

鉄(VI)酸カリウムを用いた水および土壌中の亜ヒ酸の酸化と不溶化に関する研究

岩手大学工学部 学生会員 ○福士幸太、川村有海

岩手大学理工学部 正会員 石川奈緒、笹本誠、伊藤歩

1. はじめに

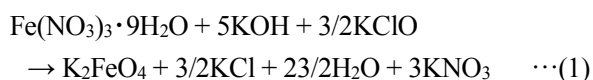
現在、国内外では地下水を生活水として利用している地域が多くある。しかしながら、その地下水中に地盤の構成物からヒ素が溶出している地域もあり、飲用の地下水とともにヒ素を摂取することによる健康被害が問題となっている。地下水中のヒ素は主に亜ヒ酸(As(III))やヒ酸(As(V))の形態で存在しており、As(III)はAs(V)に比べて毒性が強く、凝集沈殿や吸着処理による不溶化効率が悪い。そのため前処理として酸化処理が必要となる。

そこで、水および土壌中の亜ヒ酸をより効率的に不溶化する方法を開発するために、強力な酸化力を持つ鉄(VI)酸カリウム(K_2FeO_4)に着目した。 K_2FeO_4 中のFe(VI)によってAs(III)をAs(V)に酸化し、反応後に生成する水酸化鉄(III)($Fe(OH)_3$)によってAs(V)を共沈させて不溶化する方法について実験的に検討した。また、Fe(III)を用いた不溶化実験との比較も行った。

2. 実験方法

2.1 鉄(VI)酸カリウムの作成

K_2FeO_4 は、Li⁺による湿式の作成法に基づき作成した。使用した薬品は、水酸化カリウム(KOH)、次亜塩素酸カリウム(KClO)、有効塩素濃度：5～7%、硝酸第二鉄・9水和物($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)である。反応式は次の通りである。



KClO溶液 40 mL に KOH 18 g と $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 3.75 g を加え、マグネティックスターラーを用いて1時間攪拌した。新実験化学講座⁸⁾に基づき作成した飽和KOH水溶液を30 mL 加え、常温で更に2時間攪拌した。その後、溶液を孔径0.3 μm のガラス繊維フィルター(ADVANTEC)を用いて吸引ろ過し、試料を冷凍庫で24時間凍結した。最後に真空凍結乾燥機を用いて24時間乾燥した後、乳鉢ですりつぶし、粉末状にした。

また、粉末中のFe(VI)濃度を把握するため、粉末0.1 g を 5 mM Na_2HPO_4 / 1 mM ホウ酸塩緩衝液に溶かし、ABTS 試薬を用いて発色させ、分光光度計(JASCO、V-530)を用いて波長 410 nm での吸光度を測定した。純度(粉末中に含まれる K_2FeO_4 の割合)は約 70% であった。

2.2 水試料中における亜ヒ酸の酸化・不溶化の実験

酸化・不溶化実験は室温を 25℃ に設定して行った。 As_2O_3 を用いて As(III)濃度が 1,000 mg/L の標準原液を作成した後、この原液を As(III)濃度が 500 $\mu g/L$ になるように超純水で希釈し、試験液とした。

まず、反応にかかる時間を調べるために Fe(VI)濃度および As 濃度を継時的に測定した。試験液をマグネティックスターラーを用いて攪拌しながら、Fe(VI)濃度が 100 mg/L の K_2FeO_4 溶液を、Fe(VI)濃度が 1, 5, 10 mg/L となるように添加した。 K_2FeO_4 溶液は 2.1 で作成した K_2FeO_4 を超純水で希釈したものを使用した。pH は HCl 溶液または NaOH 溶液を用いて 7.0 ± 0.2 となるよう調整した。Fe(VI)濃度は Fe(VI)の添加直後、pH 調整後、Fe(VI)の添加から 1, 3, 6 時間後に測定した。また、As 濃度を測定するために、Fe(VI)を添加してから 1, 3, 6 時間後に試料を採取し、孔径 0.22 μm のメンブレンフィルターでろ過した。カラムとして Gelpack GL-IC-A15 (日立化成)を用いた高速液体クロマトグラフ (Shimadzu, SLC-10Avp システム) ー誘導結合プラズマ質量分析装置 (Thermo, iCAP Qc) により形態別の溶解性 As(III)および As(V)濃度を測定した。

