

産総研におけるベントナイトのメチレンブルー吸着量測定方法

堀内 悠 ・ 高木 哲一

(地圏資源環境研究部門 鉱物資源研究グループ)

Method of the methylene blue adsorption test for bentonite at AIST

Yu HORIUCHI, Tetsuichi TAKAGI

はじめに

メチレンブルー(以下MBと表記)吸着量測定は、岩石や土壌中の粘土鉱物の割合を求める方法、あるいは粘土鉱物の比表面積や陽イオン交換容量を評価する手法として古くから行われてきた(たとえばNevins and Weintritt, 1967; Hang and Brindley, 1970; Kahr and Madsen, 1995; Türköz and Tosun, 2011など)。測定方法は様々であるが、大きくわけて一般に"spot method"と "turbidimetric method"の2種類が知られている。前者はhalo methodとも言われており、粘土試料の分散溶液にMB溶液を加えながら滴定を行うもので、滴定中の溶液の一滴を濾紙上に置いたときのMBのハローの残存状態から吸着限界を判定する内容である。この手法は簡便で短時間に測定できることから工業分野で一般的に行われており、日本で一般に行われているベントナイトのMB吸着量測定についても、同様の試験法である日本ベントナイト工業会の標準試験法(JBAS-107-91)が用いられている(日本ベントナイト工業会, 1977)。後者の"turbidimetric method"は分光光度計を用いて光学的に吸着量を求める手法で、MBを加えた試料溶液を遠心分離器にかけて上澄液のMB濃度を測定する手法が一般的である。粘土鉱物の吸着メカニズムなどの議論に用いられる実験や、モンモリロナイトの全比表面積の測定にはこの手法が用いられることが多い(日本粘土学会編, 2009)。

これらの測定法により求められたMB吸着量は、試料の分散の状態、溶液のpH、交換性陽イオンの種類、試料溶液の濃度などによって異なることが知られている(Kahr and Madsen, 1995)。また、一般に行われている"spot method"では、試験の手順のわずかな違いが結果に大きく影響する。現在日本で一般に行われているJBAS-107-91は、詳細な試験方法についての記載がないため、実際の試験方法は実験者に委ねられているのが現状である(千々松ほか, 2011)。各機関で行われている詳細な試験方法は公開されておらず、このため、異なる機関で行われた試験結果を比較することができないという問題点がある。今後、この問題を解決していくために、各機関で行っている試験方法の公開・統一が望まれる。本論は、JBAS-107-91に従って、産業技術総合研究所で行っている現時点での試験方法を詳細に公開するものである。

使用装置

感度0.0001gの電子天秤

電気恒温乾燥機(105C°に設定)

デシケーター

ビーカー(溶液調整用, 容量100ml)

磁性のろつぼ(試料等乾燥用)

薬サジ

薬包紙

ガラス棒

メスフラスコ(容量500mlか1000ml, 褐色のものと透明のもの)

コニカルビーカー (200mlのもの)

自動ビュレット(容量50ml, 最小目盛り0.1ml, 褐色のもの)

スポイト(ポリエチレン製のものの先を切って滴下しやすくして使用)

濾紙(東洋濾紙No.131, 直径11cm)

マグネティックスターラー

ホットプレート・時計皿(煮沸する場合)

超音波分散機(煮沸しない場合)U-D3220, 超音波工業株式会社製

使用試薬の調整

メチレンブルー(C₁₆H₁₈N₃S·Cl·3H₂O, 関東化学)0.01M溶液

1. 溶液調整ごとに水分定量を行う。1.0000gのMB粉末を磁性のろつぼに量り取り, 105C°に設定した恒温乾燥機で10~26時間乾燥させる。試薬瓶内のMBは, 水分含有量が均質になるようによく混ぜてから量り取る。また, 塊になっているMBは使わないようにする。
2. オープンから取り出してデシケーター中で1分程度放冷し電子天秤で計量する。MBは, 室内に取り出すと水分を含み急激に重量増加していくので, できるだけ素早く計量するように気をつける。
3. 以下の計算式によってとるべきMBの量を求め, 元の試薬瓶から薬包紙に正確に量り取る。この時も試薬瓶内のMBは, 水分含有量が均質になるようによく混ぜてから量り, 塊になっているMBは使わないようにする。水分定量に用いたMBは捨てる。

$$500\text{mlの溶液を作る場合のとるべきメチレンブルー量(g)} = \frac{0.855}{\text{乾燥後重量(g)}} \times 3.74 \times \frac{1}{2}$$

