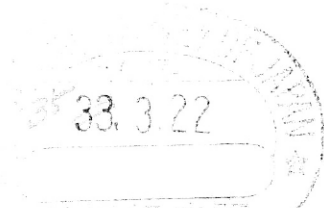


化学理資料 7



石灰石、ドロマイトの分析手法

永井 茂

AB 34

目 次

1. 定量成分	1
2. 分析法概略(系統図)	1
3. SiO_2 の定量	2
4. R_2O_3 の定量	3
5. CaO の定量	3
6. MgO の定量	4
7. Fe_2O_3 および Al_2O_3	5
8. P_2O_5 の定量	5
9. MnO の定量	6
10. 強熱減量	6
11. CO_2 の定量	6
12. 迅速別法	9
① EDTAによる $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$ の同時定量	9
② ムーダネロリシルによる微量 $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{FeO}$ の比色法	10
13. 参考文献	11

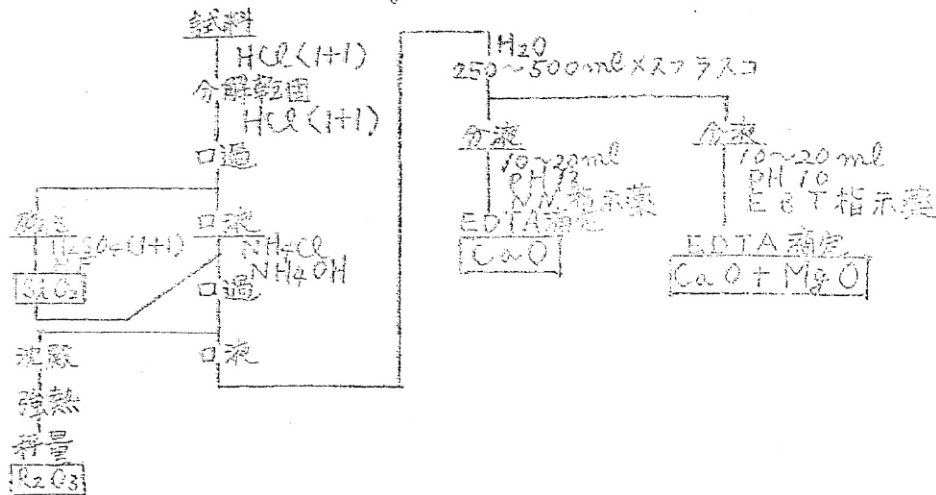
1 総論

1.1 石灰石、ドロマイトの定量成分

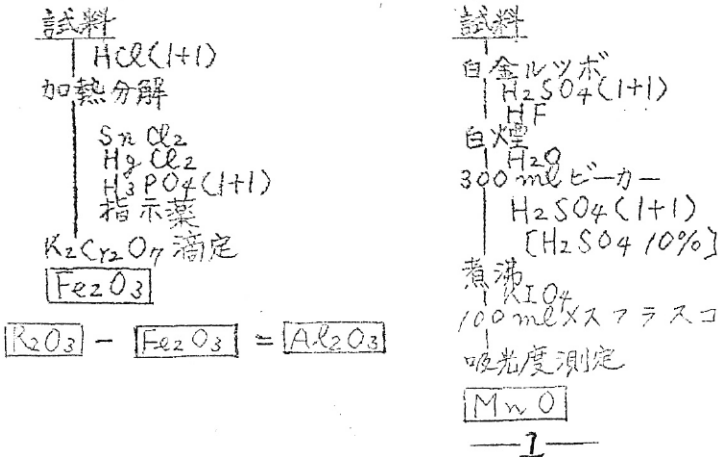
石灰石は $CaCO_3$ 、ドロマイトは $(Ca, Mg)CO_3$ なる化学式を有し主要成分は CaO 、 MgO 、 CO_2 であって、少量および微量成分としては、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MnO 、 P_2O_5 などを含んでいる。これら成分の分析法としては従来重量法が行われてきたが、近時有機試薬、分析機器の発達に伴いEDTA滴定法、吸光光度法の採用により精度もよく一層迅速に定量出来るようになった。分析すべき成分は普通 SiO_2 、 P_2O_5 、 CaO 、 MgO では系統的に定量出来る。その他用途に応じ Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 、 MnO 、 CO_2 、強熱減量などをそれぞれ別々に試料をばかり定量する。

