

化学課資料
301(2)

No. 24

ケイ酸塩の完全分析法

地質調査所技術部化学課

昭和37年12月

ケイ酸塩の完全分析法

前 田 憲 二 郎

大 森 え い

山 田 貞 子

地質調査所技術部化学課

昭和 3 7 年 1 2 月

目 次

	頁
総 論	1
1. 湿分 (H_2O -) 定量法	1
2. ケイ酸定量法	2
3. アルミナ定量法	3
4. 酸化チタン定量法	4
5. 酸化第二鉄定量法	4
6. 酸化カルシウム定量法	6
7. 酸化マグネシウム定量法	7
8. 酸化第一鉄定量法	8
9. アルカリ定量法	9
10. 化合水 (H_2O +) 定量法 (ペンフィールド法)	12
11. 酸化リン定量法	13
12. 酸化マンガン定量法	14

総 論

当所のケイ酸塩の完全分析は主として、図幅調査に伴う火成岩、変成岩、水成岩などの試料、あるいは非金属鉱床調査に伴う窯業原料すなわちケイ石、陶石、長石、ロウ石、粘土などであつて、分析方法としてケイ酸、酸化チタン、アルミナ、酸化第二鉄、酸化カルシウム、酸化マグネシウムは1個の試料から系統的に分離定量され、化合水、酸化第一鉄、酸化マンガン、酸化リン、アルカリは個々に定量を行なう。特殊なケイ酸塩の完全分析には、本文で述べる分析方法では不充分であり、特殊な分析方法を必要とするものであるが、これらに関してはここでは省略する。

今回は従来から行なわれていた、正確度を主とした重量法、容量法、および比色法を記述したが、迅速分析法については一部未完成であり、目下研究を進めつつあるので完結の上、次回に発表する予定である。

なお本分析方法記述に際し下記の如く分担して行なつた。

ケイ酸、酸化チタン、アルミナ、	}	前 田 憲 二 郎
酸化第二鉄、酸化カルシウム、		
酸化マグネシウム、酸化第一鉄、		
湿分、		
酸化マンガン、酸化ナトリウム、	}	大 森 え い
酸化カリウム、		
酸化リン、化合水、		山 田 貞 子

1. 湿分 (H_2O) 定量法

1.1 要 旨

試料を $105 \sim 110^\circ C$ で乾燥し、冷後ばかり、その減量を湿分 (H_2O) とする。

1.2 操 作

試料 $0.5g$ を重量既知の白金ルツボ (容量 $25 ml$) に正確にはかりとり、恒温電気乾燥器中 $105 \sim 110^\circ C$ で2時間乾燥し、これをデシケーター中で30分間放冷後ばかり、さらに一時間乾燥し、恒重^{注1)}となるまで繰り返す。つぎの式によつて湿分 (H_2O)

を算出する。

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

注1) 恒量は繰り返しの減量が0.5 mg以下になるまで行なわなければならない。

2. ケイ酸定量法

2.1 要 旨

試料を白金ルツボで、融解合剤を加え加熱融解し、塩酸酸性にして蒸発乾固し、ケイ酸を不溶性ケイ酸としてこしわけ強熱してはかり、フッ化水素酸を加えて蒸発揮散させ、強熱しはかり、その減量からケイ酸を定量する。

2.2 試 薬

◦ 融解合剤

無水炭酸ナトリウム1 + 無水炭酸カリウム1

2.3 操 作

湿分を定量した試料を高温電気炉中で、初めは徐々に加熱し充分脱水したのち600～700℃で30分間強熱し、^{注2)}これをデシケーター中に放冷する。冷後融解合剤3gを加え、白金線で試料と充分混ぜ合せ、さらにその上部に1gの融解合剤を加えフタをして、メツケルバーナー上で初め徐々に熱したのち強熱融解する。冷後融塊を白金ルツボと共に温水を入れたビーカー中で抽出し、浸解すれば白金ルツボを取り去り^{注3)}時計皿でビーカーをおおい、塩酸10mlを徐々に加えて酸性にする。白金ルツボに付着した沈殿は少量の塩酸で溶解しビーカー中の主液に加え加熱して炭酸ガスを追い出したのち、磁製蒸発皿(容量300ml)に移し湯浴上で蒸発乾固する。塩酸(1+1)10mlを加えて再び蒸発乾固したのち、砂浴上で約160℃に1～2時間加熱し、含水ケイ酸を脱水して^{注4)}不溶性ケイ酸となし、冷後塩酸(1+1)10mlを加えて加温し、可溶性分が溶解すれば温水を加え直ちに密な口紙で口過し、初め温塩酸(2%)つぎに温水で塩素イオンの反応のなくなるまで充分洗浄したのち、この沈殿を口紙と共に湿つたまま白金ルツボに入れ保存して置く。先の蒸発皿に水酸化ナトリウム溶液(1%)5mlを加え湯浴上で加温し、^{注5)}これにロ液を移して再び乾固し前操作を繰り返す、ロ液はアルミナ、酸化第二鉄、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウムを定量する溶液(A)とする。

