

ゼオライトの鑑別

水 城 勝 美 , 鈴 木 正 男*

Identification of Several Zeolites

Katsumi MIZUKI and Masao SUZUKI*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 271 Japan

Infrared spectrometry, X - ray diffractometry and thermal analysis were applied to identificate natural zeolites and synthetic zeolites used in industry.

The characteristic infrared spectra and X - ray diffraction patterns gave satisfactory results in identifying zeolites. In thermal analysis synthetic zeolites showed characteristic DTA curves which were not found in DTA for natural zeolites.

- Received Aug. 26, 1983 -

1 緒 言

ゼオライトは結晶性含水アルミノけい酸塩で結晶水は加熱により容易に脱水するが、その基本構造は変化しないものである。これらには天然産と合成品があり、関税率表上の分類において、その取扱いが異なるために輸入に際しては鑑別が必要となる。

天然産ゼオライトは現在約 40 種類が知られているが、資源及び利用面から実際に利用されているものは、Analcime (ほう沸石), Clinoptilolite (クリノプチロル沸石), Mordenite (モルデン沸石), Heulandite (き沸石) を主とするものに限られている。

一方、合成ゼオライトは現在約 150 種類が研究開発されており、天然産ゼオライトと同じ構造を有するもの、天然産ゼオライトと類似したアルミノけい酸の骨組み構造を持っているが、化学組成や性質が異なるもの、天然に存在しないが構造、化学組成及び物性が類似しているもの等が合成されている。し

かし、現在工業的に利用されているものは数種類である。

ゼオライトに関する研究報告^{1, 2)}は毎年膨大な数に達しており、特に触媒化学の研究開発は著しく進歩しているが、これらの分析面での報告は少ない。

ここでは、現在工業的に利用されている天然産ゼオライト³⁾と合成ゼオライト⁴⁾の区別ができるか否かを赤外吸収スペクトル及び X 線回折図により比較検討し、輸入品の分析に応用した。また、ゼオライトの熱的特性についても検討し、2~3 の知見を得たので報告する。

2 実 験

2・1 試 料

本実験に使用した試料を Table 1 及び 2 に示した。

2・2 測 定 装 置

- (1) 赤外吸収スペクトル：日本分光，3A
- (2) X 線回折装置：理学電機，RAD - 2A，管球，

Cu 対陰極

(3) 熱分析装置：理学電機，TG-DTA 高温型

Table 1 Samples of natural zeolite

No.	Types	Origins	Colours	Forms
1	Clinoptilolite - Mordenite	Japan	Greenish	Ore
2	Clinoptilolite - Mordenite	"	Reddish	"
3	Mordenite - Clinoptilolite	Korea	Greenish	"
4	Natrolite - Analcime	Japan	Black-Brown (Spot of White)	"
5	Mordenite	"	Purple (Spot of White)	"
6	Heulandite	Denmark	Grey	"
7	Imported good(A)	U S A	Greenish	Lump
8	" (B)	"	White-Grey	"
9	" (C)	Korea	Greenish	Powder

Table 2 Samples of synthetic zeolite

No.	Types	Origins	Colours	Forms
10	Zeolite A-3 (A/Faujasite)	Japan (Toyo-Soda)	White	Powder
11	Zeolite A-4 (A/Faujasite)	"	"	"
12	Zeolite F-9(X). (Faujasite/Faujasite)	"	"	"
13	Zeolite Y (Faujasite/Faujasite)	"	"	"
14	Na-Mordenite (Mordenite/Mordenite)	"	"	"
15	Molecular sieves (A/Faujasite)	Japan (Nishio-Kogyo)	Grey	Pellet
16	Imported good(D)	U S A	Yellowish	Orbicular
17	" (E)	"	Blackish	"
18	" (F)	"	Yellowish	Powder

3 結果及び考察

3・1 赤外吸収スペクトル

3・1・1 天然産ゼオライトの赤外吸収スペクトル

天然産ゼオライトの $5000 \sim 330\text{cm}^{-1}$ 領域の赤外吸収スペクトルを Fig.1 及び 2 に示した。特に $1300 \sim 330\text{cm}^{-1}$ 領域の吸収は、ゼオライト構造の骨組みのタイプ、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の比、二重環、空どう等