1.2 分析法の概略(系統図)

1.2.1 SiO_2 、 P_2O_5 、 CaO 、 MgO 分析法概略

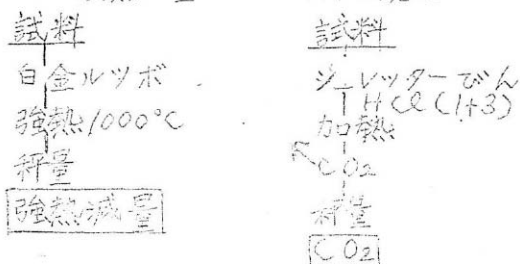


1.2.2 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MnO 分析法の概略

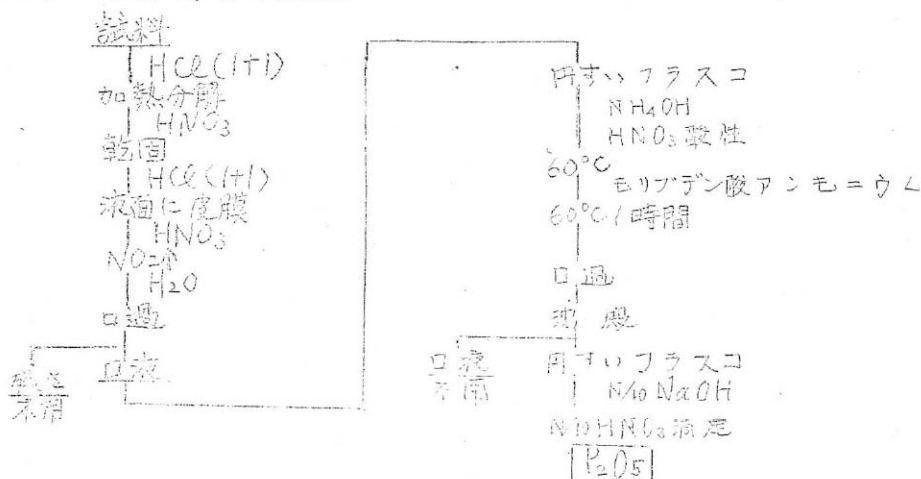


$$[R_2O_3] - [Fe_2O_3] = [Al_2O_3]$$

1.2.3 強熱減量, CO₂分析法概略



1.2.4 P₂O₅分析法概略



2. 分析法

2.1 SiO₂の定量

2.1.1 操作

試料 0.5g をビーカー (容量 300 ml) に正確にはかりとり、塩酸 (1+1) 10 ml と水 25 ml とを加え、加熱分解し、そのまま乾固させる。^(注1) 塩酸 (1+1) 10 ml と水 25 ml を加え加熱溶解したのち口過し、過塩酸 (2+100) で十分に洗浄する。口液は R₂O₃, CaO, MgO 定量に保存して置く。残さば口液と共に白金ルツボに移し、^(注2) 灰化強熱し、恒量として秤量する。これを硫酸 (1+1) 数滴でしめし、フッ化水素酸 5 ml を加え、加熱し、SiO₂ を揮散せしめ、そのまま乾固させつぎに強熱し恒量とし、秤量する。減量より SiO₂ を算出する。

