

No. 40

201(3)

地質調査所化学分析法  
石灰石, ドロマイト  
完全分析法

地質調査所

昭和43年3月

543 : 552. 541+552. 543

## 地質調査所化学分析法

所長 佐藤光之助

## 石灰石, ドロマイト 完全分析法

通商産業技官 磯野 清  
通商産業技官 藤貫 正  
通商産業技官 永井 茂  
通商産業技官 金子 博 祐



# 目 次

1.	総 論	1
2.	標準分析法	2
2.1	標準分析法（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と標準液の標定法	3
2.3	二酸化けい素 ( $\text{SiO}_2$ )	5
2.4	試料液の調製 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CaO}$ , $\text{MgO}$ 定量用)	6
2.5	酸化第二鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	7
2.6	酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	7
2.7	酸化第二鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) —吸光光度法—	8
2.8	酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ )	9
2.9	酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ ) —間接法—	11
2.10	酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ ) —直接法—	12
2.11	酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ ), 酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ ) —酸化第二鉄など粘土質含有量の多い場合—	13
2.12	強熱減量 (Ig. loss)	15
2.13	二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ )	16
2.14	五酸化りん ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )	20
2.15	い お う (S)	21
2.16	酸化マンガン ( $\text{MnO}$ )	25
2.17	酸化バリウム ( $\text{BaO}$ ), 酸化ストロンチウム ( $\text{SrO}$ ) —発光分光分析法—	26
2.18	酸化ストロンチウム ( $\text{SrO}$ ) —炎光分光分析法—	30
2.19	酸化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), 酸化カリウム ( $\text{K}_2\text{O}$ ) —炎光分光分析法—	31
3.	現地迅速分析法	34
3.1	主な器具類	34
3.2	試料の調製	36
3.3	分析法 (第1法)	36
3.4	分析法 (第2法)	41
4.	野外分析法	46
4.1	主な携行器具	46
4.2	主な携行薬品	47
4.3	さおばかりのセット	47
4.4	操 作	48
5.	キレート滴定法の精度と誤差	49
5.1	実験上の取りきめ	50
5.2	第1回実験の結果と解析	50
5.3	第2回実験の結果と解析	59

5.4	結 論	62
6.	FCテスト (石灰石・ドロマイト品位簡易判定法)	65
6.1	原 理	65
6.2	基礎実験	65
6.3	指示薬の撰択	66
6.4	FCテスト試薬の作り方	67
6.5	使用法	67
7.	研 究 資 料	68
7.1	EDTA標準液について	68
7.2	二酸化けい素定量法について	69
7.3	鉄およびアルミニウムのキレート滴定について	70
7.4	オルトフェナントロリン吸光光度法による酸化第二鉄定量法について	70
7.5	ドロマイト中の酸化カルシウム定量法について	74
7.6	高純度石灰石のキレート滴定時におけるマグネシウム イオンの添加作用について	74
7.7	キレート滴定における五酸化りん ( $P_2O_5$ ) の影響について	76
7.8	キレート滴定における酸化マンガンの影響について	77
7.9	キレート滴定における酸化チタンの影響について	78
7.10	五酸化りん定量法について	78
7.11	いおう定量法について	83
7.12	酸化マンガン定量法について	85
	主な引用文献	90
	主な参考図書	91

# 石灰石，ドロマイト

## 完全分析法

磯野 清 藤貫 正  
永井 茂 金子博祐

### 1. 総論

石灰石・ドロマイトの分析法は、EDTA滴定法の開発により従来法に比して著しく精度と迅速性の向上がなされた。すなわち主要成分であるカルシウム、マグネシウム、酸化第二鉄、酸化アルミニウムなどの定量が極めて容易に行なわれるようになった。

たとえば従来カルシウムはしゅう酸カルシウムとして鉄、アルミニウムなどを水酸化物として分離したろ液から沈殿させてマグネシウムと分離し、過マンガン酸カリウム標準液で滴定する間接法、マグネシウムはカルシウムを除いたろ液からりん酸アンモニウム・マグネシウムとして沈殿させ、重量法でピロりん酸マグネシウムとして求めていた。この方法ではしゅう酸カルシウムの沈殿を生成する際に必ずマグネシウム塩を付着すること、またしゅう酸カルシウムの沈殿を洗浄するときに必ず微量のカルシウムが溶出すること、その他りん酸アンモニウム・マグネシウムの沈殿生成にはある程度の熟練を要することなど、繁雑な分離操作が多く誤差の原因を招きやすいと共に操作に長時間を要するという欠点をもっていた。

EDTA滴定法は、金属指示薬の発達と平行して急速に実用化され、特にアルカリ土類金属の定量には不可欠なものとなつてきている。この方法の最大の特徴は、カルシウムとマグネシウムを分離することなくいんべい剤の使用と pH の撰択によりカルシウムはNNを、カルシウムとマグネシウムの合量はBTを指示薬としてEDTA滴定により求めることができる点にある。しかし、しいてその欠点をあげるならば、マグネシウム含有量の高い試料の場合多少結果がばらつくことである。この問題の解決にはいろいろの考案がなされ、現在ではマグネシウムを直接EGTA〔エチレングリコール・ビス（2-アミノエーテル）—N・NN'・N—四酢酸〕で滴定する方法や、光度滴定法などが行なわれるようになった。

またEDTA滴定法で、鉄とアルミニウムを連続滴定することができる。とくにアルミニウムは従来重量法が唯一の定量法であつたものが、金属指示薬 Cu-PAN の出現でEDTAにより容易に滴定できるようになった。



そのほか完全分析法として各種微量成分の定量については吸光光度法、炎光光度法などを利用して、迅速かつ精度のよい方法を確立してきたが、現在もなお他の微量成分の定量法の確立や、さらに精度の向上、迅速化などについて検討を行ないつつある。

分析化学は近來その技術向上が目ざましく、日進月歩の状況にあるが、著者らが昭和34年以來、各成分について確立してきた迅速、正確な分析方法を現在の段階において一応とりまとめ石灰石・ドロマイト完全分析法として、標準分析法、現地分析法、野外分析法の3方法について述べる。各分析法の概略は、その項目のつど記述してあるので省略する。このほか標準分析法の精度と誤差、F Cテスト、各成分定量法確立の際の研究資料などを参考までに付した。

本分析法により処理される試料は、通常の石灰石、ドロマイトで、酸化第二鉄、酸化第一鉄、酸化アルミニウム、酸化マンガン、五酸化りんなどを多量に含む試料については適用できない。

なお本分析法は、昭和38年度に化学課資料 No. 29として印刷されたが、その後の改良、定量成分の追加などのほか、標準分析法の精度の実験などをも集録して改訂版とした。

また本分析法のうち現地分析法は JIS M 8850 (1967)石灰石の化学分析方法および JIS M (番号未定) (1968) ドロマイトの化学分析方法の原案の基礎資料となつたものである。

(藤貫 正)

## 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、二酸化けい素、酸化第二鉄（第一鉄の存在も考えられるが、一般に全鉄を酸化第二鉄として表示するのが普通である）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、二酸化炭素、五酸化りん、いおう、酸化マンガン、酸化バリウム、酸化ストロンチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウムの14成分の分析法を述べる。

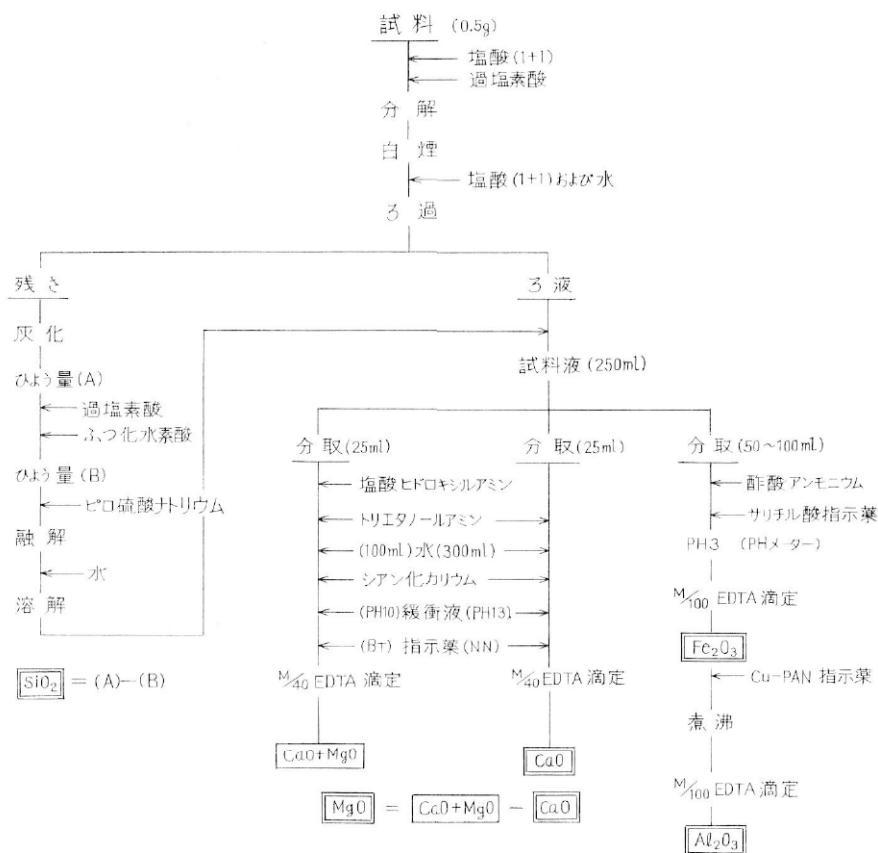
上記成分のうち酸化第二鉄、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウムは、二酸化けい素(重量法によつて定量)を分離したる液を試料液とし、それぞれ分液してキレート滴定 (EDTA) により定量する。二酸化炭素の定量は、小西式無水炭酸定量装置を用い、水酸化ナトリウムと塩化バリウムの混液に二酸化炭素を吸収させたのち、塩酸標準液で滴定する。五酸化りんはりんバナドモリブデン酸、酸化マンガンは過マンガン酸イオンをそれぞれ吸光光度法で求める。酸化バリウム、酸化ストロンチウムは発光分光分析法によるが、酸化ストロンチウムは炎光分析法 (標準添加法) をも併記した。また酸化ナトリウム、酸化カリウムは炎光分析法により定量する。

(磯野 清)

### 2.1 標準分析法 (キレート滴定法) の概略

二酸化けい素、酸化第二鉄、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウムの分析法の概略を系統図で示す (第1図参照)。

(磯野 清)



第1図 標準分析法概略系統図

## 2.2 キレート滴定用試薬の調製と標準液の標定法

酸化第二鉄，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，標準液の調製法および標定法を一括して述べる。

### 2.2.1 試薬類の調製法

(1)酢酸アンモニウム (25%)溶液(pH 3用緩衝液)：特級酢酸アンモニウム $[\text{CH}_3\text{COONH}_4]$  250gを水に溶かして1ℓとする。

(2)サリチル酸指示薬：1級または局方サリチル酸 $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}]$  2gをエチルアルコール100mlに溶かすか，または特級スルホサリチル酸 $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  2gを水100mlに溶かす。

(3)塩化アンモニウム-アンモニア溶液 (pH10用緩衝液)：特級塩化アンモニウム $[\text{NH}_4\text{Cl}]$  70gと特級アンモニア水(28%)570ml(約500g)をまぜ，水を加えて1ℓとする。

(4) トリエタノールアミン(1+1)

(5) 塩酸ヒドロキシルアミン(10%) 溶液：特級塩酸ヒドロキシルアミン  $[\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}]$  50g を水に溶かして 500 ml とする。

(6) シアン化カリウム(10%) 溶液：特級シアン化カリウム  $[\text{KCN}]$  50g を水に溶かして 500ml とし、ポリエチレン製試薬びんに保存する。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はらいたい。

(7) BT 指示薬：BT [エリオクロム・ブラックT ; 1-(1-ヒドロキシ-2-ナフチルアゾ)-6-ニトロ-2-ナフトール-4-スルホン酸ナトリウム] 0.2g をトリエタノールアミン(1+1) 100ml とにかすか、あるいは 0.2g をトリエタノールアミン 50ml とエチルアルコール 50ml とにかす。いずれも着色びんに保存する。

(8) 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] と硫酸カリウムとを乾燥状態で 1:100 の割合に混合し着色びんに保存する。NN 指示薬の色素は溶液状態では不安定のため、粉末状で使用するもので市販品にドータイト NN などがある。

(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四酢酸銅のモル比 1:1 の混合物] 0.5g をジオキサソ(50%) またはエチルアルコール(50%) 100ml に溶かす。多少未溶解のままでも上澄み液を使用すれば差支えない。

(10) 水酸化カリウム溶液 (pH13用緩衝液)：特級水酸化カリウム  $[\text{KOH}]$  250g を水に溶かして 1 l にする。ポリエチレン製試薬びんに保存する。

(11) M/100 EDTA 標準液：EDTA  $\cdot 2\text{Na}$  塩 [エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(二水塩)] の粉末 3.73g をはかりとり、水に溶かして 1 l とする。この標準液の力価は、後述 2.2.2(1) または (2) によつて標定する。

(12) M/40 EDTA 標準液：EDTA  $\cdot 2\text{Na}$  塩の粉末 9.31g をはかりとり、水に溶かして 1 l とする。この標準液の力価は後述 2.2.2(3) によつて標定する。

(13) M/100 亜鉛標準液 (M/100 EDTA 標準液標定用)：標準金属亜鉛 (99.99%) 0.6537g を正確にはかりとり、少量の塩酸 (1+1) を加えて加温溶解し、冷後水で正確に 1 l にうすめる。

(14) M/40 亜鉛標準液 (M/40 EDTA 標準液標定用)：標準金属亜鉛 (99.99%) 1.6342g をはかりとり、少量の塩酸 (1+1) を加えて加温溶解し、冷後水で正確に 1 l にうすめる。

## 2.2.2 EDTA 標準液の力価標定法

EDTA 標準液の力価を標定するための標準試薬には金属亜鉛、金属マグネシウム、炭酸カルシウムなどがあるが、亜鉛が純度もよく、終点の変色も明瞭であるため最も多く用いられている。亜鉛を標準試薬として標定に用いる場合 BT 指示薬、XO 指示薬の 2 通りの方法がある (研究資料 7.1 EDTA 標準液について参照)。

### (1) M/100 EDTA 標準液の標定 (BT 法)

M/100 亜鉛標準液 10~25ml を正確に分取し、塩化アンモニウム-アンモニア溶液 10ml、トリ



エタノールアミン (1+1) 1~2mlを加え水で約100mlにうすめる。BT指示薬2~3滴を加え、M/100 EDTA標準液で滴定を行ない、赤色より完全に青変した点を終点とする。もし正確にM/100でない時はM/100に対する力価をつぎの式によつて求める。

$$f = \frac{v_1}{v_2}$$

f : M/100 EDTA標準液の力価

$v_1$  : M/100亜鉛標準液採取量 (ml)

$v_2$  : M/100 EDTA標準液滴定量 (ml)

### (2) M/100 EDTA標準液の標定 (XO法)

M/100 EDTA標準液 10~25mlを正確に分取し、あらかじめアンモニア水(1+1)などで中和しておき、これに酢酸-酢酸ナトリウム溶液 (pH 5用緩衝液: 1M酢酸と1M酢酸ナトリウム溶液の等量混合液) またはヘキサミン溶液 (pH 5用緩衝液: ヘキサミン[(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>]40g, 濃塩酸10ml, 水100mlの混合液) 5~10mlを加え、XO指示薬(キシレノールオレンジ0.1%水溶液) 数滴を加え、M/100 EDTA標準液で滴定を行ない、赤紫から完全に黄色になつた点を終点とする。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。

$$f = \frac{v_1}{v_2}$$

f : M/100 EDTA標準液の力価

$v_1$  : M/100亜鉛標準液採取量(ml)

$v_2$  : M/100 EDTA標準液滴定量(ml)

なおこのほか、M/100亜鉛標準液を基準として Cu-PAN, MTB (メチルチモールブルー) などを指示薬として標定することができる。

### (3) M/40 EDTA標準液の標定

M/40亜鉛標準液あるいはM/100亜鉛標準液 (この溶液の分取量はM/40の2.5倍量とする) を正確に分取し、以下前記(1)および(2)の操作に準じて標定を行なう。 (磯野 清)

## 2.3 二酸化けい素(SiO<sub>2</sub>)

### 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、これにふつ化水素酸を加え加熱して二酸化けい素を揮散させたのち、ふたたび強熱してはかり、その減量から二酸化けい素を定量する。

### 2.3.2 試 薬

(1)塩酸 (1+1) および (1+50)

(2)過塩素酸 (60%)

### (3)ふつ化水素酸

#### 2.3.3 操作

(1)細粉試料0.5gを正確にビーカー(200ml)にはかりとり、水でうるおし、時計ざらでおおいながら塩酸(1+1)5~10ml, 過塩素酸(60%)10mlを加え、発泡のやや静まったのち徐々に加熱して試料を分解する。

(2)時計ざらを洗浄して除き、引続き加熱蒸発して過塩素酸の濃厚な白煙が出はじめてから、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。

(3)冷後塩酸(1+1)5mlと温水30~50mlを加え、加熱して可溶性塩類を溶解し、ただちにろ過(ろ紙6種)する。残さははじめ温塩酸(1+50)で数回洗浄したのち、温水で約10回じゆうぶんに洗浄する。

(4)ろ液はメスフラスコ(250ml)に受けて、酸化第二鉄、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。

(5)残さはろ紙ごと重量既知の白金ろつぽに入れ、徐々に加熱して灰化したのち950~1000C°で強熱し、デシケーターに入れ放冷後はかる。ふたたび強熱して恒量となるまで繰り返し、この重量をW<sub>1</sub>とする。

(6)強熱した残さに過塩素酸数滴を加えてうるおしたのち、ふつ化水素酸約5mlを加え砂ざら上で注意して加熱する。過塩素酸の白煙が認められなくなつたのち950~1000C°で約10分強熱し、デシケーターに入れ冷却後はかり、その重量をW<sub>2</sub>とする。

(7)二酸化けい素の量はつぎの式により算出する。

$$\text{二酸化けい素}(\%) = \frac{W_1 - W_2}{S} \times 100$$

S: 試料はかりとり量(g) (本法では0.5g) (磯野 清)

注) 温水で10回以上洗浄する。洗浄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 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO 定量用)

### 2.4.1 要旨

前述の二酸化けい素のろ液と、二酸化けい素を揮散させた際の残さをとかけたものとを合併して試料液とする。これは酸化第二鉄、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

(1)ピロ硫酸ナトリウム [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]

(2)塩酸(1+1)

### 2.4.3 操作

2.3.3(6)のふつ化水素酸処理後の残さは、その量に応じて少量のピロ硫酸ナトリウム(たとえ

ば約1g)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2.3.3(4)のメスフラスコ(250ml)中のろ液と合併し、水を加えて定容(250ml)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。

(磯野 清)

## 2.5 酸化第二鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

### 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、サリチル酸を指示薬としてEDTA標準液で滴定する。

### 2.5.2 試 薬

(1)酢酸アンモニウム(25%)溶液(pH3用緩衝液)(2.2.1(1)参照)

(2)サリチル酸指示薬(2.2.1(2)参照)

(3)塩酸(1+1)

(4)M/100EDTA標準液(2.2.1(4)および2.2.2(1)(2)参照)

### 2.5.3 操 作

(1)2.4.3で得た試料液より50~100mlを正確にビーカー(300ml)に分取し、サリチル酸指示薬1mlと酢酸アンモニウム(25%)溶液10~15mlを加え、塩酸(1+1)を少量ずつ滴加してpH3に調節<sup>注1)</sup>する。

(2)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<sup>注2)</sup>を終点とする。

(3)酸化第二鉄含有量はつぎの式によつて算出する。

$$\text{酸化第二鉄 (\%)} = \frac{0.0007985 \times f \times A}{S} \times \frac{V}{v} \times 100$$

f : M/100EDTA標準液の力価

A : M/100EDTA標準液滴定量 (ml)

V : 試料液の全量 (ml) (本法では250ml)

v : 試料液の分取量 (ml)

S : 試料はかりとり量 (g) (本法では0.5g)

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、じゆうぶんふりませながら滴定する必要がある。

(磯野 清)

## 2.6 酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

### 2.6.1 要 旨

酸化第二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

(1)Cu-PAN指示薬(2.2.1(9)参照)

(2)M/100EDTA標準液(2.2.1(4)および2.2.2(1)(2)参照)



### 2.6.3 操作

(1)2.5.3(2)で酸化第二鉄を滴定したのちの溶液をそのまま煮沸し、Cu-PAN 指示薬 3～4 滴を加える。

(2)M/100EDTA標準液で赤色から黄色になるまで滴定する。滴定の終点は約1分間煮沸しても赤色に戻らなくなった点<sup>注)</sup>をとる。

(3)酸化アルミニウム含有量はつぎの式によつて算出する。

$$\text{酸化アルミニウム (\%)} = \frac{0.0005098 \times f \times A}{S} \times \frac{V}{v} \times 100$$

f : M/100EDTA標準液の力価

A : M/100EDTA標準液滴定量 (mL)

V : 試料液の全量 (mL) (本法では250mL)

v : 試料液の分取量 (mL)

S : 試料はかりとり量 (g) (本法では0.5g)

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、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、酸化第二鉄、酸化アルミニウムの含有量がきわめて微量の場合は、別試料として2～5gをはかりとり、酸に溶解したのち本法に準じて行なうことが望ましい。この場合酸化第二鉄を次項2.7のオルトフェナントロリン吸光光度法で別に求めるならば、サリチル酸指示薬を用いる必要なく、最初からCu-PAN指示薬を加えてEDTA標準液で滴定を行ない、酸化第二鉄と酸化アルミニウムの含量を求めたのち、先に求めた酸化第二鉄含有量よりEDTA標準液酸化第二鉄相当量を差引いて酸化アルミニウムを算出する。(磯野 清)

## 2.7 酸化第二鉄 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 一吸光光度法—

酸化第二鉄含有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、酸に溶解して2.5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オルトフェナントロリンによる吸光光度法も迅速、簡易、かつ精度も優れているのでオルトフェナントロリン吸光光度法について記述する。

### 2.7.1 要旨

試料液より一定量を分取し、塩酸ヒドロキシルアミンで鉄イオンを還元し、オルトフェナントロリン溶液および酢酸ナトリウム-酢酸緩衝液を加えて鉄イオンを発色させ、吸光度を測定して酸化第二鉄含有量を求める。

### 2.7.2 試薬

(1)塩酸ヒドロキシルアミン (10%) 溶液 : 2.2.1(6)参照

(2)オルトフェナントロリン溶液 : オルトフェナントロリン塩酸塩 [C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> · HCl] 1.2g

を水 1 ℓ にとかすか、あるいはオルトフェナントロリン-水塩  $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  1 g をエチルアルコール 100 ml にとかし、水で 1 ℓ にうすめる。

(3) 酢酸ナトリウム-酢酸溶液 (pH 4.5 用緩衝液) : 酢酸ナトリウム (結晶)  $(\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O})$  68 g を水にとかし、これに酢酸 29 ml を加えて 1 ℓ とする。

(4) 鉄標準液 (検量線用) : 特級硫酸第一鉄アンモニウム  $[\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$  4.91 g をはかりとり、硫酸 (1 + 1) 約 10 ml と水約 50 ml を加え、加温して溶解する。これに飽和ブロム水約 10 ml を加え第一鉄イオンを酸化し、さらに数分間煮沸して過剰のブロムを追い出す。冷後水で 500 ml とする。この溶液は 1 ml = 2.00 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に相当するが、試薬硫酸第一鉄アンモニウムが酸化していたと思われる時には、一定量を分取して N/100 ~ N/50 重クロム酸カリウム標準液で標定する。

なお使用時にあたっては、この溶液を正確に 100 倍にうすめ、1 ml = 0.02 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  として用いる。

### 2.7.3 操作

(1) 試料液より 25 ~ 50 ml<sup>(注1)</sup> を正確にメスフラスコ (100 ml) に分取する。これに塩酸ヒドロキシルアミン (10%) 溶液約 5 ml を加えてふりまぜ約 5 分間放置する。

(2) オルトフェナントロリン溶液 10 ml と酢酸ナトリウム-酢酸溶液 10 ml を加え、水で定容としよくふりまぜる。

(3) 水を対照液として 495 m $\mu$ <sup>(注2)</sup> における吸光度を測定し、あらかじめ作つてある検量線<sup>(注3)</sup> より酸化第二鉄含有量を求める。

注1) 酸化第二鉄含有量が 0.04 ~ 0.5 mg になるように分取するとよい。

注2) 通常 510 m $\mu$  付近の波長を使用しているが、著者の実験によれば、495 m $\mu$  の波長のほうが酸化第二鉄含有量が多い場合でもベールの法則に従うので、この波長を用いることにした (研究資料 7.4 参照)。

注3) 鉄標準液 (100 倍にうすめて 1 ml = 0.02 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  としたもの) 各量 (0.04 ~ 0.60 mg) をメスフラスコ (104 ml) にとり、塩酸ヒドロキシルアミン (10%) 溶液 5 ml を加え約 5 分間放置する。つぎにオルトフェナントロリン溶液 10 ml と酢酸ナトリウム-酢酸溶液 10 ml を加え、水で定容としてよくふりまぜる。水を対照液として 495 m $\mu$  で吸光度を測定し、酸化第二鉄濃度と吸光度の関係直線を作る。

(藤貫 正)

## 2.8 酸化カルシウム (CaO)

### 2.8.1 要旨

試料液を分取し、マスクング剤および水酸化カリウム溶液を加へて pH 13 に調節して共存妨害成分をマスクングしたのち、NN 指示薬を用い EDTA 標準液で滴定する。

### 2.8.2 試薬

(1) トリエタノールアミン (1 + 1)

(2) シアン化カリウム (10%) 溶液 (2.2.1(6) 参照)

(3) 水酸化カリウム溶液 (2.2.1(6) 参照)

(4)NN指示薬 (2.2.1(8)参照)

(5)M/40EDTA標準液 (2.2.1(2)および2.2.2(3)参照)

### 2.8.3 操作

(1)2.4.3で得た試料液より 25ml を正確にビーカー (300~500ml) に分取し、トリエタノールアミン (1+1) 約 5ml を加え水で約200~300ml にうすめる。<sup>注1)</sup>

(2)シアン化カリウム (10%) 溶液約 2ml, 水酸化カリウム溶液 5~10ml を加え, pH試験紙 (アルカリブルー) を用い pHを約13<sup>注2)</sup>に調節する。

(3)NN指示薬<sup>注3)</sup>約0.05g を加え, M/40EDTA標準液で滴定し, <sup>注4)</sup> 赤色より完全に青変した点を終点とする。

(4)酸化カルシウム含有量はつぎの式によつて算出する。

$$\text{酸化カルシウム (\%)} = \frac{0.001402 \times f \times A_1}{S} \times \frac{V}{v} \times 100$$

$$\text{炭酸カルシウム (\%)} = \frac{0.0025023 \times f \times A_1}{S} \times \frac{V}{v} \times 100$$

f : M/40EDTA標準液の力価

A<sub>1</sub> : M/40EDTA標準液滴定量 (ml)

V : 試料液の全量 (ml) (本法では250ml)

v : 試料液の分取量 (ml) (本法では25ml)

S : 試料はかりとり量(g) (本法では0.5g)

注1) 水でうすめたのは、水酸化マグネシウムの沈殿にカルシウムイオンの吸着を考慮したため、石灰石の場合は100~200ml, ドロマイトの場合は200~300ml が適当である [研究資料7.5参照]

注2) 普通中性溶液100ml につき、水酸化カリウム溶液は 5 ml 添加すれば pH13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 ml では不足の場合もあると考えられるので 5~10ml とした。8 ml 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指示薬は硫酸カリウムなどの無機中性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 0.1 g を滴定直前に加えるのがよい。NN指示薬は pH 12~13で青色を呈し、この pH でカルシウムイオンとは赤色化合物を生成する。

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、ビュレットは 50ml が適当である。しかし迅速分析としては M/40 EDTA標準液を用い、25mlの自動ビュレットを使用し、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、マグネシウムが微量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最初から赤紫色で、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 2~3 ml (正確に加える必要はない、なぜならば pH13の溶液中ではマグネシウムイオンは水酸化マグネシウムとして沈殿、マスキングされるので、滴定値には影響を及ぼさない) を加えてから pH13として滴定すれば、終



点は明瞭である〔研究資料7・6参照〕。

(磯野 清)

## 2.9 酸化マグネシウム (MgO) 一間接法一

### 2.9.1 要 旨

試料液を分取し、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に調節する。BT指示薬を用い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、さきに滴定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

- (1)塩酸ヒドロキシルアミン (10%) 溶液 (2.2.1(5)参照)
- (2)シアン化カリウム (10%) 溶液 (2.2.1(6)参照)
- (3)トリエタノールアミン (1 + 1)
- (4)塩化アンモニウム-アンモニア溶液 (pH10用緩衝液) (2.2.1(3)参照)
- (5)BT指示薬 (2.2.1(7)参照)
- (6)M/40 EDTA標準液 (2.2.1(2)および2.2.2(3)参照)

### 2.9.3 操 作

(1)2.4.3で得た試料液より25mlを正確にビーカー (300ml) に分取し、塩酸ヒドロキシルアミン (10%) 溶液約5mlを加えふりまぜたのち、トリエタノールアミン (1 + 1) 約5mlを加え、水で約100mlにうすめる。

(2)シアン化カリウム (10%) 溶液約2ml、塩化アンモニウム-アンモニア溶液約10mlを加え、pH10に調節<sup>注1)</sup>する。

(3)BT指示薬2～3滴を滴加し、よくふりまぜながらM/40 EDTA標準液で<sup>注2)</sup>滴定し、赤色より完全に青変した点を終点とする。

(4)この滴定値は酸化カルシウムと酸化マグネシウムの含量であるから、酸化マグネシウム含有量はつぎの式により算出する。

$$\text{酸化マグネシウム (\%)} = \frac{0.001008 \times f \times (A_2 - A_1)}{S} \times \frac{V}{v} \times 100$$

$$\text{炭酸マグネシウム (\%)} = \frac{0.0021083 \times f \times (A_2 - A_1)}{S} \times \frac{V}{v} \times 100$$

f : M/40 EDTA標準液の力価

A<sub>1</sub> : M/40 EDTA標準液の酸化カルシウム滴定量 (ml) (2.8.3(4)による)

A<sub>2</sub> : M/40 EDTA標準液の含量滴定量 (ml)

V : 試料液の全量 (ml) (本法では250ml)

v : 試料液の分取量 (ml)

S : 試料はかりとり量 (g) (本法では0.5g)

注1) 塩化アンモニウム-アンモニア溶液10ml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様M/100 EDTA標準液を用いてもよい。ただ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EDTA標準液を用いるのが計算に便利である。

## 備考

石灰石の純度が非常に高く、マグネシウムが微量存在するような場合には、滴定のさいBT指示薬による赤色が最初から赤紫色を呈し終点の変色がややわかりにくい。このような場合は少量(たとえば約0.1g)のマグネシウム-EDTA試薬を添加すると終点の判別が容易となる(研究資料7・6参照)。(磯野 清)

## 2.10 酸化マグネシウム (MgO) ー直接法ー

### 2.10.1 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 pH13に調節し、NN指示薬を用いEGTA標準液で予備滴定を行なう。つぎに同じく試料液を分取しマスキング剤を加え、EGTA標準液を予備滴定の量+ 0.5mlおよび塩化アンモニウム-アンモニア緩衝液を加えて pH10に調節後、BT指示薬を用いEDTA標準液で酸化マグネシウムを定量する。