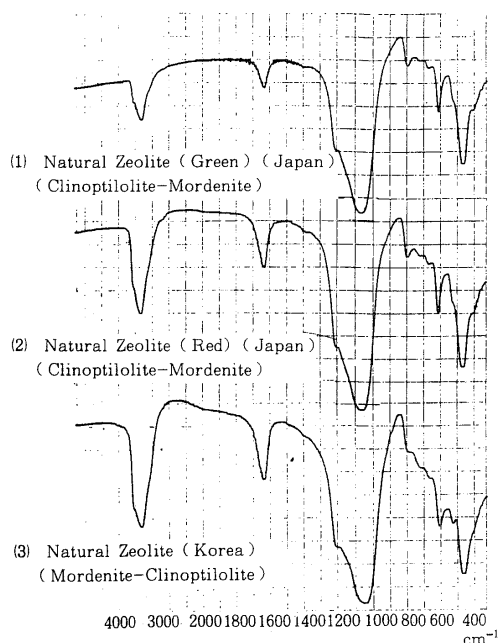


Fig.1 Infrared spectra of natural Zeolites
Sample numbers are the same as cited in Table 1

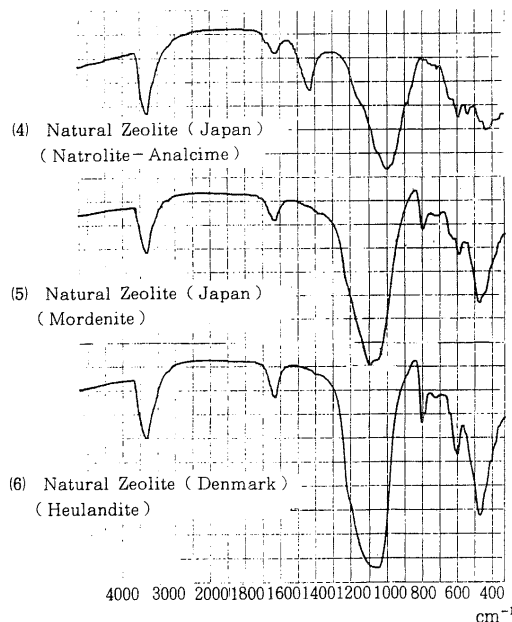


Fig.2 Infrared spectra of natural Zeolites
Sample numbers are the same as cited in Table 1

よって、ゼオライトの特徴的な吸収を示すものと考えられる。X 線回折図で同定した試料を用いて、赤外吸収スペクトルの特徴的な吸収を比較検討した結果、試料1及び2の Clinoptilolite - Mordenite は、試料5の Mordenite と試料6の Heulandite の吸収に類似しているが、試料4の Natrolite - Analcime の吸収とは異なっている。Clinoptilolite は化学成分上 Heulandite の高シリカ型で、かつ高アルカリ型の鉱物であるため、類似した吸収を示す。

これらの特徴的な吸収を輸入品について応用すると (Fig.3 試料7及び8は Clinoptilolite - Mordenite, 試料9は Mordenite - Clinoptilolite の吸収に類似する。しかし、天然産鉱物は構成鉱物が単独で産出される場合には容易に同定することができるが、他の鉱物が伴う場合にはこれらの同定が困難である。

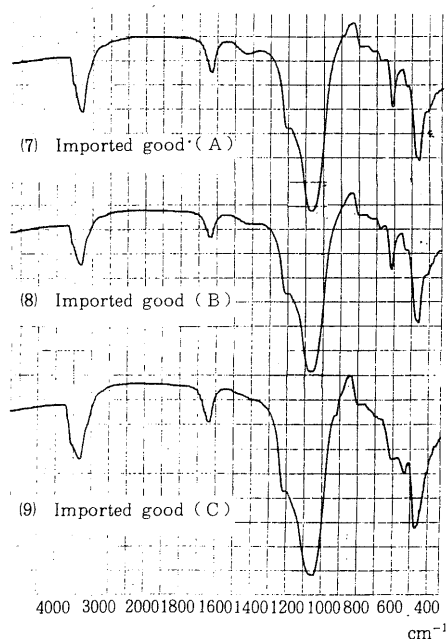


Fig.3 Infrared spectra of imported natural Zeolites
Sample numbers are the same as cited in Table 1

