

メチレンブルー吸着量測定（比色法）の特徴と留意点

安藤ハザマ 正会員 ○小栗 光, 千々松正和
計測企画 非会員 鈴木枝美子

1. 概要

放射性廃棄物処分場で用いられる予定のベントナイトの品質管理や性能評価の指標に用いられるメチレンブルー吸着量の測定方法は、JIS Z 2451（2019年3月制定）にスポット法および比色法が定められている。スポット法の特徴は簡便さであり、JIS 制定以前から多くの実績を有する測定方法である。比色法は吸光度測定によりメチレンブルー吸着量を求める方法であり、スポット法の測定精度が様々な要因により試験者に依存するとされる²⁾一方、再現性が高く試験者の技量に左右されず実施できる利点があるとされている⁴⁾。しかし、JIS 制定前から多くの機関で利用されているスポット法とは対照的に、新たに規格化された比色法の有用性はあまり認識されていない。そこで本稿では、比色法によるメチレンブルー吸着量の測定の特徴と、測定を実施する上での留意点をまとめた。

2. 測定方法

測定方法は JIS Z 2451 に準じ、吸光光度計はアズワン社製 ASV11D(写真 1)を使用した。試料には表 1 に示すクニゲル V1(KV : Na 型)、クニボンド(KB : Ca 型)、クニピア F(KP:Na 型)の 3 種類を用いた。試料の分散は超音波法（分散時間:20 分間）により行った。メチレンブルー吸着量が未知の試料として 1 回目の測定を実施し、最初に加えるメチレンブルー溶液は 75mL とした。2~4 回目の測定では 1 回目の測定で得られたメチレンブルー吸着量の 120%に相当する量のメチレンブルー溶液を、5~6 回目の測定では 2~4 回目の測定で得られたメチレンブルー吸着量の平均値の 120%に相当する量のメチレンブルー溶液を、最初に加えることとした。最後に、5 回目と 6 回目の測定で得られたメチレンブルー吸着量の平均値をその試料の測定結果とした。

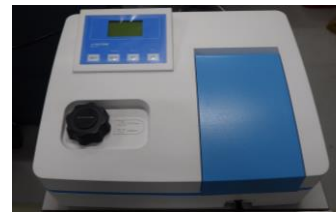


写真 1 吸光光度計

表 1 使用したベントナイト

物性値		KV	KB	KP
土粒子の密度(Mg/m ³)		2.748	2.619	2.866
液性限界(%)		408.7	147.0	759.0
塑性限界(%)		25.5	44.3	44.1
塑性指数		383.2	102.7	714.9
浸出陽イオン量 (meq./100g)	Na ⁺	52.4	2.2	71.0
	K ⁺	0.9	1.3	0.8
	Ca ²⁺	11.1	49.5	18.9
	Mg ²⁺	2.1	17.1	0.2
	※SFSA 法	Total	66.5	70.1
スポット法によるメチレンブルー吸着量(mmol/100g)		86	130	154

3. 測定結果

結果を図 1 に示す。JIS Z 2451 では、1 回目の測定で得られたメチレンブルー吸着量が、結果として予想した値の 95~105%の範囲に入るか否かにより、最初に加えたメチレンブルー溶液の量の妥当性を確認することとしている。範囲外であった場合は、最初に加えるメチレンブルー溶液の量を、1 回目の測定で得られたメチレンブルー吸着量の 120%に相当する量へ変更して改めて測定を行う。95~105%の範囲内であることが確認できた場合には同一条件下にてもう一度測定を行い、2 回の測定値の差が 5mmol/100g 以内のときに両者の算術平均値の小数点第一位を四捨五入した整数値を結果として扱うこととしている。未知試料として 1 回目の測定を実施した場合、最初に加えるメチレンブルー溶液は 75mL に規定されているため、1 回目の測定で得られたメチレンブルー吸着量が 95~105%の範囲に入るかどうかは、その試料のメチレンブルー吸着量によって異なる。2~4 回目の測定では 1 回目の測定で得られたメチレンブルー吸着量を結果の予測値として扱い測定を実施したが、KV は 95~105%の範囲外となった。つまり、JIS Z 2451 に従えば、KP のように 2 回の測定で

キーワード 放射性廃棄物処分, ベントナイト, 品質管理, メチレンブルー吸着量, 比色法

連絡先 〒305-0822 茨城県つくば市荻間 515-1 TEL:029-858-8810 E-mail:oguri.hikaru@ad-hzm.co.jp

最終的な結果に辿り着く試料もあるが、KVのように3回目、4回目の測定が必要な試料もあるということである。ただし、メチレンブルー吸着量が既知である試料については、2回の測定で終了できることになるため、日常的な品質管理においては測定に要する時間は短縮できる。また、未知試料の測定でも最大4回の測定で最終的な結果を取得できるので、分散試料は4本を用意しておけばよい。2～4回目の測定値の平均値を予測値として実施した5～6回目では、すべての試料において測定値が予測値の95～105%の範囲となることが確認できた。比色法により得られた測定結果とスポット法により得られた結果の差は、3mmol/100g以内であった。

