

石灰石の迅速分析法

高 木 利 治
戸 倉 策 磨

Rapid Analysis of Limestone

Toshiharu Takagi
Sakuma Tokura

As the usual analytical method of limestone is tedious and prolonged process, a rapid method has been studied as follows: after fine sample is fused with NaOH, the fused material was dissolved with dil. HCl and diluted a definite volume with water. From this solution a definite aliquot is taken and Fe (as o-phenanthroline complex), Al (as oxine-benzene extracts), Si (as molybdenum blue) is determined respectively with filterphotometer. Ca and Mg is determined by usual chelate titration with EDTA solution.

Photometric and titrimetric methods accomplished in 5.5 hours whereas the usual method requires 22 hours.

1. まえがき

原料石灰石の分析法として従来用いられていたものは主として A.S.T.M. 法に準じた方法であり、これに要する経費、時間および精度、正確さなどの点においては品質管理上満足なものとはいえなかった。次にこれらの点を解決するため、すでに分析化学(1957) 11. に報告された迅速分析法を検討し好結果を得たので報告する。

2. 実験法

操作を二つに分け、その一つは試料を塩酸と過塩素酸で分解し、炭酸カルシウムと炭酸マグネシウムの定量を行い、他の一つは試料をアルカリ溶融して酸化鉄、酸化アルミニウムおよび無水ケイ酸の定量を行った。

〔1〕塩酸および過塩素酸による分解

(1) 試料

水洗乾燥した石灰石をハンマークラッシャーで粗砕し更にブラウンクラッシャーで100メッシュ以下にした後、粉碎機の摩滅により混入する鉄粉をマグネットを除いたものを使用した。

(2) 試薬

- 1) 過塩素酸(60%)一級品
- 2) 塩酸(1:1)

(3) 手順

図1に示した通りの手順である。すなわち100ccの

コニカルビーカーに試料約0.2gを正しくはかりとり水約10ccを加え、時計ザラでおおい過塩素酸 α 25ccおよび塩酸5ccを徐々に加え、砂浴上で白煙がなくなるまで加熱する。一度蒸発乾固した後、再び塩酸5ccと少量の水を加えて加熱溶解し冷却後100ccメスフラスコに入れ刻度までうすめよく混合する。この中から10cc宛とり炭酸カルシウムと炭酸マグネシウムの定量を行う。

〔2〕炭酸カルシウムの定量

(1) 試薬

- 1) トリエタノールアミン溶液(1:1)
- 2) 水酸化カリウム溶液(8N)
- 3) ドータイトNN指示粉(同仁薬化学)
- 4) EDTA標準溶液(M/100):特級品約4gを水に溶解して1lとする。
- 5) 炭酸カルシウム標準溶液:和光純薬特級品を105°Cで2時間乾燥したのを精秤し少量の希塩酸に溶し加熱してCO₂を追いだし水を加えて1lとしてCaCO₃1mg/cc濃度の溶液を調製する。

(2) 手順

図1に従い試料溶液10ccを100ccのコニカルビーカーにとる。あらかじめ水約50ccを加えうすめておけば次に加えられる水酸化カリウム溶液のため水酸化カルシウムの沈殿を生ずることはない。沈殿を生じた時は滴定不能であるから試料をとりかえる必要がある。蒸留水、試料中に含まれる妨害イオンの多い時はトリエタノールアミンを加えていんべいする。ド-

