HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	水酸化鉄（III）に対するZn2+イオンの吸着
Author(s)	田村，紘基；大島，優；郷，和久 他
Citation	北海道大學工學部研究報告，91，139-146
Issue Date	1978-12-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41524
Type	departmental bulletin paper
File Information	91_139-146.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第91号（昭和53年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 91(1978)

水酸化鉄(III)に対するZn^{2+}イオンの吸着

田村紘基* 大島優*
郷和久* 永山政一*

（昭和53年7月8日受理）

Adsorption of Zn^{2+} Ions on Fe(III)-hydroxide

Hiroki TAMURA Masaru OHSHIMA
Kazuhisa GO Masaichi NAGAYAMA

(Received July 8, 1978)

Abstract

The extent of Zn^{2+} ion adsorption on Fe(III)-hydroxide prepared by hydrolyzing $Fe(NO_3)_3$ was measured as a function of the solution pH(5--7) and the amount of the hydroxide. Acid--base titrations of the hydroxide were also carried out, and its surface area was measured by the BET method. It was found that the concentration of the adsorbed Zn^{2+} ions is proportional to the concentrations of Zn^{2+} ions in solution and Fe(III)-hydroxide, but is inversely proportional to the second power of the hydrogen ion concentration:

$$[Zn^{2+}_{ad}]=K\,[Zn^{2+}]\,[Fe(III)]/[H^+]^2$$

This behavior is explained by considering the adsorption reaction to be

$$Zn^{2+}+2-FeOH \rightleftharpoons -(FeO)_2Zn_{ad}+2\,H^+,$$

where $-FeOH$ is the site at which the Zn^{2+} ion can adsorb. The $-FeOH$ type site was found to prevail over the $-FeOH_2^+$ and $-FeO^-$ type sites in the pH region investigated, and the concentration of $-FeOH$ sites was much higher than that of the adsorbed Zn^{2+} ions.

1. 緒　　言

水酸化鉄(III)は水中で種々の物質を吸着するが，この現象は次のように種々の問題に関連して重要である。たとえば，(1)分析化学においてはこの現象を用いてヒ素の分離および濃縮を行なう[1]。(2) Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+} などの有害重金属イオンを水中から除去する際，水酸化鉄(III)への吸着を利用する[2]。また，(3)沸とう水型原子炉において，放射能の移動が問題となるが，[3] これは腐食の主生成物である水酸化鉄(III)に対して Co^{2+} や Ni^{2+} イオンが吸着し放射化されることによる。

* 共通講座　工業分析化学第一講座

本研究においては，金属イオンの代表として Zn^{2+} イオンを選び，その吸着挙動に対する pH および Zn^{2+} イオンと水酸化鉄(III)の濃度の影響を調べ，水酸化鉄(III)の酸塩基滴定および BET 表面積の測定を行なった。その結果，Zn^{2+} イオンが吸着する際放出される H^+ イオンの割合（交換割合）を明らかにするとともに，吸着が(イ)--$FeOH_2^+$ (ロ)--FeOH (ハ)--FeO^- のいずれのサイトで起きるかについて推論することができた。

2. 実 験 方 法

2-1 水酸化鉄(III)の調製と Zn^{2+} の吸着実験

100～500 mg/l の濃度で Fe(III)を含む $Fe(NO_3)_3$ 溶液に $NaNO_3$ を加えてイオン強度 μ を 0.1，温度を 25℃に調節する。1 mol/l NaOH を徐々に加えて pH を 7 に保ち 1 時間放置すると，加水分解により水酸化鉄(III)の懸濁液が得られる。この懸濁液の pH を種々の一定値(5.6－6.6)に保ち，$Zn(NO_3)_2$ 溶液を加えて吸着実験を開始する。Zn 濃度 $[Zn^{2+}]_T$ は 0.5～20 mg/l の範囲で種々変化させる。吸着が平衡に達してから試料溶液の一部 10 ml をとり，ガラス繊維沪紙(ミリポア AP 2502500)で沪過し，沪液中に残存する Zn の濃度 $[Zn^{2+}]$ を原子吸光法により測定する。吸着 Zn の濃度は $[Zn^{2+}_{ad}]=[Zn^{2+}]_T-[Zn^{2+}]$ として求める。

