

多孔質酸化鉄粒子の砒酸イオン吸着状態解析 Adsorption State Analysis of Arsenate Ions on the Surface of Porous Ferric-Oxide Particles Synthesized by Novel Solution Process

篠田 弘造^a, 藤枝 俊^a, 藤田 哲雄^b, 鈴木 茂^a
Kozo Shinoda^a, Shun Fujieda^a, Tetsuo Fujita^b, Shigeru Suzuki^a

^a 東北大学, ^bDOWA メタルマイン(株)
^aTohoku University, ^bDowa Metals & Mining Co. Ltd.

非鉄製錬廃棄物処理過程で生成する砒酸鉄を原料として得られる酸化鉄粒子は、大比表面積と優れた沈降性を示す多孔性超微粒子集合体であり、その特徴を活かして水環境中における化学種分離除去用吸着材への適用を目指している。As K 吸収端での蛍光収量 X 線吸収分光測定を実施して、希薄溶液中で粒子表面に吸着した砒酸イオンの吸着形態を調べた。結果、同様の局所原子配列構造を有する酸化鉄粒子の場合と異なる様式で砒酸イオンが表面吸着していることを見出した。

キーワード： 水質保全、水浄化、有害化学種吸着除去、X 線吸収分光法

背景と研究目的：

非鉄製錬過程で排出される濃厚砒酸溶液から As を固定化処理する際に生成する砒酸鉄 scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は、結晶性が高く粒径も良く揃ったユニークな粒子粉末である[1]。この高結晶性大粒径 scorodite は通常の Fe(III)-As(V)共沈反応による合成法とは異なり、Fe(II)から Fe(III)への酸化後共沈させる反応プロセスを利用して作製される。そして pH4-5 の溶液中では極めて溶解度が低く、As に対する耐溶出性に優れている。一方、強塩基性水溶液中では溶解度が高くなるが、たとえば NaOH 20g/L(0.5mol/L)以上の塩基性溶液中では速やかに溶解するが、同時に酸化鉄が再析出する。この酸化鉄粒子は、ナノ粒子粉末に匹敵する比表面積を有する、原料粒子の粒径数十 μm 外形を維持した多孔質形状で、優れた沈降性を示す。このような多孔性酸化鉄粒子は、水環境中における化学種分離除去用吸着材に適すると考えられる。2010B1 期重点産業利用課題（課題番号 2010B1851）において、BL14B2 を利用した X 線吸収分光測定実験を実施し、この多孔性酸化鉄粒子が maghemite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 類似の局所原子配列構造を有することが確認された。また、pH 条件の異なる砒酸溶液中で粒子表面に吸着された砒酸イオンの吸着形態を調べるために As K 吸収端において蛍光収量 X 線吸収分光測定を実施したが、多孔性酸化鉄粒子と比較試料である maghemite バルク粒子間、また吸着液の pH 条件による差異を詳細に議論できる品質のスペクトルを得ることができなかった。

本実験では、As K 吸収端において蛍光収量 X 線吸収分光測定を実施し、希薄溶液中で粒子表面に吸着した砒酸イオンの吸着形態を調べること、そして粒子表面の吸着砒酸イオンを塩基性溶液によって脱着させた後に残留する吸着砒酸イオンの吸着形態との比較から、砒酸イオンの吸脱着機構についての知見を得ることを目的とする。さらに、転換電子収量法(Conversion Electron Yield, CEY)を Fe K 吸収端における X 線吸収分光測定に適用して、酸化鉄粒子表面の局所構造が砒酸イオンの吸脱着によってどのように変化するかを調べることにした。

実験：

【測定試料作製】

高結晶性大粒径 scorodite 粒子を出発原料とし、これを強塩基性 NaOH 水溶液に投入して一定時間反応させ得られた粒子を回収、洗浄および乾燥して、多孔性酸化鉄粒子を得た。試料中の残留 As 濃度は 0.1mass%程度である。BET 比表面積は $239\text{m}^2/\text{g}$ であった。

比較試料としてオキシ水酸化鉄 lepidocrocite, $\gamma\text{-FeOOH}$ を大気中熱処理して得られるバルク maghemite 粒子を用意した。

【As 吸着実験】

多孔性酸化鉄粒子および maghemite 参照試料粒子に対して、以下の手順で As 吸着試験を実施した。20mg/L 砒酸溶液の pH を 5 に調整し、溶液 200mL に粒子を 40mg 投入し、4 時間吸着させ回収する。吸着液中に残留した As 濃度の ICP-AES 分析値から吸着量を求めると、多孔性酸化鉄は 42.0mg-As/g、maghemite 参照試料は 15.6mg-As/g であった。

