

炆器用粘土中の硫酸イオンの定量

伊 藤 征 幸

The Determination of Sulfate Ions in Stoneware Clay

by

Tatsuyuki ITO

白華と呼ばれる現象は、原料粘土中に含まれる可溶性塩類に起因しており、その陰イオンは、大部分が硫酸イオンである。この防止策は、硫酸イオンに相当する炭酸バリウムを添加することにより解決している。

硫酸イオンの定量は長時間を要し、操作も煩雑である。こゝでは、原子吸光分析法、蛍光X線分析法により、簡便化・迅速化を図ることを検討した。鉛光源による間接原子吸光法を採用し、硫酸イオン0.2~1.0mgの範囲で直線性の良い検量線が得られた。また、蛍光X線分析法については硫酸イオン0~0.5mg/gの範囲で良好な直線性が得られ、両定量法とも迅速定量法として活用できることが分った。

1. ま え が き

常滑地方では、セラミックブロック、クリンカータイル、あるいは園芸用植木鉢などの無釉建築用製品が作られている。

さて、これら無釉建築用製品の表面に、白い粉がふいていることがある。この原因は、使用原料粘土中に含まれる硫酸イオンが、アルカリ、アルカリ土類金属と塩を生成して析出するものであり白華現象と呼ばれている。この防止策は、硫酸イオン相当量の炭酸バリウムを添加し、硫酸バリウムとして固定し防止するのが一般的である。

硫酸イオンの定量方法は、硫酸バリウム沈澱重量法、EDTA滴定法、あるいは吸光光度法が良く知られ、また用いられているが、いずれも試料の前処理、操作が煩雑で熟練度が必要とされる。

従って、本研究では定量操作の簡便化・迅速化を図る目的で、原子吸光分析による間接定量法および標準添加法による蛍光X線分析法について知見を得たので報告する。

2. 定 量 方 法

2.1 原子吸光分析法

硫酸イオンの定量法は、古くは硫酸バリウム沈澱重量法があり次第に操作も簡便化され、吸光光度法、EDTA滴定法などが活用されているが、機器分析に比較して、いずれも操作が煩雑であり定量範囲もEDTA滴定法では2.5~10mgである。

また最近、「バリウム光源による硫酸イオンの間接定量法」等の原子吸光分析法が報告されている。しかし、バリウム光源を用いた場合、多燃料型フレームであり、亜酸化窒素—アセチレンフレームを使用するのが一般的であるが、亜酸化窒素の取扱いには細心の注意が必要である。従って空気—アセチレンフレームを使用し、鉛光源による

Pb光源による間接定量法

EDTA滴定法
(詳細はJIS K0101, 31参照)

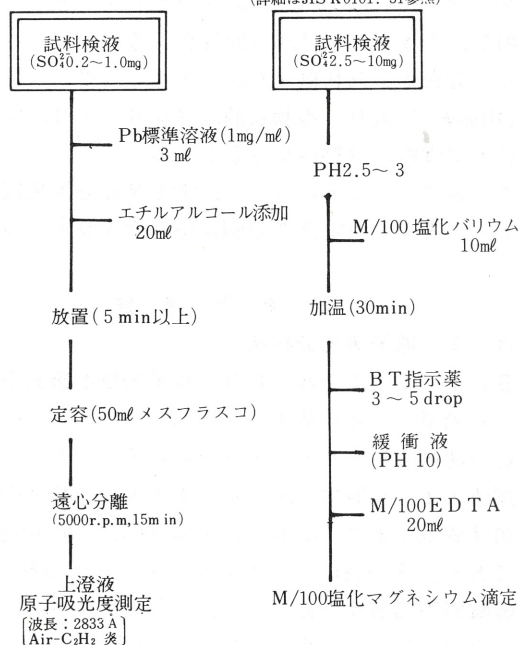


図1 操作系統図

表1 蛍光X線分析測定条件

X-ray tube	Cr-target 50kV-40mA	
Crystal	EDDT	
Goniometer	{	SK α 75.16
setting($2\theta^\circ$)		Background 74.00
Detector	Gas-flow	P.C.
Counting time	100sec.	

