

ベントナイトのメチレンブルー吸着量測定における試験者による測定値の相違

三好陽子, 鈴木正哉, 宮腰久美子, 高木哲一
(産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門)

Methylene Blue Adsorption Test Method for Bentonite: Dependence of the Results on the Examiners

Youko Miyoshi, Masaya Suzuki, Kumiko Miyakoshi, Tetsuichi Takagi

Research Institute for Geo-resources and Environment, National Institute of Advanced Industrial
Science and Technology (AIST)

1. はじめに

ベントナイトはスメクタイトを主成分とする弱アルカリ性粘土岩であり、膨潤性、陽イオン交換性、増粘性などの有用な性質をもつため、土木分野、鑄物分野、農業分野などの様々な分野で利用されている。ベントナイトの性能は産地ごとに少しずつ異なるため、利用する際には適切に性能評価を行う必要がある。ベントナイトの代表的な性能評価手法は、メチレンブルー吸着量測定である。メチレンブルー吸着量測定は、ベントナイトの主成分であるスメクタイトにメチレンブルーが選択的に吸着することを利用して、その吸着量を求める手法である。ベントナイトのメチレンブルー吸着量からベントナイトのスメクタイト含有量を見積もることができる。

国内のメチレンブルー吸着量測定は、日本ベントナイト工業会が1977年に標準測定方法(JBAS-107-77)を提案し、1991年に改定してJBAS-107-91とした¹⁾。また、2019年にはJIS制定された(JIS Z 2451; 2019)²⁾。メチレンブルー吸着量測定はスポット法と比色法の2つがあるが、このうちスポット法はJBAS-107-77, JBAS-107-91, JIS Z 2451のすべてにおいて規定されている。スポット法では、ベントナイトを分散させた溶液にメチレンブルー溶液を少しずつ加えていき、加えるたびに混合液の一滴をろ紙上に置き、濃い青色のスポットを作製する。加えたメチレンブルー溶液の総量が大きくなるにつれて、スポットの周りに明るい青色のにじみが現れ、そののにじみは太く明瞭になっていく(図1)。こののにじみはベントナイトの最大メチレンブルー吸着量を越えたメチレンブルーであり、ハローと呼ばれる(図1)。スポットの周りのハローが所定の幅に達したとき、ベントナイトに最大量のメチレンブルーが吸着したとみなし、吸着量を求める。

スポット法は、試験実施者が異なると、異なる測定結果が得られることがある。その原因は、スポット周囲のハロー幅を試験者自身の目で見えて読み取るため、試験者によってハロー幅の見極めが異なる場合があるためである。ハローはスポット周囲に同心円状に均質に広

がらないことがある。スポットがろ紙上で真円にならない場合はスポットの形に伴ってハローの形がいびつになってしまう。また、ハローはスポット縁から離れるにつれ色が薄くなるため、どこまでハローが広がっているのか、つまりハローの縁の判断が難しい。これらの理由で、ハロー幅の読み取りは試験実施者により異なることがある。

スポット法を使って精度よく測定を行うためには、試験実施者によるハロー幅の読み取りの相違ができるだけ小さくなるように、測定手順を規定する必要がある。本報告は、スポット法を JIS Z 2451 の中で規格化するために、試験者によるハロー幅の読み取りの相違ができるだけ小さくなるような測定手順を検討した結果を報告する。

