

ノート

陽イオン置換容量及び Al / Si 比によるゼオライトの鑑別

丸 山 清 吾 , 山 崎 光 廣 , 佐 藤 宗 衛*

Discrimination Between Natural Zeolite and Synthetic Zeolite by Cation Exchange Capacity and Peak Intensity Ratio of Aluminium and Silicon.

Seigo MARUYAMA, Mitsuhiro YAMAZAKI and Soei SATOU
Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531 Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 271 Japan

For the discrimination between natural zeolites and synthetic zeolites, the measurement of cation exchange capacity (C.E.C) was carried out by shaking extraction method.

The principle of shaking extraction method is as follows ;

Weigh accurately a portion of the dried sample into centrifuge tube and 1N ammonium acetate solution was mixed with the sample in centrifuge tube. The precipitate obtained by centrifuge was washed by 80% methanol solution for remove excess ammonium acetate, and 10% KCl solution was mixed with the precipitate for exchange from NH_4^+ to K^+ . Then the content of nitrogen in $\text{NH}_4^+ \text{Cl}$ solution was determined by kjeldahl method.

The C. E. C values of natural zeolites are about 140 to 160 meq / 100g.

On the other hand, the C. E. C. values of synthetic zeolites are about 200 to 400 meq / 100g, and are higher than the values of natural zeolites.

The measurement of peak intensity ratio of aluminium to silicon by X - ray fluorescence spectrometry was also examined.

The relationship between C. E. C. value and Al/Si ratio of these zeolites was shown to be approximately linear.

It was found that these results are useful for the discrimination between natural zeolites and synthetic zeolites.

* 大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

1 緒 言

ゼオライトは、ふっ石水と呼ばれる結晶水を含むアルカリ金属及びアルカリ土類金属のアルミノけい酸塩で、一般式 $(M_2M^{2+})O \cdot Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$ で表わされる。その構造は縮かけい酸塩の Si の一部が Al によって置換され、 SiO_4 及び AlO_4 の四面体が酸素を共有して、三次元的に網状の骨格構造を作り、その空洞に交換可能な陽イオンを含んでいる。現在まで約 40 種の天然のゼオライトが知られているが、実際に利用されているのは、ハウフッ石、クリノプチロライト及びモルデナイトが圧倒的に多い。ゼオライトは、高い吸着能、イオン交換能及び分子フルイ作用等の特性を有するため、土壌改良材、乾燥剤、石油化学工業における触媒、製紙工業における充填剤等、広い分野にわたって利用されている。近年では、天然のゼオライトに加えて、それぞれの用途に適合されるためにゼオライトの基本的特性を産み出す SiO_2 / Al_2O_3 の比、孔路径等の構造を制御した各種のゼオライトが合成¹⁾されている。天然ゼオライトと合成ゼオライトとでは、関税率表上の分類が異なり、また税率格差もあるところから、両者の鑑別が必要となってくる。ゼオライトの鑑別法については、X 線回折、赤外吸収スペクトル、熱分析法等の主に構造的な面からは検討されているが²⁾³⁾、イオン交換能（陽イオン置換容量、Cation Exchange Capacity：以下、C.E.C と略称する。）の特性を利用した点からは検討がなされていない。C.E.C の測定法としてはセミマイクロショールンベルガー法（semimicro SCHOLLENBERGER's method）が一般的に用いられているが⁴⁾、この方法はイオン交換クロマトグラフィーを用いていることから、測定に長時間を要する難点がある。

本研究では、天然ゼオライトと合成ゼオライトの鑑別を目的として、セミマイクロショールンベルガー法及びその改良方法を比較するとともに各種のゼオライトの C.E.C を測定して両者の違いを明らかにした。またこれらの数値と Al / Si 比との関連性についても検討したので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

実験には標準試料として天然ゼオライト 3 種（Table 1）及び合成ゼオライト 9 種（Table 2）を用い、未知試料として韓国産及びアメリカ産ゼオライトの輸入品 4 種を用いた。

Table1 Samples of Natural zeolites

No	Types	Origins
1	Clinoptilolite(A)	浜道興産 (Japan)
2	" (B)	奥多摩工業 (")
3	" (C)	(")

Table2 Samples of synthetic zeolites

No	Types	Origins
1	ZCP 50S	触媒化成 (Japan)
2	Molecular sieve 3A	ユニオン昭和 (")
3	" 4A	— " — (")
4	" 5A	— " — (")
5	" 13X	— " — (")
6	TSZ-Y	東洋ソーダ (")
7	ZEOLITE A3	和光純薬 (")
8	" A4	— " — (")
9	" F9	— " — (")

2.2 試薬及び装置

- (1) 1N 酢酸アンモニウム溶液：2N - アンモニア水溶液と 2N - 酢酸溶液を等量混合し、pH7 になるように調整した。
- (2) 80%メタノール溶液
- (3) 10%塩化カリウム溶液
- (4) 振とう器：ヤマト科学製 SA - 31
- (5) 遠心分離機：島津製作所製 CPN - 005
- (6) 自動窒素定量装置：三田村理研工業製 VS - KT - P
- (7) 波長分散型けい光 X 線分析装置：理学電機製システム 3270E

