ノート・Note

比濁分析法によるポルトランドセメント中の
三酸化硫黄の迅速定量

丸田 俊久・武井 明彦・須藤 儀一

(秩父セメント(株)中央研究所)

(1979年7月3日受付)

Rapid Determination of Sulfur Trioxide in Portland
Cement by Turbidimetry

Toshihisa MARUTA, Akihiko TAKEI and Giichi SUDOH

(Central Laboratory of Research and Development, Chichibu Cement Co., Ltd., Kumagaya-shi 360)

[Received July 3, 1979]

Key-words : Turbidimetry, Rapid determination, Portland cement, Sulfur trioxide, Sulfate ion, 2-Aminoperimidine hydrobromide

1. 緒 言

セメント中の三酸化硫黄の定量法として硫酸バリウム重量法 (JIS 法)¹⁾ は有用なる方法として利用されているが、この方法は分析に長時間を要するところに難点があるように思われる。この難点を改善するために、セメントを溶解し、溶液中の硫酸イオンを比濁法により簡単に定量することを試みた。

硫酸イオンの比濁分析試薬としては塩化バリウム²⁾、2-アミノペリミジン^{3), 4)}、臭化水素酸 2-アミノペリミジン⁵⁾などがある。このうちセメント中の三酸化硫黄の定量に塩化バリウムを用いた報告⁶⁾はあるが、他の試薬を用いた論文は見当たらない。

そこで本実験では臭化水素酸 2-アミノペリミジンを用い、その定量法を検討してみたところ、重量法¹⁾より多少精度は劣るが、迅速、簡易分析が可能であることが分かったので報告する。

2. 実 験

2.1 試 薬

硫酸イオン標準溶液 (1000 ppm) : 特級硫酸カリウムを 105°~110°C で2時間乾燥し、その 1.815 g を採り蒸留水に溶解して 1 l とし、重量法により標定した。

臭化水素酸 2-アミノペリミジン溶液 (0.3 w/v%) : 東京化成工業 製臭化水素酸 2-アミノペリミジン 0.3 g を蒸留水に溶解して 100 ml に希釈した。

その他使用した溶液 : 特級グリセリンあるいは特級塩

酸を蒸留水で希釈することによりグリセリン (1+1)、0.1 N 及び 6 N の塩酸を調製した。

2.2 装 置

吸光度の測定には 1 cm ガラス製セル付きの平間製 6 C 型デジタル分光光度計を用いた。

2.3 標準操作

田中ら⁴⁾の報告及び予備実験の結果から次のような標準操作を定めた。

400 µg 以下の硫酸イオンを含む溶液を 50 ml メスフラスコに採り、これにグリセリン (1+1) 5 ml、最終溶液の pH が約 2 になるように 0.1 N 塩酸 5 ml、及び 0.3% 臭化水素酸 2-アミノペリミジン溶液 7 ml を加え、蒸留水で 50 ml にし、よく振り混ぜて白濁させ、5 分間放置した後、同様に調製した空試験液を対照にして、390 nm で吸光度を測定する。

3. 定量条件の検討

3.1 臭化水素酸 2-アミノペリミジン溶液の添加量の影響

硫酸イオン 250 µg を採り、2.3 節の標準操作に従って 0.3% 臭化水素酸 2-アミノペリミジン溶液の添加量を 1~11 ml の範囲で変化させて、吸光度を測定した。その結果を図 1 に示す。添加量 5 ml 以上で最大かつ一定の吸光度が得られたので、本実験では 7 ml を用いた。

3.2 グリセリンの添加量の影響

硫酸イオン 250 µg を採り、2.3 節の標準操作に従っ

Fig. 1. Effect of the amount of 2-aminoperimidine hydrobromide.

Fig. 2. Effect of the amount of glycerine.

Fig. 3. Effect of the standing time.

てグリセリン (1+1) の添加量を 0~7 ml の範囲で変化させて、吸光度を測定した。その結果を図 2 に示す。添加量 3 ml 以上で最大かつ一定の吸光度が得られたので、本実験では 5 ml を用いた。

3.3 pH の影響

硫酸イオン 250 μg を採り、2.3 節の標準操作に従って塩酸で pH を 1~4 の範囲で変化させ吸光度への影響を調べた。検討した範囲では一定の吸光度が得られた。これより pH を約 2 とした。

3.4 呈色の安定性

硫酸イオン 250 μg を採り、2.3 節の標準操作に従って 0.3% 臭化水素酸 2-アミノペリミジン溶液を加えると、直ちに白濁し、吸光度は少なくとも試薬溶液添加後 3 分~30 分間は一定であった (図 3)。したがって、測定は 5 分間放置後行うことにした。

3.5 共存イオンの影響

普通セメント中に含まれる共存イオンの影響を検討した。硫酸イオン 250 μg を採り、普通セメント中に含まれていると考えられる濃度の 1.2 倍量の共存イオンを添加して吸光度を測定した。表 1 に示すように、ケイ酸イオンは正誤差を与えたが、他のイオンの影響は観察されなかった。そこでケイ酸イオンはセメント試料の溶解過程でこれを不溶性ケイ酸として除去することにした⁷⁾。

Table 1. Effect of diverse ions.

