

2. 人工ゼオライトに関する標準化項目の検討

過去の調査研究報告では、各産業の副産物を原料とする人工ゼオライトの品質や性状が、原料の性状、成分またその処理方法によって異なることが報告されている。その利用分野が多様であるために、使用者側から求められる品質情報の調査が乏しい面もあるが、平成15年の調査研究報告では、これまでの利用状況や類似品から製品として確認すべき特性値を整理した。

2.1 人工ゼオライトの規格や仕様に関連する特性値

(1) 原材料による分類

平成14年度の調査研究では、人工ゼオライトは、石炭灰、製紙スラッジ焼却灰やアルミドロス残灰などを原料資源として、苛性ソーダなどの水溶液を使ってアルカリ水熱処理することで生成することが報告された。愛媛大学の逸見教授による用語解説では、「人工ゼオライトは、ゼオライト以外の部分（非ゼオライト成分たとえば、未燃焼炭素、ゼオライトに至るまでの中間生成物など）が共存する。」と定義されている。このため、人工ゼオライトの特性は生成ゼオライトと未反応物により定義されると考えられるため、原料にかかわる情報表示の取り扱いを検討する必要がある。例えば、石炭灰では、表2.1のように区別され、それぞれの特徴をもつ。また含有する微量元素も、石炭の産地によってそれぞれ違いがあるため、それを原料として製造された人工ゼオライトにもその影響があることが予想される。

表 2.1 石炭灰の種別

呼 称	発生箇所	製品の種別分類	備 考
フライアッシュ	微粉炭燃焼ボイラの燃焼ガスから集じん器で採取された石炭灰	原粉...ボイラから発生したままのフライアッシュ 細粉...集じん器の後段集じん区で回収したもの、或いは原粉を分級し粒度調整した細かいもの 粗粉...原粉を粒度調整した粗いもの	コンクリート用フライアッシュとして利用されるもので、JIS規格で種～種に規定されている
シンダアッシュ	微粉炭燃焼ボイラの燃焼ガスが空気予熱器・節炭器などを通過する際に落下採取された石炭灰		
クリンカアッシュ	微粉炭燃焼ボイラの炉底に落下採取された石炭灰	粒度調整したものと粒度調整していないものがある	下層路盤材、排水材や植生土壌に利用されている

(2) 化学組成

生成物の化学組成は(1)で述べたように原材料によって決定される。通常、主成分として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 SO_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 、 P_2O_5 の10元素を示す。このうち SiO_2 および Al_2O_3 は人工ゼオライトの構造を形成する重要な元素である。また、微量成分である Hg、Cd、Pb、Cr、Cu、Zn、F、As、B 等については、環境

に影響を与える元素として確認する必要がある。

(3) 鉱物組成

ゼオライトは、1756年に天然鉱物として発見され、以来結晶性の多孔質アルミノケイ酸塩の総称として用いられている。ゼオライトは、構造および組成が多様であるため、さまざまな観点から異なる分類がされている。国際ゼオライト学会では、構造が明らかにされた天然および合成のすべてのゼオライトおよび類似物質の構造を、アルファベット3文字を用いた構造コードで表記している。骨格の幾何構造（結晶構造）でゼオライトとその類似物質を整理するものであり、X線回折測定により得られるX線回折パターンにより組成としてどの物質が含まれているかを同定できる。

(4) ゼオライト化率

人工ゼオライトは原料物質の主に表層部がゼオライト化しており、ゼオライト以外の部分（非ゼオライト成分たとえば、未燃焼炭素、ゼオライトに至るまでの中間生成物など）が共存している。人工ゼオライトのゼオライトに着目すると、当然、その対象物の何%がゼオライト化しているかという定量値は、品質を特定する必要な情報である。

ゼオライト化率は、例えば、X線回折分析装置を用いた内部標準法により定量することが可能である。しかし、そのためにはあらかじめ各ゼオライト（フィリップサイト、Na-P1、ホージャサイト、ヒドロキシソーダライト、ゼオライトA）の純品を使って検量線を作成する必要がある。その定量方法については今後検討が必要である。

(5) 陽イオン交換容量

ゼオライトは、3次元網目状構造をもつテクトアルミノケイ酸塩で、化学構造は、ケイ素（Si）とその周りに存在する4個の酸素（O）が sp^3 混成軌道を形成することによって結合したSi四面体と、この四面体のSiに代わってアルミニウム（Al）が置換したAl四面体（4配位Al）とを主な構成要素としている。イオン交換能は、4配位Alの位置にAlとOの電気的なアンバランスに基づく永久的負電荷によるものであり、Si/Alモル比も影響するので一概に言えないが、イオン交換容量が大きければそれだけ人工ゼオライト中のゼオライト成分が多いという判断もできる。

