

化学課資料
201(2)

1629

石灰石，ドロマイトの完全分析法

地質調査所技術部化学課

昭和38年12月

1963

正 誤 表

石灰石，ドロマイトの完全分析法		
頁	誤	正
1 上 5 2 第1図	<p>無力リン酸</p> <p>試料 0.5g</p> <p>HCl HClO₂</p> <p>分解</p> <p>白煙 HCl</p> <p>試料液 メスフラスコ 250ml</p> <p>分取 25ml 分取 25ml</p> <p>(略) 300mlに希釈 TEA(1+1)5ml KCA(10%)2ml</p> <p>塩酸ヒドロキシルアミン (10%) 10ml 100mlに希釈 TEA(1+1)5ml KCN(10%)2ml 緩衝液(PH10)10ml</p>	<p>無水リン酸</p> <p>試料 0.5g</p> <p>HCl HClO₄</p> <p>分解</p> <p>白煙 HCl</p> <p>試料液 メスフラスコ 250ml</p> <p>分取 25ml 分取 25ml</p> <p>(略) 300mlに希釈 TEA(1+1)5ml KCN(10%)2ml</p> <p>塩酸ヒドロキシルアミン (10%) 10ml 100mlに希釈 TEA(1+1)5ml KCN(10%)2ml 緩衝液(PH10)10ml</p>
4 下 6	強熱しては <u>かなり</u>	強熱しては <u>かり</u>
4 上 7	エチレ <u>シ</u> アミン	エチレ <u>ン</u> シアミン
5 上 4	<u>徐</u> き	<u>除</u> き
7 上 6	2~5gをは <u>かり</u> とし	2~5gをは <u>かり</u> と <u>り</u>
9 上 1	市販の <u>N</u> 指示薬	市販の <u>NN</u> 指示薬
11 上 3	口過した口液から <u>分</u> 取し	口過した口液から <u>50ml</u> を <u>ビーカー</u> に <u>分</u> 取し
11 上 5	(8N) <u>滴</u> 液は	(8N) <u>溶</u> 液は
11 上 6	3に調節のため <u>5~10ml</u>	3に調節のため <u>普通の場合より</u> 5~10ml
14 上 10	<u>Ca</u> p	<u>W</u>
16 下 10	(<u>CNH₄</u>) ₆ M ₀₇	(<u>NH₄</u>) ₆ M ₀₇

頁	誤	正
19 下14	第 <u>十</u> 洗淨ビン(B ₁)	第 <u>一</u> 洗淨ビン(B ₁)
21 下14	一 <u>且</u>	一 <u>且</u>
23 下 5	硫酸(<u>+1</u>)	硫酸(<u>1+1</u>)
24 下 7	注 ₂ の分析線対の	の分析線対の
25 第5図		
26 上 7	2・17・2 (I)	2・17・2 (i)
26 下 6	縦 軸	縦 軸
31 上 9	大量試料	大量 <u>の</u> 試料
31 上11	不無水リン酸	無水リン酸
31 下 7	クルタ <u>工</u> 型	クルタ <u>I</u> 型
33 上 2	Y字管(C ₃)	Y字管(C ₃)
34第9図左下	$\boxed{MgO} = (CaO + MgO) - Ca$	$\boxed{MgO} = (CaO + MgO) - CaO$
36 上 2	$\frac{SM}{40}$ EDTA	$\frac{M}{40}$ EDTA
37 上 7	口 過 液	口 液
37 下 7	I. M. <u>1</u> %	I. M. <u>≤ 1</u> %
42 上 2	青菱する	青変する
42 上 5	$m\%O(\%) =$	$M\%O(\%) =$
43 上 2	2~6 ジエトロフエノール	2~6 ジニトロフエノール
45 下16	$NaH_2(C_{11}H_{12}O_8N_2) \cdot H_2O$	$Na_2H_2(C_{10}H_{12}O_8N_2) \cdot 2H_2O$
45 下 1	そのようにして	このようにして
45 下 1	$\frac{N}{100}$	$\frac{M}{100}$
47 表の右	最初の 3.55	削 除
48 下 4	PH ₃ 以下	PH ₃ 以下
50 上11	分取し難いとき,	分取し難いときは,
50 下 4	チタン反応が	チタンとのキレート反応が
53 上 3	Van:Atta	Van Atta

石灰石，ドロマイトの完全分析法

磯野 清 藤 貫 正
金子博祐 永 井 茂

地質調査所技術部化学課

昭和38年12月

目 次

1.	総 論	1
2.	標準分析法	2
2.1	キレート滴定法の概略	2
2.2	キレート滴定用試薬の調製	3
2.3	シリカ (SiO_2)	4
2.4	試料液の調製 (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO 定量用)	5
2.5	酸化ホウ酸鉄 (Fe_2O_3)	6
2.6	酸化アルミニウム (Al_2O_3)	6
2.7	酸化ホウ酸鉄 (Fe_2O_3) — 吸光光度法 —	7
2.8	酸化カルシウム (CaO)	8
2.9	酸化マグネシウム (MgO)	9
2.10	酸化カルシウム (CaO), 酸化マグネシウム (MgO) — 酸化ホウ酸鉄含有量の多い場合 —	10
2.11	強熱減量 (Ignition loss)	11
2.12	無水炭酸 (CO_2)	12
2.13	無水リン酸 (P_2O_5)	16
2.14	イオウ (S)	17
2.15	酸化マンガン (MnO)	20
2.16	酸化バリウム (BaO), 酸化ストロンチウム (SrO) — 均一沈澱法 —	22
2.17	酸化バリウム (BaO), 酸化ストロンチウム (SrO) — 発光分光分析法 —	24
3.	現地迅速分析法	31
3.1	主な器具類	31
3.2	試料の調製	33
3.3	分析法概略	33
3.4	酸化カルシウム (CaO), 酸化マグネシウム (MgO)	35
3.5	不溶解残分 (I.M), 酸化ホウ酸鉄 (Fe_2O_3), 酸化アルミニウム (Al_2O_3)	36
3.6	無水リン酸 (P_2O_5)	39

4.	野外分析法	4 0
4.1	主な器具類	4 0
4.2	携行試薬類	4 0
4.3	天ビンのセット	4 1
4.4	操 作	4 1
付	FCテスト(石灰石,ドロマイトの品位簡易判定法)	4 2
1.	原 理	4 2
2.	FCテスト試薬の作り方	4 2
3.	使用法	4 3
5.	参考資料	4 5
5.1	EDTA標準液について	4 5
5.2	シリカの定量法について	4 6
5.3	鉄,アルミニウムのキレート滴定について	4 7
5.4	ドロマイト中の酸化カルシウムのキレート滴定について	4 8
5.5	キレート滴定における無水リン酸の影響について	4 8
5.6	キレート滴定における酸化マンガンの影響について	4 9
5.7	キレート滴定における酸化チタンの影響について	5 0
5.8	無水リン酸定量法について	5 1
5.9	イオウ定量法について	5 2
5.10	酸化マンガン定量法について	5 2
6.	参考文献	5 3

1 総 論

石灰石は CaCO_3 , ドロマイトは $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ または $(\text{Ca} \cdot \text{Mg})\text{CO}_3$ なる化学式であらわされ, その純粋なものの化学成分は, 石灰石では CaO 56.03% , CO_2 43.97% , ドロマイトでは CaO 30.41% , MgO 21.86% , CO_2 47.73% であるが, 一般に不純物としてシリカ, 酸化第2鉄, 酸化アルミニウム, 無力リン酸および種種の微量成分を含有している。これらの成分の分析法は, 従来主として重量法が行なわれていたが, 近時有機試薬, 分析機器の発達にともない, キレート滴定法, 吸光光度法などの採用で, 精度よく一層迅速に定量出来るようになった。なお著者らは主要成分の定量をキレート滴定法により簡易, 迅速化して以来, さらに現地分析法および野外分析法を工夫考案し現在これを鉱床現地で実施して調査の精度と能率を一段と高めている。

鉱石の品質を決定するための成分は, 一般に酸化カルシウム, 酸化マグネシウム, 酸化オキシ鉄, 酸化アルミニウム, シリカ, 強熱減量の6成分, あるいは無水リン酸を入れて7成分を定量する場合が多い。また用途によりイオウ, 無水炭酸の定量が必要な場合がある。全分析を行なう場合には, 以上のほかに酸化マンガン, 酸化バリウム, 酸化ストロンチウム, 酸化チタン, 酸化ナトリウム, 酸化カリウムなどを追加する。なお特殊な研究のために炭素, 亜鉛などの定量を必要とすることもある。

キレート滴定法, 吸光光度法の文献は, 近年著るしく多いが, これらの文献を消化しとり入れて一つの鉱石の分析法としてまとめたものは少ない。本文の内容は標準分析法, 現地分析法および野外分析法としてまとめたものである。

なお本文の執筆担当は, つぎの通りである。

磯野 清: 1

2.1~2.12

2.16

5.1~5.7

藤貫 正: 2.13~2.15

4.1~4.4, 付

5.8~5.10

金子博裕: 2.17

永井 茂: 3.1~3.6

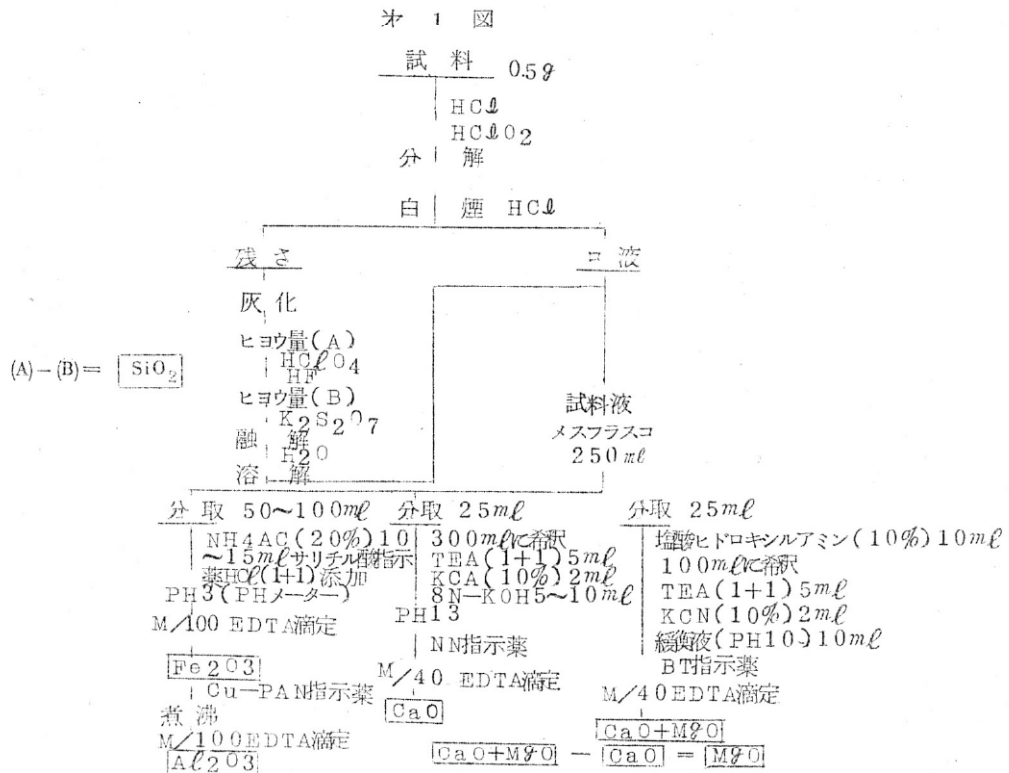
2 標準分析法

石灰石、ドロマイトの主成分および微量成分として、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、強熱減量、無水炭酸、無水リン酸、イオウ、酸化マンガン、酸化バリウム、酸化ストロンチウムの12成分の分析法を述べる。

以上の成分のうち酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウムはシリカのロ液を試料液とし分液してキレート滴定法により定量する。無水炭酸の定量はAGK式簡易精密炭酸定量器を用い、水酸化ナトリウムと塩化バリウムの混液に無水炭酸を吸収させたのち、塩酸標準液で滴定する。つぎに無水リン酸はリンバナドモリブデン酸吸光光度法、イオウはスズ(II)-強リン酸分解ヨウ素滴定法、酸化マンガンは過マンガン酸イオンを発色させる吸光光度法、酸化バリウム、酸化ストロンチウムは均一沈殿法あるいは発光分光分析法により、それぞれ定量する。

2.1 キレート滴定法の概略

シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウムの分析法の概略を系統図で示す(表1図参照)。



2.2 キレート滴定用試薬の調製

酸化亜鉄、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウムのキレート滴定に用いる試薬類の調製法を一括して述べる。

2.2.1 酢酸アンモニウム(20%)溶液(PH3用緩衝液)：酢酸アンモニウム200gを水に溶かして1ℓとする。

2.2.2 サリチル酸(2%)溶液：サリチル酸2gをメチルアルコールまたはエチルアルコール100mlにかす。

2.2.3 塩化アンモニウム-アンモニア溶液(PH10用緩衝液)：塩化アンモニウム70gとアンモニア水(28%)570mlをまぜ、水を加えて1ℓとする。

2.2.4 BT指示薬：BT〔エリオクロームブラックT；1-(1-ヒドロキシ-2-ナフトルアゾ)-6-ニトロ-2-ナフトール-4-スルホン酸ナトリウム塩〕0.2gをメチルアルコールまたはエチルアルコール100mlに溶解し、カズ色ビンに入れ塩酸ヒドロキシルアミンの小塊をつぶさないで投入しておく、この溶液は日光の直射を避けて密栓貯蔵すれば、約3ヶ月保存できる。

2.2.5 M/100 EDTA標準液：EDTA 2Na塩(エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム)の粉末3.73gをはかりとり、水に溶解して1ℓとする。この標準液の力価は、2.2.7の操作によつてM/100亜鉛標準液で標定する。

2.2.6 M/100亜鉛標準液：標準金属亜鉛(99.99%)0.6538gをはかりとり、少量の硝酸(1+1)に溶解し、冷後水で正確に1ℓとする。

2.2.7 M/100 EDTA標準液の力価標定：M/100亜鉛標準液25mlを正確に分取し、塩化アンモニウム-アンモニア溶液約10mlを加えてPH10前後とし、BT指示薬2~3滴を加え、EDTA標準液で滴定を行ない、赤味のない青色をもつて終点とする。もし正確にM/100でないときはM/100に対する力価をつぎの式によつて求める。

$$M/100 \text{ EDTA } 1 \text{ ml} = 0.6538 \text{ mg Zn}$$

$$\therefore \text{力価} = \frac{25 \text{ (ml)}}{\text{滴定量 (ml)}}$$

2.2.8 M/40 EDTA標準液：EDTA 2Na塩9.31gをはかりとり、水に溶解して1ℓとする。力価標定は2.2.6のM/100亜鉛標準液50mlを正確に分

取し、塩化アンモニウム-アンモニア溶液約10mlとBT指示薬2〜3滴を加え、M/40 EDTA標準液で滴定する。もし正確にM/40でないときは、これに対する力価を次式により求める。

M/100 Zn標準液50ml = M/40 Zn標準液20ml

$$\therefore \text{力価} = \frac{20 \text{ (ml)}}{\text{滴定量 (ml)}}$$

2.2.9 Cu-PAN指示薬： Cu-PAN [1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトールとエチレンジアミン4酢酸銅の混合物] 0.5gをジオキサン(50%)またはエチルアルコール100mlにとかす。多少未溶解のままでも、上澄み液を使用して差支えない。

2.2.10 トリエタノールアミン(1+1)

2.2.11 シアン化カリウム(10%)溶液： シアン化カリウム50gを水にとかし500mlとし、ポリエチレン試薬ビンに保存する。シアン化カリウムは周知のように猛毒であるから、使用の際、細心の注意を払いたい。

