

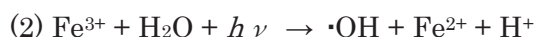
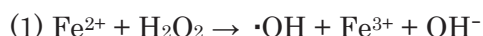
フォトフェントン反応に与える鉄イオン濃度と pH の影響

The Effect of Iron Ion Concentration and pH Value on the Photo Fenton Reaction

千葉県立船橋高等学校理数科 3 年
大石芽吹

はじめに

フォトフェントン反応は主に下記の 2 つの反応から成り、過酸化水素と鉄イオンに光を当てることによって進行し、鉄イオンが触媒的に働いて効果的に OH ラジカルが生成する。



OH ラジカルは非常に強い酸化力を持ち、有機化合物を酸化分解することができるため、この反応は排水処理などに用いられている。研究機関による先行研究では、医薬品に含まれる有機化合物などを用いて実験が行われていたため、本研究では高校生でも扱いやすい色素を用いて実験を行った。

目的

反応溶液中の各物質の濃度を変化させたときに、それぞれどのような影響を与えるのかについて研究を行った。

方法

試薬：過酸化水素、硫酸鉄(Ⅱ)七水和物、塩酸、硫酸、メチレンブルー(MB)

器具：紫外線照射装置（フナコシ 6 W, 254 nm）、紫外可視分光光度計（島津 UVmini-1240）

1. シャーレに MB 水溶液、過酸化水素、硫酸鉄(Ⅱ)水溶液、塩酸または硫酸を加え混合する。
2. 紫外線照射装置を用いて混合溶液に紫外線を 5 分照射する。
3. 紫外可視分光光度計を用いて混合溶液の吸収スペクトルを測定する。
4. 得られたデータからピークの吸光度を読み取りデータを下記のように評価する。（以後、“吸光度”と記すものはすべてピークの吸光度を指す）
5. 1～4 を 3 回繰り返し、得られた減少率の平均をとる。

評価方法：混合溶液中の MB 濃度から、検量線（後述）を用いて“反応前の吸光度”を求める。

紫外線照射後、反応後の吸光度を測定して下記の式から減少率を計算する。

$$\text{減少率(\%)} = \frac{(\text{反応前の吸光度}) - (\text{反応後の吸光度})}{\text{反応前の吸光度}} \times 100$$

予備実験

1. MB 検量線の作成

MB 濃度を $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ から 2 倍ずつ薄めていき、8 段階の濃度での吸光度を測定した。その結果、MB 濃度が $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 以下の場合吸光度は MB 濃度に比例することが確認された。（グラフの近似直線は $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 以下のデータで作成した。）

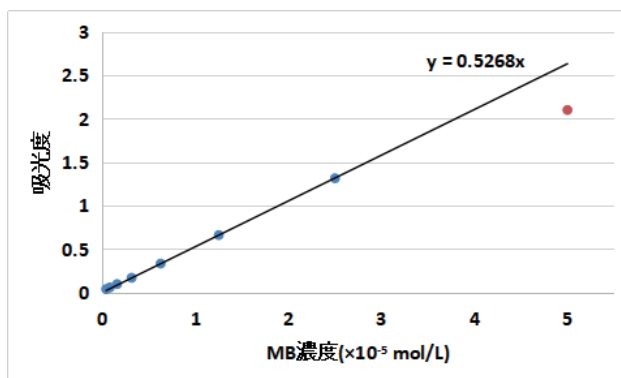


図 1 MB 検量線

2. 標準濃度の設定

各溶液の混合前の濃度、量を下記のように設定して実験を行ったところ、減少率は 59.0 % となった。十分な変化が確認でき、条件を変えたときにこの値より大きいものも小さいものも想定できるため、この条件は標準濃度に適していると考え、これを標準濃度に定めた。

MB aq 10^{-4} mol/L 5 mL
HCl aq 10^{-2} mol/L 5 mL
 H_2O_2 aq 0.3 % 0.5 mL
 FeSO_4 aq 10^{-3} mol/L 0.5 mL
（なお、 FeSO_4 aq は保存のため HCl aq で pH 2 になるよう調製した。）

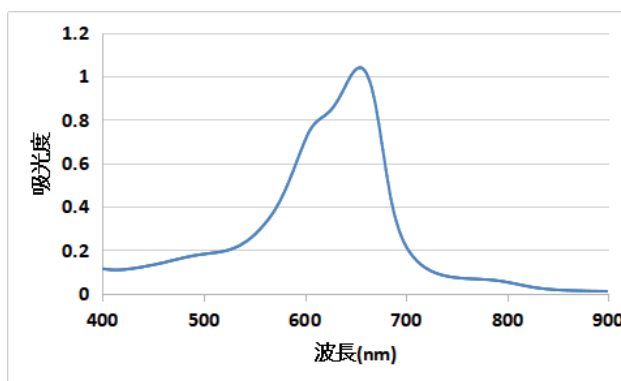


図 2 標準濃度での紫外線照射後の吸収スペクトル

実験 1 過酸化水素濃度と鉄イオン濃度による影響

標準濃度の溶液のうち、過酸化水素濃度のみを 0.03 %、0.003 % に変えて実験した。また、標準濃度の溶液のうち、硫酸鉄(II)濃度のみを 10^{-2} mol/L 、 10^{-4} mol/L に変えて実験した。