このイオン交換能を利用したゼオライトの用途として合成洗剤用のビルダーがあげられる。このビルダーとして用いられるゼオライトは、純度の高い工業原料から製造される合成ゼオライトである。洗剤ビルダー用ゼオライトは、ゼオライトの負電荷部位が陽電荷をであるナトリウムイオンで飽和されており、それがイオン交換により水中のカルシウムイオンやマグネシウムイオンと置き換わる。この時ビルダーが吸着するカルシウムイオン、マグネシウムイオンの量がイオン交換容量として定量され、近年まではイオン交換体100g当たりのミリグラム当量（meq）で表現されることが多かったが、現在では $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$

で表される。

(6) 吸着量、吸水量、吸油量

ゼオライトは結晶構造に起因する規則的な細孔を有しており、その細孔径より小さい種々の物質を細孔内に吸着する。現在工業的に使用されている吸着剤とその特徴を表 2.2 に示す。これらの吸着剤は、表面特性、表面積、細孔構造、吸着速度などそれぞれに特徴を有する。吸着剤の能力把握においては、吸着質に対する選択性、吸着容量、吸着速度、吸着分離システムの効率などの整理が必要で画一的な品質規格は難しいようである。たとえばシリカゲルは、包装用乾燥剤として規定されており、その性能は3段階の相対湿度における吸湿率で規定されている。また活性炭は、上水用粉末活性炭について(社)日本水道協会の標準値として、メチレンブルー脱色力、ヨウ素吸着力につき下限値を設定している。

人工ゼオライトも、吸水能力、吸油能力にすぐれており、アンモニアや硫化水素などのガス吸着についても効果が報告されている。またその利用目的によっては徐放性(=有害イオン吸着、有害イオン放出に関する経時的機能特性)の程度は重要な品質特性である。徐放性を定量評価する指標として、人工ゼオライト表面の細孔径(空隙)分布が考えられるが、徐放性も含めて人工ゼオライトの吸着特性については、生成されているゼオライト種や含まれる非ゼオライト成分もその性能に影響することも考えられ、規格の策定にあたっては十分な検討を要する必要がある。

表 2.2 吸着剤の特徴および利用例

吸着剤	表面特性	主な吸着剤と平均孔径(nm)	吸着操作の相	主な利用例
ゼオライト	親水性	A型:0.3~0.5 X型:0.8 Y型:0.8	気相、液相(非水系)	気体、液体の脱水・乾燥、直鎖/分枝アルカンの分離、空気分離(窒素吸着)、二酸化炭素分離
	疎水性	USY:0.8(+M孔) シリカイト:0.6	気相、液相(水溶液系)	排ガス浄化 有機物除去
活性炭	疎水性	粉末炭:1.5~5 粒状炭:1.5~3 繊維状炭:1.5~5 分子ふるい炭:0.3~0.5	気相、液相(水溶液系)	浄水、液相脱色、溶剤回収、ガス精製、空気分離(酸素吸着)
シリカゲル	親水性	2~3	気相、液相(非水系)	気体、液体の脱水・乾燥、クロマトグラフィー
活性アルミナ	親水性	4~12	気相、液相(非水系)	気体、液体の脱水・乾燥、クロマトグラフィー

(7) 比表面積

人工ゼオライトの比表面積は、周囲環境への接触面積をあらわす指標であり、粒径と表面状態の指標といえる。つまり、人工ゼオライトの性能の指標である吸着特性やイオン交換機能に関わる可能性のある因子である。

(8) 触媒機能

ゼオライトの触媒としての特徴は、その多様な3次元構造と表面特性にあり、以下のような多様な性質がいろいろな形で関与すると言われる。

- 1) 水素置換型ゼオライトにおけるブレンステッド酸としての作用と酸強度の多様性
- 2) 高シリカゼオライトにおける固体酸触媒作用
- 3) 骨格酸素アニオンに基づく表面塩基性
- 4) 骨格外金属イオンおよび遷移金属錯体による触媒作用
- 5) 骨格内金属イオンに基づく触媒作用
- 6) 細孔構造に基づく選択制御(形状選択制御)
- 7) 細孔表面の親水性と疎水性
- 8) 細孔内における電場勾配による反応物の分極
- 9) 異常電子価、極性中間体の安定化
- 10) 吸着による反応物の濃縮効果

人工ゼオライトにおいても、構成ゼオライトによる上記のような触媒能が期待できるが、未反応物、ゼオライト前駆体等が共存することから、その特性を画一的に評価するのは難しいと考えられる。

(9) 残アルカリ量

人工ゼオライトは、石炭灰などをアルカリ水熱処理して製造されることから、アルカリがゼオライト中に残存する。この残アルカリ量は人工ゼオライト生成後の洗浄の程度によることが大きいと考えられる。アルカリは、人工ゼオライトが使用される対象によっては、悪影響を及ぼす場合がある。特に土壌(植生)に人工ゼオライトを施用する場合には、Na障害に注意する必要があるという報告もされており、残アルカリ量に関して、制限値を設ける、もしくは、適用対象毎に目標値を設けるなどの配慮が必要である。

