特集「無機イオン交換体の新展開」

Fe-Mg 系および Al-Mg 系ハイドロタルサイト様化合物の
合成と陰イオン交換特性本田 賢一¹, 神崎 愷², 阿部 光雄^{3*}¹三洋エプソンイメージングデバイス㈱ デバイス開発 3 部

〒399-828 長野県南安曇郡豊科町田沢 6925 番地

²昭和薬科大学分析化学教室 〒194-8542 東京都町田市東玉川学園 3-3166³東京工業大学 〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1

(受理日: 2004 年 11 月 13 日)

要 旨

Fe-Mg 系ハイドロタルサイト様化合物 (以下 Fe-Mg-HT) は MgCl_2 と FeCl_3 の各酸性水溶液を混合した後、アンモニア水を加え沈澱を生成させた。これを一夜熟成させた後、水洗し、風乾したものを粗製試料とした。Al-Mg ハイドロタルサイト様化合物 (以下 Al-Mg-HT) は $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液と $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を混合し、 Na_2CO_3 を含む NaOH 溶液を加え沈澱を生成させた。これを一晩熟成させた後、水洗を行い風乾した。次に、この粗製試料をカラムに詰め、カラムに $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の塩化ナトリウム水溶液を通して Cl^- 形したのち、水洗ならびに風乾して試料とした。得られた試料について、XRD, DTA・TG, (DTA-MASS), IR 等で同定した。

$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}]$ のインターカレーションの有無を検討した結果、Fe-Mg-HT における interlayer spacing は n に対して直線的に増加することがわかった。

NaCl 溶液中で微量 NO_3^- , Br^- および I^- の分布係数を測定した結果、 $\log K_d$ vs. $\log [\text{Cl}^-]$ の関係は傾斜-1 の直線となり、イオン交換平衡が支配的であることがわかった。選択性の順序は両試料とも $\text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ であった。貫流交換容量は $\text{Fe} : \text{Mg} = 2 : 8$ のものが最も大きく NO_3^- , Br^- および I^- の分布係数も最大であった。

1. 緒言

約半世紀前、無機イオン交換体は有機イオン交換樹脂よりも耐熱性、耐放射線性があるために注目され数多くの無機イオン交換体が合成された¹⁾。その後、無機イオン交換体が特定のイオン等に優れた選択を示す事がわかり貴金属イオンの回収、有害イオンの除去等に応用されている²⁾。

無機イオン交換体研究の多くが陽イオン反応であり、研究内容も 1 価および 2 価の陽イオンを対象としたイオン交換特性に関するものが大多数である。

ハイドロタルサイト様化合物 (以下 HT) は一般式

で表され、 M^{2+} , M^{3+} : 2 価, 3 価金属イオン, A^{n-} : n 価の陰イオン, x : モル比 $\text{M}^{2+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$ を示す。

この HT は陰イオン交換能を持つことが知られている

数少ない化合物の一つであるが、主として Mg-Al-CO_3 系ハイドロタルサイトに関するイオン交換³⁻⁵⁾や吸着⁶⁾についての報告があり、制酸剤、高分子安定剤、触媒及びその担体等に利用されている^{7,8)}。その他のハイドロタルサイト様化合物についてのイオン交換に関する報告^{9,10)}は若干あるが、系統的な研究、特に非金属陰イオンの吸着やイオン交換に関する研究がほとんどなされていないのが現状である。

近年、下水処理や肥料の大量散布により地下水などの飲料水中の硝酸イオンの濃度が年々増加している。硝酸イオンを多く含む飲料水を乳幼児が飲み続けるとメトヘモグロビン血症となることが問題視されている。世界各国で硝酸性窒素の最大許容量は 10 mg/L となっている。硝酸イオン選択性樹脂が市販されているが、選択性が低く、且つ高価である。無機イオン交換体の優れた選択性を利用し、安価な硝酸イオン除去材としての利用が期待される。

