



九州シンクロトン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1408084S

BL番号：BL15

(様式第5号)

実施課題名※(II)

新規環境浄化剤によるオキソ酸陰イオンの吸着特性に関する XAFS 分析

English

XAFS analysis for sorption characteristics of oxo-anionic species
using novel environmental materials

著者・共著者 氏名

笹木圭子・吉田真理・利行謙汰

English

Keiko SASAKI・Mari YOSHIDA・Kenta TOSHIYUKI

著者・共著者 所属

九州大学大学院工学研究院地球資源システム工学部門

English

Department of Earth Resources Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Japan

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

本課題では、ハイドロキシアパタイト(HAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)と層状複水酸化物(LDH, $[\text{M}^{2+}_{8-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_{16}][\text{A}^{n-}_{x/n}\cdot m\text{H}_2\text{O}]$)のふたつの環境材料につき、オキソ酸を不動化したあとの固体残渣を XAFS 測定試料とした。測定した軌道は、Ca-K edge、As-K edge、Fe-K edge であり、すべてステップ XAFS による測定を行った。

HAp の試料では、Ca-K edge XANES の Ca(I)ピークが少し減少した。これより、 Mg^{2+} が HAp 中の Ca(I)サイトに取り込まれたことが示唆された。また、フーリエ変換後の Ca-K edge EXAFS では第一配位圏はほぼ同じであり、第二配位圏に対応する 3.4 および 4.2 Å のピーク振動が僅かに減少していた。したがって、本研究の CO_3^{2-} および $\text{B}(\text{OH})_4^-$ もリン位置に占有し、ピーク強度の減少とシフトを生じていると考えられる。

ヒ素吸着後 Mg-Fe 系 LDH の As-K edge EXAFS の結果から、初期 As 濃度 0.1 mM の場合の収着固体残渣では、第一ピークは As-O の原子間距離(1.66 Å)に相当している。第二ピークおよび第三ピークは As-Fe の原子間距離に相当しているが、2種類の表面錯体種、すなわち、As-Fe の単核二座錯体(2.85 Å)、As-Fe の単座錯体(3.59 Å)に該当すると考えられる。しかしながら、XRD の結果と総合して考えると、ヒ酸は LDH の層間に挿入し、その一部が金属層と内圏錯体を形成しているものと解釈され、ヒ酸鉄の沈殿形成が起きているのではないことが示唆される。

(English)

Solid residues after sorption of borate with hydroxyapatite (HAp) and after sorption of arsenate on layer double hydroxides (LDHs) were supplied to collect Ca-K edge, As-K edge, and Fe-K edge XAFS spectra.

It is known there are two types of Ca sites in HAp crystal. In Ca-K edge XANES spectra for HAp after sorption of borate, Ca(I) peak intensities decreased. It suggests that Mg^{2+} was taken in the Ca(I) sites of HAp. According to Ca-K edge EXAFS, the peak intensity of the first coordination sphere did not change, but the peak intensity of the second coordination sphere slightly decreased at 3.4 and 4.2 Å. Therefore, after sorption of borate CO_3^{2-} and $\text{B}(\text{OH})_4^-$ might be taken in PO_4^{3-} site, resulting in decrease in peak intensities and shifts.

According to As K-edge EXAFS spectra for solid residues after sorption of 1mM arsenate, first coordinated atoms (oxygen, O) are located with the distance of 1.66 Å from As. Second coordinated atoms were observed at the atomic distance of at 2.85 Å, corresponding to As-Fe. This peak is assigned to bidentate-mononuclear surface complex of AsO_4^{3-} to Mg-Fe LDHs. Third coordination also corresponds to the interatomic distance of As-Fe at 3.59 Å. This peak is attributed to monodentate-mononuclear surface complex of AsO_4^{3-} to Mg-Fe LDHs. The peak intensity of bidentate-mononuclear surface complex was larger than the peak of monodentate-mononuclear surface complex. This result suggests there are two types of surface coordination of arsenate to metallic layers of LDHs.