2.1.2 算出法

$$SiO_2\% = \frac{\text{減量(g)} \times 100}{\text{試料(g)}}$$

(注1) 分解のさい、塩酸と過塩酸を用い、過塩酸の白煙を十分に発生させる

法もある。これは SiO_2 を完全に脱水させるためである。

(注2) 残量の少ない時は、フッ化水素酸操作を省略することがある。又残量の多い場合も省略して、不溶解残量として求めることもある。

2.2 R_2O_3 の定量

2.2.1 試薬

塩化アンモニウム

メチルレッド指示薬

2.2.2 操作 SiO_2 の定量の口液を用い、^{注3)} 塩化アンモニウム 5g と、メチルレッド指示薬 2 滴 ^{注4)} を加えて煮沸する。アンモニア水 (1+1) で中和し、指示薬が黄色となった後、逆刻に 1 滴加える。しばらく静置後、口紙 5 枚 A を用いて口過する。^{注5)} 沈殿は温水を用いて十分に洗浄する。口液は CaO 、 MgO 定量に保存する。

沈殿は口紙と共に重量既知の磁製ルツボにうつし、灰化・強熱し、完全に R_2O_3 となして秤量する。

2.2.3 算出法

$$\text{R}_2\text{O}_3\% = \frac{\text{重量既知のルツボ恒量}(\text{g})}{\text{試料}(\text{g})} \times 100$$

注3) SiO_2 定量後の残量があるときは、ピロ硫酸カリウムで融解し、温湯に溶かして主液に加える。

注4) メチルレッド指示薬が多すぎると、あとの CaO 、 MgO 定量の際、終点の変色が見にくくなる。

注5) 水酸化物の沈殿の多い時は再沈殿を行わねばならない。

2.3 CaO の定量

2.3.1 試薬

水酸化カリウム溶液 (8N)

トリエタノールアミン (1+1)

シアン化カリウム溶液 (5%)

NN 指示薬

EDTA 規定液 (0.025M)

2.3.2 操作 2.2.2 の水酸化物を口過した口液を、250 ml 又は 500 ml X スフラスコに移し入れ、水にて標線までうすめる。この液の一定量 10 又は 20 ml をビレットで分取し、水で 200 ml ^{注6)} に希釈する。シアン化カリウム溶液

注7) 5ml. トリエタノールアミン 5ml、水酸化カリウム 5ml を加え、PH 13 以上に調節し、N.N. 指示薬を加えて直ちに規定 EDTA 溶液で滴定する。終点の変色は赤→青で、完全に赤味のなくなった点を終点とする。
 注8) 注9)

2.3.3 算出法

$$CaO\% = \frac{CaO\ mg/EDTA\ ml \times EDTA\ ml}{試料\ (mg)} \times 100$$

注6) CaO 定量の際、PH 13 として MgO を分離する場合、MgO/CaO の比が大きいときは、CaO は Mg(OH)₂ に共沈して、低値を与える。この共沈を防ぐために、液量を 200ml に希釈してから PH を 13 に調節する。

注7) 蔭べい剤として加えるシアン化カリウム、トリエタノールアミンは、普通 1~2ml でよいが、Mn その他の重金属の多い時は、それに比例して加えることが必要でこの場合は安全度を見越して、5ml 加えることにした。

注8) 正確には PH 13 以上になることが望ましいが、簡便法としては Nile blue A なる指示薬が PH 10.5 で青、11.5 で赤に変色するため、まずこの指示薬を用いてテストし、変色後 2ml 位過剰に水酸化カリウムを加えれば PH は約 13 になる。

注9) 終点は明瞭であるが、CaO のみよりも少量の MgO が共存している方が見やすい故、この様な試料には少量の MgCl₂ 溶液を加えて行なうとよい。

2.4 MgO の定量

2.4.1 試薬

PH 10 緩衝溶液: 塩化アンモニウム 70g とアンモニア水 570ml を水に溶解し、1ℓ に希釈する。

シアン化カリウム (50%) 溶液

トリエタノールアミン (1+1)

EBT 指示薬

規定 EDTA 溶液 (0.025M)

