

機関番号：13301
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20740315
 研究課題名（和文） 水・酸化物界面における陰イオン表面化学種（スペシエーション）のその場分光観察
 研究課題名（英文） In-situ spectroscopic observations of surface speciation of anions in water-oxides interfaces
 研究代表者
 福士 圭介（FUKUSHI KEISUKE）
 金沢大学・環日本海域環境研究センター・助教
 研究者番号：90444207

研究成果の概要（和文）：

表面錯体モデリング手法とその場赤外分析の併用から、様々な水質環境における水-酸化物界面における陰イオン化学種分布の検討を行った。ヨウ化物イオンは幅広い水質条件で、酸化物に外圏錯体を形成して吸着することが認められた。ヨウ素酸イオンは鉄・アルミニウム酸化物に対して内圏錯体および外圏錯体を形成することが認められた。硫酸イオンはフェリハイドライトに対して内圏錯体により吸着することが認められた。

研究成果の概要（英文）：

Surface speciation of anionic species as function of environmental parameters were investigated by using surface complexation modeling and in-situ spectroscopic observations. This study showed that iodide adsorbs to oxide surfaces as outer-sphere complex. Iodate takes both inner- and outer-sphere complexes on oxide surfaces. Sulfate adsorbs to ferrihydrite as inner-sphere complex.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：地球化学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・地球宇宙化学

キーワード：表面化学種・その場全減衰反射赤外分光法・表面錯体モデリング・フェリハイドライト・酸化物・硫酸・ヨウ素酸・ヨウ化物イオン

1. 研究開始当初の背景

近年有害陰イオンによる水・土壌汚染が世界的な問題となっている。東南アジア地域における井戸のヒ素汚染、アメリカ西部や中国の炭鉱付近のセレンによる土壌汚染、放射性廃棄物として地層に処分が提案されている超半減期性陰イオン種のセレンやヨウ素の移行評価などがその例である。天然水中の微量陰イオン種濃度は、主に鉄やアルミニウムの酸化物表面への吸着プロセスによってコントロールされることが指摘されている。し

たがって地球表層環境におけるこれら陰イオン種の動態を予測するために酸化物表面への陰イオン吸着プロセスを定量的に理解する必要がある。

2. 研究の目的

酸化物による陰イオンの吸着反応の素過程は、酸化物表面を構成する表面水酸基と陰イオン種との表面錯体形成反応である。表面錯体形成反応によって生成する表面化学種の性質は吸着の「強固さ」に多大な影響を

及ぼすことが知られている。たとえば、結合形態が強固な化学結合である「内圏錯体」である場合は他の共存イオンの影響をさほど受けず、固相に安定に維持される。一方、静電的な結合である「外圏錯体」である場合、共存イオンに容易に吸着サイトを奪われ溶液へと放出されることになる。このように、酸化物表面における陰イオンの表面化学種（吸着形態）の理解は吸着状態の安定性や吸着後の陰イオンの長期挙動評価にとって必須であり、近年、地球化学や環境化学分野で重点的に検討が行われている。

水-酸化物界面における陰イオン表面化学種の評価には現在二通りの手法がとられている。一つはバッチ式吸着実験から得られた陰イオンの固/液分配データを化学平衡論に基づき解析し、表面錯体生成反応式を導くことで界面陰イオン化学種を間接的に予測する手法（表面錯体モデリング手法）。もう一つは、懸濁液系（非乾燥状態）でのその場赤外分光(IR)分析やその場 X線吸収端微細構造(XAFS)分析により得られる分光スペクトルから直接的に表面化学種を同定する手法（分光学的手法）である。

研究代表者はこれまでに、様々な酸化物表面における様々な水質条件でのオキシ陰イオン表面化学種の理論予測を行った。本検討における重要な成果として、多くの陰イオンの表面化学種は単一ではなく周囲の水溶液組成や表面水酸基を作る金属中心の性質に依存して様々に変化しうることを示した。