石灰石の迅速分析法

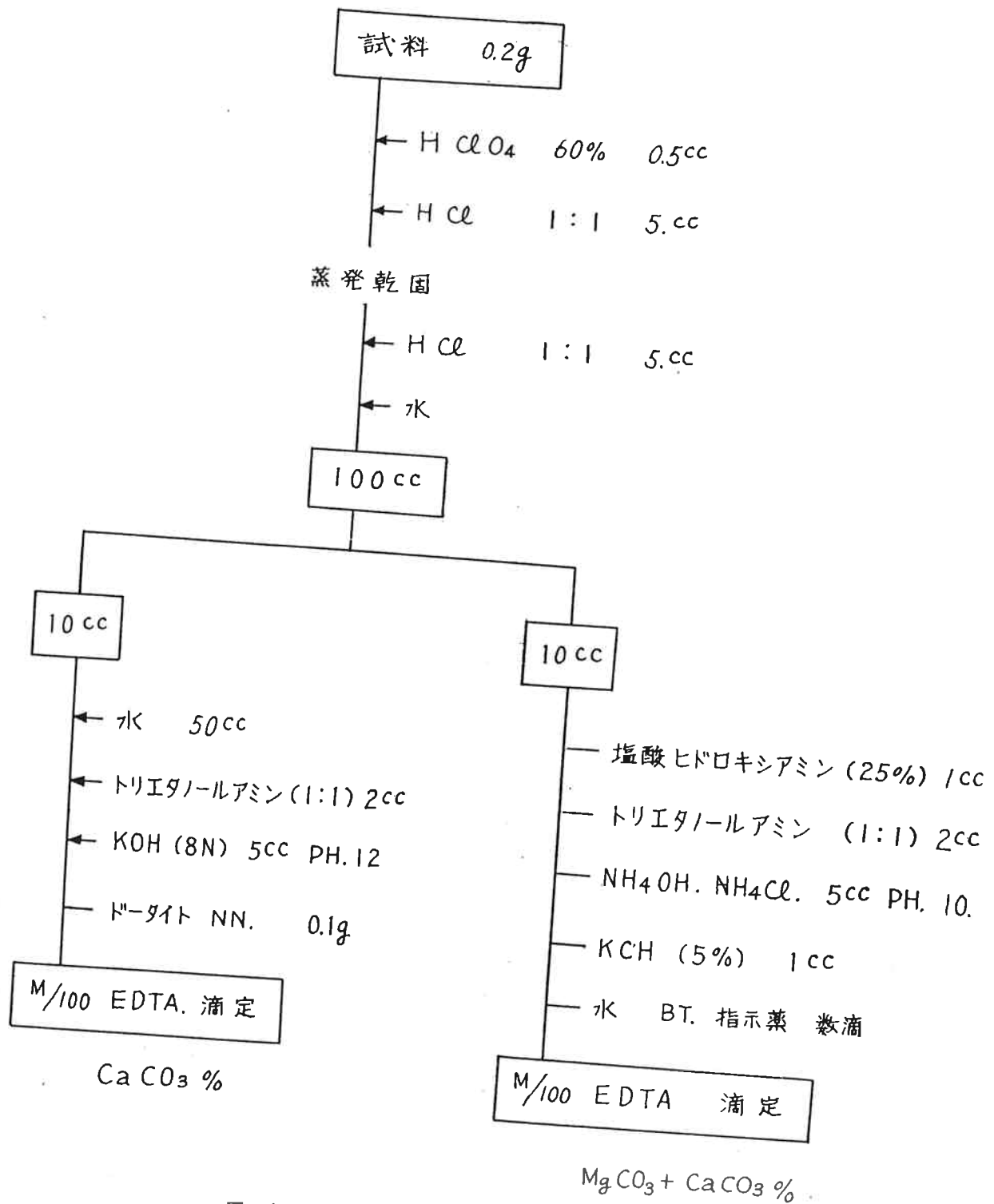


図 1 酸分解による CaCO_3 , MgCO_3 定量法手順

タイト NN を指示薬として EDTA 標準溶液で滴定する時の終点は極めて鮮明であるが、不良石で水酸化マグネシウムの沈殿が多量に析出した時は、沈殿が紫色に染色され、この色は終点を過ぎても青色に変わらないので、あらかじめ過して除くが、静定させて上澄液の色で見分けなければならない。なお同様操作で空試験を行い EDTA 標準溶液の消費量から差し