結果 1

それぞれの条件での減少率と最も濃度が高いものの減少率に対する割合を表 1, 2、図 3~5 にまとめた。（ H_2O_2 0.3 %、 FeSO_4 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ はどちらも標準濃度である。）

H_2O_2 濃度 (%)	0.3	0.03	0.003
減少率 (%)	59.0	30.7	17.0
割合	1.00	0.520	0.289

表 1 過酸化水素濃度による減少率の違いとその割合

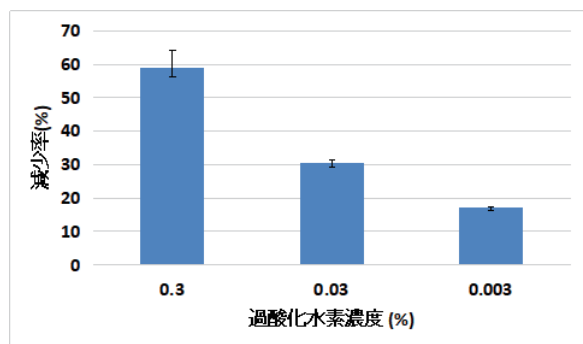


図 3 過酸化水素濃度による減少率の違い

FeSO_4 濃度 (mol/L)	1×10^{-2}	1×10^{-3}	1×10^{-4}
減少率 (%)	68.5	59.0	32.8
割合	1.00	0.862	0.478

表 2 硫酸鉄(II)濃度による減少率の違いとその割合

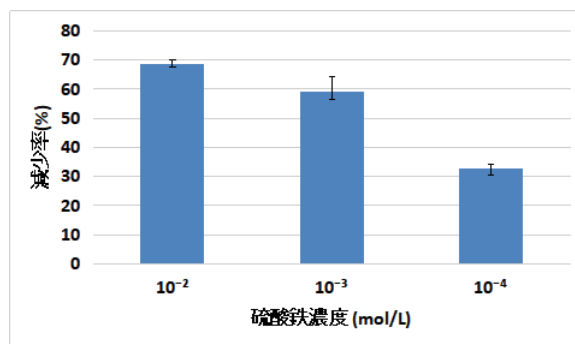


図 4 硫酸鉄(II)濃度による減少率の違い

過酸化水素濃度と鉄イオン濃度を同じ割合で変化させたとき、鉄イオン濃度を変化させたときのほうが減少率の変化が小さいことから、鉄イオン濃度による影響は過酸化水素濃度による影響よりも小さいことがわかった。

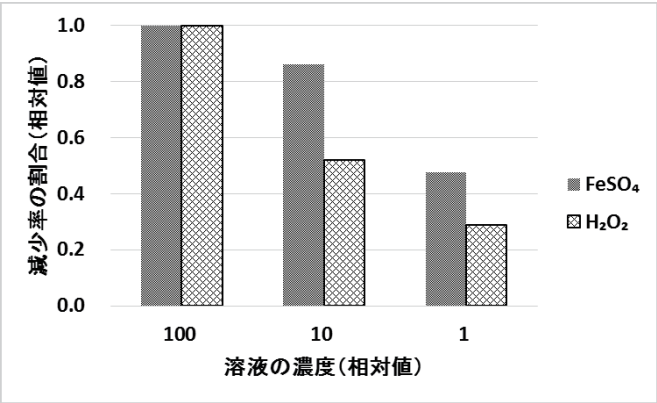


図 5 過酸化水素濃度と鉄イオン濃度による減少率への影響の違い

考察 1

鉄イオン濃度による影響が小さいことから、反応(1)、反応(2)のどちらも十分に速く進み、鉄イオンが次々と反応して何度も再利用され、繰り返し反応が進むと考えられる。

実験 2 pH による影響

塩酸の Cl⁻が酸化還元反応を引き起こす可能性があるため、硫酸を用いて実験を行った。また、検量線を作成した結果、実験 1 の標準濃度ではメチレンブルーの初期濃度が濃すぎると判断し、濃度を以下のように再設定した。

MB aq	10 ⁻⁴ mol/L	2.5 mL	H ₂ SO ₄ aq	10 ⁻¹ mol/L	2.5 mL
H ₂ O ₂ aq	0.3 %	0.2 mL	FeSO ₄ aq	10 ⁻³ mol/L	0.2 mL

(なお、FeSO₄ aq は保存のため H₂SO₄ aq で pH 2 になるよう調製した。)

