

Section 3

光触媒反応の化学分析

3-1 化学分析が解析の第一歩

光触媒反応は化学反応である。出発点は、励起電子による還元と正孔による酸化反応であり、これに引きつづいてさまざまな化学反応が進行する。さらに、反応する物質が固体の場合には、これらの化学反応によって、物理的な構造が変化することもある。たとえば、光触媒の表面が光照射により親水性になる現象である「超親水化」の場合には、基本的に起こっていることは化学反応であると考えられている。また、ポリエチレンやポリプロピレンに酸化チタン微粒子を分散させた透明フィルムに光照射すると、白濁が起こることが知られている。これは、マイクロメートルサイズの空孔が生じるため、白濁現象そのものは物理的な変化であるが、その空孔が生じるのは化学反応の結果である。したがって、光触媒反応の解析において化学分析を欠かすことはできない。化学分析 (chemical analysis) は、大きく分けると定性分析 (qualitative analysis) と定量分析 (quantitative analysis) がある。また、光触媒反応に特有の分析もいくつか知られている。この節では、これらの化学分析の基本と実際例について解説する。

3-2 定性分析——反応生成物の同定

定性分析と同定

化学分析とは、化学物質の量をもとめることである。したがって、さいしょの段階はその化学物質が何であるかという定性分析、すなわち、同定 (identification) である²³⁷。光触媒そのものを分析する場合や、反応物が固体である場合の分析については第2章で解説することとし、ここでは、気体あるいは液体状、あるいは、溶液中の化学物質の分析についてのべる。実際の廃液などを処理するような場合には、そのなかにふくまれている化学物質をあらかじめ同定しなければならないが、通常の場合には反応の出発物は市販の純品をつかうので同定は必要ない。そのため、ほとんどは反応生成物の同定をおこなうことになる。

同定とはどういうことか

厳密に言えば同定は簡単ではなく、科学的な意味では完全な同定はありえない。これには2つの理由がある。1つは、化学分析が化学物質の何らかの性質をもとめることにあるが、分析する対象が単品、すなわち種類の化学物質であるかどうかを判定する手法がなく、「単品でない、すなわち混合物であるとすする証拠はない」ことしか言えないこと。もう1つは、たとえ何種類かの性質がある特定の化学物質のそれと一致したとしても、「べつの化学物質がまったくおなじ性質をしめす」可能性を否定できない点にある。すなわち、同定の必要十分条件は存在しないことになる。しかし、現実的には「経験的に妥当と認められている基準を満足する」ことをしめすことによって、同定できたとすることが多い。「完全ではないが、この基準をつかってこれまでにまちがいはなかったので同定できたことにする」ということである²³⁸。

²³⁷ 「同定」という用語はとくに有機化学/有機合成化学の分野で多くつかわれている。このセクションの記述の一部は、専門家である北海道大学触媒化学研究センター辻康之教授の助言を受けた。

²³⁸ 結局、同定に関しては、べつの化学物質であるかもしれない、という、わずかな疑いをも

有機化学における化学物質の同定

有機合成化学の分野における同定の必要条件（十分条件ではない）の1つは、単離された化学物質の元素組成が推定構造と一致することと、構造に特異的と考えられる分光学的データが矛盾なく説明できることである。物質が確実に単離されていること、すなわち不純物をふくまないことは、後述するようにクロマトグラフィーでは確実性がないので、 ^1H あるいは ^{13}C -NMR（核磁気共鳴）スペクトルが単一成分の化学物質によって説明できることをしめすことが多い。有機化学系の研究室が多くの NMR 測定装置を購入するのはこのためである。元素の組成が推定構造と一致するかどうかの確認は、おもに元素分析による。元素分析は、試料を完全燃焼させて生じる水、二酸化炭素などの発生量を測定し、これから水素、炭素などの元素量をもとめるものである。推定構造と各元素の原子量から計算した元素組成値と実測値を比較し、0.4%以内での一致がもとめられる²³⁹。この0.4%という値は経験にもとづいた指標²⁴⁰であるが、98%以上の純度が必要であると考えられている。

融点/沸点測定

試料が既知、つまりすでに報告されたことがある固体試料の場合には、微量（mg 程度以下）で測定することができる融点（melting point）をしめすことも多いが、同定の決定的な根拠とはならない。また、固体物質では、おなじ化学組成であっても結晶型がことなる場合²⁴¹や、水などを結晶中にふくむ場合

ちつづけることが必要であるが、時間が経つと個々の実験結果は忘れて、同定した、ということしか記憶にのこらないのが危険なところである。ミスをさけるためには、当然のように思える分析結果などを、きちんと実験ノートに書いておくことが重要。

²³⁹ たとえば、アメリカ化学会の雑誌「The Journal of Organic Chemistry」の投稿規定には「*Purity*. Evidence for documenting compound purity may include: …… (3) Combustion elemental analytical values for carbon and hydrogen (and nitrogen, if present) agreeing with calculated values within 0.4%. ……」と書かれている。

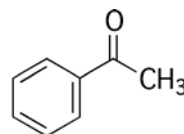
²⁴⁰ 燃焼法の元素分析では、絶対誤差が±0.3%である（奥宮正和「有機元素分析」泉美治、小川雅彌、加藤俊二、塩川二郎、芝哲夫監修『第2版 機器分析のてびき 第2集』化学同人（1996）p. 1）。

²⁴¹ 結晶の多形とよばれる。

には融点がことなることが知られており、他のデータが一致しても、融点のことなる場合には有益な情報とならない²⁴²。さらに、試料がイオン性の化合物である場合²⁴³には、融解する前に分解が起こることがある。報告値とほぼ一致した場合でも、固体物質の融点は不純物の含有率が増えるにしたがって低下（融点降下）するので、純度のある程度の目安としてとらえられることが多い。いっぽう、液体状態から気体状態に変化する温度である沸点は、蒸留をおこなってそのときの気体温度を測定することによってもとめるが、比較的多量の試料を必要とすることと、減圧蒸留をしなければならないことが多いなどの問題があり、他のデータをつかって同定するほうが簡便である。

■実例：元素分析値と融点の表示

たとえば、試料がアセトフェノン（右図）の場合、元素組成は C_8H_8O （分子量 120.1485）で、各元素の原子量（同位体の質量に存在比をかけたものの総和）として、炭素=12.0107、水素=1.00794、および酸素=15.9994 をつ



かって各元素の組成を計算する²⁴⁴。実測値と計算値、さらに融点を測定した場合にはそれをふくめて、「Anal. C:79.95%, H:6.73%, O:13.32%. Calc. for C_8H_8O . C:79.97%, H:6.71%, O:13.32%. m.p. (uncorr.) 19°C (ref. [10] 20.5°C).」のように表示する。融点の「uncorr.」は融点測定装置の温度計の補正をおこなっていないことをしめすが、現在入手できる温度計（あるいは温度測定装置）の正確さが十分高いので、補正をおこなう必要はないと言ってよい。

ミリマスの利用

最近では、二重収束質量分析装置（通称：ミリマス）による分子量測定値を元

²⁴² 推定した化学物質であることを否定も肯定もしない。

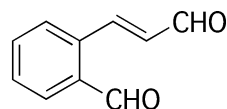
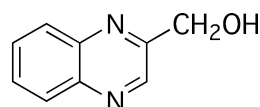
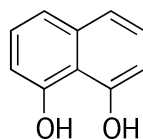
²⁴³ たとえば、アミンの塩酸塩やカルボン酸のナトリウム塩など。

²⁴⁴ 原子量の有効数字が元素によってことなるのは、元素を構成する同位体の存在比のばらつきに大小があるためである。各同位体の質量は正確にもとめられている。

素分析結果のかわりに表示することも多い。ミリマスでは、小数点以下4桁程度までの分子量を知ることができる。各元素には質量がことなる同位体が存在し、それぞれが固有の質量をもっている。これらの質量の値は、炭素のうちでもっとも多い同位体である炭素-12 (^{12}C) の質量である 12^{265} をのぞくと、すべて整数値にならない。このため、元素の組みあわせ方によって整数部がおなじ分子はさまざまな可能性が考えられても、小数部まで一致する組みあわせは経験的に1つにかぎられる。化学物質として純粋なものでも、同位体分布の組みあわせによって、何種類かの質量数をもつことになる。このうちもっとも存在確率が高い同位体の組みあわせのものについて、質量数をミリマスによってもとめると、元素組成を決定できることになる。

■実例：ミリマスによる解析

試料として、1,8-ジヒドロキシナフタレン (1,8-dihydroxynaphthalene, 右図 (上)) を考える。元素組成は $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$ である。ミリマスによって検出されるのは、分子イオン (分子から電子が1つ抜けた状態。「 M^+ 」と標記される) ではなく、プロトンが付加したイオン ($(\text{M}+\text{H})^+$) であることが多い。この場合、もとめるのは、 $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2$ となる。炭素、水素、および酸素のそれぞれの同位体のうちでもっとも存在比が高いのは、それぞれ ^{12}C , ^1H , および ^{16}O であり、それぞれの質量は1モルあたり 12, 1.007825,



15.994915 であるので、もっとも存在確率が高い同位体の組みあわせにおける分子の質量は 161.0603 となる。実測値が、161.0610 であったとすると、べつの分子で分子量の整数部がおなじであるもの、たとえば上図 (中) の化合物 (quinoxalin-2-yl-methanol の $(\text{M}+\text{H})^+$ ($\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_2=161.07149$, $^{14}\text{N}=14.003074$)) とは区別できる。ただし、元素分析でもミリマス分析でも、同一組成式で構造

²⁶⁵ 定義値なので有効数字は無量大、すなわち小数点以下無限に0がつづく。

がことなる異性体は区別できない。たとえば，上図（下）の化合物（2-(3-oxo-prop-1-enyl)benzaldehyde）は 1,8-ジヒドロキシナフタレンとまったくおなじ組成（ $C_{10}H_8O_2$ ）なので，ミリマスで両者を区別することはできない。この点では，ミリマスは通常の元素分析とかわりなく，同定にはさらに分光学的なデータが必要となる。ミリマスでは必要な試料量がすくなくてもよいので多用されるが，原理的にはつぎにのべる単離操作が十分でなくてもデータが取得できる（できてしまう）ことがおもな理由であると考えられる。

同定のための単離

混合物のなかから単一の化学物質だけをとりだすことを「単離 (isolation)」とよぶ。同定を目的として気体化合物を単離することは通常おこなわない。気体化合物の分子量は小さく，可能性がかぎられているので同定を誤る確率がほとんどないためである。液体あるいは固体化合物を単離する手法の 1 つが蒸留や精留で，これらは化学物質の沸点のちがいを利用して分離するものであるが，通常の光触媒反応の生成物などのように 100 mg 以下の場合にはほとんど適用できない。比較的高沸点（減圧下で 100℃以上）の場合には，少量の試料を簡易に蒸留分離するクーゲルロールとよばれる装置を利用できる。生成物がミリグラム程度以下の場合にも適用できるのが，つぎにのべるクロマトグラフィーである。

クロマトグラフィー²⁴⁶

クロマトグラフィーは，固定相と移動相の間で化学物質が分配されること，化学物質によって分配のされ方がことなることを利用した分離方法である。試料を移動相にくわえて固定相内を通過させると，固定相に分配されやすいものは遅く，逆に移動相に分配されやすいものは速く通過するため，混合物試料中の成分を分離できる。移動相として気体をもちいるガスクロマトグラフィー

²⁴⁶ クロマトグラフィーについてさまざまなデータと使用上の注意点をまとめた VWR International (<http://www.chromatography.co.uk/TECHNIQS/Default.htm>) などのサイトがある。

(GC), 液体をもちいてポンプで通液する高速液体クロマトグラフィー (HPLC) の詳細については次項で解説する. 実験室において反応生成物を単離するのに多用されるのは, 液体の移動相をもちいるカラムクロマトグラフィーと薄層クロマトグラフィー (TLC) である. 以前は濾紙を固定相とするペーパークロマトグラフィーが, とくに生体関連物質の分離にもちいられていたが, ほとんど TLC におきかわっている (ただしペーパークロマトグラフィーの移動相の選択などについて蓄積された多くのデータは TLC に対しても有効である).

クロマトグラフィーの基本は, 移動相中に試料を打ち込み (injector), 一定量の移動相を流して固定相内に分布させる (カラムクロマトグラフィーの一部, TLC, あるいはペーパークロマトグラフィー) か, 固定相から流出した移動相を検出器 (detector) にとおして, 分離して溶出する成分を分析することである. したがって, クロマトグラフィーによってえられる結果は, どのような固定相中をどのような移動相をもちいて, どのような条件で流したときに, 目的の化学物質がどのような分布になるかということである. たとえば, GC や HPLC において「化合物Aの保持時間 (retention time) は 4.5 分である」という表現をする. この場合, 固定相の種類と長さ, 移動相の種類と流速が最低必要な条件である. このことは, クロマトグラフィーによってえられるのは単に経験的な数値にすぎず, 化学物質の構造や性質によって一義的にきまるものではないことを意味する. 簡単に言えば「やってみなければわからない」のである.

クロマトグラフィーによる化学物質の推定

あらたな化学反応系についてどのような反応が起こっているかを調べるときに, まずさいしょに GC や HPLC などのクロマトグラフィーをつかうことが多い. 反応原料および生成物として可能性のある化学物質 (標品・authentic sample) を購入あるいは調製し, これをクロマトグラフィー分析した結果と, 実際の反応混合物の結果を比べるやり方である. ただし, 保持時間などのデータが標品と一致すれば, 反応で何ができたかを知ることができるのは誤りで, 正確に言えば, クロマトグラフィー分析の結果が標品と一致するのは

必要条件の1つにすぎず、「同定」にはならないことを覚えておく必要がある。前項でのべたように、クロマトグラフィーの結果は単なる経験値にすぎず、分析条件によっても大きく変化し、極端な場合、クロマトグラフィーによる分離が不十分であれば、すべての化学物質の保持時間が一致することになるからである。かつては、検出器からの信号をペンレコーダによって記録していたが、最近ではデジタル信号処理するデータプロセッサを利用することがほとんどであり、あらかじめプログラムしておく、ある一定範囲の保持時間に現れるピークの成分が何であるかを印字させることもできる²⁴⁷。

重ね打ちによるピークの確認

以上のことを十分に認識した上で、クロマトグラフィーによって化学物質を推定する手法の代表的なものが「重ね打ち」である。これは、GCでもHPLCでも利用できる。この方法は、クロマトグラフィーのピーク形状（ピーク高さや幅など）が化学物質によってことなることを利用し、未知試料と標品の混合物をクロマトグラフィー分析し、その高さをそれぞれ単独で分析したときのデータと比較するものである。具体的には、

- (1) 未知試料と標品のそれぞれについて、同程度の高さのピークが現れるように濃度を調整する。
- (2) 同体積の未知試料と標品を正確に混合し、クロマトグラフィー分析する。
- (3) 混合物のピーク高さ（面積ではない）が、未知試料と標品の平均値

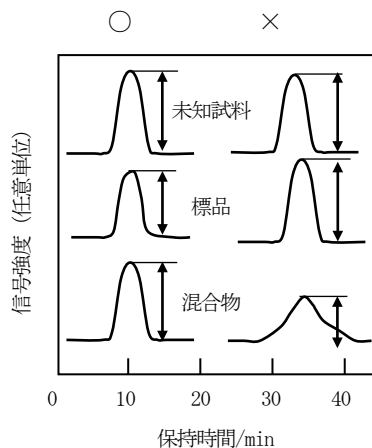


図 1-24 重ね打ちの例

²⁴⁷ 大学院生レベルでも、原理を理解していない場合には、このデータプロセッサによって化学物質を同定できると誤解していることもあるので注意が必要である。

であることが、未知試料が標品と同一である必要条件である。逆に言えば、平均値より小さい場合には、未知試料と標品はことなる化学物質であると言える。

くりかえしになるが、重ね打ちは「かなり確度の高い情報」をあたえることはたしかであるが、同定にはなりえない点に注意する。

薄層クロマトグラフィー (TLC²⁴⁸)

有機化合物の合成などの実験中に反応の進行を確認するような定性分析の用途が多いが、カラムクロマトグラフィーにかけるには微量すぎるサンプルから成分を分離するのにつかわれることもある。解説書には、ガラス板上にシリカゲルやセルロースなどの担体²⁴⁹を塗布してプレートを調製する段階から書いてあるものが多いが、よほど消費量が多くないかぎり市販品をつかうほうがよい。著者の研究室で使用しているのは、無機系蛍光剤²⁵⁰をくわえたシリカゲルを幅 50 mm のガラス板上に塗布したものである。

■実例：TLC による分析

広口のねじロサンプルビンに、展開溶媒²⁵¹を底から数ミリメートル入れ、フタをして内部に蒸気をみたしておく。シリカゲル面を下にして、キムワイプなどをしいた「たいら」な面に「よこ」に置き、ガラス切りで適当な幅に切る²⁵²。幅のめやすは、1つの試料につき 5~6 mm である。下から 6~7 mm くらいのところに鉛筆でうすく水平に線を引き、試料をつける場所にマークを入れる。試料溶液（水は完全にとばすことがむずかしいのでさける）をガラスのキャピラリー²⁵³で（最大 3 mm 程度の大きさに）スポッティングする。出発原料や

²⁴⁸ 「Thin Layer Chromatography」。「ていーえるしー」とよぶほうが多い。

²⁴⁹ 触媒の分野でつかわれる「担体」という用語とはすこし意味がちがうようである。

²⁵⁰ 励起波長 254 nm（「F254」と表示されている）。

²⁵¹ 経験と試行錯誤で選択するしかない。

²⁵² 「第1章 Section 2 器具によるコーティング」参照。

²⁵³ じぶんでガラス管からつくってもよいが、市販品もある。たとえば、Drummond Microcaps

標準試料があれば、試料の両側のレーンに置き (図 1-25), ヘアドライヤなどで溶媒を揮発させる. 展開用のビンを台の上に置き, 左手でもつ. フタをとり, ピンセットをつかってしずかに (液面をゆらさないように) プレートを溶媒の中央部²⁵⁴につけ, プレートの上部を容器の内壁にたてかける. 左手でビンがゆれないようにしっかりとささえながら, すばやくフタを閉める. 溶媒が上がっていき, プレートの上端から数ミリメートルまできたら²⁵⁵, すばやくとりだして, 溶媒の先頭位置に鉛筆で線を引く. 溶媒をヘア

ドライヤでとばす. 254 nm に光吸収をもつ物質なら, 紫外線ランプ²⁵⁶を当てると, その部分だけ蛍光がなく, 暗く見えるので検出できる. 鉛筆でマークする. 254 nm に吸収がない場合には, 展開用と同程度のサイズのサンプルビンに少量のヨウ素 (I₂) を入れたものを用意し, これに展開後のプレートを入れると, 有機物のあるところが黄~褐色に着色する²⁵⁷. これ以外には, アミノ酸の検出のためのニンヒドリン溶液²⁵⁸など, 目的にあわせた検出方法の選択が必要

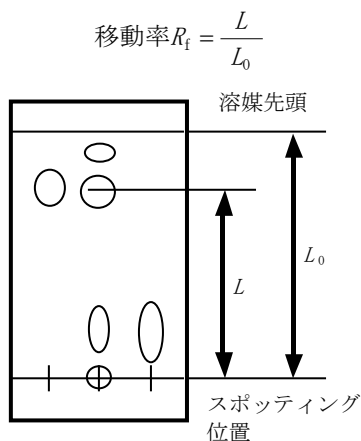


図 1-25 TLC による分析

1 (研究室での通称は「どらもんと」) は, 1 本の内容積がちょうど 1 mm³. 先端も水平にカットされているので, スポットティングしやすい. このサイズだと, 溶液につけるだけで, 毛管現象で吸いとれる. 結構な値段はするが, それだけの価値はある. つかい捨てである.

²⁵⁴ サンプルビンによっては, 底の中央部がもりあがっているものがある. そこから液面までの深さが, プレートの下からスポットティング位置の線までの距離より小さいこと.

²⁵⁵ この時間が何とも中途半端で, しばしば上端まで上がってしまう (そこまで上がれば, かってにとまるような気もするが……).

²⁵⁶ TLC 用として高価なものが市販されているが, 4 W の殺菌灯 (「第 1 章 Section 2 光源の選択」参照) と蛍光灯用の点灯装置を買ってきて, 直接目に入らないように段ボールなどで覆いをつけたものと本質的におなじである.

²⁵⁷ 放置すると退色するので, やはり鉛筆でマークしておく.

である。

移動率 (R_f : 溶媒展開距離 L_0 と各スポットの展開距離 L の比) をもとめて記録しておく。実験ノートには, 図 1-25 のようにスポットのだいたいの位置をしめす図と移動率を記録²⁸⁹しておく。

3-3 定量分析

定性分析と定量分析

定性分析によって化学物質を同定できたときに, その量 (物質質量) を測定するのが定量分析である。原料や生成物の量を知ることによって, 反応の効率や速度をもとめることができる。この目的のためには, 原料や生成物のそれぞれを単離する必要はなく, 混合したまま, あるいは溶媒がのこった状態で分析してよいことになる。しかし, 有機合成をめざす場合には, 最終製品として単離できたものがどれだけか, ということが大事なので, 単離, 精製した生成物量を測定することが多い。これを単離収率²⁹⁰とよぶ。

採取分析・その場分析・反応後分析

多くの場合に定量分析は反応混合物のうちの一定体積を採取し, それを機器分析して目的の化学物質量を定量し, そこから全体量を計算によってもとめる。とくにこの方法に名前があるわけではないようだが, ここでは, これを「採取分析」として, 後でのべる「その場分析」とは区別して考えることにする。また, これらの例のように反応容器を開かないでおこなう分析とはべつ

²⁸⁸ スプレー缶に入ったものが市販されている。ブタノールを溶媒としているので, かなり臭う。ドラフト内であつかうこと。

²⁸⁹ TLC プレートの種類, 溶媒, 検出法などを記録するのは言うまでもない。

²⁹⁰ これに対して, 単離せずにガスクロマトグラフで定量した場合の収率を「ガスクロ収率」とよぶことがある。ガスクロ収率は単離収率より高い。

に、反応を停止して容器を開き、さまざまな後処理をしてから分析する「反応後分析」²⁶¹が考えられる。

採取分析——クロマトグラフィー

例として、液相系の光触媒について考えてみよう。注射器の針をとおせるゴムなどのパッキングを装着した密閉容器に光触媒の粉末の懸濁液を入れて光を照射し、気体部分と液体部分のそれぞれから一定量を取りだし、これをガスクロマトグラフィー分析する²⁶²。原料と生成物のそれぞれについて、標品をつかって検量線を作成しておき、これにもとづいて、ピーク強度（高さ、あるいは面積）から定量することができる。サンプルの採取には注射器（シリンジ）あるいは6方バルブを備えたガスサンプラ（とくに気体分析の場合）をつかうことが多い。注意すべきことは3つある。

- (1) 分析対象物質の偏在：採取分析における定量の基本は、採取した試料中の物質質量 (x) に採取量 (v) に対する全体量 (V) の比を乗じて全体量をもとめることにある。

$$\text{目的成分の総量} = x \cdot \frac{V}{v} \quad (1.28)$$

この式が成り立つ前提条件は、反応混合物（の液体部分あるいは気体部分）中に目的成分が均一に分布していることである。

気相成分の拡散は意外に遅い。また、密閉された反応容器中でのバッチ反応（反応原料をふくむ液体あるいは気体を循環させない）系の場合、液体なら磁気攪拌によってかき混ぜることができるが、気体ではマグネチッ

²⁶¹ この用語は本書のなかでつけた名前で、常用されているわけではない。

²⁶² 関連用語の解説：【クロマトグラフィー (chromatography)】分離方法をしめす数えられない抽象名詞。【クロマトグラフ (chromatograph)】装置をしめす名詞で、数えることができる。ガスクロマトグラフや液体クロマトグラフはあるが、薄層クロマトグラフはない。【クロマトグラム (chromatogram)】クロマトグラフィー分析した結果（クロマトグラフをつかった場合にはチャートなど）で、数えることができる。

クスターラの適用はむずかしい。ガラス製の反応ラインに、磁気駆動の循環ポンプ²⁸³を組み込んで気体を循環させ、均一な分布を図るなどのくふうが必要である。フラスコなどを反応容器とし、枝管 (finger) につけたゴム栓から試料を採取する場合には、採取する前に容器全体をゆり動かして攪拌するなどしないと気体部分が均一にならない。とくに、アルゴンなどの重い気体によって系内を置換し、光触媒反応によって水素が生成するような系では、アルゴンと水素の比重のちがいでによって、水素が上部に蓄積するので注意を要する。経時変化曲線がなめらかでない、などの現象が見られるときは、まず、この偏在を疑うべきである。

液体中の成分は、上述のように磁気攪拌によって比較的簡単に均一化が図れるが、光触媒反応では、かならず光触媒という固体成分がふくまれているため、これに対する分析対象物質の吸着 (濃縮) が起こりうる。もちろん気相反応でも同様である。化学物質と光触媒の組みあわせによっては、無視できないほどの吸着があり、これを補正することは困難である。単に反応速度をもとめるのではなく、光触媒反応の量論式 (stoichiometry) をもとめる場合には、光触媒表面を洗浄するなどの反応後分析が必要になる。

- (2) 採取による反応器内の変化： サンプルを採取することによって、系内の反応混合物の体積が変化するので、これを補正する必要が生じる。採取するのが気相、液相のいずれの場合でも、採取量の全体積に対する割合が、測定の精度を大きくうわまわる場合、2回以上の採取をおこなった場合にデータを補正しなければならない。通常のガスクロマトグラフィー分析では、2~3%程度の測定誤差は生じるので、採取量が全体の1%以下程度であればあまり気にする必要はない²⁸⁴。ただ、ここで言う補正は、採取量から全体量を計算する際の補正であり、採取することによって変化する系内

²⁸³ 「第4章 Section 1 ■実例：水の光触媒分解のための反応装置」参照。

²⁸⁴ 気相を分析する場合には、採取の回数が多くても大丈夫なようにヘッドスペース (=気相部分) が大きいほうがいいが、大きすぎると測定対象の化学物質の濃度が低下して、測定

の化学物質の濃度によって起こる反応速度の変化については、それがあ
るか否かもふくめて補正がむずかしい。

- (3) 反応系の圧力変化： 通常の反応容器は定容で（定圧にするためには、水銀をつかった真空ラインなどが必要）、かつ、気相の圧力を測定しない（できない）。気相からサンプルを採取するときにシリンジをもちいると、シリンジの針が反応容器内にある場合には、シリンジ内の圧力は反応容器内とほぼひとしいので、反応によって気体の圧力が大きくなっているときには、針を抜いて、針先が大気圧になった瞬間に、内部からサンプルが押しだされて大気圧になる、すなわちサンプルの一部が失われる。これをガスクロマトグラフィー分析してえられた値に、（反応系のヘッドスペースの体積）/（採取量）を乗じても、反応系内の量をもとめることができないのは明らかである。著者の研究室における標準的な反応容器は外径 18mm の試験管で、ヘッドスペースは 30 cm³ 程度である。たとえば、光触媒反応によって 500 μmol の水素が発生したとすると、その体積は 10 cm³ 以上であるから、圧力は 30% 程度増加することになり、その影響を無視することはできない。ガス分析用のシリンジには、針のつけねにバルブがついているものも市販されているが、この部分での漏れがあったかどうかをチェックできないのが逆に問題となる。むしろ、計算によってもとめたほうがよい。

反応前にヘッドスペース（体積： V dm³）が大気圧の不活性ガスで満たされており、反応によって x モルの気体が発生したものとする。ここから v dm³ のサンプルを採取して、ガスクロマトグラフィー分析をおこない、打ち込み量中の対象化学物質の量を V/v 倍して y mol（圧力未補正值）ともとめられた場合、標準状態における単位モルの化学物質の体積が 22.4 dm³ であることをつかうと、以下の式がえられる。

$$y = \frac{xV}{V + 22.4x} \quad (1.29)$$

精度が要求されることになる。

この逆関数をとると、測定値から実際の値をもとめることができる。

$$x = \frac{yV}{V - 22.4y} \quad (1.30)$$

精度の高い定量分析をめざす場合には、この程度の理解は必要で、補正をじぶんで導くことが推奨される。なお、採取にガスサンプラをつかう場合には、たとえ系内の圧力が高くても、その圧力が保持されたままガスクロマトグラフに導入されるので補正の必要はない（バルブつきのシリンジをもちいる場合も同様）が、ガスサンプラやバルブつきのシリンジに漏れがないことを確認しなければならない。補正をするか、器具の漏れの有無を確認して補正をおこなわないか、どちらを選ぶかは好みの問題と言える。

- (4) 採取による不純物の混入： 気体の分析をする場合、ゴム栓などとおしてシリンジの針を打ち込む場合に空気が混入する可能性があるが、実際には、容器内が減圧でないかぎり混入量は無視できる。逆に気体の発生によって容器内の圧力が大気圧より高い場合には、容器内の気体の一部が外部に逃げる可能性があるが、著者の経験では、ヘッドスペースが約 30 cm³ の試験管にダブルキャップ（折るかえして気密を図るゴム栓・図 1-22）をはめ、気体試料採取用のシリンジをつかう場合には、内部圧が 2 倍 (2 atm) 程度までは、気体の逃散は無視できる。

微量の空気（酸素と窒素）の混入が問題になる場合には、シリンジの針のなかの空気をとりのぞくくふうをしたほうがよい。液体でも気体でもシリンジで試料を採取するときには、シリンジ内部に吸い上げてもどすという操作をおこなう。このときに、針のなかの空気が反応系内に混入することはさげられない。反応容器と同様に試験管内をアルゴンなどの気体で置換しておき、これにシリンジの針を刺して出し入れをくりかえし、針のなかの空気を置換しておく、空気の混入をほぼ抑えることができる。試料が液体の場合には、使用する溶媒でシリンジ内を置換しておくのがよい。

ガスクロマトグラフィーによる無機ガス分析

光触媒反応では、水素や酸素の生成、あるいは酸素の消費をとまなうことが多い。これらの分析でもっとも簡単な方法が、ガスクロマトグラフィー分析である。基本的な構成は以下のとおり。