ここに得た沈殿を白金ルツボに入れ保存して置いた沈殿と合併し、徐徐に乾燥し充分脱水したのち、低温度で灰化し、 $1000 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ で30～60分間強熱し、デシケーター中で15分間放冷後はかり、さらに15分間強熱し恒量^{注6)}となるまで繰り返す。この重量を(a)とする。これを硫酸(1+1)の数滴で湿したのち、10 ml のフツ化水素酸^{注7)}を加え、砂浴上で充分注意し加熱する。硫酸の白煙が認められなくなつたら再び数滴の硫酸(1+1)とフツ化水素酸3 ml を加えて蒸発乾固を繰り返す。硫酸の白煙が認められなくなつたら $1000 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ で15分間強熱し、恒量となるまで繰り返す。この重量を(b)とする。(a-b)の減量が無水ケイ酸の量である。なお全操作をわたとつて空実験を行ない次式によつてケイ酸含有量を算出する。

$$\text{ケイ酸(\%)} = \frac{a(\text{g}) - b(\text{g}) - \text{空実験値}(\text{g})}{\text{試料}(\text{g})} \times 100$$

この際ルツボの中に残さが残るからこれに少量の融解合剤を加えて加熱融解し、少量の塩酸で溶かし溶液(A)に合併する。

注2) 還元性物質すなわち有機物、第一酸化鉄、硫化鉄などがある場合白金ルツボが侵されるのを防ぐため焙焼を行なう。

注3) 白金ルツボをビーカーの中に入れて塩酸を注加するときは、マンガン酸塩の分解によつて塩素が発生し、ルツボを侵すから必ずルツボをビーカーから取り去つたのち塩酸を注加する。

注4) 硝子棒の先端をへん平にしたもので乾固物をすりつぶして、脱水操作を行なう。

注5) 蒸発皿の内面に含水ケイ酸が付着して、ゴム棒などでこすつても完全に離脱されないから水酸化ナトリウム溶液(1%)を加え、加温しながら内面全体に作用させる。

注6) フツ化水素酸は10 ml 中に残さが0.3 mg 以下の純度のものでなければならぬ。

注7) 恒量は繰り返しの減量が0.5 mg 以下になるまで行なわなければならない。

3. アルミナ定量法

3.1 要 旨

ケイ酸分離後の溶液に塩化アンモニウムと過酸化水素水を加え、アンモニア水で中和し沈

殿をこしわけ、これを強熱し冷却後はかる。これより別に定量した酸化チタン，酸化第二鉄，
 鉄，酸化マンガン，酸化リンなどを差引いてアルミナを定量する。

3.2 試 薬

- 塩化アンモニウム溶液（10%） ○ 過酸化水素水（3%）
- 硝酸アンモニウム溶液（2%）（アンモニア水を加えて弱塩基性とする。）

3.3 操 作

ケイ酸を分離した溶液(A)に塩化アンモニウム溶液20ml，過酸化水素水5mlを加えて，かきまぜながらアンモニア水を少しづつ滴加して中和する。さらに数滴のアンモニア水を過剰に加えて弱アルカリ性として煮沸する。過剰のアンモニアを追い出したのち、温所にしばらく静置し沈殿が沈降したら傾斜法でろ過し、沈殿は温硝酸アンモニウム溶液で数回洗浄後元のビーカーに洗い戻し、塩酸（1+1）10mlを加えて加温溶解し、前操作を繰り返す。ただし弱アルカリ性としたとき少量のロ紙バルブを加える。ロ液を(B)とする。沈殿はロ紙と共にルツボに^{注8)}入れて乾燥灰化したのち、1000~1100℃で1時間強熱し恒量となるまで^{注9)}繰り返し、ここに得た沈殿物重量を(a)とする。これから別に定量した酸化第二鉄，酸化チタン，酸化マンガン，酸化リンを差引いてアルミナとする。なお全操作にわたって空実験を行ない、次式によつてアルミナの含有量を算出する。

$$\text{アルミナ}(\%) = \frac{\{a(\%) - \text{空実験値}(\%)\} \times 100}{\text{試 料}(\%)}$$