天然には様々な水質環境が存在することから、表面化学種「変化」の直接観察による追跡は陰イオン種吸着プロセスの理解にとって必須であるといえる。そこで本研究では、水質環境に伴う表面化学種の「変化」に着目し、表面錯体モデリング手法とその場分光分析の併用により水-酸化物界面における陰イオン化学種分布を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

ヨウ化物イオン：フェリハイドライトを含む NaI 電解質溶液に対し窒素雰囲気下で酸/塩基滴定実験を行った。得られたフェリハイドライトの表面電荷量を表面錯体モデリング Extended Triple Layer Model (ETLM)によって解析した。また、先行研究により報告される NaI 電解質溶液中での β -TiO₂ 及び γ -Al₂O₃ の表面電荷量データについても解析を行った。ヨウ素の K 吸収端 XAFS 測定は SPring-8 のビームライン BL01B1 で行った。測定は pH3.5 の条件で I⁻ を吸着させたフェリハイドライトを乾燥させた試料、NaI 粉末試薬、0.1M NaI 溶液に対して行った。

ヨウ素酸イオン： 本研究ではフェリハイド

ライト、 α -FeOOH、 γ -Al₂O₃ を吸着媒体として用いた。各酸化物の表面電荷特性を調べるために、各酸化物を含む NaCl 電解質溶液 (0.01、0.05、0.1 M) に対し、25 °C の高純度窒素雰囲気下で酸/塩基滴定実験を行った。又、各酸化物への IO₃⁻ のバッチ吸着実験を高純度窒素雰囲気下のグローブボックス内で行った。実験は、4~10 の pH 範囲、0.05 及び 0.1 M の NaCl 濃度、1 mM の全 IO₃⁻ 濃度、25 °C、HFO を用いた場合は 0.5 及び 1 g/L、 α -FeOOH 及び γ -Al₂O₃ を用いた場合は 5 及び 10 g/L の固液比の条件下で行った。得られた各酸化物の表面電荷量と各酸化物による IO₃⁻ 吸着量を陰イオンの配位子交換反応を考慮できる ETLM によって解析した。

硫酸：0.01 又は 0.1M NaCl 支持電解質のフェリハイドライト懸濁液に 1mM の SO₄ を加えた後、pH4 又は 6 に調整し、6 時間吸着反応させた。その後、溶存 SO₄ 種除去のために懸濁液を同様の電解質と pH に調整した水溶液で遠心分離洗浄し、得られたスラリー試料は ATR-FTIR (Attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy) により測定された。測定は、MCT 検出器が取り付けられた FTIR 分光器内に ATR 結晶を取り付けた水平 ATR プレートを設置し、結晶上部にスラリー試料を塗布して行った。また、0.1M Na₂SO₄ 溶液に関しても同時に測定した。

バッチ式吸着実験では、N₂ 雰囲気下のグローブボックス中で、0.01 又は 0.1M NaCl 支持電解質のフェリハイドライト懸濁液に 0.1 又は 0.2mM の SO₄ を加えた後、pH を 4~9 に調整し、6 時間吸着反応させた。その後、懸濁液をろ過し、I=0.1 のろ液試料に関しては Cl⁻ 除去の前処理を行い、サプレッサー方式による高速液体クロマトグラフィー分析から SO₄ 吸着量を算出した。酸-塩基滴定実験では、グローブボックス中で、pH8.0 に調整した 0.01 又は 0.1M NaCl 支持電解質のフェリハイドライト懸濁液に 0.1 又は 1mM の SO₄ を加えた後、酸滴定 (0.1M HCl) と塩基滴定 (0.1M NaCl) を独立して行い、滴下後の pH 変化挙動を記録した。これら SO₄ 吸着データを ETLM により解析し、SO₄ の吸着反応式とその平衡定数を推定した。

4. 研究成果

ヨウ化物イオン：図.1 に pH を関数とした NaI 電解質溶液中のフェリハイドライトの表面電荷量を示す。各線は実測にフィットするように ETLM で解析した線を示す。フィットより I⁻ の吸着反応式 ($>SOH_2^+ + I^- \rightleftharpoons >SOH_2^+ I^-$; $\log K_{I^-} = 4.5$) が得られ、I⁻ はプロトン化したフェリハイドライト表面水酸基に対して外圏錯体を形成することが