* Corresponding author 〒225-0026 横浜市青葉区もみの木台 2-16
E-mail: abe@hh.catv.ne.jp

本研究等には既に3価金属イオンとして Al^{3+} および Fe^{3+} 、2価金属イオンとして Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} および Co^{2+} を、 CO_3^{2-} 系の代わりに Cl^- 系で Br^- および NO_3^- 吸着性の検討を行った結果、 Co-Al-Cl 系および Co-Fe-Cl 系が Br^- および NO_3^- の吸着性が高いことがわかった¹¹⁾。しかし、これらのHTを硝酸イオンの除去に応用するには二次汚染のおそれがあるために本研究では Fe:Mg 系および Mg-Al 系HTについて合成法および陰イオン交換性について詳細に検討を行った。

2. 実験

2.1 使用試薬

実験において使用した水はすべて、蒸留水を混床式イオン交換樹脂カラムに通して比抵抗 $0.1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上にして使用した。試薬は塩化鉄(Ⅲ)については、米山薬品工業株式会社製、その他の試薬については和光純薬工業株式会社製特級を使用した。

2.2 合成法

ハイドロタルサイトは炭酸イオンとの親和性が著しく大であり、このままでは1価陰イオンを殆ど吸着しない。そこで、金属塩原料としては塩化物を用い、HTを生成後、カラムに詰め、塩化ナトリウム水溶液を十分通して炭酸形を塩化物形にして吸着実験に使用した。

Fe-Mg-HT の試料は約 1.0 M ($\text{M} = \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)の MgCl_2 の酸性水溶液 350 cm^3 と約 1.0 M の FeCl_3 の酸性水溶液 150 cm^3 を混合したものに脱イオン水を加えて全量を 1.0 dm^3 とした。この水溶液に約 2.5 M アンモニア水を 2.0 dm^3 の加え沈澱を生成させた。これを一夜熟成させた後、水洗し、風乾したものを粗製試料とした。次にこの粗製試料をカラムに詰め、カラムに 1.0 M の NaCl 水溶液を通して Cl^- 形にしたのち、水洗後、風乾して試料とした。また、 Fe:Mg の比を代えたものについて同様に合成を行った。

Mg-Al ハイドロタルサイト様化合物(以下 Al-Mg-HT とする)の合成は基本的に佐藤らの方法⁶⁾に従い、 350 cm^3 の 1.0 M MgNO_3 水溶液と 150 cm^3 の 1.0 M FeNO_3 水溶液を混合し全量を 1.0 dm^3 とした。この水溶液に 0.05 M の NaCO_3 を含んだ約 0.2 M の水酸化ナトリウム水溶液 2.0 dm^3 を加え沈澱を生成させた。これを一夜熟成させた後、水洗し、風乾して粗製HTとした。この粗製HTをカラムに詰め、カラムに 1.0 M の塩化ナトリウム水溶液を通し、流出液のpHが中性になるまでコンディショニングを行なったのち、水洗し、風乾を行って Al-Mg-HT 試料とした(以下 Mg-Al ハイドロタルサイト様化合物とする)。また、 Al-Mg-HT についても Al:Mg の比を代えたものについても Fe-Mg-HT と同様に合成を行った。

2.3 試料の同定

X線回折は日本電子株式会社 JEOL diffractometer Model

JDX-7Eにより、Niフィルターをした $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用いて測定をおこなった。また、ピークの同定にはJCPDSカードを用いた。熱分析(TGおよびDTA)測定は理学電気株式会社製 Thermoflex 8001を用いた。また、比差熱-質量スペクトル(DTA-MASS)は、MAC SCIENCE株式会社製熱分析装置を用いて測定した。赤外吸収スペクトル(IR)は、日本分光株式会社製赤外吸収スペクトル測定装置(DS701G)を用い、KBr錠剤法により測定を行った。

