

## 審査の結果の要旨

論文提出者 金潤昌

化学的酸素消費量 (Chemical Oxygen Demand: COD) は、ダムや湖沼などの閉鎖性水域においての全ての有機物質を酸化させるために必要な酸素量を求め、生態系へもたらす潜在的な影響を表す指標である。本研究は、各種有機化合物が光触媒によって分解無機化される過程において酸素が減少することに注目して、酸素電極と光触媒を組み合わせることを特徴とする COD 測定系の開発、および従来 COD 測定法との比較に関するものであり、5章により構成されている。

第1章は緒論であり、本研究の行われた背景、及びその位置付けに重点を置き、本研究の意義と目的を述べている。

第2章では、光触媒として一般に良く知られている ZnO、CdS、および TiO<sub>2</sub>それぞれを固定化した酸素電極を用い、回分式 COD 測定系でこれら光触媒の比較評価を行っている。その結果、TiO<sub>2</sub>を用いる COD 測定系の場合でのみ日本の環境基準を含む濃度範囲の測定が可能であり、かつ再現性も良好であったと報告している。

第3章では、紫外線照射下で TiO<sub>2</sub>懸濁液と有機物を含む試料に酸素電極を挿入し、TiO<sub>2</sub>が有機物を分解することに伴う溶存酸素の消費量を酸素電極で電流減少値として測定しており、この応答値が有機物濃度を反映することを利用して回分式 COD 測定系を構築している。人工合成排水に対する応答を調べた結果、人工合成排水添加時のセンサー応答値と、その人工合成排水の従来法 (過マンガン酸法) による COD 値との間には直線関係が得られ、検出下限は 0.1 ppm であったと述べている。また、人工合成排水を添加せずに紫外線照射下で TiO<sub>2</sub>懸濁液を測定した場合、電流値が安定するまでの時間は 6 時間であり、1.1 ppm の人工合成排水に対する同 COD センサーの測定時間は 20 - 30 分であったと報告している。次に、TiO<sub>2</sub>が固定化された酸素電極を用いる回分式 COD 測定系を構築している。ここではテフロン膜に TiO<sub>2</sub>を吸着固定化し作製した TiO<sub>2</sub>膜を酸素電極に密着させ、COD 測定用光触媒電極としている。そして、TiO<sub>2</sub>光触媒反応に対するテフロン膜の耐久性を、SEM 像観察と本センサーのベースライン電流値観察の 2 つの方法によって評価している。酸化チタンが固定化されたテフロン膜の紫外線照射前の写真と、超純水系で紫外線を 170 時間照射した後の膜の写真と比較した結果、分解による形態の変化はなかったと報告している。さらには、超純水に COD 測定用光触媒電極を浸して、10 時間毎に酸素電極の電流値変化を検討した結果、170 時間経過しても安定であることを確認している。また、同センサーではベースラインの電流値が安定するまでに 10 分間を要し、1.7 ppm の人工合成排水に対する本 COD センサーの測定時間は 3 分であったことから、測定時間

が短縮されたと報告している。この他、有機物を構成している炭素、水素、窒素がそれぞれ二酸化炭素、水、アンモニアまで酸化される過程で消費される酸素の化学量論的量を表す理論的酸素消費量を用いて、本 COD 測定法と従来 COD 法との相関関係を調べている。糖類、アルコール類、カルボン酸類、ベンゼン誘導体の 20 種類の基質を用いて、理論的酸素消費量と従来の COD 測定法（過マンガン酸カリウム法とニクロム酸カリウム法）による測定結果との相関関係を検討したところ、揮発性と思われるアルコール類、カルボン酸類を除く糖類、ベンゼン誘導体についてよい相関がみられたと報告している。一方、同じ 20 種類の基質を用いて、理論的酸素消費量と本 COD 測定法との相関関係を調べた結果、本 COD 測定法と理論的酸素消費量とが直線関係を示すことを明らかにしている。そして、至適条件で、実ダム水を用いて従来法（過マンガン酸カリウム法とニクロム酸カリウム法）と本 COD 測定法による測定結果の間の相関を調べたところ、相関係数がそれぞれ 0.99, 0.94 という高い相関を得ることができたと述べている。

第 4 章では、TiO<sub>2</sub> ビーズ充填カラムと紫外線ランプ、酸素電極、マルチメーター、記録計等を用いて、フローインジェクション分析型 COD 測定系を考案している。TiO<sub>2</sub> ビーズ充填カラムにおいては流出口をナイロンメッシュで覆い、また一定な温度で測定を行うために、酸素電極を恒温槽中に配置している。至適条件で、実ダム水を用いて従来法（過マンガン酸カリウム法とニクロム酸カリウム法）と本 COD 測定法とによる測定結果の間の相関を調べたところ、相関係数がそれぞれ 0.98, 0.95 という高い相関を得ることができたと述べている。さらには、TiO<sub>2</sub> ビーズ充填カラムの上流と下流に酸素電極を挿入し、差動型の系を構築している。注入した試料の溶存酸素濃度を上流の酸素電極により、また TiO<sub>2</sub> ビーズ充填カラム内で酸化をうけた後の有機物試料の溶存酸素濃度を下流の酸素電極によりそれぞれ測定することで、2 つの酸素濃度の差から同センサーの応答値を計算している。そしてこの系では、ベースラインの電流値が安定するまでに 30 分間を要し、1 ppm の人工合成排水に対する本 COD センサーの測定時間は 20 分であったと述べている。系の特性評価を行った後、糖類、アルコール類、カルボン酸類、ベンゼン誘導体の 20 種類の基質を用いて、理論的酸素消費量と同 COD 測定法との相関関係を調べた結果、同センサーの応答値と理論的酸素消費量とが直線関係を示したと述べている。さらには、至適条件で実ダム水を用いて従来法（過マンガン酸カリウム法とニクロム酸カリウム法）と本 COD 測定法との相関を調べたところ、相関係数がそれぞれ 0.97, 0.95 という高い相関を得ることができたと報告している。

第 5 章は総括であり、本研究を要約し、得られた結果をまとめている。

以上、本論文は、各種有機化合物が光触媒によって分解無機化される過程において酸素が減少することに着目して、酸素電極と光触媒を組み合わせることで COD が測定可能であることをはじめ明らかにし、また従来 COD 測定法と良好な相関が得られることを示している。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。