

No. 42  
301(3)

地質調査所化学分析法  
けい酸塩岩石の  
完全分析法

地質調査所

昭和44年3月

地質調査所化学分析法 No. 42

けい酸塩岩石の完全分析法訂正表

頁	行	誤	正
2	8	$\text{Fl}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
4	注3)	乾燥温度と時間とも	乾燥温度と時間を
7	17	2 (	2 )
9	下から5	5.3.4)	6.3.4)
"	" 4	5.3.4)	6.3.4)
11	1	6.3.2)	7.3.2)
"	注18)	アンモニウム塩類を含む 場合は	アンモニウム塩類および アルカリ塩類を多量に含 む場合は
17	下から4	X0.0007104	X0.0007094

543.2.062 : 549.6

地質調査所化学分析法

所長 佐藤光之助

けい酸塩岩石の  
完全分析法

通商産業技官 前田憲二郎  
通商産業技官 大森江い  
通商産業技官 大森貞子



## 目 次

1.	総 論	1
2.	湿分 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 定量法	3
2.1	要 旨	3
2.2	操 作	4
3.	二酸化けい素 ( $\text{SiO}_2$ ) 定量法	4
3.1	要 旨	4
3.2	試 薬	4
3.3	操 作	4
4.	酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 定量法	6
4.1	要 旨	6
4.2	試 薬	6
4.3	操 作	6
5.	酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 定量法	7
5.1	要 旨	7
5.2	試薬および調製法	7
5.3	操 作	7
6.	酸化第二鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 定量法	8
6.1	要 旨	8
6.2	試薬および調製法	8
6.3	操 作	9
7.	酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ ) 定量法	10
7.1	要 旨	10
7.2	試 薬	10
7.3	操 作	10
8.	酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ ) 定量法	11
8.1	要 旨	11
8.2	試 薬	11
8.3	操 作	11
9.	酸化第一鉄 ( $\text{FeO}$ ) 定量法	12
9.1	要 旨	12
9.2	試 薬	12
9.3	装 置	12
9.4	操 作	13
10.	アルカリ ( $\text{K}_2\text{O}$ , $\text{Na}_2\text{O}$ ) 定量法	13
10.1	要 旨	13
10.2	試薬および調製法	13

10.3	操 作	14
11.	五酸化りん (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) 定量法	15
11.1	要 旨	15
11.2	試薬および調製法	15
11.3	操 作	16
12.	酸化マンガン (MnO) 定量法	17
12.1	要 旨	17
12.2	試 薬	17
12.3	操 作	17
13.	化合物 (H <sub>2</sub> O+) 定量法 (ベンフィールド法)	18
13.1	要 旨	18
13.2	器 具	18
13.3	操 作	18
付 録		
	ノルム計算の簡略法について	20
1.	序 言	20
2.	要 旨	20
3.	計算方法	20
4.	計算例	22
5.	後 記	22
	引用文献および主な参考図書	22, 23

# けい酸塩岩石の 完全分析法

前 田 憲二郎  
大 森 江 い  
大 森 貞 子

## 1. 総 論

岩石は岩石学的には火成岩、堆積岩、變成岩に分類されるが化学成分の上からみれば、元素普存の法則で知られているように、すべての元素を含んでいるはずで、ただ各元素の存在量を異にするだけである。かつては岩石の化学組成も多量に存在する成分、いわゆる主成分だけが、問題になっていたが、現在では地質学、鉱物学、地球化学などの研究の進歩によって主成分だけでなく、微量成分も大きな問題となっている。したがって現在のけい酸塩岩石の化学分析は主成分から微量成分まで、きわめて広範囲の定量分析が必要となってきたので、重量分析、容量分析、比色分析はもちろん、分光分析、X線分析、放射化分析などのあらゆる技術が利用されている。また、けい酸塩の化学分析に関する文献は枚挙に暇がないほどであるが、これらについては分析化学進歩総説（岩崎・桂，1958，桂・中村・長島，1964）を参照されたい。

当所においても主成分の分析は吸光光度法およびキレート滴定法などを組み合わせた迅速法が実用化されつつあり、また機器分析の進歩によってけい光X線分析、発光分光分析、原子吸光分析による研究も盛んに行なわれてきている。しかし前にも述べたように、けい酸塩岩石は種類も多く、化学組成も複雑なので、すべてが必ずしも機器分析によって解決されるものではなく、現在もなおけい酸塩岩石の標準分析方法としては、系統的分析法が適用されている。

ここに述べるけい酸塩岩石の化学分析法は火成岩の主成分を、精度に重点をおいて系統的に分析するもっとも標準的な方法である。この方法はけい酸塩鉱物を主成分とする岩石およびこれらの岩石から生成された粘土、陶石、ろう石などの窯業原料、あるいは土壤などを対象とするもので、特殊な岩石などはもちろん特別な方法によらなければならない。本稿では  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{H}_2\text{O} \pm$  を分析成分として、これらの分析方法を述べることにする。通常この方法によれば  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  を一定量の試料から系統的に分離定量し、 $\text{MnO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O} \pm$  を各個に定量する。また方法的にみれば大部分は重量分析法を用い、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  には容量分析法を、 $\text{MnO}$ 、 $\text{TiO}_2$  には比色法または吸光光度法を用いている。

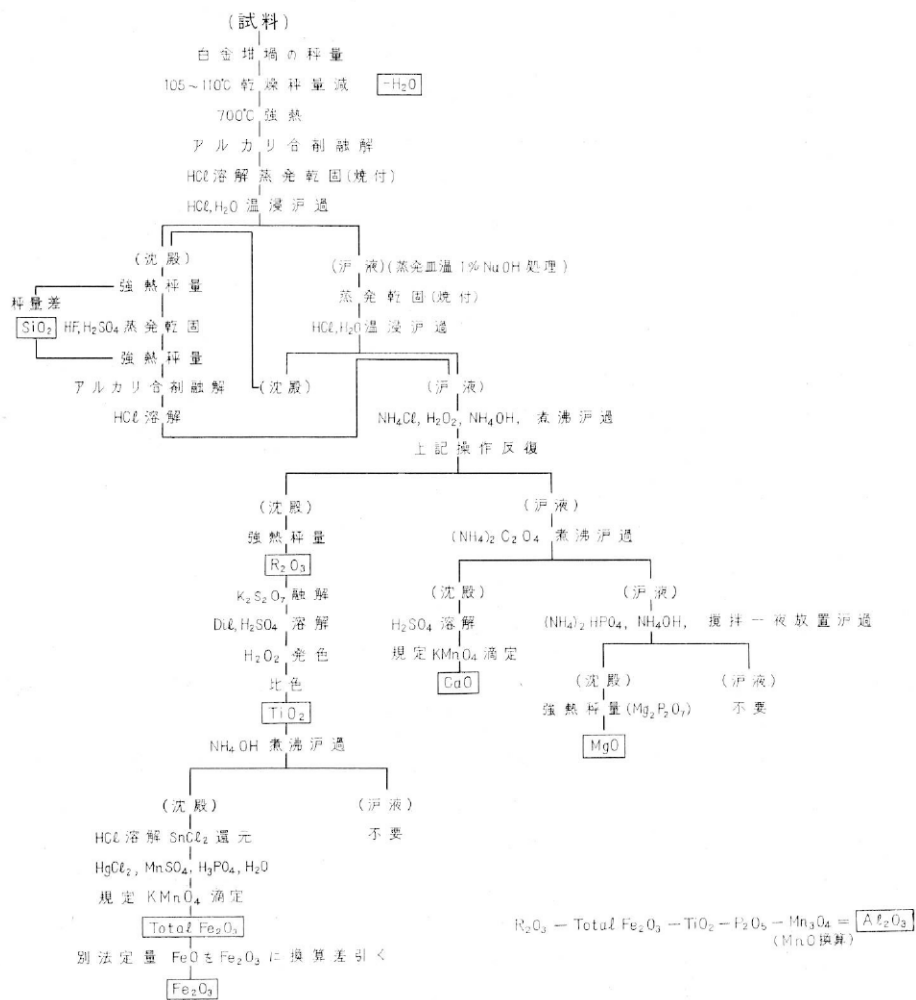
本法による分析結果は地質調査所化学分析成果表、1962に多数収録されているが若干の分析

