

XAFS 測定による有害金属吸着材料の局所構造解析 (2) Analysis of Local Structure of Hazardous Metal Adsorbents by XAFS (2)

遠藤 克^a, 新井 隆^a, 本間 徹生^b,
阪井 優斗^c, 中窪 圭佑^c, 長谷川 浩^c
Masaru Endo^a, Takashi Arai^a, Tetsuo Honma^b,
Yuto Sakai^c, Keisuke Nakakubo^c, Hiroshi Hasegawa^c

^a (株)ダイセル, ^b (公財)高輝度光科学研究センター, ^c 金沢大学
^a Daicel Corporation, ^b JASRI, ^c Kanazawa University

セルロースに高置換度でジチオカルバメート (DTC) 基を修飾したキレート樹脂の開発を行っており、この樹脂は有害金属 (3 価ヒ素、4 価セレンのオキソ酸等) に対して優れた吸着量を有することが分かっている。高い吸着性能と分子構造の相関を理解するため、XAS 測定によって吸着剤中の有害金属元素の局所構造を評価した。また、酸化鉄を担持させたセルロース吸着剤の開発も行っており、これらの材料についても吸着剤中の有害金属元素の局所構造を評価した。

キーワード: ヒ素、セレン、キレート樹脂、配位状態、酸化鉄、セルロース、XAFS

背景と研究目的:

水銀、鉛、カドミウム、クロム、ヒ素、セレンは有害金属に分類され、近年、各種法令による環境基準の規制強化に伴って工業排水や河川・地下水から従来よりも高度に除去することが求められている。しかしながら、金属元素である前者 4 種に対して、ヒ素、セレンはリンや硫黄に性質が似ており、環境水中で $MO_x(OH)_y$ で表されるオキソ酸の状態が存在しているため、これらの元素の除去においては、リン、硫黄のオキソ酸である硫酸やリン酸由来のイオンにより妨害されやすい。ヒ素は地下水において主に 3 価の化合物 (As^{III}) として存在しており、日本では各種方法でヒ素を 5 価の化合物 (As^V) へと酸化し、鉄やマンガンと共沈させることで除去されている。一方で、セレンについては、環境水中において主に 4 価のセレン化合物 (Se^{IV}) として存在しており、共存する 6 価のセレン化合物 (Se^{VI}) は金属鉄等により 4 価に還元され、共沈法により除去されている。いずれの元素においても、共沈法による処理は選択性が低く、大量のスラッジを生じるため国土の狭い日本では有害金属を含んだスラッジの排出先の確保が課題となってきている。

試料水中の有害金属元素を除去する環境技術として、固相抽出法は簡便かつ迅速で経済的合理性に優れた手法である[1]。固相抽出材としては、イオン交換樹脂やイミノジ酢酸等を修飾したキレート樹脂が広く利用されてきた。しかし、ほとんどの実試料 (工業排水、河川、地下水) では、除去対象の有害金属元素に加えて、ナトリウムや硫酸、リン酸イオン等の成分が多量に含まれていることから有害金属の効率的な分離除去が妨げられることが課題であった。

我々のグループでは、新たなキレート樹脂の開発に取り組んでおり、セルロースの水酸基に、高い有害金属元素吸着選択性を有する DTC 基を修飾した新たなキレート樹脂を開発している[2,3]。これらの樹脂は高い 3 価ヒ素吸着量 ($\sim 600 \mu\text{mol/g}$)、4 価セレン吸着量 ($600 \sim 1300 \mu\text{mol/g}$) を有し、上記妨害イオンに対する目的元素の吸着選択性も高いことが分かっている。

また、5 価ヒ素等を吸着する材料として、燃焼により減容化が可能な微細なセルロース繊維に、ジルコニウムナノニードル ($ZrNN$) および酸化鉄を担持させたセルロース材料の開発も行っており、この吸着剤においては通常酸化鉄が吸着する 5 価のヒ素に加えて、3 価のヒ素も吸着することが分かっている。