### 2.10.2 試 薬

- (1)塩酸ヒドロキシルアミン (2.2.1(6)参照)
- (2)シアン化カリウム (10%) 溶液 (2.2.1(6)参照)
- (3)トリエタノールアミン (1+1)
- (4)水酸化カリウム溶液 (2.2.1(6)参照)
- (5)塩化アンモニウム-アンモニア溶液 (pH10用緩衝液) (2.2.1(3)参照)
- (6)NN指示薬 (2.2.1(8)参照)
- (7)BT指示薬 (2.2.1(7)参照)
- (8)EGTA溶液: エチレングリコールビス(2-アミノエチルエーテル)ーN,N,N',N'ー四酢酸3.8gを0.1N水酸化ナトリウム温溶液200mlにとかし、水で1ℓにうすめポリエチレン試薬びんに保存する。
- (9)M/40 EDTA標準液 (2.2.1(2)および2.2.2(3)参照)

### 2.10.3 操 作

- (1)2.4.3で得た試料液より25mlを正確にビーカー(300ml)に分取し、トリエタノールアミン(1+1)約5mlを加え水で約200mlにうすめる。
- (2)シアン化カリウム(10%)溶液約2ml、水酸化カリウム溶液5~10mlを加え、pHを約13に調節する。
- (3)NN指示薬約0.05gを加え、EGTA溶液で赤色から青色に変わるまで滴定し、その使用量(amL)を記録しておく。
- (4)つぎにふたたび2.4.3で得た試料液より25mlを正確にビーカー(300ml)に分取し、塩酸ヒドロキシルアミン(10%)溶液、トリエタノールアミン(1+1)を各約5ml加え、水で

約100ml にうすめる。

(5)シアン化カリウム (10%) 溶液約5 ml を加え、E G T A 溶液 a + 0.5 ml および塩化アンモニウム-アンモニア溶液約10mlを加え、pH10に調節する。

(6)B T 指示薬2～3滴を滴加し、よくふりまぜながらM/40 E D T A 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。

(7)酸化マグネシウム含有量は、つぎの式によつて算出する。

$$\text{酸化マグネシウム (\%)} = \frac{0.001008 \times f \times A_3}{S} \times \frac{V}{v} \times 100$$

$$\text{炭酸マグネシウム (\%)} = \frac{0.0021083 \times f \times A_3}{S} \times \frac{V}{v} \times 100$$

f : M/40 E D T A 標準液の力価

A<sub>3</sub> : M/40 E D T A 標準液の酸化マグネシウム滴定量 (ml)

V : 試料液の全量 (ml) (本法では250ml)

v : 試料液の分取量 (ml)

S : 試料はかりとり量(g) (本法では0.5g)

## 備 考

2.9 の方法で酸化カルシウムと酸化マグネシウムの含量を求め、さらに2.10によつて酸化マグネシウムを定量した場合には酸化カルシウムは2.8によらずともつぎの式で求めてもよい。

$$\text{酸化カルシウム (\%)} = \frac{0.001402 \times f \times (A_2 - A_3)}{S} \times \frac{V}{v} \times 100$$

$$\text{炭酸カルシウム (\%)} = \frac{0.0025023 \times f \times (A_2 - A_3)}{S} \times \frac{V}{v} \times 100$$

f : M/40 E D T A 標準液の力価

A<sub>2</sub> : M/40 E D T A 標準液の含量滴定量 (ml) (2.9.3(4)による)

A<sub>3</sub> : M/40 E D T A 標準液の酸化マグネシウム滴定量 (ml) (2.10.3(7)による)

V : 試料液の全量 (ml) (本法では250ml)

v : 試料液の分取量 (ml)

S : 試料はかりとり量(g) (本法では0.5g) (藤貫 正)

## 2.11 酸化カルシウム (CaO), 酸化マグネシウム (MgO) 一酸化第二鉄など粘土質含有量の多い場合一

2.9 の酸化マグネシウムの定量では、滴定の際に第二鉄イオンの影響を除くため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二鉄含有量約3%位までは支障はないが、それ以上になると終点がやや緑色をおび不鮮明になる。このように粘土質不純物含有量の多い試料(このような場合はまれであるが)の場合には、あらかじめこれら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、下記のような操作で分離したのち定量を

行なう。

### 2.11.1 要 旨

試料液より一定量を分取し、塩基性酢酸法<sup>(備考1)</sup>により鉄、アルミニウムなどを沈殿させ、冷後メスフラスコで定容としたのち、上澄み液を分取し、以下操作2.8.3および2.9.3に準じて酸化カルシウム、酸化マグネシウムを定量する。

### 2.11.2 試 薬

- (1)塩化第二鉄溶液(5%)：特級塩化第二鉄  $[\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  約5gを水100mlに溶解する。
- (2)炭酸ナトリウム溶液(15%)：特級炭酸ナトリウム(無水)  $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$  約15gを水100mlに溶解する。
- (3)塩酸(1+1)
- (4)氷酢酸
- (5)酢酸ナトリウム

### 2.11.3 操 作

(1)2.4.3で得た試料液より100mlを正確にビーカー(300ml)にはかりとり、これに塩化第二鉄溶液(5%)約2mlを加えたのち、炭酸ナトリウム溶液(15%)をガラス棒でかきまぜながら徐々に加え中和点に近づくに従って赤かつ色となり、炭酸ナトリウム溶液1滴によつてできた沈殿をよくかきまぜることによつて漸く溶ける程度になつたら、その後は注意深く1滴加えてはかきまぜの操作をつづけ最後にじゆうぶんかきまぜてもややとけない濁りを生じた点を目安とする。すなわち微かに沈殿を生ずる程度にする<sup>(備考2)</sup>。

(2)氷酢酸3～5滴を滴加しかきまぜ水を加えて液量を180ml位とし、酢酸ナトリウム約1gを加えたのち加熱し約1分間煮沸して塩基性酢酸鉄およびアルミニウムなどを沈殿させる<sup>(備考3)</sup>

(3)冷後ビーカーの内容物を沈殿ごと200mlのメスフラスコに移し入れ水で定容としよくふりまぜたのち、乾燥ろ紙でろ過する。

(4)ろ液から50mlずつ(この量は2.8.3の分取量25mlに相当する)を正確にビーカーに分取する。

(5)以下2.8.3の操作により酸化カルシウムを定量する。

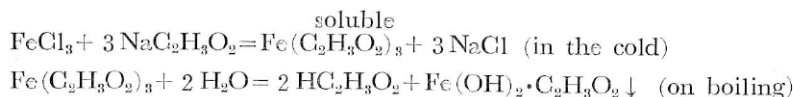
(6)酸化マグネシウムについては2.9.3の操作で酸化カルシウムと酸化マグネシウムの含量の滴定を行ない、これより酸化カルシウム滴定量を差引いて定量する。ただしこの場合塩酸ヒドロキシルアミンを加える必要はない。

**備考 1** 塩基性酢酸法について 本法はFe, Al, Ti, Zr, (V, Cr)などよりMn, Zn, Ni, Co, Cu, Mg, Caなどを分別するに古くからしばしば応用され、特にFeとMnの分離に賞用された分離法であるが、近時は一般にあまり用いられなくなつた様に思われる。その理由は恐らく洗浄のさい多少とも沈殿の溶解する欠点があるためであろう。筆者もこれらの経験がある。即ちろ液をふたたび加熱して多少溶解した沈殿を析出させたのち迅速にろ過洗浄するなど技術

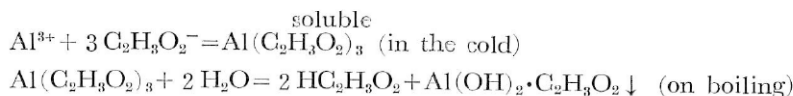
的に複雑な処置を講じたもので再再過操作，ろ液の増加，再再過を必要とすることもあり，すつきりしない原因があつた。今回筆者はこの方法を取り入れるに当り洗浄をやめ，加熱したのち冷後沈殿ごとメスフラスコに入れ定容とし乾燥ろ紙でろ過するだけならば，沈殿の溶解しないことを確かめたものである。

塩基性酢酸法の反応を方程式で示せばつぎの如くである。すなわち備考 2 の条件で鉄，アルミニウムなどの酢酸塩を煮沸すれば，加水分解を起しつぎの如く塩基性酢酸塩を生成して沈殿する。

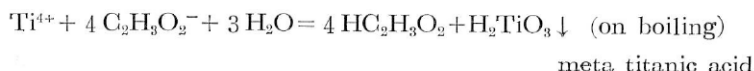
鉄の場合



アルミニウムの場合



チタニウムの場合



備考 2 塩基性酢酸法の中和点について

塩基性酢酸法では溶液中鉄含有量の多い方が中和点の判定 (Fe, Al, Ti などを沈殿させ, Mn, Ca, Mg などと分離するための最適 pH 状態) が見易いので，ここでは塩化第二鉄溶液を添加したわけである。中和により微かに沈殿の析出したと思われる状態では，溶液は鉄の存在で赤かつ色を呈し，pH はリトマス試験紙で微酸性である。参考のためこの中和点について先般 pH メーターで測定した 1 例をあげると液量 200ml 前後で 2.6~2.7 位であつた。このさいもし炭酸ナトリウム溶液を過剰に加えすぎて完全な沈殿を相当量生じた場合は，塩酸 (1+4) を数滴加えよくかきまぜて透明液としたのち，ふたたび炭酸ナトリウム溶液を 1 滴づつ滴加しそのつどよくかきまぜて透明とし最後の 1~2 滴でかきまぜても微かに沈殿の残存する程度が良好である。

なお中和剤はここでは炭酸ナトリウム溶液を用いたが，アンモニア水 (1+4) あるいは炭酸アンモニウム溶液を用いてもよい。もしこれらを用いて中和した場合は，溶液中にアンモニウム塩類が生じているため，NN による CaO 定量のさい pH13 にするため水酸化カリウム溶液の添加量は普通より多量 (15m/位か) 加えねばならないことを注意したい。(磯野 清)

## 2.12 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，大体二酸化炭素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二酸化炭素の簡易な定量法と

して、また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しばしば用いられている。そのほか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二酸化炭素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。

### 2.12.1 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。

### 2.12.2 操 作

試料 1g を重量既知の白金るつぽにはかりとり、ゆるく蓋をしてはじめは約 5 分間徐々に加熱したのち、温度を高め約 1,000°C で約 30 分間強熱し、デシケーター内で冷却したのち手早くはかる<sup>注)</sup>。この操作をくりかえし恒量となつた時の減量から、つぎの式により算出する。

$$\text{強熱減量 (\%)} = \frac{W}{S} \times 100$$

W：減量(g)

S：試料はかりとり量(g) (本法では1g)

注) 強熱減量の操作で注意すべき急所は、強熱されてできた酸化カルシウムなどが、空気中の湿気、二酸化炭素をきわめて吸収しやすい性質があることである。そのため冷却の際のデシケーターの大きさ、除湿剤、るつぽの密閉などに注意し、またひょう量操作も迅速に行なうことが必要である。

(磯野 清)

## 2.13 二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>)

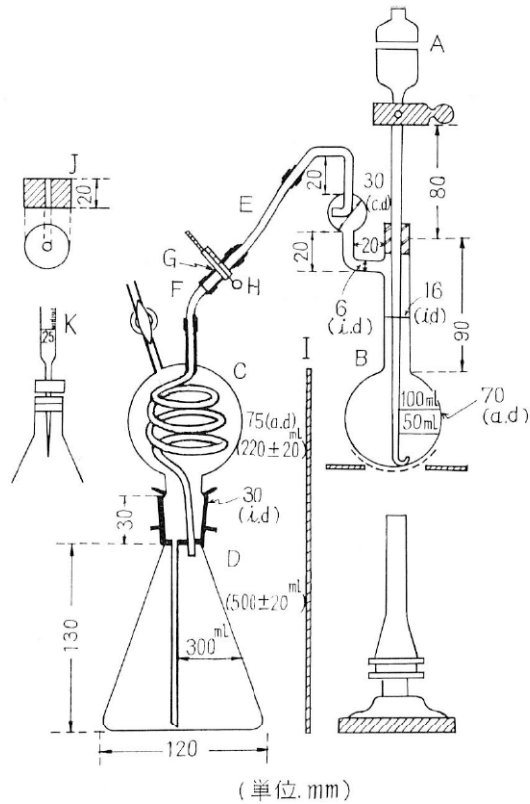
炭酸塩を含む化合物中の二酸化炭素の定量法は、従来から種々の装置や方法が考案されているが、最近筆者からは迅速で簡便、しかも精度もすぐれている小西式無水炭酸定量装置を用いて二酸化炭素を定量している。

この装置の特徴は、二酸化炭素含有量が多量でも少量でも適している点である(水酸化ナトリウムおよび塩酸標準液の濃度を変えることにより)。原著者によると本法の定量範囲は 0.1~100mg である。

### 2.13.1 要 旨

小西式無水炭酸定量装置を用いる(第2図)。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二酸化炭素を定量する。





第2図 小西式無水炭酸定量装置

### 2.13.2 小西式無水炭酸定量装置 (第2図) の説明

A: 活せん漏斗・容量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50および100mLのところにそれぞれ標線をつけてある。側管には小型の蒸留管を備える。

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割をする。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・上部球状部と摺り合わせにより一体となる。容積500±20mL, 300mLのところに標線をつけてある。なお球状部と連結するときスプリングをかけるために, 球状部とフラスコの摺り合わせの上下にスプリング止めのフックがある。

E, F: ゴム管

G: ガラス管

H: ピンチコック

I：しゃへい板・試料分解フラスコを加熱する際に、吸収器の輻射熱を防ぐために用いる。

J：ゴムせん・吸収器の三角フラスコに合う薄形のゴムせん、ビュレットの先を深くさしこめるように小孔をあけておく。滴定の際に使用する。

K：滴定用ビュレット・容量25m $l$ 、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0.02～0.03m $l$ になるようにする。

### 2.13.3 試薬

(1)塩化バリウム溶液：塩化バリウム [BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O] 10g を水 1  $l$  に溶かし、フェノールフタレイン指示薬約 1m $l$  を加える。この溶液は使用量が多いので、一度に多量たとえば 5～10  $l$  調製しておくとう便利である。

(2)フェノールフタレイン指示薬：フェノールフタレイン [(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub>C·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C·O] 0.2g をエチルアルコール (95%) 90m $l$  に溶かし、水を加えて 100m $l$  とする。

(3)水酸化ナトリウム標準液：水酸化ナトリウム [NaOH] 10g を水 1  $l$  に溶かし、ポリエチレン製試薬びんに貯える。この標準液は調製のさいに炭酸塩を除く必要はない。またあらかじめ力価を標定しておく必要もない。

(4)N/5塩酸標準液：塩酸 20m $l$  を水で 1  $l$  にうすめる。この標準液の力価標定はつぎのようにして行なう。

(5)試料分解用塩酸：塩酸 (1 + 4)

#### 力価標定

炭酸ナトリウム (標準試薬) 注) 2.5～3.0g を正確にはかりとり、適量の水に溶かしてメスフラスコ (250m $l$ ) に入れ、水を加えて定容とする。この溶液 25m $l$  を正確に分取し、ブロムフェノール・ブルー [C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>4</sub>S] 指示薬 (ブロムフェノール・ブルー 0.1g をエチルアルコール (95%) 20m $l$  に溶解し、水で 100m $l$  とする) を用いて N/5 塩酸標準液で滴定し、つぎの式によつて N/5 に対する力価を算出し、小数点以下 3 けたに丸める。

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

f：N/5塩酸標準液の力価

v：N/5塩酸標準液滴定量 (m $l$ )

w：はかりとつた炭酸ナトリウムの重量 (g)

注) JIS K 8005 (容量分析用標準試薬) の炭酸ナトリウムを白金のつぼ中で 500～650°C に 40～50 分間保ち、硫酸デシケーター中で放冷したものをを用いる。

### 2.13.4 操作

(1)細粉試料 0.2～0.25g を正確にはかりとり、試料分解フラスコ B に入れ注1)、50m $l$  の標線まで水を加え、活せん漏斗 A をさしこんで密栓する。

(2)水酸化ナトリウム標準液 25m $l$  を正確に分取し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 300m $l$  の標線まで加えて球状部 C をはめ、スプリングをかけてから第 2 図のようにガス吸収器と試料分解フラスコ B とを連結する注2)。

(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。活せん漏斗Aに試料分解用塩酸(1+4)10mlを加え、活せんを開いて塩酸の大部分を流下させたのち活せんを閉じる。

(4) 活せん漏斗Aに水を適量充たし、ふたたび活せんを開いて100mlの標線まで水を流下させて活せんを閉じる。

(5) バーナーに点火して試料分解フラスコBを加熱し、溶液が煮沸して吸収器球状部C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。

(6) 加熱が終わったら、バーナーの火を消すと同時に手早くピンチコックHでゴム管Fを閉じてガラス管Gからはずし、ガス吸収器球状部Cのガラスコックも閉じる。このさい吸収器は熱水の流下で温かくなっているのち、流水をかけて常温まで冷却する。

(7) 吸収器全体C、Dを上下に激しく約5分間ふりまぜたのち、ピンチコックHおよびガラスコックを開いて球状部C内に残った吸収液を下三角フラスコD内に流下させる。

(8) 三角フラスコDから球状部Cをとりはずしたのち注3)、ゴムせんをはめ、ビュレットKの先を深くさし込んで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。もし滴定中に標準液が滴下しにくくなった場合は、ビュレットとゴムせんとの気密をわずかにゆるめればよい。

(9) 全操作を通じて、全く同一条件で空実験を行ない、N/5塩酸標準液使用量を求める。

(10) 二酸化炭素の含有量はつぎの式によつて算出する。

$$\text{二酸化炭素 (\%)} = \frac{0.0044 \times f \times (v_1 - v_2)}{S} \times 100$$

f : N/5塩酸標準液の力価

v<sub>1</sub> : 空試験のときのN/5塩酸標準液使用量(ml)

v<sub>2</sub> : 試料を試験したときのN/5塩酸標準液使用量(ml)

S : 試料はかりとり量(g)

注1) 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試料が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。理由は頸部に付着した試料は、洗びんによる操作でもその後の煮沸操作でも完全に流下し難いことがあるからである(但しフラスコを毎回石けんで清浄にすれば流下しやすい)。そこで筆者はつぎのように行なっている。まず分解フラスコの口に適当な漏斗(石けんで洗浄し乾燥したもの)をはめ、ひょう量した試料を羽毛で完全に漏斗上に移し、振動を与えてほとんどフラスコ中に落ち、つぎに洗びん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。

注2) 定量操作の前に、試料分解フラスコおよび吸収器は、一度水を満たしたのち流出して、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異なった組成になっている場合があるから、定量を行なうごとに新た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、室内の空気中の二酸化炭素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3) 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、なお溶液の一小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みて、これによつて生ずる誤差ははなはだ僅少である。また球状容器内に残る液量は、毎回の試験でほぼ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。

(磯野 清)

## 2.14 五酸化りん ( $P_2O_5$ )

### 2.14.1 要 旨

試料を硝酸で分解したのち、硝酸濃度を一定とし、バナジン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色させ、460m $\mu$ における吸光度を測定する。

もし含有量が0.03%以下 ( $P_2O_5$ として) の場合は、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、420m $\mu$ における吸光度を測定して五酸化りん含有量を求める。

### 2.14.2 試 薬

- (1)硝酸 (比重約1.42および1+2)
- (2)バナジン酸アンモニウム溶液：特級メタバナジン酸アンモニウム  $[NH_4VO_3]$  5gを500mlの熱水にとかし、冷後硝酸 (比重約1.42) 20mlを加えて水で1  $\ell$ にうすめる。
- (3)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  $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$  50gを温水にとかし、水で1  $\ell$ にうすめる。
- (4)りん標準液：再結晶したりん酸二水素一カリウム  $[KH_2PO_4]$  を105°Cで約1時間乾燥したのち、0.4793gを正確にはかりとり、水にとかして250mlとする。この溶液 1mlは1mgの  $P_2O_5$ に相当する。
- (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。

### 2.14.3 操 作

- (1)細粉試料1gをピーカー (200ml)にはかりとり、水でうるおしたのち硝酸 (比重約1.42) 10mlを加えて分解、砂浴上で乾固させる。
- (2)放冷後硝酸 (1+2) 10mlを正確に加え、水で適量 (20~30ml)にうすめて時計ざらでおい、加熱して可溶性塩類を溶解する<sup>注2)</sup>。
- (3)不溶解残分をこし分け (ろ紙6種使用)、ろ液はメスフラスコ (100ml)に受け、ピーカーおよびろ紙は水で十分に洗淨する。
- (4)ろ液にバナジン液アンモニウム溶液 5 mlをほぼ正確に加え<sup>注3)</sup>、水で約80~85mlにうすめる。モリブデン酸アンモニウム溶液10mlを加え、標線まで水を加えてよくふりまぜる。
- (5)約20分間放置後、水を対照液として460m $\mu$ <sup>注4)</sup>における吸光度を測定し、あらかじめ作つてある検量線<sup>注5)</sup>より五酸化りん含有量を求める。
- (6)五酸化りん含有量 0.03%以下 (460m $\mu$ で透過率約90%以上) の場合は、発色液50mlを分

液漏斗 (100ml) に分取し、メチルイソブチルケトン10mlを正確に加えて約30秒間激しくふりまぜ、黄色のリンバナドモリブデン酸を抽出する。

(7) 2層に分離後、下層の水相を捨て、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を対照液として420m $\mu$ 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<sup>注6)</sup>より五酸化りん含有量を求める。

注1) 試料は P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>として 5 mg 以下になるようはかりとる。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測定にあつ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800°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、砂浴上でゆつくりと加熱し、できるだけ完全に溶解させる。

注3) メチルイソブチルケトンで抽出する際、メタバナジン酸アンモニウム溶液の添加量がほぼ一定でないと、ブランクがバラつく。

注4) 酸化第二鉄含有量が低い試料では、420m $\mu$ で測定してもよい。この場合は後出<sup>注5)</sup>の操作に従つて420m $\mu$ の検量線を作成する。

注5) 検量線の作り方：りん標準液各量 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>として0.5~5.0mg) をメスフラスコ (100ml) にとり、硝酸 (1+2) 10ml, メタバナジン酸アンモニウム溶液10mlを加え水で約80~85mlにうすめ、モリブデン酸アンモニウム溶液10mlを加えて定容とする。よくふりまぜて約20分間放置後水を対照液として 460m $\mu$ で吸光度を測定し、五酸化りん濃度と吸光度との関係直線を作る。

注6) 微量用検量線の作り方：りん標準液各量 (2.14.2(4)の標準液を10倍にうすめ、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>として0.02~0.34mg) をメスフラスコ (100ml) にとり、注5)の操作と同様にして発色させる。約20分間放置後発色液50mlを分液漏斗 (100ml) に分取し、メチルイソブチルケトン 10mlを正確に加えて約30秒間激しくふりまぜ、2層に分離後抽出相をメチルイソブチルケトンを対照液として420m $\mu$ で吸光度を測定し、五酸化りん濃度と吸光度との関係直線を作る。

(藤貫 正)

## 2.15 いおう (S)

### 2.15.1 要旨

試料をすず (II) 強りん酸で分解し、いおう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。これをよう素標準液で滴定し、いおう含有量を求める。

### 2.15.2 装置

(1) 強りん酸製造装置 第3図

A：強りん酸製造フラスコ (硬質ガラス)

B：温度計 (360°Cまで)

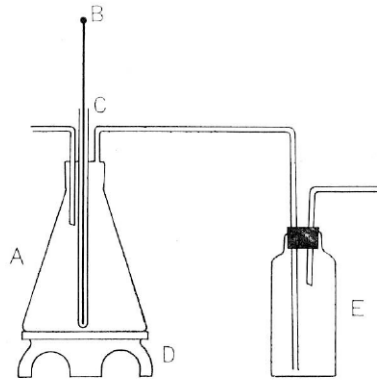
C：温度計保護ケース

D：電熱器

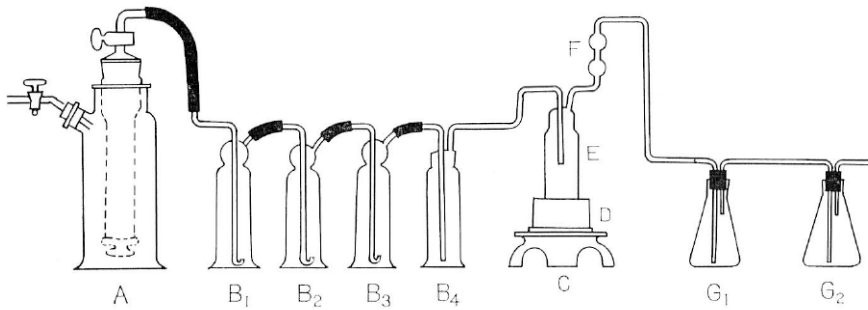
E：排気びん

(2) いおう定量装置 第4図

A：竹原式ガス発生装置 (炭酸ガス発生用)



第3図 強りん酸製造装置



第4図 いおう定量装置

- B<sub>1</sub>: 炭酸ガス洗浄びん (アルカリ性過マンガン酸カリウム溶液)
- B<sub>2</sub>: 炭酸ガス洗浄びん (酢酸カドミウム溶液)
- B<sub>3</sub>: 炭酸ガス洗浄びん (バナジウム (II) 溶液)
- B<sub>4</sub>: 炭酸ガス洗浄びん (ガラスウール)
- C: 電熱器
- D: 保温マッフル
- E: 試料分解びん (石英製)
- F: 冷却管
- G<sub>1</sub>: 硫化水素ガス吸収びん
- G<sub>2</sub>: "

### 2.15.3 試薬

(I)すず (II)-強りん酸: 特級塩化第一すず  $[\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  50g と特級りん酸 500g を第3図に示す強りん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、 $300^\circ\text{C}$ で約15分間保つたのち、放冷する。得られたすず (II)-強りん酸はデンケー

ター中に保存する。

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

(3)炭酸ガス洗浄液

a) 第1 洗浄びん (B<sub>1</sub>) : 過マンガン酸カリウム 1g を炭酸ナトリウム (5%) 溶液 100ml にとかす。

b) 第2 洗浄びん (B<sub>2</sub>) : 酢酸カドミウム (1%) 溶液

c) 第3 洗浄びん (B<sub>3</sub>) : メタバナジウム酸アンモニウム 2g を水 100ml に溶解し、6 N 硫酸 20ml 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、手早くガス洗浄びんに移す。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。

(4)N/50銅標準液 (N/50チオ硫酸ナトリウム標準液標定用) : 標準銅 (99.99%) 1.2708g をビーカーにはかりとり、硝酸 (1+1) 約 10ml を加えて加熱溶解し、硫酸 (1+1) 10ml を加えて引続き加熱し、硫酸の白煙を発生させる。冷後水を加えて 1 ℓ にする。

(5)N/50チオ硫酸ナトリウム標準液 : 特級チオ硫酸ナトリウム (結晶)  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$  5g を水 1 ℓ に溶解する。

(6)N/50よう素標準液 : よう素 2.6g をはかりとり、よう化カリウム約 10g と水少量 (1~2ml) でよう素を溶解させ、水で 1 ℓ にうすめる。

(7)澱粉指示薬 : 可溶性澱粉 1g を温水にとかし、水で 200ml にうすめる。使用のつど調製する。

(8)よう化カリウム

(9)炭酸ガス発生用大理石および塩酸 (1+1)

### 力価標定

N/50銅標準液 10~25ml を正確に分取し、炭酸ナトリウム (10%) 溶液の適量を加えて僅かに塩基性炭酸銅を生じさせ、これに酢酸 (1+3) を加えて微酸性とし、よう化カリウム約 2g を加えて N/50 チオ硫酸ナトリウム標準液で滴定を行ない、僅かに黄色の残るとき澱粉指示薬を加えて、さらに青紫色の消失するまで滴定を行なう。つぎの式によつて力価を算出する。

$$f' = \frac{V_1}{V_2}$$

f' : N/50チオ硫酸ナトリウム標準液の力価

V<sub>1</sub> : N/50銅標準液採取量 (ml)

V<sub>2</sub> : N/50チオ硫酸ナトリウム標準液滴定量 (ml)

### 力価標定

N/50よう素標準液 10~25ml を正確に分取し、N/50チオ硫酸ナトリウム標準液で滴定する。終点近くなつてよう素の黄色が僅かに残るとき澱粉指示薬を加えて、さらに青紫色が完全に消失するまで滴定する。力価はつぎの式によつて算出する。

$$f = \frac{V_3}{V_2}$$



f : N/50よう素標準液の力価

v<sub>3</sub> : N/50よう素標準液採取量 (mL)

v<sub>2</sub> : N/50チオ硫酸ナトリウム標準液滴定量 (mL)

#### 2.15.4 操作

(1) 試料 1～3g<sup>注1)</sup> を第4図の試料分解びん (E) にはかりとり、すず (II)-強りん酸 10～15mLを加え<sup>注2)</sup>、吸収びん (G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>) には硫化水素ガス吸収液各25mLずつを入れて、第4図のようにセットする。

(2) 炭酸ガスを約5分間やや激しく通じたのち、1 bubble/sec に調節し試料分解びん (E) を加熱する。白煙が発生してから約15分間加熱して、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。

(3) 吸収びん (G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>) をセットよりはずし、吸収びん (G<sub>2</sub>) の吸収液を吸収びん (G<sub>1</sub>) の吸収液と合する。N/50よう素標準液 10～20mL を正確に加え、吸接管は洗浄して取除き<sup>注3)</sup>、コルク栓で密栓して暫時放置する。

(4) N/50チオ硫酸ナトリウム標準液で滴定し、僅かによろ素の黄色が残るときに澱粉指示薬を加え、引続き青紫色が完全に消失するまで滴定する。

(5) 全操作にわたって空試験を行ない、滴定値を補正し、つぎの式によつていおう含有量を算出する。

$$\text{いおう (\%)} = \frac{0.0003206 \times (f \cdot A - f' \cdot A')}{S} \times 100$$

f : N/50よう素標準液の力価

f' : N/50チオ硫酸ナトリウム標準液の力価

A : N/50よう素標準液添加量 (mL)

A' : N/50チオ硫酸ナトリウム標準液滴定量 (mL)

S : 試料はかりとり量 (g)

注1) 試料中にすず (II)-強りん酸で完全に硫化水素ガスに還元されないような有機いおう化合物が存在する場合は、塩素酸カリウムと硝酸でいおうを硫酸塩に酸化し、塩酸で1回乾固したのち、すず (II)-強りん酸約15～20mLを加え、以下本文操作に準じ定量する。

注2) 試料分解びんに直接試料をはかりとつてから、すず (II)-強りん酸を加えると、びん底に試料が固着して分解が不完全に終る場合が多いので、まずすず (II)-強りん酸の半量を試料分解びんに入れておき、その上にはかりとつた試料を入れ、さらに残り半量のすず (II)-強りん酸を加えるようにして、粉末試料とすず (II)-強りん酸とがじゅうぶん混合するように留意しなければならない。

注3) 吸接管先端にしばしば硫化カドミウムの黄色沈殿が付着し、よろ素標準液を加えても溶解しない場合がある。このような時にはよろ素標準液を加えたのち、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。

(藤貫 正)

## 2.16 酸化マンガン (MnO)

### 2.16.1 要 旨

試料を硝酸と過塩素酸で分解し、不溶解残分をこし分け、過よう素酸ナトリウムを加えて煮沸し、マンガンイオンを過マンガン酸イオンに酸化する。発色した紫紅色を 532m $\mu$  で吸光度を測定し、酸化マンガン含有量を求める。

### 2.16.2 試 薬

(1)硝酸 (比重約1.42)

