



XAFS 分析を用いた Fe および Mn 酸化細菌により生成した Fe, Mn 系沈殿物の構造解析

AichiSR

所 千晴¹, 西村 拓朗², 宮田 直幸³, 淵田 茂司¹, 加藤 達也¹, 澤村 幸宏¹, 門倉 正和¹, 田嶋 翔太¹
 1 早稲田大学, 2 株式会社ナガオカ, 3 秋田県立大学

キーワード：二酸化マンガン, 酸化マンガン, 四三酸化マンガン, 不均化反応

1. 測定実施日

2019年8月29日	BL6N1	(2シフト)
2019年9月11日	BL5S1	(2シフト)
2019年10月18日	BL6N1	(2シフト)
2019年10月24日	BL5S1	(2シフト)

2. 概要

本研究は X 線吸収微細構造(X-ray absorption fine structure; XAFS)分析を用いた廃水処理後の Mn 沈殿種の同定を目的とした。XAFS 分析は、ビーカーおよびカラムを用いた Mn 除去実験後に得られた殿物を凍結乾燥させた試料を対象とした。ビーカー実験後の試料については Mn 濃度が十分高いため透過法で、カラム試験後の試料については試料表面から数十 μm 程度を分析可能な蛍光法で、それぞれ実施した。得られた実験結果から、溶液中の Mn の反応経路および Mn 沈殿種を同定した。

3. 背景と研究目的

マンガン(Mn; Manganese)の(水)酸化物として知られる二酸化マンガン(IV)(MnO₂), 酸化マンガン(III)(MnOOH), 四三酸化マンガン(II, III)(Mn₃O₄)は、中性領域での処理が困難であるカドミウムなどの有害元素を除去可能な吸着材として注目されている。しかし、Mn は溶液中で Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺など複数の価数を取り、式(1) - (6)で表される酸化反応や不均化反応など、複雑な反応経路によって多様な沈殿を生じることが報告されている(Fig. 1)[1]。これらの Mn (水)酸化物は、沈殿種ごとに有害元素除去能が異なるため、その除去能力を定量するためには、生成する Mn の沈殿種を同定し、生成量のある程度定量的に把握することが重要である。しかし、坑廃水処理後に得られる Mn 沈殿は結晶性が低く、かつ含有量が低いため、XRD などの分析では Mn 沈殿種の同定は困難であることが多い。そこで、本研究では、低結晶性、かつ含有量の小さい物質に対して適用可能な XAFS 分析を用いてビーカー、およびカラムを用いた Mn 除去後に得られる Mn 沈殿種の同定を目的として実施した。

	$4Mn^{2+} + 6H_2O + O_2 \rightarrow 4MnOOH + 8H^+$	(1)
	$6Mn^{2+} + 6H_2O + O_2 \rightarrow 2Mn_3O_4 + 12H^+$	(2)
	$4Mn_3O_4 + 6H_2O + O_2 \rightarrow 12MnOOH$	(3)
	$4MnOOH + O_2 \rightarrow 4MnO_2 + 2H_2O$	(4)
	$MnO_2 + Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow 2MnOOH + 2H^+$	(5)
	$2MnOOH + 2H^+ \rightarrow MnO_2 + Mn^{2+} + 2H_2O$	(6)

