

## 石灰石・ドロマイト中のリン迅速定量法

藤 貫 正\*

Rapid Determination of Phosphorus in  
Limestone and Dolomite

by

Tadashi Fujinuki

## Abstract

A rapid and accurate photometric method is described for the determination of phosphorus in limestone and dolomite. The determination range is 0.001 to 0.5%  $P_2O_5$ .

The procedure recommended is as follows :

A 1 gram sample of limestone or dolomite is decomposed with 10ml. of nitric acid, dried up on a sand bath, and is dissolved with exactly 10ml. of nitric acid (1 : 2). Then, it is filtered through a filter paper No. 6 into a 100ml. volumetric flask, added with each 5ml. of ammonium vanadate (5%) and ammonium molybdate (10%) solution, and is diluted to the mark. After 10 minutes the writer measured the absorbance of yellow phosphovanadomolybdate at  $460m\mu$  against water.

If the sample contains less than 0.03%  $P_2O_5$ , the developed solution is taken in a separating funnel, and phosphovanadomolybdate is extracted with 10ml. of Methyl iso butyl ketone.  $P_2O_5$  is determined by the measurement of the absorbance of extracted layer at  $420m\mu$ .

## 要 旨

リンバナドモリブデン酸吸光光度法による石灰石・ドロマイト中の微量リン迅速定量法を確立した。

従来報告されているリンバナドモリブデン酸吸光光度法はあまり感度がよくないため、0.00n %の精度を要求される石灰石中のリン定量には不適當であつたが、筆者はリンバナドモリブデン酸塩が有機溶媒（主としてケトン類）に抽出されることを利用して0.03%  $P_2O_5$  以下の場合にはメチルイソブチルケトンによる抽出を行なつて0.001~0.5%の範囲の  $P_2O_5$  を迅速、正確に定量しうる良法を考案し、あわせてこの方法における基礎的条件、妨害元素などについても検討を行なつた。

なお本法における繰り返しの精度は5%、所要時間は従来法にくらべて  $\frac{1}{2}$  以下に短縮できた。

## 1. 緒 言

石灰石・ドロマイト中に微量含まれるリンは、その製品に及ぼす影響が大きいので、定量には精度を要する場合が多い。

\* 技術部

現在当所で行なつているリンの定量法はモリブデン酸アンモニウム溶液を加えてリンモリブデン酸アンモニウムを沈殿させ、これをろ過してアルカリ標準溶液で滴定する容量法であるが、この方法は精度はすぐれているが長時間を要するという欠点がある。

吸光光度法でリンを定量するには一般につきの3つの方法<sup>1)2)</sup>がある。

- i) モリブデン黄法
- ii) モリブデン青法
- iii) リンバナドモリブデン酸法

モリブデン黄法はモリブデン酸塩溶液を加えて生ずる黄色のリンモリブデン酸を、モリブデン青法はこれをさらに還元して生ずるモリブデン青を、リンバナドモリブデン酸法はバナジウム酸塩溶液とモリブデン酸塩溶液を加えて生ずる黄色のリンバナドモリブデン酸をそれぞれ比色するのであるが、前2法、特にモリブデン青法は感度はきわめてよいが、酸濃度、温度、他物質の影響が著しく、Routine work として再現性のある結果はモリブデン黄法とともに得難い。これに比してリンバナドモリブデン酸法は感度はやや劣るが定量範囲が広く、呈色も比

較的安定で他物質の影響が少ないことから鉄鉱石<sup>9)</sup>、鉄鋼<sup>10)</sup>、岩石<sup>7,8)</sup>、肥料中<sup>9)~11)</sup>のリン定量法として数多くの報告がある。石灰石中のリン定量への応用は Racicot<sup>12)</sup>、Brabson ら<sup>13)</sup> によつて過塩素酸酸性溶液における研究が報告されているが、0.02%以下の場合にはあまり良い結果は得られていない。

筆者は酸濃度の調節が容易な硝酸酸性溶液で発色を行ない、0.03%以下の場合にはメチルイソブチルケトンでリンバドモリブデン酸塩を抽出することによつて、この方法の最大の欠点である感度の低いことを補ない、0.001~0.5%の  $P_2O_5$  を迅速、正確に定量しうる方法を確立したので報告する。

