

ベントナイトなどのメチレンブルー 吸着量の測定方法の標準化に関する 研究

地圏資源環境研究部門
地圏化学研究グループ
三好 陽子

(2/33)

目次

1. ベントナイトとは
2. JIS化に取り組んだ経緯
3. 具体的な研究の紹介

1. ベントナイトとは

ベントナイト

- スメクタイトに属する粘土鉱物を主成分とする粘土鉱物資源
- 国内でほぼ自給可能

※スメクタイトに属する粘土鉱物
モンモリロナイト，バイデライト，
ノントロナイト，サポナイトなど

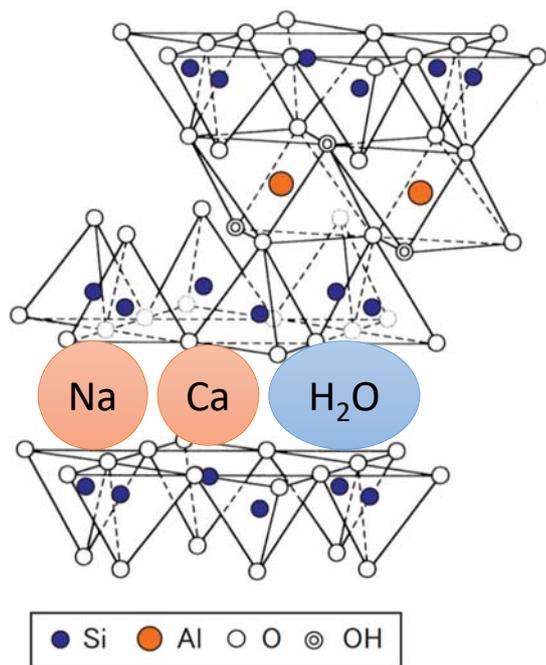


↑ベントナイト



↑ベントナイト鉱山の分布

スメクタイトに属する粘土鉱物の性質



↑スメクタイト

- 膨潤性**
水を吸って膨らむ性質
- 陽イオン交換性**
周囲の陽イオンと交換する性質
- 吸着・吸水性**
臭いや水などを吸着する性質
- 増粘・粘結性**
粘性を高める、粘結する性質
- 止水性**
水を遮断する性質

ベントナイトの3大用途

土木

基礎工事用止水材
掘削用泥水



鋳物

鋳型の粘結剤



ペット用トイレ

ペットの排泄物の
固化材 (猫砂)



その他の用途

化粧品

クレンジング
(化粧落とし)



保湿剤



農業

農薬キャリアー
水田の漏水防止材

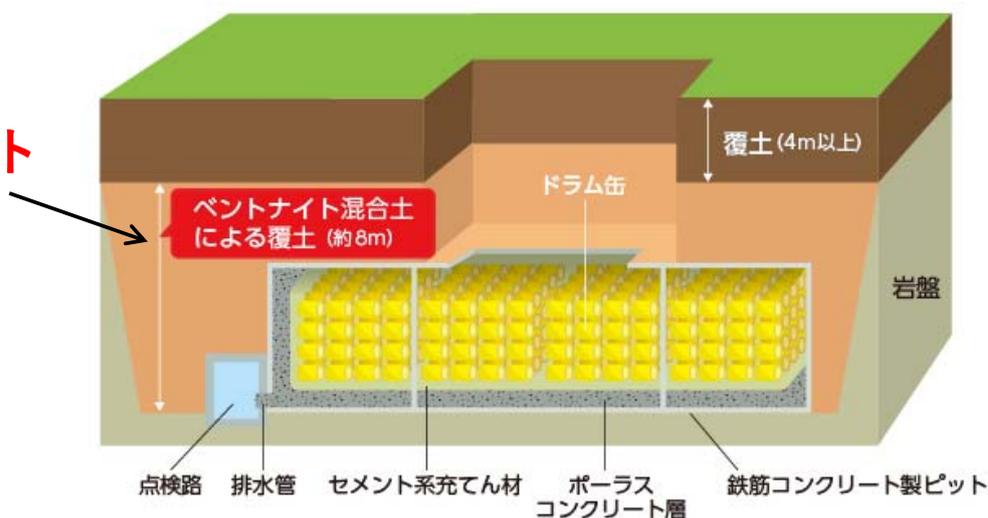


写真はクニミネ工業(株)HPより

放射性廃棄物処分場における ベントナイトの利用

ベントナイトは止水性があるため遮蔽材の候補
となっている。

**ベントナイト
混合土**



浅地中ビット処分 (クニミネ工業(株)HPより)

