

プロトン置換型マンガン酸化物による重金属イオンの優先吸着

指導教員 佐藤一則

環境材料科学研究室 佐々木沙理

1. 緒言

水質汚染による公害病のイタイタイ病（カドミウム中毒）や水俣病（有機水銀中毒）が知られているが、重金属には毒性の強いものが多く、微量でも繰り返し摂取することで体内へ蓄積し、人体へ影響を及ぼす。鉛に関しては欧州で、電気・電子機器における特定有害物質の使用制限（RoHS）指令のように製品中の鉛の使用を規制する法律が制定され、2006年7月から施行されている。さらに近年、低濃度の環境中鉛の長期曝露により起こりうる、通常の臨床診断法では所見が見出されない不顕性の健康影響（subclinical health effect）などにも関心が集まっている¹⁾。

以上の背景からも、水質中に存在する重金属イオンを回収する技術は環境分野の中でも非常に重要な課題と考えられる。本研究室では、古くから自然界に存在する微量金属である鉛（Pb）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、カドミウム（Cd）、クロム（Cr）、マンガン（Mn）などに対する吸着特性を有することで知られている α -FeOOH（以下 Goethite）を吸着材として、水質中の重金属イオンに対する吸着特性の検討を行ってきた。

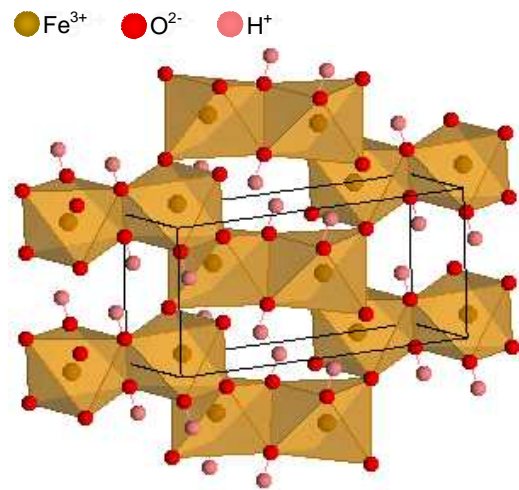


図1 α -FeOOHの結晶構造

2. 目的

本研究室ではこれまでに、Goethiteの Fe^{3+} イオンサイトに Mn^{n+} イオンを置換固溶した α -(Fe,Mn)OOH 粒子（以下 Mn-Goethite）が、 Pb(II) イオンに対して優先吸着性を示すことを報告してきた²⁾。また、 Mn^{n+} イオンを固溶限界以上含有する場合においても同様の効果を見出

