表 2 実 験 結 果

セメントの種類	JISによる SiO ₂ (%)	試料 (g)	吸光度	SiO ₂ (mg/l)	SiO ₂ (%)
普通ポルトランドセメント(A)	22.3	0.2701	0.163	24.2	22.4
同 上 (B)	22.0	0.2120	0.130	19.1	22.5
白色ポルトランドセメント	23.2	0.1942	0.107	15.3	22.0
高 炉 セ メ ン ト	22.4	0.1747	0.125	18.2	23.2
シ リ カ セ メ ン ト	20.4	0.2200	0.139	20.5	23.3
フライアッシュセメント	19.9	0.2170	0.135	20.0	23.0
		0.2240	0.138	20.3	22.7
		0.2000	0.122	18.0	22.5
		0.2350	0.142	21.0	22.3
		0.1885	0.138	20.2	26.8
		0.2054	0.151	22.2	27.0
		0.2189	0.155	23.0	26.3
		0.2408	0.174	26.1	27.1
		0.1935	0.143	21.2	27.4
		0.1911	0.142	21.0	27.5

JIS による値より 6~7% も大きな値になっている。

3・6 結果の検討

JIS によるポルトランドセメントの分析法では、シリカのほかに、不溶残分という項目があり、この中にはシリカがかなり含まれている⁹⁾。それで上に用いたセメント試料について、不溶残分中のシリカを定量して見ることにした。すなわち、JIS 法により不溶残分を出したあと、これをフッ化水素酸で処理し減量をシリカの量とした。その結果を表3に示す。

JIS 法で得られた SiO₂ の値 (これをAとする) に不溶残分中

9) 谷野, 工化 65, 1032 (1962)。

表 3 結 果 の 総 括

セメントの種類	(A) JIS 法に よる SiO ₂ (%)	不溶 残分 (%)	(B) 不溶残 分中の SiO ₂ (%)	(A) + (B)	本法に よる SiO ₂ (%)
普通ポルトランドセメント(A)	22.3	0.4	0.2	22.5	22.5
同 上 (B)	22.0	0.1	0.0	22.0	22.0
白色ポルトランドセメント	23.2	0.2	0.1	23.3	23.2
高 炉 セ メ ン ト	22.4	0.4	0.2	22.6	22.5
シ リ カ セ メ ン ト	20.4	7.7	6.4	26.8	26.7
フライアッシュセメント	19.9	16.4	7.3	27.2	27.3

の SiO₂ の値 (これをとBする) を加えて A+B を計算し、これと吸光光度法で得られた SiO₂ の値を比較すると、よく一致していることがわかる。すなわち、吸光光度法では SiO₂ の全量が得られるので JIS 法の SiO₂ 値とは一般に一致せず、不溶残分の多いもののほどその差が著しい。しかし、これは他の迅速法、たとえば、蛍光X線法や容量分析法などにおいても同様である。JIS のシリカ定量値が不溶残分を差し引いたものであり、不溶残分は迅速分析の対象とはならないから現在のところは致し方ないであろう。したがって、不溶残分の少ないセメントにおいてのみ JIS のシリカ値と一致した結果が得られることになる。なお本法の所要時間は約 30 分であるから、迅速分析法として適当であると思われる。

(1964 年 4 月, 日本化学会第 17 年会講演)

終りに有益な御助言をたまわった東京工業大学岩崎岩次教授に深く感謝する。

吸光光度法によるセメント中の無水硫酸の迅速定量†

(昭和 39 年 10 月 8 日 受 理)

川 垣 恭 三*・栗 本 和 彦**

セメント中の無水硫酸を迅速に定量することを目的とし、水の分析において用いられているクロム酸バリウム酸懸濁液をセメントの場合に応用した。この場合、セメント中の妨害元素としてはアルミニウム、鉄、カルシウムが影響するが、アルミニウムと鉄は水酸化物として沈殿除去し、カルシウムはマレイン酸を用いてマスクすることにした。試料 0.5g をとり、塩酸に溶解しアルミニウム、鉄、カルシウムを上のようにして除去したのち水酸化ナトリウム溶液で pH 5.6~6.0 に調節する。溶液の一部をとってクロム酸バリウム酸懸濁液を加え、アンモニア水とアルコールを加え遠心分離したのち上澄液の一部をとって 372 mμ で吸光度を測る。誤差は 0.05% 以内で再現性もよく、所要時間も約 40 分であるから迅速分析法として適当であると思われる。

1 緒 言

セメント中の無水硫酸の定量法は JIS 法¹⁾によれば 5~6 時間を必要とするので、迅速分析法が研究されている。これには容量法²⁾、イオン交換法³⁾、比濁法⁴⁾、吸光光度法⁵⁾、蛍光X線分析法⁶⁾

