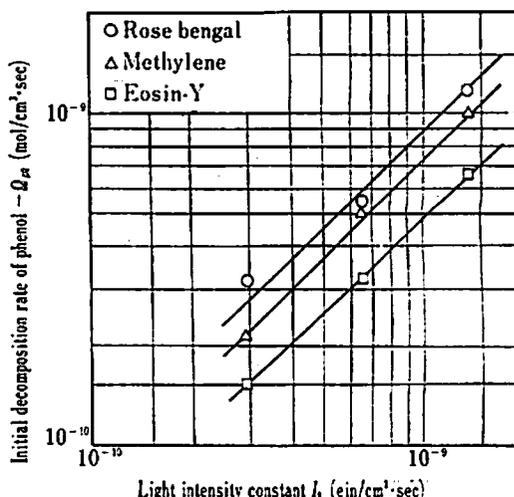


Fig. 15 Effect of average light intensity \bar{I}_0 on initial decomposition rate of phenol $-\Omega_{P_0}$ (rose bengal: 4.10 mg/l, methylene blue: 1.55 mg/l, eosin-Y: 3.35 mg/l).

§ 5. 初期反応機構

5.1 平均量子収量 $\bar{\phi}$

前章で実験的に明らかにされたことは、つぎの通りである。

- (i) $-\Omega_{P_0}$ はフェノール濃度の影響を受けない。
- (ii) 染料 (ローズベンガル) 濃度を増加させると $-\Omega_{P_0}$ も増加するが、やがて飽和する。
- (iii) $-\Omega_{P_0}$ は平均入射光強度 \bar{I}_0 に比例する。

これらの事実は光量計の反応速度式 (5) 式と一致する。ただし、 ϕ_λ : フェノールの波長 λ における量子収量, ϵ_λ : 染料の波長 λ におけるモル吸収係数, C : 染料濃度となる。

いま、 ϕ_λ が波長によらず一定だと考え、平均量子収量 $\bar{\phi}$ を導入すると

$$-\Omega_{P_0} = \frac{2 \bar{I}_0 \bar{\phi}}{R} \int_{\lambda} \delta_\lambda \{1 - \exp(-2\epsilon_\lambda C_D R)\} d\lambda \quad (7)$$

縦軸に上式の左辺、横軸に右辺の $\bar{\phi}$ を除いた部分を取り、Fig. 16 にプロットした。これより平均量子量 $\bar{\phi}$ はローズベンガルで 0.0277 mol/ein, メチレンブルーで 0.0103 mol/ein, エオシンYで 0.0225 mol/ein を得る。

これらの事実は染料によるフェノールの光酸化反応を可視域の光量計として使用できる可能性を示唆しているとも考えられる。平均量子収量は低い、ライネッケ塩比べ扱いが容易でその分析も正確に行える。ただし反応が進むと生成物による抑制反応が生じるので初期反応で止めなく

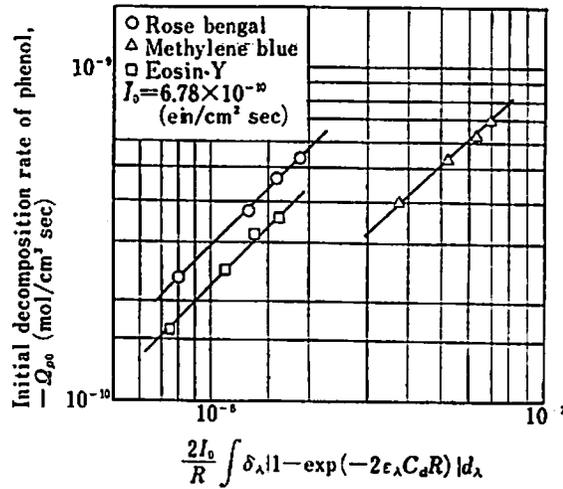


Fig. 16 Determination of average quantum yield ϕ of phenol photodecomposition for three kinds of dyes.

てはならない。

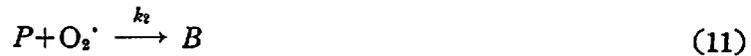
5.2 初期反応機構

(7) 式を書き換えれば

$$-Q_{P0} = \bar{\phi} Q_D \quad (8)$$

ここで Q_D : 染料による光吸収速度 [ein/cm²·sec]。

この型の初期反応速度式に対しては、既に城塚・須藤がつぎの反応機構を提出している³⁾。すなわち、



染料 D が光エネルギー $h\nu$ (h : プランク定数, ν : 光の振動数) を吸収して励起状態 (\cdot で示す) となる。このエネルギーは (10) 式で示さるように溶存酸素に与えられ、一重項酸素 O_2^{\cdot} を生じ、さらにこのエネルギーによりフェノール P は分解され、生成物 B となる。