## 2. 装置および試薬

### 2.1 装置

吸光度測定は日立分光光度計 EPV-II 型および平間光電比色計II型で行ない、1cm 液槽を使用した。

### 2.2 試薬

試料を多量に処理する場合を考慮し、試薬添加時間短縮の目的で Boltz<sup>2)</sup> の試薬調製法について濃度を2倍とし添加量を  $1/2$  とする調製法に改めて用いた。

1) バナジン酸アンモニウム溶液; 特級メタバナジン酸アンモニウム  $[(NH_4)_2VO_4]$  5g を 500 ml の熱水にとかし、冷後硝酸 20ml を加えて水で 1l にうすめる。

2) モリブデン酸アンモニウム溶液; 特級モリブデン酸アンモニウム  $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$  100g を温水にとかし水で 1l にうすめる。

3) リン標準溶液; 再結晶したリン酸1カリウム  $[K_2HPO_4]$  を 105°C で1時間乾燥したのち 0.4395g をはかりとり、水にとかして 1l とする。(1ml=0.1mg P=0.2288mg  $P_2O_5$ )

4) 硝酸(比重約 1.42) および硝酸(1+2)

上記試薬はいずれもポリエチレン製試薬瓶に貯える。

5) メチルイソブチルケトン(以下 MIBK と略す); 1級品をそのまま使用した。

なお本文中の水はイオン交換樹脂で精製した純水である。

## 3. 実験

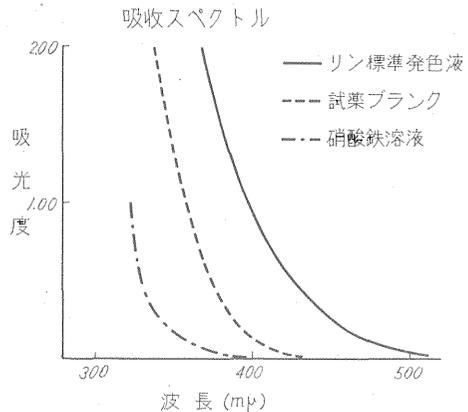
### 3.1 リンバドモリブデン酸の吸収スペクトルと測定波長の選択

試料溶液: リン標準溶液 5ml (1.144mg  $P_2O_5$ ) をメスフラスコ(容量 50ml) にとり、硝酸(1+2) 5ml, バナジン酸アンモニウム溶液、モリブデン酸アンモニウム溶液各 2.5ml を加えてよくふりまぜ、水を標線まで加える。

試薬ブランク溶液: リン標準溶液を含まないで上記試料溶液に準じてつくる。

$Fe^{3+}$  溶液: 50 ml 中に  $Fe^{3+}$  107.8 mg, 遊離硝酸 0.5 N を含む溶液。

以上3溶液の吸収スペクトルを第1図に示す。リンバ



第1図

ドモリブデン酸および試薬ブランク溶液の最大吸収はいずれも 320 mμ 以下の紫外部にあるものと思われる。 $Fe^{3+}$  溶液の吸収はさらに紫外部にあり可視部に移るほど吸収はゼロに近づく。したがつて実際にリンバドモリブデン酸の吸光度を測定するに適した波長は試薬ブランクおよび  $Fe^{3+}$  の影響の少ない 420~460 mμ であるが、本法では定量範囲を広める意味から一般定量には 460 mμ を使用することにした。