加える硫酸の濃度を 10⁻¹~10⁻⁴ mol/L に 10 倍ずつ変化させて実験を行った。また、酸性に調製していない FeSO₄ aq と、硫酸の代わりに水を用いて実験を行った(結果には中性と示す)。また、紫外線を当てずに同時間(5 分)放置したものについても同様の実験を行った。

結果 2

減少率を表 3、図 6 にまとめた。

H ₂ SO ₄ 濃度(mol/L)		1×10 ⁻¹	1×10 ⁻²	1×10 ⁻³	1×10 ⁻⁴	中性
減少率(%)	照射後	54.9	63.5	84.0	92.7	78.0
	放置	23.1	31.2	53.0	73.0	31.0

表 3 硫酸濃度による減少率の違い

pH が変化すると減少率も変化するので、この反応は pH の影響を受けやすいことがわかった。減少率が最も大きくなったのは硫酸濃度が 1×10⁻⁴ mol/L のときで、このときの pH は 3.4 であった。また、弱酸性に近いとき紫外線を当てていなくてもメチレンブルーが多く分解された。

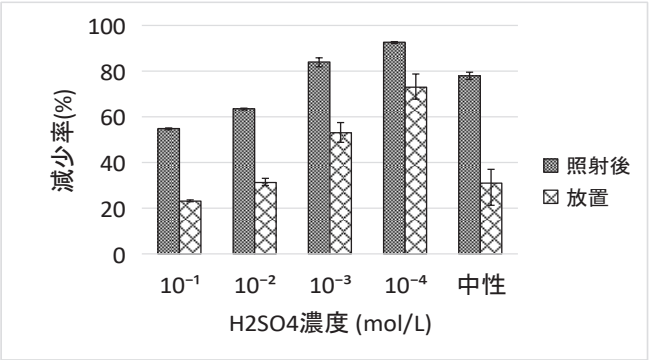


図 6 硫酸濃度による減少率の違い

考察 2

この反応では、 H^+ や OH^- が生成するため、pH の影響を受けやすいのだと考えられる。光がなくても進む反応(1)では OH^- が生成するため、pH が低い方が進みやすいと考えられるが、結果では紫外線を当てていないときは酸性が弱い方がメチレンブルーが分解された。このため、弱酸性付近では別の反応が起こっている可能性があるといえる。

結論

フォトフェントン反応では鉄イオンが何度も再利用されるため、鉄イオン濃度が低くても効率的に反応が進む。また、pH の影響を強く受け、pH3~4 付近が最適である。

参考文献

徳村雅弘・種部悠未・川瀬義矩・柳沢幸雄 (2014) 「フォトフェントン反応によるスルファメトキサゾールの分解と無機化」 水環境学会誌 Journal of Japan Society on Water Environment Vol.37, No.4, pp.129-138

感想

研究開始当初、現在とは違うテーマで研究を行っていた。過酸化水素に紫外線を当てると OH ラジカルが生成して酸化力が高まることに注目し、酸化還元反応と紫外線の関係について研究を行っていた。いくつかの酸化剤で実験を行ったが、目に留まるような現象は確認されなかった。関連する情報をインターネットで調べていたところフォトフェントン反応について知り、この反応について詳しく調べることにした。そのため研究を始めるのが遅くなり、実験を急いで行わないといけないと思い予備実験の段階で薬品や濃度を適当に決めて実験を行って、それを基準に実験を進めていったが、振り返ってみると酸化還元反応に関わる塩酸を用いていた、メチレンブルーや硫酸鉄(II)の濃度が濃すぎたり、過酸化水素に影響を与える波長 254 nm の紫外線を用いたり、不適当な条件が多かった。安易に本実験を始めるのではなく予備実験の段階でもっと考察をするべきだったと反省している。

また他にも不適当な点として挙げられるものの第一に、分解されたメチレンブルーがどの反応によりどれだけ分解されたのかが分からない点がある。鉄イオンを加えていない場合よりも加えている場合のほうが明らかに分解速度が速いことは確認しているが、先述した過酸化水素+紫外線によってもメチレンブルーは分解されるし、紫外線そのものによる分解も考えられる。今回の研究では、それらの影響も含めてフォトフェントン反応による結果と捉えているが、より細かく分析できれば良かったと思っている。

二つ目は、メチレンブルーが分解されるにつれて吸収スペクトルのピーク波長も変化していたことである。ピーク波長と吸光度に相関が見られたが、実験によって異なっていた。ピーク波長が変化する理由としては、分解の途中段階で異なるピーク波長をもつ物質に変わりその混合比によってピーク波長が変化すること等が考えられるが、今回の研究では詳しく考察することはできなかったため注目しなかったが、それを解明できればよかったと思っている。

このように不明な点がいくつも残っているが、いつかこれらが解明されることを期待している。