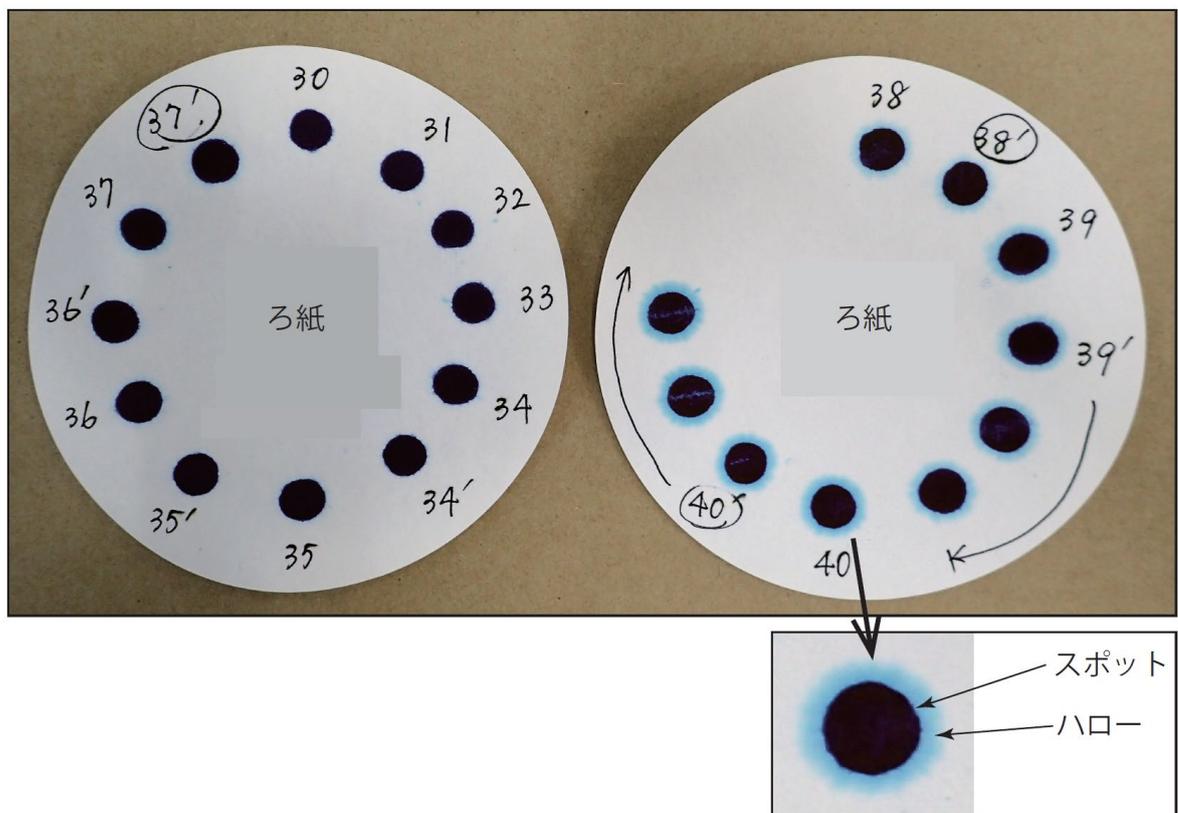


図1 ろ紙上に記録した試験結果の一例

この測定例の場合はメチレンブルー溶液を最初に 30 mL 添加し、その後は 1 mL ずつ添加していき、合計 40 mL 添加した時に終点に達した。

2. 実験

ろ紙上のスポットの周りのハロー幅の読み取りは、スポットを作製する方法によって影響を受けることが経験的に知られる。本研究では、3名の試験実施者が2種類のスポット作製方法によって試験を実施した。スポット作製方法の詳細は2.2に記述する。スポット作製をどちらの方法によって行った場合に、試験者による測定値の相違が小さくなるかを調べた（実験1）。

ハロー幅の読み取りはスポットを作製するろ紙の種類によっても影響を受けることが経験的に知られる。本研究では、3名の試験者がろ紙の種類を変えて試験を実施した。使用したろ紙の詳細は2.3に記述する。どのろ紙を用いて試験を実施した場合に、試験者による測定値の相違が小さくなるかを調べた（実験2）。

ハロー幅の読み取りは、スポットの大きさ（スポット径）によっても影響を受けることが経験的に知られる^{3,4)}。本研究では、径10 mmのスポットを作製することを目指したが、試験者によるスポット径の相違を把握するため、3名の試験者が作製したスポットの径を計測した（実験3）。

読み取るハロー幅の大きさによっても、読み取りやすさが異なると推測される。本研究では、3名の試験者がハロー幅0.5 mm, 1.0 mm, 1.5 mm, 2.0 mmの読み取りを行い、試験者による読み取りの相違を比較した（実験4）。

各実験の条件の詳細は2.4に記述する。

2.1 試料と測定方法

試料は、日本粘土学会参考粘土試料 JCSS-3102 モンモリロナイト「三川」を用いた⁵⁾。測定方法はJBAS-107-91に準じた方法を用いた。測定方法の概要を以下に示す。