硫酸イオンの定量法について検討した。

これは、硫酸イオンが鉛イオンと反応し、硫酸鉛の沈澱を生成することを応用したものであり、定量操作については、図1に操作系统図を示す。なお、比較参考のため、EDTA滴定法の操作系统図も併せ示す。

2.2 蛍光X線分析法

蛍光X線によるイオウの定量方法については、内部標準法^{2),3)}などの報告がなされている。こゝではモデル試料を用いて、標準添加法による検討を試みた。実験に供した試料は、頁岩粘土、河東カオリン、韓国珪石の3種類とし、頁岩粘土系、河東カオリン系、河東カオリン-韓国珪石(3:2)系の3系列について試料ペレットを調製した。

試料ペレットの調整方法および測定条件は次に示す手順で行った。

- (1) 試料10.0gに、硫酸イオン標準溶液(1.0mg/ml)を0~5mg添加し、110℃で乾燥する。
- (2) フェノールレジン2.0gをバインダーとして添加し、ポットミルで30分間混合する。
- (3) 混合された試料4.0gをアルミニウムリング(40mm ϕ)に入れ、電動式油圧プレスにより、全圧20tで成形、試料ペレットとする。
- (4) 試料ペレットについて、蛍光X線分析装置により、表1の測定条件でSK α 線強度を測定する。

3. 結果と考察

3.1 原子吸光分析法

3.1.1 エチルアルコール添加量と吸光度

鉛光源による硫酸イオンの間接定量法は、硫酸鉛の沈澱を生成させ、余剰分の鉛イオンを定量し、硫酸イオンを間接定量する。生成する硫酸鉛の沈澱は微量であり、溶解度は常温(20℃)で約40ppmである。その為に、エチルアルコールを添加し、硫酸鉛の溶解度を低下させ、沈澱を生成させたのち定量を行おうとするのである。従って、エチルアルコールの添加量によって原子吸光度がどのよ

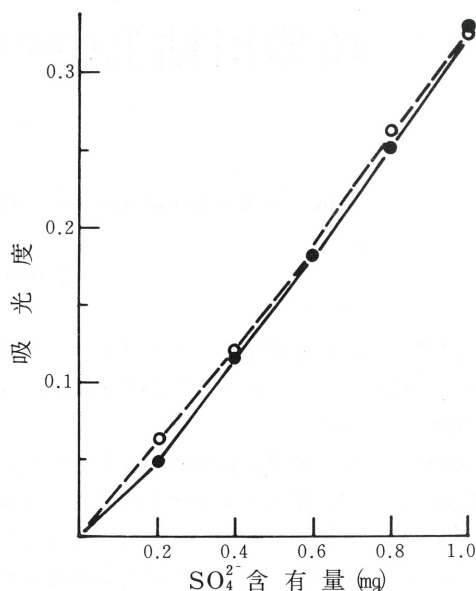


図2 エチルアルコール添加量と吸光度

○エチルアルコール20ml ●エチルアルコール12.5ml

表2 繰返しの標準偏差パーセント

SO ₄ mg	繰返し回数 n	平均値 $\bar{x}$ 吸光度	標準偏差 δ 吸光度	繰返し標準偏差% $\delta/\bar{x} \times 100$
0.2	6	0.059	0.0052	8.8
0.4	6	0.114	0.0015	1.3
0.6	6	0.170	0.0099	5.8
0.8	6	0.248	0.0065	2.6
1.0	6	0.298	0.0061	2.0

うに変化するか検討した。

添加量を12.5, 20.0mlの2水準で図1の操作系统図の方法により検討した結果を図2に示す。これによれば、硫酸イオンが低濃度(0.2mg)で、添加量12.5mlの水準は吸光度が低い値を示し、検量線が曲がる傾向にある。この為に、エチルアルコール添加量は20.0mlとして、再現性をはじめとする二・三の問題について検討した。