2-2 水酸化鉄の表面基濃度の測定

水酸化鉄の懸濁液（$[Fe^{III}]=100$ mg/l，$\mu=0.1$，25℃）200 ml に，空気からの CO_2 の混入を避けるために N_2 ガスを吹き込みながら 0.00521 mol/l NaOH 溶液を 10 ml 加える。この懸濁液を攪拌しつつ 0.09895 mol/l HCl 溶液を滴下し，滴定曲線を求める。pH の測定には一点 20 分以上の時間をとり十分平衡に達した後測定した。HCl 溶液の添加容積は全体積に比べて十分小さく，滴定に伴う体積の変化は無視できる。この滴定曲線を懸濁物を含まない場合のものと比較した。

また，液体窒素を用いてこの水酸化鉄の懸濁液を凍結し，真空ポンプで減圧状態に保って水分を除いた。得られた水酸化鉄の粉体を液体窒素の温度に保って N_2 ガスを吸着させ，BET 表面積を求めた。

滴定および表面積の測定結果から表面基の濃度を計算する（後述）。

2-3 装　　置

pH の測定には東亜電波 HM 5 A 型 pH メータ，pH 調節には東亜電波 HSM 10 A 型 pH スタットを用い，原子吸光測定には日立 208 型原子吸光光度計を用いた。

3. 結 果 と 考 察

3-1 Zn^{2+} の吸着平衡

Fig. 1 は種々の pH において水酸化鉄懸濁液（$[Fe^{III}]=100$ mg/l，$\mu=0.1$，25℃）に Zn^{2+} イオンを濃度 $[Zn^{2+}]_T=1.0$ mg/l で加えた場合の吸着 Zn 濃度 $[Zn^{2+}_{ad}]$ の時間的変化を示す。いずれの pH においても吸着は比較的速かで 30 分以内に平衡に達する。また，pH が高いほど吸着濃度が高い。

Fig. 2 は平衡に達した後の吸着濃度 $[Zn^{2+}_{ad}]$ と添加濃度 $[Zn^{2+}]_T$ との関係を示す。log $[Zn^{2+}_{ad}]$ は，$[Zn^{2+}]_T<2$ mg/l の場合，log $[Zn^{2+}]_T$ に対して直線的に増大しその傾きは 1，したがって $[Zn^{2+}_{ad}]$ は $[Zn^{2+}]_T$ に比例している。

