

光触媒の研究を始めよう 第4報

～金属担持酸化チタンと糖類を用いた硝酸イオンの分解～

北海道札幌西高等学校 化学部

2年 佐藤 颯斗 八子 詠史郎 1年 菊池 伶歌



1. 研究動機

昨年度までの研究で、金属を担持させた酸化チタンを用いて河川水に含まれる硝酸イオンを分解できることを示した。しかし、還元剤として使用するエタノールはその製造において環境負担を伴い、何より高価である。そこで、エタノールの代わりに、ヒドロキシ基を多数もつ多価アルコールの糖類を使用することを思いついた。本研究では、グルコースなどの糖類を用い、硝酸イオンを分解できるか調べた。

2. 実験内容

(実験 1) グルコースを用いた硝酸イオンの分解

[目的]

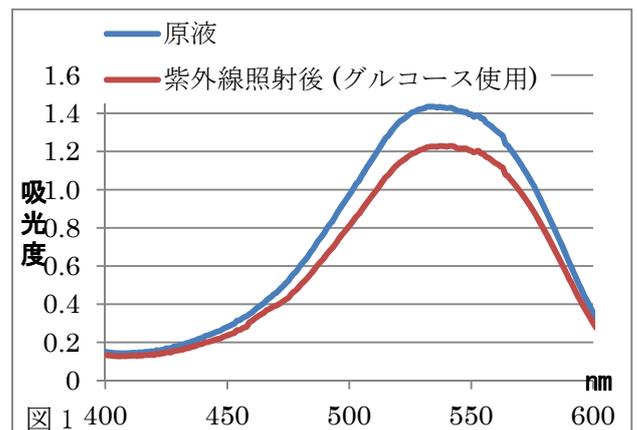
グルコースをエタノールの代用として用い、硝酸イオンを分解できるか確認すること。

[実験手順]

- 1) 硝酸カリウム 0.741 g に蒸留水を加え、バックテストの測定可能上限濃度の 10 倍の 450 ppm の KNO_3 水溶液を 1 L 作成した。
- 2) 酸化チタン 2.0 g に 0.0255 mol/L の塩化パラジウム(II) (以下塩化パラジウム) 水溶液 0.62 mL を 1 滴ずつ滴下し、より確実に担持させる為にその都度攪拌した。その後、乾燥機を用いて 80 °C で一晩乾燥させた。
- 3) 2) の触媒に 0.511 mol/L の塩化スズ(II) (以下塩化スズ) 水溶液を加え、再び乾燥機を用いて 80 °C で一晩乾燥させた。
- 4) 乾燥した酸化チタンを電気炉に入れて 250 °C で 1 時間 (上昇温度は毎分 22.5 °C) 焼成した。
- 5) 20 mL 蒸留水に 4) で調製した触媒を 0.15 g 入れ、還元剤の NaBH_4 を 0.0021 g (3.0×10^{-5} mol) を加えた。これをマグネチックスターラーで 30 分攪拌し、触媒表面の金属を還元した。
- 6) メンブレンフィルターで触媒を回収した。
- 7) 1) で作成した水溶液 30 mL に 6) で回収した触媒とグルコース 2.304 g を加えて試験管に入れ、自作装置を用いて 375 nm と 365 nm の 2 つの波長の紫外線を 1 時間照射した。
- 8) 濾過して触媒を除き、蒸留水で 10 倍希釈した。その後バックテストの試薬を用いて硝酸イオ

ンを着色し、分光光度計を用いて吸光スペクトルを測定した。

[結果]



紫外線照射後のスペクトルのピークが減少していることから、グルコースを用いても硝酸イオンが分解されることがわかった。

[考察]

533 nm 付近にある吸収ピークの吸光度の減少量から、分解率を計算し表 1 にまとめた。

| 種類 | 吸光度 | 分解率 |
|----------|--------|--------|
| 硝酸カリウム溶液 | 1.4351 | — |
| 分解後の溶液 | 1.2260 | 14.6 % |

 (表 1)

この結果よりグルコースを用いても約 15 % の硝酸イオンが分解できることがわかった。昨年度の研究で示したエタノールを用いた場合の分解率は 51.7 % であるので、グルコースを用いると分解率が低くなることがわかった。原因としては、加えたグルコースの量が多く、余分なグルコースが分解されるなど、光触媒が硝酸イオンを分