3・1・2 合成ゼオライトの赤外吸収スペクトル

現在工業的に利用されている代表的な合成ゼオラ

イトの中で、構造(種・型/群)の異なるものの赤外吸収スペクトルを Fig.4 及び5に示した。

合成ゼオライトは合成の諸条件によって、いろいろな種類のもが作られているが、各型のゼオライトは天然産ゼオライトと同様にゼオライト構造の骨組みタイプ、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の比、二重環、空どう、交換イオン等の違いによって、それぞれ特徴的な吸収を示すものと考えられる。試料10及び11の Zeolite A (A / Faujasite) は同型、同種であるが、交換イオンの違ったものである。

これらの吸収のうち、 670cm^{-1} は $\text{Si(Al)}-\text{O}$, Sym.strech, 572cm^{-1} 及び 557cm^{-1} は Double 4-rings, 466cm^{-1} は $\text{Si(Al)}-\text{O}$ Bend, 378cm^{-1} は Pore opening に帰属⁵⁾される。

また、試料15の Molecular sieves も類似した吸収を示すが、これは A / Faujasite 型で $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の比が大きいために、 $\text{Si(Al)}-\text{O}$ Bend. の吸収が

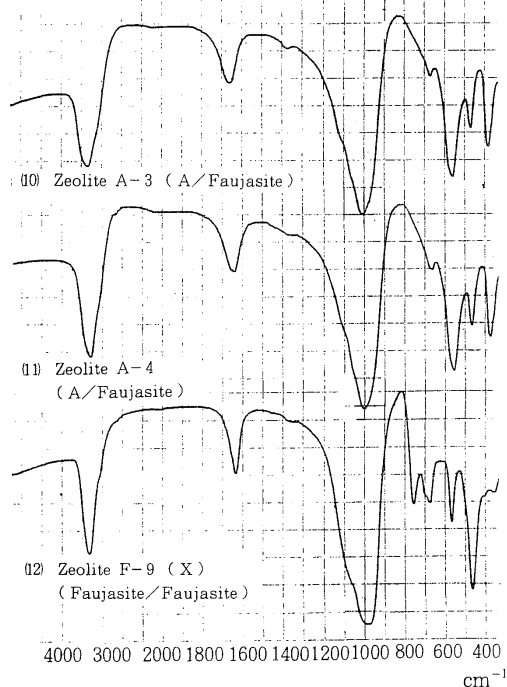


Fig.4 Infrared spectra of synthetic Zeolites
Sample numbers are the same as cited in Table 2

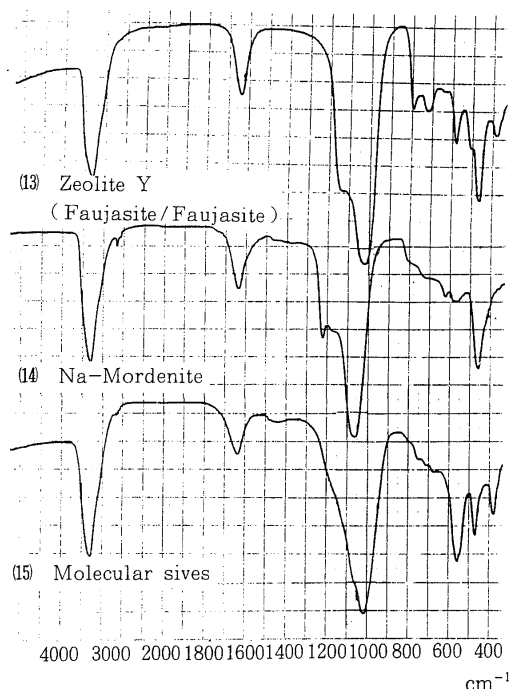


Fig.5 Infrared spectra of synthetic Zeolites
Sample numbers are the same as cited
in Table 2

強くなっている。

試料 12 及び 13 の Zeolite F - 9 (X) と Zeolite Y は、Faujasite / Faujasite であるが、X は Y よりも SiO_2 / Al_2O_3 の比が小さいものである。