2.4 組成分析

組成分析は、金属イオンについてはそれぞれの試料を秤量し、 0.5 M 硫酸水溶液に溶解した後、脱イオン水で希釈し、これをセイコー電子工業株式会社製プラズマ発光分光測定装置により定量した。陰イオンについては溶解した溶液をイオンクロマトグラフにより定量した。試料中に含まれるH, C, NについてはPerkin Elmer社製のElemental Analyzerを用いた。

2.5 陰イオンの吸着実験

2.5.1 吸着の経時変化

陰イオン吸着反応の平衡到達時間を調べる目的で、 50 cm^3 のメスフラスコに Fe-Mg-HT 0.50 g をそれぞれ取り、それぞれの濃度が 10^{-3} M に調整した NaX (X: Br, I, NO_3)混合溶液を 50 cm^3 加え、 30°C において反応させ、一定時間ごと上澄液を 0.50 cm^3 づつサプリングし、イオンクロマトグラフにより陰イオンの測定を行った。吸着量は上澄液とブランクとの差から求めた。

2.5.2 イオン交換反応の Ideality

いま、 X^- 形のイオン交換体 RX^- が n 価の陰イオン Y^{n-} と接触して平衡に達したとき、次の平衡式で表される。

ここに R^+ は不溶性陽イオン、 X^- および Y^{n-} はそれぞれ溶液中の各陰イオンを示す。

イオン交換平衡において交換体中に取り込まれたイオンと溶液中に残っているイオンとの比を分布係数 Kd と呼ばれ、次式で表される。

$$Kd = \frac{\text{交換体中に存在しているイオン濃度 (mol/g)}}{\text{溶液中に存在しているイオン濃度 (mol/cm}^3\text{)}} \\ = \frac{(\text{吸着}\%) \cdot \text{溶液の体積 (cm}^3\text{)}}{(1 - \text{吸着}\%) \cdot \text{交換体の質量 (g)}} \quad (2)$$

もし、微量の陰イオンを用いた場合(約 10^{-3} M 以下、または交換容量の1%以下)で Kd 測定の実験を行ったとすると、交換体中 $[\text{R}^+\text{X}^-]$ の初濃度の変化および活量係数の項の変化は無視できるので、それぞれの対数をとると

$$\log Kd = \text{const.} - n \log [\text{X}^-] \quad (3)$$

となり、 $\log Kd$ と $\log [X^-]$ との関係は交換にあずかるイオンの価数 n の傾斜をもつ直線関係が得られる。

分布係数の測定はバッチ法により測定を行った。すなわち、試料 0.10 g を 10 cm^3 のアンプルの中に入れ、種々の濃度に調整した NaCl を含む 10^{-3} M の Br^- , I^- および NO_3^- の各ナトリウム塩水溶液 10 cm^3 を加え、 30°C にて約 1 週間浸漬後、上澄液中の Br^- , I^- および NO_3^- の濃度を測定し、ブランクとの差から吸着量を求めた。 Kd は (2) 式により計算し、 Kd の対数値を塩化物イオン濃度の対数値に対してプロットした。

2.6 インターカレーション

層状化合物に有機化合物をインターカレーションしたとき、有機化合物の大きさ（嵩高さ）により層間距離が大きく変化するが、このとき層状化合物の構造には変化はないことが知られている¹²⁾。本研究では、その特徴を利用してこの化合物が層状であるか確かめるため、約 0.1 M に調整した脂肪酸 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}]$ のメタノール溶液に Fe-Mg-HT 試料 0.10 g を浸漬させ、 60°C にてインターカレーションさせ、interlayer spacing の測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 試料の同定及び組成

3.1.1 X 線回折図形

2 価金属塩と 3 価金属塩の混合比を変えて合成した試料の X 線回折図形を Fig. 1 に示した。この実験条件下において Fe^{3+} が存在せず Mg^{2+} のみの場合に生成する沈澱は水酸化マグネシウムであった。Fe : Mg の添加比が 1 : 9 の場合にも、Fe-Mg-HT と水酸化マグネシウムによる X