2.2.12 水酸化カリウム(8N)溶液(PH13用緩衝液)： 水酸化カリウム225gを水にとかし500mlとしポリエチレン試薬ビンに保存する。

2.2.13 NN指示薬： NN [2-ヒドロキシ-1-(2-ヒドロキシ-4-スルホ-1-ナフチルアゾ)-3-ナフトエ酸]の希釈粉末を使用する。
[希釈剤；硫酸カリウム，希釈率(1+100)]。

2.2.14 塩酸ヒドロキシルアミン(10%)溶液： 塩酸ヒドロキシルアミン50gを水に溶解し500mlとする。

なお本文における水は、すべてイオン交換樹脂による完全脱塩水(比抵抗 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上)のことである。

2.3. シリカ(SiO₂)

2.3.1 要 旨 試料を塩酸および過塩素酸で分解する。残さを強熱してはかり、これにフッ化水素酸を加え、シリカを揮散させたのち、ふたたび強熱してはかり、その減量からシリカを定量する。

2.3.2 試 薬

○塩 酸 (1+1および1+50)

○過塩素酸

○フッ化水素酸

2.3.3 操作 試料0.5 gをビーカーにはかりとり、水でうるおし、時計ザラでおおいながら塩酸(1+1)5~10 mlと過塩素酸10 mlを加え、発泡のやや静まつたのち徐々に加熱して試料を分解する。つぎに時計ザラを徐き、引続き加熱蒸発して、過塩素酸の濃厚な白煙が出はじめから、さらに数分ないし10分間加熱を続けたのち(乾固してはならない)放冷する。冷後塩酸(1+1)5 mlと温水約50 mlを加え、加熱して可溶性塩類を溶解し、ただちに口過する。残サははじめ温塩酸(1+50)で数回洗淨したのち、温水で塩素イオンの反応を認めなくなるまで充分に洗淨する。口液はメスフラスコ(250 ml)に受けて、酸化オ2鉄、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム定量用として保存する。

残サは口紙と共に重量既知の白金ルツボに入れ、徐々に加熱して灰化したのち、950~1000℃で強熱し、デシケーターに入れ、冷後はかる。ふたたび強熱を恒量となるまで繰り返し、この重量を W_1 とする。つぎに過塩素酸を数滴加えてうるおしたのち、フッ化水素酸約5 mlを加え、砂ザラ上で注意して加熱する。過塩素酸の白煙が認めなくなつたのち950~1000℃で約10分間強熱し、デシケーターに入れ冷却後ばかり、その重量を W_2 とする。シリカの量はつぎの式により算出する。

$$\text{SiO}_2(\%) = \frac{(W_1 - W_2)(g)}{\text{試料}(g)} \times 100$$

注) 温水で10回以上洗淨する。洗淨不完全であると灰化時爆発飛散することがある。

2.4 試料液の調製 (Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO, MgO 定量用)

2.4.1 要旨 前述シリカの口液と、シリカを揮散させた際の残サをとかしたものとを合併して試料液とする。これは酸化オ2鉄、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウムのキレート滴定を行なうための母液である。

2.4.2 試薬

○ ピロ硫酸カリウム

○ 塩酸(1+1)

2.4.3 操作 2.3.3のフッ化水素酸処理後の残サは、その量に応じて少量のピロ硫酸カリウム(たとえば約1 g)を加えて融解し、これに少量の塩酸(1+1)と温水を加えて溶解したのち、さきのメスフラスコ中の口液と合併し水を加えて定容(250 ml)

としよくふりまぜる。これを試料液として後述成分の定量に供する。

2.5 酸化第2鉄 (Fe₂O₃)

2.5.1 要旨 試料液より一定量を分取し、酢酸アンモニウム溶液を加えてPHを調節し、サリチル酸溶液を指示薬としてEDTA標準液で滴定する。

2.5.2 試薬

- 酢酸アンモニウム(20%)溶液(PH3用緩衝液)(2.2.1参照)
- サリチル酸(2%)溶液(2.2.2参照)
- 塩酸(1+1)
- 塩化アンモニウム-アンモニア溶液(PH10用緩衝液)(2.2.3参照)
- BT指示薬(2.2.4参照)
- M/100EDTA標準液(2.2.5および2.2.7参照)

2.5.3 操作 試料液より50~100mlをビーカーに分取し、サリチル酸(2%)溶液1mlと酢酸アンモニウム20%溶液10~15mlを加え、塩酸(1+1)を少量ずつ滴加してPH3に調節したのちM/100EDTA標準液で滴定し、紫紅色より無色または淡黄色となつた点を終点とする。酸化第2鉄の量はつぎの式によつて算出する。

$$\text{Fe}_2\text{O}_3^{(\%) } = \frac{00007985 \times f \times M / 100 \text{ EDTA 標準液使用量 (ml)}}{\text{試料 (g)}} \times \frac{250}{\text{分取量 (ml)}} \times 100$$

注1) PH調節はPHメーターを用いて正確に行なう。

注2) サリチル酸鉄とEDTAの反応は、最後の色の消える終点がやや見にくくなり、また反応も遅くなるので、充分ふりまぜながら滴定する必要がある。

2.6 酸化アルミニウム (Al₂O₃)

2.6.1 要旨 酸化第2鉄滴定後の溶液を煮沸し、Cu-PAN指示薬を添加し、EDTA標準液で滴定する。

2.6.2 試薬

- Cu-PAN指示薬(2.2.9参照)
- M/100EDTA標準液(2.2.5および2.2.7参照)

2.6.3 操作 酸化第2鉄滴定後の溶液をそのまま煮沸し、Cu-PAN指示薬3~4滴を加え、ただちにM/100EDTA標準液で赤色から黄色になるまで滴定する。滴定の終点は30秒間煮沸しても赤色に戻らなくなつた点をとる。酸化アルミニウムはつ

ぎの式より算出する。

$$\text{Al}_2\text{O}_3(\%) = \frac{0.0005098 \times M \times 100}{\text{試料}(g)} \times \frac{\text{EDTA標準液使用量}(ml)}{\text{分取量}(ml)} \times 100$$

注) アルミニウムイオンはEDTAとのキレート生成反応が遅いので、滴定は加熱しながら行ない、また終点近くでは数滴ずつ加え、ゆつくり滴定する必要がある。

備考 石灰石、ドロマイトの純度が非常に高く、酸化ホウ酸鉄、酸化アルミニウムの含有量が極めて微量の場合は、別試料として2~5gをはかりとし、酸に溶解したのち本法に準じて行なうことが望ましい。この場合酸化ホウ酸鉄を次項2.7のO-フェナントロリン吸光光度法で別に求めてあるなら、サリチル酸溶液を用いる必要なく、最初からO-PAN指示薬を加えてEDTA滴定を行ない、酸化ホウ酸鉄、酸化アルミニウムの含量を求めたのち、先に求めた酸化ホウ酸鉄量を差引いて酸化アルミニウムを定量する。

2.7 酸化第2鉄(Fe₂O₃)—吸光光度法—

酸化ホウ酸鉄含量が微量で精度を要する場合、例えば0.1%以下では別試料として2~5gをはかりとり酸に溶解し、2.6に準じて行なう方法も考えられるが、鉄のみの定量についてはO-フェナントロリンによる吸光光度法が迅速、簡便、且つ精度も優れているのでその方法をのべる。

2.7.1 要 旨 試料液より一定量を分取し、酢酸ナトリウム溶液を加えてPHを調節し、これに塩酸ヒドロキシルアミン溶液とO-フェナントロリン溶液を加えて鉄を発色させ、吸光度を測定して定量する。

2.7.2 試 薬

○酢酸ナトリウム(5.0%)溶液

○塩酸ヒドロキシルアミン(1%)溶液

○O-フェナントロリン(0.3%)溶液

○鉄標準液：純鉄0.2gを正確にはかりとり、硫酸(1+3)50mlを加えて加熱溶解し、過酸化水素水(3%)2mlを加え約20分間煮沸してメスフラスコ(1ℓ)に移し、室温まで冷却したのち水を加えて定量としてふりまぜて標準原液とする。この溶液を正しく10倍にうすめ鉄標準液とする。この標準液1mlは0.02mgの鉄を含有する。

2.7.3 操 作 試料液(2.4)より約25mlを正確にビーカーに分取し、酢酸ナトリウム(5.0%)溶液5~10mlおよび水を加え、試験紙BPB(ブロムフェノールブルー)またはPHメーターでPH約3.5に調節する。つぎに塩酸ヒドロキシルアミン(1%)溶液10

m l を加え、よくふりませたのちメスフラスコ(100 m l)に移し入れ、0-フエナン
トロリン溶液10 m l を加え水で約90 m l としよくふりませ、約20分間放置して完全
に発色させ定容とし、500 m μ で吸光度を測定する。

検量線の作り方： 鉄標準液5, 10, 15, 20, 25, 30 m l をおのこのビーカー
(100 m l)にとり、2.7.3に準じて操作し、吸光度を測定して検量線を作る。

2.8 酸化カルシウム(CaO)

2.8.1 要 旨 試料液を分取し、マスキング剤および水酸化カリウム溶液を加えてPH
1.3に調節して共存妨害成分をマスキングしたのち、NN指示薬を用いEDTA標準液で
滴定する。

2.8.2 試 薬

- トリエタノールアミン(1+1)
- シアン化カリウム(10%)溶液(2.2.1.1参照)
- 水酸化カリウム(8N)溶液(2.2.1.2参照)
- NN指示薬(2.2.1.3参照)
- M/40 EDTA標準液(2.2.8参照)

2.8.3 操 作 試料液より25 m l をビーカーに分取し、水を加えて約200~300
m l に希釈し、これにトリエタノールアミン(1+1)5 m l、シアン化カリウム(10
%)溶液2 m l を加える。つぎに水酸化カリウム(8N)溶液5~10 m l を加え、試験紙(ア
ルカリブルー)を用い、PHを約1.3に調節する。NN指示薬 約0.1 gを加え、
M/40 EDTA標準液で滴定して、赤色より完全に青変した点を終点とする。酸化カ
ルシウムの量は次式によつて算出する。

$$\text{CaO}(\%) = \frac{0.001402 \times f \times M/40 \text{ EDTA標準液使用量}(m l)}{\text{試料}(g)} \times \frac{250}{\text{分取量}(m l)} \times 100$$

注1) 水で希釈したのは、水酸化マグネシウムにカルシウムの吸着を考慮したためで、
石灰石の場合は100~200 m l、ドロマイトの場合は200~300 m l が適当であ
る〔参考資料(4)参照〕

注2) 普通中性溶液100 m lにつき、水酸化カリウム(8N)溶液は5 m l でPH 1.3
になる。本法では分取液が微酸性であることと、希釈率の関係から5 m l では不足の場合
もあると考えられるので、5~10 m l とした。8 m l 程度加えればPHを測定する必要
はほとんどない。

注3) NN指示薬の色素は溶液状態では不安定なため、市販のNN指示薬は硝酸カルシウムなどの無機塩類を用いて乾燥状態で希釈してある。指示薬としては、このもの約0.1gを滴定直前に加えるのがよい。NN指示薬はPH12~13で青色を呈し、過剰のカルシウムイオンは赤色キレート化合物を生成する。

注4) この際M/100EDTA標準液を用いてもよいが、酸化カルシウムは滴定量が多いので、ピュットは50mlが適当である。しかし迅速分析としてはM/40EDTA標準液を用い、25mlの自動ビュレットを使用して、終点近くでは注意して滴定するのが望ましい。

備考 石灰石の純度が非常に高く、酸化マグネシウムがほとんど痕跡程度に存在するような場合には、滴定の際NN指示薬による赤味の発色が少なく、滴定の終点がややわかりにくい。このような場合には、あらかじめM/100塩化マグネシウム標準液を2~3ml(正確に加える必要はない: PH13溶液中では水酸化マグネシウムとして沈殿するので、滴定の際には影響がない)加えてからPH13とし滴定すれば、終点は明瞭である。

2.9 酸化マグネシウム(MgO)

2.9.1 要旨 試料液より一定量を分取し、マスキング剤を添加して共存妨害成分をマスキングしたのち、PH10に調節してEDTA標準液で滴定し酸化カルシウムと酸化マグネシウムの含量を求め、さきに定量した酸化カルシウムの量を差引いて酸化マグネシウムを定量する。

2.9.2 試薬

- 塩酸ヒドロキシルアミン(10%)溶液(2.2.1.4参照)
- シアン化カリウム(10%)溶液(2.2.1.1参照)
- トリエタノールアミン(1+1)
- 塩化アンモニウム-アンモニア溶液(PH10用緩衝液)(2.2.3参照)
- BT指示薬(2.2.4参照)
- M/40EDTA標準液(2.2.8参照)

2.9.3 操作 試料液より25mlをビーカーに分取し、塩酸ヒドロキシルアミン(10%)溶液10mlを加えてふりませたのち、水を加えて100~150mlに希釈する。ついでトリエタノールアミン(1+1)5ml、シアン化カリウム(10%溶液2mlを加えてふりませ、つぎに塩化アンモニウム-アンモニア溶液10mlを加えてPH10に調節し、BT指示薬2~3滴を添加し、よくふりませながらM/40EDTA標準液で滴定、赤色

より青色に変つた点を終点とする。この値は酸化カルシウムと酸化マグネシウムの含量である。酸化マグネシウムの量は次式により算出する。

$$\text{MgO}(\%) = \frac{0.001008 \times V \times [M/40 \text{ EDTABT 滴定量}(\text{ml}) - M/40 \text{ EDTANN 滴定量}(\text{ml})]}{\text{試料}(\text{g})} \\ \times \frac{250}{\text{分取量}(\text{ml})} \times 100$$

注1) 塩化アンモニウム—アンモニア溶液 10 ml を加えれば、PH を測定する必要はほとんどない。

注2) 酸化カルシウム滴定の場合と同じように、M/100 EDTA 標準液を用いてもよい。但しこの場合は酸化カルシウムと酸化マグネシウムの含量を滴定するのであるから、酸化カルシウム滴定と同じ濃度の標準液を用いるのが計算に便利である。

2.10 酸化カルシウム (CaO)、酸化マグネシウム (MgO) —酸化第2鉄含有量の多い場合—

2.9の酸化マグネシウムの定量では、滴定の際に鉄イオンの影響を除くために塩酸ヒドロキシルアミンを加えるが、この方法では酸化第2鉄含有量 3% 以下であれば滴定できるが、これ以上になると終点がやや緑色をおび、不鮮明になる。このように酸化第2鉄の含有量の多い試料の場合は、アンモニア水を加えて鉄イオンを分離しないと、酸化カルシウム、酸化マグネシウムの定量が不正確になるので、つぎのような操作で定量を行なう。

2.10.1 要旨 試料液の一部をメスフラスコに分取し、塩化アンモニウムおよびアンモニア水を加えて鉄などを沈殿させ定容としたのち、上澄み液をさらに分取し、以下操作 2.8 および 2.9 に準じて酸化カルシウム、酸化マグネシウムを定量する。

2.10.2 試薬

- 塩化アンモニウム
- アンモニア水(1+1)
- 過酸化水素水(3%)

2.10.3 操作

(1) 酸化カルシウム： 試料液より 100 ml をメスフラスコ(200 ml)に分取し、これに塩化アンモニウム 2~3 g、つぎに水を加えて液量を約 150 ml とし、アンモニア水(1+1)を加えて中和し、過剰に約 3 ml 加えてアルカリ性とする。もし少量

の酸化マンガンを含む場合は、過酸化水素水(3%)数滴を加える。これに水を加えて定容(200ml)とし、よくふりまぜてしばらく静置したのち、沈殿物の沈降をまつて、上澄み液あるいは乾燥ろ紙でろ過したろ液から分取し(この量は2.8.3分取量25mlに相当する)、以下2.8.3の操作で行なうことができる。ただしこの場合は溶液中に少量のアンモニア水と塩化アンモニウムを含んでいるので、水酸化カリウム(8N)滴液はPH1.3に調節のため5~10ml過剰に加えて、充分ふりまぜたのち、滴定操作に移らなければならない。

(ii) 酸化マグネシウム： 上記上澄み液50mlを分取して、2.9.3の操作で酸化カルシウムと酸化マグネシウムの含量の滴定を行なう。ただしこの場合は塩酸ヒドロキシルアミンを加える必要はない。

