

リン酸と鉄塩の結合に関する実験的研究

東北大学工学部 学生・樽林 茂夫  
正会員 佐藤 敦久  
正会員 千葉 信男

1. はじめに

リンが富栄養化と密接な関係にあることはいまや世間の常識となり、リンを含む合成洗剤の規制などが社会的問題になっている。水域に流入したリンの一部はカルシウム、アルミニウム、鉄などと結合して沈殿し、底泥中に存在している。そしてDOやPHなどの条件によりリンが溶出する。その中で鉄態のリンの溶出が最も注目されている。これらのことからリンと鉄の化合物の化学的性質についての研究を進めていくことは富栄養化機構の解明の一助となると考えられる。そこで今回、リンと鉄の化合物に関する実験を行ない若干の知見を得たのでここに報告する。

2. 実験方法

- ① 1ℓビーカーに蒸留水1000mlをとり、表1の条件で薬品を加え、ビニール袋で覆い $N_2$ ガスを封入し、マグネチックスターラーで攪拌し、0.1NのNaOHを2分間に0.25mlの割合で滴下する。
- ② 適当なところでNaOHの滴下を終了し、溶液を0.45 $\mu$ mのメンブランフィルターを用いて濾過する。
- ③ 濾液中のFe(II)、Fe(III)、 $PO_4$ -Pをそれぞれ1.0フェナントロリン法、原子吸光度法、L-Ascorbic Acid Methodで分析する。

3. 結果および考察

① Fe(II)とリンの結合について

2価の鉄とリンを混合し、PHを変化した場合の $PO_4$ -P濃度は図2に示したようにPHが上がるに従い小さくなり、6.5あたりをピークに再び上昇する。リン酸はPH5~6あたりではほとんど $H_2PO_4^-$ に解

離している。また図1よりPH 5~6あたりでは $PO_4$ -Pの投入量によらず同じ様な割合で減少していることがわかる。以上のことからこのPH域ではFe(II)と $H_2PO_4^-$ が結合しつつある過程であることがわかる。結合形態としては $Fe(H_2PO_4)_2$ と $Fe(OH)H_2PO_4$ が考えられるが、 $Fe(H_2PO_4)_2$ は水に可溶性なので、 $Fe(OH)H_2PO_4$ という形で結合、沈殿したと考えてよからう。図3の滴定曲線で $\log K_{FeI}$ が0.1あたりでリンを添加した場合の、高いものよりPIが高

表1 薬品注入量

FeSO <sub>4</sub> mg (mol)	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> -P <sub>tot</sub> (mg/mol)	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> mg (mol)	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> -P <sub>tot</sub> (mg/mol)
69.5 (0.25)	0 1.03(0.033) 2.58(0.083) 5.16(0.167)	60.3 (0.177)	0 1.03(0.033) 2.58(0.083) 5.16(0.167)
139 (0.50)	0 2.06(0.067) 5.16(0.167) 10.32(0.333)	120.6 (0.353)	0 2.06(0.067) 5.16(0.167) 10.32(0.333)
278 (1.00)	0 5.16(0.167) 10.32(0.333) 20.65(0.667)		

FeSO <sub>4</sub> 69.5mg	△ P1.03mg	▲ P2.58mg
" 139mg	○ P2.06mg	● P5.16mg
" 278mg	□ P5.16mg	■ P10.32mg

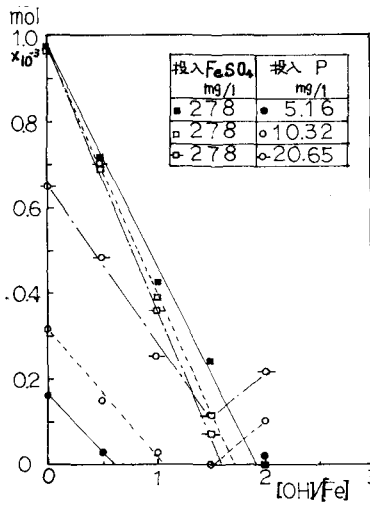


図1  $PO_4$ -P および Fe(II) の残存量

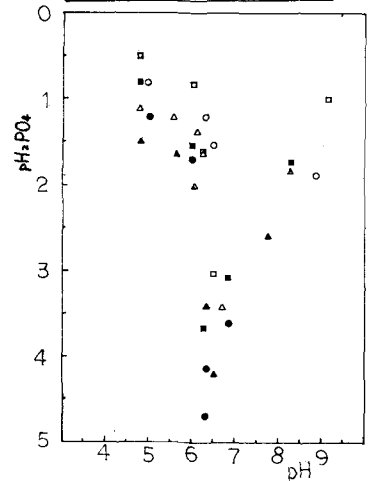


図2 PH-H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>の関係 [Fe(II)]

