フェントン試薬によるドデシルベンゼン スルホン酸ナトリウムの除去

佐藤成美・小林 隆・鷺見芳信

岐阜大学工学部合成化学科 (岐阜県各務原市那加門前町)

Removal of Sodium Dodecylbenzene Sulfonate with Fenton's Reagent

Seimi SATO, Takashi KOBAYASHI and Yoshinobu SUMI

Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Gifu University
(Nakamonzen-cho, Kagamigahara-shi, Gifu)

Removal of sodium dodecylbenzene sulfonate (DBS) with Fenton's reagent was done in not too much dilute solution. It was observed that DBS was removed mainly by adsorption on ferric hydroxide floc at relatively higher concentration of ferrous salt, but oxidative decomposition of DBS was dominant at lower concentration of ferrous salt. When the pH after reaction was about 3, DBS was removed most effectively.

Further, heat of reaction between DBS and Fenton's reagent was measured in dilute solution by using a microcalorimeter, and also heat of reaction of ferrous sulfate with hydrogen peroxide was measured by the same method. Effect of pH on the heat of reaction was remarkable for the former reaction, and heat evolved was maximum at the optimum pH for removal of DBS. Also for the latter reaction, dependence of pH on the heat of reaction was pronounced and heat of reaction increased with decrease in pH. Generally, the pH dropped as reaction proceeded. For the former reaction, however, abnormally higher value of pH was observed in the optimum pH range for evolution of heat, and it was found that maximum rise of pH measured in the above range, maximum heat of reaction, and minimum hour required to get to the peak of curve for calorie evolved were realized when the almost same initial pH was used. Concerning the above two reactions, the effect of pH on the heat of reaction and the change of pH at elapse of reaction etc. were discussed.

1 緒 言

有機化合物の酸化分解にフェントン試薬の有効なことが知られている¹⁾。フェントン試薬は過酸化水素と第一鉄塩との混合物をいい、レドックス剤として作用する。Haber ら²⁾はフェントン試薬の反応の初期過程をラジカルの生成と考え、Merz ら³⁾はフェントン試薬による種々の有機化合物の酸化を行い、初期過程で生成したヒドロキシルラジカルによる水素引き抜き反応 ($\cdot\text{OH} + \text{RH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O}$) を含むラジカル反応機構を提言した。また、生成ラジカルの二量体化を含む種々の酸化反応が報告されている^{4), 5)}。フェントン試薬によるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (以下 DBS と記す) の酸化分解の研究では Eisenhauer が良好な結果を得て詳しい報告をしている⁶⁾。また、Bishop ら⁷⁾は都市下水中の

処理しにくい有機物をフェントン試薬で効果的に分解できたことを報告している。

本研究では DBS とフェントン試薬との反応による熱量変化を微少熱量計を用いて測定し興味ある結果を得たので報告する。また、フェントン試薬による DBS の除去について Eisenhauer⁶⁾ の報告と異なる条件下でいくつかの実験を行ったのであわせて報告する。

2 実 験

2.1 試 料

DBS: E.P. 試薬 (半井化学) を精製して用い、約 1 % 水溶液を調製して原液とした。標定および反応後の分析は、セチルピリジニウムクロリド標準液 (半井化学 E.P.) を用いブロムフェノールブルー法により、川津らの行った方法⁸⁾ にしたがって行った。なお、滴定終点は

逆滴定によって正確を期した。

過酸化水素：市販一級試薬から約 0.6% 水溶液を調製し実験に供した。標定はヨウ化カリウムを用い $N/10$ -チオ硫酸ナトリウム標準液で滴定した。

硫酸第一鉄：市販一級試薬(7 水塩)，Fe 含有量 19.80% (FeSO_4 として 53.89%)。

硫酸第二鉄：市販一級試薬，Fe 含有量 17.82% [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ として 63.78%]。

2.2 フェントン試薬による DBS の除去

2.2.1 実験方法

とくにことわりのない場合はつぎの通り実験を行った。前記 DBS 原液 10 ml に蒸留水 40 ml を加え水浴中で $20 \pm 2^\circ\text{C}$ とし，つぎにかきまぜながら所定濃度の硫酸第一鉄溶液および過酸化水素溶液それぞれ 25 ml を順次加え，所定時間静置した（以下，この静置時間を反応時間として表示した）のち，混合溶液をろ過し，ろ液の一部を採り適宜希釈後 DBS の含有量を前記ブロムフェノールブルー法により測定した。