2.11 強熱減量 (Ignition loss)

石灰石・ドロマイトの強熱減量は試料のほとんどが炭酸塩であるから、その減量は大体無水炭酸を意味するものといつてよいであろう。従つて強熱減量は従来から無水炭酸の簡易な定量法として、又従来法による酸化カルシウム、酸化マグネシウムの分析値のチェックの意味でも 屢々用いられている。又全分析を必要としない原料、製品の検査などにも炭酸定量器の場合と同様に用いられているようである。しかし当所ではキレート滴定法の採用以来、強熱減量の定量はあまり行なわれなくなつた。理由はキレート滴定法による酸化カルシウム、酸化マグネシウムの定量値は個人差が少ないから、これより計算により無水炭酸を算出した方が精度もよく一層迅速であることがわかつたからである。

2.11.1 要 旨 試料を強熱し、冷却後はかり、その減量を強熱減量とする。

2.11.2 操 作 試料1gを重量既知の白金ルツボにはかりとり、ゆるくフタをし、はじめは約5分間徐々に加熱したのち、温度を高め約1000℃で約30分間強熱しデシケーターで冷却したのち、手早くはかる^{注)}。この操作をくりかえし恒量となつたときの減量から、つぎの式により算出する。

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

注) 強熱減量の操作で注意すべき急所は、強熱されて出来た酸化カルシウムなどで、これは空気中の湿気、無水炭酸を極めて吸収しやすい性質である。そのため冷却のさいのデシケーターの大きさ、除湿剤、ルツボの密フタなどに注意し、又ヒヨウ電操作も迅速に行なうことが必要である。

2.12 無水炭酸 (CO₂)

炭酸塩を含む化合物中の無水炭酸の定量法は従来から種種の装置や方法が考案されているが、最近著者らは迅速で簡便、しかも精度のよいといわれるAGK式無水炭酸簡易精密定量器^{文献3)}を用いている。この装置の特長は無水炭酸が多量でも少量でも適し、定量範囲は0.1~100mgである。

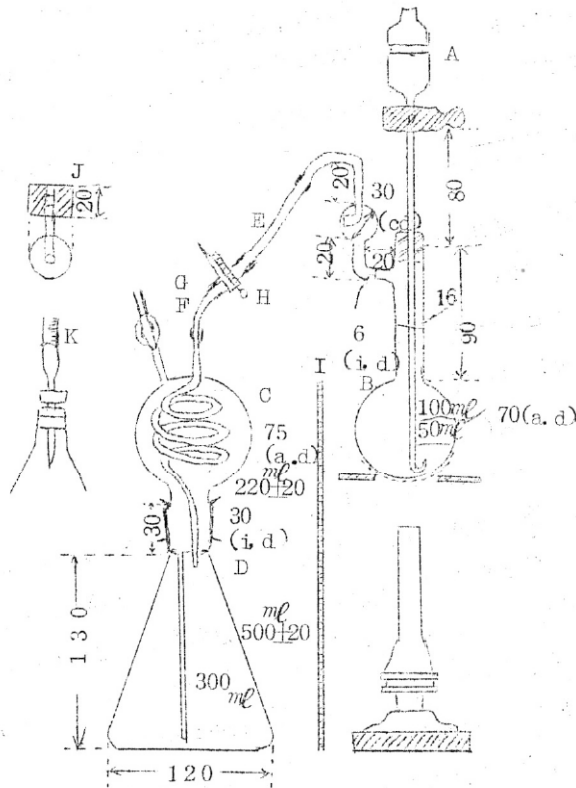
2.12.1 要旨 AGK式無水炭酸簡易精密定量器(第2図)を用いる。試料を分解容器内で酸と共に煮沸し発生する水蒸気で容器内の無水炭酸および空気の総てを特殊吸収器内に導き、あらかじめ吸収器内に入れてある一定量の水酸化アルカリと塩化バリウムとの混液に吸収させる。つぎに過剰のアルカリを規定の塩酸で滴定し、同時に空試験を行ない計算により無水炭酸を定量する。

2.12.2 AGK式簡易精密定量器(第2図)の説明

- A: 活セン漏斗。容量約60ml, 足の下方はやや細く先端は上向きに曲げる。
- B: 試料分解フラスコ。くびまでの容積170±10mlで, 50mlおよび100mlのところそれぞれ標線をつけてある。側管には小形の蒸留管を備える。
- C: ガス吸収器球状部。下部三角フラスコからおし上げられた吸収液をこの中にためるとともに, 試料分解フラスコから導入される熱水蒸気の冷却器としての役目をする。容積220±20ml, 内部に封入された曲管および下部の足管は内径2mm, 外径5~6mmとする。
- D: ガス吸収器下部三角フラスコ。上部球状部とすり合わせにより一体となる。容積500±20ml, 300mlのところ標線をつけてある。なお球状部と連結するときにゴムバンドをかけるように, 球状部とフラスコのすり合わせの上下にはバンド止めのフックがある。
- E, F: ゴム管。Fは, Gからはずして球状部の活セン口に連結できるような長さにしておく。
- G: ガラス管。
- H: ビンチコック。
- I: しやへい板。試料分解フラスコを加熱するさいに, 吸収器への輻射熱を防ぐために用いる。
- J: ゴムセン。吸収器の三角フラスコに合う筒形のゴムセンで, ビュレットの先を深くさしこめるように小孔があけてある滴定のときに用いる。

K： 滴定用ピュレット。容量25ml，コックから先の部分を約7cmに引き伸ばし，先端の孔を細くして1滴が0.02~0.03mlになるようにする。

※ 2 図 AGK式無水炭酸簡易精密定量器



(単位 mm)

2.12.3 試薬

○塩化バリウム溶液： 塩化バリウム($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) 10gを水1ℓに溶かしこれにフェノールフタレイン指示薬(0.2W/V%エチルアルコール溶液)約1mlを加える。この溶液は使用量が多いから、一度に多量、例えば5~10ℓ調製しておくのが便利である。

○N/5水酸化ナトリウム標準液： 水酸化ナトリウム9gを水1ℓに溶かし、ポリエチレンビンに貯蔵する。この溶液は調製のさいに炭酸塩を除く必要はない。またあらかじめ

標定しておく必要もない。

○N/5 塩酸標準液： 塩酸 20 ml を水^{注1)}に溶かす。溶液の標定はつぎのようにして行なう。炭酸ナトリウム(標準試薬) 2.5~3.0 g を正確にはかりとり適量の水に溶かしてメスフラスコ(250 ml)に入れ、水を加えて標線までうすめふりませる。この溶液 25 ml をピペットで分取し、ブロムフェノールブルー指示薬を用いて塩酸標準液で滴定し、つぎの式によつてN/5 に対する換算係数を算出し小数点以下3ケタに丸める。

$$f = \frac{W \times 0.1}{v \times 0.01060}$$

ここに f : N/5 塩酸標準液の換算係数

v : N/5 塩酸標準液使用量(ml)

GaP : はかりとつた炭酸ナトリウムの重量(g)

○試料分解用塩酸： 塩酸(1+4)

○メチルオレンジ指示薬(0.1W/V%水溶液)

注1) JISK8005(容量分析用標準試薬)の炭酸ナトリウムを白金ルツボ中で500~650℃に40~50分間保ち、硫酸デシケーター中で放冷したものを用いる。

2.12.4 操作 試料を予想される無水炭酸含有量にしたがつて0.1~0.15gを正確にはかりとり、試料分解フラスコBに入れ^{注2)}、50mlの標線まで水を加え、メチルオレンジ指示薬1~2滴を加え、活セン漏斗Aをさしこんで密センする。

つぎにN/5水酸化ナトリウム標準液25mlをピペットで正確にはかりとつてガス吸収器の三角フラスコDに入れ、ただちに塩化バリウム溶液を300mlの標線まで加えて球状部Cをはめ、ゴムバンドをかけてから才2図のようにガス吸収器と試料分解フラスコとを連結する。^{注3)}

連結管のピンチコックHをガラス管Gにはさませてガスの通路を開き、吸収器の球状部のガラスコックも開く。活セン漏斗Aに塩酸(1+4)を充たし、フラスコを静かに振りまわしながら漏斗の活センを開いて酸を少しずつ流下させ、試料が溶けて溶液が赤変してからなお約5mlくらい過剰に加える。つぎにバーナーに点火してフラスコを加熱し、溶液が煮沸して吸収器球状部の曲管の露出部が指頭で永く触れられない程度に熱せられてからさらに約10分間煮沸を継続する。加熱の強さは、凝縮水が曲管から数秒間に1~2滴くらいの割合で落下する程度とする。

加熱が終つたなら、バーナーを消すと同時に手早くピンチコックHでゴム管下を閉じて

下をガラス管Gから離し、球状部のガラスコックも閉じる。吸収器を上下にはげしく約5分間ふりまぜたのち、^{注4)}ピンチコックおよびガラスコックを開いて球状部内に残った吸収液を三角フラスコ内に流下させる。つぎに三角フラスコから球状部をとりはずしたのち、^{注5)}ゴムセンJをはめ、ビュレットKの先を深くさしこんでN/5塩酸標準液で滴定し、赤色が消えたときを終点とする。もし滴定中に規定液が滴下しにくくなつた場合は、ビュレットとゴムセンとの気密をわずかにゆるめればよい。

空試験： 試料を用いないで、そのほかは試料を処理したときと全く同一条件で空試験を行ない、N/5塩酸標準液の使用量を求める。

計 算： 無水炭酸の量はつぎの式によつて算出する。

$$\text{CO}_2 (\%) = \frac{0.0044 \times f \times (v_1 - v_2)}{S} \times 100$$

ここに S： 試料の重量 (g)

V_1 ： 空試験のときの N/5 塩酸標準液使用量 (ml)

V_2 ： 試料を用いて試験したときの N/5 塩酸標準液使用量 (ml)

f： N/5 塩酸標準液の換算係数

注2) 試料を分解フラスコに挿入する操作は、分解フラスコの頸部に付着しないように行なうことが大切で本法の急所である。理由は分解フラスコの頸部に付着した試料は、弱酸と反応し難いからである。まず分解フラスコの口に適当な漏斗(石鹼で洗浄し乾燥したもの)をはめ、ヒョウ量した試料を筆あるいは羽毛で完全に漏斗上にならうし、振動を与えてほとんどフラスコ中におとし、つぎに洗ビンの水流で漏斗をよく洗い試料を完全にフラスコ内に流し入れる。なお頸部に付着した試料があればよく洗いおとすことが必要である。

注3) 定量操作の前に、試料分解フラスコおよび吸収器は一度水を充たしたのち、水を流出して内部を実験室内の空気で置換しておく。とくに数個の試料について連続して定量を行なう場合には、前回の操作で装置内の空気が実験室内の空気とことなつた組成になつているから、新たに試験を行なうごとにこれを実行する必要がある。もし換気の悪い室内で多数のバーナーを使用し、室内の空気中の炭酸ガス量が甚だしく変動するおそれのある場合には、装置内の空気の置換を室外で行なえばよい。

注4) ふりまぜたときもし器内溶液の赤色が消えた場合は、ゴム管Fの先をガラスコックの方に連結して閉路を作り、外気としゃ断した状態でピンチコックおよびガラスコック

クを少し開いて球状部内の液の一部を三角フラスコに流下させたのち、赤色の消えない状態でさらに約5分間ふりまぜる。もし球状部内の液の半分近くを流下させてもなお赤色が消えないならば、試料を少なくしてもう一度操作をやりなおす。

注5) 吸収操作を終つて球状容器内の溶液を円錐フラスコ内に流下させた際、なお溶液の一部分は球状容器内に残留する。従つてこれを水洗して円錐フラスコ内に加える必要も一応は考えられるが、吸収溶液全量に対する残留液の比率から見て、これによつて生ずる誤差は甚だ僅少である。又球状容器内に残る液量は毎回の試験で略々同一量と見做されるから、この誤差は相殺され実際には無視してもよいと思われる。

2.13 無水リン酸 (P_2O_5)

2.13.1 要旨 試料を硝酸で分解したのち、硝酸濃度を一定とし、バナジウム酸アンモニウム溶液、モリブデン酸アンモニウム溶液を加えてリンバナドモリブデン酸の黄色を発生させ、 $460\text{ m}\mu$ における吸光度を測定する。

もし含有量が 0.03% (P_2O_5 として)以下の場合には、発色液にメチルイソブチルケトンを加えてリンバナドモリブデン酸を抽出し、 $420\text{ m}\mu$ における吸光度を測定して無水リン酸含有量を求める。

2.13.2 試 薬

○硝酸(比重約1.42および1+2)

○バナジウム酸アンモニウム溶液：特級メタバナジウム酸アンモニウム [NH_4VO_3] 5g を 500 ml の熱水にとかし、冷後硝酸(比重約1.42) 20 ml を加えて水で 1ℓ にうすめる。

○モリブデン酸アンモニウム溶液：特級モリブデン酸アンモニウム ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$) 100 g を温水にとかし、水で 1ℓ にうすめる。

○リン標準溶液：再結晶したリン酸2水素カリウム [KH_2PO_4] を 105°C で約1時間乾燥したのち 0.4793 g を正確にはかりとり、水にとかして 250 ml とする ($1\text{ ml} = 1\text{ mg } P_2O_5$)。

○メチルイソブチルケトン：市販一級品をそのまま使用する。

2.13.3 操 作 試料 1 g をビーカー(200 ml)にはかりとり、水でうるおしたのち硝酸(比重約1.42) 10 ml を加えて分解、砂ザラ上で乾固させる。放冷後硝酸(1+2) 10 ml を正確に加えて水で適量($20\sim 30\text{ ml}$)にうすめて時計ザラでおおい、加熱して可溶性塩類を溶解し、不溶解残分をこし分け、口液はメスフラスコ(100 ml)

に受ける。ビーカーおよび口紙は水で充分洗浄し、口液にバナジン酸アンモニウム溶液5 m lをほぼ正確に加え水で約9 0 m lにうすめる。モリブデン酸アンモニウム溶液5 m lを加え、標線まで水を加えてよく振りませ、約1 5分間放置後水を対照液として4 6 0 m μ における吸光度を測定し、あらかじめ作つてある検量線^{注3)}より、無水リン酸含有量を求める。

無水リン酸含有量0.0 3%以下(4 6 0 m μ で透過率9 0%以上)の場合は、発色液50 m lを分液漏斗(1 0 0 m l)に分取し、メチルイソブチルケトン1 0 m lを正確に加えて約3 0秒間ふりませ黄色のリンバナドモリブデン酸を抽出し、2層に分離後、上層のメチルイソブチルケトン相をメチルイソブチルケトン^{注4)}を対照液として4 2 0 m μ における吸光度を測定し、あらかじめ作つてある微量用検量線により無水リン酸含有量を求める。

注1) 試料は無水リン酸として5 m g以下になるようにはかりとる。なお試料中に多量の有機物を含む場合には硝酸で溶解した際黄褐色を呈してプラスの誤差を与えることがあるので、このような試料ではあらかじめ約8 0 0°C以下で焙焼して有機物を分解しておく必要がある。

注2) 鉄などの不溶解物が多い場合には、砂ザラで加熱して、できるだけ完全に溶解させる。

注3) 検量線の作り方：リン標準溶液各量(P_2O_5 として0.5~5.0 m g)をメスフラスコ(1 0 0 m l)にとり、硝酸(1+2)1 0 m l、バナジン酸アンモニウム溶液5 m lを加え水で約9 0 m lにうすめ、モリブデン酸アンモニウム溶液5 m lを加えて標線まで水を加える。ふりませで約1 5分間放置後4 6 0 m μ で水を対照液として吸光度を測定し、リン濃度と吸光度との関係直線を作る。

注4) 微量用検量線の作り方：リン標準溶液各量(2.1 3.2の標準溶液を1 0倍にうすめ、 P_2O_5 として0.0 2~0.3 4 m g)をメスフラスコ(1 0 0 m l)にとり注3の操作と同様にして発色させる。発色液5 0 m lを分液漏斗(1 0 0 m l)に分取し、メチルイソブチルケトン1 0 m lを正確に加えて約3 0秒間ふりませで2層に分離後、抽出相を4 2 0 m μ でメチルイソブチルケトン^{注4)}を対照液として吸光度を測定し、リン濃度と吸光度との関係直線を作る。