### 3.2 リンバドモリブデン酸におけるリンとバナジンおよびモリブデンの結合比

#### 3.2.1 P:V の結合比

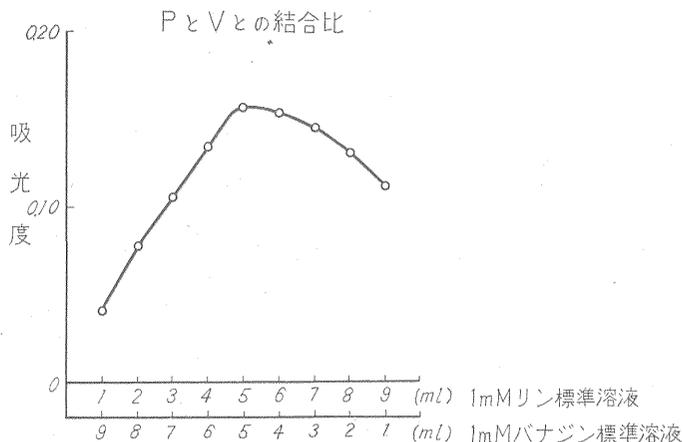
P と V との結合比を連続変化法によつて求めた。

リン標準溶液、バナジン酸アンモニウム標準溶液(各 1m Mole) を容量比 1:9 より 9:1 までの 9 試料をつくり、0.5 N 硝酸酸性とし、2.2 のモリブデン酸アンモニウム溶液 2.5 ml を加え全容を 50 ml にして、420 mμ (スリット幅 0.1 mm 注1) で吸光度を測定した(第2図参照)。この結果容量比 5:5 (モル比にすれば 1:1) の試料が最高着色値を示している。

#### 3.2.2 P:Mo の結合比

リン標準溶液、バナジン酸アンモニウム標準溶液(各 1 m Mole) 5 ml ずつをとり(モル比 1:1)、0.5 N 硝酸酸性としてモリブデン酸アンモニウム標準溶液(1 m Mole) 各量を加え全容を 50 ml にうすめ 420 mμ (スリット幅 0.1 mm) で吸光度を測定し、モル比法により P と Mo

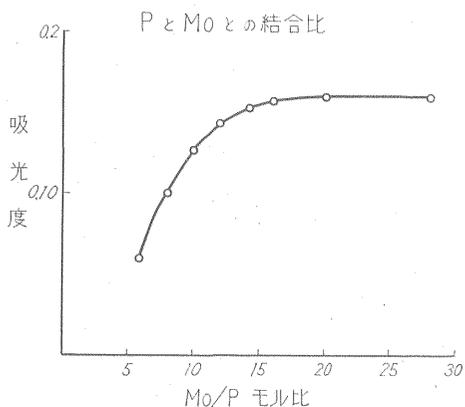
注1) スリット幅 0.1 mm は ±1.5 mμ の波長を得る。



第 2 図

の結合比を求めた (第 3 図参照)。

以上 3.2.1, 3.2.2 の実験よりリンバナドモリブデン酸における P と V との結合比は 1 : 1, F と Mo の結



第 3 図

合比は 1 : 16 以上と思われ, Kitson ら<sup>14)</sup>の発表した結合比 (P : V = 1 : 1, P : Mo = 1 : 16) とほぼ一致し, Elwell ら<sup>15)</sup>の結合比 (P : V = 1 : 1, P : Mo = 1 : 11) とは P : Mo においてやや差があつた。

### 3.3 呈色に影響を及ぼす諸条件の検討

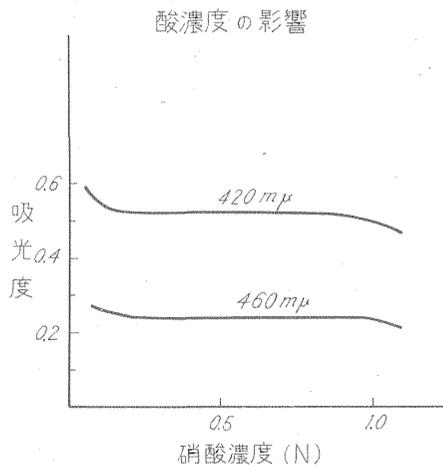
#### 3.3.1 酸の種類と最適濃度

通常試料の分解に用いられる酸は塩酸, 硝酸, 硫酸, 過塩素酸などであるが, 本法の実験にあたって塩酸は試料の分解状態はよいが鉄が存在するとクロロコンプレックス  $[\text{FeCl}_6]^{3-}$  の黄色がリンバナドモリブデン酸とほぼ同じ吸収スペクトルを示すのでプラスの誤差を与え易く, 硫酸は主成分のカルシウムと硫酸カルシウムを生成するので適用できず, 過塩素酸は  $\text{Fe}^{3+}$  の影響を全く無視しうるし, ケイ酸も完全に脱水されるので最も好まし

