

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

遠藤 克<sup>a</sup>, 新井 隆<sup>a</sup>, 本間 徹生<sup>b</sup>,  
ビスワス フォニ プション<sup>c</sup>, 中窪 圭佑<sup>c</sup>, 眞塩 麻彩実<sup>c</sup>, 長谷川 浩<sup>c</sup>  
Masaru Endo<sup>a</sup>, Takashi Arai<sup>a</sup>, Tetsuo Honma<sup>b</sup>,  
Foni Bushon Biswas<sup>c</sup>, Keisuke Nakakubo<sup>c</sup>, Asami S. Mashio<sup>c</sup>, Hiroshi Hasegawa<sup>c</sup>

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

セルローズ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価セレンのオキシ酸等）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。配位状態については、DTC 基の硫黄原子が有害金属に配位している一方で、予想と異なり、これらの吸着樹脂中においては有害金属のオキシ酸の水酸基/酸素原子が高度に硫黄原子で置換された状態であることが示唆された。

キーワード： ヒ素、セレン、キレート樹脂、配位状態、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  $MO_x(OH)_y$  で表されるオキシ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、硫黄のオキシ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た。

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、セルローズの水酸基に、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(～600  $\mu\text{mol/g}$ )、4価セレン吸着量(600～1300  $\mu\text{mol/g}$ )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。本課題では、XAS 測定によりこれらの有害金属イオン吸着樹脂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( $As^V$ )、カコジル酸ナトリウム三水和物( $As^V$ )、三硫化二ヒ素( $As^{III}$ )、亜セレン酸( $Se^{IV}$ )、セレン酸ナトリウム( $Se^{VI}$ )、硫化セレンを用いた。亜ヒ酸、亜セレン

ン酸を吸着させたセルロース樹脂は、一定濃度の前記化合物を含む水溶液にセルロース樹脂を加えて攪拌し、飽和するまで各元素を吸着させて調製した。XAS 測定は、各化合物を窒化ホウ素で任意の濃度に希釈し、直径 10 mm のディスク状に成型した試料を用いて行った。

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。分光結晶には Si(311)を使用し、ヒ素、セレンについて 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。