$$[Zn^{2+}_{ad}]=m[Zn^{2+}]_T \qquad (1)$$

ただし，m は比例係数。m の値は与えられた $[Fe^{III}]$ において pH によって変化するが，$[Zn^{2+}]_T$

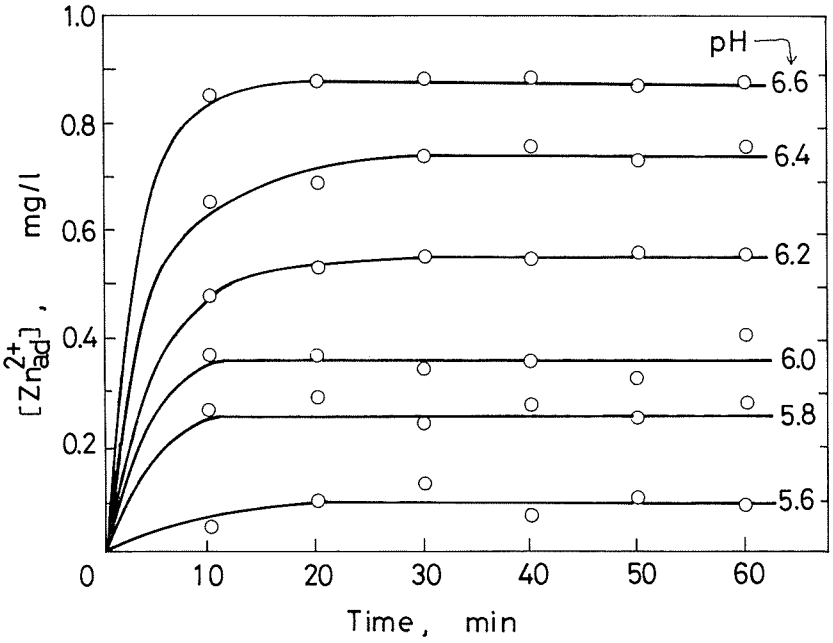

Fig. 1 Changes in $[Zn^{2+}_{ad}]$ with time
$[Zn^{2+}]_T = 1$ mg/l, $[Fe^{III}] = 100$ mg/l, $\mu = 0.1$, 25℃

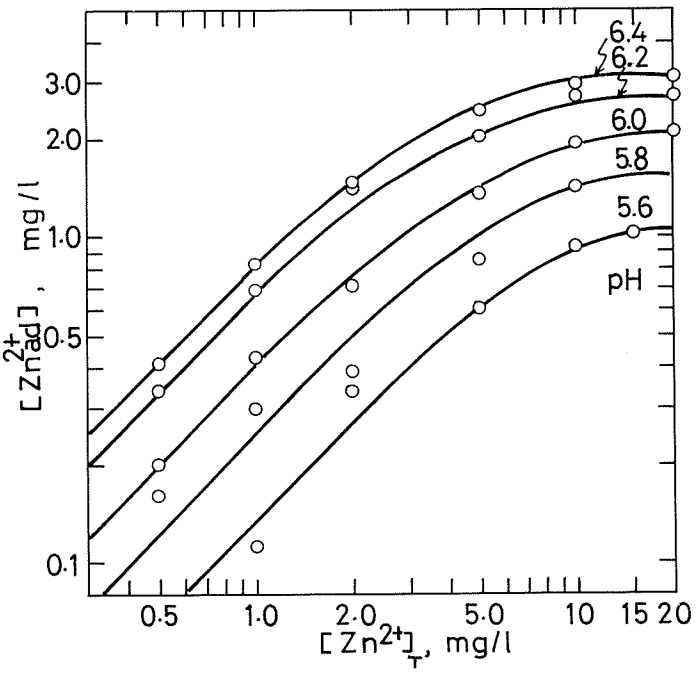

Fig. 2 Changes in $[Zn^{2+}_{ad}]$ with $[Zn^{2+}]_T$
$[Fe^{III}] = 100$ mg/l, $\mu = 0.1$, 25℃

には依存しない。$[Zn^{2+}]_T > 2$ mg/l では $[Zn^{2+}_{ad}]$ の増加は$[Zn^{2+}]_T$ の増大につれて頭打ちとなり，飽和値に到達する。本研究では(1)式の成立する範囲のみを問題とする。

