

ドロマイト資源調査における現地分析 ～現状とその誤差について～

技術部 化学課 第1研究室

鉱床調査に直結したキレート分析（石灰石 ドロマイトの分析法）—地質ニュース第71号（1960—7）にドロマイト資源調査における現地分析法を紹介してから丸2年 はじめはライム（CaO）マグネシア（MgO）の定量のみであったが 逐次その他成分の定量法を研究 現地分析化に成功し 現在では酸化鉄（Fe₂O₃）アルミナ（Al₂O₃）リン（P₂O₅）不溶解残サの4成分を加えてほとんど全分析に近い結果を迅速に報告し 調査の能率と精度を向上させる役割りをじゅうぶんに果している。

今回は現在行なわれている酸化鉄 アルミナ不溶解残サ定量法と 昨年から実施しているリン定量法の概略を述べると共に これら現地迅速分析法の誤差について簡単に解説しよう。

酸化鉄 アルミナ 不溶解残サ定量法

従来法は塩化アンモニウム アンモニア水で鉄 アルミナなどを水酸化物として沈殿分離後 ふたたび塩酸に溶解し pH を調節して EDTA（エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム塩）で滴定していたが 現在は第 1 図のように試料を塩酸で分解し 不溶解残サをロ別したのち ただちに pH を調節し EDTA 滴定を行なって酸化鉄 アルミナを定量する。ロ別した不溶解残サはつぼに入れ 強熱して重量をはかり定量する。不溶解残サの定量は 本年度から携帯用直示テンピン（スイスメトラー社製 写真参照）を使用し 一段と迅速化された。

リン定量法

石灰石 ドロマイト中に微量含まれるリンは 用途によってその含量が問題になるので [地質ニュース第93号（1962—5）参照] 定量法はきわめて精度の高いものが要求される。

地質調査所では リンバナドモリブデン酸吸光度法を研究し 0.03%（P₂O₅）以下の場合には 有機溶媒抽出（メチルイソブチルケトン）吸光度法を併用することによって 0.001～0.5%のリン（P₂O₅）を従来法よりも精度よく しかも短時間に定量しうる方法を確立し 現地分析を行なっている。分析法の概略を第 1 図に示す。

現地迅速分析法の誤差

分析誤差とは

化学分析は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。分析誤差は一般にはとすれば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がちであるが 実際には正確度と精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 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度合で その分析法の信頼度を増す意味において重要である。精度は分散 標準偏差 変動係数 最大範囲などで表わされる。ここではとくに現地迅速分析法の精度について述べるが 石灰石 ドロマイトの各2種（第1回目は酸化鉄 アルミナ 不溶解残サの少ない試料 第2回目はこれら不純物のやや多い試料）について 分析者5名が各成分10回ずつ分析した結果（標本数50）の平均値（ \bar{X} ）標準偏差（ δ ）を第1表に掲げる。

ライム（CaO）マグネシア（MgO）

主成分である CaO MgO は 迅速分析といっても標準分析法と変わらない精度を有する。しかし石灰石中の MgO だけは変動係数（ $\frac{\delta}{\bar{X}} \times 100$ ）がやや大きい。これは MgO 定量が第1図からもわかるように CaO+MgO 含量滴定値から CaO 滴定値を差し引いて求める方法によるため起こる問題である。それにもかかわらず従来法に比べて迅速且つ精度もすぐれているのは 妨害イオンを分離することなく マスキング（いんべい）することによって反応系から除外し 目的成分を複雑な操作を経

成分	試料 又 δ No	石灰石		ドロマイト	
		平均値(%)	標準偏差(%)	平均値(%)	標準偏差(%)
CaO	1	55.81	0.16	33.79	0.19
	2	51.87	0.18	32.16	0.19
MgO	1	0.70	0.17	18.95	0.17
	2	0.92	0.19	18.33	0.09
Fe ₂ O ₃	1	0.01 ₄	0.00 ₃	0.02 ₃	0.00 ₄
	2	0.44	0.03	0.15	0.02
Al ₂ O ₃	1	0.01 ₂	0.00 ₃	0.01 ₃	0.00 ₅
	2	0.47	0.03	0.07	0.02
P ₂ O ₅ *	1	0.004	0.000 ₈	0.012	0.000 ₇
不溶解残サ	1	0.04	0.02	0.13	0.01
	2	3.88	0.06	3.54	0.04

$$\text{平均値 } (\bar{X}) = \frac{\sum xi}{50}$$

xi : 各測定値

$$\text{標準偏差 } (\sigma) = \sqrt{\frac{\sum (xi - \bar{X})^2}{50 - 1}}$$

* P₂O₅は第1回目試料の結果がよいので2回目の実験は省略した

第1表 平均値と標準偏差

ずに直接滴定できるので 多くの分離を伴う従来法よりはるかに誤差の少ない結果が得られるためである。このような方法の開拓も 化学分析に機器をとり入れたのと同様に 個人的な技術 (いわゆる上手 下手) に基因する誤差の減少に大きな役割りを果しているものといえよう。

