

X線吸収分光法を用いた炭酸カルシウム表面上に吸着した 重金属イオン (Zn^{2+} , Cd^{2+}) の構造解析 Structural Analysis of Heavy Metal Ion Adsorbed on Calcium Carbonate by XAS

川本 大祐^a, 宮部 俊輔^b, 檜枝 愛美^b
Daisuke Kawamoto^a, Shunsuke Miyabe^b, Manami Hieda^b

^a 岡山理科大学, ^b 九電産業株式会社
^a Okayama University of Science, ^b Kyuden Sangyo Co., Inc

炭酸カルシウム ($CaCO_3$) に吸着した重金属イオンの化学状態は吸着機構を解明する上で非常に重要である。そこで、X線吸収分光法 (XAS) を用いて $CaCO_3$ に吸着した重金属イオン (Zn^{2+} と Cd^{2+}) の状態分析を行った。 $CaCO_3$ に対する Zn^{2+} と Cd^{2+} の吸着実験は窒素バブリング下で行い、得られた試料の Zn K-吸収端と Cd K-吸収端の X線吸収スペクトル測定を行った。 Cd^{2+} は $CaCO_3$ 上の炭酸基と化学結合の形成を伴う吸着をしていることが示唆された。

キーワード： 炭酸カルシウム, Zn^{2+} , Cd^{2+} , X線吸収分光法, 構造解析

背景と研究目的：

地球温暖化の原因物質である二酸化炭素 (CO_2) を資源として捉え、分離回収し多様な製品として再利用することが検討されている[1]。その1つに CO_2 を炭酸塩として固定化するというものがある。現状では固定化した炭酸塩を道路ブロックなどへ利用することが考えられているが、より高付加価値のある製品の開発が切望されている。

炭酸塩の1つである炭酸カルシウム ($CaCO_3$) は土壤中に豊富に存在しており、その中には Cd をはじめとする様々な重金属イオンが濃縮されていることが知られている[2]。このことから $CaCO_3$ は産業廃水からの重金属イオンの除去剤等として利用できると考えられる。また $CaCO_3$ は溶液中の CO_2 濃度によって容易に溶解や再結晶させることができるので、低エネルギーでリユース可能な除去剤として非常に付加価値の高い製品となる可能性を秘めている。

$CaCO_3$ への重金属の濃縮機構解明のため、 $CaCO_3$ 表面への重金属イオンの吸着挙動が研究されてきた。その一例として、人体に有害である Cd を対象とした研究では、吸着挙動に関する速度論的な解釈や溶液条件が最大吸着量に及ぼす影響について報告されている[3, 4]。しかし、吸着した Cd 化学種の化学状態に関する報告はない。同族元素の Zn に関しても同様の研究が行われているが[5]、こちらも吸着した Zn 化学種の化学状態は不明である。これら重金属イオンが $CaCO_3$ 上の特定の官能基と化学結合を形成しているのか、それとも表面で新たな化合物を形成しているのかといった情報は、濃縮機構を解明する上で重要なだけでなく、除去剤として用いた $CaCO_3$ をリユースする方法を検討する上でも非常に重要である。そこで本課題では、X線吸収分光法により $CaCO_3$ 上に吸着した重金属イオンの化学状態を明らかにすることを目的とした。

実験：

$CaCO_3$ に対する Zn^{2+} と Cd^{2+} の吸着実験は窒素をバブリングさせた $NaClO_4$ 水溶液中で行った。 $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ や $Cd(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ を出発物質として金属イオン濃度が 0.50 mmol/dm^3 のストック溶液をそれぞれ調製した。 $CaCO_3$ 懸濁液 (0.50 g/dm^3) に初期濃度が $1.0 \text{ } \mu\text{mol/dm}^3$ となるようにストック溶液を添加することでそれぞれの吸着実験を開始した。吸着実験終了後に残った固体を $0.20 \text{ } \mu\text{m}$ メンブランフィルターでろ取した後、デシケータ内で乾燥させた。

得られた固体試料の Zn K-吸収端と Cd K-吸収端の X線吸収スペクトル測定を BL14B2 で行った。固体試料の測定は検出器に 19SSD を用いた室温の蛍光法により行った。各標準試料は窒化ほう素で希釈した後、錠剤成型器によりペレット状にした。得られたペレットの測定は検出器にイ