ひき算出する。

〔3〕炭酸マグネシウムの定量

(1) 試薬

- 1) 塩酸ヒドロキシアミン溶液 (25%)
- 2) シアン化カリウム溶液 (5%)
- 3) トリエタノールアミン溶液 (1:1)
- 4) EDTA 標準溶液 (M/100)

石灰石の迅速分析法

5) ドータイトBT (同仁薬化学) : B.T. 0.5g
と塩酸ヒドロキシアミン 4.5g をアルコールに溶かし
100cc とする。

6) アンモニア, 塩化アンモニウム溶液 : アンモ
ニア水 (28%) 570cc と塩化アンモニウム70g を水に
溶かして 1 l にうすめる。

7) 炭酸マグネシウム標準溶液 : 和光純薬化学用
リボン状マグネシウムを少量の希塩酸に溶かし水でう
すめて 1 l とし $MgCO_3$ 1 mg/cc 濃度の溶液を調製
する。

(2) 手順

図1に従い試料溶液10cc を100cc のコニカルビーカ

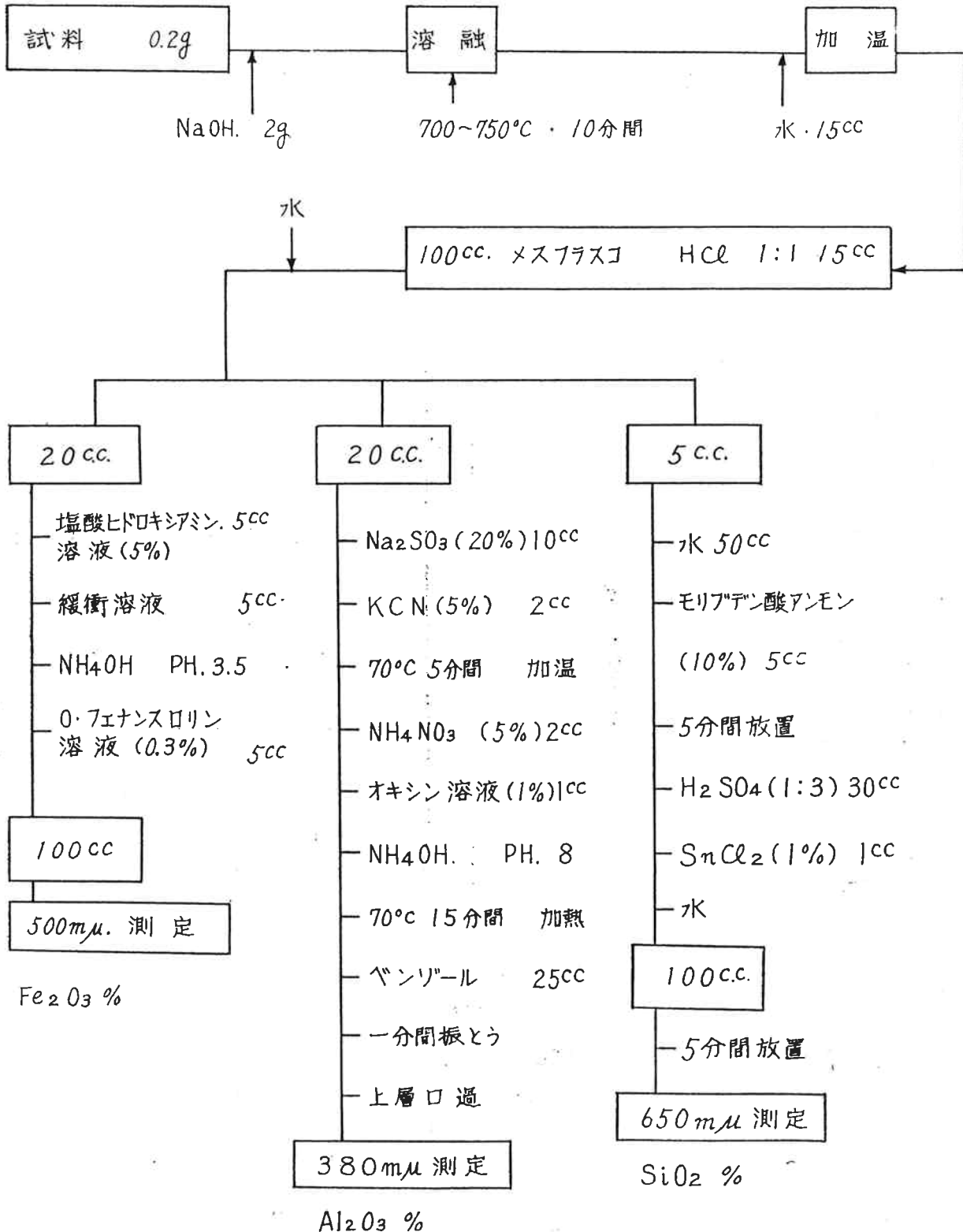


図 2 アルカリ溶融による Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 の定量法手順

石灰石の迅速分析法

一にとり水約 20cc でうすめ常法に従いキレート滴定を行い炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムの含量を求め、前記炭酸カルシウムに相当する EDTA 消費量を差し引き炭酸マグネシウムを求める。鉄のいんべいはあらかじめ還元しておいてシアン化カリウムを加えて行う方が安全である。

また鉄、アルミニウムなどの少い時（酸化物としての含量が 0.5% 以下）は、いんべい剤を加えなくても終点は鮮明である。

〔4〕アルカリ溶解

(1) 試料

酸分解に使用した時と同じものを使用する。

(2) 試薬

- 1) 水酸化ナトリウム：和光純薬，特級，粒状
- 2) 塩酸（1：1）

(3) 手順

