

宮崎大学大学院  
博士学位論文

マグネタイトを基体とした砒素吸着材の開発に関する基礎的研究

2014年3月

宮崎大学大学院農学工学総合研究科  
資源環境科学専攻

大 榮 薫



## 目 次

<b>第1章 序論</b> .....	<b>1</b>
1.1 研究背景 .....	1
1.2 砒素について .....	2
1.3 砒素の除去法 .....	2
1.4 吸着サイトの特徴 .....	6
1.5 砒素吸着材に関する既往の研究 .....	6
1.5.1 活性アルミナ .....	6
1.5.2 ゲーサイト( $\alpha$ -FeOOH) .....	9
1.5.3 フェリハイドライト .....	10
1.6 マグネタイトの特徴および砒素除去に関する既往の研究 .....	12
1.6.1 マグネタイトの特徴 .....	12
1.6.2 マグネタイトを用いた砒素除去に関する既往の研究 .....	13
1.7 本研究の目的と論文構成 .....	15
1.8 引用文献 .....	17
<b>第2章 マグネタイトナノ粒子の調製</b> .....	<b>22</b>
2.1 緒言 .....	22
2.2 粒子形成の理論 .....	22
2.2.1 微粒子の生成機構 .....	22
(1) LaMer による粒子生成機構 .....	22
(2) 核生成自由エネルギーの核半径依存性.....	24

(3) 過飽和状態における核生成.....	26
2.3 実験方法 .....	28
2.3.1 試薬 .....	28
2.3.2 水溶媒中からのマグネタイト (MAG) の調製および物性評価 ...	28
2.3.3 エタノール/水系からのマグネタイトナノ粒子 (MTE <sub>m</sub> ) の調製 および物性評価 .....	29
2.3.4 1-ブタノール/水系からのマグネタイトナノ粒子 (MEB <sub>n</sub> ) の調製 および物性評価 .....	30
2.4 結果および考察 .....	30
2.4.1 水溶媒で調製したマグネタイト (MAG) の物性評価 .....	30
2.4.2 エタノール/水系から調製したマグネタイト (MTE <sub>m</sub> ) の物性評価	35
2.4.3 1-ブタノール/水系から調製したマグネタイト (MEB <sub>n</sub> ) の物性 評価 .....	41
2.5 結言 .....	45
2.6 引用文献 .....	46
<b>第3章 マグネタイトを用いた砒素の吸着平衡および吸着速度 .....</b>	<b>48</b>
3.1 緒言 .....	48
3.2 実験方法 .....	49
3.2.1 試薬 .....	49
3.2.2 エタノール/水系から調製したマグネタイト (MTE <sub>m</sub> ) による砒素の 吸着平衡 .....	49

(1)	砒素吸着に及ぼす pH の影響.....	49
(2)	303 K における砒素吸着等温線.....	50
3.2.3	1-ブタノール/水系から調製したマグネタイト (MEB <sub>n</sub> ) による 砒素の吸着平衡.....	50
(1)	砒素吸着に及ぼす pH の影響.....	50
(2)	303 K における砒素吸着等温線.....	50
3.2.4	水溶媒から調製されたマグネタイト (MAG) による砒素の吸着平衡 .....	51
(1)	MAG の表面電位におよぼすイオン強度の影響.....	51
(2)	砒素吸着に及ぼす pH およびイオン強度の影響.....	51
(3)	各 pH における MAG の表面電荷に及ぼす砒素濃度の影響	51
(4)	砒素吸着に及ぼす温度の影響.....	52
(5)	砒素吸着に及ぼす共存イオンの影響.....	52
(6)	MAG に吸着した砒素の脱着実験.....	52
3.2.5	吸着速度実験.....	53
(1)	吸着速度に及ぼす回転数の影響.....	53
(2)	吸着速度に及ぼす pH の影響.....	53
3.3	結果および考察.....	53
3.3.1	MTE <sub>m</sub> による砒素の吸着平衡.....	53
(1)	砒素吸着に及ぼす pH の影響.....	53
(2)	303 K における砒素吸着等温線.....	55
3.3.2	MEB <sub>n</sub> による砒素の吸着平衡.....	60
(1)	砒素吸着に及ぼす pH の影響.....	60
(2)	303 K における砒素吸着等温線.....	60
3.3.4	MAG による砒素の吸着平衡.....	67
(1)	MAG のゼータ電位に及ぼす pH およびイオン強度の影響	67

(2)	砒素吸着に及ぼすイオン強度の影響.....	67
(3)	各 pH におけるマグネタイト表面電位に及ぼす砒素濃度 の影響 .....	71
(4)	砒素吸着に及ぼす温度の影響.....	73
(5)	砒素吸着に及ぼす共存イオンの影響.....	81
(6)	脱着試験.....	84
3.4	マグネタイトを用いた砒素の吸着速度 .....	86
3.5	結言 .....	94
3.6	引用文献 .....	95
<b>第4章</b>	<b>Ce(IV) または Zr(IV) を添加したマグネタイトの調製と砒素の吸着     特性.....</b>	<b>98</b>
4.1	緒言 .....	98
4.2	実験方法 .....	100
4.2.1	吸着材の調製および物性評価 .....	100
4.2.2	吸着実験 .....	101
(1)	試薬.....	101
(2)	砒素吸着に及ぼす pH の影響.....	102
(3)	As(III) および As(V) の吸着等温線 .....	102
(4)	As(V) 吸着に及ぼす共存イオンの影響.....	102
4.3	結果および考察 .....	102
4.3.1	吸着材の物性評価 .....	102
4.3.2	砒素吸着に及ぼす pH の影響 .....	110

4.3.3	Zr <sub>6</sub> MAG および Ce <sub>6</sub> MAG を用いた 303 K における砒素の吸着等温線 .....	113
4.3.4	As(V)の吸着に対する共存イオンの影響 .....	119
4.4	結言 .....	119
4.5	引用文献 .....	122
第5章	総括.....	124
公 表 論 文	.....	126
謝 辞	.....	128

# 第1章 序論

## 1.1 研究背景

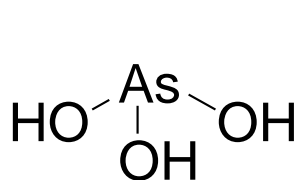
地球温暖化，森林破壊，水資源の危機などの環境汚染は地球規模で拡大している．21世紀には世界人口増加に伴う水や食料不足が懸念されており，安全な水資源や農作物の確保が課題である．世界保健機構(WHO, World Health Organization)がバングラデシュにおいて微生物病原体のない安全な水を供給するために飲料水をこれまでの供給源であった表層水や雨水から手漕ぎポンプでくみ上げられた地下水に切り替える取り組みに着手した1970年代以降，地下水中の砒素濃度は徐々に増加した[1.1]．飲料水として供給される地下水中の高い砒素濃度は世界的に重要な課題であり，早急な対策が必要とされる．砒素で汚染された地下水を飲料水として長期間摂取すると，皮膚，肺，血液などのガンの発症や慢性砒素中毒症などの健康障害を引き起こし，人体に大きな影響を与える[1.2, 1.3, 1.4]ことから，WHOは，1993年に飲料水中の砒素濃度の基準値を $50 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ から $10 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ に引き下げた[1.3]．1983年にインドの西ベンガル地方において地下水が砒素で汚染されていることが最初に報告され，それ以後アジア諸国をはじめとしてアルゼンチン，チリなど世界中の国や地域において地下水や河川水中から砒素が検出されている[1.5]．ベンガルデルタでは5,000万人，ラテンアメリカでは少なくとも約1,400万人が $10 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ を超える砒素を含んだ飲料水に暴露される[1.6]．特にバングラデシュ，ベトナムなどにおいて環境基準値を超える砒素濃度が地下水から検出されており，これらの国の環境基準値は未だに $50 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ から改訂されていない[1.3, 1.6]．わが国では1993年に「水質汚濁に係る環境基準について(1971年12月環境庁告示第59号)の一部が改正され[1.7]，WHO飲料水水質ガイドラインに沿って人の健康の保護に関する環境基準値が $10 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ となった．1994年に排水基準を定める総理府令(1971年6月総理府令第35号)により500から $100 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ へと改正され[1.8]，1997年には地下水に環境基準(1997年3月環境庁告示第1号)が設定された[1.9]．このように砒素に対する基準値が強化されており，我が国に



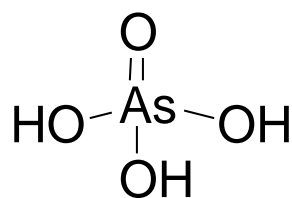
においても環境水や産業排水中からの砒素除去の必要性が高まっている。

## 1.2 砒素について

砒素は自然界中において-3, 0, +3 および +5 の酸化状態があり [1.10], 無機態砒素および有機態砒素として存在する. 無機態砒素は主に亜砒酸 ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , As(III)), 砒酸 ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , As(V)) のオキシ酸を形成し, 有機態砒素にはモノメチルアルソン酸, ジメチルアルシン酸などがある [1.10, 1.11]. 無機態砒素は有機態よりも毒性が高く, As(III) > As(V) > 有機態砒素の序列であり, As(III) が最も高い. 地下水中の砒素の化学形態は無機態砒素であり, 酸化状態や pH によってその化学種は変化する. 亜砒酸の酸解離定数は,  $\text{p}K_{a1}=9.23$ ,  $\text{p}K_{a2}=12.13$ ,  $\text{p}K_{a3}=13.40$  [1.12] であり,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$  の 4 つの化学種が存在する. 砒酸は,  $K_{a1}=2.24$ ,  $\text{p}K_{a2}=6.96$ ,  $\text{p}K_{a3}=11.5$  [1.13] の酸解離定数をもち, その化学種は  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$  である. 亜砒酸および砒酸の pH に対する各化学種の存在分率を Fig. 1-1 および Fig. 1-2 に示す. Nicson ら [1.14] や田辺ら [1.15] は, バングラデシュの地下水が pH5.5-7.4 であることを報告していることから, 地下水中の As(III) および As(V) の主な化学種は, それぞれ  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  および  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  であることが推察される. As(V) の化学構造はリン酸と類似した四面体構造をとり, 中心の砒素原子は 4 つの酸素と配位子する [1.16]. As(III) の構造は As(V) よりも非対称性が強く, 砒素原子は 3 つの酸素と配位する構造をとる [1.16]. As(III) および As(V) の化学構造を以下に示す.



As(III), arsenous acid



As(V), arsenic acid

## 1.3 砒素の除去法

砒素の除去法として, 主に凝集法, イオン交換法を含めた吸着法や逆浸透法が

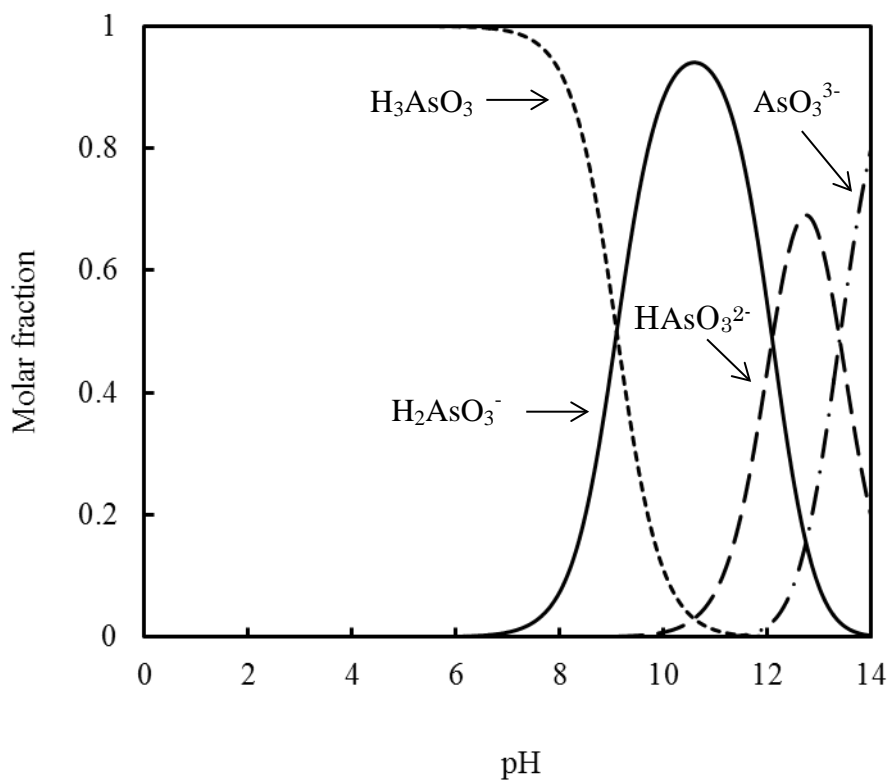


Fig. 1-1 Molar fractions of chemical species of arsenous acid versus pH

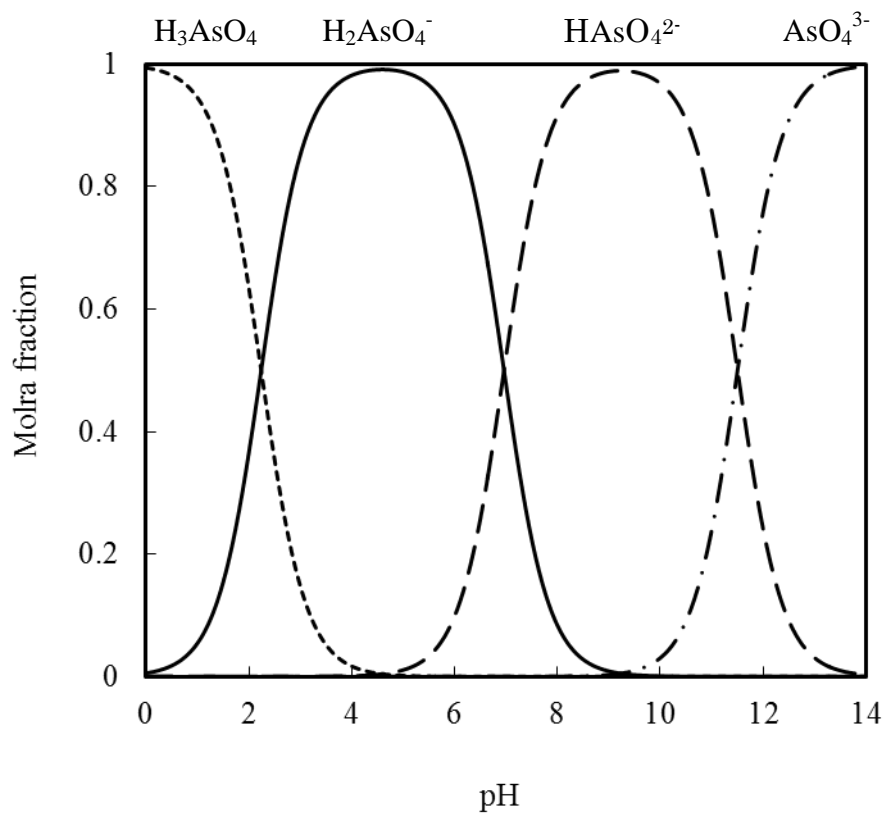


Fig. 1-2 Molar fractions of chemical species of arsenic acid versus pH

挙げられる [1. 17, 1. 18]. 凝集法は水中に溶解している砒素を溶解度の低い砒素化合物の沈殿を生成したり, ある pH 領域で生成した難水溶性の金属酸化物の凝集体に補足して除去する方法である [1. 17]. 主な凝集剤として鉄やアルミニウムの硫酸塩あるいは塩化物塩が広く使われている. これらの凝集剤は As(V) と反応して難溶性の砒酸鉄あるいは砒酸アルミニウムの沈殿を生成するが, 亜砒酸は Fig. 1-1 に示されるように pH<8 の領域では, 主に電荷をもたない中性の化学種で存在し, 難溶性の沈殿を生じにくいいため, 有効な除去法といえない. As(III) を処理する場合は, 過酸化水素, 過マンガン酸カリウムなどで予め As(V) に酸化する必要がある. そうすれば, Fe(III) と難溶性の砒酸鉄(III) の沈殿を生成して砒素を除去できる. この凝集による処理法は操作が簡単な方法ではあるが, 水分を多く含んだ大量のスラッジを生じるので, その脱水処理および処分場の確保などの二次的な問題が起きる. 逆浸透法は半透膜を用いる方法である [1. 17]. この膜はある一定の大きさ以下の分子やイオンのみを透過させることができ, それ以外は通さない性質を持っている. 砒素を含む溶液と砒素を含まない溶液を半透膜で仕切り, 高濃度側に浸透圧以上の圧力をかけて水分子だけを透過させると, 純度の高い処理水が得られる. この方法は, 薬品を使わない, 水のような溶媒のみを透過するなどの利点がある. 一方, 膜を透過しなかった塩類を連続的に排出しないと加圧側の塩濃度が増加して, 浸透圧が高くなり, 水が透過しなくなるため, 維持管理に注意を要する. また半透膜が高価なためにコスト面が問題である. 膜の強度や寿命なども課題として挙げられる. 吸着法は吸着材に分子やイオンなどの吸着質を補足し, 吸着質の濃度を大きく低下させるため, 大量の希薄な溶液から吸着質を濃縮できる. 吸着された吸着質は脱着剤によって脱離でき, 吸着材の再利用が可能となる. 吸着材は特定のイオンに対して著しく高い吸着選択性を示す特徴を持つため, 液相クロマトグラフィーなどの工業的分離精製技術や人工透析などの医用分離技術, 排水処理などの水浄化技術, 有価金属の分離回収技術などへの応用に期待が高まっている. 本研究では, 地下水から砒素を選択的に除去できることが期待される吸着法を用いた.

## 1.4 吸着サイトの特徴

砒素除去に用いられる金属含水酸化物やオキシ水酸化物による吸着反応は、その表面に形成された水酸基が関与して進行する。吸着サイトとなる表面水酸基の特徴を説明する。Fig. 1-3 に示すように金属酸化物の表面にある金属イオンは水の存在下で水分子を配位し(①)、吸着された水分子の  $H^+$  が解離して表面に水酸基を形成する(②)。これが金属酸化物の吸着サイトである。表面水酸基は溶液の pH によって化学形態が変化する[1. 19]。Fig. 1-4 に示すように低 pH 領域では表面水酸基に  $H^+$  が付加して吸着材は正に帯電した表面をもち(④)、高 pH 領域では表面水酸基の  $H^+$  が解離するため吸着材表面は負に帯電する(⑤)。表面の電荷が中和される pH を等電位点 ( $pH_{zpc}$ ) (③) という。

金属酸化物の表面水酸基とイオンとの相互作用のモデルを Fig. 1-5 に示す[1. 20]。陽イオンはプロトン交換反応と表面キレート化反応により金属酸化物に吸着される。表面水酸基と陰イオンの相互作用には 2 種類あり、プロトン付加反応と配位子交換反応がある。プロトン付加反応は、表面水酸基がプロトン化されて正電荷を帯び、静電的相互作用により陰イオンが吸着される。この吸着によって外圏錯体が形成される。配位子交換反応は、陰イオンが表面水酸基と交換して直接金属イオンと結合する吸着を示し、これによって形成された錯体を内圏錯体という。錯体の配位形態(例えば 1 核錯体型, 2 核錯体型など)は陰イオンのサイズ, 吸着材の単位面積あたりの表面水酸基量, 陰イオンの濃度, pH によって影響される。

## 1.5 砒素吸着材に関する既往の研究

これまでに地下水からの砒素の吸着除去に関する研究が報告されており、本節では砒素と親和性が高いといわれている鉄やアルミニウムの酸化物あるいはオキシ酸化物を吸着材に用いた既往の研究について述べる。

### 1.5.1 活性アルミナ

活性アルミナは両性イオン交換体であり、陰イオンおよび陽イオンの両方に

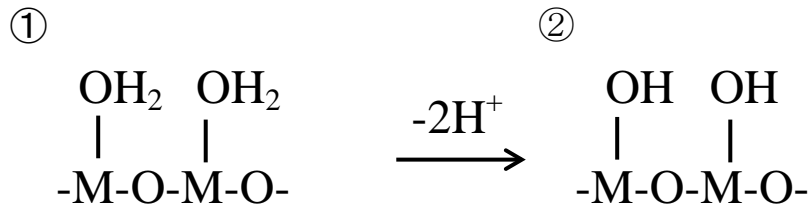


Fig. 1-3 Formation reaction of the hydroxylated surface of metal oxide  
(M = Fe<sup>2+</sup> or Fe<sup>3+</sup>)

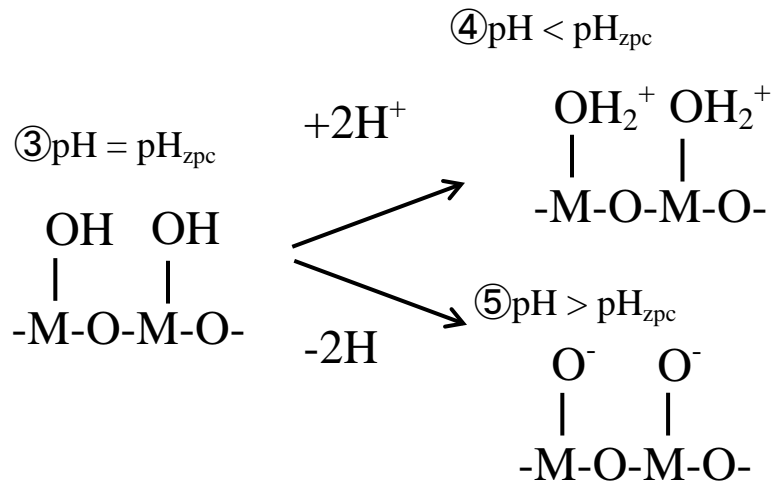


Fig. 1-4 Variation of the hydroxylated surface of metal oxide for pH  
(M = Fe<sup>2+</sup> or Fe<sup>3+</sup>)

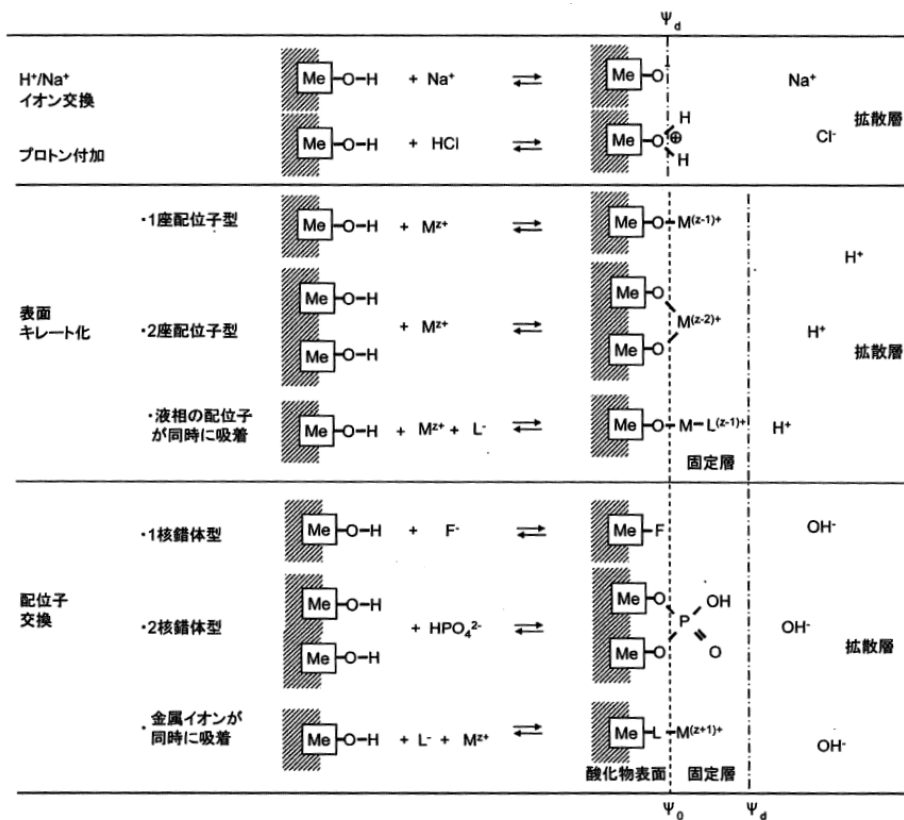


Fig.1-5 Interaction of surface hydroxide group and ions [1.20]

対して吸着能を持っているため、水中の有害物質の除去に広く用いられている。水酸化アルミニウムを熱処理で脱水することによって調製した活性アルミナは、マクロ孔とマイクロ孔の両方を持ち合わせた高比表面積の吸着材である。Singhら[1.21]は活性アルミナを用いてAs(III)の吸着に及ぼすpHおよび温度の影響を検討し、次に吸着速度実験からAs(III)の吸着機構を考察した。As(III)の吸着はpHに依存し、pH 7.6で極大値を示した。As(III)の吸着は発熱反応であることが示され、吸着速度実験の結果からAs(III)の吸着は表面吸着と粒内拡散の両方が律速段階であると説明した。Linら[1.22]は比表面積 $116\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ の活性アルミナを用いてAs(III)およびAs(V)のpHの影響、吸着等温線および吸着速度実験から吸着モデルを予測した。As(V)はpH 5.2のときに最も高い吸着量を示し、そのときの飽和吸着量は $2.1\times 10^{-1}\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ であった。As(V)の主な化学種は $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ であるため、As(V)は正に帯電した活性アルミナ表面と静電的な相互作用により吸着されたと推察した。pHが上昇すると正に帯電した吸着サイトが減少するためにAs(V)の吸着は減少したと考察している。As(III)吸着における至適pH6.9において飽和吸着量は $4.6\times 10^{-2}\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ であり、このときの主な吸着化学種は $\text{H}_3\text{AsO}_3$ であることから、このときのAs(III)はアルミナの表面とファンデルワールス力によって吸着されると推察した。As(III)およびAs(V)の吸着速度実験の結果から、いずれも細孔拡散が律速段階であると説明した。活性アルミナを用いたAs(III)およびAs(V)の吸着量はオキシ水酸化鉄に比べると低く、As(V)に対して選択性がみられた。アルミニウムは両性元素であるため、酸およびアルカリの両方に溶解しやすく、吸着材の再生が難しいという問題点がある。また、微粉末であるためバッチ法による固液分離の難しさやカラム法での圧力損失など操作性が低い点も課題として挙げられる。

### 1.5.2 ゲーサイト( $\alpha\text{-FeOOH}$ )

ゲーサイトは自然環境中で安定な結晶性酸化鉄の一つであるため、カチオンやアニオンの吸着に関する研究が多くなされている[1.23, 1.24]。Anteloら[1.19]はゲーサイトを用いたAs(V)の吸着を及ぼすpHおよびイオン強度の影響



を調べ As(V)の吸着機構を報告した。等電位点よりも高い pH 領域での As(V)の吸着量は小さく、等電位点よりも低い pH 領域では pH の減少に伴い、徐々に吸着量は増加した。pH 4.5 から pH 10.0 での As(V)の吸着等温線はイオン強度にまったく影響されなかったため、As(V)はゲーサイト表面の吸着サイトに直接吸着する内圏錯体を形成したと説明した。Lakshmiathiraj ら[1.26]は、As(V)吸着後の等電位点は吸着前に比べて酸性側へシフトしており、この結果も As(V)が内圏錯体を形成していることを支持した。そして、CD-MUSIC (Charge Distribution- Multi Site Complexation) モデル[1.27]を用いて、As(V)は主にゲーサイトの 2 つの水酸基と配位結合したバイデンテート型錯体を形成して吸着されることを推察している。Dixit ら[1.28]は比表面積  $54 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  のゲーサイトを用いて As(III)および As(V)の吸着特性を評価した。As(V)の吸着率は  $\text{pH} < 6.0$  で As(III)よりも高く、 $\text{pH} > 7.0$  では As(III)が高い吸着率を示した。As(III)および As(V)ともに共存するリン酸イオンの影響を大きく受けて吸着率は減少した。ゲーサイトは非結晶性酸化鉄よりも As(V)に対する表面錯体定数は大きく As(III)の結合力は同等であることを示した。また、砒素の吸着は吸着材の比表面積や吸着サイト密度および結晶化度に影響されると説明した。地下水の pH 領域 (pH 7-9) において、As(III)に対する選択性が低い点、微粉末であるため取扱い難くい点が問題として挙げられる、

### 1.5.3 フェリハイドライト

Raven らの研究グループ[1.29, 1.30]はフェリハイドライトを用いて As(III)および As(V)の吸着における吸着速度、吸着等温線および pH の影響を調べ、砒素の吸着機構を検討した。砒素のほとんどは最初の数時間で吸着された。砒素濃度が高い場合、As(III)は As(V)よりも速く吸着され、低濃度かつ低 pH のとき、As(V)は As(III)よりも速く吸着され平衡に到達することがわかった。低 pH 領域では As(V)は As(III)よりも高い吸着を示し、高 pH 領域では As(V)よりも As(III)の吸着の方が大きな値だった。砒素の初濃度が  $13.3 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  のとき、As(III)の吸着は pH 9.0 で最大吸着量を示したが、As(V)の吸着は pH 3.0-11.0 の領域

で pH の増加に伴い減少し続けた。このフェリハイドライドに対する砒素の吸着機構について、実験により求めた表面電位の減少量および  $\text{OH}^-$  の脱離量を  $\text{As(III)}$  あるいは  $\text{As(V)}$  の吸着反応から理論的に求めた化学量論と比較して検討した[1.30]。pH 4.6 および pH 9.2 での  $\text{As(V)}$  の吸着は  $\text{OH}^-$  を脱離させ、 $\text{As(III)}$  の吸着では pH 4.6 で  $\text{H}^+$ 、pH 9.2 で  $\text{OH}^-$  の脱離がみられた。吸着された砒素に対する  $\text{OH}^-$  および  $\text{H}^+$  脱離量は砒素吸着量の大小によってメカニズムが異なることを説明し、 $\text{As(III)}$  は pH 4.6 で  $\text{Fe-O-As}$  と  $\text{Fe-O(H)-As}$  の吸着、pH > 8.0 での  $\text{As(V)}$  の吸着の増加はモノデンテート錯体生成機構により起こっていると推察した。高 pH 領域では  $\text{As(III)}$  に対する選択性が示されたが、地下水の pH 領域ではその選択性が低下すること、微粉末であるため操作性が低いことが問題点として挙げられる。

既往の研究で用いられている砒素吸着材の問題点をまとめると以下の 3 つが挙げられる。

- ① 地下水は還元状態にあるため  $\text{As(V)}$  よりも  $\text{As(III)}$  の濃度が高く、しかも  $\text{As(III)}$  は  $\text{As(V)}$  に比べて毒性が高いため、 $\text{As(III)}$  除去に優れた吸着材を開発することは重要であるが、既往の砒素吸着材は毒性の高い  $\text{As(III)}$  に対する選択性が低い。
- ② 砒素吸着における至適 pH が地下水の pH 範囲内であれば、試料溶液の pH を調整せずに吸着材のもつ吸着性能を十分に発揮できると考えられるが、既往の吸着材は地下水の pH 領域 (pH 7-9) に  $\text{As(III)}$  および  $\text{As(V)}$  の吸着における最適 pH をもたない。
- ③ 砒素汚染地域は開発途上国であることが多いため、操作性や経済性の高い砒素吸着材が必要であるが、既往の吸着材は微粉末であるために固液分離が難しく操作性が悪い。

これらの問題点を総合的に検討するため、本研究では、最近バイオ分野だけでなく環境分野でも機能性材料としての応用が期待されているマグネタイトに着目した。次節でマグネタイトに着目した特徴について述べるとともに、マグネタイトを砒素吸着材に用いた最近の報告例を述べる。

## 1.6 マグネタイトの特徴および砒素除去に関する既往の研究

### 1.6.1 マグネタイトの特徴

マグネタイトは地殻中に含まれており、磁鉄鉱と呼ばれている。化学式  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  で表され、 $\text{FeO}$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が 1:1 に固溶した黒色の酸化物である。結晶構造は体心立方晶でフェリ磁性をもつ磁性体である [1. 31]。水溶液に分散させたマグネタイト微粒子は、磁力によって分離回収できるため、砒素をマグネタイトに吸着させ、これは磁石を用いてマグネタイトとともに水溶液中から分離可能である。マグネタイトは生体適合性材料であることから、磁気分離、磁気輸送、磁気誘導加熱等に応用され、ドラッグデリバリーシステムに用いられる安全な吸着材といえる。また、HSAB(Hard Soft Acid Base)則 [1. 32]により  $\text{Fe(III)}$  はかたい酸、 $\text{Fe(II)}$  は中間の酸に分類されており、マグネタイトは  $\text{Fe(II)}$  を有することから、 $\text{As(III)}$  の選択性に影響を与えることが考えられる。それゆえに、ゲーサイトのような  $\text{Fe(III)}$  のオキシ水酸化物とは異なる吸着特性をもつことが期待される。砒素汚染地域の多くは開発途上国であり、経済的、技術的な理由から低コストで操作性の高い吸着材の開発が望まれることからマグネタイトは砒素吸着材として注目される。

本研究では調製操作が容易な共沈法を用いてマグネタイトを得た。この方法は2種類以上の金属イオンを含む水溶液のpHを制御すると、特定のpH 領域で同時にそれらの金属イオンを含む沈殿物を得ることができる。共沈法の利点は、沈殿物の組成を原料によって任意に変えられるので、所定の組成の生成物が得られる。また物理的混合に比べて組成のばらつきが小さく、均一性の高い沈殿物が得られやすい。共沈法によってマグネタイトが生成される過程は1-1式によって表される [1. 33]。



共沈法の過程を詳しく述べると以下のようなになる。例えば水酸化物の場合、アルカリ金属元素以外の塩であればほとんどの金属元素の塩が水溶液に溶解しない。本研究で目的とするマグネタイトの場合も初期に生成する粒子は水酸化物

