

有機ゲルマニウム化合物による環境汚染に関する研究

Studies on the Environmental Pollution by Organogermanium Compounds

大塚 壮一 (理工学研究科・准教授)

OTSUKA Soichi (Graduate School of Science
and Engineering • Associate Professor)

1 目的

ゲルマニウムは、ケイ素の同族元素であり、ケイ素を多量に摂取する生物に対して拮抗的に作用して活動を抑制することが知られている。たとえば、人類の生存基盤である生態系の基礎生産力の主要部分を担うケイソウ(植物プランクトンの一種)の光合成活動を抑制すること、イネの活動を抑制する(その結果、日本人にとって重要な食物である米の収量を減少させる)こと、などが知られている。ゲルマニウムによる環境汚染は、以上のように生態系の基礎生産力や食糧生産に影響を与える可能性があるほか、ヒトを始めとする他の生物にも悪影響を与える可能性がある。

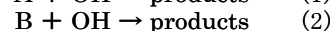
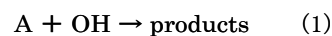
そのゲルマニウムを含む化合物である種々の有機ゲルマニウム化合物が半導体や光ファイバーの製造用原料として使用されている。それらの有機ゲルマニウム化合物は、揮発性に富んでいるので、使用中に、製造工程から大気環境中に漏出する可能性がある。その漏出時の環境への影響を見積もり・評価するためには、それらの有機ゲルマニウム化合物の大気環境中での反応挙動を知る必要がある。すなわち、反応速度や生成物などについて知る必要がある。本研究では、有機ゲルマニウム化合物のひとつであり半導体製造用原料として使用されているテトラメチルゲルマニウムの大気中反応生成物であるトリメチルゲルマニウムニトラー特(CH₃)₃GeONO₂の大気中での後続反応について調べるため、代表的な大気環境中反応活性種であるOHラジカルとの気相反応実験を行って反応速度定数を決定すること、その結果を利用してOHラジカルとの反応による大気環境中での寿命を見積もること、以上の2つを目的とした。

2 方法

(1) 反応速度定数の決定

(CH₃)₃GeONO₂とOHラジカルとの気相反応実験を行い、反応速度定数を決定した。その方法を以下に記す。

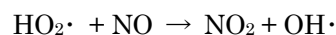
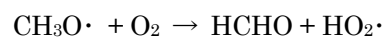
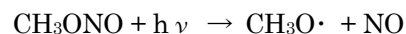
- 速度定数決定方法：相対速度(競争反応)法
対照化合物にはメタノールを用いた。
実験結果を式(5)を用いて解析し、反応速度定数を得た。
- OHラジカル発生方法：NO_x及びO₂共存下での亜硝酸メチルの光分解 (Scheme 1)
- 光源：ブラックライトブルー蛍光灯
(λ=300~400 nm, λ_{max}≒350 nm)
- 反応器：ホウケイ酸ガラス製のバッチ式反応装置
(容積5.3 L)
- 反応温度・圧力：298±2 K、1 atm



$$-\frac{d[A]}{dt} = k_A [A][OH] \quad (3)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_B [B][OH] \quad (4)$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = \frac{k_A}{k_B} \ln \frac{[B]_0}{[B]_t} \quad (5)$$



Scheme 1 Generation of OH radicals

- ・希釈ガス：合成空気
- ・反応物減衰モニター方法：水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフ

(2) 大気環境中寿命の見積もり

(1)で求めた反応速度定数を用い、 $(\text{CH}_3)_3\text{GeONO}_2$ の、OHラジカルとの反応による大気環境中での寿命の見積もりを行った。その際、OHラジカル濃度としては、昼間大気中の典型的な濃度($1.0 \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3}$)を用いた。

