

プラズマジェット照射によるメチレンブルー水溶液の脱色： NMR および MS 解析

内田 雅人^{*1} 毛塚 智子^{*2} 小田 慶喜^{*3} 磯村 雅夫^{*4} 桑畑 周司^{*5}

Decolorization of Methylene Blue Aqueous Solution by Atmospheric-Pressure Plasma Jet Irradiation: NMR and MS Analyses

by

Masato UCHIDA^{*1}, Satoko KEZUKA^{*2}, Yoshiki ODA^{*3}, Masao ISOMURA^{*4}, and
Hiroshi KUWAHATA^{*5}

(Received on Mar. 29, 2016 and accepted on May. 12, 2016)

Abstract

The decolorization of methylene blue aqueous solution by the irradiation of an atmospheric-pressure plasma jet was examined by absorbance spectrum measurement and nuclear magnetic resonance (NMR) and mass spectrometry (MS) analyses. An atmospheric-pressure argon (Ar) plasma jet was generated at a frequency of 10 kHz with an applied voltage of 10 kV and an Ar gas flow rate of 10 L/min. When 10 mL of 10 mg/L methylene blue aqueous solution was irradiated with this plasma jet, the blue solution gradually became lighter with increasing irradiation time and was almost completely decolorized after 20 min of irradiation. The results of NMR analysis indicated that the decolorization was caused by the destruction of the conjugated systems in the methylene blue molecules. In addition, the results of MS analysis revealed that methylene blue molecules with a mass-to-charge ratio (m/z) of 284 were decomposed mainly into unidentified substances with $m/z = 208$ and $m/z = 191$.

Keywords: Atmospheric-pressure plasma, Methylene blue aqueous solution, NMR, MS

1. はじめに

放電やプラズマを用いた廃水処理に関する研究が注目されており、水中でのパルス放電によるもの¹⁻³⁾、水中での気泡内放電によるもの⁴⁻⁶⁾、水上でのパルス放電によるもの⁷⁻¹⁰⁾、水上での気層沿面放電によるもの¹¹⁾、水上での大気圧プラズマによるもの¹²⁻¹⁴⁾などがある。これらの研究において、分解の指標として青色有機染料のメチレンブルー($C_{16}H_{18}ClN_3S$)などが用いられている。

以前我々は、大気圧アルゴン(Ar)プラズマジェットをメチレンブルー水溶液へ照射し、20分間の照射で脱色されることを見出した¹⁵⁾。その中で、脱色はメチレンブルー分子の分解のためであり、その分解はプラズマ中の高エネルギー電子が水(H_2O)分子と衝突し発生した水酸(OH)ラジカルによる酸化分解によるものであることを報告した。しかしながら、メチレンブルー分子がどのように分解されるのかは不明であった。

本論文では、核磁気共鳴(NMR)解析とエレクトロスプレーイオン化質量分析(ESI-MS)を用い、大気圧 Ar プラズマ

ジェットを照射したメチレンブルー水溶液中のメチレンブルー分子の分解過程の解明を試みた。

2. 実験

Fig. 1 に実験装置の概略図を示す。装置は、誘電体の石英管(長さ 50 mm, 内径 6 mm, 外径 8 mm)に放電電極の銅管(内径 4 mm, 外径 6 mm)を挿入し、石英管の外側に接地電極の銅箔(厚さ 0.05 mm, 幅 10 mm)を巻いた構造である¹⁶⁾。交流高電圧を印加することで、電極間の石英管内部に誘電体バリア放電を生成し、流入した Ar ガスをプラズマ化し、そのプラズマが大気中にジェット状に噴出する。プラズマジェットは、Logy 製高電圧電源 LHV-10AC を用いて周波数 10 kHz, 印加電圧 10 kV, Ar ガス流量 10 L/分間で発生させた。この条件では、プラズマジェットは石英管先端から空気中に約 30 mm 伸長し¹⁷⁾、その直径は最大約 6 mm であった。このプラズマジェットを、直径 60 mm のガラス製シャーレ内の濃度 10 mg/L (10 ppm) のメチレンブルー水溶液 10 mL に 1~30 分間照射した。石英管先端からメチレンブルー水溶液までの距離は 15 mm で行った。

メチレンブルー水溶液の吸光度スペクトル測定には、

*1 工学研究科電気電子システム工学専攻修士課程
*2 工学部応用化学科准教授
*3 研究推進部技術共同管理室
*4 工学部電気電子工学科教授
*5 工学部電気電子工学科専任講師