である。これらの水酸化物の溶解度はpH に大きく影響される[1.34]。例えば2価の金属水酸化物 $M(OH)_2$ について考えると、その沈殿平衡は、 $M(OH)_2 \rightleftharpoons M^{2+} + 2OH^-$ で、これの溶解度積を $K_{sp}$  とすると、

$$[M^{2+}][OH^-]^2 = K_{sp} \quad (1-2)$$

と表せる。このことから $[OH^-]$ 濃度を変化させると液中の $[M^{2+}]$ 濃度が変化することが分かる。 $[OH^-]$ 濃度とpHの関係は

$$pH - \log[OH^-] = 14 \quad (1-3)$$

であるから、1-2式および1-3式を用いると以下の式が得られる。

$$\log[M^{2+}] = -2pH + \log K_{sp} + 28 \quad (1-4)$$

$K_{sp}$ 値は一定なので、1-4式の結果から、金属イオン濃度とpHの関係を知ることができる。金属イオンの濃度が $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の濃度以下で沈殿を生成すると考えられるので、この結果から、実際に沈殿するpH領域を計算できる。マグネタイトの場合、 $Fe^{2+}$ および $Fe^{3+}$ の2種類の金属イオンを含む。 $Fe(OH)_2$ [1.35]および $Fe(OH)_3$ の $K_{sp}$ 値(20°C)[1.35]は、それぞれ $3 \times 10^{-14} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2$ および $1 \times 10^{-38} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^3$ であることから、 $Fe^{2+}$ ではpH 7.0-8.0、 $Fe^{3+}$ ではpH 2.0-3.0と同一の元素でも価数が違えば沈殿を生じるpHは大きく異なる[1.25]。pHをゆっくり変化させる場合、2種類の金属イオンにおいて沈殿するpHがかなり異なる場合には、pH変化の過程において両者の中間のpH領域に入った場合にはどちらか一方の沈殿しか得られない。 $Fe^{2+}$ と $Fe^{3+}$ を用いて $Fe_3O_4$ を調製する場合でも例外ではなく、マグネタイトのpHを酸性から塩基性へと変化させる経過で、まず $Fe^{3+}$ イオンのみが水酸化物へと変化し、黄褐色の $\beta\text{-FeO(OH)}$ が生成する[1.36, 1.37]。pHが更に上昇し5を超えると、



の反応が起こり、 $Fe_3O_4$ が生成する。

### 1.6.2 マグネタイトを用いた砒素除去に関する既往の研究

Giménezら[1.38]は等電位点6.5および比表面積 $0.89 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ をもつ天然マグネタイトを用いてAs(III)およびAs(V)の吸着特性を評価した。0.1gのマグネタイ

トと初濃度  $0.02 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  ( $6.5 < \text{pH} < 7.5$ ) の砒素溶液を混合した場合、As(III)の吸着は約 20 時間で平衡に達して  $1.24 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  の吸着量を示し、As(V)はAs(III)よりも遅くて約 50 時間の平衡到達時間および  $1.65 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  の吸着量を示した。砒素吸着に及ぼす pH の影響は、初期 pH3-12 の範囲で調べられ、As(III)は  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  の化学種が存在する pH 領域で高い吸着量を示し、等電位点より高い pH 領域で As(III)はアニオン種になり、マグネタイトの負に帯電した表面と静電的反発を引き起こすために吸着量が減少すると説明した。As(V)は  $\text{H}_3\text{AsO}_4^-$  の存在化学種で、等電位点よりも低い pH 領域で高い吸着量を示し、この結果はマグネタイトの正に帯電した表面と As(V)との静電的相互作用により As(V)は吸着されたと考えられた。平衡 pH 7.3 での As(III)および As(V)の吸着等温線は Langmuir 型を示し、As(III)の飽和吸着量および吸着平衡定数はそれぞれ  $2.76 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  および  $25 \text{ dm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$  を示し、As(V)の飽和吸着量および吸着平衡定数は  $3.38 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  および  $140 \text{ dm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$  を示した。吸着平衡定数は吸着材表面と金属イオンの吸着エネルギーと関係があることから、実験に用いた天然鉱物由来のマグネタイトは As(III)に比べて As(V)を強く吸着したと説明した。

Yean ら [1.39] は、合成したマグネタイトナノ粒子を用いて As(III)および As(V)の吸着におよぼす粒子サイズの影響を報告した。FeOOH を前駆体にしてオレイン酸および 1-オクタデセンと混合して  $320^\circ\text{C}$  で反応させて 11.7 nm の粒子サイズをもつマグネタイトナノ粒子を合成した。得られたナノ粒子に非イオン性界面活性剤 Brij 30 を加え、超音波処理をして水中に分散させた後、水洗浄により Brij 30 を除去して超遠心機を用いてマグネタイトを回収した。得られたナノ粒子の砒素の吸着特性は粒子サイズの異なるマグネタイトナノ粒子 (20, 300nm) と比較して評価された。等電位点は粒子サイズに影響されず 6.8 であり、11.7, 29 および 300 nm のナノ粒子はそれぞれ 98.8, 60 および  $3.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  の比表面積を持つことが示された。20 および 300 nm のマグネタイトナノ粒子を用いて pH 4.8, 6.1 および 8.0 で As(III)の吸着等温線を測定したところ、吸着等温線は pH にまったく依存せず、それぞれの粒子径における飽和吸着量は、 $3.89 \times$

$10^{-1} \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  (20 nm) ,  $2.08 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  (300 nm) であった. As(V)の飽和吸着量は 300 nm のとき  $1.44 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  (pH 4.8) ,  $1.00 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  (pH 6.1) , 20 nm のとき  $1.52 \times 10^{-1} \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  (pH 4.8) ,  $1.01 \times 10^{-1} \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  (pH 6.1) ,  $7.94 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  (pH 8.0) を示し, 飽和吸着量は pH の上昇に伴い減少する結果が得られた. pH 8.0 で, 11.7 nm のマグネタイトナノ粒子を用いて得られた As(III) および As(V) はいずれも 2 段階の Langmuir 型の吸着等温線を示した. 低濃度での第一段階目の As(III) および As(V) の飽和吸着量は, それぞれ  $1.53 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  および  $6.22 \times 10^{-1} \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ , 高濃度において第二段階目の吸着が進行し, As(III) および As(V) の飽和吸着量は, それぞれ  $1.80 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  および  $2.30 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  であった. 第二段階目の飽和吸着量は非常に大きな値であったことから, これは, ナノ粒子の高い分散性とマグネタイトの表面に砒酸鉄のような沈殿が生じたことによって得られた結果であるとすいさつ説明した. 以上の結果から As(III) の飽和吸着量の増加には粒子サイズが影響することが示され, As(V) では, 粒子サイズと pH の両方が影響を与えることが示された. そして As(III) の飽和吸着量は As(V) よりも大きく, As(III) に対して選択性を示す結果が得られたが, As(III) の選択性の発現機構に関する詳細な考察はされていない.

## 1.7 本研究の目的と論文構成

本研究は, マグネタイトを基体とした吸着材による砒素除去を目的とし, 砒素汚染地域に適応した砒素吸着材の開発のための基礎的知見を得ることである. 本研究における砒素吸着材の開発のポイントは①高比表面積, ②高等電位点である. そのために砒素吸着材としてマグネタイトナノ粒子, セリウムイオンあるいはジルコニウムイオンを添加したマグネタイトを調製し, 比表面積, 表面水酸基量および等電位点に着目して最適化を行った. そして As(III) および As(V) の吸着平衡と吸着速度を測定することによって, それらの吸着機構および As(III) の選択性の発現機構を明らかにし, まとめたものである.

本論文の構成は 5 章からなっており, 以下に各章の内容を述べる.

第 1 章は序論であり, 本研究の目的及び概要を示し, 研究背景となる自然的

原因による地下水の砒素汚染の現状とその影響を述べるとともに、砒素の吸着除去に関する既往の研究についてまとめる。次に本研究において砒素吸着材に用いたマグネタイトの特徴を述べ、マグネタイトを砒素吸着材に用いた既往の研究を述べる。

第 2 章では、マグネタイトのナノ粒子の調製法について検討した。本研究では、粒子サイズに影響を及ぼすことが期待される調製溶媒の誘電率に着目した。誘電率を調整する有機溶媒としてアルコールを選択し、これを水に添加してその混合比を変化させて合成条件の最適化を行った。マグネタイトの粒子サイズは調製溶媒のエタノール濃度によって制御され、誘電率の逆数と粒子サイズの逆数、表面水酸基量と比表面積に正の相関が示されることを述べる。

第 3 章では、マグネタイトナノ粒子を用いた砒素の吸着特性を評価した。砒素の吸着はマグネタイトをナノ粒子化することにより向上し、砒素の飽和吸着量は比表面積および表面水酸基量と正の相関を示すことを述べる。次に砒素の吸着機構について吸着平衡および吸着速度から論じた。特に吸着平衡については、pH、砒素濃度、温度および共存イオンの影響について調べるとともにマグネタイトの表面電位に及ぼす pH および砒素濃度の影響を検討し、As(III)の吸着選択性の発現機構を明らかにした。

第 4 章では、比表面積の増加と等電位点の上昇が期待される多価金属イオン ( $Ce^{4+}$ あるいは  $Zr^{4+}$ ) をマグネタイトと組み合わせて磁性を有する吸着材を新規に調製し、得られた吸着材の物性評価の結果から磁性吸着材としての最適化を行うとともに砒素の吸着特性を評価した。得られた吸着材はマグネタイトと比べて比表面積の増加や等電位点の上昇が示され、マグネタイトよりも砒素の飽和吸着量が増加したことを述べる。

第 5 章は本研究で得られた結果を総括するとともに、本研究の成果から考えられる今後の展開について記す。

## 1.8 引用文献

- [1.1] Bundschuh, J., M. I. Litter, P. Bhattacharya and J. Hoinkis; “The global arsenic crisis – a short introduction.” In: N. Kabay, J. Bundschuh, B. Hendry, M. Bryjak, K. Yoshizuka, P. Bhattacharya and S. Anac (ed): *The global arsenic problem: Challenges for safe water production, Arsenic in the Environment volume 2*, CRC Press, The Netherlands, p. 6 (2010)
- [1.2] 久永明, 石西伸訳, 環境汚染物質の生体への影響 16, 砒素の人体影響, 東京化学同人, p. 157 (1985)
- [1.3] WHO, “Guidelines for drinking-water quality, fourth edition 2011, 12 Chemical fact sheets,” p. 315 (2011)  
[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/2011/dwq\\_chapters/en/index.html](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_chapters/en/index.html), 2013/09/20 アクセス
- [1.4] Choong, T. S. Y., T. G. Chuah, T. Robiah, F. L. Gregory Koay and I. Azni; “Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview,” *Desalination*, **217** (1-3), 139-166 (2007)
- [1.5] Smedley, L. P. and D. G. Kinniburgh; “A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters,” *Appl. Geochem.*, **17** (5), 517-568 (2002)
- [1.6] Bundschuh, J., M. I. Litter, P. Bhattacharya and J. Hoinkis; “The global arsenic crisis – a short introduction.” In: Kabay, N., J. Bundschuh, B. Hendry, M. Bryjak, K. Yoshizuka, P. Bhattacharya and S. Anac (ed): *The global arsenic problem: Challenges for safe water production, Arsenic in the Environment volume 2*, CRC Press, The Netherlands, p. 3 (2010)
- [1.7] 環境省ホームページ 水質汚濁に係る環境基準について,  
<http://www.env.go.jp/hourei/add/e011.pdf>, 2013/09/20 アクセス



- [1.8] 環境省ホームページ 排水基準を定める省令,  
<http://law.e-gov.go.jp/htmldata/S46/S46F03101000035.html>,  
2013/09/20 アクセス
- [1.9] 環境省ホームページ 地下水の水質汚濁に係る環境基準について,  
<http://www.env.go.jp/kijun/tika.html>, 2013/09/20 アクセス
- [1.10] Ferguson, J. F. and J. Gavis; “A review of the arsenic cycle in natural waters,” *Water Res.*, **6**, 1259–1274 (1972)
- [1.11] Yokoyama, T., Y. Takahashi and T. Tarutani; “Simultaneous determination of arsenic and arsenious acids in geothermal water,” *Chem. Geol.*, **103** (1–4), 103–111(1993)
- [1.12] Committee on Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants, National Research Council 編, 久永明, 石西伸訳, 環境汚染物質の生体への影響 16, 砒素の人体影響, 東京化学同人, p.6 (1985)
- [1.13] Dzombak, D. A. and F. M. M. Morel, Surface complexation modeling, Hydrous Ferric Oxide, p.308 John Wiley & Sons, NY, USA (1990)
- [1.14] Nickson, R. T., J. M. McArthur, P. Ravenscroft, W. G. Burgess and K. M. Ahmed; “Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal,” *Appl. Geochem.*, **15**, 403–413 (2000)
- [1.15] 田辺 公子, 矢野 靖典, 廣木 峰也, 濱部 和宏, 藪内 一宏, 横田 漠, 廣中 博見, 徳永 裕司, ハミドール ラーマン, フェローゼ アーメッド; “バングラデシュにおける地下水の砒素汚染について—サムタ村における砒素濃度特性と溶出メカニズムに関する一考察—,” *水環境学会誌*, **24**, 367–375 (2001)
- [1.16] 坂井啓明;” ベンガル平野における天然由来の砒素による大規模な地下水汚染の発生機構—フィールド・実験的研究の現状と今後の課題—,” *地球化学*, **45**, 61–97 (2011)

- [1.17] 徳永修三, “水中からの砒素の除去技術,” *水環境学会誌*, **20**(7), 20-22 (1997)
- [1.18] Mohan, D. and C. U. Pitteman Jr.; “Arsenic removal from water/waste water using adsorbents—A critical review,” *J. Hazard. Mater.*, **142**, 1-53 (2007)
- [1.19] 北原文雄, 古澤邦夫, 尾崎正孝, 大島広行 共著, ゼータ電位 微粒子界面の物理化学, サイエンティスト社, p.94 (1995)
- [1.20] 大井健太, 無機イオン交換体 - 選択的分離機能の発現と応用 -, p. 78, (2010)
- [1.21] Singh, S. T. and K. K. Pant; “Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina,” *Sep. Purif. Technol.*, **36**, 139-147 (2004)
- [1.22] Lin, T.-F., J.-K. Wu; “Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: Equilibrium and kinetics,” *Water Res.*, **35** (8), 2049-2057 (2001).
- [1.23] Dzombak, D. A. and F. M. M. Morel, Surface complexation modeling, Hydrous Ferric Oxide, pp.200-204, John Wiley & Sons, NY, USA (1990)
- [1.24] Dzombak, D. A. and F. M. M. Morel, Surface complexation modeling, Hydrous Ferric Oxide, pp.213-216, John Wiley & Sons, NY, USA (1990)
- [1.25] Antelo, J., M. Avena, S. Fiol, R. Lopez and F. Arce ; “Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite-water interface,” *J. Colloid Interface Sci.*, **285** (2) , 476-486 (2005)
- [1.26] Lakshminathiraj, P., V. R. B. Narasimhan, S. Prabhakar and G. Bhaskar Raju; “Adsorption of arsenate on synthetic goethite from aqueous solutions,” *J. Hazard. Mater.*, **136** (2), 281-287 (2006)

- [1.27] Hiemstra, T. and W. H. Van Riemsdijk; “A surface structural approach to ion adsorption: The charge distribution (CD) model,” *J. Colloid Interface Sci.*, **179** (2), 488–508(1996)
- [1.28] Dixit, S. and J. G. Hering; “Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility, ” **37** (18), 4182–4189 (2003)
- [1.29] Raven K. P., A. Jain and H. R. Loepfert; “Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes,” *Environ. Sci. Technol.*, **32** (3), 344–349 (1998)
- [1.30] Jain, A., P. K. Raven and H. R. Loepfert; “Arsenite and arsenate adsorption of ferrihydrite: surface charge reduction and net OH<sup>-</sup> release stoichiometry,” *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1179–1184, (1999)
- [1.31] 田部浩三, 清山哲郎, 笛木和雄 編; 金属酸化物と複合酸化物 調製・物性・構造・触媒作用・無機材質との関連, pp. 242–250, 講談社サイエンティフィック (1978)
- [1.32] 大瀧仁志, 田中元治, 舟橋重信, 溶液反応の化学, p.101–110, 学会出版センター (1977)
- [1.33] 日本化学会編, コロイド科学 1. 基礎および分散・吸着(東京化学同人) p156 (1995)
- [1.34] 日本化学会編, 第5版実験化学講座 23—無機化合物—(丸善), pp. 8–11 (2005)
- [1.35] 化学大辞典編集委員会, 化学大辞典 5 縮小版, p29, 共立出版 (1961)
- [1.36] 松田 恵三, 香山 勲; “尿素の加水分解を利用したマグネタイト生成の過程,” *日化*, **1983** (1), 23–27 (1983)
- [1.37] 松田恵三, 池谷良行, 田村右京, 香山勲; “磁場中で均一沈殿法によって生成したマグネタイトの性状, ” 日本化学会誌, **1982** (4), 697–699 (1982)

- [1.38] Giménez, J., M. Martínez, J. de Pablo, M. Rovira, and L. Duro; “Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite, ” *J. Hazard. Mater.*, **141** (3), 575–580 (2007)
- [1.39] Yean S., L. Cong, T. C. Yavuz, T. J. Mayo, W. W. Yu, T. A. Kan, L. V. Colvin and B. M. Tomson; “Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate, ” *J. Mater. Res.*, **20** (12) , 3255–3264 (2005)

## 第2章 マグネタイトナノ粒子の調製

### 2.1 緒言

マグネタイトによる砒素の吸着性能は、マグネタイトの吸着サイトである表面水酸基量の増加によって向上する。表面水酸基量は一般に外部表面積に比例して増えるので、表面積の大きな試料ほど吸着容量が大きくなる傾向にある [2.1]。マグネタイトは立方晶なので、一辺の長さを  $r$  [m] とすると体積と表面積は、それぞれ  $V = r^3$  [m<sup>3</sup>] および  $A = 6r^2$  [m<sup>2</sup>] と表せる。比重を  $d$  [g·m<sup>-3</sup>] とすると、比表面積  $SA$  は、 $SA = A/(Vd) = 6/(rd)$  [m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>] となる。比表面積は粒径に反比例することから、本章では高比表面積のマグネタイトを得るためにマグネタイトナノ粒子を調製した。

ナノ粒子の合成には気相合成法、液相合成法、固相合成法が挙げられるが、気相合成法および固相合成法は、粒子サイズの制御が難しいため、マグネタイトナノ粒子の多くは液相合成法によって合成されている [2.2-2.5]。マグネタイトのナノ粒子の調製に関する研究はバイオマテリアルや触媒としての応用に関する内容である [2.2] が、最近環境汚染物質の除去に関して研究されている [2.3]。マグネタイトナノ粒子は高温液相反応法 [2.3, 2.4]、ソノケミカル法 [2.5] などによって合成される。Sun ら [2.4] は、オレイン酸中にアセチルアセトナト鉄(III)錯体と 1,2-ヘキサデカンジオールを加え、さらにオレイルアミンを添加した試料を高温処理すると、還元反応が起こり、3~20 nm の単分散マグネタイトナノ粒子を調製できることを報告した。Mizukoshi ら [2.5] は、FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 水溶液を超音波照射しながらシリンジポンプを用いてポリエチレングリコールモノステアレートを含む水酸化ナトリウム水溶液をゆっくり加えて、平均粒径約 10 nm のマグネタイトナノ粒子を調製した。水酸化ナトリウム水溶液の添加速度、FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 水溶液の濃度および溶存ガスの影響を調べた結果、添加速度が遅く FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 水溶液の濃度が低いときに均一な粒径をもつナノ粒子が得られ、空気雰囲気下で高い収率を示したことから Fe(II) の酸化には酸素と窒素の両方が必要であると説明した。

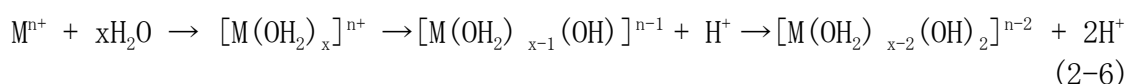
既往の研究によるマグネタイトのナノ粒子の調製法には高温処理あるいは超音波処理などの昇温装置や超音波発生装置などの高価な装置を用いて行うために調製条件が複雑であり、時間やコストがかかることから、砒素汚染地域への応用は難しいと考える。本研究では、操作が簡単で均一性の高い生成物を得られやすい共沈法を用いた。比誘電率が溶質の溶解度に影響することから、マグネタイトの調製溶媒の比誘電率に着目し、マグネタイトナノ粒子の調製を行った。安全性や環境への負荷およびコストの面から添加する溶媒としてアルコールを用いた。本研究のようにマグネタイトの調製において溶媒の比誘電率に着目してナノ粒子を調製した報告例はない。

## 2.2 粒子形成の理論

### 2.2.1 微粒子の生成機構

#### (1) LaMer による粒子生成機構

微粒子の生成機構において、時間に対する溶質濃度の変化と核生成期および核の成長期の関係を Fig. 2-1 に示す。これは LaMer ダイアグラムと呼ばれ、単分散微粒子を生成する条件を表すモデルである [2.6]。微粒子を生成する過程には核生成反応と粒子成長反応がある。単分散の微粒子を生成するためには核生成反応と粒子成長反応を明確に分離する必要がある。溶質濃度が溶解度を超えると複核錯体がさらに加水分解や重合反応して、分子量の大きな多核錯体あるいはエンブリオ（胚）を生成する。これらは核より小さく、可逆的に生成し消滅する（核未生成期，①）。例えば、金属イオンの水溶液では金属イオンはアクア錯イオンを形成し、これが加水分解してプロトンを解離したヒドロキシイオンになる (2-6 式) [2.7]。



以下の 2-7 式および 2-8 式に示したように生じた錯イオンの脱水重合反応により複核錯体ができる。

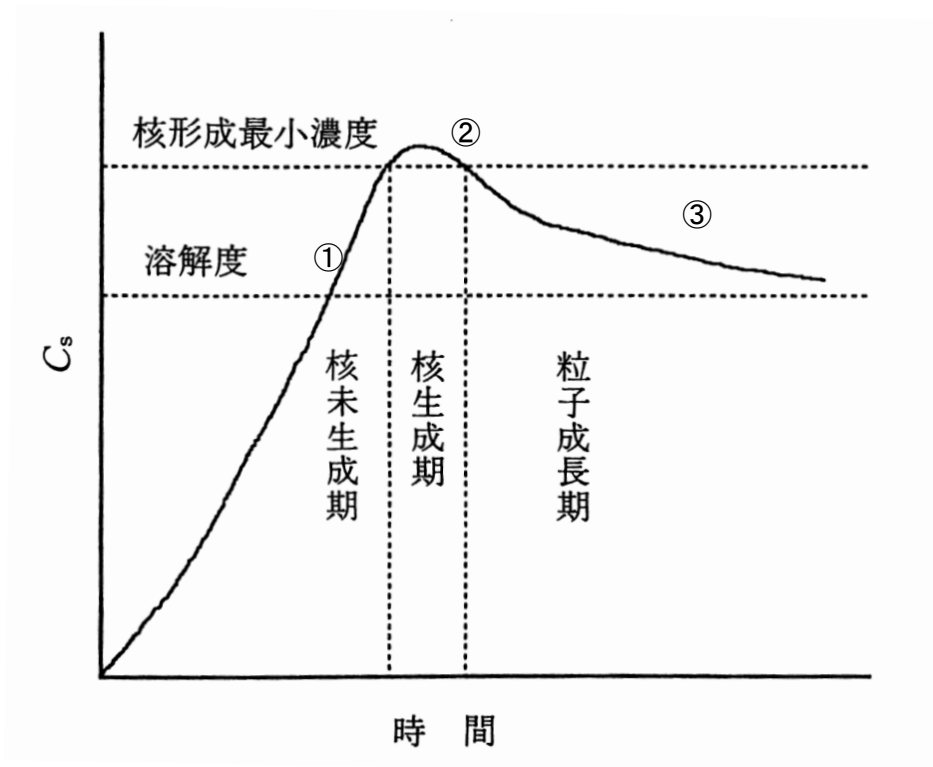
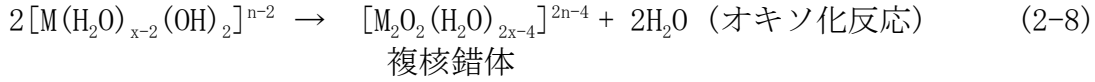
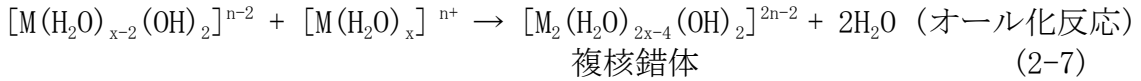


Fig.2-1 Change of time for concentration of solute on particle reaction (LaMer diagram) [2.6]



さらに溶質濃度が増加し、核生成最少濃度をつまり臨界過飽和度を超えて核が生成する。これを核生成期 (②) と呼ぶ。次に核生成と同時に核成長も始まり溶質が消費され、溶質濃度が臨界過飽和度よりも低下すると核の生成は起こらなくなり、核の成長が進行する (核成長期, ③)。ナノ粒子を生成させるためには、溶質の濃度を②の過飽和状態にし、核の生成反応が粒子の成長反応よりも優先的に進行させることが重要である。

## (2) 核生成自由エネルギーの核半径依存性

Fig. 2-2 に核生成における自由エネルギー変化と核半径の関係を示す。図に示されるように核となる粒子の大きさは、凝集に必要な自由エネルギーと生成した粒子の表面自由エネルギーとのバランスによって決まる [2.8]。これらの自由エネルギーの和が核生成自由エネルギー変化  $\Delta G$  であり、半径  $r$  をもつ球状の核が生成したとすると、核生成反応に伴う自由エネルギー変化は、

$$\Delta G = (4/3)\pi r^3 \Delta g_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (2-9)$$

$$\Delta g_v = -(kT/V)\ln(C/C_L) = -(kT/V)\ln S \quad (2-10)$$

で表される。 $\Delta g_v$  は単位体積あたりの自由エネルギー変化、 $\gamma$  は単位面積あたりの自由エネルギー変化、 $V$  は核のモル体積、 $C$  は過飽和濃度を、 $C_L$  は平衡濃度、 $r$  は核の半径、 $T$  は絶対温度、 $k$  はボルツマン定数、 $S$  は過飽和度である。 $\Delta G$  を  $r$  で微分し、 $d\Delta G/dr = 0$  ( $\Delta G^*$  は  $\Delta G$  の極大値) の条件から次の二式が得られる [2.8, 2.9]。

$$r^* = -2\gamma/\Delta g_v = -2\gamma V/(kT\ln S) \quad (2-11)$$

$$\Delta G^* = (4\pi r^{*2}\gamma)/3 = 16\pi\gamma^3/3(\Delta g_v)^2 = 16\pi\gamma^3 V^2/3(kT\ln S)^2 \quad (2-12)$$

ここで、 $r^*$  は核生成に必要なクラスターの最小値 (臨界粒径) を表し、このときの核生成自由エネルギー変化は  $\Delta G^*$  である。2-9 式から 2-12 式は、核の半径が小さいとき、体積に比べて表面積が大きいので単位面積あたりの自由エネルギー



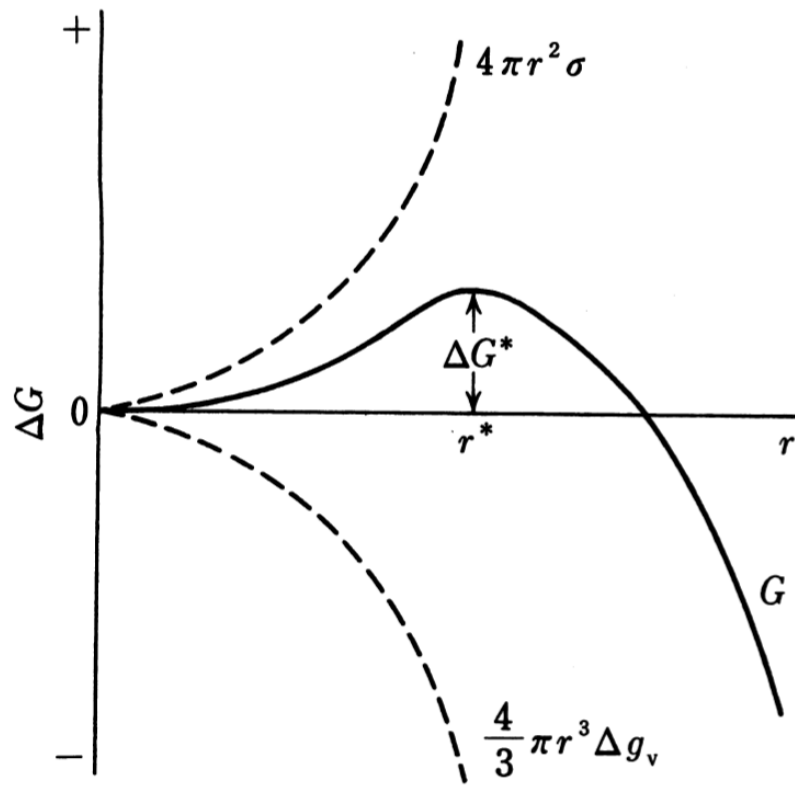


Fig.2-2 Relationship the change of Gibbs free energy ( $\Delta G$ ) and nuclear radius ( $r$ ) [2.8]

一が大きくなり、核として存在しにくいことが示される。  $r^*$  よりも大きくなると単位面積当たりの自由エネルギーの影響力が小さくなるので、核として存在しやすいことを示す。また 2-10 式から過飽和度が大きいほど  $-\Delta g_v$  は大きくなるので、  $r^*$  は小さくなり核として存在しやすい。

粒子サイズおよびその分布は Fig. 2-1 に示されるように核生成期の時間に影響される。また、核生成は Fig. 2-2 より核生成自由エネルギー極大値  $\Delta G^*$  を超えたときに起こり、Arrhenius 速度式に代入すると、核生成速度は 2-13 式で表すことができる [2-10]。

$$J = J_0 \exp(-\Delta G^*/kT) = J_0 \exp(16\pi\gamma^3 V^2 / 3(kT)(\ln S)^2) \quad (2-13)$$

$J$  は核生成速度で、  $J_0$  は速度定数である。 2-13 式より核生成速度は過飽和度に依存することがわかる。

### (3) 過飽和状態における核生成

Chen と Chang [2. 11] は、酸化セリウムの沈殿過程において水溶液への誘電率の低い溶媒の添加によって反応系の熱力学や核生成速度を変化させ、そのことが得られた粒子サイズやサイズ分布に影響すると報告した。ここで、過飽和状態における核生成反応について述べる。

溶質が溶媒中に溶解している場合、それらを構成しているイオンはそれぞれ溶媒和している。これは荷電しているイオンと溶媒分子との間に働くクーロン力によって生じる。この電荷モデルに基づき、溶質が過飽和状態の理想溶液から沈殿するとき、平衡での固相と液相の化学ポテンシャルは等しいことから、2-13 式で表される [2. 12]。

$$\mu_s^i + kT \ln C_s = \mu_l^i + kT \ln C_L \quad (2-13)$$

ここで  $C_s$  は固相中の溶質の濃度であり、  $\mu_s^i$  と  $\mu_l^i$  は固相と液相のそれぞれの標準化学ポテンシャルである。一般に固相中の溶質の濃度  $C_s$  は一定であると考えられることから、2-14 式で表される。

$$\Delta\mu^i = -kT \ln C_L \quad (2-14)$$

元の固体状態から電荷をもったイオンを分離するために、化学ポテンシャルはクーロン相互作用によって主に寄与される [2. 13]。

$$\Delta\mu^i \approx Z_+Z_-e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon(r_+ + r_-)) \quad (2-15)$$

$Z_+$ と $Z_-$ は陽および陰イオン原子価,  $r_+$ と $r_-$ は $Z_+$ および $Z_-$ の電荷を持つそれぞれのイオン半径を示す.  $\epsilon_0$ は真空中の誘電率,  $\epsilon$ は与えられた溶液の比誘電率,  $e$ は電荷素量( $e=1.602\times 10^{-19}$ )を表す. 2-14 式と 2-15 式から, 標準溶液中の溶質の平衡濃度は以下のように表される [2. 14].

$$C_L \approx \exp[-Z_+Z_-e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon(r_+ + r_-)kT)] \quad (2-16)$$

2-16 式から溶質の平衡濃度の対数 $\ln C_L$ は溶液の比誘電率( $\epsilon$ )に反比例する. これは溶液の比誘電率が高くなると, 溶解度も大きくなることが推測される. したがって溶解度は溶媒の構成成分を変化させることによって計算できる.

2-10, 2-11 および 2-13 式から半径  $r$  の粒子の過飽和度は 2-17 式で与えられる.

$$\ln S = \ln(C/C_L)$$

$$2V\gamma/kTr = \ln C + Z_+Z_-e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon(r_+ + r_-)kT$$

$$1/r = (kT/2V\gamma)\ln C + Z_+Z_-e^2/8\pi\epsilon_0\epsilon(r_+ + r_-)kT \quad (2-17)$$

2-17 式は溶液の比誘電率( $\epsilon$ )に対する粒子半径( $r$ )の依存性を表す式であり, 2-18 式で簡単に示すことができる.

$$1/r = Y + X/\epsilon \quad (2-18)$$

ここで,

$$Y = (kT/2V\gamma)\ln C \quad (2-19)$$

$$X = Z_+Z_-e^2/8\pi\epsilon_0\epsilon(r_+ + r_-)kT \quad (2-20)$$

アルコールと水の混合溶媒において  $X$  と  $Y$  の値は一定であると考えられる.

2-18 式は粒子半径の逆数( $1/r$ )と比誘電率の逆数( $1/\epsilon$ )に直線関係があることを示す. 2-13 式および 2-18 式から混合溶媒の比誘電率の変化によって生じる過飽和度の変化は核生成速度と粒子サイズに対して著しく影響することが明らかである.