本課題では、XAS 測定によりこれらの有害金属イオン吸着剤中の有害金属原子の原子価・配位元素等の知見を得ることで、高い吸着量がどのような吸着状態に由来するかについての詳細な知見を得ることを目的とした。

実験：

試料： 図 1 に測定した試料を示す。参照化合物には、試薬会社より購入した、亜ヒ酸ナトリウム (As^{III})、ヒ酸水素二ナトリウム七水和物 (As^{V})、粉末セレン (Se^0)、亜セレン酸 (Se^{IV})、セレン酸ナトリウム (Se^{VI})、二硫化セレン、ジエチルジチオカルバミン酸セレン、およびビームライン所有の各種酸化鉄を用いた。3 価ヒ素、5 価ヒ素、4 価セレンを吸着させたセルロース吸着剤は、所定の濃度のこれらのイオンを含む溶液にセルロース吸着材 (Cell-ZrNN-Fe、DMC-2、DMC-Pro) を加えて攪拌し、飽和するまで各元素を吸着させた試料を用いた。

実験方法： ex situ QXAFS 測定

使用装置・実験測定条件： 産業利用ビームライン BL14B2 にて測定を実施した。分光結晶は鉄については Si(111)を、ヒ素・セレンについては Si(311)を使用し、それぞれの元素について K 端を室温下で測定した。データ解析には Athena (ver.0.9.26) を使用した。