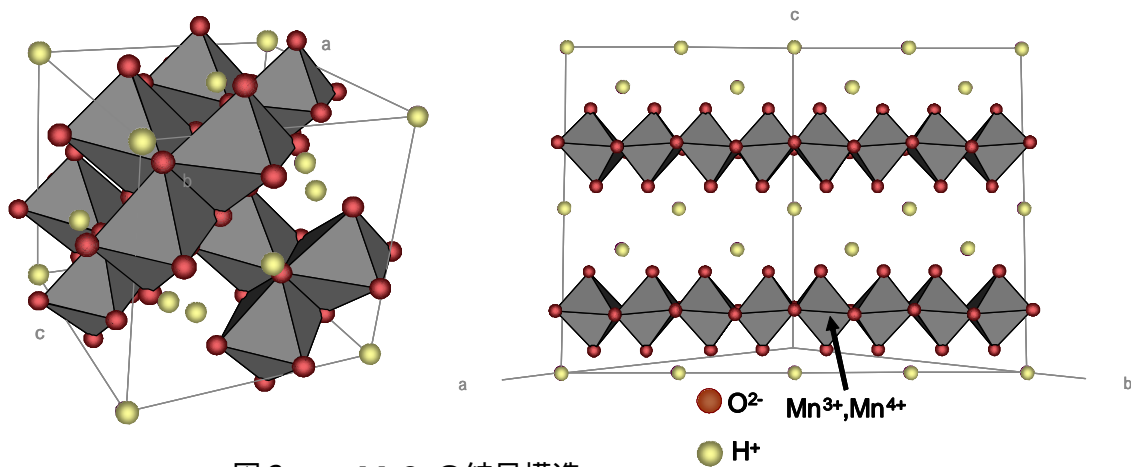


図2 α -MnO₂の結晶構造

した³⁾。しかし、Pb(II)イオンの優先吸着機構は明らかでなかった。

このことから、マンガン化合物を用いた重金属吸着に着目した。なかでも、これまでに重金属吸着に関する研究報告例がなく、Goethiteと同様に表面プロトンを有し、配位構造が異なる $\gamma\text{-MnO}_2$ に着目した。本研究では、 $\gamma\text{-MnO}_2$ における重金属イオン吸着能の検討を行うと共に、Mn-Goethite が示した Pb(II)イオン吸着優先性との比較・検討を目的とした。

3. 実験方法

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ および $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3$ に KOH を添加し、48 h、333 K で熟成させることで Mn-Goethite を得た。更に Fe_3O_4 、

-FeOOH 等の不純物相を除去するため 3 M- H_2SO_4 による洗浄を行った。

Li_2CO_3 および Mn_2O_3 を混合し 1123 K で 5 h 焼成して LiMn_2O_4 を得た。これを 1.2 M- HNO_3 で 5 h 処理することで Li^+ とプロトンが置換し、スピネル構造を有する $\gamma\text{-MnO}_2$ を得た⁴⁾。

50 mM の Pb(II) および Cu(II)、Zn(II) イオンを含む水溶液 10 ml に、作製した Goethite、Mn-Goethite、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 試料をそれぞれ 50 mg 加え、3 h 振とうすることで吸着を行い、溶液中の各金属イオン濃度を原子吸光光度計によって測定した。

4. 結果および考察

図 3 に吸着実験結果を示す。Goethite および Mn-Goethite と作製した $\gamma\text{-MnO}_2$ における Cu(II)、Pb(II)、Zn(II) イオンの吸着量を比較した。Goethite に固溶するマンガン濃度増加に伴い、Pb(II)イオンの吸着量が増加している。また、Goethite へのマンガン添加量が固溶限界(約 14 mol%) 以上になると Goethite 本来の吸着序列 $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn}$ ⁵⁾ が、 $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn}$ へと変化した。 $\gamma\text{-MnO}_2$ については、Cu(II)、Pb(II)イオンともに Goethite と比較して高い吸着量を示し、その吸着序列は $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn}$ であった。

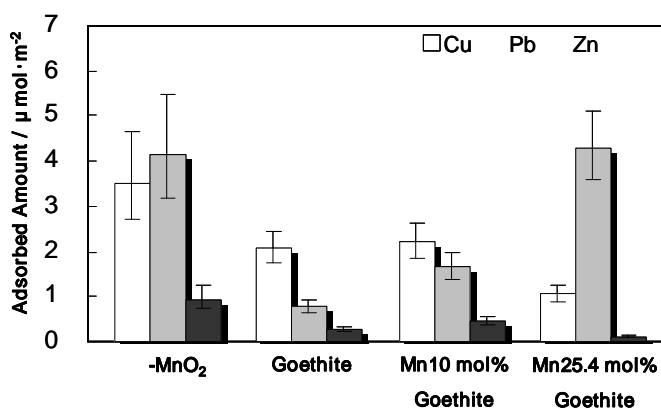


図3 Cu(II),Pb(II),Zn(II)イオン吸着量
pH6 / 試料重量 50 mg / 303 K / 3 h /
0.5 mM Cu(II),Pb(II),Zn(II)共存溶液 10 ml