示唆された。

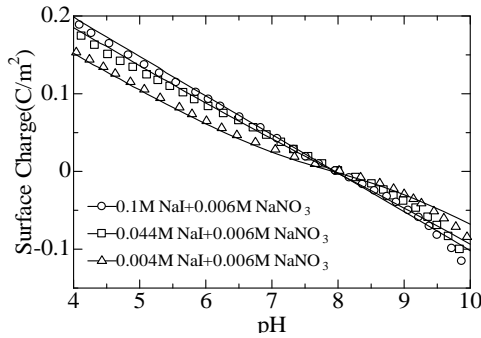


図1. NaI と NaNO₃ 電解質溶液中でのフェリハイドライトの表面電荷量

XAFS 測定からは I⁻ がフェリハイドライトに対して水和した状態で吸着していることが示され、ETLM で示唆された外圏錯体と調和した。本研究で得られたフェリハイドライト、β-TiO₂ 及び γ-Al₂O₃ への I⁻ の吸着平衡定数は、誘電率の逆数とよい相関を示した。Born solvation 理論に基づくと鉱物へのイオン吸着の平衡定数は誘電率(ε_s)の逆数と一次関数で関係付けられる。このことは回帰直線を用いることにより、誘電率が既知の酸化鉱物に対しては、I⁻ の吸着平衡定数を予測することが可能となることを示す。

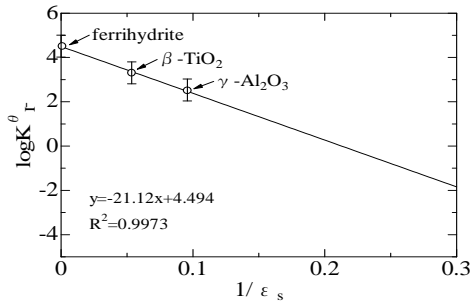


図2 I⁻ の吸着平衡定数と誘電率の関係

ヨウ素酸イオン：

バッチ実験によって認められた pH を関数とした(a)HFO、(b) α-FeOOH、(c) γ-Al₂O₃ による IO₃⁻ 吸着量(%)を図3の各点に示す。どの系においても pH の減少と共に吸着量が増加していることが確認できる。これは低い pH ほど酸化物の表面水酸基が正に帯電し、負の電荷をもつ IO₃⁻ が吸着されやすくなるためである。又、NaCl 濃度が 0.05 M と 0.1 M の条件における IO₃⁻ 吸着量を比較すると、同一の pH、固液比条件において、各酸化物とも吸着量がほぼ同じ程度を示した。一般に、酸化物表面に対し直接結合し強固に吸着された内圏錯体を形成するイオンは、共存するイオンによって吸着が阻害されないため、共存イオン濃度が変化しても吸着量が変化しない吸着挙動をとる。一方、静電的に吸着し結合の弱い外圏錯体を形成するイオンは、

共存イオンによって吸着が阻害されるため、共存イオン濃度の増加に伴い吸着量が減少する。これより、実験条件下において、IO₃⁻ が各酸化物表面に対し内圏錯体を形成していることが推測される。

