2024B1684 BL14B2

XAFS 測定による金属吸着材料の局所構造解析（４）
Analysis of Local Structure of Metal Adsorbents by XAFS (4)

遠藤 克 [a], 新井 隆 [a], 渡辺 剛 [b],
丸本 萌 [c], 吉岡 翔司 [c], 長谷川 浩 [c]
Masaru Endo [a], Takashi Arai [a], Takeshi Watanabe [b],
Moe Marumoto [c], Shoji Yoshioka [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

セルロースを基盤とする金属吸着材（キレート基導入セルロース、金属微粒子担持セルロース）に有害重金属を吸着させた材料について、XAFS 測定により吸着された元素の局所構造を評価した。前者については鉛について評価を実施し、期待通り鉛-硫黄の配位を示唆する結果が得られた。後者についてはヒ素について評価を実施し、担持した金属を媒介として被吸着元素が酸化を伴って吸着されていること示す結果が得られた。

キーワード： 金属吸着材、化学修飾セルロース、局所構造解析、XAFS、有害重金属

背景と研究目的：

ヒ(As)、セレン(Se)、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。しかしながら、 As、Se はリンや硫黄に性質が似ており、環境水中で MOx で表される オキソ酸の状態で存在しているため、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イオンやリン酸イオンにより妨害されやすい。また、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ている。

著者らは、①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、②微細化したセルロースの繊維表面にナノサイズの複合鉄酸化物を担持した吸着材の開発を行っている。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]。①については、鉛についてより詳細な知見を得るため、吸着した金属の配位状態を明らかとすること、②については、新たに通常吸着すると期待される 5 価ヒ素に加えて 3 価ヒ素を吸着することが分かっており、吸着材上におけるヒ素の化学状態を明らかにすることを目的とした。

実験：

試料：鉛、ヒ素を吸着させた吸着剤は、吸着剤に対して各金属を飽和になるまで吸着させた試料を用いた。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。Mn、Fe については分光結晶として Si(111)を使用し K 吸収端を、As、Pb については分光結晶として Si(311)を使用し As については K 吸収端、Pb については 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。

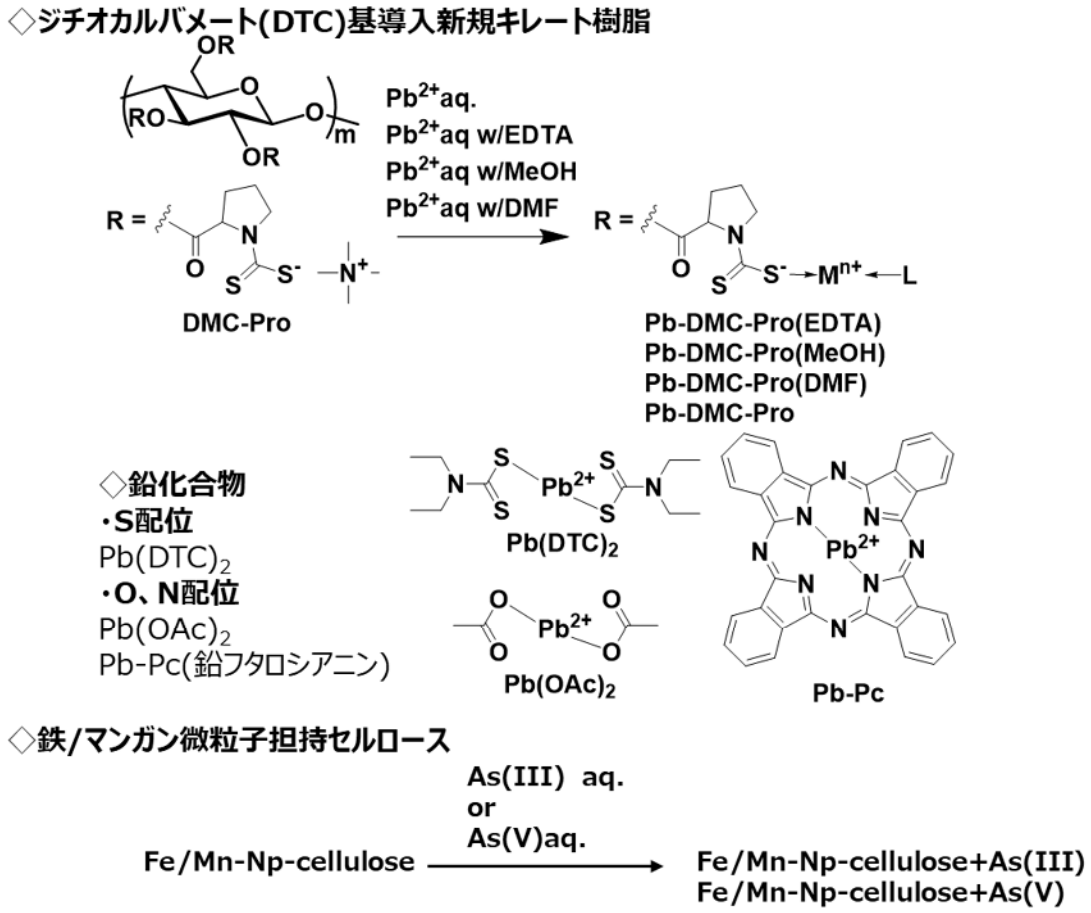

図 1. 測定した試料

結果および考察：

①異なる吸着阻害剤（NTC、MeOH、DMF）存在下で鉛吸着試験を実施したキレート基（ジチオカルバメート(DTC)基）導入セルロース樹脂（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 に示す。動径構造関数においては、酸素配位子をもつ酢酸鉛、酸化鉛、鉛フタロシアニンにおいては 1.8 Å 付近にピークが観測されたのに対して、今回評価した化合物はいずれも 2.2 Å 付近にピークを示したことから、いずれの吸着阻害剤存在下においても、DTC 基中の硫黄原子の寄与により鉛が吸着剤上に吸着されることが示唆された。

