

**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 JIS 規格 (JIS Z 2451) :
解説書の補足**

三好陽子¹, 鈴木正哉¹, 森本和也¹, 渡邊保貴², 宮腰久美子¹, 高木哲一¹

1: 産業技術総合研究所 地質調査総合センター 地圏資源環境研究部門

2: 電力中央研究所 地球工学研究所 バックエンド研究センター

**Supplemental Data of
Test method for methylene blue adsorption on bentonite and acid clay (JIS Z 2451)**

Youko Miyoshi¹, Masaya Suzuki¹, Kazuya Morimoto¹, Yasutaka Watanabe²,
Kumiko Miyakoshi¹, Tetsuichi Takagi¹.

1: Research Institute for Geo-resources and Environment, Geological Survey of Japan,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

2: Nuclear Fuel Cycle Backend Research Center, Civil Engineering Research Laboratory,
Central Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI)

1. はじめに

ベントナイトはスメクタイトという粘土鉱物を主成分とする粘土岩であり、膨潤性、陽イオン交換性、吸着性、粘結性、止水性などの性質に優れている。そのためベントナイトは私たちの生活の中で、土木建築工事用の止水材、鋳型の粘結材、ペットの排泄物の固化材（猫砂）などとして利用されている。近年では、原子力発電所から発生する放射性廃棄物の処分施設において遮蔽材として用いられることで注目されている。ベントナイトは天然物で産地ごとに性能が異なるため、利用する際にはその性能を正しく評価する必要がある。

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がメチレンブルーを吸着することを利用して、ベントナイトのスメクタイト含有量を見積もるための手法である。しかし、従来からベントナイト関連業界で使われているメチレンブルー吸着量の測定方法は、測定値の個人差が大きいという問題があった^{1,2)}。そのため、測定方法を改良し、新たな標準測定方法を規格化する必要性が、関連業界において強く認識されていた。

上記の背景から、ベントナイトのメチレンブルー吸着量の測定方法は 2019 年 3 月に JIS 制定された (JIS Z 2451; 2019)³⁾。JIS 制定するために、産総研は日本規格協会の支援下で JIS 原案作成委員会を立ち上げ、産総研から複数の職員が本委員会や小委員会の委員、事務

局として活動した。また、JIS 原案作成委員会での議論の中で、JIS 制定のために実験が必要とされた検討事項については、主に産総研の地圏資源環境研究部門において検討実験を行った。それらの検討実験の内容のうち、代表的なものは JIS Z 2451 の解説書³⁾の中で報告したが、報告できなかったものがあった。そこで本稿では、JIS Z 2451 の解説書の中で報告されなかった検討実験の内容について報告する。

2. JIS Z 2451 の概要

JIS Z 2451 の特徴は、スポット法と比色法の 2 つの手法から構成されることである。スポット法は、ベントナイト関連業界において従来から使われている手法である。スポット法はベントナイトを二りん酸ナトリウム溶液に分散させ、そこにメチレンブルー溶液を 1 mL ずつ加える。メチレンブルー溶液を 1 mL 加えるごとに 30 秒または 2 分 30 秒攪拌し、攪拌した溶液の 1 滴をろ紙上に置いて濃い青色のスポットを作製する (図 1 (a))。この操作を繰り返すと、スポットの周りに明るい青色のにじみ (ハロー) が現れる (図 1 (a))。ハローが所定の幅に広がったとき、加えたメチレンブルーがすべてベントナイトに吸着したという仮定に基づいて吸着量を求める。スポット法は、日本ベントナイト工業会が 1977 年に提案し、1991 年に改良した標準試験方法 (JBAS-107-91) にて採用されている⁴⁾。しかし、JBAS-107-91 には詳細な記述がなく、細かい試験手順が統一されていないといった問題があった¹⁾。そこで、JIS Z 2451 では、JBAS-107-91 を改良してスポット法を規定するに至った。

比色法は、JIS Z 2451 において新たに規格化された手法である。比色法は、ベントナイトを二りん酸ナトリウム溶液に分散させ、そこに一定量のメチレンブルー溶液を一度に加えて一定時間攪拌する。攪拌後にろ過し、ろ液のメチレンブルー濃度を吸光度測定によって求める。ろ液のメチレンブルーはベントナイトに吸着されなかったメチレンブルーであるため、加えたメチレンブルーの全量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。前述したように、日本ベントナイト工業会が過去に提案した JBAS-107-91 がスポット法を採用していたため、国内ではスポット法による測定が主流であった¹⁾。しかし、スポット法はろ紙上のハロー幅を目視で読み取る際に、その読み取りが試験者によって異なってしまいう可能性が問題となっていた¹⁾。一方、比色法は、ハローの目視判定の代わりに吸光光度計による定量分析を行うため、スポット法よりも測定値の個人差が小さいと期待された³⁾。そこで JIS Z 2451 ではスポット法とともに、新たに比色法を規格化するに至った。

スポット法と比色法は、ベントナイトを二りん酸ナトリウム溶液に分散させる手順までは共通している。JIS Z 2451 では、スポット法と比色法に共通する手順を JBAS-107-91 を改良して規定している。

3. スポット法と比色法に共通する手順

3.1 煮沸分散による溶液量減少の影響

ベントナイトは粘性が高いため溶液中で凝集しやすく分散しづらい。そこで JIS Z 2451 では、ベントナイトを二りん酸ナトリウム溶液中に煮沸または超音波によって分散させると規定した。煮沸分散とは、ベントナイトを二りん酸ナトリウム溶液に入れた溶液を沸騰させ、沸騰による発泡によってベントナイトを分散させるものである。煮沸分散によって分散させるとき、沸騰によって水が蒸発して二りん酸ナトリウム溶液の量が減少することが知られる⁵⁾。溶液量の減少を少しでも抑えるために、JIS Z 2451 では時計皿でふたをして煮沸するように規定したが、時計皿でふたをしても目視で確認できる程度に溶液量が減少することが経験的に知られる⁵⁾。JIS Z 2451 では、煮沸分散中に時計皿でふたをするように規定し、さらに煮沸前後の溶液の重さを測定し、煮沸後に減少した重さの分の水 (JIS K 0557 に規定するもの⁶⁾) を添加するように規定した。煮沸による溶液量の減少が、最終的な測定結果にどの程度影響を及ぼすのかを明らかにするために、スポット法を用いて以下の実験を行った。