チタン(%) - 酸化マンガン(%) - 酸化リン(%)

注8) 重量既知の磁製ルツボ（容量30ml）を使用する。

注9) 恒量は繰り返しの減量が0.3mg以下になるまで行なわなければならない。

4. 酸化チタン定量法

4.1 要 旨

沈殿(a)にピロ硫酸カリウムを加えて融解し、冷却後硫酸（5%）に溶かし、比色管または目盛り付きビーカーに移し、過酸化水素水を加えて発色させ比色定量する。

4.2 試 薬

- ピロ硫酸カリウム ○ 過酸化水素水（3%）
- 酸化チタン標準溶液

最純度酸化チタン約1gを白金ルツボに取り，1000°C以上で1時間強熱してデシケーターに入れ放冷する。この純無水酸化チタン0.5gを白金ザラに正確にはかりとり，ピロ硫酸カリウム5～10gを加えてフタをし加熱融解する。放冷後硫酸（5%）を加え50°C以下の温度でゆるやかに溶解する。冷後この溶液をメスフラスコ（容量500ml）に移し，硫酸（5%）で正確に標線までうすめて充分振りまぜてから使用する。この溶液1mlは0.0010gの酸化チタンを含有する。

4.3 操 作

沈殿(a)をガラス棒の先端で粉末とし，ピロ硫酸カリウム5～10gを加え初め徐徐に熱しのうち強熱する。放冷後硫酸（5%）を加えて50°C以下に加温溶解し，溶液を適当な比色管または目盛付きビーカーに移し，過酸化水素水3mlを加え振りまぜ一定容積たとえば50，100，または200mlにうすめて振りまぜる。別に同形の比色管または目盛付きビーカーに過酸化水素水3ml，硫酸（5%）を試験溶液と同量入れこれにビュレットより酸化チタン標準溶液を滴加し振りまぜ，試料を入れた比色管の色度と同色になるまで滴加する。酸化チタン標準溶液の滴加量よりチタン含有量を次式によつて算出する。なお全操作にわたつて空実験を行なう。

$$\text{酸化チタン}(\%) = \frac{[\text{酸化チタン標準溶液滴加量}(\text{ml}) - \text{空実験}(\text{ml})] \times 0.0010(\text{g})}{\text{試 料}(\text{g})} \times 100$$

5. 酸化第二鉄定量法

5.1 要 旨

酸化チタンを比色定量した溶液に，アンモニア水を加えて鉄を沈殿せしめ，こしわけて沈殿を塩酸に溶解し塩化第一スズ溶液で還元し，塩化第二水銀溶液で過剰の塩化第一スズを酸化し，これに硫酸マンガン溶液を加えて過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し酸化第二鉄として定量し，これより別に定量した酸化第一鉄を酸化第二鉄に換算したものを差引いて酸化第二鉄とする。

5.2 試 薬

• 塩化第一スズ溶液

塩酸100mlをビーカーに入れ，結晶塩化第一スズ50gを少量づつ加えて溶かし水で

1ℓにうすめる。この溶液には少量の粒状特級金属スズを入れ、褐色ビンに密栓して保存する。

○ 硫酸マンガン溶液

結晶硫酸マンガン6.7gを水600mlに溶かし、リン酸(比重1.70)138mlと硫酸130mlを加えて水で1ℓにうすめる。

● 塩化第二水銀飽和溶液

5.3 操 作

酸化チタンを比色定量した溶液にアンモニア水10~20mlを加え加熱沸騰し鉄を沈殿させる。口過し、温水で2~3回洗浄し沈殿を元のピーカーに洗い戻し、塩酸(1+1)10mlを加え、溶液が5~10mlとなるまで加熱濃縮する。これに塩化第一スズ溶液を1滴ずつ加えて還元したのち、さらに1~2滴過剰に加え水で充分に冷却する。これに塩化第二水銀飽和溶液5mlを加えよく振りまぜる。これを冷水で200~300mlにうすめ、硫酸マンガン溶液25mlを加え、よく振りまぜながら $\frac{N}{20}$ 過マンガン酸カリウム標準溶液で、最後の1滴によつて溶液が微紅色を呈するまで滴定する。なお全操作にわたつて空実験を行ない、次式によつて酸化第二鉄の含有量を算出する。

$$\text{酸化第二鉄(\%)} = \frac{0.003992 \times f \times \left[\frac{N}{20} \text{ 過マンガン酸カリウム標準溶液使用量} \right]}{\text{試 料 (g)}} \times 100 - \left[\text{酸化第一鉄(\%)} \times 1.1114 \right]$$