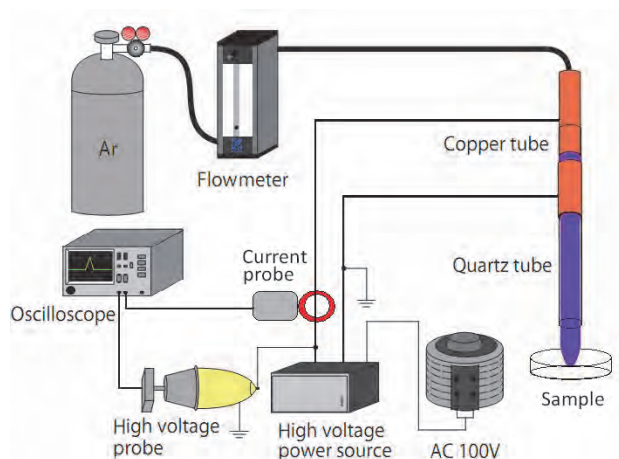


Fig. 1 Schematic of experimental setup.

日本分光製分光光度計 V-630 を用いた。 ^1H NMR 測定は、BRUKER 製 AVANCE III 500 で行い、測定溶媒には重水 (D_2O) を用いた。ESI-MS には、Waters 製 LCT Premier XE を用いた。

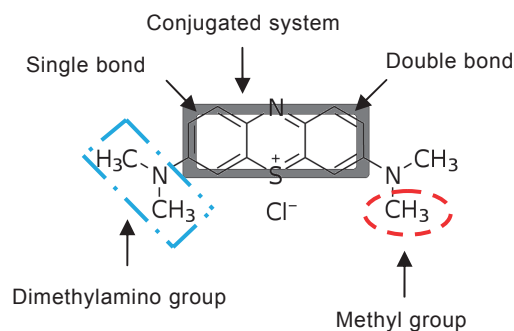
3. メチレンブルー

Fig. 2に分子構造を示す。(1)はメチレンブルー、(2)はフェノチアジン ($\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NS}$) である。メチレンブルーは、IUPAC名3,7-ビス(ジメチルアミノ)フェノチアジン-5-イウム・クロリドが示すように、フェノチアジンを基本骨格とし、ジメチルアミノ基 ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) を側鎖とした有機化合物である。メチレンブルーの基本骨格には、単結合と二重結合が交互に連なる共役系が形成されている。共役系中の π 電子は非局在化している¹⁸⁾。メチレンブルーにおいて、フェノチアジン骨格の共役系が発色団であり、呈色の主原因となる。一方、側鎖のジメチルアミノ基は助色団である。発色団(共役系)に助色団(側鎖)が結合すると吸収極大の強度を増大させ、その波長を長波長にシフトさせることが知られている^{19, 20)}。これは、共役系中の π 電子の非局在化が進み、 π 電子のエネルギーが低下するためであると考えられている。負電荷の塩素イオン (Cl^-) は正電荷の硫黄イオン (S^+) にクーロン力で結合しているが、水溶液中ではメチレンブルー分子は正にイオン化し、 Cl^- は S^+ から離れている。

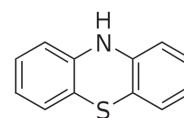
4. 結果および考察

Fig. 3にメチレンブルー水溶液へのプラズマジェット照射の様子を示す。石英管内のプラズマ中に多数のストリーマ放電が見られ、それらが水溶液にあたっていた。ストリーマは電子の流れであるため、電子は水溶液表面の H_2O 分子にあたっていると考えられる。従って、水溶液中には H_2O 分子が解離した OH ラジカルが発生していると考えられる。

プラズマジェット照射に伴うメチレンブルー水溶液の色の変化を、Fig. 4に示す。プラズマ照射前では青色であったものが、照射時間の増加に伴い徐々に薄くなり、



(1) Methylene blue



(2) Phenothiazine

Fig.2 Molecular structures.

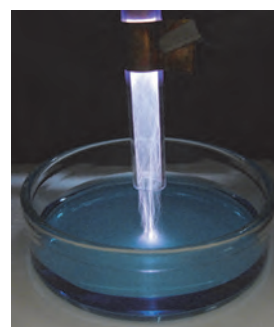


Fig. 3 Photograph of plasma jet irradiated onto methylene blue aqueous solution.