1. ベントナイト試料を110°Cで12 – 24時間乾燥させた後、デシケータ中で約10分間放冷し、その0.500 g ± 0.001 gを秤量した。
2. 2%ピロリン酸ナトリウム溶液50 mlが入っている円錐ビーカーに、秤量した試料を加え、分散させた。分散方法については2.4に記述する。
3. 予想される終点の60-80%の量の10 mmol/Lメチレンブルー溶液を加え、2分間攪拌した。ベントナイト・ピロリン酸ナトリウム溶液・メチレンブルー溶液の混合液から適量を採取してろ紙上にスポットを作製した（図1）。スポット作製方法とろ紙についてはそれぞれ2.2と2.3で説明する。スポットの周囲にハローが観察されなければ、メチレンブルー溶液を1 ml加え、30秒攪拌し、液を採取してろ紙上にスポットを作製する操作をくり返した。スポットの周囲にハローが観察されたなら、さらに2分攪拌し、もう1度液を採取してろ紙上にスポットを作製した。
4. 2分30秒攪拌後のハローが幅2.0 mmになった時のメチレンブルー溶液添加量を記録し、終点とした。ハローが幅2.0 mmになった時とは、スポットの周りのハローの縁のおよ

そ 8 割が 2.0 mm の長さに達した時と定義した.

5. 次式により, 吸着量を計算した.

試料 100g あたりのメチレンブルー (MB) 吸着量 [mmol]

$$= (\text{MB 溶液の濃度 [mmol/l]}) \times (\text{終点における MB 溶液添加量 [ml]}) \times (1/1000) \times (100 [\text{g}] / \text{試料の重さ [g]})$$

2.2 スポット作製方法

ろ紙上にスポットを作製するために, ベントナイト・ピロリン酸ナトリウム溶液・メチレンブルー溶液の混合溶液から適量を採取する器具は, JBAS-107-77, JBAS-107-91, JIS Z 2451 によって異なる. JBAS-107-77 はガラス棒, JBAS-107-91 はこまごめピペット, JIS Z 2451 はガラス棒, スポイト, ピストン式ピペット, こまごめピペットのいずれかを用いることと規定している. 本研究ではマイクロピペットを用いてスポットを作製した. マイクロピペットを用いた理由は, マイクロピペットを使えば常に同量の混合液を採取することができ, 常に同量の液によってスポットを作製できるため, スポットの大きさのばらつきが小さくなると期待できるからである^{3,4)}.

ろ紙上にスポットを作製する方法は, JBAS-107-77, JBAS-107-91, JIS Z 2451 のいずれの方法においても混合液の一滴をろ紙上に「置く」と表現している. 本研究では混合液の一滴をろ紙上に「落とす」あるいは「置く」ことによってスポットを作製した. 前者を落下法, 後者を静置法と呼ぶ. 落下法では, マイクロピペットで液を採取した後, ピペットチップをろ紙から離れた状態で, ろ紙に対して垂直に液を放出することでスポットを作製した. 静置法では, 先端の約 21 mm を切断したピペットチップをマイクロピペットにセットし, 液を採取した後, チップの切断面をできるだけろ紙に近づけた状態で液を放出し, 液とろ紙面が接することによって液をろ紙に吸わせてスポットを作製した.

2.3 ろ紙

スポットを作製するためのろ紙は, JBAS-107-77, JBAS-107-91, JIS Z 2451 によって異なる. JBAS-107-77 は東洋濾紙株式会社 (ADVANTEC) の No.2 のろ紙, JBAS-107-91 と JIS Z 2451 は ADVANTEC の No.131 のろ紙を規定している. No.2 と No.131 のろ紙はほぼ同じ厚さであるが, No.2 は No.131 よりも濾水時間が小さく保留粒子径が大きいことから, No.131 よりも水や粒子を通しやすいろ紙である^{3,6)}. No.2 のろ紙は No.131 と比べてハローが広がりやすいことが報告される⁴⁾.