[実験] ベントナイト試料は月布ベントナイト (クニミネ工業株式会社製品, Na 型ベントナイト), 土浮山ベントナイト (クニミネ工業株式会社製品, Ca 型ベントナイト), 三川ベントナイト (日本粘土学会参考粘土試料 JCSS-3102 モンモリロナイト (三川)⁷⁾) の 3 つを用いた。ベントナイト試料を 110°C で乾燥させ、乾燥ベントナイトから 0.500 ± 0.001 g を量り取った。量り取ったベントナイト試料を 10 分間の煮沸分散により、2 % 二りん酸ナトリウム溶液 50 mL 中に分散させた。

ケース 1 : 時計皿でふたをして煮沸分散を行ったうえ、煮沸前後の溶液の重さを測定し、煮沸後に減少した重さの分の純水を添加した。その分散溶液を用いて、JIS Z 2451 のスポット法に従ってメチレンブルー吸着量を求めた。

ケース 2 : 時計皿でふたをして煮沸分散を行い、煮沸後に溶液量が減少していたが、その状態のままの分散溶液を用いて、JIS Z 2451 のスポット法に従ってメチレンブルー吸着量を求めた。

[結果と考察] 表 1 に、ケース 1 の場合とケース 2 の場合のメチレンブルー吸着量を示す。ケース 1 の場合とケース 2 の場合のメチレンブルー吸着量の差は最大 2 mmol であり、ケース 2 のメチレンブルー吸着量はケース 1 の吸着量よりも小さい傾向がある。ケース 2 は煮沸後に溶液量が減少し、その分溶液の二りん酸ナトリウム濃度が高くなり、そのことがメチレンブルー吸着量に影響している可能性がある。また、ケース 2 は煮沸後に溶液量が減少したことで、その後にメチレンブルー溶液を添加した際に溶液のメチレンブルー濃度がケース 1 よりも見かけ上高くなるため、メチレンブルー吸着量が見かけ上小さくなった可

能性も考えられる。

表 1 煮沸後の溶液量減少の影響の検討結果

試料	ケース	煮沸後の 純水添加	MB 吸着量* (mmol)			
			1 回目	2 回目	3 回目	平均値
月布ベントナイト	1	あり	80.0	78.0	80.0	79.3
	2	なし	78.0	78.0	80.0	78.7
土浮山ベントナイト	1	あり	104.0	104.0	104.0	104.0
	2	なし	104.0	104.0	102.0	103.3
三川ベントナイト	1	あり	92.0	92.0	92.0	92.0
	2	なし	90.0	90.0	90.0	90.0

* ベントナイト 100 g あたりのメチレンブルー (MB) 吸着量

4. スポット法

4.1 ろ紙

JIS Z 2451 のスポット法では、ベントナイトを二りん酸ナトリウム溶液に分散させ、その分散溶液にメチレンブルー溶液を 1 mL ずつ加えていく。メチレンブルー溶液を 1 mL 加えるごとに 30 秒または 2 分 30 秒攪拌し、ベントナイト - 二りん酸ナトリウム - メチレンブルーの混合液の 1 滴を採ってろ紙上に置いてスポットを作製する (図 1(a))。この操作を繰り返すと、スポットの周りに明るい青色のにじみ (ハロー) が現れる (図 1(a))。スポットの周りのハローの幅が 1.5 mm を超えたときを測定の終点とし、終点になるまでに加えたメチレンブルーがすべてベントナイトに吸着したという仮定に基づいて、ベントナイトのメチレンブルー吸着量を求める。

終点になるまでに加えるメチレンブルー溶液の量は、試料のメチレンブルー吸着量に相当する量で、試料に固有のものであるが、スポットやハローを作製するろ紙の性質によっても異なることが報告される²⁾。ろ紙の厚さや目の粗さ等によって、ろ紙上のハローの広がりやすさが異なるためである²⁾。そのため、スポット法では使用するろ紙の性質を規定し、いつも同じ性質のろ紙を使用する必要がある。

JIS Z 2451 では、スポット法で使用するろ紙を以下のように規定した。

「JIS P 3801 に“3 種”と指定されるもの。質量 140 g/m²程度、厚さ 0.25 mm 程度であり、粒子径 3 μm 以上の粒子を保持できるもの。JIS P 3801 に規定される方法によって測定したろ水時間が 240 秒程度のもの。」

JIS Z 2451 のろ紙の規定は、化学分析用ろ紙を規定した JIS 規格 (JIS P 3801; 1995)⁸⁾ の“3 種”に該当することを条件とし、さらにろ紙の単位面積あたりの質量、厚さ、保留粒子径、ろ水時間を規定している。日本ベントナイト工業会が過去に提案した JBAS-107-91 では、東洋濾紙株式会社 (ADVANTEC) 製品の No.131 のろ紙を使用するように規定しており、この No.131 のろ紙が JIS P 3801 の 3 種に該当する。JIS Z 2451 における JIS P 3801 の 3 種に該当するという条件は、これを踏襲した。JIS P 3801 の 3 種に該当するろ紙は、ADVANTEC 以外のメーカーの製品もある。しかし、ADVANTEC 以外の 3 つのメーカーの JIS “3 種”該当ろ紙を使ってスポット法を実施したところ、ろ紙上でスポットやハローをうまく作ることができないものがあつた (図 1(b))。そのため JIS Z 2451 ではろ紙の規定を JIS P 3801 の 3 種に該当するという条件に加えて、ろ紙の単位面積あたりの質量、厚さ、保留粒子径、ろ水時間を規定するに至つた。

