

表面錯体モデリングによる酸化物へのヨウ素吸着の予測

永田貴洋¹・福士圭介²

¹〒920-1192 金沢市角間町 金沢大学大学院自然科学研究科

²〒920-1192 金沢市角間町 金沢大学環日本海域環境研究センター

NAGATA Takahiro and FUKUSHI Keisuke:

Prediction of iodine adsorption on oxides by surface complexation modeling

1. はじめに

ヨウ素は甲状腺ホルモンの構成成分として生体に必須の微量栄養素である。ヨウ素の欠乏は甲状腺腫、胎児異常、知的障害といった健康問題を引き起こし、地球規模でのヨウ素循環により世界各地でヨウ素欠乏症が生じている。また、放射性廃棄物中に含まれる長半減期($T_{1/2} \approx 1570$ 万年)の放射性ヨウ素(^{129}I)は、人体に有毒なことから人体への影響が懸念されている核種である。以上のことより、表層環境でのヨウ素の挙動評価が必要とされている。表層環境においてヨウ素は水に溶存した状態で移行し、その際、酸化還元状態に応じてヨウ化物イオン(I^-)及びヨウ素酸イオン(IO_3^-)といった一価陰イオンの化学形態で存在する。金属酸化物や金属水酸化物は、溶存する陰イオンの吸着に重要な役割を果たし(Sverjensky and Fukushima, 2006)、特に鉄やアルミの酸化物は ZPC(Zero Point of Charge)が高いことから、ヨウ素を吸着することで移行挙動に影響を与えることが知られている(Whitehead, 1984)。しかしながら、酸化物への I^- 及び IO_3^- の吸着に関する研究は数少なく、限られた酸化物種に対して限られた水質条件下でしか吸着挙動の評価がなされていない。又、酸化物表面に吸着するイオンの結合形態(表面化学種)は、吸着後の安定性や共存イオンとの吸着の競合性に影響を与える重要な因子であるが、 I^- 、 IO_3^- 共に表面化学種は特定されていない。表層環境におけるヨウ素の移行挙動を理解するためには、幅広い水質条件下で吸着挙動と表面化学種の分布を明らかにすることが重要である。表面錯体モデリング(Extended Triple-Layer Model (ETLM: Sverjensky, 2005))は、吸着現象を酸化物の表面水酸基と溶存イオン種の錯体生成反応として化学平衡論的に取り扱う手法であり、幅広い水質条件下でイオンの吸着挙動と表面化学種の分布を予測することが可能である。そこで、本研究では酸化物表面への I^- 及び IO_3^- の吸着反応に関する巨視的なデータを ETLM によって解析することで、様々な溶液条件下で I^- 及び IO_3^- の吸着挙動と表面化学種の分布を予測することを目的とした。Nagata et al. (2009)では、ETLM に基づいて分光学的に認められる吸着構造と調和的な酸化物への I^- の吸着予測モデルを示した。今回は酸化物への IO_3^- 吸着予測モデルに関する結果を報告する。

2. 実験方法

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

3. 結果と考察

3.1 HFO、 α -FeOOH、 γ -Al₂O₃ への IO₃⁻ 吸着挙動

バッチ実験によって認められた pH を関数とした(a)HFO、(b) α -FeOOH、(c) γ -Al₂O₃ による IO₃⁻ 吸着量(%)を図 1 の各点に示す。どの系においても pH の減少と共に吸着量が増加していることが確認できる。これは低い pH ほど酸化物の表面水酸基が正に帯電し、負の電荷をもつ IO₃⁻ が吸着されやすくなるためである。又、NaCl 濃度が 0.05 M と 0.1 M の条件における IO₃⁻ 吸着量を比較すると、同一の pH、固液比条件において、各酸化物とも吸着量がほぼ同じ程度を示した。一般に、酸化物表面に対し直接結合し強固に吸着された内圏錯体を形成するイオンは、共存するイオンによって吸着が阻害されないため、共存イオン濃度が変化しても吸着量が変化しない吸着挙動をとる。一方、静電的に吸着し結合の弱い外圏錯体を形成するイオンは、共存イオンによって吸着が阻害されるため、共存イオン濃度の増加に伴い吸着量が減少する。これより、実験条件下において、IO₃⁻ が各酸化物表面に対し内圏錯体を形成していることが推測される。