未添加の場合Fe(OH)<sub>3</sub>生成に使われたOHがFe(OH)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>の生成の際にはFe一分PH子について一個余るためだと考えよと合理的であろう。pHが6.5前後まではFe(OH)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>生成のためにPO<sub>4</sub>-P濃度は小さくなるがそれ以上になると再びリンは溶出しはじめる。これはPH上昇によりFe(OH)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>からFe(OH)<sub>3</sub>が生成し、さらには酸化されFe(OH)<sub>3</sub>になる過程においてリンが溶出したためと考えられる。

② Fe(II)とリンの結合について

図4の滴定曲線においてリン無添加のものがOH/Fe=2.0と3.0で急上昇するのはまず[OH/Fe]=0.2においてFe(OH)<sub>2</sub>が生成し、2-3の間にFe(OH)<sub>3</sub>が生成するからだと考えてよかろう。一方リンを添加したものがOH/Fe=0.2の範囲で無添加のものとはほぼ同様の滴定曲線を描く。このことはリンがFe(II)とFe(OH)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>なる化合物をつくっていると考え一つの根拠となろう。図5においてFe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 120.6 mg, P-10.32 mgの場合に着目してみる。現殿しているFeとPは(投入量-残量)より求まるから、それより現殿物中のFe/pのモル比を求めると[OH/Fe]=0のとき1.1, [OH/Fe]=1, 2のとき1.2でFe(II)とPO<sub>4</sub>-Pが1対1で結びついていることがわかる。以上のことよりFe(OH)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>としてリンが現殿していると考えてよかろう。図6で示されるようにpHが高くなるるとリンが溶出してくるのはFe(II)のときと同様にFe(OH)<sub>3</sub>を生成する際の溶出だと考えられる。図3のP 2.06 mg/l添加の滴定曲線において[OH/Fe]=2と2.6付近で2度PHが上昇しているがこれをFe(OH)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>よりFe(OH)<sub>3</sub>が生じたと考え一つの材料となろう。

4. おわりに

今回は好氣的状態においてPHを変化させり二酸鉄の性質を調べる実験を行ったが、嫌氣的状態でも同様の実験を行ないリン二酸鉄の性質を十分把握した上で現場のリンの溶出について研究することを今後の課題としたい。

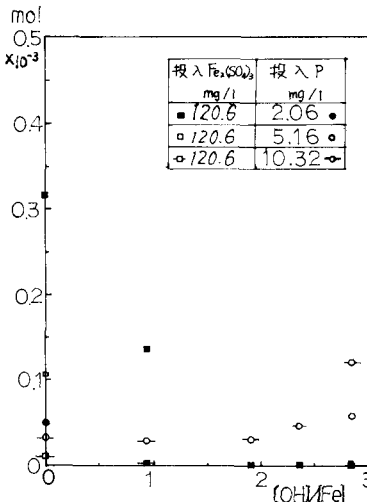


図5 PO<sub>4</sub>-P および Fe(II)の残存量

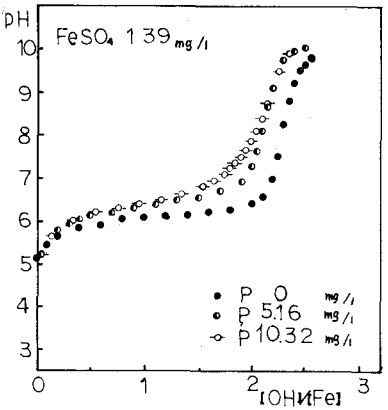


図3 FeSO<sub>4</sub>の滴定曲線

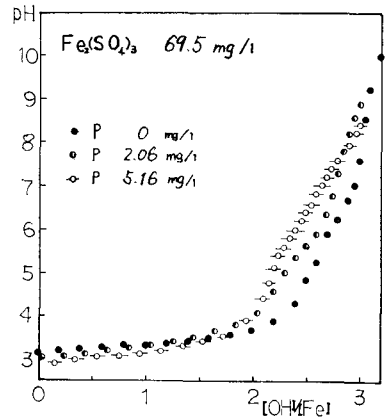


図4 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>の滴定曲線

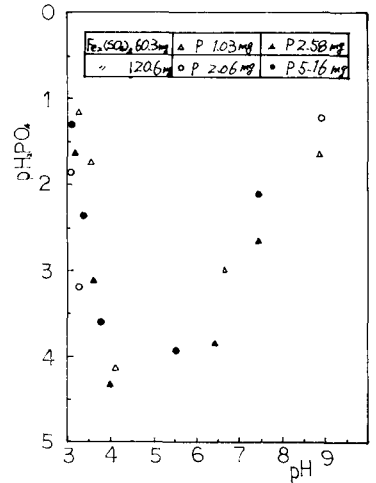


図6 pH-PH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>の関係 Fe(II)

参考文献 澤谷次男著 基礎分析化学 南江堂