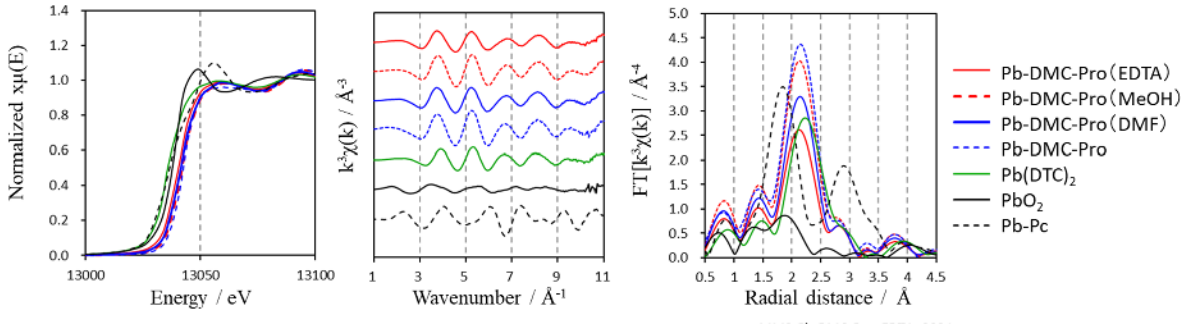

図 2. 鉛化合物の Pb L_3-edge XANES スペクトル（左）、EXAFS スペクトル（中央、k-weight＝3）、動径構造関数（右）

②マンガン－鉄粒子担持微細化セルロース（Fe/Mn-Np-Cellulose）、および参照化合物（鉄、マンガン、ヒ素）の XANES スペクトルを図 3、4 に示す。ヒ素化合物の XANES スペクトルにおいては、3 価、5 価のヒ素の参照化合物はそれぞれ 11870 eV、11873 eV にホワイトラインを示すが、3 価および 5 価ヒ素溶液を用いて吸着試験を実施した吸着剤においては、いずれも 5 価のヒ素のピークのみしか観測されなかった。

マンガン化合物の XANES においては、Fe/Mn-Np-Cellulose のスペクトルは、二酸化マンガン(MnO_2)に近いスペクトルを示した。3 価のヒ素溶液を用いて吸着試験を実施した吸着剤については、スペクトルの肩が低価数の参照化合物側へ若干シフトした。

鉄化合物の XANES においては、Fe/Mn-Np-Cellulose のスペクトルは、オキシ水酸化鉄(FeOOH、3 価)に近いスペクトルを示した。マンガンの場合と異なり、3 価、5 価いずれのヒ素溶液を用いた吸着試験後の試料においてもスペクトルの変化は見られなかった。これらの結果より、Fe-Mn-Np-セルロースにおいては、期待通り酸化還元に活性なマンガンを媒介として、3 価のヒ素が 5 価に酸化され吸着されていることが示唆された。

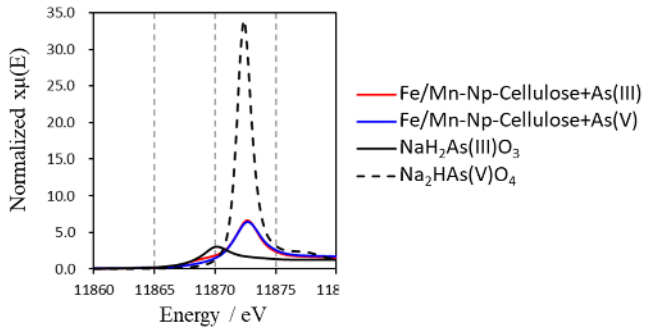

図 3. ヒ素化合物、マンガン-鉄酸化物粒子担持セルロースの As K-edge XANES スペクトル

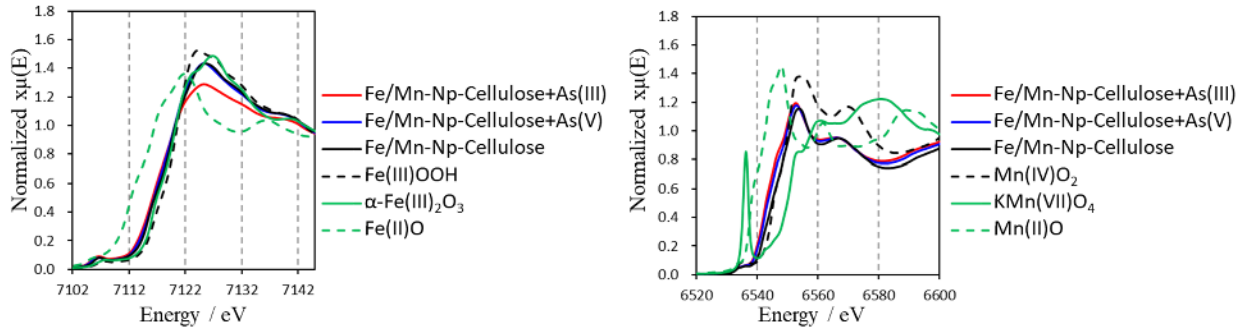

図 4. 鉄化合物、マンガン-鉄酸化物粒子担持セルロースの Fe K-edge XANES スペクトル（左）、Mn K-edge XANES スペクトル（右）

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).