(1) 検出器：熱伝導度検出器 (TCD)²⁶⁵

キャリアガスと熱伝導度がことなる化学物質なら何でも検出できる。ほかのガスクロマトグラフ用検出器に比べて感度は低い、実用上は問題ない。化学物質によってキャリアガスとの熱伝導度の差、すなわち検出の感度がことなるため、目的の化学物質ごとに検量線を作成する必要がある。TCD では、フィラメントと熱検出器（熱電対）の間をキャリアガスが通過する。フィラメントに一定電流²⁶⁶で通電しておく、生じる熱がキャリアガス（およびそのなかの成分）を介して熱電対に伝導する。一定流量で流れるキャリアガスだけなら、熱電対が感じる温度は一定であるが、べつの成分がふくまれると、そこからずれが生じるので、そのちがいを検出するのが原理である。フィラメントは酸素中で通電したり、通電中に大量の酸素が通過すると、焼き切れることがある。使用後にガスクロマトグラフを放置しておく、検出器出口から検出器内に空気が拡散する²⁶⁷ので、つぎの使用開始時には、キャリアガスを流しはじめて 10 分程度経って、空気が追いだされてからフィラメントに通電する、また、終了時には、まずフィラメント電流を切ってから、カラムの冷却をおこなうように習慣づけるのがよい。

²⁶⁵ よく「TCD 検出器」とか「FID 検出器」とよぶことがあるが、「D」はすでに「検出器」をふくんでいるので、検出器は不要。「TC 検出器」というのを見たことがあるが、これもちよつと……

²⁶⁶ 装置では「フィラメント」「TCD 電流」あるいは「Current」などと表示されている。

²⁶⁷ 通常のガスクロマトグラフでは、キャリアガスの入り口にバルブがついていて閉じることができるが、検出器からの出口（「bent」あるいは「drain」と表示されている）にはバルブはついていない。おそらく安全上の配慮である。

(2) カラム充填剤： モレキュラーシーブ (molecular sieve) 5A

モレキュラーシーブは結晶性ゼオライト（アルミノケイ酸塩）で、多孔性であるため、分子のサイズと極性によって吸着・非吸着がきまる。もともとは 1932 年に J. W. McBain²⁶⁸が命名したことば²⁶⁹であり、和訳して「分子ふるい」とする場合もある。細孔をもつ固体が分子をその大きさによって識別することをさす普通名詞なので、厳密には英語では大文字にしない。いっぽう、ここで言うモレキュラーシーブは商品名であり、A型ゼオライトである「3A」「4A」、および「5A」と、X型ゼオライトである「13X」などが市販されている。数字はオングストローム単位であらわした細孔の入り口サイズ、「A」や「X」はゼオライトの種類である。乾燥用のモレキュラーシーブでは、名前の後に「1/16」などの表示があるが、これは粒径をインチ単位であらわしたものだ。この場合は商標名であり「分子ふるい」と和訳するのは適切ではない²⁷⁰。カラム充填剤の場合には、60～80 メッシュ程度の粒径が適当である²⁷¹。モレキュラーシーブ 5A²⁷²のように細孔の直径が 0.5 nm もあると、ほとんどの無機ガスと比較的分子量の小さい有機化合物は空孔内に入り込んで吸着され、通過することができない（出てこない）が、分子の大きさが空孔より大きいものと、以下の分子だけが吸着されながらも通過する。保持時間（通過時間）が短いほうから順に、

水素 H₂, アルゴン Ar, 酸素 O₂, 窒素 N₂, メタン CH₄, 一酸化炭素 CO

である²⁷³。これら以外の成分はすべて吸着され、通常の使用温度（80～

²⁶⁸ 「ミセル」を発見した人でもある。

²⁶⁹ J. W. McBain, *The Sorption of Gases and Vapor by Solids*, Rutledge and Sons (1932). 出典は未確認。

²⁷⁰ 固有名詞なので「Molecular Sieve」とするのが正しいと思われるが、イギリスの学術雑誌に投稿すると、小文字になおされることもある。

²⁷¹ 「メッシュ」はふるいの目のあらさをしめし、数字が大きいほどこまかい（1インチあたりの「目」の数だが、どんな太さの針金をつかってメッシュを編むかによって、目の大きさはことなる）。あまりこまかい粒子をつかうと、キャリアガスの流通抵抗が大きくなる。

²⁷² 論文中で「MS 5A」と略されることもあるが、きまりがあるわけではない。

²⁷³ 通常の分析条件では、アルゴンと酸素は分離しないが、アルゴンを定量する必要はないの

100℃) 程度ではカラム内に蓄積される。とくに、水 (H₂O) と二酸化炭素 (CO₂) は打ち込んだ試料中に比較的多くふくまれているが、モレキュラーシーブの吸着容量は相当大きく、打ち込み試料中の水分などだけで空孔内がすべてみだされることは実用上はないといってよい。むしろ、つぎのキャリアガスの純度のほうが問題となる。

通常は内径 3 mm 程度のステンレスカラムに充填して使用する。カラム長は長いほど分離がよいが、測定時間が長くなる。2~3 m 程度が適当である。さいしょにつかうときは、エージング (後述) をおこなう。

(3) キャリアガス： アルゴン

アルゴンと酸素、窒素は、モレキュラーシーブに完全には吸着されずに通過するが、保持時間 (打ち込んでから検出されるまでにカラムを通過する時間) がほとんどおなじである。アルゴンは、原子量が 39.948 で空気²⁷⁴より重いので、反応容器内の空気を追いだす (purge=パージ) するのにつごうがよいとされている。アルゴン置換した反応混合物の気相部分を採取してガスクロマトグラフィー分析する場合、アルゴンそのものが検出されると、酸素と窒素のピークがそれに隠れてしまう。キャリアガスをアルゴンにすると、アルゴン (キャリアガス) 中のアルゴン (打ち込み試料) はまったく検出されないの、つごうがよい。アルゴンをキャリアガスにすると、TCD のフィラメントの電流の制限値が低いので、検出感度を上げられないが、実用上は問題ない。この条件で検出できないような微量成分は、質量分析など、ガスクロマトグラフィー分析以外の方法を考えたほうがよい。

アルゴンは溶接用などの比較的低純度のものが安価である。通常のガスクロマトグラフィー分析ではこれをつかってもほとんど問題ないが、モレキュラーシーブ充填カラムをもちいる場合、キャリアガス中に水分が多

でアルゴンをキャリアガスとすればよい。

²⁷⁴ 空気の換算分子量は 28.8 (=28×0.8+32×0.2)。

い²⁷⁵と、ガスクロマトグラフを運転しているだけで充填剤に水分が吸着し、空孔の容積が小さくなる。上記の吸着されない化学物質も、カラムのなかでは、充填剤粒子の隙間だけでなく、空孔内を通過しているので、空孔がつまると内部を流れなくなり、保持時間が減少する。このため、すべての成分の保持時間が短くなって、分離が低下する。高純度²⁷⁶(5N=99.999%)以上あるいは超高純度(6N以上)は高価だが、これらをつかえば、再生(エージング)の手間と時間を省くことができる。

キャリアガスを流しながら、TCDのフィラメントを切った状態で250°C程度で一週間運転(エージング=aging)すると、吸着成分を除去できる。モレキュラーシーブの耐熱性は高いので、熱による吸着能力の変化はないが、おなじガスクロマトグラフのなかにべつのカラムが装着されている場合には、その限界温度をチェックしておくこと。理想的には、放出される化学物質によって検出器内が汚染されるのをふせぐために、カラム出口とTCDの接続をはずしたほうがよい²⁷⁷。

(4) シリンジ： 気体分析用(ガスタイト)シリンジ

液体をとりあつかう場合とことなり、気体を採取するときにはシリンジ中にきちんと採取できたかどうかの確認ができない。このため、適切な器具の使用が重要である。気体分析用のものがガスタイトシリンジ²⁷⁸として市販されている。ガラス製の本体とステンレス棒のさきにつけてテフロン(PTFE)のチップをつけたプランジャー、および、針からなる。容量として、著者の研究室では0.5 cm³のものをおもにつかい、多量の打ち込みが

²⁷⁵ ガスの純度の分析における水分のあつかいがメーカーによってことなるようで、比較的高純度でも水分が多い場合があり、注意が必要。モレキュラーシーブのカラムをつかっていると、ピークの保持時間が日に日に短くなる場合には、キャリアガスのボンベを疑うこと。

²⁷⁶ ガスの純度表示の「N」は「nine」の意味。99.998%の場合には「4N8」と表現される。ふつうは「5N」以上が高純度。

²⁷⁷ ……が、再接続にはアルミニウムパッキングの交換などが必要なので、きちんともとの状態に戻す技術があることが前提である。

²⁷⁸ 伊藤製作所(静岡県富士市大淵3516-2 <http://www.ito-ex.co.jp>)。かつては「テルモ」ブランド。



図1-26 ガスタイトシリンジ

(左) プランジャー先端のあつかい方。(上) 特注の交換用横穴針(30mm)とシリンジ本体掃除用ブラシ。(下) シリンジ(0.5cm³用本体・プランジャーと、プランジャー先端の交換用チップ(手前の白い小パーツ)。

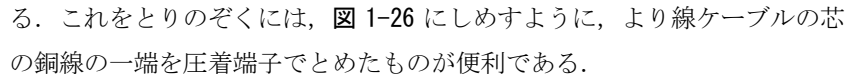
必要な場合には 2.5 cm³ のものをつかっている。いずれも 2~3 桁の有効数字の精度で採取することが可能である²⁷⁹。テフロンとガラス筒内部の抵抗は気密をたもつために重要であり、新品のときの抵抗を覚えておいて、いつも同程度の抵抗になるように調節する必要がある。ゆるんできたら、プランジャーを抜き、清浄な平面(たとえばガスクロマトグラフの天板上に置いたキムワイプ)に押しつける。使用をくりかえすと、この方法では再生できなくなるので、市販されている交換用のテフロンチップにとりかえる。

針はねじ式(パッキングが入った気体用の針)で交換できるタイプをもちいる。先端に穴があいていて通常の液体用シリンジの針よりも短いタイプのものがシリンジに付属している²⁸⁰が、この針は、ゴム栓などをおし

²⁷⁹ ガスクロマトグラフィー分析のデータの有効数字は、ほとんどの場合、採取量の有効数字によってきまる。

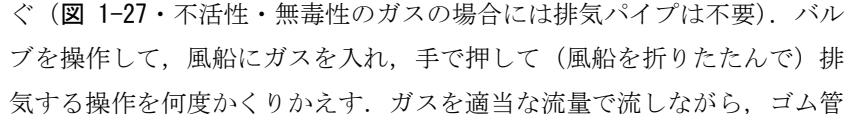
²⁸⁰ なぜそのような仕様になっているかの理由は不明である。

たときに、ゴムの小片が穴につまることが多い。先端ではなく、側面に穴のあいた「ガスタイト用横穴針」がよいが、市販品は針が比較的長いものしかなく、つかいにくい。著者の研究室では、「伊藤製作所 61 型横穴針ガスタイト用（太さ：約 0.5 mm・長さ 30 mm）」を特注している。針とシリンジ本体のねじはゆるみやすい。ここから漏れがあれば定量分析はできない。使用前に毎回、ゆるみがないかを確認する習慣をつけること。また、シリンジの針を差し込んでから、目盛が見えるようにシリンジ本体を回すことが多いが、このときには「ねじが締まる」ように本体を時計回りに回すこと。逆だと、ゆるむ可能性がある。

シリンジをくりかえしてつかうと、内部にすこしずつゴミがたまってくる。これをとりのぞくには、 図 1-26 にしめすように、より線ケーブルの芯の銅線の一端を圧着端子でとめたものが便利である。

気体の分析でも、液体の分析でも、試料の採取から打ち込みまでを一定のリズムでおこなうと再現性が高いことが経験的に知られている。初心者でデータがばらつくのは、この「リズム」が問題であることが多い。

(5) 検量線：市販ガスあるいは空気

水素や二酸化炭素は純ガスをつかうのがもっとも簡単で経済的である。標準ガスとして、指定濃度のガスを購入することも可能だが、ほとんどの場合にはバランス（目的のガス以外の成分）が窒素なので、上記の設定で分析すると、窒素の大きなピークが出てしまい、酸素の有無が確認できない。また、受注生産のため、入手に数か月かかる場合もある。ボンベの調圧器に 3 方バルブ²⁸¹を肉厚のゴム管で接続し、風船²⁸²と排気パイプをつなぐ（ 図 1-27・不活性・無毒性のガスの場合には排気パイプは不要）。バルブを操作して、風船にガスを入れ、手で押して（風船を折りたたんで）排気する操作を何度かくりかえす。ガスを適当な流量で流しながら、ゴム管

²⁸¹ ガラスよりプラスチック製のほうがこわれにくくてよい。

²⁸² バルーン。化学実験用として市販されている厚手のゴム製のものでも、玩具の風船でもどちらでもかまわない。

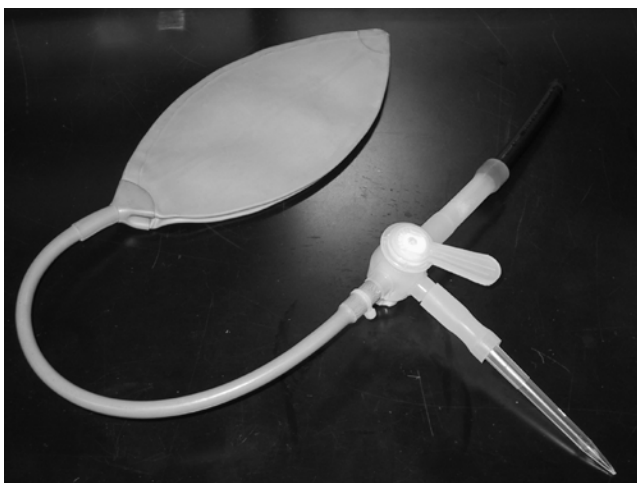


図 1-27 標準ガスの採取用アセンブリ

右上をポンペ等の調圧器に接続する。

部にシリンジを差し、プランジャーを出し入れして、針のなかの空気を置換する。気体を流しながら操作するのが空気の混入をふせぐポイントである。必要量を採取して、ガスクロマトグラフに打ち込む。ポンペとガスクロマトグラフの場所が離れているときには、針先をゴム栓に差すか、打ち込み量以上に採取して、プランジャーをすこしずつ押しながら移動するというようなくふうが必要。酸素と窒素のピークが大きい場合にはやりなおす。

大学院生との会話

某年某月某日、某所にて、教員 B（以下「教」）と修士課程大学院生 M（以下「院」）の会話²⁸³。

²⁸³ これは、本書のための創作であり、著者の研究室で起こったことをもとに書いたものではない。また、「院」のほうは字面で見るとわからないが、イントネーションは関西系。

教：そういえば、こないだの実験、どうやった？

院：水の分解の実験ですか？ 10 時間くらい照射したら酸素が 50 マイクロ (μmol) くらい出ました。

教：（軽く）おっ。それで、水素はどうやった？

院：あんまり出てませんねえ。

教：それはおかしいなあ。ちゃんと量論式考えてるんかいな。ちょっとチャート見して（見せて）み。（チャートを見ながら）どこが酸素やねん？

院：これです。これです。リストに「O2」でプリントされてるでしょ²⁸⁴。

教：（それが窒素のピークであることに気づいて）その実験したとき、ガスクロ（ガスクロマトグラフ）をチェックすのに空気も打ってみたんやろ。そのチャートも見してみい。

院：これです。（チャートではなく、リスト部分を指さしながら）この酸素のピークとだいたいおなじリテンションタイムで出てます。

教：あのなあ。空気て、何が入ってるんや。

院：窒素と酸素ですけど。

教：このリストには「H2」「O2」の 2 本しかないやないか。窒素はどこ行ったんや？ 窒素は 80%あるんやで。水素がこんなに空気のなかに入ってる思てんのか？ あれっ。よう見たら、大きなピークが落ちきらんうちにチャートがとまってるやないか²⁸⁵。

院：そしたら、チャートをとめてから窒素が出たんでしょうか？

教：ほんなら、やっぱりさいしょのピークは水素かい？ そもそも、もし酸素が増えてるとして、サンプリングのときの空気の混入は考えんでもええんかい？

院：そういえば、窒素のピークから混入した酸素分を計算して、引き算するん

²⁸⁴ チャートに実験のコード番号（「第 0 章 Section 1 実験ノート」参照）が記載されておらず、また、感熱紙のまままでコピーしていない（「第 0 章 Section 1 研究と技術——クロマトグラフのピークと結果の予測」参照）ので、後でみっちりと言教される運命にあることはまちがいない。

²⁸⁵ データ処理装置の「stop time」の設定をきちんと認識していなかったことがバレル。

でした²⁸⁶……

教：窒素のピークがどこに出るか、わからへんのに、どうやって補正するんじやあ！

モレキュラーシーブのカラムに水分などが蓄積すると、保持時間が短くなり、分離がわるくなる。毎回、使用開始前に一定量の空気を分析して、保持時間、ピーク分離、および感度をチェックすることを習慣づけること。

ガスクロマトグラフィーによる C1 化合物²⁸⁷の分析

二酸化炭素やホルムアルデヒド、ギ酸などの C1 化合物は、モレキュラーシーブカラムでは溶出されない。また、メタンや一酸化炭素は分離できるが、TCD では感度が低い。TCD が装着されたガスクロマトグラフで二酸化炭素を分析するには、ポリマービーズ系の Porapak Q²⁸⁸のカラムをもちいるのがよい。空気（酸素と窒素）あるいはアルゴンのピークの後に溶出する²⁸⁹。モレキュラーシーブカラムは、耐熱性が高く、酸素による化学変化も無視できるが、このカラムでは、使用限界温度が 250℃程度なので、エージングのときは過熱に注意する。

検出器が TCD であるガスクロマトグラフから水素炎イオン化検出器（FID）のものにかえると、有機化合物を高感度で検出できるが、これらの C1 化合物は、メタンをのぞくと FID では検出できない。このため、C1 化合物の高感度検出には還元 FID 法をもちいる。FID ガスクロマトグラフの流路を一部変更する。まず、カラムの出口を 2 分岐し、1 つに FID 用の水素流路をつなぎ、もう 1 つを、ニッケルなどの触媒を充填した反応カラム（電気炉で温度調節）に接続す

²⁸⁶ サンプルングにつかうシリンジの針のなかなどの空気が混入すると考え、空気を分析したときの、窒素/酸素のピーク面積比と、サンプル中の窒素ピークの面積から、混入した分の酸素のピーク面積を算出して、サンプルの酸素ピーク面積からさしひく。

²⁸⁷ 「しーわんかごうぶつ」と読む。炭素原子を 1 つふくむ化合物。

²⁸⁸ 「ぼらばっきゅー」と読む。たいがいは「ぼらきゅー」と略している。

²⁸⁹ モレキュラーシーブカラムとちがって、水のピークもうしろのほうに出てくる。二酸化炭素のピークが出たからといって、すぐにつぎの試料を打ち込むと、大きな水のピークと重なってあわてることになる。

る。反応カラムの出口を FID に接続する。こうすると、カラムで分離した成分が、反応カラム中でメタンに還元され、FID で検出されることになる。配管をくふうすれば、反応カラムの使用/不使用をバルブで切り替えて使用することも可能。二酸化炭素、一酸化炭素は、標準ガスあるいは純ガスを希釈して検量線を作成する。ホルムアルデヒドとギ酸は、それぞれ市販のホルマリン（ホルムアルデヒド水溶液）²⁹⁰と純品をつかって検量線溶液をつくり、還元 FID の条件で測定して検量線をつくる。FID の感度は、水素と空気の流量に依存するため、検量線は毎回²⁹¹作成する。

ホルムアルデヒドの検出と定量

還元 FID 法がつかえない場合、ホルムアルデヒドについてはアセチルアセトン法という簡便で再現性のよい吸光度法²⁹²がある。ホルムアルデヒドが過剰のアンモニウム塩存在下でアセチルアセトンと反応して生じる黄色のジアセチルジヒドロキシルチジンの吸光度を測定して定量するものである。必要な試薬は、

- (1) アセチルアセトン-酢酸アンモニウム水溶液 (AA) : 酢酸アンモニウム 15 g を水 80 cm³ に溶解させ、これに酢酸 0.30 cm³ およびアセチルアセトン 0.2 cm³ をくわえて、よくふり混ぜた後、水をくわえて 100 cm³ とする。
- (2) クロロホルム (CHCl₃)

である。適当に希釈した試料溶液、あるいは標準溶液 1.00 cm³ を 10 cm³ 程度の容積のサンプルビンにとり、これに AA 溶液 1.00 cm³ をくわえる。栓をして、ヘアドライヤで 5 min 加熱する。20 min 放冷した後、CHCl₃ 4.00 cm³ を入れ、

²⁹⁰ ホルマリンを希釈して還元 FID 分析をおこなうと、安定剤としてふくまれている（通常 5～10%）メタノールのピークが現れる。これを、ホルムアルデヒドのピークであると誤認しないように注意する。

²⁹¹ FID を切るまで有効。あらたに立ち上げた場合には検量線をつくりなおす。

²⁹² [日本工業規格 (JIS) K0102 工業廃水試験方法 (1974) 21. ホルムアルデヒド] を一部改変したもの。

1 min はげしく震盪する。足の細いロート²⁹³に液相分離濾紙²⁹⁴をセットし、光路長 1 cm の角セルで受ける。混合物を入れると、CHCl₃相だけがセルに落ちる²⁹⁵。吸光度を測定し、約 400 nm のピーク強度と検量線をつかってホルムアルデヒド濃度をもとめる。

ガスクロマトグラフィーによる水溶液中の有機化合物の分析

光触媒反応では、水に溶解した有機化合物、たとえば、アルコール、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、あるいはアミンの分析をすることが多い。ガスクロマトグラフィーの解説書²⁹⁶や、カラム分離のデータ集²⁹⁷を見ると、水中の有機化合物に関するものがすくない。著者の研究室では、Porapak Q (TCD あるいは還元 FID ガスクロマトグラフで二酸化炭素の分析にも使用)、Polyethylene glycol 20M (PEG-20M) 20% Uniport B (60/80)²⁹⁸、あるいは Tenax TA (60/80) の 3 種類のカラムで分離が可能かどうかを検討している。水中の脂肪酸は、エステル化がむずかしいので、直接分析することになるが、これがあればかならず分離できるというカラムはない²⁹⁹。検出器は FID。うまく分析できない場合は、高速液体クロマトグラフィー分析を考えたほうがよい。ハロゲン化炭化水素（トリハロメタン類など）では、低濃度の分析には ECD（電子捕獲型

²⁹³ 光路長 1 cm のセルに入る太さ。口径 7 cm 程度のロートだと、特注しないと足が太い。

²⁹⁴ Whatman 1PS。定性濾紙に特殊シリコーンを含浸、熱処理した疎水性濾紙で、水と混和しない有機溶媒が通過し、水は保持される。大きいサイズのものしかないの、ロートにあわせて切り抜いて（中心に穴があかないサークルカッターが便利）つかう。

²⁹⁵ 上記の JIS 規格について、水相と CHCl₃相の分離方法の記載がどうだったかをおぼえていないが、液相分離濾紙をつかう方法だとバックグラウンド（ホルムアルデヒドがないときのピーク波長での吸光度）をほぼ 0 にすることが可能。

²⁹⁶ たとえば、亀岡弘、吉江洋一「ガスクロマトグラフ法」泉美治、小川雅彌、加藤俊二、塩川二郎、芝哲夫監修『第 2 版 機器分析のてびき 第 2 集』化学同人（1996）p. 11。

²⁹⁷ いちばん安価（無料）なのが、クロマトグラフ関係のカタログである。たとえば、ジーエルサイエンス（新宿区西新宿 6-22-1 新宿スクエアタワー 30F 電話 03-5323-6611）総合カタログ。

²⁹⁸ 担体 (Uniport B) はべつシリカ系のものでかまわないが、液相の PEG は 20 M 程度の高分子量のものがよい。

²⁹⁹ 「Unisole F-200 30/60」をつかうと、酢酸とギ酸は分離しないが、ほかの直鎖脂肪酸は分離可能。

検出器)³⁰⁰が必要になる。

低沸点有機化合物標準水溶液の調製

固体や高沸点の有機化合物の標準溶液をつくるときは、秤量するのがもっとも簡便かつ高精度である。低分子で低沸点の有機化合物をガスクロマトグラフィー分析する場合、測定の正確さにもっとも大きな影響をおよぼすのは、著者の経験では、標準（検量線）水溶液のつくり方である。へたなつくり方をすると、場合によっては、50%以上の誤差が生じる³⁰¹。

- (1) 標準溶液の濃度をきめる： FID ではダイナミックレンジ³⁰²がひろいので、たいていは分析する対象試料の濃度にあわせることになる。想定される濃度範囲の上限の150%程度の濃度を標準溶液の最大濃度とする。最大濃度の溶液16 cm³をつくる³⁰³に必要な化合物の体積を計算する。比重はカタログ値、あるいはMerck Indexなどでしらべる。50あるいは100 mm³ (μl)のマイクロシリンジで量りとれる数十立方ミリメートル程度であればよい。もし、多いときは、試料を分析するときに希釈する。マイクロシリンジでとる量がすくないときは、濃度設定を上げて数十立方ミリメートル使用することにし、希釈段階で倍率を大きくする³⁰⁴。
- (2) 20あるいは25 cm³のサンプルビンとそれにあうダブルキャップ³⁰⁵を用意し、ピペッタで16.0 cm³の水を入れ、テフロン被覆マグネットを入れてキ

³⁰⁰ 検出のためのβ線源として、⁶³Niなどの放射性同位元素をふくむため、設置や移動には文部科学省への届出が必要。装置を10 cm移動させるだけでも届出が必要だとおどされて、著者の研究室では設置をあきらめた（装置そのものはそれほど高価ではない）。

³⁰¹ とくに、アセトンは、この方法でなければ定量性はないといってよい。

³⁰² 検量線を1本の直線であらわすことができる濃度範囲。

³⁰³ 5種類の濃度の標準溶液をつくるとして、それぞれ5 cm³つくるのに必要な量。

³⁰⁴ 要するに、何がなんでもマイクロシリンジで、3桁の有効数字で量りとるように設定することである。

³⁰⁵ ベージュのシリコーンゴム製でもオレンジのゴム製（図1-22）のどちらでもよい。前者は高価。たいていは長すぎるので、著者の研究室では、下部を切りとってつかっている。

ャップする。マグネチックスターラ³⁰⁶上に置き、スターラバーがはねない程度に回転させる。

- (3) 所定量の化合物をマイクロシリンジで採取し、プランジャーをすこし引いて、針先から空気をすこし入れる³⁰⁷。サンプルビンのキャップをとおしてマイクロシリンジの針をしずかに入れ、針先を水のなかに入れる。ゆっくりとプランジャーを押し込み、水中に有機化合物を注入する。マイクロシリンジを抜き、そのまま 5 min 攪拌をつづける。溶液がゴムキャップにつかないように注意する。
- (4) 希釈して各濃度の溶液をつくる。マイクロシリンジで注入してつくった溶液原液が、標準溶液の最大濃度である場合は、4本のサンプルビンを用意し、ピペッタをつかって、それぞれに水を 1.00, 2.00, 3.00, および 4.00 cm³ 入れる。さらに、それぞれに原液を 4.00, 3.00, 2.00, および 1.00 cm³ 入れると、原液濃度の 80, 60, 40, および 20% のものができあがる。希釈倍率を大きくするときには、水と原液の量比を調節すればよい。

ガスクロマトグラフ質量分析器³⁰⁸

ガスクロマトグラフの検出器として質量分析器をつかった装置。多くは、マスマスフィルターとよばれる四重極型質量分析器を使用している。ガスクロマトグラフ部の分離カラムは、充填剤をもちいるパックドカラムもつかうことができるが、実際には水溶液は打ち込めないで、有機溶媒に置換して分析することになる。したがって、結局のところキャピラリーカラムをつかえばよい、とい

³⁰⁶ 小型（たいがい白）のくまとりモータをつかうタイプのもは、天板が熱くなるので、ゴムや発泡スチロールの薄板をはさんだほうがよい。

³⁰⁷ ガスクロマトグラフィー分析でも、打ち込み時はこのように針のなかに空気を入れる。パッキングのゴムに溶液が触れないためのくふうである。なお、高速液体クロマトグラフィー分析では、空気を打ち込むことは厳禁（「第1章 Section 3 高速液体クロマトグラフィー(HPLC)」参照）。

³⁰⁸ 「GC-MS（ジーシーえむえす）」と略されることが多い。たいがいは「ジーシーます」とよぶ。

うことである。質量分析部で重要なのは、イオン化法である。通常は電子衝撃 (Electron Impact) 法のもものが装備されているが、これは、成分の分子量がひとしい親イオン (ペアレント) ピーク (M^+) が現れないことがほとんどなので、親イオンが分裂して生じるフラグメント (断片) から分子構造を推測することになる。EI によるフラグメンテーションパターンデータベース³⁰⁹がついている装置なら、ライブラリー検索が可能で、各ピーク成分を同定できるが、ライブラリーにないものは当然わからない。親イオン³¹⁰だけが現れる³¹¹化学イオン化 (CI=Chemical Ionization) 法もあり、切り替えによって、これもつかえる機種だと、おなじピークについて、EI と CI のマスパターンをえることができ、分子構造の推定が容易である。

GC-MS 分析のための試料前処理

水溶液中の有機化合物を分析する場合、アミノ酸などの不揮発性の化合物ならば、エバポレーションによって水分を除去して蒸発乾固させる。エタノール (99.5%) をくわえて、何度かエバポレーションをくりかえすと、共沸によって水を除去しやすいとされている。濃縮する途中で、まだ固体が析出しないうちに、より小さなフラスコやサンプルビンに移しかえていくのがポイントである。最終的には誘導体化するバイアルビン³¹²で乾固させるのがよい。

GC-MS 分析のための誘導体化 (derivatization) は、ほとんどがトリメチルシリル (TMS) 化である³¹³。さまざまな種類の TMS 化剤が市販されている。何種類かの試薬をためしてみて、反応性が低いようなら、反応温度をすこし上げるなどして、うまく誘導体化される条件をさがす必要がある。

