

## まえがき

この規格は、工業標準化法に基づいて、日本工業標準調査会の審議を経て、経済産業大臣が制定した日本工業規格である。

この規格の一部が、技術的性質をもつ特許権、出願公開後の特許出願、実用新案権、又は出願公開後の実用新案登録出願に抵触する可能性があることに注意を喚起する。主務大臣及び日本工業標準調査会は、このような技術的性質をもつ特許権、出願公開後の特許出願、実用新案権、又は出願公開後の実用新案登録出願にかかわる確認について、責任をもたない。

## 目 次

	ページ
1. 適用範囲.....	3
2. 引用規格.....	3
3. 定義.....	3
4. 採取方法.....	4
5. 一般事項 .....	4
6. 測定方法.....	4
6.1 試料の調製 .....	4
6.2 水分測定方法.....	4
6.3 陽イオン交換容量測定方法.....	4
7. 測定値の算出 .....	6
解説.....	7

# 人工ゼオライトの陽イオン交換容量測定方法

## Test method of cation exchange capacity for artificial zeolite

**1. 適用範囲** この規格は、人工ゼオライトを土壌改良の目的に利用する場合の人工ゼオライトの陽イオン交換容量(CEC)の測定方法について規定する。

**2. 引用規格** 次に掲げる規格は、この規格に引用されることによって、この規格の規定の一部を構成する。これらの引用規格は、その最新版（追補を含む。）を適用する。

**JIS K 0050** 化学分析方法通則

**JIS K 0102** 工場排水試験方法

**JIS K 0211** 分析化学用語（基礎部門）

**JIS K 0215** 分析化学用語（分析機器部門）

**JIS K 0557** 用水・排水の試験に用いる水

**JIS K 8085** アンモニア水（試薬）

**JIS K 8150** 塩化ナトリウム（試薬）

**JIS K 8180** 塩酸（試薬）

**JIS K 8355** 酢酸（試薬）

**JIS K 8359** 酢酸アンモニウム（試薬）

**JIS K 8891** メタノール（試薬）

**JIS M 8100** 粉塊混合物—サンプリング方法通則

**JIS M 8811** 石炭類及びコークス類—サンプリング及び試料調製方法

**JIS P 3801** ろ紙（化学分析用）

**JIS R 3503** 化学分析用ガラス器具

**JIS Z 0701** 包装用シリカゲル乾燥剤

**JIS Z 8401** 数値の丸め方

**JIS Z 8801-1** 試験用ふるい—第1部：金属製網ふるい

**3. 定義** この規格に用いる主な用語の定義は、**JIS K 0102**、**JIS K 0211** 又は **JIS K 0215** による。また、これらに規定されない用語の定義は、次のとおりとする。

**a) 人工ゼオライト** 石炭灰、製紙スラッジ、アルミドロスなどに代表される未利用資源、工業製品の副生成物を主原料とし、それらをアルカリ水熱反応することによって得られるゼオライト含有物質の総称。

**b) 陽イオン交換容量 (CEC)** 単位重量当たりの人工ゼオライトが交換するアンモニウムイオンの量。単

位は cmol/kg で表す。

4. **採取方法** 試料の採取は **JIS M 8100**, **JIS M 8811** に準じ、全体を代表とするように採取する。

5. **一般事項** 試験において共通する一般事項は、**JIS K 0050** による。

## 6. 測定方法

6.1 **試料の調製** 試料を磁性乳鉢にとり、粉碎し、**JIS K 8801-1** に規定する公称目開き 500 μm (0.5mm) のふるい網をすべて通過させたものを供試試料とする。ただし、造粒等によって成型されたものについては、受渡当事者間の協定による。

### 6.2 水分測定方法

#### a) 器具及び装置

- 1) **平形はかり瓶** **JIS R 3503** に規定する平形はかり瓶 50×30mm を用いる。
- 2) **乾燥機** 105～110℃に温度調節できるもの。
- 3) **デシケーター** **JIS R 3503** に規定するデシケーターを用い、乾燥剤として **JIS Z 0701** に規定する包装用シリカゲル乾燥剤 A 形 1 種を用いる。

b) **操作** 水分測定の手続きは、次のとおり行う。

- 1) 試料約 2g を質量既知 ( $W_1$ ) の平形はかり瓶に 0.1mg まで正しく量り採って ( $W_2$ ) 薄く広げる。
- 2) ふたを取って 105～110℃に調節した乾燥機で 4 時間加熱し、ふたをして<sup>(1)</sup>デシケーター中で放冷した後、質量をはかる ( $W_3$ )。
- 3) 次の式によって水分 (質量%) を算出する。

$$A = \frac{W_2 - W_3}{W_2 - W_1} \times 100$$

ここに、A : 水分 (質量%)