解する働きを阻害しているからだと考えた。

【実験 2】グルコースの量と硝酸イオンの分解率

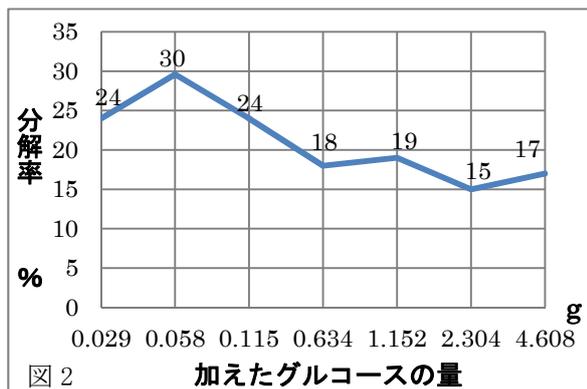
【目的】

加えるグルコースの量を変化させ、分解率を調べること。

【実験手順】

- 1) (実験 1) で用いたグルコース 2.304 g に対して 0.029 g(80 分の 1 倍)、0.058 g(40 分の 1 倍)、0.115 g(20 分の 1 倍)、0.634 g(40 分の 11 倍)、1.152 g(2 分の 1 倍)、4.608 g(2 倍)のグルコースをそれぞれ(実験 1)の 2)で調製した KNO_3 水溶液 30 mL に加え、7 種類のグルコース入り硝酸カリウム溶液とした。
- 2) (実験 1) と同様の実験手順で 7 種類の溶液への紫外線照射と硝酸イオンの定量を行った。

【結果】



この結果より、ばらつきはあるが、グルコースの量が一定量を超えると、分解率が下がることがわかった。

【考察】

還元剤として用いるグルコースの量には最適値がありそうだということがわかった。それが何に由来するのか調べる必要がある。

【実験 3】グルコース以外の糖類を用いた硝酸イオンの分解

【目的】

グルコース以外の糖類を還元剤として用い、硝酸イオンが分解できるか確認すること。

【実験手順】

- 1) ガラクトース、マンノース、スクロース、マルトース、でんぷん(溶性)を(実験 1)で用いたグルコースと同量の 2.304 g ずつはかり取った。

- 2) (実験 1) の 1) で調製した KNO_3 水溶液 30 mL に 1) ではかりとった試薬をそれぞれ加え、5 種類の KNO_3 水溶液とした。

- 3) (実験 1) と同様の手順で紫外線照射と硝酸イオンの定量を行った。

【結果】

| 糖の分類 | 種類 | 分解後吸光度 | 分解率 |
|--------------|---------------|--------|--------|
| 単糖類 (還元糖) | ガラクトース | 1.2904 | 4.1 % |
| | マンノース | 1.2108 | 8.3 % |
| 二糖類 | 還元糖 マルトース | 1.128 | 10.0 % |
| | 非還元糖 スクロース | 1.1869 | 5.3 % |
| 多糖類 | でんぷん (溶性) | 1.3231 | 0.04 % |

どの糖類もグルコースを用いたときよりも分解率が下がった。

【考察】

分解率の差はそれぞれの糖におけるヒドロキシ基の立体配置の違いと、ヘミアセタール構造の有無によるアルデヒド基の出現しやすさによるものと考えたが、データの精度を上げないと確定にいたることはできないと考えた。

【実験 4】紙を加水分解して得た糖類による硝酸イオンの分解

【目的】

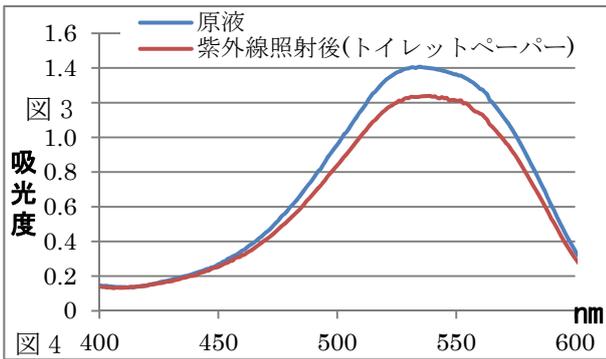
紙は β -グルコースの重合体であるセルロースでできていることから、紙を加水分解し、グルコースを得ることでエタノールの代わりに還元剤として使用できるか確認すること。

