

(様式第4号)
実施課題名

フッ素及びホウ素を取り込んだ酸化マグネシウムのキャラクタリゼーション

English Characterization of solid residues after sorption of fluoride and borate on MgO

著者氏名 笹木圭子
English Keiko SASAKI

著者所属 九州大学
English Kyushu University

1. 概要

固体塩基である酸化マグネシウム(MgO)は水溶液中のフッ素及びホウ素の除去に有効な物質であるということが知られている。これまで、申請者らは、MgO を吸着剤としたときのフッ素、ホウ素の吸着実験を行い、吸着等温線の作成、また、吸着平衡に到達した後の試料は SEM-EDX や XRD による結晶学的構造の解析および XPS による表面化学状態分析などを行ってきた。前回行ったフッ素、ホウ素吸着後の含む固体残渣の XAFS 測定では、測定エネルギーの範囲不足とフッ素及びホウ素含有量の低さから解析が困難であった。今回の測定はフッ素、ホウ素の含有量が多い固体残渣を用いて EXAFS 領域の測定を行なった。

Magnesium Oxide (MgO) of solid base is known to be a possible material for removal fluorine and boron in solution. We carried out sorption experiments of fluorine and boron onto MgO and then obtained the sorption isotherm. Furthermore, the crystalline structures of the solid residues after sorption equilibriums were analyzed by SEM-EDX and XRD. The chemical states of the surfaces about the solid residues were observed by XPS. The previous results of XAFS about the solid residues after sorption fluorine and boron shows the difficulty of analysis due to the shortage of the energy range for the observations and the contents of fluorine and boron. In the present experiment, the solid residues containing much fluorine and boron were observed by EXAFS.

2. 背景と研究目的：

フッ素及びホウ素は WHO の飲料水ガイドラインにも基準が設けられており、わが国では 1998 年に環境基準項目となった新興汚染物質である。両物質ともに処理が困難であり、地下水の原位置浄化技術である透過型浄化壁(permeable reactive barrier, PRB)のフッ素及びホウ素への実用化は公表されておらず、開発途上段階にある。

本実験の重要な目的は、MgOが、フッ素およびホウ素を取り込む機構と取り込んだ後の状態を知ることである。この場合、剤とターゲット物質との反応としては、析出や表面錯形成などが考えられるが、これらはPRB内部の反応持続性や透水性の維持に大きな影響を与える。EXAFSおよび XANESスペクトルの解析によって、当該吸着剤の使用前後のキャラクタリゼーションに関するより詳細な原子レベルでの情報の獲得が見込まれる。

3. 実験内容：

()2009/10/2 測定分

試料は MgO、Mg(OH)₂、H₃BO₃ 吸着後の MgO 残渣を測定試料とした。この残渣中の、モル比 B/ Mg は 0.66 (mol/mol)であった。この残渣の XRD では、MgO および Mg(OH)₂ に帰属されるピークの外、B 含有が多くなるにつれて長周期構造を示すピークが目立って認められた。

()2009/10/7測定分

特級試薬 MgF₂、Ca₅(PO₄)₃F、およびフッ素(F) 試料はMgO、Mg(OH)₂および吸着後のMgO残渣を測定試料とした。F吸着後の残渣はモル比 F/Mg=0.24 (mol/mol)であった。吸着後残渣のXRD 測定からはF化合物に帰属するピークを確認できなかった。

以上の試料をBL12にて、Mg K-edge、O K-edgeおよびF K-edgeのXAFS測定を電子収量法により行った。B-K edgeのEXAFS領域にはC の寄与がオーバーラップすること、標準試料であるH₃BO₃の揮発性が懸念されることから、ホウ素吸着固体残渣に関してはB-K edgeのEXAFS測定は行わなかった。またMg K-edge、O-KedgeおよびF-Kedgeに関する測定エネルギー範囲、ステップ数を以下の表にまとめた。

表1 O-Kedge、F-KedgeおよびMg-Kedgeにおける測定エネルギー領域、ステップ数、使用ミラー

	Start Energy (eV)	Stop Energy (eV)	Step Energy (eV)	
O-Kedge	500	528 (First region)	0.5	M 21
		532 (Second region)	0.1	
		550 (Third region)	0.25	
		1200 (Fourth region)	0.5	
F-Kedge	600	680	0.5	M 21
		720	0.1	
		1300	0.5	
		1301	0.5	
Mg-Kedge	1250	1306	0.5	M 21
		1315	0.1	
		1340	0.25	
		1500	0.5	