図 2 に示した手順で行う。すなわち試料約 0.2g を 50cc ニッケルルツボに正しくはかりとり、水酸化ナトリウム 2g（約 20 粒）を加えて電気炉に入れ、最初は低温で、ついで暗赤熱（700～750°C）で 10 分間溶解する。この時試料が溶解物液面に浮遊し溶け込まないことがしばしばあるので途中で一度とりだし、よく混和して液中に没するようにする。また温度がこれより高すぎるとルツボの酸化が激しく、酸化ニッケルの混入のため溶解物が黒色となり、つぎの操作に支障をきたす。冷却後水約 15cc を加え、ゆるやかに加熱し溶解物を溶かす。この時温度の上昇に伴い急激な沸とうを起しルツボから溢出するおそれがあるから水量を多くしたり、加熱しすぎないように注意する。つぎにこれを冷却し、あらかじめ塩酸 15cc を入れた 100cc メスフラスコ内に加える。この時も漏斗の足の先がメスフラスコの球部に達する長いものを使用しないと発生する炭酸ガスのため液があふれでるおそれがある。つぎによくふりませ、できるだけ炭酸ガスを逃がした後刻度まで水でうすめる。これを試料溶液として、つぎの酸化鉄、酸化アルミニウムおよび無水ケイ酸の定量に使用する。

〔5〕酸化鉄の定量

(1) 試薬

- 1) 塩酸ヒドロキシアミン溶液（5%）
- 2) 酢酸・酢酸アンモニウム溶液： $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ・100g，氷酢酸 200cc を水に溶かして 1 l にする。
- 3) 0・フェナンスロリン溶液（0.3%）
- 4) アンモニア水（1：3）
- 5) 鉄標準溶液：E. MERCK 社製ピアノ線を標準重クロム酸カリウム溶液で純度を調べた後その 0.1

g をはかり希硫酸（1：1）5cc に溶解し水を加えて 1 l にし Fe_2O_3 0.1mg/cc 濃度の溶液を調製し、更なるその 100cc をとり 1 l にうすめて 0.01mg/cc の濃度の溶液を調製する。