4. 薬包紙に取ったMBをビーカーに移し, イオン交換水を加えてガラス棒でかき混ぜてMBを溶かしながら, 500mlの褐色メスフラスコに移し, 体積が500mlになるようにイオン交換水を加える。

褐色メスフラスコ内で溶かすと完全に溶けたかの判別が難しくなるので、ビーカーで溶かしながら作るようにする。また、MBは光に当たると反応するので、計量と溶解はできるだけ短時間で行う。溶液作成後は一晩以上置いて時々振り、完全に溶かすようにする。あまり大量に作り置きせず、数週間以内に使い切るようにする。

5. ビュレットに溶液をセットする時、溶液濃度が変化しないようにするため、最初は共洗いをする。2回目以降追加するときはそのままよい。ビュレットにはシリカゲルなどの乾燥剤をつけ、たまに交換するようにする。ビュレットはしばらく使わないときはMB溶液を入れたままにせず(コック部分が詰まりやすいため)、純水で中を満たしておく。

2%ピロリン酸ナトリウム溶液 ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ニリン酸ナトリウム十水和物, 関東化学)

1. 17gを大きめの薬包紙にとり、あらかじめ別にはかりとっておいた500mlのイオン交換水に溶かす(500mlより増える)。厳密ではないので、計量時の小数点以下はだいたいよい。メスフラスコで作る場合は、フラスコの口の部分の水滴をよくふき取っておくと試薬や薬包紙がくっつかなかつてよい。

試験手順

1. 内容200~300mlのコニカルビーカーに2%ピロリン酸ナトリウム溶液を約50mlとり、これに105~110°Cで乾燥した試料0.5000gを入れる。ピロリン酸ナトリウム溶液の量50mlは厳密ではないので大体でよい。試料は厳密に測定($\pm 0.0001\text{g}$)する。試料の乾燥時間は、日本工業規格A1203:2009土の含水比試験方法によると、オープンに入れた試料が「一定質量になるまでの時間は、一般には18~24時間程度である」とされていることから、24時間以上が望ましいが、水分量が7%以下になると粘土が傷ついてしまうため、乾燥させすぎないようにする。試料乾燥時のオープンの設定は105°C。オープンから取り出してデシケータ中で1分ほど放冷し、薬包紙に量り取る。試料によっては室内に取り出すと水分を含み急激に重量増加していくものもあるので、できるだけ素早く計量するように気をつける。溶液に試料を加えるときは、ダマにならないように溶液を揺らしながら少しずつ加える。いくつかの試料を同時に扱うときは混同しないためビーカーに必ずサンプル名を書いておく。また、煮沸法で行う場合、試料を加える前に暖めると加える時に蒸気で薬包紙が湿ってしまい試料が張り付いてしまうので、ビーカーをホットプレートに載せるのは試料を加えた後にする。
2. **(煮沸法の場合)** 時計皿でビーカーにフタをしてマグネティックスターラーで軽くかき混ぜた後、回転子をいれたままホットプレート上で穏やかに煮沸する。10~15分ほど煮沸した後、少し放冷すると沈殿物がみられることがあるので、その場合はマグネティックスターラーでかき混ぜる。かき混ぜた後に再びホットプレート上で穏やかに10~15分ほど煮沸する。2回目の煮沸後は沈

殿物が見られないことが多いが、見られる場合にはまたマグネティックスターラーでかき混ぜ、沈殿物が無くなるまで煮沸と放冷を繰り返し行う。煮沸法は試料、ホットプレートの不均質性、温度、煮沸時間などにより分散程度に差が生じやすい可能性がある。また、煮沸しすぎると分散しすぎて吸着量が多く出る可能性があるので注意する。

