技術報告

マグネシアクロム質耐火物の共同分析結果と分析法*

水野孝一， 鈴木 孝**， 板倉正勝***， 小玉数信****

(1975 年 6 月 9 日受理)

東海無機分析化学研究会では，これまで 5 回にわたって 2 種のマグネシアクロム質耐火物 {東芝セラミックス(株)提供} の共同分析を行った．マグネシアクロム質耐火物の定量分析はクロムの妨害があり困難とされてきた．

しかし，次の方法により満足すべき共同分析結果が得られた．

あらかじめ 200 メッシュ以下に粉碎された試料約 0.5 g を約 5 g のホウ酸-炭酸ナトリウム混合融剤で融解する．

放冷後，温水に溶かし 40 ml の過塩素酸を加える．熱板上で弱く煮沸しながら濃塩酸を約 4 回滴加し，更にすりつぶして温めた塩化ナトリウム少量ずつを 2 回加える．クロムは塩化クロミルとして揮散させる．無水ケイ酸は常法により定量する．酸化アルミニウムと酸化第二鉄は EDTA-銅逆滴定法により定量する．酸化第二鉄は過マンガン酸滴定法により定量する．カルシウム及びマグネシウムはアルミニウム及び鉄を水酸化物として除いた後炭酸塩として分離する．沈殿は洗浄せず塩酸に溶かし EDTA 滴定する．酸化カルシウムは原子吸光法によっても良い結果が得られる．

1 はじめに

マグネシアクロム質耐火物の分析法としては JIS R 2212 (1955) があるが，この方法は高度の熟練を要する．他には若松ら¹⁾ がまとめたものや，Benett ら²⁾，Babachev³⁾，Boix ら⁴⁾，Sinha ら⁵⁾ などの方法があるが，いずれも複雑で，クロムをどこで除去するか，あるいはどこで定量するかが問題である．

東海無機分析化学研究会では，昭和 48 年 9 月以来マグネシアクロム質耐火物を共同分析し，5 回にわたって検討を重ね，著者らの提案によりクロムを塩化クロミルとして揮散除去することにより酸化アルミニウム以下の成分について容易に分析できることが分かったので，共同分析結果とともにここに報告する．

2 共同分析参加者

石塚硝子(株)研究所，セントラル硝子(株)堺工場，曾我ガ

* 本研究は東海無機分析化学研究会の共同研究である．

** 名古屋市工業研究所：愛知県名古屋市熱田区六番町 3-24

*** 東芝セラミックス株式会社：愛知県刈谷市大字小垣江字南藤

**** 名古屋工業大学：愛知県名古屋市昭和区御器所町

ラス(株)，大同製鋼(株)中央研究所，東芝セラミックス(株)刈谷工場，トヨタ自動車工業(株)，名古屋工業大学，日本軽金属総合研究所，日本耐酸壘工業(株)，日本陶器(株)，日本特殊陶業(株)，三重県金属試験場，名古屋市工業研究所，計 13 者

3 分析法と結果の検討

試料 No. 1 は昭和 48 年 9 月，東芝セラミックス(株)があらかじめ 200 メッシュ以下に粉碎して提供したもので，同年 12 月，翌年 3 月及び 7 月の 3 回にわたって検討した．

第 1 回の分析法と結果を Table 1 に示す．他に A と F は強熱減量を 0.11, 0.05% と，又 F は酸化チタン(IV)を 0.04% と報告した．

第 1 回の結果のばらつきは大きい．原因は二，三の分析者を除いて初めて分析する試料で不慣れであったこと，Table 1 に示すように分析法がまちまちであり，クロム共存のまま比較的多量の鉄を吸光光度法で定量するなど，不適当な分析法を採用した者があったことなどによる．

