

S22022

アロフェンに蓄積したリン酸の化学形態の解明

Chemical species of phosphate adsorbed to allophane

中島 翼^a・橋本 洋平^a・柴田 大輔^b・家路 豊成^b
Tsubasa Nakajima, Yohey Hashimoto, Daisuke Shibata, and Toyonari Yaji

^a東京農工大学 生物システム応用科学府
Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering,
Tokyo University of Agriculture and Technology

^b立命館大学 SR センター
The SR Center, Ritsumeikan University

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

食料生産においてリンは必須の元素である。肥料として土壤に添加されたリンは、多くが土壤の酸化物や粘土鉱物などに吸着され、溶解性の低い化学形態に変化して蓄積する。本研究では、日本の典型的な農地に含まれるアルミノケイ酸塩鉱物のアロフェンを対象として、無機態および有機態リン酸の吸着時間による化学形態の変化を明らかにすることを目的とした。P の L 吸収端 XANES スペクトルでは、リン酸標準試料と沈殿のリン酸アルミニウム試料でピークの違いが確認でき、P の K 吸収端のスペクトルよりもこれらの違いが明らかになった。アロフェンにリン酸を吸着させた試料のスペクトルでは、全体的に強度が弱く、ピークの変化を判別することができなかった。

Phosphorus fertilizer is essential for crop production. Most of the phosphorus fertilizer added to soil is adsorbed to soil minerals such as allophane. The objective of this experiment was to investigate the chemical species of phosphate adsorbed to allophane. In spectra of standard samples, peaks of P L-edge XANES were more distinct than those of P K-edge XANES. In the P L-edge XANES spectrum of the phosphate adsorbed to allophane, peak intensity was weak and unable to find the change in peaks.

Keywords: Allophane, Adsorption, P L-edge XANES

背景と研究目的

アロフェンは火山灰土壌で生成されるアルミノケイ酸塩鉱物の一つであり、アロフェン質黒ボク土とよばれる土壌で典型的にみられる。アロフェンの単位粒子は、小孔をもつ3~5 nmの中空球状構造であり、水蒸気やリン酸イオンを多量に吸着する特性をもつ。リン酸の吸着量は、アロフェン構造内のSi/Al比やpHによって変化することが知られている。アロフェンにリン酸が多量に吸着した場合、一部のリン酸はリン酸塩としてアロフェンの表面に沈殿すると考えられている。Khare et. al. (2005)では、P K-edge XANES スペクトルの white line ピークの半値全幅を用いた解析から、吸着したリン酸とリン酸塩の沈殿を区別した。リン酸吸着相では、鋭く高強度のピークが現れるが、沈殿相では幅の広く強度の低いピークが現れる。この解析手法をアロフェンのリン酸吸着試料の P K-edge XANES スペクトルに適用した結果、半値全幅の増加幅が小さく、リン酸塩の沈殿形成を断定することができなかった。本測定では、より詳細な化学形態に関する情報が得られる P L-edge XANES スペクトルを測定し、アロフェンへのリン酸の蓄積機構の解明を目指した。

実験

リン酸を吸着させた合成アロフェンを分析した。アロフェンは、試薬のモル比をSi/Al = 1/2で混合し、水熱合成した。合成したアロフェンにリン酸溶液を添加し、5分間~120時間振とうした。リン酸溶液は、無機態リン酸としてリン酸二水素カリウム水溶液、有機態リン酸としてフィチン酸カリウム水溶液を用いた。リン酸吸着後のアロフェンを洗浄して凍結乾燥させた後、カーボンテープ

に塗布した。標準試料として、リン酸二水素カリウム（和光純薬）とフィチン酸カリウム（Combi-Blocks）、合成したリン酸アルミニウムとフィチン酸アルミニウムを用いた。立命館大学SRセンター BL-11において、PのL吸収端XANESスペクトルを測定した。測定モードは試料電流による全電子収量法（TEY）にておこなった。測定データのバックグラウンド除去および規格化はAthenaソフトウェアを用いた。