(10) その他特性値

人工ゼオライトの粒径や比重などの物理的特性値は原料により大きく影響を受ける。人工ゼオライトを粉末として使用する場合や、粒状等に加工成型して使用する場合、あるいはコンクリートに添加するなどの方法があり、人工ゼオライトの使用方法によって、粒径、比重などの物理的な特性値も把握する必要がある。利用目的によって求められる製品の安全性は異なるが、安全性に係る測定項目、測定方法及び基準は利用される目的や環境によって様々であり、用途により分類し、それぞれに適当な項目を検討する必要がある。

2.2 人工ゼオライトに係る特性値の測定方法

人工ゼオライトに係る特性値の測定方法について、類似物質等の測定方法を参考に JIS、学会等の測定基準および発表されている論文から整理した。(表 2.3 参照)

表 2.3 人工ゼオライトに係る特性値の測定方法

人工ゼオライトの特性値		測定方法	備考	
物理性状	比表面積	窒素ガス吸着	吸水性能、吸油性能やガス吸着能に影響を与えられられる。	
	粒径分布	レーザー回折散乱法 土の粒度試験 (JIS A 1204)	含浸素材等として使用する場合において必要。	
	空隙径 (細孔径分布)	細孔径分布 (窒素ガス吸着法)	吸着物質のサイズによって、吸着特性に影響あり。ゼオライト種によって固有のものである。	
化学性状	化学組成	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	蛍光 X 線分析 土壌環境分析法全量分析分解方法	
	微量元素	Hg, Cd, Pb, Cr, Cu, Zn, F 等	環境庁告示第13号 環境庁告示第46号	主成分 (通常 10 元素) の把握。基本的には主原料である石灰灰のそれに関係しており、ゼオライト化には影響のあるデータ。担持アルカリ量および水溶性陽イオン量によっても数値は異なる
	湿分		土の含水比試験 (JIS A 1203)	石灰灰には微量元素として重金属類が含まれている場合があり、用途によっては環境基準の適用項目である。
	強熱減量	結合水量	TG-DTA	場合によっては吸着性能に影響があると考えられる。またコンクリート製品への利用を考えた場合製品の含水率は吸水率とともに必須データである。 TG - DTA で分析すると、吸着水 (表面 + ゼオライト水) + 未燃カーボン + 構造水にわかれる。
		有機物質量	土の強熱減量試験 (JIS A 1226)	
	吸着量	水、メチレンブルー等	液性限界・塑性限界試験 (JIS A 1205) 土壌環境分析法 (多種) 土の保水性試験 (JSG 0151) 活性炭試験方法 (JIS K 1474) メチレンブルー吸着性能	活性炭等ではメチレンブルー吸着性能が JIS になっている。色素成分が陽イオンであるのでゼオライトに限れば CEC との相関があるため、厳密には物理吸着と異なる。
	pH		土懸濁液の pH 試験 (JGS 0211) 土壌分析法 pH (ガラス電極)	自然環境での利用を考えた場合 pH は重要因子である。吸着特性にも影響が考えられる。
	CEC		土壌環境分析法セミコロシオンバルガー法 農大土壌研式などの振とう浸出法 ISO の土壌分析法 (ISO11260, ISO13536)	人工ゼオライトの性能を評価する上で重要な因子である。セミコロシオンバルガー法が日本の土壌の CEC 測定の標準法になっているものの、土壌の分野では適用の問題点も指摘されている。
	担持アルカリ量		土壌環境分析法交換性陽イオン 農大土壌研式などの振とう浸出法	人工ゼオライトは、製造方法から当初 Na イオンを担持しているが、用途に応じて他のイオンに交換させた製品が製造されている。また交換性でないイオンも含んでおりその総量を把握する。
	付着アルカリ量		土壌環境分析法 水溶性陽イオン	イオン交換により担持されているアルカリ量ではなく、水により浸出されるアルカリ量
	塩基飽和度		CEC と担持アルカリ量から算出	CEC に対してどれくらいの塩基が、実際に保持されているかを百分率で示した値。
	電気伝導度		土懸濁液の電気伝導率試験 (JGS 0212) 土壌環境分析法 1:5 水浸出法	植生関係の用途では、影響がある。
鉱物組成	鉱物種	ゼオライトの種類 Na-P1, フォージャーサイト	X 線回折分析	
	ゼオライト化率		土壌環境分析法セミコロシオンバルガー法 農大土壌研式などの振とう浸出法 X 線回折 (標準添加法) による測定	人工ゼオライトは、ゼオライト以外の成分 (未燃カーボン、Si や Al からなる他の結晶物等) からなるが、この測定によりゼオライト種の同定ができる。
	未反応ガラス量			研究者、研究グループによっては、人工ゼオライト中に含まれるゼオライト結晶の比率やゼオライト結晶になりうる成分がどの程度ゼオライト化したかを判断の基準にしている。
	未燃炭素量		強熱減量法改 (一度 200 まで加熱するなど付着水およびゼオライト水を放出させた後再加熱) TG - DTA	未燃炭素は高温環境下で使用する用途の場合、その形態によって問題がある。また未燃炭素が多いことによる品質特性もあるといわれている。