(2) 装置

A.K.A. 光電管比色計（ Al_2O_3 ， SiO_2 の比色定量の場合もこれを使用する。）

(3) 手順

図 2 に従い試料溶液 20cc（ Fe_2O_3 0.15mg 以下）を 100cc コニカルビーカーにとり、塩酸ヒドロキシアミン溶液 5cc を加え還元する。加熱しなくても鉄の還元はじゅうぶんに行われた。つぎに酢酸・酢酸アンモニウム溶液 5cc を加えアンモニア水で pH を 3.5 に調節（ブロム，フェノールブルーを使用）し、0・フェナンスロリン溶液 5cc を加え発色せしめて全量を 100cc にうすめ、空試験を対象にして 500m μ で、5cm のキュベットを使用して吸光度を測定し、あらかじめ酸化鉄標準溶液を用いて同様操作を行い作製した検量線から酸化鉄の量を求める。なお鉄・0・フェナンスロリン錯塩の赤色は極めて安定である。表 1 は還元における温度の影響を示す。

表 1 鉄の還元における温度の影響

試料 No.	吸 光 度	
	常 温 20°C	加熱 90°C 5 分間
1	0.103	0.104
2	0.045	0.045

〔6〕酸化アルミニウムの定量

(1) 試薬

- 1) 亜硫酸ナトリウム溶液（20%）
- 2) シアン化カリウム溶液（5%）
- 3) 硝酸アンモニウム溶液（5%）
- 4) アンモニア水（1：3）
- 5) ベンゾール（1級）蒸溜脱水して使用
- 6) オキシシシ溶液（1%）：特級，または 1 級品をアルコールで再結晶したもの 1g を氷酢酸 2cc に加温溶解し水で 100cc にうすめる。

7) 酸化アルミニウム標準溶液：特級アンモニウム明ばん $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ を再結晶し乾燥精製したものを一定量はかり水に溶かし Al_2O_3 0.1mg/cc 濃度の溶液をつくり、一度重量法によりその濃度を正しく決定し、使用の度にその 100cc をとり 1 l にうすめて Al_2O_3 0.01mg/cc 濃度の溶液として使用する。

(2) 手順

図2に従い試料溶液20cc (Al_2O_3 0.1mg 以下)を100cc 共栓三角フラスコにとり、アンモニア水でほとんど中和した後、亜硫酸ナトリウム溶液 10cc を加え(この時 $CaSO_3 \cdot 2H_2O$ の結晶性沈殿を生ずるが差支えない。)更にシアン化カリウム溶液 2cc を加えよく振り混ぜた後、温度計を差しこんで5分間 $70^\circ C$ に加温し、共存する鉄を還元、シアン錯塩とした後硝酸アンモニウム溶液 2cc およびオキシシシ溶液 1cc を加えて振り混ぜ、アンモニア水で pH を 8 に調節(フェノール・レッド使用)し再び $70^\circ C$ で15分間加温してアルミニウム・オキシネートの沈殿を熟成し冷却後ベンゾール 25cc を加え栓をして1分間激しく振り混ぜる。静置後上層を乾燥口紙で1cm キュベットに口過し、空試験を対象にして $380m\mu$ で吸光度を測定し、あらかじめ酸化アルミニウム標準溶液を用いて同様操作で作製した検量線から酸化アルミニウムを求める。

1) 抽出液について

アルミニウム抽出液は美麗でやや螢光をおびた黄色を呈しているが、鉄など混入した時は褐色をおびてくる。抽出にクロロホルムを使用した場合は溶媒自体の水に対する溶解度がやや大きい ($0.55cc/水100cc$)

