

窯業原料とくにけい酸塩の 化学分析方法と海外規格

藤 貴 正

最近の分析化学界では 機器分析技術の開発がめざましく 鉄鋼 非鉄金属 窯業などの企業の工程管理分析に 蛍光X線分析や直読式発光分光分析が今までの化学分析に変わって広く利用されている。機器分析の長所は 個人差がないこと 分析所要時間が化学分析に比べてはるかに短く したがって1人当りの処理能力が大幅に増加しコストも安くなる などの点があげられる。

しかし 機器分析を十分に活用するためには 標準値のわかった試料 すなわち 標準試料がなければならない。特に機器分析方法は 一般にマトリックスの影響が大きいので 多成分の定量を行なうためには 非常にたくさんの種類の標準試料を必要とする。わが国では 当所で作成した地球化学的標準岩石試料 JG-1 JB-1 を除いて NBS のような国家機関で分析用標準試料を取り扱っていないので その数は非常に少なく 日本鉄鋼協会が頒布している鉄鋼標準試料 (鉄鉱石5種類を含めて約70種が作られている) を利用しようとするのを除いては 大部分の事業所で化学分析によって標準値を求め標準試料を自家製造しているのが現状である。

そこで標準値を求める分析方法が重要なポイントとなってくる。標準値を求める分析方法は ほとんど湿式分析によってなされることが多いが JIS など分析方法が規定されている場合はともかく けい酸塩岩石のように JIS 分析方法のない場合には 各所で独自の方法を用いることになり 標準試料といっても分析値の所間誤差は 当然のことながら かなり大きな値が予想される。また JIS 分析方法があっても 本来が工業規格であるため 工業分析的色彩が強く 必ずしも標準分析的な方法でない場合もあり得よう。であるから 標準分析方法の統一 確立が早急に望まれるものも少なくない。さらにことばを重ねるならば 機器分析が総てに万能というのでなく 機器分析を活かすためには 標準分析方法となり得るような良い方法を統一確立しておくか 標準試料かどちらかが絶対に不可欠であるといえよう。

最近 わが国でもようやく日本標準試料委員会 (委員長 東工試 青木文雄氏) が発足し (財)日本分析化学研究所が主体となって 昨年3月にソーダ石灰ガラスの化学分析用標準試料 R-1 がはじめて発売され (板状80g 入 3,000円) 酸化チタンなど数種の製造計画も進められている。ただ標準試料の場合 作成する量がかなり

の量であること 粉碎の際の contamination や混合に細心の注意を払わなければならないこと さらに作成した標準試料は長期にわたって品位の変化がないことなどが条件となり かなりの労力と費用が必要である。

窯業原料の化学分析法の JIS は 石灰石 (M8850) 黒鉛 (M8511) 石こう (R9101) ほたる石 (K1468) ドロマイト (原案作成済み) があるだけで けい酸塩岩石 (法定鉱物としては けい石 長石 滑石 耐火粘土 ろう石がある) はまだ何も制定されていない。海外諸国においては どのようになっているのであろうか。筆者は 昨年日本科学技術連盟主催の鉱石・金属材料分析規格体系調査委員会のメンバーとして おもに窯業原料の化学分析方法について 内外の諸規格および最近の報告の調査を行なったので このうち 特にけい酸塩岩石について その内容の一部を紹介しよう。

海外の諸規格

アメリカ イギリス ドイツ ソ連 インド フランスの各国では それぞれの標準化事業を代表する団体の制定している方法があり (ソ連のみ国家規格) 一般に広く用いられているようなので これらの方法の比較一覧表を表1にまとめて示した。

A S T M (American Society for Testing and Materials: アメリカ材料試験協会規格) には C146-66 ガラス用けい砂の化学分析方法と C326-56 白色陶磁器用粘土の化学分析方法とが制定されている。後者の方法は制定が10数年も前であるため 重量法 容量法を主とした古典的な方法である。

SiO_2 は塩酸乾固 2 回重量法に R_2O_3 から回収した SiO_2 をプラスする方法 Al_2O_3 も間接重量法である。これに反し前者の方法は EDTA 滴定法 吸光光度法を多く採用し Cr_2O_3 や ZrO_2 のように普通わが国では 定量していない成分の定量法も規定されている。 SiO_2 だけは ASTM C169-65 ソーダ石灰ガラス中の SiO_2 化学分析方法に準ずるようになっており これによると塩酸乾固 1 回重量法に汚液中の SiO_2 を吸光光度法によって求めてプラスする方法である。 ZrO_2 は Tri-n-Octyl phosphine oxide (TOPO) シクロヘキサン溶液で抽出し ピロカテコールバイオレット吸光光度法で定量する。