2. ベントナイトのメチレンブルー吸着量の測定方法のJIS化に取り組んだ経緯

ベントナイトの性能評価法

ベントナイトは産地ごとに性能が異なるため、個々のベントナイトの性能を評価したい。



日本ベントナイト工業会が1977年に標準試験法を提案

日本ベントナイト工業会標準試験法	
Japan Bentonite Manufacturers Association Standard	
(JBAS, 1977)	
序	
参考内外関連公定書および規格	
JBAS - 101 - 77	ベントナイト (粉状) の水分測定方法
JBAS - 102 - 77	ベントナイト (粉状) の見掛け比重測定方法
JBAS - 103 - 77	ベントナイト (粉状) のふるい試験方法
JBAS - 104 - 77	ベントナイト (粉状) の膨潤試験方法
JBAS - 105 - 77	ベントナイト (粉状) の pH 測定方法
JBAS - 106 - 77	ベントナイト (粉状) の陽イオン交換容量 (CEC) 測定方法
JBAS - 107 - 77	ベントナイト (粉状) のメチレンブルー吸着量測定方法
JBAS - 107 - 91	ベントナイト (粉状) のメチレンブルー吸着量測定方法
JBAS - 108 - 77	ベントナイト (粉状) の清水泥水試験方法
JBAS - 109 - 77	ベントナイト (粉状) の液性限界測定方法

日本ベントナイト工業会が提案した標準試験法の問題点

- 試験法の多くは1977年以降更新されていない。（メチレンブルー吸着量測定方法のみ1991年に更新）
⇒手順が古い。陳腐化している。
- 日本ベントナイト工業会が解散してしまったため、更新できない。

本研究の目的

ベントナイトの性能評価法のうち、最も重要な手法である
ベントナイトのメチレンブルー吸着量の測定方法をJIS化する。

現在の進捗状況

～2013年：JIS化のための研究を開始



2014年：産総研内に**JIS化準備委員会**を設置



2017年8月：日本規格協会（JSA）の支援のもとで
JIS原案作成委員会 を設置



委員会構成

- ・生産者4社(ベントナイトメーカー)
- ・使用者4社(鋳物・土木・処分)
- ・中立者6名(大学3名, 公的研究機関3名)

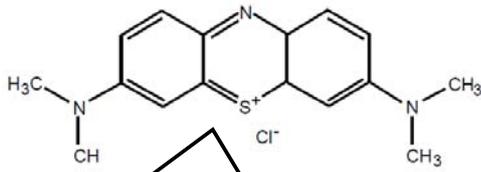
2018年7月：**JIS化する測定方法を決定**



3. JIS化する測定方法を決定するまで に行った具体的な研究の紹介

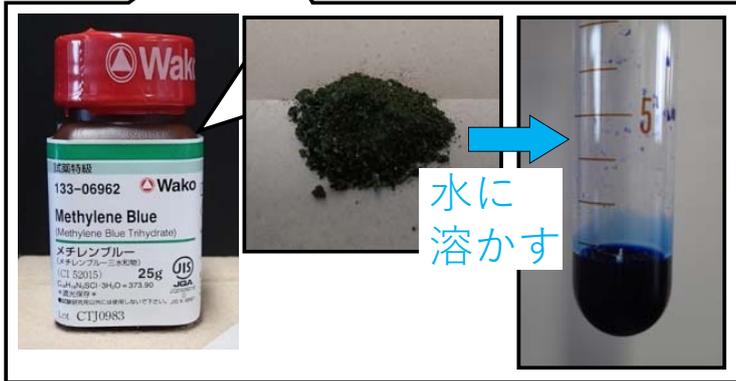
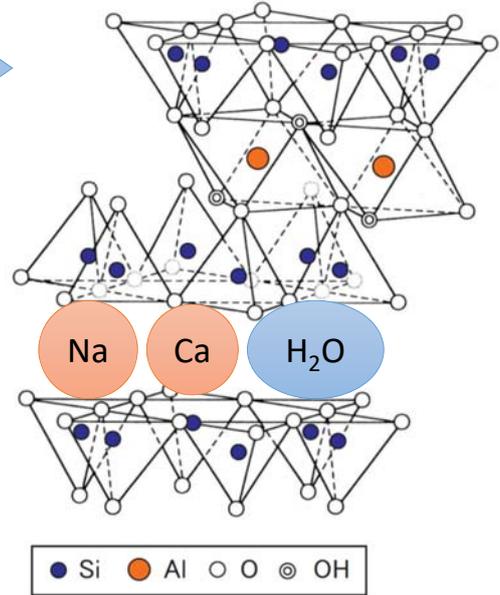
メチレンブルー吸着量の測定方法