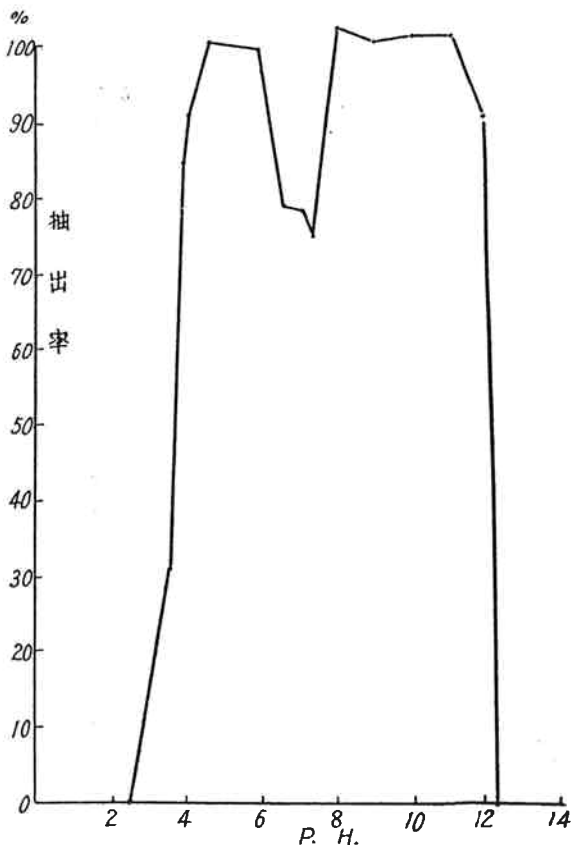


図3 図3アルミニウム抽出におけるPHの影響

ため測定値は高目にできるのでベンゾールを使用した。また抽出時の水溶液量の10%位の変動はほとんど定量に影響しない。

2) 抽出液の安定度

一般に抽出液はどの金属の場合も安定であり、アルミニウムの場合も密栓し直射日光を避けて保存すれば吸光度は数日間変化しない。

3) 抽出におよぼすPHの影響

図3において抽出率の最も高いのは pH 5 および 9 附近であるが、9 以上ではカルシウム、マグネシウムの妨害がおこるといわれ、また7のところポケットを生じているのは、いろいろ原因があげられているが、水酸化アルミニウムの生成のため完全にオキシネートになりきらないためとも考えられている。

[7] 無水ケイ酸の定量

(1) 試薬

- 1) モリブデン酸アンモニウム溶液 (10%)
- 2) 硫酸 (1 : 3)
- 3) 塩化第一スズ溶液 (1%) : 特級 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 1g を水に溶解し、濃塩酸 2cc を加え全量を 100cc にうすめる。

4) 無水ケイ酸標準溶液 : E. MERCK 社製無水ケイ酸を塩酸洗滌した後水洗して $500^\circ C$ で1時間加熱脱水したものを 0.1g 精秤し、ニッケルツボ内で水酸化ナトリウム 2g と共に $700-750^\circ C$ で10分間溶解し、冷却後水を加えて加熱溶解し水を加えて全量を 1 l とし SiO_2 0.1mg/cc 濃度の溶液を調製し、一度重量法で正しく濃度を決定しておく。使用の度にこの溶液 100cc をとり水酸化ナトリウム 2g を加えて全量を 1 l とし SiO_2 0.01mg/cc 濃度の溶液とする。いずれの溶液もポリエチレン瓶に保存する。

(2) 手順

試料溶液 5cc を 100cc メスフラスコにとり水 50cc を加える。この場合 pH の調節の必要はないが、もし試料溶液の採取量を変えた時は pH を 1.4 に調節しなければならない。つぎにモリブデン酸アンモニウム溶液 5cc を加えて5分間放置すれば黄色のケイモリブデン錯塩を生成する。さらに硫酸 30cc および塩化第一スズ溶液 1cc を加えて水で全量を 100cc としよく混合すれば黄色の錯塩は還元されて青色となる。なおリン酸その他のモリブデン錯塩は硫酸の添加により分解され発色しないため妨害しない。5分後に空試験溶液を対象にして $650m\mu$ で吸光度を測定し、無水ケイ酸標準溶液を用いて同様手順で作製した検量線から無水ケイ酸を求める。