6. 酸化カルシウム定量法

6.1 要 旨

アルミニウム、鉄などを分離したロ液(B)にシユウ酸アンモニウム溶液を加え、シユウ酸カルシウムを沈殿させる。沈殿を硫酸で分解し、遊離したシユウ酸を過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し、間接に酸化カルシウムを定量する。

6.2 試 薬

○ シユウ酸アンモニウム飽和溶液

6.3 操 作

アルミニウム、鉄などを分離したロ液(B)を煮沸し、これに飽和シユウ酸アンモニウム熱溶

液 10 ml をかきまぜながら徐徐に加え、溶液が約 200 ml になるまで湯浴上で加熱し、アンモニア水 4~5 滴を加えかきまぜ数時間放冷する。口過水洗し完全にシュウ酸アンモニウムを除き、沈殿を元のビーカーに洗い戻し口紙に付着した微量の沈殿は温硫酸 (1+2) を注ぎ溶解、水洗しビーカーに加える。ビーカーに 20 ml の硫酸 (1+2) を加えて溶液を 200~250 ml にうすめ、60~70°C に温めて絶えずかきまぜながら $\frac{N}{20}$ 過マンガン酸カリウム標準溶液を滴加し、最後の一滴によつて溶液の微紅色が約 15 秒以上着色しているようになった点を滴定の終点とする。なお全操作にわたつて空実験を行ない、次式によつて酸化カルシウムの含有量を算出する。

$$\text{酸化カルシウム}(\%) = \frac{0.001402 \times f \times \left[\frac{N}{20} \text{ 過マンガン酸カリウム標準溶液} \right]}{\frac{\text{試料}}{\text{使用量 (ml)} - \text{空実験値 (ml)}}} \times 100$$

(9)

7. 酸化マグネシウム定量法

7.1 要 旨

カルシウムを分離した溶液に、リン酸アンモニウム溶液とアンモニア水とを加えて激しくかきまぜ、リン酸アンモニウムマグネシウムを沈殿させる。沈殿をこしわけ強熱し焦性リン酸マグネシウムとして秤量し、係数を乗じ酸化マグネシウムを算出する。

7.2 試 薬

- リン酸アンモニウム溶液 (10%)

7.3 操 作

カルシウムを分離した溶液にリン酸アンモニウム溶液 10 ml とアンモニア水 50~70 ml を加え、激しくかきまぜて沈殿を生成せしめ一夜冷所に放置する。ち密な口紙で口過し、アンモニア水 (5%) で充分注 10) に洗浄する。沈殿を注 11) ルツボに注 12) 入れ乾燥灰化したのち、900~1000°C に 30~60 分強熱し焦性リン酸マグネシウムとして冷却後秤量する。なお全操作にわたつて空実験を行ない、次式によつて酸化マグネシウムの含有量を算出する。

$$\text{酸化マグネシウム}(\%) = \frac{0.3620 \times \text{焦性リン酸マグネシウム}(\%) - \text{空実験値}(\%) }{\text{試料}(\%) } \times 100$$

- 注 10) 口液に硝酸と硝酸銀溶液を加えて白濁の認められないまで洗浄する。
- 注 11) 可検溶液中にアンモニウム塩類やアルカリ塩類を多量に含む場合には沈殿を塩酸に溶解して、再沈殿を行う方がよい。
- 注 12) 重量既知の磁製ルツボ(容量 15 ml)を使用する。