つぎに比較のために過酸化水素を用いないでその代わりに蒸留水 25 ml を加えて同様の実験を行った。また，フェントン試薬の代わりに硫酸第二鉄だけを用いて同様の実験を行った。

2.2.2 硫酸第一鉄使用量の影響

Eisenhauer⁹⁾ の報告を参照し，また本研究の濃度範囲において反応時間 30min 以内に DBS の除去率がほぼ一定になることを確かめ，以下の実験においては反応時間をすべて 30 min とした。モル比， $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DBS}=15.35$ とし，鉄塩の濃度を種々変化させて DBS の除去率に及ぼす鉄塩濃度の影響をしらべた結果を Fig.-1 に示した。

Fig.-1 Removal of DBS with Fenton's reagent, ferrous sulfate, and ferric sulfate.

2.2.3 pH の影響

DBS 溶液の pH を種々調整して実験を行い，その影響をしらべた。すなわち，DBS 原液 10 ml に適当量の $N/10$ -NaOH または $N/10$ - H_2SO_4 溶液を加えたのち蒸留水を加えて全量を 50 ml とし，その pH を測定して種々の pH 値を有する DBS 溶液を調製した〔以下，この pH を pH (1) とする〕。つぎに 2.2.1 項に示したとおり過酸化水素および鉄塩の溶液を加えて反応を行っ

Fig.-2 Effect of pH (1).

Fig.-3 Effect of pH (2).

た。

モル比， $\text{DBS}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4=1/15.35/3.30$ の場合の結果を Fig.-2 に示し，フェントン試薬の代わりに硫酸第二鉄のみを用いた場合もあわせて示した。なお，反応終了後の上澄み液についても pH を測定し〔以下，pH(2) とする〕，DBS の除去率におよぼす pH (2) の影響を Fig.-3 に示す。

2.2.4 DBS の除去における酸化分解の寄与について

DBS とフェントン試薬との反応後，析出物をろ過分離し乾燥したのち IR スペクトルを KBr 錠剤法で測定（日本分光 IRA-1 形使用）した結果，試料 DBS と同形の特性吸収帯が認められた。析出物中に相当量の DBS が含有されていることが推察される。よって，DBS とフェントン試薬とを数種のモル比で 2.2.1 項と同様にして反応させたのち，ろ液からブロムフェノールブルー法によって除去率を測定し，ろ過残分を硫酸に溶解しその中に含まれる DBS の量を同様の方法によって測定した。両者の差が酸化分解によって除去されたものと考え，その結果を Table-1 に示す。

2.3 DBS とフェントン試薬との間の反応熱の測定

反応熱の測定に微量熱量計（応用電気研究所製 CM-204S2 型）を使用した。Fig.-4 に熱量計の反応を示す。反応そうに 0.53% 過酸化水素水溶液 40 ml (6.24×10^{-3} mol) を入れ，また 1.68% DBS 水溶液を所定の pH に調整し〔以下，pH (1) とする〕たのちこれ

Table-1 Relative ratio of DBS decomposed and DBS adsorbed.

No.	Mol. ratio (%)			Rate of removal (%)	DBS adsorbed (%)	DBS decomposed (%)
	DBS	H ₂ O ₂	FeSO ₄			
1	1 (0.0911)	3.17 (0.0282)	2.06 (0.0819)	93.75	73.03	20.72
2	1 (0.0911)	0.78 (0.0070)	2.08 (0.0819)	83.11	74.16	8.95
3	1 (0.0911)	3.17 (0.0282)	0.13 (0.0051)	3.37	0.73	2.64
4	1 (0.0093)	140.4 (0.1276)	2.06 (0.0083)	87.30	5.08	82.22
5	1 (0.0093)	140.4 (0.1276)	1.31 (0.0053)	84.58	4.98	79.60
6	1 (0.0205)	260.0 (0.5170)	1.37 (0.0122)	93.06	4.20	88.86

に等容積の 1.0% FeSO₄ 水溶液を混和しその 1.0 ml (DBS 0.024×10^{-3} mol, FeSO₄ 0.033×10^{-3} mol 含有) をアンプルに入れ, これらを熱量計に装着し温度を一定 (20°C) にしたのち, アンプルを破壊して反応を開始する。混合液溶中の各試料の初濃度は, DBS 0.0205%, H₂O₂ 0.517%, FeSO₄ 0.0122% である。測定には, 同じ形状の反応そうがもう一つあってそれに空のアンプルを装着し測定に不都合な熱変化を相殺させる。