(2)過塩素酸 (約60%)

(3)過よう素酸ナトリウム

(4)マンガン標準液 (検量線作成用) : 特級過マンガン酸カリウム\* 1.1139g を水約300m $l$ に溶解し、過塩素酸約10m $l$  を加えて加温する。しゅう酸温飽和溶液 (特級) を滴加して、過マンガン酸イオンを還元し、最後の1滴で無色とする。約10分間煮沸を続けてから冷却し、水で正確に500m $l$ とする。この溶液 1 m $l$ は 1 mgの酸化マンガンの相当するから、使用時にあたっては10倍にうすめる。

\* J I S K8247 (1961) による特級過マンガン酸カリウムの純度は99.3%以上と規定されているが、しゅう酸ナトリウムあるいは亜硝酸などの標準物質を用いて純度を確認してから用いた方がよい。

### 2.16.3 操 作

(1)試料 1 ~ 5 g<sup>注1)</sup>をビーカー (200m $l$ ) にはかりとり、水でうるおしたのち硝酸約10m $l$ , 過塩素酸25m $l$  (ほぼ正確に) を加え、砂浴上で加熱分解する。

(2)過塩素酸の白煙が発生しはじめたら、一旦砂浴上より降ろし、ビーカー内壁を水洗して時計ざらでおおい、ふたたび砂浴上で加熱して過塩素酸の白煙を約5分間<sup>注2)</sup> 激しく発生させる。

(3)放冷後時計ざらを水洗して取除き、水約20~30m $l$ を加えて不溶解残分をこし分ける<sup>注3)</sup>。ろ液は目盛付ビーカー (300m $l$ ) に受け、ろ紙はじゅうぶん水洗する。

(4)ろ液は約100m $l$  (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注意しながら過よう素酸ナトリウム約0.5g を加えて時計ざらでおおい、ふたたび約20分間静かに煮沸を続ける。

(5)冷後メスフラスコ (100m $l$ ) に移し入れ、定容としてよくふりまぜる。水を対照液として 532m $\mu$  における吸光度を測定し、あらかじめ作つてある検量線<sup>注4)</sup>より酸化マンガン含有量を求める。

注1) 酸化マンガンとして0.1~2.0mg になるよう、試料をはかりとるとよい。

注2) 試料中に有機物を多量に含有するため溶液が着色している場合は、完全に酸化するため無色になるまで加熱を続ける。なおこの際過塩素酸が不足した場合は、最終量が約25m $l$ になるよう補足する。

注3) 不溶解残分中に酸化マンガンが含まれるおそれのある場合は、ろ過した残分を白金のつぼに入れて灰化し、残分多量の場合は過塩素酸数滴とふつ化水素酸約5 m $l$ を加えて加熱して二酸化けい素を除いたのち、また残分少量の場合は直ちに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たのち、操作(3)のろ液と合する。

注4) 検量線の作り方：マンガン標準液各量（酸化マンガンとして0.1~2.0mg）を目盛付ビーカー（300ml）にとり、過塩素酸25mlを加えて水で約100ml（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、注意しながら過よう素酸ナトリウム約0.5gを加え、時計ざらでおおい、ふたたび約20分間静かに煮沸を続ける。冷後時計ざらを水洗して取除き、メスフラスコ（100ml）に移し入れ、定容としてよくふりまぜる。水を対照液として532m $\mu$ における吸光度を測定し、酸化マンガン濃度と吸光度との関係直線を作る。

（藤貫 正）

## 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

試料と塩化ナトリウムとを混合し、炭素補助電極につめる。カルシウムを内部標準元素として、直流孤光、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、スペクトル写真撮影する。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、 $\frac{\text{Sr } 4811 \cdot 881 \text{ \AA}}{\text{Ca } 4878 \cdot 132 \text{ \AA}} \cdot \frac{\text{Ba } 4934 \cdot 086 \text{ \AA}}{\text{Ca } 4878 \cdot 132 \text{ \AA}}$ の強度比を求め、まえ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 分析線および内部標準線

石灰石、ドロマイトを直流孤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よく、両元素とも最強強度線<sup>注1)</sup>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できない。そのため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・881 $\text{\AA}$ 、バリウム4934・086 $\text{\AA}$ 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、検討の結果もよいので、試料中のカルシウムを内部標準元素とし、カルシウム4878・132 $\text{\AA}$ を使用する。しかしこれら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<sup>注2)</sup>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。

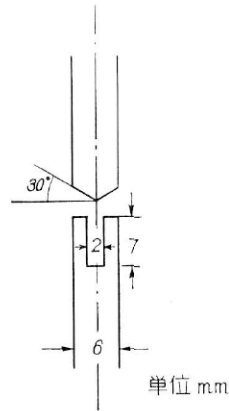
### 2.17.3 電極および分析試料の調製

#### (1)電極

電極は炭素補助電極を使用し第5図に示すように成型器により成型して使用する。

#### (2)分析試料の調製

分析試料は微粉末としたものに、基体物質として最純塩化ナトリウム<sup>注3)</sup>の乾燥したものを同重量加え、これを適当な方法<sup>注4)</sup>によつてじゆうぶんに混合する。



第5図 炭素補助電極

## 2. 17. 4 検量線の作成

### (1) 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とり、ストロンチウム、バリウム各  $1 \text{ mg/ml}$  の標準液をつくる。これを各 1, 5, 7. 5, 10, 25, 50, 75, 100, 250, 500, 750, 1000  $\text{P}_{\text{ppm}}$  の系列に最純塩化ナトリウム<sup>注3)</sup> 1g 中に加え、磁器るつぼ中で湯浴上で大体乾燥後、電気乾燥器中でよく乾燥し、めのう乳鉢で粉末として混和し、管びんに保管する。この一部をはかりとり、これに同量の最純炭酸カルシウム<sup>注4)</sup> を加え、良く混和して標準試料とする。

### (2) 分析条件

分光器は島津QL-170型大型水晶分光器を使用し、電源にはグライダー水銀整流器を使用する。その他諸条件は下記の通り。

波長範囲	3000~5850Å
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
測光装置	理学電機製 Comparator Micro-Photometer.

### (3) 操作

(1)で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、それぞれ第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、(2)の諸条件で励起発光、露光、撮影、乾板処理を行なう。

### (4) 測光および検量線

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・17・2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の場合は両対数グラフの縦軸に  $\frac{\text{Sr } 4811 \cdot 881 \text{ \AA}}{\text{Ca } 4878 \cdot 132 \text{ \AA}}$  の強度比をとり、横軸にはストロンチウム含有量をとつて、階段フィルター20%の部分でストロンチウム4811・881Å線を測光し、内部標準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・132Å線を測光し、強度比  $\frac{\text{Sr } 4811 \cdot 881 \text{ \AA}}{\text{Ca } 4878 \cdot 132 \text{ \AA}}$  とストロンチウム含有量との関係をプロットする(第6図に一例を示す)。この検量線はストロンチウム10~1,000ppmを含有する試料に使用できるが、500~1,000ppmの範囲は精度が悪くなる。このためこの範囲を定量する場合には、ストロンチウム4811・881Å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・132Å線はまへ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て強度比を求め、両対数グラフにストロンチウム含有量との関係をプロットして検量線を作成する。

バリウムの場合は、階段フィルター透過率20%の部分でバリウム4934・086Å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・132Å線を階段フィルター透過率6%の部分で測光し、強度比  $\frac{\text{Ba } 4934 \cdot 086 \text{ \AA}}{\text{Ca } 4878 \cdot 132 \text{ \AA}}$  を求めて、バリウム含有量との関係を両対数グラフにプロットして検量線を作る(第7図に一例を示す)。この場合も500ppm以上は精度が悪くなるので、バリウム4934・086Å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・132Å線はまへ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バリウム含有量との関係をプロットして検量線を作る。

## 2.17.5 試料の分析法

### (1) 分析試料

分析試料は2.17.3(2)によつて調製したものを、2.17.3(1)によつて成型された炭素補助電極孔に一樣に詰める。

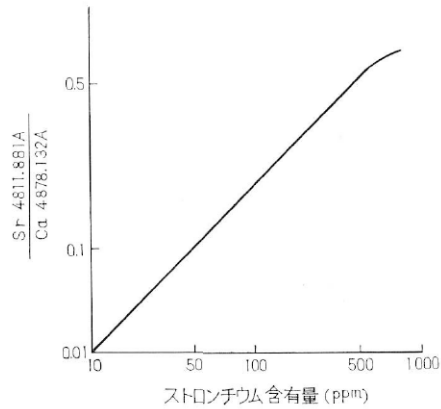
### (2) 分析条件

2.17.4(2)の条件と同じ。

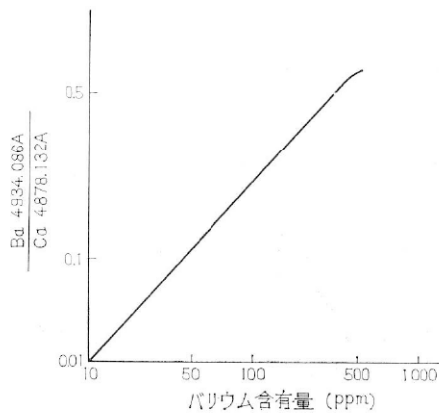
### (3) 操作

炭素補助電極孔に詰められた試料は、上記(2)の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。

### (4) 測光定量



第6図 ストロンチウム検量線



第7図 バリウム検量線

スペクトル線を撮影した乾板は、マイクロフォートメーターで分析元素線濃度によって2.17.4 (4)の検量線に従って階段フィルターの透過率を選択し、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、 $\frac{\text{Sr } 4811.881 \text{ \AA}}{\text{Ca } 4878.132 \text{ \AA}}$ 、 $\frac{\text{Ba } 4934.086 \text{ \AA}}{\text{Ca } 4878.132 \text{ \AA}}$ を求め、それぞれの検量線よりストロンチウム、バリウムの含有量を求める。

#### 2.17.6 精度

本法は石灰石、ドロマイトに通常含有すると思われる量を対象とした分析法であるから、ストロンチウム、バリウム共1.000ppm以上の定量は不可能であり、また微量(10ppm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。

注1) 最強度線はストロンチウム4607・331Aおよび4077・714A, バリウム4554・042A, 5535・551Aである。

注2) 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) 塩化ナトリウムは市販特級品といえどもストロンチウム, バリウムを含むものがある。メルク製のものがよい。

注4) 標準試料はでき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できない。したがってここ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の変化と、元素の蒸発状態との比較検討を行なつ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試験をする必要がある。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。

(金子博祐)

## 2.18 酸化ストロンチウム (SrO) —炎光分光分析法—

### 2.18.1 要旨

試料を塩酸で分解し、不溶解残分をこし分けてメスフラスコで一定量とする。460.7m $\mu$ の波長でストロンチウムの炎光輝度を測定し、あらかじめ作つてある検量線でストロンチウムの概量を求める。つぎに試料溶液の半量をビーカーに分取し、概量で求めたストロンチウム量とほぼ同量のストロンチウム標準液を加えて、残りの試料液と共に460.7, 454, 463m $\mu$ における炎光輝度をそれぞれ測定し、計算によりストロンチウム含有量を求める。

### 2.18.2 試薬

(1)ストロンチウム標準液: Matthey "Specpure" 炭酸ストロンチウム (SrCO<sub>3</sub>) 1,6849g をはかりとり、塩酸(1+1)に溶解し水で正確に1ℓとする(1mℓ=1mg Sr)。使用にあたっては正確に10倍にうすめて用いる(1mℓ=0.1mg Sr=100ppm)。

(2)塩酸(1+1)

### 2.18.3 装置

炎光輝度の測定は、日立製EPV-II型分光光度計にH-2型炎光付属装置をつけたもので行なつた。使用したガスは酸-水素ガスでその圧力は、それぞれ酸素0.8kg/cm<sup>2</sup>, 水素0.1kg/cm<sup>2</sup>である。

### 2.18.4 操作

(1)試料1gをビーカー(100mℓ)にはかりとり、水でうるおしたのち塩酸(1+1)約5mℓを加え砂浴上で蒸発乾固する。

(2)放冷後塩酸(1+1)5mℓを正確に加え、水で適量にうすめ、加熱して可溶性塩類を溶解する。

(3)不溶解残分をこし分け(ろ紙6種使用)ろ液はメスフラスコ(100mℓ)に受ける。ビーカーおよびろ紙は水でじゆうぶんに洗浄し、定容としてよくふりまぜ、これを試料液(A)と

する。

(4) 試料液 (A) の一部を蛍光分析用セルにとり、 $460.7\text{m}\mu$  の波長で蛍光輝度を測定し、あらかじめ作つてある検量線<sup>(注)</sup> でストロンチウム含有量の概量を求める。

(5) 試料液 (A) より $50\text{ml}$ を正確にビーカー ( $100\text{ml}$ ) に分取し、先に求めたストロンチウム概量とほぼ同量のストロンチウム標準液を加えて、砂浴上で蒸発乾固する。

(6) 放冷後塩酸 (1 + 1)  $2.5\text{ml}$ を正確に加え、適量の水を加えて溶解しメスフラスコ ( $50\text{ml}$ ) に移し入れ、定容としてよくふりまぜ、これを試料液 (B) とする。

(7) 試料液 (A) および (B) の一部を蛍光分析用セルにとり、まず $460.7\text{m}\mu$  における蛍光輝度をそれぞれ測定し、E A 460.7, E B 460.7を記録する。

(8) つぎにバックグラウンドとして $454$ および $463\text{m}\mu$  における蛍光輝度をそれぞれ測定し、E A 454, E B 454, およびE A 463, E B 463を記録する。

(9) つぎの式によつてストロンチウム含有量を算出する。

$$E A = E A_{460.7} - \frac{E A_{454} + E A_{463}}{2}$$

$$E B = E B_{460.7} - \frac{E B_{454} + E B_{463}}{2}$$

$$\text{ストロンチウム (\%)} = \frac{\alpha E A}{E B - E A} \times \frac{V}{S \cdot v} \times 100$$

酸化ストロンチウム (%) = ストロンチウム (%)  $\times 1.1826$

E A : 試料溶液 (A) の真のストロンチウム蛍光輝度

E B : 試料溶液 (B) の真のストロンチウム蛍光輝度

$\alpha$  : 添加したストロンチウム量 (mg)

S : 試料はかりとり量 (本法では $1,000\text{mg}$ )

V : 試料溶液 (A) の量 (ml) (本法では $100\text{ml}$ )

v : 試料溶液 (B) の量 (ml) (本法では $50\text{ml}$ )

注) Matthey "Specpure" 炭酸カルシウム \* ( $\text{CaCO}_3$ ) を正確に  $1\text{g}$  ずつをビーカー ( $100\text{ml}$ ) にはかりとり、塩酸 (1 + 1)  $5\text{ml}$  を加えて分解する。これにストロンチウム標準液各量 (ストロンチウムとして  $0 \sim 20\text{mg}$ ) を加え、メスフラスコ ( $100\text{ml}$ ) に移し入れ定容とする。ストロンチウム添加量  $20\text{mg}$  のものが  $460.7\text{m}\mu$  における蛍光輝度  $100\%$  になるよう感度およびしほりを調節し、以下順次蛍光輝度を測定する。測定した蛍光輝度とストロンチウム濃度との関係曲線を描いて検量線とする。またほぼ不純物の一定した石灰石のストロンチウム含有量を標準添加法で定量して求めたもの、ストロンチウム含有量の適当なもの  $0 \sim 20\text{mg}$  ) を選んで各  $1\text{g}$  ずつを正確にはかり塩酸 (1 + 1)  $5\text{ml}$  に溶解して $100\text{ml}$  とし蛍光輝度を測定してもよい。

\* ストロンチウム含有量は  $2\text{ppm}$  である。

(藤貫 正)

## 2.19 酸化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{O}$ )、酸化カリウム ( $\text{K}_2\text{O}$ ) — 蛍光分光分析法 —

### 2.19.1 要 旨

試料に塩化アンモニウムを加えて焼結分解し、熱水で抽出後、大部分のカルシウムを分離し



一定量とする。ナトリウムは $589\text{m}\mu$ 、カリウムは $768\text{m}\mu$ の波長でそれぞれの炎光輝度を測定し、あらかじめ作つてある検量線より酸化ナトリウム、酸化カリウムを定量する。

## 2.19.2 試薬

(1)炭酸カルシウム（沈降性炭酸カルシウムの特級品がよい）

(2)塩化アンモニウム（特級）

(3)炭酸アンモニウム（10%）溶液

(4)ナトリウム標準液：標準塩化ナトリウム（ $\text{NaCl}$ ）を $500\sim 650^\circ\text{C}$ で加熱乾燥し、 $2.5421\text{g}$ を正確にはかりとり、水で $1\ell$ に溶解する。この溶液 $1\text{ml}$ は $1\text{mg}$ のナトリウムイオンを含むので、使用時に正しく10倍または100倍にうすめてポリエチレン製試薬びんに保存する。

(5)カリウム標準液：特級塩化カリウム〔 $\text{KCl}$ 〕を $600^\circ\text{C}$ で加熱乾燥し、 $1.9067\text{g}$ を正確にはかりとり、水で $1\ell$ に溶解する。この溶液 $1\text{ml}$ は $1\text{mg}$ のカリウムイオンを含むので、使用時に正しく10倍または100倍にうすめて、ポリエチレン製試薬びんに保存する。

## 2.19.3 装置

炎光輝度の測定は市販の炎光光度計でよいが、当所では日立製EPV—II型分光光電光度計にH—2型炎付属装置をつけたもので行なつた。使用したガスは酸-水素ガスで、その圧力はそれぞれ酸素 $0.8\text{kg}/\text{cm}^2$ 、水素 $0.2\text{kg}/\text{cm}^2$ である。

ナトリウムの測定波長は $589\text{m}\mu$ 、アンチモン-セシウム光電管、カリウムの測定波長は、 $768\text{m}\mu$ 、銀-セシウム光電管を使用し、スリット巾は $0.1\text{mm}$ がよい。

## 2.19.4 操作

(1)試料 $2\sim 5\text{g}$ を正確にはかりとつてめのう乳鉢に入れ、塩化アンモニウム $0.5\text{g}$ とよくまぜ合わせる。

(2)白金るつぼ（容量 $30\text{ml}$ ）の底に炭酸カルシウム約 $0.5\text{g}$ を敷き、その上に試料-塩化アンモニウム混合物を移し入れ、さらに表面を炭酸カルシウム約 $0.5\text{g}$ でおおう<sup>(注1)</sup>。

(3)白金るつぼを電気炉に入れ、常温から徐々に温度をあげて $350\sim 400^\circ\text{C}$ になつたときこの温度で約30分間加熱して塩化アンモニウムを分解させたのち、ふたたび温度をあげて約 $800\sim 850^\circ\text{C}$ に調節して約30分間加熱する。

(4)電気炉より白金るつぼを取り出し、旅冷後温水を加えて暫時放置し、内容物をめのう乳鉢に移し、乳鉢でよく磨りつぶしてから温水でピーカー（ $300\text{ml}$ ）に洗い移し、時計ざらで蓋をして $1\sim 2$ 分間煮沸する。

(5)ろ紙（6種 $9\text{cm}$ ）でろ過し、ピーカーおよび残さは温水で $2\sim 3$ 回洗浄したのち、残さを元のピーカー（ $300\text{ml}$ ）に洗い移し、少量の温水を加えてふたたび $1\sim 2$ 分間煮沸する。もとのろ紙（6種 $9\text{cm}$ ）でろ過し、ピーカー（ $300\text{ml}$ ）および残さを温水でじゆうぶん洗浄する（残さは不要）。

(6)ろ液にアンモニア水 $1\text{ml}$ を加えて加温し、煮沸寸前に加熱をやめ、炭酸アンモニウム溶液（10%） $10\text{ml}$ を除々に加えてかきまぜ、炭酸カルシウムを沈殿させる。沈殿の沈降をまつ

ろ紙（6種9cm）でろ過し、ビーカー（30cm<sup>3</sup>）および沈殿を温水でじゅうぶん洗浄する（沈殿は不要）。

(7)ろ液および洗液を大型白金ざらに移し、湯浴上で蒸発乾固させたのち、弱火の砂浴上でさらに約10分間加熱する。つぎにバーナーの弱い炎で白金ざらを動かしながら加熱してアンモニウム塩のみを分解揮散させる<sup>注2)</sup>。

(8)白金ざら中の残さは少量の水に溶解し、ろ紙（5種B 9cm）でろ過し<sup>注3)</sup>水で洗浄する。つぎにろ液を清浄な白金ざらに移し、塩酸（1+1）約1mlを加え湯浴上で乾固後、少量の水で溶解しメスフラスコ（100ml）に移し入れ、定容としてふりませ試料溶液とする。

(9)試料溶液の一部を炎光分析用セルにとり、589m $\mu$ の波長で炎光輝度を測定し、あらかじめ作つてあるナトリウム用検量線<sup>注4)</sup>よりナトリウム含有量を求め、つぎの式によつて酸化ナトリウム含有率を算出する。

$$\text{酸化ナトリウム (\%)} = \text{ナトリウム} \times 1.3480$$

(10)試料溶液の一部を炎光分析用セルにとり、768m $\mu$ の波長で炎光輝度を測定し、あらかじめ作つてあるカリウム用検量線<sup>注5)</sup>よりカリウム含有量を求め、つぎの式によつて酸化カリウム含有率を算出する。

$$\text{酸化カリウム (\%)} = \text{カリウム} \times 1.2046$$

注1) この炭酸カルシウムで、あらかじめさきに試料と塩化アンモニウムとの混合に用いたのう乳鉢をよく洗い、このものを表面におおうようにする。

注2) 塩化アルカリは強く熱すると分解損失するので、白金ざらが暗赤色を呈しないようたえずツングスを用いて白金ざらを動かしながら焼く。あるいはアスベスト付金網上に粘土三角架をのせ、この上で白金ざらを加熱すればいつそう安全である。

注3) ろ過の際、ガラス棒のゴムで白金ざらをこすつてはならない。これはカルシウムあるいはマグネシウムなどの不純物が付着して、まさつによつて液中に溶け出すおそれがあるからである。この際のアルカリは非常に水によく溶けるのでガラス棒を用いる必要はない。

注4) ナトリウム用検量線の作り方：2.19.2(4)のナトリウム標準液を正確に10倍にうすめ1ml=0.1mg Naとし、この溶液各量（0.0~1.0mg Na）をメスフラスコ（100ml）にとり、水で定容とする。炎光分析用セルに一部をとリ、589m $\mu$ における炎光輝度を測定し、ナトリウムイオン濃度（mg/100ml）と炎光輝度の関係線を作る。通常の試料ではこの検量線で間に合うが、ナトリウム含有量の多い試料のために別に0.0~5.0mg Na/100mlの検量線を作つておくとよい。

注5) カリウム用検量線の作り方：2.19.2(5)のカリウム標準液を正確に10倍にうすめて1ml=0.1mg Kとし、この溶液各量（0.0~1.0mg K）をメスフラスコ（100ml）にとり、水で定容とする。この一部を炎光分析用セルにとり、768m $\mu$ における炎光輝度を測定し、カリウムイオン濃度（mg/100ml）と炎光輝度との関係線を作る。通常の試料ではこの検量線で間に合うが、カリウム含有量の多い試料のために別に0.0~5.0mg K/100mlの検量線を作つておくとよい。

（藤貫 正）

### 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、多くの成果を挙げてきた。

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）にあたって、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つて処理することで、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。

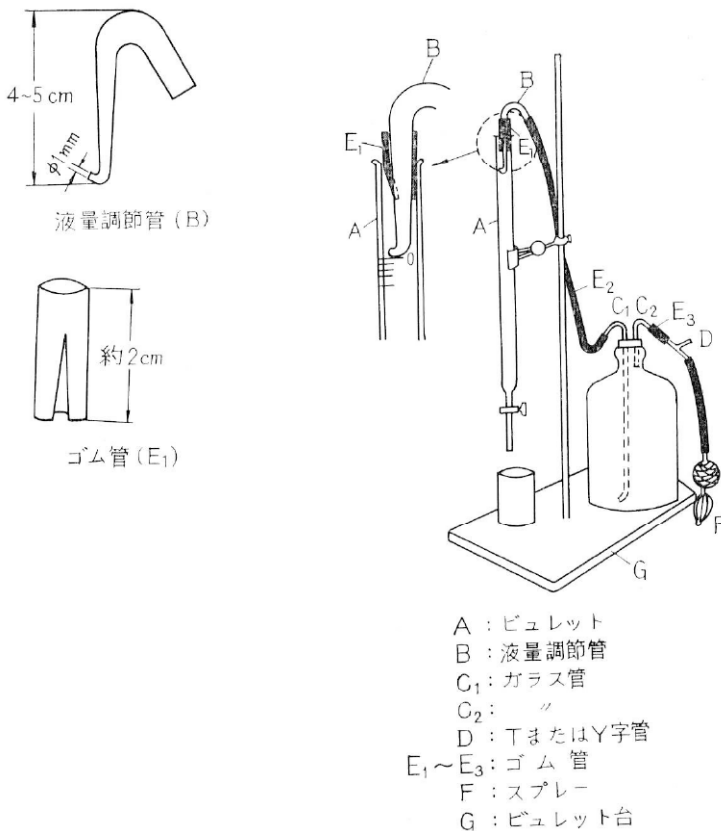
限られた施設、器具、人員、日数の中で、できるだけ迅速に大量試料を精度よく定量するために各方面に工夫、改良がなされ、現在では酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化第二鉄、酸化アルミニウム、五酸化りんおよび不溶解残分（Insoluble matter）の6成分の迅速定量が可能である。（藤貫 正）

#### 3.1 主な器具類

- (1)ハンマー
- (2)鉄乳鉢（またはスタンプミル）
- (3)めのう乳鉢
- (4)ステンレスふるい（100メッシュ）
- (5)携帯用直示天びん（メトラー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。
- (6)携帯用pHメーター（日立堀場製H-3型）
- (7)携帯用光電光度計（平間理化製IV型、電池使用）
- (8)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。
- (9)ポケット型計算器（クルタI型）
- (10)砂浴用鉄板：すきやき鍋を利用
- (11)上ざら天びん：ひょう量500g
- (12)電熱器（1KW, 500W）
- (13)プロパンガス（ボンベ入5kg）
- (14)組立式ろ斗台：通常のろ斗台をサポートとして、2つ折り10ヶ掛ける斗台板を使用。
- (15)デシケーター：硬質塩化ビニール製
- (16)メスフラスコ（250ml, 100ml）：ユニバーサルポリエチレン栓、ストップホルダー付。
- (17)ビーカー（100～300ml）
- (18)試薬びん（各種）：ポリエチレン製
- (19)ホールピペット（10～25ml）
- (20)メスシリンダー（50～100ml）
- (21)組立式自動ビュレット\*：第8図参照

ビュレット (A) は0.02ml/目盛付10ml/容量青線入を使用し、ビュレットの0目盛より約3cmの長さに上部を切断する。液量調節管 (B) に短かく切つて切口を入れたゴム管 (E<sub>1</sub>) をはめ、先端の細かい部分をビュレット (A) の0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 (E<sub>2</sub>) をはめ、EDTA標準液用ポリエチレンびん (C) (2~3ℓ) につけたガラス管 (C<sub>1</sub>) と結ぶ。同じくEDTA標準液用ポリエチレンびん (C) につけたガラス管 (C<sub>2</sub>) には、TまたはY字管 (D) の一端と結び、さらに他端はスプレー (F) と結ぶ。TまたはY字管 (D) の一端を指でふさいでスプレー (F) より空気を送りEDTA標準液をビュレットに圧入する。溶液がビュレットの目盛を僅かに越えたところで指をはずし、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。(藤貫 正)

\* 当所化学課大森貞子・阿部喜久男の考案による。



第8図 自動ビュレットの組立て方

### 3.2 試料の調製

野外あるいは坑内で採取した鉱石は、風化面のある場合はハンマーで叩いて取除く。鉄乳鉢に入れてできるだけ細かく粉砕し、光沢紙（または硫酸紙）に移し、4分法により約5gを取出し、磁石で鉄乳鉢より混入した鉄粉を完全に取除く。つぎに少量ずつめのう乳鉢に入れて微粉とし、全部がふるい（100メッシュ）を通過するまで行なつて分析試料とする。

（藤貫 正）

### 3.3 分析法（第1法）

この方法は現地分析において酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化第二鉄、酸化アルミニウム、不溶解残分の定量が要求される際1試料から前記成分を系統的に定量する場合に用いられる。なお五酸化りんについては別試料を採取して定量する。概略を第9図に系統図で示す。

#### 3.3.1 要 旨

試料を塩酸と硝酸（または過酸化水素水）で分解し蒸発乾固する。塩酸を加えて溶解し不溶解残分をこし分ける。不溶解残分は磁器のつぼに入れて強熱し、その重量をはかる。ろ液は250mlとし試料溶液とする。これより10mlずつ2個分取し、それぞれマスキング剤、緩衝液を加えM/40EDTA標準液で滴定し、酸化カルシウム、酸化マグネシウムを定量する。つぎに50mlを分取し、還元剤を加えオルトフェナントロリン溶液で鉄を発色させ、495m $\mu$ で吸光度を測定して酸化第二鉄を定量する。さらに、100mlを分取し緩衝液を加えて煮沸し、M/100EDTA標準液で酸化第二鉄と酸化アルミニウムの含量を滴定し、さきに求めた酸化第二鉄量を差し引いて酸化アルミニウムを定量する。五酸化りんは別に試料をはかりとり、硝酸で分解しバナジン酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム各溶液を加えてリンバナドモリブデン酸を発色させ、420または460m $\mu$ で吸光度を測定して定量する。

#### 3.3.2 試 薬

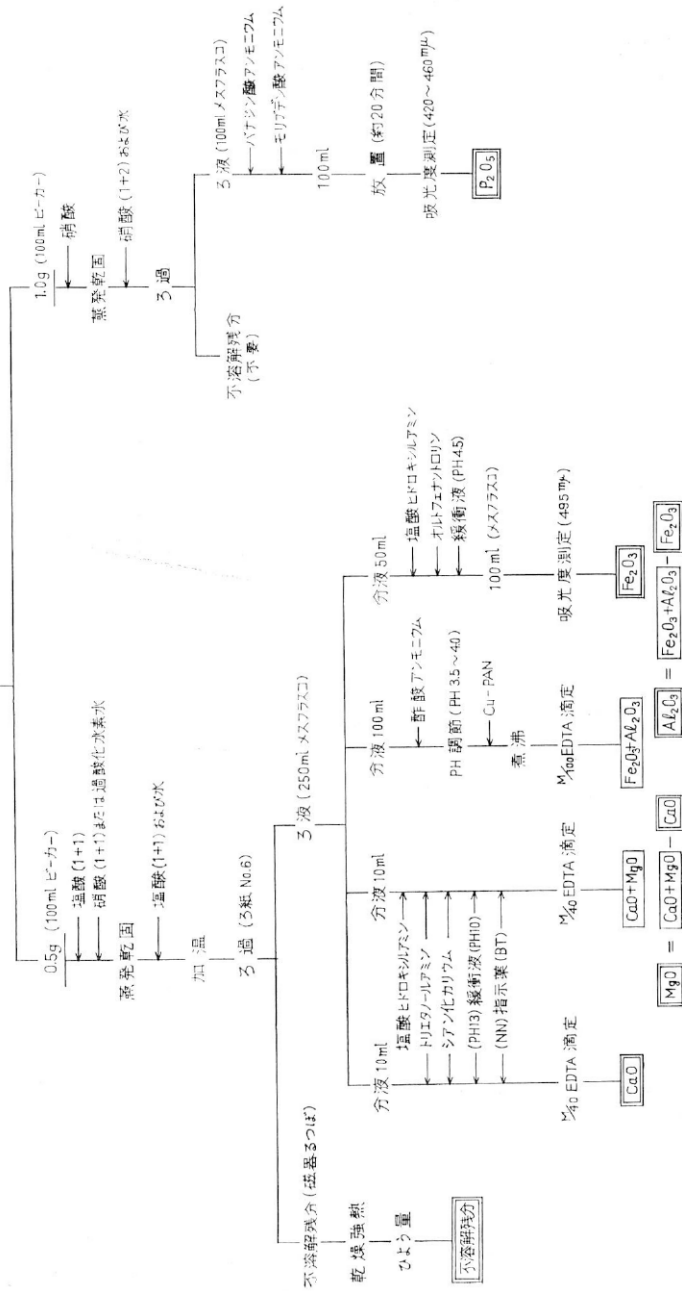
本法で酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化第二鉄、酸化アルミニウム、不溶解残分および五酸化りん定量に必要な試薬を一括して下記にかかげる。