Ions	Added as	Added (μg)	Absorbance
—	—	—	0.215
Na^+	NaCl	40	0.216
K^+	KCl	60	0.209
Mg^{2+}	MgCl_2	100	0.200
Ca^{2+}	CaCl_2	5600	0.215
Al^{3+}	AlCl_3	320	0.221
Fe^{3+}	FeCl_3	240	0.229
SiO_3^{2-}	H_2SiO_3	3410	0.248

SO_4^{2-} taken : 250 μg

3.6 検量線

硫酸イオンを 0~400 μg の範囲内で段階的に採り、2.3 節の標準操作に従って検量線を作成したところ、原点を通る直線が得られた。

4. セメント中の三酸化硫黄の定量

4.1 分析方法

セメント試料約 0.1 g を 50 ml ビーカーに精ひょうし、60% 過塩素酸 1 ml を加え、ガラス棒でかきまぜて溶解する。砂浴上で加熱し、過塩素酸の白煙が出始めたなら時計ざらでふたをし、蒸発乾固まで加熱を続ける。ビーカーを砂浴からおろして放冷したのち、時計ざらを蒸留水で洗って取り除き、6 N 塩酸 1 ml 及び温水約 4 ml 加えてかきまぜ、汙紙 (5 種, B) で汙過し、温水で洗浄する。汙液と洗液は 100 ml メスフラスコに受け、最後に蒸留水で正確に 100 ml とする。この試料溶液 10 ml を 50 ml メスフラスコに分取し、これにグリセリン (1+1) 5 ml、及び 0.3% 臭化水素酸 2-アミノペリミジン溶液 7 ml を加え、蒸留水で 50 ml にし、以下 2.3 節の標準操作を適用し、検量線から硫酸イオン量を求め、三酸化硫黄量に換算する。

4.2 分析例

セメント協会化学分析用セメント標準試料中の三酸化

Table 2. Analytical results of sulfur trioxide in cement.

Sample	Standard value SO_3 (%)	SO_3 found (%)	Mean (%)	C.V.* (%)
211 F	1.6	{ 1.62 1.57 1.65 1.76	1.82	1.68
211 G	1.5	{ 1.52 1.69 1.42 1.50	1.58	1.54
211 H	2.2	{ 2.14 1.97 2.26 1.98	2.08	2.09
211 J	1.8	{ 1.85 1.91 1.77 1.72	1.67	1.78
211 K	2.2	{ 2.49 2.30 2.51 2.25	2.28	2.37

* C.V. : Coefficients of variation

硫黄の定量を行った結果を表2に示す。本法により得られた結果は標準値*とかなりよく一致している。各試料の変動係数 ($n=5$) はいずれも 6.5% 以内であった。

5. 結 論

臭化水素酸 2-アミノペリミジンをを用いるセメント中の三酸化硫黄の比濁定量法について検討した。

本法は重量法¹⁾より精度は劣るが、1試料当たりの分析時間は試料採取を含め約 30 分であり、迅速簡易定量

* 標準値は JIS R 5202 ポルトランドセメントの化学分析方法によりセメント協会化学分析専門委員が分析を行った結果の平均値を示したものである。

法として十分実用価値があると考えられる。

文 献

- 1) JIS R 5202 (1977).
- 2) 無機応用比色分析編集委員会編, “無機応用比色分析, 4”, 共立出版 (1975) p. 396.
- 3) W.I. Stephen, *Anal. Chim. Acta*, **50**, 413 (1970).
- 4) 田中 茂, 岩下 宏, 橋本芳一, “日本化学会第 38 秋季年会講演予稿集, I”, (1978) p. 51.
- 5) P.K. Dasgupta, G.L. Lundquist, K.D. Reiszner and P.W. West, *Anal. Chim. Acta*, **94**, 205 (1977).
- 6) ASTM C 114-77.
- 7) 石井 一, 永長久彦, 沼田全弘, セメント技術年報, **20**, 112 (1966).

研究速報・Short Communication

Synthesis of α - Si_3N_4 Powders

Kiyoshi KASAI, Yoshitaka KUBOTA and Takaaki TSUKIDATE

(Research Laboratory, Toyo-Soda Manufacturing Co., Ltd., Shin-nanyo-shi 746)

[Received January 16, 1980]

α - Si_3N_4 粉 末 の 合 成

笠井 清・窪田吉孝・月館隆明

(東洋曹達工業(株) 企画研究所)

(1980 年 1 月 16 日受付)

Key-words: Silicon nitride, Synthesis, Thermal decomposition, Silicon diimide, Silicon tetrachloride

Silicon nitride has been considered as a feasible candidate for the high temperature ceramic engine material. For this purpose silicon nitride (preferably α -phase rather than β -phase) is required to be as pure as possible to prevent glassy phases forming in the sintered body.

This paper is to demonstrate that high pure α - Si_3N_4 can be produced in the form of powder by a thermal decomposition of $\text{Si}(\text{NH})_2$, which is synthesized by the vapor phase reaction of SiCl_4 and NH_3 . Preparation of silicon nitride by a thermal decomposition of $\text{Si}(\text{NH})_2$ has been reported elsewhere^{1)~3)}, though the specifications of the powders prepared were not given in detail.

Figure 1 shows an apparatus assembled for synthesis of $\text{Si}(\text{NH})_2$, where high pure N_2 was used as a carrier gas of SiCl_4 . SiCl_4 and NH_3 were introduced into a vessel to produce

① NH_3 purifier, ② flow meter, ③ reaction vessel, ④ SiCl_4 evaporator, ⑤ water bath (25°C), ⑥ Hg manometer

Fig. 1. Apparatus for obtaining $\text{Si}(\text{NH})_2$.