2.3 標準化項目の絞り込み

人工ゼオライトの標準化の前提として以下の3点を考慮する必要がある。

- ・ 使用者から求められる品質特性
- ・ 人工ゼオライトの定義
- ・ 評価項目の選定およびその測定手法の統一

人工ゼオライトの市場（用途）から求められる品質特性の項目や基準がその目的によって様々であり、数値範囲も広いと考えられることから、平成15年の調査研究では、類似商品との区別、誤表示対策および品質特性を決定する測定方法についての検討を行うべく、以下の項目について実証実験段階の製品も含めて市場に供給されている人工ゼオライトを対象試料として測定を実施した。

- (1) 鉱物特性
- (2) 化学組成
- (3) 陽イオン交換容量
- (4) 吸着特性
- (5) その他製品の特性値（pH、電気伝導度、水溶性塩素量、安全性など）

測定結果から得られたポイントは以下のとおりである。

- ・ 鉱物特性は、人工ゼオライト中のゼオライト種を同定する意味で重要。セミミクロ Schollenberger 法による陽イオン交換容量とX線ピーク強度の関係には相関がみられ、人工ゼオライトの品質を評価する指標のひとつになると考えられる。
- ・ 陽イオン交換容量については、測定機関、研究機関により測定方法が異なっているが、平成15年の調査研究で報告された様にそれぞれの測定結果に違いが見られ、測定方法について規定を設ける必要性が示唆された。
- ・ 吸着特性の指標として、比表面積とメチレンブルー吸着量の測定を実施したが、フライアッシュに見られるような相関関係が得られなかった。また現行の比表面積測定法（BET法）では、正確な測定が困難ではないかという見解もあり、人工ゼオライトの品質特性として採用できるかその取り扱いについては検討の余地がある。
- ・ その他の測定値として電気伝導度、水溶性塩素濃度を測定したが、平成15年の測定では、試料によって差があった。実証試験段階の製品もあり、この差異は設備による影響があると考えられる。また、その程度は用途分野によっても違いがあると思われるので、使用者側の情報も整理した上で対応する必要がある。
- ・ 安全性については、重金属について土壤汚染に関する試験を実施した。一部の試料、項目において基準値を若干上回る場所がみられたものの、ほとんどの試料、項目において基準値を満足している。サンプル量が限られていること、データの適用範囲が一律でないことから、今後測定項目、測定方法および基準の適用方法について整理していく必要がある。

陽イオン交換容量以外の測定項目については、測定手法が明確になっており、測定結果

の評価について市場をにらんで随時整理していく方向でよいと思われる。人工ゼオライトの評価は陽イオン交換容量だけではないが、陽イオン交換機能はゼオライトに特異な性質でもあり、類似製品と区別するには重要な指標である。現行では測定方法によって、測定結果に差異が見られるので、規格化の第一歩として、市場が満足されるような陽イオン交換容量の測定方法の標準化を検討する。

3. 人工ゼオライトの陽イオン交換容量の測定方法

3.1 陽イオン交換容量（CEC）測定の現状

平成 14 年の調査研究報告より天然ゼオライトは、土壌改良資材の品質基準として、地力増進法に Schollenberger 法に準拠した測定方法を用いると規定されている。合成ゼオライトでは陽イオン交換機能を利用した用途は専ら洗剤用のビルダーである。水中のカルシウムイオン、マグネシウムイオン等をどの程度吸着除去できるかという指標でとらえており、試験方法や規格は、用途毎に使用者と取り決められている。また土壌の分野での陽イオン交換容量は、日本土壌肥料学会監修の「土壌環境分析法」において pH7.0 の 1 M 酢酸アンモニウムを用いた Schollenberger 法を 10 分の 1 の規模に縮小したセミマイクロ Schollenberger 法が制定されている。しかし、この方法は測定に長時間を要することや、わが国の土壌の分野においては CEC 測定の標準になっているものの、測定条件がわが国の土壌の実態に即したものでないという点が問題になっている。特に黒ボク土のような全負電荷量に対する変異荷電の寄与が大きな土壌では、Schollenberger 法の測定値ではなく、交換性陽イオンの総吸着量が CEC と考えられている。非晶質物質を多く含む試料の CEC を測定する方法には、カルシウムイオンをインデックスイオンに使用する原田・青峯法がある。土壌の分析方法では、2 種類の測定方法が ISO で定められている。ISO11260 は、無機物から有機物まで、また酸性土壌からアルカリ性土壌まで、その組成から土壌環境について様々なケースが想定されることを踏まえて、複雑系の土壌に対応できる実践的な土壌測定法として開発されたものである。ISO13536 は、潜在的 CEC 能力を最大限発現捕捉するのをねらいとする分析方法で pH8.1 の条件で測定するものである。