ろ紙の使用面 (おもて面とうら面のどちらを使用するのか) は JBAS-107-77 と JBAS-107-91 では規定されていないが, JIS Z 2451 ではおもて面を使用すると規定している. ADVANTEC 製のろ紙の場合, うら面はおもて面よりもろ紙面を構成するセルロース繊維が短く細かく密であると報告される⁶⁾. No.131 のろ紙の場合, おもて面はうら面と比べて

ハローが広がりやすいことが報告される⁴⁾。

本研究では、No.131のおもて面、No.131のうら面、No.2のおもて面、No.2のうら面の4ケースによって実験を実施した。

2.4 実験条件

実験1 スポット作製方法

スポット作製方法は①落下法と②静置法のいずれかを用いた。試料の分散方法は超音波分散（三好ほか（2018）に記載された条件のもの⁷⁾）、ろ紙はADVANTEC No.131のおもて面を用いた。

実験2 ろ紙

ろ紙は①ADVANTEC No.131のおもて面、②No.131のうら面、③ADVANTEC No.2のおもて面、④No.2のうら面のいずれかを用いた。試料の分散方法は超音波分散（三好ほか（2018）に記載された条件のもの⁷⁾）、スポット作製方法は落下法である。

実験3 スポットの大きさ（スポット径）

ろ紙上に作製したスポットの径の最大と最小の長さを測定した。スポットは直径10 mmの真円になることを目指し、マイクロピペットの採取量を45 μ lと固定し、静置法により作製した。マイクロピペットの採取量が45 μ Lより大きいと、液をろ紙に放出した際に液量が多すぎてスポットの形がいびつになりやすかったため、真円に近いスポットを作製するための採取量の最大値が45 μ Lであると判断した。スポット径の読み取りは、最小目盛り0.5 mmの定規を用いた。試料の分散方法は超音波＋一晚放置法⁷⁾、ろ紙はADVANTEC No.131のおもて面とADVANTEC No.2のおもて面を用いた。

実験4 ハロー幅の大きさ

ハロー幅が0.5 mm、1.0 mm、1.5 mmになった時のメチレンブルー溶液添加量を記録した。ハロー幅0.5 mm、1.0 mm、1.5 mmになった時とは、スポット周囲のハロー幅の最小の長さが0.5 mm、1.0 mm、1.5 mmを初めて超えた時と定義した。ハロー幅の読み取りは、最小目盛り0.5 mmの定規を用いた。試料の分散方法は超音波＋一晚放置法⁷⁾、ろ紙はADVANTEC No.131のおもて面とADVANTEC No.2のおもて面、スポット作製方法は静置法を用いた。

3. 結果と考察

実験1 スポット作製方法

静置法を用いた場合は、落下法の場合よりも試験者による測定値の相違が小さい(図2)。落下法によりスポットを作製する場合、液量が同じだったとしても、液を落とす高さによってスポットの大きさが変わることがある。また、液を落とす向きがろ紙に対して垂直な方向からわずかにずれた場合、ずれた方向にスポットやハローが広がることもある。これらのことが、ハロー幅の読み取りに影響を与えると推測される。これに対して静置法の場合は、ピペットをろ紙にできるだけ近づけて液をろ紙に吸わせるため、液を落とす高さや向きによる影響が生じない。

