

平成 25年度 公益 財団法人琵琶湖・淀川水質保全機構
水質保全研究助成成果報告会

X線吸収分光法による新しい環境プローブの開発
— 底質中の硫黄のin situ化学種分析—

楠本(竹本)邦子(関西医科大学)

Agenda

1. はじめに
2. X線吸収分光(XAS)法- XANESスペクトル-
3. XANES スペクトル例
4. XANES分析と硫黄元素
5. 実験方法
6. 結果
7. まとめ

はじめに

底質環境の酸化還元状態を簡単に手早く知りたい

X線吸収分光法(XAS:X-ray absorption spectroscopy)

試料にX線を照射し、透過したX線や蛍光X線、オージェ電子などを調べる分析方法

測定モード

- ✓透過法
- ✓蛍光法
- ✓電子収量法

(オージェ電子や蛍光X線の収量はX線吸収係数に比例)

XASスペクトル

1. X線を掃引していくと、内殻準位と非占有状態のエネルギー差(E)に相当するとき、吸収の鋭い立ち上がりが観測
2. 内殻準位は原子核近傍に局在しているため、得られる吸収スペクトルは原子に局在した電子状態、化学結合状態を反映

○得られる情報

1. 元素の種類
2. 原子の結合状態や価数
← X線吸収微細構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure: XANES(ゼーンズ))
3. 目的原子の周りの原子までの距離や配位数 ← 広域X線吸収微細構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure: EXAFS)

XANESスペクトル例1 リン酸

P原子の価数

- 赤リン(粉末): 0価
- H_3PO_3 (溶液): +1価
- H_2PO_4 (粒): +3価
- H_2PO_2 (溶液): +5価

XANESスペクトル例2 Si化合物

Normalized Intensity (a. u.) vs Photon Energy (eV)

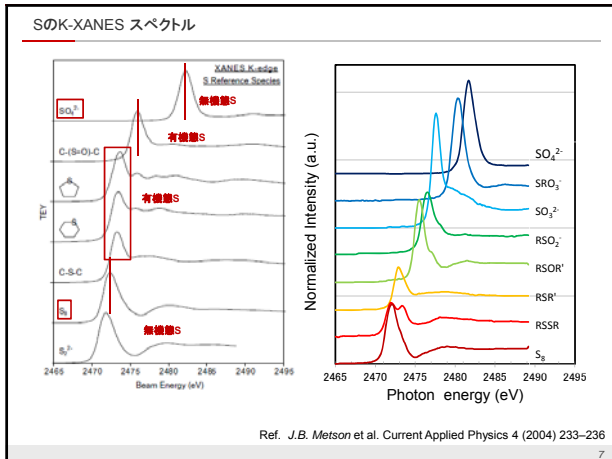
Si crystal, $\beta-Si_3N_4$, 6H-SiC, Quartz, Zeolite, Na-A zeolite

プローブ元素

硫黄(S)

- 化学種が多様(40種以上)
- 様々な価数
 - 2 : 硫化水素(H_2S), 硫化水素イオン(HS^-), 硫化物イオン(S^{2-})
 - 0 : 単体イオウ(S)
 - +2 : テオ硫酸イオン($S_2O_3^{2-}$)
 - +4 : 亜硫酸ガス(SO_2)
 - +6 : 硫酸(H_2SO_4), 硫酸水素イオン(HSO_4^-), 硫酸イオン(SO_4^{2-})
- 様々な相で存在 (底質・土壌, 水, 大気中)
- 細菌と関連
 - ・硫酸還元菌 $\rightarrow SO_4^{2-}$ やSを還元
 - ・硫黄酸化細菌 $\rightarrow S$ や無機S化合物を酸化

底質環境のSの存在状態を調べることで、
底質の酸化還元状態を知る



XANES分析と硫黄元素

底質中のS

- ✓-2から+6価の様々な価数を取る
- ✓底質・土壌, 水, 大気中で存在
- ✓嫌気化が進んだ底質中の細菌と関連

$\left\{ \begin{array}{l} \text{硫酸還元菌} \Rightarrow \text{SO}_4^{2-} \text{やSを還元} \\ \text{硫酸酸化細菌} \Rightarrow \text{Sや無機S化合物を酸化} \end{array} \right.$

XANES分析

- ✓試料の相を選ばない(固相, 液相, 気相)
- ✓異種原子との混合物の測定が可能
- ✓感度が高い

従来の環境分析法

- ✓吸光度法, 中和滴定法, イオンクロマトグラフ法等を組み合わせた解析が必要
- ✓試験操作中に空気中の酸素との接触による化学状態変化が生じる懸念
- ✓試験操作が多岐に渡り煩わしい

環境状態を保った底質中のSの化学状態を調べる
SのK吸収端XANES測定を底質分析へ応用

**GOAL: Sの化学状態から底質中の酸化還元状態を簡単に理解
底質専用測定セルの開発**

底質のXANES測定

立命館大学SRセンター(立命館大学 ひわくこくつキャンパス) BL-10軟X線XAFSビームライン
Ref. <http://www.ritsumei.ac.jp/acd/rsr/beamline/index.htm>