以上のことから核生成反応には過飽和状態となる条件が重要であることが示された. 一般的に金属酸化物の微粒子生成過程において溶媒に水が用いられており, 金属イオン濃度の調製あるいは, アルカリ溶液のような沈殿試薬の添加や

反応温度を低温にすることで過飽和状態にする場合が多い。2-18 式から明らかのように溶媒の比誘電率が低くなると粒子径も小さくなり、核生成速度が速まるため得られた粒子のサイズ分布の広がりを減少させることができる。本研究ではアルコールを添加することによって調製溶媒の比誘電率を変化し、過飽和度を調整する。得られたマグネタイトナノ粒子の物性評価を行い、比誘電率と粒子径の関係および表面積と表面水酸基の関係を明らかにする。

## 2.3 実験方法

### 2.3.1 試薬

試薬は和光純薬工業(株)製の特級試薬をそのまま用いた。

### 2.3.2 水溶媒中からのマグネタイト(MAG)の調製および物性評価

0.2 mol $\cdot$  dm<sup>-3</sup> 塩化第二鉄六水和物水溶液 250 cm<sup>3</sup> を 1 dm<sup>3</sup> 三ツ口フラスコに加え、30 分間窒素雰囲気中で溶解させ。さらに 0.1 mol $\cdot$  dm<sup>-3</sup> 塩化第一鉄四水和物水溶液 250 cm<sup>3</sup> を加えて 30 分間窒素雰囲気下で溶解させ、1 mol $\cdot$  dm<sup>-3</sup> 水酸化ナトリウム水溶液を pH 11 になるまで 1 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> で滴下した。攪拌速度は 200 rpm で行った。調製に用いた純水は脱気したものをを用いた。生成物を洗浄後、凍結乾燥した。20、40 および 63  $\mu$ m の標準ふるいを用いて分級し、吸着平衡実験には 20-63  $\mu$ m、吸着速度実験には 40-63  $\mu$ m を用いた。

得られた生成物を粉末 X 線回折装置 (Panalytical 製 X'Pert PRO) を用いて同定した。高分解能電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) (株日立ハイテクノロジーズ製 S-5500) および透過型電子顕微鏡 (TEM) (日本電子(株)製 JEM-2010MX) を用いて表面観察および粒径を計測した。続いて比表面積/細孔径分布測定装置 (株日本ベル製 BELmini) により窒素吸脱着等温線を作成し、BET 法から比表面積、BJH 法から細孔径分布を求めた。レーザー回折式粒度分布測定装置 (株島津製作所製 SALD2100) により分級したマグネタイトの粒度分布を測定した。砒素の吸着サイトと考えられる表面水酸基量を小沢によって確立された ZIA (Zinc Ion Adsorption) 法を用いて定量した [2-15]。マグネタイトのゼータ電位はナノ

粒子解析装置（㈱堀場製作所製 SZ-100）を用いて測定した。

### 2.3.3 エタノール／水系からのマグネタイトナノ粒子(MTE<sub>m</sub>)の調製および物性評価

エタノールと水の混合溶媒を用いて、マグネタイトを調製した。塩化第一鉄四水和物，塩化第二鉄六水和物，トリエチルアミン(N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)を1.05:2:15のモル比で溶媒200 cm<sup>3</sup>に加えて調製した。溶媒中のエタノールの濃度は、30, 80, 90, 100 wt%とし、得られた生成物をそれぞれMTE<sub>m</sub> (m=30, 80, 90, 100) (mはエタノール濃度を表す)とした。ここで、MTE<sub>90</sub>の調製方法を詳しく示す。窒素雰囲気下、90 wt%エタノール／水混合溶媒中に塩化第二鉄六水和物(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) 11.7gを加えて溶解させ、4.59 gの塩化第一鉄四水和物(FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)を加えて30分間攪拌した。この溶液を恒温槽中で60℃にし、トリエチルアミン4.37gを20秒以内に素早く加えて回転速度250 rpmで60分間攪拌した。トリエチルアミンの添加直後に生成した沈殿は褐色を呈したが、徐々に黒色へと変化した。沈殿を磁石で分離し、50 vol%エタノールで洗浄後、凍結乾燥した。対照実験として水を溶媒に用いてマグネタイト(MTE<sub>0</sub>)を調製した。

得られた生成物を粉末X線回折装置(XRD, ㈱リガク製 RINT 200/PC)を用いて同定した。試料の結晶子サイズ、 $d_{XRD}$ は(311)面に対する回折角の半値幅(FWHM)からScherrer式(2-21式)から算出した。

$$d_{XRD} = 0.9\lambda / (FWHM \cos \theta) \quad (2-21)$$

$\lambda$ は本研究でX線分析に用いたCuK $\alpha$ 線のX線波長(0.15406 nm)、 $\theta$ は(311)面に対する回折角である。高分解能電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM, ㈱日立ハイテクノロジーズ製 S-5500)を用いて表面観察および粒径を計測した。平均粒径 $d_{SEM}$ およびその分布は、100個の粒子径測定により得た。比表面積/細孔径分布測定装置(㈱日本ベル製 BELmini)により77 Kでの窒素吸脱着等温線を作成し、BET法を用いて比表面積を求めた。砒素の吸着サイトである表面水酸基量

を小沢によって確立された Zinc Ion Adsorption (ZIA) 法を用いて定量した。吸着材の等電点は酸塩基滴定法を用いて測定した[2-16]。

### 2.3.4 1-ブタノール／水系からのマグネタイトナノ粒子(MEB<sub>n</sub>)の調製および物性評価

塩化第一鉄四水和物 (FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) , 塩化第二鉄六水和物 (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) , エチレンジアミン (NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>) , 溶媒のモル比を 1.05:2:7:120 の割合で混合した。溶媒には水と 1-ブタノールの混合溶媒を用いた。溶媒中の 1-ブタノールのモル百分率を 25, 50, 75, 100 として溶媒を調製し, 得られた生成物を MEB<sub>n</sub> (n= 25, 50, 75, 100) (n は 1-ブタノールのモル百分率を示す) とした。MEB<sub>100</sub> の調製方法を以下に示す。塩化第二鉄六水和物 11.7 g を 195.7 g の 1-ブタノールに窒素雰囲気中で溶解させ, 4.59 g の塩化第一鉄四水和物を加えて 30 分間攪拌した後, エチレンジアミン 9.7 g を 20 秒以内に素早く加えた。60 °C の恒温槽中, 回転速度 250 rpm で 60 分間攪拌した。生成した沈殿は反応直後に赤褐色を呈したが, 徐々に黒色へと変化した。沈殿を磁石で分離し, 50 wt%エタノールで洗浄後, 凍結乾燥した。対照実験については水を溶媒としてマグネタイト (MEB<sub>0</sub>) を調製した。

## 2.4 結果および考察

### 2.4.1 水溶媒で調製したマグネタイト (MAG) の物性評価

MAG の XRD パターンを Fig. 2-3 に示す。得られたすべての回折ピークはマグネタイト (Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) カード No. 01-19-0629) の回折ピークと一致した。MAG の 77 K における窒素吸脱着等温線から BET 法を用いて得られた比表面積は 89 m<sup>2</sup>/g であった。BJH 法によって細孔分布を求め Fig. 2-4 に示した。約 2 nm にピークをもつメソ孔の存在が示された。MAG の FE-SEM および TEM 写真を Fig. 2-5(a), (b) および (c) に示す。分級前の MAG の粒子はサブミクロンから 100 μm の幅広い粒子径を有し, その表面には凹凸が観察された (Fig. 2-5(a))。さらに拡大して観察すると, 10-40 nm の粒子分布をもつナノ粒子が確認され (Fig. 2-5(b) ), TEM 観察より測定した粒子の平

均粒径は 23.5 nm であった (Fig. 2-5(c)). Fig. 2-4 で示されたメソ孔は Fig. 2-5 (b) の FE-SEM で観察された空隙に相当したことから, MAG のナノ粒子間の空隙がメソ孔であると推察される. ZIA 法により求めた MAG の表面水酸基量は 1.48 mmol/g, 等電点は 6.2 であった. 分析ふるいを用いて 20-40  $\mu\text{m}$  および 40-63  $\mu\text{m}$  に分級した MAG の粒度分布からそれぞれ 37.8 および 54.8  $\mu\text{m}$  のメジアン径であることが示された. 吸着速度実験には後者のマグネタイトを用いた.

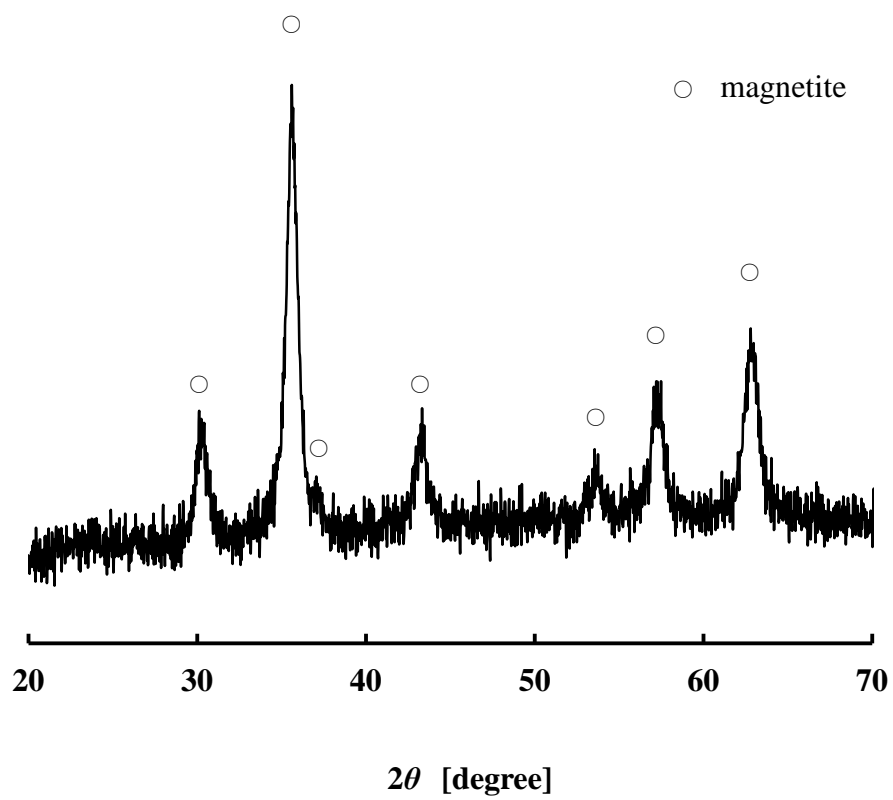


Fig.2-3 XRD pattern of MAG



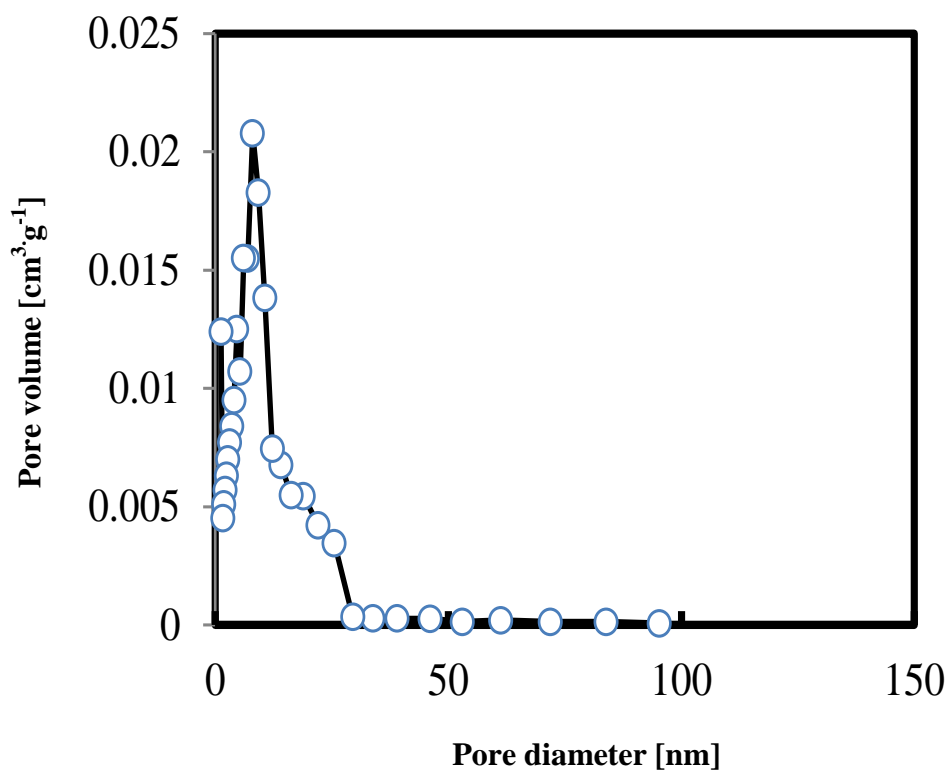


Fig. 2-4 Distribution curve of pore diameter on MAG by BJH method

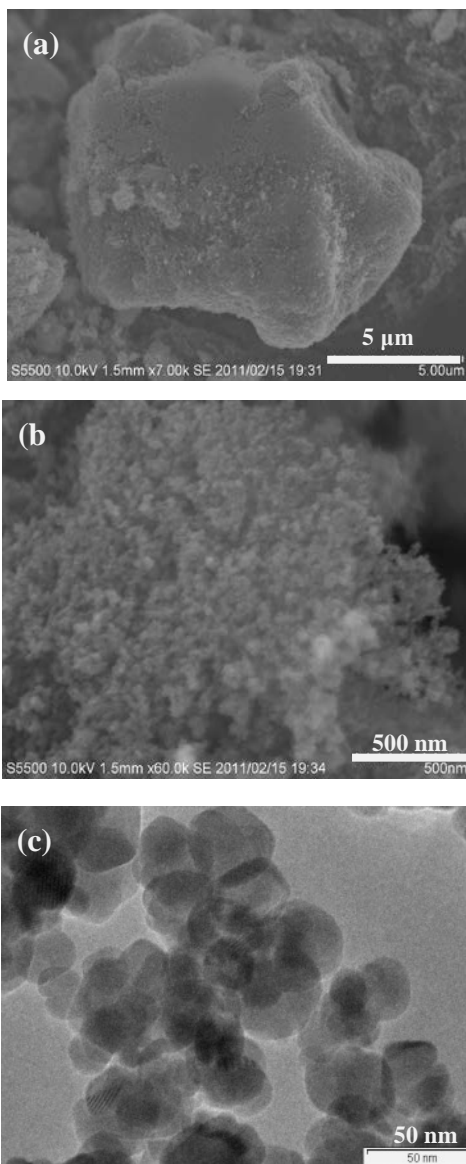


Fig. 2-5 FE-SEM(a), (b) and TEM(c)  
images of MAG

#### 2.4.2 エタノール／水系から調製したマグネタイト(MTE<sub>m</sub>)の物性評価

Fig. 2-6 に MTE<sub>m</sub> の X 線回折パターンを示す. 30, 80, 90, 100 wt% のエタノール濃度の溶媒から調製された生成物を MTE<sub>m</sub> (m=30, 80, 90, 100) とする. 対照実験として水溶液からマグネタイト (MTE<sub>0</sub>) を調製した. 生成物のすべての回折ピークはマグネタイト (JCPDS カード No. 01-19-0629) とよく一致した. XRD パターンに現れた MTE の回折線は MTE<sub>0</sub> が最もシャープであり, エタノールの添加によりピークは幅広くなり, そのピークはエタノールの濃度の増加に伴って徐々にブロードになった. 回折線の広がりや結晶子径は Scherrer の式(2-19 式)によって定量的に扱われる. 計算された MTE<sub>m</sub> の(311)の結晶子径( $d_{\text{XRD}}$ )を Table 2-1 に示す. MTE<sub>0</sub> の結晶子径は 12 nm で最も大きく, エタノールの濃度が高くなると MTE の結晶子径は徐々に減少し, 溶媒のエタノール濃度が 100 wt% のときの結晶子径は 4.7 nm まで減少した. MTE<sub>m</sub> (m=0, 80, 90) の FE-SEM 像を Fig. 2-7 に示す. 図に示されたように MTE<sub>0</sub> の粒径は不均一であり, その粒子のサイズは 7-100 nm の幅広い粒度分布を示した. Fig. 2-8 および Table 2-1 に示されるように粒子サイズはエタノール濃度に依存したことが明らかとなった.

本実験データのエタノールの初期比誘電率[2.17]の逆数 ( $1/\epsilon_i$ ) と粒子半径の逆数 ( $1/r_{\text{SEM}}$ ) をそれぞれ X 軸, Y 軸としてプロットし, Fig. 2-9 に示した.  $1/\epsilon_i=0.051$  の点を除くと  $1/\epsilon_i$  と  $1/r_{\text{SEM}}$  の間には直線関係が示され, 核生成理論から導出した 2-18 式を支持する結果が得られたことから, 溶媒の比誘電率を調整することにより粒子半径は制御されることがわかった. Fig. 2-9 中の  $1/\epsilon_i=0.051$  の結果はエタノールのみで調製した MTE<sub>100</sub> の結果であり, 水とエタノールの混合溶媒中から得られた MTE の粒子サイズにくらべて非常に小さな粒子が得られた. マグネタイトの構成イオンである Fe(II)イオンはアミン類と錯体を形成するため, エタノール溶媒中においてトリエチルアミンがマグネタイトの表面に吸着し, 粒子の成長が抑制されたと考えられる.

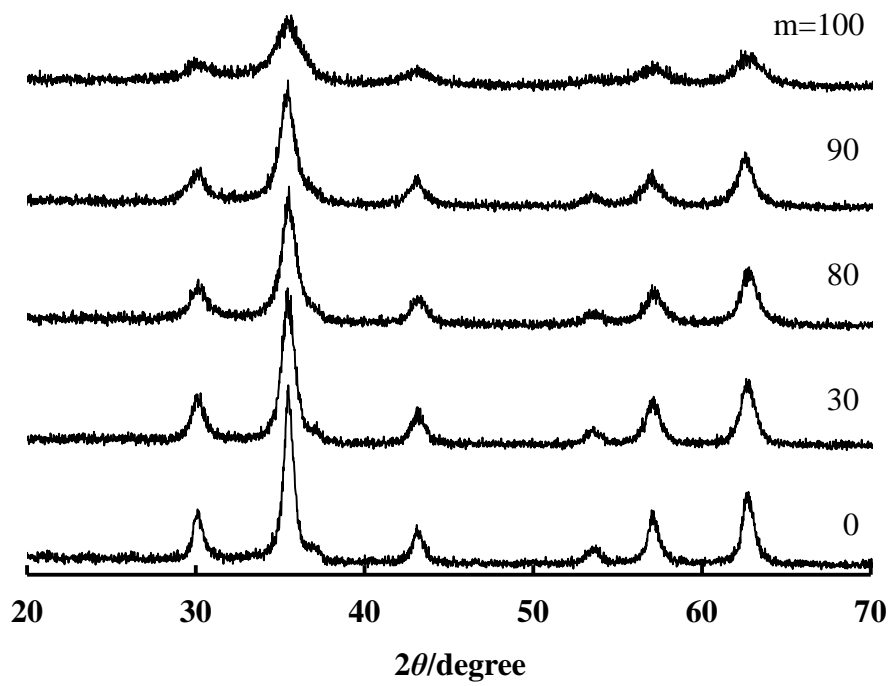


Fig.2-6 XRD patterns of  $MTE_m$  ( $m=0, 30, 80, 90, 100$ )

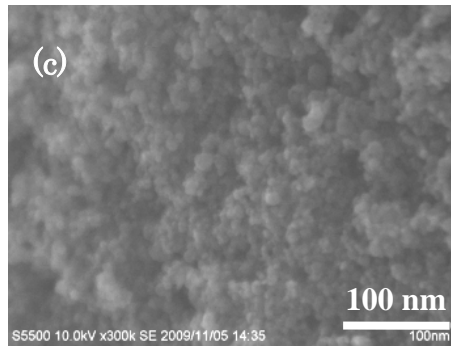
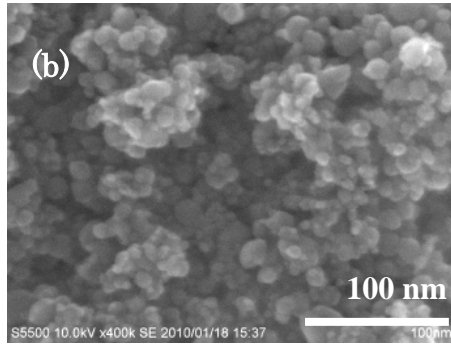
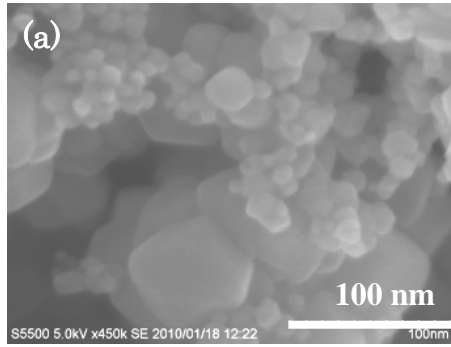


Fig. 2-7 FE-SEM images of (a) MTE<sub>0</sub>,  
(b) MTE<sub>80</sub> and (c) MTE<sub>90</sub>

Table 2-1 The particle size ( $d_{SEM}$ ), crystalline size ( $d_{XRD}$ ) and specific surface area of the magnetite prepared in various ethanol concentration

Ethanol [%]	Dielectric constant <sup>1)</sup>	Specific surface area [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	$d_{SEM}$ <sup>2)</sup> [nm]	$d_{XRD}$ <sup>3)</sup> [nm]	Amount of OH group <sup>4)</sup> [mmol·g <sup>-1</sup> ]
0	66.6	108	26.9	12.0	1.34
30	51.0	103	15.1	9.0	1.47
80	26.3	116	12.5	8.6	1.60
90	22.5	131	8.5	8.2	1.69
100	19.6	209	4.6	4.7	1.89

<sup>1)</sup> Dielectric constant at 333K [2.17]

<sup>2)</sup> Mean particle size observed by SEM

<sup>3)</sup> Average crystalline size calculated using Scherrer equation

<sup>4)</sup> Amount of OH group obtained by ZIA method [2.15]

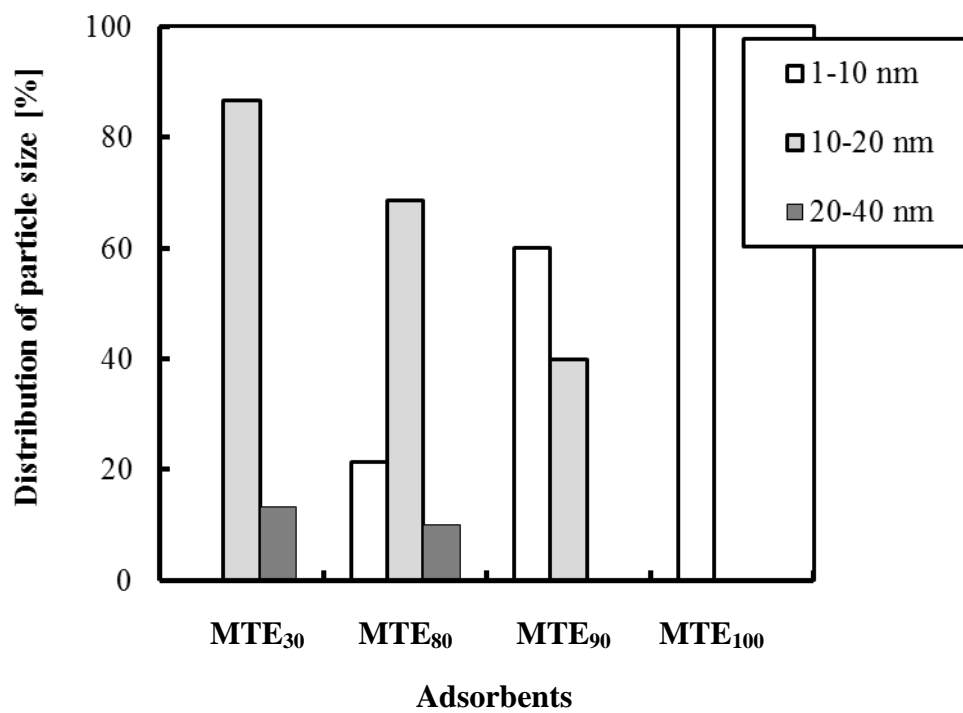


Fig.2-8 Size distribution of MTE<sub>m</sub> (m=30, 80, 90 and 100)

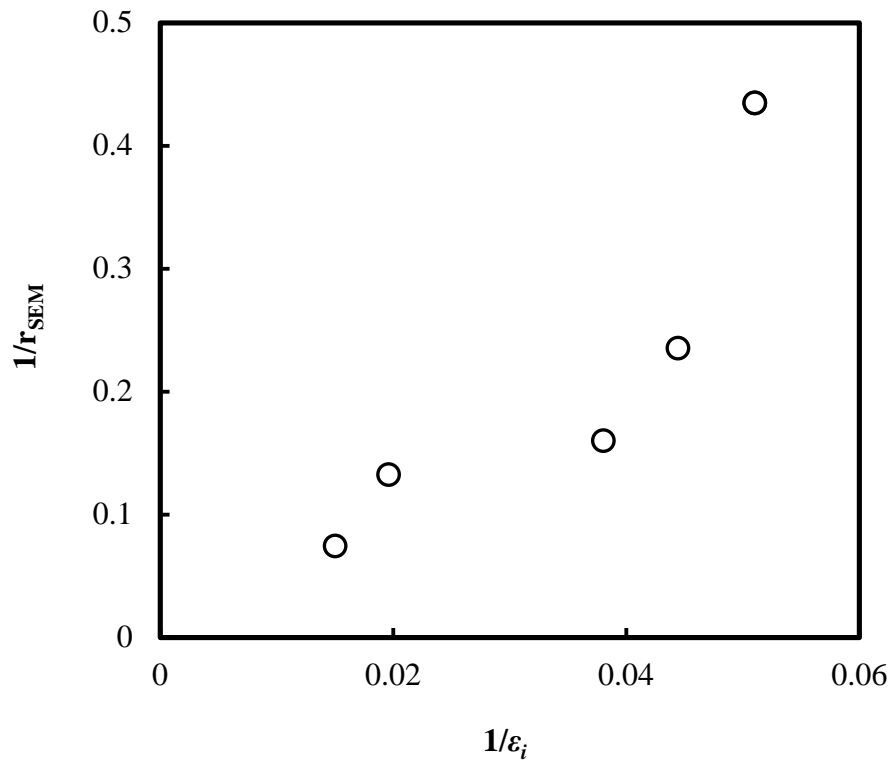


Fig. 2-9 Relationship between  $1/r_{SEM}$  and  $1/\epsilon_i$  for the MTE



Table 2-1 に MTE の比表面積を示す．エタノールの濃度の増加に伴い比表面積の増加がみられ，粒子径の大きさが比表面積に影響すると考えられる．また，Fig. 2-10 に表面水酸基量を比表面積に対してプロットした．比表面積が増加すると表面水酸基量も増加することが明らかとなった．この結果は，比表面積の増大がマグネタイトの吸着サイトを増加させ，高い吸着容量をもつ砒素吸着材となることを示した．

#### 2.4.3 1-ブタノール／水系から調製したマグネタイト (MEB<sub>n</sub>) の物性評価

MEB<sub>n</sub> の X 線回折パターンを Fig. 2-11 に示す．すべての回折ピークは JCPDS カード No. 01-19-0629 に帰属され，生成物はすべてマグネタイトに同定された．蒸留水のみで調製した MEB<sub>0</sub> の回折ピークが生成物の中で最もシャープであった．溶媒中へのアルコールの添加によって回折線の強度は減少し，ピーク幅の拡がりも大きくなった．この変化量はアルコールの濃度の増加に伴って大きくなることが示された．2-19 式の Scherrer の式に示されるようにピークの拡がりには結晶子径に反比例するため，ピーク幅が大きくなると結晶子径は小さくなる．この結果は，溶媒の比誘電率 (25℃) が，1-ブタノールの添加量の増加に伴い水の 78.30 F·m<sup>-1</sup> [2.18] から 1-ブタノールの 17.51 F·m<sup>-1</sup> [2.19] へと大きく減少するため，1-ブタノールの水への溶解性に影響し，沈殿生成の過程で粒子成長よりも核生成反応が優位になったことが考えられる．その結果，溶媒中の 1-ブタノールの濃度が結晶子サイズの減少に影響していることが考えられる．

次に MEB<sub>n</sub> について窒素の吸脱着等温線は IUPAC (国際純正・応用化学連合) の IV 型を示した．窒素の吸脱着等温線にヒステリシスループが確認されたことから，MEB はすべてメソ孔を有することが示された．Barett-Joyner-Halenda (BJH) 法により細孔径分布を計算し，Fig. 2-12 に示す．MEB<sub>0</sub> は 2-10 nm のメソ孔領域にブロードな細孔径分布を示し，1-ブタノールの濃度の増加に伴い，その幅広いピークは減少し，2 nm 付近のピークは増加した．MEB<sub>100</sub> の細孔径分布は MEB<sub>0</sub> よりも均一な分布を示し，それらの平均細孔径は 5.3 nm から 4.1 nm へと小さ

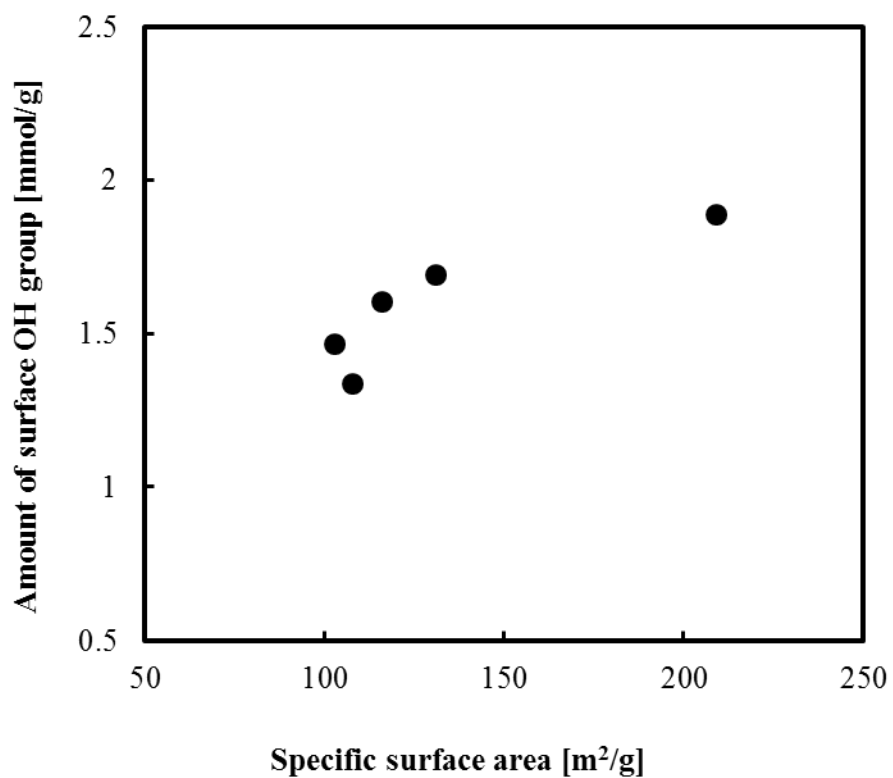


Fig. 2-10 Relationship between amount of surface hydroxyl group and specific surface area of the MTE<sub>m</sub> (m=0, 30, 80, 90, 100)

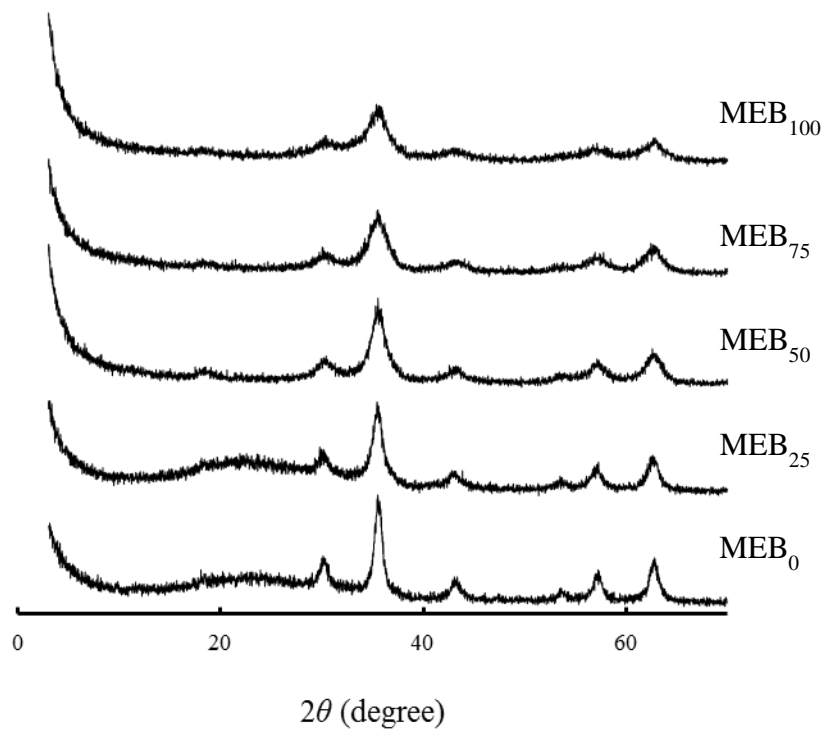


Fig.2-11 XRD patterns of MEB<sub>n</sub> (n=0, 25, 50, 75, 100)

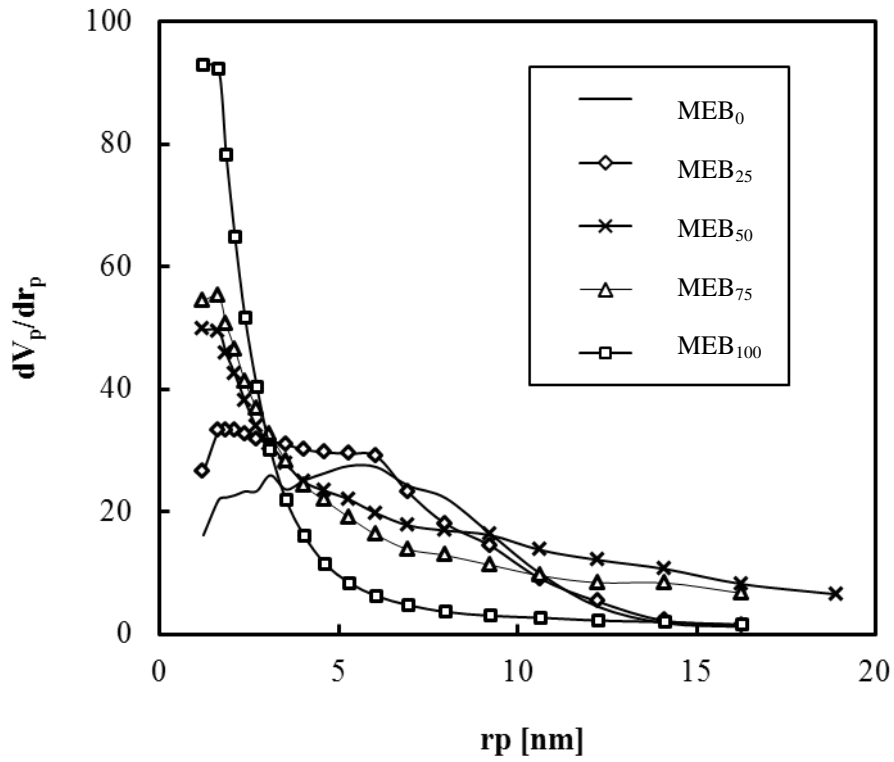


Fig. 2-12 Distributions of pore size of MEB<sub>n</sub> (n=0, 25, 50, 75, 100)

くなった。BET 法により計算された全細孔容積はそれぞれおよび  $0.234 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  から  $0.249 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  に変化した。BET 法によって計算された  $\text{MEB}_n$  ( $n=0, 25, 50, 75, 100$ ) の比表面積はそれぞれ 97, 133, 173, 173,  $245 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  であった。1-ブタノールの濃度の増加に伴い、比表面積の増加がみられた。1-ブタノールの濃度の増加により結晶子径が小さくなったことに起因すると考えられる。