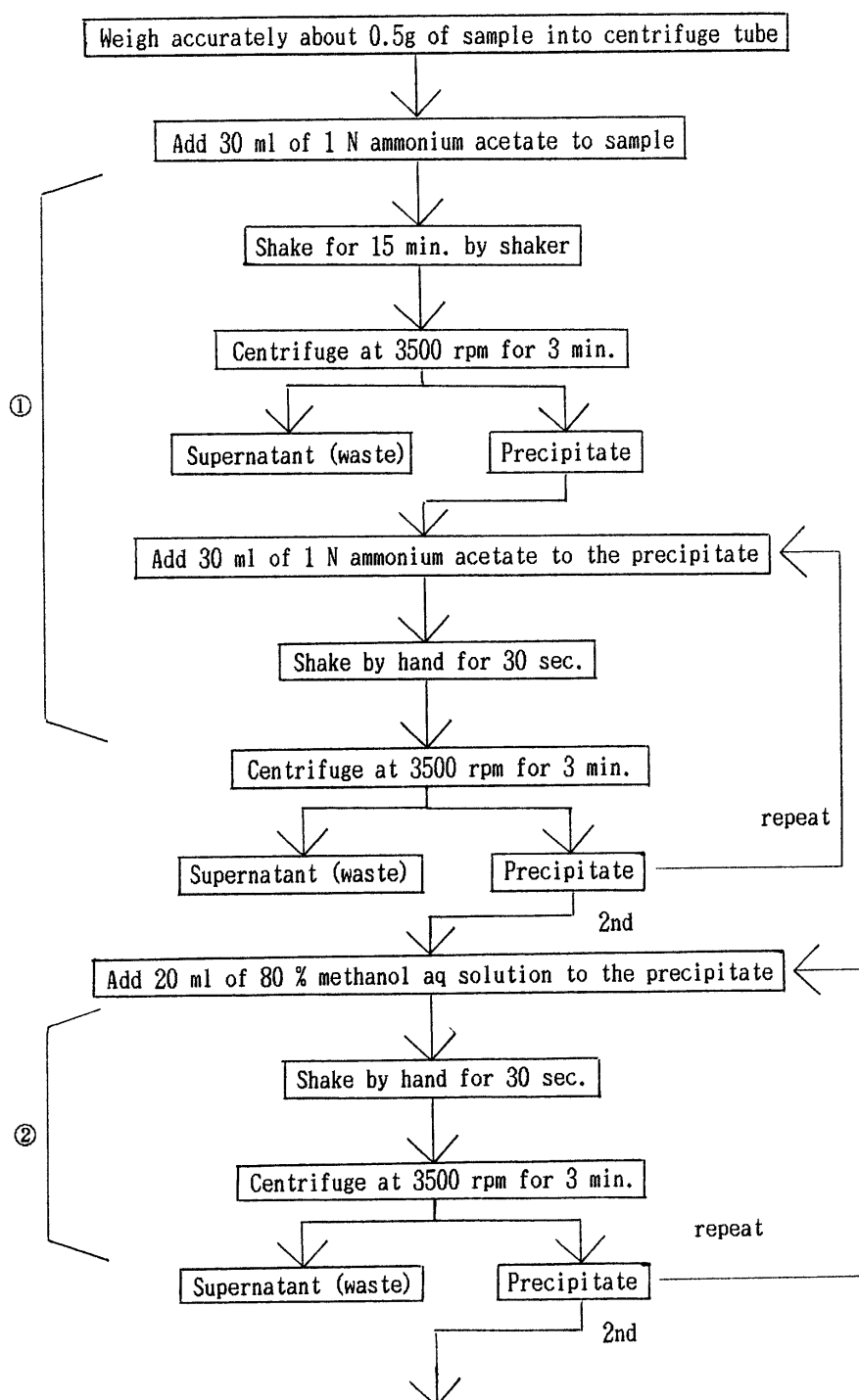
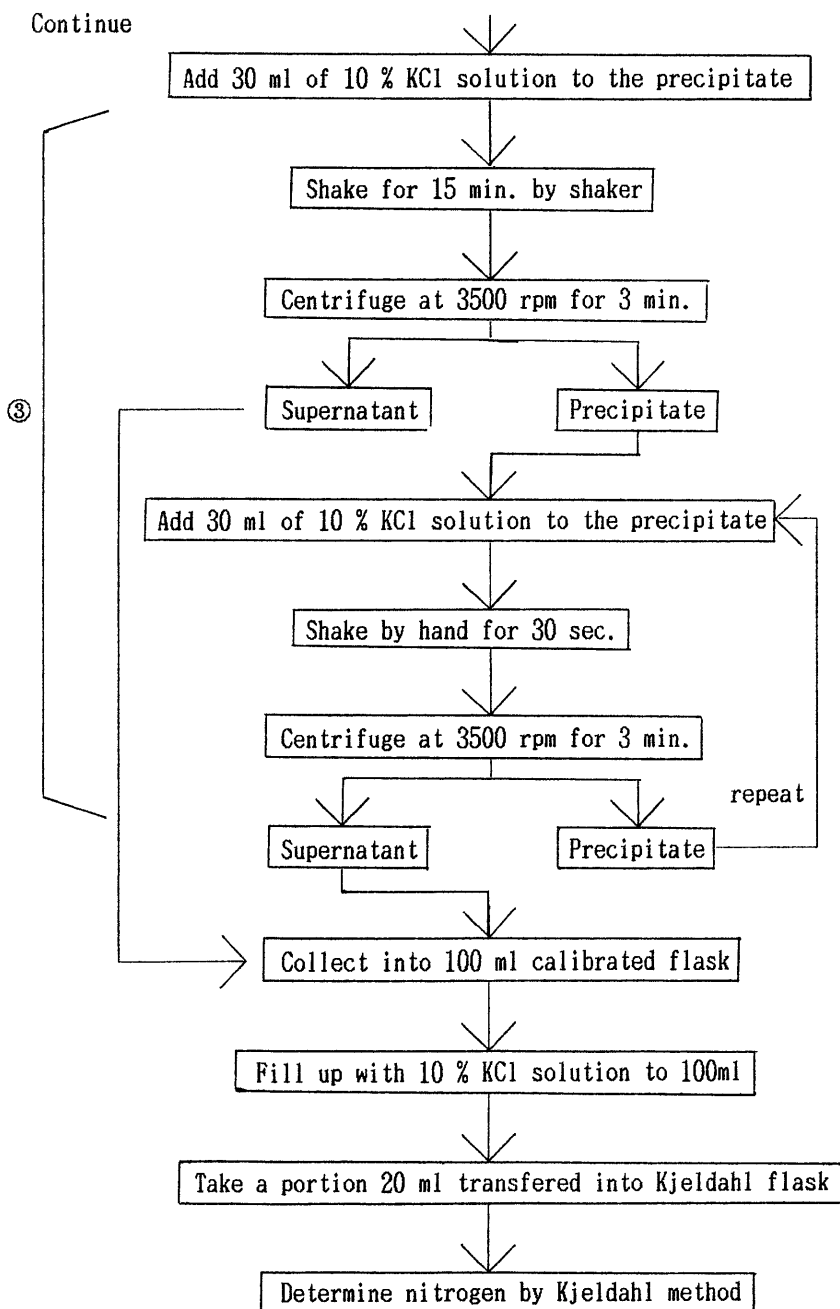
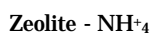