などがある。これらの中で吸光光度法は他の分野においては広く使われているが、セメントの迅速分析においては研究が少なく、ホウ酸トリウムアマランス法⁵⁾が報告されている程度である。この方法は所要時間も短かく良好であるが、発色試薬として特殊な試薬を用いること、またその粒子の大きさが定量値に影響をあたえるために、一定粒子の大きさのものが要求されるなどの注意が

† この報文を「セメントの迅速分析法に関する研究 (第 3 報)」とする。第 2 報, 川垣, 斎藤, 広川, 工化 68, 465 (1965)。

* Kyoza KAWAGAKI 新潟大学工学部応用化学科: 長岡市学校町。

** Kazuhiko KURIMOTO 新潟大学工学部応用化学科: 長岡市学校町; 現在, 信越化学工業株式会社直江津工場: 新潟県中頸城郡頸城村。

1) JIS R 5202 (1962), ポルトランドセメントの化学分析法。

2) 松崎, セメント技術年報 5, 81 (1951)。

3) 平野, 黒部, 伊藤, 分析化学 4, 565 (1955)。

4) 久保, 藤井, セメント技術年報 11, 75 (1957)。

5) 林田, 永長, 分析化学 12, 47 (1963)。

6) 内川, 猪股, 井上, 分析化学 11, 182 (1962)。

必要である。

著者らはなるべく普通の試薬を用いる方法を取り、水の分析において用いられている硫酸イオンの比色定量法⁷⁾をセメント中の無水硫酸の定量に応用することを試みた。この方法ではクロム酸バリウム酸懸濁液を用い、迅速で精度もよく定量できる。

2 試 薬 ・ 装 置

2.1 試 薬

(1) クロム酸バリウム酸懸濁液 特級クロム酸カリウムと特級塩化バリウムとから岩崎ら⁷⁾の方法にしたがって調製し、これの 2.5g を酢酸について 0.5N、塩酸について 0.01N の混合溶液 200 ml に入れよく振りまぜて懸濁液をつくり、ポリエチレンのビンに入れて保存した。

(2) 硫酸イオン標準溶液 特級硫酸カリウムを再結晶して恒量になるまで 800°C に加熱する。このものの 1.815g を蒸留水に溶解して 1000 ml とする。これは 1000 ppm SO_4^{2-} 溶液となる。これを適当に希釈して各種の濃度の標準溶液をつくった。

(3) アルコール (特級)

(4) カルシウムイオンを含むアンモニア水 1.85g の $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を蒸留した 6N のアンモニア水 500 ml に溶解し (1mg Ca^{2+} /ml), ポリエチレンのビンに入れて保存した。

(5) マレイン酸溶液 (2.5%) マレイン酸 2.5g を水に溶解して 100 ml として用いた。

(6) 中和用水酸化ナトリウム溶液 6N および 0.5N 溶液を使用した。

(7) アンモニア水 水酸化物沈殿用として 6N 溶液を使用した。

2.2 装 置

(1) 吸光度の測定 平間式光電比色計 II B 型。

(2) 沈殿の分離 国産式電気遠心沈殿器。

(3) pH の測定 日立 M-4 型 pH メーター。

3 実験方法および結果

3.1 妨害イオンの除去

水の分析などにおいて用いられる硫酸イオンの吸光光度定量法は、クロム酸バリウム酸懸濁法が便利であり、岩崎ら⁷⁾により詳細に研究されている。これをセメント中の硫酸イオンの定量に応用する場合に、まず問題になるのは共存イオンである。セメント中にはケイ素、アルミニウム、鉄、マンガン、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウムなどが存在する。岩崎らの結果によればケイ素、ナトリウム、カリウム、マグネシウムはセメント中に含まれている程度では妨害しないが、鉄、アルミニウム、カルシウムは妨害する。またアンモニウムイオンは大量存在する場合には妨害する。

3.1.1 鉄、アルミニウムイオンの妨害除去 まず鉄、アルミニウムについては、沈殿として除去する方法と、マスキングで除去する方法とが考えられるが、シュウ酸、クエン酸、EDTA などマスキング剤の大部分は鉄と有色の錯塩をつくって吸光度を増加したり、また pH の影響をうけたりして適当なものがなかった。それで鉄、アルミニウムは水酸化物の沈殿として除去することにした。しかし多量のアンモニウムイオンは妨害するので、ア

ンモニア水の使用量は制限する必要がある。セメント試料約 0.5g を塩酸で分解し、それを中和するのに水酸化ナトリウム溶液だけを使うとアルミニウムは溶解してしまうから、まず水酸化ナトリウム溶液で中和してから 6N のアンモニア水 2 ml を加えることにした。