- (1)塩酸（1+1）
- (2)硝酸（1+1）および（1+2）
- (3)塩酸ヒドロキシルアミン（10%）溶液：2.2.1(5)参照
- (4)トリエタノールアミン（1+1）
- (5)シアン化カリウム（10%）溶液：2.2.1(6)参照
- (6)塩化アンモニウム-アンモニア溶液（pH10用緩衝液）：2.2.1(3)参照
- (7)水酸化カリウム溶液：2.2.1(10)参照
- (8)BT指示薬：2.2.1(7)参照
- (9)NN指示薬：2.2.1(8)参照
- (10)M/40亜鉛標準液（M/40EDTA標準液標定用）：2.2.1(4)参照
- (11)M/40EDTA標準液：2.2.1(2)および2.2.2(3)参照
- (12)酢酸アンモニウム（25%）溶液（pH3用緩衝液）：2.2.1(1)参照

試料

粉砕 (筒乳鉢, 約0.5g乳鉢)

調製 (-100メッシュ, 磁石で鉄粉除去)



第9図 現地分析(第1法)概略系統図

- (13)Cu-PAN 指示薬：2.2.1(9)参照
- (14)M/100亜鉛標準液 (M/100EDTA標準液標定用)：2.2.1(10)参照
- (15)M/100EDTA標準液：2.2.1(10)および2.2.2(1), (2)参照
- (16)オルトフェナントロリン溶液：2.7.2(2)参照
- (17)酢酸ナトリウム-酢酸溶液 (pH4.5用緩衝液)：2.7.2(3)参照
- (18)鉄標準液 (検量線用)：2.7.2(4)参照
- (19)バナジン酸アンモニウム溶液：2.14.2(2)参照
- (20)モリブデン酸アンモニウム溶液：2.14.2(3)参照
- (21)りん標準液 (検量線用)：2.14.2(4)参照

### 3.3.3 試料液の調製および不溶解残分

(1)3.2によつて調製した試料0.5gを正確にビーカー (100ml)にはかりとり、水でうるおしたのち時計ざらでおおい、注意しながら塩酸 (1+1) 5~10ml, 硝酸 (1+1) 1~2mlを加えて分解する。

(2)激しい分解が終つたら、時計ざらおよびビーカー内壁を水洗し、時計ざらを取去つて砂浴上で加熱し、蒸発乾固させる。

(3)冷後塩酸 (1+1) 5mlと少量の水を加えて加温し、可溶性塩を溶解する。ろ紙6種で不溶解残分をろ過し、ビーカーおよびろ紙は塩酸 (1+100)で十分洗浄し、ろ液および洗液はメスフラスコ (250ml)に受ける。

(4)メスフラスコ (250ml)中のろ液および洗液は、さらに水を加えて定容とし、よくふりまぜて試料液として保存する。

(5)不溶解残分はろ紙ごと磁器うつぼに移し入れ、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。うつぼ内の不溶解残分を時計ざらに移し入れてその重量をはかる。不溶解残分含有量はつぎの式により算出する。

$$\text{不溶解残分 (\%)} = \frac{W}{S} \times 100$$

W：不溶解残分の重量(g)

S：試料はかりとり量(g) (本法では0.5g)

### 3.3.4 酸化カルシウム (CaO)

(1)3.3.3(4)の試料液より10mlを正確にビーカー (300ml)に分取し、トリエタノールアミン (1+1) 約5ml, シアン化カリウム (10%) 溶液約5mlを加え、水で約200mlにうすめる(注1), (注2)。

(2)ガラス棒でかきまぜながら、水酸化カリウム溶液 5~10mlとNN指示薬約0.05g (耳かき1ばい程度)を加える。

(3)M/40EDTA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。

(4)つぎの式により酸化カルシウム含有量を算出する。

$$\begin{aligned}\text{酸化カルシウム (\%)} &= \frac{0.001402 \times f \times A_1}{S} \times \frac{V}{v} \times 100 \\ &= 7.01 \times f \times A_1\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{炭酸カルシウム (\%)} &= \frac{0.0025023 \times f \times A_1}{S} \times \frac{V}{v} \times 100 \\ &= 12.5115 \times f \times A_1\end{aligned}$$

あるいは

$$\text{炭酸カルシウム (\%)} = \text{酸化カルシウム (\%)} \times 1.7848$$

$f$  : M/40 EDTA標準液の力価

$A_1$  : M/40 EDTA標準液滴定量 (mL)

$V$  : 試料液の全量 (mL) (本法では250mL)

$v$  : 試料液の分取量 (mL) (本法では10mL)

$S$  : 試料はかりとり量(g) (本法では0.5g)

注1) 水でうすめるのは、酸化マグネシウム含有量が多い場合(たとえばドロマイト)、水酸化マグネシウムの沈殿にカルシウムイオンの吸着を考慮したためである。(研究資料7.5参照)

注2) 純粋な石灰石に近い試料では、NN指定薬による赤色が赤紫色に近くなり、終点の変色がやや不鮮明になる場合があるので、少量のマグネシウムイオン(たとえばM/100マグネシウム溶液2~3mL程度)を添加すると、終点の判別が容易となる(研究資料7.6参照)。

### 3.3.5 酸化マグネシウム (MgO)

(1)3.3.3(4)の試料液より10mLを正確にビーカー(300mL)に分取し、塩酸ヒドロキシルアミン(10%)溶液約5mL、トリエタノールアミン(1+1)約5mL、シアン化カリウム(10%)溶液約5mLを加え、水で約100mLにうすめる。注1)

(2)塩化アンモニウム-アンモニア溶液約10mLとB'T指示薬1~2滴を加える。

(3)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。

(4)この滴定では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、つぎの式によりさきに求めた酸化カルシウム滴定量を差引いて酸化マグネシウム含有量を算出する。

$$\begin{aligned}\text{酸化マグネシウム (\%)} &= \frac{0.001008 \times f \times (A_2 - A_1)}{S} \times \frac{V}{v} \times 100 \\ &= 5.04 \times f \times (A_2 - A_1)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{炭酸マグネシウム (\%)} &= \frac{0.0021083 \times f \times (A_2 - A_1)}{S} \times \frac{V}{v} \times 100 \\ &= 10.5415 \times f \times (A_2 - A_1)\end{aligned}$$

あるいは

$$\text{炭酸マグネシウム (\%)} = \text{酸化マグネシウム (\%)} \times 2.0918$$

$f$  : M/40 EDTA標準液の力価

$A_1$  : M/40 EDTA標準液の酸化カルシウム滴定量 (mL) (3.3.4(4)による)

$A_2$  : M/40 EDTA標準液の含量滴定量 (mL)



- V : 試料液の全量 (ml) (本法では250ml)  
 v : 試料液の分取量 (ml) (本法では10ml)  
 S : 試料はかりとり量(g) (本法では0.5g)

注1) 純粋な石灰石に近い試料では、BT指示薬による赤色が赤紫色に近くなり、終点の変色がやや不鮮明になる場合があるので、少量(たとえば約0.1g)のマグネシウム-EDTA試薬を添加すると、終点の判別が容易となる(研究資料7.6参照)。

### 3.3.6 酸化第二鉄 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

(1) 3.3.3(4)の試料液より50ml<sup>注1)</sup>を正確にメスフラスコ(100ml)に分取し、塩酸ヒドロキシルアミン(10%)溶液約5mlを加え数分間放置する。

(2) オルトフェナントロリン溶液10mlと酢酸ナトリウム-酢酸溶液10mlとを加え、定容としてふりまぜる。

(3) 水を対照液として495m $\mu$ における吸光度を測定し、あらかじめ作つてある検量線<sup>注2)</sup>より酸化第二鉄含有量を算出する。

注1) 酸化第二鉄含有量が0.04~0.60mgの範囲になるように分取する。なお含有量が0.04mg以下の場合は試料液100mlをビーカー(200~300ml)に分取し、塩酸ヒドロキシルアミン(10%)溶液5mlを加えて砂浴上で蒸減し、約半量になつた時メスフラスコ(100ml)に移し入れる。また含有量0.60mg以上の場合は試料溶液分取量を10~25mlに調節する。

注2) 2.7.3注3に準じて操作し、作成する。

### 3.3.7 酸化アルミニウム (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

(1) 3.3.3(4)の試料液より100ml<sup>注1)</sup>を正確にビーカー(300ml)に分取し、酢酸アンモニウム(25%)溶液約5mlを加えたのち、pHメーターを用いてpH 3.3 $\pm$ 0.3<sup>注2)</sup>になるよう塩酸と酢酸アンモニウム(25%)溶液とで調節する。

(2) この溶液を煮沸し、Cu-PAN指示薬1~3滴を加えてM/100EDTA標準液で滴定する。終点は約30秒間煮沸しても赤桃色に復元しない完全な黄色となつた点とする。

(3) この滴定では酸化第二鉄と酸化アルミニウムの含量が滴定されるので、さきに3.3.6で求めた酸化第二鉄含有量のM/100EDTA標準液相当量を差引いて、つぎの式によつて算出する。

$$\begin{aligned} \text{酸化アルミニウム (\%)} &= \frac{0.0005098 \times f \times (A_2 - A_1)}{S} \times \frac{V}{v} \times 100 \\ &= 0.2549 \times f \times (A_2 - A_1) \end{aligned}$$

f : M/100EDTA標準液の力価

A<sub>1</sub> : 吸光度法で求めた酸化第二鉄含有量のM/100EDTA標準液換算量 (ml)

A<sub>2</sub> : Cu-PAN指示薬で滴定したM/100EDTA標準液滴定量 (ml)

V : 試料液の全量 (ml) (本法では250ml)

v : 試料液の分取量 (ml) (本法では100ml)

S : 試料はかりとり量(g) (本法では0.5g)

注1) 酸化第二鉄、酸化アルミニウムの含量が数%以上の試料では、分取量を50mlとしてもよい。また合

量が0.2%以下の試料では150mlを分取してもよい。

注2) 第二鉄イオンは pH 1.7~3.5、アルミニウムイオンは pH 3~5 の範囲で EDTA と定量的に反応するが、pH4.5 以上の場合は Cu-PAN 指示薬の終点変色（赤→黄）が不明瞭になる場合が多いので、一応 pH メーターで pH 3.0~3.5 に調節する。

注3) この際使用した M/100 EDTA 標準液 1 ml の酸化第二鉄相当量を求め、M/100 EDTA 標準液量と酸化第二鉄濃度との関係直線グラフをあらかじめ作成しておくことと便利である。

### 3.3.8 五酸化りん ( $P_2O_5$ )

(1) 3.2 によつて調製した試料 1.0g を正確にビーカー (100ml) にはかりとり、水でうるおしたのち時計ざらでおおい、注意しながら硝酸 (1+1) 10ml を加えて分解する。

(2) 激しい分解が終つたら、時計ざらおよびビーカー内壁を水洗し、時計ざらを取去つて砂浴上で加熱し、蒸発乾固させる。

(3) 冷後硝酸 (1+2) 10ml を正確に加え、適量の水でうすめて時計ざらでおおい、ゆつくりと加熱して可溶性塩類を溶解する<sup>注1)</sup>。

(4) 不溶解残分をこし分け (6 種ろ紙使用) ろ液はメスフラスコ (100ml) に受け、ビーカーおよびろ紙は水でじゆうぶんに洗浄する。<sup>注2)</sup>

(5) ろ液にバナジウム酸アンモニウム溶液 5 ml をほぼ正確に加え、水で約 80~85ml にうすめる。モリブデン酸アンモニウム溶液 10ml を加え、標線まで水を加えてよくふりまぜる。

(6) 約 20 分間放置後、水を対照液として 460 または 420 m $\mu$ <sup>注3)</sup> における吸光度を測定し、あらかじめ作つてある検量線<sup>注4)</sup> より五酸化りん含有量を求める。

注1) 鉄などの不溶解物が多い場合には砂浴上でゆつくりと加熱し、できるだけ完全に溶解させる必要がある。

注2) この際のろ液は、試料中に多量有機物が含まれる場合はしばしば着色することがある。これはプラスの誤差を与えることになるので、このような試料ではあらかじめ約 800°C 以下で試料を焙焼し、有機物を分解しておく必要がある。

注3) 現地迅速分析の場合は、溶媒抽出の操作は行なわないので、多量の場合は 460 m $\mu$ 、微量の場合は 420 m $\mu$  で吸光度を測定する。

注4) 2.14.3 注 5 参照

(藤貫 正)

## 3.4 分析法 (第 2 法)

この方法は酸化カルシウムと酸化マグネシウムのみ、あるいは酸化第二鉄と不溶解残分が特に迅速に結果を得たいなどというように各単成分の迅速定量が要求される場合に用いられる。この方法では酸化カルシウムと酸化マグネシウム、不溶解残分と酸化第二鉄および酸化アルミニウム、五酸化りんとそれぞれ別に試料採取を行なう。なお五酸化りんについては前記 3.3.8 と全く操作が同様なので、ここでは省略する。概略を第 10 図に系統図で示す。

### 3.4.1 要旨

試料 (0.2g) を塩酸で分解し、メスフラスコ (100ml) に移し入れ定容とする。これより 10



m $l$ ずつを2個分取し、それぞれマスクング剤、緩衝液を加えてM/40EDTA標準液で滴定し、酸化カルシウム、酸化マグネシウムを定量する。

別に試料(1.0g)を塩酸と硝酸または過酸化水素水で分解し、加熱して蒸発乾固する。塩酸を加えて溶解し、不溶解残分をこし分ける。不溶解残分は磁器るつぼに入れて強熱し、その重量をはかる。ろ液には酢酸アンモニウム溶液を加えてpHを調節(3.0±0.2)し、サリチル酸指示薬を加えてM/100EDTA標準液で酸化第二鉄を滴定する。続いて溶液を煮沸しCu-PAN指示薬を加えてM/100EDTA標準液で酸化アルミニウムを滴定する。

### 3.4.2 試薬

- (1)塩酸(1+1)
- (2)硝酸(1+1)
- (3)塩酸ヒドロキシルアミン(10%)溶液:2.2.1(5)参照
- (4)トリエタノールアミン(1+1)
- (5)シアン化カリウム(10%)溶液:2.2.1(6)参照
- (6)塩化アンモニウム-アンモニア溶液(pH10用緩衝液):2.2.1(3)
- (7)水酸化カリウム溶液:2.2.1(10)参照
- (8)BT指示薬:2.2.1(7)参照
- (9)NN指示薬:2.2.1(8)参照
- (10)M/40EDTA標準液:2.2.1(12)および2.2.2(3)参照
- (11)酢酸アンモニウム(25%)溶液(pH3用緩衝液):2.2.1(1)参照
- (12)サリチル酸指示薬:2.2.1(2)参照
- (13)Cu-PAN指示薬:2.2.1(9)参照
- (14)M/100EDTA標準液:2.2.1(11)および2.2.2(1)(2)参照

その他五酸化りん定量用として硝酸(1+2)、バナジン酸アンモニウム溶液、モリブデン酸アンモニウム溶液、りん標準溶液を必要とするが、いずれも3.3.2を参照されたい。

### 3.4.3 酸化カルシウム(CaO)、酸化マグネシウム(MgO)

(1)3.2によつて調製した試料0.2gを正確にビーカー(100m $l$ )にはかりとり、水でうるおしたのち時計ざらでおおい、注意しながら塩酸(1+1)5m $l$ を加えて分解する。

(2)激しい分解が終つたら、暫時加熱して試料を完全に分解する。時計ざらを水洗して取除きビーカー内壁も水洗して放冷後、メスフラスコ(100m $l$ )に移し入れる。定容としてじゆうぶんふりまぜる。

(3)メスフラスコ(100m $l$ )より10m $l$ をビーカー(300m $l$ )に正確に分取し、以下3.3.4(1)より(3)の操作と同じ操作を行なう。

(4)つぎの式により酸化カルシウム含有量を算出する。

$$\begin{aligned}\text{酸化カルシウム}(\%) &= \frac{0.001402 \times f \times A_t}{S} \times \frac{V}{v} \times 100 \\ &= 7.01 \times f \times A_t\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{炭酸カルシウム (\%)} &= \frac{0.0025023 \times f \times A_1}{S} \times \frac{V}{v} \times 100 \\ &= 12.5115 \times f \times A_1\end{aligned}$$

あるいは

$$\text{炭酸カルシウム (\%)} = \text{酸化カルシウム (\%)} \times 1.7848$$

f : M/40EDTA標準液の力価

A<sub>1</sub> : M/40EDTA標準液滴定量 (ml)

v : 試料液の全量 (ml) (本法では100ml)

u : 試料液の分取量 (ml) (本法では10ml)

S : 試料はかりとり量(g) (本法では0.2g)

(5)メスフラスコ (100ml) より10ml をビーカー (300ml) に正確に分取し、以下3.3.5(1)より(3)の操作と同じ操作を行なう。

(6)この滴定では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、つぎの式によりさきに求めた酸化カルシウム滴定量を差引いて酸化マグネシウム含有量を算出する。

$$\begin{aligned}\text{酸化マグネシウム (\%)} &= \frac{0.001008 \times f \times (A_2 - A_1)}{S} \times \frac{V}{v} \times 100 \\ &= 5.04 \times f \times (A_2 - A_1)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{炭酸マグネシウム (\%)} &= \frac{0.0021083 \times f \times (A_2 - A_1)}{S} \times \frac{V}{v} \times 100 \\ &= 10.5415 \times f \times (A_2 - A_1)\end{aligned}$$

あるいは

$$\text{炭酸マグネシウム (\%)} = \text{酸化マグネシウム (\%)} \times 2.0918$$

f : M/40EDTA標準液の力価

A<sub>1</sub> : M/40EDTA標準液の酸化カルシウム滴定量 (ml) (3.4.3(4)による)

A<sub>2</sub> : M/40EDTA標準液の含量滴定量 (ml)

V : 試料液の全量 (ml) (本法では100ml)

v : 試料液の分取量 (ml) (本法では10ml)

S : 試料はかりとり量(g) (本法では0.2g)

#### 3.4.4 不溶解残分、酸化第二鉄 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化アルミニウム (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

(1)3.2によつて調製した試料1.0g を正確にビーカー (100ml) にはかりとり、水でうるおしたのち時計ざらでおおい、注意しながら塩酸 (1+1) 5~10ml、硝酸 (1+1) 1~2ml または過酸化水素水 (3%) 1~2ml を加えて分解する。

(2)激しい分解が終つたら、時計ざらおよびビーカー内壁を水洗し、時計ざらを取去つて砂浴上で加熱し、蒸発乾固させる。

(3)冷後塩酸 (1+1) 5ml と少量の水を加えて加温し、可溶性塩を溶解する。ろ紙6種で不溶解残分をろ過し、ビーカーおよびろ紙は塩酸 (1+100) でじゆうぶん洗浄する。

(4)不溶解残分はろ紙ごと磁器るつぼに移し入れ、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。るつぼ内の不溶解残分を時計ざらに移し入れてその重量をはかる。不溶解残分含有量はつぎの式により算出する。

$$\text{不溶解残分 (\%)} = \frac{W}{S} \times 100$$

W：不溶解残分の重量(g)

S：試料はかりとり量(g) (本法では1g)

(5)ろ液はサリチル酸指示薬約1mlを加え、酢酸アンモニウム(25%)溶液5～10mlを加え<sup>注1)</sup>、pHメーターを用いて塩酸(1+1)の添加によりpH3<sup>注2)</sup>に調節する。

(6)M/100EDTA標準液で紫紅色が完全に無色<sup>注3)</sup>になるまで滴定する<sup>注3)</sup>。つぎの式により酸化第二鉄含有量を算出する。

$$\text{酸化第二鉄 (\%)} = \frac{0.0007985 \times f \times A}{S} \times 100$$

f：M/100EDTA標準液の力価

A：M/100EDTA標準液滴定量(ml)

S：試料はかりとり量(g) (本法では1g)

(7)酸化第二鉄滴定後の溶液にCu-PAN指示薬3～4滴を加えて煮沸し、さらにM/100EDTA標準液で赤桃色から黄色になるまで滴定する。終点は約30秒間煮沸しても完全に黄色を保つ点とする。つぎの式によつて酸化アルミニウム含有量を算出する。

$$\text{酸化アルミニウム (\%)} = \frac{0.0005098 \times f \times A}{S} \times 100$$

F：M/100EDTA標準液の力価

A：M/100EDTA標準液滴定量(ml)

S：試料はかりとり量(g) (本法では1g)

注1) サリチル酸指示薬を加えてから酢酸アンモニウム溶液を加えると、サリチル酸鉄の紫紅色が現われるが、pH3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pH3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、pH2.8～3.0でまず酸化第二鉄を滴定する。滴定終了後酢酸アンモニウム溶液数滴を加えて煮沸し、酸化アルミニウムを滴定する。

注2) 酸化第二鉄含有量が多い場合には無色にならず淡黄色あるいは淡黄緑色になる。

注3) 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つているため、微量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つくりと滴定する必要がある。また酸化第二鉄含有量の高い場合はM/40EDTA標準液で滴定してもよい。

### 3.4.5 五酸化りん (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

### 3.3.8 参照

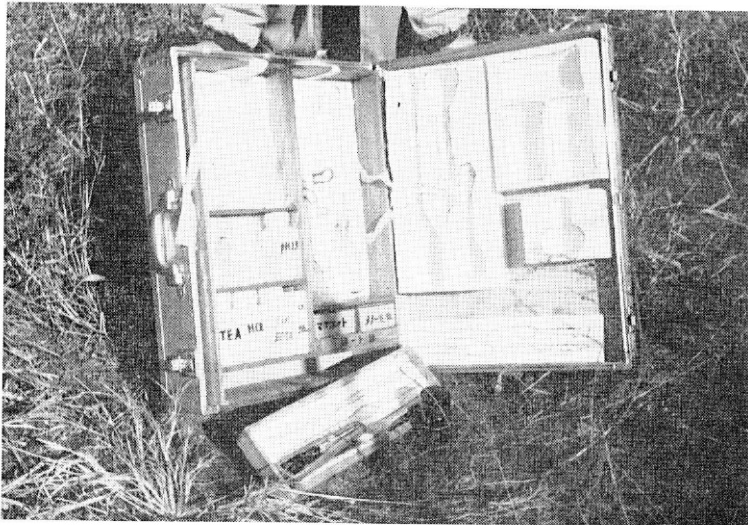
(永井 茂)

## 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、酸化マグネシウムの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 主な携行器具

野外分析用の器具は、かなり急峻な地形の場合が多いので、軽量でしかもでき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ベルト付トランクに主な器具をまとめて携行している（図版1参照）



図版 1

- (1) さおばかりおよび付属装置一式
- (2) 小型めのう乳鉢
- (3) マグネット
- (4) 自動ビュレット (0.05ml 目盛付 5ml 容量)
- (5) メスフラスコ (100ml)
- (6) ビーカー (200および300ml)
- (7) ホールピペット (10ml)
- (8) アルコールランプ
- (9) ポリエチレン製角型試薬びん (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抜いたケースに入れてある。

その他さおばかり用ウインドブレーカー、試料粉碎用小型スタンプミル、はけ、スパチュラ、ポリエチレン洗びん、純水、ポケット型計算器（クルタⅠ型）などを別途携行する。

## 4.2 主な携行薬品

(1)M/10EDTA標準液：EDTA・2Na 塩 38g を水に溶解して1ℓとする（もし溶解し難い場合はトリエタノールアミン少量を添加する）。この標準液はM/10亜鉛標準液（標準金属亜鉛6.537g を少量の塩酸に溶解し水で1ℓとする。）で標定する。

### 力価標定

M/10亜鉛標準液10ml を正確にビーカー（200～300ml）に分取し、水約50ml を加える。トリエタノールアミン（1+1）約5ml、塩化アンモニウム-アンモニア溶液約10ml、BT指示薬1～2滴を加え、M/10EDTA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。つぎの式により力価を算出する。

$$f = \frac{v_1}{v_2}$$

f：M/10EDTA標準液の力価

$v_1$ ：M/10亜鉛標準液採取量（ml）

$v_2$ ：M/10EDTA標準液滴定量（ml）

M/10EDTA標準液は1ml=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。

(2)塩酸（1+1）

(3)塩酸ヒドロキシルアミン：固体のまま使用する。

(4)塩化アンモニウム-アンモニア溶液：2.2.1(3)参照

(5)水酸化カリウム溶液：2.2.1(4)参照

(6)トリエタノールアミン（1+1）

(7)NN指示薬：2.2.1(3)参照

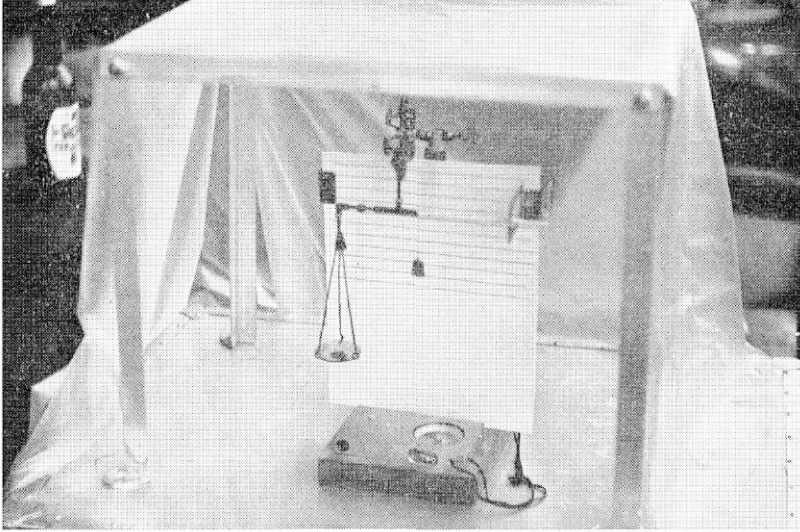
(8)BT指示薬：2.2.1(7)参照

(9)燃料用アルコール

## 4.3 さおばかりのセット

アルミアングルで作った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。水準器をはめこんだ漏斗台（またはクリノメーターを乗せる）に架台（ビュレット挟みを用いる）を取付け、白板目紙に1cm間隔に約10本水平線を描いたバックスクリーンをたてる。さおばかり（ひょう量2g、感量20mg）を架台に吊り下げ、ナイロン撚糸でむすんだ錘をビームにかけ、ビームの右端にはダンパーを取付ける。調節ねじでゼロ点をチェックし、化学はかり用の1g分銅をさらに乗せ、錘を1gのスケール上に移動して感度を調節する。分銅を除いてさらに上に粉碎試料をのせてひょう量する（図版2参照）。





図版 2

#### 4.4 操作

(1)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)にまで粗砕する。これをスタンプミルに入れ細粉とし、さらにめのう乳鉢でよくすり潰して微粉(指覚でざらざらしない程度)とする。マグネットで試料粉碎中に混入した鉄粉を完全に取除く。

(2)この細粉試料1gをさおばかりではかりとり、ビーカー(200ml)に入れ塩酸(1+1)約10mlを加えて分解する。激しい反応が終つ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熱し、完全に試料を分解させると共に鉄塩を還元する。メスフラスコ(100ml)に移し入れ定容とし、試料溶液とする。

(3)試料溶液より10mlを正確にビーカー(300ml)に分取し、トリエタノールアミン(1+1)約5ml、水約200ml、水酸化カリウム溶液約5mlを加える。NN指示薬少量を加えガラス棒でかきまぜながらM/10EDTA標準液で赤色が完全に青変するまで滴定する(酸化カルシウム)。

(4)つぎの式によつて酸化カルシウム含有量を計算する。

$$\begin{aligned} \text{酸化カルシウム (\%)} &= \frac{0.005608 \times f \times A_1 \times V}{S} \times 100 \\ &= 5.608 \times f \times A_1 \end{aligned}$$

f : M/10EDTA標準液の力価

A<sub>1</sub> : M/10EDTA標準液滴定量 (ml)

V : 試料液の全量(ml) (本法では100ml)

v : 試料液の分取量(ml) (本法では10ml)

S : 試料はかりとり量(g) (本法では1g)

(5) 試料溶液より10mlを正確にビーカー(200ml)に分取し、トリエタノールアミン(1+1)約5ml、水約50ml、塩化アンモニウム-アンモニア溶液約5mlを加える。BT指示薬1~2滴を滴加しM/10EDTA標準液で赤色が完全に青変するまで滴定する(酸化カルシウムと酸化マグネシウムの含量)。

(6) つぎの式により酸化マグネシウム含有量と算出する。

$$\begin{aligned}\text{酸化マグネシウム (\%)} &= \frac{0.004031 \times f \times (A_2 - A_1)}{S} + \frac{V}{v} \times 100 \\ &= 4.031 \times f \times (A_2 - A_1)\end{aligned}$$

F : M/10EDTA標準液の力価

A<sub>1</sub> : M/10EDTA標準液の酸化カルシウム滴定量 (ml)

A<sub>2</sub> : M/10EDTA標準液の含量滴定量 (ml)

V : 試料液の全量 (ml) (本法では100ml)

v : 試料液の分取量 (ml) (本法では10ml)

S : 試料はかりとり量(g) (本法では1g)

注) 通常鉄イオンのマスキングにシアン化カリウムを用いるが、本法では危険を伴う場合も多いので、多少終点の変色は見にくいが使用しない。

(藤貫 正)

## 5. キレート滴定法の精度と誤差

石灰石・ドロマイトの分析法の中で、キレート滴定法によつて求める酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化第二鉄、酸化アルミニウム、重量法によつて求める酸不溶解残さおよび吸光度法によつて求める五酸化リンの6成分について、3.4現地迅速分析法(第2法)によつて精度および誤差を求める実験を行なつた。

化学分析は一般に多くの操作を経て定量が行なわれる。この各操作ごとに誤差が生じ、これらが総合されて分析法の誤差となる。分析誤差はともすれば単に実験誤差として分析者の技術の巧拙のみを表現するものごとく考えられ勝ちであるが、実際には精度と正確度に分けることができる。正確度は標準試料を分析して得られる値と標準値との差で、一般に定誤差としてでてくる場合が多い。精度は同じ分析法でくり返し分析した場合、平均値からの変動の割合でその分析法の信頼度を知る意味において重要である。

第1回実験は岐阜県不破郡赤坂産低りん石灰石および同県揖斐郡春日村伊吹産ドロマイト(いずれも河合石灰工業株式会社寄贈)の2試料について行なつたが、両試料共きわめて純度が高いものであるため、第2回実験は岐阜県揖斐郡谷汲村横蔵産のやや不純物の多い石灰石およびドロマイトについて検討した。