(超音波分散法の場合)超音波分散機は底部ほど分散力が安定するので、水位を低くして、ビーカー内の溶液と同じくらいの水位で使用する。周波数は20～30kHz、出力は100～150Wで、10分間かけるが、ほどよい分散状態になるように出力を調整する必要がある。あらかじめMB吸着量のわかっている標準試料を用いて測定を行い、結果が目標値と一致するように超音波分散機の出力を調整する。

※小島ほか(1993)によると、MB吸着量が平衡に達するまでには49分間の超音波分散が必要であると報告している。

3. ほどよく分散させた溶液を室温まで放冷し、滴定を開始する。ビュレットにいれたMB溶液は色が濃く、目盛りをメニスカスの下側で読むのが難しいため、壁面のラインであわせて読む。滴定開始時の目盛りも壁面のラインであわせておく。最初に、あらかじめわかっている飽和吸着量の60%ほどの量のMB溶液を加え、2分間マグネティックスターラーで攪拌する。何%から始めるかによって結果が変わる可能性があるので気をつける。とくに飽和する前に何度も採取すると、試料の量が減り、吸着量が低い値になる可能性がある。(吸着量が不明なサンプルでは10～20ml程度から始めて様子を見ながら2～5mlずつ追加していき少しずつ目標値を探る。)攪拌のスピードは試料の粘性によって調節するが、渦のでき方をみながら溶液が飛び散らない程度で行う。
4. 2分間攪拌した後、攪拌を中断せず連続で攪拌し続けながらスポイトで少量採取し、ろ紙上に最初の一滴を落として吸着状態を判断する。ろ紙は同じメーカーのものを使い、ざらざらした面を上にして使用。滴下するスポットの大きさは試料の粘性にもよるが、5mm～1cm程度の大きさになるように練習する。とくにひとつの試料においては終点の判定を容易にするため、大きさを一定に保つようにする。滴下後にスポイトに残った溶液はできる限りビーカーに戻し、試料が減らないように気をつける。また、2回目以降の採取ではスポイトを共洗いしてから採取するようにする。
5. 4.でハローが観察されなければMB溶液を1ml試料溶液に追加する。その後30秒間攪拌を行い、同様にろ紙上で吸着状態を判断する。この作業を薄いブルーのハローが観察されるまで繰り返す。攪拌を中断すると試料が沈殿してしまうため、攪拌しながら採取する。
6. 薄いブルーのハローが観察されたところで、さらに2分間攪拌を行い、濾紙上に滴下して吸着状態を判断する。ハローが観察されなければ5.を繰り返し行う。2分間の攪拌後にもまだハローが観察される場合、終点と判断される可能性がある。さらにMB溶液を1ml試料溶液に追加し、

30秒間攪拌後のハロー、2分間攪拌後のハローを観察し、オーバーハローに至るまで繰り返す。

7. 2分間の攪拌後にもまだハローが観察されはじめた時点、またはオーバーハローに至る直前の状態、を終点として記録する。どちらを終点とするかにより結果が大きく異なる場合があるので、両方を記録しておくのが望ましい。測定例の写真をFig. 1に示す。目下のところ、数値としては中間点を取り、次式によって吸着量を算出している。

$$\text{メチレンブルー吸着量}(\text{mmol}/100\text{g}) = 0.01\text{Mメチレンブルー溶液消費量}(\text{ml}) \times 2$$