測定結果の一部を Fig.-5 に示す (測定レンジ 2.5 mV, 以下同様)。なお, DBS を除いた硫酸第一鉄と過

Fig.-4 Reaction vessel in microcalorimeter. **Fig.-5** Heat of reaction of DBS with Fenton's reagent (cal/H, H=Heat capacity of the reaction vessel). Numerical value in figure represents pH (1). **Fig.-6** Heat of reaction of FeSO₄ with H₂O₂. **Fig.-7** Measurement of the reference heat (Heating velocity : 10 cal/hr, heating hour : 4.5 hr, heat evolved : 45 cal).

酸化水素との反応についても, DBS 水溶液の代わりに蒸留水を用いて同じような操作で反応熱を測定し, その結果を Fig.-6 に示す。また, Fig.-7 に, 電熱により所定の既知の熱量を与えて基準熱量を測定した結果を示す。Fig.-7 の曲線と基線との間の面積が 45 cal に相当するので, Fig.-5 および 6 の各曲線の示す熱量が求められる。

なお, アンプル中に DBS 水溶液のみを入れ DBS と過酸化水素とを上記と同一条件で反応させた場合, および反応そうに FeSO₄ 0.0329×10^{-3} mol を含む水溶液 40ml を入れアンプルに DBS 水溶液のみを入れ両者を上記と同一条件で混合した場合には共に発熱は認められなかった。

3 実験結果および考察

3.1 DBS とフェントン試薬との反応について

3.1.1 DBS の除去率におよぼす硫酸第一鉄の使用量の影響について DBS 0.950% の原液を用い (反応における初濃度 0.0950%), モル比, DBS : H₂O₂ : FeSO₄ = 1 : 15.35 : 0~4.5 で反応を行った結果 Fig.-1 によれば, モル比, FeSO₄/DBS が約 0.4 (FeSO₄ 0.0166%) から 1.0 (FeSO₄ 0.0415%) へ増大するにしたがって除去率が急増し, モル比 1 で除去率 89% に達する。モル比

がさらに増すと除去率は漸増し、モル比 3 (FeSO_4 0.123%) 以上で一定値約 97% に達した。モル比が 0 のとき、すなわちフェントン試薬の代わりに過酸化水素のみを用いた場合の除去率は 7.5% であった。また、フェントン試薬の代わりに硫酸第二鉄のみを用いた場合の当量比、 $1/2 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$: DBS・除去率の関係はフェントン試薬の場合よりも除去率が約 8% 低いが類似の曲線を示した。硫酸第一鉄のみを用いた場合はこれらと異なり全般的に除去率が低く、かつモル比、 FeSO_4 /DBS が 4.5 の場合もなお一定の飽和値に達しなかった。以上の結果から、DBS の除去は主として硫酸第一鉄の酸化およびその加水分解によって生成する水酸化第二鉄の沈殿に吸着されることによるものと推察される。

つぎに **Table-1** によれば、モル比が $\text{DBS}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{FeSO}_4=1:3.17:2.06$ の場合、吸着による除去が除去率の大部分を占め、それよりモル比、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DBS}$ が 0.78 に減少すると吸着による除去率は余り変化しないが酸化分解による除去が著しく減少し、逆にモル比、 FeSO_4/DBS が 0.13 に減少すると吸着による除去率も酸化分解による除去率も共に激減した。Eisenhauer⁶⁾ の研究では DBS の濃度が低く (0.005%)、鉄塩の濃度も 0.0066 ~ 0.0197% であり、酸化分解によって良好な除去率が得られている。**Table-1** の No. 4 以下はこれに近い希薄溶液の反応であり、硫酸第一鉄の濃度が低く、除去率は主として酸化分解に基因するものと推察される。定量的結果も吸着による除去はわずかであり、大部が酸化分解による除去であることが認められた。なお、No. 6 の各試料の濃度は反応熱測定の場合と同じ初濃度である。