図 1 に、JIS “3 種”該当のろ紙を使ってスポット法を実施した結果の一例を示す。図 1 (a) は ADVANTEC の No.131 のろ紙を使った結果であり、図 1 (b) は ADVANTEC 以外のあるメーカー (以下、B 社と記述する) の JIS “3 種”該当のろ紙を使った結果である。ADVANTEC のろ紙の場合、ろ紙上にスポットを作製すると、スポットの周りに水分が適度に広がり、スポットから水分を伝わってハローが広がる (図 1(a))。しかし、B 社のろ紙

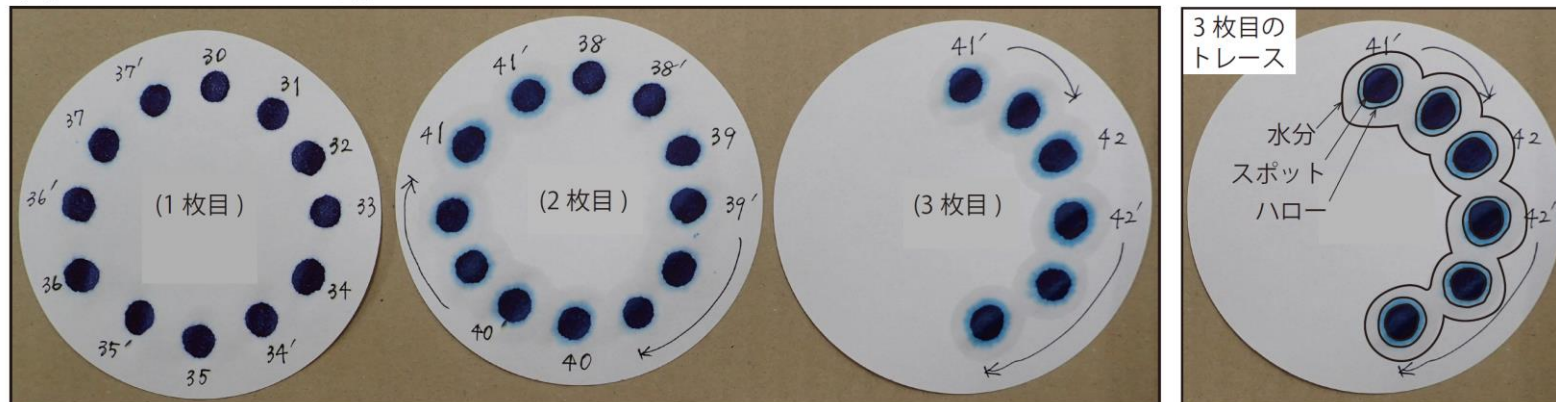
の場合、スポットから放出される水分がろ紙上でより広い範囲に広がってしまい、スポットを形作る予定だった液も円形にとどまることができずにいびつな形のスポットとなり、ハローとなる予定だった液もスポットの周りにとどまらずに四方八方に流れてしまう（図 1(b)）。このような状況（図 1(b)）だと、ハローが幅 1.5 mm に達したか否かを判断することが難しい。また、水分が広範囲に広がり、その水分が測定中に乾き始めることで、ろ紙が波状にうねってしまい、うねりに伴ってスポットの周りの水分や、スポットを形作る予定だった液、ハローを形作る予定だったメチレンブルーがろ紙上で流れてしまうこともあった。

B 社のろ紙を使ってスポットやハローをうまく作れない原因は、B 社のろ紙が単位面積あたりの質量が小さく、厚さが薄いためであると推測される。JIS P 3801 では、ろ紙の単位面積あたりの質量や厚さを規定していない。ADVANTEC の No.131 のろ紙は質量 140 g/m^2 、厚さ 0.25 mm であるのに対し、B 社のろ紙は質量 80 g/m^2 、厚さ 0.16~0.17 mm である（ホームページの情報およびメールでの問い合わせにより明らかになった情報）。B 社のろ紙は、ろ紙の密度が小さく厚さが薄いため、ろ紙上で単位面積あたりに吸収される水分量が少なく、スポットやハローになる予定だった液が広範囲に広がってしまうと推測される。

なお、本研究では B 社の他に 2 つのメーカー（以下、C 社と D 社と記述する）の JIS³ 種³ 該当のろ紙を用いてスポット法を実施した。C 社のろ紙は、B 社のろ紙と同様にスポットやハローをうまく作ることができなかった。C 社のろ紙も質量 80 g/m^2 、厚さが 0.15 mm と小さいため、B 社のろ紙と同様の理由でスポットやハローをうまく作ることができなかったと推測される。D 社のろ紙は質量 100 g/m^2 、厚さ 0.18 mm であり、ハローがろ紙上で流れてしまう程度が B 社や C 社のろ紙よりも小さかった。また、D 社のろ紙は梱包箱の上ふたに接する面（おもて面）と反対側の面（うら面）で手触りが異なり、うら面を使う場合はおもて面の場合よりもハローが流れてしまう程度が小さかった。

スポットの周りに広がる水分は、ろ紙の下に敷く物によって影響を受ける可能性が、以前より JIS 化準備委員会で指摘されていた。ADVANTEC の No.131 のろ紙を使うとき、ろ紙の下に水分を吸収する物（例：キムタオル）を敷いた場合と、水分を吸収しない物（例：ガラス板）を敷いた場合とで、スポットやハローの形状に明らかな影響は見られなかった。（しかし、産総研ではろ紙の下の敷物の影響を完全に無くすため、常にガラス板をろ紙の下に置いて測定を行っている。）一方、B 社や C 社のろ紙を使うとき、ろ紙の下にガラス板を置いた場合は上述したスポットやハローがうまく作れない状況（図 1(b)）になるが、ろ紙の下にキムタオルを敷いた場合はこの状況になりづらかった。ろ紙に吸収されなかった水分がキムタオルに吸収されるためであると推測される。しかし、キムタオルに水分とともにハローを形成する予定だったメチレンブルーまで吸収されてしまうことがあり、ハローが小さめになることがあった。