測定方法

- ◆含水試料(従来法)
 - 9 μm厚のポリエチレン袋に含水状態で密封
 - Heガス置換の大気圧検出モード蛍光X線収量法
- ◆標準, 乾燥試料
 - 高真空中での全電子収量

問題点

- 袋の表面の膨らみが検出効率に影響

⇒ 含水底質専用セルの開発が必要

含水底質専用XANESセルの開発

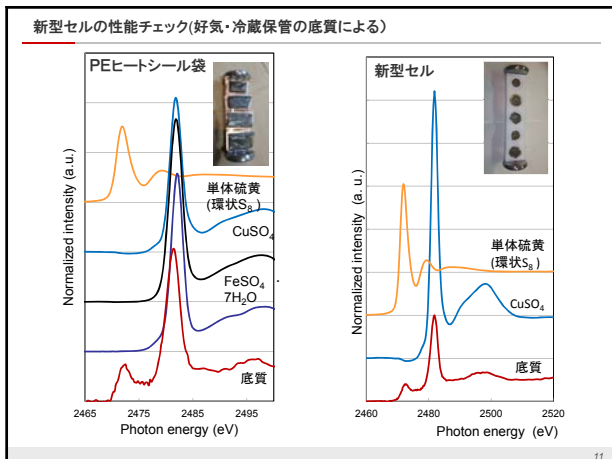
新セルの仕様

- ①操作が簡単
- ②水蒸気および酸素のバリア性が高い
- ③測定面の平滑性が高い
- ④化学的に安定

表1 各種ポリマーの酸素透過度と水蒸気透過度

種類	酸素透過度 ¹ cc/m ² ·24h·atm	水蒸気透過度 ² g/m ² ·24h	1 測定条件 厚さ25μm, 25°C, ドライ
ポリイミド(Pi)	390	84	
ポリエチレンテレフタレート(PET)	43	8	2 測定条件 厚さ25μm, 25°C, 90%RH
ポリエチレン(密度 0.955g/cc) (PE)	2,900	0.5	
ポリプロピレン (PP)	9,100	1.6	
ポリテトラフロエチレン(PTFE)	17,600	1.2	

X線測定用薄膜
材料: PET
厚さ: 4μm
含水試料セルとラック
材料: ポリテトラフロエチレン(PTFE)
凹型セル(容量 約0.1 ml)



試料採取

採取日: 2013年7月4日
採取地点: 長浜沖 170m地点
(北緯35度22分26.10秒
東経136度15分30.45秒)

- ①エクマンバージで底泥表面約10 cmを採取
- ②湖水を入れたバケツの中でバージ開
- ③水中作業にて水封したビニール袋に採取
- ④底質: 浮泥とシルト質

長浜沖 底層(水深-50cm)

分析項目	単位	2013/7/4
TOC	mg/L	2.111
TN	mg/L	0.295
pH	-	8.5

試料調整

【XANES測定用試料】

- 採取当日の底質
- 保管した底質 1週間(7日)後
- 保管した底質 2ヶ月後
- 保管した底質 7ヶ月後



保管状況
タッパー(a)
培養ジャー(b)

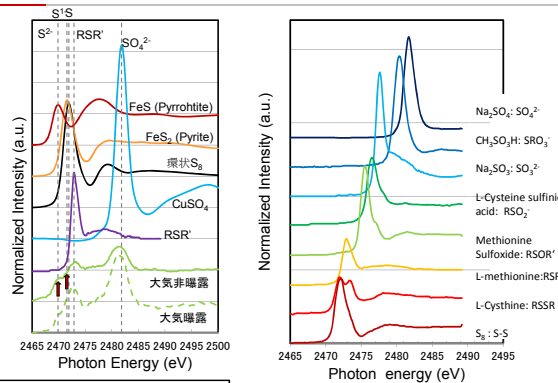
好気-室温	培養ジャーを室温(20℃)に静置 攪拌(3ヶ月までは1回/1週間, 3ヶ月後以降は1回/2週間)
好気-冷蔵	培養ジャーを冷蔵庫(10℃以下)に静置 攪拌(3ヶ月までは1回/1週間, 3ヶ月後以降は1回/2週間)
嫌気-室温	脱酸素剤入り培養ジャー(酸素モニター入)を 室温(20℃)で静置
嫌気-冷蔵	脱酸素剤入り培養ジャー(酸素モニター入)を 冷蔵庫(10℃以下)に静置

含水試料

- ・**新型試料セル**(容量 約0.1 ml)
- ・Heガス置換の大気圧検出モード蛍光X線収量法



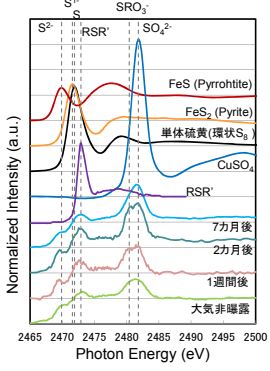
結果1



還元S (S²⁻, S¹⁻)の存在を確認

Ref: 立命館大学SRセンター先端研究施設共用促進事業 成果報告書 R1020

結果2 嫌気保存



結果
採取直後: 硫化物(S²⁻, S¹⁻), S₈, SRO₃⁻, SO₄²⁻
保管: 変化無し(硫化物(S²⁻, S¹⁻), S₈, SRO₃⁻, SO₄²⁻)