3.1.2 再現性の検討

エチルアルコール添加量20.0mlの時ににおける検量線のバラツキについて検討した。同一操作系列内におけるバラツキを検討する為に、硫酸イオン(0.1mg/ml)を0~1.0mgの範囲で6水準採取し、操作系统図の手順で測定、硫酸イオン無添加と各添加水準の原子吸光度差を表2、図3に示す。

表2から、繰返しの標準偏差パーセントは

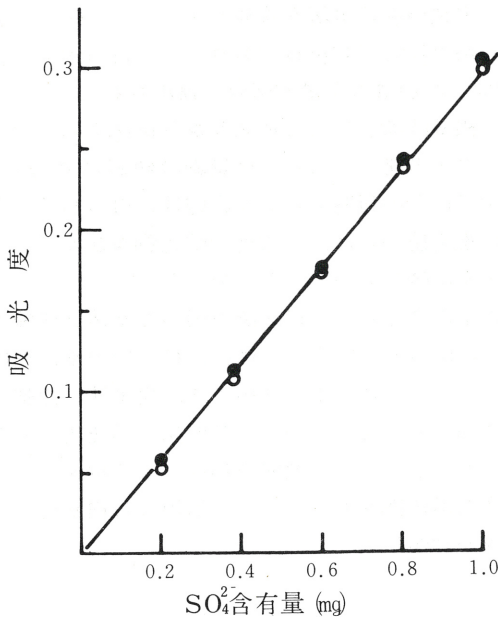
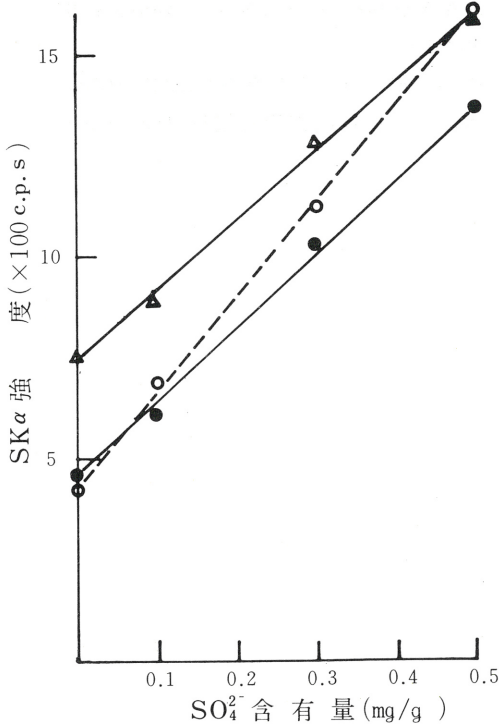


図3 繰返しによるバラツキ

○ 1回目3回平均 ● 2回目3回平均


 図4 標準添加法によるSO₄²⁻

○頁岩系 △河東カオリン系 ●河東カオリン-韓国珪石(3:2)系

硫酸イオン0.2mgでは8.8%とや、大きなバラツキであるが、いずれも10%以下である。

3.1.3 共存物質の影響

原子吸光分析法は、他元素の妨害、干渉は少ないと言われているが、塩化アンモニウム、塩化ナトリウムの2種類の塩について、硫酸イオン0.5mgの水準に0~1000ppmの範囲で共存させ、原子吸光度への影響を検討し、表3に示す。

塩化アンモニウムが共存する場合では、4~6%のマイナス誤差を、塩化ナトリウムが共存するとプラス誤差であるが、いずれも10%以内の誤差である。

3.1.4 実試料中の水溶性硫酸イオン

水溶性硫酸イオン量既知の頁岩粘土(130ppm)と、河東カオリン(tr.)の2種類について、本法により、水溶性硫酸イオンの定量を試みた。

試料20.0gを採り、蒸留水100mlを加え、マグネチックスターラを使用して60分間攪拌・溶出後、24時間放置し、上澄液について硫酸イオンの定量を操作系統図の手順で行った結果を表4に示す。