³⁰⁹ 1980 年代には、パターン集を借りてきて、人力で検索した。

³¹⁰ 正確には、質量数が 1 つ大きい ($M+1$)⁺。

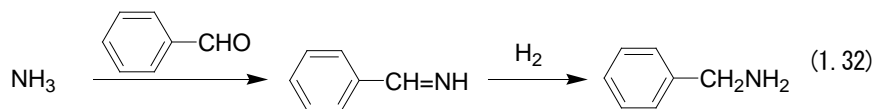
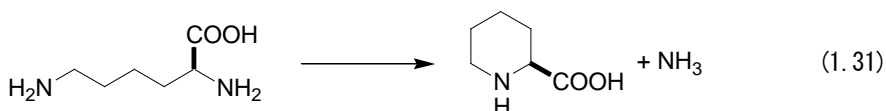
³¹¹ ……ことが多い。

³¹² 誘導体化した後で、マイクロシリンジで採取しやすいように内側の底がとがった形状で、加熱できるタイプのものが市販されている。

³¹³ 「TMS 化 (ていへえむえすか)」あるいは「シリル化」と通称される。

■実例：GC-MS による $^{15}\text{NH}_3$ と $^{14}\text{NH}_3$ の分別定量

2種類のアミノ基をもつ反応基質（L-リシン）の1つのアミノ基の窒素だけを重窒素（ ^{15}N ）に置換したものを原料として、光触媒反応によるピペコリン酸合成をおこなった。生成するアンモニア中の同位体分布を測定すると、L-リシンの2つのアミノ基のどちらが分離したのかを知ることができる。ただし、水中のアンモニアを直接 GC-MS で分析できないので、何らかの誘導体に変換する必要がある。



光触媒反応終了後、栓をとらないまま、マイクロシリンジをつかって、ベンズアルデヒドを注入し、室温で 1 h 攪拌した。長い注射針をつかって、水素をバブリングしてから、さらに 1 h 攪拌した。この操作によって、アンモニアとベンズアルデヒドから生成するイミンが、光触媒上の白金などの貴金属上で水素添加されてベンジルアミンが生じる（式 1.32）ことを、べつの実験で確認している。さらに、希塩酸を注入して反応混合物を酸性とし、ベンジルアミンを塩酸塩とした後、過剰のベンズアルデヒドをエチルエーテルで抽出してとりのぞいた。水相から触媒を遠心分離した上ずみをエバポレータで蒸発乾固させた。一部を水に溶解し、高速液体クロマトグラフィー分析して、ベンジルアミン量をもとめた。のこりの一部をとり、アセトニトリル（AN）中、BSTFA（N, O-bis (trimethylsilyl) trifluoroacetamide）で TMS 化し、GC-MS（島津製作所 QP 5050A・カラム：J&W 溶融シリカカラム DB-1・CI モード）分析した。ふつうの（ ^{14}N の）アンモニアをつかって同様の分析をおこなった場合、ベンジルアミ

ンのジ TMS 化物のピークのマスペアーンでは、 m/z^{314} が 252, 253, および 254 の位置に 100 : 29 : 10 の強度比³¹⁵で 3 本のピークが現れた。 ¹⁵N が一部ふくまれている反応後の試料では、 m/z^{253} のピーク強度が相対的に大きくなるとともに、255 にピークが出現した。 ¹⁴N のベンジルアミンが質量数 (252/253/254) に、¹⁵N のものが (253/254/255) に、それぞれ 3 本のピークを 100 : 29 : 10 の強度比であたえると仮定すると、それぞれの同位体をふくむベンジルアミンの分率をもとめることができる。ピペコリン酸についても、同様に同位体比をもとめ、これらの比較から、反応機構を推定した³¹⁶。

高速液体クロマトグラフィー (HPLC)³¹⁷

ガスクロマトグラフィーではキャリアガスという気体が移動相であるが、高速液体クロマトグラフィーは、液体を移動相とするクロマトグラフィーの一種である。基本構成は、移動相のビン、送液ポンプ、インジェクタ (試料注入部)、カラム (場合によってその保温装置)、検出器、廃液ビン、およびデータ処理装置である。

(1) 移動相³¹⁸ : カラムによって適切な組成をえらぶ³¹⁹。リン酸緩衝液や硫酸

³¹⁴ 「えむばいじー」(または「えむばいぜっと」と読む。質量-電荷比のこと。通常のピークは 1 価のカチオン ($z=1$) なので、 m/z は質量数をあらわす。

³¹⁵ Si は、質量数が 28, 29, および 30 の同位体が、約 100 : 5 : 3 で存在する。炭素にも、¹²C のほかに ¹³C のものが約 1%ふくまれているので、分子中の炭素数が増えると、質量数の大きいピークの強度が高くなる。

³¹⁶ B. Pal, S. Ikeda, H. Kominami, Y. Kera, B. Ohtani, *J. Catal.*, **217**, 152-159 (2003)

³¹⁷ こんないい加減な名前はない。HPLC は High Performance Liquid Chromatography だが、「High Pressure Liquid Chromatography」という用語もあって、どちらも HPLC である。ところが、日本語は「高機能～」でも「高圧～」でもなく、「高速液体クロマトグラフィー」となっている。おそらく、さいしよに J. Waters がポンプで送液したときには、高圧だったが、送液方法だけではなく、カラムの開発もすすんでかならずしも、高圧、高速ではなく、「高機能～」になったのでは、と推察される。だいたい「高機能」というのは、原理でも何でもなく、販売戦略のためのことばであり、これが装置の一般名称になっていることじたいが疑問である。

³¹⁸ 通常は、ただ単に「(液クロ) 溶媒」とよばれている。英語の論文では、「eluent」と書くことが多い。

³¹⁹ あたりまえである。

銅などをふくむ場合には、濃度が何倍か高い保存溶液をつくっておいて、使用時に希釈するのが簡単である。著者の研究室では、混合する場合はメスシリンダを使用している。きちんとつかうかぎり、測定精度としては十分である。

組成以外の条件は、ゴミと溶存気体である。ゴミは、カラムをつまらせて圧力上昇の原因となる。つまり、カラム寿命にかかわってくる。水もふくめた溶媒（液体）で、高速液体クロマトグラフィー用として市販されているものは、フィルターなどをつかって、微粒子をとりのぞいた³²⁰ものである。したがって、市販溶媒をそのまま、あるいはただ混合するだけでつかう場合には、微粒子をとりのぞく処理は不要だが、べつの成分を溶解させる場合には、結局濾過処理をせざるをえない。濾過用としてつかいやすいのがミリカップという製品³²¹で、プラスチック製のカップの底にフィルターを装着したものである。ビンにのせて、溶媒を入れ、水流ポンプかダイヤフラムポンプで減圧する³²²と、ビンのなかに濾過された溶媒が入る。ミリカップはくりかえして使用できる³²³。

溶存気体があると、気泡が発生して、それが通過するときにカラムを損傷したり、検出器の流路に気泡がとどまってノイズを発生するので、とりのぞく必要がある。著者は前者の問題は経験したことがない³²⁴。後者はよく起こる（対応法は後述）。溶存気体の除去、すなわち脱気は、上記の濾過操作でおわっているが、その日1日程度しかもたない。毎日使用前に、濾

³²⁰ 逆に言えば、これだけで価格がかなり上昇する。じぶんで濾過して微粒子をとりのぞくことができるなら、わざわざ高価な液体クロマトグラフィー用を購入する必要はない。

³²¹ ミリポア製。何種類かあるうちで、「Millicup low protein binding Millipore-LCR (hydrophilic PTFE)」は水系にも有機溶媒にも使用可能。

³²² 「つまらせない」コツは、ビンにミリカップをのせ、溶媒を入れて、ビンに液滴が落ちはじめてから吸引すること。はじめから吸引するとつまりやすい。

³²³ 著者の研究室では、ミリカップにシールをはり、使用回数をチェックしている。溶媒にもよるが、500~1000 cm³の濾過を20回くらいおこなうと目づまりして、濾過速度が極端に遅くなるので交換するが、「20回つかったらかならず廃棄する」と誤解する者も出てくる。

³²⁴ ……と知っているだけで、じつは知らないうちにカラム寿命をちぢめていたのかも。

過をすればよい³²⁵が、専用のインラインデガッサ (in-line degasser) を移動相のビンとポンプの間に入れば、自動的に脱気される。デガッサには、ダイヤフラムポンプで減圧にするタイプと、ヘリウムガスを使用するタイプがある。前者のほうがすこし高価だが、電源さえ用意すればよい。3あるいは4流路分の脱気ができるので、複数のHPLCでつかえる。

ピンは、使用済みの試薬ビン (茶色の 500 または 1000 cm³ 用、あるいはガロンビン) でよいが、使用前に上記のフィルターをとおした溶媒で洗うこと。HPLC には付属品として、送液ポンプへのチューブのさきにつけ、溶媒ビンに入れる溶媒フィルターがついている。試薬ビンのフタに、ドリルで穴をあけ、チューブをとおして溶媒フィルターを



図 1-28 ミリカップによる移動相の濾過と脱気

カップ左側のシールには使用回数を記録。奥の水流ポンプはホースコネクタ「ガルデナ」で接続 (これまではずれた経験なし)。

³²⁵ 気泡を入れて痛い目にあわないかぎり、だんだんと濾過する頻度がおちていくのがふつうである。また、後輩にたずねられて、「大丈夫、大丈夫。2、3日なら濾過しなくても問題ないよ」と言う先輩がいるのが通例である。たしかに、2、3日ならほとんど問題ないのだが、この手の情報は、だんだんと拡大解釈される傾向がある。

つけておくと、アルミフイルドでフタをする必要はなくなる。

- (2) 送液ポンプ： 通常はシングルプランジャータイプ。送液しないと、漏れがあるという場合には、分解清掃することになる。プランジャーそのものは（石英）ガラス製が多く、「きず」をつけるだけでもお釈迦になる³²⁶。プランジャーシールは消耗品である。
- (3) インジェクタ： 著者は、レオダイン（Rheodyne）7725（**図 1-31**）以外のものにお目にかかったことがない。交換する必要がある消耗品はローターシールである。インジェクタは基本的に6方バルブで、一定量のサンプルを打ち込むサンプリングループがついているが、ループ内をすべて試料溶液をみたくしてつかうことはほとんどない。通常は、(i) フタ³²⁷をとり、(ii) インジェクタを「Load」位置にして³²⁸、マイクロシリンジ³²⁹で一定量（サンプリングループ容量の10%以下）の試料溶液をサンプリングループに打ち込み（マイクロシリンジはインジェクタに差ししたまま）、(iii) 「Inject」位置に回し³³⁰、(iv) フタをする、という手順である。

移動相中の微粒子を除去するのとおなじ意味で、打ち込む試料溶液も濾過処理する。光触媒反応の反応混合物を遠心分離にかけてえられた上ずみ

³²⁶ 折ったら当然お釈迦である。「お釈迦になる」というのは、光背（こうはい・後光をかたどって仏像の背後につけられるかざり）のついた仏像を製作するとき、本体ができてしまいかまかい光背をうまく鑄造できない場合があり、そのときは、ほんらい光背がつかない釈迦像になってしまう、のが語源らしい。

³²⁷ もともとレオダインのインジェクタには赤いフタがついているが、いつのまにかなくなるようで、著者の研究室以外では見たことがない（……うちでは、のこっているはずだが……**図 1-31**）。

³²⁸ [田中稔，矢坂裕太「高速液体クロマトグラフ法」泉美治，小川雅彌，加藤俊二，塩川二郎，芝哲夫監修『第2版 機器分析のてびき 第2集』化学同人（1996）p.41]によれば，マイクロシリンジをインジェクタに差し込んでから，「Load（試料負荷）」位置にするように書いてあるが，その意味は不明。

³²⁹ レオダインインジェクタ専用のもを使用。針先が平坦でとがっていない。

³³⁰ と同時に，データ処理装置をスタートさせる。インジェクタに検出スイッチがついているときは，自動的にスタートできるように設定することも可能だが，「Inject」に回す前に，検出器のゼロ設定や，データ処理装置の条件を確認してから，手動でスタートするほうがよいと思う。ちなみに，検出器のゼロ点と，データ処理装置のゼロ点はべつのものである。

を、溶液フィルター³³¹をつけた注射器³³²に入れて、サンプルビンに排出する³³³のが、もっとも簡単である。

インジェクタには排液の配管がついている。上記の(ii)の操作で、打ち込む試料の体積とおなじだけの移動相が、押しだされて、配管から流れる。そのままにしておく、いつのまにかHPLCの台が汚れていた、ということになる(図1-31)。

- (4) カラム： 通常の分析用³³⁴は、内径4.6 mm(長さは50~250 mm)のステンレス製で、両端にメスねじがついて配管を接続するようになっている。20年前には、いろいろなねじの種類があり、気づかずに異種のものをつなぐとトラブルが発生したが、今はほとんど「Waters³³⁵」タイプだけである。これは、ステンレス管にフェラル(フェルール)をはめ、ナットで締める機構である。

充填剤は、表面処理のないシリカ粒子で親水性の高いものが吸着しやすい順相と、表面に疎水性のアルキル基を修飾した逆相、イオン交換樹脂、およびゲル濾過³³⁶に大別できる³³⁷。順相(normal phase)とゲル濾過カラムは有機溶媒、逆相(reversed(または, reverse) phase)とイオン交換カラムは水系の移動相を使用することが多い。移動相の流量を上げると、

³³¹ 著者の研究室では、ミリポア Milllex-LG4 シリンジフィルターユニットを使用。

³³² ルアーロックつきガラス製注射器(図0-11)。

³³³ 手順としては、(1)注射器のプランジャーを抜いてシリンジフィルターをつけ、(2)試料溶液をスポイトなどで入れ、(3)プランジャーをすこし入れ、動かないようにもって逆向きにし、(4)シリンジフィルターをすこしゆるめて、プランジャーを押し、上部の空気を追いだす。(5)シリンジフィルターをつけなおし、(6)サンプルビンのなかに溶液を押しだす。(製品の説明書の「操作法」とはすこしちがう。)

³³⁴ 分取用ではもっと太いものがある。

³³⁵ 高速液体クロマトグラフをさいしょに開発・販売したメーカー。

³³⁶ 高分子(ポリマー)の分子量分布の測定につかわれる(著者の例では、[S.-i. Nishimoto, B. Ohtani, H. Shirai, T. Kagiya, *Polym. Commun.*, **26**, 292-294 (1985)]). ゲル細孔内への浸透性のちがいを利用している、分子量が大きいほど速く溶出する。移動相はテトラヒドロフラン(THF・安定剤無添加)をつかうことが多い。

³³⁷ 著者は、順相カラムはつかったことがないし、ほかの研究室でついているのを見たこともない。順相ならカラムクロマトグラフィーで十分、ということか。

保持時間，つまり分析時間が短くなるので，できるだけ上げたいところだが，流量を上げると圧力も上昇し，カラムそのものを損傷する．カラムを40℃程度に加温すれば，圧力上昇を抑えることができる．このためのカラムオープン³³⁸が市販されている．

カラムの問題でもっとも多いのが，圧力の上昇である．時間変化がわからないと対処のしようがないので，実験ノートに条件と圧力を記録するのがよい³³⁹．圧力上昇の原因はさまざまで，カラムの種類や条件によってことなる．移動相中の微粒子によるカラムのつまりは，逆洗³⁴⁰で解消することになっているが，経験的にはうまくいったためしはない．プレカラムあるいはインラインフィルターなどをカラムの前に接続しておき，これらを消耗品として考えるのが得策である．また，分析時間を短くするために，溶媒組成，温度，圧力などを調整しすぎると，カラムに負担がかかって寿



図 1-29 試料のシリンジフィルターによる濾過処理

³³⁸ ふつうの家電製品の感覚から言うと異常に高価である．カラムを恒温水槽につけるだけでも十分だが，ふつうの水浴はカラムをたてに入れられないから，大きな設置面積を要するのが問題．結局，高価なオープンを買うはめになる．

³³⁹ ……が，トラブルが起こったときに，記録されてないことが発覚するだけのことが多い．

³⁴⁰ 送液ポンプからの配管をカラムの出口側に接続して，逆方向に移動相を流す．

命をちぢめることになる³⁴¹。

- (5) 検出器： 検出する化学物質の特性などに応じて数種類の検出器がある。紫外検出器がもっともポピュラーで汎用性が高い。この場合、光源は重水素ランプ (D₂ ランプ) が多い。検出に適した波長は、対象物質によってこととなるが、移動相に光吸収がなく、多くの化学物質が吸収をもつという波長はかぎられていて、たいがいはいは 250、あるいは 254 nm³⁴²である。
- ベースラインが大きく変化して、検出器のゼロあわせができないときは、検出器内の光路が汚れている可能性が高いので、分解して洗浄する。ベースラインが周期的に上下するときは、光路内に空気が入っている。検出器部分の配管をはずして注射器を接続し、もう一方をメタノールなどを入れた容器に入れて、注射器で吸引する。
- (6) 廃液ビン： そのまま下水として排出できる移動相はほとんどない。何らかの処理が必要なので、廃液ビンに貯留する。べつの移動相をつかったときに、廃液ビンを交換するのをわすれないように注意。
- (7) データ処理装置³⁴³： 設定のポイントは、ベースライン処理とピーク分離のやり方³⁴⁴で、これによって定量値が大きく変化する。一例を図 1-30 にしめす³⁴⁵。比較的大きなピーク A のテーリングがあり、ゼロまで落ちきらないうちに、2つのピーク B と C が現れた。ピーク A は、点線のような形状

³⁴¹ 許容される条件ぎりぎりの運転をさけるということ。ゆったり、のんびりがよい。

³⁴² かつて、254 nm の輝線を発する低圧水銀灯の光を分光しないでつかっていたときのなごりではないかと想像する。重水素ランプはこの付近にブロードな発光ピークはあるが、輝線があるというわけではない(村山精一編「日本分光学会測定法シリーズ9 光源の特性と使い方—インコヒーレント光源」学会出版センター (1985) p. 28)。

³⁴³ ペンレコーダをつかっている研究室はもうないという前提で、データ処理装置についてのみ解説する。

³⁴⁴ それ以前の問題として、すべての対象ピークが完全に分離(ピークとピークの間でゼロになるところがある、という状態)するように条件を設定することがだいじである。どうしても、これができない、というときには、データ処理にたよることになる。

³⁴⁵ こんなチャートになったら、「定量するのはちょっとむずかしいな」と考える慎重さも必要である。

をしているというのが1つの可能性であるが、自動的にこのような曲線を描いてくれるデータ処理装置はない³⁴⁶。

たいていは2つの選択肢がある。(a) AとBのピーク間の極小値となる点dと、ゼロになる点eを直線でむすび、さらにBとCの間の極小値となる点fから直線deまで鉛直な線をおろす。(b) d点とf点からゼロレベルまで垂線をおろす。前者は、面積を小さめに、後者は大きめに見積もることになるということをしつかりと認識した上で、値をもとめる必要がある。このために、可能なかぎり、上記のような補助線、つまりどこの面積を計算したのか、をチャートに描かせて³⁴⁷、それを確認することが重要である。場合に

よっては、面積ではなく、高さで計算したほうが誤差がすくないということもありうる。データ処理装置をつかわないで、チャートにテーリングの想定線をじぶんで描き、ピーク高さを定規ではかる、という手もある。

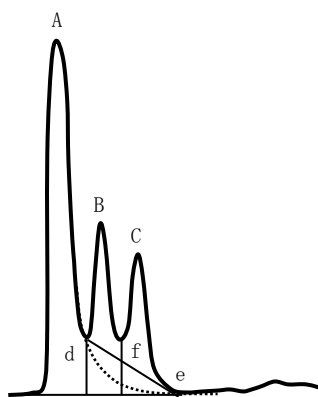


図1-30 HPLCチャートの一例

ピークAのテーリング上にあるピークBとCの定量の問題

問題点：(1) ピークAのテーリングの評価。(2) ピークB, Cの切りわけ

HPLCのカラムと移動相の交換

カラムを交換する場合、まず、それまでつかっていたものを取りはずし、移動相が揮発しないように栓をして冷暗所³⁴⁸に保存する。ただし、使用していた

³⁴⁶ すくなくとも、著者の研究室にあるデータ処理装置ではだめ。

³⁴⁷ そのためには、測定時のチャートを記憶させて、もういちど描かせる必要がある。以前のデータ処理装置では、自動的に記憶するようにはなっていなかったので、痛い目にあうこともしばしばであった。

³⁴⁸ 特殊なカラムでは冷蔵庫に保管する場合もある。

移動相で保存するのがよくない（と説明書に書かれている）場合には、カラムの出口と検出器の間の接続をはずし（廃液ビンに導いて）、移動相のビンを交換して送液する。通常の配管とカラムでは、数十立方センチメートル流せば十分である。べつのカラムをつける前に、配管の内部³⁴⁹を、あたらしくつけるカラムで使用する移動相³⁵⁰に交換する。組成が大きくことなる場合には、何段階かに分けて交換しないと、トラブルの原因となる³⁵¹。たとえば、硫酸銅水溶液からリン酸緩衝液-メタノールに交

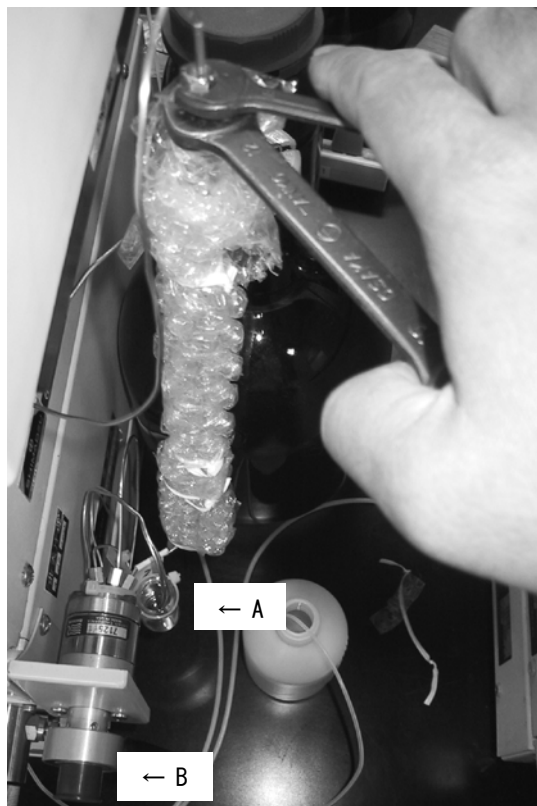


図 1-31 HPLC の配管の接続

スパナの2挺がけで締めているところ。カラムには急激な温度変化をふせぐ保温のためにエアキャップ（プチプチ）をまいてある（十分に機能する）。

A：インジェクタの排液受け（小サンプルビン）

B：インジェクタのフタ

³⁴⁹ インジェクターのサンプリンググループや検出器内の部分もふくむ。

³⁵⁰ たいていは、保管していたカラム内の移動相とおなじもの。

³⁵¹ カラム内の移動相をべつのものにかえる場合も同様。

換するには、とちゅうに、水に交換する段階を入れる。

カラムを接続するときには、栓をとって、内部を観察し、液体が見えない場合には、一方だけ栓をひらいた状態で、カラムを手でこすり、熱膨張で液体をしみださせてから、スポイトで移動相をすりきりまで入れる³⁵²。液体をあふれさせながら、配管を入れてナットを締める。HPLC を購入したときについてくるスパナ（通常 100 mm 程度の長さのもの）を、カラムのエンドキャップと配管ナットにそれぞれかける。このとき、上にくるスパナを右側に、下のスパナを左側にして³⁵³、親指と人差し指で2つのスパナが重なるようににぎって、ナットを締める（図 1-31）。両手でそれぞれのスパナをもって締めるのは、締めすぎになることと、スパナがはずれて事故になる危険性が高いので厳禁である。片手で締めると、重なるところまでしか回らず、また、はずれてもスパナが飛ぶ心配がない。

配管接続部に漏れがないかを確認するには、まず接続時にあふれた液体をキムワイプなどでぬぐっておき、しばらく送液してから、接続部のみぞにキムワイプなどを差し込んで液体がついて湿らないかどうかを見る。

その場 (in situ³⁵⁴) 分析

反応の途中で試料の一部を採取したり、反応を打ちきって処理をする分析ではなく、反応をつづけながら、あるいは反応をいったん停止（光照射を中断）し、反応容器をあけないで分析するのが、その場分析である。反応系内の試料の総量が減少したり、不純物が混入するおそれがないが、下でのべるように、適用できる分析対象はそれほど多くない。

対象とする化学物質が特定の波長の光を吸収あるいは発光することがわかっているときには、反応容器に窓をつけて（あるいは反応容器のガラスをとおし

³⁵² 液体がない乾燥状態で、移動相を入れると気泡が混入することがある。カラム以外の接続部分でも、メス側に液体を入れ、あふれさせながらオス側を差し込む。

³⁵³ あたりまえだが、配管の接続などをゆるめるときは、締めるときとは逆に、上が左、下が右になるようにする。こうおぼえておくと、回す向きをまちがうことがなくなる。

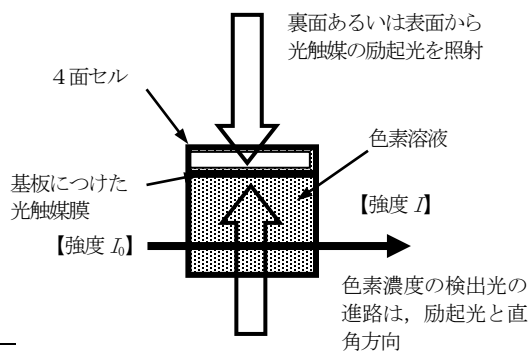
³⁵⁴ 「いんさいちゅー」あるいは「いんしちゅー」と読む。「最中」と読みがおなじなのは偶然である。

て) 紫外, 可視, あるいは赤外光を導入し, その吸収量を測定することが可能である. この方法は, 粉末状の光触媒の懸濁液をつかう反応系では, 粒子による散乱のために利用できない. 含塩素有機化合物などの気体成分の分析につかわれた例があるが, 厳密には固体表面に吸着(濃縮)されていると, 定量されないことになる. たとえば, 光触媒を入れた反応容器にアセトアルデヒドの気体を入れると, 光を照射しなくても急速にアセトアルデヒドの濃度が低下することが多い³⁵⁵. これは, 光触媒表面への吸着が起こるからであり, この問題は採取分析でもその場分析でもさげられない.

かぎられた反応系では, 簡単なその場分析ができることがある. たとえば, 光触媒上に付着させた難揮発性有機化合物の光触媒分解では, 仮に分解生成物が二酸化炭素だけであると考えれば, これは揮発するので, 試料全体の重量を測定することによって分解量をもとめることができる.

固定化光触媒による色素の分解

色素³⁵⁶の分解反応がさかんに研究されている. 工場廃液が問題であるということ³⁵⁷で, とくに中国の研究者の論文が多い. ほとんどの報告で, 光触媒として粉末状の酸化チタンをもちい, 色素の水溶液に懸濁させて, 光を照射している. これを, 固定化光触媒をつかっておこなうと, その場分析することが可



³⁵⁵ 「第1章 Section 2 反応容器」参照.

³⁵⁶ 「dye=染料」, すなわち着色剤のうちで, 溶媒にとけずるものという意味で区別することが多い. これに対して, 溶媒にとかさなくてもちい分解されるものは, 「顔料=pigment」であるが, 両者のちがいをあまり意識しないでつかっていることもある. ちなみに, 酸化チタンは顔料の一種なので, 「顔料が染料を分解すること」になるから見たところ

³⁵⁷ どれほどの量の色素が工場廃液として生じるのか, 排水基準として, 色だけが問題なのか, それとも TOC (全有機炭素量) などの基準があるのか, など不明な点が多い.