2.14 イオウ(S)

2.14.1 要旨 試料をスズ(Ⅱ)一強リン酸を用いて分解し、イオウを硫化水素として発生させ、酢酸カドミウム溶液に吸収させる。これをヨウ素標準溶液で滴定し、イオウ

含有量を求める。

2.14.2 装 置

強リン酸製造装置(オ3図)

A: 強リン酸製造フラスコ(硬質ガラス)

B: 温度計

C: 温度計保護ケース

D: 電熱器

E: 排気ピン

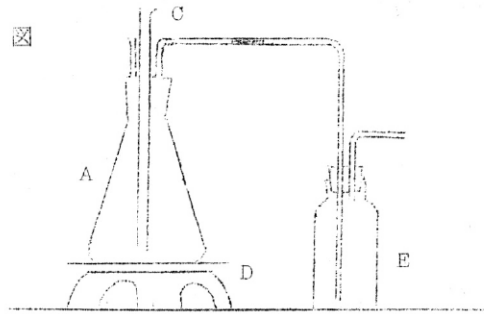
イオウ定量装置(オ4図)

A: 竹原式ガス発生装置(炭酸ガス発生)

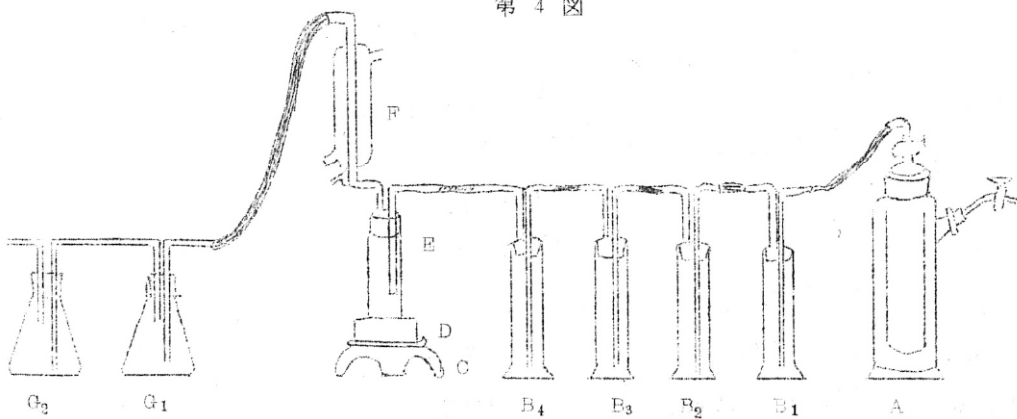
B₁: 炭酸ガス洗浄ビン(アルカリ性過マンガン酸カリウム溶液)

B₂: 炭酸ガス洗浄ビン(酢酸カドミウム溶液)

第 3 図



第 4 図



B 3 : 炭酸ガス洗浄ビン(バナジウム(II)溶液)

B 4 : " (グラスウール)

C : 電熱器

D : 保温マツフル

E : 試料分解ビン(石英製)

F : 冷却管

G 1 : 硫化水素ガス吸収ビン

G 2 : "

2.14.3 試薬

スズ(II)-強リン酸: 特級塩化第一スズ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 50 gと特級リン酸 500 gを第3図に示す強リン酸製造フラスコに入れ、装置をセットする。アスピレーターで吸引しつつ、温度を高め、 300°C で約15分間保つたのち^{注1)}放冷する。得られたスズ(II)-強リン酸はデシケーター中に保存する。

酢酸カドミウム吸収液: 特級酢酸カドミウム $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 40 gを水に溶解し1ℓとする。酢酸数滴を加えて保存する。

炭酸ガス洗浄液

第1洗浄ビン(B₁): 過マンガン酸カリウム1 gを5%炭酸ナトリウム溶液に溶解する。

第2洗浄ビン(B₂): 1%酢酸カドミウム溶液

第3洗浄ビン(B₃): メタバナジウム酸アンモニウム $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ 2 gを水100 mlに溶解し6 N硫酸20 mlを加える。この溶液を亜鉛アマルガムにより炭酸ガス雰囲気中で還元し、手早くガス洗浄ビンに移す。少量の亜鉛アマルガムを加えておくと幾分効用期間が長い。

第4洗浄ビン(B₄): グラスウール

N/50ヨウ素標準液

N/50チオ硫酸ナトリウム標準液

澱粉指示薬

大理石および炭酸ガス発生用塩酸(1+1)

2.14.4 操作 試料 $1 \sim 3$ g^{注1)}を第4図の試料分解ビン(E)にとり、スズ(II)-強リン酸 $10 \sim 15$ mlを加え^{注2)}吸収ビン(G₁、G₂)には酢酸カドミウム吸収溶

液各25 ml ずつを入れてホ4 図のようにセットする。炭酸ガスを約5 分間や激しく通じたのち、1 Bubble/sec に調節し試料分解ビンを加熱する。白煙が発生してから約15 分間加熱し、内容物が白濁を呈しはじめたら熱源を切る。炭酸ガスはなお続けて約10 分間通じておく。吸収ビン(G₁, G₂)をはずし、吸収ビン(G₂)の吸収液とG₁の吸収液と注3)を合し、N/50 ヨウ素標準液10~20 ml を正確に加え、吸接管は水洗してははずす。密センして暫時放置後、N/50 チオ硫酸ナトリウム標準液で滴定し、僅かにヨウ素の黄色が残る時に澱粉指示薬を加え引続きN/50 チオ硫酸ナトリウム標準液で無色となるまで滴定する。なお全操作にわたつて空試験を行ない滴定値を補正し、次式によつてイオウ含有量を求める。

$$S(\%) = \frac{0.0003206 \times f \times [N/50 \text{ ヨウ素標準液使用量}(ml) - N/50 \text{ チオ硫酸ナトリウム標準液滴定量}(ml)]}{\text{試料}(g)} \times 100$$

注1) 特級塩化カースズ、特級リン酸でも硫酸イオン(SO₄²⁻)としておのおの約0.003% ずつ含まれているが、300°C まで加熱することにより硫化水素(H₂S)となつて大部分は揮散する。なお微量残存して硫化スズ(SnS)の淡褐色を呈することもあるから、加熱時に時々攪拌するとよい。

注2) 試料分解ビンに直接試料をはかりとつてからスズ(II)一強リン酸を加えると、ビン底に試料が固着して分解が不完全になる場合が多いので、まずスズ(II)一強リン酸の半量を試料分解ビンに入れておき、その上にはかりとつた試料を入れ、さらに残り半量のスズ(II)一強リン酸を加えるようにして、粉末試料とスズ(II)一強リン酸とが充分混合するように留意しなければならない。

また試料中にスズ(II)一強リン酸で完全に硫化水素に還元されないような有機イオウ化合物が存在する場合には、塩素酸カリウムと硝酸で硫酸塩に酸化し、塩酸で一回乾固したのち、スズ(II)一強リン酸約15~20 ml を加え、以下本文操作に準じて定量する。

注3) 吸接管先端に屢々硫化カドミウムの黄色沈殿が付着し、ヨウ素標準液を加えても溶解しない場合がある。この場合にはヨウ素標準溶液を加えたのち、吸接管内壁を伝わらせて塩酸(1+4)1~2 ml を吸収液内に加えることにより溶解する。

2.15 酸化マンガン(MnO)

一般に古生代の石灰石、ドロマイト中の酸化マンガン含有量は0.1% 以下が殆んどであるが中生代新世代の石灰石、ドロマイト中には屢々数%程度含まれる場合もある。このように

含有量の多い試料ではボルハルト法により定量するがここでは0.1%以下の試料を対象として、過マンガン酸イオンの吸光度法を記述する。

2.15.1 要旨 試料を硝酸と過塩素酸で分解し、不溶解物をこし分け、過ヨウ素酸ナトリウムを加えて煮沸し、マンガンを過マンガン酸に酸化する。発色した紫紅色を532 m μ における吸光度を測定して酸化マンガン含有量を求める。

2.15.2 試薬

硝酸

過塩素酸

過ヨウ素酸ナトリウム

マンガン標準溶液： 過マンガン酸カリウム（特級）1.1139 gを水約300 mlに溶解し過塩素酸約20 mlを加えて加温する。シュウ酸飽和溶液（シュウ酸は特級が望ましい）を滴加して過マンガン酸を還元し、最後の1滴で無色とし、約10分間煮沸を続けてから冷却し、水で正確に500 mlとする。この溶液1 mlは1 mgのMnOに相当するから、使用時にあつて10倍にうすめる（1 ml = 0.1 mg MnO）。

2.15.3 操作 試料1~5 gをビーカー（200 ml）にはかりとり、水でうるおしたのち硝酸約10 ml、過塩素酸20 ml（ほぼ正確に）を加え砂ザラ上で加熱分解する。過塩素酸の白煙が僅かに発生しはじめたら、一旦砂ザラより降ろし、ビーカー内壁を水洗して時計ザラでおおい、再び砂ザラ上で加熱して過塩素酸の白煙を約5分間激しく発生させる。^{注1)} 放冷後水約30 mlを加えて不溶解残分をこしわける。□液は目盛付ビーカー（300 ml）に受け、□紙は充分水洗する。□液は約100 ml（ビーカーの目盛でみる）にうすめ、加温して煮沸寸前に熱源より降ろし、過ヨウ素酸ナトリウム約0.5 gを加えて時計ザラでおおい、再び約20分間静かに煮沸を続ける。冷後メスフラスコ（100 ml）に移し入れ、標線まで水を加えよくふりまぜる。水を対照液として532 m μ における吸光度を測定し、^{注2)} あらかじめ作つてある検量線より酸化マンガン含有量を求める。

注1) 不溶解残分中にマンガンが含まれるおそれのある場合は、残分を白金ルツボに入れて灰化し、過塩素酸数滴とフッ化水素酸約5 mlを加えて加熱しシリカを除いたのち、少量の炭酸ナトリウムで融解後温浸し、過塩素酸を加えて微酸性として主液に合する。

注2) 検量線の作り方： 2.15.2のマンガン標準溶液各量（MnOとして0.1~2.0 mg）を目盛付ビーカー（300 ml）にとり、過塩素酸20 mlを加え水で約100

ml (ビーカーの目盛使用)にうすめる。加温して煮沸寸前に熱源より降ろし、過ヨウ素酸ナトリウム約0.5 gを加え時計ザラでおおい、再び約20分間静かに煮沸を続ける。冷後メスフラスコ(100ml)に移し入れ、定容としよくふりまぜる。水を対照液として532 m μ における吸光度を測定し、酸化マンガンの濃度と吸光度の関係直線をつくる。

2.1.6 酸化バリウム(BaO)、酸化ストロンチウム(SrO) 文献4) —均一沈殿法—

石灰石、ドロマイト中の酸化バリウム、酸化ストロンチウムの含量は、一般に微量で0.0 n \sim 0.0 n%の存在であるが、まれには0. n%程度の場合もある。酸化才2鉄、酸化アルミニウムのキレート滴定においてはアルカリ土類金属は全然影響ないが、酸化カルシウム、酸化マグネシウムのEDTA滴定では、わずかでも理論的にはプラス誤差である。また溶液中に硫酸イオンが存在すると、バリウムイオンは完全に沈殿されるが、ストロンチウムイオンは不完全でやはり誤差を与える。

酸化バリウム、酸化ストロンチウムが0. n%以上含有される場合は、比較的多量の試料をはかりとり均一沈殿法で定量することができる(0.0 n%以下の含量では分光分析が便利である)。

2.1.6.1 要旨 試料を硝酸に溶解したのちアンモニア水を加えて鉄、アルミニウム、シリカなどを除き、口液をメスフラスコで定容とする。これより適量を2回分液して、ジメチル硫酸およびメチルアルコールを用いる均一沈殿法により硫酸バリウムおよび硫酸バリウムと硫酸ストロンチウムの含量をはかりとり、差引きして酸化バリウム、酸化ストロンチウムを算出する。

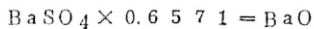
2.1.6.2 試薬

- 硝酸(1+1)
- アンモニア水(1+1)
- 飽和臭素水
- メチルアルコール
- ジメチル硫酸

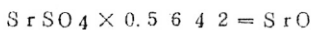
2.1.6.3 操作 試料1 \sim 5 gをビーカーにはかりとり、時計ザラでおおいながら硝酸(1+1)20 \sim 30 mlを徐々に加えて溶解し、はげしい反応がおさまつたのち、加熱して完全に溶解する。つぎに時計ザラを除き徐々に蒸発乾固させる。冷後硝酸(1+1)20 \sim 30 mlを加え加熱して可溶性塩を溶解したのち、口過し温水で洗淨する。つぎに口液を注)水で200 \sim 300 mlに希釈し、アンモニア水を加えて弱アンモニア性として煮沸する

(このさいマンガンが存在するならば少量の飽和臭素水あるいは過酸化水素水を加える)。温所に暫時静置のち、沈殿をろ過し温水でよく洗浄する。ロ液をメスフラスコ(500 ml)に入れ、常温で定容とし酸化バリウム、酸化ストロンチウム定量の試料液とする。

(i) 酸化バリウムの定量 試料液より100~200 mlをビーカー(200 ml容量, 50 ml毎に刻度したもの)にとり湯浴上で蒸発乾固する。水約50 mlを加えて溶解し、これにメチルアルコールを正確に20 ml加えてから、全量が95~98 mlになるようろすめる。つぎに存在すると思われるバリウム量10 mgあたりにジメチル硫酸0.5 mlをその冷溶液に加える(添加最小量2 ml)。直ちにそのビーカーを湯浴上におく。そのさい溶液の最終容量を100 mlとする。時計ガラスでおおい湯浴上で75分浸セキを行なう間に蒸発で容量が減つたら、適宜メチルアルコールを加えて全容量を100 mlに保つ。浸セキがすんだら、ろ紙で沈殿をろ過する。沈殿を20%メチルアルコールで洗浄する。沈殿を乾燥したのち、常法により750℃で強熱し、硫酸バリウムとしてはかる。



(ii) 酸化ストロンチウムの定量 試料液より100~200 mlを分取し、ビーカー(200 ml容量, 50 ml毎に刻度したもの)にとり湯浴上で蒸発乾固する。水約20 mlでとかし出し、これにメチルアルコールを70 ml加え、全量を水で95~98 mlにろすめる。この冷溶液にバリウムとストロンチウムの含量10 mgあたり0.5 mlのジメチル硫酸(添加最小量2 ml)を加え、水で100 mlとし時計ガラスでおおい直ちに湯浴上で60分浸セキする。この間液量を100 mlに保つように適宜メチルアルコールを加える。室温で15分静置後、ろ紙で沈殿をろ過する。沈殿を70%メチルアルコールで洗浄する。沈殿を乾燥したのち、常法により750℃で強熱し硫酸バリウムと硫酸ストロンチウムの含量としてはかり、前記硫酸バリウムを差引き計算により酸化ストロンチウムを定量する。



注) 残サ中にバリウムあるいはストロンチウムの硫酸塩の存在する恐れある場合は、つぎのように処理する。残サをろ紙ごと白金ルツボで灰化し、冷後数滴の硫酸(+1)とフツ化水素酸約5 mlを加え加熱してシリカを揮散させたのち、白煙のなくなるまで強熱する。つぎに少量の炭酸ナトリウムを加えて融解し、冷後温水で温浸してとかし、少量の残サ(バリウムあるいはストロンチウムの炭酸塩)を注意深くろ別し炭酸ナトリウム溶液(1%)で洗浄する。つぎに漏斗下に新しいビーカーをおき、ろ紙上より温硝酸(1+1)を