3.1.2 DBS の除去率に及ぼす pH の影響 **Fig.-2** によると、pH (1) が約 6~12 のときフェントン試薬による除去率が高く最高 97% に達し、硫酸第二鉄のみを用いた場合は pH (1) が約 3~12 のとき除去率がほぼ一定で最高 89% であった。つぎにフェントン試薬の場合も硫酸第二鉄のみを用いた場合も DBS 溶液の pH は一般に反応により低下し、**Fig.-3** によれば、pH (2)-除去率曲線は明りょうな極大点を示し、フェントン試薬による DBS の除去率は pH (2) がほぼ 3 のとき、また硫酸第二鉄のみを用いたときの除去率は pH (2) が約 2.5 のときに最高であった。Eisenhauer⁹⁾ は前記希薄溶液での研究において、平衡 pH [pH (2) に相当する] が 3~3.5 のときにフェントン試薬による除去率が最高になることを報告している。Bishop ら⁷⁾ も都市下水のフェントン試薬による酸化分解の研究において、鉄塩濃度 0.001264 当量/l(FeSO_4 として 0.0192%) の場合 pH 3~5 で有機物が有効に分解されることを報告している。

3.2 反応熱の測定結果について

反応熱の測定は前記のように (**Table-1**) 試料濃度の低い条件下で行った。DBS とフェントン試薬との反応

Fig.-8 Effect of pH (1) on the heat of reaction.

Fig.-9 Effect of pH (2) on the heat of reaction.

の場合は **Fig.-5** に示すとおり pH (1) の相異によって著しい影響を受ける。この図と **Fig.-7** とから求めた反応熱と pH (1) および反応後の pH [以下、pH (2) とする] との関係のをそれぞれ **Fig.-8** および **9** に示す。これらによれば発熱量は pH (1) が約 2.5 のとき、また pH (2) が約 3.2 のとき最大となる。pH 値がこれらの極大点からずれると発熱量が急に減少する。これは DBS の除去率が pH (2) 約 3 のときに最高値を示す (3.1.2 項) こととよく対応する。**Fig.-8** および **9** には **Fig.-6** と **Fig.-7** とから求めた硫酸第一鉄と過酸化水素との反応の発熱量も示したが、この場合には上記のような極大点を有せず、pH の低くなるにしたがって発熱量が増大する。ただし、pH (1) 約 6.5 [pH (2) 約 3.5] に明らかな屈曲点が認められた。

つぎに pH (1) と pH (2) との関係を **Fig.-10** に示す。硫酸第一鉄と過酸化水素との反応の場合、ほとんどの pH 領域で pH (2) は pH (1) よりも小さい値を示し、かつ pH (1) の低下にしたがって pH (2) も次第に低下する。これに反し、DBS とフェントン試薬との

Fig.-10 Relation between pH (1) and pH (2).

反応の場合は pH (1) 約 5~1.5 の範囲で pH (2) が異常な変化をし、pH (1) 約 3.5 以下では反応によって pH がかえって高くなることが認められる。この pH 範囲は Fig.-8 および 9 における発熱量の比較的大きい pH 範囲とほぼ一致する。

DBS とフェントン試薬との反応によって pH の低下することを Eisenhauer⁶⁾ は次式 (1) および (2) によって説明している。Fig.-10 に見られるとおり、硫酸

第一鉄と過酸化水素の反応の場合 pH 約 11~2.5 においては pH (1) の低下に伴う pH (2) の低下率は pH (1) が低くなるほど小さくなり、pH (1) 約 2 では pH の変化がなく、またそれ以下では逆に pH (2) の方が高くなっている。これは pH が低くなるほど第二鉄塩の加水分解が減少し、式 (2) の寄与が小さくなるためとも考えられるが、これのみによっては Fig.-8 において pH (1) が約 8~6 のとき発熱量が急増することを説明しがたい。塩基性の強い水溶液中では、硫酸第一鉄は式 (3) によって H^+ イオンを生成して pH を低下し、また鉄塩は主として水酸化第一鉄として存在しその状態

では過酸化水素による酸化を受けにくいことが推察される。pH が低くなるにしたがって式 (3) の反応は減少し pH の低下率は次第に小さくなる。pH (1) が約 8~6 [pH (2) 約 4.5~3.5] になると急に Fe^{2+} イオンの量が増加し、したがって式 (1) の反応による発熱量が急増し、一方式 (1) のほか式 (2) の反応もなおある程度起こり pH 値には急激な変化をもたらさないであろうと思われる。