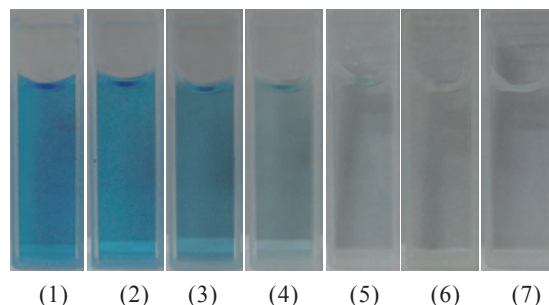


Fig. 4 Change in color of methylene blue aqueous solution owing to plasma jet irradiation for different times: (1) Before, (2) 1 min, (3) 5 min, (4) 10 min, (5) 15 min, (6) 20 min, and (7) 30 min.

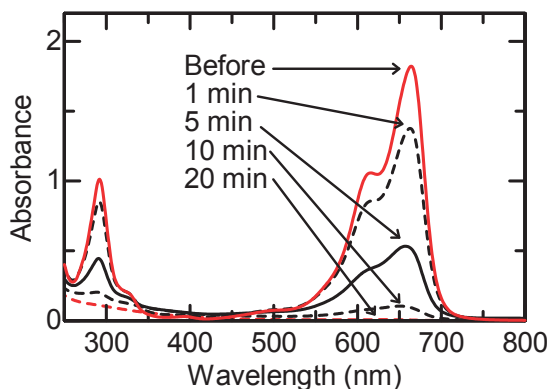


Fig. 5 Dependence of absorbance spectra of methylene blue aqueous solution on plasma jet irradiation time.

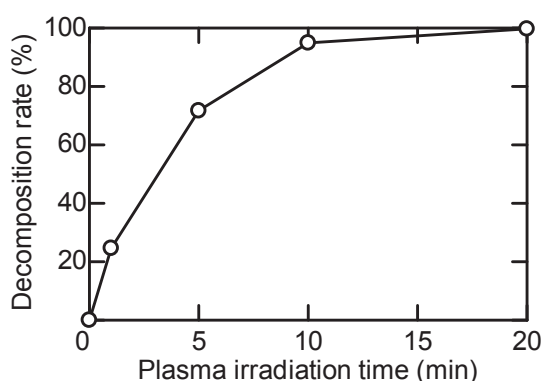


Fig. 6 Rate of decomposition of methylene blue owing to plasma jet irradiation.

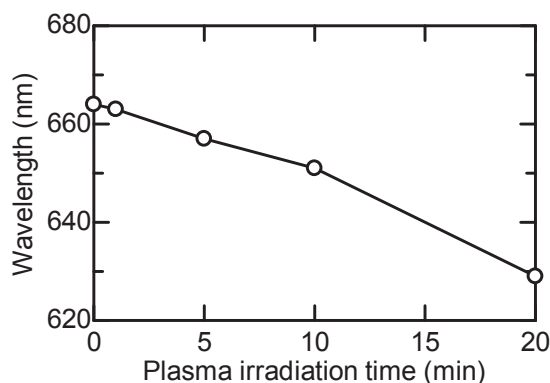


Fig. 7 Change in wavelength for peak observed at approximately 664 nm with respect to plasma irradiation time.

Table 1 Bond dissociation energy

The broken bonds	Bond dissociation energy (kcal/mol)
$\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$	70.8
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-S-C}_6\text{H}_5$	76
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-C}_6\text{H}_5$	87.4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}(\text{CH}_3)_2$	93.2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$	103.2

20 分間照射後には透明になり、プラズマジェット照射によりメチレンブルー水溶液が脱色されることが確認された。

水溶液中で水素原子(H)がメチレンブルー分子に結合する(メチレンブルーが還元される)と無色のロイコメチレンブルーとなり、ロイコメチレンブルーからHが解離する(メチレンブルーが酸化される)と青色のメチレンブルーに戻る酸化還元反応があることが知られている²¹⁾。プラズマジェット照射により脱色されたメチレンブルー水溶液を攪拌し空気と触れさせ酸化させても、メチレンブルー水溶液は青色には戻らなかった。この結果は、プラズマジェット照射に伴うメチレンブルー水溶液の脱色は、メチレンブルーが還元されロイコメチレンブルーに変化したのではないことを示している。従って、プラズマジェット照射によるメチレンブルー水溶液の脱色は、メチレンブルーの分解のためであると考えられる。

