

XAFS 測定による金属吸着材料の局所構造解析 (3) Analysis of Local Structure of Metal Adsorbents by XAFS (3)

遠藤 克^a, 新井 隆^a, 本間 徹生^b, 丸本 萌^c, 阪井 優斗^c, 長谷川 浩^c
Masaru Endo^a, Takashi Arai^a, Tetsuo Honma^b, Moe Marumoto^c, Yuto Sakai^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

背景と研究目的：

鉛(Pb)、カドミウム(Cd)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)は有害重金属に分類され、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。Pb、Co、Niは排水中にキレート剤が共存する場合、液相のキレート剤より固相上の配位子の自由度が低いため、固相への抽出が困難であった。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。

著者らは、セルロースの水酸基に、貴金属元素に高い選択性を有するジチオカルバメート(DTC)基を修飾した新たなキレート吸着剤を行っている。これまでに、DTC修飾セルロース吸着剤が従来材料と比較してトップレベルの有害金属吸着量を有し、高濃度の共存イオンが存在する条件下でも目的元素に対する吸着選択性が高いこと、および有害元素を捕集した吸着剤を燃焼することで、廃棄物としての嵩、重量が大きく減少できることを明らかとしている[1,2]。これまでにPb、Ni、Coについての知見はなく、本課題では吸着剤上でのこれらの吸着した金属の配位状態を明らかにすることを目的とした。

実験：

試料： コバルト、ニッケル、鉛を吸着させた吸着剤(Co-DMC-Pro、Ni-DMC-Pro、Pb-DMC-Pro)は、pH 3 および 5 の 100 μmol/L の各金属水溶液を用いた固相抽出試験 (DMC-Pro: 5 mg/金属水溶液: 10 mL、振とう：200rpm, 1h) を実施後の吸着剤を固液分離、洗浄、乾燥した試料を用いた。その他の化合物については、市販の試薬またはビームライン所有の標準試料を用いた (図 1)。測定試料は、各化合物を窒化ホウ素で任意の濃度に希釈し、直径 7 mm または 10 mm のディスク状に成型したものをを用いた。

実験方法： ex situ QXAFS 測定

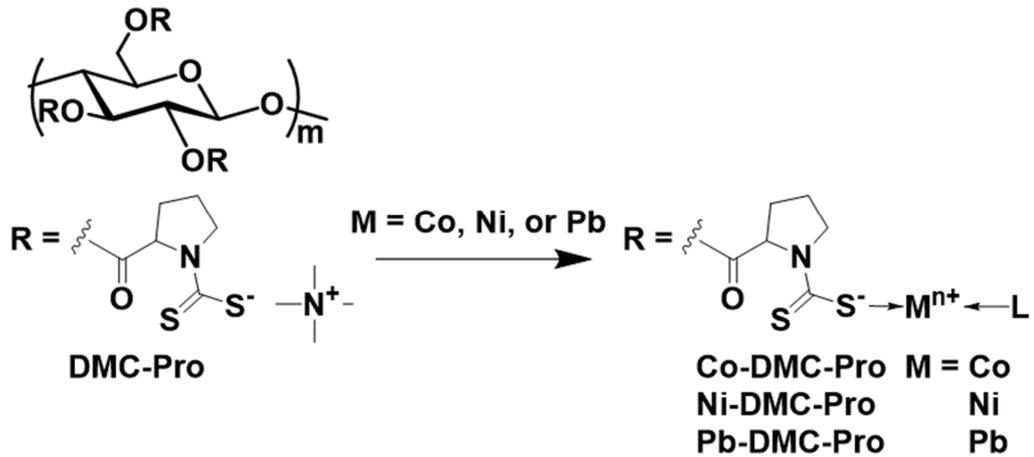
使用装置・実験測定条件： 産業利用ビームライン BL14B2 にて測定を実施した。Co、Ni については分光結晶として Si(111)を使用し K 吸収端を、Pb については分光結晶として Si(311)を使用し L₃ 吸収端を室温下で測定した。データ解析には Athena (ver.0.9.26)を使用した。

結果および考察：

コバルト、ニッケル、鉛を吸着させたキレート吸着剤(Co-DMC-Pro、Ni-DMC-Pro、Pb-DMC-Pro)、および参照化合物の XANES、XAFS スペクトル、動径構造関数を図 2-4 にそれぞれ示す。