B. S. (British Standards: イギリス規格)には 2975: 1958 ガラス用けい砂の化学分析方法が制定されている。試料の分解はすべてふっ化水素酸-硫酸により SiO_2 は直接減量法である。ただし SiO_2 が99.5%以下の場合には残さ中の SO_3 を定量して補正する。また R_2O_3 も1回沈殿を分離した母液をさらに濃縮しもう1度酸濃度を調節し直して沈殿の生成を完全ならしめている。

D I N (Deutsche Industrienorm: ドイツ工業規格)には 51070-66 アルミナ けい酸を主成分とする原料および製品の化学分析方法が制定されている。試料の分解は原則的に炭酸ナトリウム融解であるが分解が不可能な時は炭酸カリウム・ナトリウムとほう酸ナトリウムの混合物で融解する。MnOの定量は Cl^- Fe^{3+} のマスキングのため硝酸水銀 硝酸銀 硫酸 りん酸の混合溶液を加え 過硫酸アンモニウムで酸化 MnO_4^- を発色させる。吸光度を測定後 亜硝酸ナトリウムを加えて MnO_4^- を分解して吸光度を補正する。またアルカリの定量は 炎光光度法で行なうが Al^{3+} Fe^{3+} Ti^{4+} Ca^{2+} などの妨害イオンを含む溶液に Na K Li の各標準溶液を各種組み合わせで添加した標準液を使用する独得な方法を採用している。

ГОСТ (Государственный стандарт: 全ソ国家規格)には 2640-60 耐火物原料と製品の化学分析方法 7030-67 窯業原料用長石およびペグマタイトの化学分析方法が制定されている。後者の定量成分は SiO_2 Fe_2O_3 CaO MgO K_2O Na_2O の6成分が規定されているが 定量方法はいずれも前者の各成分の分析方法に準ずることになっているのでここでは前者の方法を掲げた。この方法も ASTM C326-56 と同様古典的な方法で 比色法もデューボスク比色計による方法である。特に変わっているのはアルカリ定量方法である。試料をふっ化水素酸-硫酸で分解し アンモニア水 しゅう酸アンモニウム オキシシなどでアルカリ金属以外の総ての金属を分離して アルカリ金属含量を硫酸塩として求める。つぎに含量硫酸塩を水に溶かし 一定量を白金皿に分取し 硫酸コバルト 亜硝酸ナトリウム 酢酸を加えて濃縮し カリウムを亜硝酸コバルトカリウムとして沈殿させて濾過する。沈殿を熱湯に溶解し 過マンガン酸カリウム標準溶液の一定量を加えて煮沸し しゅう酸標準溶液で還元して 過剰のしゅう酸を過マンガン酸カリウム標準溶液で逆滴定し 過マンガン酸カリウム消費量より K_2O 含有量を求める。 Na_2O は含量より K_2O を差引いて求める。

I S (Indian Standards: インド規格)には 1917-1962 けい岩および高純度けい砂の化学分析方法が制定されている。 SiO_2 以外の成分を定量する際に ふっ化水素酸-硫酸処理後炭酸ナトリウム融解し 塩酸に溶かして試料溶液を調製するが この際 硫化水素ガスを通じて溶出した少量の白金の除去回収を行なう操作が規定されている。アルカリはローレンスミス法で分解処理し 硝酸銀標準溶液で含量を滴定する方法と ふっ化水素酸-硫酸分解 炎光光度法とがある。

N F (Norme Francaise: フランス規格)には B49-410~419 けい酸質 けい酸粘土質および粘土質耐火材料の化学分析方法が制定されている。この規格の特色は 試料溶液の調製方法が1規格(410)にまとめられており 炭酸ナトリウム融解 過酸化ナトリウム融解 炭酸ナトリウム-ほう酸ナトリウム融解 ふっ化水素酸-硫酸分解の4種類が規定されている。各成分の定量には けい酸質 粘土質によつて使いわけ それぞれ適した試料溶液の調製方法を用いることになっている。

SiO_2 は 塩酸乾固1回重量法に母液中の SiO_2 を吸光光度法で求めてプラスする方法と Al_2O_3 含有量の多い粘土質試料の場合は アルカリ融解後過塩素酸脱水重量法の2本建てとなっている。そのほかは D I N51070 とほとんど同じであるが TiO_2 定量時の特殊なケースとして V_2O_5 含有量が多い場合には 過酸化水素でなくクロモトローブ酸による吸光光度法を用いるようになっている。