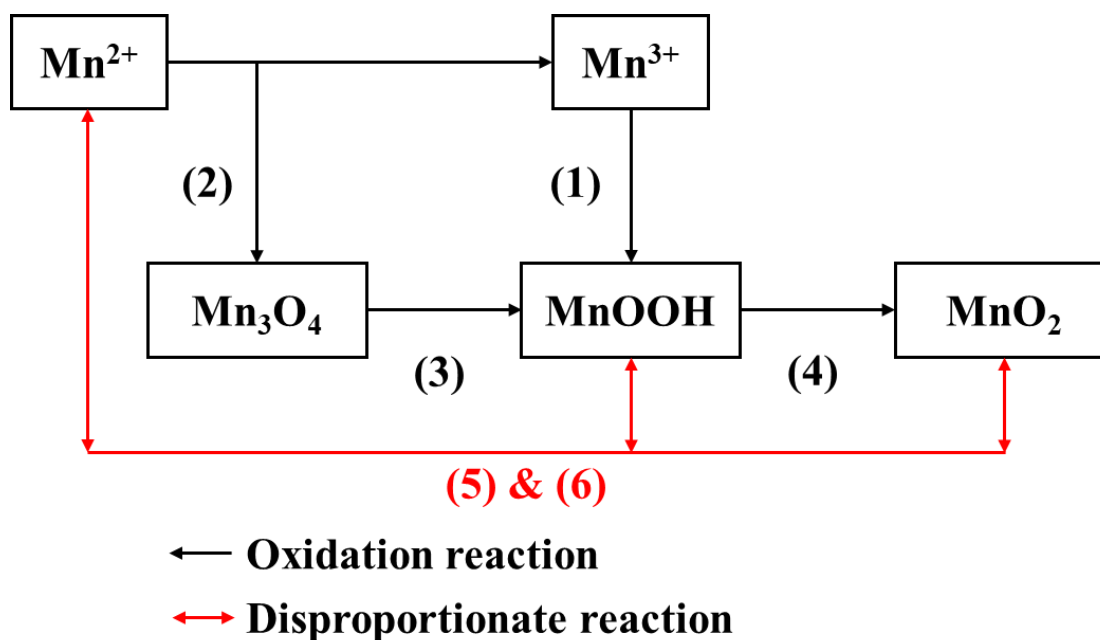


Fig. 1 Conceptual diagram of manganese oxidation and disproportionation reactions in non-biological systems

4. 実験内容

ビーカーを用いた Mn 除去実験は、模擬 Mn^{2+} 溶液を用いて実施した。初期 Mn^{2+} 濃度を 1.0 mmol/dm^3 とし、pH を 1 mol/dm^3 水酸化カリウム(KOH) を用いて調整した。また、イオン強度は 1 mol/dm^3 硝酸 (HNO_3) および 1 mol/dm^3 KOH を用いて 0.05 mol/dm^3 に調整した。実験中の室温は常に $25 \text{ }^\circ\text{C}$ に調整した。実験では、まず 500 m^3 メスフラスコ内に所定の Mn^{2+} 濃度、およびイオン強度となるように Mn^{2+} と $1 \text{ mol/dm}^3 \text{HNO}_3$ および 1 mol/dm^3 KOH を入れ、純水で定容した。これを 500 m^3 ビーカーに移し、マグネティックスターラーで攪拌しながら pH 8 - 10 の範囲で調整した。60 分反応させた後、所定の時間において孔径 $0.1 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターを用いてろ過した。ろ過後に得られた沈殿を、 $-45 \text{ }^\circ\text{C}$ にて 24 時間凍結乾燥させ、XAFS 分析に供した。なお、XAFS 分析は Mn-K 端において透過法で行った。

カラムの概略図を Fig. 2 に示す。カラムを用いた Mn 除去実験は、実在の坑廃水を用いて連続通水した。カラム内にはあらかじめ Mn 沈殿物を被覆させろ過砂を充填した。実験後、カラムの上部・中部・下部から採取したろ過砂を XAFS 分析に供し、表面に被覆した Mn 沈殿物の同定を試みた。なお、XAFS 分析は Mn-K 端から多素子シリコンドリフト検出器(SDD; Silicon Draft Detector)を用いた蛍光法で行った。

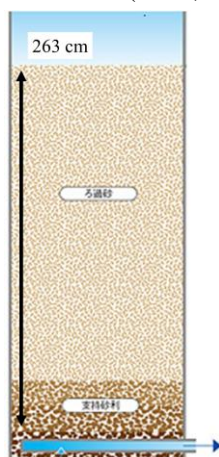


Fig. 2 Schematic of column experiments

5. 結果および考察

Fig. 3 に pH 8 - 10 においてビーカーを用いた Mn 実験除去後に得られた沈殿の XAFS スペクトルを示す。さらに、Table 1 に X 線吸収端近傍構造(XANES; X-ray absorption near-edge structure)解析の結果得られた、沈殿中の MnOOH と Mn₃O₄ の割合を示す。なお、Fig. 3 に参照試料として MnOOH と Mn₃O₄ のスペクトル、XANES 解析から得られたスペクトルを合わせて示す。XANES 解析の結果から、pH 8 - 10 の範囲においては、pH に関わらず Mn は主に Mn₃O₄ として沈殿することが確認された。

Table 1 The ratio of MnOOH and Mn₃O₄ in the precipitation at pH 8, 9, and 10 based on x-ray absorption near-edge structure analysis [%]