8. 酸化第一鉄定量法

8.1 要 旨

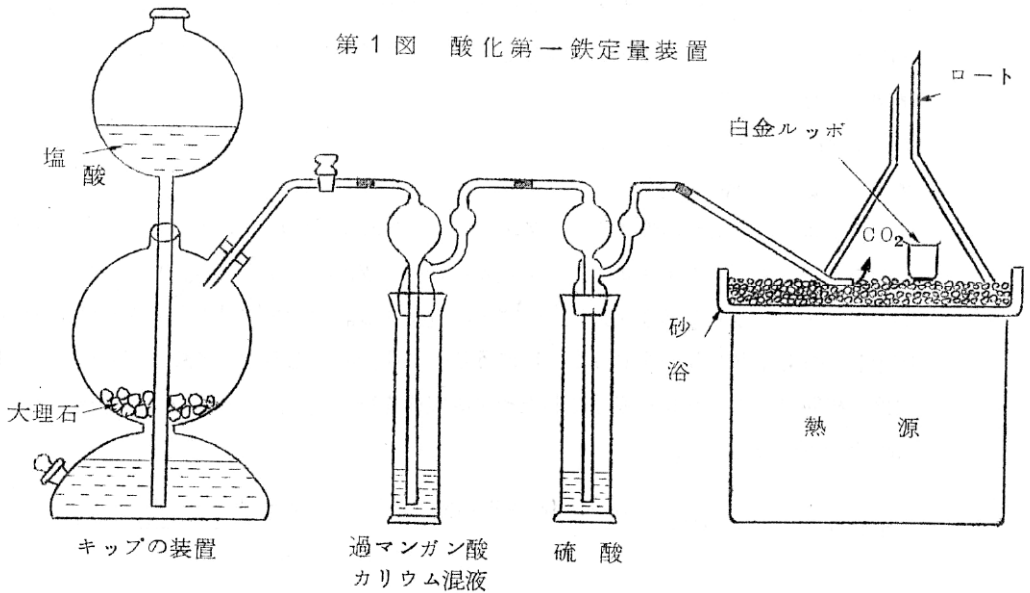
試料を白金ルツボにはかりとり、硫酸とフッ化水素酸を加えて炭酸ガス気流中で加熱分解したのち、ホウ酸を加えて過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定し酸化第一鉄を定量する。

8.2 試 薬

- ホウ酸飽和溶液
- 石灰石(炭酸ガス発生用)

8.3 装 置

第 1 図に示すものを標準とする。



8.3.1 炭酸ガス発生装置

キップ式装置を用い、石灰石と塩酸で炭酸ガスを発生させる。

8.3.2 炭酸ガス洗浄装置

過マンガン酸カリウム混液〔過マンガン酸カリウム溶液(5%)1+炭酸ナトリウム溶液(10%)1〕を入れたガス洗浄ビンに通じたのち、硫酸を入れたガス洗浄ビンに通じて炭酸ガスを洗浄する。

8.3.3 分解装置

砂浴上に大形ロートを逆さにし、その中に白金ルツボを置く。

8.4 操 作

試料0.5gを正確に白金ルツボ(容量25ml)にはかり取り、硫酸(1+1)5mlとフッ化水素酸10mlを加えフタをし、砂浴上で第1図に示した炭酸ガス発生装置から炭酸ガスを発生させながら、炭酸ガス気流中で10~15分強熱分解後、冷水300mlとホウ酸飽和溶液10mlを入れたビーカーに白金ルツボごと入れ、振りまぜながら $\frac{N}{20}$ 過マンガン酸カリウム標準溶液を滴加し、最後の1滴による微紅色が約15秒以上着色しているようになったときをもつて滴定の終点とする。なお全操作にわたつて空実験を行ない、次式によつて酸化第一鉄の含有量を算出する。

$$\text{酸化第一鉄(\%)} = \frac{0.003593 \times \left(\frac{7 \times N}{20} \text{ 過マンガン酸カリウム標準溶液使用量(ml)} - \text{空実験値(ml)} \right)}{\text{試料(g)}} \times 100$$

9. アルカリ定量法

9.1 要 旨

試料を塩化アンモニウムと炭酸カルシウムとで融解して、熱水で抽出し、塩化物としてナトリウムとカリウムの含量をはかり、カリウムは塩化白金カリウムとしてはかり、含量よりカリウムを差引いてナトリウムとする。