機器分析方法の規格としては ASTMのみ ガラス用けい砂 (E2-10-10 発光分光分析写真法) リチウム鉱石 (E2-11-9同上) セリウム鉱石 (E2-11-11同上) 岩石鉱物 (E2-11-13けい光X線法) などが制定されている。

なお 鉱工業に関する標準化事業を国際的に推進する組織として わが国では日本工業標準調査会が加入している ISO (International Organization for Standardization: 国際標準化機構)がある。このISOの中にTC (Technical Committee: 専門委員会)があつてここで国際規格作成の実質的な活動を行なっており 分析関係ではTC65マンガン鉱 TC27固体燃料のISO推せん規格 (ISO Recommendation) が出されており TC102鉄鉱石は日本が幹事国で ISO推せん規格案 (ISO Draft Recommendation) を提出している。

ISO規格は 発展途上国を含めた国際規格なので 十分審議されつくした汎用性のある方法を選択するため 比較的古典的な方法が多いきらいもあるが 国際的

表 1 海外諸規格

規格番号	ASTM C146-66	ASTM C326-56	BS2975: 1958
対象試料	ガラス用けい砂	白色陶磁器用粘土	ガラス用けい砂
試料分解法	①Na ₂ CO ₃ 融解 ②HF・H ₂ SO ₄ 分解 ③HF処理後Li ₂ CO ₃ ・Na ₂ B ₄ O ₇ 融解	①Na ₂ CO ₃ 融解 ②HF・HClO ₄ 分解	①HF・H ₂ SO ₄ 分解 ②HF・H ₂ SO ₄ 処理後Na ₂ CO ₃ ・B ₂ O ₃ 融解 ③HF・H ₂ SO ₄ 処理後KHSO ₄ 融解 ④HF・H ₂ SO ₄ 処理後Na ₂ CO ₃ 融解
SiO ₂	①HCl 乾固1回重量法+モリブデン黄吸光度法	①HCl乾固2回重量法+R ₂ O ₃ より回収	①HF・H ₂ SO ₄ 処理2回減重量法 (99.5%以下の時はSO ₃ 量補正)
Al ₂ O ₃	②R ₂ O ₃ -(Fe ₂ O ₃ +TiO ₂ +Cr ₂ O ₃ +ZrO ₂) ③EDTA-Zn標準液逆滴定法(XO)	②R ₂ O ₃ -(Fe ₂ O ₃ +TiO ₂ +回収SiO ₂)	②R ₂ O ₃ -(Fe ₂ O ₃ +TiO ₂ +Cr ₂ O ₃)
Fe ₂ O ₃	③o-フェナントロリン吸光度法	①②KMnO ₄ 滴定法	①チオグリコール酸吸光度法
MnO			
TiO ₂	③チロン吸光度法	①H ₂ O ₂ 吸光度法	③H ₂ O ₂ 吸光度法
Cr ₂ O ₃	②ジフェニルカルバジド吸光度法		④ジフェニルカルバジド吸光度法
CaO		①CaC ₂ O ₄ -KMnO ₄ 滴定法	
MgO		①Mg ₂ P ₂ O ₇ 重量法	
Na ₂ O・K ₂ O		ローレンス・スミス法 (K ₂ PtCl ₆)	
ZrO ₂	③TOPO シクロヘキサン抽出-ピロカテコールバイオレット吸光度法		
Ig・loss	1000°C	900~1000°C	

定量成分の欄の①②③は試料分解法の番号
滴定法の()内は指示薬の名称(表2も同じ)