$W_1$  : 空容器の質量 (g)

$W_2$  : 加熱前の質量 (g)

$W_3$  : 加熱後の質量 (g)

注<sup>(1)</sup> 人工ゼオライトは、吸湿しやすいため、放冷の際は必ずふたをする。

### 6.3 陽イオン交換容量測定方法

a) **試薬** 試薬は次のものを用いる。

- 1) **水** **JIS K 0557** に規定する A3 の水。
- 2) **1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液** **JIS K 8359** に規定する酢酸アンモニウム 77 g を水に溶かして 1000mL とする。pH を確認し、酸性の場合は **JIS K 8085** に規定するアンモニア水、アルカリ性の場合には **JIS K 8355** に規定する酢酸を用いて、pH が 7 となるように調製する。
- 3) **メタノール (80 容量%)** **JIS K 8891** に規定するメタノール 800mL に水 200mL を加えてよく混和する。pH を確認し、酸性の場合はアンモニア水で pH が 7 となるように調製する。
- 4) **塩化ナトリウム溶液 (100g/L)** **JIS K 8150** に規定する塩化ナトリウム 100g を水に溶かして 1 L と

する。

- 5) **ろ紙パルプ** 細断した **JIS K 3801** に規定するろ紙を熱湯中でかき混ぜて調製する。
- 6) **けい砂粉末** 海砂 (250 $\mu$ m 程度の粒径のもの) に **JIS K 8190** に規定する塩酸を用いて塩酸 (1 + 1) を加え、70 $^{\circ}$ C で 1 時間加熱した後、水で十分洗浄する。これを 800 $^{\circ}$ C で 2 時間加熱し、放冷する。