Fig. 5 にプラズマジェット照射されたメチレンブルー水溶液の吸光度スペクトルの変化を示す。プラズマジェット照射前のスペクトルにおいて 291, 614, 664 nm にピークが観測された。プラズマジェット照射時間の増加に伴い各ピークの吸光度は減少した。吸光度はメチレンブルーの濃度に比例するため、この吸光度の減少はメチレンブルー濃度が減少したことを示している。これは、メチレンブルーでは基本骨格(フェノチアジン骨格)が発色団であるので、基本骨格(フェノチアジン骨格)の分解が生じたことを示唆している。

Fig. 6 にプラズマジェット照射に伴うメチレンブルーの分解率を示す。分解率は、Fig. 5 中の吸光度スペクトル中の極大ピーク(波長 $\lambda = 664 \text{ nm}$)におけるプラズマジェット照射前後の吸光度の比から求めた。プラズマジェット照射時間の増加に伴い、メチレンブルー分子の分解が進み、20 分間照射後にはほぼ 100% 分解されたことがわかった。

Fig. 7 に波長 664 nm 付近のピーク波長のプラズマ照射時間依存性を示す。プラズマ照射時間の増加に伴い、ピーク波長は短波長側へシフトすることがわかった。これは、メチレンブルー分子での助色団(側鎖)中のメチル基($-\text{CH}_3$)が解離して、共役系のエネルギーが高くなったことを示唆している。メチレンブルー分子から $-\text{CH}_3$ が一つ解離した物質はアズール B ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{S}$)と呼ばれ、そこから更に $-\text{CH}_3$ が一つ解離した物質はアズール A ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{S}$)と呼ばれる²²⁾。それぞれの吸光度スペクトル中の極大ピーク波長は、アズール B は 648 nm であり、アズール A は 629 nm である²³⁾。Fig. 6 中の 10 分間照射後のピーク波長は 651 nm であり、アズール B のピーク波長と近い値であった。また 20 分間照射後のピーク波長は 629 nm であり、アズール A のピーク波長と同じ値であった。これらの結果から、10 分間照射後ではメチレンブルーから $-\text{CH}_3$ が一つ解離したアズール B が生じており、20 分間照射後では、そこからさらに $-\text{CH}_3$ が一つ解離したアズール A が生じていると考えられる。

メチレンブルー分子の分解を、結合解離エネルギーか

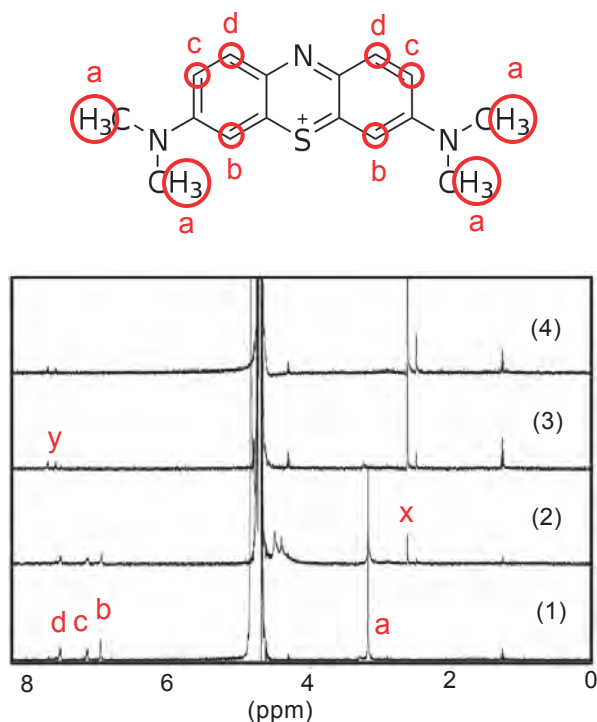


Fig. 8 NMR spectra of methylene blue aqueous solution on plasma jet irradiation time. (1) Before, (2) 1 min, (3) 5 min, and (4) 20 min.

