

ノート

粘土の表面積測定について

武藤五生*

1. 緒 言

化学工業の発達とともに、吸着剤、ろ過剤、固体触媒等として使用する物品の“活性化”の判定が関税率の分類上必要である。活性化の有、無を調べる為の表面積測定法には次の方法がある。

- (1) B.E.T 法
- (2) 化学吸着法
- (3) 溶液吸着法
- (4) ジュラーハーキンス法
- (5) 湿潤熱法
- (6) 液体透過法
- (7) 沈降法

これらの方法のうち、最も良い方法である B.E.T 法について簡単な理論と分析結果を報告する。

尚くわしい理論、装置、計算方法については、分析月報第 49 号 (1968 年) を参照されたい。

2. 理 論

吸着現象が表面現象である以上、重量単位や容積単位よりも表面積あたりの量で取り扱うのが直接的であり、その方法として気体吸着による方法が精度が高く、比較的簡単である。

気体の吸着による測定法の基礎は吸着分子 1 個が固体表面を被覆する面積に、単分子層を形成するのに必要な吸着分子の数を乗ずることにより面積が得られるものである。

試料表面に単分子層を形成するのに必要な吸着量を $V_m(\text{cc})$ 、単分子層を形成している吸着ガス分子が占める面積を $a(\text{cm}^2)$ とすると、吸着媒の表面積 S は次式(1)で与えられる。

$$S = a \times \frac{V_m}{22,400} \times 6.023 \times 10^{23} (\text{cm}^2) \quad (1)$$

多分子層吸着の吸着として、Brunauer, Emmett, Teller の 3 人の研究者により発表された B.E.T 式は次式

(2)である。

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{P}{P_s} \cdot \frac{C-1}{V_m \cdot C} \quad (2)$$

V : 測定圧 P において吸着した吸着ガス量

V_m : 全表面が単分子層の吸着気体でおおわれた時の吸着量

P : 吸着平衡圧

P_s : 測定温度における吸着ガスの飽和蒸気圧

C : 恒 数

実際に測定される吸着等温線は式(2)に完全に従わないが、 $\frac{P}{P_s}$ が、0.05～0.35 の範囲では $\frac{P}{V(P_s - P)}$ と $\frac{P}{P_s}$ の

関係は直線であるので、その傾斜は $\frac{C-1}{V_m \cdot C^3}$ 、軸との

交点座標は $\frac{1}{V_m \cdot C}$ で示される。故に、吸着量 V と平衡圧 P の関係を示す等温吸着曲線より V_m 及び C を求めることが出来る。

普通 $9 \times 10^{-4} \text{ mm Hg}$ 以上の真空において、液体窒素温度 (-195.8°C) における窒素ガスの吸着量を測定している。従って式(1)における a は、温度 -195.8°C における窒素ガスの吸着分子断面が $16.2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ であるので、(1)式の吸着媒の表面積 S は次式(3)に書きかえる事が出来る。

$$S = \frac{16.2 \times 10^{-16} \times 6.023 \times 10^{23}}{22,400} \times V_m \quad (3)$$

V_m : 試料表面に単分子層を形成するのに必要な吸着量

試料重量を $W(\text{g})$ とすると比表面積 S_s は次式(4)となる。

$$S_s = \frac{S}{W} (\text{cm}^2/\text{g}) \quad (4)$$

3. B.E.T 法による測定装置

図 1 に測定装置の略図を示す。

計量部ビューレット及び測定圧マノメーターに水銀、平衡圧測定マノメーターには高感度にする為オレイン酸ノルマルブチルを用いる。試料管は試料の種類、量に応じて 5, 10, 15(cc) の 3 種類より撰ぶ。C はコックを示す。