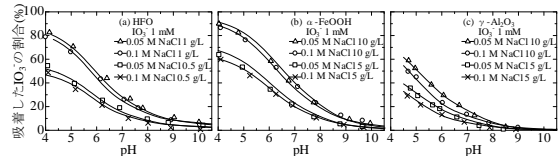


図3 フェリハイドライト(a)、ゲーサイト(b)、γ-Al₂O₃

への IO₃⁻ 吸着量

図4に上述より算出した IO₃⁻ の吸着反応式とその平衡定数を用いて予測した pH、イオン強度(NaCl 濃度)、全 IO₃⁻ 濃度を関数とした(a)-(c)HFO、(d)-(f) α-FeOOH、(g)-(i) γ-Al₂O₃ 表面における IO₃⁻ の化学種分布を示す。HFO に関しては、実験条件下の溶液(図4(a))において外圏錯体が幅広い pH 条件に渡って低い割合で存在し、内圏錯体が pH9 以下で pH の減少と共に割合が増加し、中性～酸性で優勢種となることが確認できる。イオン強度が減少した場合、内圏錯体の寄与は変化しないが外圏錯体の寄与が大きくなることを確認できる。一方、全 IO₃⁻ 濃度が減少した場合、内圏錯体の寄与が大きくなることを確認できる。α-FeOOH と γ-Al₂O₃ についても、イオン強度の減少に伴い外圏錯体の寄与が大きくなり、全 IO₃⁻ 濃度の減少に伴い内圏錯体の寄与が大きくなる IO₃⁻ の表面化学種分布が予測された。酸化物間での分布を比較してみると、HFO、α-FeOOH、γ-Al₂O₃ の順に内圏錯体の寄与が小さくなり、外圏錯体の寄与が大きくなることを確認できる。

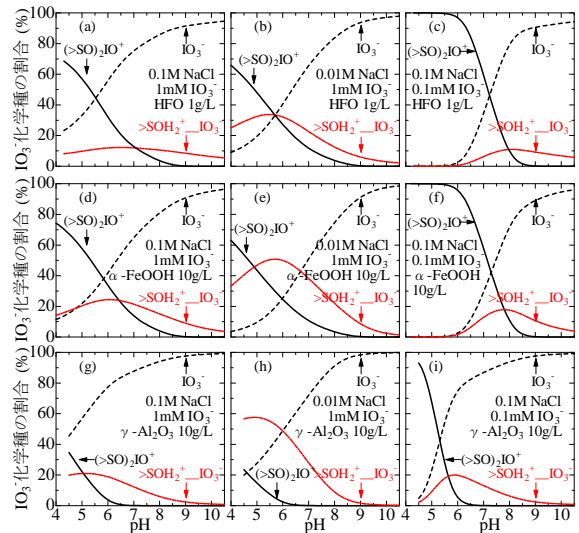


図4 ETLM より予測される pH、イオン強度、IO₃⁻ 濃度の関数とした(a)-(c)フェリハイドライト、(d)-(f)ゲーサイト、(g)-(i) γ-Al₂O₃ 表面における IO₃⁻ 表面スペシエーション

Born solvation 理論に基づくと鉱物へのイオン吸着の平衡定数は誘電率(ϵ)の逆数と一次関数で関係付けられる。上述で算出したフェリハイドライト、 α -FeOOH、 γ -Al₂O₃のIO₃⁻吸着平衡定数と先行研究より引用した各酸化物の誘電率(HFO:1000、 α -FeOOH:15、 γ -Al₂O₃:10.3)の逆数をプロットし、線形回帰を行った(図5(a)外圏錯体、(b)内圏錯体)。外圏錯体、内圏錯体共に、R²値の高い回帰直線が示された。従って、この回帰直線を用いることで、誘電率が既知の酸化物に対しては、IO₃⁻吸着平衡定数を予測可能となることを示す。回帰直線の傾きは外圏錯体に比べ内圏錯体の方が急であることより、誘電率の低い酸化物ほど、内圏錯体が形成されにくくなる。これより、図5で示されたように内圏錯体がHFOのような高い誘電率の酸化物で優位となり、外圏錯体が γ -Al₂O₃のような低い誘電率の酸化物で優位となる。