## 2.5 結言

本研究では、エタノールと 1-ブタノールを用いてアルコール/水の混合溶媒から高表面積を有するマグネタイトナノ粒子を調製することができた。エタノール添加して調製したマグネタイトナノ粒子  $\text{MTE}_m$  ( $m=30, 80, 90, 100$ ) のそれぞれの平均粒子径は 5-27 nm の範囲にあり、アルコール濃度の増加に伴い、均一な分布になった。エタノールの存在下において、結晶子サイズおよび粒子サイズが減少することが示された。実験結果は、粒子半径と溶媒の誘電率との関係を表すモデル式(2-18式)で正の相関が示され、溶媒の誘電率を変化させることで粒子サイズを制御できることがわかった。比表面積は粒子サイズの減少に伴い増加し、吸着サイトである表面水酸基は増加することが明らかとなった。

## 2.6 引用文献

- [2.1] 大井健太, 無機イオン交換体 - 選択的分離機能の発現と応用 -, pp. 77-79, エヌ・ティ・エス (2010)
- [2.2] 川口春馬 監修; ナノ粒子・マイクロ粒子の調製と応用技術, pp. 14-24, シーエムシー出版 (2004)
- [2.3] Yean S., L. Cong, T. C. Yavuz, T. J. Mayo, W. W. Yu, T. A. Kan, L. V. Colvin and B. M. Tomson; “Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate,” *J. Mater. Res.*, **20** (12) , 3255-3264 (2005)
- [2.4] Sun S., H. Zeng, B. D. Robinson, S. Raoux, M. P. Rice, X. S. Wang and G. Li; “Monodisperse  $MFe_2O_4$  (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles, ” *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (1), 273-279 (2004)
- [2.5] Mizukoshi Y., T. Shuto, N. Masahashi and S. Tanabe; “Preparation of superparamagnetic magnetite nanoparticles by reverse precipitation method: Contribution of sonochemically generated oxidants,” *Ultrason. Sonochem.*, **16**, (4), 525-531 (2009)
- [2.6] 日本化学会編 第2版 現代界面コロイド化学の基礎 講義と測定マニュアル, p.131, 丸善(2002)
- [2.7] 上野景平, 入門キレート化学 改訂第2版, pp.7-13, 南江堂(1988)
- [2.8] 柳田博;セラミックスの化学第2版, 丸善, pp. 112-114(2000)
- [2.9] 村石治人;基礎固体化学 無機材料を中心とした, pp.165-169, 三共出版(1993)
- [2.10] 化学工学会編, 化学工学便覧 改訂6版, p.492, 丸善(2008)
- [2.11] Chen, I. -H. and Y. -H. Chang; “Homogeneous precipitation of cerium dioxide nanoparticles in alcohol/water mixed solvents,” *Colloids Surf. A*, **242**, 61-69 (2004)
- [2.12] 千原秀明, 中村宣男;アトキンス物理化学(上) 第6版, p189, 東京化学同人(1979)

- [2.13] J.N. イスラエルアチヴィリ著, 大島広行訳; 分子間力と表面力 第3版, pp. 44-45, 朝倉書店 (2013)
- [2.14] J.N. イスラエルアチヴィリ著, 大島広行訳; 分子間力と表面力 第3版, p. 51, 朝倉書店 (2013)
- [2.15] 小沢昭弥, 高井雄, “工業用粉体酸化物の表面イオン吸着による探究—新概念(Surface Chelation)の導入と ZIA 法の応用-1-, ” 化学工業, **27** 314-319 (1976)
- [2.16] Arafat, H. A., M. Franz, and G. N. Pinto; “Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon, *Langmuir*, **15** (18), 5997-6003 (1999)
- [2.17] 日本化学会編; 改訂4版化学便覧 基礎編 II, p. 501, 丸善 (1993)
- [2.18] 日本化学会編; 改訂4版化学便覧 基礎編 II, p. 498, 丸善 (1993)
- [2.19] 日本化学会編; 改訂4版化学便覧 基礎編 II, p. 500, 丸善 (1993)

## 第3章 マグネタイトを用いた砒素の吸着平衡および吸着速度

### 3.1 緒言

マグネタイトを用いた砒素の吸着に関して最近、粒子の分散性を高めるために表面修飾や表面被覆[3-1, 3-2]されたマグネタイトナノ粒子[3.3, 3.4]を用いた研究が報告されている。Yean らの研究グループ[3.1, 3.2]では粒径の異なるマグネタイトナノ粒子 (300(市販品), 20 nm(市販品), 12 nm(合成物)) を用いて砒素の吸着特性を評価した。吸着等温線より As(V) の飽和吸着量を求めたところ、粒径 12 nm のものが最も高い飽和吸着量を示し、As(III) も同様の結果を示したと説明した。この結果は、市販品のナノ粒子は凝集しやすく、Yean らが合成したナノ粒子はオレイン酸で表面被覆されているため分散性がよく、その結果砒素に対して高い吸着量を示したと報告した。Chowdhury ら[3.3]は、20 nm の粒子径をもつマグネタイトナノ粒子を用いて行った。pH 6.5 における As(III) および As(V) の吸着は Langmuir 型を示し、飽和吸着量はそれぞれ 0.11, 0.12 mmol·g<sup>-1</sup>であることを示した。Shipley ら[3.4]はマグネタイトナノ粒子(20 nm)を用いて砒素の吸着速度を測定し、pH, 硝酸カリウム濃度および温度の影響を調べた。砒素の吸着は一次速度式によって表されることを説明した。また、吸着材濃度の増加に伴って砒素の吸着速度は速くなり、環境水中の条件(pH: 7.7-8.3, 硝酸カリウム濃度: 0-0.1 mol·dm<sup>-3</sup>, 温度: 20-30 °C)の範囲内では、砒素の吸着速度は pH, 硝酸カリウム濃度および温度にほとんど影響されないことを報告した。以上既往の結果は、マグネタイトナノ粒子による砒素の吸着特性評価において、ナノ粒子の粒子径および濃度の影響については示されているが、砒素吸着にナノ粒子用いる利点が明確に示されていない。特に砒素に対する吸着材の評価に関して重要な因子となる比表面積や砒素の吸着サイトである表面水酸基量については検討されていない。マグネタイトによる砒素の吸着に関して pH に依存する結果が得られており、マグネタイトの表面電位に影響されると考えられるが、砒素吸着と表面電位の関係について考察されていない。HSAB 則で中間の酸に分類される Fe<sup>2+</sup>をもつマグネタイトは As(III) に対する選択性が

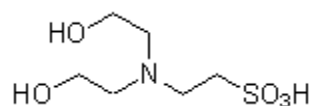


期待されるが，As(III)の吸着選択性に関して考察した報告例はない．そこで本研究では，マグネタイトナノ粒子の比表面積や表面水酸基量が砒素の吸着に及ぼす影響を明らかにし，続いて砒素吸着前後の表面電位を測定し，砒素吸着が吸着材表面に及ぼす影響を調べる．次にマグネタイトを用いて砒素の吸着平衡におよぼす塩濃度，温度，共存イオンおよび砒素濃度の影響から砒素吸着機構およびAs(III)吸着選択性の発現機構を検討する．さらに吸着速度を測定し，砒素の吸着機構を明らかにする．

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 試薬

*N,N*-Bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethane sulfonic acid (BES)は(株)同仁化学研究所製，その他の試薬は和光純薬工業(株)製の特級試薬を用いた．As(III)の保存溶液 ( $20 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )はメタ亜ヒ酸ナトリウム ( $\text{NaAsO}_2$ ,  $\text{Fw}=129.9$ )を288.8 mg秤量し，純水 $100 \text{ cm}^3$ に溶解させて調製した．一方，ヒ酸水素ナトリウム七水和物 ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fw}=312.01$ )を416 mg秤量し，純水 $100 \text{ cm}^3$ で溶解してAs(V)の保存溶液 ( $13.33 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )とした．



Chemical structure of BES

### 3.2.2 エタノール/水系から調製したマグネタイト(MTE<sub>m</sub>)による砒素の吸着平衡

#### (1) 砒素吸着に及ぼす pH の影響

吸着実験はバッチ法で行った．砒素の初濃度を  $0.133 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  として pH の影響を調べた．pH 調整には少量の水酸化ナトリウム水溶液および塩酸を用いた．所定の pH に調整した砒素溶液  $15 \text{ cm}^3$  と吸着材  $20 \text{ mg}$  を試料瓶に入れ， $303 \text{ K}$ ， $120 \text{ rpm}$  で 24 時間恒温水槽中で振とうした． $0.45 \mu\text{m}$  のメンブレンフィルターを用いて濾過し，吸着前後の砒素濃度は ICP 発光分析装置を用いて測定した．

吸着率  $A$  [%]および吸着量  $q$  [ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ]は以下の式により算出した．

$$A = (C_{\text{int}} - C_{\text{eq}} / C_{\text{int}}) \times 100 \quad (3-1)$$

$$q = (C_{\text{int}} - C_{\text{eq}}) \times v / w \quad (3-2)$$

$C_{\text{int}}$  は初濃度 [ $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ],  $C_{\text{eq}}$  は平衡濃度 [ $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ],  $v$  は砒素溶液の体積 [ $\text{cm}^3$ ],  $w$  は吸着材量 [ $\text{mg}$ ] である.

分配比  $D$  [ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ] は式 3-3 として定義した.

$$D = 1000q / C_{\text{eq}} \quad (3-3)$$

## (2) 303 K における砒素吸着等温線

砒素吸着量に対する平衡濃度の影響を平衡 pH が 6.6-7.1 の範囲内で調べた. 砒素の初濃度を  $0.130-5.34 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  とした砒素溶液  $15 \text{ cm}^3$  と吸着材  $40 \text{ mg}$  を試料瓶中で混合し,  $120 \text{ rpm}$ ,  $24$  時間恒温水槽中で振とうした. 少量の塩酸と水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH を調整した.  $24$  時間後, 試料液は  $0.45 \mu\text{m}$  のメンブレンフィルターを用いて濾過した. ICP 発光分析装置を用いて吸着前後の砒素濃度を測定した.

### 3.2.3 1-ブタノール/水系から調製したマグネタイト ( $\text{MEB}_n$ ) による砒素の吸着平衡

#### (1) 砒素吸着に及ぼす pH の影響

吸着実験はバッチ法で行った. 砒素の初濃度を  $0.133 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  として pH の影響を調べた. pH 調整には少量の水酸化ナトリウム水溶液および塩酸を用いた. 所定の pH に調整した砒素溶液  $15 \text{ cm}^3$  と吸着材  $10 \text{ mg}$  を試料瓶中で混合し,  $303 \text{ K}$ ,  $120 \text{ rpm}$  で  $24$  時間恒温水槽中で振とうした.  $0.45 \mu\text{m}$  のメンブレンフィルターを用いて濾過し, 吸着前後の砒素濃度は ICP 発光分析装置を用いて測定した.

#### (2) 303 K における砒素吸着等温線

As(III) および As(V) の吸着等温線は平衡 pH がそれぞれ 6.1-6.7 および

6.7-7.2 の範囲内で調べた。砒素の初濃度を  $0.267\text{--}3.20\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  とした砒素溶液  $15\text{ cm}^3$  と吸着材  $40\text{ mg}$  を試料瓶に入れて、 $120\text{ rpm}$ 、 $24$  時間、 $303\text{ K}$  の恒温水槽中で振とうした。少量の塩酸と水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH を調整した。24 時間後、試料液は  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  メンブレンフィルターを用いて濾過された。ICP 発光分析装置を用いて吸着前後の砒素濃度を測定した。

### 3.2.4 水溶媒から調製されたマグネタイト (MAG) による砒素の吸着平衡

#### (1) MAG の表面電位におよぼすイオン強度の影響

実験に用いた試料溶液中には  $1\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  あるいは  $10\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の塩化ナトリウム水溶液を含み、それぞれ同濃度の塩酸と水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH を調整した。MAG  $10\text{ mg}$  に任意の pH に調整された試料溶液を  $10\text{ cm}^3$  加えて  $303\text{ K}$  の恒温槽中  $120\text{ rpm}$  で  $24$  時間振とうした。振とう後試料溶液の pH を測定し、ナノ粒子解析装置を用いてゼータ電位を測定した。対照実験として試料溶液に塩化ナトリウムを含まないものについても同様の実験を行った。

#### (2) 砒素吸着に及ぼす pH およびイオン強度の影響

吸着実験はすべてバッチ法にて行った。砒素水溶液を初濃度  $0.1\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  となるように希釈し、所定の pH に調整された  $1$ 、 $10$  または  $100\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  塩化ナトリウム水溶液を含む砒素溶液を調製した。ここで pH 調整には試料中の塩化ナトリウム水溶液と同濃度の BES 緩衝液と塩酸あるいは水酸化ナトリウム水溶液を用いた。 $0.1\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  砒素溶液  $15\text{ cm}^3$  に MAG  $10\text{ mg}$  を加え、 $303\text{ K}$ 、 $120\text{ rpm}$  で  $24$  時間振とうした。試料溶液を  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  メンブレンフィルターで濾過し、濾液の pH を測定し、砒素濃度は ICP 発光分析装置を用いて決定した。対照実験として塩化ナトリウムを含まない砒素溶液についても同様の吸着実験を行った。

#### (3) 各 pH における MAG の表面電荷に及ぼす砒素濃度の影響

砒素保存溶液を初濃度  $0.1$  および  $1\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  となるように希釈し、 $10\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  塩化ナトリウム水溶液を含む砒素溶液を調製した。pH 調整には  $10\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  塩酸あるいは  $10\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  水酸化ナトリウム水溶液を用いた。砒素溶液  $15\text{ cm}^3$  にマグネタイト  $10\text{ mg}$  を加え、 $303\text{ K}$ 、 $24$  時間振とうした。試料の上澄み液を採取

しゼータ電位を測定した。また、試料溶液を  $0.45\ \mu\text{m}$  メンブレンフィルターで濾過し、砒素濃度は ICP 発光分析装置を用いて決定した。対照実験として砒素を含まない溶液についても同様にゼータ電位を測定した。

#### (4) 砒素吸着に及ぼす温度の影響

砒素保存溶液を希釈し、所定の濃度に調製した。試料溶液中には  $10\ \text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  塩化ナトリウム水溶液を含み、pH は  $10\ \text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  BES 緩衝液と少量の  $10\ \text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ -水酸化ナトリウム水溶液で As(III) および As(V) の初期 pH をそれぞれ 7.0 に調整した。MAG 20 mg に試料溶液  $15\ \text{cm}^3$  を加え、303 K、120 rpm で 24 時間振とうした。試料溶液を  $0.45\ \mu\text{m}$  メンブレンフィルターで濾過し、砒素濃度は ICP 発光分析装置を用いて決定した。

#### (5) 砒素吸着に及ぼす共存イオンの影響

共存イオンには K(I), Mg(II), Ca(II) の硝酸塩,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiO}_4^{3-}$  のナトリウム塩を用い、共存イオン/砒素=1 または 50 (モル比) となるように試料溶液を調製した。溶液中の砒素濃度を  $0.1\ \text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , BES 緩衝液を  $10\ \text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  とし、少量の  $10\ \text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH 7.0 に調整した。試料溶液  $15\ \text{cm}^3$  中に MAG 10 mg を加えて 120 rpm, 303 K, 24 時間振とうした。試料溶液を  $0.45\ \mu\text{m}$  メンブレンフィルターで濾過し、砒素濃度は ICP 発光分析装置を用いて決定した。

#### (6) MAG に吸着した砒素の脱着実験

脱着実験に用いる試料は以下の砒素吸着実験により得た。 $0.5\ \text{g}$  の MAG に少量の塩酸で pH 4.0 に調整した  $1.33\ \text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の As(III) あるいは As(V) 溶液  $50\ \text{cm}^3$  を加え、 $30\ ^\circ\text{C}$  恒温槽中で振とうした。24 時間振とう後、ICP 発光分析装置で砒素濃度を測定した。濾過後、砒素を吸着した MAG を蒸留水で洗浄し、室温で風乾させて脱着実験に用いた。As(III) および As(V) をそれぞれ 0.323 および 0.092 mmol/g 吸着した MAG 50 mg に脱着剤  $20\ \text{cm}^3$  を加えて 303 K で 24 時間振とうした。脱着剤には 0.1 あるいは  $1\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の水酸化ナトリウム水溶液を用いた。試料溶液を  $0.45\ \mu\text{m}$  メンブレンフィルターで濾過し、砒素濃度は ICP 発光分析装置を用いて決定した。脱着率  $E$  [%] は以下の式により算出した。

$$E = (C_{\text{des}} v_{\text{des}} / qw_{\text{des}}) \times 100[\%] \quad (3-4)$$

$C_{\text{des}}$  は濾液中の脱着された砒素濃度 [ $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ],  $v_{\text{des}}$  は脱着剤の体積 [ $\text{dm}^3$ ],  $q$  は砒素吸着量 [ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ],  $w_{\text{des}}$  は脱離実験に用いた砒素を吸着した吸着材量 [g] である.

### 3.2.5 吸着速度実験

#### (1) 吸着速度に及ぼす回転数の影響

速度実験はバッチ法により行った.  $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  BES 緩衝液および  $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NaCl を含む  $0.086 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  As(III) 溶液を調製し, 少量の  $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NaOH を用いて pH7.0 に調整した. As(III) 溶液  $100 \text{ cm}^3$  を  $300 \text{ cm}^3$  のジャケット付きセパラブルフラスコに入れ,  $303 \text{ K}$  で所定の回転数で約 20 分間攪拌した後, 溶液の温度が  $303 \text{ K}$  となるのを確認し, マグネタイト  $60 \text{ mg}$  を加えた. 所定時間毎に溶液を  $1 \text{ cm}^3$  ずつ採取し,  $0.45 \mu\text{m}$  メンブレンフィルターで濾過した後, 濾液中の砒素濃度を ICP 発光分析法により測定した. 実験には  $40\text{--}63 \mu\text{m}$  でふるい分けしたメジアン径  $54.8 \mu\text{m}$  の MAG を用いた.

#### (2) 吸着速度に及ぼす pH の影響

初期 pH 6.1, 7.0 または 8.0 で初濃度  $0.086 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の As(III) あるいは As(V) を含む水溶液を調製し, 3.2.5(1) と同様の操作で吸着速度実験を行った.

## 3.3 結果および考察

### 3.3.1 MTE<sub>m</sub> による砒素の吸着平衡

#### (1) 砒素吸着に及ぼす pH の影響

MTE<sub>m</sub> ( $m=0, 30, 90, 100$ ) による As(III) の分配比におよぼす pH の影響を Fig. 3-1 に示した. As(III) の初濃度が  $0.133 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  のとき, すべての MTE において As(III) 吸着の最適 pH は  $4.0\text{--}8.0$  の範囲であった. MTE<sub>100</sub> の分配比が最も高く, MTE<sub>90</sub> > MTE<sub>30</sub> > MTE<sub>0</sub> の序列だった. この結果は吸着材の比表面積の序列と一致し

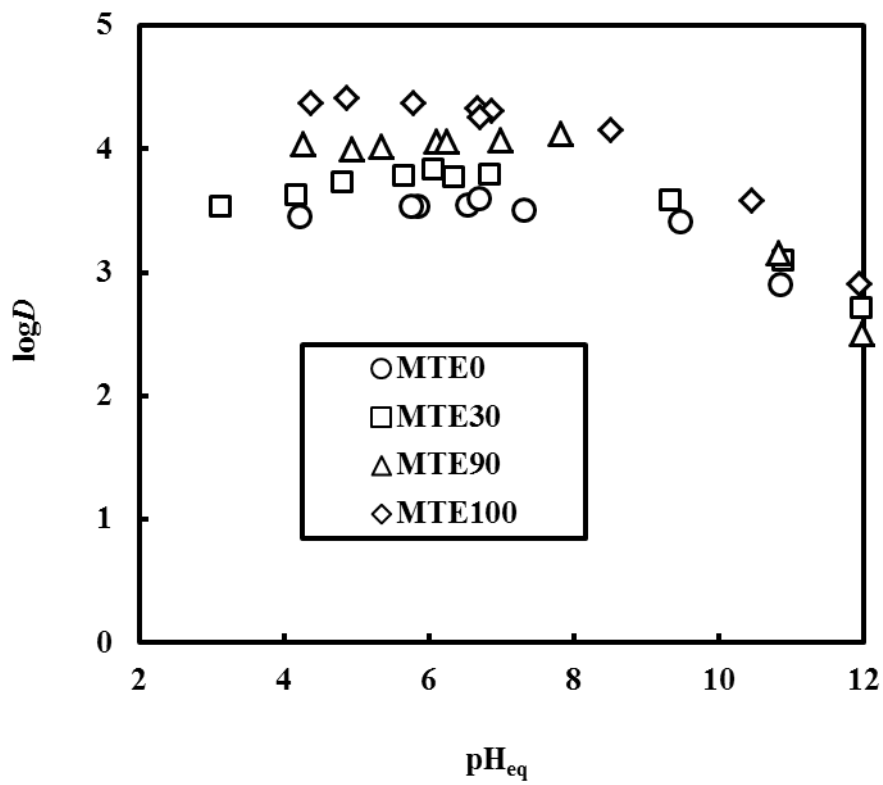


Fig. 3-1 Effect of pH on logD of As(III) adsorption with MTE<sub>m</sub> (m=0, 30, 90,100)

た. pH>8.0 における As(III) の分配比は pH の増加に伴い減少した. 本 pH 領域では As(III) の主な化学種が  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  から  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  になることに起因し, 吸着材表面との静電的反発によって As(III) の吸着は減少したと推察される. Fig. 3-2 に As(V) 吸着の分配比の pH 依存性を示す. As(V) 吸着は吸着材の等電点, 6.5 より低い pH 領域では高い吸着を示したが, 等電位点よりも高い pH になると急激に減少した. As(V) は pH 4.0-6.0 の領域ではモノアニオンである  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  として存在し, pH 6.0 より高い pH では砒酸の 2 番目のプロトンが解離し始め  $\text{HAsO}_4^{2-}$  の化学種が増加する. 吸着材の表面は溶液の pH が等電点よりも低い場合, 正に帯電している. pH が 7.0 よりも高くなると, 優先される化学種は  $\text{HAsO}_4^{2-}$  であるため, 負に帯電している吸着材の表面と静電的な反発を引き起こして As(V) 吸着が減少したと考えられる.

## (2) 303 K における砒素吸着等温線

As(III) に対する吸着材の吸着等温線を Fig. 3-3 に示す. As(III) に対する吸着材の飽和吸着量は Fig. 3-3 の吸着等温線から Langmuir 式よって求めた. Langmuir 式は次のように表される.

$$q = K_L q_{max} C_{eq} / (1 + K_L C_{eq}) \quad (3-7)$$

ここで吸着量を  $q$  [ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ], 平衡濃度を  $C_{eq}$  [ $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ], 吸着平衡定数を  $K_L$  [ $\text{dm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}$ ], 飽和吸着量を  $q_{max}$  [ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ] とする. 3-8 式を変形し,

$$C_{eq}/q = C_{eq}/q_{max} + 1/K_L q_{max} \quad (3-8)$$

$C_{eq}/q$  を  $C_{eq}$  に対してプロットし, 得られた直線の傾きと切片から飽和吸着量および吸着平衡定数を計算し, Table 3-1 にまとめた. As(III) 吸着に対する高い決定係数 ( $R^2$ ) から, 得られた As(III) の吸着等温線は Langmuir モデルで示されることが明らかとなった. MTE<sub>100</sub> による As(III) の飽和吸着量は他の吸着材よりも高い値であった. 飽和吸着量の序列は MTE<sub>30</sub> < MTE<sub>80</sub> < MTE<sub>90</sub> < MTE<sub>100</sub> であった.

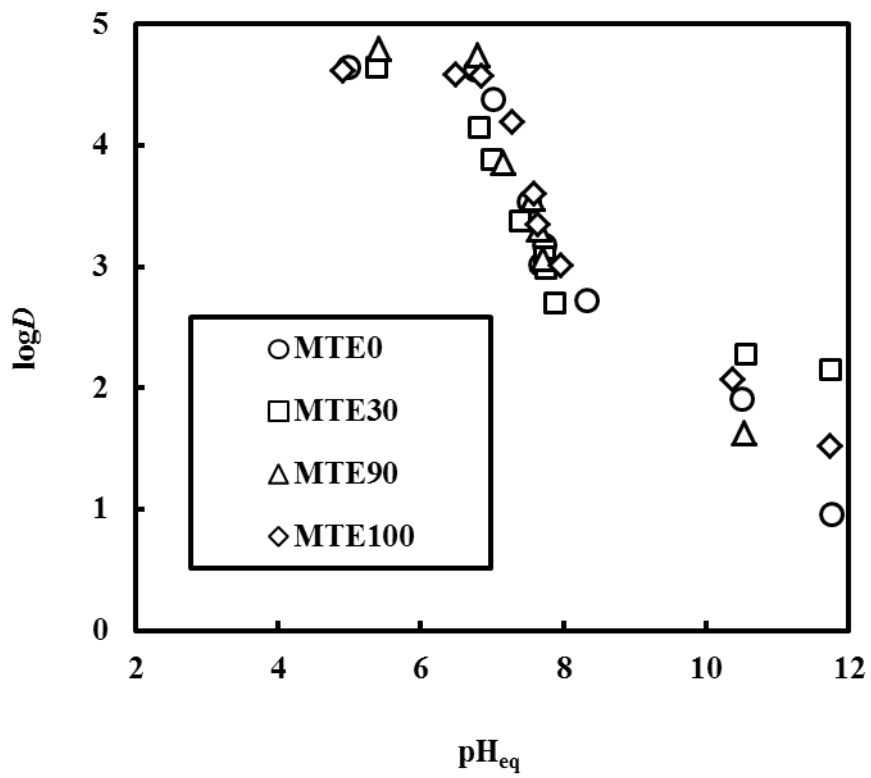


Fig. 3-2 Effect of pH on  $\log D$  of As(V) adsorption with  $\text{MTE}_m$  ( $m=0, 30, 90, 100$ )



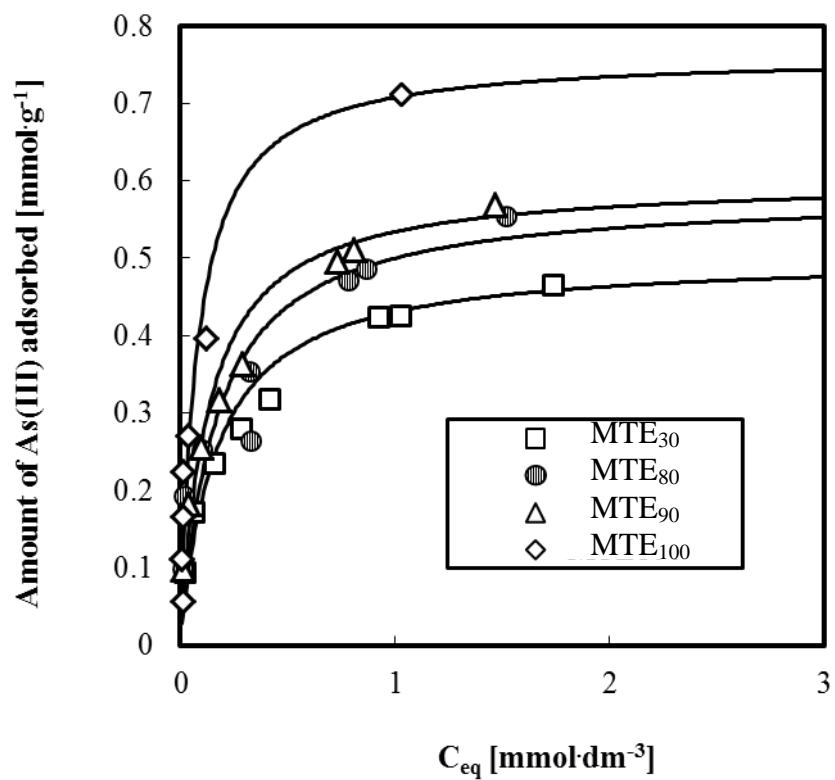


Fig.3-3 Adsorption isotherms of MTE<sub>m</sub> (m= 30, 80, 90 and 100) for As(III) at 303K

Table 3-1 Adsorption capacities ( $q_{max}$ ), adsorption equilibrium constants ( $K_L$ ) and correlation coefficients for MTE with the Langmuir model

Adsorbents	As(III)			As(V)		
	$q_{max}$ [mmol g <sup>-1</sup> ]	$K_L$ [dm <sup>3</sup> mmol <sup>-1</sup> ]	$R^2$	$q_{max}$ [mmol g <sup>-1</sup> ]	$K_L$ [dm <sup>3</sup> mmol <sup>-1</sup> ]	$R^2$
MTE <sub>0</sub>	-	-	-	0.279	9.12	0.981
MTE <sub>30</sub>	0.502	6.01	0.989	0.311	10.5	0.977
MTE <sub>80</sub>	0.583	6.33	0.954	-	-	-
MTE <sub>90</sub>	0.602	7.86	0.992	0.339	19.6	0.991
MTE <sub>100</sub>	0.763	12.8	0.993	0.455	19.5	0.982

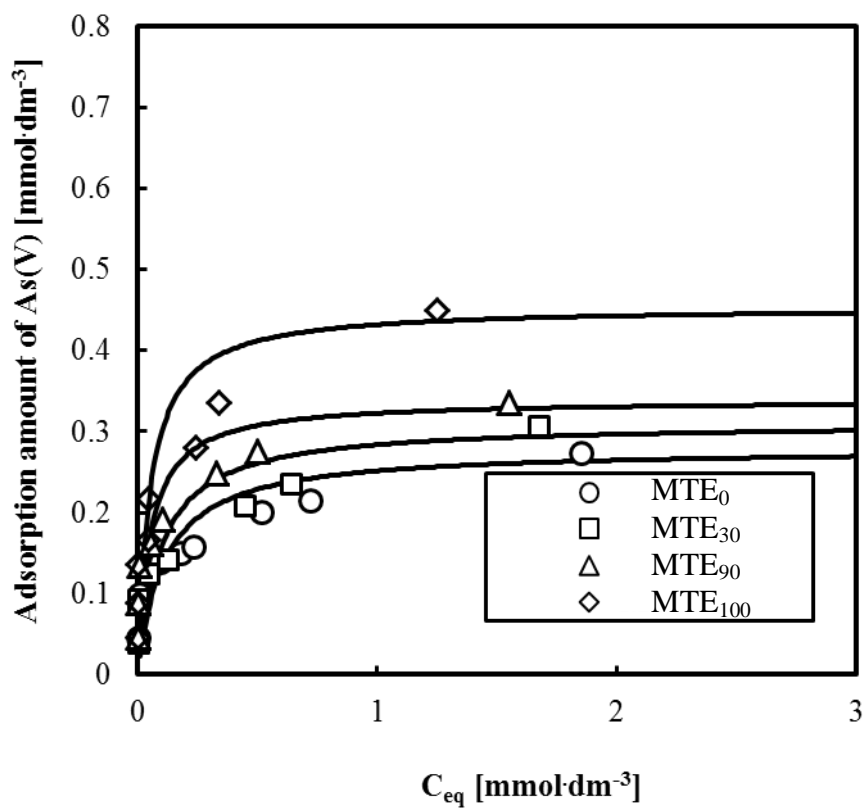


Fig.3-4 Adsorption isotherms of MTE<sub>m</sub> (m= 0, 30, 90 and 100) for As(V) at 303K

この序列は比表面積および表面水酸基量の序列に一致した。As(V)の吸着等温線を Fig. 3-4 に示す。この吸着等温線は Langmuir の吸着モデルと一致した。飽和吸着量および吸着平衡定数は 3-8 式を用いて計算され、Table 3-1 にまとめた。飽和吸着量の序列  $MTE_{30} < MTE_{80} < MTE_{90} < MTE_{100}$  は吸着材の比表面積および表面水酸基量の序列に一致した。以上の結果から、比表面積が大きく、表面水酸基量の大きいマグネタイトが砒素吸着に効果的であることが示された。そして As(III)の飽和吸着量が As(V)よりも高い値を示したことから、As(III)に対して吸着選択性をもつことがわかった。

### 3.3.2 MEB<sub>n</sub>による砒素の吸着平衡

#### (1) 砒素吸着に及ぼす pH の影響

MEB<sub>100</sub>を用いた As(III)および As(V)の分配比におよぼす pH の影響を Fig. 3.5 に示す。As(III)および As(V)の吸着はいずれも pH に依存した。As(III)除去の至適 pH は pH 4.0-8.0 の領域であり、pH が 8.0 を超えた領域では pH の上昇に伴い、As(III)の吸着は減少した。Fig. 1-1 より、pH 4.0-8.0 では As(III)の主な化学種は H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> の中性分子であり、pH 8.0 は最初のプロトンが解離し始めることから、H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> が減少し、H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup>が増加する。一方、MEB<sub>100</sub>の等電位点は 6.5 であることから、アルカリ領域では MEB の表面は負に帯電する。従って、pH>8.0 での As(III)の減少は H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup>と吸着材表面との静電的反発によって生じたと考えられる。

As(V)の吸着も pH に依存し、pH 4.0-6.0 では  $\log D = 4.5$  (吸着率約 98%以上)を示し、pH>6 で吸着率は低下した。Fig. 1-1 より、pH 4.0-6.0 では As(V)は 1 価のアニオンである H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>が主な化学種として存在している。pH が 7 を超えると主な化学種は H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>から HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>となる。As(V)の吸着率は MEB<sub>100</sub>の等電位点を超える高い pH 領域で減少したことから、砒酸イオンと吸着材表面との静電的反発によって生じたと考えられる。

#### (2) 303 K における砒素吸着等温線

次に 303 K における MEB<sub>n</sub> (n=0, 50, 100) への As(III)および As(V)の吸着等温線

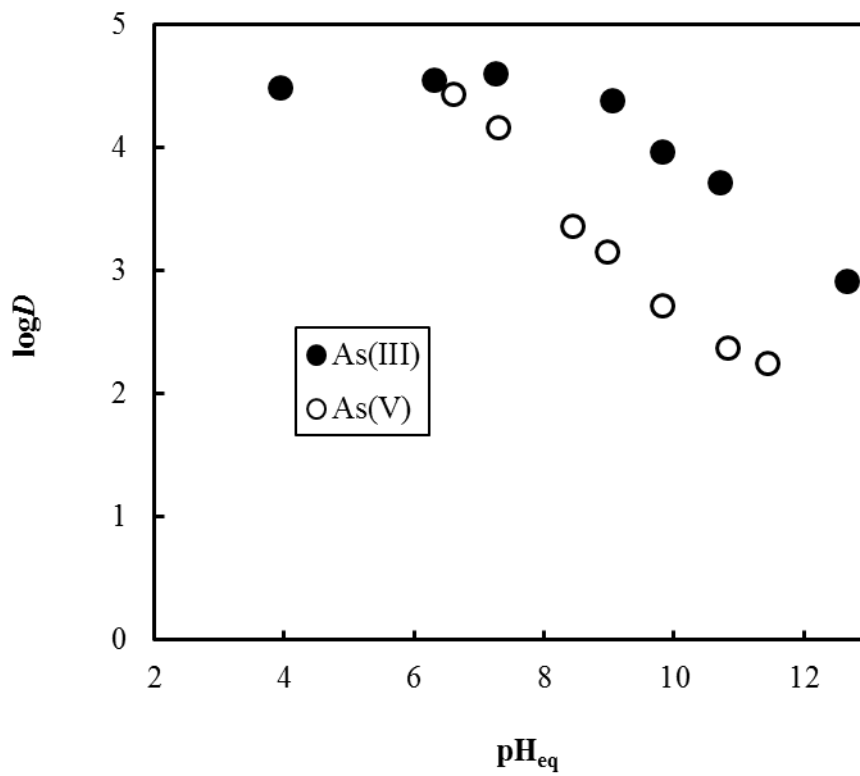


Fig. 3-5 Effect of pH on logD of As(III) and As(V) with MEB<sub>100</sub>

をそれぞれ Fig. 3-6 及び 3-7 に示す. 3-8 式に基づき  $C_{eq}/q$  を  $C_{eq}$  に対してプロットし, 得られた直線の傾きと切片から As(III) および As(V) の飽和吸着量および吸着平衡定数を計算し, Table 3-2 に示す.  $MEB_n$  ( $n=0, 50, 100$ ) を用いた As(V) の飽和吸着量はそれぞれ 0.339, 0.483 および 0.556  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  であり, As(III) の飽和吸着量は 0.557, 0.781 および 0.962  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  と算出された.  $MEB_{100}$  による As(III) および As(V) の飽和吸着量は  $MEB_0$  に対してそれぞれ 1.6 倍, 1.7 倍に大きく増加した. As(III) および As(V) の飽和吸着量を MEB の比表面積に対してプロットしたものを Fig. 3-8 に示した. As(III) および As(V) の飽和吸着量と比表面積との間に正の相関がみられ, 表面積の高い吸着材が大きな砒素吸着量を示すことが明らかとなった. 1-ブタノール中で調製したマグネタイトナノ粒子は粒子径が小さくなることで表面積が増大し, その結果 As(III) および As(V) の吸着量は向上した. また As(III) の飽和吸着量は As(V) よりも高い値を示し,  $MEB_n$  は As(III) に対して高い選択性を示すことがわかった.