	MnOOH	Mn ₃ O ₄
pH 8	16	84
pH 9	12	88
pH 10	21	79

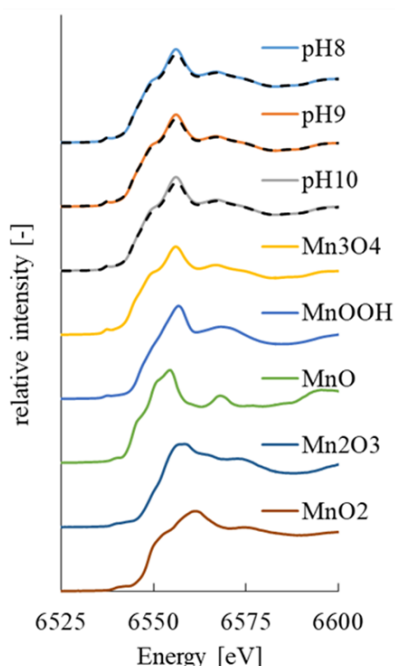


Fig. 3 Mn K-edge x-ray absorption fine structure spectra of precipitation obtained from Mn removal experiments at pH 8, 9 and 10.

また、Fig. 3 にカラムの上部・中部・下部から採取したろ過砂の XAFS スペクトルを示す。既往研究において、Mn 価数と XAFS スペクトルの第一ピーク位置に相関があることが報告されている[2]。本研究でも同様の手法を用いてそれぞれの Mn 価数、Mn₃O₄、MnOOH および MnO₂ の割合を算出した(Table 2)。その結果、高さに関わらず Mn₃O₄ が約 30 %、MnOOH が約 10 %、MnO₂ が約 60 % ろ過砂に被覆していることが確認された。また、Table 1 に示す通り、反応初期は、ほぼ全て Mn₃O₄ として存在していたと考えられるが、実験後は MnOOH や MnO₂ に変化することから、式(1) - (6)で表される酸化/不均化反応が生じたことが確認された。

Table 2 The ratio of Mn valence, Mn₃O₄, MnOOH and MnO₂ in the sand soil obtained from Mn removal experiments using column

	Mn valence [-]	Mn ₃ O ₄	MnOOH	MnO ₂
Upper	3.18	28.8	10.3	61.0
Middle	3.26	29.5	1.5	69.0
Under	3.20	28.8	10.3	61.0

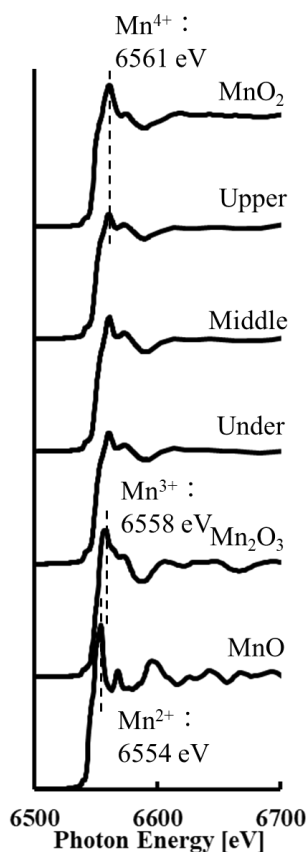


Fig. 3 Mn K-edge x-ray absorption fine structure spectra of sand soil obtained from upper, middle and under the column.

6. まとめと今後の課題

本研究で実施した XAFS 分析によって、ビーカー、およびカラムを用いた Mn 除去実験後に得られる殿物中の Mn 沈殿種の同定を試みた。その結果、ビーカーを用いた Mn 除去実験では、反応時間 1 時間でほぼ全量が Mn₃O₄ として沈殿することが確認された。一方で、カラムを用いた Mn 除去実験では、MnO₂ や MnOOH に変化していた。すなわち、式(1) - (6)で表される Mn の不均化反応によって、Mn₃O₄ から MnO₂ や MnOOH に変化することが確認された。

本研究で生成が確認された Mn₃O₄, MnOOH, MnO₂ は、それぞれ異なる有害元素の除去能力を有しているが、その除去能力や除去機構は明らかにされていない。今後は、これらの Mn 沈殿物の除去能の定量、除去機構を詳細に明らかにすることが今後の課題である。

5. 参考文献

1. Diem, D., Stumm, W. (1984) Is dissolved Mn²⁺ being oxidized by O₂ in absence of Mn-bacteria or surface catalysts?. *Geochim. Cosmochim.*, 48, 1571 - 1573.
2. Ressler, T., Wong, J., Roos, J., Smith I. L. (2000). Quantitative speciation of Mn-bearing particulates emitted from autos burning (methylcyclopentadienyl)manganese tricarbonyl-added gasolines using XANES spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 34, 950 - 958.