これらの吸収のうち、 755cm^{-1} は External linkage sym.strech, 699cm^{-1} 及び 675cm^{-1} は $\text{Si}(\text{Al}) - \text{O}$ Sym stretch, 567cm^{-1} は Double 6 - rings, 463cm^{-1} は $\text{Si}(\text{Al}) - \text{O}$ Bend. 408cm^{-1} 及び 365cm^{-1} は Pore opening に帰属され、両者の吸収は類似している。

試料 14 の Na - Mordenite の吸収は、天然産ゼオライトの Mordenite の吸収に類似しているが、 1210cm^{-1} 付近の吸収が異なっている。

このように、合成ゼオライトの赤外吸収スペクトルはゼオライトの型によって特徴的な吸収を示すことから、各種ゼオライトの同定が可能である。合成ゼオライトの特徴的な吸収を輸入品に応用すると

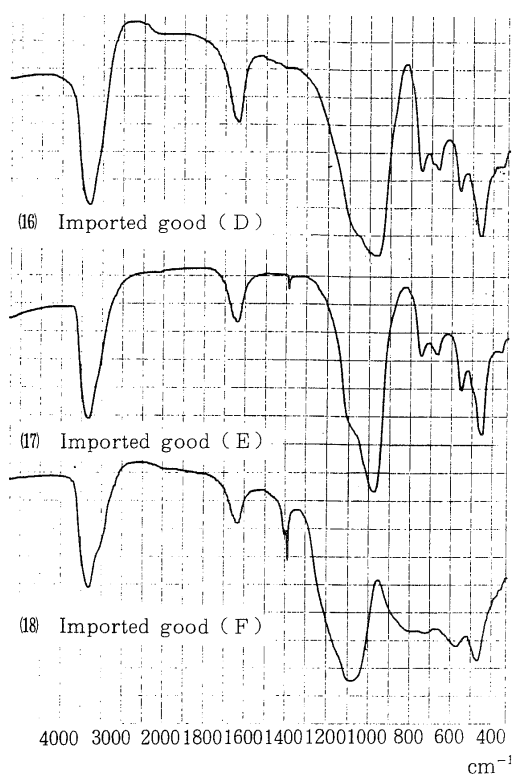


Fig.6 Infrared spectra of imported synthetic Zeolites
Sample numbers are the same as cited in Table 2

(Fig.6), 試料 16 及び 17 は Zeolite F - 9 (X) Faujasite / Faujasite の吸収に類似している。

また、試料 18 はけい酸塩の吸収を示すが、ゼオライトによる明確な吸収はみられない。

試料 17 及び 18 は 1390cm^{-1} 付近に硝酸塩による吸収がみられる。

なお、ゼオライトの赤外吸収の帰属⁶⁾を Table 3 に示した。

3.2 X線回折

3.2.1 天然産ゼオライトの X線回折図

天然産ゼオライトの X 線回折図形を Fig.7 及び 8 に示した。天然産ゼオライトの構成鉱物は単独の鉱

Table 3 Assignments of infrared absorption bands in the $1300 \sim 200\text{cm}^{-1}$ region⁶⁾

Internal tetrahedra	Asym. stretch.	1250~950
	Sym. stretch.	720~650
	T-O※ bend.	500~420
External linkages	Double ring	650~500
	Pore opening	420~300
	Sym. stretch.	820~750
	Asym. stretch.	1150~1050

※ Si(Al)-O

物で存在することが少なく、他の鉱物を伴う場合が多い。これらの特徴的な回折線を比較検討した結果、試料 1 及び 2 は Clinoptilolite が主要成分で、少量の Mordenite を伴っている。試料 3 は Mordenite が主要成分で、少量の Clinoptilolite を伴っている。試料 4 は Natrolite - Analcime、試料 5 及び 6 ではそれぞれ Mordenite 及び Heulandite の回折線を示す。輸入品の X 線回折図 Fig.9 の試料 7 及び 8 は Clinoptilolite が主要成分で少量の Mordenite を伴っている

