

資 料

メチレンブルー吸着量測定法による瓦原料中のスメクタイトの定量

中島 剛*・江木 俊雄**

1. 目 的

島根県西部の石見地域では石州瓦とよばれる釉薬瓦が生産され、本地域の重要な産業として位置付けられている。石州瓦の特長は、低い吸水率に裏付けられた高い耐久性であり、このことは石見地方に胚胎する耐火度の高い良質な粘土質堆積物（都野津層堆積物）を1200℃近傍の高温で焼成することに起因する。しかしながら、良質な粘土の枯渇が指摘されて久しく¹⁾、粘土資源の確保は石州瓦業界の重要な課題のひとつといえる²⁾。天然の粘土質堆積物は、粘土鉱物以外にも粗粒の石英や長石を含むため、各成分を適量配合し直したものが瓦製造に使用される。その中でも粘土は瓦製品を製造する上で不可欠な要素であり、配合した瓦原料中の粘土分の減少や粘土自体の品質低下は、成形および乾燥工程での不良を誘発する可能性がある。特に粘土中に僅かに存在するスメクタイトという粘土鉱物の存在は、乾燥工程で亀裂の発生原因となることが懸念される³⁾。

石州瓦業界では、これまで原料の品質管理として粒度分布測定や耐火度測定がおこなわれてきた⁴⁾。粒度分布測定によって得られた直径 $2\mu\text{m}$ 以下の粒子の割合を粘土分とすると、瓦製造工程において原料中の粘土分が30mass%以上（粒度分布測定における試料懸濁液の分散剤濃度を0.1-0.2mass%とした場合は38mass%以上⁵⁾）存在することが、品質保証の一つの指標となる。但し、粘土を構成する粘土鉱物種（都野津層の粘土堆積物の場合、カオリナイト、雲母粘土鉱物、そしてスメクタイト）の存在割合について定性的な知見を有するものの、それらの定量的な把握に対する取り組みは遅れている。また、原料の耐熱性を表す耐火度は、都野津層粘土の主要な要素であるカオリナイトに加え、シルトや砂分を構成する石英が増えることで高くなり、逆に粘土中に少量存在する雲母粘土鉱物やスメクタイト、さらに不純物として含まれるアルカリ元素や鉄分の量、そして亜炭等によって低下する。また、シルトや砂分のもう一つの構成要素である長石（主としてカリ長石）についても、石州瓦の焼成温度領域においては融剤とし

て振る舞うため⁶⁾、耐火度を下げる要因となる。このように、耐火度の数値だけでは粘土の良否を判断できない。

原料の品質評価を目的として、筆者等は乾燥工程における不良発生の一つである白地（坏土を瓦形状に成形し乾燥した、焼成前の素地）の一部に亀裂が入る“切れ”に着目し、簡易粉末試料に基づく乾燥実験の手法を開発した³⁾。その結果、原料中に含まれるスメクタイトが乾燥収縮に大きく影響を与える可能性を示した。しかしながら、既報による簡易粉末乾燥実験で得られる結果は定性的な判定であり、実効的な品質管理という観点から、より定量的な手法による評価が好ましい。

粘土鉱物の定性・定量分析の手法の一つにエックス線回折測定が挙げられる。但し、本装置は高価なため製造現場への導入は容易でない。そこで我々は対象をスメクタイトに絞り、測定に大掛かりな装置を必要としない日本ベントナイト協会標準試験法であるベントナイト（粉状）のメチレンブルー吸着量測定方法⁷⁾（以下JBAS-107-91法とする。またメチレンブルーをMBと略す）に着目し、本手法を瓦原料に含まれるスメクタイトの定量分析に適用することを試みた。なお、ベントナイトとはスメクタイトの一種であるモンモリロナイトを主成分とする粘土の総称である。しかしながら、JBAS-107-91法は手順書に分析の細かな操作が記述されておらず、分散条件等によって結果が変わることが知られている⁸⁾⁻¹⁰⁾。そこで本研究では、既に結果が公表されている市販のベントナイトやモンモリロナイト標準試料を使用して、試料分散条件がMB吸着量測定に与える影響を改めて検討し、測定条件の再確認をおこなった。