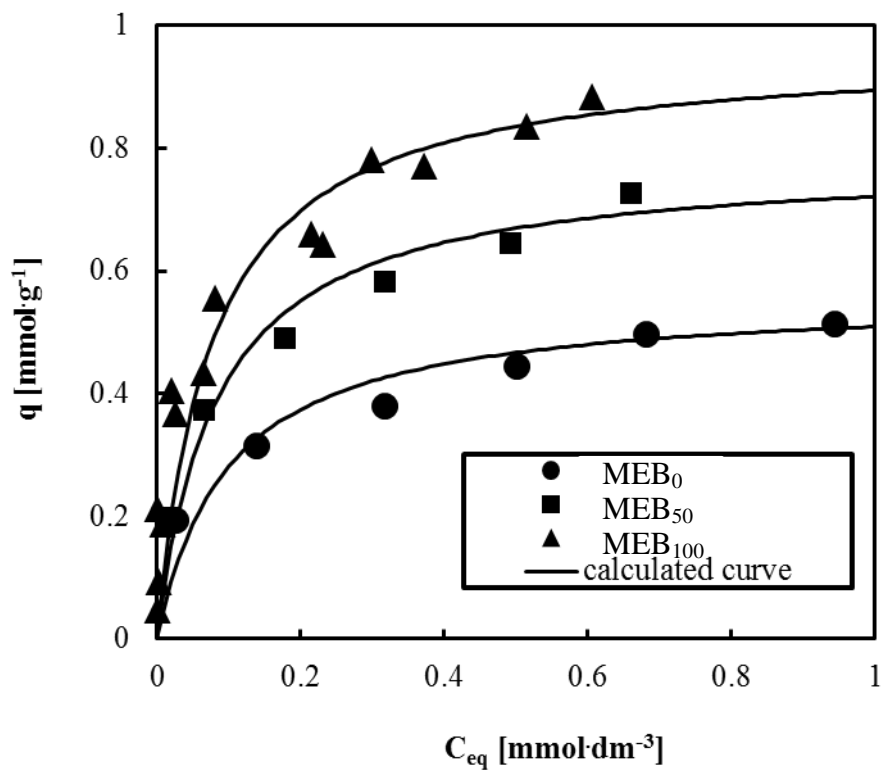


Fig. 3-6 Adsorption isotherms of As(III) with MEB<sub>n</sub> (n=0, 50, 100) at 303K

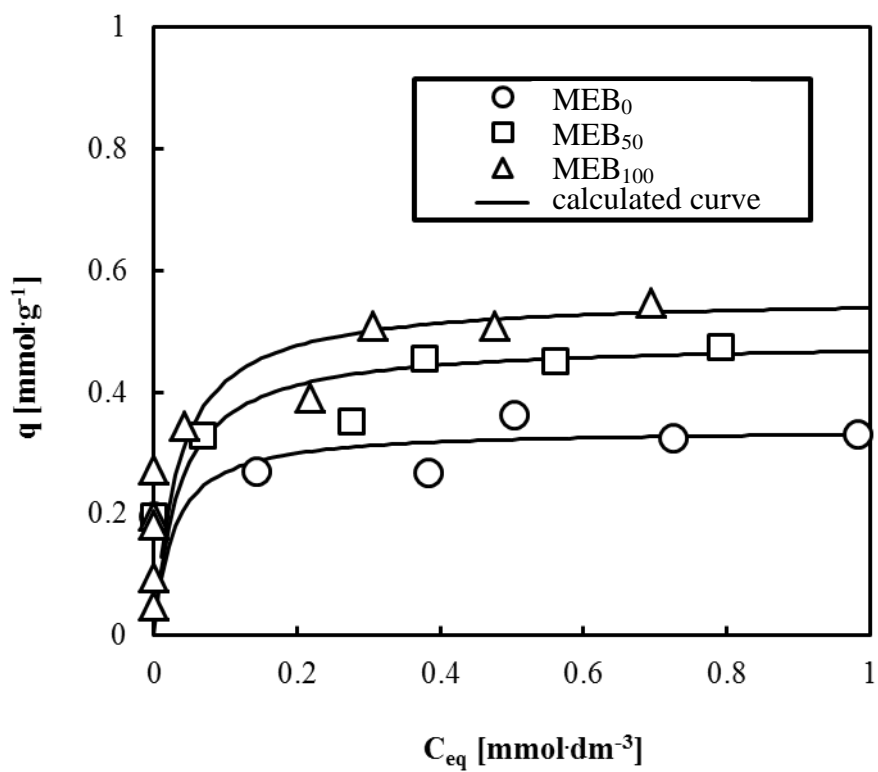


Fig. 3-7 Adsorption isotherms of As(V) with MEB<sub>n</sub>(n=0, 50, 100) at 303K



Table3-2 Adsorption capacity ( $q_{\max}$ ) and adsorption equilibrium constant ( $K_L$ ) of As(III) and As(V) on MEB<sub>n</sub> (n=0, 50, 100)

Adsorbents	As(III)		As(V)	
	$q_{\max}$	$K_L$	$q_{\max}$	$K_L$
	[mmol·g <sup>-1</sup> ]	[dm <sup>3</sup> ·mmol <sup>-1</sup> ]	[mmol·g <sup>-1</sup> ]	[dm <sup>3</sup> ·mmol <sup>-1</sup> ]
MEB <sub>0</sub>	0.557	10.1	0.339	37.9
MEB <sub>50</sub>	0.781	12.0	0.483	28.9
MEB <sub>100</sub>	0.962	13.2	0.556	30.1

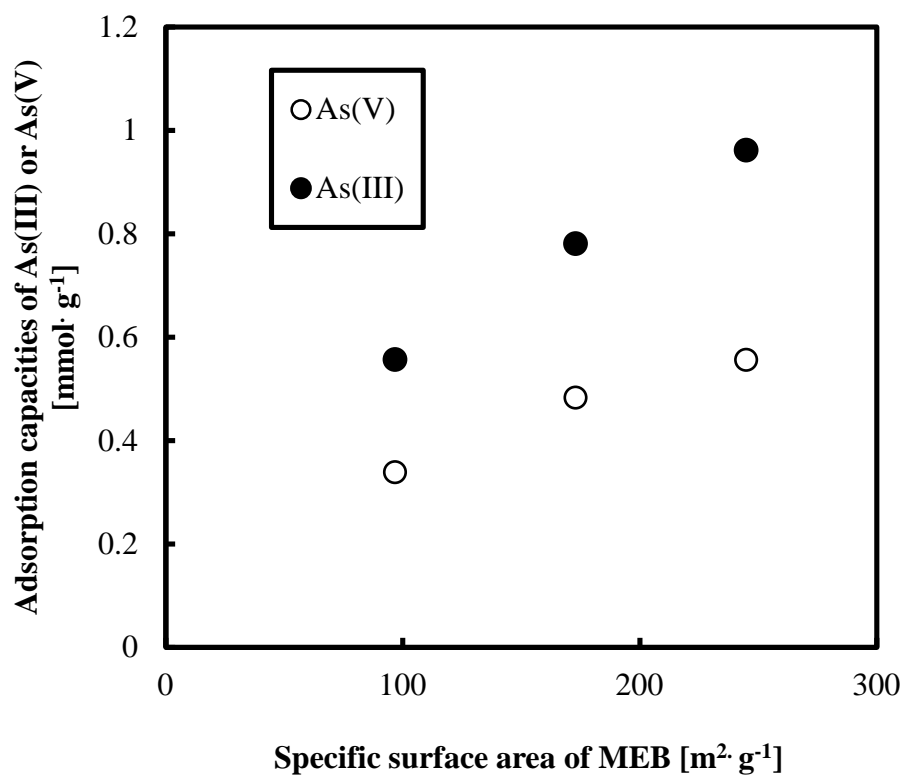


Fig. 3-8 Relationship between adsorption capacity of As(III) and As(V) and surface area of  $\text{MEB}_n$  ( $n=0, 25, 50, 75, 100$ )

### 3.3.4 MAGによる砒素の吸着平衡

#### (1) MAGのゼータ電位に及ぼすpHおよびイオン強度の影響

砒素の吸着機構を解明する上で吸着材の表面電位および等電点のpHおよびイオン強度の影響を明らかにすることは重要である。Fig. 3-9にMAGのゼータ電位におよぼすpHおよびイオン強度の影響を示す。ゼータ電位は表面水酸基のプロトン解離反応より高pH領域で負電位を示した。酸性領域ではゼータ電位が正電位の方向に大きく変化し、正の表面電位の拡散電気二重層が形成され、表面水酸基へのプロトン付加反応を示した。0, 1, 10 mmol·dm<sup>-3</sup> NaClの条件での等電点は6.2を示し、イオン強度にほとんど影響されなかった。この値は文献値 [3. 5, 3. 6]にほぼ一致した。1 mmol·dm<sup>-3</sup> NaCl溶液中のゼータ電位の挙動は塩化ナトリウムを加えていない条件と同様の挙動を示した。10 mmol·dm<sup>-3</sup> NaCl濃度の条件では低pH領域でのゼータ電位は負の方向に、高pH領域で正の方向に変化した。この結果は塩濃度が増加することで、拡散電気二重層の厚さが減少し、共存する電解質による遮蔽効果が大きくなることに起因する [3. 7]と考えられる。

#### (2) 砒素吸着に及ぼすイオン強度の影響

各pHのそれぞれの塩濃度におけるAs(III)吸着の分配比に及ぼすpHおよびイオン強度の影響をFig. 3-10に示す。As(III)は幅広いpH領域で吸着され、pH 8.0以下で80%以上(logD>3.8)の高い吸着を示したが、pH 8より高くなるとpH増加に伴いAs(III)の吸着は徐々に低下した。この吸着挙動はイオン強度に関係なくほぼ同じ挙動を示し、As(III)の吸着はイオン強度には依存しないことがわかった。Fig. 3-11にAs(V)吸着の分配比に及ぼすイオン強度の影響を示す。As(V)は塩化ナトリウム水溶液濃度に因らずpH 6.0以下で高い吸着を示し、pH 6.0より高くなると、pHの増加に伴う吸着の低下がみられた。1 mmol·dm<sup>-3</sup> NaClのときのAs(V)の吸着は塩化ナトリウムを含まない溶液からの吸着と同様の挙動を示した。塩化ナトリウム水溶液濃度が10 mmol·dm<sup>-3</sup>以上になると、As(V)は等電点よりも高pH領域において分配比は塩濃度に依存した。前項の結果から吸着材の等電点よりも高いpH領域では吸着材の表面は負に帯電している。共存する電解質イオンが高濃度で存在すると吸着材表面の負電位に対する対イオンが表面

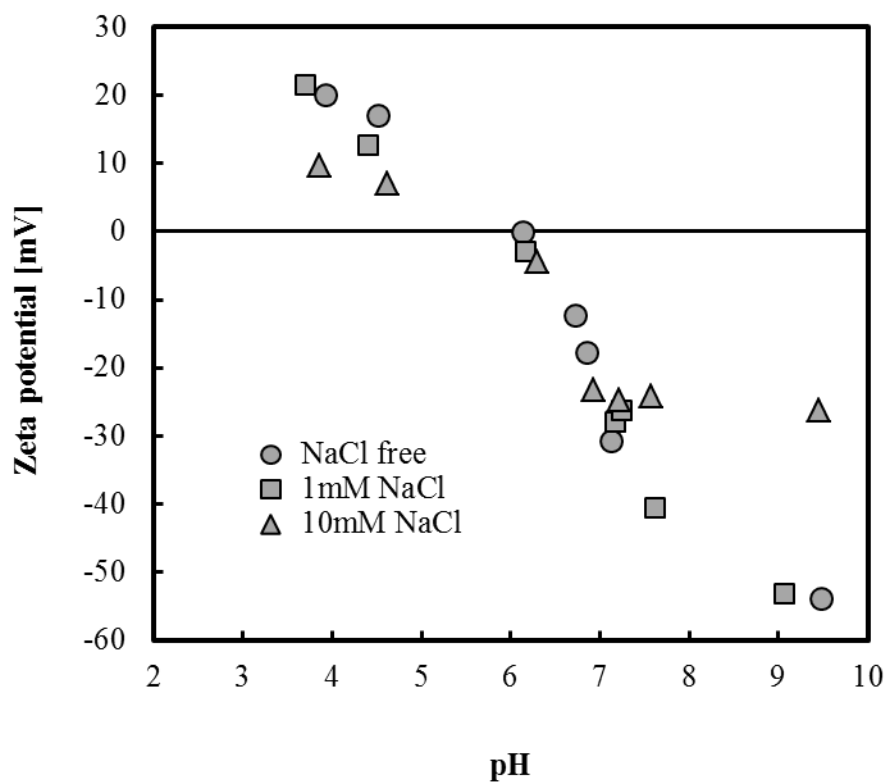


Fig.3-9 Effect of pH on zeta potential on surface of MAG at various ionic strengths

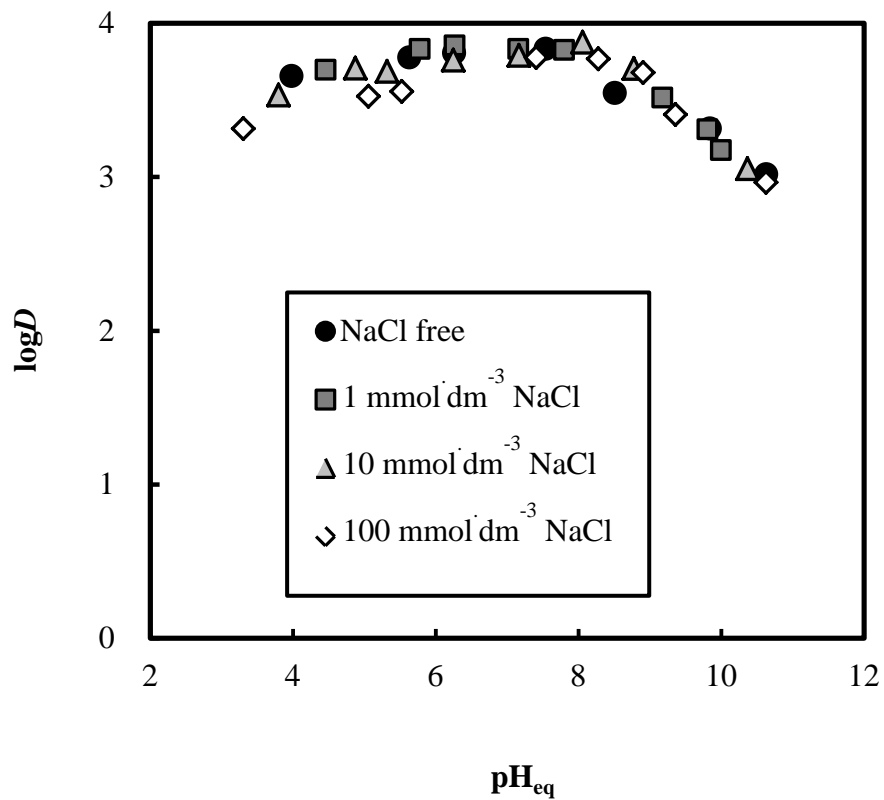


Fig. 3-10 Effect of pH on logD of As(III) adsorption at various ionic strengths with MAG

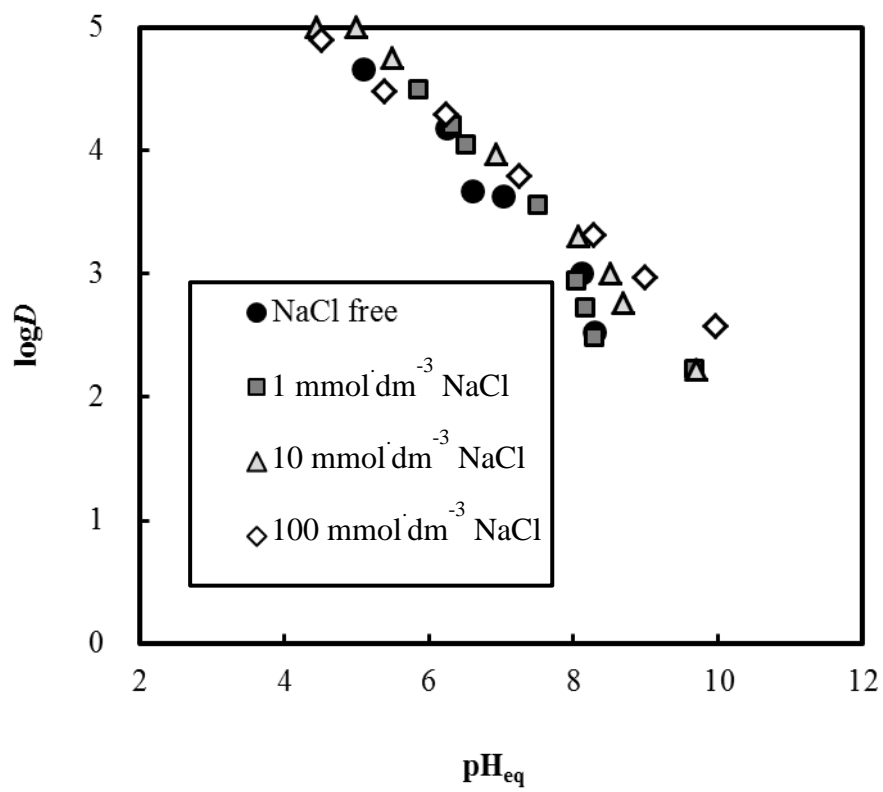
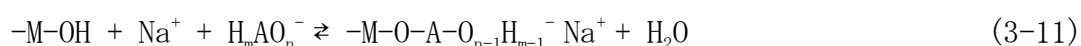
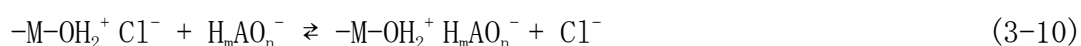


Fig. 3-11 Effect of pH on logD of As(V) adsorption at various ionic strengths with MAG

近傍に分布することにより遮蔽し、アニオン種の As(V) との間の静電的な反発が抑制されるために As(V) の吸着が増加したと考えられる [3. 8].

オキソアニオンは内圏錯体や外圏錯体として金属酸化物表面に吸着される [3. 9]. これら二つの吸着反応は中性の電解質である塩化ナトリウムの存在下において以下の式によって表される. 外圏錯体は静電的相互作用による吸着反応 (3-10 式) を示し, 表面の電荷は相殺される. 一方内圏錯体は配位子交換反応による吸着 (3-11 式) を示し, 表面は帯電する.



ここで, M は表面の金属イオン,  $H_2O$  と  $OH^-$  は吸着材表面の配位子, そして  $H_mAO_n^-$  は一価のオキソアニオンを示す. Hayes らはアニオン吸着に及ぼす塩濃度の影響によって内圏錯体あるいは外圏錯体による吸着を間接的に判別できる方法を提案した [3. 10]. この方法によると, 外圏錯体を形成する吸着は, 吸着質であるアニオンが塩濃度を調整するために用いられる中性の電解質の陰イオンと競争吸着するため, 塩濃度に大きく影響される [3. 11]. 一方, 内圏錯体の吸着は吸着材表面にアニオンが配位結合するために塩濃度に影響されない. 内圏錯体は 3-11 式に示されるように塩化ナトリウムのような電解質の濃度が高いときに吸着量が増加することが報告されている [3. 9, 3. 11, 3. 12]. そのことから, MAG は内圏錯体により As(III) および As(V) を吸着したと考えられる.

### (3) 各 pH におけるマグネタイト表面電位に及ぼす砒素濃度の影響

Fig. 3-12 に  $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NaCl からの As(III) 吸着 (a) と As(III) の吸着前後のゼータ電位 (b) に及ぼす As(III) 濃度および pH の影響を示す. As(III) の濃度が  $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  から  $1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  に増加すると As(III) 吸着量は増加することが示された.  $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  As(III) で吸着を行い, pH 7.0 で  $0.10 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  の As(III) を吸着したマグネタイトのゼータ電位は吸着前よりも吸着後の方がわずかに低下した.  $1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  As(III) の条件で, As(III) の吸着量は  $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  As(III) よりも増加し, 吸着後のゼータ電位は  $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  よりもさらに低下した. そして吸着後のマグネタイトの等電点は吸着前よりも低 pH 側へシフトした. この

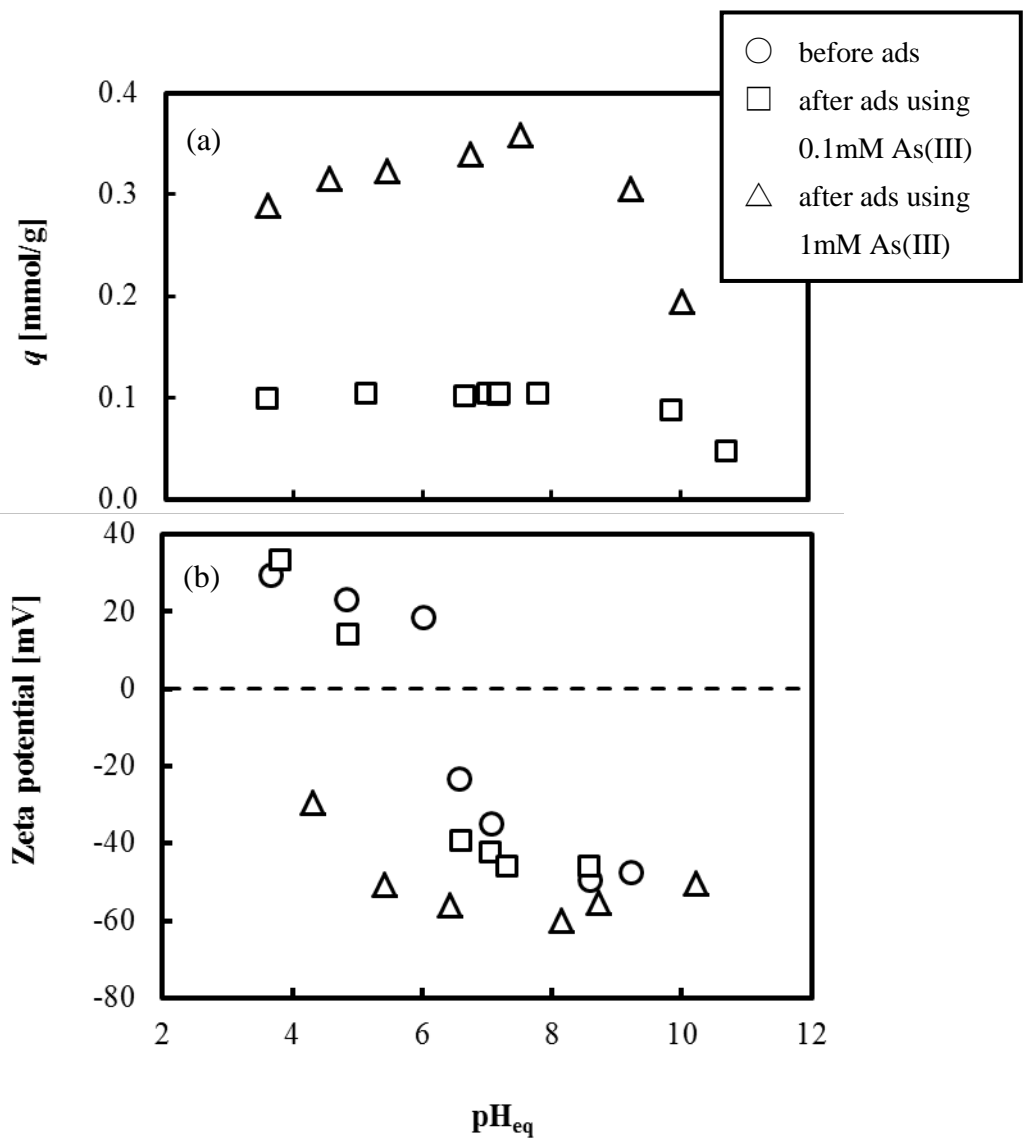


Fig. 3-12 (a) Effect of equilibrium pH on the amount of As(III) adsorbed and (b) zeta potentials for different As(III) concentrations



ことは、As(III)は配位子交換反応による内圏錯体の形成を示した。As(V)吸着量に及ぼす pH および As(V)の濃度の影響(a)と As(V)吸着前後のゼータ電位(b)を Fig. 3-13 に示す。0.1 mmol·dm<sup>-3</sup> As(V)のとき、As(V)が吸着されるとゼータ電位は低下した。吸着後のマグネタイトの等電点は吸着前に比べて低 pH 側へシフトした。1 mmol·dm<sup>-3</sup> As(V)の条件では、pH の低下に伴い As(V)吸着量は増加した。pH が低くなるとマグネタイト表面のアニオン吸着サイトは増加し、As(V)は外圏錯体としてマグネタイトに吸着される。外圏錯体は 3-10 式に示されるように電荷の中和が起こるため、ゼータ電位はゼロになると考えられるが、Fig. 3-13 では負電位を示した。この結果は 3-11 式のように As(V)が内圏錯体を形成して吸着された[3. 11, 3. 13]と推察される。

#### (4) 砒素吸着に及ぼす温度の影響

288, 303 および 323 K における As(III)および As(V)の吸着等温線をそれぞれ Fig. 3-14 および 3-15 に示す。吸着等温線においてすべて濃度の増加によって吸着量は増加した。As(III)の吸着量はいずれの温度でも同程度であり、温度に大きく依存しないことがわかった。As(V)の吸着量は温度の上昇に伴い増加し、温度の依存性がみられた。288, 303 および 323 K での As(III)および As(V)の吸着等温線は Langmuir 式 (3-8 式) より  $C_{eq}/q$  を  $C_{eq}$  に対してプロットし、得られた直線の傾きと切片から  $q_{max}$  と  $K_L$  を求め、Table 3-2 に示す。As(III)および As(V)の決定係数  $R^2$  は 0.98 以上であり、よい相関が得られたことからマグネタイトを用いた As(III)および As(V)の吸着等温線は Langmuir 型であることが明らかとなった。As(III)の飽和吸着量は温度に影響されなかったが、As(V)の飽和吸着量は温度の上昇に伴い増加した。ここでリン酸、硫酸などの酸解離定数は温度によって変化する[3. 14]ことから、As(III)および As(V)の酸解離定数についても同様に温度に依存することが考えられる。As(III)の場合、Fig. 1-1 に示されたように pH 7.0 では存在化学種のほとんどが H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> であるが、As(V)は H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> および HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の 2 つの化学種が存在する (Fig. 1-2) ため、それら存在比が温度によって変化することが推察されることから、As(V)の吸着量が変化したと考えられる。また、マグネタイトの表面水酸基のプロトン解離反応も温度に

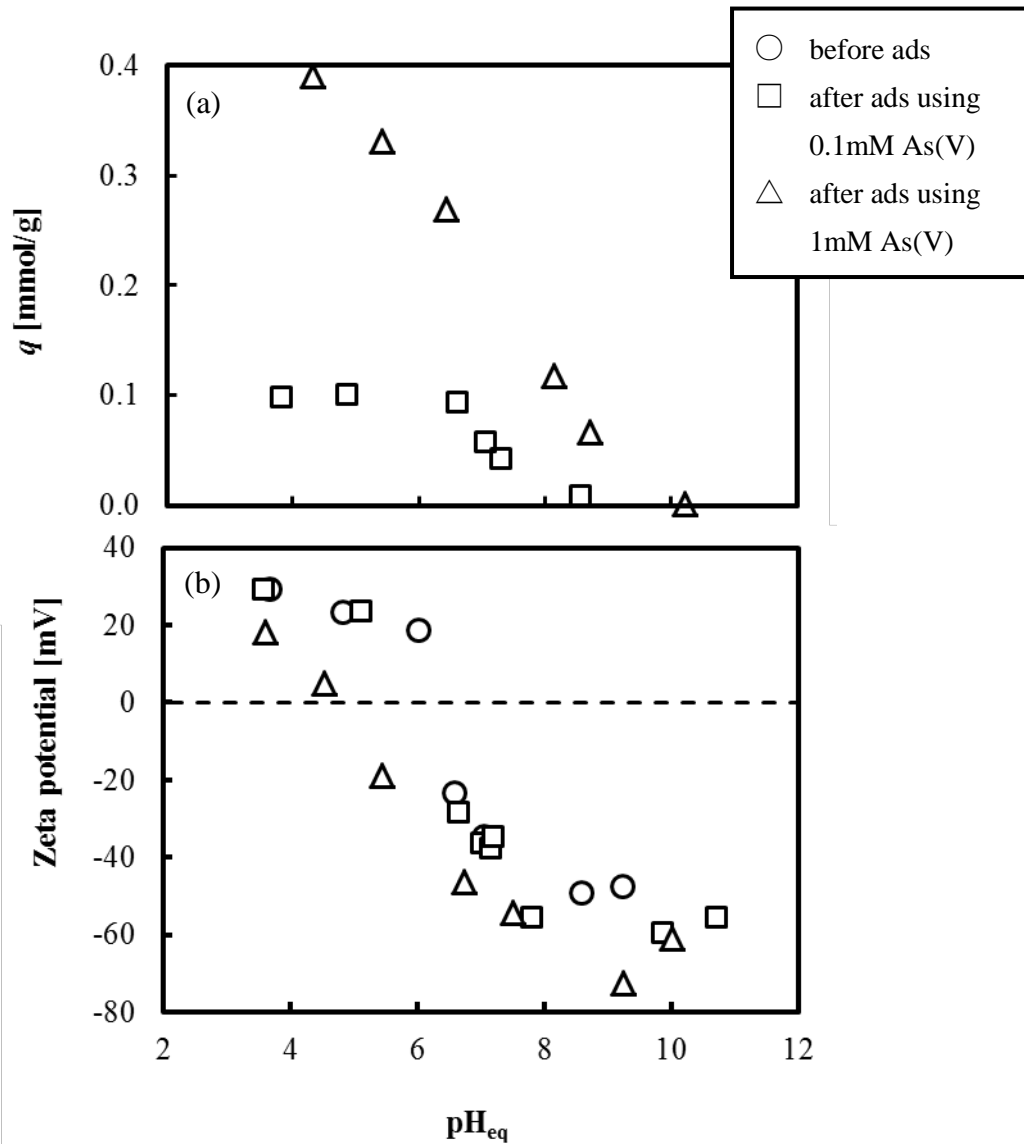


Fig. 3-13 (a) Effect of equilibrium pH on the amount of As(V) adsorbed and (b) zeta potentials for different As(V) concentrations

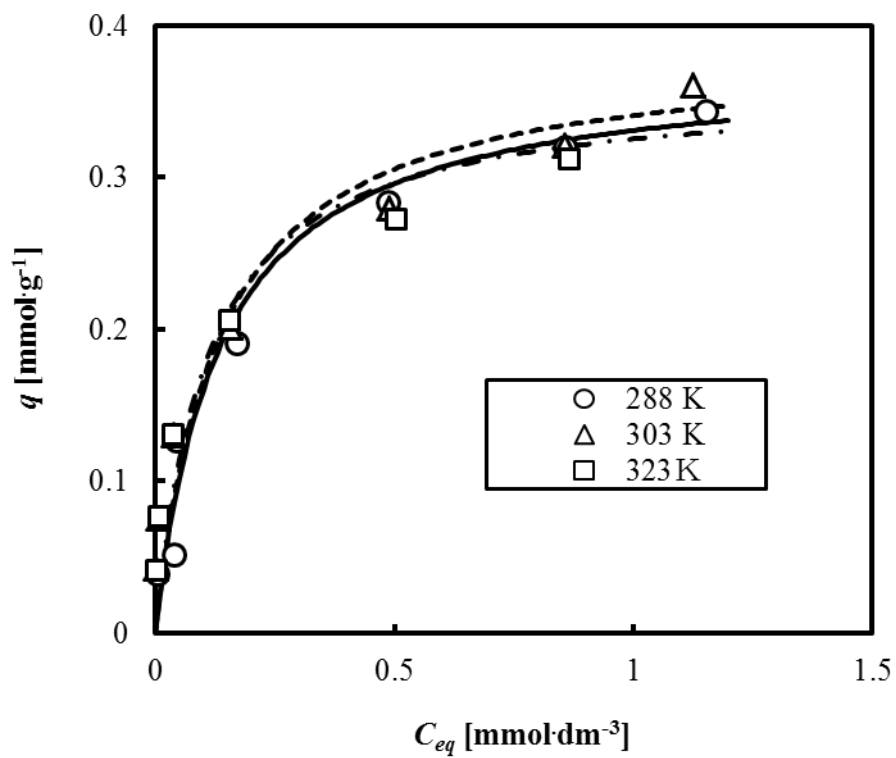


Fig. 3-14 Adsorption isotherms of As(III) at 288, 303 and 323 K with MAG

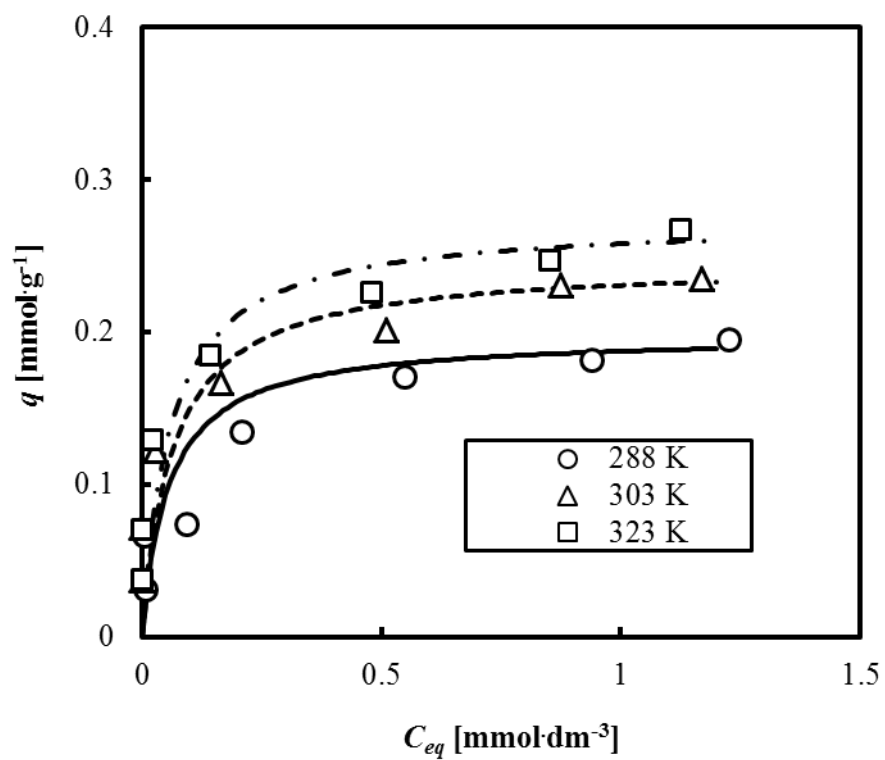


Fig. 3-15 Adsorption isotherms of As(V) at 288, 303 and 323 K  
with MAG

Table 3-2 Parameters of the Langmuir adsorption isotherm for  
As(III) and As(V) on MAG.