4. 結果、および、考察：

Mg を吸収原子として 10/2 に MgO、Mg(OH)₂、B を吸着した残渣の EXAFS スペクトルを測定したが、吸光度が非常に低く、S/N 比が悪かった。これは、試料のマウント量が少なかったためであると考えられる。これを踏まえ 10/7 測定ではマウント量を適切にしたところ、Mg K-edge の EXAFS に関しては、解析に用いることが可能なデータ(図 1)を得た。同上の試料の O を吸収原子とする EXAFS スペクトルは図 2 のようになった。続いて、MgF₂、Ca₅(PO₄)₃F および、MgO に F を吸着した残渣の F を吸収原子とする EXAFS スペクトル(図 3)において、解析に十分な EXAFS 振動は得られなかった。この要因の一つとして、Ca₅(PO₄)₃F および、MgO に F を吸着した残渣に関しては、試料中の F 含有量が少ないことが挙げられる。

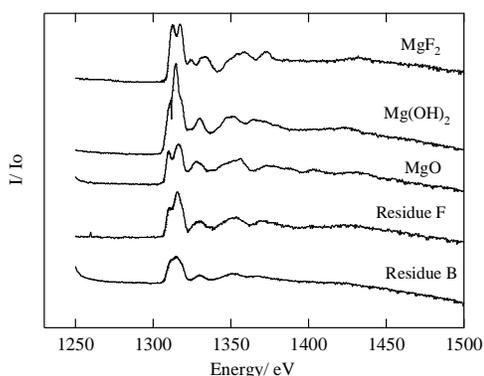


図 1 MgF₂、MgO、Mg(OH)₂、MgO に F を吸着した残渣および MgO に H₃BO₃ を吸着した残渣の Mg K-edge スペクトル (2009/10/7 測定)

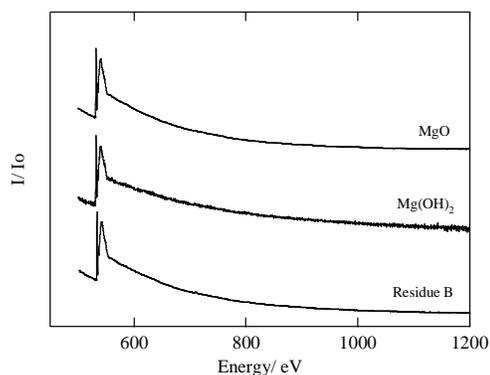


図 2 MgO、Mg(OH)₂ および MgO に H₃BO₃ を吸着した残渣の O K-edge スペクトル (2009/10/2 測定)

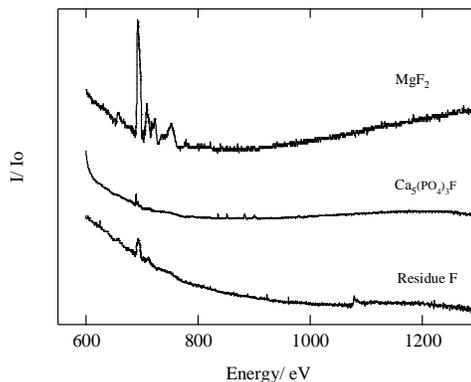


図 3 MgF₂、Ca₅(PO₄)₃F および、MgO に F を吸着した残渣の F K-edge スペクトル(2009/10/7 測定)

(解析)

吸収原子を Mg として MgO に H₃BO₃ を吸着した残渣を REX2000 にて解析した。本解析においては、散乱原子である O および B に関する後方散乱振幅と位相シフトは、同ソフトにて標準物質である Mg(OH)₂、および以前測定した MgB₂ のスペクトルより求めた値を用いた。

S/N 比が悪いので、各スペクトルの Mg K-edge の EXAFS 測定データを移動平均法にて平滑化(スムージング)した。スムージング点数は 3、回数は 1 とした。続いて、表 2 にまとめた解析条件にて、EXAFS 振動抽出を行った。

表 2 EXAFS 振動抽出における解析条件

B.G Method	Victoreen1(DX ⁴ +CX ³ +Const.)
μ 0 Method	Spline Smoothing
Spline Termination 1	0.005
Spline Termination2	0.03
k Weight	3