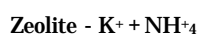
Fig.1 Flow chart for the measurement of ion exchange capacity(This method is based on modified SCHOLLENBERGER's method)



(Ion exchange reaction)



Remove excess $\text{CH}_3\text{COONH}_4$



2.3 C.E.Cの測定法

セミクロシヨールンペルガー法による C.E.C 測定法の原理は、乾燥試料に酢酸アンモニウム溶液を加えてゼオライトの交換性陽イオンを NH_4^+ に置換した後、塩化カリウム溶液を加えて NH_4^+ を K^+ に再度置換し、 NH_4^+ 溶出させ、溶出液中の窒素を測定して C.E.C を算出する方法である。通常、C.E.C は試料 100g 当たりの NH_4 のミリグラム当量 (meq/100g) で表示される。

本研究では、セミクロシヨールンペルガー法（イオン交換クロマトグラフィー）とその改良法である振とう抽出法の両法について比較検討した。

2.3.1 セミクロシヨールンペルガー法

クロマト管の下部にガラスウールを入れ支持層とする。この上に試料を 8cm 程度になるように充填し、洗浄容器から 1N 酢酸アンモニウム溶液 100ml 80% メタノール溶液 60ml を順次滴下させ置換、洗浄を行う。最後に 10% 塩化カリウム溶液 90ml を滴下させ、試料に吸着されている NH_4^+ を塩化アンモニウムとして溶出させ受器で受ける。この溶出液中の窒素分をケルダール法で測定し、C.E.C を求めた。この方法では、浸出液及び洗浄液を自然落下により試料中を通過させるので長時間を要し、特に粒子径の小さい合成ゼオライト（数ミクロン）では、測定に 3~4 日を要する。

2.3.2 振とう抽出法⁵⁾

振とう抽出法のフローチャートを Fig.11 に示した。乾燥試料の約 0.5g を精秤し蓋付遠沈管に入れる。これに 1N 酢酸アンモニウム溶液を加え、振とう、遠心分離を繰り返し、次に 80% メタノール溶液、10% 塩化カリウム溶液で同様の工程を行い、分離された NH_4^+ の窒素分をケルダール法により測定し、C.E.C を求めた。