	Temperature	$q_{max} \times 10$	$K_L$	$R^2$
	[K]	[mmol·g <sup>-1</sup> ]	[dm <sup>3</sup> ·mmol <sup>-1</sup> ]	
As(III)	288	3.75	7.48	0.979
	303	3.85	7.68	0.989
	323	3.60	9.33	0.992
As(V)	288	1.98	17.8	0.995
	303	2.45	15.5	0.996
	323	2.73	16.9	0.994

よって変化することが考えられることから、As(V)の吸着サイト数が変化し、As(V)の吸着量が変化したと推察される。熱力学パラメーターはLangmuir 吸着等温線から求めた吸着平衡定数、 $K_L$ および以下に示した 3-12~3-14 式を用いて計算した[3. 15, 3. 16].

$$\ln(K_1/K_2) = -(\Delta H^0/R)((1/T_1) - (1/T_2)) \quad (3-12)$$

$$\Delta G^0 = -RT\ln K_L \quad (3-13)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3-14)$$

ここで $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_L$ は各温度における Langmuir の吸着平衡定数,  $\Delta H^0$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) は標準エンタルピー変化,  $\Delta G^0$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )は標準ギブスの自由エネルギー変化,  $\Delta S^0$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) は標準エントロピー変化, 気体定数は  $R=8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  である.

Langmuir の吸着平衡定数は吸着エネルギーに反映されるため,  $1/T$ に対して  $\ln K_L$  をプロットし (Fig. 3-16) 得られた直線式の傾きからファント・ホッフの式 (3-12) を用いて  $\Delta H^0$  を計算した,  $\Delta G^0$  および  $T\Delta S^0$  については, 3-13 式および 3-14 式を用いて算出し [3. 16, 3. 17], Table 3-3 にまとめた. As(III) および As(V) の吸着において  $\Delta G^0 < 0$  であったことから, いずれの吸着反応も自発的に進行することが示された. 一般に吸着の過程は自由度の大きい状態から小さい状態へと変化するため,  $\Delta H^0$  は負となることから,  $\Delta H^0$  は負となる [3. 18]. それに対して As(III) 吸着の  $\Delta H^0$  は正を示し,  $T\Delta S^0$  は負を示した. 正の  $\Delta H^0$  は水溶液中で As(III) やマグネタイト表面を水和している水分子の脱離に起因していると考えられる [3. 15, 3. 19]. これは, マグネタイトの表面水酸基と As(III) が直接結合する (内圏錯体) ことを意味する. 正の  $\Delta S^0$  は As(III) 吸着後の乱雑さの増加を示し, As(III) の吸着に伴う水分子の脱離の考察を支持する. As(V) は吸着による負の  $\Delta H^0$  の発熱反応を示し, As(V) が水和状態のままマグネタイトに吸着される静電的吸着 (外圏錯体) と考えられる [3. 17]. この場合,  $\Delta S^0$  は負の値を示すが, 本実験における As(V) 吸着の  $\Delta S^0$  は正の値を示した. この理由として, As(V) の吸着において外圏錯体だけでなく水和水を脱離して吸着する内圏錯体を形成

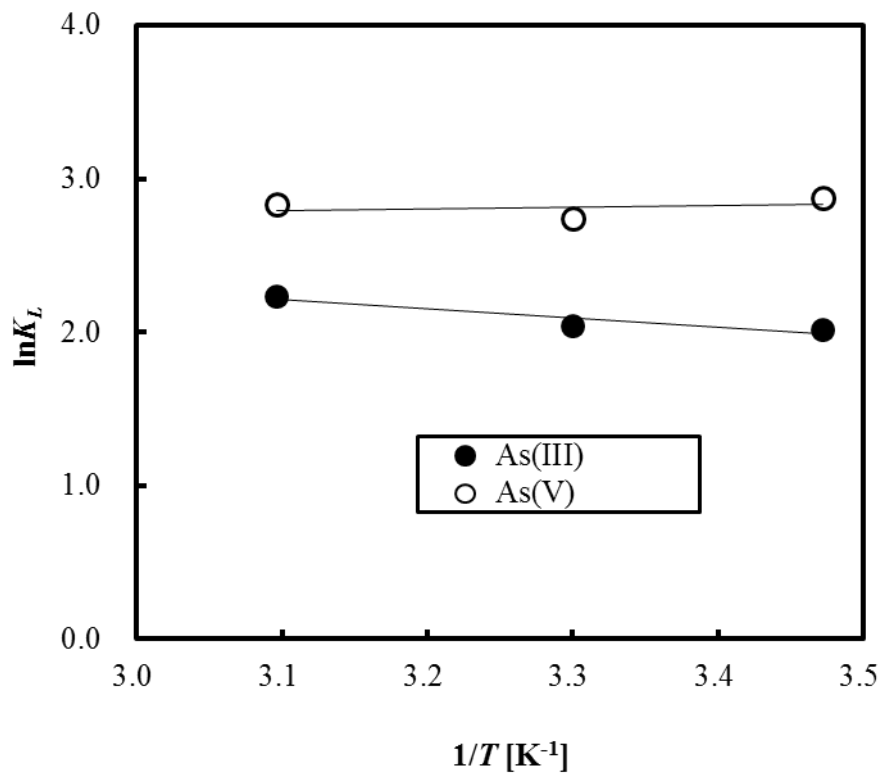


Fig. 3-16 The plots of  $\ln K_L$  versus  $1/T$

Table 3-3 Thermodynamic parameters of arsenic adsorption at various temperatures.

Temperature [K]	As(III)			As(V)		
	$\Delta G^0$	$\Delta H^0$	$T\Delta S^0$	$\Delta G^0$	$\Delta H^0$	$T\Delta S^0$
	[kJ·mol <sup>-1</sup> ]	[kJ·mol <sup>-1</sup> ]	[kJ·mol <sup>-1</sup> ]	[kJ·mol <sup>-1</sup> ]	[kJ·mol <sup>-1</sup> ]	[kJ·mol <sup>-1</sup> ]
288	-4.82	4.88	9.70	-6.89	-1.15	5.74
303	-5.14	4.88	10.0	-6.90	-1.15	5.75
323	-6.00	488	10.9	-7.60	-1.15	6.45



する反応も起こることが推察される。したがって、マグネタイトのAs(III)に対する選択性は、内圏錯体を形成することにより発現されたと考えられる。

#### (5) 砒素吸着に及ぼす共存イオンの影響

Fig. 3-17 に pH 7.0 での As(III) および As(V) 吸着におよぼす共存イオンの影響を示す。As(III) の等倍および 50 倍濃度の K(I), Mg(II), Ca(II), 硝酸イオン, 炭酸イオン, 硫酸イオンを含む溶液から As(III) が MAG に 87-89 % 吸着され, これらの共存イオンの影響を受けないことが示された。一方, リン酸イオンおよびケイ酸イオンの共存は As(III) の吸着は同濃度のケイ酸イオンの共存下ではほとんど減少せず, リン酸のみ減少がみられた。As(III) 濃度の 50 倍濃度の条件下ではリン酸およびケイ酸イオンの両方とも As(III) の吸着率を低下させ, 51 % および 46 % にまで減少した。ケイ酸は  $(\text{Si}(\text{OH})_4)$  は  $\text{X}(\text{OH})_m$  の構造で  $pK_a$  は 10.0 で非常に弱い酸として分類され, 同様に As(III) は  $\text{As}(\text{OH})_3$  で  $pK_a$  は 9.2 [3.20] で化学的性質が類似することから, ケイ酸イオンの共存が As(III) の吸着に大きな影響を及ぼすと考えられる。Fig. 3-18 に As(V) 吸着に及ぼす共存イオンの影響を示す。リン酸イオンおよびケイ酸イオンは As(V) の吸着に大きく影響した。As(V) はマグネタイトに 90 % 吸着されたがリン酸イオンおよびケイ酸イオンの共存下では 28 および 40 % に大きく減少した。リンは砒素と同じ第 15 族の元素であり, 化学的性質が類似している [3.21]。As(V) の酸解離定数 ( $pK_{a1}=2.24$ ,  $pK_{a2}=6.94$ ,  $pK_{a3}=11.50$ ) はリン酸 ( $pK_{a1}=2.15$ ,  $pK_{a2}=7.12$ ,  $pK_{a3}=12.38$ ) とほぼ一致することから [3.21], 各 pH における As(V) がリン酸イオンと同じ存在化学種となるためにリン酸イオンの存在が As(V) の吸着を大きく減少させたと考えられる。MAG への As(V) 吸着は共存する K(I) イオンに対してほとんど影響されなかったが, Mg(II) および Ca(II) の共存の場合には, As(V) の吸着率は増加した。このことは Mg(II) および Ca(II) が MAG に吸着されたことにより, MAG 表面の負電位が相殺されて, MAG 表面と As(V) の静電的反発が抑制されたことが示唆された。

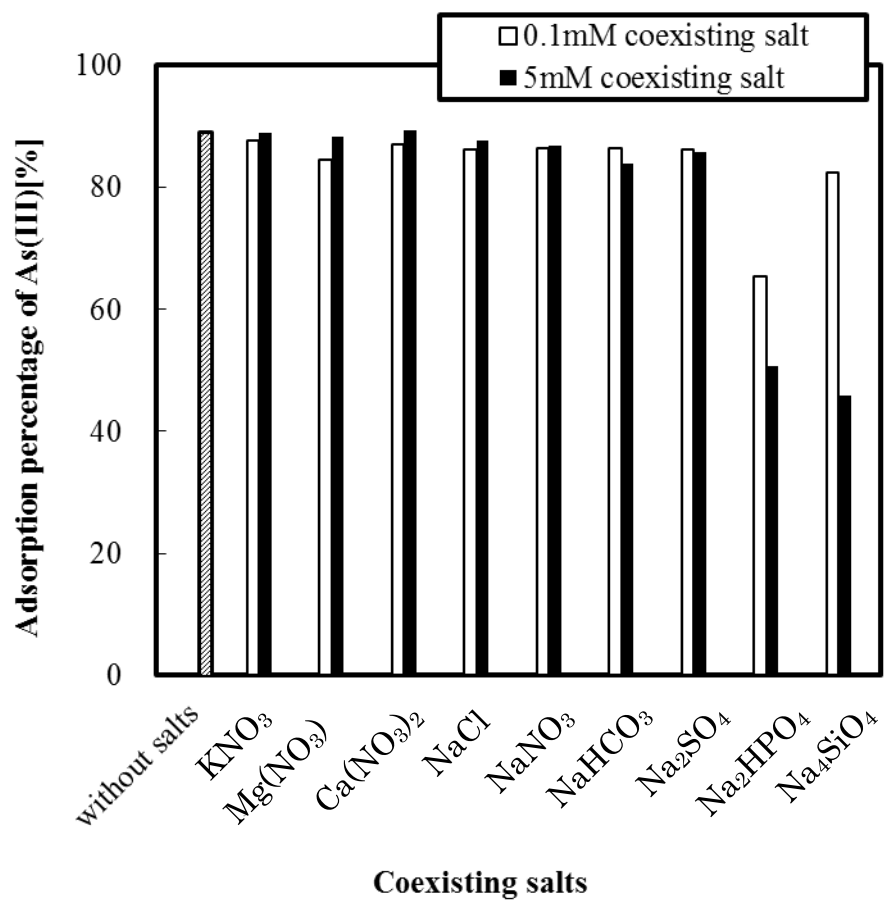


Fig. 3-17 Effect of coexisting salts on adsorption percentage of As(III)

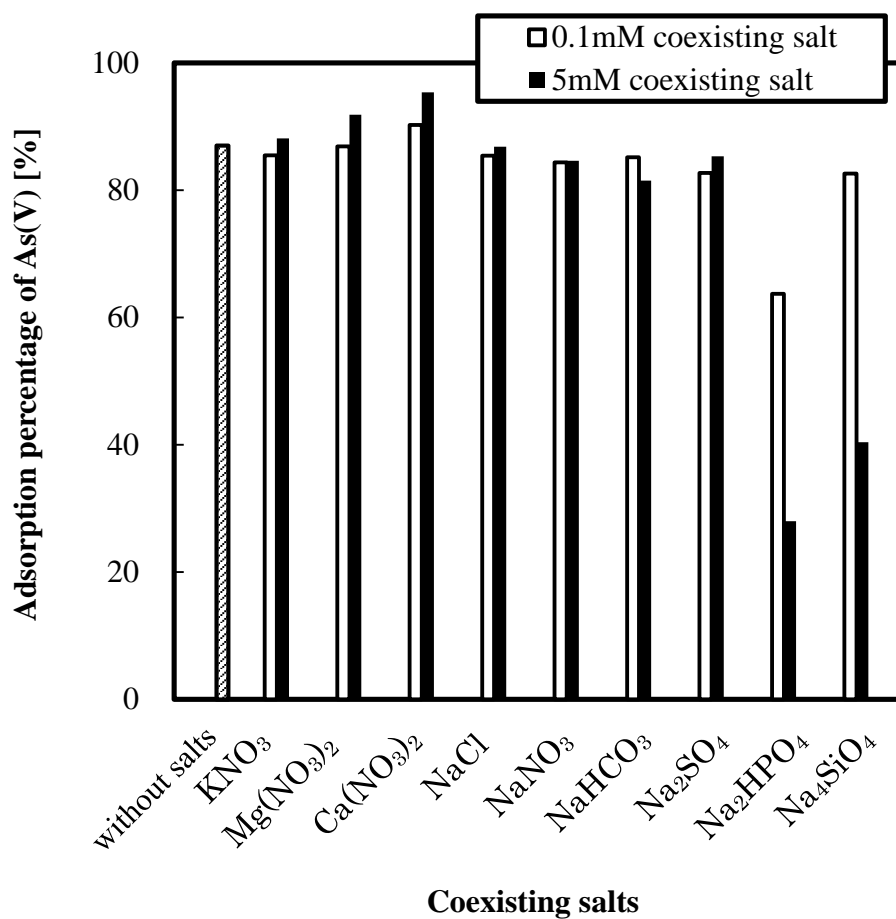


Fig. 3-18 Effect of coexisting salts on adsorption percentage of As(V)

## (6) 脱着試験

砒素吸着した MAG を再生するために脱着剤の検討を行った。Fig. 3-10 および 3-11 に示した As(III) および As(V) 吸着実験の結果より、高 pH 領域で As(III) および As(V) の吸着率の低下がみられたことから、脱着剤として水酸化ナトリウムを用いた。実験結果を Table 3-3 に示す。0.01 mol·dm<sup>-3</sup> 水酸化ナトリウム水溶液を用いたときの As(V) の脱着率は 66 % であり、0.1-1 mol·dm<sup>-3</sup> 水酸化ナトリウム水溶液を用いると 100 % の脱着率を示した。As(III) は 1 mol·dm<sup>-3</sup> 水酸化ナトリウム水溶液で脱着率 100 % を示した。したがって、0.1 mol·dm<sup>-3</sup> 水酸化ナトリウム水溶液は As(III) および As(V) の脱着に適した脱離剤であることが示された。

Table 3-3 Desorption of As(III) and As(V) from  
As(III)- and As(V)-loading magnetite,  
respectively at 303 K.

Arsenic	Concentration of NaOH [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]		
	0.01	0.1	1
As(III)	-	-	100 %
As(V)	66 %	100 %	100 %

### 3.4 マグネタイトを用いた砒素の吸着速度

砒素の吸着機構を明らかにするために吸着速度実験を行った。一般に等温条件下における液相吸着は、(1)吸着材粒子表面の流体境膜内での吸着質の拡散、(2)粒子内の細孔拡散と表面拡散、および(3)吸着サイトへの吸着の三つの素過程からなっているとされている。まず、砒素吸着速度に及ぼす攪拌翼の回転数の影響を調べることにより、(1)に示した境膜の影響を受けない実験条件を決定した。そして(2)の拡散過程を律速と仮定し、Dünwald-Wagner 式による方法を用いて吸着速度の解析を行った[3. 22]。

Dünwald-Wagner 式を 3-15 式に示す。吸着時間  $t$  における吸着量と平衡吸着量との比( $\alpha$ )は次式で表される。

$$\begin{aligned}\alpha &= (q_t/q_{eq}) = (C_{int} - C_t) / (C_{int} / C_{eq}) \\ &= 1 - (6/\pi^2) \sum [1/n^2 \exp(-n^2 kt)]\end{aligned}\quad (3-15)$$

$$k = (\pi^2/r^2) D_i' \quad (3-16)$$

ここで、 $q_t$ ,  $q_{eq}$  はそれぞれ時間  $t$  (s) における吸着量および平衡吸着量 [mmol·g<sup>-1</sup>],  $C_t$ ,  $C_{int}$ ,  $C_{eq}$  はそれぞれ時間  $t$  における溶液の濃度、初濃度および平衡吸着濃度 [mmol·dm<sup>-3</sup>],  $r$  は吸着材の平均粒子半径 [cm],  $D_i'$  は有効拡散係数 [cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>] である。

3-17 式は次式に近似できる。

$$\ln(1 - \alpha^2) = -kt \quad (3-17)$$

(1 -  $\alpha^2$ ) の対数を  $t$  に対してプロットすると直線が得られ、その傾きから求めた  $k$  値を 3-17 式に代入し、 $D_i'$  を求めた。

砒素吸着に及ぼす回転数の影響を Figs. 3-19 と 3-20 に示す。3-17 式を用いてプロットすると Fig. 3-19 に示されたように原点を通る直線が得られた。このときの  $\log k$  を回転数に対してプロットすると Fig. 3-20 が得られた。回転数 300 rpm 以上で  $\log k$  が一定となり、境膜の影響を受けない回転数であることが明らかとなった。以後の吸着実験の回転数を 350 rpm とした。

Fig. 3-21 に試料液中の As(III) 濃度の時間変化を示し、Fig. 3-22 に 3-17 式に基づいて  $\ln(1 - \alpha^2)$  に対する時間  $t$  のプロットを示す。As(III) の吸着は pH に

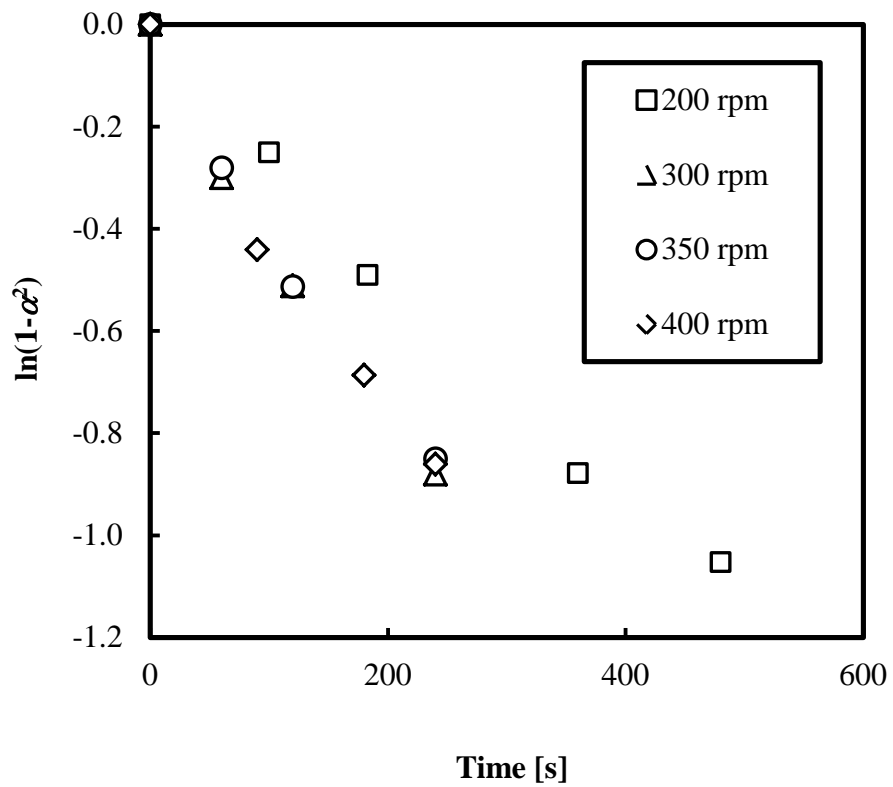


Fig.3-19 Relationship of  $\ln(1-\alpha^2)$  versus time at various stirring speed

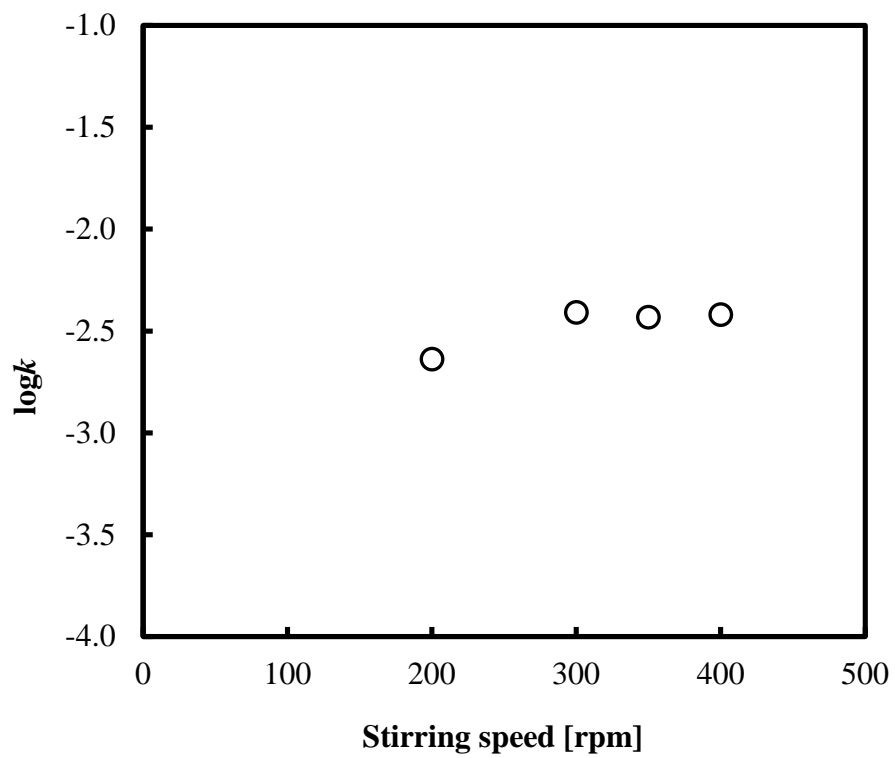


Fig.3-20 Plots of  $\log k$  versus stirring speed



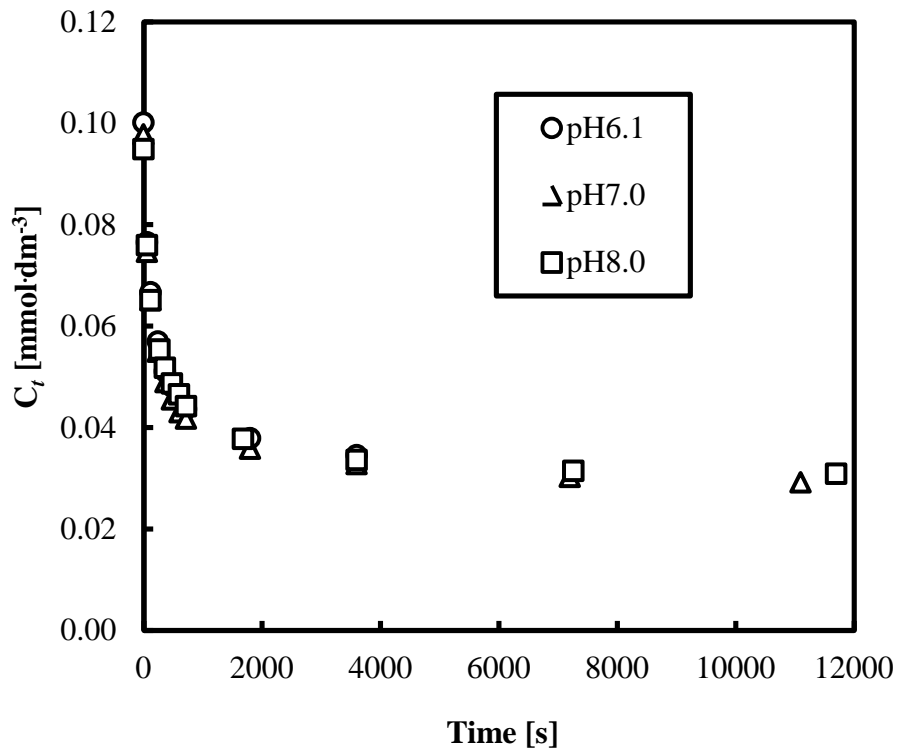


Fig.3-21 Adsorption kinetics of As(III) at various pHs

対して依存性を示さなかった。30 分後には平衡吸着量の約 80 %が吸着され、2 時間で平衡に達した。Fig. 3-22 に示されたように原点を通る直線が得られ、As(III)の吸着における律速段階はマグネタイト粒子内の拡散であることが明らかとなった。直線の傾きから  $k$  を求め、3-16 式に代入し得られた  $D_i'$  は  $1.29-1.45 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  であった。Fig. 3-23 に As(V)濃度の時間変化を示す。いずれの pH でも 60 分で平衡吸着量の約 90 %が吸着され 3 時間で平衡に達した。Fig. 3-24 に  $\ln(1-\alpha^2)$  に対する時間のプロットを示す。3-17 式より得られた直線の傾きから  $k$  を求め、3-16 式より  $D_i'$  をめた。 $D_i'$  は  $6.09-9.14 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  であった。ラテライトを吸着材として用いた As(V)に対する  $D_i'$  の値は  $7.4-9.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [3.23]の範囲で得られ、本実験の結果は非常に近い値を示した。したがって、As(V)の吸着は粒子内拡散が律速であることが示唆された。また、As(III) 吸着速度は pH の影響を受けずほとんど変化しないが、As(V)は pH 8.0 のときに pH の影響を受けることがわかった。これは pH 6.1-8.0 の領域において As(III)の主な存在化学種は  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  である。一方 As(V)の場合、この pH 領域で  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  の 2 種類のアニオンが主に溶液中に存在し、これらのアニオンの存在する割合は pH によって変化する。さらにマグネタイトの表面は pH の上昇に伴いマグネタイトの表面電位は低下することから、As(V)は静電的な反発を大きく受ける。したがって、As(V)の吸着速度は As(III)よりも pH に影響されることが推察される。

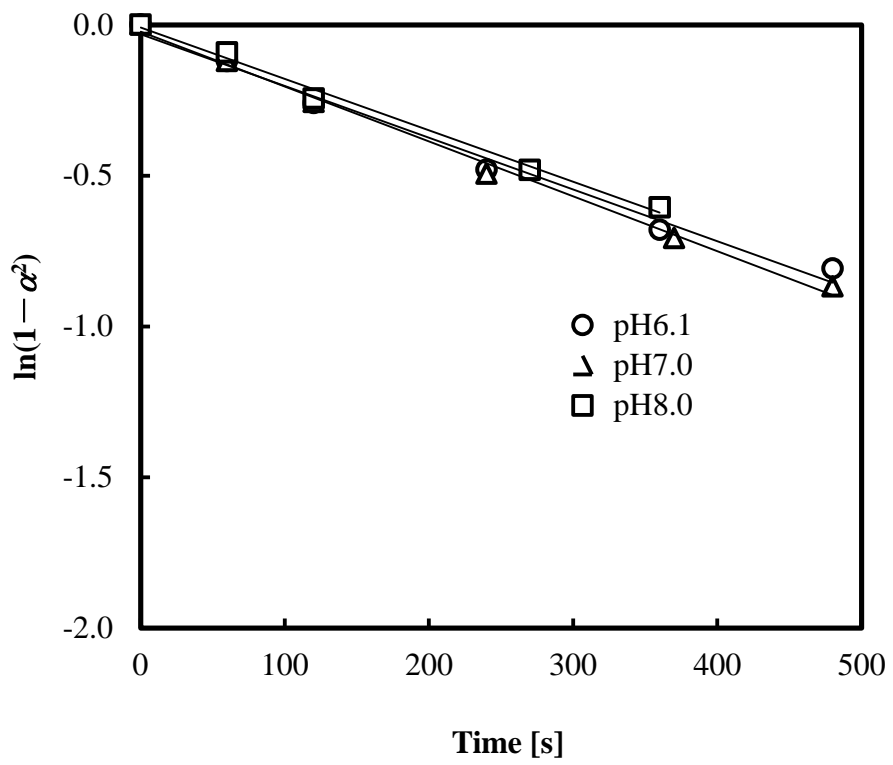


Fig.3-22 Relationship of  $\ln(1-\alpha^2)$  versus time at various pHs

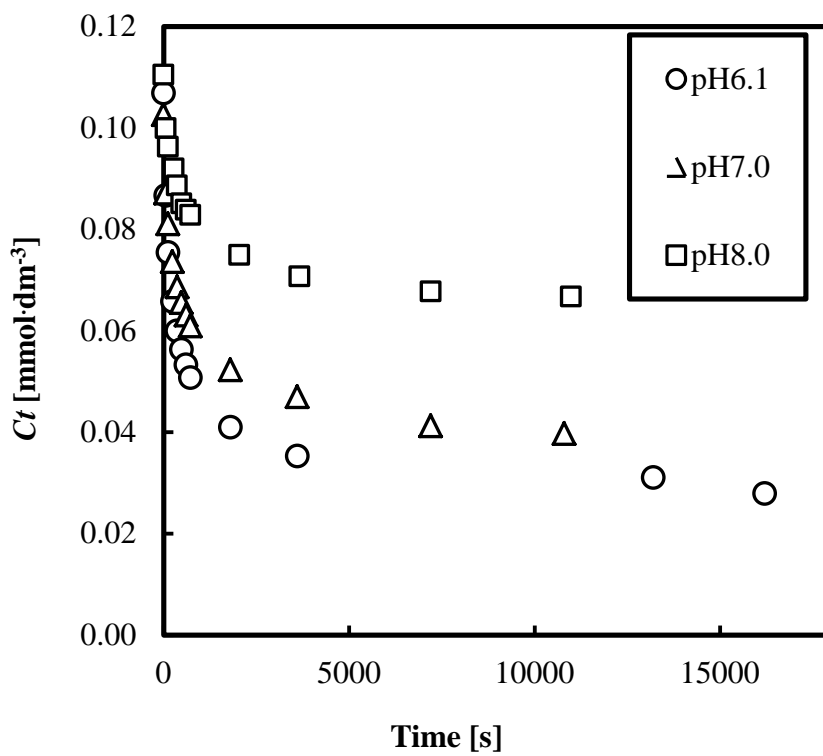


Fig.3-23 Adsorption kinetics of As(V) at various pHs.

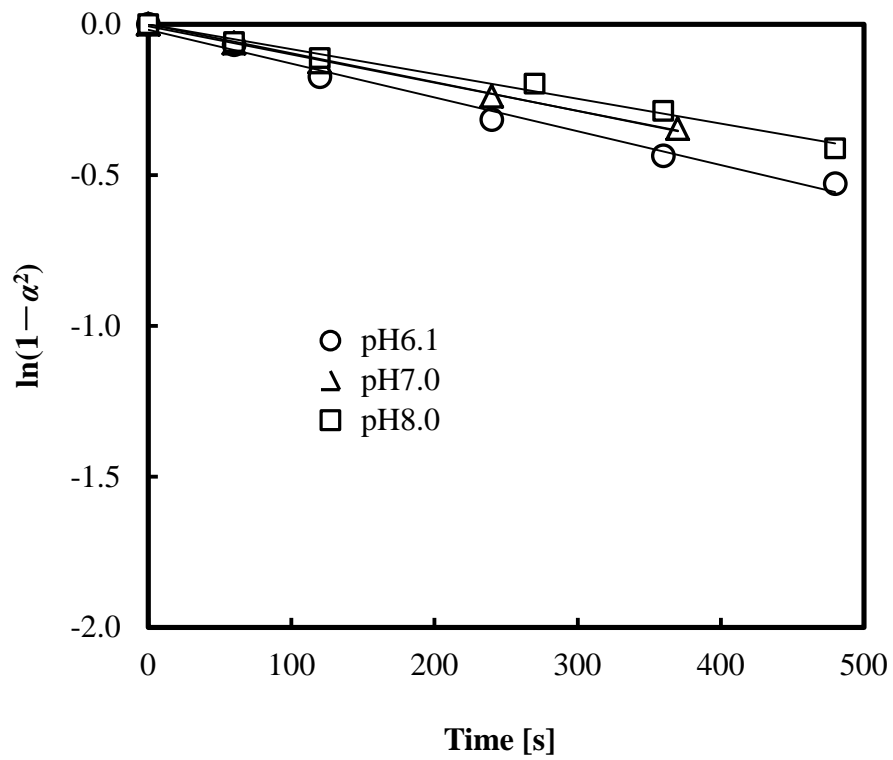


Fig.3-24 Relationship of  $\ln(1-\alpha^2)$  versus time at various pHs.