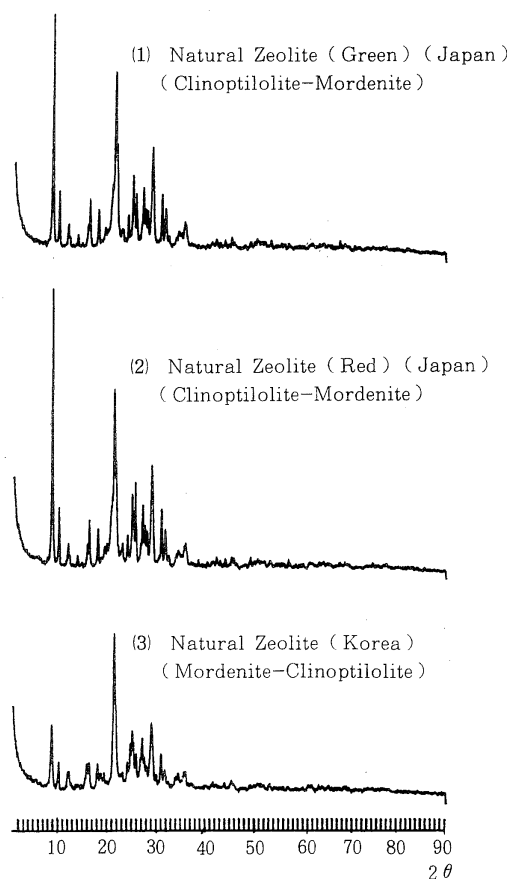


Fig.7 X - ray diffraction patterns of natural Zeolites
Sample numbers are the same as cited in Table 1

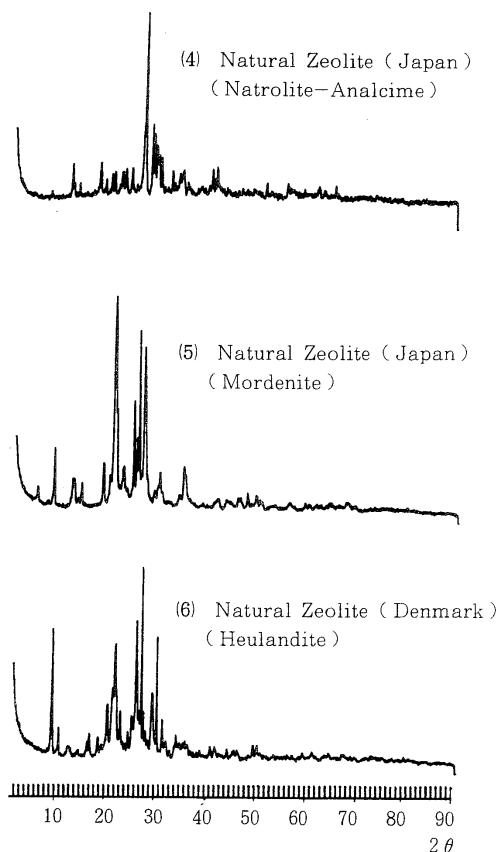


Fig.8 X - ray diffraction patterns of natural Zeolites
Sample numbers are the same as cited in Table 1

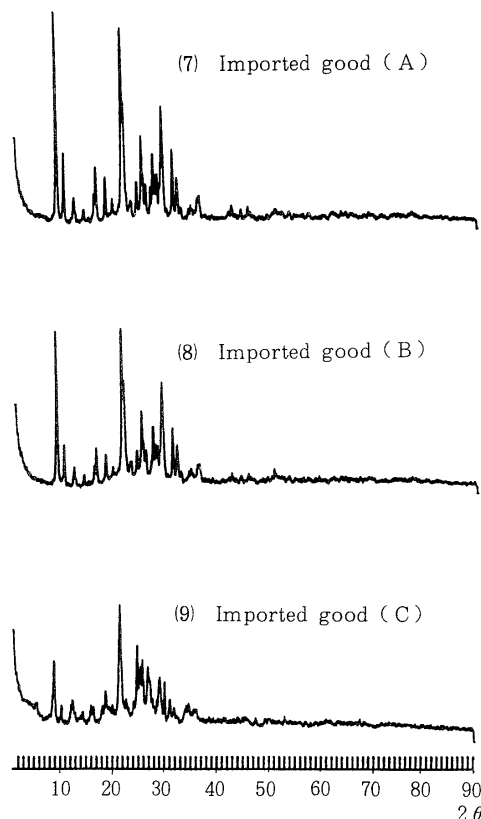


Fig.9 X - ray diffraction patterns of imported natural Zeolites
Sample numbers are the same as cited in Table 1