表 2 内外諸機関で制定あるいは公表している方法

制定機関	地質調査所		日本セメント技術協会	近工連業部会(案)
	標準分析方法(1968)	迅速分析方法(1963)	JCEAS I-12-1966	(1968)
対象試料	一般けい酸塩岩石	耐火粘土	セメント製造用けい酸質原料	陶長石・粘土などけい酸塩
試料分解法	Na ₂ CO ₃ ・K ₂ CO ₃ 融解	NaOH融解	Na ₂ CO ₃ 融解	Na ₂ CO ₃ ・K ₂ CO ₃ 融解
SiO ₂	HCl乾固2回重量法	モリブデン黄吸光度法	HCl乾固2回重量法	HCl 乾固1回重量法+モリブデン黄吸光度法 HCl乾固2回重量法
Al ₂ O ₃	R ₂ O ₃ -(Fe ₂ O ₃ +TiO ₂ +Mn ₂ O ₄ +P ₂ O ₅)	EDTA滴定法(C ₁₁ ・PAN)	R ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	オキシシ重量法 EDTA-Zn標準液逆滴定
Fe ₂ O ₃	KMnO ₄ 滴定法	o-フェナントロリン吸光度法	K ₂ Cr ₂ O ₇ 滴定法 (ジフェニルアミン)	o-フェナントロリン吸光度法 EDTA-H ₂ O ₂ 吸光度法
FeO	HF・H ₂ SO ₄ 分解KMnO ₄ 滴定法			
MnO	KIO ₄ 比色法			KIO ₄ 吸光度法
TiO ₂	H ₂ O ₂ 比色法			H ₂ O ₂ 吸光度法
CaO	CaC ₂ O ₄ -KMnO ₄ 滴定法		EDTA滴定法(NN)	EDTA 滴定法(NN)
MgO	Mg ₂ P ₂ O ₇ 重量法		EDTA滴定法(BT-NN)	EDTA 滴定法(BT-NN)
Na ₂ O・K ₂ O	ローレンス・スミス法 (K ₂ PtCl ₆)		炎光光度法	
P ₂ O ₅	リンモリブデン酸アンモニウム NaOH滴定法			
H ₂ O+	ベンフィールド法			
Ig・loss	1000±50°C	850~900°C	1000±50°C	1000°C
CO ₂	H ₂ SO ₄ 分解 Ba(OH) ₂ 吸収容量法			
totalC	燃焼吸収重量法			

表1のつづき

DIN 51070-66	ГОСТ 2640-60	IS 1917-1962	NF B49-410-419-1968
アルミナけい酸を主成分とする原料および製品	耐火物原料と製品	けい岩および高純度けい砂	けい酸質粘土質耐火材料
①Na ₂ CO ₃ 融解 ②Na ₂ CO ₃ ・K ₂ CO ₃ ・Na ₂ B ₄ O ₇ 融解 ③HF・H ₂ SO ₄ 分解	Na ₂ CO ₃ 融解	①Na ₂ CO ₃ 融解 ②HF・H ₂ SO ₄ 処理後Na ₂ CO ₃ 融解	①Na ₂ CO ₃ 融解 ②Na ₂ O ₂ 融解 ③Na ₂ CO ₃ -Na ₂ B ₄ O ₇ 融解 ④HF・H ₂ SO ₄ 分解
HCl・H ₂ SO ₄ 乾固1回重量法+モリブデン青吸光度法 オキシシ重量法 EDTA-Zn 標準液逆滴定法(ジチゾン) o-フェナントロリン吸光度法	HCl乾固2回重量法 R ₂ O ₃ -(Fe ₂ O ₃ +TiO ₂)	①HCl乾固2回重量法+R ₂ O ₃ より回収 ②オキシシ重量法	HCl 乾固1回重量法+モリブデン青吸光度法 HClO ₄ 脱水1回重量法 EDTA-Zn 標準液逆滴定(ジチゾン) o-フェナントロリン吸光度法
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 吸光度法 H ₂ O ₂ 吸光度法	スルホサリチル酸比色法 Ti ₂ (SO ₄) ₃ 滴定法(チオシアン酸) (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 吸光度法 H ₂ O ₂ 比色法	②チオシアン酸比色法	KIO ₄ 吸光度法 H ₂ O ₂ 吸光度法
EDTA 滴定法(カルセイン)	CaC ₂ O ₄ 強熱重量法 CaC ₂ O ₄ -KMnO ₄ 滴定法	②CaC ₂ O ₄ -KMnO ₄ 滴定法	EDTA 滴定法(カルセイン)
EDTA 滴定法(MTB-カルセイン) ③炎光度法 (含妨害元素標準液使用)	Mg ₂ P ₂ O ₇ 重量法 CaC ₂ O ₄ 分離後EDTA滴定(クロム青) 亜硝酸度コバルトカリウム-KMnO ₄ 滴定法(含量-K ₂ O=Na ₂ O)	②オキシシ重量法 ローレンスミス分解AgNO ₃ 滴定法(含量) 炎光度法(HF-HClO ₄ 分解)	EDTA 滴定法(MTB-カルセイン)
1050±25°C	950~1000°C	1000°C	