従って，第 2 回の分析からは分析法を統一した．二酸化ケイ素については次の二法を検討した．

(a) ピロ硫酸カリウム融解-硫酸脱水法：試料約 0.3

Table 1 Methods and results of the first analysis of sample No. 1

Analyst	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO
A	2.75 ^{a)}			7.81 ^{o)}	1.64 ^{e)}	83.7 ^{e)}
B	3.10 ^{b)}	7.59 ⁱ⁾	4.14 ^{p)}	8.57 ^{o)}	1.75 ^{t)}	74.96 ^{t)}
C	2.51 ^{e)}	9.45 ^{e)}	5.27 ^{o)}	7.02 ^{o)}	1.24 ^{o)}	73.40 ^{v)}
D	3.10 ^{d)}	6.96	4.38 ^{q)}	7.82	1.13 ^{t)}	76.10 ^{t)}
E ₁	2.78 ^{e)}	7.81 ^{j)}	4.28 ^{p)}	8.53 ^{o)}	0.84 ^{j)}	75.52 ^{t)}
E ₂	2.63 ^{f)}	7.86 ^{k)}	4.35 ^{r)}		1.05 ^{t)}	
F	2.88 ^{a)}	8.02 ^{j)}	4.33 ^{a)}	8.44 ^{o)}	1.24 ^{j)}	74.95 ^{t)}
G	2.79 ^{e)}	8.07 ^{l)}	4.43 ^{o)}	8.25 ^{o)}	1.20 ^{j)}	75.1 ^{t)}
H	3.62 ^{g)}	6.87 ^{j)}	4.00 ^{p)}	7.89 ^{o)}	1.14 ^{j)}	76.39 ^{t)}
I	2.95 ^{e)}	8.18 ^{e)}	4.92 ^{e)}	7.07 ^{o)}	1.26 ^{t)}	74.91 ^{t)}
J	3.15 ^{a)}	8.18 ^{m)}	4.26 ^{p)}	8.34 ^{o)}	1.25 ^{t)}	75.78 ^{t)}
K	2.82 ^{b)}	7.20 ⁿ⁾	3.86 ^{p)}	8.10 ^{o)}	0.60 ⁿ⁾	74.00 ⁿ⁾

a) K₂S₂O₇ decomposition, HCl dehydration; b) Na₂B₄O₇-Na₂-CO₃ decomposition; c) JIS; d) Na₂O₂ decomposition, HClO₄ dehydration; e) H₃BO₃-Na₂CO₃ decomposition; f) H₃BO₃-Na₂CO₃ decomposition; g) HClO₄ dehydration; h) Mo-yellow photometry; i) Na₂CO₃-K₂CO₃-H₃BO₃ decomposition; j) NH₄OH gravimetry; k) Atomic absorption spectrometry; l) XO-EDTA titration; m) CrO₃Cl₂ removal, NH₄OH gravimetry; n) H₃BO₃-Na₂CO₃ decomposition, NH₄OH gravimetry; o) CyDTA titration; p) KMnO₄ titration; q) o-Phenanthroline photometry; r) K₂Cr₂O₇ titration; s) Variamin Blue B-EDTA titration; t) Sulfosalicylic acid photometry; u) EDTA titration; v) EDTA titration, after separation; w) (NH₄)₂HPO₄ gravimetry

gをピロ硫酸カリウム 5gで融解後, (1+1) 硫酸 15 ml に溶かし, 砂浴上で蒸発, 白煙がはじめてから 10 分以上そのままの状態を保つ. 放冷後, 温水を加えてケイ酸を沉澱する.

(b) ホウ酸-炭酸ナトリウム融解-過塩素酸脱水法: 下記 4 の方法による. ただしクロムの揮散は塩酸のみを用いた. その他の成分はこの溶液を用いて分析すると普通のケイ酸塩分析の方法が使える利点がある.

すなわち, 酸化アルミニウムと三酸化二鉄の含量は EDTA-銅逆滴定法 (PAN 指示薬) を, 三酸化二鉄は二クロム酸カリウム滴定法, 酸化カルシウム, 酸化マグネシウムは EDTA 滴定法を, ただし酸化カルシウムは酸化マグネシウムが多量に存在するので, 4 に述べる注意に従って行う必要がある. 酸化クロム(III) は別に試料を採り, 硫酸鉄(II)アンモニウム-二クロム酸カリウム滴定法による.

第 2 回, 第 3 回の分析結果は Table 2 に分析者の記号に回数ごとの数字を付して示した.

二酸化ケイ素の分析値では, 第 2 回は硫酸脱水法が過塩素酸脱水法よりやや低く, ばらつきも大きい.

又, 硫酸法では脱水時間が長すぎると良い結果が得られず, フッ化水素酸処理残さも多くなる. E₂ は原子吸光法により比較的多量の成分についてよい値を得ている. 酸化アルミニウムは, E₂ が原子吸光法によった以

外は EDTA 滴定法であるが, 指示薬としては XO と PAN が半々で, その差は明らかではなかった. 三酸化二鉄の定量では, E₂ が原子吸光法, G₂ が過マンガン酸カリウム滴定法, その他は硫酸鉄(II) アンモニウム-二クロム酸カリウム滴定法であったがよくそろった.