なお C.E.C は次のようにして求めた。

$$\text{C.E.C (meq/100 g)} = \frac{N(\text{mg}) \times 100/20}{\text{試料採取量 (g)}} \times 100 \times \frac{18}{14} \times \frac{1}{18}$$

2.4 アルミニウム/けい素比 (Al/Si 比) の測定法

ゼオライトのアルミニウム及びけい素のピーク強度比は、試料を加圧成形して錠剤にしたものを蛍光 X 線分析法により、次の条件で測定した。

管球：ロジウム、管電圧：50kV、管電流：50mA
分光結晶：PET

ピーク強度比は、アルミニウムの K 線 ($2\theta = 144.74^\circ$) 及びけい素の K 線 ($2\theta = 109.05^\circ$) のピーク高さを用いて求め、5 回の繰り返し測定を行い、その平均値で表示した。

3 結果及び考察

3.1 赤外吸収スペクトル及び X 線回折図形

ゼオライト類の赤外吸収スペクトル及び X 線回折図形については、水城ら²⁾が各種の試料について報告している。そこで、本研究で新たに追加した試料（天然ゼオライトの試料 No1~3、合成ゼオライトの試料 No1~5）の赤外吸収スペクトル及び X 線回折図形を測定し、Fig.2~5 に示した。赤外吸収スペクトルは、天然産及び合成品とも共通して $1,000\text{cm}^{-1}$ 付近にアルミノけい酸塩の強い吸収が見られるが、 900cm^{-1} より低い波数領域では両者に相違が見られる。X 線回折図形は、合成品の方が天然産に比べて結晶性が高く、また $2\theta = 6\sim 7^\circ$ 付近に特徴的な強いピークが見られる。これらの結果は、先の水城らの報告²⁾ とほぼ一致している。

3.2 C.E.Cの測定値

セミクロシヨールンペルガー法及び振とう抽出法による天然ゼオライト及び合成ゼオライトの C.E.C の測定結果を Table3~4 に示した。

Table3 C.E.C values of natural zeolites

No	Types	meq/100g
1	Clinoptilolite(A)	149* (157)**
2	" (B)	157* (166)**
3	" (C)	146*