例を参考資料として巻尾に記載した。

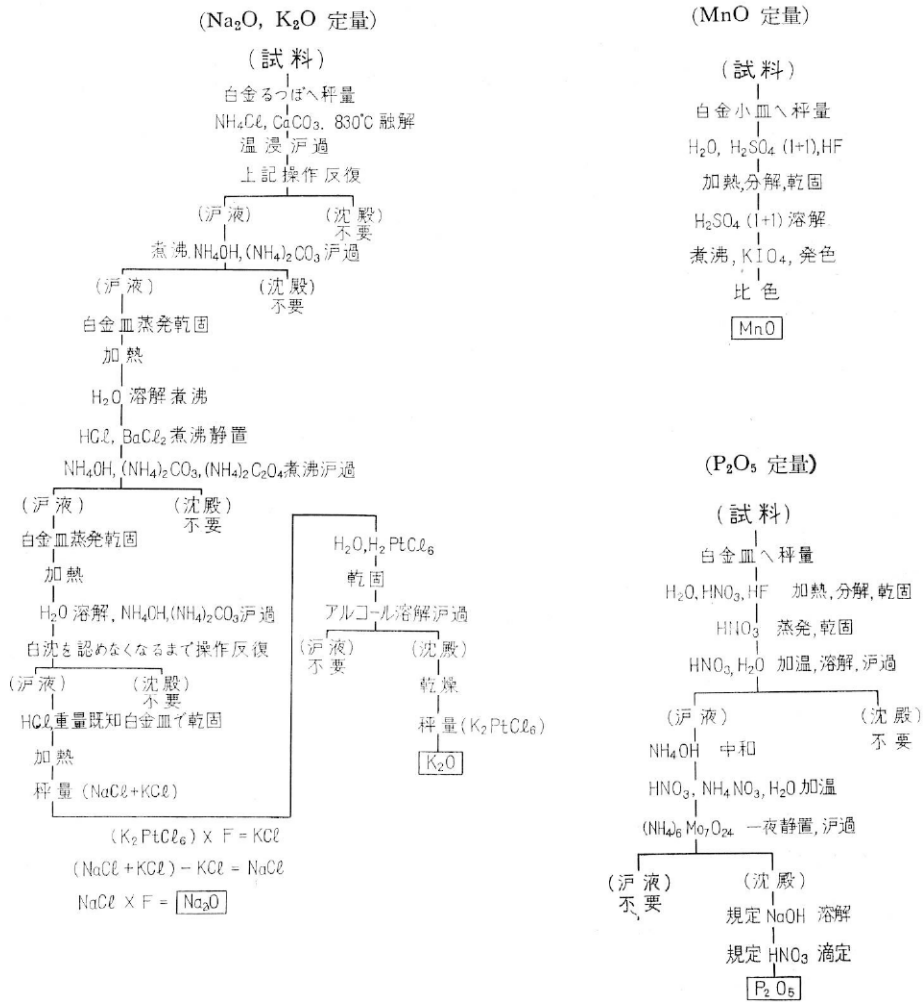
一般に系統的分析法はじゅうぶんな時間とその方法に熟練すること、加えて細心の注意を払うことが必要であるが、その精度は、大部分は小数点以下1けたまで、成分によっては小数点以下2けたまで信頼できる。けい酸塩岩石分析の精度については世界30数カ国の大学、研究所で行なった標準試料 G-1, W-1 の分析結果が詳細に検討されている (FAIRBAIRN, 1951, STEVENS, 1960) ので参照されたい。

なお本分析方法は下記のように分担して記述した。

SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO	} 前田 憲二郎
MgO, CaO, H <sub>2</sub> O-	
MnO, Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O	大森 えい
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , H <sub>2</sub> O+	} 大森 貞子
付 ノルム計算簡略法	



分析法概略系統図 1 (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, H<sub>2</sub>O- 定量)



分析法概略系統図 2

## 2. 湿分 (H<sub>2</sub>O-) 定量法

### 2.1 要 旨

試料を 105~110°C で乾燥し、冷後はかり、その減量を湿分 (H<sub>2</sub>O-) とする。



## 2.2 操 作

1) 試料 0.5g を重量既知<sup>注1)</sup>の白金るつぼ(容量 25ml)に正確にはかりとる。この重量を(W)とする。

2) これを恒温電気乾燥器中 105~110℃で2時間乾燥したのちデシケーター中で30分間放冷後はかり、さらに1時間乾燥し恒量<sup>注2)</sup>となるまで繰り返す。この重量を(W')とする<sup>注3)</sup>。

3) つぎの式によって湿分(H<sub>2</sub>O-)を算出する。

$$\text{湿分(H}_2\text{O-)}(\%) = \frac{W - W'}{S} \times 100$$

ここに W : 2.2.1) の乾燥前の白金るつぼの重量 (g)

W' : 2.2.2) の乾燥後の白金るつぼの重量 (g)

## 3. 二酸化けい素 (SiO<sub>2</sub>) 定量法

### 3.1 要 旨

白金るつぼ内の試料に、融解合剤を加え加熱融解し、塩酸酸性にして蒸発乾固し、けい酸を不溶性けい酸としてこしわけ強熱してはかり、ふっ化水素酸を加えて蒸発揮散させ、強熱しはかり、その減量からけい酸を定量する。

### 3.2 試 薬

- 1) 塩 酸
- 2) 塩酸 (1+1)
- 3) 硫酸 (1+1)
- 4) 特級ふっ化水素酸
- 5) 水酸化ナトリウム溶液 (1%)
- 6) 融解合剤 (無水炭酸ナトリウム 1 + 無水炭酸カリウム 1)

### 3.3 操 作

1) 2.1.3) で湿分を定量した試料を高温電気炉中で、初めは徐々に加熱しじゅうぶん<sup>注4)</sup>脱水したのち、電気炉中600~700℃で30分間強熱し、これをデシケーター中に放冷する。

2) 冷後融解合剤 3g を加え、白金線で試料とじゅうぶん混ぜ合わせ、さらにその上部に1gの融解合剤を加えふたをして、メッセルバーナー上で初め徐々に熱したのち強熱融解する。

3) 冷後融塊を白金るつぼと共に温水を入れたピーカー中で抽出し、浸解すれば白金るつぼ

注1) 白金るつぼを電気炉中で 700~800℃ に加熱し、のちデシケーター中放冷後はかり。

注2) 恒量は繰り返しの減量が 0.5mg 以下になるまで行なわなければならない。

注3) 乾燥温度と時間も規定したが、試料の種類によっては、その規定した温度に達する前に化合水分 (H<sub>2</sub>O+) の一部を放出し、正確な値が期しがたいものもある。このような場合には 13.3.9) のベンフィールド法で得た湿分と化合水との含量 (H<sub>2</sub>O±)(%) の値を用いて表わす。また窯業原料の種類によっては、その試料を恒温電気乾燥器中 105~110℃ で、2時間乾燥したものを白金るつぼにはかりとり、高温電気炉中 1000℃ で約30分間強熱し、冷後はかりその減量から計算し強熱減量 (Ignition loss%) として表わす場合もある。

注4) 還元性物質すなわち有機物、酸化第一鉄、硫化鉄などがある場合、白金るつぼが侵されるのを防ぐためばい炭を行なう。

を取り出し<sup>注5)</sup>、時計ざらでピーカーをおおい、塩酸 10 ml を徐々に加えて酸性にする。

4) 白金るつぼに付着した沈殿は少量の塩酸で溶解しピーカー中の主液に加え、加熱して炭酸ガスを追い出したのち、磁製蒸発ざら(平底容量 300ml)に移し湯浴上で蒸発乾固する。

5) 塩酸(1+1) 10ml を加えてふたたび蒸発乾固したのち、砂浴上で約 160℃ に 1~2 時間加熱し、含水けい酸を脱水して<sup>注6)</sup>不溶性けい酸とする。

6) 冷後塩酸(1+1) 10ml を加えて加温し、可溶性成分が溶解すればさらに温水約 50ml を加え、ふたたび加温し直ちに細かい沓紙(5種B)で沓過し、蒸発ざらに付着したけい酸をゴム棒で、できるだけこすり取り、沓紙上に洗い落す。

7) はじめ温塩酸(2%)、つぎに温水でじゅうぶん洗浄したのち、この沈殿を沓紙と共に湿ったまま先の白金るつぼに入れ保存して置く。

8) 3.3.6) の蒸発ざらに水酸化ナトリウム溶液(1%) 5ml を加え湯浴上で加温し<sup>注7)</sup>、これに沓液を移しふたたび乾固して前操作を繰り返す。

9) 沓液は酸化アルミニウム、酸化第二鉄、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウムなどを定量する溶液(A)とする。

10) ここに得た沈殿を白金るつぼに入れ保存して置いた 3.3.7) の沈殿と合併し、徐々に乾燥しじゅうぶん脱水したのち、低温度で灰化し電気炉中 1000~1100℃ で 30~60 分間強熱する。