CEC 測定の改善、簡素化については、大学や公的機関等で検討がなされており、その代表的なのが、今回の対象測定法である CaCl_2 法（原田・青峯法準拠）農大土壌研式振とう抽出法等である。表 3.1 はそれらの測定方法について整理したものである。

表 3.1 CEC 測定法一覧表

	試料量(g)	1次置換交換塩基種	振とう	洗浄	2次交換塩基種	振とう	測定方法
静岡県農業試験場	2	1N 酢酸アンモニウム 2:2.5 (g:mL)	1時間	80%エタノール 2:2.0 (g:mL)3回	10%塩化ナトリウム 2:2.5 (g:mL)	1時間	ホルモール法
宮城県農業 園芸研究所	1	1N 酢酸アンモニウム 1:1.0 (g:mL)	1回目 15分(静置) 2.3回目 5分(静置)	80%エタノール 1:5 (g:mL)2回	10%塩化ナトリウム 1:1.0 (g:mL)	1回目 15分静置 2.3回目 5分静置	ホルモール法
東京農業大学 振とう浸出法	2	1N 酢酸アンモニウム 2:3.0 (g:mL)	1回目 15分 2.3回目 30秒強振	80%エタノール 2:2.0 (g:mL)3回 30秒間 強振	10%塩化カリウム 2:3.0 (g:mL)	1回目 15分 2.3回目 30秒強振	水蒸気蒸留法
CaCl ₂ 法	0.1	0.5M 塩化カルシウム 0.1:1.0 (g:mL)	1回目 一晚 2~5回目 強振	80%エタノール 5回 強振 Cl-を硝酸銀で検査	1M 塩化アンモニウム 0.1:1.0 (g:mL)	30分 5回	原子吸光度計
青峰法	2	1N 酢酸カルシウム 2:2.0 (g:mL) 1N 塩化カルシウム 5mL 1N 酢酸カルシウム 15mL	1.2回目 一晚放置 3.4回目 一晚放置	80%エタノール 2:2.0 (g:mL) 3回 Cl-を硝酸銀で検査	1N 塩化ナトリウム 2:2.0 (g:mL)	攪拌後、 1時間以上放置 4回	EDTA滴定
地力増進法	1	1N 酢酸アンモニウム 100mL	4時間以上で浸透し 終えるように調節	80%メタノール 50mL	10%塩化ナトリウム 100mL		常法により定量
山形県農林水産部	2	1N 酢酸アンモニウム 2:2.5 (g:mL)	1時間	80%エタノール 2:2.0 (g:mL)3回	pH7 10%塩化カリウム 2:2.5 (g:mL)	30分	ホルモール法
ISO 13536	2.5-5.0 (粘土、腐植) 10 (砂質土)	1M 塩化バリウムと トリエタノールアミン pH8.1を 等量混合した抽出液 30 ml	1時間 (3回同様の操作)	水40ml 1~2分手で振とう	0.02 M 硫酸マグネシウム 30ml	一晚振とう	FAASにより マグネシウム定量
ISO 11260	2.5	0.1M塩化バリウム(1~3回目) 30ml 0.0025M 塩化バリウム(4回目) 30ml	1時間 (3回同様の操作) 一晚(4回目)	なし	0.02 M 硫酸マグネシウム 30ml	一晚振とう	FAASにより マグネシウム定量

3.2 測定計画

(1) 目的

現行、複数利用されている陽イオン交換測定法について、平成 15 年の測定結果を考慮して以下のポイントで測定方法について比較する。

- ・セミマイクロ Schollenberger 法でアンモニウムイオンをインデックスイオンとするのに対してカルシウムイオンやカリウムイオンをインデックスイオンとする場合の差異について
- ・滴下法 (Schollenberger 法) と振とう法の差異について
- ・測定時の pH の影響について (人工ゼオライトに含まれる変異荷電の影響との関連)
- ・ISO に規定された陽イオン交換容量測定法 (土壌) との比較

(2) 測定計画

今回の測定では、サンプルによる含有するゼオライト量およびゼオライトの種類の違いなどが測定結果への影響する点を排除する目的で、一反応で製造された試験用試料を使用し、インデックスイオンの影響を判断する上で、条件を変えた Ca-type を試料として用意した。表 3.2 が測定する試料一覧である。

表 3.2 測定試料一覧

試料1	反応後未洗浄の人工ゼオライト	Na-type
試料2	試料1を十分洗浄したもの	Na-type
試料3	試料1をイオン交換(Ca)処理したもの	Ca-type
試料4	試料2をイオン交換(Ca)処理したもの	Ca-type
試料4-2	試料2を好条件でイオン交換(Ca)処理したもの	Ca-type
試料4-3	試料2を低pH環境でイオン交換(Ca)処理したもの	Ca-type
試料5	H15年の測定で使用したアルミ系人工ゼオライト	Ca-type
試料6	PS焼却灰を原料とした人工ゼオライト	Na-type
試料7	PS焼却灰を原料とした人工ゼオライト	Ca-type
標準試料	H15年の測定で使用した石炭灰人工ゼオライト(石炭灰系4)	Ca-type