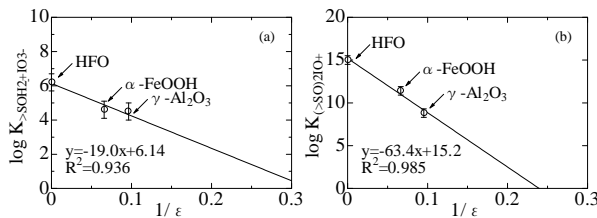


図5 酸化物の誘電率の逆数と(a)外圏錯体、(b)内圏錯体のIO₃⁻吸着平衡定数の関係

硫酸イオン：

図6の破線に0.1M Na₂SO₄及びフェリハイドライトへ吸着したSO₄のIR吸収スペクトルを示す。溶存SO₄²⁻として存在するNa₂SO₄のスペクトルは1100cm⁻¹に一つの極大をもつことが確認できる。外圏錯体は表面水酸基との間に直接的な化学結合が存在しないため、Na₂SO₄スペクトルは外圏錯体スペクトルのモデルと見做すことができる。SO₄吸着のスペクトルに関して、スペクトル面積はSO₄吸着量を反映しているため、低いpH及びイオン強度でSO₄吸着量が多いといえる。また、スペクトルの形はSO₄吸着の表面錯体構造を反映している。SO₄吸着スペクトルは、1100cm⁻¹の極大が高波数側にシフトしており、980cm⁻¹に新たなピークが生じている。また、pH4では1070cm⁻¹付近でのショルダーがはっきりと見てとれる。このように、SO₄吸着スペクトルはNa₂SO₄スペクトルと明らかに異なる形をとる。また、SO₄吸着スペクトルの形はイオン強度の違いによらず、同じpH条件ではほぼ一致している。一般にイオン強度が高くなれば、外圏錯体と支持電解質との吸着競合により、外圏錯体の寄与は減少し、スペクトルの形にはっきりと変化が見られることが報告されている。以上の事実に基づくと、どの条件においても外圏錯

体と内圏錯体が同時には存在しておらず、SO₄は内圏錯体として吸着していると結論付けられる。先行研究から、SO₄表面錯体構造に対応するSO₄のIR活性バンドの数と位置が与えられており、この関係性に基づいたピークフィッティングを行うことで、配位環境の同定を行った。pH6のスペクトルは、いずれのイオン強度も980、1066及び1120cm⁻¹のピーク位置を指定することでフィットされた(図6c及び図6eの実線)。このピーク位置は、Hug(1997)によるヘマタイトでのモノデンテイト型内圏SO₄錯体(976、1060及び1128cm⁻¹)とよく一致している。pH4では、同様の3つのピークに加えて1165cm⁻¹のピークを必要とした(図6b及び図6dの実線)。Peak et al.(1999)によると、1170cm⁻¹付近のピークの存在は、モノデンテイト型内圏錯体の隣接表面水酸基との水素結合、もしくはバイデンテイト型内圏錯体を示している。

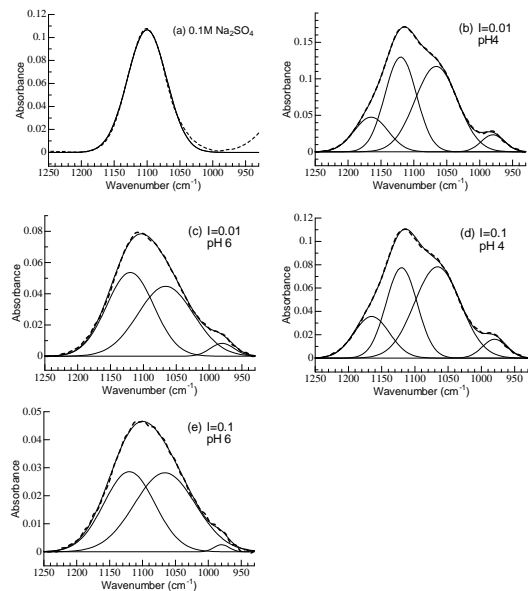


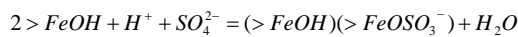
図6 0.1M Na₂SO₄及びSO₄吸着のIR吸収スペクトル(破線は実測、実線はガウス関数によるピークフ