表2のつづき

アメリカ地質調査所		イギリスセラミックス協会技術研究所		ノルウェー地質調査所
系統分析法 (Peck 1964)	迅速分析法 (Shapiro 1952)	accurate method(1965)	rapid method (1965)	(1965)
一般けい酸塩岩石	一般けい酸塩岩石	けい石類アルミナ質けい酸塩高アルミナ質原料 Na ₂ CO ₃ ・K ₂ CO ₃ 融解	けい石類アルミナけい酸塩 NaOH融解 HF・HNO ₃ ・HClO ₄ 分解 キノリンシリコモリブデート重量法	一般けい酸塩岩石 HF分解AlCl ₃ 添加 HF・HNO ₃ ・H ₂ SO ₄ 分解 モリブデン黄吸光度法
Na ₂ CO ₃ ・K ₂ CO ₃ 融解	NaOH融解 HF・HNO ₃ ・H ₂ SO ₄ 分解 モリブデン青吸光度法	HCl・H ₂ SO ₄ 乾固1回重量法+モリブデン黄(青)吸光度法 オキシシ重量法 EDTA-Zn標準液逆滴定 o-フェナントロリン吸光度法	NaOH融解 HF・HNO ₃ ・HClO ₄ 分解 キノリンシリコモリブデート重量法	EDTA-Zn標準液逆滴定(ジチゾン) チロン吸光度法
HCl乾固2回重量法+R ₂ O ₃ より回収	アリザリンレッドS吸光度法 o-フェナントロリン吸光度法 HF・H ₂ SO ₄ 分解K ₂ Cr ₂ O ₇ 滴定法	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 吸光度法 チロン吸光度法 EDTA光度滴定法(MX) EDTA光度滴定法(BT-MX)	オキシシ重量法 o-フェナントロリン吸光度法	HF・H ₂ SO ₄ 分解K ₂ Cr ₂ O ₇ 滴定法 KIO ₄ 吸光度法 チロン吸光度法 EDTA滴定法(カルコン) EDTA滴定法(BT-カルコン) 炎光度法
R ₂ O ₃ -(Fe ₂ O ₃ +TiO ₂ +P ₂ O ₅ +回収SiO ₂) K ₂ Cr ₂ O ₇ 滴定法(ジフェニルアミン) HF・H ₂ SO ₄ 分解K ₂ Cr ₂ O ₇ 滴定法 KIO ₄ 吸光度法 H ₂ O ₂ 吸光度法 CaC ₂ O ₄ 強熱重量法 Mg ₂ P ₂ O ₇ 重量法	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 吸光度法 チロン吸光度法 EDTA光度滴定法(MX) EDTA光度滴定法(BT-MX)	KIO ₄ 吸光度法 H ₂ O ₂ 吸光度法 EDTA滴定法(カルセイン) EDTA滴定法(MTB-カルセイン) 炎光度法	H ₂ O ₂ 吸光度法 EDTA滴定法(カルセイン) EDTA滴定法(MTB-カルセイン) 炎光度法	
ローレンスミス法(K ₂ PtCl ₆) リンバナドモリブデン酸吸光度法 ペンフィールド法(PbO・PbCrO ₄ 混合)	リンバナドモリブデン酸吸光度法 ペンフィールド法(Na ₂ WO ₄ 混合)	リンバナドモリブデン酸吸光度法		リンバナドモリブデン酸吸光度法
HCl分解ソーダアスベスト吸収重量法		1000±25°C	1000°C	

に通用する唯一の分析方法であるといえよう。しかしながら 窯業原料の分析方法に関しては まだ作成する機運はないようである。

その他の機関で制定あるいは公表している方法

以上の海外諸規格のほか 内外の諸機関で制定あるいは公表している方法のいくつかを 表2に示した。

国内では まず地質調査所においては 昭和34年以来地質調査所化学分析法シリーズを出版しており No.42 けい酸塩岩石の完全分析法が昨年再版されている。これは一般けい酸塩岩石の標準分析方法としているため重量法 容量法が主になっている。迅速分析法は別途に研究開発しつつあり 現在までに耐火粘土 けい石について新しい方法を確立し 鉱床精査の際に現地分析を行なっている。表2には耐火粘土の分析方法について掲げた。日本セメント技術協会では セメント用けい酸塩原料の化学分析法 JCEAS I-12-1966を協会標準試験方法として制定している。定量成分はセメント製造に必要なものだけに限定している。