### 3.5 結言

高比表面積を有するマグネタイトナノ粒子の砒素吸着特性の評価および As(III) に対する選択性の発現機構を解明することを目的として、砒素の吸着に及ぼすマグネタイトの表面電位および吸着平衡に及ぼす pH, イオン強度, 砒素濃度, および温度, 共存イオンの影響を調べ, As(III) および As(V) の吸着機構を検討した. 砒素の飽和吸着量はマグネタイトナノ粒子の比表面積および表面水酸基量に対して正の相関がみられたことから, 高比表面積で表面水酸基量の大きなマグネタイトナノ粒子は As(III) および As(V) を効果的に吸着できることが明らかとなった. マグネタイトを用いた As(III) の吸着はイオン強度にはほとんど依存せず, As(III) の吸着前後でマグネタイトの等電点は酸性側へシフトし, As(III) 吸着が吸熱反応および正のエントロピー変化を示したことから As(III) は内圏錯体としてマグネタイトに吸着されたと考えられた. As(V) の吸着は高イオン強度および高 pH 領域で増加し, 吸着後の等電点は吸着前にくらべて酸性側へ変化した. As(V) の吸着は発熱反応および正のエントロピー変化を示したことから, 内圏錯体および外圏錯体を形成する反応によって As(V) は吸着された. As(III) の吸着機構は As(V) と異なり As(III) の吸着選択性が発現されたと考えられる. リン酸イオンやケイ酸イオンの共存は As(III) および As(V) の吸着を大きく阻害した. As(III) および As(V) の吸着速度解析を測定し, その律速段階は粒子内拡散律速であることが推定された.

### 3.6 引用文献

- [3.1] Yean S., L. Cong, T. C. Yavuz, T. J. Mayo, W. W. Yu, T. A. Kan, L. V. Colvin and B. M. Tomson; “Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate,” *J. Mater. Res.*, **20** (12) , 3255-3264 (2005)
- [3.2] Mayo J. T., C. Yavuz, S. Yean, L. Cong, H. Shipley, W. Yu, J. Falkner , A. Kan, M. Tomson and V.L. Colvin; “The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal,” *Science and Technology of Advanced Materials*, 8 (1-2), pp. 71-75(2007)
- [3.3] Chowdhury S.R. and K. E. Yanful; “Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on magnetite nanoparticles,” *Water Environ. J.*, **25** (3) , 429-437 (2011)
- [3.4] Shipley H. J., S. Yean, T. A. Kan and B. M. Tomson; “Adsorption of arsenic to magnetite nanoparticles: Effect of particle concentration, pH, ionic strength, and temperature,” *Environ. Toxicol. and Chem.*, **28** (3), 509-515 (2009)
- [3.5] Sun, Z. X., F.-W. Su, W. Forsling and P.-O. Samskog; “Surface Characteristics of Magnetite in Aqueous Suspension,” *J. Colloid and Interf. Sci.*, **197**, 151-159 (1998)
- [3.6] 北原文雄, 古澤邦夫, 尾崎正孝, 大島広行 共著, ゼータ電位 微粒子界面の物理化学, サイエンティスト社, p.96 (1995)
- [3.7] 北原文雄, 古澤邦夫, 尾崎正孝, 大島広行 共著, ゼータ電位 微粒子界面の物理化学, サイエンティスト社, pp.12-15 (1995)
- [3.8] Hiemstra, T. and W. H. V. Riemsdijk; “Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr)oxides.” , *J. Colloid and Interf. Sci.*, **210**, 182-193 (1999)
- [3.9] MacBride, B. M. ; “A critique of diffuse double layer Models Applied to Colloid and Surface Chemistry,” *Clays Clay Miner.* **45**, 598-608

(1997)

- [3.10] Hayes, F. K., C. Papelis and J. O. Leckie; “Modeling Ionic Strength Effects on Anion Adsorption at Hydrrous Oxide/Solution Interfaces,” *J. Colloid and Interf. Sci.*, **125**, 717-726 (1999)
- [3.11] Goldberg, S. and C. Johnston; “Mechanisms of Arsenic Adsorption on Amorphous Oxides Evaluated Using Macroscopic Measurements, Vibrational Spectroscopy, and Surface Complexation Modeling,” *J. Colloid and Interf. Sci.*, **234**, 204-216 (2001)
- [3.12] Arai, Y., J. E. Elzinga and L. D Sparks; “X-ray Adsorption Spectroscopic Investigation of Arsenite and Arsenate Adsorption at the Aluminum Oxide-Water Interface,” *J. Colloid and Interf. Sci.*, **235**, 80-88 (2001)
- [3.13] Randon, A., A. Larbot and L. Cot; “Sulfate Adsorption on Zirconium Dioxide.” *Langmuir*, **7**, 2654-2658 (1991)
- [3.14] 大瀧仁志, 田中元治, 舟橋重信, 溶液反応の化学, pp. 53-57, 学会出版センター (1977)
- [3.15] Partey F., D. Norman, S. Ndur and R. Nartey; “Arsenic sorption onto laterite iron concretions: Temperature effect,” *J. Colloid Interface Sci.*, **321** (2), 493-500 (2008)
- [3.16] Gupta, V.K.; “Equilibrium uptake, sorption dynamics, process development, and column operations for the removal of copper and nickel from aqueous solution and wastewater using activated slag, a low-cost adsorbent,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37** (1), 192-202 (1998).
- [3.17] 山中 慎也, 町田 基, 相川 正美, 立本 英機, ” 表面酸性官能基の有無が活性炭の鉛イオン吸着におよぼす影響 , ” *環境化学*, **18** (2), 219-226 (2008)
- [3.18] 服部英, 多田旭男, 菊地英一, 瀬川幸一, 射水雄三, 新しい触媒化学,



- p. 147, 三共出版(1988)
- [3.19] 竹中 安夫, 中谷 宗嗣, 杉森 修一, 内田 広幸, 含水酸化チタン(IV)へのヒ酸および類似オキソ酸の吸着性, *日本化学会誌*, **1985** (9), 1650-1655(1985)
- [3.20] 大瀧仁志, 田中元治, 舟橋重信, 溶液反応の化学, p. 49, 学会出版センター (1977)
- [3.21] Baes F. C. Jr. and R. E. Mesmer, The hydrolysis of cations, John Wiley & Sons, pp. 366-370, FL, USA (1976)
- [3.22] 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫, 吸着の化学, pp. 120-123, 丸善 (1991)
- [3.23] Maiti, A., S. DasGupta, K. J. Basu and S. De; “Batch and column study: Adsorption of arsenate using untreated laterite as adsorbent,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 1620-1629 (2008)

## 第 4 章 Ce(IV) または Zr(IV) を添加したマグネタイトの調製と 砒素の吸着特性

### 4.1 緒言

第 2 章でマグネタイトをナノ粒子にすることによって高比表面積化できることを示し、次に第 3 章ではマグネタイトナノ粒子は砒素の吸着サイトである表面水酸基量が多く、砒素に対する吸着特性が優れていたことを示した。特に等電位点よりも低い pH 領域で表面水酸基のプロトンが解離しない pH 領域である  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$  において吸着量が高かったことから、比表面積だけでなく等電位点も砒素の吸着特性において重要な因子であると考えられる。

近年、砒素に対して親和性の高いアルミニウム、希土類元素、鉄、チタン、マンガンなどの 2 種類の多価金属イオンを組み合わせた吸着材が開発されており、酸化物単体よりも砒素除去能が向上することが報告されている [4.1 - 4.3]。

Wasay ら [4.1] は La(III) および Y(III) を導入したアルミナを調製し、そのフッ素、リン酸、砒酸、セレン酸の金属陰イオンの吸着選択性を調べたところ、その選択性はフッ素 > リン酸 > 砒酸 > セレン酸の序列を示した。Zhang ら [4.2] は鉄-マンガン系複合酸化物 (Fe-Mn) を合成し、砒素の吸着特性を評価した。Fe-Mn は比表面積  $265 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、等電位点 5.9 をもつアモルファス構造の酸化物であった。As(III) および As(V) の飽和吸着量は pH 5.0 においてそれぞれ  $0.93 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  および  $1.77 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  であり、酸化マンガン(IV) やゲーサイト ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) に比べて大きな飽和吸着量であることを示した。また As(III) の吸着は共存する硫酸イオンには影響されず、リン酸イオンの共存によって As(III) の吸着量が大きく減少することが示された。セリウム-チタン系複合酸化物 (Ce-Ti) を用いた砒素の吸着は Li ら [4.3] によって報告された。Ce-Ti は比表面積  $137 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、等電位点 6.2 をもつ吸着材であり、それを用いた As(III) および As(V) の飽和吸着量はそれぞれ  $0.738 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $55.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )、 $0.599 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $44.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) であった。  $10 \mu \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  を初濃度とした時、の砒素の吸着量は、As(V) に対して  $0.100 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $7.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) および As(III) に対して  $0.0907 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $6.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) が得られたこ

とから、チタニアよりも高い値であったと説明された。

以上のように 2 種類の金属イオンを組み合わせることで単独の酸化物よりも高比表面積なものが得られ、等電位点も異なる値が示された。セリウムとジルコニウムの含水酸化物は塩基性度が高いことから、陰イオンに対して高い選択性をもつため、マグネタイトと組み合わせることにより砒素の吸着性能の向上が期待される。今井ら[4.4]は、希土類の中でもっとも難溶性である含水酸化セリウムを用いて As(III)の吸着挙動を検討した。As(III)は pH 4.0-12.0 の幅広い pH 領域で吸着される結果を示し、pH>7.0 でのこれらの陰イオンの選択性は  $\text{As(III)} > \text{B(OH)}_4^- > \text{HPO}_4^{2-} > \text{F}^-$  の序列であり、As(III)に対して高い選択性をもつことを明らかにした。As(III)の吸着は吸着時の溶液の pH が変化しないこと、吸着後の含水酸化物セリウムの赤外吸収スペクトルにおいてヒドロキシル基由来の変角振動による吸収ピーク強度に変化が見られないこと、吸着後の As(III)は他の陰イオンにくらべて高温・高濃度のアルカリ溶液を用いても脱着効率が低いことから、As(III)は非イオン交換的に吸着していると推測した。さらに Feng ら[4.5]は酸化セリウムを用いて砒素の吸着に及ぼす pH およびイオン強度の影響を調べており、pH には依存し、イオン強度には影響されず、安定に吸着されたことから、吸着剤表面での錯形成によって吸着されたと推察しており、今井らの結果を支持した。

含水酸化ジルコニウムはフッ素やリン酸イオンに対して高い選択性をもつことに加えて、酸、アルカリに対する耐久性があることが知られている[4.6]。リンと砒素は同じ族であるため化学的性質が似ていることから、含水酸化ジルコニウムの水処理への応用が期待されている。含水酸化ジルコニウムの微粉末による操作性を改善するためにセルロースやスチレン系など樹脂に含水酸化ジルコニウムを担持させた吸着材が研究されている。鈴木ら [4.7] は酸化ジルコニウムが微粉末であるため取扱いが難しいことから、操作性を高めるために多孔質樹脂に担持させた吸着材を調製し、それを用いて砒素の吸着特性を評価した。As(III)の吸着は pH に依存した結果が得られ、pH の上昇に伴い吸着量は増加し、pH 9.0-10.0 で極大値を示した。As(V)は pH 4.0-6.0 の領域でよく吸着され、pH

6.0 以上で As(V) の吸着は低下した。pH=3.0, 6.0, 7.0, 8.0 での As(V) の吸着における経時変化の結果から、平衡到達時間は pH 3 のときが最も遅く、pH が上昇すると速くなった。H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> を吸着化学種として示しており、pH 3.0 では他の pH に比較して H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> 濃度が低いために平衡到達時間が遅くなったと推察している。共存イオンの影響は、Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> を 100 倍濃度含んだ溶液から、As(V) に対して選択性はみられたが、F<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> の共存下では、これらの陰イオンが酸化ジルコニウム水和物に対して高い親和性をもつために強く影響を受け、As(V) の吸着は減少したと説明した。

近年、Ce(IV) や Zr(IV) のようなレアメタルは、地殻中の存在量が比較的少量であること、採掘と精錬のコストが高いなどの理由から、貴重な資源であり単価が年々上昇している。Ce(IV) や Zr(IV) を砒素吸着材のマグネタイトと複合化することで、砒素に対する吸着性を向上させるだけでなく、Ce(IV) や Zr(IV) の使用量を軽減できる。さらに吸着材は磁性を示し、磁石による固液分離が容易である特徴を有することから低コストで高い操作性の砒素吸着材として期待される。本研究では、As(III) および As(V) を吸着するためにマグネタイトに Ce(IV) あるいは Zr(IV) を添加した新規磁性吸着材を調製し、比表面積および等電位点に対する Ce(IV) および Zr(IV) の添加量の影響を調べて最適化を行い、砒素吸着における (1) pH の影響、(2) 飽和吸着量および吸着平衡定数の決定、および (3) 砒素吸着におよぼす共存イオンの影響について考察した。これまでにマグネタイトにセリウムあるいはジルコニウムを組み合わせた磁性吸着材による砒素吸着に関する報告例はみられない。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 吸着材の調製および物性評価

本実験では和光純薬(株)製の特級試薬(純度 98%以上)を用いた。セリウム(IV)含有マグネタイト(CeMAG)の調製は、塩化第一鉄四水和物、塩化第二鉄六水和物、硝酸第一セリウム八水和物および水酸化ナトリウムを用いて共沈法により行った。蒸留水 100 cm<sup>3</sup> の入った 300 cm<sup>3</sup> 三ツロフラスコ中に硝酸第一セリウム 0.40

g (0.92 mmol)を加え、次に塩化第一鉄四水和物 1.84 g (9.2 mmol)加えて溶解したのを確認した後、塩化第二鉄六水和物 5.00 g (18.5 mmol)を加えて完全に溶解した。この試料液に滴下ロートを用いて  $6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  NaOH を pH 11.0 になるまで徐々に滴下すると黒色のゲル状懸濁液が得られた。その懸濁液を蒸留水で溶液の pH が中性になるまで洗浄した。遠心分離により得られた固体を  $50^\circ\text{C}$  乾燥機で 2 日間乾燥後、メノウ乳鉢を用いて細かく砕いた。同様の方法で  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}:\text{Ce}^{3+}=1:2:x$  ( $x=0.2, 0.4, 0.98$ ) (モル比) となるようにセリウム添加量を変えて吸着材  $\text{Ce}_a\text{MAG}$  を調製した。a は吸着材に含まれる金属の全モル量に対するセリウムのモル分率 (Table 4-1) を表す。ジルコニウム含有マグネタイト (ZrMAG) は、オキシ塩化ジルコニウム八水和物を用いて調製した。原料となる金属塩はそれぞれ、 $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}:\text{Zr}^{4+}=1:2:y$  ( $y=0.1, 0.2, 0.4, 0.8$ ) (モル比) の割合で加えて水溶液を調製し、 $6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  NaOH を pH 11.0 になるまで添加して黒色のゲル状懸濁液を得た。これを洗浄後、乾燥して、 $\text{Zr}_b\text{MAG}$  の吸着材は得られた。b は吸着材に含まれる金属の全モル量に対するジルコニウムのモル分率 (Table 4-2) を表す。同様の方法で調製されたマグネタイトを MAG1 とした。

生成物は塩酸を用いて溶解し、鉄およびジルコニウムのそれぞれの金属濃度を高周波プラズマ発光分析装置 (ICP, ICPS7000, 島津製作所株) により測定し、得られた結果から生成物を構成している元素のモル分率 ( $100 \times M / (M+\text{Fe}) [\%]$ ) を算出した。吸着材は試料水平型多目的 X 線回折装置 (XRD, 株リガク, RINT2000) を用いて同定され、高分解能走査型電子顕微鏡 (FESEM, 日立製作所株) による表面観察、ナノ粒子解析装置 (株堀場製作所製 SZ-100) を用いた等電位点の決定、窒素ガス吸着測定装置 (BELSORP mini, 日本ベル株) による液体窒素温度 ( $77 \text{ K}$ ) における窒素吸脱着等温線を測定し、BET 法によって比表面積および細孔容積を算出した。

## 4.2.2 吸着実験

### (1) 試薬

すべての試薬は和光純薬工業株製特級試薬を用いた。As (III) の保存溶液 (20

$\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )はメタ亜ヒ酸ナトリウム ( $\text{NaAsO}_2$ ,  $\text{Fw}=129.9$ )を288.8 mg秤量し, 純水  $100\text{ cm}^3$ に溶解させて調製した. 一方, ヒ酸水素ナトリウム七水和物 ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fw}=312.01$ ) を416 mg秤量し, 純水 $100\text{ cm}^3$ で溶解してAs(V)の保存溶液 ( $13.33\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )とした.

#### (2) 砒素吸着に及ぼす pH の影響

吸着実験はすべてバッチ法にて行った. 砒素保存溶液を初濃度  $0.133\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  となるように希釈し, 少量の  $5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  塩酸および  $5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH を調整した.  $0.133\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  砒素溶液  $15\text{ cm}^3$  に吸着材 20 mg を加え, 303 K, 24 時間振とうした. 試料溶液を  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  メンブレンフィルターで濾過し, 濾液の pH を測定し, ICP 発光分析装置を用いて砒素濃度を決定した. 対照実験として MAG1 を用いて同様の吸着実験を行った.

#### (3) As(III)および As(V)の吸着等温線

砒素保存溶液を初濃度が 0.133, 0.266, 0.399, 0.532, 0.655, 0.798, 1.33,  $2.66\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  となるように希釈した. pH 調整には少量の塩酸あるいは水酸化ナトリウム水溶液を用いた. 砒素溶液  $15\text{ cm}^3$  に吸着材 20 mg を加え, 303 K, 24 時間振とうした. 試料溶液を  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  メンブレンフィルターで濾過し, 砒素濃度を決定した. 対照実験として MAG1 を用いて同様の吸着実験を行った.

#### (4) As(V)吸着に及ぼす共存イオンの影響

混合溶液中の As(V) と  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  のそれぞれの濃度を  $0.67\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  となるように調製した混合溶液  $15\text{ cm}^3$  と吸着材 20 mg を試料瓶に入れ, 303 K で 24 時間, 往復振とう (120 rpm) した. 吸着材を  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  メンブレンフィルターでろ過し, 口液中の砒素およびケイ素の濃度を ICP 発光分析により決定し, 硝酸イオン, 硫酸イオン, リン酸イオンの濃度をイオンクロマトグラフ (DIONEX, DX-120) により測定した.

### 4.3 結果および考察

#### 4.3.1 吸着材の物性評価

CeMAG を塩酸中に溶解し ICP 発光分析装置を用いて CeMAG 中の Ce のモル含有

Table 4-1 Ratio of M/Fe, specific surface area,  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ , total pore volume of  $\text{Ce}_a\text{MAG}$   
( $a=2.5, 6, 11, 24$ ) and MAG

Molar ratio of Ce(IV) to Fe(II)	0	0.1	0.2	0.4	0.98
Adsorbents	MAG	$\text{Ce}_{2.5}\text{MAG}$	$\text{Ce}_6\text{MAG}$	$\text{Ce}_{11}\text{MAG}$	$\text{Ce}_{24}\text{MAG}$
Ce(IV) mol% <sup>1)</sup>	-	2.48	5.92	11.5	23.7
$\text{pH}_{\text{zpc}}$	6.2	6.7	7.0	7.7	7.8
Specific surface area [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]	86	106	122	202	259
Total pore volume [ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ]		0.298	0.275	0.302	0.256

<sup>1)</sup>Ce(IV) mol% is the molar fraction of the Ce(IV) to total metal in adsorbent.

率 ( $\text{Ce}/(\text{total Fe} + \text{Ce}) \times 100 \%$ ) を求め、Table 4-1 に示す。それぞれの試料の Ce モル含有率は出発溶液の値とほとんど一致したこと、調製後の濾液からは金属イオンが検出されなかったことから、溶液中のセリウムおよび鉄の全てが沈殿したと考えられる。Ce<sub>a</sub>MAG (a=2.5, 6, 11, 24) および CeMAG と同じ条件で調製したマグネタイト (MAG1) の XRD パターンを Fig. 4-1 に示す。MAG1 の回折角は  $2\theta=18.47, 30.34, 35.71, 43.34, 53.86, 57.34, 62.94^\circ$  で、Bragg の式より算出されたそれぞれの格子面間隔  $d=4.80, 2.94, 2.51, 2.06, 1.70, 1.61, 1.48$  nm は、JCPDS カード No. 01-75-0449 とよく一致し、マグネタイトに同定された。本研究で得られた Ce<sub>2.5</sub>MAG についてはマグネタイトの回折ピークのみ現れたが、Ce<sub>2.5</sub>MAG の組成では、マグネタイトの回折ピークに加えて新たに  $2\theta=21.27, 33.33, 59.26^\circ$  の回折ピークが確認され、これらのピークは goethite (JCPDS カード No. 81-0463) に同定された。本研究ではマグネタイトの生成反応の初期段階で Ce(III) 塩を加えた。Ce(III) は空気中の酸素によって Ce(IV) に酸化されるが、一部の Ce(III) は共存する Fe(III) を還元し、Fe(II) を生成するため、Fe(III) 濃度に対する Fe(II) 濃度が過剰となる。Fe(II) 溶液から Fe(II) を空気や酸素雰囲気下にして酸化してマグネタイトを調製する方法があるが、このとき副生成物として goethite が生じることが知られている [4. 8, 4. 9].

$$\text{Fe(II)} + \text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \alpha\text{-FeOOH (goethite)}$$

上記反応によって goethite が生成されたと考えられる。Ce(IV) モル含有率 =11.5% (Ce<sub>11</sub>MAG) になると検出された回折線は強度の弱い回折パターンを示し、ほぼ無定形であった。さらに Ce(IV) のモル含有率が増加する (Ce<sub>24</sub>MAG) と、マグネタイトの回折ピークは完全に消失し、新たなピーク  $2\theta=28.93, 32.85, 47.95, 56.92[^\circ]$  が出現した。これら四本の主要なピークはすべて酸化セリウム (JCPDS カード No. 03-065-5923) に帰属された。本研究で得られた CeMAG 中のセリウムのモル含有率が低いとき、酸化セリウムは検出されず、マグネタイトのみの回折線が現れた。さらにセリウム含有率の増加に伴い、アモルファス構造と推察されるブロードなピークが現れたことから、酸化セリウム(IV) とマグネタイトとの複合体が生成されたと考えられる。Ce<sub>2.5</sub>MAG および Ce<sub>6</sub>MAG の (311)



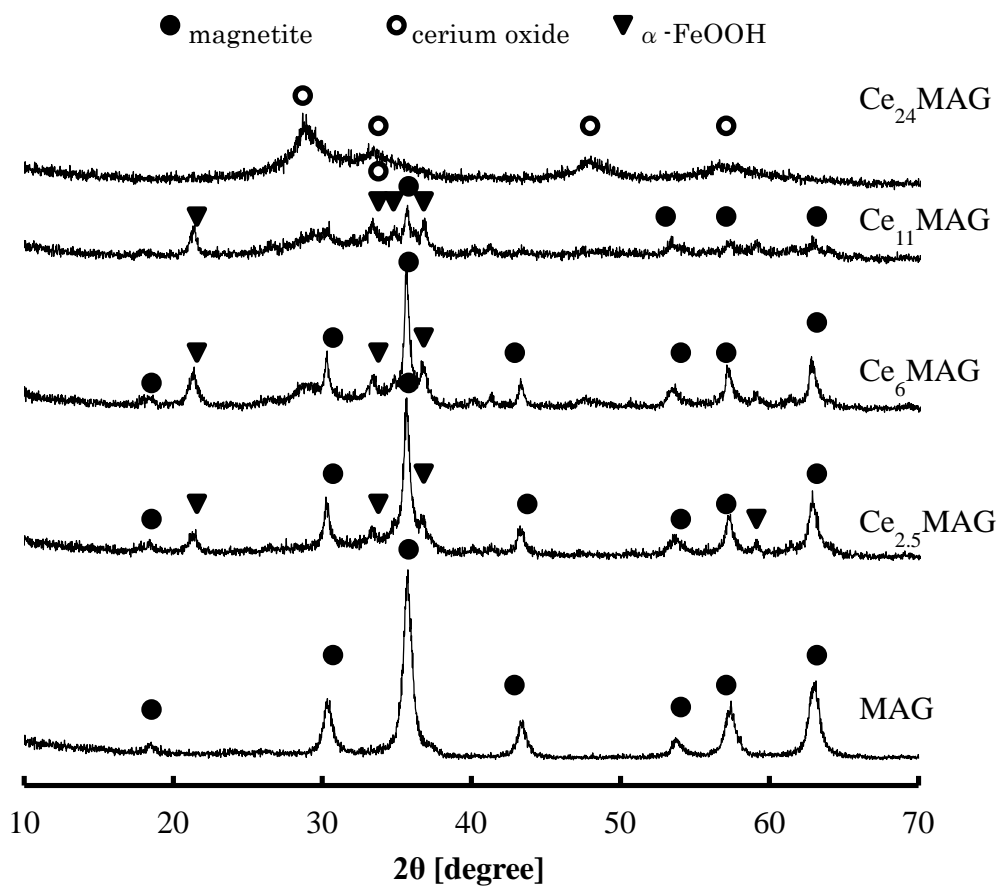


Fig.4-1 XRD patterns of  $Ce_aMAG$  ( $a=2.5, 6, 11, 24$ ) and MAG



Fig.4-2 STEM images for (a) MAG, (b) Ce<sub>6</sub>MAG and (c) Ce<sub>24</sub>MAG

の結晶子サイズは Scherrer の式 (3-1 式) より計算した結果, 約 14 nm であった. この値は MAG1 と一致したことから, CeMAG 中のセリウムのモル含有率が 6 より低いとき, セリウムの添加は一次粒子の大きさに影響を与えないことが示された. MAG1, Ce<sub>6</sub>MAG, Ce<sub>24</sub>MAG の 3 つの試料の STEM 像をそれぞれ Fig. 4-2(a), (b), (c) に示す. Fig. 4-2(a) に示されたようにマグネタイトの結晶粒子はキュービク状を示し, その粒子径は 10-40 nm であった. 得られたナノ粒子はそれぞれの粒子の輪郭が明確に示された. Fig. 4-2(b) で観察された粒子は, MAG で観察された粒子のように粒子と粒子の境目が明確ではないが, 5-20 nm のサイズをもつ複合体と考えられるアモルファスな粒子として観察された. Fig. 4-2(c) では, ロッド状の酸化セリウムの微結晶粒子 [4-9] が観察され, 酸化セリウムの回折パターンを示した Ce<sub>24</sub>MAG の XRD 分析結果と一致した. Table 4-1 に調製した 4 種類の CeMAG の比表面積, 等電位点および全細孔容積を示した. いずれの CeMAG の比表面積は MAG よりも大きな値を示し, その比表面積は CeMAG 中のセリウムの含有量の増加に伴い増加した. CeMAG の等電位点 pH<sub>zpc</sub> はすべて MAG よりも高く, セリウム含有量の増加に伴い上昇したことから, セリウムの添加は吸着材の表面電位に影響することが示された. 結晶性のマグネタイトおよび酸化セリウムの等電位点 pH<sub>zpc</sub> はそれぞれ 6.2 および 6.0 [4. 11] であり, これら単独の酸化物よりも高い値を示した. 生成物は結晶性が低く, 複合体を形成しているために結晶性のマグネタイトや酸化セリウムの等電位点とは異なる値を示したと推察される. ネオジム磁石を用いて CeMAG の磁性を調べた結果, Ce<sub>2.5</sub>MAG および Ce<sub>6</sub>MAG は磁石に引き付けられたが, Ce<sub>11</sub>MAG および Ce<sub>24</sub>MAG は磁石を近づけてもほとんど反応しなかった. 以降の砒素吸着実験には磁性をもち, 比表面積の大きな Ce<sub>6</sub>MAG を用いた.

次に, Table 4-2 に Zr<sub>b</sub>MAG (b=3, 6, 11, 21) の組成分析の結果を示す. 出発溶液と得られた ZrMAG の元素比がほぼ一致したこと, 沈殿生成後の濾液からは金属イオンは検出されなかったことから, 溶液中の金属イオンはすべて沈殿として得られたと考えられる. MAG および ZrMAG の XRD パターンを Fig. 4-3 に示す. MAG の主要な回折ピークは, 調製した ZrMAG すべての XRD パターンで検出され,

Table 4-2 Ratio of M/Fe, specific surface area,  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  and total pore volume of  $\text{Zr}_b\text{MAG}$  ( $b=0.1, 0.2, 0.4, 0.8$ ) and MAG

molar ratio of Zr to Fe(II)	0	0.1	0.2	0.4	0.8
Name of adsorbents	MAG	$\text{Zr}_3\text{MAG}$	$\text{Zr}_6\text{MAG}$	$\text{Zr}_{11}\text{MAG}$	$\text{Zr}_{21}\text{MAG}$
Zr(IV) mol% <sup>1)</sup>	-	3.19	6.01	11.5	21.3
$\text{pH}_{\text{zpc}}$	6.2	7.0	7.0	7.0	7.0
specific surface area [ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ]	86	98	113	135	168
total pore volume [ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ]	-	0.248	0.253	0.231	0.219

<sup>1)</sup>Zr(IV) mol% is the molar fraction of the Zr(IV) to total metal in adsorbent.