(a) ADVANTEC No.131 のろ紙



(b) ADVANTEC 以外のろ紙

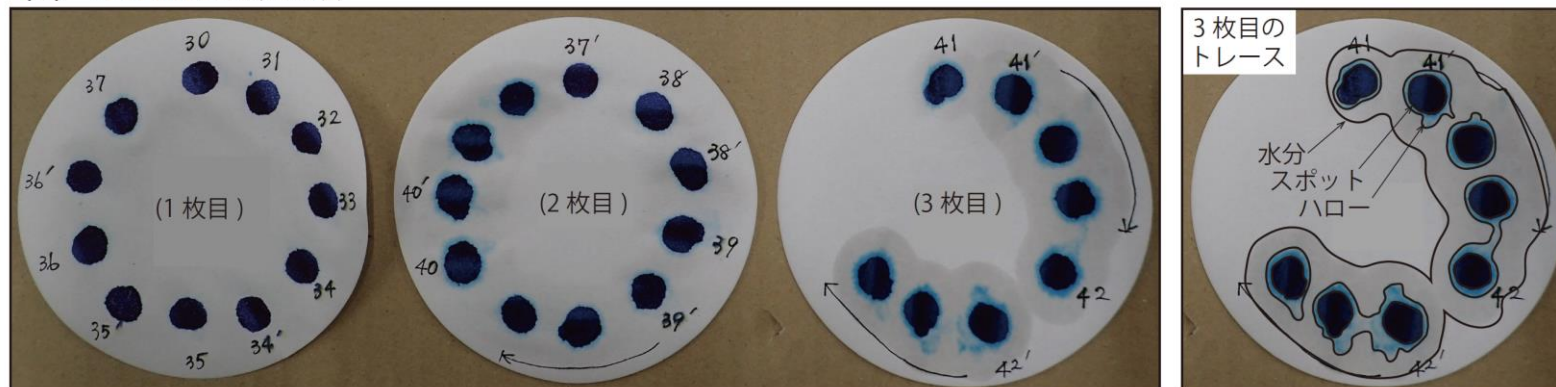


図1 スポット法による測定結果の一例

(a) JIS P 3801 の3種該当のADVANTECのろ紙 (No. 131) を使用した場合

(b) JIS P 3801 の3種該当のADVANTEC以外のろ紙を使用した場合

[図1の説明] (a)と(b)のどちらも、日本粘土学会参考粘土試料のモンモリロナイト (JCSS-3102 三川⁷⁾) を測定した結果である。試料 (乾燥重量 0.500 ± 0.001 g) を 2% 二りん酸ナトリウム溶液 50 mL に分散させ、0.01 mol/L メチレンブルー溶液を 30 mL 加えて 2 分間攪拌した。その後はメチレンブルー溶液を 1 mL 加えるごとに 30 秒もしくは 2 分 30 秒攪拌し、攪拌した溶液の 1 滴をろ紙に置いてスポットを作製した。スポットに付随する数値は加えたメチレンブルー溶液の総量である (ダッシュ無しは 30 秒攪拌後のスポット、ダッシュ有りは 2 分 30 秒攪拌後のスポットである)。 (a) の場合、加えたメチレンブルー溶液の総量が 36~37 mL のときスポットの周りにハローが現れ始め、42 mL のときハローが幅 1.5 mm 以上に達した。 (b) の場合、ハローがスポットの周りに現れ始めるのは、 (a) と同様、加えたメチレンブルー溶液の総量が 36~37 mL のときであるが、それ以降、スポットの周りにハローが均等に広がらずに、ハローになる予定だったメチレンブルーが四方八方に流れてしまい、ハロー幅を読み取ることが難しい。

5. 比色法

5.1 試料分散溶液に加えるメチレンブルー溶液の量と攪拌時間

JIS Z 2451 の比色法では、ベントナイトを二りん酸ナトリウム溶液に分散させ、その分散溶液に一定量のメチレンブルー溶液を一度に加えて一定時間攪拌することによってベントナイトにメチレンブルーを吸着させる。ベントナイト分散溶液に加えるメチレンブルー溶液の量は、メチレンブルー吸着量の予想値の 120 % に相当する量と規定し、加えた後の攪拌時間は 30 分間と規定した。加えるメチレンブルー溶液の量と攪拌時間を規定するために実施した実験の結果を、以下に示す。

[実験] ベントナイト試料は Na 型ベントナイト（クニミネ工業株式会社製品）、Ca 型ベントナイト（クニミネ工業株式会社製品）、酸性白土（黒崎白土工業株式会社製品）の 3 つを用いた。ベントナイト試料を 110°C で乾燥させ、乾燥ベントナイトから 0.500 ± 0.001 g を量り取った。量り取ったベントナイト試料を、10 分間の煮沸分散により 2 % 二りん酸ナトリウム溶液 50 mL に分散させた。この試料分散溶液を、各試料 5 つ準備した。

メチレンブルー吸着量の予想値を表 2(a) に、試料分散溶液に加えたメチレンブルー溶液の量を表 2(b) に示す。メチレンブルー吸着量の予想値の 80 % 相当量、97 % 相当量、120 % 相当量、140–150 % 相当量、190–200 % 相当量の 0.01 mol/L メチレンブルー溶液を、各試料の 5 つの試料分散溶液にそれぞれ加え、攪拌した。攪拌開始から、2 分、10 分、30 分、60 分、120 分経過したとき、試料–二りん酸ナトリウム–メチレンブルーの混合液から 3 mL~4 mL をシリンジによって採取し、JIS Z 2451 に従ってシリンジフィルターにてろ過した。ろ液のメチレンブルー濃度を、JIS Z 2451 に従って吸光光度計を用いて測定し、メチレンブルー吸着量を求めた。