近畿工業連盟窯業部会では 大工試 原重雄氏を中心として 窯業原料用粘土などの化学分析方法を検討中であり 現在までに SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, CaO, MgO, Ig. loss の7成分の定量方法が規定された。この部会には 近畿地区の11公立試験場と大工試 名工試地質調査所が参加している。

海外ではアメリカ地質調査所の Shapiro と Brannock が迅速分析法を1952年に Peck が系統分析方法を1964年にそれぞれ公表している。Shapiro らの方法はよく知られているので省略するが Peck の方法は標準分析方法的で 容量法 重量法が多い。ただ P₂O₅ は吸光度法で 古典的な方法とされているリンモリブデン酸アンモニウム分離アルカリ滴定法は用いていない。ペンフィールド法で H₂O+ を定量する際 Shapiro らはタングステン酸ナトリウム Peck は酸化鉛-クロム酸鉛の混合物を試料に添加している。

イギリスセラミックス協会技術研究所の Bennett と Hawley は 1965年にけい酸質 アルミナ質原料の新しい分析方法を公表している。この方法は現在ヨーロッパでは標準分析方法的に取り扱われているらしく そのあとに制定された前述の DIN NF とほぼ同じである。この方法には幾つの特徴があるが SiO₂ の乾固に塩酸だけでなく少量の硫酸を加えて Ti⁴⁺ や Zr⁴⁺ の加水分解を防ぎ 汚液中の SiO₂ は吸光度法で求めてプラスすることや 試料融解の際にマッシュルーム型ガスバーナーを用いることなど 実際的な改良が多くなされている。

同じく1965年にノルウェー地質調査所から Langmyhr

(オスロー大学) と Graff によって 新しい分解法を基礎としたけい酸塩岩石の分析方法が公表されている。

この方法は試料をテフロン容器に入れ ふつ化水素酸を加えて密閉し アルミニウムブロックのポンベ中で 110 ± 2℃ で約 45 分間加熱して分解し 塩化アルミニウム溶液を加えて一定量とするA法と ふつ化水素酸-硝酸-硫酸で分解するB法とがある。A法は SiO₂ B法は Al₂O₃ など 9 成分を定量する際に用いる分解法である。

以上 窯業原料 特にけい酸塩について 海外規格を中心にごく概略を紹介したが 最近では原子吸光分析による方法も幾つか発表されている。

わが国では けい酸塩岩石関係の分析方法の規格化は非常に遅れているのが現状であるが 今度 窯業協会原料部会に化学分析分科会が設立され 化学分析方法の JIS 化をめざして検討をはじめることになった。今後の発展が期待される。

(筆者は技術部化学課)

おもな引用規格および文献

ASTM C146-66	Standard Methods for Chemical Analysis of Glass Sand
ASTM C323-56	Standard Methods for Chemical Analysis of Ceramic Whiteware Clays
B.S. 2975-1958	Sand for Making Colourless Glasses
DIN 51070	Prüfung Keramischer Roh und Werkstoffe: Chemische Analyse von Stoffen mit den Hauptbestandteilen Aluminiumoxid und/oder Silicium(IV)-oxid
(B1.1-9)	
ГОСТ 2642-60	Огнеупорные Материалы и изделия Методы Химического анализа
ГОСТ 7030-67	Шпат Полевой и Пегматит для Тонкой Керамики
IS: 1917-1962	Methods of Chemical Analysis of Quartzite and High Silica Sand
NF B49-410 419-1968	Analyse Chimique des Matériaux Réfractaires
前田憲二郎ほか2名(1968):	けい酸塩岩石の完全分析法 地質調査所化学分析法 No.42
山田貞子(1963):	粘土の迅速分析法 分析化学 vol.12, No.2
日本セメント技術協会標準試験方法:	けい酸質原料の化学分析方法 JCEAS I-12-1966
L.C.PECK(1964):	Systematic Analysis of Silicate, U.S.Geol. Survey Bull. 1170
L. SHAPIRO and W. W. BRANNOCK (1952):	Rapid Analysis of Silicate Rocks U. S. Geol. Survey Circ. 165
H. BENNETT and W. W. HAWLEY (1965):	Methods of Silicate Analysis, 2nd ed., Academic Press(London)
F.J.LANGMYHR and P.R.GRAFF(1965):	A Contribution to the Analytical Chemistry of Silicate Rocks: A Scheme of Analysis for Eleven Main Constitutions Based on Decomposition by Hydrofluoric Acid, Norges Geologiske Undersøkelse Nr.230