2. 背景と目的

本課題では、以下のヒドロキシアパタイト(HAp)と層状複水酸化物(LDH)のふたつの環境材料につき、オキソ酸を不動化したあとの固体残渣を XAFS 測定試料とした。

ヒドロキシアパタイト(HAp)は化学量論式 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ として表わされるリン酸カルシウム的一种であり、リン酸カルシウム化合物では最も溶解度が低い。さらに、結晶構造中の Ca^{2+} , PO_4^{3-} , および OH のそれぞれのサイトに陽陰イオンを置換することが可能である。このことから、この特性を利用した環境浄化材料への利用が注目されている。そこで申請者は、天然資源として知られるドロマイト($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)に注目し、ドロマイトを焼成・水和することにより得られる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とリン酸を加えることにより、溶液中のヒ酸やホウ酸といった有害物質のオキソ酸を置換したヒドロキシアパタイトの生成による有害物質不動化の研究に取り組んでいる。

層状複水酸化物(Layered Double Hydroxides; LDHs)は構造式 $[\text{M}^{2+}_{8-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_{16}][\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$ で表される化合物群である。特に $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ で表されるものはヒドロタルサイトと呼ばれ、天然にも産出する粘土鉱物の一種である。さらに、LDHs は実験室でも容易に合成可能である。LDHs は粘土鉱物と同様に、2 価と 3 価の陽イオン (M^{2+} , M^{3+}) から成る層の置換数 x を変えることにより電荷密度が変化し正に帯電する。この層間に陰イオン (A^{n-}) が挿入されることで電気的中性を保っている。さらに、層間陰イオンはイオン交換能を持つ。これらの特性から、LDHs の陰イオン交換による有害陰イオンの吸着が期待されている。そこで申請者は、天然資源として知られるドロマイトに ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) 注目し、高温焼成によって得られる MgO の Mg を 2 価の陽イオン源として LDH に組み込み、陰イオン交換によってヒ酸のような有害陰イオンを除去する研究に取り組んでいる。

これまでの実験より、ヒドロキシアパタイト(HAp)を不動化材料とした場合、焼成ドロマイトを水和させた原料 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の混合物) を、Ca 源として用いると、HAp 結晶の生成速度が一時停滞し、そのときにホウ酸の取り込み速度も停滞することがわかっている。したがって、溶出した Mg^{2+} イオンは、アパタイト結晶構造中の Ca サイトに取り込まれることにより結晶化を妨げている可能性がある。アパタイト結晶構造中の Ca サイトには 2 種類の配位状態があり、そのサイトは CaI および CaII と区別されている。そのどちらに Mg^{2+} が取り込まれるのかを XAFS 分析によって明らかにする。そこで本実験では、Ca K-edge の XAFS 測定を行い、ドロマイトに由来する Mg^{2+} の Ca サイトへの置換およびホウ素不動化に対する影響について考察した。

一方、層状複水酸化物の一種として、焼成ドロマイトを Mg 源として Mg-Fe(3:1)型 LDH を合成し、合成した Mg-Fe 型 LDH にヒ酸を収着させた固体残渣の X 線光電子分光法 (XPS) から、表面のモル比 Mg/Fe はヒ酸収着前のモル比とは異なり、およそ 3 から 0.88 に減少した。このことは、単純なイオン交換によるインターカレーションによってヒ酸が取り込まれているだけではなく、Mg-Fe(3:1)型 LDH の構造の表面が部分的に崩壊し、ヒ酸イオンが固相にアプローチするときに、固体表面の Fe が表面に多く集まるといった別の機構が働いていることを示唆する。そこで本実験では、Fe K-edge, As K-edge の EXAFS 測定を行い、固体残渣中の As の配位状態と Fe との関係について情報を得るのが狙いである。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

3.1. 試料

- ・ Ca 標準試料

水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., special grade)

炭酸カルシウム (CaCO_3 , Wako Pure Chemical Industries, Ltd., special grade)

ヒドロキシアパタイト (HAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, Taihei Chemical Industrial Co., Ltd., Nara, Japan)