表2 メチレンブルー吸着量の予想値と試料分散溶液に加えたメチレンブルー溶液の量

(a) メチレンブルー吸着量の予想値

試料	MB 吸着量*の予想値 (mmol)
Na 型ベントナイト	95
Ca 型ベントナイト	122
酸性白土	113

* ベントナイト 100 g あたりのメチレンブルー吸着量

(b) 試料分散溶液に加えたメチレンブルー溶液の量

試料	MB 添加量 (mL)	予想値に対する 添加量の割合 (%)
Na 型ベントナイト	38	80
	46	97
	57	120
	72	152
	96	202
Ca 型ベントナイト	49	80
	59	97
	73	120
	86	141
	115	189
酸性白土	46	81
	55	97
	68	120
	81	143
	108	191

【結果と考察】 図2に、攪拌時間に対するメチレンブルー吸着量を示す。また表3(a)に、吸着量の予想値の120%相当量のメチレンブルー溶液を加えたときのメチレンブルー吸着量を示す。Na型ベントナイトのメチレンブルー吸着量は、攪拌時間に関わらずほぼ一定である。Ca型ベントナイトのメチレンブルー吸着量は、攪拌開始から30分経過すると±1mmol以内の測定値となりほぼ一定となる。酸性白土のメチレンブルー吸着量は、攪拌開始から30分経過すると±3mmol以内の測定値となりほぼ一定となる。これらの結果より、攪拌時間は30分と規定した。他の研究でも、試料へのメチレンブルー吸着は30分の攪拌によって最大吸着量に達することが報告される^{9,10}。この攪拌時間30分という規定は、攪拌すべき時間の下限であり、30分でもよいが、30分より長く攪拌してもよいと判断される。

表3(b)に、攪拌開始から30分経過後のメチレンブルー吸着量を示す。Na型ベントナイトの場合、メチレンブルー吸着量の予想値の120~202%相当量のメチレンブルー溶液を加えたときに±4mmol以内の測定値が得られている。Ca型ベントナイトの場合、吸着量の予想値の97~189%相当量のメチレンブルー溶液を加えたときに±2mmol以内の測定値が得られている。酸性白土の場合、吸着量の予想値の97~143%相当量のメチレンブルー溶液を加えたときに±5mmol以内の測定値が得られているが、予想値の191%相当量のメチレンブルー溶液を加えたときは±5mmolの範囲を超える吸着量が得られた。

以上の結果から、JIS Z 2451の比色法において加えるメチレンブルー溶液の量は、吸着量の予想値の120%相当量と規定した。Na型ベントナイトとCa型ベントナイトの場合、吸着量の予想値の120%相当量という規定は、加えるべきメチレンブルー溶液の量の下限であり、この量を加えてもよいが、この量より大きい量を加えてもよいと判断される。酸性白土の場合、吸着量の予想値の191%相当量のメチレンブルー溶液を加えたときに、予想値の120%相当量を加えたときよりも明らかに大きい吸着量が得られた。そのため、酸性白土の場合は、吸着量の予想値の120%相当量よりも大きい量のメチレンブルー溶液を加えると、予想値の120%相当量を加えたときよりも大きい吸着量が得られる可能性がある。しかし、この件は、試料の不均質性や分散状態にもよる可能性があり、JIS化前に十分に検討することができなかった。