その後、本手法を瓦原料中のスメクタイトの定量に適用することを目的とし、分析の前処理である瓦原料から粘土分を収集する水簸操作が試験に与える影響について確認した（この操作によって得た粘土を収集粘土とよぶ）。具体的には、まず水簸操作時の原料懸濁液の分散剤濃度と試料のMB吸着量の関係を調べた。さらに、収集粘土中のスメクタイト濃度を評価するため、純粋なカオリナイトに所定量のベントナイトを添加することで両者の量比とMB吸着量の相関関係を調べ、収集粘土中のスメクタイト定量法を確立した。

*無機材料・資源科（現無機材料技術科） **無機材料・資源科

最後に、本測定法の瓦会社における品質管理工程への適応性を確認するため、MB 溶液の長期安定性について調べた。以上の結果について報告する。

2. 方法

2.1 使用した標準試料、及び原料粘土の試料調整

スメクタイト標準試料として日本粘土学会標準粘土試料 JCSS-3102 モンモリロナイト（三川）及びクニミネ工業株式会社製ベントナイト（クニゲル V1）、雲母鉱物としてインド産白雲母（株式会社ヤマグチマイカ：A-51S）を使用した。また、純粋なカオリナイトは、都野津層の耐火度の高い単味粘土から精製したものをを使用した。具体的には、まず水簾により単味粘土からシルト・砂分を除去し、集めた粘土懸濁液を 7000rpm で 30 分間遠心分離（株式会社日立製作所製 CR20G III）し、上澄み液を除去した。得られた沈殿物をよく攪拌しながら室温付近の温度で蒸発乾固させた後、メノウ乳鉢で微粉碎したものを測定試料とした。

瓦原料は瓦会社から提供された白地を使用した。原料中にはシルト・砂分が含まれているため、カオリナイトの精製工程と同様に水簾操作によって原料懸濁液から粘土分のみを集めた。ここで、瓦会社で実施する品質管理では、沈降法による粒度分布測定（JIS A 1204）と MB 吸着量測定法によるスメクタイトの分析が一連の操作でおこなわれることが想定される。つまり、粒度分布測定における試料懸濁液の比重計読み取り操作終了後の上澄み液を利用し、そこから収集した粘土に対し MB 試験をおこなうという手順となる。その際、粒度分布測定における試料懸濁液の分散剤濃度によって粘土粒子の分散・凝集状態が変化することが知られている⁵⁾。そのため、本研究でも 0.05mass% と 0.2mass% の 2 条件の分散剤濃度で調整した収集粘土を準備し、各条件で MB 吸着量測定をおこなった。

2.2 MB 吸着量測定の手順

スメクタイトの MB 吸着量測定は JBAS-107-91 法に従った。以下に概略を記す。試験に先立ち MB 試薬を 105-110℃ で一晚乾燥させ、乾燥前後の質量変化を求めて MB 水和物の水分定量をおこなった。その結果に基づき 0.01M の MB 水溶液を調整した。次に、105-110℃ で一晚乾燥した対象試料 0.5g を ± 0.001g の精度でガラス製ビーカー中に秤量し、そこに 2% ピロリン酸ナトリウム溶液 50mL を加えた。続いてマグネチックスターラーで攪拌し、ダマが残らないよう十分に水に馴染ませた後、煮沸及び超音波分散処理のいずれかによる分散操作をおこなった。煮沸処理ではビーカーをホットプレート上に静置し、ゆるやかに 1 時間程度沸騰させた。超音波分散処理には、株式会社日本精機製作所製超音波ホモジナイザー US-300T 及び日本エマソン株式会社製超音波洗浄機 Bransonic3510 の 2 種