酸化カルシウムについても結果はよくそろった. そのうち E₂, F₂, G₃, H₂ は原子吸光法である. 酸化マグネシウムは D₂ が高い値を示しているが, 酸化カルシウムの値が低すぎたためと思われ, 仮に酸化カルシウムの値をその平均値で置き換えて補正すれば 75.7% 程度となり, R も 0.8% 程度とよくなる. 括弧内の結果は分析者の申し出により分析法の一部にミスがあったとして平均値には入れなかった.

Table 2 Results of the second and third analysis of sample No. 1

Analyst	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO
A ₂	2.79 ^{a)}					
B ₃	2.79 ^{a)} , 2.79 ^{b)}	7.60	4.35	8.41	1.19	75.24
C ₂	2.81 ^{a)} , 2.76 ^{b)}	8.15	4.37	8.02	1.24	74.90
C ₃	3.16 ^{a)} , 3.15 ^{b)}	8.09	4.37	8.12	1.24	75.02
D ₂	2.93 ^{a)} , 2.94 ^{b)}	7.24	4.23	7.90	(0.66)	(76.30)
D ₃	3.03 ^{b)}	7.58	4.38	8.28	1.16	74.96
E ₂	3.06 ^{e)}	7.58 ^{e)}	4.32 ^{e)}	8.56 ^{e)}	1.23 ^{e)}	74.8
F ₃	2.88 ^{b)}	7.92	4.35	8.48	1.24	75.23
F ₂	2.71 ^{a)} , 2.82 ^{b)}	8.08	4.33	8.37	1.24 ^{e)}	74.97
G ₂	2.82 ^{b)}	8.03	4.40		1.20	75.0
G ₃	2.75 ^{a)} , 2.85 ^{b)}	8.08	4.43 ^{e)}		1.20 ^{e)}	75.1
H ₂	2.91 ^{a)} , 2.83 ^{b)}	7.91	4.35	8.27	1.22 ^{e)}	75.30
H ₃	2.84 ^{b)}	7.95				75.40
I ₂	2.92 ^{a)} , 2.86 ^{b)}		4.27	8.02	1.24	75.38
I ₃	2.83 ^{b)}	8.14			1.24	75.24
J ₂	3.02 ^{a)}	8.04	4.34	8.64	1.26	75.62
J ₃	2.89 ^{b)}	7.70				75.97
L ₃	2.99 ^{b)}					74.86
$\bar{x}$	2.88 ^{a)} , 2.89 ^{b)}	7.87	4.35	8.28	1.22	75.18
R	0.45 ^{a)} , 0.39 ^{b)}	0.91	0.20	0.74	0.10	1.17

a) H₂SO₄ dehydration; b) HClO₄ dehydration; c) Atomic absorption spectrometry; Another results were analyzed by method at 3-b.

第 3 回では前回ばらつきの大きかったものと, 酸化クロム(III) の再分析結果を討論した.

二酸化ケイ素は硫酸脱水法では前回と同様な結果となったが, 過塩素酸脱水法では平均値が 0.1% 大きくなり R もやや大きくなった. 原因は過塩素酸による脱水時間が前回やや少ない所があったのと, 一部に溶液からの回収をしなかった所がありそれらが完全になったかによるものと思われる. フッ化水素酸処理残量は前者が (2~5) mg, 後者は (1~2) mg であった. 試料 No. 1 の標準値として第 2 回, 第 3 回の分析値の平均をとった.

酸化アルミニウムと三酸化二鉄については全体によく

一致したので同様に平均値をとった。

酸化カルシウムは EDTA 滴定の結果が原子吸光法の結果とよく一致し、この程度の多量の酸化マグネシウムが共存しても十分正確なキレート滴定が可能である。酸化マグネシウムは R がやや大きく、酸化クロムはこの程度の R であれば満足できる。

試料 No. 2 は 49 年 10 月に各分析者へ配布し、同年 12 月及び 50 年 5 月に結果の討論を行った。分析値を Table 3 に示す。ただし括弧内の結果は分析者の申し出により平均値には入れなかった。