図7にバッチ式吸着実験から得たイオン強度及びSO₄濃度を関数とするフェリハイドライトへのSO₄吸着エッジ(pHを関数とした吸着割合の変化)を示す。約pH8以上ではSO₄吸着はほぼゼロであり、pHの減少に伴って増加している。この増加は、表面水酸基のプロトン化(>FeOH + H⁺ =>FeOH₂⁺)により、負電荷を持つSO₄²⁻が吸着されやすくなるためである。又、高いイオン強度条件ではSO₄吸着量が減少している。この減少は、NaCl支持電解質との吸着競合によるものである。これらの傾向はSO₄吸着のIRスペクトルと一致する。更に、高いSO₄濃度条件ではSO₄吸着量の減少が確認できる。この減少

は、SO₄ 同士による吸着サイトの競合に起因すると考えられる。

図 8 に酸-塩基滴定実験より得たイオン強度及び SO₄ 濃度を関数とするフェリハイドライトの H⁺表面電荷を示す。H⁺表面電荷は約 pH8 以上で負、それ以下では正となり、吸着エッジでの吸着量の pH 依存性と調和的である。同じイオン強度において、SO₄ を含む系で得られた正電荷は SO₄ を含まない系よりも大きく上昇している。これは、SO₄ 吸着によってバルク溶液中の H⁺が消費されたことを示すと考えられる。又、高いイオン強度条件では SO₄ を含む系で正電荷の上昇が小さい。これは、H⁺消費量、つまり SO₄ 吸着量の少なさを意味し、吸着エッジでの結果と調和的である。

これら吸着エッジと H⁺表面電荷の SO₄ 吸着データを ETLM により解析した。基本パラメータであるサイト密度、比表面積、外層キャパシタンスおよび表面プロトン化平衡定数の値は Nagata et al. (2009) で与えられており、内層キャパシタンス及び NaCl 電解質吸着平衡定数の値は、酸-塩基滴定実験より得たイオン強度を関数とする H⁺表面電荷の ETLM 回帰計算から見積もった。SO₄ 吸着データの ETLM 解析では、以下の吸着反応式と平衡定数を仮定した：



$$\log K_{(FeOH)(FeOSO_3^-)}^{\theta} = 14.8$$

ここで、(>FeOH)(>FeOSO₃⁻)はフェリハイドライト表面の Fe イオンと直接配位結合するモノデンテイト型 SO₄ 内圏錯体を表す。図 7 及び 8 の実線は、上式とその平衡定数に基づき、実験と同様の条件で算出した理論吸着エッジおよび電荷曲線を示す。どの条件においても理論曲線は実測をうまく再現していることが確認できる。

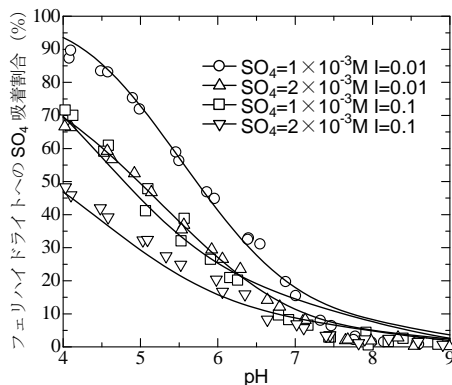


図 7 SO₄ 吸着エッジ (点は実測、実線は ETLM による理論曲線)

SO₄ 吸着データの ETLM 解析で認められた

モノデンテイト型内圏錯体は、その場合赤外分光観察の pH6 で観察された表面錯体と一致している。低 pH 条件ではプロトン化した表面水酸基 (>FeOH₂⁺) の相対量が多く、モノデンテイト型内圏錯体は >FeOH₂⁺ と接する機会が増える。したがって、pH4 のスペクトルにおける 1165cm⁻¹ のピークはモノデンテイト型内圏錯体における隣接表面水酸基との水素結合によるものと解釈すると、ETLM 解析結果は肯定される。