石灰石中の CaO MgO 分析値と $\text{CaO}+\text{MgO}$ 含量滴定値の分布を 各分析者ごとの区分をつけたヒストグラム (第2図) に示す。この図から $\text{CaO} < \bar{x}$ の分析者は $\text{MgO} > \bar{x}$ $\text{CaO} > \bar{x}$ の分析者は $\text{MgO} < \bar{x}$ になる傾向がみられる。これは含量滴定値が正規分布をしているので CaO 滴定において各分析者が指示薬の終点変色に判定差がありこれが原因をなしているものと考えられる。

酸化鉄 (Fe_2O_3) アルミナ (Al_2O_3)

Fe_2O_3 Al_2O_3 共に含有量 0.1% 以下の場合には精度が悪い。 Fe_2O_3 を滴定する際 Fe と $\text{Ca}+\text{Mg}$ のモル比が 1:3000 以上になると $\text{Fe}-\text{EDTA}$ のキレート生成速度は非常に遅くなり 通常の操作による滴定では過剰に滴定してしまいやすい。 Fe_2O_3 と Al_2O_3 は連続滴定であるから Fe_2O_3 を当量以上に滴定した場合は当然 Al_2O_3 は低値となる。この現象は Fe_2O_3 Al_2O_3 分析値のヒストグラム (第3図) にも明りようにあらわれている。含有量 0.1% 以上の試料になると 本法でも精度は向上し 0.4% 程度の試料では 変動係数も 10% 以下となる。

リン (P_2O_5)

P_2O_5 は吸光光度法で 上記 4 成分の定量と異なり最終測定は 肉眼判定でなく 光電比色計 (携帯用写真参照) により行なわれるので 微量成分の定量としてはきわめて高い精度で定量ができる。とくに溶媒抽出を行なった場合は 0.00n% のオーダーでも正確に求められる。

P_2O_5 分析値のヒストグラム (第4図) からもわかるが分散分析を行なってみても P_2O_5 のみは 他の成分の結果にくらべて個人間と各個人差がよく overlap しており 精度の高い良法といえよう。

不溶解残サ

不溶解残サは酸に不溶な部分の重量をはかって定量する重量法であり 微量の場合とくに含有量 0.1% 以下の試料では誤差が大きい。不溶解残サ分析値のヒストグラム (第5図) をみても 0.1% 以上の試料は比較的よい分布を示すが 0.1% 以下の試料では個人差がかなりはっきりとあらわれている。これは微量の場合口過した

際の洗浄が完全か不完全かに一因があると考えられる。含有量 3% 程度の試料になると精度もよく 分析値の分布も非常によい。

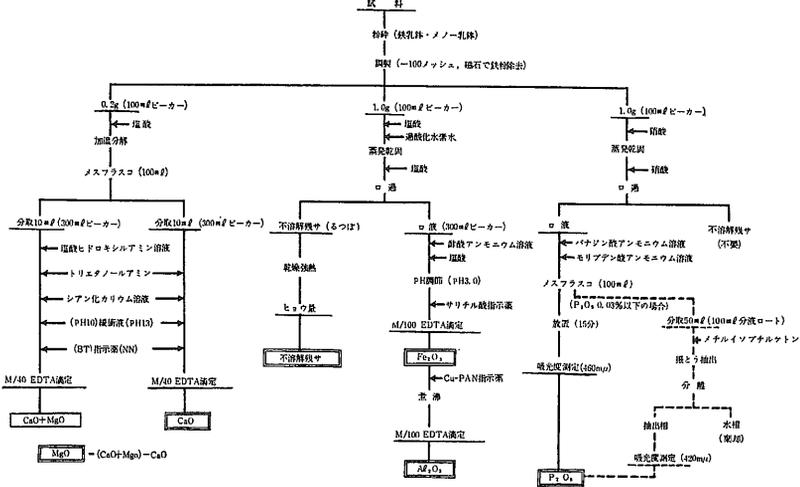
不溶解残サとケイ酸の関係

ケイ酸を定量するには 不溶解残サを白金つぼ (または小ザラ) で硫酸—フッ化水素酸処理を行なわなければならないが このような操作は現地分析としては適さないので 不溶解残サとケイ酸の関係について検討した。岐阜県横蔵 久瀬 日原など各地区の石灰石 ドロマイト 15 試料の不溶解残サを分析し ケイ酸を定量した結果 1~2 の試料を除いて大部分が 88~98% (平均 94%) で その他アルミナ 0.54~5.37% (平均 2.61%) 酸化チタン 0.24~1.55% (平均 0.70%) などが微量含まれていることがわかった。このことから不溶解残サ 1% 未満の試料では不溶解残サ \approx ケイ酸 1% 以上の試料では不溶解残サ $\times 0.9 \sim 0.95 \approx$ ケイ酸 としても現地分析ではさしつかえないといえよう。しかしこれは地域性も考えられるので 今後各地方の試料について検討し 普遍性を確かめる必要がある。