硫酸イオン無添加と100ppm添加の試料の数値を比較した場合、硫酸イオン定量値差は頁岩粘土では102, 108ppm、河東カオリンは108, 104ppmとなり、添加した硫酸イオンの全量が検出されていることが分った。

 表3 共存塩の影響(SO₄²⁻ 0.5mg)

NH ₄ NO ₃ ppm	吸光度	吸光度比	NaCl ppm	吸光度	吸光度比
0	0.131	100	0	0.154	100
100	0.128	98	100	0.167	108
200	0.126	96	200	0.165	107
300	0.126	96	300	0.175	114
400	0.131	100	400	0.165	107
500	0.128	98	500	0.160	104
600	0.135	103	800	0.160	104
700	0.137	105	1000	0.165	107

 表4 実試料中のSO₄²⁻定量値(ppm)

頁岩粘土		河東カオリン	
無添加	100ppm添加	無添加	100ppm添加
120	222	tr.	108
147	255	tr.	104

3. 2 蛍光X線分析法

マトリックスの異なる頁岩粘土系、河東カオリン系、河東カオリン-韓国珪石(3:2)系の3系列について、標準添加法により検討した結果を図4に示す。これによればマトリックスのちがいにによる検量線の傾斜は異なるが、硫酸イオン0~0.5mg/gの範囲で直線性の良い検量線が得られた。これから3系列のそれぞれの硫酸イオン量を求めると、頁岩粘土系185ppm、河東カオリン系440ppm、河東カオリン-韓国珪石(3:2)系250ppmとなり、前項で定量した水溶性硫酸イオン量より河東カオリンは大幅に推定値が異なる。また河東カオリン-韓国珪石(3:2)系の推定値は、河東カオリンと韓国珪石の混合比に比例した推定値となっている。これらのことより、試料中に不溶性の硫化物を含んでいることを示唆しているものと考えられる。

4. ま と め

セラミックブロック、クリンカータイル等の無釉建材用製品の、原料粘土中の硫酸イオンの定量方法について検討した結果、次の事柄が分った。

- (1) 鉛光源による水溶性硫酸イオンの間接原子吸光分析法は、硫酸イオン0.2~1.0mgの範囲で、直線性の良い検量線が得られ、繰り返し標準偏差パーセントはいずれも10%以内であった。
- (2) 共存物質の影響は、共存量1000ppmまで塩化アンモニウムで4~6%のマイナス誤差、塩化ナトリウムで約7%のプラス誤差で、いずれも10%

以内の誤差である。

- (3) 実試料中の水溶性硫酸イオンを定量した結果、頁岩粘土120, 147ppmであり、100ppm添加試料では、添加量の全量が回収、検出された。
- (4) 標準添加法による蛍光X線分析法では、マトリックスの違いにより、検量線の傾斜は異なるが、0~0.5mg/gの範囲で良好な直線性が得られるとともに推定値からは、不溶性の硫化物を含んでいることを示唆していることが分った。

以上のことから、鉛光源を用いた水溶性硫酸イオンの間接原子吸光分析法は、粘土中の水溶性硫酸イオンの定量に十分活用でき、従来法に比較し単位操作も少ない点から、簡便化・迅速化にも期待がもてる。また、標準添加法による蛍光X線分析法も迅速性があり、十分に活用の目途が得られた事が判明した。

謝 辞

本研究に当たり、適切な助言を賜りました、名古屋工業技術試験所第6部前田武久主任研究官、金岡繁人主任研究官に深謝致します。

参 考 文 献

- 1) J.A.Varley, P.Y.Chin :Analyst 95, 592(1970)
- 2) 田中英樹ほか：分析化学23, 333(1974)
- 3) 寺島滋：地質調査所月報27, 185(1976)