類の装置を使用した。前者は ϕ 26mm のチップを懸濁液に挿入し 20kHz30W の出力で 3 分間、後者は 5.7L の水タンクに懸濁液の入ったビーカーを 1/4 程度浸漬し 40kHz 130W の出力で 10 分間超音波照射処理をおこなった。その後、試料懸濁液をポリプロピレン製三角フラスコに移した。この際ビーカーの壁面に付着した試料を洗い流す目的で蒸留水によって壁面を濯いだため、最終的な懸濁液の量は 50mL を超えた。この後、懸濁液容器をマグネチックスターラーに載せ、以降の手順は攪拌を継続しながら実施した。次に、最終的に予想される消費量の 80% 程度の MB 溶液を、1-10mL のマイクロピペット使用し、速やかに保存容器から懸濁液に加えた。2 分間経過した後、混合液をマイクロピペットで 30-50 μ L（懸濁液中のスメクタイト濃度によって調整）採取し、液滴の直径が 10mm 程度となるよう汙紙に滴下した（これをスポットとよぶ）。しばらく液滴を観察し、MB 溶液で着色された懸濁液の濃い青のスポット周囲に明るい青の滲み（ハローとよぶ）が確認されなければ、三角フラスコ中にさらに MB 溶液を 1mL 加え今度は 30 秒放置した。続いて、懸濁液をもう一度汙紙上に滴下した。この作業を繰り返すと、汙紙に滴下した濃い青のスポット周辺にハローが出現する。さらに試料懸濁液に加える MB 溶液を増やすことで徐々にスポット周辺のハローが拡がり、最終的にハローの大きさが 1.5-2.0mm 程度（スポットの直径に対し 15-20%）となった状態を終点と判断した。結果として、MB 溶液消費量の 2 倍の数値がスメクタイトの MB 吸着量 (mmol/100g) となる。なお、測定実施中は室内の照明を必要最小限に留めた。

2.3 MB 溶液の吸光度測定

0.01M の MB 溶液を 1000 倍希釈した後、紫外・可視分光光度計（株式会社島津製作所製 UV-mini1240）を用いて吸光度測定をおこなった。吸光度の値は 665nm 付近に存在するピーク強度の値を読み取った。また、別途作製した 0.009M、0.011M の溶液についても同様に希釈後、吸光度測定をおこない MB 溶液の検量線を作成した。得られた直線の傾きからモル吸光係数 (80.0/mol \cdot cm) を導き、測定した吸光度の値を除することで長期安定性試験時の MB 溶液濃度の計算をおこなった。

2.4 エックス線回折測定

エックス線回折測定は株式会社リガク製 SmartLab を用いておこなった。管球は Cu ターゲットを装備し、測定時の出力を 30kV40mA とした。また、半導体検出器 D/tex Ultra を 0 次元・蛍光低減モードで使用した。

3. 結果

3.1 MB 吸着量測定を終点の判断基準

2.2 に記載したように、JBAS-107-91 法では測定中のスポットのハローが 1.5-2.0mm の大きさに拡がったときを終点の判断基準とすると規定されている。但し、ハローの大

表1 ペントナイト・モンモリロナイト標準試料の各種分散条件におけるMB吸着量

分散条件	MB吸着量 (mmol/100g)	
	クニゲルV1	三川
攪拌のみ	78.8±1.0 (n=8)	84.0±1.3 (n=6)
超音波洗浄機 (130W10分)	79.4±1.1 (n=6)	85.3±1.6 (n=6)
超音波ホモジナイザー (30W3分)	85.8±1.2 (n=9)	91.2±1.1 (n=5)
煮沸処理 (100°C1時間)	85.6±0.9 (n=5)	—

きさはスポットの直径や使用する沓紙の種類によって変化する。また、終点とされる1.5-2.0mmのハローの状態に至った後、さらにMB溶液を添加するとより滲みが濃く広がったオーバーハローとなるが、これについては手順書に説明されていない。そこで、筆者らはオーバーハローを試料中のMB溶液が飽和した状態と解釈し、これ以上MB溶液を添加してもハローが拡大しないときと定めた。したがって、終点はオーバーハローとなる直前のMB添加量となる。標準試料の場合、多くの試料でハローが最初に確認された時点からさらに4mL添加したときに終点となり、5mL以上添加すると飽和状態に達した。しかしながら、瓦原料を精製した収集粘土のMB吸着量は標準試料のその半分程度と小さいため、ハローの大きさが1.5-2.0mmに広がったときと、オーバーハローに至ったときの区別が不明瞭であった。そこで、ハローが飽和に達した状態を終点と判定した。多くの場合、ハローの初出からさらにMB溶液を3mL加えたときに終点となった。