- ・ Ca 未知試料

Ca(OH)₂を用いたホウ素([B]₀=25ppm)共沈実験残差120分後試料 (Ca(OH)₂-25)
水酸化ドロマイトを用いたホウ素([B]₀=25ppm)共沈実験残差120分後試料 (HCD-25)
Ca(OH)₂を用いたホウ素([B]₀=0ppm)共沈実験残差120分後試料 (Ca(OH)₂-0)
水酸化ドロマイトを用いたホウ素([B]₀=0ppm)共沈実験残差120分後試料 (HCD-0)
Ca(OH)₂を用いたホウ素([B]₀=700ppm)共沈実験残差120分後試料(Ca(OH)₂-700)

・As標準試料

スコロダイト(FeAsO₄·2H₂O)

ヒ酸カリウム(KH₂AsO₄, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., special grade)

・As未知試料

As含有層状複水酸化物

・Fe標準試料

スコロダイト(FeAsO₄·2H₂O)

水酸化鉄(FeO(OH), NACALAI TESQUE, INC)

層状複水酸化物(Mg_{0.75}Fe_{0.25}(OH)₂(CO₃)_{0.08}(NO₃)_{0.08}·3H₂O)

・Fe未知試料

As含有層状複水酸化物

3.2. 実験方法

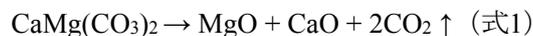
3.2.1. HAp

2.31 mMのホウ酸(H₃BO₃)水溶液を調製し、添加するCaに対してモル比 P/Caが0.3となるように、リン酸二水素アンモニウム(NH₄H₂PO₄)を加えた。このホウ酸およびリン酸を同時に含む水溶液40 mLに、Caモル量相当2.63 mmolとなるようにCa(OH)₂ または、水酸化ドロマイト(Ca(OH)₂ · Mg(OH)₂)を添加した。試料添加後すぐに25 °Cで100 rpmにて攪拌し、5、15、30、45、60および120分後に試料を取り出した。得られた試料を濾過し、溶液および残渣を回収した。これらの実験を3回繰り返した。得られた残渣でXAFS測定を行った。測定する元素はCa(K殻, 4038eV)を選択し、透過法により行った。それぞれBNを混合して希釈し、ペレットに形成した。測定により得られたXANESおよびEXAFSスペクトルを、REX2000を用いて解析した。

3.2.2. LDH

※Fe試料およびAs試料一部に関しては、九大BL06(9/24~25)によりクイックXAFSで測定を行った。

LDH合成の出発原料として、天然ドロマイト(ドイツ連邦共和国産;吉澤石灰株式会社提供)を 900°C、3 時間焼成したもの(式1)を用いた。



Mg²⁺ : Fe³⁺ = 3 : 1 となるようにドロマイト焼成体 2.0 g をFe(NO₃)₃·9H₂O 100 mL に添加し、pH 10 に保ちながら室温で2 時間攪拌した。攪拌後、懸濁液ごとマイクロウェーブ処理を行った。遠心分離によって超純水で3回洗浄後、超純水で3回洗浄後、凍結乾燥させた。合成したMg-Fe系LDHを用いてAs収着実験を行った (n = 2)。0.05, 0.5, 1, 5 mmol L⁻¹ (初期pH 7.0 ± 0.2) に調整したKH₂AsO₄ 40 mL に収着剤 (Mg-Fe系LDH) を0.10 g添加し、温度25°C、回転数100 rpm、振幅7.5 cmの条件で24時間恒温振とうさせた。24時間後、孔径0.2 μmのCellulose Acetateフィルターで濾過し、固液分離した。得られた固体残渣は、冷凍庫で一晩予備凍結し、凍結乾燥を行った後、回収した。回収した固体残渣でXAFS測定を行った。測定する元素はAs(K殻, 11865.0eV)およびFe(K殻, 7110eV)を選択し、As未知試料は蛍光法、As標準試料、Fe標準試料、およびFe未知試料は透過法により測定を行った。As未知試料は試料のみでペレットを形成し、As標準資料、Fe標準試料、およびFe未知試料はBNを混合して希釈し、ペレットを形成した。測定により得られたEXAFSスペクトルはAthenaを用いて解析した。