能となる。図 1-32 のように、光触媒への光照射方向と、色素の濃度を測定するための検出光の進路が直角になるようにすればよい³⁵⁸。ただし、この例のように、液体あるいは気体中の化学物質の光吸収を利用してその場分析をおこなう場合の問題点として、吸光度の制限がある。

光吸収に関しては、Lambert-Beer (ランバート・ベール) の法則³⁵⁹があり、光を吸収する化学物質の濃度は、つぎの式によってもとめる吸光度 A に比例する³⁶⁰。

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \epsilon c l \quad (1.33)$$

ここで、 I_0 と I はそれぞれ、系に入射する光強度と、系から出る光強度である³⁶¹。 ϵ 、 c 、および l は、それぞれ、モル吸光係数 ($\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$)、濃度 (mol dm^{-3})、および光路長 (cm) である。たとえば、吸光度が 1 というのは、入射した光の 90% が吸収された状態であり、濃度が 2 倍になると入射した光の 99% が、3 倍になると 99.9% が吸収されることになる。したがって、濃度が高くなると、非常に微弱な光の強度を高精度で測定する必要がある。著者が学生時代の分光光度計 (ほとんどが光電子倍增管をつかって検出していた) では、吸光度は 2 が限度で、できれば 1.5 以下で測定せよ、という訓練を受けた。現在では、フォトダイオードアレイをつかうような分光光度計では、3~4 の吸光度測定を保証しているものもある。光路長 l を小さくすれば、おなじ濃度でも

³⁵⁸ 色素溶液が励起光によって発光 (蛍光) する場合は、話がやっかいになるが……

³⁵⁹ 人名のついた法則や反応などは、共同研究 (たとえば、BET 式) の場合と、独立して発見した場合があるが、これはどちらでもなく、ランバートの法則 ($[\text{吸光度}] = [\text{定数 } \mu] \times [\text{物質層の厚さ } l]$) とベールの法則 ($[\text{定数 } \mu] = [\text{吸光係数 } \epsilon] \times [\text{濃度 } c]$) を組み合わせたもの。

³⁶⁰ 「工学系では \log は常用対数で \ln は自然対数、理学系では \log は自然対数で常用対数は底を省略しない」らしい (<http://www.hi-ho.ne.jp/yoshik-y/mathematics/m002.html>)。著者は工学部卒で、やはり前者の感覚をもっていた。ランバート・ベールの法則は、自然対数でも定義できるが、これまでの溶液系での吸光係数のデータが常用対数による定義のもので、そのまま常用対数の形でつかわれている。「第 2 章 Section 2 吸光度とランバート・ベールの法則」参照。

³⁶¹ この場合、 I/I_0 は透過率である。

吸光度が小さくなるので、光路長が 1~2 mm のセルもつかわれることがあるが、この系では、光触媒膜のサイズが小さくなってしまふ。いっぽう、濃度が低くて、光吸収が著しく小さい場合もやはり誤差が大きい。検出できない場合には、光路長を増大するという手もある。

反応後分析

この分析では、1つの反応容器について経時変化をもとめることはできない。必要な数の反応容器を使用して、反応時間を変えて測定をおこなうことになる。

懸濁系光触媒反応において液体中の化学物質を定量する場合には、シリンジで採取するときに光触媒の粉末を濾別しなければならないので、反応後に液体部分を遠心分離あるいは濾過してえた溶液を分析することが多い。光触媒表面への吸着が多いと考えられるときは、光触媒を洗浄し、その洗液をくわえることになるので、液体の総量を測定する必要性が生じる。この吸着の影響は無視することが多い。

光触媒反応によって、光触媒表面に固体が析出することがある。たとえば、水溶液中の塩化白金酸イオンや銀イオンが還元されて、それぞれ金属状態の白金や銀が析出する場合である。析出量をもとめるには、溶液中の残存量あるいは光触媒を分離、洗浄後、無機酸（白金なら王水、銀なら濃硝酸）で溶解させた溶液中の量を測定する。原子吸光法³⁰²あるいは誘導結合プラズマ発光分析(ICP)がつかわれる。前者は感度が低いものの光触媒反応における定量には十分であり、装置本体も維持費は安い。ただし、測定元素ごとにホロワカソード管を準備しなければならない。後者は高い感度（質量分析器がついた ICP-MS ならばさらに高い）をもつが、本体、維持費ともに高いという難点がある。

全有機炭素量 (TOC)

全有機炭素量 (TOC=Total Organic Carbon) とは、試料 (水溶液) 中にふく

³⁰² 「第2章 Section 3 原子吸光法による元素の含有量の測定」参照。

まれる炭素のうち、無機物でないものの総量である。有機物によって汚染された排水の光触媒処理をおこなう場合や、有機物の光触媒反応で反応の中間体がわからない場合に、有機物量を定量するのはだいたいなことである。固体の炭素は有機物なのか無機物なのか知らない³⁶³が、通常の測定法では、有機物として検出される。測定原理は、まず試料中の二酸化炭素量（無機炭素量=IC）を定量し、何らかの方法、たとえば燃焼や酸化剤による酸化、あるいは光触媒反応³⁶⁴によって試料溶液中の成分を酸化し、二酸化炭素量（全炭素量=TC）をもとめ、これからICをさしひいてTOCをもとめる。さまざまな測定装置が市販されており、これらをつかえば簡便、迅速に定量できるが、研究の期間や性格によっては、少数の試料だけについてTOCを測定したい場合など、比較的高価な機器を購入することがためられることもある。こういうケースでは、市販定量キットをもちいるのが便利である。著者の研究室では、多項目水質検査装置LASA20³⁶⁵をつかい、TOCをはじめとして、目的にあわせてさまざまなキットを購入して定量をおこなっている。

超親水化現象

酸化チタンなどの光触媒の表面が、光照射によって（超）親水化する現象が知られている。屋外での光触媒の応用では、光触媒を塗布した表面が親水化すると、汚れがつきにくく、また汚れても雨水によって洗い流されるという効果（セルフクリーニング効果）が期待できる³⁶⁶。この現象の機構はまだ完全には解明されていないが、光触媒表面の構造変化、とくに比較的不安定な（高エネルギー状態の）水酸基が、光反応によって生成することが原因と考えられている。

³⁶³ 通常は、炭素をふくむ化合物のうち、二酸化炭素、一酸化炭素、および炭酸イオンをふくむものは無機物に分類されているようである。

³⁶⁴ 平沼産業 全有機炭素測定装置 TOC-2000 (<http://www.hiranuma.com/products/envr/toc/>) は光触媒による有機物の酸化分解を利用している。

³⁶⁵ DR Lange 製。日本では東亜ディーケーケー (<http://www.toadkk.co.jp/>) あつかい。

³⁶⁶ 超親水化現象の展望については、「第4章 Section 1 超親水化現象」参照。

固体表面の親水性・疎水性は、原子・分子レベルのミクロな化学構造だけできまるのではなく、これにくわえて表面の凹凸など物理的な特性によっても大きく変化する³⁶⁷。したがって、親水性を化学分析することはほぼ不可能であるといつてよい。このため、親水性の評価は、経験的/実験的なものとして接触角を測定することがほとんどである。表面に一定量の水滴を置き、表面と接する位置における水滴表面の接線（接平面）と表面がなす角を接触角とよぶ。水滴にならず、表面にひろがるときは接触角は 0° 、逆に真球状の水滴となるときには、接触角は 180° である。通常 10° 程度以下の接触角をしめす場合、その表面を「超」親水的とよぶようである。

接触角の測定

固体の表面の性質としての親水性・疎水性を「濡れ (wetting)」として観測し、その度合いを接触角として測定する。接触角 θ ³⁶⁸は、水滴（液滴）の表面の接触部の接線と固体表面のなす角で、固体表面を水平に保持して液滴が静止している場合と、かたむけた固体表面上を移動する場合の2つがある。後者の動的接触角は、進行方向前方の前進接触角と後方の後退接触角がある。通常は、水滴について、前者の静止接触角をもとめる。液滴に対する重力の影響が無視できるように、水滴量³⁶⁹は数 mm^3 程度³⁷⁰とすることが多い。このため、液滴は小さく、肉眼での測定はむずかしいので、顕微鏡をもちいて、表面を横方向から観察して、目視で接触角測定をおこなうか、顕微鏡画像をコンピュータで

³⁶⁷ とくに表面の凹凸構造は実表面積を増大させるため、おなじ素材（おなじ表面張力）でも凹凸構造によって表面自由エネルギーが増大する。したがって、表面があらくなると、親水性の表面はより親水性に、疎水性の表面はより疎水性になるとされている [辻井薫「(超)はっ水/(超)親水表面」権田俊一監修『21世紀版 薄膜作製応用ハンドブック』エヌ・ティー・エス (2003) p.224-230]。

³⁶⁸ 角度は「 θ (シータ)」をつかうことが多い。

³⁶⁹ 全量が 10 mm^3 程度のマイクロシリンジをつかえばよい。通常のガラス製のスポイトでの1滴は $50\sim 100\text{ mm}^3$ 程度である。

³⁷⁰ 実際には、「数マイクロリットル (μl)」で通用しているが、リットルはSI単位ではないので、「 dm^3 (立方デシメートル)」となる。「d (デシ)」とか「 μ (マイクロ)」などの接頭辞はつかえるものの、「 $\mu\text{ dm}^3$ 」のように、重ねて使用することはできない。

解析する。液滴をつかわない方法としては、メニスカス法（つり下げ平板法）や傾斜板法などが知られているが、適用範囲のひろさ、測定のかんたんさ、ということでは、液滴を観察する方法がいちばんである。

接触角は原理的には、図 1-33 のように接線を引いて、その角度を測る。液滴の形状が球の一部であると仮定すれば、液滴と表面の接触部分の円の直径 a と液滴の高さ b から、 $2 \tan^{-1} (b/a)$ ³⁷¹でもとめられる³⁷²。角度の測定よりも読みとりの誤差（測定者による読みとり値のちがひ・任意性）がすくないと考えられている³⁷³。基板（固体表面）が吸水性だと、正確な接触角は測定できない。多孔性の薄膜の場合には注意が必要である。また、両親媒性の界面活性剤があると、水滴の接触角は減少する。逆に、油分がのこっていれば、接触角は増加するが、光触媒膜の測定では、基板上にのこった有機物は光照射により除去できる。むしろ、水中の界面活性剤のほうが影響が大きい。界面活性剤は、非常に微量、たとえば界面に 1 層の分子があるだけで、表面張力が大きく変化する。たとえば、1 分子の断面積が 0.5 nm^2 であるとする、 2×10^{14} 個の分子（ 333 pmol^{374} ）

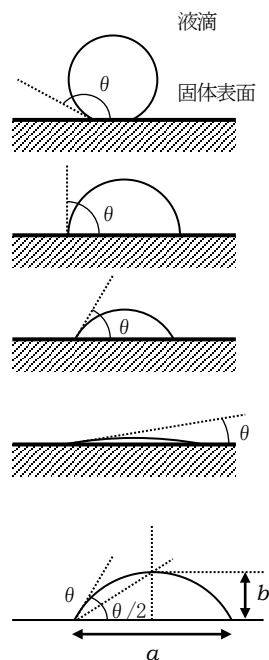


図 1-33 接触角の測定

³⁷¹ \tan^{-1} は逆正接関数 (inverse tangent) で、アークタンジェントともよばれる。正接関数 (tangent) の逆関数。

³⁷² 液滴が半球より大きく、接触角が 90° をこえる場合でもこの関係は成立する。 a が 0 のとき、 \tan^{-1} の値は 90° となり、2 倍すると接触角は 180° である。

³⁷³ 自動で接触角の値がえられる装置でも、結局のところ、顕微鏡像を肉眼で解析することやっていることに大きなちがひはない。また、自動測定装置では、実験データのばらつきはすくないかもしれないが、真の値からのずれが、かならずしもすくないというわけではない。

³⁷⁴ ピコモル。 10^{-12} mol 。

で 1 cm^2 の表面を覆うことができる。分子量が 200 の場合には、この量は $0.067 \mu\text{g}$ にすぎない。器具等の洗浄につかう洗剤がのこったり、表面や器具などを直接手でさわらないよう、十分に注意する必要がある。

接触角測定結果の解析

水滴をつかう実験では、えられた接触角は、大きいほど疎水性、小さいほど親水性という半定量的な性格をもち、相互の比較や、表面の親水性/疎水性の変化をあらわすのにつごうがよい。ここから、表面自由エネルギーをもとめることも可能であるが、さまざまな式が提案されており、そのうちどれをもちいるかの選択が必要となる。基本的には、接触角じたいは、表面の平均的なマクロな性質であり、表面の化学構造の変化が、接触角の変化をもたらすことはたしかであるものの、それ以上のことは言えない。それは、化学構造だけでなく、形状の変化などの物理構造も接触角に影響をおよぼすからである。また、光触媒では、表面に付着した有機化合物³⁷⁵が、分解されて表面から除去されれば、それによって接触角も変化することになる。したがって、接触角の測定結果と、化学反応の機構の解明の間には、ギャップがある。1つのこころみとして、表面の水酸基の増加量と、接触角の逆数の間に直線関係があるとの主張もある³⁷⁶。

通常の酸化チタン光触媒薄膜では、調製直後には数十度程度の接触角が光照射により低下し、適切な膜をつかえば、ほぼ 0° になるとされている。暗所で放置後には、しだいに接触角が回復するというのが一般的な挙動である。したがって、測定としては、調製直後から測定を開始し、接触角が減少してほぼ 0° まで照射をおこない、その後、暗所で放置して接触角が増加するという経時変化を追跡し、接触角の減少/増加の速度を比較することになる。

³⁷⁵ 前述の議論のようにたとえ少量であっても。

³⁷⁶ たとえば、橋本和仁、坂井伸行「光誘起親水性の反応メカニズム」橋本和仁、藤嶋昭監修『図解 光触媒のすべて』工業調査会 (2003) p. 40.

Section 4

反応機構の解析

4-1 光触媒反応と暗反応

光反応・光触媒反応・暗反応

光触媒反応の実験では、かならず光を照射する。ただし、反応混合物に光を照射したときに起こった化学変化がすべて光触媒反応である、とするのは早計である。光がなくても進行する化学反応は多い。また、光触媒（による光の吸収）とは無関係に、反応原料（出発物）が光反応する場合もある。これらを区別するには、光触媒反応の構成要素である、光触媒、光、および反応物（酸素もふくむ）の各要素を1つずつ抜いた反応³⁷⁾をおこなう。

- (0) 光触媒と反応物を入れて光を照射する
- (1) 光触媒と反応物を入れるが、光を照射しない
- (2) 反応物を入れて光を照射するが、光触媒は入れない
- (3) 光触媒を入れて光を照射するが、反応物（酸素）は入れない

反応系(1)では、暗反応、すなわち光触媒上あるいは反応物単独で光とは無関係に進行する反応があるかどうかを確認できる。進行する場合には、つぎに反応物単独でも進行するかどうかを調べることになる。

反応系(2)では、反応物単独の光反応（直接光反応）の有無を見る。ただし、反応物が光を吸収して起こる直接光反応でも、光触媒表面に吸着することによって、反応物の構造が変化し、表面がない場合には起こらない反応が光触媒の存在によって誘起されることもある。したがって、厳密に言うと、(2)の反応

³⁷⁾ コントロール (control) あるいはブランク (blank) 実験とよばれる。

は、シリカやアルミナなどの照射する波長の領域で光を吸収しない（光触媒反応を起こさない）固体³⁷⁸を入れて検討する必要がある。このように、光を吸収するのが、光触媒なのか、それ以外なのかがはっきりしない場合には、作用スペクトルを測定して確認するのが、もっとも確実である。作用スペクトルは、単色光（一定の波長をもつ光）を照射したときの反応効率を波長に対してプロットしたものの³⁷⁹である。作用スペクトルが光触媒の吸収スペクトルと一致すれば、それが光触媒反応であることがわかる。

固体表面上に光触媒成分を付着（担持）させ、液相系においてもちいる場合には、光触媒、溶媒、および反応物の混合物を十分に攪拌させた後、固体成分を遠心分離や濾過でとりのぞいてから光を照射する場合もある。光触媒成分あるいはその一部が溶媒中に溶解して、それが光を吸収して反応する可能性もあるからである。

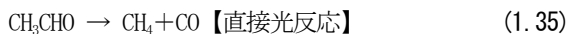
反応系(3)では、反応物がないから化学反応が進行しないのは当然であるが、酸素がないと反応がしない（あるいは遅い）ことを確認できる。また、有機化合物が入っていないはずなのに、二酸化炭素が生成するようなことはよく見られる現象である。光触媒中の不純物が反応物となる場合は多い。

さいしょの反応系(0)でのみ化学反応が進行し、それ以外では起こらない、あるいは無視できる程度であれば、その反応は光触媒反応であると言える。厳密には全反応が光触媒反応というわけではなく、すくなくとも反応系(0)が光触媒反応の過程をふくむことをしめしている。たとえば、白金担持酸化チタンを酸性のエタノール水溶液に懸濁させて光を照射すると、気相にメタンと一酸化炭素が検出されるが、これは、光触媒反応で生成するアセトアルデヒドが直接光反応によって分解するためである。反応式でしめすと、



³⁷⁸ できれば目的の光触媒とおなじ程度の比表面積（単位重量あたりの表面積。「第2章 Section 2-1 比表面積測定の原理と実験」参照。粒径がひとしいという意味でもある）をもつものがのぞましい。

³⁷⁹ 光の波長やエネルギーなどを横軸にするグラフをスペクトルとよぶ。作用スペクトルについては「第1章 Section 5 作用スペクトル」参照。



の2段階の反応である。アセトアルデヒドは水溶液中では水和しており、ほとんど光反応は進行しないが、気相ではきわめて効率がよく、ほぼ100%の量子収率³⁸⁰で分解するとされている。同様のメタンと一酸化炭素の生成は、ポリエチレングリコール（ポリオキシエチレン）の酸性水溶液の光触媒反応でも起こる³⁸¹。これもやはり、分解生成物のアセトアルデヒドの光反応である。このような反応系の場合、(1)～(3)のコントロール実験ではまったくメタンや一酸化炭素はえられないが、(0)の反応系で起こるすべてが光触媒反応というわけではないことは明らかである。なお、これらの反応系では気相に光が当たらないようにして実験した結果にもとづいて、反応生成物の気相における直接光反応であることをしめすことができる。

逆に、(1)～(3)の反応系の速度が(0)の系より小さいものの無視できない場合には、光触媒反応の速度をどうやって評価するかが問題となる。単純な引き算によって光触媒反応の速度をもとめられれば簡単だが、実際にはむずかしい。その理由は2つある。1つは、光触媒反応以外の暗反応あるいは直接光反応の生成物（中間体）が、光触媒反応の反応物になる（逐次反応。上記のエタノール系の反応とは順序が逆の場合）ことがあるためである。後で解説するように、化学反応の速度は反応に関与する化学物質の濃度（圧力）によって変化するので、光触媒反応が起こるときに、関与する中間体化合物の濃度を測定しないと、光触媒反応の速度を評価することはできない。もう1つの理由は、暗反応あるいは直接光反応が、光触媒反応とおなじ反応物から起こる

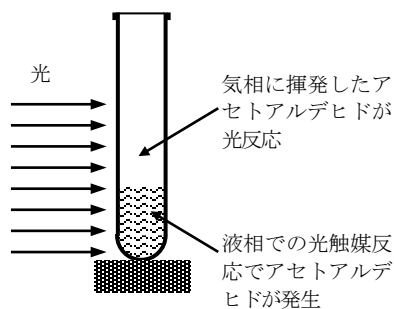


図1-34 エタノール水溶液の光触媒反応/光反応

³⁸⁰ 「第1章 Section 5-2 光化学反応の効率」参照。

³⁸¹ S.-i. Nishimoto, B. Ohtani, H. Shirai, T. Kagiya, *Polym Commun.*, **26**, 292-294 (1985)

(併発反応) 場合では、光触媒反応に関与する反応物の実効濃度 (たとえば光触媒表面における吸着濃度) が暗反応あるいは直接光反応によって低下することがあるからである。したがって、全体の反応のうちで光触媒反応だけをとりだすことは厳密な意味ではかなりむずかしい。

4-2 光触媒反応の追跡

光触媒反応の速度

化学における速度とは、単位時間あたりの化学物質の変化量である。言いかえると、化学物質の物質量の変化の時間微分 (変化速度) となる。「化学反応の速度」という場合には、ある化学反応に関与する化学物質の変化速度である。単位は物質量 (mole=モル・略号は mol) を時間でわったものとなる。たとえば、「mol s⁻¹」。ここで、着目する化学反応が、次式であらわされるとする (中央の「=」は「→」と書かれることも多い)。



これは、1分子のAと2分子のBが反応して3分子のCをあたえることをしめしており、量論式 (stoichiometry³⁸²) とよばれる。濃度を[]をつかってあらわすと、この化学反応の速度 r は、

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{3} \cdot \frac{d[C]}{dt} \quad (1.37)$$

である。目的の反応がすすむ場合に速度が正の値になるように、減少速度には負号がついている。この式は、出発物であるAとBのいずれの減少速度でも、あるいは生成物Cの増加速度のどれをとってもおなじ反応速度がえられること

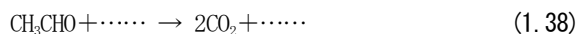
³⁸² 「stoichiometry」ともつづられる。

をしめしているが、同時に、反応の量論（反応式のなかの係数）がわかっているか、あるいは、目的の反応がある量論式をみたと仮定しないと、反応速度をもとめられないことに注意してほしい。逆に言うと、反応速度がしめされていても、量論式がわからないと、実際の各化学物質の変化速度は不明である。たとえば、上記の例で、「反応速度が、 $x \text{ mol s}^{-1}$ 」と報告されていても、それぞれの化学物質 A, B, および C が実際にどんな速度で変化するのはわからない。上記の量論式がしめされていれば、C の増加速度が $3x \text{ mol s}^{-1}$ であることが理解できる。

反応の量論の決定

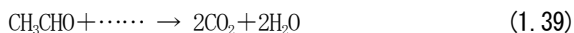
反応の量論が明らかになっていないと反応速度をもとめられないのは上にしめたとおりであるが、量論がわからない反応を化学的に議論することは、意味のないこととも言える。工学的、実用的な見地からは、反応の量論がわからなくても、目的の化学物質が減少するか、あるいは生成すればよい、ということもありうるが、化学物質をとりあつかう化学の見地からは、反応について考えるには、まず量論を明らかにするのが本筋である。

反応の量論式は、物質収支 (material balance) ともよばれる。どれだけの物質が減少して、どれだけの物質があらたに生じたかを明らかにすることである。有機化合物の関わる反応では、とくに炭素収支が重要である。水素や酸素の収支には、水や酸素が関係することが多く、これらの微小な変化を定量することが困難であるため、炭素収支だけをしめすことが多い。たとえば、気相のアセトアルデヒド (CH_3CHO) が光触媒反応によって減少し、二酸化炭素 (CO_2) が生じる系について考える。アセトアルデヒドの減少量が二酸化炭素の生成量の半分であった場合、「炭素 (の) 収支があった」ことになる。すなわち、

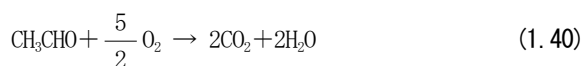


の量論式のうちで炭素がふくまれる部分の係数が確定する。実際の実験によってえられる物質質量には、さまざまな理由によって誤差をふくむため、整数の係数がえられることはほとんどなく、半端な数であるが、量論式ではそれに近い

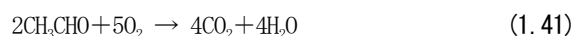
整数をとるのがふつうである。たとえば、実験的にえられた係数が 1.85 であったときに、これを 2 とみなすようなことである。通常の酸化反応では、アセトアルデヒド分子中の水素は水に変化する。水中の反応や、通常の空気中の反応では、水が比較的大量にふくまれており、その増加量を測定するのはむずかしい。そのため、



のように水素収支があうように係数をきめるのがふつうである（もちろん、可能であれば水の生成量（増加量）を定量し、係数をもとめてもかまわない）。上の式では、酸素の収支があっていない。分子状酸素（ O_2 ：ふつうの空気中の酸素）が反応に関与するという実験的な根拠があったり、そうであると考えられる場合には、量論があうように酸素の係数をきめる（もちろん可能であれば酸素の減少量を定量し、係数をもとめてもかまわない）。



通常はすべての係数が整数になるようにするので、



と書いてもおなじである。反応速度は、係数がことなるため、下の式の場合は上の式の半分となるが、各成分の変化速度そのものは当然のことながら何ら変化しない。

ちなみに、量論式は化学反応によって変化した化学物質だけを書くことになっているので、反応前後で変化しないものは式のなかには現れない。酸化チタンなどの光触媒は変化しない、あるいは変化しないとみなすことがほとんどであるから、量論式には現れない。また、反応に関与しているとしても、結果的には物質量に変化がない場合にも、やはり量論式にはふくまれない。つまり、量論式は反応機構とは無関係である。20 年以上前に、光触媒による水素生成（製造）が話題になったとき、有機化合物が酸化されると同時に水（あるいはプ

ロトン) が還元されて水素が生成する機構が明らかになった. このことを理由にして「光触媒によって水を還元分解した」と主張するグループがたくさんあったが, 量論の考えにたった検討が必要である. たとえば, 有機化合物としてエタノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) をふくむ白金担持酸化チタン懸濁水溶液系の光触媒反応では, 反応初期には, エタノールが酸化されてアセトアルデヒドが生じ, 水あるいはプロトンが還元されて水素が生じる. この反応の量論式は,



であらわされる一種の脱水素反応であり, どれだけ反応がすすんでも水はまったく減少しない. いっぽう, この反応がさらにすすんで, 炭素がすべて二酸化炭素になる場合には, その量論式は,



である. このときには水が減少しており, 水が分解したと表現することも可能である. つまり, 「エタノール水溶液の光触媒反応によって水素が発生する」ことではなく, **式 1.43** の量論が確認されたときに, 水が分解したことを主張できる.

経時変化

量論の確認は, 反応の原料となる化学物質がほとんど存在しなくなるまで反応させておこなうことが多いが, 量論式が反応途中で変化する場合もあるので, 理想的には何点かの反応時間で定量をおこなうことになる. また, 量論が確認できた後には, つぎの段階は反応速度をもとめるために経時変化 (time course) を追跡することである.

経時変化を見るには, 採取分析やその場分析では, 1つの反応容器をつかい, 一部あるいは全部の化学物質を定量する. 反応後分析では, おなじ反応容器, 条件のものを複数用意し, それぞれことなる時間の照射をおこなう. これらのやり方のどちらかを選択する. 前者の場合, 光源の強度の時間変化がな

い³⁸³かぎり、正確な測定が可能であるが、採取分析かその場分析がむずかしい化学物質、たとえば、光触媒上に析出する金属などを定量できないことがある。後者の場合には、全部の化学物質の分析も可能であるが、各試料の照射時間以外の反応条件がおなじになるようにする必要がある。ここで言う条件とは、照射終了時から分析時までの時間もふくんでいる。通常、暗反応がある場合には、照射前より照射後に生成物が増えることが多い。このため、1つの光源で複数の試料を照射するときには、照射開始時刻を一定にするより、照射終了時刻が一定になるようにするなどのくふうも必要である。

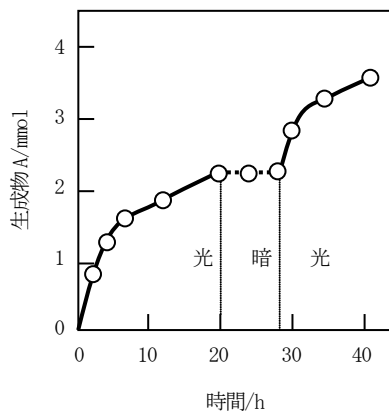


図 1-35 経時変化の例

えられた定量結果を（照射）時間に対してプロットしたものが経時変化である。1つの試料をつかって経時変化を見る場合、光触媒反応/直接光反応/暗反応のうち、光触媒反応/直接光反応を暗反応と区別する目的で、図 1-35 のように照射しない状態や、反応系内のガス置換（排気）をおこなってから再照射した実験データを同時にしめす場合も多い。

経時変化の解析と速度の算出

えられた経時変化は以下の3つにパターンに大別できる。

- (1) 時間に対して直線的に変化：これには、直線が原点をとる場合³⁸⁴と、とらない場合がある。前者の場合には、照射光量（あるいは光触媒に吸

³⁸³ 光源発光部の構造的な劣化だけでなく、光源の冷却ジャケットのよごれの度合いの変化もふくむ。

³⁸⁴ 時間に比例する変化：「比例する」とは、 $y=ax$ の関係が成立することをしめすので、直線的に変化しても原点をとらない場合には「比例関係」ではない。この場合には「比例する部分がある」が正しい表現である。

収された光量=吸収光量)によって反応量がきまっていることが多い³⁸⁵。いずれにしても、速度は直線の傾きからもとめることができる。

原点をとおらないケースのうち、 y 切片が負のときには「反応に誘導期間(反応が起こるまでに要する時間=induction period)がある」と言う。光触媒の構造が変化して初期よりも活性が向上する場合などがそれにあたる。たとえば、(a) 光触媒上に吸着され、表面を覆っていた不純物が光触媒反応により分解されて、反応原料が吸着できるようになる。(b) 担持された白金などの助触媒が光照射により還元されて活性が向上する。(c) 液相反応の場合に、大きな2次粒子を形成していた光触媒が、攪拌によって分散性が向上して、光の吸収量が増大する、などの理由があげられる。

y 切片が正のとき³⁸⁶には、(d) 反応初期に何らかの光触媒の不活性化が起こっているか、(e) 反応機構が変化しているなどの理由がある。後者はたとえば、反応初期には光触媒表面にすでに吸着していた反応原料(基質)が反応し、照射によって表面上の吸着量が減少した後、系内から反応原料が拡散して表面に到達して反応する、などの理由がある。

y 切片が正の場合でも負の場合でも、直線的に変化する領域があることを確認したら、いったん照射をやめ、暗条件で放置(あるいはガス置換や反応物の追加)してから再度光を照射するなどの実験をおこなうことによ

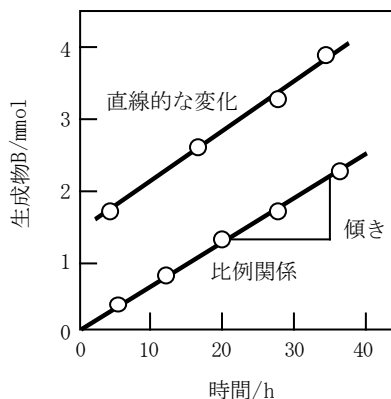


図 1-36 直線的な変化と比例関係

³⁸⁵ 反応速度が一定とは、基質濃度の 0 乗 (つねに 1) に比例するということなので、0 次反応あるいは「光量律速」とよばれる。律速と反応次数に関しては後述。

³⁸⁶ 「負の誘導期をもつ」という表現もあるが誤解を生じやすい。

って、反応初期における速度が定常状態とはことなる理由を推定することができる。

- (2) 時間とともに反応量（原料の減少量あるいは生成物の増加量）の変化が減少： 経時変化曲線が上に凸になる場合である。光触媒反応にかぎらず、化学反応の経時変化は多かれすくなかれこの形になる。上でのべた直線的な変化も、このケースの一部（まだ顕著には速度が低下していない領域）を観測しているだけである。化学反応

の速度は、反応すべき化学物質の物質に依存するので、反応がすすんで原料となる化学物質がすくなくなれば、このような経時変化をしめすのは自然のことである。この理由以外にも、速度が低下する要因はいくつもある。(f) 光触媒の活性が何らかの理由で徐々に低下する。(g) 反応により生成した化学物質が光触媒に強く吸着され、反応を妨害する。(h) 反応によって酸（あるいは塩基）が生成して系内に蓄積するため、反応速度が低下する。(i) 反応により生成した化学物質が光を吸収するため、光触媒に到達する光量が低下する。速度が低下する原因を明らかにするには、(1)の場合と同様に、いったん照射をやめ、原料をくわえたり、系内を脱気するなどしてから再照射したときの挙動を調べる。

- (3) 時間とともに反応量の変化が増大： 現実的にはほとんど観測されない。もしあるとすれば、(1)の誘導期がある反応系において、誘導期の後に反応量の変化が一定に達していない領域を見ている可能性が高い。