結果、および、考察

図1に無機態リン酸および有機態リン酸を吸着させた試料のP L-edge XANES スペクトルを示した。全ての試料で帯電によるスペクトルの歪みがみられた。P L-edge XANES スペクトルでは、136～137 eV 付近の二つのピークが2p 電子の3s 様反結合状態への遷移に起因し、147 eV 付近のピークが2p から3d への遷移に起因するとされている(Kruse et. al., 2009)。

図1左に無機態リン酸試料の XANES スペクトルを示した。標準試料のリン酸二水素カリウムは136.0、137.1、138.5、146.6 eV にピークがみられた。合成したリン酸アルミニウムは、136.4、137.5、138.9、146.6 eV にピークがみられた。136 eV～139 eV の範囲で複数のピークの位置が異なることから、P K-edge XANES スペクトルよりも吸着と沈殿の区別に適していると考えられた。リン酸を吸着させたアロフェンのスペクトルは、標準試料よりもリン酸の濃度が低いため、ピークがかなり弱くなった。全てのスペクトルで146 eV 付近のピークがみられた。また、反応時間の増加に伴って138.5 eV 付近のピーク強度が増大した。136 eV～137 eV 付近のピークは、ノイズと区別することができなかった。

図1右に有機態リン酸（フィチン酸）試料のスペクトルを示した。標準試料のフィチン酸カリウムは、136.1 eV、137.2 eV、138.9 eV、146.4 eV 付近にピークがみられた。フィチン酸アルミニウムは、136.3 eV、137.2 eV、138.5 eV、146.4 eV 付近にピークがみられた。無機態リン酸よりもピーク位置の違いは少なかった。吸着試料はいずれも明確なピークの判別ができなかった。水酸化アルミニウムの表面におけるリン酸の吸着と沈殿に起因する XANES スペクトルの特徴は、P K 吸収端よりも PL 吸収端 XANES に現れることが分かった。

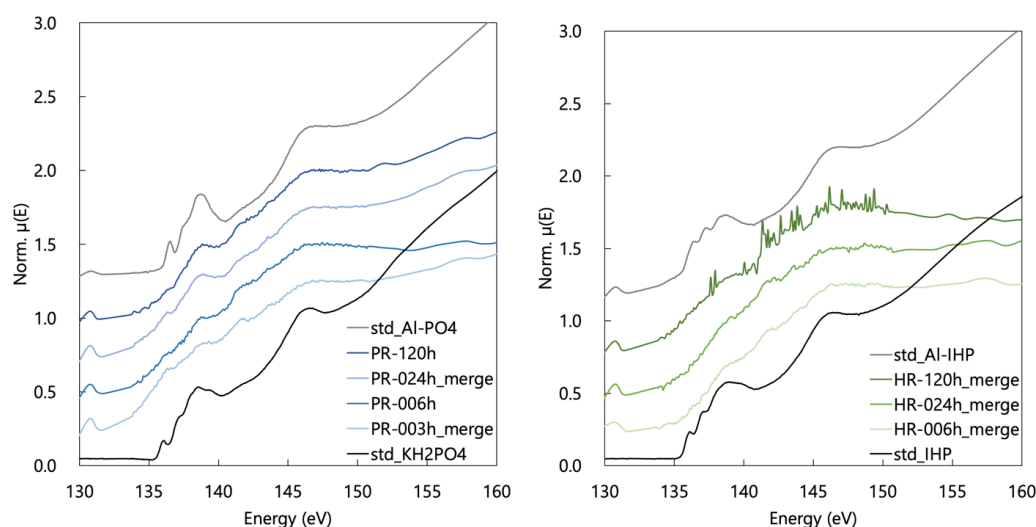


図1. (左)無機態および(右)有機態リン酸を吸着させたアロフェンのP L-edge XANES スペクトル

参考文献

- Khare, N., Hesterberg, D., & Martin, J. D. (2005). XANES investigation of phosphate sorption in single and binary systems of iron and aluminum oxide minerals. *Environmental Science & Technology*, 39(7), 2152-2160.
- Kruse, J., Leinweber, P., Eckhardt, K. U., Godlinski, F., Hu, Y., & Zuin, L. (2009). Phosphorus L2, 3-edge XANES: Overview of reference compounds. *Journal of synchrotron radiation*, 16(2), 247-259.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は国内の学会（発表先未定）にて成果公開予定である。