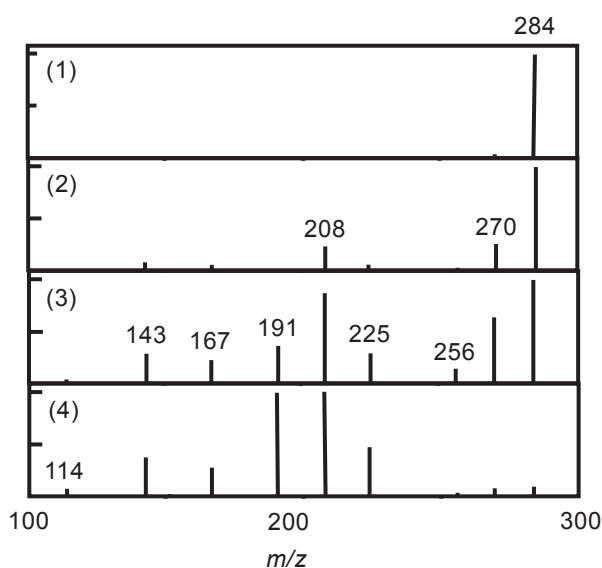


Fig. 9 ESI-MS spectra of methylene blue aqueous solution on plasma jet irradiation time. (1) Before, (2) 5 min, (3) 10 min, and (4) 20 min.

ら理論的に考察する。Table 1 に結合解離エネルギーを示す^{14, 24)}。表中の太字で書かれた分子が解離する分子を表わしている。基本骨格(フェノチアジン骨格)中の C_6H_5 に結合した側鎖の $-N(CH_3)_2$ 中の一つの $-CH_3$ が解離するエネルギーが 70.8 kcal/mol と最も低く、基本骨格中の C_6H_5 に結合した側鎖の $-N(CH_3)_2$ が解離するエネルギーは 93.2 kcal/mol と高い。分子の解離は、結合解離エネ

ルギーの最も低い結合から生じるため²⁵⁾、メチレンブルーの分解は $-N(CH_3)_2$ 中の一つの $-CH_3$ の解離から生じることが理論的に予想される。ラジカルは、電子密度の高い部位から電子を奪うことが知られており^{26, 27)}、メチレンブルーでは共役系の電子密度が高くなっており、プラズマジェット照射により発生した OH ラジカルは共役系から電子を奪うと考えられる。共役系から電子が奪われると、結合解離エネルギーが最も低い $-N(CH_3)_2$ 中の一つの $-CH_3$ の結合部分の電子が共役系に移動することで、 $-CH_3$ が解離すると考えられる。次いで基本骨格中の硫黄原子(S)が解離するエネルギーが 76 kcal/mol、窒素原子(N)が解離するエネルギーが 87.4 kcal/mol と低い。このことから、基本骨格中の S の結合および N の結合が切れ、メチレンブルー分子は分解され则认为られる。

Fig. 8 にプラズマジェット照射したメチレンブルー水溶液の NMR スペクトルを示す。4.7 ppm 付近の大きなピークは、 D_2O 中に含まれる DOH の H に由来するものである。照射前のスペクトルの 3.2 ppm 付近のピーク a は側鎖の $-N(CH_3)_2$ 中の四つの $-CH_3$ によるもの、7.0~7.5 ppm 付近の三つのピーク b~d は基本骨格の共役系によるものである。1 分間照射後では a ピークの強度が減少し、2.5 ppm 付近に新たなピーク x が生じた。このピーク x は四つの $-CH_3$ のうち一つの $-CH_3$ が解離し残った三つの $-CH_3$ によるものであるため、1 分間照射後には $-CH_3$ が一つ解離していることがわかった。またピーク b~d の強度も減少した。この結果は共役系の破壊が始まっていることを示している。5 分間照射後にはピーク b~d が消失し、代わりに 7.6 ppm 付近に新たな二つのピーク y が生じた。このピーク y はベンゼン環によるものである。このことから、5 分間照射後には共役系が破壊されているが、ベンゼン環構造は残っていることを示している。20 分間照射後の NMR スペクトル中のピーク位置は、5 分間照射後のスペクトルと同じであるが、ピーク y の強度が減少したことから、20 分照射後ではベンゼン環も破壊されていると考えられる。一方、ピーク x の強度は増加しているため、 $-CH_3$ の解離はさらに進んでいると考えられる。