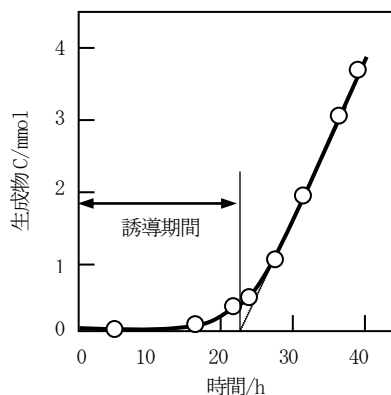


図 1-37 誘導期がある反応の経時変化

反応速度の解析

経時変化曲線が直線である（直線部分がある）場合には、反応速度 r はその直線の傾きからもとめることができる。論文や報告では、「この直線の傾きから反応速度をもとめた」とすればよい。

$$r = \frac{m}{a} \quad (1.44)$$

ここで m は、着目した化学物質の物質量の時間変化（＝直線の傾き）、 a はその化学物質の量論式の係数（反応物の場合は負、生成物の場合は正の符号）である。

直線的に変化しない場合には、反応速度をきめるのは容易ではない。原理的には、反応速度は経時変化曲線の任意の時間における接線の傾きであるが、どの時間をとるかによって速度は大きく変化する。このような場合、初速度（＝初期速度）をもとめることがある。すなわち時刻 0 における速度である。時刻 0 でとれば、反応物の濃度は仕込み濃度のままであるし、生成物の濃度が 0 なので、逆反応や生成物の妨害による影響は無視できるため理想的である。しかし、現実的には初速度の測定精度は、データ点数に依存し、より短い照射時間におけるデータが結果におよぼす重みが大い。より短い照射時間では、反応物の減少量、生成物量ともに小さいから、測定誤差は大きくなる。このため、照射時間を小さくしすぎると結果の信頼性が低下することになる。計時変化曲線においてなめらかな線を描き、目視（目のこ）で原点における接線を引くことになるが、任意性が大きく、再現性について問題がのこる。コンピュータのグラフ描画のソフトウェアなどをつかって、経時変化曲線を特定の関数をつかってあらわし、数値的に初期速度をもとめる方法もあるが、反応機構が解明されていないかぎり、どんな関数をもちいるかの基準がない。著者の経験では、目視とソフトウェアのどちらの場合でも、えられる初速度の有効数字は、定量値のそれより、1 ないし 1.5 桁程度低い。なお、初速度は、濃度の変化が大きいきにのみ有効な解析であり、濃度変化が小さいにもかかわらず速度が大きく変化するときには、べつの解析が必要となる。

反応速度式

速度式 (rate expression) とは、反応速度をあらわす関数のことで、反応に関与する化学物質の物質質量、濃度、あるいは圧力を変数とする。たとえば、A、B、および C が反応に関与するとすると、反応速度 r はそれぞれの濃度をつかって、つぎのようにあらわされる。

$$r = k[A]^a[B]^b[C]^c \quad (1.45)$$

k は速度定数とよばれる定数で、反応の温度などの条件によって変化する。 a 、 b 、および c は、次数 (order) とよばれるもので、たとえば a が 2 の場合には、「反応速度に対する A の次数は 2 である」あるいは「この反応は A について 2 次反応である」などのように表現する。化学量論式における係数とはちがって、この次数は整数であるとはかぎらない。実際に 1.5 (3/2) 次という反応も知られている。また、 a 、 b 、および c の合計を反応の全次数とよぶ。

次数の決定

さまざまな方法がある。原理的には、上の式対数をとると、

$$\ln r = \ln k + a \ln[A] + b \ln[B] + c \ln[C] \quad (1.46)$$

となるので、A の反応次数をもとめる場合には、B と C の濃度を一定にして、A の濃度を変化させ、反応速度と A の濃度の両対数プロット³⁸⁷をとってえられる直線³⁸⁸の傾きが a である。なお、次数の決定だけなら、反応速度はどのようにとっても (量論式の係数を無視しても) えられる結果はおなじである。実際の測定では、A に比べて B と C の濃度を大きくして³⁸⁹、反応による濃度変化が無視できるようにし、A の濃度の時間変化曲線の各点における接線の傾き、すなわち速度と A の濃度の両対数をとればよい。できれば、途中で A を追加して、

³⁸⁷ たいがいこの研究室でも、書棚や引きだしに、両対数方眼紙とか片対数方眼紙が入っていたが、今や入手することじたいがむずかしい。

³⁸⁸ 直線にならない場合には、べつの形式の反応速度式を考える必要がある。

³⁸⁹ 「B と C を大過剰にする」と表現される。

反応速度が増大することを確認しておくのがよい。傾きが 0.8~1.2 程度であれば 1 次反応とすることが多い³⁹⁰。えられる次数は、ほとんどの場合 1, 大きくて 2 であり, 2 をこえる値が算出されたときは, ベつの速度式を考えたほうがよい。なお, えられた値が 1.33 であったとき, これを 1 か 1.33 (=4/3), あるいは 1.5 (=3/2) のいずれとするのがよいかを決定する一般的方法はない。

1 次反応

通常の化学反応系において 1 次反応はよく見られるものである。反応速度については, 反応に関与する化学物質の濃度を考える。もっとも単純な反応,



において逆反応がなければ, 速度は A の濃度 (あるいは圧力) だけに依存する。反応速度 r は,

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (1.48)$$

と書ける。速度が A の濃度に比例するというのが質量作用の法則 (law of mass action)³⁹¹であり, A が反応により減少すると速度が低下する。この式を変形 (変数分離) し, さらに積分すると,

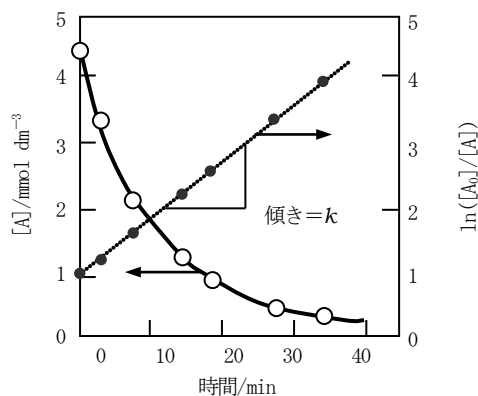


図 1-38 1 次反応の経時変化と対数プロット

³⁹⁰ 他の次数でも同様に 20~25%程度が許容範囲であるように思われる。

³⁹¹ ここでは, 速度をきめるのが反応に関与する化学物質の濃度 [active mass = concentration (mol dm⁻³)] という意味でつかったが, 理化学辞典をはじめとする多くの教科書では, 速度ではなく, 平衡定数が圧力 (溶液中の場合は濃度) と温度だけできまることを質量作用の法則としている。「質量作用」という訳語については, [渡辺正, 中林誠一郎「電子移動の化学—電気化学入門」朝倉書店 (1996)] にコラムがある。

$$\frac{1}{[A]} d[A] = k dt \quad (1.49)$$

$$\ln [A] = -kt + C \quad (1.50)$$

ここで C は積分定数であるが、時刻 0 において A の濃度は初濃度 $[A]_0$ であるので、これを代入すると、 $\ln [A]_0$ となる。これを入れて整理すると、

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt \quad (1.51)$$

したがって、時間に対する濃度の対数のプロットの直線の傾きから、1 次反応速度定数 k (単位は時間の逆数) がもとめられる。ここでだいじなことは、 $[A]$ が何らかの測定値 x と換算係数 f をつかってあらわされる ($[A] = fx$) と考えて、式 1.51 をさらに変形すると、

$$-\ln x + \ln \frac{[A]_0}{f} = kt \quad (1.52)$$

となり、速度定数が A の初濃度に依存しないことをしめすとともに、たとえ f が不明で、A の濃度の絶対値がわからなくても、相対量の時間変化さえわかれば、傾き、すなわち速度定数 k をもとめられる³⁹²ことである。

光触媒反応系でも次数をもとめるよりもさきに、時間に対して濃度の対数をプロットし、直線がえられれば、注目する化学物質について 1 次反応であることがわかる。ただし、実験結果から、1 次反応であることがわかったとしても、それによって反応機構が解明されるわけではない。

³⁹² たとえば、光吸収によって濃度を測定する場合には、対象物質の吸光係数がわからなくても、速度定数をもとめることができる。

4-3 反応機構

光触媒反応と1次反応

光触媒反応において、注目する化学物質について1次反応であることがわかったとしよう。このような結果をあたえる理由はいくつか考えられる。

- (1) 光触媒反応の表面に吸着した基質はすぐに反応し、実質的に表面の濃度はゼロになっているため、基質が表面に到達する速度が反応速度になる³⁸³。基質が表面にやってくるのは拡散現象であり、その速度はその化学物質の濃度に比例するので、反応速度は反応基質について1次である。
- (2) 反応基質は表面に吸着して反応する³⁸⁴が、反応に比べて吸着が速いため、つねに表面における吸着平衡が成立している。吸着平衡は、もっとも単純な吸着等温式であるラングミュア式にしたがうが、基質の濃度が低い領域では、吸着量は基質濃度に比例する（ヘンリー型の吸着）。反応速度は基質の吸着量に比例し、これが基質濃度に比例するため、反応基質について1次である。
- (3) 光触媒反応により一定速度で何らかの活性種が生じ、これが表面から液相あるいは気相に拡散する。これと反応する基質の濃度に比例して反応速度が増大する。

これらは例にすぎない。1次反応であることがわかったとしてもそれだけのことである。反応の次数は、単なる相関関係の解析の結果えられるものであり、因果関係を解明したわけではないことに注意する³⁸⁵。

³⁸³ このような状況を「拡散律速（かくさんりっそく）」とよぶ。「律速」については後述する。

³⁸⁴ 吸着の問題については後述する。

³⁸⁵ 単なる数字あわせがうまくいった（相関関係）としても、化学反応の本質とはほど遠い。経時変化を、図ではなく簡単な式であらわすことができた、という程度の認識をもち、反応機構の解明（因果関係）に対する過剰な期待をもたないほうがよい。

素反応

これまでの議論は、量論式にもとづいた反応の速度が、基質濃度を変数としてふくむどのような関数であらわされるかというものである。しかし、現実にかかる反応は複雑で、多段階の化学反応の組みあわせである。この各段階を反応機構とよぶ。反応機構を構成する最小の要素を素反応 (elementary reaction), あるいは素過程 (elementary process) と言う。言いかえると、「1回の反応だけで完結している反応を素反応という」³⁹⁶ことになる。上記のように、光触媒反応の速度が1次反応速度式であらわされたとしても、個々の素反応がわからないかぎり、その意味は理解できないことになる。

光触媒反応は、正孔と励起電子による酸化還元であるから、反応機構のなかに、これらが生成し、化学物質と反応するという各素反応がかならずふくまなければならない。したがって、厳密な意味では、速度解析によってえられる速度式のなかには、すくなくともこれらの素反応の速度を反映する部分が存在するはずである。上記のように、速度式が1次反応式であらわせたとしても、実際の機構が不明であるのは、このような事情による。化学反応の機構については、ベンソンの法則 (Benson's law) がある。これは、

化学反応の特定の機構の正確さを実験的測定を基に証明することはできない。できるのは仮定したいくつかの機構が正しくないことをしめせるだけである。

というものである³⁹⁷。反応速度の解析の場合でも、中間体の検出によるものでも、反応機構を解析するときには、この点をわすれてはいけない。

反応速度定数とその意味

実験的に反応速度式がえられれば、適当なプロットから反応速度定数をもとめることができる。さまざまな光触媒をつかって実験をおこない、えられた反

³⁹⁶ 齋藤勝裕「反応速度論 化学を新しく理解するためのエッセンス」三共出版 (1998) p. 41.

³⁹⁷ Steinfeld, Francisco, Hase 著・佐藤伸訳「化学動力学」東京化学同人 (1995) p. 45.

反応速度定数を比較している報告は多い。それでは、その反応速度定数とは何だろうか。光触媒反応の反応速度定数にふくまれる因子を、上記のような素反応のあつまりとしての機構をふまえた上で考えると、

- (1) 温度依存性
- (2) 注目している化学物質以外の影響
- (3) 光強度や波長の依存性

などが考えられる。反応速度定数には注目する化学物質の濃度依存性はとりのぞかれているが、これらの光触媒反応の条件がふくまれている。したがって、べつの照射装置やべつの研究室でおこなわれた実験でえられた反応速度定数を比較することはほとんど意味がない。必要なのは、個々の素反応のうちで、全体の反応速度にもっとも大きな影響をあたえるものの速度定数である。

反応速度定数の温度依存性と活性化エネルギー

アレニウス (Arrhenius) の式は、速度定数 k と反応の絶対温度 T を関係づけるものである。

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1.53)$$

A は定数 (後述)³⁸⁸、 E_a (J mol^{-1}) は活性化エネルギー、 R は気体定数 ($8.31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) である。指数に負号がついているので、 T が高くなると、反応速度定数が大きくなる。両辺の対数をとると、

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1.54)$$

となる。したがって、温度をかえて反応をおこない、えられる反応速度定数の

³⁸⁸ 厳密に言うと、反応機構がどこまでわかっているか、ということによって、この定数もっている意味はことなる。

対数を、温度の逆数に対してプロット（アレニウスプロット）すると、直線関係がえられ、切片と傾きから、活性化エネルギー³⁹⁹と定数 A がえられる。活性化エネルギーは説明がむずかしい概念⁴⁰⁰であるが、もっとも単純に言えば、ある反応が起こるのに越えなければならない壁の高さ、ということになる（図 1-39 参照）。（光触媒ではなく）触媒では、機構が変化することによってこの活性化エネルギーが低下し、反応速度が増大する、と定性的に説明することができる。

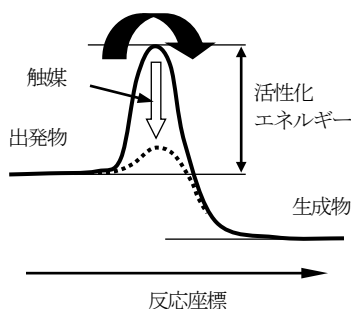


図 1-39 反応の活性化エネルギーと触媒作用

光触媒反応の活性化エネルギー

最近の論文について、酸化チタンを光触媒としてもちいる反応のアレニウスプロットから活性化エネルギーをもとめた例⁴⁰¹を表 1-3 にまとめた。反応系が大きくことなるにもかかわらず、だいたい $10\sim 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ の範囲内⁴⁰²におさまっている。この値は、通常の非触媒反応に比べるとかなり小さい⁴⁰³。いずれの論文でも、その値の意味については議論していないようである。励起電子や

³⁹⁹ 遷移状態理論から言うと、アレニウスプロットからえられるものは「みかけの活性化エネルギー」で、活性化ギブス自由エネルギー (ΔG^*) とはエントロピー項の分だけの差異がある。

⁴⁰⁰ 講義のとき、説明がむずかしい場合には、「このことを説明するには、半年分くらいの講義が必要」とか「これだけで1冊の本が書ける」と前置きすることになっているが、実際に、活性化エネルギーだけについて論じた本がある [慶伊富長, 小野嘉夫「化学 One Point 12 活性化エネルギー」共立出版 (1985)]。

⁴⁰¹ 1980 年代に坂田忠良氏 (元東京工業大学教授) が光電気化学反応の速度の温度依存性がない、すなわち活性化エネルギーがほぼゼロであることを報告していたと記憶しているが、文献を見つけることができなかった。

⁴⁰² あまり意味はないが、平均値は約 14 kJ mol^{-1} 。

⁴⁰³ 平均値をつかって計算すると、速度定数は 300 K のときに $3.6 \times 10^{-3} \text{ A}$ 、反応速度を 50° 上げて 350 K にしても $8.1 \times 10^{-3} \text{ A}$ と、約 2 倍にしかならない。

正孔は、ある意味で「活性化された」状態であるから、反応全体の活性化エネルギーが小さいのは当然で、後続する化学反応（熱反応）のちがいが、実験的にえられる活性化エネルギーに影響をあたえると考えられるが、やはり詳細な機構がわからないかぎり、はっきりしたことは言えない。

表 1-3 酸化チタン系光触媒反応の活性化エネルギー ($E_a/kJ mol^{-1}$)

$E_a/kJ mol^{-1}$	反応物	文 献
10.9	atrazine	S. Parra, S. E. Stanca, I. Guasaquillo, K. R. Thampi, <i>Appl. Catal. B: Environ.</i> , 51 , 107-116 (2004).
8.46	methanol	W. Q. Cui, L. R. Feng, C. H. Xu, S. J. Lu, F. Qiu, <i>Chin. J. Catal.</i> , 24 , 937-941 (2003).
6.3±0.4	benzene	D. V. Kozlov, A. A. Panchenko, D. V. Bavykin, E. N. Savinov, P. G. Smirniotis, <i>Russ. Chem. Bull.</i> , 52 , 1100-1105 (2003).
19	stearic acid	A. Mills, G. Hill, S. Bhopal, I. P. Parkin, S. A. O'Neill, <i>J. Photochem. Photobiol. A Chem.</i> , 160 , 185-194 (2003).
17±0.6	humic acid	R. Al-Rasheed, D. J. Cardin, <i>Chemosphere</i> , 51 , 925-933 (2003).
24.8	imazaquin	J. C. Garcia, K. Takashima, <i>J. Photochem. Photobiol. A Chem.</i> , 155 , 215-222 (2003).
7.9-10.5	(organic matter)	A. E. H. Machado, J. A. de Miranda, R. F. de Freitas, E. T. F. M. Duarte, L. F. Ferreira, Y. D. T. Albuquerque, R. Ruggiero, C. Sattler, L. de Oliveira, <i>J. Photochem. Photobiol. A Chem.</i> , 155 , 231-241 (2003).
18.7	(soot)	N. C. Lee, W. Y. Choi, <i>J. Phys. Chem. B</i> , 106 , 11818-11822 (2002).
7.83	nitrophenol	J. Lea, A. A. Adesina, <i>J. Chem. Tech. Biotech.</i> , 76 , 803-810 (2001).
16.2	phenol	O. E. Kartal, M. Erol, H. Oguz, <i>Chem. Eng. Tech.</i> , 24 , 645-649 (2001).
17.1	1,3-dihydroxy-5-methoxybenzene	A. N. Okte, M. S. Resat, Y. Inel, <i>J. Catal.</i> , 198 , 172-178 (2001).
19.7/29.4	bis(2-dipyridyl) disulfide	H. Tada, F. Suzuki, S. Yoneda, S. Ito, H. Kobayashi, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> , 3 , 1376-1382 (2001).
13.7	bromomethane	W. Y. Su, X. Z. Fu, K. M. Wei, <i>Chem. J. Chin. Univ. Chin.</i> , 22 , 272-275 (2001).
4.2-6.4	acetophenone	Y. M. Xu, <i>Chem. J. Chin. Univ. Chin.</i> , 21 , 1539-1542 (2000).
10-13	acetone	A. V. Vorontsov, I. V. Stoyanova, D. V. Kozlov, V. I. Simagina, E. N. Savinov, <i>J. Catal.</i> , 189 , 360-369 (2000).

Web of Knowledge をつかって、「activation energy AND photocataly*」で検索してヒットしたものの中から、酸化チタン系光触媒反応の活性化エネルギーを報告したものうち、2000年以降のものを掲載。

前指数項と頻度因子

アレニウス式の定数 A を、一般的に前指数項 (pre-exponential factor) とよぶ。アレニウスプロットからこの定数を算出できるが、それ以上の意味はない。もし、反応の素反応が解明されており、その1つについてアレニウスプロットができる場合には、頻度因子と名前をかえる。気体反応では、衝突の頻度に対応するものであるが、触媒反応や光触媒反応においてどのような意味をもつのかはわからない。

定常状態近似による素反応式から反応速度式の導出

実際の反応機構は複雑であることが多く、多数の素反応がふくまれているため、すべての素反応が解明されたとしても、それから反応速度式を導出することは困難である。実際には、経験やほかの実験結果にもとづいて、反応機構を推定し、そこから何らかの近似をつかって反応速度式を導出し、これを実験結果と照らしあわせることになる。均一系光反応や光触媒反応では、分子や光触媒の励起状態という、短寿命の状態を経由して反応するので、定常状態近似⁴⁰⁴をつかうことが多い。

定常状態近似では、短寿命の活性種の濃度が一定、すなわち生成(消滅)速度がゼロである⁴⁰⁵と近似する。たとえば、光触媒(PC)が、光($h\nu$)を吸収して励起状態(PC*)となり、反応基質Aに電子をあたえて、PC⁺になるとする⁴⁰⁶。PC⁺は、べつの反応基質Dから電子を受けとって、もとのPCにもどる。

⁴⁰⁴ 英語では、「steady-state (stationary state) approximation」。これを、「steady-rate approximation」とする本(齋藤勝裕「反応速度論 化学を新しく理解するためのエッセンス」三共出版(1998) p.47)もあるが、rate はゼロであり、steadyなのは、やはり状態(state)と考えるのが正しい。

⁴⁰⁵ 近似なので、「実際にそうなっているのか」という判断はしない。中間体としてたしかに存在するはずなのに、だんだんと減少してなくなったり、逆にどんどん増加するということがないようだ、という程度の根拠である。

⁴⁰⁶ 光触媒じしんは酸化されているので、光化学ではこのようなプロセスを酸化的消光とよぶ。「消光(quenching)」は、励起状態からの発光が、化学物質の添加で減少することに由来する。発光がない場合でも、励起状態をつぶすという意味でつかわれるようである。

また、PC*からPCになる失活 (deactivation) も考える⁴⁰⁷。これらの素反応を書くと、



である。ここでは、Aの還元体(A⁻)とDの酸化体(D⁺)は、かつてに最終生成物をあたえたと考える。この反応機構のなかでは、光触媒の励起状態(PC*)とカチオン状態(PC⁺)が短寿命の活性種であると考え、これらに定常状態近似を適用する。もちろん、式1.55の速度は光触媒の濃度(量)に依存するが、ここでは光吸収量は一定であると考えて、光子吸収速度(I)をつかってあらわすことにする。式1.56~1.58の速度定数をそれぞれ、 k_{red} 、 k_{ox} 、 k_{d} とすると、

$$\frac{d}{dt} [\text{PC}^*] = I - k_{\text{red}} [\text{PC}^*] [\text{A}] - k_{\text{d}} [\text{PC}^*] \quad (1.59)$$

$$\frac{d}{dt} [\text{PC}^+] = k_{\text{red}} [\text{PC}^*] [\text{A}] - k_{\text{ox}} [\text{PC}^+] [\text{D}] \quad (1.60)$$

これらがいずれもゼロであることから、

$$[\text{PC}^*] = \frac{I}{k_{\text{red}} [\text{A}] + k_{\text{d}}} \quad (1.61)$$

$$[\text{PC}^+] = \frac{I \cdot k_{\text{red}} [\text{A}]}{k_{\text{red}} [\text{A}] + k_{\text{d}}} \cdot \frac{1}{k_{\text{ox}} [\text{D}]} \quad (1.62)$$

反応速度として、反応基質AとDの減少速度を考えると、

⁴⁰⁷ この反応機構は、均一系光化学反応における分子を光触媒におきかえたただけである。ちがいが生じるとすれば、化学種の濃度が、溶液中(気体中)のものではなく、吸着されたものとなる(後述)。

$$-\frac{d}{dt}[A] = k_{\text{red}}[\text{PC}^*][A] = \frac{I \cdot k_{\text{red}}[A]}{k_{\text{red}}[A] + k_{\text{d}}} \quad (1.63)$$

$$-\frac{d}{dt}[D] = k_{\text{ox}}[\text{PC}^+][D] = \frac{I \cdot k_{\text{red}}[A]}{k_{\text{red}}[A] + k_{\text{d}}} \cdot \frac{1}{k_{\text{ox}}[D]} k_{\text{ox}}[D] = \frac{I \cdot k_{\text{red}}[A]}{k_{\text{red}}[A] + k_{\text{d}}} \quad (1.64)$$

となる。PC はかならず再生すると考えているので、1回のサイクルで、A と D は等量反応⁴⁰⁸する。このため、A と D の減少速度はおなじである。また、どちらの減少速度も反応基質 D に依存しないことに注意。もし、光触媒の励起状態が、まず D と反応して、アニオン状態ができる場合（還元的消光）には、 $k_{\text{red}}[A]$ のかわりに $k_{\text{ox}}[D]$ が入った式となる。

以上の誘導は単なる一例であり、さまざまな素反応を仮定して、定常状態近似を適用するという試行錯誤をおこなうことになる。定常状態を適用した中間体の濃度の式を導出するとき、2次方程式を解く⁴⁰⁹ことになると、後の式がかなり複雑になる。素反応にとくに制限はないが、中間体どうしの反応は重要な要素で、これしだいで式の形がかなり変化することを覚悟する必要がある。また、上記の例では、励起電子-正孔をべつべつにあつかわないで、「励起状態」と「カチオン状態（正孔がのこった状態）」としている。このような、簡略化のくふうもだいじである⁴¹⁰。

なお、式 1.63 と 1.64 の反応速度式を吸収光束 I でわると、量子収率とな

⁴⁰⁸ PC⁺は、いったんできると D と反応する以外の運命 (fate) はないから当然である。

⁴⁰⁹ 3次以上の方程式ならほぼ「お手あげ」となる。

⁴¹⁰ このような、電子や正孔が光触媒にのこる、という近似も根拠がまったくないわけではない。酸化チタン粉末に関するふるい文献 [加藤真市, 増尾富士雄, 工業化学雑誌, 67, 42-46 (1964)] では、(1) 光を吸収した酸化チタン粒子が有機化合物を酸化して、みずからは還元され、(2) これが酸素によって再酸化されてもとの酸化チタンにもどる、という機構がしめされている。実際に無酸素の条件で光を照射すると、有機化合物の酸化と酸化チタンの還元が起こり、酸化チタンが灰色あるいは青灰色に着色することを考えれば、実際の現象と矛盾のない説明である。これを電子と正孔をもちいて説明すれば、(1) 光吸収により生じる電子-正孔のうち、正孔が有機化合物の酸化に消費され、電子は酸化チタンに蓄積し、(2) 酸素の存在下では、蓄積した電子は酸素を還元し、酸化チタンはもとの状態にもどる、と表現されるが、2つの説明は基本的に何らかわらない。

る。この議論については、Section 5 でくわしく説明するが、 k_i が相対的に大きい、すなわち励起電子-正孔の再結合が速い場合には、分母がほぼ k_i のみとなるため、速度が $[A]$ に比例することになる。また、反応基質の濃度が増加しても、反応速度は濃度に比例せず、飽和することがわかる。光触媒反応の濃度依存性が飽和する 1 つの理由はここにある。さらに、ここで言う $[A]$ は、光触媒表面に吸着された反応基質の濃度（量）である。光触媒反応速度に対する吸着の影響については後述するが、吸着量もやはり飽和するため、これら 2 つの意味で、光触媒反応速度の濃度依存性は飽和する傾向をしめすと考えられる。

光触媒反応における 2 次反応

反応速度論の教科書には 1 次反応とともに 2 次反応の説明もあるが、光触媒反応にかぎらず、2 次（以上の）反応の速度式がえられることはまれである。ただし、これは全反応速度をしめす式についての話で、個々の素反応では、2 次反応も頻繁に現れる。たとえば、ラジカルどうしのカップリングによって生成物をあたえる場合の素反応は 2 次反応速度式となる。

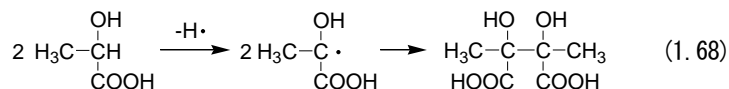
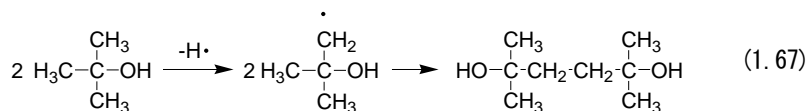


$$-\frac{d}{dt}[R\cdot] = k[R\cdot]^2 \quad (1.66)$$

例としては、白金担持酸化チタンによる *tert*-ブチルアルコールからの 2,5-dimethylhexane-2,5-diol の生成⁴¹¹ (式 1.67) や、硫化カドミウムによる乳酸からの 2,3-dihydroxybutane-2,3-dicarboxylic acid の生成⁴¹² (式 1.68) などがあげられる。

⁴¹¹ S.-i. Nishimoto, B. Ohtani, H. Shirai, T. Kagiya, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 661-665 (1986)

⁴¹² 未発表データ.



ラジカルなどの短寿命の活性種は、2つがちかづいて結合する確率は低い、反応の活性化エネルギーはほとんどゼロであり、出あえば反応する。上記の反応例では、ラジカルと結合しやすい酸素がない条件における反応なので、このようなラジカルカップリングが起こる。2次反応で生成物をあたえる場合には、濃度が高くなると急激にその速度が大きくなる。逆に、ラジカル連鎖反応では、ラジカルカップリングによって、連鎖効率が低下するので、全体の反応速度は低下する。光強度を変化させるなどの実験（「第1章 Section 2 波長と強度の選択——光学フィルター」参照）によって2次反応の素反応をふくむ反応系の解析をおこなうことが可能である。

光触媒反応の機構を考えると、重要な素反応が励起電子と正孔の再結合である。前述の例（式 1.58）では、「励起状態が失活」という意味で、励起電子（あるいは正孔）の濃度の1次式とした。励起電子と正孔が再結合するならば、2次反応になるようにも思われるが、通常は1次反応としてとりあつかう。これは、励起電子と正孔の寿命が短いため、実際の光照射の実験における吸収光束では、1個の粉末粒子中に複数の電子-正孔が生じる可能性が低いことによる。再結合する相手がきまっている⁴¹³場合には、再結合速度は1次となる。これに対して、レーザのように強い光源をつかう場合には、粒子内に多数の電子-正孔対が生じるので、再結合による励起電子消滅を追跡すると、2次反応速度式にしたがうことが確認されている⁴¹⁴。

⁴¹³ 「geminate recombination」とよぶ。

⁴¹⁴ B. Ohtani, H. Kominami, R. M. Bowman, P. Colombo Jr., H. Noguchi, K. Uosaki, *Chem. Lett.*, 579-580 (1998)

おなじ濃度の2つの化学種A（初濃度 $[A]_0$ ）間の2次反応速度式は、以下の
ように導出される。

$$-\frac{d}{dt}[A]=k[A]^2 \quad \text{からえられる} \quad \int_{[A]_0}^{[A]} \left(-\frac{d[A]}{[A]^2} \right) = \int_0^1 k dt \quad \text{を積分して,} \\ (1.69/1.70)$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0} \quad (1.71)$$

1次反応では、濃度に比例する量であれば何をつかってプロットしてもえられる速度定数は一定だが、2次反応では、絶対値がわからないと速度定数をもとめることができないことに注意する必要がある。上述の励起電子の消滅では、2次反応であることは確認できたが、 $[A]_0$ がもとまらないため、速度定数の絶対値は算出できなかった⁴¹⁵。

光触媒反応における律速段階

律速段階⁴¹⁶を理化学辞典でしらべる⁴¹⁷と、

化学反応などの動的過程がいくつかの段階によって構成されているとき、そのうちの1つがほかの段階にくらべて非常に緩慢に進行するために、それによって全過程の進行が実際上支配されてしまうような段階を（律速段階と）いう。（以下略）

⁴¹⁵ 「第1章 Section 4 超高速レーザーによる光触媒の励起初期過程の解析」参照。

⁴¹⁶ 「りっそくだんかい」と読む。英語は「rate-determining step」. 「bottle neck」とも言う。この考え方は、逐次反応の場合だけに適用できる。これは、「1車線の道路なら、もっとも遅い自動車の速度が全体の速度をきめるが、2車線ならそうではない」というたとえで定性的に理解できる。世のなかにはいろいろな人（あるいは人たち）がいるようで、ドメイン名まで取得した「律速を普及させる会」(<http://www.rissoku.net/>)が存在する。「逐次反応にかぎる」と明記してほしいところである。

⁴¹⁷ 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋, 岩村秀, 佐藤文隆, 久保亮五編「岩波 理化学辞典 第5版」岩波書店(1998) p. 1442.