3.2 HFO、 α -FeOOH、 γ -Al₂O₃ 表面における IO₃⁻ の化学種分布の予測

図 2 に上述より算出した IO₃⁻ の吸着反応式とその平衡定数を用いて予測した pH、イオン強度(NaCl 濃度)、全 IO₃⁻ 濃度を関数とした(a)-(c)HFO、(d)-(f) α -FeOOH、(g)-(i) γ -Al₂O₃ 表面における IO₃⁻ の化学種分布を示す。図 2(a),(d),(g)は、バッチ吸着実験を行った際の溶液条件の一つである NaCl 濃度が 0.1 M、全 IO₃⁻ 濃度が 1 mM の条件下での各酸化物表面における IO₃⁻ の化学種分布、図 2(b),(e),(h)は、NaCl 濃度を 0.01 M に下げた際の分布、図 2(c),(f),(i)は全 IO₃⁻ 濃度を 0.1 mM に下げた際の分布を示す。HFO に関しては、実験条件下の溶液(図 2(a))において外圏錯体が幅広い pH 条件に渡って低い割合で存在し、内圏錯体が pH9 以下で pH の減少と共に割合が増加し、中性~酸性で優勢種となることが確認できる。イオン強度が減少した場合、内圏錯体の寄与は変化しないが外圏錯体の寄与が大きくなることが確認できる。一方、全 IO₃⁻ 濃度が減少した場合、内圏錯体の寄与が大きくなることが確認できる。 α -FeOOH と γ -Al₂O₃ に関しても、イオン強度の減少に伴い外圏錯体の寄与が大きくな

り、全 IO_3^- 濃度の減少に伴い内圏錯体の寄与が大きくなる IO_3^- の表面化学種分布が予測された。酸化物間での分布を比較してみると、HFO、 α -FeOOH、 γ - Al_2O_3 の順に内圏錯体の寄与が小さくなり、外圏錯体の寄与が大きくなることが確認できる。

3.3 酸化物への IO_3^- 吸着の予測

Born solvation 理論に基づくと鉱物へのイオン吸着の平衡定数は誘電率(ϵ)の逆数と一次関数で関係付けられる(Sverjensky, 2005)。上述で算出した HFO、 α -FeOOH、 γ - Al_2O_3 の IO_3^- 吸着平衡定数と Sverjensky(2005)より引用した各酸化物の誘電率(HFO:1000、 α -FeOOH:15、 γ - Al_2O_3 :10.3)の逆数をプロットし、線形回帰を行った(図 3(a)外圏錯体、(b)内圏錯体)。外圏錯体、内圏錯体共に、 R^2 値の高い回帰直線が示された。従って、この回帰直線を用いることで、誘電率が既知の酸化物に対しては、 IO_3^- 吸着平衡定数を予測可能となることを示す。回帰直線の傾きは外圏錯体に比べ内圏錯体の方が急であることより、誘電率の低い酸化物ほど、内圏錯体が形成されにくくなる。これより、図 2 で示されたように内圏錯体が HFO のような高い誘電率の酸化物で優位となり、外圏錯体が γ - Al_2O_3 のような低い誘電率の酸化物で優位となる。

上述のようにして予測された IO_3^- の平衡定数値が正しいのかを確かめるために、Rex and Martin(1983)で報告される α - Fe_2O_3 への IO_3^- 吸着量と Szczepaniak and Koscielna(2002)で報告される γ - Al_2O_3 への IO_3^- 吸着量を、予測される平衡定数値を用いて解析した(図 4)。図 4 の各点は先行研究の実測 IO_3^- 吸着挙動を示し、各線は α - Fe_2O_3 の予測 IO_3^- 吸着平衡定数($\log K_{>\text{SOH}_2^+ \text{IO}_3^-}=4.6$, $\log K_{(>\text{SO})_2\text{IO}^+}=9.9$)と γ - Al_2O_3 の予測 IO_3^- 吸着平衡定数($\log K_{\text{SOH}_2^+ \text{IO}_3^-}=4.3$, $\log K_{(>\text{SO})_2\text{IO}^+}=9.0$)を用いて計算した予測 IO_3^- 吸着挙動を示す。図 4 に示されるように、予測した吸着挙動は実測値をよく再現しており、本研究の予測モデルの妥当性を確認することができた。