2.4.2 操作 CaO 定量の際、同時に 10 または 20ml をピペットでビーカー (容量 300ml) に分取し、水で 100ml に希釈する。シアン化カリウム溶液 5ml、トリエタノールアミン 5ml、PH 10 緩衝溶液 10ml を順次加え、EBT 指示薬 3~4 滴を加え、規定 EDTA 溶液で滴定する。終点の変色は赤→青、赤味の完全になくなった点を終点とする。
 注10)

2.4.3 計算法

この滴定値は CaO + MgO の合量を与えるので、MgO の算出には、CaO の滴定値を減じて、計算する。

$$MgO\% = \frac{MgO\ mg/EDTA\ ml \times (EBT\ 滴定値 - NN\ 滴定値)}{試料\ (mg)} \times 100$$

注10) 終点の反応が遅いから、終点付近においては、1滴づつ加え、充分に振りまぜる。

2.5 Fe₂O₃ および Al₂O₃ の定量

2.5.1 試薬

- ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム(0.1%)水溶液
- 塩化第一スズ溶液(鉄錳中の鉄分析の項参照)
- 塩化第二水銀(飽和溶液)
- 1/100重クロム酸カリウム溶液

2.5.2 操作 試料1gまたは2gをビーカー(容量300ml)に正確にはかりとり、塩酸(1+1)20mlを加えて加熱分解する。分解後塩化第一スズ溶液を滴加し、第二鉄を還元し、過剰に1滴加え、冷却する。冷却後飽和塩化第二水銀液5mlを加え、過剰の第一スズを酸化する。次にリン酸(1+1)10ml、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム3滴を加え、水で液量150mlとにし、たぎちに1/100重クロム酸カリウム溶液で滴定する。終点の変色は無色→青(Feの多い時)→紫で、ふりまぜても色の消えない点を終点とする。

2.5.3 算出法

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \% = \frac{0.0007985 \times \text{滴定値}}{\text{試料(g)}} \times 100$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \% = \text{R}_2\text{O}_3 \% - \text{Fe}_2\text{O}_3 \%$$

2.6 P₂O₅ の定量

2.6.1 試薬

- モリブデン酸アンモニウム溶液

モリブデン酸アンモニウム40gを水300mlおよびアンモニア水80mlに溶解し、冷却後少量づつこれを硝酸(1+1)600ml中に滴加する。

- 規定水酸化ナトリウム溶液(1/10)

- 規定硝酸溶液(1/10)

- フェノールフタレイン指示薬

2.6.2 操作 試料1~2gをビーカー(容量300ml)に正確にはかりとり、塩酸(1+1)30mlを加え、加熱分解し、次いで硝酸5mlを加え、蒸発乾固する。冷後塩酸(1+1)20mlを加え、溶解し蒸発して液面に皮膜を生じしめ、冷却する。次に硝酸10mlを加え、NO₂ガスが発生しなくなるまで加熱し、水50mlを加えて希釈し、不溶解物を口濾する。硝酸(2+100)にて充分に洗淨する。口液および洗液は円錐いフラスコに移し、アンモニア水25mlを加え、水酸化鉄の沈殿を生じしめ、次に硝酸を除去に加えて、その沈殿を溶解する。更に硝酸を過剰に5ml加える。水で液量150

mlとし、約60℃に加熱する。これに60℃に加熱したモリブデン酸アンモニウム溶液50mlを加え、充分にふりまぜたのち、60℃の湯浴中に1時間静置し、沈殿を熟成する。この沈殿を5種B口紙でろ過し、硝酸(2+100)でフラスコおよび沈殿を充分に洗浄し、次に硝酸(2+10,000)冷溶液で10回洗浄する。沈殿は口紙と共に元のフラスコに移し、水50mlを加え、口紙を充分に破壊した後、これに $\frac{N}{10}$ 水酸化ナトリウム規定液をま、過剰に加え、溶解せしめ、フェノールフタレン指示薬3-4滴を添加し、 $\frac{N}{10}$ 硝酸規定液で滴定する。終点の変色は赤→無色 この場合全操作を通じ空実験を行い補いをする。