b) **装置** 装置は、次のとおりとする。

- 1) **抽出装置** 抽出装置の一例を、**図 1** に示す。

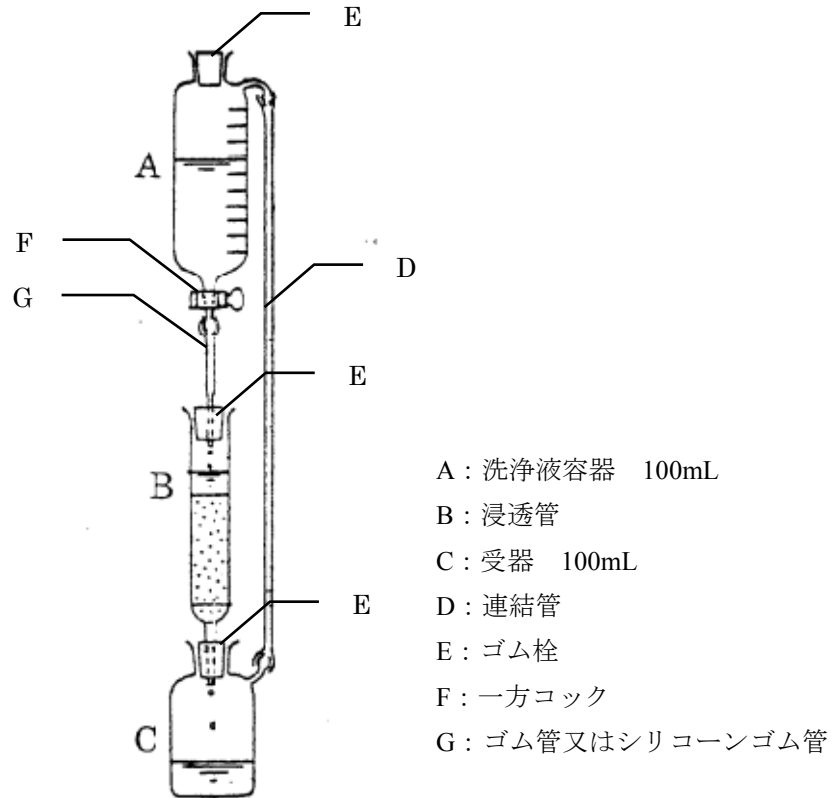


図 1 抽出装置の一例

a) **操作** 陽イオン交換器の測定操作は、次のとおり行う。

- 1) 浸透管の下部に脱脂綿の薄片で支持層を作り、その上にろ紙パルプを詰めて厚さ約 5mm の平らなる過面を作る。
- 2) 浸透管の下端をパラフィルムで封じ、浸透管に 1mol/L 酢酸アンモニウム溶液を少量入れる。
- 3) 試料約 1 g を 0.1mg まで正確にはかり採り、これとけい砂粉末約 4g とを層ができるように交互に落下沈降させる。
- 4) 浸透管のパラフィルムを外して受器に連結し、装置を**図 1** のように組み立て、1mol/L 酢酸アンモニウム溶液 100mL を洗浄液容器に入れ、4 時間以上で浸透し終えるように滴下速度を調節する。
- 5) 滴下終了後、受器を替えてメタノール (80 容量%) で浸透管の上部内壁を洗浄し、さらにメタノール (80 容量%) 50mL を浸透滴下し、過剰の酢酸アンモニウムを洗浄・除去する。
- 6) 受器を替えて、塩化ナトリウム溶液 (100g/L) 100mL を 4 時間以上で浸透滴下し、試料に吸着されているアンモニウムイオンを溶脱させる。
- 7) 受器に得られた塩化ナトリウム浸出液を全量フラスコ 200mL に移し、少量の水で洗浄した後、水を標線まで加える。

8) 得られた浸出液の一定量をとり、**JIS K 0102** の 42 によってアンモニウムイオン濃度を測定する。

**注<sup>2)</sup>** 層内に気泡ができると結果のばらつきの要因となるので、気泡ができないように注意する。

**注<sup>3)</sup>** 浸出液に濁りがある場合は、ろ紙 5 種 B でろ過してもよい。このとき、ろ液の全量を 200mL 全量フラスコにとり、水で数回洗う。ろ液と洗液を合わせて水を標線まで加える。

**注<sup>4)</sup>** インドフェノール青吸光光度法でアンモニウムイオンの定量を行う場合、浸出液中に、重金属元素、鉄、銅、アルミニウム、カルシウム、マグネシウムなどの妨害物質が含まれていない場合は、**JIS K 0102** の 42.1 前処理（蒸留法）を省略することができる。

**備考1.** イオン交換反応は温度によって効率が変化するため、操作を行う作業室内の温度及び試薬の液温は常温で行う。

## 7. 測定値の算出

7.1 **算出** 次の式によって試料の陽イオン交換容量(CEC)を算出する。数値は、**JIS Z 8401** の規定によって整数値に丸める。

$$B(\text{cmol/kg}) = a \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{18.04} \times \frac{200}{w} \times \frac{100}{(100 - A)}$$

ここに、B：陽イオン交換容量(CEC) (cmol/kg)

a：浸出液のアンモニウムイオン濃度 (mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L)

w：試料分取量 (g)

A：**6.2** で測定した水分 (質量%)

18.04：NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の分子量

7.2 **測定回数** 測定は、同一試験室において同一装置を用いて 2 回繰り返して行い、2 個の測定値の差が 10%以上のときは、再測定を行う。

# 人工ゼオライトの陽イオン交換容量測定方法

## 解説

この解説は、本体に規定した事柄、並びにこれらに関連した事柄を説明するもので、規格の一部ではない。この解説は、財団法人日本規格協会が編集・発行するものであり、この解説に関する問合せは、財団法人日本規格協会へお願いします。

**1. 制定の趣旨** 人工ゼオライトは、未利用資源又は工業製品の副産物をアルカリ水熱反応することによって得られたゼオライト含有物質の総称である。この素材は、ゼオライト結晶を含むことからイオン交換機能、吸着機能などの特異な機能を発現する。これまで相当量が利用されることなく処分されていた未利用資源を再利用することから、今後も各産業分野において広く利用されることが期待される。近年、様々な原料からの人工ゼオライト製造の研究開発が進み、製造者、使用者双方から人工ゼオライトの評価試験方法や製品規格の整備が必要との認識が高まっている。そこで人工ゼオライトがもつ代表的な性能である陽イオン交換容量(CEC)について、その測定方法を制定することとなった。

