

XAFS法を用いた腐植物質中の鉄の存在状態解明および微量金属イオンの錯生成に与える影響

○山本祐平、高橋嘉夫、清水洋 (広大院理)

【はじめに】

天然の高分子有機物は構造中に多くの官能基を含むため、金属イオンとの錯体を形成しその挙動に影響を与える。天然高分子有機物と金属イオンとの錯生成の定量化には標準腐植物質がよく用いられる。標準腐植物質は天然物質から抽出されるため、多量のFeを不純物として含んでおり、微量な金属イオンと腐植物質の錯生成に影響する。Feがイオンで存在した場合には金属イオンの錯生成を阻害し、水酸化鉄で存在した場合には金属イオンを吸着することが予測されている。しかし標準腐植物質中のFeの存在状態は明らかにされていない。本研究ではX線吸収微細構造(XAFS)を用いて標準腐植物質中のFeの存在状態を解明し、得られた結果を基にモデル計算を行い微量金属イオンと腐植物質の錯生成に与える影響を評価した。

【実験】

標準腐植物質試料は国際腐植物質学会配布の standard Suwannee River humic and fulvic acids (SRHA and SRFA)を用いた。凍結乾燥された腐植物質はペレット状に整形し測定に用いた。Fe K 吸収端 XAFS スペクトルはKEK-PFのBL-12Cにて、19 素子 Ge 半導体検出器を用いて測定した。比較のために2価鉄として硫酸鉄、3価の鉄水酸化物として goethite 及び ferrihydrite、カルボン酸鉄として oxalate 及び citrate を参照試料として XAFS スペクトルを測定した。さらにアクリル酸樹脂(AA resin)及びイミノ二酢酸樹脂(IDA resin)にFe³⁺を吸着させた試料についても XAFS スペクトルを測定した。

【結果と考察】

ICP-MS を用いて腐植物質中の Fe 濃度を測定した結果、SRHA では 570 mg/kg、SRFA では 330 mg/kg であった。

X線吸収端近傍構造(XANES)

SRHA と SRFA のスペクトルは非常に似ている。参照試料との比較から腐植物質中の Fe はほとんど3価であることが示された。またピークトップの形状が水酸化鉄よりもカルボン酸鉄に類似している(図 1a and b)。

広域X線吸収微細構造(EXAFS)

EXAFS スペクトルにおいて水酸化鉄とカルボン酸鉄を比較すると、スペクトルの周期及び振幅が異なることが示された(図 1c)。腐植物質のスペクトルは4.1、6.3、8.2 Å⁻¹に見られる3つのピークがカルボン酸鉄に類似する。一方、水酸化鉄に見られた5.3、7.4 Å⁻¹の小ピークは腐植物質では見られなかった。さらにフーリエ変換スペクトルについても検討を行った。Fe-O shell に対応する第一ピークについてフィッティングを行った結果、結合距離や配位数の明確な違いは見られなかった。一方、Fe-Fe shell に対応する第二ピークについて水酸化鉄では見られたが、腐植物質およびカルボン酸鉄では見られなかった(図 1d)。これらの結果は標準腐植物質中の Fe は水酸化鉄ではなく、イオンとしてカルボキシル基に結合したカルボン酸鉄として存在していることを示している。

モデル計算

腐植物質と金属イオン(Be²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, UO₂²⁺, Al³⁺, Eu³⁺, and Th⁴⁺)の錯生成におけるFe³⁺の影響を評価するために錯生成モデル(Windermere Humic Aqueous Model ver. 6.0)を用いた計算を行った。その結果、金属イオン濃度 100 ng/dm³、腐植物質濃度 10 mg/dm³ の条件においてFe³⁺が存在する場合の腐植物質錯体の生成量がFe³⁺が存在しない場合に比べて2価イオンで30-70%、3価4価イオンで10%程度減少することが示された。この結果は金属イオンと腐植物質の錯生成を評価する際にFe³⁺の影響による錯体生成量の過小評価を考慮する必要があることを示唆している。

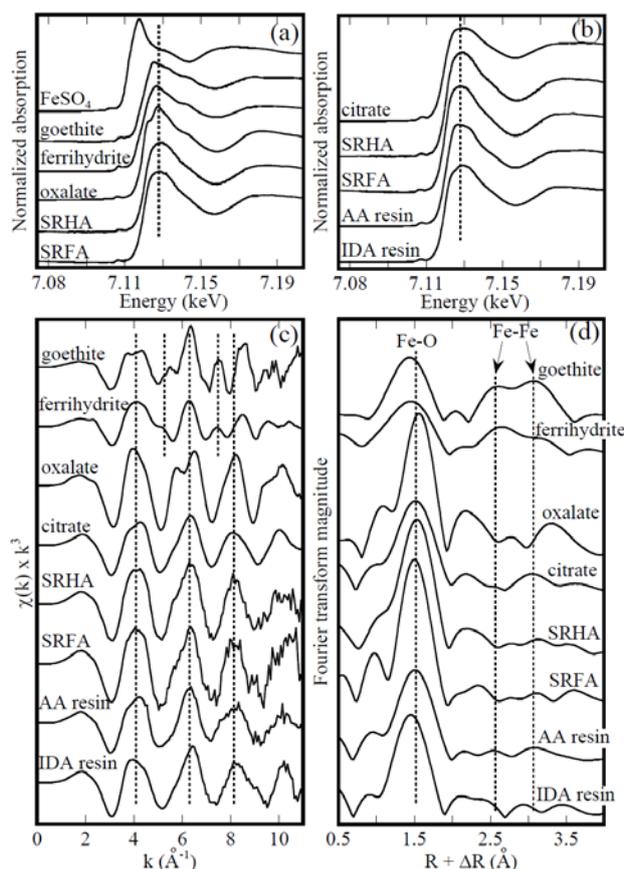


図 1. XAFS spectra for Fe. (a, b) Fe K-edge XANES, (c) k^3 -weighted EXAFS, and (d) Fourier transform spectra of HS and reference samples.