9.2 試 薬

- 炭酸カルシウム
- 塩化アンモニウム
- 塩化白金酸溶液；塩化白金酸10gを水225mlに溶解する。
- 塩化バリウム；10%溶液

- シュウ酸アンモニウム；飽和溶液
- 炭酸アンモニウム；10%溶液
- エチルアルコール；比重0.860（15°C）

9.3 操 作

試料0.5gを正確にはかりとつてメノール鉢に入れて塩化アンモニウム0.5gとまぜ合わせる。つぎに炭酸カルシウム4gをはかりその $\frac{3}{4}$ をこれに加えてよくすりまぜる。白金ルツボ（容量30ml）の底に残りの炭酸カルシウムの半量をしき、その上に乳鉢の混合物を移す。残りの炭酸カルシウムで乳鉢を洗い、移しとつた混合物をおおう。ルツボを電気炉で徐徐に熱し350~400°Cで約30分間熱して塩化アンモニウムを分解させたのち、温度を上げて約800~850°Cで約40分間加熱する。ルツボが冷却したのち、温水を加えて内容物を乳鉢の中に移し入れ、乳棒で磨砕してからビーカー（容量300ml）に洗い移し、これを加温し、煮沸したら口過する。温水で2~3回洗浄して沈殿をもとのビーカーの中に洗いおとす。これを再び煮沸して前に使用した口紙を用いて口過し温水で洗浄する。^{注13} 口液にアンモニア水1mlを加えて加温し、炭酸アンモニウム溶液10mlを加え炭酸カルシウムを沈殿させる。口過し温水で洗浄し、口液を大型白金ザラに移し、湯浴上で蒸発乾固する。乾固した白金ザラは砂浴上^{注14}で塩化アンモニウムを分解させて、さらにバーナーの炎^{注15}を弱めて軽く焼く。放冷した白金ザラに温水を加え内容物をビーカー（容量100ml）に洗い移し、リトマス試験紙の小片を入れて塩酸（1+1）を加えて微酸性にする。溶液を煮沸し、塩化バリウム溶液を1滴加え^{注16}、白色沈殿を生ずればさらに数滴加えて一夜静置する。つぎにアンモニア水でアルカリ性とし、煮沸しシュウ酸アンモニウム溶液数滴と炭酸アンモニウム溶液約1mlを加え約20分間静置する。小型口紙で白金大ザラに口過し、洗浄する。口液を蒸発乾固したのち弱い炎で軽く焼く。ビーカーに温水で溶かし入れ、アンモニア水を1滴加えて煮沸し、炭酸アンモニウム溶液を数滴加えてしばらく静置し、白金ザラに口過、洗浄し、再び蒸発乾固し、弱い炎で軽く焼く。ビーカーに温水で溶かし入れる。この時溶液が白く濁れば、前回のよう炭酸アンモニウム溶液を加え、口過、洗浄、蒸発乾固、軽く焼く操作をくり返す。ビーカーに溶かし入れた液が濁らなくなつたら、重量既知の小型白金ザラに移し、塩酸1滴を加えて蒸発乾固する。これを恒温電気乾燥器中で乾燥したのち、弱い炎で軽く焼き、デシケーター中に放冷して秤量する。これは塩化ナトリウムと塩化カリウムの含量である。この含量を少量の水で溶かし、含量0.01gについて塩化白金酸溶液を1mlの割に加

先湯浴上で蒸発し、シロップ状になつたら冷し、これにエチルアルコール^{注17)}約20 mlを加え、塩化白金ナトリウムを充分に溶かし、傾斜法で上澄み液をビーカーに移す。^{注18)}これをくり返し、アルコールが呈色しなくなつたら湯浴上でアルコールを蒸発させ、恒温電気乾燥器に入れて130°Cで乾燥する。デシケーター中で放冷したのちをはかる。なお全操作にわたつて空実験を行ない、次式によつて酸化カリウム、酸化ナトリウムの含有量を算出する。

$$\begin{aligned} \text{酸化カリウム}(\%) &= \frac{0.1938 \times \text{塩化白金カリウム}(g)}{\text{試料}(g)} \times 100 \\ \text{酸化ナトリウム}(\%) &= \frac{0.5303 \times [(\text{塩化カリウム}^{(g)}) + \text{塩化ナトリウム}(g)] - \text{塩化カリウム}(g)}{\text{試料}(g)} \\ &\quad \times 100 \end{aligned}$$

注13) ロ紙上の沈殿をビーカーに移し塩酸を加える。完全に分解が行なわれていれば全部溶解する。

注14) 直接、バーナーで焼くと、脱水が不完全の場合に飛散して内容物を損失する恐れがある。白金ザラを時計ザラでおおつて砂浴上にのせるのが良い。

注15) 塩化アルカリは強く熱すると、分解損失するので、白金ザラが暗赤色を呈する程度にとどめる。

注16) 試料中に硫化物があると硫酸となつてロ液に入るので取除く。塩化バリウム溶液を加えたとき沈殿の量が多いか、試料粉末のときに硫化物を多量に認めたときは、液量を70~80 mlにして塩化バリウムを加えるとよい。