なお本分析実験を行つたのは磯野清・加藤甲壬・阿部喜久男・永井茂・藤貫正の5名で、そ

れぞれ分析者A・B・C・D・E（ただし順は前記氏名とは不同）として表わした。

## 5.1 実験上の取りきめ

分析方法は3.4の第2法によつたが、なお誤差となり得る因子をできるだけ除き、個人差がはつきりとあらわれるようにするため、つぎの各項目についてあらかじめ取りきめを行なつた。

### 5.1.1 試料

試料は石灰石・ドロマイトの2種で塊鉱約1kgを-100メッシュに粉碎し、じゆうぶんに混合して試料びんに保存し、共通試料とした。

### 5.1.2 分析回数

石灰石・ドロマイトの各成分につき10回、試料のひよう量は直示天びん（スイス・メトラー社製B6型）で行なつた。

### 5.1.3 結果の表示

結果の表示は酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸不溶解残さはJIS Z8401 (1954)「数値の丸め方」によつて丸め、小数点以下2けたまで表示、酸化第二鉄、酸化アルミニウム、五酸化りんは同様に小数点以下3けたまで表示する。なお操作上明らかにミスと思われる結果以外は必ず表示した。

### 5.1.4 その他規定事項

(1)滴定用ビュレットは、酸化カルシウム、酸化マグネシウムについては携帯用自動ビュレット(0.02ml 目盛付, 10ml 容量, M/40 EDTA標準液使用)酸化第二鉄、酸化アルミニウムは別の自動ビュレット(0.02ml 目盛付10ml, M/100 EDTA標準液使用)を用いた。

(2)ピペット類は各自のものを使用した。ただし酸化カルシウム、酸化マグネシウム滴定の際の試料液分取に用いるピペット(10ml)は、M/40 EDTA標準液標定時にM/40亜鉛標準液採取に用いたピペット(10ml)と同じものとした。

(3)M/40, M/100 EDTA標準液は共通のものとし、それぞれの力価は各自 M/40, M/100亜鉛標準液(各500ml)を調製して求めた。

(4)M/40, M/100亜鉛標準液調製の際の金属亜鉛は、指定のものとし(JIS 標準試薬)、その秤量は直示天びんで行なつた。使用したメスフラスコ(500ml)はA, Bの記号を付し、AはM/40用、BはM/100用として共通に使用した。

(5)その他の試薬類(たとえば塩酸、シアン化カリウム溶液、各種緩衝液など)は、各自あるいは共通のものを使用した。ただしNN指示薬は希釈粉末のものを使用した。

(6)メスフラスコ(100ml)は1~20までの番号をつけ、No. 1~10を石灰石用、No. 11~20をドロマイト用として共通に使用した。

(7)使用した水はイオン交換樹脂柱を通して脱塩した純水で、比抵抗 $1 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$ 以上のものである。

## 5.2 第1回実験の結果と解析

### 5.2.1 分析値

分析者A・B・C・D・Eの行なつた分析値を第1表に掲げた。

第1表 第 1 回 実 験 結 果  
石 灰 石 分 析 値

成 分	分析者	No. 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO (%)	A	54.99	55.34	55.34	55.48	55.34	55.34	55.34	55.20	55.20	55.41
	B	55.01	55.08	55.08	54.87	54.94	54.94	54.94	54.94	54.87	55.15
	C	55.12	55.05	55.05	55.12	55.12	55.12	55.19	55.12	55.19	55.12
	D	55.13	55.13	55.27	55.27	54.20	54.20	55.27	55.06	55.06	55.13
	E	55.12	55.12	54.91	55.12	55.05	55.05	54.91	54.98	54.70	55.05
MgO (%)	A	0.61	0.41	0.41	0.51	0.66	0.51	0.61	0.51	0.71	0.46
	B	0.56	0.51	0.56	0.66	0.61	0.61	0.66	0.66	0.66	0.56
	C	0.65	0.65	0.75	0.70	0.65	0.65	0.60	0.60	0.65	0.65
	D	0.76	0.76	0.71	0.81	0.76	0.76	0.66	0.76	0.86	0.71
	E	0.75	0.75	1.05	1.00	0.90	1.10	1.00	1.00	1.10	0.90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	A	0.010	0.010	0.011	0.010	0.008	0.008	0.010	0.010	0.010	0.011
	B	0.014	0.013	0.013	0.018	0.022	0.017	0.022	0.014	0.015	0.018
	C	0.012	0.011	0.010	0.011	0.012	0.013	0.015	0.014	0.015	0.013
	D	0.017	0.018	0.016	0.018	0.016	0.019	0.018	0.018	0.016	0.019
	E	0.010	0.012	0.011	0.015	0.011	0.014	0.014	0.015	0.014	0.014
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	A	0.017	0.017	0.017	0.016	0.017	0.017	0.017	0.017	0.018	0.017
	B	0.013	0.013	0.013	0.010	0.015	0.014	0.012	0.013	0.013	0.014
	C	0.011	0.013	0.012	0.012	0.011	0.012	0.012	0.012	0.011	0.011
	D	0.008	0.007	0.008	0.008	0.008	0.007	0.008	0.008	0.008	0.008
	E	0.011	0.010	0.011	0.010	0.010	0.011	0.010	0.009	0.010	0.009
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	A	0.004	0.003	0.005	0.004	0.005	0.004	0.006	0.005	0.004	0.004
	B	0.006	0.005	0.005	0.005	0.005	0.004	0.004	0.005	0.004	0.005
	C	0.005	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.005	0.004	0.004	0.004
	D	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.005	0.004	0.004	0.004	0.004
	E	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003
I. M. (%)	A	0.05	0.04	0.04	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	B	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	C	0.06	0.05	0.07	0.06	0.08	0.07	0.05	0.07	0.07	0.06
	D	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.08	0.05	0.04	0.06	0.04
	E	0.04	0.04	0.04	0.06	0.06	0.04	0.04	0.04	0.06	0.04

### 5.2.2 結果の解析

(1)精度：第1表の分析値より、平均値、誤差範囲、標準偏差などを求めて第2表に示した。

ただし

$x_i$ ：各分析値

$\bar{x}$ ：分析者A・B・C・D・Eの各平均値  $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{10}$

$\sigma_1$ ：分析者A・B・C・D・Eの各標準偏差

$$\sigma_1 = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{10 - 1}}$$

R：誤差範囲  $R = x_{i \max} - x_{i \min}$

$\bar{X}$ ：分析値の全平均値  $\bar{X} = \frac{\sum x_i}{50}$

$\sigma_2$ ：全分析値の標準偏差  $\sigma_2 = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{X})^2}{50 - 1}}$

酸化カルシウム、酸化マグネシウム： $\sigma_1$ は石灰石中の酸化マグネシウムの分析者Eを除いて、いずれも0.14%以内であり、このことは同一分析者が行なう場合は、再現性のよい結果を

ド ロ マ イ ト 分 析 値

成 分	分析者	No. 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO (%)	A	34.19	34.05	34.05	34.05	33.77	34.05	33.91	33.98	33.91	34.19
	B	33.51	33.58	33.58	33.51	33.51	33.37	33.44	33.51	33.37	33.37
	C	33.73	33.73	33.59	33.66	33.66	33.59	33.66	33.66	33.66	33.59
	D	34.25	34.11	34.25	34.25	34.11	34.25	34.32	34.18	34.11	34.32
	E	33.70	33.49	33.63	33.63	33.63	33.63	33.63	33.49	33.49	33.42
MgO (%)	A	18.77	18.97	18.87	18.87	19.07	18.77	18.97	18.97	18.87	18.67
	B	19.11	19.11	19.06	19.06	19.06	19.11	19.16	19.11	19.11	19.11
	C	18.99	18.94	18.94	18.99	18.99	18.99	18.84	18.84	18.84	18.99
	D	18.64	18.79	18.64	18.69	18.74	18.59	18.74	18.79	18.74	18.64
	E	19.14	19.19	19.19	19.19	19.19	19.19	18.94	19.14	19.14	19.19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	A	0.017	0.018	0.017	0.017	0.017	0.018	0.018	0.020	0.018	0.019
	B	0.020	0.020	0.026	0.022	0.021	0.021	0.021	0.021	0.023	0.022
	C	0.026	0.026	0.024	0.020	0.026	0.020	0.020	0.026	0.026	0.026
	D	0.026	0.026	0.026	0.026	0.027	0.029	0.029	0.031	0.029	0.029
	E	0.024	0.024	0.023	0.026	0.023	0.023	0.023	0.023	0.023	0.026
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	A	0.022	0.022	0.022	0.023	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022
	B	0.020	0.018	0.020	0.020	0.019	0.019	0.020	0.021	0.020	0.020
	C	0.024	0.020	0.023	0.023	0.020	0.023	0.024	0.020	0.020	0.024
	D	0.011	0.010	0.012	0.011	0.011	0.010	0.010	0.009	0.010	0.010
	E	0.013	0.013	0.014	0.012	0.012	0.013	0.016	0.014	0.013	0.014
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	A	0.012	0.011	0.011	0.011	0.012	0.011	0.012	0.012	0.012	0.013
	B	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.011	0.012	0.012	0.012	0.013
	C	0.013	0.014	0.012	0.012	0.012	0.013	0.013	0.012	0.013	0.012
	D	0.011	0.012	0.012	0.012	0.012	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011
	E	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.011	0.011	0.012
I.M. (%)	A	0.11	0.11	0.10	0.11	0.11	0.11	0.11	0.12	0.10	0.12
	B	0.15	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
	C	0.16	0.14	0.15	0.17	0.15	0.13	0.13	0.14	0.16	0.13
	D	0.15	0.13	0.13	0.13	0.14	0.16	0.16	0.13	0.13	0.11
	E	0.10	0.11	0.10	0.10	0.09	0.13	0.13	0.12	0.12	0.12

示すことがわかる。 $\sigma_2$  をみても0.2%前後で、現地迅速分析とはいえないほどの精度をもっていることがわかる。ただ石灰石中の酸化マグネシウムは  $\sigma_2$  が0.17%であつても変動係数\*はやや大きく23%に達するが、これは酸化マグネシウムの定量が、酸化カルシウム+酸化マグネシウム滴定量より酸化カルシウム滴定量を差引く間接法によるため、特に微量の場合精度が悪くなるが、このことについては後述する。

酸化第二鉄、酸化アルミニウム：第1回実験の試料が兩種共非常に含有量が少なく、本操作ではキレート滴定法による酸化第二鉄、酸化アルミニウム同時定量可能範囲以下であつたため正確度は必ずしもよいとはいえないが、精度としてはこの程度でやむを得ないであろう。

五酸化りん：吸光光度法で、最終測定操作は光電光度計により行なわれるので、Rが他微量成分に比して小さく、分析値も良好な正規分布を示している。0.01%以上の場合は精度もきわめて高い。

酸不溶解残さ：従来から行なわれている重量法であり、0.0n%のオーダーでは精度がよいとはいえない。

以上のように、主成分の酸化カルシウム、酸化マグネシウムの精度が、迅速分析であるにも拘らず非常によいのは、化学分析は一種の破壊試験であり、分離したり折出したりする操作を

\* 変動係数C (%) =  $\frac{\sigma_2}{\bar{X}} \times 100$

第2表 第1回実験結果のまとめ

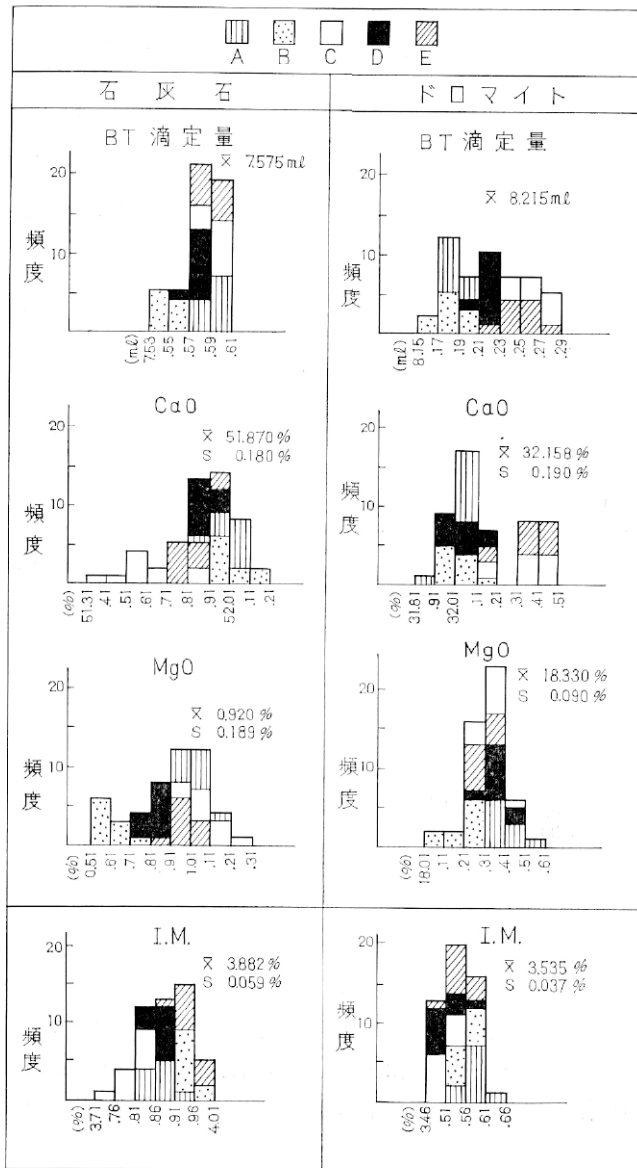
成分	石灰石					ドロマイト					
	分析者A	B	C	D	E	A	B	C	D	E	
CaO (%)	$\bar{x}$	55.298	54.982	55.120	55.151	54.987	34.015	33.475	33.653	34.215	33.574
	$\sigma_1$	0.137	0.094	0.033	0.099	0.133	0.137	0.083	0.043	0.083	0.092
	R $\bar{X}$ $\sigma_2$	55.48-54.70=0.78 55.108 0.157					34.32-33.37=0.95 33.786 0.297				
MgO (%)	$\bar{x}$	0.540	0.605	0.655	0.755	0.955	18.880	19.100	18.935	18.700	19.140
	$\sigma_1$	0.103	0.055	0.052	0.055	0.403	0.117	0.032	0.069	0.078	0.078
	R $\bar{X}$ $\sigma_2$	1.10-0.41=0.69 0.702 0.167					19.19-18.59=0.60 18.951 0.177				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	$\bar{x}$	0.0098	0.0166	0.0126	0.0175	0.0130	0.0179	0.0217	0.0244	0.0280	0.0241
	$\sigma_1$	0.0010	0.0013	0.0017	0.0012	0.0018	0.0003	0.0008	0.0019	0.0008	0.0012
	R $\bar{X}$ $\sigma_2$	0.022-0.008=0.014 0.0139 0.0034					0.031-0.017=0.014 0.0232 0.0038				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	$\bar{x}$	0.0173	0.0130	0.0117	0.0078	0.0101	0.0221	0.0197	0.0221	0.0104	0.0134
	$\sigma_1$	0.0005	0.0013	0.0007	0.0004	0.0007	0.0003	0.0008	0.0019	0.0008	0.0012
	R $\bar{X}$ $\sigma_2$	0.018-0.007=0.011 0.0119 0.0033					0.024-0.009=0.015 0.0175 0.0049				
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	$\bar{x}$	0.0044	0.0048	0.0043	0.0041	0.0030	0.0117	0.0120	0.0126	0.0114	0.0118
	$\sigma_1$	0.0008	0.0006	0.0005	0.0001	0.0003	0.0007	0.0003	0.0007	0.0005	0.0004
	R $\bar{X}$ $\sigma_2$	0.006-0.002=0.004 0.0041 0.0008					0.014-0.011=0.003 0.0116 0.0007				
I. M. (%)	$\bar{x}$	0.033	0.021	0.064	0.056	0.046	0.111	0.115	0.149	0.137	0.113
	$\sigma_1$	0.008	0.003	0.009	0.012	0.009	0.007	0.013	0.014	0.016	0.016
	R $\bar{X}$ $\sigma_2$	0.08-0.02=0.06 0.044 0.018					0.17-0.09=0.08 0.125 0.014				

繰り返すことが多い。この各操作ごとに誤差を生じ、それが累積されて、その分析法の誤差となるが、本法では分離の操作を全く行わない。すなわち妨害するイオンは分離するのではなく、マスクングすることによって反応系から除外し、目的成分のみを煩雑な操作なくして直接滴定できるので、従来の分離を伴う分析法に比較して、きわめて誤差の少ない結果が得られるのである。

(2) ヒストグラムからの考察

第1表の分析値よりヒストグラムを作成して第11図に示した。

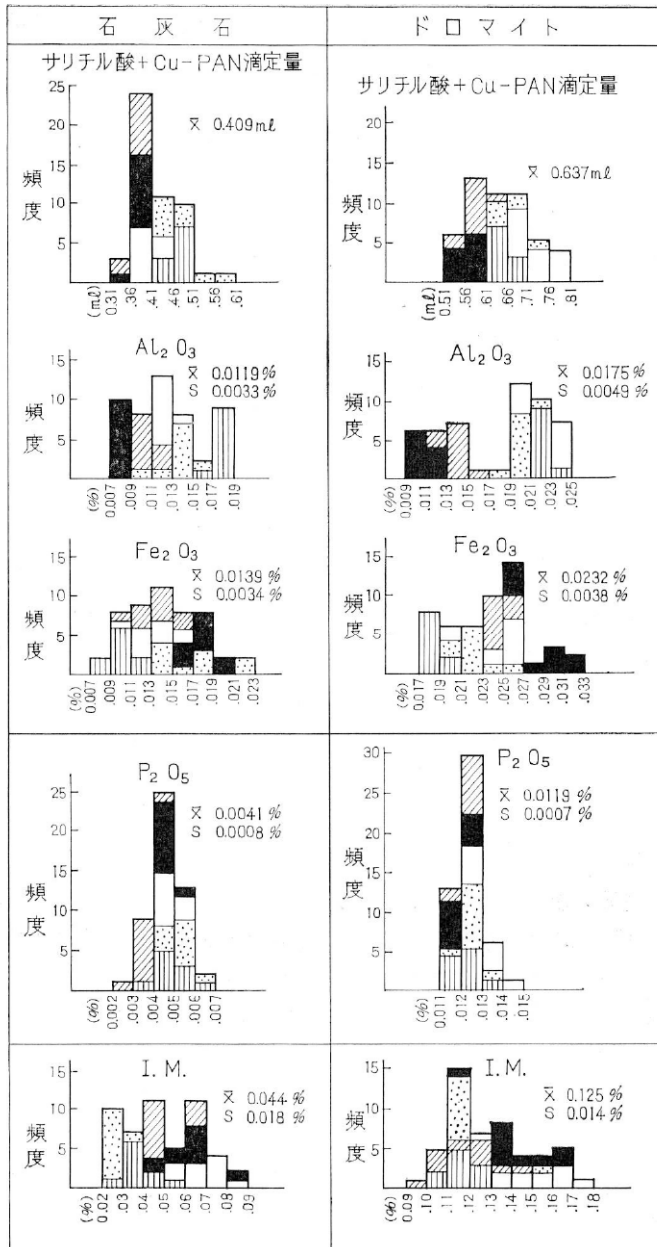
ヒストグラムを作成する場合、級数および級間のとり方により、種々型が異なつて当然その解釈も変つてくることになる。一般に級数は標本数50~100では6~10とか、級間はR/10~R/20あるいは $\sigma_2/4$ とか云つたおおよその基準であるが、本実験では酸化カルシウム、酸化マグネシウムについては級間を0.1% (級数7~9)、酸化第二鉄、酸化アルミニウムでは級間を0.002% (級数6~8) 酸不溶解残さは級間を0.01% (級数7~9) 五酸化りんは級間を



第 11 図 分析値のヒストグラム (第 1 回実験)

石灰石の BT 滴定量は、7.63 ml から 16.1 ml の範囲に分布し、平均値は 7575 ml である。CaO 含有率は 51.31% から 12.01% の範囲に分布し、平均値は 51.870%、標準偏差は 0.180% である。MgO 含有率は 0.51% から 13.1% の範囲に分布し、平均値は 0.920%、標準偏差は 0.189% である。I.M. は 3.71% から 9.6% の範囲に分布し、平均値は 3.882%、標準偏差は 0.059% である。

ドロマイトの BT 滴定量は、8.15 ml から 2.23 ml の範囲に分布し、平均値は 8.215 ml である。CaO 含有率は 31.81% から 5.1% の範囲に分布し、平均値は 32.158%、標準偏差は 0.190% である。MgO 含有率は 18.01% から 6.6% の範囲に分布し、平均値は 18.330%、標準偏差は 0.090% である。I.M. は 3.46% から 6.6% の範囲に分布し、平均値は 3.535%、標準偏差は 0.037% である。



第 11 図 分析値のヒストグラム (第 1 回実験) (つづき)



0.001% (級数 4 ~ 5) により, さらに分析者ごとの分析値を区分して, 個人的傾向の判定資料とした。

なお一般容量分析における誤差の起因は, 実質上多少免れ得ないものとしてピペット, ビュレットなどの検定上の誤差, 視差, 温度変化によるガラス量器類の膨脹, 溶液の粘度の差による濡れの相違などがあるが, これらは今回の実験では一応度外視して, 操作上より起る原因の解明のみに重点をおいた。

酸化カルシウム, 酸化マグネシウム: 全体的に酸化カルシウムの値が $\bar{x}$ より低い部分に多い分析者(石灰石ではB, E, ドロマイトではB, C, E)と, 高い部分に多い分析者(石灰石ではA, C, D ドロマイトではA, D)との差がかなり明瞭である。これは酸化マグネシウムについてみると逆の傾向になり, 酸化カルシウム $<\bar{x}$ の分析者は酸化マグネシウム $>\bar{x}$ , 酸化カルシウム $>\bar{x}$ の分析者は酸化マグネシウム $<\bar{x}$ になる傾向がある。これは前述の通り酸化カルシウム+酸化マグネシウムの含量をBT指示薬で求め, 別にNN指示薬で求めた酸化カルシウム量を差引いて算出するために起る問題で, BT指示薬の滴定量の分布をみるとほぼ正規分布をしているので, NN指示薬(赤紫→青)の終点判定の差が原因をなしているものと思われる。

石灰石の場合は, 酸化マグネシウム含有量が微量になるほどBT指示薬滴定量(酸化カルシウム+酸化マグネシウム)と, NN指示薬滴定量(酸化カルシウム)の差が小さくなるため, ビュレット, ピペットなど衡量器の誤差に加えて, サンプリング(この場合はピペットによる分液操作も含む)の誤差が非常に大きく影響して精度が悪くなる。

また本法における滴定量差の最小読取りは $0.01\text{ml}$ であり, M/40 EDTA標準液,  $0.01\text{ml}$ はこの場合酸化カルシウム0.07%, 酸化マグネシウム0.05%に相当するから, もし実際に酸化マグネシウムが0.03%存在していても0.05あるいは0.00%として表示されることもあり, すべての分析値について酸化マグネシウムは0.05%, 酸化カルシウムは0.07%の等差級数で表示されることになる(ヒストグラム作成の場合, この公差を考慮して作成するのが好ましい。従つて酸化カルシウムは0.07か0.14%, 酸化マグネシウムは0.05か0.10%の級間にするのがよいが, 今回は結果的にみてヒストグラムに本質的な差異は生じていない)。

ドロマイトの酸化カルシウム量分布は $\bar{x}$ を中心に完全に2群に分けられる。この原因も結局はNN指示薬の終点判定の差によるものであるが, ドロマイトのように酸化マグネシウム含有量が多くなると, 酸化カルシウム滴定時に加える水酸化カリウム溶液(pH緩衝液)によつて生ずる水酸化マグネシウム $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ の沈殿にカルシウムイオンが吸着される量が異なり, 液量が少ない程吸着量は増加して酸化カルシウムに対してマイナスの誤差を与える結果となる。本実験ではこの液量を規定統一しなかつたため, この影響をかなり受けている場合もあると考えられる。

終点の変色判定を困難にする原因に酸化バリウム, 酸化ストロンチウムの共存がある。これは石灰石, ドロマイトに共通であるが, NN指示薬を用いて酸化カルシウムを滴定する際, 同時に共存する酸化バリウム, 酸化ストロンチウムも滴定される。このバリウム, ストロンチウムはEDTAとのキレート生成定数が小さく, やや多量に存在すると終点の変色が鋭敏に行なわれなくなる場合もある。しかし今回の試料について, 発光分光分析によつて定量した結果, 石灰石は酸化バリウム, 0.006%, 酸化ストロンチウム0.086%, ドロマイトは酸化バリウム0.003%, 酸化ストロンチウム0.002%であり, いずれもM/40 EDTA標準液  $0.01\text{ml}$  以下に

相当するので、滴定に際しては余り影響はなかつたものと考えられる。

分析値の最大値と最小値の滴定量差(酸化カルシウムはR/0.07,酸化マグネシウムはR/0.05で算出)をみると、酸化カルシウムは石灰石で0.11ml, ドロマイトで0.13ml, 酸化マグネシウムは石灰石で0.14ml, ドロマイト0.12ml でいずれも3~4滴の差があつたことになる。

酸化第二鉄, 酸化アルミニウム:酸化カルシウム, 酸化マグネシウムと同様な傾向が認められる。この分析法もまず酸化第二鉄を滴定した同一溶液で引き続き酸化アルミニウムを滴定するため、酸化第二鉄滴定の際にM/100EDTA標準液を当量より過剰に加えて終点とすれば、酸化アルミニウムは減少し、逆に当量より少なめに終点を判定すれば酸化アルミニウムは高い価を示す結果となる。酸化第二鉄の滴定は、サリチル酸指示薬(紫紅色→無色あるいは淡緑色)酸化アルミニウムの滴定はCu-PAN指示薬(桃赤色→黄色)をそれぞれ用いるが、最初使用するサリチル酸指示薬の紫紅色が、この程度の酸化第二鉄含有量では淡いため、終点の変色判定が難しい。この点で個人差がかなり明瞭に現われているものと考えられる。

本試料の酸化第二鉄について加藤がN/100重クロム酸カリウム滴定(ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム指示薬)で、また永井が $\alpha$ - $\alpha'$ ジピリジルによる吸光光度法でそれぞれ定量し、M/100EDTA滴定による値( $\bar{x}$ )との差を検討するためM/100EDTA光度滴定を行なつて結果を検討した。第3表に結果の比較を示す。

第3表 酸化第二鉄各種定量法による結果の比較

定 量 法	試 料 採取量(g)	定 量 値 (%)	
		石 灰 石	ドロマイト
M/100EDTA滴定(サリチル酸指示薬)( $\bar{x}$ )	1	0.014	0.023
M/100EDTA光度滴定(サリチル酸指示薬 532m $\mu$ )	1	0.009	0.018
〃	3	0.008	0.019
〃	5	0.009	0.018
N/100重クロム酸カリウム滴定(ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム指示薬)	10	0.006	0.016
$\alpha$ - $\alpha'$ ジピリジル吸光光度法	1	0.006	0.017

この結果N/100重クロム酸カリウム滴定と $\alpha$ - $\alpha'$ ジピリジル吸光光度法の値はよく一致し、迅速分析で求めたM/100EDTA滴定による定量値( $\bar{x}$ )とはかなりの差が認められる。M/100EDTA光度滴定で得た定量値は前2法で得た値に近いことから、M/100EDTA滴定の定量値( $\bar{x}$ )はやや過剰に滴定されたものと考えられる。この原因としては光度滴定を行なつた際にM/100EDTA標準液を滴加後、約1~2分間は光度計の指針が緩慢に低下していく。このことは $Fe^{3+}$ -EDTAの反応速度が遅く、しかも被滴定液(試料液)中の鉄イオンの濃度が低いために、主成分であるカルシウム、マグネシウムイオンの塩類の影響を受けることに起因するものと考えられる( $Fe:Ca+Mg$ モル比は、石灰石で1:7200, ドロマイトで1:3400に相当)。

本法における滴定量の最低読取りは0.02mlで、M/100EDTA標準液0.02mlは酸化第二鉄0.0016%, 酸化アルミニウム0.0010%に相当する。この際用いた自動ビュレットの1滴は約0.04mlで、酸化第二鉄0.0032%に相当するから、石灰石の $\bar{x}$ 0.014%では平均1~2滴, ドロ

マイトの  $\bar{x}$  0.023%では平均約2滴過剰に滴加されており、これより酸化アルミニウムは石灰石、ドロマイト共約0.003~0.004%低い結果が測定されていることになる。

なお酸化アルミニウムと連続滴定が可能な酸化第二鉄の他の金属指示薬について、サリチル酸との感度を分子吸光係数で比較すると第4表の通りで、サリチル酸が最も感度が悪く、バリアミンブルーBとチオシアン酸はほぼ同程度でサリチル酸の約3~3.5倍の感度を有する。参考

第4表 金属指示薬の感度の比較(室温28°C)

試薬名		pH	変色	測定波長(m $\mu$ )	分子吸光係数
金属指示薬	サリチル酸	2~3	紫紅→無	532	1,700
	チオシアン酸	2~3	赤→無	460	5,400
	バリアミンブルーB	1.7~2.8	青紫→黄	562	6,200
吸光光度	オルトフェナントロリン	3~9	橙赤	495	10,500
	$\alpha$ - $\alpha'$ ジピリジル	4~8	赤	517	7,900

までに吸光光度法に用いられるオルトフェナントロリン、 $\alpha$ - $\alpha'$ ジピリジルの分子吸光係数も記したが、サリチル酸より遙かに感度が勝れており、酸化第二鉄を精度よく定量したい場合は、これら吸光光度法を用いるべきであろう。

五酸化りん：分析値は最もよい状態の正規分布をしており、T検定を行なつても五酸化りんのみは個人差を認められない。このことは人間の目の判定による主観性と、機器による判定の客観性の差を現わしている。0.00n%オーダーにおいても十分満足すべき精度を期待し得ることがわかつた。

不溶解残分：両試料共あまり良好な分布とはいえない。含有量が少ないため止むを得ないところかも知れないが、個人差がかなり明瞭に現われている。これは分析法からもわかる通り、試料を酸で分解し、不溶解残分(主に二酸化けい素、その他酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化第二鉄など)をろ紙でろ過し、洗浄後乾燥強熱して、その重量をはかる簡単な操作だけなのであるが、このろ過の操作において種々の誤差原因が考えられる。

- ①ピーカーに不溶解残分がまだ僅か附着している。
- ②不溶解残分をろ過した際、ろ紙の洗浄を行なうが、この洗浄回数および洗浄液量。
- ③不溶解残分のろ紙もれ。

①および③はじゆうぶん注意すれば肉眼鑑定のなし得る程度で誤差はまず余り考慮しなくてもよいが、②の洗浄回数および液量は、酸で分解した試料液をろ過するから、主成分である酸化カルシウム、酸化マグネシウムがろ紙に吸着され、これを洗浄してできるだけ除去するのであるが、完全に除去することはできない。ろ紙に対するこれらの吸着率は、洗浄回数と洗浄液量の函数\*で、洗浄回数の増すほど吸着濃度は対数的に減少する。石灰石の場合、分析者Bはろ液よりカルシウムイオン、マグネシウムイオンが検出されなくなるまで約12回洗浄しており

$$* \quad f = \left( \frac{1}{1+V} \right)^n$$

f : 吸着濃度, V : 洗浄液量

n : 洗浄回数

分析者Aは約10回、分析者D、Eは約6～7回、分析者Cは約4回と、それぞれ洗浄回数異なるっており、それが分布に反映しているように思われる。

そのほか一般重量分析における誤差と、塩酸乾固の際の二酸化けい素の脱水不完全、洗浄による二酸化けい素の溶解などが考えられるが、これらについては今回は一応無視して考えた。