11) デシケーター中で 20 分間放冷後はかり、さらに 20 分間強熱し恒量<sup>注8)</sup> となるまで強熱を繰り返す。

12) 3.3.11) の白金るつぼのけい酸を硫酸(1+1)の数滴で湿したのち、10ml のふっ化水素酸<sup>注9)</sup>を加え、砂浴上でじゅうぶん注意し加熱蒸発する。硫酸の白煙が認められなくなったらふたたび数滴の硫酸(1+1)とふっ化水素酸 3ml を加えて蒸発乾固を繰り返す。

13) 硫酸の白煙が認められなくなったら、電気炉中 1000~1100℃ で 15 分間強熱しデシケーター中で 20 分間放冷後はかる。

14) なお全操作にわたって空実験を行ない次式によって二酸化けい素の含有量を算出する。

$$\text{二酸化けい素 (SiO}_2\text{) (\%)} = \frac{(W - W') - (B - B')}{S} \times 100$$

ここに W : 3.3.11) の白金るつぼと沈殿の含量 (g)

W' : 3.3.13) のふっ化水素酸処理後の白金るつぼの重量 (g)

B : 3.3.11) の W に相当する空実験の重量 (g)

B' : 3.3.13) の W' に相当する空実験の重量 (g)

S : 試料はかりとり量 (g)

15) この際白金るつぼの中に残さがあるからこれに少量の融解合剤を加え加熱融解し、少量の塩酸で溶かし 3.3.9) の溶液(A)に合併し酸化アルミニウム、酸化第二鉄、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウムなどを定量する溶液(A')とする。

注5) 白金るつぼをピーカーの中に入れて塩酸を注加すると、マンガン酸塩の分解によって塩素が発生し、るつぼを侵す場合があるので必ずるつぼを取り出したのち塩酸を注加する。

注6) 硝子棒の先端をへん平にしたもので、乾固物をすりつぶして脱水しやすくする。

注7) 蒸発ざらの内面にけい酸が付着して、ゴム棒などでこすっても完全に取れないから、水酸化ナトリウム溶液(1%)を加え、加温しながら内面全体に作用させて溶解する。

注8) 恒量は繰り返しの減量が 0.5mg 以下になるまで行なわなければならない。

注9) ふっ化水素酸は 10ml 中に蒸発残さが 0.3mg 以下の純度のものでなければならない。

## 4. 酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 定量法

### 4.1 要 旨

けい酸分離後の溶液に塩化アンモニウムと過酸化水素水を加え、アンモニア水で中和し沈殿をこしわけ、これを灰化強熱し冷後はかる。これより別に定量した酸化第二鉄<sup>注10)</sup>、酸化チタン、酸化マンガン、五酸化りんなどを差し引いて酸化アルミニウムとする。

### 4.2 試 薬

- 1) 塩酸 (1+1)
- 2) アンモニア水
- 3) 過酸化水素水 (10%)
- 4) 塩化アンモニウム溶液 (10%)
- 5) 硝酸アンモニウム溶液 (2%)  
(アンモニア水数滴を加えて弱アルカリ性とする)

### 4.3 操 作

- 1) 3.3.15) の溶液 (A') に塩化アンモニウム溶液 (10%) 20 ml, 過酸化水素水 (10%) 5ml を加えて、かきまぜながらアンモニア水を少しづつ滴加して中和し<sup>注11)</sup> さらに数滴のアンモニア水を過剰に加え弱アルカリ性とし煮沸する。
- 2) 過剰のアンモニアを追出したのち、温所にしばらく静置し沈殿が沈降したら傾斜法で沝過し、沈殿は温硝酸アンモニウム溶液 (2%) で数回洗浄後元のビーカーに洗いもどし、塩酸 (1+1) 10ml を加え加温溶解し、前操作を繰り返す。ただし繰り返すの際、弱アルカリ性としたとき少量の沝紙バルブを加える。またビーカーに付着した沈殿は沝紙片とゴム棒でこすりとり、沝紙上に洗い落す。
- 3) この沝液を (B) とし、酸化カルシウム、酸化マグネシウムなどの定量用に保存し置く。
- 4) 沈殿は沝紙と共に重量既知<sup>注12)</sup> の磁製るつぼ (W) に入れて乾燥灰化したのち、電気炉中1000~1100℃で1時間強熱しデシケーター中に放冷後はかる。恒量 (W') となるまで<sup>注13)</sup> 繰り返す。W'-W は酸化物すなわち酸化第二鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マンガン、五酸化りんの総重量であって、一般に  $\text{R}_2\text{O}_3$  と称する。
- 5) これから別に定量した酸化第二鉄、酸化チタン、酸化マンガン、五酸化りんを差し引いて酸化アルミニウムとする。なお全操作にわたって空実験を行ない、次式によって酸化アルミニウムの含有量を算出する。

$$\text{酸化アルミニウム}(\text{Al}_2\text{O}_3) (\%) = \frac{(W' - W) - (B' - B)}{S} \times 100 - F - T - M - P$$

注10) 酸化第二鉄は、すべての鉄を酸化第二鉄に換算した値である。

注11) 水酸化アルミニウムの量が多く、水酸化第二鉄の量が少ない時は、中和の終点が不鮮明であるから、この際はメチルオレンジ指示薬の数滴を加えるとよい。

注12) 磁製るつぼ (容量 30ml) を電気炉中 1000~1100℃ で約20分間強熱しデシケーター中に放冷後はかる。

注13) 恒量は繰り返しの減量が 0.3mg 以下になるまで行なわなければならない。

- ここに W' : 4.3.4) の磁製るぼつと沈殿の含量 (g)  
 W : 4.3.4) の空磁製るつぼの重量 (g)  
 B' : 4.3.4) の W' に相当する空実験の重量 (g)  
 B : 4.3.4) のWに相当する空実験の重量 (g)  
 F : すべての鉄を酸化第二鉄に換算した (%)  
 T : 酸化チタン (%)  
 M : 酸化マンガン (MnO)(%) に 1.0752 を乗じて Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に換算した値 (%)  
 P : 五酸化りん (%)  
 S : 試料はかりとり量

## 5. 酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) 定量法

### 5.1 要 旨

沈殿 (R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) にピロ硫酸カリウムを加えて融解し、冷後硫酸 (5%) に溶かし、比色管または目盛付きビーカーに移し、過酸化水素水 (10%) を加えて発色させ比色し、酸化チタンを定量する。

### 5.2 試薬および調製法

- 1) 硫酸 (5%)
- 2) 過酸化水素水 (10%)
- 3) ピロ硫酸カリウム (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)
- 4) 硫酸チタン標準液

最純酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) 約 1g を白金るつぼに取り電気炉中約 1000°C で1時間強熱しデシケーター中に放冷する。この酸化チタン 0.5g を白金ざらに正確にはかりとり、ピロ硫酸カリウム 5~10g を加え、ふたをし加熱融解する。放冷後硫酸 (5%) を加え50°C 以下の温度でゆるやかに溶解する。冷後この溶液をメスフラスコ (500ml) に移し硫酸 (5%) で正確に標線までうすめてじゅうぶん振りまぜ使用する。この溶液 1ml は酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) の 0.0010g に相当する。

### 5.3 操 作

- 1) 4.3.4) の沈殿 (R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) をガラス棒の先端ですりつぶし、ピロ硫酸カリウム 5~10g を加え、はじめ徐々に熱し、のち強熱融解する<sup>注14)</sup>。
- 2) 放冷後硫酸 (5%) を加え50°C 以下に加温溶解し、溶液を適当な比色管または目盛付きビーカーに移し、過酸化水素水 (10%) 1ml を加え一定容積たとえば50, 100, 200ml にうすめ振りまぜる。
- 3) 別に同形の比色管または目盛付きビーカーに過酸化水素水 (10%) 1ml, 硫酸 (5%) を試験溶液と同量入れ、これにビュレットより硫酸チタン標準液を滴下し振りまぜ、試料を入れ

注14) 強熱の温度は 700~800°C とし、時々磁製るつぼをるつぼばさみで回転し融解しやすくする。

た比色管の色度と同色になるまで滴下する<sup>注15)</sup>。

4) 硫酸チタン標準液の滴下量より酸化チタンの含有量を次式によって算出する。なお全操作にわたって空実験を行なう。

$$\text{酸化チタン(TiO}_2\text{)} (\%) = \frac{0.0010 \times (A-B)}{S} \times 100$$

ここに A : 5.3.3) の硫酸チタン標準液の滴下量 (mL)