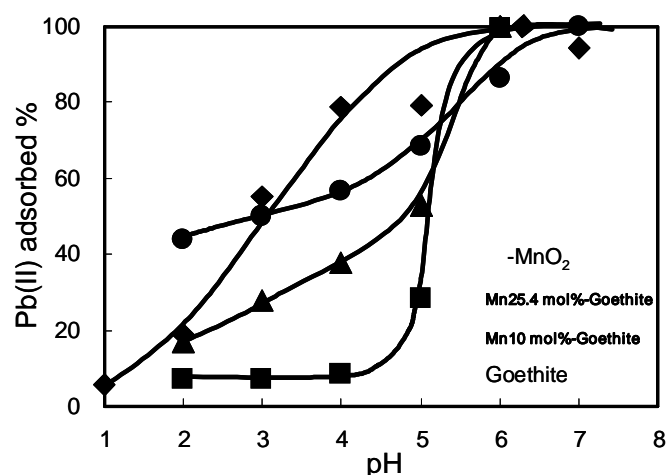


図4 Pb(II)イオン吸着率
試料重量 50 mg / 0.5 mM Pb(II)水溶液 10 ml

図4にPb(II)イオン吸着率のpH変化を示す。Goethiteではマンガン含有量増加に伴い、低pH領域での吸着率が高くなっている。これはGoethiteのFeイオンの位置にMnイオンが置換固溶することで、イオン半径の違いから結晶格子にひずみが生じ、それが要因となってPb(II)イオンを優先的に吸着する新たなサイトが生成されると考えられている²⁾。しかし、マンガンを固溶限界以上添加したMn-Goethiteには副生成物としてMnO₂微粒子が共存することも確認されている³⁾。このMnO₂微粒子の存在がMn-GoethiteのPb(II)イオン優先吸着に大きな影響を与えている可能性が考えられる。一方、-MnO₂においては、Mn-Goethiteと同様に低pH領域での高いPb(II)イオン吸着率を示したが、pH依存性が顕著に現れた。この結果について、Goethiteとの結晶構造および表面電位の違いから考察を行った。作製粒子の表面電位測定結果を図3～図5に示す。表

面電位測定結果より求めたそれぞれの粒子の等電点(以下PZC)を表1に示す。表1よりGoethiteへのマンガン固溶量が固溶限界以下の範囲では、PZCに大きな変化は確認されなかった。一方、-MnO₂はGoethiteと比較して低いPZCを示した。一般的に、低いPZCをもつ粒子ほどプラスの電荷を帯びるpH領域が広くなることから、マイナスの電荷を持つ重金属イオンの吸着が優位になると推測できる。この効果が-MnO₂の重金属吸着に大きく影響していると考えられる。また、GoethiteおよびMn10 mol%-GoethiteのPZCがpH7付近だったのに対し、Pb(II)吸