底質の還元状態が保持

硫酸還元バクテリアが、嫌気的環境で硫化物や硫化水素を生成

$$SO_4^{2-} + \text{有機物} \rightarrow nCO_2 + mH_2O + H_2S$$

$$2SO_3^{2-} + \text{有機物} \rightarrow 2H_2S + nCO_2 + mH_2O$$

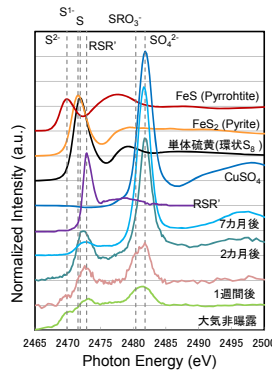
$$4S + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 3H_2S + 2H^+$$

$$4SO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S + 3SO_4^{2-}$$

$$S_2O_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + H_2S + 2H^+$$

$$H_2S + M \rightarrow M_3S_x \quad (M: \text{金属, 金属硫化物生成})$$

結果3 好気保存



結果
採取直後: 硫化物(S²⁻, S¹⁻), S₈, SRO₃⁻, SO₄²⁻
保管:
1週間後: 硫化物(S²⁻), S₈, SRO₃⁻, SO₄²⁻
2か月後: S₈, SRO₃⁻, SO₄²⁻
7か月後: S₈, SRO₃⁻, SO₄²⁻

底質が酸化状態に変化

$$H_2S \rightarrow S \rightarrow H_2SO_4$$

- ① 酸素との接触による化学的な反応
- ② 好気条件での硫酸酸化菌による酸化

$$H_2S + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O + S$$

$$S + 3/2 O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

$$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$$

$$HSO_4^- \rightarrow H^+ + SO_4^{2-}$$

形態別S分析法			
●環境分析の形態別S定量方法			
	手順	作業量*	※5検体を並行処理したときの目安 難点
硫化物	固定液に採取/蒸留/滴定法	0.5日/day×2日間 =約1人日	手順が多く大変
全硫黄	底質(または間隙水)を7mlが融解(るっぽで強熱)後、ICPで定量	分解(0.2人日) +測定(0.2人日) =約0.4人日	形態別の測定不可
SO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ (間隙水、清出水のみ分析可)	酸素に触れないように、遠心分離で間隙水を採取し、イオンクロマト法で定量	間隙水採取(0.5人日) +測定(0.2人日) =0.7人日	採取後の時間経過や遠心分離操作によって値が動き易い 例) 還元底泥を密閉後放置: SO ₄ ²⁻ →SO ₃ ²⁻ →硫化物 還元底泥を空気に接触: 硫化物→SO ₃ ²⁻ →SO ₄ ²⁻
●XANESの形態別S分析方法			
	手順	作業量*	難点
全部	試料セット後、XANES測定	試料セット(0.5h)+調整(1h)+測定(2h)+解析(0.5h)=4h	XANES装置が必要 定量には追加作業が必要

まとめ

環境条件を保持した少量の底質に含まれるSの化学種をXANESスペクトルから特定し、底質の酸化還元状態の測定を目指した。

- ① PETの薄膜をとPTFE製のセルとラックから成る含水底質専用セルを開発した。約0.1 mlの含水状態の試料を簡単に素早く取り付けることができるだけでなく、試料の乾燥や大気曝露も避け、良好なXANESスペクトルを得ることができた。
- ② 新型セルを用いた底質のXANES測定で、還元S (S²⁻, S¹⁻)の存在を明確に捉えることができた。好気条件で保管底質から還元Sの消滅を確認した。

以上より、Sの化学種をXANESスペクトルから特定することで、底質の酸化還元状態の把握が、従来法よりも簡便に行える可能性があることを示すことができた。

【今後の方針】
底質の酸化還元状態を把握する新しい手法としてS K吸収端のXANES分析法の確立を目指す。

- ① 検出S化合物とSサイクルとの関連についての検討
- ② 底質酸化還元状態解析と従来法との比較検討

謝辞

本研究を進めるにあたり滋賀県琵琶湖環境科学研究センターの一瀬 博士, 古田 世子氏に多大なるご協力をいただきました。深く感謝の意を表します。

XANESの測定において, 立命館大学SRセンターの太田俊明センター長をはじめ小川 雅裕氏 与儀 千尋博士, 中西 康次博士(現京都大学)に多大なるご協力をいただきました。深く感謝の意を表します。

本研究の一部は, 文部科学省先端研究施設共用促進事業による研究支援(立命館大学SRセンター)を利用して行われました。