この反応機構の定容系での物質収支式は

$$\frac{dC_{D^{\cdot}}}{dt} = \phi Q_D - k_1 C_{O_2} C_{D^{\cdot}} - k_3 C_B C_{D^{\cdot}} \quad (12)$$

$$\frac{dC_{O_2^{\cdot}}}{dt} = k_1 C_{D^{\cdot}} C_{O_2} - k_2 C_P C_{O_2^{\cdot}} \quad (13)$$

$$\frac{dC_P}{dt} = -k_2 C_P C_{O_2^{\cdot}} \quad (14)$$

ここで ϕ は (9) 式での染料に関する一次量子収量 [(8) 式の $\bar{\phi}$ とは一般には異なる], k_1, k_2 : (2), (3) 式の反応速度定数, $C_{O_2}, C_{D^{\cdot}}, C_P, C_B$: 濃度, t : 照射時間を示す。

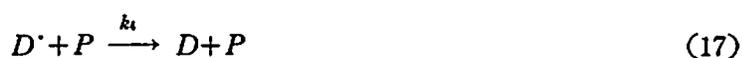
微量中間生成物 $D\cdot$, $O_2\cdot$ に定常状態法を適用し, (12) 式=(13) 式=0 と置くとフェノール初期分解速度 $-\Omega_{P_0}$ として次式を得る。

$$-\Omega_{P_0} = -\frac{dC_P}{dt} = \phi Q_D \quad (15)$$

上式と(8)式を比べると光が染料を励起させるときの効率(量子収量) ϕ がフェノールの分解量子収量 ϕ と同じ値であることがわかる。

本研究も全く同様な初期反応機構として理解される。すなわち吸収された光のうち数%が分解反応に関与することになる。

一方, Okamoto ら⁴⁾は, (9)~(11) 式につぎの失活反応を加えた。



これらより初期分解速度式 $-\Omega_{P_0}$ は次式で表される。

$$-\Omega_{P_0} = \frac{C_P}{C_P + \beta} \cdot \frac{k_1 C_{O_1}}{k_3 + k_1 C_{O_1} + k_4 C_P} \phi Q_D \quad (19)$$

ここで $\beta = k_5/k_2$ 。もちろん, 初期反応では C_P は C_{P_0} である。

Okamoto らはハロゲンランプを照射し, 染料としてローズベンガルを用いたフェノールの光酸化分解反応を行った。その結果, 染料濃度を一定にし, フェノール濃度を増加させると $-\Omega_{P_0}$ は最大値を持つことを見出した。それを説明するために(19)式を提出した。本研究では Figs. 12, 13 に示したように $-\Omega_{P_0}$ はフェノール濃度によらず一定となったため, このような複雑な失活反応を加える必要は生じなかった。

§ 6. 結 言

光増感剤としてローズベンガル, メチレンブルー, エオシンYの3種類を用いて, 可視光線照射による微量フェノールを含む水溶液の光酸化分解反応を行った。その結果, (i) pH が大きい領域で分解し易くなる(本実験では pH=10 で行った)。(ii) 分解速度を最大とする空気流量が存在する。(iii) 染料濃度を一定としたときの初期分解反応速度 $-\Omega_{P_0}$ はフェノール濃度によらず一定である。(iv) フェノール濃度を一定としたとき, 染料濃度を増加させると $-\Omega_{P_0}$ と増加するがやがて飽和する。(v) $-\Omega_{P_0}$ は平均入射光強度 \bar{I}_0 に比例することが明らかにされた。これらの実験事実より, $-\Omega_{P_0}$ は(8)式に示されるよう染料の光吸収速度 Q_D に比例することとなり, 反応機構は, 城塚らの提案した(9)~(11)式により説明され则认为られる。平均量子収量は1~3%であった。

なお, この反応は可視光域の化学量計として使える可能性があると考えられる。

18 (昭61. 3) 可視光を用いた染料増感反応によるフェノールの初期分解速度

全反応が(8)式によって記述されるならば、フェノールの除去という工業化の観点からは望ましい。しかし、この反応の進行に伴い生成物により反応が抑制されることが知られている。その反応機構を知ることは、その対策を考えるためにも重要なことで、後日の検討が待たれる。

謝 辞

本研究は昭和59年度法政大学特別研究助成金の援助を受けた。ここに付記して感謝の意を表します。なお、本研究を行うにあたり実験に協力された永田一男・竹村憲二・浜口直人・近藤元・長島正博・宮本秀幸・福田浩・田中義昭・石倉芳人・諸星浩和・伊崎健晴・加藤信治の諸君に深く感謝致します。

引 用 文 献

- 1) Wegner, E.E. and A.W. Adamson: *J. Am. Chem. Soc.*, 88(3), 394—404 (1966).
- 2) 西海英雄: 化学工学, 35, 1329 (1971).
- 3) Okamoto, K., F. Hondo, A. Itaya and S. Kusabayashi: *J. Chem. Eng. Japan*, 15(5), 368—375 (1982).
- 4) 城塚 正・須藤雅夫: 化学工学論文集, 4(4), 394—399 (1978).