とあって、はっきりと「逐次反応⁴¹⁸ (sequential reaction)」とは書いていないので、すこし歯がゆい感じであるが、併発反応⁴¹⁹ (parallel reaction) では、遅い段階が全体の反応速度をきめるはずがないので、ここでは律速段階という適用範囲を逐次反応にかぎることにする。「この光触媒反応では、正孔による酸化が律速段階なので、反応速度は酸化される反応基質の表面吸着量に比例する」という表現によく出くわす。律速段階は、上記のように逐次的に反応が進行する場合の話なので、はたして光触媒反応が逐次反応なのかを考える必要がある。たとえば、式 1.55~1.57 の反応を考えると、逐次反応のように思えるが、式 1.58 の失活過程が、この逐次反応のなかに入らない。つまり、PC*を起点とする併発反応になっている。したがって、励起状態の失活を考えるかぎり、光触媒反応に律速段階は存在しない。

光触媒反応における吸着の役割

光触媒は固体なので、化学反応の基質がふくまれている液相あるいは気相との接点としての表面がかならず存在する。金属への水素の吸蔵現象などをのぞくと、固体内に化学物質が入り込むことはないので、光触媒反応が起こるためには、(1) 光触媒から何らかの活性種が飛びだして、液相あるいは気相中の化学物質と反応するか、(2) 化学物質が光触媒の表面に吸着され⁴²⁰、固体中の励起電子や正孔、あるいは、それらが表面に吸着された化学物質と反応して生じた活性種と反応することが考えられる。前者については、励起電子あるいは正孔⁴²¹そのものが飛びだすことはないが、酸素の存在下で生じる過酸化水素が気

⁴¹⁸ 出発物からえられた中間体1がつぎの反応の原料、そこでえられた中間体2が、つぎの反応の原料、というように、出発物から生成物までが連続して進行する反応。

⁴¹⁹ 枝分かれ反応 (branched reaction) ということもある。反応のとちゅうで、複数の経路がある反応。

⁴²⁰ 「吸着」もまた自動詞としても他動詞としてもつかわれることばである。本書では、英語の「adsorb」に対応して、他動詞としてつかうことに統一した (はずである)。

⁴²¹ 正孔は固体中でのみ想定されるものなので、実体のない正孔そのものが飛びだすことはありえない。

相に遊離するのではないか，という提案⁴²²もある．しかし，この場合の過酸化水素も，おそらく表面に吸着された酸素などから生じたものであり，基本的には後者の吸着種経由の反応にふくまれる．

固体表面への化学物質の吸着

液体や気体中にいるよりも，固体表面上にいるほうが安定である場合，吸着が起こる．吸着する固体化学物質，すなわち吸着媒 (adsorbent) と吸着される化学物質，すなわち吸着質 (adsorbate) の両者の物質量が変化しないかぎり，表面における吸着質の量，すなわち吸着量は一定となる．この量を平衡吸着量とよぶ．吸着されていない吸着質の平衡時の濃度⁴²³ (気体では圧力) と，吸着された吸着質の関係を，一定温度でもとめてプロットしたものを吸着等温線⁴²⁴ (adsorption isotherm) とよぶ．これを再現する数式が，吸着等温式 (adsorption isotherm⁴²⁵) である．さまざまな，吸着等温式が提案されているが，光触媒の研究につかわれているのは，つぎの4つだけにかぎられている⁴²⁶．実際に，その意味と考え方をおぼえておく必要があるのは，(1) のラングミュア式だけである．

(1) ラングミュア⁴²⁷ (Langmuir) 式： 吸着といえば，これが基本．実際の多

⁴²² たとえば，T. Tatsuma, W. Kubo, A. Fujishima, *Langmuir*, **18**, 9632 (2002)．

⁴²³ 吸着実験をするときには，当然ながら仕込み濃度を調整する．このため，ほんらいは平衡濃度をつかうべきところを，この仕込み濃度をつかってしまうミスが多い．論文でもよくしらべてみると平衡濃度ではなく，仕込み濃度ではないかと思われるプロットに出くわすことがある (各点の濃度がすべて整数値になっているなど)．「吸着式は平衡濃度」と呪文のようにとなえたほうがよい．

⁴²⁴ 「これに対して，圧力 (濃度) を一定にして，温度を変化させた場合のプロットを吸着等圧式 (adsorption isobar) とよぶ」というような話をどこかで読んだことがある (IUPAC の用語の定義にも入っている) が，実際に，その isobar なるものを見たことはない．

⁴²⁵ 英語にすれば「吸着等温線」とおなじである．

⁴²⁶ 結果的にそうなっている，ということで，もっと有用な吸着式があるかもしれない．

⁴²⁷ 講義のときに，「科学の4冠とは何か，4冠王は誰か」というクイズを出すことにしている．著者が考える4冠は，(1) ノーベル賞受賞，(2) 式や反応に名前，(3) 単位に名前，(4) 学術雑誌のタイトルに名前，である．Irwing Langmuir (1881-1957) は，著者の知るかぎり，ただ1人の4冠王である (3冠王は何人かいる)．ファラデー (Michael

くの吸着等温線を再現できるとともに、物理的な裏づけがあるため、速度式にも組み込みやすい。固体表面の化学反応にかかわる人にとっては、この式の導出くらいは必須条件であるが、一般的な化学の考え方をまなぶという意味でも重要。誘導の前提条件⁴²⁸は、吸着が「吸着サイト」とよばれる場所で起こることを想定し、その吸着サイトの条件として、(a) 吸着能力がすべておなじ⁴²⁹、(b) 1つの吸着サイトは、1つの吸着質のみを吸着する、(c) 吸着サイトどうしの相互作用はない（ある吸着サイトがうまっているか、空であるかによって、ほかの吸着サイトが影響を受けない）を考える。さいしょに x_0 個の吸着サイトがあり、このうち x 個が吸着しているとし、吸着反応、脱着⁴³⁰反応の反応速度定数をそれぞれ、 k_a 、 k_d 、平衡濃度を c とすると、吸着速度 r_a と脱着速度 r_d はひとしいので、

$$r_a = k_a c (x_0 - x) = k_d x = r_d \quad (1.72)$$

$$x = \frac{k_a c x_0}{k_d + k_a c} \quad \text{より} \quad \frac{x}{x_0} = \frac{\frac{k_a}{k_d} c}{1 + \frac{k_a}{k_d} c} \quad (1.73/1.74)$$

すべての吸着サイト数 (x_0) に対する吸着したサイト数 (x) の比を被覆率⁴³¹ (θ)、 k_a / k_d を吸着平衡定数 K とすると、式 1.74 から、

Faraday, 1791-1867) あたりは時代が早すぎてノーベル賞はとっていないので、4冠王をのがしている。ちなみに、Langmuir は 1944 年に Faraday Medal を授与されている。

⁴²⁸ 本や解説によつては、この前提条件の書き方がことなる。さいしょにラングミュアが報告したときの記述はしらべていないので不明だが、要するに、吸着サイトが一種の分子としてふるまい、吸着サイトと吸着質の結合の平衡をもとめるということであり、結果的にそうなれば、前提の書き方は少々ちがっていてもかまわない。

⁴²⁹ 実際的には、「吸着可能なサイトの吸着能力がおなじ」であり、たとえ、表面が不均一でも、まったく（あるいはほとんど）吸着しない部分は無視して考えればよい。

⁴³⁰ 吸着されていた吸着質が脱離すること。「脱」と「着」は反対の意味なので、違和感をおぼえるのは著者だけか。英語は「desorption」。

⁴³¹ 表面すべてを覆うことを考えているわけではない。吸着サイトが表面にまばらに存在することもありうるし、実際にはそうであるケースがほとんどである。

$$\theta = \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (1.75)$$

がえられる。分母の2つの項を比べたときに、1のほうが大きければ、吸着量（被覆率）は、平衡濃度にほぼ比例することになる⁴³²。cが大きくなって、1よりずっと大きくなると、被覆率はつねに100%ちかくなり、すべての吸着サイトが全部うまってしまう、すなわち、吸着量が一定となる。この状態を飽和吸着とよぶ。なお、吸着量の絶対値は、 $x_0 \times \theta$ であらわされる。

(2) ヘンリー (Henry) 式： 吸着量が平衡濃度に比例するという式⁴³³。非常に大きな表面積をもつ固体に対して、少量の吸着質しかない、あるいは濃度が低いという状況を想定する。反応速度式に適用する場合には、拡散律速の場合と区別がなくなる。

(3) フロインドリッヒ (Freundlich) 式： 経験式⁴³⁴である。

$$x = Kc^{\frac{1}{n}} \quad (1.76)$$

ここで、 x は吸着量、 K と n は（吸着）定数、 c は平衡濃度である。両辺の対数をとると次式のようになり、吸着量と平衡濃度の両対数プロットをとることによって、定数をきめることができる。

$$\log x = \log K + \frac{1}{n} \log c \quad (1.77)$$

⁴³² つぎのヘンリー式は、ラングミュア式の低濃度の部分と見ることができる。

⁴³³ 気体の溶解度に関するヘンリーの法則というのがあるが、これも溶解量が圧力に比例するという単純なもの。溶解度と吸着のヘンリー氏が同一人物であるとする、吸着が表面への溶解の一種であると考えて、おなじように式を適用したのではないかという想像が成り立つ（詳細は不明。単純すぎておもしろくないのか、ヘンリー式に関する解説はほとんどない。溶解度のほうはWilliam Henry (1774-1836)で「舎密開宗」の原本の著者である）。

⁴³⁴ 学生実験などで、活性炭に対する有機酸の吸着をしらべると、フロインドリッヒ式ともラングミュア式とも言える結果が出ることが多い。

物理的な裏づけはないが、吸着サイトの吸着能（平衡定数 K ）とその量（ x_0 ）に分布があると考え、複数の種類のラングミュア式を組みあわせることによって、フロインドリッヒ式を導出できるともいわれている。基本的には経験式なので、反応速度式に組み込まれることはほとんどない。

- (4) BET (Brunauer-Emmett-Teller) 式： 固体表面への多層吸着に関する吸着等温式で、固体材料の比表面積を測定するのに利用されている。一種の気体の凝集現象であり、化学反応のモデルとしてつかわれることは、まずない。詳細は、「第2章 Section 2 BET 式による解析」参照。

ラングミュア式による反応速度の解析——表面反応律速

触媒反応において、触媒表面に吸着された化学物質が反応する場合、反応の過程を、(1) 原料の表面への吸着、(2) 表面での触媒反応、(3) 生成物の脱離⁴³⁵に大別できる。これらを逐次反応と考えると、もっとも遅い過程（律速段階）の速度が全体の反応速度とひとしくなる。(1)(2)(3)の3つの過程のそれぞれが律速段階である場合、吸着律速、表面反応律速、および、脱離律速とよぶ。表面反応律速の場合、反応原料の吸着速度（脱着速度）は大きく、つねに吸着平衡が成り立っている⁴³⁶。表面における触媒反応速度 r は、（反応速度定数 k ） \times （吸着量）となり、極限吸着量、吸着平衡定数、原料の濃度（反応時）を、 x_0 、 K 、 c とすると、

$$r = k \frac{x_0 K c}{1 + K c} \quad (1.78)$$

がえられる⁴³⁷。この式をつかって解析するために線型化⁴³⁸したものとして、つ

⁴³⁵ 吸着平衡を考えるとときには「脱着」をつかうことが多いが、速度の話では、なぜか「脱離」と言うことが多い。

⁴³⁶ 生成物の脱離もやはり平衡であるが、通常は「生成物はかっけてに脱離する」という仮定で、生成物の吸着状態は考慮しない。

⁴³⁷ この式を「Langmuir-Hinshelwood rate expression」であるとする光触媒関連の論文が頻出しているが、誤用であると思われる（後述）。

ぎの3種類が知られている⁴³⁹.

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{kKx_0} \cdot \frac{1}{c} + \frac{1}{kx_0} \quad (1.79)$$

$$\frac{c}{r} = \frac{1}{kx_0} \cdot c + \frac{1}{kKx_0} \quad (1.80)$$

$$\frac{r}{c} = -rK + kx_0K \quad (1.81)$$

それぞれ、濃度の逆数に対して速度の逆数、濃度に対して濃度を速度でわったもの、および、速度に対して速度を濃度でわったものをプロットする。数学的にはどの式の意味もおなじだが、実際のプロットでは、データの誤差のためにことなる結果をあたえる可能性がある。式 1.79 では、濃度の逆数を独立変数 (x 軸) にとるので、より濃度が低い領域のデータ⁴⁴⁰がプロットの形 (おもに傾き) をきめるのに対し、式 1.80 では、より濃度が高い領域でのデータの重みが大きい。低濃度での実験誤差が大きい場合には、注意が必要である⁴⁴¹。

いずれのプロットでも、傾きと切片から、 K と $x_0 \times k$ の値をもとめることができる。直線プロットがえられても、速度式の妥当性が確認⁴⁴²されたわけでは

⁴³⁸ プロットしたときに直線関係がえられるように1次方程式の形に変形すること。ここでは、速度式の線型化を考えているが、吸着等温式の解析の場合も同様。

⁴³⁹ 3つの線型化式のつかわれ方の頻度は、この順である。さいごのものは、化学の分野ではほとんどつかわれない (著者もつかったことがない) が、Scatchard プロットとして、生物分野ではつかわれるらしい [近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫「吸着の科学 第2版」丸善 (2001) p. 101]。

⁴⁴⁰ 濃度の設定を等間隔にすると、その逆数をとったときに、低濃度側の間隔が大きくなるので、もっとも低濃度のデータが全体のプロットをきめることになる。高濃度側が直線にのっていても、いちばん低濃度の点がはずれていると、相関係数 (「第4章 Section 2 最小2乗近似と相関係数」参照) の値は小さくなる。

⁴⁴¹ 解説 [近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫「吸着の科学 第2版」丸善 (2001) p. 100] では、式 1.81 について、 c より測定誤差が大きい r (原文では吸着等温線を議論しているので吸着量) が両辺に入っているので、直線性がわるいとしているが、3つのプロットのうちで、これだけが切片をつかわずに傾きから K を算出できるので、結局のところ大きなちがいはないと思われる。

⁴⁴² 前述のベンソンの法則によれば、どれだけ実験事実をそろえても反応機構を証明することはできないので、たしからしさの度合いが少しかわるというだけであるが……

ない。最低限確認すべきことは、吸着平衡定数⁴⁴³ K が、べつにおこなった吸着実験における値と一致することである。きわめて多数の光触媒の論文で、このラングミュア型⁴⁴⁴吸着モデルでの解析をおこなっているが、ほとんどは吸着平衡定数を議論していない⁴⁴⁵。また、最近の論文では、吸着実験での値と一致しないことを報告している例もある。いっぽう、反応速度定数 k についても、吸着実験をおこなって極限吸着量をもとめれば、値を算出することは可能である。しかし、実際にはこのなかみは複雑で、値がえられただけではほとんど意味はない。

ラングミュア-ヒンシェルウッド機構

上記のラングミュア型吸着モデルの式を「Langmuir-Hinshelwood rate expression」とし、これの線型化プロットが直線になったことをもとにして、光触媒反応が「Langmuir-Hinshelwood mechanism (ラングミュア-ヒンシェルウッド機構)」である⁴⁴⁶と記述した論文が数多く報告されている⁴⁴⁷が、これは、用語の誤用であると著書は考えている。

ラングミュア-ヒンシェルウッド機構は、理化学辞典⁴⁴⁸では、

ラングミュア-ヒンシェルウッド反応機構

⁴⁴³ 吸着平衡定数は、吸着媒と吸着質の相互作用の強さを反映する。たとえば、酸化チタンではその表面構造はそれほどかわらないと考えられるので、1つの吸着質に対しては、酸化チタンがかわっても、吸着平衡定数はあまり変化しないと思われる。

⁴⁴⁴ 英語ではちゃんと「ラングミュア型の」という意味の形容詞「Langmuirian」がある。

⁴⁴⁵ 吸着量の測定がむずかしい、ということも理由の1つである。第2章 Section 2 参照。

⁴⁴⁶ たいがい、「L-H mechanism」と略称する。

⁴⁴⁷ とくに、水中の有機化合物を分解することを目的とする研究で多く見られる。おそらく、さいしょにこの表現をつかったのは D.F. Ollis ではないかとにらんでいる。いちど国際会議で「おかしいのではないか」と質問したが、「基質と酸素の両方を考えるときはいいんだ」と言って逃げられたことがある。

⁴⁴⁸ 長倉三郎、井口洋夫、江沢洋、岩村秀、佐藤文隆、久保亮五編「岩波 理化学辞典 第5版」岩波書店(1998) p.1430。理化学辞典は、用語をはっきりと「定義する」ことがすくないように感じられる。

表面反応の代表的反応機構で、ラングミュアが彼の導いた吸着等温式を表面反応に適用し、ヒンシェルウッドがこれを一般化した。この機構によると、反応分子はいずれもまず表面に単分子層として吸着し、吸着状態での分子間反応により生成した分子が表面から脱離して反応が進行する。固体触媒反応はこの機構にしたがうものが多い。分子 A, B がこの機構にしたがって反応するとき、表面上の吸着部位に両分子が競合して単分子層吸着するとする。そのとき吸着、脱離が吸着分子間の反応にくらべて十分速く起こるとすると両分子の吸着は平衡にちかく、単位表面積あたりの反応速度 r は、

$$r = \frac{kns \cdot [A] K_A [B] K_B}{(1 + [A] K_A [B] K_B)^2} \quad (1.82)$$

k は吸着分子間の表面反応の速度定数、 n は吸着部位の表面密度、 s は1つの吸着部位のまわりの最近接吸着部位数……（後略）

となっていて、解釈が非常に微妙だが、2分子反応を想定しているようにもとれる。「分子 A, B がこの……」のところは単なる例であるとし、「吸着状態での分子間反応により生成した……」が単分子反応でもあてはまるとすると、Bがない状態での式（式 1.78）もラングミュア-ヒンシェルウッド機構と言えることになる。触媒の事典⁴⁹⁾では、

固体表面上の化学反応機構の1つ。気相や液相の分子が表面に吸着してから吸着分子どうしで反応が進行する場合をいう。反応種の表面濃度（吸着量）をラングミュアの吸着等温式で表現し、反応速度の圧力・温度依存をHinshelwoodが検討したことに始まる。現在では分子が生成される素反応に参加する化学種がいずれも化学吸着している場合にはその化学種の吸着等温式の型に無関係にこの機構で総称される。

その速度式は単分子反応ではその吸着量に、2分子反応では両吸着種の吸

⁴⁹⁾ 小野嘉夫, 御園生誠, 諸岡良彦編「触媒の事典」朝倉書店(2000) p. 573.

着量の積に比例することを基本とする。速度式の取扱いは律速段階に依存するので、表面反応の律速、吸着段階の律速、生成物の脱離段階の律速に分けて論じられる。2分子間の反応では、反応速度が一つの反応物の分圧に対して、極大値をもつことが特徴である。(後略)

こちらでは、はっきりと「単分子反応でも可」としているのが、式 1.78 もラングミュア-ヒンシェルウッド機構とよんでよいことになる。さらに言えば、素反応の構成要素がすべて吸着種であれば、どんな反応でもこの機構となるが、実際には、吸着種以外が関与する固体触媒反応はほとんど見つかっていないので、固体触媒反応は全部、ラングミュア-ヒンシェルウッド機構ということになってしまう。

ラングミュア-ヒンシェルウッド機構にならんで有名なのが、リディール(Rideal)機構⁴⁵⁰で、これは2分子反応(あるいは多分子)に限定されている。この機構では、反応に参加する化学種のすくなくとも一方が化学吸着状態、それと相互作用する他方の化学種が、気相からの衝突あるいは物理吸着状態にあり、これらが反応するものである。一般的には、熱運動のエネルギーだけで反応を起こすことはむずかしいので、ほとんど起こらないが、水素原子のように原子状態の化学種では起こりえると考えられている。ただ、前出の「触媒の事典」では、「熱運動程度のエネルギーの反応種ではこの機構の直接的証拠はまだない」であり、この機構の対比として、2種類の活性種がともに吸着状態から反応するラングミュア-ヒンシェルウッド機構があると考えられる。松島のすぐれた解説⁴⁵¹にあるように、ただ単に吸着状態から進行する反応をラングミュア-ヒンシェルウッド機構とよんでも、あまり意味はない。

光触媒反応速度式の再考

前述の定常状態近似の例としてしめした反応速度式(式 1.63)の濃度を吸着濃度におきかえ、それにラングミュア型の吸着式を代入すれば、分数式が入れ

⁴⁵⁰ リディール-イーレー (イレイ) (Rideal-Eley) 機構ともよばれる。

⁴⁵¹ 松島龍夫「Langmuir-Hinshelwood 機構と Rideal-Eley 機構」触媒, 46, 31 (2004)

子になった速度式がえられる.

$$r = -\frac{d}{dt} [A] = \frac{I \cdot k_{\text{red}} [A]_{\text{ad}}}{k_{\text{red}} [A]_{\text{ad}} + k_{\text{d}}} = \frac{I \cdot k_{\text{red}} \frac{x_0 K [A]}{1 + K [A]}}{k_{\text{red}} \frac{x_0 K [A]}{1 + K [A]} + k_{\text{d}}} \quad (1.83)$$

(1) 反応速度の原料濃度依存性が飽和傾向をしめす, (2) 固体上 (とくに液相から) の吸着現象はラングミュア式で近似できることが多い, (3) 吸着だけを考慮した速度式 (式 1.78) をつかって解析すると吸着平衡定数が実測値と一致しない, などをもとに考えると, 実際の光触媒反応では, 上記のような複雑な式を反映しているものと考えられる. きちんと解析するには, 反応に関与する化学種の吸着量の絶対値を測定するのがもっとも近道である.

4-4 反応機構と中間体

中間体 (原料) の特定と追跡

反応機構の解析のなかで, 速度論的な解析とならんで重要なのが, 中間体あるいは反応基質の特定⁴⁵²である. 中間体は, 不安定で寿命が短いために中間体なのであって, そのために同定と定量は容易ではない. 中間体の検出と定量についてももっとも理想的な方法は, (1) 実際の光触媒反応系において, あるいは, それとほぼおなじ実験条件下で, (2) あらたにべつの化学物質をくわえないうで検出・定量することである. これを「その場 (in situ) 分析⁴⁵³」とよぶ. このためには, 分光学的な手法が有効であるが, 手法によって, えられる情報の種類, 分解能や感度などが大きくことなる. 残念ながら, 著者は分光学的な

⁴⁵² たとえば, 光触媒反応によって酸素 (O_2) が発生したときに, 水分子中の酸素原子が原料になっていることを確認する必要がある.

⁴⁵³ 「第1章 Section 3 その場 (in situ) 分析」参照.

検討としては、超高速レーザをもちいる励起電子（トラップ電子）の追跡と、赤外分光法による反応中間体の検出の経験しかない⁴⁵⁴。ここでは、この2つについて、まず簡単に紹介する。

超高速レーザによる光触媒の励起初期過程の解析⁴⁵⁵

パルス幅が約 100 fs（フェムト秒）程度の超高速レーザとしてチタンサファイア⁴⁵⁶レーザが開発され⁴⁵⁷、さまざまな実験につかわれている。発振波長はおよそ 800 nm である。レーザのような高密度の光源では、波長が半分の2倍波をつくるのは比較的容易なので、波長 400 nm のフェムト秒パルス⁴⁵⁸をつかって実験することが多いが、ちょうど酸化チタンのバンドギャップぎりぎりのエネルギーに相当する波長となり、光触媒の実験には不向き⁴⁵⁹である。光パラメトリック発振（OPO）/光パラメトリック増幅（OPA）をつかうと、600 nm 付近の波長に変換することができ、たとえば、620 nm のパルス光をプローブ（検出）光、これの2倍波である 310 nm をポンプ（励起）光とするポンプ-プローブ測定⁴⁶⁰が可能になる。100 fs 程度の励起光で、その後の数百ピコ秒領域の挙動を

⁴⁵⁴ これら以外で研究例が多いのは電子スピン共鳴（ESR=Electron Spin Resonance）法であり、ラジカル中間体などの検出がおこなわれている。たとえば、1) M. Kaise, H. Nagai, K. Tokuhashi, S. Kondo, *Langmuir*, **10**, 1345-1347 (1994). 2) Y. Nosaka, M. Kishimoto, J. Nishino, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10279-10283 (1998).

⁴⁵⁵ B. Ohtani, H. Kominami, R. M. Bowman, P. Colombo Jr., H. Noguchi, K. Uosaki, *Chem. Lett.*, 579-580 (1998)

⁴⁵⁶ 欧米人の発音は「タイサファイア」にちかい。「タイ」は「Ti」のこと。

⁴⁵⁷ チタンサファイアのような固体レーザが出現する前は、アルゴンイオンレーザなどをつかう衝突モード同期（CPM=Colliding Pulse Mode-locked）色素レーザがつかわれていた。これは、調整がむずかしく、素人にはつかえない。製品を納入しても調整できる技術者がいないため、市販されていない。

⁴⁵⁸ 100 fs は 0.1 ps なので、これを「フェムト秒パルス」とよぶのは気がひける、という人は「サブピコ秒パルス」とよぶ。

⁴⁵⁹ アナタースはほとんど吸収せず、ルチルはかなり吸収する、というのも両者を比較するときの問題になる。実際に、400 nm のパルスで実験すると、両者の挙動はまったくことなることがわかっている。

⁴⁶⁰ ポンプ（pump）とプローブ（probe [prove ではない]）の2つのパルスを、両者が試料に到達する時間差をかえながら（通過する光路の長さをかえる。30 cm で 1 ns かえられる）測定すると、光路長変化の設定精度だけできまる高い時間分解能で、時間変化を追跡する

追跡する場合、その時間領域で起こっていることは、固体内での電子や正孔の移動、欠陥準位などへのトラップ、あるいは再結合という物理過程であり、化学物質の酸化還元などの化学過程はほとんど起こらない。このため、測定の雰囲気は制御してもあまり意味がない。酸化チタンの場合には、むしろ酸素存在下のほうが、還元種が蓄積しないのでつごうがよい。620 nm のプローブ光では、表面にトラップされた電子を観測することになるが、白色光パルスを探プローブ光として反射（吸収）スペクトルをとることも可能である。通常の測定では、ポンプ光入射直後に立ち上がった励起電子による吸収が、前述「第 1 章 Section 4 光触媒反応における 2 次反応」のように 2 次速度式にしたがって減衰する。S/N 比を上げるために積算したデータを解析して、再結合の 2 次反応速度定数をもとめることができる。実際には、ポンプ光がないときの拡散反射⁴⁶¹強度 R_0 とポンプ光入射後 Δt 後の反射率 R から吸収 (absorption) $\cdot (R_0 - R)/R_0$ をもとめ、 Δt に対してプロットし、つぎの 2 次反応速度式をつかって、再結合反応の反応速度定数 k_r をもとめた。

$$(\text{absorption}) = \alpha \left\{ \frac{[e]_0}{1 + k_r [e]_0 t} + BL \right\} z \quad (1.84)$$

ここで、 BL は測定時間内に減衰しないベースライン成分、 $[e]_0$ は電子の初期濃度、 t は時間である。 α は酸化チタンのポンプ光吸収断面積や侵入深さに関する定数であるが、もとめることができないので、これを 1 であると仮定して、 k_r の相対値を算出する。

ことができる。この測定の準備の大部分は光軸調整で、ポンプ光とプローブ光の (1 mm 以下の) スポットが重なるようにミラーを調整する。ポンプが紫外光だったり、プローブ光が赤外だったりすると、光が見えないので苦勞する。

⁴⁶¹ 通常の反射測定では参照データがない (透過スペクトルなら、対象物質がない溶媒だけのデータを参照データとできる) が、ポンプ-プローブ法ではこのように反射の参照データをとることが可能。

反射赤外分光法による光触媒反応の解析

光触媒反応や触媒反応のような固体上での反応を赤外分光法で追跡するには、反射法をつかう必要がある。気相反応の場合には、拡散反射測定のための市販付属装置などをつかって、粉末のままでも測定できる。液相反応では、何らかの方法で光触媒を薄膜化する必要がある。薄膜側から赤外光を入射し、反射光を観測する外部反射と、プリズムの背面から入射し、薄膜面にしみだしたエバネセント波を利用する内部反射の2種類がある。前者は、ステンレスなどのブロックなどを利用できるが、赤外光が溶液を通過するので、溶液中の化学種の影響を除外するために、溶液をうすい液膜にする必要がある。後者では比較的高価なプリズムを用意する必要があるものの、溶液は通常とおなじようにつかうことが可能である。著者らは、ステンレス電極上にスピコート法などによって、酸化チタンあるいは硫化カドミウム薄膜を固定し、これを、L-リシンをふくむ水溶液層

