

現地における 粘土鉱物の迅速分析について

山田 貞子

まえがき

粘土鉱物は他の鉱物とちがい現地で鉱石の肉眼鑑定がきわめて困難なため 試料を持ち帰って 実験室での化学組成 鉱物組成をはじめ 耐火度その他必要な諸性質を調べなければならなかった。さきに「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71号・1960-7)「ドロマイト資源調査における現地分析」(地質ニュース100号・1962-12)などで紹介されたように 粘土鉱物も現地で 迅速分析を行なうことができれば 即座にある程度鉱石の性質がわかりそれによって鉱床の変化を追跡し探査方向を定められるし また現地でだいたいの 鉱床の価値を判断することができる。そのため 従来から現地で迅速分析が強く要望されていた。

しかし 粘土の分析にはこれに必要な諸設備 (たとえば 試料融解のためのガス 電気炉などの熱源 種々の測定計器 ドラフトなど) を現地で整えることは困難であり 化学天秤の輸送 組み立てもむずかしく その上分析に要する時間が長いのでなかなか実現しなかった。ところが 最近分析機器の急速な発達 有機試薬などの進歩により 分析方法も飛躍的に発展してきたので 一部のものについての現地分析が可能となってきた。

まず第一に大きな問題となっていた化学天秤の輸送であるが これは室内で日常実験に使用している化学天秤と同じ精度の小型直示天秤 (スイス・メトラー社製・H16型・重量8kg・写真参照) を購入したことにより 発泡性スチロール樹脂のケースに入れて輸送し 現地で比較的

簡単に組み立てることができるようになった。その他 携帯用光電比色計・携帯用PHメーターなどの利用 プロパンガスの普及などで 分析操作が行ないやすくなり 有害ガスの発生する薬品をさけ 重量分析法を容量分析法に切り換えることによって 分析の迅速化と精度の向上をはかり 粘土の主成分であるシリカ・アルミナ・強熱減量の3成分について ある程度満足すべき結果を得ることができた。

迅速分析法の概略

現地で行なっている迅速分析法の概略は 第1図のようである。この方法と比較するため 従来法の概略を第2図に掲げた (後記従来法との比較参照)。

分析操作

分析操作を各成分についてやや詳しく述べる。

試料の分解

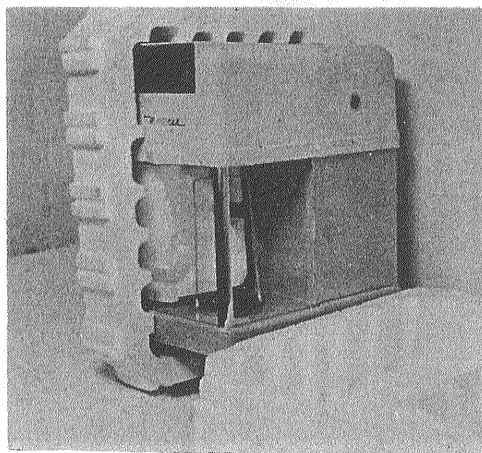
粉末試料0.1000gと粒状水酸化ナトリウム約3gとをニッケルルツボにはかりとり 電熱器上で静かに熱して水分を完全に揮散したのち パーナーで加熱し 内容物が暗赤色を呈し分解したならば 約1分間で加熱をやめ放冷する。ルツボをポリエチレン製ビーカー(300ml)に入れ水を加えて溶出し メスフラスコ(250ml)に移し 標線までうすめ よくふりまぜる。

シリカ(SiO₂)

試料溶液中にわずかに沈殿があるときは 乾燥ろ紙でビーカーにろ過し ろ液をピペット(25ml)でメスフラスコ(100ml)に分取する。これに指示薬PNP(パラニトロフェノール)溶液(0.2%)1滴を加え 呈した黄色を3N硫酸を徐々に加えて無色としたのち さらに5ml過剰に加える。水で約90mlにうすめたのちモリブデン酸アンモニウム溶液(10%)5mlを加え 水を標線まで加える。規定時間(室温10°Cで約25分 20°Cで約5分 30°Cで約3分)後 携帯用光電比色計を用い 440mu フィルターで吸光度を測定する。あ

分 析 例

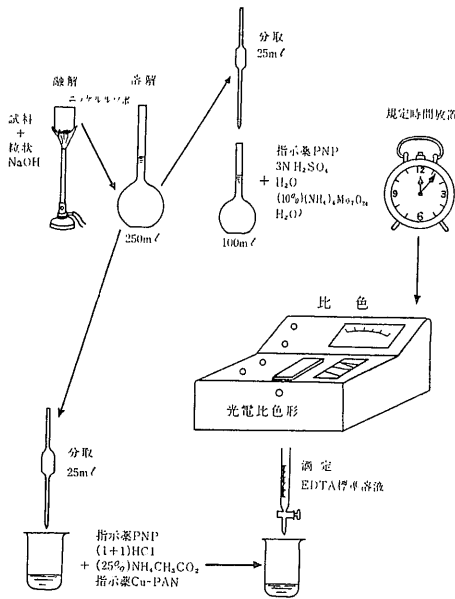
試料名	採取場所	SiO ₂ (%)		Al ₂ O ₃ (%)		強熱減量 (%)		
		重量法	迅速法	重量法	迅速法			
白木節粘土	岐阜県多治見市小名田町	78.0	77.9	-0.1	12.7	12.6	-0.1	5.45
"	"	68.9	69.1	+0.2	19.2	19.0	-0.2	7.78
黒木節粘土	"	47.7	47.9	+0.2	30.6	30.4	-0.2	16.83
"	"	63.2	63.4	+0.2	21.7	21.6	-0.1	10.65