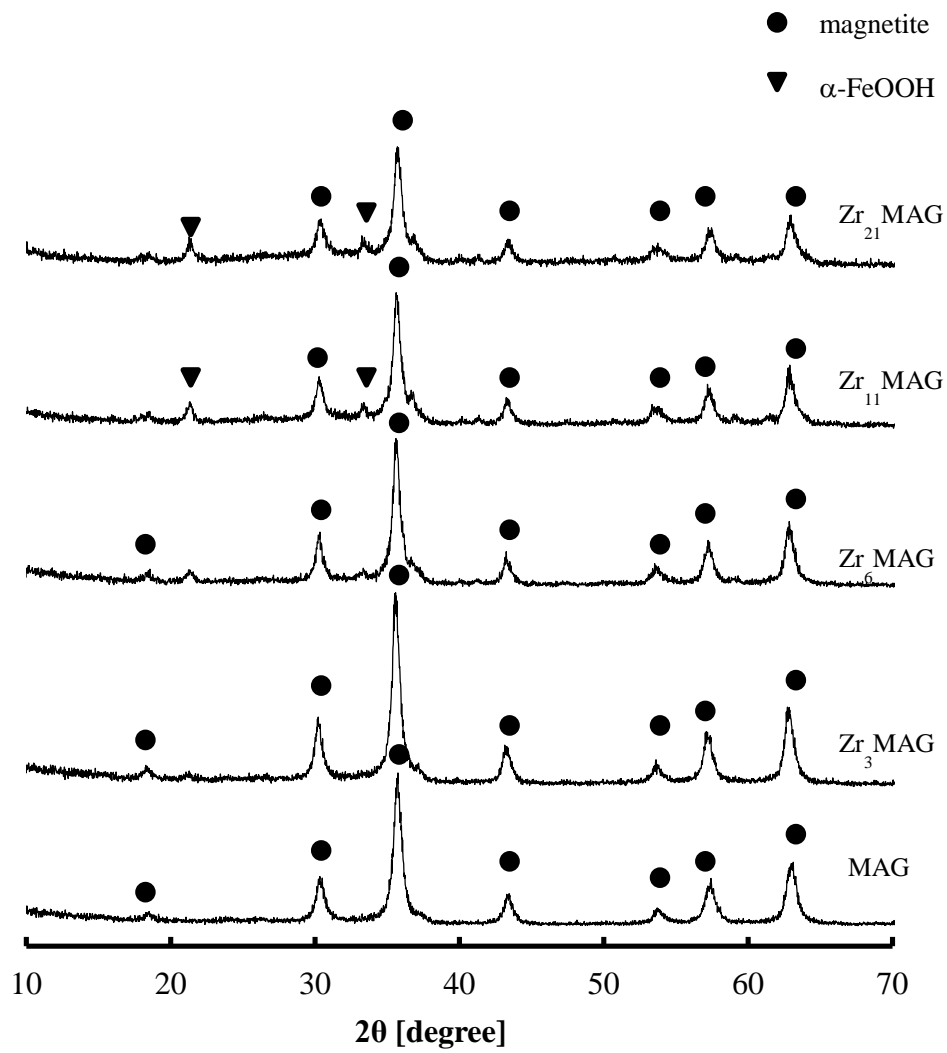


Fig.4-3 XRD patterns of Zr<sub>b</sub>MAG (b=3, 6, 11, 21) and MAG

格子定数は 83.7 nm で MAG にほぼ一致した。酸化ジルコニウムは約  $2\theta = 31.5^\circ$  に現れる (111) のブロードな回折ピークを示す[4.12]が、本研究で調製された ZrMAG には酸化ジルコニウムのブロードな回折ピークは検出されなかった。また、試料を窒素雰囲気下、1000°C で焼成すると酸化ジルコニウムの回折ピークが検出されたことから、ZrMAG は結晶性マグネタイトを主成分とし、非晶質の酸化ジルコニウムあるいはオキシ酸化ジルコニウムが生成されたことが明らかとなった。Zr<sub>6</sub>MAG の SEM および STEM 像を Fig. 4-4 に示す。Zr<sub>6</sub>MAG の SEM 像から表面には凹凸が観察され、多くの細孔が確認された。STEM 像の Zr<sub>6</sub>MAG は球形のナノ粒子が観察され、MAG (Fig. 4-1) とは異なる形状が確認された。Table 4-2 に示されたように調製したすべての ZrMAG の等電点は 7.0 を示した。MAG の等電位点は 6.2 であるので、ジルコニウムイオンの添加によって MAG の等電位点は上昇したと考えられるが、その添加量に依存しなかった。以上の結果から、調製されたすべての ZrMAG は、マグネタイトの表面をアモルファス構造の酸化ジルコニウムが被覆する構造体であることが示唆された。BET 法により算出された ZrMAG の比表面積、全細孔容積を Table 4-2 に示す。ZrMAG の比表面積は MAG よりも大きく、その比表面積は ZrMAG 中のジルコニウムイオンの含有率の増加に伴い増加することが示された。ネオジム磁石には調製したすべての ZrMAG が引き付けられ、すべて磁性有していることが示された。XRD 分析結果から  $\alpha$ -FeOOH が検出されなかった Zr<sub>6</sub>MAG を吸着実験に用いた。

#### 4.3.2 砒素吸着に及ぼす pH の影響

Zr<sub>6</sub>MAG および Ce<sub>6</sub>MAG を吸着材に用いて As (III) の分配比に及ぼす pH の影響を Fig. 4-5 に示す。平衡 pH が 4.5 から 11.0 へと上昇したとき、Zr<sub>6</sub>MAG における As (III) の分配比  $\log D$  は 4.0 から 3.3 へと減少した。4.0 < pH < 7.0 のとき、Zr<sub>6</sub>MAG の分配比は  $\log D = 3.8-4.0$  とほぼ一定の分配比を示し、pH 9.5 までは、低 pH 領域における As (III) の高い吸着を維持していたが、pH 11.0 では低下した。Ce<sub>6</sub>MAG は本実験で行ったすべての pH 領域で MAG よりも高い分配比を示した。pH 5.7-9.0 では  $\log D = 5.0$  を示し、Ce<sub>6</sub>MAG によって溶液中の As (III) はほぼ 100 %

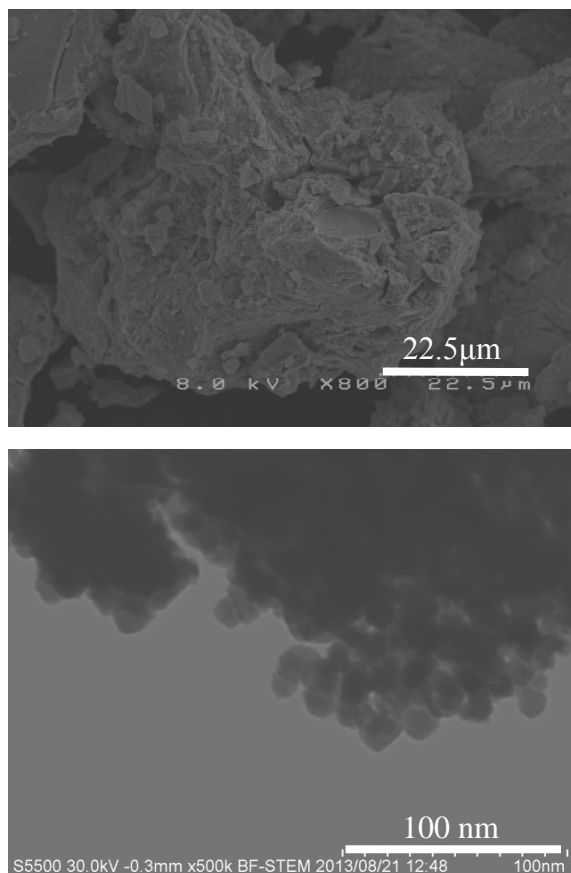


Fig.4-4 SEM and STEM images of Zr<sub>6</sub>MAG (a) and (b), respectively

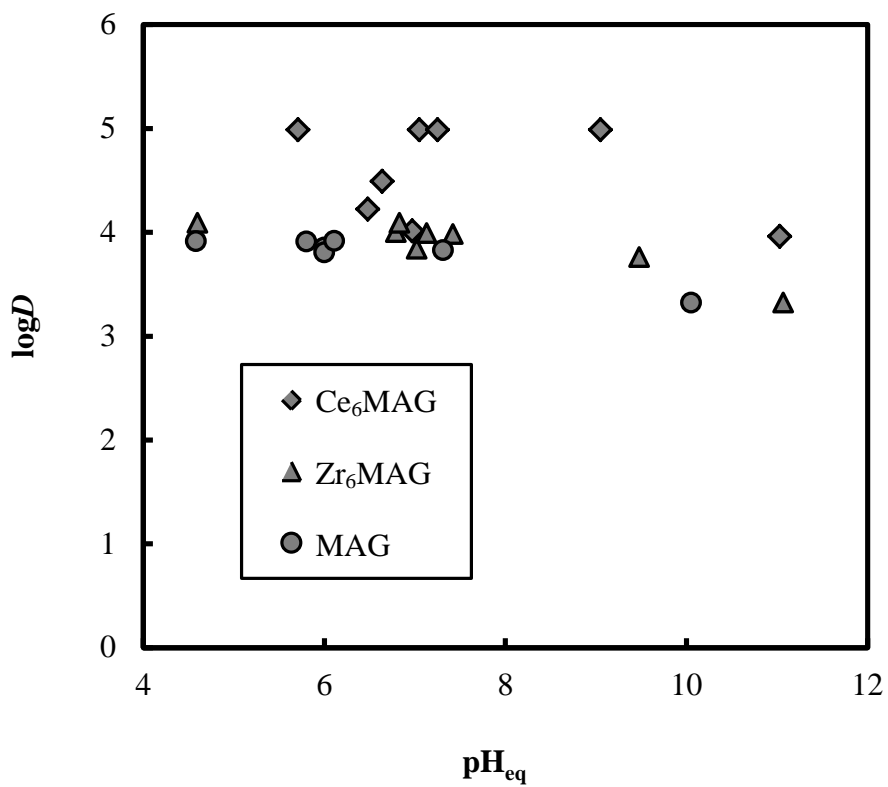


Fig. 4-5 Effect of pH on distribution ratio of As(III) adsorbed with Ce<sub>6</sub>MAG , Zr<sub>6</sub>MAG and MAG1



吸着された。pH 11.0 においても  $\log D = 4.0$  を示した。対照実験として行った MAG による As(III) の吸着挙動について、 $4.6 < \text{pH} < 7.3$  で、 $\log D = 3.8-3.9$  であったが、pH 10.0 で As(III) の吸着は減少した。以上の結果から、マグネタイトに Ce(IV) あるいは Zr(IV) を添加した  $\text{Ce}_6\text{MAG}$  および  $\text{Zr}_6\text{MAG}$  吸着材は MAG よりも広い pH 領域で As(III) を吸着除去でき、pH 9.0 のアルカリ性下でも As(III) の吸着能が低下することなく除去できることが明らかとなった。As(V) の分配比に対する pH 依存性を Fig. 4-6 に示す。すべての吸着材において As(V) の吸着は pH に依存した。Zr<sub>6</sub>MAG の場合、pH < 7.4 では As(V) の分配比は  $\log D = 4.6$  を示し、pH > 7.4 で pH が上昇すると、 $\log D$  は急激に低下した。Ce<sub>6</sub>MAG も pH 7.0 で  $\log D = 4.6$  を示し、pH > 7.0 で pH 上昇に伴い As(V) の吸着は減少した。MAG は pH > 6.0 で As(V) の吸着が減少したことから、Ce<sub>6</sub>MAG および Zr<sub>6</sub>MAG による As(V) の吸着は MAG よりも高く、至適 pH 領域が pH < 6.0 から pH < 7.5 に広がった。

以上示したデータに基づいて吸着機構を考える。本実験条件における pH 領域での As(III) の主な化学種は  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  である。溶液中の As(V) は溶液中では  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  および  $\text{AsO}_4^{3-}$  の化学種が存在しており、pH 6.0-10.0 の領域では、 $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  が主な化学種として存在している。pH<sub>zpc</sub> より低い pH では吸着材表面がプロトネーションされ、正に帯電した吸着サイトが増加する。そのことによりアニオン種である As(V) が静電的相互作用によって吸着されると考えられる。吸着材表面は pH > 7.0 で負に帯電するため、pH の増加に伴い、As(V) の吸着量は減少する。より高い pH 領域では負に帯電した吸着サイトは吸着材表面と As(V) とが静電的な反発を引き起こすために吸着量は減少すると考えられる。砒素汚染地域の地下水のほとんどが pH 7.0-8.0 であるため、Zr<sub>6</sub>MAG と Ce<sub>6</sub>MAG は pH 調整をせずに As(III) および As(V) を除去することが可能である。これは砒素の吸着材として大きな利点である。

#### 4.3.3 Zr<sub>6</sub>MAG および Ce<sub>6</sub>MAG を用いた 303 K における砒素の吸着等温線

303K における Zr<sub>6</sub>MAG および Ce<sub>6</sub>MAG を用いて As(III) および As(V) に対する吸着等温線について Langmuir 吸着モデルを用いて分析した。Fig. 4-7 に Zr<sub>6</sub>MAG の

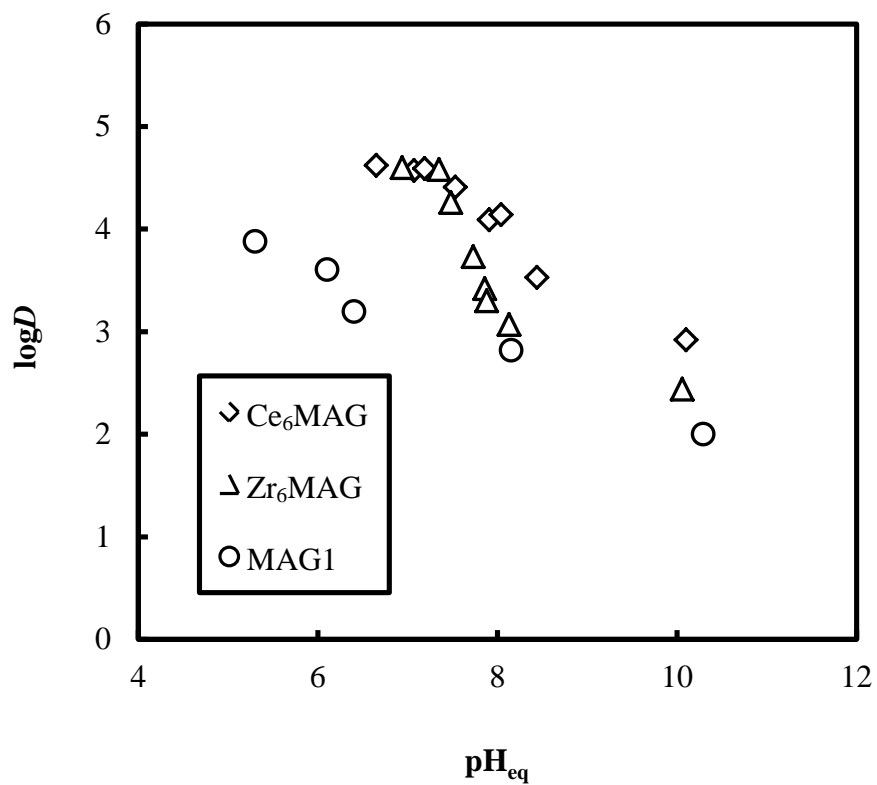


Fig. 4-6 Effect of pH on distribution ratio of As(V) adsorbed with  $\text{Ce}_6\text{MAG}$ ,  $\text{Zr}_6\text{MAG}$  and  $\text{MAG1}$

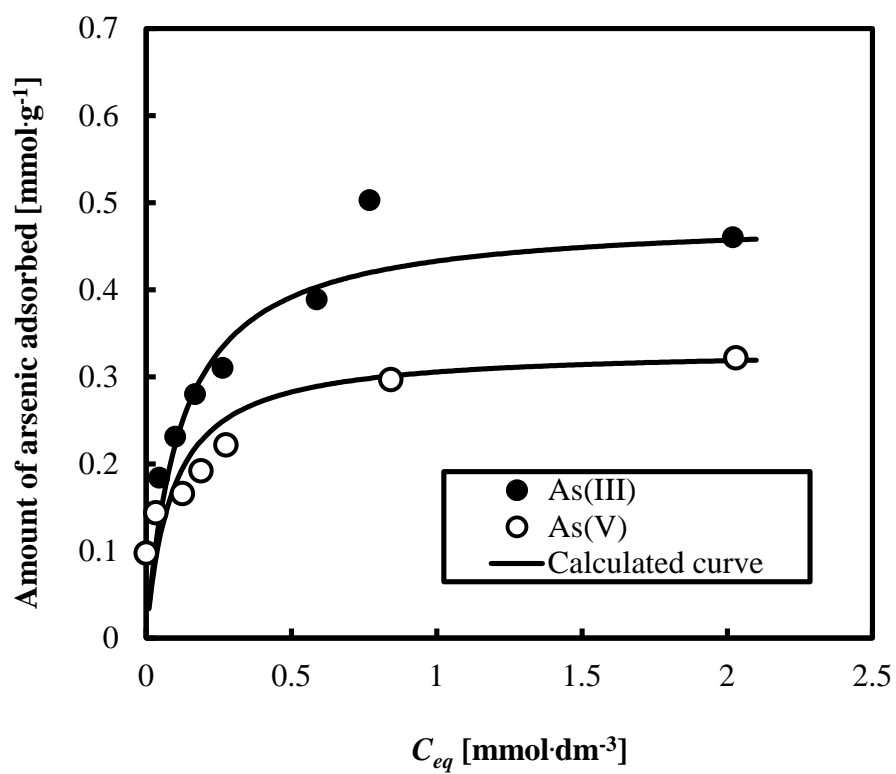


Fig. 4-7 Adsorption isotherms of As(III) and As(V) on Zr<sub>6</sub>MAG

Table 4-3 Adsorption capacity and adsorption equilibrium constant of As(III) and As(V) with Zr<sub>6</sub>MAG, Ce<sub>6</sub>MAG and MAG at pH 6.0

	Zr <sub>6</sub> MAG		Ce <sub>6</sub> MAG		MAG1	
	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)
$q_{max}$ [mmol g <sup>-1</sup> ]	0.484	0.333	0.599	0.348	0.272	0.293
$K_L$ [dm <sup>3</sup> ·mmol <sup>-1</sup> ]	8.99	11.3	12.1	16.9	9.39	5.28
$R^2$	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99

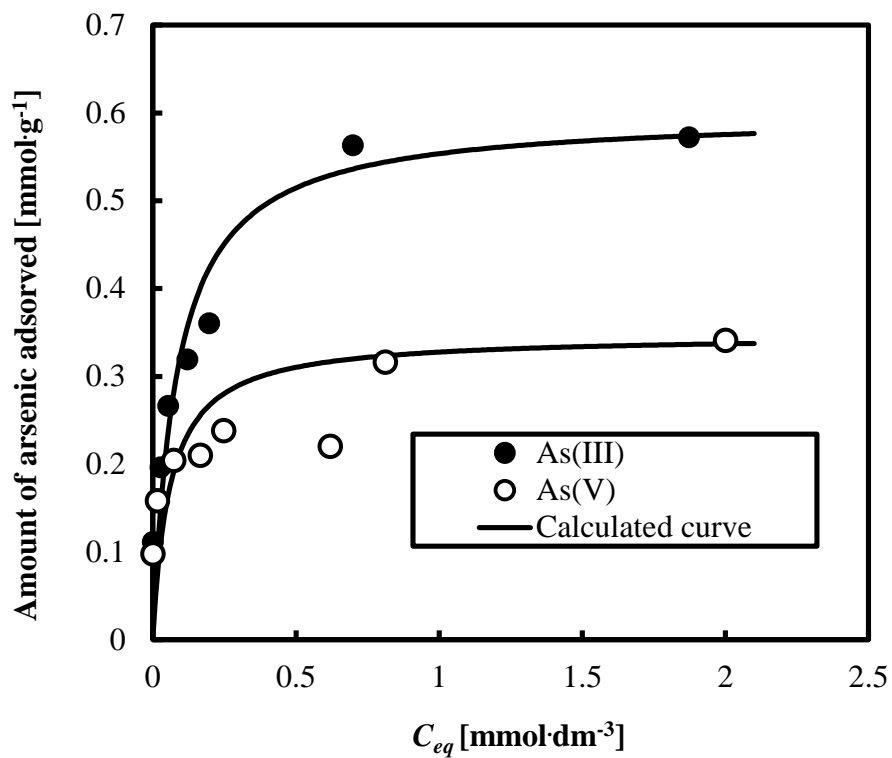


Fig. 4-8 Adsorption isotherms of As(III) and As(V) on Ce<sub>6</sub>MAG

砒素の吸着等温線を示す。As(III)およびAs(V)に対するZr<sub>6</sub>MAGの吸着の吸着等温線をLangmuir式により評価した。As(III)およびAs(V)の飽和吸着量および吸着平衡定数をTable 4-3に示した。As(V)に対する飽和吸着量は0.333 mmol·g<sup>-1</sup>であり、対照実験となるMAGの1.1倍の飽和吸着量をもつことが示された。Zr<sub>6</sub>MAGのAs(III)の飽和吸着量は0.484 mmol·g<sup>-1</sup>であり、MAGの1.8倍の吸着量を示したことから、MAGよりもAs(III)を多く吸着できることが示された。Cuiらの報告[4.12]によるとアモルファス構造をもつ酸化ジルコニウムを吸着材として用いた場合、As(III)およびAs(V)の飽和吸着量は、Langmuir吸着等温式によってそれぞれ1.11および0.432 mmol·g<sup>-1</sup>が得られ、内圏錯体の形成により吸着されることを明らかにしている。したがって、Zr<sub>6</sub>MAGがMAGよりもAs(III)に対して高い吸着能を示した結果は、ジルコニウムの添加による効果であることが推察される。

Ce<sub>6</sub>MAGによる砒素の吸着等温線をFig. 4-8に示す。As(III)およびAs(V)に対するCe<sub>6</sub>MAGの吸着は、Langmuir式を用いて評価され飽和吸着量および吸着平衡定数をTable 4-3に示す。As(III)の飽和吸着量は0.599 mmol·g<sup>-1</sup>であり、対照実験となるMAGの2.2倍の飽和吸着量を示した。Ce<sub>6</sub>MAGの吸着平衡定数はMAGよりも高くAs(III)に対する親和性が向上し、低濃度でのAs(III)吸着に有効であることが示された。As(V)の飽和吸着量は0.348 mmol·g<sup>-1</sup>であり、MAGの約1.2倍であることが示された。吸着平衡定数はMAGの3.2倍の値が得られ、As(V)に対する親和性も向上した。Ce<sub>6</sub>MAGはMAGよりもAs(III)およびAs(V)の両方を効果的に除去可能であることが明らかとなった。Zhangら[4.10, 4.13]によるとアモルファス構造の酸化鉄-酸化セリウム複合体(Fe-Ce)は酸化セリウムや酸化鉄のそれぞれ約2.4および1.6倍の表面水酸基を有しており、As(V)に対して0.93 mmol·g<sup>-1</sup>の高い飽和吸着量を示すことが報告されている。As(V)は表面水酸基と配位子交換によってFe-Ce吸着材に吸着されたと推測された。本研究の場合、CeMAGはMAG1よりも結晶性が低く比表面積の大きな吸着材であるため、MAG1よりも表面水酸基量が増加していることが示唆される。

#### 4.3.4 As(V)の吸着に対する共存イオンの影響

As(V)の吸着に及ぼす共存陰イオンの影響を硝酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオンおよびケイ酸イオンに対して調べた。Zr<sub>6</sub>MAG および Ce<sub>6</sub>MAG の陰イオンの吸着量を Table 4-4 に示す。吸着される陰イオンの序列は pH 7.5±1.0 のとき、Zr<sub>6</sub>MAG は As(V) ≈リン酸イオン>ケイ酸イオン≫硝酸イオン = 硫酸イオン、Ce<sub>6</sub>MAG は As(V) >リン酸イオン>ケイ酸イオン≫硝酸イオン = 硫酸イオン、であり。Ce<sub>6</sub>MAG および Zr<sub>6</sub>MAG よりも As(V)に対する選択性が高いことが示されたが、Zr<sub>6</sub>MAG はリン酸も As(V)と同程度の吸着量を示した。硝酸イオンと硫酸イオンは Zr<sub>6</sub>MAG および Ce<sub>6</sub>MAG にはまったく吸着されなかった。マグネタイトによる As(V)の吸着は共存するリン酸イオンおよびケイ酸イオンに大きく影響されることを第3章で述べているが、Zr<sub>6</sub>MAG および Ce<sub>6</sub>MAG もマグネタイトと同様にリン酸イオンに大きく影響することが示された。リンは第4周期で砒素と同じ族であり、化学的性質が類似している[4.14]。リン酸および砒酸の酸解離定数はほぼ一致する[4.15]ことから、溶液中に存在する化学種が類似しているためにリン酸イオンは As(V)の吸着を阻害すると考えられる。ケイ酸イオンもまた As(V)の吸着に影響を与えた。ケイ酸イオンはイオン交換よりも非イオン交換的性格が支配的であり[4.15]、酸解離定数は 10.0 で塩基性が高い[4.16]。ケイ酸は非イオン交換反応、例えば配位子交換のような反応によって吸着されたと考えられ、As(V)の吸着を阻害したと推察される。

#### 4.4 結言

セリウム(IV)およびジルコニウム(IV)を添加したマグネタイト吸着材を共沈法により調製した。CeMAG はマグネタイトと非結晶性酸化セリウムとの複合体、ZrMAG はマグネタイトと非結晶性酸化ジルコニウムとの混合物であり、これらはマグネタイトよりも高い比表面積および高い等電点をもつことがわかった。Ce<sub>6</sub>MAG および Zr<sub>6</sub>MAG はマグネタイトよりも幅広い pH 領域で As(III)および As(V)を吸着することができた。また As(III)および As(V)に対してマグネタイトよりも高い飽和吸着量を示したことから、優れた砒素吸着特性を有すること

がわかった。As(V)の吸着はマグネタイト同様にリン酸およびケイ酸イオンに阻害されることが示された。



Table 4-4 Adsorption amount of As(V), nitrate, sulfate, phosphate and silicate on Zr<sub>6</sub>MAG and Ce<sub>6</sub>MAG

Adsorbents	pH	Adsorption amount x 10 <sup>2</sup> [mmol·g <sup>-1</sup> ]				
		As(V)	nitrate	sulfate	phosphate	silicate
Zr <sub>6</sub> MAG	7.4	13.2	0	0	13.1	5.93
Ce <sub>6</sub> MAG	7.6	15.4	0	0	14.7	3.33

#### 4.5 引用文献

- [4.1] Wasay, S.A., S. Tokunaga and S.-W. Park; "Removal of hazardous anions from aqueous solutions by La(III)- and Y(III)-impregnated alumina," *Sep. Sci. Technol.*, **31** (10), 1501-1514 (1996)
- [4.2] Zhang, G., J. Qu, H. Liu, R. Liu and R. Wu; "Preparation and evaluation of a novel Fe-Mn oxide adsorbent for effective arsenite removal," *Water Res.*, **41** (9), 1921-1928 (2007)
- [4.3] Li, Z., S. Deng, G. Yu, J. Huang and C. V. Lim; "As(V) and As(III) removal from water by a Ce-Ti oxide adsorbent: Behavior and mechanism," *Chem. Eng. J.*, **161** (1-2), 106-113 (2010)
- [4.4] 今井 秀秋, 野村 順, 石橋 讓, 小西 徳三; "希土類酸化物水和物の陰イオン吸着性," *日本化学会誌*, **1987** (5), 807-813 (1987)
- [4.5] Feng Q., Z. Zhang, Y. Ma, X. He, Y. Zhao and Z. Chai; "Adsorption and desorption characteristics of arsenic onto ceria nanoparticles," *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, art. no. 84 (2012)
- [4.6] Suzuki, T. M., O. J. Bomani, H. Matsunaga and T. Yokoyama; "Preparation of porous resin loaded with crystalline hydrous zirconium oxide and its application to the removal of arsenic," *React. Funct. Polym.*, **43** (1), 165-172 (2000)
- [4.7] Liu, H., X. SUN, C. Yin and C. Hu; "Removal of phosphate by mesoporous ZrO<sub>2</sub>," *J. Hazard. Mater.*, **151**(2-3), 616-622 (2008)
- [4.8] 松田 恵三, 香山 勲; "尿素の加水分解を利用したマグネタイト生成の過程," *日本化学会誌*, **1983** (1), 23-27 (1983)
- [4.9] 木山雅雄; "水酸化鉄(II) (III)の化学," *粉体および粉末冶金*, **23** (3), 77-84 (1976)
- [4.10] Zhang Y., M. Yang, X.-M. Dou, H. He and D.-S. Wang; "Arsenate adsorption on an Fe-Ce bimetal oxide adsorbent: Role of surface properties," *Environ. Sci., Technol.*, **39** (18), 7246-7253 (2005)

- [4.11] Kosmulski, M.; “The pH-dependent surface charging and the points of zero charge,” *J. Colloid Interface Sci.*, **253**, 77–87 (2002)
- [4.12] Cui H., Q. Li, S. Gao and K. J. Shang; “Strong adsorption of arsenic species by amorphous zirconium oxide nanoparticles,” *J. Ind. Eng. Chem.*, **18** (4), 1418–1427 (2012)
- [4.13] Zhang, Y., M. Yang and X. Huang; “Arsenic(V) removal with a Ce(IV)-doped iron oxide adsorbent,” *Chemosphere*, **51** (9), 945–952 (2003)
- [4.14] Baes F. C. Jr. and R. E. Mesmer, *The hydrolysis of cations*, John Wiley & Sons, pp. 366–370, FL, USA (1976)
- [4.15] 竹中安夫, 中谷宗嗣, 杉森修一, 内田広幸; “含水酸化チタン(IV)のヒ酸および類似オキソ酸の吸着特性,” *日本化学会誌*, **1985** (9), 1650–1655 (1985)
- [4.16] 大瀧仁志, 田中元治, 舟橋重信, *溶液反応の化学*, 学会出版センター, p. 49 (1977)

## 第5章 総括

本研究では、世界各地で深刻な環境問題になっている砒素で汚染された地下水から砒素を除去するためにマグネタイトを基体とした高性能な砒素吸着材の開発を目的とし、マグネタイトの高表面積化および高等電位点化を行うことにより地下水砒素対策へ応用するための効果を評価するとともに、毒性の高いAs(III)に対する選択性の発現機構を解明した。各章の概要と得られた結論を以下にまとめる。

第1章では、研究背景として、地下水の砒素汚染の現状とその人体への影響に加えて、砒素対策が早急に解決しなければならない課題であることを述べた。砒素除去材について既往の研究をまとめ、砒素に対する吸着特性について考察した。高性能な砒素吸着材の開発を遂行する上で重要となる点について述べるとともに、砒素除去材としてマグネタイトに着目した理由と本研究の目的について述べた。

第2章では、マグネタイトの高比表面積化を図るためにナノ粒子化を検討し、その調製溶媒の比誘電率に着目し、アルコール水溶液を用いることによってマグネタイトナノ粒子を調製できることを示した。そしてマグネタイトの粒子半径の逆数とアルコール水溶液の比誘電率の逆数が正の相関を示したことから、調製溶媒の誘電率によってマグネタイトの粒子サイズを制御できることを見出した。

第3章では、マグネタイトナノ粒子は、As(V)よりも高い飽和吸着量を示し、As(III)に対して選択性を示した。またこれらの飽和吸着量は比表面積および表面水酸基と正の相関があり、ナノ粒子化によって砒素の吸着性能が格段に向上することを示した。マグネタイトの表面電位および吸着平衡に及ぼすpH、イオン強度、砒素濃度、および温度、共存イオンの影響を調べ、As(III)およびAs(V)の吸着機構を検討した。その結果、As(III)の吸着はイオン強度に影響されず、吸熱反応と正のエントロピー変化を示すことから、As(III)は水和水の脱離を伴

う内圏錯体の形成による吸着であり、その選択性の発現機構を明らかにした。As(V)は低 pH で高い吸着量を示し、pH の上昇に伴い吸着量は低下した。高 pH 領域ではイオン強度と共に吸着率が増加し、As(V)の吸着後、等電点は低 pH 側へ大きくシフトした。また As(V)の吸着は発熱反応および正のエントロピー変化を示したことから、内圏錯体と外圏錯体の両者の形成反応による吸着機構であることを明らかにした。一方 As(III)および As(V)の吸着速度解析の結果、As(III)および As(V)の吸着は粒子内拡散が律速段階であることが推定された。

第 4 章では、マグネタイトの砒素に対する吸着性能の向上を目的として比表面積と等電位点の両方に着目し、セリウム(IV)およびジルコニウム(IV)を添加して磁性を有する新規マグネタイト型吸着材を調製した。得られた吸着材はマグネタイト単体よりも比表面積が増加し、等電位点の上昇が示された。その結果、砒素の飽和吸着量がマグネタイト単体よりも増加し、地下水の砒素除去材として有用であることを見出した。

本研究では、砒素吸着性能の向上させるためにマグネタイトの比表面積および等電位点に着目して、高比表面積化および高等電位点化を行い、マグネタイトナノ粒子および新規磁性吸着材を調製した。本吸着材は、従来の砒素吸着材として用いられているオキシ水酸化鉄よりも砒素に対して優れた吸着性能を有することが示された。特に As(III)に対する選択性が高く、酸化処理などの前処理を行うことなく地下水中からの As(III)の吸着除去に利用できることが明らかとなった。セリウムイオンおよびジルコニウムイオンを添加した磁性吸着材は、高い吸着率を示す pH 領域が広いこと、pH 調整をせずに使用可能であることが示された。

本研究で得られたマグネタイトナノ粒子、セリウム(IV)イオンあるいはジルコニウム(IV)イオンを添加したマグネタイト吸着材は磁石を用いた固液分離が容易で低コストの環境低負荷型の吸着材であるため、開発途上国における砒素汚染地域で利用することが可能であり、国際的な環境保全対策に大きく寄与できるものと考えられる。

## 公表論文

### 本研究に関連する論文

1. Ohe, K., Y. Tagai, S. Nakamura, T. Oshima, and Y. Baba; “Adsorption Behavior of Arsenic(III) and Arsenic(V) Using Magnetite,” *J. Chem. Eng. Jpn.*, **38**(8), 671-676 (2005)
2. Ohe, K., T. Oshima, Y. Baba; “Adsorption of arsenic using high surface area magnetites,” *Environ. Geochem. Health*, **32**(2), 283-286 (2010)
3. Ohe, K., R. Tomimatsu, T. Oshima, Y. Baba; “Adsorption of Arsenic(III) and Arsenic (V) on Magnetites containing Zirconium and Cerium,” *J. Ion Exchange*, **22**(3), 205-210 (2010)
4. 大柴 薫, 大島達也, 馬場由成; “マグネタイトによる砒素吸着平衡に及ぼすイオン強度, 温度の影響および吸着速度,” *化学工学論文集*, **40**(2), 90-97 (2014)

### 国際会議プロシーディング

1. Ohe, K., T. Oshima, Y. Baba; “Adsorption of arsenic using magnetites with high surface area,” *Proceedings of the World Congress of Chemical Engineering*, E3GF2D (2009)
2. Ohe, K., Y. Katafuta, H. Aogi, T. Oshima, Y. Baba; “Preparation of Magnetite with high surface area for arsenic removal,” *2<sup>nd</sup> International symposium on Health Hazards of Arsenic Contamination of Groundwater and Its Countermeasures-Expansion of India Project to Asia area-*, 170-173 (2010)

## 著書

1. Ohe, K., T. Oshima, Y. Baba; “Arsenic removal from water using magnetites.” In: N. Kabay, J. Bundschuh, B. Hendry, M. Bryjak, K. Yoshizuka, P. Bhattacharya and S. Anac (ed): *The global arsenic problem: Challenges for safe water production, Arsenic in the Environment volume 2*, CRC Press, The Netherlands, pp.81-94 (2010)

## その他の論文

1. Ohe, K., Y. Tagai, T. Oshima, Y. Baba, M. Shimizu, Y. Miyake, T. Horikawa; “Adsorption Behavior of Arsenic Using Spherical Porous Silica Particles Covered with Magnetite,” *J. Ion Exchange*, **18**(4), 298-301 (2007)
2. Ohe, K., R. Tomimatsu, T. Oshima, Y. Baba; “Removal of As(III) and As(V) in Groundwater Using Ferrite Adsorbents, ” *J. Ion Exchange*, **18**(4), 550-553 (2007)

## 謝 辞

本研究を遂行しまとめるにあたり，終始懇切丁寧な御指導と御教示を賜りました 宮崎大学大学院農学工学総合研究科資源環境科学専攻 教授 馬場由成先生に衷心より深く感謝の意を表しますとともに，厚く御礼申し上げます。

本論文の執筆および本研究を遂行するにあたり，宮崎大学大学院農学工学総合研究科資源環境科学専攻 准教授 大島達也先生には的確な御指導と御助言を賜り，心から感謝申し上げます。

宮崎大学大学院農学工学総合研究科物質・情報工学専攻 教授 田畑研二先生，教授 酒井剛先生，資源環境科学専攻 教授 佐伯雄一先生，准教授 塩盛弘一郎先生におかれましては，御多忙にもかかわらず懇切丁寧なご査読と，大変貴重なご指導を賜り心より感謝申し上げます。

本研究において様々のご協力をいただくとともに，私とともにこの研究を発展させてきました宮崎大学工学部物質環境化学科の卒業生の田貝泰之様，富松壘様，片蓋裕哉様に心より感謝申し上げます。

本研究に取り組むきっかけをつくってくださり，多くの有益なご助言を賜りました宮崎大学工学部名誉教授 木島剛先生，名誉教授 横田獏先生，アジア砒素ネットワーク 川原一之様，対馬幸枝様に心より感謝申し上げます。砒素に関して多くのご教示をいただいた元宮崎大学地域・連携センター 講師 田辺公子先生に心から感謝申し上げます。

本研究におきましてあらゆる面で多くの有益なご助言を賜り，激励と温かいお心遣いをいただきました北九州市立大学国際環境工学部教授 吉塚和治先生に心より感謝申し上げます。



学部卒業後におきまして、多くのご指導と博士論文執筆に関して激励のお言葉とお心遣いを賜り強く支えていただきました恩師 宮崎大学農学部名誉教授 長友由隆先生と奥様の長友瑞穂先生に心より感謝申し上げます。

宮崎大学医学部医学科特任教授 中島暉先生には、研究の面白さや奥深さを教えていただき、激励のお言葉とお心遣いを賜り支えていただきました。心より感謝申し上げます。

菱光石灰工業株式会社 貝掛勝也様には、博士論文の執筆に関して御助言や励ましのお言葉を頂きました。心より感謝申し上げます。

いつも応援やご協力をいただいた馬場・大島研究室の皆様に深く感謝申し上げます。

最後にこれまで温かく見守り応援してくれた両親に心から感謝いたします。

平成 26 年 3 月 吉日

大榮 薫