Fig. 9 に ESI-MS スペクトルを示す。照射前のスペクトルには質量電荷比 (m/z)=284 にピークが見られた。このピークはメチレンブルー分子(質量 $M=319$)から Cl^- ($M=35$) がイオン化により離れた陽イオン ($C_{16}H_{18}N_3S^+$) である^{28, 29)}。5 分間照射後のスペクトルには、284 のピーク以外に 270, 208 などのピークが見られた。270 のピークはメチレンブルー分子の側鎖中の $-CH_3$ ($M=15$) が一つ解離したアズール B ($C_{15}H_{16}N_3S$) である^{28, 29)}。この結果から、5 分間照射後には、メチレンブルー分子から $-CH_3$ が一つ解離したアズール B に変化している分子もあることがわかった。また主な分解生成物は $M=208$ の物質であることがわかった。10 分間照射後のスペクトルには、上記のピーク以外に 256, 225, 191, 167, 143 などのピークが見られた。256 のピークはメチレンブルー分子の側鎖中の $-CH_3$ が二つ解離したアズール A ($C_{14}H_{14}N_3S$) である^{28, 29)}。この結果から 10 分間照射後には、アズール A に変化している分子もあることがわかった。20 分間照射後のスペクトルには、上記のピーク以外に 114 のピークが

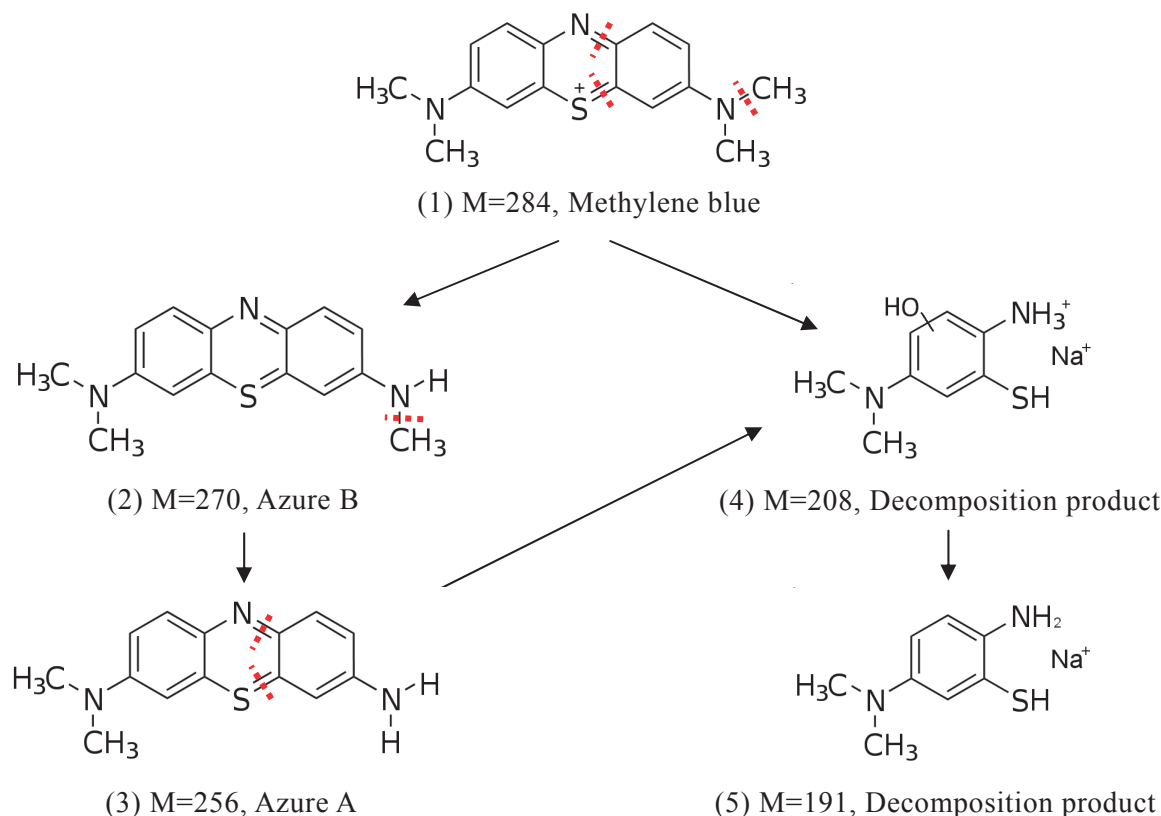


Fig. 10 Decomposition of methylene blue molecules.