【As 脱着実験】

pH5 の場合よりも砒酸イオン吸着量の多い pH3 の条件で砒酸イオンを吸着させた粒子（吸着量は多孔性酸化鉄で 92.4mg/g、maghemite 参照試料で 23.5mg/g）を、pH10 に調整した NaOH 水溶液に 200mg 投入し、4 時間攪拌したあと粒子を回収した。脱着量は、脱着試験終了後溶液中の As 濃度から求めた。多孔性酸化鉄は脱着率が約 11%で 82.2mg/g、As が残留、そして maghemite 参照試料では脱着率約 21%で、18.5mg/g の As が粒子表面に残留していた。

【X 線吸収分光測定】

Fe K 吸収端における転換電子収量モード測定、および As K 吸収端における蛍光収量モード測定は、BL14B2 で実施した。

結果および考察：

Fig.1 に、As K 吸収端で測定した規格化 XANES スペクトルを示す。

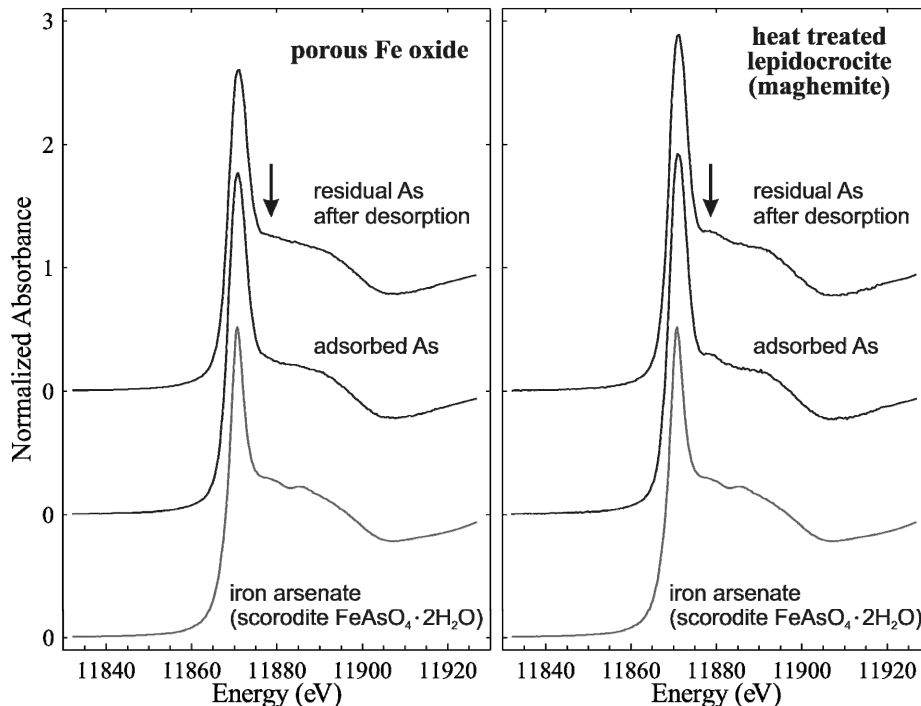


Fig.1 As K 吸収端で測定した各試料の XANES スペクトル

砒酸鉄のような化合物を形成している場合や強い規則性相関がある場合には、吸収端直上の鋭い吸収ピーク(white line)の高エネルギー側に微細構造が現れる。参照試料表面に吸着した As に対しては図中矢印で示すような規則性相関を示す小さなピークが観測されたが、多孔性酸化鉄の場合は比較的単純なスペクトル形状を示した。これは、多孔性酸化鉄に吸着した砒酸イオン中の As が、粒子表面の Fe あるいは FeO_6 八面体との相関が弱いか、相関距離にばらつきがあることを示していると考えられる。

次に、各試料に対する EXAFS スペクトルの Fourier 変換を Fig.2 に示す。2010B 期の実験では、Fourier 変換に供する EXAFS スペクトルの範囲が、波数 k で最大 12\AA^{-1} までであり、第二近接相関を詳細に議論するに堪える品質とはいえなかった。本実験では、 $k=14\text{\AA}^{-1}$ までとすることができた。第一近接相関は、砒酸イオン AsO_4^{3-} の As-O ペアに対応し、As が常にこの四面体構造ユニッ