**2. 制定の経緯** 日本における人工ゼオライトに関する取組みは 1980 年代までさかのぼる。近年、循環形社会への社会構造の変革が強く求められる中、石炭灰などから人工ゼオライトを製造する事業者が複数現れ、人工ゼオライトの用途技術開発も各方面で積極的に取り組まれている。このような状況のもと、人工ゼオライトの普及及び健全な市場形成を目的に人工ゼオライトフォーラムが 2001 年 3 月に設立された。2002 年に経済産業省から人工ゼオライトの標準化に関する調査研究を受託し、人工ゼオライトの生産者、使用者、学識経験者から構成される人工ゼオライト標準化委員会（委員長：前田憲一 前田建設工業株式会社、事務局：財団法人産業創造研究所）が発足した。同委員会には、人工ゼオライト標準化原案作成分科会が設置され、2002 年からの 3 年間で、人工ゼオライトの規格について日本工業規格（JIS）原案の作成を目指すこととなった。しかし、人工ゼオライトの用途範囲が広いこと、使用目的、使用条件が多岐にわたり要求品質も多様化しているため、画一的な品質規格を制定することは困難であり、その実用性も疑問視された。したがって品質規格に先立ち、整備の必要性が求められた陽イオン交換容量(CEC)の測定方法について制定することで作業が進められた。

**3. 審議中に問題となった事項** 次に述べる項目が、この規格制定の審議における主な論点であった。

**3.1 人工ゼオライトの原料と定義** ゼオライトは一般に、シリカ源（ケイ酸ナトリウム、コロイダルシリカ、煙状シリカ、アルコキシドなど）、アルミナ源（水酸化アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、アルコキシドなど）による反応性の高い非晶質ヒドロゲルを調整し、これを水熱反応させることで合成される。要するにゼオライト骨格を形成する Si、Al が含まれている物質であればゼオライトの原料になることがあるということである。商用又は実証レベルで利用されている石炭灰、製紙スラッジ焼却灰、アルミドロス残灰、鋳物廃砂の他スラグ、真珠岩、パーライト鉱石、火山灰、シラスなどの火山灰堆積物及び廃棄物固形化燃料（RDF）焼却灰などについても人工ゼオライト化の原料として可能性が確認されている。定義と

いう視点では、既存のゼオライトとどう区別するのかという問題があった。元来ゼオライトは天然に産出されるものを天然ゼオライト、工業的原料から合成した合成ゼオライトとに区別される。天然ゼオライトも合成ゼオライトも国際ゼオライト学会で包括的に定義されておりゼオライト結晶物としては区別されていない。あくまでも自然の産物か工業的に合成されたものかの区別でそういう意味では人工ゼオライト中のゼオライトは合成ゼオライトそのものである。しかしながら人工ゼオライトは、原料に起因する不純物が含まれる点が大きく異なる。この点が性能上どのような影響を与えるかは原料によっても様々であり画一化することはできないが、カテゴリーを分けることで利用者が判別しやすくなると考え、**未利用資源又は工業製品の副産物**を主原料とし、それらを水熱反応することによって得られるゼオライト含有物を『人工ゼオライト』として区別した。

なお、今回の標準化に関する調査研究では、既にコマーシャルベースで利用されている石炭灰、実用化検討が進んでいる製紙スラッジ焼却灰及びアルミドロス残灰を主原料としている人工ゼオライトについてサンプリングしてデータを測定した。

**3.2 人工ゼオライトに含まれるゼオライト以外の物質の影響** 3.1 の定義に関する記述で、人工ゼオライトには原料に起因する不純物が含まれる点が特徴の一つであるとしているが、不純物の中には人工ゼオライトの特性に影響を与えるものがある。今回の陽イオン交換容量(CEC)の測定において、その点が論点になった。