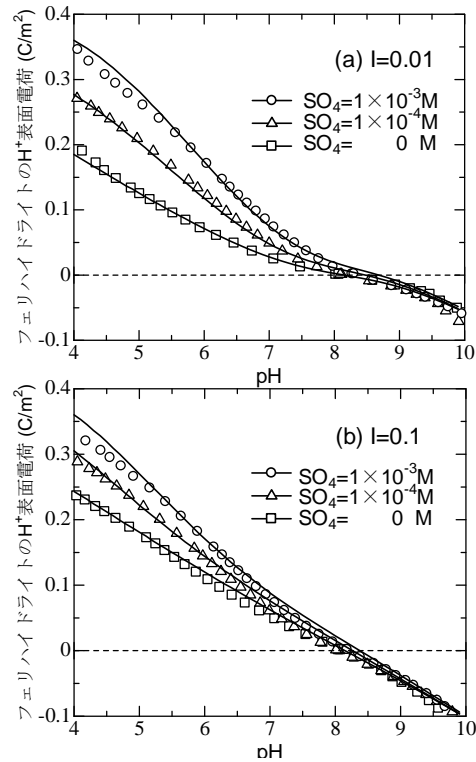


図 8 フェリハイドライトの H⁺表面電荷 (点は実測、実線は ETLM による理論曲線)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 16 件)

① Yagi, S. and Fukushi, K. (2011) Phosphate sorption on monohydrocalcite. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 106, 109-113 査読有

② Kanematsu, M. Young T.M. Fukushi, K. Sverjensky, D. Green, P.G. and Darby, J.L. (2011) Quantification of the effects of organic and carbonate buffers on arsenate and phosphate adsorption on a goethite-based granular porous adsorbent. *Environmental Science and Technology*, 45, pp. 561-568 査読有

③ Nagata T and Fukushi, K. (2010) Prediction of iodate adsorption and surface speciation on oxides by surface

complexation modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, pp. 6000-6013 査読有

④ Fukushi, K., Sugiura, T. Morishita, T. Takahashi, Y. Hasebe, N. and Ito, H. (2010) Iron-bentonite interactions in the Kawasaki bentonite deposit, Zao area, Japan. *Applied Geochemistry*, 25, pp. 1120-1132 査読有

⑤ Nagata, T. Fukushi, K. and Takahashi Y. (2009) Prediction of iodide adsorption on oxides by surface complexation modeling with spectroscopic confirmation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 332, pp. 309-316 査読有

⑥ Munemoto, T. and Fukushi, K. (2008) Transformation kinetics of monohydrocalcite to aragonite in aqueous solution. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 103, 345-349 査読有

〔学会発表〕(計70件)

① 福土圭介"先進的表面錯体モデリングによる酸化物への陰イオン吸着挙動の予測"(奨励賞受賞講演)日本地球化学会第57回年会(立正大学(埼玉)・2010年9月7-9日)

② Fukushi K., Nagata T. and Takahashi Y. "Prediction of Iodine (I⁻ and IO₃⁻) Adsorption and Surface Speciation on Oxides by Surface Complexation Modeling" Goldschmidt2010 (Knoxville, USA・2010年6月13-18日)

③ 福土圭介"地球表層での水-鈹物相互作用におよぼす吸着の重要性"(奨励賞受賞講演)鈹物科学会2009年年会(北海道大学2009年9月8日～9日)

④ 福土圭介"水-鈹物相互作用の素過程としてみた吸着反応"(シンポジウム基調講演)第53回粘土科学討論会(岩手大学2009年9月10日～11日)

〔図書〕(計1件)

① 日本粘土学会編(分担執筆)(2009) 粘土ハンドブック第三版、技報堂出版

〔産業財産権〕

○出願状況(計2件)

名称: ヒ素収着材

発明者: 福土圭介・酒井実・宗本隆志

権利者: 国立大学法人金沢大学

種類: 特許

番号: 特願 2009-017367

出願年月日: 2009/1/28

国内外の別: 国内

名称: リン回収剤及びそれを用いた排水の浄

化方法

発明者: 福土圭介・八木新大朗

権利者: 国立大学法人金沢大学

種類: 特許

番号: 特願 2010-174259

出願年月日: 2010/8/3

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福土 圭介 (FUKUSHI KEISUKE)

金沢大学・環日本海域環境研究センター・

助教

研究者番号: 90444207