線回折ピークが確認された。Fe : Mg の添加比が 2 : 8 より塩化鉄の多い領域においては Fe-Mg-HT が生成していると考えられるが、Fe : Mg = 4 : 6 より Fe 比が大である領域では沈澱は無定形となった。Al-Mg-HT においてもほぼ同様であったが、Al : Mg の添加比が 6 : 4 から水酸化アルミニウムによるピークが確認された。これらのことから、約 2 : 8 から 4 : 6 の領域において HT が形成すると考えられた。以上の結果から Fe : Mg および Al-Mg が固溶体を形成することが確認されたので、3.7 までの実験では水酸化物が混入する割合が低く、イオン交換容量が大きいと考えられる 2 価金属と 3 価金属の添加比が 7 : 3 の化合物について実験を行った。また、それぞれの格子定数を算出すると Fe-Mg-HT は Hexagonal で $a_0 = 3.14 \text{ \AA}$, $c_0 = 23.99 \text{ \AA}$ (JCPDS 25-521 $a_0 = 6.2186 \text{ \AA}$, $c_0 = 46.8252 \text{ \AA}$) となり、Al-Mg-HT も Hexagonal で $a_0 = 3.023 \text{ \AA}$, $c_0 = 23.263 \text{ \AA}$ (JCPDS 22-700 $a_0 = 3.102 \text{ \AA}$, $c_0 = 23.404 \text{ \AA}$) となり、Al-Mg-HT は鉱物試料の文献値とよく似た格子定数を持つことが確認できた。Fe-Mg-HT では、計算で求めた格子定数を 2 倍して鉱物試料の文献値と比較すると a_0 はほぼ同じで、 c_0 がやや大きい値となっていることがわかった。これは文献中の試料は炭酸イオン形であるのに対し、本研究において合成した試料は塩化物イオン形であることによると考えられた。

3.1.2 熱分析

Fe-Mg-HT および Al-Mg-HT の DTA-TG 曲線を Fig. 2 に示した。この DTA-TG 曲線も相互に類似していることがわかった。Al-Mg-HT では 240°C および 400°C 付近に大きな吸熱ピークがあり、それにともなう大きな減量が観測された。この吸熱反応は脱水によるものと考えら

Fig. 1 XRD patterns of different molar ratio of Fe:Mg of Fe-Mg-HT.

Fig. 2 DTA-TG curves of Fe-Mg-HT and Al-Mg-HT.

れた。Al-Mg-HT では2本の吸熱ピークが観測されたのに対し、Fe-Mg-HT では80, 170, 310 および 360°C の4本の吸熱ピークが観測され、全体的に Al-Mg-HT より低温側で吸熱反応が起こることがわかった。このことは、試料内部に Al-Mg-HT に比べてより弱い結合を持つ H_2O および OH の存在を示唆するものと考えられた。

MASS スペクトルの結果を Fig. 3 に示した。最も多く検出されていたものは、Mass Number 18(H_2O)であり、Mass Number 44(CO_2) は 400°C 付近の吸熱反応の時に分解され、放出されることがわかった。Mass Number 44を見ると、Fe-Mg-HT では Tailing はほとんど見られないのに対し、Al-Mg-HT ではかなり Tailing していることがわかった。このことは、おそらく CO_3^{2+} が分解脱離しにくいために起こるものと考えられ、400°C 以上において TG が緩やかに減量した原因と考えられた。Fe-Mg-HT においては、400°C 以上の高い温度において Cl に分解されていることがわかった。また、Cl は Mass Number 35 で検出できたので Cl として分解放出されと考えられた。Al-Mg-HT においては 400°C において Mass Number 46 が検出されたことから、ごく微量の NO_3 が残存していたものと考えられた。Mass Number 18 のピークプロファイルは DTA の吸熱曲線とはほぼ一致することから、吸熱反応の大部分が脱水反応によるものであり、TG の減量の温度ともよく一致することがわかった。

DTA において大きな吸熱反応がそれぞれ終了した温度

Fig. 3 TPD-mass spectra of Fe-Mg-HT and Al-Mg-HT.