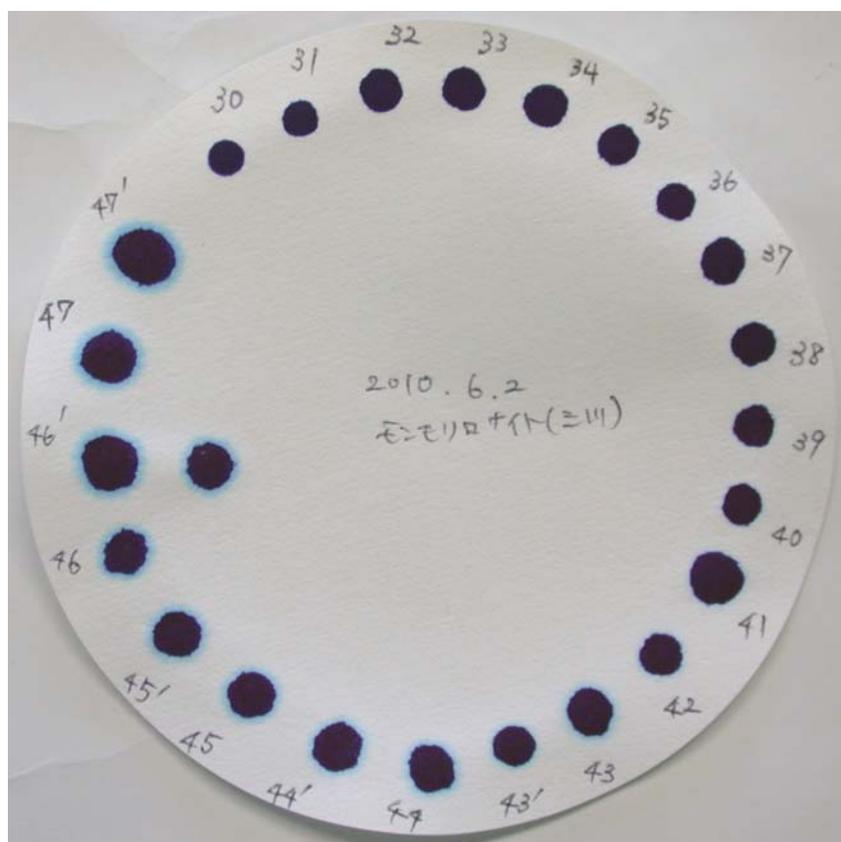


Fig. 1. メチレンブルー吸着量の測定例. この測定例の場合は、MB溶液を43ml添加した時点よりハローが観察され始め、47ml添加時にオーバーハローに至ることから、45mlをとって計算に使用している。

他機関での測定値との関係

Takagi et al. (2005) で用いられた川崎鉦山の試料を用い、本試験法により試行実験を行った。超音波分散法では、標準試料として粘土学会の参考粘土JCSS-3102モンモリロナイト(三川)を使用

し、提示されているMB吸着量39ml/0.5gに一致するように超音波分散機の出力調整を行って試験を行った。以下に2011年11月時点での結果を示す(Fig. 2)。

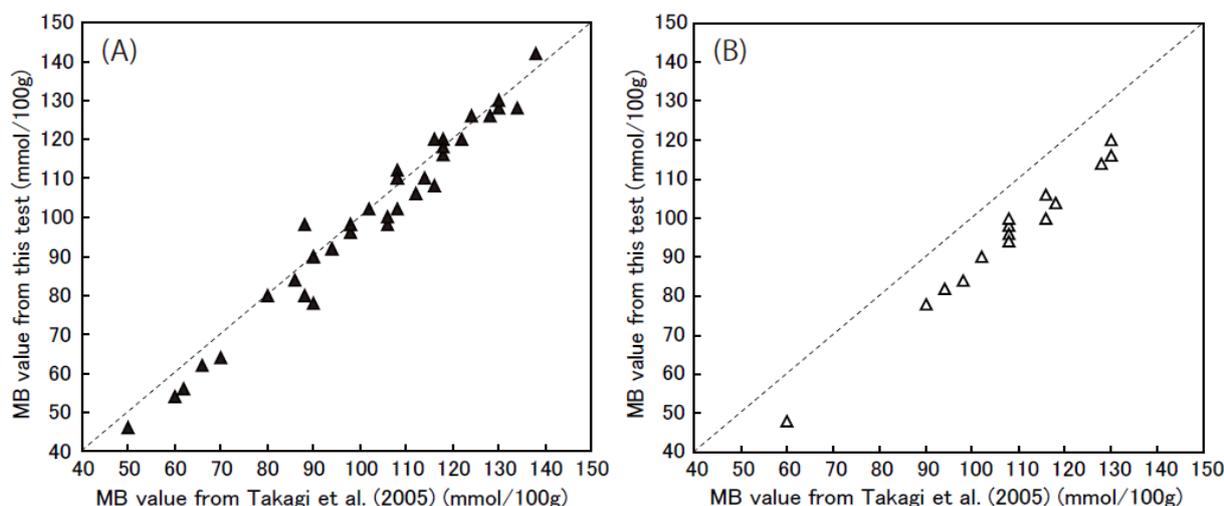


Fig. 2. 本試験によるメチレンブルー吸着量測定値とTakagi et al. (2005)による測定値の比較. (A): 煮沸法による測定結果, (B): 超音波分散法による測定結果.