3.1.2 カルシウムイオンの妨害除去 カルシウムイオンにシュウ酸ナトリウムを加えてシュウ酸カルシウムとして沈殿除去する方法、マスキング剤を加えて妨害を除去する方法があるが、前者は時間がかかり迅速法として適当でないで、マスキングによる方法を検討した。これにはいろいろの化合物が考えられるが、入手しやすいものとして EDTA、酒石酸、マレイン酸、チオグリコール酸、クエン酸、シュウ酸の 6 種について、その効果を見た。このうちで EDTA とチオグリコール酸はクロム酸イオンを還元してしまい、シュウ酸、酒石酸は沈殿をつくってしまい都合がわるかった。クエン酸はアルコール溶液中で沈殿をつくり、比色操作の途中で白濁する。マレイン酸はこのようなことがなく、マスキング剤として使用できることがわかった。しかしマレイン酸はあまり多量に用いると正の誤差を生ずるので、適当量を決定する必要があり、その実験を行なった。

普通ポルトランドセメント (SO_3 2.0%, CaO 64.6%, MgO 1.7% のものを用い、これらの値は JIS 法で定量した) 0.5g をとり、水 20 ml を加え試料を分散させ、これに塩酸 (1+1) 5 ml を加えて試料を分解させる。温水 70 ml を加え、数分間煮沸する。6N 水酸化ナトリウム溶液で中和し、溶液の第二鉄イオンによる黄色が消えるところでやめ、つぎに 6N アンモニア水 2 ml を加え加熱したのを冷却、東洋濾紙 No. 5A でろ過し、1% 塩化アンモニウム溶液で数回洗浄し、ろ液を 250 ml ビーカーに受け、2.5% マレイン酸溶液の一定量を加え、つぎに 0.5N 水酸化ナトリウム溶液を加えて pH 5.1~6.0 に調節する。この溶液を 250 ml メスフラスコに入れ、標線まで希釈してよく振りまぜたのち、その 5 ml を三角フラスコにとり、1 分間時計皿をのせて加熱してから水道水で冷却し、その後は検量線作成の操作と同様の方法で行なう。マレイン酸の量を変えた場合の結果を表 1 に示す。

表 1 マレイン酸の量の影響

試料 (g)	マレイン酸 (ml)	透過率 (%)	SO_3 (%)	誤差* (%)
0.4998	23	40.3	1.88	-0.08
0.5007	25	40.2	1.88	-0.08
0.5008	30	39.8	1.90	-0.06
0.5011	32	38.5	1.98	+0.02
0.5002	36	38.4	1.99	+0.03
0.5003	40	38.8	1.97	+0.01
0.5002	42	38.4	1.99	+0.03
0.5003	50	38.1	2.01	+0.05
0.5000	60	37.5	2.04	+0.08

* 試料の SO_3 は 1.96% である (JIS 法による) これに対する偏差を示す。

この結果から見て マレイン酸は 32~42 ml 加えれば適當であることがわかったので、普通ポルトランドセメントの場合には今後の実験に 40 ml のマレイン酸を加えることにした。

3.2 pH および温度の影響

3.2.1 pH の影響 クロム酸バリウムは pH によって溶解度が異なるので、クロム酸バリウム酸懸濁法により硫酸イオンを定量する場合には、pH の影響を考えなければならない。岩崎ら⁷⁾によれば、pH は大体 6 位がよいとされているので、この付近を

7) 岩崎, 萩野, 内海, 日化 79, 38 (1958).

表 2 pH の 影 響

試料 (g)	pH	透過率 (%)	SO ₃ (%)	誤差 [*] (%)
0.5004	4.0	35.8	2.18	+0.22
0.5004	5.2	38.4	1.99	+0.03
0.5006	5.6	38.4	1.99	+0.03
0.5007	6.0	38.5	1.98	+0.02
0.5002	6.5	38.5	1.98	+0.02
0.5000	6.7	38.4	1.99	+0.03
0.5002	7.1	39.0	1.95	-0.01

* 試料の SO₃ は 1.96% である (JIS 法による)。これに対する偏差を示す。

中心に実験してみた。その結果は表 2 のように pH 5.2~7.1 の範囲でほとんど影響はないことがわかった。そして以下の実験では pH 5.6~6.0 になるようにした。

3.2.2 温度の影響 クロム酸バリウム酸懸濁法は温度の影響はないとされているが、なお念のためにセメントの場合についても温度を 5~30°C に変えて実験してみたが、影響はみとめられなかった。

3.3 セメントの種類を変えた場合

これまでは普通ポルトランドセメントを試料とし、0.5 g をとった場合について実験を進めてきたが、この方法が他のセメントにも応用できるかどうかを検討することにした。