B : 5.3.3) の空実験硫酸チタン標準液の滴下量 (mL)

S : 試料はかりとり量 (g)

## 6. 酸化第二鉄 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 定量法

### 6.1 要 旨

酸化チタンを比色定量した溶液に、アンモニア水を加え鉄を沈殿せしめこしわける。沈殿を塩酸に溶解し塩化第一すず溶液で還元し、塩化第二水銀溶液で過剰の塩化第一すずを酸化し、これに硫酸マンガン溶液を加え過マンガン酸カリウム標準液で滴定し酸化第二鉄として定量する。これより別に定量した酸化第一鉄を酸化第二鉄に換算した値を差し引いて、真の酸化第二鉄とする。

### 6.2 試薬および調製法

- 1) 塩 酸
- 2) 塩酸 (1+1)
- 3) 硫 酸
- 4) りん酸 (比重 1.70)
- 5) アンモニア水
- 6) しゅう酸ナトリウム (標準試薬)
- 7) 塩化第二水銀飽和溶液
- 8) 特級粒状金属すず
- 9) 塩化第一すず溶液

塩酸 100 mL をビーカーに入れ、結晶塩化第一すず (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) 50 g を少量ずつ加えて溶かし<sup>注16)</sup> 水で 1 l にうすめる。この溶液に少量の特級粒状金属すずを入れかつ色びんに密栓して保存する。

- 10) 硫酸マンガン溶液

結晶硫酸マンガン (MnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) 67g を水 600ml に溶かし、りん酸 (比重 1.70) 138 ml と硫酸 130ml を加え水で 1 l にうすめる。

- 11) N/20 過マンガン酸カリウム標準液

注15) 酸化チタン量が多くて比色困難なときは、全液を適当なメスフラスコに移し、稀釈した上その一定量を分取し比色する。あるいは光電光度計によって測定する。

注16) 溶けにくい時は加温する。

過マンガン酸カリウム (KMnO<sub>4</sub>) 3.2g を三角フラスコ (2*l*) にはかり、水 2050*ml* を加え加熱し 1～2 時間静かに煮沸をつづけたのち、加熱をやめ暗所に一夜放置する。あらかじめ熱湯洗浄したかつ色びんに、ガラス汙過器 (1G4) を用い汙過し、汙過後汙過器に付着した溶液は水洗することなく暗所に貯えて置く。この標準液の力価 (f) は、つぎのようにして求める。しゅう酸ナトリウム (標準試薬) 0.1～0.2 g を正しく 500 *ml* ビーカーにはかりとり水約 200*ml*、硫酸 (1+1) 20 *ml* を加え 60～70℃ に加温し、過マンガン酸カリウム標準液で最後の 1 滴によって溶液が微紅色を呈するまで滴定し終点とする。

つぎの式によって力価を算出する。

$$f = \frac{G}{A \times 3.350}$$

ここに f : N/20 過マンガン酸カリウム標準液の力価

G : しゅう酸ナトリウムのはかりとり量 (mg)

A : 過マンガン酸カリウム標準液の滴定量 (ml)

### 6.3 操 作

1) 5.3.2) の酸化チタンを比色定量した溶液にアンモニア水 10～20*ml* を加え加熱沸騰し水酸化鉄を沈殿させる。

2) 汙過し温水で 2～3 回洗浄し沈殿を元のビーカーに洗いもどし、汙紙に付着した微量の沈殿は温塩酸 (1+1) を注ぎ溶解し、水洗しビーカーに加える。

3) 塩酸 (1+1) 10*ml* を加え、溶液が 5～10 *ml* となるまで加熱濃縮する。これに塩化第一すず溶液を 1 滴ずつ加えて還元したのち、さらに 1～2 滴過剰に加え水でじゅうぶんに冷却する。

4) つぎに塩化第二水銀飽和溶液 5 *ml* を加えよく振りまぜる。これを冷水で 200～300 *ml* にうすめ、硫酸マンガン溶液 10～15*ml* を加えよく振りまぜながら N/20 過マンガン酸カリウム標準液で、最後の 1 滴によって溶液が微紅色を呈するまで滴定し終点とする。

5) なお全操作にわたって空実験を行ない、次式によって酸化第二鉄の含有量を算出する。

$$\text{酸化第二鉄 (Fe}_2\text{O}_3) (\%) = \frac{0.003993 \times f \times (A - B)}{S} \times 100 - (C \times 1.1114)$$

ここに A : 5.3.4) の N/20 過マンガン酸カリウム標準液の滴定量 (ml)

B : 5.3.4) の空実験の過マンガン酸カリウム標準液の滴定量 (ml)

f : 過マンガン酸カリウム標準液の力価

C : 酸化第一鉄 (FeO) (%)

S : 試料はかりとり量 (g)

## 7. 酸化カルシウム (CaO) 定量法

### 7.1 要 旨

アルミニウム、チタン、鉄、マンガン、りんなどの水酸化物の沈殿を分離した滷液 (B) にしゅう酸アンモニウムの溶液を加え、しゅう酸カルシウムを沈殿させる。沈殿をこしわけ硫酸で分解し、遊離したしゅう酸を過マンガン酸カリウム標準液で滴定し、間接に酸化カルシウムを定量する。

### 7.2 試 薬

- 1) 硫酸 (1+3)
- 2) アンモニア水
- 3) しゅう酸アンモニウム飽和溶液
- 4) 6.2.11) の N/20 の過マンガン酸カリウム標準液

### 7.3 操 作

1) アルミニウム、チタン、鉄、マンガン、りんなどの水酸化物の沈殿を分離した 4.3.3) の滷液 (B) を煮沸し、これに飽和しゅう酸アンモニウム熱溶液 10ml をかきまぜながら徐々に加え、溶液が約200ml になるまで湯浴上で加温し、アンモニア水4～5滴加え、かきまぜたのち数時間放冷する。

2) この溶液をこしわけじゅうぶんに水洗し、滷液は酸化マグネシウム定量用にする。沈殿は元のビーカーに洗い戻し、滷紙に付着した微量の沈殿は温硫酸 (1+3) を注ぎ溶解し、水洗しビーカーに加える。

3) ビーカーに25ml の硫酸 (1+3) を加えて溶液を水で 200～250 ml にうすめ、60～70℃ に温めて絶えずかきまぜながら N/20 過マンガン酸カリウム標準液を滴下し、最後の1滴によって溶液が微紅色を呈するまで滴定し終点とする。

4) なお全操作にわたって空実験を行ない、次式によって酸化カルシウムの含有量を算出する。

$$\text{酸化カルシウム (CaO) (\%)} = \frac{0.001402 \times f \times (A - B)}{S} \times 100$$

ここに A : 7.3.3) の N/20 過マンガン酸カリウム標準液の滴定量 (ml)

B : 7.3.3) の空実験の N/20 過マンガン酸カリウム標準液の滴定量 ((ml)

f : 6.2.11) の N/20 過マンガン酸カリウム標準液の力価

S : 試料はかりとり量 (g)

## 8. 酸化マグネシウム (MgO) 定量法

### 8.1 要 旨

しゅう酸カルシウムを分離した溶液に、りん酸二アンモニウム溶液とアンモニア水とを加えて激しくかきまぜ、りん酸アンモニウムマグネシウムを沈殿させる。沈殿をこしわけ強熱しピロりん酸マグネシウムとしてはかり、係数を乗じ酸化マグネシウムとする。

### 8.2 試 薬

- 1) アンモニア水
- 2) アンモニア水 (5%)
- 3) りん酸二アンモニウム溶液 (10%)

### 8.3 操 作

1) 6.3.2) のしゅう酸カルシウムを分離した溶液に、りん酸二アンモニウム溶液 (10%) 10ml とアンモニア水 50~70ml を加え、激しくガラス棒でかきまぜ沈殿を生成せしめ一夜冷所に放置する。

2) ち密な濾紙でこしわけ、ビーカーに付着した沈殿はゴム棒でこすり取り、濾紙上に洗い落としアンモニア水 (5%) でじゅうぶん<sup>注17)</sup>に洗浄する。

3) 沈殿を<sup>注18)</sup>重量既知の磁製のつぼ (W)<sup>注19)</sup>に入れ乾燥灰化したのち電気炉中900~1000℃に30~60分強熱し、デシケーター中に放冷後ピロりん酸マグネシウムとしてはかる。この重量を(W')とする。