この調査研究では、人工ゼオライトの陽イオン交換容量(CEC)の測定法として、地力増進法に定められているセミマイクロ Schollenberger 法を中心に検討が進められてきた。土壌の分野では黒ボク土などのように全負電荷量に対して変異荷電の寄与が大きな土壌では、アンモニウムイオンを使用するセミマイクロ Schollenberger 法によるものではなく、交換性陽イオンの総吸着量が陽イオン交換容量であると考えられており、このような試料の場合、セミマイクロ Schollenberger 法は適当でないと考えられている。前述のとおり人工ゼオライトは、非ゼオライト成分を含むものであり、そういった部分に変異荷電部位が存在するという考えがある。人工ゼオライトの陽イオン交換容量(CEC)を変異荷電部位も含めた性能と考えれば、アンモニウムを使用する方法を人工ゼオライトの陽イオン交換容量(CEC)の測定方法とするのは適当でないという意見があった。

この点については、分科会において当初よりメンバーの間で考え方の違いが大きく、議論が交わされた部分である。意見の相違の要点は、人工ゼオライトがもつ変異荷電部位によって発現する機能であるが、使用者側の判断もよく調査しながら、以下の視点で検討する必要があるとされた。

- ①人工ゼオライト中の一定荷電の部位と変異荷電の部位は、利用する場面でどのように機能しているか。
- ②変異荷電の部位について評価の必要性が使用者側より強く求められているか。
- ③変異荷電部位の陽イオン交換容量(CEC)を測定する最適な方法の検討。
- ④生産者側が品質を管理する上での問題点。

ここで陽イオン交換容量(CEC)の測定値が、市場でどう利用されているかを確認しておかなければならない。たとえば土壌改良、特に農業分野では既存の資材である天然ゼオライトが広く利用されており、この品質評価については、地力増進法で定められているセミマイクロ Schollenberger 法が一般的である。大口利用先であるJA全農のヒアリングでは、地力増進法に基づいた方法が適当であるとの回答であった。現時点では、人工ゼオライト中の非ゼオライト成分によるイオン交換能(変位荷電)の測定が不十分である可能性が指摘されるなどの検討課題が残っているが、利用実績から判断して、使用目的を土壌改良材に限定すれば、人工ゼオライトの陽イオン交換容量(CEC)の測定として、アンモニウムイオンを交換イオンとして使用する方法が適当であると判断した。



**3.3 試験方法の簡易化** 煩雑で経験を要する従来法（本 JIS 法）に比べ、より簡便で迅速な測定方法の必要性が、生産者、使用者双方から強く求められた。農林水産省農産園芸局農産課（現在生産局農業振興課）によって事業開発された分析機器についても検討したが、現状では所持している分析機関が少ないために、一般的な測定法として採用するには早急であると判断された。今回は、まず測定機関で一般的に所有されている測定機器を使うこと、また一般的に利用されていて、測定機関の理解を得られる点を重視して測定方法を制定した。今後は状況に応じて少しでも簡易な測定方法に改訂していくことが望まれる。

**4. 規定項目の内容** この日本工業規格は、人工ゼオライトの代表的な性能である陽イオン交換容量(CEC)についてその測定方法を規定するものである。

なお、3.2にあるようにこの測定方法は、人工ゼオライトを土壌改良材として利用する場合の測定方法として制定した。それ以外の用途については、製品の他の評価指標も含めて総合的に判断することとする。

また、ゼオライト以外の部分が性能に影響を与える場合もあり、この数値だけで製品を差別化することではない。

**5. ISO の陽イオン交換容量** 1942年に Mehlich が開発した方法を修正した測定方法が、1995年に ISO になっている(ISO 13536)。この方法は、潜在的な陽イオン交換容量(CEC)を見積もる方法で、かなり高い pH で腐食物質のカルボキシル基なども解離させ、吸着している Al イオンなども追い出して Ba イオンを吸着させる方法である。欧米を中心に土壌の陽イオン交換容量(CEC)の測定方法として広く利用されている。今回実施した調査研究において、この測定方法で人工ゼオライトの測定をしたが、他の測定方法に対して著しく異なる（低い）結果となった。また ISO では、新しい測定方法として、コバルトヘキサミン錯体で交換性陽イオンを交換浸出して定量すると同時にその吸着量を濃度差から見積もって陽イオン交換容量(CEC)を測定する方法を審議中である (DIS 23470)。ISO ではいずれの測定方法についてもゼオライトへの適用は考えていない。DIS 23470 の方法で用いられるコバルトヘキサミン錯体は、そのイオン半径の大きさから明らかにゼオライトの陽イオン交換容量(CEC)の測定には適していない。しかしながら、ISO 13536 については、イオン交換に影響をあたえるとされるイオン半径やイオンの選択性などから、人工ゼオライトの陽イオン交換容量(CEC)の測定に不適であると合理的に説明することは難しく、ISO への適用を検討する場合、説得力のある理由を整理する必要がある。