見られた。メチレンブルーによる 284 のピーク強度は極めて低いことから、20 分間のプラズマ照射後ではメチレンブルー分子はほとんど分解され、主に M=191 や M=208 の物質になっており、これらの物質の濃度も低くなっていることがわかった。

Fig. 10 にこれまでの実験結果から考えられるメチレンブルー分子の分解の過程を示す。M=208 と M=191 の物質の構造は、質量電荷比から考えられた構造である。M=208 と M=191 の物質は、ナトリウム塩として検出されている。一般に、ガラス製の器具で実験を行った場合や試料をガラス容器で調整した場合、質量分析のポジティブモードでの測定では、ガラス由来のナトリウム(Na)やカリウム(K)が試料に塩として付加することがある。プラズマジェット照射によりメチレンブルー分子(M=284)からの-CH₃ (M=15)の解離と同時に共役系の破壊が生じる。そのため M=270 のアズール B と M=208 の物質が生じる。さらにアズール B から-CH₃が一つ解離し、M=256 のアズール A となる。アズール A も共役系の破壊により、M=208 の物質に分解され、M=208 の物質は M=191 の物質に変化すると考えられる。20 分間以上のプラズマジェット照射を行えば最終的には M=208 の物質や M=191 の物質も分解、つまりベンゼン環の破壊が生じ、さらに小さな質量の物質へ分解されると考えられる。

5. 結 論

大気圧 Ar プラズマジェット照射によるメチレンブルー水溶液の脱色が、吸光度スペクトル測定、NMR 測定、MS を用いて調べられた。周波数 10 kHz、印加電圧 10 kV、Ar ガス流量 10 L/分間で発生させたプラズマジェットを、濃度 10 mg/L のメチレンブルー水溶液 10 mL に照射距離 15 mm で照射すると、メチレンブルー水溶液の色は、プラズマ照射時間の増加に伴い薄くなり、20 分間照射後に脱色されることがわかった。この脱色は、メチレンブルー分子中の共役系の破壊により生じていることがわかった。共役系の破壊は、結合解離エネルギーの低いフェノチアジン基本骨格中の N の結合部分と S の結合部分で生じると考えられる。また脱色中にはメチレンブルー分子の側鎖中の-CH₃の解離も生じ、プラズマ照射時間の増加に伴い-CH₃が一つ解離したアズール B となり、さらにそこから-CH₃が一つ解離したアズール A となり、水溶液の色の変化も伴うことが確認された。20 分間以上のプラズマジェット照射を行えば最終的にはベンゼン環の破壊も生じることが示唆された。