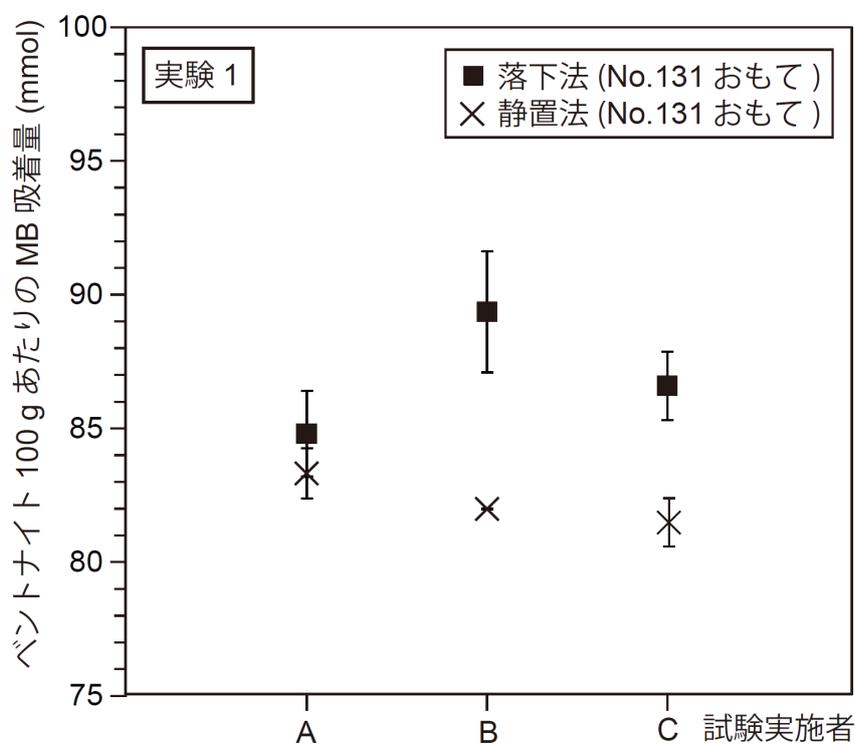


図2 スポット作製方法を変えた場合のメチレンブルー吸着量の比較
(分散方法：超音波分散，ろ紙：ADVANTEC No.131 おもて面)

実験 2 ろ紙

No.2 のろ紙を用いた場合は, No.131 のろ紙の場合よりも試験者による測定値の相違が小さい(図 3). No.2 のろ紙は水や粒子を通しやすいため, ハローが均等な幅で広がりやすく, ハロー幅を読み取りやすいと推測される. ただし, 実験 2 はスポットを落下法により作製して実施した. No.131 のろ紙を用いた場合でも, スポットを静置法により作製することで試験者による測定値の相違を小さくすることができると, 実験 1 の結果(図 2)より判断できる. ろ紙の使用面は試験者による測定値の相違に大きな影響を与えないと, 実験 2 の結果(図 3)より判断できる.

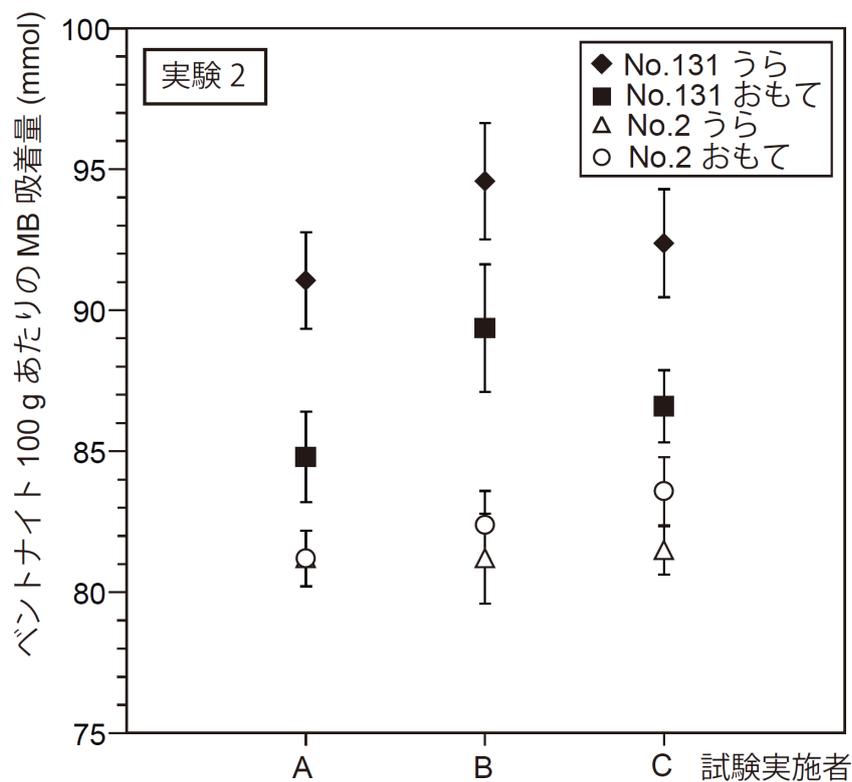


図 3 ろ紙を変えた場合のメチレンブルー吸着量の比較

(分散方法: 超音波分散, スポット作製方法: 落下法)

実験3 スポットの大きさ (スポット径)

スポットは直径 10 mm を目指して作製したが、どちらのろ紙の場合もスポット径は 8.5 - 10 mm 程度である (図 4)。同じ方法でスポットを作製したにも関わらず、試験者ごとにスポット径がわずかに異なる (図 4)。試験者 3 名の中で、試験者 A は比較的大きなスポットを作製し、試験者 C は比較的小さなスポットを作製する。それぞれの試験者の個性によるものであると考えられる。