る。試料 9 では Mordenite が主要成分で少量の Clinoptilolite を伴っている。このように天然産ゼオライトの特徴的な回折線を利用することにより、未知の試料を同定することが可能である。また、ゼオライトの結晶構造による回折線の強さから、主要な構成鉱物を知ることができる。しかし、天然産品は原産地、加工処理の有無、精製の度合等により、回折線が少し変化することがあるので総合的に判断する必要がある。

3.2.2 合成ゼオライトのX線回折図

合成ゼオライトのX線回折図形を Fig.10 及び 11 に

示した。合成ゼオライトの回折線は天然産ゼオライトの回折線よりも一般的に強くなる。

試料 10 及び 11 の Zeolite A (A / Faujasite) は、天然に存在しない純合成ゼオライトで、低角度側に特徴的な回折線を示す。

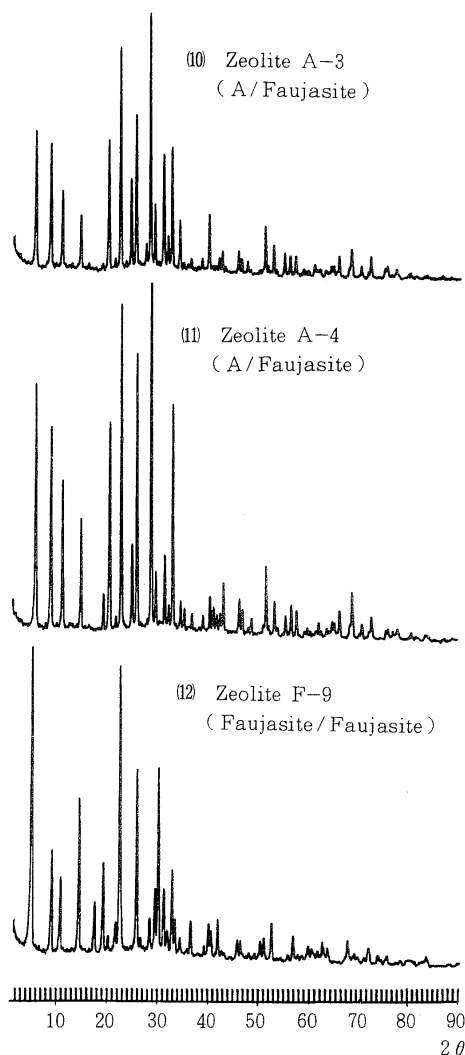


Fig.10 X - ray diffraction patterns of synthetic Zeolites
Sample numbers are the same as cited in Table 2

試料 12 の Zeolite F - 9 (X) と Zeolite Y は、Faujasite / Faujasite で天然産ゼオライトの Faujasite に類似した構造を有するものである。X 及び Y は同型、異種で非常に類似した回折線を示すが、A /