3.2 標準試料を用いた測定条件の検討

スメクタイトのMB吸着量測定について、三好等(2015, 2016)は種々の測定条件が定量結果に与える影響を評価している^{8), 9)}。そこでは分散手法の違いが大きく影響を与えると結論付けられている。特に超音波分散処理において、使用する装置や測定条件によって試料への超音波の照射形態、そして超音波の周波数や出力が異なる。三好等(2015)によると、多くの企業では超音波洗浄機による分散が主流のようである⁸⁾。そこで本研究では分散手法の違いによる影響を改めて試験した。具体的には、超音波を発振するタンク槽に溜めた水に部分的に懸濁液容器を浸漬させることで周囲から超音波を当てる超音波洗浄機に加え、超音波発振チップ先端の振動子から懸濁液に直接超音波を照射する超音波ホモジナイザーによる分散の2種類を試みた。ここで、粉末試料に分散溶液を加えた場合、ペントナイト及びモンモリロナイトはダマになり易く容易に分散しない。この状態では超音波分散処理が適切に機能しない可能性がある。したがって、超音波処理をおこなうにあたり、予めマグネチックスターラーで攪拌し事前にペントナイトのダマを完全に消失させることにした。今回、比較としてJBAS-107-91法にも記載されている煮沸による分散も検討したが、この場合も同様に十分攪拌し、事前に

ダマが存在しないことを確認した。

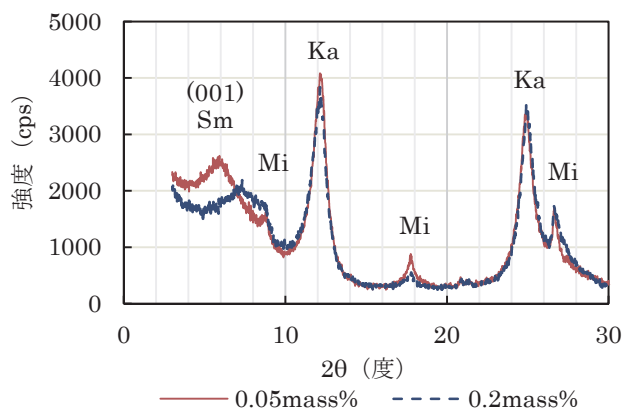
今回おこなった各種分散条件によるMB吸着量の結果を表1に表す。表からクニゲルV1では、攪拌のみの場合に比べ超音波洗浄機で処理することで僅かに大きなMB吸着量を示した。それに対し、超音波ホモジナイザーによる分散処理では、有意にMB吸着量が増加した。煮沸処理は超音波ホモジナイザーと同程度の効果が得られた。このことから、短時間で確実に分散させるには超音波ホモジナイザーが効果的であることが分かった。但し、今回の条件では処理後にかなり試料懸濁液の温度が上昇したため、より出力を低下させる必要も考えられる。いずれにせよ、瓦の製造現場での活用を想定すると、高価な超音波ホモジナイザーでなく汎用的な超音波洗浄機の使用が適当だと考えられる。したがって、本報告では10分間の超音波洗浄機による処理を分散の標準条件とした。

日本粘土学会標準粘土試料の三川についてもクニゲルV1と同様の傾向を示し、攪拌のみ、超音波洗浄機、超音波ホモジナイザーの順にMB吸着量が増加した(表1)。

三好等(2015)による10社のMB試験実施機関による比較試験では、クニゲルV1が79-83mmol/100gで、三川が78-93mmol/100gの範囲であった⁸⁾。各機関の分析手法や終点の判断基準が異なるため、分析結果が大きくばらつくものの、本報告はそれらと概ね一致した。