4) なお全操作にわたって空実験を行ない、次式によって酸化マグネシウムの含有量を算出する。

$$\text{酸化マグネシウム(MgO)(\%)} = \frac{(W' - W) - (B' - B)}{S} \times 0.3622 \times 100$$

ここにW: 8.3.3) の空磁製のつぼの重量 (g)

W': 8.3.3) の磁製のつぼと沈殿の含量 (g)

B: 8.3.3) のWに相当する空実験の空磁製のつぼの重量 (g)

B': 8.3.3) のWに相当する磁製のつぼと沈殿の含量 (g)

S: 試料はかりとり (g)

注17) 濾液に硝酸と硝酸銀溶液を加えて白濁の認められないまで洗浄する。

注18) 沈殿が多量で溶液中アンモニウム塩類を含む場合は、沈殿を塩酸で溶解し、少量のりん酸二アンモニウム溶液を加え、再沈殿操作を行なう。

注19) 磁製のつぼ (15ml) を電気炉中 900~1000℃ で約20分間強熱しデシケーター中に放冷後はかる。



## 9. 酸化第一鉄 (FeO) 定量法

### 9.1 要 旨

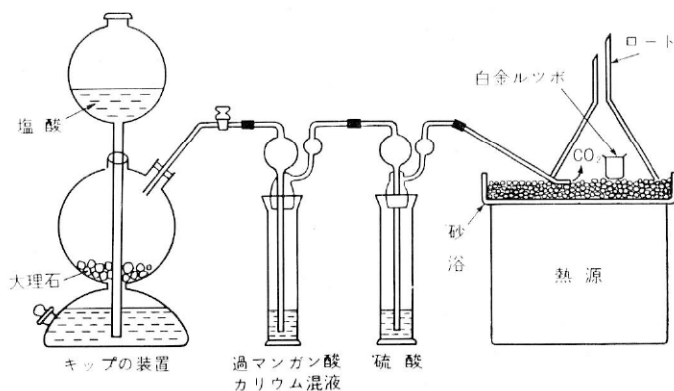
試料を白金のつぼにはかり、硫酸とふっ化水素酸を加え炭酸ガス気流中で加熱分解したのち、ほう酸飽和溶液を加え、過マンガン酸カリウム標準液で滴定し酸化第一鉄を定量する。

### 9.2 試 薬

- 1) 塩 酸
- 2) 硫 酸
- 3) 硫酸 (1+1)
- 4) 特級ふっ化水素酸
- 5) 炭酸ナトリウム溶液 (10%)
- 6) 過マンガン酸カリウム溶液 (5%)
- 7) ほう酸飽和溶液
- 8) 石灰石 (炭酸ガス発生用)
- 9) 6.2.11) の N/20 過マンガン酸カリウム標準液

### 9.3 装 置

第1図に示すものを標準とする。



第1図 酸化第一鉄定量装置

### 9.3.1 炭酸ガス発生装置

キップ式装置を用い、石灰石と塩酸で炭酸ガスを発生させる。

### 9.3.2 炭酸ガス洗浄装置

過マンガン酸カリウム混液〔過マンガン酸カリウム溶液（5%）1+炭酸ナトリウム溶液（10%）1〕を入れたガス洗浄びんに、硫酸を入れたガス洗浄びんを連結し炭酸ガスを洗浄する。

### 9.3.3 分析装置

砂浴上に大形漏斗をさかさにし、その中に白金るつぼを置く。

## 9.4 操 作

1) 試料 0.5g を正確に白金るつぼ（容量 25ml）にはかりとり、硫酸（1+1）5ml とふっ化水素酸 10ml を加えふたをし、砂浴上で第1図に示した炭酸ガス発生装置から炭酸ガスを発生させながら、炭酸ガス気流中で10～15分加熱分解する。

2) 冷水 250～300ml とほう酸飽和溶液 10ml を入れたビーカーに白金るつぼごと入れ、振りまぜながら N/20 過マンガン酸カリウム標準液を滴下し、最後の1滴によって溶液が微紅色を呈するまで滴定し終点とする。

3) なお全操作にわたって空実験を行ない、次式によって酸化第一鉄の含有量を算出する。

$$\text{酸化第一鉄(FeO)(\%)} = \frac{0.003593 \times f \times (A - B)}{S} \times 100$$

ここに A : N/20 過マンガン酸カリウム標準液の滴定量 (ml)

B : 空実験の N/20 過マンガン酸カリウム標準液の滴定量 (ml)

f : N/20 過マンガン酸カリウム標準液の力価

S : 試料はかりとり量 (g)

## 10. アルカリ (K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O) 定量法

### 10.1 要 旨

試料を塩化アンモニウムと炭酸カルシウムとで融解し、熱水で抽出し、滷液から塩化物としてナトリウムとカリウムの含量をはかり、カリウムを塩化白金カリウムとしてはかり、含量からカリウムを差引いてナトリウムとする。

### 10.2 試薬および調製法

- 1) 塩 酸
- 2) 塩酸 (1+1)
- 3) アンモニア水
- 4) 塩化アンモニウム

- 5) 炭酸カルシウム：特級。特にアルカリ含有量の少ないもの。
- 6) 炭酸アンモニウム溶液（20%）：特級炭酸アンモニウム  $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$  100g を水に溶かし、アンモニア水 35ml を加え、500ml とする。
- 7) しゅう酸アンモニウム溶液（飽和）：しゅう酸アンモニウム  $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$  5g に水 100ml を加えふりまぜる。
- 8) 塩化バリウム溶液（10%）：特級塩化バリウム  $[\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  10g を水に溶かし、100ml とする。ち密な濾紙（5種C）で濾過し、ガラスびん中に保存する。
- 9) 塩化白金酸溶液：塩化白金酸  $[\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  10g を水に溶かし、225ml とする。
- 10) エチルアルコール：比重 0.860（15℃）

### 10.3 操 作

- 1) 試料 0.5g を正確にはかりとってめのう乳鉢に入れ、塩化アンモニウム 0.5g と混ぜ合わせる。つぎに炭酸カルシウム 4g をはかり、その 3/4 をこれに加えてよくすり混ぜる。白金るつぼ（容量 30ml）の底に残りの炭酸カルシウムの半量をしき、その上に乳鉢の混合物を移す。残りの炭酸カルシウムを乳鉢に入れ付着している試料をこすりとり、るつぼ内の混合物をおおう。
- 2) るつぼを電気炉に入れ、ゆるやかに温度をあげ 350～400℃ で約15分間熱して塩化アンモニウムを分解させたのち、温度をあげ、800～850℃ で約40分間加熱する。
- 3) るつぼが冷却したのち、温水を加えて内容物を乳鉢の中に移し入れ、乳棒で磨砕してからピーカー（容量 300ml）に洗い移し、これを加熱し、煮沸したら濾過する。温水で2～3回洗浄したのち、沈殿をもとのピーカーの中に洗いおとす。これをふたたび煮沸し、前に使用した濾紙を用いて濾過し、温水で洗浄する<sup>注20)</sup>。
- 4) 濾液にアンモニア水 1ml を加えて加温し、炭酸アンモニウム溶液（20%）10ml を加え、炭酸カルシウムを沈殿させる。
- 5) 濾過し、温水で洗浄し、濾液を白金ざら（容量200ml）に移し、湯浴上で蒸発乾固する。
- 6) 乾固した白金ざらは、砂浴上で加熱し<sup>注21)</sup>、塩化アンモニウムを分解させ、さらにガスバーナーの炎を弱めて軽く焼く<sup>注22)</sup>。
- 7) 放冷した白金ざらに温水を加え、内容物を溶かし、ピーカー（容量100ml）に移し、リトマス試験紙の小片を入れ、塩酸（1+1）を加え微酸性にする。
- 8) 溶液を煮沸し、塩化バリウム溶液（10%）を1滴加え<sup>注23)</sup>、白色沈殿を生ずればさらに数滴加え、一夜静置する。
- 9) これにアンモニア水を加えアルカリ性とし、煮沸し、しゅう酸アンモニウム溶液（飽和）数滴と炭酸アンモニウム溶液（20%）1ml を加え約20分間静置する。小型濾紙で白金ざらに濾過し洗浄する。
- 10) 濾液を蒸発乾固したのち弱い炎で軽く焼く。
- 11) 放冷後温水でピーカーに溶かし入れ、アンモニア水を1滴加えて煮沸し、炭酸アンモニ