トで存在することによりいずれの試料でも原子間距離はほぼ等しい。一方、砒酸イオンの酸素を介した外部との相関を示す第二近接ピーク形状は、図中矢印で示すように多孔性酸化鉄の場合と参照試料とで異なっていることがわかる。比較のために砒酸鉄 scorodite 結晶のデータを並べて示しているが、図中矢印で示すように、砒酸鉄中の As-O-Fe 相関に対応する位置と、それより近距離のピークが観測される。参照試料ではこれら 2 つの相関ピークが両方観測されるのに対して、多孔性酸化鉄ではほとんど近距離側のピークのみが観測されている。オキシ水酸化鉄や、ferrihydrite と呼ばれる FeO_6 八面体をユニットとする結晶構造をもつ固体表面での砒酸イオン吸着において、いくつかの吸着様式が提唱されており[2]、距離が近いものは FeO_6 八面体と AsO_4 四面体が 2 個の O を共有（互いの稜を共有）する場合で約 3.12 \AA 、1 個の O のみを共有（頂点共有）する場合は As-O-Fe 角によるが最大 3.65 \AA 程度とされている。scorodite 結晶中においても常に八面体と四面体は頂点共有の形をとっている。これを参考にすれば、maghemite 参照試料粒子に吸着する砒酸イオンの多くは頂点共有しているが、多孔性酸化鉄粒子に対しては、大部分が稜共有の形で吸着しているということになる。一度吸着させた後に塩基性溶液中で一部が脱着し、それでも残留した吸着砒酸イオンの吸着様式は、脱着前とほぼ等しいように見える。ただし、吸着量に対して脱着率が 10~20%程度と低いので、観測される吸着様式に大きな変化がなくとも不思議ではない。しかしながら、少なくともこのような吸着様式の違いが脱着率に関連していることを示唆していると考えて良さそうである。ただし、細孔がほとんど存在しない参照試料と多数の細孔を有する多孔性酸化鉄の形状の違いが関係している可能性も考えられるので、細孔サイズ分布と吸脱着量および吸着形態の違いなどさらなる検討が必要である。

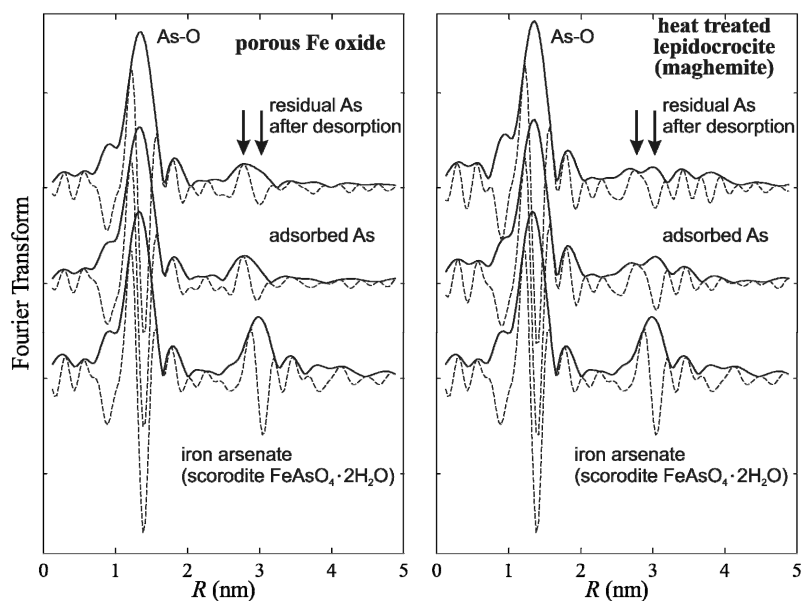


Fig.2 As K 吸収端における EXAFS スペクトルの Fourier 変換

次に、Fe K 吸収端で転換電子収量法により測定した maghemite 参照試料の表面敏感 EXAFS スペクトルを Fig.3 に示す。転換電子収量モードは表面敏感な手法であるが、この入射 X 線エネルギー領域では、分析深さは表面から少なくとも $50\sim 60\text{nm}$ 程度と考えられるので、吸着した砒酸イオンとの相互作用を示すスペクトル形状の変化を検出することは困難である。また、特に多孔性酸化鉄粒子においては粒子内に多くの空隙が存在し、粒径も数十 μm と大きいため、試料そのものを電極として電位差を印加するこの手法では重要な、試料の導電性を確保することが困難である。これが要因となって、観測されるスペクトルにノイズが乗ったり、スペクトル形状が歪んだりする可能性がある。多孔性酸化鉄粒子に対して実施した測定の結果得られたスペクトルは、振幅が小さくなり S/N 比も悪く残念ながら表面局所構造を考察することはできなかった。Fig.3 に示したスペクトル形状も振幅が小さく若干歪んでいる可能性はあるが、as-synthesized 試料において、粒子内部の局所構造を反映した透過スペクトルに対して表面を反映する転換電子収量スペク