いが, 酸濃度の調節にやや不便な点があるので<sup>6)</sup>, 結局硝酸を用いることにした。またこの場合  $\text{Fe}^{3+}$  の光吸収は 3.1 の実験でも明らかなように 460 m $\mu$  付近で測定すればほとんど影響を受けない。

つぎに硝酸の最適濃度を求める実験を行なつた。

リン標準溶液 5 ml ( $\text{P}_2\text{O}_5$  1.144 mg) をメスフラスコ (容量 50 ml) にとり, 硝酸 (1 + 2) 各量を加えバナジン酸アンモニウム溶液, モリブデン酸アンモニウム溶液各 2.5 ml を加え発色させ, 420 および 460 m $\mu$  フィルターを用いて吸光度を測定し, 遊離硝酸濃度と吸光度の関係を求めた結果を第 4 図に示す。



第 4 図

420 m $\mu$  では 0.35 ~ 0.75 N の範囲でほぼ一定の吸光度を示し, 0.25 N 以下では増大し, 0.85 N 以上では減少する。460 m $\mu$  でもほとんど同じ傾向を示すが, 吸光度の一定範囲はやや広くなり 0.25 ~ 0.85 N となる。

以上の実験から硝酸濃度は 460  $\mu$  で測定する場合は 0.3~0.8N の範囲内ならばさしつかえないが、安全を見越して中間の 0.5N 前後とした。硝酸 (1+2) およびバナジウム酸アンモニウム溶液を規定通り加えると最終硝酸濃度は大体 0.54N となる。

**3.3.2** バナジウム酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム各溶液の添加量と加える順序

3.2 の実験で P:V:Mo の結合比は 1:1:16 以上であるから、リンの量に応じてこのモル比で添加すればよいが、未知試料に対しては不可能であるため一般にバナジウム酸アンモニウム濃度は 2~2.2 m Mole、モリブデン酸アンモニウム濃度は 0.05 Mole 程度が多く用いられている<sup>16)</sup>。本法では試料溶液 100 ml 中に 2.2 のバナジウム酸アンモニウム溶液、モリブデン酸アンモニウム溶液各 5 ml を含むようにすれば 2.1 m Mole, 0.11 Mole となるが、バナジウム酸アンモニウム溶液の添加量は試薬ブランクの値に影響を及ぼし、特に後述の MIBK で抽出する際には顕著となるので  $\pm 0.3$  ml の精度内で加えることが望ましい。モリブデン酸アンモニウム溶液は大過剰でも余り影響はない。

試薬を加える順序についてはバナジウム酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウムの順を変えると他の錯塩や沈殿を生ずるとの説<sup>17)18)</sup>と混合発色剤でもさしつかえないという説<sup>17)18)</sup>がある。当所の実験ではどちらも支障はなかった。ただし前者の場合モリブデン酸アンモニウム溶液を加える前に液量を約 90 ml (試料溶液 100 ml の場合) にしておくこと、後者の場合は混合発色剤を加える前に液量を約 85 ml にしておかないと最高着色値に達する時間が遅くなる。(3.3.4 に後述)。

混合発色剤は 2.2 におけるバナジウム酸アンモニウム溶液とモリブデン酸アンモニウム溶液を 1:1 の割合に混合したものであるが、Gee ら<sup>19)</sup>はこの混合発色剤は一週間以内ならば安定であると報告している。この点については実験を省略したが、使用のつど 1:1 に混合して用いた方が安全であろうと思われる。

**3.3.3** 温度の影響

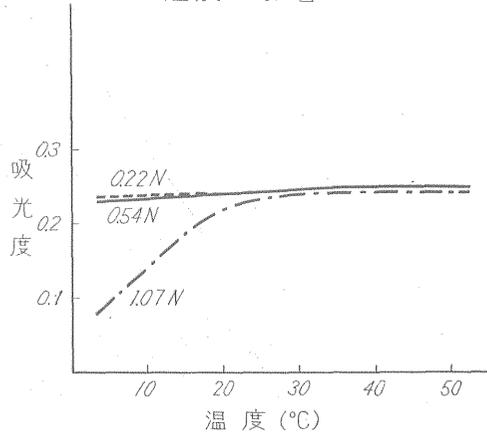
リンバドモリブデン酸の呈色に及ぼす温度の影響は過塩素酸酸性の場合特に著しい<sup>19)</sup>といわれるが、硝酸酸性の場合は第 5 図に示す通りである。