次に、Fe(VI)と Fe(III)による亜ヒ酸の不溶化効果の違いを比較した。試験液をマグネティックスターラーを用いて攪拌しながら、 K_2FeO_4 (Fe(VI))溶液または $FeCl_3$ (Fe(III))溶液を添加した。Fe 濃度はそれぞれの溶液で 0.1～10 mg/L となるように調整した。pH は HCl 溶液または NaOH 溶液を用いて 7.0 ± 0.2 となるよう調整した。2時間後に試料を採取し、上述と同様にろ過した後、溶解性 As(III)および As(V)濃度を測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 As 濃度の経時変化

図-1 は溶解性全 As 濃度 (As(III)と As(V)の濃度の和)の経時変化、図-2 は Fe(VI)濃度の経時変化を示している。全 As 濃度は 1 時間以降変化していない。Fe(VI)濃度は pH 調整後に急激に低下し、それ以降は変化していない。よって反応は 1 時間でほぼ終了していることが分かる。

キーワード：亜ヒ酸 ヒ酸 鉄(VI)酸カリウム 共沈 水試料 土壌試料

連絡先：岩手大学(岩手県盛岡市上田 4-3-5 TEL・FEX 019-621-6449)

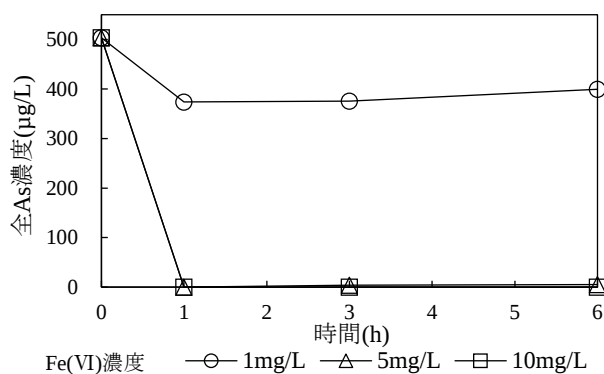


図-1 溶解性全As濃度の経時変化

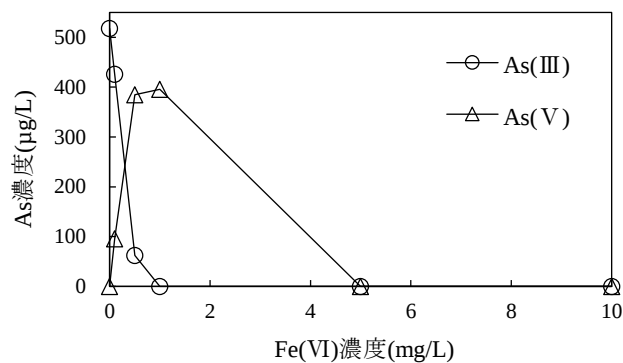


図-3 Fe(VI)濃度に対する溶解性形態別As濃度

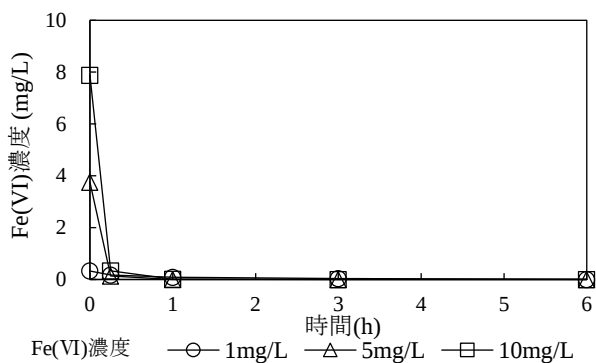


図-2 Fe(VI)濃度の経時変化

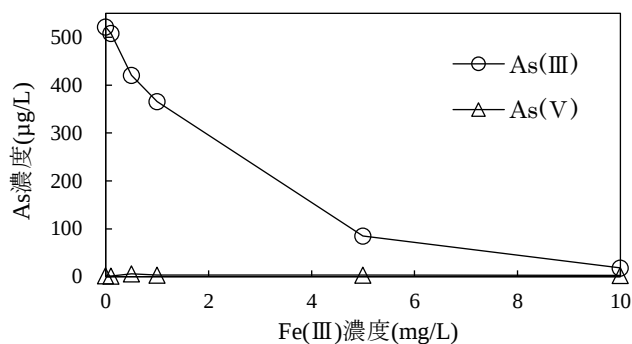


図-4 Fe(III)濃度に対する溶解性形態別As濃度

3.2 Fe(VI)とFe(III)による不溶化率の比較

図-3 は Fe(VI)溶液の添加から 2 時間後の溶解性形態別 As 濃度を示している。Fe(VI)添加量を 0.1 mg/L、0.5 mg/L と増加していくと As(III)濃度が減少し、As(V)濃度が増加した。1 mg/L 添加した時には As(III)はほぼ As(V)に酸化されており、さらに 5 mg/L、10 mg/L と添加量を増やしていくと As(V)濃度も十分に減少した。したがって、Fe(VI)の酸化作用によって As(III)が As(V)に酸化され、さらに酸化反応後に生成される水酸化鉄(III)の共沈作用によって As(V)濃度が減少したと考えられる。反応式は次の通りである。