二酸化ケイ素は主として上記 3-b 法により、三酸化二鉄は一部指示薬の入手難のためチンメルマン・ラインハルト法によることにした。

Table 3 Analytical results of sample No. 2

Analyst	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO
B ₁	3.81			8.58		72.95
B ₂			4.41			73.13 ^{b)}
C ₁	(2.98)	7.95	4.39	8.47	1.20	74.90 ^{b)}
C ₂			4.39			74.90
						74.80 ^{b)}
D ₁	3.82	8.33	4.52 ^{c)}	8.55 ^{d)}	1.12	73.44
E ₁	3.93	8.30	4.51	8.73	1.20	73.08
E ₂			4.50			73.1
			(4.32) ^{a)}			
F ₁	3.56	7.90	4.05	8.57	1.15 ^{a)}	74.6
G ₁	3.90	8.45	(4.73) ^{a)}	(8.35) ^{a)}	1.30 ^{a)}	72.95
G ₂						73.40
						73.01 ^{b)}
H ₁	3.40	8.02	4.35	8.61	1.22 ^{a)}	74.35
H ₂			4.55			73.26
						73.17 ^{b)}
J ₁	3.65			8.67	1.34	73.91
J ₂			4.69			73.73
						73.43 ^{b)}
L ₁	3.89	8.44	4.97		(0.86)	74.81
L ₁ '	3.94	8.51	4.62	8.28	1.04	73.23
	3.79					
$\bar{x}$	3.77	8.24	4.50	8.56	1.20	73.6
R ₁	0.53	0.61	0.92	0.45	0.30	1.95
R ₂			0.28			0.9

a) Atomic absorption spectrometry; b) Separated as carbonate⁷⁾; c) K₂Cr₂O₇ titration; d) (NH₄)₂S₂O₈-KMnO₄ titration; Another results analyzed by 4.

結果は試料 No. 1 の (2~3) 回の結果に比べると酸化アルミニウム、酸化クロム(III) については R が小さくなり、二酸化ケイ素、酸化カルシウム、酸化マグネシウムについてはばらつきが大きくなった。クロムの除去には 4 に述べる方法が推奨された。酸化アルミニウムの値はばらつきも小さく満足でき、鉄の R の大きい原因は F₁ と L₁ の差によるもので、他の値の R は 0.27 で小さい。クロムは酸化アルミニウム以下の定量を妨害するので除去を完全にすることがある。鉄の定量では塩化スズ(II)

による還元が不十分になりやすいので、あらかじめケイ酸の汙液に塩酸を少量加え還元による鉄の変色をわかりやすくすることが望ましい。酸化カルシウムについては、原子吸光法と EDTA 滴定法との結果に偏りは見られない。酸化マグネシウムは前回同様に R がやや大きい。

再検討の結果は Table 3 に示すように、三酸化二鉄についてはよく一致した。酸化マグネシウムについては水酸化物分離後の試料溶液をそのまま用いた場合の平均値は 73.5%、炭酸塩により大部分のナトリウムから分離⁶⁾ した場合は 73.3% で、0.2% の差が現れた。多量に存在するナトリウムイオンの影響である。

4 分 析 法

これまでの検討の結果、次の方法が決定された。微粉砕した試料約 0.5 g を白金ろつぽにはかり取り、ホウ酸 2 g と炭酸ナトリウム 3 g とで融解、温水に溶かし過塩素酸約 40 ml を加えて白煙が出るまで蒸発し、熱板上で弱く沸騰させながら濃塩酸を (1~2) 滴ずつ滴下し、更に、すりつぶして予熱した塩化ナトリウムを少量ずつ 2 回ほど加えて、クロムを塩化クロミルとして揮散させ上澄が完全に透明となるのを確かめる。放冷後、温水を加えて、No. 5B の汙紙を用い別洗浄する。汙液及び洗液は再度蒸発し、過塩素酸の白煙が出たら約 10 分間程度続けてケイ酸を回収する。汙液は水で 250 ml にうすめ、25 ml を分取し 0.01M EDTA の小過剰を加え、pH を 3.5 に調節し数分間煮沸後 PAN を指示薬として銅標準溶液を用いて逆滴定し、酸化アルミニウム、三酸化二鉄の含量を求める。