### 5.3 第2回実験の結果と解析

第1回実験の試料は石灰石、ドロマイト共非常に高純度であり、酸化第二鉄、酸化アルミニウム、不溶解残分など不純物の標準定量にはやや含有量が低過ぎたため、第2回実験としてこれら不純物の多い試料について行なった。定量成分は酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化第二鉄、酸化アルミニウム、不溶解残分の5成分で、五酸化りんは前回の結果が良好なので省略した。

なお今回の実験で第1回と異なる点は

①M/40およびM/100EDTA標準液の標定は、同一M/40およびM/100亜鉛標準液によつて行なった。

②酸化第二鉄、酸化アルミニウムは含有量が前回試料よりも多いので、JIS Z8401(1954)「数値の丸め方」に従つて、小数点以下2けた目までの表示とした。

③不溶解残分定量の際のろ紙の洗浄は、水で7回(ポリエチレン製洗びん使用)洗浄とした。などで、そのほかは前回に準じて行なった。

#### 5.3.1 分析値

分析者A・B・C・D・Eの行なった分析値を第5表に掲げた。

#### 5.3.2 結果の解析

(1)精度：第5表の分析値より、平均値、誤差範囲、標準偏差などを求めて第6表に示した。

酸化カルシウム、酸化マグネシウム： $\sigma_1$ が前回より大部小さくなつており、石灰石の $\sigma_2$ がやや増加しているものの、酸化カルシウムのR、酸化マグネシウムの変動係数(20.5%、前回23%)と僅かながら小さくなつてきているので、全体的にみて大差はない。ドロマイトについては酸化カルシウム、酸化マグネシウム共精度は著しく向上した。

各分析者が同一M/40亜鉛標準液による標定によつて求めたM/40EDTA標準液の力価(factor)および1ml当りの酸化カルシウム、酸化マグネシウム相当量(titer)は第7表の通りである。

この表より分析者D、A・B・E、Cとの滴定量差は僅か0.02mlずつで、これを本法における酸化カルシウム、酸化マグネシウムの定量で実際の滴定値(第2回実験による酸化カルシウム、酸化マグネシウムの $\bar{X}$ より逆算して求めた値)と比較してみると、第8表のようになる。M/40EDTA標準液標定時の $\pm 0.02\text{ml}$ の差は、結果において石灰石の $\text{CaO} \pm 0.10\%$ 、 $\text{MgO} \pm 0.00\%$ 、ドロマイトの $\text{CaO} \pm 0.06\%$ 、 $\text{MgO} \pm 0.04\%$ の誤差となる。

酸化第二鉄、酸化アルミニウム：前述の通り小数点以下2けた目までの表示にしたが、0.1%の含有量になると精度はかなり向上する。石灰石の酸化第二鉄、酸化アルミニウムはドロマイトの酸化第二鉄、酸化アルミニウムよりも含有量が多いので、変動係数で比較すると石灰石の酸化第二鉄6.41%、酸化アルミニウム7.20%、ドロマイトの酸化第二鉄15.14%、酸化アルミニウム25.17%であり、含有量の多い場合は終点の変色も明瞭であることから、M/100ED

第5表 第 2 回 実 験 結 果  
石 灰 石 分 析 値

成 分	分析者	No. 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO (%)	A	52.10	51.96	51.96	52.03	52.10	52.10	52.10	52.03	51.96	51.89
	B	52.06	51.99	51.99	51.92	51.92	51.99	52.06	52.13	51.99	52.13
	C	51.47	51.54	51.67	51.81	51.54	51.81	51.54	51.67	51.40	51.54
	D	51.88	51.88	51.95	51.81	51.88	51.88	51.88	51.95	51.95	51.88
	E	51.99	51.92	51.85	51.71	51.71	51.71	51.78	51.78	51.85	51.85
MgO (%)	A	0.95	1.10	1.00	1.05	1.05	1.00	0.95	1.05	1.10	1.15
	B	0.59	0.59	0.74	0.64	0.64	0.64	0.54	0.59	0.59	0.54
	C	1.24	1.19	1.09	0.99	1.09	0.99	1.09	1.09	1.19	1.19
	D	0.89	0.79	0.79	0.89	0.84	0.84	0.89	0.84	0.79	0.89
	E	0.89	0.94	0.99	0.99	1.04	1.04	1.04	0.99	0.99	0.94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	A	0.45	0.44	0.45	0.44	0.45	0.44	0.44	0.44	0.44	0.45
	B	0.43	0.44	0.43	0.44	0.43	0.44	0.43	0.44	0.43	0.45
	C	0.42	0.45	0.41	0.44	0.42	0.44	0.44	0.44	0.43	0.44
	D	0.44	0.43	0.44	0.43	0.43	0.44	0.44	0.43	0.44	0.44
	E	0.45	0.44	0.43	0.44	0.43	0.45	0.43	0.44	0.42	0.44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	A	0.52	0.51	0.52	0.51	0.52	0.52	0.52	0.51	0.50	0.53
	B	0.45	0.45	0.46	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
	C	0.52	0.46	0.54	0.46	0.54	0.46	0.52	0.47	0.52	0.46
	D	0.44	0.43	0.46	0.44	0.46	0.44	0.46	0.42	0.46	0.44
	E	0.44	0.46	0.46	0.44	0.46	0.46	0.44	0.45	0.46	0.44
I. M. (%)	A	3.85	3.90	3.87	3.92	3.83	3.88	3.88	3.90	3.85	3.82
	B	3.94	3.91	3.93	3.91	3.95	3.91	3.98	3.91	3.96	3.91
	C	3.79	3.81	3.74	3.84	3.76	3.81	3.80	3.84	3.77	3.81
	D	3.86	3.90	3.82	3.90	3.85	3.88	3.90	3.88	3.84	3.90
	E	3.94	3.90	3.98	3.94	3.96	3.93	3.96	3.94	3.93	3.93

ド ロ マ イ ト 分 析 値

成 分	分析者	No. 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO (%)	A	32.01	32.08	32.01	32.01	32.01	32.01	32.08	32.01	32.01	31.87
	B	31.92	32.06	31.99	32.06	32.06	32.06	31.92	31.92	31.99	32.13
	C	32.33	32.47	32.33	32.47	32.33	32.47	32.19	32.33	32.19	32.47
	D	32.00	32.20	31.93	32.13	32.07	31.93	32.07	32.07	32.00	32.07
	E	32.20	32.34	32.20	32.48	32.34	32.34	32.48	32.48	32.34	32.48
MgO (%)	A	18.48	18.33	18.48	18.38	18.38	18.38	18.38	18.48	18.38	18.53
	B	18.29	18.19	18.24	18.24	18.24	18.29	18.24	18.19	18.09	18.09
	C	18.38	18.38	18.38	18.38	18.28	18.38	18.38	18.28	18.48	18.28
	D	18.36	18.26	18.41	18.31	18.31	18.41	18.36	18.31	18.31	18.31
	E	18.29	18.39	18.39	18.29	18.29	18.29	18.29	18.39	18.29	18.34
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	A	0.17	0.16	0.16	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
	B	0.14	0.16	0.13	0.16	0.13	0.16	0.10	0.17	0.12	0.17
	C	0.09	0.15	0.10	0.16	0.10	0.16	0.10	0.16	0.10	0.17
	D	0.18	0.16	0.17	0.15	0.15	0.16	0.17	0.16	0.16	0.16
	E	0.16	0.16	0.15	0.16	0.15	0.16	0.15	0.15	0.16	0.16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	A	0.07	0.07	0.08	0.07	0.08	0.07	0.08	0.08	0.08	0.08
	B	0.06	0.06	0.07	0.06	0.07	0.06	0.09	0.06	0.08	0.06
	C	0.12	0.06	0.12	0.06	0.12	0.06	0.11	0.06	0.12	0.06
	D	0.06	0.06	0.05	0.06	0.06	0.05	0.06	0.05	0.06	0.06
	E	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.07	0.07	0.07	0.06	0.06
I. M. (%)	A	3.54	3.59	3.61	3.58	3.58	3.58	3.54	3.58	3.59	3.58
	B	3.52	3.56	3.56	3.53	3.53	3.59	3.56	3.57	3.55	3.55
	C	3.50	3.50	3.50	3.51	3.49	3.51	3.50	3.51	3.53	3.49
	D	3.52	3.50	3.46	3.48	3.48	3.55	3.49	3.54	3.48	3.56
	E	3.58	3.52	3.57	3.55	3.57	3.54	3.52	3.48	3.54	3.51

第6表 第2回実験結果のまとめ

成分	石灰石					ドロマイト					
	分析者A	B	C	D	E	A	B	C	D	E	
CaO (%)	$\bar{x}$ $\sigma_1$	52.023 0.077	52.018 0.075	51.599 0.130	51.894 0.044	51.815 0.095	32.010 0.057	32.011 0.074	32.358 0.110	32.047 0.084	32.368 0.110
	$R$ $\bar{X}$ $\sigma_2$	52.13-51.40=0.73 51.870 0.180					32.48-31.87=0.61 32.158 0.190				
MgO (%)	$\bar{x}$ $\sigma_1$	1.040 0.066	0.610 0.056	1.115 0.086	0.845 0.044	0.985 0.050	18.420 0.066	18.210 0.071	18.360 0.063	18.335 0.049	18.325 0.047
	$R$ $\bar{X}$ $\sigma_2$	1.24-0.55=0.69 0.920 0.189					18.53-18.09=0.44 18.330 0.090				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	$\bar{x}$ $\sigma_1$	0.444 0.005	0.436 0.007	0.433 0.013	0.436 0.005	0.437 0.009	0.167 0.005	0.144 0.008	0.130 0.034	0.161 0.010	0.156 0.005
	$R$ $\bar{X}$ $\sigma_2$	0.45-0.41=0.04 0.437 0.028					0.18-0.09=0.09 0.152 0.023				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	$\bar{x}$ $\sigma_1$	0.516 0.008	0.451 0.003	0.495 0.012	0.445 0.014	0.451 0.010	0.076 0.005	0.067 0.011	0.089 0.031	0.057 0.005	0.063 0.005
	$R$ $\bar{X}$ $\sigma_2$	0.54-0.42=0.12 0.472 0.034					0.12-0.05=0.07 0.070 0.018				
I. M. (%)	$\bar{x}$ $\sigma_1$	3.870 0.032	3.931 0.026	3.797 0.033	3.873 0.029	3.941 0.022	3.577 0.021	3.552 0.021	3.504 0.012	3.506 0.034	3.538 0.031
	$R$ $\bar{X}$ $\sigma_2$	3.98-3.74=0.24 3.882 0.059					3.61-3.46=0.15 3.535 0.037				

第7表 各分析者の標定したM/40EDTA標準液の Factor および Titer

分析者	EDTA標準液 液滴定値* (ml)	Factor	Titer	
			CaO (mg)	MgO (mg)
C	10.14	0.9855	1.3818	0.9934
A・B・E	10.16	0.9836	1.3792	0.9915
D	10.18	0.9816	1.3762	0.9894

\* M/40亜鉛標準液10ml に対する滴定値

TA滴定による酸化第二鉄(サリチル酸指示薬)、酸化アルミニウム(Cu-PAN指示薬)の定量は、0.1%以上の試料に適しているものと思われる。

不溶解残分：今回は洗浄回数を規定したことも一因であろうが、1%以上存在する場合の定量は満足すべき結果を得る。 $\bar{R}^*$ は石灰石0.086%、ドロマイト0.076%と非常に小さく、後述のヒストグラムもほぼ正規分布に近い。

\*  $\bar{R}$  : 各分析者の範囲 ( $r = x_i \text{ max.} - x_i \text{ min.}$ ) の平均

$$\therefore \bar{R} (\%) = \frac{\sum r}{5}$$

第8表 M/40EDTA標準液標定差による結果の比較

	石灰石			ドロマイト		
	CaO (%)	MgO (%)	Total* (%)	CaO (%)	MgO (%)	Total* (%)
C	52.30	0.89	95.20	31.57	18.08	94.16
A・B・E	52.19	0.89	95.01	31.51	18.04	93.97
D	52.09	0.89	94.83	31.45	18.01	93.80

\*  $\text{CaCO}_3(\text{CaO} \times 1.7848) + \text{MgCO}_3(\text{MgO} \times 2.0918)$

ただし滴定値 ( $\bar{X}$ より換算)は

石灰石 CaO+MgO (BT) 7.75m/ CaO (NN) 7.57m/

ドロマイト CaO+MgO (BT) 8.21m/ CaO (NN) 4.57m/

## (2)ヒストグラムからの考察

第5表の分析値よりヒストグラムを作成して第12図に示す。

酸化カルシウム、酸化マグネシウム：前回よりもあまり分布型がよいとはいえない。個人的傾向を比較すると、前回  $\bar{x} > \bar{X}$  であつた分析者が、 $\bar{x} < \bar{X}$  に変わつているケースがかなり多い。ドロマイトの酸化カルシウムで  $\bar{x} < \bar{X}$  であつた分析者C、Eが  $\bar{x} > \bar{X}$  に、 $\bar{x} > \bar{X}$  であつた分析者A、Dが  $\bar{x} < \bar{X}$  に、 $\bar{x} > \bar{X}$  であつた分析者B、Eが  $\bar{x} < \bar{X}$  にそれぞれ変わつている。これらは終点の変色判定に無意識ながら心理的な影響を受けたことも一因ではないかと考えられる。またドロマイトの酸化カルシウム分布は第2回目も2つの山型分布を示したが、これも終点の判定差によるものと思われる。

酸化第二鉄、酸化アルミニウム：前回試料より含有量が多いので、級間を0.02% (前回0.002%)としてヒストグラムを作成したが、個人的傾向は前回とあまり変わっていない。酸化第二鉄は石灰石、ドロマイト共比較的よい分布を示しているが、石灰石の酸化アルミニウムについてはRがやや大きく、分布も2群に分れている。これは第12図のサリチル酸+Cu-PAN 滴定量の分布型をみてもほぼ近似しており、酸化アルミニウムの滴定に問題があつたわけである。これはCu-PAN 指示薬の変色が判定し難かつたものによるものと思われる。

不溶解残分：前回よりも含有量が多いので、級間を0.05%としてヒストグラムを作成したが比較的よい分布を示した。

## 5.4 結論

第1回、第2回の実験結果を総合して、精度および注意すべき点などをまとめてみた。

### 5.4.1 精度

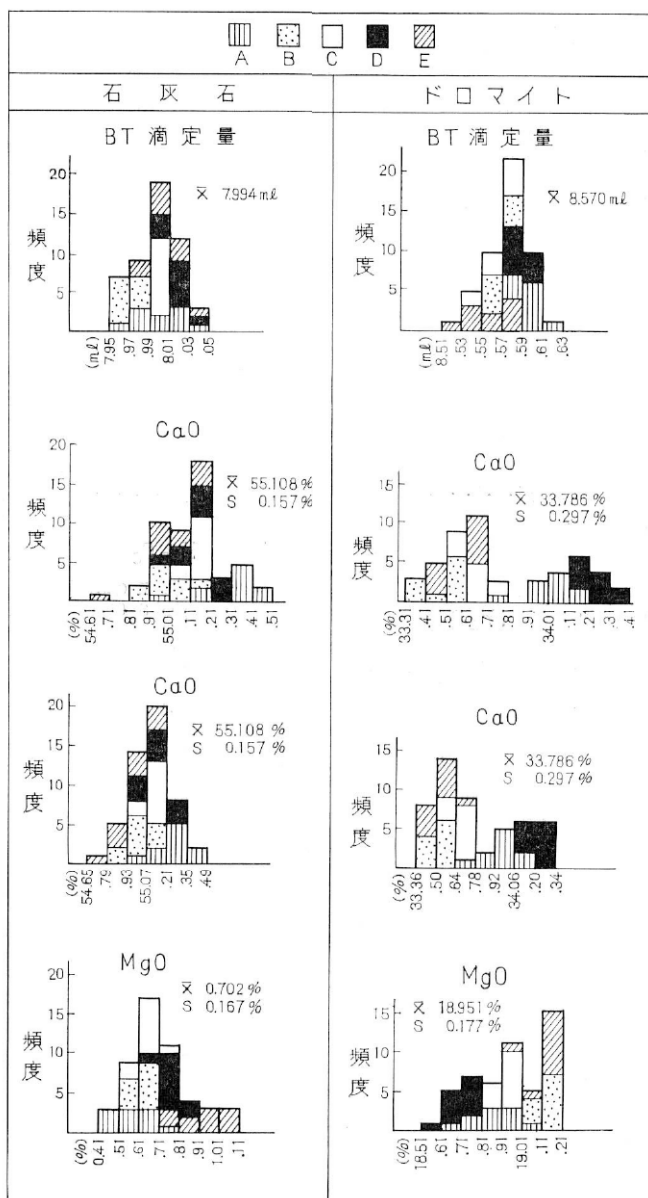
(1)酸化カルシウム、酸化マグネシウム：現地迅速分析としては精度が高い。  $2\sigma_2$  をとつてもいずれも  $\pm 0.4\%$  以下であり、所要時間も10試料約2時間で行なえる。

(2)酸化第二鉄、酸化アルミニウム：0.1%以上の場合は精度もよい。0.1%以下の試料の場合は酸化第二鉄を吸光度法で求める方がよい。

(3)五酸化りん：0.001~0.5%の試料が迅速かつ精度よく定量できる。0.01%以上の場合は

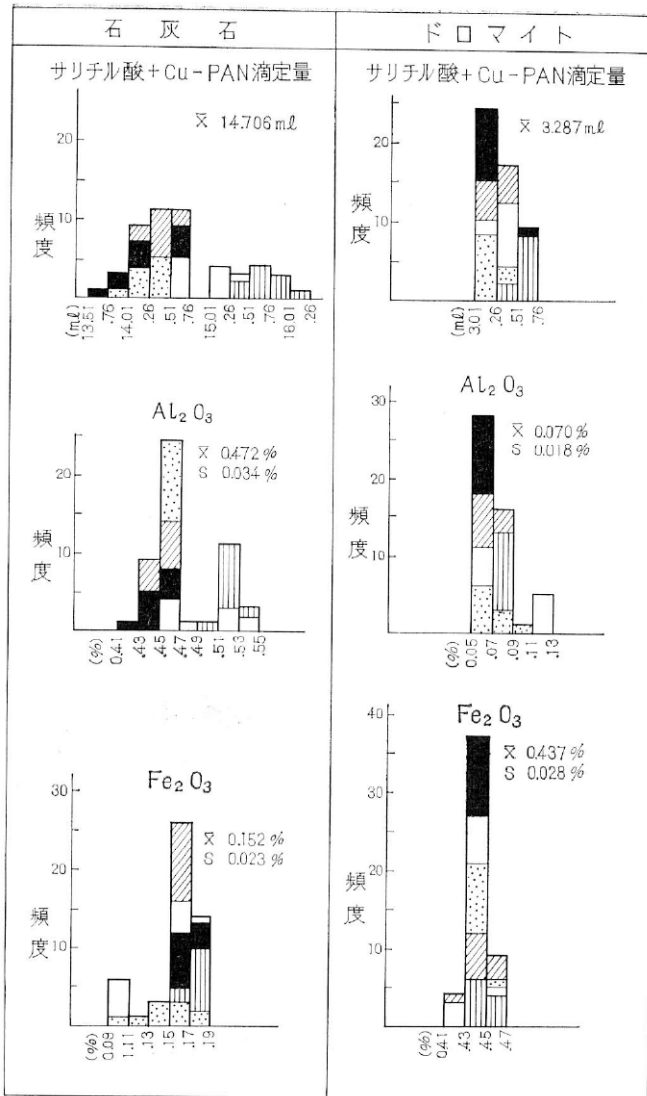
$3\sigma_2$  で $\pm 0.002\%$ であり、微量成分の定量としては申し分のない精度である。また本法による定量では結果に個人間の有意差を認めない。

(4)不溶解残分：0.1%以下の場合には誤差が大きい、1%以上になると $\sigma_2 0.04\sim 0.06\%$ で定量が可能である。



第 12 図 分析値のヒストグラム (第 2 回実験)





第 12 図 分析値のヒストグラム (第 2 回実験) (つづき)

#### 5.4.2 注意すべき点

(1) 酸化カルシウム, 酸化マグネシウム: BT 指示薬でも NN 指示薬でも終点にある程度の個人差は避けられないが、できるだけ統一するため、標準試料を用いて終点の変色を時々チェックする。なお機器で終点を判定する場合に、光度滴定を行えば個人差のない値を得ることができる。

(2) 酸化第二鉄, 酸化アルミニウム: サリチル酸指示薬で微量の酸化第二鉄を滴定する際 Fe:

Ca+Mg のモル比が1:5000以上になると、カルシウム、マグネシウム塩類の影響を受けて反応が遅くなるので、滴加後攪拌し1~2分間後に変色を判定しないと過剰に滴定する場合が多い。0.1%以下の酸化第二鉄を精度よく定量するには、オルトフェナントロリン、 $\alpha$ - $\alpha'$ ジピリジルなどによる吸光光度法を採用すべきである。この場合酸化アルミニウムは Cu-PAN 指示薬によつて酸化第二鉄+酸化アルミニウムの含量を滴定し、吸光光度法で求めた酸化第二鉄より EDTA消費量を算出して含量より差引いて酸化アルミニウムを定量する。

(3)不溶解残分：塩酸乾固よりも過塩素酸白煙発生の方がろ過し易く、ビーカーにもあまり附着しない。洗浄回数は大体規定した方がよい（水で約7回が標準）。（藤貫 正）

## 6. F C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付きにくいものの1つである。従つてその識別法について従来からいろいろな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できない。そこでこの発泡テストに改良を加え、塩酸に適当な 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しうる F Cテスト (Froth and Color test) を考案した。

### 6.1 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り知ることが可能である。

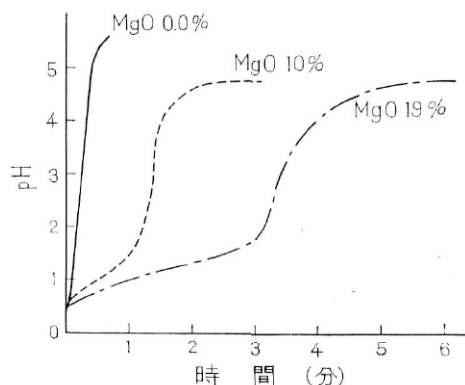
石灰石、ドロマイトは前述の如く、塩酸に対する溶解度に差があり、これは MgO 含有量と関係があるので、塩酸に適当な pH 指示薬を混合しておけば反応終了に伴う発色、あるいは変色に要する時間を測定して、大体の酸化マグネシウム含有量を推定することができるわけである。

### 6.2 基礎実験

石灰石、ドロマイトの粉末試料適量（2~5g、-100mesh）をビーカーにとり、水50mlを加え、マグネチックスターラーでかきまぜながら pH メーターのガラス電極を浸し、2N 塩

酸 5 ml を手早く加えてストップウォッチで時間を測りながら pH の変化を記録した結果を第13図に示す。

温度 17°C,  
試料 岐阜県久瀬産石灰石・ドロマイト各2.5g



第13図 分解速度の実験

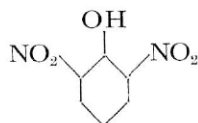
この図からもわかる通り、石灰石に比してドロマイトは塩酸に対する溶解速度がきわめて遅いことがわかる（時間と pH との関係は、この試験が実際試料における FC テストの条件と非常に異なつた条件で行なわれたので、単に1例として掲げたにすぎない）。またこの溶解速度は、温度との函数であるため、石灰石では余り影響が現われないが、ドロマイトでは夏期と冬期において若干の差が認められる。

### 6.3 指示薬の撰択

本法に使用し得る pH 指示薬の条件は、本反応が中性塩と強酸の反応であるが、炭酸の影響を受けて最終 pH が約5であるため、pH 5以下で変色する pH 指示薬で、しかも石灰石、ドロマイト鉱石自体の色（白、ねずみ、黒、淡かつ色など）に対して観察し易い色でなければならぬ。これらの条件を満たす指示薬としてチモールブルー、2-6 ジニトロフェノール、ジメチルイエロー、ブロムフェノールブルー、メチルオレンジなどがあるが、この中で一色性の変色を示し、しかも比較的 low pH において変色する 2-6 ジニトロフェノールを用いることにした。変色した際の黄色は石灰石、ドロマイト鉱石自体の白あるいはねずみ色に対しては、かなり鮮明に観察が可能であるが、淡かつ色および黒色に対しては観察し難い。

2-6 ジニトロフェノール<sup>注)</sup> ( $\beta$ -ジニトロフェノール) とは、

下記の構造式をもつ黄色針状結晶で、水には難溶であるが、アルコールにはよく溶解する。



注) 2-4ジニトロフェノール (パラニトロフェノール) という pH 指示薬があるが、この指示薬の変色領域は pH 5.0で無色、7.6で黄色であるから、本法には使用できない。

通常2-6ジニトロフェノール0.1g をアルコール (50%) 100ml に溶解しているが、本法では発色を明瞭にするため0.2g をアルコール(95%)100ml に溶解して用いる。

この指示薬は pH2.4以下で無色、pH4.0以上で黄色を呈する。

#### 6.4 FCテスト試薬の作り方

石灰石、ドロマイトの発泡に用いる塩酸の濃度は1～6Nの範囲で大差はないが、反応速度を速める関係上4～6Nを用い、温度によつて速度が多少異なる関係上、夏期は4N(1+2)冬期は6N(1+1)を用いることにした。

FCテスト試薬は上記塩酸5容に対し2-6ジニトロフェノール(0.2%)アルコール溶液1容の割合に混合してつくる。

なお試薬の混合は、余り長期間の場合発色が鮮明でなくなるので、一度に多量でなく、毎日または1週間分ずつ位に調合する方がよい。従つて調査地へは試薬を混合せずに別々に携行する方が好ましい。

#### 6.5 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<sup>注1)</sup>を出す。テストする面はなるべく水平がよく<sup>注2)</sup>面上の微粉は吹いて除き<sup>注3)</sup>、FCテスト試薬1滴を滴下する。

高品位石灰石の場合は、滴下と共に激しく大きな泡を発生し、直ちに全域に黄色が現われる。

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(僅かに混つ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)、しばらくして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3～4分位要する。

母間品位の鉱石の場合は、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。黄色の現わ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(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<sup>注4)</sup>をあらかじめ知つておき、試料に滴下して完全に黄色になるまでの時間をはかつて酸化マグネシウム品位を推定する。

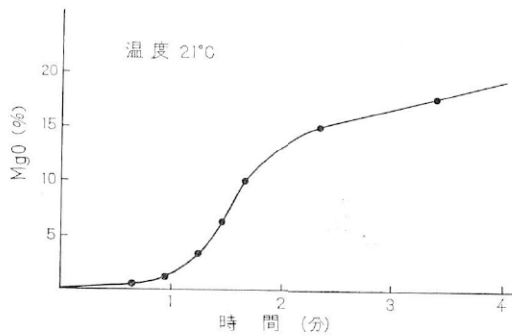
注1) 鉱石の新鮮な面を出していても、石英脈やドロマイトの場合の方解石脈が出ている場合は誤差が大きくなる。

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やすいし、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、普通の塩酸よりも表面張力はかなり低下しているから、多少の凹凸面であつても大体均一に拡散する。

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

注4) 標準時間は気温(季節)によつても多少異なるが、石灰石で10～20秒、ドロマイトで3～4分位である。標準時間曲線の一例を示す。(第14図)

注5) 同じ品位のドロマイトであつても、結晶度、粒度、鉱石のち密さなどによつて溶解速度が異なる。また不純物の量や性質によつても影響を受けることもあり、古生代と中生、新生代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。しかし単に石灰石とドロマイトとの大別のためにテストする場合はその必要はない。(藤貫 正)



第 14 図 標準時間曲線の一例

## 7. 研究資料

### 7.1 EDTA 標準液について

EDTA標準液の調製は2.2.1(1), (2)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(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。それは標準試薬が得られることと、終点の変色が明瞭なためである。

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た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。なお標準試料として市販されているもの、たとえば National Bureau of Standards No.88 Dolomite, No.1a Argillaceous limestone 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  $\text{Na}_2\text{H}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (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  $80^\circ\text{C}$ で乾燥したのち正確にはかり取つて水に溶かしてEDTA標準液をつくることができる。あるいは2水塩を $120\sim 140^\circ\text{C}$ 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つた標準液は、無標定でも大部分の実用分析(0.5%の許容差)には使用することができる。

標準液の調製にあつて最も注意すべきことは、試薬を溶解する蒸留水中にしばしば痕跡の金属イオンを含むことがあり(使用期間の長い銅製蒸留器でつくられた蒸留水中に溶出する銅の量は無視できない場合もある)、滴定にあつて金属指示薬(NN, BTなど)の変色を妨害したり、また濃度の低い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。従つてEDTA標準液をつくる際の水は、イオン交換樹脂による脱塩水が最も適しておりほかの試薬の調製およびキレート滴定に使用する水も、すべて脱塩水を使用する方が安全である。当所では比抵抗  $5 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$ 以上の脱塩水を使用している。

このようにして調製されたM/100EDTA標準液のpHは約4.8で、ポリエチレン製容器に貯蔵すれば数ヶ月間保存しても力価は変わらない。もしやむを得ずガラスびんを用いる場合に

は、硬質ガラス製のものを用い、軟質のガラスは避けるべきである。

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標準液が用いられることが多い。つぎにM/100およびM/40EDTA標準液の各種金属相当量を第9表に示す。

第9表 EDTA標準液の相当量

M/100 EDTA……3.723 g/l	M/40 EDTA……9.306 g/l
1 ml=0.2698 mg Al	1 ml=0.6745 mg Al
0.5098 mg Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2745 mg Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.4008 mg Ca	1.0020 mg Ca
0.5608 mg CaO	1.4020 mg CaO
1.0009 mg CaCO <sub>3</sub>	2.5023 mg CaCO <sub>3</sub>
0.5585 mg Fe	1.3963 mg Fe
0.7185 mg FeO	1.7963 mg FeO
0.7985 mg Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.9963 mg Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.2431 mg Mg	0.6078 mg Mg
0.4031 mg MgO	1.0078 mg MgO
0.8432 mg MgCO <sub>3</sub>	2.1080 mg MgCO <sub>3</sub>
0.5494 mg Mn	1.3734 mg Mn
0.7094 mg MnO	1.7734 mg MnO
0.6537 mg Zn	1.6342 mg Zn

(磯野 清)

## 7.2 二酸化けい素の定量法について

試料の分解には過塩素酸を用いた方が二酸化けい素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嫌って、塩酸と数滴の硝酸あるいは過酸化水素水を用い、蒸発乾涸後塩酸に溶かす方法が広く行なわれており、誤差は割合に少ないようである。

筆者はマグネシアリンカーについて、塩酸のみで分解した場合と、塩酸と過塩素酸で分解した場合の二酸化けい素定量値を比較したところ、つぎのような結果を得ている(第10表)。

第10表 二酸化けい素定量値の比較  
SiO<sub>2</sub> %

塩酸のみ	塩酸+過塩素酸
3.48	3.55
3.45	3.55
3.47	3.59
3.44	3.58
3.45	—
平均 3.458	3.567

なお二酸化けい素の定量法には、過塩素酸の代りに硫酸（1+1）約10mlを加え、白煙を発生させて二酸化けい素を脱水させる方法もあるが、石灰石、ドロマイトの試料の場合には多量の硫酸カルシウムを生成し、ろ過の際塩酸を加えても操作し難く、誤差の原因になる。この際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、二酸化けい素の定量だけには差支えないが、そのろ液には多量の硫酸イオンが存在するので、のちにろ液から酸化アルミニウムを滴定する際、Cu-PAN指示薬の変色が妨害されるので好ましくない。（磯野 清）