注17) アルコールの比重と温度

比重	温度(°C)	比重	温度(°C)
0.864	10	0.851	25
0.860	15	0.847	30
0.856	20		

注18) 液が濁る場合は小型ロ紙で塩化白金カリウムをロ過し、アルコールで洗浄したのちロ紙を恒温器中で充分に乾燥する。熱水をロ紙上にそそぎ塩化白金カリウムを溶かし、重量既知の白金ザラに移し、蒸発乾固したのち、恒温器に入れて130°Cで乾燥してはかる。上記のうちロ紙の乾燥が不十分のときは、アルコールが残

るため白金黒となる。

10. 化合水 (H_2O+) (ペンフィールド法)

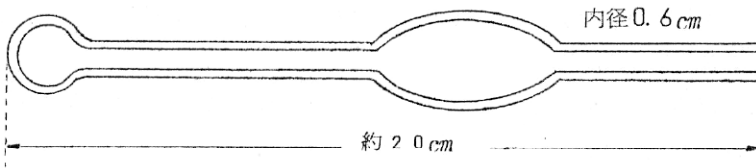
10.1 要 旨

一端を閉じ中央をふくらましたガラス管に試料を入れて熱し、試料を入れた末端を切断して水分が付着している管をはかる。これを乾燥してはかり前後の差から全水分を得る。これから別に定量した湿分 (H_2O-) を差引き、化合水 (H_2O+) を得る。

10.2 装置および器具

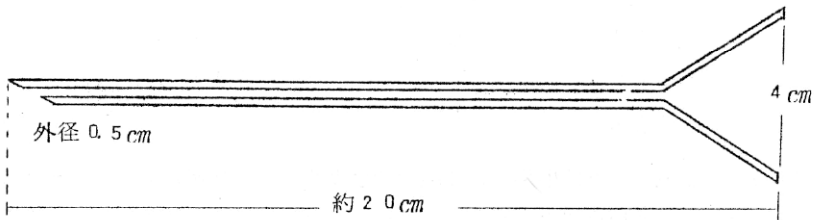
ペンフィールド管；硬質ガラスで第2図のような管を作る。

第 2 図



長足ロート；第3図に示す。

第 3 図



10.3 操 作

乾燥したペンフィールド管をしばらくてんびん室に放置したのち、その重量をはかる。長足ロートを用いて、底球部に0.5g前後の試料を入れ、重量をはかり、その差を試料(g)とする。冷水で湿した布で中球部を包み、水平がいくらか底球部を高くして保持する。^{注19)}メツケルバーナーで底球部を静かに熱し、徐々に温度を高めてバーナーを全開して約15分間加熱を続ける。^{注20)}軟化している底部をルツボはさみを用いて切断する。^{注21)}切断した管は直ちに口にゴムせんをはめ、中球部の水が流れぬように保ち室温まで放冷する。湿布を取り除き乾いた布でまわりの湿気をふく。ゴムせんをはずしてはかつたのち、恒温電気乾燥器内で乾燥する。てんびん室に放冷し、はかる。重量の減量が水分である。次式により算出する。

$$\text{化合水(\%)} = \frac{\text{減量(g)} \times 100}{\text{試料(g)}} - \text{湿分(\%)}$$

注19) 湿布は駆逐された水分を凝縮させるためなので、常に冷たい状態に保つ。管の口が湿らぬよう気をつける。

注20) これですべて水分が追出されるはずであるが特殊なもの(滑石、トパーズなど)は、この温度では不足なので、電気炉を用いた吸収法によらなければならない。

注21) 管の方に試料が残らぬように気をつけて切断し、管の切断部はよく封じて破損しないようにしておく。

11. 酸化リン定量法

11.1 要 旨

試料を硝酸とフッ化水素酸で分解し、^{不溶解分} ~~酸~~をこしわけたのち、リンモリブデン酸アンモニウム法でアルカリメトリーによりリン酸を定量する。

11.2 試 薬

- $\frac{N}{10}$ 水酸化ナトリウム標準溶液
- $\frac{N}{10}$ 硝酸標準溶液
- 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を温水300mlおよびアンモニア水80mlに溶解し、冷却後少量ずつこれを硝酸(1+1)600ml中にふりまぜながら注加する。