4. まとめ

- ・ HFO、 α -FeOOH、 γ - Al_2O_3 の IO_3^- 吸着量の ETLM 解析から、 IO_3^- は各酸化物表面水酸基に対し、外圏錯体(正に帯電した酸化物表面と静電的に吸着)と内圏錯体(酸化物の表面金属原子と化学結合して吸着)を形成することが示唆された。
- ・ HFO、 α -FeOOH、 γ - Al_2O_3 の IO_3^- 吸着平衡定数を比較することで、様々な酸化物の IO_3^- 吸着平衡定数を予測する式を得た。
- ・ 外圏錯体はイオン強度が低い場合に寄与が大きくなり、内圏錯体は全 IO_3^- 濃度が低い場合に寄与が大きくなる。又、低い誘電率の酸化物は外圏錯体の寄与が大きくなり、高い誘電率の酸化物は内圏錯体の寄与が大きくなる。
- ・ 予測された IO_3^- 吸着平衡定数を用いた ETLM は、Rex and Martin (1983)で報告される α - Fe_2O_3 の IO_3^- 吸着量と Szczepaniak and Koscielna(2002)で報告される γ - Al_2O_3 への IO_3^- 吸着量をよく再現した。

引用文献

Sverjensky D.A., Fukushi K., *Geochim. Cosmochim. Acta* 70 (2006) 3778.

Whitehead D.C. *Environment International* 10 (1984) 321.

Sverjensky D.A. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69 (2005) 225.

Nagata T., Fukushi K., Takahashi Y. *Journal of Colloid and Interface Science* 332 (2009) 309.

Rex A.C., Martin G.S. *Nuclear and Chemical Waste Management* 4 (1983) 301.

Szczepaniak W., Koscielna H. *Analytica Chimica Acta* 470 (2002) 263.

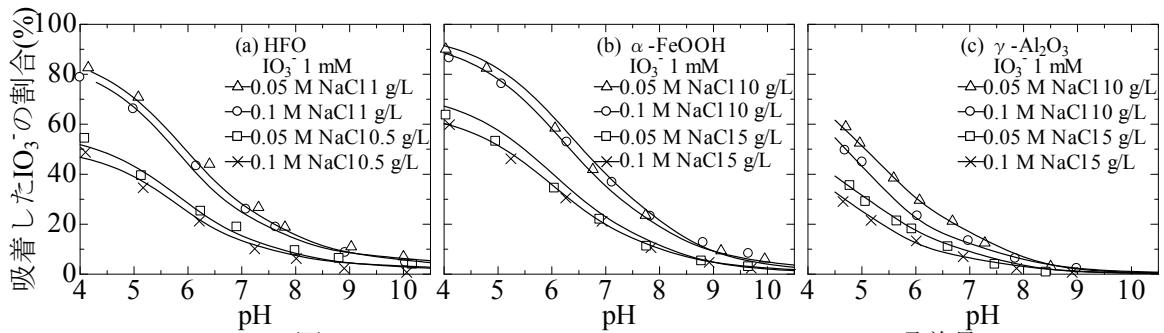


図.1 (a)HFO、(b) $\alpha\text{-FeOOH}$ 、(c) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ への IO_3^- 吸着量