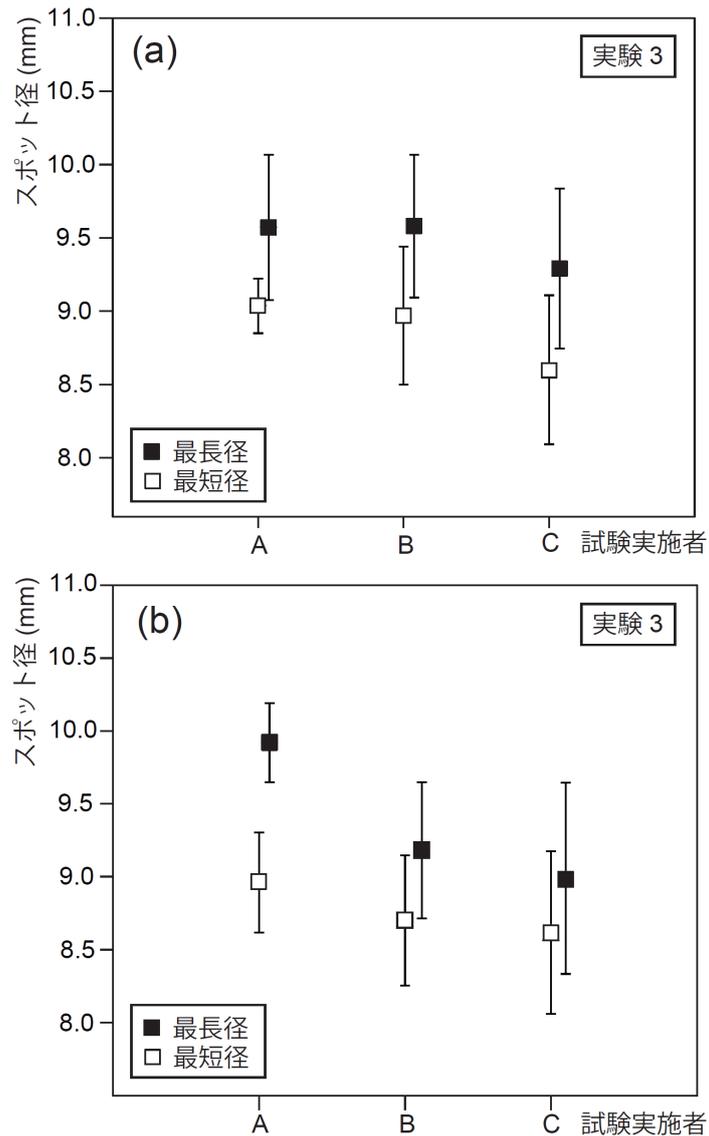


図 4 スポット径の比較

(a) ADVANTEC No.131 おもて面を用いた場合

(b) ADVANTEC No.2 おもて面を用いた場合

(分散方法: 超音波+一晚放置法, スポット作製方法: 静置法)

実験4 ハロー幅の大きさ

どちらのろ紙の場合も、ハロー幅 0.5 mm, 1.0 mm, 1.5 mm の読み取りは、ハロー幅 2.0 mm の読み取りよりも、試験者による相違が大きい (図 5)。ハローは、スポット縁から離れるにつれて薄い色になるため、ハロー幅が小さいと縁の読み取りが難しいと推測される。