【実験手順】

- 1) 1.8 mol/L の希硫酸 500 mL にトイレットペーパー 1 g を加え、マグネチックスターラーで室温で 3 日攪拌し、加水分解を行なった。(図 3)
- 2) ビュレットを用いて 1) で調製した溶液 15 mL に 1.48 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 36.5 mL を加え、バックテストの使用可能 pH におさまるように中和した。
- 5) 2) で調製した溶液 2.5 mL に硝酸カリウム 0.0741 g と蒸留水を加え、450 ppm の KNO_3 水溶液 100 mL を作成した。
- 6) (実験 1) と同様に紫外線照射と硝酸イオンの

定量を行った。

[結果]



[考察]

| 種類 | 吸光度 | 分解率 |
|--------|--------|--------|
| 分解前の溶液 | 1.4654 | — |
| 分解後の溶液 | 1.2961 | 12.6 % |

(表 3)

この結果から硝酸イオンが 13 %程度分解されていることがわかった。これより、紙を加水分解して得た糖を用いても硝酸イオンが分解できることがわかった。

(実験 5) 河川水に含まれる硝酸イオンの分解

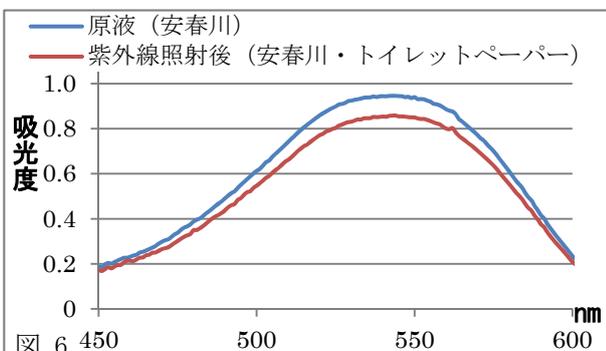
[目的]

トイレットペーパーを加水分解して得たグルコースを用いて、河川水に含まれる硝酸イオンを分解できるのかを検証すること。

[実験手順]

- 1) (実験 4)と同様にトイレットペーパーを加水分解した溶液を中和した。
- 2) 1)で調製した溶液 1.25 mL に安春川で採取した水を濾過したものを加え、50 mL にした。
- 3) 2)で調製した溶液 30 mL に触媒を加え、紫外線照射と硝酸イオンの定量を行った。

[結果]



[考察]

昨年度の調査で安春の河川水が高濃度の硝酸

イオンを含んでいることがわかっていたので、本研究でも使用した。

| 種類 | 吸光度 | 分解率 |
|-----------|--------|-------|
| 濾過した安春川の水 | 0.9482 | — |
| 分解後の安春川 | 0.8589 | 9.5 % |

(表 4)

この結果から硝酸イオンが約 10 %程度分解されていることがわかった。これより、トイレットペーパーを加水分解して得た糖で河川水に含まれる硝酸イオンが分解できることがわかった。

3. まとめと今後の展望

本研究により、1)糖類を用いて硝酸イオンを分解できること、2)実際の河川水に含まれる硝酸イオンを、紙を加水分解して得た糖類で分解できること、を明らかにできた。このことは、古紙や回収紙などを用いて地下水汚染の原因物質である硝酸イオンを分解できることを示している。今後は加えるグルコースや加水分解する紙の最適量を調べ、硝酸イオンの分解率向上を目指していきたい。

4. 謝辞

本研究において、北海道大学環境科学院の神谷先生に装置の貸し出し、酸化チタンの提供などのご協力をいただきました。この場を借りて厚くお礼申し上げます。

5. 参考文献

- 1)触媒化学 江口浩一 丸善出版株式会社
- 2)触媒・光触媒の化学入門 鈴木哲 講談社
- 3)図解雑学光触媒 佐藤しんり 株式会社 ナツメ社
- 4)平成 29 年度 高文連理科全道大会資料集
- 5)菅原康里・高橋璋「セルロース試料の酸加水分解法による糖化」(1987)
- 6)<http://www.kita-e.net/gaiyou.html>

有限会社北群馬衛生社ホームページ

受賞にあたって

この度、日本化学会北海道支部奨励賞を頂くことができ、光栄に存じます。この賞の受賞、そして大学の先生方のご指摘を励みに、これからも精進していきたいと思ひます。