(3) 測定項目

X線回折

鉱物組成(ゼオライト、非晶質物質の確認)

成分組成分析(Na_2O , K_2O , CaO)

イオン交換データと含まれる成分量について検証する。(イオン交換時にインデックスイオンとして使用する K、Ca および交換性イオンとして含まれる Na が対象)

陽イオン交換容量

目的に記述したように、セミマイクロ Schollenberger 法、 CaCl_2 法、農大土壌研式振とう抽出法、ISO 法や測定時の pH 環境を調整した方法で測定を実施した。なお測定中の状況を把握するため、pH の変化や溶液中の Ca、Na、K の濃度を測定した。(表 3 - 3 参照)

3.3 測定結果

(1) X線回折による生成鉱物の確認

製紙スラッジを原料とした人工ゼオライト以外では、Na-P1 が生成されており、製紙スラッジ焼却灰を原料にした人工ゼオライト(試料6、試料7)では、A型ゼオライトが生成されている。

(2) 陽イオン交換容量(測定方法の比較検証)

陽イオン交換容量データ(総括)

測定1は、セミマイクロ Schollenberger 法と比較すると 80~95%の測定結果になっている。そこで飽和、洗浄および交換の操作を入念に行う操作手順(平成14年と同じ操作手順)で測定(測定1-1)した結果、セミマイクロ Schollenberger 法とほぼ同等の測定結果が得られた。飽和、洗浄、交換の操作は入念にすればするほど正確な測定結果が得られると考えられるが、当然操作の手間が増えるため、そのレベルをどの程度にするかは総合的な判断が必要である。なお農大土壌研式振とう抽出法の操作手順は、さまざまな条件

で測定を実施した結果、セミマイクロ Schollenberger 法に相対する測定手順として纏められている。

今回の測定 1 および測定 5 について 2 箇所の測定機関で実施した。測定 1 では 5 ~ 10% の差異であったが、測定 5 では 30% も異なる測定結果になった。操作手順はまったく同じ条件であったが、ポイントになる飽和、洗浄、交換に使用する振とう器の振とう方法が違い、回転数等については同じ設定にしたが影響があったのではないかと考えられる。今回 ISO 法について、試料の CEC レベルを鑑み人工ゼオライトに適した条件に調整して実施した。しかしながら、セミマイクロ Schollenberger 法に比較してかなり低い測定結果になった。

表 3.3 陽イオン交換容量測定結果一覧

	セミマイクロ Schollenberger 法	測定 1		測定 1-1	測定 3	測定 5		測定 7
		農大土壤研式測定法		農大土壤研標準法	農大土壤研標準法 (Ca)	CaCl ₂ 法		ISO法
		機関 1	機関 2			機関 1	機関 2	
試料 2	284	248	266	252	195	285	328	42
試料 3	243	220	207	237	167	361	423	44
試料 4	248	234	232	245	178	336	324	41
試料 5	253	228	206	250	194	438	451	45
試料 6	264	206	214	243	123	241	206	41
試料 7	190	129	141	173	122	240	246	37
標準試料	232	210	185	218	82	248	327	43

農大土壤研式振とう抽出法

で記述したとおり、今回の測定データではセミマイクロ Schollenberger 法に対して 5 ~ 20% 程度下回る測定結果になったが、図 3.1 から試料ごとによる変化 (差異) は、非常によく似た傾向になっている。

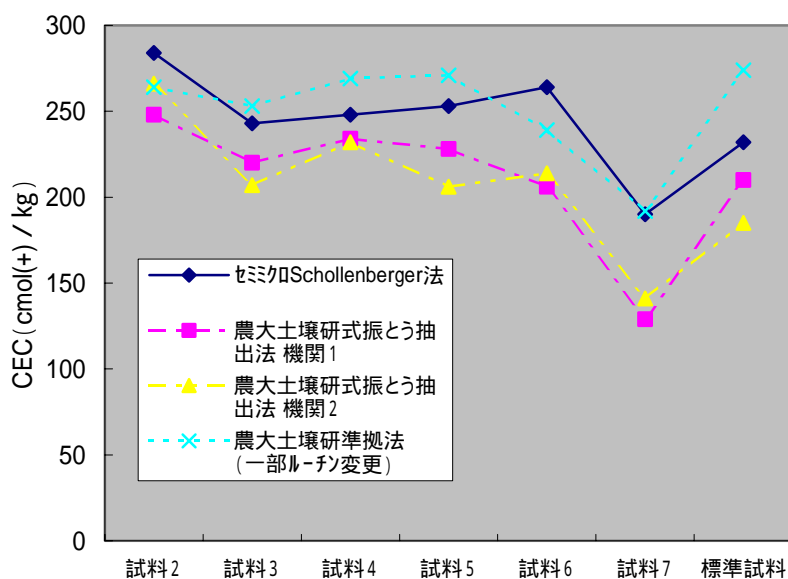


図 3.1 試料による測定結果の変化 (東京農大法)