2.6.3 算出法

$$P_2O_5\% = \frac{\frac{N}{10}NaOH \text{ 使用量} - \frac{N}{10}HNO_3 \text{ 使用量}}{\text{試料}(g)} \times 0.0309$$

2.7 MnOの定量

2.7.1 試薬

過ヨウ素酸カリウム

2.7.2 操作 試料0.5gを白金皿に正確にはかりとり、硫酸(1+1)10ml、フッ化水素酸5mlを加え、加熱分解し、硫酸白煙を生ぜしめる。冷却後水を加えて溶解し、ビーカー(容量300ml)にうつし硫酸(1+1)を加え液中の酸濃度が10%以上に作るように調節し、加熱煮沸させる。煮沸させながら過ヨウ素酸カリウム0.3~0.5gを加え、そのまま10分間煮沸を続け、 MnO_4^- の発色をとせる、冷却後リン酸(1+1)5mlを加え、100mlメスフラスコに移し入れ、水にて標線まで希釈する。この液を光電比色計を用い、水を対照液として532 mμにて吸光度を測定する。

2.7.3 算出法

別に過マンガン酸カリウム標準液を用いて作成した検量線によりMnOを算出する。

2.8 強熱減量

2.8.1 操作 普通のケイ酸塩鉱物の分析法と同一手順で行う。試料0.5~1gを白金ルツボに正確にはかりとり、電気炉中で1000℃1時間強熱して恒量となし、冷却後早く秤量する。

2.8.2 算出法

$$\text{強熱減量} = \frac{\text{白金ルツボ} + \text{試料}(g) - \text{強熱後全重量}(g)}{\text{試料}(g)} \times 100$$