11.3 操 作

試料0.5gを正確に白金小ザラ(容量100ml)にはかりとる。少量の水で湿し、硝酸10mlとフッ化水素酸8mlを加え、白金線でよくかきまぜ、砂浴上で徐々に加熱分解し、蒸発乾固する。硝酸5mlを加え再び蒸発乾固し、内容物が褐色になるまで加熱する。硝酸10mlを加え時計ザラでふたをして静かに加熱溶解する。温水でうすめ。目盛付ビーカー(容量300ml)に口過し温水で洗浄する。口液にアンモニア水(1+1)をわずかに水酸化物の沈殿が生ずるまで徐々に加え、つぎに硝酸を沈殿が溶解するまで加え、さらに過剰に5ml加える。これに硝酸アンモニウムの結晶5gを加え水で液量を約150mlにうすめ、約60°Cに加熱する。これにあらかじめ約60°Cに加熱したモリブデン酸アンモニウム溶液30~50mlを加えて十分に振りまぜたのち、50~60°Cの温浴中に約1時間静置後1夜放置する。これをち密な口紙で口過し、ビーカーおよび沈殿を硝酸(2+100)で充分洗浄し、つぎに硝酸(2+10000)でビーカーを約3回、沈殿を約10回洗浄する。沈殿は口紙と共にもとのビーカーに移し、 $\frac{N}{10}$ 水酸化ナトリウム標準溶液を少し過剰に加えて溶解し、口紙を充分に破碎したのち、水50ml、フェノールフタレイン溶液3~4滴を加え、 $\frac{N}{10}$ 硝酸標準溶液で赤色の消失するまで滴定する。なお全操作にわたって空実験を行ない次式によってリン酸の含有量を算出する。

$$\text{酸化リン(\%) = } \frac{0.000309 \times \left(\frac{N}{10} \text{ 水酸化ナトリウム} \right) \times f - \left(\frac{N}{10} \text{ 硝酸} \right)}{\text{標準溶液使用量(ml)} \times \text{試料 (g)}} \times \left[f' - \text{空実験値 (ml)} \right] \times 100$$

12. 酸化マンガン定量法

12.1 要 旨

試料をフッ化水素酸および硫酸で分解し、過ヨウ素酸カリウムを加えて過マンガン酸イオンを発色させて、これを比色定量する。

12.2 試 薬

。 過ヨウ素酸カリウム

12.3 操 作

試料0.5gを正確に白金サラにはかりとり、水で湿して硫酸(1+1)20mlを加えて白金線をかきませ、フッ化水素酸5mlを加えてさらによくかきませる。砂浴上で加熱分解し、白煙を充分発生させたのち^{注22)}室温に冷却し静かに水を加える。激しい反応が終つたら、さらに水50mlを加え、砂浴上で加熱して溶解する。これを目盛付ビーカー(容量300ml)に移し、リン酸5mlを加えて煮沸し、熱源よりおろして^{注23)}過ヨウ素酸カリウム0.5g、硫酸(1+1)10mlを加え、全量が200mlとなるように水を加え、湯浴または砂浴上で再び加熱し、^{注24)}完全に発色させたのち冷却する。同型のビーカーにリン酸5ml、硫酸(1+1)20mlをとり、水で200mlにして $\frac{N}{20}$ 過マンガン酸カリウム標準溶液を滴加し、試料溶液と同色になつたときの使用量より酸化マンガンの含有量を算出する。

$$\text{酸化マンガン}(\%) = \frac{0.0007104 \times f \times \left(\frac{N}{20} \text{過マンガン酸カリウム} \right)}{\text{標準溶液使用量}(\text{ml})} \times 100$$

試 料 (g)

注22) フッ化水素酸を完全に駆逐しなくてはならない。

注23) 過ヨウ素酸カリウムの添加の際、煮沸しながら添加すると、吹きこぼれる恐れがあるので熱源よりおろしてから添加する。

注24) 発色の際、液量をあまり濃縮しすぎるとかえつて退色するから注意を要する。

地質調査所化学課資料として分析法の集録を昭和34年から行っているが、
今後は、発行順に番号を付けると共に、三桁の数字でもって分類を行い、そ
の最初の一桁は次の項目を示すことにする。

最初の一桁

- 通則，分光分析，地化学探鉱など一般的な項目
- 1 金属元素
- 2 非金属元素
- 3 ケイ酸塩，ヨウ業原料
- 4 鉱物
- 5 水（工業用水，温泉，ガス水など）
- 6 石炭，ガス

昭和37年12月
(第2版)

地質調査所技術部化学課

川崎市久本町135