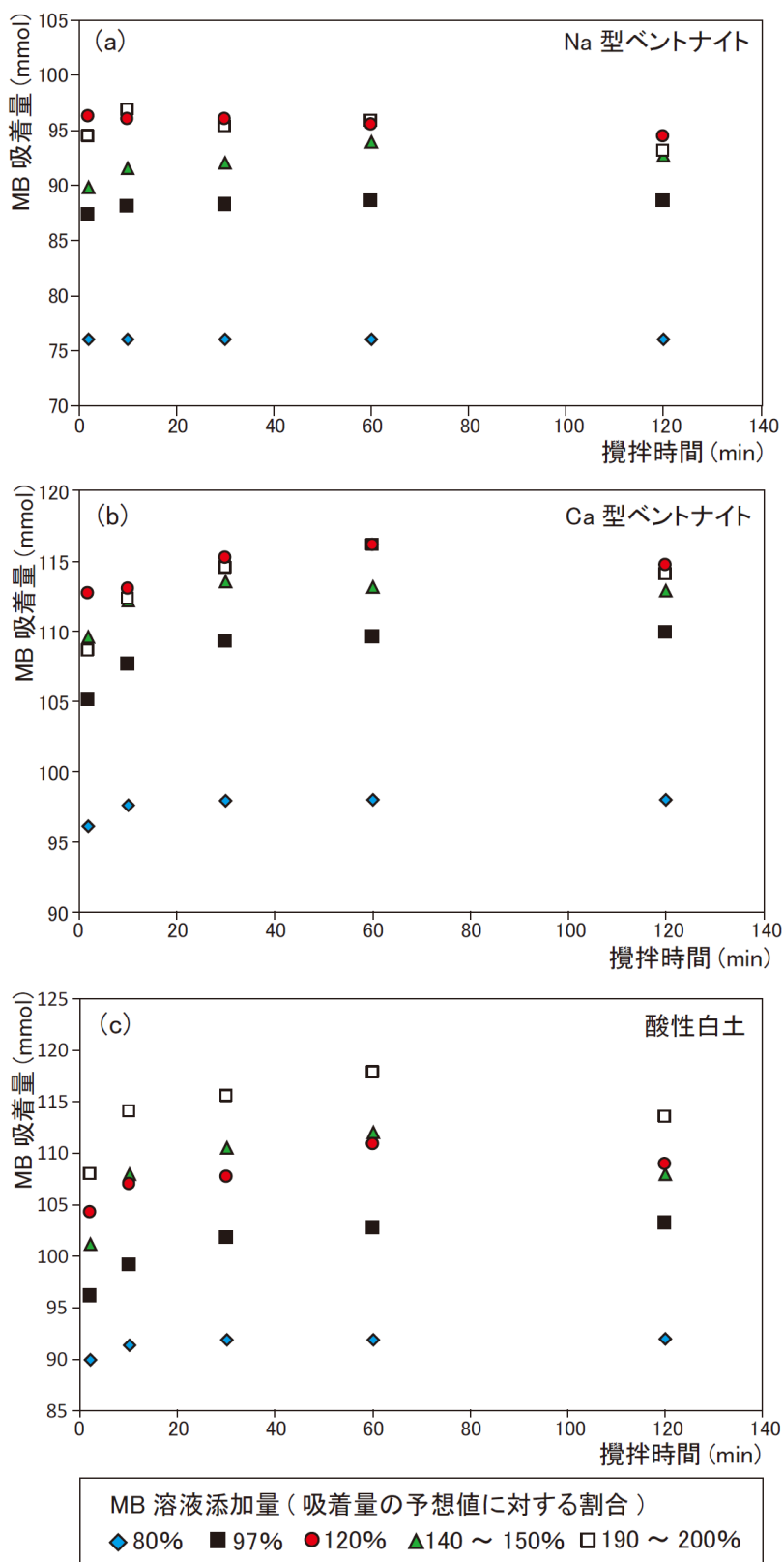


図2 攪拌時間に対するメチレンブルー (MB) 吸着量
 (a) Na 型ベントナイト, (b) Ca 型ベントナイト, (c) 酸性白土

表3 比色法による結果

(a) 吸着量の予想値の120%相当量のメチレンブルー溶液を加えたときの
メチレンブルー吸着量

試料	攪拌時間 (min)	MB 吸着量* (測定値) (mmol)	予想値に対する 測定値の割合 (%)
Na 型ベントナイト	2	96	101
	10	96	101
	30	96	101
	60	96	101
	120	94	99
Ca 型ベントナイト	2	113	92
	10	113	93
	30	115	94
	60	116	95
	120	115	94
酸性白土	2	104	92
	10	107	95
	30	108	95
	60	111	98
	120	109	96

* ベントナイト 100 g あたりのメチレンブルー (MB) 吸着量

(b) 30分攪拌後のメチレンブルー吸着量

試料	予想値に対する 添加量の割合 (%)	MB 吸着量* (測定値) (mmol)	予想値に対する 測定値の割合 (%)
Na 型ベントナイト	80	76	80
	97	88	93
	120	96	101
	152	92	97
	202	95	100
Ca 型ベントナイト	80	98	80
	97	113	93
	120	115	94
	141	114	93
	189	115	94
酸性白土	81	92	81
	97	106	94
	120	108	95
	143	111	98
	191	116	102

* ベントナイト 100 g あたりのメチレンブルー (MB) 吸着量

5.2 シリンジフィルターへのメチレンブルー吸着の影響

JIS Z 2451 の比色法では、試料分散溶液にメチレンブルー溶液を加えて攪拌した後、試料とメチレンブルーの混合液から 3~4 mL をシリンジによって採取し、シリンジフィルターによってろ過する。ろ過の際、ベントナイトに吸着したメチレンブルーはベントナイトとともに固相に残り、液相（ろ液）にはベントナイトに吸着できなかったメチレンブルーが含まれる。JIS Z 2451 の比色法では、ろ液の吸光度を吸光光度計によって測定し、吸光度とメチレンブルー濃度の比例関係を使って、ろ液のメチレンブルー濃度を求め、ベントナイトと混合したメチレンブルーの全量からろ液のメチレンブルー量を差し引くことで、ベントナイトに吸着したメチレンブルー量を求める。

ベントナイトとメチレンブルーの混合液をろ過する際、シリンジフィルターから放出されるろ液は最初透明で、その後薄い青色になり、最終的には濃い青色のろ液になる。ろ過開始直後の透明もしくは薄い青色のろ液は、ろ液がフィルターを通過する際にろ液中のメチレンブルーがシリンジフィルターに吸着されるためであると推測される。したがって JIS Z 2451 では、シリンジフィルターから放出されるろ液のうち、フィルターへのメチレンブルー吸着が顕著となる最初の 3 滴以上のろ液を破棄すると規定した。

ろ過の際にろ液のメチレンブルーの一部がシリンジフィルターに吸着されることが、測定結果にどの程度影響を及ぼすのかについて検討した実験を、以下に示す。

[実験] ベントナイト試料は Na 型ベントナイト（クニミネ工業株式会社製品）、Ca 型ベントナイト（クニミネ工業株式会社製品）、酸性白土（黒崎白土工業株式会社製品）の 3 つを用いた。ベントナイト試料を 110°C で乾燥させ、乾燥ベントナイトから 0.500±0.001 g を量り取った。量り取ったベントナイト試料を、10 分間の煮沸分散により 2 % 二りん酸ナトリウム溶液 50 mL に分散させた。

表 2 (b) に示したメチレンブルー吸着量の予想値の 190-200 % 相当量の 0.01 mol/L メチレンブルー溶液を、各試料の分散溶液にそれぞれ加え、攪拌した。攪拌開始から 120 分経過したとき、試料-二りん酸ナトリウム-メチレンブルーの混合液から 6 mL~8 mL をシリンジによって採取し、孔径 0.20 μm のシリンジフィルターによってろ過した。シリンジフィルターから放出されるろ液のうち、透明もしくは薄い青色のろ液を含む最初の 40-50 滴のろ液（ケース 1）と、それ以降に放出されたろ液（ケース 2）を別々に保管した。その後の操作は JIS Z 2451 の比色法の規定に従って、メチレンブルー吸着量を求めた。

[結果と考察] ケース 1 の場合とケース 2 の場合のメチレンブルー吸着量を、表 4 に示す。どの試料の場合でも、ケース 1 のメチレンブルー吸着量はケース 2 の吸着量よりも 3~5 mmol 大きい。ケース 1 のろ液はろ過開始直後に見られる透明もしくは薄い青色のろ液を含むため、ケース 1 のろ液のメチレンブルー濃度はケース 2 のものよりも小さい。ろ液のメチレンブルーは試料に吸着できなかったメチレンブルーであるため、この濃度が小さい