謝辞

本研究において、ご協力頂きました東海大学工学部電気電子工学科の大山龍一郎教授に感謝致します。

参考文献

- 1) J. S. Clements, M. Sato, and R. H. Davis: Preliminary investigation of prebreakdown phenomena and chemical reactions using a pulsed high-voltage discharge in water, *IEEE Trans. Ind. Appl.* **23**, pp. 224-235 (1987).
- 2) A. A. Joshi, B. R. Locke, P. Arce, and W. C. Finney: Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution, *J. Haz. Mater.* **41**, pp. 3-30 (1995).
- 3) A. T. Sugiarto, S. Ito, T. Oshima, M. Sato, and J. D. Skalny: Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water, *J. Electrostat.* **58**, pp. 135-145 (2003).
- 4) A. K. Sharama, B. R. Locke, P. Arce and W. C. Finney: A preliminary study of pulsed streamer corona discharge for the degradation of phenol in aqueous solutions, *Hazard Waste Hazard Mater.* **10**, pp. 209-219 (1993).
- 5) T. Maehara, H. Toyota, M. Kuramoto, A. Iwamae, A. Tadokoro, S. Mukasa, H. Yamashita, A. Kawashima and S. Nonura: Radio frequency plasma in water, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, pp. 8864-8868 (2006).
- 6) I. Miyamoto, T. Maehara, H. Miyaoka, S. Onishi, S. Mukasa, H. Toyota, M. Kuramoto, S. Nomura, and A. Kawashima: Effect of the temperature of water on the degradation of methylene blue by the generation of radio frequency plasma in water, *J. Plasma Fusion Res. SERIES*, **8**, pp. 627-631 (2009).
- 7) B. Sun, M. Sato, and J. S. Clements: Use of a pulsed high-voltage discharge for removal of organic compounds in aqueous solution, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32**, pp. 1908-1915 (1999).
- 8) W. F. L. M. Hoeben, E. M. van Veldhuizen, W. R. Rutgers, and G. M. W. Kroesen: Gas phase corona discharges for oxidation of phenol in an aqueous solution, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32**, L133-L137 (1999).
- 9) 宮崎泰至, 佐藤孝紀, 伊藤秀範: パルス放電による水中の難分解性化学物質分解, *電学論 A*, **128**, pp. 172-178 (2008).
- 10) 生駒晋, 佐藤孝紀, 伊藤秀範: 大気圧パルス放電によるメチレンブルー分解, *電学論 A*, **129**, pp. 237-244 (2009).
- 11) 見市知昭: 気層沿面放電を用いたインジゴカルミン水溶液の脱色処理, *電学論 A*, **126**, pp. 851-856 (2006).
- 12) K. Kitano, H. Aoki, and S. Hamaguchi: Radio-Frequency-Driven Atmospheric-Pressure Plasmas in Contact with Liquid Water, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, pp. 8294-8297 (2006).
- 13) G. Chen, M. Zhou, S. Chen, and W. Chen: The different effects of oxygen and air DBD plasma byproducts on the degradation of methyl violet 5BN, *J. Haz. Mater.* **172**, pp. 786-791 (2009).
- 14) F. Huang, L. Chen, H. Wang, and Z. Yan: Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma, *Chem. Eng. J.* **162**, pp. 250-256 (2010).
- 15) H. Kuwahata, K. Kimura, and R. Ohyama: Decolorization of methylene blue aqueous solution by atmospheric-pressure plasma jet, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **8**, pp. 381-383 (2010).
- 16) 大山龍一郎, 永井篤志: 特許出願 2005-061779, 特許公開 2006-244938.
- 17) 桑畑周司, 大山龍一郎: 大気圧アルゴン・プラズマジェットの基礎特性とガラスの表面改質への応用, *東海大学紀要工学部*, Vol. 48, No. 2, pp. 17-23 (2008).
- 18) J. March: *Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure*, 2nd Ed., McGraw-Hill pp. 32 (1977).
- 19) J. R. Dyer: *Applications of absorption spectroscopy of organic compounds*, Prentice Hall Inc. pp. 19 (1965).
- 20) 中原勝儼: 色の科学, 培風館 p.102 (1985).
- 21) S. Mowry and P. J. Ogren: Kinetics of methylene blue reduction by ascorbic acid, *J. Chem. Educ.* **76**, pp. 970-973 (1999).
- 22) W. C. Holmes and B. W. French: The oxidation products of methylene blue, *stain technology: journal for microtechnic.* **1**, pp.17-26 (1926).
- 23) 桑畑周司, 吉澤朋宏, 毛塚智子: メチレンブルー水溶液中の酸化チタン薄膜への紫外光照射によるメチレンブルーの分解 ～吸光度スペクトルの変化からの考察～, *東海大学工学部紀要* Vol.52, No.2, pp. 151-156 (2012).
- 24) Y. R. Luo: *Handbook of bond dissociation energies in organic compounds*, CRC Press, (2003).
- 25) 大勝靖一: 化学総説, No. 7 活性酸素種の化学, 日本化学会編, 学会出版センター p.206 (1990).
- 26) S. Horikoshi, N. Watanabe, H. Hidaka, and N. Serpone: Photocurrent enhancement from an active hybrid TiO₂ film electrode fabricated by a sol-gel method: photocurrent generation during the photooxidation of 4-nonylphenol and 4-nonylphenol polyethoxylate on TiO₂/OTE electrodes, *New J. Chem.* **26**, pp. 1161-1166 (2002).
- 27) 橋本和仁, 大谷文章, 工藤昭彦 編: 光触媒 基礎・材料開発・応用, エヌ・ディー・エス p.59 (2005).
- 28) H. Gnaser, M. R. Savina, W. F. Calaway, C. E. Tripa, I. V. Veryovkin, and M. J. Pellin: Photocatalytic degradation of methylene blue on nanocrystalline TiO₂: Surface mass spectrometry of reaction intermediates, *Int. J. Mass Spectrom.* **245**, pp. 61-67 (2005).
- 29) A. Orendorz, C. Ziegler, and H. Gnaser: Photocatalytic decomposition of methylene blue and 4-chlorophenol on nanocrystalline TiO₂ films under UV illumination: A ToF-SIMS study, *Appl. Surf. Sci.* **255**, pp. 1011-1014 (2008).