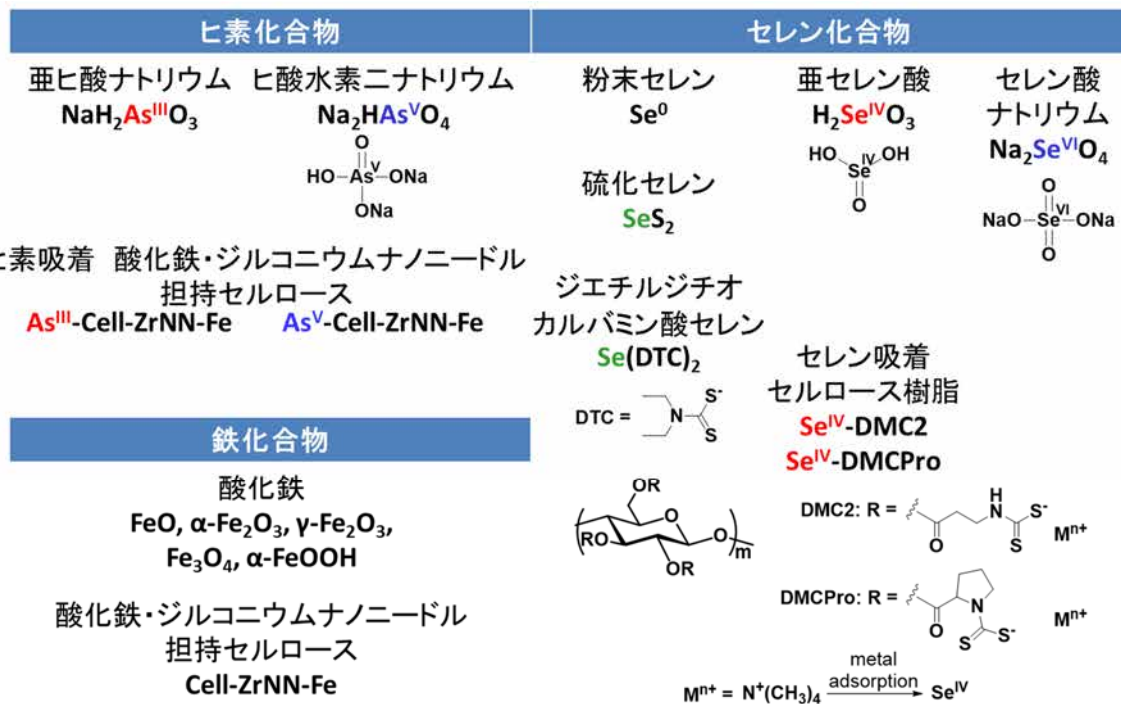


図 1. 測定した試料

結果および考察：

酸化鉄・ジルコニウムナノニードル担持セルロース (Cell-ZrNN-Fe) について、ヒ素化合物の As K 端の XANES スペクトル、EXAFS スペクトル、動径構造関数を図 2 に、鉄化合物の Fe-K 端の XANES スペクトルを図 3 に示す。As K 端の XANES スペクトルにおいては、3、5 価の化合物間でホワイトラインのケミカルシフトに明確な差が見られる。3 価、5 価のヒ素を含む溶液を用いて吸着実験を行った酸化鉄・ジルコニウムナノニードル担持セルロース ($\text{As}^{\text{III}}\text{-Cell-ZrNN-Fe}$ 、 $\text{As}^{\text{V}}\text{-Cell-ZrNN-Fe}$) は、それぞれ 3 価、5 価のヒ素酸化物とほぼ同じ位置にホワイトラインを示したことから、吸着の前後でヒ素の価数が保持されていることがわかった。Fe K 端の XANES スペクトルにおいては、Cell-ZrNN-Fe は α -オキシ水酸化鉄 ($\alpha\text{-FeOOH}$) に類似したスペクトルを示した。 α -オキシ水酸化鉄は、3 価、5 価のヒ素酸化物のどちらも吸着することが報告されており[4]、Cell-ZrNN-Fe においてオキシ水酸化鉄が主成分として含まれていることで 3 価、および 5 価のヒ素をどちらも吸着できていると考えられる。

ジチオカルバメート基を導入したセルロース吸着剤について、セレン化合物の Se K 端の XANES スペクトル、EXAFS スペクトル、動径構造関数を図 4 に示す。これまでの測定において、 Se^{IV} を吸着させたセルロース樹脂 ($\text{Se}^{\text{IV}}\text{-DMC2}$ 、 $\text{Se}^{\text{IV}}\text{-DMCPro}$) については、吸着実験条件下においてセレンが還元されていることが示唆されている結果が得られている。今回、セレンの価数についてさらなる知見を得るため、参照となるセレン化合物 (セレン粉末 (Se^0)、 $\text{Se}(\text{DTC})_2$) を測定し、価

数の評価を試みたが、これらの化合物および、硫化セレン、 $\text{Se}^{\text{IV}}\text{-DMC2}$ 、 $\text{Se}^{\text{IV}}\text{-DMCPro}$ はいずれもほぼ同じ位置にホワイトラインを示したことから、吸着剤中のセレンの価数の明確な評価は困難であった。

今後、異なる条件で調整した樹脂を用いて測定を実施していくことで吸着状態のさらなる解析を行っていく。

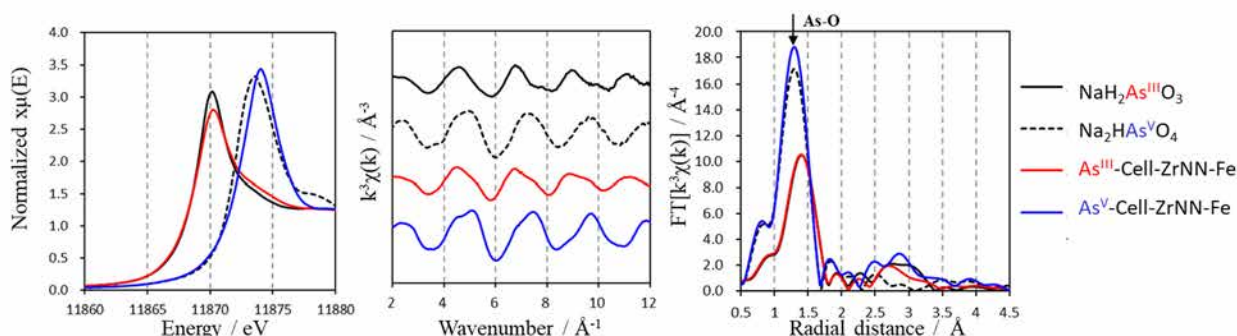


図 2. ヒ素化合物の As K-edge XANES スペクトル (左)、EXAFS スペクトル (中央、k-weight=3)、動径構造関数 (右)