3.3. 測定・解析方法

標準試料および未知試料中のCa K、As KおよびFe K吸収端に対するXAFS測定を行う。XAFSの測定は、ステップ-XAFSで行った。Caは透過法で測定し、Ca K吸収端 (4038.1 eV) 3.7-5.4 keVで測定した。Asは蛍光法により測定した。解析するエネルギー範囲はAs K吸収端は(11865.0 eV) 11.7-13.4 keVの範囲で測定する。Feは透過法で測定し、Fe K吸収端 (7110 eV) 6.8-8.0 keVで測定した。CaおよびFeはイオンチャンバーを用いて検出し、透過法により測定した。一方、Asは検出器としてシリコンドリフト検出器を用いて蛍光法により測定した。得られたXAFS測定結果より、XANESおよびEXAFSスペクトルをREX2000またはAthenaを用いて解析を行った。

4. 実験結果と考察

4.1. HAp

4.1.1. Ca K-edge XANES 解析

Fig. 1 に標準試料(HAp)および B を不動化させた試料(HCD-25、Ca(OH)₂-25)の Ca K-edge の XANES 解析結果を示す。Fig. 1 の HAp と HCD および Ca(OH)₂ を用いて処理した試料を比較すると、HAp で見られた A、I および II ピークは実験試料では全てブロードになった。しかし、HCD に関してのみ、I ピークにショルダーが見られた。

XANES 結果は Ca 周囲の局所構造を示す¹⁾。特に I および II は、結晶性の高い試料では明確に見られることが知られており¹⁾、Ca(OH)₂ および HCD の試料では低結晶性によるためこのピークがブロードになっていると考えられる。さらに、本試料は CaCO₃ を含んでおり、HAp のみの情報のみでないことが原因と考えられる。また、I および II ピークは、HAp 結晶構造中の CaI および CaII サイトの情報を示している。さらに、Mg²⁺ が HAp 中の CaI サイトと置換することが知られている²⁾。したがって、HCD の試料の I ピークのショルダーは、水酸化ドロマイトから溶液中に溶出した Mg²⁺ が HAp 結晶構造中の CaI サイトに取り込まれたことを示すものと考えられる。

Fig. 2 に標準試料(HAp)および B 無しの試料(HCD-0、Ca(OH)₂-0) の Ca K-edge の XANES 解析結果を示す。Fig. 2 の試料では、ピークのブロードはあるものの、Fig. 1 の HCD-25 で見られたショルダーピーク(I)のようなピークは見られなかった。したがって、B なしの実験系では、Mg²⁺ の取り込みが少ないと考えられる。しかし、その原因に関しては未だわかっていない。

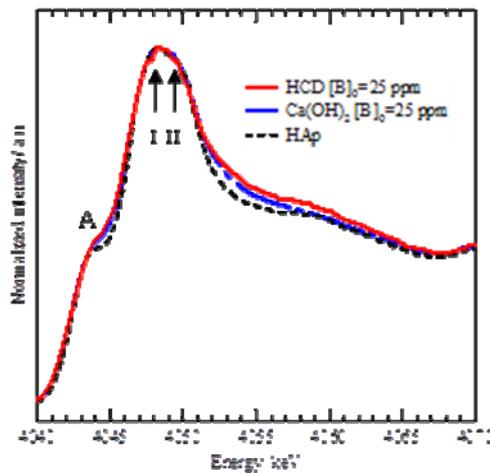


Fig1 XANES spectra of the Ca K-edge for solid residues during co-precipitation of B with HAp using HCD and Ca(OH)₂ as a Ca source.