三酸化二鉄はケイ酸の汙液の適当量を三角フラスコにとり、塩酸少量を加えて鉄の黄色を出し、チンメルマン・ラインハルト法で定量する。酸化カルシウムと酸化マグネシウムはケイ酸の汙液 100 ml を分取し、アンモニア水により水酸化物を分離する。汙液を 70 ml ぐらいに蒸発し水酸化ナトリウムを加えて pH 12.3~12.5 とした後、炭酸ナトリウム 5 g、エタノール 10 ml を加え、100 ml にうすめてから数時間放置して、沈殿を No. 5C の汙紙を用いて別する。沈殿は洗浄せず、希塩酸に溶かし、メスフラスコに受け 250 ml にうすめる。これより適当量を取り原子吸光法あるいは EDTA 滴定により酸化カルシウムを求める。ただし、多量のマグネシウムが共存するので pH 再調節法⁷⁾ あるいは、あらかじめ予定量近くまで EDTA 溶液を加えた後行うなどの配慮が必要である。酸化マグネシウムは常法による EDTA 滴定の含量から酸化カルシウムを差し引いて求める。ク

ロムは別試料につき 3-b の酸化還元滴定で求める。

文 献

- 1) 若松茂雄, 山岸良司: 本誌, **17**, 516 (1968).
- 2) H. Bennett, R. A. Reed: "Chemical Methods of Silicate Analysis, A Handbook", (1971), (Academic Press, London); *Analyst*, **97**, 749 (1972).
- 3) G. H. Babachev: *Chim. Anal.* (Paris), **48**, 258 (1966); *Tonind.-Ztg. Keram. Rundschau*, **90**, 214 (1966); *Ind. Chim. Belge*, **32**, Spec. No. Pt. 1, 170 (1967).
- 4) A. Boix, T. Debras-Gueden: *Bull. Soc. Chim. Ceram.*, **94**, 81 (1972).
- 5) B. C. Sinha, S. K. Ray: *J. Indian. Ceram. Soc.*, **29**, 118 (1970).
- 6) 土屋陽平: 本誌, **11**, 517 (1962).
- 7) 小玉数信, 水野孝一, 大鍋忠雄, 松波正義: 同上, **14**, 474 (1965).

☆

Results of collaborative analysis of magnesia-chrome refractory and the recommended procedure. Kouichi MIZUNO, Takashi SUZUKI, Masakatsu ITAKURA* and Kazunobu KODAMA** (Nagoya Municipal Industrial Research Institute, 3-24, Rokuban-cho, Atsuta-ku, Nagoya-shi, Aichi; *Toshiba Ceramics Co., Ltd., Minamifuji, Kogaki, Kariya-shi, Aichi; **Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi, Aichi)

Five collaborative analyses of two samples of magnesia-chrome refractory were carried out by thirteen analysts. The following is the procedure they recommend. Fuse 0.5 g of the powdered sample (about 200 mesh) with 2 g of boric acid and 3 g of anhydrous sodium carbonate in a platinum crucible. Cool, dissolve in warm water and add 40 ml of perchloric acid. Evaporate until

white fume appears. Boil gently, and add several drops of hydrochloric acid intermittently and then two portions of 0.1 g dried sodium chloride, until the supernatant liquid becomes clear, to remove the chromium completely. Cool, dilute with warm water and filter through No. 5B filter. Evaporate the filtrate again to fumes to recover the silica, and dilute it with water to 250 ml. Pipet a 25 ml aliquot, add a slight excess of 0.1 M EDTA, adjust the pH to 3.5, boil for several min and back-titrate with a standard copper(II) solution at hot against PAN to obtain the amount of aluminum and iron(III) oxides. Determine the latter in another aliquot by Zimmermann-Reinhardt method after addition of a small amount of hydrochloric acid. For determination of calcium and magnesium oxides, remove the hydroxides after precipitation with ammonia water from a 100 ml aliquot, evaporate the filtrate to about 70 ml and add sodium hydroxide to make pH 12.3~12.5. Add 5 g of sodium carbonate and 10 ml of ethanol, and dilute to 100 ml. After filtration, dissolve the precipitate in dilute hydrochloric acid and adjust the volume to 250 ml. Determine calcium by the atomic absorption spectrometry or EDTA titration, and the sum of calcium and magnesium by EDTA titration. Because a large excess of magnesium is usually present, the pH readjustment method or the addition of a slightly deficient amount of EDTA before the titration is needed. Chromium is determined with a separate sample by the ordinary redox titration.

(Received June 9, 1975)

Keywords

Chromyl chloride

EDTA titration

Magnesia-chrome refractory

=====