まで加熱した X 線回折図形は HT の層状構造は約 260°C まで加熱しても保持されていたが、460°C では無定形となり、980°C まで昇温した試料は Fe_3O_4 (マグネタイト) あるいは MgFe_2O_4 (マグネシウムフェライト) の X 線回折図形を示した。以上のことから、最初の大きな吸熱反応の際に付着水 (80°C) ならびに結晶水 (170°C) が脱離し、その後の脱水 (360°C) と共に結晶構造が崩れたものと考えられた。

3.1.3 赤外吸収スペクトル

Fe-Mg-HT と Al-Mg-HT の吸収スペクトルは全体的に非常によく類似していることがわかった (Fig. 4)。どちらの試料にも 1600 cm^{-1} および 3600 cm^{-1} の Free Water に帰属される吸光が観測されることがわかった。Al-Mg-HT は 1400 cm^{-1} の CO_3^{2-} に帰属される吸光が大きく、 1500 cm^{-1} のおなじく CO_3^{2-} に帰属される吸光が隠れているものと考えられた。また、 CO_3^{2-} の多いことから、Al-Mg-HT では 3000 cm^{-1} の炭酸イオンと水素結合をし

Fig. 4 IR spectra of Fe-Mg-HT and Al-Mg-HT.

ている水酸基の吸収が大きい違いが確認された。

3.2 組成分析

イオンクロマトグラフおよび ICP 測定などの化学分析の結果から組成式を計算した結果, Fe-Mg-HT には $1.56 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ の Cl^- が含まれており, 炭酸イオンも 3.85 wt% (CO_2 として計算) 含まれていることがわかった。また Al-Mg-HT には $0.77 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ の Cl^- と, 7.55 wt% の炭酸イオンが含まれているということがわかった。計算により求められた組成式を以下に示した。

Fe-Mg-HT: $\text{MgO} \cdot 0.21\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2.31\text{H}_2\text{O} \cdot 0.11\text{CO}_2 \cdot 0.10\text{Cl}_2$

Al-Mg-HT: $\text{MgO} \cdot 0.19\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.07\text{H}_2\text{O} \cdot 0.18\text{CO}_2 \cdot 0.04\text{Cl}_2$

DTA-MASS の時に検出された窒素化合物はごく微量存在するものと考えられた。これらのことから Fe-Mg-HTF および Al-Mg-HT それぞれの $\text{M}^{2+} : \text{M}^{3+}$ の mol 比はほぼ添加 mol 比と同じであることがわかった。含水量も JCPDS カードに報告されている鉱物試料とほぼ一致した。また, Al-Mg-HT では十分にコンディショニングを行なったつもりであったが CO_3^{2-} 結合が強いため Cl^- と十分置換されないことがわかった。Fe-Mg-HT においても CO_3^{2-} が入らないようにしたが, 溶液が塩基性であるために空気中の CO_3^{2-} を吸収して, 試料中に含まれたものと考えられた。

3.3 インターカレーション

Fe-Mg-HT における interlayer spacing を, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}]$ の n に対してプロットした結果を Fig. 5 に示した。interlayer spacing の値は有機化合物の炭素鎖が大きくなるにつれて直線的に増加することがわかった。これは, Fe-Mg-HT の層間に有機陰イオンがインターカレートされることにより interlayer spacing が大きく変化したことを示しており, 層状化合物であることを示唆している¹²⁾。そしてその層間に陰イオンがイオン交換されることが考えられた。

Fig. 5 Interlayer spacing of intercalation of fatty acid to Fe-Mg-HT. sample: 0.1 g, solution: 10 cm^3 of 0.1 M of $(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, solvent: CH_3OH , temp.: 60°C