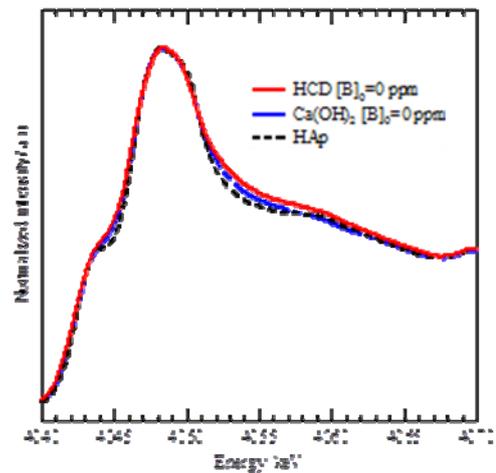


Fig2 XANES spectra of the Ca K-edge for solid residues during precipitation of HAp using HCD and Ca(OH)₂ as a Ca source.

4.1.2. Ca K-edge EXAFS 解析

Fig. 3 に標準試料(HAp、Ca(OH)₂、CaCO₃)、B を不動化させた試料(HCD-25、Ca(OH)₂-25)、および B 無しの試料(HCD-0、Ca(OH)₂-0)の Ca K-edge の EXAFS 解析結果を示す。Ca(OH)₂ および HCD ともに Ca-O による強いピークを示した。第一配位圏に対応するピークでは、どの実験試料もピーク位置は HAp の標準試料とほぼ同じであったが、第二配位圏に対応するピークでは、Ca(OH)₂-0 のみが他の実験試料のピークと異なっていた。ピーク強度は、どの実験試料も第二配位圏に対応するピークが HAp の標準試料と比べ減少していた。

Ca(OH)₂-0 の第二配位圏に対応するピークは、Ca(OH)₂ 標準試料の第二配位圏に対応するピークに近く、少量の Ca(OH)₂ が溶け残っていた可能性が示唆される。また、Harries らは、炭酸置換量を増したフーリエ変換後の EXAFS では第一配位圏はほぼ同じであり、第二配位圏に対応する 3.4 および 4.2 Å のピーク振動が僅かに減少する傾向を報告している³⁾。したがって、本研究の B(OH)₄⁻ もリン位置に占有し、ピーク減少とシフトを生じていると考えられる。しかし、本試料は CO₃²⁻ の占有も考えられることから、この影響も考えられる。また、Fig. 3(b)で示すように、試料の k=8 以降ではノイズが大きくなることから明確な位置の特定は困難であると予想される。

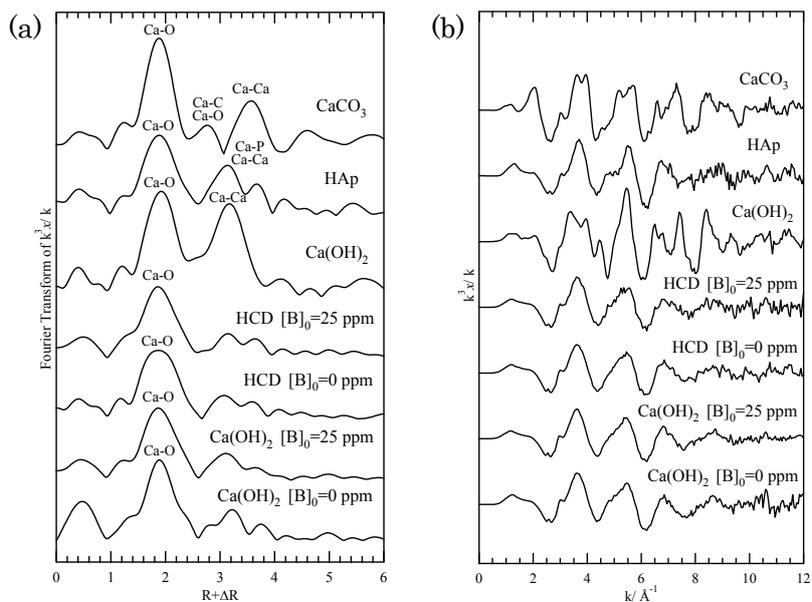


Fig. 3 EXAFS spectra in vicinity of Ca K-edge for solid residues during co-precipitation of B with HAp using HCD and Ca(OH)_2 as a Ca source. k^3 -weighted EXAFS (a) and Fourier transform (b). Radial distribution functions were not corrected for phase shift.

