

昇温脱離法によるモンモリロナイトに吸着した Cd の形態観察 Observation of Cd adsorbed on Montmorillonite with Thermal Desorption Method

高松利恵子*, 宮崎毅**, 中野政詩***

Rieko TAKAMATSU*, Tsuyoshi MIYAZAKI** & Masashi NAKANO***

1. 序論

重金属であるカドミウム(Cd)による土壤汚染は古くから日本における典型的な汚染問題とされているが、近年でも農用地土壤汚染地域として新たに指定される地域が報告されている。さらに現在、Codex 委員会によって玄米中(食品中)の Cd の基準値案が検討されている。これらの社会的背景から、最近土壤汚染と浄化に関する研究が再び関心をもたれている。筆者らは粘土鉱物の中でも吸着力が高いとされているモンモリロナイトへの Cd 吸着挙動の pH 依存性に着目し、その吸着メカニズムを解明する事を目指している。これまでに 1)モンモリロナイトへの Cd 吸着挙動を 3 つの pH 領域に大別し、マクロな視点から、異なる吸着形態と表面錯体形成との関連を考察した。また 2) EXAFS を用いてそれら 3 つの pH 領域でそれぞれ吸着した Cd とその周囲の分子レベルの情報を得た。これに続き、本研究では熱分析である昇温脱離法を用いて特定の pH で吸着させた Cd の脱離の様子を観察する事によって、pHによって異なる形態で吸着しているであろう Cd を明らかにする事を目的とする。

2. 試料および実験法

2.1 粘土試料

モンモリロナイトはクニピア-F(クニミネ工業)を用い、Cd を吸着させるために Batch 法による吸着実験を行なった。吸着時の pH はこれまでの結果をふまえ 3 段階とし、その他の実験条件と共に Table 1 に示す。24 時間反応後、固液分離させた粘土ペーストを純水で 3 回洗浄し、凍結乾燥させた粉末を粘土試料とした。またリファレンスとして Na 型モンモリロナイトも用いた。

2.2 昇温脱離法(Thermal Desorption Method)

昇温脱離法とは温度制御した状態で試料を加熱させる事によって表面から脱離する気体を測定し、その脱離量と温度の関係を示したスペクトル (Fig.1 に測定例を示す) から脱離の活性エネルギーが求められる熱分析である。実験装置は排気系、ヒーターを含めたサンプルホルダー部および分析部(四重型質量分析計)で構成されている。実験時の真空度は 1×10^{-9} Torr 以下であり、昇温速度は 0.27 /s で室温から 1000 まで加熱した。また質量分析計による測定質量数は 1~200 である。

Table1 Condition of Clay samples

sample	pH	amount of Cd	Cd
		adsorption (10^{-4} mol/L)	adsorption %
Clay 1	4.4	3.4	51
Clay 2	7.2	6.6	100
Clay 3	10.0	6.6	100

Na-Clay
montmorillonite(Kunipia-F) : 1.0g/L
Cd(NO₃)₂ : 6.6×10^{-4} mol/L
NaNO₃: 0.001mol/L
freeze-drying

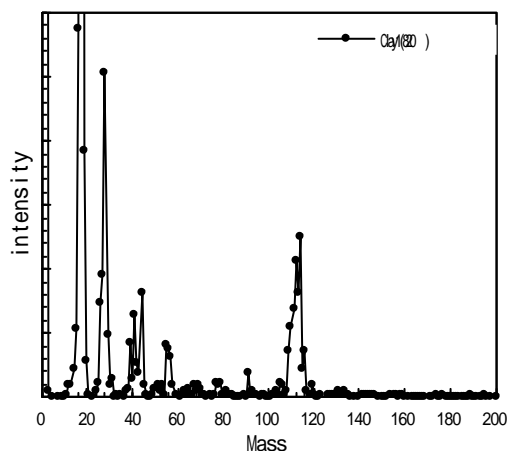


Fig.1 Desorption spectra of Clay1 at 820

*北里大学獣医畜産学部, **東京大学大学院農学生命科学研究科, ***東京大学名誉教授, *KITASATO University, **University of TOKYO, ***Professor Emeritus, University of TOKYO, カドミウム, 粘土鉱物, 吸着

3. 結果および考察

本測定装置の都合上、粘土試料を一定量で測定することは困難である。そこで各粘土試料の結果を比較するため、粘土鉱物の構成元素である Si (Mass:28)を基準とし、そのピーク時の強度により規格化した。また真空度を高めるために測定前にベーキングを行なったが、その影響によりどの元素も室温から 200 付近まで脱離を確認できなかったため、結果の脱離スペクトルとして 200~900 の範囲で示す。