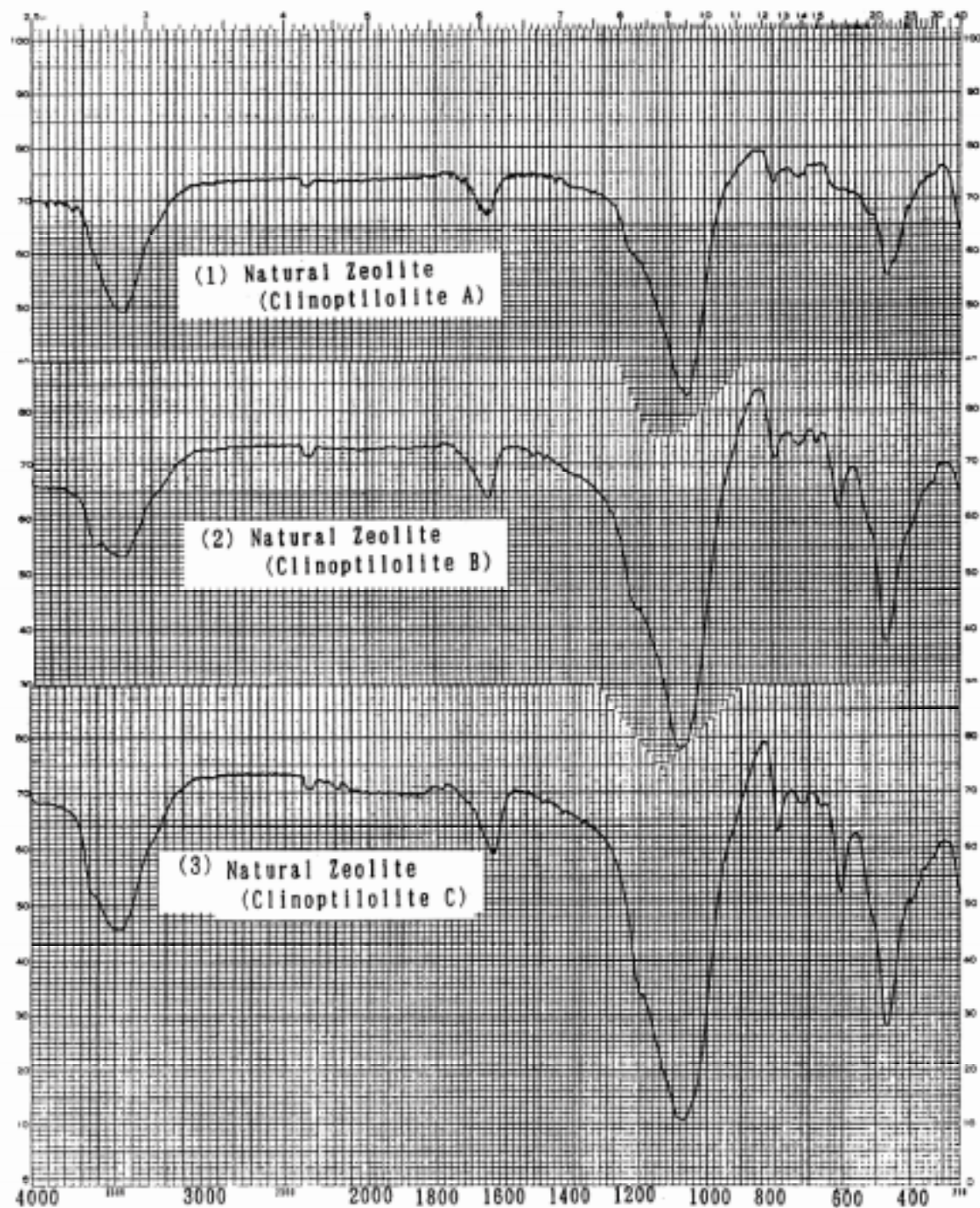


Fig.2 Infrared spectra of natural zeolites Sample numbers are the same as cited in Table 1.

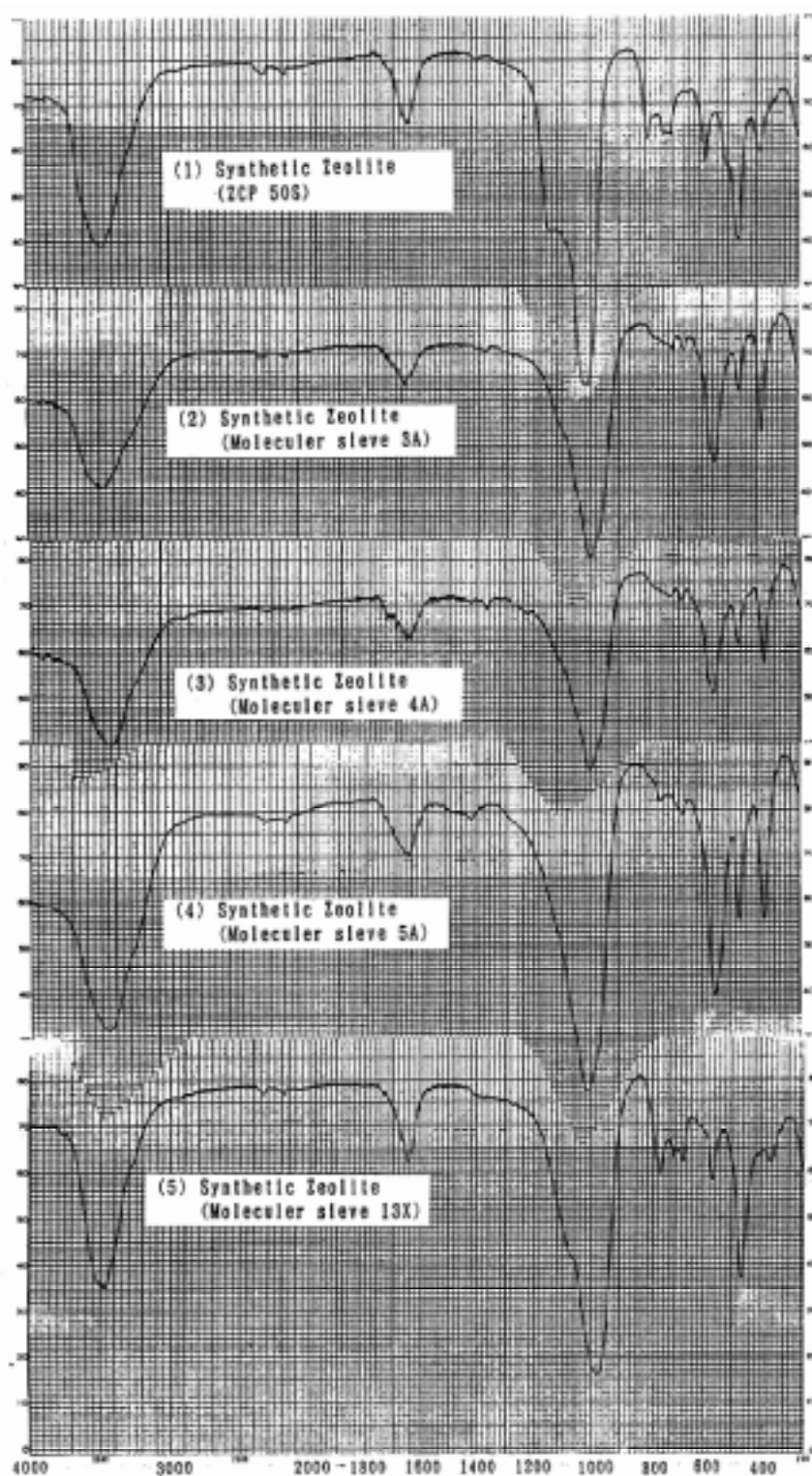


Fig.3 Infrared spectra of synthetic zeolites Sample numbers are the same as cited in Table 2.