スチロール樹脂ケースに入れた小型直示天秤

らかじめシリカ標準溶液を用いて同様に測定して作った検量線から試料中のシリカの量を決定する。

第1図 迅速法



アルミナ (Al₂O₃)
乾燥口紙で口過した口液をピペット (25ml) でビーカー (200ml) に分取し 指示薬 PNP 溶液 1 滴を加え塩酸 HCl (1+1) で中和後過剰に 5 ml 加える。これに酢酸アンモニウム溶液 (25%) 10 ml と指示薬 Cu-PAN 2~3 滴を加え加熱する。M/100 EDTA 標準溶液を桃色が黄色となるまでビュレットから加え再び加熱する。もどった桃色をさらに EDTA を滴加して黄色とする。これをくり返し加熱しても桃色にもどらない点を終点とし 滴定に要した量から次式によりアルミナの量を算出する。

$$\frac{0.51 \times \frac{M}{100} \text{ EDTA 滴定量 (ml)}}{\text{試料 } 0.1\text{g} \times \frac{25}{250}} \times 100 = \text{アルミナ \%}$$

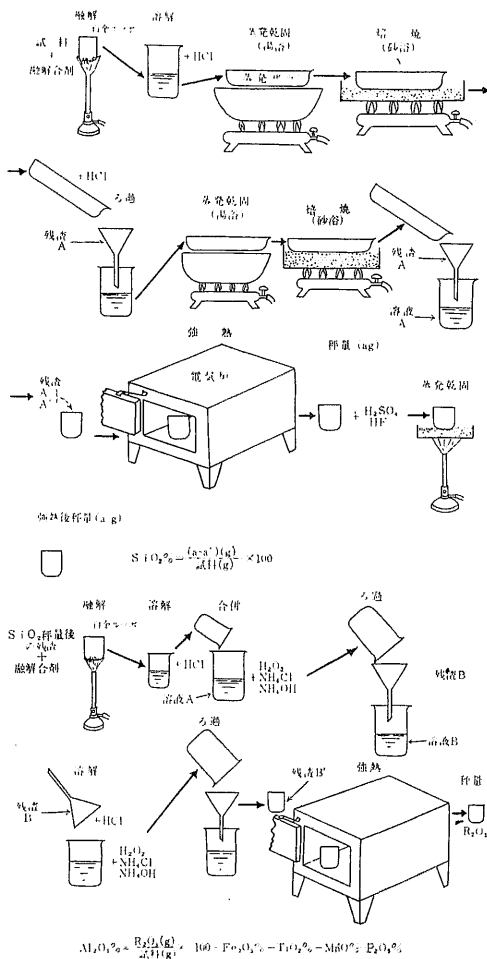
強熱減量

粘土鉱石の強熱減量は化合物のほか 有機物の分解 炭酸塩の分解による炭酸ガスの放出 硫化物の分解による亜硫酸ガスの放出などであるが プロパンガスバーナーで30分間強熱しこの減量を強熱減量とする。

従来法との比較

一見すればわかるように 迅速法は操作が簡単のため分析に要する時間が短くてすむ。仮に10コの試料についてシリカとアルミナを定量する場合 従来法ではシリカのみを定量に3~4日を要し とくにアルミナを定量するには アルミナ・酸化鉄・酸化チタン・酸化マンガング・リン酸の含量を求め 酸化鉄・酸化チタン・酸化マンガング・リン酸をそれぞれ別に定量して含量より差し引いた残りを アルミナとするという間接法をとるためさらに数日を分析に要する。ところが迅速法では10試料のシリカとアルミナの定量が1日のできる。これはシリカとアルミナを同一試料溶液から定量できることアルミナ定量の際 酸化鉄・酸化チタンなどの影響をうけず直接にアルミナを定量できることによる。さらに従来法は 操作過程が長い 熟練者でないと結果がバラツキやすいが 迅速法は少しの練習で誰でも迅速にかつ精度のよい結果を得ることができる。この迅速法の標準偏差はシリカ・アルミナ共に±0.2%程度である。

第2図 従来法



実際の応用

昭和37年11月 岐阜県多治見市大洞地区の耐火粘土鉱床調査研究の際 多治見市の県陶磁器試験場の一室を借り 粘土鉱石の迅速分析を行ない 約100コの試料を分析し 調査研究に役立つことができた。38年度には土岐市土岐口地区の耐火粘土鉱床研究において 上記迅速分析による試料の化学組成決定の他 水鏡試験もあわせて行ない 分離した粘土鉱石の決定も行なう予定である。

あとがき

迅速分析法による粘土鉱石の主成分であるシリカ・アルミナ・強熱減量の定量は一応解決したが 今後さらに酸化鉄・酸化チタン・酸化マグネシウム・酸化カルシウムについても 迅速定量法を確立すべく目下検討中である。
(筆者は技術部化学課)