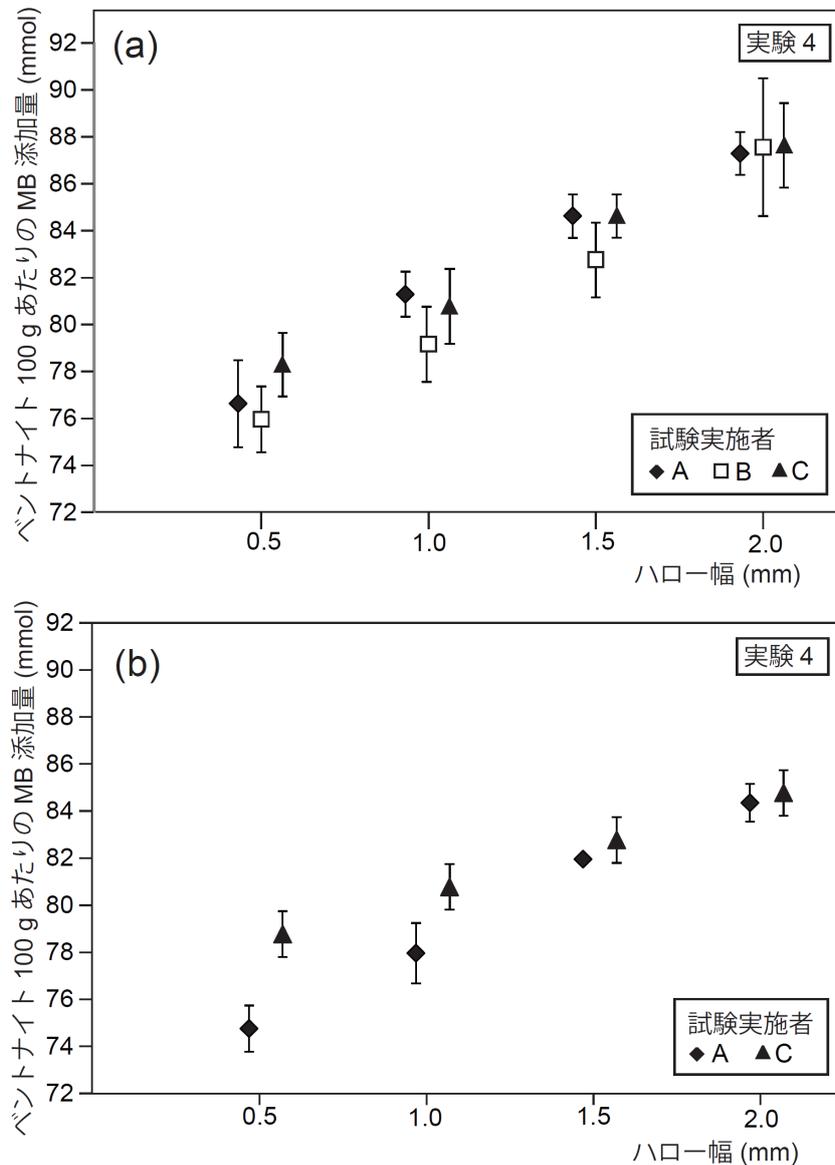


図5 ハロー幅の読み取りの比較

(a) ADVANTEC No.131 おもて面を用いた場合

(b) ADVANTEC No.2 おもて面を用いた場合

(分散方法：超音波＋一晚放置法，スポット作製方法：静置法)

5. まとめ

1. スポットを静置法により作製する場合は、落下法の場合よりも試験者による測定値の相違が小さい。
2. ADVANTEC No.2 のろ紙を用いる場合は、No.131 のろ紙の場合よりも試験者による測定値の相違が小さい。ADVANTEC No.131 のろ紙を用いる場合、スポットを静置法により作製することで試験者による測定値の相違を小さくすることができる。
3. スポットを静置法により作製する場合、スポット径は 8.5 - 10 mm 程度である。
4. 大きいハロー幅は小さいハロー幅よりも試験者による読み取りの相違が小さい。

謝辞

本実験は 3 名の匿名の試験者に協力していただきました。この場をお借りして御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 日本ベントナイト工業会 (1991) 日本ベントナイト工業会標準試験方法, JBAS-107-77, JBAS-107-91
- 2) JIS Z 2451 (2019), ベントナイトなどのメチレンブルー吸着量の測定方法.
- 3) 三好陽子・堀内悠・高木哲一 (2015) 粘土科学 53(2), 26-36.
- 4) 三好陽子・宮腰久美子・高木哲一 (2016) 粘土科学 54(2), 65-73.
- 5) 宮脇律郎・佐野貴司・大橋文彦・鈴木正哉・小暮敏博・奥村大河・亀田純・梅染卓也・佐藤努・千野大輔・弘山郁織・山田裕久・田村堅志・森本和也・上原誠一郎・八田珠郎 (2010) 粘土科学 48(4) 158-198.
- 6) ADVANTEC (東洋濾紙株式会社) ホームページ
http://www.advantec.co.jp/products/filter_system/
- 7) 三好陽子・鈴木正哉・宮腰久美子・高木哲一 (2018) 粘土科学 57(2). 11-17.