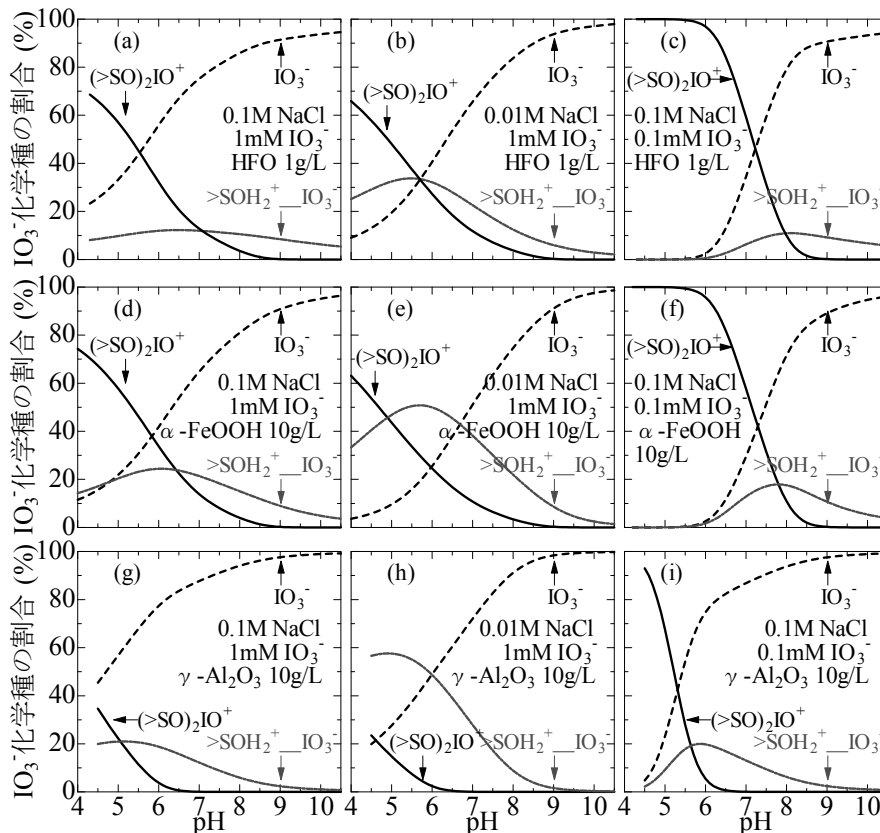


図.2 ETLMより予測される pH、イオン強度、全 IO_3^- 濃度を関数とした (a)-(c)HFO、(d)-(f) $\alpha\text{-FeOOH}$ 、(g)-(i) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面における IO_3^- の化学種分布

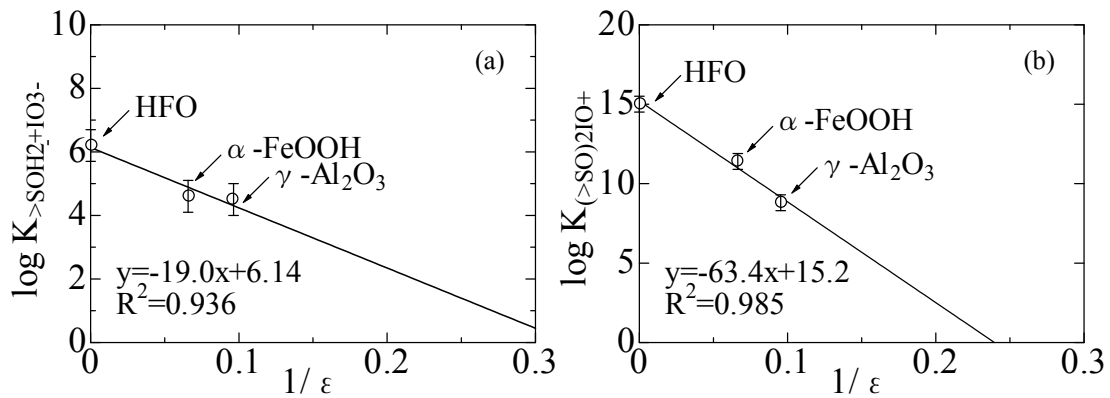


図.3 酸化物の誘電率の逆数と
(a)外圏型、(b)内圏型の IO_3^- 吸着平衡定数の関係

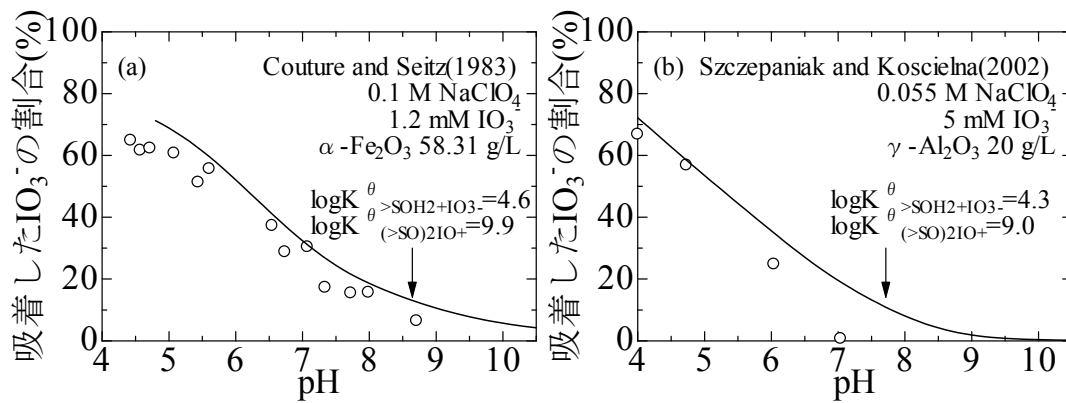


図.4 先行研究で報告される
(a) α -Fe₂O₃、(b) γ -Al₂O₃の IO_3^- 吸着量の ETLM 解析結果