試行実験の結果、煮沸法による測定ではTakagi et al. (2005)の値に近い値が得られた。超音波分散法による測定値はTakagi et al. (2005)の値に比べると低い値を示すが、一定の相関があることが確認された。本試験法によりTakagi et al. (2005) の値と同様の測定値を得るためには、超音波分散機の出力を上げる必要があるが、標準試料のMB吸着量とのずれが生じてしまう。

考察

1. 終点の判定について

薄いブルーのハローが観察され始めてからオーバーハローに至るまで、漸移的な変化を示すものや、急激に変化するものなど、試料により終点の状態は異なる。どの時点を終点とするかは、JBAS-107-91では1.5~2 mmのハローが観察された点とするのみで、スポットのサイズについての規定がないため、スポットサイズの変化により終点が異なってしまうという問題点がある。急激に変化するもの場合はその判定が比較的容易であるのに対し、漸次的な変化を示すものについての判定はどの点を終点とみなすかが実験者により異なる。たとえば、1.5 mm程度のハローが観察される状態が続くような場合などである。そのため、実際はハローの観察され始めた時点、ハローが2割に達した時点、オーバーハローに至った時点などを記録しておく必要がある。MB吸着量の数値だけでなく、こういった反応の過程にも粘土の性質に関わる多くの情報が含まれている可能性があるため、そのような値の記録をとっておくことも重要であろう。また、濾紙上に滴下した直後の時点と滴

下後数分～数十分経過した時点、乾燥後ではハローの見え方が変化するため、終点の判定は実験中にその場で判断を行うようにする。また、記録として実験終了後の早い段階で写真を撮っておく。ハローは滴下後に濾紙にしみこんで広がった平面であるため、スポットの直径が同じであっても、滴下された粘土粒子の量に差がある場合は、終点付近でのハローの現れ方が変わってしまう可能性がある。同一量滴下時においても、試料によって含まれる粘土粒子の割合は一定ではないため、ハローのサイズで判断する方法では誤差が生じてしまうことは避けられない。以上のことから、本試験法には終点の判定に未だに曖昧な点が多いため、今後さらに検討を加える必要がある。

2. MB吸着量粘土の吸着状態との関係

本試験法は、ハローの出現状態で終点を判断するという手法であるが、飽和吸着量を求める手法であるという点で、粘土が最大限に吸着した状態がどの点に対応するのかを明らかにしておく必要がある。ハローの出現は、粘土粒子の周辺にMBが集まっているものの吸着はしていない微妙な状態を反映しており、どの段階で飽和したと判断するのかは難しい。また、スピードを重視する今日の実験スタイルでは、平衡状態に至るだけの十分な時間をかけられない状態であるため、平衡状態に至る前に早めに飽和状態として認識されている可能性が高い。このため、本試験法では、ある程度の幅を持ったハローが確認された時点を終点とすることで、平衡状態の終点を推測して値を出している現状であるといえる。平衡状態にいたるまでの時間は、試料によっても異なると考えられることから、本試験法で得られたMB吸着量は目安としての数値であり、真の飽和吸着量を求めるには別の手法によるMB吸着量測定を行う必要がある。また、煮沸しすぎた場合、超音波分散機の出力を大きくした場合や分散時間を長くした場合など、「吸着量が飽和吸着量よりも高い値になる」ことが問題となっているが、どこまでが不飽和でどこからが飽和状態で、飽和状態を超えた状態とはどのような状態を指すのか、その時に粘土試料がどのような状態になっているのかなど、不明な部分が多く、今後、試験法を改良する際に検討する必要がある。