2.9 CO₂の定量

CO₂が多量るときはシュレッター炭酸定量器を用い、少量るときはバリッド水吸収による滴定法を用いる。

2.9.1 シュレッター氏炭酸定量器による方法

2.9.1.a シュレッター炭酸定量器

図に示す通り。

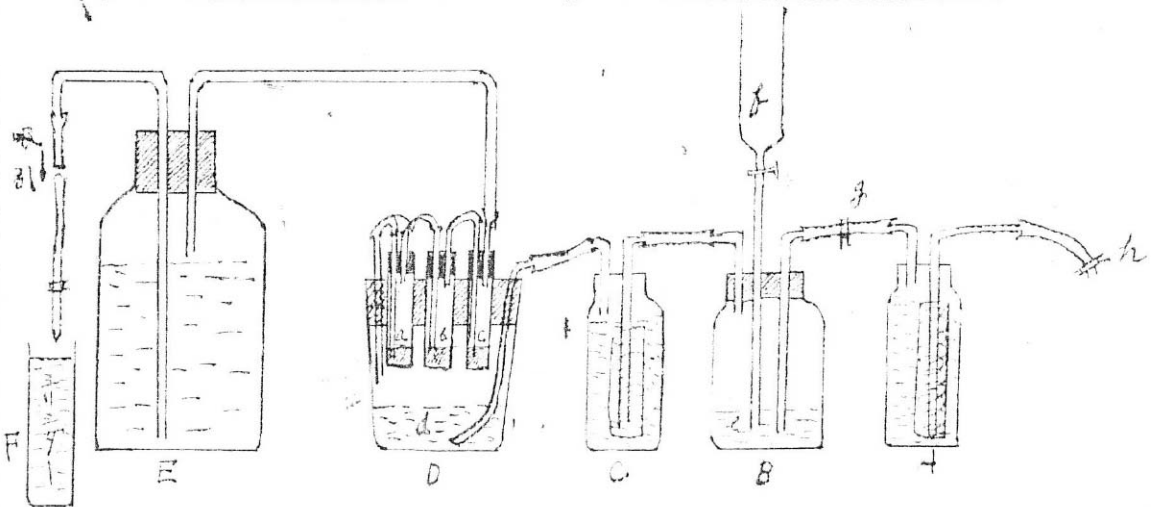
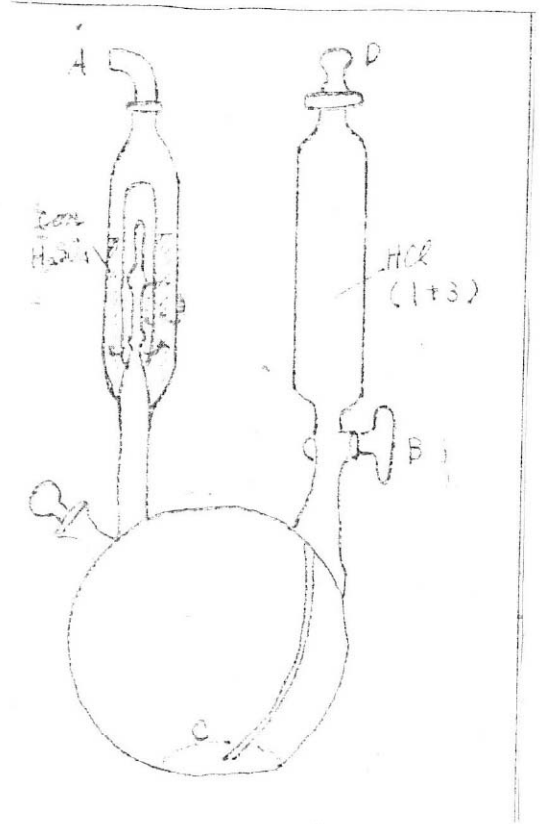
2.9.1.b 操作 試料1gを正確にはかりとり、フラスコの底部に入れる。次に塩酸(1+3)を上記Dバルブの中に入れて、硫酸を上部Aバルブ中に入れて、全体を秤量する。秤量後活栓Bにより塩酸を試料上に流下して、活栓Bを閉ざると、発生するCO₂は硫酸中を通過して外に出て、水分は硫酸中に吸収される。反応終了後、フラスコを加熱して溶液を3分間静かに煮沸したのち、アスピレーターをAに、ソーダライムに接続せるゴム管の一端をD口に気密に接続し、活栓Bを開いて、徐々にCO₂を含まない乾燥空気を溶液中に通過せしめて、CO₂を完全に追出す。その後、再び容器を秤量し、その減量よりCO₂を求めらる。

2.9.1.c 算出法

$$\text{CO}_2\% = \frac{\text{反応前の重量(a)} - \text{反応後の重量(b)}}{\text{試料(g)}} \times 100$$

2.9.2 バリコト水吸収による定量法

2.9.2.a 装置



- A: 水酸化カリウム50%溶液入洗気びん(通気のCO₂除去用)
 B: 150~200 ml 容量試料分解びん
 C: 硫酸銅飽和溶液に5%硫酸を加えた洗気びん(CO, S除去用)
 D: 全炭酸吸収器
 E: 吸引装置 毎回同一水準で吸引することが望ましい
 F: 吸引量を計るシリンダー

2.9.2. b 試薬

$\frac{N}{5}$ 水酸化バリウム溶液: $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 31.552g/l

$\frac{N}{10}$ 塩酸又はシュウ酸 1 ml = 0.0022g CO₂

硫酸(20%)