コバルト化合物の XANES スペクトルにおいては、酸素配位子をもつ 2 価コバルト化合物 (Co(OAc)₂, CoO)においては明確なホワイトラインが観測されたが、その他の化合物については、明確なホワイトラインは観測されなかった。Co-DMC-Pro の XANES スペクトルの形状は、参照化合物であるジチオカルバメート錯体(Co(DTC)₂)とよく一致し、また、硫化コバルト(CoS)とも類似していた。動径構造関数においても、酸素または窒素配位子をもつ酢酸コバルト(Co(OAc)₂)、酸化コバルト(CoO)、塩化ヘキサアンミンコバルト(Co(NH₃)₆Cl₃)、トリアセチルアセトナートコバルト(Co(acac)₃)が 1.5 Å 付近にピークを示したのに対して、Co-DMC-Pro、CoS、Co(DTC)₂はいずれも 1.8 Å 付近にピークを示した。これらの結果より、コバルトは吸着剤上においてジチオカルバメート錯体として吸着していることが示唆された。

◇ジチオカルバメート(DTC)基導入新規キレート樹脂



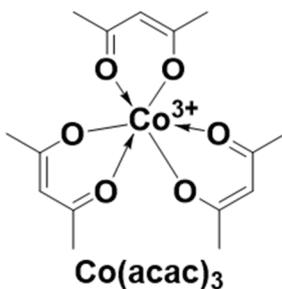
◇コバルト化合物

・S配位

Co-DMC-Pro
 Co(DTC)₂
 CoS(硫化コバルト)

・O、N配位

Co(OAc)₂
 Co(NH₃)₆Cl₃
 CoO(酸化コバルト)
 Co(acac)₃



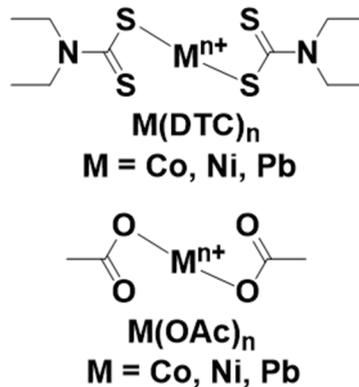
◇ニッケル化合物

・S配位

Ni-DMC-Pro
 Ni(DTC)₂

・O、N配位

Ni(OAc)₂
 Ni-Pc(ニッケルフタロシアニン)
 NiO(酸化ニッケル)



◇鉛化合物

・S配位

Pb-DMC-Pro
 Pb(DTC)₂

・O、N配位

Pb(OAc)₂
 Pb(NO₃)₂
 Pb-Pc(鉛フタロシアニン)
 PbO₂(酸化鉛)



図 1. 測定した試料

ニッケル化合物においても同様に、XANES スペクトルにおいては、酸素配位子をもつニッケル化合物(Ni(OAc)₂, NiO)においては明確なホワイトラインが観測されたが、その他の化合物については、明確なホワイトラインは観測されなかった。Ni-DMC-Pro の XANES スペクトルの形状は、参照化合物であるジチオカルバメート錯体(Ni(DTC)₂)とよく一致した。動径構造関数においても、酸素または窒素配位子をもつ酢酸ニッケル(Ni(OAc)₂)、酸化ニッケル(NiO)、ニッケルフタロシアニン(NiPc)が 1.6 Å 付近にピークを示したのに対して、Ni-DMC-Pro、Ni(DTC)₂はいずれも 1.8 Å 付近にピークを示した。これらの結果より、ニッケルについても吸着剤上においてジチオカルバメート錯体として吸着していることが示唆された。

鉛化合物においては、XANES スペクトルにおいて、いずれの化合物においても強いホワイトラインは観測されなかった。XANES スペクトルの形状についてはニッケル、コバルト同様に Pb-DMC-Pro は、参照化合物であるジチオカルバメート錯体(Pb(DTC)₂)とよく一致した。一方で、動径構造関数においては、Pb-DMC-Pro は Pb(DTC)₂ 錯体と同じ 2.3 Å に近い 2.2 Å にピークを示し、この値は酸素配位子をもつ酢酸鉛(Pb(OAc)₂)、酸化鉛(PbO)、鉛フタロシアニン(Pb-Pc)の 1.6–1.8 Å とは異なるものの、硫黄配位子を持たない硝酸鉛(Pb(NO₃)₂)に近い値であった。これらの結果より、鉛については XANES スペクトルより硫化物として吸着していることが示唆されるが、吸着剤上においてジチオカルバメート錯体とは異なる構造で吸着していると考えられる。