Fig. 6 Time dependence of adsorption for Br^- (Δ), I^- ($\blacksquare$) and NO_3^- ($\bullet$) on Mg-Fe-HT. Mg-Fe-HT: 0.50 g, solution: 50 cm^3 of 10^{-3} M of NaBr, NaI and NaNO₃

3.4 吸着の経時変化

Fe-Mg-HT を初濃度 10^{-3} M の Br^- , I^- および NO_3^- それぞれのナトリウム塩水溶液に浸漬させ, 陰イオンの吸着量の経時変化を測定した結果を Fig. 6 に示した。約 4 日間で一定の吸着率に達した。初濃度 0.1 M で行っても平衡吸着時間はほぼ同じであった。このことから以後, 平衡吸着の実験は 30°C で約 7 日間以上とした。

Fig. 7 $\log$ - $\log$ plots of K_d of Br^- , I^- and NO_3^- on HT Vs. $[\text{Cl}^-]$. sample: 0.10 g, solution: 10.0 cm^{-3} of 10^{-3} M , Temp.: 30°C , NO_3^- : $\bullet$, I^- : $\blacksquare$, Br^- : $\blacktriangle$ on Fe-Mg-HT and NO_3^- : $\circ$, I^- : $\square$, Br^- : $\triangle$ on Al-Mg-HT

3.5 イオン交換の Ideality と選択性

初濃度 10^{-3} M における Br^- , I^- および NO_3^- の分布係数 (K_d) の対数値を塩化物イオン濃度の対数値に対してプロットした結果を Fig. 7 に示した。Al-Mg-HT における NO_3^- の場合を除き, $\log K_d$ vs. $\log [\text{Cl}^-]$ のプロットが傾きはほぼ -1 の直線になる (これをイオン交換反応の Ideality と呼んでいる) ことから, この吸着反応は陰イオン交換反応が支配的であることがわかった。

また, Fe-Mg-HT および Al-Mg-HT における選択性の順序は $\text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ であり, Fe-Mg-HT の方が Al-Mg-HT より K_d はいずれも大で, 分離係数も大であった。

3.6 Br^- , I^- および NO_3^- の分布係数 K_d の濃度依存性

無機イオン交換体では交換サイトが強固であるため有機イオン交換樹脂と異なり, K_d は濃度に依存することが知られている²⁾。すなわち, 希薄なイオンでは K_d 値が大で, 濃度の増大と共に減少する。Fe-Mg-HT および Al-Mg-HT について NO_3^- , Br^- および I^- の濃度を 0.001~1 M まで変化させて K_d を測定した結果, $\log K_d$ と $\log [\text{anion}]$ とはほぼ直線的に減少した (Fig. 8)。

イオン交換樹脂 Dowex 1 の選択性の順序は $\text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > =\text{OH}^-$ の順であるのに対してハイド

Fig. 8 Concentration dependence of $\log K_d$ and $\log [\text{anion}]$. Sample: 0.10 g, solution: 10.0 cm^{-3} , Temp.: 30°C , NO_3^- : $\bullet$, I^- : $\blacksquare$, Br^- : $\blacktriangle$ on Fe-Mg-HT and NO_3^- : $\circ$, I^- : $\square$, Br^- : $\triangle$ on Al-Mg-HT

ロタルサイトは全く逆である報告がある⁵⁾, 本研究では 0.001~1 M 範囲内でその何れにも合致しなかった。

NO_3^- に対する選択性が高いことは天然水中から NO_3^- を選択的に吸着できることは安価な硝酸イオン除去材としての利用が期待された。

3.7 貫流イオン交換容量

Fe-Mg-HT および Al-Mg-HT において NO_3^- の貫流曲線を Fig. 9 に示した。貫流イオン交換容量は Al-Mg-HT では $0.75 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ であったのに対し, Fe-Mg-HT では $1.30 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ と大きな交換容量を持つことがわかった。