Faujasite の回折線とは異なるので、これらの判別が可能である。

Na - Mordenite は天然産ゼオライトの Mordenite と化学組織がほとんど同一のものであるが、有効細

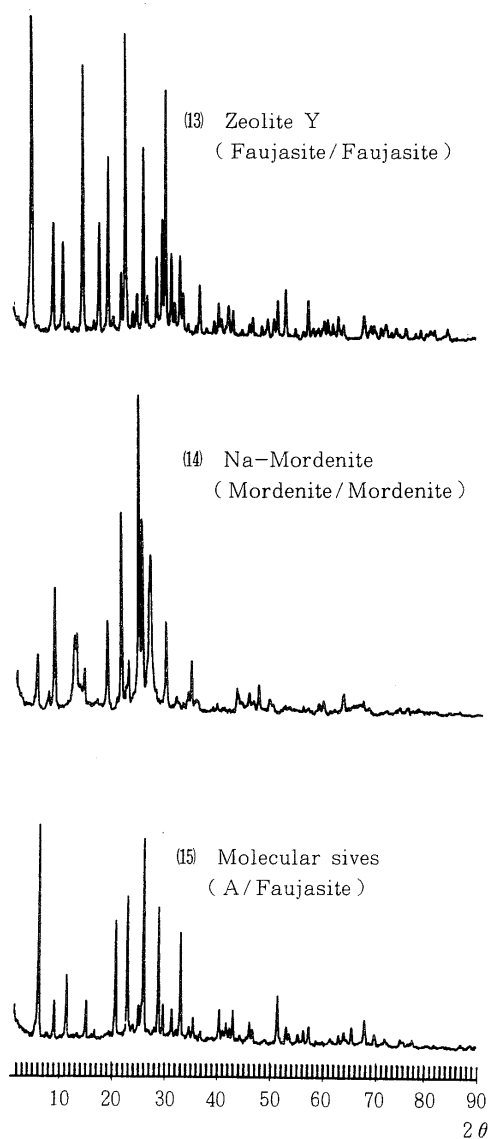


Fig.11 X - ray diffraction patterns of synthetic Zeolites
Sample numbers are the same as cited in Table 2

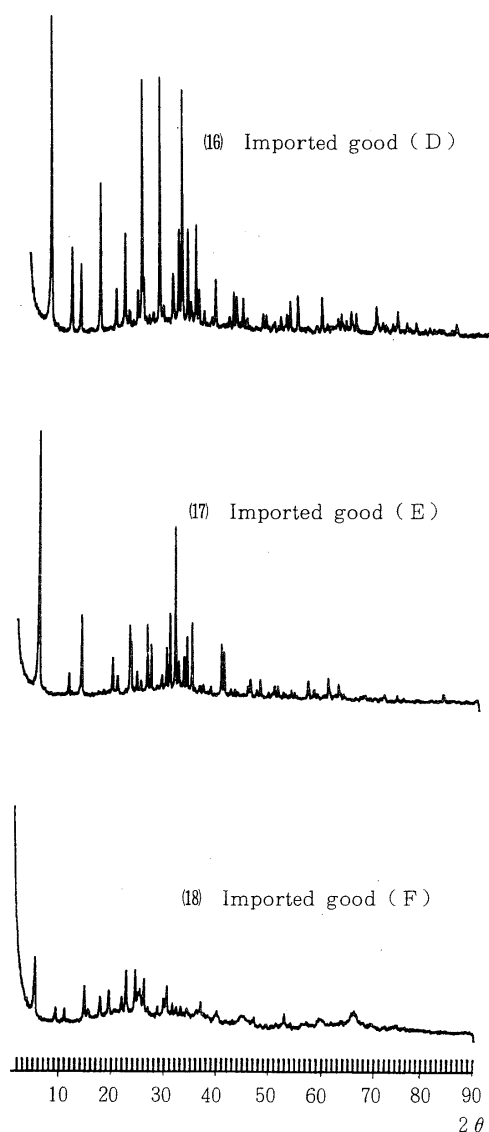


Fig.12 X - ray diffraction patterns of imported synthetic Zeolites
Sample numbers are the same as cited in Table 2

孔径が大きくなっている。X 線回折図形は両者とも類似した回折線を示すが、それぞれの回折線から判別が可能である。

各種合成ゼオライトの X 線回折図形から、輸入品について応用すると (Fig.12), 試料 16 及び 17 は Zeolite X (Faujasite / Faujasite) の回折線を示し、赤外吸収スペクトルの結果と一致する。なお、試料 17 は Na^+ を Ag^+ で置換したために回折線が少し変化している。

また、試料 19 も Zeolite X (Faujasite / Faujasite) による弱い回折線がみられる。これらをさらに、けい光 X 線スペクトル、走査電子顕微鏡による観察、化学分析等から総合的に判断すると、試料 16 は Zeolite X (Faujasite / Faujasite) に無機物のバインダーを加えて球状に成型したもの、試料 17 は Zeolite X (Faujasite / Faujasite) に無機物のバインダーを加えて球状に成型後、銀を少量含浸させて加熱処理したもの、試料 18 はカオリン系粘土鉱物からゼオライト構造 (Zeolite X) を結晶化させたもので、カオリンに由来する未結晶物が相当混在しているものと判明した。