ポルトランドセメントの場合、SO₃ は 1.5~2.5% であるから、試料 0.5 g をとって 250 ml とすれば SO₃ の濃度は 30~50 ppm となり、SO₄²⁻ に換算すれば 36~60 ppm となる。そこで検量線は SO₄²⁻ 35~55 ppm の範囲をとることにした。

普通ポルトランドセメント以外のセメントとしては、入手上の都合から白色ポルトランドセメント、高炉セメント、シリカセメントの 3 つをとることにした。そして白色ポルトランドセメントの場合には、SO₃ 2.4% 位であるから SO₄²⁻ にすると 58 ppm 位になるので、試料の量を少しへらして 0.4 g 位とすることにした。このようにすれば、SO₄²⁻ 46 ppm 位になる。高炉セメントの場合は CaO 53% 位であるから、マレイン酸の量を 35 ml とすることにした。

以上で定量法が確立されたのでそれをつぎに示す。

3.4 検量線

35, 40, 45, 50, 55 ppm の硫酸イオン標準溶液をそれぞれ 5

図 1 検 量 線

ml ずつ三角フラスコにとり、クロム酸バリウム酸懸濁液 2 ml を加え混合して 2 分間放置、つぎにカルシウムイオンを含むアンモニア水 0.5 ml を加えて混合し、つぎにアルコール 5 ml を加え約 1 分間ふりまぜ、約 10 分間放置する。遠心器にかけ (2000~3000 rpm で 1 分間) 沈殿を分離し、上澄液の一部分をビベットで吸いとり、波長 372 mμ, 5 mm セルで、吸光度測定を行なう。結果を図 1 に示す。

3.5 定量方法

試料 0.5 g を精秤し、200 ml ビーカー中にとり、水 20 ml を加え試料を分散させる。これに塩酸 (1+1) 5 ml を加え、試料を完全に分解する。温水 70 ml を加え数分間煮沸する。6 N 水酸化ナトリウム溶液で塩酸を中和し、溶液の第二鉄イオンの黄色が消えはじめるところでやめ、つぎに 6 N アンモニア水を 2 ml 加え、引きつづき加熱した後、冷却、沈殿が沈むのを待ってただちに No. 5 A のロ紙でろ過し、1% 塩化アンモニウム溶液で数回洗浄し、ロ液は 250 ml のビーカーに受け、2.5% マレイン酸溶液を普通ポルトランドセメントの場合には 40 ml、高炉セメントの場合には 35 ml 加え、つぎに 0.5 N 水酸化ナトリウム溶液を加えて pH 5.6~6.0 になるように調節する (このさいブロムチモールブルー試験紙を使うとよい)。これとビーカーを洗浄した液を 250 ml のメスフラスコに入れ、標線まで希釈してよくふりまぜたのち、その 5 ml を三角フラスコにとり、1 分間時計皿をのせて注意しながら加熱した後、水道水で手早く冷却し、その後は検量線作成の操作と同様の方法にしたがって操作する。

3.6 結果および考察

普通ポルトランドセメント、白色ポルトランドセメント、高炉セメント、シリカセメントの 4 種類について実験した結果を表 3 に示す。

表 3 実 験 結 果

セメントの種類	JISによる SO ₃ (%)	試 料 (g)	透過率 (%)	SO ₃ (%)	誤 差 (%)	
普通ポルトランドセメント(A)	1.67	0.5008	44.8	1.65	-0.02	
〃	(〃)	〃	0.5018	43.7	1.67	±0
〃	(〃)	〃	0.5002	44.8	1.66	-0.01
〃	(B)	1.74	0.4999	43.0	1.74	±0
〃	(〃)	〃	0.5007	42.8	1.75	+0.01
〃	(C)	1.96	0.5003	38.8	1.97	+0.01
〃	(〃)	〃	0.5002	38.6	1.98	+0.02
〃	(〃)	〃	0.5003	38.2	2.00	+0.04
白色ポルトランドセメント	2.42	0.4019	39.6	2.39	-0.03	
〃	〃	〃	0.4017	39.7	2.39	-0.03
高 炉 セ メ ン ト	1.63	0.5001	45.0	1.63	±0	
〃	〃	〃	0.5004	44.7	1.65	+0.02
シ リ カ セ メ ン ト	1.65	0.4999	44.9	1.66	+0.01	
〃	〃	〃	0.5005	44.2	1.67	+0.02
〃	〃	〃	0.5004	44.5	1.66	+0.01

本法の所要時間は約 40 分である。しかし、この中 10 分は放冷時間であるから、正味の時間は約 30 分となり、再現性もよく、誤差も 0.05% 以内であるから、迅速分析として適当であると考えられる。

終りに有益な御助言をたまわった東京工業大学岩崎岩次教授に深く感謝する。