4. 比色法の特徴と留意点

比色法がJIS Z 2451に規定された背景には、広く実施されているスポット法が試験者の熟練度に依存するため、得られたメチレンブルー吸着量に対する再現性や客観性が低く、試験者が異なる場合の数値の比較が容易ではないことがある。JIS Z 2451に準じて測定を実施すれば、試験者を選ばずに再現性の高い測定値を取得できると考えられ、ベントナイトの性能評価を行う際にも別の機関で測定された数値を比較することが可能となる。これらは比色法最大の利点と言える。スポット法と比較すると比較的高価な測定器具の導入が必要となるものの、廉価な吸光度計も市場に存在する昨今では普及を阻む大きな要因にはならないと考えられる。スポット法では測定中の時間管理が必要なため試験者がその場に留まる必要があるが、比色法では測定の準備が終わればその場を離れることが可能であり試験者の交代もできる。実施する上での留意点としては、次の3つが挙げられる。①吸光度測定用セルへのメチレンブルー溶液の着色状況を把握する必要がある。②試料の分散方法を同一とした場合、スポット法と比較して測定時間はやや長くなる。③1回目測定後の妥当性の確認において95～105%の範囲に入ったKPでも、1回目の測定結果に基づき実施した2～4回目の測定のばらつきは3mmol/100g程度であった。つまり、測定が2回で終了する場合でも、最終的な測定結果は数mmol/100g程度のばらつきを含むと考えられる。

5. まとめ

3種類のベントナイトを用いて比色法によるメチレンブルー吸着量の測定を実施した。比色法ではメチレンブルー吸着量が既知である試料については2回の測定で、未知試料の測定については最大4回の測定で最終的な結果を取得できる可能性が高い。明らかになった留意点は、些細なものであった。客観性・再現性の高い吸光度を用いた比色法が広く普及し実施されるようになれば、試験者の経験に依存せず誰が測定を行っても同様の結果が得られることとなり、ベントナイトの品質管理や性能評価にもたらす効果は大きいと考える。

【参考文献】1)日本産業規格：ベントナイトなどのメチレンブルー吸着量の測定方法 JIS Z 2451, 2019. 2)小栗光, 千々松正和：ベントナイト中のモンモリロナイト含有量推定のためのメチレンブルー吸着量測定方法の検討, 第53回地盤工学研究発表会要旨集, pp.55-56, 2018. 3)三好陽子, 鈴木正哉, 宮腰久美子, 高木哲一：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, 地質調査総合センター研究資料集, No.694, 2020. 4)高木哲一, 則松勇, 中島均, 宮腰久美子, 三好陽子：ベントナイト混合土でのメチレンブルー吸着比色法の検討, 第64回粘土科学討論会講演要旨集, pp.53-54, 2021. 5)渡邊保貴, 横山信吾：メチレンブルー吸着試験の測定精度を考慮したベントナイトのモンモリロナイト含有率の評価, 土木学会論文集C(地圏工学), Vol. 76, No.1, pp.26-39, 2020.

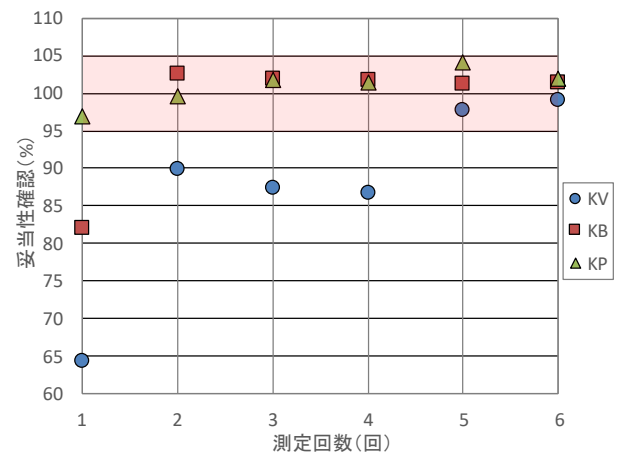


図1 測定結果(回数ごとの推移)

表2 測定結果 (単位: mmol/100g)

測定回数	KV	妥当性確認	KB	妥当性確認	KP	妥当性確認
1	96.6	64.4%	123.2	82.1%	145.4	96.9%
2	86.8	89.8%	126.4	102.6%	144.9	99.7%
3	84.4	87.4%	125.6	101.9%	148.0	101.8%
4	83.8	86.8%	125.4	101.8%	147.5	101.4%
5	83.1	97.8%	127.5	101.3%	152.8	104.1%
6	84.2	99.0%	127.7	101.5%	149.7	102.0%
結果	84	-	128	-	151	-