F<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.144 mg/100 ml, 酸濃度 0.54 N の場合 10~50 °C の範囲で吸光度は  $3 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$  の割合で増加していくが、通常 15~25 °C の範囲内ではほとんどその影響を無視してもさしつかえない。試薬ブランクの場合もまた同様である。

**3.3.4** 経時変化

リンバドモリブデン酸の黄色はバナジウム酸アンモニウム

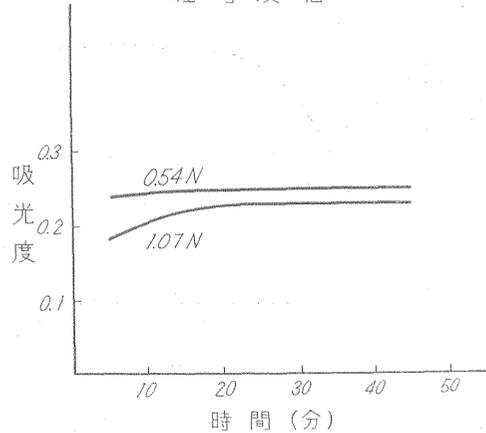
温度の影響



第 5 図

ウム、モリブデン酸アンモニウム各溶液を添加後 10 分で最高着色値に達し、その後 4 時間以内は吸光度の変化を認めなかった (第 6 図参照)。

経時変化



第 6 図

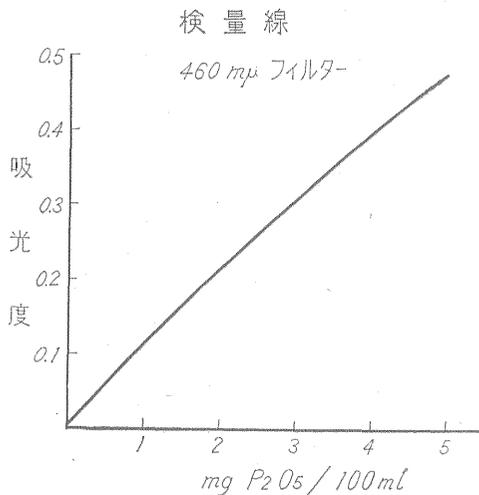
酸濃度が濃い場合には最高着色値に達する時間が遅くなり約 25 分要する。したがってモリブデン酸アンモニウム溶液を加える前にほぼ規定の酸濃度に近づけておく必要がある。

なおこの呈色は少なくとも 2 週間<sup>19)</sup>、あるいは 7 週間<sup>19)</sup>安定であるという報告もある。

**3.4** 検量線のつくり方

リン標準溶液各量 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.5~5.0 mg) をメスフラスコ (容量 100 ml) にとり、硝酸 (1+2) 10 ml, バナジウム酸アンモニウム溶液 5 ml を加え水で約 90 ml にうすめ、モリブデン酸アンモニウム溶液 5 ml を加えて標線まで水を加える。ふりまぜて約 10 分間放置後 460 $\mu$  フ

フィルターで水を対照液として吸光度を測定し、リン濃度と吸光度との関係直線をつくる。一例を第7図に示す。



第7図

### 3.5 微量リン定量に溶媒抽出の応用<sup>20)</sup>

3.4の検量線で  $P_2O_5$  0.3 mg/100 ml (試料 1 g の場合 0.03 %) 以下の場合には透過率<sup>注2)</sup>も 90 % 以上となるので余り正確な値は得難い。しかし実際に石灰石中のリン含有量は 0.00n % まで正確に求めなければならない場合が多いので、このままの方法では目的を達し得ないことになる。そこで筆者はリンバナドモリブデン酸が有機溶媒に抽出されることを利用して  $P_2O_5$  0.3 mg/100 ml 以下の値を正確に求める方法を確立した。