付録

表 1 スポット作製方法を変えた場合のメチレンブルー吸着量の比較
(実験 1 (図 2) の数値データ)

スポット作製方法	試験実施者	N	MB 吸着量* (mmol)	相違** (%)
落下法	A	5	84.8±1.6	
	B	13	89.4±2.3	5.4
	C	10	86.6±1.3	2.1
	平均値		86.9±1.9	
	変動係数 (C.V.)		0.022	
静置法	A	3	83.3±0.9	
	B	3	82.0±0.0	-1.6
	C	11	81.5±0.9	-2.2
	平均値		82.3±0.8	
	変動係数 (C.V.)		0.010	

表2 ろ紙を変えた場合のメチレンブルー吸着量の比較

(実験2 (図3) の数値データ)

ろ紙	試験実施者	N	MB 吸着量* (mmol)	相違** (%)
No.131 うら	A	26	91.1±1.7	3.9
	B	33	94.6±2.1	
	C	21	92.4±1.9	
	平均値		92.7±1.5	1.4
	変動係数 (C.V.)		0.016	
No.131 おもて	A	5	84.8±1.6	5.4
	B	13	89.4±2.3	
	C	10	86.6±1.3	
	平均値		86.9±1.9	2.1
	変動係数 (C.V.)		0.022	
No.2 うら	A	5	81.2±1.0	0.0
	B	10	81.2±1.6	
	C	4	81.5±0.9	
	平均値		81.3±0.1	0.4
	変動係数 (C.V.)		0.002	
No.2 おもて	A	5	81.2±1.0	1.5
	B	10	82.4±1.2	
	C	10	83.6±1.2	
	平均値		82.4±1.0	2.9
	変動係数 (C.V.)		0.012	

表3 スポット径の比較 (実験3 (図4) の数値データ)

ろ紙	試験実施者	N	スポット径 (mm)	
			最短径	最長径
No.131 おもて	A	28	9.04±0.19	9.57±0.49
	B	79	8.97±0.47	9.58±0.49
	C	55	8.60±0.51	9.29±0.55
	平均値		8.87±0.19	9.48±0.13
	変動係数 (C.V.)		0.022	0.014
No.2 おもて	A	25	8.96±0.34	9.92±0.27
	B	24	8.70±0.45	9.18±0.47
	C	47	8.62±0.56	8.99±0.66
	平均値		8.76±0.15	9.36±0.40
	変動係数 (C.V.)		0.017	0.043

表 4 ハロー幅の読み取りの比較 (実験 4 (図 5) の数値データ)

ろ紙	試験 実施者	N	MB 吸着量* (mmol)				相違** (%)			
			ハロー幅 0.5 mm	ハロー幅 1.0 mm	ハロー幅 1.5 mm	ハロー幅 2.0 mm	ハロー幅 0.5 mm	ハロー幅 1.0 mm	ハロー幅 1.5 mm	ハロー幅 2.0 mm
No.131 おもて	A	3	76.6±1.9	81.3±1.0	84.6±0.9	87.3±0.9				
	B	5	76.0±1.4	79.2±1.6	82.8±1.6	87.6±2.9	-0.9	-2.6	-2.2	0.3
	C	6	78.3±1.4	80.8±1.6	84.6±1.9	87.6±1.8	2.2	-0.6	0.0	0.4
	平均値		77.0±1.0	80.4±0.9	84.0±0.9	87.5±0.1				
	変動係数 (C.V.)		0.013	0.011	0.010	0.002				
No.2 おもて	A	5	74.8±1.0	78.0±1.3	82.0±0.0	84.3±0.8				
	C	6	78.8±1.0	80.8±1.0	82.8±1.0	84.8±1.0	5.4	3.6	1.0	0.5
	平均値		76.8±2.0	79.4±1.4	82.4±0.4	84.6±0.2				
	変動係数 (C.V.)		0.026	0.018	0.005	0.002				

* ベントナイト 100 g あたりのメチレンブルー (MB) 吸着量

** 試験者 A の測定値との相違