メチレンブルー



吸着

スメクタイト



ベントナイトのスメクタイト含有量を見積もる手法

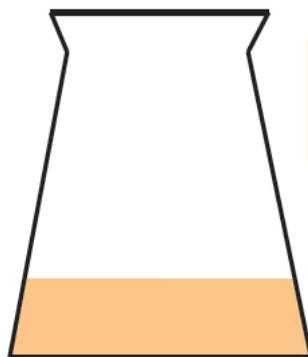
測定の手順

(1) 乾燥させたベントナイト 0.5 g

(2) 2%のピロリン酸Na溶液 or 蒸留水 50 ml

(3) 分散させる。
(超音波による or 煮沸による)

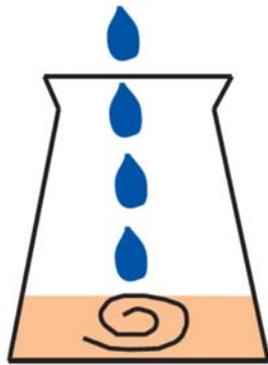
コニカル
ビーカー



測定の手順（スポット法） (18/33)

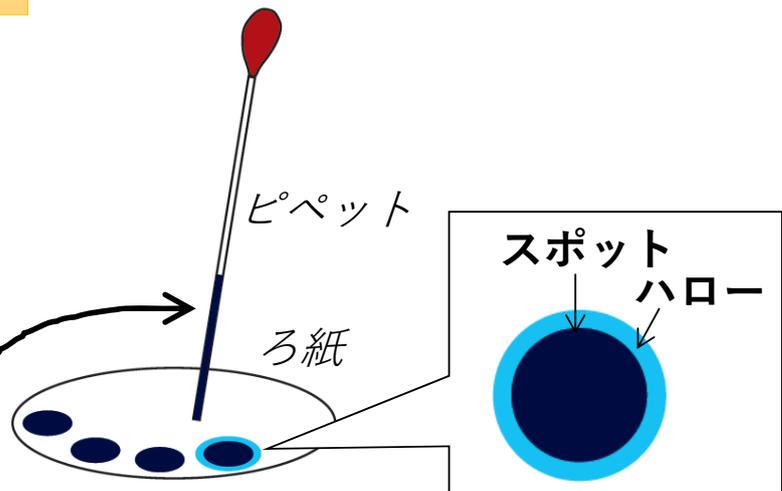
(4) メチレンブルー溶液を1ml加えて、攪拌

メチレンブルー溶液



ベントナイト分散溶液

(5) ろ紙上にスポットを作成する。



(4)(5)を繰り返してハローが幅1.5-2mmになったとき、それまでに加えたメチレンブルーを吸着量とする。

測定の手順（比色法） (19/33)

(4) メチレンブルー溶液を加えて、攪拌

メチレンブルー溶液



ベントナイト分散溶液

(5) ろ過してろ液のメチレンブルー濃度を吸光光度分析



加えたメチレンブルーからろ液のメチレンブルーを差し引いて、吸着量を求める。

行った研究

- ①国内の関連企業で行われる細かい測定手順の調査
- ②測定手順が異なると、測定結果に影響があるかどうかの確認
- ③比色法を確立させるための研究
※日本ベントナイト工業会が提案したのはスポット法のみ

① 国内の関連企業で行われる測定方法の調査



ベントナイトに関連する企業**16**社を訪問し、各企業で行われているメチレンブルー吸着量試験方法を調査した。

調査した企業

- ・ベントナイト生産販売 **10/16**社
- ・総合建設業(ゼネコン) **3/16**社
- ・鋳物関係 **3/16**社

調査方法

- ・担当者への聞き取り
- ・アンケート（産総研作成）の記入
- ・実験室や試験の様子の見学

調査の結果

メチレンブルー吸着量測定を社内で行う企業 **13/16**社

スポット法を行う企業 **10/13**社

比色法を行う企業 **4/13**社

(※1社は両方の手法を行う。)