3.3 瓦原料から粘土分を収集する際の懸濁液の分散剤濃度の影響

瓦原料中の粘土分の割合は全体の1/3程度であり、その中でもスメクタイトの存在割合は小さい。そのため、精度よくMB吸着量を測定するには、2.1で説明したとおり、水簸操作によって瓦原料から粘土分のみを集める必要がある。筆者等は粒度分布測定における懸濁液の分散剤濃度が粘土分の定量結果に影響を与えることを示した⁵⁾。また、懸濁液に添加する分散剤は、エックス線回折測定において粘土鉱物のピークに影響を与える可能性がある。ここで、粒度分布測定における低分散剤濃度と高分散剤濃度に対応する0.05mass%と0.2mass%の分散剤(ヘキサメタリン酸ナトリウム)濃度の懸濁液から定方位試料を作製し、それぞれエックス線回折測定をおこなった結果を図1に示す。図中、スメクタイトの(001)ピークに大きく影響が表れ、0.05mass%の分散剤濃度と比べ0.2mass%ではピーク位置



Ka : カオリナイト, Mi : 雲母粘土鉱物,
Sm : スメクタイト

図1 懸濁液の分散剤濃度の違いによる
エックス線回折測定結果

が5.8度から7.1度へと高角度側に移動し、かつ強度が減少した。これらのことから、分散剤濃度がスメクタイトのMB吸着量にも影響を与える可能性が改めて確認された。

以上を踏まえて、瓦原料から粘土分を収集する際の懸濁液のヘキサメタリン酸ナトリウム溶液濃度とMB吸着量の関係を調べた。試料は石州瓦製造会社であるA社の原料(白地)を使用した。その結果、ヘキサメタリン酸ナトリウム溶液の濃度を0.05mass%とした懸濁液から得た収集粘土のMB吸着量は 41.1 ± 1.1 mmol/100g (n=19)で、分散剤濃度が0.2mass%の懸濁液から得た収集粘土のMB吸着量は 38.4 ± 0.7 mmol/100g (n=8)であった。これはエックス線回折測定によるピーク強度の関係と調和的である。このように、原料粘土のMB吸着量を測定する場合、試料の前処理である懸濁液の分散操作におけるヘキサメタリン酸ナトリウム濃度に留意し、必ず同一条件で測定をおこなうことが重要となる。さらに、繰り返しおこなったMB吸着量測定結果の約1mmol/100gという標準偏差は、MB吸着量測定における1mLの測定結果の相違に対応する。より精密にMB吸着量を決定するためには、飽和域直前でMB溶液の添加量を0.5mL刻みに変えて終点を判断するといった手順も一案かもしれない。

3.4 検量線による原料粘土中のスメクタイトの定量

瓦製造における品質管理法の一つとして、3.3までに記載したMB吸着量測定により、原料粘土に含まれるスメクタイトの多寡を定性的に判定できることを示した。しかしながら、原料粘土はスメクタイト以外にカオリナイト及び雲母粘土鉱物で構成されるため、測定結果はそれら全成分の寄与の総和となる。そこで、カオリナイト及び白雲母のMB吸着量を測定し、スメクタイト以外の成分による影響を評価した。その結果、まずカオリナイトの代表である都野津層の良質粘土のMB吸着量を測定したところ、本試料も粘土精製時の懸濁液の分散剤濃度に結果

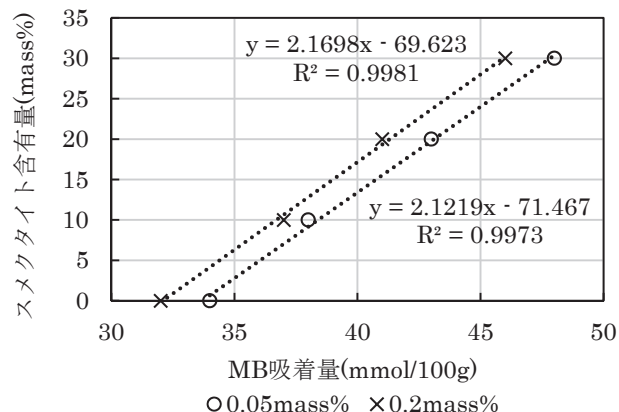


図2 カオリナイト及びスメクタイト混合粘土中の
スメクタイト含有量とMB吸着量の関係

が影響を受けることが明らかとなり、それぞれ分散剤濃度が0.05mass%の場合は34mmol/100g、0.2mass%の場合は32.3mmol/100gという値となった。次に、市販の白雲母A-51S(高純度品のためそのまま分析に使用)に対して4mmol/100gというMB吸着量を得た。このように、雲母のMB吸着能力は極めて低く、また原料粘土に含まれる雲母粘土鉱物の割合も僅か(図1)であるため、原料粘土のMB吸着量に対する雲母の寄与は無視できると結論付けられる。