Fig.2 は各粘土試料に吸着した Cd (114)の脱離スペクトルである。Clay1 の Cd は温度が高くなると共に脱離強度も上昇したが、Clay2 における Cd は 700 付近でピークが得られた。昇温脱離法で求められる脱離の活性化エネルギーは脱離速度が最大値(ピーク)を示す温度から求められる。したがってスペクトルの違いから pH4 と pH7 で吸着させた Cd の脱離エネルギーは異なる事がわかった。

粘土鉱物の主要構成元素である Si および Al(27)の脱離スペクトルを Fig.3 に示す。モンモリロナイトを加熱すると 600~700 で結晶構造内の OH 基が脱離し、大きく歪んだ構造になること、さらに 800~1000 では基本構造が壊れるのに引き続いて再結晶化が起こる事が言われている。本測定では Na-Clay と Clay1 における脱離スペクトルは同様の結果を示し、Si および Al 両元素のピークは 540 付近で見られ、その脱離強度が結晶構造と同じ 2:1 になった。しかし Clay2 では Al, Si のピーク温度がそれぞれ 580, 680 と高温側にシフトし、その強度は Al が Si の 1/3 であった。

これらから層間に交換性イオンとして Na が存在する Na-Clay と pH4 で Cd を吸着させた Clay1 におけるモンモリロナイトの結晶構造の破壊条件は同様であると言える。しかし Clay2 ではピーク温度が高いこと、Al の脱離強度が低いことから、pH7 での Cd 吸着がモンモリロナイトの Si および Al の脱離抑制に関与していると考えられる。前述した Cd の脱離ピークの温度が Si と同程度であることから Cd 吸着が影響しているとみなせる。

今後、各元素の脱離の活性化エネルギーを求めるために、昇温速度を 2 段階に設定し元素を固定して脱離温度を測定する予定である。またモンモリロナイトの交換性イオンと関係のある層間水などを検討するためには低温側(300 以下)も測定可能にする必要がある。

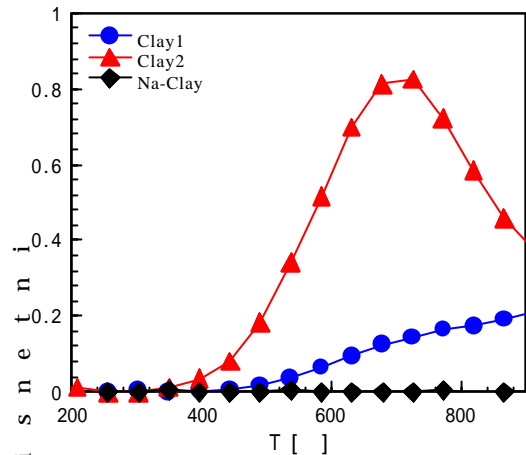


Fig.2 Comparison of Desorption spectrum of Cd from Clay samples

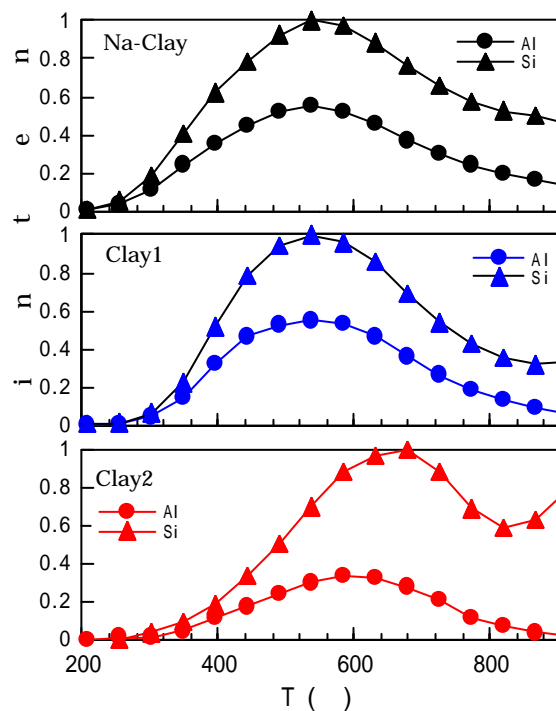


Fig.3 Desorption spectrum of Al and Si from clay samples