1) 還元剤溶液の安定度

石灰石の迅速分析法

塩化第一スズ溶液は調製後時間の経過とともに還元力は徐々に減退し液は黄色をおびやや白濁を生ずるに至る。特に夏季においてはなほだしい。そのため常に密栓し冷暗所に貯えることが望ましい。次の表2は調製直後および20日後の還元力を比較したもので、試料採取量少ない時は測定結果に殆ど差はないが、採取量を増すと還元力の不足のためはなほだしく低い値を示した。

表2 塩化第一スズ溶液の安定度

試料 No.	SiO ₂ % 理論値	調製直後		調製20日後	
		試料採取量		試料採取量	
		1 cc	5 cc	1 cc	5 cc
1	2.65	2.65	2.65	2.65	0.88
2	4.40	4.38	4.44	4.35	0.90

表3 標準混合試料の繰返し分析

	CaCO ₃	MgCO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	97.90	1.35	0.050	0.041	0.97
2	98.01	1.19	0.052	0.052	0.98
3	97.99	1.23	0.051	0.039	0.98
4	97.92	1.20	0.051	0.038	0.96
5	97.90	1.20	0.051	0.040	0.99
理論値 (%)	97.90	1.00	0.050	0.050	1.00
繰返平均値 (%)	97.94	1.23	0.051	0.042	0.98
差 (%)	+0.04	+0.23	+0.001	-0.008	-0.02
繰返範囲 (%)	0.11	0.16	0.002	0.014	0.03
標準偏差 (%)	0.047	0.059	0.001	0.005	0.011

〔8〕 測定の精度と正確さ

表3は各標準物質を混合して標準石灰石試料を作り5回繰返し分析した結果である。

表4は実際試料に対する従来法と迅速法の分析結果を比較したものであるが、従来法では Al₂O₃, SiO₂ がやや高い値を示し、CaCO₃, MgCO₃ が低いのは R₂O₃, SiO₂ の沈殿に Ca, Mg が共沈するためか、または Ca, Mg の沈殿不完全によるものと考えられる。また HF 溶液で R₂O₃, SiO₂ の沈殿を処理し

表4 実際試料の分析結果 n = 3 平均

分析成分	従来法	迅速法
CaCO ₃ %	98.37	98.52
MgCO ₃	0.60	0.67
Fe ₂ O ₃	0.058	0.060
Al ₂ O ₃	0.074	(0.071) 0.069
SiO ₂	0.51	(0.040) 0.480

() 内は従来法により求めたものを HF 処理した残分。

たところ、これら相互の共沈も認められた。

3. むすび

石灰石の品質管理のための迅速分析法として、この方法は正確さ、迅速などの点からじゅうぶん満足な結果が得られた。すなわちこれに要する時間も従来法に比較し4程度に短縮されまた経費も半減された。しかしこの方法を更に簡単にするため酸分解を省略し、アルカリ熔融試料から全項目分析することもできる訳であるが、実際には熔融操作の時わずかの内容物の損失のため主成分の CaCO₃ に多少の影響があるので今後検討の余地があると思う。またアルミニウムの定量も pH5 で行えば鉄を定量した残液をそのまま利用できる訳であるがこれももう一度検討する必要があると思う。

4. 参考文献

- 1) 佐藤寅男・池上明治：分析化学 (1957) 11, P706
- 2) 上野景平：キレート滴定法
- 3) R. G. W. Hollingshead, M. A. : Oxine and

石灰石の迅速分析法

its Derivative, Vol. 1, p. 87

4) 最新の分析化学, 第8集 (1957) P69

5) Anal. Chem. Vol. 20, No. 7 (1948)

6) E. B. Sandell : "Colorimetric Ditermi-
nation of Traces of Metals", 2nd Ed., 152
(1956)