以上の条件により得た MgO に H₃BO₃ を吸着した残渣のスペクトルの EXAFS 振動抽出結果を図 4(a) に示す。このスペクトルにおいては、1380 keV 以上のエネルギー領域ではノイズが大きくなり EXAFS 振動の抽出が困難であると同時に、振動回数も十分であるとは言えなかった。波数 4 (1/Å) 以降では EXAFS 振動がはっきりしているとは言えないが、今回の解析においては k Range は 2.20-5.25 (1/Å) としてフーリエ変換を行った。加えて、各スペクトルにおけるフーリエ変換の条件を表 3 に示す。

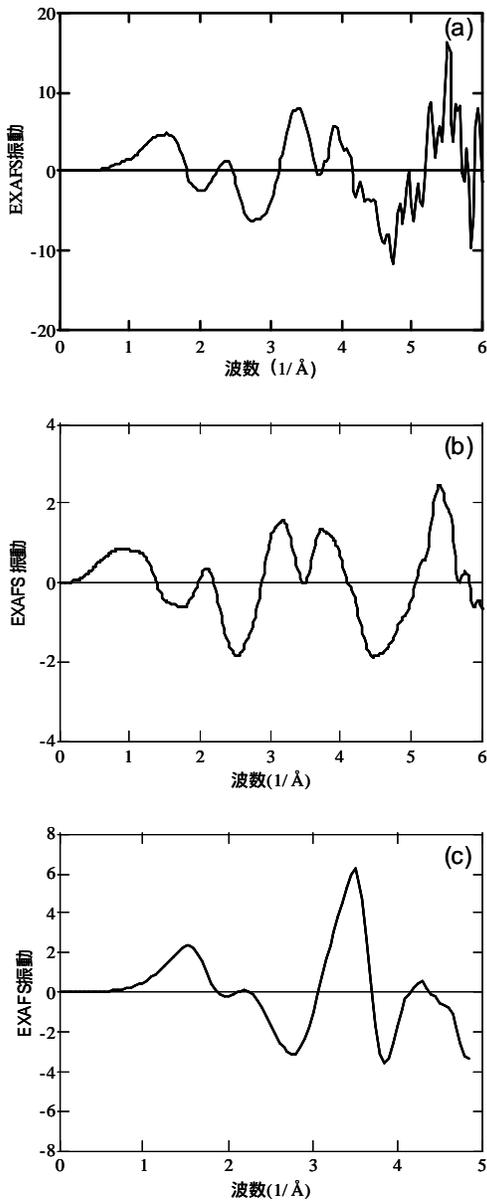


図 4 (a)MgO に H₃BO₃ を吸着した残渣、(b)Mg(OH)₂、(c)MgB₂の EXAFS 振動表示

表 3 フーリエ変換処理における条件

	Residue B	Mg(OH) ₂	MgB ₂
k Range	2.200-6.480(1/Å)	2.220-5.700(1/Å)	2.000-4.450(1/Å)
R Range	0-5.983	0-5.983	0-5.983
dK	0.05	0.05	0.05
k Weight	3	2	3
FT Size	4096	8192	2048
Fiter Type	HANNING	HANNING	HANNING
Window Width	Δk/10	Δk/40	Δk/20