3.8 Fe-Mg-HT の組成の変化による NO_3^- の分布係数と貫流交換容量の変化

3.1.1 に述べたように 3.7 までの実験では 2 価金属と 3 価金属の添加比が 3 : 7 について行ったが, Fe-Mg-HT が生成していると考えられる $\text{Fe} : \text{Mg} = 2 : 8$ および 4 : 6 についても合わせて検討した。

3.8.1 組成分析

化学分析の結果, 試料中の $\text{Fe} : \text{Mg}$ は添加時の mol 比と実験的に同じであった。また, 添加比 2 : 8 には $1.93 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ の Cl^- が含まれており, 炭酸イオンも 1.76 wt% (CO_2 として計算) 含まれていることがわかった。また, 添加比 3 : 7 には $1.37 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ の Cl^- と, 3.45 wt% の炭酸イオンを含んでおり, 添加比 4 : 6 は Cl^- を $1.55 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ 含み, 炭酸イオンを 3.12 wt% 含んでいるということがわかった。計算により求められた組成式を以下に示した。

Fig. 9 NO_3^- Breakthrough curves on Fe-Mg-HT and Al-Mg-HT for Determination of Ion exchange capacities.
sample: 0.10 g, solution: 0.05 M of NaNO_3 , flow rate: $0.06 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

添加比

Fe : Mg = 2 : 8,

$\text{MgO} \cdot 0.13\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2.43\text{H}_2\text{O} \cdot 0.05\text{CO}_2 \cdot 0.13\text{Cl}_2$

Fe : Mg = 3 : 7,

$\text{MgO} \cdot 0.21\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2.290\text{H}_2\text{O} \cdot 0.10\text{CO}_2 \cdot 0.09\text{Cl}_2$

Fe : Mg = 4 : 6,

$\text{MgO} \cdot 0.33\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2.38\text{H}_2\text{O} \cdot 0.08\text{CO}_2 \cdot 0.10\text{Cl}_2$

上記試料の X 線回折図形, 熱分析および赤外吸収スペクトルは添加 mol 比 Fe : Mg = 3 : 7 と基本的に同一であった。

3.8.2 Br^- , I^- および NO_3^- の分布係数 K_d の変化

Fe : Mg の組成比が異なった各試料について 3.5 と同様にイオン交換の Ideality を検討した結果, 陰イオン交換が支配的であるということがわかった。また, 選択性の順序も全ての試料について $\text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ であった。3 種の試料について NO_3^- , Br^- および I^- の K_d 値の一部を Table 1 に示した。各試料におけるは Fe の含有量が少ない方が高いということがわかった。これは Fe : Mg = 2 : 8 では他の試料に比べて層間が広く, 結晶度も良いことによるものと考えられた。このことから Fe の含有量を調節することでイオン交換の吸着量をコントロールできること示唆している。

3.8.3 貫流イオン交換容量の変化

種々の試料について 3.6 と同様に貫流イオン交換容量を求めた結果, Fe : Mg = 2 : 8 では $1.75 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ であったのに対し, Fe : Mg = 3 : 7 および Fe : Mg = 4 : 6 ではそ

Table 1 Distribution Coefficient K_d of Br^- , I^- and NO_3^- on Different molar ratio of Fe:Mg Hydrotalcite like compound

Molar ratio	K_d^*		
Fe:Mg	Br^-	I^-	NO_3^-
2:8	200	400	700
3:7	100	60	400
4:6	45	20	170

K_d : Anions: initial concentration 10^{-3} M

NaCl concn.: 0.01 M

れぞれ 1.3 および $1.2 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ と Fe の含有量が少ない方が貫流イオン交換容量および NO_3^- , Br^- および I^- の分布係数が大きくなることがわかった。