### 7.3 鉄およびアルミニウムイオンのキレート滴定について

鉄イオンは pH 2～3、アルミニウムイオンは pH 3～4 でそれぞれ直接滴定できるが、最初に pH メーターで pH 3 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。ただし特にアルミニウムイオンが多量の場合（石灰石、ドロマイトではこのようなことは少ない）は、鉄イオン滴定の際にアルミニウムイオンの一部が反応して多少プラス誤差を与え易いから、このような場合には別々に pH を調節し、鉄イオンは pH 2.5 前後、アルミニウムイオンは pH 3.3 前後が理想的である。なお別々に pH を調節する場合は、PH メーターの代りに pH 試験紙を用いても大体調節できる。すなわち pH 2.5 はチモールブルー、pH 3.5 はブロムフェノールブルーを用いる。また pH 2.5 前後は、滴定指示薬サリチル酸によるサリチル酸鉄の色でも、馴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。アルミニウムイオン滴定の際、溶液中に硫酸イオンが多量存在すると、Cu-PAN の変色が著しく妨害されるから注意を要する。つぎに Cu-PAN 指示薬によるアルミニウムイオン滴定の際硫酸イオンの影響について、藤貫の合成試料による実験結果を示す（第11表）。

第 11 表 Cu-PAN 指示薬の終点変色に及ぼす硫酸イオンの影響について

No.	Al <sup>3+</sup> 添加量 (mg)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1+) 添加量 (ml)	M/40 EDTA 滴定量 (ml)	Al <sup>3+</sup> 検出量 (mg)	備 考
1	10	0	14.80	9.98	終点明瞭
2	〃	2.5	14.85	10.02	赤味の消えるのが早く、淡赤色が永く続くようになる。
3	〃	5.0	14.85	10.02	〃
4	〃	7.5	15.02	10.13	終点の黄色がうすくなつた感じ、さらに指示薬を加えても終点不明瞭
5	〃	10.0	15.02	10.13	〃

なお合成試料は、塩化アルミニウム標準液を Al<sup>3+</sup> として10mg ずつビーカー（300ml）にとり、硫酸（1+1）各量（0～10.0ml）を添加したのち、アンモニア水で pH 1 付近とし、酢酸アンモニウム（25%）溶液と塩酸（1+1）で pH 3 に調節し、水で液量を100ml とした。（磯野 清）

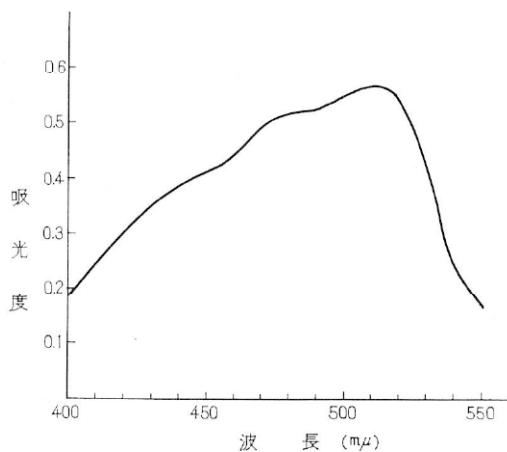
### 7.4 オルトフェナントロリン吸光光度法による酸化第二鉄の定量法について

石灰石、ドロマイトに含まれる酸化第二鉄量は、通常0.01～0.30%のものが最も多い。ガラス原料用に使用する石灰石、ドロマイト中の酸化第二鉄定量法は、特にかなりの精度を要求される。

酸化第二鉄の吸光光度法としては、チオシアン酸塩、サリチル酸などによる第二鉄イオンとの呈色を利用するものと、 $\alpha$ - $\alpha'$ ジピリジル、ニトロソR塩、オルトフェナントロリンなどによる第一鉄イオンとの呈色を利用するものとの2通りがある。しかし一般には第一鉄イオンとの呈色を用いる方が遙かに感度が高い。本法でも再現性もよく、感度も高いオルトフェナントロリンによる吸光光度法を用いることにした。

#### 7.4.1 測定波長の撰択

オルトフェナントロリン-鉄錯塩の吸収スペクトルは第15図に示す通りで、その最大吸収は510m $\mu$ 付近にみられる。しかし後述の各種波長による検量線を作成した場合495, 460m $\mu$ フィルターで吸光度を測定した場合が最もよく直線性（ベールの法則に従う）を示すので、495あるいは460m $\mu$ フィルターで吸光度を測定することにした。



第 15 図 オルトフェナントロリン鉄錯塩の吸収スペクトル

#### 7.4.2 発色時の pH

オルトフェナントロリン-鉄錯塩発色の際の pH は第16図に示す通り pH 3~9 で一定の値を示す。この場合一般に用いられる緩衝液は、酢酸-酢酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム溶液などであるが、本法では酢酸-酢酸ナトリウム [1M-酢酸と1M-酢酸ナトリウムの等量混合物] 緩衝液を用いた。この緩衝液の pH は約4.6で、本文操作においては100ml 中10ml 以上添加すれば、おおよそ pH 3.6 前後となる。

#### 7.4.3 温度の影響

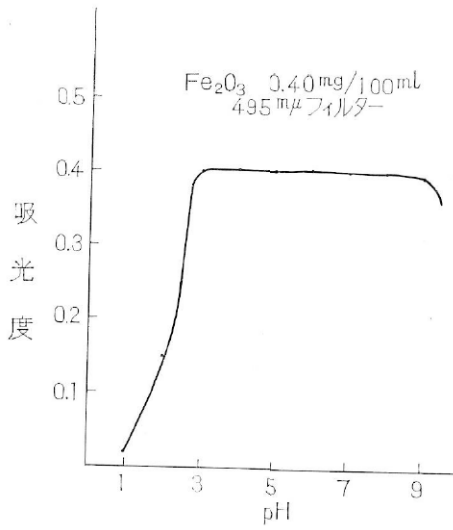
本発色反応では10~50°Cの温度範囲において、その影響を全く受けない。

#### 7.4.4 経時変化

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.05mg/100ml, 0.5mg/100ml の発色溶液について 72 時間までの経時変化を測定したが、いずれも変化は認められなかつた。なお本発色溶液には CaCO<sub>3</sub>100mg, MgCO<sub>3</sub> 40 mg, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 mg, MnO 4 mg, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2 mg をそれぞれ添加し、実際試料に含まれる各種成分の最高限界において経時変化を測定したものである。

#### 7.4.5 他元素の影響





第16図 pH の 影 響

第12表 共存元素の影響

CaCO <sub>3</sub> (mg)	MgCO <sub>3</sub> (mg)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg)	MnO (mg)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 検出量(mg)	
					A	B
50					0.051	0.505
100					0.051	0.500
250					0.050	0.502
500					0.051	0.500
	20				0.050	0.502
	200				0.052	0.502
	400				0.050	0.502
		3.78			0.051	0.505
		9.45			0.052	0.500
		18.90			0.051	0.500
		37.79			0.051	0.502
			0.25		0.050	0.502
			0.50		0.052	0.500
			0.75		0.050	0.501
			1.00		0.051	0.501
				0.71	0.052	0.505
				1.77	0.051	0.502
				3.54	0.050	0.500
				5.32	0.050	0.502
				7.09	0.051	0.502
500	20	9.45	1.00	3.54	0.051	0.502
250	200	9.45	1.00	7.09	0.051	0.502

オルトフェナントロリンによる酸化第二鉄吸光度定量における他元素の影響については種々の報告がなされているが、ここでは石灰石、ドロマイトの定量に際して影響すると思われる数種の元素についてのみ検討を行なった。

添加した各元素はつぎの各試薬および試薬より調製した標準液によつた。

酸化カルシウム：Mallinckrodt 製炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) をそのまま使用した。

酸化マグネシウム：Merck 製酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ ) をそのまま使用した。

酸化アルミニウム：金属アルミニウムを塩酸 (1+1) に溶解し、 $1\text{ml}=1\text{mg Al}_2\text{O}_3$  の溶液をつくる。

酸化マンガン：硫酸マンガン [ $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] を水に溶解し、 $1\text{ml}=10\text{mg MnO}$  の原液をつくり、さらにこの原液を100倍にうすめて  $1\text{ml}=0.1\text{mg MnO}$  の溶液をつくる。

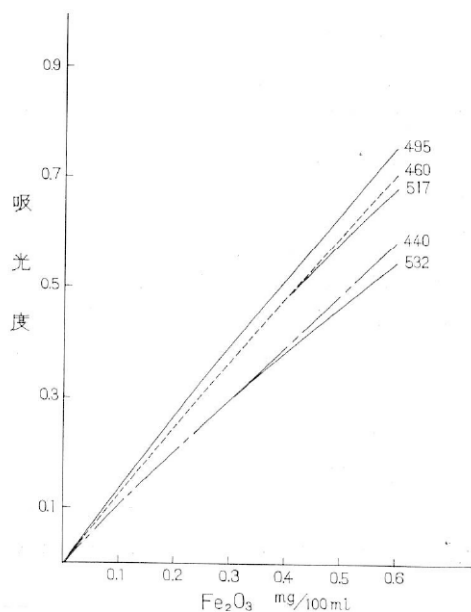
五酸化りん：特級りん酸一カリウム [ $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ] 1.3609g をはかりとり、水にとかして  $1\ell$  とする ( $\text{M}/100 \text{KH}_2\text{PO}_4$ ;  $1\text{ml}=0.71\text{mg P}_2\text{O}_5$ )。

各元素を添加した際の結果を第12表に一括して示す。酸化第二鉄添加量は A : 0.05mg, B : 0.50mg, 試料溶液は  $100\text{ml}$  である。

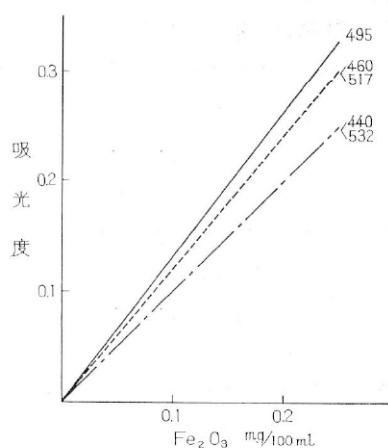
この結果、炭酸カルシウムは 500mg, 炭酸マグネシウムは 400mg, 酸化アルミニウムは約 40mg, 酸化マンガン 1.0mg 五酸化りん約 7mg までは何んら影響を認められなかつた。

#### 7.4.6 検量線

本法による検量線の一例を第17・a 図および第17・b 図に示した。これによつてもわかるが、 $495, 460\text{m}\mu$  が最も直線性がよい。しかし完全にベールの法則に従う範囲は約  $0.3\text{mg Fe}_2\text{O}_3/100\text{ml}$  程度までである。  
(藤貫 正)



第17・a 図  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  検量線の一例



第17・b 図  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  検量線の一例 (微量用)

## 7.5 ドロマイト中の酸化カルシウム定量法について

ドロマイト中の酸化カルシウム滴定では、滴定の際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前に約300mlにうすめるが、この程度にうすめれば吸着はごくわずかで無視できる。吸着について筆者はつぎのような実験を行なった。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の比率に混合した合成試料液をつくり、これより各42mlづつを分取して、水でそれぞれ全量を50, 100, 200, 300, 400, 500mlにうすめたのち、常法によりNN指示薬で酸化カルシウムを滴定した結果、50mlの場合は影響が著しく平均10%前後の吸着率を示した。100mlの場合は平均4%前後、200mlの場合は平均1.5%前後、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。

(磯野 清)

## 7.6 高純度石灰石のキレート滴定時におけるマグネシウムイオンの添加作用について

上野によるとマグネシウムイオンがまったく存在しない場合のNNおよびBT指示薬によるカルシウムのキレート滴定は、指示薬の変色が非常に不明瞭であるため、カルシウム量に対して3~10%のマグネシウムあるいは亜鉛イオンの添加を必要とすると述べている。

筆者はカルシウムとマグネシウムの共存量を変化させて、NNおよびBTがそれぞれ明瞭に変色する比率を求めるための実験を行なった。

### 7.6.1 標準液、試料液などの調製

本実験に使用した標準液、試料液などはつぎのようにして調製した。

○M/100塩化カルシウム標準液：Mallinckrodt 製炭酸カルシウム1.0009gをはかりとり、塩酸(1+1)約5mlに溶解したのち、水で正確に1ℓにうすめる。

○M/100塩化マグネシウム溶液：Merck 製酸化マグネシウム0.4031gをはかりとり、塩酸(1+1)約5mlに溶解したのち、水で正確に1ℓにうすめる。

○BT指示薬：BT(エリオクロムブラックT)粉末0.20gをはかりとり、トリエタノールアミン(1+1)約20mlを加えて溶解し、水で正確に100mlにうすめる。

○NN指示薬：ドータイトNN粉末を直示天びんで正確にひょう量して使用。

○試料液A<sub>1</sub>：M/100塩化カルシウム標準液25ml(25.0225mg CaCO<sub>3</sub>)をメスフラスコ(100ml)に正確に分取し、トリエタノールアミン(1+1)数滴、水酸化カリウム溶液5mlを加え、標線まで水を加える。これにNN指示薬0.050gを加え、よくふりまぜる。

○試料液A<sub>2</sub>：M/100塩化カルシウム標準液20ml(20.018mg CaCO<sub>3</sub>)、M/100塩化マグネシウム標準液5ml(4.216mg MgCO<sub>3</sub>)をメスフラスコ(100ml)に正確に分取し、トリエタノールアミン(1+1)数滴を加えて水で約90mlにうすめる。水酸化カリウム溶液5ml、NN指示薬0.050gを加え、標線まで水を加えてよくふりまぜる。

○試料液A<sub>3</sub>：M/100塩化カルシウム標準液20ml(20.018mg CaCO<sub>3</sub>)、M/100塩化マグネシウム標準液5ml(4.216mg MgCO<sub>3</sub>)をメスフラスコ(100ml)に正確に分取し、トリエタノールアミン(1+1)数滴を加えて水で約60~70mlにうすめる。水酸化カリウム溶液5ml、NN指示薬0.050gを加えてふりまぜながらM/40 EDTA標準液で滴定し、試料液を完全に青変させてからなお1~2滴過剰に加え、水で標線までうすめる。

○試料液B<sub>1</sub>：M/100塩化カルシウム標準液25ml(25.0225mg CaCO<sub>3</sub>)をメスフラスコ(100ml)に正確に分取し、塩化アンモニウム-アンモニア溶液5ml、BT指示薬を正確に0.5ml

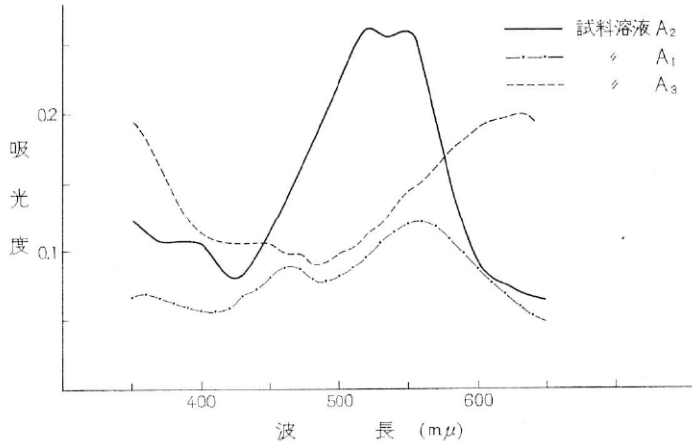
加え、水で標線までうすめ、よくふりまぜる。

○試料溶液E<sub>2</sub> : M/100塩化カルシウム標準液20ml (20.018mg CaCO<sub>3</sub>), M/100塩化マグネシウム標準液 5 ml (4.216mg MgCO<sub>3</sub>) をメスフラスコ (100ml) に正確に分取し、塩化アンモニウム-アンモニア溶液 5 ml, B T指示薬を正確に0.5ml 加え、水で標線までうすめ、よくふりまぜる。

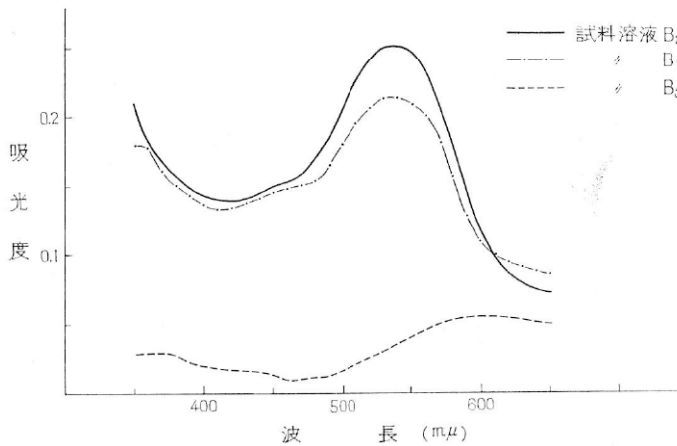
○試料溶液E<sub>3</sub> : M/100塩化カルシウム標準液20ml (20.018mg CaCO<sub>3</sub>), M/100 塩化マグネシウム標準液 5 ml (4.216mg MgCO<sub>3</sub>) をメスフラスコ (100ml) に正確に分取し、塩化アンモニウム-アンモニア溶液 5 ml, B T指示薬を正確に0.5ml 加え、M/40 E D T A標準液で滴定する。試料液を完全に青変させてからなお1~2滴過剰に加え、水で標線までうすめる。

### 7.6.2 試料液の吸収スペクトル

純粋なカルシウムイオンにNNおよびB T指示薬を加え、それぞれ所定の pH に調節した際の呈色は、マグネシウムイオンの共存する場合の呈色とはかなり異なっているのので、前記各試料液の可視部吸収スペクトルを調べて、第18・a, b 図に示した。



第18・a 図 各試料溶液 (NN) の吸収スペクトル (島津分光光度計 QR-50型)

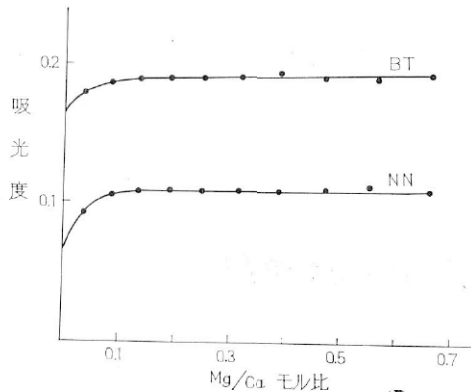


第18・b 図 各試料溶液 (BT) の吸収スペクトル (島津分光光度計 QR-50型)

第18・a, b図の吸収スペクトルより, マグネシウムイオンが存在する場合もしない場合も, 大体520~560m $\mu$  付近に最大吸収を示す呈色であることには差がないが, マグネシウムイオンが存在する場合と存在しない場合とでは, 吸光度において明らかな差を生じていることがわかる。

### 7.6.3 カルシウム, マグネシウムの最適混合比率

7.6.2 の実験により, マグネシウムイオンが共存すると明らかに吸光度の変化が認められる。そこでカルシウムとマグネシウムのモル比を変化させて 520m $\mu$  における吸光度を測定した結果を第19図に示す。



第 19 図 混合モル比の変化と吸光度との関係

この結果から NN および BT 指示薬によるキレート滴定において, カルシウムとマグネシウムのモル比は, Mg/Ca において少なくとも 0.1 以上を必要とする。これを 2.8, 2.9 および 3.3, 4, 3.3, 5, 3.4, 3 による酸化カルシウム, 酸化マグネシウムの定量において, 試料が純石灰石の場合 NN 指示薬の際には M/100 塩化マグネシウム標準液約 2 ml, BT 指示薬の際には M/100 Mg-EDTA\* 溶液約 2 ml (Mg-EDTA · 4 H<sub>2</sub>O 3.6g/l) の添加を必要とする。

なお NN 指示薬による酸化カルシウム滴定の際, 水酸化カリウム溶液を加えてマグネシウムイオンを水酸化マグネシウムとしてマスキングするが, NN 指示薬の色素はこの水酸化マグネシウムの沈殿と緋紅色のレーキを生成しており, これをろ紙 (6 種) でろ過した場合ろ液は無色透明であった。すなわちマグネシウムイオンが存在しないと NN 指示薬の差色が極めて悪いことがわかる。  
(藤貫 正)

## 7.7 キレート滴定における五酸化りん (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の影響について

石灰石・ドロマイト中の五酸化りんは, 一般に 0.00 n ~ 0.0 n % の微量であるが, まれには 0. n % 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 pH 3 以下の操作であるから, 通常ではほとんど影響は認められない。しかし 0. n % 含有する試料の場合, pH 3 において鉄の滴定は, りんの妨害で反応が常におくれがちでエンドポイントがわかりにくい。このような場合は 2.7 のオル

\* ドータイト Mg-EDTA が市販されている。

トフェナントロリン吸光光度法を適用すべきである。アルミニウムの滴定のさいは加熱するので、しばしばりん酸アルミニウム ( $\text{AlPO}_4$ ) の沈殿を生じ溶液が白濁することがある。この場合でも EDTA 標準液を少量ずつ滴加して、静かに煮沸し Cu-PAN の赤色または橙赤色が完全に消失し、2~3 分間 (通常は 1 分) 静かに煮沸しても黄色が変わらない点まで滴定を行えば鉄+アルミニウムの含量を滴定することができる。滴定は手間どりややむづかしいが終点時においてはりん酸アルミニウムの沈殿は完全に溶解して、溶液は透明になる。

つぎにカルシウム、マグネシウムの滴定では、五酸化りんが 0.0 n % ではほとんど影響ないが、0. n % 程度になるとしだいにマイナスの誤差を与えることがあり、その程度は共存金属の濃度と五酸化りんの含有量との関係で複雑である。一般に石灰石・ドロマイトでは五酸化りん含有量の多い場合は同時に鉄、アルミニウムなどの不純物も多い傾向がある。このような場合には、2.11 の操作 (塩基性酢酸法) を適用すればりん酸イオンは鉄あるいはアルミニウムイオンとりん酸塩を生じ、塩基性酢酸鉄などと共沈するのでその影響を除くことができる。

また近時硝酸トリウム溶液を添加して、多量のりん酸イオンをりん酸トリウムとして沈殿させてろ過し、ろ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。

(磯野 清)

## 7.8 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含有量は、一般に 0.0 n % 以下であるが、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。

### 7.8.1 酸化第二鉄、酸化アルミニウムのキレート滴定に及ぼすマンガンの影響

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含有量が 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際に多少プラスの誤差を与える。このような場合にマンガンの影響を受けることなくアルミニウムを滴定する方法として、EDTA 標準液の代りに CyDTA 標準液を用い、pH 2.2 で滴定する方法がある。CyDTA とは、1, 2-シクロヘキサジアミン四酢酸の略称で、標準液の調製法と分析操作をつぎにのべる。

#### CyDTA 標準液による Al の滴定法

M/100 CyDTA 標準液の調製 : CyDTA 3.46g をはかりとり、N/10 水酸化ナトリウム溶液 200ml 以上を加えて溶解し、その後希塩酸で中和して pH 6~7 とし、全量を 1 l とする。力価は M/100 Zn 標準液を用い、EDTA の場合と同様の操作で標定する。

操作 : Fe の滴定には pH を 2.2 に調節すること。その他は 2.5.3 の通り EDTA 標準液で滴定する。つぎに Al の滴定は、Fe 滴定後の溶液をそのまま煮沸し、Cu-PAN 指示薬を加え、ただちに M/100 CyDTA 標準液で滴定する。滴定の終点は EDTA のときと同じで、30 秒間煮沸しても赤色に戻らなくなった点をとる。(遠藤芳秀、高木一 : EDTA および CyDTA を用いるマンガン鉱石中の  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  連続迅速定量法、分化、8, 829, 1959)。pH 2.0~2.4 では  $\text{Mn}^{2+}$  は CyDTA と全くキレート化合物をつくらないが  $\text{Al}^{3+}$  は pH 2.0 以上で CyDTA と定量的に反応する)。

### 7.8.2 酸化カルシウム、酸化マグネシウムのキレート滴定におよぼすマンガンの影響

NN 指示薬による酸化カルシウムの定量では、酸化マンガン含有量約 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の添加を増量すればある程度 of マスキ

ングはできるものの、鉄などの影響も加わって終点が次第に不明瞭になる。

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も、鉄の影響を除くために塩酸ヒドロキシルアミンが添加されているので、マンガンは  $Mn^{2+}$  となつて EDTA と反応し易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、さらに多量の場合は著しくなる。このような場合は、つぎの処理法でマンガンの除去を行なわねばならない。

マンガンの除去法：2.4.3で得た試料液より25ml を正確にビーカー（300ml）に分取し、水で約150ml とし飽和ブロム水約10ml を加えふりませたのち、アンモニア水（1+1）を滴加して微アルカリ性とし約5分間煮沸する。沈殿が凝集して溶液が澄明となつたのちろ過し、温水で約10回洗浄する。ろ液に塩酸（1+1）を加えて酸性とし煮沸して過剰のブロムを完全に追い出し、必要ならば全量が150ml 近くなるまで濃縮する。以下2.8.3により  $CaO$  を定量する。あるいは2.9.3により  $MgO$  を定量する。

つぎにマンガンと共に粘土質の鉄、アルミナなどを比較的少量に含有する試料の場合は、あらかじめ2.11.3の塩基性酢酸法を用いて鉄、アルミナなどを除いたろ液50ml を分取し（2.11.3(4)）、さらに上記方法によりブロム水でマンガン除去の操作を行なわねばならない。

なお試料中マンガンが多量の場合の除去法としては（このような場合はすでに石灰石、ドロマイトではないが）、弱硝酸性溶液にブロム酸カリウムを加えてマンガンを二酸化マンガンをとして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）。  
(磯野 清)

### 7.9 キレート滴定における酸化チタンの影響について

石灰石・ドロマイト中の酸化チタン含有量は0.0n%以下の微量で、他成分の定量に影響を及ぼすことはほとんどない。しかしまれには粘土質などの含有により0. n%程度存在することもある。

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、また鉄のサリチル酸指示薬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には若干の影響がある。すなわちアルミニウム滴定のさい Cu-PAN 指示薬を加えて煮沸すると、pH3でチタンは加水分解を起して次第に沈殿を生じるが、一部はEDTAと反応するのでプラスの誤差を与える。加水分解を防止するために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、チタン含有量と酒石酸の濃度によつてはチタンとのキレート反応が抑制されて、正確な滴定を行なうことが難かしく、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. n%程度あつて、酸化チタン、酸化第二鉄、酸化アルミニウムの定量を必要とするなら筆者はつぎのような方法を用いている。すなわち水酸化ナトリウム（10%）溶液の過剰でチタン、鉄をアルミニウムと分離したのち、チタンと鉄は硫酸酸性とし、チタンは吸光光度法、鉄は吸光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。  
(磯野 清)

### 7.10 五酸化りん定量法について

石灰石中の五酸化りんは、石灰石の用途によつて非常に精度を要求される場合がある（たと

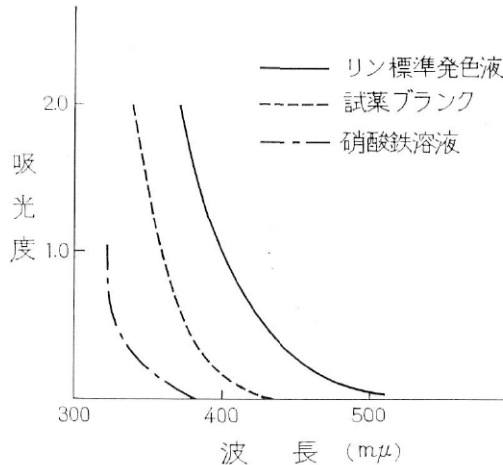
えばカーバイト用、製鋼用など)。

一般に本邦古生層に属する石灰石の五酸化りん含有量は  $0.0n \sim 0. n\%$  で、特に低リン石灰石と称するものでは大体  $0.00n\%$  のものが多い。すなわち  $0.00n \sim 0. n\%$  の範囲の五酸化りんを精度よく定量するには、目下のところ吸光光度法によらざるを得ない。

五酸化りんの吸光光度法としては、モリブデン黄法、モリブデン青法、りんバナドモリブデン酸法の3法があるが、筆者はこれらの中で定量範囲が広く、呈色も比較的安定で、他元素の影響の最も少ないりんバナドモリブデン酸法について、欠点である感度の低い点を溶媒抽出法の併用によつて補ない、 $0.001 \sim 0.5\%$  の五酸化りんを迅速、正確に定量しうる方法を確立した。

### 7.10.1 測定波長の撰択

りんバナドモリブデン酸溶液 (50ml 中に  $P_2O_5$  1.14mg を含む)、試薬ブランク溶液、硝酸鉄溶液 (50ml 中に  $Fe^{3+}$  107.8mg、遊離硝酸 0.5 N) の吸収スペクトルを第20図に示す。



第20図 吸収スペクトル

りんバナドモリブデン酸およびブランク溶液の最大吸収はいずれも  $320m\mu$  以下の紫外部にあるものと思われる。硝酸鉄溶液の吸収はさらに紫外部にあり、可視部に移るほど吸収はゼロに近づく。従つて実際にりんバナドモリブデン酸の吸光度を測定するに適した波長は、試薬ブランクおよび硝酸鉄の影響の少ない  $420 \sim 460m\mu$  である。本法では  $0.1 \sim 0.5\%$  の範囲では  $460m\mu$ 、 $0.01 \sim 0.10\%$  の範囲では  $420m\mu$ 、 $0.001 \sim 0.03\%$  の範囲では溶媒抽出を行なつて  $420m\mu$  の波長を使用すると都合がよい。

### 7.10.2 りんバナドモリブデン酸におけるりとバナジンおよびモリブデンの結合比

りとバナジンの結合比を連続変化法によつて求めた結果  $1 : 1$ 、りとモリブデンの結合比をモル比法で求めた結果  $1 : 16$  の比率が得られ Kitson らの発表した値とほぼ一致した。

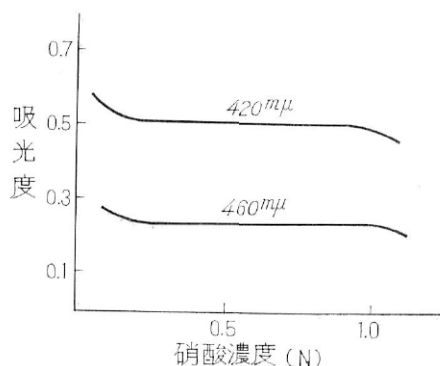
### 7.10.3 酸の種類撰択と最適酸濃度

試料の分解に用いられる酸は塩酸、硝酸、硫酸、過塩素酸などであるが、本法の実験に当つ



で塩酸はりんに対して還元性を示すのと、鉄が存在すると  $[\text{FeCl}_6]^{3-}$  の黄色がプラスの誤差を与えること、硫酸は主成分のカルシウムと硫酸カルシウムを生成するので適用できず、過塩素酸は鉄イオンの影響を全く無視しうるし、二酸化けい素も完全に脱水されるので、最も好ましいが、酸濃度の調節にやや不便な点があるので、結局硝酸を用いることにした。この場合鉄イオンの影響も460 $m\mu$  付近では、ほとんど受けない。

つぎに硝酸の最適濃度は第21図に示すごとく、420 $m\mu$  では0.35~0.75N、460 $m\mu$  では0.25~0.85N でほぼ一定である。本法では中間の0.5N と規定し、試料を硝酸で分解乾固後硝酸(1+2) 10 $ml$  を加えて100 $ml$  にすることにより、ほぼ0.54N となるようにした。