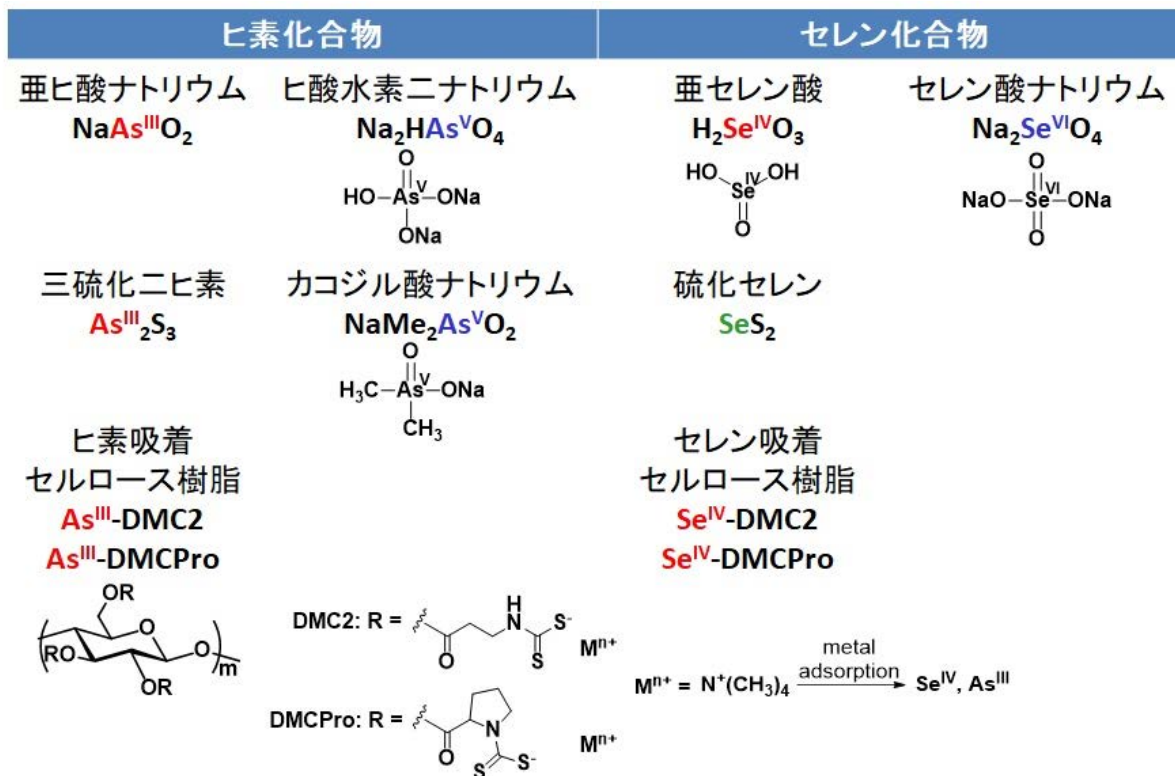


図 1. 測定した試料

### 結果および考察：

ヒ素化合物、セレン化合物の XANES スペクトル、EXAFS スペクトル、動径構造関数を図 2、3 に示す。XANES スペクトルにおいては、ヒ素化合物、セレン化合物ともに、それぞれ 3, 5 価、4, 6 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た。As<sup>III</sup> を吸着させたセルロース樹脂(As<sup>III</sup>-DMC2、As<sup>III</sup>-DMCPro)については、3 価の硫化物(As<sup>III</sup><sub>2</sub>S<sub>3</sub>)とほぼ同じ位置にホワイトラインを示したことから、樹脂中においてヒ素の価数は吸着の前後で保持されていることがわかった。一方で、Se<sup>IV</sup> を吸着させたセルロース樹脂(Se<sup>IV</sup>-DMC2、Se<sup>IV</sup>-DMCPro)については、測定したサンプルの中では硫化セレンに酷似したスペクトルを示し、ホワイトラインのケミカルシフトが 4 価の亜セレン酸よりも大きく低エネルギー側にシフトしたことから、4 価セレンが還元されていることが示唆された。

配位状態については、EXAFS スペクトルから算出した動径構造関数の比較を行った。直鎖アルキル DTC 基をもつ As<sup>III</sup>-DMC2 においては、As-O 間距離に由来するピークに加えて、As-S 間距離と考えられるピークが観測され、期待通り亜ヒ酸に DTC が配位した、あるいは水酸基の一部が DTC 基で置換された状態で吸着していると考えられる。一方、興味深いことに、環状アルキル DTC 基をもつ As<sup>III</sup>-DMCPro においては、As-O 距離に相当するピークはほぼ観測されず、As-S 距離と考えられるピークのみが観測されたことから、樹脂中において亜ヒ酸の水酸基が高度に硫黄原子により置換されていることが示唆された。この傾向は Se<sup>IV</sup> を吸着させたセルロース樹脂においても見られ、Se<sup>IV</sup>-DMC2、Se<sup>IV</sup>-DMCPro いずれにおいても主なピークは Se-S 距離と考えられるピークであり、セレンについても樹脂中において亜セレン酸の水酸基/酸素原子が高度に硫黄原子に置換されていることが示唆された。

今後、他のキレート官能基をもつ樹脂や、異なる吸着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についてのさらなる解析を行っていく。

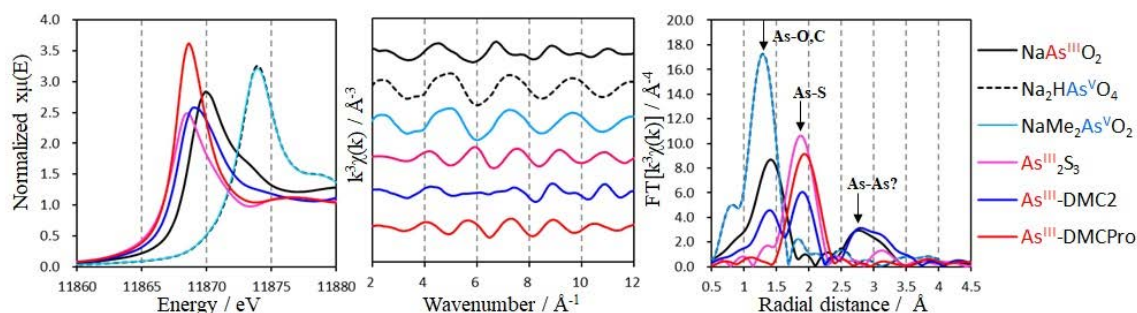


図2. ヒ素化合物の XANES スペクトル (左)、EXAFS スペクトル (中央、k-weight = 3)、動径構造関数 (右)

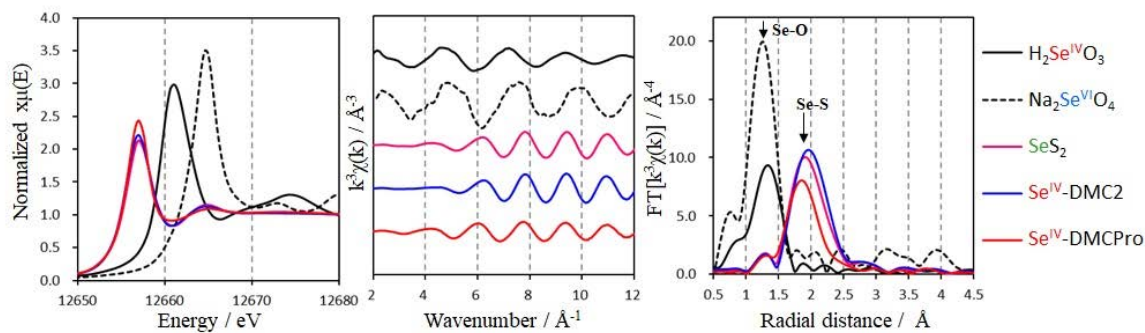


図3. セレン化合物の XANES スペクトル (左)、EXAFS スペクトル (中央、k-weight = 3)、動径構造関数 (右)

#### 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).