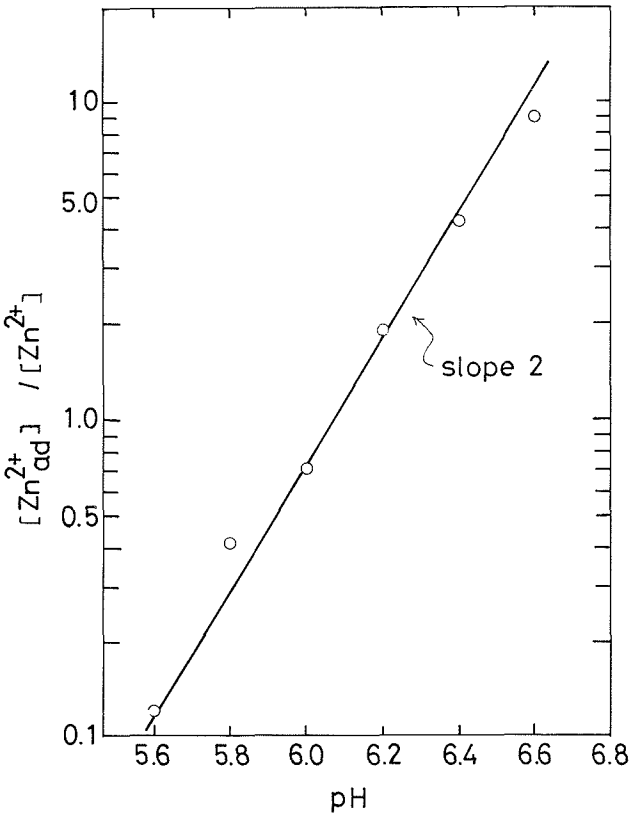

Fig. 3 Effect of pH on $[Zn^{2+}_{ad}]/[Zn^{2+}]$
$[Zn^{2+}]_T = 1$ mg/l, $[Fe^{III}] = 100$ mg/l, $\mu = 0.1$, 25℃

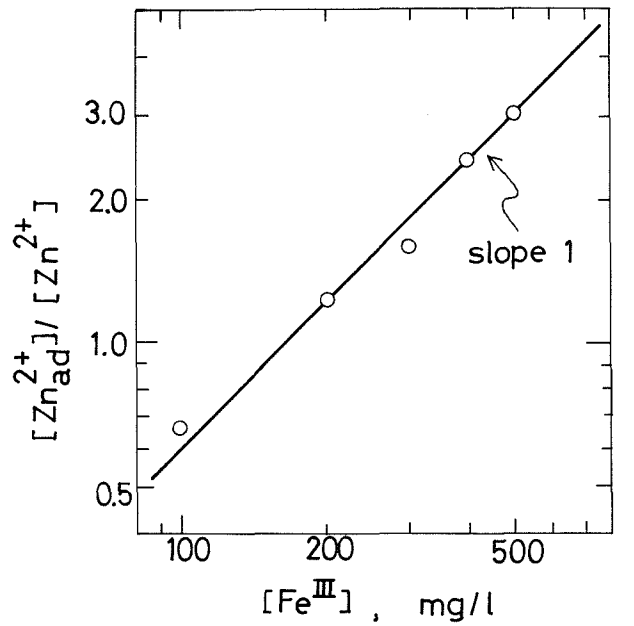

Fig. 4 Effect of $[Fe^{III}]$ on $[Zn^{2+}_{ad}]/[Zn^{2+}]$
$[Zn^{2+}]_T = 1$ mg/l, pH 6.0, $\mu = 0.1$, 25℃

(1)式において $[Zn^{2+}]_T$ を $[Zn^{2+}_{ad}]+[Zn^{2+}]$ でおきかえると

$$[Zn^{2+}_{ad}]/[Zn^{2+}]=m/(1-m)=K' \qquad (2)$$

m の値は与えられた pH において一定であるから K′ は一定であり，吸着 Zn 濃度は溶液中の未吸着 Zn 濃度に比例することがわかる。K′ の pH 依存性を知るために Fig. 1 から $[Zn^{2+}_{ad}]/[Zn^{2+}]$ を計算し，その対数を pH に対してプロットすると傾き 2 の直線が得られた(Fig. 3)。また，pH を一定値（6.0）に固定して水酸化鉄濃度を増加させると，$\log [Zn^{2+}_{ad}]/[Zn^{2+}]$ と $\log [Fe^{III}]$ との関係は直線になりその傾きは 1 であった（Fig. 4)。したがって，この吸着反応は次のような平衡式で表わされる。

$$K=\frac{[Zn^{2+}_{ad}]\,[H^+]^2}{[Zn^{2+}]\,[Fe^{III}]} \qquad (3)$$

Fig. 3, Fig. 4 の結果より K の値は $\mu=0.1$, 25℃で 6.0×10^{-15} $mol^2\cdot l^{-1}\cdot mg^{-1}$ となる。

3-2　水酸化鉄の表面基濃度

$[Fe^{III}]=100$ mg/l の水酸化鉄の懸濁液の滴定曲線は Fig. 5 のようである。水酸化鉄を含まぬ溶液の滴定曲線と比べると pH の変化はゆるやかであり，添加した OH^- イオンや H^+ イオンは水酸