この結果、図 5 に示す動径構造関数を得た。

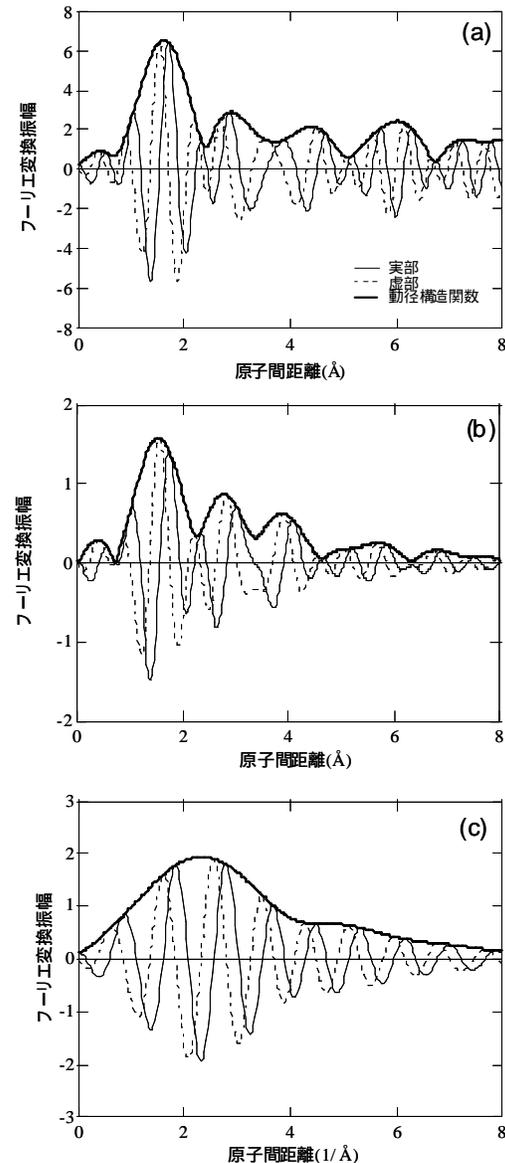


図 5 (a)MgO に H₃BO₃ を吸着した残渣、(b)Mg(OH)₂、(c)MgB₂の動径構造関数

さらにこれより、Mg(OH)₂ においては、散乱原子を O とする後方散乱振幅と位相シフトを MgB₂ においては B とする後方散乱振幅と位相シフトを導き出した。後方散乱振幅に関しては、McKale のテーブル値と近いものとなったが、位相シフトは十分に近似した値ではなかった。これらの値を MgO に B を吸着した残渣スペクトルの逆フーリエ変換時におけるパラメータとして用いた。逆フーリエ変換時の条件を表 4 に示す。

表4 MgOにH₃BO₃を吸着した残渣スペクトルの逆フーリエ変換時における条件

R Range	0.614-3.554 ()
Fiter Type	HANNING
Window Width	$\Delta R/10$
Fitting Range	2.430-6.480 (1/)
Step	20
dR Limit	0.005
Fit. Method	Direct k-space

以上の条件を用い、配位数、原子間距離、エッジシフト、デバイワラー因子、平均自由行程、3および4次のキュミュラントを変化させフィッティングを行った結果、動径構造関数は図6のように収束した。実線はフィッティング後、点線はフィッティング前の動径構造関数を示す。

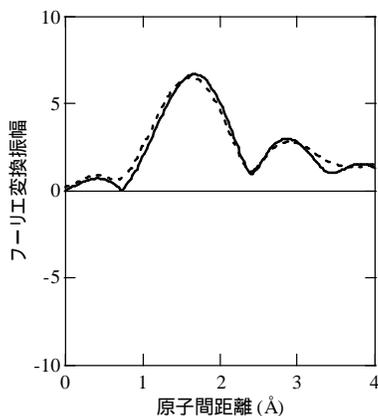


図6 標準試料より得た後方散乱振幅と位相シフトを用いフィッティングをかけた、MgOにH₃BO₃を吸着した残渣の動径構造関数

またこの時の逆フーリエ後のデータは図7のようになった。以上の結果より得られたMg周辺の配位数は、13.3(O)および9.0(B)、原子間距離は2.5(O)および2.3(B)であった。しかし、フィッティングパラメータ間の相関による影響の度合い、予想されるモデル構造との適合度を調べる余地が十分にある。

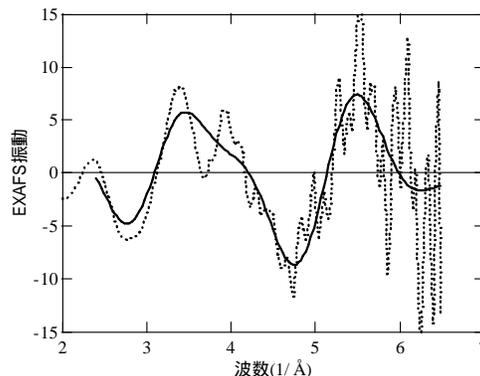


図7 逆フーリエ変換後のデータ(実線)および逆フーリエ変換前のEXAFS振動(点線)

5. 今後の課題:

フィッティングパラメータ間の相関による影響の度合いを検討する。

予想されるモデル構造との適合度を調べる。またこれに伴う、フィッティングパラメータの再検討。

6. 論文発表状況・特許状況

なし

7. 参考文献

- S. Naoe, Physica. B 158 (1989) 615-616.
- T. Yoshida et al., Physica B 208 & 209 (1995) 581-582.
- M. E. Fleet, S. Muthupari, J.Non-Crystalline Solid 225 (1999) 233-241.
- 太田敏明, X線吸収分光法-XAFSとその応用-

8. キーワード

MgO, ホウ酸, フッ素, 地下水浄化, EXAFS