フェノールフタレン指示薬

2.9.2. c 操作 Dのdに約30 ml, a, b, Cに約2 mlの水を入れ、A, C, D, Eを連結して、吸引通気する。これで装置内と溶液中のCO₂を除去する。Bのeに試料を入れる^{注11)}。約1 lの吸引通気後、Dをセットよりはずし、バリット水採取量の約 $\frac{1}{2}$ をdに、残りを更に3等分して、a, b, Cに静かに入れ、速やかにゴム栓をしてセットに連結する^{注12)}。Bも連結しコックを閉じて吸引し、空気がないことを確認したのち、fに硫酸(20%) 30~50 ml入れ、静かにe中に滴下する。全量を加えたのち、加熱し、完全に炭酸塩を分解する。煮沸し、吸引が終了後加熱を止め、コックを開き、同じくコックを加減し、適当な通気状態とする。吸引速度はCO₂の多少により、2 lを1~1.5時間で通し、最後に通るCびんに沈殿が生成しない程度とする。CO₂を完全に吸収した後、Dをセットより外し、a, b, Cをdと合し、洗淨液^{注13)} $\frac{N}{10}$ 塩酸又は $\frac{N}{10}$ シュウ酸で、フェノールフタレンを指示薬として中和滴定し、同じ様に操作した空実験より、CO₂を算出する。

2.9.2. d 算出法

$$CO_2\% = \frac{(A-B) \times 0.0022 \times 100}{\text{試料}(g)}$$

- { A: 空実験に要した酸の量(ml)
 { B: 実際試料の滴定量(ml)

注11) 試料採取量

バリット水15 ml の場合

CO₂ 10% 以下 試料0.5g

〃 10% 以上 〃 0.25g

注12) セット連結のとき、Dを温湯に浸し、操作中加熱すると、反応が迅速に行われる。

注13) 洗淨水は、煮沸してCO₂を完全に追い出した水を使用する。

3 迅速別法

最近の分析迅速化の傾向は、主として吸光光度法およびEDTA滴定法の応用へと進んでいる。即ちケイ酸塩鉱物を例にとれば、アルカリ融解した試料からSiO₂, Al₂O₃の吸光光度法、また酸分解の試料から微量のFeO, Fe₂O₃, P₂O₅の吸光光度法など、又EDTA滴定ではAl₂O₃などが簡単に出来、特にTiO₂の含有量のほとんど微量な石灰石などには最も理想的である。ここに筆者の第一研究室で検討し既に実行しているEDTAによるFe₂O₃, Al₂O₃の同時定量とメキシコリジルによる微量FeO, Fe₂O₃の定量法をつぎに記載する。

3.1 Fe₂O₃およびAl₂O₃定量の別法

(EDTAによるFe₂O₃, Al₂O₃の同時定量)

3.1.1 要旨 試料を酸で分解し、ケイ酸分を除去し、鉄、アルミニウムを水酸化物として沈殿分離する操作は1.2.1系統図(R₂O₃)と同様で、この沈殿を塩酸に溶解、PHを3に調節し、サリチル酸を指示薬として、Fe₂O₃をEDTAで滴定し、その液にCu-PANを加え、引き続きEDTAで滴定してAl₂O₃を定量する。この場合Fe₂O₃, Al₂O₃共に0.5%以上ある事が望ましい。

3.1.2 試薬

酢酸アンモニウム溶液(50%)

サリチル酸溶液(0.2%メタノール溶液)

Cu-PAN溶液: Cu-PAN粉末2gを、50%イソプロピルアルコール100mlに溶解
EDTA標準液(0.025N)

3.1.3 操作 2.2.2記載の鉄、アルミナの水酸化物として分離した沈殿を、塩酸(H+)に溶解し、酢酸アンモニウム溶液10mlと、サリチル酸溶液3mlを加え、PHメーターを用いて、塩酸(H+)で正確にPH3に調節する^{注14)}。終点の変色は赤→無色(Fe₂O₃の多い時は淡黄色) 滴定の終わった溶液にCu-PAN指示薬4~5滴を加えて煮沸する。EDTA標準液で滴定する。終点の変色は褐色→黄色で、30秒間煮沸しても複色しない点を終点とする^{注15)}。

3.1.4 算出法

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \% = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{mg} / \text{EDTA ml} \times \text{EDTA ml}}{\text{試料(mg)}} \times 100$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \% = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{mg} / \text{EDTA ml} \times \text{EDTA ml}}{\text{試料(mg)}} \times 100$$