滴加して少量の残サを溶解したのち、温水でよく洗浄する。このロ液を主ロ液に合併する。

2.17 酸化バリウム (BaO) , 酸化ストロンチウム (SrO) —発光分光分析法—

2.17.1 要 旨

石灰石およびドロマイト中に含まれる、微量のストロンチウムおよびバリウムを発光分光分析によつて定量する。すなわちストロンチウム10~1000ppm バリウム10~1000ppmを、カルシウムを内部標準元素とし、試料に基体物質として塩化ナトリウムを同量(重量%)に混合し、炭素補助電極に詰め、直流弧光、陽極層法により励起発光させ、これを階段フィルターを使用し、スペクトル写真を撮影し、ストロンチウム・バリウムおよびカルシウムのスペクトル線の濃度を、マイクロフォトメーターで測光し
$$\frac{\text{Sr}4811.881\text{\AA}}{\text{Ca}4878.132\text{\AA}} \cdot \frac{\text{Ba}4934.086\text{\AA}}{\text{Ca}4878.132\text{\AA}}$$
の強度比を求め、まへもつて作成された検量線により、ストロンチウム・バリウムの含有量を求める。

2.17.2 操 作

(i) 分析線および内部標準線

石灰石およびドロマイトを直流弧光法によつて発光させた場合、ストロンチウムおよびバリウムの感度は良く、両元素とも最強度線(注1)の使用は不可能であり、またその線付近はバックグラウンドが強く現われ測光出来ない。そのために弱い分析線でバックグラウンドの影響の少ない波長を検討し、ストロンチウム4811.881Å・バリウム4934.086Åの線を使用した。

内部標準線としては一般にカルシウムが使用されており、検討の結果も良いので試料中のカルシウムを内部標準元素とし、カルシウム4878.132Åを使用する。しかしこれら(注2)の分析線対の使用によつてもスペクトル線濃度は測光可能範囲を越えるので、階段フィルター(注2)を使用して、減光撮影したスペクトル線について測光する。

(ii) 分析試料の調製

分析試料は良く微粉末としたものに基体物質として最純の塩化ナトリウム(注3)の乾燥したものを同量(重量%)に加え、これを適当な方法(注4)によつて十分に混合する。

(iii) 電 極

電極には炭素補助電極を使用し、ホ5図に示すように成型器により成型して使用する。

(IV) 分析条件

表1に示す。分光器は、島津QL-170型大型水晶分光器を使用し、電源には、グライター水銀整流器を使用する。この分析条件により、比較的安定した弧光が得られる。

(V) 検量線

a) 標準試料の調製

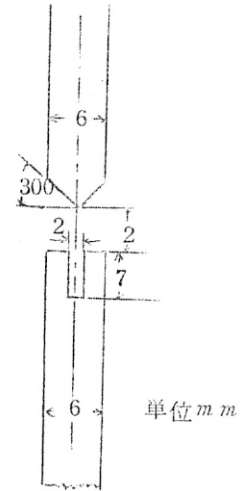
最純の炭酸ストロンチウムおよび炭酸バリウムをそれぞれはかり取り1mg/1mlの標準溶液をつ

表 1 表

分析条件	
分光器	島津QL-170型
波長範囲	3000~5850 Å
スリット巾	15/1000mm
電極間隙	2 mm
発光方法	陽極層・永続弧光法
電 圧	D・C 220V
電 流	7 A
予備放電	なし
露出時間	60秒
乾 板	さくら・プロセス
現 像	クリアドール 20°C 4分
定 着	コニフィックス 20°C 15分
測定装置	理学電機 Comparator Microphotometer

くり、これをストロンチウム・バリウムとともに、1・5・7.5・10・25・50・75・100・250・500・750・1000 ppm の系列に最純塩化ナトリウム1g中に
(注3)
 加え、磁製ルツボ中にて、湯せん上で大体乾燥後、電気乾燥器中で良く乾燥し、メノウ乳鉢で粉末として混和し管瓶に保管する。この一部をはかり取り、これに同量の最純炭酸カ

第 5 図



注 5)
ルシウムを加え、良く混和して標準試料とする。

b) 操 作

a) にて調製された、ストロンチウム標準試料、バリウム標準試料は、それぞれオ 5 図によつて成型された、炭素補助電極の孔に、系列順に詰める。この試料極を陽極として、表 1 のそれぞれの条件で、励起発光、露光、撮影、乾板処理を行なう。

c) 結 果

乾板に撮影された、ストロンチウムおよびバリウムのスペクトル線は、 $2 \cdot 17 \cdot 2$ (I) に示した分析線およびカルシウム内部標準線を、測光線の濃度によつて、階段フィルターの透過率の適当な部分をマイクロフォトメーターで測光する。

すなわち、ストロンチウムは、階段フィルター透過率 20% の部分でストロンチウム $4811 \cdot 881 \text{ \AA}$ 線を測光し、内部標準線カルシウムは、階段フィルター透過率 6% の部分でカルシウム $4878 \cdot 132 \text{ \AA}$ 線を測光し、強度比 $\frac{\text{Sr}4811 \cdot 881 \text{ \AA}}{\text{Ca}4878 \cdot 132 \text{ \AA}}$ を求めこれを両対数グラフの縦軸に、また横軸にストロンチウムの含有量を取り、プロットして検量線 (オ 6 図) とする。この検量線はストロンチウムの $10 \sim 1,000 \text{ PPM}$ を含有する試料に使用出来るが、 $500 \sim 1,000 \text{ PPM}$ の範囲のところでは精度が悪くなる。このためこの範囲を定量する場合には次の検量線を作成する。ストロンチウム $4811 \cdot 881 \text{ \AA}$ 線を階段フィルター透過率 6% の部分で測光し、カルシウム $4878 \cdot 132 \text{ \AA}$ 線は、まえの階段フィルター透過率 6% の部分で測光したものを使用し、強度比を求め両対数グラフにプロットして検量線を作成する。

バリウムの検量線は、階段フィルター透過率 20% の部分でバリウム $4934 \cdot 086 \text{ \AA}$ 線を測光し、内部標準線はストロンチウムの場合と同様にカルシウム $4878 \cdot 132 \text{ \AA}$ 線を、階段フィルター透過率 6% の部分で測光して、強度比 $\frac{\text{Ba}4934 \cdot 086 \text{ \AA}}{\text{Ca}4878 \cdot 132 \text{ \AA}}$ を求めて、両対数グラフの縦軸に強度化、横軸にバリウムの含有量を取り、プロットして検量線 (オ 7 図) とする。この検量線は 500 PPM 以上は精度が悪くなるのでこの範囲の定量の場合には次の検量線を作成する。すなわちバリウム $4934 \cdot 086 \text{ \AA}$ 線を階段フィルター透過率 6% の部分で測光し、内部標準線カルシウム $4878 \cdot 132 \text{ \AA}$ 線は、まえの階段フィルター透過率 6% の部分で測光のものを使用し、強度比を求め両対数グラフにプロットして検量線を作成する。

表 6 図

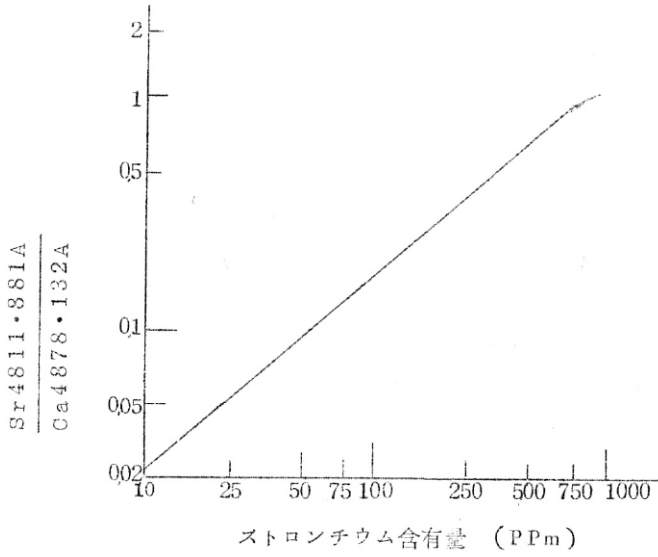
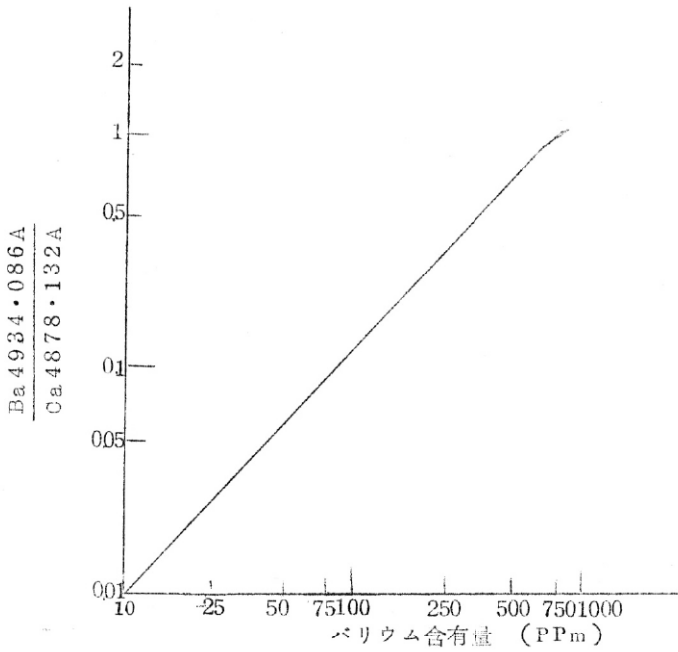


表 7 図



(vi) 試料の分析法

a) 分析試料

分析試料は、2・17・2(ii)によつて調製を行ない、つぎに、2・17・2(iii)によつて成型された、炭素補助電極孔に一樣に詰める。

b) 操 作

炭素補助電極孔に詰められた試料は2・17・2(iv)

表1に示した分析条件によつて、スペクトル線の撮影を行なう。分光器の操作については、「発光分光分析・定性編，化学課資料011」を参照されたい。

c) 結 果

分析試料を励起発光してスペクトル線を撮影した乾板は、マイクロフォトメーターで、分析元素線濃度によつて、2・5・3の検量線にしたがい階段フィルターの透過率を選び、ストロンチウム・バリウムおよび内部標準カルシウム線を測光し、強度比 $\frac{\text{Sr}4811.881\text{Å}}{\text{Ca}4878.132\text{Å}}$ $\cdot \frac{\text{Ba}4934.086\text{Å}}{\text{Ca}4878.132\text{Å}}$ を求めそれぞれの検量線から、ストロンチウム・バリウムの含有量を求める。

2.17.3 結 語

本法は石灰石およびドロマイトに一般に含有されと思われる量を対象とした分析法であるので、ストロンチウム・バリウム共に1,000 P P m以上の定量は不可能であり、また微量(10 P P m以下)の定量は使用分析線の感度およびバックグラウンドの妨害により再現性悪く検量線より除いた。本法の精度は±30%である。

今後低含有試料を対象とした定量法の研究を続けたい。

この方法による分析例を表2表に示す。

表 2 表 ドロマイト・石灰石中のストロンチウム、バリウム分析例

試料名	採 取 地	Sr PPM	Ba PPM
ドロマイト	岩手県宮古市千徳町根城嶺山	150	12
”	岩手県宮古市千徳町根市嶺山	200	13
”	” ”	220	27
”	” ”	160	130
”	” ”	320	25
”	岐阜県武儀郡宝谷	98	22
”	” ”	47	23
石灰石	岐阜県揖斐郡久瀬村久瀬	93	14
”	” ” 日原	170	11
”	岐阜県不破郡春日村中山露頭	180	43

注1) 最強度線 Sr 4607・331A
 4077・714A
 Ba 4554・042A
 5535・551A

注2) 階段フィルター
 透過率を20%・100%・6%の3段にしたフィルターで、1回の露光で黒度が階段状に異なるスペクトルを同時に撮影するためのもので、適正黒度のスペクトル写真を簡単に得ることができる。

注3) 塩化ナトリウム
 市販の特級品には、ストロンチウム、バリウムを含むものがある。メルク製の方がよい。

注4) 混 合
 混合はメノール鉢または、ミキサーミルで行なう。混合試料は1~0.5gあればよい。なお湿度の高い場合は避けたほうがよい。

注5) 炭酸カルシウム
 標準試料は出来るだけ分析試料と近似の組成をなすものでなければ、元素の蒸発状態が異なり検量線として使用出来ない。したがってこれでは分析試料の主成分

である炭酸カルシウムおよび炭酸マグネシウムを主体とする必要がある。しかしながら炭酸カルシウムおよび炭酸マグネシウムの混合比率の変化と元素の蒸発状態との比較検討を行なった結果殆んど影響が認められないので炭酸カルシウムのみを使用している。なお炭酸カルシウム中には、ストロンチウム・バリウムが含まれたものがあるから定性をする必要がある。筆者は鐘乳石で、ストロンチウム・バリウムを含まないものを使用した。

3. 現地迅速分析法

当所では昭和34年度より石灰石、ドロマイト資源調査研究において、現地迅速分析を実施し、品位分布図の作成、化学成分からみた鉱石の価値検討など、多くの成果を挙げた。

現地分析とは、これら資源の精査(主に1/5,000~1/10,000スケールの実測図を用いる精密調査)に当って、化学班(1~2名)が必要な器具、試薬類を携行し、調査地において簡易実験室を設営し、地質班が露頭などから採取した鉱石試料をできるだけ早く迅速分析によって処理することで、その結果を地質班に報告すると共に品位分布図を作成する。限られた施設、器具、人員、日数の中で、できるだけ迅速に大量試料を精度よく定量するために、各方面に工夫、改良がなされ、現在では酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化第2鉄、酸化アルミニウム、不無水リン酸および不溶解残分(Insoluble Matter)の6成分の迅速定量が行なわれている。

以下に分析方法について述べる。

3.1 主な器具

ハンマー

鉄乳鉢(またはスタンプミル)

メノー乳鉢

磁石

ステンレス篩(100メッシュ)

携帯用直示天ピン(メトラ-H24型): 発泡スチロール樹脂のケースに入れ(重量約8Kg)、さらにアルミニウム製トランクに入れて運搬する。

携帯用PHメーター(日立堀場製H-3型)

携帯用光電光度計(平間理化製IV型、電池使用)

カートリッジ型純水製造装置(オルガノ製): 5ℓ/hrのものに水質計を取付けて使用、

ポケット型計算器(クルタ工型)

砂ザラ用鉄板: スキヤキ鍋を利用

上ザラ天ピン: 500φ

電熱器(1Kw, 500W)

プロパンガス(ボンベ入5Kg)

鉄製三脚

組立式漏斗台: 通常の漏斗台をサポートとして、2つ折り10ヶ掛け漏斗台板を使用。

デシケーター

メスフラスコ (100 ml) : ユニバーサルポリエチレン栓, ストップホルダー付
ビーカー (100 ~ 300 ml)

試薬ビン : ポリエチレン製

磁製ルツボ

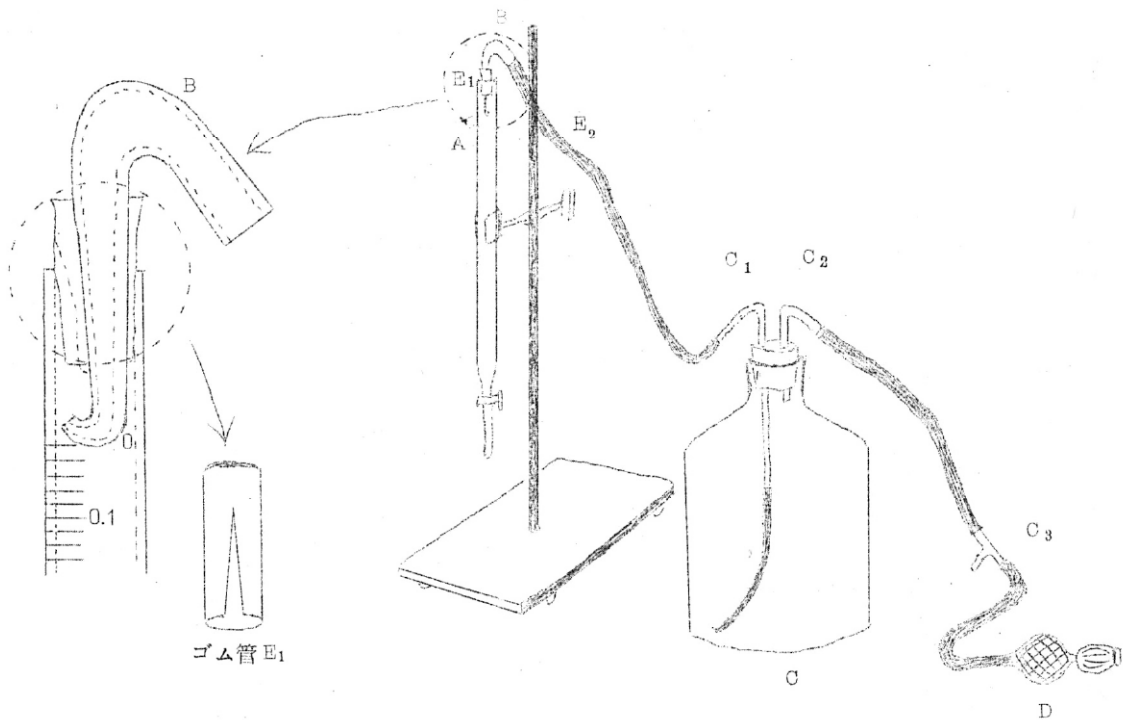
ホールピペット (10 ml)