DBS とフェントン試薬との反応においても、pH 変化の曲線 (Fig.-10) は pH (1) 約 11~5 では上記硫酸第一鉄と過酸化水素との反応の場合とほとんど全く一致した。pH (1) が約 5~1.5 の場合は pH (2) が pH (1) よりも高くなり、かつ発熱量最大を示す pH のときにその差が最大となっている。また、pH (1) 約 8~3.5 [pH (2) 約 4.5~3.5] では DBS とフェントン試薬との反応の方が硫酸第一鉄と過酸化水素との反応よりも発

熱量が明らかに小さい (Fig.-8 および 9)。溶液の pH が低くなるにしたがって式 (3) および (2) の反応が抑制されこれらの反応の寄与が減少する一方、 Fe^{2+} イオンの量が増加し式 (1) の反応が次第にさかんになることは硫酸第一鉄と過酸化水素との反応においても DBS とフェントン試薬との反応においても同様に考えられるが、後者においては、DBS の存在によって鉄塩はドデシルベンゼンスルホン酸第一鉄として存在し、これから Fe^{2+} イオンを遊離するには水酸化第一鉄から Fe^{2+} イオンを遊離するよりも一層低い pH を必要とすることが推察される。そのような低い pH になると、 Fe^{2+} イオンの量が増加し式 (1) の反応が促進され、式 (2) の反応は起こりにくい pH 範囲であるため主としてヒドロキシルイオンの生成によって pH が高くなり、一方、式 (1) の反応のほか生成ヒドロキシルラジカルによる DBS の酸化分解反応も促進され発熱量が増大するものと考えられる。

DBS とフェントン試薬との間の反応熱は pH (1) が約 2.5 [pH (2) 約 3] のとき極大値を示し、pH がそれよりも低くなると著しく減少する (Fig.-8 および 9)。Bishop ら⁷⁾ はフェントン試薬による酸化分解が pH 3 以下で減少するのは多量の Fe^{3+} イオンが溶液中に存在しそれによって式 (1) の反応のみでなく次式 (4~7) のような競争反応が促進されるためとしているが、ここでは

むしろ DBS の状態に基因するものと考えられ、強酸性のために遊離のドデシルベンゼンスルホン酸の量が増大し Fe^{2+} イオンはこれに吸着状態で存在して過酸化水素による酸化を受けにくくなっているものと考えたい。DBS の存在しない硫酸第一鉄と過酸化水素との反応においては pH (1) が 1 付近でもなお発熱量の増大が認められるのである (Fig.-8)。

Fig.-11 Effect of pH (1) on the hour up to the peak for heat of reaction.

つぎに Fig.-5 において発熱曲線が反応開始後ピークに達するまでの時間（以下、 $T_{\max}$ と記す）と pH (1) との関係を図 Fig.-11 に示す。Fig.-11 によれば、 $T_{\max}$ が極小値を示す pH (1) 約 2.7 は発熱量の最大となる pH (1) と一致する。図にはまた極大値が認められるが、Fig.-5 によれば pH (1) が 6.03 の場合と 8.02 の場合とは曲線の形が全く異なり、 $T_{\max}$ が極大値を示す pH (1) と反応熱を示す曲線の形が大きく変化する pH (1) とほぼ一致する。硫酸第一鉄と過酸化水素との反応においては、Fig.-6 に見られるとおり pH (1) の値が低くなるにしたがって発熱量が大きくなり $T_{\max}$ も大きくなって、pH (1) が 1.00 の場合は $T_{\max}$ が約 6 hr に達し反応が長時間にわたって比較的活発に行われることを示している。DBS とフェントン試薬との反応の場合の pH (1)- $T_{\max}$ 曲線は上記のように複雑であり、DBS の存在が反応に複雑な影響を与えていることが推

察される。

本研究の一部は1972年10月、日本化学会第 27 秋季年会等合同大会（名古屋）および1973年10月、化学関係学協会連合秋期大会（名古屋）にて発表した。

（昭和 50 年 4 月 28 日受理）

文 献

- 1) J.H. Merz *et al.*, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 3119
- 2) F. Haber *et al.*, *Proc. Roy. Soc.*, (A) **149**, 332 (1934)
- 3) J.H. Merz *et al.*, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2427
- 4) D.D. Coffman *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 2864 (1958)
- 5) J.R.L. Smith *et al.*, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 2897
- 6) H.R. Eisenhauer, *J. Wat. Pollut. Control. Fed.*, **37**, 1567 (1965)
- 7) D.F. Bishop *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Process Design and Development*, **7**, 110 (1968)
- 8) 川津, 大籠, 用水と廃水, **6**, 643 (1964)