ベントナイトに関連する企業の多くは**スポット法**を実施している。

日本ベントナイト工業会が**スポット法のみ提案したことを反映している。**



しかし、細かい測定手順は企業ごとに異なる。

(例) ベントナイトを分散させる溶液と方法

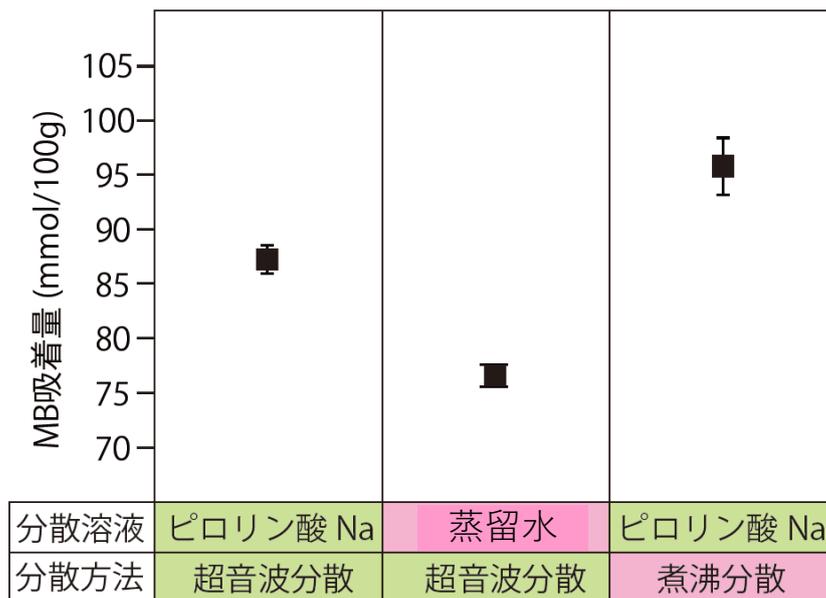
分散させる溶液	企業数
ピロリン酸Na溶液	10
蒸留水	2

分散させる方法	企業数
超音波分散	4
煮沸分散	8

ベントナイトを分散させる溶液と方法が、企業ごとに異なることが明らかになった。

②手順の違いが測定結果に及ぼす影響

(例) ベントナイトを分散させる溶液と方法



分散溶液や分散方法が異なると、同じベントナイトを測定しても異なる測定結果が得られる。

➤ 三好ほか (2016), 粘土科学, 第54巻, 第2号, p.65-73.

②手順の違いが測定結果に及ぼす影響



- ◆ 同じベントナイトを測定しても、手順が異なると結果が異なる。
- ◆ 分散溶液と分散方法は、結果に特に大きく影響する。

ここまでのまとめ

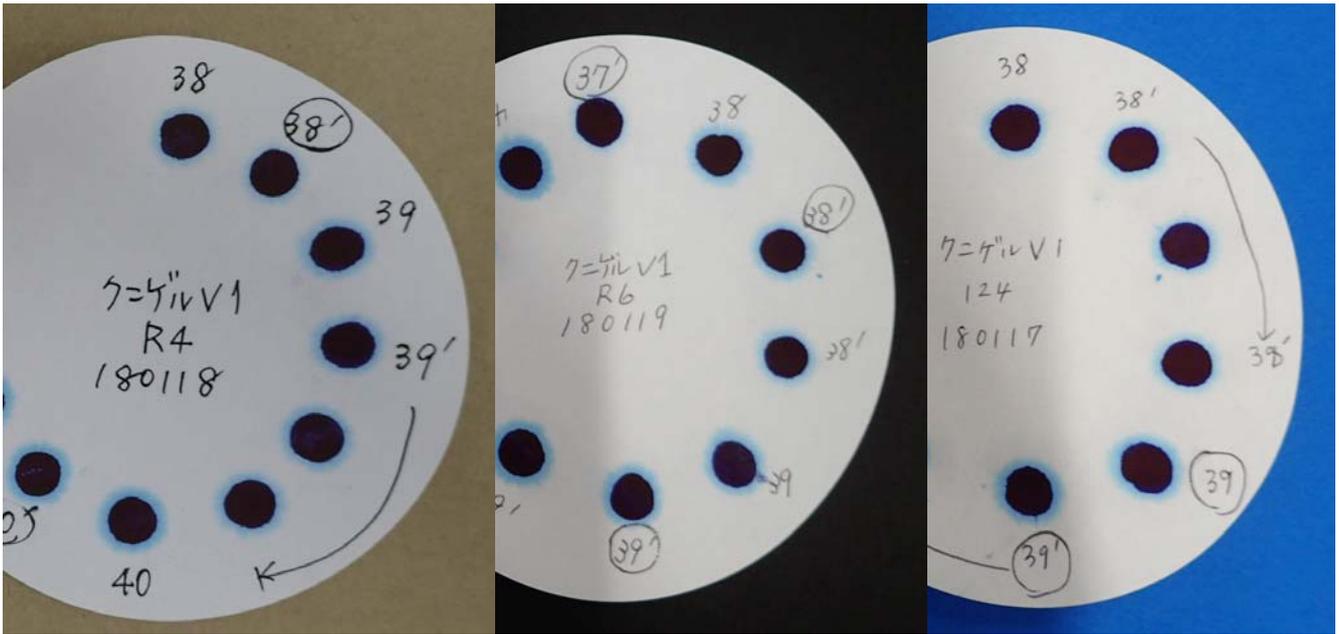
- 国内の企業の多くはスポット法を実施している。
- 測定手順は、企業ごとに異なる。
- 測定手順が異なると、異なる結果が得られてしまう。