ということは、試料に吸着したメチレンブルーが計算上大きいということになる。実際にはケース 1 の場合はシリンジフィルターに吸着した分のメチレンブルーが試料に吸着した分として加算されているということになる。

表 4 シリンジフィルターへのメチレンブルー吸着の影響の検討結果

試料	ケース	MB 吸着量* (mmol)
Na 型ベントナイト	1	92
	2	89
Ca 型ベントナイト	1	116
	2	111
酸性白土	1	114
	2	110

ケース 1：ろ過開始直後の透明～薄い青色のろ液を含む場合

ケース 2：ろ過開始直後の透明～薄い青色のろ液を含まない場合

* ベントナイト 100 g あたりのメチレンブルー (MB) 吸着量

5.3 希釈に用いるメスフラスコへのメチレンブルー吸着の影響

JIS Z 2451 の比色法では、ベントナイトを二りん酸ナトリウム溶液に分散させ、その分散溶液にメチレンブルー溶液を一度に加えて攪拌し、その液の一部をろ過してろ液のメチレンブルー濃度を吸光度測定によって求め、ベントナイトと混合したメチレンブルーの全量からろ液のメチレンブルー量を差し引くことで、ベントナイトに吸着したメチレンブルー量を求める。ろ液のメチレンブルー濃度を吸光度測定によって求める際には、複数の標準溶液を使って、吸光度とメチレンブルー濃度の比例関係を示す検量線を作製する。標準溶液は、原液である 0.01 mol/L のメチレンブルー溶液をメスフラスコによって希釈して作製する。検量線の濃度範囲は、JIS Z 2451 では 0~5 μ mol/L と規定されているため、ろ液のメチレンブルー濃度が 5 μ mol/L を超える場合はろ液の方もメスフラスコを用いて希釈する必要がある。

JIS Z 2451 では、検量線用標準溶液の作製やろ液の希釈では、ガラス製のメスフラスコではなくプラスチック製のメスフラスコを使用すると規定した。ガラス製のメスフラスコを用いた場合、メチレンブルーがメスフラスコに吸着して測定値に影響を及ぼす可能性があるためである^{11, 12)}。メスフラスコの材質が測定値にどの程度の影響を及ぼすのかについて検討した実験の結果を、以下に示す。

[実験] 0.01 mol/L メチレンブルー溶液を、ガラス製メスフラスコ及びポリプロピレン製メスフラスコを用いて 10000 倍希釈 (1 μ mol/L) 及び 1000 倍希釈 (10 μ mol/L) した。希釈溶液はメスフラスコに入れたままにしておき、一定時間経過ごとに 665 nm の吸光度を測定した。吸光度の測定で用いたセルは使い捨てにせず、同じ希釈溶液の測定では測定直前に共洗いをすることで同じセルを用いた。

[結果と考察] 希釈溶液の吸光度を、表 5 に示す。10000 倍希釈 (1 μ mol/L) の場合、ガラス製メスフラスコを用いた希釈溶液の吸光度は、ポリプロピレン製メスフラスコを用いた場合よりも約 7% 小さい。1000 倍希釈 (10 μ mol/L) の場合、ガラス製とポリプロピレン製のメスフラスコ内の希釈溶液の吸光度の相違は約 1% であった。

メチレンブルー濃度を 10 μ mol/L に調整する場合は、調整に用いるメスフラスコの材質の影響は無視しても問題ないと判断できる。しかし、1 μ mol/L に調整する場合、ガラス製メスフラスコを用いると、調整した溶液のメチレンブルー濃度に有意な影響が生じる可能性がある。なお、希釈溶液をメスフラスコ内に入れた状態で放置しても、吸光度への影響は見られなかった。

表5 メスフラスコの材質によるメチレンブルー希釈溶液の吸光度への影響

メスフラスコの材質	10000 倍希釈(1 μ mol/L)		1000 倍希釈(10 μ mol/L)	
	ガラス	PP	ガラス	PP
経過時間 (min)	吸光度 (ABS)	吸光度 (ABS)	吸光度 (ABS)	吸光度 (ABS)
0	0.095	0.104	0.940	0.952
1	0.098	n.a.	0.945	0.955
2	0.098	n.a.	0.945	0.955
3	0.098	n.a.	0.946	0.955
4	0.098	n.a.	0.946	0.955
5	0.098	0.106	0.946	0.956
15	n.a.	0.105	0.943	n.a.
20	n.a.	n.a.	n.a.	0.955
30	0.098	0.104	0.942	0.954
60	0.097	0.104	n.a.	n.a.
64	n.a.	n.a.	0.941	0.952
120	0.098	0.107	0.940	0.952
平均値	0.098	0.105	0.943	0.954
標準偏差	0.001	0.001	0.002	0.001
相違 (%)	7.1		1.1	

n.a. : not analyzed (分析値無し)

5.4 検量線用標準液の溶媒の影響

JIS Z 2451 のメチレンブルー吸着量測定は 2 %ニりん酸ナトリウム溶液中でベントナイトにメチレンブルーを吸着させる。そのため、0.01 mol/L メチレンブルー溶液を希釈して検量線用標準溶液を作製する時やろ液を希釈する時も、水ではなく 2 %ニりん酸ナトリウム溶液により希釈することが望ましいと、JIS 原案作成委員会にて指摘された。しかし、メチレンブルー濃度を 0~5 $\mu\text{mol/L}$ の範囲に限れば、検量線や測定値への希釈溶媒の影響が小さいことを確認したため、溶媒は水 (JIS K 0557 に規定するもの⁶⁾) 及び 2 %ニりん酸ナトリウム溶液のいずれでもよいと規定した³⁾。この規定を決めるために行った実験の結果を、以下に示す。