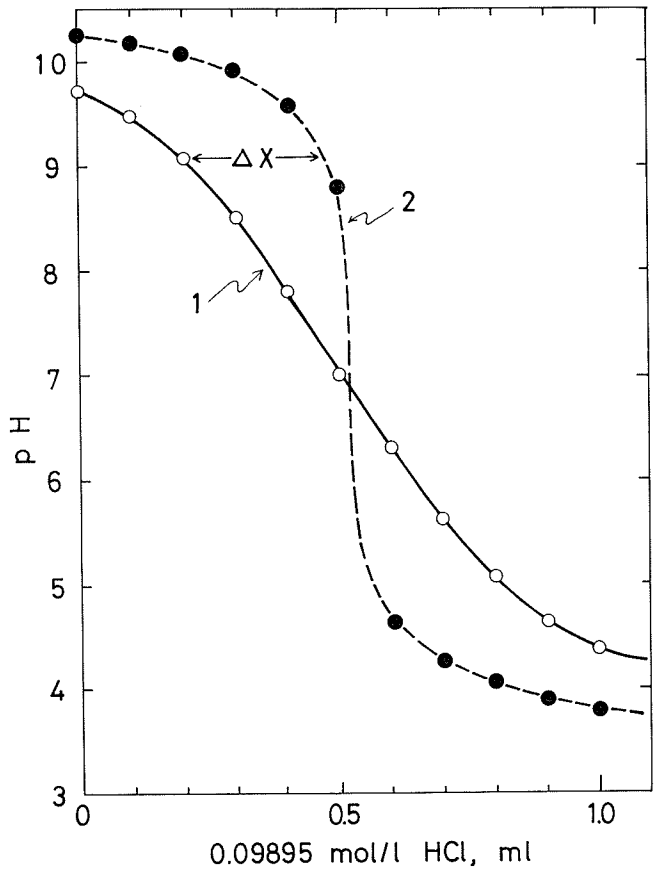

Fig. 5　Titration curves for solutions with and without Fe^{III}-hydroxide
1 —— $[Fe^{III}]=100$mg/l　　2 ···· $[Fe^{III}]=0$,
200ml, $\mu=0.1$, 25℃, 10ml of a 0.00521mol/l NaOH solution was added before titration

化鉄により消費されることがわかる。すなわち，水酸化鉄は$-FeOH$という表面水酸基をもつが，これは次のように酸および塩基として働く。

$$-FeOH \rightleftharpoons -FeO^- + H^+ \quad (4)$$

$$-FeOH + H^+ \rightleftharpoons -FeOH_2^+ \quad (5)$$

$-FeOH_2^+$および$-FeO^-$の濃度割合は溶液のpHにより変化するが，2つの滴定曲線の交点のpH (PZC) において$[-FeOH_2^+] = [-FeO^-]$となり表面の電荷は0となると考えられる。ここではPZC=6.9である。任意のpHにおいて，2つの滴定曲線のHCl溶液の添加容積の差をとってΔx mlとすると$-FeOH_2^+$と$-FeO^-$の基の濃度 (mol/l) の差は次のように表わされる。

$$C_{HCl} \times \Delta x = \{[-FeOH_2^+] - [FeO^-]\} \times V \qquad (pH < pzc) \quad (6)$$

$$C_{HCl} \times \Delta x = \{[-FeO^-] - [-FeOH_2^+]\} \times V \qquad (pH > pzc) \quad (7)$$

ここで，C_{HCl}は添加するHCl溶液の濃度を表わし0.09895 mol/l，Vは水酸化鉄懸濁液の容積200 mlである。ΔxをpHの関数として求め，$[-FeOH_2^+]$と$[-FeO^-]$の差の対数をpHに対してプロットする。(Fig. 6, ○印)。直線部分の延長線がそれぞれ$[-FeOH_2^+]$および$[-FeO^-]$を示す。$[-FeOH_2^+]$はpHとともに低下し，$[-FeO^-]$は増大する。また，これらの濃度はいずれも$[Fe^{III}]$に比例することがわかった。以上の結果を式で表わすと

$$[-FeOH_2^+] = K_H[Fe^{III}]\,[H^+]^{0.25}, \qquad K_H = 2.0 \times 10^{-5}\ mol^{0.75} \cdot mg^{-1} \cdot l^{0.25} \quad (8)$$

$$[-FeO^-] = K_{OH}[Fe^{III}]\,[H^+]^{-0.26}, \qquad K_{OH} = 5.8 \times 10^{-8}\ mol^{1.26} \cdot mg^{-1} \cdot l^{-0.26} \quad (9)$$