CaCl₂法

CaCl₂法は、試料ごとによる変化（差異）がセミマイクロ Schollenberger 法とは違った傾向（図 3.2）になっている。図 3.3 は、この変化の傾向と試料中における CaO 量の変化のグラフを重ね合わせたものだが、試料 6 を除いて、試料中の CaO 量の傾向と CEC 測定結果の傾向が似通っている

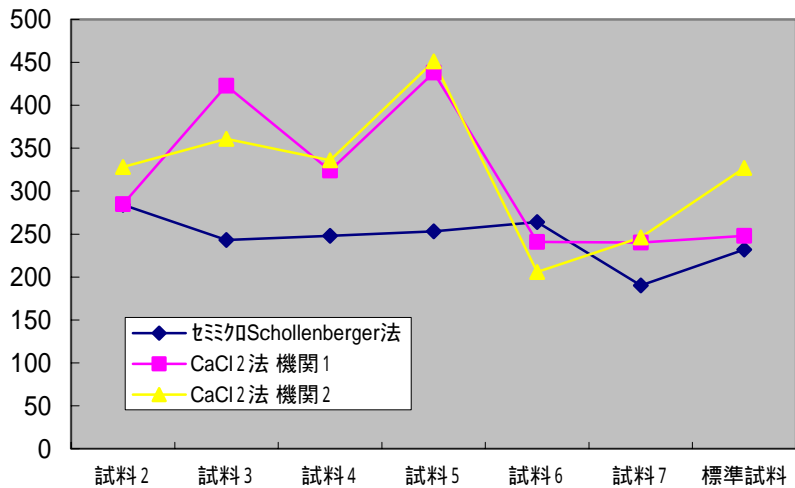


図 3.2 試料による測定結果の変化 (CaCl₂法)

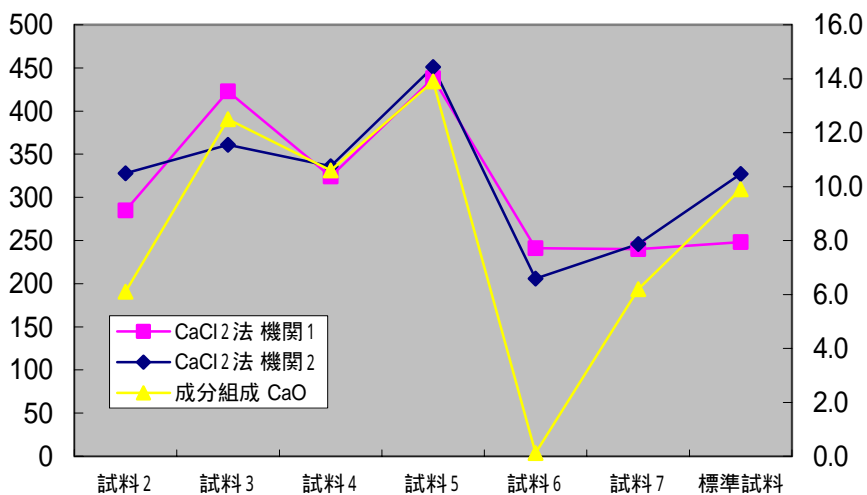


図 3.3 試料毎の CaO 量と CEC の傾向 (CaCl₂法)

I S O 法

I S O 法による測定結果は、表 3.4 のとおりである。その測定方法は、振とう法により人工ゼオライトをバリウムイオンで飽和し、その後バリウムイオンをマグネシウムイオンで抽出し、そのイオン量を測定することで得られる。今回の測定結果では、いずれのサンプルも 40cmol・kg⁻¹程度で、その他の測定方法に比べて非常に低い値であった。この結果は飽和されたバリウムイオンを結晶孔隙に捕護できる穴をたくさん有する Na-P1 ゼオライト結晶から抽出させるマグネシウムイオンの力が弱いために、結晶に捕護されているバリウ

ムイオンを十分に抽出しきれていないことなどが想定される。

表 3.4 飽和工程で交換されたイオン量

サンプル	検出イオン(CEC換算 cmol/kg)				
	Na	Ca	K	Mg	計
試料2	230.2	7.6	18.6	1.3	257.7
試料5	69.7	153.1	0	2.7	225.5
試料6	234.7	0	0	0.8	235.5
標準試料	88.9	106.8	0	1.3	197

そこで、ISOの変法として、抽出操作でマグネシウムイオンに変えて水素イオンを用いて測定した結果が表 3.5 である。石炭灰ゼオライト、PS 灰ゼオライトの2 ケースしか実施していないが、ISO法の $40\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 台の数字と対して、 $200\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上の数字を示す結果が得られた。更なる詳細な検討が必要であるものの、ISOの変法として、新しいCEC 測定法の可能性が示唆される。