#### 3.5.1 溶媒の選択

リンバナドモリブデン酸の抽出溶媒としてはイソアミルアルコール<sup>15)</sup>、イソアミルアルコール-エーテル、ブチルアルコール-エーテルなどの混合物、酢酸ブチル、ブチルアルコール-エーテルの混合物<sup>21)</sup>、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、などのケトン類<sup>22)</sup>が報告されているが、一般にはケトン類が多く用いられている。メチルエチルケトンは水に対する溶解度が大きいので MIBK 抽出について検討を行なつた。

#### 3.5.2 抽出条件の検討

1) 抽出能 2.2のリン標準溶液 1.5 ml ( $P_2O_5$  とし 0.3433 mg) をメスフラスコ (容量 100 ml) にとり、硝酸 (1+2) 10 ml、バナジン酸アンモニウム溶液 5 ml を加え水で約 90 ml にうすめてからモリブデン酸アンモニウム溶液を加え水で 100 ml とする。ふりまぜて 10 分

放置後 50 ml を分液ロート (容量 100 ml) に分取し、MIBK の各量を加え 1 分間ふりまぜ静置して 2 層に分離後 25 ml の一定量として 420  $m\mu$ <sup>注3)</sup> フィルターで吸光度を測定した結果を第1表に示す。

第1表 MIBK の抽出能

MIBK 抽出量 (ml)	吸光度
5	0.190
10	0.191
15	0.191
20	0.192
25	0.191

第1表の結果より 0.17 mg/50 ml の  $P_2O_5$  は MIBK 5 ml で完全に抽出されるが、吸光度測定に必要な液量を考慮し 10 ml で抽出を行なうことにした。

2) ふりまぜ時間 1) と同様操作で MIBK 10 ml を加えてリンバナドモリブデン酸を完全抽出するに要するふりまぜ時間は、TS 式シェーカーを用いた場合約 30 秒で充分であつた。

3) 抽出後の安定性 MIBK 抽出相の安定性は抽出後密栓して保存しても幾分吸光度は増加する傾向を示すが、20 分以内ならばほとんど影響はない (第2表参照)。

第2表 抽出後の安定性

経過時間 (分)	吸光度	経過時間 (分)	吸光度
5	0.140	45	0.143
10	0.140	60	0.144
15	0.141	90	0.146
20	0.141	120	0.148
25	0.142	150	0.149
30	0.143	180	0.150

#### 3.5.3 微量用検量線のつくり方

リン標準溶液各量 ( $P_2O_5$  0.02~0.34 mg) をメスフラスコ (容量 100 ml) にとり、硝酸 (1+2) 10 ml、バナジン酸アンモニウム溶液 5 ml を加え水で約 90 ml にうすめ、モリブデン酸アンモニウム溶液 5 ml を加えて標線まで水を加える。ふりまぜて 10 分間放置後 50 ml を

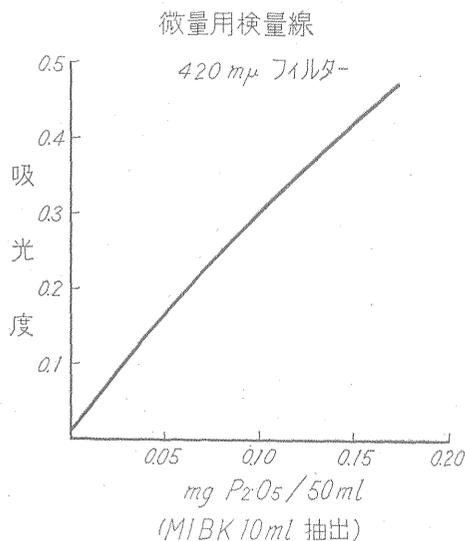
注2) 透過率と吸光度の関係式は次の通りである。

$$A_s = -\log T$$

$A_s$ : 吸光度       $T$ : 透過率

注3) MIBK 抽出相の吸収スペクトルも 3.1 の試料溶液の場合とほとんど同じなので、ここでは感度のよい 420  $m\mu$  で吸光度測定を行なうことにした。