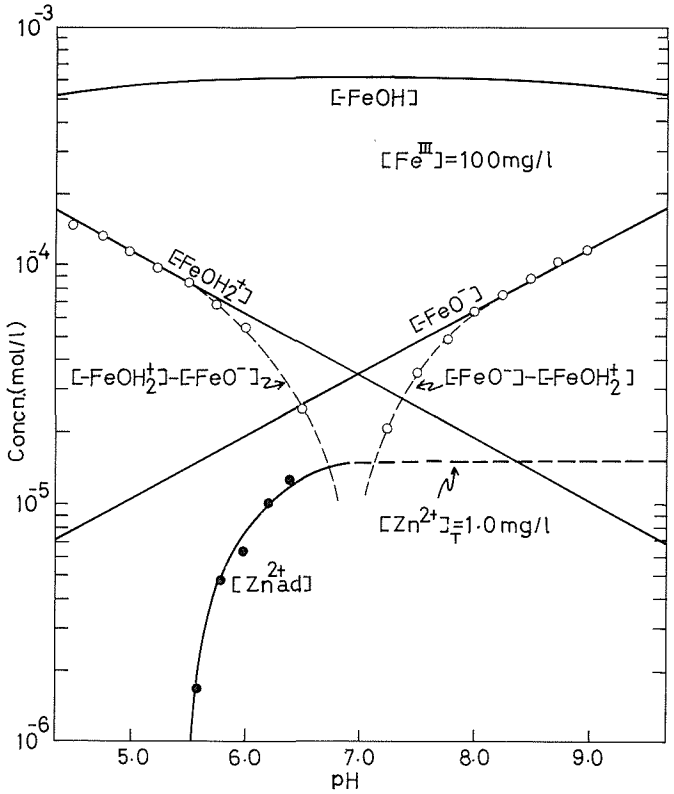

Fig. 6　Concentrations of surface groups and $Zn^{2+}{}_{ad}$ at various pHs
$[Fe^{III}] = 100$ mg/l, $[Zn^{2+}]_T = 1$ mg/l, $\mu = 0.1$, 25℃

一方，この水酸化鉄の BET 表面積は Fe 100 mg あたり 85 m^2 であった。表面基の数は 100 $Å^2$ あたり 4.5 あるいは 5.9 ケといわれているので[4-5] 5 ケとすると $[Fe^{III}]=100$ mg/l の水酸化鉄懸濁液について，表面基の全濃度は 7×10^{-4} mol/l。$[-FeOH]$ は表面基の全濃度から $[-FeOH_2^+]$ および $[-FeO^-]$ を差引くことにより得られるが，Fig. 6 に示すように表面基の大部分は $-FeOH$ 型であることがわかる。

なお，$[Zn^{2+}]_T=1$ mg/l の場合の $[Zn_{ad}^{2+}]$ も示した。$[Zn_{ad}^{2+}]$ はいずれの表面基の濃度よりも小さく，とくに $[-FeOH]$ と比べると数十分の一程度で著しく小さい。

3-3 Zn^{2+} 吸着のサイト

(3)式で表わされる吸着反応が水酸化鉄の表面に存在する 3 種類の表面基 $-FeOH_2^+$，$-FeOH$ および $-FeO^-$ のいずれのサイトで起こるかが問題である。そこで，次の仮定の下で吸着場所について検討を加えた。

仮定 1. 吸着反応は水酸化鉄表面において Zn^{2+} イオンと H^+ イオンとの交換によって起こる[6-7]。

仮定 2. 交換の前後で固体表面の電荷は変化しない。

まず，$-FeO^-$ 型の表面基には交換すべき H^+ イオンが存在しないので吸着サイトから除外される。他の 2 つのサイトについて，(A)，(B)に分けて検討する。