口紙 (6 種, 5 種 A 11 cm)

組立式自動ピュレット (第 8 図参照)

ピュレット (A) は 0.02 ml 目盛付 10 ml 容量青線入を使用し, ピュレットの
0 目盛より約 3 cm の長さに上部を切断する。液量調節管 (B) に短かく切って切
口を入れたゴム管 (E₁) をはめ, 先端の細い部分をピュレットの 0

第 8 図 組立式自動ピュレット



目盛の近くに仮りに固定する。液量調節管 (B) の太い部分にはゴム管 (E₂) をは
め, EDTA 標準液用ポリエチレンビン (C) (2 ~ 3 l) のガラス (C₁) と結

ぶ。一方ガラス管(C₁)と、TまたはY字管(C₂)と結び、さらにガラス管(C₃)の他端はスプレー(D)と結ぶ。TまたはY字管(C₂)の一端を指でふさいでスプレー(D)より空気を送り、液をビュレットに圧入する。液がビュレットの0目盛を僅かに越えたところで指をはずす。液量調節管(B)の高さを加減して、常にビュレットの0目盛と液面が一致するようにする。

3.2 試料の調製

野外において採取した鉱石は、風化面のある場合はハンマーで叩いて取除き、鉄乳鉢に入れてできるだけ細かく粉碎する。光沢紙(または硫酸紙)に移し、4分法により約5gを取り出し、磁石で鉄乳鉢より混入した鉄粉を完全に取除く。つぎにメノール乳鉢に少量ずつ移し入れ細粉とし、全部が篩(100メッシュ)を通過するまで行なって分析試料とする。

3.3 分析法概略

操作の関係上酸化カルシウムおよび酸化マグネシウムの定量、酸化第2鉄、酸化アルミニウムおよび不溶解残分の定量、無水リン酸の定量と3種にわけ、それぞれ別個に試料を採取する。酸化カルシウム、酸化マグネシウムは試料採取量0.2g、M/40 EDTA標準液で滴定、酸化第2鉄、酸化アルミニウム、不溶解残分は試料採取量1g、M/100 EDTA標準液で滴定、無水リン酸は試料採取量1g、420~460 mμで吸光度を測定してそれぞれ定量する。つぎにそれぞれをSchemeで示す(第9図参照)。

第9図

試料

粉砕 (鉄乳鉢, メノー乳鉢)

調製 (粒度 100 メッシュ, 磁石で鉄粉除去)

0.2g (200 ml ビーカー)
塩酸 (1+1)
加熱分解

メスフラスコ (100 ml)

1.0g (100 ml ビーカー)
塩酸 (1+1)
過酸化水素水
蒸発乾固
塩酸 (1+1)

1.0g (100 ml ビーカー)
硝酸
蒸発乾固
硝酸 (1+2)

分液 (10 ml) (500 ml ビーカー) 分液 10 ml (200 ml ビーカー)
塩酸ヒドロキシルアミン
トリエタノールアミン
ジアニカリウム
(PH15) 緩衝液 (PH10)
(NN) 指示薬 (BT)

$\frac{M}{40}$ EDTA 滴定

CaO

$\frac{M}{40}$ EDTA 滴定

CaO + MgO

不溶解残分 (磁器ルンボ)
乾燥強熱
ヒヨウ量

I.M.

口液 (300 ml ビーカー)
酢酸アンモニウム
塩酸 (1+1)

PH調節

$\frac{M}{100}$ EDTA 滴定

Fe₂O₃

煮沸

Cu-PAN 指示薬

$\frac{M}{100}$ EDTA 滴定

Al₂O₃

不溶解残分 (不要)
口液 (100 ml メスフラスコ)
バナジウム
モリブデン酸アンモニウム

100 ml

放置 (10~15分)

吸光度測定 (420~460 m/μm フィルター)

P₂O₅

MgO = (CaO + MgO) - Ca

3.4 酸化カルシウム (CaO) , 酸化マグネシウム (MgO)

3.4.1 要 旨

試料を塩酸に溶解し、メスフラスコに移し入れる。これより酸化カルシウム定量用および酸化カルシウムと酸化マグネシウムの含量定量用として一定量を分液し、それぞれマスクング剤および緩衝液を加えて共存妨害成分をマスクングすると共にPHを調節し、それぞれの指示薬を加えM/40 EDTA標準液で滴定する。

3.4.2 試 薬

- 塩酸 (1+1)
- 塩酸ヒドロキシルアミン(10%)溶液 (2, 2, 14 参照)
- トリエタノールアミン (1+1)
- シアン化カリウム(10%)溶液 (2, 2, 11 参照)
- 塩化アンモニウム-アンモニア溶液 (PH 10用緩衝液) (2, 2, 3 参照)
- 水酸化カリウム(8N)溶液 (PH 13用緩衝液) (2, 2, 12 参照)
- BT指示薬 (2, 2, 4 参照)
- NN指示薬 (2, 2, 13 参照)
- M/40 亜鉛標準液: 標準試薬金属亜鉛 (99.99%) 0.4086g を正確にはかりとり、硝酸 (1+1) 数ml を加えて溶解し、メスフラスコ (250ml) に移し入れ、冷後水で定容としよくふりまぜる。

○ M/40 EDTA標準液 (2, 2, 8 参照)

標定: M/40 亜鉛標準液 10ml をビーカーに分取し、水約 50ml を加えてうすめたのち、トリエタノールアミン (1+1) 5ml、塩化アンモニウム-アンモニア溶液 10ml およびPT指示薬を加え、M/40 EDTA標準液で赤色より完全に青色に変る点まで滴定し、次式により力価を求める。

$$\text{力価} = \frac{10(\text{ml})}{\text{滴定量 (ml)}}$$

3.4.3 操 作

試料 0.2g をビーカー (200ml) に正確にはかりとり、水でうるおしたのち、塩酸 (1+1) 5ml を加え、加熱して試料を完全に分解する。冷後メスフラスコ (100ml) に移し、水で定容として試料溶液とする。

(i) 酸化カルシウム (CaO) の定量:

試料溶液 10ml をビーカー (300ml) に正確に分取し、水約 200ml、トリエ

タノールアミン(1+1) 2~3 ml, シアン化カリウム(10%)溶液 2~3 ml, 水酸化カリウム(8N)溶液 5 ml および NN 指示薬約 0.1 g を加え, かきまぜながら $M/40$ EDTA 標準液で滴定し, 赤色より完全に青変した点を終点とする。酸化カルシウム量は次式により算出する。

$$\text{CaO}(\%) = \frac{0.001402 \times f \times M / 40 \text{ EDTA 標準液使用量 (ml)}}{\text{試料 (g)}} \times \frac{100}{\text{分取量 (ml)}} \\ \times 100 = 7.01 \times f \times M / 40 \text{ EDTA 標準液使用量 (ml)}$$

$$\text{CaCO}_3(\%) = \text{CaO}(\%) \times 1.7848$$

(ii) 酸化マグネシウム (MgO) の定量

試料溶液 10 ml を正確にビーカー(200 ml)に分取し, 塩酸ヒドロキシアミン(10%)溶液 2~3 ml を加えふりまぜたのち, 水約 50 ml, トリエタノールアミン(1+1) 2~3 ml, シアン化カリウム(10%)溶液 2~3 ml, 塩化アンモニウム-アンモニア溶液 10 ml および BT 指示薬 1~3 滴を加え, $M/40$ EDTA 標準液で滴定し, 赤色より完全に青変した点を終点とする。この場合酸化カルシウムと酸化マグネシウムの含量が滴定されるので, 次式により酸化マグネシウム量を算出する。

$$\text{MgO}(\%) = \frac{0.0010078 \times f \times [M/40 \text{ EDTA BT 滴定量 (ml)} - M/40 \text{ EDTA NN 滴定量 (ml)}]}{\text{試料 (g)}} \\ \times \frac{100}{\text{分取量}} \times (\text{ml}) \times 100 \\ = 5.039 \times f \times [M/40 \text{ EDTA BT 滴定量 (ml)} - M/40 \text{ EDTA NN 滴定量 (ml)}]$$

$$\text{MgCO}_3(\%) = \text{MgO}(\%) \times 2.0918$$

3.5 不溶解残分 (I.M.) 酸化第 2 鉄 (Fe₂O₃), および

酸化アルミニウム (Al₂O₃)

3.5.1 要 旨

試料を塩酸および過酸化水素で分解後口過し, 不溶解残分を強熱して重量をはかる。口液には酢酸アンモニウム溶液を加えて PH を調節し, サリチル酸指示薬を加えて $M/100$ EDTA 標準液で酸化第 2 鉄を滴定する。続いて溶液を煮沸し Cu-PAN 指示薬を加えて $M/100$ EDTA 標準液で酸化アルミニウムを滴定する。

3.5.2. 試 薬 類

- 塩酸 (1+1 および 1+50)
- 過酸化水素水 (3%)
- 酢酸アンモニウム (20%) 溶液 (PH 3 用緩衝液) (2.2.1 参照)
- サリチル酸 (2%) 溶液 (2.2.2 参照)

○ Cu - PAN 指示薬 (2.2.9 参照)

○ M/100 EDTA 標準液 (2.2.5 および 2.2.7 参照)

3.5.3 操 作

試料 1g をビーカー (100 ml) に正確にはかりとり、水でうるおしたのち塩酸 (1+1) 10 ml, 過酸化水素水 (3%) 約 1 ml^{注1)} を加え、砂ザラ上で加熱し蒸発乾固する。冷後塩酸 (1+1) 5 ml, 水約 20~30 ml を加えて加温し、可溶性塩を溶解したのち口過する (口過液は酸化第 2 鉄, 酸化アルミニウムの定量に用いる)。

残サは塩酸 (1+50) で数回洗浄したのち、ろ紙ごと磁器ルツボに移し入れ、電熱器上で乾燥灰化後、電気炉またはプロパンガスで 800~900°C で約 30 分間強熱し、デシケーター内で放冷する。秤量の際はルツボ内の残サを時計ザラに移してはかり、不溶解残分を定量する。^{注2)}

$$I.M. (\%) = \frac{\text{不溶解残サ (g)}}{\text{試料 (g)}} \times 100$$

口液はサリチル酸 (2%) 溶液 1 ml を加えてから、酢酸アンモニウム (20%) 溶液 10~20 ml を加え^{注3)} PH メーターを用い塩酸 (1+1) の添加により PH 3 に調節したのち、M/100 EDTA 標準液で滴定し、紫紅色が完全に無色^{注4)} (鉄含有量の多い場合は淡黄色) になる点を終点とする。

酸化第 2 鉄量は次式により算出する。

$$Fe_2O_3 (\%) = \frac{0.0007985 \times f \times M/100 \text{ EDTA 標準液使用量 (ml)}}{\text{試料 (g)}} \times 100$$

酸化第 2 鉄滴定後の溶液に Cu - PAN 指示薬 3~4 滴を加えて煮沸し、再び M/100 EDTA 標準液で赤色から黄色になるまで滴定する。滴定の終点は約 30 秒間煮沸しても赤色に戻らなくなった点とする。酸化アルミニウム量は次式によって算出する。

$$Al_2O_3 (\%) = \frac{0.0005098 \times f \times M/100 \text{ EDTA 標準液使用量 (ml)}}{\text{試料 (g)}} \times 100$$

注 1) 過酸化水素水 (3%) の添加は、試料中に第 1 鉄イオンが存在する場合、第 1 鉄イオンは EDTA と反応し難いので、第 2 鉄イオンに酸化しておくためである。

注 2) 不溶解残分はその 80~90% がシリカであるから、I.M. 1% の場合は、 $I.M. \approx SiO_2$ と考えても差支えない。

注 3) サリチル酸 (2%) 溶液を加えてから酢酸アンモニウム (20%) 溶液を加えると、サリチル酸鉄の紫紅色が現われるが、PH 3 付近においてその色度が最も高くなるので、PH メーターを用いなくても概略 PH 3 を知ることができる。この場合には紫紅色が赤色を帯びないように注意し、PH 2.8~3.0 でまず酸化第 2 鉄を滴定する。滴定終了後酢酸アンモニウム (20% 溶液約 2~3 ml) を加えて煮沸し、酸化アルミニウムを滴定するようにす

る。

注4) カルシウム、マグネシウム、アンモニウムなどの塩類の濃度が非常に高くなって
いるため、微量鉄の場合は終点付近の反応が非常に遅いので、注意しながらゆっくりと
滴定する必要がある。また酸化第2鉄含有量の高い場合は、M/40 EDTA標準液で滴
定してもよい。

3.6 無水リン酸 (P_2O_5)

3.6.1 要 旨

試料を硝酸で分解したのち、硝酸濃度を一定とし、バナジウム酸アンモニウム溶液とモリ
ブデン酸アンモニウム溶液を加えてリンバナモリブデン酸を発色させ、420または460
m μ で吸光度を測定する。

3.6.2 試 薬

- 硝酸、硝酸(1+2)
- メタバナジウム酸アンモニウム溶液(2.13.2参照)
- モリブデン酸アンモニウム溶液(2.13.2参照)

3.6.3 操 作

試料1gをビーカー(100~200ml)にはかりとり、水でうるおしたのち硝酸
10mlを加えて砂ガラ上で加熱乾固させる。冷後硝酸(1+2)10mlを正確に加え、
水で適量(20~30ml)にうすめ、時計ガラでおおい加熱して可溶性塩を溶解する。
不溶解残分をこし分け、 ρ 液はメスフラスコ(100ml)に受け、 ρ 紙を十分に洗浄す
る^{注1)}。 ρ 液にバナジウム酸アンモニウム溶液5mlをはば正確に加え、液量を約20ml
にうすめる。モリブデン酸アンモニウム溶液5mlを加え、標線まで水を加えてよくふり
まぜる。約15分間放置後水を対照液とし420m μ または460m μ フィルターを用
いて吸光度を測定し、あらかじめ作ってある検量線^{注2)}より無水リン酸量を求める。な
お無水リン酸含有量0.00n%の場合は2.13.3に準じてメチルイソブチルケトン抽
出による定量法を行なう。

注1) 85ml以上になってはならない。

注2) 検量線の作り方： 460m μ の検量線は2.13.3注3)参照。420
m μ の微量用検量線は、2.13.2のリン標準液を0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0
mlずつとり、以下2.13.3注3)に準じて操作する。なおメチルイソブチルケトン抽
出420m μ 検量線は2.13.3注4)参照。