* 大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

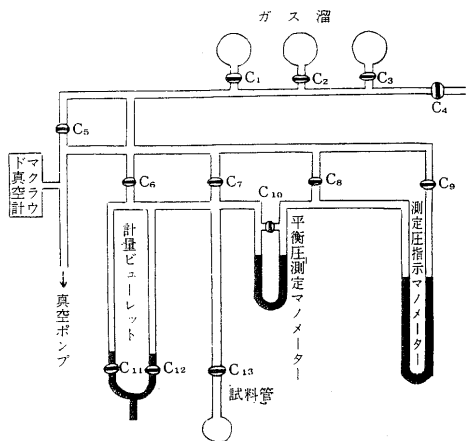


Fig.1 Ap aratus of BET Method

4. B.E.T 法による測定法

4・1 死容積の測定

吸着剤（試料）の適当量を精秤して吸着容器（試料管）に入れたのち取付ける。水分を含む試料は、あらかじめ定温乾燥器を用い 105℃で乾燥し水分を除いたのち精秤する。加熱して脱ガスを行ない、 9×10^{-4} mm Hg になったのち、C₆, C₇, C₈, C₉, C₁₃ を閉じ液体窒素で試料管を冷却し、液面が安定したのち C₁₃ を開き計量部、吸着部、圧力測定部の死容積をヘリウムガスをうい測定する。加熱温度は普通 150℃～200℃で 30～60 分行なうが、これよりも低温、短時間で脱ガス出来るものもある。

4・2 吸着ガス量の測定

窒素ガスを導入して吸着を行なわんとする圧力（測定圧指示マノメーターで読む）にしたのち、C₁₀ を閉じ C₁₃ を開いてガスを吸着させる。平衡圧測定マノメーターのバランスのくずれを、ビュレットの水銀面を上げて平衡にする。この操作を吸着圧を変化して 4～5 点行ない、吸着等温線を作成する。吸着等温線より B.E.T 式(2)を用いて、比表面積 S_s を求める。

5. 比表面積の測定例と計算例

上述のようにして求めた吸着量 V(cc)と平衡圧 P により B.E.T 式(2)を用いて表面積を算出する方法は次のとおりである。

標準酸性白土 0.5000g に対する液体窒素の沸点(－195.8℃)における窒素ガスの吸着量を求めた結果を表 1 に示す。又その吸着等温線を図 2 に示す。

Table 1—195.8℃における窒素ガスの吸着量

PmmHg	10.5	21.0	40.0	61.0	81.0	100.0	119.5	140.0
Vcc	7.53	8.28	9.78	10.13	10.57	10.66	11.36	11.80
PmmHg	159.0	179.0	200.0	220.0	239.0	261.0	280.0	302.5
Vcc	12.18	12.53	13.01	13.38	13.77	14.20	14.51	14.90

Tabl 2 $\frac{P}{V(P_s-P)}$ 及び $\frac{P}{P_s}$ の計算結果

PmmHg	10.5	21.0	40.0	61.0	81.0	100.0	119.5	140.0
P/V(P _s -P)	0.0019	0.0034	0.0064	0.0081	0.0113	0.0143	0.0165	0.0192
P/P _s	0.014	0.028	0.553	0.080	0.107	0.132	0.157	0.184
PmmHg	159.0	179.0	200.0	220.0	239.0	261.0	280.0	302.5
P/V(P _s -P)	0.0218	0.0255	0.0274	0.0304	0.0339	0.0375	0.0402	0.0444
P/P _s	0.209	0.236	0.263	0.289	0.314	0.343	0.368	0.398

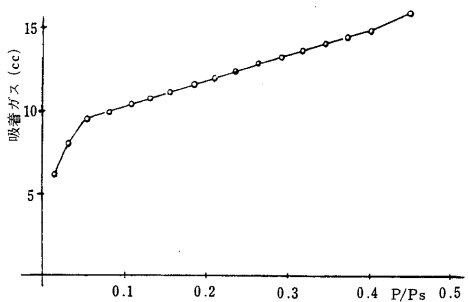


Fig.2 吸着等温線

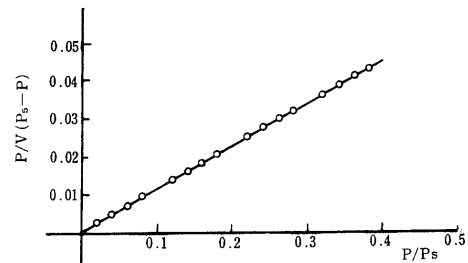


Fig.3 B.E.T プロット

つぎにこの結果を B.E.T 直線式(2)にしたがって整理するために必要な、 $\frac{P}{V(P_s-P)}$ 及び $\frac{P}{P_s}$ を算出した結果を表 2 に示す。ここで P の値は窒素の沸点における飽和蒸気圧であるから、測定時の大気圧である。この試料の測定時は 760 mm Hg で、室温は 14℃であった。表 2 の値を用い $\frac{P}{V(P_s-P)}$ を縦軸に、 $\frac{P}{P_s}$ を横軸にとり BET プロットをすると図 3 に示すように直線が得られる。