(A) Zn^{2+} イオンが $-FeOH$ 型のサイトの 2 ケの H^+ イオンと交換して吸着する場合：

$$Zn^{2+}+2-FeOH\rightleftarrows-(FeO)_2Zn+2H^+ \tag{10}$$

平衡定数を $\boldsymbol{K}$ とすると $\boldsymbol{K}$ は各化学種の活動度により次のように表わされる。

$$\boldsymbol{K}=\frac{\{-(FeO)_2Zn\}\{H^+\}^2}{\{Zn^{2+}\}\{-FeOH\}^2} \tag{11}$$

ここで，溶液中の化学種についてはその活動度を濃度で置き換えることができるので

$\{Zn^{2+}\}=[Zn^{2+}]$ および $\{H^+\}=[H^+]$。

また，固体表面の化学種の活動度は固相中のその化学種のモル分率で表わすことができるであろう。すなわち，

$\{-(FeO)_2Zn\}=[Zn_{ad}^{2+}]/[Fe^{III}]$ および

$\{-FeOH\}=[-FeOH]/[Fe^{III}]=R$

ここで，$[-FeOH]$ は Fig. 6 から明らかなように与えられた $[Fe^{III}]$ の下で pH および Zn^{2+} イオンの吸着によって変化しないので，R 値は一定と考えられる。

これらを（11）式に代入すると

$$\boldsymbol{K}\cdot R^2=\frac{[Zn_{ad}^{2+}][H^+]^2}{[Zn^{2+}][Fe^{III}]} \tag{12}$$

これは(3)式と一致しており，その内容が説明できる。

(B) Zn^{2+} イオンが $-FeOH_2^+$ 型のサイトの H^+ イオンと交換して吸着する場合：

$$Zn^{2+}+-FeOH_2^+\rightleftarrows-FeOZn^++2H^+ \tag{13}$$

$$\boldsymbol{K}=\frac{\{-FeOZn\}\{H^+\}^2}{\{Zn^{2+}\}\{-FeOH_2^+\}} \tag{14}$$

ここで，$\{-FeOZn\}=[Zn_{ad}^{2+}]/[Fe^{III}]$。

(8)式を用いると，$\{-FeOH_2^+\}=[-FeOH_2^+]/[Fe^{III}]=K_{II}[H^+]^{0.25}$．また，他の化学種の活動度は(A)の場合と同じように表わせるから（14）式は

$$K \cdot K_{II} = \frac{[Zn^{2+}_{ad}]\,[H^+]^{1.75}}{[Zn^{2+}]\,[Fe^{III}]} \qquad (15)$$

(B)の場合(3)式とは $[H^+]$ に対する依存性が異なり，実験結果を説明することができない。したがって，$-FeOH$ 型の表面基が吸着サイトであると結論できる。

吸着反応がここで用いた2つの仮定に従わない型のものである場合もありうる。たとえば，Zn^{2+} イオンが水酸錯体 $ZnOH^+$ あるいは水酸化物 $Zn(OH)_2$ と平衡状態にあって，吸着反応がこれらの化学種によって起こると考えることもできるであろう。しかし，その場合でもやはり $-FeOH$ 基が吸着のサイトとして働いているとしなければpH依存性を説明することはできない。

謝　　辞

水酸化鉄の表面積の測定に際し，北海道大学工学部原子炉材料学講座の BET 面積測定装置を借用した。記して感謝の意を表する。

文　　献

1) 工業用水試験方法，JIS K 0101-1966, p. 71
2) 永山政一，田村紘基，金野英隆：日本金属学会会報，**15** (1976)，p. 697
3) K. A. Burrill : Canadian J. Chem. Eng., **55** (1977), p. 54
4) J. J. Jurinak : Soil Sci. Soc. Amer. Proc., **30** (1966), p. 559
5) A. C. Zettlemoyer, E. McCafferty : Z. Phys. Chem. N. F., **64** (1969), p. 41
6) A. Kozawa : J. Electrochem. Soc., **106** (1959), p. 552
7) 小沢昭弥：電化，**43** (1975), p. 618