次に、カオリナイトとスメクタイトの2成分に着目し、MB吸着量と混合物中のスメクタイトの存在量の相関関係を調べた。都野津層の粘土を構成するスメクタイトと同一の特性を有する純粋なスメクタイトは入手できないため、今回一例としてスメクタイト標準試料にクニゲルV1(モンモリロナイトを主成分として少量の石英を含む)を使用した場合の結果を示す。横軸を混合試料のMB吸着量、縦軸を混合試料中のスメクタイトの割合としてプロットすると(図2)、グラフから懸濁液の分散剤濃度が0.05mass%の場合は $y=2.1219x-71.467$ (但し、x:MB吸着量、y:スメクタイト含有量)、及び懸濁液の分散剤濃度が0.2mass%の場合は $y=2.1698x-69.623$ といった近似直線を得た。これは、両端成分の物質収支によって求められる関係とほぼ一致する。これらの結果から、前処理条件に応じた原料粘土中のスメクタイト含有量の数値化が可能となった。実際に瓦原料の測定結果を適用した例を示す。3.3で求めたA社の収集粘土のMB吸着量を上記の一次式に代入すると、瓦原料の粘土分中のスメクタイト含有量として 15.7 ± 2.4 mass%(懸濁液の分散剤濃度:0.05mass%)、及び 13.7 ± 1.5 mass%(懸濁液の分散剤濃度:0.2mass%)という値が求められる。なお、原料全体におけるスメクタイトの含有量は、一連の工程で分析済みの粒度分布測定で得た粘土分の割合に原料粘土のMB吸着量から求めたスメクタイト含有量を乗じることにより計算できる。

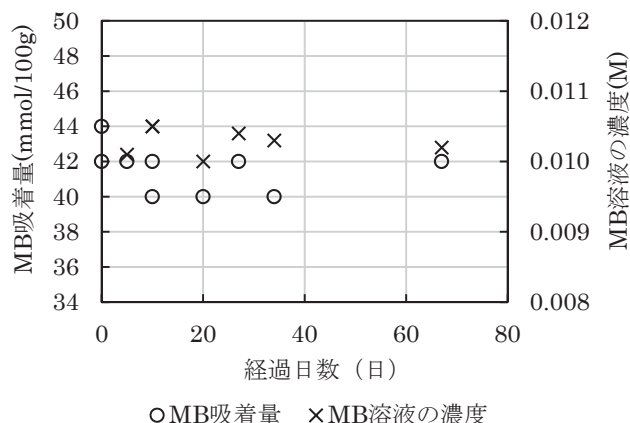


図3 瓦原料のMB吸着量、及びMB溶液濃度の経時変化

3.5 色素溶液の長期安定性の確認

MB分子は中性の水溶液中で安定であるが、JBAS-107-91法では粘土懸濁液へのMB溶液の添加の際は褐色ビュレットの使用を推奨しており、MB分子の光分解を予防している。また、堀内と高木(2012)は、恐らく諸要因による劣化を懸念して、作製したMB溶液は速やかに全量使用することが好ましいと記載している¹⁰⁾。しかしながら、瓦会社での品質管理を想定した場合、分析頻度はそれ程高くないため一度作製したMB溶液をある程度長期間にわたって使用し続けることが予想される。そこで、MB溶液の長期安定性を確認するため、3.3で報告した瓦会社A社の試料(分散剤濃度0.05mass%)について定期的にMB吸着量を測定した。同時に、使用したMB溶液濃度を紫外・可視分光光度計によって概ね毎回定量し、MB溶液濃度の経時変化を確認した。なお、使用したMB溶液は経時変化測定期間中、アルミ箔で遮光したポリプロピレン製容器を用いて室温・暗所において保存した。