分液ロート(容量100 ml)に分取し、MIBK 10 ml を正確に加えて約30秒間ふりまぜ2層に分離後抽出相を420 m $\mu$  フィルターでMIBKを対照液として吸光度を測定し、リン濃度と吸光度の関係直線をつくる。第8図に1例を示す。



第8図

### 3.6 他元素の影響

リンバドモリブデン酸法はモリブデン黄、モリブデン青法に較べてケイ酸やヒ酸の影響を受けないことが1つの長所とされている。Kitsonらは過塩素酸酸性溶液における約60種近くの元素の影響の有無を報告しているが、ここで石灰石・ドロマイト定量において影響すると思われる数種の元素についてのみ硝酸酸性溶液における検討を行なった。

発色溶液100 ml中の許容量を第3表に示す。

第3表 他元素の許容量

他元素(添加塩)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.114%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.011% (MIBK 10ml抽出)
Fe <sup>3+</sup> [Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	10mg	20mg
Cl <sup>-</sup> [NaCl]	1000mg	1000mg
Fe <sup>3+</sup> +Cl <sup>-</sup>	5mg+250mg	10mg+1000mg
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> [Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ]	2.5mg	0.25mg
F <sup>-</sup> [NaF]	50mg	50mg

Fe<sup>3+</sup>は460 m $\mu$ の吸光度測定では第1図の吸収スペクトルからもわかるように、影響はきわめて少なく10 mg (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.54%)までさしつかえないが、さらにMIBK

抽出を行なう場合には20 mgまで許容しうる。遊離硝酸0.5 N時のFe<sup>3+</sup>のMIBKに対する抽出率は僅か0.30%にすぎず、Fe<sup>3+</sup>含有量の多い場合にはMIBK抽出法が有効なことがわかる。

Cl<sup>-</sup>は3,270 ppm, 500 ppm, 75 ppm, 50 ppmとまちまちの許容量が報告されているが、筆者の実験ではCl<sup>-</sup>として1,000 mg (10,000 ppm)まで加えても影響を認めなかった。

Fe<sup>3+</sup>とCl<sup>-</sup>が共存すると[Fe(Cl)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>の黄色を生じプラスの誤差を与えるが、MIBK抽出を行なう場合はその影響が減少する。

SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>は2.5 mgまでは影響ないがMIBK抽出を行なう場合は0.25 mg以上共存すると妨害する。これはモリブデン酸アンモニウム溶液を加えることによつて同時に生成するケイモリブデン酸塩がMIBKに抽出されるためと考えられるが、本法では試料処理の際200~210°Cで15~20分間加熱する操作を行なえばケイ酸は完全に脱水されるので、MIBKによる抽出を行なつてもなら影響は受けない。

なおSiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の影響除去に関して松原<sup>9)</sup>がクエン酸を添加する方法を報告しているが、モリブデン酸アンモニウム溶液を添加する以前にクエン酸を加えると完全に発色せず、モリブデン酸アンモニウム溶液を添加後加えた場合は経時変化が不安定となるので詳細な検討は行なわなかった。

F<sup>-</sup>は50 mg以上存在すると吸光度は減少する。

### 4. 分析方法

試料1gをビーカー(容量200 ml)にはかりとり、水でうるおしたのち硝酸(比重1.42)10 mlを加えて分解、砂ざら上で乾固させる。さらに200~210°Cで15~20分間加熱して放冷する。硝酸(1+2)10 mlを正確に加え時計ガラスでおおい、加熱して可溶性塩類を溶解し不溶解残分をろ紙6種でこしわけ、ろ液はメスフラスコ(容量100 ml)に受ける。ビーカーおよびろ紙は温水で洗浄し、ろ液にバナジウム酸アンモニウム溶液5 mlをほぼ正確に加え水で約90 mlにうすめる。モリブデン酸アンモニウム溶液5 mlを加えて標線まで水を加えよくふりまぜて約10分間放置する。発色液は水を対照液として460 m $\mu$ における吸光度を測定し、3.4の検量線よりP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含有量を求める。