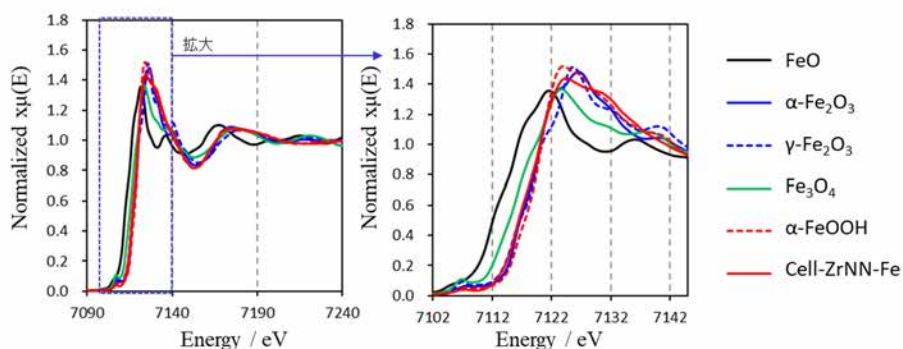


図 3. 鉄化合物の Fe K-edge XANES スペクトル

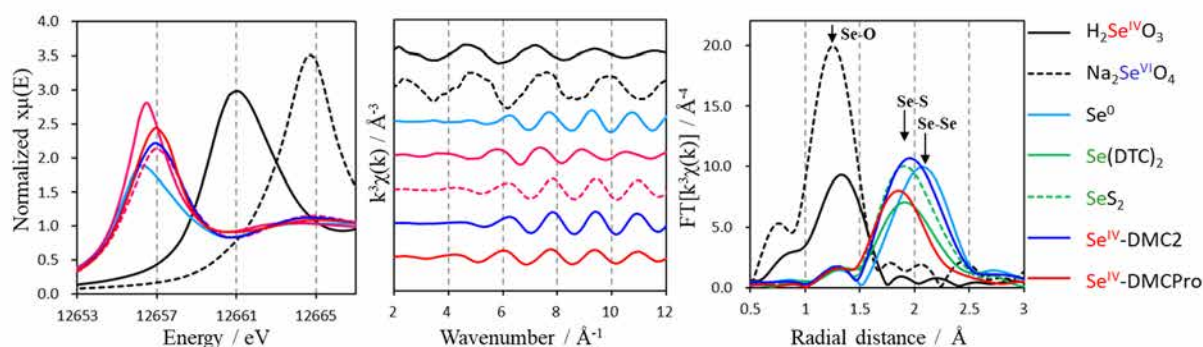


図 4. セレン化合物の Se K-edge XANES スペクトル (左)、EXAFS スペクトル (中央、k-weight=3)、動径構造関数 (右)

参考文献：

- [1] P. Montoro Leal, E. Vereda Alonso, M. M. López Guerrero, M. T. Siles Cordero, J. M. Cano Pavón, A. García de Torres, *Talanta*, **184**, 251-259 (2018).
- [2] K. Nakakubo, H. Hasegawa, M. Ito, K. Yamazaki, M. Miyaguchi, F. B. Biswas, T. Ikai and K. Maeda, *J. Hazard. Mater.*, **380**, 120816 (2019).
- [3] F. Morita, K. Nakakubo, K. Yunoshita, M. Endo, F. B. Biswas, T. Nishimura, A. S. Mashio, H. Hasegawa, T. Taniguchi, K. Maeda, *RSC Adv.*, **10**, 30238 (2020).
- [4] S. I. Siddiqui, S. A. Chaudhry, *Process Safety and Environmental Protection*, **111**, 592-626 (2017).