得られた結果を図3に表す。約2か月間にわたり定期的に測定を続けたところ、MB吸着量の平均値は41.5±1.4mmol/100gで同試料をこれまで測った平均値とほぼ一致した。同時に、時間経過による変動傾向もみられなかった。また、この間MB溶液の濃度は0.0100から0.0105Mの範囲で安定して推移した。さらに試料のMB吸着量測定結果と使用したMB溶液の同時期の濃度に相関がないことから、これらのばらつきは誤算の範囲といえる。したがって、MB溶液はできるだけ光に曝さずに使用・保管することで一定期間にわたって利用可能なことが確認された。その上で、適当な基準試料を設け、定期的にMB吸着量を測定しその変動の有無を確認することにより、さらに未知試料測定結果の信頼性を担保することができる。

3.6 まとめ

本研究は、瓦会社において品質管理の一環として実施可能な原料中のスメクタイト含有量の分析法について検討したものである。結果を以下にまとめる。

- 1) 原料の前処理である分散工程における超音波発生装置使用の有無、あるいはその種類によってMB吸着量の結果が影響を受けることを確認し、本報告では10分間の超音波洗浄機による試料懸濁液の分散を基準の手法とした。
- 2) 国内で普及している市販のベントナイトであるクニゲルV1で79.4±1.1mmol/100g (n=6)、日本粘土学会が配布するモンモリロナイト標準試料である三川で85.3±1.6mmol/100g (n=6)のMB吸着量結果を得た。
- 3) 瓦原料を分析対象としたときに必要な工程である、原料から粘土分を収集する際の懸濁液中の分散剤(ヘキサメタリン酸ナトリウム)濃度の違いによる影響を確認し、MB吸着量が分散剤濃度に影響を受けることを明らかにした。
- 4) 原料粘土を構成し、MB吸着量の結果に主として影響を与えるカオリナイトとスメクタイトに着目し、前処理工程である懸濁液の分散剤濃度に応じたスメクタイト存在量とMB吸着量との間の相関関係を決定した。この結果に基づき、瓦原料粘土中のスメクタイト含有量を約2mass%の精度で求めることができることを確認した。
- 5) 新規に作製したMB溶液を用いて定期的に試料のMB吸着量、及びMB溶液の濃度を測定し、MB溶液の長期安定性を確認した。

文 献

- 1) 塩村隆信, 大西亜城, 永島晴夫, 長野和秀, 若槻和郎, 石州瓦坏土の基本特性. 島根県立工業技術センター研究報告. 1981, no.18, p.64-68.
- 2) 原田達也, 若槻和郎, 川谷芳弘. 瓦坏土としての低品位粘土活用技術の開発—低品位粘土と金城風化花崗岩の配合基礎実験—. 島根県産業技術センター研究報告. 2001, no.38, p.72-75.
- 3) 中島剛, 江木俊雄. 粘土鉱物種が瓦白地の乾燥切れに与える影響—粉末試料を用いた簡易乾燥実験法—. 島根県産業技術センター研究報告. 2016, no.52, p.37-41.
- 4) 中島剛, 原田達也, 江木俊雄. 石州瓦坏土および瓦製品の品質調査(2006~2010). 島根県産業技術センター研究報告. 2012, no.48, p.39-42.
- 5) 中島剛, 前原清霞, 江木俊雄. 比重計法による瓦坏土の粒度分布測定条件の検討. 島根県産業技術センター研究報告. 2013, no.49, p.42-47.
- 6) 江木俊雄, 中島剛, 前原清霞, 高橋青磁. 粘土瓦の耐凍害性と耐塩害性(第二報) 島根県産業技術センター研究報告. 2013, no.49, p.20-26.
- 7) 日本ベントナイト工業会, 日本ベントナイト工業会標準試験方法. 1977, JBAS-107-91.
- 8) 三好陽子, 堀内悠, 高木哲一. 日本におけるベントナイトのメチレンブルー吸着量試験の現状. 粘土科学. 2015, vol.53, no.2, p.6-36.
- 9) 三好陽子, 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試験—試験方法による結果の相違について—. 粘土科学. 2016, vol.54, no.2, p.65-73.

- 10) 堀内悠, 高木哲一. 産総研におけるベントナイトのメチレンブルー吸着量測定方法. 地質調査総合センター研究資料集, 2012, no.555, p.1-9.