3. 海外で行われている標準試験法との比較

"spot method"によるMB吸着量測定は、海外でも標準試験法として採用されていることが多いが、国によって試験方法の詳細は大きく異なるため、異国間でのMB吸着量測定値の比較はできない。また、それぞれの試験結果も、ベントナイトのような吸着量の大きい粘土試料では大きな違いが生じることが知られている (Chiappone et al., 2004)。フランスの標準試験法であるAFNORの例では、3000mlのビーカーを用い、500mlの蒸留水に対して30～120g程度の試料を加え、10g/LのMB溶液を5mlずつ加えていくという試験方法をとっており (Chiappone et al., 2004)、日本の標準試験法と比べると大量の試料と薬品を使用するが、その分誤差が少なく、MB溶液を常に5ml加えるところから開始するという点と、使用する試料の重量が一定でなく、計算によって100gあたりのMB吸着量を

算出するようになっている点など、今後の標準試験方法の改良時に参考になる部分も多い。また、試料を分散する溶媒の薬品についても、フランスでは蒸留水のみで行っているのに対し、日本ではピロリン酸ナトリウム、アメリカでは硫酸を用いている。これらの薬品は、分散効率を上げる効果や交換性陽イオンの交換、pHを安定させる効果などのために使われているが、薬品の添加によって、本来はMB吸着性能の低い試料のMB吸着量が高くなること、また逆の場合も生じうる。分散のしやすさや交換性陽イオンの種類など、試料ごとに特有な性質を含めた上でのMB吸着性能を知るためには、薬品の添加は行わないで蒸留水のみで試験を行うことが必要であろう。

まとめ

産業技術総合研究所で行っている現時点での試験方法を記載した。本試験方法は他機関の試験結果と比較的よい相関を示すが、終点の判定など曖昧な点も多く、今後更なる検討と改良が必要である。また、ベントナイトのMB吸着現象については、まだわかっていないことも多く、試験中にみられる現象と生じている吸着過程との関係を今後明らかにしていく必要がある。

文献

- Chiappone, A., Marelllo, S., Scavia, C. and Setti, M., 2004, Clay mineral characterization through the methylene blue test: comparison with other experimental techniques and applications of the method. *Canadian Geotechnical Journal*, 41, 1168-1178.
- 千々松正和・西田由紀・小栗光・小峯秀雄・篠木進・諸留章二, 2011, ベントナイトの品質管理のためのメチレンブルー吸着量試験に関する一考察(その1. 試験方法に関する検討). 第66回土木学会全国大会年次学術講演会講演概要集, CS3部門, 13-14.
- Hang, P.T. and Brindley, G.W., 1970, Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (Clay-Organic Studies XVIII). *Clays and Clay Minerals*, 18, 203-212.
- Kahr, G. and Madsen, F.T., 1995, Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption. *Applied Clay Science*, 9, 327-336.
- 小島政広・鳥山君彦・天野遼彦・近藤三二, 1993, ベントナイトのメチレンブルー吸着量におよぼす超音波攪拌時間の影響. 鋳物, 65, 401-407.
- Nevins, M. J. and Weintitt, D. J., 1967, Determination of cation exchange capacity by methylene blue adsorption. *Ceramic Bulletin*, 46, 587-592.
- 日本ベントナイト工業会, 1977, 日本ベントナイト工業会標準試験方法 ベントナイト(粉状)のメチ

地質調査総合センター研究資料集, no.555 (2012)

レンブルー吸着量測定方法 (JBAS-107-91).

日本粘土学会編, 2009, 粘土ハンドブック 第3版, 技報堂出版, 990p.

Takagi T., Koh S. M., Song M. S., Itoh M. and Mogi K., 2005, Geology and properties of the Kawasaki and Dobuyama bentonite deposits of Zao region in northeastern Japan. *Clay Minerals*, 40, 333-350.

Türköz, M. and Tosun, H., 2011, The use of methylene blue test for predicting swell parameters of natural clay soils. *Scientific Research and Essays*, 6, 1780-1792.