写真 1

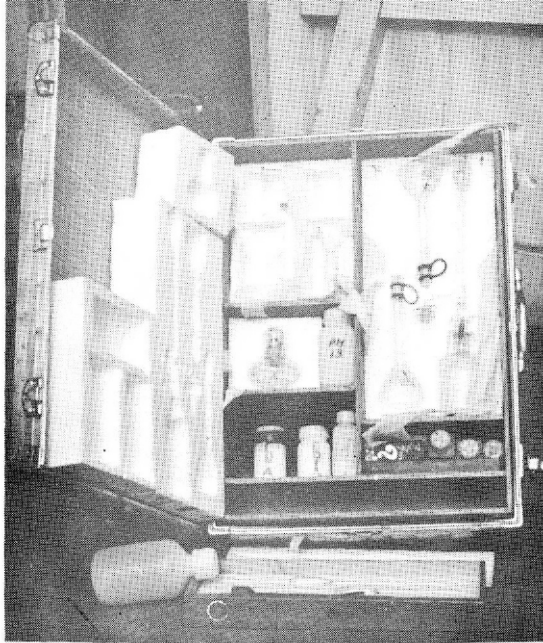
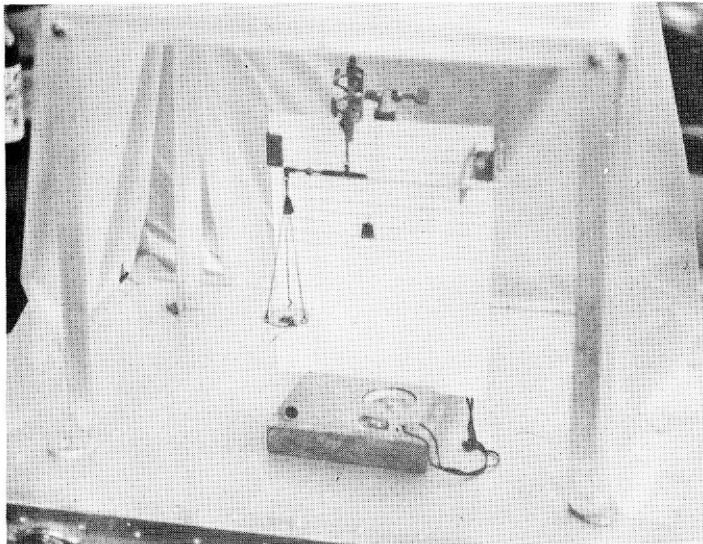


写真 2



4. 野外分析法

石灰石、ドロマイト鉱床概査の際など、およその酸化カルシウム、酸化マグネシウム品位を知りたい場合には、分析技術者が同行して野外において迅速分析を行なう。精度は多少悪いが、試料を採取してから約20分以内に酸化カルシウム、酸化マグネシウムの品位を知ることができる。

4.1 主な器具類

野外分析用の器具は、かなり急峻な山の場合もあるので軽量でしかも出来るだけコンパクトのものが好ましい。過去数回にわたる野外分析の結果、一つのセットとして背負いベルト付トランクに主な器具をまとめて携行している(写真①参照)。

その内容は次の通りである。

- 桿ハカリおよび付属装置一式(写真②参照)
- 試料粉碎用スタンプミル
- 小型メノウ乳鉢
- 自動ビュレット(0.05ml 目盛付5ml)
- メスフラスコ(100ml)
- ビーカー(200および300ml)
- ホールピペット(10ml)
- アルコールランプ
- ポリエチレン角型試薬ビン(各種試薬用)

ガラス器具類はいずれも発泡スチロール樹脂を型取りして、くりぬいたケースに入れて携行する。

その他天ビン用ウィンドブレーカー、純水などを別途携行する。

4.2 携行試薬類

○ M/10 EDTA標準溶液: EDTA・2Na塩38gを水に溶解して1ℓとする。この溶液の標定はM/10亜鉛標準液(標準亜鉛6.537gを少量の硝酸に溶解し、水で1ℓにうすめる)によって標定する。M/10 EDTA標準溶液1mlは5.608mg CaO, 4.031mg MgOに相当する。

通常ポリエチレン製角型試薬ビン(250ml)に入れて携行し、滴定時に自動ビュレットに移し入れる。

○ 塩酸(1+1): ポリエチレン製角型試薬ビン(250ml)に入れて携行。

○塩酸ヒドロキシルアミン： 固体のまま使用する。ポリエチレン製角型試薬ビン（100 ml）に入れて携行。

○トリエタノールアミン（1+1）： ポリエチレン製角型試薬ビン（100 ml）に入れて携行。

○水酸化カリウム（8 N）溶液： 2.2.1 参照ポリエチレン製角型試薬ビン（250 ml）に入れて携行。

○塩化アンモニウム-アンモニア溶液： 2.2.3 参照。ポリエチレン製角型試薬ビン（250 ml）に入れて携行。

○NN指示薬： 2.2.1 3 参照

○BT指示薬： 2.2.4 参照

○燃料用アルコール

4.3 桿ハカリのセット

ウインドブレーカーを組立て、ポリエチレンシートのカバーをかける。つぎに写真②のように水準器をはめこんだ漏斗台に、架台を取付け、水平線を描いたバックスクリーンをたてる。ハカリ（秤量2g、感量10mg）を架台に吊り下げ、ナイロン擦糸でむすんだ錘をビームにかけ、ビームの右端にダンパーを取付ける。調節ネジで零点をチェックし、1gの化学天秤用分銅をサラに乗せ、錘を1gのスケール上に移して感度を調節する。分銅を除いて、サラの上に粉碎試料をのせて秤量する。

4.4 操 作

露頭から採取した試料は、風化部分をハンマーで叩いて取除き、適当なサイズ（約5mm程度）にまで粗砕する。これをスタンプミルに入れ細粉とし、さらにメノウ乳鉢でよくすり潰して微粉とする（指でザラザラしない程度）。この試料1gを天びンではかりとりビーカー（200 ml）に入れ、塩酸（1+1）約10 mlを加えて分解する。激しい反応が終ったら塩酸ヒドロキシルアミン約1gを加えて、アルコールランプで加温し、完全に試料を溶解させると共に鉄塩を還元する。水約60 mlを加えてメスフラスコ（100 ml）に移し入れ、定容としてよくふりまぜる。この試料溶液よりホールピペットで2個のビーカー（200 ml および300 ml）に各10 mlずつ分取し、トリエタノールアミン（1+1）各5 mlずつを加える。ビーカー（300 ml）には水約200 mlを加え、水酸化カリウム（8 N）溶液5 ml およびNN指示薬少量を加えて、M/10 EDTA標準液で完全に青変するまで滴定する（酸化カルシウム）ビーカー（200 ml）には水約50 ml、塩

化アンモニウム-アンモニア溶液 5 ml を加え、BT 指示薬を加えて M/10 EDTA 標準液で完全に青菱するまで滴定する（酸化マグネシウムと酸化カルシウムとの合量）。

次式により酸化カルシウム、酸化マグネシウム含有量を算出する。

$$\text{CaO} (\%) = \frac{0.05608 \times f \times M/10 \text{ EDTA 標準液 NN 滴定量 (ml)}}{\text{試料 (g)}} \times 100$$

$$\text{mgO} (\%) = \frac{0.04031 \times f \times [M/10 \text{ EDTA BT 滴定量 (ml)} - M/10 \text{ EDTA NN 滴定量 (ml)}]}{\text{試料 (g)}} \times 100$$

付 FC テスト (石灰石・ドロマイト品位簡易判定法)

石灰石とドロマイトは外観が非常に類似しているため、肉眼鑑定による識別がつきにくい。従ってその識別法について従来から数多くの考案がなされている。それらの中で塩酸による発泡テストが野外調査においてもかなり使用されているが、このテストでは単に石灰石とドロマイトとの判別を行なうのみで酸化マグネシウムの品位を知ることは出来ない。そこでこの発泡テストに改良を加え、PH 指示薬を添加してその発色あるいは変色により、おおよその酸化マグネシウム品位を推定する FC テスト (Froth and Color Test) を考案した。

1 原理

石灰石、ドロマイトに塩酸を作用させた場合、石灰石は瞬時に炭酸ガスの大きな泡を発生して溶解するが、ドロマイトは炭酸ガスの細かい泡を発生しつつ徐々に溶解する。

塩酸量に比して石灰石またはドロマイトが大過剰の場合（実際にはこれら鉱石に塩酸 1～2 滴を滴下したような場合）、塩酸の水素イオン濃度は漸次減少して、最終 PH は約 5 になる（理論的には塩化カルシウム、塩化マグネシウム溶液の PH はほぼ中性に近いが、発生した炭酸ガスより生成する炭酸の解離による影響を受けるためである）。そこで適当な PH 指示薬を用いれば、塩酸との反応終了を PH 指示薬の発色あるいは変色によって知ることが可能である。

石灰石、ドロマイトは前述の如く塩酸に対する溶解速度に差があり、これは酸化マグネシウム含有量に関係があるので、塩酸に適当な PH 指示薬を混合しておけば、反応終了に伴う発色あるいは変色に要する時間を測定して、大体の酸化マグネシウム含有量を推定することができるわけである。

2 FC テスト試薬の作り方

石灰石、ドロマイトの分解に用いる塩酸の濃度は、発泡状態の検討の結果 4～6 N がよく、温度によって多少反応速度が異なる関係上、夏季は塩酸 4 N (1+2)、冬季は塩酸

6 N (1 + 1) が好ましい。

発色に用いる P H 指示薬 2 - 6 ジエトロフェノール (β - ジエトロフェノール) は、その発色を明瞭にするためやや濃度を濃くし、0.2 g をエチルアルコール 100 ml に溶解し、これを夏季用では 4 N 塩酸 5 に対し 1、冬季用では 6 N 塩酸 5 に対して 1 の割合に混合してつくる。

なお試薬の混合は 1 度に多量でなく、毎日または 2 ~ 3 日分ずつ混合して用いる方がよい。

3. 使用法

野外調査において採取した試料を、ハンマーで叩いて新鮮な面^{注1)}を出す。テストする面はなるべく水平面がよく、^{注2)}面上の微粉は吹いて除き、^{注3)} P C テスト試薬 1 滴を滴下する。^{注4)} 高品位石灰石の場合は、滴下と同時に激しく大きな泡を発生し、直ちに全域に黄色が現れる。

また高品位ドロマイトの場合は、滴下と共に細かい泡が静かに発生し (僅かに混っている方解石のため、最初やや大きな泡が多少発生して、まもなく消え細かい泡になる場合もある)、しばらくたつと周辺部に黄色が現われるが、中央部はなお細かな泡が発生し続け、滴下した全域が完全に黄変するには 2 ~ 3 分以上要する。中間品位の鉍石の場合は最初石灰石の大きな泡が多数発生し、次第にドロマイトの細かい泡のみとなる。黄色の現れは石灰石よりもおそく、全域が黄変する時間はドロマイトよりも早い。実際には調査地域における代表的な石灰石、ドロマイト (ドロマイトのみでもよく、酸化マグネシウム品位既知ならばなおよい) についてテストし、大体の標準時間^{注5)} ^{注6)} を知っておき、試料に滴下して完全に黄色になるまでの時間をはかって酸化マグネシウム品位を推定する。

注 1) 風化面はケイ酸、粘土類などが付着していて品位が異なる。鉍石の新鮮な面を出していても石英脈や、ドロマイトの場合方解石脈が出ている場合も誤差が大きくなる。

注 2) 滴下面はできるだけ水平が好ましく、また平滑な面がよい。斜傾面では試薬が流れるし、凸凹面では試薬の拡散が均一になり難いためである。しかし本試薬はアルコールが約 17 % 容量添加されており、普通の塩酸より遙かに表面張力は低下しているから、多少の凹凸面であっても大体均一に拡散する。

注 3) 破砕に伴う微粉が付着したままで行なうと表面積の差によって溶解時間が早められる危険性がある。

注 4) P C テスト試薬の携行は目薬の空ビンなどを利用するとよい。

注5) 標準時間は季節(気温)によっても多少異なるが、石灰石で10~20秒、ドロマイトで23分位である。

注6) 同じ品位のドロマイトであっても、結晶度、粒度、鉱石のち密さなどによって溶解速度が異なる。また含有不純物の量や性質によっても影響を受けることもあり、第三紀層と古生層の鉱石でも差を生ずることがある。これらの影響を考慮して、まず調査地における代表試料で標準時間をチェックする必要がある。

5 参 考 資 料

5.1. EDTA標準液について

EDTA 標準液の調製は2・2・5および2・2・8にのべたように、試薬エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム塩(2水塩)を水にとかしてつくる。力価の標定は、最近では金属亜鉛を用いるのが一番よいとされている。それは純度のよいものが得られることと、終点の変色が明瞭なためである。なお亜鉛の滴定では、2・2・7にBTを指示薬としてpH7~10で滴定する方法をのべたが、キシレノールオレンジ(XO)を指示薬とする方法もある。この場合は酢酸アンモニウムと酢酸でpH5~6に調節して滴定する。

標定後他の金属に対する相当量は、すべて計算で行なうことができる。亜鉛のほかに標準物質としては金属銅あるいは金属マグネシウムなども純度のよいものが得られればよい。従来は炭酸カルシウムなども用いられたが、標準物質として信頼できる精度をもつものが得難いので、現在ではあまり用いられないようである。なお標準物質としては、標準試料として市販されているもの、たとえば、Bureau of Standardsの468 Dolomiteのようなものを利用することもできる。

現在試薬特級のEDTA 2ナトリウム塩の純度は、 $\text{Na}_2\text{H}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分子量372.25)として99.5%以上と規定されているから、もし適当な標準物質がない場合、あるいは特別の精度を要求されない分析の場合には、このものを80°Cで乾燥したのち、正確にヒヨウ量し水にとかして、EDTA標準液をつくることができる。あるいは2水塩を120~140°Cで乾燥すると、無水塩 $\text{Na}_2\text{H}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2)$ (分子量336.22)の組成になるので、このものを標準物質として用いることもできる。このようにしてつくった標準液は、無標定でも大部分の実用分析(0.5%の誤差をゆるす)には、使用することができる。

標準液の調製にあたって最も注意すべきことは、試薬を溶解する蒸留水はしばしば痕跡の金属イオンを含むことがあり(実験室でよく使われている銅製蒸留器でつくられた蒸留水中に溶け出る銅の量は、蒸留器が古いと無視できない場合があり、しばしばBT, NNの色の変色をきたす)、滴定にあたって金属指示薬の変色を妨害したり、また濃度のひくいEDTA標準液では、その力価に影響を与えたりするので、好ましくない。従ってEDTAをとかす水は、イオン交換樹脂による脱塩水が最も適している。滴定液の調製のみならず、キレート滴定に使用する水は、すべて脱塩水を使用する方が安全である。

そのようにして調製されたN/100 EDTA標準液のpHは約4.8位で、ポリエチレ

ン製容器に貯蔵すれば、数ヶ月保存しても力価は変わらない。もしやむを得ずガラス瓶をもちいる場合は、硬質ガラス瓶をもちい、軟質のガラスをさけるべきである。

一般のキレート滴定にはM/100、石灰石、ドロマイト関係ではM/40のEDTA標準液(1ml \equiv 1mgCa \equiv 1mgMgO)が使われることが多い。つぎにM/100およびM/40EDTA標準液の金属相当量を示す(第3表)。

第3表

E D T A 標準液の相当量

M/100 EDTA	相当量	M/40 EDTA	相当量
3.723 g/l		9.306 g/l	
1 ml = 0.2698 mg Al		1 ml = 0.6745 mg Al	
0.5098 mg Al ₂ O ₃		1.2745 mg Al ₂ O ₃	
0.4008 mg Ca		1.0020 mg Ca	
0.5608 mg CaO		1.4020 mg CaO	
1.0009 mg CaCO ₃		2.5023 mg CaCO ₃	
0.5585 mg Fe		1.3963 mg Fe	
0.7185 mg FeO		1.7963 mg FeO	
0.7985 mg Fe ₂ O ₃		1.9963 mg Fe ₂ O ₃	
0.7718 mg Fe ₃ O ₄		1.9296 mg Fe ₃ O ₄	
0.2431 mg Mg		0.6078 mg Mg	
0.4031 mg MgO		1.0078 mg MgO	
0.8432 mg MgCO ₃		2.1080 mg MgCO ₃	
0.5494 mg Mn		1.3735 mg Mn	
0.6537 mg Zn		1.6342 mg Zn	