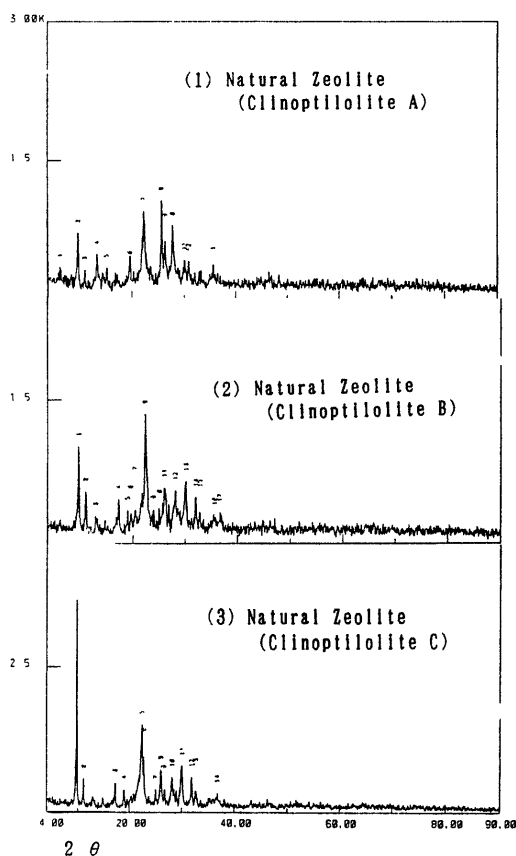


Fig.4 X - ray diffraction pattern of natural zeolites. Sample numbers are the same as cited in Table 1.

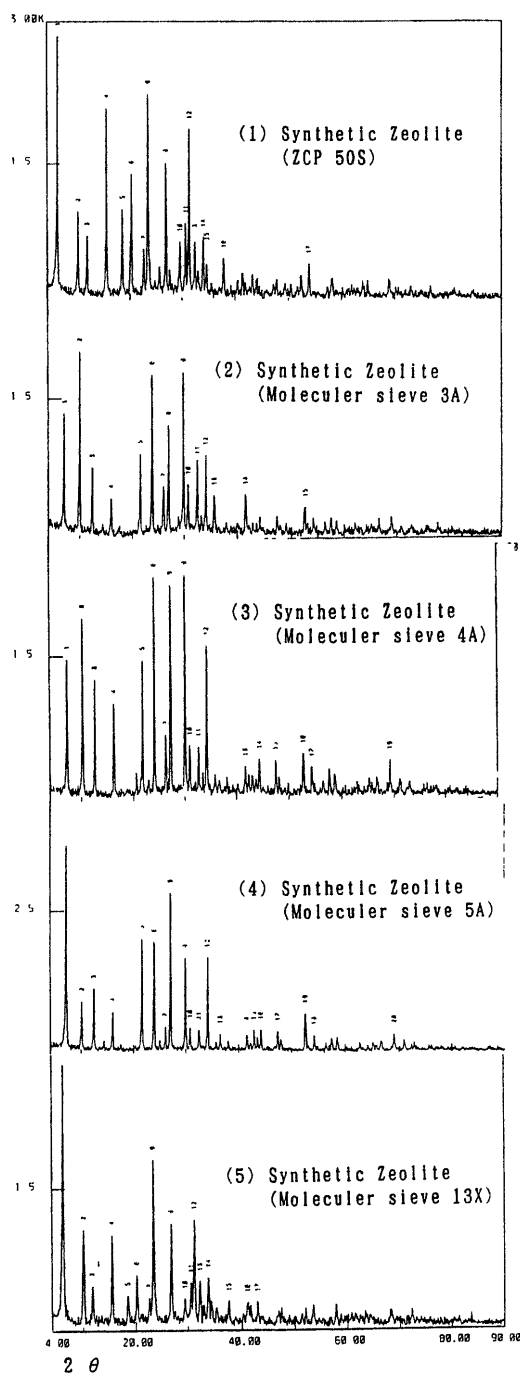


Fig.5 X - ray diffraction pattern of synthetic zeolites. Sample numbers are the same as cited in Table 1.