注20) 濾紙上の沈殿をピーカーに移し、塩酸を加える。分解が完全に行なわれていれば全部溶解する。

注21) 直接バーナーで焼くと、脱水が不完全の場合に飛散して内容物を損失する恐れがある。白金ざらを時計ざらでおおって砂浴上のせるのがよい。

注22) 塩化アルカリは強熱すると、分解損失するので、白金ざらが暗赤色を呈する程度にとどめる。

注23) 試料中に硫化物があると、硫酸となって濾液に入るので取り除く。塩化バリウム溶液を加えたとき、沈殿の量が多いか、試料粉末のときに硫化物を多量に認めたときは、液量を 70～80ml にして塩化バリウムを加えるとよい。

ウム溶液（20%）を数滴加えてしばらく静置し、白金ざらに滲過、洗浄し、ふたたび蒸発乾固し、弱い炎で焼く。ピーカーに温水で溶かし入れる。このとき溶液が濁れば、前回のよう炭酸アンモニウム溶液を加え、滲過、洗浄、蒸発乾固、軽く焼く操作を繰り返す。

12) ピーカーに溶かし入れた液が濁らなくなったら、重量既知の白金ざら（容量100ml）に移し、塩酸1滴を加え蒸発乾固する。これを恒温電気乾燥器中で乾燥したのち、弱い炎で軽く焼き、デシケーター中で放冷して秤量する。これは塩化ナトリウムと塩化カリウムの含量である。

13) これを少量の水で溶かし、含量0.01gについて塩化白金酸溶液を1mlの割に加え、湯浴上で蒸発し、シロップ状になったら冷し、これにエチルアルコール<sup>注24)</sup>約20ml加え、塩化白金ナトリウムを溶かし、傾斜法で上澄み液をピーカーに移す<sup>注25)</sup>。これを繰り返し、アルコールが呈色しなくなったら、湯浴上でアルコールを蒸発させ、恒温電気乾燥器中で130℃で乾燥する。デシケーター中で放冷したのち塩化白金カリウムを秤量する。

14) なお全操作にわたって空実験を行ない、次式によって酸化カリウム、酸化ナトリウムの含有量を算出する。

$$\text{酸化カリウム(K}_2\text{O)}(\%) = \frac{0.1938 \times W'}{S} \times 100$$

$$\text{酸化ナトリウム(Na}_2\text{O)}(\%) = \frac{0.5303 \times (W - W' \times 0.3068)}{S} \times 100$$

W： 塩化ナトリウムと塩化カリウムの含量 (g)

W'： 塩化白金カリウムの重量 (g)

S： 試料はかりとり量 (g)

## 11. 五酸化りん (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 定量法

### 11.1 要 旨

試料を硝酸とふっ化水素酸で分解し、りんモリブデン酸アンモニウムとして沈殿させ、アルカリに溶かし、酸で滴定し、五酸化りんを定量する。

### 11.2 試薬および調製法

- 1) 硝酸
- 2) 硝酸（2+100）
- 3) アンモニア水
- 4) 硝酸カリウム溶液（1%）：硝酸カリウム [KNO<sub>3</sub>] 10g を水に溶かし 1l とする。
- 5) 硝酸アンモニウム

注24) アルコールの比重と温度

比重	温度(°C)	比重	温度(°C)
0.864	10	0.851	25
0.860	15	0.847	30
0.855	20		

注25) 液が濁る場合は小型滲紙で塩化白金カリウムを滲過し、アルコールで洗浄したのち滲紙を恒温器で乾燥する（乾燥が不じゅうぶんときは、アルコールが残るため白金黒となる）。熱水を滲紙上にそそぎ塩化白金カリウムを溶かし、重量既知の白金ざらに移し、蒸発乾固したのち、恒温器に入れ、130℃で乾燥してはかる。

6) モリブデン酸アンモニウム溶液：モリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 40gを温水 300ml に溶かし、アンモニア水 80ml を加え、冷却後、これを硝酸 (1+1) 600ml 中に少量ずつ、冷却しながら注加する。

7) N/10 硝酸標準液：硝酸 6.5ml に水を加えて 1l とする。この標定は、N/10 水酸化ナトリウム標準液で行なう。N/10 水酸化ナトリウム標準液をピペットではかりとり、これに数滴のフェノールフタレイン指示薬を加え、本溶液で滴定する。

8) N/10水酸化ナトリウム標準液：水酸化ナトリウム 4g を水 1l にとかし、飽和水酸化バリウム溶液 2ml を加えて強く振り、炭酸ガスをさえぎり 2 日放置したのち上澄み液をとる。この標定は、デシケーター中で乾燥したスルファミン酸（標準試薬）0.2~0.25g(N/10 NaOH 1ml=9.71mg スルファミン酸)を正確にはかり、水約 25ml に溶解し、ブロムチモールブルー指示薬を加えて本溶液で滴定する。

$$f = \frac{G}{A \times 0.00971}$$

A : N/10水酸化ナトリウムの滴定量 (ml)

G : スルファミン酸のはかりとり量 (g)

9) フェノールフタレイン指示薬：フェノールフタレイン $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\cdot\text{O}]$ 0.1g をエチルアルコール (95%) 90ml に溶かし、水を加えて 100ml とする。

### 11.3 操 作

1) 試料 0.5g を正確に白金ざら (容量 100ml) にはかりとる。少量の水で湿し、硝酸10ml とふっ化水素酸 8ml を加え、白金線をよくかきまぜ、砂浴上で徐々に加熱し、分解し、蒸発乾固する。

2) 硝酸 5ml を加え、ふたたび蒸発乾固し、内容物がかっ色になるまで加熱する。

3) 硝酸 10ml を加え、時計ざらでふたをして静かに加熱、溶解する。温水でうすめ、目盛付きビーカー (容量 300ml) に汙過し、温水で洗浄する。

4) 汙液にアンモニア水 (1+1) を、わずかに水酸化アルミニウムの沈殿が生ずるまで徐々に加え、つぎに硝酸を沈殿が溶解するまで加え、さらに過剰に 5ml 加える。

5) これに硝酸アンモニウム 5g を加え、水で液量を約 150ml にうすめ、約60℃に加温する。

6) これにあらかじめ、約 60℃ に加温したモリブデン酸アンモニウム溶液 30~50ml を加え、よく振りまぜたのち、50~60℃の温浴中に約 1 時間静置後、一夜放置する。

7) これをち密な汙紙 (5 種 C) で汙過し、ビーカーおよび沈殿を硝酸 (2+100) で洗浄し、つぎに硝酸カリウム溶液 (1%) でビーカーおよび沈殿をじゅうぶん洗浄する。

8) 沈殿は汙紙と共にもとのビーカーに入れ、N/10 水酸化ナトリウム標準液を少し過剰に加えて溶解し、汙紙をじゅうぶん破碎したのち、水約 50ml、フェノールフタレイン指示薬数滴を加え、N/10硝酸標準液で赤色の消失するまで滴定する。

9) なお全操作にわたって空実験を行ない、次式によってりん酸の含有量を算出する。

$$\text{五酸化りん (P}_2\text{O}_5\text{)(\%)} = \frac{0.000309 \times [(A \times f - A' \times f') - (A \times f - A'' \times f')]}{S} \times 100$$

A : N/10水酸化ナトリウム標準液の滴定量 (ml)

- A' : N/10硝酸標準液の滴定量 (ml)  
 A'' : 空実験に要したN/10硝酸標準液の量 (ml)  
 f : N/10水酸化ナトリウム標準液の力価  
 f' : N/10硝酸標準液の力価  
 S : 試料はかりとり量 (g)

## 12. 酸化マンガン (MnO) 定量法

### 12.1 要 旨

試料をふっ化水素酸および硫酸で分解し、過よう素酸カリウムを加えて過マンガン酸イオンの色を発色させて、これを比色定量する。

### 12.2 試 薬

- 1) 硫酸 (1+1)
- 2) ふっ化水素酸
- 3) リン酸 (1+1)
- 4) 過よう素酸カリウム [KIO<sub>4</sub>]
- 5) N/20過マンガン酸カリウム標準液：6.2.11) で調製したもの。

### 12.3 操 作

1) 試料0.5gを正確に白金ざらにはかりとり、水で湿して硫酸(1+1)20mlを加え、白金線でかきませ、ふっ化水素酸5mlを加え、さらによくかきませる。

2) 砂浴上で加熱、分解し、白煙をじゅうぶん発生させたのち<sup>注26)</sup>、室温に冷却し、静かに水を加える。

3) 激しい反応が終ったら、さらに水50mlを加え、砂浴上で加温して溶解する。

4) これを目盛付きビーカー(容量300ml)に移し、リン酸(1+1)5ml、硫酸(1+1)10mlを加えて煮沸し、熱源よりおろして<sup>注27)</sup>過よう素酸カリウム0.5gを加えてふたたび加熱し<sup>注28)</sup>、完全に発色させたのち冷却する。全量が200mlとなるように水を加える。