第 21 図 酸 濃 度 の 影 響

#### 7.10.4 温度の影響

りんバナドモリブデン酸の呈色に及ぼす温度の影響は、過塩素酸酸性の場合は特に著しいといわれるが、硝酸酸性0.54N の場合は10~50°Cの範囲で吸光度は  $3 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$  の割合で増加していくが、通常15~25°Cの範囲内ではほとんどその影響を無視しても差支えない。試薬ブランクもまた同様である。

#### 7.10.5 経時変化

りんバナドモリブデン酸の黄色は、バナジン酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム各溶液を添加後15分で最高着色値に達し、その後4時間以内は吸光度の変化を認めなかつた。酸濃度が濃い場合あるいは五酸化りん含有量が微量(たとえば0.00n%)の場合は、最高着色値に達する時間が遅くなり、約1時間程度要する。なおこの呈色は少なくとも2週間あるいは7週間安定であるという報告もある。

#### 7.10.6 抽出溶媒の撰択

りんバナドモリブデン酸は、ブチルアルコール (n-, iso-)、アミルアルコール (n-, iso-)、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどによつて抽出される。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.92ppm溶液を発色させ各種溶媒で抽出した結果を第13表に示す。

以上の結果からアルコール類、ケトン類に抽出されるが、特にメチルエチルケトンが最も抽出能にすぐれているが、溶解度の大きい関係上、被抽出液と溶媒との容量比を5:4以上にしないと測定が出来ない。n-ブチルアルコールも抽出能はよいが、溶解度の最も小さいメチルイソブチルケトン抽出溶媒に用いることにした。

第 13 表 各種溶媒についての比較検討

	容量比 被抽出液：溶媒	吸光度	水 100 g に対する 溶解度	備考
n-Butyl Alcohol	50 : 10	0.229	7.9 (20°C)	
iso-Butyl Alcohol	50 : 20	0.102	9.5	振とう後の分離が悪い
n-Amyl Alcohol	50 : 10	0.149	1.78 (25°C)	
Methyl Ethyl Ketone	50 : 50	1.222	35.5 (10°C)	振とう後の分離が悪い
Methyl iso-Butyl Ketone	50 : 10	0.149	1.60 (20°C)	
Ethyl Acetate	50 : 10	—	8.6 (20°C)	抽出されず
Butyl Acetate	50 : 10	—	0.67 (20°C)	〃
Chloroform	50 : 10	—	1.0 (15°C)	〃
Benzen	50 : 10	—	0.18 (25°C)	〃
Ethyl Ether	50 : 10	—	7.42 (20°C)	〃

#### 7.10.7 メチルイソブチルケトンの抽出能

メチルイソブチルケトンによるりんバナドモリブデン酸の抽出は 5 ml でも完全に抽出しうるが、吸光度測定に必要な液量を考慮して 10 ml で抽出を行なうことにした。またふりまぜ時間は約 30 秒間激しくふりまぜれば完全に抽出される。

#### 7.10.8 抽出後の安定性

メチルイソブチルケトン抽出相の安定性は、抽出後密せんにして保存しても幾分吸光度は増加する傾向を示すが、20 分以内ならばほとんど影響ない (第 14 表参照)。

第 14 表 抽出後の安定性

経過時間 (分)	吸光度	経過時間 (分)	吸光度
5	0.140	45	0.143
10	0.140	60	0.144
15	0.141	90	0.146
20	0.141	120	0.148
25	0.142	150	0.149
30	0.143	180	0.150

#### 7.10.9 他元素の影響

りんバナドモリブデン酸はモリブデン黄、モリブデン青法にくらべて、けい酸やひ酸の影響を受けないことが 1 つの長所とされている。Kitson らは過塩素酸酸性溶液における約 60 種近くに及ぶ元素の影響の有無を報告しているが、ここでは石灰石・ドロマイトの定量に際して影響すると思われる数種の元素についてのみ、硝酸酸性溶液における検討を行なった。

添加した各元素はつぎの各試薬および試薬より調製した標準液によった。

第二鉄イオン：局方還元鉄粉 0.5g を塩酸で分解後硝酸少量を加えて酸化する。塩酸濃度を

約6Nとし、メチルイソブチルケトンで鉄を抽出し、水相をすてる。メチルイソブチルケトン相に水を加えて鉄をストリップングし、湯浴上で蒸発乾固する。硝酸約10mlを加え砂浴上で黄かつ色煙が発生しなくなるまで加熱し、水ですすめて水酸化ナトリウム溶液で鉄を沈殿させこし分ける。沈殿は温水でじゆうぶん洗浄し、沈殿を硝酸(1+2)約20mlに溶解し水で正確に500mlとする。この溶液一定量を採取し、蒸発乾固後塩酸に溶解し、常法によりN/10重クロム酸カリウム標準液で標定する。

塩素イオン：Merck 製塩化ナトリウム

けい酸イオン：けい石(SiO<sub>2</sub> 99.95%) 0.5gを正確に白金るつぼにはかりとり、炭酸ナトリウム(無水)約5gを加えてよくかきまぜ、バーナー上で融解する。放冷後温浸して白金るつぼを取除き、水で正確に500mlにうすめる(1ml=1mg SiO<sub>2</sub>)

ふつ素イオン：試薬特級ふつ化ナトリウム

発色溶液100ml中の許容量を第15表にまとめて示す。

第15表 他元素の許容量

他元素(添加塩)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.114%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.0911% (MIBK10ml抽出)
Fe <sup>3+</sup> [Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	10 mg	20 mg
Cl <sup>-</sup> [NaCl]	1000 mg	1000 mg
Fe <sup>3+</sup> +Cl <sup>-</sup>	5 mg+250 mg	10mg +1000 mg
SiO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> [Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ]	2.5 mg	0.25 mg
F <sup>-</sup> [NaF]	50 mg	50 mg

第二鉄イオンは460m $\mu$ の吸光度測定においては、第20図の吸収スペクトルからもわかるように影響はきわめて少なく、10mg(試料採取量1gの場合Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として1.54%)まで差支えないが、さらにメチルイソブチルケトンで抽出を行なう場合は20mgまで許容しうる。遊離硝酸0.5Nにおける第二鉄イオンのメチルイソブチルケトン抽出率は僅ずか0.30%に過ぎず、第二鉄イオン含有量の多い場合にはメチルイソブチルケトン抽出法の併用が有効なことがわかる。

塩素イオンは50, 75, 500, 3,270ppmなどとまちまちの許容量が報告されていたが、筆者の実験では1,000mg(10,000ppm)まで加えても影響を認めなかった。

第二鉄イオンと塩素イオンが共存する場合には[FeCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>を生じ黄色を呈するので、プラスの誤差を与えるが、メチルイソブチルケトン抽出を行なう場合はその影響が半減する。

けい酸イオンは2.5mgまで影響しないが、メチルイソブチルケトン抽出を行なう場合は0.25mg以上共存すると妨害する。これはモリブデン酸アンモニウム溶液を加えることによつて同時に生成するけいモリブデン酸塩がメチルイソブチルケトンに抽出されるためであるが、本法では試料分解時に蒸発乾固を行ない、さらに約15~20分間加熱する処理によつてけい酸を完全に脱水するので、メチルイソブチルケトン抽出を行なつても影響を受ける心配はない。なおけい酸イオンの影響除去について、松原はくえん酸添加法を報告しているが、経時変化が不安定にな

つたり、発色が完全でない場合も起りうるので、詳細な検討を省略した。

ふつ素イオンは50mg 以上存在すると吸光度が減少してくるが、不純物として多量にふつ素イオンが共存する場合 (Fluorapatite, Fluorite などが共存する場合) は極めてまれであるから、ふつ素イオンの影響は通常全くないといつても差支えない。(藤貫 正)

## 7.11 いおう定量法について

石灰石・ドロマイト中の微量いおう定量法には、重量、容量、吸光光度の3法が考えられる。

重量法はいおうを最高原子価の ( $S^{6+}$ ) にまで酸化して硫酸イオン ( $SO_4^{2-}$ ) とし、これにバリウムイオン ( $Be^{2+}$ ) を加えて生成した硫酸バリウム ( $Be_2SO_4$ ) の沈殿をひよう量する方法で、試料採取量を加減することにより、広範囲のいおう定量に古くから用いられている。

容量法には試料分解法に湿式と乾式の2通りがある。湿式法では塩酸、強りん酸などで分解し、いおうを硫化水素 ( $H_2S : S^{2-}$ ) として発生させ、主に第II属金属 塩溶液に吸収させる。乾式法では試料を空气中または酸素気流中で燃焼して、いおうを二酸化イオウ ( $SO_2 : S^{4+}$ ) として発生させ、これを過酸化水素水、よう素標準液などに吸収させる。それぞれの吸収液は中和滴定、よう素滴定、キレート滴定などによつていおうを定量する。

吸光光度法は試料を塩酸、強りん酸などで分解していおうを硫化水素として発生させ、主に第II属金属 塩溶液に吸収させて硫化物として固定し、保護コロイドを添加して吸光度を測定するか、あるいは近時硫化水素-メチレン青法で定量する。また燃焼して発生する二酸化いおうを酸化し、硫酸イオンとしてクロム酸バリウムによる間接法、ロジゾン酸ナトリウムによる吸光光度法も報告されている。

これらの方法はいずれもそれぞれの特徴を有しており、一概にどの方法が絶対的とは云い難い。しかしいおうを硫化水素として分離定量する方法は、この分離が液体-気体の分離であるため、他の元素を随伴することが少ないこと、試料に含まれているいおうの状態にかかわらず硫化水素になしうる点などから、すず(II)-強りん酸分解-酢酸カドミウム溶液吸収-よう素滴定法が最も実用性を認めたので、この方法における装置、吸収条件、滴定条件などについて検討した。

### 7.11.1 装置の検討

すず(II)-強りん酸分解-よう素滴定による微量いおう定量装置は、木羽が考案した装置を用いた。しかしこの装置では試料分解の際の加熱により強りん酸がなほ一部脱水縮合し、水分の揮散に伴つてりん酸 (および無水りん酸) が吸収液に混入し、りん酸カドミウムの白濁を生ずることがある。この際無水りん酸は止むを得ないが、水分を伴つて混入するりん酸分の混入を極力防止するため、試料分解びんと吸収びんの中間に冷却管(空冷)を取付けることとした用

### 7.11.2 吸収液の撰択

すず(II)-強りん酸を分解試薬として用いた場合、いおうは硫化水素となるのでこれをなんらかの方法で完全に吸収した上で滴定しなければならない。

硫化水素ガスを完全に吸収しうる手段としては

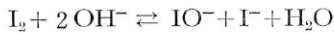
a) 水酸化アルカリ (ナトリウム、カリウム、アンモニウムなど) 溶液に硫化アルカリとして捕捉する。

b) カドミウム、亜鉛、水銀塩などの微酸性溶液にこれらの硫化物として捕捉する。

c) 過酸化水素水、ブロム水、過マンガン酸カリウムなどの酸化性溶液に硫酸塩として捕捉する。

などの方法が考えられる。

a) についてはアルカリ性で吸収させるため、生成した硫化アルカリを直接よう素滴定することはできない。この場合よう素は  $\text{OH}^-$  と反応して次亜よう素酸塩およびよう化物を生成する。次亜よう素酸塩は直ちに酸化されてよう素とよう化物になる。すなわち



となり、よう素は硫化アルカリの酸化以外に多量に消費されることになり、プラスの誤差を与える結果となる。

b) については、代表的なものはカドミウム、亜鉛の塩類を用いるものである。この吸収は古くから用いられており、主に微酸性（酢酸酸性）溶液で硫化水素を硫化カドミウム、硫化亜鉛などの硫化物として固定し、この吸収で得た硫化物を直接よう素滴定することができる。

c) の吸収については硫化水素を硫酸塩にまで酸化して吸収し、生じた硫酸イオンをキレート滴定、吸光光度法などによつていおうを定量する。しかし一旦硫化水素としたいおうを再び硫酸塩に酸化することは、感度を悪くするので微量いおうの定量には適当でない。

以上のことから b) のカドミウム、亜鉛塩類の溶液による方法が、硫化水素の吸収に最も適当であると考えられるので、この吸収液についてさらに詳細に検討を行なった。

### 7.11.3 カドミウム塩、亜鉛塩溶液の吸収性の検討

硫化水素は水溶液ではつぎのように解離する。



そして  $[\text{S}^{2-}]$  は

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{[\text{HS}^-] k^2}{[\text{H}^+]}$$

で表わされる。

一方カドミウムおよび亜鉛塩溶液は硫化水素と反応して硫化物を生成するが、これらの硫化物 ( $\text{M}^{2+}\text{S}$ ) の溶解度積 (Solubility Product : s) と溶解度 (Solubility : S) との関係は

$$S = \sqrt{s} \sqrt{1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-13}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-22}}}$$

で表わされる。pH7 以下では pH が低くなると急激に溶解度が大きくなり、溶解度積の平方根に比例することを示す。すなわち溶解度が非常に小さい値の場合は、かなり酸性でも硫化物を沈殿するが、溶解度積が大きい値の場合は pH を大きくしなければ硫化物は完全に沈殿しないことになる。

今回使用したカドミウムおよび亜鉛の各硫化物の溶解度積は

$$\text{CdS} = 7.1 \times 10^{-28} \quad (18^\circ\text{C})$$

$$\text{ZnS} = 6.9 \times 10^{-24} \quad (20^\circ\text{C})$$

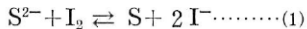
であり、これより硫化物として定量的に沈殿するとみなし得る pH は、カドミウムの場合は 1 以上、亜鉛の場合は約 3 以上であり、カドミウム塩を使用した方が若干酸性でもさしつかえ

ないことがわかる。しかし余り pH を高くすればカドミウム、亜鉛とも加水分解を呈するので、それぞれの酢酸塩を用いて大体 3～5 の範囲に吸収液の pH を調製する。

#### 7.11.4 滴定条件の検討

よう素滴定はよう素の酸化還元反応 ( $E_0=0.58V$ ) に基づくもので、よう素の酸化剤的作用によつて滴定する方法を Iodimetry, 逆に還元的作用によつて滴定する方法を Iodometry と称している。

本法における滴定は



によるものであるが、実際にはよう素標準液をやや過剰に加えて反応を完了させたのち、残存する過剰のよう素をチオ硫酸ナトリウム標準液で逆滴定し、よう素標準液消費量よりいおうを定量する。



まず(1)の反応における条件としては

i) 硫化物濃度は 0.04M 以下であること。

ii) 溶液は酸性でなければならず、N/100～N/10 よう素標準液を過剰に加えて反応を完了せしめること。

の 2 点で、この条件を満たすならば、滴定時における硫化水素の損失は皆無といえる。

つぎに(2)の反応における条件としては、よう素標準液濃度と滴定液の pH との関係が反応進行に関与する。すなわち

N/10 よう素標準液の場合  $[H^+] > 25 \times 10^{-8} \rightleftharpoons pH > 7.6$

N/100 よう素 "  $[H^+] > 3 \times 10^{-7} \rightleftharpoons pH > 6.5$

N/1000 よう素 "  $[H^+] > 10^{-5} \rightleftharpoons pH > 5$

というようによう素標準液の濃度ががらういほど滴定液の pH は大でなければならない。

本滴定では酢酸カドミウム吸収液の pH がほぼ 6.0 前後なので、よう素標準液を加えて直ちに滴定しても差支えない。しかし実際には吸収びん中の吸接管先端に付着する黄色の硫化カドミウムの沈殿溶解のため塩酸 (1+4) 1～2 ml を加えることにより大体 pH 4.5～5.0 になる。

(藤貫 正)

#### 7.12 酸化マンガン定量法について

石灰石中の酸化マンガン含有量は、通常古生・中生代のもので 0.0 n % 以下のものが最も多く、第 3 紀のものでは 0. n ～ n % に及ぶものもある。

この石灰石中の酸化マンガン定量法としては、過マンガン酸イオンの吸光光度法が最も多く用いられているようである。すなわち硫酸酸性で過よう素酸カリウム、過硫酸アンモニウム、硝酸酸性で過酸化鉛、ピスマス酸ナトリウムなどの酸化剤を用い発色させる。しかし硫酸酸性溶液では主成分のカルシウムよりマンガンを分離したのちでなければならず、硝酸酸性の場合では鉄イオンの影響、有機物の分解に伴う影響を受けるので、いずれにしるアンモニア-ブロム水 (または過酸化水素水) でマンガンを鉄などと共に分離する必要がある。分離しない方法としては EDTA または CyDTA 共存のもとに過酸化鉛によつて  $Mn^{3+}$  キレートの色を比色する方法も報告されているが、筆者は同じくマンガンを分離せずに直接定量し得る方法として、多少感度は悪いが過塩素酸-過よう素酸ナトリウム法について検討し、0.01～0.25

%の酸化マンガン迅速定量法を確立した。

### 7.12.1 マンガン標準液の作り方について

従来多くの報告によると、試薬特級過マンガン酸カリウムを計算量採取してそのまま標準液を作つたり、あるいは二酸化いおうで還元してマンガン標準液を作成している。

試薬特級過マンガン酸カリウムは開封時はほぼ JISK 8247 (1961) の規定純度 99.3%以上であるが、開封後やや時間の経つたものについては吸湿以外にかなり純度が低下している。だから通常開封時のはつきりしない過マンガン酸カリウムを使用する場合には、しゅう酸ナトリウム、亜ひ酸などの標準物質を用いて純度を求めて補正する必要がある。

今しゅう酸ナトリウムで過マンガン酸カリウムの純度を求めたとすると



もし試薬が分解されて二酸化マンガンを生じていた場合には



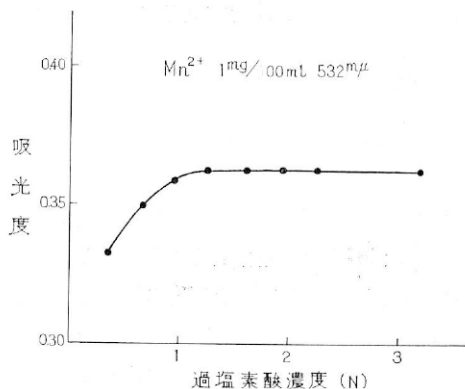
となり、しゅう酸の過マンガン酸イオンとマンガン(IV)イオンとの反応モル比は1:0.8であるから、過マンガン酸カリウムの純度が95%以上の場合であれば、全部のマンガンイオンについて過マンガン酸イオンとしゅう酸イオンとの反応として計算してもほとんど差支えない。

すなわち試薬特級過マンガン酸カリウムについてまずしゅう酸ナトリウムなどの標準物質を用いて純度を求め、過マンガン酸カリウム採取計算量を補正する。

また還元剤としては再結晶して精製した特級しゅう酸の温飽和溶液を用い、最後の1滴で無色となるまで加える。二酸化いおう還元より手間も省け、生成する硫酸イオンの心配もない。

### 7.12.2 酸濃度の影響

過マンガン酸イオンを発色させる際の過塩素酸濃度は、1N以下では二酸化マンガンの沈殿を生ずるため吸光度は低下する。第22図に示す通り1.2N以上では一定した発色を示すので、試料液100ml中に過塩素酸(約60%)20ml以上(約1.3N)を含む必要があり、実際には安全性を考慮して25ml(約1.6N)加えることにした。



第22図 酸濃度の影響

### 7.12.3 煮沸時間

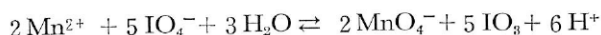
過よう素酸ナトリウムを加えてから完全に過マンガン酸イオンに酸化させるまでの煮沸時間

について検討を行なった。

過塩素酸25mlを含む試料溶液 100ml を煮沸し、一たん熱源よりおろして暫時放冷したのち過よう素酸ナトリウム約0.5g を添加し、時計ざらでふたおし、ふたたび電熱器上で煮沸する時間を検討したところ、約15分以上煮沸すれば完全に過マンガン酸イオンに酸化されることがわかった。なおこの時間はマンガン含有量 (MnO として 0.1~2.0mg/100ml) に対して余り変化せず、15分以上45分まで煮沸した結果も一定であつた。実際には電熱器上または砂浴上で静かに約20分間煮沸すればよい。

#### 7.12.4 過よう素酸ナトリウム添加量

この反応は



であり、理論量は酸化マンガン1に対して過よう素酸ナトリウム2.1に相当する。

酸化マンガン1および2mg について、過よう素酸ナトリウムの添加量を変化させて発色率を調べた結果を第16表に示す。

第 16 表 過よう素酸ナトリウム添加量の変化

過よう素酸 ナトリウム 添加量(g)	MnO 1 mg		MnO 2 mg	
	吸光度	発色率 (%)	吸光度	発色率 (%)
0.1	0.222	76.5	0.105	18.0
0.2	0.279	96.0	0.469	80.8
0.3	0.284	98.0	0.565	96.5
0.4	0.292	100.0	0.572	98.0
0.5	0.292	100.0	0.585	100.0
0.6	0.292	100.0	0.585	100.0
0.7	0.292	100.0	0.585	100.0

以上の結果より酸化マンガン1mg の場合は0.4g, 2mg の場合0.5g が必要であり、結局0.5g 添加すればこの吸光光度法における酸化マンガン量にはじゆうぶんである。

#### 7.12.5 共存元素の影響

共存元素の影響については、石灰石・ドロマイトに含まれると思われる元素についてのみ検討を行なった。

添加した各元素はつぎの各試薬および試薬より調製して作った標準液によつた。

炭酸カルシウム：Merck 製炭酸カルシウム

炭酸マグネシウム：Merck 製酸化マグネシウムを炭酸マグネシウムに換算して添加。

酸化第二鉄：局方還元鉄粉1g を過塩素酸約15ml に溶解し、加熱して白煙を発生さる。冷後水で正確に200ml にうすめ、N/10重クロム酸カリウム標準液で標定する。(1ml=4.92mg Fe=7.03mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。

酸化アルミニウム：金属アルミニウム (99.99%) 1gを正確にはかりとり、過塩素酸約10ml に溶解し、水で正確に200ml にうすめる (1ml=5.00mg Al=9.45mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。



五酸化りん：特級りん酸一カリウム ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 1.3609g をはかりとり、水にとかして1ℓとする ( $\text{M}/100 \text{KH}_2\text{PO}_4 : 1 \text{ml} = 0.71 \text{mg P}_2\text{O}_5$ )

各元素を添加した際の結果を第17表に一括して示す。酸化マンガン添加量は1mg、試料溶液は100mlである。

炭酸カルシウムは100ml中2g、炭酸マグネシウムは0.52gまでそれぞれ影響を認めなかった。ただし炭酸カルシウム2gの場合多少発色が遅くなるが煮沸規定時間の20分では完全に発色しているのので差支えない。

酸化第二鉄は100ml中35mgまでは、なんら影響を認めないが52.7mg以上になると僅かに濁りを生じてプラスの誤差を与えるようになる。

第17表 共存元素の影響

CaCO <sub>3</sub> (g)	MgCO <sub>3</sub> (g)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg)	MnO 検出量 (mg)	備 考
1					1.00	
1					1.02	
2					1.01	発色がやや遅い。
2					1.01	
	0.52				1.01	
	0.52				1.00	
		7.03			1.01	
		21.09			1.01	
		35.14			1.01	
		52.70			1.03	僅かに濁りを生ずる。
		70.27			1.03	//
			47.24		1.00	発色がやや遅くなる。
			94.48		1.01	//
				0.71	1.00	
				2.13	1.01	
				3.55	1.00	
				5.32	0.99	
				7.10	0.98	
1		21.09	18.90	1.42	1.00	
2		21.09	18.90	1.42	1.01	
1	0.52	21.09	18.90	2.13	1.01	
1	0.52	21.09	18.90	2.13	1.00	

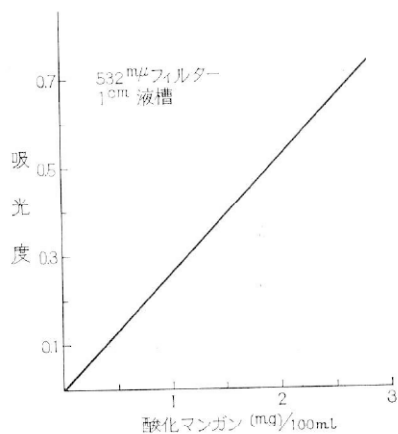
酸化アルミニウムは約 100mg 程度共存しても影響は認められないが、多少発色時間が遅くなる。しかしこれも規定時間内で完全に発色する。

五酸化りんは100ml 中5.32mg になると若干マイナスの誤差を与える傾向があるが、3.55 mg までの存在は影響を認めなかった。

#### 7.12.6 検量線

本法による検量線の一例を第23図に示した。本法によれば  $\text{MnO}$  0~2.5/100ml までベールの法則に従い、分子吸光係数は2075であつた。

(藤貫 正)



第 23 図  $\text{MnO}$  検量線の一例

## 主な引用文献

- 安藤 厚ほか(1959)：岩石試料中のナトリウムおよびカリウムの蛍光分析(G-1, W-1 試料について) 地調月報, vol. 10, p. 659~668
- 安藤 厚ほか(1964)：炎中におけるナトリウムとカリウムの相互作用——カリウムの発光輝度に及ぼすナトリウムの影響——分光研究, vol. 12, p. 128~135
- 遠藤芳秀ほか(1959)：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, vol. 8, p. 829~830
- Fornaseri, M., Grandi, L. (1960)：Flamephotometric Determination of Strontium in Silicates, Strontium Contents of the Granite G-1 and Diabase W-1, Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 19, p. 218~221.
- 藤貫 正(1962)：石灰石・ドロマイト中のりん迅速定量法, 分化, vol. 11, p. 124~126
- 藤貫 正ほか(1962)：キレート滴定法の誤差, 石灰石, no. 80, p. 776~794
- 藤貫 正ほか(1963)：FCテスト(石灰石・ドロマイトの品位簡易判定法) 石灰石, no. 81, p. 8~11
- 藤貫 正ほか(1966)：キレート滴定の諸問題と石灰石・ドロマイト露頭における化学成分の変動について, 石膏と石灰, no. 83, p. 20~30
- 石井 一(1966)：多量のマグネシウムの共存下におけるカルシウムおよびマグネシウムのキレート滴定, 分化, vol. 15, p. 972~974
- 磯野 清(1961)：石灰石・ドロマイトのキレート滴定法, 石灰石, no. 73, p. 394~405
- Kiba, T. et al. (1955)：Rapid Determination of Inorganic Sulfur in Various Forms, Particularly in Sulfide Ores by the Tin (II) - Strong Phosphoric Acid Reaction Methods, Bull. Chem. Soc. Japan, vol. 30, p. 972~976.
- Kiba, T. et al. (1955)：Tin(II)-Strong Phosphoric Acid. A New Reagent for the Determination of Sulfate by Reduction to Hydrogen Sulfide. Bull. Chem. Soc. Japan, vol. 28, p. 641~644.
- 木羽敏泰(1960)：強りん酸による化学分析, 分化, vol. 9, p. 651~658.
- Kitson, R. E., Mellon, M. G. (1944)：Colorimetric Determination of Phosphorus as Molybdivanadophosphoric Acid, Ind. Eng. Chem., Anal. ed., vol. 16, p. 379~388.
- 小玉数信ほか(1965)：多量のマグネシウムが存在するときのカルシウムのEDTA 滴定, 分化, vol. 14, p. 474~476
- 小西幸雄(1951)：炭酸根の簡易定量法, 旭硝子研究報告, vol. 1, no. 3, p. 355~369
- 松原三徳(1958)：りん酸の比色定量用発色試薬について(バナドモリブデン酸法による肥料中のりん酸の比色定量法) 分化, vol. 7, p. 505~509

- 松原三徳 (1958) : 共存物の影響と影響抑制ならびに各種肥料中のりん酸比色定量法,  
分化, vol. 7, p. 571~578
- 永井 茂 (1965) : 石灰石・ドロマイトの現地迅速分析法, 学振 124 委員会  
「特殊塩基性耐火物の研究」p. 9~17

### 主な参考図書

- Boltz, D. F. (1958) : Colorimetric Determination of Non Metals,  
Interscience Publishers Inc.,
- 地質調査所 (1967) : 地質調査所化学分析法, 通則, No. 36 (001(3))
- Furman, N. H. (1962) : Standard Methods of Chemical Analysis (6th ed.)  
vol. 1, The Elements, D. Van Norstrand Company Inc.
- 平野四蔵 (1961) : 工業分析化学実験上・下, 共立出版
- 石橋雅義 (1947) : 基礎容量分析法中巻 富山房
- 加藤虎郎 (1935) : 標準定量分析法 丸善
- 日本分析化学会編 (1961) : 分析化学便覧 丸善
- 日本化学会編 (1966) : 化学便覧 丸善
- Sandell, E. B. (1959) : Colorimetric Determination of Traces of Metals (3rd ed.),  
Interscience Publishers Inc.
- Snell and Snell (1958) : Colorimetric Methods of Analysis, vol. 2A, D. van  
Norstrand Company, Inc.
- 田中元治, 金森悟 (1959) : 溶媒抽出分析 丸善
- 上野景平 (1960) : キレート滴定法 第6版 南江堂
- Welcher, F. J. (1948) : Organic Analytical Reagents, vols. 1~4, D. Van  
Norstrand Company Inc.

地質調査所化学課資料として、分析法の集録を昭和34年から行なっており、発行順に番号を付けると共に、3けたの数字をもってこれを分類し、その最初の1けたは次の項目を示すことにする。地質調査所化学分析法もこれに従う。

最初の1けた

- 0 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 けい酸塩，よう業原料
- 4 鉱物
- 5 水（工業用水，温泉，ガス水など）
- 6 石炭，ガス

---

地質調査所化学分析法

Methods of Chemical Analysis in Geological Survey of Japan.

No. 36 (001(3)), 1967: 通則

General Rules.

No. 37 (108), 1967: 鉱石中のビスマス分析法—加藤甲壬

Chemical Analysis of Bismuth in Ores.

No. 38 (137-1), 1967: 二酸化マンガン分析法—磯野 清

Chemical Analysis of Manganese Dioxide in Ores.

No. 39 (311), 1968: 岩石中の水分，炭素および二酸化炭素分析法—藤谷吉三

Chemical Analysis of Total Water, Carbon and  
Carbon Dioxide in Rocks.

石灰石, ドロマイト完全分析法

磯野 清・藤貫 正・永井 茂・金子博祐

地質調査所化学分析法, No. 40, p. 1~91, 1968

25 illus., 17tab.

石灰石・ドロマイトの完全分析法として CaO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MnO, Sr, Ba, K, Na, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, S, CO<sub>2</sub>, Ig.loss の14成分の定量法を種々検討し, キレート滴定法, 吸光光度法, 炎光光度法などを用いる標準分析法を確立した。また鉱床精査の際に用いられる現地分析法, 鉱床概査の際に用いられる野外分析法についても, 簡易・迅速な方法を考案確立した。このほか, キレート滴定法の精度に関する実験, 各成分定量法確立の際の基礎資料, F Cテスト(野外における石灰石・ドロマイトの品位簡易判定法)などもあわせて記述してある。

543 : 552. 541+552. 543

Isono, K.  
Fujinuki, T.  
Nagai, S.  
Kaneko, H.

昭和43年3月20日印刷

昭和43年3月25日發行

## 工業技術院地質調査所

印刷者 小林 銀 二

印刷所 泰成印刷株式会社

東京都墨田区両国3-1-12

METHODS OF  
CHEMICAL ANALYSIS IN  
GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

TOTAL ANALYSIS OF  
LIMESTONE AND DOLOMITE

By

Kiyoshi ISONO, Tadashi FUJINUKI,  
Shigeru NAGAI & Hirotsuke KANEKO

GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Hisamoto-cho, Kawasaki-shi, Japan

1968

地質調化学分析  
Chem. Anal. Geol.  
Surv. J., No. 40, 1968