表 3.5 ISO 変法の測定結果

	東京農大法	CaCl ₂ 法	ISO変法
石炭灰ゼオライト(標準)	210	248	230
アルミゼオライト(試料5)	228	438	-
PS灰ゼオライト(試料6)	206	241	206

測定に使用する(飽和させる)インデックスイオンについて

図 3.4 は農大土壌研式振とう抽出法における交換工程(二次交換液でのインデックスイオンの抽出)で抽出されたカルシウムイオンを測定し、人工ゼオライトのCaO含有量との関係をプロットしたもので、どちらの測定機関のデータにおいても人工ゼオライト中のCaO含有量が高くなると抽出されるカルシウムイオン量が増加する傾向にある。またカリウムイオンについては、試料中のK₂O含有量がほとんど1%以下と少ないためか、二次交換抽出液中のカリウムイオン量は少ない結果になった。

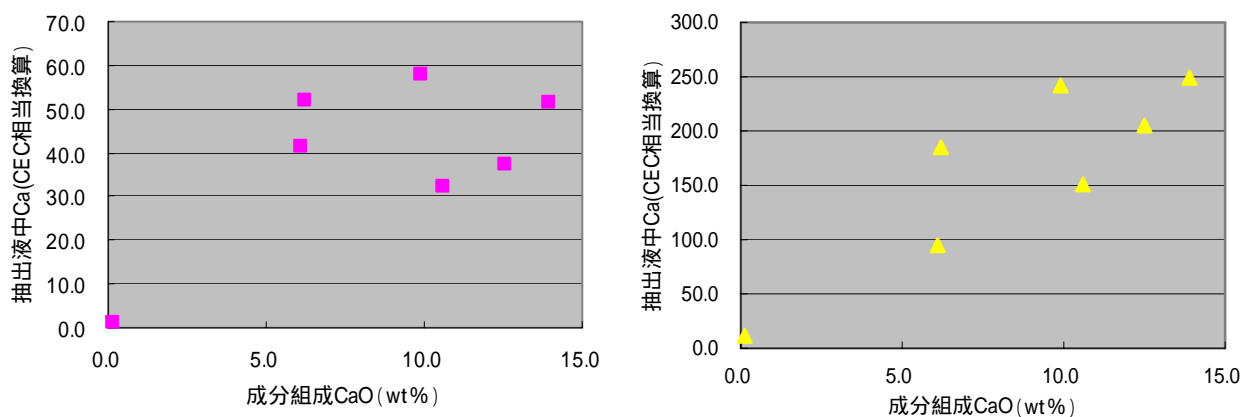


図 3.4 試料の CaO 量と CEC の傾向 (CaCl₂法)

陽イオン交換容量測定に関する考察

陽イオン交換容量の測定法には、飽和あるいは交換の方法としてカラム法と振とう法がある。飽和工程（一次交換）にはアンモニウム塩水溶液、塩化カルシウムあるいは塩化カリウム水溶液をそれぞれ用いた方法があり、交換工程（二次交換／抽出）には塩化ナトリウム水溶液、塩化カリウム水溶液あるいは塩化アンモニウム水溶液が使用される。平成 15 年の調査研究結果では、飽和工程で塩化カルシウムを使用した場合（試料は Ca タイプ）にセミクロ Schollenberger 法に比べて非常に高い測定結果が得られる場合があり、その原因を検証する目的で測定試験を実施した。

今回の測定試験では、測定 1（アンモニウムイオンによる振とう抽出法）で、二次交換抽出液中のカルシウムイオン、カリウムイオンを測定した。100%イオン交換されていれば、試料である人工ゼオライトは、アンモニウムイオンで飽和されているため、理論的には二次交換抽出液中でカルシウムイオンは検出されないはずである。しかしながら当量換算で数 $10 \sim 200 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ に相当するカルシウムイオンが抽出された。この結果は、飽和工程でカルシウムイオン（一部ナトリウムイオン）が 100%アンモニウムイオンに置き換わっていないために二次交換抽出時に交換されてきたもの（アンモニウムイオンは、カルシウムイオンに比べて交換侵入力が弱く 100%のイオン交換は難しい）という見方と、交換性陽イオン以外の元々含有していたカルシウムが抽出されたものという見方がある。後者の点について、カルシウムイオンに交換されていない Na-type（CaO 含有率 9.9wt%）のサンプルでも二次交換抽出時にカルシウムイオンが抽出していることから、少なくとも交換性カルシウムイオン以外の含有カルシウム分が CEC 測定結果へ影響を与えることが考えられる。

一方これまでの測定では明確にされていないが、試料中に変異荷電をもつ部分によるイオン交換能がある場合、アンモニアイオンをインデックスイオンにした場合とカルシウムイオンをインデックスイオンにした場合で測定結果が異なることが土壌の分野で明らかにされている。人工ゼオライトにも非ゼオライト成分による変異荷電があると言われており、インデックスイオンによる測定結果の差がこの変異荷電に影響している可能性についても否定できない。