5) 同型のビーカーにリン酸(1+1)5ml、硫酸(1+1)20mlをとり、水で200mlにしてN/20過マンガン酸カリウム標準液を滴加し、試料溶液と同色になったときの使用量より酸化マンガンの含有量を算出する。

$$\text{酸化マンガン (MnO) (\%)} = \frac{0.0007104 \times f \times A}{S} \times 100$$

- f : N/20過マンガン酸カリウム標準液の力価  
 A : N/20過マンガン酸カリウム標準液の使用量 (ml)  
 S : 試料はかりとり量 (g)

注26) ふっ化水素酸を完全に駆逐しなくてはならない。

注27) 過よう素酸カリウム添加の際、煮沸しながら添加すると、吹きこぼれる恐れがあるので熱源からおろして添加する。

注28) 発色の際、液量をあまり濃縮しすぎると、かえって退色するから注意を要する。

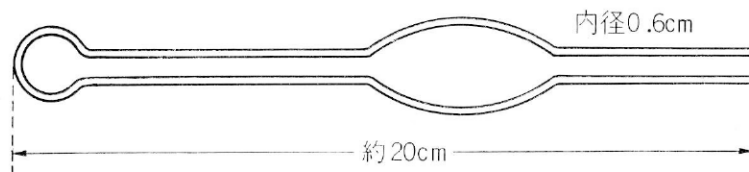
### 13. 化合水 (H<sub>2</sub>O+) 定量法 (ペンフィールド法)

#### 13.1 要 旨

一端を閉じ中央をふくらましたガラス管に試料を入れて熱し、試料を入れた末端を切断して、水分が付着している管をはかる。これを乾燥してはかり、前後の差から全水分を得る。これから、別に定量した湿分 (H<sub>2</sub>O-) を差引き、化合水 (H<sub>2</sub>O+) を得る。

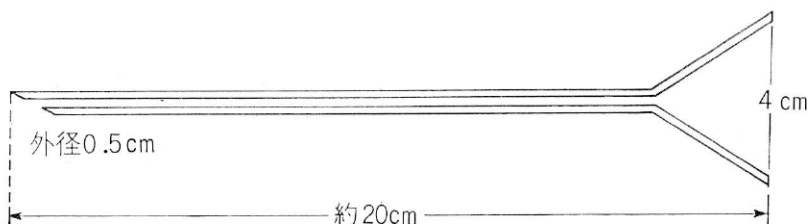
#### 13.2 器 具

ペンフィールド管；硬質ガラスで第2図のような管を作る。



第2図 ペンフィールド管

足長漏斗；第3図に示す。



第3図 足長漏斗

#### 13.3 操 作

- 1) 乾燥したペンフィールド管をしばらくてんびん室に放置したのち、その重量をはかる。
- 2) 足長漏斗を用いて、底球部に 0.5g 前後の試料を入れ、重量をはかり、その差を試料重量とする。
- 3) 冷水で湿した布で中球部を包み、水平か、いくらか底球部を高くして保持する<sup>注29)</sup>。
- 4) メッセルバーナーで底球部を静かに熱し、徐々に温度を高めてバーナーを全開して約10分間加熱を続ける<sup>注30)</sup>。
- 5) 軟化している底球部をるつぼはさみを用いて切断する<sup>注31)</sup>。
- 6) 切断した管は、直ちにゴム栓をはめ、中球部の水が流れぬように保ち、室温まで放冷す

注29) 湿布は追出された水分を凝縮させるためなので、常に冷たい状態に保つ。管の口が濡らぬよう気をつける。

注30) これで全水分が追出されるはずであるが、特殊なもの(潜石、トパーズなど)は、この温度では不足なので、電気炉で加熱し、吸収法によって求める。

注31) 管の方に試料が残らぬように気をつけて切断し、管の切断部はよく封じて破損しないようにしておく。

る。

7) 湿布を取り除き、乾いた布でまわりの湿気をふく。ゴム栓をはずしてはかったのち、恒温電気乾燥器内で乾燥する。

8) てんびん室にて放冷したのちはかる。

9) 重量の減量が全水分である。次式により化合水を算出する。

$$\text{化合水 (H}_2\text{O+)(\%)} = \frac{W}{S} \times 100 - H'$$

H': 2.2.3) で定量した湿分 (H<sub>2</sub>O-%)

W: 切断したペンフィールド管中の水分量 (g)

S: 試料はかりとり量 (g)

第 1 表 けい酸塩岩石の分析例 No.1

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO <sub>2</sub>	75.10	63.18	65.91	60.03	62.77	72.62	44.63	63.35	78.56
TiO <sub>2</sub>	0.08	0.60	0.38	0.54	0.78	0.34	0.23	0.55	0.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.59	16.40	16.70	15.84	16.60	10.54	36.96	29.15	14.26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.87	2.31	0.33	0.34	2.71	1.05	0.11	0.17	0.03
FeO	0.50	3.29	4.43	4.19	2.74	1.51	0.07	0.09	0.22
MnO	0.04	0.09	0.16	0.12	0.18	0.07	—	—	0.00
MgO	0.19	2.17	2.13	2.90	2.06	1.38	0.27	0.05	0.09
CaO	0.94	4.66	4.36	11.72	0.50	2.66	0.22	0.60	0.05
Na <sub>2</sub> O	3.35	3.25	2.82	2.51	1.84	2.44	0.59	0.19	0.33
K <sub>2</sub> O	4.05	2.37	0.70	0.93	3.60	2.92	0.31	0.25	3.24
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04	0.17	0.12	0.15	0.25	0.18	—	—	—
H <sub>2</sub> O+	0.62	0.98	1.40	0.37	3.57	1.26	13.21	—	2.55
H <sub>2</sub> O-	0.34	0.28	0.14	0.24	1.30	0.40	3.30	—	0.35
SO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	0.03
CO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	2.13	—	—	—
C	—	—	—	—	0.70	0.14	—	—	—
Ig. loss	—	—	—	—	—	—	—	5.47	—
Total	99.71	99.75	99.58	99.88	99.60	99.64	99.90	99.87	99.76
S K	—	—	—	—	—	—	35<	32	—

けい酸塩岩石分析例 No.2

No.	分 析 者	試料採取者	試 料 品 名	採 取 場 所
1	前田 憲二郎	松原秀樹	両雲母花崗岩	福島県石川郡玉川村
2	前田 憲二郎	松原秀樹	片状角閃石黒雲母石英閃緑岩	福島県石川郡玉川村
3	山田 貞子 (現 大森)	野沢 保	石榴石黒雲母片岩	富山県婦負郡山田村
4	山田 貞子 ( " " )	野沢 保	透輝石斜長石片岩	富山県上新川郡大山町
5	大森 江い	片田正人	粘板岩	長野県西筑麻郡木祖村
6	大森 江い	片田正人	粗粒砂岩	長野県西筑麻郡曦村
7	大森江い, 阿部喜久男(S Kのみ)	種村光郎	カオリン質粘土	栃木県河内郡羽黒村
8	前田憲二郎, 阿部喜久男(SKのみ)	安斉俊男	ろう石	福島県安積郡月形村
9	前田憲二郎, 山田貞子(現 大森)	上野三義	陶 石	熊本県天草郡天草町



## 付 録

### ノルム計算の簡略法について

#### 1. 序 言

前述分析法により求められた数値をどのように取り扱うかを少し述べてみる。

分析値により鉱物の品位を決定することは、もちろんであるが、当地質調査所においては、岩石の種類を決めることが大きな研究業務の一つになっている。外見ならびに薄片からモード分析により鉱物比を求め得る場合もあるが、顕微鏡下でも見ることのできない岩石の場合は、化学分析値からのみ岩石の性質を知ることができる。すなわち分析値からノルム計算法により標準鉱物比を求める。ノルム計算法には他にも方法があるが、ここでは、もっとも簡略に求められる“ノルム計算の簡略法”の概略をここに紹介する。これにより、化学・地質を学ぶ方々に、両者が互に理解し合う上での、何らかの貢献ができれば幸いである。