JIS化の必要性を再認識することができた。

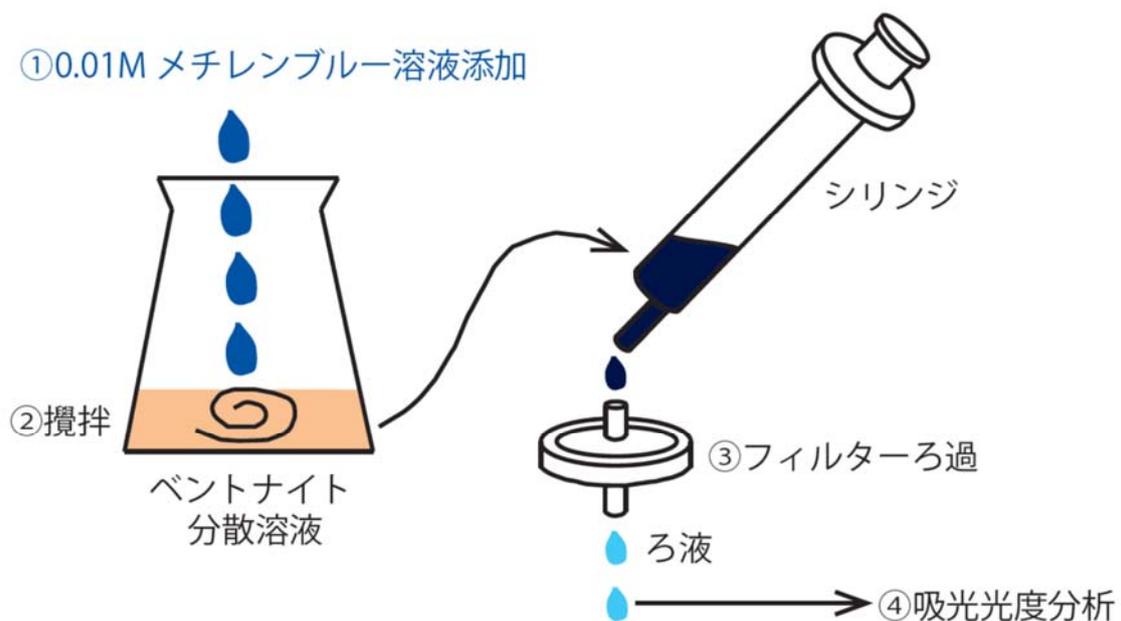
③比色法を確立させるための研究

スポット法の問題点



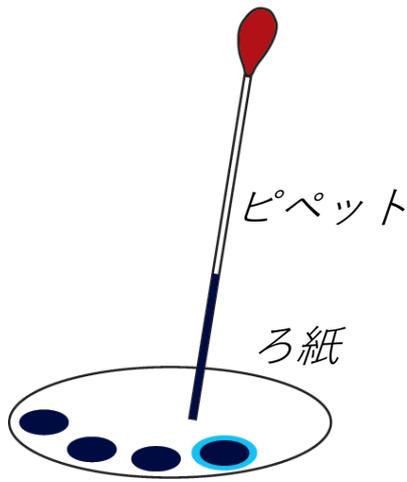
スポット法ではハローが幅1.5-2mmになった時を判定するが、ハローは不明瞭なため、ハロー幅を正しく判定するためには訓練が必要。**試験者に訓練のための時間・労力がかかる。**