セミマイクロショールンベルガー法と振とう抽出法の測定法の違いによる C.E.C の定量値を天然ゼオライト(クリノプチロライト)について測定して比較した結果, Table3 に示すように両法による測定値にほとんど差がないことが示された。このことからセミマイクロショールンベルガー法に代わって振とう抽出法が有効に利用できるものと考えられる。そこで以下の実験は, 振とう抽出法により行うこととした。天然ゼオライト及び合成ゼオライトの C.E.C を比較すると, Table3 に示すように天然ゼオライトが 146~157meq/100g であるのに対し, Table4 に示すように合成ゼオライトは 217~447meq/100g と高い値で, かつ広い範囲に分布しており, 両者の間には明瞭な差があることが分かった。このことは C.E.C が天然産及び合成品ゼオライトの鑑別に有用であることを示している。

No	Types	meq/100mg
1	ZCP 50S	2 6 6
2	Molecular sieve 3A	4 3 1
3	" 4A	4 4 7
4	" 5A	3 7 3
5	" 13X	3 3 5
6	TSZ-Y	2 1 7
7	ZEOLITE A3	4 1 1
8	" A4	4 2 4
9	" F9	3 0 1

3.3 けい光 X 線分析法による Al/Si 比の測定

イオン交換能は, ゼオライトの構造における SiO_2 の一部が Al に置換されることによって生ずる $(\text{AlO}_2)^-$ の負電荷に起因する静電的現象であると考えられており⁹⁾, セミマイクロショールンベルガー法は, K^+ が NH_4^+ より優先的に交換されることに基いている。ゼオライトの陽イオン吸着座は大部分が空洞内部に分布しており, 従って吸着には孔路徑が大きく関与してくると考えられている⁹⁾。3.2 で示されたように,

合成ゼオライトの C.E.C の値が天然のゼオライトのものに比較して高いのは, 合成ゼオライトが天然ゼオライトに比べて均一で大きな孔路徑を持つ品質のものが得られ, また Al/Si 比を変えることにより $(\text{AlO}_2)^-$ の負電荷量も増大するためイオン交換能が高くなることによると推定される。そこで蛍光 X 線分析法により Si に対する Al の相対的なピーク強度比 (Al/Si) を測定し, C.E.C の値との関連性を検討した。その結果を Table5~6 及び Fig.6 に示した。天然ゼオライトの Al/Si が 0.14 とほぼ一定の値を示すのに対し, 合成ゼオライトのものは 0.28~0.91 と天然産のものに比べて大きい値を示し, かつ広範囲に分布している。また Al/Si 比と C.E.C との関連性については, Fig.7 に示すようにイオン交換能の増加とともに Al/Si 比が増加し, 両者の値は高い相関性を示している。このことは, Al/Si もゼオライトの鑑別に際し有力な指標となり得ることに示唆している。

Table5 Peak intensity ratio(Al / Si)of natural zeolite

No	Types	Al/Si
1	Clinoptilolite(A)	0. 1 4
2	" (B)	0. 1 4
3	" (C)	0. 1 4

Table6 Peak intensity ratio(Al / Si)of synthetic zeolite

No	Types	Al/Si
1	ZCP 50S	0. 3 2
2	Molecular sieve 3A	0. 9 1
3	" 4A	0. 8 5
4	" 5A	0. 8 7
5	" 13X	0. 6 6
6	TSZ-Y	0. 2 8
7	ZEOLITE A3	0. 8 4
8	" A4	0. 6 5
9	" F9	0. 8 3

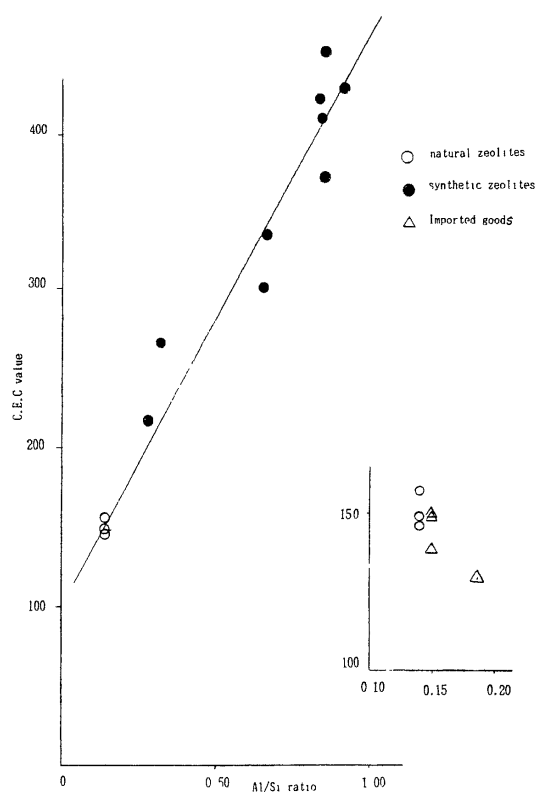


Fig.6 Relationship between c. e. c value and Al/Si ratio of natural and synthetic zeolites