Fig. 4 に標準試料(HAp、 Ca(OH)_2 、 CaCO_3)、B を不動化させた試料(Ca(OH)_2 -25、 Ca(OH)_2 -700)、および B 無しの試料(Ca(OH)_2 -0)の Ca K-edge の EXAFS 解析結果を示す。第一配位圏に対応するピークでは、どの実験試料もピーク位置および強度は HAp の標準試料とほぼ同じであり Ca-O のピークを示していた。しかし、第二配位圏に対応するピークでは、強度が初期ホウ素濃度を高くするにつれ減少していき、 $[\text{B}]_0=700$ ppm になるとピークが消失した。

初期ホウ素濃度 700 ppm の実験試料に関して XRD を用いて結晶相の同定を行ったところ、非常にブロードな HAp のピークが得られた。このデータより、生成した HAp は非常に低結晶性のものと考えられる。したがって、試料が極めて低結晶性のものであったため、第二配位圏に対応するピークが消失したと考えられる。

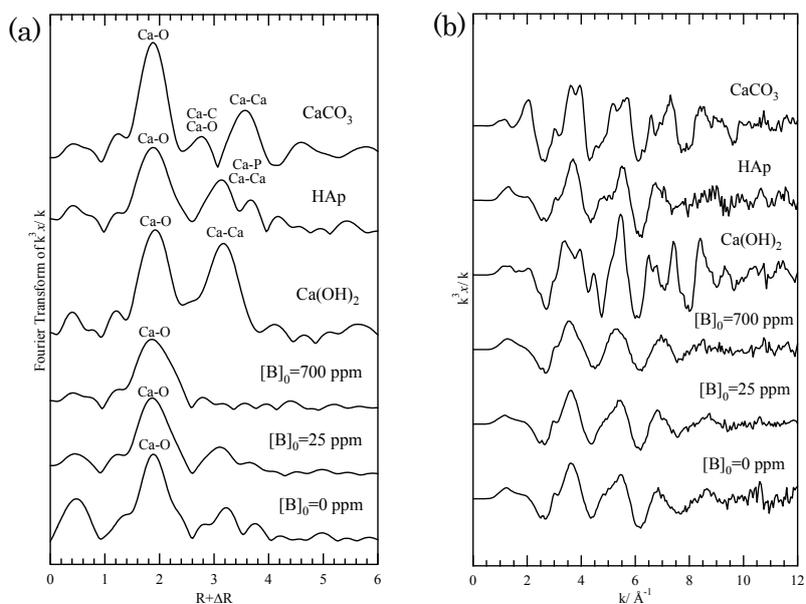


Fig. 4 EXAFS spectra in vicinity of Ca K-edge for solid residues during co-precipitation of B ($[\text{B}]_0=0, 25, 700$ ppm) with HAp using Ca(OH)_2 as a Ca source. Fourier transform (a) and k^3 -weighted EXAFS (b). Radial distribution functions were not corrected for phase shift.

4.2. LDH

4.2.1 As K-edge EXAFS 解析

Fig. 5 に標準試料、標準試料(KH_2AsO_4 , $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)と As を不動化させた試料(As 0.1 mM) の As K-edge の EXAFS 解析結果を示す。