オンチャンバーを用いた室温の透過法により行った。分光結晶には Si(311)を用い、Rh コーティングされたミラーで高次光を除去した。X 線吸収スペクトルの解析には Athena [6]を用いた。

結果および考察：

CaCO₃ に吸着した Zn²⁺の化学状態を明らかにするために、吸着実験で得られた固体試料と標準物質の X 線吸収スペクトルを測定した。予備実験では Zn²⁺が CaCO₃ に吸着されていたが本実験で持参した固体試料には Zn が含まれておらず、測定はできなかった。

続いて、CaCO₃ に吸着した Cd²⁺の化学状態を明らかにするために、吸着実験で得られた固体試料と標準試料の X 線吸収スペクトルを測定した。標準試料の [Cd(H₂O)₆]²⁺は Cd(ClO₄)₂・6H₂O (1.0 g) を 0.10 mol/dm³ の HClO₄ (25 cm³) に溶解させることで調製した。固体試料と標準試料の XANES スペクトルを Fig. 1 に示している。Fig. 1 a に示す固体試料の XANES スペクトルの形状は CdCO₃ (Fig. 1 b) のものと類似していた。XANES スペクトルは主に測定対象元素の電子状態や対称性の情報を含んでいることから、CaCO₃ に吸着した Cd²⁺は CdCO₃ 中の Cd²⁺と電子状態や対称性が類似していることが明らかとなった。

続いて、同じ試料の EXAFS 振動 ($k^n\chi(k); n=3$) を Fig. 2 に示している。Fig. 2 a に示す固体試料と CdCO₃ (Fig. 2 b) では EXAFS 振動の位相にずれがあることが明らかとなった。EXAFS 振動 $\chi(k)$ は以下の式で表される。

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i F_i(k_i)}{k_i r_i^2} \exp(-2k_i^2 \sigma_i^2) \sin(2k_i r_i + \varphi_i(k_i))$$

ここで S_0^2 は多体効果、 N_i は散乱原子の配位数、 $F_i(k_i)$ は散乱原子の後方散乱強度、 k_i は i 番目の配位圏の波数、 r_i は結合距離、 σ_i は Debye-Waller 因子で $\varphi_i(k_i)$ は位相シフトを示している[7]。つまり、EXAFS 振動は主に近接原子の種類、結合距離、配位数やその分布に関する情報を含んでいる。本実験系では Cd²⁺の配位原子は酸素 (O) 以外ないことから、今回観測された EXAFS 振動の位相のずれは主に第一配位原子との結合間距離の差に起因していると考えられる。

Fig. 3 に動径構造関数を示している。Fig. 3 b に示す CdCO₃ では 1.8 Å 付近に Cd-O 結合に帰属されるピークが観測された。一方で、Fig. 3 a に示す固体試料では 1.7 Å 付近に Cd-O 結合に帰属されるピークが観測された。このことから固体試料と CdCO₃ の間で観測された EXAFS 振動の位相のずれは、Cd²⁺と第一配位圏にある O との原子間距離が両者で異なることに起因していることが明らかとなった。

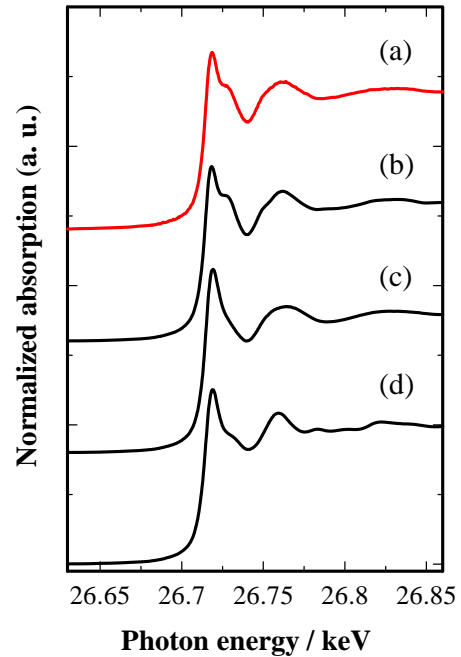


Fig. 1 Normalized Cd K-edge XANES spectra. (a) Solid sample, (b) CdCO₃, (c) [Cd(H₂O)₆]²⁺ and (d) CdO