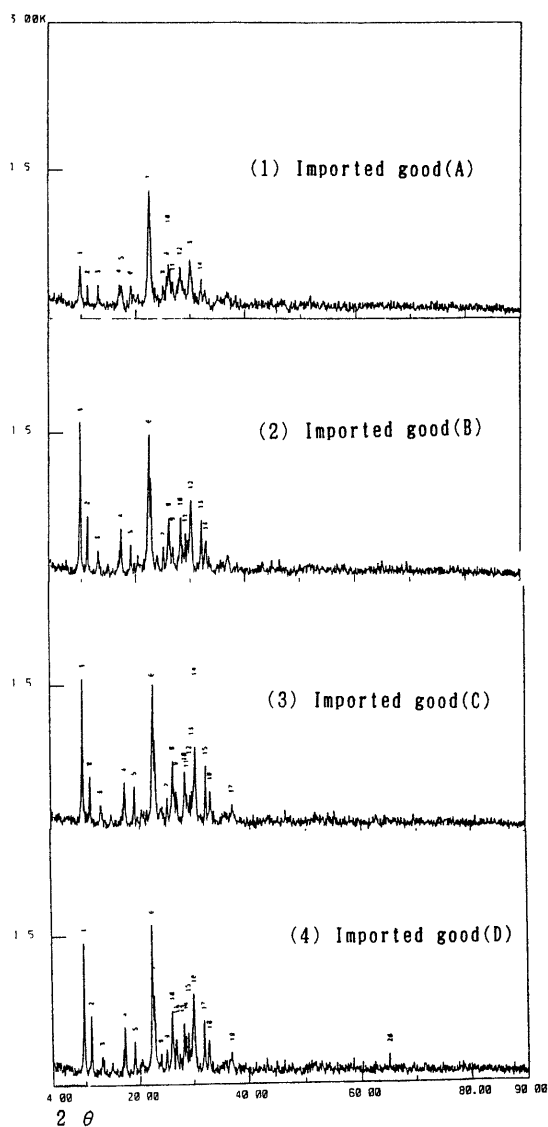


Fig.7 X - ray diffraction pattern of imported Zeolites. Sample numbers are the same as cited in Table7.

3.4 実際試料の測定

以上の知見を実際試料の輸入品について応用した。Table7 に示すように、これら輸入品の C.E.C の測定結果は 132~150meq/100g で、また Al/Si 比の測定結果は 0.15~0.19 の範囲にある。これらの値は、いずれも標準試料の天然ゼオライトの値に相当する。一方、これらの試料の X 線回折図形 (Fig.7) は合成ゼオライトに特徴的に表れる $2\theta = 6\sim 7^\circ$ 付近の強いピークが見られず、天然ゼオライトのものに類似している。すなわち C.E.C 及び Al/Si の測定結果と X 線回折図形とは、よく対応していることが判明した。

Table7 Analytical result of C. E. C and Peak intensity ratio(Al / Si) of Imported goods

No	Types	meq/100g	Al/Si
1	Imported good (A)	132	0.19
2	" (B)	149	0.15
3	" (C)	150	0.15
4	" (D)	138	0.15

4 要 約

天然ゼオライトと合成ゼオライトの鑑別を目的とし

て、振とう抽出法により陽イオン置換容量を測定したところ、両者の間に明確な相違が見られた。天然産が比較的低い値で狭い範囲 (146~175meq/100g) に分布しているのに対し、合成品は、高い値を示し、かつ広い範囲 (217~447meq/100g) に分布している。このことから C.E.C 測定により、天然ゼオライト合成ゼオライトの鑑別は可能であると考えられ、本法は C.E.C 測定の簡便かつ迅速法としても利用できることが分かった。

また、蛍光 X 線分析法による Al/Si 比は天然ゼオライトが 0.14 でほぼ一定であるのに対し合成ゼオライトは 0.28~0.91 と高い値を示し、かつ広範囲に分布しており、両者に相違が見られ、C.E.C との間にも良好な相関性が見られた。

これらの知見を、実際試料に応用し、良好な結果が得られた。

最後に、本研究あたり種々御指導、御助言いただいた、東京農業大学土壌学研究室の蜷木教授、後藤助教授、奥多摩工業(株)ゼオライト事業部の松永次長並びにゼオライトの標準品を提供していただいたユニオン昭和(株)、触媒化成(株)、浜道興産(株)の関係各位に感謝いたします。

文 献

- 1) 原 伸宜, 高橋 浩: ゼオライト, 講談社 (1980)
- 2) 水城勝美, 鈴木正男: 本誌 24 P.1 (1983)
- 3) 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)
- 4) 蔵本正義, 小菅伸郎, 高橋和司: 土壌養分分析法, 土壌養分測定法委員会編 P.34 (1983)
- 5) 蜷木 翠, 後藤逸男: 農大土壌研式土壌診断マニュアル“陽イオン交換容量および交換性塩基”, 東京農業大学土壌学研究室 P.20 (1990)
- 6) 吉田 稔, 中尾雄児, 宮良永好: ゼオライトのカチオン吸着特性と CEC 測定上の問題点, 粘土科学 11 (1971)