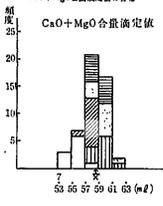
今後の問題

- (1) ライム マグネシア 酸化鉄 アルミナの各滴定において 指示薬の終点判定をできるだけ統一するため 標準試料などの滴定を行なってチェックするようにするが 個人差をなくするためには 自動光度測定装置のような機器を使って 終点判定を行なうのが最も良法であろう。
- (2) 酸化鉄の含有量が 0.1% 以下の試料では オルソフ エナントロリンなどによる吸光光度法を行なうことが望ましい。もし EDTA 滴定で定量する場合は サリチル酸よりもチオシアン酸 パリアミンブルー B などの金属指示薬を用いた方が感度がすぐれている。微量酸化鉄の現地迅速分析法について 目下さらに改良法を検討中である。
- (3) アルミナ含有量 0.1% 以下の場合には EDTA 滴定では精度がよくないが 現在のところあまり迅速簡易な吸光光度法も確立されていないので 酸化鉄+アルミナ含量を EDTA 滴定で求め 酸化鉄を別に吸光光度法によって求めて差引くことにより 精度の向上が可能であろう。
- (4) 現地分析法の研究以外に リンと同様用途によって大きな影響をおよぼす微量イオウの迅速定量について 強リン酸分解—吸光光度法を研究中であるが そのほかの微量成分として酸化マンガン 酸化チタンなどの定量法についても 今後検討する必要がある。

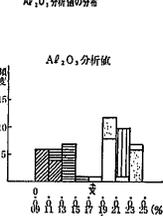
第1図 →
現地迅速
分析系統
図



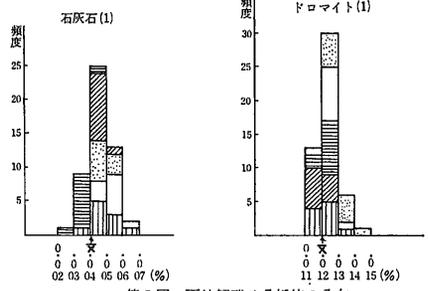
第2図 石灰石中のCaO MgO分析値と
CaO+MgO含量測定値の分布



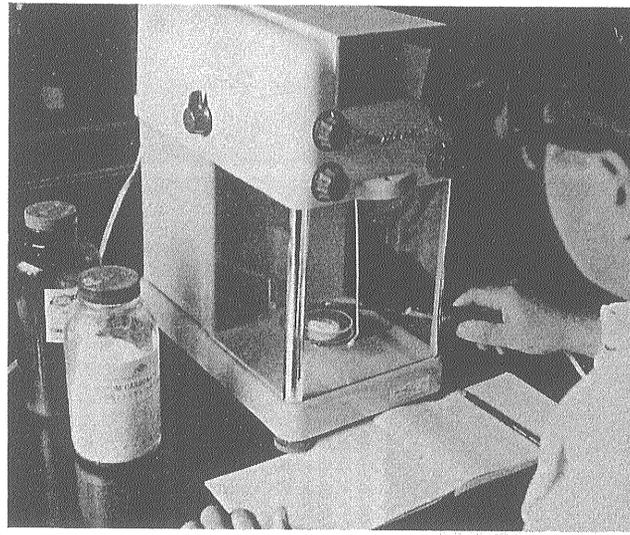
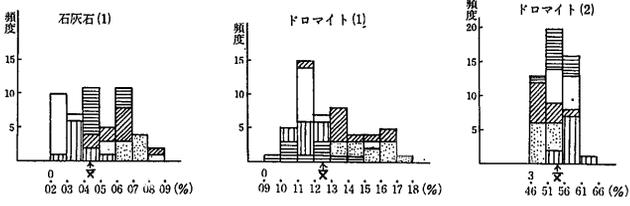
第3図 ドロマイト中のFe2O3,
Al2O3分析値の分布



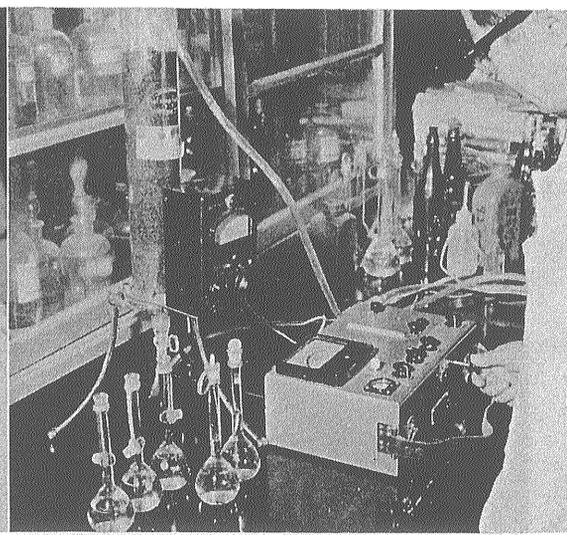
第4図 P2O5分析値の分布



第5図 不溶解残サ分析値の分布



携帯用直示天びん



分光光電比色計