[実験] 0.01 mol/L メチレンブルー溶液を 10 μL , 30 μL , 50 μL , 100 μL 採取し、それぞれを別々の容量 100 mL のポリプロピレン製メスフラスコに入れ、標線まで純水を加えて、1 $\mu\text{mol/L}$, 3 $\mu\text{mol/L}$, 5 $\mu\text{mol/L}$, 10 $\mu\text{mol/L}$ のメチレンブルー希釈溶液を作成した (ケース 1)。これとは別に、0.01 mol/L メチレンブルー溶液を 10 μL , 30 μL , 50 μL , 100 μL 採取し、それぞれを別々の容量 100 mL のポリプロピレン製メスフラスコに入れ、標線まで 2 %ニりん酸ナトリウム溶液を加えて、1 $\mu\text{mol/L}$, 3 $\mu\text{mol/L}$, 5 $\mu\text{mol/L}$, 10 $\mu\text{mol/L}$ のメチレンブルー濃度に調製したものも準備した (ケース 2)。すべてのメチレンブルー希釈溶液の 664 nm の吸光度を測定した。

[結果と考察] 作成したすべてのメチレンブルー希釈溶液のメチレンブルー濃度と吸光度の関係は、図 3 と表 6 に示す。1 $\mu\text{mol/L}$, 3 $\mu\text{mol/L}$, 5 $\mu\text{mol/L}$ のメチレンブルー希釈溶液の吸光度は、純水で希釈した場合と 2 %ニりん酸ナトリウム溶液で希釈した場合とで 3 ~ 4 %の相違がある (表 6)。10 $\mu\text{mol/L}$ のメチレンブルー希釈溶液の吸光度は、2 %ニりん酸ナトリウム溶液で希釈した場合に純水で希釈した場合よりも約 6 %小さい値となり、図 3 上でも明らかに差があることが認められた。メチレンブルー濃度が大きいと、希釈溶液中のニりん酸ナトリウムの影響が表れると推測される。

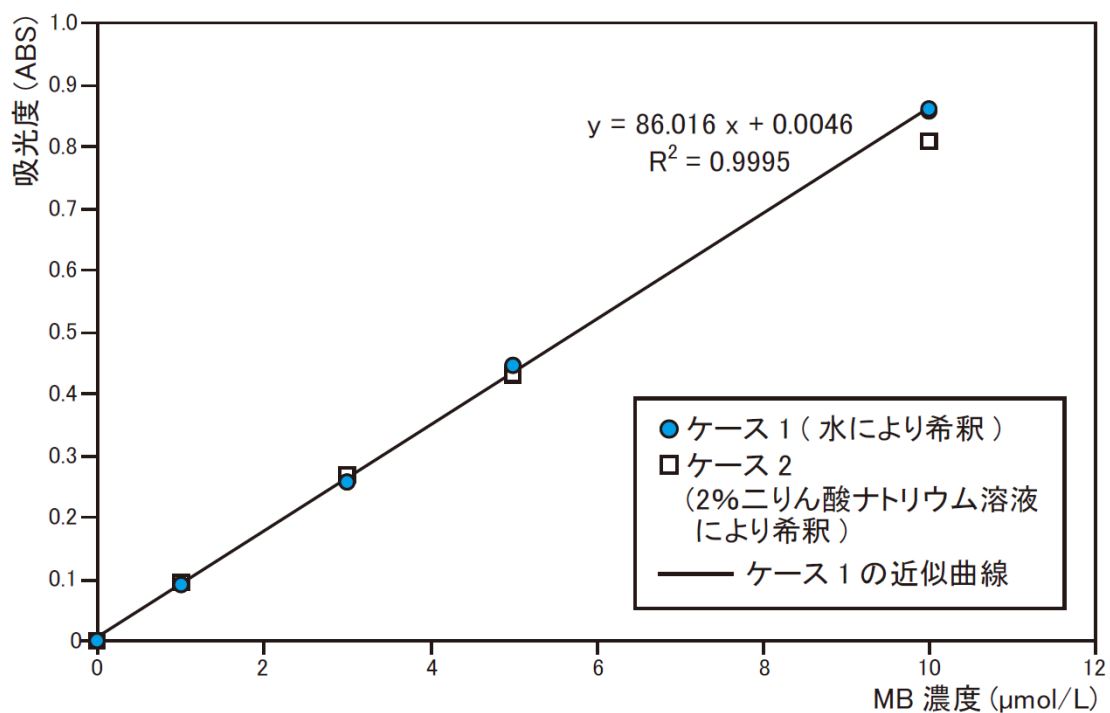


図3 希釈溶媒による検量線への影響

表6 希釈溶媒による検量線用標準液の吸光度への影響

MB 濃度 (μmol/L)	吸光度 (ABS)		相違 (%)
	純水による希釈溶液	2%二りん酸ナトリウム溶液 による希釈溶液	
0	0.000	0.000	
1	0.093	0.096	-3.0
3	0.256	0.268	-4.4
5	0.447	0.433	3.2
10	0.860	0.809	6.0

参考文献

- 1) 三好陽子・堀内悠・高木哲一 (2015) 粘土科学 53(2), 26-36.
- 2) 三好陽子・宮腰久美子・高木哲一 (2016) 粘土科学 54(2), 65-73.
- 3) 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.
- 4) JBAS-107-91: 1991, ベントナイト (粉状) のメチレンブルー吸着量測定方法. 日本ベントナイト工業会標準試験方法.
- 5) 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.
- 6) JIS K 0557: 1998, 用水・排水の試験に用いる水.
- 7) 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.
- 8) JIS P 3801: 1995, ろ紙 (化学分析用) .
- 9) Almeida, C. A. P., Debacher, N. A., Downs, A. J., Cottet, L., Mello, C. A. D. (2009) J. Colloid Interface Sci. 332(1), 46-53.
- 10) Miyoshi, Y. Tsukimura, K., Morimoto, K., Suzuki, M., Takagi, T. (2018) Appl. Clay Sci. 151, 140-147.
- 11) Hang, P. T. and Brindley, G. W. (1970) Clays Clay Miner. 18(4), 203-212.
- 12) Brindley, G. W. and Thompson, T., D. (1970) Isr. J. Chem. 8(3), 409-415.