傾斜を α とすれば $\alpha = \frac{C-1}{V_m \cdot C}$ (5)

直線と縦軸の交点の座標を β とすれば

$$\beta = \frac{1}{V_m \cdot C} \quad (6)$$

$$(5) \text{と} (6) \text{の式より } V_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad (7)$$

図 3 より α と β を求める。

$$\alpha = \frac{0.011-0}{0.1} = 0.11 \quad (8)$$

$$\beta = 0.00 \quad (9)$$

(7)式に(8)と(9)を代入する。

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta} = \frac{1}{0.11+0} = 9.0909(\text{cc}) \quad (10)$$

しかるに(2)式より導いた(3)式に(10)を代入する。

$$S = \frac{16.2 \times 10^{-16} \times 6.023 \times 10^{23}}{22400} \times 9.0909$$

$$= 395992.63 \text{ cm}^2 = 39.5993 \text{ m}^2$$

比表面積 S_s は(4)式より

$$S_s = \frac{39.5993}{0.5} = 79.1986 \text{ m}^2/\text{g} \text{ である}$$

6. 吸着剤（試料）の量と比表面積値の関係

吸着剤を変化することによる比表面積値の変化について、その結果を表 3 に示す。

表 3 で明らかな様に比表面積値は吸着剤を変化しても同じ値を示す。しかし、試料が少ないと誤差が多く表 3. 吸着剤と比表面積値の関係

試 料 量 (g)	比表面積値(m ² /g)
0.1	79.31
0.3	78.58
0.5	79.15
0.7	78.98
1.0	79.04

なり、又、多い場合は吸着が完了するまで長時間を要する。普通 0.5g で充分であるが、比表面積値の小さい吸着剤は多くした方が誤差が少ない。

7. 粒子の大きさによる比表面積値の変化

測定条件は次のとおりである。

ふるい：JIS 規格ふるい振とう器

試料量：0.59(±0.005g)精秤

脱ガス：130°C 30 分

真空度： 9×10^{-4} mm Hg 以上

7・1 活性化していないもの

標準酸性白土を用いた。その結果を表 4 に示す。

Table 4. 粒度と比表面積値の関係

(活性化していないもの)

粒 度 μ (mesh)	比表面積値 (m ² /g)
250 (60)	48.80
149 (100)	82.58
105 (150)	79.04
74 (200)	79.15
62 (250)	79.40
44 (325)	79.39

250 μ (60 メッシュ) では値が 149 μ (100 メッシュ) より細かい値にくらべると約 1/2 である。これは不純物の混入と粒度の不揃いの為と考えられる。149 μ より細かくなると誤差程度のばらつきになる。表 4 の値は各々 5 回測定した結果の平均値である。5 回のばらつきは 10 m²/g に以内である。

7・2 活性化しているもの

標準活性白土を用いた。その結果を表 5 に示す

Table 5. 粒度と比表面積値の関係

(活性化したもの)

粒 度 μ (mesh)	比表面積値 (m ² /g)
250 (60)	180.90
149 (100)	359.27
105 (150)	352.93
74 (200)	357.97
62 (250)	352.24
44 (325)	354.64

25 μ (60 メッシュ) では値が 149 μ (100 メッシュ) より細かい値にくらべると約 1/2 である。これは不純物の混入と粒度の不揃いの為と考えられる。149 μ より細かくなると誤差程度のばらつきになる。表 5 の値は、各々 5 回測定した結果の平均値である。5 回のばらつきは 10 m²/g 以内である。

8. 化学吸着法と BET 法の比較

化学吸着法には芳香族吸着法とアルコール比吸着法があるが、一般には芳香族吸着係数が用いられている。7・1, 7・2 で用いた試料の芳香族吸着係数は次のとおりである。

標準酸性白土：28.0

標準活性白土：140.0

尚くわしい説明は第4回分析研究発表会要旨集「粘土類の活性化の判定について」を参照されたい。

9. 測定の際のばらつき

酸性白土及び活性白土を 0.5g 採取し、130°C30 分脱ガスし各々10 回行なった結果を表 6 に示す。

表 6 でも分かる様に非常に精度が良い。しかし、次の事による誤差の原因が考えられる。

Table 6 測定の際のばらつき

回数	酸性白土(m ² /g)	活性白土(m ² /g)
1	78.84	359.27
2	78.80	352.93
3	82.58	357.97
4	78.95	347.48
5	79.04	352.24
6	76.04	348.64
7	79.39	354.64
8	79.40	357.96
9	79.15	357.93
10	75.56	347.97

