

炭酸カルシウムに共沈させたホウ素の化学形態

Chemical Speciation of Boron in the Calcium Carbonate Precipitates

小林 和樹, 橋本 洋平

Kazuki Kobayashi, and Yohey Hashimoto

東京農工大学大学院 生物システム応用科学府
Graduate School of Bio-Application and Systems Engineering
Tokyo University of Agriculture and Technology

e-mail: yhashim@cc.tuat.ac.jp

炭酸カルシウムにホウ素が取り込まれることは明らかにされているが、その共沈機構は未解明な点が多い。炭酸カルシウムに取り込まれるホウ素の化学種、ならびに共沈部位を明らかにするために、共沈実験で得られた沈殿物のホウ素の K 吸収端 NEXAFS スペクトルを比較した。この結果、溶存ホウ素の化学種に関係なく、炭酸カルシウムには三配位および四配位のホウ素がどちらも取り込まれていた。

Calcium carbonates work as a scavenger for boron by a coprecipitation process. However, the knowledge about coprecipitation characteristics of boron species with the calcium carbonate is limited. The structure of solid-phase B into the precipitated calcium carbonate was determined using Boron K-edge Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy. The NEXAFS spectra determined the presence of both trigonal and tetrahedral boron in the calcium carbonate irrespective of boron species in the reaction solution.

Keywords: calcium carbonate, B K-edge NEXAFS, coprecipitation

背景と研究目的

自然由来のホウ素を含んだ排水による河川や地下水の汚染が問題となっている。水質汚濁防止法において有害物質としてホウ素は指定されているため、基準値を超過した排水を事業者は処理する必要が生じる。ホウ素が特定有害物質に指定されて以降、ホウ素の除去処理技術を向上させるための複数の実証実験が実施されてきている[1]。様々なホウ素除去のための吸着剤および凝集剤が開発されたものの、商業ベースで成り立つ革新的な除去技術が求められている。

環境基準値を超過する排水として、温泉排水があげられる。温泉排水にはホウ素に加えて、炭酸カルシウムを代表とした温泉沈殿物も生成しており、それらに取り込まれることが報告されている[2]。しかし、どのようにホウ素が炭酸カルシウムと共沈するかの機構については未解明な部分が多い。本研究の目的は、ホウ素の化学種が、炭酸カルシウムへのホウ素の共沈機構、ホウ素共沈量、ならびに炭酸カルシウムの形態に及ぼす影響を検証することである。pH スタット計と併せて、ホウ素濃度を変化させることによって、異なるホウ素の化学種（ホウ酸、ホウ酸イオン、ポリホウ酸）を存在させて、様々な実験条件を設定した。炭酸カルシウムと共沈したホウ素の化学種の割合、ならびに濃集部位を NEXAFS 分光分析によって決定した。

実験

pH8、10、12のいずれかに調整した状態を保ちながら、自発沈殿法によって、炭酸カルシウムへのホウ素の共沈実験を実施した。ホウ素濃度は、0, 1, 5, 10, 20, 35, 50, 75 100 mMの9段階に調整した。実験で得られた沈殿物を、立命館大学SRセンター BL-11にてホウ素のK吸収端NEXAFS測定をTEY法で実施した。

結果および考察：

全電子収量 (TEY) 法で得られた標準試料の NEXAFS スペクトルを Figure 1 に示す。ホウ素の K-edge NEXAFS のスペクトルは、3 つの特徴的なピークが含まれている (Figure 1a) [3] [4]。194 eV 付近にあらわれるピーク A は、trigonal B (^{III}B) に由来するもので、1s の電子が BO_3 グループの空いている 2pz 軌道に遷移することで現れる。197-200 eV に現れるピーク B1 および B2 は tetrahedral B (^{IV}B) に帰属しており、1s の電子が BO_4 グループの空いている σ^* 軌道に遷移することで現れる。広範に現れるピーク C1 および C2 は、 ^{III}B および ^{IV}B どちらの影響も反映している。 H_3BO_3 、Borax、Datolite は、 ^{III}B の割合がそれぞれ、100、50、0% 含んでいる標準試料である (Figure 1a)。しかし、実際には ^{IV}B のみで構成される鉱物であるはずの Datolite にも ^{III}B のシグナルが検出された。これは、天然鉱物であるため、配位数の異なるホウ素が混在していたためである。沈殿物の B K-edge NEXAFS スペクトルを観察すると、ホウ素濃度および pH に関わらず、ピーク A および B のどちらも示されていた。このことから、炭酸カルシウムには溶液に含まれるホウ素の化学種にかかわらず、 ^{III}B と ^{IV}B が取り込まれることが示された。

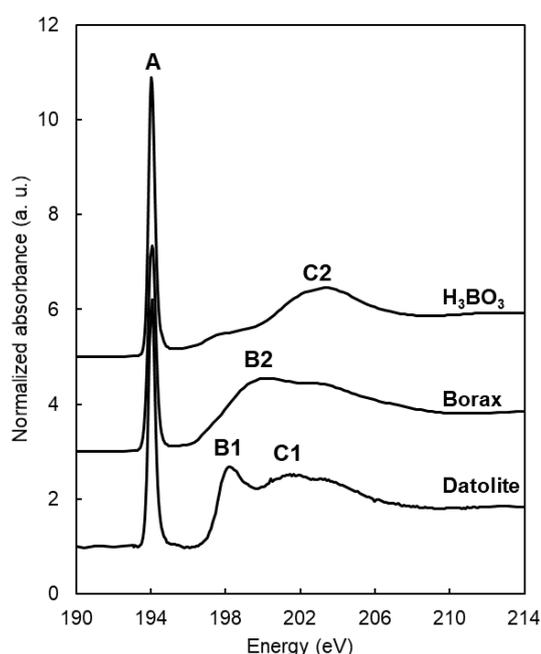


Figure 1. Boron K-edge NEXAFS spectra collected in TEY mode for the three standards.

参考文献

- [1]環境省、環境技術実証事業、非金属元素排水処理技術分野
(<https://www.env.go.jp/policy/etv/field/f08/index.html>、2019年4月10日アクセス)
- [2] 佐藤和也, 田崎和江, 奥野正幸, 久保博. 2010. 長野県・松代温泉におけるバイオマットへのホウ素の濃縮. 地球科学 64(2): 63-75.
- [3] Chen, J.G. 1997. NEXAFS investigations of transition metal oxides, nitrides, carbides, sulfides and other interstitial compounds. Surf. Sci. Rep. 30(1-3): 1-152.
- [4] Fleet, M.E., and S. Muthupari. 1999. Coordination of boron in alkali borosilicate glasses using XANES. 255.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

本研究成果は、地盤工学研究発表会、EUROCLAY2019、ならびに論文投稿の予定である。