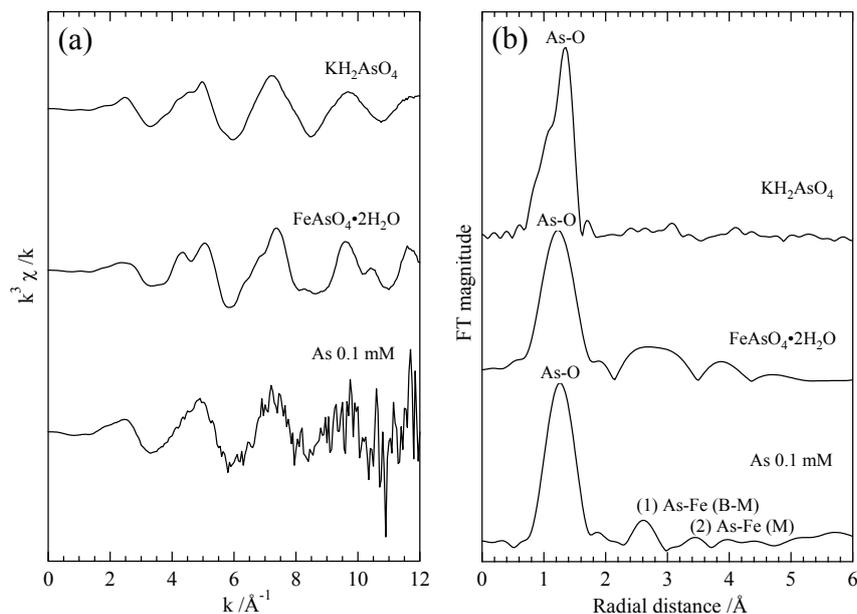


Fig. 5 EXAFS spectra in vicinity of As K-edge for solid residues during intercalation of As with LDH using calcined dolomite as a Mg source. k^3 -weighted EXAFS (a) and Fourier transform (b). Radial distribution functions were not corrected for phase shift.

As 0.1 mM の第一ピークは As-O の原子間距離 (1.66 \AA) に相当している。第二ピークは As-Fe の原子間距離に相当しているが、2 種類の表面錯体種が混在していると考えられる。文献⁴⁾によると、As-Fe 間結合距離が 2.85 \AA 付近のピークは As-Fe の単核二座錯体(Bidentate-mononuclear surface complex; B-M)であり、3.59 \AA 付近のピークは As-Fe の単座錯体(Monodentate surface complex; M)である。Fig. 5 では(1)が As-Fe の単核二座錯体(B-M)、(2)が As-Fe の単座錯体(M)に該当すると考えられる。これより、Mg-Fe 系 LDH は、単核二座錯体と単座錯体の 2 種の表面錯体が存在すると推測される。しかしながら、これらはごく微量に LDH の表面に吸着したものと考えられる。従って、EXAFS 分析の結果からも、Mg-Fe 系 LDH はインターカレーションを主として As を収着していると考えられる。

5. 今後の課題

ホウ素を含む HAp の試料で見られた Mg^{2+} の取り込みを示す CaI のピークシヨルダーは、ホウ素を含んでいない HAp の試料の XANES 解析では見られなかった。したがって、ホウ素を含まない HAp は Mg^{2+} の取り込みが弱いと考えられるが、その原因は分かっていないため、その解明を行う必要がある。また、初期ホウ素濃度 700 ppm のとき試料が極めて低結晶性であったため、ホウ素が HAp 中のどこに取り込まれたかがわからなかった。したがって、その解明も必要であると考えられる。

6. 参考文献

- 1) X. Carpentier, D. Bazin, P. Jungers, S. Reguer, D. Thiaudiere, M. Daudon, The pathogenesis of Randall's plaque: a papilla cartography of Ca compounds through an ex vivo investigation based on XANES spectroscopy, *J. Synchrotron Rad.* 17 (2010) 374-379.
- 2) T. Saito, K. Hashimoto, Y. Toda, S. Utagawa, T. Kanazawa, Synthesis of Magnesium-Containing Hydroxyapatite by Oxidative Decomposition of Calcium Chelate, *Inorganic materials*, 5 (1998) 377-386.
- 3) J.E. Harries, S.S. Hasnain, J.S. Shah, EXAFS Study of Structural Disorder in Carbonate-Containing Hydroxyapatites, *Calcif. Tissue. Int.* 41 (1987) 346-350.
- 4) C. Tokoro, H. Koga, Y. Oda, S. Owada, and Y. Takahashi, XAFS Investigation for As(V) Co-Precipitation Mechanism with Ferrihydrite, *Journal of MMIJ*, 127 (2011) 213-218.

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

発表形式：学会(CINEST2014)・修士論文

発表時期：12月上旬・2月下旬

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

HAp、LDH

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください（2014年度実施課題は2016年度末が期限となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- ① 論文（査読付）発表の報告（印刷物の提出）（報告時期： 2016年3月）
② ~~研究成果公報の原稿提出~~（~~提出時期： 年 月~~）