- (1) 吸着容器に吸着剤を入れる際、容器側面に附着する粉末によるもの。
- (2) 脱ガスの際、急な加熱により吸着剤の飛散によるもの。
- (3) 水分を多く含んでいる時、吸着剤の減量によるもの。

10. 輸入品の活性化の分析結果

輸入品の分析結果を表 7 に示す。申告税番 25.07 は活性化していたもの、38.03 は活性化したものである。分析結果で 100 m²/g 以下のものは、活性化したものと認定した。

Table 7 輸入品の分析結果

品名	原産国	申告税番	分析結果(m ² /g)	用途
Flint Clay	U.S.A	25.07	2.1	耐火レンガ
"	"	"	5.3	"
Non Activated Clay Y	"	"	99.9	吸油剤
Ball Clay	"	"	51.8	
Ground Clay ASP-170 Grade	"	"	18.5	顔料増量剤
Ground Clay #2 Grade Satisfactory	"	"	12.0	"
" #3	"	"	13.2	
" #4	"	"	12.5	
Ground Clay Pulverized Type	"	"	12.0	
Clay S P 33	"	"	10.4	
Clay Pulverized HT	"	"	12.8	
Spray Dried Kaolinite Clay	"	"	14.1	
Ground Clay NUCLAY	"	"	9.0	
Columbia Coating Clay	"	"	11.5	
Clay Catalyst Y	"	"	39.5	
Acid Clay	"	"	28.0	
Val Clay SPV	"	"	19.4	
" "	"	"	18.4	
Ground Clay Gromax LL	"	"	8.9	
Brocking	"	"	15.8	
Whites No.1 Common Ground Clay	"	"	7.3	
Attapulga Clay	"	"	21.5	
Kaopelite SFL	"	"	13.3	歯みがき
Kaolin Supren Clay	"	"	12.8	ゴム増量剤
Kaolin Ultra White 90	"	"	21.0	紙充填
Kaolin Acid Washed	"	"	11.3	顔色
Kaolin Hi-White	"	"	15.5	吸着剤
Kaolin	"	"	34.4	"
Ben A Ge L EW	"	"	84.6	
Ben A Ge L	"	"	5.0	
Isoball Oil Absorbent	"	"	48.4	吸油剤
Acid Clay GRANITE	"	38.03	168.5	
Attapulga Clay	"	"	126.6	

11. ま と め

文 献

「7, 粒子の大きさによる比表面積値の変化」でのべた様に, 149 μ のふるいを通過させたものを用いなければならない。吸着剤の量については, 多少にかかわらずほぼ同じ値を得る。しかし, 「9. ばらつき」でのべた理由による誤差をふせぐため, 0.5g で測定するのが良い様である。又, 比表面積値が 30 m^2/g 以下のものについては, 0.5 g 以上吸着剤を採取した方が測定値のばらつきが少ない。

一般に比表面積値は, 今までの分析, 文献, 等により 100 m^2/g を境にして, 100 m^2/g 以上は活性化したもの, 100 m^2/g 以下は活性化していないもの, と見る事が出来る。100 m^2/g 附近のものについては, 特に注意をして分析する必要がある。文献によると「100 m^2/g 以下のもので活性化しているものも, 稀にはある」と書いてあるが, その例は示してない。

測定中における気圧, 気温 (室温) の変化については, 比較的短時間に測定を行なえば, 測定値に変化を与えない。

B.E.T 法による分析値は非常に正確な値を得るが, この装置が非常に高価であり, すべて硬質ガラス製の上高真空で測定するため, 操作が難しく, その取扱いに, 熟練を要し, 又液体窒素等特殊なものを必要とするのが欠点であろう。

- 1) 化学と工業: 3 巻, P387(1950)
- 2) 化学の領域: 16 巻 P283(1962)
16 巻 P353(1962)
16 巻 P463(1962)
- 3) 吸着: 共立全書(1965)
- 4) 武藤: 分析月報 No49 P43(1968)
- 5) 井上: 第 4 回 税関分析研究発表会要旨集
P42(1968)
- 6) 工業化学雑誌: 59 巻 12 号 P1399(1956)

Method of Specific Surface Area Measurement of
Clays

Itsuo MUTO

The Central Customs Laboratory
531 Iwase Matsudo city

—Received Feb. 6, 1969—