5.2 シリカの定量法について

試料の分解には過塩素酸を用いた方がよく脱水されるので良法であるが、実用的には過塩素酸をきらって、塩酸と数滴の硝酸あるいは過酸化水素水を用い、蒸発乾固後塩酸にかす方法が広く行なわれているが、誤差は割合に少ないようである。著者はマグネシアクリンカーについて、塩酸で分解した場合と、塩酸と過塩素酸を用いた場合のシリカ%を比較したところ、つぎのような結果であった(第4表)。

第 4 表

SiO ₂ %		SiO ₂ %	
HCl 使用	3.48	HClと HClO ₄ 使用	3.55
	3.45		3.55
	3.47		3.59
	3.44		3.58
	3.45		
	3.46 平均		3.57 平均

なお、シリカの定量法には過塩素酸の代わりに、硫酸(1+1)約10mlを加え、白煙を発生させ脱水する方法があるが、この場合は多量の硫酸カルシウムを生成し、口過のさい塩酸を加えても操作し難く、誤差の原因になる。このさい試料がマグネシアクリンカーのように酸化カルシウムの少ないものに対しては、シリカの定量だけには差支えないが、その口液には多量の硫酸イオンが存在するので、のちに口液から酸化アルミニウム滴定のさいCu-pAN指示薬の変色が妨害されるので望ましくない。

5.3 鉄、アルミニウムのキレート滴定について

鉄の滴定はpH2~3アルミニウムpH3~4で滴定出来るが、最初にpHメーターでpH3に正確に合わせておけば、1回の調節で両者を連続して滴定できる。但し特にアルミニウムが多量の場合(石灰石、ドロマイトではこのようなことは少ない)は、鉄滴定のさいにアルミニウムの一部が反応して多少プラス誤差を与えやすいから、このような場合は別別にpHを調節し、鉄は2.5前後、アルミニウムは3.3前後が理想的である。なお別別にpHを調節する場合は、pHメーターの代わりにpH試験紙を用いても、大体調節出来る。すなわちpH2.5はチモールブルーを用い、pH3.5前後はブロムフェノールブルーを用いる。又pH2.5前後は、滴定指示薬サリチリ酸によるサリチル酸鉄の色でもなれば判定が容易である。これは比較的赤味の少ない紫の強い色調である。

なおアルミニウム滴定のさい溶液中に硫酸イオンが多量存在すると、Cu-pANの変色が著るしく妨害されるから注意を要する。つぎにCu-pANを指示薬とするアルミニウム滴定のさいの硫酸イオンの影響について、藤貫の合成試料による実験データを示す(第5表)。

第 5 表

NO	Al ³⁺ (mg)	H ₂ SO ₄ (1+1) 液 添加量 (ml)	M/40 EDTA 滴定値 (ml) ※※	備 考
1	10	0	13.20	終点 明瞭
2	10	2.5	13.24	赤味の消えるのが早く、淡赤色が永く続くようになる。
3	10	5.0	13.24	〃
4	10	7.5	13.40	黄色うすくなつた感じ。さらに指示薬を加えても終点不明瞭
5	10	10.0	13.40	〃

合成試料は塩化アルミニウム標準液を Al³⁺ として 10mg 宛ビーカーにとり、アンモニア水で pH1 付近とし酢酸アンモニウム溶液 (50%) と塩酸 (1+1) にて pH3 に調節し液量を 100ml とした。

※※ M/40 EDTA 標準液の力価は 1.1213 であった。

5.4 ドロマイト中の酸化カルシウムのキレート滴定について

ドロマイト中の酸化カルシウム滴定では、滴定のさい大量の水酸化マグネシウムによる吸着を考慮して、水酸化カリウム溶液を加えるまえに約 300ml に希釈したもので、この程度に希釈すれば吸着はごくわずかで無視出来ると思う。吸着について著者はつぎのような実験を行なったことがある。すなわち M/100 塩化カルシウム標準液と M/100 塩化マグネシウム標準液を 1:20 の割合で混合した合成試料をつくり、この液から各 42ml ずつを分取して、水でそれぞれ全量を 50, 100, 200, 300, 400, 500ml に希釈したのち、常法により NN で酸化カルシウムを滴定した結果、50ml に希釈した場合は影響著しく、平均 10% 位の吸着率であった。100ml の場合は平均 4%, 200ml の場合は 1.5% 位、300ml 以上では 1% 以下あるいは吸着を認め難いものであった。

5.5 キレート滴定における無水リン酸 (P₂O₅) の影響について

石灰石、ドロマイト中の無水リン酸は、一般に 0.00n ~ 0.0n% の微量あるが、まれには 0.0n% 程度含有する場合もある。

EDTA による鉄、アルミニウムの滴定では、pH₂ 以下の操作であるから、無水リン酸が 0.0n% でも実際にはほとんど影響を認めないようである。

つぎに EDTA によるカルシウム、マグネシウムの滴定の場合では、無水リン酸が 0.0n% ではほとんど影響ないが 0.0n% 以上になると、しだいにマイナス誤差の影響を与えること

があり、その程度は共存金属の濃度とリン量の関係で複雑である。一般に石灰石、ドロマイトでは、無水リン酸含有量の多い場合、鉄、アルミニウムなどの不純物も多い傾向があるので、このような場合には2・10を適用すれば、リン酸イオンは鉄イオンあるいはアルミニウムイオンと化合しやすいから、影響が除かれる。もし無水リン酸含有量が多く2・10の適用では多少不安のある場合には、つぎのような操作で無水リン酸を除去する。

試料液より100mlをビーカーに分取し、アンモニア水(1+1)で中和し、数滴過剰に加え、煮沸したのち沈殿を口過する。沈殿を温湯で洗浄して口液を保存し、沈殿は少量の塩酸(1+1)を温水でとかし液量を約150mlとし、これに純塩化第2鉄(1%)溶液1~2ml(リン酸イオンに対して大過剰)を加え、アンモニア水(1+1)でpH4(メチルレッド赤色)にしたのち、煮沸後口過し、更に温水で洗浄し、口液を最初の口液と合併する。これをメスフラスコ(500ml)にうつし、冷後定容としてふりまぜる。この溶液より100mlを分取(この量は試料0.04gに相当)し、以下2・10に準じて酸化カルシウムおよび酸化カルシウムと酸化マグネシウムの含量を定量する。

また近時硝酸トリウム溶液を添加して、多量のリン酸イオンをリン酸トリウムとして沈殿させて口過し、口液より酸化カルシウム、酸化マグネシウムを定量する方法も報告されている。(文献5)

5.6) キレート滴定における酸化マンガンの影響について

石灰石、ドロマイト中の酸化マンガンは、一般に微量であるが、まれには酸化カルシウムなどと置換して少量あるいは多量含有する場合もある。

1) 酸化第2鉄、酸化アルミニウムのキレート滴定にマンガンの影響

EDTAによる鉄、アルミニウムの滴定では、マンガンが少量存在してもほとんど影響ないが、滴定液中のマンガン有量が10mg以上(このようなことはあまりないが)になると、アルミニウム滴定のさいに多少プラス誤差の影響を与える。このような場合にマンガンの影響なくアルミニウムを滴定する方法として、EDTA標準液の代わりにCyDTA標準液を用い、pH2.2で滴定する方法がある。(文献6)

2) 酸化カルシウム、酸化マグネシウムのキレート滴定にマンガンの影響

NN指示薬による酸化カルシウムの定量では、酸化マンガンの含量約2%までは本法2・8・3の分液率で影響ないが、それ以上ではシアン化カリウムを増量すればある程度のいんべいはできるが、鉄などの影響も加わって終点がしだいに不明瞭になる。

またBT指示薬による酸化カルシウム、酸化マグネシウムの含量滴定の場合では、鉄の影

響を除くために塩酸ヒドロキシルアミンが加えられているので、マンガンは Mn^{2+} となって EDTA と反応しやすい状態におかれるので、本法 2・9・3 の分液率では、0.5 % 位の場合にわずかに影響し、更に多量の場合は著しくなる。このような場合は、つぎのような処理法でマンガンの影響を除かねばならない。

試料中に 0.5 % 以上の酸化マンガン含有する場合は本文 2・10 の処理法を応用して鉄、アルミニウムと共にマンガンも沈殿させてその影響を除き、以下常法で滴定を行なうことができる。ただしマンガンの比較的多い場合は鉄、アルミニウムを沈殿させたのち加える過酸化水素水 (3 %) は、マンガンが完全に沈殿するまで、ふりまぜながら約 5 ml を少しずつ滴加し、しばらく静置して沈殿の沈降をまち、さらに過酸化水素水の 1~2 滴を滴加しても上澄液に最早黒色沈殿の生じないのを確かめることが必要である。その他 2・10 の通り操作する。なお沈殿が浮遊して上澄液を分取し難いとき、乾燥ろ紙を用いてろ過しその口液から分取すればよい。

なおマンガンの多量の場合の Mn 除去法としては (このような場合はすでに石灰石、ドロマイトではないが)、弱硝酸性溶液にブrom酸カリウムを加えてマンガンを沈殿させる方法があり、この方法によればマンガンの沈殿にカルシウム、マグネシウムの吸着は、きわめてわずかである (操作省略)。

5.7 キレート滴定における酸化チタンの影響

石灰石、ドロマイト中には酸化チタンは 0.0 % 以下の微量で、他成分の分析に影響するほどの量でないので、一般に省略されている。しかしまれには粘土質などの含有で 0.1 % 程度存在する場合もある。

酸化チタン含有量が少量の場合は、カルシウム、マグネシウムのキレート滴定に影響なく、また鉄のサルチル酸によるキレート滴定にも影響ないが、アルミニウムのキレート滴定の場合は若干影響がある。すなわちアルミニウム滴定のさい Cu-PAN 指示薬を加え煮沸すると、PH3 でチタンは加水分解をおこしてしだいに沈殿を生じるか、一部は EDTA と反応するのでプラス誤差を与える。加水分解を防止するため、酒石酸を加えてチタンとアルミニウムの含量を滴定する試みも種々行なわれているが、チタンの含量と酒石酸の濃度によってはチタン反応が抑制されて、正確な滴定を行なうことがむずかしく、なお研究を要する問題が多いようである。

もし酸化チタンが 0.1 % 程度あって、酸化チタン、酸化第 2 鉄、酸化アルミニウムの定量を必要とするなら著者はつぎのような方法を用いている。まず水酸化ナトリウム溶液の

過剰でチタン、鉄をアルミニウムと分離したのち、チタンと鉄は硫酸性としチタンは吸光度法、鉄は吸光度法あるいは滴定法、アルミニウムは EDTA 滴定法を用いて定量することができる（操作省略）。

5.8 無水リン酸定量法について^{文7)}

(1) 酸の種類を選択と酸濃度

リンバナドモリブデン酸は、塩酸、硫酸、過塩素酸、硝酸のいずれの酸性においても黄色の錯塩を生成する。しかし主成分がカルシウムであるから硫酸は使用できず、塩酸は試料中に含まれる不純物の鉄が黄色の Chloro complex をつくり、プラスの誤差を与え易い。過塩素酸は鉄との錯塩も無色で、シリカの脱水も完全であるが、酸濃度の調節法に難点がある。硝酸は鉄との錯塩の色が塩酸に比してはるかにうすく、460m μ 付近ではほとんど吸収を示さない。その上酸濃度の調節が簡便なので、本法では硝酸酸性で発色させることにした。

またこの硝酸の濃度は、低いほど呈色が濃く、高いほどうすくなるが、実験の結果 0.4 ~ 0.8N の範囲内では一定となるので、本法では硝酸乾固後硝酸 (1+2) 10ml をほぼ正確に加えて 100ml にすることにより、約 0.54N とするようにした。

(2) 温度による影響

10~50°C の範囲内における温度係数が 0.003/°C であるから、常温ではその影響は無視して差支えない。

(3) 発色後の経時変化

モリブデン酸アンモニウム溶液を加えて約 15~20 分後に最大吸光度に達し、以後少なくとも 4 時間は安定である。またメチルイソブチルケトンで抽出した場合は、抽出液を密栓保存しても幾分吸光度が増大する傾向があるが、抽出後 20 分以内ならほとんど影響はない。

(4) 本法における共存元素許容量

第 6 表に示す通りである（ただし、石灰石、ドロマイトに含まれると思われるもの、操作中に混入すると思われるものについてのみ検討を行った）。

第 6 表 共存元素許容量の検討

イオン〔添加塩〕	P ₂ O ₅ 0.11% の場合	P ₂ O ₅ 0.011% の場合 (メチルイソブチルケトン 10ml 抽出)
Fe ³⁺ [Fe(NO ₃) ₃]	10mg	20mg
Cl ⁻ [NaCl]	1000mg	1000mg
Fe ³⁺ + Cl ⁻	5mg+250mg	10mg+1000mg
SiO ₃ ²⁻ [Na ₂ SiO ₃]	2.5mg	0.25mg
F ⁻ [NaF]	50mg	50mg

その他アルミニウムイオン、バリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、ストロンチウムイオン、亜鉛イオンなどは影響しない。

5.9 イオウ定量法について

(1) スズ(II)一強リン酸製造の際の注意

一般にはまずリン酸を 300°C に加熱して強リン酸をつくり、これに塩化第一スズを加えて再び加熱し、スズ(II)一強リン酸をつくっている。しかし二度の加熱に時間を要する上、試薬中の微量イオウの揮散が好ましくないため、初めから両者を混合して 300°C に加熱する方がよい。加熱はできるだけ迅速に温度をあげるようにする。

(2) 吸収液の種類

硫化水素ガスの吸収液としては一般に微酸性第二族金属塩溶液が用いられる。この中で酢酸亜鉛、酢酸カドミウム溶液が最も多く用いられているが、本法では定量的沈殿pH範囲の広い酢酸カドミウム溶液を用いた。

(3) 滴定標準溶液の濃度

標準溶液はその濃度が低いほど1ml当りの滴定価(Titer)が小さくなり、結果において小数点以下の桁数が多くなるが、あまりうすいと終点反応がかえって鈍くなり、また標準溶液の力価が絶えず変動して不安定となる。これらを考慮するとM/50程度が最も適当である。

5.10 酸化マンガン定量法について

(1) 酸濃度の影響

マンガンを過ヨウ素酸カリウムで酸化する場合、過塩素酸を用いると過塩素酸カリウムの沈殿を析出するので利用できないが、過ヨウ素酸ナトリウムを用いるとこの影響がなく、鉄が多量に存在しても影響を受けない利点がある。

過塩素酸の濃度は少なくとも1N以上必要で、これ以下の場合加熱することによって二酸化マンガンを沈殿する。1~4Nの範囲ならば差支えないが、本法では中間の約2Nに規定した。

(2) 加熱時間

過ヨウ素酸ナトリウムを加えてから、過マンガン酸の最大発色値に達するまでの加熱時間は、酸濃度が低いほど速い。前記1~4Nの範囲では最低15分加熱しなければならず、安全を見越して電熱器によって約20分煮沸する。

6 参 考 文 献

- 1) 磯野清： 石灰石，ドロマイトのキレート滴定法，石灰石，第73号，394(1961)
- 2) 上野景平：“キレート滴定法”，(1960)，(南江堂)
- 3) 小西幸雄： AGK 式炭酸根の簡易定量法，旭硝子研究報告、Vol11;NO3(1951)
- 4) P. J, Elving, R. E. Van Atta, Anal, Chem. 22, 1375(1950)
- 5) 古矢元佑，田尻和稔： 硝酸トリウムを用いるリン酸の分離方法およびその応用，分化，vol. 12, NO 12, p. 1139(1963)
- 6) 遠藤芳秀，高木一： EDTA およびCYDTA を用いるマンガン鉱石中の Fe^{3+} Al^{3+} 連続迅速定量法，分化，8, 829(1959)
- 7) 藤貫正： 石灰石・ドロマイト中のリン迅速定量法，分化 11, 124(1962)

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，ヨウ素原料
- 4 鉱物
- 5 水（工業用水，温泉，ガス水など）
- 6 石炭，ガス

昭和38年12月
地質調査所技術部化学課
川崎市久本町135