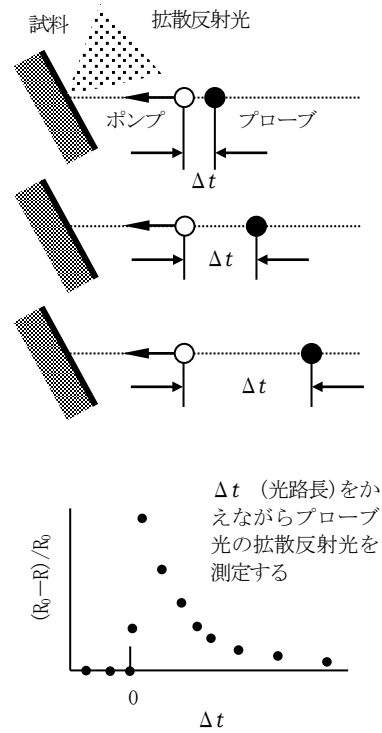


図 1-40 ポンプ-プローブ測定
の原理

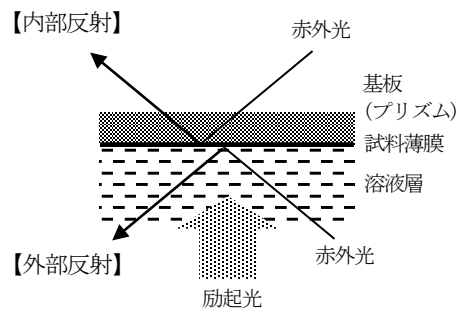


図 1-41 内部反射 / 外部反射型赤外分光測定
の原理

を介してフッ化カルシウムの窓材に押しつけて、窓材をとおして光を照射しながら、外部反射型の測定をおこなった⁴⁶²。その結果、光照射下でのアミノ基由来のピークの減少挙動が、光触媒の種類によってことなることがわかった。

最近、酸化チタン光触媒の薄膜上に白金などの微粒子を析出させることによって、表面の吸着化学種を高感度に検出できる表面増強赤外分光法 (SEIRAS = Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy) を利用して、さまざまな光触媒反応について、通常の実験とほぼおなじ条件下での測定がおこなわれている⁴⁶³。

同位体をもちいる反応機構の解析

同位体を用いた化学物質を利用する方法は、さまざまな分野で機構解析に利用されている。試薬は高価だが、放射性同位元素でなければ、とりあつかいはまったくおなじでよい。以下にいくつかの例をあげる。

- (1) 重酸素水 (H_2^{18}O) からの酸素発生反応⁴⁶⁴： 銀塩水溶液の光触媒反応によって酸素が生成する。この酸素の起源が水であることを明らかにするために、通常の水に重酸素水をくわえて⁴⁶⁵実験をおこない、生じる酸素をマスキングフィルター⁴⁶⁶で分析した。生じる酸素は、 $^{16}\text{O}_2$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}_2$ の3種類で、水中の酸素の同位体比から期待される組成と一致したことから、酸素の起源が水であることを確認した。ただし、この手の実験は、疑いさえいなくても疑うことができる。たとえば、金属酸化物の表面水酸基の酸素や表面近くの格子酸素は、水の酸素と交換する可能性がある。したがって、酸素

⁴⁶² B. Ohtani, T. Yako, Y. Samukawa, S.-i. Nishimoto, K. Kanamura, *Chem. Lett.*, 91-92 (1997)

⁴⁶³ R. Nakamura, Y. Nakato, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1290-1298 (2004) およびその引用文献

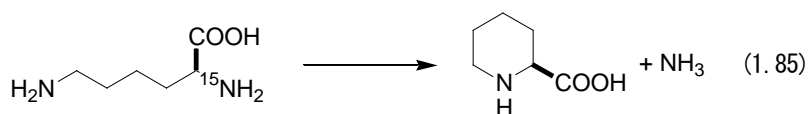
⁴⁶⁴ S.-i. Nishimoto, B. Ohtani, H. Kajiwar, T. Kagiya, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **79**, 2685-2694 (1983)

⁴⁶⁵ もちろん 100% の重酸素水をつかえば話は簡単だが、当時 (80 年代) で 1 cm^3 が 18 万円したので、これだけ買う (買ってもらう) ので精一杯だった (今でも状況はおなじようなものだが)。

⁴⁶⁶ 四重極型質量分析装置。4本の電極のなかを、特定の m/z のイオンだけが通過するので、「filter」という名称になっている。

分子の生成は、じつはこれらを酸素源としていて、水は酸素が抜けたところにあらたに酸素を補給しているだけではないか、というクレームもつけられる。酸素の交換反応が速ければ⁴⁶⁷、水から直接酸素分子が生じているのか、あるいはこれらを経由しているのかを分別する手段はない。

- (2) 重窒素置換 L-リシン (ホモシトルリン) の光触媒反応⁴⁶⁸： これらのアミノ酸では、無酸素下の光触媒反応によって、2つあるうちの1つのアミノ基が分解してアンモニアとして脱離し、もう1つのアミノ基が生成物であるピペコリン酸にのこる。したがって、1つのアミノ基を重窒素化したものを原料としてつかうと、ピペコリン酸あるいはアンモニアを質量分析することによって、どちらのアミノ基が脱離したのかを明らかにすることができる。



- (3) L-アミノ酸の重水中でのラセミ化反応⁴⁶⁹： 硫化カドミウムを L-アミノ酸水溶液に懸濁させて、無酸素下で光を照射すると、アミノ酸の一部がラセミ化して D-アミノ酸が生じる。反応機構は完全には解明されていないが、アミノ基が正孔によっていったん酸化されたのち、ふたたび励起電子による還元を受けるものと考えられる。酸化された段階で不斉炭素のキラリティが失われるので、再還元の過程では、等量の D 体と L 体が生じる。酸化段階で、すくなくとも炭素上の1つのプロトンが脱離し、再還元されると

⁴⁶⁷ もし遅ければ、酸素中の同位体組成の時間変化を見ることで、ある程度の推測は可能。

⁴⁶⁸ 「第4章 Section 1 L-リシンを原料とする L-ピペコリン酸の合成」参照。

1) B. Ohtani, E. Aoki, K. Iwai, S.-i. Nishimoto, *J. Photosci.*, **1**, 31-37 (1994)

2) B. Pal, S. Ikeda, H. Kominami, Y. Kera, B. Ohtani, *J. Catal.*, **217**, 152-159 (2003)

⁴⁶⁹ B. Ohtani, J.-i. Kawaguchi, M. Kozawa, S.-i. Nishimoto, T. Inui, K. Izawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 1103-1109 (1995)

きに、水分子のプロトンが結合すると考えられるので、重水 (D₂O) 中で反応させると、ラセミ化したアミノ酸分子には、重水素原子が入る。実験では、光触媒反応後に回収、精製したアミノ酸の NMR 測定をおこない、重水素の分布を測定し、ラセミ化反応量と重水素化物量が一致することを確認した。したがって、想定した酸化-再還元機構であると考えられる。

プローブ分子 (トラップ剤) あるいはスカベンジャーなどによる機構の解析

光触媒反応系内に添加した化学物質の反応を利用して、中間体の検出などをおこなうものである。とくに、反応性の中間体と選択的に反応するトラップ剤をつかって高感度に検出、定量したり、特定の化学種と選択的に反応して不活性化するスカベンジャーをつかい、反応生成物の分布の変化を見ることが多い。前者の場合、高感度の分析が可能になることが多いが、「中間体をつかまえてしまえば、中間体ではなくなる」⁴⁷⁰というジレンマはこのころ。添加量をすくなく抑えて、反応に大きな影響をあたえないようなくふうが必要であるとともに、実際に、どの程度変化させたかという見積もりが欠かせない。

もう1つの問題は、反応の選択性である。多くのプローブ分子やスカベンジャーは、放射線化学や光化学系などの均一系での反応をもとにして、活性化学種の反応選択性をきめている。光触媒反応で生じる活性種は、ほとんどの場合に、その表面に吸着した状態で存在すると考えられ、おなじ活性種が溶液中にある場合と比べて、反応性が変化しないという保証はない。この意味で、反応 (検出) 選択性に関しても慎重な議論が必要である。

⁴⁷⁰ 中間体のジレンマを考えるとときにいつも思いだすのは「池田の猪買い (いけだのししかい)」。上方落語の重鎮の桂米朝 (重要無形文化財保持者 [通称「人間国宝」]) が、復活させたはなし。米朝の弟子で、亡くなった桂枝雀が演じたのを生で聴いたことがある。猪の肉を買いに大阪から池田へ買いに行く。しとめたての新しい肉がほしいと、猟師をおだてて山に入り、出てきた猪をバーンと一発、しとめるはずが、猟師のめもとが狂って、猪は気絶しただけ。山をおりて、猪を前にして猟師にたずねる。「……これ新しいか」「ええかげんにせえよ。新しいも何も今眼の前でしとめたやないかい」。なおも食い下がるのに猟師は「猪が新しいかどうか、こうしたらわかる」といって、鉄砲の尻で猪を打ちすえた。正気にもどった猪は立ち上がって、山へトコトコともどっていく。「客人、あのとおり新しいがな」(桂米朝「上方落語 桂米朝コレクション I 四季折々」ちくま文庫 (2002))。

光触媒の活性種に関しては，最近出版された「入門 光触媒」⁴⁷¹にくわしいので，参考にされたい．

⁴⁷¹ 野坂芳雄，野坂篤子「入門 光触媒」東京図書（2004）

Section 5

量子収率の測定と解析

5-1 光化学の立場から見た光触媒反応

光化学の第1法則と第2法則

光反応は、化学物質が光のエネルギーを吸収して励起状態になることによって起こる⁴⁷²ことが原理である。したがって、反応系内に入射した光のうち、化学物質に吸収された光だけが光化学反応を起こしうる⁴⁷³。これが「光化学の第

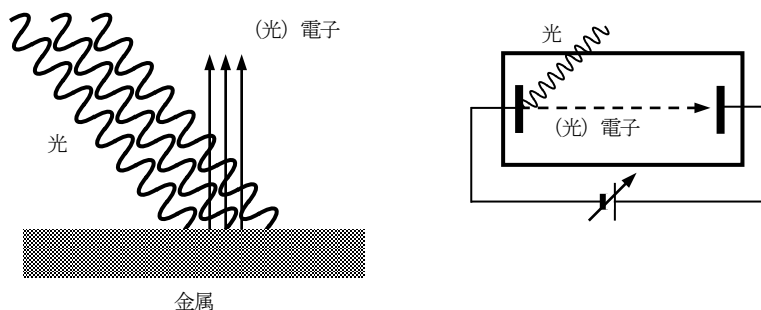


図 1-42 光電効果 (光電子放出)

(左) 金属では仕事関数以上のエネルギーをもつ光が当たると (光) 電子が放出される。
(右) 実験装置の模式図。放出された電子に電場をかけて引きだし、電流として検出するが、逆電圧をかければ、光電子の運動エネルギーを知ることができる。

⁴⁷² 「光エネルギーを吸収すること」と「励起状態になること」は表裏一体の関係であり、本質的に同一の現象をしめしている。光エネルギーを吸収してから時間をおいて励起状態になるわけではない。

⁴⁷³ ただし、吸収されてもかならず反応するわけではない。

1 法則」あるいは「Grotthus⁴⁷⁴-Draper の法則」とよばれるものである。法則というよりは、むしろ「光化学反応」の定義と考えることもできる。第2法則は「光等量則」あるいは「Stark-Einstein 則」とよばれる。光のエネルギーの吸収は、波長によってきまる光量子を単位とし、1個の分子（イオン）が1個の光量子を吸収する結果、1個の分子が反応する、という光と分子の等量関係があることをしめしている。Einstein の光電効果の実験は、金属に光を入射したときの光電子を対象にしていたので、光を吸収する化学物質が固体（結晶）の場合には「1個の分子（イオン）」という概念はなく、「1個の光量子を吸収する結果、1個の分子が反応する」と言いかえることになる。このなかで反応する分子には、励起電子や正孔をふくめることもできる。実際には、吸収しても反応しない場合があるので、この第2法則にもとづいて量子収率、すなわち、吸収された光子のうちで化学反応に利用されたものの割合、という概念が出てくる。

電磁波と光

狭義の光は、人間の目に見える光、すなわち可視光であるが、広義の光は、電磁波のうちで波長が1 nm から1 mm の範囲のものをさし、紫外線、可視線、および、赤外線をふくむとされている。電磁波とは、直交する電場・磁場の振動が伝播する現象であり、波長の短いガンマ線（ γ 線）⁴⁷⁵から長波とよばれる電波にいたるまで、基本的にはまったくおなじ現象である。電磁波の伝播の速度が、真空中では波長がことなってもその速度は一定（ $3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ＝毎秒

⁴⁷⁴ 執筆段階では「Grotthus」とつづっていたが、校正中にこの化学者（Theodor Christian Johann Dietrich von Grotthuss 1785-1822）による電気化学理論の最初の論文の出版 200 年を記念した国際会議の案内が来て、そのつづりが「Grotthuss」であることがわかった。ただ「Grotthus」とする場合も多いようである。

⁴⁷⁵ ガンマ線とおなじ放射線であるアルファ線（ α 線・ヘリウムの原子核）やベータ線（ β 線・電子あるいは陽電子）は質量をもつ粒子なので電磁波（光）ではない。なお、ガンマ線の波長はX線の波長より短い領域とされることが多いが、波長の境界があるわけではない。これは、両者の名称が、波長ではなくその起源によってきまるためである。ガンマ線は原子核の反応によって、X線は電子の遷移などにもとづいて発せられる電磁波である。そのため、厳密に言うと、発生源がわからないと波長だけではどちらか区別できないことになる。

30 万キロメートル)であることを考えれば、広義の光は電磁波と考えるもおかしくない⁴⁷⁶。光は振動(波動)であり、実存する粒子ではないが、1個、2個

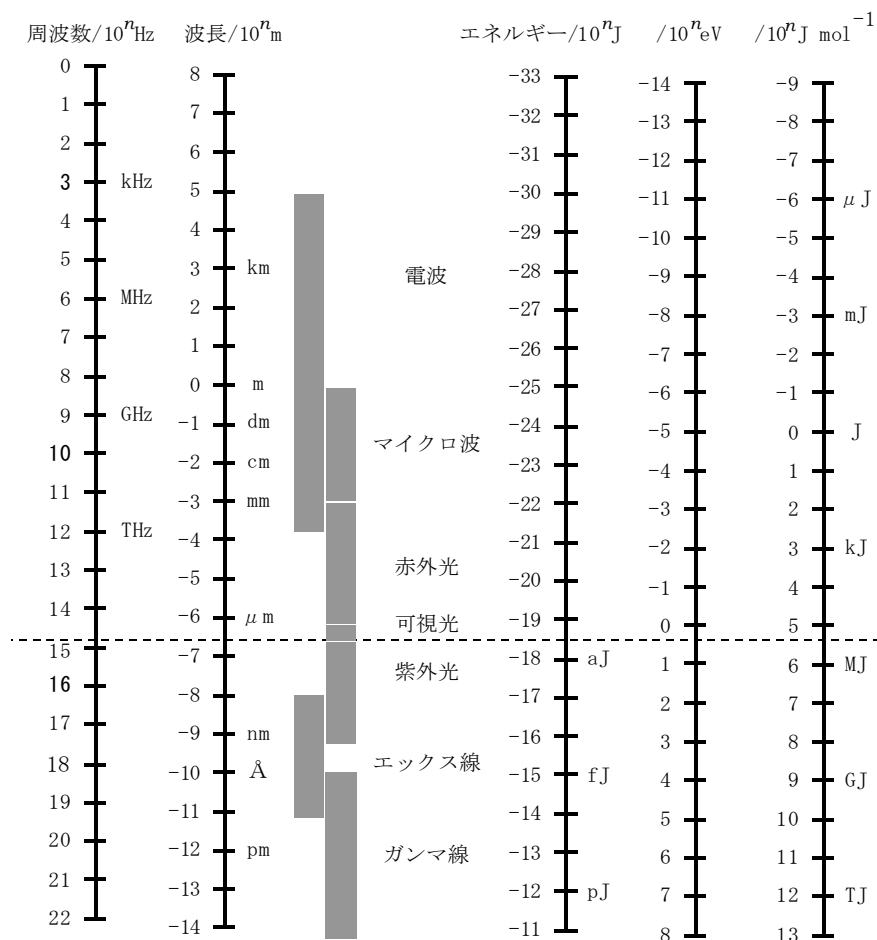


図 1-43 電磁波の振動数、波長、名称、およびエネルギーの対応

各名称の波長範囲は理化学辞典による。点線は波長 400 nm の光に相当する (本文参照)

⁴⁷⁶ これは、著者の私見ではあるが……

と数えることができるような性質をしめす。この場合には、光を質量のない粒子と考えて「光子（または光量子・photon）」とよぶ。このように電磁波は、波としての性質と粒子としての性質をあわせもつ。これは、たとえば回折や干渉現象⁴⁷⁷のように波として観測する手法をつかえば、波としてとらえられ、光電現象⁴⁷⁸や単光子計測（single photon counting）のように粒子として観測する手法をつかえば、粒子としてとらえられるという2面性と言える。同様の2面性は電子にもあてはまる。電子は質量をもたれつきとした粒子であるが、回折現象も起こす⁴⁷⁹ので、波としての性質ももっている⁴⁸⁰。

光量子（光子）

電磁波を粒子としてとらえる場合、それ以上に分割できない1つの粒子を光子、あるいは光量子とよぶ。光子のもつエネルギーは、波動としてとらえたときの波長あるいは周波数（振動数）によって一義的にきまる。図1-44にあるように1回の振動ですすむ距離が波長である。前述のように電磁波（光）のすすむ速度⁴⁸¹は真空中では波長にかかわらず一定であるので、波長、振動数、および速度の関係もつねに以下の式が成り立つ。

$$(\text{光の速度 } c) = (\text{波長 } \lambda) \times (\text{振動数 } \nu) \quad (1.86)$$

光のエネルギーは振動数に比例し、波長に反比例する。1つの光子のエネルギー E は、プランク⁴⁸²定数 h (6.63×10^{-34} J s) をつかって、つぎの式⁴⁸³のよう

⁴⁷⁷ X線の結晶での回折（第2章 Section 1）や干渉による薄膜の着色（第1章 Section 2）などについては本書でも解説。

⁴⁷⁸ X線による電子の叩きだしはX線光電子分光法でつかわれている（第2章 Section 1 参照）。

⁴⁷⁹ 透過型電子顕微鏡による電子回折については、「第2章 Section 2 電子回折による結晶構造の解析」参照。

⁴⁸⁰ ただし、電子は質量があるので電磁波ではない。化学物質のなかの電子の挙動をあつかう量子化学では、電子の2面性を量子力学をつかって説明する。

⁴⁸¹ 2.99792458×10^8 m s⁻¹ = 毎秒約30万キロメートルで、1秒で地球を7回半回る（光は直進するので、地球のまわりは回れないが……），とおぼえておくとよい。

⁴⁸² Planck：「Planc」でも「Plank」でもない。

に書ける.

$$E = h\nu \quad (1.87)$$

光化学反応の式で、この $h\nu$ をつかって、「 $A + h\nu \rightarrow B$ 」のように表現することがあるのは、このためである。これは1分子のAが1つの光子を吸収して1分子のBに変換されることをあらわす⁴⁸⁴。

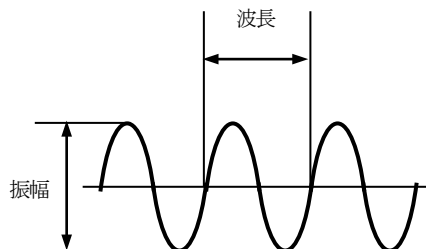


図 1-44 電磁波の波長と振幅

光強度と光子数

振動数 ν の単位は「 $s^{-1} = \text{Hz}$ (ヘルツ)」である。たとえば、紫外光と可視光の境界⁴⁸⁵である波長 400 nm の光を考えると、1つの光子のエネルギーは以下のようにもとめられる。

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s} \times \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{400 \times 10^{-9} \text{ m}} = 4.97 \times 10^{-19} \text{ J} \quad (1.88)$$

この光子がアボガドロ数個 ($N_A = 6.02 \times 10^{23}$) ある場合、1 einstein (アインシュタイン) と称する⁴⁸⁶。波長 400 nm の光子 1 einstein のエネルギーは、約

⁴⁸³ 通常右辺は「エイチニュー」と読むが、ドイツ語読みで「ハーニュー」と言う人もいる。

⁴⁸⁴ これは「光化学の第2法則=光当量則」をあらわしている。これに対して、「 $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2^*$ (*は励起状態をあらわす)」では、当量関係がわからない。きちんとした当量関係をしめすには、「 $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2(e^- - h^+)$ (e^- と h^+ はそれぞれ励起電子と正孔をあらわす)」のような書き方がある。

⁴⁸⁵ 可視光の定義は人間の目に見える光であり、人によって見える光の波長範囲は少しずつこととなっているため、境界の波長がきちんときまっているわけではない。

⁴⁸⁶ 著者は「物質量である mole (読み方は「モル」、通常は略号である「mol (モル)」をつかう) は質量のない光子にはつかえない」と信じていたのだが、IUPAC (国際純正応用化学連合 <http://www.iupac.org/reports/1996/6812verhoeven/E.htm#efficiency>) では、「EINSTEIN: One mole of photons. Although widely used, it is not an IUPAC sanctioned unit. It is sometimes defined as the energy of one mole of photons. This use is discouraged.」としており、「光子 1 mol」という表現のほうがいいらしい。

300 kJ である。化学結合を切断するのに要するエネルギーは、たとえば炭素-炭素の単結合だと約 400 kJ mol^{-1} である⁴⁸⁷ことを考えると、この波長 400 nm の光のエネルギーは同程度であることが理解できる⁴⁸⁸。300 kJ の光のエネルギーとは、1 秒にこれだけの光子を発する光源を運転するには、最低 300 kW のエネルギー⁴⁸⁹が必要ということである⁴⁹⁰。

上での波長 400 nm の光子のエネルギーをつかって、光強度と光子数の関係をもとめると、たとえば 1 W cm^{-2} の強度は、約 $3.3 \mu \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ に相当する。400 W の高圧水銀灯の中心から約 10 cm の距離では、波長 300~400 nm の紫外光の強度は約 100 mW cm^{-2} 程度であるから、単位照射面積あたりの光束⁴⁹¹は $0.3 \mu \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 程度⁴⁹²となる。波長がちがうと光子 1 個あたりのエネルギーが変化するので、全エネルギーと光子数の関係は一定ではない。このため、測定する光の波長の分布が一様でない場合には、光子数への換算には注意を要する。

光励起に必要なエネルギー

光子 1 つのエネルギーをジュール単位で表現しても、それがどんな化学反応を誘起するのかを想像することはむずかしい。また、実際には光エネルギーが直接的に化学反応を起こすわけではなく、化学物質が光を吸収することによって励起状態が生じ、ここから化学反応が始まるので、その励起状態を考えることが重要である。

⁴⁸⁷ カロリー (cal) 単位であらわすとおよそ $100 \text{ kcal mol}^{-1}$ 程度である。著者の学生時代は、カロリーからジュールへの移行期であったため、カロリー単位での表示のほうが直感的にわかりやすいが、カロリーは SI 単位でないので、教科書や論文中ではつかわれなくなった。

⁴⁸⁸ 光エネルギーが吸収されなければ反応は起こらないから、紫外光を照射すれば結合が切れるという意味ではないことに注意。

⁴⁸⁹ 通常は電気エネルギー。

⁴⁹⁰ $1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$ 。

⁴⁹¹ 「こうそく」。英語では photon flux. 時間あたりの光子数。光速と読みがおなじなので口頭で説明するときにはつかいにくい単語。

⁴⁹² なお、当然ではあるが、この値はおよその値であり、これを根拠に計算しないこと。

どのくらいのエネルギーの光によって化学物質の励起が起こるのかをしめすときには、単位として、おもに電子ボルト（エレクトロンボルト・単位記号は eV）をもちいる⁴⁹³。「ボルト」ということばは入っているが、これは電圧や電位差ではなく、ジュールとおなじくエネルギーの単位で、1 V の電位差のなかで 1 個の電子がもつエネルギー（1 V で加速された電子のエネルギー）の意味をもつ⁴⁹⁴。式 1.88 の光子 1 個のエネルギーは約 3.1 eV（換算は 1.602×10^{-19} J = 0.1602 aJ = 1 eV）に相当する。電子ボルト単位での表示が便利なのは、標準電極電位による化学エネルギーと比較が容易になるからである。

化学エネルギーと電位差の関係式の基本となるのは、

$$\Delta G = nFE \quad \text{より} \quad E = \frac{\Delta G}{nF} \quad (1.89/1.90)$$

である。ここで、 ΔG (J mol⁻¹) は反応のギブス自由エネルギー変化、 n は酸化還元反応の移動電子数（無名数=単位なし）、 E (V) は電位差、 F はファラデー定数 (96485 C mol⁻¹) である⁴⁹⁵。 n が 1 であるとし、分子（電子）1 個あたりのエネルギーを考えると、ファラデー定数をアボガドロ数 (6.022×10^{23}) でわった値⁴⁹⁶ (1.602×10^{-19}) がジュールと電位差 (V) の換算係数になる。つまり、電子 1 個分の化学エネルギーを電位差 (V) であらわすことになる。この換算係数は、上記の電子ボルトとジュールの換算係数とおなじであり⁴⁹⁷、電子ボルトであらわしたエネルギーを、標準電極電位とおなじ土俵で考えることがで

⁴⁹³ 式 1.88 にしめすように、ジュール単位では小さすぎる、というのも 1 つの理由。eV は SI 単位系では、「特殊な分野にかぎり併用してよい単位」となっている。正式名称は「電子ボルト」のようだ (<http://www.nmij.jp/index.html>) が、著者は「エレクトロンボルト」しか聞いたことがない。

⁴⁹⁴ こう書くと、電子の運動エネルギーということになるので、静止している電子はどうなるんだ、となってしまうが、たとえば言えば、古典力学での重力場での位置エネルギー (mgh) を運動エネルギーに換算 ($mv^2/2$) して表示したようなものである。

⁴⁹⁵ 両辺の単位があわないように思われるが、単位のクーロン (C) は [J V⁻¹ mol⁻¹] なので、式 1.89 と式 1.90 の両辺はそれぞれ J mol⁻¹、V になっている。

⁴⁹⁶ 電気素量（電子 1 個がもつ電荷量・単位はクーロン）である。

⁴⁹⁷ こんなにくどくどと説明しなくても、いいようにも思えるが……

きる.

さらに, 光の波長とエネルギーの関係式は,

$$(\text{波長}/\text{nm}) \times (\text{エネルギー}/\text{eV}) = 1240 \quad (1.91)$$

である⁴⁹⁸. 光触媒の場合には, 励起に必要なエネルギーは価電子帯の上端と伝導帯の下端の間のエネルギー差であり, これを電子ボルト単位であらわすと, 式 1.91 から励起に必要なエネルギーをもつ光の波長をもとめることができる.

5-2 光化学反応の効率

量子収量・量子収率・量子効率

化学の世界では, この3つのことばがごっちゃになってつかわれている⁴⁹⁹ようである. 理化学辞典⁵⁰⁰には, 「量子収量 (quantum yield/quantum efficiency)」だけ項目があり, 定義として, 発光や光電子放出などの物理過程と, 化学反応をきちんと分けているが, どちらについても『量子収率ともいう』ということになっていて, 両者の区別はしていない. 「量子効率」ということばは現れないが, 「量子比ともいう」⁵⁰¹と書いてある. 標準化学用語辞典⁵⁰²では, 「量子効率 (quantum efficiency)」と「量子収量 (quantum yield)」は, 『「量子収率」を見よ』になっていて, 「量子収率 (quantum yield)」の説明内容は理化学辞典と基本的におなじで, つぎの IUPAC の定義にそっている. ただし, 理化学辞典と標準化学用語辞典では英語と日本語の対応関係がすこしちが

⁴⁹⁸ 正確には, $1239.02577 (=10^9 \times 6.62176 \times 10^{-34} \times 2.99792458 \times 10^8 / 1.6021892 \times 10^{-19})$.

⁴⁹⁹ 「ごっちゃだからいけない」というわけではない.

⁵⁰⁰ 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋, 岩村秀, 佐藤文隆, 久保亮五編「岩波 理化学辞典 第5版」岩波書店 (1998) p. 252.

⁵⁰¹ この用語については, 著者は聞いたことも見たこともない.

⁵⁰² 日本化学会編「標準化学用語辞典」丸善 (1993) p. 664.

う. 両方を折衷すると, 結局,

(量子収量) = (量子収率) = (量子効率) = (quantum yield) = (quantum efficiency)

ということである.

「quantum yield」の IUPAC による定義⁵⁰³はつぎのようになっている⁵⁰⁴.

QUANTUM YIELD (ϕ)

The number of defined events which occur per photon absorbed by the system. The integral quantum yield is

$$\Phi = \frac{\text{(number of events)}}{\text{(number of photons absorbed)}} \quad (1.92)$$

For a photochemical reaction,

$$\Phi = \frac{\text{(amount of reactant consumed or product formed)}}{\text{(amount of photons absorbed)}} \quad (1.93)$$

The differential quantum yield is

$$\Phi_{\square} = \frac{d[x]/dt}{n} \quad (1.94)$$

where $d[x]/dt$ is the rate of change of a measurable quantity, and n the amount of photons (mol or its equivalent einstein) absorbed per unit time. ϕ can be used for photophysical processes or photochemical reactions.

式 1.92 では数 (number) だった定義が, 式 1.93 で量 (amount) になっているのは, 化学物質を定量するのは, 物質量をつかう, という前提によるのかも

⁵⁰³ <http://www.iupac.org/reports/1996/6812verhoeven/Q.htm#quantumyield>・定義と言えるほど厳密ではないが……

⁵⁰⁴ なぜか, 記号が本文中では大文字, 式のなかでは小文字をつかっている. おなじであると解釈するしかない (ブラウザの問題かもしれないが……).

しれない。さいごの式⁵⁰⁵ (式 1.94) は、式 1.93 の分母・分子を速度であらわしたものである。ここまでの説明は、「第1章 Section 1 量子収率」で説明したものとほぼおなじと考えてよい。だいじなことは、基本になるのが「吸収された光」を基準にしていることである。

「quantum efficiency」については、

QUANTUM EFFICIENCY

See efficiency.

For a primary photochemical process, quantum efficiency is identical to quantum yield.