#### 2. 要 旨

従来のノルム計算法は複雑で難しいが、ここに紹介する簡略法は、化学分析百分比に係数を乗ずることにより、直ちに標準鉱物の重量百分比を知ることができる。

#### 3. 計算方法

化学分析によって得られた重量百分比(%)を、ノルム計算法に従って次の順に計算して行く。計算式中の酸化物および標準鉱物の記号は、それぞれの重量百分比(%)を示す。

1) MnO の少量は FeO に加算し、FeO として計算する。

2) TiO<sub>2</sub> は FeO と結び、チタン鉄鉱 (*il*) (TiO<sub>2</sub>・FeO) をつくる。

$$\text{TiO}_2 \times 0.8992 = \text{FeO}$$

$$\text{TiO}_2 \times 1.8992 = il$$

3) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は CaO と結び、りん灰石 (*ap*) (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・3CaO) をつくる。

$$\text{P}_2\text{O}_5 \times 1.1852 = \text{CaO}$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 \times 2.1852 = ap$$

4) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は FeO と結び、磁鉄鉱 (*mt*) (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・FeO) をつくる。FeO は(2)のチタン鉄鉱に使った残りをを用いるが、FeO が足りない場合は(5)のようにする。

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 0.4499 = \text{FeO}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 1.4499 = mt$$

5) FeO が足りない場合は、FeO から計算して磁鉄鉱をつくる。

$$\text{FeO} \times 2.2227 = \text{Fe}_2\text{O}_3$$

$$\text{FeO} \times 3.2227 = mt$$

6) 5)で残った Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はそのまま赤鉄鉱 (*hm*) (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) とする。

7) K<sub>2</sub>O は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> と結び、正長石 (*or*) (K<sub>2</sub>O・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・6SiO<sub>2</sub>) をつくる。

$$\text{K}_2\text{O} \times 1.0824 = \text{Al}_2\text{O}_3$$

$$\text{K}_2\text{O} \times 3.8274 = \text{SiO}_2$$

$$\text{K}_2\text{O} \times 5.9098 = \text{or}$$

- 8)  $\text{Na}_2\text{O}$  は  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  と結び, 曹長石 (ab) ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) をつくる。

$$\text{Na}_2\text{O} \times 1.6450 = \text{Al}_2\text{O}_3$$

$$\text{Na}_2\text{O} \times 5.8170 = \text{SiO}_2$$

$$\text{Na}_2\text{O} \times 8.4621 = \text{ab}$$

- 9) 3)の残りの  $\text{CaO}$  は  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  と結び, 灰長石 (an) ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) をつくる。

もし  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が足りない場合は 11) のようにする。

$$\text{CaO} \times 1.8181 = \text{Al}_2\text{O}_3$$

$$\text{CaO} \times 2.1430 = \text{SiO}_2$$

$$\text{CaO} \times 4.9611 = \text{an}$$

- 10) 7) 8) 9) で使った残りの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  はそのまま, 鋼玉 (C) ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) とする。

- 11)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が 9) のようにすると足りない場合は,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  から計算して灰長石をつくる。

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \times 0.5500 = \text{CaO}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \times 1.1787 = \text{SiO}_2$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2.7287 = \text{an}$$

- 12) 11) で使った残りの  $\text{CaO}$  は  $\text{SiO}_2$  と結び, けい灰石 (wo) ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) とする。

$$\text{CaO} \times 1.0715 = \text{SiO}_2$$

$$\text{CaO} \times 2.0715 = \text{wo}$$

- 13)  $\text{MgO}$  は  $\text{SiO}_2$  と結び, がん火石 (en) ( $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ) をつくる。

$$\text{MgO} \times 1.4903 = \text{SiO}_2$$

$$\text{MgO} \times 2.4903 = \text{en}$$

- 14) 4)の残りの  $\text{FeO}$  は  $\text{SiO}_2$  と結び, 鉄けい石 (fs) ( $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ) とする。

$$\text{FeO} \times 0.8363 = \text{SiO}_2$$

$$\text{FeO} \times 1.8363 = \text{fs}$$

- 15) 7) 8) 9) または 11) 12) 13) 14) で使った残りの  $\text{SiO}_2$  はそのまま石英 (Q) ( $\text{SiO}_2$ ) とする。

#### 4. 計算例

第1表の No. 1 の試料についての計算例を示す。

第2表 計算例 両雲母花崗岩

福島県石川郡玉川村産

ノルム計算	0.15	0.10	1.27		23.93	28.31	4.43	2.08		0.47	0.13	37.89	0.96	99.72
	il	ap	mt	hm	or	ab	an	C	wo	en	fs	Q	H <sub>2</sub> O±	Total
簡略法	0.15	0.09	1.26		23.93	28.35	4.42	2.08		0.47	0.15	37.85	0.96	99.71
SiO <sub>2</sub>	75.10				(59.60) 15.50	(40.11) 19.49	(38.20) 1.91			(37.92) 0.28	(37.85) 0.07	37.85		
TiO <sub>2</sub>	0.08	0.08												
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.59				(9.21) 4.38	(3.70) 5.51	(2.08) 1.62	2.08						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.87		0.87											
FeO	0.50	(0.47) 0.07	(0.08) 0.39								0.08			
MnO	0.04													
MgO	0.19									0.19				
CaO	0.94	(0.89) 0.05					0.89							
Na <sub>2</sub> O	3.35					3.35								
K <sub>2</sub> O	4.05				4.05									
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04	0.04												
H <sub>2</sub> O±	0.96													
Total	99.71													

備考：( )内は残りの数量

分析：前田憲二郎

#### 5. 後記

今回は SiO<sub>2</sub> の多い火山岩を例にあげたが、かんらん石などを含む岩石については“ノルム計算の簡略法”(地質調査所 1959)を参考にされたい。これはすでに係数を乗じた数表が掲げてあり、一つ一つ係数を乗じなくても直ちに関連した値を知ることができるようになっている。

#### 引用文献

- 岩崎岩次・桂 敬 (1958): 分析化学進歩総説, vol. 7 (16. 地球化学, 2 岩石), p. 86  
~89
- 桂 敬・中村忠晴・長島弘三 (1964): 分析化学進歩総説, vol. 13 (12. 岩石・鉱物分析), p. 130R~134R
- 地質調査所 (1962): 地質調査所報告第 195 号地質調査所分析成果表 1, 岩石・鉱物  
1954~1960
- FAIRBAIRN, H. W. et al. (1951): U. S. Geol. Surv. Bull. 980.
- STEVENS, R. E. et al. (1960): U. S. Geol. Surv. Bull. 1113.

## 主な参考図書

- 地質調査所 (1967) : 地質調査所化学分析法, 通則, No. 36 (001(3))
- 岩崎岩次 (1942) : “珪酸塩の化学分析”, 化学実験学, 第1部第9巻, 河出書房
- 岩崎岩次・小山忠四郎 (1958) : “岩石鉱物の化学分析”, 実験化学講座14, 丸善
- 梅村武雄 (1957) : 珪酸塩工業分析, 分析化学講座 7-C
- 加藤虎郎 (1935) : 標準定量分析法, 丸善
- HILLEBRAND, W. F. et al. (1953) : *Applied Inorganic Analysis* (2nd ed.), John Wiley & Sons. Inc., New York.
- BENNET, H. & HAWLEY, W. G. (1965) : *Methods of Silicate Analysis* (2nd ed.), Academic Press, London & New York.

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.

No. 40 (201(3)), 1968 : 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

Total Analysis of Limestone and Dolomite.

No. 41 (041), 1969 : ガスクロマトグラフ分析法—永田松三・米谷 宏・

大場信雄

Gas Chromatography.

けい酸塩岩石の完全分析法

前田憲二郎・大森江い・大森貞子

地質調査所化学分析法, No. 42, p.1~23, 1969

5 illus., 2 tab.

MAEDA, K.

OHMORI, E.

OHMORI, T.

当所で行なっている岩石, 窯業原料などを対象としたけい酸塩の完全分析法における標準的方法を記述した。

この方法は,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ± を分析成分とし,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ - を一試料から系統的に分離定量し,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ + を別試料から各個に定量する。

この方法の精度は, 大部分は小数点以下1けたまで, 成分によっては小数点以下2けたまで信頼できる。

543. 2. 062 : 549. 6

昭和 44 年 3 月 20 日 印刷

昭和 44 年 3 月 25 日 発行

## 工業技術院地質調査所

---

印刷者 田 中 実

印刷所 田中幸和堂印刷株式会社

東京都台東区上野 3~17~11

METHODS OF  
CHEMICAL ANALYSIS IN  
GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

TOTAL ANALYSIS OF  
SILICATE ROCKS

By

Kenjiro MAEDA

Ei OHMORI

Teiko OHMORI

GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Hisamoto-cho, Kawasaki-shi, Japan

1969

地質調化学分析  
Chem. Anal. Geol.  
Surv. J., No. 42, 1969