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.03%以下(透過率90%以上)の場合は発色溶液50 mlを分液ロート(容量100 ml)に分取し、MIBK 10 mlを正確に加えて約30秒間ふりまぜ、黄色のリンバドモリブデン酸を抽出し、2層に分離後上層のMIBK抽出相をMIBKを対照液として420 m $\mu$ における吸光

度を測定し、3.5.3の検量線より  $P_2O_5$  含有量を求める。

5. 分析例, 精度および所要時間

4. の分析方法によつて行なつた分析例を第4表に示す。

Chem., Anal. Ed., **10**, 1, 1938

5) Hill, U. T.: Anal. Chem., **19**, 318, 1947

6) 日本学術振興会編: “鉄鋼迅速分析法付解説”, p. 86, 丸善, 1956

7) Baadsgaard, H. & E. B. Sandell: Anal. Chim. Acta, **11**, 183, 1954

第4表 分 析 例

採取地および試料名	SiO <sub>2</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	
			容量法 <sup>c</sup>	吸光光度法
栃木県安蘇郡 石灰石	1.26	0.04	0.033	0.034 0.034b
大分県津久見市 ドロマイト	0.18	0.38	0.105	0.104 0.103
京都府天田郡 石灰石	1.70	0.60	0.031	0.032 0.030b
岩手県宮古市 石灰石	0.77	0.29	0.012	0.015b 0.012b
岐阜県揖斐郡 ドロマイト	3.60	0.29	0.024	0.022b 0.025b
Bureau of Standard No. 88 Standard Sample ドロマイト	0.31 a	0.08 a	0.003a	0.002b 0.003b

a—Bureau of Standard の標準値, ただし  $P_2O_5$  の値は重量法で求めたもの。

b—MIBK 10 ml で抽出したものの結果。

c—当所における従来法, JISM 8216 (1958) 鉄鉱石中のリン分析方法に準ずる。

ただしこの分析例は  $P_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$  含有率の各種について検討を行なつたものであり, それぞれの地区における代表例ではない。

本法の精度は約5%, 所要時間は10~12試料で約3時間, 溶媒抽出を行なつても4時間以内であり, 従来法にくらべて約1/2以下に短縮された。

(昭和36年9月稿)

文 献

1) Snell, F. D. & C. T. Snell: Colorimetric Methods of Analysis, Vol. II, p. 631, 1958; Vol. II-A, p. 548, D. van Norstrand Company Ltd., New York, 1959

2) Boltz, D. F.: Colorimetric Determination of Non-metals, Interscience Publishers Inc., New York, p. 37, 1958

3) Willard, H. H. & J. Center: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **13**, 81, 1941

4) Murray, W. Jr. & S. E. Q. Ashley: Ind. Eng.

8) Shapiro, L. & W. W. Brannock: Rapid Analysis of Silicate Rocks, U. S. Geol. Survey, Circ., 165, p. 37, 1952

9) 松原三徳: 分化, **7**, 505, 571, 1958

10) Epps, E. A.: Anal. Chem., **22**, 1062, 1950

11) Bridger, G. L. & D. R. Boylam: Anal. Chem., **25**, 336, 1953

12) Racicot, E. L.: Anal. Chem., **23**, 1873, 1951

13) Brabson, J. A. & J. H. Karchmer, M. S. Katz: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16**, 553, 1944

14) Kitson, R. E. & M. G. Mellon: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **16**, 379, 1944

15) Ewell, W. T. & H. N. Wilson: Analyst, **81**, 136, 1956

16) Quinlan, K. P. & M. A. Desesa: Anal. Chem., **27**, 1626, 1955

17) Barton, C. J.: Anal. Chem., **20**, 1068, 1948

18) Gee, A. & V. R. Deitz: Anal. Chem., **25**, 1320,

1953

- 19) Baghurst, H. C. & V. J. Norman : Anal. Chem.,  
27, 1070, 1955
- 20) 藤貫 正 : 分化, 11, 124, 1962
- 21) Morrison, G. H. & H. Freiser : "Solvent Extraction  
in Analytical Chemistry", p. 143, John  
Wiley & Sons Inc., New York, 1957
- 22) 北川公・柴田則夫 : 金属誌, 23, 215, 1959