となっているので、量子収率と量子収量はおなじ⁵⁰⁶と考えてよさそうだが、「See」と書かれた「efficiency」の項を見ると、基本的には、エネルギー効率、すなわち、入力されたエネルギーと利用されたエネルギーの比を考えるとされている。これは、日本語で言えば、エネルギー変換効率である。もし量子収率がこの意味で定義されるとすると、式の分母分子は「数」や「物質量」ではなく「エネルギー」であらわされることになり、結果として量子収量との差異が生じることになる。現実的には、とくに光触媒反応の場合には、このようなエネルギー変換率はもとめられないし、もとめることができたとしてもあまり意味がない。光触媒反応ではエネルギーが蓄積される（反応のギブス自由エネルギー変化 ΔG が正）ことはまれで、ほとんどの反応の ΔG が負なので、エネルギー変換率はゼロとなる。吸収されたエネルギーは、回収できない活性化エネルギーとして利用されているとも言えるが、それはカウントされない。

結局、化学の分野では、光子に関しては、吸収されたものについて、その数

⁵⁰⁵ 直訳すれば、「微量量子収量」だが、すくなくとも日本ではこの用語はつかわれていない。むしろ、反応と光吸収の速度比を量子収量であると定義する場合も多い。

⁵⁰⁶ この「primary photochemical process」は、おなじく IUPAC の定義では、「Any elementary chemical process undergone by an electronically excited molecular entity and yielding a primary photoproduct.」である。

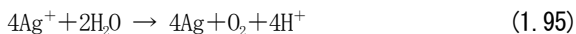
(あるいは物質質量)で考えるという共通認識があるとみてよい。ところが、おなじ日本でも、物理の世界では、「量子収率(quantum yeild)」と「量子効率(quantum efficeincy)」を区別する場合があります、前者は化学の分野の考え方と同様に光子数/電子数をもとにするが、後者はエネルギー変換効率をさすことがあるようである。べつの分野でのディスカッションには注意が必要である。

以降では、「量子収率」という用語をほかとおなじ意味でつかうことにする。

光触媒反応の量子収率

式 1.93 にもとづいて⁵⁰⁷考えると、吸収された光子量 (mol) と反応した分子の量 (mol) を知れば、量子収率をもとめることができる。おそらく、量子収率についての検討がおこなわれたとき⁵⁰⁸には、光触媒反応で起こるような多電子のプロセスはほとんどなく、想定した光化学反応は、有機分子からの1電子移動が主体であったと思われる。多電子のプロセスをあつかう場合には、この定義だけからでは、反応した分子の量をどうきめるのかがはっきりしない。

たとえば、銀塩水溶液の光触媒反応による銀の析出と酸素発生反応を例にして考えてみる⁵⁰⁹。この反応の量論式は、



であるが、励起電子 (e^-) と正孔 (h^+) の反応をあらわにして書く⁵¹⁰と、



⁵⁰⁷ 理化学辞典も標準化学用語辞典も基本的にはこの式とおなじ説明をしている。

⁵⁰⁸ おなじように、光化学の第1法則や第2法則が考えられたときにも。

⁵⁰⁹ 「第1章 Section 2 ■実例：銀鉛水溶液からの酸素発生・銀析出反応」参照。

⁵¹⁰ ここでは、これを「形式的な電子・正孔の反応の量論式」とよぶ。形式的としたのは、後でのべるように、実際の反応とはちがうかもしれないからである。「半電池式」というよび方もある。



となる。1個の光子の吸収によって、励起電子と正孔が1個ずつ生じるので、この反応において反応した分子の量を析出した銀からもとめると、酸素発生量からもとめる場合の4倍となり、結果として量子収率の値が2種類出てくる。それを回避するには、「光触媒反応では、『反応した分子』を『生成した励起電子のうちで還元生成物をあたえたもの、あるいは正孔のうちで酸化生成物をあたえたもの』に読みかえる」ことにすればよい⁵¹¹。酸素生成量からもとめる場合には、えられた物質量を4倍する。

ところで、そもそも量子収率をもとめることは、その光反応がどれだけの効率で進行したかを見積もるためである。上記のやり方でえられた量子収率は、はたしてその役割をはたしているだろうか。これまでのいろいろな実験事実から考えて、反応によっては、励起電子と正孔の利用効率をあらわしていないということもある。

電流2倍効果

酸化チタンや酸化亜鉛電極/電解質溶液系において、十分なアノードックバイアスをかけた⁵¹²状態で光照射すると、半導体電極上で水から酸素が発生し、光アノードック電流⁵¹³が流れる。この状態で、アルコールやアミンなどの有機化合物（電流2倍剤）をくわえると、光電流が最大2倍に増大する。これを電流2倍効果（current doubling effect）とよぶ。これは、電流2倍剤が正孔によって酸化されて生じた中間体（ラジカル）が、伝導帯に電子を注入して2電子酸化生成物をあたえるため、1光子の励起で2個の電子が流れるという機構によるとされている。この現象が光触媒粉末上で起こっているかどうかについては、確認する有効な方法がないので、はっきりとはわかっていない。もし

⁵¹¹ 日本では、だいたいみんながこのやり方で量子収率をもとめているようである。

⁵¹² 電極電位をプラス側にするように、対極との間に電圧をかけること。十分にアノードック側にすれば、電極反応は拡散律速となり、光電流値は一定となる。

⁵¹³ 電解質溶液から電極に電子が流れ込む方向の電流。電流は逆方向に流れる。

光触媒系でも起こっているとすると、励起電子と正孔の利用効率は、上記のもともめ方では過大に見積もることになる。逆に言えば、光触媒反応系でこの電流2倍効果が関与しているのかどうかをしらべることが、1つの研究対象とも言える。現状では、上記のような「形式的な電子・正孔の反応の量論式」をもとにして量子収率を決定する以外に方法はない。

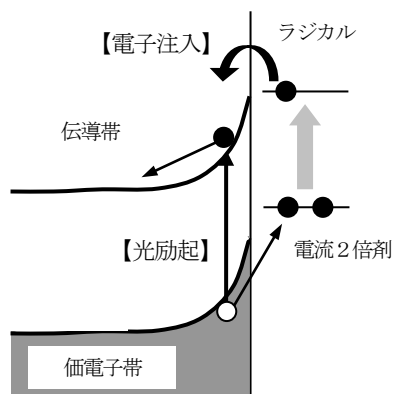


図 1-45 電流 2 倍効果の機構

自動酸化型ラジカル連鎖反応

酸素存在下の光触媒反応では、分子状酸素 (O_2) が関与するラジカル連鎖反応が起こると考えられている⁵¹⁴。この場合、1つのラジカル種が発生すると、連鎖反応によって生成物が生じるため、生成物量を測定しても、電子あるいは正孔によって生じた第1段階のラジカル種の量を知ることは不可能である。上述の電流2倍剤の反応では、励起電子（正孔）の利用効率の見積もりの誤差は最大2倍（100%）であったが、ラジカル連鎖反応の場合には、どんなに大きくなってもおかしくない。また、化学物質によっては、「形式的な電子・正孔の反応の量論式」についても、容易に決定できないこともあり、量子収率の比較という点では問題がのこっている。

有機化合物をもちいるエレクトロルミネッセンス（有機 EL）素子の研究分野では、内部量子効率（internal quantum efficiency）と外部量子効率（external quantum efficiency）があり、前者は、発光に関与する電子と正孔のうち、再結合によって発光する割合、後者は、前者に、発光が外部に出射される効率をかけたものと定義されている。光触媒反応の量子収率についても、何ら

⁵¹⁴ 詳細は「第4章 Section 1 自動酸化反応 (autooxidation)」参照。

かの方法で、励起電子-正孔の再結合の割合を決定することができれば、これをつかって、励起電子-正孔の真の利用効率である内部量子収率あるいは「固有量子収率 (intrinsic quantum efficiency)」を決定することができる。光触媒反応の本質を理解するためには、このような基本的な測定がだいじである。

光子利用率 (みかけの量子収率)

量子収率の決定には、(1) 反応した分子の量、および、(2) 吸収された光子の量をもとめる必要がある。(1) についての問題点については、上でのべた。(2) についても、実験上の問題点がある。

光子数の測定には、光量計をもちいるが、基本的には、これは「系内に入射する光を測定する」ものである。したがって、量子収率を決定するためには、入射した光のうちで、吸収された量が必要となる。均一系の光反応や、透明で散乱のない固体表面の光触媒反応系では、反応系の透過スペクトルを測定し、窓材などによる後方散乱 (反射) を見積もれば、吸収光量がえられる。しかし、光触媒の懸濁液や散乱の多い固定膜などでは、透過スペクトルをとることができない上に、光触媒上 (中) での光散乱の寄与を見積もることがむずかしい。このため、吸収光量を測定することをあきらめ、測定が比較的簡単な入射光量をつかうことが多い⁵¹⁵。このようにしてもとめたものを「みかけの量子収率 (apparent quantum efficiency)」あるいは「光子利用率 (photon utilization efficiency)」とよぶ⁵¹⁶。これは、

$$(\text{みかけの量子収率}) = (\text{光吸収効率}) \times (\text{量子収率}) \quad (1.98)$$

を意味している。光触媒の能力を考えると、真の (吸収光量で測定した) 量子収率が高くても、光吸収効率が低ければあまり意味はない。内容は単純な励起電子-正孔の利用効率だけではなく、評価法としては十分である。な

⁵¹⁵ 光触媒の吸光係数が大きい波長領域では、入射した光はほぼすべて吸収されると考えてよく、その場合には、真の量子収率とのちがいは小さいものと期待できる。

⁵¹⁶ どれほど定着していることばなのかがよくわからないので、論文や発表では、かならず算出法を説明することになっている。

お、後述する作用スペクトル測定では、真の量子収率ではなく、みかけの量子収率をもちいる。こうしないと、光触媒の吸収（拡散反射）スペクトルと比較できないからである。

量子収率は標準データか

これまで見てきたような状況を考えると、(真の)量子収率には理論上および実験上のさまざまな問題点があることがわかる。光触媒の活性評価法として量子収率をもとめることが多い⁵¹⁷が、測定方法などの情報がはっきりしないかぎり他者のデータと比較することは困難であると言わざるをえない。活性評価の詳細については第3章でのべる。

なお、これまでの報告では、ここで説明した「みかけの量子収率」を測定した結果を「量子収率」としている場合⁵¹⁸もあり、実験方法を確認する必要があるケースが多い。

5-3 量子収率・光子利用率の測定

光源のスペクトルと光量の測定

レーザをのぞくと、一般の光源（連続光源）からの光はさまざまな波長の光をふくんでいる。これを光源のスペクトルとよぶ。量子収率あるいは光子利用率をもとめるためには、光子数あるいは光束（光子の入射あるいは吸収などの速度）を測定する必要がある。このため、光照射はある程度の波長範囲に限定しなければならない。その理由は、光量測定の原理にもとづくものである。光量を測定するときに、エネルギー（実際にはパワー（後述））を測定する方式（物理的測定）では、えられたパワーを光子数に換算するときに波長を特定する

⁵¹⁷ 光触媒関連の投稿論文の審査員のコメントにも「量子収率を測定せよ」が多い。

⁵¹⁸ 正直に告白すると、著者の論文でも同種のまちがいをおかしている [S.-i. Nishimoto, B. Ohtani, T. Kagiya, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **81**, 2467-2474 (1985)].

必要があり、いっぽう、光子数を測定する方式（化学的測定）では、その感度が波長に依存するため、波長をもとめないかぎり結果がえられないからである（波長範囲を限定する、すなわち分光する方法については、「第1章 Section2-3 反応系の設計と準備」を参照）。吸収光量にせよ、入射光量にせよ、光量を知るためには、まず光源のスペクトルを知る必要がある。

光源のスペクトル測定

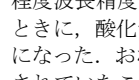
かつては⁵¹⁹、光源のスペクトルを測定するには、分光器によって分光した光源からの光を、波長設定をかえながらサーモパイル⁵²⁰で測定することが多かった。えられる結果は、横軸が波長、縦軸がパワー⁵²¹である。したがって、これはこれでりっぱなスペクトル⁵²²なのだが、じつは、スペクトルとしてはほとんど利用価値がない。絶対値がわからないからである。たしかに縦軸は絶対値で表示されているものの、それは、中心波長をある値に設定して光源からの光を分光したときに、分光器から出射される光のパワーがどれだけか、ということをしめしているだけであり、たとえば、測定していないべつの波長設定ならどんなパワーなのか、あるいは、ある波長範囲でのパワーがどれだけか、ということとはもとめられない⁵²³。理由は簡単である。分光するときには、有限の波長

⁵¹⁹ 著者の知るかぎり、という意味である。

⁵²⁰ 「thermopile」。熱電対（thermocouple）を直列に接続して、高温部を中央部にあつめて配置したもの。温度上昇を熱起電力に変換して、放射エネルギーを測定する。

⁵²¹ 単位時間あたりのエネルギー。著者の学生時代には「仕事率」とよばれていたが、いつの間にか「パワー」におきかわっていた。「仕事率」のほうは、今はつかわれても「パワー（仕事率）」程度のあつかいであり、掃除機の性能表示以外にはほとんど見かけない。レーザー光の強度測定では、1つ1つのパルスのエネルギー（J）を測定するエネルギーメータと、平均値としてのパワー（W）を測定するパワーメータがある。

⁵²² 独立変数（横軸）がエネルギー（波長はエネルギーではないが、エネルギーに反比例するので、一種のエネルギー表示）のものをスペクトルとよぶ。

⁵²³ おなじ装置をつかっても、光吸収スペクトルの測定なら問題がなく、発光スペクトルの測定ならうまくいかないのは、前者は絶対値ではなく、相対値を測定するからである。ある程度波長精度を上げれば、信頼性のある吸収スペクトルがえられる。じつは、大学院生のときに、酸化チタンの300~400 nmの波長範囲での（平均の）光子利用率をもとめることになった。おなじ光源について、のような光源のパワーのスペクトルがすでに測定されていたことを発見し、それをつかって計算できるとよろこんだが、ここにしめすよう

範囲でしか測定できないからである。たとえば、図 1-46 のように、1~7 の各波長においてパワーを測定してえられたデータをプロットし (図中「●」), それをなめらかに結んだ曲線は, スペクトルのように見える。しかし, ほんとうは単なる棒グラフであり, 各波長における棒どうしがはなれているのか, 重なっているのかわからなければ, このスペクトルを積分しても意味がないことは

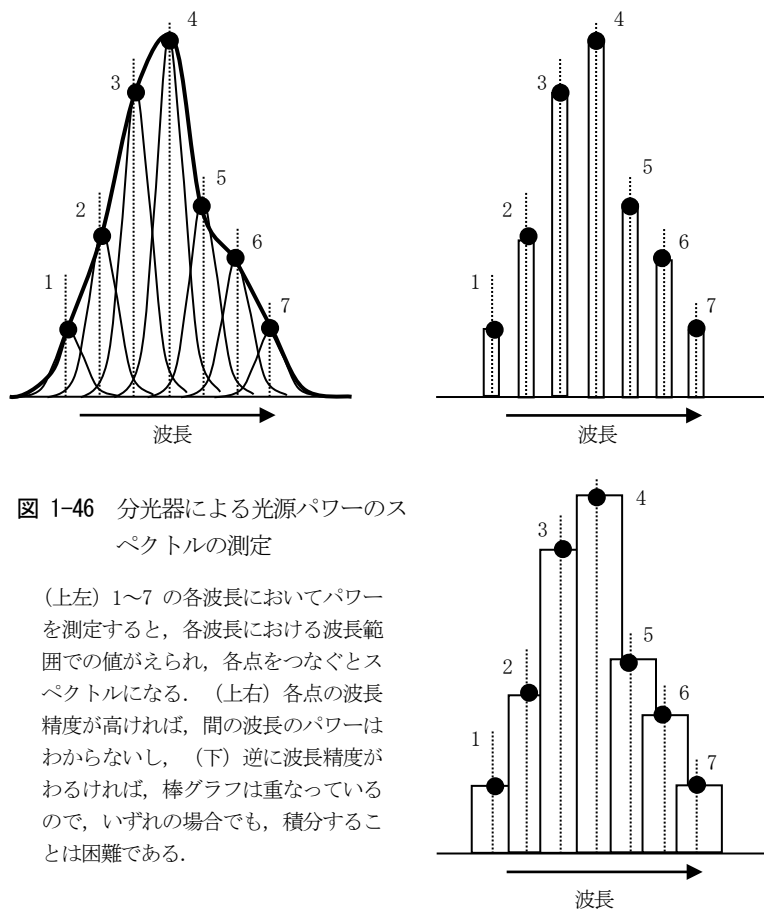


図 1-46 分光器による光源パワーのスペクトルの測定

(上左) 1~7 の各波長においてパワーを測定すると, 各波長における波長範囲での値がえられ, 各点をつなぐとスペクトルになる。(上右) 各点の波長精度が高ければ, 間の波長のパワーはわからないし, (下) 逆に波長精度がわるければ, 棒グラフは重なっているので, いずれの場合でも, 積分することは困難である。

な問題が出てきて, 結局その実験は見送らざるをえなかった。

容易に理解できる。また、スペクトルの形状についても、輝線の強い光源の場合には、中心波長が最大強度をあたえる波長とずれていることもあるので、データ点をつないでも、やはりスペクトルとしての意味はうすい。つまり、このようなスペクトルを取得しても、たとえば、光触媒が吸収することのできる、ある波長範囲の光の放射量をもとめるのは不可能で、パワー測定をおこなった分光条件の光をそのままつかう場合にのみ、正確な光量を知ることができる。

積分して意味があるのは、スペクトルの縦軸の単位が、「 mW nm^{-1} 」のように [パワー] ÷ [波長] になっている場合である。この単位には物理的な意味はまったくなく、ただ単に、積分するときの微小区間の波長幅をしめすものである。この例の場合には、スペクトルを 1 nm ずつの微小区間にくぎり、各微小区間のパワーを合計すれば、任意の波長範囲の強度がもとめられる。このような（真の意味の）スペクトルを取得できる装置が数社から発売されている。著者の研究室でつかっているのは、浜松フォトニクス製マルチチャンネル検出器 PMA-11⁵²⁴ (C7473-36) で、分光器と電子冷却裏面入射型 CCD⁵²⁵イメージセンサを内蔵している。波長ごとの分光感度は補正済みで、光子数を知りたいときには、各微小区間のパワーの値をそれぞれ光子数に変換すればよい。光ファイバーで光をとり込む方式なので、これをつかえば、たいいていの光照射条件における入射光量をもとめることができる。ただし、光量がすくない場合は問題ないが、大光量の場合には信号が飽和するため、減光する必要がある。ニュートラルデンシティフィルターや金網など⁵²⁶を使用する。

パワー測定

分光器をとおした光や、干渉フィルター透過光⁵²⁷などのパワーを正確にもとめるには、レーザパワーメータがつかいやすい。研究室で使用しているのは、Molelectron PM5200 レーザパワーメータで、センサ部分は、PM3 高感度アンプパ

⁵²⁴ <http://www.hpk.co.jp/Jpn/products/Sys/Pma11J.htm>

⁵²⁵ 「電荷結合素子=Charge Coupled Device」

⁵²⁶ 「第1章 Section2 波長と強度の選択——光学フィルター」参照。

⁵²⁷ このような場合でも、「スペクトル」は測定しておいたほうがよい。

ワーセンサ (最大 2 W・分解能 50 μ W・受光部直径 19 mm・波長範囲 0.19~11 μ m). これをつかって, 多波長分光照射装置の各サンプルの入射光量の決定や, 高圧水銀灯の光強度のチェックをおこなうことができる. 赤外域にも感度をもつため, 測定者 (皮膚からの熱放射) も影響をあたえるので注意が必要である.

パワーを表示するタイプの紫外線強度計と称する製品が多数市販⁵²⁸されている. ふしぎなことに, 可視光領域のものはなく, 可視光域でつかえるものとしては, パワーを測定できない照度計⁵²⁹になってしまう. 紫外線強度計の場合, 測定波長域がしめされているが, 分光感度の補正があるのかどうか不明である. 254 nm あるいは 365 nm 用をもちいて, それぞれ, その波長の輝線を測定する場合にはあまり問題はないと思われるが, 輝線以外の波長での感度は相対的に低い⁵³⁰と考えられるので, ある程度の波長分布をもった光を測定するときには, 過小評価するおそれがある⁵³¹.

化学光量計

均一系 (溶液系) の光化学反応において, 入射光量を測定するために開発された方法. 組成のきまった反応溶液をセル (できれば光化学反応につかうものとおなじセル) に入れ, 光を照射し, 生成物量 (あるいはその速度) を測定する. 反応の量子収率の実測値をつかって吸収光量 (入射光量) を計算するものである. もっともよくつかわれている (つかわれていた) のが, トリオキサラト鉄(III)カリウム化学光量計 (potassium ferrioxalate chemical actinometry) である. この系については, 紫外から可視光領域についての量子収率の

⁵²⁸ 安価なキットもある. たとえば, 秋月電子通商 ICL7136 (液晶表示) 使用 デジタル UV (紫外線量) 計キット (http://akizukidenshi.com/catalog/index_b.html).

⁵²⁹ 詳細は不明だが, 人間の分光感度を考慮して「明るさ」を数値化したもの, らしい.

⁵³⁰ 実際に, これらの紫外線強度計では, 水銀灯の輝線をつかって校正しているようである. 紫外線強度計で分光感度を表示しているものはすくなく, 波長分布のある光源の測定を想定しているようには思えない.

⁵³¹ 光量 (光子数) を過小評価すれば, 量子収率 (光子利用率) は過大評価となる. 論文で, 紫外線強度計をつかって光量測定をしている場合には, この点を考慮したほうがよい. また, これらのことを熟知した上で, たとえば, 光源の強度のモニターにつかうのはさしつかえない.

表があるので、光量測定が可能である。ただし、可視光でも反応するため、照射前の準備を暗所でおこなう必要がある。多くの解説書では、暗所⁵³²でトリオキサト鉄(III)カリウムの結晶を調製し、これをつかって溶液をつくるというような超人的な操作を要する手法が紹介されているが、結晶をつくらないうで、溶液を混合するだけでも十分に高い精度で光量測定ができる。

■実例：トリオキサト鉄(III)カリウム化学光量計

硫酸鉄(III)水和物 ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ：硫酸鉄として約 60%) 13 g，濃硫酸 5.5 cm³ をふくむ水溶液 100 cm³ (溶液A)，およびシュウ酸カリウム ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 18.4 g をふくむ水溶液 100 cm³ (溶液B) を調製する。サンプルビンあるいはふたのできるフラスコなどに水 90 cm³ をとり、これと溶液AおよびB，ピペッタ，および照射用セルとキャップ (セルにはアルミ箔をまいて遮光しておく) を暗室にもち込む，あるいはダークバッグ⁵³³に入れ，全暗黒⁵³⁴の状態 で，水に溶液AおよびBを各 5.00 cm³ ずつくわえる。この操作はピペッタをつかえば「てさぐり」でもおこなうことが可能。照射用セルに入れ，照射装置で所定時間照射する。

0.2%の 1,10-フェナントロリン (phenanthroline) 水溶液と酢酸ナトリウム緩衝液 (酢酸ナトリウム 8.2 g と濃硫酸 1 cm³ に水をくわえて 100 cm³ としたもの)，吸光度測定用石英 (2面) セルとともに，照射したセルを，暗室あるいはダークバッグに入れる。照射した溶液，1,10-フェナントロリン溶液，酢酸ナトリウム緩衝液，および水を，1.00，2.00，1.50，および 5.50 cm³ とって混合し，30 分間放置してから，測定用セルに入れて吸光度を測定する。未照射の溶液も同様の操作をおこないブランクとする。

鉄(II)-1,10-フェナントロリン錯体のピーク波長 (510 nm) における吸光係

⁵³² 暗室用暗赤色電球。

⁵³³ 写真現像用品。両腕を入れることができる遮光バッグ。操作をするには，なかにトレイがあるとビンなどを置いたときに安定するが，くふうをしないと入れられない。

⁵³⁴ 暗室の場合，あかりを消してから5分程度まち，わずかな光の漏れ (ほとんどがドアのすきま) がないことを確認してから作業をはじめる。

数 ε は、べつにさだめるか、文献⁵³⁵値 ($1.11 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) をもちいる。測定によってえられた吸光度 A 、照射時間 t (min)、照射溶液の体積 V (dm^3)⁵³⁶、吸光度測定セルの光路長 d (cm・通常は 1)、および照射波長におけるこの光量計の量子収率 ϕ ⁵³⁷をつかって、光束 I (einstein (=mol) min^{-1}) は次式でもとめられる。

$$I = \frac{10AV}{\varepsilon d \phi t} \quad (1.99)$$

ここで、分子の「10」は測定前の希釈率である。溶液を入れたセルを照射装置に入れたり、照射後に希釈するまでの段階で光が当たらないように注意すれば、ブランク溶液の吸収スペクトルでは、鉄(II)に対応する 510 nm のピークは現れない⁵³⁸。

吸収光量の測定

不均一系の光触媒反応では、吸収端付近ではとくにむずかしい。可能性が高いのは、積分球の利用であるが、粉末状態ならまだしも、攪拌しないと安定な状態をたもてない懸濁液での測定は、市販の装置では正確な測定⁵³⁹はほぼ不可能である。吸収端よりもずっと短波長側の領域では、入射光がほぼすべて吸収されると仮定できるので、量子収率の測定波長を選択する場合には、吸収端より 100 nm 程度以上短波長側とし、入射光量と吸収光量がひとしいとして計算す

⁵³⁵ C. G. Hatchard, C. A. Parker, *Proc. Royal Soc. London*, **A235**, 518 (1956)

⁵³⁶ 吸光係数のなかの体積の単位が「 dm^3 」なので、ここの単位もそれに合わせる。「 cm^3 」ではないので注意。

⁵³⁷ [S. I. Murov, I. Carmichael, G. L. Hug, "Handbook of Photochemistry", Marcel Dekker, New York (1993) p. 301] のうち、「0.006 mol dm^{-3} 」のカラム。

⁵³⁸ 鉄(II)がない場合でも、510 nm における吸光度はゼロではない(短波長側の吸収のテリングがあるため)ので、ブランク溶液の吸光度で補正する必要がある。

⁵³⁹ 反射測定は、原理的に標準試料がないと絶対値をもとめることができない。これが、透過測定との大きなちがいである。積分球では、比較的反射率が大いと考えられる炭酸マグネシウムや硫酸バリウムをつかっているが、100%の反射率ではない。その意味で、粉末試料でも懸濁液でも、吸収光量の正確な測定はかなりむずかしい。

るのが便法である。吸収端付近の挙動を検討する場合には、吸収光量の測定に近似や推測をふくませるよりは、入射光量をもちいる光子利用率を測定し、試料の拡散反射スペクトルと比較するほうが現実的であると考えられる。

作用スペクトル

作用スペクトル (action spectrum) は、照射光波長に対して光子利用率 (あるいはそれに比例する量) をプロットしたものである。従属変数 (縦軸) が量子収率であると誤解することが多いが、量子収率の原理から言うと、光吸収がない波長領域で量子収率をもとめようとすると、ゼロでの除算をすることになる⁵⁴⁰ので、もとめることができない。下記の IUPAC の定義⁵⁴¹でも同様である。

A plot of a relative biological or chemical photoresponse ($=\Delta y$) per number of incident photons, against wavelength or energy of radiation under the same radiant power of light. This form of presentation is frequently used in the studies of biological or solid state systems, where the nature of the absorbing species is unknown. The action spectrum is sometimes called spectral responsivity or sensitivity spectrum. The precise action spectrum is a plot of the spectral (photon or quantum) effectiveness. By contrast, a plot of the biological or chemical change or response per absorbed photon (quantum efficiency) versus wavelength is the efficiency spectrum.

分光器あるいは干渉フィルターなどをつかって、光を照射したときの光子利用率を波長に対してプロットすればよい⁵⁴²が、基本的に1回の実験で1つの波長のデータしかえられない。著者の研究室では、効率化を図るために多波長照

⁵⁴⁰ つまり、量子収率は、その定義から考えて、光吸収がある波長でしかもとめることができない、ということである。

⁵⁴¹ <http://www.iupac.org/reports/1996/6812verhoeven/A.htm#actionspectrum>

⁵⁴² 著者の研究室の例では、**図 1-19** のキセノンランプと分光器で酸化チタン光触媒反応の作用スペクトルを測定した (T. Torimoto, N. Nakamura, S. Ikeda, B. Ohtani, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 5910-5914 (2002)). この装置だと、光量が小さく (波長分布の半値幅が約 20 nm で 0.1 mW cm^{-2}), 1つの波長における測定が1日かかるので、スペクトルを1つ取得するのに1週間かかった。

射分光器（日本分光 CRM-FD⁵⁴³）を導入した。300 W キセノンランプを内蔵し、220～520 nm あるいは 400～700 nm の波長範囲内の 300 nm 分を 10 分割（中心波長間隔 15 nm⁵⁴⁴）して同時に照射できる。波長精度（半値幅）20 nm 程度で、強度はおよそ 18 mW cm⁻² であり、通常分光器とキセノンランプの組みあわせの約 100 倍強い⁵⁴⁵。装置として、本来は均一溶液用なので攪拌装置はない。べつに水冷式のセルホルダを製作し、それぞれのセルの下に超小型のマグネチックスターラ⁵⁴⁶を装着して、照射中の攪拌をおこなっている。

⁵⁴³ 分光計器（八王子市高倉町 4-8）（http://www.bunkoukeiki.co.jp/catalog_mm-3.html）の OEM で、自社製品として MM-3 として市販している。

⁵⁴⁴ 付属のセルホルダをつかって、幅 10 mm の角セルに照射する場合。

⁵⁴⁵ 照射強度を調節する場合には、ステンレス金網を使用（「第 1 章 Section 2 波長と強度の選択——光学フィルター」参照）。

⁵⁴⁶ 電磁スターラ VARIOMAG リモート・ミニ型（HP40154）とコントローラ 40C（アイシス [大阪市東淀川区西淡路 1-1-36 電話 06-6325-1406] あつかい）。サイズは 12×12×5 mm で、光路長 1 cm の角セルの底面とおなじサイズ。内蔵された複数のコイルによる電磁誘導式のスターラ。ならべて置くときには、おなじ向きだと、S と N がとなりあうことになるので、たがいちがいに置くなどのくふうが必要。実際には、60 nm おき（1 本とばし）でセルに装着するほうがよい。