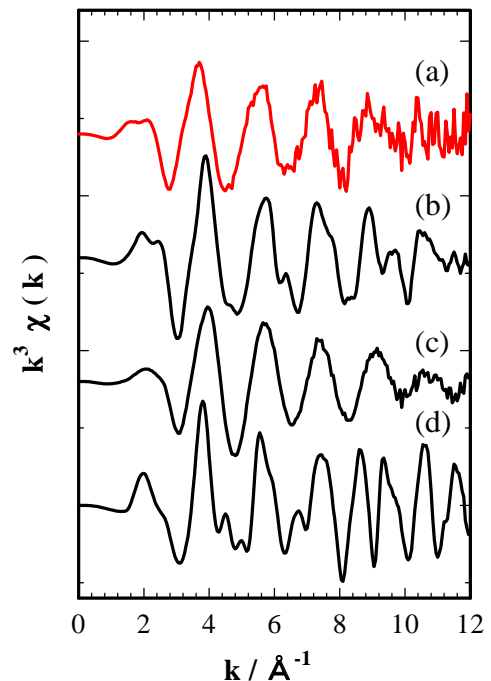


Fig. 2 EXAFS oscillation extracted from Cd K-edge XANES spectra. (a) Solid sample, (b) CdCO₃, (c) [Cd(H₂O)₆]²⁺ and (d) CdO

以上より、 CaCO_3 に吸着した Cd^{2+} は CdCO_3 中の Cd^{2+} とは構造的に異なることが明らかとなった。このことは、 CaCO_3 表面に CdCO_3 が析出したのではなく、 CaCO_3 の表面に存在する炭酸基と Cd^{2+} が化学結合を形成していることを示唆するものである。

今後の課題：

CaCO_3 に吸着した Zn^{2+} の化学状態を調査するために、吸着実験の条件を検討する。吸着した Zn^{2+} の化学状態を明らかにするために、 Zn K -吸収端 X線吸収スペクトル測定を目指す。

参考文献：

- [1] 経済産業省, カーボンリサイクル技術ロードマップ, (2021).
- [2] 相沢 省一, 栗原 利広, *地球化学*, **40**, 253 (2006).
- [3] J. A. Davis et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 1477 (1987).
- [4] P. Papadopoulos, D. L. Rowell, *J. Soil Sci.*, **39**, 23 (1988).
- [5] J. M. Zachara et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 2281 (1988).
- [6] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.*, **12**, 537 (2005).
- [7] 朝倉 清高 他, X線吸収分光法 -XAFS とその応用-, 太田 俊明 編, (株)アイピーシー, (2002).

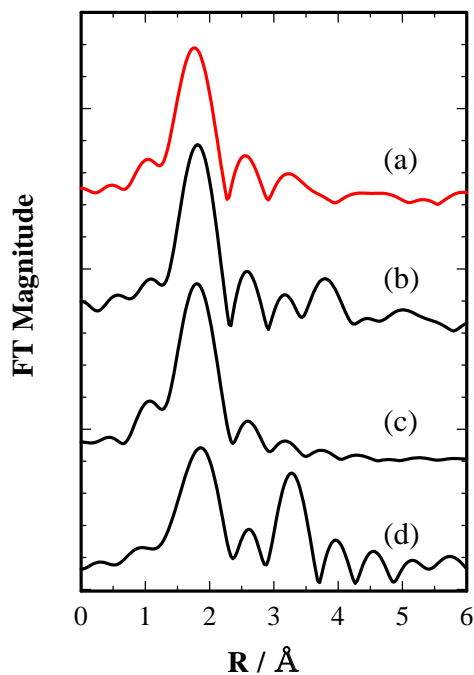


Fig. 3 The Fourier transform of EXAFS oscillation extracted from Cd K-edge XANES spectra.

(a) Solid sample, (b) CdCO_3 , (c) $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ and (d) CdO