3 結果と考察

(1) 反応速度定数の決定

まず、用いた実験手法の妥当性を検証するため、OHラジカルとの反応の速度定数が既知である化合物同士2種を用いた競争反応実験を行った。2種の化合物として、*n*-ヘキサン(*n*-hexane, $k=5.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)とシクロヘキサン(cyclohexane, $k=7.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)とを用い、*n*-hexane/cyclohexane/ $\text{CH}_3\text{ONO}/\text{NO}/\text{Air}$ 系光照射実験を行った。この実験結果を式(5)に従って解析した結果、両者の速度定数比が $k_{n\text{-hexane}}/k_{\text{cyclohexane}}=0.77 \pm 0.01$ となり、文献値(0.76)とよく一致した値が得られたことから、用いた実験手法の妥当性が確認された。

反応速度定数は、対照化合物としてメタノールを用いた競争反応実験から以下のようにして得た。 $(\text{CH}_3)_3\text{GeONO}_2/\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{ONO}/\text{NO}/\text{Air}$ 系光照射実験の結果を式(5)に従ってプロットした(Fig. 1)。その結果、速度定数比 $k_{(\text{CH}_3)_3\text{GeONO}_2}/k_{\text{CH}_3\text{OH}}=0.37 \pm 0.07$ が得られ、これとメタノールの速度定数の文献値($k_{\text{CH}_3\text{OH}}=9.3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)とから $(\text{CH}_3)_3\text{GeONO}_2$ とOHラジカルとの反応速度定数 $k_{(\text{CH}_3)_3\text{GeONO}_2}=(3.4 \pm 0.7) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ が得られた。

なお、上記の光照射実験とは別途に $(\text{CH}_3)_3\text{GeONO}_2/\text{CH}_3\text{OH}/\text{Air}$ 系光照射実験および $(\text{CH}_3)_3\text{GeONO}_2/\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{ONO}/\text{NO}/\text{Air}$ 系暗条件実験を行い、 $(\text{CH}_3)_3\text{GeONO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ が本実験系において直接的な光分解を受けないこと(Fig.2)、および CH_3ONO 、 NO 、 O_2 、 NO_2 (NO の空気酸化で生成)等との暗反応がないこと、の2点を確認した。

(2) 大気環境中寿命の見積もり

(1)で求めた反応速度定数を用い、 $(\text{CH}_3)_3\text{GeONO}_2$ の、OHラジカルとの反応による大気環境中での寿命の見積もりを行った。その結果、大気中寿命は10日程度となり、トリメチルゲルマニウムニトラー $(\text{CH}_3)_3\text{GeONO}_2$ は、大気中での反応は遅く、反応生成物ではなくて元のものの環境影響を重視すべきことが明らかとなった。

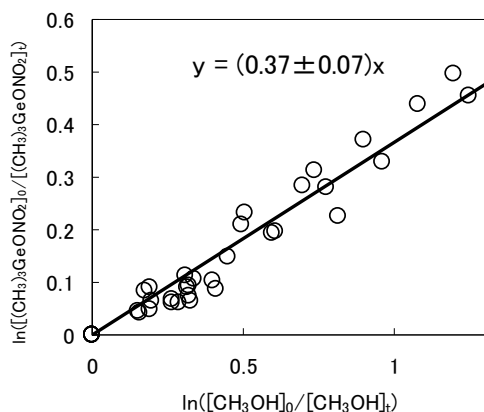


Fig. 1 Plot of the results of the relative rate experiment (ref.: CH_3OH)

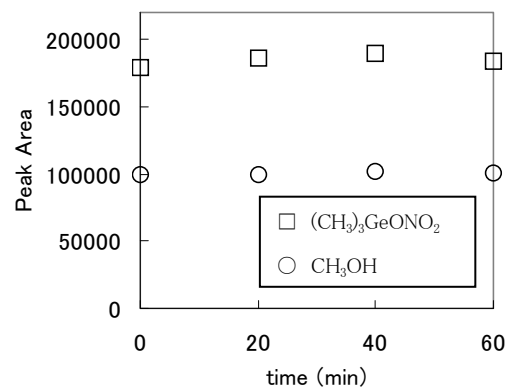


Fig. 2 Concentration time profile of $(\text{CH}_3)_3\text{GeONO}_2/\text{CH}_3\text{OH}/\text{Air}$ system (Photoirradiation)