3.3 熱分析

天然産ゼオライト及び合成ゼオライトの代表的な試料を室温から 1,100 まで加熱し、その示差熱分析曲線及び熱天秤曲線を Fig.13 及び 14 に示した。天然産ゼオライトの示差分析曲線は、室温から 200 付近に付着水及び構造水の離脱に伴う発熱反応がみられ、重量が減少する。さらに加熱しても著しい熱的变化はみられないが、500 付近からゼオライト構造が少し破壊されはじめる。

一方、合成ゼオライトの示差熱分析曲線は室温から 250 付近に、付着水及び構造水の離脱による吸熱反応と 850 ~ 1050 にゼオライト構造の破壊による発熱反応がみられる。この発熱反応は天然産ゼオライトにみられない反応である。しかし、Na - Mordenite は、500 以下でゼオライト構造の破壊がみられる。

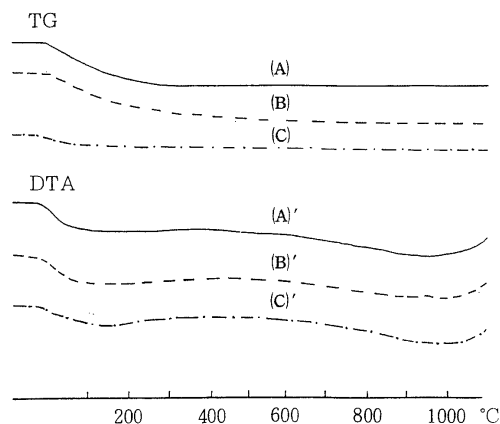


Fig.13 Thermal analytical curves of natural Zeolites

TG and DTA curves

(A),(A') : (1) Natural zeolite

(Clinoptilolite - Mordenite)

(B),(B') : (3) Natural zeolite

(Mordenite - Clinoptilolite)

(C),(C') : (5) Natural zeolite

(Mordenite)

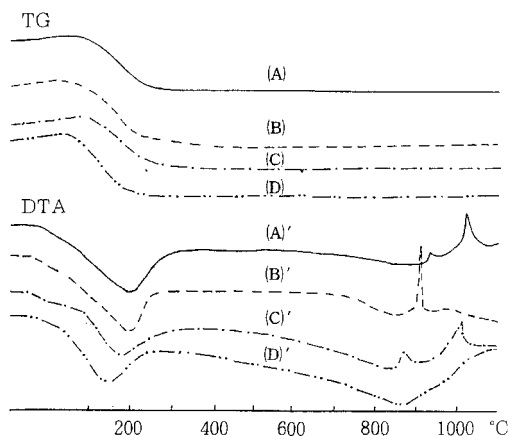


Fig.14 Thermal analytical curves of synthetic Zeolites

TG and DTA curves

(A),(A') : Zeolite A - 3 (A/Faujasite)

(B),(B') : Zeolite A - 4 (A/Faujasite)

(C),(C') : Zeolite Y (Faujasite/Faujasite)

(D),(D') : Na - Mordenite

(Mordenite/Mordenite)

4 要 約

工業的に利用されている天然産ゼオライト，合成ゼオライトの鑑別を目的としてこれらの赤外吸収スペクトル，X 線回折図及び示差熱分析について検討し，分析依頼された輸入品に応用した。赤外吸収スペクトルによるゼオライト構造の骨組みタイプ， $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ の比，二重環，空どう等の違いによっ

てゼオライトの特徴的な吸収を示した。X 線回折図によるゼオライトの結晶構造の回折線は，ゼオライトの型によって類似した回折パターンを示した。示差熱分析では天然産ゼオライトの有効な熱的特性はみられないが，合成ゼオライトは 850～1050 付近にゼオライト構造の破壊による発熱反応がみられた。

これらの総合的な知見を輸入品のゼオライトについて応用した結果，鑑別が可能であることがわかった。

文 献

- 1) 原伸宜，高橋浩：ゼオライト，講談社（1980）
- 2) ゼオライトとその利用編集委員会：ゼオライトとその利用，技報堂（1977）
- 3) 吉田國夫：鉍産物の知識と取引，通商産業調査会（1974）
- 4) 小泉光恵，上田智：触媒，**25**，211（1983）
- 5) I.E.Maxwell and A. Baks：Molecular sieves，**87**，Academic（1973）
- 6) E.D.Flanigen et al：Molecular Sieve Zeolite，1201，Academic（1971）