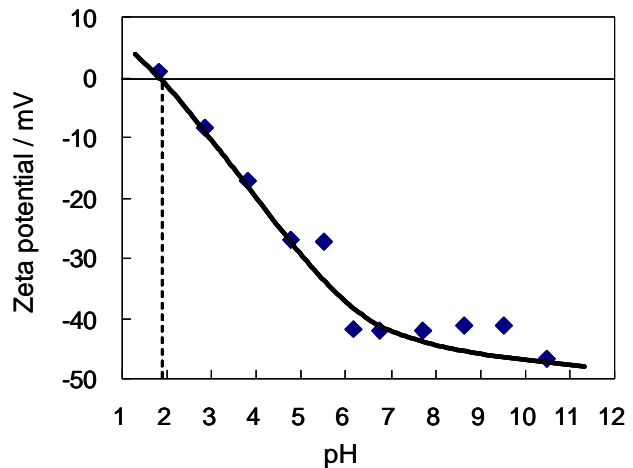


図5 -MnO₂表面電位測定結果

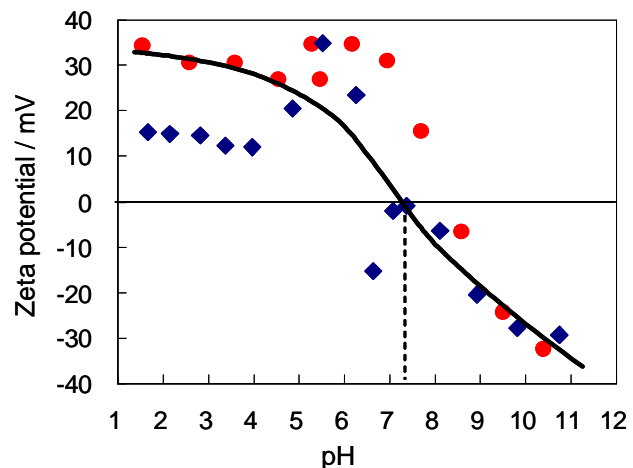


図6 Goethite表面電位測定結果
(2回の測定結果よりZ.P.曲線を描いた)

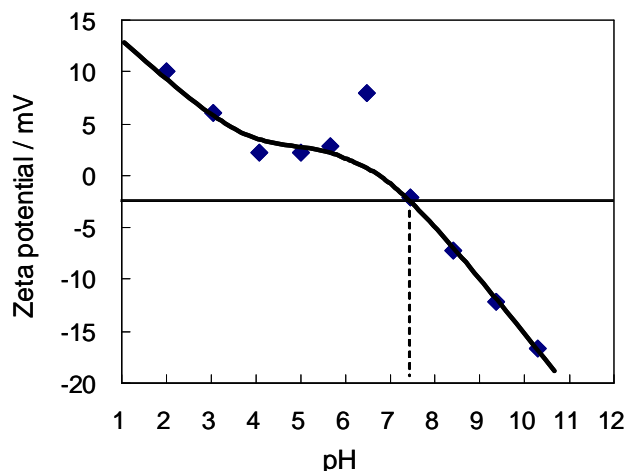


図7 Mn10 mol%-Goethite表面電位測定結果

着率は pH5 付近から立ち上がっている。
 このことから、Goethite の場合は PZC の影響よりも、Mn を置換固溶することで生成する新たな吸着サイトの影響が、最も大きく吸着性能に作用していると考えられる。

表 1 作製粒子の PZC

	λ -MnO ₂	Goethite	Mn10 mol%-Goethite
PZC	2.0	7.2	7.3

5 . 結論

-MnO₂ における比表面積あたりの重金属吸着量は非常に高く、その吸着序列は Pb > Cu > Zn である。また、低 pH 領域での Pb(II)イオン吸着率が高く、顕著な pH 依存性を示した。このことから、 λ -MnO₂ の低い PZC 値が、吸着特性に大きく影響することを示した。Goethite および Mn10 mol%-Goethite は PZC の影響よりも Mn イオンを置換固溶することで生じた結晶格子ひずみの影響を受けた吸着サイトが Pb(II)イオンの優先吸着可能にしていると考えられる。Mn を固溶限界以上添加した Goethite に関しては、副生成物の MnO₂ 微粒子がもつ Pb(II)イオン吸着能が顕著に現れたことで、Mn-Goethite における Pb(II)イオン吸着量が見かけ上増加することを明らかにした。

< 参考文献 >

- 1) 小林憲弘, 内藤航, 「詳細リスク評価シリーズ 9 鉛」, 新エネルギー産業技術総合開発機構・産総研 化学物質リスク管理研究センター共編, 、丸善エグゼクティブサマリー(2006)
- 2) 楠山貴広: 長岡技術科学大学大学院博士論文(2004)
- 3) 井関竜也: 長岡技術科学大学大学院修士論文(2006)
- 4) J. C. Hunter, J.Solid State Chem., **39**(1981) pp.142-147.
- 5) C. A. Christophi and L. Axe, J.Environ. Eng., January(2000) pp.68-70.