トルが異なり、ごく表面領域では第二近接領域の原子配列が異なっている可能性が示唆される。この表面に特異な構造は、砒酸イオンを吸着した後もほとんど変化しないが、脱着試験後には変化が見られ、粒子内部の構造に近くなっているように見える。その理由として考えられるのは以下のようなものである。表面に欠陥が存在し、そこに砒酸イオンが頂点共有で吸着する。このとき Fe から見た環境構造には影響はない。そして塩基性溶液中での脱着プロセスの際に脱着する砒酸イオンとともに欠陥領域の Fe が溶出し、比較的配列の整った粒子内部の構造が表面に現れる。

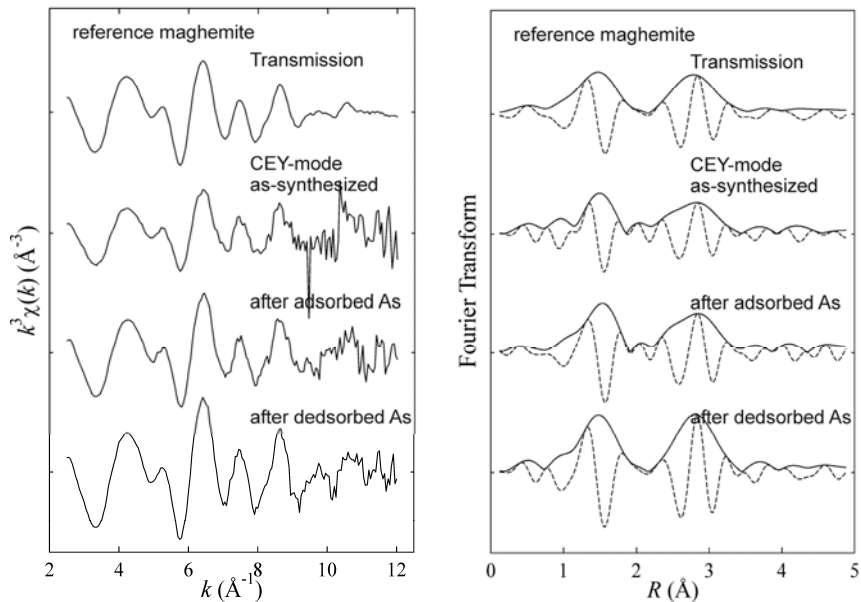


Fig.3 参照試料の透過測定結果および吸着前と吸脱着後の粒子表面における局所構造変化を示す転換電子収量測定結果の Fe K 吸収端 EXAFS スペクトルおよびその Fourier 変換

元来溶液プロセスで作製する多孔性酸化鉄粒子においては、その表面は欠陥が存在するというよりはむしろ結晶構造の大きく崩れた非晶質様の構造と考えられる。従って、砒酸イオンが稜共有で吸着する比率が高く、脱着率も参照試料と比較して低くなると考えることもできる。ただし、多孔性酸化鉄粒子は、ナノサイズの非常に微細な粒子が凝集して構成されているので、粒径が転換電子収量法における検出深さ未満となる可能性が高い。従って、転換電子収量法で表面と内部の構造情報を分離することは困難かもしれない。

今後の課題：

今回の実験では、砒酸イオンの吸着状態をより詳細に考察できる品質のスペクトルを得ることができた。しかし、吸着量に対して脱着量が少なく、吸着後そして脱着後の残留砒酸イオン周囲の環境構造を正しく反映していない可能性がある。また、砒酸イオンの吸着状態を考える上で重要な粒子表面での砒酸イオン吸着が及ぼす Fe 周囲の環境構造変化を議論するためには、やはり転換電子収量測定により品質の高いスペクトルを得ることが不可欠である。

これら現在の実験手法的課題を克服するとともに、砒酸イオン吸着機構のさらに深い理解と、それに基づく吸着材としての粒子表面形態、構造の設計と制御が今後の課題である。

参考文献：

- [1] T. Fujita, R. Taguchi, M. Abumiya, M. Matsumoto, E. Shibata, T. Nakamura, *Hydrometallurgy*, **90**, 92 (2008).
- [2] G. A. Waychunas, B. A. Rea, C. C. Fuller, J. A. Davis, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 2251 (1993).