**6. 測定法の実地試験結果** 平成 16 年度、最終原案に基づく測定を実施した。実施測定機関は 7 機関、実地試験には、石炭灰を原料にしたもの 2 試料、製紙スラッジ焼却灰を原料にしたもの 1 試料で実施した。陽イオン交換容量(CEC)測定結果は、解説表 1 に示すとおりで、測定機関による測定結果の差異は、±10% 以内に収まっている。地力増進法において製品表示値の誤差の許容範囲は、「表示値のマイナス 10%」とされており精度については、100%満足するものではない。しかしながらこの測定方法の適用範囲が土壌改良の目的で使用する場合であれば、現在市場で生産されている人工ゼオライトの陽イオン交換容量(CEC)の数値レベルから判断して、運用可能な範囲と思われる。

なお、人工ゼオライトの用途全般を対象にした場合には、この評価試験方法では不十分である。そこで平成 17 年度社会基盤創成調査研究のもと新たに調査研究を実施しており、測定精度の向上についても引き続き取り扱っていくこととする。

解説表 1 陽イオン交換容量(CEC)実地試験結果 cmol/kg

No.	試料A	試料B	試料C
測定機関①	277	250	246
測定機関②	254	226	—
測定機関③	245	231	242
測定機関④	274	246	247
測定機関⑤	281	266	260
測定機関⑥	281	264	228
測定機関⑦	244	219	235
Ave.	265	243	243
Ave.+10%	292	267	267
Ave.-10%	239	219	219

7. 原案作成委員会の構成 原案作成委員会の構成表は次のとおりである。

人工ゼオライトの陽イオン交換容量(CEC)測定方法 原案作成委員会 構成表

	氏名	所属
(委員長)	前 田 憲 一	前田建設工業株式会社
(委員)	逸 見 彰 男	愛媛大学農学部
	玉 井 元 治	近畿大学理工学部
	岩 永 明 男	経済産業省産業技術環境局
	眞 鍋 隆	経済産業省製造産業局
	清 田 健 二	財団法人日本規格協会
	原 一 夫	財団法人石炭利用総合センター
	亀 山 豊	国土交通省関東地方整備局
	有 村 恒 夫	日本道路公団
	猪 股 敏 郎	財団法人日本土壌協会
	山 本 徹	愛媛県工業技術センター
	○ 江 藤 正 継	日特建設株式会社
	○ 富 樫 豊 明	株式会社本間組
	○ 小 林 弘	開発コンクリート株式会社
	長 谷 俊 和	三谷商事株式会社
	○ 前 川 以知郎	大洋マシナリー株式会社
	○ 虎 谷 健 司	中部電力株式会社
	○ 高 橋 守 男	東京電力株式会社
	春 名 淳 介	有限会社大誠技研
	○ 小 平 洋 一	株式会社A S A M A ケミカル
	○ 阿 部 敏 之	前田建設工業株式会社
	○ 塩 田 耕 司	五洋建設株式会社
	○ 武 田 耕 造	三信建設工業株式会社
	○ 長 谷 川 源	五十嵐建設工業株式会社
	○ 張 日 紅	和光コンクリート株式会社
	○ 松 本 弘	九州電力株式会社
	○ 中 岡 康 人	木村化工機株式会社
	○ 川 越 康 市	アサヒセイレン株式会社
(オブザーバー)	別 所 宏 忠	資源エネルギー庁石炭課
(事務局)	○ 長谷川 一 男	財団法人産業創造研究所
	○ 歌 津 洋 一	前田建設工業株式会社

備考 ○印は、分科会委員を示す。

(文責 分科会委員)