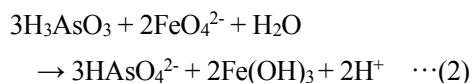


図-4 は Fe(III)溶液の添加から 2 時間後の溶解性形態別 As 濃度を示している。Fe(III)濃度が増加するに伴い As(III)濃度は減少した。しかしながら、Fe(VI)の時とは異なり As(V)濃度がほぼ変化していないことから、水酸化鉄(III)によって As(III)が直接共沈されたと考えられる。

図-5 は Fe(VI)溶液または Fe(III)溶液の添加から 2 時間後の溶解性全 As 濃度を示している。Fe(VI)の添加では Fe(VI)濃度が 5 mg/L の時に溶解性全 As 濃度が 0.5 μg/L 以下であったのに対し、Fe(III)の添加では Fe(III)濃度が 10 mg/L であっても溶解性全 As 濃度は約 20

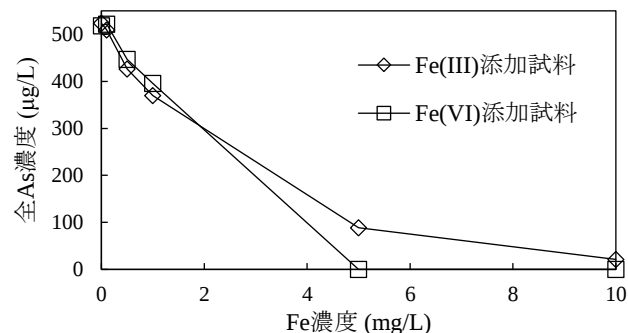


図-5 Fe濃度に対する溶解性全As濃度

μg/L であった。したがって、Fe(VI)では、より低い Fe 濃度で As 濃度を地下水の水質汚濁に係る環境基準である 10 μg/L 以下に低減できることが分かった。

4. まとめ

Fe(VI)のほうが Fe(III)よりも効率的に亜ヒ酸を不溶化できることが分かった。現在、ヒ素汚染土壌における亜ヒ酸の溶出の程度と不溶化について検討中である。
謝辞：本研究の一部は（一社）東北地域づくり協会と（公財）前田記念工学振興財団の支援を受けて実施した。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) Li, C., Li, X. Z. and Graham N., A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate, *Chemosphere*, 61(4), 537-543, 2005.
- 2) 日本化学会編、新実験化学講座 8 無機化合物の合成(II)、丸善株式会社、1977.