4. 結論

1. Fe-Mg-HT に脂肪酸をインターカレートした結果, Fe-Mg-HT の C 軸の d 値を $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}]$ の n に対してプロットすると直線的に増加することがわかった。このことから吸着イオンの種類によって層間距離が変化する層状陰イオン交換体であることがわかった。

2. Fe-Mg-HT および Al-Mg-HT の陰イオン吸着反応は陰イオン交換反応が支配的であり, 陰イオン交換の選択性の順序は陰イオンの濃度の低い領域では $\text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ となることがわかった。

3. Fe-Mg-HT は Fe : Mg = 2 : 8 ~ 4 : 6 の範囲内でハイドロタルサイト様化合物が生成し, Fe の含有量が少ない方が貫流イオン交換容量および NO_3^- , Br^- および I^- の分布係数がともに大きくなることがわかった。

文献

- 1) A. Clearfield Ed. "Inorganic Ion Exchange Materials" CRC Press Inc., Boca Raton, FL, USA, 1982.
- 2) M. Abe, Ion Exchange Selectivities of Inorganic Ion Exchangers, in "Ion Exchange and Solvent Extraction" Eds. J. A. Marinsky and Y. Marcus, Marcel Dekkar 1995, **12** p. 381-440.
- 3) D. L. Bish, Bull. Mineral., **103**, 170 (1980).
- 4) S. Miyata, Clays Clay Miner., **31**, 305 (1983).
- 5) 宮田茂男, 石膏と石灰, **187**, 47 (1983).
- 6) T. Sato, Ing. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **26**, 89 (1986).
- 7) W. T. Reichle, J. Catl., **94**, 547 (1985).
- 8) 宮田茂男, ゼオライト, **8**, No. 4, 7 (1991).
- 9) T. Yamaoka, M. Abe and M. Tsuji, Mat. Res. Bull., **24**, 1183 (1989).
- 10) M. Meyn, K. Beneke and G. Lagaly, Inorg. Chem., **29**, 5201 (1990).
- 11) M. Abe and K. Honda, "Man-Environment System" Research Report G083-N10B circulation and Control of Man-made Substances in Environment, p. 182 (1990-1992), Ed. N. Soga (1993).
- 12) 神崎 愷, 松本 修, IONICS, **10**, 125 (1985).

Reviews—New development of inorganic ion exchanger**Synthesis and Ion Exchange Properties of Magnesium-Iron (III) and -Aluminum hydrotalcite like compounds**Kenichi HONDA¹, Yasushi KANZAKI² and Mitsuo ABE³¹Sanyo Epson Imaging Devices Corporation 6925 Tazawa, Toyoshina-machi, Minamiazumi-gun, Nagano 399-8285 Japan²Analytical Chemistry, Showa Pharmaceutical University 3-3165 Higashi Tamagawagakuen, Machidashi, Tokyo 194-8543 Japan³Department of Chemistry, Tokyo Institute Technology 2-12-1, Meguro-ku, Oookayama, Tokyo, 152-8551, Japan

(Received November 13, 2004)

Abstract

An attempt of synthesis of magnesium-iron (III) hydrotalcite like compound (Fe-Mg-HT) was carried out by adding aqueous ammonia to a HCl acidic mixture of MgCl_2 and FeCl_3 solution with different molar ratios of Fe:Mg at 30°C, then aged over night and dried in air after washed with water. The magnesium-aluminum hydrotalcite like compound (Al-Mg-HT) was also carried out by adding a NaOH solution containing Na_2CO_3 to a mixed solution of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. The dried samples were conditioned with 1 M ($\text{M} = \text{mol}/\text{dm}^3$) NaCl solution into column in order convert in Cl^- form.

Both of HT obtained has a layered structure in a range of molar ratios of Fe:Mg or Al:Mg = 2:8~4:6 and showed ion exchange properties for NO_3^- , Br^- and I^- . The selectivity order of both HT showed $\text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ in a NaCl solution.