比色法の利点



ハロー幅を読み取る代わりに、ろ過してろ液のメチレンブルー濃度を測定する。
⇒ハロー幅判定のための訓練は必要ない。

比色法のもう1つの利点



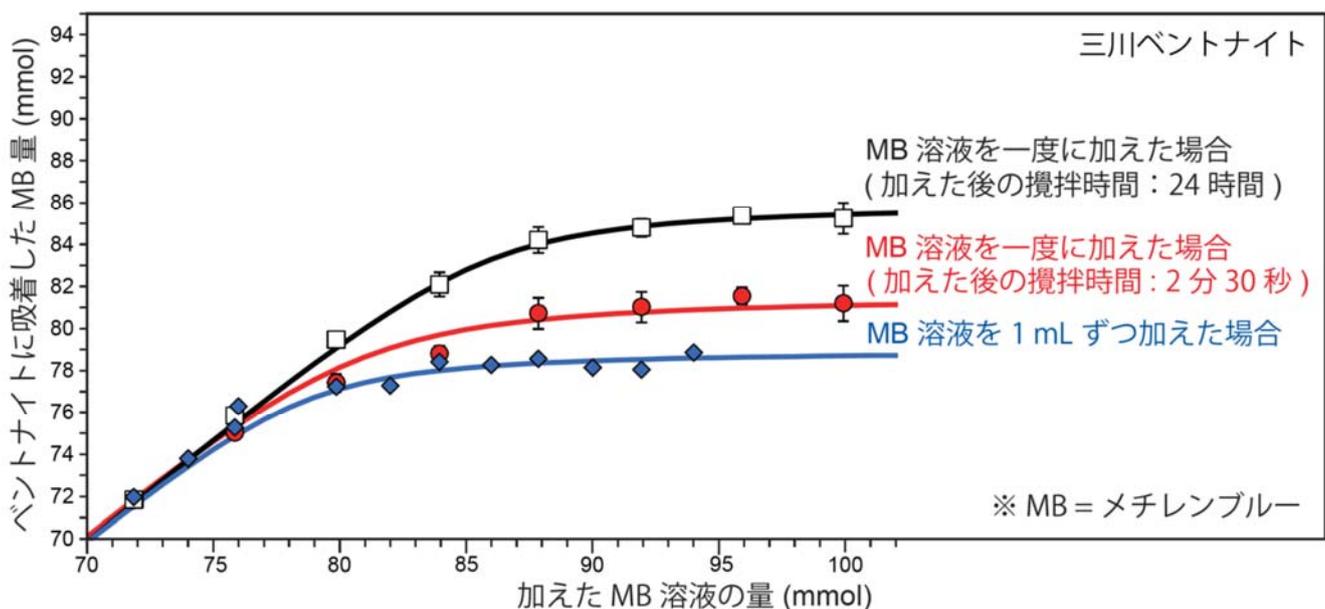
□ スポット法では、ハロー幅1.5-2mmを判定するために、メチレンブルーを1mlずつ加える必要がある。(メチレンブルーを加えるたびに攪拌してろ紙上にスポットを作製してハロー幅を確認するため。)

□ 比色法は、加えたい量のメチレンブルーを一度に加えて、一度に攪拌すればよい。

その分、測定時間が短く、測定にかかる労力が小さい。

メチレンブルー溶液の加え方は測定結果に影響しないのか？

メチレンブルー溶液の加え方が測定結果に与える影響



MB溶液を1mlずつ加えた場合のMB吸着量は、MB溶液を一度に加えた場合の吸着量よりも有意に小さい。

➤ Miyoshi et al. (2018), Applied Clay Science 151, p.140 – 147.

比色法を確立させるための研究の まとめ

- 比色法には、スポット法にはない2つの利点がある。
 - ①ハロー幅の判定の訓練が不要。
 - ②メチレンブルーを一度に加えてよい。

- スポット法と比色法はメチレンブルー溶液の加え方が異なるが、メチレンブルー溶液の加え方が異なると、異なる吸着量が得られる。そのため、スポット法による測定結果と比色法による測定結果は単純比較するものではない。

JIS原案作成委員会が提出した測定方法

- スポット法と比色法を併記した。

- スポット法は、日本ベントナイト工業会が提案した測定方法を改定したものである。

- 比色法は、新たに追記した。

比色法の方がメリットが多いので、スポット法を削除する意見もあった。しかし、現在の国内の主流はスポット法であるため、今回は両者を併記することにした。

謝辞

JIS原案作成員会や準備委員会にご協力して下さったすべての皆様に感謝いたします。