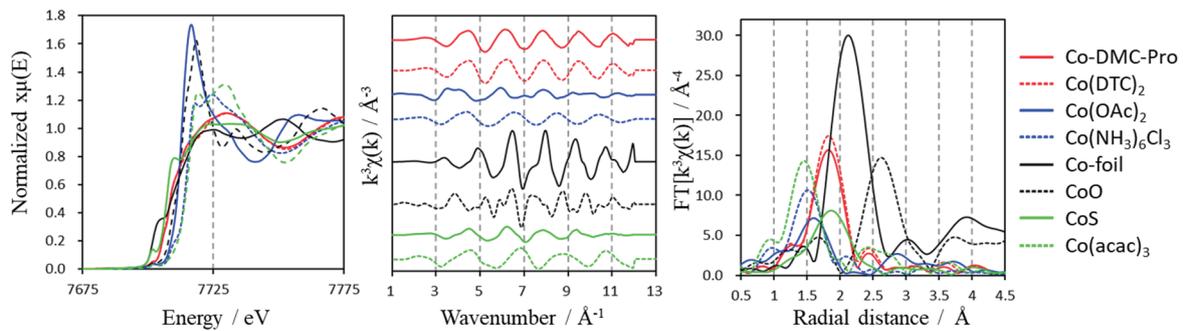


図 2. コバルト化合物の Co K-edge XANES スペクトル(左)、EXAFS スペクトル(中央、k-weight = 3)、動径構造関数(右)

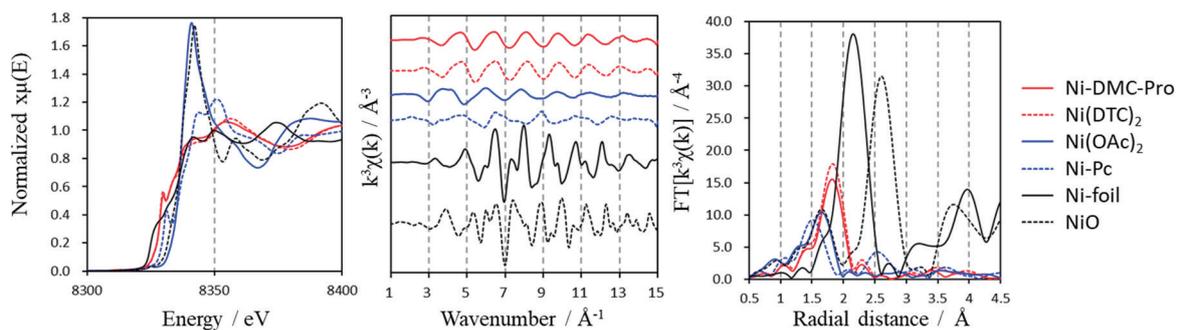


図 3. ニッケル化合物の Ni K-edge XANES スペクトル(左)、EXAFS スペクトル(中央、k-weight = 3)、動径構造関数(右)

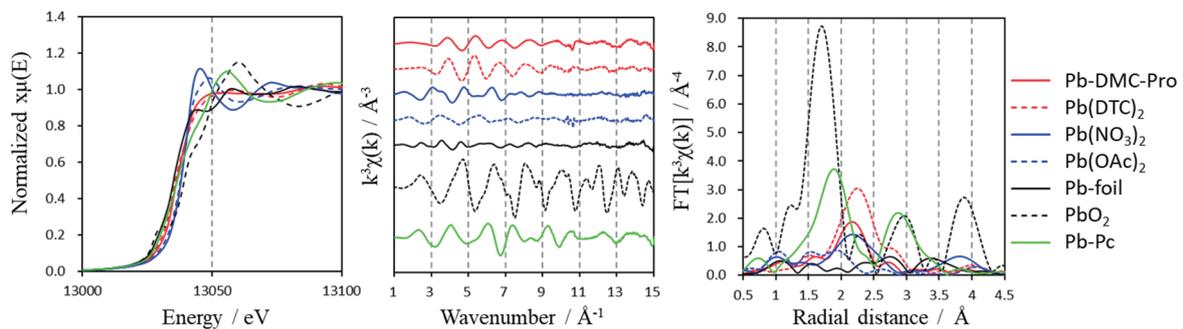


図 4. 鉛化合物の Pb L₃-edge XANES スペクトル(左)、EXAFS スペクトル(中央、k-weight = 3)、動径構造関数(右)

参考文献：

- [1] F. B. Biswas *et al.*, *Chem. Eng. J.*, **407**, 127225 (2021).
- [2] F. B. Biswas *et al.*, *J. Hazard. Mat.*, **410**, 124569, (2021).