注14) Fe₂O₃の滴定可能PH域は2~3, Al₂O₃は3~4であるから、このPH調節は正確を要する。

注15) 本法にてAl₂O₃定量の際、TiO₂があると+誤差になるが、石灰石、ドロマ

イト中には TiO_2 含量は極めて微量であるから、普通本法を適用してもさしつかえない。定量時間は相当短縮できる。本法による実験例下記の通り。

試料	Fe_2O_3		Al_2O_3	
	重量法	EDTA法	重量法	EDTA法
マグネシウム タリシカー	3.27%	3.29%	2.03%	2.10%
合成試料	3.03 mg	2.95 mg	3.78 mg	3.80 mg
	6.06 mg	5.81 mg	1.89 mg	1.91 mg

3.2 α - α ジピリジルによる微量 FeO , Fe_2O_3 の吸光度定量法

α - α ジピリジルは $PH 3.5 \sim 8.5$ において、第一鉄と反応して深紅色を呈する。

この方法を用いて、従来法では難点のあった相当微量の FeO , Fe_2O_3 の定量が簡便に出来る。測定可能鉄量は $0 \sim 0.3 mg Fe_2O_3/100 ml$ 位である。

3.2.1 要旨 試料を塩酸に溶解し、緩衝溶液、発色剤を加えて、一定量となし、 $532 m\mu$ で吸光度を測定することにより第一鉄を、アスコルビン酸で第二鉄を還元して同様に吸光度を測定し、全鉄を求め、その差より第二鉄を算出する。

3.2.2. 試薬

全鉄緩衝溶液：6 N 酢酸ナトリウム 272g/500ml

第一鉄緩衝溶液：全鉄緩衝溶液 250 ml + 酢酸 3 ml

還元剤：アスコルビン酸粉末

発色剤： α - α ジピリジル 0.1% 溶液 (0.2 N 塩酸酸性)

鉄標準溶液 0.01 mg Fe/ml

3.2.3 操作 試料 0.2g ~ 0.5g を正確にビーカーにはかりとり、塩酸(1+1) 5ml で溶解し、100 ml マスフラスコに移す。還元剤少量を加え、よく振り混ぜ、第二鉄を第一鉄に還元し、全鉄緩衝溶液 10 ml、発色剤 2 ml を加え、水で 100 ml にうすめよく振り混ぜる。これを光電比色計を用い、 $532 m\mu$ にて吸光度を測定し、同一操作で鉄標準溶液で作成した検量線より全鉄量を求める。(検量線の作成は $0 \sim 0.3 mg Fe_2O_3/100 ml$ 位が適當のようである。) また第一鉄定量の場合は、酸分解の際、発生する CO_2 のため、第一鉄の酸化がないとの前提の下に行うが、試料 0.2 ~ 0.5g をビーカーにはかりとり、酸を加え分解し、マスフラスコにうつし、第一鉄緩衝溶液 10 ml 及び発色剤 2 ml を加え、全鉄と同様に吸光度を測定し、検量線より第一鉄を求める。第二鉄は全鉄より第一鉄を差引いて算出する。

◇ 参 考 文 献

上野景平：キレート滴定法，昭32年，(南江堂)

佐藤，池上：石灰石の迅速分析法，分析化学，11，706 (1957)

漆，加藤：石灰石及びドロマイトの迅速分析法，石膏と石灰，No.40,29,1959.

原田宗治郎：鉍物分析法，昭16年(共立社)

高津寿雄：有機分析試劑，P107, 昭32(積文堂)

島誠：地球化学探鉍法，P112, 昭30年(丸善)

石灰石、ドロマストの分析方法正誤表

頁	行	誤	正
4	下 13	シアン化カリウム(50%) 溶液	シアン化カリウム(5%) 溶液
4	下 4	計算法	算出法
6	8	補いをする	補正する
7	上 図	Conc H ₂ SO ₄	Conc H ₂ SO ₄
7	下 図	